

Monitoring
and
Analysis
of
Drinking
Water
Quality

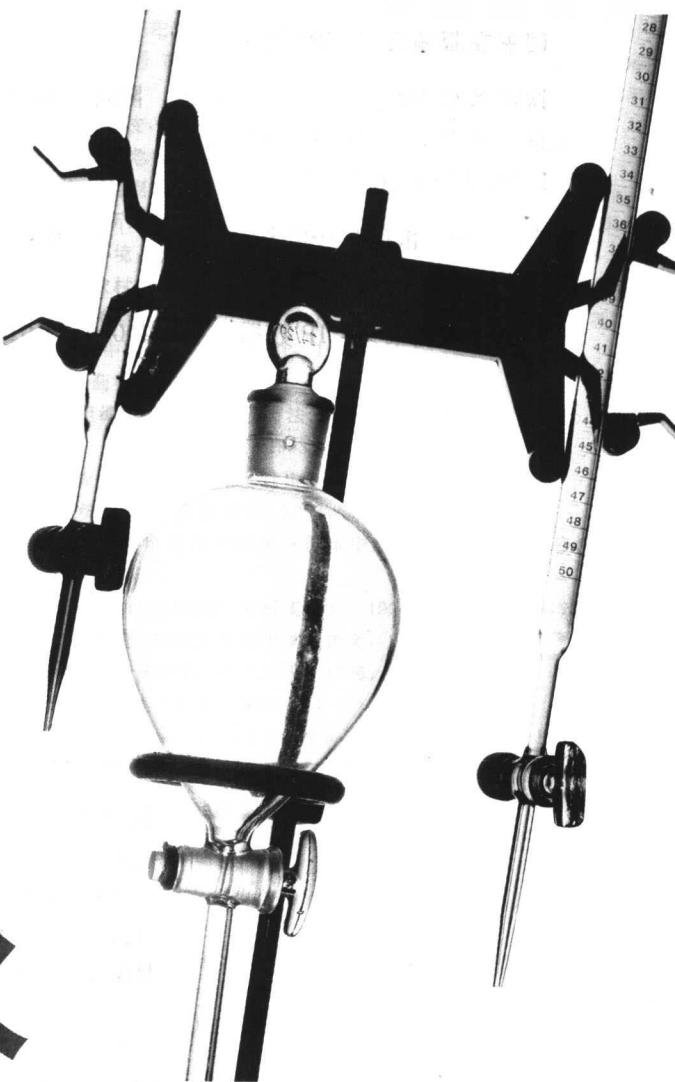
饮用水 水质监测与分析

仇雁翎 陈玲 赵建夫 编



化学工业出版社
环境·能源出版中心





饮用水 水质监测与分析

仇雁翎 陈 玲 赵建 编



化 学 工 业 出 版 社
环 境 · 能 源 出 版 中 心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

饮用水水质监测与分析/仇雁翎 陈玲 赵建夫 编
北京：化学工业出版社，2006.3
ISBN 7-5025-8326-2

I. 饮… II. ①仇…②陈…③赵… III. 饮用水-水质
监测-基本知识 IV. R123.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 014229 号

饮用水水质监测与分析

仇雁翎 陈玲 赵建夫 编
责任编辑：管德存 邹 宁
责任校对：洪雅姝
封面设计：胡艳玮

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行
环 境 · 能 源 出 版 中 心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 520 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8326-2

定 价：48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前　　言

饮用水的安全和卫生已成为全球性的重大战略性问题。随着经济的高速发展，我国已经进入了重大环境事件频发的阶段，其中尤以饮用水源的污染最受公众关注，因为它直接关系到人体健康，进而对社会稳定和经济发展都会产生巨大影响。随着环境污染的加剧和科技的进步，人们对水中污染物质的认识也在不断深化，世界各国的饮用水水质标准和监测分析手段都在不断更新。本书希望能够将现阶段国内外最新的有关饮用水水质监测的标准、分析方法及其发展趋势介绍给读者。

全书的基本结构体系如下：绪论一章叙述了水资源、水污染的概念和现状，水中污染物质的来源、类型及其危害，水质监测的目的和项目的选择，我国和世界主要饮用水水质标准的发展趋势及其比较等。专章介绍了水质分析方法的理论基础，对水质分析中常用的各种化学和仪器分析方法的概念、基本原理及应用进行了论述。监测方案的制订和水样的采集、保存和预处理等作为饮用水水质监测的重要组成部分，书中内容兼具规范性和可操作性。按照一般饮用水水质标准中对水质指标的划分，逐章重点介绍了饮用水的感官性状和一般化学指标、毒理学指标、细菌学指标和放射性指标，考虑到水源水的监测，还专门介绍了有机物综合指标。详细阐述了各种常规检验项目的概念、测定的环境意义、以国标方法为主的方法原理和测定的基本步骤。对于部分饮用水非常规检验项目，本书亦作了专章介绍，其中既有以国标方法为主的常见指标，也有尚处于研究阶段、缺乏统一分析方法的新项目。监测的质量控制和自动化监测系统也是本书的必要组成部分。书后所附的实验部分列出了部分代表性水质指标的具体分析步骤。

本书兼具理论性与可操作性，既可供高等院校的环境科学、环境工程和给水排水专业作为教学用书，也可成为环境保护和水工业工作者的参考用书。

参加本书编写的人员及其分工为：仇雁翎、陈玲、赵建夫（第一章、第二章、第三章、第四章、第六章）、葛元新、仇雁翎（第五章）、马红梅（第七章）、李竺（第八章）、黄游（第九章）、胡举波、黄爱群、黄亚、邱家洲、张红、孙娜、宋玲玲（第十章）、杨建国（第十一章）、刘长青、陈玲（第十二章）、施鼎方（实验部分）。仇雁翎副教授对全书进行了统稿和清稿，陈玲教授和赵建夫教授对全书进行了审阅。

本书的编写承蒙长江水环境教育部重点实验室的大力支持，得到了国家科技攻关计划“小城镇环境保护关键技术研究及设备开发”（2003BA808A17）和同济大学“环境监测精品课程建设”等项目的资助，在编写过程中，还得到了同济大学朱志良教授和高乃云教授的支持与帮助，在此一并致谢。

