

УДК 543.544

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Е.М. Басова*, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Обзор посвящен недавним исследованиям в области высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Обсуждаются существующие аттестованные методики, разработки по синтезу новых сорбентов для разделения изомеров ПАУ и изучения механизма удерживания; современные методы извлечения и концентрирования ПАУ, главным образом из образцов окружающей среды, совместимые с последующим определением методом ВЭЖХ; необходимость аналитического контроля загрязнений ПАУ в окружающей среде, продовольственном сырье и продуктах питания.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, полициклические ароматические углеводороды, объекты окружающей среды.

Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая обстановка в промышленных районах требуют постоянного аналитического контроля (мониторинга) состояния окружающего воздуха, природной и питьевой воды, почвы и растительности. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к веществам I степени опасности – супертоксикантам [1]. ПАУ внесены Агентствами по охране окружающей среды (ЕРА) США и стран Европейского Союза (ЕС) в список наиболее опасных загрязнителей воды, воздуха и почвы [2, 3]. В России обязательному контролю подлежат бенз[а]пирен (3,4-бензпирен) [3].

ПАУ не производятся промышленностью, они образуются при неполном сгорании органических веществ, например, во время лесных пожаров и при вулканических процессах. Антропогенными источниками поступления ПАУ в окружающую среду являются гудрон, смолы, нефть и продукты ее переработки, продукты горения угля и другого топлива в печах промышленных и бытовых мусоросжигателей, на теплоэлектростанциях, выхлопные газы автомобилей, сигаретный дым. Таким образом, ПАУ присутствуют в воздухе, через полигоны бытовых и промышленных отходов попадают в почву и грунтовые воды. Основным источником загрязнения окружающей среды ПАУ является антропогенный фактор. За год в окружающую среду поступает около 5000 т

бенз[а]пирена, из них 61% приходится на сжигание угля, 20 – на производство кокса, 8 – на открытое сжигание леса и сельскохозяйственных культур, 4 – на сжигание древесины, 1 – на выбросы транспорта, 0,09 – на сжигание нефти и 0,06% – на сжигание газа [1].

Загрязнение носит региональный характер. Вблизи крупных промышленных центров оно особенно сильное, а с помощью атмосферных фронтов и осадков переносится в другие районы. ПАУ могут переходить из почвы в растения, которые служат кормом для животных, а затем с мясными и молочными продуктами попадают в организм человека. В водоемах ПАУ накапливаются в растениях, донных отложениях и рыбе. В среднем за год в организм человека в России с продуктами питания поступает 1–2 мг бенз[а]пирена [1]. Жители мегаполисов за один год вдыхают до 200 мг бенз[а]пирена [2].

Супертоксиканты обладают мутагенным и канцерогенным эффектами. Канцерогенность ПАУ зависит от их структуры. Наибольшую канцерогенную активность имеют бенз[а]пирен и дибенз[а, h]антрацен [1, 3], тогда как структурный изомер бенз[а]пирена (бенз[е]пирен) не является канцерогеном. В России предельнодопустимые концентрации (ПДК) ПАУ для атмосферного воздуха составляют 0,1 мкг на 100 м³, для воздуха рабочей зоны промышленных предприятий – $1,5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³, для воды – $5 \cdot 10^{-6}$ мг/л и для

*Международный университет природы, общества и человека “Дубна”.

почвы – 0,02 мг/кг [3]. В странах ЕС ПДК ПАУ в питьевой воде составляет 0,2 мкг/л [2].

Состав ПАУ в разных источниках различен, поэтому для каждого из них существует свой набор приоритетных веществ, по содержанию которых можно судить о степени загрязнения. Поскольку не все соединения обладают канцерогенным или мутагенным действием, для определения токсичности смеси ПАУ требуется определить не только их суммарное содержание, но и содержание каждого компонента в отдельности. Так, в воде ЕРА рекомендует контролировать 16 ПАУ: аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз[*a*]антрацен, бенз[*a*]пирен, бенз[*b*]флуорантен, бенз[*g,h,i*]перилен, бенз[*k*]флуорантен, хризен, дибенз[*a,h*]антрацен, флуорантен, флуорен, инден[1,2,3-*c,d*]пирен, нафталин, фенантрен, пирен [4]. В воздухе обычно определяют антрацен, антантрен, бенз[*a*]антрацен, бенз[*a*]пирен, бенз[*e*]пирен, бенз[*k*]флуорантен, бенз[*g,h,i*]перилен, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, коронен [3]. Работавшие на угле обогреватели выбрасывают в атмосферу в основном бенз[*b*]нафто[2,1-*d*]тиофен, а двигатели Отто – циклопента[*c,d*]пирен, являющиеся канцерогенами. Основной компонент выхлопов автомобилей – неканцерогенный коронен.

При низком содержании ПАУ в экологических объектах для их одновременного определения необходимо использовать высокоселективные и высокочувствительные методы – капиллярную газовую хроматографию и ВЭЖХ с различными способами детектирования.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние определения ПАУ методом ВЭЖХ по материалам публикаций с 2000 г.

Официальные (аттестованные) методики.

Любая методика включает три этапа: извлечение и концентрирование аналита, разделение и детектирование. В методе ЕРА 550 [4] ПАУ экстрагировали из водной матрицы дихлорметаном, заменяли растворитель на ацетонитрил, концентрировали упариванием, разбавляли концентрат водой, анализировали методом ВЭЖХ с обращенными фазами на колонке (250×4,6 мм; Vydac 201 TP C₁₈; 5 мкм) в режиме градиентного элюирования смесями ацетонитрил – вода (расход 2 мл/мин) с детектированием детектором с диодной матрицей при 254 нм. Продолжительность разделения 45 мин. Коэффициент концентрирования 250 (1 л пробы воды, 1 мл концентрата + 4 мл воды). Внутренний стандарт – *n*-терфенил. Предел обнаружения бенз[*a*]пирена 0,02 мкг/л (объем пробы

в колонке 500 мкл). Методика пригодна для анализа образцов питьевой, поверхностной и грунтовых вод.

В методе ЕРА 550.1 [5] изменили стадию извлечения: вместо жидкостно-жидкостной экстракции в делительной воронке использовали твердофазную экстракцию (ТФЭ) диском ENV1-18 из пористой стекло-видной матрицы, загруженной силикагелем с привитыми C₁₈-группами. Перед анализом пробу подкисляли до pH 2 и добавляли немного метанола. Достоинством методики является высокая скорость пропускания раствора пробы (100 мл/мин), извлечение происходит быстрее, чем с использованием патрона для ТФЭ. ПАУ элюировали с диска дихлорметаном.

