———— ОБЗОРЫ ——

УДК 543.054+543.6

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© 2021 г. З. А. Темердашев^{а,} *, Т. Н. Мусорина^а, Т. А. Червонная^а, Ж. В. Арутюнян^а

^аКубанский государственный университет ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия *e-mail: temza@kubsu.ru Поступила в редакцию 03.06.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 16.06.2021 г.

В обзоре систематизированы данные о различных экстракционных вариантах подготовки проб при определении полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды, приведена классификация и описаны возможности этих вариантов. Обсуждаются основные варианты и способы осуществления твердофазной (ТФЭ) и жидкостно-жидкостной (ЖЖЭ) экстракции ПАУ различного строения из сложных многокомпонентных систем. Показано многообразие методов ТФЭ и ЖЖЭ, особенности их сочетания с другими методами, достоинства и недостатки каждого из методов пробоподготовки. Предпочтительными для детектирования после твердофазной или жидкостно-жидкостно-жидкостной экстракции ПАУ из объектов окружающей среды являются хроматографические методы.

Ключевые слова: полиароматические углеводороды, твердофазная экстракция, жидкостная экстракция, микроэкстракция, пробоподготовка.

DOI: 10.31857/S0044450221120136

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются распространенными органическими загрязнителями окружающей среды. В природе ПАУ поступают в окружающую среду при извержениях вулканов, лесных пожарах, из горючих ископаемых. Кроме того, ПАУ образуются в ходе естественных процессов, зависящих от присутствия живых организмов, в результате абиогенного синтеза (без участия биомассы, при 500-1000°С) и при низкотемпературном изменении органических молекул. Антропогенные источники ПАУ – сжигание полимерных материалов или их термическая деградация [1], деятельность крупных перерабатывающих предприятий [2-11], выбросы авто- и авиатранспорта [12, 13]. В окружающей среде ПАУ распределяются с учетом их физико-химических свойств. В газообразной среде или растворенной фазе находятся в основном нафталин и схожие с ним по давлению паров и растворимости соединения – бифенил, аценафтен, аценафтилен и флуорен. Более тяжелые ПАУ агрегируются на поверхности различных частиц или осаждаются в почве и донных отложениях [14, 15].

Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) ПАУ на территории РФ [16], в странах Европы и США [17, 18] отличаются из-за разных методологий проведения экологического мониторинга, а также имеющейся информации об уровне канцерогенности и генотоксичности различных ПАУ. В США и странах Европы принята система категорий "CRM", где С - это канцерогенные вещества, которые при попадании в организм через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт или кожные покровы могут вызывать онкологические заболевания или повышают вероятность их возникновения: С1 – могут вызывать онкологические заболевания, С2 – могут вызывать онкологические заболевания при вдыхании; М – мутагены – вещества, которые могут вызывать генетические наследственные изменения: R – вещества, токсичные для репродуктивной системы: R1 – могут привести к нарушениям репродуктивной функции организма; R2 – могут негативно влиять на внутриутробное развитие плода. В табл. 1 приведены нормированные содержания ПАУ в объектах окружающей среды с учетом классификаций, принятых в Российской Федерации, странах Европы и США.

ПАУ/класс опасности	Вода, мкг/л		Воздух, мкг/м ³		Почва, мкг/кг		
	РФ	США/ Европа	РФ	США/ Европа	РФ	США/Европа	
Бенз[а]пирен/С2, М, R2	0.01	0.2	0.001	2/5	20	20	
Нафталин	10	_	3	_	_	∑16 ПАУ	
Бифенил	1	_	_	_	_	100 мг/кг	
Дибенз[a,h]антрацен	_	0.3	5	4	_		
Фенантрен	_	_	_	_	10		
Бенз[а]антрацен/С2	_	0.1	_	2	_		
Бенз[b]флуорантен/С2	—	0.2	_	2	_		
Бенз[k]флуорантен/С2	—	—	—	—	-		
Хризен	—	0.2	—	—	_		
Инден[1,2,3-с,d]пирен	—	0.4	—	—	_		

Таблица 1. Нормированные содержания* ПАУ в природных объектах

* Значения ПДК.

На сегодняшний день не существует однозначного мнения относительно канцерогенности отдельных ПАУ, к тому же совместное их присутствие может способствовать появлению синергического эффекта [19, 20]. Таким образом, пока вопрос об установлении полного перечня вешеств для целей экологического контроля остается открытым. Агентством по охране окружающей среды США предложен список из 16 соединений, оптимальный с точки зрения распространенности тех или иных наиболее токсичных ПАУ [21]. Реальные суммарные содержания ПАУ в природных объектах варьируются: в атмосферном воздухе в диапазоне от 0.02 до 20 нг/м³, в сточных водах их содержание может достигать 10 мг/л, в почвах и донных отложениях - от 20 до 5000 мкг/кг [19-24].

В основе большинства методик определения ПАУ лежит метод ВЭЖХ с ультрафиолетовым (УФ) или флуориметрическим детектированием (ФЛД) [25-29]. Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) также широко востребована как метод определения суперэкотоксикантов для целей экологического мониторинга, благодаря наличию интегрированной библиотеки масс-спектров и возможности разделения близких по свойствам и строению изомеров [30-34]. Сочетание этих методов в значительной степени расширяет возможности аналитических лабораторий, поскольку позволяет увеличить спектр аналитов, диапазоны определяемых концентраций, повышает надежность анализа природных объектов со сложной матрицей [35, 36].

Лимитирующей стадией во всех известных методиках определения ПАУ в сложных природных матрицах является пробоподготовка, которая должна обеспечить высокую эффективность извлечения и концентрирование аналитов. В данном обзоре анализируются возможности методов твердофазной (**ТФЭ**) и жидкостно-жидкостной экстракции (**ЖЖЭ**) ПАУ различного строения, обсуждаются их достоинства и недостатки при анализе сложных многокомпонентных систем.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Для извлечения ПАУ методами жидкостной экстракции применяют индивидуальные органические растворители либо их смеси [37–39], для улучшения разделения фаз в экстракционные системы добавляют высаливатели [40]. Из водных объектов ПАУ, как правило, экстрагируют *н*-гексаном с последующим упариванием экстрактов до необходимого объема [28, 41], а выделение аналитов из твердых образцов проводят экстрагированием дихлорметаном или его смесью с другими растворителями в аппарате Сокслета [42, 43] с последующим ВЭЖХ-УФ/ФЛД или ГХ-МС-детектированием [44].

Для повышения эффективности массопереноса и интенсификации процесса, особенно в случае экстрагирования аналитов из твердых образцов, часто используют ультразвуковую (УЗ) обработку [45-47], которая хорошо сочетается с различными экстракционными системами типа н-гексан-ацетон, ацетон-дихлорметан, н-гексан-этилацетат и др. [48-51]. Ультразвуковая жидкостная экстракция в оптимизированных условиях обеспечивает пределы хроматографического определения ПАУ на уровне 2 мкг/л для водных объектов [52] и 0.002 мкг/кг для почв и донных отложений [53]. Высокая эффективность ультразвуковой эмульсионной жидкостно-жидкостной экстракции при извлечении 16 ПАУ из водной среды в сочетании с высокой степенью концентрирования [54] позволила достичь преде-



Рис. 1. Схема экстракции ПАУ из воды толуолом по технике HLLE [61].

лы ГХ-МС-определения 0.5 нг/л для ПАУ, содержащих три-четыре бензольных кольца.

При очевидных преимуществах традиционных вариантов жидкостной экстракции они отличаются длительностью, многоэтапностью и требуют использования большого количества достаточно токсичных органических растворителей. Для устранения этих недостатков перспективны минимизация объемов применяемых экстрагентов до микролитров и сокращение продолжительности анализа [55]. В этих случаях требуется применение высокочувствительных методов детектирования ввиду малых объемов образца и, как следствие, низких коэффициентов концентрирования.

Гомогенная жидкостно-жидкостная экстракиия. Известные варианты трехкомпонентных экстракционных систем обладают рядом преимуществ как по суммарному выходу экстрактивных веществ, так и по качественному составу экстрактов, а также по технологичности самого процесса. Примером является гомогенная ЖЖЭ – HLLE (homogeneous liquid-liquid extraction), предусматривающая добавление в анализируемый образец смеси растворителей и последующее внесение агента, способствующего отделению фазы экстрагента [56]. Данный вариант пробоподготовки подходит для водных объектов [57], почв и донных отложений [58, 59]. В этих случаях обычно используют вариант HLLE с добавлением в гомогенный раствор вода-метанол небольшого количества гидрофобного растворителя — хлороформа или гексана. Техника гомогенной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и подробное описание ее модификаций рассмотрены в обзоре [60].

Авторы работы [61] для упрощения работы с растворителями с плотностью ниже плотности воды предложили специальную установку, в которой экстрагирующий растворитель (толуол) отделяется флотацией от гомогенизирующего растворителя (метанола) и собирается в верхней узкой части колбы (рис. 1). Такую схему использовали для определения четырех ПАУ в воде с пределами хроматографического определения от 14 до 41 мкг/л.

