

# 基于超高分辨质谱的溶解性有机质 吸收模式谱图研究

秦蓉, 杨伦, 付庆龙

(中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430078)

**摘要:** 傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS)是在分子水平上表征溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)等有机混合物化学组成最先进的非靶向分析技术,被广泛用于消毒副产物(disinfection byproducts, DBPs)的高通量分析。与传统的幅度模式相比,傅里叶变换的吸收模式能够显著提高离子峰的信噪比和分辨率。然而,吸收模式在 DBPs 分析中的研究仍属空白。本研究基于 FT-ICR MS 技术,以氯化处理地表水和地下水为研究对象,阐明吸收模式在 DOM 和 DBPs 分析中的优势。结果表明,相比于幅度模式,吸收模式谱图能够显著( $P < 0.05$ )提高 DOM 和 DBPs 离子峰的分辨率(约 1.89~1.97 倍)和信噪比(约 1.61~1.73 倍),显著降低分子式匹配质量误差和同位素峰强度偏差较大的 $^{13}\text{C}$  同位素峰的峰强偏差。吸收模式识别出的峰较少,而分子式匹配的数量更多(约为幅度模式的 1.21~1.39 倍),能够显著提高 DBPs 离子峰的识别数量。但由于环境浓度下 DBPs 离子峰强度较低,吸收模式对 DBPs 峰的峰强偏差降低效果并不明显。吸收模式在基于 FT-ICR MS 技术的 DOM 和包括 DBPs 在内的新污染物非靶向研究方面具有广泛的应用前景。

**关键词:** 天然有机质; 傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS); 化学多样性; 消毒副产物(DBPs); 吸收模式

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)01-0123-10

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0036

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0036

## Ultra-high-resolution Mass Spectra of Dissolved Organic Matter in the Absorption Mode

QIN Rong, YANG Lun, FU Qing-long

(School of Environment Studies, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430078, China)

**Abstract:** Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) is a state-of-the-art technique for the non-targeted analysis of complex organic mixtures such as dissolved organic matter (DOM) at the molecular level, and has been extensively used in the high-throughput analysis of disinfection byproducts (DBPs). Compared to the traditional magnitude mode, the absorption mode of Fourier transform can considerably improve the signal-to-noise ratio and resolving power of peaks identified in the FT-ICR MS spectra. However, information regarding the advantages of absorption mode in the analysis of DBPs is still limited. In this study, the FT-ICR MS analysis in the chlorination of surface and groundwater was performed to demonstrate the advantages of the

absorption mode for DOM and DBPs analysis. The results showed that, compared with the magnitude mode, the absorption mode can significantly ( $P < 0.05$ ) improve the resolution (1.89-1.97 folds) and signal-to-noise ratio value (1.61-1.73 folds) of DOM, including DBPs, and remarkably reduce the mass error for formula assignment and peak intensity deviation of the peaks with large deviations. The absorption mode identifies fewer peaks but has more assigned formulas (1.21-1.39 folds). Moreover, the absorption mode is mainly favorable to the number of identified peaks for DBPs but has limited effects on decreasing the peak intensity deviation of DBPs peaks due to their low intensity at the environmental levels of chlorination reagents. The results highlight the great potential of the absorption mode technology based on FT-ICR MS for the non-targeted analysis of DOM and emerging pollutants, including DBPs.

**Key words:** natural organic matter; Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS); chemodiversity; disinfection byproducts (DBPs); absorption mode

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)普遍存在于各类地球生态系统中,参与地表诸多生物地球化学和环境化学过程<sup>[1]</sup>,深刻影响水生生态系统的元素生物地球化学循环,是连接天然生态系统与人工生态系统的重要物质载体。DOM作为一种复杂的有机非均质混合物,对水处理过程产生负面影响<sup>[2]</sup>。例如,DOM富含不饱和芳香类物质,与活性氯具有较强的反应潜力,通过亲电取代或亲电加成反应生成致癌的卤代消毒副产物(disinfection byproducts, DBPs)<sup>[3]</sup>。因此,DBPs及其反应前体DOM分子的非靶向分析是DBPs生成机制和管控的基础,为保障饮用水水质安全提供了重要的技术支撑。傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS)具有超高的分辨率和质量准确度,结合包含卤素和<sup>13</sup>C同位素模式,以及前体验证等功能的算法,能够在分子水平计算出DOM和DBPs的化学式<sup>[4-7]</sup>。近20年来,FT-ICR MS已成为表征DOM和DBPs分子化学组成最先进的非靶向分析技术<sup>[8-9]</sup>。有报道<sup>[10-11]</sup>基于FT-ICR MS技术表征挥发性和非挥发性DBPs。在一项关于FT-ICR MS技术鉴定水处理厂DBPs的研究中,发现了499个DBPs化合物,其中有230个DBPs在之前未曾报道<sup>[12]</sup>。亲电取代反应被认为是最主要的天然有机质(natural organic matter, NOM)氯化反应途径,导致氯代DBPs的碳氧化和H/C降低,而O/C和DBE/C保持不变。

