

文章编号: 1672-9250(2008)02-0171-08

水体溶解有机质富集分离方法的研究进展

王立英^{1,2}, 吴丰昌^{1*}, 黎文¹, 王静^{1,2}, 张润宇¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 溶解有机质, 作为全球碳循环的主要组成部分, 在水生生态系统的各种物理、化学和生物过程中扮演着非常重要的角色。富集分离溶解有机质是研究其化学特征和环境地球行为的必要前提。在总结 XAD 树脂分离技术在溶解有机质富集分离的基础上, 本文对其它三种常用的分离方法—二乙氨基乙基纤维素 (DEAE) 吸附分离法、超滤 (UF) 分离法以及反渗透 (RO) 分离法进行了综述。介绍了各分离方法的分离原理、分离流程、存在的优缺点及应用范围。最后对超滤或反渗透与 XAD 树脂相结合的联用技术在溶解有机质环境地球化学研究中的应用前景进行了展望。

关键词: 溶解有机质; XAD; DEAE; 超滤; 反渗透; 富集分离

中图分类号: X142

文献标识码: A

溶解有机质 (DOM) 存在于所有水生生态系统中, 如海洋、河流、湖泊、沼泽、地下水及雨水等^[1]。DOM 影响水体中各种金属离子和有机污染物的迁移转化及生态毒性^[2-9], 也是饮用水氯化过程中生成消毒副产品的主要前驱物质^[7]。DOM 是一类结构非常复杂且非均质的混合物, 由腐殖酸、富里酸及其它亲水性物质组成^[1]。由于分离上的困难, 目前对 DOM 的研究主要集中在 DOM 整体或其中的腐殖质组分上^[5,9], 对其分离组分的研究还相对缺乏。因此, 为全面深入的揭示 DOM 的组成、结构和环境地球化学行为等特征, 对其进行富集分离是十分必要的。

目前, 国内外常用的 DOM 富集分离方法有: XAD 树脂分离法、二乙氨基乙基 (DEAE) 纤维素吸附法、超滤 (UF) 和反渗透 (RO) 等。关于 DOM

各分离技术的原理、步骤及适用范围已有相关文献进行概括和总结^[8-12], 但分离方法在 DOM 研究领域中的应用还需进一步探讨^[11], 特别是对各种方法联合应用的系统总结还相对缺乏。因此, 本文针对上述问题进行了重点讨论, 并对它们将来在溶解有机质结构性质及水环境地球化学行为研究中的应用进行了展望。

1 DOM 在水生生态系统中的作用

DOM 在地表生态系统的各种物理、化学和生物过程中起着十分重要的作用, 是地表各种环境介质中的重要化学组分, 是生态系统中物质与能量循环的重要途径。具体到水生生态系统中, DOM 主要表现在以下几个方面:

(1) DOM 是水体色、嗅、味的主要来源, 是各种水体物理化学条件 (溶解氧、酸碱度)、光化学反应、氧化还原作用和 CO₂ 水气交换等的重要影响因素^[13-14]; 是天然水体 pH 的调节剂和控制因素。(2) 作为天然的配体和载体, DOM 含有羧基、羟基、氨基等多种官能团, 能够与水体中许多生物活性金属元素 (铜、汞、镉、锌、铅、钴和铁等)、药品和个人护理品^[15]、有机污染物 (DDT^[9], PAHs^[16], PCBs^[16,17], PRODA^[18]) 等产生强烈的相互作用,

收稿日期: 2007-12-13; 修回日期: 2008-01-10

基金项目: 中国科学院重要方向项目 (kzcx 2-yw-102); 国家杰出青年基金项目 (40525011); 国家自然科学基金重点项目 (40632011)

第一作者简介: 王立英 (1976—), 女, 博士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: lywanggyig@126.com

