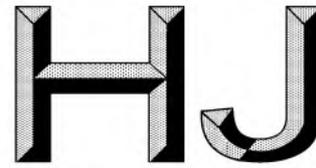


ICS 07.030; 13.020

Z 04



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1407—2024

入河入海排污口监督管理技术指南 水质荧光指纹溯源方法

Technical guideline for supervision and management of sewage outfalls
into environmental water bodies—Source tracing of aqueous
fluorescence fingerprint methods

本电子版为正式标准文件，由生态环境部标准研究所审校排版。

2024-12-28 发布

2025-02-01 实施

生态环境部 发布

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 技术流程	2
5 资料收集与采样检测	3
6 溯源分析方法	4
7 明确责任主体	6
8 结果记录	6
附录 A（资料性附录） 水质荧光指纹检测与质量控制	7
附录 B（资料性附录） 标准样品及常见污染类型的典型水质荧光指纹	9
附录 C（资料性附录） 排放源水质荧光指纹数据库建立方法	15
附录 D（资料性附录） 水质荧光指纹相似度算法	16
附录 E（资料性附录） 入河入海排污口水质荧光指纹溯源结果记录内容	18

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，规范入河入海排污口水质荧光指纹溯源技术，制定本标准。

本标准规定了入河入海排污口水质荧光指纹溯源方法的技术流程、技术要求与结果记录的具体要求。

本标准的附录 A~附录 E 均为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部海洋生态环境司、水生态环境司、生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：生态环境部华南环境科学研究所、清华大学、中国环境科学研究院。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 28 日批准。

本标准自 2025 年 2 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

入河入海排污口监督管理技术指南 水质荧光指纹溯源方法

1 适用范围

本标准规定了入河入海排污口水质荧光指纹溯源方法的技术流程、技术要求及结果记录。本标准适用于无法通过常规资料溯源和人工溯源方法完成溯源的情况。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

- 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 442 近岸海域环境监测技术规范
- 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 1310 入河入海排污口监督管理技术指南 名词术语
- HJ 1313 入河入海排污口监督管理技术指南 溯源总则

3 术语和定义

HJ 1310 界定的及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

入河入海排污口溯源 source tracing of sewage outfalls into environmental water bodies

通过资料查找、徒步排查、技术设备探查等方式，查找入河入海排污口污水来源，明确工业、农业等污水类型，确定责任主体的过程。

3.2

三维荧光光谱 three dimensional fluorescence spectrum

以发射波长、激发波长分别为横轴和纵轴，并以荧光强度等高线呈现的光谱图。

3.3

水质荧光指纹 aqueous fluorescence fingerprint

表征水样污染物组成的、具有特异性的三维荧光光谱。

3.4

水质荧光指纹溯源方法 aqueous fluorescence fingerprint source tracing method

通过比较水样的水质荧光指纹来识别污染排放源的方法。

3.5

水质荧光指纹峰 aqueous fluorescence fingerprint peak

指水质荧光指纹中荧光强度明显大于相邻激发和发射波长的峰。

3.6

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

指水质荧光指纹峰对应的荧光强度值。

3.7

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

指未知排放源水样的水质荧光指纹与比对的排放源水质荧光指纹的接近程度,通常由水质荧光指纹的峰位置、数量、形状、强度等特点比对计算得到,以百分比表示。

3.8

常规监测指标 conventional monitoring index

指无机氮(氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮)、总氮、活性磷酸盐、总磷、化学需氧量、pH值、电导率、盐度、水温、浊度、重金属等常见水质指标。

3.9

特征污染物 characteristic pollutants

指每类污水在产生过程中携带的特异性污染物质。

4 技术流程

水质荧光指纹溯源方法的技术流程如图1所示。对于有条件的地区,可先建立排放源水质荧光指纹数据库,然后按照资料收集与采集检测、水质荧光指纹比对溯源、明确责任主体、溯源结果记录的基本流程进行。

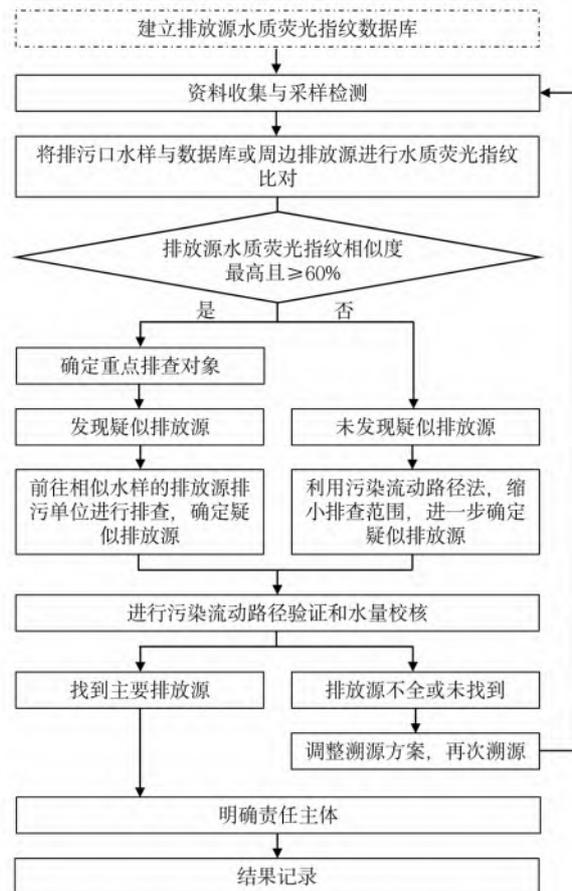


图1 水质荧光指纹溯源方法技术流程图

5 资料收集与采样检测

5.1 资料收集

主要收集资料可参考 HJ 1313，须包括：

- a) 收集待溯源入河入海排污口详细信息，包括入河入海排污口类型、地理位置和行政区域、污水排放量、排污工程类型、排放方式、水闸或阀门信息、历史监测记录；
- b) 尽可能收集嫌疑区域内污水来源信息，包括主要排污单位数量、各排污单位名称、排污单位位置及其排污量、污水类型和主要污染物等，排污单位已发放排污许可证或已完成排污登记的，还应收集相应排污许可证信息；
- c) 收集入河入海排污口所在区域排水管网或沟渠数据，包括排水管网、沟渠分布图、埋深、排污类型、检查井位置、污水泵站等信息；以及其他利用探测仪或地质雷达等仪器协助收集的管网分布资料等；
- d) 收集排入水体的名称及水文资料，包括水量、水位、流向及潮汐等信息。