Трехкомпонентные системы, содержащие поверхностно-активные вещества. В рамках реализации концепции "зеленой химии" предложен вариант с использованием трехкомпонентных экстракционных систем с поверхностно-активными веществами (ПАВ) – неионогенными или анионными [62-64]. Так, применение Triton X-114 при извлечении группы приоритетных ПАУ из воды позволило достичь пределов их ВЭЖХопределения 0.3–12 нг/л [65]. Авторы работы [64] отметили, что смеси ПАВ обеспечивают большую стабильность и эффективность извлечения компонентов. При ГХ-МС-определении ПАУ в морской воде с использованием смеси неионогенных веществ – полиоксиэтилен-10-лаурилового эфира (POLE) с Triton X-114 и Brij 30 предложенный подход обеспечил их определение на уровне 23-230 нг/л.

Авторы работ [66–69] указывают, что наиболее эффективно использование анионных ПАВ, таких как додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия и додекан-1-сульфонат натрия, обеспечивающих 80–100%-ное извлечение ПАУ. Их применение значительно упрощает схему анализа за счет исключения необходимости варьирования pH, температуры и ионной силы раствора. Экстракция с использованием додецилсульфата натрия позволяет определять содержание бенз[а]пирена в воде на уровне 0.05 мкг/л при степени извлечения различных ПАУ 67–93% [70].

Как вариант развития жидкостно-жидкостной экстракции в последнее время находит применение техника с использованием микроэмульсий (МЭ). Такие системы обладают большой солюбилизирующей емкостью, позволяющей извлекать различные по природе соединения из объектов со сложной матрицей. Данные системы состоят из экстрагента, воды и ПАВ, а в ряде случаев для стабилизации микроэмульсий добавляют со-ПАВ. Экстрагентом в этом случае является любое несмешивающееся с водой органическое соединение; при определении ПАУ это гексан, бензол, толуол, гексадекан, гептан и др. [71]. Под воздействием внешних факторов микроэмульсии способны терять термодинамическую стабильность и расслаиваться на две несмешивающиеся фазы: водную и органическую, при этом гидрофобные соединения концентрируются в органической фазе. Авторы работы [72] предложили способ определения десяти ПАУ в почве с использованием МЭ с 3% додецилсульфата натрия, 0.8% бензола, 6% н-бутанола, 90.2% воды, который в сочетании с ВЭЖХ-ФЛД-анализом обеспечил высокие степени извлечения всех аналитов от 91 до 106%. В некоторых случаях использование ПАВ может приводить к необратимым процессам в хроматографической колонке, что ограничивает применение таких систем для рутинного анализа.

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (DLLME). Эффективным вариантом пробоподготовки при определении ПАУ является дисперсионная жидкостно-жидкостная экстракция -DLLME (dispersive liquid–liquid microextraction) [73]. Площадь поверхности контакта в экстракционной системе DLLME в разы повышается за счет образования мутного pacтвора (cloudy solution), представляющего собой фазу экстрагирующего растворителя в диспергирующем агенте. В качестве экстрагента используют растворители с плотностью выше плотности воды, чаще всего хлорорганические, а в роли диспергирующего агента – ацетон, метанол, ацетонитрил. При этом извлечение ПАУ из объектов окружающей среды наиболее эффективно при использовании ацетонитрила [74, 75]. Существуют варианты, когда вместо диспергирующего растворителя используют УЗ-излучение – UA-DLLME (ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction) [76], встряхивание на вортексе – VSA-LLME (vortex- and shaker-assisted liquid-liquid microextraction) либо вертикальное встряхивание — UD-SA-DLLME (up-and-down-shaker-assisted dispersive liquid–liquid microextraction) [77]. Для этих целей также применяют микроэмульсии с неионогенны- $MH \Pi AB - WLSEME$ (water with low concentration of surfactant in dispersed solvent-assisted emulsion dispersive liquid–liquid microextraction), причем в сравнении с Tween 60, Tween 80, Triton X-100 большей эффективностью обладает поверхностно-активное вещество Triton X-114 [78].

Интересным представляется сочетание техники DLLME и затвердевающей капли растворителя – SFOD-DLLME (dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet) [79]. В этом случае используют собирающиеся на поверхности "легкие" растворители, которые замораживают, образовавшиеся капли собирают с поверхности системы и расплавляют при комнатной температуре непосредственно перед анализом. Также существуют варианты, в которых вместо диспергирующего агента используют УЗ-обработку. Так, авторами работы [80] рассмотрена возможность определения шести ПАУ из воды методом UA-SFOD-DLLME с пределами ВЭЖХ-УФД-определения от 0.17 до 2.6 мкг/л и степенью извлечения от 83 до 96%.

Известен также метод деэмульсификационной экстракции SD-DLLME (solvent-based demulsification dispersive liquid–liquid microextraction), в котором исключена стадия центрифугирования и для разделения экстрагирующей смеси метиленхлорид–*н*-гексан (1:1) и диспергирующего агента (ацетонитрила) использовали этанол в качестве деэмульгирующего растворителя [81]. В данной модификации пределы ГХ-МС/МС-определения для 15 ПАУ составили от 2.1 до 14 нг/л.

Общим недостатком перечисленных выше методов дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции является их невысокая эффективность, поскольку не обеспечивается достаточная площадь поверхности контакта фаз. При использовании растворителей с плотностью ниже воды необходимо учитывать возможность их быстрого испарения с поверхности раствора, что может приводить к потере некоторых аналитов и низкой воспроизводимости результатов.

Другой достаточно эффективный подход заключается в использовании в качестве экстрагента ионных жидкостей – IL-DLLME (ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction), но его возможности мало изучены [82]. Некоторые аналитические характеристики при определении ПАУ в водных объектах вариантами DLLME приведены в табл. 2. При концентрировании аналитов методом DLLME в сочетании с газохроматографическим анализом экстракты можно анализировать сразу, а в случае ВЭЖХ-анализа требуется упаривание растворителя и повторное растворение в подходящем реактиве – метаноле или ацетонитриле, что создает определенные трудности.

Для анализа твердых образцов с использованием DLLME традиционная схема анализа требует корректирования. Перед проведением микро-

Способ экстракции/ метод детектирования	ПАУ	Экстрагент/ диспергирующий агент	ПО, мкг/л	<i>R</i> , %	ЛДК, мкг/л	Литера- тура
DLLME / ГХ-ПИД	Нафталин Аценафтилен	Ацетон/тетра- хлорэтилен	0.010 0.010	99 97	0.02-200 0.02-200	[74]
	Аценафтен		0.070	82	0.02 - 200	
	Флуорен		0.080	92	0.02 - 200	
	Фенантрен Антрацен		0.090	99	0.02 - 200 0.02 - 100	
	Флуорантен		0.090	91	0.02 - 100 0.02 - 200	
	Пирен		0.010	111	$0.02 \ 200$ $0.02 \ 200$	
	Бензфлуорен		0.010	101	0.02 - 200	
	Бенз[а]антрацен		0.010	103	0.02 - 20	
	Хризен		0.010	94	0.02 - 20	
	Бенз[е]аценафтилен		0.015	88	0.05 - 20	
	Бенз[е]пирен		0.015	102	0.05 - 20	
	Бенз[а]пирен		0.020	102	0.05 - 20	
	Перилен		0.020	96	0.05 - 20	
	Бенз[g,h,i]перилен		0.030	101	0.05 - 20	
VSA-DLLME/FX-MC	Нафталин	Дихлорме-	0.002	82	0.010-0.200	[77]
,	Аценафтилен	тан/встряхива-	0.002	82	0.010-0.200	
	Аценафтен	ние на вортексе	0.002	83	0.010-0.200	
	Флуорен		0.002	85	0.010 - 0.200	
	Фенантрен		0.002	82	0.010 - 0.200	
	Антрацен		0.002	83	0.010 - 0.200	
	Флуорантен		0.002	86	0.010-0.200	
	Пирен		0.003	84	0.010-0.200	
	Хризен		0.003	76	0.010 - 0.200	
	Бенз[а]антрацен		0.003	81	0.010 - 0.200	
	Бенз[b]флуорантен		0.002	77	0.010 - 0.200	
	Бенз[k]флуорантен		0.003	74	0.010-0.200	
	Бенз[а]пирен		0.003	84	0.010-0.200	
	Дибенз[а,h]антрацен		0.005	78	0.010-0.200	
	Инден[1,2,3,-с,d]пирен		0.005	78	0.010 - 0.200	
	Бенз[g,h,1]перилен		5.0	/4	0.010-0.200	
UDSA–DLLME / FX-MC	Аценафтилен	1-Гептанол/	0.025	98	0.2 - 100	[78]
	Аценафтен	встряхивание на	0.022	97	0.2 - 100	
	Флуорен	вертикальном	0.030	98	0.2 - 100	
	Фенантрен	шейкере	0.040	98	0.2 - 100	
	Антрацен		0.040	98	0.2 - 100	
	Флуорантен		0.032	99	0.2 - 100 0.2 100	
	Гирен Бенз[а]антрацен		0.033	99	0.2 - 100 0.2 - 100	
	Seus[b]diwopauteu		0.034	100	0.2 - 100 0.2 - 100	
	Бенз[а]пирен		0.023	100	0.2 - 100 0.2 - 100	
	Инлен[1 2 3 -с d]пирен		0.060	95	0.2 - 100 0.2 - 100	
WI SME/FX MC		1 Ноцацол/	0.000	93	0.2 100	[78]
WESHIE/IX-MC		Triton X 100	0.022	102	0.2 - 100 0.2 - 100	[/0]
	Флуорен	1111011 A-100	0.024	102	0.2 - 100 0.2 - 100	
	Фенантрен		0.025	103	0.2 - 100 0.2 - 100	
	Антрацен		0.028	93	0.2 - 100	
	Флуорантен		0.070	102	0.2 - 100	
	Пирен		0.063	100	0.2 - 100	
	Бенз[а]антрацен		0.051	89	0.2-100	
	Бенз[b]флуорантен		0.120	91	0.5-100	
	Бенз[а]пирен		0.130	96	0.5-100	
	Инден[1,2,3,-c,d]пирен		0.130	97	0.5-100	

