王永坤,姚 宇,雷 振,等.再生水残余有机物富集浓缩方法的优化与构建—以微量有机污染物和生物毒性检测为导向 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8): 4311-4321
Wang Y K, Yao Y, Lei Z, et al. Optimization and development of enrichment protocols for residual organic matter in reclaimed water — targeting organic micropollutants and biotoxicity assessment [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4311-4321.

再生水残余有机物富集浓缩方法的优化与构建
——以微量有机污染物和生物毒性检测为导向

王永坤[1],姚 宇[2],雷 振[2],马晓妍[2],陈 荣[2*],王晓昌[2],张广胜[1] (1.皖西学院环境与旅游学院,安徽 六安 237012；2.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西 西安 710055)

摘要: 以微量有机污染物(OMPs)和生物毒性检测为导向,系统考察 4 种水样预处理和 7 种不同活化洗脱溶剂组合对有机组分富集浓缩的影响,筛选并确立优化方法.结果表明,调节水样 pH 值为酸性(2.5)同时加入体积分数为 5%的甲醇,活化洗脱溶剂组合为 10mL 甲醇、10mL 乙酸乙酯和正己烷混合液(1:1),HLB(500mg/6mL)和 LC-18(500mg/6mL)串联使用时,综合性指标 DOC 回收率可达 88%;与传统甲醇方法相比,优化方法对 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 回收效果均有提高,提高的倍数范围为 1.3~15.9;获取的再生水有机物浓缩液用于发光细菌急性毒性检测分析时,生物毒性效应达到 EC50 所需要的水样体积可减少 4.4 倍,显著提高检测有效度和精度.

关键词: 再生水；固相萃取；溶解性有机物；微量有机污染物；生物毒性
中图分类号: X132,X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)08-4311-11

Optimization and development of enrichment protocols for residual organic matter in reclaimed water — targeting organic micropollutants and biotoxicity assessment.

WANG Yong-kun[1], YAO Yu[2], LEI Zhen[2], MA Xiao-yan[2], CHEN Rong[2*], WANG Xiao-chang[2], ZHANG Guang-sheng[1] (1.School of Environment and Tourism, West Anhui University, Lùan 237000, China；2.Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4311~4321

Abstract: Targeting the challenges in organic micropollutants (OMPs) detection and biotoxicity assessment, this study systematically evaluated four water pretreatment approaches and seven activated elution solvent combinations to improve the enrichment efficiency of residual organic matter in reclaimed water. The optimized procedure comprised: acidification to pH 2.5 with 5% (*V*/*V*) methanol addition; sequential SPE using HLB (500mg/6mL) and LC-18 (500mg/6mL) cartridges for broad-spectrum retention; ternary elution with 10mL methanol, 10mL ethyl acetate, and hexane (1:1*V*/*V*) to achieve polarity-balanced desorption. The optimized approach achieved 88% dissolved organic carbon (DOC) recovery, representing a 1.3~15.9-fold enhancement in OMPs recovery across compounds with logK_{ow} values ranging from 1.8 to 5.7 compared to conventional methanol-based methods. Notably, the optimized protocol reduced the sample volume required to reach EC50 in acute toxicity assays by 4.4-fold. The optimized method developed in this study significantly enhanced detection sensitivity and precision.

Key words: reclaimed water；solid phase extraction (SPE)；dissolved organic matter；organic micropollutants (OMPs)；biotoxicity

再生水残余有机物主要包含三大类物质:来源于饮用水水源的难降解天然有机质(NOM),生物处理单元产生的溶解性微生物产物(SMPs),人类生产活动相关的微量有机污染物(OMPs)以及多种副产物等[1-3].就已知结构的 OMPs 而言,这些物质主要包含农药、个人护理品、药物、工业化学品、食品添加剂和洗涤剂等.伴随着人类的生产活动,这些 OMPs 会进入到污水中,然后随着污水厂尾水的排放/回用进入到环境水体.目前,尾水/再生水中已有超过 1000 多种的 OMPs 被检测出,其浓度水平主要在 ng/L 级别[4-5].此外,再生水残余有机物作为一种多元混合有机污染物还具有多种不利生物效应,如遗传毒性、雌激素效应、氧化应激反应和发光细菌急性毒性等[6-7].随着再生水的扩大利用以及对再生水安全的关注,人们对有毒有害有机污染物的精确定量以及生物毒性效应检测的要求也越来越高[8-10].

然而,无论是大分子再生水残余有机物还是残余物中的小分子 OMPs,其相对浓度都比较低.针对

收稿日期: 2025-01-08
基金项目: 安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2021A0955);高层次人才科研项目(00701092228);国家杰出青年科学基金资助项目(52325002)
* 责任作者, 教授, chenrong@xauat.edu.cn

生物毒性检测,同样需要对目标水样进行富集浓缩,且需要保证目标水样中所有残余有机物的同时回收,从而保证生物毒性检测分析的有效度和精度[11].因此,一种高效的、能够同时富集浓缩目标水样中不同有机组分的前处理方法,对于 OMPs 的精确定量以及生物毒性效应的准确表达具有重要意义[12-14].

目前,针对于低浓度混合有机物水样的前处理,主要的富集浓缩方法有:反渗透(RO)、真空冷冻干燥(Freeze-drying)和固相萃取(SPE)[2,15].其中,SPE 方法简便,处理水样体积灵活,可实现脱盐,获取的浓缩样品可用于后续的多种分析检测,是目前研究再生水及其他污水源有机组分常采用的富集浓缩方法[12,16].SPE 方法对环境水样 DOC 的回收率一般在 40%以上[12].随着研究者越来越关注目标有机物的组分特性,而不仅仅是 DOC 回收率,已经有很多研究对不同功能化的 SPE 小柱开展了大量研究[16-18].其中,HLB、C_{18} 和 PPL 由于能够实现较好的回收效果,得到了较为广泛的应用,尤其 HLB 小柱在 OMPs 和生物毒性检测领域优势更加突出[16,19].

然而,再生水残余有机物组分作为一种多元混合物,相较于地表水等环境样品其组分更加复杂,尤其是亲水性组分和小分子量有机组分更加丰富[3,20].目前,为提高有机物回收率,普遍采取的方法是在一定质量 SPE 小柱填料下,减少富集浓缩水样体积,从而减少填料负荷,提高有机组分的富集和浓缩[12-13].但鲜有研究从水样预处理、水质条件以及 SPE 小柱活化洗脱溶剂等角度系统考察 SPE 固相萃取方法对有机组分的回收影响.水样预处理和活化洗脱等步骤是 SPE 固相萃取的重要核心环节,以微量有机污染物和生物毒性检测为导向[21-22],厘清重点环节对有机组分的影响,可为测试终点的有效度和精度提供科学指导.

因此,本研究以典型再生水残余有机组分为研究对象,以小分子 OMPs 和非特异性生物毒性效应测试分析为导向,系统考察 4 种水样预处理和 7 种不同活化洗脱溶剂组合等对 SPE 富集浓缩方法的影响,以期能够进一步筛选优化固相萃取富集浓缩方法,使获取的萃取物更具有代表性,从而提高检测有效度和精度.

