

水环境中腐殖酸的荧光参数及其与 重金属络合常数特征

杨毅^{1,3}, 兰亚琼⁴, 金鹏康^{1,3}, 徐会宁^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055;

3. 西安建筑科技大学国家级环境专业实验教学示范中心, 陕西 西安 710055;

4. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 浙江 嘉兴 314006)

摘要: 采用三维激发-发射矩阵荧光光谱法(3DEEM), 研究 pH 值和离子强度对腐殖酸荧光峰荧光强度比值和荧光指数的影响, 并确定腐殖酸荧光峰所代表物质与重金属络合能力。结果表明: 在某一 pH 值范围内, 腐殖酸荧光峰荧光强度比值与 pH 值存在着一定的线性关系。腐殖酸荧光峰荧光强度比值较显著地依赖于溶液离子强度。pH 值为 10.0 时荧光指数最小。商品腐殖酸和天然腐殖酸的荧光指数分别在 1.14~1.30 和 1.55~1.87。商品腐殖酸位于(270~280)nm/(420~448)nm 荧光峰代表的有机物与 Cu²⁺ 或 Cd²⁺ 络合产物的稳定程度比其位于(335~405)nm/(380~472)nm 荧光峰所代表的类腐殖酸与 Cu²⁺ 或 Cd²⁺ 络合产物的较强。腐殖酸荧光峰所代表的有机物与 Cu²⁺ 结合能力比其与 Cd²⁺ 的强。不同腐殖酸荧光峰所代表有机物与不同重金属络合能力存在差异。

关键词: 腐殖酸; 荧光参数; 重金属; 络合常数

中图分类号: X131

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)03-0432-06

Characteristics of fluorescence parameters of humic acids in water environment and their complexing constants with heavy metals

YANG Yi^{1,3}, LAN Yaqiong⁴, JIN Pengkang^{1,3}, XU Huining^{1,2}

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech.,
Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

3. Experimental Teaching Demonstration Center of National Environmental Specialty, Xi'an Univ. of
Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

4. Department of Environmental Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua
University, Key Laboratory for Water Science and Technology of Zhejiang Province, Jiaxing 314006, China)

Abstract: A laboratory study was conducted to investigate the influence of pH and ionic strength on the ratio of fluorescence peaks' intensity (r) and the fluorescence index (FI) of humic acids (HA), and to determine the complexing ability of the substance represented by HA fluorescence peaks with heavy metals by using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM). The results showed that the r of HA had a certain linear relationship with pH in a certain pH range. And the r was significantly dependent on the ionic strength. The FI was minimal at pH 10.0. The FI of commodity humic acid (CHA) and natural humic acid (NHA) were 1.14 ~ 1.30 and 1.55 ~ 1.87 respectively. The binding products of the humic-like acid represented by the CHA fluorescence peak located at (270~280)nm/(420~448)nm with Cu²⁺ or Cd²⁺ had a stronger degree of stability than that of the humic-like acid represented by fluorescence peak located at (335~405)nm/(380~472)nm with Cu²⁺ or Cd²⁺. The complexing ability of the organic matters represented by fluorescence peaks with Cu²⁺ was stronger than that with Cd²⁺. There was a difference in the complexing ability of the organic matters represented by the fluorescence peaks of the different HAs with different heavy metals.

Key words: humic acid; fluorescence parameter; heavy metal; complexing constant

收稿日期: 2016-07-13

修改稿日期: 2017-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21407119); 陕西省教育厅专项科研计划基金资助项目(15JK1440)