受学识和水平所限，不妥之处在所难免，敬请专家和读者批评、指正。

编者
2005年11月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 水资源	1
1.1.1 水资源概念	1
1.1.2 我国水资源状况	2
1.2 水污染	2
1.2.1 水污染概念	2
1.2.2 水污染现状	2
1.2.3 水污染类型	3
1.2.4 水污染源类型	3
1.3 水中的污染物质	4
1.3.1 水污染物的来源	4
1.3.2 水污染物的类型和危害	4
1.3.3 优先控制污染物	6
1.3.4 持久性有机污染物	8
1.3.5 环境内分泌干扰物	9
1.4 饮用水水质监测	9
1.4.1 饮用水水质监测的目的	9
1.4.2 饮用水水质监测项目的选择	10
1.5 饮用水水质标准	12
1.5.1 我国的饮用水水质标准	12
1.5.2 世界卫生组织《饮用水水质准则》	14
1.5.3 美国的饮用水水质标准	14
1.5.4 欧盟《饮用水水质指令》	15
1.5.5 日本的水质标准	16
1.5.6 各国饮用水水质标准比较与发展趋势	16
1.6 我国饮用水水源地保护的相关标准与规定	17
第2章 水质分析方法基础	18
2.1 水质分析方法概述	18
2.1.1 分析化学的分类	18
2.1.2 分析化学的发展趋势	19
2.1.3 水质监测分析方法	19
2.1.4 水质分析结果的表示方法	21
2.2 重量分析法	21
2.2.1 沉淀法	21
2.2.2 气化法	22
2.3 滴定分析法	22
2.3.1 滴定分析法的基本概念	22
2.3.2 滴定分析法的分类	23
2.3.3 标准溶液浓度的表示方法	24
2.3.4 标准溶液的配制	24
2.3.5 滴定分析法的计算	25
2.3.6 酸碱滴定法	25
2.3.7 配位滴定法	26
2.3.8 氧化还原滴定法	27
2.3.9 沉淀滴定法	28
2.4 光谱分析法	29
2.4.1 分光光度法	30
2.4.2 原子吸收光谱法	34
2.5 电化学分析法	38
2.5.1 电位分析法简介	39
2.5.2 参比电极和指示电极	39
2.5.3 离子选择性电极	41
2.6 色谱分析法	42
2.6.1 气相色谱法	43
2.6.2 高效液相色谱法	48
2.6.3 离子色谱法	50
第3章 饮用水及其水源水质监测方案的制定	53
3.1 饮用水源地水质监测	53
3.1.1 饮用水地表水源水质监测	54
3.1.2 饮用水地下水水源水质监测	57
3.2 水生生物监测	60
3.2.1 生物监测的采样垂线（点）布设	60
3.2.2 生物监测采样时间和频次	61
3.3 底质（沉积物）监测	61
3.3.1 资料收集和调查研究	61
3.3.2 监测点的布设	61
3.3.3 底质柱状样品采集	62
3.3.4 采样时间和频次	62
3.4 供水系统水质监测	62
3.4.1 自来水公司水质监测	62
3.4.2 给水管网系统水质监测	63
第4章 水样采集、保存和预处理	64
4.1 水样采集	64
4.1.1 水样采集类型	64
4.1.2 地表水水样采集方法	65
4.1.3 地下水采样方法	70
4.1.4 生物样品采样方法	71
4.1.5 饮用水供水系统采样方法	72

4.1.6 底质样品的采样方法	72	第7章 毒理学指标	127
4.2 样品保存	73	7.1 砷、硒	127
4.2.1 样品的运输	73	7.1.1 砷	127
4.2.2 样品的保存	73	7.1.2 硒	128
4.3 样品预处理	75	7.2 汞、镉、铅、镍、铍和银的测定	129
4.3.1 样品前处理	76	7.2.1 汞	129
4.3.2 测定金属元素的样品预处理	76	7.2.2 镉	130
4.3.3 样品分离与富集	79	7.2.3 铅	131
4.3.4 挥发和蒸发浓缩法	80	7.2.4 镍	132
4.3.5 蒸馏浓缩法	80	7.2.5 铍	132
4.3.6 液-液萃取法	81	7.2.6 银	133
4.3.7 沉淀分离法	82	7.3 铬	134
4.3.8 吸附分离法	83	7.4 氰化物、氟化物	134
4.4 样品预处理技术新进展	84	7.4.1 氰化物	134
第5章 感观性状指标和一般化学指标	88	7.4.2 氟化物	137
5.1 温度	88	7.5 三卤甲烷	138
5.2 色度	89	7.6 四氯化碳	140
5.3 浑浊度	91	第8章 细菌学指标	142
5.4 臭与味	93	8.1 实验室及水样采集要求	142
5.5 肉眼可见物	95	8.1.1 微生物实验室要求	142
5.6 电导率	95	8.1.2 水样的采集和保存	143
5.7 水中的固体物质	96	8.2 细菌总数	143
5.8 pH值、酸度、碱度	98	8.2.1 原理	143
5.8.1 酸碱质子理论	98	8.2.2 测试方法	144
5.8.2 水的pH值	99	8.3 总大肠菌数	145
5.8.3 水的酸度	101	8.3.1 大肠菌群的形态及生理特性	146
5.8.4 水的碱度	102	8.3.2 测试方法	146
5.9 总硬度	104	8.4 粪大肠菌数	148
5.10 钠、铝、铁、锰、铜、锌	106	8.4.1 原理	149
5.10.1 钠	106	8.4.2 测试方法	149
5.10.2 铝	106	8.5 水中其他病原微生物	149
5.10.3 铁	108	8.5.1 水传疾病病原菌	149
5.10.4 锰	109	8.5.2 水中的病毒	150
5.10.5 铜	109	8.5.3 水中病原原生动物	150
5.10.6 锌	111	8.5.4 检测方法	150
5.11 挥发酚类	111	8.6 余氯	151
5.12 硫酸盐	112	8.6.1 余氯的产生	151
5.13 硫化物	114	8.6.2 余氯的标准规定	151
5.14 氯化物	115	8.6.3 余氯的测定	152
第6章 有机物综合指标	117	第9章 放射性指标	155
6.1 耗氧量	117	9.1 饮用水中的放射性	155
6.2 化学需氧量	118	9.1.1 放射性的基本概念	155
6.3 溶解氧	119	9.1.2 饮用水中放射性物质的来源	
6.4 生化需氧量	122	及危害	155
6.5 总有机碳	125	9.1.3 放射性物质的计量方法	156

