

决策单元-多点增量采样法在重金属污染农田土壤-作物协同监测中的应用

毛娟, 黄永杰, 宋静, 赵晓峰, 唐伟

引用本文:

毛娟, 黄永杰, 宋静, 等. 决策单元-多点增量采样法在重金属污染农田土壤-作物协同监测中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 535-543.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1140>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三峡库区库尾典型农用地土壤重金属污染特征及潜在风险

王金霞, 罗乐, 陈玉成, 何清明, 詹玲玲

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2711-2717 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0844>

安徽省典型区农用地土壤重金属污染成因及特征分析

尹国庆, 江宏, 王强, 聂静茹, 马友华, 胡宏祥

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 96-104 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0911>

农田Cd和Hg污染的来源解析与风险评价研究

李霞, 张慧鸣, 徐震, 金聪颖, 白宏涛, 汪磊, 赵祯, 孙红文

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1314-1320 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.013>

再生铝企业周边农田土壤与农作物重金属含量特征分析

冯依涛, 阎秀兰, 佟雪娇, 李鸣凤, 梁天昊

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 87-96 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0897>

贵州省某县辣椒种植区土壤重金属空间分布特征及来源解析

曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 滕浪, 吴康, 谢挺, 何腾兵

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 102-113 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0665>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

毛娟, 黄永杰, 宋静, 等. 决策单元-多点增量采样法在重金属污染农田土壤-作物协同监测中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 535–543.

MAO Juan, HUANG Yong-jie, SONG Jing, et al. Application of Decision Unit-Multi Increment Sampling in synchronized soil and crop sampling in heavy metal-contaminated farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(3): 535–543.



开放科学 OSID

决策单元-多点增量采样法在重金属污染农田土壤-作物协同监测中的应用

毛娟^{1,2,4}, 黄永杰^{1,2*}, 宋静^{4,5*}, 赵晓峰^{3,4}, 唐伟⁴

(1. 安徽师范大学生态与环境学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 生物环境与生态安全安徽省高校省级重点实验室, 安徽 芜湖 241000; 3. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 4. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:农用地土壤环境监测现行导则对于具体采样区混合样所需的分点数量仅做了原则性的规定, 采样实践中通常按照最低要求执行, 为探讨分点数量对重金属污染农田土壤-作物协同监测数据总体估计误差(The overall estimation error, OEE)的影响, 选择安徽铜陵某重金属污染农田为研究对象, 在8个小区中运用决策单元-多点增量采样法(Decision Unit-Multi Increment Sampling, DUMIS)分别采集5、50点和100点土壤混合样及对应的小麦籽粒样品, 并分析了野外采样、室内制样和实验室分析各环节的误差。结果表明:土壤及小麦籽粒样品Cd、Pb含量室内制样与实验室分析准确度及精密度符合相关标准的要求, 不同环节对土壤Cd、Pb含量OEE的贡献依次为实验室分析<室内制样<野外采样。小麦籽粒Cd含量监测数据的OEE主要来源于野外采样; 由于籽粒Pb含量较低, OEE主要来源于实验室分析步骤。在本研究中绝大多数情况下, 不同分点数量没有影响土壤和小麦籽粒样品Cd、Pb污染的评价结果, 但本研究结果表明, 在进行农用地土壤-作物协同监测时, 需要考虑混合样分点数量对样品代表性以及评价结果的可能影响。对于污染物组成和空间变异可能较大的农田进行采样时, 在给定的采样区内, 适合采用DUMIS方法, 以保证样品的代表性、数据的重现性和结论的可靠性。

关键词:农用地; 重金属污染; 空间变异性; 决策单元-多点增量采样法; 总体估计误差

中图分类号: X833 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)03-0535-09 doi:10.11654/jaes.2020-1140

Application of Decision Unit-Multi Increment Sampling in synchronized soil and crop sampling in heavy metal-contaminated farmland

MAO Juan^{1,2,4}, HUANG Yong-jie^{1,2*}, SONG Jing^{4,5*}, ZHAO Xiao-feng^{3,4}, TANG Wei⁴

(1. College of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 2. Biological Environment and Ecological Security Provincial Key Laboratory of Universities in Anhui Province, Wuhu 241000, China; 3. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 4. Institute of Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: For environment monitoring of farmland soil, the collection of mixed samples from multiple points in a given sampling area is generally required. However, in the existing sampling guidelines, only general recommendations are available for the number of subsamples required. Additionally, in practice, it is common for only the minimum number of subsamples to be collected. In the present study, we

收稿日期: 2020-09-28 录用日期: 2020-11-25

作者简介: 毛娟(1995—), 女, 陕西安康人, 硕士研究生, 从事农用地土壤采样方法研究。E-mail: 173621004@qq.com

*通信作者: 黄永杰 E-mail: yongjiehuang0108@163.com; 宋静 E-mail: jingsong@issas.ac.cn

基金项目: 国家标准化委员会推荐性国家标准制定项目(20193378-T-326); 安徽省高等学校自然科学基金项目(KJ2019A0507)

Project supported: National Standardization Committee Soil Quality Recommended National Standards Program (20193378-T-326); Natural Science Foundation of Colleges and Universities of Anhui Province(KJ2019A0507)

conducted Decision Unit–Multi Increment Sampling (DUMIS) in a heavy metal–contaminated farmland in Tongling, Anhui Province, to explore the effect of the number of subsamples on the overall estimation error (OEE) of soil–crop synchronized monitoring samples. Soil–wheat grain paired samples made of 5, 50, and 100 increments were collected from eight field plots. Field sampling error, sample preparation error, and laboratory analytical error were subsequently analyzed. The results showed that laboratory analysis and sample preparation errors for Cd and Pb content in soil and wheat grain samples met the precision and accuracy requirement. The contribution of different processes to the OEE of Cd and Pb content in soil increased in the following order: analytical error < sample preparation error < field sampling error. The OEE of Cd content in wheat grain mainly came from field sampling; conversely, the OEE of Pb content in wheat grain was dominated by analytical error owing to the low Pb content in wheat grain. For most cases in this study, the number of increments did not lead to different evaluation results with regard to the heavy metal contamination of soil and wheat grain samples. However, the results of this study indicated that environmental investigation of farmland soil needed to consider the possible effect of the number of increments on sample representativeness and the evaluation results. To ensure sample representativeness, data reproducibility, and reliability of the conclusion, DUMIS is the recommended method for sampling in an area with high compositional and distributional heterogeneity.

