

# ZDHC 废水和污泥实验室 采样和分析计划

版本 1.3

2021 年 4 月



# 目录

|                     |    |
|---------------------|----|
| 1.0.0 修订历史          | 4  |
| 2.0.0 引言            | 5  |
| 3.0.0 废水            | 6  |
| 3.1.0 废水采样          | 6  |
| 3.1.1 样品类型和采样点/位置   | 6  |
| 3.1.2 废水样品采集        | 7  |
| 3.1.3 废水样品容器和保存     | 8  |
| 3.1.4 废水样品的监管       | 12 |
| 3.1.5 废水样品运输        | 12 |
| 3.2.0 废水的实验室分析/检测   | 13 |
| 3.2.1 废水样品的接收、处理和监管 | 13 |
| 3.2.2 废水样品保存时间      | 14 |
| 3.2.3 ZDHC 废水参数     | 17 |
| 3.2.4 废水的标准检测方法     | 17 |
| 3.2.5 废水的规定报告限值     | 18 |
| 3.2.6 质量体系          | 18 |
| 3.2.7 废水样品储存        | 23 |
| 3.3.0 报告和提交要求       | 23 |
| 3.4.0 数据验证          | 24 |

|                        |    |
|------------------------|----|
| 4.0.0 污泥               | 24 |
| 4.1.0 污泥采样             | 24 |
| 4.1.1 污泥采样点/位置         | 24 |
| 4.1.2 污泥样品采集           | 25 |
| 4.1.3 污泥样品容器和保存        | 29 |
| 4.1.4 污泥样品的监管          | 32 |
| 4.1.5 污泥样品运输           | 32 |
| 4.2.0 污泥的实验室分析/检测      | 33 |
| 4.2.1 污泥样品的接收、处理和监管    | 33 |
| 4.2.2 污泥样品保存时间         | 34 |
| 4.2.3 ZDHC 污泥参数        | 36 |
| 4.2.4 污泥的规定报告限值和标准检测方法 | 36 |
| 4.2.5 质量体系             | 37 |
| 4.2.6 污泥样品储存           | 41 |
| 4.3.0 报告和提交要求          | 41 |
| 4.4.0 数据验证             | 42 |
| 附录 A：监管记录单实例           | 43 |
| 附录 B：运输和报关单            | 44 |

免责声明：

尽管作者和出版商已尽一切努力确保本出版物中的信息在出版时正确无误，但对于 a) 错误或遗漏（无论此类错误或遗漏由疏忽、事故还是任何其他原因造成）和/或 b) 读者或用户使用本出版物所含信息做出决策、采取行动或任何其他形式依赖行为而导致的任何损失、损害或运营中断，作者和出版商不承担并特此明确声明不对任何一方承担任何形式的任何责任。

中文翻译仅供参考，悉以英文版本为准。



# 1.0.0 修订历史

本着持续改进的精神，将对《ZDHC 废水和污泥实验室采样和分析计划》(SAP) 进行定期审查，并根据需要进行修订，以纳入在各项规程的实际应用和实施过程中积累的经验教训和发现的改进契机。SAP 更新的历史记录如下图所示。

图 1：修订历史

| 版本编号   | 变更                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 发布时间       |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 版本 1.0 | 《ZDHC 废水实验室采样和分析计划》的初始版本。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 2019 年 6 月 |
| 版本 1.1 | <div>1. 增加了污泥采样和分析规程。</div> <div>2. 改进了废水采样和分析规程。</div> <div><ul style="list-style-type: none"><li>保证了与《ZDHC 废水指南》版本 1.1 的要求完全统一，包括（但不限于）对标准分析方法的修改。</li><li>对样品期望温度进行了修改，并将其应用到了本文件废水部分的所有相关章节。</li><li>对卤化溶剂的建议保存时间进行了修改 – 见图 3。</li><li>调整了图 4 中多点校准的目标值。</li><li>调整了图 5 中大肠杆菌的校准检查。</li><li>更新并解释了第 3.3.0 节中的“报告和提交要求”，以与 ZDHC 的最新进展相吻合。</li></ul></div> | 2019 年 8 月 |
| 版本 1.2 | <div><ul style="list-style-type: none"><li>增加了关于 ZDHC MMCF 废水暂行指南中特定参数的采样和分析。</li></ul></div>                                                                                                                                                                                                                                                                | 2020 年 4 月 |

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                          |            |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 版本 1.3 | <div>1. 增加了《ZDHC 皮革行业废水指南增补篇》中特定常规参数的采样和分析。其中包括：大肠杆菌、氯离子、硫酸盐和总溶解性固体。</div> <div>2. 增加了 ZDHC 废水和污泥采样规程/培训的相关参考及其内容。</div> <div>3. 增加了在无连续生产周期的工厂内进行混合废水采样的指南。</div> <div>4. 强调了必须使用 ZDHC 指定的颜色和化学需氧量检测方法。无例外情况。</div> <div>5. 将样品保存温度从低于 4°C 更改为 ISO 建议的 2°C 至 8°C。</div> | 2021 年 1 月 |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

# 2.0.0 引言

ZDHC “零排放路线图”计划采取整体方案来消除全球纺织、服装、鞋类和皮革行业中的有害化学物质。整体方案首先着眼于管理化学品的输入、管理生产工厂（供应商）的日常化学品使用和管理供应商所产生和排放的废水。

作为废水管理的工具，《ZDHC 废水指南》（通常指最新版，于 ZDHC 网站上公开发布）统一了废水参数、限值和检测方法以及关于采样、检测及报告的要求。此举旨在鼓励且使行业（尤其是品牌商、供应商（制造工厂））及检测实验室能够共同使用一套统一的标准。

本《ZDHC 废水和污泥实验室采样和分析计划》(SAP) 文件是支持 ZDHC 废水指南贯彻实施的关键工具之一。本计划使实验室能够通过标准化的流程进行采样和分析。在本文件中, ZDHC 废水指南包括 ZDHC 污泥、纺织品、人造纤维素纤维和皮革行业废水指南。



### 目的

本 SAP 为实验室执行检测以确定废水和污泥中的参数浓度提供了详细的执行框架。

ZDHC 废水和污泥采样规程/培训可提供关于采样流程的详细框架。

### 数据使用

废水和污泥检测数据有助于推进可持续性化学和最佳实践在业内的实施。

实验室必须认识到，妥善监管根据 ZDHC 计划获得的完整检测数据至关重要。这些检测数据是影响有关生产工厂决策的重要因素。

## 3.0.0 废水

### 3.1.0 废水采样

#### 3.1.1 样品类型和采样点/位置

请参阅《[ZDHC 废水指南](#)》(WWG)，了解样品和采样点/位置的类型。采集的样品类型将取决于品牌商和供应商（生产工厂）决定的检测选项，但仅限于 WWG 中确定的两个检测选项。ZDHC 废水指南 (WWG) 中认识到直接排放、间接排放的工厂与现场零液体排放处理工厂之间的区别。



#### 3.1.2 废水样品采集

1. 废水样品仅可由经 ZDHC 培训和认证的采样人员进行采样。请参阅 [ZDHC 学院](#)，了解培训信息。
2. 应参考 ISO 5667-10:《关于水样保存和处理》的标准，以混合样品的形式采集废水样品。
3. 优先使用经校准的、可冷藏的自动采样器。为了保证样品的代表性，混合采样应不少于六 (6) 小时，用于混合的样品的采样间隔不超过一 (1) 小时。每个用于混合的样品的体积都应当相同。在采样期间混合样品的容器必须保持冷藏状态。
4. 如有必要，实验室工作人员可以手工采集样品，但采样操作必须不少于六 (6)小时，每件样品的采样时间间隔都不得超过一 (1) 小时。每件用于混合的样品都应当拥有相同的体积，以组成一份混合样品。采样时混合样品的容器必须保持冷藏状态。
5. 所有实验室采集的样品都应来自同一批次的混合样品。样品应不少于 20 升并装满容器。实验室可以要求更多量的样品以作为 QA 样品。采样人员应当根据实验室的要求协助采集更多的样品。
6. 必须在代表连续正常生产和连续正常废水处理的时间内采样。收集的废水样品应代表整个生产周期。所需的采样时间可能要少于或多于规定的 6 小时混合采样时间。
7. 在补偿废水处理系统 (ETP) 的滞后时间后，开始进行生产周期废水采样。例如，如果工厂在上午 8:00 开始生产，ETP 的滞后时间为 3 小时，则 ETP 废水排放采样将在上午 11:00 开始。
8. 若废水被稀释（例如因强降雨稀释），则不得采样。
9. 必须收集废水流量数据（体积/时间），并随实验室检测结果一起报告。