作者简介: 杨毅(1976—), 女, 博士, 副教授, 主要从事环境科学与工程的教学和科研工作. E-mail: yangyi@xauat.edu.cn

腐殖酸是广泛存在于天然水体、土壤、泥炭和煤等自然界中的天然高分子聚合物,结构中含有大量具有各种官能团的芳香环和饱和脂肪链,其中具有低能量的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的芳香环结构或共轭生色基团是能够发射荧光的物质.因此,许多研究者应用三维激发-发射矩阵荧光光谱法(3DEEM)研究水体中溶解性有机质、从土壤与煤炭和污泥等中提取的腐殖酸^[1-8]、污水或污泥中提取物^[9-15]、垃圾渗滤液^[16-17]、堆肥等的荧光特性,以获得各种溶解态有机质完整的荧光光谱信息,发现其荧光特性与它们的性质和来源具有相关性.某些研究者将荧光峰的荧光强度比值 r 作为一个描述有机质结构和成熟度的质量参数^[1, 9, 18],利用荧光指数(FI)表征溶解态有机物中腐殖质的来源及其芳香性的灵敏度^[3, 19],但缺乏荧光峰荧光强度比值与溶液离子强度关系及 FI 与 pH 值和离子强度关系的研究.一般常用离散点分布模型、Model V / VI / VII 模型、NICA-Donnan 模型和 WHAM 模型等研究腐殖质与金属离子的络合能力^[20-21],而较少利用各荧光峰荧光强度等计算和区别腐殖酸荧光峰所代表物质与金属的络合能力.因此,本文采用三维激发-发射矩阵荧光光谱法,研究 pH 值和离子强度对腐殖酸荧光峰荧光强度比值和荧光指数的影响,探讨荧光峰荧光强度比值与 pH 值和溶液离子强度的关系,确定腐殖酸荧光峰所代表物质与重金属的络合能力,以加深腐殖酸对环境作用的认识.

1 材料与方法

1.1 试剂

腐殖酸采用商品腐殖酸(来源于日本和光纯药工业株式会社)和从某市护城河底泥中采用碱溶酸析方法提取的天然腐殖酸作为典型的腐殖酸代表.将其分别溶解于超纯水中,再用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤.选择 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 作为典型的重金属代表.其余试剂均为分析纯试剂.实验用水均为 Millipore 超纯水.

1.2 分析方法

(1)三维激发-发射矩阵荧光光谱法:采用日本分光的 Jasco FP-6500 spectrofluorometer 荧光分光光度计测定,设定条件为:激发波长为 $220\sim 500\ \text{nm}$,发射波长为 $240\sim 600\ \text{nm}$.扫描时以超纯水为空白,扫描速度为 $2\ 000\ \text{nm}/\text{min}$.根据荧光等高线谱图得到腐殖酸各荧光峰的荧光强度,探寻荧光峰荧光强度比值 r 与 pH 值和溶液离子强度的

关系.利用 FI 表征和比较两种来源腐殖酸的结构差异.FI 是指激发波长为 $370\ \text{nm}$ 时,发射波长分别为 $450\ \text{nm}$ 和 $500\ \text{nm}$ 处的荧光强度之比.

(2)腐殖酸浓度:以 TOC 表示,采用日本岛津 TOC-V_{CPH} SSM-5000A 型总有机碳测定仪测定.

(3)络合常数的确定:假设 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 与腐殖酸形成的是 $1:1$ 结合物,由于荧光分子与淬灭剂之间的淬灭效率遵循修正型 Stern-Volmer 方程^[22],见公式(1).

$$F_0/(F_0-F)=1/(f\cdot K\cdot [C])+1/f \quad (1)$$

式中: F_0 为未加入淬灭剂时荧光物质的荧光强度; F 为加入淬灭剂时荧光物质的荧光强度; $[C]$ 为所投加的淬灭剂的浓度; f 为被金属离子配位的荧光官能团的比例; K 为修正 Stern-Volmer 淬灭常数,即条件稳定常数.

利用 $F_0/(F_0-F)$ 对 $1/[C]$ 作图得其线性关系,利用截距与斜率的商即可求得条件稳定常数 K ,截距的倒数 f 即被金属离子配位的荧光官能团比例.

