

Полициклические ароматические углеводороды: характеристики, источники, нормирование, спектроскопические методы определения (обзор)

© 2021. О. А. Плотникова, к. х. н., доцент,
Г. В. Мельников, д. х. н., профессор,
Е. И. Тихомирова, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.,
410054, Россия, г. Саратов ул. Политехническая, д. 77,
e-mail: plotnikova_o_a@mail.ru

В обзоре представлена актуальная информация об известных экотоксикантах – полициклических ароматических углеводородах (ПАУ). Данные вещества встречаются в природе повсеместно: в геологических отложениях, почве, воздухе, воде, снеге, в растительных и животных тканях. Многие из представителей ПАУ проявляют канцерогенную, мутагенную и тератогенную активность, что диктует необходимость постоянного контроля и мониторинга их содержания в различных средах. В нашей стране контроль за содержанием вредных веществ регулируется санитарно-гигиеническими нормами. Индикаторным представителем ПАУ признан бенз[а]пирен, отнесённый к 1 классу опасности. Для данного канцерогена установлены следующие нормативы содержания: в атмосферном воздухе поселений предельно допустимая концентрация среднесуточная ПДК_{с.с.} = 0,000001 мг/м³, в воздухе рабочей зоны предельно допустимая концентрация среднесменная ПДК_{с.с.} = 0,00015 мг/м³, в воде ПДК = 0,00001 мг/л, в почве ПДК = 0,02 мг/кг.

Широкое распространение ПАУ в следовых концентрациях и их способность накапливаться в различных объектах вызывает необходимость разработки эффективных методов их анализа. Особое внимание в обзоре уделено современным спектроскопическим методам определения ПАУ в объектах окружающей среды: спектрофотометрическим и люминесцентным. Сравнительный анализ методов позволяет заключить, что по чувствительности методы молекулярного люминесцентного анализа, как правило, превосходят методы спектрофотометрии. Главные ограничения методов люминесцентного анализа связаны с недостаточно высокой универсальностью и селективностью. Перспективными являются дальнейшие исследования по усовершенствованию спектроскопических методов контроля, направленные на устранение мешающих воздействий и улучшение селективности и чувствительности методов анализа многокомпонентных смесей ПАУ в экологическом мониторинге окружающей среды.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), источники ПАУ, влияние на здоровье, спектроскопические методы, поглощение, люминесценция.

Polycyclic aromatic hydrocarbons: characteristics, sources, standardization, spectroscopic determination methods (review)

2021. O. A. Plotnikova ORCID: 0000-0003-2715-044X,
G. V. Melnikov ORCID: 0000-0002-4708-2256,
E. I. Tikhomirova ORCID: 0000-0001-6030-7344,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Politechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,
e-mail: plotnikova_o_a@mail.ru

The review presents relevant data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): physical and chemical characteristics, sources of release into the environment, impact on human health, sanitary and hygienic regulation, methods of sample preparation and detection. PAHs are found everywhere in nature: in geological sediments, soil, air, water, snow, plant and animal tissues. Many of the PAHs exhibit carcinogenic, mutagenic, and teratogenic activity. The content of PAHs, as a class of organic pollutants with a complex mechanism of action, should be mainly controlled during environmental monitoring. All measures to reduce the level of environmental pollution in Russia are based on control over the content of harmful substances, which is regulated by sanitary and hygienic standards.

The wide distribution of PAHs in trace concentrations and their ability to accumulate in various objects necessitates the development of effective methods for their control. Special attention in the review is paid to modern spectroscopic methods for the determination of PAHs in environmental objects: spectrophotometry, low-temperature Shpol'skii luminescence, molecular fluorescence analysis, micellar-stabilized and solid-phase luminescence, phosphorescence at room temperature, and fluorescence resonance energy transfer. A comparative analysis of the methods allows us to conclude that the sensitivity of the methods of molecular luminescence analysis, as a rule, exceeds the methods of spectrophotometry. The main limitations of the methods of molecular luminescence analysis are associated with insufficiently high versatility and selectivity.

