

技术进展

天然有机物提取及表征技术近期发展动态

郭瑾, 马军

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:在阐述天然有机物(NOM)来源和危害的基础上,对NOM的提取、分离和表征技术的近期发展动态进行了全面综述。介绍了NOM的各种提取和分离方法,对各种提取方法的优缺点和产率进行了分析比较,指出以反渗透、大孔树脂和膜分离为核心的工艺为目前最主要的提取分离手段。此外,详细列举了包括光谱、色谱、核磁共振、原子力显微成像等在内的NOM表征方法,对各分析结果所对应的NOM的结构特征和物化性质进行了阐述。

关键词:天然有机物;反渗透;XAD大孔树脂;提取;分离;表征

中图分类号:S153.622

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)02-0012-05

Advances in isolation and characterization technology for natural organic matters in water

GUO Jin, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The recent advances in the isolation, fractionation and characterization technologies for natural organic matter (NOM) are reviewed on the basis of analyzing the source and hazard of natural organic matter. The isolation and fractionation technologies are introduced concretely, the production efficiency, the advantages and disadvantages of each method are compared and summarized. The technologies of the reverse osmosis, XAD resin and membrane separation are stated to be the most effective isolation and fractionation methods. The analytical technologies for NOM including the spectrum, chromatogram, NMR and atomic force microscopy are enumerated, and the corresponding structural and physicochemical characteristics related to each analytical result are summarized.

Key words: natural organic matter; reverse osmosis; XAD resin; isolation; fractionation; characterization

天然有机物(NOM)是水环境中普遍存在的溶解性有机物质,通常也被称作腐殖质(HS),其质量浓度范围从几mg/L到几十mg/L不等,普通地表水中NOM质量浓度为10mg/L左右,占水中溶解性有机碳的50%~90%。有关NOM的具体化学结构至今尚未十分清楚,通常将其看成是多元酚和多元醌的芳香核以氢键相互连接而成的高聚物。水环境中NOM的有机碳来源主要分为2种^[1]:①外源性有机碳,由水体对土壤的冲刷引入;②自生性有机碳,由水体中动、植物的生物代谢引入。不同的水源,地理位置、生态环境和气候环境以及陆地和水系统中一系列生物化学作用的差异,共同造成了水源之间NOM性质和有机碳含量的差别。发生在陆地和水系统中的一系列生物化学现象,包括外源性有机碳的流入,藻类和水生植物的固碳作用,异养菌对外源性有机碳和自生性有机碳的转化和降解,非溶解态

有机碳的沉淀,已沉淀有机碳的再溶解,以及光照降解作用等,都以不同的方式影响NOM的结构和性质^[2]。因此,NOM的性质会由于水源和季节的变化产生相当大的差异,并且在很大程度上代表该水源的特性。

1 NOM 引发的水环境问题

NOM是原水中色、嗅、味的主要来源,在很大程度上影响着水质的感官指标。水处理过程中,NOM的存在会增加混凝剂投加量,影响混凝效果,加速滤床、滤膜的堵塞,产生大量卤代消毒副产物,甚至造成输配水系统中细菌的再度繁殖。此外,由于NOM具有松散的聚合结构以及大量的官能团和吸附配合位,因而对于各种微量有机、无机污染物具有很强的吸附、配合能力:NOM与水中金属离子发生配合反应产生溶解性配合物^[3],NOM的聚合结构会包卷

收稿日期:2006-09-08;修回日期:2006-11-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50578051)和黑龙江省攻关项目(GB04C20101)

作者简介:郭瑾(1979-),女,博士,研究方向为给水深度处理技术和天然有机物,guojin1979@gmail.com;马军(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为微污染源深度处理技术,通讯联系人,majun@hit.edu.cn,majun_hit@163.com。

微量有机污染物^[4],从而影响这些微量有机、无机污染物的毒性和生物有效性。

水环境中,由土壤侵蚀引发的悬浮矿物颗粒在传输、沉积物形成等一系列过程中,悬浮颗粒聚集是其中非常重要的环境现象,随着环境因素的变化,颗粒不断聚集、分散。NOM 作为环境影响因素之一,在矿物表面的自然沉降和吸附现象十分普遍,从而会增加颗粒之间的排斥势能垒,增加颗粒的稳定性,干扰颗粒间的相互作用,延长悬浮矿物颗粒在水环境中的自然沉降和迁移周期。此外,矿物颗粒在迁移过程中,在氧化、光合作用等自然环境因素的影响下,其表面 NOM 吸附-脱附现象交替发生,进一步使颗粒的沉降、迁移过程变得难以估计。

