

海洋环境污染物测量的全球性质量控制：

国际海洋放射性实验室 15 年来的进展

全球性的分析学家队伍正在为一个共同的目标而工作着

L. Mee, V. Noshkin 和 A. Walton

30 年前，海洋污染在公众心目中还算不上什么问题。以后进行的大规模大气层核试验，带来了放射性核素污染的威胁，这是打破上述状况的因素之一。这种污染威胁确实引起了公众的普遍关心，以致促使 IAEA 于 1961 年在摩纳哥创建了一个独特的研究机构，即国际海洋放射性实验室 (ILMR)。

在 60 年代初期，全世界的新闻界报道了一些重大的灾难性事件以后，公众突然意识到还存在着许多种海洋污染。例如：托里峡谷号油船在英国海岸附近的沉没，使公众强烈意识到了石油污染的严重后果；在日本水俣，甲汞造成的大规模悲惨性中毒，证明了重金属的危害性；在 Rachel Carson 所著《寂静的春天》(Silent Spring) 发表后不久，发现了海鸟和陆栖鸟类对滴滴涕具有生物累积效应以及它们的蛋壳变薄等迹象，使公众增加了对氯化物农药的担心。

然而，30 年前，还没有可供化学家们普遍使用的定量分析污染物和评价其影响的适用技术。随着人们对测量海洋环境中潜在污染物的日益关心，便从纯化学和应用化学的其他领域迅速地改造了一些技术，在科学文献中开始出现大量的基本方法和数据组。

最初发表的数据组有些并不一致，当本底或“基础”水平较低时更是如此。在某些情况下，分析战略的定期修订，使人们对海水中某些元素的基础浓度的

认识有了重大的变化：铅的基础浓度在 40 年间明显地降低了 3 个数量级；锡在 20 年间降低了 3 个数量级；汞在 10 年间降低了 1 个数量级。当然，所有这些变化都是由于人们对样品污染问题的认识的加深和逐步排除了分析方法的干扰因素，从而提高了分析结果的精确度。

确保数据质量

为了评价污染物浓度随空间或随时间的变化趋势、规定（有时要立法）沿海水质的标准和解释生物学效应的研究成果，显然需要具有可相互比较的数据，其精确度应极佳且普遍都能达到。做好保证数据质量的工作不是一件容易的事，超出了一国的各种机构的能力范围，当涉及超越国界污染的数据时更是如此。ILMR 作为联合国系统内唯一的一个能够进行海洋污染研究的实验室，非常适宜于担当起组织专家们进行世界规模相互校准活动的重任。

第一批相互校准活动是 ILMR 在 18 年以前进行的，当时测量了海洋生物群和海洋沉积物中的放射性核素。海洋环境中的放射性绝大部分是天然存在的放射性核素所产生的，因此，分析时要特别小心，以便分辨出并精确地定量分析出人工放射性污染物。对于象钷这样一些辐射 α 的超铀元素来说，更是如此。如果不小心地进行化学分离，钷 (239 和 240) 的信号就会完全被某些天然存在的铀同位素所掩盖。材料样品经过干燥、磨碎和小心拌匀后送往同意参加 ILMR 校准活动的实验室。每个实验室送来的分析结果要进行整理分类，并对全部数据组进行统计评价。根据

Walton 先生是设在摩纳哥的 IAEA 国际海洋放射性实验室 (ILMR) 主任；Noshkin 先生是 ILMR 放射地球化学实验室主任；Mee 先生是 ILMR 海洋环境研究实验室的组长。

每个参数的代表值和这些数据围绕这个值的散布情况，能够评估出每个实验室（和整个小组）的分析水平的高低。如果数据很集中，这时就可以把这个代表值看成这个被研究参数就我们所知的准确测定值，材料算是得到了“认定”。当其他实验室检验它们自己的分析技术的精密度和准确度时，就可把这些材料当作参考材料使用。