Further studies to improve spectroscopic control methods aimed at eliminating interfering influences and improving the selectivity and sensitivity of methods for analyzing multicomponent PAH mixtures in environmental monitoring are promising.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sources of PAHs, effect on human health, spectroscopic methods, absorption, luminescence.

Экономическое развитие страны в современных условиях невозможно без технического прогресса, широко развитой промышленности и транспортной сети, что ведёт к возникновению проблем загрязнения окружающей среды. Значительную угрозу для здоровья людей и состояния природных экосистем представляют экотоксиканты полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1]. Для эффективного мониторинга ПАУ крайне важным является выбор подходящих методов их обнаружения и пробоподготовки [2]. Низкие уровни ПДК для ПАУ диктуют необходимость применения для их аналитического определения высокочувствительных и селективных методов инструментального анализа. Кроме этого, желательными являются такие характеристики метода, как экспрессность и упрощённая пробоподготовка. В связи с этим для анализа ПАУ перспективными можно назвать различные спектроскопические методы [3], которые находят всё более широкое применение в экологическом мониторинге, контроле пищевых продуктов и лекарственных препаратов. Эти методы связаны по своей природе с процессами поглощения или испускания электромагнитного излучения в результате переходов между квантованными энергетическими уровнями молекул.

Целью настоящего обзора является анализ современных данных о ПАУ, об их физико-химических характеристиках, источниках поступления в окружающую среду, влиянии на здоровье человека, санитарно-гигиеническом нормировании, методах подготовки проб и обнаружения, в частности, спектроскопических методах анализа.

Объекты и методы исследования

Обзор охватывает литературные источники 2008–2021 гг. Поиск проведён в российских и иностранных базах данных при помощи по-

исковых систем Яндекс, Google, Scopus и Web of Science по следующим ключевым словам: «полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)», «источники ПАУ», «влияние ПАУ на здоровье», «спектроскопические методы определения ПАУ». Найденная информация систематизирована в соответствии с разделами статьи.

Характеристика и источники ПАУ

ПАУ представляют собой большую группу органических соединений с двумя или более конденсированными ароматическими кольцами. Кольца могут располагаться по прямой линии, под углом или в виде кластерных соединений [1]. ПАУ – это неполярные гидрофобные соединения, растворимость которых в воде колеблется в широких пределах (табл. 1). Они проявляют липофильные свойства, вследствие чего их концентрация в водных организмах может на несколько порядков превосходить содержание ПАУ в воде. В целом, чем больше размер молекулы, тем менее она растворима.

За последние несколько десятилетий степень загрязнения объектов окружающей среды (ОС) ПАУ увеличилась в связи с ростом промышленной деятельности [5–8]. В ОС ПАУ могут поступать в результате разливов нефти. ПАУ образуются в качестве побочных продуктов при процессах высокотемпературной переработки органического сырья, главным образом, на нефтеперерабатывающих, коксохимических, алюминиевых и асфальтовых производствах. Большую роль в антропогенном образовании ПАУ играет автотранспорт. Из природных источников можно отметить лесные пожары, вулканическую деятельность, синтез некоторыми растениями и микроорганизмами, метеоритную пыль.

Для выявления и оценки выбросов загрязняющих веществ используются диагностические соотношения ПАУ, которые могут со-

Таблица 1 / Table 1

Полициклические ароматические углеводороды, принятые Агентством по охране окружающей среды США как приоритетные загрязнители окружающей среды / Polycyclic aromatic hydrocarbons accepted by United States Environmental Protection Agency as priority environmental pollutants

