



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102247816 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110082551. 3

(22) 申请日 2011. 04. 01

(71) 申请人 中国科学院水生生物研究所

地址 430072 湖北省武汉市武昌区东湖南路
7 号

(72) 发明人 宋立荣 戴国飞 甘南琴 全昌云
张先正

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001

代理人 王敏锋

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料及制备方法

(57) 摘要

本发明公布了一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料及制备方法,它由微凝胶、硝酸铁、双蒸水一定比例组成,其步骤是:A、称取冷冻干燥后的微凝胶材料溶于水中,用适量 0. 2MNaOH 溶液调节整个溶液体系 pH 值 ;B、按照配比往 A 步骤中的溶液滴加离子络合同时不断地磁力搅拌溶液反应,溶液的 pH 控制在一定范围 ;C、pH 调节完毕后,继续搅拌反应,按配方反应得到的产物凝胶离子材料,配方合理,该材料具备快速,操作简单,非常适合大规模制备,高效去除微囊藻毒素功能,同时该材料可循环回收,价格低廉,在溶液中稳定性极高,对毒素的选择性较常规活性炭技术有着显著的提高,并且材料在体外细胞毒性检测时几乎不显示细胞毒性。

1. 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,它由下列原料配比组成:

原料	质量 / 体积
微凝胶	1- 3 mg
硝酸铁	0.3-1.1ml
双蒸水	3-10 ml ;

所述的微凝胶 ;其制备步骤是:

A、称取丙烯酸单体 1.0 g, 交联剂甲叉双丙烯酰胺 0.15 g 混合后加入 250 ml 的三口圆底烧瓶中并加 10mL 水溶解混合,反应体系置入 75°C 恒温油浴锅中;

B、称取十二烷基磺酸钠 0.053 g 加入体系中同时加入 100mL 水,装上回流管并开始通氮气排除里面的空气,排气 30min 后,称取引发剂过硫酸铵 0.1g 溶于 10mL 水中,用恒压漏斗在通氮搅拌反应条件下加入反应体系中;

C、上述(B)步骤完成以后,反应体系维持通氮加热搅拌约 22h,反应产物透析纯化 3 天后冷冻干燥待用。

2. 根据权利要求 1 所述的一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,其特征在于:

原料	质量 / 体积
微凝胶	1.2-2.4mg
硝酸铁	0.4-1.0ml
双蒸水	4-8ml。

3. 根据权利要求 1 所述的一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,其特征在于:

原料	质量 / 体积
微凝胶	1.3- 2mg
硝酸铁	0.6-0.9ml
双蒸水	4.5-7.8ml。

4. 根据权利要求 1 所述的一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,其特征在于:

原料	质量 / 体积
微凝胶	1.35-1.8mg
硝酸铁	0.7-0.85ml
双蒸水	5-7.5ml。

5. 根据权利要求 1 所述的一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,其特征在于:

原料	质量 / 体积
微凝胶	1.50mg
硝酸铁	0.75ml
双蒸水	7.0ml。

6. 权利要求 1 所述的一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料的制备方法,其步骤是:

A、称取冷冻干燥后的微凝胶材料溶于水中,用 50-75 μ L 0.2M NaOH 溶液调节整个溶液体系 pH 值至 7.5-8 之间;

B、按照配比往(A)步骤中的溶液滴加离子络合 0.3-1.1mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20g/L 同时不断地磁力搅拌溶液反应 55-65 分钟,溶液的 pH 范围控制在 2.7-3.0 之间;

C、pH 调节完毕后,继续搅拌反应 115-125 分钟,按配方反应得到的产物凝胶离子材料。

一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及富营养化水体中微囊藻毒素的去除技术领域,更具体涉及一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,同时还涉及一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料的制备方法,该材料适用于受蓝藻水华污染的自然水体中微囊藻毒素快速去除。

背景技术

[0002] 随着我国工业化的不断发展,水污染特别是水体富营养化的频率和范围都有显著的提高。蓝藻水华是水体富营养化的一个比较显著的特征,其对水体产生的破坏作用不仅在于感官上的不适,更大的威胁在于其释放的蓝藻毒素,特别是微囊藻毒素,对人体健康构成了极大的威胁。1996年巴西的一家医院因在医疗护理病人时不慎使用了微囊藻毒素污染过的水,结果造成了50人死亡的医疗事故。微囊藻毒素具有环状七肽的稳定结构,已经发现的毒素异构体有至少80种。

