ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59077— 2020/ ISO/TS 16751:2018

Качество почвы

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ДОСТУПНОСТЬ НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение потенциальной биодоступной и небиодоступной фракции с использованием сильного адсорбента или комплексона

(ISO/TS 16751:2018, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Инновационный экологический фонд» (ООО «Инэко») на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 4 документа, который выполнен ООО «Инэко»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 025 «Качество почв, грунтов и органических удобрений»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 октября 2020 г. № 751-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO/TS 16751:2018 «Качество почвы. Экологическая доступность неполярных органических соединений. Определение потенциальной биодоступной и небиодоступной фракции с использованием сильного адсорбента или комплексона» (ISO/TS 16751:2018 «Soil quality — Environmental availability of non-polar organic compounds — Determination of the potential bioavailable fraction and the non-bioavailable fraction using a strong adsorbent or complexing agent», IDT).

Международный документ разработан Техническим комитетом ISO/TC 190 «Качество почв» Международной организации по стандартизации (ИСО), Подкомитетом SC 7 «Оценка почвы и участка».

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2018 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2020

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы . . . 3
6 Аппаратура . . . 3
7 Проведение испытания . . . 4
7.1 Подготовка пробы . . . 4
7.2 Определение содержания воды . . . 4
7.3 Метод А: циклодекстрин . . . 4
7.4 Метод В: Tenax® . . . 5
7.5 Измерение . . . 6
7.6 Контрольное испытание . . . 7
8 Обработка результатов . . . 7
8.1 Потенциальная биодоступная фракция . . . 7
8.2 Небиодоступная фракция . . . 8
9 Представление результатов . . . 8
10 Проверка . . . 8
11 Протокол испытаний . . . 8
Приложение А (справочное) Подготовка и регенерация Tenax® . . . 9
Приложение В (справочное) Рисунки . . . 10
Приложение С (справочное) Проверка точности . . . 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам . . . 14
Библиография . . . 15

Введение

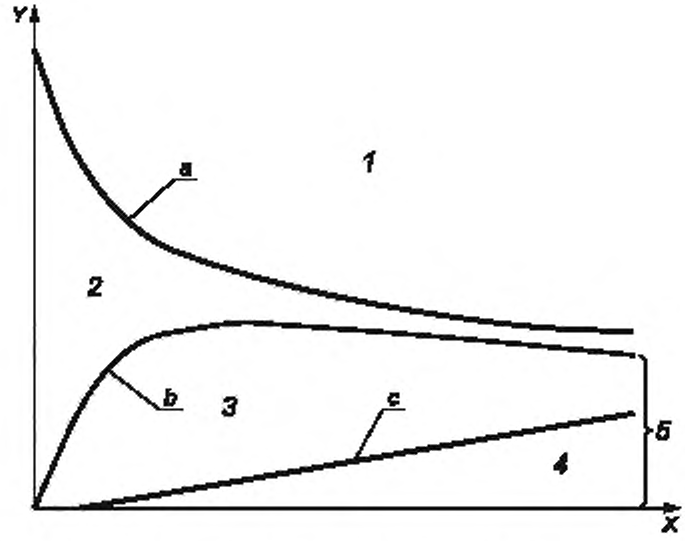
Растворимость большинства неполярных органических загрязняющих веществ ограничена, поэтому они могут сорбироваться в почвенной основе, десорбироваться и становиться доступными для биоорганизмов, что может приводить к токсическому воздействию на них, накоплению в них токсических веществ или к их деградации. Не все сорбированные (адсорбированные и абсорбированные) загрязнители будут десорбироваться и становиться доступными для биоорганизмов.

Экстракты, используемые при химическом анализе для измерения общей концентрации загрязняющих веществ, позволяют выделять из почвы большее число загрязнителей, чем те загрязнители, которые могут усваиваться биоорганизмами. Также возможны и такие ситуации, когда загрязняющие вещества могут быть настолько сильно связаны с почвой, что их невозможно выделять методом химической экстракции. Сильная сорбция также может обуславливаться проникновением загрязнителей (или продуктов их разложения или реакции) в органическую структуру почвы. Распределение загрязняющих веществ по сорбционным центрам, обладающим различной силой сорбции, не является постоянным во времени, так что загрязнители с увеличением времени контакта могут перемещаться в направлении к более сильным центрам сорбции.

На рисунке 1 схематически показано различие между:

- экстрагируемыми остатками, которые также являются биодоступными загрязнениями (т. е. являются потенциально биодоступной фракцией загрязнения);
- остатками, которые можно экстрагировать с использованием более сильных методов экстракции, но которые от этого не становятся биодоступными загрязнениями;
- остатками, которые вообще не экстрагируются и не являются биодоступными загрязнениями.

Если способная к биохимическому разложению субстанция попадает в почву, то ее часть со временем будет разлагаться (см. кривую *a* на рисунке 1). Область между кривыми *a* и *c* на этом рисунке относится к субстанциям, которые можно экстрагировать с помощью всевозможных химических процедур. Для оценки риска эту область следует связывать с «общей концентрацией» загрязнителей, значения которой указаны во многих нормативных актах, хотя лишь только часть этой концентрации биодоступна. Площадь между кривыми *a* и *b* связана с биодоступной фракцией загрязнения, а площадь между кривыми *b* и *c* — с небиодоступной фракцией загрязнения. Метод, описанный в данном стандарте, позволяет измерять концентрации потенциально биодоступной/небиодоступной фракций загрязняющих почву веществ.



X — ось времени; *Y* — ось концентрации загрязнителя; *1* — область, относящаяся к субстанциям, способным к биохимическому разложению; *2* — область, относящаяся к загрязнителям, находящимся в биодоступной форме, *3* — область, относящаяся к экстрагируемым загрязнителям, находящимся в небиодоступной форме; *4* — область, относящаяся к неэкстрагируемым загрязнителям и химически стойким остаткам; *5* — область, относящаяся к небиодоступной фракции загрязнителя

Примечание — Описание кривых *a*, *b* и *c* см. выше.

