

ICS

**T/CAQI**  
**中国质量检验协会团体标准**

T/CAQI —2019

**城镇给水综合毒性在线监测设备  
通用技术规则**

General Technical Provision for Comprehensive Toxicity On-line  
Monitoring Equipment of Urban Water Supply

2019 --发布

2019- -实施

中国质量检验协会 发布



## 目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 性能指标.....	2
5 技术要求.....	4
5.1 通用要求.....	4
5.2 外观要求.....	4
5.3 结构要求.....	4
5.4 智能化要求.....	5
6 其他.....	5
附录 A.....	6
待扩展/增加的其他综合毒性水质在线监测仪.....	6
附录 B.....	7
发光细菌法综合毒性水质在线监测仪性能指标试验方法.....	7
附录 C.....	10
鱼类行为法综合毒性在线监测仪性能指标试验方法.....	10
附录 D.....	12
微生物燃料电池法综合毒性水质在线监测仪性能指标试验方法.....	12

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》规则起草。

本标准由山东省城市供排水水质监测中心提出。

本标准由中国质量检验协会水环境工程技术与装备专业委员会归口。

本标准主要起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、杭州绿洁环境科技股份有限公司、山东师范大学、深圳市水务科技有限公司、北京雪迪龙科技股份有限公司、济南水务集团有限公司。

本标准主要起草人：

# 城镇给水综合毒性在线监测设备通用技术规则

## 1 范围

本标准规定了综合毒性在线监测设备的术语与定义、应用范围、性能指标、技术要求等内容。

本标准适用于城镇给水综合毒性在线监测设备的制造、应用选型、性能检验及验收。

## 2 规范性引用文件

适用于本文件。凡是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/T 17626.2 电磁兼容 试验和测量技术 静电放电抗扰度试验

GB/T 17626.4 电磁兼容 试验和测量技术 电快速瞬变脉冲群抗扰度试验

GB/T 17626.5 电磁兼容 试验和测量技术 浪涌（冲击）抗扰度试验

GB 4793.1 测量、控制和实验室用电气设备安全通用要求

GB/T 6587 电子测量仪器通用规范

GB/T 13306 标牌

GB 4208 外壳防护等级

GB/T 13384 机电产品包装通用技术条件

DB44/T 1946 生物毒性水质自动在线监测仪技术要求发光细菌法

JJF 1001 通用计量术语及定义技术规范

CJJT 271 城镇供水水质在线监测技术标准

ISO 11348 Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 水质综合毒性在线监测设备 on-line monitoring equipment for comprehensive toxicity of water quality

能够实时在线监测水质综合毒性的设备，可快速检测水中污染物的综合毒性指标，对于水质污染事件有快速高效的早期预警作用。

### 3.2 发光细菌法 Luminescent bacteria

一种以待测水样对发光细菌发光强度的影响程度来反映水质综合毒性的方法。

### 3.3 鱼类行为法 behavior responses of fish

通过跟踪解析鱼类的运动速度，运动高度，转弯次数，平均距离，分散维数，分散度等运动行为或行为强度参数来反映水质综合毒性的方法。

#### 3.4 微生物燃料电池法 microbial fuel cells

一种以待测水样对微生物燃料电池中产电细菌产电效应的影响程度来反映水质综合毒性的方法。

#### 3.5 抑制率 inhibition rate

在规定条件下，待测水样与受试细菌接触后，细菌发光强度或产电量变化的百分比。

#### 3.6 零点漂移 zero drift

以新制备的去离子水或蒸馏水为试样连续测试，综合毒性在线监测设备的指示值在一定时间内变化的幅度。

#### 3.7 标样核查 verification of standard samples

以已知浓度的标准样品作为参比毒物，检测设备毒性响应值，根据测量结果判定设备工作状态是否正常。

#### 3.8 毒性单位 toxicity unit (TU)

用鱼类作为试验生物测定毒物在 24h、48h、72h 或 96h 后引起受试鱼类群体中 50% 鱼类致死的浓度命名为一个毒性单位 TU，采用毒性单位 TU 表示毒性大小。本标准以 48h 的半数致死浓度表示一个毒性单位 TU。

