

# 《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范》编制说明

## （征求意见稿）

### 一、项目背景

水环境污染源溯源是流域生态环境保护的重要节点，加强和规范污染源溯源监督管理，落实污染源溯源主体责任是推进生态环境治理体系和治理能力现代化建设的重要举措，对于改善水生态环境、促进绿色发展、建设美丽中国具有十分重要的意义。

一些发达国家很早就重视本国的水资源和水环境保护，对水环境的治理进行了大量的实践与探索，积累了不少行之有效的经验。1963年英国出台的《水资源法》对水资源的开发、利用、保护进行全面管理；美国国会于1948年颁布了《联邦水污染控制法》，着手控制地表水污染，后该法经过多次重大修订形成了至今仍在美国水环境保护中发挥重要作用的《清洁水法》，建立了对工业和城市点源的许可证体系。2000年欧盟提出水框架指令(WFD指令)建立了一套完整的水环境质量标准和排放标准的“结合方法(combined approach)”，为保护欧洲内陆地表水、地下水、过渡性水域和沿海水域建立了一个有效的管理框架，有利于实现良好的生态环境，这些法律法规对国内外起到了指导作用，各国水环境污染源溯源的标准纷纷出台。

我国的水质指纹污染溯源技术由清华大学环境学院全球首创，通过水质指纹比对快速精准识别污染排放源，为精准治污和快速执法等提供重要依据。而后生态环境部、国家发展改革委等相关部门陆续出台《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水法》、《中华人民共和国水污染防治法》等法律法规，为水环境污染源溯源服务提供了制度保障，指导并且完善了水污染溯源管理工作。2021年8月国家环境保护水污染溯源与管控重点实验室获批建设，针对当前水污染源识别难、治理不彻底等难题，通过精准识别水环境污染来源，揭示水环境中污染物的迁移转化过程，构建水环境污染溯源技术方法体系，编制水环境污染溯源技术标准、规范或指南，为水污染物精确溯源与防控的精细化管理提供科技与人才支撑。

### 二、工作简况

#### 1 任务来源

本项目是根据浙江省环保产业协会团体标准立项公告，项目名称“基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范”进行制定，主要起草单位：杭州石炭纪环保科技有限公司，计划应完成时间2023年。

#### 2 主要工作过程

(1) 起草阶段：2023年5月，杭州石炭纪环保科技有限公司按照“浙江省环保产业协会关于《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范》团体标准立项的公告”要求，成立了以XXX为组长的标准起草工作组。

工作组对国内外三维荧光技术的水环境污染源深度溯源的现状与发展情况进行了全面调研，同时广泛搜集和检索了国内外三维荧光技术的水环境污染源深度溯源资料，并进行了大量的研制、试验及验证。在此基础上编制了《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范》标准草案。随后，杭州石炭纪环保科技有限公司起草组经多次研究讨论后对标准草案进行了多次修改，于2023年8月形成《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范》标准征求意见稿、征求意见稿编制说明，并将形成的文件上交至浙江省环保产业协会秘书处。

(2) 征求意见阶段：待补充

(3) 审查阶段：待补充

(4) 报批阶段：待补充

### 3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作等

本文件由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，江南大学等负责起草。

主要成员：XXXXX。

所做的工作：标准工作的总体策划、组织；立项及协调工作组工作；标准文本及编制说明的起草和编写；协助标准文本及编制说明的编写；对国内外相关标准的调研和搜集；对基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范进行规范要求等。

## 二、标准编制原则

### 1. 编制原则

本文件的制定符合产业发展和市场需要原则，本着“先进性、合理性、可操作性、必要性”的原则来进行本文件的制定，并在此基础上分析国内外同类技术标准，在预期可达到的条件下，把先进技术纳入标准，提高基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范的技术水平。此外，本文件起草过程中，主要按照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》和GB/T 20001.1-2001《标准编写规则第1部分：术语》进行编写。

《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范》在参考了现有国内标准规定指

标要求基础上，结合行业现状以及高端客户的要求，新增了荧光光谱测定范围、基本要求、监测点位布设和水质理化指标检测等特性指标，可填补此类产品的标准空白。在增设部分指标后，标准的核心技术指标水平可达到“国内一流、国际先进”。

### 1.1. 先进性

#### ● 荧光光谱测定范围

国内标准《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中没有对该指标进行规定，国内标准T/CAEPI 41-2022《在线水质荧光指纹污染预警溯源仪技术要求》规定“荧光光谱测定范围”，本标准规定“激发波长范围(A<sub>ex</sub>):200nm~650nm；发射波长范围(em):230nm~600nm；分辨率:2.5nm。”，进一步的对产品在实际测定范围进行进一步规范。

#### ● 基本要求

国内标准《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中没有对该指标进行规定，国内标准 T/CAEPI 41-2022《在线水质荧光指纹污染预警溯源仪技术要求》规定“基本要求”，本标准规定“人员要求和设备要求。”，进一步的对产品在人员技术方面进行一个基本要求，另外对采样设备、溯源设备和辅助溯源设备进行要求，以及在工作前后进行设备维护要求，避免产品在使用时出现状况发生危险。

#### ● 监测点位布设

国内标准《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中有对该指标进行规定，在《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》标准的基础上又增加了“监测点位布设”规定，本标准规定“污水网管和雨水网管”，进一步的对产品监测点位布设上进行进一步增添两项规范。

#### ● 水质理化指标检测

国内标准《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中没有对该指标进行规定，根据自己产品检测方法规定“水质理化指标检测”指标，本标准规定“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。”，保障了产品在检测方面多一层保障，增加可靠性。

### 1.2. 合理性

本标准规定的技术指标主要参考了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》。本标准符合国家制定的现行法律、法规文件和强制性标准的要求，也与国家和本省制定的各项有关产品标准的法规性文件相适应。

### 1.3. 可操作性

本标准的技术原理和测定范围均与产品符合，溯源流程君和属实；基本要求可验证、可核实；质量控制要求可追溯。

### 1.4. 必要性

我国关于基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范没有标准进行规定，相关标准有《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》，但标准适用范围较广，部分指标要求过低或没有要求，比如：该标准中没有荧光光谱测定范围、基本要求和水质理化指标检测等指标的要求，且对于、监测点位布设的要求较低，不能满足目前高端市场对于基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范的要求。

目前，国际上关于基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范没有标准进行规定。目前基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范行业发展势头迅猛，并形成了一定的规模，发展前景广阔。所以制订并发布一套《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范》团体标准，树立行业标杆标准，促进浙江省内优势产业健康发展，规范基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源行业是十分必要且迫在眉睫的事情。

