

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)对土壤环境监测标准制修订适用性探讨

夏新¹, 姜晓旭^{1*}, 邹家素², 王静³, 于勇¹, 杨楠¹

(1. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012; 2. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 100101; 3. 天津市生态环境监测中心, 天津 300191)

摘要:针对土壤环境监测的复杂性和特殊性,从空白试验、检出限、方法验证、质量控制和标准文本等方面,指出了《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)对土壤环境监测标准制修订工作的适用性和执行中存在的问题。提出,为保证土壤标准制修订质量和标准执行质量,应研究适宜土壤监测方法标准的质量控制指标体系和评价体系,及时修订《HJ 168—2010》或发布补充要求;对现有土壤监测方法标准进行技术评估,加强对于土壤标准制修订工作的指导和监管。

关键词:土壤;环境监测;标准制修订

中国分类号:X830.2-65

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)06-0028-04

Suggestions on the Applicability of 《Environmental Monitoring—Technical Guidance on Drawing and Revising Analytical Method Standards》(HJ 168—2010) on Soil Monitoring Analytical Method Analysis

XIA Xin¹, JIANG Xiao-xu^{1*}, ZOU Jia-su², WANG Jing³, YU Yong¹, YANG Nan¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China; 2. Chongqing Eco-Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China; 3. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: In aspects of blank test, detection limit, method validation, quality control and method text, the applicability of “Environmental monitoring—Technical guidance on drawing and revising analytical method standards” (HJ 168—2010) in soil monitoring as well as the problem in the procedure of drawing and revising soil monitoring analytical method standards were discussed in consideration of the complexity and particularity of soil monitor. Technical quality control indicators system and evaluation system were suggested to be investigated and “HJ 168—2010” was suggested to be revised timely or improved by supplementary requirements for ensuring the execution quality and drawing and revising quality of soil monitoring analytical method standards. Furthermore, it is proposed that technical evaluation of the current standards should be performed and drawing and revising of soil monitoring analytical method standard should be executed under effective guidance and strict supervision.

Key words: Soil; Environment monitoring; Drawing and revising method standard

环境监测分析方法标准是开展环境监测的技术基础。我国环境保护监测分析方法标准按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》实施管理,标准制修订工作主要依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[1]展开。《HJ 168—2010》技术内容的科学性、规范性、严谨性、适用性、可行性以及执行情况直接关系到环境监测方法标准质量和监测数据的准确性和可靠性。

2016年国务院印发的《土壤污染防治行动计划》中,明确提出了完成土壤环境监测技术规范制修订和形成土壤环境监测能力等工作任务。现以

收稿日期:2018-11-05;修订日期:2018-11-09

基金项目:科技部重大仪器研发专项基金资助项目(2017YFF0108204)

作者简介:夏新(1963—),女,研究员,博士,主要从事国家土壤环境监测工作。

* 通讯作者:姜晓旭 E-mail:jiangxx@cnemc.cn

现行土壤环境监测方法标准(以下简称“土壤标准”)文本以及公开征求意见阶段发布的编制说明为例,探讨《HJ 168—2010》对土壤环境监测标准制修订工作的适用性和执行中存在的问题,提出建议。

1 空白试验概念不明确

《HJ 168—2010》中空白试验的定义为“对不含待测物质的样品用与实际样品相同的操作步骤进行试验”。此定义在空气和水等介质的监测中一般不会产生歧义,而对土壤而言,空白试验可包括试剂空白、石英砂空白、不含待测目标物质的标准样品空白或不含待测目标物质的洁净实际土壤样品空白等。

空白试验的基本目的是排除测试过程中可能存在的一些干扰因素。采用试剂空白可以排除测试过程中的外部干扰,但无法反映实际土壤样品本身性质对实验结果的影响;采用洁净土壤做空白试验可以同时考察土壤物理性质和化学性质等对实验过程的影响,但由于我国土壤类型众多,不同土壤的理化性质不同,如何选择具有代表性的洁净土壤是一个关键性难题。目前很多土壤监测方法,特别是近几年的有机物监测方法中,多选用结构致密和惰性的石英砂做空白试验以减少干扰,同时也规避了实际土壤样品选择中的困难性和局限性,然而石英砂空白试验也存在无法反映实际土壤样品本身性质对试验结果影响的问题。