2 结果与分析

2.1 腐殖酸荧光峰荧光强度比值的研究

2.1.1 pH 对腐殖酸荧光峰荧光强度比值的影响

商品腐殖酸 TOC 为 $2.0\ \text{mg}/\text{L}$ 、pH 值在 $3.0\sim 11.0$ 时,样品的荧光等高线谱图(见图 1, pH 值为 7.0)中的荧光峰 A、荧光峰 B 和荧光峰 C 的荧光强度分别以 I_A 、 I_B 和 I_C 表示,其激发波长/发射波长($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$)分别为 $(275\sim 285)\ \text{nm}/(442\sim 448)\ \text{nm}$ 、 $(390\sim 410)\ \text{nm}/(448\sim 476)\ \text{nm}$ 和 $(435\sim 450)\ \text{nm}/(508\sim 526)\ \text{nm}$,都属于类腐殖酸荧光.荧光峰 A 和荧光峰 B 的荧光强度之比用 $r(A/B)$ 表示,即 $r(A/B)=I_A/I_B$; 荧光峰 A 和荧光峰 C 的荧光强度之比用 $r(A/C)$ 表示,即 $r(A/C)=I_A/I_C$. pH 值与商品腐殖酸 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 的关系,见图 2.

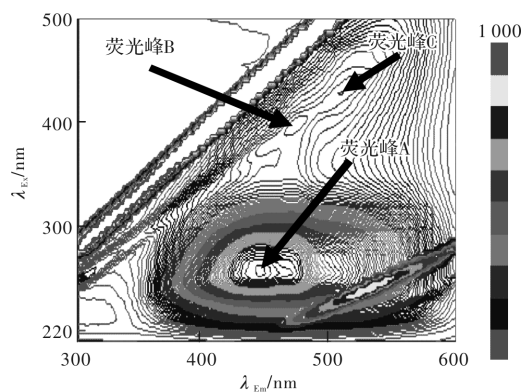


图1 商品腐殖酸的荧光等高线图(pH 为 7.0)

Fig. 1 Fluorescence contour plot of CHA at pH7.0

由图2可知,商品腐殖酸的 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 分别在2.90~3.07和2.87~3.11之间.pH值为5.0时, $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 的值最大.pH值为3.0~5.0时,随pH值升高,商品腐殖酸的 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 值增大,它们与pH值存在着正相关性,决定系数 R^2 分别为0.926和0.998.pH值为5.0~11.0时,随pH值升高, $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 值却逐渐降低, $r(A/C)$ 与pH值存在一定的负相关性,决定系数 R^2 为0.944.

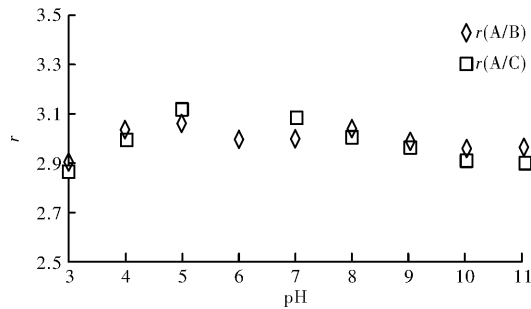


图2 pH值与商品腐殖酸 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 的关系
Fig. 2 Relationship between pH and $r(A/B)$ and $r(A/C)$ of CHA

天然腐殖酸 TOC 为 10.0 mg/L、pH 值为 3.0~10.0 时,样品的荧光等高线谱图(见图3,pH 值为 6.0)中的荧光峰1、荧光峰2和荧光峰3的荧光强度分别以 I_1 、 I_2 和 I_3 表示,其 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 分别为(270~280)nm/(430~440)nm、280 nm/(320~340)nm和280 nm/310 nm,前者属于类腐殖酸荧光,后两者属于类蛋白荧光(分别为类色氨酸荧光和类酪氨酸荧光).荧光峰1和荧光峰2的荧光强度之比用 $r(1/2)$ 表示,荧光峰1和荧光峰3的荧光强度之比用 $r(1/3)$ 表示,即 $r(1/2)=I_1/I_2$ 、 $r(1/3)=I_1/I_3$.pH与天然腐殖酸 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 的关系,见图4.

