

荧光光谱法在水质检测中的研究与应用进展

谢琳¹, 姜赞成², 赵明富¹, 杨江林^{3*}, 夏铭涌³, 咎佳欣³, 孙嘉怡³, 汤斌¹

¹重庆理工大学现代光电检测技术与仪器重点实验室, 重庆

²重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆

³重庆市清华中学, 重庆

收稿日期: 2023年5月6日; 录用日期: 2023年6月5日; 发布日期: 2023年6月30日

摘要

光谱检测法是近几年广受关注的一种水质分析方式, 因其检测速度快、检测结果较为准确且不易造成二次污染受到了水质监测行业的大力推崇。文章中选取了光谱法中的荧光光谱法进行研究, 介绍了荧光光谱检测原理及常用的荧光光谱谱图数据分析方法, 探讨了荧光光谱法用于分析水体溶解有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)的来源和特征的可行性, 论述了目前在常规水质指标检测中荧光光谱的研究和应用进展。

关键词

三维荧光光谱, 数据分析, 溶解有机物, 水质检测

Research and Application Progress in Water Quality Detection by Fluorescence Spectrometry

Lin Xie¹, Zancheng Jiang², Mingfu Zhao¹, Jianglin Yang^{3*}, Mingyong Xia³, Jiixin Zan³, Jiayi Sun³, Bin Tang¹

¹Key Laboratory of Modern Photoelectric Detection Technology and Instruments, Chongqing University of Technology, Chongqing

²Key Laboratory of Optoelectronic Technology and System of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing

³Chongqing Qinghua Middle School, Chongqing

Received: May 6th, 2023; accepted: Jun. 5th, 2023; published: Jun. 30th, 2023

Abstract

Spectral method is a kind of water quality analysis method which has been widely concerned in recent

作者简介: 谢琳, 四川广安人, 出生于1997年6月, 硕士研究生, 研究方向为现代光电检测技术及智能传感器, Email: 1598547265@qq.com

*通讯作者 Email: yangjl0831@163.com

文章引用: 谢琳, 姜赞成, 赵明富, 杨江林, 夏铭涌, 咎佳欣, 孙嘉怡, 汤斌. 荧光光谱法在水质检测中的研究与应用进展[J]. 水资源研究, 2023, 12(3): 238-245. DOI: 10.12677/jwrr.2023.123027

years. It is highly respected by the industry of water quality monitoring because of its fast detection speed, accurate detection results and not easy to cause secondary pollution. In this paper, fluorescence spectroscopy was selected for research, the principle of fluorescence spectroscopy detection and the commonly used fluorescence spectrogram data analysis methods were introduced, the feasibility of fluorescence spectroscopy for analyzing the source and characteristics of dissolved organic matter in water was discussed, and the current research and application progress of fluorescence spectroscopy in conventional water quality index detection was discussed.

Keywords

Three-Dimensional Fluorescence Spectrum, Data Analysis, Dissolved Organic Matter (DOM), Water Quality Detection

Copyright © 2023 by author(s) and Wuhan University.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前全球水质监测行业中常用的分析方法有实验室法、化学法、色谱法、生物法和光谱法等。其中实验室法检测结果准确度最高，但因为其耗时长、结果受操作人员人为因素影响大的缺点，通常不用于水质的实时监测。化学法则是模拟了实验室法，在实时监测设备中完成了采样、预处理、试剂添加和反应等流程，并最后计算出测量结果进行显示。相较于实验室法，化学法在检测速度和重复性上具有极大优势，是目前水质实时监测中最为常见的一种方法，但其仍无法摆脱结构复杂、设备维护困难、易造成环境二次污染的缺点。色谱法根据不同物质在不同相态中的移动速度及轨迹实现物质的分离，它的浓度检测限低、物质选择性好且灵敏度高[1]，常用于水中有机物的检测。但色谱法的检测成本高昂，且水中成分过于复杂时效果并不理想[1] [2]。生物法以水中的鱼、发光菌或人体组织细胞等作为观测对象，通过对这些对象的观测来实现水质监测[2] [3]。其最常见的应用为生物毒性检测仪，可对地表水中除草剂等农药造成的化学污染和致病微生物、寄生虫等造成的生物污染情况进行分析监测。光谱法利用不同物质在光照下会产生不同的波长和辐射强度的特点[1]，通过对光谱图进行分析从而检测水中各物质含量，具有检测效率高、无二次污染、适用性强、能够满足多种水质指标的检测需求的特点。水质检测中各项常见方法的优缺点对比如下表 1 所示。

