

湖南省农村饮用水源地水质监测数据分析与质量控制

吴鑫 张作霜

长沙锐晟检测技术有限公司 湖南 长沙 410000

【摘要】：湖南农村饮用水源地类型复杂，山区溪河、丘陵水库、塘坝和浅层井源并存，有机污染物在丰枯水期、农业面源输入、集镇生活排水和输配水预处理之间呈现较强差异。本文以农村饮用水源地有机监测为对象，分析挥发性有机物、半挥发性有机物和农药残留的数据分组逻辑，提出采样保存、前处理、质谱定性定量和异常审核的质量控制要求。有机分析质控需要把布点代表性、现场空白、运输冷藏、固相萃取回收比、内标响应、校准曲线和复测判定连成证据链，避免单次检出值脱离采样情景和方法检出限而被机械解释。

【关键词】：湖南省；农村饮用水源地；水质监测；有机污染物；质量控制

DOI:10.12417/2811-0722.26.09.003

引言

湖南农村饮用水源地受地貌、水系和村镇用水方式影响较大，湘江、资江、沅江、澧水支流沿线分布着大量小型集中式供水水源，丘陵区 and 山区又存在水库、山塘、溪沟及地下井源交替使用的情况。常规水质监测可以较快判断 pH、浊度、氨氮、总磷和微生物风险，但有机污染物浓度低、种类多、时空波动大，样品在采集、保存、运输和前处理过程中还可能发生挥发、吸附或降解。湖南农村饮用水源地水质监测需要把有机分析作为具体技术方向，在数据分析阶段判清污染物谱系和监测单元，在质量控制阶段约束采样、前处理、仪器定量和数据审核。

1 湖南农村饮用水源地监测数据分析基础

1.1 明确水源有机污染物筛查对象

湖南农村饮用水源地的有机污染物筛查不能套用城市集中式水源的固定清单。丘陵山区水源靠近农田、林地、畜禽散养区和乡镇道路，风险对象主要落在农药残留、挥发性卤代烃、苯系物、酚类和消毒副产物前体物上；地下井源还要关注浅层补给带中的小分子卤代烃和燃油类挥发组分。筛查对象明确后，监测数据才有解释边界，同为未检出，挥发性卤代烃更受吹扫捕集灵敏度影响，疏水性农药更受固相萃取效率影响^[1]。清单分层应服务水源保护区、周边用地和供水工艺，近农田点位突出乙草胺、灭草松、咪唑丹、毒死蜱和草甘膦等农药及代谢产物，近道路井源突出苯系物，库湾点位突出半挥发性有机物。清单随季节滚动调整后，枯水期井源可暴露稳定背景，丰水期河流型水源可体现面源冲刷，避免把来源差异误读为时间波动。

1.2 建立水质监测数据时空分组规则

湖南农村饮用水源地有机监测数据应先按水源类型、季节水文和点位功能分组，再进行浓度比较。河流型水源受上游来水和降雨冲刷影响，丰水期短时输入可能高于枯水期背景；水库型水源存在表层径流、库湾滞留和取水深度差异；地下井源变化

速度较慢，持续出现卤代烃或苯系物信号时，往往指向补给区稳定输入。数据分组还要区分常规监测、加密监测和复测确认。常规监测形成季度或月度背景，加密监测跟踪降雨、农忙施药和异味投诉后的短周期变化，复测确认用于判断单次异常是否由采样、运输、仪器漂移或如环氧氯丙烷等特定项目因方法检出限不满足标准而产生的系统偏差造成。只有同一水源类型、相近水文条件和同一分析批次下的读数，才适合横向比较。分组规则还应保留样品前处理批次、仪器批次和质控样状态^[2]。相同点位在不同批次完成检测时，低浓度差异可能来自萃取效率或内标响应变化；同一批次内多个点位同步升高时，才更适合解释为区域输入。