《HJ 168—2010》作为环境监测方法的标准性文件,对土壤空白试验的概念阐述不够明确,给方法的使用者带来困扰,而概念不明晰可能导致实际执行中的不一致和不规范。

2 方法检出限确定方法不统一

方法检出限是监测方法的重要基础指标,其确定方法不仅是建立监测方法标准的关键技术,也是监测人员在使用该方法时确定本实验室方法检出限的根本依据。

《HJ 168—2010》中检出限的定义:“用特定分析方法在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度或最小量”。针对空白试验中检出目标物质和未检出目标物质两种情况,《HJ 168—2010》对检出限的确定方法进行了规定;对多组分同时测定的分析方法,提出了对检出限试验样品的要求。从方法检出限的概念上看,

《HJ 168—2010》中的相关规定不完全适用于土壤标准,导致实际土壤标准制修订工作中的不统一和不规范。

2.1 检出限试验操作方式多样化

《HJ 168—2010》中空白试验概念不明确问题,可能导致土壤标准制修订工作中检出限试验操作方式的不一致。通过对现行土壤标准文本和编制说明的不完全统计发现,现行土壤标准中,检出限确定方式主要包括以下几类:(1)石英砂空白加标,如《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》(HJ 679—2013)^[2]等;(2)干净河砂加标,如《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834—2017)^[3]等;(3)空白土壤加标,如《土壤 毒鼠强的测定 气相色谱法》(HJ 614—2011)^[4]等;(4)洁净土壤加标并陈化 24 h,如《土壤和沉积物 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法》(HJ 890—2017)^[5]; (5)空白试样或空白加标,如《土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法》(HJ 632—2011)^[6]和《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法》(HJ 680—2013)^[7]等。

2.2 试验样品难以满足要求

《HJ 168—2010》中要求“至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内”,此规定在同时测定土壤中多目标物时适用性不强(例如电感耦合等离子体发射光谱、电感耦合等离子体串联质谱和 X 射线荧光光谱法等相关土壤标准)。这些方法中涵盖多种目标物,这些目标物在自然界或污染场地中的赋存程度不同,在选取方法检出限试验的实际土壤样品时,几乎不能完全满足上述要求。

解决这一问题的有效办法包括:(1)允许不同的样品分别用于不同目标物的检出限试验;(2)对含量适宜的目标物直接进行测定,含量较低的目标物采用基体加标的方式进行测定;(3)全部采用基体加标方式进行确认。由于前端设计不足,后期管理不严,导致现行土壤标准检出限试验执行混乱无序,由此带来的方法检出限结果的不确定性将严重影响测定结果的可靠性。

3 方法验证缺乏科学指导性

方法验证是表明方法可行性的重要方式,方法验证样品的代表性是保证监测方法科学、适用的重

要内容。《HJ 168—2010》规定:除使用有证标准物质/标准样品进行方法验证外,还应使用实际样品进行方法验证,实际样品应尽量覆盖方法标准的适用范围;精密度验证时,应采用高、中、低不同含量水平的标准样品,并应采用 1~3 个含量水平的同类型实际样品;准确度验证时,若采用标准样品进行准确度验证,需对 1~3 个含量水平的标准样品进行测定,若采用实际样品进行加标分析测定准确度,需对每个样品类型的 1~3 个不同含量水平的统一样品中分别加入一定量的标准样品进行测定。经分析,这种原则性和概括性要求缺乏,对于土壤监测特殊性的考虑,在实际执行过程中可操作性明显不足。

3.1 验证样品类型

《HJ 168—2010》中关于验证样品的选取主要考虑的是目标物的含量。由于土壤的特殊性和复杂性,不同土壤样品理化性质(包括容重、孔隙度和表面积等)、目标物干扰因素、消解难易程度等存在显著差异。因此,对于土壤标准验证样品的选取,除目标物含量外,土壤类型、理化指标等都应纳入到选取原则中。应加强相关研究,在选取验证样品方面制定更加细化的规范和要求,提升指导性和可操作性。

