

浅谈基层海洋环境监测中的质量保证与质量控制^{*}

姜军成，曲琳，宁璇璇，纪灵，夏炳训

(烟台海洋环境监测中心站 烟台 264006)

摘 要：随着海洋环境监测与评价工作的快速开展，基层监测机构质量保证与质量控制工作的重要性日益凸显。海洋监测的质量保证包含了为保证监测数据准确可靠的全部活动和措施，包括现场调查、样品采集、贮存与运输、实验分析、数据处理、资料提交、综合评价的全过程。文章详细介绍了在实际工作中采取的有效质量保证与质量控制措施，为取得准确可靠的数据提供了保证。

关 键 词：海洋环境监测；质量保证；质量控制

近 10 年是我国海洋环境监测与评价工作快速发展的时期。承担国家海洋环境监测与评价任务的监测机构由 20 世纪 80 年代直属国家海洋局的 18 家单位迅速增加到现在包括国家、省、市、县四级的 130 多家；监测方式、监测频率、监测内容等也发生了巨大的变化，已能够做到对中国近岸和近海海域实行全方位、高频率的立体监测；每年产生大量监测数据为海洋管理和决策提供了重要依据。获得高质量的海洋监测数据至关重要，随之而来的是海洋环境监测质量保证与质量控制工作的地位日益凸显。在实际工作中，由于基层工作人员水平和经验的差异，容易造成数据的偏差，要解决这类问题，需要加强质量保证与质量控制，及时进行预防与纠正。

1 基层海洋环境监测质量保证工作中存在的问题

基层海洋环境监测机构包括国家海洋局的北海、东海、南海 3 个海洋环境监测中心以及各中心站、省级监测中心、市县监测机构。在这些监测机构中，直属国家海洋局的监测机构成立时间较长，承担海洋环境监测任务较早；省、市、县海洋环境监测机构成立较晚，尤其是县一级的监测机构在近几年才逐渐成立，刚刚起步。国家大部分海洋环境监测任务是由这些基层单位完成的，为保证所取得的监测资料

准确可靠，质量保证工作就成为一项重要工作。而在实际工作中，基层的海洋环境监测质量保证工作存在以下几方面的问题。

1.1 在样品采集、贮存过程中缺少必要的质量控制措施

在目前的海洋环境监测工作中，对实验室分析工作都比较重视，质控措施也相对较多，而对采样工作的重视程度远远不及室内分析。海上采样所涉及的如采样方法、采样设备、记录、防玷污措施等大多是由监测人员根据经验进行的，没有程序加以确定，也没有采取强制措施，这就有可能在采样、贮存过程中引入误差。在实际工作中，经常遇到以下几方面的问题：

(1) 船上采样时没有严格按照《海洋监测规范》^[1]的要求进行。如，向风逆流应站在船头，避开船体玷污，避开船上的冷却水和生活污水等；而通常是由于风大浪急等原因，在船尾直接采样。

(2) 没有按照分析项目的物理化学性质对样品按顺序进行分装。在样品采集后对样品进行分装时，对先装什么后装什么没有清楚的认识，常发现监测人员拿到什么瓶子就分装什么样品。

(3) 采样设备没有按照方案的要求准备。如，采集浮游生物样品时网型不对，采集沉积物样品时采泥器的张口面积不符合要求等。

^{*} 基金项目：海洋溢油污染风险评估及应急响应关键技术集成及应用示范（2012418012）。

(4) 样品采集过程中缺漏项目。虽然这个问题不常发生,但一旦发生造成的后果比较严重,主要原因是采样中缺少人员对样品进行清点校对和对记录进行审核。

(5) 样品贮存时对样品瓶的清洗不到位,固定剂的添加不正确。

1.2 实验室分析过程中质量保证工作存在的问题

质控手段单一,缺乏有效监督。环境监测中的质量控制方法很多,如测定平行样、空白样、标准物质、加标回收、人员比对、仪器比对、方法比对、实验室间比对、留样再测、质控图等。这些质控方法中比较常用的基本是平行样、空白样、标准物质等,方法较为单一,全凭工作人员自己确定,缺乏有效的监督。

