

戴伟强¹, 张小龙^{1,2,*}, 黄庭³, 张维昊⁴, 黄建华², 朱鹏飞², 蒋冰艳¹

DAI W Q, ZHANG X L, HUANG T, et al. Rapid source tracing and toxicity early warning analysis of wastewater pollutants in industrial park[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(12): 118–130, 197.

工业园区废水中污染物快速溯源及毒性预警分析

戴伟强¹, 张小龙^{1,2,*}, 黄庭³, 张维昊⁴, 黄建华², 朱鹏飞², 蒋冰艳¹

(1. 广东省深圳生态环境监测中心站, 广东深圳 523950; 2. 碧兴物联科技<深圳>股份有限公司, 广东深圳 523950; 3. 南昌大学资源环境与化工学院, 江西南昌 330031; 4. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北武汉 430072)

摘要 【目的】 文章以某 A、B 工业园区电镀为主的综合性行业排放的污水为研究对象, 旨在通过科学方法实现污染物的高效预警与快速溯源。【方法】 文章采用实验室化验与仪表比对相结合的方式, 确定水纹及生物综合毒性在工业园区废水中预警阈值, 并建立指纹库。其中, 指纹检测模块是基于三维荧光光谱技术和荧光水纹比对技术实现对污染物的溯源, 毒性检测模块是基于生物毒性效应对水样毒性的分析。【结果】 生物毒性模块能实现及时预警并得出疑似特征污染物、毒性强度及预警等级, 且水中毒物浓度与发光量的衰减成正相关关系, 这一规律为毒性检测提供了重要依据。【结论】 水质指纹预警及溯源功能能够高效、精准地实现污染物预警及溯源疑似污染来源; 预警阈值需根据实际应用场景进行测试方能统计出预警上下限值; 同时发现, 水体酸度加大或重金属浓度增大时, 指纹峰位置变化并向短波长移动且荧光强度衰减; 碱度增大时, 会使荧光波长位置不变而荧光强度增强; 不同重金属及其浓度对荧光波长位置及其强度变化情况不同。这些研究将为深入理解水体污染特性、优化污染物溯源与毒性预警机制提供关键的参考。

关键词 工业园区 废水水质指纹 化验仪表比对 污染物溯源 毒性预警

中图分类号: X781 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)12-0118-14

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.12.014

Rapid Source Tracing and Toxicity Early Warning Analysis of Wastewater Pollutants in Industrial Park

DAI Weiqiang¹, ZHANG Xiaolong^{1,2,*}, HUANG Ting³, ZHANG Weihao⁴, HUANG Jianhua², ZHU Pengfei², JIANG Bingyan¹

(1. Guangdong Shenzhen Ecological Environment Monitoring Center Station, Guangdong 523950, China;

2. Bixing IOT Technology <Shenzhen> Co., Ltd., Shenzhen 523950, China;

3. School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

4. College of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract [Objective] This paper takes the wastewater discharged by comprehensive industries, mainly electroplating, in certain A and B industrial parks as the research object, aiming to realize efficient early warning and rapid traceability of pollutants through scientific method. [Methods] The paper adopted a combination of laboratory testing and instrument comparison to determine the early warning thresholds of hydrological and biological comprehensive toxicity in industrial park wastewater and establish a fingerprint database. Among them, the fingerprint detection module realized the traceability of pollutants based on three-dimensional fluorescence

[收稿日期] 2024-02-22

[基金项目] 国家重点研发计划重大科学仪器设备开发重点专项(2017YFF0408500)

[作者简介] 戴伟强(1981—), 男, 高级工程师, 主要从事生态环境监测方面等工作, E-mail: daiweiqiangai@163.com。

[通信作者] 张小龙(1992—), 男, 工程师, 主要从事湿地生态污染修复防控与水环境监测治理方面等工作, E-mail: zxl920220@163.com。

spectroscopy technology and fluorescence hydrological comparison technology, and the toxicity detection module analyzes the toxicity of water samples based on biological toxicity effects. [Results] The biological toxicity module could realize timely early warning and obtain suspected characteristic pollutants, toxicity intensity and early warning level, and there was a positive correlation between the concentration of toxicants in water and the attenuation of luminescence. This law provides an important basis for toxicity detection. [Conclusion] The water quality fingerprint early warning and traceability function can efficiently and accurately realize pollutant early warning and trace suspected pollution sources. The early warning threshold needs to be tested according to the actual application scenarios to calculate the upper and lower limits of early warning. It is also found that when the water acidity increases or the heavy metal concentration increases, the position of the fingerprint peak changes, moves to the short wavelength, and the fluorescence intensity attenuates. When the alkalinity increases, the fluorescence wavelength position remains unchanged but the fluorescence intensity increases. Different heavy metals and their concentrations have different effects on the fluorescence wavelength position and intensity changes. These studies can provide a key reference for in-depth understanding of water pollution characteristics and optimizing pollutant traceability and toxicity early warning mechanisms.

Keywords industrial park fingerprint of wastewater quality comparison of laboratory instruments pollutant source tracing toxicity early warning

近年来,随着我国经济的持续快速增长,庞大的经济规模和迅猛的发展速度导致了环境监管对象的增多以及环境监管压力的加剧。南方地区沿海交通运输较发达,重污染企业数量多。工业、企业产生的污水一部分通过管道进入污水管网,一部分通过企业自行处理后排入水体环境。进入管网的污水,需满足排污标准,否则将给城镇污水处理厂的运行管理带来不良影响,部分企业为谋求经济利益而违法排污,是造成环境污染的主要原因之一。一直以来,发现水质异常时对污染来源进行快速追溯是环境监管部门工作的重点和难点。目前,城市水环境系统越来越受到重视,南方某环境监管部门对具有污染溯源能力的设备需求也十分迫切。因此,加强工业园区和排污口污染物排放监测监察,杜绝企业存在违法偷排行为,明确断定污染物的具体来源,是确保水污染得到有效治理的重要前提,也是保证污水处理厂进出水达标、处理工艺稳定运行的重要基础。但目前监管执法有力证据不足,且污水管网走向杂乱,无法准确定位污染物的具体来源以及污染物排放的总量,导致偷排难发现、肇事企业难问责等问题得不到有效解决,给监管部门管理决策存在极大困扰。现迫切需要找到一种既能准确快速追溯到污染物的源头,又能及时启动预警的科学方法^[1]。

如今市场上水污染溯源系统广泛存在,效果仍不理想^[2-3]。同位素示踪法中水样前处理环节繁杂、耗时长,涉及的仪器种类多,价格贵^[4-5];多元统计分析法在目标不明确的突发水污染事故中容易出现查不到或者漏检问题,需测试数据符合统计规律,

数据本身信息量大^[6-7];微生物法污染物指示需具有特殊的关系,且涉及基因的筛选与检测,程序复杂^[8]。虽然通过传统手工监测手段能排查并断定企业存在违法偷排行为,但监测工作时间长、效率低、数据上报慢,且无法对污染物具体来源及污染物排放的总量进行准确判断,不能追溯到污染肇事者,给环境监管带来极大困扰^[9-10]。环境污染要从源头治理,杜绝乱排乱倒现象,黑臭水体蔓延,需不断发展更多高新技术^[11-12]。三维荧光光谱技术的“水质荧光指纹法”是对三维荧光光谱的思考与研究,被广泛运用于污染物的溯源^[13]。污染物种类、含量的不同与荧光光谱有独特对应的关系,故命名为“荧光指纹”^[14]。Liu 等^[15]借鉴刑侦中的指纹思路,提出“水质指纹”的概念,由此引申荧光水纹比对分析方法,能高效预警溯源。虽然该荧光技术已在全国 20 多个省份推广使用,但目前工业区的研究^[16-17]显示,该技术在流动性大、复合型污水以及含重金属的废水的处理研究中鲜见。

