

DIBIAOSHUI YIWEI TEZHENG  
YOUJI WUZHI JIANCE JISHU

# 地表水异味特征 有机物质监测技术

张胜军 刘劲松 等编著



化学工业出版社

DIBIAOSHUI YIWEI TEZHENG  
YOUJI WUZHI JIANCE JISHU

---

# 地表水异味特征 有机物质监测技术

---

张胜军 刘劲松 等编著



化学工业出版社

·北京·

本书共分5章,分别介绍了水中特征异嗅敏感物质的研究、地表水中特征性有机污染物分析方法研究进展,地表水异味物质监测布点与采样,地表水特征异味物质鉴别方法,地表水其他特征异味物质分析,典型流域地表水异味物质鉴别。书后还附有地表水异味有机物监测调查技术导则,便于读者查阅。

本书具有较强的针对性和实用性,可供从事水体质量监测、分析等工作的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等学校环境工程、市政工程及相关专业师生参阅。

### 图书在版编目(CIP)数据

地表水异味特征有机物质监测技术/张胜军等编著.

—北京:化学工业出版社,2018.9

ISBN 978-7-122-32584-6

I. ①地… II. ①张… III. ①地面水-水质监测

IV. ①X832

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第154684号

---

责任编辑:刘兴春 刘 婧

装帧设计:刘丽华

责任校对:王 静

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京京华铭诚工贸有限公司

装 订:三河市瞰发装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张13¼ 字数217千字 2019年1月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:78.00元

版权所有 违者必究

# 《地表水异味特征有机物质监测技术》

## 编著人员名单

编著者（按姓氏笔画排序）：

王 静	石银俊	叶伟红	付 军	冯 利
冯元群	巩宏平	孙晓慧	朱国华	刘劲松
李沐霏	张胜军	陈 贝	周衍霄	庞晓露
曹小吉				

# 前言

水是人类赖以生存和社会经济发展不可替代的自然资源。随着人口的急剧增加、经济社会的飞速发展，以资源匮乏和污染为主要特征的水资源危机日益成为全球问题，水资源危机已经成为目前世界上一个十分尖锐而又难以解决的问题，也是我国生态环境改善和经济社会持续快速发展的主要制约因素。地表水主要是指河流、湖泊以及淡水湿地，占全球总水量的 1.78%。然而随着社会经济的不断发展及人类生活水平的提高，各类工业废水、农业废水、医院废液以及生活污水大量地排入河流、湖泊中，使得环境水体受到了不同程度的污染，进入水体中的有机物的种类及数量也越来越多。据报道，中国大部分地表水的河段污染严重，10%的居民饮用水有机物污染严重。

近些年来，一些地表水异味导致的居民投诉案件日渐增多，如 2013 年 3 月开始的钱塘江流域下游地区长时间受饮用水异味侵扰，虽经过各级政府部门、高校及社会力量联合调查检测，仍然很难确定究竟是何种原因导致大范围的水质污染，也无法明确是某一种或几种特征污染物来表征该水质异味的主要来源。其他如杭州东苕溪水质污染事件、兰州水质污染事件、无锡饮用水异味污染事件等异

味污染事故时有发生。为探究异味缘由，管理部门投入了大量的精力与时间，某些事件虽在技术部门的配合下追究到“元凶”，但依然有很多污染事件还是很难明确其来源。究其原因，很大程度上在于对流域内可能产生异味的环境污染源的风险源的识别并未完全到位，异味污染机理尚未明确，现有的技术手段还无法满足调查需求，实验室常规检测方法或标准很难满足一些异味有机物的嗅觉阈值检测要求，异味有机物检测体系或者方法学尚未建立等。

本书结合人体嗅觉阈值，建立了一整套地表水中异味特征有机物质筛查检测技术方法，并在此基础上，初步编制了地表水异味有机物监测技术导则，作为今后发生类似水污染事件时技术研究部门人员参考依据，同时也为今后建立地表水异味检测方法学体系打下基础。

浙江省重大社会发展基金（2014C03026）及浙江省环保科研基金（2014A011）对本书的出版给予了大力资助，在此表示感谢。

限于编著者水平与时间，书中疏漏和不足之处在所难免，在此衷心希望各位读者不吝赐教，并提出修改意见。

编著者

2018年3月

# 目 录

## 第 1 章 绪论 / 001

- 1.1 水中特征异味敏感物质的研究 / 001
  - 1.1.1 水中异味物质的来源 / 001
  - 1.1.2 水中异味物质的类型 / 002
  - 1.1.3 水中异味物质分析方法 / 005
- 1.2 地表水中特征性有机污染物分析方法研究进展 / 007
  - 1.2.1 样品前处理技术 / 008
  - 1.2.2 地表水中特征性有机污染物仪器分析现状 / 008

