

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.07.005

基于 FT-ICR MS 分析水处理中 DOM 分子特性的演变

许 航^{1,2}, 温 昕^{1,2}, 王月婷^{1,2}, 沈 桢^{1,2}, 林晨烁^{1,2}, 陶 辉^{1,2},
陈 卫^{1,2}

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 研究了溶解性有机物(DOM)在水厂全流程处理工艺中的演变,并利用 FT-ICR MS 技术深入分子层面探究小分子 DOM 的分子组成、质荷比、芳香性等变化。结果表明,DOM 总浓度呈下降趋势,小分子 DOM(分子质量 <1 ku)在水厂中占比最大且去除效果最差。小分子 DOM 中 CHO-DOM(仅含 C、H、O,占比为 48.75%~53.13%)的多样性和相对丰度占主导地位,木质素/CRAM 类化合物(68.12%~72.05%)占显著优势。预氯化对小分子 DOM 的去除量低、生成量高,混凝沉淀对 CHO-DOM 和 CHON-DOM(仅含 C、H、O、N)有较好的去除效果,普通砂滤和生物活性炭过滤对 DOM 的影响较小,加氯消毒工艺影响最大,去除了大量芳香性/不饱和度高的小分子 DOM,CHO-DOM 的相对丰度趋于平缓,CHON-DOM 中 $C_{13}H_{20}NO_9$ 跃升至最大丰度,CHOS-DOM(仅含 C、H、O、S)的相对丰度明显增加,出现多个突出的高 H/C 化合物。总体上小分子 DOM 向高 H/C、低 O/C 转移,出水中碳水化合物类、单宁酸类占比下降,稠环化合物类基本被去除,脂类、类蛋白质和木质素/CRAM 类占比增加,小分子 DOM 的芳香性或不饱和度大大降低。

关键词: 溶解性有机物; 分子特性; 傅里叶变换离子回旋共振质谱法; 水处理工艺

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)07-0034-07

Evolution of Dissolved Organic Matter Molecular Properties Analyzed by FT-ICR MS in Water Treatment Process

XU Hang^{1,2}, WEN Xin^{1,2}, WANG Yue-ting^{1,2}, SHEN Zhen^{1,2}, LIN Chen-shuo^{1,2},
TAO Hui^{1,2}, CHEN Wei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Evolution of dissolved organic matter (DOM) in the whole process of a water treatment plant was explored, and variations in molecular composition, mass-to-charge ratio and aromatics of small molecule DOM were further analyzed by FT-ICR MS at the molecular level. Profile of total concentration of DOM was a downward trend, and the small molecule DOM (molecular weight <1 ku) accounted for the largest proportion in the water treatment plant and its removal effect was the weakest. The diversity and relative abundance of CHO-DOM (only containing C, H and O, which accounted for 48.75% -

53.13%) predominated, and the lignin/CRAM compounds (68.12% – 72.05%) had the largest proportion in small molecule DOM. Pre-chlorination had low removal efficiency and high generation of small molecule DOM. Coagulation-sedimentation had good removal effect on CHO-DOM and CHON-DOM. Ordinary sand filtration and biological activated carbon filtration had little influence on small molecule DOM, while chlorination disinfection had the greatest influence on small molecule DOM. Chlorination disinfection process removed a large number of small molecule DOM with high aromatic/unsaturated degree. Variations in the relative abundance of CHO-DOM tended to be stable. The relative abundance of $C_{13}H_{20}NO_9$ in CHON-DOM became the maximum. The relative abundance of CHOS-DOM increased significantly and multiple prominent high H/C compounds appeared. On the whole, DOM with small molecules transferred into compounds with high H/C and low O/C. The proportion of carbohydrates and tannis in the effluent was reduced, the polycyclic aromatic hydrocarbon compounds were basically removed, the proportion of lipids, proteinaceous and lignin/CRAM was increased, and the aromatic or unsaturation of small molecule DOM was greatly reduced.

Key words: dissolved organic matter(DOM); molecular characteristics; FT-ICR MS; water treatment process

溶解性有机物(DOM)是水体中溶解态有机化合物的混合物,来源于人类生产生活污水及动植物、微生物代谢产物等,其组成和结构复杂,对水厂的水处理过程会造成各种不利影响,包括恶化水质、破坏水中生物稳定性、与氯反应生成消毒副产物等^[1]。水处理工艺中 DOM 的演变需要重视,尤其是小分子 DOM(分子质量 < 1 ku),在常规混凝工艺中难以去除,并可通过与目标化合物争夺吸附位置而降低活性炭的处理效率^[2]。目前多数研究依赖于溶解性有机碳(DOC)浓度和 UV_{254} 来评估水中的 DOM 情况,由于 DOM 的复杂性,这些指标难以全面详细地反映水中 DOM 的组成结构^[3]。三维荧光光谱(EEM)可以为具有荧光性质的 DOM 提供详细的分析,但它仍受限于缺乏分子水平的信息^[4]。

