

УДК 543.544.33

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ХЛОР- И НИТРОПРОИЗВОДНЫХ В ПОЧВЕ

© Е. А. Белинская, Г. В. Зыкова, С. Ю. Семёнов, Г. Г. Финаков¹*Статья поступила 19 августа 2015 г.*

Описана высокочувствительная и селективная комплексная методика определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), их хлор- и нитропроизводных в почве, включающая их экстракционное извлечение из почвы, очистку экстрактов от мешающих определению соединений, хроматографическое разделение ПАУ на три группы соединений, концентрирование и хромато-масс-спектрометрическое определение. Диапазон определяемых содержаний ПАУ/хлор-, нитроПАУ в почве составляет 0,1 – 100 мкг/кг. Разработанная методика применена для анализа почв различных функциональных зон г. Москвы: выявлены зоны с превышением ПДК бенз[а]пирена (для 66 % проанализированных проб), приведены уровни распределения ПАУ по территории города.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды; хлор- и нитропроизводные полициклических ароматических углеводородов; анализ почвы; экстракция; хромато-масс-спектрометрия.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой органические соединения, содержащие два или более конденсированных бензольных колец и образующиеся в процессе высокотемпературных природных и техногенных реакций [1]. Отнесение ПАУ к приоритетным загрязнителям основывается главным образом на их распространенности, миграционной способности, а также наличии у ряда соединений этого класса канцерогенных, мутагенных и тератогенных свойств [2 – 6].

Всемирная организация здравоохранения рекомендовала внести в список контролируемых приоритетных загрязнителей 16 незамещенных ПАУ [2 – 5]. Суммарное содержание этих соединений в объектах окружающей среды не нормируется. В России для оценки загрязненности почв установлена ПДК самого токсичного представителя группы ПАУ — бенз[а]пирена, которая составляет 20 мкг/кг [7]. Значение соответствующего европейского норматива в 5 раз выше — 100 мкг/кг [8, 9]. В некоторых странах Европы, например в Нидерландах, загрязнение почв ПАУ оценивают по суммарному содержанию 10 соединений: антрацена, бенз[а]антрацена, бенз[к]флуорантена, бенз[г,h,i]перилена, бенз[а]пирена, индено[1,2,3-с,d]пирена, нафталина, фенантрена, флуорантена, хризена. Значение этого норматива составляет 1000 мкг/кг [10].

По литературным данным [11 – 13] токсические свойства отмечены также у хлор- и нитрозамещенных

ПАУ. В перечень контролируемых соединений, помимо 16 приоритетных ПАУ, были включены потенциально опасные соединения: 15 нитро- и 7 хлорпроизводных ПАУ, а также полихлорированные нафталины (ПХН) [14].

При определении широкого круга ПАУ/хлор-, нитроПАУ повышаются требования к селективности и чувствительности метода анализа, так как необходимо разделение нескольких десятков контролируемых соединений на следовом уровне в объектах анализа, содержащих большое число химических загрязнителей других классов. Обязательным условием получения достоверных результатов комплексного определения ПАУ/хлор-, нитроПАУ является использование стандартных образцов данных высокотоксичных соединений.

Анализ современной методической базы по определению ПАУ/хлор-, нитроПАУ показал, что существующие методики имеют ограничения по количеству одновременно определяемых веществ. Широкое распространение для определения ПАУ получили методы ВЭЖХ и ГХ с использованием различных детекторов, в частности, эти методы реализованы в методиках агентства по защите окружающей среды США (US EPA) [15 – 17]. Поскольку стандартные колонки для ВЭЖХ и капиллярные колонки, используемые в ГХ, не обеспечивают полного разделения всех приоритетных ПАУ, достоверность идентификации соединений может быть дополнительно повышена за счет применения высокоселективных детекторов, например масс-спектрометрического [20]. Большинство аттестованных российских методик позволяет определять бенз[а]пирен в различных объ-

¹ Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства (ФГУП НТЦ РХБГ ФМ БА России), Москва, Россия; e-mail: eabelinsk@yandex.ru

ектах методами ВЭЖХ и ГХ [18, 19, 21]. Однако обоснованность использования бенз[а]пирена в качестве индикатора загрязнений окружающей среды ПАУ весьма проблематична.

Хлорзамещенные ПАУ определяют методом ГХ с детектором электронного захвата, предел обнаружения 2-хлорнафталина в воде составляет 1 мкг/дм³ [22].

Метод препаративной ВЭЖХ позволяет выполнять очистку и разделение экстрактов ПАУ с получением узкой фракции, содержащей преимущественно целевые соединения, которые определяют с применением диодно-матричного или флуоресцентного детекторов [23]. В литературе описано определение нитрозамещенных ПАУ с помощью жидкостной препаративной хроматографии с детектированием методом низкотемпературной люминесценции [24]. В препаративной ВЭЖХ имеют дело с большими объемами или высокими концентрациями вещества в пробе, для увеличения производительности целесообразно использовать многоколоночный вариант в сочетании с градиентным элюированием [25]. Для разделения соединений применяют препаративные колонки с цианопропилсиликагелем или цианопропилдиметилсиликагелем длиной 100 – 250 мм, внутренним диаметром 6 – 20 мм и толщиной фазы 20 – 12 мкм. Разделение проводят при комнатной температуре и скорости потока растворителя 30 см³/мин. В качестве растворителя используют высокочистый ацетонитрил, а также метанол [26]. Однако данный способ весьма трудоемок, дорог и не позволяет использовать внутренние стандарты для количественной оценки, что приводит к высокой погрешности измерений.

