

团 体 标 准

T/ZAEP1 XXX—2023

基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范

Service guide for deep traceability of water environment pollution sources based on
3D fluorescence technology

(征求意见稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

浙江省环保产业协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术原理和测定范围	2
5 基本要求	2
6 溯源流程	3
7 监测点位布设	3
8 样品采集和保存	4
9 水质荧光指纹污染溯源分析	5
10 质量控制	7
附录 A （规范性附录） 水污染预警溯源仪检测方法	8
附录 B （规范性附录） 常见污染源典型水质荧光指纹图	10
附录 C （规范性附录） 采集水样检测设备和检测方法	11

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由杭州石炭纪环保科技有限公司提出。

本文件由浙江省环保产业协会归口。

本文件起草单位：杭州石炭纪环保科技有限公司、河海大学、浙江省生态环境科学设计研究院、浙江省环境监测工程有限公司、江南大学。

本文件主要起草人：

基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范

1 范围

本文件规定了基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范的术语和定义、技术原理和测定范围、基本要求、溯源流程监测点位布设、样品采集和保存、水质荧光指纹污染溯源分析和质量控制等。

本文件适用于基于三维荧光技术，对现有水环境污染开展深度溯源工作服务的技术规范。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 11893—1989 水质 总磷的测定 酸分光光度法
- 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
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 442 近岸海域环境监测规范
- HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定
- HJ 494 水质 采样技术指导
- HJ 535—2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

入河排污口 pollution discharge outlets

直接或通过沟、渠、管道、涵闸、隧洞等设施向河流、湖泊、水库、渠道、滩涂、湿地等排放废水水的口门。

3.2

水质溯源仪 source-tracing instrument for water quality

通过对污染水样的分析和比对，能够辨识出污染类型，追溯到污染行业或污染企业的仪器。

3.3

污染溯源 identification of pollution discharge source

将被测水样水质荧光指纹与已建立的污染源水质荧光指纹数据库进行比对，识别污染排放源。

3.4

三维荧光光谱 three dimensional fluorescence spectrum

以发射波长为横轴，激发波长为纵轴，描述荧光强度随激发波长（EX）和发射波长（EM）变化的图谱光谱图。

3.5

水质荧光指纹 aqueous fluorescence fingerprint

表征水样污染物组成的具有特定特征的三维荧光光谱。

3.6

水质荧光指纹污染溯源 pollution source identification based on aqueous fluorescence fingerprint

检测水样的水质荧光指纹，与已知污染源或已知点位水样的水质荧光指纹进行比对确定疑似污染源的过程。

3.7

水质荧光指纹相似度 similarity of aqueous fluorescence fingerprint

两个水质荧光指纹的接近程度，简称“相似度”。一般基于水质荧光指纹的光谱特征，如荧光指纹峰位置、数量、强度、区域强度积分等进行计算获得。

3.8

水质荧光指纹峰 aqueous fluorescence fingerprint peak

水质荧光指纹图谱中，局部荧光强度最大值的位置，用其对应的激发波长/发射波长表示，简化为“EX/EM”。

3.9

水质荧光指纹峰强度 aqueous fluorescence fingerprint peak intensity

水质荧光指纹峰对应的荧光强度值。

4 技术原理和测定范围

4.1 技术原理

水中部分有机物在特定波长的激发光照射下会发出特定波长的光(即荧光)，这部分有机物被称为荧光有机物。不同污染源的污水因工艺、原料和管理水平等不同，其荧光有机物的组成和浓度不同，相应的三维荧光光谱也会有所差异。因此，三维荧光光谱与水样具有一一对应的关系。通过与已知污染源或者已知点位的水质荧光指纹进行比对，确定疑似污染源。

水中常见的荧光有机物有蛋白质、腐殖质、多环芳烃、嘧啶等杂环有机物、油脂及一些染料等。

4.2 荧光光谱测定范围

激发波长范围(Aex): 200 nm~650 nm;