## 2. 主要内容

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。

1. “1 范围”：与《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》相比，标准的适用范围修改为“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. “2 规范性引用文件”：根据标准中引用到的标准情况进行编写；
3. “3 术语和定义”：引用了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中规定的术语和定义，并新增了“入河排污口、水质溯源仪和污染溯源”的术语和定义；
4. “4 技术原理和测定范围”：引用了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中规定的技术原理，又增添了“测定范围”内容；
5. “5 技术要求”：结合企业实际情况进行相关的要求，新增了“人员和设备的要求”；

6. “6 溯源流程”：引用了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》内容的规定，并针对水质荧光指纹的污染溯源监测的产品特点对标准的内容进行了调整；
7. “7 监测点位布设”：引用了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中规定的检测点位布设并新增了“污水网管和雨水网管”的监测点位布设；
8. “8 样品采集和保存”：与《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中规定内容保持一致；
9. “9 水质荧光指纹污染溯源分析”：与《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》相比，新增了“水质理化指标检测”的溯源分析项目，其他内容基本保持一致；
10. “10 质量控制”：与《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》中规定内容保持一致。

### 3. 本文件引用以下标准文件

GB 11893—1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

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

## 三、标准主要内容的确定

为使基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范符合生产及实际使用需求，标准组根据所收集的国内外基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范的相关信息，对基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范的总体要求、溯源流程、溯源结果等标准内容进行了确定，在此基础上根据使用环境和使用条件的不同对某些项目进行调整，对基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范进行编制，以便提供指导。

### 1 主要技术内容的确定

#### 1.1 关于适用范围

三维荧光光谱技术主要为监测和溯源，两者的排查点位以及溯源流程都有不同，因此本文件出发角度为溯源，其排查点位包括地表水、地下水、海水、污水网管和雨水网管、污染源。描述参照《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》，但其是专注于技术层面，与三维荧光技术的水环境污染源溯源服务不能有效融合；且只关注于水污染源的监测一个方面，这些标准缺乏对水污染源溯源各环节各方面的技术服务，缺乏对污染源管理、溯源结果管理服务的要求；本文件为了进一步规范三维荧光技术的水环境污染源深度溯源工作，支持改善水环境质量的相关应用服务。

## 1.2 关于规范性引用文件

编制组查阅国家现行标准体系，结合标准实际操作需要，列出关于污水监测、水样采集、水样保存和溯源分析现有的技术规范文件，参考引用GB 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸分光光度法》作为总磷的一个试验方法、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》作为总氮的一个试验方法、HJ 91.1《污水监测技术规范》作为污染源的一个监测点位的布设参照、HJ 91.2《地表水环境质量监测技术规范》作为地表水的一个监测点位的布设参照、HJ 164《地下水环境监测技术规范》作为地下水的一个监测点位的布设参照、HJ 442《近岸海域环境监测规范》作为海水的一个监测点位的布设参照、HJ 493《水质 样品的保存和管理技术规定》其他水质指标测试的样品保存和管理要求参照、HJ 494《水质 采样技术指导》作为采样设备要求参照、HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》作为氨氮的一个试验方法、HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》作为COD的一种重铬酸盐法试验方法。

## 1.3 关于术语和定义

水质指纹溯源中涉及一些专业词汇术语，为规范术语应用，列出了技术中的重要术语并给出其定义。编制组查阅了引用的规范性文件以及其他法律、法规和标准规范等，对于在已颁布实施的法律、法规和标准中有明确定义的术语，本标准与其保持一致。

本标准给出了9条术语和定义，包含：入河排污口、水质溯源仪、污染溯源、三维荧光光谱、水质荧光指纹、水质荧光指纹污染溯源、水质荧光指纹峰、水质荧光指纹峰、水质荧光指纹峰强度。

其中“水质荧光指纹”定义为“表征水体污染物组成的具有特异性的三维荧光光谱”。其“特异性”主要表现为不同类型的污废水所包含的荧光类溶解性有机物存在差异，对应的荧光图谱也会产生差别，比如印染废水、石化废水的水质指纹峰位置、个数均不同，因此，

不同污染源的典型三维荧光光谱可以作为污染源的独特特征。“三维荧光光谱”是以发射波长为横轴，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。一般来说，不同的荧光物质具有不同的分子结构，会形成不同的激发波长和发射波长特征而在三维荧光光谱上占据不同的位置(Chen w等，2003)。水体中常见的荧光有机物有氨基酸、蛋白质、腐殖质和叶绿素等，而污水中的荧光有机物种类一般更为丰富，包括表面活性剂、维生素、酚类等芳香族化合物等物质。由于不同污染源产生的污水水样中荧光有机物组成及浓度不同，其三维荧光光谱也具有特异性，被称为“水质指纹”，可以通过其特异性比对分析得出疑似污染源。三维荧光光谱具有测量快速简便、较强的灵敏度和选择性等优势，目前已经能够区别蛋白质类和类腐殖质等有机物，并且实现溶解性有机物(DOM)组分的定量和半定量分析，已经广泛应用于天然水体(海洋、河流湖泊和土壤间隙水等)、市政污水及再生水、垃圾渗滤液、啤酒废水、煤化工废水、造纸废水和印染废水中DOM的表征(Carstea, E. M. 等，2016)。目前水质指纹技术及仪器成熟稳定，应用基础良好，已经在全国各地25个省市自治区成功落地。

#### 1.4 关于技术原理和测定范围

溯源技术原理和测定范围参照《在线水质荧光指纹污染预警溯源仪技术要求》（T/CAEPI 41-2022）的要求，规定本标准的溯源技术原理和测定范围。激发波长范围(Aex)：200nm～650nm；发射波长范围(em)：230nm～600nm；分辨率：2.5nm。

#### 1.5 关于基本要求

本部分对溯源人员要求、设备要求做出提出，确保溯源的准确。

##### 1.5.1 人员要求

熟练掌握设备的操作方法和紧急情况处理方案；对技术人员进行专业培训。

##### 1.5.2 设备要求

设备要求又分为采样设备：自动采样器、手动采样器、分层采样器和表面取样器、溯源设备：水质荧光指纹水污染预警溯源仪、辅助溯源设备：水质指纹溯源分析系统、无人船移动水质分析系统、浮标式污染通量监控系统以及排水管网水质水量异常分析系统。

##### 1.5.3 通用要求

对工作以及相关设备进行相关维护和保养，定期做检查。

结合以上的基本要求是对水环境污染溯源的一个态度，保证精准识别并分析陆上污染排放问题及成因，有针对性地采取整治措施，精准、科学、依法治污，才能保障流域、海域生

态环境质量持续改善。

## 1.6 关于溯源流程

本标准主要规范水质指纹溯源方法的技术流程。通过检测排查区域内疑似污染源的水质指纹和待溯源地表水、地下水、海水、污水管网和雨水管网、污染源污水的水质指纹, 比对两者的水质指纹相似度以确定主要污染来源。利用水环境常规水质理化指标参数检测确定污染范围。对于有长期溯源和监管需求的地区, 可建立污染源水质指纹数据库, 溯源时会将水样与提前录入的污染源信息自动比对, 不用再次采样进行逐个手动比对, 以提高溯源效率。水质指纹溯源方法应按照前期准备、水质指纹检测、常规水质参数检测分析、水质指纹比对溯源、溯源结果校核和记录的基本流程进行。其中溯源分析方法分为与已知污染源比对的溯源和污染流动路径法的溯源。优先采用与已知污染源比对的溯源, 简便直接, 当比对不到污染源时可采用污染流动路径法, 即不断与上游水样比对判断污染进入管网或沟渠的节点位置。