Для определения нитроПАУ в пробах сложного состава применяют метод газовой хроматографии с масс-спектрометрией высокого разрешения [27], а также времяпролетной масс-спектрометрией [23, 28].

Помимо традиционных инструментальных методов, для определения ПАУ широкое применение получили экспресс-методы, в частности иммунохимический анализ [29, 30]. Методика ЕРА № 4035 [29] позволяет определять ПАУ в пробах почвы с чувствительностью тестовых наборов 1 мкг/кг. Определение ПАУ в объектах окружающей среды и продуктах питания проводят методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа [30].

Сравнение инструментальных методов определения ПАУ в почвах показало преимущество хромато-масс-спектрометрии по чувствительности, избирательности, возможности применения внутренних стандартов-имитаторов [27, 31]. Целью исследования являлись разработка высокочувствительной и избирательной комплексной методики определения целого ряда ПАУ, включая их хлор- и нитропроизводные, в почвах и апробация разработанной методики при обследовании почв различных функциональных зон г. Москвы.

При изучении литературных данных по подготовке проб почвы к определению ПАУ [31 – 35] установлено, что в процессе пробоподготовки следует исключить все виды температурного или какого-либо другого «жесткого» воздействия, способствующего образованию смолистоасфальтовых соединений, разложению или образованию ПАУ/хлор-, нитроПАУ (по экспериментальным данным работы [33]).

Для экстракции использовали экспрессный метод, основанный на ультразвуковой обработке проб органическим растворителем (УЗЭ). Преимуществом предложенной ультразвуковой экстракции является сокращение на порядок величины времени экстракции и концентрирования, уменьшение объема используемых высокочистых растворителей при сохранении высокой эффективности и воспроизводимости извлечения ПАУ/хлор-, нитроПАУ из почвы. Известно [32], что при определении ПАУ предпочтительны растворители или их смеси умеренной полярности. При использовании смесей различных органических растворителей было установлено, что наибольшее извлечение достигается в случае смеси гексана и хлористого метилена (40 : 60 по объему). В таблице приведены основные характеристики экстракции проб почвы с применением ультразвуковой обработки проб и аппарата Сокслета.

Выбирали оптимальные условия очистки экстрактов проб почвы от мешающих соединений и разделения ПАУ/хлор-, нитроПАУ на фракции (хлорПАУ, незамещенные ПАУ и нитроПАУ). Использовали различные хроматографические сорбенты: активированный силикагель (Kieselgel, 70 – 230 мкм, Merk), щелочной оксид алюминия (100 – 200 мкм, Bio-Rad), флорисил (PR, 150 – 250 мкм, Supelco), активированную медь (150 – 500 мкм, Fluka). Выделение трех групп соединений ПАУ выполняли элюирующими

Характеристики экстракции ПАУ из проб почвы

Характеристика	УЗЭ	Аппарат Сокслета
Время экстракции (циклическое)	45 мин	16 ч
Смесь растворителей	гексан:хлористый метилен (40:60)	Гексан:ацетон (1:1)
Расход растворителей, см ³	100	280
Введенная добавка ПАУ, мкг/кг	10	10
Найденная добавка ПАУ, мкг/кг	8,7	9,2
Извлечение аналитов (¹³ C), %	70 – 87	85 – 95

