

# HJ

## 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 442—2008

---

### 近岸海域环境监测规范

Specification for offshore environmental monitoring

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2008-11-04 发布

2009-01-01 实施

环 境 保 护 部 发布



# 目 次

|   |    |
|---|----|
| 前 言 .....                                 | II |
| 1 适用范围 .....                              | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....                           | 1  |
| 3 术语和定义 .....                             | 2  |
| 4 监测方案 .....                              | 6  |
| 5 海上调查采样安全保障要求 .....                      | 7  |
| 6 质量保证与质量控制 .....                         | 8  |
| 7 数据记录与处理 .....                           | 13 |
| 8 监测报告 .....                              | 14 |
| 9 环境质量例行监测 .....                          | 15 |
| 10 专题监测 .....                             | 29 |
| 附录 A（规范性附录）近岸海域环境质量年度报告书格式与内容 .....       | 38 |
| 附录 B（规范性附录）水文气象项目观测方法 .....               | 40 |
| 附录 C（规范性附录）水质监测项目分析方法 .....               | 41 |
| 附录 D（规范性附录）沉积物质量监测项目分析方法 .....            | 43 |
| 附录 E（规范性附录）生物体污染物残留量监测项目分析方法 .....        | 44 |
| 附录 F（规范性附录）海洋生物分析方法 .....                 | 45 |
| 附录 G（规范性附录）连续流动比色法测定河口与近岸海水中氨 .....       | 46 |
| 附录 H（规范性附录）连续流动比色法测定河口与近岸海水中的硝氮和亚硝氮 ..... | 50 |
| 附录 I（规范性附录）自动比色法测定河口与近岸海水中活性磷酸盐 .....     | 55 |
| 附录 J（规范性附录）连续流动比色法测定河口与近岸海水中溶解态硅酸盐 .....  | 58 |
| 附录 K（规范性附录）原子荧光法测定近岸海域海水中的硒 .....         | 62 |

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国防治陆源污染物污染损害海洋环境管理条例》、《中华人民共和国防治海岸工程建设项目污染损害海洋环境管理条例》和《近岸海域环境功能区管理办法》，防治海洋环境污染，改善海域生态环境质量，切实履行法律法规赋予各级环境保护部门的职责，规范全国近岸海域环境监测工作，落实《中华人民共和国环境保护法》中关于国务院环境保护行政主管部门建立监测制度、制定监测规范的规定，制定本标准。

本标准规定了近岸海域环境监测工作的技术要求，内容包括：近岸海域水质监测、沉积物质量监测、海洋生物监测、潮间带生态监测、海洋生物体污染物残留量监测等环境质量例行监测，以及近岸海域环境功能区环境质量监测、海滨浴场水质监测、陆域直排海污染源环境影响监测、大型海岸工程环境影响监测和赤潮多发区环境监测等专题监测的监测方案、断面及站位布设、监测时间与频率、监测项目与分析方法、样品采集与管理、数据记录与处理、监测结果评价、质量保证与质量控制、监测报告的编制和采样人员安全保障。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、浙江省舟山海洋生态环境监测站。

本标准环境保护部 2008 年 11 月 4 日批准。

本标准自 2009 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 近岸海域环境监测规范

## 1 适用范围

本标准规定了开展近岸海域环境监测过程中的站位布设、样品采集、保存、运输、实验室分析、质量保证等各个环节以及监测方案和监测报告编制的一般要求。

本标准适用于全国近岸海域的海洋水质监测、海洋沉积物质量监测、海洋生物监测、潮间带生态监测、海洋生物体污染物残留量监测等环境质量例行监测以及近岸海域环境功能区环境质量监测、海滨浴场水质监测、陆域直排海污染源环境影响监测、大型海岸工程环境影响监测和赤潮多发区环境监测等专题监测。近岸海域环境应急监测和科研监测等可参照本标准执行。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

|             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| GB 3097     | 海水水质标准                      |
| GB 4883     | 数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理    |
| GB 8170     | 数值修约规则                      |
| GB 11607    | 渔业水质标准                      |
| GB 12763    | 海洋调查规范                      |
| GB 17378    | 海洋监测规范                      |
| GB 18421    | 海洋生物质量标准                    |
| GB 18668    | 海洋沉积物质量                     |
| GB/T 4789.3 | 食品卫生微生物学检验 大肠菌群测定           |
| GB/T 7467   | 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法       |
| GB/T 11893  | 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法           |
| GB/T 11894  | 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法    |
| GB/T 11895  | 水质 苯并(a)芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法 |
| GB/T 11911  | 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法       |
| GB/T 11912  | 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法         |
| GB/T 11913  | 水质 溶解氧的测定 电化学探头法            |
| GB/T 12998  | 水质 采样技术指导                   |
| GB/T 12999  | 水质采样 样品的保存和管理技术规定           |
| GB/T 13192  | 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法           |

|            |                        |
|------------|------------------------|
| GB/T 13193 | 水质 总有机碳的测定 非色散红外线吸收法   |
| GB/T 13198 | 水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法 |
| GB/T 13909 | 海洋调查规范 海洋地质地球物理调查      |
| GB/T 17826 | 海洋生物分类代码               |
| HY/T 069   | 赤潮监测技术规程               |

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1 近岸海域 offshore area

与沿海省、自治区、直辖市行政区域内的大陆海岸、岛屿、群岛相毗连，《中华人民共和国领海及毗连区法》规定的领海外部界限向陆一侧的海域。渤海的近岸海域，为自沿岸低潮线向海一侧 12 海里以内的海域。

#### 3.2 特征参数 characteristic parameter

本标准引用的特征参数是指大型海岸工程在施工和生产过程中所产生的影响海域环境质量的污染物；明显改变岸线和海底地形的水文动力要素（如海流、水深）；生态敏感目标生物。

#### 3.3 近岸海域环境功能区 environmental compliance function zone of offshore area

是指为适应近岸海域环境保护工作的需要，依据近岸海域的自然属性和社会属性以及海洋自然资源开发利用现状，结合本行政区国民经济、社会发展计划与规划，对近岸海域按照不同的使用功能和环境保护目标而划定的海洋区域。

#### 3.4 例行监测 routine monitoring

例行监测是确定近岸海域环境质量状况及其变化发展趋势的一种监测类别，是沿海地区环境监测部门依法实施的常规监测工作内容之一，具有较长的监测周期性。其监测任务一般由上级环保行政主管部门下达。全国近岸海域环境质量例行监测工作，主要由全国近岸海域环境监测网各成员单位共同承担。

#### 3.5 专题监测 special subject monitoring

专题监测是基于为反映特殊区域、对象的环境状况和环境管理需求所开展的监测类别，从本质上与例行监测并没有质的区别，但其针对性和机动性强，往往与社会服务和环境管理有着更直接的关系。一般包括近岸海域环境功能区环境质量监测、海滨浴场水质监测、陆域直排海污染源环境影响监测、海岸工程环境影响监测和赤潮多发区环境监测等方面。

#### 3.6 应急监测 emergency monitoring

应急监测是指在突发性海域污染损害事件发生后,立即实施对事发海域的污染物性质、强度、侵害影响范围、持续影响时间和资源损害程度等的短周期性监测。应急监测的主要目的是及时、准确掌握和通报事件发生后的污染动态和影响,为其善后处理和环境恢复提供科学依据。同时,为执法管理和经济索赔提供客观公正的环境评估报告。

### 3.7 科研监测 scientific research monitoring

科研监测又称研究性监测,属于较高层次,水平和技术比较复杂的一种监测工作,是监测工作及其监测工作能力不断深化和提高的重要途径。如为开展污染物迁移变化趋势和规律的研究、海域环境容量的研究、环境质量新指标和监测新技术的研究等而进行的监测活动。

### 3.8 富营养化 eutrophication

富营养化是指自养型生物(主要是浮游植物)在水中建立优势的过程。由于流域周围生活污水、工业废水排放,农业径流以及畜牧、水产、旅游的影响,可造成氮、磷、有机物等营养元素大量进入水体(如湖泊、水库、海域),使浮游生物特别是某些特征性藻类等浮游生物异常繁殖,有机物的分解消耗水中大量的溶解氧,导致溶解氧降低,促使生物窒息而死,大量的有机物在微生物的作用下分解氧化释放出甲烷、硫化氢、二氧化碳等使水质变坏发臭,使水体生态系统与水体功能受到损害与破坏,加速水体老化过程。

### 3.9 浮游植物 phytoplankton

浮游植物是一类自养性的浮游生物,多为单细胞植物,具有叶绿素或其他色素体,能吸收光能和二氧化碳进行光合作用,自行制造有机体(主要是碳水化合物)。主要包括硅藻、甲藻、绿藻、蓝藻、金藻、黄藻以及藻类孢子等,它们是水域的主要生产者。

### 3.10 浮游动物 zooplankton

生活于水层中被动地移动的细小动物统称为浮游动物。包括浮游的原生动物、腔肠动物、软体动物的翼足类和异足类、甲壳动物、毛颚动物、被囊动物、浮游幼虫以及其他门类中的个别浮游种类等。按个体大小可分为巨型浮游动物、大型浮游动物、中小型浮游动物和微型浮游动物。本标准中的大型浮游动物、中小型浮游动物分别指使用浅水 I、II 型浮游生物网采集到的浮游动物。

### 3.11 底栖生物 benthos

生活于水域底上、底内或接近于底上的动植物,统称为底栖生物。包括从单细胞藻类、原生动物到鱼类的众多门类。本标准中的底上生物和底内生物分别指使用阿氏拖网和静力式采泥器采集到的底栖生物。

### 3.12 微生物 microorganism

指个体很小，一般需借助显微镜才能辨认的许多类群的生物，广义的微生物包括细菌、放线菌、霉菌、酵母菌、螺旋体、立克次氏体、支原体、衣原体、病毒、类病毒、原生动动物及单细胞藻类。

### 3.13 群落结构 community structure

是生物群落总体水平上的特征之一，也是群落一系列属性中最主要的一项。群落结构包括营养结构、空间结构（垂直分布和水平分布）、时间结构（昼夜节律和季节性分布）和物种结构等各个方面。

### 3.14 优势种 dominant species

指生态系统或群落中，数量多、出现频率高的物种。

### 3.15 种类多样性 species diversity

指群落内或生态系统中物种的多寡和不均匀性。

### 3.16 均匀度 evenness

是反映群落结构均匀性的指数。

### 3.17 丰度 richness

是表示群落（或样品）中种类丰富程度的指数。

### 3.18 指示生物 indicator organism

能标志一个水团或某种特殊环境的生物。

### 3.19 生物体污染物残留量 residual level of contaminant in organism

生物通过直接吸收和（或）食物链摄取过程不断将污染物在体内累积的含量。如果污染物浓度超过一定的水平就会影响生物正常的新陈代谢、阻碍生物的生长发育等。

### 3.20 潮间带 intertidal zone, tidal zone

大潮高潮线和大潮低潮线之间的海岸地带，也就是海水涨至最高时所淹没的地方开始，至海水退到最低时露出水面的区域范围。

### 3.21 生境损耗 ecological environmental depletion

因受人类活动，使环境（包括生物因子和非生物因子）受到不正常的干扰，导致环境受到不同程度的损害和不良影响的一种生态现象。

### 3.22 赤潮 harmful algal bloom

是海洋中某一种或某几种浮游生物在一定环境条件下爆发性繁殖或高度聚集，引起海水变色，并影响和危害其他海洋生物正常生存的灾害性海洋生态异常现象。国际上称为“有害藻华”。



### 3.23 赤潮生物 harmful algal bloom organism

大量繁殖或高度密集时能引起赤潮的浮游生物。包括原生动物、甲藻、硅藻和金藻等大类。

### 3.24 陆源直排海污染源 land-based pollution sources directly discharged into sea

本标准所称的陆域直排海污染源是指通过大陆岸线和岛屿岸线直接向海域排放污染物的污水排放单位，包括工业源、畜牧业源、生活源和集中式污染治理设施、市政污水排放口等。

### 3.25 单因子污染指数评价法 assessment method of single factor pollution index

是将某种污染物实测浓度与该种污染物的评价标准进行比较以确定水质类别的方法。在近岸海域环境质量评价中，某一监测站位的海水/沉积物/海洋生物等任一评价项目超过相应的国家（地方）评价标准的一类标准指标的（ $PI_i > 1$ ），即为二类质量，超过二类标准指标的，即为三类质量，如所采用的评价标准中规定其质量分为三类，则超过三类标准指标的即为劣三类质量，以此类推。其计算公式为：

$$PI_i = \frac{C_i}{S_{oi}} \quad (1)$$

式中： $PI_i$ —某监测站位污染物  $i$  的污染指数；

$C_i$ —某监测站位污染物  $i$  的实测浓度；

$S_{oi}$ —污染物  $i$  的评价标准。

pH 污染指数的计算公式为：

$$PI_{pH} = |pH - pH_{SM}| / D_s \quad (2)$$

其中， $pH_{SM} = \frac{1}{2}(pH_{su} + pH_{sd})$ ； $D_s = \frac{1}{2}(pH_{su} - pH_{sd})$

式中： $PI_{pH}$ —pH 的污染指数；

$pH$ —pH 的实测浓度；

$pH_{su}$ —海水 pH 标准的上限值；

$pH_{sd}$ —海水 pH 标准的下限值。

溶解氧污染指数的计算公式为：

$$PI_{DO} = \left\{ \begin{array}{l} |DO_f - DO| / (DO_f - DO_s), DO \geq DO_s \\ 10 - 9DO / DO_s, DO < DO_s \end{array} \right\} \quad (3)$$

式中： $PI_{DO}$ —溶解氧的污染指数；

$DO$ —溶解氧的实测浓度；

$DO_s$ —溶解氧的评价标准；

$DO_f$ —为饱和溶解氧。

## 4 监测方案

### 4.1 资料准备

监测方案编制前，应收集下列基本资料：

- a) 监测海域的地形、地貌和水文气象资料；
- b) 监测海域的污染源资料，包括陆域污染源和海上污染源；
- c) 监测海域的海洋功能区划、环境功能区划；
- d) 沿海地区经济、社会发展规划资料；
- e) 监测海域的海洋资源开发利用现状及存在的主要环境问题；
- f) 监测海域环境监测历史资料。

### 4.2 编制原则

监测方案的编制遵循以下原则：

- a) 满足监测任务所规定达到的要求；
- b) 符合相关监测技术标准；
- c) 充分利用现有资料和成果；
- d) 立足现有监测设备和人员条件；
- e) 实用性和操作性强。

### 4.3 基本内容及要求

#### 4.3.1 监测目的

近岸海域环境监测一般分为环境质量例行监测、专项监测、应急监测和科研监测等。根据监测任务的要求，阐明监测任务的由来、性质、监测目的和要达到的目标等。

#### 4.3.2 监测范围和站位设置

根据监测目的和性质，明确监测范围，一般以经纬度框定，特定区域也可以用地名表述。

在监测范围内设置合理的监测站位，监测站位必须标明站位号码，并明确具体的经纬度。监测站位的布设以能真实反映监测海域环境质量状况和空间趋势为前提，以最少量的站位所获得的监测结果能满足监测目标为原则。监测站位布设须综合考虑以下因素：

- a) 一定的数量和密度，在突出重点的前提下（入海河口、重要渔场和养殖区、自然保护区、海上废弃物倾倒区、环境敏感区），能总体反映监测海域环境全貌；
- b) 污染源分布和海域污染状况；
- c) 兼顾海域环境质量站位与近岸海域环境功能区的关系；
- d) 兼顾各类环境介质站位的相互协调。

环境质量监测站位布设一般采用网格法，环境功能区监测站位一般设在环境功能区的中心位置，污染影响监测站位布设一般采用收敛型集束式（近似扇形）。

监测站位布设时还应注意：陆域直排海污染源环境影响监测和大型海岸工程环境影响监测等专题监测的对照站位应设在基本不受该类污染源或海岸工程的污染影响处，并避开主要航线、锚地、海上经济活动频繁区、排污口附近海区；沉积物质量监测站位布设时要考虑入海径流和潮汐作用的影响，一般与水质监测站位相一致；生物监测站位依据污染源、生物栖息环境状况，与水质、沉积物质量站位相协调。

#### 4.3.3 监测内容、项目及其分析方法

根据监测目的和性质，确定监测内容。近岸海域环境监测的监测内容一般包括海水水质、沉积物质量、海洋生物及潮间带生态监测、生物体污染物残留量和简易水文气象等。

根据监测目的和监测海域的环境特征，选择监测项目。

监测项目选择的参考原则为：

- a) 影响面广、持续时间长的海域主要超标污染指标和不易被微生物分解并能使海洋动植物发生病变的污染物应作为首选监测项目；
- b) 污染物入海量大，且被历年监测调查证实的海域主要污染物应选为监测项目；
- c) 监测海域特征污染物和根据社会经济发展确定的潜在主要污染物应选为监测项目；
- d) 选择的监测项目，在实施阶段有可靠、成熟的监测方法和监测设备支持，并能保证获得有意义的监测结果；
- e) 监测所获得的数据要有可评价的标准或可通过比较分析能作出确定的解释和判断，否则这类参数所获得的监测结果将失去其现实意义（科研监测除外）。

根据现有实验室条件选择符合有关技术标准的分析方法。首先选用国家标准分析方法，其次选用统一分析方法或行业分析方法。如尚无上述分析方法时，可采用 ISO、美国 EPA 和日本 JIS 方法体系等其他等效分析方法，但应经过验证合格，其检出限、准确度和精密度应能达到质量控制要求。

#### 4.3.4 监测频率

根据监测目的、性质和内容，确定监测频率与时间。

#### 4.3.5 进度安排

根据监测任务的需要，明确监测过程中准备工作、外业采样、实验室分析、数据汇总整理、报告编写、成果鉴定或验收等各阶段的时间进度安排。

#### 4.3.6 组织分工

根据监测内容和项目，明确监测任务各承担单位或岗位的职责和任务，一般分单位间的组织分工和单位内各工作岗位的组织分工。明确项目总负责人或首席科学家、各工作岗位的负责人和责任人及其职责和任务。明确各个环节的工作流程、注意事项与安全保障要求。

#### 4.3.7 数据管理

根据监测报告制度、或业务主管部门的规定、或与监测任务委托方签定的技术合同要求，对监测任务承担单位提出监测资料内容、形式和时间的上报或归档要求。

#### 4.3.8 质量保证

对监测工作全过程，包括准备工作、样品采集、处理和运输、实验室分析、数据处理等各个环节，规定质量保证措施。对于近岸海域环境监测，应特别注意监测用船和采样设备的防玷污处理。

#### 4.3.9 监测成果形式

根据监测任务的要求，明确监测成果的形式，一般由上级业务主管部门或监测任务委托方确定。

#### 4.3.10 经费预算

根据监测内容、项目、监测频次和预计样品数量，估算监测所需经费。一般包括监测用船租用（含油料消耗）、外业作业人员的旅差与伙食补贴等、样品采集和分析测试、监测方案和监测报告编制、不可预计费（基于海上作业影响因素的复杂性）、税金等。

## 5 海上调查采样安全保障要求

## 5.1 海上采样人员安全要求

- a) 出海调查人员应熟悉所用船舶的船舶应变部署系统，掌握应变部署和自救办法，掌握消防知识及消防器材的使用方法；
- b) 采样作业须待到船舶稳定后方可进行；
- c) 采样作业期间，在船舷操作人员必须穿戴工作救生衣，并带好安全帽，任何人员禁止穿拖鞋上甲板；
- d) 夜间作业，甲板上每个岗位至少二人，禁止单独上甲板操作；
- e) 在每个作业区各设安全监督员一名，其职责为监督和督促工作人员按安全要求进行操作；
- f) 航次期间，船舶靠泊港口、码头后，所有人员不准随意上岸，需上岸的人员须经得有关领导同意后方可上岸，并在规定时间内及时回船，并须 3 人以上结伴同行。