ПАУ PAHs	Химическая формула Chemical formula	Относительная молекулярная масса (количество бензольных колец) Relative molecular weight (number of benzene rings)	Растворимость в воде [4] Solubility in water [4]		Индекс токсичности [1] Toxicity index [1]
			моль/л mol/L	г/л g/L	
Нафталин Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128,17 (2)	2,684 · 10 ⁻⁴	3,440 · 10 ⁻²	–
Аценафтилен Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152,19 (3)	2,582 · 10 ⁻⁵	3,930 · 10 ⁻³	–
Аценафтен Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154,21 (3)	2,250 · 10 ⁻⁵	3,470 · 10 ⁻³	–
Флуорен Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166,22 (3)	1,014 · 10 ⁻⁵	1,685 · 10 ⁻³	–
Фенантрен Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178,24 (3)	6,003 · 10 ⁻⁶	1,070 · 10 ⁻³	–
Антрацен Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178,24 (3)	4,470 · 10 ⁻⁷	7,967 · 10 ⁻⁵	–
Флуорантен Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202,25 (4)	1,019 · 10 ⁻⁶	2,060 · 10 ⁻⁴	0,034
Пирен Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202,25 (4)	6,526 · 10 ⁻⁷	1,320 · 10 ⁻⁴	–
Бенз[а]антрацен Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228,30 (4)	4,117 · 10 ⁻⁸	9,400 · 10 ⁻⁶	0,033
Хризен Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228,30 (4)	7,884 · 10 ⁻⁹	1,800 · 10 ⁻⁶	0,26
Бенз[б]флуорантен Benzo[b]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252,32 (5)	5,945 · 10 ⁻⁹	1,500 · 10 ⁻⁶	0,1
Бенз[к]флуорантен Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252,32 (5)	4,320 · 10 ⁻⁹	1,090 · 10 ⁻⁶	0,01
Бенз[а]пирен Benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252,32 (5)	7,213 · 10 ⁻⁹	1,820 · 10 ⁻⁶	1,0
Дибенз[а, h]антрацен Dibenz[a, h]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278,36 (5)	2,150 · 10 ⁻⁹	5,985 · 10 ⁻⁷	1,4
Бенз[g, h, i]перилен Benzo[g, h, i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276,34 (6)	9,409 · 10 ⁻¹⁰	2,600 · 10 ⁻⁷	1,0
Индено[1,2,3-cd]пирен Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276,34 (6)	6,876 · 10 ⁻¹⁰	1,900 · 10 ⁻⁷	0,1

Примечание: прочерк в таблице означает отсутствие данных.
Note: a dash in the table means no data.

стоять из алкилзамещённых и незамещённых ПАУ. Определение источника поступления ПАУ с помощью соотношений ПАУ описаны в работах [9, 10].

Нахождение ПАУ в окружающей среде

ПАУ встречаются в природе повсеместно. Доказано их присутствие в геологических отложениях, почве, воздухе, воде, снеге, в расти-

тельных и животных тканях [5–7]. ПАУ могут загрязнять воздух в составе промышленных выбросов, эмиссия ПАУ возможна также из почвы или подземных вод. ПАУ перемещаются в атмосфере в виде взвешенных в воздухе микрочастиц. Они переносятся воздушными потоками и оседают в виде сухих или мокрых отложений. С течением времени ПАУ могут подвергаться деструкции под воздействием ультрафиолетового диапазона солнечного

света или в результате реакций с другими химическими веществами.

Оседая в озёрах и реках, они опускаются на дно, некоторые проникают сквозь слой почвы в грунтовые воды. Различные группы микроорганизмов в осадке, толще воды и почве могут разрушать некоторые ПАУ, причём, чем выше молекулярный вес, тем меньше скорость распада.

Влияние на здоровье человека, санитарно-гигиеническое нормирование ПАУ

ПАУ включены Стокгольмской конвенцией (2001 г.) в ряд стойких органических загрязнителей. Токсичность ПАУ для человека значительно зависит от структуры их молекулы. Принято считать, что наибольшую активность проявляют соединения, содержащие 4–6 бензольных кольца.

Попадая в организм, ПАУ аккумулируются в жировых тканях, откуда затем поступают в циркулирующую кровь, вызывая изменения органов и тканей. Угрозу представляют не только сами ПАУ, но и продукты их метаболизма, зачастую более опасные, чем исходные

соединения. Выявлена связь между содержанием ПАУ в ОС и ростом онкологических и ряда других заболеваний населения [11].

Наиболее подвержены воздействию ПАУ работники различных отраслей промышленности, например, химической и перерабатывающей, а также курильщики. При длительном воздействии происходит нарушение функции сосудов, повышается риск развития рака лёгких [12]. При некоторых видах высоко температурой обработки и приготовлении продуктов питания (сушке, копчении) также могут образовываться соединения данного класса веществ [13].