Таблица 2. Некоторые аналитические характеристики при определении ПАУ в водных объектах вариантами DLLME

Способ экстракции/ метод детектирования	ПАУ	Экстрагент/ диспергирующий агент	ПО, мкг/л	<i>R</i> , %	ЛДК, мкг/л	Литера- тура
UA-SFODME/ВЭЖХ-УФ	Аценафтилен Антрацен Флуорантен Пирен Бенз[а]антрацен Бенз[а]пирен	1-Ундеканол/ УЗ-воздействие	0.22 0.17 1.13 1.35 1.24 2.62	90 95 97 97 92 84	$10-400 \\ 10-400 \\ 10-400 \\ 10-400 \\ 10-400 \\ 10-400 \\ 10-400$	[80]
IL-DLLME/ВЭЖХ-ФЛД	Нафталин Аценафтен Флуорен Фенантрен Антрацен Флуорантен Пирен Хризен 5-метилхризен Бенз[а]антрацен Бенз[b]флуорантен Бенз[b]флуорантен Бенз[а]пирен Дибенз[а,1]пирен Дибенз[а,1]антрацен Инден[1,2,3,-с,d]пирен Бенз[g,h,i]перилен	Гексафторфос- фат 1-октил-3- метилимидазо- лия/ацетон	$\begin{array}{c} 0.0017\\ 0.0067\\ 0.0007\\ 0.0004\\ 0.0005\\ 0.0025\\ 0.0005\\ 0.0005\\ 0.0005\\ 0.0004\\ 0.0001\\ 0.0001\\ 0.0001\\ 0.0001\\ 0.0001\\ 0.00027\\ 0.0005\\ 0.0003\\ 0.0016\\ 0.0002\end{array}$	92 92 95 98 99 101 100 97 100 100 97 100 100 99 95 90 100 99	$\begin{array}{c} 0.20-200\\ 0.20-200\\ 0.05-40\\ 0.02-20\\ 0.02-20\\ 0.05-40\\ 0.02-20\\ 0.02-20\\ 0.02-20\\ 0.02-20\\ 0.02-20\\ 0.05-40\\ 0.05-40\\ 0.0$	[82]

Таблица 2. Окончание

Обозначения: ΠO – предел обнаружения, R – степень извлечения, $\Pi \Delta K$ – линейный диапазон концентраций.

экстракции необходимо предварительное извлечение аналитов в органический растворитель. В предложенном авторами работы [83] варианте DLLME для извлечения 15 ПАУ из донных отложений на первом этапе аналиты извлекали из образца в ацетонитрил при встряхивании на вортексе, затем смесью дихлорметан-ацетонитрил отделяли экстракт и проводили ВЭЖХ-ФЛДанализ. Пределы определения ПАУ находились в диапазоне 2.3-6.8 мкг/кг при степени их извлечения от 73 до 97%. Высокая стабильность экстракционных систем наблюдается при использовании другого хлорорганического компонента – хлороформа, а пределы ГХ-МС-определения 20 ПАУ составили от 0.2 до 0.5 мкг/кг при степени их извлечения 98% [84].

Экстракционное вымораживание. Упрощение процесса пробоподготовки возможно за счет экстракционного вымораживания под действием центробежных сил (ЭВЦ). В этом случае извлечение, концентрирование аналитов и очистка экстрактов совмещаются в одну стадию [85]. Эффективность применения метода ЭВЦ при определении ПАУ в почвах и донных отложениях продемонстрировали авторы работы [86]: для определения 10 "легких" ПАУ предложена экстракционная смесь с 15% ацетонитрила. При этом полученные пределы определения аналитов варьировали от 0.83 до 0.92 мкг/кг. Более универсальная методика, позволяющая определять ПАУ с числом бензольных колец до шести, предполагает использование содержащей не менее 50% ацетонитрила смеси, при этом предел ГХ-МСопределения "легких" ПАУ составил 5 мкг/кг, а "тяжелых" – 1 мкг/кг. Данная техника пробоподготовки сочетается как с ГХ-МС, так и ВЭЖХ-ФЛД/УФ, поскольку позволяет проводить анализ экстрактов непосредственно после проведения процедуры ЭВЦ без повторного растворения.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Варианты твердофазной экстракции приобрели популярность благодаря высокой воспроизводимости и степени извлечения целевых соединений, экономии дорогих растворителей, возможности автоматизации процесса и универсальности по отношению к объектам исследования, их успешно используют и для концентрирования ПАУ из воздуха на этапе пробоотбора [87, 88].

Для концентрирования и отделения целевых компонентов с последующим элюированием подходящим растворителем в традиционном варианте ТФЭ используют патрон с сорбентом, че-

рез который прокачивают объем исследуемой пробы в жидком или газообразном агрегатном состоянии [89]. Элюируют ПАУ из картриджей для ТФЭ обычно гексаном, гептаном, ацетоном, ацетонитрилом, бензолом, дихлорметаном или их смесями [90].

Сорбенты на основе силикагеля. Для извлечения ПАУ различного строения из природных объектов наиболее широко применяют силикагель, модифицированный различными функциональными группами, например аминопропилимидазолом [91], гуминовыми кислотами [92], графеном [93]. Наибольшее распространение для извлечения ПАУ из различных объектов получили силикагелевые сорбенты, модифицированные октил С₈ или октадецильными С₁₈ группами [94–96]. Они могут использоваться непосредственно при реализации техники твердофазной экстракции или на стадии очистки в сочетании с другими вариантами извлечения [97, 98]. Для концентрирования содержащих не более двух колец ПАУ максимальная эффективность извлечения достигается с использованием силикагеля-С8, а для более тяжелых – только С₁₈ [99]. Для концентрирования аналитов и очистки экстрактов от матричных компонентов эффективна комбинация сорбентов типа флорисил/силикагель-С₁₈/оксид алюминия [100].

Для извлечения ПАУ из твердых или вязких проб описан способ матричной дисперсионной твердофазной экстракции – MSPD (matrix solid phase dispersion) [101-103], где сорбенты или их смесь добавляют непосредственно в образец, при этом совмещаются процедуры извлечения и очистки экстракта. При необходимости для осушения образцов к смеси добавляют неорганическую соль, обычно сульфат натрия [104]. В данном варианте силикагель-С₁₈ и флорисил обладают сопоставимой эффективностью извлечения ПАУ из донных отложений, а степени извлечения для различных компонентов варьируют в диапазоне 70-100%. Пределы ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ в почвах находятся на уровне 0.01 мкг/кг [105]. Достоинствами такого варианта являются высокая интенсивность сорбции и десорбции, существенно ускоряющие пробоподготовку, постоянство объема сорбентов при контакте с органическими и водно-солевыми растворами. Сорбенты не требуют предварительного набухания, после проведения активации либо регенерации готовы к повторному использованию, проявляют достаточную химическую стабильность, хотя и уступают полимерным материалам.

Углеродные сорбенты. Для извлечения ПАУ из природных объектов описано применение углеродных материалов различной модификации [106]. Высокая эффективность биологически активного углерода отмечена при концентрировании ПАУ из природной воды [107] и воздуха [108]. Сильные сорбционные взаимодействия осложняют последующую десорбцию аналитов с углеродных материалов. Чаще активированный уголь применяют для ремидиации природных объектов [109]. С сорбентов данного типа извлечение ПАУ органическим растворителем обычно не превышает 40%, наибольшую эффективность для их десорбции проявляет смесь типа толуол-метанол [110]. Использование черного углеродного сорбента для концентрирования ПАУ может быть эффективнее всех остальных типов сорбентов [111, 112], но определенная доля общей массы аналитов остается на углеродных сорбентах заключенной в порах и делает их недоступными для растворителя [113].

Хорошими сорбционными свойствами обладает новый тип углеродных сорбентов – биоуголь (biochar), получаемый пиролизом растительных материалов, в частности органических отходов [114, 115]. Внесение в почвы biochar повышает биодеградацию ПАУ, при этом не угнетается жизнедеятельность почвенных бактерий [116]. Степень извлечения ПАУ из biochar в аппарате Сокслета в зависимости от выбора растворителя может достигать 70% [117]. Пример извлечения ПАУ из воды описан в работе [118], но сами сорбенты эффективны при высоких концентрациях ПАУ, поэтому использование biochar в аналитических целях ограничено [119, 120].

Весьма привлекательно использование наномодификаций углерода для твердофазной экстракции ПАУ, реализуемой пропусканием анализируемого образца через картридж с углеродными наночастицами или их добавлением непосредственно в образец, с последующим элюированием аналитов для хроматографирования. При ГХ-МС пределы определения ПАУ в водных объектах могут варьировать от 2.0 до 60 нг/л [121, 122].