[0003] 目前已经报道的微囊藻毒素去除技术包括:活性炭吸附,氯气/臭氧/高锰酸钾等强氧化剂氧化,二氧化钛光催化降解,以及菌株生物降解技术等。这些方法都有各自的优点,但具体在应用过程中所取得的效果都是比较有限的。活性炭吸附技术应用较为广泛,但活性炭非常容易受水体中的杂质和有机物影响,从而大大降低其本身的吸附效率,在有些受污水体中,活性炭的性能相比于纯净水中的吸附毒素能力下降达到了80%-90%。氧化技术比如氯气消毒也较为常用,但氧化法的一个风险在于氧化产物可能具有新的生物生理毒性,特别对于各种带有苯环的氯代产物,溴代产物,其对我们的饮水健康具有比较大的威胁。而且氧化技术的效率普遍并不高,因为这些氧化技术都缺少选择性,在杂质的干扰作用下氧化剂会迅速地被消耗掉,从而可能导致目标氧化产物的氧化不完全而依然保持着部分毒性。菌株生物降解技术在大自然的毒素归趋降解中扮演了一个至关重要的关键角色,也是绿色环保低价水处理技术的一个理想选择,但在真正的水处理工艺中很难有大的应用,其主要原因在于生物降解作用需要比较长的时间,特别是细菌活化这个阶段存在着一个非常显著的滞后期。二氧化钛光降解技术以及其他一些新的技术目前受到各国研究的广泛关注,但这些技术还有许多地方尚需要研究清楚,特别是这些技术是否会带来二次产物的污染,以及这些技术的内在机理机制方面。

发明内容

[0004] 本发明目的在于克服传统工艺在处理微囊藻毒素中耗时长,选择性比较差,以及处理过程中带来的二次产物的毒性的不利影响,是在于提供了一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,配方合理,该材料具备快速,高效去除微囊藻毒素功能,同时该材料可循环回收,价格低廉,在溶液中稳定性极高,环境相容性较好,对毒素的选择性较常规活性炭技术有着显著的提高,受水体中的有机质影响也较常规方法小,并且材料在体外细胞毒性检测时几乎不显示细胞毒性。

[0005] 本发明的另一个目的是在于提供了一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料的制备方

法,方法简单,成本低廉,操作简单,非常适合大规模制备,为材料的大规模工业化应用提供了坚实良好的技术基础。

[0006] 为了达到上述的目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,它由下列原料配比组成:

[0008]

原料	质量/体积
微凝胶 (见下述合成方法)	1- 3 mg
硝酸铁 【Fe(NO₃)₃ · 9H₂O , 20g/L】	0. 3-1. 1ml
双蒸水	3-10 ml。

[0009] 所述的微凝胶,其制备步骤是:

[0010] 合成的配方和反应条件如下:

[0011] A、称取丙烯酸单体 (AAC) 1. 0g, 交联剂甲叉双丙烯酰胺 (BIS) 0. 15g 混合后加入 250ml 的三口圆底烧瓶中并加 10mL 水溶解混合, 反应体系 (圆底烧瓶) 置入 75℃ 恒温油浴锅中。

[0012] B、再称取十二烷基磺酸钠 (SDS) 0. 053g 加入体系中同时加入 100mL 水, 装上回流管并开始通氮气排除里面的空气。待排气约 30min 后, 称取引发剂过硫酸铵 (APS) 0. 1g 溶于 10mL 水中, 用恒压漏斗在通氮搅拌反应条件下缓慢加入反应体系中 (约 15-20 分钟时间加完, 不要一下全加入到体系中)。

[0013] C、上述 B 步骤完成以后, 呆反应体系稳定运行至少半小时, 方可无人值守继续维持通氮加热搅拌约 14-22h, 反应得到的产物用透析袋在纯净水中透析约 3 天, 中途平均每天须换水不下 6 次, 透析完成后凝胶产物以溶液形式保存。如果需要保存比较长的时间, 可将透析后的溶液装入冻存管中进行冷冻干燥后保存于干燥皿中。

[0014] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料, 它由下列原料配比组成 (较好范围):

[0015]

原料	质量/体积
微凝胶	1.2-2. 4mg
硝酸铁 【Fe(NO₃)₃ · 9H₂O , 20g/L】	0. 4-1. 0ml
双蒸水	4-8ml

[0016] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料, 它由下列原料配比组成 (优选范围)

[0017]

