

КОЗАК В.А., ГЕРЦЮК М.М., ГЕРЦЮК Т.І.

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА І МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ.

II. ОЦІНКА РИЗИКІВ ДЛЯ ЗДОРОВ'Я ЛЮДЕЙ ТА МЕТОДИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУВАННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ.

Узагальнено літературний матеріал щодо оцінювання ризиків та впливу поліциклічних ароматичних вуглеводнів на здоров'я людей та інші живі організми, наведені фактори їхньої токсичної еквівалентності, значення гранично допустимого вмісту в об'єктах довкілля, класифікацію та значення відносно канцерогенної активності. Розглянуто методи виділення, концентрування та очищення поліциклічних ароматичних вуглеводнів з різних аналітичних матриць та методи фізико-хімічного їх визначення в об'єктах навколишнього середовища.

Ключові слова: поліциклічні ароматичні вуглеводні, токсико-екологічні властивості, канцерогенна активність, методи визначення, навколишнє природне середовище, огляд.

Обобщен литературный материал по оценке рисков и воздействия полициклических ароматических углеводородов на здоровье людей и другие живые организмы, приведены факторы их токсичной эквивалентности, значения предельно допустимого содержания в объектах окружающей среды, классификация и значение относительной канцерогенной активности. Рассмотрены методы выделения, концентрирования, очистки полициклических ароматических углеводородов из разных аналитических матриц и методы физико-химического их определения в объектах окружающей среды.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, токсико-экологические свойства, канцерогенная активность, методы определения, окружающая природная среда, обзор.

Generalize literature on risk assessment and impact of polycyclic aromatic hydrocarbons on human health and other living organisms is summarized, the factors of their toxic equivalence, the value of the maximum permissible content in environmental objects are classified and the values of relative carcinogenic activity. Methods of isolation, concentration and purification of polycyclic aromatic hydrocarbons from various analytical matrices and methods of their physico-chemical determination in environmental objects are considered.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, toxic-ecological properties, carcinogenic activity, methods of determination, environment, review.

Оцінка ризиків для здоров'я людей

Особливу небезпеку та токсико-екологічну шкідливість для здоров'я людини впливу поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) пов'язують з їх канцерогенними і мутагенними властивостями, високою стійкістю до хімічного розпаду, фотолітичної і біологічної дезінтеграції, що призводить до їх трансприкордонного забруднення повітря і водних систем та біоаккумуляції в харчовому ланцюгу [1]. За рівнем біологічної дії на людину ПАВ можуть бути віднесені до класу суперекотоксинатів [2].

У 2003 році в рамках міждержавного проекту, щодо проведення оцінки впливу стійких органічних забруднювачів (СОЗ) на навколишнє середовище і здоров'я людини, ООН рекомендувала розширити перелік хімічних речовин, вміст яких необхідно контролювати, включивши до нього ПАВ. Біологічні властивості більшості цих речовин, а також їх екотоксикологічні властивості потребують подальшого дослідження і накопичення експериментальних даних.

В США та країнах Євросоюзу встановлені гранично допустимі норми вмісту ПАВ та розширюється список контрольованих речовин. До одних із найбільш токсичних ПАВ відноситься 3,4-бенз(а)пірен (БП). В постанові Комісії ЄС № 208/2005 від 04.02.2005 прийнято рішення про те, що БП можна використовувати як показник наявності канцерогенних ПАВ в навколишньому середовищі. БП це найбільш вивчений токсикант, на підтвердження чого є велика кількість інформації щодо його токсичності, умов утворення і джерел походження ПАВ-4, пов'язаних з цією сполукою [3].

Були запропоновані наступні критерії безпечного загального вмісту ПАВ, канцерогенних ПАВ і БП:

- для питної води – 0,01 мкг/л, але не більше 0,2 мкг/л для загального вмісту ПАВ; менше ніж 0,002 мкг/м³ для канцерогенних ПАВ і не більше 0,0006 мкг/м³ для БП;
- повітря – 0,01 мкг/м³ для загального вмісту ПАВ; менше ніж 0,002 мкг/м³ для канцерогенних ПАВ і не більше 0,0005 мкг/м³ для БП;
- продуктів харчування – від 1,6 мкг до 16,0 мкг для загального вмісту ПАВ щоденно і від 0,16 мкг до 1,0 мкг для БП щоденно.

З вересня 2012 році в обов'язковому порядку разом з уже встановленим максимально допустимим вмістом БП (5 мкг/кг), контролюються ще чотири ПАВ (ПАВ-4): бенз[а]пірен, бенз[а]антрацен, бенз[б]флуорантен і хризен, сумарний вміст яких не має перевищувати 30 мкг/кг, а з вересня 2014 року встановлена гранично допустима норма для БП – не більше 2 мкг/кг, для ПАВ-4 – не більше 12 мкг/кг [4]. ВОЗ рекомендує, що граничне надходження БП з продуктами харчування не має бути більше ніж 0,36 мкг на день і за середньоденного надходження для декількох ПАВ – не більше ніж 0,05 мкг. В середньому раціоні харчування населення США середня доза для канцерогенних ПАВ становить 1-5 мкг/день [5]. В Україні гранично допустима концентрація (ГДК) БП для питної води – 1 нг/л, в атмосферному повітрі населених пунктів – 1 нг/м³, ґрунті – 0,02 мг/кг [6]. Поточні середньорічні концентрації БП в повітрі великих європейських міст знаходяться в межах 1-10 нг/м³. У сільській місцевості концентрація менше 1 нг/м³ [7-11]. Харчові продукти вважаються основним джерелом надходження ПАВ до організму людини через можливе їх утворення під час приготування їжі або через атмосферне попадання у зерно, фрукти та овочі. Охарактеризований відносний внесок забруднювачів ПАВ з деякими харчовими продуктами [12].

Дослідження, що проводилися на тваринах свідчать, що низка ПАВ можуть викликати ряд несприятливих ефектів, таких як імунотоксичність, генотоксичність, канцерогенність, репродуктивна токсичність, а також можуть впливати на їх розвиток.

Канцерогенність для легень через вплив БП може посилюватися також і під дією поєданого впливу інших речовини таких, як дим від паління, азбест і, можливо, інших твердих часток, диспергованих в повітрі.

Крім того, на канцерогенність сумішей ПАВ можуть впливати синергічні і антагоністичні ефекти інших сполук, що виділяються разом з ПАВ під час неповного згорання. Слід зазначити, що в навколишньому повітрі канцерогенні 4-7-кільцеві ПАВ (що представляють

більшість ПАВ) переважно приєднані до твердих часток і тільки незначна їх частка, в залежності від температури, знаходяться у вигляді летких аерозольних речовин. Дослідження показують, що токсикокінетичні властивості БП адсорбованого на твердих частках, що потрапляють до дихальної системи відрізняються від токсичних властивостей чистого БП [13].

Серед ПАВ найбільш інтенсивно вивченим щодо токсикологічних властивостей є БП. Він продукує пухлини різних тканин, в залежності від досліджуваного виду тварин та шляху надходження їх в організм. БП був випробуваний на канцерогенність після інгаляції і підтверджено, що він призводить до виникнення пухлин легенів у хом'яків. Стимуляція пухлин в легенях у щурів і хом'яків була зареєстрована для БП і декількох інших ПАВ після безпосереднього застосування шляхом інтратрахеальної інстиляції в легеневу тканину [16].

У дослідженнях показано, що розчинна в бензолі фракція, що містить 4-7-кільцеві ПАВ, виділена з автомобільних вихлопів (бензин, дизельне паливо), внутрішніх викидів вугільної печі і тютюнового диму містить майже весь канцерогенний потенціал ПАВ. Пропорції різних ПАВ, виявлених від різних джерел емісії і промислових зон іноді сильно відрізняються один від одного і від профілів ПАВ в атмосферному повітрі [15].

Вплив ПАВ і БП на живі організми досить детально вивчався багатьма науковцями і результати цих дослідження знайшли обширне відображення в літературі. Було встановлено, що БП сумісно з іншими ПАВ, має здатність до підвищення росту і розмноження деяких рослин. Вперше це було доведено для водоростей *Obelia geniculata* ще понад 60 років тому [16]. З цього часу багатьма дослідниками було підтверджено, що за низького вмісту БП є стимулятором росту. Своєрідний ефект був виявлений і для нижчих хребетних. Після аплікації БП на поверхню тіла планарії виникали утворення, що можна тлумачити по різному, як проявлення тератогенного, органогенного або канцерогенного ефектів [17].

За оцінюванням експертів Міжнародного агентства з вивчення раку БП та деякі інші ПАВ віднесені до I групи сполук, канцерогенний вплив яких для людини має достатньо доказів. До групи особливого ризику включають робітників, що попадають під вплив ПАВ внаслідок контакту з цими речовинами в процесі виробничих процесів та окремі групи людей, які живуть в зонах екологічного забруднення [5].

Епідеміологічні повідомлення щодо працівників, які зазнали впливу ПАВ у виробничих приміщеннях з підвищеним вмістом цих речовин, та в залежності від ступеню контакту, відзначали збільшення випадків захворювання на рак шкіри та легень. Результати багатьох досліджень підтверджують можливість виникнення новоутворень сечового міхура, шлунково-кишкового тракту, кровотворної системи, нирок, гортані і порожнини рота, а також підвищений ризик виникнення ішемічної хвороби серця, хронічних захворювань легенів та інших порушень респіраторної системи [18].

В деяких доклінічних дослідженнях було виявлено, що БП сприяє утворенню пухлин, пошкоджує дихальну і нервову системи. В експериментах на лабораторних тваринах було встановлено, що попадання спиртового розчину БП на шкіру призводило до розвитку новоутворень протягом 90-100 діб, внутрішньо-м'язова ін'єкція – до швидкого розвитку саркоми. Крім цього, що БП провокує виникнення ряду онкологічних захворювань, сприяє зміні складу крові, призводить до порушення функцій нервової системи [19].

При дослідженнях проведених на тваринах було показано, що канцерогенну активність деякі ПАВ проявляють уже за при вмісті на рівні 10-100 мкг [20, 21].

Відомо, що на ймовірність новоутворень для живих організмів в основному впливає комплексна дія ПАВ (за наявності і БП). Неможливо однозначно приписати спостереження

за станом здоров'ям в епідеміологічних дослідженнях для конкретних ПАВ, оскільки більшість з них стосуються сумішей ПАВ.

БП у комплексі з іншими ПАВ призводять до мутагенних змін. Зокрема, вони індукують прямі і зворотні мутації у деяких штамів бактерій, мутації у дрозофіли, а також сестринські хроматидні обміни, хромосомні аберації, точкові мутації *in vivo*, *in vitro* і ряд інших генетичних змін. Крім того, БП проявляє ембріотоксичну і тератогенну дію. Вивчалися критерії оцінювання ступеню ризику, як для окремих ПАВ, так і складних сумішей різних ПАВ, сумісних з водної флорою і фауною. Але, лише для БП є доступна база даних, що дозволяє проводити кількісну оцінку ризику [22].

Існує декілька класифікацій забруднювачів довкілля поліаренами: Міжнародної агенції з вивчення раку (МАВР), Агенції з охорони навколишнього середовища США (US EPA), Каліфорнійської Агенції з охорони навколишнього середовища (CalEPA), Національної токсикологічної програми США (NTP USA), Комітетів і комісії європейського Союзу (EU), Національного інституту громадського здоров'я та навколишнього середовища в Нідерландах (RIVM) [23-29].

Каліфорнійським управлінням оцінки екологічної небезпеки для здоров'я були розроблені фактори токсичної еквівалентності (ФТЕ) ПАВ, що стали підґрунтям для подальших токсикологічних досліджень профілю окремих ПАВ та дозволяють розрахувати сумарну канцерогенну небезпеку ПАВ-вмісного харчового продукту. Аналізуючи ФТЕ, можна припускати, що мінорні ПАВ впливають на ризик виникнення пухлин не менш, ніж БП, а з урахуванням кількісного вмісту і синергічного ефекту сумішей ризику значно збільшуються [30-33]. ФТЕ ПАВ та їх класифікація згідно з даними US EPA наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фактори токсичної еквівалентності ПАВ та їх класифікація згідно US EPA

Назва речовини згідно класифікації CAS	Фактор токсичної еквівалентності	Канцерогенність щодо людини
Нафталін	0,001	D
Аценафтен	0,001	D (сумнівно)
Аценафталін	0,001	D
Флуорен	0,001	D
Фенантрен	0,001	D
Антрацен	0,01	D
Флуорантен	0,001	D
Пірен	0,001	D
Хризен	0,01	B2
Бенз(а)антрацен	0,1	B2
Бенз(б) флуорантен	0,1	B2
Бенз(а)пірен ^а	1	B2
Дібенз(а,h)антрацен	5	B2
Бенз(к)флуорантен	0,1	B2
Індено(1,2,3-сd)пірена	0,1	B2
Бенз(ghi)перілен ^а	0,01	D
Антантрен	0,04 (дані WHO)	-
Коронен	вивчаються	-

Національний інститут громадського здоров'я та навколишнього середовища (RIVM) в Нідерландах опублікував звіт (RIVM 2012) з конкретними критеріями екологічного ризику для 16 ПАВ, перерахованих в ЕРА [28]. У доповіді були визначені межі ризику для кожного окремого ПАВ у воді та осадах на основі досліджень, проведених в різних країнах за 25 років. ГДК для ПАВ в питній воді, згідно цих досліджень, наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

ГДК для ПАВ в питній воді

Назва речовини згідно класифікації CAS	ГДК, мкг/дм ³
Нафталін	10 (ГН)
Аценафтен	3,8 (RIVM)
Аценафталін	1,3 (RIVM)
Флуорен	1,5 (RIVM)
Фенантрен	0,8 (RIVM)
Антрацен	0,1 (RIVM)
Флуорантен	0,12 (RIVM)
Пірен	0,023 (RIVM)
Хризен	0,2 (US EPA)
Бенз(а)антрацен	0,1 (USEPA)
Бенз(б) флуорантен	0,017 (RIVM)
Бенз(а)пірен ^а	0,01 (US EPA)
Дібенз(а,h)антрацен	0,3 (US EPA)
Бенз(к)флуорантен	0,017 (RIVM)
Індено(1,2,3-сd)пірена	0,0027 (RIVM)
Бенз(ghi)перілен	0,0082 (RIVM)
Антантрен	0,14 (дані WHO)

Незважаючи на відому канцерогенну активність ПАВ, на сьогоднішній день в світі практично не визначений повний перелік усіх небезпечних для навколишнього середовища і людини ПАВ та їх похідних і не встановлені єдині критерії оцінювання їх індивідуальної канцерогенної активності і мутагенної дії. Основна неоднозначність – це відсутність єдиного підходу щодо ідентифікації небезпечності хімічних речовин і оцінювання їх дії на людину. Потенціал канцерогенної активності для ПАВ ґрунтуються, в основному, на класифікаціях Міжнародної агенції з вивчення раку (IARC) та Агенції з охорони навколишнього середовища США (U.S.EPA) [5, 31, 34-37].