近年来,高磁场(> 9 T)下傅里叶变换离子回旋共振质谱法(FT-ICR MS)成为分子水平上分析小分子 DOM 特性的有力技术^[5]。FT-ICR MS 具有超高的分辨率和质量精度,能够测定 DOM 样品中上千个分子的准确质量,并为每个组分明确指定一个分子式^[6]。根据 DOM 分子式提供的氮、氧及杂原子数量信息可以深入分析水处理工艺对特定 DOM 的去除和生成特性^[7]。鉴于此,笔者针对太湖流域某水厂,基于 FT-ICR MS 技术探究水处理工艺中小分子 DOM 的分子组成、质荷比(m/z)、芳香性等变化,揭示小分子 DOM 在水厂中的迁移转化规律,以期为目标去除 DOM 提供参考,从而达到更

好的水处理效果。

1 材料和方法

1.1 取样点概况

以太湖流域某水厂为研究对象,该水厂供水量达到 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。水源至水厂的输送距离为 25 km,在取水头部预加 0.5 mg/L 氯来保证输送水质,水质在从水源地至水厂的长距离运输中会发生变化,因而把原水管道考虑作为一个工艺段。水厂内的工艺流程包括混凝、沉淀、过滤、生物活性炭(BAC)、消毒,具体见图 1。

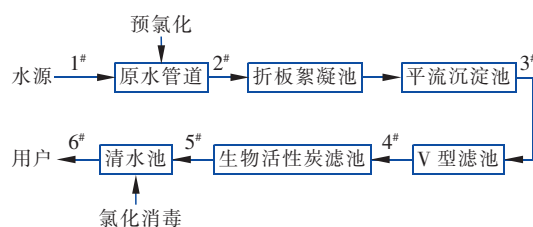


图 1 水厂全流程处理工艺及取样点分布

Fig. 1 Whole process of water treatment plant and sampling points distribution

混凝采用折板絮凝池,沉淀采用平流式沉淀池,将混凝沉淀处理考虑作为一个工艺段;V 型滤池采用均质滤料,砂层设计总厚度为 1.2 m,石英砂有效粒径为 0.9 mm;生物活性炭滤池由 2.2 m 厚的活性炭层和 0.5 m 厚的石英砂滤层组成;清水池内投加 1.0 mg/L 液氯消毒。6 个取样点的具体位置如图 1 所示。

1.2 分析方法

1.2.1 分子质量分布

采用超滤膜分级法测定 DOM 的分子质量分布。超滤杯内置以高纯氮气为压力驱动的磁力搅拌装置,超滤膜材质为再生醋酸纤维,能够截留的分子质量为 10、5、3、1 ku。测定前水样需先通过 0.45 μm 滤膜预处理,然后按顺序通过不同孔径的超滤膜,最后测定膜后截留水样的有机物含量,各级相减计算得到各分子质量区间内的有机物含量。

1.2.2 傅里叶变换离子回旋共振质谱法

在进行分子检测之前,水样需要先通过 0.22 μm 纤维素酯混合膜进行过滤浓缩,再按照 Dittmar 等人^[8]的方法,经 500 mg、6 mL 的 Bond Elut PPL SPE 固相萃取柱萃取富集水样中的 DOM。使用设置为负电离模式的电喷雾电离源 9.4 T 超导磁体 Apex QE(Bruker)进行高分辨率质谱分析。在 FT-ICR MS 操作之前,使用甲酸(98%)调节样品的 pH 值并冲洗 SPE 柱。FT-ICR MS 质量校准、数据获取及处理步骤参照 Lv 等人^[9]的方法,由于以 FT-ICR MS 分析 DOM 的文献显示小分子 DOM(分子质量 <1 ku)基本分布在 250 ~ 650 u 之间^[10],因此本研究设置水样中 m/z 范围为 200 ~ 700、 S/N (信噪比) >6 的负离子质量信息和峰值强度导出至表格中。分子式计算器根据元素的组合生成相匹配的公式,当一个 m/z 值出现多个赋值时,根据元素规则、官能团关系和同源序列的模式来确定正确的分子式。

2 结果和讨论

2.1 DOM 分子质量分布与浓度的变化规律

水厂全流程处理工艺中 DOM 分子质量分布及浓度变化如图 2 所示。DOM 总浓度呈现下降的趋势,由原水的 5.34 mg/L 降至出厂水的 1.35 mg/L,其中在预氯化、混凝沉淀、氯化消毒工艺段的降幅较大,均达到 30%。DOM 分子质量分布变化在各工艺段有所不同,经预氯化 and 长距离管道输送后,分子质量为 3 ~ 5、5 ~ 10、>10 ku 的 DOM 分别下降 0.47、0.90、0.88 mg/L,分子质量为 <1、1 ~ 3 ku 的 DOM 分别上升 0.23、0.33 mg/L,可见原水管道预氯化将部分大分子有机物氧化成中小分子有机物,导致中小分子有机物含量增加。混凝沉淀工艺主要去除大分子 DOM,分子质量为 5 ~ 10、>10 ku 的 DOM 分别下降 0.25、0.21 mg/L,其余分子质量 DOM 为小幅度下降,这与韩瑾等人^[11]的研究结果一致。经