吸附态 NOM 与水环境中微量有机、无机污染物同样具有很强的结合能力。在 NOM 存在的情况下,污染物在颗粒表面的吸附可能有以下 3 种情况:①微污染物在矿物颗粒表面的直接吸附;②微污染物与矿物颗粒表面吸附的 NOM 发生配合反应;③微污染物-NOM 配合物在矿物颗粒表面的吸附。NOM

作为有机、无机污染物的吸附、配合体,使污染物在环境水体中的迁移和最终归宿强烈依赖于与 NOM 的相互作用,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,使污染状况难以估计。

2 NOM 的提取分离和表征技术

2.1 NOM 的提取技术

NOM 的提取方法从概念上可以分为浓缩(通过脱水实现 NOM 的提取)、纯化(通过与无机物质的分离实现 NOM 的提取)和分离(实现 NOM 中某组分的分离提取)3 种。在实际操作过程中,很难将上述概念进行清楚的划分,通常一个步骤就可能具备以上多种概念的综合作用。进行 NOM 浓缩提取常用的方法有真空干燥^[5]、化学沉淀^[6]、液相萃取、XAD 大孔树脂吸附^[7]、活性炭吸附、二乙胺基乙基(DEAE)纤维素吸附^[8]、超滤^[9]、纳滤^[10]、反渗透^[11-13]等。表 1 中详细列出了有关 NOM 的各种浓缩提取方法及其相应的优缺点。

表 1 天然有机物的浓缩提取技术

提取技术	方法介绍	产率/%	缺陷	参考文献
真空干燥	采用真空干燥进行浓缩,采用乙酸乙酯将 NOM 从无机成分中萃取,或采用阳离子交换进行提纯,进而冻干	< 50	耗时,灰分高	[7]
化学沉淀	采用 Pb(II) 进行沉淀,在 0.4 mol/L 氢氧化铵和 5 g/L 双硫脲存在的情况下将絮体物质加热到 100℃,以去除加入的 Pb(II),然后采用氯仿进行萃取,真空干燥后进一步用乙醚萃取	65	耗时,高温和化学药剂会导致成分改变	[8]
超滤	使用超滤装置实现 NOM 与水中无机成分的分离	60 ~ 70	不适于处理大量水,30% ~ 40% 损失,易堵塞	[11-12]
XAD 大孔树脂吸附	水样酸化至 pH = 2,流经 XAD 大孔树脂富集柱,使用有机溶剂或碱液进行 NOM 的洗脱	75 ~ 92, 处理量大	费力,NOM 置于强酸、强碱情况下	[9]
其他固相吸附	水样调至 pH = 6,流经 DEAE 纤维素富集柱,使用 0.1 mol/L NaOH 进行洗脱并用 HCl 调节至中性	85 ~ 91, 处理量大	DEAE 纤维素富集柱具有较低的阴离子交换能力和较差的流动特性	[10]
反渗透	利用高分子半透膜和反渗透机理实现 NOM 与水中杂质的分离	80 ~ 98	需要进一步实现 NOM 与无机成分的分	[13]

真空干燥是进行 NOM 提取时最初采用的方法,由于其具有产率低、耗时和杂质含量高等缺点未能被普遍采用。化学沉淀法由于使用化学药剂且需在高温下操作,会使 NOM 的成分发生改变,影响结果的准确性。在诸多提取方法中,XAD 大孔树脂吸附技术是国际腐殖质协会(International Humic Substances Society, IHSS)推荐使用的标准提取方法之一,常用于地表水中疏水性较强、芳香性较高的有机成分的提取和富集。常用的大孔树脂有 Amberlite[®] XAD-2、XAD-4、XAD-7 以及 Amberlite[®] XAD-8 树

脂(美国 Rohm & Haas 公司生产),其中丙烯酸酯 XAD-8 树脂使用得最多,这些大孔树脂都是苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物,为非极性的憎水性树脂,外观为白色颗粒状。