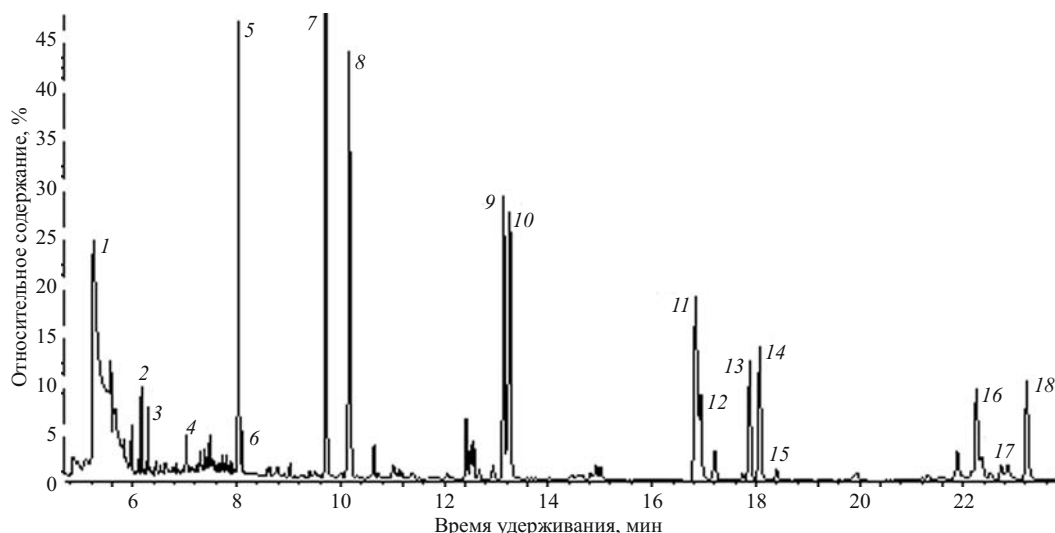


Рис. 1. Масс-хроматограмма проб почвы: 1 — нафталин; 2 — аценафтилен; 3 — аценафтен; 4 — флуорен; 5 — фенантрен; 6 — антрацен; 7 — флуорантен; 8 — пирен; 9 — бенз[а]антрацен; 10 — хризен; 11 — бенз[б]флуорантен; 12 — бенз[к]флуорантен; 13 — бенз[е]пирен; 14 — бенз[а]пирен; 15 — перилен; 16 — индено[1,2,3-с,д]пирен; 17 — дибенз[а,һ]антрацен; 18 — бенз[г,һ,і]перилен

смесью перегнанных растворителей различной полярности — гексана (ТУ 6-09-3375-73, хч) и хлористого метилена (ТУ 6-09-06-856-71, хч).

Использование изотопно-меченых (^{13}C) и дейтерированных (D) стандартов-имитаторов и инструментальных стандартов ПАУ/хлор-, нитроПАУ в разработанной методике позволяет контролировать эффективность извлечения аналитов из почвы, стабильность работы масс-спектрометра и эффективность хроматографического разделения соединений.

Хромато-масс-спектрометрический анализ выполняли в режиме регистрации выбранных ионов. Выбор оптимальной программы анализа позволил провести хроматографическое разделение пар незамещенных ПАУ: антрацена и фенантрена, хризена и бенз[а]антрацена, бенз[б]флуорантена и бенз[к]флуорантена, дибенз[а,һ]антрацена и индено[1,2,3-с,д]пирена с применением неполярных колонок типа DB-5MS, HP-5MS, RXI-5MS.

В работе использовали хроматограф Agilent 7890A/5975C с масс-селективным детектором и капиллярной колонкой RXI-5MS длиной 30 м (внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина неподвижной фазы — 0,25 мкм). Анализ выполняли при следующих условиях: расход газа-носителя (гелия) — 1,2 см³/мин без деления потока; температура инжектора — 275 °C; начальная температура термостата колонок — 75 °C; выдержка при начальной температуре — 0,5 мин; скорость нагрева — 25 °C/мин до 245 °C и 4 °C/мин до конечной температуры (330 °C); температура интерфейса — 280 °C; энергия электронов — 70 эВ; режим детектирования — селективное ионное детектирование (SIM).

На рис. 1 представлена масс-хроматограмма очищенного экстракта почвы, полученная с использованием разработанной методики анализа.

Разработанная методика определения ПАУ/хлор-, нитроПАУ аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под номером ФР.1.31.2011.10087 [36]. При валидации методики оценивали правильность (методом «введено — найдено»), сходимость и воспроизводимость результатов определения, диапазон линейности градуировочной зависимости, а также избирательность методики.

Для проверки правильности методики в подготовленную к анализу пробу почвы массой 5 г с содержанием определяемых компонентов ниже предела определения вносили добавки немеченых стандартных растворов аналитов для градуировки с концентрациями, соответствующими началу, середине и концу диапазона определяемых содержаний. Каждая проба была проанализирована не менее 10 раз в разные дни с интервалом в 5 – 7 дней.

Результаты определения ПАУ/хлор-, нитроПАУ методом «введено — найдено» при введении 10 мкг/кг аналита приведены ниже:

Аналит	Найдено, мкг/кг
Нафталин	9,3 ± 0,9
Аценафтилен	10,2 ± 1,0
Аценафтен	10,7 ± 1,0
Флуорен	11,2 ± 1,1
Фенантрен	8,4 ± 0,8
Антрацен	10,1 ± 0,9
Флуорантен	11,1 ± 1,1
Пирен	10,2 ± 1,0
Бенз[а]антрацен	10,9 ± 1,1
Хризен	11,3 ± 1,1
Бенз[б]флуорантен	10,1 ± 1,0
Бенз[к]-флуорантен	9,2 ± 0,9
Бенз[е]пирен	9,8 ± 0,9
Бенз[а]пирен	11,5 ± 1,1
Перилен	8,9 ± 0,8
Индено[1,2,3-с,д]пирен	12,2 ± 1,1

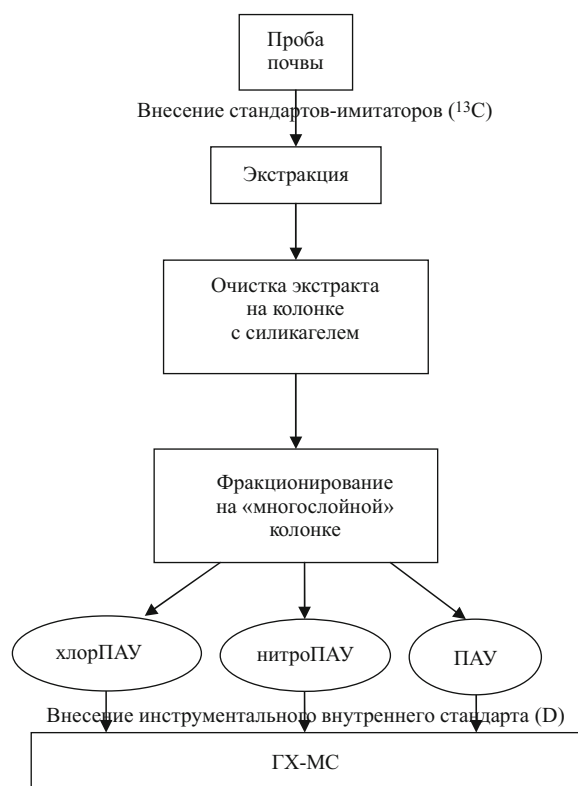


Рис. 2. Схема анализа проб почвы при определении ПАУ/хлор-, нитроПАУ методом хромато-масс-спектрометрии