V 型滤池处理后,各分子质量 DOM 均为小幅度下降,DOM 分子质量分布和浓度变化不大。生物活性炭滤池对 DOM 有一定的去除效果,分子质量 <1 ku 的 DOM 从 1.14 mg/L 降至 0.98 mg/L,但其处理效果不如臭氧/活性炭工艺,因为臭氧的强氧化能力可将大分子 DOM 氧化成中小分子中间体,协助活性炭更好地吸附,此外,太湖流域水源水中极性亲水 DOM 所占比例较高^[12],也影响了该水厂生物活性炭滤池的处理效果。在没有臭氧的强氧化作用下,多数有机物在最后的加氯消毒工艺被氧化,分子质量 >1 ku 的 DOM 基本被去除,出水中分子质量 <1 ku 的 DOM 含量为 0.93 mg/L,占比近 70%。由图 2 可知,小分子 DOM(分子质量 <1 ku)在水厂中占比最大且去除效果最弱,小分子 DOM 是氯化过程中消毒副产物的最主要前体物^[2],进一步提高对小分子 DOM 的认识尤为重要。

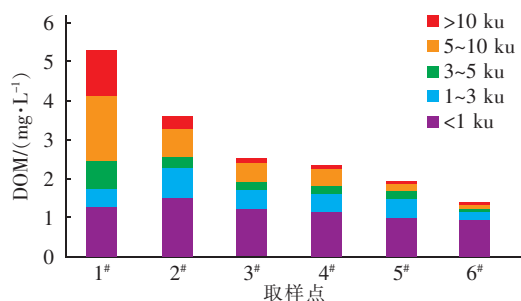


图2 水处理工艺中 DOM 分子质量分布及浓度变化

Fig. 2 Change of molecular weight distribution and concentration of DOM in water treatment process

2.2 小分子 DOM 的分子结构变化规律

2.2.1 小分子 DOM 的分子组成与分类

按照原子构成,小分子 DOM 可划分为仅含 C、H、O 的 CHO-DOM,仅含 C、H、O、N 的 CHON-DOM,仅含 C、H、O、S 的 CHOS-DOM 以及含有 C、H、O、N、S 的 CHNOS-DOM。天然水体中 CHO-DOM 的含量普遍高于其他种类,而 CHNOS-DOM 含量一般最低^[13]。本试验中的水厂水样也不例外,如表 1 所示,在各取样点检测到的小分子 DOM 分子式中,CHO 分子式占比最大,为 48.75% ~ 53.13%;CHON 次之,除加氯消毒后占比为 22.67%,其余占比均在 35.68% ~ 38.05%;CHOS 占比最小,除加氯消毒后占比达 28.58%,其余占比仅为 9.93% ~ 15.45%,而 CHNOS 分子式未被检测到。预氯化、混凝沉淀和加氯消毒对 DOM 分子组成影响较大,预氯化后 DOM 分子总数增加了 27%,其中 CHOS

和 CHON 分子式个数增加占比较 CHO 大;混凝沉淀后 DOM 分子总数减少了 16.8%,其中 CHOS 减少量较小;加氯消毒后 DOM 分子总数减少了 42.7%,其中 CHON 减少量最大,而 CHOS 有所增加,三种 DOM 分子结构占比发生变动,CHOS 占比高于 CHON;普通砂滤和生物活性炭过滤后 DOM 分子种类变化不大。总体上来看,CHOS 占比呈升高趋势,CHO 占比呈下降趋势,而 CHON 占比呈现先升高后下降的趋势。