1 材料与方法

1.1 材料

固相萃取小柱 Oasis® HLB(500mg/6mL)购自 Waters 公司;LC-18 小柱(500mg/6mL)购自上海安普实验科技股份有限公司;0.7μm 玻璃纤维滤膜(Φ150mm)购自 Whatman 公司;实验使用的所有 OMPs 标准品均购自百灵威科技有限公司,品牌为 J&K 和 AccuStandard.利用标准品,根据仪器分析所需,用甲醇溶液配制成不同浓度的标样储备液.标准品不同溶剂之间利用高纯氮气吹脱后进行溶剂置换.所有标准品和标样均置于-20℃保存备用.有机溶剂包括甲醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷和正己烷,均购买于 Fisher Scientific 公司,规格为 4L,色谱级.实验过程中所用的超纯水均取自 Milli–Q Biocel 超纯水机(18.2MΩ·cm).

1.2 水样采集和预处理

再生水水样采集自西安市思源污水处理厂,主要工艺流程为:污水依次经格栅、调节池、厌氧、缺氧以及好氧单元后经中空纤维柱式膜过滤,加氯消毒得到再生水[23].取样瓶为棕色 5L 丝口瓶,使用前利用甲醇溶剂进行反复润洗并使用超纯水清洗干净.采集过程中,使用目标水样将采样瓶润洗 3 次后收集水样.水样过滤装置主要包含格兰仕蠕动泵和板式过滤器,滤膜采用 0.7μm 的玻璃纤维膜.滤膜使用前经 450℃高温 4h 烧制,去除有机杂质,防止水样过滤当中引入外源污染.过滤后的目标水样定义为原水.

1.3 残余有机物富集浓缩方法构建与优化实验

1.3.1 固相萃取富集浓缩方法的目标控制 残余有机物富集浓缩方法共设置 3 个控制目标,分别为总溶解性有机物回收、OMPs 回收和残余有机物生物毒性效应测试.

(1)总溶解性有机物的回收 SPE 富集浓缩方法需保证目标水样中的残余有机物具有较高的回收率,包括溶解性有机物的总回收率,不同性质不同组分残余有机物的回收.富集浓缩获取的有机物和原水有机物主要采用总有机碳测定及光谱手段等综合指标进行表征.

(2)微量有机污染物的回收 SPE 富集浓缩方法满足总有机物回收的同时,需满足残余有机物中不同小分子量 OMPs 的同时回收,保证方法可重复强,精确度高.

(3)残余有机物生物毒性效应测试 SPE 富集浓

缩方法获取的目标水样残余有机物浓缩液,要有利于生物毒性效应检测分析.SPE 方法可根据实验需求获取不同浓缩倍数的残余有机物浓缩液,同时富集浓缩方法应尽量减少实验所需水样体积,从而提高实验效率.换言之,SPE 方法需要能够最大程度的富集浓缩水样中的生物效应活性组分.

1.3.2　SPE富集浓缩方法的主要步骤　SPE技术的步骤如图 1 所示,主要包括 SPE 小柱的活化、目标水样上样、清洗、洗脱和浓缩液制备等.其中,上样过程中一般过流速度控制在 5mL/min 以下为宜,避免渠道效应;清洗过程利用超纯水对小柱填料进行清洗,主要目的为去除填料中残余盐分.获取的洗脱液根据后续检测分析需求进行进一步处理,包括吹脱、溶剂置换和定容等.

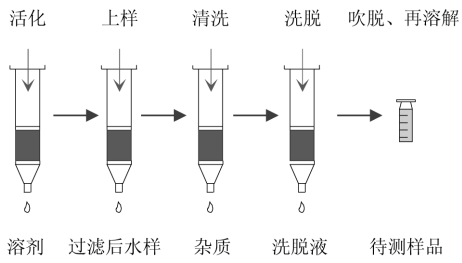


图 1　水样固相萃取富集浓缩流程示意

Fig.1　Workflow of SPE enrichment and concentration for water samples

1.3.3　固相萃取富集浓缩方法的优化内容

(1)水样预处理方法的优化　基于前期文献调研[12,16,19,21]和预实验结果分析,本文共设置 4 种不同方法对目标水样进行预处理,分别为:P1(原水,不处理);P2(原水酸化 pH = 2.5);P3(原水中加入体积分数为 5%的甲醇溶液);P4(原水酸化 pH = 2.5,同时加入体积分数为 5%的甲醇溶液).其中,原水 pH = 7.50 ± 0.01.

(2)SPE 小柱活化洗脱溶剂的优化　本实验中共选择了 5 种活化洗脱溶剂,按极性从大到小依次为:甲醇(6.6),丙酮(5.4),乙酸乙酯(4.3),二氯甲烷(3.4)和正己烷(0.06).共考察 7 种不同活化洗脱溶剂组合方式(表 1)对水样中残余有机物回收的影响.

该部分试验共设置 28 组,具体设置参数见表 1.每种处理方式下,实际再生水样品固相萃取的体积为 1L,每种处理方式设置 2 个平行.目标水样固相萃取结束后,获取的残余有机物浓缩液取出一定体积,最终根据浓缩倍数大小,用 100mL 超纯水稀释成原始浓度水平,并进行水浴溶解(40℃),用于后续常规测试分析;OMPs 检测分析使用甲醇溶液,浓缩倍数为 1000 倍;生物毒性效应实验使用 1% DMSO(二甲基亚砜)溶解.

表 1　固相萃取方法优化试验设置安排

Table 1　Details of experimental design for SPE method optimization in this study

水样预处理	活化洗脱有机溶剂(mL)					
	溶剂组别	甲醇(6.6)	丙酮(5.4)	乙酸乙酯(4.3)	二氯甲烷(3.4)	正己烷(0.06)
P1	S1	20				
	S2	10	10			
	S3	10		10		
	S4	10			10	
	S5	10	5			5
	S6	10		5		5
	S7	10			5	5
P2	S1	20				
	S2	10	10			
	S3	10		10		
	S4	10			10	
	S5	10	5			5
	S6	10		5		5
	S7	10			5	5
P3	S1	20				
	S2	10	10			
	S3	10		10		
	S4	10			10	
	S5	10	5			5
	S6	10		5		5
	S7	10			5	5
P4	S1	20				
	S2	10	10			
	S3	10		10		
	S4	10			10	
	S5	10	5			5
	S6	10		5		5
	S7	10			5	5

注:有机溶剂对应括号内为其极性值.

(3)SPE 小柱的串联强化　根据上述实验结果,确定最优化的水样预处理方法和最优化的小柱活化洗脱溶剂组合.为进一步获得更高水样残余有机物回收率,实验中将 Oasis® HLB 固相萃取小柱(500mg/6mL)和 LC-18 固相萃取小柱(500mg/6mL)串联使用,综合考察该固相萃取实验条件下, OMPs 的回收效果以及生物毒性效应检测等.

1.4　样品分析方法

1.4.1 总溶解性有机碳 实验原水和不同 SPE 方法获取的残余有机物浓缩液中总溶解性有机物(DOC, mg C/L)含量使用总有机碳分析仪(TOC-VCPN, Shimadzu, Japan)进行测量.取干净 50mL 比色管,准备待测水样 25mL,加入 50μL 浓硫酸进行酸化,在高纯氮气环境下进行吹脱(3min),之后进行上机测样,每个样品检测 2~3 次,保证测量结果误差在 2%以内.

1.4.2 光学指标检测 实验原水和不同 SPE 方法获取的残余有机物样品 UV-Vis 吸收光谱使用双光束紫外可见分光光度计(TU-1901)进行扫描测定.使用超纯水作为空白水样.残余有机物中总有色类组分(CDOM)含量采用 250~450nm 吸光系数进行积分计算[24];荧光光谱通过日立 F-7000 型荧光分光光度计进行测量.获取的三维荧光光谱数据,利用区域积分法进行定量分析,残余物中总荧光类组分(FDOM)含量为不同区域荧光体积之和[25].