#### 3.9 响应时间 response time

在线监测设备测定样品时由初始值到达最终稳定值所用的时间。

#### 3.10 半数效应浓度 50% effect concentration ( $EC_{50}$ )

半数效应浓度 (50% effect concentration,  $EC_{50}$ ) 是指能引起 50% 毒性效应的浓度。本标准中指发光细菌发光效应或产电量抑制达到 50% 时毒性物的浓度。

#### 3.11 灵敏度 sensitivity

针对鱼类行为法指对单位浓度待测样品变化所产生的响应量的变化程度。基于毒性效应浓度及响应时间进行表征。

#### 3.12 平均无故障运行时间 mean time between failure

综合毒性在线监测仪相邻两次故障之间的平均工作时间，以“MTBF”表示，单位：h。

#### 3.13 毒性效应浓度 concentration of effect toxicity ( $C_{et}$ )

导致受试生物不同行为毒性效应的污染物浓度。

### 4 性能指标

按照受试生物类型的不同，水质综合毒性在线监测设备可分为微生物类、单细胞藻类、软体动物类、节肢动物类和鱼类等类型（附录 A）。结合城镇给水需求，本通则拟首先以发

光细菌法、鱼类行为法和微生物燃料电池法三种类型为代表进行制定。

发光细菌类、鱼类行为法（生物行为传感器法和运动行为图像解析法）和微生物燃料电池法三种类型的水质综合毒性在线监测设备相关性能指标应满足表 1 的要求，具体试验方法见本标准附录 B~附录 D。

表1 综合毒性水质在线监测设备性能指标

项目	发光细菌类	鱼类		微生物燃料电池
		生物行为 传感器法	运动行为 图像解析法	
受试生物	发光细菌	斑马鱼、青鳉鱼、稀有鮎鲫等		产电细菌
测量参数	抑制率	行为强度	个体行为（速度、高度、转次）、群体行为（数目、分散度、分形维数、平均距离）	产电抑制率
测量范围	-100%~100%	—	—	-100%~100%
测量时间	5min, 15min, 30min 按需设定	—	—	2min-60min 按需设定
空白对照通道数量	≥1	—	—	1
EC <sub>50</sub>	≤3.0mg/L 硫酸锌（以 Zn <sup>2+</sup> 计）	—	—	≤10 mg/L 硫酸铜（以 Cu <sup>2+</sup> 计）
零点漂移	（24h）： ±5%	（24h）：±10%	（24h）：±10%	（24h）：±10%
标样核查	20%~80%	20%~80%	20%~80%	≥30%
温度控制	菌种贮存单元 控温精度： ≤±0.5℃；反应 模块控温精度： ≤±1℃	温控误差：±1℃	温控误差：±1℃	温控误差：±2℃
灵敏度	—	1TU>C <sub>et</sub> ≥0.05TU, RT<48 h		—
		10TU>C <sub>et</sub> ≥1TU, RT<2 h		
		C <sub>et</sub> ≥10TU, RT<0.1h		
受试生物更换频率	7d~14d	30d	15d	无需更换

平均无故障运行时间

 $\geq 720\text{h}$ 

## 5 技术要求

### 5.1 通用要求

- 5.1.1 温度环境的能力，湿度环境的能力，抗振动性能应符合 GB/T 6587 的要求。
- 5.1.2 抗电磁干扰能力应符合 GB/T 17626.2、GB/T 17626.4、GB/T 17626.5 的有关要求。
- 5.1.3 监测设备应符合 GB 4793.1 的相关规定，仪器的电源进线与机壳（接地端）之间的绝缘电阻应不小于  $20\text{M}\Omega$ 。
- 5.1.4 应设有漏电保护装置和过载保护装置。
- 5.1.5 应具有良好的接地端口。