Рисунок 1 — Временные изменения экстрагируемых/биодоступных, экстрагируемых/небиодоступных и неэкстрагируемых/небиодоступных фракций неполярного органического загрязнителя (адаптировано из [1])

В научных исследованиях биодоступности загрязнителей используется большое число определений и концепций, что отражает существующие в научном мире разногласия, однако для нормативно-правового регулирования необходимо использовать более четкий и простой подход. При этом регулировании органические загрязнители необходимо все же определять как биодоступные либо как небиодоступные, для чего каждый из них следует измерять. В настоящем стандарте используется подход, предложенный в работе Ортега-Кальво с соавторами (Ortega-Calvo et al., 2015) и иллюстрируемый рисунком 2. При этом подходе все определенные выше фракции загрязнителей считаются измеримыми (подробнее об этом см. в разделе 4).



Рисунок 2 — Измерение биодоступности органических химических веществ:
упрощенная схема, используемая для нормативного регулирования
[Адаптировано из работы Ортега-Калво с соавторами (Ortega-Calvo et al., 2015)]

Цветные поля слева от надписи «Мембрана клетки» характеризуют распределение молекул загрязнителей в почвах и отложениях по четырем классам («Неэкстрагируемые загрязнители», «Очень медленно/медленно биохимически разлагающиеся загрязнители», «Быстро биохимически разлагающиеся загрязнители» и «Растворимые в воде вещества…»). На схеме рисунка 2 биодоступное химическое вещество характеризуется концентрациями быстрой десорбции и растворения.

Химические методы, позволяющие измерять концентрации существующих в каждой конкретной фракции загрязняющих веществ, указаны в серых полях. Зеленый прямоугольник справа от надписи «Мембрана клетки» характеризует процессы, происходящие в подвергающихся воздействию загрязнителя биоорганизмах, которые также могут служить основой для стандартных методов измерения их биодоступности.

Как показано на рисунке 2, концентрацию биодоступной фракции загрязнения можно измерять с использованием метода, описанного в данном стандарте.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Качество почвы

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ДОСТУПНОСТЬ НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение потенциальной биодоступной и небиодоступной фракции с использованием сильного адсорбента или комплексона

Soil quality. Environmental availability of non-polar organic compounds. Determination of the potential bioavailable fraction and the non-bioavailable fraction using a strong adsorbent or complexing agent

Дата введения — 2022—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод экстракции, предназначенный для определения концентрации биодоступной (потенциальной и реально существующей в окружающей среде) фракции загрязнителей, а также концентрации небиодоступной фракции загрязнителей почвы с использованием адсорбента для органического загрязнителя, обладающей сильными сорбирующими или комплексообразующими свойствами, например с помощью адсорбента Tenax®[1)] или циклодекстрина соответственно.

Примечание — Биодоступная фракция загрязнителей определена в ИСО 17402 как фракция, усваиваемая биоорганизмами в окружающей среде.

Метод применим для неполярных органических загрязнителей с растворимостью в воде < 100 мг/дм^3, а также к почве и почвоподобному грунту, включая извлеченные отложения.

Примечание — Метод теоретически применим и к неполярным органическим загрязнителям с растворимостью в воде 1000 мг/дм^3. Метод часто используют применительно к соединениям с гораздо более низкой растворимостью (K_{ow} > 3) и реже к соединениям с более высокой растворимостью. Применимость метода по этой причине определяется для соединений с растворимостью в воде < 100 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта; для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

ISO 11074, *Soil quality — Vocabulary* (Качество почвы. Словарь)

ISO 11465, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method* (Качество почвы. Определение содержания сухих веществ и воды по массе. Гравиметрический метод)

ISO 14507, *Soil quality — Pretreatment of samples for determination of organic contaminants* (Качество почвы. Подготовка образцов к определению содержания органических загрязняющих веществ)

ISO 17402, *Soil quality — Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials* (Качество почвы. Требования и руководство по выбору и применению методов оценки бионакопления загрязняющих веществ в почве и почвенных материалах)

[1)] Tenax® является примером подходящего продукта, имеющегося в продаже. Эта информация предоставлена для удобства пользователей данного стандарта и не является одобрением ИСО этого продукта.

Издание официальное

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples* (Качество почвы. Руководство по долгосрочному и краткосрочному хранению образцов почв)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ИСО 11074 и ИСО 17402, а также следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **потенциальная биодоступная фракция (загрязнителя)** (potential bioavailable fraction): Количество загрязняющего вещества, существующего в фоновом содержании почвы, которое может высвобождаться из твердой фазы в водную фазу в хорошо перемешанной водно-почвенной смеси и в присутствии адсорбента в течение 20 ч.

Примечание — В ИСО 17924 используется термин «биодоступность», который характеризует фракцию вещества в почве (или в почвенном грунте), выделяемого желудочно-кишечным трактом человека и, таким образом, становящегося доступным для абсорбции. В данном стандарте не делается различий между терминами «биодоступность» и «биологическая усваиваемость», и преимущественно применяют термин «биодоступность». Концепция биодоступности описана во введении к настоящему стандарту.

4 Сущность метода

Метод позволяет давать оценку потенциальной биодоступности/небиодоступности фракций органических загрязнителей, т. е. количества загрязняющего вещества в фоновом содержании почвы, которое способно обмениваться с водной фазой; в частности того вещества, которое адсорбируется/образует комплекс с адсорбентом Tenax®/циклодекстрином соответственно.

Экстрагируемая и небиодоступная фракция загрязнителя, остающегося в образце после действия адсорбента Tenax®/комплексообразующего агента (циклодекстрина), может быть впоследствии измерена методом экстракции (предназначенным для измерения общей концентрации загрязнителей) и, таким образом, оценена концентрация биодоступной фракции загрязняющего вещества.