### 3.1.3废水样品容器和保存

1. 图 2 按照《[ZDHC 废水指南](#)》中规定的废水参数，提供了相应的标准样品采集容器和保存方法。
2. 使用的样品采集容器和保存方法可能会因所采用的标准检测方法不同而变化。因此，要根据实验室所用的检测方法验证相关容器和保存方法是否适当。

图 2：废水样品容器和保存

| 废水参数                              | 样品容器的最小尺寸                            | 标准保存方法<br>(与实验室使用的方法相验证)                                              |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 常规参数                              |                                      |                                                                       |
| 温度                                | 不适用                                  | 现场测量                                                                  |
| 总悬浮固体 (TSS)                       | P、G 200 ml                           | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                |
| 总溶解性固体 (TDS)                      | P、G 200 ml                           | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                |
| COD                               | P、G, FP 100 ml                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C       |
| 总氮                                | P、G, FP 100 ml                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C       |
| pH                                | 不适用                                  | 现场测量                                                                  |
| 颜色 [m-1]<br>(436nm; 525nm; 620nm) | P、G, FP 500 ml                       | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                |
| 5 日生化需氧量 (BOD5)                   | P、G, FP 1,000 ml                     | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                |
| 氨氮                                | P、G, FP 500 ml                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C       |
| 总磷                                | P、G, FP 100 ml                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C       |
| AOX                               | P、G, FP 500 ml                       | HNO <sub>3</sub> pH 1-2,<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                    |
| 油和油脂                              | 玻璃，宽口瓶，<br>带 PTFE 内衬的瓶盖，<br>1,000 ml | HCl 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C |

|                     |                               |                                                                       |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 苯酚                  | P、G，带 PTFE 内衬的<br>瓶盖，500 ml   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C       |
| 大肠杆菌<br>[细菌数/100ml] | P、G，清洁、无菌、<br>不起反应、125 ml     | 0.1 ml 10% 硫代硫酸钠<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                            |
| 大肠杆菌                | P、G，清洁、无菌、<br>不起反应、125 ml     | 0.1 ml 10% 硫代硫酸钠<br>阴凉处保存 - 温度保持在<br>2°C 至 8°C                        |
| 持泡性                 | 不适用                           | 现场测量                                                                  |
| 氰化物                 | P、FP 1,000 ml                 | NaOH > pH12<br>0.1 ml 10% 硫代硫酸钠<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C             |
| 硫化物                 | P、FP 100 ml                   | 4 滴 2N 醋酸锌<br>NaOH > pH 9<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                   |
| 亚硫酸盐                | P、G, FP 100 ml                | 1 ml 2.5% 乙二胺四乙酸 (EDTA)<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                     |
| 急性水生毒性；发光细菌         | G、FP 1,000 ml                 | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                |
| 急性水生毒性；鱼卵           |                               |                                                                       |
| 急性水生毒性；瑞香           |                               |                                                                       |
| 急性水生毒性；藻类           |                               |                                                                       |
| 总烃                  | 玻璃，宽口瓶，带 FP<br>内衬的瓶盖，1,000 ml | HCl 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C |
| 二硫化碳                | 三个 40 ml 琥珀色<br>VOA 小瓶，无顶空    | HCl < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                  |
| 氯离子                 | P、G、FP 100 ml                 | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                |



|                         |                              |                                                                     |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 硫酸盐                     | P、G、FP 100 ml                | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 运输温度指示瓶                 | 温度计校准至 +/- 1C°               | 室温水                                                                 |
| 金属                      |                              |                                                                     |
| 锑、总铬                    |                              |                                                                     |
| 钴、铜、镍                   | P、G，FP 酸洗，<br>250 ml         | HNO <sub>3</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                   |
| 银、锌、砷                   |                              |                                                                     |
| 镉、铅                     |                              |                                                                     |
| 六价铬 (VI)                | G 酸洗 40 ml 棕色<br>VOA 小瓶      | 以 0.45 µm 过滤器现场过滤, 加入<br>缓冲液*至 pH 9.0-9.5<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C |
| 汞                       | P、G，FP 酸洗，<br>500 ml         | HNO <sub>3</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                   |
| ZDHC MRL V1.1           |                              |                                                                     |
| AP 和 APEO：<br>包括所有同分异构体 | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 氯苯和氯甲苯                  | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 氯代苯酚                    | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 染料 – 偶氮<br>(形成限用胺类)     | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 染料 – 致癌性或等效属性           | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 染料 – 分散（致敏性）            | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 阻燃剂                     | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 乙二醇                     | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖    | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |
| 卤化溶剂                    | 三个 40 ml 琥珀色<br>VOA 小瓶，无顶空   | HCl < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                |
| 有机锡化合物                  | G，1,000 ml，酸洗，<br>带 FP 内衬的瓶盖 | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                              |



|                         |                                |                                                                                          |
|-------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 全氟和多氟化学品 (PFCs)         | P，1,000 ml，<br>无 FP 内衬盖        | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                                   |
| 邻苯二甲酸酯 –<br>包括所有邻苯二甲酸酯类 | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖      | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                                   |
| 多环芳烃                    | G 1,000 ml，<br>带 FP 内衬的瓶盖      | 冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C                                                                   |
| 挥发性有机化合物 (VOC)          | 三个 40 ml 琥珀色<br>VOA 小瓶，<br>无顶空 | HCl 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 或 HNO <sub>3</sub> < pH 2<br>冷藏保存 - 温度保持在 2°C 至 8°C |

\* 缓冲液= EPA 方法 218.6。将 33 g 硫酸铵溶解在 75 ml ASTM D1103 1 型或 ISO 3696 规定用水中，添加 6.5 ml 氢氧化铵。  
用 ASTM D1103 1 型或 ISO 3696 规定的水稀释至 100 ml。

P=塑料，G=琥珀色玻璃，FP=含氟聚合物

3. 每个运输容器应配备一个温度指示瓶。温度指示瓶应贴加清晰的标签。
4. 为以下参数采集现场空白样品：

a. 总磷

b. 大肠杆菌

c. 汞

d. 卤化溶剂

e. 挥发性有机化合物 (VOC)
5. 现场空白样品应使用与样品相同的容器，并加入实验室用超纯水（ASTM D1193 或 ISO 3696）。



### 3.1.4 废水样品的监管

每次样品的运输都需建立监管记录单，该监管记录单记录样品从采集、整个分析过程及样品被最终废弃的所有环节。监管记录单提供了样品从一个人到另一个人的流转记录。监管记录单确保了样品只可由授权人监管，从而维护了样品的完整性。附录 A 是一份监管记录单实例。采样团队必须保证对样品进行持续的人员监管，或在冷藏箱上使用监护密封胶条。

### 3.1.5 废水样品运输

1. 对于运送到实验室的样品，要使用 24 小时（包括夜间）快递服务。
2. 为了避免运输延误和减少运输时间，在采样前事先与运输公司取得联系。运输公司可以协助确认必要的通关手续。
3. 附录 B 提供了样品运输单范本，有助于避免报关延误。
4. 样品应当被保存在冷藏箱内，冷藏箱必须具备足够的隔热层和人造制冷剂（“蓝冰”）或保存在双重封口袋中的冰，以保证样品在运输期间温度保持在 2°C 到 8°C 之间。如果样品容器存在液体泄漏，如融化的冰水，样品则可能被退回给托运人。
5. 样品冷藏箱必须贴有监管密封胶条，胶条上要由采样团队签署并注明日期。
6. 采样人员应负责样品的所有搬运、处理及监管事宜，包括将样品送往最近的服务机场、汽车站或其他运输公司。