9.2 饮用水中放射性的测量	157	10.10.2 不同水源水中有机物分子量分布特征	195
9.2.1 饮用水中总 α 和总 β 放射性 测量的意义	157	10.10.3 有机物分子量分布测定方法	195
9.2.2 测量原理及仪器	158	第11章 环境监测质量控制	198
9.2.3 总 α 放射性的测定	158	11.1 分析误差	198
9.2.4 总 β 放射性的测定	162	11.1.1 误差来源	198
9.2.5 总 α 、 β 活度测量的特点及 影响因素	163	11.1.2 误差的表示方法	199
第10章 其他水质指标	165	11.2 准确度、精密度和灵敏度	199
10.1 含氮化合物	165	11.2.1 准确度	199
10.1.1 硝酸盐氮	165	11.2.2 精密度	200
10.1.2 氨氮	166	11.2.3 灵敏度	200
10.1.3 亚硝酸盐氮	167	11.2.4 检出限	200
10.1.4 凯氏氮	168	11.3 监测数据的处理	200
10.1.5 总氮	168	11.3.1 有效数字及其运算规则	200
10.2 总磷	168	11.3.2 可疑数据的取舍	202
10.2.1 概述	168	11.3.3 分析结果的统计学表示 法——置信区间	203
10.2.2 测定方法	169	11.4 环境监测的分析质量控制	204
10.3 卤乙酸	169	11.4.1 实验室内部分析质量控制	204
10.3.1 概述	169	11.4.2 实验室外部分析质量控制	209
10.3.2 测定方法	170	第12章 便携式水质分析仪器和自动化	
10.4 苯系物	172	监测系统	210
10.4.1 概述	172	12.1 便携式水质分析仪	210
10.4.2 测定方法	172	12.2 自动化监测系统	212
10.5 芬芳族化合物	174	12.2.1 自动检测系统的组成	212
10.5.1 概述	174	12.2.2 数据通信及数据处理系统	213
10.5.2 测定方法	175	12.2.3 水质自动监测系统	213
10.6 农药类	176	12.2.4 GSM 水质自动连续监测 系统	214
10.6.1 概述	176	12.2.5 基于单片机多机通讯原理的 水质在线检测系统	215
10.6.2 测定方法	179	12.2.6 基于 Web 的在线水质自动 监测系统	216
10.7 氯酚类	184	12.2.7 水质连续自动监测仪	217
10.7.1 概述	184	12.3 水质自动监测系统的管理和质量 保证	220
10.7.2 测定方法	184	12.4 自动化监测系统发展趋势	221
10.8 硝基苯类	186	12.4.1 我国环境监测领域的现状	221
10.8.1 概述	186	12.4.2 环境监测技术发展趋势	221
10.8.2 测定方法	186	实验	222
10.9 藻毒素	188	实验一 酸度和碱度的测定	222
10.9.1 藻毒素的类型	188	实验二 总硬度的测定（乙二胺四乙酸 二钠滴定法）	225
10.9.2 微囊藻毒素的结构和理化 性质	189	实验三 铜、铁、锰、锌、镉和铅的测定 (火焰原子吸收分光光度法)	227
10.9.3 微囊藻毒素的毒理学特征	190		
10.9.4 藻毒素的分离提纯	190		
10.9.5 微囊藻毒素的检测	191		
10.10 分子量分布	194		
10.10.1 不同分子量有机物的特性	194		

实验四 氟化物、氯化物、硝酸盐和硫酸盐的测定（离子色谱法）	230
实验五 高锰酸盐指数的测定	232
实验六 化学需氧量（COD _{Cr} ）的测定（标准法）	234
实验七 溶解氧（DO）的测定	235
实验八 五日生化需氧量（BOD ₅ ）的测定	237
实验九 氨氮的测定	238
实验十 亚硝酸盐氮的测定	240
实验十一 硝酸盐氮的测定	242
实验十二 氰化物的测定	243
实验十三 挥发酚类的测定	245
实验十四 挥发性卤代烃的测定	247
实验十五 石油类和动植物油的测定（红外分光光度法）	249
实验十六 滴滴涕和六六六的测定（气相色谱法）	252
实验十七 细菌菌落总数的测定	254
实验十八 水中总大肠菌群的测定（多管发酵法）	256
附录	260
附录 1 地表水环境质量标准	260
附录 2 生活饮用水水源水质标准	268
附录 3 生活饮用水卫生标准	270
附录 4 生活饮用水水质卫生规范	274
附录 5 城市供水水质标准	278
参考文献	284

第1章 绪论

1.1 水资源

1.1.1 水资源概念

水是万物之源，是一切生物生存的物质基础。曾有学者估计地球上所有生物的含水量几乎是地球地表淡水量的一半。地球上几乎所有生物的体内都含有水，都会因缺水而死亡。所以从这种意义上讲，“生命就是水，水就是生命”。

广义的水资源，指地球上水的总体。水以固态、液态和气态的形式，存在于地球表面和地球岩石圈、大气圈、生物圈之中。地球水的总储量约 13.9 亿立方千米，其中，海洋水占 96.5%；淡水储量仅为总储量的 2.53%，约 0.35% 亿立方千米。淡水储量中绝大部分为冰盖、冰川和深层地下水，与人类关系密切的河川槽储水量约 0.212 万立方千米，为淡水储量的 0.006%（表 1-1）。

表 1-1 地球水的分布及分配比

水类型	水 分 布	地球水的分配比		
		水量/km ³	占总储量/%	占总淡水量/%
淡水	淡水湖	125000	0.009	0.35
	盐湖及内陆海	104000	0.008	—
	河流	1250	0.0001	0.01
	土壤湿气	67000	0.005	22.4
	4000m 深的地下水	8350000	0.61	
	冰帽与冰川	29200000	2.14	77.2
	大气水	13000	0.001	0.04
海水	海洋	1320000000	97.3	—
总计		1360000000	100	100

狭义的水资源是指人类可利用的水资源，亦即水质应符合人类利用的要求，或者在现代技术经济条件下，通过工程措施或净化处理后可能利用的水，才算水资源。深层地下水、净化代价过高的海水，一般均不作为水资源。所以，水资源指的是符合人类不同用途相应水质标准的淡水量，也就是指可恢复和更新的动态淡水量。