При анализе образцов сточной воды микропримеси ПАУ экстрагировали дихлорметаном, очищали от мешающих примесей (парафиновые и нефтяные углеводороды, а также другие примеси) на колонке с силикагелем, элюат упаривали досуха, остаток растворяли в смеси ацетонитрил–вода (1:1) и анализировали методом ВЭЖХ с двумя детекторами (с диодной матрицей и флуоресцентным), соединенными последовательно для увеличения достоверности идентификации сложной смеси загрязнителей [6]. Коэффициент концентрирования 1250 (250 мл пробы воды, 200 мкл экстракта).

Метод ЕРА 8310 разработан для анализа образцов почв [2]. ПАУ из образца почвы экстрагировали дихлорметаном в аппарате Сокслета или ультразвуковой (УЗ) ванне, заменяли растворитель на ацетонитрил, экстракт концентрировали в аппарате Кудерна–Даниша и очищали методом ТФЭ. Разделение выполняли на колонке (250×4,6 мм) HC-ODS Sil-X C₁₈ (5 мкм) в режиме градиентного элюирования смесями ацетонитрил – вода при расходе 0,5 мл/мин. Продолжительность разделения 40 мин. Для нафталина, аценафтилена, аценафтена и флуорена использовали детектор с диодной матрицей при 220 нм, пределы обнаружения 0,21–2,3 мкг/л. Для детектирования остальных ПАУ применяли флуоресцентный детектор, пределы обнаружения 0,013–0,66 мкг/л, в том числе для бенз[*a*]пирена 0,023 мкг/л.

В Германии разработаны две методики определения ПАУ в образцах почв и твердых отходов [7]. В первой методике аналиты экстрагировали ацетонитрилом в УЗ-ванне, очищали методом ТФЭ на патроне “CHROMAFIX 400-SA” (содержит сильнокислотный анионообменник на основе силикагеля с группами бензолсульфоновой кислоты), элюировали ацетонитрилом, концентрировали упариванием (или наоборот – разбавляли ацетонитрилом) и анализировали на колонке

ке (150×4 мм) “Nucleosil 100-5 C18 PAH” с УФ- или флуоресцентным детектором. В другой методике анализы экстрагировали петролейным эфиром в аппарате Сокслета, концентрировали на роторном испарителе, очищали методом ТФЭ на патроне “CHROMA-BOND CN/SiOH” (содержит немодифицированный силикагель и силикагель, модифицированный цианопропильными группами), элюировали смесью ацетонитрил–толуол (3:1), элюат упаривали (или разбавляли) и анализировали на колонке (250×3 мм) “Nucleosil 5 C18 PAH” с УФ- или флуоресцентным детектором.

В России разработано и аттестовано несколько методик с использованием отечественных жидкостных хроматографов. При анализе образцов почвы ПАУ экстрагировали смесью ацетонитрил–вода (84:16), экстракт очищали и концентрировали методом ТФЭ последовательно на трех патронах (Диапак А-3, Диапак П-3 и Диапак С), последний элюат упаривали досуха, остаток растворяли в смеси ацетонитрил–вода (7:3) и анализировали на хроматографе “Милихром-5” на колонке “Диасфер-110-C16” в режиме градиентного элюирования с флуоресцентным детектором [8]. Степень извлечения 85%. Нижняя граница определяемых содержаний бенз[а]пирена в почве 0,01 мг/кг. Методика также применима для анализа продовольственного сырья и пищевых продуктов. Разработана и аттестована методика определения бенз[а]пирена в почве, сочетающая жидкостно-жидкостную экстракцию, ВЭЖХ и флуоресцентное детектирование на анализаторе “Флюорат-02” с приставкой ВЭЖХ-3 [9]. Диапазон определяемых концентраций бенз[а]пирена, пирена и хризена составляет 0,005–2 мг/кг.

Разработана методика определения бенз[а]пирена в образцах природной и питьевой воды с использованием жидкостного хроматографа “Люмахром” и флуориметрического детектора “Флюорат-02-02” [10]. Нижняя граница определяемых содержаний 0,5 нг/л. Методика аттестована и включена в реестр ПНДФ (2006 г.).

Сообщается [11] об аттестации методики контроля бенз[а]пирена в аэрозоле, снежном покрове и поверхностных водах с использованием коротких колонок малого диаметра.

Хотя основные методики определения ПАУ разработаны в конце XX в., поток публикаций по применению ВЭЖХ для определения ПАУ не уменьшается. При этом для разделения используют только обращенно-фазовую ВЭЖХ. Можно выделить несколько направлений проведения исследований: разработка новых сорбентов; разработка новых конфигураций для

разделения; использование других детекторов; поиск новых способов или более оптимальных условий извлечения и концентрирования; эколого-аналитический мониторинг.

Сорбенты. Разделение ведут на обращенной фазе, как правило, C₁₈ или C₈. Синтез новых сорбентов – одно из основных направлений развития хроматографии. Так, изучено удерживание ПАУ на новой сшитой с помощью агента с тремя функциональными группами 1,3,5-триакрилоил-1,3,5-триазина фазе и проведено сравнение с кремнеземами с привитыми октадецильными группами (ODS) [12]. Показано, что новая фаза пригодна для разделения ПАУ; более того, она обладает повышенной способностью распознавать молекулы плоского строения по сравнению со стандартной полимерной ODS-фазой.

С помощью реакции теломеризации октадецилакрилата и 3-меркаптопропилтриметоксисилана синтезировали гребнеобразный полимер, который затем иммобилизовали на пористом силикагеле УМС (15 мкм, 295 м²/г) [13]. Изучено удерживание ПАУ на новом модифицированном силикагеле, обнаружена более высокая селективность по отношению к ПАУ. Удерживание ПАУ зависит от их структуры и определяется π-π-взаимодействиями.

Для изучения механизма удерживания ПАУ приготовили модифицированный фталоцианином меди силикагель с аминопропильными группами [14]. Модифицированная неподвижная фаза оказалась более эффективной для разделения ПАУ с тремя и четырьмя кольцами. Удерживание основано на π-π-взаимодействиях между π-электронными облаками ПАУ и π-электронной системой модифицированного силикагеля (фталоцианина).

Взаимодействия π-электронной системы ПАУ с анионообменниками на основе силикагеля (“Nucleosil 55B”), модифицированного анионными комплексами металлов с порфирином и фталоцианином, изучены в работе [15]. Показано, что разделительная способность колонки, содержащей в качестве модификатора комплекс меди с фталоцианином, сравнима с разделительной способностью силикагеля, в котором комплекс меди с фталоцианином связан через образование сульфонамидных связей, однако синтез последних сорбентов сложнее. Удерживание в неполярных растворителях происходит за счет π-π-электронных взаимодействий. Новые неподвижные фазы можно использовать в препаративной ВЭЖХ.

