

黄河乌海段水质荧光指纹特征分析*

金海峰¹,张婷婷¹,王欣²,刘雪璐³,尚春林⁴,王晨晨⁴,李俊辉¹,谢志磊³

(1. 内蒙古环保投资在线监控有限公司,呼和浩特 010020; 2. 华夏安健物联科技(青岛)有限公司,山东青岛 266555; 3. 内蒙古自治区环境监测总站,呼和浩特 010011; 4. 内蒙古自治区环境监测总站乌海分站,内蒙古乌海 016000)

摘要:为了解黄河乌海段水质荧光指纹特征,利用三维荧光光谱-平行因子分解法,解析其荧光污染物组成、强度变化及污染来源,并与常规水质参数进行耦合分析。结果表明黄河乌海段水体荧光指纹参数中,荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX),分别位于2.13~2.15、0.73~0.86、>2的范围内。水质荧光指纹荧光矩阵主成分与高锰酸盐指数(COD_{Mn})、氨氮(NH₃-N)、总磷(TP)、总氮(TN)等常规水质指标建立的多元回归模型拟合良好,表明荧光指纹技术可用于该区域水质的有效表征与预测。研究结果说明,黄河乌海段有机污染主要以内源为主,水体的腐殖质含量和腐殖化程度非常高,水质状态比较稳定,且水质荧光指纹具有作为指示黄河乌海段常规水质参数浓度的潜力。

关键词:黄河乌海段;水质荧光指纹;三维荧光光谱;平行因子分析;回归模型

中图分类号:X832 **文献标志码:**A

黄河是我国第二大河流,承担着水源涵养、湿地保护、生态屏障等重要功能,保障黄河长治久安、促进黄河流域高质量发展是我国推进生态文明建设的重要举措之一。乌海市位于内蒙古自治区西南部,地处黄河上游,黄河干流自宁夏陶乐县经乌海市巴音陶亥镇入境,于乌海市海勃湾区千里山镇出境,境内全长约105 km,流向由南向北。乌海市坐落于乌兰布和沙漠、库布其沙漠、毛乌素沙地交汇处,是华北与西北的结合部,同时也是“宁蒙陕甘”经济区的结合部及沿黄经济带的中心区域,其地势东西两边高、中间低,平均海拔1150 m。乌海市属温带大陆性气候,具有降水量少、蒸发量大、无霜期较长等气候特征。黄河乌海段整体水流较为平缓,水深2.5~11.6 m,水位变幅为2~4 m,多年平均径流量约为 $332.51 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。黄河乌海段共有19条一级支流,均为季节性沟谷河流,其流域面积狭小,水源涵养条件差。大部分山洪沟只有在夏季降雨时有水,平时断流。乌海市工业园区产业集群发展迅速,分布集中、产业组成结构复杂,本底生态环境脆弱,区内主要河流跨界情况突出,导致乌海市水生态监管困难,水环境监测预警能力不足,严重制约了乌海市沿黄地区生态环境高质量发展。

近年来,国家统筹发展“生态环境监管体系全面建设”大战略,乌海市响应迅速,水环境监测体系快速构建,监测能力快速上升。水质自动监测技术已基本实现对黄河乌海段的全覆盖,但传统水质监测指标,如高锰酸盐指数(COD_{Mn})、氨氮(NH₃-N)、总磷(TP)、溶解氧(DO)、叶绿素a(Chla)、藻密

* 收稿日期:2025-08-05

基金项目:城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(QAK202405);黄河流域乌海段水污染溯源技术研究与应用示范

作者简介:金海峰(1984—),男(蒙古族),内蒙古通辽人,高级工程师。主要从事生态环境监测与保护工作。
E-mail: haifengjin@foxmail.com

通信作者:谢志磊(1987—),男(蒙古族),内蒙古通辽人,高级工程师,博士。主要从事环境科学、生态学研究。
E-mail: xiezhilei1987@163.com

度等,只能反映地表水环境质量的^[2-3]变化,并不能提供水体污染源特征与主要来源等信息。近年来,三维荧光光谱(Three dimensional fluorescence spectra, 3D-EEMs)技术因能同时获得激发波长(Excitation wavelength, EX)和发射波长(Emission wavelength, EM),且具有信息量高、重复性好、简单快速、操作简单、试剂消耗少、不破坏样品结构、成本低等优点,可以有效揭示水体溶解性有机污染物成分信息,因此被广泛运用于探索水体溶解性有机污染物的荧光特征和来源^[4-7]。三维荧光光谱技术结合平行因子分析方法,可用于测定水体中所包含有机组分的荧光特征,而荧光峰的位置可判别荧光组分的类型,荧光峰强度可用于表征各荧光组分的含量^[8-10],荧光指数(Fluorescence index, FI)可以作为物质来源以及荧光物质的降解程度的指示指标,生物源指数(Biological index, BIX)可以表示荧光物质中内源性物质的比例,腐殖化指数(Humification index, HIX)则表征水体荧光物质的腐殖化程度^[11]。李佳璐等^[12]利用三维荧光光谱-平行因子分解法对沙颍河上覆水中有色可溶性有机物(CDOM)的组成成分、荧光峰强度和可能来源进行分析,结果表明沙颍河上覆水中主要荧光组成为自生源类腐殖质、陆生源类腐殖质和类色氨酸,其中类腐殖质所占比例最大,且与营养物质的相关性分析结果显示与磷的二次污染和氮磷转化迁移过程有关。程澄等^[13]对江苏省江阴市污水处理厂排水的三维荧光光谱特征进行了分析,发现排水普遍存在类蛋白荧光团,其溶解性有机物的芳香化程度也比一般生活污水处理厂的排水高。陈茂福等^[14]对城市污水水质荧光指纹进行了分析,发现城市污水包含了蛋白质、腐殖酸等荧光信号。张毅等^[2]对长江入海口段水质荧光指纹特征进行了解析,结果显示其主要荧光峰为类蛋白质和陆源性腐殖质,且荧光峰强度与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度呈现良好的线性正相关关系。Yang等^[15]对我国南方A河进行了水质荧光指纹特征解析和污染排放源溯源,结果发现该河河水水质荧光指纹荧光矩阵主成分与高锰酸盐指数呈线性正相关关系。