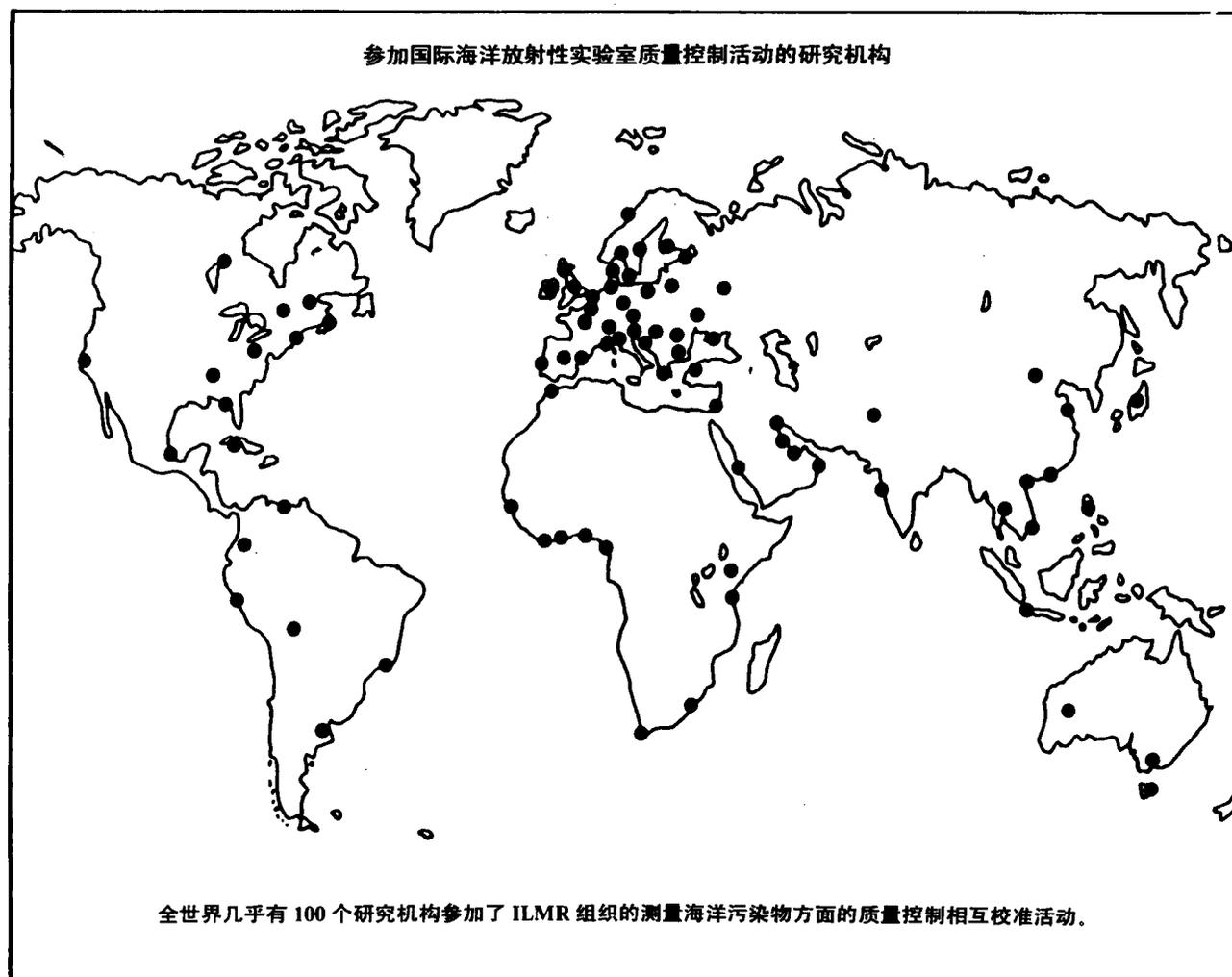
分析工作者的“全球俱乐部”

多年来，ILMR 起到了分析工作者的“全球俱乐部”的作用，它所组织的相互校准活动的正式参加者的数目在逐渐增加。核技术可用于分析其他海洋污染物，特别是痕量金属分析（例如用中子活化分析法进行分析），该“俱乐部”的活动范围也迅速地扩大到了这些参数。这就使那些应用常规（非核）分析技术的实验室有一个独特的机会，可以把他们的数据与使用更先进的核技术的同行的数据比较。到 70 年代结束时，ILMR 已牢固地成了海洋污染物方面的

世界性数据质量中心。联合国的其他机构——尤其是联合国环境规划署（UNEP）和联合国教科文组织（UNESCO）的国际海洋学委员会（IOC）——曾要求 ILMR 帮助它们组织有机污染物（农药、石油烃类等）方面的数据质量保证计划。目前，该“全球俱乐部”已扩大到有近 100 个研究机构和 300 多名参加者。（见附图。）

组织如此众多的参加者进行相互校准活动决不是一件小事。就拿贻贝细胞组织的样品来说，就涉及到收集半吨以上的贻贝，进行脱壳、干燥、切碎，并进行充分的拌和，做到能保证取自该混合物的任何两个半克样品在化学上是相同的。同质性检验是一个严格而费时的过程：要取 10 个小样品，每个小样品要针对 4 种不同的痕量金属分析 10 次。只有证明这些小样品是均匀的（达到 95% 的几率），上述样品才能正式分发。