Новая неподвижная фаза для обращенно-фазовой ВЭЖХ – композит оксида магния и оксида циркония,

модифицированный алкилфосфонатом, изучена в работе [16]. Показано, что на новой неподвижной фазе коэффициент емкости некоторых ПАУ коррелирует с их логарифмами коэффициентов распределения в системе неподвижная фаза октанол–вода. Для разделения ПАУ в качестве органического модификатора подвижной фазы предложен метанол. Новая неподвижная фаза разделяет изомеры фенантрена, антрацена и изомеры терфенила. Она обладает лучшей селективностью по сравнению с сорбентом “Zorbax ODS”, хотя аналиты удерживаются на ней слабее. Получен и другой новый сорбент для обращенно-фазовой ВЭЖХ – шарики из пористого оксида церия-циркония, также модифицированного алкилфосфористой кислотой [17]. Порядок элюирования ПАУ на этой неподвижной фазе совпадает с порядком элюирования на обращенных фазах на основе силикагеля.

Синтезирован ряд неподвижных фаз с арил-алкильными заместителями, которые устойчивы в широком диапазоне рН, и изучена их селективность по отношению к ПАУ [18]. Изучено и обсуждено удерживание различных сорбатов (в том числе и ПАУ) на фторфенильных и фторалкильных неподвижных фазах [19].

Продолжается изучение удерживания и на классических обращенных фазах. Интересны результаты сравнительного исследования селективности удерживания ПАУ на неподвижных фазах C_{18} и фенильного типов [20]. Показано, что колонка с привитыми фенильными радикалами обладает лучшей разделительной способностью по отношению к ПАУ линейного строения, а структурные изомеры лучше разделяются на C_{18} -фазе. Молекулы ПАУ сильнее всего взаимодействуют с пропилфенильной неподвижной фазой, содержание углерода на поверхности которой наименьшее (3%) среди изученных сорбентов. Это также свидетельствует о преобладании вклада π - π -электронных взаимодействий в общее удерживание. Взаимодействие с наиболее гидрофобной неподвижной фазой Aqua C_{18} (поверхностное содержание углерода 15%) оказалось в 2 раза меньше. Изученная синергетическая полярная обращенная фаза была также фенильного типа, однако по свойствам оказалась ближе к C_{18} , чем к фенильной фазе.

Сравнительное исследование селективности различных колонок – (200×4,6 мм) Hypersil ODS, (150×4,6 мм) Vydac 2017 P 5415 и (250×3,0 мм) Lichrospher® РАН – с водно-метанольными и водно-ацетонитрильными подвижными фазами для определения 16 ПАУ описано в работе [21]. В опти-

мальных условиях предел обнаружения составил от 1 мкг/л (объем пробы в колонке 20 мкл) до <1 мг/л.

Селективность к форме ПАУ и их метильных производных мономерной и полимерной C_{18} -фаз изучена хемометрическим методом дробных наименьших квадратов [22]. Полимерная фаза обладала повышенной селективностью при распознавании тонких структурных различий среди плоских и неплюских изомеров. В модели вводили специальные и топологические дескрипторы, предварительно используемые для ранжирования структурных различий среди ПАУ (формы совмещенных колец, длина и ширина молекул), которые и контролируют селективность хроматографического разделения к форме. Ограниченная величина пространства между алкильными цепями может служить в случае полимерной неподвижной фазы высокой плотности для распознавания различий в форме среди объемных и неплюских сорбатов. Неподвижные фазы с полимерными алкильными цепями содержат “отверстия”, селективные к размеру и форме молекул, что способствует разделению структурно родственных сорбатов. Мономерная неподвижная фаза обладает ограниченными возможностями разделения как изомеров ПАУ, так и ПАУ с различиями в неплюской форме.

Изучена термодинамика и кинетика распределения ПАУ в обращенно-фазовой ВЭЖХ [23, 24]. На примере шести ПАУ (фенантрен, хризен, пицен, бенз[*a*]пирен, тетрабензонафталин, фенантро[3,4-*c*]фенантрен) показано, что коэффициент удерживания на полимерной фазе выше, чем на мономерной [23]. Повышение температуры уменьшает удерживание, а давление влияет мало. Изменения значений молярной энтальпии увеличиваются с ростом числа колец в молекуле, причем эти значения для неплюских молекул меньше, чем для плоских. Показано существование очень быстрых переходов сорбатов между подвижной и неподвижной фазами. Среди четырехъядерных ПАУ изменение молярной энтальпии и молярного объема для пирена меньше, чем для хризена [24]. Перенос пирена характеризуется более высокой скоростью, чем имеющего более линейную структуру хризена.

Таким образом, синтезированные новые неподвижные фазы представляют интерес для теории хроматографии – изучения механизма удерживания, однако они мало пригодны для аналитической практики. Для аналитических целей можно выбрать любую коммерческую колонку (C_8 – C_{18}) и оптимизировать условия

разделения анализируемой смеси ПАУ. Следует заметить, что специфический для ПАУ, связанный с электронным строением этих молекул, тип взаимодействия (π - π -взаимодействия) использовали для селективного извлечения ПАУ на стадии пробоподготовки силикагелем с привитыми цианопропильными группами [7].

Многомерная хроматография и комбинирование различных хроматографических методов

ВЭЖХ – многоэлементный метод, однако и его разрешающая способность ограничена. Образцы могут одновременно содержать большое число ПАУ, а также их производные и загрязнители других классов. Такие сложные образцы не всегда удается проанализировать каким-либо одним методом. Поэтому в последние годы развивается направление – двумерная жидкостная хроматография. Публикаций по этому направлению для ПАУ очень мало. Так, описана двумерная ВЭЖХ [25], в которой на первом измерении использовали колонку с пентабромбензильной фазой, а на втором – две короткие монолитные колонки с C_{18} -фазой. Два измерения соединяли десятиканальным двухпозиционным краном, элюат после первого измерения вводили в колонку второго измерения каждые 12 с.

Система для ВЭЖХ, описанная в работе [26], состоит из трех колонок с различными неподвижными фазами и позволяет в режиме реального времени выполнять и очистку образца, и разделение компонентов. В систему вводили неочищенный разбавленный образец, содержащий сложные промышленные матрицы (нефть, асфальт и др.). Продолжительность одного анализа 45 мин. Полученные результаты сравнимы с результатами анализа, выполненного в режиме с разделением по времени и состоящего из отдельных стадий пробоподготовки, извлечения и хроматографирования. Разработана методика определения бенз[а]пирена для выполнения рутинных анализов.

Для определения ПАУ и их алкилированных гомологов в тяжелой нефтяной фракции ($T_{кип} = 287–481^{\circ}\text{C}$) образец, в котором парафиновые углеводороды предварительно осаждали холодным ацетоном (-20°C), разделяли на пять фракций в зависимости от числа колец методом полупрепаративной нормально-фазовой ВЭЖХ на колонке с силикагелем [27]. Отдельные фракции анализировали нормально-фазовой ВЭЖХ на двух последовательно соединенных колонках с обращенной фазой с водно-ацетонитрильной подвижной фазой и УФ-детектированием.