发射波长范围(em): 230 nm~600 nm;

分辨率: 2.5 nm。

5 基本要求

5.1 人员要求

人员要求如下:

- a) 工作人员应具体体检报告，并能熟练掌握设备的操作方法和紧急情况处理方案;
- b) 应对工作人员进行专业安全技术和安全教育培训，考核合格后方可进行操作。

5.2 设备要求

5.2.1 采样设备

采样应采用自动采样器、手动采样器、分层采样器和表面取样器等设备对样品进行采集。

5.2.2 溯源设备

溯源应采用水质荧光指纹水污染预警溯源仪对。

5.2.3 辅助溯源设备

辅助溯源设备的要求参考附录C。

5.2.4 通用要求

5.2.4.1 工作前应检查设备状况，工作后及时对设备进行相关维护保养。

5.2.4.2 根据设备情况 1-2 周对设备进行全面检查。

6 溯源流程

6.1 流程示意图

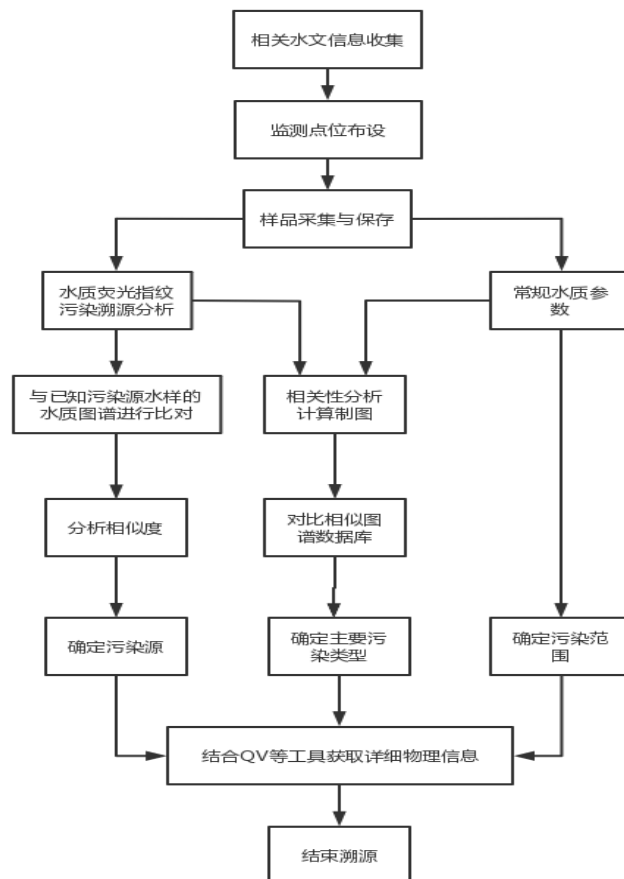


图1 基于三维荧光技术的水环境污染源溯源流程

7 监测点位布设

7.1 地表水

7.1.1 地表水监测点位布设原则参照 HJ 91.2 的规定。

7.1.2 对于河流（包含潮汐河流、水网地区流向不定的河流）：在开展溯源点位及其周边，尤其是上游、支流汇入口、控制断面、城市下游、工业集聚区下游、污染源入河排口、汇入口下游等处布设点位。

7.1.3 对于湖泊和水库：以溯源点位为中心，将其周边水域划分网格，在各网格中心布设点位。

7.2 地下水

地下水监测点位布设原则参照 HJ 164 的规定。同时，为满足污染溯源目标，在开展地下水溯源点位及其周边布设点位，并根据地下水水文条件分别在上游及两侧布设点位。

7.3 海水

海水监测点位布设原则参照 HJ 442 的规定。同时，为满足污染溯源目标，在开展海水溯源点位及其周边，尤其是河流汇入口、污染源入海排口、汇入口处等布设点位。如果是近海溯源，受潮汐的影响，下游监测点位布设覆盖范围要更宽。