Keywords: arable land; heavy metal contamination; spatial heterogeneity; Decision Unit–Multi Increment Sampling; overall estimation error

重金属是一类对环境及人类极易产生危害的污染物,由于工业废弃物排放、农业生产活动等原因进入农田土壤中的重金属逐渐累积,并通过食用农产品进入人类食物链,从而危害人体健康^[1-3]。

《农用地土壤环境质量类别划分技术指南(试行)》(环办土壤[2017]第97号)要求根据土壤及农产品中污染物的含量划定耕地土壤环境质量类别。土壤及农作物采样分析是获取污染物含量最直接的方式,我国现行的与土壤、农作物采样相关的技术规范主要有:《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)、《农、畜、水产品污染监测技术规范》(NY/T 398—2000)和《农用地土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395—2012)等。HJ/T 166—2004要求,根据农田土壤接纳污染物途径划分不同的监测单元,每个单元设3~7个采样区,每个采样区采集5~20个分点,组成土壤混合样。NY/T 395—2012要求,每个监测单元的布点数量要根据调查目的、调查精度和调查区域环境状况等因素确定,每个土壤单元至少有3个采样点组成,每个采样点的样品为农田土壤混合样,分点数量在5~20个。NY/T 398—2000则规定,当农作物监测和土壤监测同步进行时,农作物样点数和采样点位尽可能与土壤样点数和采样点位保持一致。农作物样品采集以0.1~0.2 hm²为采样单元,选取5~20个植株。虽然上述规范对农田土壤和农产品污染调查监测单元的设置、布点数量及点位布设方法作出了规定,但在如何保证和评估野外采样、室内制样及实验室分析全过程的质量等方面尚存在不足,这可能导致样品代表性不强、数据重现性差、决策具有未知的不确定

性^[4-7]。

近年来,基于Pierre Gy现代采样理论^[8-10]的决策单元–多点增量采样方法(Decision Unit–Multi Increment Sampling, DUMIS)成为环境采样研究的热点,该方法通过增加分点数、增大样本量及选择适宜的工具提高样品代表性,并通过野外采样、室内制样和实验室分析全过程质量控制,确保数据的重现性和结论的可靠性^[11-13]。目前,美国陆军工程兵团、美国州际技术与管理委员会(ITRC)以及美国阿拉斯加、爱达荷、俄亥俄、密歇根、缅因、夏威夷等州都制定了基于多点增量的采样技术规范,美国环保署(USEPA)最新发布的技术政策文件也建议在污染场地调查中采用多点增量采样方法^[14-16]。目前DUMIS较多运用于建设用地、军事用地的环境调查,对于污染农田土壤–作物协同调查的相关研究和报道较少。

本研究选择安徽铜陵某重金属污染农田为研究对象,采用DUMIS法进行土壤–作物协同采样,研究实验室分析误差以及不同分点数量对野外采样和室内制样误差的影响,评估不同阶段误差对总体估计误差的贡献,旨在提出农田土壤–作物协同监测时各采样区分点数量确定的方法。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

安徽省铜陵市位于我国东部,广泛分布了硫铁矿、铜矿、金矿、煤矿等多种矿产资源,是我国有名的有色多金属矿区之一^[17]。位于铜陵市钟鸣镇的某硫铁矿,开采于20世纪90年代,由于环境污染问题于

2017年关闭。研究区域为受该矿业尾矿库废水污染的农田,目前在开展重金属稳定化修复田间试验,试验区域分为5个地块(图1),其中地块4东南侧紧邻尾矿库渗水与地表水汇合形成的小溪;每个地块均分为数个面积为15 m×25 m的试验小区,小区之间以宽10 cm、高40 cm的土垄隔开。试验田灌溉方式为自东南向西北方向漫灌。

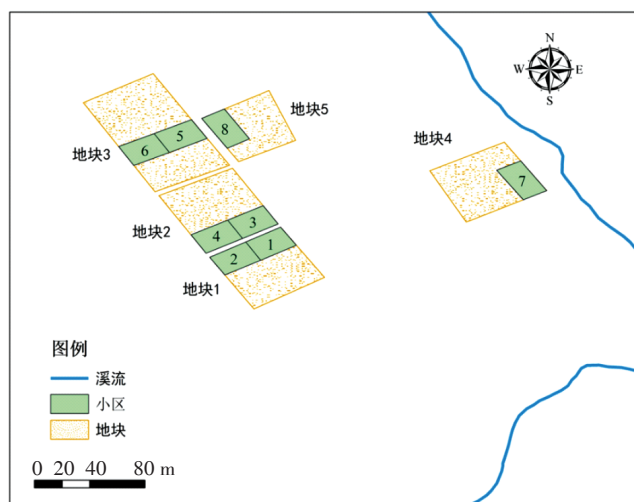


图1 研究区域采样区分布示意图

Figure 1 Location of the study and sampling area

1.2 野外样品采集与质量控制

根据田间试验设计,本研究于2019年5月在试验区域5个地块随机选择8个小区作为采样区,即决策单元(Decision unit, DU), DU1~DU8。在每个DU中,分别按5个分点、50个分点和100个分点采集土壤多点混合样和对应的小麦籽粒混合样,得到土壤和小麦籽粒5、50点和100点混合样,每个DU设置野外采样三平行,共采集土壤、小麦籽粒样品各72个。土壤及小麦籽粒样品的编号规则为DU号加采样分点数,野外重复样品用A、B、C后缀表示,如DU1-50A为在DU1 50个分点采集的第一个野外重复样品。

