

突发性流域水污染应急监测的质量控制

陈丹青¹, 赵淑莉², 王清华¹, 傅德黔²

(1. 广东省环境监测中心, 广东 广州 510308; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 分析了流域水环境污染应急监测的特点和重要性, 提出了进一步提高应急监测数据质量的强化质控措施, 并以北江铊污染应急监测为例, 阐述了强化质控措施的应用。

关键词: 流域; 水环境污染; 应急监测; 质量控制

中图分类号: X830.5

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2011)-06-0016-05

Quality Control of Emergency Monitoring of the Sudden Water Pollution

CHEN Dan-qing¹, ZHAO Shu-li², WANG Qing-hua¹, FU De-qian²

(1. Guangdong Provincial Environmental Monitoring Center, Guangzhou, Guangdong 510308, China;

2. The China National Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China)

ABSTRACT: Analyzes the water environment pollution monitoring characteristics and importance of emergency, proposed to further enhance the quality of the enhanced emergency monitoring data quality control measures and emergency monitoring pollution in the North River as a case of thallium, illustrates the strengthening of quality control measures applied.

KEY WORDS: watershed; water environment pollution; emergency monitoring; quality control

近年来,突发性流域水污染事件屡有发生。2004年2—3月,川化股份分公司长时间外排高浓度氨氮废水造成沱江特大水污染事件,导致四川5个市区近百万人顿时陷入无水可用的困境。2005年11月13日,中石油吉林石化公司双苯厂苯胺车间发生爆炸,约100 t苯和硝基苯等有机污染物流入松花江,导致哈尔滨市全市停水。2010年10月18日,韶关冶炼厂排污导致北江中上游河段铊超标,沿江几百公里内的饮用水源安全受到威胁。这些突发性流域水污染事件,不但破坏了水环境,污染了饮用水源,若处置不当,还将直接对人民群众的健康构成威胁,同时也会影响社会稳定。加强突发性环境污染事故应急监测的质量管理工作,是做好应急监测工作的一项重要环节,是为事故处理决策部门准确提供监测信息的基础保障^[1]。

1 突发性流域水污染应急监测的特点

流域是一个地理单元,是河流或湖泊由分水岭所包围的集水区域。每条河流都有自己的流域,一个大流域可以按照水系等级划分成数个小流域,小流域又可以分成更小的流域。但无论是大流域

还是小流域,一旦发生水污染事件,其应急监测与常规监测比较,都具有内容不定、时间紧迫、空间延展、任务艰巨、工作协调、周期持续的特点^[2]。突发性水污染事故不仅对事发水域的水环境和水生生态造成严重的污染和破坏,并且会随着水体的流动不断扩大污染范围,影响下游水域,造成流域水污染,应急监测的空间范围也必定会随之不断扩大,应急监测工作往往需要跨行政区域、多个监测机构协同作战才能完成。

2 加强突发性流域水污染应急监测数据质量控制工作的重要性

突发事件的应急监测除早期的定性阶段外,要做到说清污染来源、说清污染程度、说清污染范围、说清污染迁移、说清污染变化趋势、说清饮用水源是否达标,要求比常规监测更加及时准确地报告监

收稿日期: 2011-09-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)重大项目(2008AA006A404)。

作者简介: 陈丹青(1961—),女,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

测数据。尤其是突发性流域水污染,往往会涉及饮用水源的污染,危急沿程民众的饮用水安全和社会安定。特别是当监测数据处在应急处置的控制线上时,常常会出现应急监测数据“差之毫厘”,应急处置决策“谬以千里”的情况。比如,一旦饮用水水源水质超标,则要启动去除污染物的特殊水处理工艺应急预案;一旦饮用水水源污染物超过可处理达标的浓度,则要启动备用水源等应急预案。因此,应急监测数据的准确度,与常规监测比较,其重要性更加凸显,极其需要在做好常规监测质量保证和质量控制工作的基础上,采取强化的质量控制措施,进一步提高应急监测数据质量。