Поскольку ПАУ обладают сильной канцерогенностью, тератогенностью, мутагенностью и генотоксичностью [14, 15], они наносят большой ущерб здоровью человека и животных. Очевидно, что содержание ПАУ, как класса органических загрязнителей со сложным механизмом действия и относительной устойчивостью в ОС, необходимо преимущественно контролировать при экологическом мониторинге [16].

Агентство по охране окружающей среды США провозгласило 16 незамещённых ПАУ в качестве приоритетных загрязнителей

Таблица 2 / Table 2
Гигиенические нормативы содержания ПАУ в Российской Федерации
Hygienic standards for PAHs content in the Russian Federation

ПАУ PAHs	Атмосферный воздух городских и сельских поселений Atmospheric air of urban and rural settlements	Воздух рабочей зоны Work area air	Вода Water	Почва Soil
Антрацен Anthracene	ОБУВ = 0,01 мг/м ³	–	–	–
Аценафтен Acenaphthene	ОБУВ = 0,07 мг/м ³	ПДК _{м.р.} = 10 мг/м ³ (3 класс опасности)	–	–
Бенз[а]пирен Benzo[a]pyrene	ПДК _{с.с.} = 0,000001 мг/м ³ ПДК _{ср.год.} = 0,000001 мг/м ³ (1 класс опасности), канцероген	ПДК _{с.с.} = 0,00015 мг/м ³ (1 класс опасности), канцероген	ПДК = 0,00001 мг/л (1 класс опасности), канцероген	ПДК = 0,02 мг/кг (1 класс опасности)
Дибенз[а,h]- антрацен Dibenz[a,h]- anthracene	ПДК _{с.с.} = 0,005 мг/м ³ (1 класс опасности), канцероген	–	–	–
Нафталин Naphthalene	ПДК _{м.р.} = 0,007 мг/м ³ ПДК _{ср.год.} = 0,003 мг/м ³ (4 класс опасности)	ПДК _{м.р.} = 20 мг/м ³ (4 класс опасности)	ПДК = 0,01 мг/л (4 класс опасности)	–
Пирен Pyrene	ОБУВ = 0,001 мг/м ³	ПДК _{м.р.} = 0,03 мг/м ³ (1 класс опасности)	–	–
Фенантрен Phenanthrene	ОБУВ = 0,01 мг/м ³	ПДК _{м.р.} = 0,8 мг/м ³ (2 класс опасности)	–	–

(табл. 1). Приоритетным органическим токсикантом 1-го класса опасности, в частности, является бенз[а]пирен, и на его присутствие обращают пристальное внимание при нормировании качества ОС в Российской Федерации. Сводные данные основных гигиенических нормативов ПАУ, указанные в СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», представлены в таблице 2. Для атмосферного воздуха городских и сельских поселений в таблице указаны: ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия, ПДК_{с.с.}, ПДК_{ср.год.}, ПДК_{м.р.} – среднесуточная, среднегодовая и максимально разовая ПДК, соответственно; для воздуха рабочей зоны приведены ПДК_{с.с.}, ПДК_{м.р.} – среднесменная и максимально разовая ПДК.

Методы предварительной подготовки проб и обнаружения ПАУ

Следует отметить, что для эффективного мониторинга ПАУ в различных средах крайне важной задачей является выбор подходящих методов предварительной обработки проб [17]. Методы экстракции ПАУ разнообразны: твёрдофазная, Сокслета, ультразвуковая, сверхкритическая жидкостная, с помощью микроволнового излучения, в псевдоожиженном слое и противоточная хроматография и др. [2, 16]. После предварительной обработки образца и отделения ПАУ применяются различные методы для качественного или количественного их определения. Обычно используются хроматографические методы с различными, в том числе флуоресцентными способами детекции, хромато-масс-спектрометрия, иммунологические методы, капиллярный электрофорез, электрохимический анализ и другие методы [16]. Определёнными преимуществами для определения ПАУ обладают спектроскопические методы, поскольку отличительной чертой их молекул является способность к поглощению и люминесценции под действием УФ излучения. Далее приведём краткую характеристику некоторых спектроскопических методов, применяемых для анализа ПАУ.