## 5.2 海上调查采样注意事项

- a) 船舶到监测站位前 5 分钟，各采样岗位有关人员应进入准备状态；
- b) 海上作业必须防风浪袭击，甲板上堆存的装备、物品必须用绳索捆绑固定，必要时加盖防雨布；
- c) 实验室仪器、试剂等均应预先固定，防止翻倒，玻璃器皿等要防止滑落、打翻；
- d) 防火、防爆、设备保护及事故救护等应遵守船舶的各项安全管理规定。

# 6 质量保证与质量控制

## 6.1 基本要求

### 6.1.1 组织机构

从事海洋环境监测的机构须通过实验室资质认定，具备全程质量保证和质量控制的运行机制，执行监测质量控制与保证的规定和要求，对监测的全过程进行质量控制。

### 6.1.2 人员

- a) 进行海洋环境监测的监测人员须经过技术培训，具备资格证书方可上岗；没有上岗证的人员，只能在持证人员的指导和监督下开展工作，其工作质量由持证人负责。
- b) 从事海上作业及分析的科研人员必需经过海上安全的专门训练。

### 6.1.3 仪器设备

- a) 所有在监测过程中使用的计量检测器、设备和计量器具等监测仪器须进行检定、校准或核查，且在有效期内使用；
- b) 船用仪器设备必须在出航前对其进行全面检查和调试，确认合格后方可使用；
- c) 采样设备必须采取防玷污措施；
- d) 配备足够的备用仪器设备。

### 6.1.4 监测用船

- a) 充分的安全性能，特别对于非专业监测船，要求在适航的条件下使用；
- b) 要求船体结构牢固，抗浪性强，续航力大于一周和航速满足采样要求，开展生物监测的要求装有可变螺距和减摇装置，具有稳定的 2~3 节慢速性能；
- c) 合适的样品采集用甲板及机械设备；
- d) 准确可靠的导航定位系统和通讯系统；

- e) 设可控排污装置，减少船舶自身对采集样品的影响；
- f) 专用监测船实验室设置符合实验室基本要求（位置和空间、供水和排水、电源、照明和通风、冷藏装置、高压气瓶装置等）。

## 6.2 样品采集质量保证

### 6.2.1 水质

- a) 采样前，应检查试剂空白和样品瓶的空白。对易玷污测项的样品瓶，洗涤后抽查 10%（不得少于 2 个）进行空白测试，若测定结果大于检出限，应查找原因，若是由试剂引起，则更换试剂，若是由样品瓶引起的，则该批项目样品瓶须重新洗涤，直至测试合格；
- b) 水质采样应在前甲板采集，以减少污染影响；
- c) 水质样品采集采用现场空白样、现场平行样、现场加标样或质控样进行样品采集、贮运过程中的质量控制；采样质量控制样品数量应为水样总数的 10%~20%，其固定剂的添加、运输保存、分析与样品同等处理；
- d) 现场空白样，一天不得少于一个，测定结果应小于该项目分析方法的最低检出限，并与实验室空白比较无显著差异。现场平行样应占样品总量的 10%以上，每批样品不少于 2 组，现场加标样或质控样应占样品总量的 10%以上，每批样品不少于 2 个。现场平行样和现场加标样或质控样的合格判定可参考表 1 执行。

表 1 实验室质量控制参考标准

| 分析结果所在数量级         | 平行双样相对偏差允许限(%) | 精密度(%)   |          | 准确度(%) |        |        |
|-------------------|----------------|----------|----------|--------|--------|--------|
|                   |                | 室内相对标准偏差 | 室间相对标准偏差 | 加标回收率  | 室内相对误差 | 室间相对误差 |
| 10 <sup>-4</sup>  | 1.0            | ≤5       | ≤10      | 95~105 | ≤±5    | ≤±10   |
| 10 <sup>-5</sup>  | 2.5            | ≤5       | ≤10      | 90~110 | ≤±5    | ≤±10   |
| 10 <sup>-6</sup>  | 5              | ≤10      | ≤15      | 90~110 | ≤±10   | ≤±15   |
| 10 <sup>-7</sup>  | 10             | ≤10      | ≤15      | 80~110 | ≤±10   | ≤±15   |
| 10 <sup>-8</sup>  | 20             | ≤15      | ≤20      | 60~110 | ≤±15   | ≤±20   |
| 10 <sup>-9</sup>  | 30             | ≤15      | ≤20      | 60~120 | ≤±15   | ≤±20   |
| 10 <sup>-10</sup> | 50             | ≤20      | ≤25      | 60~120 | ≤±20   | ≤±25   |

### 6.2.2 沉积物质量

沉积物样品采集用现场采平行双样进行质量控制，平行样应占样品总量的 10%以上，当样品总数小于等于 10 个时，可只采集 1 个现场平行样。

### 6.2.3 微生物、叶绿素 *a*

微生物、叶绿素 *a* 样品采集用现场平行双样进行质量控制，平行样应占样品总量的 10%以上，样品总数小于等于 10 个，可只采集 1 个现场平行样。

## 6.3 实验室质量控制

### 6.3.1 水质

- a) 水质监测质量控制采用平行样分析、加标样分析、标准样品分析、质控样分析等方法；
- b) 平行样测定率应达到 10%以上，加标样、标准样品、质控样测定率应达到 10%~20%，当样品数量少于 10 个时，每批样品测定数不少于 1 组或 1 个；
- c) 水质平行样的相对偏差允许值，如原方法无此规定，均按表 1 执行。样品加标回收

- 率，不得超出方法给出的范围值。若无此规定，均按表 1 执行；
- d) 标准样品的测试结果应在给定保证值的范围内。质控样品测试结果相对误差允许值可参考表 1 执行，或按分析质量控制图来控制；
  - e) 每批平行样合格率在 90%以上，分析结果有效；合格率为 70~90%时随机抽 30%的样品进行复查，复查结果与原结果总合格率达 90%以上时，结果有效；合格率为 50~70%时，应复查 50%的样品，累计合格率达 90%以上时，结果有效；合格率小于 50%时，需重新取样分析；上报数据时，按平行双样结果的均值计算；
  - f) 当质控样超出允许误差时，应重新分析超差的质控样并随机抽取一定比例样品进行复查，如复查的质控样品合格且复查样品的结果与原结果不超出平行双样允许偏差，则原分析结果有效，如复查的质控样仍不合格，表明本批分析结果准确度失控，分析结果不得接受，应找出原因加以排除后，再行分析。

### 6.3.2 沉积物质量

- a) 沉积物质量控制采用平行样分析、标准样品分析等方法，可根据具体情况，采用密码或明码两种方式；
- b) 从分析样中按表 2 比例任意抽取检查样，分别另编样品号，与原样品同等测试；

表 2 沉积物分析抽取检查样比例

|             |       |       |     |
|-------------|-------|-------|-----|
| 分析样个数       | <10   | 10~30 | >30 |
| 检查样抽取百分数(%) | 20~50 | 10~20 | 10  |

- c) 沉积物平行样（包括抽查样）的相对偏差允许值，均按表 3 执行。每批平行样合格率为 90%以上，分析结果有效；合格率为 70~90%时随机抽 30%的样品进行复查，复查结果与原结果总合格率达 90%以上时，结果有效；合格率为 50~70%时，应复查 50%的样品，累计合格率达 90%以上时，结果有效；合格率小于 50%时，超差的样品需重新称样进行测定，直至结果合格为止；上报数据时，按平行双样结果的均值计算。

表 3 沉积物平行双样相对偏差表

|            |           |           |           |           |           |           |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 分析结果所在数量级  | $10^{-4}$ | $10^{-5}$ | $10^{-6}$ | $10^{-7}$ | $10^{-8}$ | $10^{-9}$ |
| 相对偏差允许限(%) | 4         | 8         | 15        | 20        | 30        | 40        |

- d) 每批样品应插入 2~3 个海洋沉积物标准物质进行分析，用于检验有无系统误差，样品数量较少时，不应少于 1 个。

### 6.3.3 海洋生物

- a) 微生物在同类同批的水样中，选出最先的 15 个阳性水样由同一实验人员作平行双样分析，试验结果列于表 4。表中  $n_1$ 、 $n_2$  为双样分析的两组数据，如果任一双样结果中有一个为零，则将  $n_1$ 、 $n_2$  均加 1，再计算对数值。

表 4 精密度判断值的计算

| 水样号 | 双样试验结果 |     | 双样试验结果的对数值 |        | 对数值的差距 Rlg |
|-----|--------|-----|------------|--------|------------|
|     | n1     | n2  | Lgn1       | Lgn2   | lgn1-lgn2  |
| 1   | 89     | 71  | 1.9494     | 1.8513 | 0.0981     |
| 2   | 38     | 34  | 1.5798     | 1.5315 | 0.0483     |
| 3   | 58     | 67  | 1.7634     | 1.8261 | 0.0627     |
| ... |        |     |            |        |            |
| ... |        |     |            |        |            |
| ... |        |     |            |        |            |
| 14  | 7      | 6   | 0.8451     | 0.7782 | 0.0669     |
| 15  | 110    | 121 | 2.0414     | 2.0828 | 0.0414     |

计算:

$$\begin{aligned} \sum R_{lg} &= 0.0981+0.0483+0.0627+\dots+0.0669+0.0414 \\ &= 0.71889 \end{aligned}$$

$$\bar{R} = \frac{\sum R_{lg}}{n} = \frac{0.71889}{15} = 0.0479$$

$$\text{精密度判断值} = 3.27 \bar{R} = 3.27 \times 0.0479 = 0.1566$$

取待测水样中的 10%，做双样分析，按上所述计算结果。当对数值的差值大于  $3.27 \bar{R}$ （精密度判据）时，表示试验的精密度已失控，须废弃自上一次精密度检查之后的双样试验结果，并找出原因加以纠正后，方可继续监测水样。

定期用最新获得的 15 对双样试验数据计算出最新的精密度判据值  $3.27 \bar{R}$ ，用以比较和检查控制精密度的程度。精密度检验的实例见表 5。

表 5 微生物监测双样计数的精密度检验

| 编号 | 试验日期 | 双样试验结果 |     | 双样试验结果的对数值 |        | 对数值的差距 Rlg | 差距能否接受              |    |
|----|------|--------|-----|------------|--------|------------|---------------------|----|
|    |      | n1     | n2  | Lgn1       | Lgn2   |            | $3.27 \bar{R}_{lg}$ | 判断 |
| 1  | 8.29 | 71     | 65  | 1.8513     | 1.8129 | 0.0384     | 0.1256              | A  |
| 2  | 8.30 | 110    | 121 | 2.0414     | 2.0828 | 0.0414     | 0.1354              | A  |
| 3  | 8.31 | 73     | 50  | 1.8633     | 1.6990 | 0.1643     | 0.5373              | U  |

计算：1)  $3.27 \times 0.0384 = 0.1256$

判断：∵  $0.1256 < 3.27 \bar{R} < 0.1566$

∴ 可接受 (A)

2)  $3.27 \times 0.0414 = 0.1354$

∵  $0.1354 < 3.27 \bar{R} < 0.1566$

∴ 可接受 (A)

3)  $3.27 \times 0.1643 = 0.5373$

∵  $0.5373 > 3.27 \bar{R} > 0.1566$

∴ 不可接受 (U)

- b) 叶绿素 *a* 取 10%~20% 的样品进行平行双样分析, 其平行双样相对偏差要求同水质;
- c) 海洋生物种类分类系统按 (GB/T17826) 执行。原则上生物的分类鉴定, 尤其是优势种, 应鉴定到种的水平上并计数, 确实鉴定不到种的, 可上升至上一级分类单位。鉴于海洋生物种类繁多, 且地区间差异较大, 故宜采用实验室内或实验室间互校的办法。要求不同鉴定人员对固定种类所鉴定的误差不超过 10%。

#### 6.3.4 生物体污染物残留量

生物体污染物残留量质量控制同 6.3.2 沉积物质量。

### 6.4 选用分析方法验证

#### 6.4.1 基本要求

选用规定分析方法以外的其他方法, 在正式采用前应进行方法等效试验。基本内容包括校准曲线的统计检验和精密度、准确度的验证, 另外按照一般方法试验要求进行检出限估算。验证合格报批准后, 方能正式采用。

#### 6.4.2 校准曲线的统计检验

- a) 被测物的量 (自变量  $X$ ) 与信号 (因变量  $Y$ ) 两者相关程度的系数  $r$  一般应达到 0.999, 不应小于 0.99;
- b) 校准系列中最小浓度  $C_1$  应选在检出限附近;
- c) 校准系列各点测定值的偏离检验, 可按下式计算容许值:

$$\text{容许值} = \frac{|d_i|}{S_Y} \quad (4)$$

若容许值  $< 1.5$ , 表明无离群值; 若  $> 1.5$  须补测该浓度点, 直至满意。

其中:  $|d_i| = |Y_i - (a + bX_i)|$

$$b = \frac{S_{XY}}{S_{XX}}$$

$$a = \bar{Y} - b\bar{X}$$

$$r = \frac{S_{XY}}{\sqrt{S_{XX} \cdot S_{YY}}}$$

$$d_i = Y_i - (a + bX_i)$$

$$S_Y = \sqrt{\frac{(1-r^2)S_{YY}}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-2}}$$

$$\bar{X} = (1/n) \sum X_i, \quad \bar{Y} = (1/n) \sum Y_i$$

$$S_{XX} = \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2 / n$$

$$S_{YY} = \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2 / n$$

$$S_{XY} = \sum X_i Y_i - (\sum X_i)(\sum Y_i) / n$$



式中：浓度值  $X_i$ 、信号值  $Y_i$ 、相关系数  $r$ 、截距  $a$ 、斜率  $b$ 、残差  $d$ 、剩余标准差  $S_Y$ 、校准曲线系统点数  $n$ 。

d) 检验校准曲线是否通过原点，可按以下步骤：

——计算统计量 
$$t = \frac{a - a_0}{S_Y \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{S_{XX}}}} \quad (5)$$

——查  $t$  值：  $t_{\alpha(0.05, n-2)}$

——判定：若  $|t| < t_{\alpha(0.05, n-2)}$ ，则曲线通过原点。

### 6.4.3 精密度、准确度的验证

精密度、准确度的验证按以下步骤：

- 向天然样品中加入已知其含量的标准物质，要求加标后的浓度或含量应比原浓度高 0.5~2 倍；
- 测定空白、标准物、天然样品、加标样品共四组，每组测平行双样，连续测定三批；
- 按测定结果计算  $RD$ 、 $RSD$ 、 $P$ 。

相对偏差：
$$RD = \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \times 100\% \quad (6)$$

相对标准偏差：
$$RSD = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (7)$$

回收率：
$$P = \frac{C_i - C_0}{C_s} \times 100\% \quad (8)$$

式中：天然样品加标测定值  $C_i$ 、天然样品原有值  $C_0$ 、标准加入值  $C_s$ 。

平均回收率要求不应小于或大于表 1 加标回收率的给定值。海水分析平均相对偏差不应超出表 1 的给定值，沉积物和生物体分析按表 3 的给定值。相对标准偏差  $RSD$ ，应与原方法给定值相近。

## 7 数据记录与处理

### 7.1 原始记录

现场监测采样、样品保存、样品传输、样品交接、样品处理和实验室分析的原始记录是监测工作的重要技术资料，应在记录表格或记录本上按规定格式，对各栏目认真填写。记录表（本）应统一编号，个人不得擅自销毁，用毕按其保存价值，分类归档保存。

原始记录应字迹端正，不得涂抹。需要改正错记时，在错的数字上划一横线，将正确数字补写在其上方，并在其右下方盖章或签名，不得撕页。

海上现场采样原始工作记录应使用硬质铅笔书写，以避免被海水沾糊。

原始记录必须有填表人、测试人、校核人签名，并随监测结果同时报出。  
低于检出限的测试结果，用“<最低检出限（数值）”表示。

## 7.2 测量数据的有效数字及规则

表示测试结果的量纲及其有效数字位数，应参照该分析方法中具体规定填报。若无此规定时，一般一个数据中只准许末尾一个数字是估计（可疑）值。有效数字位数与所采用的测定方法、使用的仪器设备精度及待测物质含量有关，一般容量法和重量法可有4位有效数字，分光光度法、原子吸收法、气相色谱法等通常最多只有3位有效数字，当待测物质含量较低时只有2位有效数字。带有计算机处理的分析仪器，其打印或显示结果的数字位数较多时并不代表其有效位数的增加。在一系列操作中，使用多种计量仪器时，有效数字以最少一种计量仪器的位数表示。

## 7.3 数据处理

数值修约执行 GB 8170，对异常值的判断和处理执行 GB 4883。

监测数据产生后，在对数据准确性确认后进行必要的统计，其中未检出部分按检出限的1/2量参加统计计算。各要素的数据统计一般规则如下：

水质：各监测项目的平均值以算术均值表示（其中 pH 值一般不进行平均值计算，如需要按下列公式计算平均值），以样品个数为计算单元。超标率统计也以样品个数为计算单元。水质类别评价计算以站位为计算单元。

pH 值的平均值计算公式为： $pH_{\text{平均}} = -\log[H^+]_{\text{平均}}$  (9)

$$[H^+]_{\text{平均}} = \frac{\sum_{i=1}^n [H^+]_i}{n}$$
$$[H^+]_i = 10^{-pH_i}$$

式中： $pH_{\text{平均}}$  为参与统计的所有样品的 pH 值平均值

$pH_i$  为第  $i$  个样品的 pH 值， $n$  为样品个数。

沉积物质量：同水质，各监测项目的平均值以算术均值表示。

海洋生物：微生物的平均值以几何平均值表示，其他叶绿素  $a$ 、浮游生物、底栖生物及潮间带生物等项目的平均值以算术均值表示。

## 7.4 数据上报

全国近岸海域环境监测网数据上报采用二级报送方式，即承担全国近岸海域环境质量例行监测任务的网络成员单位将监测数据同时上报至各自所在海域的近岸海域环境监测分站和省环境监测中心（站）；各分站报送至中国环境监测总站和近岸海域环境监测中心站，近岸海域环境监测中心站报送至中国环境监测总站的双轨模式。

# 8 监测报告

## 8.1 基本要求

每项近岸海域环境监测工作任务（包括年度工作）完成后，应以科学的监测数据为基础，

用简练的文字配以图表正确阐述和评价监测海域的水文、水质、沉积物质量、海洋生物等环境质量现状，分析环境质量的变化原因、发展趋势及存在的主要问题，并针对存在的问题提出适当的对策与建议。报告编写要突出科学、准确、及时、可比和针对性，对质量分析体现综合性和严谨性。

## 8.2 主要内容

近岸海域环境监测报告应依据监测任务、目的、内容和具体要求编写，应包括以下全部或部分内容。

### a) 前言

项目任务来源、监测目的、监测任务实施单位、实施时间与时段、监测船只与航次及合作单位等的简要说明。

### b) 综述

概括阐述主要监测结果与评价分析结论，说明监测海域存在的主要环境问题。

### c) 监测海域环境概况

简述监测海域自然概况、沿海地区社会经济状况、海洋自然资源状况及开发利用情况、环境功能区划等。

### d) 监测工作概况

以图表说明监测区域与范围，监测站位布设并用具体经纬度表及监测站位图说明，监测时间与频率，监测内容（包括监测及观测项目、采样方法、分析方法和仪器设备），采用的评价标准、评价项目及评价方法，全过程的监测质量保证与质量控制情况及总体质控结论等。