---

## 第 2 章 地表水异味物质监测布点与采样 / 010

- 2.1 地表水监测点位布设 / 010
  - 2.1.1 河流 / 010
  - 2.1.2 湖泊、水库 / 011
  - 2.1.3 水厂出水及自来水采样点位 / 011
- 2.2 地表水水体逸出气体取样点布设 / 011
- 2.3 河流沉积物（底质）样品采集点位布设 / 012
- 2.4 异味物质水质监测的采样 / 012
  - 2.4.1 确定采样频次的原则 / 012
  - 2.4.2 采样频次与采样时间 / 012
  - 2.4.3 样品采集 / 012
  - 2.4.4 样品保存及运输 / 012

- 2.4.5 水质采样的质量保证 / 013
- 2.5 监测项目 / 013
- 2.6 采样记录 / 013

---

### 第3章 地表水特征异味物质鉴别方法 / 014

- 3.1 地表水中臭味鉴别方法 / 015
  - 3.1.1 适用范围 / 015
  - 3.1.2 方法原理 / 015
  - 3.1.3 仪器 / 015
  - 3.1.4 试剂 / 016
  - 3.1.5 样品采集与保存 / 016
  - 3.1.6 分析步骤 / 016
- 3.2 生物性致味物质检测方法 / 017
  - 3.2.1 方法原理 / 017
  - 3.2.2 干扰及消除 / 017
  - 3.2.3 方法的适用范围 / 017
  - 3.2.4 仪器 / 017
  - 3.2.5 试剂 / 017
  - 3.2.6 步骤 / 018
  - 3.2.7 计算 / 019
  - 3.2.8 质控措施 / 019
- 3.3 大体积吹扫捕集-气质联用测定水质中挥发性有机物 / 021
  - 3.3.1 方法原理 / 021
  - 3.3.2 干扰及消除 / 021
  - 3.3.3 方法的适用范围 / 022
  - 3.3.4 仪器 / 022
  - 3.3.5 试剂 / 023
  - 3.3.6 步骤 / 024
  - 3.3.7 计算 / 026
  - 3.3.8 质控措施 / 026

- 3.4 苏码罐预浓缩/气相色谱-质谱法测定环境空气中挥发性有机物 / 027
  - 3.4.1 方法原理 / 028
  - 3.4.2 干扰及消除 / 028
  - 3.4.3 方法的适用范围 / 028
  - 3.4.4 检测设备、试剂和常用器具 / 028
  - 3.4.5 分析环境条件 / 028
  - 3.4.6 步骤 / 029
  - 3.4.7 计算 / 032
  - 3.4.8 质控措施 / 032
- 3.5 气相色谱-质谱/嗅辨法同步分析地表水中特征异味物质 / 033
  - 3.5.1 实验仪器 / 034
  - 3.5.2 实验试剂 / 034
  - 3.5.3 仪器条件 / 034
  - 3.5.4 同步分析方法原理 / 035
  - 3.5.5 异味标准物质定性识别 / 035
  - 3.5.6 环境人为源标准物质半定量初步识别 / 036
  - 3.5.7 注意事项 / 038
- 3.6 固相微萃取-气质联用定性测定水质中极性物质 / 038
  - 3.6.1 方法原理 / 039
  - 3.6.2 干扰及消除 / 039
  - 3.6.3 方法的适用范围 / 039
  - 3.6.4 仪器 / 039
  - 3.6.5 试剂 / 039
  - 3.6.6 步骤 / 039
  - 3.6.7 质控措施 / 040
- 3.7 APGC-QTOF 测定地表水中的特征性有机污染物 / 041
  - 3.7.1 实验仪器 / 041
  - 3.7.2 实验试剂 / 042
  - 3.7.3 仪器条件 / 042

