

Результаты межлабораторных экспериментов по определению бенз(а)пирена в почвах

А. В. Карташова, к. б. н.^{1,2}, Л. М. Винникова¹, М. Ю. Гущина¹, Л. Д. Деева¹

УДК 543.544.5.068.7

Рассмотрены наиболее популярные в России методики определения бенз(а)пирена в почвах и представлены результаты межлабораторных экспериментов с их использованием. Полученные данные показали недостаточную эффективность процедур извлечения бенз(а)пирена из пробы. Одной из причин занижения результатов может быть потеря бенз(а)пирена в процессе пробоподготовки. Для установления поправочного коэффициента лабораториям необходимы матричные стандартные образцы, отсутствующие на отечественном рынке. Проведенный межлабораторный эксперимент позволил аттестовать образец, который можно использовать для проведения внутрилабораторного контроля, оценки правильности выполнения анализов и улучшения процедур анализа.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, бенз(а)пирен, почвы, методики, пробоподготовка, матричный стандартный образец, внутрилабораторный контроль

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это группа органических соединений, насчитывающая более 200 представителей, которые объединены по основному признаку – наличию в химической структуре конденсированных бензольных колец. ПАУ относятся к стойким органическим загрязнителям [1], которые могут переноситься на большие расстояния по воздуху. Признано, что основное накопление ПАУ происходит в почве, поэтому во всем мире осуществляется контроль загрязненности почв по этому показателю.

Международными документами определены четыре индикаторные вещества: бенз(а)пирен, бензо(в)флуорантен, бензо(к)флуорантен, индено(1,2,3-с,д)пирен. Однако в различных международных и национальных документах установлены разные перечни представителей ПАУ, рекомендованных к контролю. Наиболее полный перечень контролируемых в объектах окружающей среды ПАУ состоит из 16 веществ (нафталин, аценафтен, аценафтилен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антра-

цен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен, бензо(а)пирен, индено(1,2,3-с,д)пирен, бензо(г,н,и)перилен, дибензо(а,н)антрацен). Независимо от перечня, принятого в той или иной стране, в него обязательно войдет бенз(а)пирен, так как это единственное вещество из группы ПАУ, которое по классификации МАИР (Международное агентство по изучению рака), однозначно признано канцерогеном.

Содержание бенз(а)пирена регламентируется в России в разных объектах, и это единственный представитель ПАУ, для которого установлен норматив в почве. ПДК бенз(а)пирена в почве составляет 20 мкг/кг, согласно СанПиН 1.2.3685-21. Норматив распространяется на все пробы почвы, независимо от того, где они отбираются (жилая территория или промышленная зона). В некоторых странах приняты дифференцированные подходы. Например, в Германии допустимое содержание бенз(а)пирена для детских площадок и промышленных зон различается (2000 мкг/кг и 12000 мкг/кг соответственно).

ПАУ встречаются повсеместно. Мониторинг содержания бенз(а)пирена осуществляется различными ведомствами и научно-исследовательскими организациями, этой теме посвящено большое количество диссертаций и научных работ. Имеющиеся в открытых источниках данные свидетельствуют о том, что

¹ ЗАО «РОСА», Москва, Россия.

² kartashova@rossalab.ru.

Таблица 1. Методики, рекомендуемые для определения бенз(а)пирена в почвах

Шифр	Разработчик	Диапазон измерений, мкг / кг
ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.39-03	ООО «Люмэкс-маркетинг»	От 5 до 2000
МУК 4.1.1274-03	ООО «Люмэкс-маркетинг»	От 5 до 2000
ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09	ЗАО «РОСА»	От 1 до 2000
ФР.1.31.2008.01725	ЗАО «Аквилон»	От 4 до 80
БСТ-МВИ-03-03	ЗАО «БиоХимМакСТ»	От 10 до 100

содержание бенз(а)пирена в почвах варьируется в широком диапазоне – от 10 мкг/кг в общественно-деловой и природно-рекреационной зоне до более 6000 мкг/кг в промышленной зоне.