Table 1. Common water quality detection methods

表 1. 水质检测常见方法

水质检测方法	原理	优点	缺点
实验室法	利用化学或物理分析方法来确定污染物的浓度和种类	准确度高	耗时长、结果受人为因素影响大
化学法	同“实验室法”	检测速度较快、重复性好	结构复杂、设备维护困难、易造成环境二次污染
色谱法	不同物质在不同相态中的移动速度不同	浓度检测限低、物质选择性好、灵敏度高	成本高昂、成分复杂时准确度低
生物法	观测水中的鱼、发光菌或人体组织细胞等的变化	直观性强、经济性好、灵敏度高	误差较大、转移性差、结果判定复杂
光谱法	不同物质在光照下会产生不同的波长和辐射强度	检测效率高、无二次污染、适用性强、检测速度快	对环境因素敏感、数据处理难度大

基于对目前各种水质检测方法的优劣势分析,光谱法在近年来受到的广泛关注并非偶然。光谱法是一种多功能的技术,它包括紫外-可见光谱法、红外分光光度法以及荧光光谱法等,尤其是其中的荧光光谱法因其具有快速、高灵敏度、高选择性、少量样品以及对样品结构完全无损的优点[4] [5],在近年来被广泛应用于水土环境、沉积物、污水与堆肥处理等领域的地表水环境质量评价和管理[6]。

本文接下来将从荧光光谱法的测定原理、谱图数据解析方式和荧光光谱在 DOM 分析、水质检测中的应用四个方面,对目前荧光光谱法的研究进展进行逐一说明。

2. 荧光光谱测定原理

荧光光谱法用于水质检测的原理是具有芳香环或多个共轭双键的有机化合物分子在受到光源激发后会发生激发跃迁,转变为激发态[7],激发态分子会自发地通过辐射或非辐射跃迁回到基态。在这个过程中不同物质的分子会形成不同的荧光光谱,通过对得到的荧光光谱进行分析即可区分具体物质。

物质的荧光强度(F)与发射光波长(Em)和激发光波长(Ex)具有一定关系。在保持 Ex 不变时扫描改变 Em 或在 Em 不变时扫描改变 Ex,可得到 F 与 Em 或 Ex 的具体关系,在这个过程中形成的谱图被称为二维荧光光谱谱图,二维荧光光谱图如图 1(a)所示。由描述可知, F 的百分比即为二维荧光光谱的纵坐标,波长范围(Ex 或 Em)即为其横坐标。而三维荧光光谱(Excitation-emission matrix, EEM)也被称为激发发射矩阵,通过同时扫描改变 Ex 和 Em 来观察 F 的变化。现行的对荧光光谱的使用多数都是指三维荧光光谱,本文后续中对荧光光谱的各项探讨也均基于三维荧光光谱,三维荧光光谱图如下图 1(b)所示。

