

# 基于水质三维荧光技术的城市河流水质污染分析

吴正华, 钱益武, 刘小勇, 李梅, 曹毅, 孔美玲

(清华大学合肥公共安全研究院, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 城市河流影响着城市的发展与未来,对河流的水质监测已成为重要的环保工作。为了了解城市河流的水质变化情况及荧光技术在河流水体监测中的应用效果,采用三维荧光光谱技术(3DEEM),对某一城市河流进行实验分析。结果表明:实验河流水体共有3个典型荧光特征峰,即类腐殖质荧光峰 $A_1$ ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275\text{ nm}/360\text{ nm}$ )、类蛋白质荧光峰 $A_2$ ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 230\text{ nm}/350\text{ nm}$ )和类蛋白质荧光峰 $A_3$ ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275\text{ nm}/310\text{ nm}$ );河流从上游至下游方向,水体所含蛋白质类荧光物质逐渐增加,推断沿河有少量生活污水汇入。此外,河流水质荧光峰强度与氨氮间表现为极显著线性关系,与COD及总磷无明显相关性。

**关键词:** 三维荧光技术;水质污染分析;荧光强度;特征峰;城市河流

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2020)06-0041-06

## Analysis of urban river water pollution based on three-dimensional fluorescence spectrometry of water quality

WU Zhenghua, QIAN Yiwu, LIU Xiaoyong, LI Mei, CAO Yi, KONG Meiling

(Hefei Institute for Public Safety Research, Tsinghua University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** Urban rivers affect the development and future of the city. The water quality monitoring of rivers has become an important link in environmental protection. In order to understand the water quality changes of urban rivers and the application effect of fluorescence technology in river water monitoring, three-dimensional excitation-emission matrix spectra (3DEEM) technology is used to conduct experimental analysis on a certain urban river. The results show that there are three typical fluorescent characteristic peaks in the river water. The peak  $A_1$  ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275\text{ nm}/360\text{ nm}$ ) is UV-type humic-like, the peak  $A_2$  ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 230\text{ nm}/350\text{ nm}$ ) is tryptophan-like, and the peak  $A_3$  ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275\text{ nm}/310\text{ nm}$ ) is tyrosine-like. Besides, from upstream to downstream of the river, the protein-like fluorescent substances in the water body gradually increase, which is inferred that a small amount of domestic sewage flows in along the river. Furthermore, the fluorescence peak intensity of river water is significantly and linearly correlated with ammonia nitrogen, but has no significant correlation with COD and total phosphorus.

**Key words:** three-dimensional fluorescence technology; water quality pollution analysis; fluorescence intensity; characteristic peak; urban river

## 1 研究背景

城市的发展总是伴随着大量污染物的产生,这些污染物质直接或间接地影响着城市河流的水环境质量<sup>[1-2]</sup>。而城市河流作为城市景观面貌的展现,同时也是决定城市可持续发展的重要因素,如今越来越受到大众的广泛关注。为了提高城市河流的水

环境质量,除了继续加强已污染的河流治理外,还需要密切注意未受污染的河流水质变化情况<sup>[3-5]</sup>。对于河流水质的监测,一般以《地表水常规监测项目质量控制指标》<sup>[6]</sup>中所规定的指标进行分析,其测定的项目较多,并且部分指标往往需要几个小时甚至几天时间才能得出结果。

三维荧光技术是近几十年来快速发展的一种新

收稿日期:2020-05-07; 修回日期:2020-09-07

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51701105)

作者简介:吴正华(1992-),男,安徽枞阳人,硕士,初级工程师,主要研究方向为水环境检测监测技术。

通讯作者:钱益武(1987-),男,安徽池州人,博士,副研究员,主要从事污染物检测监测技术及系统研究。

型应用技术,由于其信息量丰富、灵敏性高、测量时间短等优点,被广泛用于各行各业,其中就包括对水质的检测<sup>[7-10]</sup>。三维荧光光谱(three-dimensional excitation-emission matrix spectra, 3DEEM),是通过测定荧光物质相应数据表征得出的矩阵光谱<sup>[11-12]</sup>。荧光光谱技术在水质检测的研究应用中,除了定性分析水体所含污染物外<sup>[13-14]</sup>,还能定量分析其中特定溶解性有机物的含量<sup>[15-16]</sup>。国外学者 Coble<sup>[17]</sup>基于平行因子分析(parallel factor analysis, PARAFAC)建立了发光物质种类与所对应荧光之间的相关关系模型,后经科研人员不断的积累完善,目前该模型已被广泛使用。根据该模型以及受污水体的荧光光谱,可以大致判断水中污染物类别<sup>[18-19]</sup>。同时,利用不同污染物的特征性,还能分析出水体污染物来源<sup>[20-22]</sup>。但就目前来看,荧光光谱技术在水体方面主要以城市污水、工业废水以及湖库等水体的应用为主,对于流动性大、水质变化较小的河流,尤其是城市河流方面的研究及应用较少。