### 5.2 外观要求

- 5.2.1 监测设备应标识产品铭牌，铭牌标识应符合 GB/T 13306 的要求。
- 5.2.2 监测设备显示器无污点、损伤，显示器显示部分的字符均匀、清晰，显示屏幕无暗角、黑斑、彩虹、气泡、闪烁等现象，显示屏说明功能的文字、符号和标志端正。
- 5.2.3 监测设备机箱外壳表面无裂纹、变形、污浊、毛刺等现象，表面无腐蚀、生锈、脱落及磨损现象。

### 5.3 结构要求

机构合理，产品组装坚固，零部件紧固无松动。在正常的运行状态下，可平稳工作，无安全危险。各零部件不易产生机械、电路故障，构造无安全危险。具有不因水的浸湿、结露等而影响自动分析仪运行的性能。便于维护、检测作业，无安全危险。水质综合毒性在线监测设备主要由进样单元、受试生物贮存单元、检测单元、控制单元等单元组成。

#### 5.3.1 进样单元

进样单元使用的管路应耐磨且不易变形，具有抗腐蚀性。

#### 5.3.2 受试生物贮存单元

受试生物贮存单元具有温度控制功能，通过温度控制保证受试生物生理活性。

#### 5.3.3 检测单元

检测单元应易于安装和清洗，能将产生的信号稳定的传输至显示记录单元。

#### 5.3.4 控制单元

- a. 应具有报警功能，可根据不同水质背景设置不同报警限值；
- b. 应具有异常信息记录、反馈功能；
- c. 应具备仪器运行状态记录功能；



d. 应具备意外断电且再度通电后自动排出断电前正在测试的待测物质和试剂，自动清洗各通道并复位到重新开始测试状态的功能；

e. 应具有远程操作和远程管理功能。

#### 5.4 智能化要求

##### 5.4.1 数据分析

a. 应具有数据和运行日志采集、存储、处理、显示和输出等功能；

b. 应能存储 12 个月的原始数据和运行日志；

c. 应具备图、表数据显示功能，便于数据分析和二次开发；

d. 应具备标样自动核查功能，系统能自动定期用空白样和标样进行核查，验证仪器工作是否正常。

##### 5.4.2 水质评估

应具备水质评估功能，对本地水样测试正常范围内数据进行分析，建立水样背景数据。参考背景值对当前数据采集、分析，得出毒性指数，并发出不同颜色等级的报警信号，对该报警等级予以评估。

##### 5.4.3 报警预警

仪器应具备可显示分为“正常”、“预警”、“危险”三级预警信号的功能，当水质参数异常时，主界面提供预警响应，系统将自动保存报警时间内的参数数据，以便分析。出现报警后不影响下一次分析。

#### 6 其他

6.1 水质综合毒性自动在线监测设备的使用说明书应符合 GB 9969 的相关规定。

6.2 应定期对水质综合毒性自动在线监测设备进行标样核查，确保受试生物正常工作。标样核查结果不符合规定时，应更换对设备进行维护或更换受试生物。发光细菌法和鱼类行为法水质综合毒性自动在线监测设备推荐核查周期为 7-10 天，微生物燃料电池法水质综合毒性自动在线监测设备推荐核查周期为 15 天。

附录 A  
(资料性附录)

待扩展/增加的其他综合毒性水质在线监测仪

除本通用规则在本版本中详细介绍的综合毒性水质在线监测仪以外，国内外尚有其他多种综合毒性水质在线监测仪。本通则拟首先以发光细菌类、鱼类行为法（生物行为传感器法和运动行为图像解析法）和微生物燃料电池法为代表，不排除后期通过制定其他监测系统的技术规程。

从测试方法类型角度划分，综合毒性在线监测设备主要有发光类、行为类、新陈代谢类和生物电类四个主要类型。从受试生物类型分，综合毒性水质在线监测仪主要有微生物类、单细胞藻类、软体动物类、节肢动物类和鱼类。其中，结合城镇给水需求，采用微生物为受试生物的可选择微生物燃料电池法为代表，以单细胞藻类为受试生物的可选择藻类荧光分析方法为代表，以软体动物为受试生物的可选择开闭合分析系统为代表，以节肢动物为受试生物的可选择行为分析传感系统，以鱼类为受试生物的可选择行为分析传感系统和心电分析系统为代表。