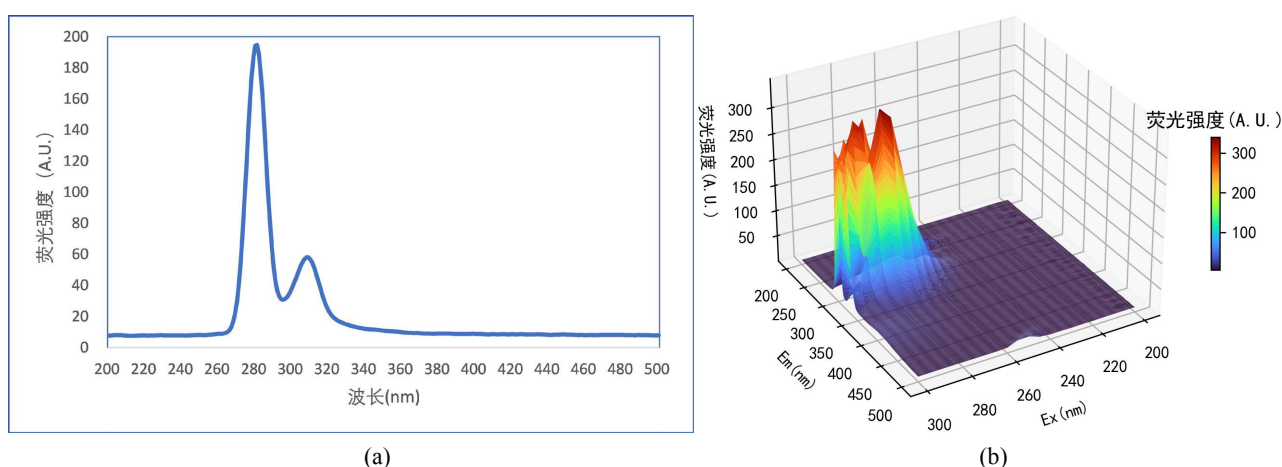


Figure 1. Fluorescence spectra

图 1. 荧光光谱图

3. 荧光光谱数据分析方法

荧光光谱数据通常为三维的谱数据,其三个维度分别为发射波长、激发波长和荧光强度,常以等高线图的形式进行展示。由于物质被光源激发后变回常态的过程中有大量分子会发出荧光,因此不同的激发光和发射光波长范围中的荧光峰往往代表着不同的物质成分,通过不同的光谱数据中的荧光峰所在位置及其荧光强度对水中物质进行分析并定量的过程就是荧光光谱数据分析。平行因子分析法、荧光区域积分法(fluorescence regional integration, FRI)和荧光特征参数三种方法共同构成了荧光光谱的主要数据分析方法[8] [9] [10] [11]。平行因子分析法可用来详细计算三维荧光光谱图上每个样点的荧光强度从而进行物质推测,荧光区域积分法根据算得的特定区域的体积来推断物质含量,而荧光特征参数则包括荧光指数(FI)、自生源指标(BIX)、腐殖化指标(HIX)和新鲜度指数($\beta:a$)等参数,可用来进行水体评价。

3.1. 平行因子分析法

该法以交替最小二乘原理为基础, 将由多 EEM 数据组成的三维阵列 X 分解成三个负载矩阵, 在这个分解过程中来完成三维荧光光谱的解析[6], 计算公式如下所示[6] [12] [13] [14]:

$$x_{abc} = \sum_{f=1}^F a_{af} b_{bf} c_{cf} + e_{abc} \quad (1)$$

式中, 下标 a 为样点序号, b 为发射波长, c 为激发波长, F 为模型中所设定的组分因子数量, x_{abc} 代表第 a 个样点在激发波长 Ex 为 c、发射波长 Em 为 b 处的荧光强度, a_{af} 表示第 f 个组分浓度在第 a 个样品浓度中的占比, b_{bf} 、 c_{cf} 为载荷, 分别是第 b 个发射光谱和第 c 个激发光谱与第 f 个组分的相对值, 也即模型参数 B 和 C 分别表示 F 个荧光物质成分的激发光谱相对值矩阵及发射光谱相对值矩阵, e_{abc} 则为残差元素。

3.2. 荧光区域积分法(FRI)

荧光区域积分法将以 Em 为横轴, Ex 为纵轴的三维荧光光谱分为五个区域, 每个区域范围及主要组分如表 2 所示。可根据这五个分区计算三维荧光光谱中特定区域的标准体积和总的标准体积来反映相应区域中指定结构荧光物质的含量和相对含量[6]。

Table 2. The region range and main components of fluorescence region integral method

表 2. 荧光区域积分法区域范围及主要组分

区域	Ex 波长(nm)	Em 波长(nm)	主要组分
I 区	<250	<330	酪氨酸荧光组分
II 区	<250	330~380	类色氨酸荧光组分
III 区	<250	380~550	黄腐酸类荧光组分
IV 区	>250	<380	可溶性微生物副产物类荧光组分
V 区	>250	>380	腐殖酸类荧光组分

3.3. 荧光特征参数

荧光特征参数一般包括荧光指数(FI)、自生源指标(BIX)、腐殖化指标(HIX)和新鲜度指数($\beta:\alpha$)这四个指标。FI 是指当激发波长为 370 nm, 发射波长分别为 470 nm 和 520 nm 时的荧光强度的比值, 可以用来分析有机物来源和降解程度[6] [15]; BIX 是指在激发波长为 245 nm, 发射波长分别为 380 nm 和 430 nm 的荧光强度的比值, 该参数值不仅反映了有机质自生源相对贡献率, 而且可用于评价生物可利用性高低[16]; HIX 是在 245 nm 的激发波长下、435~480 nm 和 300~345 nm 发射波长范围内的平均荧光强度的比率, HIX 值越高相应的 DOM 腐殖化程度就越高[17]; $\beta:\alpha$ 是指激发波长为 310 nm, 发射波长为 380 nm 时荧光强度与发射波长在 420~435 nm 时最大荧光强度的比值, 可以用来评估水体生物活性[15]。

