

海洋腐植质的研究

I. 用 GDX-102 吸附树脂分离海水腐植质*

纪明侯 曹文达 韩丽君

(中国科学院海洋研究所)

海水中除含有约 35 克/升无机盐外,还含有约 0.5—2.0 毫克碳/升的有机物质。其中主要为溶解有机物。已确认的溶解有机物主要为氨基酸、糖类、脂肪酸等。但这些只占总溶解有机物的 10% 左右^[19],而大约 90% 是未知的。据报道^[11],其中 60—80% 为腐植质。腐植质在海水中的浓度很低,约为 0.003—0.8 毫克/升^[15]。

大洋海水中的腐植质主要来源于浮游生物,近岸海水则又有大型底栖海藻的分泌物和陆地腐植质的混入。海水腐植质是一类含有芳香结构和多种活性较高的化学功能团的无定形大分子聚合物。它们对各种金属离子有较强的络合能力,直接影响到金属离子在海洋中的存在形式、浓度、平衡、沉降、迁移等。另外,海水中低分子量的腐植质对于浮游植物有促进生长的作用^[8,9]。由此可见,腐植质在海洋中不仅对金属离子和有机物的地球化学过程有重要作用,而且尚有重要的生态学意义。

人们对土壤和煤中腐植质性质的研究已有较长历史^[6,14],但对海水腐植质的研究,由于其含量低,分离困难,直至本世纪 50 年代初, Wilson 等^[20,4,5]才开始用活性碳吸附法从海水中分离腐植质。此法的缺点是腐植质在活性碳上能发生化学变性作用。其后 Moed^[7]和 Williams 等^[18]主张用无机吸附剂从水域中分离腐植质,但提取率较低。从 60 年代末开始, Sieburth 等^[12,15,16]使用有机吸附剂如:尼龙织物和粉末、聚苯乙烯系树脂 Amberlite XAD 等来提取海水腐植质,得到较高提取率。目前多使用 Amberlite XAD-2 从海水中分离腐植质。Stuermer 等^[17]就曾用此树脂从马尾藻海海水中进行过腐植质的实际分离试验。最近 Aiken 等^[2]还试验过用 XAD-7 和 XAD-8 从沼泽水和河水中分离腐植质。

为了在我国开展海洋腐植质的研究,我们从 1979 年首次比较研究了 5 种国产吸附树脂和美国产 Amberlite XAD-2 对海水腐植质的吸附效果。发觉国产 GDX-102 吸附树脂(非极性微孔聚苯乙烯系)比 XAD-2 的吸附率高得多。用此树脂研究了从海水分离腐植质的条件,并对分离出的海水富里酸 (FA) 进行了初步化学表征。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 727 号。

试验中有关生产厂无偿提供国产树脂;中国科学院化学研究所张德和与郑平两同志赠送风化煤腐植质,该所刘康德和卢世琳两同志分别协助测定灰分和凝胶电泳;中国科学院海洋研究所戴敏英同志协助作液相色谱多芳烃分析。作者在此一并表示衷心感谢。

本刊编辑部收到稿件日期: 1981 年 7 月 6 日。

一、实验材料与方法

1. 实验材料

(1) 吸附树脂: GDX-102——天津试剂二厂生产; Amberlite XAD-2——美国 Rohm & Hass 公司生产; 大孔 3502 与大孔 16——南开大学化工厂生产; DA-201 与 D-71018——天津制胶厂生产。

吸附树脂的前处理: 树脂先用乙腈在索氏萃取器中抽提数次, 再用苯洗涤数次^[1], 干燥后装柱, 先后用 3 倍体积的 0.5N NaOH 溶液和乙醇淋洗, 至淋洗液无明显紫外吸收。

(2) 将风化煤富里酸²⁾用 0.01N HCl 溶液配成浓度为 10 毫克/升的溶液。

2. 实验方法

(1) 海水腐植质的吸附与洗脱: 使海水先通过细孔泡沫塑料过滤, 然后加 HCl 酸化至 pH2, 以每分钟小于两倍树脂床体积的流速逆向通过吸附树脂柱。吸附后的树脂前后用 pH2 的 HCl 溶液和蒸馏水淋洗树脂至流出液无氯反应。然后用 5 倍树脂床体积的 1N NH₄OH 溶液洗脱海水腐植质, 用同体积的 95% 乙醇洗脱乙醇可溶物, 最后用 3 倍树脂床体积的乙醚洗脱乙醚可溶物。