没有有效的三级审核程序,对分析过程的质控不到位。在基层上报的原始资料中,常发现项目没有按照方案的要求选用正确的分析方法,这就造成监测数据结果的不准确、没有可比性。如,对COD和营养盐的测定,采用海水分析方法和淡水分析方法结果有很大不同。

1.3 记录、数据处理缺少有效的质量保证措施

样品采集的原始记录中存在着一些常见的问题,如,缺少站号、样品瓶号与采样记录不相符、采样记录有错的地方就乱划乱改、缺少采样时间、缺少水文气象项目和信息不全等。这虽然与工作人员的专业知识和经验有一定的关系,但主要是缺少质量保证程序和有效质控手段。

样品分析记录中存在的问题包括单位符号不正确;信息不全,如分光光度法测定营养盐,有些记录没有填写吸光值而是直接填写了浓度;项目未检出与缺测通过记录无法区分;出现异常值没有加以说明等。

数据处理过程中有效数字的保留没有定式,有时保留三位、有时保留四位,没有根据方法和仪器的要求进行取舍。

这些问题都反映出基层工作在质量保证方面存在着一定的差距,措施缺乏、手段单一。这就需要开展必要的海洋环境监测质量保证措施来加强质量保证工作,从而保证监测数据的准确可靠。

2 加强海洋环境监测的质量保证^[1-3]

海洋监测的质量保证是对整个海洋监测全过程的质量管理,包含了为保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施,包括站位布设(方案制订、顶层设计)、现场调查、样品采集、贮存与运输、实验分析、数据处理、资料提交、综合评价的全过程。质量控制是为达到监测质量要求所采取的作业技术和活动,是监测过程的控制方法,是质量保证的一部分。

为了取得准确可靠的数据,使海洋环境监测数据能够达到“五性”要求,即准确性、精密性、完整性、代表性和可比性,就要求监测人员熟悉以下几个方面的质量保证与质量控制工作。

2.1 样品采集的质量保证

采用先进的仪器设备和分析技术固然重要,但样品的采集却是全部分析技术的基础。实践证明,海洋环境监测工作采样过程中产生的误差比分析误差要大得多。为了减少误差来源,保证数据质量,可采取以下措施。

2.1.1 水质样品的采集

(1) 采样应在船头进行,逆风逆流取样,特别要避开船上的冷却水排水口。

(2) 采样器不能直接接触船体任何部位,裸手不能接触采样器排水口,一定要养成戴一次性手套的习惯,采水器内的水样先放掉一部分后再取样,采水器用前用蒸馏水浸洗。

(3) 采样深度的选择是采样的重要部分,通常要特别注意避开微表层采集表层水样,也不要和被悬浮沉积物富集的底层水附近采集底层水样,不能用水桶等直接开口的采样器材采样。

(4) 采样时应避免剧烈搅动水体,如发现底层水浑浊应停止采样,当水体表面漂浮杂质时应防止其进入采样器,否则重新采样。

(5) 采集多层次深水水域的样品时,按从浅到深的顺序采集。

(6) 因采水器容积有限不能一次完成时可进行多次采样,将各次采集的水样集装在大容器中,分样前应充分摇匀。混匀样品的方法不适于溶解氧、BOD、油类、细菌学指标、硫化物及其他有特殊要求的项目。

(7) 测溶解氧、BOD、pH 等项目的水样，采样时需充满，避免残留空气对测项的干扰；其他测项装水样至少留出容器体积 10% 的空间，以便样品分析前充分摇匀。

(8) 分样时样品瓶要清洗 2~3 遍，油类样品除外。

(9) 每一个站位的样品采集完毕后，根据采样记录重新校对一遍，防止记录错误。

2.1.2 沉积物样品的采集

(1) 采取有代表性的样品。由于沉积物样品的非均匀性，采样中的不确定度通常超过分析中的不确定度；为使沉积物样品具有代表性，在同一采样点周围应采样 2~3 次，将各次采集的样品混合均匀分装。