原料	质量/体积
微凝胶	1.3- 2mg
硝酸铁 【Fe(NO₃)₃ · 9H₂O , 20g/L】	0. 6-0. 9ml
双蒸水	4.5-7.8ml

[0018] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料, 它由下列原料配比组成 (优选值)

[0019]

原料	质量/体积
微凝胶	1.35-1.8mg
硝酸铁【 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20g/L】	0.7-0.85ml
双蒸水	5-7.5ml

[0020] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,它由下列原料配比组成:

[0021]

原料	质量/体积
微凝胶	1.50mg
硝酸铁【 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20g/L】	0.75ml
双蒸水	7.0ml。

[0022] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料的制备方法,其具体步骤是:

[0023] A、称取冷冻干燥后的微凝胶(1-3mg)材料溶于水中,用适量(50-75 μL)0.2M NaOH 溶液调节整个溶液体系 pH 值至 7.5-8 之间。

[0024] B、按照配比缓慢往 A 步骤中的溶液滴加离子络合 [0.3-1.1mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20g/L] 同时不断地磁力搅拌溶液反应 55-65 分钟,注意观察反应体系的 pH 变化,一般溶液的 pH 范围控制在 2.7-3.0 之间,如果 pH 不在此区间,注意用 0.1M HCl 和 0.2M NaOH 反复调节(一般 2 次即可)。

[0025] C、pH 调节完毕后,继续搅拌反应 115-125 分钟,按配方反应得到的产物凝胶离子材料(一种去除水体中微囊藻毒素的材料)。得到的产物凝胶离子材料可应用于实验室和天然水体实验中。

[0026] 在室内做毒素吸附实验测试时,申请人每次取 0.15mg(摇匀吸取十分之一体积制备反应液即可)胶量的反应产物于 2ml 棕色玻璃瓶中(根据初始加入的 1g 凝胶以及反应体系的体积来换算 0.16mg 凝胶的取所需要的取样体积),加入不同浓度的微囊藻毒素,在 3min,6min,9min,12min,30min,60min 的时间点取样,样品高速离心后取上清液 10 μL 在高效液相色谱上进行检测(在实际天然水应用中不需要高速离心,静置 0.5 到 1.5 小时即可),色谱的流动相为 60% 甲醇(体积比):40%(体积比)磷酸缓冲液(0.05M, pH = 3),检测波长 238nm. 在实际应用中微囊藻毒素浓度普遍较低的情况下,应该采用 Elisa 法检测微囊藻毒素的浓度。

[0027] 本发明与现有技术相比,具有以下优点和效果:

[0028] 1. 反应速度极快,去除时间极短,相同 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的毒素,使用本发明材料仅仅需要 6-12 分钟即可完全去除。但用传统方法比如活性炭吸附,则需要至少 16 个小时才能达到平衡。

[0029] 2. 选择性好,在纯净水和天然水中的差别不是很大。在野外太湖水中两者大概相差 0.5%,而同时用活性炭,两者则相差 15%-25%。

[0030] 3. 本材料可以用甲醇洗涤循环回收使用,从而大大节省了使用成本。

[0031] 4. 本材料循环回收使用 5 次以后,材料对毒素去除效率依然在 80% 以上。

附图说明

[0032] 图 1 为一种凝胶离子材料在纯水和太湖水中对毒素吸附效果示意图凝胶离子材料在纯水 (b) 和太湖水 (a) 中毒素去除动力学

[0033] 图 2 为一种凝胶离子材料在纯水和太湖水中对毒素吸附效果示意图传统活性炭在太湖水 (a) 和纯水 (b) 和中毒素去除动力学

具体实施方式

[0034] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,它由下列原料配比组成:

[0035]

原料	质量/体积
微凝胶	1.60mg

[0036]

硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 20g/L	0.73ml
双蒸水	6.0ml。

[0037] 所述的微凝胶,其制备步骤是:

[0038] 合成的配方和反应条件如下:A、称取丙烯酸单体 (AAC) 1.0g,交联剂甲叉双丙烯酰胺 (BIS) 0.15g 混合后加入 250ml 的三口圆底烧瓶中并加 10mL 水溶解混合,反应体系(圆底烧瓶) 置于 75℃ 恒温油浴锅中。B、再称取十二烷基磺酸钠 (SDS) 0.053g 加入体系中同时加入 100mL 水,装上回流管并开始通氮气排除里面的空气。待排气约 30min 后,称取引发剂过硫酸铵 (APS) 0.1g 溶于 10mL 水中,用恒压漏斗在通氮搅拌反应条件下缓慢加入反应体系中(约 15-20 分钟时间加完,不要一下全加入到体系中)。C、上述 B 步骤完成以后,反应体系稳定运行至少半小时,方可无人值守继续维持通氮加热搅拌约 14-22h,反应得到的产物用透析袋在纯净水中透析约 3 天,中途平均每天须换水不下 6 次,透析完成后凝胶产物以溶液形式保存。如果需要保存比较长的时间,可将透析后的溶液装入冻存管中进行冷冻干燥后保存于干燥皿中。

