海水营养盐标准物质的研制和发展

朱勇[1,2],施晓来[1,2],刘强[1,2],郑金姣[1,2],陈建芳[1,2]

(1. 国家海洋局第二海洋研究所 杭州 310012;
2. 国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室 标准物质中心 杭州 310012)

摘要:文章分析我国和国际海水营养盐标准物质的研制情况,重点介绍国际海洋标准物质知名组织或机构以及海水营养盐数据全球实验室间比对工作。在此基础上,提出我国海水营养盐标准物质研制的发展方向,主要包括建立海洋标准物质分类和管理体系、建立国家海洋标准物质研制组织或机构、参与海水营养盐数据全球实验室间比对、改进海水营养盐标准物质配制基底和方法以及针对特殊海域研制海水营养盐标准物质5个方面,以期满足海洋环境监测、海洋生物资源开发利用和海洋科学研究的需求。

关键词:海水营养盐;海洋标准物质;实验室间比对;标准计量;海洋监测

中图分类号:P734.2+1;X834 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-9857(2018)06-0030-04

Current Status and Development of a Certified Reference Material for Nutrients in Seawater

ZHU Yong[1,2],SHI Xiaolai[1,2],LIU Qiang[1,2],ZHENG Jinjiao[1,2],CHEN Jianfang[1,2]

(1. Second Institute of Oceanography,SOA,Hangzhou 310012,China;2. Key Laboratory of Marine Ecosystem and Biogeochemistry,SOA,Reference Material Center,Hangzhou 310012,China)

Abstract: This paper analyzed the development of national and international certified reference material for nutrients in seawater (RMNS),and highlighted the introduction of famous international organizations or institutions of the seawater reference materials and the global inter-laboratory comparison of nutrients data in seawater.On this basis,the developing directions of the study of RMNS in our country were proposed,including the development of marine reference materials classification and management system,the development of national marine reference material organization or institution,the participation of global inter-laboratory comparison of nutrients data in seawater,the improvement of methods and matrix for RMNS,and the development of RMNS in special marine areas,in order to meet the needs of marine environmental monitoring,exploitation and utilization of marine biological resources and marine scientific research.

Key words: Nutrients of seawater, Marine reference materials, Inter-laboratory comparison, Standard measurement,Marine monitoring

收稿日期:2017-10-31;**修订日期:**2018-05-16

基金项目:国家自然科学基金项目(41606101);国家海洋局第二海洋研究所基本科研业务费专项资助项目(JG1513).

作者简介:朱勇,助理研究员,博士,研究方向为海洋标准物质研制、海水营养盐生物地球化学和海水痕量营养盐自动化分析技术

通信作者:施晓来,高级工程师,硕士,研究方向为海洋环境评价、海洋标准物质研制和海洋资源环境承载力评价

0　引言

营养盐是海洋浮游生物生长所必需的营养元素，是其生命活动的物质基础。海水营养盐作为海洋生物地球化学研究的基础参数之一，通常指海水中的硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐和铵盐 5 种物质。在海洋浮游植物光合作用的过程中，海水营养盐被其吸收、利用和固定，通过食物链向上传递；部分有机营养盐伴随颗粒沉降向深海输送，在微生物降解等的作用下再转化为无机营养盐；也可被上升流带回真光层，继续供给浮游生物[1]。海水营养盐是海洋生物泵和初级生产力等研究的基础，不仅对海洋初级生产过程发挥至关重要的作用，而且决定其他生源要素的生物地球化学循环。

我国对海水营养盐的研究主要集中在不同海域含量分布规律和季节变化趋势[2]。当营养盐含量不足时，就会抑制浮游生物的生长[3]；当营养盐含量过高时，则会导致海水富营养化，甚至引发赤潮，严重威胁海洋生态环境和海洋渔业，同时提高生态环境保护和水处理成本。目前海水营养盐已成为我国海洋监测的必测参数，准确可靠的营养盐数据是开展相关海洋科学研究的基本要求和基础保障。为提高不同实验室在不同航次所获数据的可比性，须解决 2 个问题：①采用准确、可靠且统一的标准分析方法和操作步骤，一般为国际认可的参考方法；②采用被普遍认可的统一标准物质，保证量值传递和测定结果的一致性。目前我国已制定《海洋监测规范》[4]和《海洋调查规范》[5]，从而解决了第 1 个问题；解决第 2 个问题则需研制海水营养盐标准物质。