(2) 腐植质的分级: 将 NH₄OH 洗脱液离心除去沉淀, 用旋转蒸发器在 <45°C 减压浓缩至约 20 毫升, 加 1N HCl 溶液调节至 pH 2, 生成的沉淀为腐植酸 (HA); 留在溶液中的为富里酸 (FA)。将腐植酸离心分离出来, 悬浮于少量 0.01N HCl 溶液中。对富里酸和腐植酸溶液分别进行冻干。乙醇洗脱液同上减压浓缩至小体积, 冻干, 得乙醇可溶物干品。乙醚可溶物经减压蒸发除去乙醚后, 移入 P₂O₅ 干燥器中干燥。因得率低, 加入少量苯溶解后, 保存于甲醇溶液中, 备作液相色谱分析。

(3) 树脂对腐植质的吸附率: 测定配制的风化煤腐植质溶液进入和流出吸附树脂时的紫外吸收值, 以确定各种树脂的吸附效率。

(4) 氨基酸与糖分别用 Hitachi 835-30 型氨基酸分析仪和苯酚-硫酸法^[3]测定。

(5) 元素分析: C, H, N 用 Carlo Erba 自动元素分析仪测定; O 用差减法求得; S 用硫酸钡法测定。

(6) 红外光谱: 用 KBr 压片法, 在 Unicam SP 1100 红外分光光度计上测定。

(7) 紫外吸收光谱: 用 751G 分光光度计测定。

(8) 分子量范围: 用聚丙烯酰胺凝胶电泳法^[4]测定。

(9) E₄/E₆ 比值: 样品加 0.05N NaHCO₃ 溶液溶解, 用 72 型分光光度计分别测定其在波长 465nm 和 665nm 的光密度, 并求其比值。

(10) 乙醚可溶物用 SY-01 型液相色谱仪鉴定, 所用固定相为 YWG-CH, 流动相为甲醇/水 (95/5)。

二、结果与讨论

1. 不同型号树脂对富里酸的吸附效果

1) 自风化煤提取的富里酸 (FA), 也有人习惯上称为“黄腐酸”。

取 1 升风化煤富里酸溶液,以每分钟 1 倍床体积的流速通过装有 8.3 cm^3 的吸附树脂柱(高: 直径=10:1),分别测定各吸附柱在半小时、1 小时和 2 小时后流出液的富里酸浓度,观察其吸附率的变化,结果见图 1。

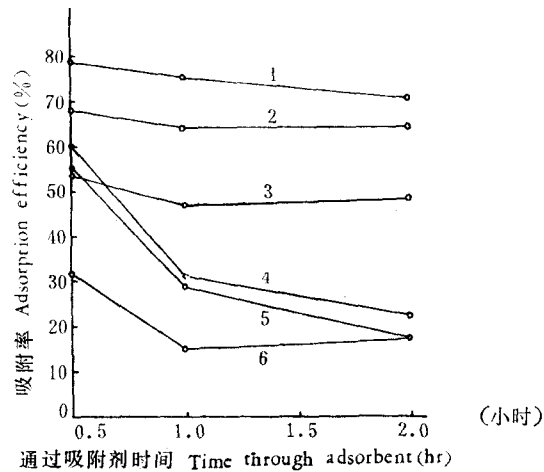


图 1 各种树脂对风化煤富里酸的吸附效率

Fig. 1 The adsorption efficiency of FA of weathered coal on various resins

1. GDX-102; 2. DA-201; 3. D-71018;
4. 大孔-16; 5. Amberlite XAD-2; 6. 大孔3502。

然后将通过富里酸后的各种吸附树脂用 $0.5N$ NaOH 溶液洗脱,试验其吸附率和洗脱率(表 1)。

表 1 各种树脂对风化煤富里酸(FA)的吸附回收率和洗脱率

Table 1 Adsorption and elution efficiencies of various resins for fulvic acid (FA) of weathered coal

1. 树脂	2. 通过树脂的 FA 总量 (mg)	3. 被树脂吸附的 FA 总量 (mg)	4. 吸附回收率 (%)	5. $0.5N$ NaOH 洗脱液中 FA 总量 (mg)	6. 洗脱率 (%)
GDX-102	10.1	7.17	71	6.3	88
DA-201	10.1	6.56	65	5.9	90
D-71018	10.1	5.25	52	4.2	80
7. 大孔 16	10.1	3.74	37	3.6	96
Amberlite XAD-2	8.38	3.10	37	2.6	84
7. 大孔 3502	10.1	2.52	25	2.7	>100*

* 洗脱率偏高可能是由于树脂不纯物所致。

High value may be due to the impurities of resin.