7.4 排水管网

排水管网的监测点位布设参考地表水布设方法，可分为污水管网和雨水管网。

7.4.1 污水管网

污水管网的点位布设依据为溯源目标及其周边管网节点以及区域功能性变化点位，尤其是支管汇入口、横穿河流点位、邻近雨水管网、工业聚集区上下游管网、污染源排放进入管网节点处等布设点位。

7.4.2 雨水管网

雨水管网的点位布设依据为溯源目标及其周边管网节点以及区域功能性变化点位，尤其是支管汇入口、邻近污水管网、工业聚集区上下游和入河点位等。

7.5 污染源

7.5.1 污染源监测点位布设原则参照 HJ 91.1 的规定。

7.5.2 未设置污水处理设施的污染源，直接在污染源排口处布设点位；设置污水处理设施的污染源，还应在污水处理设施进水口布设点位。

8 样品采集和保存

8.1 采样人员应记录采样点位名称、经纬度、采样日期和时间、水样颜色、气味和是否浑浊、周边情况和天气等。

8.2 监测点采样时间间隔一般为 2 h~4 h。

8.3 水质发生异常时，监测点位采样时间间隔可以缩短，一般为 0.5 h~2 h，直至溯源结束。依据水质异常的变化情况，至少采集 2~3 次水质异常时的水样。

8.4 应采用高纯水清洗后的塑料瓶或玻璃瓶盛放检测水质荧光指纹的水样。采样设备应符合 HJ 494 的要求。水样采集和贮存时不能添加任何固定剂。水样在采集后于 1℃~5℃ 下冷藏保存，宜在 48 h 内分析，最长不应超过两周。

注：所使用的塑料瓶或玻璃瓶需要满足清洗后高纯水的水质荧光指纹峰强度低于水污染预警溯源仪荧光强度量程的0.5%。

8.5 用于其他水质指标测试的样品保存和管理要求参照 HJ 493 的规定。

9 水质荧光指纹污染溯源分析

9.1 水质荧光指纹检测

采集的水样经水污染预警溯源仪检测（检测方法见附录A），可得到与该水样对应的水质荧光指纹。常见污染源的典型水质荧光指纹见附录B。

9.2 水质理化指标检测

水质的常规理化指标检测包含氨氮、总磷、总氮、COD等化学指标，采集的水样经相关设备检测（检测设备和检测方法见附录C）。

9.3 水质荧光指纹相似度判断

9.3.1 水污染预警溯源仪计算并给出待溯源水样与疑似污染源水样的水质荧光指纹相似度 a。

9.3.2 通过理化指标得出相似度 b。

9.3.3 相似度≥90%时，表明水样主要受到了同种类型污染源污水的影响。

9.3.4 60%≤相似度<90%时，则表明水样受到了该种污染源污水的影响，同时还可能存在其他污染源污水的影响。

9.3.5 相似度<60%时，表明两个水样之间无明显相关性。

9.4 数据库

9.4.1 建立流程

9.4.1.1 当有长期溯源需求时，可依据 7.5 进行污染源监测点位布设，按要求采集分析水样，建立污染源水质荧光指纹数据库。

9.4.1.2 理化指标为对应采样点位获取水样的常规理化指标。

9.4.2 相关性计算分析

9.4.2.1 流域数据属于连续变量，结合水样的三维荧光图谱中各矩阵数据以及对应的理化指标，利用皮尔逊积矩相关系数计算，公式如下：

$$r_{XY} = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{\sqrt{[n \sum X^2 - (\sum X)^2][n \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

其中， r_{xy} 是 X 和 Y 之间对相关系数。

9.4.2.2 根据得到的一系列相关系数，绘制相关系数矩阵图谱，建立相关性数据库。

9.4.3 检验方法

9.4.3.1 水质荧光指纹检验

9.4.3.1.1 采集污染源水质荧光指纹数据库涉及的污染源实际样品各一个，进行编码后作为盲样，在加载污染源水质荧光指纹数据库的水污染预警溯源仪上进行盲样测试。

9.4.3.1.2 对每个盲样进行测试时，若测试结果显示与实际污染源一致，则认为溯源成功，否则认为溯源失败。

9.4.3.1.3 第一次对所有盲样测试后，若所有盲样均溯源成功，则认为通过盲样测试。若有 n 个溯源失败的水样，则需对包含溯源失败的污染源在内的 $n+3$ 个污染源重新采样。若 $n+3$ 大于所有污染源数时，需对所有污染源重新采样，编码后进行第二次盲样测试。

9.4.3.1.4 累计溯源成功的盲样数量与累计测试的盲样数量的比值为累计测试准确率。

9.4.3.1.5 若两次盲样测试的累计测试准确率低于 85 % 时，则需对包含第二次盲样测试 m 个溯源失败水样在内的 $m+3$ 个污染源重新采样，进行第三次盲样测试。第三次盲样测试增加的 3 个污染源，尽量不与第二次盲样测试增加的 3 个污染源重合。若 $m+3$ 超过所有污染源数时，需对所有污染源重新采样测试。

9.4.3.1.6 当三次盲样测试的累计测试准确率不低于 85 % 时，则通过检验，所建污染源水质荧光指纹数据库能准确溯源。否则建库失败，需重新建立数据库。

9.4.3.2 理化指标检验

9.4.3.2.1 空白样

空白样品（包括全程序空白、采器具空白、运输空白、现场空白等）测定结果应低于方法检出线。

9.4.3.2.2 标准样

对标准样品进行同步测定，标准样品应为有证标准物质或能够溯源到国家基准的物质。

9.4.3.2.3 平行样

应按方法要求随机抽取 1/10 的样品做样品测定。

9.5 与已知污染源水样比对的溯源

9.5.1 水质荧光指纹

9.5.1.1 当建有污染源水质荧光指纹数据库时，水污染预警溯源仪自动将待溯源水样与数据库内已知污染源的水质荧光指纹比对，给出相似度最高的疑似污染源及其相似度。

9.5.1.2 当未建立污染源水质荧光指纹数据库时，可将待溯源水样的水质荧光指纹与采集的污染源水样的水质荧光指纹一一进行比对。相似度 $\geq 60\%$ 的污染源可以作为疑似污染源。

9.5.1.3 确定疑似污染源后，应尽快采集疑似污染源及其周边水样，确定污染源。对于水质荧光指纹变化较大的水域，应尽可能多采集相关点位水样进行排查。

9.5.2 相关性图谱

9.5.2.1 当建有相关性图谱数据库时，通过对污染流域整体的水样分析，可以初步判断该流域的主要污染类型。

9.5.2.2 当未建立污染源水质荧光指纹数据库时，可将流域整体进行分段相关性分析，结合所在的流域所处的不同功能区域进行划分，最后结合判断该流域的主要污染类型。

9.6 结果验证

对水质荧光指纹相似的污染源及流动路径进行现场排查确认。检测相关水样的常规水质指标或特征污染物，并与待溯源水样的常规水质指标或特征污染物进行比较。当污染源或流动路径上水样的常规指标或特征污染物与待溯源水样相符时，可验证水质荧光指纹的溯源结果。

10 质量控制

10.1 空白样

每20个水样或每批次（ ≤ 20 个水样/批）至少测试1次高纯水的水质荧光指纹作为空白样。高纯水的水质荧光指纹峰强度在EX=230 nm/EM=340 nm处应不大于量程的0.5%。高纯水的25℃时电阻率应不小于18 M Ω ·cm。

10.2 平行样

每20个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）水质荧光指纹测试至少做1个平行样。平行样的水质荧光指纹特征峰强度相对误差 $\leq 10\%$ ，且二者的水质荧光指纹相似度 $\geq 90\%$ 。

10.3 溯源准确性

采用标准溶液检验水污染预警溯源仪性能和溯源准确性，具体方法详见附录A.5.1。

附 录 A
(规范性附录)
水污染预警溯源仪检测方法

A.1 干扰和消除

当水质荧光指纹峰强度大于等于仪器量程的80 %时,需用高纯水稀释后重新检测。以稀释水样的最高水质荧光指纹峰强度在量程的50 %左右为宜。当荧光物质浓度过高、存在卤素离子、重金属离子时可能会发生荧光淬灭,即水质荧光指纹的瑞利散射和拉曼散射在短激发波长区消失或者强度明显降低。存在荧光淬灭时,应用高纯水稀释后重新检测。

A.2 试剂和耗材

A.2.1 L-色氨酸 ($C_{11}H_{12}N_2O_2$): 色谱纯。

A.2.2 水杨酸钠 ($C_7H_5O_3Na$): 色谱纯。

A.2.3 实验用水: 高纯水(高纯水的水质荧光指纹峰强度在EX=230 nm/EM=340 nm处应不大于量程的0.5 %, 25 °C时电阻率应不小于18 M Ω ·cm)。

A.2.4 滤膜: 孔径为0.45 μ m。用100 mL高纯水震荡浸泡单个滤膜10 min。若浸泡后高纯水的水质荧光指纹峰强度在EX=230 nm/EM=340 nm处不大于量程的0.5 %, 则滤膜可以使用。