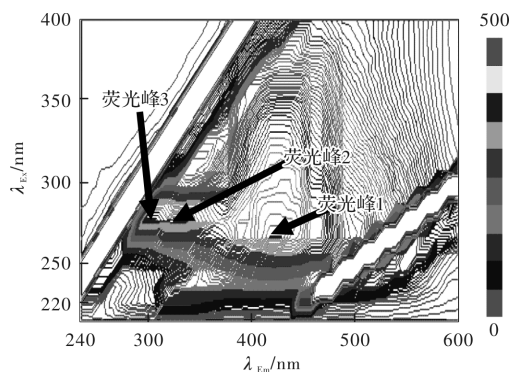


图3 天然腐殖酸的荧光等高线图(pH为6.0)
Fig. 3 Fluorescence contour plot of NHA at pH 6.0

由图4可知,天然腐殖酸的 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 分别在0.99~2.13和0.89~1.20之间,天然腐殖

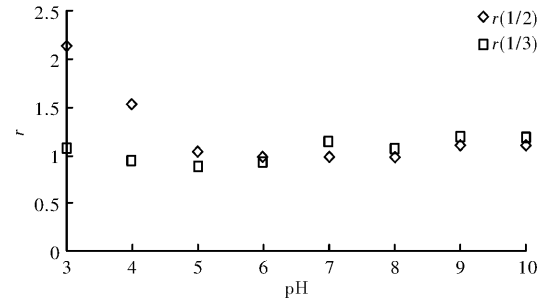


图4 pH值与天然腐殖酸 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 的关系

Fig. 4 Relationship between pH and $r(1/2)$ and $r(1/3)$ of NHA

酸 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 值分别在pH值为6.0和5.0时最小.pH值分别为3.0~6.0和3.0~5.0时,随pH值升高, $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 值逐渐降低,它们与pH值存在着负相关性,决定系数 R^2 分别为0.995和0.966.pH值为6.0~9.0时,随pH值升高, $r(1/2)$ 值逐渐升高.pH值大于9.0时,随pH值升高, $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 值又减小.Patel-Sorrentino等^[18]研究中发现在pH值为2~12时,pH与 r 之间存在良好的线性关系;傅平青等^[1]研究发现pH值小于等于10.0时,存在线性关系.本实验研究,只是在某一pH值范围内,存在一定的线性关系.

2.1.2 离子强度对腐殖酸荧光峰荧光强度比值的影响

在商品腐殖酸和天然腐殖酸的 TOC 分别为 2.0 mg/L 和 10.0 mg/L、pH 值为 6.0、离子强度为 0~0.1 mol/L 的条件下,溶液离子强度对商品腐殖酸 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 的影响,见图5;溶液离子强度对天然腐殖酸 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 的影响,见图6.

由图5可知,离子强度在0.005~0.5 mol/L时,随溶液离子强度增大, $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 降低.且 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 值与溶液离子强度存在负相关性,决定系数 R^2 分别为0.987和0.923.由图6可知,天然腐殖酸的 $r(1/2)$ 在0.99~1.46之间, $r(1/3)$ 在0.96~2.58之间.随溶液离子强度

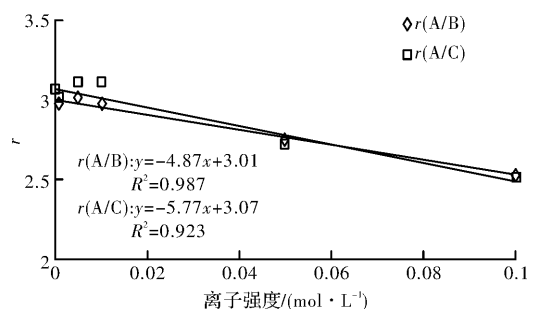


图5 离子强度对商品腐殖酸 $r(A/B)$ 和 $r(A/C)$ 的影响
Fig. 5 $r(A/B)$ and $r(A/C)$ of CHA affected by ionic strength