### 3.2.0 废水的实验室分析/检测

#### 3.2.1 废水样品的接收、处理和监管

1. 在快递服务正常运营期间，实验室应随时接收运送的样品，包括周末。
2. 在打开运输容器后应立即测量和记录样品温度，此项操作需在打开样品包装或去除包装材料之前进行。
  - a. 实验室应采用运输容器温度指示瓶的读数作为样品温度。
  - b. 确定温度：将指示瓶倒置数次，打开瓶盖，插入已校准的温度计。
  - c. 在测量温度前，可停留至少 (3) 分钟，但不得超过五 (5) 分钟。所用温度计应经过校准，且测量精度可达到  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
  - d. 若运输容器中没有温度指示瓶，则可使用其他方法确定运输容器的温度。
  - e. 在任何情况下，均不得将温度计或任何其他装置插入样品瓶中以测定运输容器的温度。但从容器中取出的小份样品可用于测量温度。小份样品必须丢弃，不得放回样品容器。
  - f. 可使用红外温度计等其他校准后精度在  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  的温度测量装置。
  - g. 在实验室接收样品时，理想的样品温度应在 2°C 至 8°C。
    - i. 若样品温度高于 8°C，但低于 10°C，则实验室应对此问题加以注意，并随样品检测报告提供一份异常报告。
    - ii. 若在实验室接收时样品温度超过 10°C，实验室应联系客户，并通知客户温度出现偏差。客户可能会因此决定取消这些样品的测试。



3. 实验室收到的所有水样/水样容器的 pH 值均应在实验室进行测量和记录，以证明进行了妥善保存。
- a. 可用试纸、电子手持笔式 pH 测量仪或 pH 计测量 pH 值。为防止样品污染，可从容器中取出小份样品进行 pH 值的测量。小份样品必须丢弃，不得放回样品容器。
  - b. 在任何情况下，均不得将试纸或任何仪器插入样品瓶以测定 pH 值。
4. 若实验室在样品或相关文件（例如混合介质、样品 pH 值、样品文件及资料，如交通报告/监管记录单）方面遇到问题，应立即联系采样人员以寻求解决方案。

### 3.2.2 废水样品保存时间

1. 一般而言，要尽量缩短从样品收集到分析之间的时间，这将提供更可靠且更具代表性的分析数据。
2. 图 3 中针对各项废水检测参数提供了建议的保存时间和最长保存时间。
3. 若超出样品的最长保存时间，则应报告检测结果。但超出最长保存时间的任何检测结果均应以下列数据限定符标记：“超出最长保存时间。在 ZDHC Gateway (网关) - 废水模块中标注红色小旗。过长的保存时间可能导致错误的检测结果。”



图 3：废水样品保存时间

| 废水参数                              | 建议的保存时间 | 最长保存时间 |
|-----------------------------------|---------|--------|
| 常规参数                              |         |        |
| 温度                                | 现场测量    | 15 分钟  |
| 总悬浮固体 (TSS)                       | 24 小时   | 7 天    |
| 总溶解性固体 (TDS)                      | 24 小时   | 7 天    |
| COD                               | 7 天     | 28 天   |
| 总氮                                | -       | 28 天   |
| pH                                | 现场测量    | 6 小时   |
| 颜色 [m-1]<br>(436nm; 525nm; 620nm) | -       | 48 小时  |
| 5 日生化需氧量 (BOD5)                   | 6 小时    | 48 小时  |
| 氨氮                                | 7 天     | 28 天   |
| 总磷                                | -       | 28 天   |
| AOX                               | -       | 6 个月   |
| 油和油脂                              | -       | 28 天   |
| 苯酚                                | 24 小时   | 28 天   |
| 大肠杆菌<br>[细菌数/100ml]               | 6 小时    | 24 小时  |
| 大肠杆菌                              | 6 小时    | 24 小时  |
| 持泡性                               | 现场测量    | -      |
| 氰化物                               | 24 小时   | 14 天   |
| 硫化物                               | -       | 7 天    |
| 亚硫酸盐                              | -       | 48 小时  |
| 水生毒性；发光细菌、<br>鱼卵、瑞香或藻类            | 24 小时   | 48 小时  |
| 总烃                                | -       | 28 天   |
| 二硫化碳                              | 7 天     | 14 天   |
| 氯离子                               | -       | 28 天   |
| 硫酸盐                               | -       | 28 天   |

| 金属                                            |       |                                                       |
|-----------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------|
| 痕量金属                                          | 28 天  | 6 个月                                                  |
| 六价铬 (VI)                                      | 24 小时 | 28 天                                                  |
| 汞                                             | -     | 28 天                                                  |
| ZDHC MRSL V1.1                                |       |                                                       |
| 烷基酚 (AP) 和烷基酚聚氧乙<br>烯醚 (APEOs)： 包括所有同分<br>异构体 | -     | <b>萃取：</b><br>从采集之时起 7 天<br><b>分析：</b><br>从萃取之时起 40 天 |
| 氯苯和氯甲苯                                        | -     |                                                       |
| 氯代苯酚                                          | -     |                                                       |
| 染料 – 偶氮<br>(形成限用胺类)                           | -     |                                                       |
| 染料 – 致癌性或等效属性                                 | -     |                                                       |
| 染料 – 分散（致敏性）                                  | -     |                                                       |
| 阻燃剂                                           | -     |                                                       |
| 乙二醇                                           | -     | <b>萃取：</b><br>从采集之时起 7 天<br><b>分析：</b><br>从萃取之时起 40 天 |
| 卤化溶剂                                          | 7 天   |                                                       |
| 有机锡化合物                                        | 24 小时 |                                                       |
| 全氟和多氟化学品 (PFCs)                               | -     |                                                       |
| 邻苯二甲酸酯 – 包括所有邻<br>苯二甲酸酯类                      | -     |                                                       |
| 多环芳烃 (PAHs)                                   | -     |                                                       |
| 挥发性有机化合物 (VOC)                                | 7 天   |                                                       |

### 3.2.3 ZDHC 废水参数

《ZDHC 废水指南》中列出了废水参数和每个参数类别的各种化合物。

### 3.2.4 废水的标准检测方法

1. 经 ZDHC 认可的标准检测方法可参见《ZDHC 废水指南》附录 A 表 1A-1B 和表 2A-2N。
2. 这些方法基于欧盟、美国、印度和中国的相关规定。湿法加工/生产工厂所在地的监管机构所要求的其他方法也可在事先获得 ZDHC 认可后作为替代方法，但颜色和化学需氧量 (COD) 检测方法除外。
3. 必须使用 ZDHC 规定的颜色和化学需氧量检测方法，无例外情况。如需了解更多信息，请参阅 [《ZDHC 废水指南》](#)。
4. 持泡性检测。
  - 泡沫是曝气池中发生的一种自然现象，被用于废水的生物处理。为确保准确计量泡沫，采样人员应拍摄其在废水处理系统内所见泡沫的数码照片。他们应将现场所见并拍摄的泡沫照片放入最终实验室报告中，并注明拍摄这些照片的时间和日期。
  - 若泡沫的颜色与曝气池中的液体相似、正逐渐消散、目测厚度不超过 45 cm 以及仅控制在曝气池内，则此类泡沫可以接受，且符合指南的要求。
  - 若目测估计泡沫高于 45 cm，或蔓延到曝气池外，则不符合指南要求。

3.2.5 废水的规定报告限值

- 1. 《ZDHC 废水指南》中介绍了规定的最低报告限值。在确定这些限值时所考虑的是，按照良好实验室管理规范，便能够满足这些限值的要求。若无法达到 ZDHC 报告限值，则可使用替代方法或安排分包实验室。
- 2. 必须首先针对各项参数确定“方法检出限”(MDL)，然后利用相应方法确定报告限值。MDL 可按照 ISO/TS 13530:2009 4.4.3 的方法进行确定。
- 3. 报告限值 (RL) 可按照 ISO/TS 13530:2009 4.4.7 的方法进行确定。
- 4. 未检出的检测结果可利用各项参数计算所得的报告限值 (RL) 进行报告，而非利用 ZDHC 排放限值。