乌海市是国家“新丝绸之路经济带”和呼包银榆经济区重要节点,近年来深入推进“2个千亿级产业集群和5个超百亿级产业链群”,着力打造现代煤化工、硅基新材料、冶金建材、精细化工等产业集群,其工业企业取水用水均为黄河水,导致黄河乌海段水污染负荷增加。近年来乌海市水质变化季节性波动大,特别是开春融冰期和环境温度较高的夏季,水环境风险隐患增大,因此引进三维荧光光谱技术对推进当地水环境风险防控体系建设,提升监测预警能力意义重大。本文以黄河乌海段为研究对象,利用水质荧光指纹技术,分析其水质荧光特征、水污染程度及主要污染来源,并将常规水质参数数据与三维荧光指纹数据进行回归分析,分析结果可为乌海市精准治污、科学治污、依法治污及建立健全水生态环境安全动态监测预警体系提供科学依据^[16-17]。

1 材料与方 法

1.1 研究区域

水质自动预警溯源站与常规水质参数自动监测站位于黄河乌海段,其水质自动预警溯源站为A溯源站和B溯源站;常规水质参数自动监测站为C常规自动站、D常规自动站,站点布设如图1所示。

1.2 数据来源

常规水质参数由水质自动监测仪进行测定,采样频率为4 h一次,每日共计6组数据。常规水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP的测定按照《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中的规定方法进行。

水质荧光指纹数据由水质自动预警溯源仪(配套LB-8000D型全自动水质采样器,青岛路博)进行测定,该仪器由进样系统、控制系统和软件分析系统3部分组成,测样时用二级水进行冲洗,用硫酸奎宁标准溶液进行校验,确保数据准确可靠。采样频率为4 h一次,每日共计6组数据。

A溯源站和C常规自动站监测时段为2024年4—12月,B溯源站和D常规自动站监测时段为2024年3—11月。

1.3 数据分析

利用平行因子模型(Parallel factor analysis, PARAFAC)对黄河乌海段水体进行三维荧光图谱解析,利用PLS回归分析确定水质荧光指纹数据中荧光矩阵主成分与其他常规水质参数间的关系,定量评估污染负荷,探讨河流水环境中溶解性有机物质与水质的关系。

2 结果与分析

2.1 水质荧光指纹特征

利用平行因子模型对黄河乌海段水体进行三维荧光图谱解析,通过对A和B溯源站的水质荧光指纹特征进行分析,了解黄河乌海段有机污染物组成、来源及腐殖化程度。2024年4—12月,A溯源站的典型水质荧光指纹如图2(a)所示,主要荧光峰包含3个,各峰位置以[激发波长,发射波长]表示,为[370, 420] nm、[335, 410] nm、[420, 500] nm,分别为组分1,组分2,组分3。B溯源站的典型水质荧光指纹如图2(b)所示,主要荧光峰包含3个,为[350, 450] nm、[325, 400] nm、[415, 500] nm,分别为组分1,组分2,组分3。

对A溯源站全年水质荧光图谱进行分析,发现水质指纹荧光峰位置集中在激发波长320~380 nm,发射波长399~477 nm区域,为类腐殖酸区域。荧光峰强度(Intensity)月平均值波动范围88.27~195.75 R. u. (Raman Unit, R. u.),4—7月荧光峰强度上升,在7月份达到最高值,荧光峰强度为195.75 R. u.;8—12月荧光峰强度呈明显下降趋势,如图3所示。荧光峰强度变化整体呈现先增高后下降的趋势,7月达到最高峰,8月荧光峰强度略低,为180.46 R. u.。

对A溯源站全年水质荧光图谱进行分析,发现水质指纹荧光峰位置集中在激发波长320~380 nm,发射波长399~477 nm区域,为类腐殖酸区域。荧光峰强度(Intensity)月平均值波动范围88.27~195.75 R. u. (Raman Unit, R. u.),4—7月荧光峰强度上升,在7月份达到最高值,荧光峰强度为195.75 R. u.;8—12月荧光峰强度呈明显下降趋势,如图3所示。荧光峰强度变化整体呈现先增高后下降的趋势,7月达到最高峰,8月荧光峰强度略低,为180.46 R. u.。

B溯源站水质指纹荧光峰位置集中在激发波长320~365 nm,发射波长391~483 nm的类腐殖酸区域。荧光峰强度月平均值范围121.63~354.94 R. u.,3—8月荧光峰强度上升,在8月份达到最高值,荧光峰强度为354.94 R. u.;8—11月荧光峰强度呈下降趋势,下降趋势明显,如图4所示。荧光峰强度变化整体呈现先增长后下降的趋势,8月达到最高峰,7月和9月荧光峰强度略低,分别为329.47 R. u.和343.23 R. u.。

荧光指数 $FI^{[18-23]}$ 可以作为物质来源以及荧光物质降解程度的指示指标, $FI > 1.9$ 表明荧光物质主要来源于微生物和藻类活动等内源, $FI < 1.2$ 表明荧光物质以陆源输入为主。生物源指数($BIX^{[24-25]}$)表示内源性物质的比例, $BIX \geq 1.0$ 表明微生物活动产生的内源物质, $0.7 \leq BIX < 1.0$,表明来源介于内源和外源之间, $0.6 \leq BIX < 0.7$ 表示内源贡献较少, $BIX < 0.6$ 表示外源输入占主导地位。腐殖化指数 $(HIX^{[26]})$ 表示荧光物质的腐殖化程度。 $HIX > 0.6$ 表明水体荧光物质腐殖化程度高, $HIX < 0.4$ 则表明荧光物质腐殖化程度低 $^{[27-28]}$ 。