为了探究荧光技术在河流水质分析上的应用效果,同时为河流的管理及治理提供理论依据,本研究拟通过对某城市河流上下游水体的取样分析,探究该河流水质荧光指纹的特征性以及利用其分析河流的水质变化情况。

## 2 实验方法

### 2.1 水质三维荧光分析方法

本研究水质荧光指纹测定采用 FL-2700 荧光分光光度计(日立,日本),仪器各参数设置方式如下:(1)激发波长 $\lambda_{ex}$ 、发射波长 $\lambda_{em}$ 分别为220~600 nm、230~650 nm;(2)扫描狭缝宽度设为5 nm;(3)光电倍增管电压设为700 V;(4)响应时间设为0.001 ns;(5)扫描速度设为12 000 nm/min。如若所测水样悬浮物较多,可经实验室定性滤纸简单过滤后再进行测定。将荧光分光光度计测定所得到的数据经过 Origin 软件绘制成 EEM 谱图。

COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总磷3个指标的测定方法均采用国家生态环境部规定的适用于地表水的最新标准,测量方法标准分别为《水质 化学需氧量测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017)、《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)、《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893-89)。

### 2.2 实验方案

选取河流为巢湖上游某城市二级支流,河流总长度为3 km,河道宽度沿水流方向逐渐变宽,上游

河段平均宽度约为8 m,下游河段平均宽度约为23 m。由于河道沿程分布有市政雨水排口,为降低所采集的河水受地面及雨水管网排水的影响,选择的采样日需近期皆无降水且河流水体正常流动。根据现场勘查确认,平均间隔200~300 m设置1个采样断面,沿河段共设置14个采样断面,从上游向下游依次记为1#~14#断面。

为使取得的水样具有代表性及避免河岸边人为活动干扰,将各采样点设置于采样断面中间水面下约0.2 m处,每次水样的采样量为1 500 mL。其中,留取500 mL用于现场测定水质pH,其余1 000 mL分装于两组干净的采样瓶内,贴好标签,两瓶水样分别用于水质常规指标及水质荧光的检测。为保持水样指纹的原始性,现场避免添加固定剂,采用现场低温保存后快速送往实验室分析的方法,确保24 h内完成所有检测任务。

## 3 结果与分析

### 3.1 河流水体的荧光特征

采用 PARAFAC 模型对水体三维荧光进行分析,根据不同荧光峰的位置判断发光物质的类别。当荧光中心位置激发波长( $\lambda_{ex}$ )与发射波长( $\lambda_{em}$ )值为:(1) $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = (270 \sim 280) \text{ nm}/(300 \sim 310) \text{ nm}$ ,发光物质为类酪氨酸(类蛋白质荧光);(2) $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = (220 \sim 230) \text{ nm}/(320 \sim 350) \text{ nm}$ ,发光物质为类色氨酸(类蛋白质荧光);(3) $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = (250 \sim 260) \text{ nm}/(300 \sim 360) \text{ nm}$ ,发光物质为类UV腐殖质(类腐殖质荧光);(4) $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 276 \text{ nm}/(350 \sim 400) \text{ nm}$ ,发光物质为类腐殖质。根据所测的河段14个断面水质三维荧光指纹数据,利用 Origin 分析软件制作等高线光谱图,图1为该实验河流的典型三维荧光图谱。