某些相互校准活动的组织工作比这复杂得多，对于需要测量超痕量水平的污染物，或污染物在运输和



贮存期间会发生重大化学变化的情况，尤其如此。当需要相互校准海水中的裂变产物时，要从摩纳哥把可装 50 升水的金属桶送往世界各地（还要解决从海洋中收集同样数量的样品的问题）。对于相互校准海水中的有机锡污染物（某些船用防污涂料中包含的剧毒化合物）的情况，让科学家们聚集到摩纳哥共同进行取样和样品预处理工作也是比较费钱的。

全球性的成果

世界范围的校准活动所取得的成果，使我们得以评估这方面的科技人员在分析污染物方面的进步，从而确定各个实验室是怎样在这种背景下开展工作的，某些分析技术是否把系统偏差也带到它们正在生产的数据中去了。当然，某些结果很明显是错误的（常常是由计算误差造成的），应作为“局外的东西”从数据组中删除。遇到这种情况，就要求这些实验室仔细审查它们的分析方法和处理程序。

过去 10 年中，在金属和有机污染物方面组织了 33 次校准活动，共进行了 20 000 多次测量，测量对象涉及诸如鱼、海洋植物、贻贝、蚝、浅海和深海沉积物和浮游动物等多种多样的物质。这类物质中有许多现在已可以通过 IAEA 的分析质量控制服务 (AGCS) 计划作为“标准参考物质”（具有多种参数的认定浓度）提供。

环境样品中污染物的分析精确度，部分地取决于被分析物质的性质和样品的浓度（一般说来，浓度越低分析越困难）。每种物质，或象分析工作者所喜爱的那样称之为“基质”，都有其固有的特别为难之处（和分析时的化学干扰）。只用理想的标准溶液去校准仪器是不够的，不能指望这样一来真实样品的结果就会落在校对曲线上。必须用已知其组成的“真实”物质验证这些测定值。这就是 IAEA 的参考物质特别有用之处，使分析工作者能够每隔一定时间核对一下其数据的质量。某些科学期刊现在坚持认为，只有具体说了参考物质的使用情况的数据才予以发表。

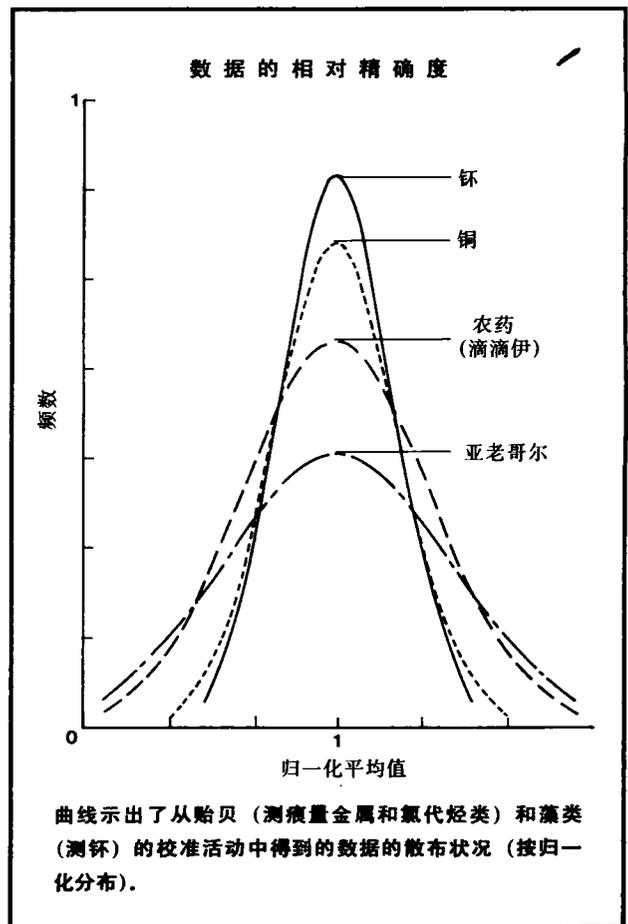
数据的精确度

那末，分析数据的精确度究竟怎样呢？对贻贝（测量金属和氯化烃类）和藻类（测铀）的测量所取得的结果，乍一看有点出人意外。（见附图。）例如，铜可以相当精确地予以测定（度量数据散布程度的变差系数一般为 25—35%）。相反，对亚老哥尔这种多氯联苯 (PCB) 混合物 (PCB 是电气变压器中