水资源是基础自然资源，是生态环境的控制性因素之一；同时，又是战略性经济资源，是一个国家综合国力的有机组成部分。展望未来，水资源正日益影响全球的环境与发展，甚至可能导致地区及国家间冲突。联合国的一份报告中指出，今后 25 年世界将出现淡水短缺，在北非、中东和亚洲可能会因为水资源短缺而引发战争。在这些地区现在已经有 20% 的人缺少安全用水，50% 的人没有安全卫生设施。即使是在欧洲，各大城市中也有一半正在过度挖掘水源。更为令人担忧的是，印度、中国这两个人口大国的水位也日益下降。人口的增加、农业发展、工业化等因素造成了水资源的短缺。

1.1.2 我国水资源状况

我国水资源总量不少，但人均占有水平很低。我国河川径流量（地表水资源量）居世界第六位，列在巴西、前苏联、加拿大、美国、印尼之后。我国水资源总量为 2.8 万亿立方米，按 1997 年人口统计，人均水资源量为 2220m^3 ，只有世界平均水平的 $3/10$ ，低于人均 3000m^3 的轻度缺水标准，居世界第 109 位。预测到 2030 年人口增至 16 亿时，人均水资源量将降到 1760m^3 。按国际上一般承认的标准，人均水资源量少于 1700m^3 为用水紧张的国家。因此，我国未来水资源的形势是严峻的。

我国地域广阔，水资源的地区分布非常不平衡，有 80% 分布在南方，这使水资源地区之间的远距离调运难度相当大。因此，总的水资源可利用量并不很大，但用水量却在不断增加。全国用水总量 1949 年为 1000 亿立方米，1980 年为 4437 亿立方米，1997 年为 5591 亿立方米，人均综合用水量从不足 200m^3 增加到 458m^3 。

1.2 水污染

1.2.1 水污染概念

地球上的淡水除少量供饮用外，更多地应用于生活和工农业生产中。人类的活动会使大量的工业、农业和生活废弃物排入水中，使本来就十分匮乏的淡水水源受到污染。一定量的污染物进入水体后，经大量水的稀释作用和一系列复杂的物理、化学和生物作用，使污染物的浓度大幅度降低，并在水体的“自净作用”中水质得到改善。但当污染物累积排入，浓度超过水体的受纳容量，水体的“自净功能”衰退或丧失，就会造成水质急剧恶化。

1984 年颁布的《中华人民共和国水污染防治法》中为“水污染”下了明确的定义，即水体因某种物质的介入，而导致其化学、物理、生物或者放射性等方面特征的改变，从而影响水的有效利用，危害人体健康或者破坏生态环境，造成水质恶化的现象称为水污染。

1.2.2 水污染现状

随着工、农业的快速发展以及人类人口的不断增长，20 世纪中后期，水资源污染问题受到了各国政府的重视，各国相继立法针对生活污水、工业废水等提出了排放前的处理要求，并规范了排放标准，在一些发达国家初步遏制了水资源继续恶化的趋势。但是，全球范围内的水污染状况仍不容乐观。目前，全世界每年约有 4200 多亿立方米的污水排入江河湖海，污染了 5.5 万亿美元的淡水，这相当于全球径流总量的 14% 以上。全世界有近 10 亿人的饮水因此而受到威胁。

我国七大水系中近一半河段污染严重，86% 的城市河段水质普遍超标。全国被污染水系中污染比较严重的是淮河、海河、松花江、辽河、长江中下游以及珠江三角洲等工业比较发达的地区。河流的城市段污染明显，小河重于大河，北方重于南方。1990 年，在被评价的 94 个河流城市段中，65 个受到不同程度的污染，占 69.1%，污染物主要以氨氮、挥发酚和耗氧有机物为主。据调查，全国有 7 亿人饮用大肠杆菌超标水，1.64 亿人饮用有机污染严重的水，3500 万人饮用硝酸盐超标水。

据调查，目前黄河干流近 40% 河段的水质为劣五类，基本丧失水体功能。随着经济发展，进入 21 世纪初，黄河流域废污水排放量比 20 世纪 80 年代多了一倍，达 44 亿立方米，污染事件不断发生。黄河上游的绝大部分支流都受到不同程度的污染，而中下游几乎所有支流水质长年处于劣五类状态，支流变成了“排污河”。污染加重的黄河，不仅影响了沿河地区的工农业生产，更为严峻的是直接危及了生态环境和沿黄百姓的饮水安全。

淮河是一条受污染最严重的河流。在评价的 2000km 的河段中，78.7% 的河段不符合饮用水标准，79.7% 的河段不符合渔业用水标准，32% 的河段不符合灌溉用水标准。据统计，全国

3000家污染严重的企业中，淮河流域占了160家。流域内每年工业废水排放量16.1亿立方米，城镇生活用水排放量7亿立方米。1989年春节之际，上游开闸污水下泄，致使淮南、蚌埠两市自来水受到严重污染而不能饮用，淮河流域市民的饮用水发生危机，老百姓怨声载道。淮河流域许多地区癌症发病率比正常地区高出十几倍到上百倍，一些村庄2/3的人肝肿大。同时由于河口的污染，溯河性鱼虾资源遭到破坏，产量大幅度下降，部分内湾渔场基本荒废。

我国湖泊普遍遭到污染，尤其是重金属污染和富营养化问题十分突出。如滇池是昆明最大的饮用水源，供水量占全市供水量的54%，由于昆明市及滇池周围地区大量工业污水和生活污水的排入，致使滇池重金属污染和富营养化十分严重，作为饮用水源已有多项指标不合格，藻类丛生，夏秋季84%的水面被藻类覆盖。昆明市第三水厂1993年被迫停产43天，直接经济损失4000多万元；沿湖不少农村的井水也不能饮用，造成30多万农民饮水困难。由于饮用污染的水，中毒事件时有发生。滇池特产银鱼大幅度减产，鱼群种类减少，名贵鱼种基本绝迹。

渤海作为中国的内海已遭受严重污染。在渤海海域里，海洋生物大量减少，鱼、贝类濒于绝迹，几乎已变成没有生命的“死海”。沿岸海域的透明度明显下降，海水呈赤褐色甚至墨色。一些水产品濒于绝迹。相反，具有油臭味的鱼、绿色牡蛎（被铜严重污染）、有烂斑的海带却大量出现。因食用被污染的海产品而得病的人越来越多。