FT-ICR MS采用傅里叶变换算法处理离子回旋共振质谱(ion cyclotron resonance mass spectrometer,

ICRMS)的时域数据<sup>[13]</sup>。离子进入离子回旋共振池(即检测器)后,在高磁场中被激发,做同相回旋运动。此时,检测器的接收板上感应出像电流(image current),得到的像电流包括所有离子自由感应衰减(free induced decay, FID)信息的时域信号。FID时域数据经过傅里叶变换方法解析得到频域谱(frequency domain spectra)后,利用离子的质荷比与共振频率的对应关系可得到质谱图<sup>[14]</sup>。FID时域信号经傅里叶变换算法解析时,通常有吸收模式(absorption mode)和幅度模式(magnitude mode)2种数据变换形式。其中,幅度模式是FT-ICR MS谱图最常用的傅里叶数据变换形式,由于DOM等有机混合物中不同离子回旋共振的初始相位值不同,在进行傅里叶变换数据变换时,难以对所有离子峰进行统一的相位校正。因此,傅里叶变换的幅度模式处理时忽略了相位信息<sup>[13]</sup>。与幅度模式相比,吸收模式的傅里叶变换需要对各离子回旋共振时的相位角值进行校正。FT-ICR MS的离子激发频率范围宽,且DOM等有机混合物的初始相位值和激发时间延迟具有差异性大的特点,给吸收模式下FT-ICR MS谱图的相位校正带来难度<sup>[15]</sup>。因此,幅度模式是FT-ICR MS谱图最常见的变换形式<sup>[16-19]</sup>。然而,相比幅度模式,吸收模式谱图的质量分辨率、信噪比和质量准确度均更高<sup>[16,19]</sup>,能够提供1.4~2倍的FT-ICR MS谱图分辨率<sup>[20]</sup>,还能够显著提高信噪比(约2倍)和质量准确度,降低同位素的峰强偏差、最小化谐波峰和射频干扰的假峰、保留幅度模式中真峰以及识别幅度模式中未曾出现的新峰<sup>[17,19,21]</sup>。自Xian等<sup>[19]</sup>和Qi等<sup>[22]</sup>先后建

立自动相位校正方法和二次最小二乘拟合的经验相位校正方法以来, FT-ICR MS 吸收模式谱图已被成功用于石油分子<sup>[17]</sup>、蛋白质分子<sup>[18]</sup>、代谢产物<sup>[23]</sup>、木质素类化合物<sup>[24]</sup>和 DOM<sup>[25]</sup>样品分子组成研究。然而, 目前关于吸收模式对 FT-ICR MS 谱图中 DBPs 离子峰的提升效果研究尚属空白。

鉴于此, 本文拟选取湖北省仙桃市沙湖地下水(SYO11)和武汉市东湖湖水(ELDOM)分别作为地下水和地表饮用水的代表, 探究吸收模式对常规消毒剂量下地下水和地表消毒后样品的 FT-ICR MS 谱图质量的提升效果, 尤其是对其中消毒副产物离子峰的化学多样性、质量分辨率、信噪比、质量准确度以及降低同位素峰偏差的影响。希望为不同水处理工艺中 DBPs 的化学多样性研究提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 样品准备

将 SYO11 和 ELDOM 样品过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后, 按照世界卫生组织推荐的饮用水消毒剂量(5 mg/L 游离氯), 分别对 500 mL SYO11 和 ELDOM 样品进行氯化处理。将对照组以及氯化处理样品在室温黑暗环境下反应 1 周, 然后使用过量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  终止氯化反应<sup>[26]</sup>。氯化处理后, 使用盐酸将所有样品酸化至 pH 2 后, 采用 PPL 固相萃取柱(Bond Elut PPL-500 mg 6 mL, Agilent, USA)对样品进行富集纯化。在进行固相萃取前, 需要分别用 2 柱体积甲醇和 2 柱体积盐酸对 PPL 柱进行活化处理<sup>[27]</sup>。所有样品采用重力法富集, 经 PPL 柱富集后, 分别用 25 mL 盐酸酸化的超纯水(pH $\approx$ 2)和 5 mL 超纯水润洗, 以去除残留在 PPL 柱中的无机盐和残留的氯离子<sup>[27]</sup>。含有机物的 PPL 柱经高纯  $\text{N}_2$ ( $>99.999\%$ )完全除去水分后<sup>[28]</sup>, 使用 10 mL 甲醇(LC-MS 级)洗脱, 洗脱液保存于 4  $^\circ\text{C}$  黑暗环境中<sup>[11]</sup>。洗脱液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后, 采用 50% 甲醇稀释相应倍数, 用于 FT-ICR MS 测试。

### 1.2 FT-ICR MS 测试

使用 7 T 的 FT-ICR MS 仪器(型号为 Solarix 2XR, 德国 Bruker Daltonik 公司产品)在电喷雾负离子模式和傅里叶变换幅度模式下测试样品。根据本课题组提出的谱图质量优化策略<sup>[29]</sup>对谱图进行优化: 手动直接进样方式, 进样流速 120  $\mu\text{L}/\text{h}$ , 离子源喷针电压 4.5 kV, 质量扫描范围

$m/z$  100~1 100, 离子累积时间 0.025 s, 扫描次数 1 000, 数据容量 4 megaword。采集样品谱图前, 使用 100 mg/L 三氟乙酸钠标准液(含 50% 甲醇)对  $m/z$  值进行外标校准。

### 1.3 数据处理

根据 FT-ICR MS 仪器的 FTMS Processing 软件(Bruker Daltonics, 版本 2.3.0, 2019)使用指南, 采用遗传算法对幅度模式下的 FT-ICR MS 谱图数据进行相位校正<sup>[30]</sup>。吸收模式相位校正时, FT-ICR MS 谱图的中心区域、低质量区域和高质量区域的参数分别设置为 0、100 和 1 000, 最小信噪比设置为 10, 采用软件自带的 CUSUM 函数进行基线校正<sup>[30]</sup>。进一步采用 DataAnalysis 软件(Bruker Daltonik, 版本 5.0)对吸收模式和幅度模式的 FT-ICR MS 谱图根据仅由 C、H 和 O 3 种元素组成的已知分子式的化合物进行内标校正<sup>[31]</sup>。

