

附件

生态环境损害鉴定评估技术指南 金属同位素溯源方法

(试 行)

目 次

前 言.....	4
1 适用范围.....	5
2 规范性引用文件.....	5
3 术语和定义.....	5
4 工作程序.....	7
5 前期准备.....	8
6 样品采集与分析测试.....	9
7 结果表征.....	9
8 污染源分析.....	10
9 贡献度分析.....	11
10 报告编制.....	13
附录 A（资料性附录）同位素溯源过程数据制图示意.....	14
附录 B（资料性附录）应用金属同位素溯源方法进行污染溯源报告编制要求.....	18

前 言

为贯彻《中华人民共和国民法典》《中华人民共和国环境保护法》等法律和《生态环境损害赔偿制度改革方案》《生态环境损害赔偿管理规定》等文件，保护生态环境，规范生态环境损害鉴定评估工作，完善生态环境损害鉴定评估技术体系，制定本指南。

本指南规定了采用金属同位素溯源方法进行生态环境损害污染溯源的工作程序、方法和技术要求。

本指南的附录A、附录B为资料性附录。

本指南为首次发布。

本指南由生态环境部组织制定。

本指南起草单位：生态环境部环境规划院、天津大学、广东省生态环境监测中心、中国环境科学研究院。

本指南自发布之日起实施。

本指南由生态环境部解释。

生态环境损害鉴定评估技术指南 金属同位素溯源方法（试行）

1 适用范围

本指南规定了采用金属同位素溯源方法进行生态环境损害污染溯源的工作程序、方法和技术要求。

本指南适用于地表水、沉积物、土壤、地下水中汞、镉、铬、铜、锌、铅、镉、铊 8 种重金属污染，且存在多个潜在污染源、可以获得潜在污染源同位素丰度比值相关信息情形下的污染溯源，与其他方法溯源结果综合确定污染源。

固体废物污染防治等环境管理工作中涉及金属同位素污染溯源的，可参考本指南执行。

2 规范性引用文件

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

GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
GB/T 32722	土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南
GB/T 39791.2	生态环境损害鉴定评估技术指南 总纲和关键环节 第 2 部分：损害调查
HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
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/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 194	环境空气质量手工监测技术规范
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 657	空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱仪
HJ 777	空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱仪
HJ 917	固定污染源废气 气态汞的测定 活性炭吸附/热裂解原子吸收分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

3.1

同位素 isotope

质子数相同而中子数不同的同一元素的不同核素。

3.2

稳定同位素 stable isotope

某元素中不发生或极不易发生放射性衰变的同位素，即半衰期大于 10^{15} 年的元素的同位素。

3.3

金属同位素 metal isotopes

金属元素的同位素，包括汞同位素、镉同位素、铬同位素、铜同位素、锌同位素、铅同位素、铈同位素、铊同位素等。

3.4

同位素丰度 isotopic abundance

一种元素的所有同位素中，某特定同位素的原子数占该元素的总原子数百分比。

3.5

同位素丰度比值 isotope ratio

某种元素的重同位素丰度与轻同位素丰度之比，包括 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 、 $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 、 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ 、 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 等。

3.6

δ 值 δ value

用于描述同位素丰度微小变化的量，通常以某样品同位素丰度比值与某标准物质同位素丰度比值的千分差 (‰) 来表示，包括 $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{114}\text{Cd}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 、 $\delta^{123}\text{Sb}$ 、 $\delta^{205}\text{Tl}$ 等。

3.7

同位素分馏 isotope fractionation

在物理、化学、生物等因素影响下，某元素的同位素丰度在不同物质或同一物质的不同相态中发生变化的过程。

3.8

质量分馏 mass dependent fractionation

服从质量分馏定律的同位素分馏。

3.9

非质量分馏 mass independent fractionation

不服从质量分馏定律的同位素分馏，具有非质量分馏的金属同位素包括汞、锡等同位素。

3.10

Δ 值 Δ value

δ 实测值与基于质量分馏定律计算得到的 δ 理论值的偏差，包括 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 等。