(2) 采样前要把采样器冲洗干净。

(3) 采样时如海流速度大可加大采泥器铅锤的重量，保证在采样点准确位置上采样；尽可能避免搅动水体和沉积物，特别是在浅海区。

(4) 沉积物表层样品的采集深度不得小于 5 cm，否则应重新采样；如沉积物很硬，可在同一采样点周围采样 2~3 次。

(5) 采样器提升时如发现沉积物流失过多或因泥质太软而从采样器耳盖等处溢出，采沉积物因底质障碍物使斗壳锁合不稳、不紧密或壳口处夹有卵石和其他杂物时均应重采。

(6) 沉积物样品采集后用白色塑料盘和小木勺接样，剔除砾石、木屑、杂草及贝壳等动植物残体，搅拌均匀后装入瓶或袋中。

(7) 用于无机分析的样品用塑料袋（瓶）包装，供有机分析的样品应置于棕色磨口玻璃瓶中，瓶盖内应衬垫洁净铝箔或聚四氟乙烯薄膜。

(8) 由采样器中取样须使用非金属器具，避免取已接触采样器内壁的沉积物。

2.1.3 生物样品的采集

(1) 防止采样工具、绞车、缆绳上的油污、发动机废气、灰尘或冷却用水的玷污。

(2) 应在受控环境最好的超净间进行生物体样品的剖割和取分样，痕量金属分析的样品最好用石英、聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯制成的容器。

(3) 样品应用铝箔包封置于防渗塑料袋中，立即冻结用于有机污染物的测定。

(4) 盛装剖割组织的容器预先用洗涤剂清洗，可用酸浸洗，用自来水漂洗两次，再用蒸馏水洗，然后用丙酮、高纯度二氯甲烷漂洗。

(5) 采样过程不允许吸烟，处理生物样品要戴清洁的手套。

(6) 测有机化合物的生物样品最好用玻璃或聚碳酸酯容器，分析汞的生物样品须贮存于玻璃容器中，容器的大小应与样品相匹配，要限制样品转移到另一容器的时间。

(7) 构成采样工具的材料不应干扰分析，如分析痕量金属元素应避免使用不锈钢刀，可由非污染材料取代。

2.1.4 样品采集中的质量控制方法

(1) 现场空白样。现场空白样是指在采样现场以纯水作样品，按照测定项目的采样方法和要求，与样品相同条件下装瓶、保存、运输直至送交实验室分析。现场空白使用每台采样设备一天不得少于一个。

(2) 现场平行样。现场平行样是指在同等采样条件下采集平行双样密码送实验室分析。现场平行样占样品总量的 10% 以上，一般每批样品至少采集二组平行样。

(3) 现场加标样或质控样。现场加标样是取一组现场平行样，将实验室配制的一定浓度的被测物质的标准溶液等量加入到其中一份已知体积的水样中，另一份不加标。现场加标或质控样的数量一般控制在样品总量的 10% 左右。

2.2 样品的贮存与运输的质量保证

2.2.1 样品的贮存

样品采集之后，不管过滤与否，为使样品不失其代表性，应尽早分析。不能立即分析的样品，需要妥善保存。贮存环境条件应根据样品的性质和组成选择适当的保存剂以及有效的贮存程序和技术。

(1) 水样的贮存。主要有冷藏法、充满容器法和化学法。

(2) 营养盐水样的贮存。由于营养盐浓度受生物活动的影响较大，其贮存方法主要是减小样品中微生物的活动，促进其浓度的稳定性。可用两种方法处理：冷藏和加化学试剂抑制。