所有谱图的离子峰采用本课题组建立的 FTMS<sub>Deu</sub> 代码匹配分子式<sup>[9, 30]</sup>。分子式匹配遵循以下规则: 最大允许质量误差  $\leq 1.0 \times 10^{-6}$ ; 不含和含卤素的化合物分子的最低信噪比( $S/N$ )分别为 6 和 10; 对于碳原子数  $C \geq 5$  的分子,  $0.3 \leq (\text{H} + \text{Cl} + \text{Br} + \text{I})/C \leq 2.25$ ; 对于碳原子数  $C \leq 4$  的分子,  $0.3 \leq (\text{H} + \text{Cl} + \text{Br} + \text{I})/C \leq 4$ ,  $0 < \text{O}/C \leq 1.15$ ; 双键当量(double-bond equivalence, DBE)为  $\geq 0$  的整数( $\text{DBE} = 1 + 0.5 \times (2c - y + w + t)$ , 其中  $x$ 、 $y$ 、 $w$  和  $t$  分别指分子式中碳、氢、氮和磷原子的化学计量数); 同位素数量阈值为  $1 \leq {}^{12}\text{C} \leq 50$ 、 ${}^{13}\text{C} \leq 2$ 、 ${}^{18}\text{O} \leq 1$ 、 $-10 \leq \text{DBE}-\text{O} \leq 10$ 、 ${}^{14}\text{N} \leq 5$ 、 ${}^{15}\text{N} \leq 1$ 、 ${}^{32}\text{S} \leq 3$ 、 ${}^{33}\text{S} \leq 1$ 、 ${}^{34}\text{S} \leq 1$ 、 $\text{P} \leq 1$ 、 ${}^{35}\text{Cl} + {}^{37}\text{Cl} \leq 5$ 、 ${}^{79}\text{Br} + {}^{81}\text{Br} \leq 5$  和  $\text{I} \leq 3$ 。理论相对强度(relative abundance, RA)超过 10%、5%~10% 和小于 5% 的峰, 其允许的最大可接受同位素峰峰强偏差分别为 30%、50% 和 80%<sup>[32]</sup>, 计算公式<sup>[33]</sup>如下:

$$\text{同位素峰峰强偏差} = \frac{\text{同位素峰峰强度测量值} - \text{同位素峰峰强度理论值}}{\text{同位素峰峰强度理论值}} \quad (1)$$

$$\text{同位素峰峰强度理论值} = \text{母峰峰强度测量值} \times k \times n \quad (2)$$

式(2)中,  $k$  为某元素的天然同位素自然丰度比,  $n$  为某元素不同同位素的二项式分布系数。

当样本数据通过 Kolmogorov-Smirnov 正态性检验时, 采用单因素方差分析(one-way analysis

of variance, ANOVA)并在 0.05 的显著性水平上检验比较组之间的显著性差异;若未通过正态性检验,则采用非参数 Kruskal-Wallis 单因素方差分析。根据分子式的 O/C 和 H/C,在 van Krevelen 图中的位置将分子式划分为 9 种类型<sup>[8, 11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分辨率和信噪比

采用遗传算法对所有吸收模式的 FT-ICR MS 谱图进行相位校正,其中相位校正的相关系数为 0.967~0.970,均显著优于 FTMS Processing 软件使用指南所建议的阈值 0.800,表明相位校正后的吸收模式谱图具有较高的谱图质量<sup>[30]</sup>。FT-ICR MS 谱图中离子峰峰强度随  $m/z$  值增加而逐渐降低,示于图 1a。相比幅度模式,吸收模式谱图中峰的宽度更窄,分辨率更高<sup>[17, 19]</sup>,示于图 1b。例如,双峰对(即  $m/z$  值接近的 2 个相邻的峰) $[C_{24}H_{27}O_{11}]^-$ 和 $[C_{21}H_{31}O_{11}S]^-$ ( $\Delta m/z=3.371$  mu)在幅度模式下仅部分分离,但在吸收模式下能够完全分离。此外,吸收模式能成功识别出在幅度模式下被掩盖的相邻峰 $[C_{23}H_{27}O_{10}N_2]^-$ 和 $[C_{21}H_{31}O_{13}]^-$ 。以上结果表明,吸收模式谱图的质量分辨率整体高于幅度模式,所识别出的双峰对数量高于幅度模式。例如,SYO11+ClO、ELDOM+ClO、SYO11 和 ELDOM 在幅度模式谱图中的典型双峰对  $H_4S_1/C_3$ ( $\Delta m/z=3.371$  mu)的数量分别为 348、549、430 和 547 个;而在吸收模式下分别为 385、621、545 和 711 个。类似地,吸收模式提高了氯化处

理样品中 DBPs 相关的双峰对数量。例如,相对于幅度模式,吸收模式有效增加了 ELDOM+ClO 样品中 65 个  $C_2O_1/H_3^{37}Cl_1$  双峰对,表明吸收模式能够识别出更多的 DBPs 分子。从 FT-ICR MS 所解析出的各类化合物强度占比来看,木质素类化合物(H/C: 0.7~1.5; O/C: 0.1~0.67)的强度占比最大(其中幅度模式为 73.09%~93.06%,吸收模式为 72.45%~91.98%);而含氮饱和化合物类(H/C: 1.5~2.2; O/C: 0~0.52; N>0)、氨基糖类(H/C: 1.5~2.2; O/C: 0.52~0.71; N>0)和不饱和碳氢化合物类(H/C: 0.7~1.5; O/C: 0~0.1)的强度占比比较少(其中幅度模式为 0%~0.86%,吸收模式为 0.01%~1.05%)。所有样品中缩合芳香化合物类(H/C: 0.2~0.7; O/C: 0~0.67)、木质素类和丹宁类(H/C: 0.5~1.5; O/C: 0.67~1.2)在 2 种模式下的强度百分比比值的均值分别为  $1.17\pm 0.056$ 、 $0.99\pm 0.002$  和  $1.06\pm 0.041$ 。因此,整体来看,吸收模式和幅度模式对化合物组成分析的影响有限。

对于幅度模式和吸收模式均识别出的离子峰,其在吸收模式谱图中的分辨率与在幅度模式谱图中分辨率的比值的平均值为 1.87~1.97,接近限压 Langevin 碰撞(离子/诱导偶极相互作用)和无压模式(无离子碰撞)下吸收模式和幅度模式中分辨率比值的理论值(分别为 1.73 和 2.00)<sup>[20]</sup>。样品在吸收模式和幅度模式下的 S/N 比值和分辨率比值的散点图示于图 2,可知,绝大部分(超过 99.8%)离子峰的分辨率比值大于 1,且处在直