Сорбционное концентрирование в проточных системах. Наряду с традиционными приемами твердофазной экстракции ПАУ, отметим применение проточных автоматизированных систем, состоящих из отдельных колонок для концентрирования аналитов и их хроматографического разделения с последующим детектированием. Для концентрирования ПАУ перспективным представляется использование фторуглеродных полимеров ввиду их малой реакционной способности. Авторы работ [123, 124] описали применение поливинилиденфторида и политетрафторэтилена для определения пяти ПАУ – нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена - с пределами определения от 0.005 до 0.6 мкг/л. При этом недостатком подобных материалов является возможный эффект "памяти" при концентрировании гидрофобных аналитов. С помощью математического моделирования изучено поведение ПАУ на силикагеле-С₁₈ в условиях концентрирования в проточной сорбционно-хроматографической системе на примере нафталина и пирена [125]. Данный подход в сочетании со спектрофлуориметрическом детектированием позволил определить ПАУ на уровне 0.001–0.09 мкг/л.

Твердофазная микроэкстракция (SPME). В настоящее время часто используется вариант твердофазной микроэкстракции SPME (solid phase microextraction) — сорбция на специальное устройство с кварцевыми волокнами, покрытыми полимерной пленкой, например, полидиметилсилоксаном (ПДМС) [126]. В той или иной модификации SPME может применяться для анализа образцов в любом агрегатном состоянии. Поглощение аналитов проводят в устройстве в статическом режиме, после чего его переносят в инжектор газового хроматографа, где некоторое время выдерживают для десорбции ПАУ. При ВЭЖХ-анализе дополнительно требуется блок для термодесорбции.

Для повышения эффективности массопереноса при работе с твердыми образцами (почвы или донные отложения) применяют УЗ-обработку проб, встряхивание на вортексе или микроволновое разложение. При ГХ-МС-определении 16 ПАУ в донных отложениях эффективным оказалось сочетание SPME с предварительным микроволновым разложением пробы, при этом расходуется сравнительно небольшой объем органических растворителей (~10 мл), а степени извлечения аналитов достигают 70–110% с пределами определения 0.28–2.5 мкг/кг [127].

Известен способ, предполагающий нанесение пленки ионной жидкости на кварцевые волокна, предварительно покрытые мембраной, которая позволяет повысить стабильность работы пленки при десорбции аналитов [128, 129]. Проблемы хрупкости волокон и сравнительно малой площади их поверхности устраняют модификацией традиционной SPME: микроэкстракция в покрытие, нанесенное на магнитную мешалку [130], а также РАL SPME-Arrow – когда устройство содержит закрытое кварцевое волокно, позволяющее избежать загрязнения покрытий при контакте с воздухом [131]. Модифицированное устройство снабжено специальным наконечником, использование которого значительно увеличивает количество вводов проб. Данная модификация позволила достичь пределов ГХ-МС-определения разных ПАУ от 0.5 до 2.5 нг/л.

Во многих работах [132–134] при анализе природных объектов с использованием SPME продемонстрированы большие значения коэффициентов извлечения "легких" ПАУ. С другой стороны, высокие концентрации флуорантена, пирена, флуорена отмечаются в самой ПДМС-пленке (около 10 нг/г), что неминуемо приведет к повышению предела определения, ухудшив тем самым метрологические показатели методики [135]. Можно также выделить ряд общих недостатков различных модификаций SPME: эффект "памяти", хрупкость самих волокон и малая площадь поверхности контакта экстрагирующей системы и пробы, что не позволяет гарантировать количественное извлечение аналитов из образцов.

Молекулярно-импринтированные полимеры. Наряду с SPME приобрела популярность микроэкстракция с использованием молекулярно-импринтированных полимеров – MIP (molecularly imprinted polymer) [136]. Данная техника позволяет создавать МІР со специфическими свойствами для селективного извлечения аналитов. Синтез полимеров проводят с использованием целевого шаблона, функционального мономера и сшивающего агента, способных к дальнейшей самосборке при полимеризации [137]. Описано [138] успешное применение созданных на основе фенилтриметоксисилана МІР для экстракции ПАУ из морской воды с пределами их ГХ-МС-определения в диапазоне от 5.0 до 13 нг/л при степени извлечения от 90 до 100%. Для снижения стоимости процесса получения МІР предложено проводить синтез материалов на основе метакриловой кислоты [139]. Эффективность полученных сорбентов при извлечении из воды продемонстрирована на шести ПАУ с пределами определения 0.3-1.5 мкг/л. Однако широкое применение в качестве сорбентов МІР для экстракции суперэкотоксикантов из объектов окружающей среды ограничено существенными недостатками. Это потеря способности распознавания аналитов материалами при анализе сложных объектов ввиду взаимодействия с матричными компонентами (в частности, ионами кальция и магния), снижение эксплуатационных характеристик сорбентов изза их частой промывки [138, 140].

Магнитная твердофазная микроэкстракция. Одним из перспективных направлений концентрирования позиционируется применение магнитных наночастиц – магнитная твердофазная микроэкстракция – MSPME (magnetic solid-phase extraction) [141]. Метод применим для экспрессного определения группы приоритетных ПАУ в образцах природных вод. Так, авторы работы [142] в качестве экстракционной системы применяли гидрофобные магнитные наночастицы в среде октанола-1. Сорбент от раствора отделяли магнитом, последующую десорбцию ПАУ с поверхности частиц осуществляли ацетонитрилом при УЗ-обработке. Пределы ГХ-МС-определения аналитов при этом составили 0.04-0.21 мкг/л. Преимуществами данного подхода являются быстрый массоперенос, отсутствие необходимости центрифугирования, легкое отделение сорбированных на частицах компонентов от матрицы при помощи магнита. Широкому распространению

метода препятствует склонность магнитных частиц к агрегации в растворе ввиду избыточной свободной энергии [143], что можно устранить модификацией магнетита. Так, исследована [144] эффективность модифицированного полифураном магнетита для извлечения нафталина, флуорена и антрацена из образцов воды и мочи, при этом пределы ГХ-ПИД-определения составили 5–20 нг/л.

В концепции "зеленой химии" актуальным становится применение в качестве сорбента иммобилизованных на магнетит ионных жид-костей. При использовании наночастиц состава Fe₃O₄@MPS@IL для ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ в кофе пределы определения составили 0.5–34 нг/л [145]. Использование магнитных наночастиц с привитой фазой ионной жидкости для извлечения ПАУ из воды позволило добиться довольно низких пределов ВЭЖХ-ФЛД-определения флуорена, антрацена, пирена, бенз[а]антрацена и бенз[а]пирена в диапазоне 0.1–2 нг/л [146].

Сочетание МІР и МЅРМЕ позволило разработать сферические частицы из винилового полимера, нанесенные на магнетит — РАН-таgМІР ("nanoMyP", Испания), за счет которых происходит селективное извлечение ПАУ, при этом пределы ВЭЖХ-ФЛД/УФ-определения некоторых ПАУ в воде составили от 4 до 50 нг/л [147]. Для более гидрофильных ПАУ, несмотря на высокие степени извлечения большинства соединений (98–100%), пределы определения являются довольно высокими — от 80 до 3200 нг/л при степени извлечения не выше 60%.

Отбор и концентрирование ПАУ из воздуха. Самым простым способом отбора и концентрирования ПАУ из воздуха является пассивный отбор образцов воздуха при помощи специализированных картриджей или различных устройств с соответствующим покрытием [148, 149]. Популярность пассивных пробоотборников обусловлена простотой и удобством их использования, не требуются аспираторы для пробоотбора [150-154]. Большинство таких пробоотборников функционирует на основе явления молекулярной диффузии, поэтому продолжительность экспозиции может исчисляться неделями. При активном пробоотборе необходимый объем воздуха прокачивают через сорбенты различного состава, кварцевые фильтры или их комбинации с последующим извлечением аналитов из данных материалов [155].

Одним из наиболее распространенных материалов для отбора проб воздуха при определении ПАУ является пенополиуретан, известный также как PUF [156—158]. Несмотря на его популярность, он обладает сравнительно невысокой емкостью, возможен проскок летучих аналитов [159, 160]. В качестве альтернативы PUF можно рас-

сматривать полимерные смолы XAD [161], состоящие из конгломерата большого числа микросфер. Эффективность полимера обусловлена его структурой - в процессе поглощения примесей гидрофобная часть молекулы токсичного вещества адсорбируется на гидрофобной поверхности полистирольного адсорбента посредством вандер-ваальсовых взаимодействий. Адсорбирующиеся соединения не проникают глубоко в микросферы полимера, что позволяет достаточно легко десорбировать целевые компоненты. При сравнении в лабораторных условиях сорбентов различной пористости (XAD-2, XAD-4 и XAD-16) установлено, что лучшими показателями эффективности при пробоотоборе ПАУ характеризуется модификация сорбента XAD-4, что, скорее всего, связано с более развитой структурой микропор [162]. С другой стороны, отмечена [163] его малая эффективность по отношению к "тяжелым" ПАУ.

Весьма популярными являются устройства для SPME в качестве пассивного пробоотборника [164]. Ряд публикаций [165–167] посвящен успешному применению метода SPME при определении ПАУ в воздухе. В случае скрининга веществ данного класса небольшой объем воздуха прокачивают через устройство для SPME, после чего его вводят в инжектор хроматографа для десорбции и последующего анализа (рис. 2).