Бенз[<i>g,h,i</i>]перилен	10,3 ± 0,9
Дибенз[<i>a,h</i>]антрацен	9,0 ± 0,8
Полихлорнафталины:	
1,2,3,4-тетраХН	9,1 ± 0,9
1,3,5,7-тетраХН	8,7 ± 0,8
1,2,3,5,7-пентаХН	10,4 ± 0,9
1,2,3,5,6,7-гексаХН	9,64 ± 0,9
1,2,3,4,5,6,7-гептаХН	11,3 ± 1,1
октаХН.	9,2 ± 0,9
1-Нитропирен	10,8 ± 1,0
2-Нитрофлуорен	9,8 ± 0,9
3-Нитрофлуорантен	9,3 ± 0,9
6-Нитрохризен	8,5 ± 0,8

Как видно из приведенных данных, результаты определения являются правильными в пределах относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$. Стандартное отклонение не превышало 20 % отн.

Для оценки приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости, пробы были проанализированы не менее 10 раз в разные дни в двух разных лабораториях. Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не превышало предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$.

На рис. 2 представлена схема определения ПАУ/хлор-, нитроПАУ в пробе почвы методом хромато-масс-спектрометрии.

Диапазон определяемых содержаний ПАУ/хлор-, нитроПАУ составляет 0,1 – 100 мкг/кг при массе ана-

лизируемой пробы 2 – 10 г. Показатель точности измерений не превышает $\pm 75\%$ [37].

В рамках исследования проведена апробация разработанной методики определения ПАУ/хлор-, нитроПАУ в почве на территории различных функциональных зон г. Москвы.

Отбор проб почвы в 35 точках проводили в августе 2012 г. в соответствии с нормативными документами [38, 39]. Для проведения отбора была разработана программа, характеризующая различные функциональные зоны: парки, промзоны, жилые зоны. Отбор пробы проводили на площадке размером 10×10 м с глубины от 0 до 5 см методом конверта. Объединенную пробу составляли путем смешивания пяти точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Высушенные до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре пробы почвы тщательно перемешивали, измельчали до размера частиц менее 250 мкм и анализировали по разработанной методике.

Найденное содержание бенз[*a*]пирена в пробах почвы колебалось от 10 мкг/кг на северо-западе города (ул. Лыковская) до 740 мкг/кг на востоке (парк Измайлово). Среднее содержание бенз[*a*]пирена в почве г. Москвы составило 130 мкг/кг. В 66 % исследованных проб было отмечено в среднем шестикратное превышение значения ПДК бенз[*a*]пирена, в 31 % проб наблюдалось превышение европейского норматива содержания бенз[*a*]пирена в почве.

На рис. 3 представлено распределение бенз[*a*]пирена в почвах г. Москвы. На территории жилых районов концентрация бенз[*a*]пирена в основном не превышает значения ПДК. Во всех точках промышленных и парковых зон наблюдается существенное превышение норматива. Содержание экотоксиканта в почве увеличивается с запада на восток.

При сопоставлении найденных концентраций 10 незамещенных ПАУ в почвах г. Москвы с приведенным значением европейского норматива было отмечено, что суммарное содержание 10 ПАУ в почвах ниже европейского норматива (за небольшим исключением почв городских парков и промышленных зон). Распределение концентраций суммы 10 ПАУ в городских почвах показано на рис. 4.

Превышение суммарной концентрации 10 ПАУ наблюдается:

на востоке города — парк Измайлово (МО-34) — 6118 мкг/кг; ул. Перовская (МО-27) — 2438 мкг/кг; шоссе Энтузиастов (МО-123) — 2231 мкг/кг;

на юго-востоке — ул. Южнопортовая (МО-39) — 3561 мкг/кг; Люблино (МО-45) — 1576 мкг/кг;

на юге — пересечение Варшавского шоссе и ул. Нагатинской (МО-14) — 1627 мкг/кг;

в центре — Нескучный сад (МО-117) — 2295 мкг/кг;

на севере — Ленинградский проспект (МО-121) — 2804 мкг/кг, ул. Приозерная (МО-1) — 1699 мкг/кг.