3.2.6 质量体系

- 1. 图 4 中显示了废水和污泥的有机化学品分析质量保证方法的最低标准。

图 4：有机化学品分析质量保证方法的最低标准

| 测量      | 描述         | 目标值    | 频率        | 需检查的点<br>(示例)             |
|---------|------------|--------|-----------|---------------------------|
| A. 常规样品 |            |        |           |                           |
| 方法空白    | 包括样品预处理和测定 | < MDL  | 每批<br>1 次 | 实验室玻璃器皿和设备的清洁度            |
| 校准检查    | 来源/方法独立的系统 | ± 20 % | 每批<br>1 次 | 检查仪器状态/偏移、清洁度和重新校准、系统的稳定性 |

|             |                                   |                          |                   |                                   |                               |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 内标物         | 针对气相色谱 (GC) 法。<br>具有与分析物相似理化性质的物质 | 50 – 150%                | 每件样品              | 修正注入误差。<br>依检测方法而定：替代物作为可选方法      | 根据检测方法/分析物选择内标物或替代物，或两者结合的方法。 |
| 替代物         | 具有与分析物相似理化性质的物质                   | 依检测方法而定                  | 每件样品              | 检查样品预处理流程和修正内标物。依检测方法而定：内标物作为可选方法 |                               |
| 平行样         | 在整个流程中进行平行样检测                     | < 35 % RPD               | 每批 1 次和每 20 件样品一次 | 方法的可重复性                           |                               |
| 基质加标基质加标平行样 | 在整个流程中向样品基质加标（平行样）                | 回收率 ± 20%，<br>< 35 % RPD | 每批 1 次和每 20 件样品一次 | 样品基质的回收率参数和可重复性                   |                               |



| B. 方法验证           |                               |                               |    |                          |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|----|--------------------------|
| 多点校准              | 至少进行 5 点校准，不包括原点              | r <sup>2</sup> ≥ 0.995        | 验证 | 线性、工作范围                  |
| 回收率 (LCS)         | 在无基质的检测流程中提取标准样品              | 依检测方法和分析物而定                   | 验证 | 不受基质影响的回收率               |
| 重现性<br>(基质加标重复分析) | 在可重现条件下进行基质加标重复分析             | 依检测方法和分析物而定                   | 验证 | 稳健性、基质影响下的回收率、计量单位、一般适用性 |
| 检出限               | ISO/TS 13530:2009 4.4.3 4.4.7 | 小于 WWG 报告限值理想状态：≤1/2 WWG 报告限值 | 验证 | MDL 报告限值                 |

注释：

- 方法验证证明了分析方法的一般适用性。
- 与生产用化学品 (ZDHC MRSL) 相比，废水和污泥分析所遇到的基质多样化/浓度较低。
- 因此，初始方法验证被认为足以涵盖大多数样品类型，且相对简单的质量控制计划适用。
- 验证未涵盖的特殊、问题样品基质，需使用其他质量控制方法。
- 如发生分歧，应以适用标准、认可机构或地方当局所规定的质量保证方法为准。



2. 需要针对各项 ZDHC 废水参数执行质量保证检测（如图 5 中所示）。ZDHC 可索取并利用这些数据评估数据质量和验证分析结果。

图 5 – 规定的废水质量保证检测

| DQI                          | 现场空白   | 方法空白   | 校准检查*   | 实验室平行样         | ISTD 和替代物 |
|------------------------------|--------|--------|---------|----------------|-----------|
| 频率                           | 每批 1 次 | 每批 1 次 | 每批 1 次  | 每 20 份样品中的 1 份 | 每件样品      |
| DQO                          | < MDL  | < MDL  | +/- 20% | +/- 35%        | 依检测方法而定   |
| 常规参数                         |        |        |         |                |           |
| 温度                           | -      | -      | -       | -              | -         |
| 总悬浮固体 (TSS)                  | -      | -      | X       | X              | -         |
| 总溶解性固体 (TDS)                 | -      | -      | X       | X              | -         |
| COD                          | -      | X      | X       | X              | -         |
| 总氮                           | -      | X      | X       | X              | -         |
| pH                           | -      | -      | X       | -              | -         |
| 颜色 [m-1] (436nm;525nm;620nm) | -      | X      | X       | -              | -         |
| 5 日生化需氧量 (BOD5)              | -      | X      | X       | -              | -         |
| 氨氮                           | -      | X      | X       | X              | -         |
| 总磷                           | X      | X      | X       | X              | -         |
| AOX                          | -      | X      | X       | X              | -         |
| 油和油脂                         | -      | X      | X       | X              | -         |
| 苯酚                           | -      | X      | X       | X              | -         |
| 大肠杆菌 [细菌数/100ml]             | X      | X      | -       | X              | -         |
| 大肠杆菌                         | X      | X      | -       | X              | -         |
| 持泡性                          | -      | -      | -       | -              | -         |
| 氰化物                          | -      | X      | X       | X              | -         |
| 硫化物                          | -      | X      | X       | X              | -         |
| 亚硫酸盐                         | -      | X      | X       | X              | -         |



|                                              |   |   |      |   |   |
|----------------------------------------------|---|---|------|---|---|
| 水生毒性；发光细菌、<br>鱼卵、瑞香或藻类                       | - | X | 参考毒物 | X | - |
| 总烃                                           | - | X | X    | X | - |
| 二硫化碳                                         | X | X | X    | X | X |
| 氯离子                                          | - | X | X    | X | - |
| 硫酸盐                                          | - | X | X    | X | - |
| 金属                                           |   |   |      |   |   |
| 金属                                           | - | X | X    | X | X |
| 六价铬 (VI)                                     | - | X | X    | X | X |
| 汞                                            | X | X | X    | X | X |
| ZDHC MRSL V1.1                               |   |   |      |   |   |
| 烷基酚 (AP) 和烷基酚聚<br>氧乙烯醚 (APEOs)：<br>包括所有同分异构体 | - | X | X    | X | X |
| 氯苯和氯甲苯                                       | - | X | X    | X | X |
| 氯代苯酚                                         | - | X | X    | X | X |
| 染料 – 偶氮<br>(形成限用胺类)                          | - | X | X    | X | X |
| 染料 – 致癌性或等效属性                                | - | X | X    | X | X |
| 染料 – 分散（致敏性）                                 | - | X | X    | X | X |
| 阻燃剂                                          | - | X | X    | X | X |
| 乙二醇                                          | - | X | X    | X | X |
| 卤化溶剂                                         | X | X | X    | X | X |
| 有机锡化合物                                       | - | X | X    | X | X |
| 全氟和多氟化学品 (PFCs)                              | X | X | X    | X | X |
| 邻苯二甲酸酯 –<br>包括所有邻苯二甲酸酯类                      | - | X | X    | X | X |
| 多环芳烃 (PAHs)                                  | - | X | X    | X | X |
| 挥发性有机化合物 (VOC)                               | X | X | X    | X | X |

\* 使用第二来源的标准进行校准检查



### 3.2.7 废水样品储存

1. 所有样品都要妥善监管，保存温度应在 2°C - 8°C（除非标准检测方法规定了其他特殊要求）。
2. 允许在最终实验室报告发布的 60 天后处置样品。

### 3.3.0 报告和提交要求

本文中的报告<sup>1</sup>是指由 ZDHC 认可的实验室代表供应商在 ZDHC Gateway (网关) – 废水模块中提交的检测数据/结果。网关中的检测数据完整性必须达到最高标准。这是因为，除其他原因外，这些数据将能够使“ZDHC 零排放路线图计划”为整个行业的未来制定更科学和以数据为基础的决策。

1. 报告所有检测数据时必须使用 [ZDHC Gateway \(网关\) 电子数据报告 \(EDR\) 系统](#)。ZDHC 网站上公开发布了 EDR 指南和报告模板。
2. 若使用的报告格式并非 EDR 中核准的报告格式，将被视为不符合要求。此类数据将不予接受，需按规定格式重新提交。
3. 所有经 ZDHC 认可的实验室均应遵循 [ZDHC Gateway \(网关\) 电子数据报告 \(EDR\) 系统](#) 指南中针对废水和污泥的数据报告要求（可访问 ZDHC 网站查阅）。