5.2 采样点位布设

5.2.1 总体要求

应对待溯源入河入海排污口进行水质荧光指纹采样，根据具体情况选择对相关排水管网、沟渠以及区域内的疑似排放源进行水质荧光指纹采样。

5.2.2 待溯源入河入海排污口

待溯源入河入海排污口采样点位的布设，要确保采集到入河入海排污口内未受到纳污水体影响的水样，须符合如下要求：

- a) 位于河流或海域水面上且不受涨落潮影响的入河入海排污口，可在入河入海排污口处采样；
- b) 有可能受下游河流或涨潮顶托逆流影响的入河入海排污口，应采集入河入海排污口上游管网或沟渠中（不受潮水顶托逆流影响的位置处）的水样，采样点位可布设在管底标高高于水体水位、且距离最接近入河入海排污口的检查井内，因条件限制须在受涨潮水顶托逆流影响的入河入海排污口及上游附近采样时，应确保采集的水样不受涨潮顶托逆流的回退水影响，尽量选择在不受涨潮逆流影响或落潮期的低潮位时间采样，无法确定潮汐逆流影响时间的，需在待溯源节点的上下游两个方向均采集样品；
- c) 不连续排放的入河入海排污口，应在其排水时采样。

5.2.3 排水管网、沟渠

需要溯源的排水管网、沟渠的采样点位主要布设在管网、沟渠节点及其周边，尤其是上游支管、支流汇入口及其下游，工业聚集区下游管网、沟渠节点，排放源排放进入管网、沟渠节点等处。当管网或沟渠中没有明显连续出流，但有部分存水时，也可进行采样。

5.2.4 排放源

选择区域内排污口收纳的已知信息的排污单位进行排放源布点采样，优先选择污染排放量大、污染浓度高、毒性大的排放源。针对排放源的采样原则参考 HJ 91.1，并须符合如下要求：

- a) 没有污水处理设施的排放源，在排放源外排口处布设采样点位；

HJ 1407—2024

- b) 有污水处理设施的排放源，在排放源外排口处以及污水处理设施进水口布设点位；
- c) 在车间或生产设施污水排放口有排放要求的排放源，还需在车间、生产设施污水排放口布设点位；
- d) 除以上规定布设点位外，还可在其他能反映排放源排水特征的点位布设采样点位。

5.3 样品采集与贮存

5.3.1 采样人员应记录采样点位名称、经纬度、采样时间、水样颜色、水温、气味、浊度、周边情况、天气等，可能受涨潮逆流影响的入河入海排污口记录潮汐情况、电导率或盐度等信息。

5.3.2 监测点采样时间间隔一般为 2~4 h。水质发生异常时，采样点位采样时间间隔可以缩短至 0.5~2 h，直至溯源结束，至少采集 2~3 次水样。

5.3.3 采集样品均为特定地点的瞬时样，不应进行混合。

5.3.4 常规监测指标的水样采集可参考 HJ 91.2 的要求，采样过程和设备应符合 HJ 494 的要求，保存管理和运输条件应符合 HJ 493 的要求。

5.3.5 用于检测水质荧光指纹的水样采集后经过 0.45 μm 滤膜过滤后贮存，贮存时不能添加任何其他物质，在 1~5 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏保存。

5.3.6 采集和贮存用于检测水质荧光指纹的样品应采用高纯水清洗后的塑料瓶或玻璃瓶，容器清洗应满足：清洗容器后高纯水的水质荧光指纹峰强度在激发波长/发射波长=230/340 nm 处应小于等于量程的 0.5%。

5.4 样品检测与质量控制

5.4.1 样品检测包括水质荧光指纹、常规监测指标、特征污染物与流量检测等。

5.4.2 水质荧光指纹的检测及质量控制参见附录 A，样品须在两周内完成检测。

5.4.3 常规监测指标、特征污染物的检测及质量控制按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 442 相关要求执行。

6 溯源分析方法

6.1 总体要求

条件允许情况下优先采用排放源比对溯源法进行快速溯源，否则采用污染流动路径比对溯源法。

6.2 排放源比对溯源

6.2.1 当没有建立区域排放源水质荧光指纹数据库或暂时没有掌握周边排放源水质荧光指纹时，优先将入河入海排污口水样的水质荧光指纹与行业排放源水质荧光指纹（参见附录 B）进行比对，对水质荧光指纹相似度高的行业的排放源采集水质荧光指纹，按照 6.2.2 进行下一步排查。

6.2.2 当建立有区域排放源水质荧光指纹数据库或已掌握周边排放源水质荧光指纹时，将入河入海排污口水样的水质荧光指纹与数据库或周边排放源水样进行相似度比对（相似度计算见附录 D），计算出数据库或周边排放源中水质荧光指纹相似度最高且水质荧光指纹相似度 $\geq 60\%$ 的排放源，确定为疑似排放源，前往该排放源进行现场排查并进入溯源结果校核。

6.3 污染流动路径比对溯源

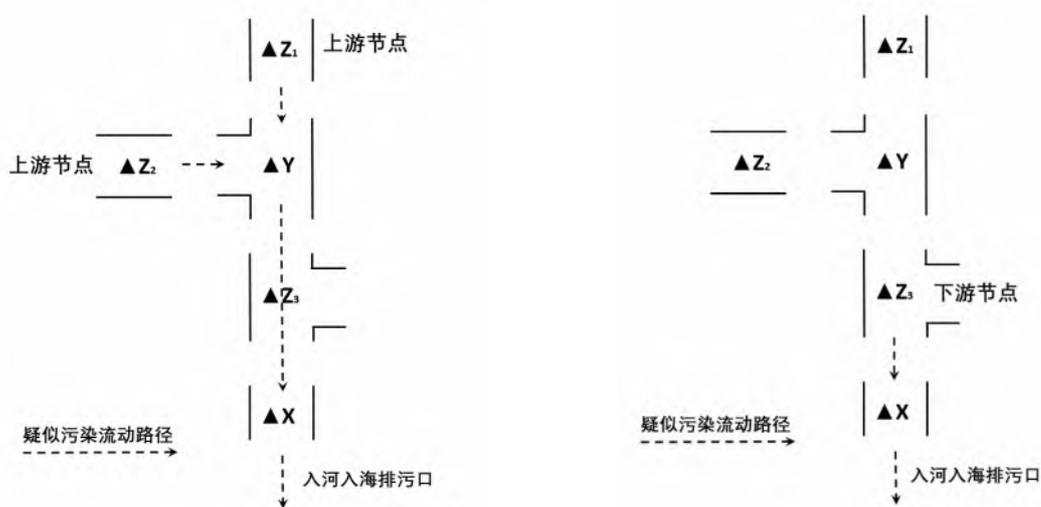
6.3.1 若采用 6.2 方法后没有发现具有相似水质荧光指纹的排放源，则利用污染流动路径比对法溯源。