4. 荧光光谱用于 DOM 分析

能通过 0.5 μm 滤膜并可溶解于水中的有机化合物被统称为水体中溶解有机物(Dissolved Organic Matter, DOM), 包括了水中的溶解有机碳、溶解有机磷和溶解有机氮等各种溶解有机物。DOM 会在饮用水氯化消毒过程中产生很多消毒副产物[18] [19] [20]从而影响饮用水的安全问题, 另外还可与水中的有毒重金属离子结合, 影响重金属离子的迁移转化[21]。在荧光光谱法被提出之前常见的 DOM 分析方法有紫外-可见光谱法、电化学法和质谱法等, 虽然这些方法都能对水中 DOM 含量进行定量分析, 但在对其组分及来源的定性分析上却表现不佳, 直到荧光光谱法的出现此情况才稍有改善, 故利用荧光光谱法分析 DOM 组分及来源一直是一项备受国内

外学者关注的重要工作。如下表 3 所示为常见的 DOM 分析方法。

Table 3. Common methods of DOM analysis

表 3. DOM 分析常见方法

DOM 分析方法	优点	缺点
紫外 - 可将光谱法	准确、快速地定量 DOM	无法对 DOM 种类、结构进行分析
电化学法	检测灵敏度高、操作简单	无法对 DOM 种类、结构进行分析
质谱法	能够对 DOM 化学成分进行分析	操作复杂、成本较高
荧光光谱法	可以对 DOM 种类、结构进行分析	受到环境和样品影响大

2019 年河北科技大学的周石磊[15]等以山东省周村水库为例, 使用了三维荧光光谱(EEMs)技术和紫外—可见光谱技术(UV-vis), 结合平行因子分析法对其上覆水水质进行分析, 建立了具有高拟合度的各荧光组分与溶解性总氮和溶解性有机碳的多元线性回归模型, 为周村水库水体四季 DOM 光谱特征的后续研究、水库水体的有机物污染特征分析和水库水质管理提供了技术支持。随后的 2020 年, Cadondon [22]等在针对卡布姚河的水质研究中观察得出三维荧光光谱图像中的差异表明了 DOM 的组成及其来源的结论, 为 EEMs 可在天然水体中提供 DOM 的组成信息做出了验证。2022 年, 国内也先后利用三维荧光光谱技术对武汉市 4 种不同类型(河流、湖泊、水源水、雨水)的天然水体[23]和安徽省店埠河农业小流域水体[24]中 DOM 进行了组分分析及趋势预判, 分析结果更好地展示了两地生态环境情况, 为城市综合治理的科学化规划提供了依据。以上研究成果都很好验证了荧光光谱区别于其余 DOM 测试方法的一大优势, 它可以对 DOM 的种类、结构进行分析, 以此判断 DOM 具体来源为人为污染、天然源或生物源等, 对水质的规划治理具有重要意义。

5. 荧光光谱水质参数检测应用

水质 DOM 含量与许多水质参数间存在着复杂的关系, DOM 的变化会影响水体中水质参数的浓度和分布。因此近年来除直接用于 DOM 分析测试外, 荧光光谱也常被用于水质参数的检测。在与水体有机污染程度相关的水质指标的检测上, 戴源等[25]以大量的扬州市地表水水质监测数据为样本, 通过实验获得其三维荧光光谱信息后结合线性支持向量回归算法, 完成了该水质样本中化学需氧量、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮和五日生化需氧量共 6 项水质指标的高精度预测模型的搭建, 实现了对扬州市及其周边河流的水质指标的快速原位监测。周铭睿等[26]将三维荧光光谱的水质检测能力用在农村污水上, 采用平行因子法、模糊 c-均值和偏最小二乘法的组合方法构建了“聚类 - 回归”的 COD 预测模型, 该预测模型在提高 COD 预测精度的同时, 也在高精度水质在线监测方面开辟了新的道路。周昆鹏等[27]则将研究目标放在了 pH、浊度和温度对荧光光谱检测 COD 的影响上, 实现了通过补偿算法在检测结果中对这些因素产生的影响进行有效校正, 为水质参数光学传感器如何在调试过程中抑制环境因素的影响提供了参考。