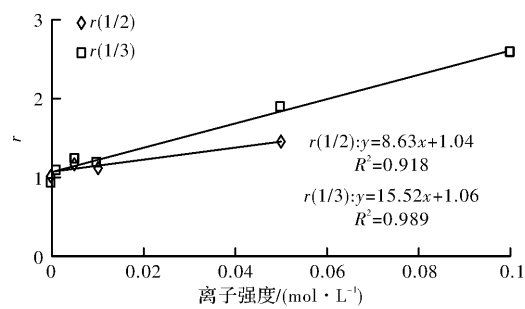


图 6 离子强度对天然腐殖酸 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 的影响
Fig. 6 $r(1/2)$ and $r(1/3)$ of NHA affected by ionic strength

增大,天然腐殖酸 $r(1/2)$ 和 $r(1/3)$ 增大,并与溶液离子强度存在正相关性,决定系数 R^2 分别为 0.918 和 0.989. 以上现象说明二种腐殖酸的荧光峰荧光强度比值 r 较显著地依赖于溶液离子强度.

2.2 腐殖酸荧光指数的研究

pH 值对腐殖酸 FI 值的影响,见图 7. 溶液离子强度对腐殖酸 FI 值的影响,见图 8.

由图 7 可知,在实验范围内,商品腐殖酸的 FI 值在 1.14~1.30 之间. 当 pH 值为 10.0 时,FI 值最小. pH 值在 3.0~10.0 时,随 pH 值增大,商品腐殖酸 FI 值减小; pH 值从 10.0 到 11.0, FI 值增大. 这正好与商品腐殖酸荧光峰的荧光强度随 pH 值变化的情况相反. 天然腐殖酸的 FI 值在 1.55~1.87 之间. 除 pH 值为 5.0 外,随 pH 值增大,天然腐殖酸 FI 值基本减小.

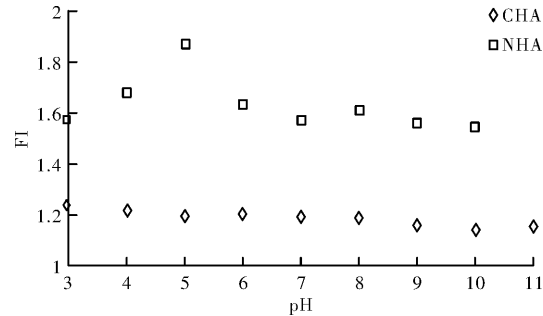


图 7 pH 值对腐殖酸 FI 的影响
Fig. 7 FI of HAs affected by pH

由图 8 可知,在实验范围内,商品腐殖酸的 FI 值在 1.18~1.29 之间. 随溶液离子强度增大,商品腐殖酸 FI 值有增大趋势. 天然腐殖酸的 FI 值在 1.56~1.85 之间. 而 FI 值与腐殖质芳香性具有负相关性^[19]. 与商品腐殖酸的 FI 值相比,天然腐殖酸的 FI 值较高,说明天然腐殖酸的芳香性较弱,所含苯环结构比商品腐殖酸少.

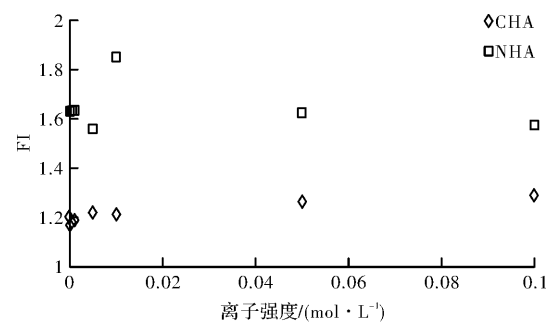


图 8 离子强度对腐殖酸 FI 的影响
Fig. 8 FI of HAs affected by ionic strength

2.3 腐殖酸荧光峰所代表物质与重金属的络合参数

在商品腐殖酸和天然腐殖酸的 TOC 分别为 2.0 mg/L 和 10.0 mg/L、pH 值为 6.0、离子强度为 0.01 mol/L 的条件下,对投加 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度在 0~80 $\mu\text{mol/L}$ 的样品进行荧光扫描,计算得到腐殖酸与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 配位作用参数,见表 1.