6.3.2 溯源采样布点原则参照 5.2，若有现场测试比对条件，则从入河入海排污口逐步往上设置关键节点采样，并现场测试比对确定疑似排放源；若没有现场测试比对条件，需要将样品带回实验室进行比对

分析的，可在上游多个可能的关键节点处采样，测定完成后再进行比对确定疑似排放源，如有需要可再次进行其他上游节点的采样或对所有点位重新采样溯源。

6.3.3 污染流动路径比对过程可概化为以下两种情景：

- 如图 2 情景一，若起始溯源节点 X 处水样与节点 Y 处水样的水质荧光指纹相似（水质荧光指纹相似度最高且水质荧光指纹相似度 $\geq 60\%$ ），则表明节点 X 与节点 Y 为联通，且疑似排放源可能在节点 Y 的上游，则把节点 X 处水样继续与节点 Y 的上游节点 Z₁ 和 Z₂ 处水样的水质荧光指纹分别进行比对；
- 如图 2 情景二，若起始溯源节点 X 与节点 Y 水样的水质荧光指纹不相似（水质荧光指纹相似度 $< 60\%$ ），表明节点 X 与节点 Y 不联通，或疑似排放源可能在节点 Y 和节点 X 之间，则采集这两个节点中间的节点 Z₃ 的水样，再将节点 X 处水样与节点 Z₃ 水样的水质荧光指纹进行比对。



情景一：X 与 Y 的水质荧光指纹相似度最高且水质荧光指纹相似度 $\geq 60\%$

情景二：X 与 Y 的水质荧光指纹相似度 $< 60\%$

图 2 污染流动路径溯源法示意图

6.3.4 依据 6.3.3 步骤逐步确定污染流动路径，当追溯到某节点且存在排放源时，应尽快前往该节点的排放源进行采样，通过水质荧光指纹比对确定疑似排放源，进入溯源结果校核。

6.4 结果校核

6.4.1 对直接和排放源比对成功的入河入海排污口，需测试排放源和入河入海排污口的常规监测指标或特征污染物，并在排放源至入河入海排污口的污染流动路径上进行现场排查，测试污染流动路径上采集到的水样的水质荧光指纹和常规监测指标或特征污染物，逐一与入河入海排污口水质荧光指纹、常规监测指标或特征污染物进行比对。

6.4.2 对用污染流动路径法排查到的疑似排放源的入河入海排污口，只需将排放源和沿途污染流动路径水样的常规监测指标或特征污染物，与入河入海排污口的常规监测指标或特征污染物进行比对。

6.4.3 如沿途水质荧光指纹、常规监测指标或特征污染物的特点和排放源一致时，则通过污染流动路径校核；如沿途水质荧光指纹和常规监测指标或特征污染物的特点和排放源不相符，则可能存在其他排放源，应利用不相符的校核指标按照 6.3 重新进行溯源，直至发现新的排放源。

6.4.4 若为连续排放的入河入海排污口，须进行排水量校核：

- 若条件允许，可将已找到的排放源关闭，若入河入海排污口相应停止出流，则说明已找到主要

排放源；若仍有出流，则说明还有其他排放源，应按照 6.3 再溯源，直至发现新的排放源；

- b) 当污染流动路径校核结果相符，且排放源排水量与入河入海排污口排水量相当时，可认为该排放源即为入河入海排污口的主要污染源；
- c) 当污染流动路径校核结果相符，但排放源排水量小于入河入海排污口排水量的70%，或小于距排放源最近的下游采样点的排水量的80%时，说明该入河入海排污口可能还收纳其他排放源排水，若条件允许，应将已找到的排放源关闭，按照6.3再溯源，直至发现新的排放源；
- d) 当污染流动路径校核结果相符，但排放源排水量大于入河入海排污口排水量的150%，或大于距排放源最近的下游采样点的排水量的110%时，说明入河入海排污口上游可能存在管网破损渗漏、错接或隐秘暗沟排水等排水去向不明的问题，应在污染流动路径上进行问题路径的排查，结合水质荧光指纹和水量信息，进一步确定问题点位。

7 明确责任主体

确定入河入海排污口排放源后，应进一步明确责任主体，总体要求参照 HJ 1313。

8 结果记录

8.1 应符合 HJ 1313 的总体要求。

8.2 溯源过程中形成的下述资料应纳入入河入海排污口档案：

- a) 入河入海排污口溯源分析结果报告，包括入河入海排污口的水质荧光指纹溯源结论，入河入海排污口的水质荧光指纹、区域内相关排放源的水质荧光指纹等；
- b) 污染流动路径图，包括溯源过程的文字和图件形式记录；
- c) 溯源校核的结果，针对连续排放的入河入海排污口给出水量校核结果；
- d) 其他有助于证明污染来源的文件。

8.3 入河入海排污口溯源结果记录应符合附录 E 的要求。

附 录 A
(资料性附录)
水质荧光指纹检测与质量控制

A.1 水质荧光指纹检测

A.1.1 测定前准备

A.1.1.1 实验试剂：L-色氨酸 ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) (色谱纯)、水杨酸钠 ($C_7H_5O_3Na$) (色谱纯)。

A.1.1.2 实验用水：高纯水 (25℃时电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

A.1.1.3 滤膜：孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ ，且须满足：用 100 mL 高纯水震荡浸泡单个滤膜 10 min，浸泡后高纯水的水质荧光指纹峰强度在激发波长/发射波长=230/340 nm 处应小于等于量程的 0.5%。