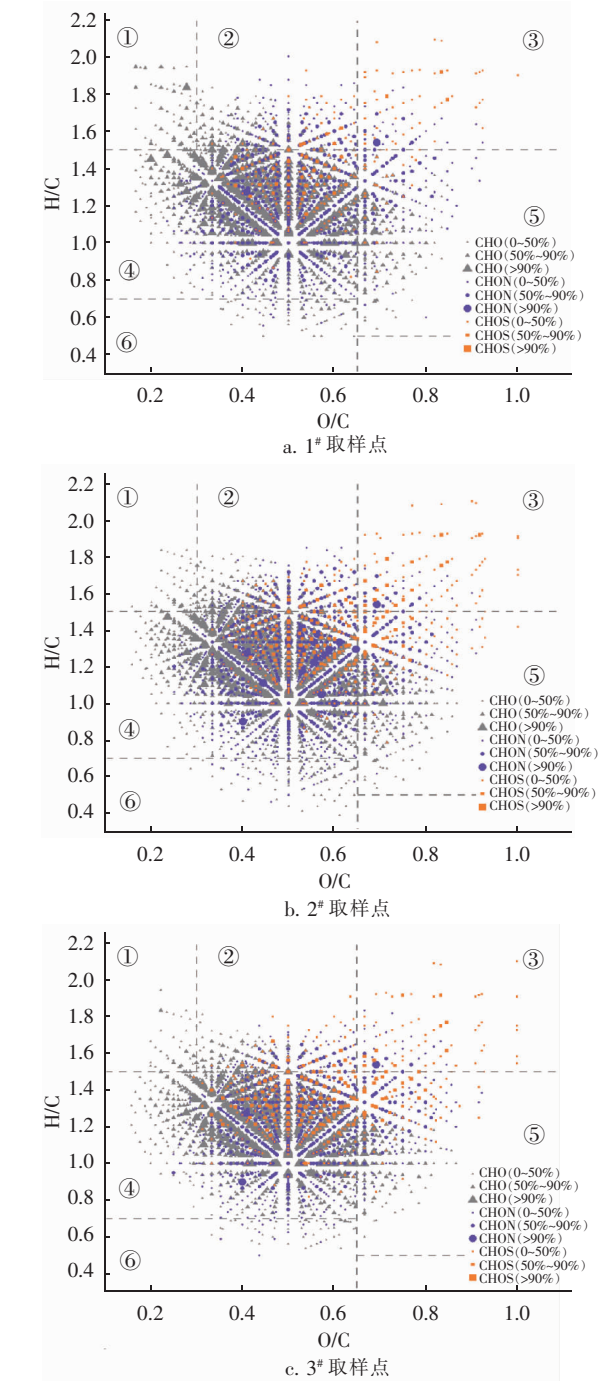
表 1 水处理工艺中小分子 DOM 的分子组成

Tab.1 Composition of small molecule DOM in water treatment process

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
DOM 总数	2 539	3 225	2 683	2 640	2 509	1 438
CHO	1 349	1 607	1 341	1 290	1 277	701
CHON	938	1 227	966	942	922	326
CHOS	252	391	376	408	310	411
脂质类	61	49	36	44	37	39
类蛋白类	286	351	256	297	257	185
碳水化合物类	88	115	95	95	94	44
木质素/CRAM 类	1 768	2 197	1 933	1 872	1 794	1 011
单宁酸类	264	402	305	288	291	139
稠环化合物类	72	111	58	44	36	20
平均分子质量/u	383.21	403.24	397.28	393.69	391.50	366.60

DOM 的分子组成可以用 Van Krevelen 图表示,实现庞大数据的可视化, Van Krevelen 图以有机分子的氧和碳的物质的量之比 (O/C) 为横坐标、氢和碳的物质的量之比 (H/C) 为纵坐标,将每个小分子 DOM 排列在特定位置^[14]。按特定的 O/C、H/C 区域范围,可以将 DOM 划分为 7 类化合物,本试验水厂中 DOM 由脂质类(①)、类蛋白类(②)、碳水化合物类(③)、木质素/CRAM 类(④)、单宁酸类(⑤)和稠环化合物类(⑥)组成,如图 3 所示,其中木质素/CRAM 类化合物占显著优势,占比达 68.12% ~ 72.05%。由图 3 可以看出,大多数 CHO 集中在木质素/CRAM 类,其余分散在脂质类、类蛋白类、单宁酸类和稠环化合物类。CHON 的分布与 CHO 大致相同,但只在加氯消毒后出现少部分脂质类,同时也有少部分一直分布在碳水化合物类。CHOS 表现为高 H/C 和高 O/C,反映其高含氧的分子特性,主要由碳水化合物类、单宁酸类、木质素/CRAM 类和类蛋白类组成,尤其是碳水化合物类,CHOS 占据了绝大部分,但在加氯消毒后,CHOS 明显向木质素/

CRAM 类转移。分布在木质素/CRAM 类的 CHON 在预氯化后含量显著增加,这部分 CHON 是水厂中小分子 CHON-DOM 增加的重要原因,这与 Li 等人^[15]的研究结果一致。总体上来看,水处理过程中小分子 DOM 逐渐向高 H/C、低 O/C 转移,出水中碳水化合物类、单宁酸类和稠环化合物类占比下降,稠环化合物类基本被去除,而脂质类、类蛋白类和木质素/CRAM 类占比有所增加,其中预氯化 and 加氯消毒过程对小分子 DOM 分布变化的影响最大。