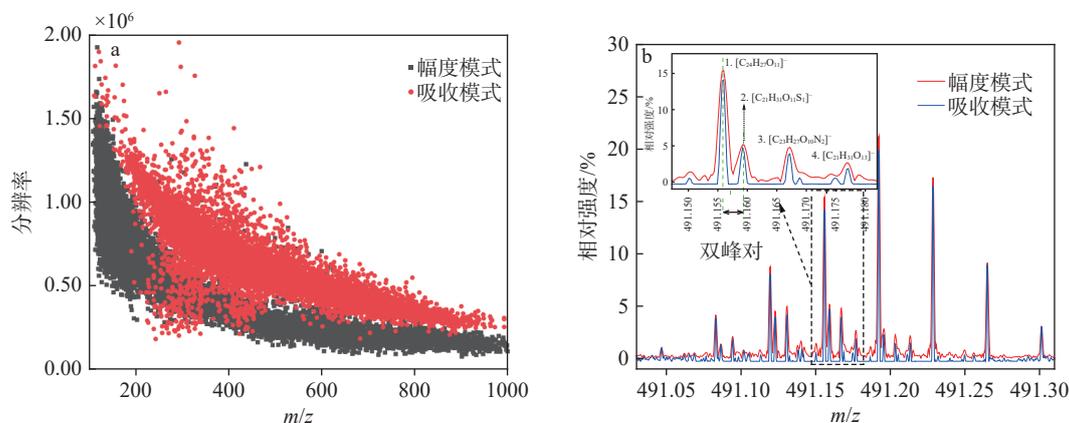


图 1 幅度模式和吸收模式下 ELDOM 离子峰分辨率随  $m/z$  增加而逐渐降低(a),名义质量  $m/z$  491 处 ELDOM 的 FT-ICR MS 谱图(b)

Fig. 1 Decreasing resolution of ELDOM peaks with increasing  $m/z$  under magnitude and absorption modes (a), the expanded FT-ICR MS spectra of ELDOM at the nominal  $m/z$  491 (b)

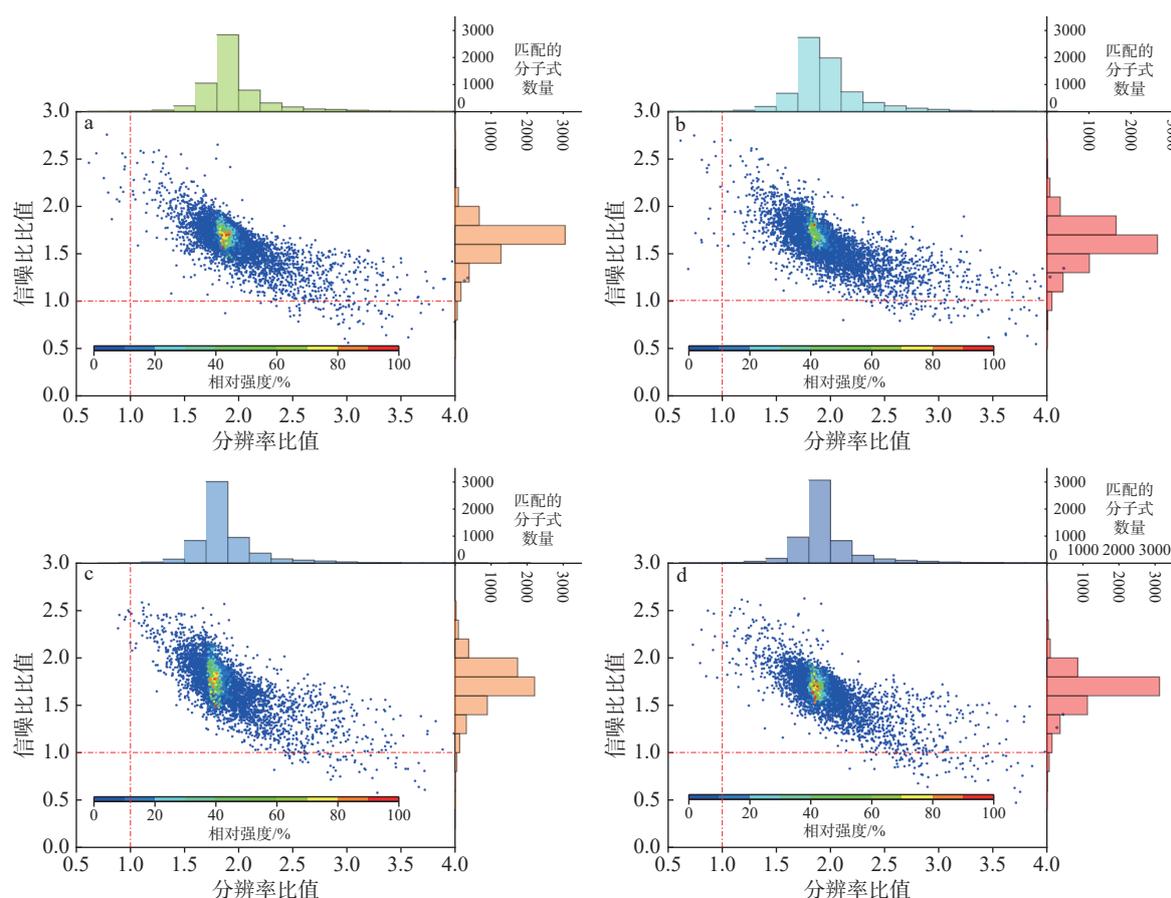
方图的中心位置。从图2中颜色区域分布可知,吸收模式对于高强度峰的分辨率提升效果更明显,离子峰不仅峰宽更窄,且 $S/N$ 更高。在2种模式下匹配到的共有分子式中,吸收模式相对幅度模式的 $S/N$ 比值的平均值为1.61~1.73,略高于理论比值(1.414)。此外,高强度离子峰的吸收模式与幅度模式的 $S/N$ 比值范围为1.5~2.0。因此,本研究高强度峰的信噪比略高于理论值。吸收模式下 $S/N$ 的提升可归结为2个因素:一方面,瞬态信号会被幅度模式下的正弦函数所抑制;另一方面,在吸收模式数据处理过程中,半正弦函数(如Half-Sine函数)可以部分促进 $S/N$ 提高,且瞬态信号并不会受到Half-Sine函数的影响<sup>[17]</sup>。