1.4.3 微量有机污染物定量检测 结合前期掌握的实际再生水 OMPs 赋存特性,本研究根据 logK_{ow} 参数,共考察了 10 种 OMPs 的回收效果,如表 2 所示.目标 OMPs 采用 UPLC-MS/MS(ACQUITY UPLC - Xevo TQ MS, 沃特世,美国)进行定量检测分析,具体方法可参照文献[26-27].

表 2 固相萃取富集浓缩实验中目标 OMPs 参数

Table 2 Specific parameters of targeted OMPs with different logK_{ow}

序号	中文名	英文名	CAS.	logK_{ow}
1	磺胺甲恶唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	0.48
2	甲氧苄啶	Trimethoprim	738-70-5	0.73
3	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	1.55
4	卡马西平	Carbamazepine	298-46-4	2.25
5	达灭芬	Dimethomorph	110488-70-5	2.36
6	三苯基氧膦	Triphenylphosphine oxide	791-28-6	2.87
7	苯拉海明	Diphenhydramine Hydrochloride	147-24-0	3.11
8	氟西汀	Fluoxetine hydrochloride	56296-78-7	4.65
9	甲灭酸	Mefenamic acid	61-68-7	5.28
10	对甲氧基肉桂酸辛酯	Octyl 4-methoxycinnamat (EHMC)	5466-77-3	5.80

1.4.4 发光细菌荧光抑制毒性检测 发光细菌急性毒性实验选取费氏弧菌(*Vibrio fischeri*)进行,菌种购自中国工业微生物菌种保藏管理中心(China Center of Industrial Culture Collection, CICC),主要测试步骤参照国际标准 ISO 11348 方法[28].半数效应浓度($EC_{50\text{-phenol}}$)可通过剂量效应曲线获得.为更好表征待测样品发光细菌急性毒性值,同时便于不同样品之间毒性大小对比,本研究将待测样品的发光菌抑制效应折算成阳性对照物苯酚的当量值(TEQ_{phenol}).

1.5 统计分析方法

使用 IBM SPSS Statistics 软件进行统计分析.采用单因素方差分析(ANOVA)用于确定两个不同处理组之间关于不同目标参数的显著差异.在统计分析之前,检查实验数据的正态性和方差齐性,显著性差异水平设置为 0.05,当 $P>0.05$ 和 $P<0.05$,分别对应无显著性差异和显著性差异.

2 结果与分析

2.1 水样预处理方法优化比较

典型再生水残余有机物的 DOC 值为(5.93±0.17) mg C/L,这和 Hu 等[3]的研究结果一致;其中 CDOM 含量为 (2480.8±35.2)m^{-1},FDOM 含量为 (5.0×10^6±1.4×10^6)AU·nm^2,这和张世莹等[29]的研究结果一致.共考察了 4 种不同水样预处理方式(P1~P4),且每种预处理方式包含 7 种(S1~S7)不同活化洗脱溶剂组合.

当以 4 种水样预处理方法为主要考察因素时,研究结果如图 2 所示.P1 条件下,通过 SPE 方法获取的残余有机物 DOC 浓度平均值为 1.45mg C/L,对应回收率仅为 24.5%(图 2(a));P2 条件下,通过 SPE 方法获取的 DOC 浓度平均值为 2.90mg C/L,对应回收率为 48.6%;P3 条件下,通过 SPE 方法获取的 DOC 浓度平均值仅为 1.10mg C/L,对应回收率为 18.5%;P4 条件下,通过 SPE 方法获取的 DOC 浓度平均值为 2.92mg C/L,对应回收率为 49.3%.研究结果表明,P2 和 P4 水样预处理条件下 SPE 方法对原水中有机物的回收率较高,其次为 P1 预处理条件,P3 的回收率最低.统计分析结果显示,P2 和 P4 处理方法分别和 P1、P3 之间存在显著性差异($P<0.05$),表明 P2、P4 具有较好的回收性能.与此同时,从图 2(a)中可以看出,对于同一种水样预处理方式 Pi(i=1,2,3,4)来说,不同活化洗脱溶剂条件下的结果并未表现出较大的差异性.这说明对于 SPE 富集浓缩方法,水样预处理相比较于活化洗脱溶剂来说,对有机物的回收影响可能更大.

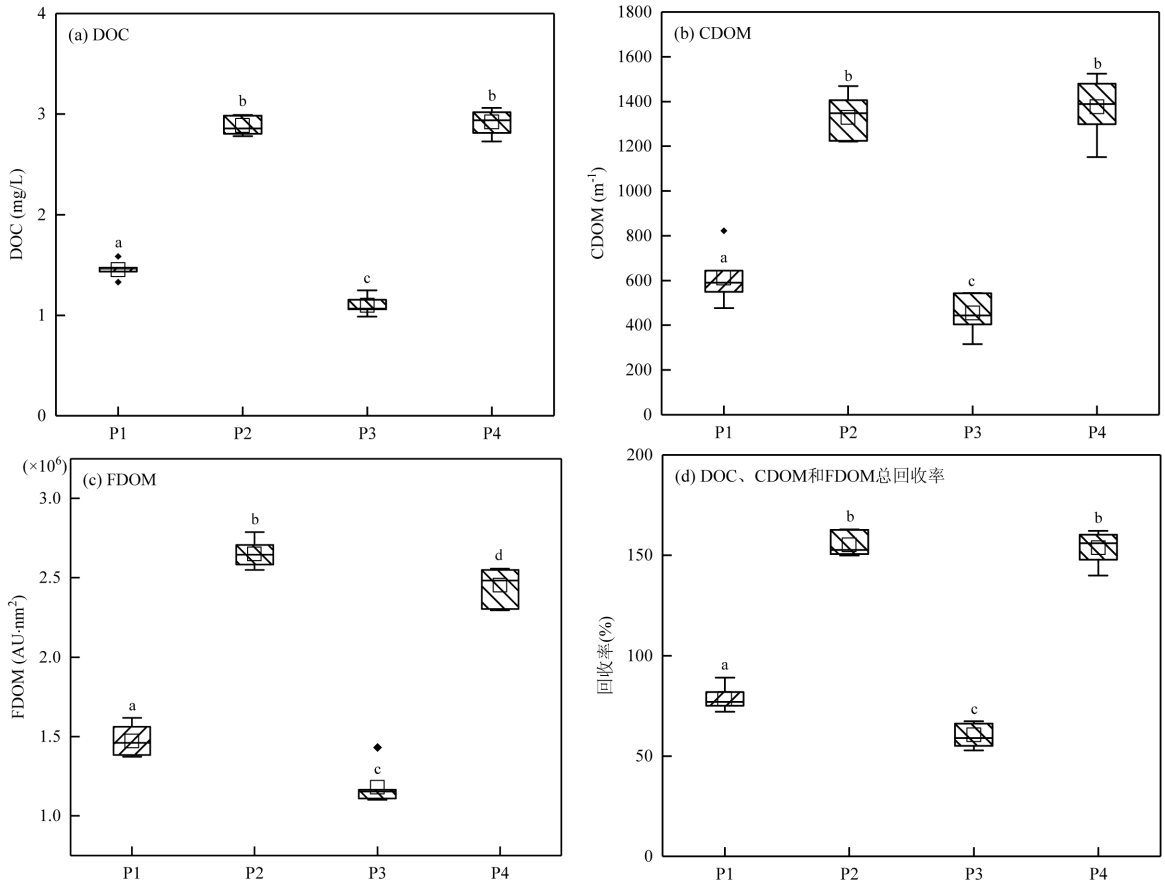


图 2　不同水样预处理条件下残余有机物的回收特性

Fig.2　The recovery characteristics of residual organic matter under different pretreatment conditions of water samples

不同字母代表两者之间存在显著性差异(P<0.05)

对于有机物中有色类物质 CDOM,结果如图 2(b)所示.P1 条件下,通过 SPE 方法获取的 CDOM 浓度平均值为 611.22m^{-1},对应回收率平均值为 25.0%;P2 条件下,通过 SPE 方法获取的 CDOM 浓度平均值为 1327.63m^{-1},对应回收率平均值为 53.5%;P3 条件下,通过 SPE 方法获取的 CDOM 浓度平均值仅为 454.27m^{-1},对应回收率平均值为 18.3%;P4 条件下,通过 SPE 方法获获取的 CDOM 和 P2 类似,浓度平均值为 1375.29m^{-1},对应的回收率平均值为 55.4%.研究结果表明,P2 和 P4 水样预处理条件对原水中有色类有机物的回收也表现出较高的回收率.此外,P3 仍旧表现最差.

