文章编号：1006-3617(2011)07-0419-04　　中图分类号：R1　　文献标志码：B

【方法研究】

生活饮用水中卤代烃检测能力的实验室间比对评估

范玉兰，王旋，郭常义

摘要：［目的］通过实验室间比对有效评价和监控疾控系统实验室的检测技术水平，确定和核查实验室实施新方法检测的能力。［方法］该研究比对试验项目为生活饮用水中卤代烃7个组分的定量检测，参试实验室按照国家标准《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8—2006）、《利用实验室间比对的能力验证——第1部分：能力验证计划的建立和运作》（GB/T 15483.1—1999）和《利用实验室间比对的能力验证——第2部分：实验室认可机构对能力验证的选择和使用》（GB/T 15483.2—1999）规定的比对程序，分别检测A、B两个比对样品。通过统计分析，判定各参试实验室的检测能力。［结果］参加水中卤代烃检测项目的实验室共51个。其中，除1个实验室仅检测了三氯甲烷和四氯化碳项目外，其余50个均完成7个项目的比对。分析结果显示，比对试验结果的稳健变异系数（*Robust CV*）大部分<10.0%，结果的平均满意率为77.3%（$|Z|\leqslant 2$，结果满意），平均有问题率为9.4%（$2<|Z|<3$，结果有问题），平均不满意率为13.3%（$|Z|\geqslant 3$，结果不满意）。检测的水中卤代烃7个组分中，四氯化碳的结果满意率最高，为84.3%；一氯二溴甲烷结果满意率最低，为70.0%；二氯一溴甲烷不满意率最高，为22.0%；三氯乙烯不满意率最低，为6.0%。［结论］检测生活饮用水中7种卤代烃能力的实验室间比对结果表明，该次参试实验室的检测能力基本处于受控和可比状态。

关键词：卤代烃；生活饮用水；实验室间比对；检测能力

Assessment on Inter-laboratory Comparison of Analytical Capacity on Halohydrocarbons in Household Drinking Water　*FAN Yu-lan, WANG Xuan, GUO Chang-yi*（*Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai* 200336, *China*）

Abstract:［Objective］To determine and validate the capacity of performing analysis of the laboratories in the disease prevention and control channel by effectively evaluating and monitoring their proficiency of detection techniques via intercomparison of these labs.［Methods］The quantitative analysis of seven constituents of halohydrocarbons in household tap water was selected as the indices for this test. Two water samples for comparison, A and B, were analyzed by the participating labs separately. The results were statistically processed according to the intercomparison procedures specified in the National Standards: "Standard detection method for household drinking water: Specifications of organics"（GB/T 5750.8—2006）as well as the "Proficiency testing by interlaboratory comparisons——Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes"（GB/T 15483.1—1999）and "Proficiency testing by interlaboratory comparisons——Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies"（GB/T 15483.2—1999）.［Results］Among the fifty one participating laboratories, fifty of them accomplished inter-laboratory comparison of results on seven analytes while one laboratory analyzed two analytes only, namely chloroform and carbon tetrachloride. The statistical results of this inter-laboratory comparison on analysis of halohydrocarbons in water samples showed that most robust coefficients of variance were below 10% and the average rate of satisfaction of the results was 77.3%（$|Z|\leqslant 2$ results were satisfactory）, while the average rate of unsatisfaction was 9.4%（$2<|Z|<3$ results were questionable）. Among the seven constituents of halohydrocarbons analyzed, carbon tetrachloride had the highest rate（84.3%）of satisfaction, and dibromochloromethane had the lowest rate（70.0%）of satisfaction; whereas monobromo-dichloro-methane had the highest rate（22.0%）of unsatisfaction, and trichloroethylene had the lowest rate（6.0%）of unsatisfaction.［Conclusion］The intercomparison results of the analysis of halohydrocarbons in household drinking water by the participating labs demonstrated that the analysis capacities of these labs are basically controllable and comparable.