除了与水质有机污染指标相关的应用成果外, 荧光光谱在其余的水质检测应用及方法论证中也同样具有价值。Zhao 等[28]采用离散三维荧光光谱结合非负加权最小二乘线性回归方法, 实现了地表水中 5 类 12 种藻类的分类和浓度预测, 为快速、准确地测定湖泊、河流中的浮游植物数量提供了方法。Tang 等[29]也在对宁波市沪江与漳溪河两条流域的水样三维荧光光谱的分析中得出 DOM 荧光成分与水质之间的相关性可以通过 EEM-PARAFAC 方法进行评估的结论, 表明了使用三维荧光光谱技术监测地表水质具有相当大的潜力。

荧光光谱中可同时获得荧光强度、荧光最大峰值、荧光峰位置等多个参数, 与其余光谱法相比提供了更多的数据信息以供分析, 同时荧光光谱的测定原理也决定了在对有机物质进行分析时, 其具有其余检测方法无法企及的优势。以这些特点为基础, 荧光光谱用于水体中水质参数的检测时也是具有极大优势的, 在水质参数检测行业荧光光谱法具有巨大潜力。

6. 总结

有机污染的组分复杂且来源较广, 分析其组分并追溯来源一直是水质检测的一个重要研究项目。三维荧光光谱因其信息量大, 且有机物大多在光源照射后会发出荧光, 成为了水质有机污染研究的一个重要方法。但是由于与实验室标液相比, 地表水中有机物种类更加复杂, 各有机物荧光峰和波段范围的不同也会导致荧光峰重叠现象的出现, 因此单纯的荧光光谱分析在结果上存在一定的误差。为了消除这种误差, 提高荧光光谱的检测准确度, 在利用荧光进行水质检测时通常需要与如紫外-可见光等其余光谱法混合使用, 或采取一定的如偏最小二乘法、主成分分析法等算法手段。目前已有大量学者从这两点出发做了大量实验, 这些实验都在一定程度上提高了测量准确度, 但如何更好地将荧光光谱用于实际情况下的水质检测依然是一个需要不断研究的课题, 国内的荧光光谱应用依然需要进一步的探索。

基金项目

重庆市中小学创新人才培养工程项目(CY220915), 重庆理工大学研究生教育高质量发展行动计划资助成果(gzlcx20232033), 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202201110)。

参考文献

- [1] 刘凌妃. 水质有机污染物的三维荧光光谱定性定量分析[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
LIU Lingfei. Qualitative and quantitative analysis of organic pollutants in water by three-dimensional fluorescence spectrum. Master's Thesis, Qinhuangdao: Yanshan University, 2018. (in Chinese)
- [2] 侯迪波, 张坚, 陈冷, 黄平捷, 张光新. 基于紫外-可见光光谱的水质分析方法研究进展与应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(7): 1839-1844.
HOU Dibo, ZHANG Jian, CHEN Ling, HUANG Pingjie and ZHANG Guangxin. Research progress and application of water quality analysis methods based on UV-visible spectrum. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(7): 1839-1844. (in Chinese)
- [3] STOREY, M. V., VAN DER GAAG, B. and BURNS, B. P. Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems. Water Research, 2011, 45(2): 741-747. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.049>
- [4] 邝玲, 弓巧娟, 孙鸿, 张稳婵, 李华静. 荧光光谱法在水质监测中的应用[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 940-945.
TAI Ling, GONG Qiaojuan, SUN Hong, ZHANG Wenchan and LI Huajing. Application of fluorescence spectrometry in water quality monitoring. Laboratory of Spectroscopy, 2011, 28(2): 940-945. (in Chinese)
- [5] 刘丽贞, 黄琪, 吴永明, 吴代赦, 游海林. 鄱阳湖 CDOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 中国环境科学, 2018, 38(1): 293-302. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0035>
LIU Lizhen, HUANG Qi, WU Yongming, WU Daishe and YOU Hailin. CDOM Poyang Lake, the three-dimensional fluorescence spectrum parallel factor analysis. China Environmental Science, 2018, 38(1): 293-302. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0035> (in Chinese)
- [6] 王迪, 张飞, 张兆永, 张海威, 朱世丹, 张贤龙. 新疆艾比湖流域枯、丰水期三维荧光光谱特性及其与水质的关系[J]. 湖泊科学, 2020, 32(2): 483-495.
WANG Di, ZHANG Fei, ZHANG Zhaoyong, ZHANG Haiwei, ZHU Shidan and ZHANG Xianlong. Characteristics of three-dimensional fluorescence spectrum and its relationship with water quality during dry and wet seasons in Aibi Lake Basin, Xinjiang. Journal of Lake Sciences, 2010, 32(2): 483-495. (in Chinese)
- [7] 汪之睿, 于静洁, 王少坡, 聂英进, 张轶凡. 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.
WANG Zhirui, YU Jingjie, WANG Shaopo, NIE Yingjin and ZHANG Yifan. Application of three-dimensional fluorescence technology in water environment monitoring. Environmental Protection of Chemical Industry, 20, 40(2): 125-130. (in Chinese)
- [8] CHEN, W., WESTERHOFF, P., LEENHEER, J. A. and BOOKSH, K. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>
- [9] 卢松, 江韬, 张进忠, 闫金龙, 王定勇, 魏世强, 梁俭, 高洁. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 516-523.
LU Song, JIANG Tao, ZHANG Jinzhong, YAN Jinlong, WANG Dingyong, WEI Shiqiang, LIANG Jian and GAO Jie. Difference of three-dimensional fluorescence characteristics of dissolved organic matter in two reservoir-type lakes. China Environ-