* 通讯作者

从而影响它们的化学形态、氧化还原行为、迁移沉降、生物有效性和毒性等。(3)DOM 是全球碳循环的主要组成部分,对全球变化具有重要影响。(4)DOM 是湖泊异养型生物所需能量的主要提供者,影响水生生态系统的食物网结构和营养状况,是驱动微生物循环运转的能量基础,对调节淡水生态系统的代谢途径具有重要影响^[19]。(5)DOM 可以通过憎水性相互作用吸附到矿物或微生物(如细菌等)表面,与之竞争吸附可利用的金属离子等^[20],其表面吸附-脱附现象交替发生,使污染物在固-液界面的分配行为复杂化,延长污染物在水体中的停留时间,影响了污染物在环境中的迁移和最终归宿。(6)DOM 是饮用水消毒过程中生成具有致癌、致畸作用消毒副产品的的主要前驱物质^[7],是饮用水水处理过程的主要去除对象,其物理化学和结构特征直接关系到饮用水处理工艺的设计、效率和消毒副产品的形成等。因此,DOM 不仅是生物地球化学和环境科学领域研究的热点问题之一,也是目前水环境化学、生态学、毒理学研究的主要科学问题。

2 DOM 分离方法

2.1 吸附分离技术

2.1.1 XAD 树脂吸附分离技术

XAD 树脂吸附分离技术是依据 DOM 极性的差异进行富集分离的方法,也是国际腐殖酸协会(International Humic Substances Society, IHSS)推荐使用的标准分离方法之一。XAD 是一类立体网状结构的非离子型大孔径吸附树脂,在 DOM 的分离中常用的树脂有 XAD-1、2、4、7、8^[21] 以及 DAX-8^[22],物理参数见表 1。XAD 树脂分离法在 DOM 富集分离中的应用已经进行了系统总结^[11]:DOM 分离分为腐殖质和非腐殖质分离两条技术路线,非腐殖质分离包括 XAD-8→阳离子交换树脂→阴离子交换树脂、XAD-8→XAD-4、XAD-8→XAD-4→阳离子交换树脂→阴离子交换树脂等三种分离路线。最后把 DOM 分成了疏水性酸、碱、中性物质和亲水性酸、碱及中性物质等几种极性不同的有机组分。

表 1 常用 XAD 系列树脂的基本物理参数^[21-23]

Table 1. Some basic properties of XAD resins

树脂类型	主要化学成分	孔径/Å	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	浸湿量/(g/g)
XAD-1	苯乙烯二乙烯基苯	200	100	0.69	—
XAD-2	苯乙烯二乙烯基苯	90	330	0.69	0.65~0.70
XAD-4	苯乙烯二乙烯基苯	50	750	0.99	0.99~1.10
XAD-7	聚丙烯酸甲酯	80	450	1.08	1.89~2.13
XAD-8	聚丙烯酸甲酯	250	140	0.82	1.31~1.36
DAX-8	聚丙烯酸甲酯	230	160		

利用 XAD 树脂分离技术具有以下优点:可得几种极性不同、结构相对单一的有机组分;所得有机组分灰分含量较低(<1%)^[24];适用范围广,可分离地表水和地下水中的 DOM^[25]。但该方法也存在一些不足之处:①疏水和亲水组分的划分是按操作定义,没有严格界限。因此还需借助其它手段,如 DOC 在线检测等进行定量化研究;②回收率较低(55%~90%),采用树脂串联的多步吸附-洗脱流程可提高回收率^[26];③操作较繁琐;④酸、碱的使用,有可能引起 DOM 结构的变化^[27]。

目前,XAD 树脂分离技术在 DOM 研究中的应用领域主要涉及以下几个方面:①DOM 分离组分的组成及化学结构特征的研究。主要运用元素分析,红外光谱、荧光光谱、高效体积排阻色谱、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR、高温裂解气质联用(Py-GC

-MS)以及电喷雾离子阱多级串联质谱(ESI/MST/MS)^[21,28,30]等现代分析方法对 DOM 各有机组分的元素组成、官能团种类及含量、分子量分布以及来源特征等进行表征。②分离组分环境地球化学性质的研究,主要包括分离组分与金属离子之间的作用^[31]以及与各类消毒剂反应活性的对比研究等^[32]。随着有机污染物在环境中的大量释放,对 DOM 各分离组分与有机污染物之间的相互作用的研究渴望成为未来研究的重点;其次,目前对 DOM 研究对象主要集中在腐殖质组分上,对亲水性组分的研究还需进一步探讨;另外,随着人类污染的加重,由人为来源 DOM 的贡献需要进行定量化研究。