没有事先的周密计划和充分准备,就无法圆满完成环境应急监测的任务^[3]。因此,应预先编制应急监测质控方案或在应急监测方案中包含质控措施。

3 强化突发性流域水污染应急监测数据质量的措施

3.1 确保监测点位的完整性和代表性

监测点位布设的原则是用最少的断面、最少的垂线、最少的测点,说清污染范围、污染程度和变化趋势。通常要在不受污染源影响的上游断面、污染源下游混合均匀后最大浓度断面、下游各水量较大的支流汇合后断面、饮用水源取水口断面、农业或渔业用水取水口断面、河流型水库(含河中蓄水发电大坝)的进口和出口断面、干流分支后各断面布设监测点位。实施监测后,及时获取同步监测的数据,以浓度为纵坐标、以监测点位按照从上游向下游排列的顺序为横坐标,描绘出污染物浓度的空间分布图,验证监测点位布设的完整性。完整的监测断面可从污染物浓度的空间分布图中清楚地看出污染带前锋、尾部、高峰值位置和污染带总长度。若污染物浓度的空间分布图显示的最上游和最下游的污染物浓度不是该水域的本底浓度,则提示监测的空间尺度不足或上游还可能存在着其他污染源,尚需在上、下游增加监测断面;若污染物浓度的空间分布图显示污染物浓度的空间分布有忽高忽低的现象,则提示可能存在遗漏了较大支流的影响,必须重新进行现场勘查,补充必要的监测断面。随着水体的流动或应急处置措施的采取,污染物将发生迁移或减少,应及时分析和调整监测断面。

根据河流宽度和水深,确定监测垂线数量和分层数,既要符合技术规范,又可获得断面代表性好

的样品^[4]。然而,由于流域水污染应急监测的空间尺度较大,监测断面较多,完全按照规范设置采样垂线和分层采样,不但需要每个监测断面都配置采样船只,还需要花费大量的人力和时间,在实际监测中是很难做到的。因此,需要探索在近岸水域采样的可能性。根据河流水动力和污染物的水溶性等特性,测算污染物在水中基本混合均匀的河段,并在该处设置监测断面。按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)“地表水监测的布点与采样”一节中的规定设置垂线和分层采样,并在近岸有明显水体流动的水域同时进行表层采样,采集3~5次样品进行比对分析。若分析结果显示污染物在水体中浓度分布较均匀,各点位之间无明显差异,即可实施近岸水域采样;或者虽然近岸水域的浓度与全断面平均浓度有差异,但其差值有基本固定的相关关系,也可通过近岸水域样品分析起到监控全断面的作用。当然,对于饮用水源取水口断面、农业或渔业用水取水口断面,采样点要设在取水口一侧并尽可能地靠近取水口。

以北江铊污染为例。2010年10月,由于韶关冶炼厂排污导致北江铊超标,沿江的清远、佛山、广州等市的饮用水源安全受到威胁。事件发生后,广东省环境监测中心立即组织开展应急监测,组建了以该中心为核心,韶关、清远、佛山和广州4市监测站组成的协同应急监测实验室。水利、建设、卫生等部门也各自开展了相应的应急监测工作。

北江位于广东省中部,是珠江第二大水系。其正源是浈水,发源于江西省信丰县的西溪湾,在广东韶关汇武水后称北江,到佛山市三水与西江相通,三水以下经珠江三角洲,主干从洪奇沥入海,全长582 km,流域面积47 800 km²。韶关冶炼厂处于北江上游,其下游有孟洲坝水电站、蒙里水电站、白石窑水电站和飞来峡水库,以及马坝河、南水河、翁江、小北江等主要支流,还有9个规模不等的水厂。根据污染源和这些库、坝、支流和水厂的具体位置,在应急监测的初期和中期,共设置了1个对照断面和19个监控断面,第一个监控断面设置在排污口下游3 km的孟洲坝出口,后期根据污染物浓度及其空间分布情况适当减少了监测断面。为尽可能地避免长期动用大量船只参与采样,在孟洲坝出口断面进行了浓度分布实验。由于北江枯水期流量较小,流速较慢,污染物在孟洲坝内可混合均匀,同时又由于铊在水中基本是以离子态存在,因此,实