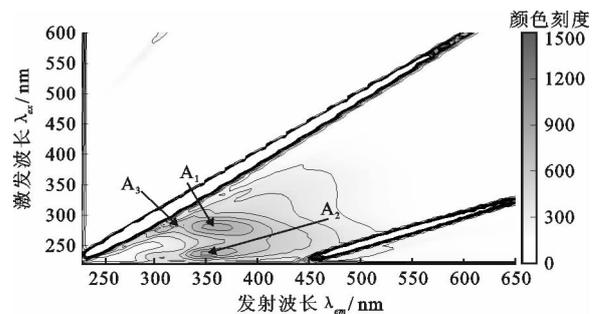


图1 实验河流的水质三维荧光图谱

由图1中能明显看出,实验河流水体共有两个中心显著的荧光特征峰,分别记作荧光峰A<sub>1</sub>( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275 \text{ nm}/360 \text{ nm}$ )、荧光峰A<sub>2</sub>( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$

= 230 nm/350 nm), 另外一个并不明显的荧光峰  $A_3$  ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275 \text{ nm}/310 \text{ nm}$ )。根据荧光中心位置可判断出, 3 个荧光峰中,  $A_1$  为类腐殖质荧光峰,  $A_2$ 、 $A_3$  均为类蛋白质荧光峰。另外, 根据荧光图谱中等值线的密集程度, 可定性判断水体的污染程度, 图谱的等值线越密集, 表明水体中所含发光物质越多, 即水质受污染程度越严重; 反之, 则水体越清洁。实验河流三维荧光图谱等值线较为稀疏, 表明目前情况下其水质状态较好。

### 3.2 河流断面的荧光分析

表 1 为 14 个断面的荧光峰强度  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  与水质指标  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮及总磷的检测数据。

由表 1 中的数据可以看出, 荧光强度  $A_1$  与  $A_2$  的值始终大于  $A_3$ ,  $A_1$  与  $A_2$  呈现中上游的  $A_1$  明显大于  $A_2$ , 中下游的  $A_2$  逐渐接近  $A_1$ , 并呈现反超的趋势。由于自然水体中的蛋白质来源较少, 腐殖质多为动、植物残体被微生物分解后的有机质, 可通过河岸及河流底泥进入水体<sup>[23]</sup>。水体中的蛋白质含量增长速度超过腐殖质的增长速度, 极有可能是沿岸有少量生活污水排入<sup>[24]</sup>。

城市生活污水存在两个主要的荧光特征峰<sup>[25]</sup>, 其荧光中心位置分别为  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 280 \text{ nm}/340 \text{ nm}$  与  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 225 \text{ nm}/340 \text{ nm}$ 。若排入河流的生活污水量较大, 则可通过对比河流水体测得的水质荧光

峰与城市生活污水的荧光特征峰位置, 得出生活污水汇入河流的相关情况。本实验河流上、下游荧光图谱未见明显变化, 同时荧光特征峰位置差异明显, 表明目前汇入实验河流的生活污水较少。

为探究污染物浓度与荧光特征峰强度之间的相关性, 采用回归分析方法, 对实验河流的荧光特征峰  $A_1 \sim A_3$  与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮及总磷间的相关性进行判断分析, 表 2 为相应的回归结果。

表 1 采样点位荧光峰强度及常规水质数据

采样断面	荧光强度 $A_1$	荧光强度 $A_2$	荧光强度 $A_3$	pH	污染物浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
					$\text{COD}_{\text{Cr}}$	$\text{NH}_4^+$	TP
1#	620	559	410	7.29	10	0.26	0.16
2#	633	579	407	7.34	12	0.11	0.14
3#	615	579	443	7.40	16	0.71	0.19
4#	605	580	425	7.63	13	0.60	0.20
5#	659	627	503	7.77	10	0.65	0.21
6#	599	584	431	7.79	10	0.54	0.19
7#	639	630	475	7.85	11	0.67	0.21
8#	641	631	472	7.83	12	0.63	0.21
9#	691	697	485	7.80	10	0.62	0.20
10#	924	958	518	7.58	14	0.79	0.17
11#	968	967	543	7.64	13	0.89	0.15
12#	1067	1047	571	7.62	13	0.99	0.26
13#	1064	1073	552	7.61	20	0.77	0.14
14#	1099	1128	570	7.31	14	1.28	0.19