### e) 近岸海域环境监测结果与现状评价

主要包括水文气象观测、水质、沉积物质量、海洋生物（微生物、叶绿素 *a*、浮游植物、浮游动物、底栖生物及赤潮生物）、生物体污染物残留量、潮间带生态、环境灾害（赤潮与污染事故）等监测结果与调查情况。

根据监测结果对近岸海域环境质量进行现状评价，主要包括水质、富营养化、沉积物质量、海洋生物、生物体污染物残留量、潮间带生态及海域环境功能区达标状况等。其中海洋生物评价内容应含生物数量及分布、物种多样性与生物多样性、生物群落结构与分布（种类、密度）状况、优势种类等内容；潮间带生态应含水质、沉积物质量、生物（生物多样性、生物群落结构与分布状况、特定/优势种类）等内容。

### f) 近岸海域环境质量趋势分析

针对近岸海域环境质量现状监测及评价结果，进行同一区域不同时段或多时段比较，不同区域同一时段比较，并进行必要的变化趋势分析与预测评价，包括区域内各指标在空间与时间上的变化原因分析。

### g) 近岸海域环境保护对策与建议

依据近岸海域环境质量现状评价及趋势分析结果，阐述存在的主要环境问题及其发展趋势，提出环境保护对策与建议。

### h) 监测结果统计报表

### i) 附图、附表、附件及参考文献

## 9 环境质量例行监测

### 9.1 水质监测

### 9.1.1 站位布设

近岸海域环境监测站位一般采用网格法布点, 兼顾海洋水团、水系锋面, 重要渔场、养殖场, 重要的海湾、入海河口, 环境功能区、重点风景区、自然保护区、废弃物倾倒区以及环境敏感区等具有典型性、代表性的海域, 必要时可适当增加站位密度, 并尽可能沿用历史监测站位。站位设置时尽量避开航道、锚地、海洋倾废区, 以及污染混合区。

### 9.1.2 监测时间与频率

水质监测一般每年二至三次, 时间大致为 3~5 月, 7~8 月, 10 月, 最后一期监测外业工作应在 10 月底前完成。

### 9.1.3 监测项目

- a) 必测项目: 水深、盐度、水温、悬浮物、pH、溶解氧、化学需氧量、生化需氧量、活性磷酸盐、无机氮(亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮)、非离子氨、汞、镉、铅、铜、锌、砷、石油类;
- b) 选测项目: 海况、风速、风向、气温、气压、天气现象、水色(嗅和味)、粪大肠菌群、浑浊度、透明度、漂浮物质、硫化物、挥发性酚、氰化物、六价铬、总铬、镍、硒、阴离子表面活性剂、六六六、滴滴涕、有机磷农药、苯并[a]芘、多氯联苯、狄氏剂、氯化物、活性硅酸盐、总有机碳、铁、锰。

### 9.1.4 样品采集与管理

#### 9.1.4.1 采样准备

采样监测用船要求见 6.1.4。

水质采样器应具有良好的注充性和密闭性, 材质要耐腐蚀、无玷污、无吸附, 能在恶劣气候和海况条件下操作。一般可采用抛浮式采水器采集石油类样品, Niskin 球盖式采水器采集表层水样, GO-FLO 阀式采水器进行分层采样, 也可结合 CTD 参数监测器联用的自动控制采水系统进行各层次水样的采集。

水样容器要选择合适的材质, 并专瓶专用, 以防样品交叉污染, 使用前必须彻底清洗, 并根据质量控制要求进行容器的空白检验, 检验合格方可使用。海水样品处理、保存和容器的洗涤方法见表 6。

表 6 海水样品处理、保存和容器的洗涤

| 测项    | 容器  | 样品量 (mL) | 处理方式         | 保存方法                             | 最长保存时间(h) | 容器洗涤 |
|-------|-----|----------|--------------|----------------------------------|-----------|------|
| pH    | P、G | 50       |              | 现场测定                             | 2         | I    |
| 水色    |     |          |              |                                  |           |      |
| 粪大肠菌群 | G   | 60       |              | 现场测定                             | 2         | I    |
| 悬浮物   | P、G | 1000     |              | 冷藏, 暗处保存, 最好现场过滤                 | 24        | I    |
| 浊度    | P、G | 50       |              | 冷藏, 暗处保存, 最好现场测定                 | 24        | I    |
| 溶解氧   | G   | 50-250   |              | 加 MnCl <sub>2</sub> 和碱性 KI, 现场测定 | 4~6       | I    |
| 化学需氧量 | P、G | 300      | 0.45μm 滤膜过滤* | 冷藏, 加硫酸 pH<2, -20℃冷冻, 最好现场测定     | 4~6 或 7d  | I    |
| 生化需氧量 | G   | 1000     |              | 冷藏, 最好现场测定                       | 6         | I    |
| 氨氮    | P、G | 50       | 0.45μm 滤膜过滤  | 现场测定或-20℃冷冻                      | 4~6 或 7d  | II   |
| 硝酸盐氮  | P、G | 50       | 0.45μm 滤膜过滤  | 现场测定或-20℃冷冻                      | 4~6 或 7d  | II   |
| 亚硝酸盐氮 | P、G | 50       | 0.45μm 滤膜过滤  | 现场测定或-20℃冷冻                      | 4~6 或 7d  | II   |

|          |      |          |              |                                   |          |     |
|----------|------|----------|--------------|-----------------------------------|----------|-----|
| 活性硅酸盐    | P    | 50       | 0.45μm 滤膜过滤  | 现场测定或-20℃冷冻                       | 4~6 或 7d | II  |
| 活性磷酸盐    | P、G  | 50       | 0.45μm 滤膜过滤  | 现场测定或-20℃冷冻                       | 4~6 或 7d | II  |
| 总有机碳     | G    | 100      | 0.45μm 滤膜过滤  | 加磷酸 pH<4, 冷藏,                     | 7d       | I   |
| 有机氯农药    | G    | 500      | 现场萃取         | 或加硫酸 pH<2, 冷藏                     | 7d       | III |
| 有机磷农药    | G    | 500      | 现场萃取         | 或加硫酸 pH<2, 冷藏                     | 7d       | III |
| 狄氏剂      | G    | 2000     | 现场萃取         | 冷藏                                | 10d      | III |
| 多氯联苯     | G    | 2000     | 现场萃取         | 冷藏                                | 7d       | III |
| 多环芳烃     | A    | 2000     | 现场萃取         | 冷藏                                | 7d       | III |
| 挥发性酚     | BG   | 500      |              | 加磷酸 pH<4,加 1 克 CuSO4              | 24       | I   |
| 氰化物      | G    | 500      |              | 加 NaOH, pH>12                     | 24       | I   |
| 硫化物      | G    | 1000     |              | 加 2ml 50g/L ZnAc 和 2ml 40g/L NaOH | 7d       | I   |
| 阴离子表面活性剂 | G    | 500      |              | 加硫酸 pH<2                          | 48       | III |
| 重金属      | P    | 500-1000 | 0.45μm 滤膜过滤  | 加硝酸, pH<2                         | 90d      | IV  |
| 石油类      | G    | 500-1000 |              | 加硫酸 pH<2, 现场萃取后冷藏                 | 48       | III |
| 汞        | G、BG | 100-500  | 0.45μm 滤膜过滤* | 加硫酸 pH<2                          | 90d      | IV  |
| 砷        | P    | 50-200   | 0.45μm 滤膜过滤  | 加硫酸 pH<2                          | 90d      | IV  |

注：(1) P—聚乙烯容器； G—玻璃容器； BG—硼硅玻璃容器； A—琥珀容器。

(2) 洗涤方法I表示：洗涤剂洗 1 次，自来水 3 次，去离子水 2~3 次；

洗涤方法II表示：无磷洗涤剂洗 1 次，自来水 2 次，1+3 盐酸浸泡 24 小时，去离子水清洗；

洗涤方法III表示：铬酸洗液洗 1 次，自来水 3 次，去离子水 2~3 次，萃取液 2 次；

洗涤方法IV表示：洗涤剂洗 1 次，自来水 2 次，1+3 硝酸浸泡 24 小时，去离子水清洗。

\* 如测试非过滤态，则不经过滤直接按上表保存方法进行样品处理。

#### 9.1.4.2 采样层次

采样层次如表 7。

表 7 采样层次

| 水深范围 (m) | 标准层次 (m)           |
|----------|--------------------|
| 小于 10    | 表层                 |
| 10~25    | 表层, 底层             |
| 大于 25    | 原则上分 3 层, 可视水深酌情加层 |

注：1、表层系指海面以下 0.1~1m；

2、底层，对河口及港湾海域最好取离海底 2m 的水层，深海或大风浪时可酌情增大离底层的距离。

#### 9.1.4.3 样品采集

- 项目负责人或首席科学家负责同船长协调海上作业与船舶航行的关系，在保证安全的前提下，航行应满足监测作业的需要；
- 按监测方案要求，获取样品和资料；
- 水样分装顺序的基本原则是：不过滤的样品先分装，需过滤的样品后分装：一般按 SS 和溶解氧（生化需氧量）→pH→营养盐→重金属→COD（其他有机物测定项目）→叶绿素 *a*→浮游植物（水采样）的顺序进行；如化学需氧量和重金属汞需测试非过滤态，则按 SS 和溶解氧（生化需氧量）→COD（其他有机物测定项目）→汞→pH→盐度→营养盐→其他重金属→叶绿素 *a*→浮游植物（水采样）的顺序进行；
- 在规定时间内完成应在海上现场检测的样品，同时做好非现场检测样品的预处理。采样时应注意：

- a) 在大雨等特殊气象条件下应停止海上采样工作；
- b) 船到站前 20 分钟，停止排污和冲洗甲板，关闭厕所通海管路，直至监测作业结束；
- c) 严禁用手玷污所采样品，防止样品瓶塞（盖）玷污；
- d) 观测和采样结束，应立即检查有无遗漏，然后方可通知船方启航；
- e) 遇有赤潮和溢油等情况，应按应急监测规定要求进行跟踪监测。

#### 9.1.4.4 样品标志和记录

采样前应对样品瓶作好唯一性标记。

采样瓶注入样品后，立即将样品信息在采样记录表中用硬质铅笔进行详细记录，要求内容齐全，各项内容应符合 7.1 要求。

#### 9.1.4.5 样品保存与运输

##### 9.1.4.5.1 基本要求

- a) 抑制微生物作用；
- b) 减缓化合物或络合物的水解及氧化还原作用；
- c) 减少组分的挥发和吸附损失；
- d) 防玷污。

##### 9.1.4.5.2 保存方法

- a) 冷藏（冻）法——样品在 4℃ 冷藏或将水样迅速冷冻，在暗处贮存，但冷藏温度要适宜，冷藏贮存海水样品不能超过规定的保存期；
- b) 充满容器法——采样时要使样品充满容器，盖紧塞子，加固不使其松动；
- c) 化学法
  - 加入化学试剂控制溶液 pH 值
  - 加抗菌剂
  - 加氧化剂
  - 加还原剂

水样保存的具体要求参见表 6。

##### 9.1.4.5.3 样品运输

空样容器送往采样地点或装好样品的容器运回实验室供分析，应采取多种措施，防止破碎，保持样品完整性，使样品损失降低到最小程度。除现场测定样品外，所有样品都应及时运回实验室。

样品运输过程中应注意以下几点：

- a) 样品装运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；
- b) 塑料容器要拧紧内外盖，贴好密封带；
- c) 玻璃瓶要塞紧磨口塞，然后用铝箔包裹，样品包装要严密，装运中能耐颠簸；
- d) 用隔板隔开玻璃容器，填满装运箱的空隙，使容器固定牢靠；
- e) 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；
- f) 不同季节应采取不同的保护措施，保证样品的运输环境条件；在装运的液体样品容器侧面上要粘贴上“此端向上”的标签，“易碎—玻璃”的标签应贴在箱顶上；
- g) 样品运输应附有清单，清单上注明：实验室分析项目、样品种类和总数；
- h) 设专门的样品保管室，并由专人负责样品及相应采样记录的交接，及时作好样品的保存与分析测试过程完成后的样品的清理；

i) 作好样品交接、保存与清理的过程记录。

### 9.1.5 分析方法

分析方法见附录 B、附录 C。

### 9.1.6 质量控制

按第 6 章的相关规定执行。

### 9.1.7 水质评价

#### 9.1.7.1 评价项目

一般选取 pH、溶解氧、化学需氧量、石油类、活性磷酸盐、无机氮、非离子氨、汞、铜、铅、镉、锌、砷等 13 项，也可根据不同的任务和实际需要作适当调整。

#### 9.1.7.2 评价标准

海水水质评价标准按 GB3097 执行，计算样品超标率时统一采用二类海水水质标准。

#### 9.1.7.3 评价方法

采用单因子污染指数评价法确定水质类别。

#### 9.1.7.4 结果表述

##### 9.1.7.4.1 海水类别比例

水质类别通常以百分比来表示。

##### a) 按站位计算

以某一类别的监测站位数与监测站位总数的比值来表示，即某一类别水质的站位数之和占有所有监测站位数总和的百分比。计算公式为：

$$\text{某类别海水的百分率}(\%) = \frac{\text{某类别水质站位数之和}}{\text{监测站位总数}} \times 100\% \quad (10)$$

##### b) 按面积计算

以达到某一类别水质标准的海域面积占监测海域总面积的比值来表示。各个监测站位代表一定的海域面积，用同一水质类别的面积之和，与所有站位所代表海域面积（即总面积）相比，得出百分比。计算公式为：

$$\text{某类别海水的百分率}(\%) = \frac{\text{某类别水质面积之和} (km^2)}{\text{监测海域面积总和} (km^2)} \times 100\% \quad (11)$$

##### 9.1.7.4.2 主要污染物的确定

在一定的区域内，根据各监测项目（除 pH、DO）的实际监测结果，与 GB3097 二类海水标准值比较，以超标倍数和超标率大小综合考虑来确定主要污染物，当超标项目较多时，列出超标倍数和超标率最大的 3 项为主要污染物。超标项目（pH 和 DO 两项除外）的超标倍数和超标率计算方法如下：

$$\text{超标倍数} = \frac{\text{某监测项目的均值}}{\text{该监测项目的二类标准值}} - 1 \quad (12)$$

$$\text{超标率}(\%) = \frac{\text{某监测项目超二类标准的样品数}}{\text{样品总数}} \times 100\% \quad (13)$$

##### 9.1.7.4.3 定性评价

a) 在描述某一监测站位海水水质状况时，按表 8 的 5 种方法表征：水质优、水质良好、

水质一般、水质差、水质极差。

表 8 海水水质级别表

| 水质类别  | 水质状况级别 |
|-------|--------|
| 一类海水  | 优      |
| 二类海水  | 良好     |
| 三类海水  | 一般     |
| 四类海水  | 差      |
| 劣四类海水 | 极差     |

b) 在描述某一区域整体水质状况时, 按表 9 的 5 种方法表征: 水质优、水质良好、水质一般、水质差、水质极差。

表 9 海水水质状况分级

| 确定依据  | 水质状况级别 |
|---|--------|
| 一类≥60%且一类、二类≥90%                                      | 优      |
| 一类、二类≥80%   | 良好     |
| 一类、二类≥60%且劣四类≤30%; 或一类、二类<60%且一至三类≥90%                | 一般     |
| 一类、二类<60%且劣四类≤30%; 或 30%<劣四类≤40%; 或一类、二类<60%且一至四类≥90% | 差      |
| 劣四类>60%   | 极差     |

c) 海水主要水质类别的确定

方法一: 以站位数来确定, 当某一水质类别的站位数所占比例达 50%及以上时, 则可以指出该区域海水以某一水质类别为主; 当最大比例的二个水质类别的站位数所占比例达 70%及以上时, 则该二个类别为主要水质类别。

方法二: 以测点面积来确定, 当某一海水类别的面积所占比例达 50%及以上时, 则可以指出该区域海水以某一水质类别为主; 当最大比例的二个水质类别的面积所占比例达 70%及以上时, 则该二个类别为主要水质类别。

当不满足以上条件时, 不评价主要水质类别。

#### 9.1.7.4.4 监测指标空间分布特征

监测指标空间分布特征评价是将不同区域按照监测指标监测结果的平均值进行排序, 以说明各区域的监测指标空间分布特征。

#### 9.1.7.4.5 富营养化状况

水质富营养化状况等级按表 10 等级划分指标来确定, 富营养化指数 E 的计算公式如下:

$$\text{富营养化指数 } E = \frac{\text{化学需氧量} \times \text{无机氮} \times \text{活性磷酸盐}}{4500} \times 10^6 \quad (14)$$

注: 化学需氧量、无机氮、活性磷酸盐浓度单位为毫克/升。

表 10 水质富营养等级划分指标

| 水质等级 | 贫营养 | 轻度富营养   | 中度富营养     | 重富营养       | 严重富营养  |
|------|-----|---------|-----------|------------|--------|
| 指数 E | E<1 | 1≤E<2.0 | 2.0≤E<5.0 | 5.0≤E<15.0 | E≥15.0 |

## 9.2 沉积物质量监测



### 9.2.1 站位布设

监测站位布设同水质监测站位，根据实际需要可适当调整。

### 9.2.2 监测时间与频率

沉积物监测一般每二年进行一次，采样时间宜安排在 5~8 月。

### 9.2.3 监测项目

- a) 必测项目：汞、镉、铅、锌、铜、砷、有机碳、石油类、粒度、六六六、滴滴涕、总氮、总磷；
- b) 选测项目：色（臭、味）、废弃物及其他、大肠菌群、粪大肠菌群、硫化物、氧化还原电位、铬、多氯联苯、沉积物类型等。

### 9.2.4 样品采集与管理

#### 9.2.4.1 样品的采集

##### 9.2.4.1.1 采样器和辅助器材

沉积物采样器一般要求用强度高、耐磨性能较好的钢材制成，使用前应除去油脂并清洗干净。根据不同需要，可采用掘式（抓式）采泥器、锥式（钻式）采泥器、管式采泥器和箱式采泥器。掘式（抓式）采泥器适用于采集较大面积的表层样品；锥式（钻式）采泥器适用于采集较少的沉积物样品；管式采泥器适用于采集柱状样品；箱式采泥器适用于大面积，一定深度沉积物样品的采集。

辅助器材一般包括绞车（电动或手摇绞车）、接样盘（木质或塑料制成）、塑料刀、勺、烧杯、记录表格、塑料标签卡、铅笔、记号笔、钢卷尺、接样箱等。

##### 9.2.4.1.2 样品容器选择与处理

用于贮存沉积物样品容器主要为广口硼硅玻璃瓶、聚乙烯袋或聚苯乙烯。聚乙烯和聚苯乙烯容器适于痕量金属样品的贮存。湿样测定项目和硫化物等样品的贮存不能采用聚乙烯袋，可用棕色广口玻璃瓶作容器。用于分析有机物的沉积物样品应置于棕色玻璃瓶中，瓶盖应衬垫洁净铝箔或聚四氟乙烯薄膜。聚乙烯袋的强度有限，使用时可用两只袋子双层加固并要使用新袋，不得印有任何标志和字迹。样品容器使用前须用（1+2）硝酸浸泡 2~3d，用去离子水清洗干净、晾干。

##### 9.2.4.1.3 表层样品采集操作

表层沉积物样品一般用掘式采泥器采集。具体操作：将采泥器与钢丝绳末端连接好，检查是否牢靠，测量采样点水深；慢速启动绞车，提起已张口的采泥器，用手扶送慢速放入水中，稳定后常速放至离底 3~5m，全速放入底部，然后慢速提升采泥器，离底后快速提升；将采泥器降至接样盘上，打开采泥器耳盖，轻斜采泥器使上部水缓缓流出，再进行定性描述和分装。