Таким образом, в числовом выражении общая концентрация загрязняющих веществ в образце будет представлять собой сумму концентрации биодоступной фракции загрязнителя (определяемой с помощью сильного адсорбента или комплексообразующего агента) и концентрации биодоступной фракции загрязнителя (определяемой с помощью самого эффективного метода экстракции, выполненной затем над остатками после извлечения матрицы, с помощью сильного сорбента или комплексообразующего агента)

$$c_{tot,cont} = c_{bio} + c_{non\text{-}bio}\ , \qquad (1)$$

где $c_{tot,cont}$ — общая концентрация загрязнителей;

c_{bio} — концентрация биодоступной фракции загрязнителя;

$c_{non\text{-}bio}$ — концентрация небиодоступной фракции загрязнителя.

Почву, почвоподобный грунт или образец отложений с размером частиц < 2 мм экстрагируют с помощью воды, содержащей комплексообразующий агент (циклодекстрин), или адсорбента (Tenax®) (приемная фаза). Растворимость неполярных соединений ограничена, и в данном методе приемная фаза будет действовать как «идеальный абсорбент». Измеренная масса, десорбируемая из почвы в течение 20 ч, будет характеризовать фракцию загрязнителя, которая может оказывать влияние на биотические системы и становиться подвижной.

На следующем этапе адсорбированные загрязнители извлекают из приемной фазы и измеряют с помощью соответствующих аналитических методов. Концентрацию загрязняющих веществ, остающихся в почвенном остатке (небиодоступной фракции загрязнений), можно измерять с помощью последующей сильной/полной экстракции, предназначенной для измерения общей концентрации загрязнителей. Формулу (1) затем можно при необходимости использовать для определения общей концентрации загрязняющих веществ в образце.

Примечания

1 ИСО 13859 и ИСО 13876 содержат примеры измерения общей концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и полихлорбифенила (ПХБ) соответственно в почве и почвоподобных грунтах.

2 Формула (1) устанавливает взаимосвязь между общей концентрацией загрязнителя, концентрацией его биодоступной фракции и концентрацией его небиодоступной фракции. Если любые две из этих концентраций известны, то третью концентрацию можно рассчитать по формуле (1). Например, путем измерения общей

концентрации загрязнителя и концентрации его небиодоступной фракции можно рассчитать концентрацию его биодоступной фракции. Все это применимо лишь для гомогенных субстанций. Если неизвестно, является ли данная субстанция гомогенной, а интересует лишь концентрация ее биодоступной фракции, то необходимо измерить эту концентрацию.

5 Реактивы

Используемые реактивы должны обладать (если не указано иное) степенью чистоты не ниже аналитической. Чистота холостой пробы реактивов (включая воду) должна быть несопоставимой с минимальной концентрацией органических загрязнителей, подлежащих определению.

5.1 Вода, подвергнутая ультратонкой фильтрации или пропущенная через ультрафильтр NANOpure

Если ожидается, что будет происходить биохимическое разложение исследуемых соединений, то следует довести концентрацию раствора азида натрия (см. 5.2) в воде до 0,2 г/дм^3, что сведет к минимуму биологический распад этих соединений. При отсутствии ожидаемого биологического разложения добавлять азид натрия не потребуется. Последнее относится к некоторым стойким соединениям, например к полихлорбифенилу (ПХБ).

Примечание — Для некоторых образцов почвы может оказаться затруднительным получение требуемого разделения между почвой, водной фазой и адсорбентом Tenax®. Улучшить это разделение может использование вместо воды раствора $CaCl_2$ с концентрацией 0,001 или 0,01моль/дм^3 (см. 5.9).

5.2 Азид натрия (NaN_3) (№ по каталогу 26628-22-8).

Примечание — Обратите внимание на опасность, связанную с использованием крайне токсичного азида натрия.

5.3 Циклодекстрин (гидроксипропил-β-циклодекстрин) с пищевой, медицинской или фармацевтической чистотой > 97 %.

Примечание — Циклодекстрин аналитической чистоты весьма дорог, хотя для данного метода пригодным для использования признан класс пищевой чистоты.

5.4 Экстрактный раствор циклодекстрина, получаемый путем растворения 100 ммоль (= 146 г) циклодекстрина (см. 5.3) в 1 дм^3 воды (см. 5.1).

Примечание — Если ожидается, что будет происходить биохимическое разложение исследуемых соединений, то следует довести концентрацию раствора азида натрия (см. 5.2) в воде до 0,2 г/дм^3, что сведет к минимуму биологический распад этих соединений. При отсутствии ожидаемого биологического разложения добавлять азид натрия не потребуется. Последнее относится к некоторым стойким соединениям, например к полихлорбифенилу (ПХБ).

5.5 2,6-дифениленоксидный полимер (Tenax® TA) с крупностью от 60 до 80 пор (порядок подготовки и регенерации полимера Tenax® см. в приложении А).

5.6 Петролейный эфир (№ по каталогу 8032-32-4) с интервалом кипения от 40 °С до 60 °С.

5.7 Этанол (C_2H_6O) (№ по каталогу 64-17-5).

5.8 Ацетон (C_3H_6O) (№ по каталогу 67-64-1).

5.9 Хлорид кальция ($CaCl_2$) (№ по каталогу 1035-04-8).

5.10 Сульфат натрия (Na_2SO_4) (№ по каталогу 231-820-9).

6 Аппаратура

Для измерений используйте нижеперечисленную аппаратуру и лабораторное оборудование. Все материалы, которые могут контактировать с образцами или реагентами, не должны адсорбировать исследуемое загрязнение или загрязнять образец. Для большинства загрязняющих веществ подходящими материалами для лабораторного оборудования являются стекло и политетрафторэтилен (ПТФЭ).