因此,在工业园区开展复合性废水污染的快速溯源及毒性预警工作,可有效加强对重污染工业企业区域监管,解决企业偷排难发现、肇事企业难问责的难题,弥补在识别污染物来源和预警方面的不足,降低排污监管成本,为后续污染监管、环境执法及提升水安全保障技术水平等相关环境管理工作的顺利开展提供依据^[18]。

1 材料方法

1.1 采样点布置与样品采集

工业园区主要以电镀、医药、机械加工、印染为

主,开展水污染溯源需求分析。指纹图库^[19]样品采集均是落实到各单位采集样品,密封于高聚四氟乙烯瓶中,贴好标签,放于采样冷藏箱,带回实验室测试。在线仪表测试,选取水体环境复杂、排污管网分

布密集度大的高风险工业园区作为研究对象。参照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2—2022),在河道排污主管上设置 9 个采样点位,如图 1 所示。

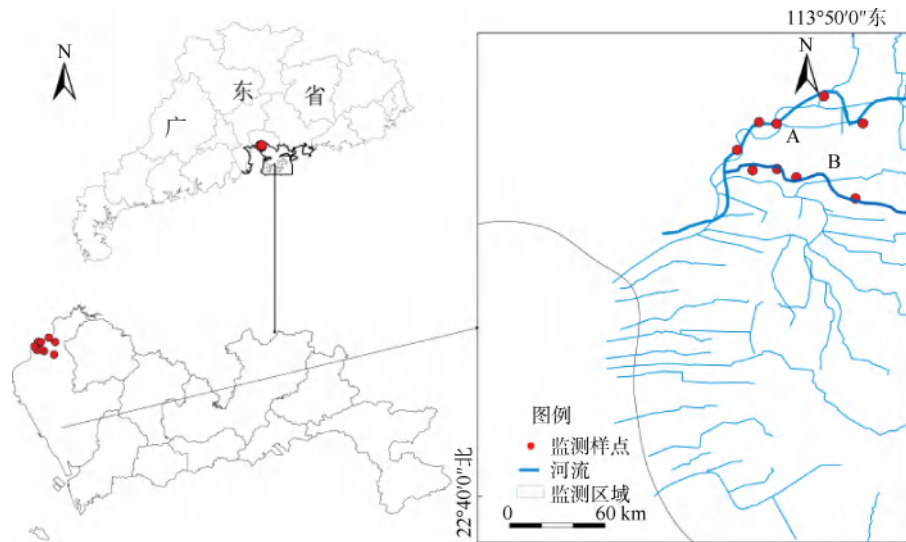


图 1 监测断面采样点分布

Fig. 1 Distribution of Monitoring Cross-Section Sampling Points

1.2 样品预处理与检测

仪表检测每 2 h 采样一次,水样经 0.45 μm 聚四氟乙烯膜过滤,通过水样预处理单元后依设定程序,进入预警溯源仪检测(BGS1011 辰安科技,北京)^[20]。测试 3 次,取平均值绘制三维荧光光谱感应图^[15]。预处理构成如图 2 所示。实验室水样检测,在采样点位随机采取 2 L 水样,现场测 pH。水样经 0.45 μm 聚四氟乙烯膜过滤,过滤后装入样品瓶,贴上标签,存入采样箱带回实验室冷藏待测。重金属含量运用电感耦合等离子质谱(ICAP-7000,美国)测定;pH 采用便携式 pH 测定仪,所有采样检测指标参照标准《生活饮用水标准检验方法 第 2 部分:水样的采集与保存》(GB/T 5750.2—2023)。当天样品当天化验,平行 3 次取平均值。



图 2 水样预处理单元构成

Fig. 2 Composition of Water Samples Pretreatment Units

1.3 质量控制与模块性能测试

实验室测试所用试剂纯度均为优级纯(GR),测试采用编码盲样验证,标准曲线 $R^2 > 0.999$ 。仪表溯源模块的性能测试准确率 $> 90\%$,相对标准偏差(RSD)为 3.5%,线性度 $R^2 > 0.999$,检出上限为 0.009 7 mg/L,下限为 0.002 4 mg/L 等。毒性模块包括纯水光损失标准偏差为 0.92%、实际水样损失标准偏差为 6.5%,RSD 为 1.9%,稳定(CF)值为 1.22,有效率 $> 90\%$ 等。为保护传输数据安全,数据传输过程中均置备虚拟专用网络(VPN)加密设备,并要求实施专网传输。

2 分析方法

2.1 实验室测试与数据库建立

参照排污许可证排放标准,通过采集工业园区样品,运用实验室精密仪器进行主要污染指标的测定,包括各重金属含量、pH、氰化物等综合性指标。水质荧光指纹检测运用荧光光谱仪(日立 F2700,日本)测定,多次测定取平均值,录入加密系统进行指纹数据库的建立。

2.2 在线仪表运行与指纹库数据比对

在线监测的目标仪器投入使用后,根据已建好的生物毒性指纹库及水质指纹数据库可实现即时预

警及准确溯源^[21-22]。当仪器连续运行一段时间,摸清监管工业园区正常排放水质背景波动范围,分别界定生物毒性预警及水质指纹预警的背景值范畴,且水质情况改善后,进一步界定预警阈值的范围。如在线监测仪能够监控到指纹图最大吸收峰发生位移但未超标,表明有新的污染物引入,需要进一步启动溯源功能查明新污染物行业类别、组成及污染源头^[23]。若在线监测仪发现水质波动,第一时间自动触发生物毒性预警及水质指纹预警,并同步触发溯

源功能^[24],找到污染物种类及时匹配与污染项目有高关联度的企业并保留水样以待实验室复查污染因子,并发送预警及溯源信号给手持终端,通知相关部门该预警及溯源信息。同时,在线仪器继续保持一定时间间隔持续测定水质污染状况,摸清污染物强度及排放规律,并借助其他在线监测仪器确定污染因子,并对该次预警及溯源事件的结果进行跟踪,及时记录相关信息及结论,留存整个事件处理流程及相关处理结果,运行方案如图3所示。

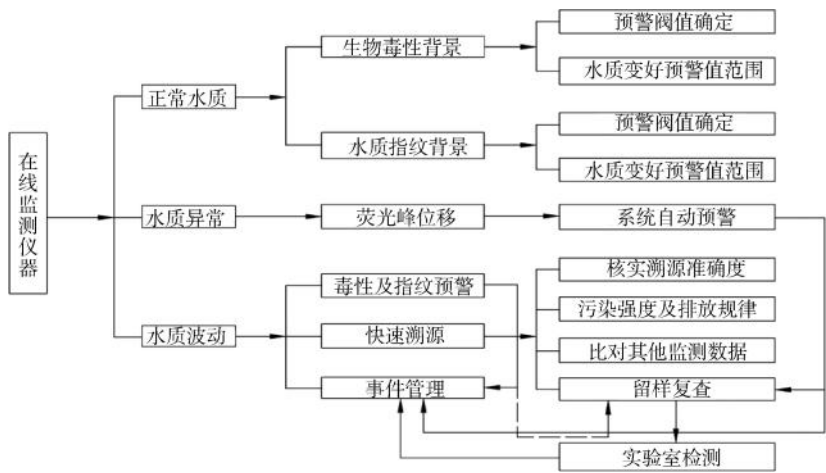


图3 在线监测仪器运行方案

Fig. 3 Operation Scheme of Online Monitoring Instrument

3 污染物快速溯源及毒性预警分析

3.1 预警值上下限的分析

在A、B工业园区将仪器运行一段时间后,根据各设备厂商^[25](北京辰安科技、苏州国溯科技)实操

经验拟定三维荧光光谱参考阈值,包括最低值及最高值,并根据水质改善情况进行调整,确保预警值设置合理^[26]。A、B工业园区预警阈值测试结果如表1所示。

表1 工业园区预警值上下限划分

Tab. 1 Upper and Lower Limits of Warning Values in Industrial Parks

项目	A 工业区 (64 个单位)			B 工业区 (26 个单位)	
	荧光峰 A ₁ 强度 ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} =$ 280 nm/340 nm)	荧光峰 A ₂ 强度 ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} =$ 230 nm/340 nm)	荧光峰 A ₃ 强度 ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} =$ 340 nm/430 nm)	荧光峰 B ₁ 强度 ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} =$ 310 nm/380 nm)	荧光峰 B ₂ 强度 ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM} =$ 380 nm/445 nm)
平均值	1 658.0	219.3	694.7	1 759.7	683.8
最小值	377.1	72.6	92.9	914.7	427.3
最大值	3 099.2	473.6	1 294.1	2 500.3	883.7
标准差	644.5	85.1	304.3	316.0	100.7
预警上线	4 145.1	548.2	1 736.8	4 399.2	1 709.5
预警下线	165.8	21.9	69.5	176.0	68.4

由表1可知,通过对A业园区64个单位连续运行的数据进行汇总分析发现,该区域有3个荧光峰,

荧光峰A₁位置为 $\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = 280 \text{ nm}/340 \text{ nm}$,荧光峰A₂位置为 $\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = 230 \text{ nm}/340 \text{ nm}$,荧光峰A₃位

置为 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}} = 340 \text{ nm}/430 \text{ nm}$, 3 个荧光峰强度及变化不一。从各峰强度的标准差可以得出, 荧光峰 A_1 和 A_3 强度变化大, 表明该园区主要变化的峰位置为 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}} = 280 \text{ nm}/340 \text{ nm}$ 及 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}} = 340 \text{ nm}/430 \text{ nm}$, 鉴于荧光峰 A_3 强度弱, 故该园区总排口主要监控荧光峰 A_1 的位置及强度。且荧光峰 A_1 强度均值为 1 658.0, 根据预警上限为均值的 250%、下限为均值的 25%, 可知该园区的荧光峰 A_1 强度预警下限为 165.8, 预警上限为 4 145.1。同上方法得知, 荧光峰 A_2 强度均值为 219.3, 预警下限为 21.9, 预警上限为 548.2, 荧光峰 A_3 强度均值为 694.7, 预警下限为 69.5, 预警上限为 1 736.8。

对 B 工业区 26 个单位连续运行的数据进行汇总分析发现, 该区域有 2 个荧光峰, 荧光峰 B_1 位置为 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}} = 310 \text{ nm}/380 \text{ nm}$, 荧光峰 B_2 位置为 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}} = 380 \text{ nm}/445 \text{ nm}$, 2 个荧光峰强度及变化不一。从各峰强度的标准差可以得出, 荧光峰 B_2 强度变化大, 故该园区总排口主要监控荧光峰 B_2 的位置及强度。荧光峰 B_1 强度均值为 1 759.7, 根据预警上限为均值的 250%、下限为均值的 25%, 可知该园区的荧光峰 B_1 强度预警下限为 176, 预警上限为 4 399.2。同上方法得知, 荧光峰 B_2 强度均值为 683.8, 预警下限为 68.4, 预警上限为 1 709.5。

3.2 指纹数据库的建立特征分析

通过采集研究区各工艺流程中的污染源水样, 针对污染源排放口开展常规的生物毒性及水纹分析检测, 建立常规废水污染源的生物综合毒性识别数据库和污染源水纹数据库。建立指纹库原则的规定, 以及新指纹谱图的界定、添加原则及操作方法, 指纹匹配结果的准确度界定原则, 包括涉及企业的采样原则、数量及后期比对测试结果的判定规程^[27]。针对企业工艺变更, 园区生产线种类繁多, 不同行业的排水水纹及生物毒性特征存在明显差异。即便在同一行业内, 由于各企业使用的材料不同、生产工艺有所区别, 以及中间产物和最终产物的变化, 水纹也会呈现出明显的区别。需定期对指纹库进行复查登记, 完善更新指纹库。仪器长期运行产生不同类型的大量监测数据, 需要一个平台进行数据的汇总、整理、深度挖掘和分析, 使监测数据对污染源高效管理起到精准支撑的作用。为了精准确定偷排企业, 即针对生产流程的各个阶段建立每家企业指纹库群, 一个企业的数据库可能有多个特征

谱图, 有些因不同工艺流程产生, 也有同一工艺流程不同时间产生了不同的特征谱图^[28]。根据 A、B 工业园区的企业数量及废水性质建立相应的指纹图库, A 工业园区的部分水质指纹谱图如图 4 所示。B 工业园区的部分水质指纹谱图如图 5 所示。指纹图谱主要监测的参数有水样荧光峰数目及其荧光峰位置与荧光强度、水纹预警等级、超标排放嫌疑企业及溯源相似度, 与前人研究^[15, 22, 27]图谱有类似。

3.3 工业园区溯源分析

工业园区由不同的工业种类和大量的大型企业构成, 生产型企业的快速发展产生的生产废水、生活污水也越来越多, 污染物的成分种类越来越复杂。如生产生活废水未处理排放, 污水将会污染地下水及地表水, 破坏自然生态结构; 另外超标排放给污水处理厂形成了较大的负荷, 造成工艺的严重影响。指纹数据图谱库的建立能与实际测试的图谱进行比对分析溯源, 及时阻止污染物的传播。

当地环保执法部门 2015 年—2016 年每月对工业园区内 9 个总排口的日常排查监测显示, 总氰化物、总铬、六价铬、氨氮、总镍和总铜监测结果与污水综合排放标准相比较, 平均超标率分别为 21%、67%、9%、36%、99% 和 58%, 9 个排口的平均超标率在 48%。结果表明, 9 个排口水质严重超标, 污水管网走向杂乱, 给监管部门带来极大困扰。由表 2 可知, 通过自动检测仪采集监测点位的水样测试与数据库内已知污染源的水质荧光指纹比对^[29], 给出相似度最高的疑似污染源及其相似度指纹模块, 或者检测后的荧光指纹图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, 相似度数越大说明污染源越明确^[30-31]。确定疑似污染来源后, 经过现场取样带回实验室与保留的样品同步进行实验室化验比对分析, 精准溯源执法^[32]。由表 3 可知, 根据目前每天 24 h 水样的监测, 各指标的平均值均符合排放标准, 氰化物最高排放质量浓度为 0.02 mg/L, 总铬最高排放质量浓度为 0.21 mg/L, 总镍最高排放质量浓度为 0.39 mg/L, 总汞未检出, 总铜最高排放质量浓度为 2.62 mg/L, 总磷最高排放质量浓度值为 8.06 mg/L。由此可见, 通过采用溯源仪监测污染来源后, 各工业园区主排水管道所排出的污水质量已有很大的改善, 当地生态环境质量有明显的提高。

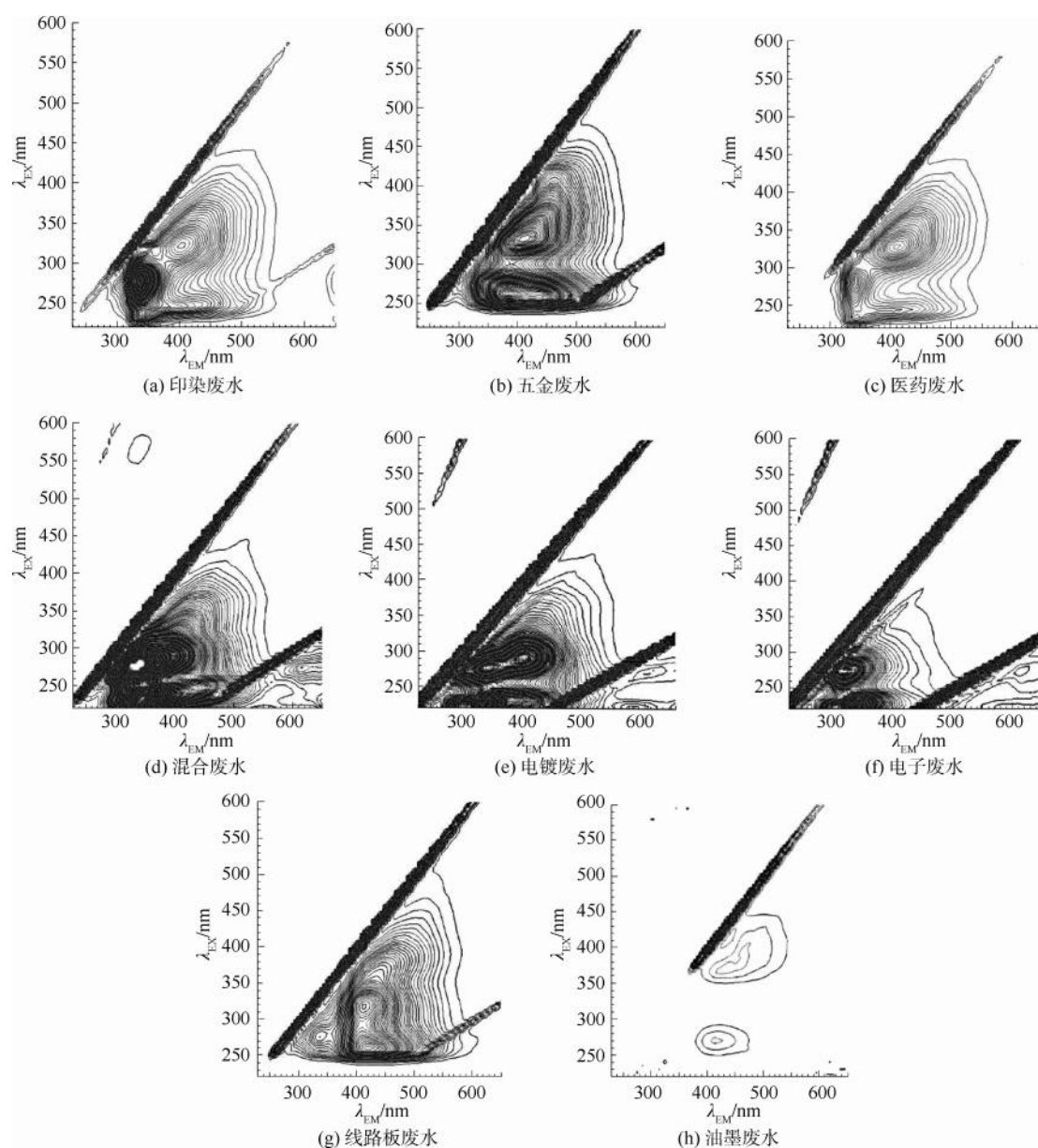


图4 A工业园区水质指纹谱图

Fig. 4 Fingerprint Spectrum of Water Quality in Industrial Park A

3.4 实际水样毒性对比测试

从A、B工业园区的主要污染源和排口中采集典型污染源的水样,依据水中毒物浓度与发光菌发光量的衰减成正相关关系^[33]。测试毒性半数最大效应浓度(EC_{50})值和特征污染物,并将测试结果与实际水样的情况进行比对,掌握污染源和排口水样的毒性特征。毒性测试界面、综合毒性测试及测试结果分别如图6、图7及表4所示。由图6、图7可知,水样综合毒性分析,最高毒性值为100.00,等级为V,属于剧毒,综合CF值变化幅度较小,说明所测

值均比较稳定。图7与表4显示2个园区不同厂家的原水发光抑制率均接近100%,抑制率越高表明原样的毒性越强,若直接排放存在很大的环境风险。通过样品的测试记录与毒性数据库里面的毒性物质进行比对发现,有3种疑似特征毒性物质。经分析确定,分别是锌、铜及铅,其对应的毒性当量值较高。其中,界面记录显示多鑫的样品由于在集水池中采样,样品变化相对较大,建库样品和实测样品存在区别,且毒性当量值相较于其他厂值都低。由表4可知,从水纹溯源的结果看,该仪器能够准确识别污染

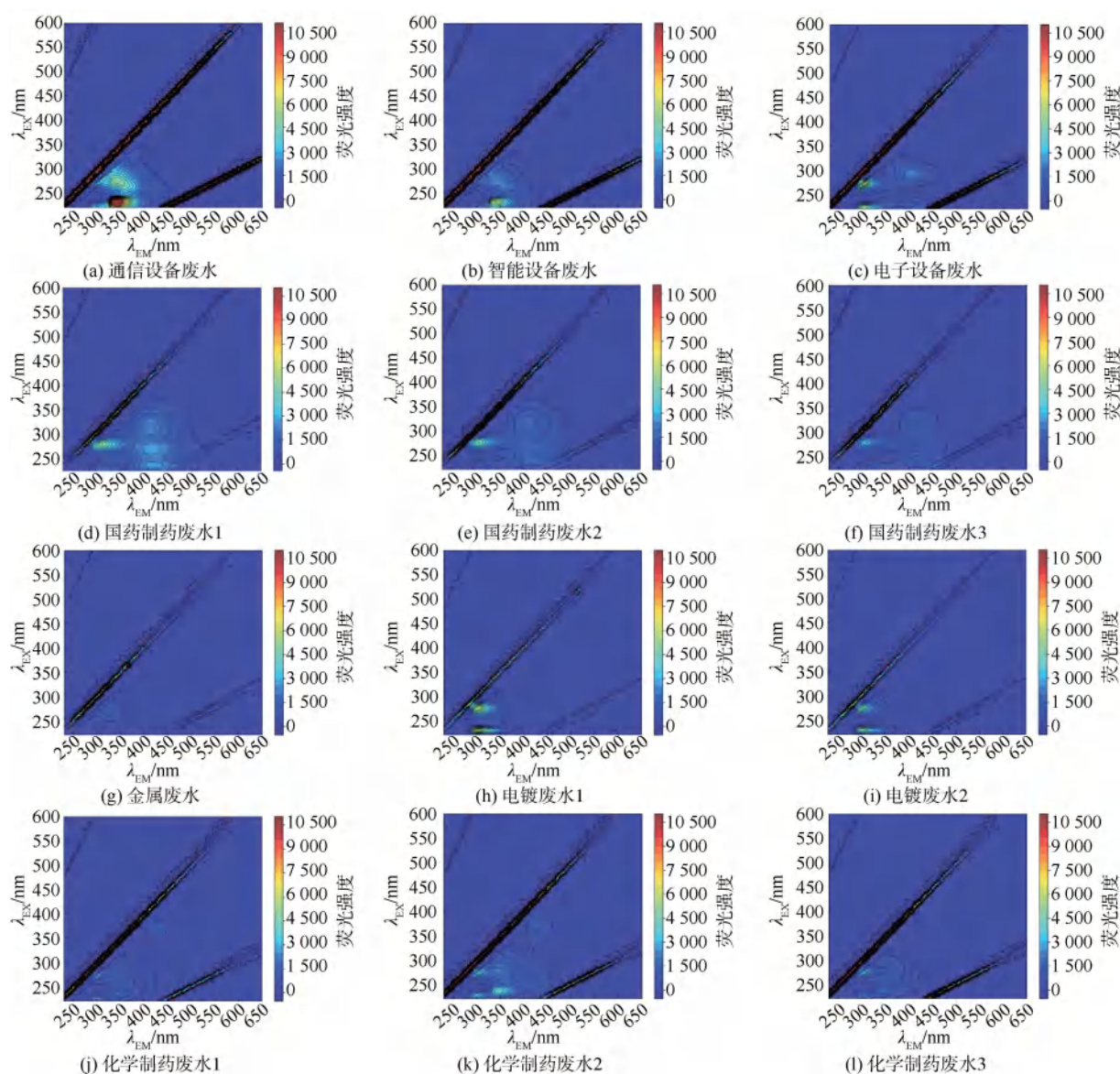


图5 B工业园区水质指纹谱图

Fig. 5 Fingerprint Spectrum of Water Quality in Industrial Park B

来源,除企业 a_3 外,其他厂家测试水纹相似度为 60%~89%,表明水样可能受到该企业的疑似污染源污染。综上,从毒性和水纹的关系方面分析表明,5 家企业的毒性都较强,水纹峰值显示,峰值差异较大,峰值越大可能毒性值越高,毒性与溯源两者能够在预警上形成互补。

3.5 溯源与毒性的影响因素分析

溯源模块主要是基于三维荧光光谱波长下的荧光强度,毒性模块主要监测的参数为水样的综合毒性等级、发光抑制率、毒性当量、CF 值等,因研究工业园区废水复杂基体对生物毒性与溯源的影响,包

括酸碱度、重金属浓度等。测试结果如表 5、图 8 所示,采用 A 工业园区的典型样品进行不同梯度 pH 值(4~12)和不同重金属离子(铜、铬、镍)对生物毒性与溯源的影响测试。原水样在 pH 值为 8、(λ_{EX} , λ_{EM}) = (410 nm, 335 nm), 所测荧光强度为 6 898.1,抑制率为-25.81%。与原样相比,pH 与发光抑制率成正比,随着 pH 增大,抑制率不断增大。荧光波长位置不发生变化,并且荧光强度不断增强,出现增益现象。随着 pH 变小,相对于原样品,荧光峰波长均发生了位移,向低波长短迁移,并且荧光强度逐渐降低。因此,酸度加大,对指纹峰位置及强度

表 2 工业园区复合污水溯源分析
Tab. 2 Source Analysis of Complex Sewage in Industrial Park

工业园区	项目	2022-11-13	2022-11-14	2022-11-15	2022-11-16
A 工业区(64 个单位)	荧光峰 A ₁ 强度($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}=280\text{ nm}/340\text{ nm}$)	947.1	407.5	625.8	661.1
	荧光峰 A ₂ 强度($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}=230\text{ nm}/340\text{ nm}$)	110.7	11.8	68.0	91.5
	荧光峰 A ₃ 强度($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}=340\text{ nm}/430\text{ nm}$)	373.4	282.6	271.5	284.9
	疑似来源	某电镀厂	某五金厂	某电子厂	某医药厂
	相似度	99%	75%	80%	77%
B 工业区(26 个单位)	荧光峰 B ₁ 强度($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}=310\text{ nm}/380\text{ nm}$)	564.7	1 071.1	877.1	572.3
	荧光峰 B ₂ 强度($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}=380\text{ nm}/445\text{ nm}$)	255.6	1 047.9	683.5	192.3
	疑似来源	某化工厂	某金属加工厂	某机电厂	某日化厂
	相似度	95%	98%	89%	76%

表 3 工业园区复合污水监测分析
Tab. 3 Monitoring and Analysis of Composite Sewage in Industrial Park

项目		总磷/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氰化物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总铜/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总汞/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	总铬/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总镍/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
2022-11-13	平均值	4.39	0.01	0.93	0.00	0.00	0.00
	最大值	7.49	0.02	2.62	0.00	0.00	0.00
	最小值	1.61	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	标准偏差	1.94	0.01	0.85	0.00	0.00	0.00
2022-11-14	平均值	4.01	0.01	0.69	0.00	0.00	0.00
	最大值	8.04	0.02	1.99	0.00	0.00	0.00
	最小值	1.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	标准偏差	2.17	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00
2022-11-15	平均值	4.81	0.01	0.73	0.00	0.00	0.03
	最大值	7.98	0.01	1.14	0.00	0.00	0.39
	最小值	2.82	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
	标准偏差	1.47	0.00	0.29	0.00	0.00	0.11
2022-11-16	平均值	3.80	0.01	0.42	0.00	0.02	0.00
	最大值	6.07	0.01	0.96	0.00	0.21	0.00
	最小值	2.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	标准偏差	1.10	0.00	0.27	0.00	0.06	0.00

均出现衰减的现象。不同重金属及其浓度对荧光波长位置及其强度变化情况不一^[34],重金属铜的质量浓度从 0.1 mg/L 增大到 0.5 mg/L 时,由波长可知,荧光峰位置开始无变化,从 1.0 mg/L 增大到 5 mg/L,荧光峰位置向低波长迁移,且荧光峰强度减弱。重金属铬的质量浓度从 0.1 mg/L 增大到 0.5 mg/L 时,由波长可知,荧光峰位置发生变化,其中激发光波长位置变大,发射光波长变小但幅度不大,荧光峰强度减弱,从 1.0 mg/L 增大到 5.0 mg/L 荧光强度

衰减约 4 倍。重金属镍的质量浓度从 0.1 mg/L 增大到 0.5 mg/L 时,由波长可知,荧光峰位置开始无变化,荧光强度整体变低,从 1.0 mg/L 增大到 5 mg/L,荧光峰位置向低波长迁移,而荧光峰强度不降反而增大一点。综上所述,重金属浓度越高或酸度越大,荧光峰位移越明显且荧光强度降低,可能与重金属对三维荧光具有淬灭的作用密切相关^[35-36]。重金属浓度与发光抑制率成正比,随着不同种类的重金属元素浓度增大,发光抑制率不断变

站点名称	编号	来源	操作类型	检测时间	综合预警等级	预警依据			
						水文峰	水文峰	毒性值	CF 值
启沛 10	20210914182442		手动	2021.09.14 18: 31	V 级	水文峰 1	水文峰 3	毒性值	CF 值
						163.7	78.8	99.99	1.26
启沛 20	20210914175438		手动	2021.09.14 18: 01		水文峰 1	水文峰 3	毒性值	CF 值
						193.5	13.7	100.00	1.26
信立泰 1	20210914171941		手动	2021.09.14 17: 26		水文峰 1	水文峰 3	毒性值	CF 值
						564.7	212.5	-14.85	1.28
监测站点 1	20210914165000	河流	手动	2021.09.14 16: 56		水文峰 2	水文峰 3	毒性值	CF 值
						621.3	212.2	-77.49	1.27
信立泰 2	20210914152833		手动	2021.09.14 15: 36		水文峰 1	水文峰 3	毒性值	CF 值
						491.2	143.8	-10.35	1.30
格兰达 40	20210914145228		手动	2021.09.14 14: 59		水文峰 2	水文峰 3	毒性值	CF 值
						1798.6	213.6	45.59	1.28
格兰达 50	20210914141843		手动	2021.09.14 14: 25		水文峰 2	水文峰 3	毒性值	CF 值
						1288.3	187.6	38.79	1.29
多鑫 4	20210914115710		手动	2021.09.14 12: 04		水文峰 1	水文峰 3	毒性值	CF 值
						76.0	877.1	99.99	1.29
多鑫 50	20210914112558		手动	2021.09.14 11: 33		水文峰 2	水文峰 3	毒性值	CF 值
						462.2	218.9	53.44	1.28
多鑫 10	20210914103817		手动	2021.09.14 10: 45		水文峰 1	水文峰 3	毒性值	CF 值
						478.3	572.2	99.99	1.25
同富裕 200	20210914095510		手动	2021.09.14 10: 02		水文峰 1	水文峰 2	毒性值	CF 值
						288.1	191.7	38.94	1.27
同富裕 100	20210913211307		手动	2021.09.13 21: 20		水文峰 2	水文峰 3	毒性值	CF 值
						215.2	1291.7	39.46	1.26
大正 30	20210913204328		手动	2021.09.13 20: 50		水文峰 1	水文峰 2	毒性值	CF 值
						88.4	192.3	100.00	1.27

图 6 综合毒性分析界面截图

Fig. 6 Screenshot of Interface of Comprehensive Toxicity Analysis

大,表明生物毒性越大。

3. 6 污染物溯源体系的建立与应用

通过工业园区的水污染预警溯源监管系统及多次污染溯源应急案例,总结出一套能实现精准溯源污染来源的流程体系^[13-15,23-24,27-28,34],如图 9 所示。前期通过采集受监管企业的水样,开展水质指纹测试并建立污染源水质指纹数据库;监测中心平台实时监控发出污染预警,水污染预警溯源仪对汇合排口的在线监测和水质指纹进行比对,识别出疑似偷排企业;通知环境监察部门开展行动,进入该疑似偷排企业进行执法采样;进行执法采样的水质监测数据与标准文件判定企业是否存在偷排废水等违法行为。将“在线监测预警+线下移动排查”有机结合起

来,建立了高效的“监测-预警-溯源-执法”联动机制,也使得环保相关的监测及监察部门间的合作更加协同顺畅、联动高效。相较于未安装仪器前,水质污染事件大幅度减少,水质有很大改善,污染物浓度未检出,超标现象鲜有发生。与投资成本相比,从源头上治理污染来源,既节省人力物力及污染排查成本,又降低了对环境的危害。同时,可以预防黑臭水体产生,将对园区及周边生态环境还有国家水安全等创造了重大的经济效益、社会效益及生态意义。

4 结论

(1)生物毒性模块能够实现及时准确的预警并能通过毒性数据库比对得出疑似特征污染物及毒性强度。

站点名称	样品编号	来源	操作类型	检测时间	综合毒性等级	质控	天然发光细胞毒性				
							毒性值 (发光抑制率)	毒性当量 Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	CF 值	疑似毒性类型	毒性当量
启沛 10	20210914182442		手动	2021.09.14 18: 31	剧毒	有效	99.99%	1549.20	1.26	--	--
启沛 20	20210914175438		手动	2021.09.14 18: 01	剧毒	有效	100.00%	1728.55	1.26	--	--
信立泰 1	20210914171941		手动	2021.09.14 17: 26	无毒	有效	-14.85%	nan	1.28	--	--
监测站 点 1	20210914165000	河流	手动	2021.09.14 16: 56	无毒	有效	-77.49%	nan	1.27	--	--
信立泰 2	20210914152833		手动	2021.09.14 15: 36	无毒	有效	-10.35%	nan	1.30	--	--
格兰达 40	20210914145228		手动	2021.09.14 14: 59	中毒	有效	45.59%	1.88	1.28	--	--
格兰达 50	20210914141843		手动	2021.09.14 14: 25	中毒	有效	38.79%	1.56	1.29	--	--
多鑫 4	20210914115710		手动	2021.09.14 12: 04	剧毒	有效	99.99%	1396.85	1.29	--	--
多鑫 50	20210914112558		手动	2021.09.14 11: 33	重毒	有效	53.44%	2.32	1.28	--	--
多鑫 10	20210914103817		手动	2021.09.14 10: 45	剧毒	有效	99.99%	1621.05	1.25	--	--
同富裕 200	20210914095510		手动	2021.09.14 10: 02	中毒	有效	38.94%	0.00	1.27	--	--
同富裕 100	20210913211307		手动	2021.09.13 21: 20	中毒	有效	39.46%	0.00	1.26	--	--
大正 30	20210913204328		手动	2021.09.13 20: 50	剧毒	有效	100.00%	0.00	1.27	--	--

图 7 实际水样毒性分析界面截图
Fig. 7 Screenshot of Interface of Toxicity Analysis for Actual Water Samples

表 4 实际水样毒性比对测试
Tab. 4 Toxicity Comparison Test of Actual Water Samples

园区	企业	综合毒性等级	抑制率	半数抑制率稀释倍数	毒性当量 Zn ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	疑似毒性物质	毒性当量/ (mg·L ⁻¹)	相似度	EC ₅₀	水纹预警等级	水纹相似度	疑似污染源	备注
A	a ₁	剧毒阴性	100%	42.78	94.10	锌	94.10	92	2.2	轻度	74%	a ₁	水样稀释 30 倍,水纹稀释 30 倍后测试
						铜	86.58	70					
						铅	71.52	33					
	a ₂	剧毒阴性	93%	12.65	27.83	锌	27.83	98	2.2	极重度	87%	a ₂	水样稀释 30 倍,水纹稀释 300 倍
						铜	25.60	68					
						铅	21.15	21					
	a ₃	剧毒阴性	97%	3.80	8.37	锌	8.37	95	2.2	中度	—	未知	水样稀释 30 倍,水纹稀释 200 倍
						铜	7.70	43					
						铅	6.36	22					

(续表4)

园区	企业	综合毒性等级	抑制率	半数抑制率稀释倍数	毒性当量 Zn ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	疑似毒性物质	毒性当量/ (mg·L ⁻¹)	相似度	EC ₅₀	水纹预警等级	水纹相似度	疑似污染源	备注
B	b ₁	剧毒阴性	100%	33.47	73.64	锌	73.64	90	2.2	极重度	88%	b ₁	水样稀释 30 倍,水纹稀释 20 倍后测试
						铜	67.75	75					
						铅	55.97	27					
	b ₂	剧毒阴性	100%	15.81	34.79	锌	34.79	92	2.2	中度	67%	b [*]	水纹稀释 10 倍
						铜	32.00	72					
						铅	26.44	28					

注:b^{*}表示B园区内某个污染源企业。

表 5 干扰测试记录
Tab. 5 Test Records of Toxicity Interference

pH 值	λ _{EX} /λ _{EM}	铜/(mg·L ⁻¹)	λ _{EX} /λ _{EM}	铬/(mg·L ⁻¹)	λ _{EX} /λ _{EM}	镍/(mg·L ⁻¹)	λ _{EX} /λ _{EM}
4	360 nm/290 nm	0.1	410 nm/335 nm	0.1	410 nm/335 nm	0.1	410 nm/335 nm
6	360 nm/300 nm	0.5	410 nm/335 nm	0.5	425 nm/330 nm	0.5	410 nm/335 nm
8	410 nm/335 nm	1.0	410 nm/335 nm	1.0	430 nm/330 nm	1.0	410 nm/335 nm
10	410 nm/335 nm	5.0	360 nm/300 nm	5.0	460 nm/320 nm	5.0	360 nm/295 nm
12	410 nm/335 nm	—	—	—	—	—	—

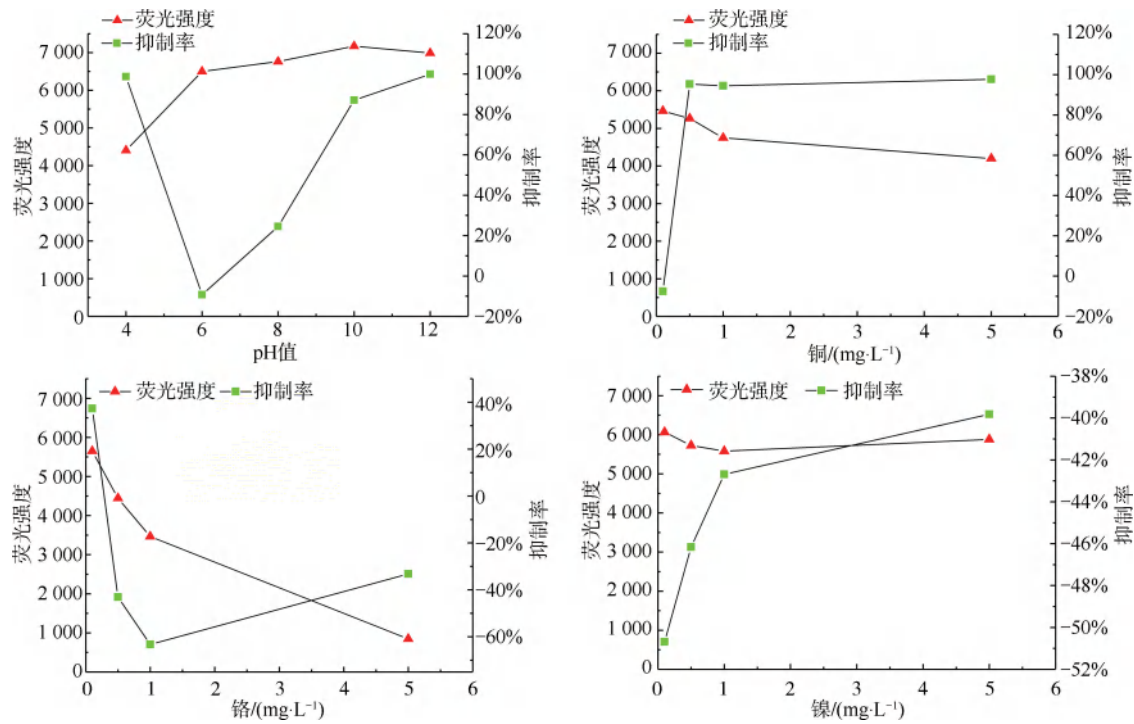


图 8 干扰测试曲线趋势分析

Fig. 8 Trend Analysis of Interference Test Curve

- (2)水质荧光指纹溯源能够精准、高效地实现预警及溯源功能,得出疑似污染来源,直指目标。
- (3)污水水体含酸度越大或重金属浓度增大,指纹峰位置变化并向短波长移动且荧光强度衰减;碱度增大,荧光波长位置不变而荧光强度增强;不同重金属及其浓度对荧光波长位置及其强度均有不同

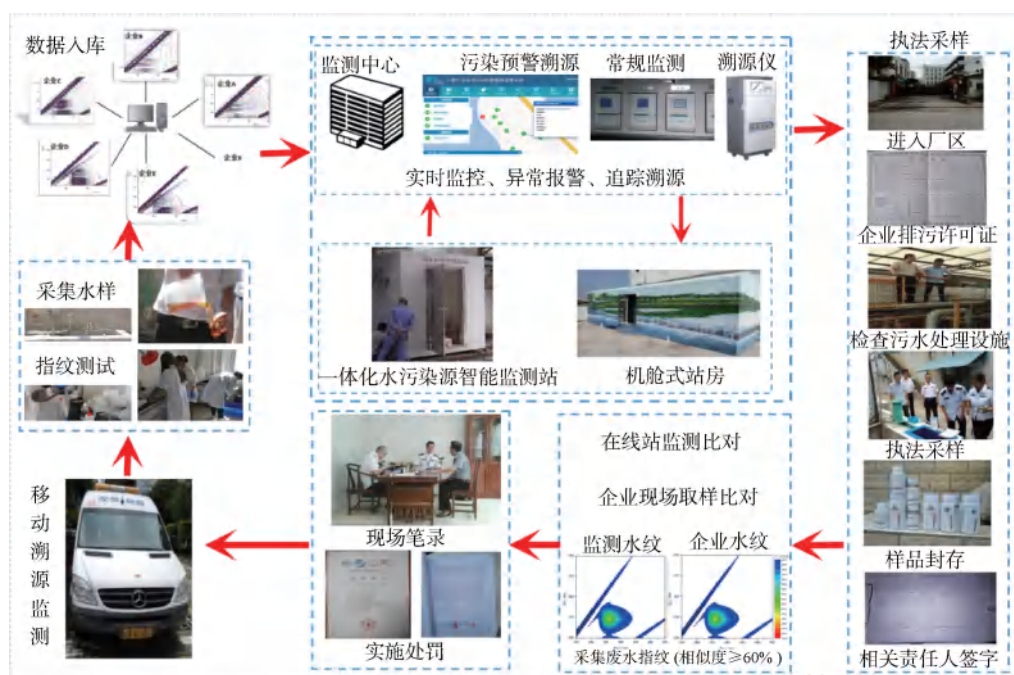


图 9 污染物溯源体系框架

Fig. 9 Framework of Pollutants Traceability System

程度影响。

(4) 该方法可为我国水质空间区域分析及水质监测网络优化提供支持, 达到综合预警及溯源污染来源的目标。

参考文献

- [1] DONG J L, NI X C, MENG R, et al. A rare-earth spectral traceability anti-counterfeiting detection technology [J]. Optoelectronics Letters, 2022, 18(9): 535-540.
- [2] ROGERS K M, NICOLINI E, GAUTHIER V. Identifying source and formation altitudes of nitrates in drinking water from Réunion Island, France, using a multi-isotopic approach [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012, 138 - 139: 93 - 103. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2012.07.002.
- [3] ANSHUMALI, RAMANATHAN A L. Seasonal variation in the major ion chemistry of Pandoh Lake, Mandi District, Himachal Pradesh, India [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22 (8): 1736-1747.
- [4] MA W J, LIU D N, YANG F, et al. Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(2): 242-250.
- [5] ZHEN L, WU X Z, LI J B, et al. Component analysis of N/D/O-18 stable isotope during ebb and flood tides in summer and autumn in the tidal reach of the Minjiang River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(5): 314-324.
- [6] DU Z P, WANG M J, YAN C G, et al. Pollution source apportionment of Lake Dianchi based on absolute principal component score-multiple linear regression [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(3): 1130-1137.
- [7] LIU L L, DONG Y C, KONG M, et al. Insights into the long-term pollution trends and sources contributions in Lake Taihu, China using multi-statistic analyses models [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125272. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125272.
- [8] LIANG H X, YU Z S, LIU R Y, et al. Research progress of microbial source tracking based on Bacteroidales 16S rRNA gene [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4236-4245.
- [9] 崔皓东, 李少龙, 盛小涛, 等. 深圳市地下水动态监测及初步分析评价 [C] // 中国水利学会: 中国水利学会 2019 学术年会论文集. 北京: 中国水利水电出版社, 2019: 486-493.
- [10] CUI H D, LI S L, SHENG X T, et al. Dynamic monitoring and preliminary analysis and evaluation of groundwater in Shenzhen [C] // Chinese Hydraulic Society: Proceedings of the 2019 Academic Annual Meeting of the Chinese Hydraulic Society. Beijing: China Water & Power Press, 2019: 486-493.
- [11] 崔兵, 高红杰, 郑昭佩, 等. 基于三维荧光和二維相关光谱的城市河流溶解性有机质组成及其空间分异特征 [J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(3): 369-377.

- toxicity and ecological safety for urban Black-Odor River Remediation [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 1025–1025.
- [12] 杨臣强, 杨瑞, 于玉洁, 等. 基于三维荧光光谱-平行因子分析及紫外-可见吸收光谱对制药污水不同处理工艺单元溶解性有机物特征分析[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(10): 3444–3453.
- YANG C Q, YANG R, YU Y J, et al. Characterization of dissolved organic matter in pharmaceutical wastewater treatment process units based on three-dimensional fluorescence spectroscopy-parallel factor analysis and ultraviolet-visible absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(10): 3444–3453.
- [13] BAI X M, LI Y Z, YAO Z P, et al. Application progress of three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy in source tracing of water pollution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(1): 172–180, 193.
- [14] TANG J K, WU J, LI Z H, et al. Novel insights into variation of fluorescent dissolved organic matters during antibiotic wastewater treatment by excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis and cosine similarity assessment [J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 843 – 848. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.068.
- [15] LIU B, WU J, CHENG C, et al. Identification of textile wastewater in water bodies by fluorescence excitation emission matrix-parallel factor analysis and high-performance size exclusion chromatography [J]. *Chemosphere*, 2018, 216, 617 – 623. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.154.
- [16] 吴正华, 钱益武, 刘小勇, 等. 基于水质三维荧光技术的城市河流水质污染分析[J]. *水资源与水工程学报*, 2020, 31(6): 41–46.
- WU Z H, QIAN Y W, LIU X Y, et al. Analysis of urban river water pollution based on three-dimensional fluorescence spectrometry of water quality [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2020, 31(6): 41–46.
- [17] SHEN J, LIU B, WU J, et al. Characterization of fluorescent dissolved organic matters in metalworking fluid by fluorescence excitation-emission matrix and high-performance liquid chromatography [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124703. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124703.
- [18] 刘方, 李俊龙, 丁页, 等. 关于深化近岸海域环境监测质量保证和质量控制工作的探讨[J]. *环境保护*, 2017, 45(4): 65–67.
- LIU F, LI J L, DING Y, et al. Discussion on reinforcing the quality assurance and quality control of environmental monitoring in coastal areas [J]. *Environmental Protection*, 2017, 45(4): 65–67.
- [19] WU J, PONS M N, POTIER O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Water Science & Technology*, 2006, 53(4–5): 449–456.
- [20] 张毅, 刘传晔, 程澄, 等. 长江入海口段水质荧光指纹特征解析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(12): 3948–3953.
- ZHANG Y, LIU C Y, CHENG C, et al. Analysis of fluorescence fingerprint characteristics of water quantity in the estuary of the Yangtze River [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(12): 3948–3953.
- [21] CHENG C, LIU B, LIU C, et al. Tracking variation of fluorescent dissolved organic matter during full-scale printing and dyeing wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126559. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126559.
- [22] SHEN J, LIU B, CHAI Y D, et al. Characterizing fluorescence fingerprints of different types of metal plating wastewater by fluorescence excitation-emission matrix [J]. *Environmental Research*, 2021, 194: 110713. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110713.
- [23] 吕清, 顾俊强, 徐诗琴, 等. 水纹预警溯源技术在地表水质监测的应用[J]. *中国环境监测*, 2015, 31(1): 152–156.
- LÜ Q, GU J Q, XU S Q, et al. Application of pre-warning and pollution source identification technique based on fingerprint in water quality monitoring of surface water [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, 31(1): 152–156.
- [24] 梁鸿, 王文霞, 蒋冰艳, 等. 水污染预警溯源技术应用案例研究[J]. *环境影响评价*, 2021, 43(2): 56–60.
- LIANG H, WANG W X, JIANG B Y, et al. Cases study on early-warning and discharge source identification technology of water pollution [J]. *Environmental Impact Assessment*, 2021, 43(2): 56–60.
- [25] SHEN J, LIU C Y, LÜ Q, et al. Novel insights into impacts of the COVID-19 pandemic on aquatic environment of Beijing-Hangzhou Grand Canal in southern Jiangsu Region [J]. *Water Research*, 2021, 193: 116873. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116873.
- [26] 付嘉琦, 桂双林, 易其臻, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的南昌市某河可溶性有机物溯源及治理策略[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(11): 3487–3496.
- FU J Q, GUI S L, YI Q Z, et al. Dissolved organic matter source identification and treatment strategies of a river in Nanchang based on three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(11): 3487–3496.
- [27] 魏潇淑, 陈远航, 常明, 等. 流域水污染监测与溯源技术研究进展[J]. *中国环境监测*, 2022, 38(5): 27–37.
- WEI X S, CHEN Y H, CHANG M, et al. Research progress on the monitoring and traceability technology of water pollution in river basins [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(5): 27–37.

(下转第 197 页)

- plate with multi point anchorage of inner lining in large reinforced concrete drainage pipeline [J]. Haihe Water Resources, 2021 (5): 118-120.
- [11] 阎富杰. 市政混凝土污水输送管道内部腐蚀及防腐的研究 [J]. 城市道桥与防洪, 2019(8): 305-308.
YAN F J. Study on internal corrosion and anticorrosion of municipal concrete sewage conveying pipeline [J]. Urban Roads Bridges & Flood Control, 2019(8): 305-308.
- [12] 刘华平, 李田. 上海市排水管道硫化氢腐蚀的探索与分析 [J]. 给水排水, 2005, 31(6): 91-94.
LIU H P, LI T. Exploration and analysis of hydrogen sulfide corrosion in drainage pipelines in Shanghai [J]. Water & Wastewater Engineering, 2005, 31(6): 91-94.
- [13] 姜晓, 张志伟. 地下污水管线腐蚀性评价体系的构建及应用 [J]. 低温建筑技术, 2021, 43(10): 138-141.
- JIANG X, ZHANG Z W. Construction and application of corrosion evaluation system for underground sewage pipelines [J]. Low Temperature Architecture Technology, 2021, 43(10): 138-141.
- [14] 佐藤匡良, 杨玮, 马水成. 日本污水处理构筑物钢筋混凝土结构的腐蚀及防护 [J]. 工程质量, 2015, 33(5): 51-55.
SATO M, YANG W, MA S C. Japan's sewage treatment structures of reinforced concrete structure corrosion and protection [J]. Construction Quality, 2015, 33(5): 51-55.
- [15] 周富春. 生活污水对砼管道的腐蚀性机理研究 [J]. 重庆交通大学学报, 2002, 21(1): 125-128.
ZHOU F C. Research on the corrosion mechanism of domestic sewage on concrete pipelines [J]. Journal of Chongqing Jiaotong University, 2002, 21(1): 125-128.
-
- (上接第 130 页)
- [28] 王靖霖, 王东升, 苑宏英, 等. 指纹图谱技术与人工智能在污染物溯源解析中的应用研究 [J]. 环境保护科学, 2022, 48(6): 130-137.
WANG J L, WANG D S, YUAN H Y, et al. Research and application of fingerprint technology and artificial intelligence in pollutant tracing and analysis [J]. Environmental Protection Science, 2022, 48(6): 130-137.
- [29] LÜ Q, XU S Q, GU J Q, et al. Pollution source identification of water body based on aqueous fingerprint-case study [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(8): 2590.
- [30] CHENG C, WU J, YOU L D, et al. Novel insights into variation of dissolved organic matter during textile wastewater treatment by fluorescence excitation emission matrix [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335(10): 13-21.
- [31] ALEXANDER L, MARSMAN M, WAGENMAKERS E J. Analytic posteriors for pearson's correlation coefficient [J]. Statistica Neerlandica, 2018, 72(1): 4-13.
- [32] 张然, 王晨波, 董圆媛, 等. 汛期连云港市重点断面污染源调查 [J]. 中国环境监测, 2022, 38(2): 114-122.
ZHANG R, WANG C B, DONG Y Y, et al. Investigation on pollution sources of key sections in flood season in Lianyungang City [J]. Environmental Monitoring in China, 2022, 38(2): 114-122.
- [33] MUKAKA M M. Statistics corner: A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research [J]. Malawi Medical Journal, 2012, 24(3): 69-71.
- [34] 刘传咏, 柴一荻, 徐宪根, 等. 南方某河水质荧光指纹特征及污染源 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(7): 2142-2147.
LIU C Y, CHAI Y D, XU X G, et al. Aqueous fluorescence fingerprint characteristics and discharge source identification of a river in southern China [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(7): 2142-2147.
- [35] MAITY S, PARSHI N, PRODHAN C, et al. Characterization of a fluorescent hydrogel synthesized using chitosan, polyvinyl alcohol and 9-anthraldehyde for the selective detection and discrimination of trace Fe^{3+} and Fe^{2+} in water for live-cell imaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 193: 119-128. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.073.
- [36] DERRIEN M, YANG L Y, HUR J. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review [J]. Water Research, 2017, 112: 58-71. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.023.