## 1.7 关于监测点位布设

溯源前需要在不同点位进行采样。本标准在采样设计部分, 根据溯源的具体场景, 将采样点位类型分为地表水、地下水、海水、污水管网和雨水管网、污染源五种, 分别介绍了布设原则。在污水管网处布设采样点位是为了确定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。雨水管网处布设采样点位是为了确定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。根据不同的水体功能, 水文要素和污染源、污染物排放等实际情况, 新增两处相关布点, 以方便评估水环境的污染状况, 可根据实际情况加密污水监测点。

## 1.8 关于样品采集和保存

前期准备部分包括了样品采集与保存。

样品采集参考现行水质监测、水质采样和保存等相关技术规范和标准, 需要记录采样现场相关信息。本标准中明确提出测试水质指纹的样品保存不能添加任何固定剂, 且需要用高纯水清洗干净后的试剂瓶贮存, 这是由于水质指纹溯源方法的检测灵敏度很高, 很多试剂纯度不高, 往往携带荧光信号, 或未清洗干净的试剂瓶也会引入荧光物质干扰, 可能造成水样的水质指纹发生改变, 从而导致溯源错误。样品采集间隔和采集个数根据例行监测、应急采样的不同场景提出不同间隔要求。

## 1.9 关于水质荧光指纹污染溯源分析

本部分对水质荧光指纹检测、水质理化指标检测和结果验证提出要求，确保溯源结果的准确，也是本文件的重点部分。

### 1.9.1 关于水质荧光检测

检测水质指纹的仪器主要是三维荧光光谱仪或者水质指纹溯源仪(其内置的设备也是三维荧光光谱仪)。见附录A技术要求规范。

### 1.9.2 关于水质理化指标检测

对水质进行理化分析检测，常规理化指标检测包含氨氮、总磷、总氮、COD等化学指标。见附录C，利用水环境常规水质理化指标参数检测确定污染范围。

### 1.9.3 关于水质荧光指纹分析

在大部分情况下,待溯源水样与已知污染源污水的水质指纹比对均能获得较高的相似度。此种方法溯源迅速,且指向性明确,应当优先使用。已知污染源可指行业污染源水质指纹数据(附录B)或污染源水质指纹数据库中的样品,也可指没有建数据库时周边区域内采集到的污染源样品。再将疑似污染源污水通过理化指标得出相似度,比对相似度来确定污染源范围以及污染源。但有的情况下,由于污染复杂多变或未能采集到相关污染源水样,会出现与已知污染源水样水质指纹比对结果相似度不高的情况,此时可以采用污染流动路径法逐段向上排查。例如基于已有实践案例,在应用中出现了被污染的水样和所有已知污染源水质指纹均比对不上的情况,而后尝试采用与上游的雨水管网中的水质指纹开展比对,较快定位了污染排放源的地理位置,从而锁定疑似污染源。

污染流动路径法采用了原数值分析领域的“二分法”思想,即通过不断把一个区间一分为二,排查逼近某一点的过程,该方法简便、效率高,目前为计算机等领域常用的方法。由于实际排水管网或沟渠的分布情况往往非常复杂,此部分以图示为例,具体举例规定了污染流动路径法的溯源详细的采样和分析方法,从而高效排查污染源头。对于排污口可能受到往复性河流或受潮汐影响,导致管网或沟渠内水流方向不定的情况,也特别指出需要尽量在落潮时间,或在上下游两个方向均采集样品。

根据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相关系数,绘制相关系数矩阵图谱,建立相关性数据库。

### 1.9.4 关于溯源数据库

污染源水质指纹数据库的建立方法。当区域内有长期溯源监管需求时,可以选择建立污染源水质指纹数据库,便于比对。如果只进行一次溯源,或应急情况下的溯源时可以不建立

数据库，与附录B中常见污染类型典型水质指纹或排查区域的重点污染源水质指纹进行直接比对。

污染源水质指纹数据库建立是否准确是通过数据库比对方式溯源是否能够成功的关键，应综合考虑其污染排放规律和特征进行采样建库，从尽量提高数据库的可用性来说，应优先选择区域内数量多的工业企业、城镇生活和农业污染源等类型，对于工业企业，优先选择污染量大、毒性强的污染源企业纳入污染源水质指纹数据库。由于数据库的质量会直接影响比对结果的准确性，故对数据库建立提出了检验方法，通过最多三次的盲样测试累计准确率来鉴别数据库质量，能够通过该检验则认为建立的数据库可用。其中在一次盲样测试未通过，需要进行第二次或第三次盲样测试时，规定需要对包含在前一次溯源失败的 $n$ 个污染源，共 $n+d$ （其中 $d=20\%$ 建库污染源个数，向上取整，且 $d>3$ ）个污染源重新采样测试，这是为了保证所有测试溯源失败的样品在下一轮盲样测试时不被遗，否则容易因样品选择的误差造成“假性准确”。实际过程中污染源可能会存在工艺调整、转产等情况导致污染源排污情况发生变化，应对水质指纹数据库提出每6个月进行一次检验的要求，当区域内有新增污染源或污染源排放类型、排放污染物发生变化时可加密检验，以及时反映实际变化。

#### 1.9.5 关于溯源结果验证

在通过与已知污染源比对或污染流动路径法找到疑似污染源后，还需完善溯源证据链。用其他手段验证溯源结果是否准确。主要通过污染流动路径校核方式。污染流动路径校核除了沿途水质指纹需要吻合，还需要常规水质指标或特征污染物能够吻合，尤其是特征污染物监测结果吻合可使得溯源结果更加可靠。

#### 1.10 关于质量控制

质量控制是规范技术的必要部分。本标准参考现行相关技术标准规范《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》，结合实践经验，对所采用的三维荧光光谱仪和水质指纹溯源仪的质量控制提出空白样、平行样、溯源准确性（见附录A）的技术要求。

高纯水是水质指纹检测过程中必需的耗材，对溯源准确性影响很大，因此本部分也明确了高纯水的质量要求。L-色氨酸溶液和水杨酸钠溶液为常用的标准物质，L-色氨酸溶液的主要水质指纹峰位置（激发波长/发射波长）为275/350nm和220/350nm，水杨酸钠溶液的主要水质指纹峰位置（激发波长/发射波长）为230/405nm和295/405nm，与大部分常见的荧光污染物的水质指纹峰位置接近，具有代表性，故在检验三维荧光光谱仪和水质指纹溯源仪时使用。