Разом з тим, фактори оцінювання токсичності IARC і U.S.EPA для деяких речовин дещо відрізняються, що обумовлено головним чином тимчасовим фактором. Публікації IARC є періодичними і оновлення офіційних оцінок канцерогенності для БП чи інших речовин відбувається іноді через дуже тривалий термін після отримання нових наукових доказів. У зв'язку з цим, узагальнюючи ступені доведеності канцерогенності, рекомендовані цими агенціями, перевага відається тим, що були отримані на новіших наукових даних [33, 38-40].

Ще одним джерелом невизначеності при оцінювання канцерогенності є та обставина, що експерти ВООЗ рекомендують при гігієнічному нормуванні та оцінювання ризику брати

до уваги канцерогенні ефекти речовин групи 1, 2А, а при наявності додаткових свідчень - групи 2В (за класифікацією IARC). У США і ряді інших країн канцерогенні ризики оцінюються для хімічних канцерогенів групи, В1, В2, С (за класифікацію US EPA).

Перелік канцерогенних та мутагенних ПАВ постійно адаптувався щодо небезпеки для людини й довкілля та неодноразово розширювався та переглядався, що підтверджується даними наведеними в таблиці 3 [27, 31, 51-53].

Таблиця 3

Відносна канцерогенна активність ПАВ

Назва речовини згідно класифікації CAS	US.EPA (1993)	WHO (1998)	Jacob J (2004).
Нафталін	–	–	0,001
Аценафтен	–	–	–
Аценафталін	–	–	–
Флуорен	–	–	0,001
Фенантрен	–	–	0,001
Антрацен	–	–	–
Флуорантен	–	–	0,001
Пірен	–	–	0,001
Хризен	0,001	0,1	0,001
Бенз(а)антрацен	0,1	0,1	0,01
Бенз(б) флуорантен	0,1	0,1	0,01
Бенз(а)пірен ^а	1	1	1
Дібенз(а,h)антрацен	–	1	1
Бенз(к)флуорантен	0,1	1	0,01
Індено(1,2,3-сd)пірена	0,1	0,1	0,1
Бенз(ghi)перілен ^а	–	0,1	1
Антантрен	–	–	–
Коронен	–	–	–

Беручи до уваги розповсюдженість ПАВ в середовищі, їх здатність до акумуляції, присутність в різних ланках життєдіяльності людини, а також різноманіття біологічних ефектів, що виникають під дією цих речовин, їх відносять до найбільш пріоритетної екологічно небезпечної групи, що може ініціювати переродження клітин на рівні ДНК та призвести до інших патологічних змін організму.

Тому, присутність ПАВ в навколишньому середовищі повинна контролюватися на всіх рівнях проживання людини і бути зведена до мінімального вмісту.

Методи фізико-хімічного аналізування ПАВ

Висока канцерогенна активність ПАВ, їх хімічна стійкість та синергічний ефект взаємодії декількох ПАВ зумовлюють необхідність за контролем надходження та вмісту в об'єктах навколишнього середовища. Розвиток хіміко-аналітичної апаратури не знімає проблему якості виконуваних вимірювань та висуває більш високі вимоги у всіх аспектах проведення цих вимірювань. Це відноситься до методик відбору та підготовки проб та проведення самих вимірювань. Особливо це стосується вимірювань концентрацій небезпечних ПАВ і БП, зокрема.

Багаторічні токологічні дослідження дозволили визначити групу ПАВ, які необхідно постійно контролювати в навколишньому середовищі, як з точки зору їх токсичності, так і з точки зору найбільш ймовірного надходження в навколишнє середовище. Агенцією з охорони навколишнього природного середовища США (EPA US) та Радою Європейського співтовариства ПАВ включені до переліку пріоритетних забруднювачів довкілля, з яких рекомендують контролювати 16 вуглеводнів в зразках проб об'єктів навколишнього середовища.

Однак, сучасні знання щодо модифікуючого впливу ПАВ потребують визначення значно більшої кількості представників цієї групи речовин для визначення та оцінки їх сумарного токсичного і канцерогенного ефекту.

В рамках співробітництва Міжнародної організації по стандартизації (ISO) та ЄС розробляються нові нормативи щодо додаткового розширення переліку визначених для вимірювання ПАВ. Очевидно, що з часом перелік контрольованих речовин буде розширюватися, а тому важливо заздалегідь проаналізувати всі можливості, що надаються сучасною аналітичною апаратурою для того, щоб правильно підійти до проблеми вибору методу якісного та кількісного аналізування ПАВ.

Існує ряд загально визнаних методів для визначення ПАВ, серед яких є: спектрально-люмінесцентні, хроматографічні, імунно-хімічні (ферментні), біологічні та хімічні (табл. 4).

Таблиця 4

Методи визначення ПАВ в у водному середовищі

Назва методу	Принцип методу	Обладнання	Реагенти	Межа визначення	Тривалість	Недоліки методу
Високо-ефективна рідинна хроматографія	Розділення компонентів у суміші, засновано в рівноважному їх розподілу між двома незмішуваними фазами, одна з яких нерухома, а інша - рухома	Хроматограф, хроматографічна колонка	Елюент, сорбент	0,2 нг/см ³	≈ 3 год.	Складність, трудосмість, дороге обладнання
Газова хроматографія				0,1 нг/см ³	≈ 3 год.	
Спектральнолюмінесцентні	Ідентифікація відповідно до характерних смуг поглинання	Спектрометр	Нейтральні вуглеводневі розчинники	0,2 нг/см ³ (для індивідуальних речовин) 0,5 мг/см ³ (для суміші речовин)	≈ 1 год.	Дороге обладнання, кваліфіковане обслуговування

Імунно-хімічний (ферментний) аналіз	Імунно-хімічна реакція між антитілом та антигеном, що протікає з виникненням імунного комплексу антиген-антитіло. Детектування проводиться введенням мітки в один з вихідних компонентів реакційної системи.	Імунно-ферментний аналізатор	Антитіла, антигени	0,9 нг/см ³	≈ 3 год.	Трудоємність, тривалість пробопідготовки та аналізу, невисока чутливість
Біологічні тест-методи	Засновані на відповідній реакції живих організмів, здатних давати достовірну інформацію про якість компонентів оточуючого середовища та шкідливу дію забруднюючих речовин.	Детектор	Біотест (культура біологічних організмів), аналіт в водному середовищі	70 нг/см ³	3÷30 діб	Висока тривалість, низька чутливість та селективність
Індикаторні тестові смужки	Реакція з хромогенними реагентами	-	Індикаторні тест-смужки	0,2 мг/см ³	10÷20 хв	Низька чутливість та селективність

До початку 1990-х років найбільш поширеними методами аналізу ПАВ були спектральні методи [42-50]. Перш за все, це спектрофотометрія у видимій та ультрафіолетовій областях (УФ), інфрачервона спектроскопія (ІЧС) та раман-спектроскопія. Ці методи застосовували для визначання індивідуальних речовин, а також вивчення групового складу їх сумішей. Значна ширина смуг поглинання в спектрах, а також їх перекривання під час аналізу складних сумішей ПАВ потребує попереднього розділення таких сумішей. Тільки за таких умов було можливим проводити окрему ідентифікацію ізомерних речовин.

Перевагою спектрофотометричних методів є відносна простота обладнання і доступність для кількісного градування. Недоліки цих методів – досить значне розширення і суттєве перекривання смуг поглинання, відносно невисока чутливість, що на декілька порядків нижча, ніж, наприклад, у люмінесцентних спектральних методів. Тому, ці методи не знайшли широкого використання для дослідження ПАВ, але можуть застосовуватися в комбінації з іншими методами.

Методи ІЧС та комбінаційного розсіювання малоефективні для вивчення індивідуальних форм ПАВ. Однак, за останні роки, для цих спектральних методів відзначається поширене використання інтерферометрів, математичного апарату Фур'є-перетворення, лазерної та комп'ютерної техніки, що дозволяє розширити можливості цієї групи методів аналізу [54-56].

Найбільш ефективним для аналізу складних сумішей ПАВ є метод люмінесцентної спектрометрії або спектрофлуорометрії [55-59]. Цей метод має дві переваги: високу чутливість і селективність. Спектри люмінесценції ПАВ, містять дифузні смуги шириною, при-

близно 1000 см^{-1} і більше, що призводить до їх перекривання навіть для малокомпонентних сумішей. Незважаючи на це, спектри люмінесценції при кімнатній температурі використовуються в поєднанні з УФ-спектрами поглинання після багатоступеневого хроматографічного розділення, а також для флуоресцентного детектування в газорідинній хроматографії [62] та рідинній хроматографії високого тиску [63, 64]. Спектри випускання доцільно вивчати після ретельного хроматографічного розділення екстрактів і дегазації розчинів для усунення небезпеки кисневого гасіння смуг. Удосконалення цієї галузі аналізу вимагає подальшого розвитку безперервних і імпульсних джерел випромінювання (лазерів), бездисперсних оптичних систем (інтерферометрів), детекторів, флуоресцентних спектрометрів швидкого сканування, а також пристроїв для автоматичної реєстрації і обробки даних.

Інший напрямок молекулярної спектрометрії – низькотемпературна люмінесценція (ефект Шпольського). Метод має ряд важливих переваг, перш за все високу чутливість визначення, що відповідає межах вимірювання ПАВ, як в чистих розчинниках, так і для складних сумішей, а також велику спектральну вибірковість.

Поява потужних сучасних спектрофлуориметрів істотно розширило можливості спектрально-люмінесцентних методів, дозволяючи вивчати різні спектри випускання (флуоресценції, фосфоресценції, люмінесценції).

Однак, метод люмінесцентної спектрометрії має ряд недоліків, що ускладнюють його застосування для повсякденних рутинних вимірювань. До числа цих недоліків необхідно віднести складність і високу вартість обладнання, необхідність кваліфікованого обслуговування, тощо. Враховуючи це – метод люмінесцентної спектрометрії є важкодоступними для малобюджетних і невеликих лабораторій.

Для швидкого скринінгу ПАВ застосовують також деякі хімічні, імунно-хімічні (ферментні) та флуоресцентно-поляризаційний імунноаналіз [65-70], але ці методи не мають широкого поширення для ідентифікації ПАВ і потребують їх подальшого розвитку в напрямку розроблення таких тест-систем, що дозволяли б визначати ПАВ на рівні ГДК.

Для визначання ПАВ, як правило, на цей час найбільш широкого застосування набули методи газорідинної хроматографії (ГРХ) і високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [71-77]. Розділення основних пріоритетних ПАВ, достатнє для кількісного аналізування, досягається із застосуванням капілярних колонок для ГРХ, або високоефективних колонок із зворотною нерухою фазою, чи фаз селективних до ароматичних вуглеводнів у методах із застосуванням ВЕРХ. Проте, колонки що якісно розділяють градувальні суміші індивідуальних ПАВ не дають гарантії, що вони добре будуть розподіляти ПАВ при аналізах проб природного походження.

З метою спрощення методики проведення вимірювання ПАВ, а також для досягнення надійного кількісного вимірювання, більшість аналітичних методик вимірювання ПАВ містять етапи відбору і зберігання проб, виділення і концентрування, очищення проб з наступним заключним етапом аналітичного вимірювання.

Основні характеристики методів ГРХ та ВЕРХ, що використовуються для вимірювання ПАВ наведені в таблиці 5.

Характеристика методів ГРХ та ВЕРХ для аналізування ПАВ

Характеристика	ГРХ полум'яно- іонізаційний детектор	ГРХ мас- спектрометричний детектор	ВЕРХ флуориметричний детектор	ВЕРХ діодно- матрич- ний детек- тор
Роздільна здатність	100 – 200тис.	100 – 200тис.	10 – 20тис.	10 – 20тис.
Маса речовини для вимірювання	0,1 – 1,0 нг	0,1 – 1,0 нг	0,01 – 1,0 нг	0,1 – 1,0 нг
Ідентифікування ізомерів ПАВ	Незадовільна	Задовільна	Можлива	Можлива
Ідентифікування алкіл похідних ПАВ	Можлива	Задовільна	Можлива	Можлива
Вміст речовини в зразку	100 – 1000 нг/см ³	100 – 1000 нг/см ³	0,05 – 1,0 нг/см ³	5,0 – 50,0 нг/см ³
Ступінь концент- рування, необхідна для вимірювання 1 ppt в зразку	100 – 1000тис.	100 – 1000тис.	50 – 1000тис	5 – 50тис.
Зміна елюента	Не застосо- вується	Не застосовується	Застосовується	Застосо- вується
Деструкція зразка	Можлива	Можлива	Малоймовірна	Малоймо- вірна

Відбір проб природного походження здійснюється за допомогою пробовідбірників виготовлених з інертних матеріалів, що не впливають на пробу під час контактування (скляних, тефлонових або металевих), бутлями чи батометрами. Уникають пластиків та інших органічних матеріалів під час відбору проби, її зберігання або екстрагування. Якщо використовують автоматичні пробовідбірники, уникають використання силіконових або гумових матеріалів для з'єднувальних трубок. Коли ж все-таки ці матеріали використовують, то трубки мають бути максимально короткими. Основні методологічні аспекти відбору і приготування проб для хімічного аналізу описані в монографіях [78-84].