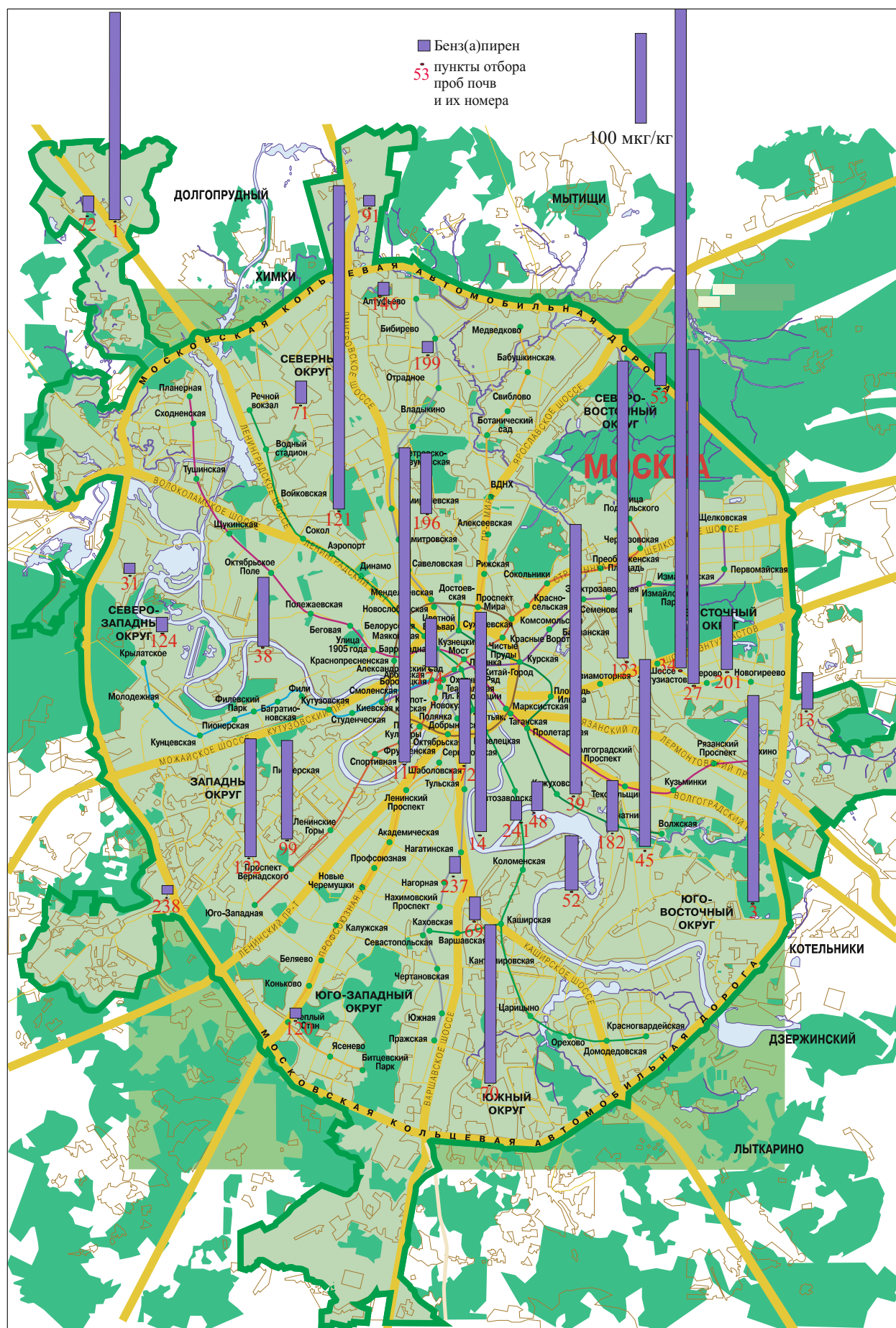
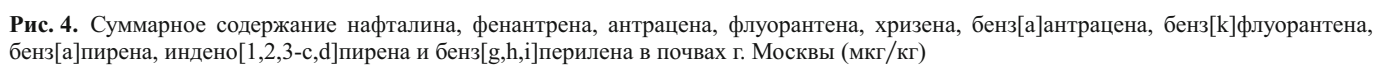


Рис. 3. Содержание бенз[а]пирена в почвах г. Москвы (мкг/кг)



Максимальное содержание ПАУ выявлено в точке отбора на территории парка Измайлово (бенз[а]пирен — 740 мкг/кг; суммарное содержание 10 ПАУ — 6118 мкг/кг, 16 ПАУ — 8521 мкг/кг).

Обнаружено загрязнение почв хлор- и нитрозамещенными ПАУ, высокие содержания которых отмечены на тех же площадках мониторинга, где наблюдалось превышение ПДК бенз[а]пирена и 10 незамещенных ПАУ. Суммарное содержание полихлорнафталинов колебалось в пределах 0,9 – 3,8 мкг/кг. Содержание (мкг/кг) некоторых нитрозамещенных ПАУ составляло:

2-нитрофлуорен — 1,1 – 82,4; 1-нитропирен — 0,1 – 4,9; 3-нитрофлуорантен — 0,9 – 51,1; 6-нитрохризен — 0,4 – 14,8.

Полученные экспериментальные данные показали высокую степень корреляции ($K = 0,975$ и $K = 0,977$) суммарного содержания 10 индикаторных и 16 приоритетных незамещенных ПАУ соответственно и высокотоксичного бенз[а]пирена. По всей вероятности, источник поступления бенз[а]пирена и остальных незамещенных ПАУ идентичен.