#### 1.11 关于附录

本标准附录A（规范性附录）是水污染预警溯源仪检测方法，附录B（规范性附录）是常见污染源典型水质荧光指纹图，附录C（规范性附录）是采集水样检测设备和检测方法。附录A、B和C都是对标准正文的重要补充，旨在规范统一溯源结果的有效性、可操作性和规范性。

附录A给出了水污染预警溯源仪检测方法，本部分对水质指纹的检测过程中需要的试剂材料、检测仪器和测定步骤作了相应要求。检测水质指纹的仪器主要是三维荧光光谱仪或者水质指纹溯源仪（其内置的设备也是三维荧光光谱仪）。此处对三维荧光光谱仪采用标准样品进行验证，以使不同三维荧光光谱仪测得的结果具有可比性。其主要是要求0.1mg/L的L-色氨酸标准溶液的水指纹峰强度比值在0.5~1.5的范围内，此范围根据不同型号和不同使用年限的三维荧光光谱仪测试结果数据统计得出，以保证紫外区的信号强度达到使用标准。同时要求不同比例混合后的标准溶液水质指纹图谱与附录B中一致，则认为三维荧光光谱仪测试结果准确。

水质指纹测定步骤依据仪器初始化及参数设置、空白水样测定、标准样品测定、样品测定的顺序相应进行，在样品测定前需要进行空白水样的测定，检查其水质指纹峰强度以保证仪器信号稳定正常。实验过程中可能需要对水样进行稀释，为避免引入干扰物质，选用高纯水。水样的预处理采用0.45um滤膜进行过滤去除浊度的干扰影响，因为0.22um滤膜会截留部分发荧光的大分子有机物，0.7um滤膜则会通过部分胶体有机物，在长时间大量实验测试和实际使用中，0.45um滤膜能够最好程度的保留可溶性有机物并截留胶体，保障溯源效果。过滤后的待测水样不需要添加固定剂，一方面是避免引入荧光物质的干扰，另一方面，荧光化合物的稳定性较好，往往难降解。以生活污水为例，室温环境下放置半个月后，也不会影响溯源准确性。但为保证常规指标的监测准确，水样应在48h内进行分析，水质指纹的监测最长不超过两周。温度对于水质指纹强度略有影响，在温度升高时水质指纹峰强度会略有降低，但不影响水质指纹峰位置和溯源准确性，故要求水样经过过滤后需在1~5℃下冷藏保存，以避免有机物降解和温度对荧光信号强度的影响。

附录B为常见污染源典型水质荧光指纹图。包括：氨氮污染生活污水、高酸盐污染生活污水、总磷污染农业污水、表面活性剂污水、生活污水、包装加工废水、生物医药尾水、雨水管网水、养殖水、污水处理厂尾水、细菌排泄物过滤水、包装废水等。

附录C给出了采集水样检测设备和检测方法。水环境污染溯源前期准备工作采集水样，在前期准备工作阶段也是需要借助到监测设备，根据流程所用到的包括：水质指纹溯源分析系统、无人船移动水质分析系统、浮标式污染通量监控系统以及排水管网水质水量异常分析

系统。分析水质样品污染源范围采取理化指标检测，对应的常见理化指标分别是：氨氮、总磷、总氮和COD四大方面。两种分析路径更加准确的确定水环境污染源的主要污染类型。

## 2 解决的主要问题

近年来，我国环境污染防治工作取得了重大进展和显著成效，现场嗅辨和走航监测在欧美和我国均被广泛应用，但面临的形势依然严峻。因水环境污染具有其特殊性，同时受限于目前的检测技术方法，如何进行实时监测与控制是亟待解决的难题，中国环境监测总站发布的《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》，缺乏对水污染源溯源各环节各方面的技术服务，缺乏对污染源管理、溯源结果管理服务的要求，因此为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水法》《中华人民共和国水污染防治法》等法律法规，贯彻国务院出台的《深化标准化工作改革方案》中发展壮大团体标准的有关要求，制定满足市场和创新需要的团体标准，依据当前我国水环境污染源溯源的发展，更好地服务于企业管理和经济运行，满足企业和用户对水环境污染源溯源服务的实际需求，亟需出台相关标准加强行业指导，规范水环境污染源溯源的相关应用服务。

## 四、主要试验（或验证）情况

工作组形成标准草案后，由杭州石炭纪环保科技有限公司对标准中规定的基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源的相关要求和操作进行验证。