2.1.2 DEAE 纤维素吸附分离技术

由于 DOM 是含有羧基、酚羟基等弱酸性官能

团且带负电荷的物质,利用这一性质,使用某些具有阴离子特性的吸附剂对其实现一步分离^[33]。二乙基胺基乙基(DEAE)纤维素是一类含有季胺盐的($-OC_2H_4N(C_2H_5)_2$)弱碱性阴离子交换树脂^[33],可对 DOM 中的有机酸类物质实现一步分离。具体分离步骤为:原水或酸化至 pH = 4~6 的水样,经 AEAE 吸附,用 0.1 mol/L NaOH 洗脱,溶液立即用盐酸酸化或用氢型阳离子树脂进行酸化,冷冻干燥得固体样品。

DEAE 分离方法与 XAD 树脂分离方法相比,具有如下优点:(1)水样无需酸化,有机质的回收率高达 80%~100%^[33-34],特别在适宜酸度(pH=4~6)下,DEAE 可回收 80%~90%的有机酸组分;(2)该方法对 DOM 含量低且分子量小的水体也有较好的富集效果^[33]; (3)富集分离 DOM 速率快,处理水量大;(4)在中性条件下,水体中无机离子几乎不在 DEAE 上富集,因此分离组分无需进一步除盐处理^[30-31]。当然,DEAE 本身也有一定的缺陷,由于 DEAE 纤维素本身具有较低的离子交换能力和较差的流动性,常出现解析不完全的现象;其次 DEAE 分离有机组分与 XAD 树脂分离所得物质在组成和结构上也有一定差别,通过¹³C-NMR^[35]、¹H-NMR^[27]、同步荧光光谱^[36]、Py-EIMS^[37]以及 Py-GC/MS^[38]等分析方法进行测定,结果表明 DEAE 分离组分与 XAD 分离得到的主要有机质(腐殖酸和富里酸)几乎含有相同的物质,但 DEAE 分离物质在组成上表现为 XAD 多步分离得到的各种有机酸(疏水酸和亲水酸)的混合结构^[27]。因此,DEAE 分离和 XAD 树脂分离方法之间存在一定的差异。DEAE 可分离富集 DOM 中的有机酸类物质;XAD 树脂分离技术可分离富集不同极性的有机酸组分。

2.2 膜分离技术

膜分离技术是近几十年发展起来的高效水样浓缩技术。它是利用膜对混合物各组成选择性渗透的差异,来实现分离、提纯或浓缩的新型分离技术。由于该方法操作过程相对简单、处理量大、分离范围广泛且无相变等特点,在科研领域和工业领域中得到了广泛的应用。根据膜孔径的大小,目前常用的膜分离方法有反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)及微滤(MF)等。其中超滤和反渗透在 DOM 富集分离中的应用广泛,下面就这两种方法进行简要概述。

2.2.1 超滤

超滤是一种介于纳滤与微滤之间的膜分离技

术,其过滤精度在 0.001~0.1 μ m。超滤以压力为推动力,利用压差可滤除水中的铁锈、泥沙、悬浮物、胶体、细菌、大分子有机物等有害物质。超滤可分为沉降超滤、热超滤、垂相流超滤及切面流超滤等^[9],其中切面流超滤(FIFF)在 DOM 分离富集方面应用最为广泛。超滤依靠物理筛分作用,根据所选超滤膜截留分子质量的大小(如 0.5, 1, 3, 5, 10, 30, 100 kDa, 等)把 DOM 分成分子质量不同的有机组分。