对于有机物中荧光类物质 FDOM,结果如图 2(c)所示.P1 条件下,通过 SPE 方法获取的 FDOM 浓度平均值为 1.5×10^{6}AU·nm^2,对应回收率平均值为 29.4%;P2 条件下,通过 SPE 方法获取的 FDOM 浓度平均值为 2.6×10^{6}AU·nm^2,对应回收率平均值为 53.0%;P3 条件下,通过 SPE 方法获取的 FDOM 浓度平均值为 1.2 × 10^{6}AU·nm^2,对应回收率仅为 23.6%;P4 条件下,通过 SPE 方法获获取的 FDOM 浓度平均值为 2.5 × 10^{6}AU·nm^{2}左右,对应回收率平均值为 49.0%.研究结果表明,P2 和 P4 水样预处理条件对原水中荧光类有机物的回收也表现出了较高的回收率,且统计分析结果表明 P2 处理方法优于 P4(P<0.05).此外,P3 仍旧表现最差.

HLB 固相萃取小柱属于反相吸附剂的一种,固定相为亲水亲脂平衡的二乙烯基苯−N−吡咯烷酮聚合物,溶液酸化有利于酸性基团在反向吸附剂上的保留.研究表明,二级出水中酸性有机组分占比较高,且表现出较强的荧光特性[30-31],因此水样酸化更有利于 FDOM 的回收.

3 项综合性指标 DOC,CDOM 和 FDOM 整体来看(图 2 (d)),4 种水样预处理方法中,P2 和 P4 表现较好,总回收率分别为 155.1%和 153.7%,且显著优于 P1、P3(P<0.05).酸化处理可以通过水解酯和肽键来改变样品中溶解的有机物,也可以改变大分子的高

级结构,从而有利于有机组分在 SPE 小柱填料上的保留,提高回收率[14,32].本研究中,对比不同预处理方式可以看出,就 DOC,CDOM 和 FDOM 3 项指标而言,设置水样 pH=2.5,SPE 方法对再生水残余有机物回收效果更好.

2.2 活化洗脱溶剂优化比较

在 P2 和 P4 水样预处理的基础上,对不同活化洗脱溶剂条件下 SPE 试验结果作进一步解析.DOC 回收结果如图 3(a)所示.P2 条件下,活化洗脱溶剂组合方式 S1、S3 和 S6 对 DOC 的回收效果相对较高;P4 条件下,S5、S4 和 S2 对 DOC 的回收相对较高.可以看出,对于同样的活化洗脱溶剂组合,在不同的 P2 和 P4 水样预处理条件下,固相萃取对 DOC 的回收效果差异较大.整体上看,P4 条件下,S5 和 S4 活化洗脱溶剂组合对 DOC 的回收效果依次最好.

对于 CDOM 回收(图 3 (b)),P2 条件下,S6 和 S3 对 CDOM 的回收相对较高;P4 条件下,S6、S7 和 S4 对 CDOM 的回收相对较高.P2 和 P4 水样预处理条件下,S6 活化洗脱溶剂组合都表现出了最好的回收效果.

对于 FDOM 回收(图 3 (c)),P2 条件下,S3 和 S6 对 FDOM 的回收相对较高,这与 DOC 和 CDOM 的结果相一致;但是 P4 条件下,7 种活化溶剂组合对 FDOM 的回收全部整体大幅度下降,在酸化后的水样中添加甲醇反而在一定程度上降低了 FDOM 的回收效果.此外,对比分析不同的活化有机溶剂组合,水样酸化条件下(P2),S1、S3 和 S6 的结果表明,乙酸乙酯溶剂的合理引入能够显著提高 CDOM 和 FDOM 的回收效果;水样酸化和加甲醇预处理条件下(P4),表现出了相似的结果.

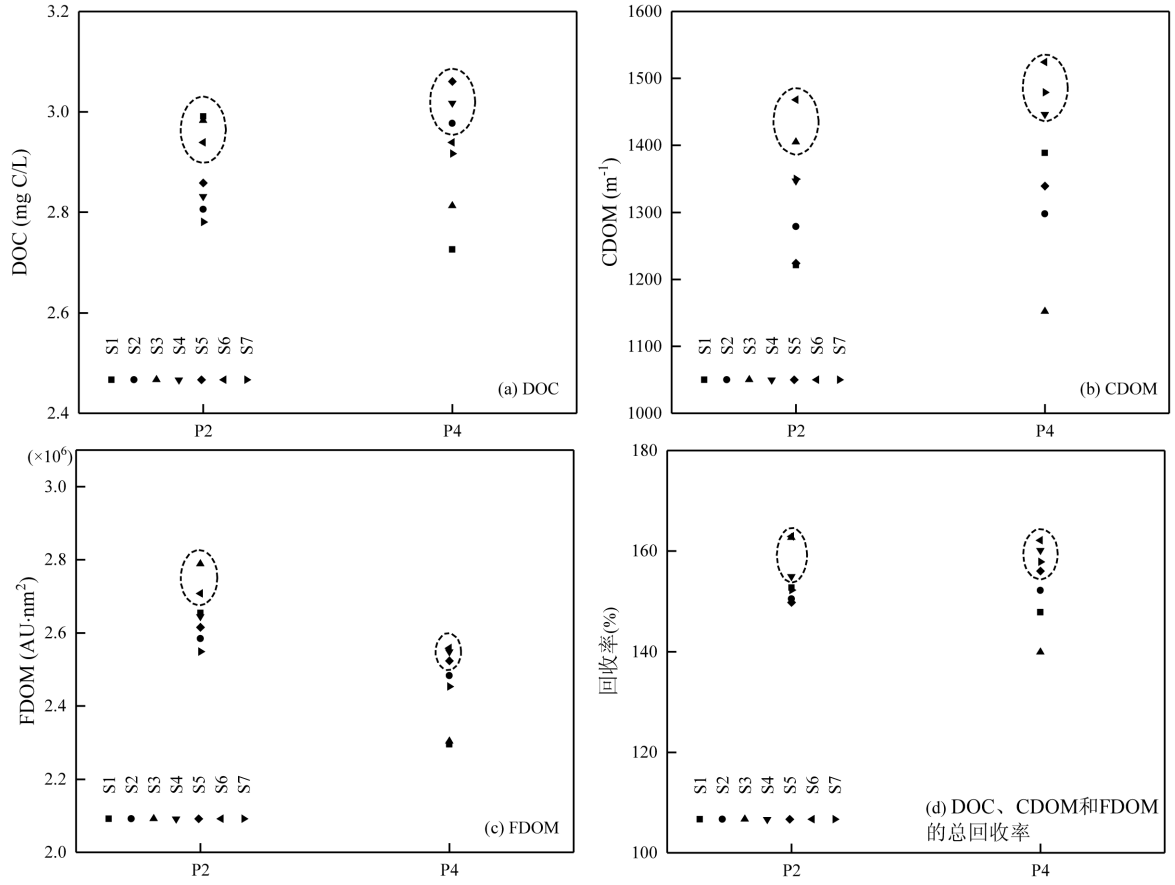


图 3 P2 和 P4 预处理条件下不同活化洗脱溶剂对残余有机物回收的影响

Fig.3 Effects of different solvent combinations on residual organic matter recovery under P2 and P4 pretreatment conditions