Відбір проб ПАВ з атмосферного повітря є найпростішим і він здійснюється активним (аспіраційним) або пасивним способами. При активному методі відбору проб використовують метод аспірації проб повітря через мембрани, фільтри зі скла, скловолокна, кварцу, целюлози, адсорбентів або полімерних носіїв. Пасивні системи засновані на методах заповнення місткостей обмеженого об'єму, або дифузії чи осадженні забруднювачів на основу, в якості якої може виступати чистий або просочений певним реагентом адсорбент.

В залежності від очікуваного в зразках вмісту ПАВ об'єм відібраних може коливатися від 5 до 25 дм³ для води, декількох кілограмів для ґрунтів чи навіть тисяч кубометрів - для повітря. Перед відбором для вимірювання проб води спочатку промивають лінію відбору водою, яку будуть аналізувати. З відібраних проб ґрунтів готують середню пробу і висушують її до повітряно-сухого стану.

Відібрані проби тримають поза прямим сонячним світлом і не допускають їх тривалого контакту з УФ-випромінюванням, високими температурами, магнітним випромінюванням

або іншими факторами, що можуть призвести до деструктивних змін аналітів. Консервування і зберігання проб небажане, оскільки в цей час в пробах може трапитись втрата ПАВ внаслідок адсорбції стінками місткості, що використовують для зберігання проб. Ступінь втрат залежить від тривалості зберігання.

Якщо зразок аналізують не відразу після відбору проби, то існує ймовірність виникнення низки проблем. Під час транспортування та зберігання проб уникають забруднення, змін чи втрат аналітів. Зміна складу проби може відбуватися внаслідок фізичних та хімічних змін в самій пробі. Адсорбція на стінках місткостей зменшується при застосуванні ємностей з малою площею поверхні. Інший спосіб зменшення адсорбції на стінках контейнера полягає в додаванні розчинника, в якому добре розчиняються забруднювачі. Наприклад, додавання ацетонітрилу у водні зразки запобігає адсорбції ПАВ на поверхні місткостей. Хімічні процеси (фотодеструкція, термічна деструкція, бактеріальні перетворення, окисно-відновні процеси і т.д.) також можливі під час перевезення і зберігання проб. Ці ефекти часто залежать від концентрації речовин в пробі, що ще більше ускладнює задачу їх зберігання. Так, під впливом домішок металів навіть при низьких температурах (менше +10°C і навіть 0°C) з найпростіших і циклогексанових вуглеводнів можуть утворюватися ПАВ з малою, середньою і відносно великою молекулярною масою. Багато амінокислот, наприклад, фенілаланін, триптофан, тирозин, піримідинові і пуринові основи і нуклеотиди також мають в своєму складі ароматичні кільця. Тому зберігати такі рослинні і тваринні тканини, а також харчові продукти, ґрунт та придонні осади необхідно за низьких температур від (0°C до +4°C), або в холодильній камері (особливо це важливо для лабораторій, що мають незначний об'єм досліджень).

Ретельно необхідно контролювати температуру проб води, що містять ПАВ в межах 1 нг/дм³ – 3 нг/дм³. Встановлено, що навіть при температурі +5°C під час зберігання проб водопровідної води протягом 18 діб багато ПАВ зникають практично повністю. Для усунення втрат ПАВ в воді рекомендують додавати до кожної проби сульфат натрію і зберігати проби в темному місці у холодильнику. Крім того, через легку адсорбцію ПАВ, не треба переливати їх з однієї місткості в іншу. Тому, протягом 2 годин після відбирання проб бажано провести процедуру попереднього виділення (сепарації) ПАВ від інших супутніх груп речовин, тобто здійснити етап приготування проби. Використання попереднього очищення проб дозволяє під час вимірювання ПАВ уникнути впливу неполярних речовин, наприклад аліфатичних вуглеводнів, речовин з помірною або підвищеною полярністю (фталатів, фенолів, багатоатомних та спиртів кислот тощо), високомолекулярних речовин, наприклад смолоподібних речовин і асфальтенів.

Пробопідготовка також необхідна для покращення метрологічних характеристик вимірювання, підвищення надійності та правильності визначення, пониження межі виявлення ПАВ. Це досягається підвищенням вмісту аналіту у пробі за рахунок його абсолютного чи відносного концентрування, переведенням досліджуваних речовин у форму придатну для вимірювання. Характер пробопідготовки визначається природою проби і аналітичним методом, що використовується для подальшого вимірювання.

За хімічною природою матриці зразків класифікують на органічні, неорганічні та змішані, а за агрегатним станом – на тверді, рідкі і газоподібні. Зазвичай, першим етапом є приготування середньозваженої проби (гомогенізація, перемішування і висушування). Якщо процедура пробопідготовки багатоступенева існує ймовірність втрат аналіту. Завданням пробопідготовки є переведення речовин аналіту із проби чи об'єкта у аналітичній зразок найбільш раціональним шляхом. Ефективність такого переведення характеризується ступе-

нем вилучення аналіту і визначається відношенням кількості досліджуваної речовини в аналітичному зразку до його кількості в початковій пробі. Вилучення є ефективним, якщо цей ступінь становить не менше ніж 90% [84].

Найбільш поширеними методами приготування аналітичних зразків є очищення відібраних проб ПАВ методами рідинної хроматографії низького тиску в системах «рідина – тверде тіло» (на сілікагель, оксид алюмінію, полімерні фази), або «рідина – рідина» (метод екстрагування органічними розчинниками), чи використання змішаних методик [85-89].

Одним із методів очищення екстрактів біологічних зразків отриманих з ґрунтів для визначення ПАВ є метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe - швидкий, простий, дешевий, ефективний, точний, надійний). Це універсальний метод підготовки проб, який дозволяє отримати залишкові кількості органічних сполук, що належать до різних класів хімічних сполук за один прийом в кілька простих етапів [90, 91]. В цьому методі до ацетонітрильного екстракту проби додають запаковані реагенти з наступним перемішуванням та центрифугуванням при швидкості 4000 об/хв. впродовж 5 хв. Метод є надзвичайно експресним і відносно недорогим, але при цьому в очищених зразках можлива незначна присутність алканів, тригліцеридів тощо, тому вони потребують додаткового очищення, наприклад, з використанням дисперсійного твердофазного екстрагування.

Найбільш поширеним методом виділення ПАВ є екстракція за допомогою методик наведених в таблицях 6-8. В отриманих екстрактах також можливий вміст алкілпохідних ПАВ, біфенілів та інших ароматичних речовин. В зв'язку з тим, що потенціал розподільчої здатності хроматографічних колонок обмежений, якість ідентифікації та кількісного вимірювання може бути не зовсім надійною. Особливо це відноситься до методик виділення і кількісного вимірювання ПАВ з різноманітних твердих матриць (ґрунт, придонні осади, тощо). Традиційні методи приготування проб для таких систем, як правило, займають багато часу і є багатоступеневими з досить високим ризиком втрати аналіту та застосуванням великої кількості багатьох органічних розчинників. Поміж цього, багатоетапність методик підготовки проб може призвести до неадекватних результатів вимірювання через втрату вимірювального компонента під час його виділення з проби. Можна стверджувати, що основним джерелом незадовільних аналітичних вимірювань переважно є методика виділення, тобто етап пробопідготовки, а не сама процедура аналітичного вимірювання. Після етапу виділення концентрату ПАВ його ретельно висушують і очищають щоб повністю вилучити можливі наявні залишки розчинників і реагентів, що використовувалися на етапі приготування аналітичних зразків.

ПАВ дуже відрізняються за температурами кипіння, тиском пари і константами розподілення (константами Генрі), тому ПАВ можуть бути задовільно розділені методами газорідинної хроматографії з використанням неполярних колонок або на колонках з помірною полярністю. Можливе також застосування специфічних колонок з нерухомими фазами, що є селективними до ароматичних вуглеводнів. Окремо необхідно зазначити, що ПАВ мають надзвичайно високі гідрофобні властивості, що зумовлює можливість переважного використання колонок з зворотними фазами (типу ОДС, Зорбакс тощо) в ВЕРХ для їх ефективного розділення і ідентифікації.

Достовірність вимірювання і ідентифікації може бути додатково підвищена за рахунок використання високоселективних детекторів по відношенню до ПАВ. Детектори повинні також забезпечити вимірювання аналітів з достатньою чутливістю в межах гранично допустимих концентрацій.

В методиках ГРХ, найчастіше застосовують полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД) і мас-селективний детектор (МСД). ПІД є селективним детектором і може використовуватися для кількісних вимірювань аналітів тільки після ідентифікації іншими незалежними методами (наприклад за індексами утримування). Мас-спектрометр з'єднаний з газовим хроматографом надає якісну інформацію (мас-спектр) для досліджуваних зразків. Однак, у багатьох випадках специфічність цієї інформації обмежена через співпадіння масових чисел чи температур кипіння деяких речовин, що відрізняються за структурною.

У випадку ВЕРХ використовуються в основному два типи детекторів: флуоресцентний детектор (ФЛД) або спектрофотометричний детектор з фотодіодною лінійкою (СПФ-ФДЛ, або діодно-матричний детектор). Межа визначення для ФЛД дуже низька, що є надзвичайно корисним для вимірювання ПАВ на рівні ГДК або й менше (див. табл. 5). Однак, для найбільш поширених ФЛД практично відсутня інформація щодо структурних особливостей вимірювальних речовин. Сучасні ФЛД мають можливості реєстрування спектрів флуоресценції, що є характерними для індивідуальних речовин, але вони не набули широкого поширення для щоденних (рутинних) вимірювань. СПФ-ФДЛ має можливість реєстрування спектрів поглинання в УФ- та у ближньому спектральному діапазонах і ці спектри можуть використовуватися для ідентифікації ПАВ. Подібну інформацію можливо також отримати з використанням швидкоскануючих детекторів.

При виборі тієї чи іншої методики вимірювання з використанням необхідної і задовільної аналітичної апаратури для аналізування ПАВ необхідно також враховувати і інші особливості цих вимірювань, а саме:

- граничний вміст ПАВ в вимірюваних аналітичних зразках;
- можливий вміст інших супутніх речовин;
- методику виконання вимірювань.

Методи ГРХ і ВЕРХ набули досить широкого поширення для аналізу ПАВ і вони є основою багатьох стандартизованих методик таких вимірювань.

В таблиці 9 наведено основні стандартні методи для визначання ПАВ в різних матрицях, а в таблиці 10 – застосування аналітичних методів для вимірювання і ідентифікації ПАВ.

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-400-10 основним методом для вимірювання ПАВ і БП, є метод високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним детектуванням після рідинно-рідинного екстрагування. Але, як видно з табл. 6 і 7, його головними недоліками є складність, громіздкість обладнання, трудоємність та тривалість аналізу, що ускладнює автоматизацію методики вимірювання та його використання для портативних систем моніторингу навколишнього середовища. Також, ці методи мають відносно високу вартість, враховуючи хроматографічне обладнання, матеріали та реагенти, що необхідні для виконання аналітичних вимірювань.

Судячи з усього вищезазначеного, на сьогодні актуальною та відкритою проблемою залишається розробка новітніх ефективних методів та засобів для визначання ПАВ, що дозволили б вимірювати наявність останніх в об'єктах навколишнього середовища з високою селективністю та експресністю.

Таблиця 6.

Переваги та недоліки методик екстрагування

Методика	Переваги	Недоліки
Рідинно-рідинне екстрагування (LLE)	Добре екстрагує ПАВ з води і адсорбованих на твердих частках.	Велика витрата розчинника; складність лабораторного скляного обладнання; значний час екстрагування; погано автоматизований
Твердофазне екстрагування (SPE)	Можлива автоматизація, паралельне екстрагування декількох проб, не вимагає втручання людини.	Можлива адсорбція ПАВ на поверхні місткостей. Значна витрата розчинника. Багатоетапний метод.
Мікротвердофазне екстрагування (SPME)	Незначна витрата розчинника. Простий в застосуванні (менше етапів на виконання), незначний об'єм проби для екстрагування.	Обмежена ємність волокна. Потенційне забруднення голки SPME.
Сорбційне екстрагування з перемішуванням (SBSE)		Зразок потребує додаткового приготування, наприклад, кореляція рН, додаткове екстрагування, або дериватизація для виділення певних речовин.
Дисперсійне мікротвердофазне екстрагування (D- μ -SPE)	Недорогий метод, незначна витрата розчинника, використанні матеріали і реагенти більш зручні для застосування.	Вибір розчинника має значний вплив на час виконання екстракції і десорбції.