我们以 1, 3, 5, 10, 30 kDa 的膜为例,简要说明其分离流程:首先,待分离水样经过 1 kDa 的膜,大于 1 kDa 的组分被截留,小于 1 kDa 的组分透过膜后被收集起来,滞留在膜上小于 1 kDa 的组分清除,这样可得小于 1 kDa 的组分;经第一步浓缩后的水样经过 3 kDa 膜,大于 3kDa 的组分被截留并且与第一步的浓缩液混合后循环通过 3kDa 膜,而 1~3 kDa 的组分透过 3 kDa 膜,但该组分还需经 1 kDa 膜进行纯化处理。采用类似的步骤可以得到其他组分(3~5, 5~10, 10~30, > 30kDa)。在超滤过程中初始 DOM 的浓度、溶液的 pH 值和离子强度以及选用的膜的种类都会影响 DOM 的分离富集^[39-40]。通常为了减少有机质与超滤膜之间的相互作用,常需加 NaCl 等提高溶液的离子强度。

超滤可以把 DOM 分成分子质量分布不同的有机组分,具有操作压力小,溶液无相变,不改变 DOM 的结构等优点。但超滤会损失部分小分子有机物质,导致 DOM 回收不完全。超滤与 XAD 和 DEAE 等分离方法最大的区别是超滤是按照 DOM 分子量大小进行分离,而 XAD 树脂等其它方法是按照 DOM 酸、碱性不同进行分离。

目前,超滤技术在 DOM 的研究中得到了广泛的应用,主要有以下几个方面:①利用超滤技术可把 DOM 分离成分子量分布不同的几种有机组分,它们在光谱特征、聚合度、官能团种类以及芳香度等方面具有一定的差异^[40-41];②利用超滤可以用来计算 DOM 的分子量^[42-43], Pelekani 等^[43]指出超滤与高效体积排阻色谱(HPSEC)在测定 DOM 分子量之间具有较好的吻合关系,前者较适合测定分子量大于 10 kDa 的物质,而后者较适合测定小分子量物质;③超滤可以用来测定 DOM 的扩散系数^[39, 44];除此之外,超滤在研究 DOM 分子量不同组分与金属^[3-4, 45-47]、有机污染物^[48]、无机消毒剂^[49]以及放射性核素^[50]等方面得到了广泛应用。

2.2.2 反渗透

反渗透(RO)是一种利用压差的超高精度膜分离技术,过滤精度为 $0.0001\ \mu\text{m}$,是一种比超滤更为精细的过滤手段。因此,RO常用来浓缩DOM含量较低天然水体(如海水、河水、湖泊水及地下水等)中的DOM。该方法回收率高达90%以上;分离速度快,效率高;分离过程不需要调节pH值也不需要加入任何化学试剂。在RO操作中,常会遇到膜污染的问题,可在RO之前使用 $0.4\ \mu\text{m}$ 的膜对原水进行初过滤,或使用钠型阳离子交换树脂去除水体中易产生沉淀离子: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe 、 Mn^{2+} 等^[51]。RO富集了除水以外的几乎所有无机的、有机的物质,因此所得样品灰分含量较高,还需进一步的脱盐处理。

反渗透与超滤相比均属膜分离技术,但反渗透只能浓缩DOM而不能按分子量进行分类分离;反渗透比XAD树脂分离技术操作简单,效率高,样品回收率高,但分离组分中灰分含量较高,尤其是原水中 SiO_2 和 SO_4^{2-} 等含量较高时灰分更高^[52];同时反渗透得到的物质是多种组分的混合物,而XAD主要得到相对单一的组分(如腐殖酸,亲水性酸等)。Maurice等^[53]利用HPSEC, ^{13}C -NMR及FTIR对反渗透和XAD-8/XAD-4两种分离方法进行了对比,结果表明分离组分的分子量大小的顺序为 $\text{RO} > \text{XAD-8} > \text{XAD-4}$;使用反渗透技术提取的物质脂肪碳和羰基碳含量较高,酯类/羧基比值较高,而使用XAD树脂提取的物质芳香碳含量较高,含有的羧基官能团较多。

3 XAD树脂分离技术与膜分离法结合的联用技术

鉴于超滤、反渗透对DOM的高效浓缩性和树脂分离技术的精细性,两者的联用技术成为目前分离水体DOM的重要方法之一。

超滤和XAD树脂联用技术,首先利用超滤把原水富集分离成分子量大小不等的几种有机组分,再使用XAD树脂进行分离,最后可得分子量分布不同极性也不相同的几种有机组分。超滤和XAD树脂联用技术在DOM的结构和性质测定中广泛应用。如:Peuravuori和Pihlaja^[53]运用超滤和XAD-8树脂串联技术把湖泊和河流中的DOM分成了四种分子量分布的腐殖酸和富里酸组分,并比