拥有众多河道的长江三角洲地区，很多城市都已经进入水质型缺水城市的行列。2001和2002年，长三角15个城市的一多半工业废水排放达标率指标恶化。专家指出，长三角地区已成为中国新的生态环境脆弱带，包括水利环境、地下水超采引起地面沉降、水质浸染以及由此而引起的质量型缺水、大气酸雨、固体污染物堆积等一系列问题，都错综复杂地交织在一起。拥有近3.7万平方公里流域面积和3600多万环湖人口的太湖流域面积只占中国幅员的0.38%，但各种污水排放量却高达每年32亿吨，为全国的10%。

1.2.3 水污染类型

水的污染有两类：一类是自然污染；另一类是人为污染。当前对水体危害较大的是人为污染。划分水污染类型的方法很多，主要有：

- ①按水存在的形式划分，有地表水污染与地下水污染；
- ②按污染物划分，有无机物污染、有机物污染、热污染、放射性污染等；
- ③按污染物属性划分，有化学性污染、物理性污染和生物性污染；
- ④按水域分类，有河流污染、湖泊污染、水库污染、海洋污染等。

1.2.4 水污染源类型

常见的水污染源分类有下列几种：

①按污染源排放时间分类，有连续性污染源、间断性污染源和瞬时性污染源。连续性污染源又可分为连续均匀性污染源和连续非均匀性污染源。

②按污染源在空间分布方式分类，有点污染源（如城市污水和工矿企业与船舶等废水排放口）和非点污染源（如农田排水、地表径流）。

③按污染源位置分类，有固定污染源和流动污染源。固定污染源数量多、危害大，是造成水污染的主要污染源。

④按污染物属性分类，有物理污染源、化学污染源、生物污染源（致病菌、寄生虫与卵）以及同时排放多种污染物的复合污染源。

⑤按污染物分类，有汞污染源、酚污染源、热污染源、放射性污染源等。

⑥按导致水污染的人类社会活动分类，有工业污染源、农业污染源、交通运输污染源和生活污染源。其中，工业污染源是造成水污染的主要来源。工业门类繁多、生产过程复杂、污染物种类多、数量大、毒性各异、污染物不易净化，对水环境危害最大。

1.3 水中的污染物质

1.3.1 水污染物的来源

按照水中污染物质的最初来源，可以做以下划分：

- ① 工业废水 废水中有毒、有害物质成分复杂，是造成目前世界性水污染的主要原因。
- ② 农田排水 施用的化肥、农药，随农田排水、地表径流注入水体。
- ③ 生活污水 成分复杂，以耗氧有机物居多。
- ④ 城市垃圾和工业废渣 垃圾和废渣倾入水中或堆积在水域附近，经水的溶解或浸渍作用，使垃圾和废渣中有毒有害成分进入水中。
- ⑤ 大气 大气中污染物种类很多，可以直接降落或溶于雨雪后降落入水体。
- ⑥ 天然污染物 火山爆发和特殊地层，会使某些有毒物质进入水体。

1.3.2 水污染物的类型和危害

按照水中污染物质的性质，有如下类型。

- (1) 酸碱污染物 天然水的 pH 值一般为 6.5~8.5，当 pH 值小于 6.5 或大于 8.5 时，表示水体受到酸类或碱类污染。

水中酸性物质主要来自制酸厂、化工厂、黏胶纤维厂、酸洗车间等的含酸废水以及矿山排水和酸雨等。水中碱性物质主要来自制浆厂、造纸厂。制碱厂、印染厂、制革厂和炼油厂等也都会产生含碱废水。

酸碱水污染增大了水体腐蚀性，从而使输水管道、水工建筑物和船舶等受到损坏；破坏了水体的缓冲系统，使水中的 pH 值发生异常变化，造成生物回避或死亡（对微生物影响最大）；使水体自净能力降低，破坏了水生态系统；使生物种群发生变化，严重时会使鱼虾等水生物绝迹。

- (2) 无机污染物 水的无机污染物主要来自：工业废水的排放；农田排水；地表径流（特别是来自含有某种矿物成分的特殊地质层的径流）；大气中降落于水体的无机粉尘；岩石风化、火山爆发等自然过程中进入水体的无机物。

一些对人和生物有益的常量金属元素（如铜、锌等）超过一定浓度会抑制微生物生长和繁殖，影响水体自净过程；一些有毒有害物质及其化合物污染水体后，能在悬浮物、底泥和水生生物体内蓄积，若长期饮用这种水，将通过饮水或食物链引起生物或人类急性和慢性中毒，例如甲基汞中毒（水俣病）、镉中毒（痛痛病）、砷中毒、氰化物中毒、铅中毒、氟中毒等，严重的可能诱发癌症。

- (3) 有机污染物 水中有机物按最初来源可分为：

- ① 天然有机物 主要为碳水化合物、蛋白质和油脂。
- ② 人工合成有机物 主要有塑料、合成纤维、洗涤剂、溶剂、染料、涂料、农药、食品添加剂和药品等。

由于人工合成有机物的种类和数量与日俱增，目前水体中的有机污染物主要是后者。

水中有机污染物的主要来源如下。

- ① 城市污水 水中含有碳水化合物、蛋白质、油脂和合成洗涤剂。
- ② 农业污水 来源广，数量大，危害严重，包括农田排水和农副产品加工的有机污水，含有化肥、农药、农家肥（人和农畜的粪便，以及动植物残体）和农副产品加工的有机废弃物。
- ③ 工业废水 来自造纸、制革、石油化工、农药、药品、染料、化纤、炼焦、煤气、纺织印染、食品、木材加工等工厂。这类废水所含的有机物种类多，人工合成物所占的比例高，有机毒物多，生物不易降解。

大量需氧有机物进入水体，被好氧微生物分解，使溶解氧大幅度下降，甚至造成缺氧状态，

危害水生生物，有时使大批鱼类死亡。溶解氧耗尽时，有机物转入厌氧分解过程，产生甲烷、硫化氢、氨等还原性物质和恶臭，使水质变坏。

湖泊、水库等流动缓慢的水体，在接纳大量含氮、磷有机废水后，促使藻类大量繁殖，形成“水华”。藻类死亡后沉入水底，厌氧分解，释放出氮、磷等，使藻类更加增殖，如此形成恶性循环，如不加治理，最终会导致湖泊的干涸和死亡。