Для осуществления контроля содержания бенз(а)пирена необходима высокоселективная и надежная методика анализа. В табл. 1 приведены наиболее распространенные аттестованные методики количественного определения бенз(а)пирена.

Показатели точности указанных методик (границы относительной погрешности) составляют 25–30%.

Наибольшей популярностью пользуется методика, разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг» и допущенная к применению двумя ведомствами (Росприроднадзор и Роспотребнадзор). Анализ сведений, поступивших от 100 участников программы проверки квалификации лабораторий путем межлабораторных сличений, организуемых ЗАО «РОСА», показал, что эту методику для анализа выбирает более 70% лабораторий. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 – единственная методика из перечисленных, предназначенная для определения не только бенз(а)пирена, но и 13 других представителей ПАУ.

В основу всех методик положен один принцип измерения – высокоэффективная жидкостная

хроматография с флуориметрическим детектированием. Этот метод во всем мире признан наиболее эффективным для определения ПАУ в различных объектах окружающей среды. Однако процедуры извлечения бенз(а)пирена из почвы различаются. В табл. 2 приведены основные параметры пробоподготовки рассматриваемых методик.

Помимо первичной экстракции бенз(а)пирена при пробоподготовке выполняются и другие операции: упаривание, реэкстракция, сорбционная очистка экстракта, которые наряду с извлечением могут привести к технологическим потерям определяемого вещества.

Несмотря на то, что существует много различных вариантов извлечения бенз(а)пирена из почвы, работы по совершенствованию процедуры продолжают развиваться. При этом основным недостатком существующих способов считается неполное извлечение бенз(а)пирена. Несовершенство методической базы, используемой отечественными лабораториями, подтверждают результаты межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), организуемых провайдером ЗАО «РОСА» в рамках реализации программ проверки квалификации лабораторий.

За более чем 10 лет проведения МСИ по определению бенз(а)пирена в почвах и осадках сточных вод в нем приняли участие 158 различных лабораторий. Результаты МСИ показали нестабильность и низкую воспроизводимость методик. В некоторых раундах результаты лабораторий различались в восемь раз. Следует отметить, что зависимость результатов от способа пробоподготовки при проведении МСИ не была установлена. При использовании любой методики

Таблица 2. Способы извлечения бенз(а)пирена из проб почвы

Шифр	Масса навески, г	Объем растворителя / время извлечения	Растворитель для извлечения
ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.39-03	1	Двойная экстракция: 15–20 мл / 30 мин и 15 мл / 10 мин на перемешивающем устройстве	Хлористый метилен
МУК 4.1.1274-03	1	Двойная экстракция: 15–20 мл / 30 мин и 15 мл / 10 мин на перемешивающем устройстве	Хлористый метилен
ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09	1	10 мл / 30 мин в ультразвуковой бане	Диэтиловый эфир
ФР.1.31.2008.01725	1	8 мл / 3–5 мин в ультразвуковой бане	н-гексан
БСТ-МВИ-03-03	10–25	50–125 мл / 60 мин на магнитной мешалке	Ацетонитрил : вода в соотношении 84 : 16

можно было наблюдать существенный разброс значений.

Сложность в решении основной задачи – обеспечение достоверности результатов измерений, заключается в отсутствии отечественного матричного стандартного образца (СО) состава почвы с установленным содержанием бенз(а)пирена. Для градуировки хроматографов лаборатории используют СО состава раствора бенз(а)пирена в органических растворителях (в гексане или ацетонитриле). На сегодняшний день в России в статусе ГСО зарегистрировано три СО (ГСО 10833, ГСО 7515, ГСО 7064). Применение таких СО не дает объективной информации об эффективности всех этапов анализа.