从实际执行情况来看,对于《HJ 168—2010》中的要求,大部分现行土壤标准并未严格执行,其中很多仅采用标准物质进行方法验证。虽然土壤标准样品来源于实际土壤,但由于标准样品的制备工艺与普通实际样品有所区别,其均匀性、稳定性和粒径大小等理化性质也有所不同,因此两者同时用于方法验证是十分必要的。

3.2 目标物含量

对同时测定多种目标物的土壤标准而言,满足《HJ 168—2010》中所有目标物均涵盖高、中和低不同含量水平的实际土壤样品的获取较为困难,同时《HJ 168—2010》缺少对于如何界定高、中和低含量水平的说明。因此,在实际执行中,个别土壤标准验证样品的最高含量甚至低于土壤背景值^[8]、个别土壤标准验证样品中目标元素含量低于方法测定下限等不合理的情况时有发生;对于一些稀有的目标物,可能无法找到符合要求的标准样品和实际样品;很多标准采用加标试验进行方法验证。

3.3 加标试验方法

加标试验不仅是重要的方法验证方式,也是方

法确认和质量控制的重要手段,因此,有必要严格规范实验细节,以保证方法的科学性、一致性和监测结果的可靠性。土壤样品为固相,对加标液相有吸附作用,因此,土壤监测方法中的加标试验与水质加标试验有本质性区别。《HJ 168—2010》中对土壤加标试验缺乏针对性规定,导致实施方式不一致。

就加标基质而言,现行土壤标准中石英砂加标、标准样品加标和实际土壤样品加标等多种方式并存,而石英砂与土壤基质在结构性质和对监测结果的影响方面存在明显差异。同时,由于《HJ 168—2010》没有对土壤监测方法和沉积物监测方法的加标基质予以区别,导致一些方法中都以石英砂做基质,造成了一些方法中土壤和沉积物监测方法的验证数据相同的情况,如:《HJ 679—2013》《HJ 680—2013》《HJ 834—2017》和《HJ 890—2017》等。土壤和沉积物在测试技术上确有相似之处,但是检出限和方法验证是否可以合二为一还需要进一步研究和探讨。

就加标操作细节而言,现行土壤标准文本和编制说明中,很少有对加标方式和条件进行规定,实验条件的复现存在困难,无法考证其研究过程的溯源性,类似《HJ 890—2017》中明确说明加标基体和陈化时间的方法标准极少,只有较少的方法标准中说明了加标基体的处理条件,例如《土壤和沉积物多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 743—2015)^[9]中给出了石英砂使用前在 450℃ 烘烤 4 h 的叙述。加标操作说明的空白不仅严重影响标准使用者对标准文本和方法验证数据的理解,而且干扰了方法验证数据的应用。

3.4 模拟实验方法

对于人为活动引入的污染物,其监测方法应该如何验证,已经成为监测方法研究中的一大难点。例如,有机污染物在环境中的赋存含量普遍不高,获取方法验证所需含量范围的实际土壤样品较为困难,国内土壤有机物标准(参考)样品较少,加之《HJ 168—2010》中没有相关规定,实验室加标方式几乎成为唯一的有机物方法验证方式。因此,采用同一组加标试验数据而同时获得精密度和准确度结论已经成为约定俗成的做法,极大地简化了方法验证程序,也为土壤标准的可行性和可靠性带来了极大风险。因此,对人为活动引入土壤的污染物,采用模拟实验方式获取相应的土壤样品并用于方

法验证非常必要,以使方法验证和实际监测工作的条件更相似。由于模拟实验的难度较大,严谨性要求较高,方法验证和方法确认也可以区别对待。

4 质量控制指标适用性不足

环境监测是一项个体行为与普适性要求相结合的工作,不同的人员在各自的实验条件下测定的监测结果在全国或区域范围内应具有可比性,为此,《HJ 168—2010》对“质量保证和质量控制”提出了明确要求。