- mental Science, 2015, 35(2): 516-523. (in Chinese)
- [10] CORY, R. M., MCKNIGHT, D. M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8142-8149. <https://doi.org/10.1021/es0506962>
- [11] 何杰, 李学艳, 林欣, 周飞, 汤如涛, 许法标. 光谱特征法辨识不同污染景观河道中溶解性有机物的组分与来源[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(3): 1000-1010. <https://doi.org/10.13671/j.hjkxxb.2020.0341>
HE Jie, LI Xueyan, LIN Xin, ZHOU Fei, TANG Rutao and XU Fabiao. Identification of dissolved organic compounds in different polluted landscape watercourses by spectral characteristics. *Journal of Environmental Science*, 2021, 9(3): 1000-1010. <https://doi.org/10.13671/j.hjkxxb.2020.0341> (in Chinese)
- [12] ZHOU, Y. Q., SHI, K., ZHANG, Y. L., JEPPESEN, E., LIU, X. H., ZHOU, Q. C., WU, H. W., TANG, X. M. and ZHU, G. W. Fluorescence peak integration ratio $I_C:I_T$ as a new potential indicator tracing the compositional changes in chromophoric dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1588-1598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.196>
- [13] BAGHOTH, S. A., SHARMA, S. K. and AMY, G. L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. *Water Research*, 2011, 45(2): 797-809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.005>
- [14] 祝鹏, 华祖林, 李惠民. 湖泊水体三维荧光光谱的 PARAFAC 法在污染源解析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(12): 3290-3294.
ZHU Peng, HUA Zulin and LI Huimin. Application of PARAFAC method of three-dimensional fluorescence spectrum in lake water source analysis. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3290-3294. (in Chinese)
- [15] 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 战江, 王函, 黄廷林, 丛海兵, 崔建升, 李再兴. 山东省周村水库季节演替中沉积物上覆水溶解性有机物的紫外-可见与三维荧光光学特征[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(5): 1344-1356.
ZHOU Shilei, SUN Yue, ZHANG Yilan, ZHAN Jiang, WANG Han, HUANG Tinglin, CONG Haibing, CUI Jiansheng and LI Zaixing. Ultraviolet-visible and three-dimensional fluorescence optical characteristics of dissolved organic matter in sediment overhanging water during seasonal succession in Zhoucun Reservoir, Shandong Province. *Journal of Lake Sciences*, 2019, 31(5): 1344-1356. (in Chinese)
- [16] OHNO, T., FERNANDEZ, I. J., HIRADATE, S. and SHERMAN, J. F. Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties. *Geoderma*, 2007, 140(1): 176-187. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.04.004>
- [17] ZSOLNAY, A., BAIGAR, E., JIMENEZ, M., STEINWEG, B. and SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45-50. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00166-0)
- [18] FAN, Z. H., GONG, S., XU, X., ZHANG, X. H., ZHANG, Y. and YU, X. Characterization, DBPs formation, and mutagenicity of different organic matter fractions in two source waters. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2014, 217(2-3): 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.07.002>
- [19] LU, X. W., ZHU, G. C. and WU, Y. F. Characteristics of DOM and removal of DBPs precursors across O_3 -BAC integrated treatment for the micro-polluted raw water of the Huangpu River. *Water*, 2013, 5(4): 1472-1486. <https://doi.org/10.3390/w5041472>
- [20] KRASNER, S. W., WESTERHOFF, P., CHEN, B. Y., RITTMANN, B. E., NAM, S.-N. and AMY, G. Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8): 2911-2918. <https://doi.org/10.1021/es802443t>
- [21] XU, H., YAN, Z., CAI, H., et al. Heterogeneity in metal binding by individual fluorescent components in a eutrophic algae-rich lake. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2013, 98: 266-272. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.008>
- [22] CADONDON, J. G., NAPAL, J. P. D., ABE, K., DE LARA, R., VALLAR, E. A., ORBECIDO, A. H., BELO, L. P. and GALVEZ, M. C. D. Characterization of water quality and fluorescence measurements of dissolved organic matter in Cabuyao river and its tributaries using excitation-emission matrix spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1593(1): 012033. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1593/1/012033>
- [23] 白璐, 徐雄, 刘权震, 杜艳君, 王东红. 武汉市不同类型天然水体中溶解性有机质的三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(5): 1642-1647.
BAI Lu, XU Xiong, LIU Quanzhen, DU Yanjun and WANG Donghong. Three-dimensional fluorescence spectra of dissolved organic matter in different types of natural water bodies in Wuhan. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(5): 1642-1647. (in Chinese)
- [24] 杨欣, 吴支行, 叶寅, 陈晓芳, 袁自然, 王静. 店埠河农业小流域水体溶解性有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(3): 978-983.
YANG Xin, WU Zhibian, YE Yin, CHEN Xiaofang, YUAN Zan and WANG Jing. Parallel factor analysis of three-dimensional fluorescence spectra of dissolved organic matter in Dianbu River Basin. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(3):