3.7.4 结果与讨论 / 042

## 第4章 地表水其他特征异味物质分析 / 060

- 4.1 地表水中半挥发性有机物和氨基甲酸酯农药的同步分析方法 / 060
  - 4.1.1 实验仪器 / 061
  - 4.1.2 实验试剂 / 061
  - 4.1.3 前处理条件优化 / 062
  - 4.1.4 水样前处理方法 / 067
  - 4.1.5 仪器条件 / 068
  - 4.1.6 方法的线性、检出限、精密度和回收率 / 069
- 4.2 大体积搅拌棒吸附萃取技术与热脱附-气相色谱-质谱法测定地表水中多环芳烃 / 071
  - 4.2.1 仪器和试剂 / 072
  - 4.2.2 样品前处理 / 072
  - 4.2.3 分析条件的优化 / 073
  - 4.2.4 仪器分析条件 / 076
  - 4.2.5 大体积搅拌棒吸附萃取问题的解决 / 076
  - 4.2.6 方法学验证 / 077
- 4.3 大体积搅拌棒吸附萃取技术结合热脱附-气相色谱同时测定水中的多氯联苯和有机氯农药 / 080
  - 4.3.1 实验 / 081
  - 4.3.2 结果与讨论 / 083
- 4.4 地表水中烷基酚的测定 / 090
  - 4.4.1 方法原理 / 090
  - 4.4.2 方法的适用范围 / 091
  - 4.4.3 仪器 / 091
  - 4.4.4 试剂 / 091
  - 4.4.5 步骤 / 093
  - 4.4.6 计算 / 095

- 4.4.7 精密度和准确度 / 097
- 4.4.8 质控措施 / 098
- 4.5 固相微萃取-气质联用测定水质中邻叔丁基苯酚 / 099
  - 4.5.1 方法原理 / 099
  - 4.5.2 干扰及消除 / 099
  - 4.5.3 方法的适用范围 / 099
  - 4.5.4 仪器 / 100
  - 4.5.5 试剂 / 100
  - 4.5.6 步骤 / 100
  - 4.5.7 计算 / 101
  - 4.5.8 质控措施 / 102
- 4.6 磁性氮掺杂石墨烯固相萃取环境水样中的 4 种含氯有机  
污染物 / 103
  - 4.6.1 实验部分 / 103
  - 4.6.2 结果与讨论 / 106
  - 4.6.3 样品测定 / 110
- 4.7 基于磁性氯甲基聚苯乙烯微球的 MSPE-GC-MS/MS 分析环境  
水样中的硝基苯类化合物 / 111
  - 4.7.1 实验部分 / 112
  - 4.7.2 结果与讨论 / 114
  - 4.7.3 MSPE 方法评估 / 120
  - 4.7.4 实际样品测定 / 122
- 4.8 基于磁性酸化石墨烯纳米材料的 MSPE-GC-MS/MS 分析环境  
水样中的酚类化合物 / 123
  - 4.8.1 实验部分 / 123
  - 4.8.2 结果与讨论 / 126
  - 4.8.3 方法评价 / 130
  - 4.8.4 实际样品测定 / 132
- 4.9 基于离子液体修饰磁性聚苯乙烯微球的 MSPE-GC-MS/MS 分  
析环境水样中的酚类化合物 / 133
  - 4.9.1 实验部分 / 133

- 4.9.2 结果与讨论 / 136
- 4.9.3 MSPE 方法评估 / 142
- 4.9.4 实际样品测定 / 145
- 4.10 离子液体修饰磁性多壁碳纳米管的磁性固相萃取/HPLC 联用方法检测水样中磺胺类药物 / 146
  - 4.10.1 实验部分 / 147
  - 4.10.2 结果与讨论 / 149

---

## 第 5 章 典型流域地表水异味物质鉴别 / 160

---

## 参考文献 / 182

---

## 附件 地表水异味有机物监测调查技术导则 (试行) / 190

## 1.1 水中特征异味敏感物质的研究

人类可通过嗅觉和味觉直观地对饮用水的洁净程度进行判断，因此气味，特别是异味，成为人类评价饮用水质量最早的参数之一。目前，随着研究的深入，人们已经将饮用水的气味与人体健康问题联系起来。供水中的异味问题大面积出现于20世纪20~30年代，人们发现部分水厂存在来源于藻的各种形态以及工业废物的异味。在饮用水源中异味研究方面国外起步较早，在异味分析检测方法、致味成因及其种类以及去除技术研究方面都取得了很多成果。日本和加拿大对水中异味物质的研究主要集中于引起恶臭污染的成因及对恶臭物质的分析测试。我国在异味研究领域起步较晚，主要集中于大气中的异味研究，对饮用水中的异味问题分析及去除技术研究较少，只能进行一些粗略的感官评判，且很少有针对性地提出控制技术措施。

### 1.1.1 水中异味物质的来源

水中异味物质主要有天然异味物质和人为异味物质。天然异味物质来源主

要为由水中生物如藻类、微生物引起的自然污染，如树木叶子等腐烂后浸入水中滋生出的一些微生物及藻类植物的代谢物。人为异味物质主要来源于工业生产中的废水以及日常生活排出的污水，另外对水进行净化处理的过程也可能使水体产生异味，例如消毒剂、吸附剂等产生的副产物。