При сопоставлении результатов, полученных в настоящей работе, с данными предыдущих наблюдений [40] выявлено снижение концентрации незамещенных ПАУ в 14 точках отбора. В большинстве случаев этот факт объясняется ежегодным проведением поверхностных рекультивационных работ на территории города [41].

Максимальные концентрации ПАУ по результатам как данного исследования, так и восьмилетнего мониторинга почвенного покрова г. Москвы, наблюдаются в ЮВАО, ВАО и ЦАО, минимальные — в ЮЗАО и СЗАО.

Таким образом, разработана и метрологически аттестована высокочувствительная и избирательная комплексная методика определения ПАУ/хлор-, нитроПАУ в почве методом хромато-масс-спектрометрии, позволяющая определять высокотоксичные соединения при их содержании на два порядка величины ниже ПДК. Авторами получены новые экспериментальные данные по загрязнению почв ПАУ различных функциональных зон г. Москвы, в ходе работы были выявлены площадки с существенным превышением российского и европейского нормативов содержания ПАУ в почвах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В. Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. — 323 с.
2. Kumar B., Verma V. K., Kumar S., Sharma C. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential soils from an Indian city near power plants area and assessment of health risk for human population / Polycyclic Aromatic Compounds. 2014. Vol. 34. N 3. P. 191 – 213.
3. World Health Organization. International agency for research on cancer. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures / IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 92. — Lyon, France, 2010.

4. Myers S. R., Zamora R., Ali Y., et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in amniotic fluid samples from smokers and nonsmokers / Polycyclic Aromatic Compounds. 2008. Vol. 28. N 1. P. 39 – 66.
5. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons / Environmental Health Criteria. Vol. 202. — Geneva, 1998. — 883 p.
6. URL: <http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/161-Chapter7> (дата обращения 17.03.2016).
7. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. — М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. — 15 с.
8. Guidelines on remediation of contaminated sites / Danish Environmental Protection Agency. Denmark, 2002. — 290 p.
9. Canadian soil quality guidelines / Environment Canada. Canada, 2004. — 12 p.
10. Circular of target values and intervention values for soil remediation / Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. — Netherlands, 2000. — 11 p.
11. Flowers L., Rieth S. H., Cogliano V. J., et al. Health assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures: current practices and future directions / Polycyclic Aromatic Compounds. 2002. Vol. 22. N 3 – 4. P. 811 – 821.
12. Chlorinated naphthalins / Concise International Assessment Document 34. — Geneva: WHO, 2001. — 62 p.
13. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons / Environmental Health Criteria. Vol. 229. — Geneva, 2003. — 447 p.
14. Белинская Е. А., Зыкова Г. В., Семёнов С. Ю. Современные подходы к анализу полициклических ароматических углеводородов, а также хлор- и нитрозамещенных аналогов в почве / Актуальные проблемы экологии и природопользования. 2009. Вып. 11. С. 39 – 42.
15. US EPA Method 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Revision 0. 1986. — 13 p.
16. US EPA Method 8100. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Revision 0. 1986. — 10 p.
17. US EPA Method 610. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Revision. 1984. — 25 p.
18. Бартулевич Я., Ягов Г. В. Аналитические методы определения полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Питиевая вода. 2001. № 6. С. 11 – 14.
19. МУК 4.1.1062–01. Хромато-масс-спектрометрическое определение труднелетучих органических веществ в почве и отходах производства потребления. — М.: Минздрав России, 2001. — 9 с.
20. БСТ-МВИ-03-03. Методика выполнения измерений массовой доли бенз[а]пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве методом высокочувствительной жидкостной хроматографии. — М.: ЗАО БиоХимМак СТ, 2003. — 20 с.
21. US EPA Method 625 / Base/Neutrals, Acids and Pesticides, Revision 0. 1984. — 42 p.
22. US EPA Method 612 / Chlorinated Hydrocarbons, Revision 0. 1984. — 20 p.
23. Цымбалюк К. К., Деньга Ю. М., Антонович В. П. Определение полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8. № 2. С. 50 – 62.
24. Levinskii S. S., Khitrovo I. A., Krivosheeva L. V. Unified procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives by low-temperature luminescence / J. Anal. Chem. 2001. Vol. 56. N 12. P. 1098 – 1104.
25. Зайдель-Моргенштерн А. Препаративная градиентная хроматография / Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2003. Т. 47. № 1. С. 80 – 89.
26. Manual for marine monitoring in the combine programme of HELCOM. Part B. Annex B13. Appendix 1. Technical note on the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. 2012. — 13 p.
27. Walsh C. P., Schrlau J., Simonich S. M. Development and use of a method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticide concentrations in freshly fallen snow / Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. Vol. 35. N 1 – 4. P. 57 – 73.
28. Schnelle-Kreis J., Welthagen W., Sklorz M., Zimmerman R. Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles / J. Sep. Sci. 2005. Vol. 28. N 14. P. 1648 – 1657.
29. US EPA Method 4035. Soil Screening For Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay, Revision 0. 1996. — 10 p.
30. Лобанова А. Ю., Шуталева Е. А., Горячева И. Ю. и др. Определение полиароматических углеводородов в продуктах питания