水体遭受油污染后，油膜覆盖水面，阻止气液界面间的气体交换，造成溶解氧短缺，使水体发生厌氧反应，变黑发臭。油脂还会堵塞鱼鳃，使鱼呼吸困难，引起死亡。

高毒性的酚类有机污染物进入水体后，能使蛋白质变性或沉淀，对生物细胞有直接损害，对皮肤和黏膜有强腐蚀作用。长期饮用酚类污染水，可引起头晕、出疹、发痒、贫血及各种神经系统疾病。低浓度酚影响鱼类洄游、繁殖，引起鱼肉酚臭；高浓度酚可使鱼类大批死亡。

有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃等有机物，大都是剧毒物或强致癌物，进入水体后能长期存在，而且难以生物降解，经食物链被逐级浓缩、放大，从而对人体造成危害。

(4) 生物污染物 水体生物污染是由于水体接纳了医院、畜牧场、屠宰场和生物制品厂等的污水以及城市污水和地表径流引起的。这些污水含有大量的病原微生物（病原菌、病毒和霉菌）、寄生虫或卵。

病原微生物数量大、来源多、分布广。病原微生物在水中存活时间长短与微生物种类、水质、水温、pH值等环境因素有关，在水中存活时间长的，人畜感染概率大。有些病原微生物不仅在生物体内（包括水生生物），而且在水中也能繁殖。有些病原微生物抗药性很强，一般水处理和加氯消毒的效果不佳。

(5) 热污染 是水温异常升高的一种污染现象。水体热污染主要来自工业冷却水。首先是动力工业，其次是冶金、化工、造纸、纺织和机械制造等工业，这些工业将热水排入水体，使水温上升、水质恶化。

热污染的危害主要如下。

水体升温加速了水生态系统的演替或破坏。硅藻在20℃的水中为优势种；水温32℃时，绿藻为优势种；37℃时，只有蓝藻才能生长。鱼类种群也有类似变化。对狭温性鱼类来说，在10~15℃时，冷水性鱼类为优势种群；超过20℃时，温水性鱼类为优势种群；当水温为25~30℃时，热水性鱼类为优势种群。水温超过33~35℃时，绝大多数鱼类不能生存。水生生物种群之间的演替，以食物链（网）相联结，升温促使某些生物提前或推迟发育，导致以此为食的其他种生物因得不到充足食料而死亡。食物链中断可能使生态系统组成发生变化，甚至破坏。

水体升温会直接导致水中溶解氧浓度下降。此外，温度每升高10℃，生化反应的速度可加快一倍左右，从而加快了水及底泥中有机物的生物降解，有机物的降解进一步加速了水中溶解氧的消耗。

某些有毒物质的毒性随水温上升而增强。例如，水温升高10℃，氰化物毒性就增强一倍；而生物对毒物的抗性，则随水温的上升而下降。

(6) 放射性污染物 人类无时无刻不在接受着各种天然射线的照射，如宇宙射线，存在于土壤、岩石、水和大气中的铀-238、铀-235、钍-232、钾-40、镭-226等。这些天然射线的照射就是天然本底辐射。

放射性污染主要指人工辐射源造成的污染，如核武器试验时产生的放射性物质，生产和使用放射性物质的企业排出的核废料。另外，医用、工业用、科学部门用的X射线源及放射性物质镭、钴、发光涂料、电视机显像管等，也会产生一定的放射性污染。

核试验的沉降物会造成全球地表水的放射性物质含量提高。核企业排放的放射性废水以及冲刷放射性污染物的用水，容易造成附近水域的放射性污染。地下水受到放射性污染的主要途径有：放射性废水直接注入地下含水层、放射性废水排往地面渗透池、放射性废物埋入地下等。地

下水中的放射性物质也可以迁移和扩散到地表水中，造成地表水的污染。放射性物质污染了地表水和地下水，影响饮水水质，并且污染水生生物和土壤，又通过食物链对人产生内照射。

放射性对人体健康的危害主要有致癌、诱发各种遗传疾病、使发育功能低下、造成白内障和造血机能障碍等。放射性分为内照射和外照射两种。通过饮用水途径进入人体的放射性物质通过内照射的方式产生影响。其中 α 射线由于射程很短，其危害性大于 β 射线和 γ 射线，而 β 射线的内照射危害又大于 γ 射线。人体的组织或器官对不同放射性同位素的蓄积率不同，从而造成不同的危害。比如磷-32对骨骼系统危害较大，碘-125和碘-131主要危及甲状腺器官等。

1.3.3 优先控制污染物

世界上已知的化学物质超过700万种，而进入环境的化学物质已达10万种。就目前的人力、物力、财力以及污染物的危害程度的差异性而言，人们不可能对每一种化学物质进行监测，只能对具有：潜在危险性大（难降解、具生物积累性、毒性大和属三致物质）、在环境中出现频率高、高残留，检测方法成熟的化学物质制订优先监测目标，实施优先和重点监测。

美国是最早开展优先监测的国家。1976年美国国家环保局（USA EPA）根据当时的筛选原则、数据手册、化学品的样本以及从水中检出的频率，公布了129种水中优先控制污染物（Priority Pollutants），详见表1-2。其中包括114种有机化合物、15种无机重金属及其化合物。