### ● 案例说明-路桥区双水河河道污染溯源服务项目

#### 一、项目背景

双水河位于台州市路桥区，为南观河支流，由于经常发生垃圾漂浮及黑臭情况，遭到当地居民多次投诉，业主希望通过精准溯源，找到问题发生的根源。

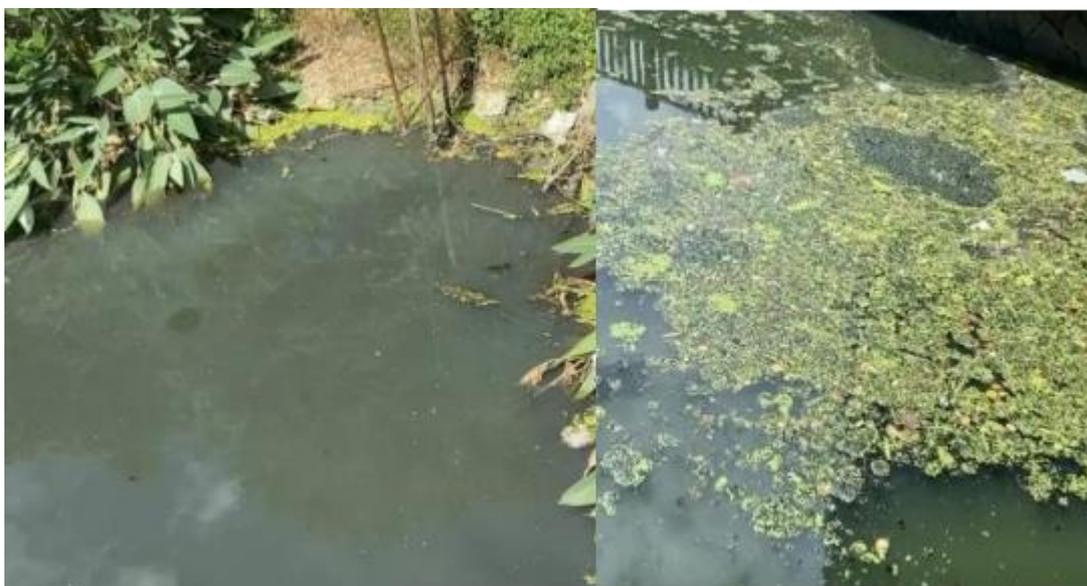


图1-1现场照片

## 二、 溯源步骤

### 1. 调查范围确定

根据现场踏勘及业主提供的管网图确定调查的河道及岸上范围如下图：

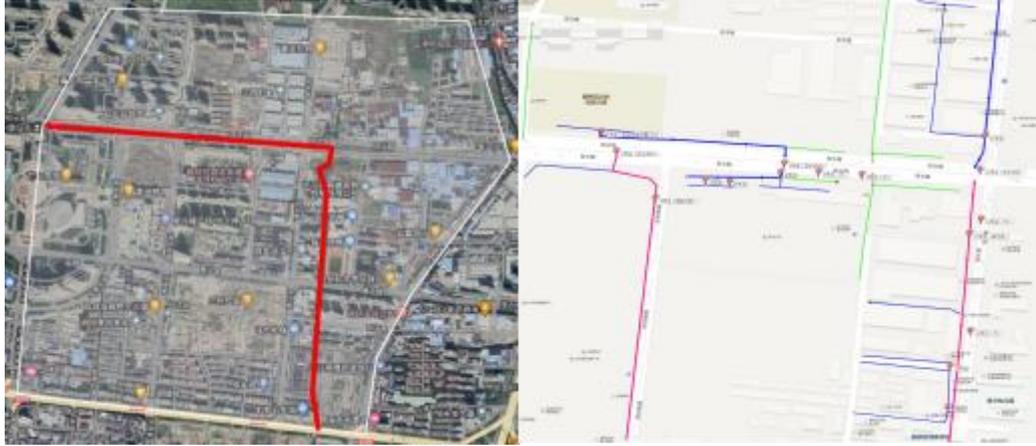


图2-1调查范围(红色为受污染河道，灰色为调查区域)及域内管网情况

双水河受污染河道为断头河(最南端断头)，河道水动力条件极差，水中蓝藻爆发严重，河床底泥发黑发臭，岸边停水植物生长茂盛，说明河道长期收到污染，主要排污通道为向西扩散至南观河。

### 2. 取样点位布设

根据现场踏勘结果设定取样点位布设情况如下图所示：



图2-2现场点位分布情况

### 3. 污染迁移规律调查

根据业主沟通情况及现场踏勘情况，确定主要监测指标为COD、氨氮和三维

荧光，COD和氨氮指标主要分析沿程分布情况，了解污染物分布及迁移情况，三维荧光主要用于分析河道污染可能来源及本地三维荧光图谱库的建立。

### 1) 常规理化指标COD、氨氮沿程分布图

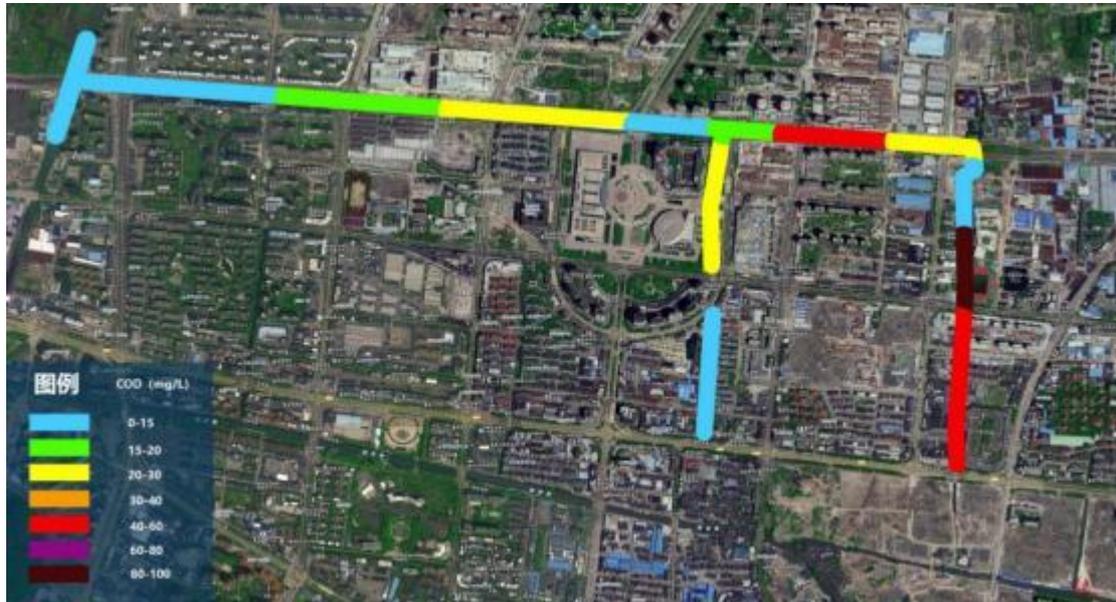


图2-3COD沿程分布情况



图2-4氨氮沿程分布情况

本次实际取样范围比计划范围大，主要目的为了解污染边界，根据COD和氨氮沿程分布情况，分析得出，主要污染区域为图2-2所示范围，且重点区域为最东侧南北走向河段，后续需要继续分析三维荧光以辨别污染物主要来源。