附 录 B  
(资料性附录)

发光细菌法综合毒性水质在线监测仪性能指标试验方法

B.1 试验条件

试验条件应满足下列要求:

- a. 环境温度: 5℃~45℃。
- b. 环境相对湿度: ≤85%。
- c. 电源电压: (220±22) VAC。
- d. 电源频率: (50±0.5) HZ。

B.2 发光抑制率计算

- a. 根据测量的发光强度, 使用公式 (A.2.a) 计算 CF 值 (以校正因子  $f_{kt}$  替代)。该因子用于校正所有样品的初始发光强度  $I_0$ , 将发光细菌本身随环境产生的发光强度变化扣除。

$$f_{kt} = I_{kt} / I_{ko} \dots\dots\dots (B.2.a)$$

式中:

$t$  ——反应时间, 5min, 15min, 30min 可选;

$f_{kt}$  ——环境校正因子, 即 CF 值;

$I_{kt}$  ——空白对照的终止发光强度;

$I_{ko}$  ——空白对照的初始发光强度。

- b. 计算样品初始发光强度  $I_0$  的校正值得  $I_{ct}$ :

$$I_{ct} = I_0 \cdot f_{kt} \dots\dots\dots (B.2.b)$$

式中:

$I_{ct}$  ——样品初始发光强度的校正值得;

$I_0$  ——样品初始发光强度;

$f_{kt}$  ——环境校正因子, 即 CF 值。

- c. 使用公式 (A.2.c) 计算样品的发光抑制率  $H_t$ :

$$H_t = \frac{I_{ct} - I_t}{I_{ct}} \times 100\% \dots\dots\dots(B.2.c)$$

式中：

$H_t$ ——测试样品的发光抑制率；

$I_{ct}$ ——样品初始发光强度的校正值；

$I_t$ ——样品的终止发光强度。

### B.3 EC<sub>50</sub>

- a. 使用分析纯级以上的七水硫酸锌配置锌离子（Zn<sup>2+</sup>）标准储备液，使锌离子（Zn<sup>2+</sup>）浓度为 0.4g/L、0.55g/L、0.75g/L、0.825g/L、1.275g/L。
- b. 将反应时间设定为 30min，分别导入锌离子标准储备液，使反应溶液中锌离子最终浓度 C<sub>t</sub> 达到 1.6mg/L，2.2mg/L，3.0mg/L，3.3mg/L，5.1mg/L，分别记录检测结果 T<sub>t</sub>，并按公式（A.3.a）建立 C<sub>t</sub> 和 T<sub>t</sub> 的回归方程：

$$T_t = a \ln(C_t) + b \dots\dots\dots (B.3.a)$$

式中：

C<sub>t</sub>——反应溶液中锌离子的浓度（mg/L）；

T<sub>t</sub>——锌离子浓度为 C<sub>t</sub> 时的毒性检测结果；

a——回归方程斜率；

b——回归方程截距。

- c. 将 T<sub>t</sub>=50% 带入回归方程，计算得到样品 EC<sub>50</sub> 值，EC<sub>50</sub> 值应 ≤3.0mg/L。

### B.4 零点漂移

零点漂移应符合下列规定：

- a. 仪器运行稳定后，连续测量新制备的去离子水或蒸馏水 24h。
- b. 绝对值最大的零点示值为发光细菌生物综合毒性在线监测仪的零点漂移。

### B.5 标样核查

标准核查应符合下列规定：

- a. 将反应时间设定为 30min；
- b. 导入锌离子标准储备液进行稀释，使反应溶液中锌离子（Zn<sup>2+</sup>）最终浓度达到 2.2mg/L，抑制率测定值应在 20%~80% 之间。