Внутри группы соединения идентифицировали по временам удерживания. Достигнуто разделение незамещенных и алкилзамещенных ПАУ.

Сочетание систем для ВЭЖХ и газовой хроматографии позволило упростить пробоподготовку и сократить продолжительность определения ПАУ в частицах выхлопов дизельных двигателей [28]. А для идентификации органических соединений в частицах атмосферных аэрозолей использовали систему, комбинирующую в режиме реального времени сверхкритическую флюидную экстракцию, жидкостную хроматографию, газовую хроматографию и масс-спектрометрию [29]. Экстракт переносили в колонку жидкостного хроматографа, фракционировали на четыре фракции по полярности, каждую фракцию переносили в газовый хроматограф для окончательного разделения. Найдено, что ПАУ находились в первых двух фракциях, остальные фракции содержали более полярные соединения. Таким образом, использование двумерной хроматографии или комбинирование различных хроматографических методов необходимо только при анализе образцов со сложными матрицами или при одновременном определении ПАУ и других загрязнителей окружающей среды. Задача анализа образцов атмосферных аэрозолей, природных вод, почвы успешно решается с использованием одномерной ВЭЖХ.

Извлечение и концентрирование

Прямой ввод образца в колонку хроматографа возможен только в очень редких случаях. Для анализа большинства образцов необходима стадия предварительного извлечения ПАУ, которая, как правило, сопровождается абсолютным и (или) относительным концентрированием. В литературе имеется ряд обзорных статей, посвященных последним разработкам в методах твердофазной микроэкстракции, микроэкстракции одной каплей и жидкофазной микроэкстракции [30], сверхкритической флюидной экстракции загрязнителей из почв [31], экстракции с микроволновым нагревом (облучением) [32], ускоренной жидкостной экстракции растворителями при повышенной температуре и давлении стойких органических загрязнителей из объектов окружающей среды [33], в которых обсуждаются в том числе и ПАУ.

В таблице обобщены данные по определению ПАУ в различных объектах методом ВЭЖХ. Объектами служили образцы окружающей среды, наземные растения, биота, растительная и животная пища, моча. Видно, что для извлечения ПАУ из твердых

Определение полициклических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Объект	Способ извлечения ПАУ	Детектор	$c_{\text{мин}} (c_n)$	Литература
Нефть	обработка ацетоном	ДМД (УФ)	–	[27]
Нефть, асфальт	–	–	млрд ⁻¹	[26]
Сырая нефть	–	УФ	–	[34]
Аэрозоли	ускоренная жидкостная экстракция	ФЛД, тандемная МС	–	[35]
Атмосферные частицы	экстракция ацетонитрилом в УЗ-поле	ФЛД	–	[36]
Тот же	экстракция с микроволновым нагревом смесью (1:1) гексан–ацетон	ФЛД	0,1 нг/мл(антрацен) – 5,9 нг/мл(пирен)	[37]
Атмосферный аэрозоль	?	ФЛД	–	[38]
Аэрозоль	экстракция смесью (1:1) гексан–ацетон, ТФЭ	ДМД (254 нм) ФЛД	0,3–9,5; 0,035–0,86 нг/м ³	[39]
Сigaretный дым	ТФЭ	–	–	[40]
Сточные воды	экстракция с микроволновым нагревом	ДМД	4 – 12 нг/л	[41]
Питьевая вода	–	ФЛД	–	[42]
Тот же	твердофазная наноэкстракция	ФЛД	0,9 нг/л (антрацен) – 0,58 нг/л (флуорен)	[43]
Природные воды	ТФЭ	–	–	[44]
Грунтовые воды	–	тандемная МС с ионизацией электрораспылением	0,1 мкг/л (производные нафталина)	[45]
Вода	сорбция ППУ	ФЛД	–	[46]
Речная и водопроводная вода	ТФЭ	–	–	[47]
Вода	капиллярная твердофазная микроэкстракция	–	0,9 мкг/л (антрацен и 1,2-бензантрацен)	[48]
Вода окружающей среды	экстракция перемешивающим стержнем	ФЛД	(0,1–1,2 нг/л)	[49]
Вода, оливковое масло	ТФЭ	ФЛД	–	[50]
Морская вода	экстракция перемешивающим стержнем	ДМД	–	[51]
Морская вода, донные отложения	ТФЭ, экстракция дихлорметаном	ФЛД, МС с химической ионизацией	–	[52]
Почва	экстракция в УЗ-поле дихлорметаном	ФЛД	–	[53]
Тот же	экстракция гексаном	ФЛД	0,001 мг/кг бенз[а]пирена	[54]
Тот же	экстракция с микроволновым нагревом	ФЛД	(10 мкг/кг)	[55]
Тот же	экстракция дихлорметаном	УФ(254 нм)	–	[56]
Тот же	матричное твердофазное диспергирование	ФЛД	0,01–0,6 нг/г	[57]
Тот же	жидкостная экстракция	ФЛД	0,12–1,57 мкг/кг	[58]
Тот же	экстракция смесью (3:1) ацетон–петролейный эфир	УФ (254 нм)	–	[59]

Продолжение табл.

Объект	Способ извлечения ПАУ	Детектор	$c_{\text{мин}}$ (c_n)	Литература
Донные отложения	–	ФЛД, УФ	–	[60]
Донные отложения, сточный ил	ТФЭ	ДМД	–	[61]
Морские отложения	экстракция в УЗ-поле мицеллярной средой	УФ	–	[62]
Тот же	–	ФЛД	–	[63]
Пыль металлургического завода	экстракция толуолом	СФ(365 нм)	–	[64]
Морская биота	экстракция в УЗ-поле	ФЛД	–	[65]
Твердые образцы	СФЭ	ДМД, ФЛД	–	[66]
Обжаренный хлеб	СФЭ	ФЛД	(0,323 мкг/кг)	[67]
Мясные продукты	ТФЭ	–	–	[68]
Пищевые продукты	препаративная эксклюзионная хроматография	ФЛД	(0,1 мкг/г)	[69]
Наземный растительный материал	–	ФЛД	–	[70]
Моча	–	гибридная квадрупольная времяпролетная МС	–	[71]
Тот же	–	тройная квадрупольная тандемная МС	–	[72]

Примечания. ДМД – детектор с диодной матрицей; ФЛД – флуоресцентный детектор; МС – масс-спектрометрический детектор; СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция; ТФЭ – твердофазная экстракция.

образцов (сорбированные на фильтрах частицы аэрозолей, почва, донные отложения) обычно используют экстракцию органическими растворителями (гексан, дихлорметан, толуол, смеси с ацетоном).