Таблиця 7

Порівняння характеристик методик екстрагування ПАВ з води

Методика екстрагування	Розчинник	Попереднє кондиціонування	Умови екстрагування	Очищення після екстрагування	Коефіцієнт концентрування ПАВ	Посилання
Твердофазне (SPE), колонка C ₁₈	Метанол, циклогексан	5 см ³ дегазованого метанолу, потім 5 см ³ дуже чистої води	1 дм ³ води, витрата – 20 см ³ /хв	Центрифуга, збагачення	36,28-132,57	[92]
Твердофазне (SPE), колонка C ₁₈	Метанол, ацетон:ТГФ (1:1)	5 см ³ метанолу потім 5 см ³ (40:60)	1 дм ³ води з 10% метанолу, вимивання 3 см ³ суміші ацетон:ТГФ (1:1) витрата – 5 см ³ /хв	Збагачення	81-135	[93]

Твердофазне (SPE), мікроколлонка C ₁₈ (6 см ³ , 1000 мг)	CH ₂ Cl ₂ , ацетонітрил	10 см ³ : CH ₂ Cl ₂ , ізопропанол, етанол, метанол, дистильована вода або деіонізована вода	1 дм ³ води, витрата – 2-3 см ³ /хв, вимивання - 10 см ³ ацетонітрилом і CH ₂ Cl ₂	Збагачення	28,28 - 104,38	[94]
Рідинно-рідинне (LLE)	н-гексан + CH ₂ Cl ₂ (1:1 об.)	Всі скляні вироби ретельно промивають теплою водою з миючим засобом і потім	800 см ³ + 100 см ³ розчинника, струшування 2 хв.	Збагачення	96,80	[95]
Рідинно-рідинне (LLE)	н-гексан	промиту дистильованою водою	0,5-1 дм ³ води екстрагують двічі розчинником (150 см ³ і 100 см ³)	Збагачення	80 - 120	[96]
SPE-Автомат	ізопропанол	Картридж, петля, інжектор та лінії подачі проби були очищені і збалансовані	10 см ³ води вводили до петлі подачі проби MPS 3XL.	Автоматичне збагачення	97	[97]
Дисперсійне мікротвердофазне екстрагування (D-μ-SPE)	CH ₂ Cl ₂	Нанопористий CaCO ₃ активований 5 хв. CH ₂ Cl ₂	5 см ³ води екстрагують 30 хв. 5 см ³ розчинника.	Центрифуга	84-110	[98]
Мікротвердофазне (SPME)	Без розчинника	Температурне кондиціонування волокна та інжектування до каналу протягом 2 год	Волокно вводять на 1 год до 14 см ³ води за кімнатної температури.	Не потребує	75,6-107	[99]
Сорбційне з перемішуванням (SBSE)	Без розчинника	Перемішувач кондиціують за температури 50 ° С протягом 24 годин, вводять до скляної трубки, 10 см MeOH : CH ₂ Cl ₂ (50:50, об.), дія ультразвуком протягом 30 хв та висушують за температури 50 ° С протягом 1 год.	Змішувач занурено в 20 см ³ проби води з перемішуванням за кімнатної температура на магнітній мішалці.	Десорбція сумішшю ацетонітрил: вода (1:1)	93-101	[100]

Таблиця 8

Характеристика методів виділення (екстракції) ПАВ з твердої матриці

Методика екстрагування	Переваги	Недоліки	Посилання
Сокслет	Класичний метод екстрагування, найбільш поширений, добре загальне відновлення, затрату часу і витрата розчинника незначна для проб при використанні напівавтомату	Значний час екстрагування, Незадовільна селективність, значна витрата розчинників. Відносно погана захищеність від дії світла в порівнянні з методами ASE і SFE	[101, 102]
Ультразвукове екстрагування	Низька вартість	Низька селективність Погане вилучення в порівнянні Сокслет	[85, 103, 104]
З використанням мікрохвильової пічки	Незначна витрата розчинника Низька вартість, Незначний час сепарації	Низька селективність	[85, 105]
Екстрагування розчинниками-активаторами - (ASE)	Добре вилучення і повторюваність, Незначний час сепарації, Незначна витрата розчинника, можлива модифікація з використанням адсорбентів	Незадовільна селективність	[105]
Екстрагування з використанням надкритичних рідин (SFE)	Відмінна селективність Незначний час сепарації	Незадовільне вилучення для високомолекулярних ПАВ. Ефективність залежить від матриці	[106, 107]
Мікротвердофазне екстрагування	Не потрібен розчинник, тому екологічно безпечний, незначний час сепарації	Низька точність	[85, 108, 109]

Основні стандартизовані методи визначання ПАВ в різноманітних матрицях

Матриця	Нормативний документ	Назва
Ґрунт	ISO 13859	Якість ґрунту. Визначання вмісту поліциклічних ароматичних вуглеводнів з використанням газової і високоефективної рідинної хроматографії.
Продукти харчові	ISO/CD TR 24054	Жири і жири тваринні та олії. Визначання ПАВ. Метод з використанням газової хроматографії/мас-спектрометрії (ГХ / МС).
Продукти харчові	EN ISO 15753: 2006	Жири і жири тваринні та олії. Визначання поліциклічних ароматичних вуглеводнів
Продукти харчові	EN ISO 15302: 2007	Жири і жири тваринні та олії. Визначання бензо[а]пірена. Метод високоефективної рідинної хроматографії з використанням зворотної фази.
Первинний дим паління	Спільне дослідження з Перевірянням. JRC-IRMM	Перевіряння двох методів кількісного оцінювання поліциклічних ароматичних вуглеводнів в конденсатах первинного диму паління:Звіт щодо спільної роботи.
Вода	ISO 17993 (ДСТУ ISO 17993)	Якість води. Визначання 15 ПАВ у воді методом високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним детектуванням після рідинно-рідинного екстрагування.
Вода питна	EPA - Метод 525	Визначання органічних речовин в питній воді після рідинно-твердого екстрагування і газової хроматографії на капілярних колонках з мас-спектрометрією.
Вода стічна	EPA - Метод 610	ПАВ: екстрагування PP + ВЕРХ-ФЛД або ГХ – ПІД.
Вода стічна	EPA - Метод 625	ПАВ та інші хімічні залишки: екстрагування PP + ГХ / МС.
Вода	ISO 7981-1: 2005 ISO 7981-2: 2005	Якість води. Визначання ПАВ. Частина 1: Визначання шести ПАВ високоефективною рідинною хроматографією з флуоресцентним детектуванням після рідинно-рідинного екстрагування. Якість води. Визначання ПАВ. Частина 2: Визначання шести ПАВ високоефективною тонкошаровою хроматографією з флуоресцентним детектуванням після рідинно-рідинного екстрагування.
Вода мулова	EPA - Метод 8272	Вихідні та алкіл-поліциклічні ароматичні речовини в муловій воді свердловин з використанням твердо-рідинного екстрагування і газової хроматографії з мас-спектрометрією у вибраному режимі сканування.

Вода та відходи	ЕРА-метод 8100 ЕРА-метод 8310	ПАВ: ГХ – ПІД ПАВ: ВЕРХ-УФД
Ґрунт	ISO 18287	Якість ґрунту. Визначання поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ). Метод газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС)
Повітря	EN 15549	Якість повітря. Стандартний метод вимірювання вмісту бензо [а] пірену в навколишньому повітрі.
Повітря	ISO 16362 (ДСТУ ISO 16362)	Визначення часток поліциклічних ароматичних вуглеводнів методом ВЕРХ.
Відходи	CEN 15527	Характеристика відходів. Визначання ПАВ в відходах з використанням газової хроматографії і мас-спектрометрії (ГХ-МС)
Продукти харчові	АОАС 973.30	Поліциклічні ароматичні вуглеводні і бензо [а] пірен в харчових продуктах.
Продукти харчові	ДСТУ 4689	Методи визначання масової частки бенз(а)пірену.
Продукти харчові	ISO 22959 (ДСТУ ISO 22959)	Жири тваринні і рослинні олії. Визначання поліциклічних ароматичних вуглеводнів з використанням комплексної донорно-акцепторної хроматографії у режимі реального часу та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуоресцентним детектуванням.
Продукти харчові	ISO 15753	Жири тваринні і рослинні олії. Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів.
Навколишнє повітря	ЕРА-метод 625R-96/010b, (Method TO-13a)	Навколишнє повітря. Визначання ПАВ в навколишньому повітря з застосуванням газової хроматографії/мас-спектрометрії (ГХ/МС).

Таблиця 10

Застосування методів попереднього приготування проби та аналітичних методів для визначання ПАВ

Визначенні ПАВ	Метод попереднього приготування проби	Аналітичний метод	Посилання
Повітря, 15 ЕРА ПАВ	Діаліз з сумішшю циклопентан/дихлорметан (48 год.), очищення ГПХ + колонка з силікагелем	ГХ-МС	[110]
Харчові продукти. 15 ЕРА ПАВ	Низько температурна ультразвукова екстракція ацетон\ацетонітрил + твердофазне очищення	ВЕРХ-ФЛД	[111]
Поверхнева вода, 18 ПАВ	Рідинно-рідинна екстракція	ГХ-МС/МС	[112]

Промислові осадо-ві породи, 16 ЕРА ПАВ	Ультразвукова екстракція, ацетон/гексан +очищення Na ₂ SO ₄	ГХ-МС	[113]
Харчові продукти. 15 ЕРА ПАВ	Твердофазне екстрагування	ВЕРХ-ФЛД	[78]
Вода. Осад, 15 ЕРА ПАВ	Твердофазне екстрагування	ВЕРХ- УФ ДМД + ФЛД	[114]
Харчові продукти. 15 ЕРА ПАВ	Лужний гідроліз + екстрагування циклогексаном + твердофазне екстрагування.	ВЕРХ-ФЛД	[115]
Дим від паління, 6 ПАВ	Мікротвердофазне екстрагування.	ВЕРХ- УФ	[116]
Повітря, 36 ПАВ	Екстрагування в Соклеті (24 год.) в дихлорметані, випаровування + очищення на колонці з оксидом алюмінію.	ГХ-МС	[117]
Харчові продукти. 33 ПАВ	QuEChERS екстрагування + твердофазне очищення.	ГХ-МС	[118]
Харчові продукти. 16 ЕРА ПАВ	QuEChERS екстрагування + твердофазне очищення.	ВЕРХ-ФЛД	[119]
Ґрунт, 6 ПАВ	Екстрагування гексаном, хлороформом. Ізопропиловим спиртом + очищення на колонках з силікагелем	ГХ-МС	[120]
Поверхнева морська вода, осад, 16 ЕРА ПАВ	Ультразвукова екстракція дихлорметаном, випаровування + очищення на колонках з силікагелем.	ГХ-МС	[121]
Ґрунт, осади, відходи, 16 ЕРА ПАВ	Ультразвукова екстракція гексаном, випаровування + очищення на колонках з силікагелем або оксидом алюмінію.	ГХ, ГХ-МСИР	[122]
Харчові продукти. 16 ЕРА ПАВ	Лужний гідроліз + екстрагування циклогексаном/дихлорметаном + твердофазне екстрагування на колонках з сорбентами.	ГХ, ГХ-МС, ВЕРХ-УФ ДМД + ФЛД	[123]
Повітря, аерозолі. 16 ЕРА ПАВ	Відбирання на кварцові фільтри з наступним екстрагуванням дихлорметан/метанол + очищення на колонках з силікагелем.	ГХхГХ, ГХ – ТОФ МС	[124]
Харчові продукти (чай), 4 ПАВ	QuEChERS екстрагування + твердофазне очищення + осушення і випаровування.	ВЕРХ-ФЛД	[125]
Харчові продукти (чай), 16 ЕРА ПАВ	Рідинно-рідинна екстракція з циклогексаном + автоматичне надкритичне очищення.	ГХ-МС	[126]
Ґрунт, 16 ЕРА ПАВ	Гомогенізація, ультразвукова екстракція з дихлорметаном + твердофазне очищення і осушення.	ВЕРХ-ДМД + ФЛД	[127]
Харчові продукти (молоко), 16 ЕРА ПАВ	Рідинно-рідинна екстракція з циклогексаном, осушення + попереднє концентрування.	ВЕРХ-ФЛД	[128]

Висновки

Науковий та практичний аспекти щодо визначання ПАВ в об'єктах навколишнього середовища є мотивованими через надзвичайну канцерогенну та мутагенну активність багатьох ПАВ і можливий небезпечний вплив на здоров'я людини, постійне накопичення в навколишньому середовищі, транскордонні переміщення.

Літературні джерела щодо визначання ПАВ досить обширні і різноманітні, але всі вони мають суттєвий недолік – відсутність єдиною уніфікованої методики підготування проб для аналітичного вимірювання, що впливає на вибір методики розділення і ідентифікації ПАВ та зменшення затрат матеріалів, реагентів і часу на виконання таких вимірювань.

В наш час для визначання ПАВ найбільш широкое застосування мають методи газової хроматографії в поєднанні з різними варіантами мас-спектрометричного детектування та високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним та/або діодно-матричним детекторами. Застосування високоефективної рідинної хроматографії з застосуванням мас-спектрометричних детекторів обмежена. Перспективним також є поєднання методик ГРХ та ВЕРХ з флуоресцентним/діодно-матричним детекторами в режимі «on-line».

Дані, отримані за допомогою розроблених сучасних методик аналізування ПАВ, свідчать також про необхідність пошуку і розроблення ефективних шляхів утилізації та знешкодження ПАВ техногенного походження, зниження їх вмісту та мінімізації потрапляння у навколишнє середовище.