1.3 解析有机指标浓度分布特征

有机指标浓度分布分析应同时查看检出频次、检出浓度、接近检出限程度和同系物组成。以挥发性有机物为例，三氯甲烷（HJ 639-2012 检出限 1.4 $\mu\text{g/L}$ ）、一溴二氯甲烷（1.3 $\mu\text{g/L}$ ）、二溴一氯甲烷（1.2 $\mu\text{g/L}$ ）和三溴甲烷（0.6 $\mu\text{g/L}$ ）等三卤甲烷偶发检出且接近检出限时，应重点排查瓶盖密封、现场空白和实验室空气背景；苯、甲苯、乙苯和二甲苯在道路附近井源中连续检出时，更应关注油品挥发、地表入渗和井口防护状态。农药残留和半挥发性有机物的分布更依赖季节与土地利用，如稻作区重点监测乙草胺、灭草松，果园和茶园则需关注溴氰菊酯、毒死蜱，蔬菜基地需排查百菌清等杀菌剂。趋势判断应把低浓度连续检出、同系物伴生和上下游梯度结合起来，避免用单次最高值代替区域风险。分布特征还要与水源保护区管理要求相连。一级保护区附近目标物连续检出，即使浓度不高，也要优先核查取水口周边活动；准保护区或补给区出现相同物质，则更适合结合上下游点位、汇入口和雨后样品判断迁移路径。

2 湖南农村饮用水源地有机污染防范质控策略

2.1 控制采样保存环节有机物损失

有机分析的第一道质量控制在于采样现场完成。挥发性有机物水样应减少顶空、避免剧烈摇动并在 4 摄氏度左右避光运输，

半挥发性有机物和农药残留样品则要控制容器材质、瓶壁吸附和保存时限，其中百菌清易发生降解需避光保存，拟除虫菊酯类农药易吸附于玻璃器皿需注意对器皿内壁的淋洗。现场记录若只写采样人和点位名称，后续无法判断低浓度未检出来自真实水质还是挥发损失。采样质控样应与实际水样同批同行，现场空白检查器具和环境空气带入，运输空白排查冷藏箱和车辆环境污染，平行样观察采样重复性^[3]。对挥发性有机物，瓶内气泡、瓶盖密封和样品温度是判定数据可用性的核心记录。现场记录还应写明采样瓶批号、保存剂、装瓶状态、冷藏开始时间、到样时间，若样品为地下水井源，还需注意高氯酸盐样品采集时容器顶部至少留出 1/3 空隙，避免厌氧细菌还原。对低沸点组分，瓶口开启次数和顶空体积会直接影响结果；对疏水性组分，容器材质和悬浮物状态会影响吸附。把这些条件纳入记录后，实验室才能在异常峰出现时区分污染输入、采样损失和背景带入。

2.2 规范前处理空白加标质控流程

前处理环节决定低浓度有机物能否稳定进入仪器分析。固相萃取要控制水样体积、流速、柱活化、洗脱溶剂和浓缩温度，吹扫捕集要控制吹扫时间、捕集温度和水汽干扰。湖南农村水源水样中腐殖质、悬浮物和藻类代谢物差异较大，同一条件在清洁井水和雨后库湾水中可能产生不同回收率，每批样品应同步设置实验室空白、基质加标和平行加标。用于内部审核时，基质加标回收比可设为 0.70 至 1.30，低浓度平行样相对差比不超过 0.30，中高浓度不超过 0.20，内标响应保持比可按 0.50 至 2 观察，校准线性系数不低于 0.99；超过 24 小时的冷藏转样还应单独标识^[4]。建议下限和建议上限分别约束加标回收比、相对差比、峰面积保持比和校准线性系数。这些阈值应分散进入批次审核过程。样品接收时先核对 4 摄氏度冷藏和 24 小时标识，萃取前检查空白响应是否接近 0，浓缩后再判断 0.70 至 1.30 的回收范围；仪器进样阶段同步查看 0.50 至 2 的内标响应应保持比和 0.99 的校准线性系数。有机分析批次的质控存档见表 1。

表 1 农村饮用水源地有机分析质控存档

质控对象	指标名称	建议下限	建议上限	异常触发值	处置说明
现场空白	目标物响应倍数	0	0.50	1	超过 1 时暂停同批阳性判定，优先排查试剂与容器本底
基质加标	加标回收比	0.70	1.30	0.60 或 1.40	低于 0.60 或高于 1.40 时复做前处理，并核查样品基质效应
低浓度平行样	相对差比	0	0.30	0.30	连续两批超线时增加复测样，并检查萃取稳定性
中高浓度平行样	相对差比	0	0.20	0.20	超线时检查萃取稳定性与仪器进样重复性