1.2.1 土壤样品采集

在每个DU中以梅花布点方式均匀布设5个分点,在每个分点位置用小木铲垂直采集0~20 cm土壤约400 g置于自封袋中,最终得到一个约2 kg的5点土壤混合样。

采集50点混合土壤样时,在指定的DU内均匀划分正方形网格(边长2.7 m),每个网格中间用不锈钢土钻采集0~20 cm土壤样品约50 g,最终得到一个2.5 kg的50点土壤混合样。

采集100点土壤混合样时,在指定的DU内均匀划分正方形网格(边长1.9 m),每个网格中间用土钻采集30 g左右0~20 cm土壤样品置于自封袋中,最终得到一个3 kg的100点土壤混合样。

1.2.2 小麦籽粒样品采集

每个DU中,小麦采样的分点位置与土壤分点位置一一对应。采集5点小麦籽粒混合样时,每个点位采集约200 g麦穗,最终得到一个1 kg小麦籽粒样品。采集50点和100点小麦混合样时,每个分点分别采集约20 g和10 g麦穗,最终均得到一个1 kg小麦籽粒样品。

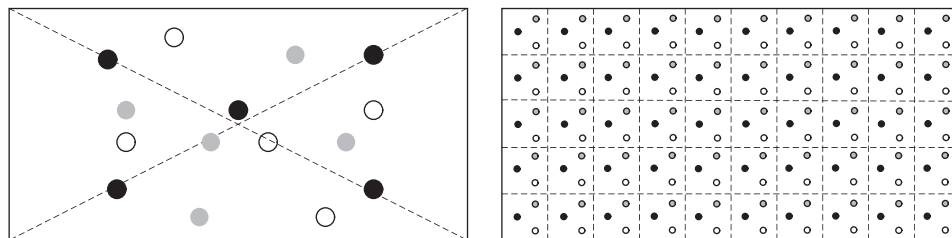
1.2.3 野外采样质量控制

为控制野外采样的质量,在每个DU中更换起始分点位置,分别采集5、50、100点土壤及小麦籽粒混合样各3次,每次分点位置如图2所示。通过计算野外三平行样的相对标准偏差(RSD)来评估各DU中土壤及小麦籽粒重金属含量的总体估计误差(The overall estimation error, OEE)。

1.3 室内制样与质量控制

1.3.1 土壤样品制备

野外采集的土壤样品运回实验室后去除杂物,于避光透风处风干,研磨过2 mm尼龙筛,将全部过2 mm尼龙筛的土壤样品平铺于托盘上。野外5点混合的土壤样品用四分法制样,将平铺土壤样品对角线划



左图为野外5点采样布点,右图为野外50点采样布点。同一决策单元相同颜色混匀形成一个野外样品

图2 野外采样三平行各分点位置示意图

Figure 2 Schematic diagram of increments for field triplicate samples

分,取顶角相对的两份混合,再次进行四分,直至剩余土壤质量为10 g和20 g。野外50点或100点土壤混合样,将土壤样品平铺划分为50个或100个正方形网格,每个网格取相同质量土壤样品,混匀形成一份10 g和一份20 g的土壤样品。其中,10 g 2 mm土壤样品再次研磨全部过0.147 mm筛,用于土壤重金属总量测定,20 g 2 mm样品用于土壤pH测定。0.147 mm及2 mm粒径土壤样品置于带盖广口聚乙烯瓶中密封保存待测。

1.3.2 小麦籽粒样品制备

野外采集的麦穗脱粒去壳后经自来水、去离子水及超纯水各清洗3遍,置于45℃烘箱烘干至恒质量。将烘干后的小麦籽粒平铺于搪瓷托盘上,与土壤室内制样方式相似,5点小麦混合样用四分法制样,50点和100点小麦混合样划分相应数量的网格制备,各制备一份10 g小麦籽粒样品,用不锈钢粉碎机研磨为粉末状,聚乙烯密封袋保存备用。

1.3.3 室内制样质量控制

为评估实验室土壤制样误差(The preparation error, PE),随机选择野外5、50、100点土壤混合样各3个,每个样品重复制样3次,共得到27个土壤室内制样三平行样。小麦的室内制样质量控制与土壤相同,共得到27个小麦室内制样三平行样。同一个野外样品取完第一份室内制样平行样品后将剩余样品混合均匀再次平铺,进行第二次取样,以此类推。

1.4 样品分析与质量控制

1.4.1 样品分析

土壤样品采用体积比为5:2:2 HNO₃-H₂O₂-HF体系高压密封消解^[18],小麦样品采用体积比5:2 HNO₃-H₂O₂体系于石墨炉消解仪消解,消解液采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定重金属含量。受篇幅限制,本文仅讨论镉(Cd)和铅(Pb)的结果。土壤pH测定参照《土壤农业化学分析方法》^[19],每个土壤样品均设置实验室三平行。

1.4.2 实验室分析质量控制

为评估土壤、小麦籽粒Cd、Pb含量实验室分析误差(The analytical error, AE),随机选择4个100目土壤样品以及8个小麦籽粒样品进行3次重复消解,并采用土壤和小麦标准物质(GBW-07405 GSS-5、GBW10046 GSB-24)以及空白样等检验土壤及小麦Cd、Pb含量分析的准确度和精密度。

1.5 数据处理

采用Microsoft Excel 2016进行数据处理,采用

SPSS 19中的单因素方差分析(ANOVA)对不同分点样品数据进行差异显著性检验,采用Origin 8.0 pro绘制箱式图和柱状图。

2 结果与分析

2.1 实验室分析误差

2.1.1 土壤Cd、Pb总量分析误差

实验室空白均低于检出限,土壤标准物质(GBW-07405 GSS-5)Cd、Pb测定值分别为(0.45±0.01)、(538.84±16.15) mg·kg⁻¹,在该标准物质的标准值范围内(Cd: 0.45±0.06 mg·kg⁻¹、Pb: 552±29 mg·kg⁻¹)。4个土壤实验室分析三平行样Cd、Pb含量的RSD见表1。从表1中可以看出,土壤平行样Cd、Pb含量RSD均低于HJ/T 166—2004中规定的平行双样最大允许相对偏差,从RSD均值来看,土壤Cd实验室分析误差小于Pb。