ЛІТЕРАТУРА

1. Опасность для здоровья человека со стороны стойких органических загрязнителей, источником которых является трансграничное загрязнение воздуха на большие расстояния. ООН. Европейская экономическая комиссия. EB.AIR/WG.1/2002/14. 35 с. <https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2002/eb/wg1/eb.air.wg.1.2002.14.r.pdf>
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супер - экотоксикантов. Москва: Химия. 1996. 319 с. <https://www.twirpx.com/file/2126878/>
3. Commission Regulation (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:034:0003:0005:EN:PDF>
4. Commission Regulation (EU) N 835/2011 of 19 August 2011 amending regulation (EC) N 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. 2011. Vol. 215. P. 4-8. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:EN:PDF>
5. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France, 2010, Vol. 92. P. 20-26. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Some-Non-heterocyclic-Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbons-And-Some-Related-Exposures-2010>
6. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10>
7. WHO, Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), (1987), In Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe. 1987. P.105-117. www.euro.who.int

8. U.S.. department of health and human services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, August 1995. 487 p. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>
9. Baek S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E. et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.* 1991. Vol. 60. P. 279–300. <https://doi.org/10.1007/BF00282628>
10. Pfele H.U. Ambient air concentrations of pollutants at traffic-related sites in urban areas of North Rhine-Westphalia, Germany. *Science and the total environment.* 1994. No 146/147. P. 263– 273.
11. Nielsen T., Jørgensen H.E., Larsen J.C., Poulsen M., Jensen F.P., Jensen A.B., Schramm J., Tønnesen J. Traffic PAH and other mutagens in air in Denmark. Miljøprojekt No 285. *Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark*, <https://www.sciencedirect.com/science/.../004896979605189>
12. de Vos RH, van Dokkum W, Schouten A, de Jong-Berkhout P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch total diet samples (1984-1986), *Food Chem Toxicol.* 1990. Vol. 28, No 4. P. 263-268. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(90\)90038-O](https://doi.org/10.1016/0278-6915(90)90038-O)
13. Hansen E.S. International Commission for Protection Against Environmental Mutagens and Carcinogens. ICPEMC Working Paper 7/1/2. Shared risk factors for cancer and atherosclerosis – a review of the epidemiological evidence. *Mutation research.* 1990. No 239. P. 163–179. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(90\)90004-U](https://doi.org/10.1016/0165-1110(90)90004-U)
14. Wakabayashi K. International Commission for Protection Against Environmental Mutagens and Carcinogens. ICPEMC Working Paper 7/1/3. Animal studies suggesting involvement of mutagen/carcinogen exposure in atherosclerosis. *Mutation research.* 1990. Vol. 239. P. 181–187. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(90\)90005-V](https://doi.org/10.1016/0165-1110(90)90005-V)
15. Pott F, Heinrich U. Relative significance of different hydrocarbons for the carcinogenic potency of emissions from various incomplete combustion processes. *IARC Scientific Publications.* 1990. Vol. 104. P. 288-297. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1699890/>
16. Шабад Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. *Москва.* 1973, 300 с.
17. Канцерогенные вещества. Справочник. *Материалы Международ. агентства по изуч. рака.* Пер. с англ. А. Ф. Карамышевой. Под ред. В. С. Турусова. Москва: Медицина. 1987. 332 с. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001381903>
18. Nisbet I.C., La Goy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 1992. Vol. 16:3. P. 290-300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
19. Кенжегалиев А.К. О проблемах загрязнения Прикаспийской зоны нефтегазовым комплексом. *Материалы международной конференции Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона.* Алмата. 2004. С. 14-15.
20. Franks L. M., Teich N. M.. Introduction to the Cellular and Molecular Biology of Cancer. 3rd edn. Oxford University Press, Oxford. 1997. 468 p. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9896\(1998100\)186:2<222::AID-PATH170>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9896(1998100)186:2<222::AID-PATH170>3.0.CO;2-O)
21. Злокачественные новообразования в России в 2000 г. (Заболееваемость и смертность). Под ред. В.И. Чиссова, В.В. Старинского, Москва. МНИОИ им. П.А. Герцена. 2002. 260 с. <https://oncology-association.ru/files/medstat/2010.pdf>
22. Ракитский В.Н., Турусов В.С. Мутагенная и канцерогенная активность химических соединений. *Вестник РАМН.* 2005. № 3. С.7–9. <http://www.fesmu.ru/elib/Article.aspx?id=123737>
23. U.S. EPA. Integrated Risk Information System (IRIS). Database. Cincinnati, 2002. <http://www.epa.gov>
24. CalEPA. Criteria for Carcinogens. The Office of Environmental Health Hazard Assessment (ОЕННА). 2001. <https://oehha.ca.gov>
25. European Commission Report of the Scientific Steering Committee on Harmonization of Risk Assessment Procedures. 2000. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out82_en.html

26. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf
27. International Programme on Chemical Safety. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: Environmental Health Criteria, Series 202. WHO. Geneva, Switzerland. 1998. <https://echa.europa.eu>
28. RIVM, Environmental Risk Limits for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Direct Aquatic, Benthic, and Terrestrial Toxicity, RIVM Report 607711007/2012, Bilthoven, The Netherlands. 2012. <https://www.rivm.nl/>
29. Becking G.C., Chen B.H. International Programme on Chemical Safety (IPCS) environmental health criteria on boron human health risk assessment. *Biol Trace Elem Res.* 1998. Vol. 66, No 1-3. P. 439-452. <https://doi.org/10.1007/bf02783154>
30. OEHHA. Benzo[a]pyrene as a Toxic Air Contaminant. Part B. Health Effects of Benzo[a]pyrene. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, Air Toxicology and Epidemiology Section; Berkeley, CA, USA: 1993. <http://oehha.ca.gov>
31. U.S. Environmental Protection Agency. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Office of Research and Development; Washington, DC, USA: 1993. 61. U.S. Environmental Protection Agency. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Office of Research and Development; Washington, DC, USA. 1993. <http://www.epa.gov>
32. OSPAR Commission (2001). Draft OSPAR background document on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). <https://www.ospar.org/site/>
33. Larsen J.C. Division of Toxicology and Risk Assessment National Food Institut, Technical University of Denmark. Polyaromatic Hydrocarbons (PAH). Evaluation of health hazards and estimation of a quality criterion in soil. Copenhagen K, Denmark. 2013. 29 p. www.mst.dk/english
34. World Health Organization. IPCS, Environmental Health Criteria 229, Selected Non-heterocyclic Aromatic Hydrocarbons. 2003. 511 p. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42537/WHO_EHC_229.pdf?sequence=1&isAllowed=Y
35. ISPAC 2003 International Society for Polycyclic Aromatic Compounds 2003. PAH structure/properties. <http://www.ispac.org/Links.htm>
36. U.S. EPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/R-93/089 (NTIS PB94116571). 1993. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=49732>
37. International Programme on Chemical Safety. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Health Criteria*, Series 202. World Health Organization, Geneva, Switzerland. 1998. <http://www.who.int/iris/handle/10665/41958>
38. Roseiro L.C., Gomes A., Patarata L., Santos C. Comparative survey of PAHs incidence in Portuguese traditional meat and blood sausages. *Food Chem. Toxicol.* 2012. Vol. 50, No 6. P. 1891 – 1896. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.03.054>
39. Nisbet I.C., LaGoy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 1992. Vol. 16. P. 290-300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
40. Thorslund T.W., Farrar D. Development of relative potency estimates for PAH and hydrocarbon combustion product fractions compared to benzo[a]pyrene and their use in carcinogenic risk assessment. EPA/600/R-92/134, Dept. Commerce. NTIS. 1990. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?Lab=ORD&dirEntryId=30233

41. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon. 2010. Vol. 92. 868 p. <http://europemc.org/article/MED/21141735>
42. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. Москва: Изд-во МГУ. 1979. 240 с.
43. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Ленинград: Химия. 1985. 248 с.
44. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Ленинград: Гидрометеиздат. 1981. 217 с.
45. Battersby S. Space molecules point to organic origins. *New Scientist*, 2004. <http://www.newscientist.com/article/dn4552-space-molecules-point-to-organic-origins>
46. Atkinson N. Buckyballs Could Be Plentiful in the Universe. *Universe Today*. 2010. <http://www.universetoday.com/76732/buckyballs-couldbe-plentiful-in-the-universe>
47. Спектральный метод определения бенз(а)пирена в выбросах систем организованного отсоса алюминиевых заводов. Временные методические рекомендации. Ленинград. Москва. ВАМИ. 1988. 22 с.
48. Дикун П.П. Определение полициклических ароматических углеводородов. Проблемы налитической химии. Москва. Наука, 1979. № 6. С. 100-116.
49. Дикун П.П., Калинина И.А. Методические указания по качественному и количественному определению канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в продуктах сложного состава. 1976. 44 с. https://standartgost.ru/g/%D0%9C%D0%A3_1423-76
50. Унифицированные методы мониторинга фоновое загрязнение природной среды. Под ред. Ровинского Ф.Я. Москва. Гидрометеиздат. 1986. 182 с.
51. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Documentations and Methods. 2008. 210 p. <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb0223orgd0045>
52. Klotz K. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) [BAT Value Documentation in German language, 2013. Documentations and Methods, Wiley Online Library, st published. 2014. <https://doi.org/10.1002/3527600418.bb5032d0020>
53. Harold M. McNair. Analysis of priority pollutants — current status. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1982. Vol. 1, P. IV-VI. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(82\)80022-8](https://doi.org/10.1016/0165-9936(82)80022-8)
54. Tommasini M., Zerbi G. A theoretical Raman study on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of environmental interest. *Chemical Engineering Transactions*. 2010. Vol. 22 P. 263-268. <https://doi.org/10.3303/CET1022043>
55. Castiglioni C., Tommasini M., Zerbi G. Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, 2004. Vol. 362. P. 2425- 2459. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1448>
56. Tommasini M, Lucotti A, Alfè M, Ciajolo A, Zerbi G. Fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in infrared absorption spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2016. Vol. 152. P. 134-148. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.070>
57. Хесина А.Я., Хитрово И.А, Геворкян Б.З. Возможность количественного определения полициклических ароматических углеводородов в загрязнениях окружающей человека среды на основе квазилинейчатых спектров люминесценции и возбуждения. *Журн. прикл. Спектроскопи*. 1983. Т. 38. № 6. С. 928–934.
58. Волкова Е. В., Рогачева С. М., Хуршудян Г. Н., Отраднова М. И., Суска-Малавска М. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов. *Изд. Сарат. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16. С. 577-581. <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metoda-tverdofaznoy-lyuminestsentsii-dlya-opredeleniya-indikatornyh-sootnosheniy-politsiklicheskih-aromaticeskih/viewer>

59. Kozin I., Gooijer C., Velt-horst N., Harmsen J., Wieggers R. Direct determination of isomeric PAHs in environmental samples by conventional and laser excited Shpol'skii spectroscopy. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1995. Vol. 61. P. 285-297. <https://doi.org/10.1080/03067319508027244>
60. Белых Л.И., Киреева А.Н., Смагунова А.Н., Малых Ю.М., Пензина Э.Э. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью низкотемпературной люминесценции. *Аналитика и контроль*. 2000. Т. 4. № 1. С. 24-30. <http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/56864/1/aik-2000-01-04.pdf>
61. Wilson W. B., Alfarhani B., Moore A. F.T., Bisson C., Wise S. A., Campiglia A. D. Determination of high-molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in high performance liquid chromatography fractions of coal tar standard reference material 1597a via solid-phase nanoextraction and laser-excited time-resolved Shpol'skii spectroscopy. *Talanta*. 2016. Vol. 148. P. 444-453. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.018>
62. Клименков В.Г., Борзенко А.Г. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде на основе многокомпонентного анализа флуориметрических данных. *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2005. Т. 46. № 6. С. 392-394. <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-politsiklicheskih-aromaticheskikh-uglevodorodov-v-vode-na-osnove-mnogokomponentnogo-analiza-fluorimetricheskih-dannyh/viewer>
63. Beltrán L., Ferrer R., Guiteras J. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by HPLC with Spectrofluorimetric Detection and Wavelength Programming. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 1996. Vol. 19, P. 477-488. <https://doi.org/10.1080/10826079608001229>
64. Janoszka B. HPLC-fluorescence analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pork meat and its gravy fried without additives and in the presence of onion and garlic. *Food Chemistry*. 2011. Vol. 126. P. 1344-1353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.097>
65. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Шестопалова Н.Б. Тест-методы определения некоторых органических токсикантов в водных средах (обзор). *Известия Саратовского университета, сер. Химия. Биология. Экология*, 2008. Т. 8. № 2. С. 15-22. <https://cyberleninka.ru/article/n/test-metody-opredeleniya-nekotoryh-organicheskikh-toksikantov-v-vodnyh-sredah-obzor/viewer>
66. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. *Москва. Едиториал УРСС*. 2002. 304 с. <http://chemteq.ru/assets/files/books/analytical/0064.pdf>
67. CHEMetrics Inc., Perfecting Simplicity in Water Analysis. *Catalog., Calverton, USA*. 2000. 40 p. <https://www.chemetrics.com>
68. Roe V.D., Lacy M.J., Stuart J.D., Robbins G.A. Manual headspace method to analyze for the volatile aromatics of gasoline in groundwater soil samples. *Anal. Chem.* 1989. Vol. 61. P. 2584-2585. <https://doi.org/10.1021/ac00197a026>
69. SW-846 Test Method 4035: Soil Screening for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay. <http://www.epa.gov>
70. Knopp D., Seifert M., Väänänen V., Niessner R. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Water and Soil Samples by Immunological and Chromatographic Methods. *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34, No 10. P. 2035–204. <https://doi.org/10.1021/es991215f>
71. Recommended Methods for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods. Prepared for publication by E. O. Haenni. *Pure and Applied Chemistry*. 2009. Vol. 50. P. 1763-1773. <https://doi.org/10.1351/pac197850111763>
72. Wise S. A., Sander L. C., Schantz M. M. Analytical Methods for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) — A Historical Perspective on the 16 U.S. EPA Priority Pollutant PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015. Vol. 35, P. 187-247. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.970291>