使用的剧毒氯化烃类)，则只能以很低的精确度予以测定（变差系数约为 70—85%）。放射性核素测定的分析精确度好得出乎意外，考虑到象铀 (239 和 240) 这样的 α 辐射体的测量是在环境浓度较低的情况下进行的，难度很大，就更显得好。其原因也许是提供放射性核素数据的 45 个实验室是高度专业化的（其中的许多实验室都派人到 ILMR 培训过）。另一方面，农药（滴滴伊是其中一例）和 PCB 的数据精确度很差，严重限制了我们对这些关键性污染物作出环境评价的能力，因而今后需要我们采取一致的国际行动。

区域性活动

ILMR 的工作并非全都是在全世界范围内进行的。自 1983 年以来，ILMR 同联合国环境规划署 (UNEP) 的区域性海洋计划合作，在下列地区组织了非核污染物的专门相互校准活动：地中海地区 (MEDPOL)、海湾地区 (ROPME)、西非和中非地区 (WACAF)、东亚海域，以及最近确定的南美地



区(与南太平洋常设委员会(CPPS)合作)。1986年,ILMR成立的一个叫做海洋环境研究实验室(MESL)的新部门,大大促进了这项工作的开展。MESL负责同其他机构协作进行ILMR非核污染物方面的工作。MESL同UNEP和IOC一起,对这些地区的质量保证提供了全面的支助。ILMR同UNEP、IOC、FAO(粮农组织)、WHO(世界卫生组织)、和WMO(世界气象组织)一起,审查和编辑了一套题材广泛的丛书,名为“海洋污染研究的参考方法”。这套丛书为海洋环境的取样、范围广泛的化学和微生物污染物的测量、污染物生物效应的评价和质量控制计划的组织等,提供了一套可靠的技术和实施细则。该实验室还参加了一个国际专家组的工作,该小组的目的是试图使获取可靠的基本方法和标准参考物质的渠道合理化。

鼓励参与

虽然相互校准活动可向寄回数据组的实验室提供它们所提供数据的质量方面的信息,但那些不送数据或被称作“局外人”的实验室的情况如何呢?可惜,提交数据的科学家往往只占最初同意参加某种校准活动的科学家的50%左右。造成这种状况的原因很多:有设备故障、人手不够之类的客观原因,或觉得自己的实验室可能不“够格”等主观原因。这后一个原因令人感到遗憾,因为这项活动完全是保密的。

最近,在UNEP帮助下,MESL一直试图解决有些人未参加这个问题,把它作为全面支助计划的一部分。MESL人员出访那些被选定为支助对象的实验室,以评价这些实验室可能面临的特殊问题。然后由这些实验室派送一名或多名工作人员参加MESL的某个培训班。在这种初步的培训以后,MESL的专家在MESL的电子工程师陪同下,出访参加日常监测工作的成员国实验室(电子工程师检修它们的设备,并对正确地进行校准和预防性维修问题提供咨询)。最重要的是,MESL的专家向这些实验室的工作人员演示怎样制作和校准供今后质量控制用的内部参考物质(IRM),当他返回摩纳哥以后则继续与该实验室保持联系。使用内部参考物质进行质量控制是每天确保精确度和准确度的最有效方法。每测10个未知样品后就测一次IRM,其结果要画在质量控制图上。这样就有可能一眼就看出什么时候数据质量不够(图上标着警戒限和控制限值),一发现问题就停止分析,直至问题得到解决为止。凡是采用这种做

法的实验室,在相互校准活动中的表现都很好。

数据质量保证

在过去10年中,ILMR和前不久成立的MESL,都特别重视地中海地区的实验室。由几次相互校准活动的结果可看出,综合性的质量保证措施正在起着作用。(见附图。)

首次活动(在UNEP的MEDPOL计划开始之前)表明,地中海地区的实验室水平低于世界平均水平。随着该计划的实施,数据质量大大提高。由于有了高质量的数据,地中海监测计划现在可以对该地区的环境保护和开发作出富有意义的贡献。

希望在数据质量保证方面采取一致行动的这种要求,是IAEA在今后将起重要作用的一个领域,这主要是因为它在这个领域具有独特的经验,而且已经名扬四海。在未来的年代里,随着人类对食物、能源、原料、运输和娱乐等需求的增加,和随着人类继续利用海洋作为有意的废物处置场所,对海洋环境这一资源的压力会继续增加。沿海地区的这种环境压力将是特别严峻的。现在已经有了提供一种提供技术支助的灵活的机制,因而能够满足实际的环境问题的需要。这说明联合国各机构正在尽力使海洋环境科学家拥有良好的装备,不是让他们去孤军奋斗,而是作为有着共同目标的全球性队伍的一部分去奋战。