(3) 有机物水样的保存。采样之后，应尽

快分析;溶剂萃取液如用预洗涤的玻璃容器和合适的帽,可在 -20°C 下贮存较长时间。

(4) 沉积物样品的贮存。可用硼硅玻璃和聚乙烯袋贮存沉积物样品,最常用的方法是干燥贮存。

(5) 生物样品的贮存。玻璃和塑料容器均可存放生物样品。具体要求按照监测规范执行。

2.2.2 样品的运输

(1) 样品运输前必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对,核对无误后分类装箱。

(2) 塑料容器要拧紧内外盖,贴好密封带。

(3) 玻璃瓶要塞紧磨口塞。

(4) 样品包装要严密,装运中能耐颠簸。

(5) 用隔板隔开玻璃容器,填满装运箱的空隙,使容器固定牢靠。加箱盖前要垫好塑料膜,上面放泡沫塑料或干净的纸条,使样品盖能适度压住样品箱。

(6) 细菌和溶解氧样品要用泡沫塑料等软物填充包装箱,以免振动和曝气,并要冷藏运输。

(7) 样品最好分项目分装,固定剂与样品分箱装运。

(8) 样品运输必要时有专人押送,样品运至实验室时送样人和收样人必须在样品登记表上签字,以示负责并便于追踪。

2.3 实验室质量保证

2.3.1 实验室用水

通常,在配制各种标准水样、试剂时使用最多的溶剂是水,因此水的纯度在整个制备过程中占有十分重要的地位。尤其在配制痕量元素标准水样或试剂时,水的纯度更加重要。

(1) 测定重金属用水。一般用二次去离子水或亚沸蒸馏水,尽可能用前配制。

(2) 测定营养盐用水。用刚煮沸的蒸馏水即可,如果有特殊要求,如测定氨氮时使用无氨水也须现用现蒸。

2.3.2 容器的洗涤

(1) 一般洗涤方法。① 用不含磷酸盐的去污粉或洗涤剂,用软毛刷洗刷容器内外表面及盖子。② 用自来水冲洗干净,然后用被监测项目分析要求的纯水冲洗数次。③ 玻璃容器检查

瓶壁不挂水珠,晾干。

(2) 特殊的洗涤方法。① 测定盐度、溶解氧的样品瓶洗涤:用稀酸浸泡24 h,用自来水冲洗,最后用蒸馏水洗净。② 测定无机氮、总有机磷的样品瓶洗涤:依次用自来水、铬酸洗液,用自来水漂洗,最后用蒸馏水洗净。③ 测定汞、镉、铅、砷的样品瓶洗涤:依次用自来水、铬酸洗涤液和自来水洗涤,再用1:1的硝酸浸泡3~4 d,用超纯水洗净。当分析海水含量极低金属离子时,用硝酸浸泡的容器贮存水样会吸附样品中的金属离子,为使水溶液和器壁之间重金属达到平衡,容器按上述要求洗涤后,用待测水样浸泡。④ 测定油类和难降解有机污染物的样品瓶洗涤:依次用自来水、铬酸洗涤,再用无有机物蒸馏水洗净,继用脱芳烃正己烷洗涤两次,最后在 160°C 烘箱内烘干至少1 h。⑤ 测定叶绿素a、有毒藻类样品瓶的洗涤:依次用自来水、蒸馏水洗净。⑥ 用于贮存检验细菌水样的容器,除按一般清洗方法外,还应将容器置于高压锅中加热至 120°C 并保持15 min,或在 160°C 烘箱内烘烤2 h予以除菌。⑦ 聚乙烯容器,先用1 mol/L盐酸溶液清洗,然后用1+3硝酸溶液进行较长时间的浸泡;测铬的样品容器用10%硝酸浸洗,不能用盐酸或铬酸溶液浸洗。

2.3.3 实验室质量控制方法

(1) 实验室分析测定质量控制方法。① 空白样。② 平行样。③ 质控样或加标样。④ 质控图。⑤ 针对重金属和铵盐测定,还要有一些特殊的质控要求。一是要进行试剂空白检查,铵盐测值受环境影响波动较大,只有试剂空白较低,才有可能正确测定;海水中的重金属含量较低,属于痕量测定,测定时的试剂空白检查尤为重要,如测定汞时,硝酸、硫酸、盐酸溶液的纯度非常重要,不同厂家的酸带来的影响不同,为了准确测定,只有进行试剂空白试验,找出最合适的酸,才能进行下一步测定。二是进行标准物质和仪器设备的期间核查,仪器设备的稳定运行和标准物质的准确核值是进行准确测定的必要条件。三是保证所有试剂在有效期内使用,做实验时要查看试剂配制的日期,防止试剂过期,需要现配现用的试剂要严格按