Поскольку извлечение органическими растворителями – процесс длительный и протекает не всегда количественно, разработаны методики экстракции с микроволновым нагревом (облучением) [37, 41], ускоренной жидкостной экстракцией при повышенном давлении [35] и в УЗ-поле [36, 53, 62, 65]. По сравнению с обычной экстракцией в аппарате Сокслета применение сфокусированных микроволн имеет следующие преимущества: сокращение продолжительности анализа, количественное извлечение аналитов

из твердых проб и уменьшение расхода экстрагента. Действительно, продолжительность извлечения составила 20–30 мин [36, 37, 41, 53, 62, 65]. Почвенный экстракт помимо целевых компонентов может содержать сопутствующие органические примеси, поэтому перед хроматографированием его очищают. Стадия очистки позволяет повысить селективность методики, эффективность хроматографической колонки и срок ее службы. Очистку обычно выполняют методами твердофазной экстракции (ТФЭ) или колоночной хроматографии [53, 55, 56]. Сорбентами для очистки служили силикагель [56], смесь силикагеля и оксида алюминия [53], обращенная фаза C_{18} [55]. В последнем случае происходит одновременное концен-

трирование пробы. Показано [54], что более эффективное отделение ПАУ от компонентов матрицы достигается с помощью препаративной ВЭЖХ. При сравнении методов очистки биологических экстрактов (биоты) методом ТФЭ, омылением под действием микроволн и гель-проникающей хроматографией показано, что в последнем случае получают наиболее чистые экстракты [73].

Эффективным способом извлечения органических соединений из твердых образцов является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) [31]. Она позволяет более полно извлекать ПАУ из почвы по сравнению с обычной жидкостной экстракцией и ТФЭ [74]. Изучена зависимость экстракции ПАУ гексаном от температуры и давления, а также показано, что результаты описываются уравнением состояния Пенга–Робинсона [75]. Использование CO_2 , модифицированной смесью дихлорметан–*n*-гексан (5:1), позволяет экстрагировать ПАУ из твердых образцов всего за 15 мин со степенью извлечения 70–90% [66]. Из обжаренного хлеба ПАУ экстрагировали CO_2 , модифицированным ацетонитрилом [67]. Методика позволяет экспрессно определить 11 ПАУ в диапазоне концентраций 0,323–9,40 мкг/кг. Таким образом, для увеличения эффективности извлечения ПАУ в CO_2 добавляли модификатор – органический растворитель, который использовали для жидкостной экстракции ПАУ из почв (таблица). Пока СФЭ в сочетании с ВЭЖХ не нашла широкого применения при определении ПАУ. Описана методика, комбинирующая извлечение СФЭ с удерживанием ПАУ на колонке с политетрафторэтиленом и элюирование непосредственно в ячейку флуоресцентного детектора [76]. Оптимизация извлечения ПАУ из сложных матриц (земляных червей) описана в работе [77].

В целом, следует отметить, что СФЭ несмотря на значительную экономию расхода органических растворителей в настоящее время мало используют в экологическом анализе.

Недостатком жидкостной экстракции является использование токсичных растворителей. Предложена альтернатива – мицеллярные растворы. Описано извлечение ПАУ из морских отложений мицеллярной средой [62]. ПАУ экстрагируют раствором полиэтоксипропилендодецилового эфира [78]. Степень извлечения ПАУ при экстракции мицеллами додецилсульфоната натрия в точке помутнения, индуцируемой кислотой, составила 67–93% [79].

Новым способом пробоподготовки почв является метод матричного твердофазного диспергирования

[57]. Количественное извлечение 16 ПАУ достигнуто с помощью щелочного раствора. Результаты сопоставимы с полученными методом экстракции с микроволновым нагревом. Новый подход к прямому выделению ПАУ из почв [80] состоит в динамической экстракции во вращающейся спиральной колонке. Конкурентоспособность подхода пока не ясна.

Основной метод извлечения ПАУ из образцов воды – ТФЭ (таблица) на коммерческих патронах, главным образом с обращенной фазой C_{18} . Ведется поиск новых сорбентов для извлечения и концентрирования ПАУ: предложены пенополиуретаны [46], иммуносорбенты для извлечения пирена и флуорена [61], фторопласты и сорбенты на основе сверхсшитого полистирола [81], многостеночные углеродные нанотрубки [47].

Извлечение твердофазной микроэкстракцией [43] основано на существовании сильного сродства между ПАУ и наночастицами золота. Метод экологически безопасен и дешев, для анализа необходимо всего 500 мкл образца, для экстракции из одного образца требуется менее 100 мкл органического растворителя. Степень извлечения 83,3–95,7%.

Извлечение твердофазной микроэкстракцией обычно сочетают с определением газовой хроматографией [3]. Разработана методика извлечения ПАУ в полимерную пленку газохроматографического капилляра с последующей десорбцией в инжектор жидкостного хроматографа небольшим количеством органического растворителя [48].

Одним из разрабатываемых в последние годы методов извлечения примесей из жидких образцов является экстракция перемешивающим стержнем. Использовали [49] полисилоксановый стержень диаметром 1 мм и длиной 10 мм. Недостатком является длительность извлечения (3 ч). Синтезирован перемешивающий стержень из монолитного материала, полученного сополимеризацией октилметакрилата и этилендиметакрилата, который характеризуется большой скоростью сорбции и десорбции и коэффициентами концентрирования 150, 134 и 189 для фенантрена, антрацена и пирена соответственно [51]. Стержни можно использовать многократно.

Детекторы. В большинстве определений использовали флуоресцентный детектор (ФЛД), чувствительность которого выше, чем детектора с диодной матрицей (ДМД), работающего в УФ-области (таблица). Возможно использование масс-спектрометрического детектора. С его помощью определяли полярные производные нафталина в грунтовых водах вблизи га-

зогенераторной станции [45], окисленные ПАУ в пробах аэрозолей [35], моногидроксиметаболиты ПАУ в моче [71, 72]. Сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием необходимо при идентификации нового ПАУ $C_{28}H_{14}$ как продукта пиролиза толуола и ракетного топлива в сверхкритических условиях [82].

Предложено определять ПАУ по селективному тушению флуоресценции [83]. После разделения ПАУ методом ВЭЖХ детектировали спектр индуцированной лазером флуоресценции. Для селективного тушения флуоресценции замещенных ПАУ добавляли нитрометан, а незамещенных – диизопропилметан. Избирательное тушение флуоресценции ПАУ при обычной температуре наблюдали в ионной жидкости гексафторфосфате 1-бутил-3-метилимидазолия [84].

Разработан детектор по ионизации поверхности, совместимый с микроколоночной хроматографией с водно-метанольными элюентами [85]. Содержание в подвижной фазе до 50 об.% метанола не приводит к потере чувствительности детектирования. Детектор дает отклик в том числе и на ПАУ.