1. Type of resin; 2. Amount of FA through resin; 3. Amount of FA adsorbed by resin;
4. Adsorption recovery; 5. Amount of FA in $0.5 N$ NaOH effluent; 6. Elution efficiency;
7. Dakong.

从图 1 可以看出, GDX-102、DA-201 和 D-71018 3 种树脂对富里酸的吸附效率较好。大孔 16 和 XAD-2 树脂在半小时以前吸附率也较高,但随着富里酸在树脂上的着色前沿不断前移,吸附率逐渐明显下降,至 2 小时时吸附率仅为 20% 左右。

表 1 表明, 以上 6 种树脂所吸附的富里酸, 都很容易用 0.5N NaOH 溶液洗脱下来, 洗脱率均在 80% 以上。

2. GDX-102 树脂对海洋有机物的选择性吸附

GDX-102 树脂是一种非极性吸附剂, 对于疏水化合物能有效地吸附, 但对海水中一些亲水化合物如碳水化合物、氨基酸等是否也能吸附, 在应用到海水之前需要确定。为此, 配制了 1 升含 10 毫克葡萄糖的溶液和 1 升含天门冬氨酸 (Asp)、丙氨酸 (Ala) 和赖氨酸 (Lys) 各 10 毫克的氨基酸混合溶液, 各用 HCl 调节至 pH 2, 两份溶液分别加到每种吸附树脂柱 (8.0cm³) 中, 按吸附富里酸的相同条件 (见实验方法) 测定各自的吸附率, 结果如表 2 和表 3。

表 2 几种树脂对碳水化合物的吸附率

Table 2 Adsorption efficiency of some resins for sugar

1. 树脂	2. 通过树脂的葡萄糖总量 (mg)	3. 被树脂吸附的葡萄糖总量 (mg)	4. 吸附率 (%)
GDX-102	10	0.3	3
XAD-2	10	0.3	3
DA-201	10	0.8	8

1. Type of resin; 2. Amount of glucose through resin; 3. Amount of glucose adsorbed by resin; 4. Adsorption efficiency.

表 3 几种树脂对氨基酸的吸附率

Table 3 Adsorption efficiency of some resins for amino acids

1. 树脂	2. 氨基酸	3. 通过树脂的氨基酸总量 (mg)	4. 被树脂吸附的氨基酸总量 (mg)	5. 吸附率 (%)
GDX-102	A. 天门冬氨酸	10	0.13	1.3
	B. 丙氨酸	10	0	0
	C. 赖氨酸	10	0.08	0.8
XAD-2	A. 天门冬氨酸	10	0.27	2.7
	B. 丙氨酸	10	0.10	1.0
	C. 赖氨酸	10	0.20	2.0
DA-201	A. 天门冬氨酸	10	0.27	2.7
	B. 丙氨酸	10	0.10	1.0
	C. 赖氨酸	10	0.20	2.0

1. Type of resin; 2. Amino acid; 3. Amount of amino acid through resin; 4. Amount of amino acid adsorbed by resin; 5. Adsorption efficiency; A. Aspartic acid; B. Alanine; C. Lysine.

虽然 GDX-102 树脂对富里酸的吸附能力比 Amberlite XAD-2 高得多, 但对碳水化合物和氨基酸的吸附能力却很弱, 尤其对氨基酸的吸附率比 XAD-2 更低, 一般 < 3%。据 Stuermer 报道^[17] Amberlite 树脂对氨基酸和糖也基本上不吸附。

DA-201 树脂对富里酸的吸附能力也很强, 但它对碳水化合物和氨基酸的吸附率都比 GDX-102 偏高, 选择性稍差。

由此可见, GDX-102 树脂能有效地吸附海水中疏水性较强的有机化合物, 这样可用碱、乙醇、乙醚等洗脱剂使海水中不同有机物依序分离开来。

3. GDX-102 树脂对海水腐植质的提取效率

在比较了各种吸附树脂的吸附效率的基础上, 我们着重用 GDX-102 树脂进行了从青岛近岸太平角海水中分离腐植质和乙醇可溶物的试验, 同时用 Amberlite XAD-2 树脂作对照。结果如表 4。