内标响应	峰面积保持比	0.50	2	0.40 或 2.50	低于 0.40 或高于 2.50 时重校仪器并检查基质抑制
校准曲线	线性系数	0.99	1	0.99	低于 0.99 时重校准系列并检查进样系统

（注：续表 1）

2.3 强化质谱定性定量确认规则

质谱分析不能只依靠保留时间接近来确认目标物。GC-MS 和 LC-MS/MS 在农村水源有机监测中应同时使用保留时间窗口、特征离子丰度比、定量离子响应、内标或替代物响应和校准曲线线性。浓度接近检出限的样品，定性离子比轻微偏移可能来自共流出干扰，也可能来自基线噪声放大——例如某次水源地土臭素测定中，样品在保留时间处出现响应峰，但定性离子 107 和 135 无响应，离子丰度比异常，即可判定为假阳性，不应报出；又如消毒副产物溴酸盐在 5 个平行样品中均显示 0.004 mg/L（接近检出限），经核查发现标准曲线截距偏大导致积分假峰，需调整曲线范围并重新积分。定量控制还应关注校准点覆盖和批次漂移，低浓度水样的校准曲线不能只覆盖高浓度区间。连续校准核查、内标响应范围和空白穿插进样可以发现进样口污染、离子源污染和色谱柱保留变化，异常峰只有经复测、谱图匹配和质控样核对后，才适合纳入监测数据分析。定性确认还应避免把同分异构体或共流出峰简单归入目标物。保留时间窗口（如 HJ 699-2014 要求相对保留时间偏差 $\leq\pm 3\%$ ，HJ 900-2017 要求差值 $\leq\pm 0.03$ ）、定性离子对和离子丰度比（样品与标准品比值相对偏差 $\leq\pm 30\%$ ）必须同时满足，低浓度样品出现单一离子响应时，应优先写成疑似信号并安排复测。定量结果进入数据库前，还要标明稀释、重测、剔除或保留的原因，防止后续统计把质控处置记录当作真实浓度变。

3 湖南农村饮用水源地有机检测技术种类

3.1 顶空进样气相色谱质谱筛查挥发性有机物

顶空进样或吹扫捕集-气相色谱质谱适合筛查农村饮用水源中的卤代烃、苯系物和部分含氧挥发性有机物，资料中新增的环氧氯丙烷、六氯丁二烯等均需依赖该方法。河流型和井源型样品中的挥发组分浓度通常较低，方法检出限、样品体积和捕集效率会直接影响检出频次。布点时应把取水口、井口、道路交叉区和生活污水排口下游点纳入观察范围，样品瓶满瓶密封后低温送检^[5]。结果解释应结合空白和同系物谱，现场空白出现二氯甲烷或三氯甲烷时，先排查容器清洗和运输箱背景；BTEX 组分在同一井源连续出现并形成稳定伴生特征时，再把道路交通、油品储存和浅层入渗作为重点排查方向。湖南农村井源和溪沟取水点常靠近道路、小型作坊或生活污水排放口，挥发性有机物筛查不应只看有无检出，还要看同一组分是否在上游、取水口和备用井之间形成空间梯度。若同系物比例随点位变化而逐步衰减，数据分析可进一步服务污染输入方向判