<sup>1</sup> 如需了解更多信息，请阅读最新版《ZDHC 废水指南》和《ZDHC Gateway (网关) 用户条款和条件》文件。



### 3.4.0 数据验证

- ZDHC 会定期向随机选择的经 ZDHC 认可的实验室索取实验室质量保证/质量控制信息。数据审查可能需要以下信息：
  - a. 校准曲线
  - b. 方法空白设备报告
  - c. 校准检查设备报告
  - d. 实验室控制样品设备报告
  - e. 实验室平行样设备报告
  - f. 基质加标和基质加标平行样设备报告
  - g. 样品监管文件
- ZDHC 将对与 ZDHC 样品相关的质量保证和质量控制结果进行评估，以验证分析数据。若质量保证结果不符合 ZDHC 指南，则可能导致拒绝承认样品结果。

## 4.0.0 污泥

### 4.1.0 污泥采样

#### 4.1.1 污泥采样点/位置

1. 请参阅《[ZDHC 废水指南](#)》(WWG)，了解污泥的定义及污泥检测的主要目的。请根据《ZDHC 废水指南》第 9 节中所述的可选检测方案来采集污泥样品。
2. 供应商必须向有资质的实验室人员提供其场所内明确产生和存储污泥的地点。符合资质的实验室人员应事先选择合适的采样位置。
3. 该样品必须能够代表所有供应商 ETP（污水处理厂）在处置或重新使用废水时产生的污泥。
4. 可能需要采集指定供应商 ETP 中的各种类型的样品，包括：



#### 4.1.2 污泥样品采集

1. 仅可由经 ZDHC 培训和认证的采样人员进行采样。请参阅 [ZDHC 学院](#)，了解培训信息。
2. 必须在代表连续正常生产和连续正常废水处理的时间内采样。收集的污泥样品应代表整个生产周期。所需的采样时间可能要少于或多于规定的 6 小时混合采样时间。
3. 在补偿废水处理系统 (ETP) 的滞后时间后，开始进行生产周期污泥采样。例如，如果工厂在上午 8:00 开始生产，ETP 的滞后时间为 3 小时，则 ETP 废水排放采样将在上午 11:00 开始。
4. 按照以下标准采集污泥的混合样品：USEPA 833-B-89-100《POTW 污泥采样和分析指南文件》。ISO 5667-13《污泥采样指南》文件还提供了关于污泥采样指南和采样装置的更多详细信息。
5. 不同情况下的最佳采样方法取决于以下几个因素：
  - a. 人员是否能够安全的进入采样点。



- b. 是否可以安装和维护自动采样设备（如适用）。
  - c. 当进行手工采样时，针对液态污泥层化问题的缸或池的设计特点，能否安全地中断和移动流动的液态污泥或污泥饼。
6. 通常，由于污泥的固体含量和黏度<sup>2</sup>较高，广泛用于废水流采样的自动采样设备并不适合污泥流采样。因此，可能需要手动采样并混合。
7. ISO 5667-13 介绍了多种样品采集装置。
8. 如要采集固态污泥样品<sup>3</sup>：
- a. 当从来自干燥床或污泥饼堆中的风干污泥堆采样时，应当从整个物料中获得小部分污泥，而不仅仅从表层采样。
  - b. 对于脱水污泥饼、干燥污泥粉末或堆肥产品，从每个抓采样品的不同位置/深度提取等量样品进行混合。这将获得更具代表性的混合样品。
  - c. 从多个样品位置获得样品（例如两个或多个脱水装置），将来自每个位置的抓采样品（等量或加权，基于流量或固体通量数据）在塑料或不锈钢容器中进行充分混合（使用勺子）。然后将其转移到样品容器中。
  - d. 进行干燥床采样时，将每张干燥床分成四等份。在每个等份的中心位置，使用取芯装置在污泥的整个深度采集一个核心样品。采样时通常伴有少量的沙子；应当避免获取大量沙子。将样品在塑料或不锈钢容器中充分混合，然后转移到样品容器中。
  - e. 应针对每个污泥类型采集一份混合样品。混合样品应代表该污泥类型的总量。可能需要采样网格，且可能要求采集核心样品，以获得一份具有代表性的样品。以能够代表污泥总量的方式采集样品。

<sup>2</sup>USEPA 833-B-89-100: POTW (公共污水处理厂) 污泥采样和分析指南文件  
<sup>3</sup>ISO 5667- 13: 污泥采样指南

9. 如要采集液态污泥样品：
- a. 值得注意的是，对于稀液态污泥（固体物含量较低的污泥），需要准备相对大量的采样材料以提供足够的干物质，以便对样品成分（例如金属）进行具有真正代表性的分析。应始终向分析人员咨询所需的污泥量，并在返回实验室之前在现场相应减少样品<sup>4</sup>。
  - b. 所有实验室样品容器中的样品应来自同一批量混合样品。为装满所有样品容器，必须最少收集六 (6) 升的样品。实验室可能需要额外的样品量，用于样品的质量保证。采样人员应就额外的样品量与实验室进行协调。
  - c. 在整个采样周期内，在能够代表整个流量的采样点采集样品<sup>5</sup>。
  - d. 从阀门采样时应遵循以下流程<sup>6</sup>：
    - 在阀门启动后留出足够的时间来清除管道中堵塞的污泥。
    - 在采样前让污泥从阀门流出几秒钟。这将清除积聚在阀门中的滞留污泥和固体物质。
  - e. 在抽取污泥样品之前，用样品冲洗每个采样设备三 (3) 次，以减少因先前所采样品造成污染的几率。
  - f. 为防止样品中的固体分离，使用玻璃、PTFE 涂层搅拌棒或不锈钢勺在分离样品或将样品任何部分转移到另一容器之前混合样品。
  - g. 污泥处理流程中，来自污泥泵排放侧阀门的样品已经被充分混合，因为此处是系统中的湍流，也是从液态污泥中分离固体物最少的位置。
  - h. 若样品来自于含有污泥的管道阀门，且该阀门距污泥泵较远，则该管道中的平均流速应大于 2 英尺/秒 (fps)。平均速度小于 2 fps 会导致固体分离和沉降，并影响样品固体含量，具体情况取决于阀门的位置（管道的顶部、侧面或底部）。

<sup>4</sup>USEPA 833-B-89-100:《POTW 污泥采样和分析指南文件》  
<sup>5</sup>USEPA 833-B-89-100:《POTW 污泥采样和分析指南文件》  
<sup>6</sup>ISO 5667- 13《污泥采样指南》

- i. 如果可以选择，最好选取位于管道侧面的阀门。另外，应当选择大尺寸的阀门，因为当阀门全部打开时能够流经整个横断面。
- j. 若污泥中的固体物倾向于分离成不同的层，则必须谨慎地充分混合样品以获得代表性样品。若无法混合分层的固体物，则采集单独的样品。这是因为一些污染物参数（例如金属）主要与固体物质有关，而其他污染物参数（如有机溶剂）主要与液相物质有关。

10. 采样设备必须由不会对污泥造成污染或与其发生反应的材料制成。最佳选择是玻璃和不锈钢，因其具有相对惰性。<sup>7</sup>
11. 若存在污泥通量（重量/时间）和（或）流量（体积/时间）数据，则必须随分析结果一同收集和报告。
12. 工厂应为采样员提供所有必要的协助。包括（但不限于）：
- 进入所有相关区域的权限。
  - 提供信息，例如流量、工厂布局、流路及工艺流程信息。
  - 在需要采集更深层的样品时移走部分固体污泥。
  - 针对存在的任何特定危险提供安全装置和警告。