- и объектах окружающей среды методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа / Экология. 2007. Т. 8. С. 169 – 183.
31. Цымбалюк К. К., Деньга Ю. М., Антонович В. П. Оптимизация процедуры определения полициклических ароматических углеводородов в черноморских донных отложениях / Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6. № 2. С. 110 – 117.
 32. Itoh N., Aoyagi Y., Takatsu A. Certified reference material for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment from the National Metrology Institute of Japan / Anal. Bioanal. Chem. 2009. Vol. 393. N 8. P. 2039 – 2049.
 33. Khan Z., Troquet J., Vachelard C. Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils / Int. J. Environ. Sci. Tech. 2005. Vol. 5. N 3. P. 275 – 286.
 34. Rubailo A. I., Oberenko A. V. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants / J. Siberian Federal University. Chemistry. 2008. Vol. 1. N 4. P. 344 – 354.
 35. Von Lau E. E., Suyin Gan, Hoon Kiat N. G. Remediation of PAH contaminated soil using vegetable oil: a potential solution for land availability problems in growing cities / Universitas 21 International Graduate Research Conference: Sustainable Cities for the Future. Melbourne & Brisbane. Nov 29 – Dec 5 2009. P. 89 – 92.
 36. ФР.1.31.2011.10087. Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов, включая их хлор- и нитропроизводные (ПАУ/хлор, нитроПАУ) в пробах почв, грунтов, донных отложений методом хромато-масс-спектрометрии. — М.: МИ ФМБА России, 2009. — 24 с.
 37. РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 63 с.
 38. ГОСТ 17.4.3.01–83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 4 с.
 39. ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. — М.: Стандартинформ, 2008. — 4 с.
 40. Агапкина Г. И., Чиков П. А., Шелепчиков А. А. и др. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Москвы / Вестн. Моск. ун-та. Серия 17. Почвоведение. 2007. № 3. С. 38 – 46.
 41. URL: http://www.rosreestr.ru/kadast/zemlya_monit/rek_zem (дата обращения 24.09.14)
- ## REFERENCES
1. Maistrenko V. N., Klyuev N. A. Ékologo-analiticheskii monitoring stoikikh organicheskikh zagryaznitelei [Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants]. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2004. — 323 p. [in Russian].
 2. Kumar B., Verma V. K., Kumar S., Sharma C. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential soils from an Indian city near power plants area and assessment of health risk for human population / Polycyclic Aromatic Compounds. 2014. Vol. 34. N 3. P. 191 – 213.
 3. World Health Organization. International agency for research on cancer. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures / IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 92. — Lyon, France, 2010.
 4. Myers S. R., Zamora R., Ali Y., et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in amniotic fluid samples from smokers and nonsmokers / Polycyclic Aromatic Compounds. 2008. Vol. 28. N 1. P. 39 – 66.
 5. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons / Environmental Health Criteria. Vol. 202. — Geneva, 1998. — 883 p.
 6. URL: <http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/161-Chapter7> (accessed 17.03.2016).
 7. GN 2.1.7.2041-06. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve [The maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the soil]. — Moscow: Federal'nyi tsentr gigeny i épidemiologii Rospotrebnadzora, 2006. — 15 p. [in Russian].
 8. Guidelines on remediation of contaminated sites / Danish Environmental Protection Agency. Denmark, 2002. — 290 p.
 9. Canadian soil quality guidelines / Environment Canada. Canada, 2004. — 12 p.
 10. Circular of target values and intervention values for soil remediation / Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. — Netherlands, 2000. — 11 p.
 11. Flowers L., Rieth S. H., Coglian V. J., et al. Health assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures: current practices and future directions / Polycyclic Aromatic Compounds. 2002. Vol. 22. N 3 – 4. P. 811 – 821.
 12. Chlorinated naphthalenes / Concise International Assessment Document 34. — Geneva: WHO, 2001. — 62 p.
 13. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons / Environmental Health Criteria. Vol. 229. — Geneva, 2003. — 447 p.
 14. Belinskaya E. A., Zykova G. V., Semenov S. Yu. Sovremennyye podkhody k analizu polititsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov, a takzhe khlor- i nitrozameshchennykh analogov v pochve [Modern approaches to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, and chloro- and nitro-substituted analogs in soil] / Akt. Probl. Ékol. Prirodopol'z. 2009. N 11. P. 39 – 42 [in Russian].
 15. US EPA Method 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Revision 0. 1986. — 13 p.
 16. US EPA Method 8100. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Revision 0. 1986. — 10 p.
 17. US EPA Method 610. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Revision. 1984. — 25 p.
 18. Bartulevich Ya., Yagov G. V. Analiticheskie metody opredeleniya polititsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy / Pit'evaya voda. 2001. N 6. P. 11 – 14 [in Russian].
 19. MUK 4.1.1062–01. Khromato-mass-spektrometricheskoe opredelenie trudnoletuchikh organicheskikh veshchestv v pochve i otkhodakh proizvodstva potrebleniya [Chromato-mass-spectrometry determination of volatility organic matter in the soil and waste products of consumption. Methodical instructions]. — Moscow: Minzdrav Rossii, 2001. — 9 p. [in Russian].
 20. BST-MVI-03-03. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi doli benz[a]pirena v prodovol'stvennom syr'e, pishchevykh produktakh i pochve metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii [A method for measuring the mass fraction of benz[a]pyrene in food raw materials, food and soil by high performance liquid chromatography]. — Moscow: ZAO BioKhimMak ST, 2003. — 20 p. [in Russian].
 21. US EPA Method 625 / Base/Neutrals, Acids and Pesticides, Revision 0. 1984. — 42 p.
 22. US EPA Method 612 / Chlorinated Hydrocarbons, Revision 0. 1984. — 20 p.
 23. Tsybalyuk K. K., Den'ga Yu. M., Antonovich V. P. Opredelenie polititsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy [Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment and objects] / Metody Ob'ekty Khim. Analiza. 2013. Vol. 8. N 2. P. 50 – 62 [in Russian].
 24. Levinskii S. S., Khitrovo I. A., Krivosheeva L. V. Unified procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives by low-temperature luminescence / J. Anal. Chem. 2001. Vol. 56. N 12. P. 1098 – 1104.
 25. Seidel-Morgenstern A. Preparativnaya gradientnaya khromatografiya [Preparative gradient chromatography] / Ros. Khim. Zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva). 2003. Vol. 47. N 1. P. 80 – 89 [in Russian].
 26. Manual for marine monitoring in the combine programme of HELCOM. Part B. Annex B13. Appendix 1. Technical note on the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. 2012. — 13 p.
 27. Walsh C. P., Schrlau J., Simonich S. M. Development and use of a method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticide concentrations in freshly fallen snow / Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. Vol. 35. N 1 – 4. P. 57 – 73.
 28. Schnelle-Kreis J., Welthagen W., Sklorz M., Zimmerman R. Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles / J. Sep. Sci. 2005. Vol. 28. N 14. P. 1648 – 1657.
 29. US EPA Method 4035. Soil Screening For Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay, Revision 0. 1996. — 10 p.
 30. Lobanova A. Yu., Shutaleva E. A., Goryacheva I. Yu., et al. Opredelenie poliaromaticeskikh uglevodorodov v produktakh pitaniya i ob'ektakh okruzhayushchei sredy metodom polyarizatsionnogo fluoretsentnogo immunoanaliza [Determination of polyaromatic hydrocarbons in food and environmental samples by fluorescence polarization immunoassay] / Ékologiya. 2007. Vol. 8. P. 169 – 183 [in Russian].
 31. Tsybalyuk K. K., Den'ga Yu. M., Antonovich V. P. Optimizatsiya protsedury opredeleniya polititsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov v chernomorskikh donnykh otlozheniyakh [Optimization procedures for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in the Black Sea sediments] / Metody Ob'ekty Khim. Analiza. 2011. Vol. 6. N 6. P. 110 – 117 [in Russian].
 32. Itoh N., Aoyagi Y., Takatsu A. Certified reference material for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment from the Na-