Интересное решение предложено авторами работы [169] при определении ПАУ в воздухе сочетанием фильтров ХАD-2 с SPME, где после отбора проб воздуха на фильтр аналиты десорбировали в растворитель, затем при воздействии микроволнового излучения на экстракт сорбировали аналиты на волокно SPME и переносили его в инжектор ГХ-МС. Степень извлечения ПАУ (нафталина, аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена) с использованием такой схемы анализа составила 85–108%.

Термодесорбиия. Перспективным способом извлечения и детектирования сконцентрированных в сорбционной трубке ПАУ представляется метод термодесорбции (ТДС) в сочетании с хроматомасс-спектрометрическим детектированием. Заполнение сорбционных трубок при этом бывает однослойное или комбинированное. Описано [170] успешное применение смеси сорбентов на основе углерода Carbotrap В (100 м²/г) и Carboxen-1000 (1200 м²/г, углеродные сита) при определении 87 органических загрязнителей воздуха, включая нафталин, со степенью извлечения 99%. Применение заполненных Carbopack C ($10 \text{ м}^2/\Gamma$) и Carbopack В (100 м²/г) термодесорбционных трубок для определения ПАУ позволило достичь пределов их ГХ-МС-определения на уровне 0.1 мкг/м³ при степени извлечения для низкомо-



Рис. 2. Устройство SPME для извлечения ПАУ из воздуха [168].

лекулярных ПАУ 100%, высокомолекулярных 97–99% [171].

Для определения ПАУ и их окси- и нитропроизводных на частицах выхлопных газов с пределами определения 0.03–0.3 пг предложено сочетание ТДС с тандемной газовой хромато-массспектрометрией [172]. Весьма интересной представляется оригинальная схема определения ПАУ в воздухе помещений, где аналиты сорбировали на покрытой пленкой ПДМС мешалке, которую затем помещали в специальное устройство для термодесорбции [173]. Степени извлечения нафталина и некоторых высокомолекулярных ПАУ не превышали 75%, но извлечение аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, пирена и бенз[а]антрацена составило от 82 до 109%.

Нестандартным можно назвать способ концентрирования аналитов, когда на покрытые сорбентом алюминиевые пластинки наносили капли стандартных растворов 16 ПАУ. После улетучивания растворителя их разрезали и помещали в трубку из пирекса с заглушкой из стекловаты. Подготовленную трубку с добавкой ПАУ помещали вместо лайнера в инжектор, где вручную устанавливали температуру десорбции [174], пределы хромато-масс-спектрометрического определения аналитов при этом составили 0.005–0.137 нг/м³.

Пористый полимерный материал на основе 2,6-дифениленоксида Tenax TA (35 м²/г) показал себя перспективным сорбентом при определении ПАУ [175]. Материал характеризуется высокой улавливающей способностью по отношению к ПАУ и другим суперэкотоксикантам и в зависимости от модификации способен выдерживать нагрев до 275–300°С. Сродство молекул ПАУ к частицам сорбента Tenax-TA сходно со связыванием ПАУ в почвах органическим веществом. Сравнительно низкая трудоемкость процесса термодесорбции и возможность его автоматизации позволяют говорить об этом способе как об

одном из наиболее эффективных при определении органических соединений в воздухе [176].

Поскольку ПАУ находятся в объектах окружающей среды в следовых количествах, перед исследователями стоит задача минимизации влияния фона сорбента на метрологические характеристики методики. Зачастую сорбенты приходится предварительно очищать кондиционированием при высокой температуре или длительной обработкой ультразвуком. Авторы работы [177] исследовали на наличие ПАУ стеклянные и кварцевые фильтры после предварительного 48-часового выдерживания при 400°С. Выяснилось, что стекловолоконные фильтры содержат большее количество аценафтилена и фенантрена (32–600 нг/мл) по сравнению с кварцевыми фильтрами (1.1–12 нг/л).

Наряду с очевидными достоинствами, методы ТФЭ характеризуются некоторыми недостатками: в случае, если анализируемая проба содержит твердые частицы, требуется предварительная фильтрация образца, на этой стадии возможна потеря аналитов. Кроме того, обычно требуется длительное время на подготовку устройств или сорбентов, что критично при проведении рутинных анализов.

* * *

Из существующего на сегодняшний день множества традиционных и новых вариантов пробоподготовки для целей экологического мониторинга ПАУ, определенную нишу заняли способы ТФЭ, из них — активно развивающиеся SPME, MSPME, MIP и их комбинации. Среди вариантов жидкостной экстракции лидирующее положение занимают способы с использованием многокомпонентных систем, такие как HLLE, DLLME, МЭ и экстракционное вымораживание. Каждый из рассмотренных способов характеризуется экспрессностью, простотой исполнения и эффективностью извлечения ПАУ из природных объектов. Стоит отметить тенденцию к стиранию границ между методами твердофазной и жидкостной экстракции и успешное применение их сочетаний. К примеру, комбинация MSPME и DLLME позволяет повысить эффективность экстракции ПАУ за счет применения модифицированных наночастиц и добиться высокой степени концентрирования аналитов. Интерес к этим методам возрастает в связи с возможностью их адаптации к автоматизированным системам анализа и сокращением времени экстракции, а также реализацией в них элементов "зеленой химии".

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 20-43-235001"р_Наставник_Краснодар") с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kwon E.E., Castaldi M.J.* Mechanistic understanding of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the thermal degradation of tires under various oxygen concentration atmospheres // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 12921.
- Davies I.W., Harrison R.M., Perry R., Ratnayaka D., Wellings R.A. Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment // Environ. Sci. Technol. 1976. V. 10. P. 451.
- Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, Franc // Chemosphere. 2004. V. 55. P. 555.
- Yamanaka T., Mizota C., Murae T., Hashimoto J. A currently forming petroleum associated with hydrothermal mineralization in a submarine caldera. Kagoshima Bay. Japan // J. Geochem. 1999. V. 33. P. 355.
- Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – A review // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2000. V. 163. P. 229.
- 6. Li C.-T., Zhuang H.-K., Hsieh L.-T., Lee W.-J., Tsao M.-C. PAH emission from incineration of three plastic wastes // Environ. Int. 2001. V. 27. P. 61.
- Morillo E., Romero A. S., Maqueda C., Madrid L., Ajmone-Marsan F., Grcman H., Davidson C. M., Hursthousee A. S., Villaverde J. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities // J. Environ. Monitor. 2007. V. 9. P. 1001.
- Hyotylainen T., Oikari A. Bioaccumulation of PAHs from creosote-contaminated sediment in a laboratoryexposed freshwater oligochaete. Lumbriculus variegates // Chemosphere. 2004. V. 57. P. 159.
- 9. Темердашев З.А., Колычев И.А., Мусорина Т.Н., Аракельян Э.В. Хромато-масс спектрометрическая идентификация полиароматических углеводородов в термически измененных нефтепродуктах и продуктах термодеструкции органических материалов различного происхождения // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 9. С. 845. (Temerdashev Z.A., Kolychev I.A., Musorina T.N., Arakel'yan E.V. Chro-

matography—mass spectrometry identification of polyaromatic hydrocarbons in thermally modified petroleum products and thermal destruction products of organic materials of various origins // J. Anal. Chem. 2017. T. 72. № 9. C. 999.)

- Lemieux P.M., Lutes C.C., Santoianni D.A. Emissions of organic air toxics from open burning: A comprehensive review // Prog. Energy Comb. Sci. 2004. V. 30. P. 1.
- Huang W., Huang B., Bi X., Lin Q., Liu M., Ren Z., Zhang G., Wang X., Sheng G., Fu J. Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs from residential honeycomb coal briquette combustion // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 636.
- 12. *Ray S., Khillare P.S., Agarwal T., Shridhar V.* Assessment of PAHs in soil around the International Airport in Delhi, India // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. P. 9.
- Seed T., Mutairi M.A. Volatile organic compounds (VOCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water-soluble fraction (WSF) of kerosene and aviation fuel in seawater // Pak. J. Anal. Chem. 2004. V. 5. P.77.
- Lichtfouse É., Apitz S., Nanny M. The biogeochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 873.
- Park J.S., Wade T.L., Sweet S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay. Texas. USA // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 3241.
- СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru. N 0001202102030022. 2021. 645 с. (23.03.2021).
- ATSDR, Case studies in environmental medicine toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) course. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. WB 1519, 2012. 68 p.
- ATSDR, Decision support methodologies for human health assessment of toxic substances: Agency for Toxic Substances and Disease Registry's perspectives on collaboration and infrastructure development among government, academia, and industry. Review in Toxicology Letters. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. 283 p.
- Jacob J. The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. 35 years research on PAH–A retrospective // Polycycl. Aromat. Compd. 2008. V. 28. P. 242.
- White P.A. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. Mutation research // Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen. 2002. V. 515. P. 85.
- Keith L.H. The Source of U.S. EPA's sixteen PAH priority pollutants // Polycycl. Aromat. Compd. 2014. V. 35. P. 147.
- 22. *IARC*, Inorganic and organic lead compounds / IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. France, 2004. V. 87. 529 p.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 76 № 12 2021

- Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland // Chemosphere. 2008. V. 73. P. 1284.
- Kameda Y., Shirai J., Komai T., Nakanishi J., Masunaga S. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution. Estimation of their risk and their depositions to human respiratory tract // Sci. Total. Environ. 2005. V. 340. P. 71.
- De Boer J., Law R.J. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1000. P. 223.
- EPA 600/4-82-025. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in industrial and municipal wastewaters. Springfield: National Technical Information Service, 1982. 95 p.
- 27. Gimeno R.A., Altelaar A.F.M., Marcé R.M., Borrull F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycylic aromatic sulfur heterocycles by highperformance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples // J. Chromatogr. A. 2002. V. 958. P. 141.
- ГОСТ 31860-2012. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена. Москва: Стандартинформ, 2019. 16 с.
- 29. ФР. 131.2009.60214. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Москва, 2009. 35 с.
- EPA/600/R-95/131. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, Supplement III (Methods 504.1, 524.2, 525.2 and 551.1). Washington: US Environmental Protection Agency, 1995. 60 p.
- EPA/625/R-96/010b. Compendium method TO-13A: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC–MS) / Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. 2nd Ed. Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1999. 84 p.
- Baumard P, Budzinski H. Internal standard quantification method and gas chromatograph-mass spectrometer (GC–MS): A reliable tool for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) quantification in natural matrices // Analusis. 1997. V. 25. P. 246.
- 33. ГОСТ Р ИСО 12884-2007. Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии. Москва: Стандартинформ, 2008. 24 с.
- 34. МУК 4.1.1044-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе. Москва: Федераль-

ный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 64 с.