验结果表明了该断面各监测点的浓度均匀,近岸流动水域的铊浓度可代表断面浓度。

3.2 合理设定监测频次

监测频次的设定要遵循“先密后疏”的原则。在污染事故刚刚发生后的一段时间内,污染物浓度最高,变化最快,对环境的危害最大,应作为监测重点阶段,进行高频次监测,随时监控污染物浓度和扩散范围。随着污染物的扩散,污染物浓度逐步降低并趋于稳定,则可相应减少监测频次。具体可通过污染物空间分布图的帮助,找出污染带的峰值所在断面,对峰值所处断面、水厂取水口断面要加密监测,并通过分析和预测污染团的移动速度,确定监测频次。每次获得监测结果后,均需及时进行时空分析。若发现污染物时空变化的规律性不好,在确定监测数据没有问题的前提下,则应重新评估监测频次的设置是否合适,必要时作出适当的调整。

在北江铊污染应急监测中,由于北江水流速度较慢,前期和中期对峰值断面和水厂取水口断面每3 h监测1次,其他断面每天2次。当有调水稀释污染物任务时,受调水稀释影响的监控断面应根据调水的具体情况及时调整监测频次。后期将监测频次逐渐减少到每天1~2次。

3.3 采样的质量控制

流域水污染应急处置的首要目标是确保饮用水水源达标。因此,对于水厂取水口等重要断面,必须采取措施进一步提高样品的代表性和精密性,及时发现和积极预防使样品受到污染或其他影响的人为因素。简单易行的方法是采集现场平行样和现场空白样。

在北江铊污染应急监测中,在水厂取水口断面采集了100%的现场平行样,这既是对现场采样的质控措施,也是提高样品空间代表性、数据精密性和准确度的重要措施。同时,应急监测常常要高密度、高强度、长时间持续地进行,从事故发生到处置妥当,连续的高密度、高强度监测工作会导致人员疲劳甚至出错,采集100%现场平行样,有利于发现错误和纠正错误。

3.4 样品分析的质量控制

样品分析是整个监测过程的重要环节,在样品具有代表性的前提下,分析过程的质量就决定了整个监测过程的质量,是确保监测结果精密性和准确性的重要阶段。影响样品分析过程质量的因素众多,包括样品的保存和管理、人员技术、分析方法、

仪器设备、标准物质、试剂和用水、环境条件等。在突发性流域水污染应急监测中,除需要按照常规的要求做好各项质量保证工作和落实空白样、平行样、标准样和加标回收率测试等质控措施外,还要重点做好以下几个环节的控制工作。

3.4.1 监测方法的选择

流域水污染应急监测分析方法的选择以操作简便、快速、灵敏、干扰小、结果可靠为原则^[5]。为保证监测数据的准确性,检出限一般应不大于控制标准的10%。

铊为《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中规定的“集中式生活饮用水地表水源地特定项目”,标准限值为0.1 μg/L。在北江铊污染的应急监测中,检出限能够达到此要求的只有ICP-MS和共沉淀富集-石墨炉原子吸收法。ICP-MS分析方法具有灵敏、快速、准确和重现性好等特点,样品到达实验室后,经0.45 μm滤膜过滤后即可上机分析,整个过程只需2~3 min,检出限可达0.01 μg/L。共沉淀富集-石墨炉原子吸收法除需要将样品经0.45 μm滤膜过滤外,还要加硝酸酸化、加溴氧化,再加入三价铁溶液和在搅拌下缓慢滴加氨水使pH值大于7,产生沉淀后静置过夜陈化,离心分离沉淀并加硝酸溶解后测定。当通过共沉淀富集50倍时,其检出限可达0.01 μg/L。共沉淀富集-石墨炉原子吸收法分析水中铊,虽然对仪器设备的 yêu求不高,一般监测站均有配置,但该法的操作步骤繁琐,对地表水的铊浓度水平的分析准确度和精密性不够理想,分析时间将近20 h,不能满足应急监测数据快速、准确的需要,因此,在北江铊污染应急监测中,只能选用ICP-MS分析方法。

3.4.2 标准物质准确度的确认

标准物质的准确度对分析结果的准确度有直接影响。从理论上说,只要采用有证标准物质,其质量均可得到保证。但实际上,对于部分污染物,由于其化学性质的特殊性和其他原因,不同国家和地区,甚至是同一国家和地区,生产标准物质的机构不同,其相同级别的标准物质的质量也不尽相同。因此,在有重大影响和敏感的流域水污染应急监测中,应有多个来源的标准物质,经比对测试确认标准物质的准确度后使用。