表1 土壤实验室分析质量控制

Table 1 Quality control of soil laboratory analysis

样品编号 Sample No.	Cd		Pb	
	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
DU1-100C	4.23±0.03	0.7	219.14±3.27	1.5
DU5-50A	2.92±0.08	2.7	126.55±5.47	4.3
DU7-50B	4.25±0.08	1.9	319.20±4.87	1.5
DU7-100C	4.25±0.10	2.3	337.61±11.95	3.5
RSD均值	—	1.9	—	2.7
允许误差	—	±20	—	±5

2.1.2 小麦籽粒Cd、Pb分析误差

空白样品Cd、Pb均低于检出限,小麦标准物质(GBW10046 GSB-24)Cd、Pb测定值分别为(0.018±0.002)、(0.071±0.009) mg·kg⁻¹,均在该标准物质的标准值范围内(Cd: 0.018±0.002 mg·kg⁻¹、Pb: 0.067±0.016 mg·kg⁻¹)。表2为9组小麦籽粒实验室分析三平行样Cd、Pb含量的RSD。从表2中可以看出,RSD均低于NY/T 398—2000规定的平行双样最大允许相对偏差,且从RSD均值来看,小麦籽粒Cd的分析误差远小于Pb。

2.2 室内制样误差

2.2.1 土壤制样误差

室内制样过程的不确定度包含了样品干燥、筛分、研磨、二次取样等流程产生的误差。在土壤实验室样品制备过程中,随机选择了5点(DU2-5B、DU4-5B、DU5-5C)、50点(DU3-50A、DU4-50C、DU6-50C)以及100点(DU1-100B、DU4-100C、DU6-100B)土壤

表2 小麦籽粒实验室分析质量控制

Table 2 Quality control of wheat grain laboratory analysis

样品编号 Sample No.	Cd		Pb	
	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
DU1-50A	0.31±0.01	3.4	0.10±0.01	11.6
DU1-5C	0.32±0.02	5.7	0.15±0.02	13.4
DU3-50A	0.84±0.04	4.3	0.15±0.03	17.6
DU6-100C	0.84±0.04	4.4	0.18±0.02	9.8
DU7-50C	1.07±0.16	4.7	0.18±0.03	15.2
DU7-100A	0.83±0.01	1.4	0.14±0.001	0.5
DU8-5A	0.65±0.02	2.7	0.12±0.001	0.9
DU8-100A	0.45±0.01	2.5	0.12±0.02	16.7
RSD均值	—	3.6	—	10.7
允许误差	—	±25	—	±25

混合样共9个,分别运用四分法、50点、100点制备实验室三平行样,计算室内制样三平行样Cd、Pb含量的RSD(表3),它反映了室内制样和分析过程产生的总误差。从表3中可以看出,3种制样方式土壤Cd、Pb含量的RSD均在HJ/T 166—2004规定的平行双样最大允许相对偏差范围内。

2.2.2 小麦籽粒制样误差

在小麦籽粒实验室样品制备过程中,随机选择5点(DU4-5B、DU6-5C、DU7-5B)、50点(DU2-50B、DU3-50C、DU7-50A)和100点(DU3-100C、DU5-100B、DU8-100A)采集的9个小麦籽粒样品,分别用四分法、50点和100点混合制备实验室三平行样。小麦籽粒样品Cd、Pb含量的RSD见表4,它反映了室内

表3 土壤样品室内制样质量控制

Table 3 Quality control of soil samples laboratory samples subsampling

样品编号 Sample No.	Cd		Pb	
	总量/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/ %	总量/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/ %
DU2-5B	4.21±0.06	1.5	208.89±6.29	3.0
DU4-5B	2.47±0.05	5.4	162.17±4.99	3.1
DU5-5C	3.10±0.06	1.2	131.00±2.13	1.6
四分法三平行RSD均值	—	2.7	—	2.6
DU3-50A	3.08±0.10	3.4	189.84±4.50	2.4
DU4-50C	2.43±0.09	3.5	213.93±8.51	4.0
DU6-50C	2.62±0.18	6.7	120.45±3.43	2.8
50点三平行RSD均值	—	4.5	—	3.1
DU1-100B	4.14±0.09	2.1	214.18±10.11	4.7
DU4-100C	2.49±0.05	2.1	163.00±6.98	4.3
DU6-100B	2.80±0.08	3.0	122.17±2.32	1.9
100点三平行RSD均值	—	2.4	—	3.6
允许误差	—	±20	—	±5

制样和分析过程产生的总误差。如表4所示,室内制样三平行样的Cd、Pb含量RSD均在NY/T 398—2000平行双样最大允许相对标准偏差范围内。

2.3 野外采样误差

2.3.1 土壤采样误差

8个DU分别用5、50点和100点采集的采样三平行土壤Cd、Pb含量RSD如表5所示,它反映了野外采样、室内制样和实验室分析各步骤的总不确定度。

从表5中可以看出,8个DU 5、50点和100点土壤混合样Cd含量RSD的均值都低于HJ/T 166—2004规定的平行双样最大允许相对偏差(20%),但DU6和DU8的5点和50点混合采样三平行的RSD显著高于100点混合样。这说明,对于DU6和DU8而言,土壤Cd空间变异较大,通过采集100点混合样,可大幅减小平行样品Cd含量的变异,更能准确估计上述小区土壤Cd的平均含量。

从表5中还可以看出,8个DU 5点和50点土壤混合样Pb含量RSD的均值(分别为6.3%和6.1%)都超过了HJ/T 166—2004规定的平行双样最大允许相对偏差(5%),仅100点土壤混合样Pb含量的RSD均值(3.6%)符合相关要求(<5%)。上述结果表明,对于很多DU,5点混合或50点混合样均不能充分反映小区中土壤Pb的空间变异,因此,采样三平行的土壤Pb含量的精密度不合格。当分点数为100时,虽然仍有个别小区(DU4和DU5)采样三平行的RSD未达到要求,但总体上,100点混合样的样品代表性更强,数据