- 35. EPA/600/4-84/063. Method 610polynuclear aromatic hydrocarbons, PART 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Washington: US Environmental Protection Agency, 2002. 25p.
- 36. Poster D.L., Schantz M.M., Kucklick R.J., Lopez de Alda J.M., Porter J.B., Pugh R., Wise A.S. Three new mussel tissue standard reference materials (SRMs) for the determination of organic contaminants // Anal. Bioanal. Chem. 2004. V. 378. P. 1213.
- Wu S., Yu W. Liquid–liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in four different edible oils from China / Food Chem. 2012. V. 134. P. 597.
- Titato G.M., Lanças F.M. Comparison between different extraction (LLE and SPE) and determination (HPLC and Capillary-LC) techniques in the analysis of selected PAHs in water samples // J. Liq. Chrom. Relat. Technol. 2005. V. 28. P. 3045.
- Shabeer T.P.A., Saha A., Gajbhiye V.T., Gupta S. Optimization and validation of LLE/HPLC-DAD method to determine the residues of selected PAHs in surface water // Int. J. Agric. Environ. Biotechnol. 2013. V. 6. P. 241.
- 40. Полякова О.В., Мазур Д.М., Артаев В.Б., Лебедев А.Т. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с ускоренной пробоподготовкой // Macc-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 4. С. 215. (Polyakova O.V., Mazur D.M., Artaev V.B., Lebedev A.T. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by gas chromatography/mass spectrometry with accelerated sample preparation // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 13. Р. 1099.)
- 41. *Brum D.M., Cassella R.J., Pereira Netto A.D.* Multivariate optimization of a liquid–liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection // Talanta. 2008. V. 74. P. 1392.
- 42. Kayali-Sayadi M.N., Rubio-Barroso S., Díaz-Díaz C.A., Polo-Díez L.M. Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 697.
- 43. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязнений почвы и опасных отходов. Практическое руководство. Москва: БИНОМ, 2013. 469 с.
- 44. Frenna S., Mazzola A., Orecchio S., Tuzzolino N. Comparison of different methods for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Sicilian (Italy) coastal area sediments // Environ. Monit. Assess. 2012. V. 185. P. 5551.
- 45. *Priego-Lopez E., Luque de Castro M.D.* Ultrasound-assisted derivatization of phenolic compounds in spiked water samples before pervaporation, gas chromatographic separation, and flame ionization detection // Chromatographia. 2003. V. 57. P. 513.
- 46. *Luque de Castro M.D., Priego Capote F.* Analytical applications of ultrasound // Tech. Instrum. Anal. Chem. 2007. V. 26. P. 1.

- Ozcan S., Tor A., Aydin M.E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters by ultrasoundassisted emulsification-microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 665. P. 193.
- Navarro P., Etxebarria N., Arana G. Development of a focused ultrasonic-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment and mussel samples // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 648. P. 178.
- 49. Yan J., Kim M., Haberl M., Kwok H., Brunswick P., MacInnis C., Shang D. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water using simplified liquid-liquid micro-extraction and pseudo-MRM GC/MS/MS // Anal. Methods. 2018. V. 10. P. 405.
- Banjoo D.R., Nelson P.K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1066. P. 9.
- Song Y., Jing X., Fleischmann S., Wilke B.-M. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 993.
- 52. Hayakawa K., Makino F., Yasuma M., Yoshida S., Chondo Y., Toriba A., Kameda T., Tang N., Kunugi M., Nakase H., Kinoshita C., Kawanishi T., Zhou Z., Qing W., Mishukov V., Tishchenko P., Lobanov V.B., Chizhova T., Koudryashova Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of the southeastern Japan Sea // Chem. Pharm. Bull. 2016. V. 64. № 6. P. 625.
- Ozcan S., Tor A., Aydin M.E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by miniaturized ultrasonic extraction and gas chromatography-mass selective detection // Clean - Soil. Air. Water. 2009. V. 37. P. 811.
- 54. Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Киселева Н.В., Елецкий Б.Д., Червонная Т.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 12. С. 897. (Temerdashev Z.A., Musorina T.N., Kiseleva N.V., Chervonnaya T.A., Eletskii B.D. Gas chromatographymass spectrometry determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water // J. Anal. Chem. 2018. Т. 73. № 12. С. 1154.)
- 55. Saleh A., Yamini Y., Faraji M., Rezaee M., Ghambarian M. Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 6673.
- 56. Akiyama R., Takagai Y., Igarashi S. Determination of lower sub ppt levels of environmental analytes using high-powered concentration system and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // Analyst. 2004. V. 129. P. 396.
- 57. Tavakoli L., Yamini Y., Ebrahimzadeh H., Shariati S. Homogeneous liquid–liquid extraction for preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons using a water/methanol/chloroform ternary component system // J. Chromatogr.A. 2008. V. 1196–1197. P. 133.
- 58. *Hassan J., Izadib M., Homayonnejad S.* Application of low density homogeneous liquid–liquid extraction combined with GC for TPH and PAH determination

in semi-micro solid samples // J. Braz. Chem. Soc. 2013. V. 24. P. 639.

- Shamsipur M., Hassan J. A novel miniaturized homogenous liquid-liquid solvent extraction-high performance liquid chromatographic-fluorescence method for determination of ultra traces of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 4877.
- 60. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Золотов Ю.А. Гомогенная жидкостная микроэкстракция органических соединений // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 11. С. 963. (Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Y.A. Homogeneous liquid–liquid microextraction of organic compounds // J. Anal. Chem. 2020. Т. 75. № 11. С. 1371.)
- 61. Hosseini M.H., Rezaee M., Akbarian S., Mizani F., Pourjavid M.R., Arabieh M. Homogeneous liquid–liquid microextraction via flotation assistance for rapid and efficient determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 762. P. 54.
- Zhu L., Synergistic S.F. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants // Chemosphere. 2002. V. 53. P. 459.
- 63. *Ferrer R., Beltran J.L., Guiteras J.* Optimization of an online precolumn preconcentration method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water samples (river and sea water) // Anal. Lett. 1996. V. 29. P. 2201.
- 64. Delgado B., Pino V., Ayala H.J., González V., Afonso M.A. Nonionic surfactant mixtures: a new cloud-point extraction approach for the determination of PAHs in seawater using HPLC with fluorimetric detection // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 518. P. 165.
- 65. *Ferrer R., Beltrh J.L., Guiteras J.* Use of cloud point extraction methodology for the determination of PAHs priority pollutants in water samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and wavelength programming // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 330. P. 199.
- 66. Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D., Maniasso N., Zagatto E.A.G. Anionic surfactants in acid media: a new cloud point extraction approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 392. P. 29.
- 67. Zhao Q., Weise L., Li P., Yang K., Zhang Y., Dong D., Li P., Li X. Ageing behavior of phenanthrene and pyrene in soils: A study using sodium dodecylbenzenesulfonate extraction // J. Hazard. Mater. 2010. V. 183. P. 881.
- Casero I., Sicilia D., Rubio S., Pe'rez-Bendito D. An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 4519.
- 69. Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D. Acid-induced cloud point extraction and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solid samples // J. Chromatogr. A. 2002. V. 962. P. 1.
- 70. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V. Preconcentration and fluorimetric determina-

tion of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acidinduced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 382. P. 1413.