标准物质是具有一种或多种足够均匀和已被确定的特性值的材料或物质，类似于质量测定体系中的“砝码”，用以传递量值，保证测定结果的一致性、可靠性和可比性，可用于校准仪器、评价测量方法和为材料赋值[6]。自 1906 年美国标准局正式制备和颁布首批标准物质至今[7]，标准物质在仪器校准、实验室评估、方法验证和质量控制等方面的研究和应用越来越受关注和重视。我国海洋标准物质的发展相对缓慢，《全国海洋计量“十三五”发展规划》中明确提出海洋计量标准装置、海洋标准物质、海洋量传溯源技术方法、海洋计量科技创新、海洋计量技术规范制修订和海洋计量科技成果转化 6 个重点发展方向，其中“加强海洋标准物质的研究和研制”部分明确将海水营养盐标准物质作为海水基本要素和污染物标准物质研制的重点。

1　我国海水营养盐标准物质的研制

我国自 1949 年后开始标准物质研制的相关工作，1980 年成立国家级标准物质研究所（后更名为国家标准物质中心），集合国内冶金、建材、化工、能源、核材料、环保、国防和计量等领域的 20 余个部门和科研机构，编制相关发展规划并组织实施。经过多年的努力，我国标准物质研制工作取得飞速发展[8]，截至 2016 年年底，已有国家一级有证标准物质 2 265 种和国家二级有证标准物质 7 471 种。

我国海洋标准物质的研制始于 20 世纪 70 年代，目前研制单位主要包括国家海洋局第二海洋研究所、国家海洋环境监测中心、国家海洋局第一海洋研究所和国家海洋标准计量中心，此外中国计量科学研究院、原国家卫生部、中国环境科学研究院生态所、国家地质实验测试中心等也参与部分研制工作[9]。杨丹等[9]总结我国已有海洋标准物质，包括海水水质（理化特性、无机盐、有机物和金属等）标准物质、海洋生物标准物质和海洋沉积物标准物质等。

根据 2017 年出版的《中华人民共和国标准物质目录（2016 版）》[10]，以硝酸盐为例，在我国环境领域涉及硝酸盐的 44 种标准物质中，仅有国家海洋局第二海洋研究所和国家海洋环境监测中心进行海水硝酸盐标准物质的研制，其他海水营养盐标准物质的研制情况也类似。其中，国家海洋局第二海洋研究所自 1976 年研制海水营养盐标准物质，研究基础较好，且已实现硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐和铵盐等一级和二级标准物质的产品化。然而我国海水营养盐标准物质在种类、数量和研制单位等方面与海洋发达国家和其他国内行业相比均存在较大差距。

2　国际海水营养盐标准物质的研制

目前国际最知名的标准物质研究机构是国际标准化组织（ISO）的标准物质委员会（REMCO），国际标准物质数据库（COMAR）是目前国际最大和最

全面的标准物质数据库[11]。此外,欧美国家也有较多权威的标准物质研究机构,如美国国家标准技术研究所(NIST)、欧盟标准物质与测量研究所(IRMM)、英国政府化学家实验室(LGC)、联邦德国材料研究和测试研究所(BAM)等。

海洋标准物质领域较知名的国际研究机构主要是标准和标准物质专家组(GESREM),该组织于1987 年由政府间海洋学委员会(IOC)、国际原子能机构(IAEA)和联合国环境规划署(UNEP)联合成立,主要致力于海洋标准物质的研究,并以联合国教科文组织(UNESCO)技术报告等形式发布特定调查项目和海域的标准物质研制情况;早在 1991 年,该组织就在 UNESCO 中明确提出以高优先级别发展海水营养盐标准物质的急切需求[12-13]。有众多海洋学者致力于海洋标准物质的研究工作,如 Aminot 等[14-15]详细描述以实际海水为基底配制海水营养盐标准物质的具体步骤,采用高压灭菌的方法延长该标准物质的保存时间,并将该标准物质应用于第 4 届和第 5 届国际海洋调查理事会(ICES)海水营养盐实验室间比对研究[16]。