## 2.2 质量准确度和 $^{13}\text{C}$ 同位素峰的峰强偏差

所有样品在幅度模式下分子式匹配的质量

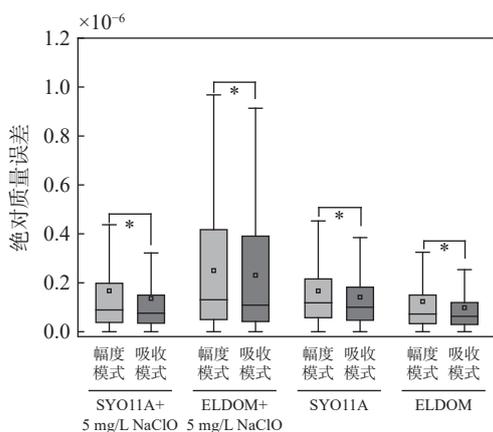
误差均值为 $(0.21\pm 0.24)\times 10^{-6}$ ,显著高于吸收模式下的质量误差均值 $(0.15\pm 0.18)\times 10^{-6}$ ,示于图3。吸收模式对质量准确度的提高主要来自相位校正时选择峰强度高的离子峰为相位校正基准<sup>[16]</sup>。理论上,由于幅度模式谱图的不可累加性,相位的异常质量位移会出现在2个数据采集时间间隔很近(接近 $T/3$ ,  $T$ 为采集时间)的幅度模式离子峰之间。相反,这种情况可以在吸收模式下通过相位校正函数得到解决<sup>[34]</sup>。高分辨率FT-ICR MS谱图的质量准确度取决于半峰高处每个峰宽的数据点个数的平方根,并且与 $S/N$ 成正比<sup>[20, 35]</sup>。在幅度模式下,高强度峰的质量准确度会很好地被半峰宽抵消,因此,在吸收模式下高强度峰的质量准确度没有明显改变<sup>[17, 20]</sup>。

在所有样品分子式匹配质量误差低于 $0.20\times 10^{-6}$ 的共有分子中,吸收模式下的分子式匹配质



注: a. 1号样品 SYO11+5 mg/L NaClO; b. 2号样品 ELDOM+5 mg/L NaClO; c. 3号样品 SYO11;  
d. 4号样品 ELDOM; 图中散点颜色代表分子式在幅度模式下的相对强度

图2 吸收模式相对幅度模式下共有分子的分辨率比值和信噪比比值的散点图  
Fig. 2 Scatter plots of resolution ratio and  $S/N$  ratio of molecules identified in absorption mode relative to those in magnitude mode



注: 统计分析时排除了异常的散点数据;

\*表示  $P < 0.05$  的显著性差异

图3 不同样品在幅度模式和吸收模式下的共有分子式的绝对质量误差

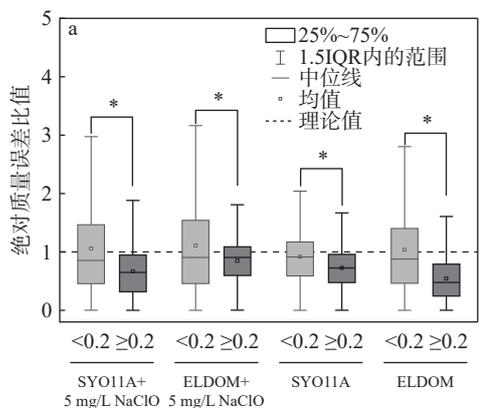
Fig. 3 Absolute mass errors of molecular formulae identified for different samples under magnitude and absorption modes

量误差与幅度模式下的比值小于1的分子约占58.26%。分子式匹配质量误差大于  $0.20 \times 10^{-6}$  的分子与小于  $0.20 \times 10^{-6}$  的分子在分子式匹配质量误差比值上存在显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 示于图4a。这是因为低  $S/N$  峰可通过吸收模式下的“去卷积”算法提高  $S/N$ , 从而提高低  $S/N$  峰的质量准确度<sup>[36]</sup>。同样, 在共有分子式中, 峰强偏差比值(吸收模式下 $^{13}\text{C}$ 同位素峰的峰强偏差与幅度模式下的比值)取决于幅度模式下FT-ICR MS谱图的绝对峰强偏差, 示于图4b。在幅度模式下, 峰

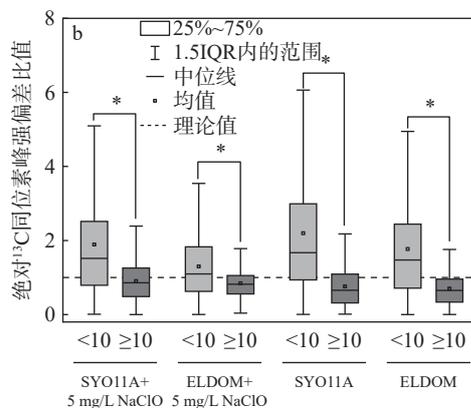
强度偏差较大 ( $\geq 10\%$ ) 的 $^{13}\text{C}$ 同位素峰强偏差比值中, 绝对值小于1的占比约为68.82%, 显著低于峰强偏差较小 ( $< 10\%$ ) 的 $^{13}\text{C}$ 同位素峰强偏差比值 ( $P < 0.05$ )。以上结果表明, 吸收模式可以显著提高质量误差较大的DOM离子峰的质量准确度, 并且能够显著降低峰强偏差较大的 $^{13}\text{C}$ 同位素峰的峰强偏差。

### 2.3 离子峰的检测和分子式匹配

相比于幅度模式, 吸收模式谱图中成功匹配到分子式的离子峰数量更多, 列于表1。其中, 吸收模式下各样品的分子式匹配率(匹配的分子式与检测到的峰的比值)为75.82%~81.94%, 远高于幅度模式(35.93%~38.57%), 吸收模式下匹配到的分子式数量约为幅度模式下的1.21~1.39倍。这主要与幅度模式谱图中有较多低  $S/N$  ( $S/N < 6$ , 本文仅对  $S/N \geq 6$  的离子峰进行分子式匹配) 的假峰有关。这部分假峰来源于傅里叶变换数据转换过程中正弦函数的相位异常<sup>[17]</sup>。相同样品的FT-ICR MS谱图中, 58.43%~65.32%的离子峰能够在2种傅里叶变换模式下匹配到相同的分子式。幅度模式和吸收模式下相同分子式离子峰的数量和峰总强度分别为吸收模式下离子峰总数和总强度的66.99%~74.04%和94.01%~94.70%, 分别为幅度模式下离子峰总数和总强度的89.85%~93.41%和93.61%~96.31%。以上结果表明, 仅在吸收模式下匹配到分子式的离子比仅在幅度模式下多。值得一提的是, 高强度离子峰(相对强度  $\geq 10\%$ ) 均在2种模式下被识别



幅度模式下确定分子式质量误差绝对值 ( $1 \times 10^{-6}$ )



幅度模式下的 $^{13}\text{C}$ 同位素峰强偏差绝对值/%

注: 统计分析时排除了异常的散点数据; \*表示  $P < 0.05$  的显著性差异

图4 不同样品在2种模式下的共有分子的质量误差比值的绝对值(a)和 $^{13}\text{C}$ 同位素峰强偏差比值的绝对值(b)

Fig. 4 Absolute values of mass error ratios (a) and  $^{13}\text{C}$  isotope peak intensity deviation ratios (b) of shared molecules for different samples under magnitude and absorption modes

出。相反,低强度离子峰(相对强度 $<10\%$ )的 $S/N$ 低,其分辨率对噪声比较敏感,因此,相位校正后将会导致低强度峰的 $S/N$ 比值和分辨率比值进

一步扩大<sup>[30]</sup>。例如,在SYO11+5 mg/L NaClO样品中,低强度峰的 $S/N$ 比值和分辨率比值的变异系数分别是高强度峰的3.73和7.55倍。

表1 不同样品在幅度模式和吸收模式下检测的峰及匹配的峰的数量差异

Table 1 Number difference of detected peaks and matched peaks for different samples under magnitude and absorption modes

分子类别 Type of molecular	SYO11+5 mg/L NaClO		ELDOM+5 mg/L NaClO		SYO11		ELDOM	
	幅度模式 Magnitude mode	吸收模式 Absorption mode						
检测的峰	17243	10310	19462	11962	17788	11705	17217	11048
匹配的峰	6317	8448	7506	9109	6392	8875	6331	8544
相同的峰	共有分子	5781		6242		5845		5853
	不同的分子	105		502		100		61
仅在幅度模式下匹配的分子	431	—	762	—	447	—	417	—
仅在吸收模式下匹配的分子	—	2562	—	2365	—	2930	—	2630
相同的峰	共有DBPs分子	89		790		0		9
	不同的DBPs分子	3	71	122	248	0	16	0
仅在幅度模式下匹配的DBPs分子	8	—	150	—	0	—	0	—
仅在吸收模式下匹配的DBPs分子	—	39	—	323	—	18	—	6
DBPs分子式总数	100	199	1062	1361	0	34	9	19

#### 2.4 DBPs分子的识别效果

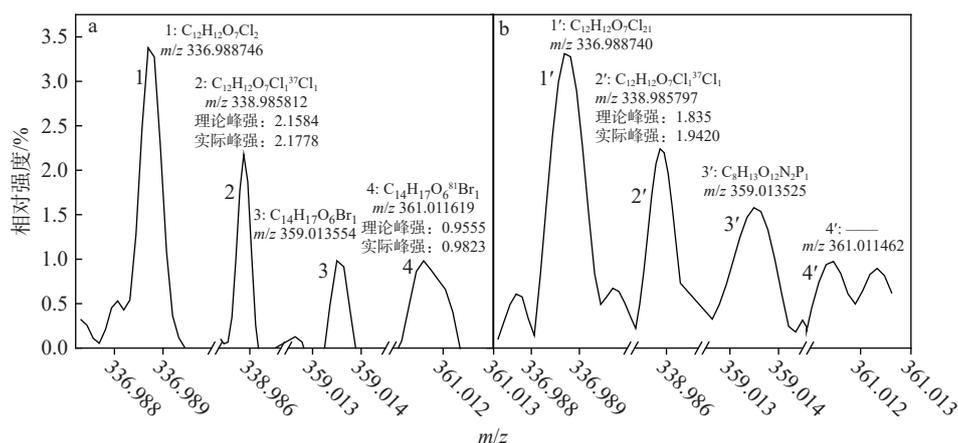
与氯化处理前的SYO11和ELDOM样品相比,氯化后的样品产生了大量的消毒副产物分子,尤其是ELDOM样品。在相同活性氯剂量下,SYO11和ELDOM样品有不同的消毒副产物生成潜能,这可能与地下水和地表水中DOM的不同分子组成和地下水含有更多还原性共存离子有关<sup>[37]</sup>。与SYO11+5 mg/L NaClO样品相比,ELDOM+5 mg/L NaClO样品在2种模式下共有的DBPs分子更多(790个),其中氯代DBPs、溴代DBPs和碘代DBPs分子数量分别为626、162和2。此外,吸收模式谱图能够识别出更多的 $m/z$ 相同但分子式匹配不同的离子峰。以SYO11+5 mg/L NaClO样品为例,吸收模式谱图中匹配

到71个氯代DBPs,而幅度模式谱图中仅有3个氯代DBPs。

2种模式下分子式相同的离子峰的峰强度普遍较高,并且吸收模式谱图中DBPs离子峰的分子式匹配准确度更高。例如,在吸收模式谱图的 $m/z$  336.988 746和338.985 812以及幅度模式谱图的 $m/z$  336.988 740和338.985 797处,分别为 $C_{12}H_{12}O_7^{35}Cl_2$ (图5中的峰1和峰1')和 $C_{12}H_{12}O_7^{35}Cl_1^{37}Cl_1$ (图5中的峰2和峰2')离子峰,并且均通过了 $^{35}Cl/^{37}Cl$ 天然同位素模式验证<sup>[36]</sup>。其中,吸收模式和幅度模式谱图中, $^{35}Cl/^{37}Cl$ 的实测峰强度与其理论峰强度的比值分别为1.01和1.06,表明吸收模式的实测峰强度与理论峰强度更接近,准确度更高。此外,吸收模式谱图中

$m/z$  359.013 554 和幅度模式谱图中  $m/z$  359.013 525 匹配的分子式不同(图5中的峰3和峰3'),这主要是由于幅度模式谱图中  $C_{14}H_{17}O_6Br_1$  的 $^{81}Br$  同位素峰未能成功通过 $^{79}Br/^{81}Br$  同位素模式验证(图5中的峰4'强度低于理论 $^{81}Br$  同位素强度的允许强度偏差)。此外,约66.7%的峰强偏差比值超过1,这是由于大多数氯代DBPs分子(约占

61.80%)的同位素峰强偏差(幅度模式下的峰强偏差)小于10%,并且88.59%氯代DBPs分子的相对丰度低于10%。因此,吸收模式对这部分氯代DBPs离子峰峰强偏差的降低效果不明显。总而言之,吸收模式虽然对降低Cl同位素峰峰强偏差的效果不显著,但能够进一步提高DOM和DBPs的识别率,对DBPs分析具有广泛的应用前景。



注: a. 吸收模式; b. 幅度模式

图5 在2种模式下,名义质量  $m/z$  338和361处的 $^{37}Cl$ 和 $^{81}Br$  同位素峰谱图

Fig. 5  $^{37}Cl$  and  $^{81}Br$  isotopic spectra at the nominal  $m/z$  338 and 361 under magnitude and absorption modes

### 3 结论

本研究全面系统地比较了幅度模式和吸收模式下FT-ICR MS谱图的分辨率、 $S/N$ 、质量准确度和同位素峰偏差等性能指标。结果表明,相比于幅度模式,吸收模式谱图能够显著提高DOM和DBPs离子峰的分辨率比值(约1.89~1.97倍)和 $S/N$ 比值(约1.61~1.73倍)。其中,吸收模式与幅度模式的 $S/N$ 比值略高于理论值(1.414)。在质量误差上,所有样品在幅度模式下的分子式匹配质量误差均值为 $(0.21 \pm 0.24) \times 10^{-6}$ ,而吸收模式下的分子式匹配质量误差仅为 $(0.15 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ 。同时,吸收模式能够显著降低同位素峰强度偏差较大的 $^{13}C$ 同位素峰峰强偏差。虽然幅度模式能够识别到更多的离子峰,但分子式匹配率低(35.93%~38.57%);相反,吸收模式识别出的峰少,而分子式匹配的数量更多(约为幅度模式的1.21~1.39倍)。虽然吸收模式能够显著提高DBPs离子峰的识别数量,但由于环境剂量下DBPs离子峰的低强度,吸收模式对DBPs峰峰强偏差的降低效果并不明显。鉴于2种傅里叶变换模式对DOM化合物组成的

影响相较小,以及吸收模式具有识别更多有效离子峰、提高分辨率的显著优势,吸收模式在基于FT-ICR MS技术的DOM和包括DBPs在内的新污染物非靶向研究方面具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] HAN H, FENG Y, CHEN J, XIE Q, CHEN S, SHENG M, ZHONG S, WEI W, SU S, FU P. Acidification impacts on the molecular composition of dissolved organic matter revealed by FT-ICR MS[J]. Science of the Total Environment, 2022, 805: 150-284.
- [2] Aoustin E, Schäfer A I, Fane A G, Waite T D. Ultrafiltration of natural organic matter[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22: 63-78.
- [3] Krasner S W, Westerhoff P, Chen B, Rittmann B E, Nam S N, Amy G. Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2911-2918.
- [4] Smith D F, Podgorski D C, Rodgers R P, Blakney G T, Hendrickson C L. 21 tesla FT-ICR

- mass spectrometer for ultrahigh-resolution analysis of complex organic mixtures[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(3): 2 041-2 047.
- [5] HAN L, LOHSE M, NIHEMAITI M, REEMTSMA T, LECHTENFELD O J. Direct non-target analysis of dissolved organic matter and disinfection by-products in drinking water with nano-LC-FT-ICR-MS[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2023, 9(6): 1 729-1 737.
- [6] FU Q L, FUJII M, KWON E. Development and application of a high-precision algorithm for nontarget identification of organohalogen based on ultrahigh-resolution mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20): 13 989-13 996.
- [7] FU Q L, FUJII M, WATANABE A, KWON E. Formula assignment algorithm for deuterium-labeled ultrahigh-resolution mass spectrometry: implications of the formation mechanism of halogenated disinfection byproducts [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(3): 1 717-1 725.
- [8] 何晨, 何丁, 陈春茂, 史权. 傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质组成分析中的应用[J]. *中国科学(地球科学)*, 2022, 52(12): 2 323-2 341.
- HE Chen, HE Ding, CHEN Chunmao, SHI Quan. Application of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry in molecular characterization of dissolved organic matter[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2022, 52(12): 2 323-2 341(in Chinese).
- [9] 马超, 吴建勋, 倪洪星, 房治, 王威, 高源, 史权. 基于 FT-ICR MS 表征煤焦化废水处理过程有机物分子组成变化[J]. *质谱学报*, 2023, 44(3): 387-396.
- MA Chao, WU Jianxun, NI Hongxing, FANG Zhi, WANG Wei, GAO Yuan, SHI Quan. Molecular characterization of dissolved organic matter in coal coking wastewater by FT-ICR MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2023, 44(3): 387-396(in Chinese).
- [10] HEFFNER C, SILWAL I, PECKENHAM J M, SOLOUKI T. Emerging technologies for identification of disinfection byproducts: GC/FT-ICR MS characterization of solvent artifacts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5 419-5 425.
- [11] ZHANG H, ZHANG Y, SHI Q, REN S, YU J, JI F, LUO W, YANG M. Characterization of low molecular weight dissolved natural organic matter along the treatment trail of a waterworks using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5 197-5 204.
- [12] LAVONEN E E, GONSIOR M, TRANVIK L J, SCHMITT-KOPPLIN P, KÖHLER S J. Selective chlorination of natural organic matter: identification of previously unknown disinfection byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(5): 2 264-2 271.
- [13] Selective-phase ion cyclotron resonance spectroscopy[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1974, 52(10): 1 997-1 999.
- [14] 刘晗青, 郭寅龙. 傅立叶变换-离子回旋共振质谱法在蛋白质分析中的应用[J]. *质谱学报*, 2003, 24(2): 363-369.
- LIU Hanqing, GUO Yinlong. Applications in analysis of proteins by Fourier transform/ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2003, 24(2): 363-369(in Chinese).
- [15] COMISAROW M B, MARSHALL A G. Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 25(2): 282-283.
- [16] QI Y, BARROW M P, van ORDEN S L, THOMPSON C J, LI H, PEREZ-HURTADO P, O'CONNOR P B. Variation of the Fourier transform mass spectra phase function with experimental parameters[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(22): 8 477-8 483.
- [17] QI Y, BARROW M P, LI H, MEIER J E, van ORDEN S L, THOMPSON C J, O'CONNOR P B. Absorption-mode: the next generation of Fourier transform mass spectra[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(6): 2 923-2 929.
- [18] QI Y, LI H, WILLS R H, PEREZ-HURTADO P, YU X, KILGOUR D P A, BARROW M P, LIN C, O'CONNOR P B. Absorption-mode Fourier transform mass spectrometry: the effects of apodization and phasing on modified protein spectra[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2013, 24(6): 828-834.
- [19] XIAN F, HENDRICKSON C L, BLAKNEY G T, BEU S C, MARSHALL A G. Automated broadband phase correction of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(21): 8 807-8 812.
- [20] VINING B A, BOSSIO R E, MARSHALL A G. Phase correction for collision model analysis and enhanced resolving power of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(2): 460-467.
- [21] GUAN S, LI G Z, MARSHALL A G. Effect of ion-neutral collision mechanism on the trapped-ion equation of motion: a new mass spectral line shape for high-mass trapped ions[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1997, 167: 185-193.

- [22] QI Y, THOMPSON C J, van ORDEN S L, O'CONNOR P B. Phase correction of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra using MatLab[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2011, 22(1): 138-147.
- [23] ONZO A, ACQUAVIA M A, PASCALE R, IANNECE P, GAETA C, NAGORNOV K O, TSYBIN Y O, BIANCO G. Metabolic profiling of Peperoni di Senise PGI bell peppers with ultra-high resolution absorption mode Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2021, 470: 116-122.
- [24] CHO Y, QI Y, O'CONNOR P B, BARROW M P, KIM S. Application of phase correction to improve the interpretation of crude oil spectra obtained using 7 T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2014, 25(1): 154-157.
- [25] Da SILVA M P, KAESLER J M, REEMTSMA T, LECHTENFELD O J. Absorption mode spectral processing improves data quality of natural organic matter analysis by Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2020, 31(7): 1 615-1 618.
- [26] ZHANG H, ZHANG Y, SHI Q, ZHENG H, YANG M. Characterization of unknown brominated disinfection byproducts during chlorination using ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3 112-3 119.
- [27] DENG W, HE C, SHI Q, HUANG H. Separation and characterization of sulfonates in dissolved organic matter from industrial wastewater by solid phase extraction and high-resolution mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(16): 4 697-4 706.
- [28] 郑国航, 邢明飞, 郝智能, 刘景富. 固相萃取法分离富集环境水体中溶解性有机质的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2 288-2 298.
- ZHENG Guohang, XING Mingfei, HAO Zhineng, LIU Jingfu. Isolation and concentration of dissolved organic matter by using solid phase extraction method in environmental waters[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2 288-2 298(in Chinese).
- [29] SUN J, LIANG Y, FU Q L. Spectral quality assessment strategy based on the  $^{13}\text{C}$ -isotopic pattern for the Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra of dissolved organic matter[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2023, 34(8): 1 813-1 820.
- [30] FU Q L, CHEN C, LIU Y, FUJII M, FU P. FT-ICR MS spectral improvement of dissolved organic matter by the absorption mode: a comparison of the electrospray ionization in positive-ion and negative-ion modes[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(1): 522-530.
- [31] FU Q L, FUJII M, RIEDEL T. Development and comparison of formula assignment algorithms for ultrahigh-resolution mass spectra of natural organic matter[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 125: 247-257.
- [32] ZHOU Z, FU Q L, FUJII M, WAITE T D. Complementary elucidation of the molecular characteristics of groundwater dissolved organic matter using ultrahigh-resolution mass spectrometry coupled with negative- and positive-ion electrospray ionization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(11): 4 690-4 700.
- [33] 杨伦, 吴仕希, 付庆龙. 基于超高分辨率质谱技术的溶解性有机质双电荷离子研究[J]. *环境化学*, 2024, 43(12): 1-13.
- YANG Lun, WU Shixi, FU Qinglong. Elucidation of doubly charged ions in DOM by ultrahigh-resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(12): 1-13(in Chinese).
- [34] CHOW K H, COMISAROW M B. Frequency (mass) errors and phase dependence in magnitude-mode apodized Fourier transform-ion cyclotron resonance spectra[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1989, 89(2/3): 187-203.
- [35] CHEN L, COTTRELL C E, MARSHALL A G. Effect of signal-to-noise ratio and number of data points upon precision in measurement of peak amplitude, position and width in Fourier transform spectrometry[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1986, 1(1): 51-58.
- [36] KAUR P, O'CONNOR P B. Algorithms for automatic interpretation of high resolution mass spectra[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2006, 17(3): 459-468.
- [37] YU K, DUAN Y, GAN Y, ZHANG Y, ZHAO K. Anthropogenic influences on dissolved organic matter transport in high arsenic groundwater: insights from stable carbon isotope analysis and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 135-162.

(收稿日期: 2024-03-27; 修回日期: 2024-10-28)