在北江的铊污染应急监测中,进行了进口和国产共3个机构出品的有证标准物质的比对试验,确定其具有相同的准确度。所有参与监测的实验室

采用的标准物质均经过了比对确认。

3.4.3 试剂和用水纯度的确认

对于毒性大、标准限值低的污染物,如水中汞、铊等,监测分析过程所用试剂和水的纯度对分析结果的准确度影响较大,必须严格控制,所有试剂和水的纯度必须经实验证明符合要求后才能使用。

在北江的铊污染应急监测中,采用了超纯(微电子级)酸和水,并对不同来源的试剂和用水进行了品质比较测试,进一步保证了检出限和准确度。

3.4.4 控制目标浓度的分析准确度确认

样品分析的准确度,与其浓度水平密切相关,一个实验室能够测准高浓度水平的样品,不代表低浓度水平的样品也可测准,相对而言,低浓度样品更难测准。因此,在流域水污染应急监测中,要特别关注目标浓度的分析准确度。应配制一个或多个控制目标浓度的质控样品,自始至终地进行测试,进一步确保控制目标浓度样品分析的准确度。对于浓度在目标控制限值附近的实际样品,需要进行平行测定,取平均值报出,以减少随机误差,提高数据的准确度。

北江铊污染应急监测中,在每批样品分析的同时均测定了 $0.100\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.200\ \mu\text{g/L}$ 这两个质量浓度的质控样(前者是集中式饮用水源水质标准限值,后者是污染处置中重点关注的浓度水平)。对浓度在 $0.1\ \mu\text{g/L}$ 附近的实际样品,均进行了多次平行测定。

3.4.5 基体干扰的确认和消除

突发性流域水污染的起因较多,可由地震、海啸等自然灾害造成的化学品泄漏引发,也可由爆炸、翻车等人为事故引发。因此,水中污染物成分常常比较复杂,污染物之间可能存在干扰现象,应急监测时应注意判断是否存在基体干扰,简单易行的判断办法主要有进行加标回收率试验和稀释试验。若试验表明加标回收率过高或过低,或稀释测定值不成倍率关系,则可能存在基体干扰。当然,有条件采取第二种分析方法进行样品分析,是判断有无基体干扰的最直接、有效的方法。

在北江铊污染应急监测中,分别对高浓度和低浓度样品进行了回收率试验,回收率在 $96\% \sim 105\%$ 范围之间。对浓度较高的样品进行了多个稀释度试验,在不同稀释度下,样品分析取得了一致的结果,确认了不存在基体干扰。

3.4.6 分析结果的再现性确认

样品分析误差的来源较多,按大类可分为系统误差、随机误差和过失误差。相对而言,系统误差比较容易控制和消除,而随机误差和过失误差在一定程度上是可控的,但不能完全消除。因此,应采取留样复测的质控措施,力求能够识别它们的影响程度和进一步提高监测数据的精密度和可比性。

在北江铊污染应急监测中,分析每批样品时均进行 $1 \sim 2$ 个保留样品的重复测试,留样复测结果的偏差落在 $\pm 0.01\ \mu\text{g/L}$ 范围内。实验证明各类误差控制效果较好,样品分析结果的再现性和可比性较高。

3.4.7 开展实验室间的比对测试

流域水污染常常跨行政区域,其应急监测具有涉及范围大、机构多、部门多的特点。加强实验室间比对,是确保各部门、各监测机构之间数据可比性的重要手段。在应急监测过程中,要及时和分阶段开展实验室间比对测试,所有参加应急监测的实验室均应参加比对测试。当条件许可时,应尽量邀请技术水平高的其他实验室一起参加比对测试。