### 2) 三维荧光分析

三维荧光分析工作主要由数据库建立和河道沿程三维荧光分析两部分组成，其中本地

数据库建立主要采集当地直排生活污水水样、污水管网水样、未污染河道水样、受污染河道水样进行分析建库，下面为四种水样的图谱：

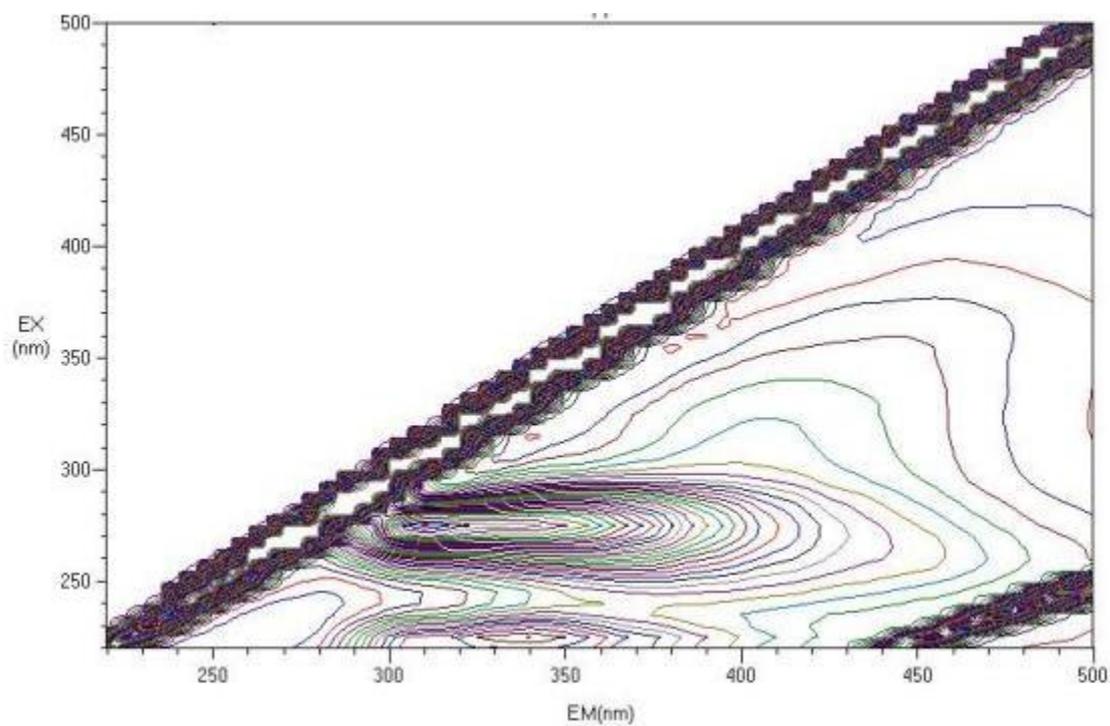


图2-5直排生活污水图谱

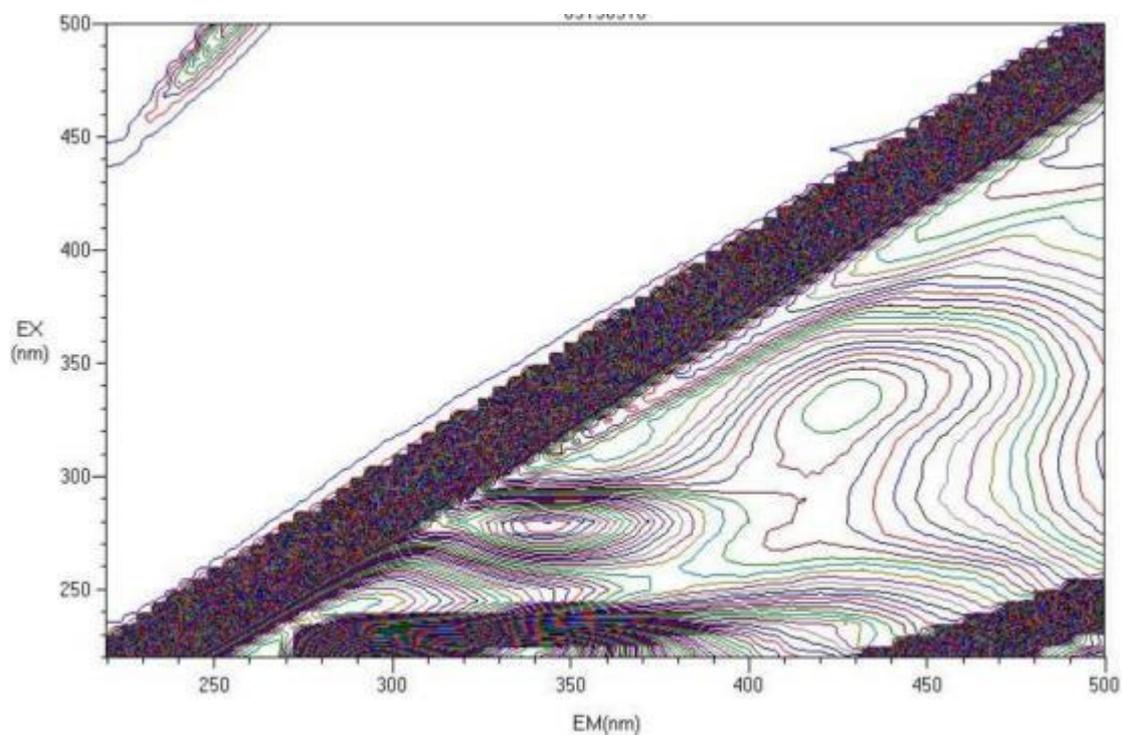


图2-6污水管网图谱

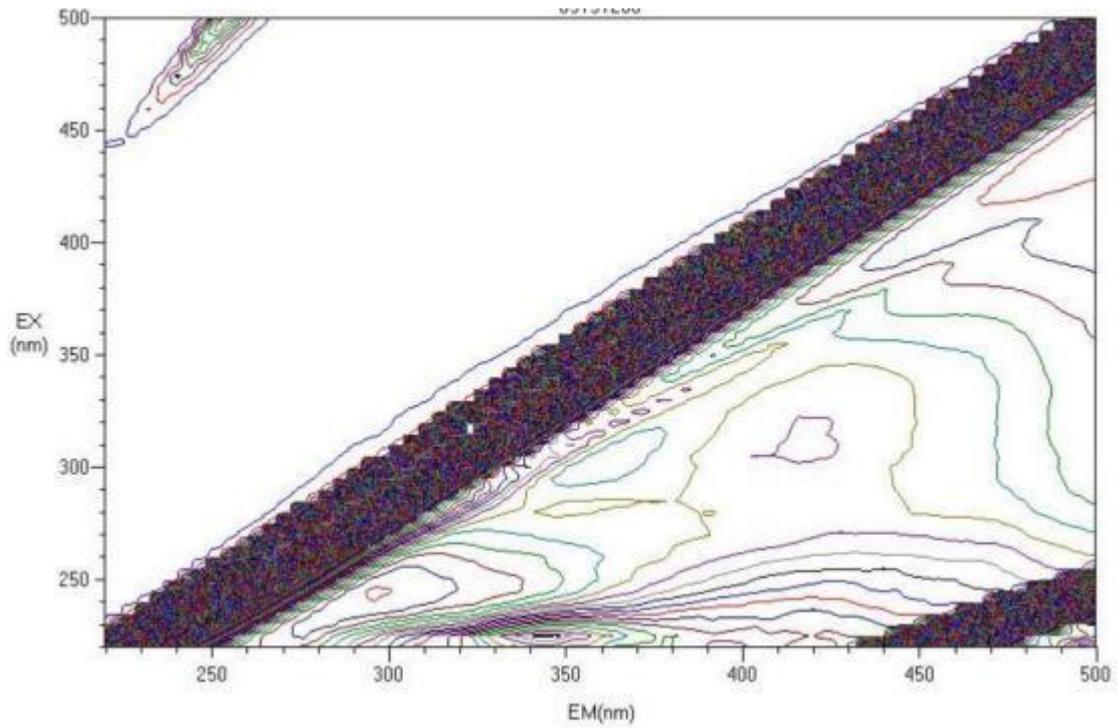


图2-7未污染河道图谱