[0039] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料的制备方法,其具体步骤是:

[0040] A. 称取 1.6mg 冷冻干燥后的微凝胶材料溶于 6.0ml 水中,用 50 或 55 或 60 或 65 或 70 或 75 μL 0.2M NaOH 溶液调节整个溶液体系 pH 值至 7.5 或 7.6 或 7.8 或 8 之间。

[0041] B. 缓慢往 A 步骤的溶液中滴加滴加离子络合 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 同时不断地磁力搅拌溶液反应 55 或 57 或 59 或 61 或 63 或 65 分钟,注意观察反应体系的 pH 变化,一般溶液的 pH 范围控制在 2.7-3.0 之间,如果 pH 不在此区间,注意用 0.1M HCl 和 0.2M NaOH 反复调节 2 次。

[0042] C. pH 调节完毕后,继续搅拌反应 115 或 117 或 119 或 121 或 123 或 125 分钟,按配方反应得到的产物凝胶离子材料(一种去除水体中微囊藻毒素的材料),该材可应用于实验室和天然水体实验中。

[0043] 一种去除微囊藻毒素凝胶离子材料,它由下列原料配比组成:

[0044]	原料		
	微凝胶 (mg)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (20g/L) (ml)	双蒸水(ml)
实施例 2	1.2	0.4	4
实施例 3	1.3	0.6	4.5
实施例 4	1.35	0.7	5-
实施例 5	1.55	0.76	7.1
实施例 6	1.8	0.85	8.0
实施例 7	1.45	0.7	8.0
实施例 8	1.35	1.0	6.0
实施例 9	2.0	1.1	9

[0045]

[0046] 其制备步骤与实施例 1 相同。

[0047] 实验实例：在自然受污水体中新材料与传统粉末活性炭去除毒素的能力以及受水体杂质影响的对比

[0048] 选取凝胶离子材料（图 1）和粉末活性炭（图 2）的浓度均为 0.15mg/ml，加入的毒素浓度为 10 μg/ml 在超纯水和自然太湖水中，在摇床上摇匀，凝胶离子材料实验的取样时间和上面相同，活性炭的取样时间为 4h, 8h, 12h, 16h, 20h, 24h, 30h. 为了消除细菌降解因素的影响，天然水体实验前均加入 0.1% 的叠氮化钠。