3 项综合性指标 DOC,CDOM 和 FDOM 整体来看(图 3 (d)),P2 条件下 3 项综合性指标的总回收效果整体优于 P4 条件.P2 条件下,S3、S6 和 S4 对 DOC、CDOM 和 FDOM 的总回收率依次最大;对比分析不同的活化有机溶剂组合,水样酸化条件下(P2),S3 和 S6 的结果表明,S2 以及 S5 中丙酮溶剂的引入会显著

削减再生水中大分子残余有机物的回收效果;P4 条件下,S6、S4 和 S7 对 DOC、CDOM 和 FDOM 的总回收率依次最大.可以看出无论 P2 还是 P4 条件,S4 和 S6 的活化洗脱溶剂组合方法对再生水中综合性有机指标都表现出了较好的回收效果,这表明二氯甲烷溶剂或者乙酸乙酯和正己烷混合溶剂的存在能够非常稳定的提高大分子残余有机物的回收率;而水样酸化条件下(P2),S3 对 DOC、CDOM 和 FDOM 的总回收率最大表明,当选用乙酸乙酯作为活化洗脱溶剂时,水样酸化步骤非常重要.

2.3　微量有机污染物回收比较

为更好实现 SPE 方法对再生水残余有机组分的全要素回收,固相萃取方法还需同时实现对小分子 OMPs 的高效回收.因此,在前文的基础上,对回收性能表现较好的 P2(水样 pH=2.5)和 P4(pH=2.5 同时加入体积分数为 5%的甲醇)预处理条件进一步选择优化.与此同时,考察的活化洗脱溶剂组合分别为 S3、S4、S6 和 S7 四种处理条件,实验结果如表 3 所示.

当以 P2 和 P4 水样预处理方法为主要考察因素时,4 种不同活化洗脱溶剂组合作为控制变量.结果表明,P2 条件下通过固相萃取方法获取的 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 总浓度平均值为 903.1ng/L;P4 条件下,10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 总浓度平均值为 1071.8ng/L,相比 P2 条件富集回收效果提高了 19%.P2 处理方式为原水酸化 pH=2.5;P4 处理方式为原水酸化 pH=2.5,同时加入体积分数为 5%的甲醇溶液.可以看出,加入一定量的甲醇溶剂可以提高水样中残余 OMPs 在固相萃取小柱填料上的富集回收效果.有机甲醇的引入[19],不但可以增加小分子 OMPs 在水样体系中的溶解条件,同时也能够优化目标 OMPs 在固相萃取小柱填料中的保留条件.

表 3　不同固相萃取条件下获取的 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 浓度(ng/L)

Table 3　Concentrations of OMPs (ng/L) with different logK_{ow} under various SPE conditions

固相萃取	化合物	P2				P4			
		S3	S4	S6	S7	S3	S4	S6	S7
第 1 次	磺胺甲恶唑	14	13.4	17.8	17.8	49.2	50	51	50.2
	甲氧苄啶	53.8	56.6	49.2	50.2	50.6	44.6	38.4	41
	多菌灵	88.2	88.4	74.2	85.8	150.4	138.8	134.6	134
	卡马西平	85.4	79.2	127.2	130	164	163	159	161.6
	达灭芬	5.2	5.2	6.8	7.2	7	7	7.6	8.4
	三苯基氧膦	193.2	259	431.6	443	493.6	465	468	487.2
	苯海拉明	160.4	151.8	237.8	244.4	243.2	215.6	190	200.2
	氟西汀	N.D.	N.D.	N.D.	4.4	8	5.4	8	10.2
	甲灭酸	99.8	107	129	130.4	115	98.4	98.8	109.4
	EHMC	N.D.	N.D.	4.2	6.8	2.4	3	5	8.2
	总和	700	760.6	1077.8	1120	1283.4	1190.8	1160.4	1210.4
第 2 次	磺胺甲恶唑	29.2	25.6	28.4	23.6	52.8	47.6	58.4	43.6
	甲氧苄啶	40.8	40.8	40	40.4	42.8	53.2	46.8	48.8
	多菌灵	118.4	116	118.4	113.2	52.4	62.4	50.4	62
	卡马西平	102.8	86	135.2	128.4	118.8	N.D.	N.D.	161.6
	达灭芬	3.6	2.8	4	4.8	3.6	4	4	4
	三苯基氧膦	208.8	168.8	270	242.8	230.4	226.8	290	317.6
	苯海拉明	218	180.8	276.8	268	243.2	232.8	303.2	328.4
	氟西汀	4.8	3.6	N.D.	4.4	4	5.2	N.D.	8
	甲灭酸	108.8	96.8	140.4	124	108	122.4	133.2	183.6
	EHMC	4.4	6.4	16.4	19.6	6	12.4	22.8	34.4
	总和	839.6	727.6	1029.6	969.2	862	766.8	908.8	1192
均值	两次总和均值	769.8	744.1	1053.7	1044.6	1072.7	978.8	1034.6	1201.2
	P2/P4 条件下均值	(903.1±146.4)				(1071.8±81.8)			

进一步分析 4 种不同活化洗脱溶剂组合对 SPE 富集回收效果的影响.结果表明,P2 处理条件下, S6 对 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 获取了最高总浓度,平均值为 1053.7ng/L,其次为 S7(1044.6ng/L);P4 处理

条件下,S7 活化洗脱溶剂组合获取了最高总浓度,平均值为 1201.2ng/L,其次为 S3(1072.7ng/L);S6 同样获取了较高浓度(1034.6ng/L).然而,S4 活化洗脱溶剂组合,无论是在 P2 还是 P4 条件下,均表现最差.S4 的具体条件为,活化:10mL 甲醇+10mL 二氯甲烷 + 10mL 超纯水;洗脱:10mL 甲醇+10mL 二氯甲烷.可以看出,无论是 P2 还是 P4 预处理条件,活化溶剂组合中单纯引入二氯甲烷溶剂,并不利于 SPE 方法对不同 logK_{ow} 的 OMPs 固相萃取和富集浓缩.

总的来说,利用 SPE 方法富集浓缩再生水残余的 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 时,P2 条件下,S6 表现最好,获取的 OMPs 的总浓度最高;P4 条件下,S7 表现最好.此外,P4/S6 和 P4/S3 方法同样表现出了较好的效果.

2.4 生物毒性效应比较

以发光细菌急性毒性检测为导向,同时考察了 4 种不同的水样预处理方式和 7 种不同的溶剂组合.本研究中,由剂量−效应曲线计算待测样品的 EC50,其中苯酚的 EC50 值为 3.04mmol/L,与张秋亚等研究结果相接近(EC50 为 2.82mmol/L)[33],说明了本试验方法的可靠性.实验结果如图 4 所示.结果表明,再生水通过不同的处理方式获取的固相萃取浓缩液,用于发光细菌急性毒性效应测试时表现出较大的差异性,最大值达 69.91mg/L TEQ_{phenol},最小值仅为 7.37mg/L TEQ_{phenol},相差近 10 倍.