4.1 精密度控制指标

根据《HJ 168—2010》,在编制说明中,方法验证获得的精密度数据以不少于6次的重复测试得到的相对标准偏差表示,而标准文本中规定的精密度控制指标是平行双样测定得到的相对偏差。编制说明中的精密度控制指标与方法文本中精密度控制指标并不一致,如何由方法验证数据推导出质量控制指标的要求,既需要有计算方法的规定,也需要有计算过程和统计分析结果的支撑,而这些恰恰是《HJ 168—2010》、现行标准文本以及编制说明中所缺少的,由此造成了精密度控制标准的不可追溯性,个别标准的验证数据甚至不能达到本标准规定的相对偏差控制要求;同时,也制约了方法验证数据的应用,相对标准偏差仅能用于方法使用者在方法确认时使用,而不能用于日常质量控制。

4.2 平行双样概念

土壤样品的平行双样有多种含义,可以是各类基质的加标平行、全程序平行,也可以是提取液或消解液一分为二的平行。《HJ 168—2010》中未明确规定平行双样的定义和对于标准文本和编制说明的相关要求。

4.3 质量控制指标适用性

“质量保证和质量控制”内容的设置目的主要是用于指导日常质量控制,是评价日常监测工作质量的重要依据,因此,应该是由大量实验数据得到的结果,具有广泛适用性。如前所述,土壤样品具有非常突出的空间异质性,凭借标准编制单位和验证单位有限的技术力量、在有限的实验室、通过有限的验证样品种类和数量的实验,得到的仅是方法验证数据,由此计算得到的质量控制标准,很难支撑全国范围内、各类土壤类型、各种污染物含量范围内的质量控制。因此,方法中的质量控制指标,

也不能包打天下,实际工作中将其作为唯一的执行标准也是不客观、不科学的。

5 文本内容表达不全面

监测方法文本不仅是具有法律效力的文字依据,也是环境监测人员实施监测工作的重要基础,关系到监测数据的质量。研究发现,现行不少标准文本和编制说明的内容上存在表达不全面和不严谨的问题。例如,一些标准的文本和编制说明对实验过程的描述过于简练,对实际工作中的技术关键点和质量控制要点等缺乏实际操作上的指导性。另外,在检出限的表达上,现行土壤标准文本中采用固定的表达方式,即“取样量为 $x \times g$ 时,本方法检出限为……”。对于土壤监测方法,如果采用加标试验确定检出限,石英砂的加入量和方法检出限之间没有必然联系。

另外,标准编制说明的公开发布渠道尚需进一步拓宽。按照《HJ 168—2010》的要求,编制说明中包含标准编制单位对有关技术研究进展、实验条件探索、干扰因素消除、研究数据和具体操作细节等的描述,这些对使用该标准的监测人员均是值得借鉴的重要资料。目前公开发布的编制说明仅限于征求意见阶段的版本,征求意见后最终定稿的编制说明尚无统一公开发布渠道,这不仅浪费了研究成果,也影响了监测人员对方法标准的理解和掌握。

6 建议

(1) 研究适宜土壤监测方法标准的质量控制指标体系和评价体系,在空白试验概念及试验方法、检出限试验方法、加标试验方法、验证样品的选取和验证方法等方面制定具备合理性、可操作性和具体化的技术要求,及时修订《HJ 168—2010》或发布补充要求。

(2) 对现有土壤监测方法标准进行技术评估,特别是方法验证样品数量不足、含量范围覆盖面小以及没有严格执行《HJ 168—2010》等情况,及时采取补救措施;加强对于土壤标准制修订工作的指导和监管,保证标准制修订承担单位严格执行《HJ 168—2010》;拓宽方法研究资料的公开发布渠道,以更好地满足监测人员准确掌握监测技术要点的需求,正确引导监测方法标准的使用。

(下转第39页)