6.1 Установка для просеивания с номинальным размером ячейки сита 2 мм.

6.2 Весы с точностью взвешивания 0,01 г.

6.3 Конические центрифужные пробирки с завинчивающимися колпачками.

6.4 Делительная воронка подходящего размера.

Примечание — Отверстие в кране делительной воронки, используемой для экстракции адсорбента Tenax®, должно быть достаточно большим для того, чтобы частицы почвы могли выходить из этой воронки; в противном случае разделение адсорбента Tenax® и образца станет невозможным.

6.5 Встряхиватель, не допускающий разрушения частиц образца (например, встряхиватель со скоростью вращения (20 ± 2) мин$^{-1}$ и с перемешиванием вращением с донышка на крышку или с другим способом плавного перемешивания), или встряхиватель с горизонтальным встряхиванием и скоростью вращения от 150 до 180 мин$^{-1}$.

6.6 Центрифуга для центрифужных пробирок (см. 6.3).

6.7 Дробильная установка, щековая дробилка или обрезное устройство.

6.8 Подходящая стеклянная и пластиковая лабораторная посуда.

6.9 Концентратор образцов (испаритель) Кудерна — Даниша.

6.10 Сосуд для сбора жидкости.

6.11 Складчатый фильтр.

7 Проведение испытания

7.1 Подготовка пробы

Образец необходимо предварительно обработать в лаборатории в соответствии с ИСО 14507, но со следующими ограничениями:

- не допускается шлифование образца, поскольку его интенсивная предварительная механическая обработка может приводить к появлению в окружающей среде загрязняющих веществ;
- как правило, испытуемая часть образца должна иметь размер частиц не более 2 мм, но ни в коем случае массу образца не следует измельчать до этого размера;
- следует удалять из образца камни, раковины и любые другие инородные включения, нерепрезентативные для данного образца;
- следует просеивать образец через сито (см. 6.1). При необходимости вручную продавливайте его через сито.

Примечание — В качестве предварительной обработки образца, проводимой согласно ИСО 14507, также можно использовать и сублимационную сушку (в соответствии с ИСО 16720).

Ряд почв (например, торф и некоторые осадочные отложения) просеивать достаточно трудно. В этих случаях следует вручную удалять из почвы камни, раковины и любые другие инородные включения, нерепрезентативные для данного образца (например, останки растительности), и обрабатывать образец без его просеивания.

Если образец не может быть просеян из-за большого содержания воды, то уменьшайте его до тех пор, пока лабораторный образец не начнет просеиваться. В случае сушки образца температура сушки не должна превышать 25 °С.

Если ожидается, что будет происходить быстрое разложение какой-либо фракции, то при воздушной сушке не следует снижать содержание воды в образце. В этом случае первоначально отобранный образец необходимо вручную пропустить через сетчатый фильтр с ячейками 2 мм либо просушить его методом сублимационной сушки.

Если образцы необходимо сохранять, то для предотвращения процессов, влияющих на биодоступность загрязнителей (например, процессов биохимического разложения или изменения состава органических веществ в образцах), сохраняйте их в соответствии с ИСО 18512.

7.2 Определение содержания воды

Определяйте содержание воды в анализируемом образце почвы после его подготовки (см. 7.1) согласно ИСО 11465.

7.3 Метод А: циклодекстрин

7.3.1 Подготовка пробы

На весах (см. 6.2) взвешивают анализируемый образец почвы с массой, эквивалентной (4 ± 1) г сухого вещества, и помещают его в подходящую центрифужную пробирку (см. 6.3) (например, вместимостью 50 см^3), заливают в нее 40 см^3 экстрактного раствора циклодекстрина (см. 5.4) и помещают пробирку во встряхиватель с горизонтальным перемешиванием (или во встряхиватель с перемешиванием

вращением с донышка на крышку) (см. 6.5) в темном помещении на 20 ч при температуре (20 ± 2) °С. Для обеспечения надлежащего разделения образца по фазам следует использовать соответствующую стеклянную и пластиковую лабораторную посуду (см. 6.8).

Используйте плавное перемешивание образца с частотой, обеспечивающей качественное перемешивание ингредиентов и ограниченное разрушение частиц почвы (см. 6.5).

7.3.2 Разделение фаз

Для разделения образца по фазам и получения прозрачной надосадочной жидкости центрифугируйте пробирки в течение 15 мин по крайней мере при 2000 *g*. Для дальнейшего анализа с помощью пипетки отберите часть этой жидкости (например, 10 $см^3$).

Остаточный экстрактный осадок будет содержать небиодоступную фракцию загрязнителя, который можно использовать для дальнейшего анализа (см. 7.5.2).

Примечание — Для некоторых образцов может потребоваться центрифугирование с большим значением *g* и большим временем центрифугирования. Аналогичную эффективность разделения образца по фазам можно получить и при других условиях центрифугирования (например, при уменьшенном времени центрифугирования, но при его повышенной скорости или, наоборот, при повышенном времени центрифугирования, но при его пониженной скорости). В приложении А ИСО 12782-1 указан ряд условий, обеспечивающих воспроизводимость процесса центрифугирования при отклонении от процедуры, рекомендованной этим стандартом.

7.3.3 Извлечение из фазы приемника

Экстрагируйте аликвоту 10 $см^3$ комплексообразующей водной фазы циклодекстрина (см. 7.3.2) с помощью 5 $см^3$ петролейного эфира (см. 5.6) и встряхивайте ее в течение не менее 1 мин. Повторяйте экстракцию еще дважды и собирайте все три аликвоты петролейного эфира в один и тот же лабораторный сосуд.