Key Words: halohydrocarbon; household drinking water; laboratory intercomparison; analytical capacity

生活饮用水中的卤代烃主要是氯化消毒的副产物，其对健康的影响已受到广泛的重视。近年来研究发现生活饮用水中的某些卤代烃具有致突变性和致癌性。我国国家标准《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—85）[1]只规定了挥发性卤代烃中三氯甲烷和四氯化碳的限值。新发布实施的国家标准《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2006）[2]毒理指标中有机物由原来的5项增至53项，包括新增的三溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯等有机物限值，并对四氯化碳限值予以修订。

［作者简介］范玉兰（1964—），女，大学本科，学士，副研究员；研究方向：实验室质量管理；E-mail：ylfan@scdc.sh.cn
［作者单位］上海市疾病预防控制中心，上海 200336

为更好地贯彻、实施新版《生活饮用水卫生标准》和《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)[3]，进一步提高实验室应对和处置突发公共卫生事件的技术能力，推动疾控系统的实验室能力建设和质量控制工作，比对试验组织方依据《利用实验室间比对的能力验证——第1部分：能力验证计划的建立和运作》[4]、《利用实验室间比对的能力验证——第2部分：实验室认可机构对能力验证的选择和使用》[5]的要求，特策划、组织该次生活饮用水卤代烃检测实验室间比对计划，旨在监控参试实验室已建立的新方法的有效性和可比性，确定实验室对这些项目的检测能力，识别实验室存在的问题并采取纠正措施，以向实验室的委托方提供可信度更高的检测结果。

1 材料与方法

1.1 比对样品

该次水中卤代烃检测比对试验计划采用分割水平样品设计，检测样品的浓度水平主要依据《生活饮用水卫生标准》中的水质卫生要求和《生活饮用水标准检验方法》中的检测浓度范围和检验方法确定。样品均进行均匀性试验，满足规定要求。各参试实验室收到的样品均为2支20 mL安瓿瓶装检测浓样，实验室根据作业指导书要求稀释1 000倍配制成检测样品。为保护参试实验室的权益，该次比对计划对参试实验室均赋予一个代码。

1.2 比对方法

该次水中卤代烃检测比对计划共有51个实验室参加。水中卤代烃检测方法推荐使用《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》[3]中的方法。实验室按规定程序报告结果。汇总分析检测结果，用稳健统计方法对每个实验室结果能力状况进行评价。

1.3 比对结果评价

该次比对结果统计分析采用的稳健统计方法[6-7]，是目前国际上对实验室能力验证和实验室间比对结果进行评价的最常用方法，能客观、科学地评价每一个参试实验室的结果。该统计方法主要统计指标包括：结果数(N)、中位值(M)、标准四分位间距(*Norm IQR*)、稳健变异系数(*Robust CV*)、最小值(*MIN*)、最大值(*MAX*)、变动范围(R)和稳健Z比分数。

采用分割水平样品设计的实验室间比对计划，同时使用实验室间Z比分数(*ZB*)和实验室内Z比分数(*ZW*)对实验室能力进行评价。*ZB* 和*ZW*分别依据的是实验室分割样品所得到的结果对和与结果对差。假设对于a、b两个样品的检测结果分别是A和B，那么，结果对标准化和(S)和标准化差值(D)的计算公式分别如下：$S=(A+B)/\sqrt{2}$；$D=(A-B)/\sqrt{2}$(若A样的中位值 > B样的中位值)；$D=(B-A)/\sqrt{2}$(若B样的中位值 > A样的中位值)。

通过计算每个实验室的标准化和及标准化差值，可以得出S和D中位值和标准四分位间距。统计方法计算公式分别如下：

ZB=[S-中值位(S)]/[标准IQR(S)；ZW=[D-中位值(D)]/标准IQR(D)。

该次比对计划以Z比分数[包括实验室间Z比分数(ZB)和实验室内Z比分数(ZW)]评价实验室的能力检测结果，即：若$Z \leqslant 2$，检测结果为满意结果；若$2 < |Z| < 3$，检测结果为有问题；若$|Z| \geqslant 3$，检测结果为不满意结果或离群值。

2 结果

2.1 样品均匀性检验

依据《能力验证样品均匀性评价指南》(CNAS-GL03：2006)[8]的规定，本次计划分别从所制备的两种检验样品中各随机抽取10瓶样品，采用GC/MS法对检测浓样平行测定3次，然后利用F检验对样品的均匀性进行统计检验。A样和B样中7个组分均通过相应置信水平检验，表明比对样品是均匀的，满足比对试验要求。样品均匀性检验结果见表1。