表4 小麦籽粒样品室内制样质量控制

Table 4 Quality control of wheat grain samples laboratory samples subsampling

样品编号 Sample No.	Cd		Pb	
	含量/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/%	含量/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/%
DU4-5B	0.68±0.02	2.2	0.09±0.004	4.3
DU6-5C	1.01±0.08	7.4	0.15±0.01	7.6
DU7-5B	0.97±0.03	2.7	0.16±0.02	15.3
四分法三平行RSD均值	—	4.1	—	9.1
DU2-50B	0.29±0.01	4.8	0.12±0.01	6.1
DU3-50C	0.70±0.04	5.0	0.12±0.01	11.2
DU7-50A	0.98±0.01	1.4	0.20±0.01	6.4
50点三平行RSD均值	—	3.7	—	7.9
DU3-100C	0.85±0.03	3.0	0.13±0.03	20.8
DU5-100B	0.66±0.02	2.8	0.14±0.01	10.0
DU8-100A	0.77±0.003	0.4	0.12±0.01	11.0
100点三平行RSD均值	—	2.1	—	13.9
允许误差	—	±25	—	±25

表5 土壤采样三平行Cd、Pb含量RSD(%)
Table 5 RSD of triplicate field sampling of soil(%)

决策单元 Decision unit	Cd			Pb		
	5点	50点	100点	5点	50点	100点
DU1	3.1	4.5	0.9	11.5	0.3	0.7
DU2	4.8	6.2	2.3	3.3	4.7	0.3
DU3	3.2	2.6	4.2	0.7	2.7	4.9
DU4	3.3	4.1	6.9	16.9	3.4	5.9
DU5	5.7	1.9	6.7	1.3	1.4	9.1
DU6	6.2	13.4	1.3	8.7	14.4	2.1
DU7	2.6	0.9	9.2	2.4	1.2	3.7
DU8	12.1	16.8	8.8	5.5	20.2	1.8
RSD均值	5.1	6.3	5.0	6.3	6.1	3.6
允许误差	±20	±20	±20	±5	±5	±5

表6 小麦籽粒样品野外采样三平行RSD(%)
Table 6 RSD of triplicate field sampling of wheat grain(%)

决策单元 Decision unit	Cd			Pb		
	5点	50点	100点	5点	50点	100点
DU1	14.2	9.4	2.7	12.4	10.7	2.3
DU2	14.4	14.4	11.3	17.3	3.4	10.9
DU3	14.5	5.5	3.6	14.3	14.2	11.4
DU4	15.2	5.5	11.4	4.8	4.3	20.4
DU5	10.5	10.7	2.4	20.0	18.3	16.6
DU6	10.3	7.6	16.6	6.0	3.1	22.9
DU7	5.0	3.1	6.7	6.6	16.4	8.8
DU8	4.9	8.5	7.4	14.2	23.2	14.7
RSD均值	11.1	8.1	7.8	11.9	11.7	13.5
允许误差	±25	±25	±25	±25	±25	±25

重现性提高,采样平行的RSD均值达到了低于5%的要求。

2.3.2 小麦籽粒采样误差

8个DU采集的5、50点、100点采样三平行小麦籽粒样品Cd、Pb含量的RSD如表6所示。结果表明,采样三平行小麦样品Cd、Pb的RSD均在NY/T 398—2000平行双样允许的最大相对标准偏差范围内。

从采样三平行的RSD均值来看,小麦籽粒Cd含量的RSD均值随着采样分点数的增加而下降。但从单个DU来看,个别DU(如DU6)100点混合样采样三平行的RSD(16.6%)反而高于5点混合样(10.3%)和50点混合样(7.6%)。除了室内制样和分析的随机误差外,很可能是由于DU6内部小麦籽粒Cd含量空间变异性较大的缘故,这与2.3.1节土壤采样误差结果认为DU6土壤Cd空间变异性较大相符合。

从采样三平行的RSD均值来看,小麦籽粒Pb含量的RSD均值随采样分点数的增加无明确的变化趋势。但从单个DU来看,个别DU(如DU4和DU6)100点混合样采样三平行小麦籽粒Pb含量的RSD反而高于5点和50点混合样。同理,这表明上述两个DU中小麦籽粒Pb含量的空间变异较大,当分点数较多(如100点)时,更可能发现采样小区中小麦籽粒Pb含量的空间变异。

3 讨论

3.1 土壤及小麦籽粒Cd、Pb数据误差来源分析

总体估计误差OEE由野外采样误差(The field sampling error, FSE)、室内制样误差PE和实验室分析误差AE组成^[20-22]。本研究为了估计土壤重金属含量

监测不同环节产生的误差,设置了4组实验室分析三平行、9组室内制样三平行(四分法、50点混合和100点混合各3组)和24组野外采样三平行(5、50点和100点混合各8组),并将各环节三平行的RSD绘制成箱式图(图3)。本次采集的5、50、100点混合样品的单个分点质量和总质量均不同,5点到100点样品质量逐渐增大,分点数量控制空间分布变异,样品质量控制组成变异^[10-11]。受篇幅限制,本研究主要探讨分点数量对样品空间代表性的影响,不讨论样品质量对污染物组成变异性的影响。

从图3中可以看出,就土壤Cd、Pb含量总体估计误差而言,不同阶段误差大小依次为AE<PE<FSE,这与Jenkins等^[23]与Fortunati等^[24]研究结果一致。对比3种分点数采样三平行土壤Cd含量的估计误差,50点土壤混合样Cd、Pb采样三平行RSD变幅最大,当分点数增至100点时,RSD变幅减小。这可能是因为5点混合采样点数较少,污染物浓度的众数、中位数、平均数不等值,多次采样的平均浓度将会逐渐偏离调查区域的真实浓度,靠近众数值。分点数越少,偏移越严重,采集的样品越不能代表调查区域的真实浓度^[10]。当分点数增加至50点时,由于点位多且分布更为广泛,更容易发现小区内的空间变异,因此采样三平行的RSD反而增大;而当分点数进一步增加到100点时,样品的代表性增强,污染物浓度的出现频率呈泊松分布,此时污染物浓度众数、中位数以及平均数等值且出现概率相等^[25-27]。