表 4 GDX-102 吸附树脂对海水腐植质和乙醇可溶物的提取效率

Table 4 The extraction efficiency of GDX-102 resin for humic substances from seawater

1. 树脂	2. 树脂体积 (cm ³)	3. 通过树脂 的海水量 (kg)	4. 平均流速 (ml/min)	5. 提取日期	6. 腐植质		7. 乙醇可溶物	
					8. 提取量 (mg)	9. 平均量 (mg)	8. 提取量 (mg)	9. 平均量 (mg)
GDX-102	138.2	2480	144.5	80.6.11	478.4	472.1	289.6	300.7
				80.7.19	465.8		311.8	
Amberlite XAD-2	138.2	2480	95.7	80.7.1	227.0	210.4	234.3	245.4
				80.7.31	193.7		256.4	

1. Type of resin; 2. Volume of resin used; 3. Amount of seawater through resin; 4. Average flow rate; 5. Date of extraction; 6. Humic substances; 7. Ethanol-soluble matter; 8. Amount extracted; 9. Average amount.

GDX-102 树脂对海水腐植质的提取效果显著地优于 Amberlite XAD-2 树脂。在相同的树脂体积和通过等量海水时, GDX-102 树脂对腐植质的提取量为 XAD-2 树脂的 2.24 倍, 对乙醇可溶物的提取量为其 1.23 倍, 而且在相同的水位差 (1.5 米) 时流速比用 XAD-2 时快 1.5 倍。

Stuermer 等^[47]用 XAD-2 树脂从大西洋马尾藻海表层海水 2000 升中分离出腐植质 287 毫克, 乙醇可溶物 201 毫克。我们用 GDX-102 从 2000 升青岛近岸表层海水分离出的量分别为 381 毫克和 242 毫克。这表明近岸水中有机物质比大洋水中的含量要高, 同时也反映 GDX-102 比 XAD-2 的吸附率较高。

由以上几项吸附性能看, GDX-102 树脂是一种比较理想的高效吸附海水腐植质的吸附剂。

4. 海水腐植质和乙醇可溶物的初步化学表征

以实验方法(2)的步骤对海水腐植质进行了分级, 并对得到的 FA、HA 和乙醇可溶物进行了初步化学表征。

(1) 元素组成与 E_4/E_6 比值: 表 5 测定结果表明, 用 GDX-102 与 XAD-2 分离出的 FA 的元素分析值基本相同。青岛近岸海水的富里酸与 Stuermer 等^[46]从大西洋马尾藻海提取的富里酸的元素组成 (C 49.98%, H 6.76%, N 6.40%, S 0.46%, O 36.40%, C/H 为 7.39) 很相似。

与土壤的 FA^[13] 和海底沉积物的 FA^[11] 的元素组成相比较, 海水 FA 的 C 含量与土壤和沉积物的大致相似; H 含量比土壤的高, 在沉积物的含量范围内; N 含量比土壤和沉积物的都高; 而 O 含量却比土壤和沉积物的都低; S 含量一般比土壤的稍高。N 多表明氨基酸等含量高; O 少表明脂肪族多。

表 5 海水 FA 和乙醇可溶物的元素组成、灰分和 E_4/E_6 比值Table 5 Elementary composition, ash, E_4/E_6 ratios of FA and ethanol-soluble matter from seawater

1. 样品	2. 树脂型号	3. 元素 (%)					C/H	4. 灰分 (%)	E_4/E_6^*
		C	H	N	S	O			
FA	GDX-102	46.15	6.41	7.49	1.05	37.05	7.20	1.85	8.58
	XAD-2	46.92	6.45	7.65	0.96	35.77	7.27	2.25	9.44
A. 乙醇可溶物	GDX-102	55.56	7.06	4.73	1.18	29.52	7.87	1.95	7.24
	XAD-2	54.99	6.93	5.00	1.26	29.87	7.94	1.95	8.26

* E_4/E_6 比值系分别在 465nm 和 665nm 波长测得的光密度之比。

E_4/E_6 denoting a ratio of the extinctions measured at 465 mu and 665 mu, respectively.