978-983. (in Chinese)

- [25] 戴源, 谢继征, 袁静, 沈薇, 郭宏达, 孙小平, 王志刚. 三维荧光光谱技术结合线性支持向量算法在水体有机污染监测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9): 2839-2845.
DAI Yuan, XIE Jizheng, YUAN Jing, SHEN Wei, GUO Hongda, SUN Xiaoping and WANG Zhigang. Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy and linear support vector algorithm in organic pollution monitoring of water bodies. Spectroscopy and Spectral Analysis, 201, 41(9): 2839-2845. (in Chinese)
- [26] 周铭睿, 曲江北, 李彭, 何义亮. 分散式农村污水基于三维荧光光谱和紫外-可见全波段吸收光谱的“聚类-回归”COD预测模型[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(7): 2113-2119.
ZHOU Mingrui, QU Jiangbei, LI Peng and HE Yiliang. A clustering and regression model for COD prediction of distributed rural sewage based on three-dimensional fluorescence spectrum and UV-visible absorption spectrum. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(7): 2113-2119. (in Chinese)
- [27] 周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红. 荧光光谱法检测水质 COD 时温度、浊度、pH 的影响分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(4): 1097-1102.
ZHOU Kunpeng, BAI Xufang and BI Weihong. Analysis on the Influence of temperature, turbidity and pH in the determination of COD by Fluorescence Spectrometry. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(4): 1097-1102. (in Chinese)
- [28] ZHAO, N. J., ZHANG, X. L., YIN, G. F., YANG, R. F., HU, L., CHEN, S., LIU, J. G. and LIU, W. Q. On-line analysis of algae in water by discrete three-dimensional fluorescence spectroscopy. Optics Express, 2018, 26(6): A251-A259.
<https://doi.org/10.1364/OE.26.00A251>
- [29] TANG, J. F., LI, X. H., CAO, C. L., LIN, M. X., QIU, Q. L. L., XU, Y. Y. and REN, Y. Compositional variety of dissolved organic matter and its correlation with water quality in peri-urban and urban river watersheds. Ecological Indicators, 2019, 104: 459-469. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.05.025>