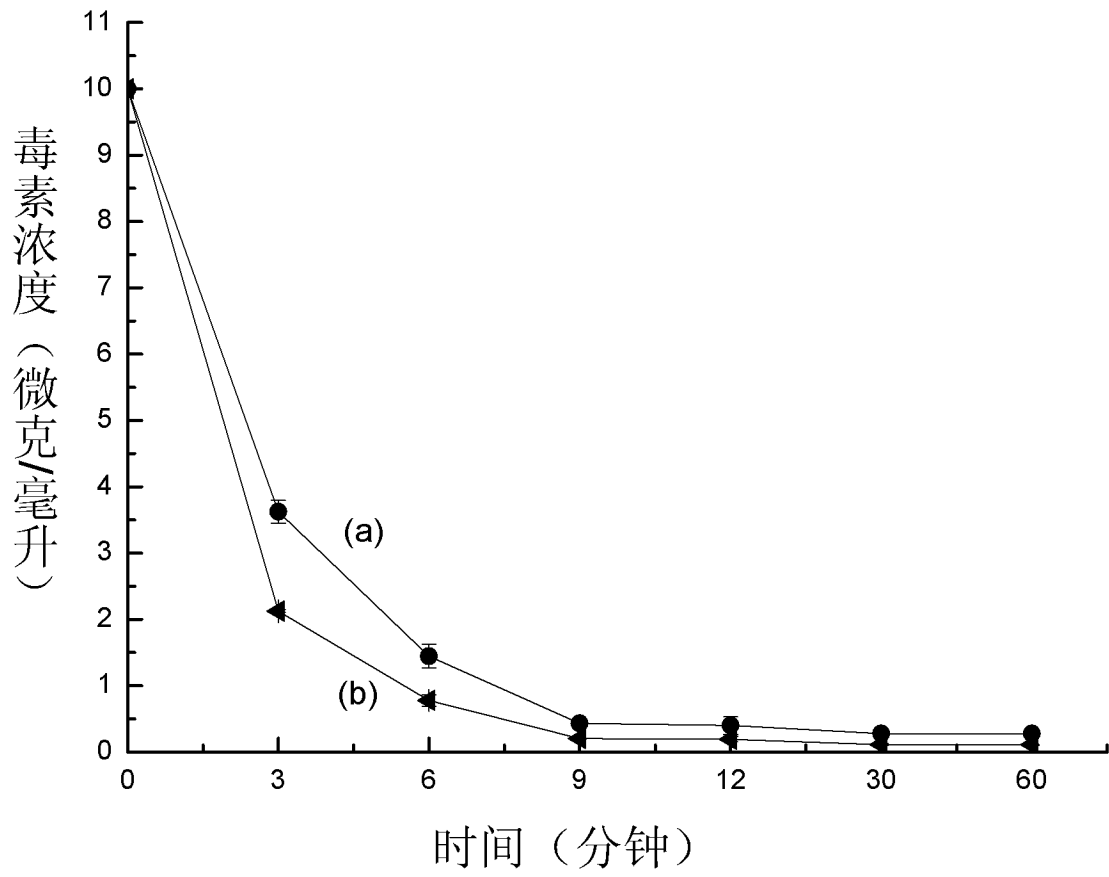


图 1

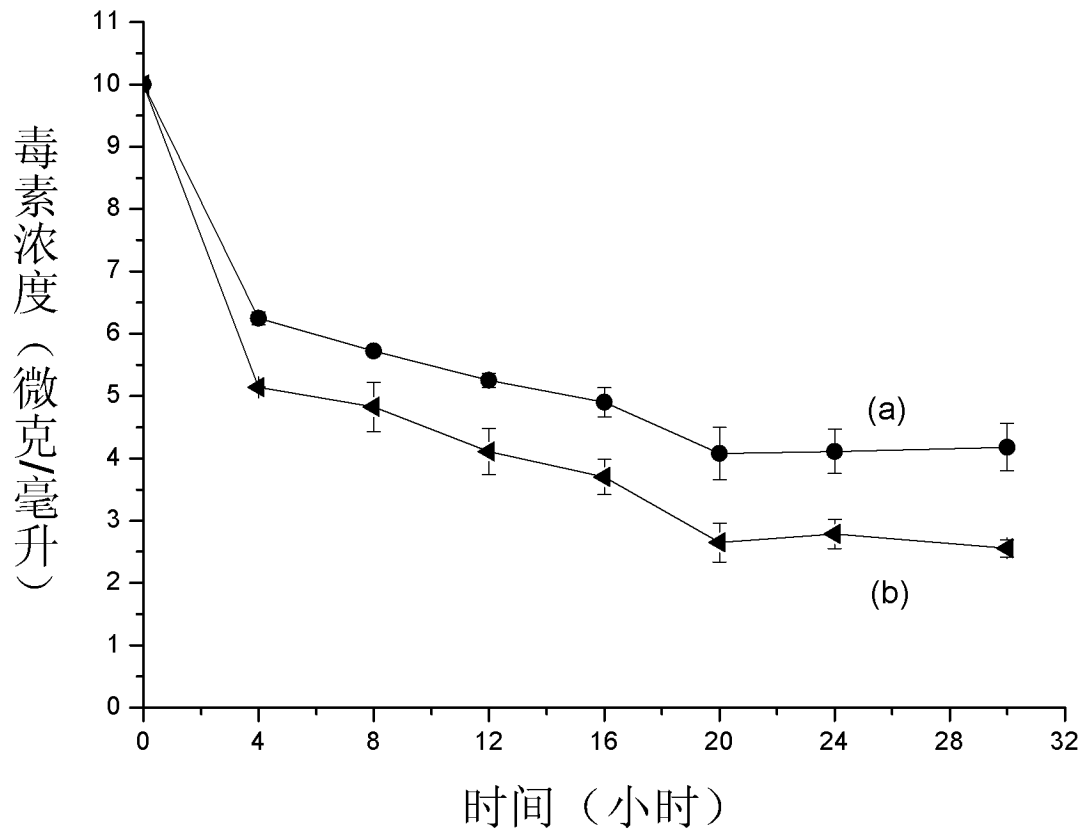


图 2