在北江铊污染应急监测中,环保、水利、建设、卫生等部门均按照各自的职责范围开展了应急监测工作。环保和水利部门开展流域水质监测,建设部门开展水厂进水水质和出水水质监测,卫生部门负责自来水水质监测。由于监测范围大,上下游跨度达数百公里,为及时报出监测数据,样品分析必须遵循就近原则,因此,仅环保部门就有5个实验室参加了应急监测。这些部门、实验室之间的监测对象有着密切的关系,若相互之间的数据没有可比性,其后果将不堪设想。在北江铊污染应急监测期间,环保部门多次进行了部门内部监测实验室间的比对测试,同时也开展了与其他部门实验室间的比对测试,测试结果偏差较大的实验室认真查找原因加以改进,确保了各实验室数据的可比性。

3.4.8 加强监测数据的审核

监测数据审核是最后一个质量关口,如果把监测数据看成是产品,那么数据的审核就是产品合格性的检验。数据的审核既要审核质控数据,更重要的是审核数据的准确性和合理性。要关注在标准限值或控制目标限值附近的监测结果是否进行了多次平行测定,并重点关注数据的时空分布和变化规律的合理性,发现问题要立即查找原因,加以解决。

(下转第22页)

主要应用于农业生产耕地土壤中、背景值土壤中磷含量的测定,与环境标准分析方法要求不太一致,不能满足最新的土壤中总磷的环境监测要求,对环境土壤分析的可操作性不强;快速检测仪的监测速度快,但准确度较差。钼磷钼蓝分光光度法具有操作简便、分析成本低、选择性好、灵敏度高等优点。本方法在实验室分析中均使用常规的分析仪器、设备,便于各级监测机构开展土壤中总磷的测定工作。

3.7.2 检出限

《土壤全磷测定方法》(GB 9837—88)缺少方法检出限。本方法按照样品分析的全部步骤,重复8次空白试验,将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算8次平行测定的标准偏差,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限。

式中:MDL——方法检出限;n——样品的平行测定次数;t——自由度为n-1,置信度为99%时的t分布值;S——n次平行测定的标准偏差。

其中,当自由度为8,置信度为99%时的t值取2.998。以称量0.5g计,本方法检出限为5.0mg/kg,测定下限为20.0mg/kg。

3.7.3 精密度

对某一水平浓度的样品在实验室内进行n次平行测定,其相对标准偏差见表1。

表1 测量精密度(n=6)

标准物质	ESS-3(红壤)	ESS-4(褐土)
测定均值/(mg·kg ⁻¹)	292	475
标准偏差/(mg·kg ⁻¹)	19.47	13.86
相对标准偏差(RSD)/%	6.03	2.82

(上接第19页)

4 结语

突发性流域水污染对水环境的破坏性大,对饮用水源安全的威胁性大。一旦突发流域水污染事故,必须立即开展应急监测工作,迅速确定污染物种类、污染范围、污染程度和污染来源,为及时切断污染源和采取有效措施消除污染、确保饮用水源安全提供强有力的技术支撑。没有及时、准确的应急监测数据,就不可能确保应急处置的科学性,也不可能确保饮用水源的安全性。加强应急监测的质量控制意义重大,必须在做好常规质量保证和质量控制的基础上,强化重要环节的质控措施,进一步

3.7.4 准确度

表2 标准物质测定结果

标准物质	ESS-3(红壤)	ESS-4(褐土)
	275	456
	293	475
	312	469
测定值/(mg·kg ⁻¹)	290	471
	267	483
	316	497
测定均值/(mg·kg ⁻¹)	292	475
相对误差(RE)/%	9.55	3.42
保证值/(mg·kg ⁻¹)	323 ± 69	492 ± 50

4 结语

采用钼磷钼蓝分光光度法测定土壤中磷含量,经国家有证标准物质验证,测定准确度能够满足环境样品的测试要求,适宜在土壤环境监测中推广应用。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 [2] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

提高应急监测数据的质量,充分发挥应急监测在应急处置中的技术支撑作用。

[参考文献]

[1] 张强,王梅. 加强突发性环境污染事故应急监测的质量管理[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2006(2): 79.
 [2] 吴世良. 突发性水污染应急监测与质量控制[J]. 计量, 2007(2): 18.
 [3] 宋笑飞. 突发环境事件应急监测的问题分析及对策初探[J]. 环境科学与技术, 2007(1): 60.
 [4] 国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范[M]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
 [5] 陈谊. 突发环境事件应急监测的质量控制[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2010(1): 58.