较了它们的分子量分布特征和光谱特征;Brown等^[54]利用该串联技术把南极Pony湖中DOM分成了三种分子量范围(大分子量组分: $> 100\ \text{amu}$;中分子量组分: $100 \sim 10\ \text{amu}$;小分子量组分: $< 10\ \text{amu}$)的富里酸和transphilic酸,HPSEC表明富里酸和transphilic酸在中、大超滤组分中的分子量范围为 $1\ 260 \sim 1\ 470\ \text{amu}$,而在小超滤组分中分子量为 $1\ 000\ \text{amu}$; ^{13}C -NMR表明这几种超滤组分的富里酸和transphilic酸主要由脂肪碳和糖类碳组成;Świetlik等^[32]利用50 kDa和1 kDa超滤和纳滤膜对DOC含量较低($3.8 \sim 6.5\ \text{mg/L}$)的地下水进行了截留,预浓缩原水30倍,利用XAD-8、XAD-4及阴、阳离子交换树脂对浓缩液进行了分离,最后得疏水性酸、碱、中性组分和亲水性酸、碱、中性组分,并比较了各分离组分与 ClO_2 及 O_3 等消毒剂的反应活性的强弱。

反渗透与XAD树脂相结合的联用技术是利用反渗透对原水进行预浓缩,再经XAD树脂分离富集,最后得极性不同的有机组分。该分离方法特别适合DOM含量较低的水体,如河流、湖泊、地下水以及部分废水中^[55-57]。2006年初,国际腐殖酸协会利用该串联技术对南极大陆pony湖中的DOM进行了富集分离,获得了生物来源的国际富里酸参考样品。

超滤和反渗透都可对原水进行了不同程度的浓缩,研究表明浓缩程度的大小会影响DOM的结构和性质。Aiken等^[21]认为水样浓缩过程有可能改变DOM的结构,Gustafson和Pales等^[58]在研究有机酸与树脂之间的兰缪尔吸附等温式时,指出DOC浓度为 $0 \sim 25\ \text{mg/L}$ 之间时,吸附关系为线性,而溶液浓度越高,有机酸组分与树脂之间的亲和力越小。因此,在利用超滤和反渗透对水样进行浓缩时,应根据原水的pH和金属离子的含量等理化参数进行适当的浓缩,目前对天然水体常用的浓缩倍数为25—30,对废水浓缩倍数为10—15^[32,55]。

4 结论与展望

综上所述,XAD树脂分离法、AEAE纤维素分离法、超滤及反渗透四种分离方法在分离流程、回收率、应用范围等方面各有优缺点(见表2),概括起来具有以下几点:

表 2 常见 DOM 分离富集方法的比较

Table 2. Methods commonly used to isolate and concentrate aquatic DOM

分离方法	分离流程	回收率(%)	优点	缺点
XAD 树脂分离法	原水或 pH=2 的水样, 依次流经 XAD 树脂及阴、阳离子交换树脂, 用 NaOH、HCl 或有机溶剂进行洗脱	55~90	灰分含量低, 有机组分分离详细。	操作繁琐, 强酸、强碱变化大, 有可能改变 DOM 的结构。
DEAE 纤维素	原水或 pH=4~6 的水样, 流经 DEAE 纤维素富集柱, 用 0.1 mol/L NaOH 洗脱。	85~91	水样无需酸化, 处理量大。	阴离子交换能力弱和流动性较差, 解析不完全。
超滤	以压力为推动力, 采用不同孔径的超滤膜对液体进行物理筛分过程	60~70	无相变, 操作压力小, 按分子量大小分离	30~40% 小分子有机质损失
反渗透	利用高分子半透膜和反渗透机理实现 DOM 与无机成分的分。	80~98	浓缩效率高, 回收率高, 样品保留完全	灰分含量高, 操作压力大, 膜易污染堵塞, 有可能影响 DOM 的结构