照规范配制使用。四是样品测定完毕要按照程序留样保存，以备再测。

(2) 实验室管理质量控制。① 按照标准操作程序规范操作。标准操作程序是按规范方法操作的途径和步骤，为实验室内测定数据的可比性提供了基础，规范了分析人员的操作行为。② 按周期检定仪器，认真维护仪器。仪器设备是海洋环境监测准确检测项目的必备要素，对于这些仪器除了按要求进行检定外，还需进行必要的日常维护保养，以减少玷污和记忆效应，提高分析的准确度和灵敏度。③ 按时认真填写仪器使用记录、工作记录。仪器使用记录是表明一台仪器使用状况的记录，通过使用记录可以溯源追索何人何时使用过仪器，以及当时的仪器状况如何；工作记录虽然不作为原始记录，但是作为实验最原始的凭证可以为后来工作者提供参考。④ 开展监测质量活动月或技术竞赛。现代仪器设备日益复杂，技术人员的技术判别、经验、技巧和专业水平对于仪器操作可以起到十分重要的补充作用。通过开展这些活动可以大大提高技术人员的技术水平和检测能力，稳定提高监测质量。

2.3.4 数据处理

海洋监测的一个重要特点就是通过从海洋环境中抽取部分样品进行测量，来推断、评价海洋环境特征。样品测定过程中误差总是难免的，所有定量分析的结果都必然带有不确定度；那么，如何处理所得数据并判断其可靠性，数据统计方法就是处理监测数据的一种科学方法。

(1) 对监测数据进行有效性检验。实验室提交分析报告之前，应按实验室质量控制要求，对监测数据进行全面检查，并根据《海洋监测规范》中“离群数据的统计检验”的规定，剔除失控数据。对平行样品的分析数据要按规定的相对误差容许范围进行检查，舍弃不平行的数据。

(2) 有效数字修约。按照《海洋监测规范》中“有效数字和数字修约”规定进行修约。

(3) 异常值的舍取。在一组监测分析数据中，由于实验条件和实验方法的变化，或在实验操作中的过失，或产生于计算、记录中的失误，有时个别数据与正常数据有显著性差别，

此类数据称为离群数据。如果此类数据是因技术上存在异常和过失误差，一旦发现即可舍去，如无显著的技术原因又未发现过失，则应按统计程序进行检验后决定取舍。

2.3.5 数据计算及报表填写

(1) 在工作曲线或计算机打印数据的取数，必须经第二人校对。

(2) 使用计算机进行数据计算时，首先由同行科技人员认真检查输入数据和软件系统。分步计算时也须第二人对计算公式、方法、步骤和使用数据进行严格审查和复算。

(3) 分析记录表、报表必须采用统一的标准格式。

(4) 所有数据的计算、报表的填写要经过校对、审核才能上报。

2.3.6 资料审核归档

所有资料须经过三级审核，审核过程中要重点注意监测站位、监测项目有无遗漏，监测数据是否有明显偏离该区域特征值的现象，以及内控值测定是否在不确定度范围内等；当没有出现错误或经改正后，所有监测资料应按照国家档案法和本单位档案管理规定，将档案材料系统整理编目，经审查签字后交由档案管理人员验收后保存。

海洋环境监测与评价工作的有效开展和监测数据的准确可靠离不开监测人员的技术水平，更离不开合理的质量保证工作。只有加强管理、开展切实有效的质量保证与质量控制工作，保障监测数据的准确可靠，才能为海洋管理、海洋决策提供技术支撑，从而为中国的海洋事业发展作出贡献。

参考文献

[1] 国家质量技术监督局. GB 17378.2—2007 海洋监测规范(第2部分):数据处理与分析质量控制[S]. 北京:中国标准出版社,2007.

[2] 国家海洋局. 海洋监测质量保证手册[M]. 北京:海洋出版社,2000.

[3] 国家质量技术监督局. GB 12763.7—2007 海洋调查规范(第7部分):海洋调查资料交换[S]. 北京:中国标准出版社,2007.