表1 比对样品均匀性检验

样品组分	样品分组	方差来源	平方和(SS)	均方和(MS)	$F_{计算值}$
三氯甲烷	A样	组间	1.12	0.124	2.29
		组内	1.08	0.054	
	B样	组间	1.69	0.187	2.68
		组内	1.40	0.070	
三溴甲烷	A样	组间	4.32	0.480	2.56
		组内	3.75	0.188	
	B样	组间	6.89	0.765	1.23
		组内	12.40	0.620	
一氯二溴甲烷	A样	组间	0.77	0.086	3.20
		组内	0.54	0.027	
	B样	组间	1.25	0.138	1.33
		组内	2.09	0.104	
二氯一溴甲烷	A样	组间	1.38	0.153	3.14
		组内	0.98	0.049	
	B样	组间	2.42	0.269	0.90
		组内	5.96	0.298	
四氯化碳	A样	组间	0.01	0.001	1.31
		组内	0.02	0.001	
	B样	组间	0.02	0.002	0.99
		组内	0.04	0.002	
三氯乙烯	A样	组间	0.79	0.088	0.61
		组内	2.87	0.144	
	B样	组间	0.67	0.074	1.74
		组内	0.86	0.043	
四氯乙烯	A样	组间	0.19	0.022	0.72
		组内	0.60	0.030	
	B样	组间	0.11	0.012	1.93
		组内	0.13	0.006	

[注]各组F值均$<F_{(0.01;\ 9,\ 20)}$，$F_{0.01;\ 9,\ 20}=3.46$。表明均匀性满足比对试验要求。

2.2 主要稳健参数的统计结果

本次比对检测结果的主要稳健参数统计结果见表2。参加水中卤代烃检测项目的51个实验室中，有一个实验室仅参加了三氯甲烷和四氯化碳项目；50个实验室参加全部7个组分的检测。结果显示，比对试验结果的稳健变异系数(*Robust CV*)大部分<10.0%，总体处于可接受范围。四氯化碳和四氯乙烯稳健变异系数(*Robust CV*)较大，检测结果存在一定的离散性，说明实验室在检测能力方面存在较大差异。

表 2　各检测项目主要稳健统计参数汇总（浓度单位：μg/L）

检测项目	样品分组	*N*	*M*	*Norm IQR*	*Robust CV*	*MIN*	*MAX*	*R*
三氯甲烷	A	51	28.0	2.1	7.5%	17.6	46.4	28.8
	B		34.9	2.6	7.3%	22.0	50.8	28.8
三溴甲烷	A	50	45.8	2.8	6.1%	37.0	63.9	26.9
	B		57.6	1.9	3.4%	35.6	77.6	42.0
一氯二溴甲烷	A	50	20.2	1.9	9.2%	11.4	27.0	15.6
	B		25.3	2.2	8.7%	8.8	32.3	23.5
二氯一溴甲烷	A	50	25.5	2.0	8.0%	21.5	46.1	24.6
	B		38.7	2.4	6.2%	30.2	61.4	31.2
四氯化碳	A	51	2.92	0.38	13.1%	2.06	12.4	10.3
	B		2.21	0.40	18.3%	1.52	9.26	7.74
三氯乙烯	A	50	28.3	2.8	10.0%	17.6	60.2	42.6
	B		22.9	2.1	9.0%	15.7	51.5	35.8
四氯乙烯	A	50	11.9	1.6	13.3%	6.16	34.2	28.0
	B		8.96	1.33	14.9%	4.90	28.3	23.4

2.3　参试实验室总体能力状况统计结果

本次实验室间比对试验结果的平均满意率为77.3%；平均有问题率为9.4%；平均不满意率为13.3%。在水中卤代烃检测的7个组分中，四氯化碳的结果满意率最高，为84.3%；一氯二溴甲烷结果满意率最低，为70.0%；二氯一溴甲烷不满意率最高，为22.0%；三氯乙烯不满意率最低，为6.0%，见表3。

表 3　各项目的总体检测能力统计

检测项目	$N_{总}$	满意结果		有问题结果		不满意结果	
		N	满意率(%)	*N*	有问题率(%)	*N*	不满意率(%)
三氯甲烷	51	39	76.5	5	9.8	7	13.7
三溴甲烷	50	38	76.0	5	10.0	7	14.0
一氯二溴甲烷	50	35	70.0	7	14.0	8	16.0
二氯一溴甲烷	50	36	72.0	3	6.0	11	22.0
四氯化碳	51	43	84.3	3	5.9	5	9.8
三氯乙烯	50	42	84.0	5	10.0	3	6.0
四氯乙烯	50	39	78.0	5	10.0	6	12.0

该次比对试验结果不满意或有问题的实验室代码见表4。结果显示，水中卤代烃检测结果中，有一个或多个不满意结果的实验室为16个，不满意结果数共计47个。有一个或多个有问题结果的实验室为17个，有问题结果数共计33个。