表 2 荧光特征峰  $A_1 \sim A_3$  与水质指标间回归分析结果

参数	$\text{COD}_{\text{Cr}}$	氨氮	总磷
荧光峰 $A_1$	$y_{A1} = 41.143x + 250.038$ ( $R^2 = 0.328, P = 0.032$ )	$y_{A1} = 534.727x + 409.605$ ( $R^2 = 0.577, P = 0.002$ )	$y_{A1} = -233.874x + 816.911$ ( $R^2 = 0.001, P = 0.018$ )
荧光峰 $A_2$	$y_{A2} = 44.644x + 192.306$ ( $R^2 = 0.323, P = 0.034$ )	$y_{A2} = 607.222x + 347.104$ ( $R^2 = 0.622, P = 0.001$ )	$y_{A2} = -212.475x + 799.692$ ( $R^2 = 0.001, P = 0.012$ )
荧光峰 $A_3$	$y_{A3} = 9.016x + 371.445$ ( $R^2 = 0.186, P = 0.124$ )	$y_{A3} = 177.338x + 365.507$ ( $R^2 = 0.748, P = 0.000$ )	$y_{A3} = 367.951x + 417.212$ ( $R^2 = 0.043, P = 0.476$ )

注:  $P$  为回归结果的显著性。

通过表 2 中各指标间的相关曲线、相关系数及其显著性得出, 实验河流水体的荧光特征峰与氨氮间的相关性相对较强, 与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  间的相关性相对较弱, 与总磷间几乎不存在相关性。同时, 不同荧光峰与同一水质指标之间的相关性也有所差异。以氨氮为例, 3 组荧光特征峰与氨氮的相关性强弱关系为  $A_3 > A_2 > A_1$ , 其中  $A_3$  与氨氮间表现为极显著线性关系 ( $R^2 = 0.748, P = 0.000$ )。参考文献[26]给

出, 北京城市污水的荧光特征峰与  $\text{COD}$  之间相关系数为 0.880, 与氨氮之间相关系数为 0.674。对比发现, 不同水质类型的水体荧光特征峰与各水质常规指标间的相关性不同, 河流水体与  $\text{COD}$  的相关性远远小于城市污水与  $\text{COD}$  的相关性, 但均与氨氮相关性较好。

### 3.3 荧光在水质变化中的应用

对于本实验河流, 若仅以 pH、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总磷

等水质指标作为河流水质类别的判定依据,对照《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)<sup>[27]</sup>,河流整体水质情况较好,各采样点水质类别均处于Ⅲ类或Ⅳ类水体,水质变化情况并不明显。为了能直观

地看出实验河流水质的变化情况,分别绘制实验河流水体的 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总磷浓度及荧光强度沿程变化趋势图,如图2所示。同时,表3给出了各指标对应趋势图的线性拟合结果。