表层沉积物的分析样品一般取上部 0~2cm 的沉积物，采样量参照表 11。如一次采样量不足，应再次采样。

##### 9.2.4.1.4 柱状样的采集

垂直断面沉积物样品用重力采样器采集。具体操作：船到采样点后，先采集表层沉积物样品，以了解沉积物类型，若为沙质则不宜采柱状样；将采样管与绞车连接好，并检查是否牢固；慢速启动绞车，用手扶采样管下端小心送至船舷外，用钩将其慢慢放入水中；待采样管在水中停稳后，按常速将其降至离底 5~10m 处，视重力和沉积物类型而定，再以全速砸

入沉积物中；慢速提升采样管，离开沉积物后再快速提升至水面，出水面后减速提升，待采样管下端高过船舷后立即停车，用铁钩钩住管体将其转入船舷内，平放在甲板上；小心倾出管上部的积水，测量采样深度，再将柱状样缓缓挤出，按序接放在接样箱上，进行描述和处理；清洗采样管，备好待用；若柱状样品长度不够或重力采样管斜插入沉积物时，视情况重新采样。

沉积物柱状样大多用于科研监测，根据采样所在区域沉降速率及研究要求对样柱进行分段。一般样柱上部 30cm 内按 5cm 间隔、下部按 10cm 间隔（超过 1m 时酌定）用塑料刀进行分段，并根据研究要求对每段样品按纵向分成若干份进行相应项目的监测分析。

#### 9.2.4.2 样品的现场描述

样品分装前及时作好沉积物的颜色、嗅、厚度、沉积物类型等现象的描述，并详细记录。

#### 9.2.4.3 样品的标志和记录

样品瓶事先编号，装样后贴上标签，用记号笔将站号写在容器上，以免标签脱落弄乱样品；塑料袋上需贴胶布，用记号笔注明站号，并将写好的标签放入袋中扎口封存；并认真作好采样详细记录。

#### 9.2.4.4 样品的保存与运输

按下表保存条件进行样品分装和保存，样品容器要盖紧盖子，以避免任何玷污或蒸发。运输时注意防止容器破裂。

沉积物样品的保存条件见表 11。

表 11 沉积物样品的保存条件

| 项目      | 样品量 (g) | 贮存容器        | 贮存条件和时间      |
|---------|---------|-------------|--------------|
| 多氯联苯    | 40      | G-W(S), TFE | <4℃, 14d     |
| 有机氯农药   | 40      | G-W(S), TFE | <4℃, 14d     |
| 硫化物*    | 40      | G-W(S), TFE | <4℃, 14d 充氮气 |
| 汞*      | 50      | P-W、G-W     | <4℃, 14d     |
| 粒度*     | 50      | PE、PS       | <4℃, 180d    |
| 氧化还原电位  |         | PE、PS       | 立即测定         |
| 重金属     | 100     | P-W、G-W     | <4℃, 80d     |
| 有机碳，石油类 | 40      | G-W(S), TFE | <4℃, 7d      |

注：PE—聚乙烯；PS—聚苯乙烯；G-W—广口玻璃瓶；P-W—广口塑料瓶；(S)—用溶剂洗涤；TFE—衬帽；带\*者为湿样测定。

#### 9.2.4.5 样品制备

##### 9.2.4.5.1 测定重金属样品的制备

将聚乙烯袋中的湿样转到洗净并编号的瓷蒸发皿中，置于 80~100℃烘箱内，排气烘干。将烘干的样品摊放在干净的聚乙烯板上，用聚乙烯棒将样品压碎，剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸。将样品装入玛瑙钵中。放入玛瑙球，在球磨机上粉碎至全部通过 160 目。也可用玛瑙研钵手工粉碎，用 160 目尼龙筛加盖过筛，严防样品逸出。

将加工后的样品充分混匀，缩分分取 10~20g，放入样品袋（此袋上已填写样品的站号，层次等），送各实验室进行分析测定。其余样品盛入 250ml 聚乙烯瓶，盖紧瓶塞，留作副样保存。

##### 9.2.4.5.2 测定有机物样品的制备

将样品摊放在已洗净并编号的搪瓷盘内，置于室内阴凉的通风处，不时地翻动样品并把大块压碎，以加速干燥，制成风干样品，或直接将样品置于冷冻干燥机中风干。将风干样品摊放在聚乙烯板上，用聚乙烯棒将样品压碎，剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸。然后在球

磨机上粉碎或用瓷研钵手工粉碎至全部通过 80 目金属筛，注意加盖过筛，严防样品逸出。

将加工后的样品充分混匀，缩分分取 40~60g，放入样品袋（此袋上已填写样品的站号，层次等），送各实验室进行分析测定。其余样品盛入 250ml 磨口玻璃瓶，盖紧瓶塞，留作副样保存。

### 9.2.5 分析方法

推荐的分析方法见附录 D。

### 9.2.6 质量控制

按 6.2、6.3 等的相关规定执行。

### 9.2.7 沉积物质量评价

#### 9.2.7.1 评价项目

评价项目一般为汞、镉、铅、锌、铜、砷、有机碳、石油类等 8 项，也可根据不同的任务和实际需要作适当调整。

#### 9.2.7.2 评价标准

采用 GB18668。

#### 9.2.7.3 评价方法

用单因子污染指数评价法确定沉积物质量类别。

#### 9.2.7.4 结果表述

##### 9.2.7.4.1 沉积物质量类别比例

沉积物质量类别通常以百分比来表示。

##### a) 按站位计算

以某一类别的监测站位数与监测站位总数的比值来表示，即某一类别沉积物质量的站位数之和占所有监测站位数总和的百分比。计算公式为：

$$\text{某类别沉积物质量的百分率}(\%) = \frac{\text{某类别沉积物质量站位数之和}}{\text{监测站位总数}} \times 100\% \quad (15)$$

##### b) 按面积计算

以达到某一类别沉积物质量标准的海域面积占监测海域总面积的比值来表示。各个监测站位代表一定的海域面积，用同一沉积物类别的面积之和，与所有站位所代表海域面积（即总面积）相比，得出百分比。计算公式为：

$$\text{某类别沉积物质量的百分率}(\%) = \frac{\text{某类别沉积物质量面积之和} (km^2)}{\text{监测海域面积总和} (km^2)} \times 100\% \quad (16)$$

##### 9.2.7.4.2 主要污染物的确定

在一定的区域内，根据各监测项目的实际监测结果，与 GB18668 标准值比较，以超标倍数和超标率大小综合考虑来确定主要污染物，当超标项目较多时，列出超标倍数和超标率最大的 3 项为主要污染物。超标倍数和超标率计算方法如下：

$$\text{超标倍数} = \frac{\text{某监测项目的均值}}{\text{该监测项目的标准值}} - 1 \quad (17)$$

$$\text{超标率 (\%)} = \frac{\text{某监测项目超标样品数}}{\text{样品总数}} \times 100\% \quad (18)$$

#### 9.2.7.4.3 定性评价

- a) 在描述某一监测站位沉积物质量状况时，按表 12 的 4 种等级描述：沉积物质量优良、沉积物质量一般、沉积物质量差、沉积物质量极差。

表 12 沉积物质量级别表

| 沉积物质量类别  | 沉积物质量级别 |
|----------|---------|
| 一类沉积物质量  | 优良      |
| 二类沉积物质量  | 一般      |
| 三类沉积物质量  | 差       |
| 劣三类沉积物质量 | 极差      |

- b) 在描述某一区域整体沉积物质量状况时，按表 13 方法表征：沉积物质量优良、沉积物质量一般、沉积物质量差、沉积物质量极差。

表 13 沉积物质量分级

| 确定依据   | 沉积物质量级别 |
|--|---------|
| 优于二类沉积物质量比例 $\geq 85\%$                                    | 优良      |
| 优于二类沉积物质量比例 $< 85\%$ ，且劣三类沉积物质量比例 $\leq 30\%$              | 一般      |
| 优于二类沉积物质量比例 $< 85\%$ ，且 $\leq 30\%$ 劣三类沉积物质量比例 $\leq 50\%$ | 差       |
| 劣三类沉积物质量比例 $\geq 50\%$                                     | 极差      |

#### c) 主要沉积物质量类别的确定

方法一：以站位数来确定，当某一沉积物质量类别的站位数所占比例达 50%及以上时，则可以指出该区域沉积物质量以某一类别为主；当最大比例的二个沉积物质量类别的站位数所占比例达 70%及以上时，则该二个类别为主要沉积物质量类别。

方法二：以测点面积来确定，当某一沉积物质量类别的面积所占比例达 50%及以上时，则可以指出该区域沉积物质量以某一类别为主；当最大比例的二个沉积物质量类别的面积所占比例达 70%及以上时，则该二个类别为主要沉积物质量类别。

当不满足以上条件时，不评价主要沉积物质量类别。

#### 9.2.7.4.4 监测指标空间分布特征

监测指标空间分布特征评价是将不同区域按照监测指标监测结果的平均值进行排序，以说明各区域的监测指标空间分布特征。

### 9.3 海洋生物监测

#### 9.3.1 站位布设

监测站位应覆盖或代表监测海域，以最少数量的测站，满足监测目的需要和统计学要求；测站应考虑监测海域的功能区划和水动力状况，尽可能避开污染源；除特殊需要（因地形、水深和监测目标所限制）外，可结合水质或沉积物站位，采用网格或断面等方式布设；开阔海区，测站可适当减少，半封闭或封闭海区，测站可适当加密；监测站位一经确定，不应轻易更改，不同监测航次的监测站位应保持不变。

### 9.3.2 监测时间与频率

例行监测原则上每年按春、夏、秋、冬进行四期监测，考虑实际监测能力，监测频率可酌情跨年度安排，监测时间可与水质监测结合。

### 9.3.3 监测项目

a) 必测项目：浮游植物、大型浮游动物、叶绿素 *a*、粪大肠菌群、底栖生物(底内生物)；

b) 选测项目：初级生产力、赤潮生物、中小型浮游动物、底栖生物(底上生物)、大型藻类、细菌总数、鱼类回避反应。

### 9.3.4 样品采集与管理

#### 9.3.4.1 采样层次

微生物采表层样。

叶绿素 *a* 采样层次同水质。

浮游植物定量样品采集层次同水质，定量样品水样采集量 500ml 或 1000ml，定性样品采集离底 2m 垂直拖至表层。

浮游动物样品采集同浮游植物定性样品。

#### 9.3.4.2 样品采样

采样前的准备：根据调查项目、站位、层次，配备足量的样品瓶、固定剂及其他器材。选用合适的监测用船，具体要求见 6.1.4。

采样操作必须在船舶停稳以后才能进行，根据当时的气象及海流条件可适当调整采样的方位，以保证采样的方便、安全。

微生物采样使用无菌采水器，注意保证整个过程的无菌操作，避免玷污。

浮游生物采样使用浅水 I、II、III 型浮游生物网，拖网速度：下网不超过 1m/s；起网约 0.5m/s。

底内生物采样使用 0.1m<sup>2</sup> 的静力式采泥器，每站取 5 次；特殊情况下，不少于 2 次；若条件不许可，可使用 0.05m<sup>2</sup> 的采泥器，但需增加采样次数。

底上生物采样使用阿氏拖网，拖网速度控制在 2 节左右，每站拖网时间为 10min。

#### 9.3.4.3 样品固定、保存与运输

微生物样品采集后应尽快分析，时间不超过 2h，否则，应将样品置于冰瓶或冰箱中，但也不得超过 24h。

叶绿素 *a* 样品采集后要立即过滤，然后用铝箔将滤膜包裹起来，在 -20℃ 条件下干燥保存待测。

浮游植物水采样品加入 6~8% 的鲁戈氏液（碘片溶于 5% 碘化钾溶液中形成的饱和溶液），网采样品加入 5% (V/V) 的甲醛溶液，摇匀。

浮游动物样品采集后加入 5% (V/V) 的甲醛溶液，摇匀。

底栖生物样品采集后经现场海水冲洗干净，暂时性保存用 5~7% (V/V) 中性甲醛溶液，永久性保存用 75% (V/V) 丙三醇乙醇溶液或 75% (V/V) 乙醇。固定的样品，超过两个月未进行分离鉴定的，应更换一次固定液。

各类海洋生物样品的采集与保存方法见表 14。

表 14 各类海洋生物样品的采集与保存方法

| 测项           | 器具名称       | 适用范围及采集对象     | 采集方法 | 容器  | 样品量 (ml) | 贮存方法         | 贮存时间  |
|--------------|------------|---------------|------|-----|----------|--------------|-------|
| 微生物          | 无菌采水器      | 细菌等           | 表层   | G   | 500      | 4℃           | 24 小时 |
| 叶绿素 <i>a</i> | GO-FLO 采水器 | 叶绿素 <i>a</i>  | 分层   | P、G | 500~1000 | 避光, 干燥, -20℃ | 30 天  |
| 浮游动物         | 浅水 I 型     | 大型浮游动物和鱼卵、仔稚鱼 | 垂直拖网 | P、G | 500      | 加固定剂, 避光     | 永久    |
|              | 浅水 II 型    | 中、小型浮游动物      | 垂直拖网 | P、G | 500~1000 | 加固定剂, 避光     | 永久    |
| 浮游植物 (网采样品)  | 浅水 III 型   | 浮游植物          | 垂直拖网 | P、G | 200~500  | 加固定剂, 避光     | 永久    |
| 浮游植物 (水采样品)  | GO-FLO 采水器 | 浮游植物          | 分层   | P、G | 500      | 加固定剂, 避光     | 永久    |
| 底栖生物         | 阿氏拖网       | 底上生物          | 平拖   | P、G |          | 加固定剂, 避光     | 永久    |
|              | 静力式采泥器     | 底内生物          | 采泥   | P、G |          | 加固定剂, 避光     | 永久    |

注: P 为聚丙烯容器, G 为玻璃容器。

装有样品的容器在运往实验室的过程中, 应采取多种措施保持样品完整性, 防止破碎和倾覆; 样品运输应附有清单, 清单上注明分析项目、样品种类和数量。

#### 9.3.4.4 采样记录、样品交接

海洋生物样品采集过程中必须认真做好记录, 对于采样过程中出现的异常情况要作详细的记录。样品交接必须做好交接记录, 同时备案。

#### 9.3.5 分析方法

见附录 F。

#### 9.3.6 质量控制

参照 6.2、6.3 执行。

#### 9.3.7 海洋生物评价

##### 9.3.7.1 评价参数

浮游植物、浮游动物及底栖生物的种类组成 (特别是优势种分布)、种类多样性、均匀度和丰度以及栖息密度等。

##### 9.3.7.2 评价方法

海洋浮游生物、底栖生物用 Shonnon—Weaver 生物多样性指数法、描述法和指示生物法, 定量或定性评价海域环境对海洋浮游生物、底栖生物的影响程度。

多样性指数计算公式如下:

$$H' = -\sum_{i=1}^s \left( \frac{n_i}{N} \right) \text{Log}_2 \left( \frac{n_i}{N} \right) \quad (19)$$

式中： $S$  为样品中的种类总数；  
 $N$  为样品中的总个体数；  
 $n_i$  为样品中第  $i$  种的个体数。

### 9.3.7.3 评价标准

生物多样性指数评价指标见表 15。

表 15 生物多样性指数评价指标

| 指数 $H'$ | $H' \geq 3.0$ | $2.0 \leq H' < 3.0$ | $1.0 \leq H' < 2.0$ | $H' < 1.0$ |
|---------|---------------|---------------------|---------------------|------------|
| 生境质量等级  | 优良            | 一般                  | 差                   | 极差         |

### 9.3.7.4 结果表述

根据评价结果，确定海域环境对海洋生物的影响程度，即生物环境质量；通过定性或定量描述海域的生物种类、群落及结构组成，对照历史资料评价海洋浮游生物、底栖生物受海域环境影响的状况及变化趋势；根据指示生物种类的消失、出现、数量变化情况，评价海域环境特征污染物或环境质量状况及变化趋势。

## 9.4 潮间带生态监测

### 9.4.1 断面及测点布设

#### 9.4.1.1 布设原则

- a) 选取人为影响小、具代表性的地点；
- b) 断面位置有陆上标志，走向与海岸垂直；
- c) 力求包括不同的环境如岩岸、沙滩、泥沙滩、泥滩。

#### 9.4.1.2 布设方法

每一断面分潮带进行测点布设，高潮带布设 2 个测点，中潮带布设 3 个测点站，低潮带布设 1~2 个测点。

### 9.4.2 监测内容与项目

监测内容包括潮间带生物、沉积物质量和水质。

#### a) 必测项目

- 潮间带生物：种类、群落结构、生物量及栖息密度；
- 沉积物质量：有机碳、石油类、硫化物、沉积物类型；
- 水质：水温、pH、盐度、溶解氧、石油类、营养盐等。

#### b) 选测项目

- 沉积物质量：总汞、镉、铅、砷、氧化还原电位；
- 水质：化学需氧量、悬浮物质。

### 9.4.3 监测时间与频率

开展潮间带生态例行监测以前，应进行背景调查，综合调查拟监测断面春、夏、秋、冬四季潮间带生态背景情况。

实际监测可选取其中的 1 或 2 个季节进行，监测时间应在调查月的大潮汛期间进行。

#### 9.4.4 样品采集与管理

- a) 水质、沉积物质量样品的采集与管理参照 9.1.4、9.2.4 的要求；
- b) 潮间带生物样品采集与管理按 GB 17378.7 的有关规定进行。

#### 9.4.5 分析方法

参照附录 C、附录 D、附录 F 执行。

#### 9.4.6 质量控制

参照 6.2、6.3 执行。

#### 9.4.7 质量评价

##### 9.4.7.1 水质评价

参照 9.1.7。

##### 9.4.7.2 沉积物质量评价

参照 9.2.7。

##### 9.4.7.3 潮间带生物评价

按 9.3.7 确定的评价参数、评价方法、评价标准和结果表述进行。

##### 9.4.7.4 结果表述

根据水质、沉积物质量及潮间带生物，结合潮间带受人类干扰程度、生境损耗、感官指标，对照历史资料和现场调查资料，对目前的环境质量现状及变化趋势作出评价。

### 9.5 生物体污染物残留量监测

#### 9.5.1 站位布设

- a) 应能反映监测海域生物体受污染物影响的累积状况；
- b) 能代表不同类型的生境（潮间带、潮下带和近岸海区）；
- c) 尽可能避开污染源。

#### 9.5.2 监测频率和时间

在生物成熟期进行监测，每年监测一次。根据各地的具体情况，一般在 8~10 月进行，不同年份的采样时间尽可能保持一致。

#### 9.5.3 监测项目

- a) 必测项目：总汞、镉、铅、砷、铜、锌、铬、石油烃、六六六、滴滴涕。
- b) 选测项目：粪大肠菌群、多氯联苯（PCBs）、多环芳烃（PAHs）、麻痹性贝毒（PSP）。

#### 9.5.4 样品采集与管理

##### 9.5.4.1 种类选择

- a) 种类的选择应遵循以下原则：产量丰富，最好是食用的经济生物；本区域的定居者，生命周期要求为一年以上；有适当的大小，以提供足够的组织样品进行分析；对污染物有较强的积累能力。
- b) 种类以贝类为主，根据海区（滩涂）特征可增选鱼类、甲壳类和藻类。
- c) 根据我国海洋生物分布的特点，建议采样的贝类为贻贝、牡蛎、蚶类、蛤类、蛏类等；鱼类为黄鱼、梅童鱼、鲳鱼、鲱鱼、鲈鱼等；甲壳类为梭子蟹、螯、虾等；藻类为海带、紫菜、马尾藻等。具体种类可视当地实际情况确定。