为了评估小麦籽粒重金属含量监测不同环节产生的误差,本研究设置了8组实验室分析三平行、9组室内制样三平行(四分法、50点混合和100点混合各3组)和

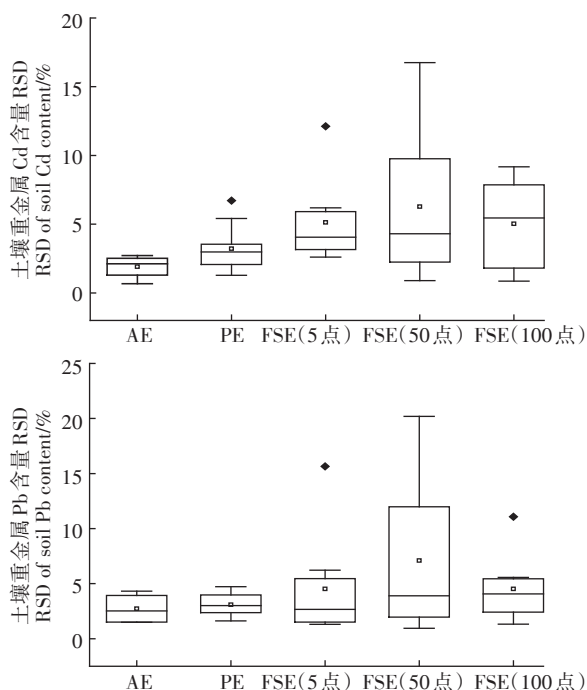


图3 土壤Cd、Pb含量估计误差箱式图

Figure 3 Estimation error of Cd and Pb contents in soil

24组野外采样三平行(5、50点和100点混合各8组),并将各环节三平行的RSD绘制成箱式图(图4)。

从图4中可以看出,对于小麦籽粒Cd,AE和PE相对较小,监测数据的误差主要来自于野外采样。从RSD的均值来看,随着分点数增多,三平行RSD均值减小,小麦籽粒Cd数据更为收敛。对于小麦籽粒Pb,由于Pb含量较低且浓度区间相对较窄($0.081\sim 0.200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),样品称取、消解、上机测定过程中较小的波动都会造成三平行样品Pb含量RSD的较大差异,这与相关研究^[28-30]的结果一致。此外,由于籽粒Pb浓度区间相对较窄,使不同分点数野外采样对总估计误差的相对贡献较小。

3.2 土壤和小麦籽粒Cd、Pb超标情况分析

不同DU土壤Cd、Pb超标的情况见图5。所有DU土壤Cd含量均超过相应pH值下《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)的管制值。对于DU5和DU8,不同分点数对判断土壤Cd含量是否超标的结论不同。所有DU土壤Pb含量均超过相应pH值下的筛选值,而低于管制值。不同分点数不影响土壤Pb含量是否超标的结论。

8个DU小麦籽粒Cd、Pb含量如图6所示。其中,小麦籽粒Cd含量均远超《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中的限量标准(0.1

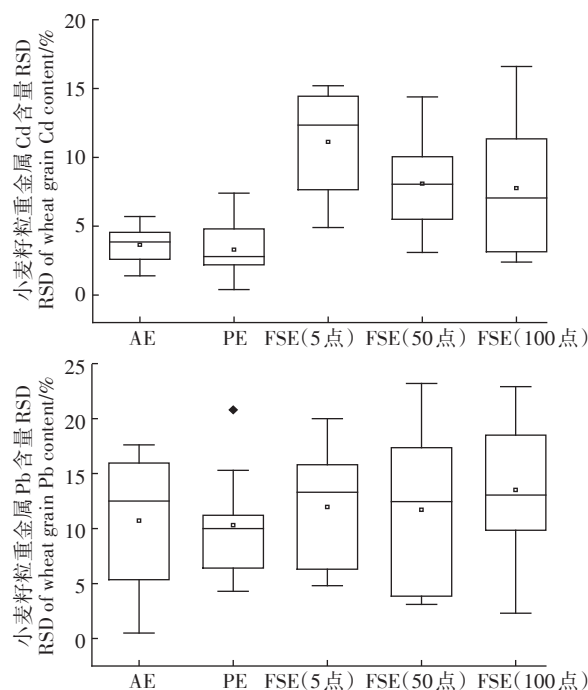


图4 小麦籽粒Cd、Pb含量估计误差箱式图

Figure 4 Estimation error of Cd and Pb contents in wheat grain

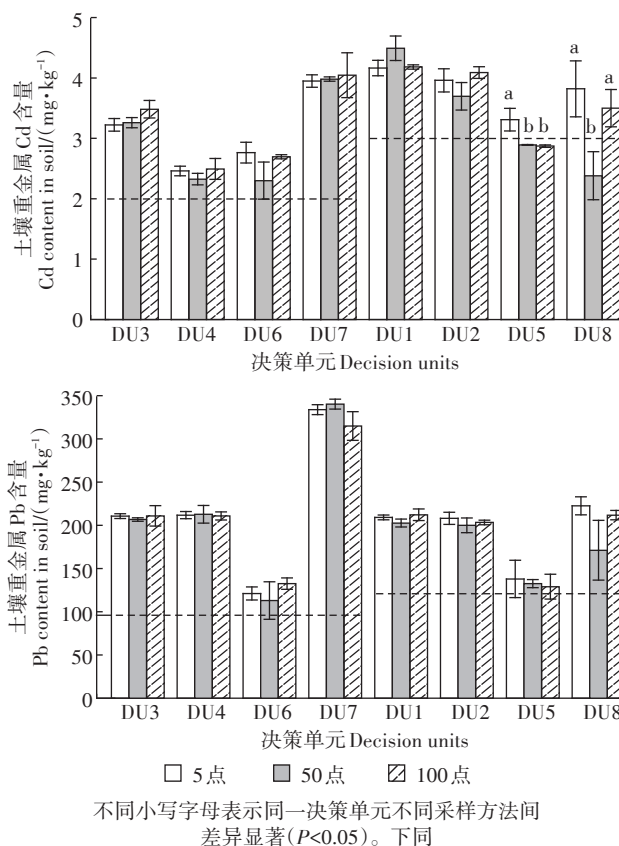


图5 土壤Cd、Pb含量

Figure 5 Cd and Pb contents in soil

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。不同采样分点数虽然总体估计的误差不同,但均不影响小麦籽粒Cd是否超标的结论。