<sup>7</sup>USEPA 833-B-89-100: POTW（公共污水处理厂）污泥采样和分析指南文件

### 4.1.3 污泥样品容器和保存

1. 图 6 显示了废水/污水处理厂产生的污泥样品所适用的标准样品采集容器和保存方法。
2. 适用的样品采集容器和保存方法取决于所使用的分析流程。因此，要根据实验室所用的分析方法验证相关容器和保存方法是否适当。
3. 需要注意的是，容器中的压力会因废水污泥中产生的气体而增加，因此可能发生爆炸。尤其是在使用玻璃容器时应当特别注意防止气体压力的积聚，并在发生爆炸时尽量减少碎片的分散。<sup>8</sup>
4. 每个运输容器均应配备一个温度指示瓶，用于测量样品到达实验室时的温度。温度指示瓶应贴加清晰的标签。
5. 装入样品时，将容器装满至 4/5，以便为样品膨胀和为可能产生的气体预留空间。<sup>9</sup>
6. 对于固体污泥样品（饼、粉、灰），添加化学防腐剂通常无用，因为防腐剂通常不会渗透污泥基质。保存方法中包括将温度保持在 2°C 到 8°C 之间。

<sup>8</sup>ISO 5667- 13: 污泥采样指南  
<sup>9</sup>USEPA 833-B-89-100: POTW（公共污水处理厂）污泥采样和分析指南文件



图 6：污泥样品容器和保存

| 污泥参数                                         | 样品容器的最小尺寸                         | 标准保存方法<br>(与实验室使用的方法相验证)                                               |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 阴离子                                          |                                   |                                                                        |
| 氰化物                                          | P、G 1,000 ml，宽口瓶，带 PTFE 内衬盖       | NaOH > 12 pH，< 13 pH，温度低于 4°C，约 2 ml 10N NaOH                          |
| 金属                                           |                                   |                                                                        |
| 痕量金属                                         | P、G，酸洗，1,000-ml，宽口瓶               | HNO <sub>3</sub> < pH 2                                                |
| 六价铬 (VI)                                     | P、G，酸洗，300-ml，宽口瓶                 | 温度低于 4°C                                                               |
| 汞                                            | P、G，酸洗，500-ml，宽口瓶                 | HNO <sub>3</sub> < pH 2<br>冷藏温度 < 4°C                                  |
| ZDHC MRSL V1.1                               |                                   |                                                                        |
| 烷基酚 (AP) 和烷基酚聚氧乙<br>烯醚 (APEOs)：包括所有同分<br>异构体 | 三个 G，1,000 ml，带 PTFE<br>内衬的瓶盖，宽口瓶 | 0.008% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V/W<br>冷藏温度 < 4°C |
| 氯苯和氯甲苯                                       |                                   |                                                                        |
| 染料 – 偶氮<br>(形成限用胺类)                          |                                   |                                                                        |
| 染料 – 致癌性或等效属性                                |                                   |                                                                        |
| 染料 – 分散（致敏性）                                 |                                   |                                                                        |
| 阻燃剂                                          |                                   |                                                                        |
| 乙二醇                                          |                                   |                                                                        |
| 邻苯二甲酸酯 –<br>包括所有邻苯二甲酸酯类                      |                                   |                                                                        |
| 多环芳烃 (PAHs)                                  |                                   |                                                                        |



|                       |                                |                                                                                              |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 全氟和多氟化学品 (PFCs)       | G 1,000 ml, 无 PTFE 内衬, 宽口瓶     | 0.008% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V/W<br>冷藏温度 < 4°C                       |
| 氯代苯酚                  | G 1,000 ml, 带 PTFE 内衬, 宽口瓶     | H2SO4, pH <2 0.008% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V/W,<br>冷藏温度 < 4°C         |
| 有机锡化合物                | G 1,000 ml, 酸洗, 带 PTFE 内衬, 宽口瓶 | 冷藏保存, 温度保持在 2°C 至 8°C                                                                        |
| 卤化溶剂                  | 三个 40 ml VOA 小瓶, 无顶空           | 1:1 HCl、HNO <sub>3</sub> 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>pH <2,<br>冷藏保存, 温度保持在 2°C 至 8°C |
| 挥发性有机化合物 (VOC)        |                                |                                                                                              |
| ZDHC MMCF             |                                |                                                                                              |
| 重金属                   | P、G 1000 ml, 宽口瓶               | 在采集干燥的固体污泥样品时, 最好是采集污泥饼, 这样无需保存样品。                                                           |
| 总有机碳, TOC             | G, 300 ml 宽口瓶                  |                                                                                              |
| 可萃取有机卤素化合物, EOX       | G, 300 ml 宽口瓶                  |                                                                                              |
| 可吸附有机卤素化合物, AOX (如要求) | G, 300 ml 宽口瓶                  | 采集后的污泥样品应冷藏保存, 直至样品预处理。参考样品 (如有指示) 应存放在气候适宜的储藏室中。                                            |

P=塑料，G=琥珀色玻璃



#### 4.1.4 污泥样品的监管

每次样品的运输都需建立监管记录单，该监管记录单记录样品从采集、整个分析过程及样品被最终废弃的所有环节。监管记录单提供了样品从一个人到另一个人的流转记录。监管记录单确保了样品只可由授权人监管，从而维护了样品的完整性。附录 A 是一份监管记录单实例。采样团队必须保证对样品进行持续的人员监管，或在冷藏箱上使用监护密封胶条，或在冷藏箱上使用监管密封胶条，直到样品交付于运输公司或实验室为止。

#### 4.1.5 污泥样品运输

1. 对于运送到实验室的样品，要使用 24 小时（包括夜间）快递服务。
2. 为了避免运输延误和减少运输时间，在采样前事先与运输公司取得联系。运输公司可以协助确认必要的通关手续。
3. 附录 B 提供了样品运输单范本，有助于避免报关延误。
4. 样品应当被保存在冷藏箱内，冷藏箱必须具备足够的隔热层和人造制冷剂（“蓝冰”）或保存在双重封口袋中的冰，以保证样品在运输期间温度保持在 2°C 到 8°C 之间。如果样品容器存在液体泄漏，如融化的冰水，样品则可能被退回给托运人。
5. 在运输中应保持容器直立。单个玻璃容器周围应用气泡垫保护并采用适当的包装材料，以防运输期间发生移位、缓解冲击和降低泄漏风险。
6. 采样团队必须保证样品处于人员监管之下，或在样品冷藏箱上贴加监管密封胶条。
7. 采样人员应负责样品的所有搬运、处理及监管事宜，包括将样品送往最近的服务机场、汽车站或其他运输公司。



#### 4.2.0 污泥的实验室分析/检测

##### 4.2.1 污泥样品的接收、处理和监管

1. 在快递服务正常运营期间，实验室应随时接收运送的样品，包括周末。
2. 在打开运输容器后应立即测量和记录样品温度，此项操作需在打开样品包装或去除包装材料之前进行。
  - a. 实验室应采用运输容器温度指示瓶的读数作为样品温度。
  - b. 确定温度：将指示瓶倒置数次，打开瓶盖，插入已校准的温度计。
  - c. 在测量温度前，可停留至少 (3) 分钟，但不得超过五 (5) 分钟。所用温度计应经过校准，且测量精度可达到  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
  - d. 若运输容器中没有温度指示瓶，则可使用其他方法确定运输容器的温度。
  - e. 在任何情况下，均不得将温度计或任何其他装置插入样品瓶中以测定运输容器的温度。
  - f. 可使用红外温度计等其他校准后精度在  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  的温度测量装置。
  - g. 在实验室接收样品时，理想的样品温度应在 2°C 至 8°C。
    - i. 若样品温度高于 4°C，但低于 10°C，则实验室应对此问题加以注意，并随样品检测报告提供一份异常报告。
    - ii. 若在实验室接收时样品温度超过 10°C，实验室应联系客户，并通知客户温度出现偏差。客户可能会因此决定取消这些样品的测试。
3. 若实验室在样品或相关文件（例如混合介质、样品 pH 值、样品文件及资料，如交通报告/监管记录单）方面遇到问题，应立即联系采样人员以寻求解决方案。

4.2.2 污泥样品保存时间

1. 一般而言，要尽量缩短从样品收集到分析之间的时间，这将提供更可靠且更具代表性的分析数据。
2. 图 7 中针对各项污泥检测参数提供了建议的保存时间和最长保存时间。
3. 若超出样品的最长保存时间，则应报告检测结果。但对于超出最长保存时间的样品，任何检测结果均应以下列数据限定符标记：“超出最长保存时间。在 ZDHC Gateway (网关) – 废水模块中标注红色小旗。过长的保存时间可能导致错误的检测结果”