#### 9.5.4.2 样品采集

- a) 采样地点：潮间带区域的贝类应定点采集；沿岸潮下带和近岸海域的贝类、鱼、虾、藻类样品在当地养殖场、渔船、渔港采集。
- b) 样品数量：贝类采集体长大致相似的个体约 1.5kg；大型藻类取样量约 100g；甲壳类、鱼类等生物的取样量约 1.5kg，以保证足够数量（一般需要 100g 肌肉组织）的完好样品用于分析测定。
- c) 所采样品用现场海水冲洗干净。用于细菌学指标检测的样品，采样全过程严格执行无菌操作。
- d) 登记和记录：样品采集后，要认真做好现场描述和样品登记编号。现场描述内容包括生物个体的大小、颜色、死亡数量、机械损伤或其他异常个体，记录生物个体的生活环境等。生物样品的名称一律用俗名和学名同时记录，样品登记时按顺序编号进行填写，记录时间、栖息地点、采集的生物名称，记录时用铅笔。

#### 9.5.4.3 样品保存与运输

- a) 样品保存：所采生物样应放入双层聚乙烯袋中冰冻保存（-10℃~-20℃）；用于细菌学指标检测的样品，放入冰瓶冷藏（0~4℃）保存且不得超过 24h。
- b) 样品运输：样品采集后，若长途运输，需把样品放入冰箱中，始终让其处于低温状态并防止玷污。

#### 9.5.4.4 样品处理

贝类取软体组织（可食部分），鱼类取肌肉部分，虾类、蟹类取可食部分（去壳），藻类去附着器。然后放入高速组织捣碎机内制成匀浆备用。用于细菌学指标检测样品处理所用的器具必须经灭菌处理。

#### 9.5.5 分析方法

参照附录 E 执行。

#### 9.5.6 质量控制

参照 6.2、6.3 中的有关规定进行。

#### 9.5.7 质量评价

##### 9.5.7.1 评价项目

评价项目为总汞、镉、铅、砷、铜、锌、铬、石油烃、六六六、滴滴涕等。

##### 9.5.7.2 评价标准

- a) 海洋贝类生物质量评价执行 GB18421；
- b) 鱼类及甲壳类评价参照全国海岛资源调查简明规程（1990 年）中《海洋生物内污染物评价标准》的规定执行。

##### 9.5.7.3 评价方法

采用单因子污染指数评价法。

##### 9.5.7.4 结果表述

根据相关标准确定海洋生物体污染物残留量是否超标及质量类别。

## 10 专题监测

## 10.1 环境功能区环境质量监测

### 10.1.1 适用范围

本专题适用于对近岸海域环境功能区的环境监测与评价。其目的是为了掌握近岸海域环境功能区的环境状况，进行环境功能区的达标评价与考核。

### 10.1.2 站位布设

监测站位布设的基本原则为每个近岸海域环境功能区均有代表其环境状况的监测站位，且每个功能区内的监测站位能覆盖所属功能区的全部区域。站位布设的具体方法如下：

- a) 面积在  $5\text{km}^2$  以上的环境功能区，至少布设 1 个监测站位。面积较大的环境功能区，应根据海域的环境状况和自然特征，进行优化布设。
- b) 面积小于  $5\text{km}^2$  的环境功能区，如功能区内及附近有污染源，必须布设监测站位；如功能区内及附近没有污染源，且其附近有监测站位，其环境状况可参照邻近功能区的监测站位。
- c) 内部有污染源的环境功能区，至少有 1 个站位布设在排污口混合区的外边界上。

### 10.1.3 监测内容和项目

近岸海域环境功能区环境监测的监测内容为海水水质和沉积物质量。

海水水质的监测项目为 GB3097 中的所有项目，其中化学需氧量、活性磷酸盐、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮、石油类为必测项目，其他监测项目根据海域环境特征进行选择。

海洋沉积物质量的监测项目为 GB18668 中的所有项目，其中必测项目为有机碳和石油类，其他监测项目根据海域环境特征进行选择。

### 10.1.4 分析方法

参照附录 C、附录 D。

### 10.1.5 监测频率和时间

参照 9.1.2 和 9.2.2 执行。

### 10.1.6 样品采集与管理

参照 9.1.4 和 9.2.4 执行。

### 10.1.7 质量控制

参照 6.2 和 6.3 执行。

### 10.1.8 环境功能区达标评价

#### 10.1.8.1 达标评价内容

近岸海域环境功能区达标评价的内容主要为环境功能区的达标率和超标项目。

#### 10.1.8.2 达标评价项目和标准

环境功能区达标评价项目为海水水质和海洋沉积物中所有实际监测项目。

环境功能区达标评价标准为所评价的功能区的海水水质保护目标相对应的 GB3097 和 GB18668 标准值。按照海域的不同使用功能和环境保护目标，海水水质分为四类，海洋沉积物质量分为三类。两者相对应的关系为：一类海洋沉积物质量适用于一类和二类的海水水质标准适用区；二类海洋沉积物质量适用于三类海水水质标准适用区；三类海洋沉积物质量适用于四类海水水质标准适用区。

### 10.1.8.3 达标评价方法

#### 10.1.8.3.1 达标率计算方法

##### a) 站位评价法

评价环境功能区达标情况时，先评价功能区内每个监测站位是否达标，评价时以该监测站位的水质和沉积物的类别是否达到功能区类别所规定的相应标准为判断依据，如有一个要素不符合规定标准则为不达标，水质和沉积物类别全部符合规定标准的为达标。计算公式为：

$$\text{环境功能区达标率} = \frac{\text{所有达标监测站位所代表的水域面积之和}}{\text{区域内功能区面积之和}} \times 100\% \quad (20)$$

水质类别和沉积物类别评价方法分别参照 9.1.7 和 9.2.7。

##### b) 环境质量分布图评价法

评价图评价法是在已绘制出区域环境质量分布图的基础上，对照近岸海域环境功能区的环境质量目标图，得出环境功能区达标分析图，再从图中测算出达标的区域面积，从而计算出达标率。

#### 10.1.8.3.2 超标项目的确定方法

监测结果超过环境功能区所规定的相应标准值的评价指标，即为超标项目。

#### 10.1.8.4 结果表述

根据评价结果，阐述环境功能区的达标情况和主要超标项目。

## 10.2 海滨浴场水质监测

### 10.2.1 适用范围

本专题规定了海滨浴场水质监测的站位布设、监测项目、监测时间与频率、样品采集与管理、分析方法及评价方法等内容。

适用于海滨浴场的水质监测，不适用于浴池水质监测。

### 10.2.2 站位布设

根据海滨浴场的长度确定监测断面数。对于浴场长度在 2000m 及其以下的，在沐浴人群较集中区域设 2 个监测断面；在 2000m 以上 5000m 以下的，设 3 个监测断面；在 5000m 以上的，设 4 个监测断面。

根据海滨浴场宽度确定每个监测断面的监测站位。对于浴场宽度在 250m 及其以下的，在每个监测断面沐浴人群集中区域设 1 个监测站位；在 250m 以上 500m 以下的，在每个监测断面沐浴人群集中区域设 2 个监测站位；在 500m 以上的，在每个监测断面沐浴人群集中区域设 3 个监测站位。

### 10.2.3 监测项目

选择对沐浴人群健康有直接影响的水质指标作为海滨浴场水质监测项目。

a) 必测项目：水温、pH、石油类、粪大肠菌群及漂浮物质；

b) 选测项目：根据海滨浴场所处海域水质总体状况及海滨浴场附近入海污染物排放情况，选取有可能对沐浴人群身体健康产生不利影响的污染物作为选测项目。

### 10.2.4 监测时间与频率

监测时间一般为每年 7~9 月，每周监测 1 次，各地可根据气象及浴场实际情况适当延长或缩短监测时间和频率。

### 10.2.5 样品采集与管理

原则上采集高平潮时表层样。采样准备、样品标识、存放容器材质、样品保存与运输、样品交接、处置、记录等技术要求同近岸海域环境监测，参照 9.1.4 和 9.3.4 执行。

### 10.2.6 分析方法

参照附录 B、附录 C 执行。

### 10.2.7 质量控制

参照 6.2 和 6.3 执行。

### 10.2.8 海滨浴场游泳适宜度评价

海滨浴场游泳适宜度按表 16 进行分级，采用单因子评价法确定海滨浴场游泳适宜度。2 个及以上监测站位的以站位均值计算结果，均值计算方法参照 7.3 执行。

表 16 海滨浴场游泳适宜度评价分级指标

| 必测项目                |               |              |                    | 选测项目  | 水质                | 游泳适宜度 |             |
|---------------------|---------------|--------------|--------------------|-------|-------------------|-------|-------------|
| 水温℃                 | pH            | 粪大肠菌群<br>个/L | 漂浮物质               |       |                   |       | 石油类<br>mg/L |
| 26~29               | 7.8~8.5       | ≤100         | 海面不得出现油膜、浮沫和其他漂浮物质 | ≤0.05 | 符合 GB3097 第一类标准限值 | 优     | 最适宜游泳       |
| ≥22~<26<br>或>29~≤30 |               | 101~1000     |                    |       | 符合 GB3097 第二类标准限值 | 良     | 适宜游泳        |
| ≥20~<22<br>或>30~≤32 |               | 1001~2000    |                    |       | 一般                | 较适宜游泳 |             |
| <20 或>32            | <7.8<br>或>8.5 | >2000        | 海面无明显油膜浮沫和其他漂浮物质   | >0.05 | 劣于 GB3097 第二类标准限值 | 差     | 不适宜游泳       |

### 10.2.9 监测报告

海滨浴场水质监测报告格式见表 17，重点说明海滨浴场水质状况及其游泳适宜度。

表 17 海滨浴场水质监测报告格式

| 监测日期 | 城市名称 | 浴场名称 | 水质评价 | 游泳适宜度 | 影响适宜度<br>主要指标 | 备注 |
|------|------|------|------|-------|---------------|----|
|      |      |      |      |       |               |    |

## 10.3 陆域直排海污染源环境影响监测

### 10.3.1 适用范围

本专题规定了陆域直排海污染源对邻近海域环境影响的监测内容、方法和要求。适用于对沿岸海域有可能造成重大生态影响的陆源污染物排放对海域环境的影响监测，不适用于河口的环境影响监测。

### 10.3.2 站位布设

- 在可能受影响的范围内设站。水质站位以排污口为放射中心，按扇形布设。根据排污口的影响范围布设站位，站位数量一般不少于 6 个。
- 沉积物质量站位应从水质站位中选取，其数量可少于水质站位，但一般不少于 3 个。

- c) 海洋生物站位应从沉积物质量站位中选取，其数量一般等同于沉积物质量站位。
- d) 同时在附近海域设置 1~2 个对照站位。
- e) 在排污口附近区域布设 1~2 个潮间带生态监测断面，同时设 1 个对照断面。若沿岸有重要功能的湿地，应布设断面。

### 10.3.3 监测内容及项目

#### 10.3.3.1 监测内容

陆域直排海污染源环境影响监测内容包括水质、沉积物质量、海洋生物、特征污染物及其生态毒理、潮间带生态、生物体污染物残留量等。

#### 10.3.3.2 监测项目

- a) 必测项目
  - 特征污染物；
  - 水质：水温、盐度、pH、悬浮物、化学需氧量、无机氮（硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮）、非离子氨、活性磷酸盐；
  - 海洋生物：底栖生物、潮间带生物；
  - 沉积物质量：沉积物类型、石油类、有机碳等。
- b) 选测项目
  - 水质：生化需氧量、活性硅酸盐、总有机碳、铜、铅、砷、锌、镉、汞、粪大肠菌群；
  - 沉积物质量：总有机碳、硫化物、氧化还原电位、六六六、滴滴涕、多氯联苯 (PCBs) 等；
  - 海洋生物：叶绿素 *a*、细菌总数、粪大肠菌群、浮游植物、浮游动物、生物毒性试验、鱼类回避反应实验、生物体污染物残留量，大型藻类、鱼贝类病理学状况等。

#### 10.3.4 监测频率与时间

水质监测一般每年 1~2 次，监测月份一般为 3~5 月、8~10 月，具体采样时间应尽量安排在低平潮时监测。

沉积物质量、海洋生物结合水质监测进行。

潮间带生物及生物体污染物残留量一年监测 1 次，监测月份一般为 5~10 月。

#### 10.3.5 样品采集与管理

水质、沉积物质量、海洋生物、潮间带生态、生物体污染物残留量的样品采集与管理分别参照 9.1.4、9.2.4、9.3.4、9.4.4、9.5.4 执行。

#### 10.3.6 分析方法

水质、沉积物质量、生物体污染物残留量、海洋生物、潮间带生物分析方法参照附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 执行，生物毒性试验的分析方法参照 GB17378.7 执行。

#### 10.3.7 质量控制

质量控制参照 6.2、6.3 执行。

#### 10.3.8 环境影响评价

##### 10.3.8.1 评价方法

水质、沉积物、海洋生物、潮间带及生物体污染物残留量评价方法分别参照 9.1.7、9.2.7、

9.3.7、9.4.7、9.5.7 执行。

环境功能区达标评价参照 10.1.8。

#### 10.3.8.2 评价标准

水质类别执行 GB 3097。

沉积物质量执行 GB 18668。

环境功能区达标评价执行 GB 3097 和（或）GB 18668。

生物体污染物残留量评价参照 9.5.7.2。

海洋生物及潮间带生物评价标准分别参照 9.3.7、9.4.7.3。

#### 10.3.8.3 结果表述

根据相关标准确定水质、沉积物质量、生物体污染物残留量的超标情况及类别；用生物种类组成、群落结构，特别是优势种分布、种类多样性、均匀度和丰度以及栖息密度等，评价海域生物的污染程度。

必要时，根据生物的毒性试验结果对受纳水体的环境压力进行生态风险评估。

#### 10.3.9 监测报告

参照 8.2 相关内容。重点说明入海污染源的基本情况，分析对邻近海域产生影响的主要因子、影响范围、影响程度及可能导致的变化趋势。

### 10.4 大型海岸工程环境影响监测

#### 10.4.1 适用范围

本专题规定了大型海岸工程对海洋环境影响监测内容、方法和基本要求，适用于大型海岸工程在施工期及营运期对海域的环境影响监测及工程回顾性评价监测，竣工验收监测可参照执行。

#### 10.4.2 站位布设

站位布设要考虑延续性，如果监测范围内存在敏感区如红树林、珊瑚区、产卵区、繁殖区、索饵区、洄游区，应适当增加监测站位数。

- a) 水质：根据工程施工作业方式及工程使用功能，设置 3~5 个断面，以建设项目所处海域中心为主断面，在主断面两侧各设 1~2 个断面；每个断面设站位不少于 3 个。站位的间距，应遵循由内向外由密到疏的原则。
- b) 沉积物质量和海洋生物：可在每个水质断面中选取 1~3 个站位。
- c) 潮间带生态：在工程附近区域布设 1~2 个潮间带生态监测断面，同时设 1 个对照断面。若沿岸有重要功能的湿地，应布设断面。

#### 10.4.3 监测内容及项目

##### 10.4.3.1 监测内容

监测内容包括水质、沉积物质量、海洋生物、潮间带生态和生物体污染物残留量。

重点监测对象为海洋生物，尤其是对重要生物资源的栖息地、产卵繁殖场所的海洋生物影响监测。

##### 10.4.3.2 监测项目

- a) 必测项目  
——特征参数；

- 水质：水温、盐度、粪大肠菌群、溶解氧、pH、悬浮物、无机氮（硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮）、非离子氨、活性磷酸盐、活性硅酸盐、石油类；
- 沉积物质量：沉积物类型、石油类、有机碳；
- 海洋生物：粪大肠菌群、底栖生物，潮间带生物。

b) 选测项目

- 水质：透明度、铜、铅、锌、镉、汞；
- 沉积物质量：汞、镉、铅、锌、铜、铬、砷、硫化物、多氯联苯（PCBs）；
- 海洋生物：叶绿素 *a*、浮游动物、浮游植物；

c) ——生物体污染物残留量：总汞、镉、铅、砷、铜、锌、铬、石油烃、六六六、滴滴涕、粪大肠菌群、多氯联苯（PCBs）。

#### 10.4.4 监测时间与频率

在大型海岸工程开始施工前应进行环境质量本底调查。

工程施工期间及建成后，根据工程对海域的可能影响大小及海域环境功能区和环境敏感程度开展 1~3 次/年的监测。

如遇海岸工程施工或生产的特殊情况应及时进行临时跟踪监测。

#### 10.4.5 样品采集与管理

参照 9.1.4、9.2.4、9.3.4、9.4.4 执行。

#### 10.4.6 分析方法

水质、沉积物质量、生物体污染物残留量、海洋生物、潮间带生物分析方法参照附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 执行。

#### 10.4.7 质量控制

参照 6.2、6.3 执行。

#### 10.4.8 环境影响评价

##### 10.4.8.1 评价方法

水质、沉积物、海洋生物、潮间带及生物体污染物残留量评价方法分别参照 9.1.7、9.2.7、9.3.7、9.4.7、9.5.7 执行。

环境功能区达标评价参照 10.1.8。

##### 10.4.8.2 评价标准

水质类别及功能区达标要求执行 GB 3097。

沉积物质量执行 GB 18668。

潮间带生物及海洋生物评价参照 9.3.7。

#### 10.4.9 监测报告

参照 8.2 相关内容。监测报告重点是说清大型海岸工程不同施工阶段或营运期对环境的影响，定性描述建设项目对岸线、滩涂、海底地形的影响范围、影响程度，指出其潜在的危害性，为环境管理提供科学的建议和对策。

### 10.5 赤潮多发区环境监测

#### 10.5.1 适用范围

本专题给出了赤潮多发区环境监测的监测内容、方法和基本要求。

适用于我国近岸海域及沿岸养殖区等赤潮多发区的环境监测。

### 10.5.2 站位布设

- a) 站位设置尽量在被保护资源的附近区域，有水团代表性并设相应的对照点。
- b) 对照站位尽量设置在赤潮多发区域的边界外侧。
- c) 在赤潮多发区设固定站位，其他区域设随机性站位。
- d) 监测站位尽量与例行监测站位相一致。

### 10.5.3 监测区域、内容及项目

#### 10.5.3.1 监测区域

监测区域一般为赤潮多发区、重要海产增殖区以及其他区域。

#### 10.5.3.2 监测内容

监测内容包括水文气象、水质及海洋生物。

#### 10.5.3.3 监测项目

- a) 必测项目：浮游植物种类和数量、叶绿素 *a*、气温、水温、水色、透明度、风速、风向、盐度、溶解氧、pH、活性磷酸盐、无机氮（硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮）、非离子氨、活性硅酸盐。
- b) 选测项目：流速、流向，铁、锰、总有机碳、浮游动物、麻痹性贝毒（PSP）。

### 10.5.4 监测方式

#### 10.5.4.1 巡视性监测

在赤潮多发期对赤潮多发区和重点养殖区进行定期监测。

#### 10.5.4.2 应急监测

对已确认赤潮发生的区域进行跟踪监测，掌握赤潮发生的动态及变化趋势，并对赤潮带来的损失及危害进行调查评估。

### 10.5.5 监测时间与频率

#### 10.5.5.1 监测时间

监测时间应根据赤潮发生的历史资料及实际赤潮发生时间来进行确定。

#### 10.5.5.2 监测频次

- a) 巡视性监测原则上每 7 天进行一次。在赤潮发生的高危期，每 3 天进行一次；在养殖区域的赤潮高危期应每天进行一次监测。
- b) 应急监测视具体情况而定。原则上应进行连续跟踪监测，每隔 2~4 小时采样一次，直至赤潮消亡。如赤潮发生期较长，可适当延长间隔时间，但不得少于二天一次。