相较于 P2 和 P4 水样预处理条件,P1 和 P3 水样预处理条件下,7 种 SPE 小柱活化洗脱溶剂组合所获取的再生水残余有机物浓缩液,其发光细菌急性毒性检测值均较小,其中 P3/S7 条件下毒性效应值最小,仅为 21.23mg/L TEQ_{phenol}.

前文的研究中无论 P1 还是 P3 水样预处理条件下,固相萃取方法对活性有机组分 CDOM 和 FDOM 的回收表现都比较差.很多研究表明,目标水样的发光细菌急性毒性和其中的有色类和荧光类有机组分有强关联性[34-36],这与本研究结果一致.P2 和 P4 水样预处理条件下,7 种 SPE 小柱活化洗脱溶剂组合所获取的再生水残余有机物浓缩液,其发光细菌急性毒性值较大,其中 P4/S3 条件下毒性效应值最大,达 69.91mg/L TEQ_{phenol}.4 种不同的水样预处理方式对比可发现,无论是 P1vsP2,还是 P2vsP4,水样酸化处理都能够显著增强再生水中有毒有害活性物质的富集浓缩,从而提高发光细菌急性毒性检测的有效性.

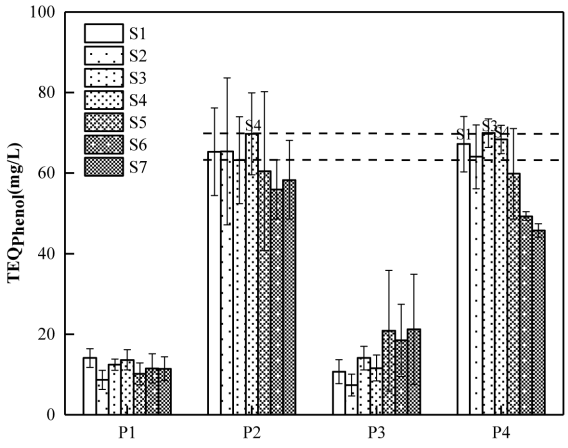


图 4 不同水样预处理和溶剂组合条件下固相萃取浓缩液发光细菌急性毒性

Fig.4 Acute toxicity of concentrated samples under different water sample pretreatment and solvent combination conditions

综合来看,当以生物毒性效应检测为导向时,对于再生水残余有机物固相萃取浓缩来说,P2 条件下,S4 和 S2 依次表现最好,发光细菌急性毒性值分别为 69.78 和 65.35mg/L TEQ_{phenol};P4 条件下,S3 和 S4 依次表现最好,发光细菌急性毒性值分别为 69.91 和 68.37mg/L TEQ_{phenol}.

2.5 优化方法的选择和小柱串联强化

前文优化实验结果可以看出,无论以 OMPs 还是以非特异性发光细菌急性毒性检测为导向,P4 预处理条件都表现出了一定的优越性和稳定性.

由于 HLB 填料特性,其对极性和中性有机组分吸附保留较好,但对于弱极性组分保留较差.对于环境水样而言,为了更好的提高有机组分的回收率,往往结合其他小柱连用,如 C18[12,16].因此,实验中将亲水亲脂性 Oasis® HLB 固相萃取小柱(500mg/6mL)和弱极性 LC−18 固相萃取小柱(500mg/6mL)串联结合,在 P4 条件下考察 S3、S4、S6 和 S7 方法,进一步选择优化.

实验结果如图 5 所示.串联强化后,P4 条件下,通过 4 种固相萃取方法获取的 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 总浓度,S6 表现最好,达 951.6ng/L;S7 表现最差,为 839.0ng/L.对于发光细菌急性毒性值来说,4 种固相萃取方法所获取的再生水残余有机物浓缩液,S3 和 S6 活化溶剂组依次表现最好,毒性值分别

为 68.07 和 64.92mg/L TEQ_{phenol}.S3(活化:10mL 甲醇+10mL 乙酸乙酯+10mL 超纯水;洗脱:10mL 甲醇+10mL 乙酸乙酯)和 S6(活化:10mL 甲醇+10mL 乙酸乙酯和正己烷混合液(1:1)+10mL 超纯水;洗脱:10mL 甲醇+10mL 乙酸乙酯和正己烷混合液(1:1))溶剂组合具有相似性,在 S3 的基础上引入正己烷形成 S6 活化洗脱溶剂组合.前文的分析可知,正己烷的引入可以提高大分子残余有机物和小分子 OMPs 的回收,在串联小柱的加强下,乙酸乙酯+正己烷组合的优势进一步突显,尤其是在非特异性发光细菌急性毒性测试实验方面.

综上,通过对比分析研究可知,以 OMPs 和生物毒性效应检测为导向,HLB 和 C_{18} 小柱串联模式下,相比较来说 P4/S6 方法回收效果更好.

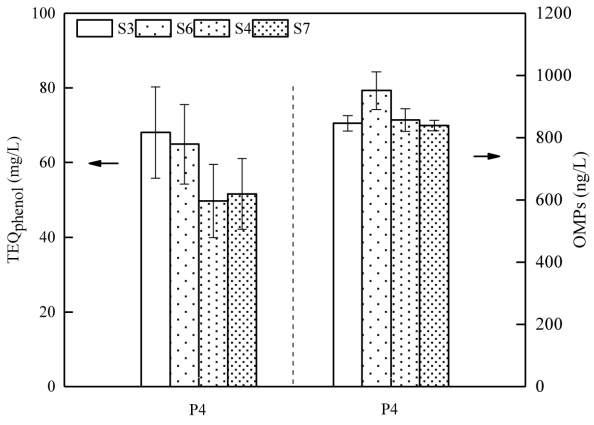


图 5　P4 条件不同活化洗脱溶剂条件下固相萃取浓缩液 OMPs 和发光细菌急性毒性检测结果

Fig.5　Effects of different solvent combinations on OMPs and acute toxicity under P4 pretreatment condition

2.6　优化方法的评价

以传统甲醇方法为参照文献[37],进行对比分析评价.传统甲醇方法对残余有机物的富集浓缩步骤具体如下:水样过滤后直接进行上样,活化溶剂为 20mL 色谱甲醇溶液和 10mL 超纯水,洗脱溶剂为 20mL 色谱甲醇.其余条件则与优化确立的残余有机物固相萃取方法(P4/S6)保持一致.

研究结果表明,原水 DOC 值为 6.29mg C/L,传统甲醇方法回收的 DOC 为 2.85mg C/L,优化方法获取的 DOC 为 5.53mg C/L.相比于传统甲醇方法对 DOC 的回收率(45%)而言,优化方法对 DOC 的回收率可达 88%,提高了近 2 倍.Neale 等[38]利用填料质量为 1g 的 HLB 小柱,在环境水样 pH=3 的条件下,富集浓缩 1~2L 样品,DOC 回收率在 40%~70%之间;Li 等[12]利用填料质量为 60mg 的 HLB 小柱,在环境水样 pH=2 的条件下,分别富集浓缩了 1mL 地表水样品和 50mL 海水样品,DOC 回收率最大约为 76%.可以看出,在总有机物组分回收方面,本研究中的方法具有更好的回收效果.