为保证全球实验室间海水营养盐数据的可比性,国际研究机构非常重视实验室间比对工作。ICES 自 1965 年起已组织 5 次全球实验室间海水营养盐数据比对[17]。美国国家海洋与大气管理局(NOAA)和加拿大国家研究委员会(NRC)分别于 2000 年和 2002 年针对 NRC 研制的海水营养盐标准物质 MOOS-1 进行实验室间比对[18-19]。日本气象研究所(MRI)和其他合作机构分别于 2003 年、2006 年、2008 年、2012 年和 2014 年连续定期组织全球实验室间海水营养盐样品的比对研究[19-20],并发布测定结果的技术报告;一些新发展的海水标准物质研究机构也积极参与,如 2014 年韩国海洋科学技术研究所和荷兰皇家海洋研究所均提供新研制的海水营养盐标准物质供全球比对使用[20];值得一提的是,我国也有 2 家实验室参与 MRI 组织的全球实验室间比对研究。为推动全球海洋营养数据的可比性(COMPONUT),国际海洋研究科学委员会(SCOR)专门成立 147 工作组(WG#147),日本海洋地球科学与技术研究社(JAMSTEC)积极参与该组织,并发布相关海水营养盐标准物质。

3 我国海水营养盐标准物质研制的发展方向

3.1 建立海洋标准物质分类和管理体系

我国的标准物质按属性和应用领域分为地质矿产成分分析、环境化学分析、食品成分分析以及物理特性和物理化学特性测量 4 个大类,并未形成专门的海洋标准物质分类。我国已有的国家一级和二级海洋标准物质不到 150 种,而国际海洋标准物质已有 2 000 余种[21]。因此,亟须政策导向和经费支持,大力推进海洋标准物质的研制工作,同时参考国际研究进展,建立科学、完善和合理的海洋标准物质分类和管理体系。

3.2 建立国家海洋标准物质研制组织或机构

为提高海水营养盐数据的可比性,国际已建立海水营养盐标准物质研制的专门组织或机构,联合较大的全球性海洋调查项目或依托全球顶尖标准物质研究机构,具有较高的知名度。因此,亟须建立包括海水营养盐标准物质在内的、具有国家代表性和国际知名度的海洋标准物质研制组织或机构,扩大我国在全球实验室间比对和交流中的优势。

3.3 参与海水营养盐数据全球实验室间比对

全球实验室间海水营养盐数据比对自 1965 年就已开展,并得到各国的积极响应和推广,形成较大规模和较高知名度。我国仅有部分高校和研究机构的个别实验室参与此项工作,且海水营养盐标准物质研制机构并未参与,无法及时了解和跟进相关国际最新进展。因此,我国海水营养盐标准物质研制机构应积极主动与国际知名标准物质研究机构开展学术合作交流,有针对性地参与全球实验室间比对,从而提高我国海水营养盐标准物质的质量,并纳入国际化轨道。

3.4 改进海水营养盐标准物质配制基底和方法

我国已有的海水营养盐标准物质部分以 3.05%NaCl 溶液为基底配制,部分以超纯水为基底配制;而国际海水营养盐标准物质都以相应处理后的天然大洋海水为基底配制。因此,亟须改进配制基底和方法,减少基底差异引起的误差,确保标准物质在应用时的数据准确度,从而提升我国海水营养盐标准物质的国际认可度。

3.5　针对特殊海域研制海水营养盐标准物质

我国已有的海水营养盐标准物质具有通用性，但缺少针对特殊海域的专用标准物质。以国家海洋局第二海洋研究所研制的硝酸盐系列标准物质为例，其浓度为 0.0～15.0 μmol/L，而南海深层海水的硝酸盐浓度要高于 30 μmol/L，即该系列标准物质不能完全适用于所采集的海水样品。因此，亟须满足不同海域海水营养盐高灵敏度分析的研究需求：针对河口区域盐度变化较大的海域，可研制相应盐度的海水营养盐标准物质；针对外海真光层海水营养盐浓度较低的海域，可研制相应浓度的海水营养盐标准物质。