7.4 Метод В: Tenax®

7.4.1 Подготовка пробы

На весах (см. 6.2) взвешивают анализируемый образец почвы с массой, эквивалентной (4 ± 1) г сухого вещества, помещают его в подходящую делительную воронку (см. 6.4) или в центрифужную пробирку (см. 6.3) (обе вместимостью 100 $см^3$). Добавляют 70 $см^3$ воды (см. 5.1). Добавляют (1,5 ± 0,1) г адсорбента Tenax® (см. 5.5). Помещают делительную воронку во встряхиватель с горизонтальным перемешиванием (см. 6.5) в темном помещении на 20 ч при температуре (20 ± 2) °С.

1,5 г адсорбента Tenax® будет недостаточно для измерения биодоступности минерального масла. В этом случае вместо 1,5 г необходимо брать 4 г адсорбента Tenax® [8].

Примечание — Некоторые виды почв могут засорять делительную воронку (см. 6.4). В таких случаях желательно использовать центрифужную пробирку (см. 6.3).

Используйте режим плавного перемешивания со скоростью вращения, обеспечивающей хорошее перемешивание всех ингредиентов и ограниченное разрушение частиц почвы (например, со скоростью от 150 до 180 $мин^{-1}$).

7.4.2 Разделение фаз

7.4.2.1 Порядок разделения образца почвы по фазам с помощью делительной воронки

Если согласно 7.4.1 для экстракции образца используют делительную воронку, то осторожно слейте из нее водную фазу, включая почвенную массу. Полимеры адсорбента Tenax® в виде гранул являются гидрофобными и поэтому будут плавать на поверхности воды, а во время разделения по фазам будут прикрепляться к стенкам воронки. Удалите всю видимую почвенную массу, промывая адсорбент Tenax® водой (см. 5.1), и слейте воду (пример см. в приложении В). Соберите водную фазу (вместе с почвенной массой) в подходящую центрифужную пробирку. Центрифугируйте пробирку в течение 15 мин (по крайней мере при 2000 *g*) для получения осадка в пробирке с остаточной почвой, которая будет содержать биодоступную фракцию загрязнителя. Этот осадок можно использовать для дальнейшего анализа этой фракции (см. 7.5.2).

Примечания

1 Для некоторых образцов почвы может потребоваться центрифугирование с большим значением *g* и большим временем центрифугирования. Аналогичную эффективность разделения образца по фазам можно получить и при других условиях центрифугирования (например, при уменьшенном времени центрифугирования, но при его повышенной скорости или, наоборот, при повышенном времени центрифугирования, но при его пониженной скорости). В приложении А ИСО 12782-1 указан ряд условий, обеспечивающих воспроизводимость процесса центрифугирования при отклонении от процедуры, рекомендованной этим стандартом.

2 Некоторые почвы, особенно органический грунт, могут содержать частицы, которые также могут плавать на поверхности воды, поэтому в процессе разделения по фазам могут происходить потери адсорбента Tenax®, для компенсации которых после экстракции рекомендуется высушивать оставшуюся массу Tenax® (см. 7.4.3) и взвешивать ее.

3 Для получения баланса массы можно использовать остаточную массу, для получения которой следует центрифугировать почвенную массу и воду в течение 15 мин по меньшей мере при ускорении 2000 *g* для получения разделения образца по фазам (прозрачной надосадочной жидкости).

7.4.2.2 Порядок разделения образца почвы по фазам с помощью центрифужной пробирки

Если согласно 7.4.1 для экстракции образца почвы используется центрифужная пробирка, то центрифугируйте ее (по крайней мере при 2000 *g*) в течение 15 мин для разделения образца по фазам и получения прозрачной надосадочной жидкости. Извлеките адсорбент Tenax® с помощью пипетки Пастера (пример см. в приложении В) и перенесите ее в сосуд для сбора жидкости (см. 6.10).

Остаточный экстрактный осадок будет содержать небиодоступную фракцию загрязнителя, который можно использовать для дальнейшего анализа (см. 7.5.2).

Примечания

1 Для некоторых образцов может потребоваться центрифугирование с большим числом *g* и большим временем центрифугирования. Аналогичную эффективность разделения образца по фазам можно получить и при других условиях центрифугирования (например, при уменьшенном времени центрифугирования, но при его повышенной скорости или, наоборот, при повышенном времени центрифугирования, но при его пониженной скорости). В приложении А ИСО 12782-1 указан ряд условий, обеспечивающих воспроизводимость процесса центрифугирования при отклонении от процедуры, рекомендованной этим стандартом.

2 Некоторые почвы, особенно органический грунт, могут содержать частицы, которые также могут плавать на поверхности воды, поэтому в процессе разделения образца по фазам могут происходить потери адсорбента Tenax®, для компенсации которых после экстракции рекомендуется высушивать оставшуюся массу Tenax® (см. 7.4.3) и взвешивать ее.

3 Для получения баланса массы можно использовать остаточную массу, для получения которой следует центрифугировать почвенную массу и воду в течение 15 мин по меньшей мере при 2000 *g* для получения разделения по фазам (прозрачной надосадочной жидкости).

7.4.3 Извлечение из фазы приемника

Экстрагируйте адсорбент Tenax® в делительную воронку, используемую согласно 7.4.2.1, или в сосуд для сбора жидкости, используемый согласно 7.4.2.2, с помощью (40 ± 1) см^3 ацетона (см. 5.8), встряхивайте ее в течение не менее 10 мин, залейте в делительную воронку или сосуд для сбора жидкости 20 см^3 петролейного эфира (см. 5.6), а затем снова встряхивайте смесь в течение не менее 10 мин. Слейте верхнюю органическую фазу в делительную воронку (см. 6.4) объемом 1000 см^3 (см. пример на рисунке В.3). Дважды выполняйте процедуру экстракции адсорбента Tenax® с добавлением 10 см^3 петролейного эфира (см. 5.6), а затем переливайте все объемы петролейного эфира в делительную воронку емкостью 500 см^3 (см. 6.4).

Удалите ацетон из органической фазы, дважды подвергая встряхиванию делительную воронку в течение примерно 30 с (вместе с 200 см^3 воды), а затем удалите из нее водную фазу.