Экологический мониторинг

В окружающей среде содержание ПАУ контролируют и в России, и за рубежом. Опубликованы результаты исследования воды притоков Южного Байкала [86], атмосферного воздуха Санкт-Петербурга [38], почвы промышленного района Самары [59], донных отложений р. Белая [60, 87], нижнего течения р. Миссисипи и Мексиканского залива [88], атмосферного воздуха в Ла-Корунья (Испания) [39], пыли Криворожского металлургического завода (Украина) [64], сетей питьевого водоснабжения Гамбурга [89], окружающей среды г. Иоаннима (Греция) [90], атмосферы г. Оуаргла (Алжир) [91], отложений Балтийского моря и вод у побережья Германии [63], почвы префектуры Токусима (Япония) [56].

Многолетние наблюдения и контроль позволили выявить сезонную и межгодовую изменчивость содержания ПАУ в окружающей среде. Так, состав ПАУ во взвешенном веществе и растворимой фазе воды нижнего течения р. Миссисипи и Мексиканского залива различен и зависит от сезонных сбросов в течение года. В 1999 г. основным источником поступления ПАУ в залив была прибрежная эрозия [88]. Выполнен баланс по трем веществам: антрацену, бенз[а]пирену и бенз[g, h, i]перилену. Распределение ПАУ в воздухе г. Иоаннима изучено с учетом некоторых метеорологических параметров (температура,

влажность) [90]. Обнаружено повышенное содержание ПАУ в центре города, а также в начале недели. Среднее содержание бенз[а]пирена в воздухе варьировалось в диапазоне 0,32–2,63 нг/м³.

В донных отложениях Балтийского моря (Германия), отобранных на различной глубине, обнаружено от 11 до 1900 нг/г ПАУ в зависимости от места отбора пробы [63]. При этом наблюдалась корреляция между концентрацией ПАУ и содержанием органического углерода. Основными ПАУ, обнаруженными в поверхностных слоях почвы из разных мест префектуры Токусима, являлись флуорантен, пиррол, бенз[а]флуорантен и бенз[а]антрацен [56].

Вода сети водоснабжения северных пригородов Гамбурга имела посторонние привкусы и запах [89], что связано с присутствием на этих территориях заброшенных мест размещения воинских частей и поступлением в грунтовые воды продуктов разложения боеприпасов, изоляции кабелей и т.д. В сетях с питьевой водой на выходе со станции пробоподготовки обнаружены фенантрен, антрацен, флуорантен.

В пробах морской воды и донных отложений у побережья Испании обнаружены бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, бенз[g, h, i]перилен и индено[1,2,3-с, d]пирен [52].

Грунтовые воды вблизи газогенераторной станции оказались загрязненными 1- и 2-нафтовыми кислотами, 1- и 2-нафтилуксусными кислотами, 1-гидрокси-2-нафтойной кислотой, 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой и нафтил-2-метилантарной кислотой [45]. Концентрация бенз[а]пирена в поверхностных водах фоновых районов России не превышает 10–11 нг/л, в донных отложениях в среднем составляет 1–5 нг/г сухого остатка [1]. Серьезное загрязнение ПАУ водной экосистемы обнаружено в Стерлитамаке [87]. Анализ донных отложений р. Белая на отметках 100 м и 1000 м ниже биологических очистных сооружений показал резкий рост концентраций большинства ПАУ (за исключением антрацена) в последнем случае, что связано с частичной миграцией пятна загрязнений вниз по течению реки, а также из-за нарушения естественного течения реки. Содержание ПАУ (по бенз[а]пирену) на биологических очистных сооружениях, на отметке 100 м ниже и 1000 м ниже сооружений составляло 0,835 ПДК, 0,4555 и 2,685 ПДК соответственно.

Составлена карта распространения ПАУ в почве г. Самары [59]. По результатам анализа проб вблизи промышленных предприятий и транспортных путей Октябрьского района города обнаружено загрязнение

аценафтиленом, фенантреном, антраценом, пиреном и хризенном. Фоновые концентрации в поверхностных слоях почвы (именно там из-за наибольшего количества органического вещества концентрируется бенз[а]пирен) сельских районов России не превышают 5–8 нг/г [1].

Поскольку ПАУ из окружающей среды попадают и накапливаются в продуктах сельскохозяйственного производства и продуктах питания, установлены ПДК для зерна, копченых мясных, рыбных и жировых продуктов – 1 мкг/кг [2, 8]. К увеличению содержания ПАУ приводит и термическая обработка продовольственного сырья. Так, после термической обработки в домашних условиях (на гриле) мясных продуктов (Силезия, Польша) в говядине, свинине и мясе цып-

лят содержалось 2,43–16,10 нг/г ПАУ, что превышает ПДК [68]. Линейный диапазон методики определения ПАУ в обжаренном хлебе включает значения ПДК для зерна и составляет 0,323–9,40 мкг/кг [67]. В принципе, содержание бенз[а]пирена в зерне пшеницы может составлять от 0,68 до 1,44 мкг/кг, а в окороке и корейке – от 16,5 до 29,5 мкг/кг [1].