- Song G., Lu C., Lin J.-M. Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 596. P. 312.
- 72. Толмачева Н.Г., Чжан М., Пирогов А.В., Попик М.В., Шпигун О.А. Применение микроэмульсии для извлечения. концентрирования и определения десяти ПАУ из различных типов почв // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 515. (*Tolmacheva N.G.*, *Zhang M., Pirogov A.V., Popik M.V., Shpigun O.A.* Application of microemulsions to the recovery, preconcentration, and determination of ten surfactants from various soils // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. P. 602.)
- Yan H., Wang H. Recent development and applications of dispersive liquid–liquid microextraction // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1295. P. 1.
- Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M.-R. M., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1116. P. 1.
- Kamankesha M., Mohammadia A., Hosseinia H., Modarres Z. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat using microwave assisted extraction and dispersive liquid–liquid microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry // Eur. Food Res. Technol. 2015. V. 240. P. 441.
- 76. Avino P., Notardonato I., Peruginib L., Russo M.V. New protocol based on high-volume sampling followed by DLLME-GC-IT/MS for determining PAHs at ultratrace levels in surface water samples // Microchem. J. 2017. V. 133. P. 251.
- 77. Zheng J., Liu B., Ping J., Chen B., Wu H., Zhang B. Vortex- and shaker-assisted liquid–liquid microextraction (VSA-LLME) coupled with gas chromatography and mass spectrometry(GC–MS) for analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in offshore produced water // Water Air Soil Pollut. 2015. V. 226. P. 318.
- Tseng W.-C., Chen P.-S., Huang S.-D. Optimization of two different dispersive liquid-liquid microextraction methods followed by gas chromatography-mass spectrometry determination for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis in water // Talanta. 2014. V. 120. P. 425.
- Mansour F.R., Danielson N.D. Solidification of floating organic droplet in dispersive liquid–liquid microextraction as a green analytical tool // Talanta. 2017. V. 170. P. 22.
- Song X., Zhang S., Li T. A novel method for PAHs in aqueous samples based on ultrasound-assisted solidified floating organic drop microextraction // IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 2018. V. 121. P. 1.
- Zhu J., Wang Q., Li M., Ren L., Zheng B., Zou X. Binary mixed solvent-based solvent demulsification-dispersive liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry in determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // Anal. Methods. 2017. V. 12. P. 1.

- Pena T., Casais C., Mejuto C., Cela R. Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 6356.
- 83. Leng G., Lui G., Chen Y., Yin H., Dan D. Vortex-assisted extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment by high performance liquid chromatography // J. Sep. Sci. 2012. V. 00. P. 1.
- 84. Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Червонная Т.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях с применением техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 8. С. 1. (*Temerdashev Z.A., Musorina T.N., Chervonnaya T.A.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and bottom sediments by gas chromatography-mass spectrometry using dispersive liquid-liquid microextraction // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 8. Р. 1000.)
- 85. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н., Шипанов И.Н. Применение экстракционного вымораживания на этапе предварительной подготовки биопроб в ГХ-МС химико-токсикологическом анализе // Судебная медицина. 2019. Т. 62. № 6. Р. 53.
- 86. Темердашев З.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Бехтерев В.Н. Пробоподготовка почв и донных отложений с использованием техники экстракционного вымораживания при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 287.
- McDowall R.D. Sample preparation for biochemical analysis // J. Chromatogr. 1989. V. 492. P. 3.
- Marcé R., Borrull F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds // J. Chromatogr. A. 2000. V. 885. P. 273.
- Van Drooge B.L., Nikolova I., Ballesta P.P. Thermal desorption gas chromatography–mass spectrometry as an enhanced method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 4030.
- Buszewski B., Szultka M. Past, present, and future of solid phase extraction: A review // Crit. Rev. Anal. Chem. 2012. V. 42. P. 198.
- 91. Wang N., Guo Y., Wang L., Liang X., Liu S., Jiang S. Preparation of an aminopropyl imidazole-modified silica gel as a sorbent for solid-phase extraction of carboxylic acid compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons // Analyst. 2014. V. 139. P. 2531.
- 92. Luo D., Yu Q.-W, Yin H.-R., Feng Y.Q. Humic acidbonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo[a]pyrene in edible oils // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 588. P. 261.
- 93. Huang K.-J., Liu Y.-J., Li J., Gan T., Liu Y.-M. Ultratrace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using solid-phase extraction coupled with HPLC based on graphene-functionalized silica gel composites // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 194.
- 94. Kiss G., Varga-Puchony Z., Hlavay J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation us-

ing solid-phase extraction and column liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 261.

- 95. Brown J.N., Peake B.M. Determination of colloidallyassociated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fresh water using C₁₈ solid phase extraction disks // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 486. P. 159.
- 96. Krauss M., Wilcke W. Biomimetic extraction of PAHs and PCBs from soil with octadecyl-modified silica disks to predict their availability to earthworms // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 3931.
- 97. Ahmad U.K., Ujang Z., Woon C.H., Indran S., Mian M.N. Development of extraction procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in municipal sewage sludge // Water Sci. Technol. 2004. V. 50. P. 137.
- 98. Sun F, Littlejohn D., David 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. V. 364. P. 1.
- 99. Liu Y., Lee M.L., Hageman K.J., Yang Y., Hawthorne S.B. Solid-phase microextraction of PAHs from aqueous samples using fibers coated with HPLC chemically bonded silica stationary phases // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 5001.
- 100. Dąbrowska H., Dąbrowski Ł., Biziuk M., Gaca J., Namieśnik J. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1003. P. 29.
- Barker S.A. Matrix solid-phase dispersion (MSPD). Review // J. Biochem. Biophys. Methods. 2007. V. 70. P. 151.
- Barker S.A., Long A.R. Preparation of milk samples for immunoassay and HPLC screening using matrix solid phase dispersion // J. AOAC. Int. 1994. V. 77. P. 848.
- Barker S.A., Long A.R. Hines M.E. The disruption and fractionation of biological materials by matrix solid phase dispersion // J. Chromatogr. 1993. V. 629. P. 23.
- 104. Pena M.T., Casais M.C., Mejuto M.C., Cela R. Development of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge samples // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 626. P. 155.
- 105. Pena M.T., Casais M.C., Mejuto M.C., Cela R. Optimization of the matrix solid-phase dispersion sample preparation procedure for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Comparison with microwave-assisted extraction // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1165. P. 32.
- 106. Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 291. (Goncharova E.N., Statkus M.A., Tsizin G.I., Zolotov Y.A. Porous graphitized carbon for the separation and preconcentration of hydrophilic substances // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 4. Р. 423.)
- 107. Augulyte L., Kliaugaite D., Racys V., Jankunaite D., Zaliauskiene A., Bergqvist P.A., Andersson L.P. Multivariate analysis of a biologically activated carbon

(BAC) system and its efficiency for removing PAHs and aliphatic hydrocarbons from wastewater polluted with petroleum products // J. Hazard. Mater. 2009. V. 170. P. 103.

- 108. Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 72.
- 109. Hale E.S., Meynet P., Davenport J. R., Jones D.M., Werner D. Changes in polycyclic aromatic hydrocarbon availability in River Tyne sediment following bioremediation treatments or activated carbon amendment // Water Research. 2010. V. 44. P. 4529.
- 110. Jonker M.T.O., Koelmans A.A. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 4107.
- Cornelissen G., Kukulska Z., Kalaitzidis S., Christanis K., Gustafsson Ö. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 3632.
- 112. Accardi-Dey A., Gschwend P.M. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 99.
- 113. Cornelissen G., Gustafsson Ö. Effects of added PAHs and precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental black carbon // Environ. Pollut. 2006. V. 141. P. 526.
- 114. Oleszczuk P., Hale S. E., Lehmann J., Cornelissen G. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge // Bioresour. Technol. 2012. V. 111. P. 84.
- 115. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. 1st Ed. / Eds. Lehmann J., Joseph S. London · Sterling, VA: Earthscan, 2009. P. 89.
- 116. Kong L., Gao Y., Zhou Q., Zhao X., Sun Z. Biochar accelerates PAHs biodegradation in petroleum-polluted soil by biostimulation strategy // J. Hazard. Mater. 2018. V. 343. P. 276.
- 117. Hilber I., Blum F., Leifeld J., Schmidt H.-P., Bucheli T.D. Quantitative determination of PAHs in biochar: A prerequisite to ensure its quality and safe application // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 3042.
- 118. Janus A., Goulas A., Pelfrêne A., Douay F., Waterlot C. Determination of PAHs by ultra fast liquid chromatography using a core–shell technology – Application to their determination after using biochar as adsorbent // Measurement. 2017. V. 4702. P. 1.
- 119. Wang C., Wang Y., Herath H.M.S.K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review // Org. Geochem. 2017. V. 114. P. 1.
- 120. Fabbri D., Rombolà A.G., Torri C., Spokas K.A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 103. P. 60.
- 121. *Ma J., Xiao R., Li J., Yu J., Zhang Y., Chen L.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 76 № 12 2021

multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 5462.

- 122. *Jiménez-Soto J.M., Cárdenas S., Valcárcel M.* Evaluation of single-walled carbon nanohorns as sorbent in dispersive micro solid-phase extraction // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 714. P. 76.
- 123. Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Y. On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorocarbon polymer sorbents. // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 538. № 1–2. P. 35.
- 124. *Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Zolotov Y.* On-line solid-phase extraction and high performance liquid chromatography determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using polytetrafluoroethylene capillary // Talanta. 2007. V. 72. P. 1386.
- 125. Статкус М.А., Кадомцева Е.Н., Цизин Г.И. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в водных растворах: выбор условий концентрирования // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 124. (Statkus M.A., Kadomtseva E.N., Tsizin G.I. On-line adsorption-liquidchromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions: selection of preconcentration conditions // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 2. Р. 120.)
- 126. Ouyang G. SPME and environmental analysis / Handbook of Solid Phase Microextraction. 2012. V. 8. P. 251.
- 127. Rocha M.J., Rocha E., Cruzeiro C., Ferreira P.C., Reis P.A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Porto Region (Portugal) by microwave-assisted extraction. Followed by SPME And GC–MS // J. Chromatogr. Sci. 2011. V. 49. P. 695.
- 128. Hsieh Y.-N., Huang P.-C., Sun I-W., Whang T.-J., Hsu C.-Y., Huang H.-H., Kuei C.-H. Nafion membrane-supported ionic liquid-solid phase microextraction for analyzing ultra trace PAHs in water samples // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 557. P. 321.
- Wei G.T., Yang Z., Chen C.J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 488. P. 183.
- Sanchez-Rojas F., Bosch-Ojeda C., Cano-Pavon J.M. A Review of stir bar sorptive extraction // Chromatographia. 2009. V. 69. P. 79.
- 131. Kremser A., Jochmann M.A., Schmidt T.C. PAL SPME Arrow – evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. P. 943.
- 132. *Koziel J.A., Odziemkowski M., Pawliszyn J.* Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices // Anal. Chem. 2001. V. 73. P. 47.
- 133. Doong R., Chang S., Sun Y. Solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for the determination of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples // J. Chromatogr. Sci. 2000. V. 38. P. 528.