2024年4—12月,A溯源站荧光指数 FI 集中在1.02~3.99,其平均值为2.15,表明水中大部分荧光物质主要以内源为主,还有一小部分来自外源;生物源指数 BIX 集中在0.16~1.51,平均值为



A溯源站和C常规自动站位于同一站房。

图1 黄河乌海段水质自动预警溯源站和常规水质自动参数站站点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of water quality automatic early warning traceability station and conventional water quality automatic parameter station in Wuhai Section of the Yellow River

0.73,表明来源介于内源和外源之间;腐殖化指数HIX集中在0.76~5.76,平均值为2.5,说明水体的腐殖化程度非常高。

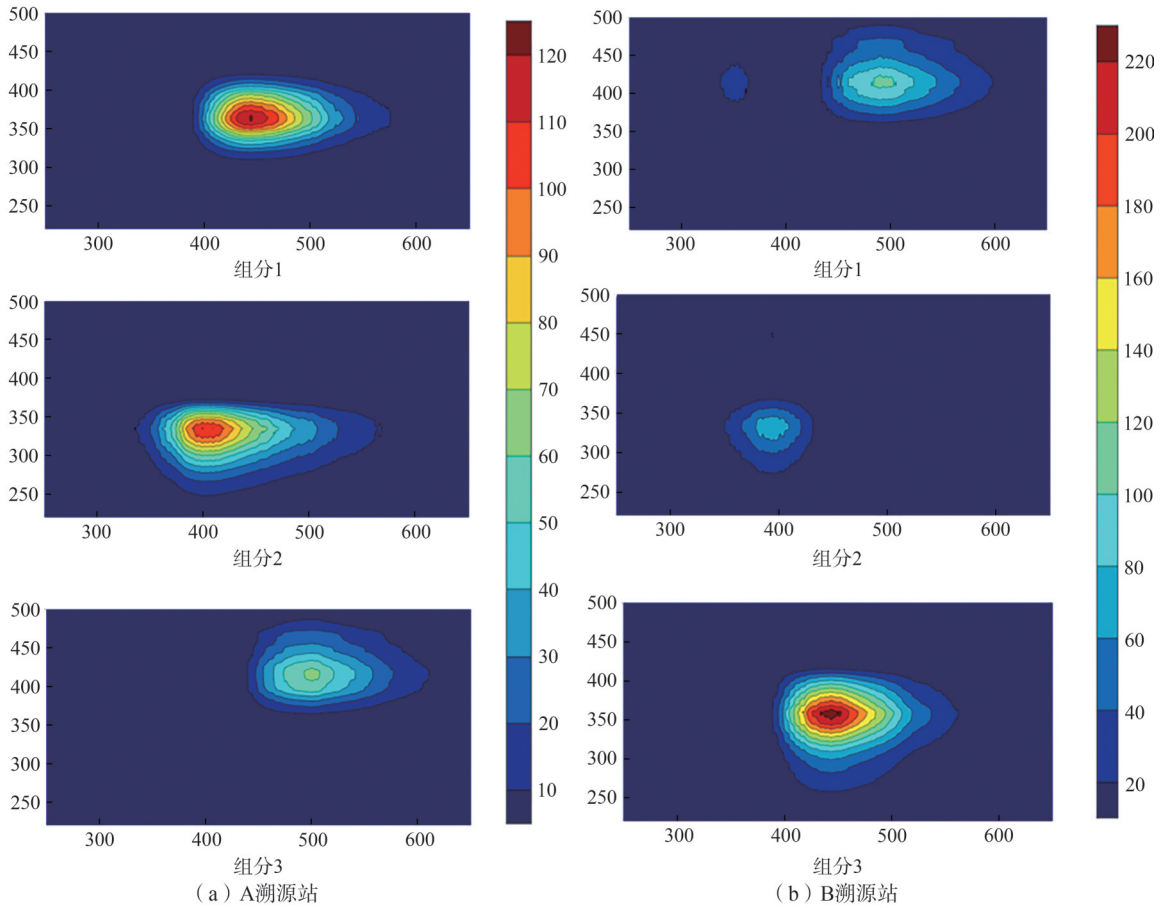
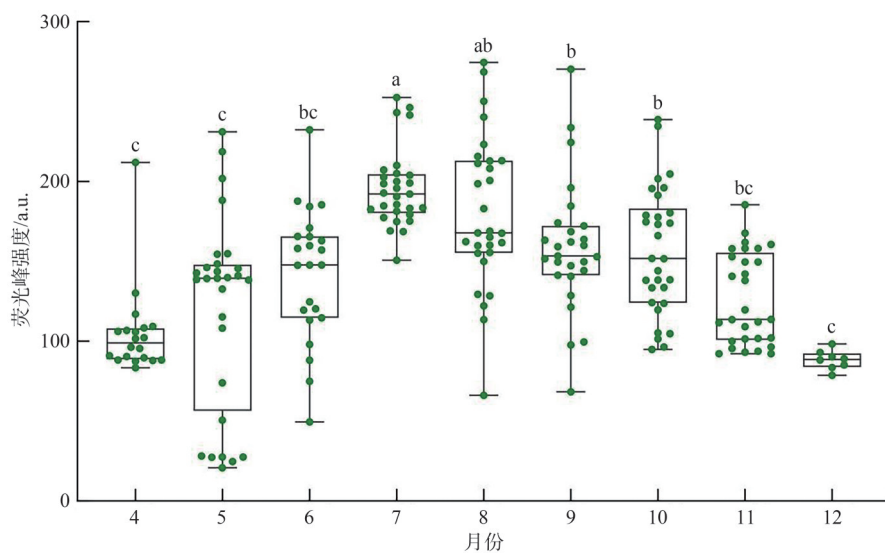