Maurice 等^[14]曾经对反渗透和 XAD 大孔树脂吸附这 2 项技术进行了系统的比较研究,结果表明,反渗透技术较 XAD 大孔树脂吸附技术具有更高的产量,但同时产物中也具有较高的灰分含量,尤其是 Si 和 S 等杂质含量较高。固相核磁(¹³C-NMR)分析结果表明,使用 XAD 大孔树脂提取的物质芳香碳含量

较高,而使用反渗透技术提取的物质脂肪碳和羰基碳含量较高。红外光谱分析结果表明,使用 XAD 大孔树脂提取的物质含有较多的羧基官能团,而使用反渗透技术提取的物质酯类官能团含量较高。

常用的一些大孔树脂的物理性质列于表 2 中。

表 2 常用大孔树脂的物理性质

树脂类型	网眼尺寸/ nm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/ nm
XAD-2	2~5	300	0.854	9
XAD-4	2~5	725	1.145	4
XAD-8	4~6			25
DAX-8(Supelite™)	4~6	160		23

2.2 NOM 的分离技术

按照尺寸大小,NOM 分为溶解态、胶态和颗粒态有机碳;按照疏水性能不同,NOM 分为憎水性、过渡性和亲水性有机碳;按照酸、碱性的不同,NOM 分为憎水和亲水酸性、中性和碱性物质;按照化合物分类,NOM 则包含菌类肽聚糖(胶体有机碳)、富里酸、碳氢化合物/单宁酸、芳香胺、聚合糖醛酸/糖羧酸、糖、羧氨酸/氨酸等^[15]。

最早的 NOM 分离手段是按照其溶解性进行的,既溶于酸又溶于碱的为富里酸,溶于碱不溶于酸的为腐殖酸。随着树脂技术的发展,利用憎水性 XAD 大孔树脂对 NOM 腐殖质部分的吸附作用,进一步实现了 NOM 疏水部分和亲水部分的分离,到目前为止,XAD 大孔树脂吸附技术已被广泛用于 NOM 的分离工艺中。Leenheer^[16]和 Marhaba 等^[17]利用 XAD 树脂按照疏水性能和不同 pH 下有机碳在树脂上的吸附情况,将 NOM 分离成憎水酸、憎水碱、憎水中性、亲水酸、亲水碱、亲水中性物质。Ma 等^[18]利用 XAD-8 树脂和憎水酸内部组分的溶解性能不同,将 NOM 分离成腐殖酸、富里酸和亲水部分。Peuravuori^[19]和 Golsan 等^[20]利用大孔树脂的不同极性和阴离子交换树脂实现 NOM 强憎水性、弱憎水性、亲水负电性、亲水电中性部分的分离。Lin 等^[21]采用二胺弱碱性树脂 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 将 NOM 按照酚基官能团和羧基官能团进行分离,其原理为:中性条件下,树脂中的氮原子会与 NOM 中的酚基官能团发生强烈的配合作用,从而造成酚基官能团与羧基官能团的分离。膜分离技术的发展使 NOM 可按照不同分子质量加以分离^[22],通过使 NOM 流经一系列不同孔径大小的超滤膜,可以获得具有不同分子质量分布范围的 NOM 组分。近年来,鉴于将 NOM 组分

的进一步细化,多种提取分离技术的配合使用逐渐受到青睐,以反渗透、XAD 大孔树脂吸附以及膜分离为核心的组合技术趋于日臻完善,并广泛应用于科学研究中。

2.3 NOM 的表征技术

NOM 的表征技术由最初的整体性质表征逐渐发展到后来的局部结构表征。最初,总有机碳含量(TOC)常用来表示 NOM 的浓度,由颗粒有机碳(POC)和溶解性有机碳(DOC)组成,可生物降解的有机碳含量(BOC)和可同化性有机碳含量(AOC)则用来从整体上反映 NOM 的生物降解性。元素分析能够实现 NOM 中 C、H、O、N、S 等元素的组成分析,用来反映 NOM 的芳香性和极性大小。酸碱滴定最早用于 NOM 中酸性有机官能团的直接测定^[18],其中羧基和酚羟基官能团含量分别定义为滴定过程中当 pH 3~8 和 pH 8~10 时消耗等当量的碱。金属配合滴定用于确定 NOM 中的配合位密度^[18]。此外,在某一紫外波长处的特征吸收值 UV_{254} 、 UV_{280} 、 UV_{260} 、 E_4/E_6 ($\text{UV}_{465}/\text{UV}_{665}$)常用来反映 NOM 的官能团情况和芳香程度: UV_{254} 被用来表示 NOM 的芳香性; UV_{280} 、 UV_{260} 和 E_4/E_6 能够反映 NOM 的腐殖化程度。

2.3.1 光谱分析

全波长范围的紫外(UV)光谱扫描能够反映简单有机物的官能团结构,对于 NOM 而言,由于官能团较多,互相之间存在干扰,因此,NOM 的紫外光谱^[23]扫描曲线通常无特征吸收峰,随着波长的增加紫外吸收逐渐降低。荧光光谱(FS)^[24]能够部分反映 NOM 的结构和官能团情况:光谱中波长较大、荧光强度偏低的部分对应着 NOM 中的不饱和结构;吸电子官能团将降低 NOM 芳环结构的荧光强度;羧基取代体、羟基和烷氧基将使产生荧光吸收的波长变大;随着 NOM 分子聚集尺寸的增加,荧光强度将减小。此外,傅里叶变换红外光谱(FTIR)也广泛用于 NOM 中各官能团的表征,由于 NOM 结构复杂,官能团之间相互干扰,难以对其结构定性,通常需进行指纹识别。据报道^[25],腐殖质典型的 FTIR 光谱扫描曲线的光谱带集中在以下几个区域:2 960、2 925 cm^{-1} 对应 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 官能团的 C—H 键伸缩振动;1 730 cm^{-1} 对应羧基($-\text{COOH}$)、酮、饱和醚类官能团的 C—O 键伸缩振动;1 640 cm^{-1} 对应醌类、共轭酮类官能团的 C=O 伸缩振动;1 590~1 620 cm^{-1} 对应芳香性 C=C 伸缩振动;1 460、1 378 cm^{-1} 对应 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的 C—H 弯曲振动;1 285、1 270 cm^{-1} 对应酚羟基官能团($-\text{OH}$)脱质子前后的 O—H

伸缩振动、C—O 伸缩振动及 O—H 弯曲振动;950 ~ 1 125 cm^{-1} 对应碳水化合物、多聚糖类物质的 C—O 伸缩振动。

2.3.2 色谱分析

凝胶色谱^[26] (GPC) DOC^[27]/紫外^[28]/荧光^[29]/UV-DOC 在线检测^[30] 联用技术能够很好地实现 NOM 的分子质量分布测定,分子质量较大的组分在凝胶色谱柱上的保留时间较短,分子质量较小的组分则保留时间较长。通过使用标准物质聚苯乙烯磺酸钠盐(PSS)的校核和标定,可以根据 PSS 的分子质量大小和相应的保留时间计算出 NOM 混合物的重均分子质量(M_w)、数均分子质量(M_n)和分散度(ρ)。

通过使用具有不同辛醇-水分配系数(K_{ow})的标准物质的反复校核,反相高压液相色谱(RP-HPLC)能够用来进行 NOM 的极性分布测定^[31]。通过确定标准物质 K_{ow} 与色谱出峰时间的对应关系,将 NOM 的出峰时间转换为 K_{ow} 的分布情况,从而得到 NOM 的极性分布,极性较强的组分在 C_{18} 反相色谱柱上的保留时间较短,极性弱的组分则保留时间较长。

2.3.3 核磁共振

$^1\text{H-NMR}$ 核磁共振能够实现溶解态 NOM 的结构分析,其谱图按照化学位移可划分为 4 个区域:0 ~ 1.6、1.5 ~ 3.2、3.2 ~ 4.3 和 6.0 ~ 8.5,分别代表了脂肪烃和芳香环上的质子。0 ~ 1.6 脂肪族链状化合物对应着甲基和亚甲基脂肪族物质;1.5 ~ 3.2 脂肪族链状化合物对应着与芳香环相邻的 α 位上甲基和亚甲基的质子,以及与羰基、羧酸、酯类或氨基酸相邻的 α 位碳原子上的质子;3.2 ~ 4.3 极性基团对应着羟基、酯类、醚类碳原子上的质子,以及与氧原子或氮原子直接键合的甲基、亚甲基上的质子;6.0 ~ 8.5 芳香族化合物对应着包括苯醌、苯酚和含有氧原子的杂化芳香环在内的芳环上的质子。CP-MAS $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁共振可以直接对 NOM 固体样品进行结构分析^[32],其谱图按照化学位移可分为 6 个部分:0 ~ 40 为非极性脂肪族碳,40 ~ 100 为极性脂肪族碳,100 ~ 140 为芳香族碳,140 ~ 165 为酚碳,165 ~ 185 为羧酸碳,185 ~ 250 为醛、酮碳。0 ~ 40 加上 100 ~ 140 为疏水碳区域,40 ~ 100 加上 140 ~ 185 为亲水碳区域,100 ~ 165 为芳香碳区域,0 ~ 100 为脂肪碳区域。