## 1.1.2 水中异味物质的类型

饮用水中的一些异味物质的嗅阈浓度很低，有的化合物在水中的浓度达到 ng/L 级水平，人类就能感觉到其异味，近年来水中异味已成为政府急需解决的问题。经过研究人员研究，可对水中的异味进行分类，并对相应的化学物质进行总结，从其异味类型可初步判定其产生异味的原因。目前水体中常见的气味有以下几种：泥土味、霉味、芳香味、青草味、腐殖味、药品味、鱼腥味、臭鸡蛋味、焦油味、氯苯味等<sup>[1,2]</sup>。美国加州大学 Suffet 教授基于前人的研究工作绘制出气味轮位图，并列出一一些常见物质的种类与导致的气味（见表 1-1），将具体的异味问题与其产生原因有机地结合起来<sup>[3]</sup>。图 1-1 为废水与饮用水致味轮位示意。

表 1-1 常见异味物质的来源及气味

来源分类		气味	物质名称	
化学性致味物质	消毒副产物	氯系消毒	游离氯、一氯化物、二氧化氯、氯酚（2-CP、4-CP、2,4-DCP、2,4,6-TCP）、溴酚、四氯丙酮、2-甲基丁醛、2-甲基并醛、3-甲基丙醛、乙醛	
		臭氧消毒	刺激性气味	溶解性臭氧
		碘消毒	碘仿味	三碘甲烷
	原水污染物		药味	苯酚、2-甲基-8-丙基十二烷
			大蒜味	二甲基三硫
			塑料/烧塑料味	酚醛抗氧化剂
			花香味	苯乙醛
			甜味	2-EDD、2-EMD、苯甲醛、4-壬基酚
			松脂味	甲基叔丁基醚
	生物性致味物质	藻类、微生物	土腥味	反-1,10-二甲基-反-9-萘烷醇(GSM)
土霉味			2-甲基异茨醇、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、杜松烯	
发霉腐臭味			2,3,6-三氯代茴香醚(TCA)	
烂菜味			1,1-二甲氧基-反-9-十八烷	
藻类		青草味/干草味	顺-3-己烯基乙酸盐、顺-3-己烯-1-醇、β-环柠檬醛	
		腐败/排泄物味	二甲基二硫化物、吡嗪	
		沼泽味	二甲基三硫化物、3,5-二甲苯环己醇	





从藻类、放线菌、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  等方面分析了巢湖水体异味产生的原因，提出了治理对策。王利平<sup>[5]</sup> 和陆娴婷等<sup>[6]</sup> 研究了水体中异味物质的测定方法，王锐等<sup>[7]</sup> 研究了 MIB、Geosmin 等典型水体异味物质的去除。徐旭冉<sup>[8]</sup> 对饮用水水质的敏感显示物和异味类型进行了简单的统计，如表 1-2 所列。

表 1-2 水质敏感显示物和异味类型

类型	化合物	异味浓度阈值/(mg/L)
土味	土臭素	$1.5 \times 10^{-6}$
化学物质	乙酸乙酯	4.3
霉菌味	氯丹	$2.5 \times 10^{-4}$
氯味	次氯酸	0.32
酚味	2,4-二氯酚	$2.0 \times 10^{-3}$
霉味	2,4,6-氯苯甲醚	$3.0 \times 10^{-8}$

### 1.1.3 水中异味物质分析方法

国内外对于异味物质的测定、评价及控制制定了一系列的标准和法规<sup>[9,10]</sup>。日本制定了第一部关于异味的法规《恶臭防治法》，在此基础上我国于 1993 年制定了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993) 和《空气质量恶臭测定-三点比较式臭袋法》(GB/T 14675—1993)。对于异味物质的预警，关键在于异味物质分析方法的实时性和准确性。随着技术的发展，欧美等国家制定了以仪器分析为基础的异味测定方法，该方法具有更高的准确性、自动化程度和精密度<sup>[11,12]</sup>。

目前，异味物质的分析方法主要有感官分析法、仪器分析法和综合分析法<sup>[13]</sup>。感官分析是人类对水体水质最古老也是最直观的一种分析方法，能够对异味的组成、强度、气味特征等因素进行简单分析，又可以及时地反馈信息，减少了仪器分析带来的样品损耗和时间耽搁，是组成异味物质预警系统必不可少的方法之一；然而感官分析存在主观差异及各方面干扰，精确性较差，对异味的详细成分、浓度及结构不能准确分析，此时就需要用仪器分析作为进一步分析手段，并与感官分析方法相辅相成，互为补充。

#### 1.1.3.1 感官分析法

地表水敏感污染物种类繁多，浓度通常均很低，必须选择高富集倍数的前处理技术和高选择性、高灵敏度的分析仪器进行定性定量测定，难以快速高效