图2 A溯源站和B溯源站的典型水质荧光指纹

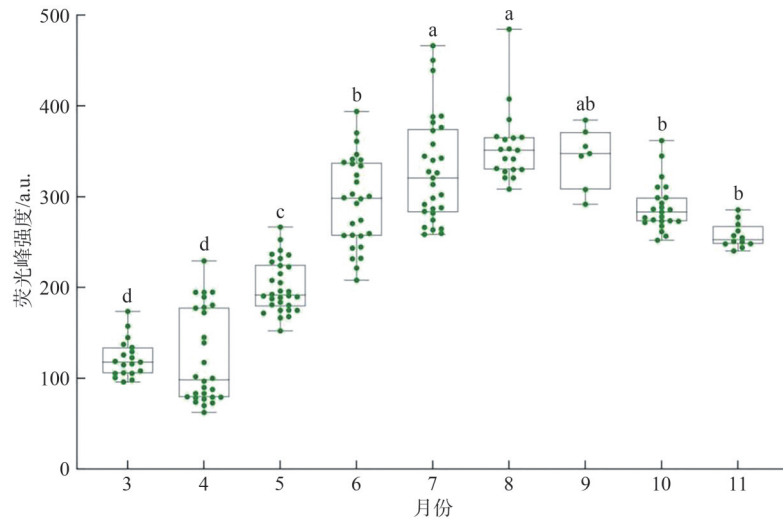
Fig. 2 Fluorescent fingerprint of typical water quality of traceability station A and B



不同字母表示月份间差异显著($P < 0.05$)。

图3 A溯源站荧光峰强度变化趋势

Fig. 3 Change trend of fluorescence peak intensity at traceability station A



不同字母表示月份间差异显著($P < 0.05$)。

图4 B溯源站荧光峰强度变化趋势

Fig. 4 Change trend of fluorescence peak intensity at traceability station B

2024年3—11月,B溯源站荧光指数FI集中在1.29~4.87,其平均值为2.13,表明水中大部分荧光物质主要以内源为主,还有一小部分来源于地表径流等陆源;生物源指数BIX集中在0.15~2.02,平均值为0.86,表明来源介于内源和外源之间;腐殖化指数HIX集中在0.62~9.66,平均值为2.01,即水体的腐殖化程度非常高。

2.2 水质荧光指纹荧光矩阵主成分与常规水质参数的关系

2.2.1 A溯源站水质荧光指纹荧光矩阵主成分与C常规自动站常规水质参数的关系

通过PLS回归分析确定水质荧光指纹荧光矩阵主成分与其他常规水质参数间的关系,定量评估污染负荷,探讨河流水环境中溶解性有机物质与水质的关系,并结合荧光污染物的来源,明确其对河流水质的影响,从而高效快速地判断水环境质量。建立水质荧光指纹荧光矩阵主成分与常规水质参数之间深度耦合关系,能进一步优化和提升水质荧光指纹技术在水质实时监测、污染早期预警以及污染源精准溯源等关键领域的应用效能。

对2024年4—12月A溯源站的水质荧光光谱数据和C常规自动站的常规水质参数进行回归分析,发现该站点水体的常规水质参数 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与水质荧光指纹荧光矩阵主成分(X)多元回归模型拟合度较高,可达到0.952;常规水质参数 COD_{Mn} 、TP、TN与水质荧光指纹荧光矩阵主成分的拟合度可达0.920以上。其回归方程如下:

$$Y_{\text{COD}_{\text{Mn}}} = -2.24 \times 10^{-5} X_1 - 2.19 \times 10^{-4} X_2 + 2.23 \times 10^{-5} X_3 + 9.69 \times 10^{-5} X_4, R^2 = 0.941。$$

$$Y_{\text{NH}_3\text{-N}} = 2.47 \times 10^{-6} X_1 + 3.59 \times 10^{-5} X_2 - 6.59 \times 10^{-6} X_3 - 1.68 \times 10^{-5} X_4, R^2 = 0.952。$$

$$Y_{\text{TP}} = 2.77 \times 10^{-7} X_1 + 1.08 \times 10^{-5} X_2 - 3.12 \times 10^{-6} X_3 - 5.42 \times 10^{-6} X_4, R^2 = 0.944。$$

$$Y_{\text{TN}} = 6.53 \times 10^{-5} X_1 + 7.71 \times 10^{-4} X_2 - 1.12 \times 10^{-4} X_3 - 3.52 \times 10^{-4} X_4, R^2 = 0.920。$$

根据建立的多元回归模型,沿时间线随机抽取A溯源站水质荧光光谱数据生成模拟值,与对应时段的C常规自动站的常规水质参数(实测值)进行模型验证,结合趋势线分析,发现其水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN的模型拟合结果良好,见图5。利用模拟值和实测值的均方根误差(RMSE)对多元回归模型的预测精度进行进一步验算,发现水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN的RMSE分别为 2.99×10^{-2} 、 2.26×10^{-4} 、 1.95×10^{-4} 、0.164,即模型预测精度较高,模型预测结果较为准确。