### 10.5.6 样品采集与管理

赤潮多发区环境监测水质、海洋生物样品采集与管理分别参照 9.1.4、9.3.4 执行。

### 10.5.7 分析方法

- a) 水文气象参数测定参照附录 B 执行。
- b) 水质的分析方法参照附录 C 执行。
- c) 海洋生物和麻痹性贝毒（PSP）的鉴定分析方法参照附录 F 执行。



### 10.5.8 质量控制

赤潮多发区环境监测的质量控制方法参照 6.2、6.3 进行。

### 10.5.9 赤潮发生的评判

当水色发生明显的异常，某一类生物的个体数量达到表 18 所列浓度值时，即可判断发生了赤潮。

表 18 赤潮评判标准

| 赤潮生物体长 ( $\mu\text{m}$ ) | 赤潮生物浓度 (个/ml)    |
|--------------------------|------------------|
| <10                      | $>10^4$          |
| 10~29                    | $>10^3$          |
| 30~99                    | $>2 \times 10^2$ |
| 100~299                  | $>10^2$          |
| 300~1000                 | $>3 \times 10$   |

赤潮的发生过程大致可分为以下四个阶段：

- 起始阶段，海水中有较高浓度的无机氮和无机磷，存在一定数量的赤潮生物或孢囊，水体表面现象不明显；
- 发展阶段，营养盐仍呈较高浓度，赤潮生物迅速繁殖，溶解氧及 pH 开始升高，水体颜色开始转变，不同于周围水体；
- 维持阶段，指赤潮现象出现后至临近消失时所持续的时间，溶解氧及 pH 明显升高，营养盐浓度逐渐下降，赤潮生物数量仍维持较高水平，后期营养盐消耗殆尽水体颜色较深；
- 消亡阶段，赤潮现象消失的过程，赤潮生物大量死亡，数量明显下降水体表面出现较多泡沫，营养盐浓度逐渐恢复。

### 10.5.10 毒性标准

发生赤潮后，应选择当地经常食用的主要经济贝类和海产品进行毒素监测，其控制限值标准（可食部分，湿重）为：麻痹性贝毒素（PSP） $80 \mu\text{g}/100\text{g}$ ；腹泻性贝毒素（DSP） $20 \mu\text{g}/100\text{g}$ ；记忆缺失性贝毒素（ASP） $2\text{mg}/100\text{g}$ ；神经性贝毒素（NSP） $20\text{MU}/100\text{g}$ 。若海产品中毒素超过以上限值应禁止食用和销售。

### 10.5.11 监测报告

监测报告分监测快报及专题监测报告两种。

- 监测快报根据环境监测报告制度报送，内容包括赤潮发生的时间、地点、面积、特征、种类及数量（若适用）、阶段、毒性、损害及变化趋势预测。
- 专题监测报告主要针对大规模赤潮、长时间或影响较大的赤潮进行专题调查分析，报告的信息应包括下列内容：目的意义、监测时间与范围、样品采集、分析方法、质量控制、监测结果、结论和参考文献。对现场监测到的赤潮必需详细叙述赤潮发生的时间、地点、范围、生物种类、生物毒性、生物密度，并探讨发生条件，调查赤潮造成的直接经济损失、间接经济损失，同时对海洋环境所产生的影响及对人类健康产生的危害和威胁等进行评估。

## 附录 A

(规范性附录)

### 近岸海域环境质量年度报告书格式与内容

#### A.1 文本规格

文本外形尺寸为 A<sub>4</sub> (210mm×297mm)

#### A.2 封面格式

第一行：报告题目，如中国近岸海域环境质量报告书；视题目长短可分行写（幼圆小初，加粗，居中）；

第二行：报告唯一性标识或编号（如 2004 年度）（小三号宋体，加粗，居中）

第三行插图：圆形绿色环保标志（徽章）（直径 3.5-4cm）

第四行：编制单位全称（如有多个单位可逐一列入，二号宋体，加粗，居中）；

第五行：××××年××月（小二号宋体，加粗，居中）；

以上各行间距应适宜，保持封面美观。

#### A.3 扉页内容

主持单位；

编制单位全称（加盖公章）；

编制人、校对人、审核人、签发人姓名；

以上各行字体大小、间距应适宜，保持封面美观。

#### A.4 近岸海域环境质量年度报告书编写内容

##### A.4.1 前言

任务来源与监测目的、监测任务实施单位、实施时间与时段、监测船只与航次及合作单位等简要说明。

##### A.4.2 综述

主要监测结论。

##### A.4.3 监测海域自然概况(如需要)

监测海域自然概况；

沿海地区社会经济状况；

监测海域的资源状况及开发利用情况；

监测海域的环境功能区类型、主要功能及保护目标（水质和沉积物质量目标）等。

##### A.4.4 监测工作概况

监测区域与范围；

监测站位布设（具体经纬度表与站位示意图）；

监测时间与频率；

监测内容（包括监测及观测项目、采样方法、分析方法和仪器设备）；

评价标准、评价项目及评价方法；

监测质量控制等。

##### A.4.5 环境各要素监测结果与现状评价（如需要可按要素再分章编排）

a) 水文气象观测结果

- b) 水质状况  
水质监测结果；  
富营养化状况；  
水质评价结果与近岸海域环境功能区达标情况。
- c) 沉积物质量状况  
监测结果；  
沉积物质量评价结果。
- d) 海洋生物状况  
海洋生物（叶绿素 *a*、浮游植物、浮游动物、底栖生物及赤潮生物）数量分布、种类、生物量或密度、生物多样性等监测结果；  
海洋生物（叶绿素 *a*、浮游植物、浮游动物、底栖生物）评价结果。
- e) 生物体污染物残留量  
监测结果；  
现状评价。
- f) 潮间带生态  
水质、沉积物质量、潮间带生物分布等监测结果；  
潮间带生态现状评价。
- g) 环境灾害（如需要）  
赤潮调查情况与监测结果；  
环境污染事故（溢油、化学品及有毒有害物质泄漏等）。

#### A. 4. 6 近岸海域环境质量趋势分析

主要指标（主要超标指标均值、超标率，富营养化指数，水质类别比例与面积，生物多样性指数等）的时间和空间变化趋势；

不同区域同时段比较；

同一区域不同时间段的比较；

与前一年度同期比较或多年度比较，并进行变化趋势分析；

环境功能区达标率比较；

变化趋势预测分析。

#### A. 4. 7 主要环境问题及环保对策与建议

存在的主要环境问题；

环保对策与建议。

附图、附表、附件（含参考文献）

## 附录 B

(规范性附录)

### 水文气象项目观测方法

水文气象各项目的观测方法如表 B.1 所示。

表 B.1 水文气象项目观测方法

| 观测项目    | 推荐的分析方法   | 最多有效位数 | 小数点后最多位数 | 检出限(量) | 采用标准       |
|---------|-----------|--------|----------|--------|------------|
| 水温      | 表层水温表法    | 3      | 1        | 0.1℃   | GB 17378.4 |
| 水色(嗅和味) | 比色法       | -      | -        | -      | GB 12763.2 |
|         | 感官法       | -      | -        | -      | GB 17378.4 |
| 水深      | 测深仪法或测深绳法 | 3      | 1        | 0.1m   | GB 12763.2 |
| 透明度     | 目视法       | 2      | 1        | 0.1m   | GB 17378.4 |
| 海况      | 目视法       | -      | -        | -      | GB 12763.2 |
| 风速      | 风速风向仪测定法  | 3      | 1        | 0.1m/s | GB 12763.2 |
| 风向      | 风速风向仪测定法  | 3      | 0        | 1°     | GB 12763.2 |
| 气温      | 干湿球温度计测定法 | 3      | 1        | 0.1℃   | GB 12763.3 |
| 气压      | 空盒气压表测定法  | 5      | 1        | 0.1hPa | GB 12763.3 |
| 天气现象    | 目视法       | -      | -        | -      | GB 12763.3 |

## 附录 C

(规范性附录)

### 水质监测项目分析方法

近岸海域水质各监测项目的监测分析方法如表 C.1 所示。

表 C.1 水质监测项目分析方法

| 观测项目      | 推荐的分析方法                 | 最多有效位数 | 小数点后最多位数 | 检出限(量)                    | 采用标准               |
|-----------|-------------------------|--------|----------|---------------------------|--------------------|
| pH        | pH 计法                   | 3      | 2        | 0.02(pH 值)                | GB 17378.4         |
| 粪大肠菌群     | 多管发酵法                   | 3      | 0        | 20 个/L                    | GB 17378.7         |
| 溶解氧       | 碘量滴定法                   | 3      | 2        | 0.32mg/L                  | GB 12763.4         |
|           | 便携式溶解氧仪法                |        |          |                           | GB/T 11913         |
| 盐度        | 盐度计法                    | 3      | 1        | 2                         | GB 17378.4         |
| 氯度        | 银量滴定法                   | 4      | 2        | 0.28mg/L-Cl               | GB 17378.4         |
| 浑浊度       | 浊度计法                    | 3      | 0        | 1 度                       | GB 17378.4         |
|           | 分光光度法                   | 3      | 0        | 1 度                       |                    |
| 漂浮物质      | 目测法                     | -      | -        | -                         |                    |
| 悬浮物       | 重量法                     | 3      | 1        | 0.8mg/L                   | GB 17378.4         |
| 化学需氧量     | 碱性高锰酸钾法                 | 3      | 2        | 0.15 mg/L                 | GB 17378.4         |
| 生化需氧量     | 五日培养法                   | 3      | 2        | 1.0 mg/L                  | GB 17378.4         |
|           | 两日培养法                   | 3      | 2        | 1.0 mg/L                  |                    |
| 活性磷酸盐     | 磷钼蓝分光光度法                | 3      | 3        | 0.001mg/L                 | GB 17378.4         |
|           | 流动注射比色法                 | 3      | 3        |                           | GB 12763.4<br>附录 I |
| 无机氮       | 亚硝酸盐氮：<br>盐酸萘乙二胺分光光度法   | 3      | 3        | 0.001mg/L                 | GB 17378.4         |
|           | 流动注射比色法                 | 3      | 3        |                           | 附录 H               |
|           | 硝酸盐氮：<br>镉柱还原法          | 3      | 3        | 0.003mg/L                 | GB17378.4          |
|           | 流动注射比色法                 | 3      | 3        |                           | 附录 H               |
|           | 氨氮：<br>靛酚蓝分光光度法         | 3      | 3        | 0.005mg/L                 | GB17378.4          |
|           | 流动注射比色法                 | 3      | 3        |                           | 附录 G               |
| 非离子氨(以氮计) | 按 GB3097-1997 附录 B 方法计算 | 3      | 3        | 0.001mg/L                 |                    |
| 活性硅酸盐     | 硅钼蓝法                    | 3      | 3        | 0.050mg/L                 | GB 17378.4         |
|           | 流动注射比色法                 | 3      | 3        |                           | 附录 J               |
| 氰化物       | 异烟酸吡啶啉酮分光光度法            | 3      | 3        | 0.004mg/L                 | GB 17378.4         |
| 挥发性酚      | 4-氨基安替比林分光光度法           | 3      | 3        | 0.001mg/L                 | GB 17378.4         |
| 硫化物       | 亚甲基蓝分光光度法               | 3      | 3        | 0.002mg/L                 | GB 17378.4         |
|           | 离子选择电极法                 | 3      | 3        | 0.003mg/L                 |                    |
| 阴离子表面活性剂  | 亚甲基蓝分光光度法               | 3      | 3        | 0.010mg/L                 | GB 17378.4         |
| 石油类       | 环己烷萃取荧光分光光度法            | 3      | 3        | 6.5×10 <sup>-3</sup> mg/L | GB 17378.4         |
|           | 紫外分光光度法                 | 3      | 3        | 0.050mg/L                 |                    |

| 观测项目   | 推荐的分析方法         | 最多有效位数 | 小数点后最多位数 | 检出限(量)                    | 采用标准               |
|--------|-----------------|--------|----------|---------------------------|--------------------|
| 汞      | 冷原子荧光法          | 3      | 3        | 0.002μg/L                 | GB 17378.4         |
|        | 冷原子吸收法          | 3      | 3        | 0.010μg/L                 | GB 17378.4         |
| 铜      | 无火焰原子吸收分光光度法    | 3      | 3        | 0.20μg/L                  | GB 17378.4         |
|        | 火焰原子吸收分光光度法     | 3      | 3        | 5.8μg/L                   |                    |
| 铅      | 无火焰原子吸收分光光度法    | 3      | 3        | 0.30 μg/L                 | GB 17378.4         |
|        | 火焰原子吸收分光光度法     | 3      | 2        | 18 μg/L                   |                    |
| 镉      | 无火焰原子吸收分光光度法    | 3      | 3        | 0.010μg/L                 | GB 17378.4         |
| 锌      | 火焰原子吸收分光光度法     | 3      | 2        | 3.1μg/L                   | GB 17378.4         |
| 六价铬    | 二苯碳酰二肼光度法       | 3      | 3        | 0.004mg/L                 | GB/T 7467          |
| 总铬     | 二苯碳酰二肼分光光度法     | 3      | 3        | 4μg/L                     | GB 17378.4         |
|        | 无火焰原子吸收分光光度法    | 3      | 3        | 0.40μg/L                  |                    |
| 铁      | 火焰原子吸收分光光度法     | 3      | 2        | 30 μg/L                   | GB/T 11911         |
| 锰      | 火焰原子吸收分光光度法     | 3      | 2        | 10 μg/L                   | GB/T 11911         |
| 镍      | 无火焰原子吸收分光光度法    | 3      | 3        | 0.5 μg/L                  | GB/T 11912         |
| 砷      | 原子荧光法           | 3      | 3        | 0.5μg/L                   | GB 17378.4         |
|        | 砷化氢-硝酸银分光光度法    | 3      | 3        | 0.4μg/L                   |                    |
| 硒      | 原子荧光法           | 3      | 3        | 0.2μg/L                   | 附录 K<br>GB 17378.4 |
|        | 荧光分光光度法         | 3      | 3        | 0.4μg/L                   |                    |
| 甲基对硫磷  | 气相色谱法           | 4      | 3        | 0.42 μg/L                 | GB/T 13192         |
| 马拉硫磷   | 气相色谱法           | 4      | 3        | 0.64 μg/L                 | GB/T 13192         |
| 六六六    | 气相色谱法           | 4      | 3        | $1.1 \times 10^{-3}$ μg/L | GB 17378.4         |
| 滴滴涕    | 气相色谱法           | 4      | 3        | $3.8 \times 10^{-3}$ μg/L | GB 17378.4         |
| 多氯联苯   | 气相色谱法           | 4      | 3        | $5.9 \times 10^{-3}$ μg/L | GB 17378.4         |
| 狄氏剂    | 气相色谱法           | 4      | 3        | 0.26 pg/L                 | GB 17378.4         |
| 总有机碳   | 总有机碳仪器法         | 3      | 1        | 0.03 mg/L                 | GB 17378.4         |
|        | 非分散红外吸收法        | 3      | 1        | 0.1 mg/L                  | GB/T 13193         |
| 苯并[a]芘 | 乙酰化滤纸层析-荧光分光光度法 | 3      | 3        | $2.5 \times 10^{-3}$ μg/L | GB/T 11895         |
|        | 液相色谱法           | 3      | 3        |                           | GB/T 13198         |
| 总氮     | 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法  | 3      | 3        | 0.05 mg/L                 | GB/T 11894         |
| 总磷     | 钼酸铵分光光度法        | 3      | 3        | 0.01 mg/L                 | GB/T 11893         |

## 附 录 D

(规范性附录)

### 沉积物质量监测项目分析方法

近岸海域沉积物质量监测各项目的分析方法如表 D.1 所示。

表 D.1 沉积物质量监测项目分析方法

| 观 测 项 目  | 推荐的分析方法      | 最多有效位数 | 小数点后最多位数 | 检出限(量)                 | 采用标准        |
|----------|--------------|--------|----------|------------------------|-------------|
| 含水率      | 重量法          | 3      | 2        | -                      | GB 17378.5  |
| 色(臭、味)   |              |        |          |                        |             |
| 废弃物及其他   |              |        |          |                        |             |
| 大肠菌群     |              |        |          |                        | GB/T 4789.3 |
| 粪大肠菌群    |              |        |          |                        | GB 17378.7  |
| 沉积物类型及粒度 | 沉积物粒度        | -      | -        | -                      | GB/T 13909  |
| 汞        | 冷原子荧光法       | 3      | 3        | $0.004 \times 10^{-6}$ | GB 17378.5  |
|          | 原子荧光法        | 3      | 3        |                        | GB 17378.5  |
|          | 冷原子吸收法       | 3      | 3        | $0.010 \times 10^{-6}$ | GB 17378.5  |
| 铜        | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 2        | $0.50 \times 10^{-6}$  | GB 17378.5  |
|          | 火焰原子吸收分光光度法  | 3      | 2        | $2.0 \times 10^{-6}$   |             |
| 镉        | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 3        | $0.04 \times 10^{-6}$  | GB 17378.5  |
|          | 火焰原子吸收分光光度法  | 3      | 3        | $0.05 \times 10^{-6}$  |             |
| 铅        | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 2        | $1.0 \times 10^{-6}$   | GB 17378.5  |
|          | 火焰原子吸收分光光度法  | 3      | 2        | $3.0 \times 10^{-6}$   |             |
| 锌        | 火焰原子吸收分光光度法  | 3      | 2        | $6.0 \times 10^{-6}$   | GB 17378.5  |
| 铬        | 二苯碳酰二肼分光光度法  | 3      | 2        | $2.0 \times 10^{-6}$   | GB 17378.5  |
|          | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 2        | $2.0 \times 10^{-6}$   |             |
| 砷        | 氢化物-原子吸收法    | 3      | 2        | $3.0 \times 10^{-6}$   | GB 17378.5  |
|          | 原子荧光法        | 3      | 2        | $0.10 \times 10^{-6}$  | GB 17378.5  |
| 石油类      | 荧光分光光度法      | 3      | 2        | $2.0 \times 10^{-6}$   | GB 17378.5  |
|          | 紫外分光光度法      | 3      | 2        | $3.0 \times 10^{-6}$   |             |
|          | 重量法          | 3      | 2        | $20 \times 10^{-6}$    |             |
| 硫化物      | 亚甲基蓝分光光度法    | 3      | 2        | $0.3 \times 10^{-6}$   | GB 17378.5  |
|          | 离子选择电极法      | 3      | 2        | $0.2 \times 10^{-6}$   |             |
|          | 碘量法          | 3      | 2        | $4.0 \times 10^{-6}$   |             |
| 六六六      | 气相色谱法        | 4      | 3        | 15pg                   | GB 17378.5  |
| 滴滴涕      | 气相色谱法        | 4      | 3        | 39pg                   | GB 17378.5  |
| 多氯联苯     | 气相色谱法        | 4      | 3        | 59pg                   | GB 17378.5  |
| 有机碳      | 重铬酸钾氧化还原容量法  | 3      | 2        | $0.03 \times 10^{-2}$  | GB 17378.5  |
| 氧化还原电位   | 电位计法         | 4      | 1        | -                      | GB 17378.5  |
| 总氮       | 凯氏滴定法        | 3      | 3        | -                      | GB 17378.5  |
| 总磷       | 分光光度法        | 3      | 3        | -                      | GB 17378.5  |

## 附 录 E

(规范性附录)