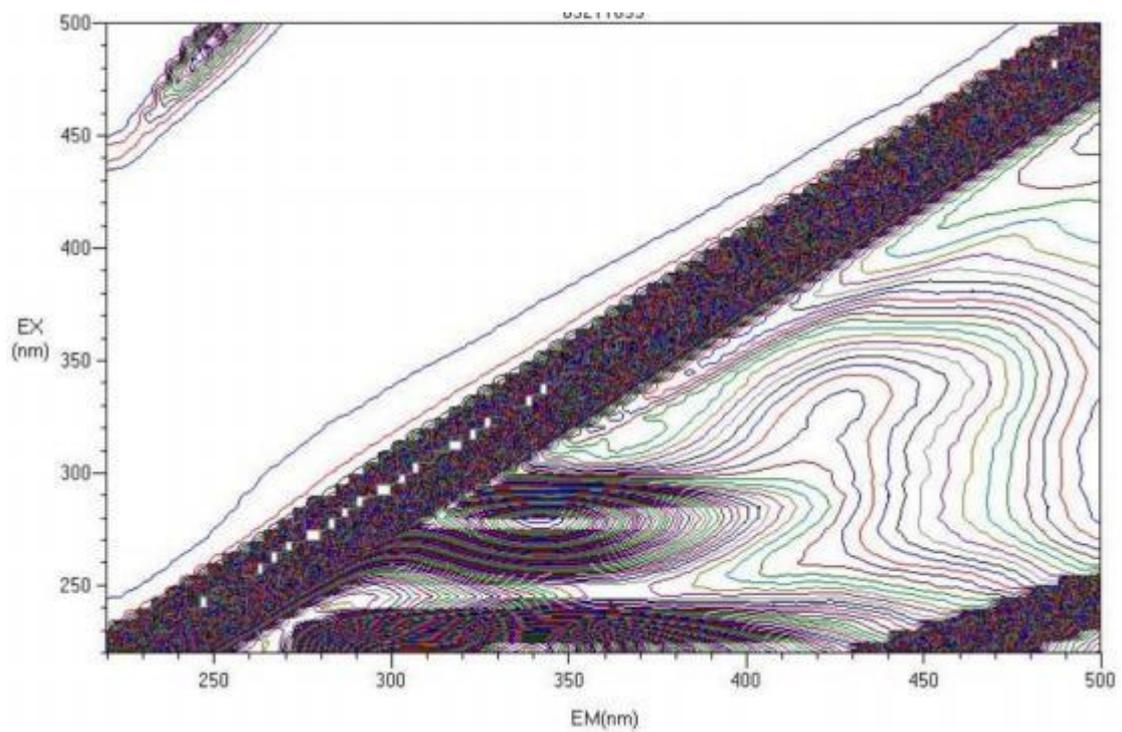


图2-8受污染河道图谱

根据图谱分析可得受污染河道图谱和污水管网图谱高度相似，说明河道污染来源于污水管网泄露，下图2-9为受污染河道三维荧光沿程分布情况。

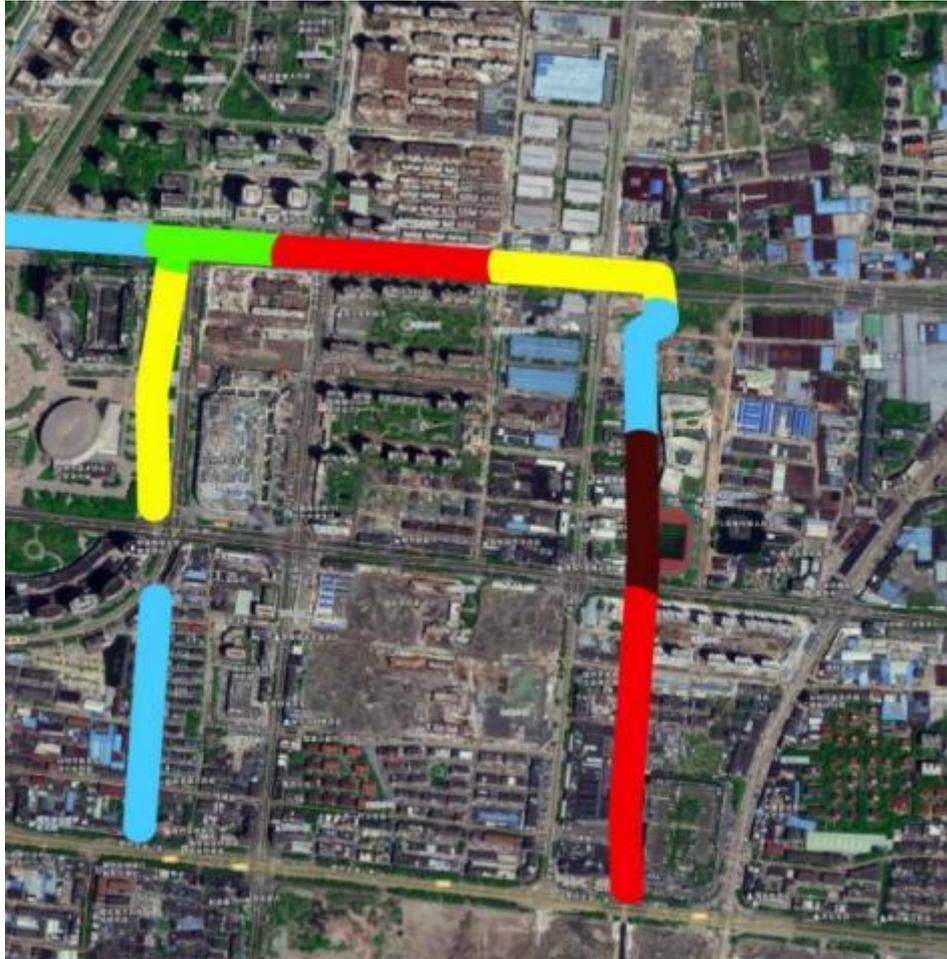


图2-9河道三维荧光沿程分布情况

根据三维荧光沿程分布情况可知，此河道三维荧光分布情况与COD分布情况高度相似，说明造成此河道污染的主要排口在COD浓度最高及三维荧光强度最高处，根据岸上管网图发现附近存在两处排口。