(1)XAD 树脂分离法是按照 DOM 极性大小进行分离, 根据选用的树脂类型分成三种技术路线。总起来看, XAD 树脂分离技术操作过程较繁琐, 同时酸、碱的加入有可能改变 DOM 的结构, 也给后续除盐带来了一定困难。但 XAD 树脂分离技术在研究 DOM 结构组成及环境效应方面发挥重要作用。

(2)DEAE 纤维素吸附剂分离 DOM 时水样无需酸化, 但只能富集 DOM 中的有机酸组分。

(3)超滤可以将 DOM 按照 DOM 分子量大小进行富集分离, 操作过程中具有压力小, 无相变等特点, 同时超滤技术在 DOM 分子量测定及与环境污染研究得到了广泛使用。

(4)反渗透技术可以高效的浓缩 DOM, 所得组分需要进一步脱盐处理。

随着分离技术的不断发展, 超滤、反渗透和树脂联用技术不仅扩展了适用范围, 而且大大提高了分

离效率, 该联用技术已成为富集分离水体 DOM 的重要发展方向之一。

DOM 与目前存在的水体富营养化和环境污染问题密切相关, 水体富营养化的直接后果是导致颗粒有机质和溶解有机质的剧烈增加, 污染物的大量排放使有机质含量增加, 结构和来源变得更加复杂。因此, 对溶解有机质这类复杂物质进行必要的富集分离, 同时结合核磁共振、气质联用、高效液相色谱、同位素质谱仪和荧光光谱等先进的分析技术和手段对其组成、结构特征和环境效应等方面的深入研究, 将有助于我们更好的理解 DOM 与各种有毒亲生物金属离子、与有机污染物和无机污染物之间的相互作用及迁移转化规律; 为环境污染和水体富营养化的控制、治理, 评价、预测和管理提供理论依据; 为区域污染防治和治理提供技术支持。

参 考 文 献

- [1] Thurman E M. Organic Geochemistry of Natural Waters[M]. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1985
- [2] Wu F C, Tanoue E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 3646-3652
- [3] Wu F C, Tanoue E. Molecular mass distribution and fluorescence characteristics of dissolved organic ligands for copper (II) in Lake Biwa, Japan[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 11-20
- [4] Wu F C, Tanoue E, Liu C Q. Fluorescence and amino acid characteristics of molecular size fractions of DOM in the waters of Lake Biwa[J]. Biogeochemistry, 2003, 65: 245-257
- [5] Carter C W, Suffer I H. Binding of DDT to dissolved humic material[J]. Environmental Science and Technology, 1982, 16(11): 735-740
- [6] Kaiser E, Sulzberger B. Phototransformation of riverine dissolved organic matter (DOM) in the presence of abundant iron: Effect on DOM bioavailability[J]. Limnology Oceanography, 2004, 49(2): 540-554
- [7] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. Water Science Technology, 1999, 40(9): 25-30
- [8] Janoš P. Separation methods in the chemistry of humic substances[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 983: 1-18