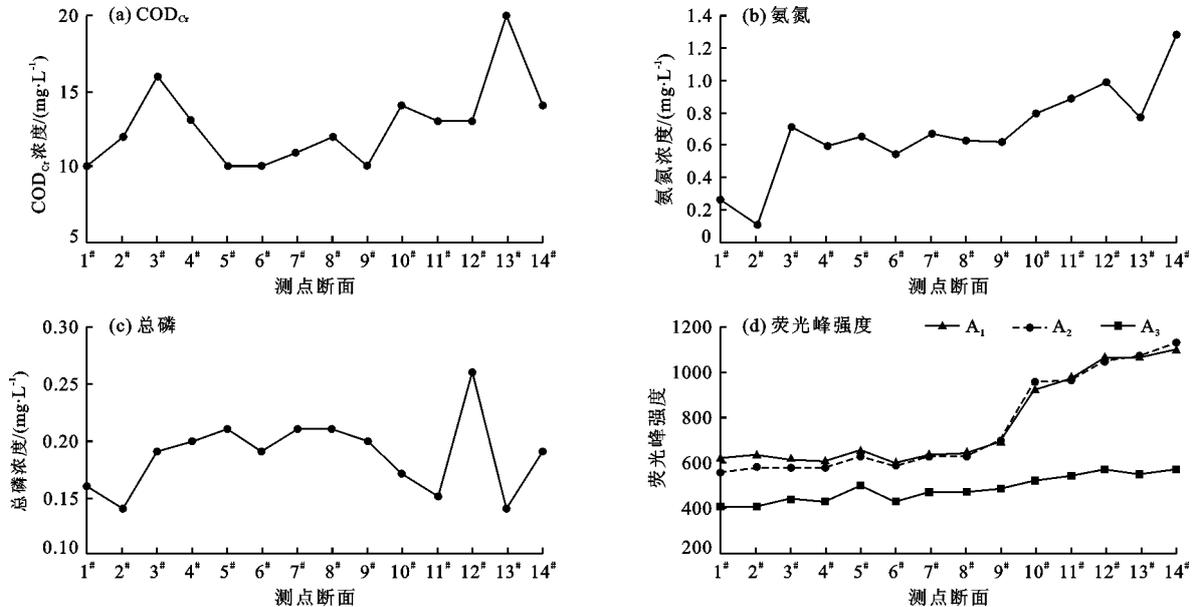


图2 实验河流水体的 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总磷浓度及荧光强度沿程变化趋势

表3 河流上下游水质变化线性拟合结果

水质指标	拟合趋势线	R <sup>2</sup>
COD <sub>Cr</sub>	$y = 0.2945x + 10.505$	0.1956
氨氮	$y = 0.0569x + 0.2532$	0.7019
总磷	$y = 0.0011x + 0.1789$	0.0195
荧光峰 A <sub>1</sub>	$y = 42.154x + 456.99$	0.7777
荧光峰 A <sub>2</sub>	$y = 47.796x + 401.46$	0.8351
荧光峰 A <sub>3</sub>	$y = 12.938x + 389.03$	0.8630

由图2(a)~2(c)可见,若仅从 COD<sub>Cr</sub> 的折线图(图2(a))分析,则无法准确判断实验河流上下游水质的实际变化情况;实验河流水体的氨氮浓度由上游到下游呈现明显的上升趋势,但数据波动性较大(图2(b));从总磷的变化折线图(图2(c))分析,同样无法准确判断河流上下游水质的实际变化情况。由图2(d)中荧光峰强度 A<sub>1</sub>~A<sub>3</sub> 的变化趋势可以得出,实验河流3个荧光特征峰强度由上游到下游均持续增大,表明河流中的荧光物质沿程不断增加。此外,由图2(d)能直观地看出实验河流3组荧光特征峰的变化趋势较为接近,尤其是 A<sub>1</sub> 与 A<sub>2</sub> 的变化趋势基本相同,数值大小也较为相近。故在判断水质变化时,为了简化流程,可仅选取荧光峰

A<sub>1</sub> 进行分析。

根据表3中各项水质常规指标拟合趋势线,其回归系数均为正值,表明了河流水质由上游到下游逐渐变差。河流水体中 COD<sub>Cr</sub>、氨氮及总磷的含量呈现一定的增长趋势,尤其以氨氮的增长更为明显,且拟合结果相对较好。同样,各荧光峰的回归系数均为正值,表明水体中的荧光物质从上游到下游也逐渐增加。由于河流水体在无明显外来干扰的情况下,水质的变化趋势较为平缓,若仅通过一项或几项指标很难得出水质变化情况。对比表3中各拟合趋势线的相关系数,荧光峰(A<sub>1</sub>~A<sub>3</sub>)的相关系数均大于水质常规指标的相关系数,表明在水体恶化过程中,荧光物质的增加较水质常规指标的增长更加明显,其灵敏性更高。另外,荧光特征峰所代表的并非某一特定的污染物质,而是某一类的荧光物质,其包含的信息更加全面。由此可见,通过对比河流各断面的荧光特征值,能够更加准确迅速地反映出河流水质的变化情况。

## 4 讨论

本研究以某城市河流为例,利用三维荧光技术开展相关实验,研究河流水体的荧光特征及水质的变化情况。从实验结果上看,本实验河流上下游的

水质变化较小,若仅根据样本量少的常规理化指标数据则很难分析出相应的变化规律,但水质荧光光谱却能够很好地反映出水质变化情况。一般从河流荧光物质的占比情况可以判断河流受人为活动的影响大小<sup>[24,28]</sup>;当城市河流中主要荧光物质为类腐殖质荧光时,表示河流受外界污染较小;当其主要荧光物质为类蛋白质荧光时,表示河流受人为影响较大。实验河流水体共有3个特征指纹峰,其中荧光强度最大的为类腐殖质荧光( $A_1$ ),其次为类蛋白质荧光( $A_2$ ),与胡霞等<sup>[29]</sup>、刘堰杨等<sup>[30]</sup>的研究结果较为一致,表明本河流受人为活动干扰较小。