Примечание — Для последующего анализа [например, для анализа по определению содержания полихлорбифенила (ПХБ) или хлорорганического пестицида (ХОП)] может потребоваться удаление элементарной серы, что можно выполнять, например, путем введения в водную фазу 5 г сульфита натрия и встряхивания полученной смеси в течение 5 мин. Вместо введения сульфита натрия можно использовать и другие методы удаления элементарной серы.

С помощью пипетки извлеките из верхнего слоя петролейного эфира объем V_{ex}, необходимый для его дальнейшего анализа по фазам.

Примечание — Экстракт петролейного эфира содержит остаточную воду. Для проведения дальнейшего анализа (см. 7.5.1) может потребоваться этап сушки с помощью Na_2SO_4 (см. 5.10).

При необходимости повышения концентрации фазы петролейного эфира следует использовать концентратор образцов Кудерна — Даниша (см. 6.9). Промойте делительную воронку 10 см^3 петролейного эфира (см. 5.6) и перелейте этот объем петролейного эфира в концентратор.

7.5 Измерение

7.5.1 Потенциальная биодоступная фракция

Измеряйте содержание органических загрязнителей в полученном экстракте петролейного эфира (см. 7.3.3 или 7.4.3) с помощью того или иного метода анализа. Замените растворитель и при

необходимости сконцентрируйте экстракт. Результаты анализа следует выражать в единицах массы/объема петролейного эфира в экстракте, полученном согласно 7.3.3 или 7.4.3.

Примечание — В зависимости от используемого метода измерений может возникнуть необходимость в переводе экстракта на другой растворитель.

7.5.2 Небиодоступная фракция

Применяйте в дальнейшем наиболее строгую/полную методику экстракции (предназначенную для измерения общей концентрации загрязнителя) с целью определения содержания небиодоступной фракции загрязнителя. Используйте подходящий метод (если доступен стандартный метод анализа почвы или почвоподобного грунта) для экстракции органического загрязнителя из остаточной (истощенной) почвы (см. 7.3.2 или 7.4.2) с ее последующим анализом для количественного определения содержания этого загрязнителя.

7.6 Контрольное испытание

В каждой серии экстракций следует выполнять контрольное определение холостого образца по аналогичной методике измерений.

Примечание — Вклад холостой пробы не должен превышать 50 % от предела количественного определения содержания загрязнителя. При необходимости принимайте во внимание поправку на вклад этой пробы.

8 Обработка результатов

8.1 Потенциальная биодоступная фракция

Рассчитайте концентрацию потенциально биодоступной фракции загрязнителя $Q_{ра}$, получаемую путем деления измеренной абсолютной массы загрязнителя в идеальном абсорбенте на сухую массу проэкстрагированной почвы согласно формуле

$$Q_{ра} = \frac{c_{ех} \cdot V_{ех} \cdot f \cdot 100}{M_s \cdot W_{d.m}}, \quad (2)$$

где $Q_{ра}$ — концентрация потенциально биодоступной фракции загрязнителя, выражаемая в мкг на кг сухой массы;

$c_{ех}$ — концентрация потенциально биодоступной фракции загрязнителя в полученном экстракте петролейного эфира (см. 7.3.3 или 7.4.3), выражаемая в мкг на дм^3.

Примечание — Эту концентрацию измеряют в рамках последующей процедуры анализа. Приведенная выше формула не учитывает изменений объема в растворителе, а также использование, например, внутренних стандартов в последующей процедуре и возможное испарение петролейного эфира (что может повышать его концентрацию);

$V_{ех}$ — объем экстракта петролейного эфира, выражаемый в см^3, т. е. 15 см^3 петролейного эфира в методе А — с использованием комплексообразующего агента (циклодекстрина) или 40 см^3 в методе В — с использованием адсорбента Tenax®;

M_s — масса экстрагированной почвы, выражаемая в г;

f — поправочный коэффициент, который учитывает долю идеального абсорбента, используемую для последующего анализа: f = 4 — для циклодекстрина (метод А; при этом используется только 10 см^3 из 40 см^3 экстрактного раствора циклодекстрина) и f = 1 — для адсорбента Tenax® (метод В; при этом используется весь экстрактный раствор Tenax®).

Примечание — При использовании пропорций реагентов, отличных от указанных в данном стандарте, поправочный коэффициент f следует соответственным образом изменять;

$W_{d.m.}$ — содержание сухого вещества во внелабораторном влажном образце (в %), определенное по ИСО 11465.

Только в тех случаях, когда определенная масса адсорбента Tenax® была утеряна в процессе разделения по фазам (см. примечание 2 в 7.4.2), корректируйте концентрацию потенциально биодоступной фракции загрязнителя по формуле

$$Q_{ра\text{-}с} = \frac{Q_{ра} \cdot 1{,}5}{m_t}, \quad (3)$$

где $Q_{ра-с}$ — скорректированная концентрация потенциально биодоступной фракции загрязнителя, выражаемая в мкг на кг сухой массы;

$Q_{ра}$ — концентрация потенциально биодоступной фракции загрязнителя, выражаемая в мкг на кг сухой массы;

m_f — оставшаяся масса адсорбента Tenax®, выражаемая в г;

1,5 — первоначально использованная масса адсорбента Tenax®, выражаемая в г.

8.2 Небиодоступная фракция

Рассчитайте концентрацию небиодоступной фракции загрязнителя в соответствии с используемым методом (с заданными объемами используемых растворителей и с определенными манипуляциями с экстрактами перед анализом).

9 Представление результатов

Указывайте в протоколе концентрацию потенциально биодоступной фракции загрязнителя в соответствующих единицах — в мкг на кг сухой массы вещества или в мг на кг сухой массы вещества.