3.11

端元 end-member

具有独特且可辨识的同位素组成特征的污染物来源，或具有和特定污染物来源相同同位素特征的物质，其中的污染物来源包括自然源和人为源。

4 工作程序

应用金属同位素溯源方法进行污染溯源的工作程序包括前期准备、同位素样品采集与分析测试、结果表征、污染源分析、贡献度分析。工作程序如图 1 所示。

a) 前期准备

收集自然环境特征、污染物类型、潜在污染源分布、污染时间等资料，提出潜在污染源清单，制定布点采样和分析测试方案。

b) 同位素样品采集与分析测试

开展样品采集、保存、运输、分析测试工作，实施相应的质量保证与质量控制措施。

c) 结果表征

以图、表等方式对同位素样品分析测试数据进行展示。

d) 污染源分析

开展受污染环境不同端元同位素特征比对，分析受污染环境与潜在污染源的污染物同源性。

e) 贡献度分析

当存在多个确定的污染源时，根据需要，利用受污染环境与识别出的污染源中污染物浓度、同位素组成，计算各污染源的贡献度。

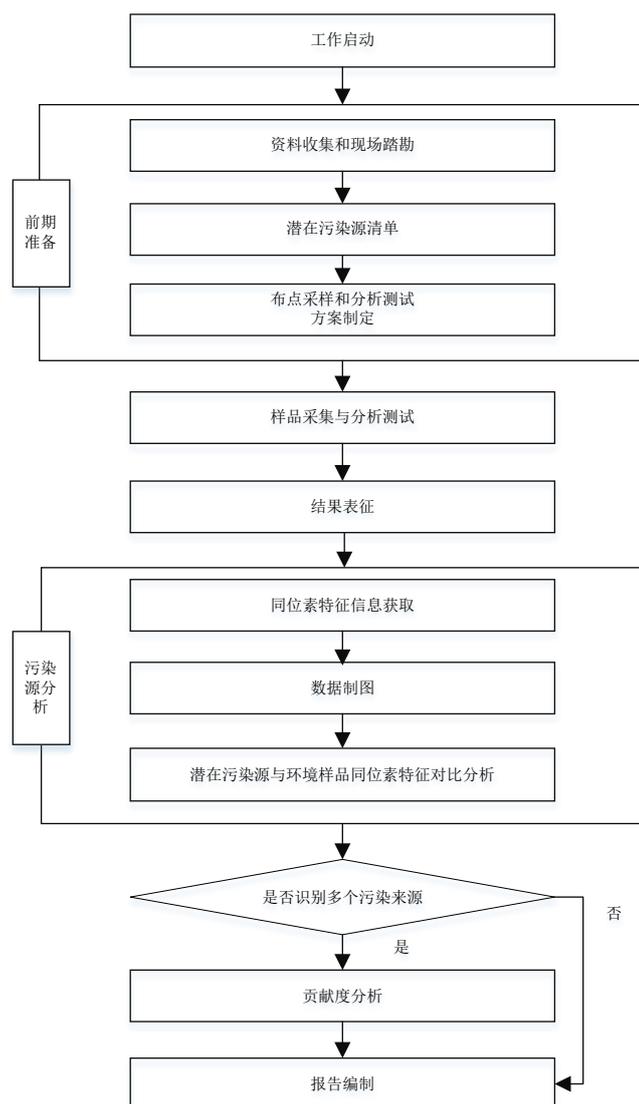


图 1 工作程序

5 前期准备

5.1 资料收集和现场踏勘

参照 GB/T 39791.2 开展资料收集、现场踏勘和人员访谈，获取污染溯源需要的信息，包括污染物类型、污染范围和程度、潜在污染源分布、污染时间等。

5.2 潜在污染源清单

识别特征污染物，分析可能的污染来源和污染过程，提出潜在污染源清单。

5.3 布点采样和分析测试方案制定

制定同位素溯源布点采样和分析测试方案，包括采样范围、样品类型和数量、样品采集位置、采集深度、采集方法、保存方法、运输方法、分析检测方法、质量保证与质量控制方法等内容：