73. European Commission. 2005a. Commission Recommendation 2005/108/EC of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. *Official Journal of the European Union*. L. 34. P. 43-45. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out82_en.html
74. European Commission. 2005b. Commission Regulation No. 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. *Official Journal of the European Union*. L. 34. P. 3-5. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out82_en.html
75. WHO1998. Environmental Health Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAHs. Available from. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
76. Method 429. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Stationary Sources. 1989. 122 с. <https://www.arb.ca.gov/regs/title17old/94141.pdf>
77. Куликовский А. В., Горлов И.Ф., Сложенкина М.И. Комплексная оценка содержания полициклических ароматических углеводородов и особенности их накопления в мясной продукции. *Вопр. питания*, 2017. Т. 86. № 6. С. 125-133. <https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnaya-otsenka-soderzhaniya-politsiklicheskih-aromaticeskikh-uglevodorodov-i-osobennosti-ih-nakopleniya-v-myasnoy-produktsii/viewer>
78. Проскурина Н.А., Даванков В.А., Ильин М.М., Ильин М.М. Определение полиароматических углеводородов в жиросодержащих продуктах питания с использованием селективной твердофазной экстракции. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. вып. 2, С. 167-176. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20090201.pdf>
79. Al-Thaiban H., Al-Tamimi N., Helaleh M. Development of QuEChERS Method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Meat Products Using GC-MS from Qatar. *Anal Methods Chem*. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9206237>
80. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. Москва. 2013. 855 с. <https://znanium.com/catalog/document?pid=475624>
81. Khan Z., Troquet J., Vachelard C. Sample Preparation and Analytical Techniques for the Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Soil. *Inter. J. Environ. Sci. Tech*. 2005. № 2. P. 275 – 286. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03325887>
82. Дикун П.П., Ямшанов В.А., Шевелев К.В., Безруких В.Ю., Корягин В.А. Сорбционные методы отбора полициклических ароматических углеводородов при количественном определении в газообразных средах. *Гиг. и сан.*, 1989. № 8. С. 43-46.
83. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка. Обзор. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004. Т.4. № 1. С. 5-28. https://39103bfb-a561-45f3-ae8a-3c306b3399a.filesusr.com/ugd/3a7854_f06a8ac06c0b4fa6a193094e6aa54eba.pdf
84. Халаф В.А., Зайцев В.М. Пробовідбір та пробопідготовка в хроматографії. Навчальний посібник. Київ. КНУ імені Тараса Шевченка. 2012. 282 с.
85. Chromatographic Analysis of the Environment. By Leo M.L. Nollet. *Series: Chromatographic science series*. 1320 p. https://www.amazon.com/Chromatographic-Analysis-Environment-Spectrometry-Approaches/dp/1466597569#reader_1466597569
86. SW-846 Test Method 4035: Soil Screening for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay. *Hazardous Waste Test Methods. SW-846*. 1996. P. 1-10, https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/4035_0.pdf
87. Kootstra P. R., Straub M. H. C., Stil G. H., van der Velde W., Hesselink C. C., Land J. Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Samples. *Journal of Chromatography A*. 1995. Vol. 697. P. 123-129. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)01051-F](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)01051-F)

88. Anastassiades M., Lehotay S. Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and 'Dispersive Solid-Phase Extraction' for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *Journal of AOAC International*. 2003. Vol. 86. P. 412-431. <http://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=555&content=PDF>
89. Locatellia M., Forcuccia L., Sciascia F., Cifellia R., Ferronea V. Carlucci G. Extraction and Detection Techniques for PAHs Determination in Beverages: A Review. *Current Chromatography*. 2014. Vol. 1, No 2. P. 122-138. Publisher: Bentham Science Publishers, <https://doi.org/10.2174/2213240601666140415223545>
90. Пьюл Б. О., Лесего С. М., Торто Н. Анализ полициклических ароматических углеводородов в почве с применением Agilent Bond Elut ВЭЖХ с ФЛД. Методическая информация. Экологический контроль. 2012. 8 с. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-5452RU.pdf>
91. Инструкция по применению Аналитического комплекта Бенз(а)сирен. Закрытое Акционерное Общество «БиоХимМак СТ», Москва. 2008. 16 с. www.bcmst.ru
92. Hamid K., Masud Y., Simin N., Amir H. M., Reza A., Noushin R., Ramin N. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water of Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2013. P. 11-25. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-25>
93. Sibiyaa P., Potgietera M., Cukrowskaa E., Jönssonb J.Å., Chimukaa L. Development and application of solid phase extraction method for polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples in Johannesburg Area. *South Africa. S. Afr. J. Chem.* 2012. Vol. 65. P. 206–213. <http://lup.lub.lu.se/record/4042640>
94. Kabzinski A.K.M., Cyran, J., Juszczak R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water (including drinking water) of Lodz. *Pol. J. Environ. Stud.* 2002. Vol. 11, No 6. P. 695-706. <http://www.pjoes.com/Determination-of-Polycyclic-aromatic-hydrocarbons-in-water-including-drinking-water,87510,0,2.html>
95. Farshid K., Amir H. S., Rokhsare, M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Kor River, Iran. *Middle-East journal of scientific research*. 2011. Vol. 10, No 1. P. 1-7. <https://core.ac.uk/download/pdf/143891178.pdf>
96. Manoli E. , Samara C., Konstantinou I., Albanis T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*. 2000. Vol. 41. P. 1845-1855. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00134-X)
97. Paul R. Automated Analysis of PAHs by HPLC. *AWE international*. 2009. <https://www.awemagazine.com/article/automated-analysis-of-pahs-by-hplc-332/>
98. Abdulmumin A. N., Chanbasha B., Amjad A.S., Abdul Rahman A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using nanoporous material prepared from waste avian egg shell. *Journal of Nanomaterials*. Vol. 2012. P. 1-7. <https://doi.org/10.1155/2012/305691>
99. Qingling L., Xiaoqin X., Lee F. S., Wang X. Determination of trace PAHs in seawater and sediment pore-water by solid-phase microextraction (SPME) coupled with GC/MS. *Science in China Series B, Chemistry*. 2006. Vol. 49, No 6. P. 481-491. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-2026-5>
100. Wakabayashi K. International Commission for Protection Against Margoum C., Guillemain C., Yang X., Coquery M. Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: method validation and measurement uncertainty. *Talanta*, Elsevier. 2013. Vol.116. P. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.04.066>
101. Itoh N., Numata M., Aovagi Y., Yarita T. Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwaveassisted extraction, and pressurized liquid extraction. *Anal. Chim. Acta*. 2008. Vol. 612. No 1. P. 44–52 <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.012>

102. Sun P., Weavers L. K., Taerakul P., Walker H. W. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods. *Chemosphere*. 2006. Vol. 62, No 2. P. 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.014>
103. Stephens D. L., McFadden T., Heath D. O., Mauldin R. F. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere*. 1994. Vol. 28, No 10. P. 1741–1747. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90022-1)
104. Lau E. V., Gan S., H. K. Ng. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils, *Int. J. Anal. Chem.* 2010. P. 1-10. <https://doi.org/10.1155/2010/398381>
105. 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. *Analyt. Chim. Acta.* 2007. Vol. 602, No 2. P. 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.023>
106. Shimmo M., Adler H., Hyotylainen T., Hartonen K., Kulmala M., Riekkola M.-L. Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography- mass spectrometry. *Atmos. Environ.* 2002. Vol. 36, No 18. P. 2985–2995. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00243-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00243-1)
107. Zougagh M., Rios A., Valcárcel M. Direct automatic screening and individual determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using supercritical fluid extraction coupled on-line with liquid chromatography and fluorimetric detection. *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 524, No 1–2. P. 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.051>
108. Cam D., Gagni S., Lombardi N., Punin M. O. Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Solid Matrices. *J Chromatogr Sci.* 2004, Vol. 42, No 6. P. 329-335. <https://doi.org/10.1093/chromsci/42.6.329>
109. Heiden A., Hoffmann A., Kolahgar B. Comparison of the sensitivity of solid phase microextraction (SPME) and stir bar sorptive extraction (SBSE) for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and soil samples. *Oil Shale*. 2009. Vol. 26, No1. P. 59–72. <https://doi.org/10.3176/oil.2009.1.07>
110. Hajšlová J., Kocourek V., Siegmund B., Kocan A., Obiedzinski M. W., Tysklind M., Bergqvist P.-A. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment*. 2005. Vol. 39. P. 1627-1640. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.010>
111. Payanan T., Leepipatpiboon N., Varanusupakul P. Low-temperature cleanup with solid-phase extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by reversed phase liquid chromatography with fluorescence detection. *Food Chemistry*. 2013. Vol. 141, No 3. P. 2720–2726. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.092>
112. Yan J., Kim M., Haberl M., Kwok H., Brunswick P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water using simplified liquid–liquid micro-extraction and pseudo-MRM GC/MS/MS. *Analyt. Meth.* 2008. <https://doi.org/10.1039/C7AY01902E>
113. Cheng-Di D., Chih-Feng C., Chiu-Wen C. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS. *Int J Environ Res Public Health*. 2012. Vol. 9, No 6. P. 2175–2188. <https://doi.org/10.3390/ijerph9062175>
114. Busetti F., Heitz A., Cuomo M., Badoer S., Traverso P. Determination of Sixteen Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous and Solid Samples from an Italian Wastewater Treatment Plant. *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1102, No 1-2. P. 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.10.013>
115. Куликовский А. В., Горлов И. Ф., Сложенкина М. И., Иванкин А. Н., Вострикова Н. Л., Кузнецова О. А. Комплексная оценка содержания полициклических ароматических

- углеводородов и особенности их накопления в мясной продукции. *Вопр. питания*. 2017. Т. 86. № 6. С. 125-133. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2017-00014>
116. Demirci A., Alver E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette filter tar by means of hollow-fiber liquid phase microextraction-hplc-uv system. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2013. Vol. 36, № 5. P. 628-647. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.673203>
117. Gigliotti C. L., Totten L. A., Oenberg J. H. et al., Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the mid-atlantic east coast region. *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39. P. 5550–5559. <https://doi.org/10.1021/es050401k>
118. Forsberg N.D., Wilson G.R., Anderson K.A. Determination of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in high-fat salmon using a modified QuEChERS extraction, dispersive SPE and GC-MS. *J Agric Food Chem*. 2011. Vol. 15. P. 8108-8116. <https://doi.org/10.1021/jf201745a>
119. Ramalhosa M. J., Paiga P., Morais S., Delerue-Matos C., Oliveira P. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish: Evaluation of a Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe Extraction Method. *J. Sep. Sci.* 2009. P. 3529 – 3538. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900351>
120. Белянин М., Нартов А. Определение полициклических ароматических углеводородов в почве методом ГХ-МС. *Аналитика*. 2014. Т. 17. № 4. С. 88-98. www.j-analytics.ru
121. Nafie N. L., Asmawati, Ramang M., Arief A.. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of Losari Beach and adjacent areas, South Sulawesi, Indonesia. *International Journal of Applied Chemistry*. 2016. Vol. 12, No 4. P. 675-682. <http://www.ripublication.com>
122. Крылов А., Лопушанская Е., Александрова А., Конопелько Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР). *Аналитика*. 2012. Т. 4. № 3. С. 6-16. <http://www.technosphaera.ru>
123. Zelinkova Z., Wenzl T. The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food – A Review. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2015. P. 248-284. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.918550>
124. Ahn Y.G., Jeon S. H., Lim H. B., Choi N. R., Hwang G.-S., Kim Y. P., Lee J. Y. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Aerosols by Using One-Dimensional and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Combined with Mass Spectrometric Method: A Comparative Study. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2018. Vol. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8341630>
125. Zachara A., Gałkowska D., Juszcak L. Contamination of Tea and Tea Infusion with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. Vol.15. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010045>
126. Schulz C.M., Fritz H., Ruthenschör A. Occurrence of 15 + 1 EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in various types of tea (*Camellia sinensis*) and herbal infusions. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2014. P. 1723-1735. <https://doi.org/10.1080/19440049.2014.952785>
127. Huang Y., Wei J., Song J., Chen M., Luo Y. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors. *j.chemosphere*. 2013. Vol. 92. P. 1010-1016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.035>
128. Girelli A.M., Sperati D, Tarola A.M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Italian milk by HPLC with fluorescence detection. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2014. Vol. 31. P. 703-710. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.878959>

REFERENCES

1. Opasnost dlya zdorovya cheloveka so storony stojkih organicheskikh zagryaznitelej, istochnikom kotoryh yavlyaetsya transgranichnoe zagryaznenie vozduha na bolshie rasstoyaniya. OON. Eropejskaya ekonomicheskaya komissiya. EB.AIR/WG.1/2002/14.35 s. <https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2002/eb/wg1/eb.air.wg.1.2002.14.r.pdf>
2. Majstrenko V.N., Hamitov R.Z., Budnikov G.K. Ekologo-analiticheskij monitoring super - ekotoksikantov. Moskva: Himiya. 1996. 319 s. <https://www.twirpx.com/file/2126878/>
3. Commission Regulation (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:034:0003:0005:EN:PDF>
4. Sommission Regulation (EU) N 835/2011 of 19 August 2011 amending regulation (EC) N 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. 2011. Vol. 215. P. 4-8. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:EN:PDF>
5. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France, 2010, Vol. 92. P. 20-26. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Some-Non-heterocyclic-Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbons-And-Some-Related-Exposures-2010>
6. Derzhavni sanitarni normi ta pravila «Gigiyenichni vimogi do vodi pitnoyi, priznachenoyi dlya spozhivannya lyudinoyu» (DSanPiN 2.2.4-171-10). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10>
7. WHO, Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), (1987), In Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe. 1987. P.105-117. www.euro.who.int
8. U.S.. departament of health and human services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, August 1995. 487 p. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>
9. Baek S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E. et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.* 1991. Vol. 60. P. 279–300. <https://doi.org/10.1007/BF00282628>
10. Pfele H.U. Ambient air concentrations of pollutants at traffic-related sites in urban areas of North Rhine-Westphalia, Germany. *Science and the total environment*. 1994. No 146/147. P. 263– 273.
11. Nielsen T., Jorgensen H.E., Larsen J.C., Poulsen M., Jensen F.P., Jensen A.B., Schramm J., Tonnesen J. Traffic PAH and other mutagens in air in Denmark. Miljoprojekt No 285. *Danish Environmental Protection Agency*, Copenhagen, Denmark, <https://www.sciencedirect.com/science/.../004896979605189>
12. de Vos RH, van Dokkum W, Schouten A, de Jong-Berkhout P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch total diet samples (1984-1986), *Food Chem Toxicol.* 1990. Vol. 28, No 4. P. 263-268. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(90\)90038-o](https://doi.org/10.1016/0278-6915(90)90038-o)
13. Hansen E.S. International Commission for Protection Against Environmental Mutagens and Carcinogens. ICPEMC Working Paper 7/1/2. Shared risk factors for cancer and atherosclerosis – a review of the epidemiological evidence. *Mutation research.* 1990. No 239. P. 163–179. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(90\)90004-U](https://doi.org/10.1016/0165-1110(90)90004-U)
14. Wakabayashi K. International Commission for Protection Against Environmental Mutagens and Carcinogens. ICPEMC Working Paper 7/1/3. Animal studies suggesting involvement of mutagen/carcinogen exposure in atherosclerosis. *Mutation research.* 1990. Vol. 239. P. 181–187. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(90\)90005-V](https://doi.org/10.1016/0165-1110(90)90005-V)