2.2.2 B溯源站水质荧光指纹荧光矩阵主成分与D常规自动站常规水质参数的关系

对2024年3—11月B溯源站的水质荧光光谱数据与D常规自动站的常规水质参数进行回归分

析。发现D常规自动站的常规水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN与B溯源站的水质荧光指纹荧光矩阵主成分多元回归模型拟合良好,其中常规水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN的拟合度较高,可达到0.915以上,TN拟合度为0.705。其回归方程如下:

$$Y_{\text{COD}_{\text{Mn}}} = 4.16 \times 10^{-5} X_1 + 9.24 \times 10^{-4} X_2 + 2.04 \times 10^{-4} X_3 - 2.90 \times 10^{-4} X_4, R^2 = 0.918。$$

$$Y_{\text{NH}_3\text{-N}} = 2.26 \times 10^{-5} X_1 + 2.78 \times 10^{-4} X_2 + 6.32 \times 10^{-5} X_3 - 1.05 \times 10^{-4} X_4, R^2 = 0.915。$$

$$Y_{\text{TP}} = 1.178 \times 10^{-5} X_1 + 2.18 \times 10^{-4} X_2 + 4.84 \times 10^{-5} X_3 - 7.17 \times 10^{-5} X_4, R^2 = 0.949。$$

$$Y_{\text{TN}} = 1.09 \times 10^{-4} X_1 - 1.39 \times 10^{-4} X_2 - 8.34 \times 10^{-6} X_3 - 1.57 \times 10^{-4} X_4, R^2 = 0.705。$$

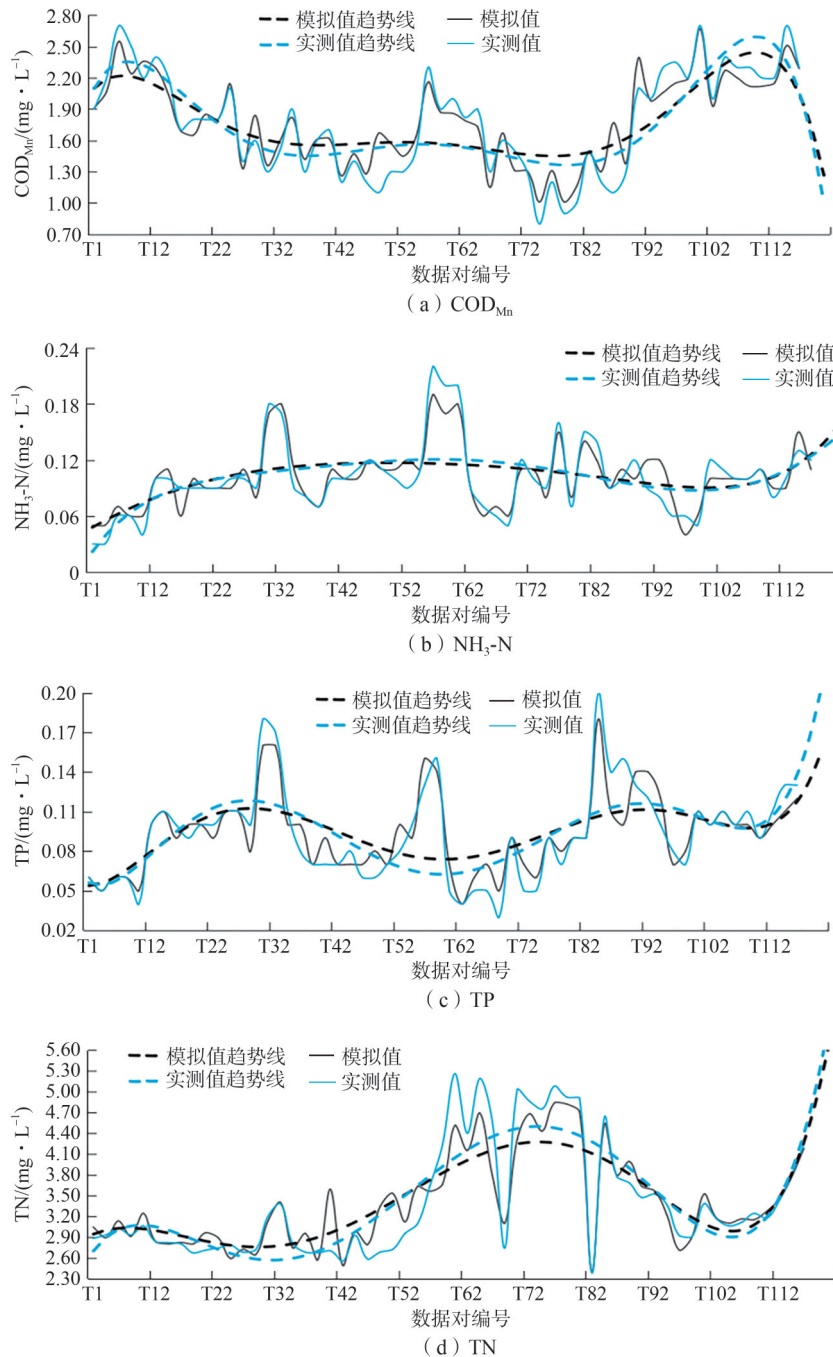


图5 A、C站点 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP和TN的模拟值和实测值拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of simulation value and real value of COD_{Mn} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TP, and TN at A and C stations

根据建立的多元回归模型,沿时间线随机抽取 B 溯源站水质荧光光谱数据生成模拟值,与对应时段的 D 常规自动站的常规水质参数(实测值)进行模型验证,并结合趋势线分析,发现其水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN 的拟合结果良好,见图 6。利用模拟值和实测值的 RMSE 对多元回归模型的预测精度进行了进一步验算,发现水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN 的 RMSE 分别为 8.57×10^{-2} 、 2.57×10^{-4} 、 2.17×10^{-4} 、 4.58×10^{-2} ,即模型预测精度较高,模型预测结果较为准确。

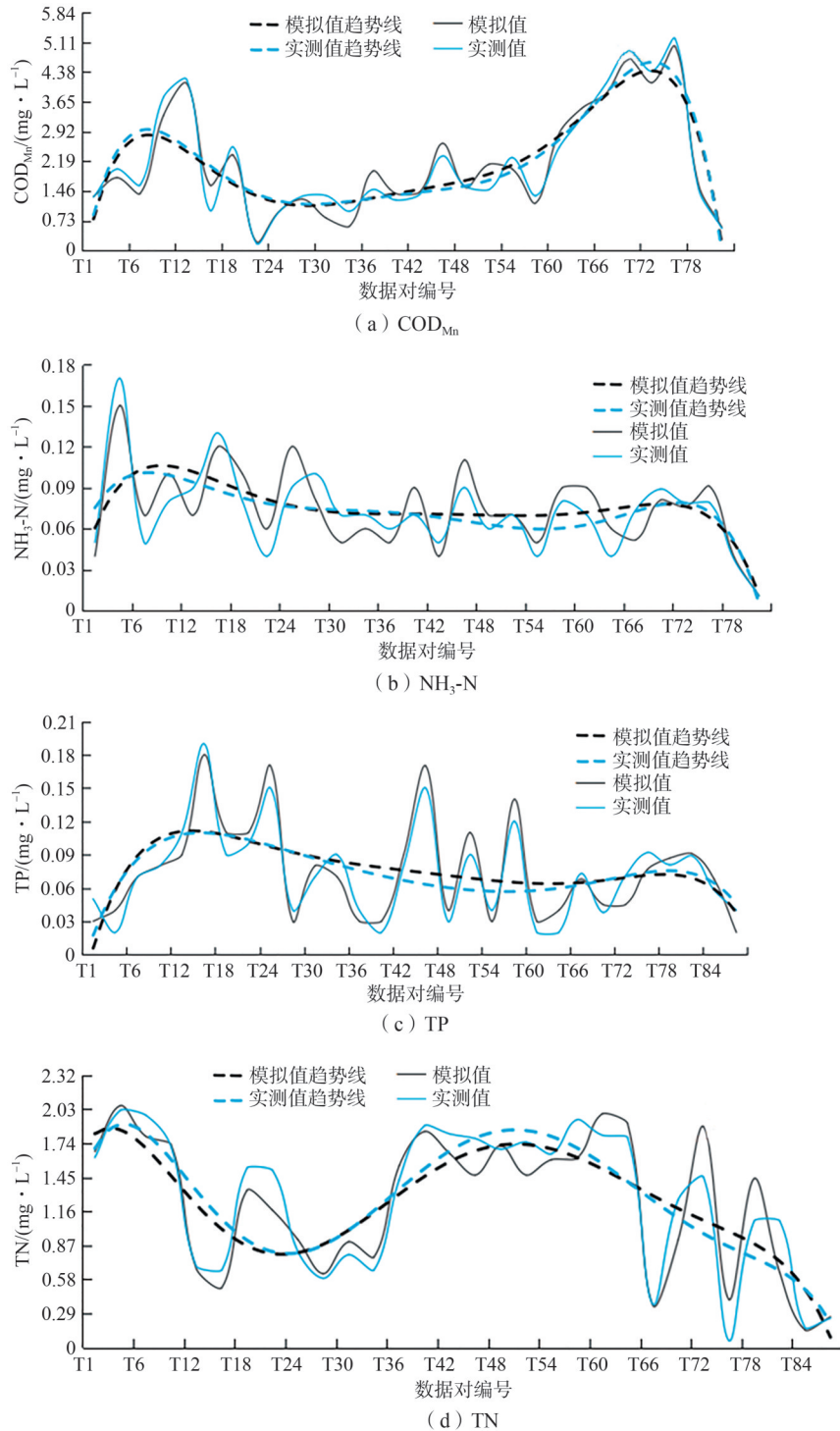


图 6 B、D 站点 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 TN 的模拟值和实测值拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve of simulation value and real value of COD_{Mn} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TP and TN at stations B and D

3 讨论

近年来,我国经济持续快速发展,城市化进程加快,工业企业活动日益频繁,这些因素对维持我国水生态系统稳定性构成了严峻挑战^[29]。因此,对我国河流、湖库的水体特征展开研究是必要的。束乐乐等^[30]对长江口门附近水体溶解性有机质(DOM)的荧光组分特征进行了研究,发现长江口门附近海域水体DOM大部分为陆源输入和水生生物活动的内源共同作用,且内源特征较显著,腐殖化特征较弱,水质状况良好。王旭^[31]对长江水体DOM组分进行了研究,证实外源是长江干流DOM的主要来源。柯乔君等^[32]对巢湖水体DOM动态分布特征进行了研究,发现巢湖各湖区水体DOM以内源为主,但在夏季兼具内源和陆源双重特征。黄河乌海段是重要的纳污河道,也是沿岸居民生产生活用水的重要来源,春季土壤消融、河流解冻以及工厂废水废烟处理释放的重金属物质,通常会通过污水排放、大气迁移、土壤下渗等方式进入黄河水体,因此对黄河水体腐殖质的研究至关重要^[33]。本文研究表明黄河乌海段水体水质特征明显,由高分子量的腐殖质组成,降解缓慢,水质状态比较稳定^[34-35]。荧光指数FI、生物源指数BIX和腐殖化指数HIX,分别位于2.13~2.15、0.73~0.86、>2的范围内,说明黄河乌海段水体主要以内源为主,还有一小部分来源于地表径流、大气沉降等陆源,水体的腐殖质含量和腐殖化程度都非常高。在建立乌海市工业企业水质荧光指纹数据库时,已对乌海市四大工业园区(低碳产业园区、海南经济开发区、乌达工业区、千里山工业园区)内的所有工业企业生产前端、中端、终端可能会产生的污染物进行了摸排,并建立了相应污染物的水质荧光指纹数据库。A溯源站和B溯源站在2024年运行平稳,并未监测到工业企业污染事件,说明黄河乌海段水体没有受到特殊的工业企业污染。一方面,B溯源站的荧光峰强度整体比A溯源站高,其原因可能为B溯源站所属黄河段水体的本底值比A溯源站高。另一方面,两个溯源站的荧光峰强度变化趋势大致相同,均呈现出先升高后降低的趋势,A溯源站全年荧光峰强度在7月、8月达到最高,B溯源站则在7—9月荧光峰强度高于其他月份。这一变化趋势主要是由于环境温度上升,黄河受到高温、降雨扰动、水生生物分解、底泥释放以及地面径流等因素影响,水体藻类增殖,荧光物质增多,荧光峰强度上升,后随着环境温度下降,荧光峰强度逐渐下降。这也说明黄河乌海段水质参数在夏季波动更大,相关部门应重点关注。

三维荧光光谱灵敏度高,可以快速捕捉水质波动,能高效追溯水体污染来源^[36]。研究发现黄河乌海段水质荧光指纹荧光矩阵主成分与常规水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN的回归模型拟合良好。说明水质荧光指纹技术不仅能识别暗管偷排^[37-38]、企业超标排放并实现污染路径溯源^[39-40],还具有较强的环境指示意义。可通过建立回归模型来反演预测水体中的常规参数值,从而判断水体环境质量,还能通过水质荧光数据有效把握水环境的动态变化规律,为水污染防治和治理提供科学依据。此外三维荧光光谱的荧光特征易受温度、pH以及金属离子等因素的干扰。为了提高溯源准确性,一方面需要不断完善三维荧光检测技术,并推动乌海市地方部门及时更新当地企业三维荧光指纹数据库,并接入黄河上游邻省相关排污企业三维荧光指纹图谱库;另一方面在水污染溯源过程中,也可以将三维荧光光谱溯源技术与河流上下游国控、区控水站和断面常规水质参数数据,以及卫星遥感数据进行联合研判,提高溯源结果的可信度和准确性,并增强对当地突发性水污染事件的应急溯源能力。

4 结论

(1) 黄河乌海段水体受污染程度较低,水质状况总体稳定。污染源以内源为主,还有一小部分来源于地表径流、大气沉降等陆源,未发现明显的工业企业污染源,该河段水体腐殖质含量丰富,腐殖化程度较高。

(2) 夏季黄河乌海段水质参数易受高温、降雨扰动、水生生物分解、底泥释放以及地面径流等因素影响,波动较大,需重点关注。

(3) 两溯源站点水质荧光指纹荧光矩阵主成分与常规水质参数 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 TP 、 TN 所构建的回归模型拟合效果良好,表明水质荧光指纹技术具备反演黄河乌海段常规水质参数浓度的潜力。

参考文献:

- [1] 李崇巍,王志慧,汤秋鸿,等. 1986—2019年黄河流域地表水体动态变化及其影响因素[J]. 地理学报,2022,77(5):1153-1168.
- [2] 张毅,刘传咏,程澄,等. 长江入海口段水质荧光指纹特征解析[J]. 光谱学与光谱分析,2022,42(12):3948-3953.
- [3] 梁博隆,杜辉,梁淑轩,等. 保定府河DOM的光谱特征及其来源解析[J]. 环境科学与技术,2023,46(2):80-87.
- [4] 赵胜楠. 河流水体中溶解性有机物构成的三维荧光光谱解析[J]. 黑龙江科技信息,2017(14):95-96.
- [5] MATSUDA S, YONEDA N, KUMAR M, et al. 3D fluorescence imaging through a scattering medium using the transport of intensity equation and Fresnel ping-pong algorithm[J]. Optics Express,2024,32(14):23989-24006.
- [6] 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.
- [7] CAI W, YE C, AO F, et al. Emerging applications of fluorescence excitation-emission matrix with machine learning for water quality monitoring: A systematic review[J]. Water Research,2025,277:123281.
- [8] 黄廷林,方开凯,张春华,等. 利用UV-vis及EEMs对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性[J]. 环境科学,2016,37(12):4577-4585.
- [9] 申钊颖,弓晓峰,江良,等. 利用荧光区域积分法解析鄱阳湖DOM组成及来源[J]. 环境科学与技术,2019,42(5):196-203.
- [10] RYAN A K, CARUSO G A V, CRUMP C B, et al. Riverine dissolved organic matter transformations increase with watershed area, water residence time, and Damköhler numbers in nested watersheds[J]. Biogeochemistry,2024,167(10):1203-1224.
- [11] JUNG J Y, SON J E, LEE Y K, et al. Tracing riverine dissolved organic carbon and its transport to the halocline layer in the Chukchi Sea (western Arctic Ocean) using humic-like fluorescence fingerprinting[J]. The Science of the Total Environment,2021,772:145542.
- [12] 李佳璐,左其亭,冯峰,等. 沙颍河水体中CDOM光学特征及其来源解析[J]. 环境科学与技术,2022,45(9):90-97.
- [13] 程澄,钱玉亭,黄振荣,等. 江苏江阴污水处理厂排水的三维荧光光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析,2021,41(12):3791-3796.
- [14] 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.
- [15] LIU C Y, CHAI Y D, XU X G, et al. Aqueous fluorescence fingerprint characteristics and discharge source identification of a river in southern China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2021,41(7):2142-2147.
- [16] FRINCU R M. Artificial intelligence in water quality monitoring: A review of water quality assessment applications [J]. Water Quality Research Journal,2025,60(1):164-176.
- [17] PILLAY S J, BANGIRA T, SIBANDA M, et al. Assessing drone-based remote sensing for monitoring water temperature, suspended solids in inland waters: A global systematic review of challenges [J]. Drones,2024,8(12):733.