1. Sample; 2. Resin; 3. Elementary composition; 4. Ash; A. Ethanol-soluble matter.

乙醇可溶物的 C 和 H 含量比富里酸高, 而 O 含量则比较低, 这与它在红外光谱图上有强烈的脂肪族 C—H (2900cm^{-1}) 吸收峰是一致的。FA 和乙醇可溶物的灰分一般都在 2% 左右。

E_4/E_6 比值通常用以表示腐植化程度, 即: E_4/E_6 比值低者, 腐植化程度和缩合程度高, 分子量也高。一般土壤 FA 的 E_4/E_6 为 6.0—8.5^[6,13], 海底沉积物的为 3.71—5.89^[10]。青岛近岸海水分离的 FA 为 8.58—9.44, 这表明分子量比沉积物和土壤 FA 都较低。

(2) 紫外吸收光谱: 海水富里酸和腐植酸的紫外吸收光谱是随着波长增加而光密度减少(图 2), 在波长 200nm 处吸收值最高, 与 Хайлов^[21] 所得结果一致。若腐植酸溶于 NaOH 溶液中, 则在 220nm 处即出现高值, 这是因 NaOH 溶液本身在该区域有较强吸收。

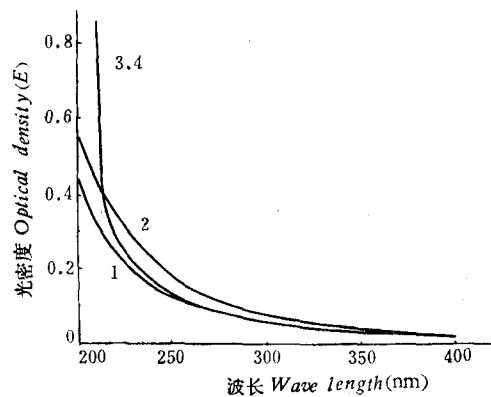


图 2 海水腐植酸(HA)和富里酸(FA)的紫外吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet absorption spectra of HA and FA from seawater

1. GDX-102 提取的 FA, 19.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ H_2O ;

2. XAD-2 提取的 FA, 22.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ H_2O ;

3. GDX-102 提取的 HA, 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 0.01 N NaOH;

4. XAD-2 提取的 HA, 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 0.01 N NaOH。

(3) 红外吸收光谱: 图 3 为海水富里酸、腐植酸和乙醇可溶物的红外吸收光谱图。谱图表明, 用 GDX-102 和 XAD-2 树脂分离的这些级分的谱图基本相似。各吸收带普遍较宽, 可能由于多个吸收带相互重叠所致。其中 1400cm^{-1} (为 COO^- , 脂肪族 C—H) 吸

收峰很强,表明这些腐植质和乙醇可溶物用 NH_4OH 溶液从吸附树脂上洗脱后,其中 COOH 转变成 COO^- 基,因而 1720cm^{-1} (COOH 的 $\text{C}=\text{O}$) 吸收峰不显得特别强,它与 1630cm^{-1} (芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 或氢缔合的醌基)吸收峰重叠成宽峰。富里酸在 3500 到 2500cm^{-1} 有较强的宽峰,其中 $2800-2500\text{cm}^{-1}$ 宽峰是氢键缔合 OH 的吸收,它和强的 1720cm^{-1} 峰相对应,表明富里酸含有大量羧基。另外,它的 3400cm^{-1} (氢键联接的醇羟基和酚羟基)吸收峰和 1630cm^{-1} 吸收峰都高于乙醇可溶物。腐植酸与富里酸的光谱图很相似,表明它们的化学结构相似,差别主要在于官能团含量^[13]和分子量的大小(见后)上。乙醇可溶物有明显的 2900cm^{-1} 吸收峰(脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩),这与其水溶性小是一致的。