Число десятичных знаков в значениях концентрации в общем случае будет зависеть от точности используемого метода. Как правило, усваиваемую массу (или концентрацию) загрязнителя указывают в отчете с двумя значащими цифрами (например, 5,5 или 0,074).

В тех случаях, когда были определены концентрации и биодоступной, и небиодоступной фракций загрязнителя, их можно просуммировать по формуле (1) для получения общей концентрации загрязняющих веществ в матрице.

10 Проверка

В приложении С представлены результаты расчета повторяемости для метода В (VC_r, в %). Результаты полного валидационного исследования (анализа достоверности) на момент подготовки настоящего стандарта еще не были доступны.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- ссылку на настоящий стандарт;
- полные идентификационные данные, относящиеся к анализируемому образцу;
- указание применяемого метода (А или В);
- результаты расчета концентраций фракций, представленные в соответствии с разделом 9, включая заключение о концентрации сухого вещества;
- любые другие сведения, не указанные в настоящем стандарте или не являющиеся обязательными для их указания, а также любые факторы, которые могли влиять на результаты испытаний.

Приложение А
(справочное)

Подготовка и регенерация Tenax®

А.1 Порядок подготовки нового адсорбента Tenax® перед его применением

При использовании нового адсорбента Tenax® (см. 5.5) в первую очередь необходимо удалить из него мелкие частицы. Следует промывать (со встряхиванием) адсорбент Tenax® водой в объемном соотношении Tenax®/вода не менее 20. Необходимо повторять эту процедуру до тех пор, пока не исчезнут мелкие частицы адсорбента; высушить его при температуре 125 °С, а затем последовательно промыть адсорбент Tenax® этанолом (см. 5.7) и петролейным эфиром (см. 5.6). Окончательно последовательно следует просушить Tenax® на воздухе и при температуре 125 °С до его полного высыхания.

Очищенный подобным образом новый адсорбент Tenax® следует с помощью подходящего метода проверить на предмет наличия в нем исследуемых соединений.

А.2 Порядок регенерации адсорбента Tenax®

Адсорбент Tenax® можно регенерировать и использовать многократно, проверяя перед его промывкой качество гранул. Гранулы, заполненные матрицей, уже не плавают в воде, их нельзя использовать повторно, и они подлежат утилизации. Остальные гранулы после их промывки и просушки пригодны для их многократного использования (регенерации).

Для регенерации использованного адсорбента Tenax® его следует последовательно трижды промыть этанолом (см. 5.7), затем — трижды ацетоном (см. 5.8) и, наконец, трижды петролейным эфиром (см. 5.6). При этих промывках необходимо использовать по 10 $см^3$ указанных реагентов на каждый 1 г адсорбента Tenax®, после чего последовательно просушить его на воздухе и при температуре 125 °С до полного высыхания.

Примечание — Для очистки адсорбента Tenax® также подходит метод экстракции под давлением. При этом этанол (см. 5.7), ацетон (см. 5.8), петролейный эфир (см. 5.6) и смесь «ацетон/петролейный эфир» в объемном соотношении 1:1 необходимо последовательно пропустить через экстракционные ячейки, заполненные этим адсорбентом.

Приложение В
(справочное)

Рисунки

В.1 Метод В с использованием адсорбента Tenax® и делительной воронки

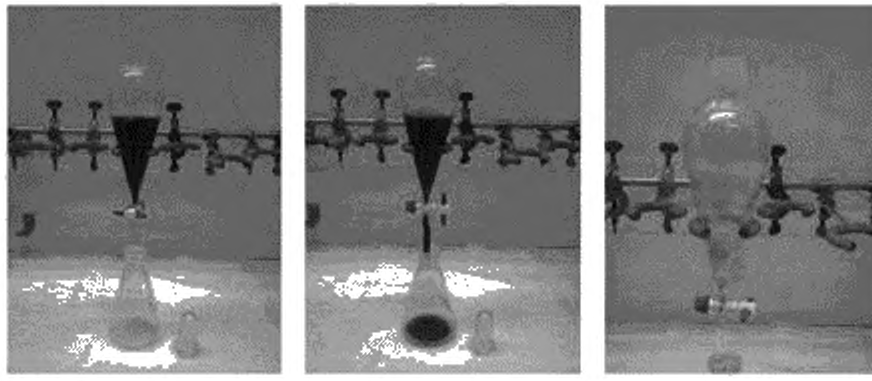


Рисунок В.1 — Порядок сбора адсорбента Tenax® после разделения по фазам (см. 7.4.3)

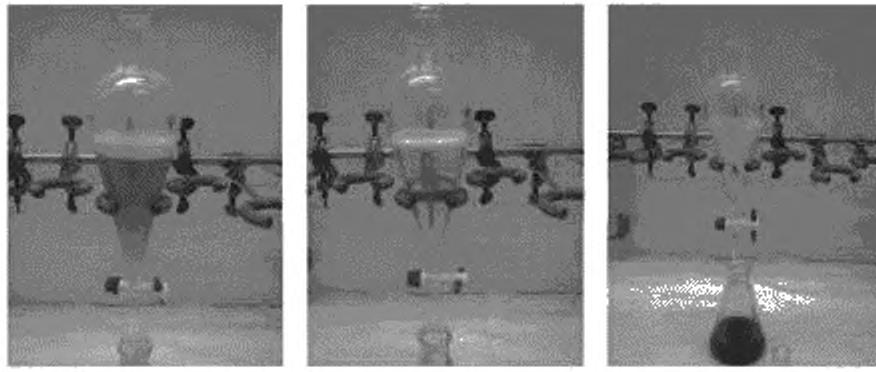


Рисунок В.2 — Порядок удаления всей видимой почвенной массы путем промывки адсорбента Tenax® водой и ее слива (см. 7.4.3)