Таким образом, для безопасности человека необходим постоянный аналитический контроль содержания ПАУ, особенно канцерогенных и мутагенных представителей, в окружающей среде, продовольственном сырье и готовых пищевых продуктах. Последние научные разработки позволяют создавать более чувствительные, надежные и экспрессные методики контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М., 1996.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязнений почвы и опасных отходов. Практическое руководство. М., 2007.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. СПб., 2002.
4. EPA 550. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection. 1990. SOP 1-2-38. Revision 3-26-03.
5. Другов Ю.С., Родин А.А., Каимет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. М., 2005.
6. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. СПб., 2000.
7. Chromatography. MACHEREY-NAGEL. Ed. II. Germany, 2000. P. 409. Цит. по [2].
8. Васяров Г.Г. Методика выполнения измерений массовой доли бенз[а]пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве методом ВЭЖХ. БСГ-МВИ. М., 2002.
9. ПНД Ф 16.1.21-98. Рекламный проспект фирмы НПОР "Люмекс". СПб., 2006.
10. Лебедев Н.А. 6-я Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006". Самара, 26–30 сент., 2006: Тез докл. 2006. С. 191.
11. Горшков А.Г., Маринайте И.И. / 7-я конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока -2004". Новосибирск, 2004. С. 233.
12. Saito Y., Jojiri M., Shimizu Y., Jinno K. // J. Liq. Chromatogr. and Relat. Technol. 2004. **27**. N 2. P. 275.
13. Chowdhury M.A.J., Ihara H., Sagawa T., Hirayama C. // J. Liq. Chromatogr. and Relat. Technol. 2000. **23**. N 15. P. 2289.
14. Mifune M., Mori Y., Onoda M., Iwado A., Motohashi N., Naginaka J., Saito Y. // Anal. Sci., 1998. **14**. N 6. P. 1127.
15. Mifune M., Minato K., Kitamura Y., Okazaki K., Iwado A., Akizawa H., Haginaka J., Motohashi N., Saito Y. // Talanta. 2004. **63**. N 4. P. 1035
16. Fu H.-J., Feng Y.-G., Zhang Q.-H., Da S.-L., Zhang Y.-J. // Sepu. Chin. J. Chromatogr., 2000. **18**. N 3. P. 194. Цит. по: РЖХим, 2001-17Б2.616.
17. Hu Y.-L., Feng Y.-Q., Da S.-L. // J. Liquid. Chromatogr. and Relat. Technol. 2001. **24**. N 7. P. 957.
18. Li G.Q., Nguen Hung, Blewins D.D. The Pittsburgh Conference on Analyt. Chem. And Applied Spectroscopy. New Orleans, La, March, 2002: PITTCON, 2002. P. 772.
19. Williamsen E.J., Wilson J., Vincent A. The Pittsburgh Conference on Analyt. Chem. And Applied Spectroscopy. New Orleans, La, March, 2002: PITTCON, 2002. P. 769.
20. Kayillo S., Dennis G.K., Shalliker R.A. // J. Chromatogr. A. 2006. **1126**. N 1–2. P. 283.
21. Sun F., Ji X., Zhu T., Wang W., Lu Y. // Surhou Keji xulyuan xuebao Gong-cheng jishi ban. = J. Univ. Sci. and Technol. Suzhou. Eng. And Technol. 2004. **17**. N 4. P. 11. Цит. по: РЖХим, 2006-19Г316.
22. Lippa K.A., Sander L.C., Wise S.A. // Anal. Bioanal. Chem. 2004. **378**. N 2. P. 365.
23. Howerton S.B., McGuffin V.L. // Anal. Chem. 2003. **75**. N 14. P. 3539.
24. Howerton S.B., McGuffin V.L. // J. Chromatogr. A. 2004. **1030**. N 1–2. P. 3.
25. Tsuyoshi M. // Analyst. 2003. **128**. N 6. P. 611.
26. Champmartin C., Simon P., Delsaut Ph., Dorotte M., Bianchi B. // J. Chromatogr. A., 2007. **1142**. N 2. P. 164.
27. Saravanobhavan G., Hefferty A., Hodson P.V., Brown S.R. // J. Chromatogr. A. 2007. **1156**. N 1–2. P. 124.
28. Enache I., Dumitrescu V., Robert E., Pasquero M., Codet G. // Res. Roum. Chim. 2000. **45**. N 2. P. 119.
29. Shimmo M., Anttila P., Harmonen K., Hyotylainen T., Paatero J., Kulmala M., Riekkola M.-L. // J. Chromatogr. A. 2004. **1022**. N 1–2. P. 151.
30. Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A. // J. Chromatogr. A. 2007. **1152**. N 1–2. P. 70.
31. Anitescu G., Tavlarides L.L. // J. Supercrit. Fluids. 2006. **38**. N 2. P. 167 (Цит. по: РЖХим. 2007. 10-19Г290).
32. Garcia-Ayiso L.E., Luque de Castro M.D. // TRAC: Trends Anal. Chem. 2001. **20**. N 1. P. 28.
33. Bjorklund E., Nilssen T., Boward S. // TRAC: Trends Anal. Chem. 2000. **19**. N 7. P. 434.
34. Fu X.-T., Wang Z.-P., Bi L.-F. // Sepu = Chin. J. Chromatogr., 2000. **18**. N 4. P. 318 (Цит. по: РЖХим.. 2001. 17-19Г302).
35. Lintelmann J., Fischer K., Karg E., Shroppel A. // Anal. Bioanal. Chem. 2005. **381**. N 2. P. 508.
36. Bacaloni A., Cafaro C., De Giorgi L., Ruocco R., Zoccolillo L. // Ann. Chim. 2004. **94**. N 9–10. P. 751.

