

# FT-ICR MS 在石化环保领域应用新进展\*

李玉果<sup>1,2,3</sup> 栗 则<sup>1,2</sup> 张宇曦<sup>1,2,4</sup> 苟 凤<sup>5</sup> 董宝芹<sup>4</sup>

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;  
3. 中国石油大学(北京); 4. 中国石油大庆油田水务公司; 5. 中国石油华北油田技术监督检验处)

**摘 要** 傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)是目前商品化的具有最高质量分辨率和精确度的质谱,其分辨率可达百万以上,使得复杂化合物分子水平的解析成为可能。目前该仪器被广泛用于原油极性组分、环境有机污染物及其代谢产物、海洋天然有机质、蛋白质及其他生物大分子等的精确质量测定、分子式计算、结构推算等。文章梳理了 FT-ICR MS 在石油组学、相关水体及大气环境分析中的最新应用,旨在全面了解 FT-ICR MS 在石油组学及相关环保领域的工作进展,进而为下一步运用 FT-ICR MS 进行相关科学研究提供指导。

**关键词** FT-ICR MS; 石油组学; 溶解性有机物; 气溶胶

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.06.002

文章编号: 1005-3158(2018)06-0004-05

## 0 引 言

近年来,我国原油开采量和开采难度越来越大,原油供应面临重质化、高硫化趋势。此外,在原油开采及加工过程中产生的大量工业废水、废气给生态环境带来消极的影响。面对这些问题,从分子层面了解石油极性组分、水体可溶有机质(DOM)及大气有机气溶胶的组成对石油加工生产和利用、废水处理、大气污染治理有重要意义。之前的研究主要采用紫外可见光谱、傅立叶变换红外光谱、核磁共振波谱、液相色谱质谱、气相色谱质谱、超高液相色谱等检测分析技术手段,但它们在质量分辨率和精确度方面存在不足,超高分辨质谱的出现弥补了这一缺陷。得益于其超高的灵敏度和质量分辨率,傅立叶变换离子回旋共振质谱(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, FT-ICR MS)在石油化工、石油组学、地球化学和环境科学等领域应用广泛。本文就其在石油组学、水体 DOM、大气有机气溶胶的复杂分子组成方面的应用新进展进行综述。

## 1 超高分辨质谱 FT-ICR MS 基本原理

FT-ICR MS 是一种根据给定磁场中的离子回旋频率来测定离子质荷比( $m/z$ )的质谱分析器。以 Bruker Apex-Ultra FT-ICR MS 为例,仪器构造按照功能不同主要分为大气压接口区、Qh 接口、离子传输透镜、分析池 4 部分,核心区域为分析池。分析池在

垂直于磁场方向设置了两组相互垂直的电极,带电离子在磁场和电场混合作用下做回旋运动,产生的镜像电流由检测板检测,而镜像电流频率与离子回旋周期相同,根据不同质核比的离子有不同的回旋周期,通过检测镜像电流频率计算出离子的质核比和相对丰度<sup>[1-2]</sup>。

FT-ICR MS 的最大特点是分辨率高,是目前商业化的分辨率最高的质谱。Bruker 9.4 T Apex-Ultra FT-ICR MS 的分辨率可达 100 万(FWHH)以上,近年来出现的超高分辨率的静电场轨道阱质谱仪(Thermo Scientific Orbitrap Fusion, Orbitrap MS)的分辨率为 45 万(FWHH),高分辨磁质谱 Finnigan MAX-900XP 的分辨率为 60 000(FWHH)以上,均不能与 FT-ICR MS 媲美。超高的灵敏度、分辨率、质量精度使得 FT-ICR MS 可以从分子层面了解化合物组成,从而进行已知目标化合物和未知化合物的定性分析。此外,FT-ICR MS 可同时检测不同离子的质荷比,不用将离子分离,可同时检测所有离子,离子利用率高;镜像电流不会对离子造成破坏,可以实现多级串联质谱分析<sup>[1-3]</sup>。

为了达到最优的离子化效果,FT-ICR MS 可以和多种类型的离子源联用,如:电喷雾电离源(ESI)、大气压光致电离源(APPI)、基质辅助激光解析电离源(MALDI)、大气压化学电离源(APCI)等电离源<sup>[4]</sup>。Mopper 等<sup>[5]</sup>指出无选择性的、软电离的离子