关于特征指纹峰荧光强度与水质氨氮、总磷、COD之间的相关性,不同水体之间有所差异。本实验河流除氨氮外,荧光强度与COD及总磷间的相关性较弱,尤其是与总磷几乎无明显相关性。将其对比城市生活污水研究结果,分析造成差异的主要原因可能为:实验河流主要荧光物质为腐殖质( $A_1$ ),其主要来源于微生物的活动以及少量外源污染,腐殖化过程一般会伴随着氮的迁移及转化,故腐殖质的含量与氨氮存在较明显的正相关性,而与总磷及COD之间的相关性较小<sup>[31]</sup>;对于生活污水而言,其中所含的荧光物质以蛋白质类为主,主要来源于厨房及卫生间废水,一般在生活污水排放前均经过化粪池调节中和,使得各类物质含量较为稳定,故相关性均较好。此外,孟永霞等<sup>[32]</sup>以西北内陆河流为实验对象进行研究,结果显示荧光强度除了与氨氮之间有较好的相关性外,与总磷间的相关性同样较好,但与COD的相关性较弱,原因为该条河流受周围农田灌溉及施肥等农业活动影响较大,使得河流中氨氮、总磷及荧光类物质含量同时增大,具有正相关性。另外,由于实验条件及时间上的限制,本研究仅从河流空间维度进行了相应的水质分析对比,而未能在不同时间、季节等维度进行分析与探索,导致结果上存在一定的局限性。对于时空维度河流水质荧光光谱的变化情况,将在后期的研究中进行进一步的探讨。

## 5 结论

(1)实验河流共有3个典型荧光特征峰,分别为类腐殖质荧光峰 $A_1$ ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275 \text{ nm}/360 \text{ nm}$ )、类蛋白质荧光峰 $A_2$ ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 230 \text{ nm}/350 \text{ nm}$ )与类蛋白质荧光峰 $A_3$ ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275 \text{ nm}/310 \text{ nm}$ )。

(2)各荧光峰均与氨氮间表现为极显著的线性关系,与COD的相关性较弱,与总磷间无明显相关性。

(3)实验河流水体所含荧光物质从上游至下游逐渐增加,水质情况逐渐变差,其荧光物质含量的增加是由沿河路径上生活污水的汇入所造成的。

(4)通过测量不同时空水体中的荧光特征峰,以分析河流水体的变化情况,这对城市河流的水质分析、污染溯源及环保执法具有重要意义。

## 参考文献:

- [1] 谢飞, 吴俊锋. 城市黑臭河流成因及治理技术研究[J]. 污染防治技术, 2016, 29(1): 1-3+15.
- [2] 张媛. 城镇化背景下土地利用变化对河流水环境的影响[D]. 南京: 南京大学, 2015.
- [3] 王航. 浅谈城市河道水环境综合整治[J]. 环境工程, 2018, 36(6): 42-46.
- [4] 马圣玥, 李明柱, 朱佳, 等. 南方城市典型黑臭河流治理后水质调查及水质反复原因分析[J]. 绿色科技, 2019(16): 117-119+125.
- [5] 陈昂, 温静雅, 王鹏远, 等. 构建河流生态流量监测系统的思考[J]. 中国水利, 2018(1): 7-10+17.
- [6] 《地表水常规监测项目质量控制指标》编写组. 地表水常规监测项目质量控制指标[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [7] 孔德明, 李雨蒙, 崔耀耀, 等. 结合小波压缩和APTLD的三维荧光光谱技术在掺伪芝麻油鉴别中的应用[J]. 光学学报, 2019, 39(3): 412-422.
- [8] 栗则, 张晓飞, 吴百春, 等. 三维荧光光谱技术在石油炼化行业的应用[J]. 分析试验室, 2018, 37(7): 863-868.
- [9] 韩秀, 宋永会, 张广彩, 等. 应用固体表面三维荧光技术研究湖泊底泥有机质组成与结构特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 483-488.
- [10] 汪之睿, 于静洁, 王少坡, 等. 三维荧光技术在水环境监测中的应用研究进展[J]. 化工环保, 2020, 40(2): 125-130.
- [11] MATTHEWS B J H, JONES A C, THEODOROU N K, et al. Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs[J]. Marine Chemistry, 1996, 55(3-4): 317-332.
- [12] ALOSTAZ M, BIGGAR K, DONAHUE R, et al. Petroleum contamination characterization and quantification using fluorescence emission-excitation matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC)[J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2008, 7(3): 183-197.
- [13] 张晓燕. 基于三维荧光光谱的饮用水有机物定性判别方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [14] 白兰兰, 席宏波, 周岳溪, 等. 丙烯酸装置废水特征有机污染物及其荧光特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3366-3372.