37. Pineiro-Iglesias M., Lopez-Mahia P., Vazquez-Blanco E., Muniategui-Lorenzo S., Prado-Rodriguez L., Fernandez-Fernandez E. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. **367**. N 1. P. 29.
38. Крылов А.И., Конопелько Л.А., Харитонов С.Г. /6-я Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКО-АНАЛИТИКА-2006". Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. С. 181.
39. Pineiro-Iglesias M., Vazquez-Blanco E., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prado-Rodriguez L. // *Ann. Chim. (Italica)*. 2000. **90**. N 5–6. P. 379.
40. Fan H., Sheng L., Tong H., Su Q., Yong G., Liu S. // *Fenxi ceshi xuebao = J. Instrum. Anal.* 2005. **24**. N 1. P. 103 (Цит. по: РЖХим. 2005. 24-19Г449).
41. Villar P., Callejon M., Alonso E., Jimenez J.C., Guiraum A. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. **524**. N 1–2. P. 295.
42. Pensado L., Blanco E., Casais M.C., Mejuto M.C., Martinez E., Carro A.M., Cela R. // *J. Chromatogr. A*. 2004. **1056**. N 1–2. P. 121.
43. Wang H., Campiglia A.L. // *Anal. Chem.* 2008. **80**. N 21. P. 8202.
44. Tao J., Wang C., Li B., Li G. // *Sepu = Chin. J. Chromatogr.* 2003. **21**. N 6. P. 599 (Цит. по: РЖХим. 2004. 18-19Г290).
45. Ohlenbusch G., Zwiener C., Meckenstock R.U., Frimmel F.H. // *J. Chromatogr. A*. 2002. **967**. N 2. P. 201.
46. Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н., Гурарий Е.Я., Кочетова М.В., Шнигун О.А., Золотов Ю.А. // *ЖАХ*. 2002. **57**. № 11. С. 1189.
47. Wang W.-D., Huang Y.-M., Shi W.-Q., Cao J. // *J. Chromatogr. A*. 2007. **1173**. N 1–2. P. 27.
48. Chen S., Hahn J., Quan X., Lim K., Yang F. // *Fenxi huaxue = Anal. Chem.* 2003. **31**. N 2. P. 171 (Цит. по: РЖХим. 2003. 14-19Г282).
49. Poop P., Bauer C., Pashke A., Montero L. // *Anal. chim. acta*. 2004. **504**. N 2. P. 307.
50. Bortolato S.A., Arancibia J.A., Escandar G.M. // *Anal. Chem.* 2009. **81**. N 19. P. 8074.
51. Huang X., Yuan D. // *J. Chromatogr. A*. 2007. **1154**. N 1–2. P. 152.
52. Gimeno R.A., Altelaar A.F.M., Marce R.M., Borrull F. // *J. Chromatogr. A*. 2002. **958**. N 1–2. P. 141.
53. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. /6-я Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКО-АНАЛИТИКА-2006". Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. С. 104.
54. Чернобровкин М.Г., Буздалина О.В., Куркина М.Ю., Хасыкова В.В., Марютина Т.А. /6-я Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006". Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. С. 49.
55. Criado A., Cardenas S., Gallego M., Varcarell M. // *J. Chromatogr. A*. 2004. **1050**. N 2. P. 111.
56. Korenaga T., Liu X., Tsukiyama Y. // *J. Health Sci.* 2000. **45**. N 5. P. 380 (Цит. по: РЖХим. 2004. 01-19Г307).
57. Pena M.T., Casais M.C., Mejuto M.C., Cela R. // *J. Chromatogr. A*. 2007. **1165**. N 1–2. P. 32.
58. Qian W., Ni J., Luo Y., Li X., Zou Q. // *Sepu = Chin. J. Chromatogr.* 2007. **25**. N 2. P. 221 (Цит. по: РЖХим. 2008. 4-19Г254).
59. Назаркин С.Г., Буланова А.В., Ларионов О.Г. /8-й Всерос. симпозиум по жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. М., 15–19 окт. 2001: Тез. докл. С. 54.
60. Сафарова В.И., Кудашева Ф.Х., Хатмуллина Р.М., Шайдулина Г.Ф., Китаева И.М. // *Башк. хим. журн.* 2004. **11**. № 4. С. 103.
61. Perez S., Barcelo D. // *Analyst*. 2000. **125**. N 7. P. 1273.
62. Pino V., Ayala J.H., Afonso A.M., Gonzalez V. // *Talanta*. 2001. **54**. N 1. P. 15.
63. Witt G., Trost E. // *Chemosphere*. 1999. **38**. N 7. P. 1603 (Цит. по: РЖХим. 2002. 02-19Г368).
64. Шкляев С.А., Сумская Н.Р., Решетняк Е.А., Ольховская Е.А. /4-я Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2000". Краснодар, тез. докл. С. 374.
65. Sanz-Landaluze J., Bartolome L., Zuloaga O., Gonzalez L., Dietz C., Camara C. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. **384**. N 6. P. 1331.
66. Goncalves C., De Rezende P.V., Alpendurada M.F. // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2001. **24**. N 19. P. 2943.
67. Kayali-Sayadi M.N., Rubio-Barroso S., Carcia-Iranzo R., Polo-Diez L.M. // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2000. **23**. N 12. P. 1913.
68. Janoszka B., Warzecha L., Blaszczyk U., Bodzek D. // *Acta Chromatogr.* 2004. N 14. P. 115.
69. Wegrzyn E., Grzeskiewicz S., Poplawska W., Glod B.K. // *Acta Chromatogr.* 2006. N 17. P. 233.
70. Белых Л.И., Рябчикова И.А., Тимофеева С.С., Пензина Э.Э., Мартынович Е.Ф. /6-я Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006". Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. С. 80.
71. Wang J.J., Frazer D.G., Law B., Lewis D.M. // *Analyst*. 2003. **128**. N 7. P. 864.
72. Xu X., Zhang J., Zhang L., Liu W., Weisel C.P. // *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2004. **18**. N 9. P. 2299 (Цит. по: РЖХим. 2005. 17-19Б150).
73. Navarro P., Cortazar E., Bartolome L., Deusto M., Rapaso J.C., Zuloaga O., Arana G., Etxebarria N. // *J. Chromatogr. A*. 2006. **1128**. N 1–2. P. 10.
74. Hartonen K., Bawadt S., Dybdahl H.P., Nyland K., Sporning S., Lund H., Oreld F. // *J. Chromatogr. A*. 2002. **958**. N 1–2. P. 239.
75. Kim C.-J., Won D.-B., Han K.-J., Park S.-J. // *Fluid Phas. Equil.* 2002. **198**. N 1. P. 51.
76. Zougagh M., Rios A., Valcarcel M. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. **524**. N 1–2. P. 279.
77. Hoogerbrugge R., Stolker A.A.M., Barendregt A., Hogendoorn E.A. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. **377**. N 4. P. 715.
78. Prevot A.B., Gulmini M., Zelano V., Pramauro E. // *Anal. Chem.* 2001. **73**. N 15. P. 3790.
79. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. **382**. N 6. P. 1413.
80. Fedotov P.S., Bauer C., Popp P., Wennrich R. // *J. Chromatogr. A*. 2004. **1023**. N 2. P. 305.
81. Кадомцева Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. /2-я Всерос. конф. по аналитической химии "Аналитика России". Краснодар, 7–12 октября 2007: Тез. докл. С. 207.
82. McClaine J.W., Ona J.O., Wornat M.J. // *J. Chromatogr. A*. 2007. **1138**. N 1–2. P. 175.
83. Howerton S.B., Goodpaster J.V., McGuffin V.L. // *Anal. Chim. Acta*. 2002. **459**. N 1. P. 61.
84. Fetcher K.A., Pandey Sh., Storey I.K., Henricks A.E., Pandey Si. // *Anal. Chim. Acta*. 2002. **453**. N 1. P. 89.
85. Kishi H., Fujii T. // *The Pittsburgh Conference on Analyt. Chem. And Applied Spectroscopy*. New Orleans, La, March, 2002: PITTCON, 2002. P. 763 (Цит. по: РЖХим. 2003. 2-19Г67).

86. *Маринайте И.И.* // Оптика атмосф. и океана. 2006. **19**. № 6. С. 499.
87. *Гуськов В.Ю.* Экология и мы. Материалы респ. студенческой науч.-практ. конф. Уфа, май 2004. Тез. докл. С. 19.
88. *Mitra S., Bianchi T.S.* // Mar. Chem. 2003. **82**. N 3–4. P. 273. DVGW Energ. Wasser-Prax. 2007. **58**. N 4 (Цит. по: РЖХим. 2008. 10-19И250).
88. *Sikalos T.I., Paleologos E.K., Karayannis M.I.* // Talanta. 2002. **58**. N 3. P. 497.
89. *Yassaa Noureddine, Meclati Brahim Youces, Cecinato Angelo, Marino Fabio, Balducci Catia* // Ann. Chim. (Italica). 2001. **91**. N 9–10. P. 577.

Поступила в редакцию 20.09.10

MODERN STATE HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

E.M. Basova, V.M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

The review is devoted to recent researches in the field of high pressure liquid chromatography (HPLC) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). The existing certificated techniques, development on synthesis new sorbents for separation of PAH isomeres and study of the mechanism of keeping are discussed; modern methods of extraction and concentration PAH, mainly, from samples of an environments to the subsequent definition by a method HPLC; necessity of the analytical control of pollution PAH in an environment, food raw material and products of a feed(meal).

Key words: *high pressure liquid chromatography, polycyclic aromatic hydrocarbons, objects of an environment.*

Сведения об авторах: *Басова Елена Михайловна* – профессор Международного университета природы, общества и человека “Дубна”, докт. хим. наук; *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru).