

中国环境监测总站文件

总站水字〔2022〕467号

关于印发《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南（试行）》的通知

各流域海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心，各省、自治区、直辖市（生态）环境监测中心（站），新疆生产建设兵团环境监测中心站：

为进一步支撑精准、科学、依法治污，指导各地加快提升快速、精准识别水污染来源的监测能力，我站组织编制了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》，现印发试行。试行期间，可结合应用情况反馈有关意见建议。

附件：基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南（试行）





抄送：水生态环境司，海洋生态环境司，生态环境监测司

附件

基于水质荧光指纹的污染溯源监测 技术指南（试行）

二〇二二年十一月

目 次

前 言	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 技术原理与监测流程.....	2
5 监测点位布设.....	3
6 样品采集和保存.....	4
7 水质荧光指纹污染溯源分析.....	4
8 质量控制.....	7
附录 A 水污染预警溯源仪溯源分析方法	8
附录 B 常见污染源的典型水质荧光指纹.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，进一步支撑精准、科学、依法治污，规范基于三维荧光光谱的水质荧光指纹污染溯源监测技术，指导地方精准识别水污染来源，推动解决水污染源识别难题，制定本指南。

本指南规定了基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术原理与监测流程、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、质量控制等技术要求。

本指南附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本指南起草单位：中国环境监测总站、清华大学、江苏省环境监测中心、广东省深圳生态环境监测中心站、江苏省苏州环境监测中心。

本指南主要起草人：姜明岑、解 鑫、嵇晓燕、孙宗光、李文攀、吴 静、程 澄、尤佳艺、梁 鸿、吕 清、熊秋燃。

本指南由中国环境监测总站负责解释。

基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南（试行）

1 适用范围

本指南规定了基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术原理与监测流程、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、质量控制等技术要求。

本指南适用于地表水、地下水、海水和排水管网等水污染源识别。

2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本指南。

- 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 近岸海域环境监测技术规范
- HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定
- HJ 494 水质 采样技术指导

3 术语和定义

3.1

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，荧光强度为等高线所呈现的光谱图。

3.2

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图谱。

3.3

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。

3.4

水质荧光指纹水污染预警溯源仪 instrument for pollution early-warning and pollution source identification based on aqueous fluorescence fingerprint

检测水样的水质荧光指纹,与已知污染源水样的水质荧光指纹进行比对并快速确定疑似污染源,可作为污染预警溯源的仪器。简称“水污染预警溯源仪”。

3.5

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。

3.6

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”。

3.7

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 技术原理与监测流程

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 监测流程

水质荧光指纹污染溯源监测流程包括监测点位布设、样品采集与保存、水质荧光指纹污染溯源分析。其中水质荧光指纹污染溯源分析包括水质荧光指纹检测、水质荧光指纹比对、确定污染流动路径、水质荧光指纹溯源结果的验证和污染源的确,如图1所示。

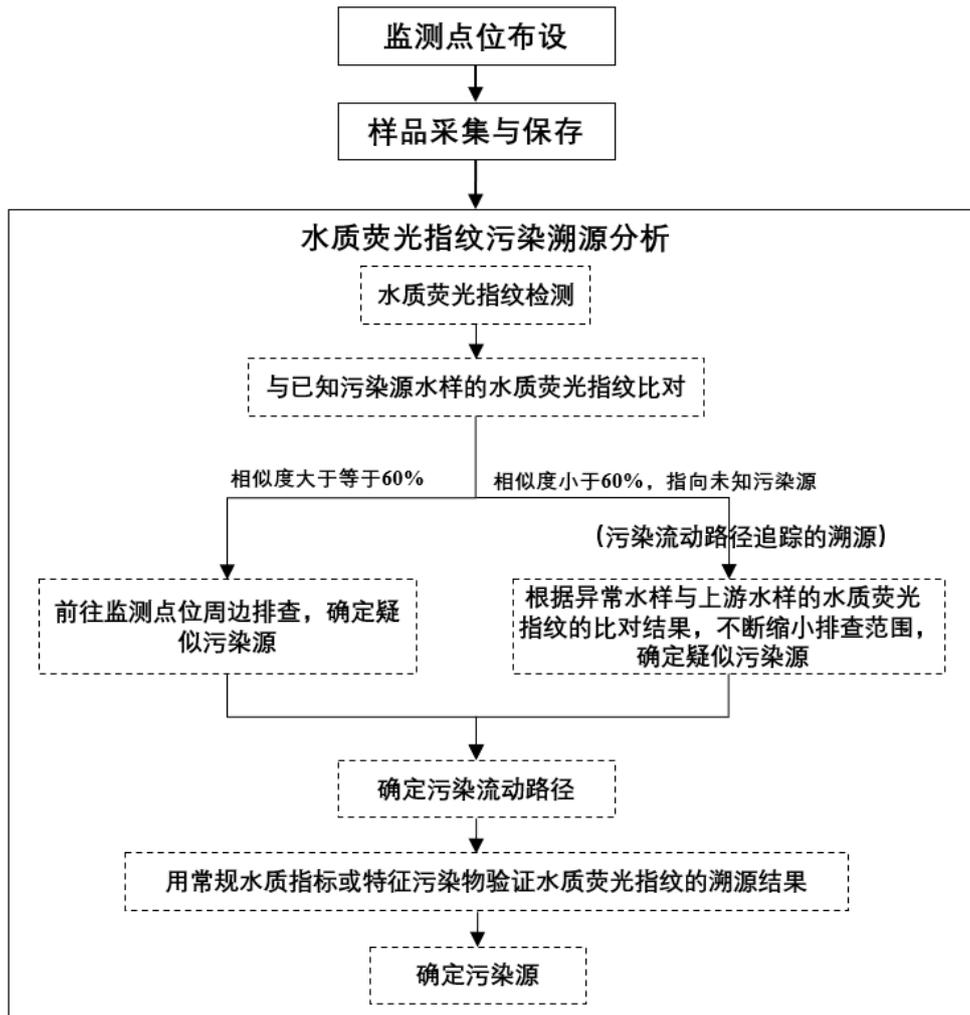


图 1 基于水质荧光指纹的污染溯源监测流程

5 监测点位布设

5.1 地表水

5.1.1 地表水监测点位布设原则参照 HJ 91.2 的规定。

5.1.2 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。

5.1.3 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。

5.2 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。

5.3 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。

5.4 排水管网

排水管网的监测点位布设参考地表水布设方法。同时，为满足污染溯源目标，在开展溯源管网节点及其周边，尤其是上游支管汇入口、工业聚集区下游管网、污染源排放进入管网节点处等布设点位。

5.5 污染源

5.5.1 污染源监测点位布设原则参照 HJ 91.1 的规定。

5.5.2 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。

6 样品采集和保存

6.1 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。

6.2 监测点采样时间间隔一般为 2~4 h。

6.3 水质发生异常时，监测点位采样时间间隔可以缩短，一般为 0.5~2 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。

6.4 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%。

6.5 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。

7 水质荧光指纹污染溯源分析

7.1 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图 B.1。

7.2 水质荧光指纹相似度判断

7.2.1 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。

7.2.2 相似度 $\geq 90\%$ 时，表明水样主要受到了同种类型污染源污水的影响。

7.2.3 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。

7.2.4 相似度<60%时，表明两个水样之间无明显相关性。

7.3 污染源水质荧光指纹数据库

7.3.1 建立流程

7.3.1.1 当有长期溯源需求时，可依据 5.5 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。

7.3.1.2 污染源水质荧光指纹数据库按照 7.3.2 方法进行检验。通过检验后，可在溯源比对中应用。

7.3.1.3 至少每 6 个月对污染源水质荧光指纹数据库进行一次检验。污染源水质荧光指纹明显变化的，即新采集污染源水样的水质荧光指纹和建库时该污染源水样的水质荧光指纹相似度低于 90%时，需按 7.3.1.1 和 7.3.1.2 更新相关数据库。

7.3.2 检验方法

7.3.2.1 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。

7.3.2.2 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。

7.3.2.3 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。

7.3.2.4 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。

7.3.2.5 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。

7.3.2.6 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。

7.4 与已知污染源水样比对的溯源

7.4.1 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。

7.4.2 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≥60%的污染源可以作为疑似污染源。

7.4.3 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。

7.5 污染流动路径追踪溯源

7.5.1 如果与已知污染源比对未发现疑似污染源，应采用污染流动路径追踪溯源。

7.5.2 将待溯源水样的采集断面命名为断面 X，若待溯源水样与上游断面（命名为断面 Y）水样的水质荧光指纹相似度 $\geq 60\%$ ，则表明疑似污染源可能在断面 Y 的上游。把待溯源水样继续和断面 Y 的上游断面（命名为断面 Z₁）水样的水质荧光指纹进行比对。

7.5.3 当可以确定污染发生河段时，断面 Y 设置在确定污染河段的约中间距离处。当不能确认污染河段时，上游断面 Y 选择河流源头至断面 X 中间约 1/2 距离处。

7.5.4 若待溯源水样与断面 Y 水样的相似度 $< 60\%$ ，则表明疑似污染源可能在断面 Y 和 X 之间。采集这两个断面中间约 1/2 距离处断面（命名为断面 Z₂）水样，再将待溯源水样与断面 Z₂ 水样的水质荧光指纹进行比对。

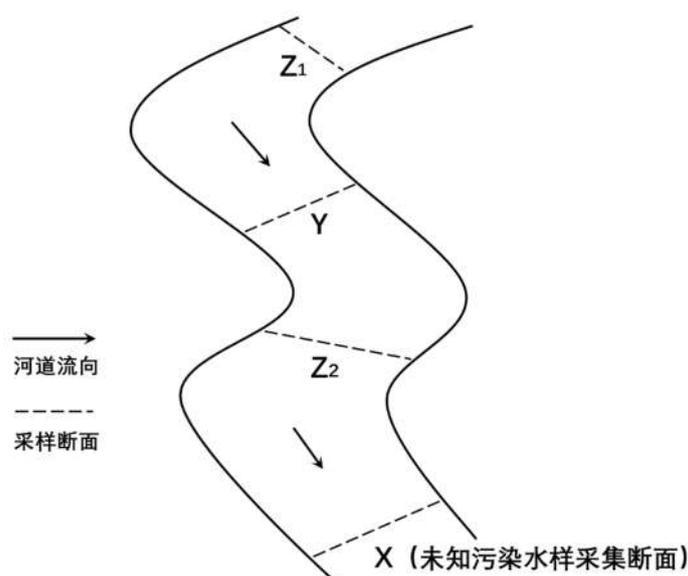


图 2 河流污染路径溯源法示意图

7.5.5 根据相似度判断结果，采用 7.5.2—7.5.4 的方法不断缩小排查范围。当排查范围缩小到 1 km 左右时，应尽快前往排查范围内的雨水排口、污染源入河（湖、库）排口和支流入河（湖、库）口等处采集水样，通过水质荧光指纹比对定位污染进入河（湖、库）的位置。

7.5.6 对于水网地区和近岸海域等流向不定的河流，需在待溯源断面上下游两个方向均采集样品，再采用上述步骤进行溯源。

7.5.7 污染流动路径追踪法也适用于排水管网的溯源。

7.5.8 对于湖泊和水库的污染流动路径溯源，以开展溯源点位 X 为中心，与周边各网格中心水样的水质荧光指纹进行比对，确定出相似度较高的网格 Y。再以 Y 为中心，继续向外侧确定相似度较高的网格，直至发现疑似污染源 Z。结合水文信息，连接相似度较高的网格，判断疑似污染源方向和污染流动路径。

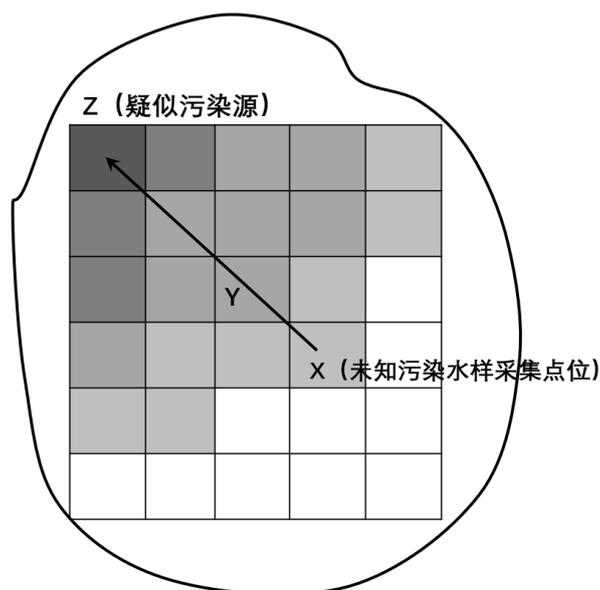


图3 湖库污染路径溯源法示意图

7.5.9 对于有长期历史监测数据的断面和可疑污染源,可用历史监测数据中各指标的正常水平作为该断面和污染源的背景值,作为溯源参考。

7.6 水质荧光指纹溯源结果验证

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。

8 质量控制

8.1 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 $EX=230\text{ nm} / EM=340\text{ nm}$ 处应不大于量程的 0.5%。高纯水的 25°C 时电阻率应不小于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

8.2 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 $\geq 90\%$ 。

8.3 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 水污染预警溯源仪溯源分析方法 (规范性附录)

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 $EX=230\text{ nm} / EM=340\text{ nm}$ 处应不大于量程的 0.5%, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时电阻率应不小于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

A.2.4 滤膜: 孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。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 $EX=230\text{ nm} / EM=340\text{ nm}$ 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 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 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: $220\text{ nm} - 600\text{ nm}$ 。

A.4.2 荧光光谱发射波长范围: $230\text{ nm} - 650\text{ nm}$ 。

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 ($EX=275\text{ nm} / EM=350\text{ nm}$) 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。

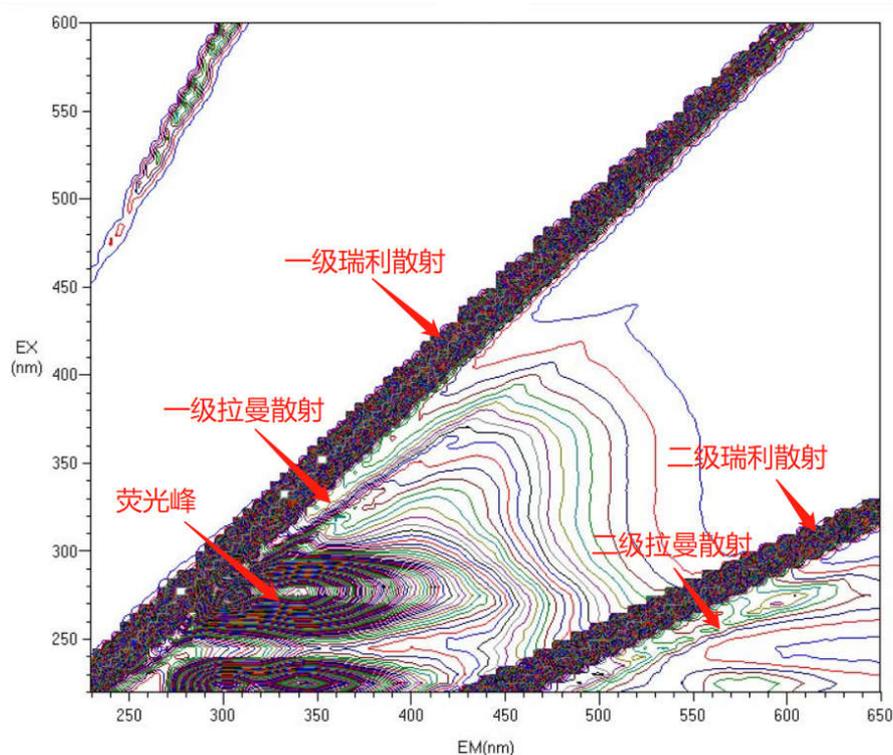


图 A. 1 生活污水及以生活污水为主的城市污水水质荧光指纹

A. 5. 2. 2 水质荧光指纹峰和强度

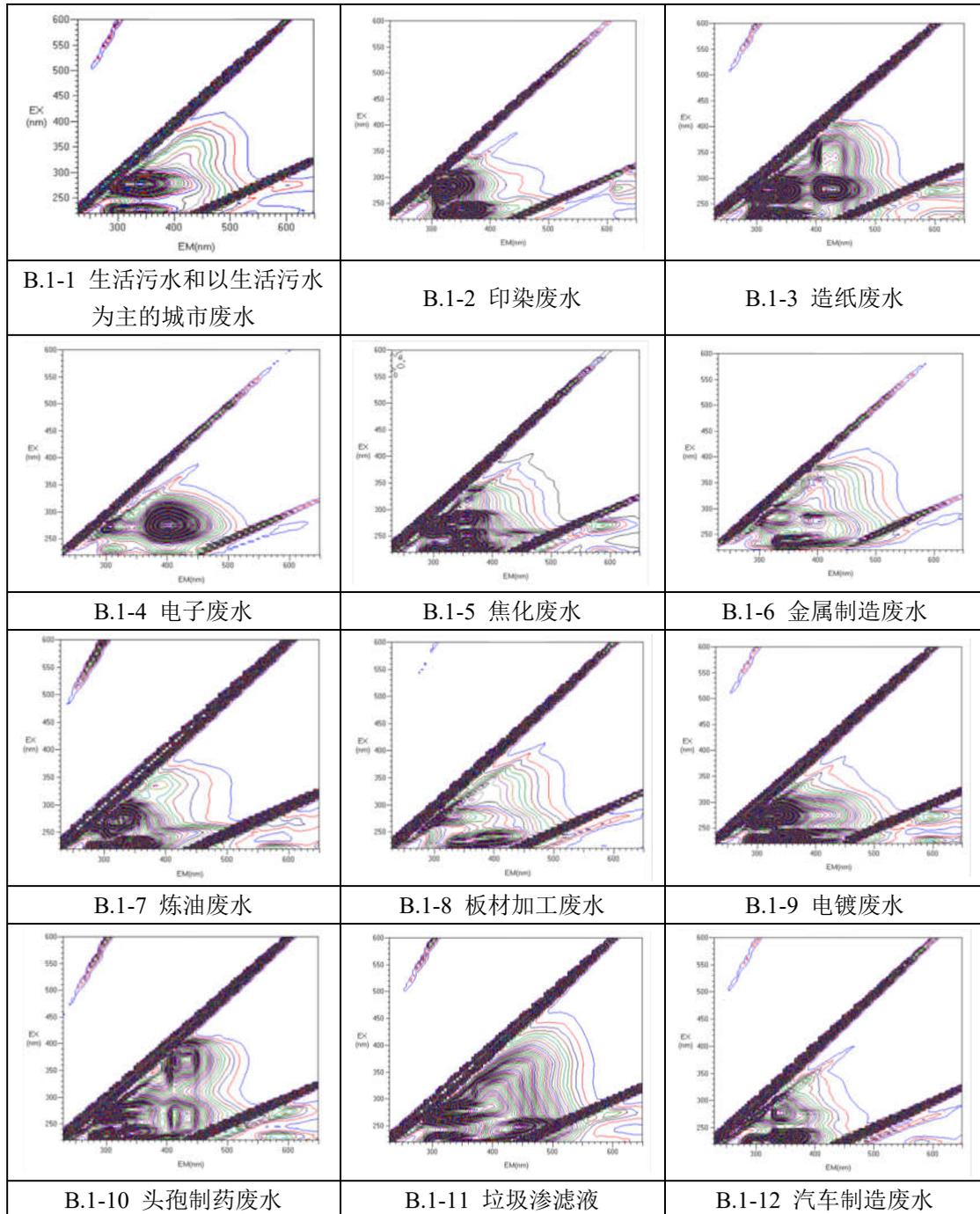
在水污染预警溯源仪中可设定特征水质荧光指纹峰的位置，仪器会自动测量并显示相应的荧光强度。

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 常见污染源的典型水质荧光指纹 (资料性附录)

常见污染源的典型水质荧光指纹如图 B.1 所示。



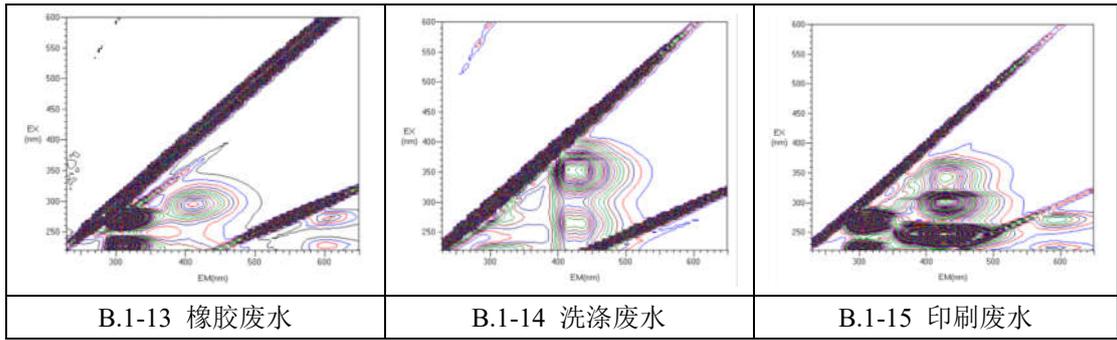


图 B.1 常见污染源典型水质荧光指纹