A.3 水样预处理

取250 mL水样,采用0.45 μ m滤膜过滤后测试。

A.4 仪器性能参数

A.4.1 荧光光谱激发波长范围: 220 nm—600 nm。

A.4.2 荧光光谱发射波长范围: 230 nm—650 nm。

A.4.3 分辨率: 5 nm。

A.4.4 信噪比: $S/N \geq 250$ 。

A.5 分析步骤

根据所采用的水污染预警溯源仪的使用说明书的步骤,进行检测和溯源分析。分析步骤包括: 仪器性能测试, 样品测定和结果表示。

A.5.1 性能测试

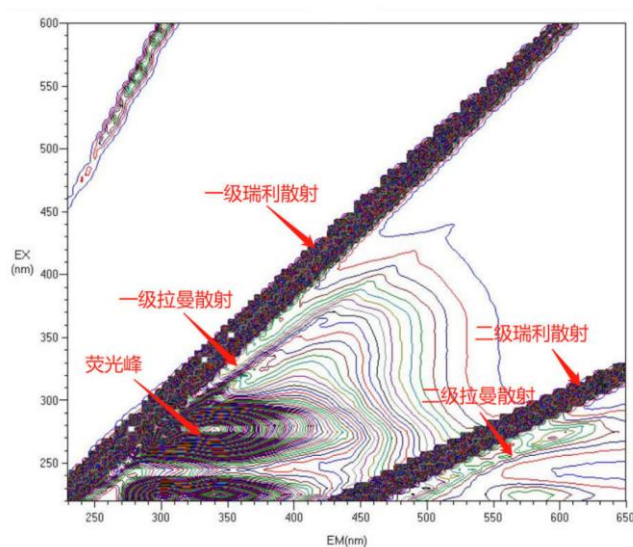
水污染预警溯源仪需逐一满足以下各项检验要求,才表明仪器的溯源功能满足使用。

- a) 绘制 0.00 mg/L, 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.04 mg/L, 0.06 mg/L, 0.08 mg/L, 0.10 mg/L, 0.12 mg/L 的 L-色氨酸溶液主荧光指纹峰位置 (EX=275 nm/EM=350 nm) 处的荧光峰强度-浓度曲线, 其线性拟合相关系数应 ≥ 0.95 ;
- b) 分别测试 L-色氨酸溶液 (0.30 mg/L) 和 L-色氨酸溶液 (0.01 mg/L) 的水质荧光指纹, 获得的“疑似污染源”应为“L-色氨酸”, 且相似度不低于 90 %;
- c) 分别测试水杨酸钠溶液 (0.30 mg/L) 和水杨酸钠溶液 (0.01 mg/L) 的水质荧光指纹, 获得的“疑似污染源”应为“水杨酸钠”, 且相似度不低于 90 %;
- d) 测试 L-色氨酸溶液 (0.06 mg/L) 和水杨酸钠溶液 (0.01 mg/L) 的混合液 (体积比 5:1) 的水质荧光指纹, 识别的“疑似污染源”应为“L-色氨酸”, 且相似度不低于 90 %;
- e) 测试水杨酸钠溶液 (0.06 mg/L) 和 L-色氨酸溶液 (0.01 mg/L) 的混合液 (体积比 5:1) 的水质荧光指纹, 识别的“疑似污染源”应为“水杨酸钠”, 且相似度不低于 90 %。

A.5.2 样品测定

A.5.2.1 水质荧光指纹

水样经水污染预警溯源仪检测得到该水样的水质荧光指纹, 水质荧光指纹中包含荧光有机物产生的荧光峰, 以及瑞利散射线和拉曼散射线。图A.1是典型的生活污水及以生活污水为主的城市污水水质荧光指纹。



图A.1 生活污水以及生活污水为主的城市污水水质荧光指纹

A.5.2.2 水质荧光指纹峰和强度

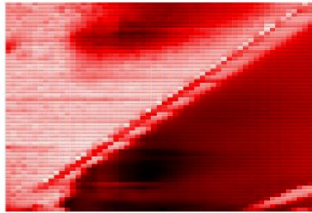
在水污染预警溯源仪中可设定特征水质荧光指纹峰的位置, 仪器会自动测量并显示相应的荧光强度。