- [9] McDonald S, Bishop A G, Prenzler P D. Analytical chemistry of freshwater humic substances[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 527: 105—124
- [10] 陈忠林, 吴秀芳, 王海鸥, 等. 水中天然有机物的富集浓缩与分类分离方法[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2005, 22(5): 588—592
- [11] 王立英, 吴丰昌, 张润宇. 应用 XAD 系列树脂分离和富集天然水体中溶解有机质的研究进展[J]. *地球与环境*, 2006, 34(1): 90—96
- [12] 郭瑾, 马军. 天然有机质提取与表征技术近期发展动态[J]. *现代化工*, 2007, 27(2): 12—16
- [13] Leenheer J A, Croué J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 19—26
- [14] Zepp R G, Schlotzhauer P F, Sink R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19: 48—55
- [15] Bai Y C, Wu F C, Liu C Q, et al. Interaction between Carbamazepine and Humic Substances: a Fluorescence Spectroscopy Study[J]. *Environmental Toxicology and Chemicals*, 2008, in press
- [16] Durjava M K, ter Laak T L, Hermens J L M, et al. Distribution of PAHs and PCBs to dissolved organic matter: High distribution coefficients with consequences for environmental fate modeling[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(5): 990—997
- [17] Shi Z, Tao S, Pan B, et al. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146(2): 492—500
- [18] Gadad P, Lei H X, Nanny M A. Characterization of noncovalent interactions between 6-propionyl-2-dimethylaminonaphthalene (PRODAN) and dissolved fulvic and humic acids[J]. *Water Research*, 2007, 41: 4488—4496
- [19] Kim S. Biodegradable dissolved organic matter in a temperate and a tropical stream determined from ultra-high resolution mass spectrometry[J]. *Limnology Oceanography*, 2006, 51: 1054—1063
- [20] 傅长青, 刘丛强, 万鹰昕, 等. 水环境中腐殖质对重金属吸附行为的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(4): 277—281
- [21] Aiken G R, McKnight D M, Thorn K A, et al. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18: 567—573
- [22] Farnworth J J. Comparisons of the sorption from solution of a humic acid by Supelite DAX-8 and by XAD-8 resins[J]. *IHSS Newsletter*, 1995, 13: 8—9
- [23] Aiken G R, Thurman E M, Malcolm R L, et al. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(11): 1799—1803
- [24] Peuravuori J, Ingman P, Pihlaja K, et al. Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ¹³C NMR spectroscopy's point of view[J]. *Talanta*, 2001, 55(4): 733—742
- [25] Leenheer J A, Noyes T I. A filtration and column adsorbent system for onsite concentration and fractionation of organic substances from large volumes of water[M]. U. S. Geological Survey, Water-Supply Paper, 1984, 2230
- [26] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, 15: 463—466
- [27] Peuravuori J, Pihlaja K. Multi-method characterization of lake aquatic humic matter isolated with two different sorbing solids[J]. *Analytical Chimica Acta*, 1998, 363(2-3): 235—247
- [28] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewater[J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, 15: 578—587
- [29] Hautala K, Peuravuori J, Pihlaja K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analysis[J]. *Water Research*, 2000, 34(1): 246—258
- [30] Leenheer J A, Rostad C E, Gates P M, et al. Molecular Resolution and Fragmentation of Fulvic Acid by Electrospray Ionization/Multistage Tandem Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73: 1461—1471
- [31] Croué J P, Benedetti M F, Violleau D, et al. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the south platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 328—336
- [32] Świetlik J, Dabrowska A, Raczek-Stanislawiak U, et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. *Water Research*, 2004, 38: 547—558