Во всех методиках градуировка средства измерения осуществляется без проведения пробоподготовки, поэтому полнота извлечения бенз(а)пирена должна проверяться в рамках внутрилабораторного контроля (ВЛК). Для выполнения контрольных процедур в двух методиках (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.39-03 и ФР.1.31.2008.01725) рекомендуется применять метод добавок в почву с помощью СО в гексане, в ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 рекомендовано готовить образец из песка, в который добавляют раствор бенз(а)пирена в ацетонитриле, а в МУК 4.1.1274-03 и БСТ-МВИ-03-03 содержится ссылка на ГОСТ Р ИСО 5725-2002 без каких-либо уточнений относительно процедуры контроля. Судя по результатам МСИ, применяемые лабораториями алгоритмы контроля не были достаточно эффективными.

ЗАО «РОСА» были организованы две серии специальных межлабораторных экспериментов с целью установления причины несопоставимости результатов лабораторий, а также для создания матричного образца для проведения ВЛК. Лабораториям, участвующим в экспериментах, выдавались наборы, состоящие из нескольких экземпляров образцов с известным содержанием бенз(а)пирена и реальных объектов исследования с естественным содержанием ПАУ.

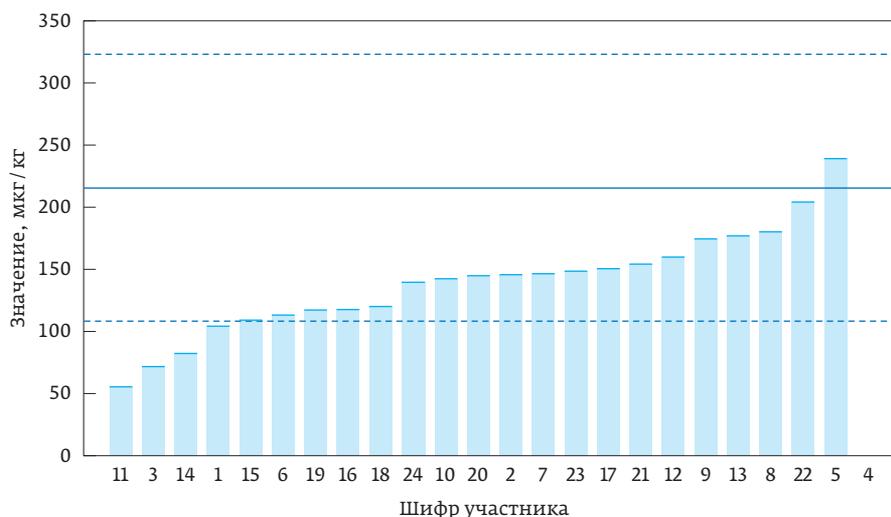


Рис. 1. Результаты определения бенз(а)пирена в образце (215 мкг / кг)

Каждый экземпляр образца маркировался индивидуально, и лаборатории выполняли анализ каждого экземпляра как самостоятельного образца. Образцы с известным содержанием готовились весовым методом путем добавления к почве, не содержащей бенз(а)пирен (CRM BCR 524).

На рис. 1 приведена диаграмма по результатам анализа образца с известным содержанием бенз(а)пирена (эксперимент 2022 года). Пунктирной линией обозначен диапазон, составляющий $\pm 50\%$ от установленного значения. Из диаграммы видно, что большинство лабораторий получили заниженные результаты (усредненное значение извлечения составило 70%). Лаборатории под шифром 4 вообще не удалось обнаружить бенз(а)пирен.

Таблица 3. Результаты определения бенз(а)пирена в образцах с известным содержанием

№ п/п	Содержание бенз(а)пирена в образцах, мкг / кг						Смещение, % 2020/2022
	АЗ 430 мкг / кг, 2020 г.			АЗ 215 мкг / кг, 2022 г.			
	X ₁	X ₂	X _{ср.}	X ₁	X ₂	X _{ср.}	
1	394	357	376	138	156	147	-13/-32
2	486	530	508	177	184	181	18/-16
3	420	500	460	200	150	175	7/-17
4	315	305	310	200	210	205	-28/-5
5	569	567	568	147	151	149	32/-31
6	247	236	242	250	230	240	-32/12
7	235	223	229	150	142	146	-47/-32
8	310	320	315	146	140	143	-27/-33

Несколько лабораторий принимали участие в специальном межлабораторном эксперименте дважды. В табл. 3 представлены обобщенные данные двух серий эксперимента по определению бенз(а)пирена в образцах с известным содержанием.