Спектроскопические методы определения ПАУ

Спектрофотометрия – один из наиболее часто используемых методов обнаружения, позволяющий определять оптическую плот-

ность вещества на определённой длине волны или в диапазоне длин волн. Спектрофотометрические методы более экономичны и просты по сравнению с такими методами, как хроматография и электрофорез. Спектрофотометры сравнительно недороги, обладают определённой степенью точности, что обуславливает их широкое использование для обнаружения ряда веществ, в том числе ПАУ в различных объектах [18]. Однако анализ многокомпонентных смесей данным методом без предварительного разделения затруднён. Для цели улучшения селективности в случае перекрытия спектров веществ в реальных образцах применяют различные методы, например, основанные на использовании частных наименьших квадратов и расширенных производных при анализе спектров [19].

Низкотемпературная люминесценция Шпольского – метод тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии. Суть эффекта Шпольского заключается в том, что при низких температурах молекулы некоторых сложных органических веществ, внедрённых в кристаллическую матрицу нормальных парафиновых углеводородов, дают квазилинейчатые спектры люминесценции высокого разрешения. Метод применяется для определения ПАУ в различных объектах ОС. Повысить качество определения различных ПАУ можно использованием лазера в качестве источника возбуждения флуоресценции, а также применением синхронной флуоресцентной спектроскопии [20]. Следует отметить, что сложность низкотемпературных условий анализа, а также нерастворимость некоторых веществ в применяемых в спектроскопии Шпольского растворителях является ограничением в широком распространении этого метода.

Молекулярно-флуоресцентный анализ – это метод анализа, который позволяет качественно и количественно анализировать вещество на основе характеристик и интенсивности спектров флуоресценции. Метод более чувствителен, чем ультрафиолетовая спектрофотометрия, однако может быть применён только для веществ, способных излучать флуоресценцию [21]. Данный метод широко применяется для количественного определения ПАУ в различных средах [22–25]. Для быстрого и высокоселективного определения ПАУ может применяться синхронная флуоресцентная спектроскопия [26].

Мицеллярно-стабилизированная люминесценция – люминесценция, наблюдаемая в мицеллярных средах. Организованные среды

нашли широкое практическое применение в молекулярной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии. Солюбилизация гидрофобных веществ в микрофазе организованной системы существенно увеличивает интенсивность аналитического сигнала. Водные мицеллярные среды могут применяться в качестве удовлетворительной альтернативы органическим растворителям для экстракции, поскольку они гораздо менее токсичны, проще в обращении, дешевле и экологичнее [21].

Твёрдофазная люминесценция (адсорбционно-люминесцентный анализ) – люминесценция сорбированного на твёрдой поверхности вещества. Основное отличие люминесценции в растворе и люминесценции на твёрдой поверхности в том, что в твердофазной люминесценции (ТФЛ) молекулы вещества обычно адсорбируются на подложке-матрице: фильтровальной бумаге, силикагеле, пенополиуретане, асбесте и др. При этом молекулы сконцентрированы на поверхности, становятся относительно изолированными, их столкновения ограничены, уменьшается вероятность процессов тушения, что позволяет с высокой чувствительностью определять многие органические и неорганические вещества при комнатной температуре.

В аналитической практике в сочетании с различными спектроскопическими методами широко применяется предварительная твердофазная экстракция (сорбционное концентрирование) аналита [27]. Процесс сорбционного концентрирования успешно совмещен с люминесцентным определением ПАУ непосредственно в фазе сорбента [28, 29]. Для анализа ПАУ применён люминесцентный датчик на основе целлюлозной матрицы, модифицированной цетилтриметиламмоний бромидом [30]. Использование метода ТФЛ для контроля содержания ПАУ в водных средах и обеспечения эффективной очистки сточных или природных загрязнённых вод описано в работах [31, 32]. Исследовано влияние типа матрицы на процесс сорбционного концентрирования пирена в гомогенных и гетерогенных растворах с последующим его определением методом ТФЛ [33].