15. Pott F, Heinrich U. Relative significance of different hydrocarbons for the carcinogenic potency of emissions from various incomplete combustion processes. *IARC Scientific Publications*. 1990. Vol. 104. P. 288-297. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1699890/>
16. Shabad L.M. O cirkulyacii kancerogenov v okruzhayushej crede. Moskva. 1973, 300 s.
17. Kancerogennye veshstva. Spravochnik. Materialy Mezhdunar. agentstva po izuch. raka. Per. s angl. A. F. Karamyshevoj. Pod red. V. S. Turusova. Moskva: Medicina. 1987. 332 s. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001381903>
18. Nisbet I.C., La Goy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1992. Vol. 16:3. P. 290-300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
19. Kenzhegaliev A.K. O problemah zagryazneniya Prikaspijskoj zony neftegazovym kompleksom. *Materialy mezhdunarodnoj konferencii Perspektivy ustojchivogo razvitiya ekosistem Prikaspijskogo regiona*. Almata. 2004. C. 14-15.
20. Franks L. M., Teich N. M.. Introduction to the Cellular and Molecular Biology of Cancer. 3rd edn. Oxford University Press, Oxford. 1997. 468 p. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9896\(1998100\)186:2<222::AID-PATH170>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9896(1998100)186:2<222::AID-PATH170>3.0.CO;2-O)
21. Zlokachestvennye novoobrazovaniya v Rossii v 2000 g. (Zabolevaemost i smertnost). Pod red. V.I. Chissova, V.V. Starinskogo, Moskva. MNIIOI im. P.A. Gercena. 2002. 260 s. <https://oncology-association.ru/files/medstat/2010.pdf>
22. Rakitskij V.N., Turusov V.S. Mutagennaya i kancerogennaya aktivnost himicheskikh soedinenij. *Vestnik RAMN*. 2005. No 3. S. 7–9. <http://www.fesmu.ru/elib/Article.aspx?id=123737>
23. U.S. EPA. Integrated Risk Information System (IRIS). Database. Cincinnati, 2002. <http://www.epa.gov>
24. CalEPA. Criteria for Carcinogens. The Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). 2001. <https://oehha.ca.gov>
25. European Commission Report of the Scientific Steering Committee on Harmonization of Risk Assessment Procedures. 2000. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out82_en.html
26. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf
27. International Programme on Chemical Safety. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: Environmental Health Criteria, Series 202. WHO. Geneva, Switzerland. 1998. <https://echa.europa.eu>
28. RIVM, Environmental Risk Limits for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Direct Aquatic, Benthic, and Terrestrial Toxicity, RIVM Report 607711007/2012, Bilthoven, The Netherlands. 2012. <https://www.rivm.nl/>
29. Becking G.C., Chen B.H. International Programme on Chemical Safety (IPCS) environmental health criteria on boron human health risk assessment. *Biol Trace Elem Res*. 1998. Vol. 66, No 1-3. P. 439-452. <https://doi.org/10.1007/bf02783154>
30. OEHHA. Benzo[a]pyrene as a Toxic Air Contaminant. Part B. Health Effects of Benzo[a]pyrene. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, Air Toxicology and Epidemiology Section; Berkeley, CA, USA: 1993. <http://oehha.ca.gov>
31. U.S. Environmental Protection Agency. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Office of Research and Development; Washington, DC, USA: 1993. 61. U.S. Environmental Protection Agency. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Office of Research and Development; Washington, DC, USA. 1993. <http://www.epa.gov>
32. OSPAR Commission (2001). Draft OSPAR background document on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). <https://www.ospar.org/site/>

33. Larsen J.C. Division of Toxicology and Risk Assessment National Food Institut, Technical University of Denmark. Polyaromatic Hydrocarbons (PAH). Evaluation of health hazards and estimation of a quality criterion in soil. Copenhagen K, Denmark. 2013. 29 p. www.mst.dk/english
34. World Health Organization. IPCS, Environmental Health Criteria 229, Selected Non-heterocyclic Aromatic Hydrocarbons. 2003. 511 p. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42537/WHO_EHC_229.pdf?sequence=1&isAllowed=Y
35. ISPAC 2003 International Society for Polycyclic Aromatic Compounds 2003. PAH structure/properties. <http://www.ispac.org/Links.htm>
36. U.S. EPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/R-93/089 (NTIS PB94116571). 1993. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=49732>
37. International Programme on Chemical Safety. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Health Criteria*, Series 202. World Health Organization, Geneva, Switzerland. 1998. <http://www.who.int/iris/handle/10665/41958>
38. Roseiro L.C., Gomes A., Patarata L., Santos C. Comparative survey of PAHs incidence in Portuguese traditional meat and blood sausages. *Food Chem. Toxicol.* 2012. Vol. 50, No 6. P. 1891 – 1896. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.03.054>
39. Nisbet I.C., LaGoy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 1992. Vol. 16. P. 290-300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
40. Thorslund T.W., Farrar D. Development of relative potency estimates for PAH and hydrocarbon combustion product fractions compared to benzo[a]pyrene and their use in carcinogenic risk assessment. EPA/600/R-92/134, Dept. Commerce. NTIS. 1990. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?Lab=ORD&dirEntryId=30233
41. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon. 2010. Vol. 92. 868 p. <http://europepmc.org/article/MED/21141735>
42. Kazicina L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoj himii*. Moskva: Izd-vo MGU. 1979. 240 s.
43. Sverdlova O.V. *Elektronnye spektry v organicheskoj himii*. Leningrad: Himiya. 1985. 248 s.
44. Alekseeva T.A., Teplickaya T.A. *Spektrofluorimetricheskie metody analiza aromaticeskikh uglevodorodov v prirodnyh i tehnogennyh sredah*. Leningrad: Gidrometeoizdat. 1981. 217 s.
45. Battersby S. Space molecules point to organic origins. *New Scientist*, 2004. <http://www.newscientist.com/article/dn4552-space-molecules-point-to-organic-origins>
46. Atkinson N. Buckyballs Could Be Plentiful in the Universe. *Universe Today*. 2010. <http://www.universetoday.com/76732/buckyballs-couldbe-plentiful-in-the-universe>
47. Spektralnyj metod opredeleniya benz(a)pirena v vybrosah sistem organizovannogo otsosa alyuminievyh zavodov. *Vremennye metodicheskie rekomendacii*. Leningrad. Moskva. VAMI. 1988. 22 s.
48. Dikun P.P. *Opredelenie policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov. Problemy naliticheskoj himii*. Moskva. Nauka, 1979. No 6. S. 100-116.
49. Dikun P.P., Kalinina I.A. *Metodicheskie ukazaniya po kachestvennomu i kolichestvennomu opredeleniyu kancerogennyh policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v produktah slozhnogo sostava*. 1976. 44 s. https://standartgost.ru/g/%D0%9C%D0%A3_1423-76
50. *Unificirovannye metody monitoringa fonovogo zagryazneniya prirodnoj sredy*. Pod red. Rovinskogo F.Ya. Moskva. Gidrometeoizdat. 1986. 182 s.
51. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). *Documentations and Methods*. 2008. 210 p. <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb0223orgd0045>

52. Klotz K. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) [BAT Value Documentation in German language, 2013. Documentations and Methods, Wiley Online Library, st published. 2014, <https://doi.org/10.1002/3527600418.bb5032d0020>
53. Harold M. McNair. Analysis of priority pollutants — current status. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1982. Vol. 1, P. IV-VI. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(82\)80022-8](https://doi.org/10.1016/0165-9936(82)80022-8)
54. Tommasini M., Zerbi G. A theoretical Raman study on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of environmental interest. *Chemical Engineering Transactions*. 2010. Vol. 22 P. 263-268. <https://doi.org/10.3303/CET1022043>
55. Castiglioni C., Tommasini M., Zerbi G. Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, 2004. Vol. 362. P. 2425- 2459. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1448>
56. Tommasini M, Lucotti A, Alfe M, Ciajolo A, Zerbi G. Fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in infrared absorption spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2016. Vol. 152. P. 134-148. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.070>
57. Hesina A. Ya., Hitrovo I.A, Gevorkyan B.Z. Vozmozhnost kolichestvennogo opredeleniya policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v zagryazneniyah okruzhayushej cheloveka sredy na osnove kvazilinejchatyh spektrov lyuminescencii i vzbuzhdeniya. *Zhurn. prikl. Spektroskopi*. 1983. T. 38. No 6. S. 928–934.
58. Volkova E. V., Rogacheva S. M., Hurshudyan G. N., Otradnova M. I., Suska-Malavska M. Primenenie metoda tverdogaznoj lyuminescencii dlya opredeleniya indikatornyh sootnoshenij policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov. *Izd. Sarat. un-ta. Ser. Himiya. Biologiya. Ekologiya*. 2016. T. 16. S. 577-581. <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metoda-tverdogaznoj-lyuminescencii-dlya-opredeleniya-indikatornyh-sootnosheniy-politsiklicheskih-aromaticeskikh/viewer>
59. Kozin I., Gooijer C., Velt-horst N., Harmsen J., Wieggers R. Direct determination of isomeric PAHs in environmental samples by conventional and laser excited Shpol'skii spectroscopy. *Int. J. Environ. Anal. Chem*. 1995. Vol. 61. P. 285-297. <https://doi.org/10.1080/03067319508027244>
60. Belyh L.I., Kireeva A.N., Smagunova A.N., Malyh Yu.M., Penzina E.E. Kolichestvennoe opredelenie benz(a)pirena v pochvah s pomoshyu nizkotemperaturnoj lyuminescencii. *Analitika i kontrol*. 2000. T. 4. No 1. C. 24-30. <http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/56864/1/aik-2000-01-04.pdf>
61. Wilson W. B., Alfarhani B., Moore A. F.T., Bisson C., Wise S. A., Campiglia A. D. Determination of high-molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in high performance liquid chromatography fractions of coal tar standard reference material 1597a via solid-phase nanoextraction and laser-excited time-resolved Shpol'skii spectroscopy. *Talanta*. 2016. Vol. 148. P. 444-453. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.018>
62. Klimentov V.G., Borzenko A.G. Opredelenie policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v vode na osnove mnogokomponentnogo analiza fluorimetriceskikh dannyh. *Vestn. mosk. un-ta. Ser. 2. Himiya*, 2005. T. 46. No 6. C. 392-394. <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-politsiklicheskih-aromaticeskikh-uglevodorodov-v-vode-na-osnove-mnogokomponentnogo-analiza-fluorimetriceskikh-dannyh/viewer>
63. Beltran L., Ferrer R., Guiteras J. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by HPLC with Spectrofluorimetric Detection and Wavelength Programming. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 1996. Vol. 19, P. 477-488. <https://doi.org/10.1080/10826079608001229>
64. Janoszka V. HPLC-fluorescence analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pork meat and its gravy fried without additives and in the presence of onion and garlic. *Food Chemistry*. 2011. Vol. 126. P. 1344-1353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.097>