\* 基金项目: 中国石油集团公司发展与科技基础工作决策支持研究项目直属院所基础科学研究和战略储备技术研究基金(2017D-5008)。

李玉果, 中国石油大学(北京)化学工程专业 2017 级在读硕士, 主要从事炼化废水的质谱分析。通信地址: 北京市昌平区沙河镇西沙屯桥西中国石油创新基地 A 座, 102206。E-mail: lyg18810060035@163.com。

源是分析水中 DOM 及石油分子组成的理想电离源,能获得待分析物更全面的分子组成信息。目前实验室常用的软电离源主要有 ESI、APPI、MALDI 3 种,不同软电离源原理及适用范围见表 1。

表 1 不同软电离源原理及适用范围

电离源名称	电离原理	适用范围
ESI	电场和雾化气使从毛细管喷出的样品溶液变成带电微液滴,随后液滴中溶剂蒸发,表面电荷密度增大,达到瑞利限度时发生库伦爆炸。该过程不断继续,使样品离子从液滴中排出,进入分析器被检测 <sup>[1]</sup> 。	①重质油中非烃化合物;②水体 DOM 中非挥发性的极性杂原子化合物。
APPI	利用紫外光产生能量。使用时将添加剂和样品同时打入离子源中,经过一系列离子-分子反应,最终使目标化合物形成 $[M+H]^+$ (质子转移), $[M]^+$ (电荷交换) 或者 $[M-H]^-$ (质子吸引) 离子,从而被检测。	①极性化合物和大部分的烃类化合物;②极性较弱或非极性的化合物、芳烃类和硫化物类;③吡啶和吡咯氮等含氮化合物。
MALDI	在极短时间间隔,激光对待测物质提供高强度脉冲式能量,待测物质在瞬间完成解吸与电离而不产生热分解。它直接气化并离子化非挥发性样品。	①较难电离的物质,如:生物大分子;②重质油中环烷酸(NAs)。

气相色谱质谱联用仪(Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS)在石油化工领域已经取得了广泛应用,但只适用于非极性和部分中等极性化合物分析,对极性较大的含杂原子的化合物检测能力有限<sup>[6]</sup>。而 FT-ICR MS 具有超高的分辨率和质量精度,能精确定结构复杂、强极性化合物的分子式,极大弥补了 GC-MS 分析的空白领域。相对于 Orbitrap MS, FT-ICR MS 有更高的分辨率和灵敏度,质量稳定性也更高,能做多级串联,定性能力极好。但是 FT-ICR MS 也存在局限性,它虽然在定性方面有其他质谱仪难以企及的优势,但无法反映化合物的结构信息,难以区分同分异构体;离子在 ESI 电离源中具有不同的离子化效率,缺乏绝对定量分析的研究基础<sup>[2]</sup>。

## 2 FT-ICR MS 在石油化工及环保领域的应用

随着石油开采量和开采难度的增加,世界原油供应面临重质化问题,对石油加工提出了严峻的考验;

石油加工过程产生大量工业废水,具有生物毒性大、有机成分复杂、环境影响深等特点,给环保行业带来了新的压力;石化行业产生的废气扩散到大气中,被认为是造成雾霾等问题的主要原因。研究石油化工生产过程中有机污染物的迁移转化规律,能从理论上为环境治理提供依据,进而指导生产和环保。

FT-ICR MS 作为一种超高分辨质谱,在石油组学、相关水体及大气分析方面发挥了重要作用。重质油中杂原子极性化合物影响石油的加工生产和利用,从分子层面了解石油组成,精确确定石油组分各分子元素组成,可以为生产过程提供技术支持,进而带来巨大的经济效益。在水体 DOM 的表征和环境行为研究方面, FT-ICR MS 从分子层面反映各种水体 DOM 组成情况<sup>[7]</sup>,在废水处理、水循环体系研究、环境保护等方面意义重大。史权课题组利用 FT-ICR MS 对大气气溶胶有机质分子组成及雾霾形成机理进行了探究,发现雾霾天气比晴朗天气大气气溶胶中含有更多的氧硫类(CHOS)、氮氧硫类(CHONS)和氮氧类(CHON)化合物,推测来源于人类生产活动的有机气溶胶分子的氧化、硫酸化、硝化是引起北京雾霾天气的主要原因,为治理雾霾、净化空气提供了科学指导。