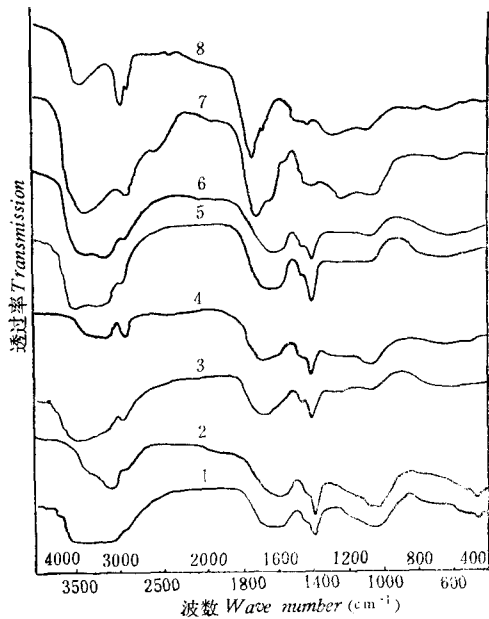


图3 海水腐植质和乙醇可溶物的红外光谱图
Fig. 3 Infrared absorption spectra of humic substances and ethanol-soluble matter from seawater

1. XAD-2 树脂提取的腐植酸铵;
2. GDX-102 树脂提取的腐植酸铵;
3. XAD-2 树脂提取的乙醇可溶物;
4. GDX-102 树脂提取的乙醇可溶物;
5. XAD-2 树脂提取的富里酸铵;
6. GDX-102 树脂提取的富里酸铵;
7. 用阳离子树脂除盐的富里酸;
8. 用盐酸处理后的乙醇可溶物。

将海水富里酸和乙醇可溶物用阳离子树脂以及盐酸处理,使其 COO^- 恢复到 COOH ,其红外光谱图与未处理前显示出明显差异,比较图 3 中 7, 8 与 3, 4, 5, 6, 可看出主要变化出现在 1720cm^{-1} 到 1630cm^{-1} 以及 1400cm^{-1} 到 1200cm^{-1} 区域。处理后, 1400cm^{-1} 吸收峰显著降低,但 1720cm^{-1} 和 1200cm^{-1} (为 COOH 中 OH 变形的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩)处吸收峰增大,而其它官能团的吸收峰也更加明显。

据上述结果可看出,乙醇可溶物的元素组成和红外光谱,都与富里酸有很大差异,并且因它不能被碱溶液洗脱,因此,可认为它是区别于 HA 和 FA 的、具有较多疏水部分的一类有机物质。

以 GDX-102 树脂从海水提取的富里酸与 Schnitzer^[13] 从土壤提取的富里酸进行比较,两者的红外光谱图(图 4)基本上是一致的。

(4) 凝胶电泳图谱: 海水富里酸和腐植酸的凝胶电泳图谱如图 5 所示。

富里酸在凝胶上分为 c, d 两条带, c 带颜色深, d 带较浅。腐植酸在凝胶上出现两条 b 带, c 带的位置也上移, d 带不明显。根据与已知平均分子量的腐植酸电泳图谱相比较,海水富里酸的分子量比较低,主要分布在 $400-700$ 之间 (c, d 带); 而海水腐植酸的

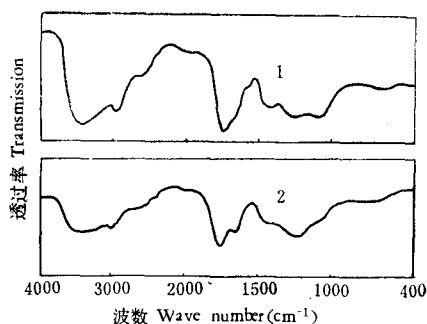


图4 海水富里酸和土壤富里酸的红外吸收光谱图

Fig. 4 Infrared absorption spectra of fulvic acids from seawater and soil

1. 海水富里酸;
2. 土壤富里酸。

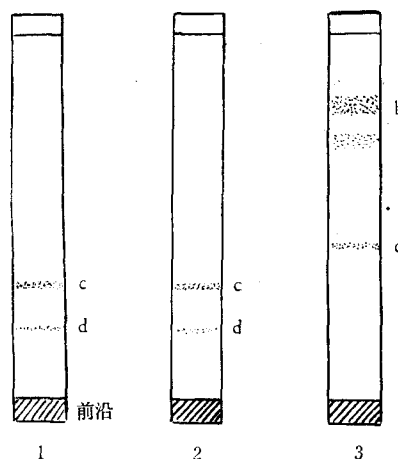


图5 海水富里酸和腐植酸的凝胶电泳图谱

Fig. 5 Gel electrophoresis patterns of FA and HA from seawater

1. GDX-102 提取的富里酸 (FA);
2. XAD-2 提取的富里酸 (FA);
3. 海水腐植酸 (HA)。

分子量则主要分布在 2000 左右 (b 带)。Stuermer 等^[16]测定的马尾藻海和沿岸海水的富里酸, 大部分也是低分子量部分 (<700), 与我们凝胶电泳所得结果一致。