Фосфоресценция при комнатной температуре (ФКТ) – метод, основанный на регистрации фосфоресценции веществ при комнатной температуре. Спектры фосфоресценции ПАУ более разнесены по длинам волн, что облегчает идентификацию веществ в их смеси. Однако для регистрации фосфоресценции часто необходимо введение в систему

дополнительных веществ, например, тяжёлых металлов, позволяющих интенсифицировать процесс энергетического перехода атомов из возбуждённого синглетного в триплетное состояние, из которого возможно фосфоресцентное излучение [34]. Для обнаружения ПАУ с помощью ФКТ применяется синергетический субстрат из мезопористых наночастиц диоксида кремния и дезоксихолата натрия [35].

Флуоресцентный резонансный перенос энергии – это явление передачи энергии между двумя флуоресцентными молекулами, которые находятся очень близко друг к другу. Данным методом предложено определять ПАУ с помощью оптического сенсора, изготовленного из нанотрубок TiO_2 NTs, модифицированного квантовыми точками CdTe [36]. При этом квантовые точки использовались в качестве донора, а ПАУ в качестве акцептора энергии. Сообщается, что по сравнению с прямой флуоресцентной спектроскопией, чувствительность метода при определении бенз[а]пирена увеличена примерно на два порядка, при этом мешающее влияние других компонентов значительно снижено.

Заключение

В результате различных процессов в ОС могут поступать различные экотоксиканты, в том числе ПАУ. Многие из представителей веществ данного класса обладают канцерогенной, мутагенной и тератогенной активностью. При этом нужно учитывать, что даже при следовых концентрациях некоторые ПАУ могут представлять опасность для здоровья населения и состояния природных экосистем. В связи с этим содержание данных веществ необходимо обязательно контролировать в объектах ОС, при этом выбор подходящего метода исследования является основополагающей задачей.

В экологическом мониторинге ПАУ успешно применяются спектроскопические методы исследования. Они широко используются для определения данных экотоксикантов как в самостоятельном исполнении, так и в составе детекторов. Сравнительный анализ данных методов позволяет заключить, что по чувствительности методы молекулярного люминесцентного анализа, как правило, превосходят методы спектрофотометрии. Селективность люминесцентных методов может быть несколько выше, так как для качественной идентификации возможно использование нескольких видов спектров (возбуждения,

флуоресценции, фосфоресценции), а также явление флуоресцентного резонансного переноса энергии. Главные ограничения методов молекулярного люминесцентного анализа связаны с недостаточно высокой универсальностью и селективностью. Действительно, если практически все вещества поглощают в УФ-, видимой или в ближней ИК-областях, то далеко не все из них обнаруживают способность к люминесценции. Однако для определения ПАУ данные методы весьма перспективны, поскольку ПАУ являются известными люминофорами.

По мере возрастания требований к информации при организации контроля и мониторинга состояния ОС, данных, получаемых одним методом, становится недостаточно. В связи с этим в последние годы начали развиваться подходы, основанные на совместном использовании разных методов оптической спектроскопии, а также методов, позволяющих сочетать предварительное концентрирование (например, сорбционное) с анализом непосредственно в фазе сорбента, что повышает чувствительность метода и позволяет снизить пределы обнаружения ПАУ.

На наш взгляд, дальнейшие разработки могут быть направлены на устранение мешающих воздействий и улучшение селективности и чувствительности спектроскопических методов для анализа многокомпонентных смесей в реальных объектах ОС.