65. Chernova R.K., Kozlova L.M., Shestopalova N.B. Test-metody opredeleniya nekotoryh organicheskikh toksikantov v vodnyh sredah (obzor). *Izvestiya Saratovskogo universiteta, ser. Himiya. Biologiya. Ekologiya*, 2008. T. 8. No 2. C. 15-22.
<https://cyberleninka.ru/article/n/test-metody-opredeleniya-nekotoryh-organicheskikh-toksikantov-v-vodnyh-sredah-obzor/viewer>
66. Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Himicheskie test-metody analiza. *Moskva*. Editorial URSS. 2002. 304 s. <http://chemteq.ru/assets/files/books/analytical/0064.pdf>
67. CHEMetrics Inc., Perfecting Simplicity in Water Analysis. *Catalog., Calverton, USA*. 2000. 40 p. <https://www.chemetrics.com>
68. Roe V.D., Lacy M.J., Stuart J.D., Robbins G.A. Manual headspace method to analyze for the volatile aromatics of gasoline in groundwater soil samples. *Anal. Chem.* 1989. Vol. 61. R. 2584-2585. <https://doi.org/10.1021/ac00197a026>
69. SW-846 Test Method 4035: Soil Screening for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay. <http://www.epa.gov>
70. Knopp D., Seifert M., Vaananen V., Niessner R. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Water and Soil Samples by Immunological and Chromatographic Methods. *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34, No 10. P. 2035–204. <https://doi.org/10.1021/es991215f>
71. Recommended Methods for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods. Prepared for publication by E. O. Haenni. *Pure and Applied Chemistry*. 2009. Vol. 50. P. 1763-1773. <https://doi.org/10.1351/pac197850111763>
72. Wise S. A., Sander L. C., Schantz M. M. Analytical Methods for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) — A Historical Perspective on the 16 U.S. EPA Priority Pollutant PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015. Vol. 35, P. 187-247. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.970291>
73. European Commission. 2005a. Commission Recommendation 2005/108/EC of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. *Official Journal of the European Union*. L. 34. P. 43-45. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out82_en.html
74. European Commission. 2005b. Commission Regulation No. 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. *Official Journal of the European Union*. L. 34. P. 3-5. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out82_en.html
75. WHO1998. Environmental Health Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAHs. Available from. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
76. Method 429. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Stationary Sources. 1989. 122 s. <https://www.arb.ca.gov/regs/title17old/94141.pdf>
77. Kulikovskij A. V., Gorlov I.F., Slozhenkina M.I. Kompleksnaya ocenka sodержaniya policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov i osobennosti ih nakopleniya v myasnoj produkcii. *Vopr. pitaniya*, 2017. T. 86. No 6. S. 125-133. <https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnaya-otsenka-soderzhaniya-politsiklicheskih-aromaticeskikh-uglevodorodov-i-osobennosti-ih-nakopleniya-v-myasnoy-produktsii/viewer>
78. Proskurina N.A., Davankov V.A., Ilin M.M., Ilin M.M. Opredelenie poliyadernyh aromaticeskikh uglevodorodov v zhirosoderzhashih produktah pitaniya s ispolzovaniem selektivnoj tverdofaznoj ekstrakcii. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2009. T. 9. vyp. 2, C. 167-176. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20090201.pdf>
79. Al-Thaiban H., Al-Tamimi N., Helaleh M. Development of QuEChERS Method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Meat Products Using GC-MS from Qatar. *Anal Methods Chem.* 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9206237>

80. Drugov Yu.S., Rodin A.A., Kashmet V.V. Probopodgotovka v ekologicheskom analize. Prakticheskoe rukovodstvo. Moskva. 2013. 855 s. <https://znanium.com/catalog/document?pid=475624>
81. Khan Z., Troquet J., Vachelard C. Sample Preparation and Analytical Techniques for the Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Soil. *Inter. J. Environ. Sci. Tech.* 2005. No 2. P. 275 – 286. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03325887>
82. Dikun P.P., Yamshanov V.A., Shevelev K.V., Bezrukih V.Yu., Koryagin V.A. Sorbcionnye metody otbora policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov pri kolichestvennom opredelenii v gazoobraznyh sredah. *Gig. i san.*, 1989. No 8. S. 43-46.
83. Sychev K.S., Davankov V.A. Materialy i metody probopodgotovki v hromatografii: tverdofaznoe koncentrirovaniye i adsorbcionnaya ochistka. Obzor. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy.* 2004. T.4. No 1. C. 5-28. https://39103bfb-a561-45f3-ae8a-3c306b3399a.filesusr.com/ugd/3a7854_f06a8ac06c0b4fa6a193094e6aa54eba.pdf
84. Halaf V.A., Zajcev V.M. Probovidbir ta probopidgotovka v hromatografiiyi. Navchalnij posibnik. Kiyiv. KNU imeni Tarasa Shevchenka. 2012. 282 s.
85. Chromatographic Analysis of the Environment. By Leo M.L. Nollet. *Series: Chromatographic science series.* 1320 p. https://www.amazon.com/Chromatographic-Analysis-Environment-Spectrometry-Approaches/dp/1466597569#reader_1466597569
86. SW-846 Test Method 4035: Soil Screening for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay. *Hazardous Waste Test Methods. SW-846.* 1996. P. 1-10, https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/4035_0.pdf
87. Kootstra P. R., Straub M. H. C., Stil G. H., van der Velde W., Hesselink C. C., Land J. Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Samples. *Journal of Chromatography A.* 1995. Vol. 697. P. 123-129. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)01051-F](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)01051-F)
88. Anastasiades M., Lehotay S. Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and 'Dispersive Solid-Phase Extraction' for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International.* 2003. Vol. 86. P. 412-431. <http://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=555&content=PDF>
89. Locatellia M., Forcuccia L., Sciascia F., Cifellia R., Ferronea V. Carlucci G. Extraction and Detection Techniques for PAHs Determination in Beverages: A Review. *Current Chromatography.* 2014. Vol. 1, No 2. P. 122-138. Publisher: Bentham Science Publishers, <https://doi.org/10.2174/2213240601666140415223545>
90. Pyul B. O., Lesego S. M., Torto N. Analiz policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v pochve s primeneniem Agilent Bond Elut VEZhH s FLD. Metodicheskaya informaciya. Ekologicheskij kontrol. 2012. 8 s. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-5452RU.pdf>
91. Instrukciya po primeneniyu Analiticheskogo komplekta Benz(a)siren. Zakrytoe Akcionernoje Obshestvo «BioHimMak ST», Moskva. 2008. 16 s. www.bcmst.ru
92. Hamid K., Masud Y., Simin N., Amir H. M., Reza A., Noushin R., Ramin N. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water of Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering,* 2013. P. 11-25. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-25>
93. Sibiyaa P., Potgietera M., Cukrowskaa E., Jonssonb J.A., Chimukaa L. Development and application of solid phase extraction method for polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples in Johannesburg Area. *South Africa. S. Afr. J. Chem.* 2012. Vol. 65. P. 206–213. <http://lup.lub.lu.se/record/4042640>
94. Kabzinski A.K.M., Cyran, J., Juszczak R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water (including drinking water) of Lodz. *Pol. J. Environ. Stud.* 2002. Vol. 11, No 6. P. 695-706. <http://www.pjoes.com/Determination-of-Polycyclic-aromatic-hydrocarbons-in-water-including-drinking-water,87510,0,2.html>

95. Farshid K., Amir H. S., Rokhsare, M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Kor River, Iran. *Middle-East journal of scientific research*. 2011. Vol. 10, No 1. P. 1-7. <https://core.ac.uk/download/pdf/143891178.pdf>
96. Manoli E. , Samara C., Konstantinou I., Albanis T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*. 2000. Vol. 41. P. 1845-1855. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00134-X)
97. Paul R. Automated Analysis of PAHs by HPLC. *AWE international*. 2009. <https://www.awemagazine.com/article/automated-analysis-of-pahs-by-hplc-332/>
98. Abdulmumin A. N., Chanbasha B., Amjad A.S., Abdul Rahman A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using nanoporous material prepared from waste avian egg shell. *Journal of Nanomaterials*. Vol. 2012. P. 1-7. <https://doi.org/10.1155/2012/305691>
99. Qingling L., Xiaoqin X., Lee F. S., Wang X. Determination of trace PAHs in seawater and sediment pore-water by solid-phase microextraction (SPME) coupled with GC/MS. *Science in China Series B, Chemistry*. 2006. Vol. 49, No 6. P. 481-491. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-2026-5>
100. Wakabayashi K. International Commission for Protection Against Margoum C., Guillemain C., Yang X., Coquery M. Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: method validation and measurement uncertainty. *Talanta*, Elsevier. 2013. Vol.116. P. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.04.066>
101. Itoh N., Numata M., Aovagi Y., Yarita T. Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwaveassisted extraction, and pressurized liquid extraction. *Anal. Chim. Acta*. 2008. Vol. 612. No 1. P. 44–52 <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.012>
102. Sun P., Weavers L. K., Taerakul P., Walker H. W. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods. *Chemosphere*. 2006. Vol. 62, No 2. P. 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.014>
103. Stephens D. L., McFadden T., Heath D. O., Mauldin R. F. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere*. 1994. Vol. 28, No 10. P. 1741–1747. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90022-1)
104. Lau E. V., Gan S., H. K. Ng. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils, *Int. J. Anal. Chem*. 2010. P. 1-10. <https://doi.org/10.1155/2010/398381>
105. 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. *Analyt. Chim. Acta*. 2007. Vol. 602, No 2. P. 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.023>
106. Shimmo M., Adler H., Hyotylainen T., Hartonen K., Kulmala M., Riekkola M.-L. Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Atmos. Environ*. 2002. Vol. 36, No 18. P. 2985–2995. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00243-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00243-1)
107. Zougagh M., Rios A., Valcarcel M. Direct automatic screening and individual determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using supercritical fluid extraction coupled on-line with liquid chromatography and fluorimetric detection. *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 524, No 1–2. P. 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.051>
108. Cam D., Gagni S., Lombardi N., Punin M. O. Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons in Environmental Solid Matrices. *J Chromatogr Sci.* 2004, Vol. 42, No 6. P. 329-335. <https://doi.org/10.1093/chromsci/42.6.329>
109. Heiden A., Hoffmann A., Kolahgar B. Comparison of the sensitivity of solid phase microextraction (SPME) and stir bar sorptive extraction (SBSE) for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and soil samples. *Oil Shale.* 2009. Vol. 26, No1. P. 59–72. <https://doi.org/10.3176/oil.2009.1.07>
 110. Hajslova J., Kocourek V., Siegmund B., Kocan A., Obiedzinski M. W., Tysklind M., Bergqvist P.-A. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment.* 2005. Vol. 39. P. 1627-1640. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.010>
 111. Payanan T., Leepipatpiboon N., Varanusupakul P. Low-temperature cleanup with solid-phase extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by reversed phase liquid chromatography with fluorescence detection. *Food Chemistry.* 2013. Vol. 141, No 3. P. 2720–2726. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.092>
 112. Yan J., Kim M., Haberl M., Kwok H., Brunswick P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water using simplified liquid–liquid micro-extraction and pseudo-MRM GC/MS/MS. *Analyt. Meth.* 2008. <https://doi.org/10.1039/C7AY01902E>
 113. Cheng-Di D., Chih-Feng C., Chiu-Wen C. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS. *Int J Environ Res Public Health.* 2012. Vol. 9, No 6. P. 2175–2188. <https://doi.org/10.3390/ijerph9062175>
 114. Busetti F., Heitz A., Cuomo M., Badoer S., Traverso P. Determination of Sixteen Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous and Solid Samples from an Italian Wastewater Treatment Plant. *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1102, No 1-2. P. 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.10.013>
 115. Kulikovskij A. V., Gorlov I. F., Slozhenkina M. I., Ivankin A. N., Vostrikova N. L., Kuznecova O. A. Kompleksnaya ocenka sodержaniya policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov i osobennosti ih nakopleniya v myasnoj produkcii. *Vopr. pitaniya.* 2017. T. 86. No 6. S. 125-133. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2017-00014>
 116. Demirci A., Alver E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette filter tar by means of hollow-fiber liquid phase microextraction-hplc-uv system. *Journal of Liquid Chromatography&Related Technologies.* 2013. Vol. 36, No 5. P. 628-647. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.673203>
 117. Gigliotti C. L., Totten L. A., Oenberg J. H. et al., Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the mid-atlantic east coast region. *Environmental Science & Technology.* 2005. Vol. 39. P. 5550–5559. <https://doi.org/10.1021/es050401k>
 118. Forsberg N.D., Wilson G.R., Anderson K.A. Determination of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in high-fat salmon using a modified QuEChERS extraction, dispersive SPE and GC-MS. *J Agric Food Chem.* 2011. Vol. 15. P. 8108-8116. <https://doi.org/10.1021/jf201745a>
 119. Ramalhosa M. J., Paiga P., Morais S., Delerue-Matos C., Oliveira P. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish: Evaluation of a Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe Extraction Method. *J. Sep. Sci.* 2009. P. 3529 – 3538. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900351>
 120. Belyanin M., Nartov A. Opredelenie policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v pochve metodom GH-MS. *Analitika.* 2014. T. 17. No 4. C. 88-98. www.j-analytics.ru
 121. Nafie N. L., Asmawati, Ramang M., Arief A.. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of Losari Beach and adjacent areas, South Sulawesi, Indonesia. *International Journal of Applied Chemistry.* 2016. Vol. 12, No 4. P. 675-682. <http://www.ripublication.com>
 122. Krylov A., Lopushanskaya E., Aleksandrova A., Konopelko L. Opredelenie poliaromaticeskikh uglevodorodov metodom gazovoj hromatografii – mass-spektrometrii s

- ізотопним розбавленням (GH/MS/IR). *Analitika*. 2012. Т. 4. No 3. С 6-16.
<http://www.technosphaera.ru>
123. Zelinkova Z., Wenzl T. The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food – A Review. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2015. P. 248-284.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2014.918550>
124. Ahn Y.G., Jeon S. H., Lim H. B., Choi N. R., Hwang G.-S., Kim Y. P., Lee J. Y. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Aerosols by Using One-Dimensional and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Combined with Mass Spectrometric Method: A Comparative Study. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2018. Vol. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8341630>
125. Zachara A., Galkowska D., Juszcak L. Contamination of Tea and Tea Infusion with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. Vol.15. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010045>
126. Schulz C.M., Fritz H., Ruthenschror A. Occurrence of 15 + 1 EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in various types of tea (*Camellia sinensis*) and herbal infusions. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2014. P. 1723-1735.
<https://doi.org/10.1080/19440049.2014.952785>
127. Huang Y., Wei J., Song J., Chen M., Luo Y. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors. *J.chemosphere*. 2013. Vol. 92. P. 1010-1016.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.035>
128. Girelli A.M., Sperati D, Tarola A.M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Italian milk by HPLC with fluorescence detection. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2014. Vol. 31. P. 703-710.
<https://doi.org/10.1080/19440049.2013.878959>

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, м. Київ

Надійшло до редакції 10 жовтня 2019 року.