表 4　结果不满意或有问题实验室代码

检测项目	$N_{总}$	不满意结果		有问题结果	
		N	实验室代码	*N*	实验室代码
三氯甲烷	51	7	017 019 033 037 041 049 051	5	005 031 036 039 045
三溴甲烷	50	7	005 017 019 026 029 037 046	5	020 039 041 043 049
一氯二溴甲烷	50	8	005 017 020 029 034 036 037 046	7	026 027 039 041 045 049 050
二氯一溴甲烷	50	11	005 017 019 020 029 034 037 039 041 046 049	3	008 050 060
四氯化碳	51	5	017 031 036 037 049	3	022 024 041
三氯乙烯	50	3	029 037 049	5	020 026 041 045 050
四氯乙烯	50	6	005 019 034 036 037 049	5	020 022 041 043 046

2.4　结果离群原因分析

本次比对试验结果不满意的能力比分数统计结果见表5。由表5可见，三氯甲烷和三溴甲烷*ZB*不满意百分比较高，说明参试实验室出现不满意结果的原因主要是系统误差。

表 5　结果不满意的能力参数统计

检测项目	$N_{总}$	*ZB*不满意		*ZW*不满意		*ZB*和*ZW*均不满意	
		n	%	*n*	%	*n*	%
三氯甲烷	7	5	71.4	1	14.3	1	14.3
三溴甲烷	7	5	71.4	1	14.3	1	14.3
一氯二溴甲烷	8	3	37.5	3	37.5	2	25.0
二氯一溴甲烷	11	3	27.3	6	54.5	2	18.2
四氯化碳	5	3	60.0	0	0.0	2	40.0
三氯乙烯	3	1	33.3	0	0.0	2	66.7
四氯乙烯	6	3	50.0	0	0.0	3	50.0
总 计	47	23	48.9	11	23.4	13	27.7

统计显示，13个*ZB*与*ZW*均不满意的结果主要集中在6家实验室，其中017号、029号、034号、036号和049号实验室均有2项，037号为3项。除034号实验室外，其他5家实验室的三氯甲烷和四氯化碳项目已通过实验室资质认定。结果表明，这些实验室在卤代烃检测项目中存在较大的系统误差和随机误差，实验室应认真分析原因，采取针对性的纠正措施，提高检测能力和实验室管理能力，确保检测数据准确可靠。

3　讨论

水中卤代烃检测比对试验计划采用稳健统计方法对参试实验室的检测结果及能力状况进行客观评价。每个参试实验室的能力状况由实验室间能力比分数（*ZB*）和实验室内能力比分数（*ZW*）共同进行评价，即参试实验室只要有一个项目能力比分数（*ZB*或*ZW*）异常，即判定其该项目的能力状态有问题或不满意。当$|ZB|\geq 3$时，表示该实验室存在明显的系统误差，$ZB\geq 3$表示该实验室结果对之和太高，而$ZB\leq -3$则表示该实验室结果对之和太低。同样地，当$|ZW|\geq 3$时，表示该实验室存在明显的随机误差，表示该实验室两样品结果间的差值太大。

该次水中卤代烃检测比对试验作业指导书中建议使用《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》标准检验方法，该方法是《生活饮用水卫生标准》中规定的方法，也是实验室日常检测和监测水质质量实际使用的检测方法，其目的主要是希望比对试验的结果能客观反映实验室实际检测能力。根据参试实验室提供的检验报告和结果报告单，毛细管气相色谱法是多数实验室选用的方法，占参试实验室总数的94%。有3个实验室使用了吹脱捕集/气相色谱法。

对大部分实验室而言，水中卤代烃检测（除三氯甲烷和四氯化碳）均为新实施的检测项目，生活饮用水中卤代烃项目实验室间比对结果表明，参试实验室的检测能力基本处于受控和可比状态。对于出现有问题和不满意结果，可以考虑从以下几个方面查找原因：一是实验人员对检验方法的熟练程度不够；二是实验室对样品的稀释过程可能存在偏差（该次检测为水中