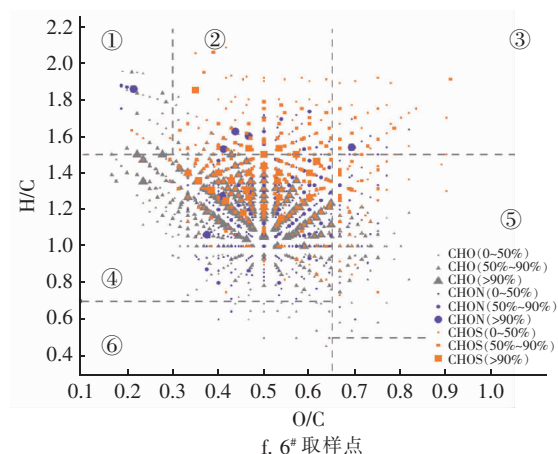
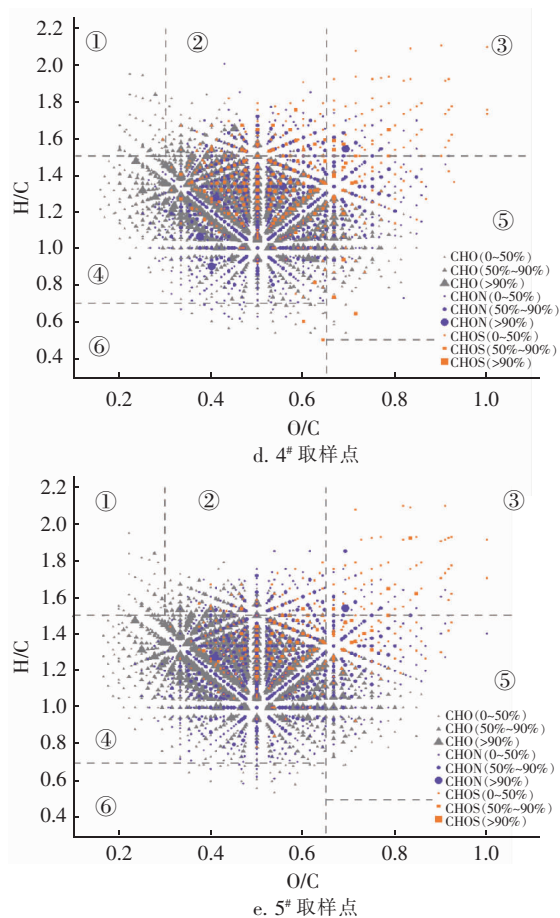


图3 水处理工艺中小分子 DOM 的范氏图

Fig. 3 Van Krevelen diagram of small molecule DOM in water treatment process

2.2.2 小分子 DOM 的质荷比

通过质谱分析对小分子 DOM 的相对丰度进行了细化,如图4所示。水处理过程中小分子 DOM 的质谱组成十分复杂,小范围的质荷比区域中存在大量不同分子构成的化合物,其中 CHO 质荷比范围最广,CHOS 质荷比分布最集中;另外,CHO 的相对丰度显著高于 CHON 和 CHOS。

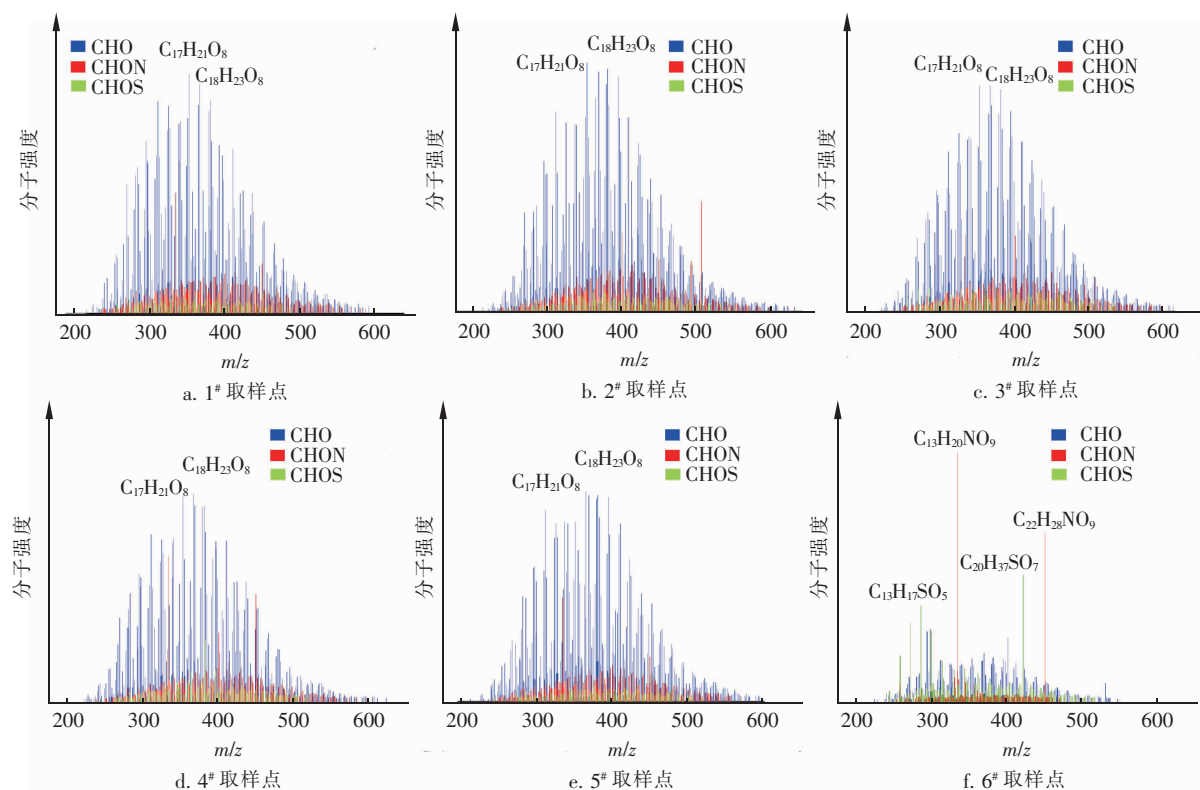


图4 水处理工艺中小分子 DOM 的质谱图

Fig. 4 Mass spectrogram of small molecule DOM in water treatment process

在加氯消毒工艺前,CHO 峰值出现在 $C_{17}H_{21}O_8$ (353.12 u) 和 $C_{18}H_{23}O_8$ (367.14 u),这与 Zhang 等人^[2]得出的水厂水样中小分子 DOM 质荷比最大峰分布在 351 u 附近的结果类似;但在加氯消毒后,CHO 的质谱分布发生了较大变化,质荷比范围缩小,各分子相对丰度趋于平缓,这与在加氯消毒过程中大部分 CHO 分子被去除有关。CHON 的质荷比范围和相对丰度介于 CHO 和 CHOS 之间,预氯化长距离输送后 CHON 相对丰度增加,推测与大分子 CHON 的降解和微生物代谢产物的生成相关。CHON 的峰值为 $C_{13}H_{20}NO_9$ (334.11 u) 的木质素/CRAM 类化合物,其在水处理过程中始终保持较高丰度,尤其是在加氯消毒后,其跃升至所有 DOM 中的最大丰度;此外,在原水中并未突出的 $C_{22}H_{28}NO_9$ (450.18 u) 也逐步凸显出来,高出其余分子一个数量级。同 CHO 和 CHON 一样,CHOS 在加氯消毒工艺后质谱分布发生较大变化。加氯消毒前 CHOS 整体丰度低且平稳,生物活性炭滤池对 CHOS 有部分吸附作用,而加氯消毒后 CHOS 的相对丰度明显增加,出现多个突出的高 H/C 化合物,如 $C_{20}H_{37}SO_7$ (421.23 u) 和 $C_{13}H_{17}SO_5$ (285.08 u),反映出 CHOS 相对于 CHO 和 CHON 在水处理工艺中较难去除。总体上看,小分子 DOM 的相对丰度在预氯化原水输送后增加,混凝沉淀、普通砂滤和生物活性炭过滤后被小部分去除,加氯消毒则显著降低了小分子 DOM 的相对丰度。

2.3 小分子 DOM 的去除和生成特性

2.3.1 小分子 DOM 的分子动态变化

依次分析各处理工艺对每类小分子 DOM 去除、生成的影响,如图 5 所示。预氯化工艺去除的小分子 DOM 较少,而生成 948 个新的小分子 DOM,从原先各类小分子 DOM 占比来看,CHON 新增量最大,说明预氯化原水输送过程对 CHON 的影响较大,增加了后续含氮污染物的处理难度。混凝沉淀工艺对小分子 DOM 的去除量较大,对 CHO 和 CHON 有较好的去除效果,该过程新生成的 DOM 分子数较少。普通砂滤池和生物活性炭滤池对 DOM 去除和生成的影响都较小,其中生物活性炭滤池对 CHOS 的去除效果相对较好,这与活性炭自身对含硫化物吸附效果比较理想有关,但其处理效果远不如 Phungsai 等人^[1]研究中的臭氧/生物活性炭联用工艺。加氯消毒工艺共去除了 1 334 个小分子

DOM,对 CHO 和 CHON 的去除效果最好,但同时新生成了较多的 CHOS,这与图 4 中 CHOS 在加氯消毒后出现多个突出的含硫有机物相印证,此过程的 CHOS 迁移转化还需要进一步研究。

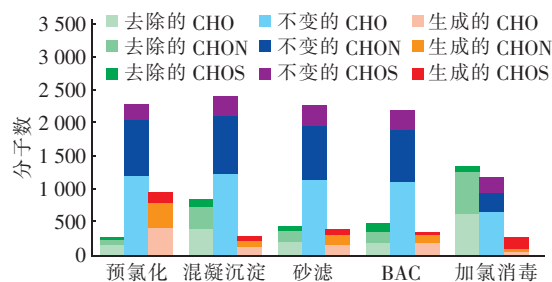
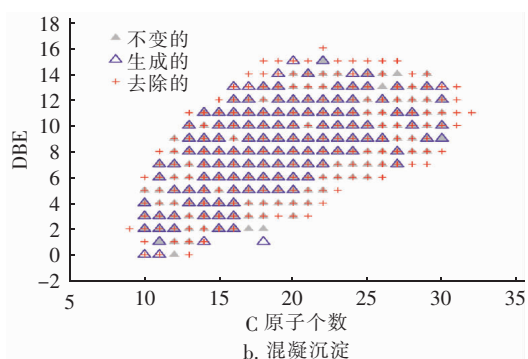
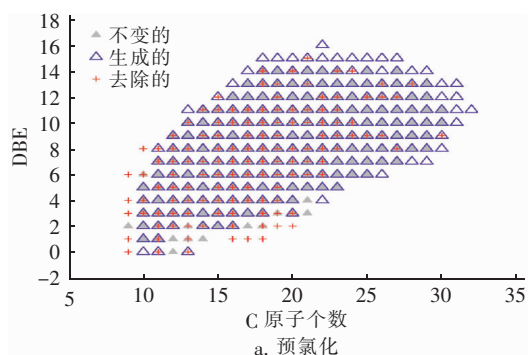


图 5 水处理工艺中小分子 DOM 的动态变化

Fig. 5 Dynamic changes of small molecule DOM in water treatment process

2.3.2 小分子 DOM 的芳香性与不饱和度

DBE 值反映分子中双键和环烷的总数,其数值越高说明分子中存在的双键和环烷总数就越高,通常被用作分子不饱和度的指示值^[16]。水厂全流程处理工艺中小分子 DOM 的 DBE 分布如图 6 所示。可以看出,本试验的水样中 DBE 分布范围较广,这说明水厂水中的小分子 DOM 普遍存在双键和(或)环烷结构;DBE 值主要集中在 6~9 之间,这可能表明水厂水中的小分子 DOM 主要含有单、二硝基取代酚和苯甲酸。



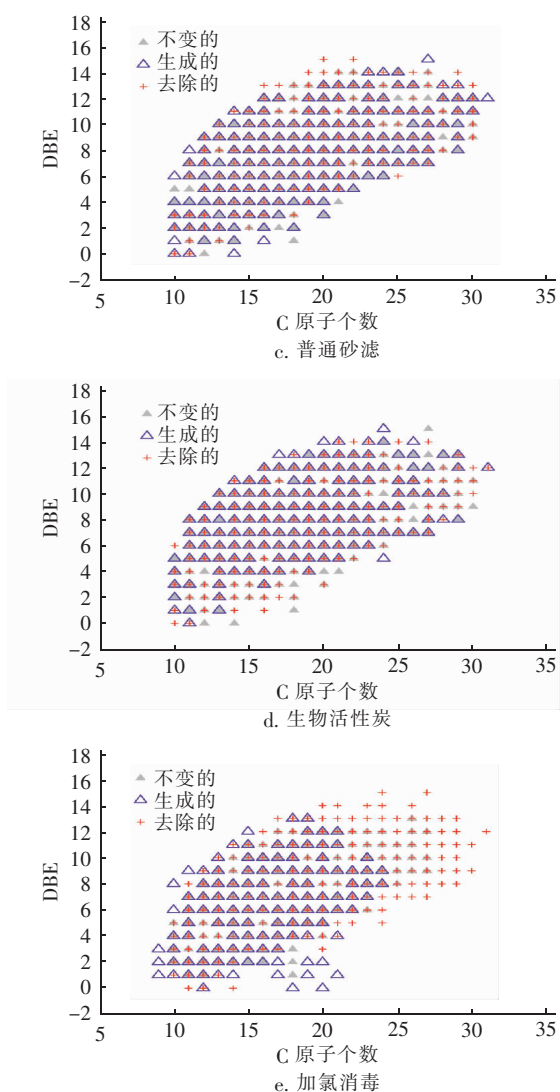


图6 小分子DOM的DBE分布图

Fig. 6 DBE distribution diagram of small molecule DOM

预氯化原水输送过程去除的小分子DOM的DBE值集中在3~9,生成的小分子DOM的DBE值集中在7~14,表明预氯化使小分子DOM具有更高的芳香性或饱和度,这与Xu等人^[17]的研究结果一致,推测与管壁生物膜脱落和管壁生物膜对有机物的作用有关。混凝沉淀过程去除的小分子DOM的DBE值分布较广,其DBE平均值高于新生成的小分子DOM的DBE平均值。普通砂滤和生物活性炭过滤对小分子DOM的DBE值影响不大,整体上小分子DOM向低芳香性或饱和度演变。加氯消毒过程去除的小分子DOM的DBE分布明显高于生成的小分子DOM的DBE分布,表明加氯消毒工艺使小分子DOM向低芳香性/饱和度演变,这与氯的氧化作用将有机物中的环烷或双键断裂有关。最

终出水中的小分子DOM的DBE平均值由进厂水的8.1降至6.9,芳香性或饱和度大大降低。

3 结论

① 水厂中的DOM总浓度沿处理工艺流程呈下降趋势,其中在预氯化、混凝沉淀、氯化消毒工艺段的降幅较大。预氯化将大分子有机物氧化成小分子有机物,分子质量>3 ku的DOM降低,而分子质量<3 ku的DOM上升;混凝沉淀主要去除分子质量>5 ku的DOM;氯化消毒工艺将分子质量>1 ku的DOM基本全部去除。小分子DOM(分子质量<1 ku)在水厂中的占比最大且去除效果最差。

② 小分子DOM中CHO-DOM(48.75%~53.13%)的多样性和相对丰度占主导地位,CHON-DOM次之,CHOS-DOM占比最小。加氯消毒工艺对小分子DOM的分布影响最大,CHO-DOM各分子相对丰度趋于平缓,CHON-DOM中 $C_{13}H_{20}NO_9$ 跃升至DOM中的最大丰度,而CHOS-DOM的相对丰度明显增加,出现多个突出的高H/C化合物。

③ 在小分子DOM中,木质素/CRAM类(68.12%~72.05%)占显著优势,CHON-DOM的分布与CHO-DOM大致相同,而CHOS-DOM呈高H/C和高O/C的特性。水处理过程中小分子DOM逐渐向高H/C、低O/C转移,出水中碳水化合物类、单宁酸类占比下降,稠环化合物类基本被去除,脂质类、类蛋白类和木质素/CRAM类占比增加。

④ 预氯化对小分子DOM的去除量低、生成量高,使其向高芳香性/饱和度演变;混凝沉淀对CHO-DOM和CHON-DOM有较好的去除效果,去除的DBE值分布较广;普通砂滤和生物活性炭过滤对DOM去除和生成的影响都较小;加氯消毒去除了大量芳香性/饱和度较高的小分子DOM,但生成了部分CHOS-DOM。最终出水中的小分子DOM的DBE平均值由进厂水的8.1降至6.9,芳香性或饱和度大大降低。

参考文献:

- [1] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, *et al.* Changes in dissolved organic matter composition and disinfection byproduct precursors in advanced drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3392-3401.
- [2] ZHANG H, ZHANG Y, SHI Q, *et al.* Characterization of

- low molecular weight dissolved natural organic matter along the treatment trait of a waterworks using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5197–5204.
- [3] LAVONEN E E, KOTHAWALA D N, TRANVIK L J, *et al.* Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production [J]. *Water Research*, 2015, 85: 286–294.
- [4] FAN Z, YANG H, LI S, *et al.* Tracking and analysis of DBP precursors' properties by fluorescence spectrometry of dissolved organic matter [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124790.
- [5] YU Z, LIU X, CHEN C, *et al.* Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter during hyperthermophilic composting using ESI FT-ICR MS [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122007.
- [6] YUAN Z, HE C, SHI Q, *et al.* Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrate during biodegradation and coagulation processes using ESI FT-ICR MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 8110–8118.
- [7] ANDERSSON A, LAVONEN E, HARIR M, *et al.* Selective removal of natural organic matter during drinking water production changes the composition of disinfection by-products [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(3): 779–794.
- [8] DITTMAR T, KOCH B, HERTKORN N, *et al.* A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(6): 230–235.
- [9] LV J, ZHANG S, WANG S, *et al.* Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2328–2336.
- [10] 何晨. 基于高分辨质谱的水溶有机质分子组成分析方法与应用[D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- HE Chen. Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Methodology and Application [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2018 (in Chinese).
- [11] 韩瑾, 李星, 杨艳玲, 等. 东江水源水有机物分子量分布及其处理工艺选择[J]. *北京工业大学学报*, 2013, 39(1): 87–91.
- HAN Jin, LI Xing, YANG Yanling, *et al.* Organic matter molecular weight distribution and process selection for the raw water of East River [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013, 39(1): 87–91 (in Chinese).
- [12] 周业凯, 陈卫, 陶辉, 等. 太湖水源水中溶解性有机物特性分析[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 46–49.
- ZHOU Yekai, CHEN Wei, TAO Hui, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter in source water of Taihu Lake [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(5): 46–49 (in Chinese).
- [13] ZHANG H, ZHANG Y, SHI Q, *et al.* Characterization of low molecular weight dissolved natural organic matter along the treatment trait of a waterworks using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5197–5204.
- [14] MAZZOLENI L R, SARANJAMPOUR P, DALBEC M M, *et al.* Identification of water-soluble organic carbon in non-urban aerosols using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry: organic anions [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9(3): 285–297.
- [15] LI Y, XU H, HE C, *et al.* Transformation and fate of dissolved organic nitrogen in drinking water supply system: a full scale case study from Yixing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 435–444.
- [16] GENG C X, CAO N, XU W, *et al.* Molecular characterization of organics removed by a covalently bound inorganic-organic hybrid coagulant for advanced treatment of municipal sewage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12642–12648.
- [17] XU H, LIN C S, SHEN Z, *et al.* Molecular characteristics of dissolved organic nitrogen and its interaction with microbial communities in a prechlorinated raw water distribution system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1484–1492.

作者简介: 许航 (1981–), 男, 安徽庐江人, 博士, 教授, 研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: xuhang810826@hhu.edu.cn

收稿日期: 2020–08–09

修回日期: 2020–08–31

(编辑: 刘贵春)