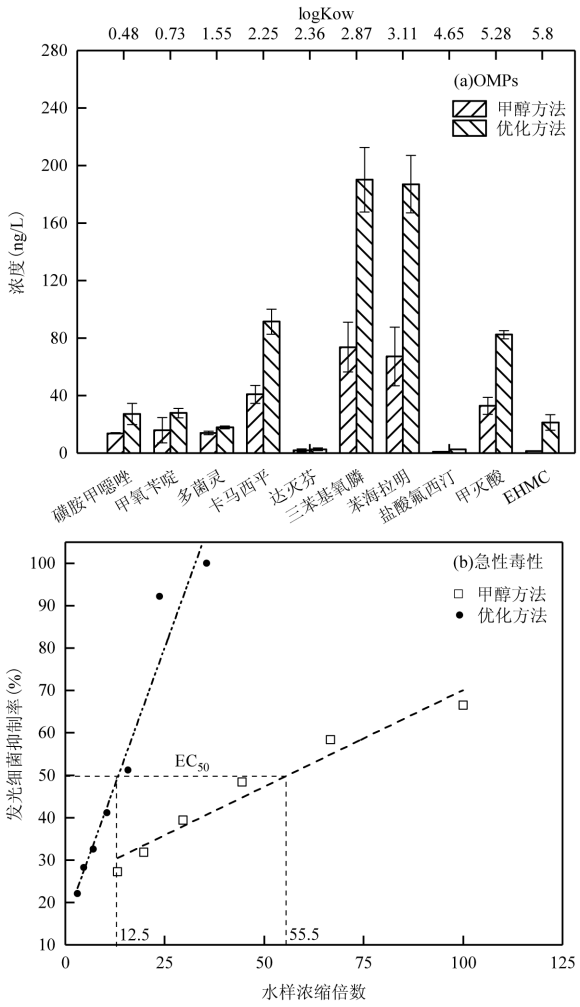


图 6　传统甲醇方法和优化方法进行固相萃取浓缩的对比分析

Fig.6　Comparative analysis of SPE between the conventional methanol−based method and optimized method

如图 6 (a)所示,优化方法对 10 种不同 logK_{ow} 的 OMPs 的回收效果均有提高,提高的倍数范围为 1.3~15.9,尤其是疏水性较强的 EHMC.一般情况下,化合物的 logK_{ow} 越大,疏水性越强,化合物越不容易被亲水性的填料吸附[21].因此单 HLB 小柱富集浓缩过程中会损失部分弱极性的化合物.相反,C_{18} 小柱主要通过疏水性作用吸附非极性化合物,对 logK_{ow} 较

大的化合物保留性较强,从而能够保障较好的回收效果.因此,HLB 和 C_{18} 小柱串联使用,能够兼顾强极性和弱极性化合物的保留回收,提高目标 OMPs 的回收率.此外,本固相萃取优化方法中的活化洗脱有机溶剂组合包含甲醇(6.6),乙酸乙酯(4.3)和正己烷(0.06),有机溶剂的极性覆盖范围广,从结果来看,该溶剂组合对于 SPE 小柱材料具有较好活化洗脱效果.

对于生物毒性测试而言,结果如图 6(b)所示.甲醇方法获取的残余有机物浓缩样品用于发光细菌急性毒性检测分析时,当发光细菌急性毒性的发光抑制率为 50%(EC50)时,对应的水样浓缩倍数为 55.5 倍;优化方法获取的残余有机物浓缩样品用于发光细菌急性毒性检测分析时,对应的水样浓缩倍数仅需要 12.5 倍.与传统甲醇方法相比,生物毒性效应达到 EC50 所需要的试验水样体积减少 4.4 倍.实际检测分析中,如果不能够获取代表性的有机物浓缩样品,一方面获取的毒性结果不能完全反应水样残余有机物的毒性特征;另外一方面有机物的损失导致实验精度降低,所需水样提高,也增加了实验分析的负担.

3 结论

3.1 对 DOC,CDOM 和 FDOM 三项综合性指标而言,调节水样 pH 值为酸性(2.5)可以获得较高的回收率,仅加入甲醇溶液反而会削减残余有机物的回收率;无论 P2 还是 P4 条件,S4 和 S6 的活化洗脱溶剂组合方法对再生水中综合性有机指标都表现出了较好的回收效果,表明二氯甲烷溶剂或者乙酸乙酯和正己烷混合溶剂的存在能够非常稳定的提高大分子残余有机物的回收率.

3.2 对 10 种不同 $\log K_{ow}$(0.48~5.80)的 OMPs 而言,P4 条件下通过固相萃取方法获取的总浓度平均值为 1071.8ng/L,相比 P2 条件富集回收效果提高 19%;在 P4 处理条件下,4 种不同活化洗脱溶剂组中,S7 活化洗脱溶剂组合获取了最高的总浓度,平均值为 1201.2ng/L.对比 P2 和 P4 条件,可以发现水样预处理条件中加入一定量的甲醇溶剂可以提高小分子 OMPs 在固相萃取小柱填料上的富集回收效果.

3.3 对再生水发光细菌急性毒性检测而言,相较于 P2 和 P4 水样预处理条件, P1 和 P3 条件下,7 种 SPE 小柱活化洗脱溶剂组合所获取的残余有机物浓缩液,其发光细菌急性毒性值均表现较小;相反,P2 和 P4 水样预处理条件下,急性毒性值均表现较大,表明水样酸化处理能够显著增强再生水中有毒有害活性物质的富集浓缩,从而提高发光细菌急性毒性检测的有效性.

3.4 使用筛选优化后的 SPE 固相萃取富集浓缩方法,再生水综合性指标 DOC(总溶解性有机碳)回收率可达 88%;与传统甲醇方法相比较,优化方法对 10 种不同 $\log K_{ow}$ 的 OMPs 回收效果均有提高,提高的倍数范围为 1.3~15.9;获取的有机物浓缩样品用于发光细菌急性毒性检测分析时,生物毒性效应达到 EC50 所需要的水样体积可减少 4.4 倍,显著提高检测有效度和精度.

参考文献:

[1] Michael-Kordatou I, Michael C, Duan X, et al. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications [J]. Water Res., 2015,77:213-248.

[2] Zhang H, Zheng Y, Wang X C, et al. Characterization and biogeochemical implications of dissolved organic matter in aquatic environments [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 294:113041.

[3] Hu H Y, Du Y, Wu Q Y, et al. Differences in dissolved organic matter between reclaimed water source and drinking water source [J]. Sci. Total Environ., 2016,551-552:133-142.

[4] Ben W, Zhu B, Yuan X, et al. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes [J]. Water Res., 2018, 130:38-46.

[5] Wang J, Tian Z, Huo Y, et al. Monitoring of 943 organic micropollutants in wastewater from municipal wastewater treatment plants with secondary and advanced treatment processes [J]. J. Environ. Sci. (China), 2018,67:309-317.

[6] Xu J, Wei D, Wang F, et al. Bioassay: A useful tool for evaluating reclaimed water safety [J]. J Environ Sci (China), 2020,88:165-176.

[7] Jia A, Escher B I, Leusch F D, et al. In vitro bioassays to evaluate complex chemical mixtures in recycled water [J]. Water Res., 2015, 80:1-11.

[8] 王文龙,吴乾元,杜 烨,等.城市污水中新兴微量有机污染物控制目标与再生处理技术 [J]. 环境科学研究, 2021,34(7):1672-1678.
Wang W L, Wu Q Y, Du Y, et al. Objective and treatment technology of control of emerging trace organic contaminants in municipal wastewater reclamation [J]. Research of Environmental Sciences, 2021,34(7):1672-1678.