对于小麦籽粒Pb含量,虽然DU6 100点以及DU7 50点采集的三平行样中均有样品Pb含量接近或超过小麦制品中Pb的限量标准($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),但各DU小麦籽粒Pb含量的平均值均未超标。考虑到DU6 100点和DU7 50点现场采样三平行的RSD分别为22.9%和16.4%,均符合平行样的质量控制要求(RSD低于25%),因此,基于三平行的平均值可以认定DU6和DU7中小麦籽粒Pb达标。

3.3 DUMIS方法应用的建议

当先验知识或预采样的结果表明,调查区域土壤或作物中重金属含量空间变异较大或者土壤或作物中重金属平均含量预期与评价标准较为接近时,判断控制和估计监测数据的总体估计误差尤为重要。此时建议采用分点数较多(如100点)的DUMIS方法进行样品采集,以确保样品的代表性和数据的重现性,同时评估野外采样、室内制样和实验室分析各环节对总体估计误差的贡献,以判断误差的主要来源。只有当数据质量符合要求时,才可以用于决策判断。

4 结论

(1)本研究中,不同环节对土壤Cd、Pb监测数据总体估计误差的贡献依次为实验室分析<室内制样<野外采样;每个采样区内,采集代表性土壤或小麦籽粒样品所需的分点数量取决于先验知识或预采样结果表明的空间变异性。对于给定的采样区,当分点数量过少时,难以发现采样区中土壤重金属的空间变异,此时监测数据并不能真实反映采样区土壤重金属的平均浓度;对于给定的决策单元(采样单元),增加增量数量(分点数)更容易发现决策单元内部可能存在的离散高浓度区域,此时样品代表性提高,更能反映采样区土壤重金属的平均浓度。

(2)本研究中,小麦籽粒Cd监测数据的总体估计误差主要来自于野外采样;小麦籽粒Pb含量较低且浓度区间相对较窄,主要误差来自实验室分析,而野外采样对总体估计误差的贡献相对较小。

(3)当采样区域土壤或农作物污染物平均浓度与评价标准较为接近时,通过采样判断是否超标需要严格控制总体估计误差。对于重金属污染农用地土壤-作物协同监测,适合采用决策单元多点增量(DUMIS)采样方法,以提高样品的代表性、数据的重现性以及结论的可靠性。

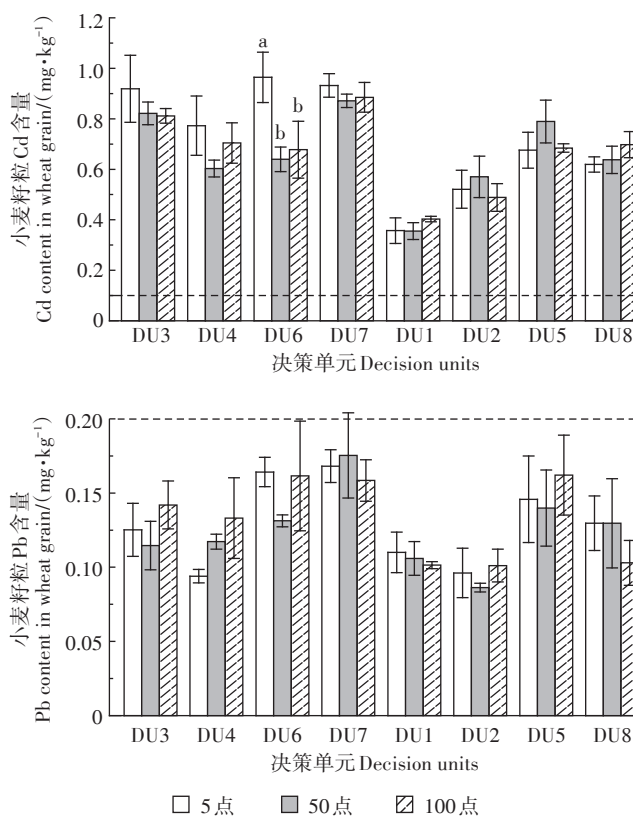


图6 小麦籽粒Cd、Pb含量

Figure 6 Cd and Pb contents in wheat grain

参考文献:

- [1] 赵方杰, 谢婉滢, 汪鹏. 土壤与人体健康[J]. 土壤学报, 2020, 57(1): 1-11. ZHAO Fang-jie, XIE Wan-ying, WANG Peng. Soil and human health[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(1): 1-11.
- [2] 窦智勇, 程建华, 周平, 等. 基于总量及有效态的铜陵矿区农田土壤重金属生态风险评价[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(11): 6-10. DOU Zhi-yong, CHENG Jian-hua, ZHOU Ping, et al. Ecological risk assessment based on total and available content of heavy metals in farmland soil of Tongling mining area[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, 37(11): 6-10.
- [3] 贾琳, 杨林生, 欧阳竹, 等. 典型农业区农田土壤重金属潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2270-2276. JIA Lin, YANG Lin-sheng, OUYANG Zhu, et al. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in the farmland soils in Yucheng City, Shandong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2270-2276.
- [4] Ramsey C A. Considerations for sampling contaminants in agricultural soils[J]. *Journal of AOAC International*, 2015, 98(2): 309-315.
- [5] 宋静, 许根焰, 骆永明, 等. 对农用地土壤环境质量类别划分的思考: 以贵州马铃薯产区Cd风险管控为例[J]. 地学前沿, 2019, 26(6): 192-198. SONG Jing, XU Gen-yan, LUO Yong-ming, et al. Some thoughts on the classification of soil environmental quality for agricultural land: Taking risk control of Cd in potato producing area of Guizhou as an ex-