### B.6 温度控制

### B.6.1 菌种贮存单元控温精度

仪器稳定运行后，设置菌种贮存单元最佳温度值（2℃）记录为 $T_1$ ，通过仪器校准菌种贮存单元温度后，用温度计测量并记录菌种贮存单元实测温度值 $T_i$ （每隔5分钟测量1次，连续测量6次），取偏离 $T_1$ 最大的实测温度值 $T_{\max}$ ，按照公式（A.6.a）的要求计算贮存单元控温精度 $\Delta T$ ；

$$\Delta T = T_{\max} - T_1 \dots\dots\dots (B.6.1)$$

式中： $\Delta T$ ——菌种贮存单元控温精度；

$T_1$ ——菌种贮存单元显示温度；

$T_{\max}$ ——温度计实测偏离 $T_1$ 最大的菌种贮存单元温度值；

### B.6.2 反应模块控温精度

仪器稳定运行后，设置反应模块最佳温度（15℃）记录为 $T'_1$ ，通过仪器校准反应模块温度后，用温度计测量并记录反应模块实测温度 $T'_i$ （每隔5分钟测量1次，连续测量6次），取偏离 $T'_1$ 最大的实测温度值 $T'_{\max}$ ，按照公式（A.6.b）的要求计算反应模块控温精度 $\Delta T'_1$ ，

$$\Delta T' = T'_{\max} - T'_1 \dots\dots\dots (B.6.2)$$

式中： $\Delta T'$ ——反应模块控温精度；

$T'_1$ ——反应模块显示温度；

$T'_{\max}$ ——温度计实测偏离 $T'_1$ 最大的反应模块温度值；

### B.7 平均无故障运行时间

采用实际水样，连续运行2个月，记录相邻两次故障之间的平均工作时间，计算平均无故障连续运行时间（MTBF） $\geq 720\text{h}$ 。

附录 C  
(资料性附录)

鱼类行为法综合毒性在线监测仪性能指标试验方法

C.1 试验条件

- a. 浊度 被测水体的浊度小于 20NTU，经常高于 20NTU 时，应选配专业去浊装置。被测水体的溶解氧饱和度 60%以上，达不到的情况下，宜使用机械曝气充氧。
- b. 运动行为图像解析法的水温应在 (3~40) °C 范围内，生物行为传感器法的水温应在 (15~30) °C 范围内。
- c. 整个测试及运行期间不喂食。

C.2 试剂

- a. 水 蒸馏水
- b. 标准储备液 本标准使用分析纯级以上的溴氰菊酯配置标准储备液，配制方法按 GB/T 13267-1991 中 4.3 的规定。
- c. 试验溶液的配制及浓度的选择 向蒸馏水中加入适当的试验物质储备液，使达到所需要的浓度。配置试验溶液时，按几何级数间距选择浓度。

C.3 零点漂移

零点漂移应符合下列规定：

- a. 仪器运行稳定后，应连续测量新制备的蒸馏水 24h。
- b. 在 24h 内每隔 2h 记录一次零点示值，绝对值最大的零点示值为鱼类行为法水质综合毒性在线监测仪的零点漂移。

C.4 标样核查

标准核查应符合下列规定：

导入溴氰菊酯标准储备液进行稀释，使反应溶液的最终浓度达到 2mg/L，测定值应在 20%~80%之间。

C.5 温度控制

用温度测量装置每隔 10min 测量进入生物监测区域的水体温度 1 次，共测量 6 次，依据记录读数  $T_1, T_2, \dots, T_6$ ，分别计算读数相对设定值  $T_0$  的偏差值，取绝对值最大的偏差作为温度控制误差  $\Delta T$ 。每次测量温度误差按公式 (B.1) 计算：

$$\Delta T_i = T_i - T_0 \dots\dots\dots (C.5)$$

式中：

$\Delta T_i$ ——第*i*次测量的温度误差，℃；

$T_i$ ——第*i*次测量的温度值，℃；

$T_0$ ——温度设定值，℃；

### C.6 灵敏度

系统灵敏度受毒性效应浓度 ( $C_{et}$ ) 和系统响应时间 (RT) 决定。运行中，应将标准模式受试鱼类置入充满正常水体的生物监测区域内，30min后待受试鱼类适应环境且行为稳定后，向生物监测区域通入一定毒性单位的试验溶液，连续自动采集受试鱼类生物行为趋势变化数据并计时，至系统报警时所经过的时间为预警时间，该过程为预警监测周期，所使用的试验溶液浓度为毒性检测的灵敏度。该灵敏度应基于毒性效应浓度 ( $C_{et}$ ) 和系统响应时间 (RT) 来表征。