表1-2 美国环保局环境优先控制污染物名单

1. 二氯苯	26. 1,3-二氯苯	51. 氯溴甲烷
2. 丙烯醛	27. 1,4-二氯苯	52. 六氯丁二烯
3. 丙烯腈	二氯联苯胺类	53. 六氯环戊二烯
4. 苯	28. 3,3-二氯联苯胺	54. 异佛尔酮
5. 联苯胺	二氯乙烯类	55. 萘
6. 四氯化碳	29. 1,1-二氯乙烯	56. 硝基苯
氯化苯类	30. 反-1,2-二氯乙烯	硝基苯酚类
7. 氯苯	31. 2,4-二氯苯酚	57. 2-硝基苯酚
8. 1,2,4-三氯苯	二氯丙烷和二氯丙烯类	58. 4-硝基苯酚
9. 六氯苯	32. 1,2-二氯丙烷	59. 2,4-二硝基苯酚
氯乙烷类	33. 反-1,3-二氯丙烯	60. 4,6-二硝基邻甲酚
10. 1,2-二氯乙烷	34. 2,4-二甲基苯酚	亚硝胺类
11. 1,1,1-三氯乙烷	二硝基甲苯类	61. N-亚硝基二甲胺
12. 六氯乙烷	35. 2,4-二硝基甲苯	62. N-亚硝基二苯胺
13. 1,1-二氯乙烷	36. 2,6-二硝基甲苯	63. N-亚硝基二正丙胺
14. 1,1,2-三氯乙烷	37. 1,2-二苯肼	64. 五氯苯酚
15. 1,1,2,2-四氯乙烷	38. 乙苯	65. 苯酚
16. 氯乙烷	39. 芬蒽	邻苯二甲酸酯类
氯烷基醚类	卤代醚类	66. 邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯
17. 二(氯甲基)醚	40. 4-氯苯基苯醚	67. 邻苯二甲酸丁基苄酯
18. 二(氯乙基)醚	41. 4-溴苯基苯醚	68. 邻苯二甲酸二正丁酯
19. 2-氯乙基乙烯基醚	42. 双(2-氯异丙基)醚	69. 邻苯二甲酸二正辛酯
氯萘类	43. 双(2-氯乙氧基)甲烷	70. 邻苯二甲酸二乙酯
20. 2-氯萘	卤甲烷类	71. 邻苯二甲酸二甲酯
氯苯酚类	44. 二氯甲烷	多环芳烃类
21. 2,4,6-三氯苯酚	45. 氯代甲烷	72. 苯并[a]蒽
22. 对氯间甲酚	46. 溴代甲烷	73. 苯并[a]芘
23. 氯仿	47. 溴仿	74. 3,4-苯并荧蒽
24. 2-氯苯酚	48. 二氯二溴甲烷	75. 苯并[k]荧蒽
二氯苯类	49. 三氯氟甲烷	76. 萍
25. 1,2-二氯苯	50. 二氯二氟甲烷	77. 茚

续表

78. 萘	96. β -硫丹	113. 毒杀芬
79. 苯并[<i>g,h,i</i>]芘	97. 硫丹硫酸酯	114. 2,3,7,8-四氯二苯并-对二噁噁
80. 芳	异狄氏剂和代谢物	重金属及其化合物
81. 菲	98. 异狄氏剂	115. 锡
82. 二苯并[<i>a,b</i>]蒽	99. 异狄氏醛	116. 砷
83. 苯并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	七氯和代谢物	117. 镉
84. 芘	100. 七氯	118. 镍
85. 四氯乙烯	101. 七氯环氧化物	119. 铬
86. 甲苯	六氯环己烷类	120. 铜
87. 三氯乙烯	102. α -六六六	121. 铅
88. 氯乙烯	103. β -六六六	122. 水
农药和代谢物	104. γ -六六六	123. 镍
89. 艾氏剂	105. δ -六六六	124. 硒
90. 狄氏剂	多氯联苯(PCB)	125. 银
91. 氯丹	106. PCB-1242	126. 铈
DDT 和代谢物	107. PCB-1254	127. 锌
92. 4,4-DDT	108. PCB-1221	其他
93. 4,4-DDE	109. PCB-1232	128. 石棉
94. 4,4'-DDD	110. PCB-1248	129. 氟化物
硫丹和代谢物	111. PCB-1260	
95. α -硫丹	112. PCB-1016	

欧洲共同体则根据物质的毒性、持久性和生物积累性于1975年公布了所谓“黑名单”（见表1-3）和“灰名单”（见表1-4）。

表 1-3 欧洲共同体公布的“黑名单”

1. 有机卤化物和可以在环境中形成卤化物的物质	5. 水及其化合物
2. 有机磷化合物	6. 镍及其化合物
3. 有机锡化合物	7. 持久性油类和来自石油的烃类
4. 在水环境中或由于水环境介入而显示致癌活性的物质	8. 可漂浮、悬浮或下沉和妨碍水质的任何持久性物质

表 1-4 欧洲共同体公布的“灰名单”

1. 下列非金属和金属及其化合物：
(1) 锌, (2) 铜, (3) 镍, (4) 铬, (5) 铅, (6) 硒, (7) 砷, (8) 镉, (9) 钼, (10) 钛, (11) 钨, (12) 钽, (13) 镮, (14) 钽, (15) 铥, (16) 钽, (17) 钽, (18) 铈, (19) 铈, (20) 银
2. 不在“黑名单”中的杀虫剂及其衍生物
3. 从水环境带来的对食品的味觉和嗅觉有不利影响的物质
4. 除了那些在生物学上无害或在水中易转化为生物学上无害的物质以外, 有毒的或有持久性的化合物和在水中可以产生这些化合物的物质
5. 有机磷化合物
6. 非持久性矿物油和来自石油的烃类
7. 氟化物和氯化物
8. 某些对氧平衡有不利影响的物质, 特别是氨和亚硝酸盐

黑名单中的物质对环境和生物体危害较大，“灰名单”列于表1-4。这些物质对水环境有不利影响，但影响只限于某一方面。

我国在环境优先控制污染物的筛选方面做了大量的工作，反映我国环境特征的污染物“黑名单”见表 1-5。

表 1-5 我国环境优先控制污染物名单

1. 二氯甲烷	24. 2,4-二氯酚	47. 酚酸二辛酯
2. 三氯甲烷	25. 2,4,6-三氯酚	48. 六六六
3. 四氯化碳	26. 五氯酚	49. 滴滴涕
4. 1,2-二氯乙烷	27. 对硝基酚	50. 敌敌畏
5. 1,1,1-三氯乙烷	28. 硝基苯	51. 乐果
6. 1,1,2-三氯乙烷	29. 对硝基甲苯	52. 对硫磷
7. 1,1,2,2-四氯乙烷	30. 2,4-二硝基甲苯	53. 甲基对硫磷
8. 三氯乙烯	31. 三硝基甲苯	54. 除草醚
9. 四氯乙烯	32. 对硝基氯苯	55. 敌百虫
10. 三溴甲烷	33. 2,4-二硝基氯苯	56. 丙烯腈
11. 苯	34. 苯胺	57. N-亚硝基二丙胺
12. 甲苯	35. 二硝基苯胺	58. N-亚硝基二正丙胺
13. 乙苯	36. 对硝基苯胺	59. 氰化物
14. 邻二甲苯	37. 2,6-二氯-1-硝基苯胺	60. 砷及其化合物
15. 间二甲苯	38. 萍	61. 镉及其化合物
16. 对二甲苯	39. 芬蒽	62. 镍及其化合物
17. 氯苯	40. 苯并[b]荧蒽	63. 铬及其化合物
18. 邻二氯苯	41. 苯并[k]荧蒽	64. 铜及其化合物
19. 对二氯苯	42. 苯并[a]芘	65. 铅及其化合物
20. 六氯苯	43. 蒽并(1,2-3-c,d)	66. 汞及其化合物
21. 多氯联苯	44. 苯并[g,h,i]芘	67. 镍及其化合物
22. 苯酚	45. 酚酸二甲酯	68. 铈及其化合物
23. 间甲酚	46. 酚酸二丁酯	