通过核磁共振测定,NOM 的部分结构特性可以得到识别。近年来,还出现了专门测定液态中生物大分子的二维及多维液态核磁共振技术(Dimension-

al/Multidimensional Solution-State NMR)^[33]。

2.3.4 色谱质谱联用

高温热解气相色谱质谱^[34] (Py-GC-MS) 和高温热解场离子化质谱(Py-FI-MS) 都是通过高温加热释放能量,裂解 NOM 中的化学键,使之断裂后进行主要成分的热解气相色谱在线分析,从而用来进行 NOM 的官能团识别。热解气相色谱法多用于分子质量大、难挥发物质的分析,因此,对于分子质量较大的 NOM 而言是一种比较适用的分析手段。由于裂解碎片的组成和相对含量与被测高分子的结构密切相关,所以每种高分子的裂解色谱图都各有其特征,称为热裂解“指纹”色谱图,其定性分析可通过比较被测高分子和标准样品的热裂解指纹色谱图进行。

2.3.5 显微观测

透射电镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)作为更加直观的观测手段,能够进行 NOM 微观形貌结构的观测。由于透射电镜的精度相对较低,近年来,原子力显微成像技术被广泛用于结构生物学中,许多研究试图通过原子力显微观测技术来进一步考察腐殖质分子的真实结构和形貌。研究者一般都采用光滑的云母片作基底,进而将腐殖质分布于其上,采用显微镜的轻敲模式进行样品扫描,扫描过程中样品表面的高低起伏会产生反馈信号,进而生成样品的表面形貌图像。目前,有关 NOM 分子尺寸和分子构造依然存在许多不一致的地方,据报道^[35],腐殖质的分子半径从不到 1 nm 到十几 nm 不等,分子构型存在球状、环状、锥形、海绵状和穿孔片状等结构。

3 展望

水环境中广泛存在 NOM,由于其自身引发的诸多水环境问题,使其复杂的结构和物化特性受到越来越多的关注。目前,除常规分析手段之外,光谱、色谱、质谱、核磁共振、显微观测等多项技术已被应用到 NOM 的特性分析上来。随着仪器开发和检测技术的提高,更多未被了解的 NOM 的性质将会逐渐显现。结合 NOM 的分离和分析技术,在充分了解 NOM 的组成和性质的基础上,开展实际水环境体系中微量有机和无机污染物的迁移转化规律方面的研究,将使突发性污染应对和污染状况估计成为可能,并能够更加全面地了解污染治理的彻底性。