### 2.1 石油组学

石油样品的分子组成分析对质谱分辨率有非常高的要求, FT-ICR MS 技术的发展,使得从分子水平上认识石油组成成为可能。 FT-ICR MS 在鉴定石油中极性化合物,分析原油中环烷酸组成、碱性氮化物组成、选择性电离石油中生物标志物等方面有广泛的应用。

在地球化学领域中氮氧硫(NOS)等杂原子包含着丰富的地质地球化学信息。李素梅等<sup>[2]</sup>运用 FT-ICR MS 对塔里木盆地海相油及陆相油、辽河稠油进行对比分析,发现 NOS 化合物与母源岩、油气成因类型、成熟度、运移示踪、硫酸盐热化学反应等指标有密切的联系。深入认识 NOS 杂原子的形成与演化过程,可以为油气的形成演变机制提供理论基础,所以 FT-ICR MS 在油气地球化学理论研究和油气勘探中可以发挥巨大作用。此外, Ziegs 等<sup>[8]</sup>运用 FT-ICR MS 研究了挪威中部原油中与成熟度和迁移规律相关的含氮氧类(NO)化合物咪唑和苯酚的分布规律,同样发现与原油形成相关的指标,如:运载系统的迁移距离、路径、润湿性对地堑油中 NO 化合物(咪唑、苯酚)的分布有重要影响。Liu 等<sup>[9]</sup>用 FT-ICR MS 对中国江汉盆地未成熟原油中极性有机硫化物的来

源进行探究,发现极性有机硫化物中也含有对应的非含硫组分,但极性有机硫化物相比无硫组分有更高的等效双键(Double Bond Equivalents, DBE),推测可能是分子内硫化的原因,且极性有机硫化物中的硫环数可能与前驱体中的官能团数有关。这些研究能够深化对早期成岩过程中极性杂原子化合物分子内硫化的认识。对 NOS 等杂原子的分子组成分析,可以为原油来源、形成过程、形成原因等提供深刻认识。

对不同生产条件下油品中杂原子含量、种类和发生的变化的探究可以为含杂原子化合物的化学反应机理解析及其对生产过程的影响提供重要的认识。张娜等<sup>[10]</sup>对委内瑞拉奥里常渣减黏裂化反应前后杂原子组成变化进行了分析,发现常渣中 DBE 为 3 和 4 的 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度较高,说明常渣中酸性化合物主要是 2、3 元环烷酸;减黏产物中 N<sub>1</sub> 类化合物的相对丰度较高,对比前后变化,说明 N<sub>1</sub> 类化合物发生侧链的裂化。以上研究表明:FT-ICR MS 分析能很好反映出油品中杂原子的组成和变化。Chen 等<sup>[11]</sup>对煤焦油中酮类化合物进行分离,并运用 FT-ICR MS 进行了分析表征。酮类作为低温煤焦油中主要的含氧化合物,由于其结构复杂及基质干扰而表征困难,通过化学衍生化方法运用 Girard T 试剂进行酮的分离,然后进行衍生物的水解,并结合 FT-ICR MS 超高分辨技术,为从分子层面了解煤焦油中含氧化合物提供了方法。李少杰等<sup>[12]</sup>利用 ESI FT-ICR MS 对辽河焦化蜡油窄馏分及其催化裂化液体产物中的碱性含氮化合物进行了表征,得到了随馏分沸点升高碱性含氮化合物的分布和迁移规律。结果表明:不同窄馏分中以 N<sub>1</sub> 类碱性含氮化合物为主;随着沸点升高, DBE > 10 的 N<sub>1</sub> 类碱性含氮化合物的相对丰度增加; DBE < 10 的 N<sub>1</sub> 类碱性含氮化合物对催化剂毒性影响最大。流化催化裂化在重质油轻质化中发挥重要作用,是生产液化石油气、柴油、汽油等的重要过程,但碱性含氮化合物会严重毒害催化剂。分析焦化蜡油(CGO)中的碱性含氮化合物的分子结构可以为工业生产和新技术开发提供指导。

## 2.2 水体 DOM

DOM 通常指可通过 0.45 μm (或 0.2 μm) 玻璃纤维滤膜的有机质。DOM 广泛存在于各类环境水体中,其结构和组成十分复杂,除了包含相对疏水性的腐殖质外,还包含有亲水性的有机酸、氨基酸、碳水化合物、蛋白质和多糖等,实验室常用负离子 ESI