在我国的优先控制污染物“黑名单”中，共有 19 类、68 种优先控制的污染物，其中有机物有 12 类 58 种，占总数的 85.3%，包括 10 种卤代烃类，6 种苯系物，4 种氯代苯类，1 种多氯联苯，7 种酚类，6 种硝基苯，4 种苯胺，7 种多环芳烃，3 种酚酸酯，8 种农药，丙烯腈和 2 种亚硝胺，其余 10 种优先控制污染物为重金属及其化合物。

1.3.4 持久性有机污染物

1999 年夏天发生的二噁英食品污染事件使世界普通公众第一次听到了这个名词，也使国际社会越来越认识到持久性有机污染物产生的环境问题。

① 持久性有机污染物具有毒性、难以降解、可产生生物蓄积，往往通过空气、水和迁徙物种做跨越国际边界的迁移并沉积在远离其排放地点的地区，随后在那里的陆地生态系统和水域生态系统中蓄积起来；

② 持久性有机污染物属环境激素威胁着人类的繁衍和生存；

③ 持久性有机污染物的生物放大作用致使北极生态系统受到严重的威胁。

2001 年 5 月签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，标志着人类正式启动了向有机污染物宣战的进程。根据该公约，各缔约国将通过法律，禁止或限制使用 12 种对人体健康和自然环境特别有害的持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants, POPs）。这 12 种污染物是：艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚊灵、毒杀芬等 8 种杀虫剂以及多氯联苯、六氯代苯、二噁英和呋喃。这些污染物能够沿食物链传播，在动物体内的脂肪上聚集，它们还会引起过敏、先天缺陷、癌症、免疫系统和生殖系统受损。这些污染物已经在土壤和水里残存了几十年，它们不仅难于进行生物降解，而且流动性很强，能够通过自然循环散布到世界各地。

在 12 种的持久性有机污染物中，我国曾经工业化生产过滴滴涕（DDT）、毒杀酚、六氯苯、

氯丹、七氯和多氯联苯。其中 DDT 曾经作为主导农药，累计产量最大；其次是毒杀酚，用作农药；六氯苯、氯丹和七氯也曾有少量生产，分别用于生产五氯酚及五氯酚钠和灭白蚁及地下虫害。其中 DDT、氯丹和灭蚁灵等三种农药目前在中国尚有少量生产和使用，DDT 用作中间体生产三氯杀螨醇，氯丹用于构筑物基础防腐，灭蚁灵用于杀灭白蚁；一些含多氯联苯的电器设备还在我国使用。

虽然我国曾进行过多次全国性的大规模环境调查，但有关持久性有机污染物对中国生态环境影响的数据严重缺乏，仅有的资料多集中于 DDT。DDT 作为主要农药品种曾长期大量使用，在中国大多数农田土壤、江河湖泊水体、底泥和近海海域水体中都能检出 DDT，但未达到污染的程度。

1.3.5 环境内分泌干扰物

环境内分泌干扰物（Environmental Endocrine Disruptors, EEDs，又称为环境激素/荷尔蒙）是指存在于环境中并能干扰体内天然激素的合成、分泌、运输、结合、作用、代谢或消除的外源性化学物质，表现出拟天然激素或抗天然激素的作用，通过干扰机体的内分泌功能，引起中毒或在较低的接触水平即对心、肺、肝、肾、性腺等器官产生危害，通过改变人的内分泌系统而致病。

人的内分泌系统包括脑垂体、甲状腺、胸腺、胰腺、性腺等，这些腺体分泌的物质仅在体内起作用，不排出体外，故称之为内分泌腺体。腺体分泌物称为激素，能调节生物体的成长、代谢和正常的生理功能。激素在体内的水平非常低，但有极大的功效，如胰岛素分泌不足发生糖尿病，而分泌过多则会发生低血糖。

环境内分泌干扰物正是通过改变激素在体内的正常水平而对人体产生影响和危害，与人类生殖障碍、恶性肿瘤、神经系统病变等多种重大疾病密切相关。与其他环境污染物相比，EEDs 对人体健康的影响有以下显著特点：低剂量长期作用，具有慢性毒性效应；对人体生长、发育、生殖产生影响，特别对后代影响巨大；与人体各系统重大疾病有密切关系，危害巨大；采用常规的方法不易筛选和检测。

环境内分泌干扰物主要来自含氯有机化合物中的杂质和生产过程中的副产品。此外，城市固体垃圾焚烧、纸浆的氯漂白及汽车尾气排放等也是环境内分泌干扰物的来源。90%的环境内分泌干扰物是经膳食渠道进入人体的。环境中的内分泌干扰物不易降解，并可通过生物链的层层富集使浓度激增。比如从水体到鱼，其浓度可增加 5000~10000 倍，甚至数百万倍。因此，鱼、肉、蛋、奶中的内分泌干扰物含量最高，是主要的污染食品。作为食物链末端的人吃了这些食物，体内的富集程度就更可观了。令人不安的是，这些污染物在人体内存留时间较长，约 5~12 年。

根据 EEDs 对内分泌腺体及其激素的影响，可以将其简单分类为：环境雌激素、干扰睾酮的环境化学物、干扰甲状腺素的化学物。其中，环境雌激素主要包括天然及合成雌激素、多氯联苯类、烷基酚类、双酚类、动植物体内的类固醇类物质等 70 余种化学物质。干扰睾酮的化学物质有苯乙烯、二硫化碳、铅、林丹及多数邻苯二甲酸盐或酯（塑料增塑剂）等。干扰甲状腺素的化学物质有二硫代氨基甲酸酯类（DCS）、多卤芳烃等。

应该指出的是，“优先控制污染物”、“持久性有机污染物”和“环境内分泌干扰物”是有所交叉的，目前国际公约中所规定的 12 种首批列入控制的 POPs 物质——即所谓的“Dirty Dozen”均属于环境内分泌干扰物质的范畴。

1.4 饮用水水质监测

1.4.1 饮用水水质监测的目的

生活饮用水是人类生存不可缺少的要素，与人们的日常生活密切相关，饮用水的水质直接关