- 134. Eriksson M., Fäldt J., Dalhammar G., Borg-Karlson A.-K. Determination of hydrocarbons in old creosote contaminated soil using headspace solid phase microextraction and GC–MS // Chemosphere. 2001. V. 44. P. 1641.
- 135. Söderström H.; Hajšlová J., Kocourek V., Siegmund B., Kocan A., Obiedzinski W. M., Tysklind M., Bergqvist P.-A. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers // Atmospheric Environ. 2005. V. 39. P. 1627.
- 136. Advincula R.C. Engineering molecularly imprinted polymer (MIP) materials: Developments and challenges for sensing and separation technologies // Korean J. Chem. Eng. 2011. V. 28. P. 1313.
- 137. *Ho W.L., Lin T.C., Liu Y.Y., Chen J.A.* Analysis of smoke PAHs from selected Taiwanese cigarettes by using molecular imprinting polymers // J. Environ. Sci. Health B. Part A. 2010. V. 45. P. 211.
- 138. Song X., Li J., Xu S., Ying R., Ma J., Liao C., Liu D., Yu J., Chen L. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry // Talanta. 2012. V. 99. P. 75.
- 139. Krupadam R.J., Khan M.S., Wate S.R. Removal of probable human carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water using molecularly imprinted polymer // Water Research. 2010. V. 44. P. 681.
- 140. *Turiel E., Martin-Esteban A.* Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 668. P. 87.
- 141. *Huang D., Deng C., Zhang X.* Functionalized magnetic nanomaterials as solid-phase extraction adsorbents for organic pollutants in environmental analysis // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 7130.
- 142. Shi Z.G., Lee H.K. Dispersive liquid–liquid microextraction coupled with dispersive μ-solid-phase extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 1540.
- 143. Petersson K., Ilver D., Johansson C., Krozer A. Brownian motion of aggregating nanoparticles studied by photon correlation spectroscopy and measurements of dynamic magnetic properties // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 573–574. P. 138.
- 144. *Amiri A., Baghayeri M., Kashmari M.* Magnetic nanoparticles modified with polyfuran for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons prior to their determination by gas chromatography // Mikrochim. Acta. 2016. V. 183. P. 149.
- 145. *Shi Y., Wu H., Wang C., Guo X., Du J., Du L.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC–FLD // Food Chem. 2016. V. 199. P. 75.
- 146. Liu X., Lu X., Huang Y., Liu C., Zhao S. Fe₃O₄ ionic liquid methyl orange nanoparticles as a novel nano-adsorbent for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples // Talanta. 2014. V. 119. P. 341.

- 147. Villar-Navarro M., Martín-Valero M.J., Fernández-Torres R.M., Callejón-Mochón M., Bello-López M.Á. Easy, fast and environmental friendly method for the simultaneous extraction of the 16 EPA PAHs using magnetic molecular imprinted polymers (mag-MIPs) // J. Chromatogr. B. 2017. V. 1044–1045. P. 63.
- 148. Barroa R., Regueirob J., Llompart M., Garcia-Jares C. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 540.
- 149. *Trabue S., Scoggin K., Mitloehner F., Li H., Burns R., Xin H.* Field sampling method for quantifying volatile sulfur compounds from animal feeding operations // Atmospheric. Environ. 2008. V. 42. P. 3332.
- 150. Possanzini M., Gigliucci P., Scianò M.C.T., Cecinato A. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method // Atmospheric Environ. 2004. V. 38. P. 1727.
- 151. Chaemfa C., Barber J.L., Gocht T., Harner T., Holoubek I., Klanova J., Jones K.C. Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides // Environ. Pollut. 2008. V. 156. P. 1290.
- 152. Harner T., Farrar N.J., Shoeib M., Jones K.C., Gobas F.A.P.C. Characterization of polymer coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2486.
- 153. *Hayward S.J., Lei Y.D., Wania F.* Sorption of a diverse set of organic chemical vapors onto XAD-2 resin: measurement, prediction and implications for air sampling // Atmospheric Environ. 2011. V. 45. P. 296.
- 154. Bartkow M.E., Booij K., Kennedy E.K., Müller F.J., Hawker W.D. Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds // Chemosphere. 2005. V. 60. P. 170.
- 155. Pandey S.K., Kim K.-H., Brown J.C. R. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air // Trends Anal. Chem. 2011. V. 30. P. 1716.
- 156. *Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Tatsukawa R.* Distribution of persistent organochiorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate // Environ. Scl. Technol. 1993. V. 21. P. 1080.
- 157. Li-bin L., Yan L., Jin-ming L., Ning T., Kazuichi H., Tsuneaki M. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review // J. Environ. Sci. 2007. V. 19. P. 1.
- 158. Menichini E., Iacovella N., Monfredini F., Turrio-Baldassarri L. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome // Chemosphere. 2007. V. 69. P. 422.
- 159. Junk G. A., Richard J.J. Organics in water: solid phase extraction on a small scale // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 451.
- 160. Burdick N.F., Bidleman T.F. Frontal movement of hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyl va-

pors through polyurethane foam // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1926.

- 161. Galarneau E., Harner T., Shoeib M., Kozma M., Lane D. A preliminary investigation of sorbent-impregnated filters (SIFs) as an alternative to polyurethane foam (PUF) for sampling gas-phase semivolatile organic compounds in air // Atmospheric Environ. 2006. V. 40. P. 5734.
- Lee J.J., Huang K.-L., Yu Y.Y., Chen M.S. Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents // Atmospheric. Environ. 2004. V. 38. P. 6185.
- 163. Крылов А.И., Костюк И.О., Волынец Н.Ф. Определение полиароматических углеводородов в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с концентрированием и фракционированием на ХАД-2 // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 543. (Krylov A.I., Kostyuk I.O., Volynets N.F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by high-performance liquid chromatography with perconcentration and fractionation on XAD-2 // J. Anal. Chem. 1995. V. 50. Р. 543.)
- 164. Soderstrom H., Hajslova J., Kocourek V., Siegmund B., Kocand A., Obiedzinskie W.M., Tysklinda M., Bergqvist P.-A. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers // Atmospheric Environ. 2005. V. 39. P. 1627.
- 165. Vaz J. Screening direct analysis of PAHs in atmospheric particulate matter with SPME // Talanta. 2003. V. 60. P. 687.
- 166. Choi S., Baek S., Chang Y. Influence of a large steel complex on the spatial distribution of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined by passive air sampling using membrane-enclosed copolymer (MECOP) // Atmospheric Environ. 2007. V. 41. P. 6255.
- 167. Koziel J. A., Odziemkowski M., Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices // Anal. Chem. 2001. V. 73. P. 47.
- 168. *Ouyang G., Pawliszyn J.* Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring // Trends Anal. Chem. 2006. V. 25. P. 692.
- 169. Wei M.-C.i., Chang W.-T., Jen J.-F. 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. V. 387. P. 999.
- 170. Pankow J.F., Luo W., Isabelle L.M., Bender D.A., Baker R.J. Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 5213.
- 171. Li Y., Xian Q., Li L. Development of a short path thermal desorption—gas chromatography/mass spectrometry method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1497. P. 127.
- 172. Fushimi A., Hashimoto S., Ieda T., Ochiai N., Takazawa Y., Fujitani Y., Tanabe K. Thermal desorption –

comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1252. P. 164.

- 173. Li X.-M., Zhang Q.-H., Wang P., Li Y.-M., Jiang G.-B. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air by stir bar sorptive extraction-thermal desorptiongas chromatography tandem mass spectrometry // Chin. J. Anal. Chem. 2011. V. 39. P. 1641.
- 174. Ho S., Yu J.Z. In-injection port thermal desorption and subsequent gas chromatography-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and *n*-alkanes in atmospheric aerosol samples // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1059. P. 121.
- 175. Павлюк Т.С., Ануфриев М.А., Понаморева О.Н. Сорбционные трубки TENAX-ТА как эффективный инструмент при выполнении анализа воздушной среды методом газовой хроматографии // Изв. ТулГУ. Естеств. науки. 2016. Вып. 4. С. 75.
- 176. John W. Russell Analysis of air pollutants using sampling tubes and gas chromatography // Environ. Sci. Technol. 1975. V. 9-13. P. 1175.
- 177. Delgado-Saborit J.M., Aquilina N., Baker S., Harrad S., Meddings C., Harrison R. M. Determination of atmospheric particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples // Anal. Methods. 2010. V. 2. P. 231.