表 1 腐殖酸与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的配位作用参数

Tab. 1 Ligand interaction parameters of HAs and Cu ²⁺ or Cd ²⁺				
	荧光峰	logK	f / %	R ²
商品腐殖酸与 Cu ²⁺	荧光峰 A	5.38	60.3	0.988
	荧光峰 B	5.20	68.6	0.999
商品腐殖酸与 Cd ²⁺	荧光峰 A	5.05	34.3	0.979
	荧光峰 B	4.74	46.6	0.985
天然腐殖酸与 Cu ²⁺	荧光峰 1	5.75	45.0	0.951
	荧光峰 2	5.20	30.5	0.993
天然腐殖酸与 Cd ²⁺	荧光峰 1	5.43	24.1	0.971

由表 1 可知,商品腐殖酸荧光峰 A 所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 结合的 $\log K$ 值比荧光峰 B 所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 结合的 $\log K$ 值大. 天然腐殖酸荧光峰 1 所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 结合的 $\log K$ 值比荧光峰 2 所代表的类色氨酸与 Cu^{2+} 结合的 $\log K$ 值大. 且商品腐殖酸荧光峰 A 和荧光峰 B 及天然腐殖酸的荧光峰 1 所代表的有机物与 Cu^{2+} 结合的 $\log K$ 值比其与 Cd^{2+} 结合的 $\log K$ 值大. 说明商品腐殖酸荧光峰 A 所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 络合产物的稳定程度比荧光峰 B 所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 络合产物的稳定程度相对较强,且商品腐殖酸荧光峰 A 和荧光峰 B 及天然腐殖酸荧光峰 1 所代表的有机物与 Cu^{2+} 结合产物的稳定程度比其与 Cd^{2+} 结合产物的相对较强.

商品腐殖酸荧光峰 A 所代表的类腐殖酸与

Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 配位的荧光官能团比例比荧光峰 B 所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 配位的荧光官能团比例小, 即 $60.3\% < 68.6\%$ 、 $34.3\% < 46.6\%$ 。商品腐殖酸荧光峰 A 和荧光峰 B 及天然腐殖酸的荧光峰 1 所代表的有机物与 Cu^{2+} 配位的荧光官能团比例比其与 Cd^{2+} 配位的荧光官能团比例大, 即 $60.3\% > 34.3\%$ 、 $68.6\% > 46.6\%$ 、 $45.0\% > 24.1\%$ 。说明商品腐殖酸荧光峰 A 和荧光峰 B 及天然腐殖酸荧光峰 1 所代表的有机物官能团与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 结合能力由强到弱次序是: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

3 结论

在某一 pH 值范围内, 腐殖酸的荧光峰荧光强度比值与 pH 值存在一定的线性关系。腐殖酸的荧光峰荧光强度比值与溶液离子强度存在着较显著地线性关系。在实验范围内, 商品腐殖酸和天然腐殖酸的荧光指数分别在 1.14~1.30 和 1.55~1.87 之间。pH 值为 10.0 时, 荧光指数最低。天然腐殖酸的芳香性较弱, 所含苯环结构比商品腐殖酸的少。

两种腐殖酸荧光峰所代表的有机物与 Cu^{2+} 结合能力比其与 Cd^{2+} 的强。商品腐殖酸位于 (270~280) nm/(420~448) nm 荧光峰所代表的有机物与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 络合产物的稳定程度比位于 (335~405) nm/(380~472) nm 荧光峰所代表的类腐殖酸与 Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 络合产物的稳定程度较强。且商品腐殖酸位于 (270~280) nm/(420~448) nm 和 (335~405) nm/(380~472) nm 及天然腐殖酸位于 (270~280) nm/(380~440) nm 的荧光峰所代表的有机物与 Cu^{2+} 结合产物稳定程度比其与 Cd^{2+} 结合产物的较强, 配位的荧光官能团比例相对较大。