由表4可见,在地表水和自来水中分别加入低、中、高3种不同质量浓度的标样,使稀释后的草甘膦样品中标准溶液的质量浓度分别为2.0、10.0和50.0 $\mu\text{g/L}$,而无须稀释的丁基黄原酸钾样品中标准溶液的质量浓度分别为1.0、10.0和50.0 $\mu\text{g/L}$,样品以0.22 μm 的疏水聚四氟乙烯滤膜过滤后分析。草甘膦的加标回收率为73.8%~92.3%,丁基黄原酸的加标回收率为85.0%~113.0%;样品间的标准偏差均 $<10\%$,能够很好地满足质控要求。

3 结论

通过优化色谱条件,稀释样品、加入氨水等简单有效的措施,建立了直接进样分析水样中草甘膦和丁基黄原酸的方法,该方法降低和消除了基质干扰对草甘膦和丁基黄原酸测定的影响。该方法的检出限远低于标准限值的要求,精密度和准确度也达到了质量控制的要求。同时简化了样品分析的前处理过程,提高了分析效率,在地表水尤其是水源地水质监测中具有良好的适用性。

[参考文献]

- [1] World Health Organization. Guidelines for drinking - water quality (4th edition) [S]. 2011.
- [2] 周垂帆,李莹,张晓勇,等. 草甘膦毒性研究进展[J]. 生态环境学报, 2013, 22(10): 1737 - 1743.
- [3] 窦健瑞,钱晓勤,毛一扬. 草甘膦对人体的毒性研究进展[J]. 江苏预防医学, 2013, 24(6): 43 - 45.

- [4] 曾艳,唐琳,张明青. 选矿废水中残留黄药处理技术及机理研究进展[J]. 工业水处理, 2010, 30(7): 8 - 10.
- [5] 张甫英. 浮选剂丁基黄原酸钠对草鱼早期发育阶段的毒性效应[J]. 水生生物学报, 1995, 19(2): 104 - 109.
- [6] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [7] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] 郑和辉,李洁,魏建荣,等. 液相色谱串联质谱法直接进样测定水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和2,4-滴[J]. 卫生研究, 2009, 38(3): 302 - 303.
- [9] 丘露,邓钧. 离子色谱法同时检测饮用水中草甘膦、2,4-D和灭草松[J]. 广东农业科学, 2013, 40(2): 93 - 94.
- [10] 周艳明,李娜,牛森,等. 液相色谱法检测水中草甘膦残留量的研究[J]. 中国测试, 2007, 33(3): 114 - 116.
- [11] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准检验方法: GB/T 5750—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [12] 环境保护部. 水质 丁基黄原酸的测定 紫外分光光度法: HJ 756—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [13] 朱红霞,刀媚,彭涛. 离子色谱法测定丁基黄原酸[J]. 中国测试, 2015, 41(4): 36 - 38.
- [14] 朱红霞,梁宵,于海斌. 有机溶剂萃取-火焰原子吸收法测定丁基黄原酸[J]. 中国测试, 2015, 41(5): 42 - 45.
- [15] 彭涛,王超,吕怡兵,等. 超高效液相色谱法快速检测地表水中丁基黄原酸[J]. 中国环境监测, 2013, 29(2): 65 - 68.
- [16] 王美飞,胡恩宇,杨丽莉. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸[J]. 中国环境监测, 2011, 27(S1): 15 - 17.
- [17] 刘景泰,李振国. 超高效液相色谱-质谱法测定地表水中丁基黄原酸[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 76 - 78.

(上接第31页)

[参考文献]

- [1] 环境保护部. 环境监测方法标准制订技术导则: HJ 168—2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [2] 环境保护部. 土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法: HJ 679—2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [3] 环境保护部. 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法: HJ 834—2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [4] 环境保护部. 土壤 毒鼠强的测定 气相色谱法: HJ 614—2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

- [5] 环境保护部. 土壤和沉积物 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法: HJ 890—2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [6] 环境保护部. 土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法: HJ 632—2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [7] 环境保护部. 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法: HJ 680—2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [8] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [9] 环境保护部. 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法: HJ 743—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.