[9] 赵淑莉,陈少坤,于秀豪,等.美丽中国建设过程中重点关注的新污染物监测研究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(8):4576-4587.
Zhao S L, Chen S K, Yu X H, et al. Study on monitoring widespread concerned emerging contaminants under the construction of the Beautiful China [J]. China Environmental Science, 2024,44(8):4576-4587.

[10] 徐倩茹,赵　飞,夏娜娜,等.垃圾渗滤液与再生水生物毒性的体外检测方法应用 [J]. 中国环境科学, 2020,40(9):3887-3893.
Xu Q R, Zhao F, Xia N N, et al. Application of in vitro assays in the biotoxicity detection of landfill leachate and reclaimed water [J]. China Environmental Science, 2020,40(9):3887-3893.

[11] Neale P A, Brack W, Ait-Aissa S, et al. Solid-phase extraction as sample preparation of water samples for cell-based and other in vitro bioassays [J]. Environ. Sci. Process Impacts, 2018,20(3):493-504.

[12] Li Y, Harir M, Uhl J, et al. How representative are dissolved organic matter (DOM) extracts? A comprehensive study of sorbent selectivity for DOM isolation [J]. Water Res., 2017,116:316-323.

[13] Li Y, Harir M, Lucio M, et al. Proposed guidelines for solid phase extraction of Suwannee River dissolved Organic Matter[J]. Anal. Chem., 2016,88(13):6680-6688.

[14] Minor E C, Swenson M M, Mattson B M, et al. Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis [J]. Environ. Sci. Process Impacts., 2014,16(9):2064-2079.

[15] Green N W, Perdue E M, Aiken G R, et al. An intercomparison of three methods for the large-scale isolation of oceanic dissolved organic matter [J]. Marine Chemistry, 2014,161:14-19.

[16] Zhou J, Wang S, He X, et al. Comparative evaluation of SPE methods for biotoxicity assessment of water and wastewater: Linkage between chemical extracting efficiency and biotoxicity outcome [J]. J. Environ. Sci. (China), 2024,142:33-42.

[17] Yvin O M, Kurek M R, Mckenna A M, et al. Comparison of dissolved organic matter composition from various sorbents using ultra-high resolution mass spectrometry [J]. Organic Geochemistry, 2024,196:104846.

[18] Raeke J, Lechtenfeld O J, Wagner M, et al. Selectivity of solid phase extraction of freshwater dissolved organic matter and its effect on ultrahigh resolution mass spectra [J]. Environ. Sci. Process Impacts, 2016,18(7):918-927.

[19] Bu Q, Luo Q, Wang D, et al. Screening for over 1000 organic micropollutants in surface water and sediments in the Liaohe River watershed [J]. Chemosphere, 2015,138:519-525.

[20] Ma X Y, Chen W, Tang L, et al. The impact of natural sunlight irradiation on the biotoxicities of different molecular sizes EfOM/SRNOM and its relationship with spectral and molecular level parameters [J]. Science of the Total Environment, 2022,843:156972.

[21] 张明全,李锋民,吴乾元,等.基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化 [J]. 环境科学, 2013,34(5):1851-1856.
Zhang M Q, Li F M, Wu Q Y, et al. Optimization of solid-phase extraction for enrichment of toxic organic compounds in water samples [J]. Environmental Science, 2013,34(5):1851-1856.

[22] 钟文珏,王东红,徐小卫,等.再生水中优先控制有毒污染物的筛查方法 [J]. 中国环境科学, 2011,31(2):332-339.
Zhong W J, Wang D H, Xu X W, et al. A new method for screening the priority toxic contaminants in reclaimed water [J]. China Environmental Science, 2011,31(2):332-339.

[23] 胡以松,王晓昌,张永梅,等.A2/O-MBR 工艺处理低负荷污水并回用 [J]. 环境工程学报, 2013,7(10):3839-3843.
Hu Y S, Wang X C, Zhang Y M, et al. Low loading wastewater treatment and reuse by A2/O-MBR process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013,7(10):3839-3843.

[24] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. Limnology and Oceanography, 2008,53(3):955-969.

[25] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environ. Sci. Technol., 2003,37(24):5701-5710.

[26] Wang Y K, Ma X Y, Zhang S, et al. Sunlight-induced changes in naturally stored reclaimed water: Dissolved organic matter, micropollutant, and ecotoxicity [J]. Sci. Total Environ., 2021,753:141768.

[27] Wang Y K, Wang X C, Ma X Y. Micropollutants and biological effects as control indexes for the operation and design of shallow open-water unit ponds to polish domestic effluent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,418:126306.

[28] ISO 11348　Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) [S].

[29] 张世莹,马晓妍,董　珂,等.自然光和 UV 辐照下二级出水 DOM 及毒性的变化 [J]. 中国环境科学, 2021,41(3):1181-1188.
Zhang S Y, Ma X Y, Dong K, et al. Variation of dissolved organic matter and its biotoxicity from secondary effluent under sunlight and ultraviolet light irradiation [J]. China Environmental Science, 2021, 41(3):1181-1188.

[30] 金鹏康,孔　茜,金　鑫.二级出水中溶解性有机物的分级表征特性 [J]. 环境化学, 2015,34(9):1649-1653.
Jin P K, Kong Q, Jin X. Characterization of dissolved organic matter in the secondary effluent of urban waste water treatment plant [J]. Environmental Chemistry, 2015,34(9):1649-1653.

[31] 韩　芸,周学瑾,彭党聪,等.污水厂出水 DOM 各组分的荧光特性及其 THMFP [J]. 中国给水排水, 2011,27(21):19-22.
Han Y, Zhou X J, Peng D C, et al. Fluorescence characteristic and THMFP of DOM fractions in secondary effluent [J]. China Water &Wastewater, 2011,27(21):19-22.

[32] Han H, Feng Y, Chen J, et al. Acidification impacts on the molecular composition of dissolved organic matter revealed by FT-ICR MS [J]. Sci. Total Environ., 2022,805:150284.

[33] 张秋亚,马晓妍,王晓昌,等.基于 A2/O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价 [J]. 环境科学, 2017,38(3):1084-1092.
Zhang Q Y, Ma X Y, Wang X C, et al. Biological toxicity evaluation of domestic wastewater based on A2/O treatment processes using a battery of bioassays [J]. Environmental Science, 2017,38(3):1084-1092.

[34] Huang G, Ng T W, An T, et al. Probing the intracellular organic matters released from the photocatalytic inactivation of bacteria using fractionation procedure and excitation-emission-matrix fluorescence [J]. Water Res., 2017,110:270-280.

[35] Podgorski D C, Zito P, Mcguire J T, et al. Examining natural attenuation and acute toxicity of petroleum-derived dissolved organic matter with optical spectroscopy [J]. Environ. Sci. Technol., 2018, 52(11):6157-6166.

[36] Wang Y K, Ma X Y, Tang L, et al. Capability of shallow open-water unit for emerging contaminants attenuation and ecological safety improvement in a treated effluent polishing process [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021,40:101788.

[37] Lv J, Zhang S, Luo L, et al. Solid-phase extraction-stepwise elution (SPE-SE) procedure for isolation of dissolved organic matter prior to ESI-FT-ICR-MS analysis [J]. Anal. Chim. Acta, 2016,948:55-61.

[38] Neale P A, Escher B I. Coextracted dissolved organic carbon has a suppressive effect on the acetylcholinesterase inhibition assay [J]. Environ. Toxicol. Chem., 2013,32(7):1526-1534.

作者简介：王永坤(1990-),安徽太和人,讲师,博士研究生,主要从事污水及再生水生态安全保障研究.发表论文 10 余篇.wyk0830@wxc.edu.cn.