（下转第425页）

[11] 哈群.职业性接镍对机体的危害[J].工业卫生与职业病，2001，27(3)：184-186.
[12] 原福胜，马亚萍.双核淋巴细胞微核试验检测4种重金属的诱变性[J].中国公共卫生，1999，15(6)：467-468.
[13] 金银龙，王汉章，顾琦，等.吸烟者淋巴细胞染色体畸变和微核形成的观察[J].中华流行病学杂志，1997，18(1)：40-42.
[14] 任泽舫，庄志雄，杨杏芬，等.镍致DNA链断裂及对聚腺苷二磷酸核糖聚酶活性的影响[J].卫生毒理学杂志，2001，15(3)：129-131.
[15] 刚葆琪.我国职业性接镍水平的分析[J].职业医学，1995，22(5)：20-23.
[16] DENKHAUS E，SALNIKOW K. Nickel essentiality，toxicity，and carcinogenicity[J]. Crit Rev Oncol Hematol，2002，42(1)：35-56.
[17] SALNIKOW K，ANW G，MELILLO G，et al. Nickel-induced transformation shifts the balance between HIF-1 and p53 transcription factors[J]. Carcinogenesis，1999，20(9)：1819-1823.
[18] LEE S H，SHIAO Y H，PLISOV S Y，et al. Nickel(II)acetate-treated Chinese hamster ovary cells differentially express Vimentin，hSNF$_2$H homologue，and H ferritin[J]. Biochem Biophys Res Commun，1999，258(3)：592-595.
[19] ZHONG Z J，TROLL W，KOENIG K L，et al. Carcinogenic sulfide salts of nickel and cadmium induce H_2O_2 formation by human polymorphnuclear leukocytes[J]. Cancer Res，1990，50(23)：7564-7570.
[20] KNIGHT J A，PLOWMAN M R，HOPFER S M，et al. Pathological reactions in lung，liver，thymus，and spleen of rats after subacute parenteral administration of nickel sulfate[J]. Ann Clin Lab Sci，1991，21(4)：275-283.

（**收稿日期**：2011-02-08）
（英文编审：黄建权；编辑：洪琪；校对：丁瑾喻）

（上接第421页）

卤代烃检测，样品本身易挥发，使得样品配制误差增大）；三是实验用水对检测结果的影响。实验过程中所使用的纯水若被卤代烃等挥发性有机物污染，即会引起较大的随机误差。四是实验室环境对检测结果的影响，卤代烃是较易挥发和较易溶于水的化合物，标准曲线配置和样品处理的环境若未有效隔离，则会引起较大的测量误差；五是少数实验室采用150 mL顶空瓶手动进样方式进行样品检测，可能存在较大随机误差，直接影响到*ZW*比分数。

《实验室资质认定工作指南》[9]、《检测和校准实验室能力的通用要求》(GB/T 27025—2008)[10]对实验室开展新检测方法有明确规定，要求实验室从人员、仪器设备、检测样品和方法、环境条件以及数据核查等诸方面，对检验方法开展相关的验证工作，从而证实实验室实施新检验项目的能力。实验室可以利用参加能力验证和实验室间比对来确定实施新方法和监控已建立的检验方法的有效性和可比性，并作为检测结果质量控制和质量保证的重要方法之一。因此，各级疾控机构应积极主动参加相关领域权威机构组织的能力验证和实验室间比对活动，促进实验室技术能力的提升，为卫生监督执法、突发公共卫生事件预警、预报、监测与处置以及政府公共卫生政策制定提供科学的技术依据。

参考文献：

[1] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB 5749—85 生活饮用水卫生标准[S].北京：中国标准出版社，1985.
[2] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京：中国标准出版社，2006.
[3] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京：中国标准出版社，2006.
[4] 国家质量技术监督局. GB/T 15483.1—1999 利用实验室间比对的能力验证——第1部分：能力验证计划的建立和运作[S].北京：中国标准出版社，1999.
[5] 国家质量技术监督局. GB/T 15483.2—1999 利用实验室间比对的能力验证——第2部分：实验室认可机构对能力验证的选择和使用[S].北京：中国标准出版社，1999.
[6] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL02：2006能力验证结果的统计处理和能力评价指南[S/OL].[2009-03-06]. http://www.cnas.org.cn.
[7] 中国合格评定国家认可委员会.实验室认可与管理基础知识[M]. 北京：中国计量出版社，2003：85-96.
[8] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL03：2006 能力验证样品均匀性评价指南[S/OL].[2006-03-06]. http://www.cnas.org.cn.
[9] 国家认证认可监督管理委员会.实验室资质认定工作指南[M]. 北京：中国计量出版社，2007：11-47.
[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力的通用要求[S].北京：中国标准出版社，2008.

（**收稿日期**：2011-04-29）
（英文编审：黄建权；编辑：洪琪；校对：徐新春）