参考文献 References

[1] 傅平青, 刘丛强, 尹祚莹, 等. 腐殖酸三维荧光光谱特性研究[J]. 地球化学, 2004, 33(3): 301-308.
FU Pingqing, LIU Congqiang, YIN Zuoying, et al. Characterization of humic acid by three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Geochimica, 2004, 33(3): 301-308.

[2] JAFFÉ R, BOYER J N, LU X, et al. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove dominated estuary by fluorescence analysis[J]. Marine Chemistry, 2004, 84(3-4): 195-210.

[3] 钟桐生, 胡立纯, 胡赛纯, 等. 红壤腐殖酸及其与重金属离子作用的荧光特性研究[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2009, 18(4): 39-44.
ZHONG Tongsheng, HU Lichun, HU Saichun, et al. Study on the fluorescence characteristics of red soil humic acid and its complexation with heavy metal ion[J].

Journal of Hunan City University(Natural Science), 2009, 18(4): 39-44.

[4] POLAK J, BARTOSZEK M, SULKOWSKI W W. Comparison of some spectroscopic and physico-chemical properties of humic acids extracted from sewage sludge and bottom sediments[J]. Journal of Molecular Structure, 2009, 924-926: 309-312.

[5] HE M C, SHI Y H, LIN C Y. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(11): 1294-1299.

[6] GRASSI M, ROSA M. Humic acids of different origin as modifiers of cadmium-ion chemistry: A spectroscopic approach to structural properties and reactivity[J]. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363(3): 495-503.

[7] LIU J, WANG J, CHEN Y H, et al. Comparative characterization of two natural humic acids in the Pearl River Basin, China and their environmental implications[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1695-1702.

[8] 梅毅, 吴丰昌, 王立英, 等. 运用 3DEEMs 及荧光偏振方法研究 pH、离子强度及浓度效应对腐殖酸荧光光谱特性的影响[J]. 地球化学, 2008, 37(2): 165-173.
MEI Yi, WU Feng Chang, WANG Liying, et al. Application of three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and fluorescence polarization to studying characterization of natural organic substances[J]. Geochimica, 2008, 37(2): 165-173.

[9] 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.
CHEN Maofu, WU Jing, LÜ Yanli, et al. Fluorescence properties of municipal wastewater[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(3): 578-582.

[10] GUO W D, XU J, WANG J P, et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1728-1734.

[11] 吴静, 崔硕, 谢超波, 等. 好氧处理后城市污水荧光指纹的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3302-3306.
WU Jing, CUI Shuo, XIE Chaobo, et al. Fluorescence fingerprint transformation of municipal wastewater caused by aerobic treatment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(12): 3302-3306.

[12] 姚萌, 罗红元, 谢小青, 等. 城市污水厂活性污泥胞外聚合物的三维荧光特性分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(1): 94-99.
YAO Meng, LUO Hongyuan, XIE Xiaoqing, et al. Three dimensional excitation-emission fluorescence spectra of expolymer substances in activated sludge of WWTP[J]. China Environmental Science, 2012, 32(1): 94-99.

[13] TIAN Y, LI Z P, LU Y B. Changes in characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in membrane bioreactor coupled with worm reactor: Relation to membrane fouling[J]. Bioresource Technology, 2012, 122: 62-69.