### 生物体污染物残留量监测项目分析方法

近岸海域生物体污染物残留量监测各项目的分析方法如表 E.1 所示。

表 E.1 生物体污染物残留量监测项目分析方法

| 观 测 项 目 | 推荐的分析方法      | 最多有效位数 | 小数点后最多位数 | 检出限(量)                 | 采用标准       |
|---------|--------------|--------|----------|------------------------|------------|
| 石油烃     | 荧光分光光度法      | 3      | 3        | $1.0 \times 10^{-6}$   | GB 17378.6 |
| 总汞      | 冷原子吸收法       | 3      | 3        | $0.01 \times 10^{-6}$  | GB 17378.6 |
|         | 原子荧光法        | 3      | 3        | $0.004 \times 10^{-6}$ | GB 17378.6 |
| 铜       | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 3        | $0.4 \times 10^{-6}$   | GB 17378.6 |
|         | 火焰原子吸收分光光度法  | 3      | 3        | $2.0 \times 10^{-6}$   |            |
| 镉       | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 3        | $0.005 \times 10^{-6}$ | GB 17378.6 |
| 铅       | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 3        | $0.04 \times 10^{-6}$  | GB 17378.6 |
| 铬       | 二苯碳酰二肼分光光度法  | 3      | 3        | $0.40 \times 10^{-6}$  | GB 17378.6 |
|         | 无火焰原子吸收分光光度法 | 3      | 3        | $0.04 \times 10^{-6}$  |            |
| 锌       | 火焰原子吸收分光光度法  | 3      | 3        | $0.40 \times 10^{-6}$  | GB 17378.6 |
| 砷       | 氢化物-原子吸收法    | 3      | 3        | $0.40 \times 10^{-6}$  | GB 17378.6 |
|         | 原子荧光法        | 3      | 3        | $0.01 \times 10^{-6}$  | GB 17378.6 |
| 六六六     | 气相色谱法        | 4      | 3        | 15pg                   | GB 17378.6 |
| 滴滴涕     | 气相色谱法        | 4      | 3        | 39pg                   | GB 17378.6 |
| 多氯联苯    | 气相色谱法        | 4      | 3        | 59pg                   | GB 17378.6 |



附 录 F  
(规范性附录)  
**海洋生物分析方法**

近岸海域海洋生物分析方法如表 F.1 所示。

**表 F.1 海洋生物分析方法**

| 分析项目         | 分析方法    | 引用标准      |
|--------------|---------|-----------|
| 叶绿素 <i>a</i> | 分光光度法   | GB17378.7 |
|              | 荧光光度法   | GB17378.7 |
| 浮游植物定性       | 镜检法     | GB17378.7 |
| 浮游植物定量       | 浓缩计数法   | GB17378.7 |
|              | 沉降计数法   | GB17378.7 |
| 浮游动物定性       | 镜检法     | GB17378.7 |
| 浮游动物定量       | 分种计数,称重 | GB17378.7 |
| 底栖生物定性       | 镜检、目检法  | GB17378.7 |
| 底栖生物定量       | 分类称重    | GB17378.7 |
| 潮间带生物定性      | 镜检、目检法  | GB17378.7 |
| 潮间带生物定量      | 分类称重    | GB17378.7 |
| 麻痹性贝毒        | 小白鼠试验   | GB17378.7 |
| 生物毒性试验       |         | GB17378.7 |
| 鱼类回避反应试验     |         | GB17378.7 |
| 滤食率测定        |         | GB17378.7 |

## 附录 G

(规范性附录)

### 连续流动比色法测定河口与近岸海水中氨

#### G.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海水。

#### G.2 方法原理

在60℃的碱性溶液中，氨与苯酚和次氯酸盐在亚硝酰基铁氰化钠的催化作用下反应，生成靛酚蓝。靛酚蓝在640nm的吸光值与样品中氨含量成正比。

#### G.3 试剂和标准溶液

##### G.3.1 贮备溶液

G.3.1.1 络合剂贮备液：溶解140g二水合柠檬酸钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、5g氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、10gEDTA ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )于约800mL纯水中，混匀后稀释至1L。该溶液的pH值约为13。可稳定两个月。

G.3.1.2 硫酸铵储备液(100mg N/L)：准确称量0.4721g硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ，预先在105℃烘干2小时]，转移至装有约800mL纯水的容量瓶中，溶解后加入数滴氯仿，准确定容至1000mL，置于玻璃瓶中4℃下冷藏贮存。可稳定两个月。

G.3.1.3 低氨海水：采集低氨海水( $<7 \mu\text{g N/L}$ )，用0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤。如无法获取，可购买低营养盐海水(盐度35， $<7 \mu\text{g N/L}$ )。

##### G.3.2 使用溶液

G.3.2.1 亚硝酰铁氰化钠溶液：溶解0.25g亚硝酰铁氰化钠( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )于400mL纯水中，混匀，稀释至500mL。室温下贮存于棕色瓶中。

G.3.2.2 苯酚溶液：溶解1.8g固体苯酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )和1.5g氢氧化钠于100mL纯水中。临用时配置。

G.3.2.3 次氯酸盐溶液：溶解0.5g氢氧化钠和0.2g二氯异氰尿酸钠盐( $\text{NaDTT}$ ,  $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ )于100mL纯水中。临用时配制。

G.3.2.4 标准使用液(5 mgN/L)：溶解5.0mL标准贮备液(G.3.1.2)于100mL纯水中。临用时配制。  
注意：该溶液应根据配制标准曲线系列的需要稀释至合理线系列的浓度改变，使用液的浓度

也应作相应的变化。

G.3.2.5 标准曲线系列溶液：移取适量的标准使用液(G.3.2.4)于100mL纯水或低营养盐海水中，配制一系列的标准曲线溶液。临用时配制。样品浓度应落于标准曲线的溶度范围之内。曲线浓度范围不超过两个数量级。曲线至少应包括五个逐级递增的不同浓度点。

#### G. 4 仪器及设备

##### G. 4. 1 连续流动自动分析仪组成元件：

G.4.1.1 自动进样器；

G.4.1.2 反应分析模块和加热器；

G.4.1.3 蠕动泵；

G.4.1.4 装有钨灯(380-800nm)的分光光度计或装有640nm滤光片的光度计(最大狭缝宽度为2nm)；

G.4.1.5 计算机数据处理系统；

##### G. 4. 2 玻璃器皿和材料

G.4.2.3 带有吸量球的自动移液管：100  $\mu$  L~1000  $\mu$  L、1mL~10mL两种不同规格。

G.4.2.4 可精确到0.1mg的分析天平，用于配置标准溶液。

G.4.2.5 60mL的玻璃瓶或高密度聚乙烯样品瓶，玻璃容量瓶和玻璃样品管。

G.4.2.6 烘箱。

G.4.2.7 干燥器。

G.4.2.8 孔径为0.45  $\mu$  m的薄膜过滤器，塑料洗瓶。

G.4.2.9 离心分离机。

G.4.2.10 超声波水浴清洗器。

#### G. 5 校准与标准化

G.5.1 配制至少含五个点的标准系列用于校准(G.3.2.5)。

G.5.2 每60个样品需测量一组标准曲线系列样品。

G.5.3 以平行测定两次的方式先分析标准曲线系列的各标准点，后分析实际样品。

G.5.4 标准曲线至少包含五个点，曲线相关性系数r应等于或大于0.995，曲线浓度范围不能超过两个数量级。

#### G. 6 分析步骤

G.6.1 冰冻样品应先在室温下解冻。

G.6.2 开机预热30 min。

G.6.3 调整分析流程和泵管。

G.6.4 调整分光光度计的波长为640nm，打开灯。

G.6.5 根据所测样品最高氨浓度设置合适的光度计量程。

G.6.6 准备好所有的试剂和标准溶液。

G.6.7 选择合适的载流。测定盐度波动不大( $\pm 2$ )或氨浓度较低( $< 20 \mu\text{gN/L}$ )的样品时，建议采用与样品盐度接近的低营养盐海水作载液。测定盐度波动较大和样品浓度较高( $> 20 \mu\text{gN/L}$ )的样品时，建议采用纯水作载液，同时进行盐度校正。

G.6.8 泵入纯水至基线稳定后，加入试剂到进样通道，达到试剂基线稳定。

G.6.9 准备好干净的样品杯，将标准曲线系列溶液、待分析样品、实验室试剂空白、实验室空白加标样、实验室基体加标样和质控样分别放置进样盘内，每十个样品测定一个空白。

G.6.10 开始分析测试。

G.6.11 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

## G. 7 数据分析和计算

G.7.1 氨浓度的计算通过标准曲线的回归方程求得，其中标准系列点的浓度为自变量，相关的响应峰值为应变量。

G.7.2 河口和近岸海水基体效应校正。

G.7.2.1 当计算样品氨浓度时，需进行基体效应校正。

G.7.2.2 常用基体校正方程如下：

$$\text{校正后氨溶度}(\text{mg N/L}) = \text{校正前氨浓度}/1.17(\text{mgN/L})。$$

G.7.2.3 结果以mg N/L或 $\mu\text{g N/L}$ 表示。

## G. 8 注意事项

G.8.1 样品采集后需经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤预处理，过滤后应立即分析。如若在3小时内不能分析，则应快速冷冻至 $-20^\circ\text{C}$ 保存。样品融化后立即分析。

G.8.2 海水与纯水的不同折射率可引起负误差，不同的基体可引起正误差，应进行相应的校正。

G.8.3 硫化氢浓度高于 $2\text{mg S/L}$ 时有负效应。可加入硫酸调节pH为3左右，再通氮气吹除。

G.8.4 在pH约为13的碱性溶液中，海水中的钙和镁易形成氢氧化物沉淀，可加入柠檬酸钠和EDTA除去。

G.8.5 载流和标准曲线溶液的盐度与样品不一致时，存在折射率和盐误差而需校正。对于低浓度样品( $< 20 \mu\text{g N/L}$ )，可用无营养盐海水配制与样品盐度接近的载流和校准溶液来消除基

体干扰。

G.8.6 应尽量减少实验室空气中的氨浓度，以避免污染样品或试剂。放置在实验室里的氨水溶液应转移。严禁吸烟。如有必要使用空气过滤器以获取无氨实验环境。

G.8.7 实验中使用的所有玻璃器皿都应无氨残留，以避免污染样品或试剂。测定高浓度氨样品时，玻璃器皿依次用洗涤剂、自来水、10%HCl(V/V)、纯水清洗。因氨具有较强的表面反应性，在测定低浓度氨样品(<20 μg N/L)时，需要更严格的清洗。塑料瓶和玻璃容量瓶应放置于纯水中，用超声波清洗60分钟。玻璃材质的瓶子和样品管可用纯水煮沸清洗。如有必要更换纯水重复清洗。

G.8.8 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

## 附录 H

(规范性附录)

### 连续流动比色法测定河口与近岸海水中的硝氮和亚硝氮

#### H.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海水。

#### H.2 方法原理

样品通过镀铜的镉还原柱，在缓冲溶液中硝酸盐被还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐通过与磺胺和 N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐发生重氮偶氮反应，生成含氮的染料，然后在 540nm 波长处测定。其吸光值与样品中的亚硝酸盐+硝酸盐浓度呈线性关系。硝酸盐浓度通过从亚硝酸盐+硝酸盐浓度中减去亚硝酸盐浓度获得，亚硝酸盐浓度是在没有通过镉柱的程序中测定的。本方法不存在明显的盐误差。

#### H.3 试剂和标准溶液

##### H.3.1 储备溶液

H.3.1.1 磺胺储备液：溶解 10g 磺胺( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )到 1L10%的盐酸溶液中。

H.3.1.2 硝酸盐储备液(100mg N/L)：在 1L 的长颈容量瓶中，加入 800mL 纯水，溶解 0.7217g 硝酸钾( $\text{KNO}_3$ ，105℃烘干 1h)，用纯水稀释到标线。将储备液用聚乙烯瓶储存在 4℃的冰箱里。溶液稳定 6 个月。

H.3.1.3 亚硝酸盐储备液(100mg N/L)：在 1L 的长颈容量瓶中预先加入 800mL 纯水，溶解 0.4928g 亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ，105℃烘干 1h)，用纯水稀释到标线。将储备液用聚乙烯瓶储存在 4℃的冰箱里。溶液稳定 3 个月。

H.3.1.4 低营养盐含量海水：获取低营养盐海水( $< 7 \mu\text{g N/L}$ )，用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。如果无法通过这种途径获得，可以购置盐度为 35， $< 7 \mu\text{g N/L}$  的低营养盐海水。

##### H.3.2 使用溶液

H.3.2.1 Brij-35 初始溶液：向 1000mL 纯水中添加 2mLBrij 表面活性剂(聚氧化乙烯 23 月桂基醚， $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ )，轻轻摇匀。

H.3.2.2 磺胺溶液：200mL 磺胺储备液(H.3.1.1)中加入 1mLBrij-35 溶液(H.3.2.1)，轻轻混匀。

**注意：**Brij 溶液加入磺胺溶液而非缓冲溶液，是为了避免因 Brij 吸附作用降低镉柱的表面活性而缩短镉柱的使用寿命。

H.3.2.3 盐酸萘乙二胺溶液：在 1L 纯水中溶解 1g 盐酸萘乙二胺( $C_{10}H_7NHCH_2NH_2 \cdot 2H_2O$ )。

H.3.2.4 硫酸铜溶液(2%)：溶解 20g 硫酸铜( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )于 1L 纯水中。

H.3.2.5 初级标准稀释液(5mg N/L)：用纯水稀释 5mL 标准储备液(H.3.1.2)到 100mL，当天配制。

**注意：**这种溶液是作为一种中间液而为进一步配制标准溶液而准备的，所以初级标准稀释液的浓度应该根据标准溶液的浓度范围来调整。

H.3.2.6 校正标准溶液：用纯水或者低营养盐海水，稀释一定体积的初级标准稀释液(H.3.2.4)到 100mL，制得一系列校准溶液，当天配制。校准标准的浓度范围应该涵盖样品的预期浓度，但不要超过两个数量级。一条校准曲线至少需要五个等量递增的标准点。

通过双重分析系统同步分析样品中硝酸盐+亚硝酸盐和亚硝酸盐时，应配制亚硝酸盐、硝酸盐的混标。总浓度(亚硝酸盐+硝酸盐)必须在亚硝酸盐+硝酸盐测定系统的校正标准曲线中计算。

### H. 3. 3 镉还原柱

可以使用市售的镉还原柱，也可以使用实验室制备的镀铜镉粒还原柱。

H.3.3.1 如果使用镉还原柱，可以通过下面的步骤活化：

在三个 50mL 的烧杯里分别准备好纯水、0.5N 盐酸溶液和 2%的硫酸铜溶液，安装三个 10mL 注射器。首先用 10mL 纯水冲洗镉还原柱，然后在 3 秒内用 10mL 0.5N 的盐酸溶液冲洗它，并立即用两注射器的纯水冲洗。缓慢的用硫酸铜溶液冲洗直到镉还原柱流出大量黑色的铜沉淀后停止。最后用纯水冲洗镉还原柱。

H.3.3.2 镉还原柱的制备

H.3.3.2.1 用锉刀锉镉棒以获得新制的镉屑。

H.3.3.2.2 筛选镉屑，保留粒径为 25 到 60 目(0.25-0.71mm)的镉屑。

H.3.3.2.3 先用 10%的盐酸冲洗镉屑两次，然后用纯水冲洗。

H.3.3.2.4 轻轻倒出纯水，加入 50mL 2%的硫酸铜溶液，注入时，出现褐色的胶状铜，溶液蓝色褪去。倒出褪色的溶液再加入新的硫酸铜溶液并使其产生漩涡。重复这个步骤直到蓝色不再褪去。

H.3.3.2.5 用纯水冲洗镉屑直到蓝色溶液全部流出，镉屑表面露出镀匀的铜微粒。保持镉屑浸没在水下，避免镉粒暴露在空气中。

H.3.3.2.6 还原柱可以用 2mm 直径的塑料或者玻璃管制备。用玻璃纤维装填还原柱底部。把还原柱注满水，用一个连接在还原柱上端的 10mL 移液管尖端转移镉屑。轻轻敲打管子和移液管尖端，让镉粒分布均匀且紧密，防止气泡进入。

H.3.3.2.7 在还原柱管上部装填玻璃纤维。如果使用 U 型管，移液管尖端连接在另一端，重复以上步骤。用一个充满缓冲溶液的塑胶管连接圆柱管的两端以形成一个封闭的循环。

H.3.3.2.8 如果镉还原柱有几天没有使用，那么在分析样品之前应该先活化。

#### H.3.3.3 镉还原柱稳定性的测定

H.3.3.3.1 泵入缓冲溶液和其他试剂溶液通过测试系统，以获得稳定的基线。

H.3.3.3.2 连续从进样管中抽吸 0.7mg N/L 的亚硝酸盐溶液，并记录稳定的信号。

H.3.3.3.3 停止抽吸，在系统中安装镉还原柱，在安装时应确保没有气泡进入系统。重新抽吸并形成稳定的基线。

H.3.3.3.4 连续从进样管中抽吸 0.7mg N/L 的硝酸盐溶液，记录信号，这个信号会缓慢的增大直到 10~15 分钟时趋于稳定。这个稳定的信号应该接近于未经过还原柱的同浓度亚硝酸盐溶液的信号强度。

H.3.3.3.5 通过测量硝酸盐标准溶液和同浓度的亚硝酸盐标准溶液的吸光率，可以确定还原柱的还原率，还原率通过下式计算：

$$\text{还原率} = \text{硝酸盐吸光率} / \text{亚硝酸盐吸光率}$$

### H. 4 仪器设备

#### H. 4. 1 气体隔断连续流动自动分析仪由以下部分组成：

H.4.1.1 自动取样器；

H.4.1.2 带有硝酸盐反应管路的分析模块；

H.4.1.3 镉圈或者实验室制备的镀铜镉还原柱；

H.4.1.4 蠕动泵；

H.4.1.5 配有钨灯(380-800nm)的分光光度计或者装有 540nm 滤光片(宽度 2nm)的光度计；

H.4.1.6 计算机数据处理系统。

#### H. 4. 2 玻璃器皿及设备

H.4.2.1 100~1000 $\mu$ L 和 1~10mL 自动移液管，配不同规格及使用方便的高品质移液管头。

H.4.2.2 精度为 0.1mg 的分析天平。

H.4.2.3 容量为 60mL 的高密度聚乙烯样品瓶，玻璃容量瓶和塑料取样管。

H.4.2.4 干燥炉。



H.4.2.5 干燥器。

H.4.2.6 薄膜过滤器，孔径 0.45 $\mu\text{m}$ ，带有过滤器的塑料注射器。

## H. 5 校准与标准化

H.5.1 系统校准必须要当天配制五个校准标准。校准标准的浓度范围应包括样品浓度范围，但不要超过 H.5.2 通过分析一系列标准溶液为每批样品建立一条曲线。每批样品不要超过 60 个。数量很多的样品应分成几批，并对应每批样品做单独的工作曲线。

H.5.3 在分析样品前，用相同的方法校准工作曲线。

H.5.4 包含五个或者更多点的校准曲线的相关系数  $r$ ，应大于或等于 0.995。

## H. 6 分析步骤

H.6.1 冰冻样品应先在室温下解冻。

H.6.2 打开连续流动分析仪器和数据处理系统，并至少预热 30 分钟。

H.6.3 根据分析亚硝酸盐或硝酸盐的类型设置分析通道，使镉柱开头处于关闭或打开状态。

H.6.4 设置分光光度计的波长为 540nm。

H.6.5 根据样品中亚硝酸盐或硝酸盐最高浓度设定合适量程。

H.6.6 配制所有用到的试剂与标准。

H.6.7 运行系统使基线稳定。

H.6.8 使用干净的样品杯，把标准曲线溶液、试剂空白、空白加标样、实验室基体加标样、质控样、待测样品分别放在取样架上，在每 10 个样品间放置一个空白。

H.6.9 开始分析。

H.6.10 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

**注意：**清洗时保证镉柱开头处于关闭状态。通过经常性向进样管交替泵入纯水、1 N HCl 溶液、纯水、1N NaOH 来清洗管路系统尽量减少试剂基线的噪声。确认在 1N NaOH 泵入管路后用纯水清洗彻底，以免海水样进入后产生氢氧化镁沉淀。