毒性效应浓度 ( $C_{et}$ ) 采用不同污染物的质量浓度 ( $D_{\rho i}$ ) 与该污染物对斑马鱼48小时半数致死剂量 ( $LC_{50-48}^i$ ) 的比值作为毒性单位 (TU)，进行归一化分析：

$$C_{et} = \frac{D_{\rho i}}{LC_{50-48}^i} \dots\dots\dots (C.6)$$

式中： $D_{\rho i}$ ——第*i*种污染物的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

$LC_{50-48}^i$ ——第*i*种污染物对斑马鱼48小时半数致死剂量，单位为毫克每升 (mg/L)。

### C.7 受试生物更换频率

受试鱼类正常运行情况下更换的频率。如生物监测区中有鱼非正常死亡，需及时留样，清洗监测箱，监测箱内鱼全部更换。监测箱内的鱼不可再用于水质监测。

## 附录 D (资料性附录)

### 微生物燃料电池法综合毒性水质在线监测仪性能指标试验方法

#### D.1 试验条件

试验条件应满足下列要求：

- a. 环境温度：5℃~45℃。
- b. 环境相对湿度：≤95。
- c. 电源电压：(220±22) VAC。
- d. 电源频率：(50±0.5) Hz。

#### D.2 温度控制误差

用温度测量装置每隔 10min 测量进入微生物燃料电池的溶液温度 1 次，共测量 6 次，依据记录读数  $T_1, T_2, \dots, T_6$ ，分别计算读数相对设定值  $T_0$  的偏差值，取绝对值最大的偏差作为温度控制误差  $\Delta T$ 。每次测量温度误差按公式 (D.2) 计算：

$$\Delta T_i = T_i - T_0 \dots\dots\dots (D.2)$$

式中：

$\Delta T_i$ ——第 i 次测量的温度误差，℃；

$T_i$ ——第 i 次测量的温度值，℃；

$T_0$ ——温度设定值，℃。

#### D.3 产电抑制率

产电抑制率是在试验条件下，待测样品导入检测单元后微生物燃料电池的产电量  $U$  相对于导入前产电量  $U_0$  所降低或增高的百分比 (%)，按公式 (D.3) 计算：

$$IR_e(\%) = (1 - \frac{U}{U_0}) \times 100 \dots\dots\dots (D.3)$$

式中：

$IR_e$ ——产电抑制率；

$U$ ——待测样品导入后微生物燃料电池产电量；

$U_0$ ——待测样品导入前微生物燃料电池产电量。

#### D.4 $EC_{50}$

设置仪器周期时间 10 min (进样：3 min，反应：7 min)，以  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  为参比毒物，分别连续测试  $Cu^{2+}$  浓度  $C_i$  为 1.0, 5.0, 8.0, 12.0 和 15.0 mg/L 的水样 5 周期，记录 5 周期内最大产电抑制率  $IR_e$ ，按公式 D.4 建立并验证  $C_i$  与  $IR_e$  的回归方程 ( $R^2 > 0.9$ )：



$$IR_e = a \ln(C_t) + b \dots\dots\dots (D.4)$$

式中：

$C_t$ ——反应溶液中 $Cu^{2+}$ 的浓度（mg/L）；

$a$ ——回归方程斜率；

$b$ ——回归方程截距。

将 $IR_e=50\%$ 导入回归方程，计算 $Cu^{2+}$ 毒性响应的 $EC_{50}$ 值，应 $\leq 10$  mg/L。

#### D.5 零点漂移

以去离子水或蒸馏水为被测水样，连续测试24 h，读取24 h内绝对值最大的产电抑制率作为零点漂移。

#### D.6 标样核查

以5 mg/L  $Cu^{2+}$ 标样为测试样品，按仪器测试规程连续测试5周期，测试周期内最大产电抑制率应 $\geq 30\%$ 。