图 7 – 污泥样品保存时间

| 污泥参数                                         | 建议的保存时间 | 最长保存时间                                                    |
|----------------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------|
| 阴离子                                          |         |                                                           |
| 氰化物                                          | 24 小时   | 14 天                                                      |
| 金属                                           |         |                                                           |
| 痕量金属                                         | 28 天    | 6 个月                                                      |
| 六价铬 (VI)                                     | 24 小时   | 28 天                                                      |
| 汞                                            | -       | 28 天                                                      |
| ZDHC MRSL V1.1                               |         |                                                           |
| 烷基酚 (AP) 和烷基酚聚氧乙<br>烯醚 (APEOs)：包括所有同分<br>异构体 | -       | <b>萃取：</b><br>从采集之时起 7 天<br><br><b>分析：</b><br>从萃取之时起 40 天 |
| 氯苯和氯甲苯                                       | -       |                                                           |
| 氯代苯酚                                         | -       |                                                           |

|                          |       |                                                           |
|--------------------------|-------|-----------------------------------------------------------|
| 染料 – 偶氮<br>(形成限用胺类)      | -     | <b>萃取：</b><br>从采集之时起 7 天<br><br><b>分析：</b><br>从萃取之时起 40 天 |
| 染料 – 致癌性或等效属性            | -     |                                                           |
| 染料 – 分散（致敏性）             | -     |                                                           |
| 阻燃剂                      | -     |                                                           |
| 乙二醇                      | -     |                                                           |
| 卤化溶剂                     | 7 天   | 14 天                                                      |
| 有机锡化合物                   | 24 小时 | 7 天                                                       |
| 全氟和多氟化学品 (PFCs)          | -     | <b>萃取：</b><br>从采集之时起 7 天<br><br><b>分析：</b><br>从萃取之时起 40 天 |
| 邻苯二甲酸酯 – 包括所有邻<br>苯二甲酸酯类 | -     |                                                           |
| 多环芳烃 (PAHs)              | -     |                                                           |
| 挥发性有机化合物 (VOC)           | 7 天   |                                                           |
| <b>ZDHC MMCF</b>         |       |                                                           |
| 重金属                      | 28 天  | 6 个月                                                      |
| 总有机碳，TOC                 | 7 天   | 14 天                                                      |
| 可萃取有机卤素化合物，<br>EOX       | 7 天   | 14 天                                                      |
| 可吸附有机卤素化合物，<br>AOX（如要求）  | 7 天   | 14 天                                                      |

### 4.2.3 ZDHC 污泥参数

《ZDHC 废水指南》中所列的污泥参数。

### 4.2.4 污泥的规定报告限值 and 标准检测方法

- 1. 《ZDHC 废水指南》中针对各项污泥参数提供了经 ZDHC 认可的标准分析/检测方法及其规定的报告限值。
- 2. 所有检测结果均基于干重进行报告。
- 3. 在确定规定的报告限值时所考虑的是，按照良好实验室管理规范，便能够满足这些限值的要求。
- 4. 这些方法基于欧盟、美国、印度和中国的相关规定。湿法加工工厂所在地的监管机构所要求的其他方法也可在事先获得 ZDHC 认可后作为替代方法。

### 4.2.5 质量体系

- 1. 图 4 中显示了废水和污泥的有机化学品分析质量保证方法的最低标准。
- 2. 需要针对各项 ZDHC 污泥参数执行质量保证检测（如图 8 中所示）。这些数据将随样本结果一起报告，ZDHC 将利用这些数据评估数据质量和验证分析数据。

图 8：有机化学品分析质量保证方法的最低标准

| 测量      | 描述                            | 目标值       | 频率     | 需检查的点<br>(示例)                     |                               |
|---------|-------------------------------|-----------|--------|-----------------------------------|-------------------------------|
| A. 常规样品 |                               |           |        |                                   |                               |
| 方法空白    | 包括样品预处理和测定                    | < MDL     | 每批 1 次 | 实验室玻璃器皿和设备的清洁度                    |                               |
| 校准检查    | 来源/方法独立的系统                    | ± 20 %    | 每批 1 次 | 检查仪器状态/偏移、清洁度和重新校准、系统的稳定性         |                               |
| 内标物     | 针对气相色谱 (GC) 法。具有与分析物相似理化性质的物质 | 50 – 150% | 每件样品   | 修正注入误差。<br>依检测方法而定：<br>替代物作为可选方法  | 根据检测方法/分析物选择内标物或替代物，或两者结合的方法。 |
| 替代物     | 具有与分析物相似理化性质的物质               | 依检测方法而定   | 每件样品   | 检查样品预处理流程和修正内标物。依检测方法而定：内标物作为可选方法 |                               |



| B. 可能出现的问题样品<br>(如：内标物回收率过低、相分离问题等。) |                        |                                                    |         |                          |
|--------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|---------|--------------------------|
| 平行样                                  | 在整个流程中进行平行样检测          | < 35 %<br>RPD                                      | 仅针对问题样品 | 记录结果                     |
| 基质加标<br>基质加标平行样                      | 在整个流程中向样品基质加标(平行样)     | 依检测方法而定                                            | 仅针对问题样品 | 记录结果                     |
| C. 方法验证                              |                        |                                                    |         |                          |
| 多点校准                                 | 至少进行5点校准，不包括原点         | $r^2 \geq 0.995$                                   | 验证      | 线性、工作范围                  |
| 回收率(LCS)                             | 在无基质的检测流程中提取标准样品       | 依检测方法和分析物而定                                        | 验证      | 不受基质影响的回收率               |
| 重现性(基质加标重复分析)                        | 在可重现条件下进行基质加标重复分析      | 依检测方法和分析物而定                                        | 验证      | 稳健性、基质影响下的回收率、计量单位、一般适用性 |
| 检出限                                  | 参阅《ZDHC废水指南》；各种方法皆可应用。 | $\leq$ WWG<br>报告限值<br>理想状态： $\leq 1/2$ WWG<br>报告限值 | 验证      | 灵敏性、LoD、LoQ              |



注释：

- 方法验证证明了分析方法的一般适用性。
- 与生产用化学品 (ZDHC MRSL) 相比，废水和污泥分析所遇到的基质多样化/浓度较低。
- 因此，初始方法验证被认为足以涵盖大多数样品类型，且相对简单的质量控制计划适用。
- 验证未涵盖的特殊、问题样品基质，需使用其他质量控制方法。
- 如发生分歧，应以适用标准、认可机构或地方当局所规定的质量保证方法为准。

2. 需要针对各项 ZDHC 污泥参数执行质量保证检测（如图 9 中所示）。这些数据将随样本结果一起报告，ZDHC 将利用这些数据评估数据质量和验证分析数据。

图 9 – 规定的污泥质量保证检测

| 参数                                   | 现场空白 | 方法空白 | 校准检查* | 实验室平行样 | ISTD 和替代物 |
|--------------------------------------|------|------|-------|--------|-----------|
| 阴离子                                  |      |      |       |        |           |
| 氰化物                                  | -    | X    | X     | X      | -         |
| 金属                                   |      |      |       |        |           |
| 痕量金属                                 | -    | X    | X     | X      | X         |
| 六价铬 (VI)                             | -    | X    | X     | X      | -         |
| 汞                                    | X    | X    | X     | X      | -         |
| ZDHC MRSL V1.1                       |      |      |       |        |           |
| 烷基酚 (AP) 和烷基酚聚氧乙烯醚 (APEOs)：包括所有同分异构体 | -    | X    | X     | X      | X         |