- ample[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(6):192-198.
- [6] Esbensen K H, Ramsey C A. QC of sampling processes: A first overview: From field to test portion[J]. *Journal of AOAC International*, 2015, 98(2):282-287.
- [7] Ramsey C A, Wagner C. Sample quality criteria[J]. *Journal of AOAC International*, 2015, 98(2):265-268.
- [8] 姜莉莉, 李华昌, 汤淑芳. 世界采样大会的由来与 Pierre Gy 采样理论的发展[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1):27-33. JIANG Li-li, LI Hua-chang, TANG Shu-fang. History of the world conference on sampling & blending and generation & development of the Pierre Gy sampling theory[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(1):27-33.
- [9] Gerlach R W, Dobb D E, Raab G A, et al. Gy sampling theory in environmental studies. 1. Assessing soil splitting protocols[J]. *Journal of Chemometrics*, 2002, 16(7):321-328.
- [10] Pitard F F. Pierre Gy's sampling theory and sampling practice[M]. 2nd Edition. Florida: CRC Press, 1993.
- [11] Brewer R, Peard J, Heskett M. A critical review of discrete soil sample data reliability: Part 1: Field study results[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2017, 26(1):1-22.
- [12] Brewer R, Peard J, Heskett M. A critical review of discrete soil sample data reliability: Part 2: Implications[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2017, 26(1):23-44.
- [13] Sivertsen A, Ellehøj K V, Kornbeck T. Test of the Multi Increment Sampling® Method on 14 playgrounds[J]. *Remediation Journal*, 2016, 26(4):127-138.
- [14] Hawai'i Department of Health. Technical guidance manual for the implementation of the Hawai'i state contingency plan. Interim final[DB/OL].[2020-11-24]. <http://www.hawaiidoh.org/tgm.aspx?p=0402a.aspx>.
- [15] US Environmental Protection Agency. Incremental sampling methodology (ISM) at polychlorinated biphenyl (PCB) cleanup sites[DB/OL].[2020-11-24]. <https://www.epa.gov/pcbs/incremental-sampling-methodology-ism-pcb-cleanup-sites>.
- [16] US Environmental Protection Agency. User guide-uniform federal policy quality assurance project plan template for soils assessment of dioxin sites[DB/OL].[2020-11-24]. <https://www.epa.gov/superfund/site-evaluation-dioxin-superfund-sites>.
- [17] 鲁潇, 于坤, 孙庆业, 等. 铜陵矿区周边莲藕重金属元素含量及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(9):2049-2056. LU Xiao, YU Kun, SUN Qing-ye, et al. Heavy metal content and health risk assessment of lotus roots around the Tongling mining area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(9):2049-2056.
- [18] 王北洪, 马智宏, 付伟利. 密封高压消解罐消解-原子吸收光谱法测定土壤重金属[J]. 农业工程学报, 2008, 24(增刊2):255-259. WANG Bei-hong, MA Zhi-hong, FU Wei-li. Determination of heavy metal in soil by high pressure sealed vessels assisted digestion-atomic absorption spectrometry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(Suppl 2):255-259.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999:211-214. LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science Press, 1999:211-214.
- [20] Marianne E W, Charles A R, Thomas F J. The effect of particle size reduction by grinding on subsampling variance for explosives residues in soil[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(10):1267-1273.
- [21] Esbensen K H, Wagner C. Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU): A call for integration[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 57:93-106.
- [22] Minnitt R C A, Rice P M, Spangenberg C. Part 1: Understanding the components of the fundamental sampling error: A key to good sampling practice[J]. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2007, 107(8):505-511.
- [23] Jenkins T F, Grant C L, Brar G S, et al. Sampling error associated with collection and analysis of soil samples at TNT-contaminated sites[J]. *Field Analytical Chemistry & Technology*, 1997, 1(3):151-163.
- [24] Fortunati G U, Pasturenzi M. Quality in soil sampling[J]. *Quim Anal*, 1994, 13(Suppl 1):5-20.
- [25] Esbensen K H, Paoletti C, Minkinen P. Representative sampling of large kernel lots I. Theory of sampling and variographic analysis[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 32:154-164.
- [26] Minkinen P, Esbensen K H, Paoletti C, et al. Representative sampling of large kernel lots II. Application to soybean sampling for GMO control[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 32:165-177.
- [27] Esbensen K H, Paoletti C, Minkinen P. Representative sampling of large kernel lots III. General considerations on sampling heterogeneous foods[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 32:178-184.
- [28] 罗艳玲. 石墨炉原子吸收测定大米中的铅不确定度评定[J]. 粮油食品科技, 2014, 22(1):76-78. LUO Yan-ling. Evaluation of the uncertainty of lead content in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2014, 22(1):76-78.
- [29] 段勤, 肯生叶, 杨雪燕, 等. 石墨炉原子吸收光谱测定加热不燃烧烟草材料中铅含量的不确定度评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(4):293-298. DUAN Qin, KEN Sheng-ye, YANG Xue-yan, et al. Uncertainty evaluation of determination of lead in tobacco material of heat-not-burn by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2019, 25(4):293-298.
- [30] 黄婷婷. ICP-MS 检测陶瓷片密封水嘴有害元素析出量方法的建立及其铅不确定度的评定[J]. 质量技术监督研究, 2019(4):7-11. HUANG Ting-ting. Determination of contents of harmful elements extraction from ceramic cartridge faucets by ICP-MS and analysis of uncertainty of lead[J]. *Quality and Technical Supervision Research*, 2019(4):7-11.