A.5.3 结果表示

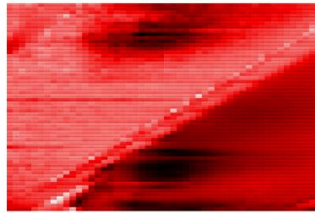
水污染预警溯源仪通过比对计算得出相似度, 以“%”表示。

附 录 B
(规范性附录)
常见污染源典型水质荧光指纹图

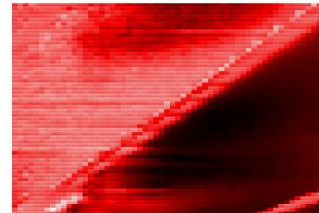
常见污染源利用三维荧光和理化指标技术得到的典型图谱，如下所示：



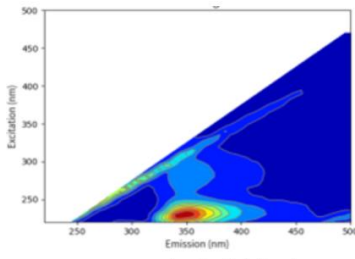
图B.1-1 氨氮污染生活污水



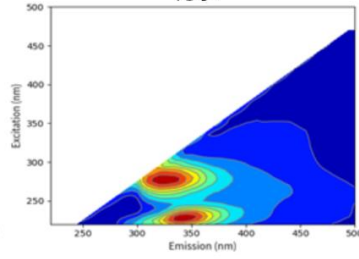
图B.1-2 高锰酸盐污染生活污水



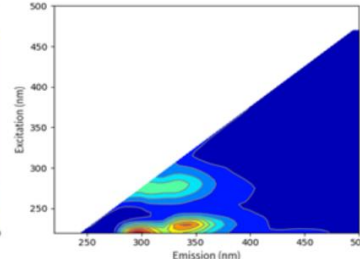
图B.1-3 总磷污染农业污水



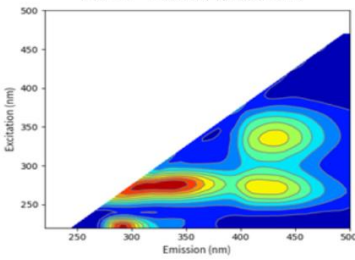
图B.1-4 表面活性剂污水



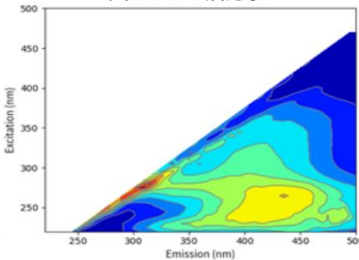
图B.1-5 生活污水



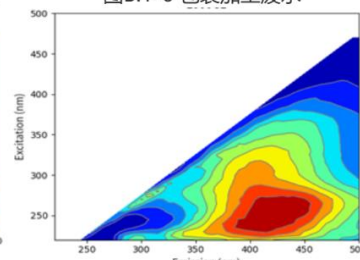
图B.1-6 包装加工废水



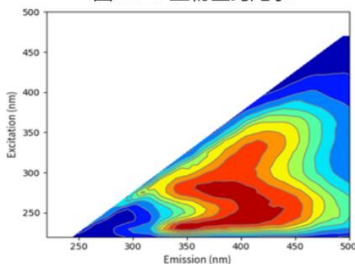
图B.1-7 生物医药尾水



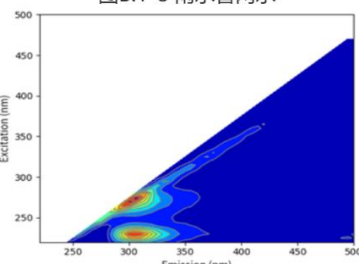
图B.1-8 雨水管网水



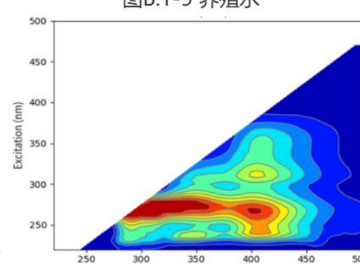
图B.1-9 养殖水



图B.1-10 污水处理厂尾水



图B.1-11 细菌排泄物过滤水



图B.1-12 包装废水

附 录 C
(规范性附录)
采集水样检测设备和检测方法

C.1 采集水样检测设备

C.1.1 水质指纹溯源分析系统

对污染点位水样进行三维荧光光谱分析，设立被污染水体的水质指纹图谱数据库。和已建立的图谱库进行分析对比，快速判断污染物的成分与行业来源。不断的通过污染途径上溯分析，最终实现厂界级别的追踪溯源。同时定期或不定期检索污染因子的变化，建立相应的预警体系。

C.1.2 无人船移动水质分析系统

利用无人船搭载流动注射分析仪、声纳等设备，实时分析水质指标、扫描水下暗管等，快速获取水质沿程分布图、污染物热力分布图、水下暗管影像图等。

C.1.3 浮标式污染通量监控系统

以可移动可回收的形式布设浮标式污染通量监控站，实现对指定位点所需指标的在线获取。包括各类水质及流量指标等，可直接获得精确到千克级别的各种污染通量数据。

C.1.4 排水管网水质水量异常分析系统

利用荧光示踪、声波路径分析、地下管网在线监测设备等工具，结合管网拓扑及水质预测模型，快速查明排水管网水质水量异常的点位、原因及具体指标。

C.2 理化指标对应的检测方法

C.2.1 氨氮

按照HJ 535—2009中规定的纳氏试剂分光光度法试验方法执行。

C.2.2 总磷

按照GB 11893中规定的钼酸铵分光光度法试验方法执行。

C.2.3 总氮

按照GB/T 11894中规定的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法试验方法执行。

C.2.4 COD

按照HJ 828—2017中规定的重铬酸盐法试验方法执行。