海水中腐植酸的含量比富里酸少得多, 一般只占青岛近岸海水腐植质的 10% 以下。提取的腐植酸由于样品过少, 因此只作了几项表征, 关于它的化学性质和基本特征, 有待进一步研究。

5. 乙醚可溶物的鉴定

从乙醚可溶物的液相色谱图谱 (图 6) 可看出, 乙醚可溶物中含有多种 2 至 6 环的多环芳烃化合物。已鉴定出的有萘、菲、萤蒎、蒎、3, 4-苯并芘等, 以及其它六环芳烃 (因未作标准, 不能确定)。由此可见, GDX-102 吸附树脂对分离海水中人工有机污染物多环芳烃类也是较有效的吸附剂。

三、小 结

本文首次比较研究了 GDX-102 等 5 种国产树脂和 Amberlite XAD-2 树脂对分离海水腐植质的吸附效果。

1. GDX-102 比 Amberlite XAD-2 能有效地吸附疏水性有机物质, 而不吸附氨基酸和糖类。吸附后的树脂柱, 通入 NH_4OH 溶液可将腐植质洗脱下来, 加酸生成的沉淀为

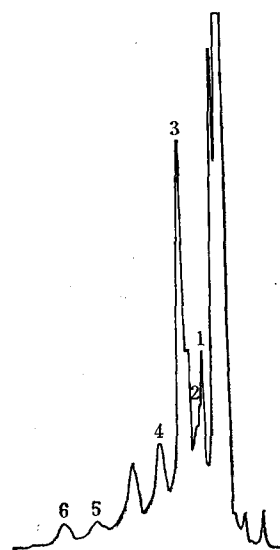


图6 乙醚可溶物的液相色谱图

Fig. 6 Liquid chromatogram of ether-soluble matter from seawater

1. 萘; 2. 菲; 3. 萤蒎;
4. 蒎; 5. 3, 4-苯并芘; 6. 六环芳烃类。

腐植酸(HA),溶液为富里酸(FA)。

2. 在相同条件下, GDX-102 树脂对海水腐植质的吸附量为 Amberlite XAD-2 树脂的 2.24 倍, 通水速度可快 1.5 倍, 是一种比较理想、高效的分离海水腐植质的吸附树脂。

3. 对 GDX-102 和 XAD-2 分离出的 FA 进行了元素组成、紫外吸收光谱、 E_4/E_6 、红外光谱和凝胶电泳等测定, 初步进行了化学表征, 并与土壤和沉积物的 FA 作了比较。

4. 经碱洗脱后的 GDX-102 树脂再先后以乙醇和乙醚洗脱, 得到了含有较多脂肪结构的乙醇可溶物和疏水性更强的乙醚可溶物。前者系区别于 FA, 且含有较多疏水部分的一类有机物质; 后者经液相色谱鉴定为多种多环芳烃类化合物, 表明 GDX-102 树脂对分离海水多环芳烃类也是较理想的吸附树脂。