- a) 采样范围包括受损区、对照区以及潜在污染源所在区域。受损区、对照区、潜在污染源所在区域参照 GB/T 39791.2 确定；
- b) 按照受损区和潜在污染源的分布，结合污染物迁移途径，布设采样点。样品类型包括受损区环境样品、对照区环境样品、潜在污染源样品，样品数量应根据调查区域面积确定，受损区环境样品原则上不少于 10 个，对照区环境样品和每种潜在污染源样品原则上不少于 3 个，对于样品均一的情况，可适当减少样品数量；
- c) 样品采集位置和深度能够代表受损区和对照区环境特点和潜在污染源性质，原则上按照系统随机抽样方式布设；
- d) 样品采集、保存、运输、分析测试、质量保证与质量控制方法参照第 6 章确定。

6 样品采集与分析测试

6.1 样品采集和保存

地表水样品采集和保存执行 HJ 91.2 和 HJ 493，沉积物样品采集和保存执行 HJ 494，土壤样品采集和保存执行 HJ/T 166 和 GB/T 32722，地下水样品采集和保存执行 HJ 164。固体废物样品采集和保存执行 HJ/T 20，废水样品采集和保存执行 HJ 91.1 和 HJ 493。用于铅、镉、铬、铜、锌、铈同位素组成测定的废气样品采集和保存执行 HJ 777；用于铊同位素组成测定的废气样品采集和保存执行 HJ 657；用于汞同位素组成测定的固定源废气样品采集和保存执行 GB/T 16157 和 HJ 917，用于汞同位素组成测定的无组织排放废气样品采集和保存执行 HJ 194。

6.2 样品前处理和同位素组成测定

固体样品进行干燥、研磨和过筛后，通过酸消解法、热解法等制备成试样；液体样品过滤形成试样；废气样品通过酸消解法、热解法等制备成试样。试样采用离子交换柱色谱法、吹扫捕集法等进行分离纯化。利用多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）、热电离质谱仪（TIMS）等进行试样和空白样同位素组成测定。测定过程中须进行校准和干扰消除，并采用有证标准物质进行正确度控制，同时采取其他必要质量保证和质量控制措施确保数据可用性。

样品前处理、同位素组成测定及全过程质量保证和质量控制具体要求参照相关同位素分析测试标准规范执行。

7 结果表征

采用以下三种方式进行结果表征：

- a) 对于铅同位素，直接采用同位素丰度比值表示。
- b) 对于铜、锌、铬、镉、汞、铈和铊同位素，采用 δ 表示，计算方法见公式（1）：

$$\delta = \left(\frac{R_Y}{R_S} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式中： R_Y ——代表样品的同位素丰度比值；

R_S ——代表标准物质的同位素丰度比值。

c) 对于汞同位素, 还可以采用 Δ 表示, 包括 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{204}\text{Hg}$, 计算方法见公式 (2)、(3)、(4)、(5):

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} * 0.2520 \quad (2)$$

$$\Delta^{200}\text{Hg} = \delta^{200}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} * 0.5024 \quad (3)$$

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} * 0.7520 \quad (4)$$

$$\Delta^{204}\text{Hg} = \delta^{204}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} * 1.4930 \quad (5)$$

式中: $\delta^{199}\text{Hg}$ ——样品中 $^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 相对于标准物质的 $^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 的千分差, ‰;

$\delta^{200}\text{Hg}$ ——样品中 $^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 相对于标准物质的 $^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 的千分差, ‰;

$\delta^{201}\text{Hg}$ ——样品中 $^{201}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 相对于标准物质的 $^{201}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 的千分差, ‰;

$\delta^{202}\text{Hg}$ ——样品中 $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 相对于标准物质的 $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 的千分差, ‰;

$\delta^{204}\text{Hg}$ ——样品中 $^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 相对于标准物质的 $^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 的千分差, ‰;

$\delta^{202}\text{Hg} * 0.2520$ ——基于质量分馏定律计算得到的 $\delta^{199}\text{Hg}$ 理论值, ‰;

$\delta^{202}\text{Hg} * 0.5024$ ——基于质量分馏定律计算得到的 $\delta^{200}\text{Hg}$ 理论值, ‰;

$\delta^{202}\text{Hg} * 0.7520$ ——基于质量分馏定律计算得到的 $\delta^{201}\text{Hg}$ 理论值, ‰;

$\delta^{202}\text{Hg} * 1.4930$ ——基于质量分馏定律计算得到的 $\delta^{204}\text{Hg}$ 理论值, ‰。

8 污染源分析

8.1 同位素特征信息获取

根据同位素分析检测结果获取受损区环境样品、对照区环境样品、潜在污染源样品同位素特征信息, 即第 7 章计算得到的同位素丰度比值、 δ 值或 Δ 值。对于无法采集到潜在污染源样品的情况, 可以通过文献资料查询等方式获取与潜在污染源类型相同的端元的同位素丰度比值、 δ 值或 Δ 值, 注明数据来源并评估其适用性, 对于污染源为废水、固体废物、废气的情况, 要求原料相同、工艺类似。

8.2 数据制图

汇总污染物浓度值、受损区环境样品同位素特征信息、潜在污染源和自然源等不同端元同位素特征信息等数据, 绘制二维散点图。

- 仅存在两个端元且两者具有明显不同的同位素 δ 值时, 选取受损区环境样品和不同端元同位素 δ 值和元素浓度数据作图, 元素浓度或浓度倒数为横坐标, 同位素 δ 值为纵坐标, 示意图见附录 A 中图 A.1、图 A.2、图 A.3;
- 当存在三个及以上端元时, 可先选取受损区环境样品和不同端元同位素 δ 值和元素浓度数据作图, 当无法识别污染源时, 还可选取受损区环境样品和不同端元同位素 δ 值和两种元素浓度比值作图, 两种元素浓度比值为横坐标, 同位素 δ 值为纵坐标, 示意图见附录 A 中图 A.4;

- c) 对于铅、汞同位素,当采用 a)、b) 方法作图但无法识别污染源时,铅同位素还可选取受损区环境样品和不同端元的两种同位素丰度比值作图,例如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为横坐标, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为纵坐标,示意图见附录 A 中图 A.5;汞同位素还可选取受损区环境样品和不同端元同位素 δ 值和非质量分馏 Δ 值作图,质量分馏 δ 值为横坐标,非质量分馏 Δ 值为纵坐标,示意图见附录 A 中图 A.6;
- d) 当上述方法无法识别污染来源,且存在另一种与目标金属浓度相关性强、且具有 2 种或 2 种以上稳定同位素的金属元素时,还可使用多元同位素体系解析污染物来源,选取受损区环境样品和不同端元不同元素的同位素 δ 值作图,示意图见附录 A 中图 A.7;
- e) 上述 a)、b)、d) 中涉及的同位素为铅同位素时, δ 值用同位素丰度比值 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 等替代。

8.3 潜在污染源与环境样品同位素特征对比分析

在二维散点图上标出受损区环境样品和不同端元数据点的分布范围,根据二维散点图中受损区环境样品和不同端元数据点在图中的分布情况和接近程度,判定受损区环境样品中污染物与潜在污染源排放的污染物是否具有同源性:

- a) 当受损区环境样品数据点在两端元间呈线性趋势(横坐标为浓度倒数)或双曲线(横坐标为元素浓度)时,表明这两个端元都是污染来源,见附录 A 中图 A.1、图 A.2、图 A.3;
- b) 当受损区环境样品的数据点呈离散分布,且分布在以三个端元分布范围作为顶点的三角形区域时,表明这三个端元都是污染来源,见附录 A 中图 A.4 和 A.6;
- c) 当受损区环境样品的数据点呈离散分布,且分布在以多个端元作为顶点的多边形区域时,表明这几个端元都是污染来源,见附录 A 中图 A.7;
- d) 对于铅同位素,当采用 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 作为横坐标、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 作为纵坐标作图时,多个端元通常呈线性分布,当受损区环境样品在多个端元间呈现线性趋势时,表明这几个端元都是污染来源,见附录 A 中图 A.5。
- e) 当不存在上述规律时,表明污染不是主要来源于这些端元。

9 贡献度分析

对同一端元不同样品数据求平均值。根据受损区各点位环境样品和不同端元同位素组成和污染物浓度数据,计算不同端元对各点位相关污染物的贡献度,以各点位贡献度平均值作为不同端元对相关污染物的贡献度。

不同端元对各点位相关污染物贡献度计算方法如下:

- a) 两个端元

当存在两个端元时, f_1 计算方法见公式 (6):

$$f_1 = \frac{\delta_2 - \delta_s}{\delta_2 - \delta_1} \quad (6)$$

f_2 计算方法见公式 (7) :

$$f_2 = 1 - f_1 \quad (7)$$

式中: f_1 ——端元 1 的贡献度;

f_2 ——端元 2 的贡献度;

δ_s ——受损区环境样品中金属同位素的 δ 值;

δ_1 ——端元 1 金属同位素的 δ 值;

δ_2 ——端元 2 金属同位素的 δ 值。

b) 三个端元

当存在三个端元时, f_1 、 f_2 计算方法见公式 (8)、(9) :

$$f_1 = \frac{\delta_s(C_2 - C_3) - \delta_2(C_s - C_3) + \delta_3(C_s - C_2)}{\delta_1(C_2 - C_3) - \delta_2(C_1 - C_3) + \delta_3(C_1 - C_2)} \quad (8)$$

$$f_2 = \frac{\delta_1(C_s - C_3) - \delta_s(C_1 - C_3) + \delta_3(C_1 - C_s)}{\delta_1(C_2 - C_3) - \delta_2(C_1 - C_3) + \delta_3(C_1 - C_2)} \quad (9)$$

f_3 计算方法见公式 (10) :

$$f_3 = 1 - f_1 - f_2 \quad (10)$$

式中: f_1 ——端元 1 的贡献度;

f_2 ——端元 2 的贡献度;

f_3 ——端元 3 的贡献度;

δ_s ——受损区环境样品中金属同位素的 δ 值;

δ_1 ——端元 1 金属同位素的 δ 值;

δ_2 ——端元 2 金属同位素的 δ 值;

δ_3 ——端元 3 金属同位素的 δ 值;

C_s ——受损区环境样品中特征污染物的浓度, mg/kg 或 mg/L;

C_1 ——端元 1 的该种污染物浓度, mg/kg 或 mg/L;

C_2 ——端元 2 的该种污染物浓度, mg/kg 或 mg/L;

C_3 ——端元 3 的该种污染物浓度, mg/kg 或 mg/L。

C_1 、 C_2 、 C_3 来源于前期损害调查、污染调查, 或对用于同位素测试的样品同步进行污染物浓度测定得到。

对于铅, a)、b) 式中的 δ 用 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 等替代。

对于具有非质量分馏的元素，a)、b) 式中的 δ 用 Δ 替代。

c) 三个以上端元

当存在三个以上端元时，基于贝叶斯算法，通过常用的稳定同位素溯源混合模型计算不同端元贡献度。

10 报告编制

编制污染溯源分析报告，报告内容要求见附录 B。

附录 A
(资料性附录)

同位素溯源过程数据制图示意

A.1 同位素 δ 值和元素浓度数据二维散点图

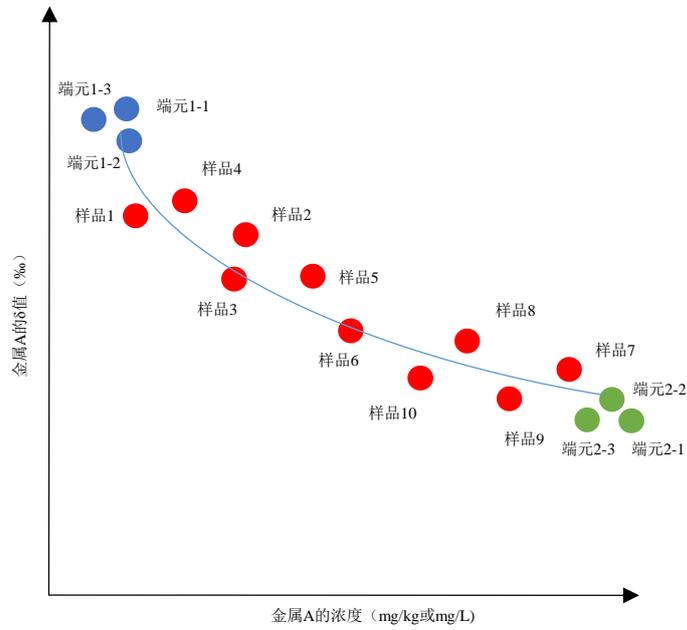


图 A.1 同位素 δ 值和污染物浓度数据二维散点图的第一种情况

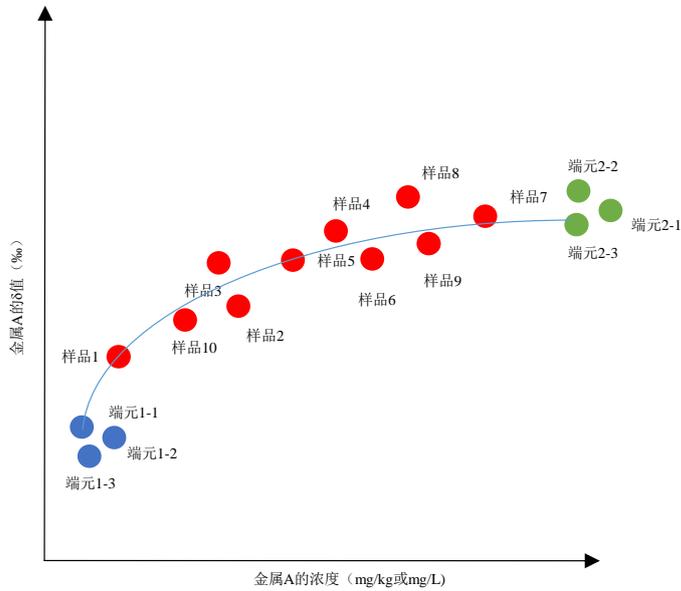


图 A.2 同位素 δ 值和污染物浓度数据二维散点图的第二种情况

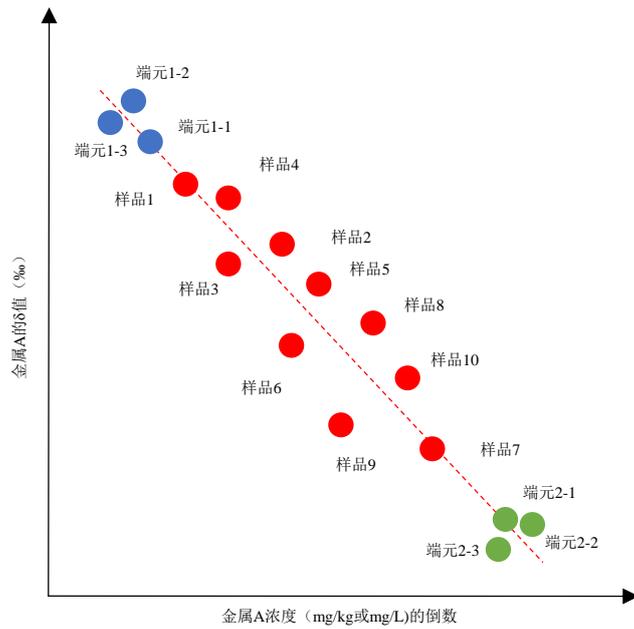


图 A.3 同位素 δ 值和污染物浓度倒数二维散点图

A.2 同位素 δ 值和两种元素浓度比值二维散点图

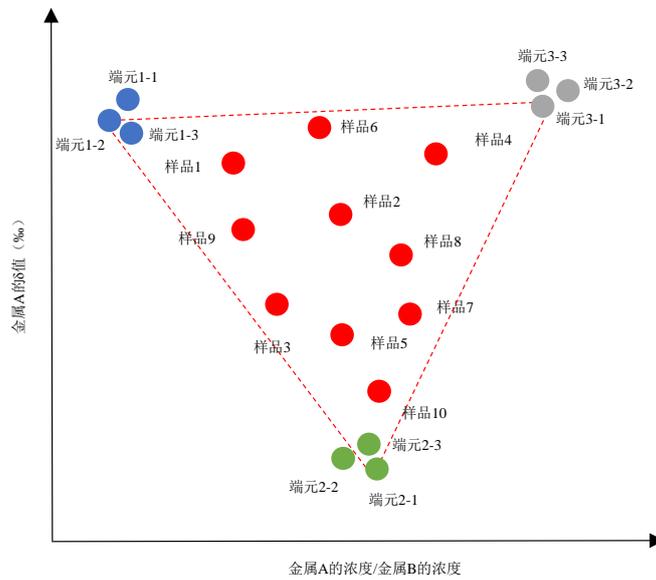


图 A.4 同位素 δ 值和两种元素浓度比值二维散点图

A. 3 两种铅同位素丰度比值二维散点图

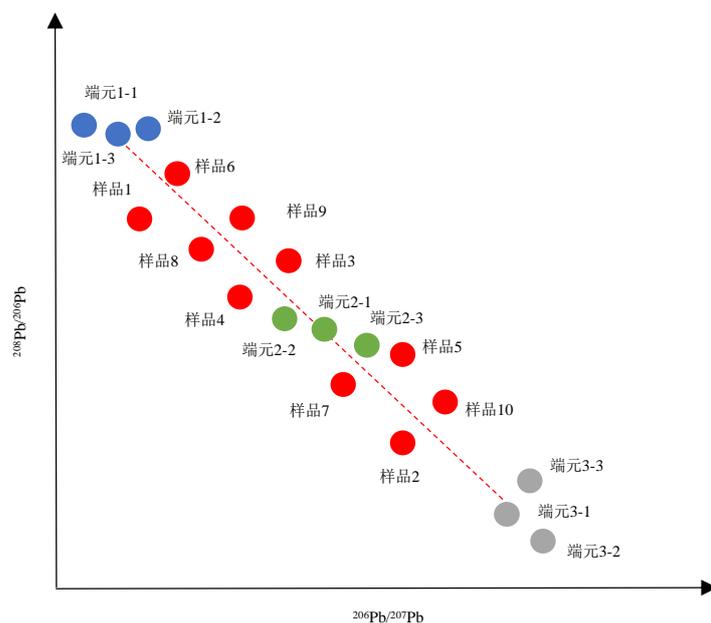


图 A. 5 两种铅同位素丰度比值二维散点图

A. 4 同位素 δ 值和非质量分馏 Δ 值二维散点图

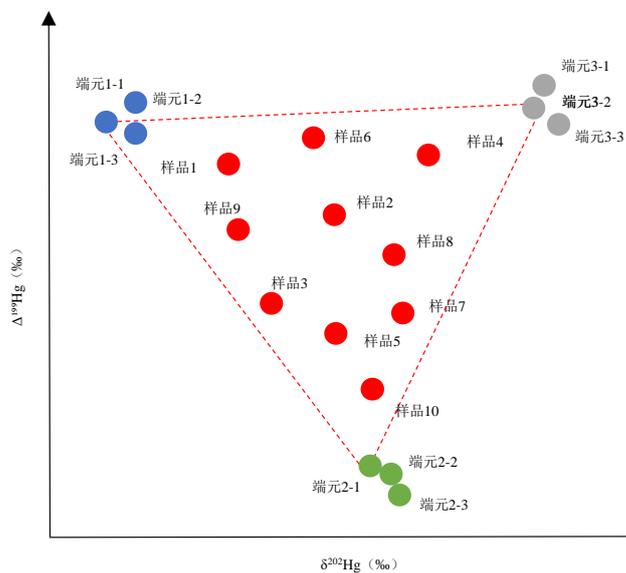


图 A. 6 同位素 δ 值和非质量分馏 Δ 值二维散点图

A. 5 不同元素的同位素 δ 值二维散点图

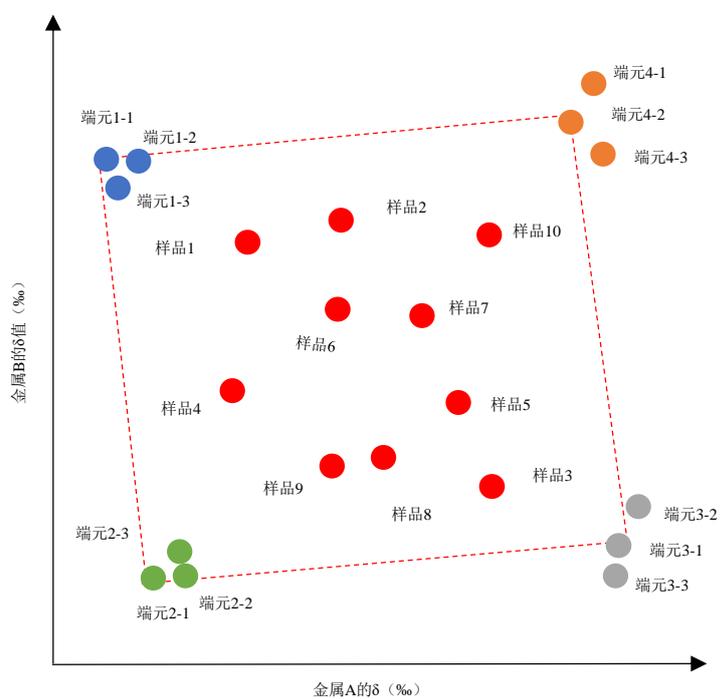


图 A. 7 不同元素的同位素 δ 值二维散点图

附录 B

(资料性附录)

应用金属同位素溯源方法进行污染溯源报告编制要求

B.1 工作背景

阐述生态环境损害事件的基本信息，包括发生时间、地点、起因、经过和主要损害指标等；描述事件发生地周围的自然环境信息、环境质量状况、潜在污染源基本情况等。

B.2 工作概况

B.2.1 工作目标

明确应用金属同位素溯源方法进行污染溯源的主要目标。

B.2.2 工作依据

写明应用金属同位素溯源方法进行污染溯源过程中所依据的法律法规和标准规范等。

B.2.3 工作程序

给出应用金属同位素溯源方法进行污染溯源分析的技术路线，明确每一步的工作流程。

B.3 样品采集与同位素组成测定过程及结果

详细介绍污染溯源布点采样范围和点位数量确定的依据，以及样品采集、保存、运输、实验室分析检测过程，并阐述全流程质量保证和质量控制措施和结果；给出同位素组成测定结果。

B.4 结果表征

阐述基于仪器给出的同位素丰度比值进行结果表征的过程，给出同位素丰度比值、 δ 、 Δ 等表征结果。

B.5 污染溯源过程及结论

阐述基于污染物浓度值、受损区环境样品同位素特征信息、不同端元同位素特征信息等数据绘制二维散点图的过程，给出二维散点图。描述潜在污染源与受损区环境样品同位素特征对比分析过程及结果。

B.6 贡献度分析过程及结论

给出根据受损区环境样品和不同端元同位素组成计算各端元对受损区环境样品中相关污染物的贡献度的过程和计算结果。

B.7 附件

在附件中给出利用同位素进行污染溯源的相关图表、数据、记录等，包括地形图、遥感影像图、水文地质图、采样点位布置图、调查记录表、样品检测报告、调查问卷、调查过程中产生的照片、参考文献资料等。