参考文献

[1] Aiken G, Cotsaris E. Soil and hydrology: Their effect on NOM[J]. J

- AWWA, 1995, 87(1): 36 - 45.
- [2] Grieve I C. Concentrations and annual loading of dissolved organic matter in a small moorland stream[J]. *Freshwater Biol*, 1984, 14(2): 533 - 537.
- [3] 傅平青, 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.
- [4] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, *et al.* Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. *Envir Sci Technol*, 1986, 20(5): 502 - 508.
- [5] Beck K C, Reuter J H, Perdue E M. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern united states [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38(3): 341 - 364.
- [6] Weber J H, Wilson S A. The isolation and characterization of fulvic acid and humic acid from river water[J]. *Wat Res*, 1975, 9(12): 1079 - 1084.
- [7] Thurman E M, Malcom R L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. *Envir Sci Technol*, 1981, 15(4): 463 - 466.
- [8] Miles C J, Tuschall J R, Brezonik P L. Isolation of aquatic humus with diethylaminoethyl cellulose[J]. *Analyt Chem*, 1983, 55(2): 410 - 411.
- [9] Kwak J C T, Nelson R W P, Gamble D S. Ultrafiltration of fulvic and humic acids, a comparison of stirred cell and hollow fiber techniques [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41(7): 993 - 996.
- [10] Buffle J, Deladoey P, Haerdi W. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters[J]. *Analyt Chim Acta*, 1978, 101(2): 339 - 357.
- [11] Sun L, Perdue E M, McCarthy J F. Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters[J]. *Wat Res*, 1995, 29(6): 1471 - 1477.
- [12] Kitis M, Kilduff J E, Karanfil T. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products [J]. *Wat Res*, 2001, 35(9): 2225 - 2234.
- [13] Kilduff J E, Mattaraj S, Wigton A, *et al.* Effects of reverse osmosis isolation on reactivity of naturally occurring dissolved organic matter in physicochemical processes[J]. *Wat Res*, 2004, 38(4): 1026 - 1036.
- [14] 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]. *Wat Res*, 2002, 36(9): 2357 - 2371.
- [15] Leenheer J A, Croue J P. Aquatic organic matter[J]. *Envir Sci Technol*, 2003, 37(1): 19A - 26A.
- [16] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. *Envir Sci Technol*, 1981, 15(5): 578 - 587.
- [17] Marhaba T F, Van D, Lippincott R L. Rapid identification of dissolved organic matter fractions in water by spectral fluorescent signatures[J]. *Wat Res*, 2000, 34(14): 3543 - 3550.
- [18] Ma H, Allen H E, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J]. *Wat Res*, 2001, 35(4): 985 - 996.
- [19] Peuravuori J. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy[J]. *Wat Res*, 2002, 36: 4552 - 4562.
- [20] Goslan E H, Fearing D A, Banks J, *et al.* Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2002, 51(8): 475 - 482.
- [21] Lin C, Liu S, Hao O J. Effects of functional groups of humic substances on UF performance[J]. *Wat Res*, 2001, 35(10): 2395 - 2402.
- [22] Ephraim J H, Petterson C, Allard B. Correlations between acidity and molecular size distributions of an aquatic fulvic acid[J]. *Environmental International*, 1996, 22(5): 475 - 483.
- [23] Dilling J, Kaiser K. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry[J]. *Wat Res*, 2002, 36(20): 5037 - 5044.
- [24] Peuravuori J, Koivikko R, Pihlaja K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy[J]. *Wat Res*, 2002, 36(18): 4552 - 4562.
- [25] Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models[J]. *Envir Sci Technol*, 1995, 28(1): 38 - 46.
- [26] Amy G L, Collins M R, Kuo C J, *et al.* Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter[J]. *J AWWA*, 1987, 79(1): 43 - 49.
- [27] Gloor R, Leidner H, Wuhrmann K, *et al.* Exclusion chromatography with carbon detection: A tool for further characterization of dissolved organic carbon[J]. *Wat Res*, 1981, 15(4): 457 - 462.
- [28] O'Loughlin E, Chin Y. Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-pressure size exclusion chromatography[J]. *Wat Res*, 2001, 35(1): 333 - 338.
- [29] Nagao S, Matsunaga T, Suzuki Y, *et al.* Characteristics of humic substances in the Kuji River Waters as determined by high-performance size chromatography with fluorescence detection [J]. *Wat Res*, 2003, 37(17): 4159 - 4170.
- [30] Her N, Amy G, Foss D, *et al.* Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection [J]. *Envir Sci Technol*, 2002, 36(5): 1069 - 1076.
- [31] Namjesnik-Dejanovic K, Cabaniss S E. Reverse-phase HPLC method for measuring polarity distributions of natural organic matter[J]. *Envir Sci Technol*, 2004, 38(4): 1108 - 1114.
- [32] Wong S, Hanna J V, King S, *et al.* Fractionation of natural organic matter in drinking water and characterization by ¹³C cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy and size exclusion chromatography [J]. *Envir Sci Technol*, 2002, 36(16): 3497 - 3503.
- [33] Kaiser E, Simpson A J, Dria K J, *et al.* Solid-state and multidimensional solution-state NMR of solid phase extracted and ultrafiltered riverine dissolved organic matter[J]. *Envir Sci Technol*, 2003, 37(13): 2929 - 2935.
- [34] Abbt-Braun G, Frimmel F H, Schulten H R. Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Wat Res*, 1989, 23(12): 1579 - 1591.
- [35] Maurice P A. Applications of atomic-force microscopy in environmental colloid and surface chemistry[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 1996, 107: 57 - 75. ■