- ing and object removal by exemplar-based image inpainting [J]. IEEE Transactions on image processing, 2004, 13(9): 1200-1212.
- [7] BERTALMIO M, VESE L, SAPIRO G, et al. Simultaneous structure and texture image inpainting [J]. IEEE transactions on image processing, 2003, 12(8): 882-889.
- [8] HESABI S, JAMZAD M, MAHDAVI-AMIRI N. Structure and texture image inpainting [C]//Signal and Image Processing, 2010 International Conference on. IEEE. Chennai, India: ICSIP, 2010: 119-124.
- [9] DIZDAROGLU B. An image completion method using decomposition [J]. Eurasip Journal on Advances in Signal Processing, 2011, 17(1): 125-128.
- [10] PALLE E, JORGENSEN T, SONG M. Analysis of Fractals, Image Compression, Entropy Encoding, Karhunen-Loève Transforms [J]. Acta Applicandae Mathematicae, 2009, 108(3): 489-496.
- [11] MASTRIANI M, GAMBINI J. Fast cosine transform to increase speed-up and efficiency of karhunen-loeve transform for lossy image compression [J]. International Journal of Information and Mathematical Sciences, 2016, 13(7): 1607-1614.
- [12] RAJSHREE A, VENKATAPRASAD D, JOEL T, et al. Comparative Performance Analysis of Speckle Reduction Using Curvelet and Contourlet Transform for Medical Images [J]. Middle-East Journal of Scientific Research, 2016, 24(S1): 88-95.
- [13] 于悦. 陕北画像石的地域特色和来源研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
YU Yue. The study of regional characteristics and sources of Shanbei engraved stones [D]. Chang Chun: Jilin University. 2009.
- [14] CHAN T F, SHEN J. Nontexture inpainting by curvature-driven diffusions [J]. Journal of Visual Communication and Image Representation, 2001, 12(4): 436-449.
- [15] 吴萌, 王慧琴, 李文怡. 多尺度唐墓室壁画病害标记及修复技术研究 [J], 计算机工程与应用, 2016, 52(11): 169-174.
WU Meng, WANG Huiqin, LI Wenyi. Research on multi-scale detection and image inpainting of Tang dynasty tomb murals [J]. Computer Engineering and Applications, 2016, 52(11): 169-174.
- [16] SUBBAN R, MUTHUKUMAR S, PASUPATHI P. Image restoration based on scene adaptive patch Inpainting for tampered natural scenes [C]//Recent Advances in Intelligent Informatics. New York: Springer International Publishing, 2014: 65-72.
- [17] NISHIHARA A. DCT inpainting with patch shifting scheme [C]//Asia-Pacific Signal and Information Processing Association Annual Summit and Conference. Xi'an: APSIPAASC, 2011: 38-47
- [18] KOFFKA K. Principles of Gestalt psychology [M]. Abingdon: Routledge, 2013: 27-32.

(编辑 沈波)

(上接第 436 页)

- [14] XIE W M, NI B J, SEVIOUR T, et al. Characterization of autotrophic and heterotrophic soluble microbial product (SMP) fractions from activated sludge [J]. Water Research, 2012, 46(19): 6210-621.
- [15] NI B J, ZENG R J, FANG F, et al. Fractionating soluble microbial products in the activated sludge process [J]. Water Research, 2010, 44(7): 2292-2302.
- [16] BAKER A, CURRY M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills [J]. Water Research, 2004, 38(10): 2605-2613.
- [17] HUO S L, XI B D, YU H C, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4): 492-498.
- [18] PATEL-SORRENTINO N, MOUNIER S, BENAÏM J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers [J]. Water Research, 2002, 36(10): 2571-2581.
- [19] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. Limnol. Oceanogr., 2001, 46(1): 38-48.
- [20] HAMILTON-TAYLOR J, POSTILL A S, TIPPING E, et al. Laboratory measurements and modeling of metal humic interactions under estuarine conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(3): 403-415.
- [21] XU Jinling, TAN Wenfeng, XIONG Juan, et al. Copper binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and conditional affinity spectra [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 473: 141-151.
- [22] LEHER S S. Solute perturbation of protein fluorescence quenching of the tryptophyl fluorescence of model compounds and of lysozyme by iodide ion [J]. Biochemistry, 1971, 10(17): 3254-3263.

(编辑 吴海西)