- tional Metrology Institute of Japan / Anal. Bioanal. Chem. 2009. Vol. 393. N 8. P. 2039 – 2049.
33. **Khan Z., Troquet J., Vachelard C.** Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils / Int. J. Environ. Sci. Tech. 2005. Vol. 5. N 3. P. 275 – 286.
34. **Rubailo A. I., Oberenko A. V.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants / J. Siberian Federal University. Chemistry. 2008. Vol. 1. N 4. P. 344 – 354.
35. **Von Lau E. E., Suyin Gan, Hoon Kiat N. G.** Remediation of PAH contaminated soil using vegetable oil: a potential solution for land availability problems in growing cities / Universitas 21 International Graduate Research Conference: Sustainable Cities for the Future. Melbourne & Brisbane. Nov 29 – Dec 5 2009. P. 89 – 92.
36. FR.1.31.2011.10087. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi doli politsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov, vklyuchaya ikh khlor- i nitroproizvodnye (PAU/khlor, nitroPAU) v probakh pochv, gruntov, donnykh otlozhenii metodom khromato-mass-spektrometrii [Methods of measurement of the mass fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, including chloro- and nitro derivatives (PAH/chloro-, nitroPAH) in soil samples, soil sediments by gas chromatography-mass spectrometry]. — Moscow: MI FMBA Rossii, 2009. — 24 p. [in Russian].
37. RMG 61--2010 GSI. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki. --- Moscow.: Standartinform, 2013. --- 63_p. [in Russian].
38. RF State Standard GOST 17.4.3.01–83. Pochvy. Okhrana prirody. Obshchie trebovaniya k otboru prob [Soils. Environmental protection. General requirements for sampling]. — Moscow: Standartinform, 2013. — 63 p. [in Russian].
39. RF State Standard GOST 17.4.4.02 – 84. Pochvy. Okhrana prirody. Metody otbora i podgotovki prob dlya khimicheskogo, bakteriologicheskogo, gelmintologicheskogo analiza. [Standard Soils. Environmental protection. Methods of sampling and sample preparation for chemical, bacteriological, helminthological analysis]. — Moscow: IPK Izd-vo standartov, 2004. — 4 p.
40. **Agapkina G. I., Chikov P. A., Shelepchikov A. A., et al.** Politsiklicheskie aromatischeskie uglevodorody v pochvakh Moskvy [Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Moscow] / Vestnik MGU. Ser. 17. Pochvovedenie. 2007. N 3. P. 38 – 46 [in Russian].
41. URL: http://www.rosreestr.ru/kadastr/zemlya_monit/rek_zem (accessed 24.09.14)