## H. 7 数据分析与计算

H.7.1 样品中硝酸盐的浓度通过曲线的回归方程求得，其中浓度为自变量，相应的峰高是应变变量。

H.7.2 结果以 mg-N/L 或者  $\mu\text{g-N/L}$  表示。

## H. 8 注意事项

H.8.1 样品采集后需经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤预处理，过滤后应立即分析。如若在 3 小时内不能分析，则应快速冷冻至 -20 $^{\circ}\text{C}$  保存。样品融化后立即分析。

H.8.2 所有实验室器皿的硝酸盐残留必须很低，以免玷污样品和试剂。用清洁剂湿润器皿，然后依次用自来水，10%(V/V)的盐酸冲洗，最后用纯水彻底冲洗干净。

H.8.3 浓度高于 0.1mg S/L 的硫化氢会在镉柱形成沉淀而干扰亚硝酸盐的分析。硫化氢应先与镉或铜盐形成沉淀而被除去。

H.8.4 溶液中的铁、铜或其他重金属在高于 1mg/L 时会降低镉柱的还原率。加入 EDTA 可以络合这些金属离子。

H.8.5 磷酸盐浓度高于 0.1mg/L 会降低镉柱的还原率，在分析之前应稀释溶液或者用含氢氧化铁除去磷酸盐。

H.8.6 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

## 附录 I

(规范性附录)

### 自动比色法测定河口与近岸海水中活性磷酸盐

#### 1.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海水。

#### 1.2 方法原理

在酸性介质中,低含量的活性磷酸盐与钼酸铵—酒石酸锑钾混合溶液反应生成磷钼酸锑盐(磷钼黄),磷钼黄被抗坏血酸溶液还原为磷钼蓝,它在880nm处有吸收,吸光值与样品中的活性磷酸盐含量成正比。

#### 1.3 试剂和标准溶液

##### 1.3.1 贮备溶液

I.3.1.1 钼酸铵溶液(40g/L): 在约400mL纯水中溶解20.0g四水合钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),并稀释到500mL,用塑料瓶贮存并避免阳光直射,可稳定约3个月。

I.3.1.2 酒石酸锑钾溶液(3.0g/L): 在约800mL纯水中溶解3.00g半水合酒石酸锑钾( $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{C}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$ ),或溶解3.22g三水合酒石酸锑钾[ $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{C}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ]稀释到1000mL,棕色瓶中冷藏储存,可稳定约3个月。

I.3.1.3 抗坏血酸溶液: 在约700mL纯水中溶解60.0g抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ )并稀释到1L。加入1.0g十二烷基硫酸钠( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ )。在加入十二烷基硫酸钠前脱气。每周制备,颜色变黄请弃用。

I.3.1.4 钼酸盐显色剂: 在1L体积的容量瓶中,加入约500mL去离子水,缓慢加入35.0mL浓硫酸(注意:溶液会发热),摇晃混合,然后加入213mL钼酸铵溶液(I.3.1.1)和72mL酒石酸锑钾溶液(I.3.1.2),稀释到1L,混匀,用超声波设备脱气。可在室温下保存,颜色变蓝请弃用。

##### 1.3.2 活性磷酸盐标准溶液

I.3.2.1 活性磷酸盐贮备液: 称取0.439g磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 105℃烘1hr),溶解于纯水中并准确定容至1L(1.00mL=0.100mgP)。在冰箱保存稳定期约为3个月。

I.3.2.2 活性磷酸盐使用液: 移取1.00mL活性磷酸盐贮备液(I.3.2.1)用纯水准确稀释到100

mL(1.0 mL = 1.000  $\mu$ g P)。放置于冰箱，每周重配。

I.3.2.3 标准曲线系列溶液：移取适量的标准使用液(I.3.2.2)于100mL纯水中，配制一系列的标准曲线溶液。临用时配制。样品浓度应落于标准曲线的溶度范围之内。曲线浓度范围不超过两个数量级。曲线至少应包括五个逐级递增的不同浓度点。

#### 1.4 仪器及设备

##### 1.4.1 连续流动自动分析系统包括：

I.4.1.1 取样器；

I.4.1.2 单通道或多通道比例进样泵；

I.4.1.3 反应单元和模块；

I.4.1.4 比色检测器；

I.4.1.5 加热单元；

I.4.1.6 计算机数据处理系统。

##### 1.4.2 其他材料与设备

I.4.2.1 无磷的玻璃器皿和聚乙烯瓶。

I.4.2.2 孔径为0.45  $\mu$ m的薄膜过滤器。

#### 1.5 校准与标准化

I.5.1 配制至少含五个点的标准系列用于校准(I.3.2.3)。

I.5.2 每60个样品需测量一组标准曲线系列样品。

I.5.3 以平行测定两次的方式先分析标准曲线系列的各标准点，后分析实际样品。

I.5.4 标准曲线至少包含五个点，曲线相关性系数r应等于或大于0.995，曲线浓度范围不能超过两个数量级。

#### 1.6 分析步骤

I.6.1 冰冻样品应先在室温下解冻。

I.6.2 调整分析流程并设置特性参数(管路、流速、进样量等参考仪器分析系统)。

I.6.3 准备所有试剂和标准溶液。

I.6.4 开机预热30 min。泵入去离子水通过所有试剂管路，检查管路是否泄漏，达到纯水基线稳定。泵入相应试剂到进样管道，达到试剂基线稳定。

I.6.5 设定光度计波长为880nm，设定好合适的比色计量程。

I.6.6 使用干净的样品杯，把标准曲线溶液、试剂空白、空白加标样、实验室基体加标样、质控样、待测样品分别放在取样架上，在每10个样品间放置一个空白。

I.6.7 开始分析测试。

I.6.8 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

### I.7 数据计算

I.7.1 磷浓度的计算通过标准曲线的回归方程求得，其中标准系列点的浓度为自变量，相关的响应峰值为应变量。

I.7.2 测量结果应处于标准曲线的最高点和最低点之间时，当水样的测定结果超过最高点时，应执行稀释并重测。

I.7.3 结果以mg P/L或 $\mu\text{g P/L}$ 表示。

### I.8 注意事项

I.8.1 样品采集后需经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤预处理，过滤后应尽快分析。如果样品不能在24小时内测定，则应快速冷冻至 $-20^\circ\text{C}$ 保存，一般可存放2个月。样品融化后立即分析。

I.8.2 在河口或近岸海域水体中，铜、砷和硅的浓度一般为较低，不会对活性磷酸盐测定产生干扰。高浓度的铁会引起沉淀并损失溶解态磷。水样如采自深海缺氧的盆地时，如有硫化物影响，可简单地通过水样稀释处理即可消除干扰，因含硫高的样品大多磷酸盐也高。

I.8.3 测定过程中的所有实验用品，其磷酸盐的残留应很低，对样品和试剂无沾污。可用10% HCl (v/v)清洗并用蒸馏水或去离子水冲洗干净。

I.8.4 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

## 附录 J

(规范性附录)

### 连续流动比色法测定河口与近岸海水中溶解态硅酸盐

#### J.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海水。

#### J.2 方法原理

在酸性介质中，样品中的活性硅酸盐与钼酸盐溶液反应生成硅钼黄，硅钼黄被抗坏血酸溶液还原为硅钼蓝，测定波长为660nm或820nm，吸光值与样品中的活性硅酸盐含量成正比。海水与纯水的不同折射率可引起正误差，应进行相应的校正。

#### J.3 试剂和标准溶液

##### J.3.1 贮备溶液

J.3.1.1 硫酸溶液(0.05M)：缓慢将2.8mL分析纯浓硫酸加入到约800mL的纯水中，冷却后稀释到1L。

J.3.1.2 钼酸铵溶液(10g/L)：在约800mL硫酸溶液(0.05M)中溶解10.0g四水合钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )，并用硫酸溶液(0.05M)稀释到1000mL。用棕色塑料瓶贮存，可稳定约1个月，每次使用前检查，如瓶壁有白色沉淀出现或颜色变蓝时应重配。

J.3.1.3 硅酸盐贮备液(100 mg Si/L)：称取0.6696g六氟硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ，105℃烘2 hr)于1L塑料容量瓶中(预先装有约800mL纯水)，塑料薄膜密封后用涂特氟隆的转子搅拌至完全溶解，一般需2~24hr，用纯水准确定容至1L。装在塑料瓶里妥善保存，可稳定1年。

J.3.1.4 无营养盐水：采集天然低营养盐(<0.03 mg Si/L)海水，0.45 μm非玻璃滤膜过滤。

##### J.3.2 使用溶液

J.3.2.1 抗坏血酸溶液：在200mL纯水和12.5mL丙酮中溶解4.4 g抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ )，用纯水稀释到250mL，在塑料瓶中4℃条件下可存放一周。溶液变棕色应重配。

J.3.2.2 草酸溶液：在约800mL纯水中溶解 50 g 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，稀释定容至1000mL 存放在塑料瓶中可稳定3个月左右。

J.3.2.3 标准曲线系列：用100mL的纯水或无营养盐海水稀释相应体积的标准贮备液(J.3.1.3)，

准备一系列校准标准点。当天配制。校准曲线至少有五个浓度等梯度增加的标准点，浓度范围应不超过2个数量级，并包括实测样品浓度范围。

如样品的盐度变化范围( $\leq \pm 2$ )很窄，建议用无营养盐海水(J.3.1.4)稀释到相应盐度测定标准曲线。如无异常，可不用进行折射率修正。如样品的盐度范围较大，建议用纯水作标准曲线测定，再进行折射率校正计算。

J.3.2.4 含盐硅酸盐标准：如果校准曲线溶液不与实际样品的盐度一致，必须准备一系列含盐硅酸盐标准以消除因溶液中离子强度不同导致比色计响应差异而引起盐误差。

#### J. 4 仪器及设备

##### J. 4. 1 气体隔断连续流动自动分析系统包括：

J.4.1.1 自动进样器；

J.4.1.2 硅酸盐分析模块；

J.4.1.3 蠕动泵；

J.4.1.4 单色计或配有钨灯(380-800 nm)的分光光度计，流动池折射率要低；

J.4.1.5 计算机数据处理系统。

##### J.4.2 玻璃器皿和用品

J.4.2.1 全塑过滤系统，0.45  $\mu\text{m}$ 非玻璃滤膜，塑料洗瓶、移液管、聚乙烯塑料样品瓶、容量瓶和60mL瓶。

J.4.2.2 烘箱、干燥器和分析天平。

#### J. 5 校准与标准化

J.5.1 当天的系统校准至少有5个标准系列点。

J.5.2 每批次须新配系列校准曲线点，而每批次不超过60个样品。建议大批量样品分几批及其各自的标准曲线测试。

J.5.3 测定每批次样品前，应先进行校准曲线的测试，各标准系列点平行测定。

J.5.4 校准曲线不少于5个标准点，相关系数达到0.995。

#### J. 6 分析步骤

J.6.1 冰冻样品应先在室温下解冻，分析前应充分混匀水样。

J.6.2 开机预热30 min。

J.6.3 调整分析流程。

**注意：**实验室应尽量恒温，室温的波动可能引起显色过程的反应动力学速度变化。分析模块应避开加热系统或空调机的气流。在船上等温度波动明显的情况，可加长混合圈使显色

反应完全。

J.6.4 设定合适的光度计测定波长。

**注意：**硅钼蓝的吸收峰有两个820 nm和660 nm，而820nm高于660 nm。因检测器工作范围为380~ 800 nm，本法测定用660 nm 波长，也可达到满意的灵敏度。不过如有条件，820 nm的灵敏度更好。

J.6.5 根据样品的硅酸盐最高含量设定比色计的量程。

J.6.6 准备所用试剂和标准。

J.6.7 待测试系统达到稳定的基线。

测定盐度波动不大( $\leq \pm 2$ )的样品时，建议采用与样品盐度接近的低营养盐海水代替纯水作载流。否则，用纯水作载流，同时进行校正。

J.6.8 使用干净的样品杯，把标准曲线溶液、试剂空白、空白加标样、实验室基体加标样、质控样、待测样品分别放在取样架上，在每10个样品间放置一个空白。

J.6.9 开始分析测试。

J.6.10 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

**注意：**在每天分析结束，通过经常性向进样管交替泵入纯水、1 N HCl溶液、纯水、1N NaOH来清洗管路系统尽量减少试剂基线的噪声。确认在1N NaOH泵入管路后用纯水清洗彻底，以免海水样进入后产生氢氧化镁沉淀。

## J. 7 数据分析和计算

J.7.1 活性硅酸盐浓度的计算通过标准曲线的回归方程求得，其中标准的浓度为自变量而相关的响应峰值为应变量。

J.7.2 河口和近岸海水样品的盐误差校正

J.7.2.1 当样品中的盐度与以纯水配制的标准溶液和载流有明显区别时，必须进行由于离子强度不同而影响显色反应的盐误差校正。

J.7.2.2 代表性的盐误差校正计算如下：

$$\text{校正浓度 (mg Si/L)} = \frac{\text{未校正浓度 (mg Si/L)}}{1 - 0.02186 \times \sqrt{S}}$$

式中S为盐度

J.7.2.3 结果以mg Si/L或 $\mu\text{g Si/L}$ 表示。

## J. 8 注意事项

J.8.1 样品采集后需经0.45  $\mu\text{m}$ 非玻璃滤膜过滤预处理，过滤后应尽快分析。如果样品不能在



24小时内测定，则应快速冷冻至-20℃保存。样品融化后立即分析。

J.8.2 采自深海缺氧的盆地的水样如存在硫化物影响，可用溴氧化或酸化后用氮气吹扫加以去除。活性磷酸盐含量大于0.15 mg P/L时会产生干扰，可在最后显色前用草酸加以消除干扰。

氟化物含量大于50 mg F/L时会产生干扰，用硼酸与氟离子配位加以减少干扰。

J.8.3 测定硅酸盐时应避免使用硼硅酸玻璃器皿。样品瓶和容量瓶一般为聚乙烯塑料。

J.8.4 测定过程中的所有实验用品，其硅酸盐的残留应很低，对样品和试剂无沾污。可用10% HCl (v/v)清洗并用蒸馏水或去离子水冲洗干净。

J.8.5 如果载流和标准曲线溶液的盐度与样品不一致时，存在折射率和盐误差，应作校正。

J.8.6 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

## 附录 K

(规范性附录)

### 原子荧光法测定近岸海域海水中的硒

#### K.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海水。

#### K.2 方法原理

经加入硫脲后样品中的硒还原成四价。在酸性介质中加入硼氢化钾溶液，四价硒形成硒化氢气体，由载气（氩气）直接导入石英管原子化器中，进而在氩氢火焰中原子化。基态原子受特种空心阴极灯光源的激发，产生原子荧光，通过检测原子荧光的相对强度，利用荧光强度与溶液中的硒含量成正比的关系，计算样品溶液中相应硒的含量。

#### K.3 试剂和标准溶液

K.3.1 硝酸、高氯酸、盐酸、氢氧化钾、硼氢化钾、硫脲均为优级纯。

K.3.2 0.7%硼氢化钾溶液：称取7g硼氢化钾(KBH<sub>4</sub>)于预先加有2g氢氧化钾(KOH)的200mL去离子水中，用玻棒搅拌至溶解后，用脱脂棉过滤，稀释至1000mL。此溶液现用现配。

K.3.3 10%硫脲溶液：称取10g硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)微热溶解于100mL去离子水中。

K.3.4 硒标准贮备溶液：称取0.1000g光谱纯硒粉于100mL烧杯中，加10mLHNO<sub>3</sub>，低温加热溶解后，加3mL HClO<sub>4</sub>蒸至冒白烟时取下，冷却后用去离子水吹洗杯壁并蒸至刚冒白烟，加水溶解。移入1000mL容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。此溶液含硒0.1000gSe/mL。

K.3.5 硒标准工作溶液：用硒的标准贮备溶液逐级稀释至1mL分别含10 μg、1 μg、0.10 μg Se的标准工作溶液，并保持HCl浓度为4mol/L。

#### K.4 仪器及设备

K.4.1 硒高强度空心阴极灯。

K.4.2 原子荧光光谱仪，工作条件灯电流90~100mA，负高压260~280V，氩气流量1000mL/min，原子化温度200℃。

#### K.5 校准与标准化

K.5.1 当天的系统校准至少有5个标准系列点。

K.5.2 每批次须新配系列校准曲线点，而每批次不超过60个样品。建议大批量样品分几批及

其各自的标准曲线测试。

K.5.3 测定每批次样品前，应先进行校准曲线的测试，各标准系列点平行测定。

K.5.4 校准曲线不少于5个标准点，相关系数达到0.995。

## K.6 分析步骤

移取20mL水样于50mL烧杯中，加入3mLHCl，10%硫脲溶液(K.3.3)2mL，混匀。放置20min后，用定量加液器注入5.0mL于原子荧光仪的氢化物发生器中，加入4mL硼氢化钾溶液(K.3.2)，进行测定，或通过蠕动泵进样测定（调整进样和硼氢化钾溶液流速为0.5mL/s），但须通过设定程序保证进样量的准确性和一致性，记录相应的相对荧光强度值。从校准曲线上查得测定溶液中硒的浓度。

### K.7.3 校准曲线的绘制

K.7.3.1 用含Se0.1000g/mL的标准贮备溶液(K.3.4)制成标准系列，在标准系列中Se的浓度分别为0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0 μ g/L。

K.7.3.2 准确移取相应量的标准工作溶液于100mL容量瓶中，加入12mLHCl、8mL10%硫脲(K.3.3)溶液，用去离子水定容，摇匀后按样品测定步骤进行操作。记录相对的荧光强度，绘制校准曲线。

## K.8 数据分析及计算

由校准曲线查得测定溶液中硒元素的浓度，再根据水样的预处理稀释体积进行计算。

$$\text{硒} (\mu \text{g/L}) = V_1 C / V_2$$

式中：C为从校准曲线上查得Se的浓度（μ g/L）；

V<sub>1</sub>为测量时水样的总体积（mL）；

V<sub>2</sub>为预处理时移取水样的体积（mL）。

## K.9 精密度

用本方法六次测定含Se为2.6 μ g/L的地表水试样，相对标准偏差为4.1%。按水样含量的1倍加入标准的回收率高于95.0%。

## K.10 分析注意事项

K.10.1 分析中所用的玻璃器皿均需用（1+1）HNO<sub>3</sub>溶液浸泡24h，或热HNO<sub>3</sub>荡洗后，再用去离子水洗净后方可使用。对于新器皿，应作相应的空白检查后才能使用。

K.10.2 对所用的每一瓶试剂都应做相应的空白试验，特别是盐酸要仔细检查。配置标准溶液与样品应尽可能使用同一瓶试剂。

K.10.3 用的标准系列必须每次配制，与样品在相同条件下测定。

K.10.4 该方法存在的主要干扰元素是高含量的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 以及形成氢化物砷、锑、铋和硒等元素之间的互相影响。一般的水样中，这些元素的含量在本方法的测定条件下，不会产生干扰。其他常见的阴阳离子没有干扰。

---