断。

3.2 液相色谱质谱分析农药残留谱

液相色谱-串联质谱适用于极性较强、热稳定性不足或不宜气相进样的农药及降解产物。湖南部分农村水源周边存在稻田、果园、茶园和蔬菜地，目标物选择应覆盖当地施用频率较高、迁移性较强或对饮用水安全敏感的农药类别。饮用水农药残留检测可覆盖 22 种、28 种乃至更多目标物，但需注意方法适用性——例如《水质氨基甲酸酯类农药的测定超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）不包含涕灭威，而《饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定》（GB/T 23214-2008）虽涵盖涕灭威但检出限仅 26.1 $\mu\text{g/L}$ ，远高于地下水 III 类限值 3.0 $\mu\text{g/L}$ ，实际工作中应参考报批稿《水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定柱后衍生-高效液相色谱法》（固相萃取法检出限 0.01 $\mu\text{g/L}$ ）方可满足。数据分析时，检出频次比单次最高值更能反映持续输入风险，暴雨后和施药后短期加密样中，低浓度连续检出比一次性高值更值得跟踪^[6]。农药残留谱还要关注转化产物和极性差异。部分目标物母体浓度低，但降解产物迁移性更强，雨后进入河流型和山塘型水源的概率更高。质控上应重点控制基质抑制和离子增强，采用同位素内标或基质匹配曲线后，才能把不同水源类型的低浓度结果放入同一趋势框架。

3.3 吹扫捕集保留低沸点有机组分

吹扫捕集技术用于提高低沸点挥发性有机物进入 GC-MS 系统的富集效率。农村饮用水源地样品中，低沸点组分容易在采样瓶开启、转移和温度升高时损失，前处理应减少转移次数，并控制水样体积、吹扫气流和捕集管状态。12 种、56 种和 82

种挥发性有机物均可作为吹扫捕集方法的测定对象，这类技术适用于异味、燃油污染和取水口异常的快速筛查^[7]。技术应用仍要受质控边界约束，捕集管老化或水汽控制不足会导致峰展宽、拖尾和低浓度定性变差；接近检出限的峰应经平行样、替代物回收和连续校准核查确认。吹扫捕集的质量控制还应关注捕集管活化、除水效率和解析温度。

3.4 固相萃取富集痕量疏水污染物

库湾、山塘和河流支流样品中悬浮物含量差异较大，疏水性农药、酚类和半挥发性有机物进入检测前，往往要依靠固相萃取完成富集。萃取柱类型、活化溶剂、样品 pH、过样体积、流速和洗脱溶剂都会改变回收率，过滤样与未过滤样的选择也应服务监测目的：评价溶解态暴露时控制颗粒干扰，判断总输入风险时保留颗粒吸附贡献。固相萃取数据进入趋势分析前，应先检查方法空白、基质加标回收、平行样差异和浓缩倍数。低回收率会低估水源风险，高空白值会放大假阳性，浓缩过程的溶剂残留和氮吹温度还可能影响热敏性目标物。

4 结语

湖南农村饮用水源地水质监测数据分析与质量控制应以有机分析为具体技术抓手，把水源类型、污染物筛查对象、采样保存条件、前处理回收比、质谱定性定量和异常数据审核放在同一技术链中。监测数据分析阶段需要按河流、水库、山塘和井源分组，结合丰枯水期、降雨冲刷、农忙施药和取水口功能识别有机污染物分布特征；质量控制阶段则要用现场空白、运输空白、基质加标、平行样、内标响应和连续校准核查控制采样与仪器误差。

参考文献：

- [1] 赵顺顺,楚翠娟.饮用水源地微量有机污染物健康风险评估体系的构建研究[J].皮革制作与环保科技,2026,7(10):193-195.
- [2] 黄芸,孟春晓.水源地新型污染物气相色谱筛查与健康风险评估研究[J].环境科学与管理,2026,51(6):184-188.
- [3] 田宝颖.饮用水源地水质安全检测标准与关键技术分析[J].实验室检测,2026,4(5):9-12.
- [4] 沈尔卓,李京.气相色谱-质谱联用法同时测定饮用水中多种痕量半挥发性有机污染物[J].食品安全导刊,2026,20(11):73-76.
- [5] 郭宁,孟广敏,王卫华.液相质谱直接进样法测定饮用水中 22 种农药残留[J].上海计量测试,2026,53(2):10-16.
- [6] 邓文凯.吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定东营市饮用水源地中挥发性有机物[J].皮革制作与环保科技,2023,4(19):6-8.
- [7] 赵丽,段毅宏,农蕊瑜,等.高效液相色谱法测定生活饮用水中的五种拟除虫菊酯类农药残留[J].中南农业科技,2023,44(6):100-101+117.