- [33] Miles C J, Tuschall J R, Brezonik P L. Isolation of aquatic humus with diethylaminoethylcellulose[J] . *Analytical Chemistry*, 1983, 55: 410 – 411
- [34] Peuravuori J, Monteiro A, Eglite L, et al. Comparative study for separation of aquatic humic type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration; elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR[J] . *Talanta*, 2005, 65(2): 408– 422
- [35] Hejzlar J, Szpakowska B, Wershaw R L. Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and amberlite XAD-2[J] . *Water Research*, 1994, 28(9): 1961– 1970
- [36] Peuravuori J, Koivikko R, Pihlaja K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents; synchronous scanning fluorescence spectroscopy[J] . *Water Research*, 2002, 36(18): 4552 – 4562
- [37] Peuravuori J, Paaso N, Pihlaja K. Characterization of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques; pyrolysis electron impact mass spectrometry[J] . *Analytical Chimica Acta*, 1999, 391(3): 331– 344
- [38] Lehtonen T, Peuravuori J, Pihlaja K. Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J] . 2000, 424(1): 91– 103
- [39] Lead J R, Wilkinson K J, Balnois E, et al. Diffusion Coefficients and Polydispersities of the Suwannee River Fulvic Acid: Comparison of Fluorescence Correlation Spectroscopy, Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance, and Flow Field-Flow Fractionation[J] . *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(16): 3508– 3513
- [40] Assemi S, Newcombe G, Hepplewhite C. Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation[J] . *Water Research*, 2004, 38: 1467– 1476
- [41] Shin H S, Monsallier J M, Choppin G R. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid[J] . *Talanta*, 1999, 50(3): 641– 647
- [42] Aiken G R. Evaluation of ultrafiltration for the determine molecular weight of fulvic acid[J] . *Environmental Science and Technology*, 1984, 18: 978– 981
- [43] Pelekani G, Newcombe G, Snoeyink V. Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography[J] . *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 2807– 2813
- [44] Cornel P K, Summers R S, Roberts P V. Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution[J] . *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, 110(1): 149– 164
- [45] Ephraim J H, Marinsky J. Ultrafiltration as a technique for studying metal-humate interactions; studies with iron and copper[J] . *Analytical Chimica Acta*, 1990, 232: 171– 180
- [46] Lakshman S, Mills R, Patterson H. Apparent differences in binding site distributions and aluminum(III) complexation for three molecular weight fractions of a coniferous soil fulvic acid[J] . *Analytical Chimica Acta*, 1993, 282: 101– 108
- [47] Langford C H, Cook R L. Kinetic versus equilibrium studies for the speciation of metal complexes with ligands from soil and water[J] . *Analyst*, 1995, 120: 591– 596
- [48] Burgess R M, McKinney R A, Brown W A, et al. Isolation of marine sediment colloids and associated polychlorinated biphenyls: an evaluation of ultrafiltration and reverse-phase chromatography[J] . *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(6): 123– 132
- [49] Chang E E, Chiang P C, Ko Y W, et al. Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products[J] . *Chemosphere*, 2001, 44: 1231– 1236
- [50] Czerwinski K R, Buckau G, Scherbaum F, et al. Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid[J] . *Radiochimica Acta*, 1994, 65(2): 111– 119
- [51] Sun L, Perdue E M, McCarthy J F. Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters[J] . *Water Research*, 1995, 29(6): 1471– 1477
- [52] Maurice P A, Pullin M J, Cabaniss S E, et al. A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates[J] . *Water Research*, 2002, 36(9): 2357– 2371
- [53] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J] . *Analytical Chimica Acta*, 1997, 337: 133– 149
- [54] Brown A, McKnight D M, Chin Y P, et al. Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a sa-

line coastal pond in Antarctica[J] . *Marine Chemistry* 2004, 89: 327—337

- [55] Ma H, Allen H E, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J] . *Water Research*, 2001, 35(4): 985—996
- [56] Artinger R, Buckau G, Geyer S, et al. Characterization of groundwater humic substances; influence of sedimentary organic carbon[J] . *Applied Geochemistry*, 2000, 15: 97—116
- [57] Li L B, Yan S, Han C B, et al. Comprehensive characterization of oil refinery effluent-derived humic substances using various spectroscopic approaches[J] . *Chemosphere*, 2005, 60: 467—476
- [58] Gustafson R L, Pales J. Interactions responsible for the selective adsorption of organic on organic surfaces[A] . In: Faust S F, Hunter J V. *Organic Compounds in Aquatic Environments*[M] . New York: Marcel Dekker, 1971: 213—238

ADVANCES IN RESEARCH ON THE METHODS OF CONCENTRATING AND ISOLATING DISSOLVED ORGANIC MATTER IN AQUATIC WATER

WANG Li-ying^{1,2}, WU Feng-chang¹, LI Wen¹, WANG Jing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese of Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese of Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Dissolved organic matter (DOM), as an important component involved in carbon cycle, plays a significant role in physical, chemical and biological processes in the aquatic ecosystem. To concentrate and isolate DOM is often necessary for understanding its characteristics and environmental geochemical behavior. In the previous paper, we summarized the concentration and isolation of DOM by the XAD resin isolation method. In this paper, another three commonly used isolation methods such as diethylaminoethyl (DEAE) cellulose, ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) were reviewed. On the basis of analyzing the separation theory and general process, the advantages and disadvantages were compared and their application fields were also summarized. Finally, the combined technology of ultrafiltration or reverse osmosis and XAD resin isolation methods was emphasized and their applications in the study of DOM in environmental geochemistry were prospected.

Key words: dissolved organic matter (DOM); XAD; DEAE; ultrafiltration; reverse osmosis; concentration and isolation