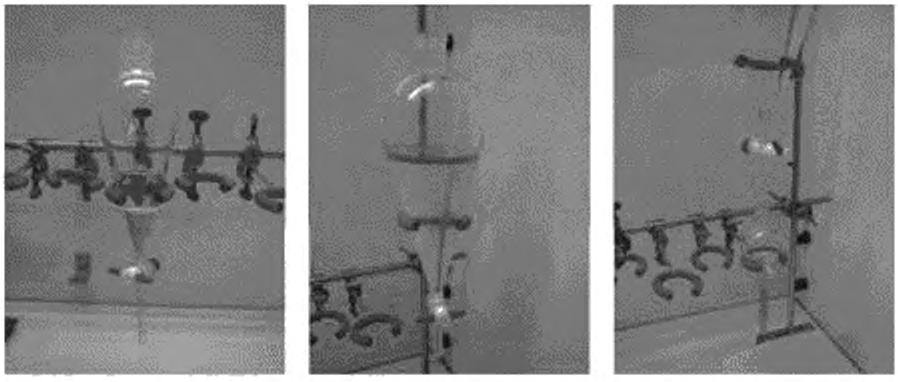


Рисунок В.3 — Порядок экстракции адсорбента Tenax® и сбора фазы петролейного эфира (см. 7.4.3)

В.2 Метод В с использованием адсорбента Tenax® и центрифужной пробирки



Рисунок В.4 — Гранулы адсорбента Tenax®, плавающие над слоем воды



Рисунок В.5 — Сбор гранул адсорбента Tenax® с помощью пипетки Пастера и аспирационной трубки

Приложение С
(справочное)

Проверка точности

Таблица С.1 — Результаты расчета повторяемости для метода В (VC_r, %)

Соединение	CAS-номер	VC_r, %	n
ПХБ 52 (2,2′,5,5′-тетрахлорбифенил)	35693-99-3	15,7	7
ПХБ 101 (2,2′,4,5,5′-пентахлорбифенил)	37680-73-2	10,4	7
ПХБ 118(2,2′,4,4′,5,5′-пентахлорбифенил)	31508-00-6	20,7	7
ПХБ 153(2,2′,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил)	35065-27-1	17,5	8
ПХБ 138(2,2′,3,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил)	35065-28-2	17,3	8
ПХБ 180(2,2′,3,4,4′,5,5′-гептахлорбифенил)	35065-29-3	13,1	8
QCB (Пентахлорбензол)	608-93-5	25,1	6
HCB (Гексахлорбензол)	118-74-1	8,1	5
Гептахлор экзоэпоксид	1024-57-3	29,1	6
Эндрин	72-20-8	30,2	4
p,p′-DDD (Дихлордифенилэтилен)	72-54-8	7,2	6
Аценфлюорен	208-96-8	17,8	3
Флуорен	86-73-7	27,4	3
Фенантрен	85-01-8	20,0	8
Антрацен	120-12-7	12,9	8
Флюорантен	206-44-0	23,8	8
Пирен	12900-00-0	21,7	8
Бензо(а)антрацен	56-55-3	28,7	8
Хризен	218-01-9	17,2	8
Бензо(b)флуорантен	20599-99-2	14,2	8
Бензо(k)флуорантен	207-08-9	30,5	8
Индено(1,2,3cd)пирен	193-39-5	24,3	8

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 11074	—	*
ISO 11465	IDT	ГОСТ Р ИСО 11465—2011 «Качество почвы. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом»
ISO 14507	IDT	ГОСТ Р ИСО 14507—2011 «Качество почвы. Предварительная подготовка проб для определения органических загрязняющих веществ»
ISO 17402	—	*
ISO 18512	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты.

Библиография

[1] ISO 12782-1:2012 *Soil quality — Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials — Part 1: Extraction of amorphous iron oxides and hydroxides with ascorbic acid* (Качество почвы. Параметры для геохимического моделирования выщелачивания и видообразование составляющих в почве и материалах. Часть 1. Экстракция аморфных оксидов гидроксидов железа аскорбиновой кислотой)

[2] ISO 13859 *Soil quality — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)* (Качество почвы. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов с использованием газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии)

[3] ISO 13876 *Soil quality — Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD)* (Качество почвы. Определение полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии с масс-селективным обнаружением и газовой хроматографии с электрозахватным детектором)

[4] ISO 16720 *Soil quality — Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis* (Качество почвы. Предварительная обработка образцов методом сублимационной сушки для последующего анализа)

[5] ISO/TS 17924 *Soil quality — Assessment of human exposure from ingestion of soil and soil material — Guidance on the application and selection of physiologically based extraction methods for the estimation of the human bioaccessibility/bioavailability of metals in soil* (Качество почвы. Оценка воздействия на человека почвы и почвенного материала в результате заглатывания. Руководство по применению и выбору физиологически обоснованных методов экстракции для оценки биодоступности/бионакопления металлов из почвы в тканях человека)

[6] Semple KT, Morriss AWJ, Paton GI. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis // European Journal of Soil Science 2003—54, 809—818

[7] Ortega-Calvo J.J., Harmsen J., Parsons J.R., Semple K.T., Aitken M.D., Ajao C., Eadsforth C., Galay-Burgos M., Naidu R., Oliver R., Peijnenburg W.J.G.M., Römbke J., Streck G., Versonnen B. From Bioavailability Science to Regulation of Organic Chemicals // Environ. Sci. Technol, 2015—49, 10255—10264

[8] Bernhardt C., Derz K., Kördel W., Terytze K. Applicability of non-exhaustive extraction procedures with Tenax and HPCD // J. Hazard. Mat. 2013. 261. — 711—717

УДК 006.86:006.354 ОКС 65.080

Ключевые слова: экологическая доступность, неполярные органические соединения, биодоступность, циклодекстрин, адсорбент Tenax®

БЗ 11—2020/197

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.М. Поляченко*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 08.10.2020. Подписано в печать 06.11.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,55.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru