

团 体 标 准

T/GDSES XXXXX

水体悬浮颗粒 磷来源解析技术规范 随机方法 和磷形态指纹法

Suspended particulate in water bodies Source tracking on
phosphorus technical guidelines Stochastic and phosphorus
fractions fingerprint methods

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

目 次

前言	III
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语与定义	1
4 工作程序	4
5 悬浮颗粒磷来源样品采集方法	5
6 水体悬浮颗粒样品采集方法	6
7 磷形态的检测	6
8 水体悬浮颗粒磷溯源计算方法步骤	7
9 质量控制	8
10 结果报告	9
附录 A	10
附录 B	15
附录 C	16
附录 D	18

前言

本文件按照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》的规定起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东工业大学提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：广东工业大学、深圳大学。

本标准主要起草人：谭倩、洪念、刘安。

本文件首次制定。

引言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》等法律法规，追溯水体悬浮颗粒磷来源，从而有效管控水体中磷的污染，支撑改善水环境质量，在现有技术成果及实践经验基础上，制定本文件。

水体悬浮颗粒 磷来源解析技术规范 随机方法和磷形态指纹法

1 范围

本文件规定了基于磷形态的城市流域水体悬浮颗粒磷溯源的工作程序、样品采集、样品检测、溯源操作、结果记录和质量控制要求。

本文件适用于城市流域河流、湖泊、河涌等水体中悬浮颗粒磷的来源解析与结果记录。

本文件中的磷形态主要包括交换态磷（Ex-P）、铝结合态磷（Al-P）、铁结合态磷（Fe-P）、闭蓄态磷（Oc-P）、自生磷（Ca-P）、碎屑磷（De-P）和有机磷（POP）。

本文件中的悬浮颗粒磷来源主要包括道路沉积颗粒物（RDS）、雨/污水管网沉积物（SSDNS）、城区表层土壤（UTS）、河岸带表层土（RTS）、农田表层土壤（FTS）、自然河流底泥（NR-BS）和城市内河底泥（UR-BS）。

其他水环境颗粒物、其他磷形态及其他磷来源可参照本文件执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 11893-1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

HJ 493-2009 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ 494-2009 水质 采样技术指导

HJ 495-2009 水质 采样方案设计技术规定

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

悬浮颗粒磷 Suspended particulate phosphorus

悬浮在水体中并可被0.45 μm滤膜截留的颗粒物中所含的磷。

3.2

溯源 Source tracking

追溯水体悬浮颗粒态磷的排放源头。

3.3

随机方法 stochastic method

基于实测样品磷形态浓度数据的统计分布特征，随机生成大量水体悬浮颗粒和悬浮颗粒磷来源样品的模拟浓度数据，在满足化学质量平衡约束的条件下求解各来源贡献系数，并以多次随机抽样结果的统计分布表征溯源结果的统计模拟方法。

注：本文件中对来源指纹矩阵与受体浓度施加乘性对数正态噪声，按附录C.1随机生成浓度数据，按附录C.2采用两步法求解各来源的贡献系数并判别底泥源汇角色，按附录C.3折算各来源贡献率。

3.4

磷形态指纹 Phosphorus fraction fingerprint

不同磷形态及其相对丰度所构成的稳定、可量化的特征组合。本文件中指各种磷形态浓度组合及其在不同来源样品中的分布特征。

3.5

交换态磷 (Ex-P) Exchangeable phosphorus

弱吸附于颗粒物表面、可被1 mol/L MgCl_2 溶液提取的磷形态，是最易被生物利用的活性磷形态。

3.6

铝结合态磷 (Al-P) Aluminum-bound phosphorus

与铝的氧化物或氢氧化物结合、可被0.5 mol/L NH_4F 溶液提取的磷形态。

3.7

铁结合态磷 (Fe-P) Iron-bound phosphorus

与铁的氧化物或氢氧化物结合、可被 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液提取的磷形态，在还原条件下易释放。

3.8

闭蓄态磷 (Oc-P) Occluded phosphorus

被铁、铝氧化物胶膜包被闭蓄、可被 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 混合提取剂提取的磷形态。

3.9

自生磷 (Ca-P) Authigenic phosphorus

自生钙结合态磷（如磷灰石），可被 NaAc-HAc 缓冲液提取的磷形态。

3.10

碎屑磷 (De-P) Detrital phosphorus

赋存于碎屑矿物晶格中的钙结合态磷，可被1 mol/L HCl溶液提取的磷形态，性质稳定，难以释放。

3.11

有机磷 (POP) Particulate organic phosphorus

与有机质结合或以有机形态存在的磷，经550℃灼烧转化为无机磷后用1 mol/L HCl提取测定。

3.12

道路沉积颗粒物 Road deposited sediment

城市道路表面在非雨期累积的能被水滤式吸尘器吸取的颗粒物。

3.13

雨/污水管网沉积物 Stormwater / Sewage drainage network sediment

城市排水系统中，因污水/径流携带颗粒物沉降、滞留或再分配而在管道、检查井、雨水口、排水沟及相关附属设施内累积形成的沉积物。

3.14

城区表层土壤 Urban topsoil

城市区域表层土壤，受人类活动影响较大，磷形态组成与农业土壤存在显著差异。

3.15

河岸带表层土 Riparian topsoil

河流两岸缓冲带表层土壤，是农业面源磷进入水体的重要过渡带。

3.16

农田表层土壤 Farmland topsoil

农业耕作区域表层土壤，是农业面源磷污染的主要来源，通常含有较高的钙结合态磷和有机磷。

3.17

自然河流底泥 Natural river bed sediment

自然河流河床表层沉积物，其磷形态组成反映了流域长期的磷输入历史和内源释放潜力。

3.18

城市内河底泥 Urban river bed sediment

城市内河河床表层沉积物，是磷的重要储存库，可能作为“源”向水体释放磷，也可能作为“汇”接收沉降磷。

3.19

城市内河 Urban river

集水区主要在城市区域的水体

3.20

自然河流 Natural river

集水区的水文过程、河道形态和岸带环境以自然过程控制为主的河流水体。

4 工作程序

按照溯源方案制定、样品采集、样品检测、溯源计算、质量控制与结果记录的基本流程进行，如图 1 所示。

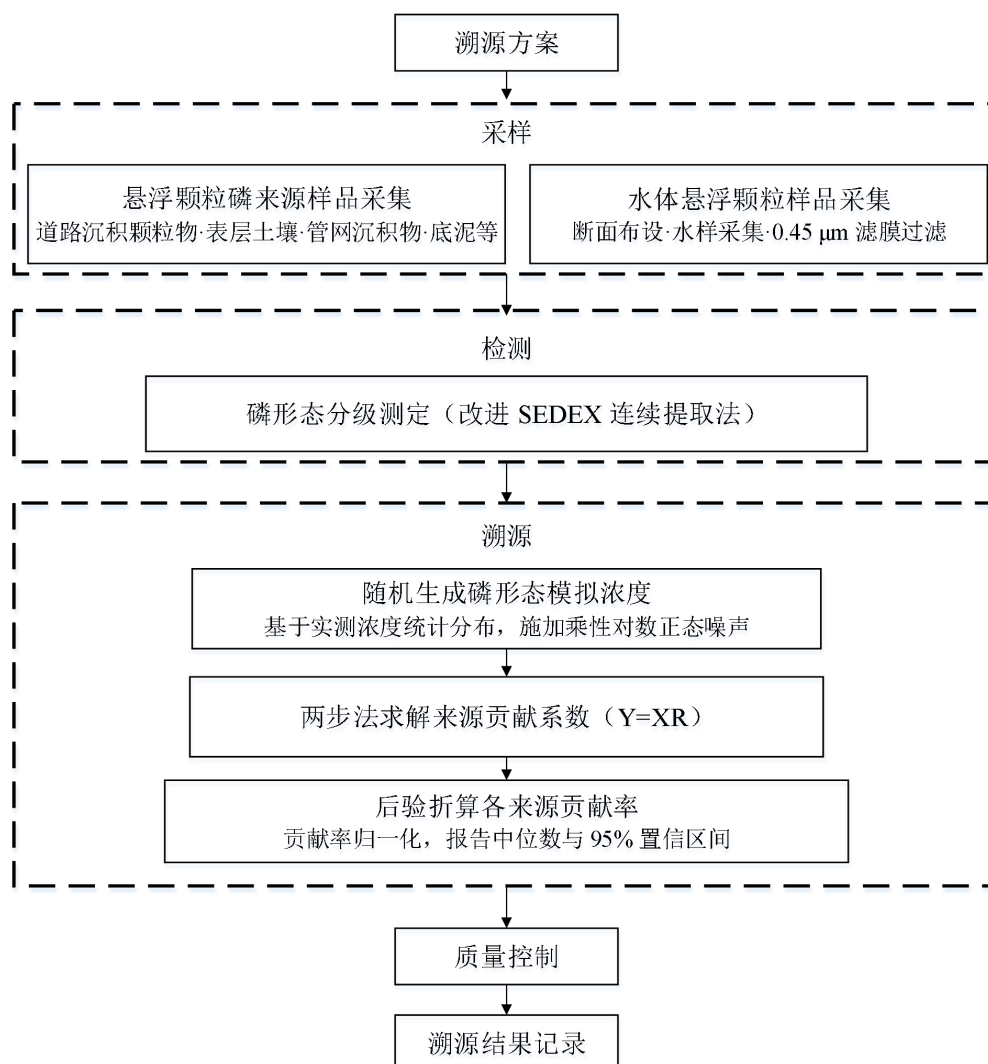


图 1 水体悬浮颗粒磷溯源流程图

5 悬浮颗粒磷来源样品采集方法

5.1 道路沉积颗粒物（RDS）样品

采用水滤式干湿吸尘器以湿法吸尘方式采集道路沉积颗粒物样品，采样设备可人工操作或机械自动操作。采样区域应布设在最外侧车道，每条道路框定至少3个面积为 $1.5\text{ m} \times 2\text{ m}$ 、距道路路牙 0.5 m 的采样点，采样点相距 $2\text{ m} \sim 2.5\text{ m}$ ；采样道路应覆盖工业区、商业区、住宅区等城市典型功能区，采样道路数量宜不少于10条。采样应在无雨雪天气、路面干燥条件下进行，距最近一次降雨应在7天以上。采样时针对单个采样点先吸尘至少三次，再将路面均匀喷湿（不形成径流）后再吸尘至少三次；将所有采样点的混合悬浊液转移至硬质玻璃或聚乙烯样品容器中，并冲洗吸尘器各部件至少三次，使沾附样品一并进入容器；样品现场封存并贴标签，标明路段名称、采样日期、干期天数等信息，采样前后拍照留存。每个样品湿重宜不小于 200 g 。

5.2 城区表层土壤（UTS）样品

采集城市流域水体周边城区表层土壤颗粒样品。采集深度为 $0\text{ cm} \sim 10\text{ cm}$ 的表层土壤；每个位点宜采集3个子样，子样间距 $3\text{ m} \sim 5\text{ m}$ ，混合形成该位点样品。土壤样品数量宜不少于10个，每个样品湿重宜不小于 200 g 。

5.3 河岸带表层土（RTS）样品

在河流两岸缓冲带采集表层土壤颗粒样品。采集深度为 $0\text{ cm} \sim 10\text{ cm}$ 的表层土壤；每个位点宜采集3个子样，子样间距 $3\text{ m} \sim 5\text{ m}$ ，混合形成该位点样品。土壤样品数量宜不少于10个，每个样品湿重宜不小于 200 g 。

5.4 农田表层土壤（FTS）样品

在农田耕作层采集表层土壤颗粒样品。采集深度为 $0\text{ cm} \sim 10\text{ cm}$ 的表层土壤；每个位点宜采集3个子样，子样间距 $3\text{ m} \sim 5\text{ m}$ ，混合形成该位点样品。土壤样品数量宜不少于10个，每个样品湿重宜不小于 200 g 。

5.5 雨/污水管网沉积物（SSDNS）样品

采集水体周边雨/污水管网沉积物颗粒样品。采样点应结合管网汇水范围、排口位置和水体补给关系布设，相邻采样点距离宜大于 100 m ；每类典型管网或排水分区样品数量宜不少于10个，每个样品湿重宜不小于 200 g 。

5.6 自然河流底泥（NR-BS）样品

采集城市流域中湖泊、河流等自然水体的底泥颗粒样品，采样方法可按照HJ 494-2009中的相关要求执行。相邻采样点距离宜大于100 m，每一种类型水体的底泥样品数量宜不少于10个，每个样品湿重宜不小于200 g。

5.7 城市内河底泥（UR-BS）样品

采集城市流域中河涌等城市内河水体的底泥颗粒样品，采样方法可按照HJ 494-2009中的相关要求执行。相邻采样点距离宜大于100 m，每一种类型水体的底泥样品数量宜不少于10个，每个样品湿重宜不小于200 g。

所有悬浮颗粒磷来源样品的采样时间、地点、坐标、样品类型、样品质量、保存方式和现场情况均应记录，记录表见附录A表A1。

6 水体悬浮颗粒样品采集方法

6.1 水体样品采集

采集城市流域中湖泊、河流、河涌等水体样品，采样方案设计可按照HJ 495-2009中的相关要求执行。采样点应覆盖上游、中游、下游、支流汇入口、排口影响区和典型水力条件区；相邻采样点距离宜大于100 m。每一种类型水体的采样点宜不少于20个，每个样品体积宜不少于35 L。

6.2 悬浮颗粒样品的获取

采用0.45 μm 滤膜过滤水样，截留在滤膜上并在80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干至恒重的固体物质即为悬浮颗粒样品。每个水体采样点获得的悬浮颗粒样品质量宜不小于1 g；质量不足时，应增加水样采集体积或合并同一采样点的平行过滤样品，并记录处理方式。

7 磷形态的检测

本文件中所有样品的磷形态测定宜采用经验证的改进SEDEX连续提取法。检测前应完成样品干燥、研磨、过筛、空白样和平行样准备；检测过程中应记录试剂批号、提取条件、离心条件、显色方法和仪器校准信息。具体测定步骤如下：

- 1) 交换态磷（Ex-P）：用万分之一天平称取0.3 g沉积物样品于100 mL聚乙烯离心管中，加入1 mol L^{-1} MgCl_2 溶液30 mL，室温下振荡2 h，转入5000 rpm离心机离心20 min，再用 30 mL去离子水同样提取2遍，合并提取液，提取液抽滤通过0.45 μm 滤膜，用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。
- 2) 铝结合态磷（Al-P）：Ex-P提取后残渣加入0.5 mol L^{-1} NH_4F 溶液30 mL，离心获取提取液，再以30 mL去离子水提一遍，合并提取液，提取液抽滤通过0.45 μm 滤膜，用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。

- 3) 铁结合态磷 (Fe-P) : Al-P提取后残渣加入 0.1 mol L^{-1} NaOH- 0.5 mol L^{-1} Na_2CO_3 溶液30 mL, 室温下振荡4 h, 转入5000 rpm离心机离心10 min, 倾出上层清液于塑料离心管中, 再以30 mL去离子水提一遍, 合并提取液, 提取液抽滤通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。
- 4) 闭蓄态磷 (Oc-P) : Fe-P提取后残渣加入 0.3 mol L^{-1} $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 1 mol L^{-1} NaHCO_3 及0.675 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 配成的混合提取剂24 mL, 搅拌15 min后再加入 0.5 mol L^{-1} NaOH溶液6 mL, 室温下振荡8 h, 转入5000 rpm离心机离心10 min, 倾出上层清液于塑料离心管中, 再以30 mL去离子水提一遍, 合并提取液, 提取液抽滤通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。
- 5) 自生磷 (Ca-P) : Oc-P提取后残渣加入 1 mol L^{-1} NaAc-Hac缓冲液30 mL, 室温下振荡6 h, 转入5000 rpm离心机离心10 min, 倾出上层清液于塑料离心管中, 再以30 mL 1 mol L^{-1} MgCl_2 提取一次, 然后以30 mL 去离子水提取一遍, 合并提取液, 提取液抽滤通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。
- 6) 碎屑磷 (De-P) : Ca-P提取后残渣加入 1 mol L^{-1} HCl溶液30 mL, 室温下振荡16 h, 转入5000 rpm离心机离心10 min, 倾出上层清液于塑料离心管中, 再以30 mL去离子水提一遍, 合并提取液, 提取液抽滤通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。
- 7) 有机磷 (POP) : De-P提取后残渣转移到坩埚中, 烘干, 马弗炉中 550°C 灼烧2 h, 冷却后加入 1 mol L^{-1} HCl溶液30 mL, 室温下振荡16 h, 提取液抽滤通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 用移液枪取10 mL上清液用GB 11893-1989测定磷含量。

样品检测结果记录表见附录A表A2和附录B表B2; 检测质量控制记录应与原始数据一并归档。

8 水体悬浮颗粒磷溯源计算方法步骤

8.1 一般要求

水体悬浮颗粒磷溯源基于随机方法与磷形态指纹的化学质量平衡原理开展核算, 可通过手动计算或通用计算工具、程序软件完成, 本文件不限定具体计算载体与专用软件。

溯源全过程应满足本文件规定的输入规则、参数设置要求、计算约束条件、结果验证逻辑、输出规范及质量控制准则, 任意符合本文件技术要求的计算方式, 均可用于水体悬浮颗粒磷溯源分析。

附录C提供了计算方法和原理。

8.2 数据准备与导入

开展溯源计算前, 应整理完善水体悬浮颗粒样品及悬浮颗粒磷来源样品检测数据, 核心数据包含样品编号、样品类型、来源类别、各磷形态浓度, 浓度单位统一采用 mg/kg 。

水体悬浮颗粒样品数据应与附录B检测记录一致，悬浮颗粒磷来源样品数据应与附录A检测记录一致，确保原始数据真实、完整、可溯源。

8.3 计算参数设置

根据研究区污染特征确定溯源计算参数，可自主设定参与溯源的磷形态种类、来源类别、随机抽样次数及化学质量平衡误差控制参数（RMSRE阈值）。

常规溯源磷形态包含Ex-P、Al-P、Fe-P、Oc-P、Ca-P、De-P和POP；可根据样品量和检测质量，选择其中部分形态参与计算。

8.4 溯源计算要求

基于随机方法与磷形态指纹法，核算各类来源对水体悬浮颗粒磷的贡献。计算分两步进行：第一步在全部来源贡献系数 $R \in [0,1]$ 的约束下随机求解，根据底泥贡献系数中位数判定底泥角色（源/汇/中性）；当底泥判定为汇或中性时进入第二步，将底泥贡献系数放宽至 $R \in [-1,1]$ 重新求解。贡献率按后验方式计算并归一化，各来源贡献率总和为100%；外源贡献系数应不小于0，底泥贡献系数可为负（ $R < 0$ 表示底泥为汇， $R > 0$ 表示底泥为源）。

手动核算或工具计算均需严格遵循上述计算逻辑与约束条件，保证计算结果合规有效。

8.5 结果验证

以均方根相对误差（RMSRE）评价模型拟合程度，并通过磷形态指纹特征比对完成溯源结果验证，对比分析水体悬浮颗粒样品与来源样品的磷形态组成匹配性。验证重点包含磷形态浓度组合特征、来源指纹分布特征、RMSRE分布与随机计算结果稳定性等内容，判定溯源结果的合理性与准确性。当RMSRE超过预设阈值（如0.60），或来源贡献结果在随机计算中不稳定时，应重新检查输入数据、来源类型划分、参与计算的磷形态和参数设置，并在结果报告中说明。

9 质量控制

9.1 数据完整性核查

溯源计算前应核查：磷形态名称与符号统一、浓度单位统一为mg/kg、样品编号与附录A/B记录一致；对缺失值、低于检出限的数据应剔除或标注；对异常值（如偏离均值 ± 3 倍标准差）应复核原始检测记录后决定剔除或保留。

9.2 计算约束核查

溯源结果应满足：外源贡献系数不小于0；各来源贡献率归一化后总和为100%；化学质量平衡均方根相对误差RMSRE<0.60（见附录C.2）。不满足约束的计算结果应剔除，不得用于溯源分析。

9.3 结果不确定度与置信度分析

随机抽样有效（满足9.2约束）的接受次数应不少于1000次；各来源贡献率应报告中位数及95%置信区间（第2.5与第97.5百分位数）；应统计并报告RMSRE的分布（均值、最大值）；置信区间过宽（如区间宽度超过中位数的50%）时，应增加来源样品数量或增补特征磷形态后重新计算。

9.4 结果合理性验证

按8.5进行磷形态指纹特征比对；溯源结果（含底泥源汇角色判定）应与采样区域的产业结构、土地利用、水文情势等定性认知一致，明显背离时应复查数据与参数设置。

10 结果报告

来源解析报告的内容参照附录D的要求。

附录 A

(规范性附录)

不同形态磷来源样品采集和检测记录

表 A1 不同形态磷来源样品采集记录表

编号	来源样品种类	采样时间	采样地点	坐标	采样员	备注
CT1	道路沉积颗粒物 (RDS)					
CT2	道路沉积颗粒物 (RDS)					
CT3	道路沉积颗粒物 (RDS)					
CT4	道路沉积颗粒物 (RDS)					
CT5	道路沉积颗粒物 (RDS)					
.....						
UTS1	城区表层土壤 (UTS)					
UTS2	城区表层土壤 (UTS)					
UTS3	城区表层土壤 (UTS)					
UTS4	城区表层土壤 (UTS)					
UTS5	城区表层土壤 (UTS)					
.....						
RTS1	河岸带表层土 (RTS)					
RTS2	河岸带表层土 (RTS)					
RTS3	河岸带表层土 (RTS)					
RTS4	河岸带表层土 (RTS)					
RTS5	河岸带表层土 (RTS)					
.....						
FTS1	农田表层土壤 (FTS)					
FTS2	农田表层土壤 (FTS)					
FTS3	农田表层土壤 (FTS)					
FTS4	农田表层土壤 (FTS)					
FTS5	农田表层土壤 (FTS)					
.....						
SSDNS	雨/污水管网沉积物 (SSDNS)					

1						
SSDNS 2	雨/污水管网沉积物（SSDNS）					
SSDNS 3	雨/污水管网沉积物（SSDNS）					
SSDNS 4	雨/污水管网沉积物（SSDNS）					
SSDNS 5	雨/污水管网沉积物（SSDNS）					
.....						
NR-BS1	自然河流底泥（NR-BS）					
NR-BS2	自然河流底泥（NR-BS）					
NR-BS3	自然河流底泥（NR-BS）					
NR-BS4	自然河流底泥（NR-BS）					
NR-BS5	自然河流底泥（NR-BS）					
.....						
UR-BS1	城市内河底泥（UR-BS）					
UR-BS2	城市内河底泥（UR-BS）					
UR-BS3	城市内河底泥（UR-BS）					
UR-BS4	城市内河底泥（UR-BS）					
UR-BS5	城市内河底泥（UR-BS）					
.....						

表 A2 不同形态磷来源样品检测结果记录表

编号	来源样品种类	样品质量 (kg)	检测结果 (mg/kg)							检测 员	备注
			Fe- P	Ex- P	Al- P	Oc- P	Ca- P	De- P	POP		
CT1	道路沉积颗粒物 (RDS)										
CT2	道路沉积颗粒物 (RDS)										

CT3	道路沉积颗粒物 (RDS)										
CT4	道路沉积颗粒物 (RDS)										
CT5	道路沉积颗粒物 (RDS)										
.....											
UTS 1	城区表层土壤 (UTS)										
UTS 2	城区表层土壤 (UTS)										
UTS 3	城区表层土壤 (UTS)										
UTS 4	城区表层土壤 (UTS)										
UTS 5	城区表层土壤 (UTS)										
.....											
RTS 1	河岸带表层土 (RTS)										
RTS 2	河岸带表层土 (RTS)										
RTS 3	河岸带表层土 (RTS)										
RTS 4	河岸带表层土 (RTS)										
RTS 5	河岸带表层土 (RTS)										
.....											
FTS 1	农田表层土壤 (FTS)										
FTS 2	农田表层土壤 (FTS)										

FTS 3	农田表层土壤 (FTS)										
FTS 4	农田表层土壤 (FTS)										
FTS 5	农田表层土壤 (FTS)										
.....											
GW1	雨/污水管网沉 积物 (SSDNS)										
GW 2	雨/污水管网沉 积物 (SSDNS)										
GW 3	雨/污水管网沉 积物 (SSDNS)										
GW 4	雨/污水管网沉 积物 (SSDNS)										
GW 5	雨/污水管网沉 积物 (SSDNS)										
.....											
NR- BS1	自然河流底泥 (NR-BS)										
NR- BS2	自然河流底泥 (NR-BS)										
NR- BS3	自然河流底泥 (NR-BS)										
NR- BS4	自然河流底泥 (NR-BS)										
NR- BS5	自然河流底泥 (NR-BS)										

.....											
UR- BS1	城市内河底泥 (UR-BS)										
UR- BS2	城市内河底泥 (UR-BS)										
UR- BS3	城市内河底泥 (UR-BS)										
UR- BS4	城市内河底泥 (UR-BS)										
UR- BS5	城市内河底泥 (UR-BS)										
.....											

附录 B

(规范性附录)

城市流域水体悬浮颗粒采样及检测结果记录表

表 B1 城市流域悬浮颗粒采样记录表

编号	河段名称	地理坐标	采样时间	天气	采样员	备注
1						
2						
3						
4						
5						
6						
.....						

表 B2 城市流域水体悬浮颗粒检测结果记录表

编号	样品质量 (kg)	检测结果 (mg/kg)							检测员	备注
		Fe-P	Ex-P	Al-P	Oc-P	Ca-P	De-P	POP		
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
.....										

附录 C

(规范性附录)

水体悬浮颗粒磷溯源方法

C.1 随机生成受体样品和来源样品的磷形态浓度

基于受体样品和各来源样品磷形态浓度的实测数据，以其统计分布特征为基础，对来源指纹矩阵 X （ m 种磷形态 $\times n$ 个来源）与受体浓度向量 Y 施加乘性对数正态噪声，随机生成大量模拟浓度数据，表示为：

$$X_{ij} = X_{ij} \cdot e^{\eta \varepsilon_{ij}}, Y_i = Y_i \cdot e^{\eta \varepsilon_i}, \varepsilon \sim N(0,1)$$

其中， X_{ij} 为第 j 种来源样品第 i 种磷形态的平均浓度； Y_i 为受体样品第 i 种磷形态的平均浓度； η 为噪声比例系数（宜取0.05）； ε 为标准正态分布随机数； m 为参与溯源的磷形态个数； n 为来源种类个数。“ $\sim$ ”表示“服从……分布”， $\varepsilon \sim N(0,1)$ 即 ε 服从均值为0、方差为1的标准正态分布

C.2 来源贡献系数求解与底泥源汇判别

水体悬浮颗粒磷的化学质量平衡关系表示为：

$$Y = XR$$

其中， $Y=[y_i]_{m \times 1}$ 是受体样品的磷形态浓度向量， m 为磷形态个数， $i=1, 2, \dots, m$ ； $X=[x_{ij}]_{m \times n}$ 是来源样品的磷形态指纹矩阵， n 为来源种类个数， $j=1, 2, \dots, n$ ； $R=[r_j]_{n \times 1}$ 是各来源的贡献系数向量。贡献系数不设置总和为1的约束，当其总和明显小于1时，提示可能存在未列入的未知来源。

采用两步法求解贡献系数。第一步将全部来源的贡献系数约束在[0,1]区间，采用全局优化算法最小化加权相对均方误差目标函数：

$$J(R) = \frac{\sum_{i=1}^m w_i \left(\frac{(XR)_i - Y_i}{\max(|Y_i|, \varepsilon_0)} \right)^2}{\sum_{i=1}^m w_i}$$

其中， w_i 为第 i 种磷形态的权重（默认取1）； ε_0 为防止除零的小量。拟合优度以均方根相对误差 $RMSRE=\sqrt{J}$ 表示，当 $RMSRE<0.60$ 时认为模拟浓度满足化学质量平衡，记录对应的贡献系数。

第二步进行底泥源汇判别：设底泥为第 s 种来源， θ 为角色判别阈值（宜取0.02~0.05）。若第一步解中 $R_s>\theta$ ，判别底泥为“源”，直接采用第一步解；若 $R_s \leq \theta$ ，则仅将底泥贡献系数的约束放宽至[-1,1]，其余来源仍保持[0,1]，重新求解；第二步解中 $R_s \leq \theta$ 判别底泥为“汇”， $R_s>\theta$ 判别为“源”， $|R_s| \leq \theta$ 判别为“中性”。

对受体浓度与来源指纹矩阵施加随机扰动并重复上述求解，收集满足 $RMSRE$ 阈值的接受解，直至接受解数量达到目标值；以接受解集合统计各来源贡献系数的中位数及第2.5、第97.5百分位数，作为点估计与95%置信区间。

C.3 各来源贡献率计算

各来源对水体悬浮颗粒磷的贡献率按后验方式折算，表示为：

$$C_j = \frac{R_j i = 1_m X_{ij}}{i = 1_m (XR)_i}$$

其中， C_j 为第 j 种来源的贡献率；分子为该来源贡献的磷形态总量，分母为受体磷形态总量。各来源贡献率归一化后总和为100%；底泥判别为“汇”时其贡献率可为负值，表示对磷的净吸收。

附录 D

(规范性附录)

水体悬浮颗粒磷来源解析结果报告

来源解析报告建议按以下内容编写，可根据当地情况适当增减报告内容。

D.1 前言

简述任务来源，监测和解析任务实施单位，来源解析区域、时间等简要说明。

D.2 总论

D.2.1 自然条件

包括地理位置、气象条件、降雨径流、河流水动力条件、水力停留时间等自然因素对水体悬浮颗粒磷输移-沉积-释放过程的影响等。

D.2.2 社会经济发展情况

包括社会发展情况、经济增长、城市建设、人口分布、土地利用类型（商业区、工业区、居住区、农田）等。

D.2.3 磷污染源分布情况

本地及对当地影响较大的城市面源、农业面源、集中式排放源及底泥内源的磷排放特征及排放量分析；研究区重点源磷排放情况及其它区域磷输入情况等。

D.3 来源解析内容与方法

D.3.1 污染源预判

根据当地悬浮颗粒磷来源的特征，预判及确定纳入来源解析的来源种类。

D.3.2 监测点位的选择与布设

包括不同水体类型（河流、湖泊、河涌）及上、中、下游断面悬浮颗粒监测点位等的分布情况，以点位图或表形式表述。

D.3.3 样品的采集与保存

包括样品的采集时间、采集周期、每次采样的样品数和总样品数、样品保存情况、质量保证与质量控制措施等。

D.3.4 污染源的采集与保存

包括悬浮颗粒磷来源样品（如道路沉积颗粒物、雨/污管网沉积物、城区表层土壤、河岸带表层土、农田表层土壤、自然河流底泥、城市内河底泥等）的种类、数量等采集情况。

D.3.5 磷形态检测分析

根据本标准的要求进行水体悬浮颗粒样品和来源样品中磷形态含量分析。

D.3.6 来源解析方法

根据本标准的方法进行水体悬浮颗粒磷的来源解析。

D.3.7 来源解析结果记录

根据解析结果，绘制各来源对水体悬浮颗粒磷的贡献率表，样表见附录表D。

D.4 水体磷污染防治对策

根据水体悬浮颗粒磷的来源解析结果及底泥源汇角色判定，提出磷污染防治措施并对其治理效果进行评估；底泥判定为“源”的河段宜考虑内源治理（底泥疏浚、原位钝化等），底泥判定为“汇”或以外源输入为主的河段宜以削减外源输入为主，为政府对水体磷污染的有效防治提供决策依据。

表 D 水体悬浮颗粒磷溯源结果记录表

水体样品采集区域					水体样品个数			
污染源种类	道路沉积颗粒物 (RDS)	城区表层土壤 (UTS)	河岸带表层土 (RTS)	农田表层土壤 (FTS)	雨/污管网沉积物 (SSDNS)	自然河流底泥 (NR-BS)	城市内河底泥 (UR-BS)	
颗粒质量贡献								
Fe-P								
Ex-P								
Al-P								
Oc-P								
Ca-P								
De-P								
POP								