References

1. Smola V.I. PAHs in the environment: Problems and solutions: No. 1. Moskva: Poligraf servis, 2013. 383 p. (in Russian).
2. Maystrenko V.N., Klyuev N.A. Environmental and analytical monitoring of persistent organic pollutants. Moskva: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2013. 328 p. (in Russian).
3. Wang L., Pang S., Zhou G. Recent advances in spectroscopy technology for trace analysis of persistent organic pollutants // *Applied Sciences*. 2019. V. 9 No. 17. Article No. 3439. doi: 10.3390/app9173439
4. Yalkowsky S.H., Yan H., Jain P. Handbook of aqueous solubility data. 2nd ed. CRC Press, 2010. 1620 p.
5. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016. V. 25. No. 1. P. 107–123. doi: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011
6. Lawal A.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review // *Cogent Environmental Science*. 2017. V. 3. No. 1. Article No. 1339841. doi: 10.1080/23311843.2017.1339841
7. Alegbeleye O.O., Opeolu B.O., Jackson V.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical review of environmental occurrence and bioremediation // *Environmental Management*. 2017. V. 60. No. 4. P. 758–783. doi: 10.1007/s00267-017-0896-2
8. Gabov D.N., Yakovleva E.V., Vasilevich M.I., Vasilevich R.S. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow cover near the enterprises of the fuel and energy complex of Vorkuta city // *Geokologiya. inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*. 2019. No. 1. P. 24–37 (in Russian).
9. Tsibart A.S., Gennadiev A.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review) // *Eurasian Soil Science*. 2013. V. 46. No. 7. P. 728–741. doi: 10.1134/S1064229313070090
10. Khaustov A.P., Redina M.M. Chemical markers based on the concentration ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental components // *Voda: khimiya i ekologiya*. 2014. No. 12. P. 98–107 (in Russian).
11. Slezakova K., Castro D., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.D., Morais S., Pereira M.D. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks // *Atmospheric Research*. 2013. V. 127. No. 7. P. 141–147. doi: 10.1016/j.atmosres.2012.06.009
12. Barath S., Mills N.L., Lundbäck M., Törnqvist H., Lucking A.J., Langrish J.P., Söderberg S., Boman C., Westerholm R., Löndahl J., Donaldson K., Mudway I.S., Sandström T., Newby D.E., Blomberg A. Impaired vascular function after exposure to diesel exhaust generated at urban transient running conditions // *Particle and Fibre Toxicology*. 2010. V. 7. No. 19. P. 1–11. doi: 10.1186/1743-8977-7-19
13. Singh L., Varshney J.G., Agarwal T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food // *Food Chemistry*. 2016. V. 199. P. 768–781. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.12.074
14. Ifegwu O. C., Anyakora C. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Part I. Exposure // *Advances in Clinical Chemistry*. 2015. V. 72. P. 277–304. doi: 10.1016/bs.acc.2015.08.001
15. Yang L., Zhang H., Zhang X., Xing W., Wang Y., Bai P., Zhang L., Hayakawa K., Toriba A., Tang N. Exposure to atmospheric particulate matter-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their health effects: A review // *International journal of environmental research and public health*. 2021. V. 18. No. 4. Article No. 2177. doi: 10.3390/ijerph18042177
16. Zhang Q., Liu P., Li S., Zhang X., Chen M. Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2020. V. 43. No. 13–14. P. 425–444. doi: 10.1080/10826076.2020.1746668
17. Gorshkov A.G., Izosimova O.N., Kustova O.V. Determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in water at the trace level // *Journal of Analytical*

Chemistry. 2019. V. 74. No. 8. P. 771–777. doi: 10.1134/S1061934819080082

18. Bosch Ojeda C., Sanchez Rojas F. Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011: A review // *Microchemical Journal*. 2013. V. 106. P. 1–16. doi: 10.1016/j.microc.2012.05.012

19. Abdel-Aziz O., El Kosasy A.M., El-Sayed Okeil S.M. Comparative study for determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons 'PAHs' by a new spectrophotometric method and multivariate calibration coupled with dispersive liquid-liquid extraction // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. V. 133. P. 119–129. doi: 10.1016/j.saa.2014.05.059

20. Zhang W., Lin D.-L., Zou Z.-X., Li Y.-Q. A novel approach for simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by Shpol'skii non-linear variable angle synchronous fluorescence spectrometry // *Talanta*. 2017. V. 71. No. 4. P. 1481–1486. doi: 10.1016/j.talanta.2006.07.022