- [15] 刘凌妃. 水质有机污染物的三维荧光光谱定性定量分析[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2018.
- [16] 王书涛, 李明珊, 王玉田, 等. 基于三维荧光光谱法和PARAFAC对多环芳烃定性定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 494-500.
- [17] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.
- [18] 许瑞, 王胜楠, 陈乐, 等. 基于三维荧光光谱技术解析不同微生物法净化黑臭水体的效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 123-132.
- [19] 马琦琦, 李刚, 魏永. 城郊关键带土壤中溶解性有机质的光谱特性及其时空变异[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 455-466.
- [20] 吕伟伟, 姚昕, 张保华. 太湖水体有机质荧光特征及其来源解析[J]. 生态环境学报, 2018, 27(8): 1512-1521.
- [21] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 等. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3394-3401.
- [22] 冯可心, 李永峰, 姜霞, 等. 丹江口水库表层沉积物有色可溶性有机物空间分布特征及其来源分析[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 373-382.
- [23] 郝晓地, 周鹏, 曹亚莉, 等. 污水处理中腐殖质的来源及其演变过程[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 1-11.
- [24] 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例[J]. 环境科学, 2018, 39(4): 1560-1567.
- [25] 陈茂福, 吴静, 律严励, 等. 城市污水的三维荧光指纹特征[J]. 光学学报, 2008, 28(3): 578-582.
- [26] 吴静, 崔硕, 苏伟, 等. 北京城市水体的三维荧光特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(6): 1562-1566.
- [27] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 环境科学出版社, 2002.
- [28] 陈毅忠, 杜尔登, 王聿琳, 等. 三维荧光组合PARAFAC分析评估城市水体DOM特征分布与来源[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(6): 55-62.
- [29] 胡霞, 程艳, 贾尔恒·阿哈提, 等. 西北内陆城市河段水体CDOM三维荧光指纹特征研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 226-231.
- [30] 刘堰杨, 秦纪洪, 刘琛, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体CDOM特征[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 720-728.
- [31] 张海威, 张飞, 李哲, 等. 新疆艾比湖主要入湖河流精河与博尔塔拉河三维荧光光谱特性及其与水质的关系[J]. 湖泊科学, 2017, 29(5): 1112-1120.
- [32] 孟永霞, 程艳, 李琳, 等. 西北内陆小流域水体DOM三维荧光光谱特征[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(9): 134-141.

(上接第40页)

- [18] HOU Jingming, SIMONS F, MAHGOUB M, et al. A robust well-balanced model on unstructured grids for shallow water flows with wetting and drying over complex topography[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2013, 257: 126-149.
- [19] ENGMAN E T. Roughness coefficients for routing surface runoff[J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 1986, 112(1): 39-53.
- [20] LI Zhong, CHAO Shijun, DONG Jinqun. Study on ecological environment influence of different age of hippophae in hilly and gully region on the Loess Plateau[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2008, 26(5): 115-120.
- [21] 李林. 黄土丘陵区流域土壤水资源变化与消耗-补偿模式研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2017.
- [22] 马勇勇. 王茂沟流域生态建设对水沙连通性的影响研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- [23] 惠波, 李鹏, 张维, 等. 王茂沟流域淤地坝系土壤颗粒与有机碳分布特征研究[J]. 水土保持研究, 2015, 22(4): 1-5.
- [24] 王磊, 刘亭亭, 谢建治. 基于SWAT模型的张家口清水河流域土地利用情景变化对径流影响研究[J]. 水土保持研究, 2019, 26(4): 245-251.
- [25] 白岗岗, 侯精明, 史玉品, 等. 基于支持向量机的葫芦河流域径流变化的多因素贡献率分析[J]. 水土保持研究, 2020, 27(2): 112-117.
- [26] 何周窃, 苏正安, 王勇, 等. 干热河谷冲沟发育区土壤细沟可蚀性及主要影响因素[J]. 水土保持学报, 2020, 34(3): 8-13+27.