A.1.2 仪器初始化及参数要求

A.1.2.1 采用三维荧光光谱仪或者基于三维荧光光谱仪的溯源设备进行水质荧光指纹检测。

A.1.2.2 用于水质荧光指纹检测的三维荧光光谱仪和其他基于三维荧光光谱仪的溯源设备需进行标准样品验证，满足以下要求：

- a) 基于标准偏差 (Root Mean Square, RMS) 的仪器信噪比 (S/N) 优于 800 (狭缝 5 nm, 响应 2 s)；
- b) 激发波长范围 220~600 nm, 发射波长范围 230~650 nm, 激发波长和发射波长扫描带宽 5 nm；
- c) 测量 0.1 mg/L L-色氨酸溶液时，具有两个位置分别位于激发波长/发射波长=275/350 nm 和激发波长/发射波长=220/350 nm 的水质荧光指纹峰，且两个峰强度比值在 0.5~1.5 之间；
- d) 测量 0.3 mg/L L-色氨酸溶液、0.3 mg/L 水杨酸钠溶液、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)、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) 所得水质荧光指纹峰数量、各峰的激发和发射波长、强度和形状等特点与附录 B 中一致。

A.1.3 空白水样测定

将高纯水放入检测仪器中进行检测。如果高纯水的激发波长/发射波长为 230/340 nm 的荧光强度小于等于检测仪器荧光强度量程的 0.5%，则可进行标准样品测定。

A.1.4 标准样品测定

每月对仪器进行 A.1.2.2 中要求的标准样品测定，全部通过后即可进行样品测定。

A.1.5 样品测定

设定激发波长范围 220~600 nm, 发射波长范围 230~650 nm, 激发波长和发射波长扫描带宽 5 nm, 将过滤后的水样按照设备操作说明放入检测仪器中进行检测，得到水样的水质荧光指纹。

A.2 质量保证与质量控制

A.2.1 空白样

每 20 个水样或每批次（≤20 个水样/批）应至少测试一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激发波长/发射波长为 230/340 nm 处应小于等于量程的 0.5%。

A.2.2 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应做一个平行样的水质荧光指纹测试。平行样的水质荧光指纹峰强度相对误差≤10%，且二者去除瑞利散射线和拉曼散射线后的区域百分比相似度≥95%或符合附录 D 中 D.2 其他算法的水质荧光指纹相似度≥90%。

A.2.3 线性相关度

0.00 mg/L、0.06 mg/L、0.12 mg/L、0.18 mg/L、0.24 mg/L、0.30 mg/L 的 L-色氨酸溶液在激发波长/发射波长=275/350 nm 的荧光峰强度-浓度的曲线拟合相关系数 $R^2 \geq 0.99$ 。

A.2.4 仪器质量控制

仪器质量控制方法参考 A.1.2.2 节仪器的标准样品验证过程。且每月进行一次 0.20 mg/L 的 L-色氨酸溶液的水质荧光指纹峰（275/350 nm）强度检测，两次检测的强度差应在 10%以内，且水质荧光指纹峰强度应处于量程的 20~70%，否则需要检查、清洗光学元器件或更换氙灯。

附录 B (资料性附录)

标准样品及常见污染类型的典型水质荧光指纹

B.1 水质荧光指纹

测试得到的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 B.1 是典型的城镇雨洪排口水样的水质荧光指纹。

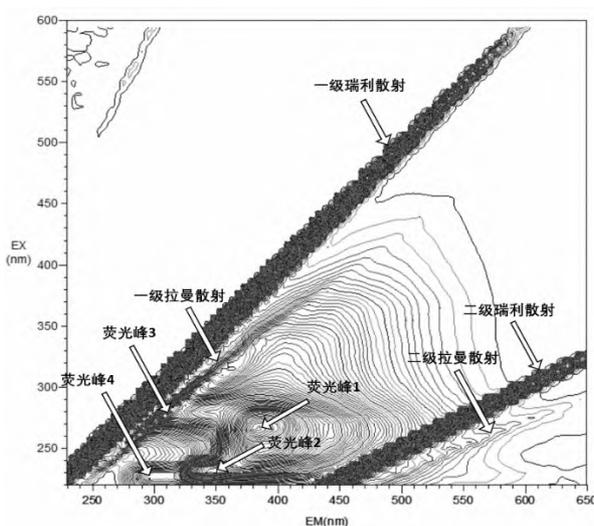
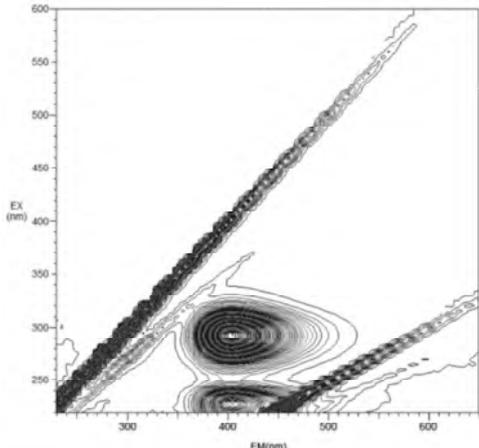
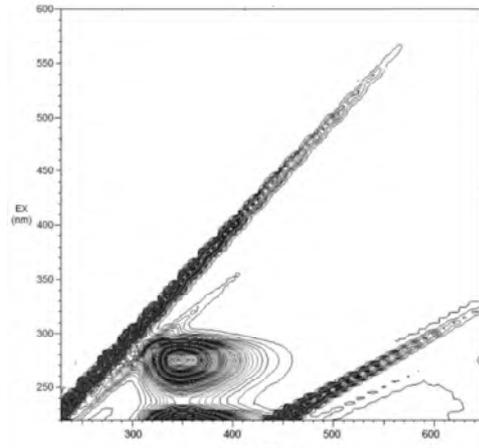
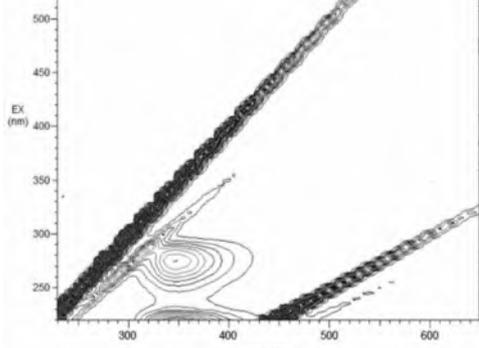
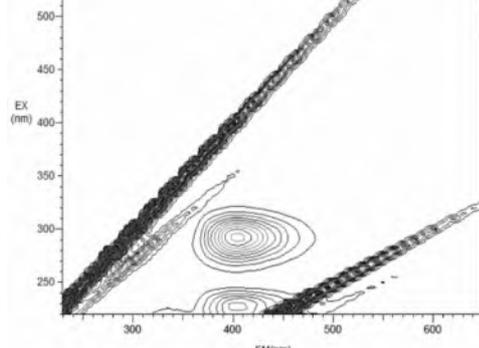


图 B.1 典型的城镇雨洪排口水的水质荧光指纹

B.2 标准样品水质荧光指纹

仪器检验时标准样品有 L-色氨酸溶液、水杨酸钠溶液及其二者的混合液，仪器检验时的标准样品水质荧光指纹如表 B.1 所示。

表 B.1 标准样品水质荧光指纹

<p style="text-align: center;">水质荧光指纹</p> 	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹</p> 
<p style="text-align: center;">水杨酸钠溶液 (0.30 mg/L)</p>	<p style="text-align: center;">L-色氨酸溶液 (0.30 mg/L)</p>
<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 230/405 nm, 295/405 nm</p>	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/350 nm, 275/350 nm</p>
	
<p style="text-align: center;">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)</p>	<p style="text-align: center;">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)</p>
<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/350 nm, 275/350 nm</p>	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/405 nm, 290/405 nm</p>
<p>注: 水质荧光指纹荧光强度等值线范围均设置为 0~10000, 所有标注的峰位置的激发波长/发射波长误差允许范围为 ± 5 nm。</p>	

B.3 常见入河入海排污口类型的水质荧光指纹

常见入河入海排污口有工业排污口、城镇污水处理厂排污口、农业排口和其他排口等，而常见工业源有造纸、电子、印染、电镀等，表 B.2 给出部分常见排水类型的水质荧光指纹，表 B.3 给出部分工业源水质荧光指纹。

表 B.2 常见入河入海排污口类型的典型水质荧光指纹

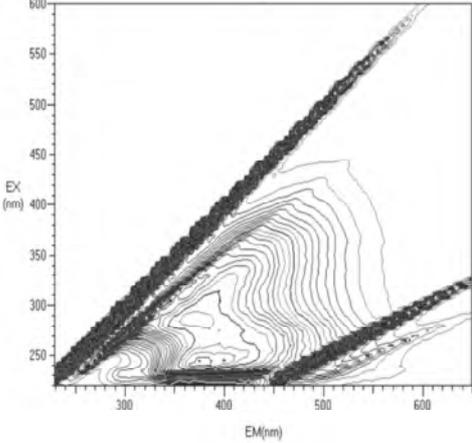
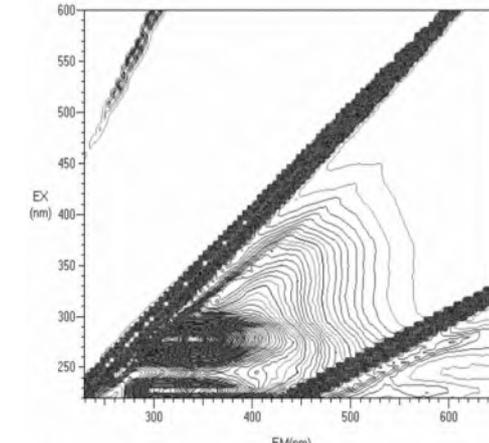
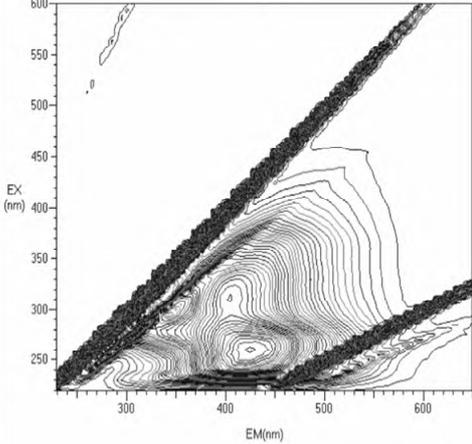
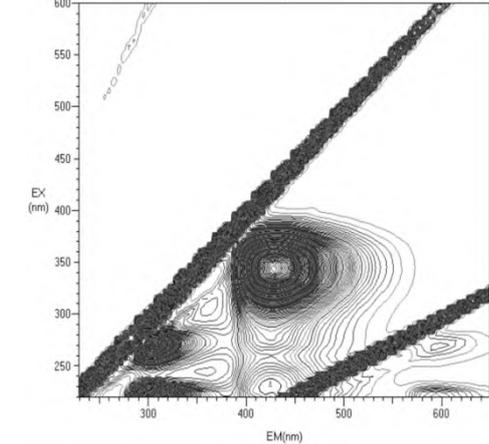
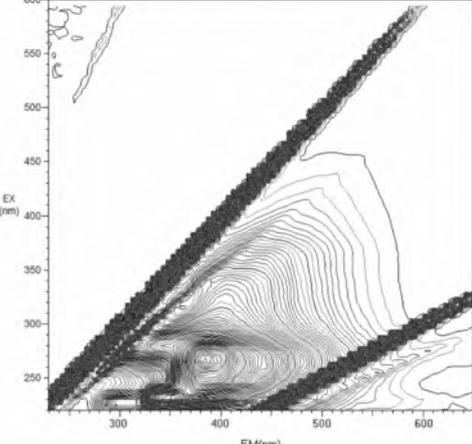
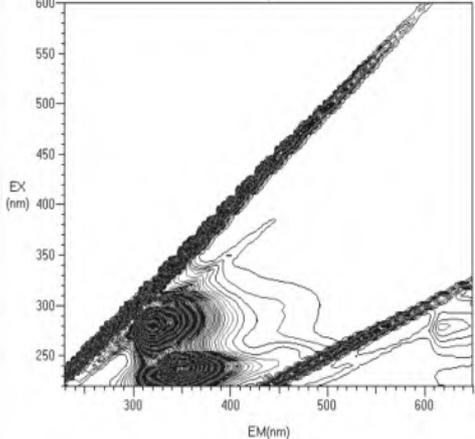
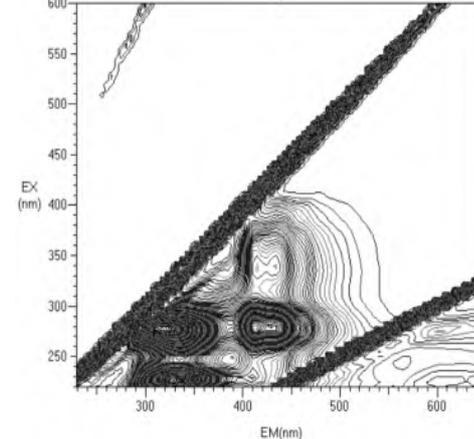
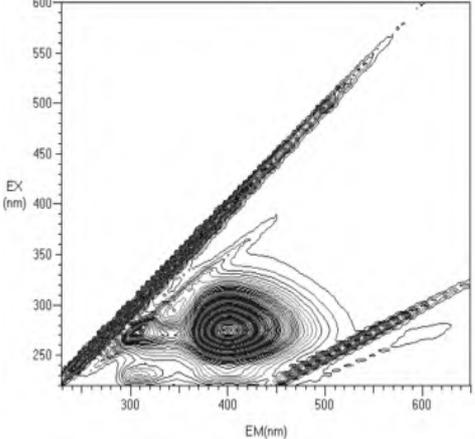
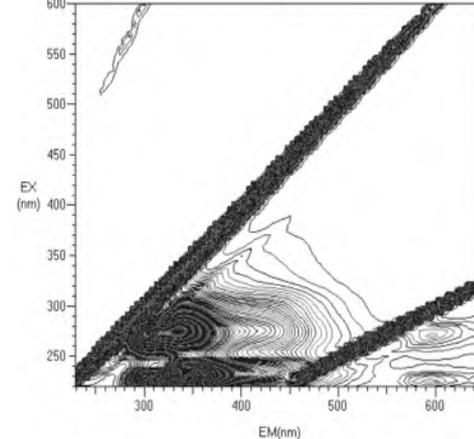
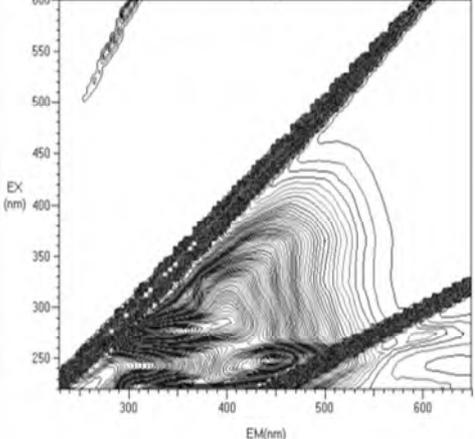
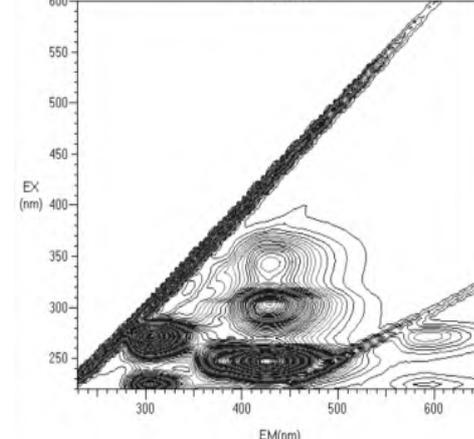
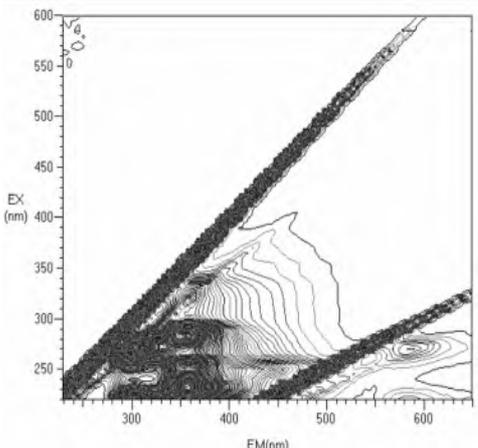
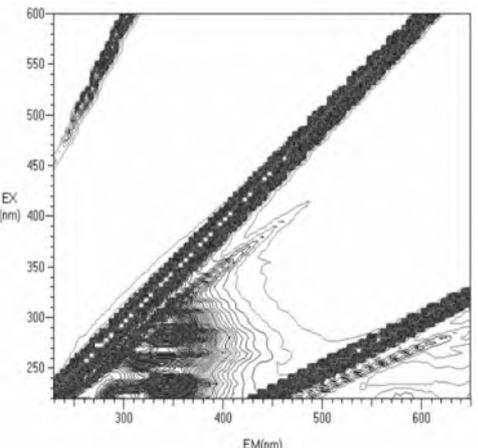
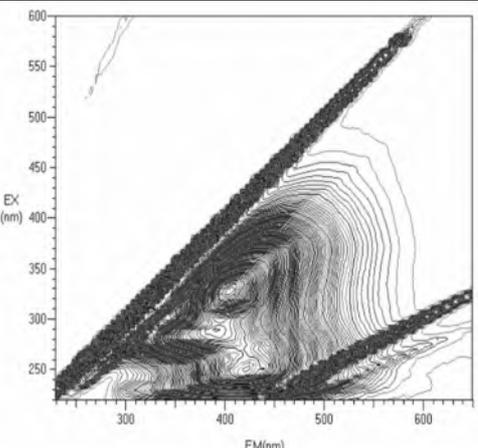
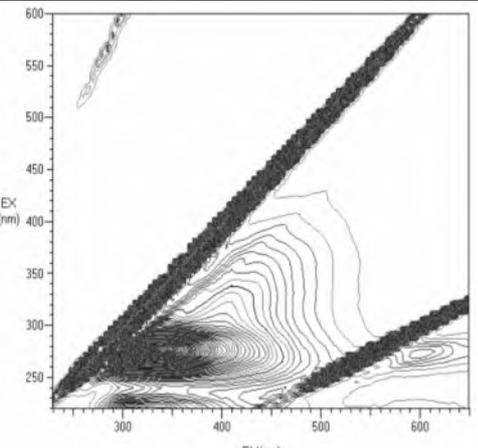
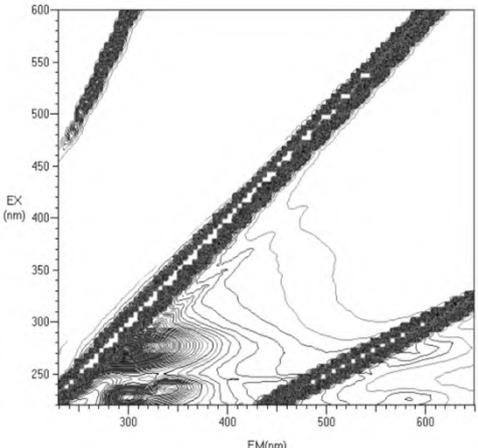
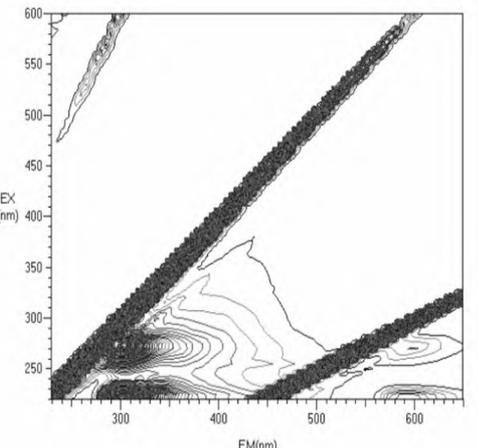
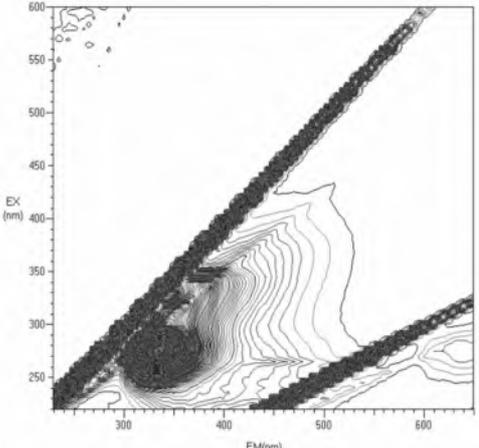
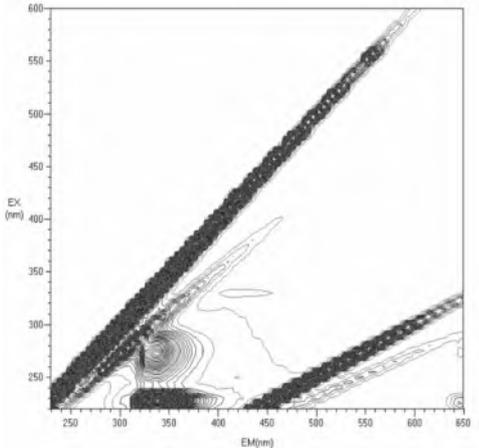
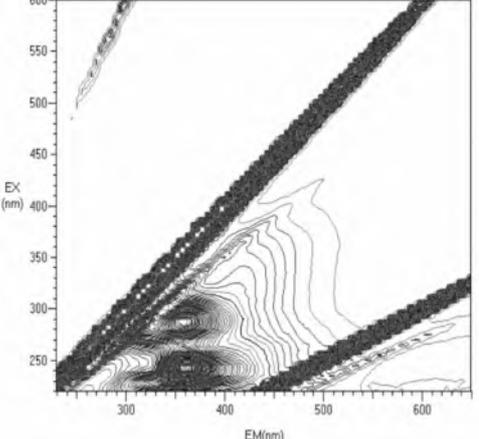
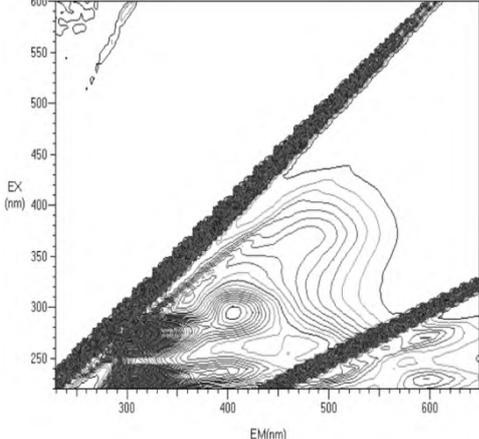
水质荧光指纹	水质荧光指纹
	
<p>城镇污水处理厂排水 水质荧光指纹峰 (Ex/Em) 230/305 nm, 245/375 nm, 285/365 nm</p>	<p>生活污水或畜禽养殖排水 水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 230/305 nm, 280/310 nm, 230/345 nm, 280/345 nm</p>
	
<p>水产养殖排水 水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 310/405 nm, 260/425 nm</p>	<p>生活洗涤废水 水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/300 nm, 270/300 nm, 235/430-435 nm, 345/430-435 nm</p>
	
<p>常见城镇雨洪排口 水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/295 nm, 230/345 nm, 265/380 nm</p>	

表 B.3 常见工业排污口的典型水质荧光指纹

水质荧光指纹	水质荧光指纹
	
印染废水	造纸废水
水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 280/320 nm, 235/345 nm	水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 230/325 nm, 280/315 nm, 280/415-435 nm, 340/415-435 nm
	
电子废水	电镀废水
水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 230/310 nm, 275/310 nm, 275/405 nm	水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/305 nm, 270/305 nm, 225/345 nm
	
垃圾渗滤液	印刷废水
水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/305 nm, 275/305 nm, 250/445 nm	水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/305 nm, 270/305 nm, 225/345 nm, 250/430 nm, 305/430 nm, 340/430 nm

续表

<p style="text-align: center;">水质荧光指纹</p> 	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹</p> 
<p style="text-align: center;">焦化废水</p> <p>水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/300 nm, 270/300 nm, 230/355 nm</p>	<p style="text-align: center;">机械制造废水</p> <p>水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/305 nm, 235/345 nm, 280/345 nm</p>
	
<p style="text-align: center;">酿酒废水</p> <p>水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 250/420 nm, 290/390 nm, 300/405 nm</p>	<p style="text-align: center;">涂料废水</p> <p>水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/310 nm, 275/305 nm</p>
	
<p style="text-align: center;">制革废水</p> <p>水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/300 nm, 275/300 nm, 235/335 nm</p>	<p style="text-align: center;">板材加工废水</p> <p>水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 220/300 nm, 270/300 nm</p>

<p style="text-align: center;">水质荧光指纹</p> 	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹</p> 
<p style="text-align: center;">甲硝唑制药废水</p>	<p style="text-align: center;">除草剂类农药废水</p>
<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 275/335 nm</p>	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 225/340 nm, 275/340 nm</p>
	
<p style="text-align: center;">醚菊酯类杀虫剂农药废水</p>	<p style="text-align: center;">喷漆废水</p>
<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 240/360 nm, 285/355 nm</p>	<p style="text-align: center;">水质荧光指纹峰 (Ex/Em): 230/305 nm, 275/305 nm, 295/410 nm, 235/395 nm</p>

附录 C

(资料性附录)

排放源水质荧光指纹数据库建立方法

C.1 建立流程

C.1.1 如对区域内入河入海排污口有长期溯源需求，可参考 5.2.4 排放源采样要求，并综合考虑区域内各类排放源分布、排放规律和排放特征，优先选择区域内数量多的工业企业、城镇生活和农业排放源等类型，对于工业企业排放源，优先选择区域内重点排放源和污染量大、毒性强的工业企业建立排放源水质荧光指纹数据库。对于工况不稳定的企业需要检验采集不同时段下的样品是否具有典型性、代表性，能够涵盖不同工况下的企业信号信息。

C.1.2 排放源水质荧光指纹数据库需通过盲样测试的方法进行检验，具体方法见 C.2。

C.1.3 每 6 个月对排放源水质荧光指纹数据库进行一次检验，当区域内有新增排放源或排放源排放类型、排放污染物发生变化时可加密检验，以判断排放源排放污水的水质荧光指纹是否发生明显变化、所建立数据库是否可靠。

C.2 检验方式

C.2.1 在排放源水质荧光指纹数据库涉及的排放源各采一个实际样品（非建库水样）进行编码后作为盲样，进行盲样测试。

C.2.2 对每个盲样进行测试时，若测试结果显示的疑似排放源与盲样的排放源相同，则认为溯源成功，否则认为溯源失败。

C.2.3 对所有采集的盲样测试后，若有 n 个溯源失败的水样，则需对包含溯源失败的排放源在内的 $n+d$ （其中 $d=20\%$ 建库排放源个数，向上取整，且 $d\geq 3$ ）个排放源重新采样，若 $n+d$ 超过所有排放源数时，取最大排放源数，编码后进行第二次盲样测试。

C.2.4 若第二次盲样测试仍有 m 个溯源失败的水样，则需对包含溯源失败的排放源在内的 $m+e$ （其中 $e=20\%$ 建库排放源个数，向上取整，且 $e\geq 3$ ）个排放源重新采样，此次除溯源失败的排放源外，增加的 e 个排放源，尽量不与第二次盲样测试增加的 d 个排放源重合，若 $m+e$ 超过所有排放源数时，取最大排放源数。

C.2.5 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盲样测试准确率。

C.2.6 当三次盲样测试的累计测试准确率小于 85%时，认为所建排放源水质荧光指纹数据库无法准确溯源，需重新采集排放源水样建立数据库。

附 录 D
(资料性附录)
水质荧光指纹相似度算法

D.1 区域百分比相似度计算公式

D.1.1 适用情形

适用于计算两个水质荧光指纹样品之间的相似程度,主要用于对不同水质荧光指纹样品的定量化比较。

D.1.2 计算公式

区域百分比相似度计算公式如下:

$$\text{区域百分比相似度} = \left(1 - \frac{\sum \left| \frac{S_1}{S_{1,\max}} - \frac{S_2}{S_{2,\max}} \right|}{T_{\text{pairs}}} \right) \times 100\% \dots\dots\dots (D.1)$$

式中: S_1 ——样本 1 的光谱矩阵,须去除瑞利散射线和拉曼散射线;
 $S_{1,\max}$ —— S_1 矩阵波长对的最大荧光强度,其中波长对指三维荧光光谱的发射波长与激发波长;
 S_2 ——样本 2 的光谱矩阵,须去除瑞利散射线和拉曼散射线;
 $S_{2,\max}$ —— S_2 矩阵波长对的最大荧光强度;
 T_{pairs} ——光谱矩阵中波长对的总数。

D.2 其他算法

D.2.1 适用情形

能够给出两个水质荧光指纹样品高度相似、相似或者不相似等定性判断结论,适用于单污染源排污、多污染源混合排污的溯源。

D.2.2 算法原理

各种算法主要是基于水质荧光指纹的荧光光谱特征,如荧光峰数量、激发和发射波长、强度、区域强度积分等进行比较、聚类或机器学习等计算获得,新算法在经过检验和实际测试后可应用于入河入海排污口溯源。

D.2.3 算法结果要求

用于入河入海排污口溯源的水质荧光指纹相似度比对算法应执行如下结果:

- a) 高度相似: 水质荧光指纹相似度 $\geq 90\%$, 水样可能主要受到了同种类型排放源污水的影响;
- b) 相似: $60\% \leq$ 水质荧光指纹相似度 $< 90\%$ 之间, 水样可能受到了该种排放源污水的影响, 同时还可能存在其他排放源污水的影响;
- c) 不相似: 水质荧光指纹相似度 $< 60\%$, 两个水样之间无明显相关性。

D.2.4 算法检验要求

用于入河入海排污口溯源的水质荧光指纹相似度比对算法应通过如下检验测试：

- a) 分别测试 0.30、0.01 mg/L 的 L-色氨酸溶液的水质荧光指纹，识别结果应为“L-色氨酸”，且水质荧光指纹相似度不低于 90%；
- b) 分别测试 0.30、0.01 mg/L 的水杨酸钠溶液的水质荧光指纹，识别结果应为“水杨酸钠”，且水质荧光指纹相似度不低于 90%；
- c) 测试 0.06 mg/L 的 L-色氨酸溶液和 0.01 mg/L 的水杨酸钠溶液混合液（体积比 5：1）的水质荧光指纹，识别结果应为“L-色氨酸”，且水质荧光指纹相似度不低于 90%；
- d) 测试 0.06 mg/L 的水杨酸钠溶液和 0.01 mg/L 的 L-色氨酸溶液混合液（体积比 5：1）的水质荧光指纹，识别结果应为“水杨酸钠”，且水质荧光指纹相似度不低于 90%。

附 录 E
(资料性附录)

入河入海排污口水质荧光指纹溯源结果记录内容

表 E.1 入河入海排污口水质荧光指纹溯源结果记录表

基本信息			溯源信息					责任主体		
入河入海排污口名称	污水排放量 (连续性排放口填写)	入河入海排污口主要特征因子	各污染源污水排放量(连续性排放口填写)	各污染源特征因子	入河入海排污口水质荧光指纹	各污染源水质荧光指纹及相似度	排放路径示意图	排污许可证编号或排污登记编号(如有)	联系人	联系方式

填表说明：

1. “污水排放量” 仅需连续排放的入河入海排污口和各来源填写。
2. “入河入海排污口主要特征因子” 填写入河入海排污口排放的主要污染物因子。
3. “各污染源特征因子” 填写各污染源排放的主要污染物因子。
4. “各污染源水质荧光指纹及相似度” 提供经校核确认的各污染源的水质荧光指纹及相似度。