Из таблицы видно, что отклонение от аттестованного значения не превысило 30% только у трех лабораторий (строки 2, 3, 4), одна лаборатория существенно улучшила свои результаты во втором эксперименте (строка 6).

Проведенные межлабораторные эксперименты показали, что лабораториям необходимы средства контроля, позволяющие оценивать степень извлечения бенз(а)пирена и при необходимости вводить в расчеты соответствующие поправки.

По результатам специальных межлабораторных экспериментов были аттестованы образцы, представляющие собой реальные объекты исследования, содержащие бенз(а)пирен. Образцы могут использоваться для проведения внутрилабораторного контроля, а также в качестве проверочных образцов при участии в программах проверки квалификации.

Литература

1. Ведомости Верховного Совета СССР. 1983. № 23. Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Международные документы, 1979.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 64 с.
3. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Постановление Роспотребнадзора от 28 января 2021 года № 2.
4. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.39-03. Методика измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений, осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием с использованием жидкостного хроматографа «ЛЮМАХРОМ» (Издание 2012 года). Министерство природных ресурсов РФ, 2003.
5. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. М., 2009. 23 с.
6. Сборник методических указаний: МУК 4.1.1255-МУК 4.1.1274.-03. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003 (4.1 Методы контроля, химические факторы) «Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора») МУК 4.1.1274-03.
7. ФР.1.31.2008.01725. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в почвах, грунтах и осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Издание 2016 года), ЗАО «АКВИЛОН».

8. БСТ-МВИ-03-03. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ЗАО «БиоХимМак СТ».

References

1. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Mezhdunarodnye dokumenty – International Documents. 1979. Vedomosti Verhovnogo Soveta SSSR – Vedomosti of the Supreme Soviet of the USSR. 1983;23.
2. GOST R ISO 5725-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 2002. 64 p.
3. SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. Postanovlenie Rospotrebnadzora ot 28.01.2021. № 2.
4. PND F 16.1:2.2:2.3:3.39-03. Methods of measuring the mass fraction of benzo (a) pyrene in soil, soil, solid waste, bottom sediments, sewage sediments by high performance liquid chromatography with fluorescence detection of a Lyumakhrom chromatograph. (Edition 2012), Ministerstvo prirodnyh resursov RF, 2003.
5. PND F 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Methods of measuring the mass fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils, bottom sediments, sewage sludge and production and consumption wastes by high performance liquid chromatography. Federal'naja sluzhba po jekologicheskomu, tehnologicheskomu i atomnomu nadzoru. Moscow, 2009. 23 p.
6. Collection of guidelines: MUK 4.1.1255-MUK 4.1.1274.-03 – Moscow. Federal'nyj centr gossanjepidnadzora Minzdrava Rossii Publ., 2003. 36 p. (4.1 Control methods, chemical factors) « Measurement of the mass fraction of benzo(a)pyrene in samples of soils, soils, bottom sediments and solid wastes by HPLC using a fluorimetric detector) MUK 4.1.1274-03.
7. FR.1.31.2008.01725. Method for measuring the mass fraction of benzo(a)pyrene in soils, soils and sewage sludge by high performance liquid chromatography (Edition 2016), ЗАО АКВИЛОН.
8. BST-MVI-03-03. Method for measuring the mass fraction of benzo(a)pyrene in food raw materials, food products and soil by high performance liquid chromatography, ЗАО BioHimMak ST.

Статья поступила в редакцию 31.07.2023

Принята к публикации 14.08.2023

ИНФОПРОСТРАНСТВО ПРОФЕССИОНАЛОВ

Мы на YouTube

Подписывайтесь