FT-ICR MS 来表征 DOM 的分子组成,并在煤气化废水、油砂废水、炼厂废水等水体 DOM 的分子组成及其在自然环境和处理工艺过程中的转化机理等方面有着广泛应用。

油砂是一种含有沥青、黏土、砂和水的非常规石油资源。近年来,随着油砂资源的开采利用,该过程产生的油砂废水的处理受到越来越多的重视<sup>[13]</sup>。油砂废水中含有很多有机化合物,其中环烷酸被认为是废水毒性的主要来源。Ajaero 等<sup>[14]</sup>首先考察了 ENV+SPE 和弱阴离子交换固相萃取(Weak Anion Exchange Solid Phase Extraction, WAX SPE)两种方法对环烷酸的富集效果,发现 WAX SPE 法对 O<sub>2</sub> 类化合物的萃取效率更高,并且更有利于 FT-ICR MS 表征。该团队还分析了在不同水生生物建立的湿地环境中环烷酸组分的降解情况,从而为湿地研究提供指导。

石油炼厂废水含有复杂的 DOM,其排放量大,污染物结构复杂,随着我国环境排放指标要求的日益严格,废水的有效处理成为一个难题。为了改进炼厂废水的处理工艺,从分子层面了解炼厂废水的 DOM 分子组成很有必要。Chen 等<sup>[15]</sup>采用臭氧结合活性炭负载氧化锰催化剂工艺处理炼厂废水,并用 FT-ICR MS 进行了分析表征,结果表明:高毒性、低生物降解活性的大分子污染物首先降解为毒性小、生物降解性高的小分子氧化物,再进一步氧化和矿化。运用 FT-ICR MS 可以了解炼油废水处理前后污染物分子的变化规律,从而为该废水处理工艺是否具有潜力提供理论依据。Li 等<sup>[7]</sup>对炼厂各处理单元的废水水样运用 FT-ICR MS 进行了分析,发现炼厂废水有更复杂的分子组成,且相比天然有机质有更低的 DBE 和 O/C 比。有机相经生化过程容易降解,但水相中的腐殖质类化合物难以被降解掉。针对炼厂废水分子组成复杂,难以全面表征等问题, Li 等<sup>[16]</sup>用 XAD-8 树脂吸附分离法将石油炼厂废水分离成疏水酸性分(Hydrophobic Acid, HOA)、疏水碱性分(Hydrophobic Base, HOB)、疏水中性分(Hydrophobic Neutral, HON)和亲水分(Hydrophilic Substance, HIS)4 个组分,用 FT-ICR MS 对分离的 4 个组分进行分析表征,发现树脂吸附分离法能有效实现水中 DOM 的分离富集,这种方法可以更加详细的了解水体 DOM 的内在特性。Fang 等<sup>[17]</sup>提出了一种新的分离富集炼厂水 DOM 的方法。运用固相萃取结合反向保留和离子交换吸附的方法,即串联离子交换性固相萃取法,将石油炼厂废水分离成 HOA、HON、HOB 及 HIS 4 个组

分,并运用 FT-ICR MS 对 4 个组分进行表征,发现相比 XAD-8 树脂吸附法,串联离子交换性固相萃取法避免了树脂法脱盐步骤,且能分离富集更多的 DOM。该课题组的系列研究为炼厂废水和其他水样的分离富集提供了新的方法,有利于更加全面和深层次了解炼厂废水的分子组成信息。

煤气化废水组成复杂,含有稠环芳烃、萘、呋喃等酚类有机化合物以及硫化物、无机盐等无机化合物,其 COD 值高,经过多种水处理工艺单元,废水中的有机质仍然无法完全去除,难以达到排放指标。李勇勇等利用 ESI FT-ICR MS 对煤气化废水分子组成进行表征,发现处理后有机相和水相中有机物的含量降低,不同净化出水口中都含有类腐殖质化合物,其中 CHOS 类化合物难以去除,并推测其来源于烷基苯磺酸类表面活性剂。房治<sup>[18]</sup>运用三维荧光法得出原始煤气化废水中含有蛋白质类、类富里酸类、类胡敏酸类化合物,处理后类富里酸类化合物难以降解。运用 FT-ICR MS 对煤层气废水进行表征,除检测到多氧类物质外,同样检测到大量 CHOS 类化合物。经生化处理后多氧类化合物丰度降低,而 CHOS 类化合物直到最后漂白过程才得以去除。通过 FT-ICR MS 在分子层面对煤气化废水中 DOM 的分子组成进行表征,可以为各废水处理过程提供指导,提高废水的处理效率。

垃圾渗滤液浓缩物是一种对环境和生活有很大影响的难降解有机废水,研究难降解有机废水的分子组成及处理过程的转化规律对垃圾渗滤液的有效处理很有意义。Yuan 等<sup>[19]</sup>运用 FT-ICR MS 对垃圾渗滤液进行分析表征,发现与天然 DOM 相比其 DOM 饱和度更高,但含氮、硫化合物氧化程度低,低氧化态物质在生物降解过程中被氧化成高氧化态分子,含羧基的不饱和物质及被氧化的物质在混凝过程优先去除,而垃圾渗滤液中的木质素衍生化合物和含硫化合物经混凝和生物降解过程难以去除。运用 FT-ICR MS 从分子水平验证了生物降解和混凝在垃圾渗滤液 DOM 处理中的互补作用。

### 2.3 大气气溶胶

大气气溶胶有机质组成复杂,其中重要组分是有机气溶胶。有机气溶胶是由许多有机化合物组成的混合物,不仅致癌、致畸和致突变,还影响大气能见度,对地区和全球环境产生重要影响。Zhao 等<sup>[20]</sup>运用 FT-ICR MS 对大气气溶胶组成以及气溶胶形成过程进行了分析,检测到含氮、氧化合物和分子量达到 700 Da 的其他含氧化合物,且水溶性有机碳的氧化

成分较高,推测一次有机气溶胶(Primary Organic Aerosol, POA)与二次有机气溶胶(Biogenic Secondary Organic Aerosol, SOA)的形成和木材的燃烧有关。此外,检测到样品中有多个氮原子,说明硝酸根自由基反应与大气有机质形成有关。蒋彬等借助 FT-ICR MS 对雾霾天有机气溶胶生物源和人为源的有效标志物—有机硫酸酯进行表征,发现相比晴天,雾霾天的有机硫酸酯相对丰度增加,分子结构更加复杂,且发现了高 DBE( $DBE \geq 4$ )有机硫酸酯,推测其形成与化石燃料排放密切相关。对比晴天和雾霾天北京有机气溶胶分子组成 FT-ICR MS 数据,发现源于人类生产活动的有机气溶胶分子的氧化、硫酸化、硝化过程是造成北京城市大气污染的主要原因<sup>[21]</sup>。运用 FT-ICR MS 结合 APPI 电离源从分子层次详细研究北京城市大气有机气溶胶的化学组成,可以为气溶胶的形成机理、条件的研究提供科学依据,并为进一步改善大气污染环境提供理论指导。

### 3 结论与展望

FT-ICR MS 具有超高的灵敏度、分辨率和质量精度,与不同离子源联用可以获得更全面的分子组成信息。FT-ICR MS 广泛应用于石油领域、环境水体和大气污染检测方面,分析对象包括重质油中极性杂原子化合物、碱性氮化物、硫化物、卟啉等生物标志物,各种环境水体 DOM 表征,大气气溶胶等。FT-ICR MS 无论在复杂环境样品分子组成的分析表征还是在转化规律探索方面都能发挥巨大的作用,这对原油从地质开采到生产加工,从设备保护到实现原子最大利用效率都有重大意义,对于环境保护来说,在废水高效处理利用、碳循环、水循环研究方面均具有深远影响。未来 FT-ICR MS 在石油与环境化学方面将发挥更大的作用。

#### 参考文献

- [1] 张亚和. FT-ICR MS 方法基础及其在重质油分子组成分析中的应用[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2014: 15-16.
- [2] 李素梅, 孟祥兵, 张宝收, 等. 傅里叶变换离子回旋共振质谱的地球化学意义及其在油气勘探中的应用前景[J]. 现代地质, 2013, 27(1): 124-132.
- [3] 王光辉, 熊少祥, 何美玉, 等. 傅里叶变换-离子回旋共振质谱[J]. 现代仪器, 2001(1): 1-5.
- [4] HSU C S, HENDRICKSON C L, RODGERS R P, et al. Petroleomics: advanced molecular probe for petroleum heavy ends[J]. Journal of mass spectrometry, 2011, 46

- (4):337-343.
- [5] MOPPER K, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Chemical reviews*, 2007, 107(2):419-442.
- [6] VALENCIA-DÁVILA J A, WITT M, BLANCO-TIRADO C, et al. Molecular characterization of naphthenic acids from heavy crude oils using MALDI FT-ICR mass spectrometry[J]. *Fuel*, 2018, 231:126-133.
- [7] LI Y Y, FANG Z, HE C, et al. Molecular characterization and transformation of dissolved organic matter in refinery wastewater from water treatment processes: characterization by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & fuels*, 2015, 29(11):6956-6963.
- [8] ZIEGS V, HORSFIELD B, NOAH M, et al. Unravelling maturity-and migration-related carbazole and phenol distributions in central graben crude oils[J]. *Marine and petroleum geology*, 2018, 94:114-130.
- [9] LIU W M, LIAO Y H, SHI Q, et al. Origin of polar organic sulfur compounds in immature crude oils revealed by ESI FT-ICR MS [J]. *Organic geochemistry*, 2018, 121:36-47.
- [10] 张娜, 赵锁奇, 史权, 等. 高分辨质谱解析委内瑞拉奥里常渣减黏反应杂原子化合物组成变化[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(1):37-41.
- [11] CHEN X, XU C M, ZHANG W L, et al. Separation and molecular characterization of ketones in a low-temperature coal tar [J]. *Energy & fuels*, 2018, 32(4):4662-4670.
- [12] 李少杰, 陈小博, 刘熠斌, 等. 基于 ESI FT-ICR MS 对焦化蜡油窄馏分及其催化裂化液体产物中碱性含氮化合物的表征[J]. *应用化工*, 2017, 46(5):848-853.
- [13] BROWN L D, ULRICH A C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment[J]. *Chemosphere*, 2015, 127:276-290.
- [14] AJAERO C, PERU K M, SIMAIR M, et al. Fate and behavior of oil sands naphthenic acids in a pilot-scale treatment wetland as characterized by negative-ion electrospray ionization orbitrap mass spectrometry[J]. *Science of the total environment*, 2018, 631:829-839.
- [15] CHEN C M, WEI L Y, GUO X, et al. Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon-supported manganese oxides [J]. *Fuel processing technology*, 2014, 124(4):165-173.
- [16] LI Y Y, XU C M, CHUNG K H, et al. Molecular characterization of dissolved organic matter and its subfractions in refinery process water by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & fuels*, 2015, 29(5):2923-2930.
- [17] FANG Z, HE C, LI Y Y, et al. Fractionation and characterization of dissolved organic matter (DOM) in refinery wastewater by revised phase retention and ion-exchange adsorption solid phase extraction followed by ESI FT-ICR MS[J]. *Talanta*, 2017, 162:466-473.
- [18] 房治. 石化废水可溶性有机物分子组成及其在水处理过程中转化规律[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018:17-19.
- [19] YUAN Z W, 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.
- [20] ZHAO Y, HALLAR A G, MAZZOLENI L R, et al. Atmospheric organic matter in clouds: exact masses and molecular formula identification using ultrahigh resolution FT-ICR mass spectrometry[J]. *Atmospheric chemistry & physics*, 2013, 13(24):12343-12362.
- [21] JIANG B, KUANG B Y, LIANG Y M, et al. Molecular composition of urban organic aerosols on clear and hazy days in Beijing: a comparative study using FT-ICR MS [J]. *Environmental chemistry*, 2016, 13(5):888-901.

(收稿日期 2018-08-31)

(编辑 郎延红)

(上接第3页)

- [6] 中共中央办公厅, 国务院办公厅. 关于划定并严守生态保护红线的若干意见[S]. 2017.
- [7] 环境保护部, 国家发展改革委. 生态保护红线划定指南[S]. 2017.
- [8] 高吉喜. 加快“三个落实”, 建立生态保护红线制度[J]. *环境保护*, 2016, 44(8):18-21.
- [9] 闵庆文, 马楠. 生态保护红线与自然保护地体系的区别与联系[J]. *环境保护*, 2017(23):26-30.

(收稿日期 2018-12-17)

(编辑 王薇)