参 考 文 献

- [1] 张德和、卢世琳, 1979。腐植酸在聚丙烯酰胺凝胶上的电泳。腐植酸化学学术讨论会论文集 90—97页。
- [2] Aiken, G. R., E. M. Thurman and R. L. Malcolm, 1979. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Anal. Chem.* 51 (11): 1799—1803.
- [3] Dubois, M., K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Ribers and F. Smith, 1974. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28: 350—356.
- [4] Jeffrey, L. M. and D. W. Hood, 1958. Organic matter in sea water: an evaluation of various methods for isolation. *J. Mar. Res.* 17: 247—271.
- [5] Johnston, R. 1955. Biologically active compounds in the sea. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 34: 185—195.
- [6] Kononova, M. M., 1966. Soil organic matter. 2nd ed. Pergamon Press, 544p.
- [7] Moed, J. R., 1971. Aluminum oxide as adsorbent for nature water-soluble yellow material. *Limnol. Oceanogr.* 16: 140—142.
- [8] Prakash, A., A. Jensen and M. A. Rashid, 1972. Humic substances and aquatic productivity. *Proc. Int. Meet. Humic Substances*, Nieuwersluis, pp. 259—268.
- [9] Prakash, A., M. A. Rashid, A. Jensen and D. V. Subba Rao, 1973. Influence of humic substances on the growth of marine phytoplankton: Diatoms. *Limnol. Oceanogr.* 18: 516—524.
- [10] Rashid, M. A., 1974. Humic compounds of sedimentary environment: Their chemical nature and geochemical significance. *Geol. Surv. Can.*, Paper 74—30, 123—132.
- [11] Rashid, M. A., 1975. The importance of organic compounds in geological oceanography. *Bedford Institute of Oceanography Ocean Science Reviews*, 1973/74: 43—51.
- [12] Riley, J. P. and D. Taylor, 1969. The analytical concentration of traces of dissolved organic materials from sea water with Amberlite XAD-1 resin. *Anal. Chim. Acta.* 46: 307—309.
- [13] Schnitzer, M. and S. V. Khan, 1972. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [14] Schnitzer, M., 1972. Chemical spectroscopic and thermal methods for the classification and characterization of humic substances. *Proc. Int. Meet. Humic Substances*, Nieuwersluis, pp. 293—308.
- [15] Sieburth, J. McN. and A. Jensen, 1968. Studies on algal substances in the sea. I. Gelbstoff (humic material) in terrestrial and marine waters. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2: 174—189.
- [16] Stuermer, D. H. and G. R. Harvey, 1974. Humic substances from seawater. *Nature* 250: 480—481.
- [17] ——— and ———, 1977. The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter from seawater. *Deep-Sea Res.* 24: 303—309.
- [18] Williams, P. M. and A. Zirino, 1964. Scavenging of dissolved organic matter from seawater with hydrated metal oxides. *Nature* 204: 462.
- [19] ———, 1971. The distribution and cycling of organic matter in the ocean. In: *Organic Compounds and the Aquatic Environments* (S. D. Faust and T. V. Hunter, eds), Marcel Dekker, New York, pp. 145—163.
- [20] Wilson, D. P. and F. A. J. Armstrong, 1952. Further experiments on biological differences between natural sea water. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 31: 335—349.

- [21] Хайлов, К. М., 1962. Некоторые неизвестные органические вещества морской воды. *ДАН СССР* 147: 1200—1203.

STUDIES ON MARINE HUMIC SUBSTANCES I. ISOLATION OF HUMIC SUBSTANCES FROM SEA-WATER WITH AN EFFECTIVE ADSORBENT, GDX-102 ADSORPTION RESIN*

Ji Minghou Cao Wenda and Han Lijun

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The adsorption efficiencies of both GDX-102, a China-made adsorbent, and Amberlite XAD-2 for humic substances from seawater were comparatively investigated. Results obtained indicated that GDX-102 resin adsorbed the hydrophobic organic compounds more effectively than XAD-2 did, and both resins did not adsorb the hydrophilic organic compounds such as amino acids and sugars. After adsorption, the humic substances were eluted with 1N NH_4OH solution from the resin column, and then the ethanol-soluble and ether-soluble matters containing fatty structure and more hydrophobic organic compounds were eluted with ethanol and ether, successively.

Under the same conditions, the adsorption yield of humic substances from seawater by GDX-102 resin was 2.24 times higher and the flow rate through resin column was 1.5 times faster than that by Amberlite XAD-2. The authors, therefore, deem that GDX-102 resin is a more effective adsorption resin than Amberlite XAD-2 for humic substances from seawater.

The preliminary chemical characterization of fulvic and humic acids from sea-water obtained by both resins on elementary analysis, UV-absorption spectra, IR-absorption spectra and gel electrophoresis was carried out. The elementary composition and the distribution of molecular weight of FA isolated by the authors from seawater are essentially akin to those of FA from Sargassum Sea, characterized by Stuermer et al.^[16], but the IR-absorption spectra of FA accord with that of FA from soil by Schnitzer^[18].

The ethanol-soluble matters seem to be a group of organic matters differing from HA and FA in elementary composition and IR-absorption spectra, and containing more hydrophobic portions.

The liquid chromatograph of the ether-soluble matters shows the presence of a lot of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), mainly originating from fossil fuel by human activities. The GDX-102 resin might be used as a suitable adsorbent for PAH from seawater as well.

* Contribution No. 727 from the Institute of Oceanology, Academia sinica.