\* 使用第二来源的标准进行校准检查



|                          |   |   |   |   |   |
|--------------------------|---|---|---|---|---|
| 氯苯和氯甲苯                   | - | X | X | X | X |
| 氯代苯酚                     | - | X | X | X | X |
| 染料 – 偶氮<br>(形成限用胺类)      | - | X | X | X | X |
| 染料 – 致癌性或等效属性            | - | X | X | X | X |
| 染料 – 分散（致敏性）             | - | X | X | X | X |
| 阻燃剂                      | - | X | X | X | X |
| 乙二醇                      | - | X | X | X | X |
| 卤化溶剂                     | X | X | X | X | X |
| 有机锡化合物                   | - | X | X | X | X |
| 全氟和多氟化学品 (PFCs)          | X | X | X | X | X |
| 邻苯二甲酸酯 – 包括所有<br>邻苯二甲酸酯类 | - | X | X | X | X |
| 多环芳烃 (PAHs)              | - | X | X | X | X |
| 挥发性有机化合物 (VOC)           | X | X | X | X | X |
| ZDHC MMCF                |   |   |   |   |   |
| 重金属                      | 汞 | x | x | x | x |
| 总有机碳，TOC                 | — | x | x | x | — |
| 可萃取有机卤素化合物，<br>EOX       | — | x | x | x | — |
| 可吸附有机卤素化合物，<br>AOX（如要求）  | — | x | x | x | — |



### 4.2.6 污泥样品储存

1. 所有样品都妥善监管，保存温度应在 2°C 到 8°C 之间（除非标准检测方法规定了其他特殊要求）。
2. 允许在最终实验室报告发布的 60 天后处置样品。

### 4.3.0 报告和提交要求

本文中的报告<sup>11</sup>是指由 ZDHC 认可的实验室代表供应商在 ZDHC Gateway (网关) – 废水模块中提交的检测数据/结果。网关中的检测数据完整性必须达到最高标准。这是因为，除其他原因外，这些数据将能够使“ZDHC 零排放路线图计划”为整个行业的未来制定更科学和以数据为基础的决策。

1. 报告所有检测数据时必须使用 [ZDHC Gateway \(网关\) 电子数据报告 \(EDR\) 系统](#)。ZDHC 网站上公开发布了 EDR 指南和报告模板。
2. 若使用的报告格式并非 EDR 中核准的报告格式，将被视为不符合要求。此类数据将不予接受，需按规定格式重新提交。
3. 所有经 ZDHC 认可的实验室均应遵循 [ZDHC Gateway \(网关\) 电子数据报告 \(EDR\) 系统指南](#)中针对废水和污泥的数据报告要求（可访问 ZDHC 网站查阅）。

<sup>11</sup> 如需了解更多信息，请阅读最新版《ZDHC 废水指南》和《ZDHC Gateway (网关) 用户条款和条件》文件。

4.4.0 数据验证

- ZDHC 会定期向随机选择的经 ZDHC 认可的实验室索取实验室质量保证/质量控制信息。数据审查可能需要以下信息：
  - a. 校准曲线
  - b. 方法空白设备报告
  - c. 校准检查样品设备报告
  - d. 实验室控制样品设备报告
  - e. 实验室平行样设备报告
  - f. 基质加标和基质加标平行样设备报告
  - g. 样品监管文件
- ZDHC 将对与 ZDHC 样品相关的质量保证和质量控制结果进行评估，以验证分析数据。若质量保证结果不符合 ZDHC 指南，则可能导致拒绝承认样品结果。

附录 A  
监管记录单实例

|                                                                                                     |                                     |  |                                            |  |                                         |                                 |  |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------------------|--|-----------------------------------------|---------------------------------|--|--|--|
| Sample I.D.                                                                                         | Facility Name:<br>Facility Address: |  | Project:<br>ZDHC Wastewater Evaluation     |  | Page ____ of ____<br>Method of Shipment |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | Facility Contact                    |  | Sampler's Name:<br>Sampler's Contact Info: |  | Special Detection Unit/Reporting        |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | Lab Sample No.                      |  | No. of Containers                          |  | Matrix                                  |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | Soil                                |  | Water                                      |  | Air                                     |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | Other                               |  | Yes                                        |  | No                                      |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | Sampling Date                       |  | Sampling Time                              |  | Temperature received:                   |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | Ice                                 |  | No ice                                     |  | Turn Around Time (working days)         |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | M                                   |  | A                                          |  | R                                       |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | K                                   |  | S                                          |  |                                         |                                 |  |  |  |
|                                                                                                     | S                                   |  |                                            |  |                                         |                                 |  |  |  |
| Please Reference the ZDHC Wastewater Guide for required standard test methods and reporting limits. |                                     |  |                                            |  |                                         |                                 |  |  |  |
| Sample Received Intact: Yes No                                                                      |                                     |  | Temperature received:                      |  |                                         | Received by (Sign & Print Name) |  |  |  |
| Relinq. by sampler (Sign & PrintName)                                                               |                                     |  | Date                                       |  |                                         | Time                            |  |  |  |
| Relinquished by                                                                                     |                                     |  | Date                                       |  |                                         | Time                            |  |  |  |
| Relinquished by                                                                                     |                                     |  | Date                                       |  |                                         | Time                            |  |  |  |
| Relinquished by                                                                                     |                                     |  | Date                                       |  |                                         | Time                            |  |  |  |

附录 B

运输和报关单

在进行国际运输时填写样品信息并随附下表，可最大限度地缩短在海关处的报关时间：

1. 水样安全数据表 (SDS)。此表用于说明废水样品不属于某些已知类型的有害物质。  
请前往 Google 搜索，查找一些公开发布的范本。
2. 您还可通过以下链接查找不同国家的报关单，如下所示：<https://www.bing.com/images/search?q=Customs+Declaration+Form+PDF&FORM=IDINTS>

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |                                                                      |  |                                         |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------|--|-----------------------------------------|--|
| CUSTOMS DECLARATION                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  | May be opened officially                                             |  | CN 22                                   |  |
| Designated operator                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |                                                                      |  | Important! See instructions on the back |  |
| <input type="checkbox"/> Gift                                                                                                                                                                                                                                                                                |  | <input type="checkbox"/> Commercial sample                           |  |                                         |  |
| <input type="checkbox"/> Documents                                                                                                                                                                                                                                                                           |  | <input type="checkbox"/> Other <small>Tick one or more boxes</small> |  |                                         |  |
| Quantity and detailed description of contents (1)                                                                                                                                                                                                                                                            |  | Weight (in kg)                                                       |  | Value (3)                               |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |                                                                      |  |                                         |  |
| For commercial items only: If known, HS tariff number (4) and country of origin of goods (5)                                                                                                                                                                                                                 |  | Total weight (in kg) (6)                                             |  | Total value (7)                         |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |                                                                      |  |                                         |  |
| I, the undersigned, whose name and address are given on the item, certify that the particulars given in this declaration are correct and that this item does not contain any dangerous article or articles prohibited by legislation or by postal or customs regulations.<br>Date and sender's signature (8) |  |                                                                      |  |                                         |  |

3. 《有毒物质管制法》(TSCA) 声明。此表用于证明样品是对于空运无害的材料。

TOXIC SUBSTANCE CONTROL ACT (TSCA)  
CERTIFICATION

Date:

(CHECK ONE SECTION ONLY)

POSITIVE CERTIFICATION:

“I CERTIFY THAT ALL CHEMICAL SUBSTANCES IN THIS SHIPMENT COMPLY WITH ALL APPLICABLE RULES OR ORDERS UNDER TSCA AND THAT I AM NOT OFFERING A CHEMICAL SUBSTANCE FOR ENTRY IN VIOLATION OF TSCA OR ANY APPLICABLE RULE OR ORDER THEREUNDER.”

- OR -

NEGATIVE CERTIFICATION:

“I CERTIFY THAT ALL CHEMICALS IN THIS SHIPMENT ARE NOT SUBJECT TO TSCA.”

COMPANY NAME:

COMPANY ADDRESS:

AUTHORIZED NAME:

AUTHORIZED SIGNATURE:

TITLE:

FEDERAL EXPRESS AWB#:

RETURN TO:

IF THE CERTIFIER IS UNSURE IF THEIR CHEMICAL SUBSTANCE IS SUBJECT TO TSCA COMPLIANCE, CONTACT THE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, TSCA, ASSISTANCE OFFICE, WASHINGTON, D.C. (202) 544-1404 BETWEEN 8:30 AM AND 5:00 PM EST.

REVISED May 7, 1990