- [18] LI W, LI X, HAN C L, et al. A new view into three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy for dissolved organic matter[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 855: 158963.
- [19] 熊秋燃, 沈鉴, 胡远, 等. 基于水质荧光指纹技术的复合污染河道溯源研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(6): 1773-1780.
- [20] 黄振荣, 程澄, 汤久凯, 等. 印染废水处理厂排水中有机物的荧光方法表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(10): 3118-3121.
- [21] 刘传畅, 柴一获, 徐宪根, 等. 南方某河水水质荧光指纹特征及污染溯源[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(7): 2142-2147.
- [22] YANG L, HAN H D, LEE B, et al. Characterizing treated wastewaters of different industries using clustered fluorescence EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy: Implications for downstream impact[J]. *Chemosphere*, 2015, 127: 222-228.
- [23] WLUKA A K, HUANG Y, COENEN L, et al. Structural diversity of organic contaminants in sewage sludge: A comparison of sewage fingerprints from Germany and China[J]. *Discover Water*, 2021, 1: 4. <https://doi.org/10.1007/S43832-021-00004-4>.
- [24] 李崇蔚. 乌梁素海流域 DOM 光谱指纹特征与水质响应关系的研究[D]. 成都: 成都信息工程大学, 2020.
- [25] SERÈNE L, MAZZILLI N, GUILHE B C, et al. Questioning calculation and interpretation of fluorescence indices in natural waters studies[J]. *Journal of Hydrology*, 2025, 650: 132524.
- [26] CAO J, CHEN T, SUN J, et al. Identifying sources of dissolved organic matter in sediments of a shallow lake by fluorescence and ultraviolet spectral characteristics of water [J]. *Ecological Informatics*, 2025, 86: 103043.
- [27] LI J, WANG L, GENG J, et al. Distribution and removal of fluorescent dissolved organic matter in 15 municipal wastewater treatment plants in China[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126375.
- [28] NGUYEN H V M, SHIN J K, HUR J. Multivariate analysis for spatial distribution of dissolved organic matters in a large river-type dam reservoir[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 183(1/4): 425-436.
- [29] 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 等. 城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征[J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3719-3729.
- [30] 束乐乐, 杨红, 王春峰, 等. 长江口门附近水体溶解性有机质的荧光组分特征[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(2): 176-184.
- [31] 王旭. 长江水体溶解性有机物组分的空间变异特征及控制因素研究[D]. 拉萨: 西藏大学, 2023.
- [32] 柯乔君, 余丽, 黄显怀, 等. 巢湖水体溶解性有机质动态分布特征及其与水环境因子的关系[J]. *安徽农业大学学报*, 2024, 51(6): 1022-1031.
- [33] 席玥, 王婷, 倪晋仁, 等. 黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性[J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4114-4121.
- [34] YIN H, HUANG T, WANG B, et al. Dissolved organic matter sources in urban outfall water before and during rainfall, indicated via its fluorescence fingerprinting[J]. *Applied Geochemistry*, 2025, 189: 106447.
- [35] ZHENG W, CHEN Y, PANG W, et al. Riverine seasonal rainfall event tracing of organic pollution sources using fluorescence fingerprint difference spectrum[J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 949: 175024.
- [36] 王俊, 柳曹敏, 赵选英, 等. 基于三维荧光技术的某工业园区水质指纹溯源研究[J]. *给水排水*, 2025, 51(5):

91-97.

- [37] 王欣,高贝贝,李慧,等. 某城市河道水污染溯源案例的研究[J]. 环境科学与管理,2021,46(8):61-65.
- [38] 赵庄明,林巧云. 珠江口入海排污口三维荧光光谱溯源技术应用[J]. 环境保护,2023,51(19):31-33.
- [39] 白小梅,李悦昭,姚志鹏,等. 三维荧光指纹谱在水体污染溯源中的应用进展[J]. 环境科学与技术,2020,43(1):172-180.
- [40] 王靖霖,王东升,苑宏英,等. 指纹图谱技术与人工智能在污染物溯源解析中的应用研究[J]. 环境保护科学,2022,48(6):130-137.

(责任编辑 张 庆)

Fluorescence Fingerprint Analysis of Water Quality in the Wuhai Section of the Yellow River

JIN Haifeng¹, ZHANG Tingting¹, WANG Xin², LIU Xuelu³, SHANG Chunlin⁴,
WANG Chenchen⁴, LI Junhui¹, XIE Zhilei³

(1. *Inner Mongolia Environment Protection Investment Online Monitoring, Hohhot 010020, China;*

2. *China Anjian IOT Technology (Qingdao) Co, Ltd., Qingdao 266555, China;*

3. *Environmental Monitoring Center of Inner Mongolia, Hohhot 010011, China;*

4. *Wuhai Branch Environmental Monitoring Center of Inner Mongolia, Wuhai 016000, China)*

Abstract: In order to understand the fluorescence fingerprint characteristics of water quality in Wuhai section of the Yellow River, the composition, intensity change and pollution sources of fluorescence pollutants were analyzed by three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis, and coupled with conventional water quality parameters. The results showed that fluorescence index (FI) ranged from 2.13 to 2.15, the biological index (BIX) from 0.73 to 0.86, and the humification index (HIX) was greater than 2 in the Wuhai section of the Yellow River. Additionally, the principal components of the fluorescence fingerprint data of water quality fitted well with the multiple regression models of the conventional water quality parameters COD_{Mn} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TP, and TN. Overall, the Wuhai section of the Yellow River is predominantly influenced by endogenous inputs, with high humus content and a high degree of humification. The water quality is relatively stable, and the fluorescence fingerprint demonstrates strong potential as an indicator of conventional water quality parameters in this section.

Key words: Wuhai section of the Yellow River; water quality fluorescence fingerprinting; three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy (3D-EEM); parallel factor analysis; regression model