4　结语

随着海洋研究的深入，国内各涉海单位对海水营养盐标准物质的需求日益增强。我国海水营养盐标准物质的研制已有一定的基础，但与海洋发达国家相比仍存在较大差距。我国应整合海洋标准物质研发资源，建立量传溯源体系和研发推广平台，鼓励研制高水平的海水营养盐标准物质，并适时纳入国家标准物质资源共享平台，积极组织参与全球实验室间比对，进一步提升我国海洋标准物质的整体水平，逐步满足海洋环境监测、海洋生物资源开发利用和海洋科学研究的需求。

参考文献

[1]　ARRIGO K R. Marine microorganisms and global nutrient cycles[J].Nature，2005，437(7057)：349.

[2]　王资生.海水营养盐及其对浮游植物的影响[J].盐城工学院学报(自然科学版)，2001，14(2)：40－43.

[3]　REICH P B，HOBBIE S E，LEE T，et al. Nitrogen limitation constrains sustainability of ecosystem response to CO_2[J].Nature，2006，440(7086)：922－925.

[4]　中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，国家标准化管理委员会.海洋监测规范：GB 17378.4－2007(第 4 部分：海水分析)[S].北京：中国标准出版社，2007.

[5]　中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，国家标准化管理委员会.海洋调查规范：GB/T 12763.4－2007(第 4 部分：海水化学要素调查)[S].北京：中国标准出版社，2007.

[6]　袁玲玲，刘鹏，周瑾.标准样品分析及海洋标准样品现状研究[J].海洋开发与管理，2013，30(5)：23－26.

[7]　姚勇，袁玲玲，陈佳，等.我国海洋标准样品发展探讨[J].海洋技术，2011，30(3)：100－102.

[8]　全国标准物质管理委员会.标准物质的研制、管理与应用[M].北京：中国计量出版社，2010.

[9]　杨丹，沈奕红，姚龙奎，等.我国海洋标准物质的发展状况与对策[J].海洋科学进展，2011，29(4)：554－563.

[10]　全国标准物质管理委员会.中华人民共和国标准物质目录(2016 年)[M].北京：中国质检出版社，中国标准出版社，2017.

[11]　PRADEL R，STEIGER T，KLICH H.Availability of reference materials：COMAR the database for certified reference materials[J].Accreditation and Quality Assurance，2003，8(7/8)：317－318.

[12]　UNESCO.IOC-IAEA-UNEP Group of experts on standards and reference materials (GESREM)：2nd session[R]. IOC Workshop Report，1991.

[13]　UNESCO.IOC-IAEA-UNEP Group of experts on standards and reference materials (GESREM)：3rd session[R]. IOC Workshop Report，1993.

[14]　AMINOT A，KÉROUEL R.Autoclaved sea water as a reference material for the determination of nitrate and phosphate in sea water[J]. Analytica Chimica Acta，1991，248(1)：277－283.

[15]　AMINOT A，KÉROUEL R.Reference material for nutrients in seawater：stability of nitrate，nitrite，ammonia and phosphate in autoclaved samples[J].Marine Chemistry，1995，49(2/3)：221－232.

[16]　AMINOT A，KÉROUEL R.Reference material for nutrients for the QUASIMEME laboratory performance studies 1993－1996[J].Marine Pollution Bulletin，1997，35(1)：78－83.

[17]　KIRKWOOD D，AMINOT A，PERTTILA M.Report on the results of the ICES fourth intercomparison exercise for nutrients in sea water[J]. Cooperative Research Report，1991，174：83.

[18]　WILLIE S，CLANCY V. NOAA/NRC Intercomparison for nutrients in seawater[J]. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS CCMA，2000，143：176.

[19]　AOYAMA M，ANSTEY C，BARWELL-CLARKE J，et al. 2008 Inter-laboratory comparison study of a reference material for nutrients in seawater[R]. Technical Reports of the Meteorological Research Institute，2010.

[20]　AOYAMA M，ABAD M，ANSTEY C，et al.IOCCP-JAMSTEC 2015 Inter-laboratory calibration exercise of a certified reference material for nutrients in seawater[R].IOCCP Report Number 1/2016，2016.

[21]　全国化工标准物质管理委员会.分析测试质量保证[M].沈阳：辽宁大学出版社，2004.