21. Morales T.V., Esponda S.M., Rodríguez J.J.S., Aaron S.F., Aaron J.J. Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2010. V. 29. No. 1. P. 1–42. doi: 10.20450/mjccce.2010.170

22. Greene L., Elzey B., Franklin M., Fakayode S.O. Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and chiral-PAH analogues-methyl- β -cyclodextrin guest-host inclusion complexes by fluorescence spectrophotometry and multivariate regression analysis // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 174. P. 316–325. doi: 10.1016/j.saa.2016.11.047

23. Pena E.A., Ridley L.M., Murphy W.R., Sowa J.R., Bentivegna C.S. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw menhaden fish oil using fluorescence spectroscopy: Method development // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2015. V. 34. P. 1946–1958. doi: 10.1002/etc.3015

24. Adegoke O., Forbes P.B.C. L-Cysteine-capped core/shell/shell quantum dot-graphene oxide nanocomposite fluorescence probe for polycyclic aromatic hydrocarbon detection // *Talanta*. 2016. V. 146. P. 780–788. doi: 10.1016/j.talanta.2015.06.023

25. Alarcon F., Baez M.E., Bravo M., Richter P., Escandar G.M., Olivieri A.C., Fuentes E. Feasibility of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils via unfolded partial least-squares/residual bilinearization and parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrices // *Talanta*. 2013. V. 103. P. 361–370. doi: 10.1016/j.talanta.2012.10.080

26. Samokhvalov A. Analysis of various solid samples by synchronous fluorescence spectroscopy and related

methods: A review // *Talanta*. 2020. V. 2016. Article No. 120944. doi: 10.1016/j.talanta.2020.120944

27. Bortolato S.A., Arancibia J.A., Escandar G.M. A novel application of nylon membranes to the luminescent determination of benzo[a]pyrene at ultra trace levels in water // *Analytica Chimica Acta*. 2008. V. 613. No. 2. P. 218–227. doi: 10.1016/j.aca.2008.03.004

28. Dyachuk O.A. Ecological-analytical luminescent pyrene determination on a modified cellulose matrix // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010. V. 53. No. 12. P. 14–17 (in Russian).

29. Dyachuk O.A., Mel'nikov G.V., Gubina T.I., Tikhomirova E.I. Cellulose matrix modification for ecotoxicants luminescence analysis // *Khimicheskaya fizika*. 2012. V. 31. No. 10. P. 21–24 (in Russian).

30. Dyachuk O.A. Luminescent sensor for polycyclic aromatic hydrocarbons ecotoxicants determination // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. No. 3. P. 27–30 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-3-027-030

31. Tikhomirova E.I., Plotnikova O.A., Atamanova O.V., Istrashkina M.V., Koshelev A.V., Podolsky A.L. The use of multicomponent adsorption filters in water purification systems and luminescent control of ecotoxicant content // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 1. P. 73–81. doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-073-081

32. Plotnikova O.A., Tikhomirova E.I. Luminescent control of polycyclic aromatic hydrocarbons content in water systems // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. V. 288. Article No. 012022. doi: 10.1088/1755-1315/288/1/012022

33. Plotnikova O.A., Mel'nikov A.G., Tikhomirova E.I., Adylova A. Zh. Matrix type effect on sorption concentration process and luminescent determination of pyrene // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2020. V. 14. P. 145–151. doi: 10.1134/S1990793120010261

34. Dyachuk O.A. Phosphorescence of ecotoxicants PAH on solid modified matrices // *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*. 2013. No. S3. P. 62–70 (in Russian).

35. Qin J., Li X., Feng F., Pan Q., Bai Y., Zhao J. Room temperature phosphorescence of five PAHs in a synergistic mesoporous silica nanoparticle-deoxycholate substrate // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 179. P. 233–241. doi: 10.1016/j.saa.2017.02.04

36. Yang L., Chen B., Luo S., Li J., Liu R., Cai Q. Sensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using CdTe quantum dot-modified TiO₂ nanotube array through fluorescence resonance energy transfer // *Environmental science and technology*. 2010. V. 44. P. 7884–7889. doi: 10.1021/es101760c