#### 4. 重点污染排口确认

- 1) 根据三维荧光分析结果，结合岸上管网图和声纳找到对应排口。



图2-9岸上管网情况

由于现场踏勘只发现河道东侧排口且未排水，需要利用无人船搭载声纳扫描水面以下是否存在排口，扫描结果显示西侧确实有排口存在。



图2-10河道东侧排口以及声纳扫出的西侧排口

## 2) 岸上确认

通过岸上对排水管网踏勘复核发现河西侧雨水排口确实存在大量排污情况，利用多普勒测流设备对其进行全天测流得出累积日排污量约800t。

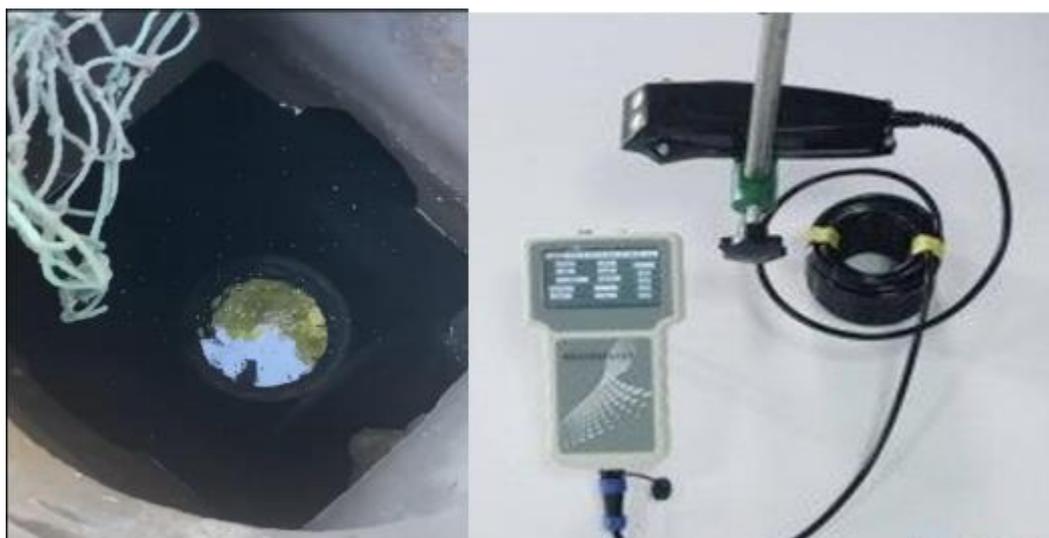


图2-11管内排污确认及多普勒测流设备

同时结合河道沿途发现的其他排口的污染通量统计情况，计算出该排口的污染贡献率为85%。

## 5. 深度溯源

### 1) 三维荧光图谱比对

对比管道内三维荧光图谱和污水管网+河道的三维荧光图谱得出，三者图谱高度相似，确定污染来源于污水管网。

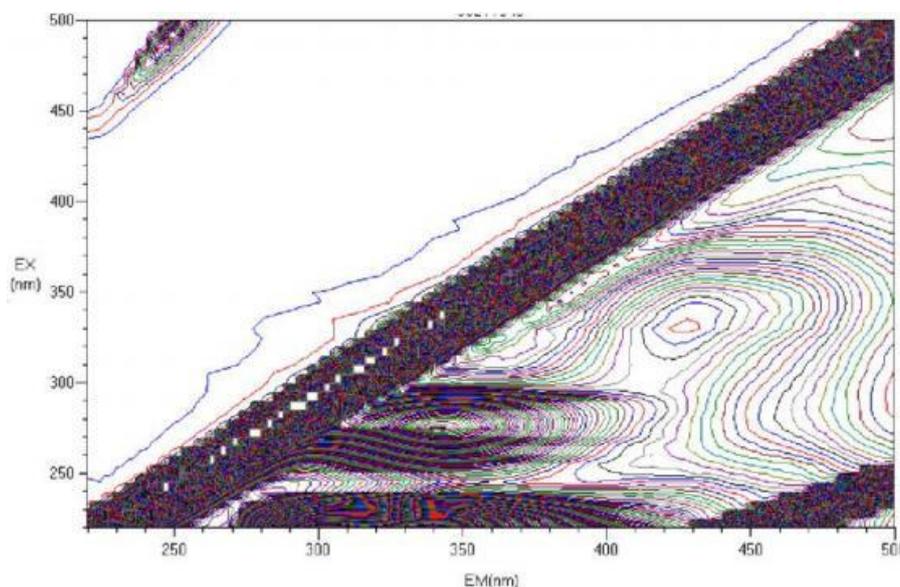


图2-12雨水管道内三维荧光图谱

### 2) 污染源位置及排污路径确认

利用水下机器人+QV+CCTV确定此次污染源为腾达路洋洪小区污水管路过雨水管时管道破损，污水主管液位较高导致污水大量渗漏出。



图2-13污水渗漏点及污水主管液位情况



图2-14入河排污路径



图2-15部分排查装备

### 三、 整改结果

根据溯源结果，与业主沟通后指导业主进行点位修复，解决污水排污入河问题。



图3-1整改结果

## 五、与国际、国外同类标准水平的对比情况

本文件没有采用国际标准。

本文件制定过程中未查到同类国际、国外标准。

本文件水平为国内先进水平。

### ● 基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范相关标准以及是否采纳

为了明确本标准涉及的相关产品类型与国内相关标准的关系，将产品标准涉及的相关已有标准及关联性分列如下。

表1 水环境污染源深度溯源相关标准

序号	标准标号	标准名称	发布单位	是否采纳
1	T/AHEPI 0010-2023	车载水质污染监测溯源系统技术规范	安徽省环境保护产业协会	否
2	T/SSM 8-2022	固定污染源水质在线监测系统远程维护技术规范	山东计量测试学会	否
3	HJ/T 353-2007	水污染源在线监测系统安装技术规范(试行)	生态环境部	否
4	HJ/T 354-2007	水污染源在线监测系统验收技术规范(试行)	生态环境部	否
5	DB37/T 4079-2020	水污染源在线监测系统运行维护技术规范	山东省市场监督管理局	否
6	DB14/T 2050-2020	污染源废水在线监测系统运行维护质量控制技术规范	山西省环境保护标准化技术委员会	否

注：以上标准这些标准缺乏对水污染源溯源各环节各方面的技术服务，缺乏对污染源管理、溯源结果管理服务的要求与“基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源技术规范”的水环境污染源深度溯源技术不同，因此不采纳。

● 与《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》的差异性:

《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》为中国环境监测总站文件，本标准中适用于地表水、地下水、海水和排水管网等水污染源识别。

表2 深度溯源差异性比较

项目	水质荧光指纹的污染溯源监测	三维荧光技术的水环境污染源深度溯源
流程	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	相关水文信息收集、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、常规水质参数分析
监测点位布设	地表水、地下水、海水、排水管网、污染源	地表水、地下水、海水、污水管网、雨水管网、污染源
溯源分析	水质荧光指纹检测	水质荧光指纹检测、水质理化指标检测

● 基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范不适用于《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南》原因:

基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南是中国环境监测总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，基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范是从溯源角度出发，来识别水污染来源的溯源能力。两者源头、工艺都不同，因此基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范无法采用基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南。

六、与国内相关标准的关系

本文件与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、其他

本文件不涉及专利问题。

《基于三维荧光技术的水环境污染源深度溯源 技术规范》标准工作组

2023年8月11日