



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105347593 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510784386. 4

(22) 申请日 2015. 11. 16

(71) 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

(72) 发明人 李非里 金赞芳 贾建洪 方小满

(74) 专利代理机构 杭州赛科专利代理事务所

(普通合伙) 33230

代理人 尹建民

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

C02F 101/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

### (54) 发明名称

一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种淡水中溶解性有机质的提取与分离方法。常规在淡水中提取有机质的方法提取率低,且不能按照所需分子量进行提取和分离。本发明的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于该方法由过滤除杂、吸附分离、旋蒸浓缩、透析分级、冷冻干燥五个步骤组成。本发明方法吸附量大,上样速度快,洗脱率高,还从分子量大小的角度进行再分离,从而得到不同分子量范围的溶解性有机质。

1. 一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于该方法由过滤除杂、吸附分离、旋蒸浓缩、透析分级、冷冻干燥五个步骤组成。

2. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于先将淡水样品中的悬浮颗粒物用过滤的方法除去,然后在酸性条件下用大孔树脂进行吸附,再用碱液淋洗脱附收集,再对洗脱液进行旋蒸浓缩后用所需截留分子量的透析袋进行分级,最后冷冻干燥得到相应分子量的溶解性有机质。

3. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于所述的过滤除杂是将采集的淡水先用市售医用纱布过滤,除去较大型藻类以及悬浮物,然后用普通滤纸过滤,再分别用孔径为  $2.0-2.5\mu\text{m}$  和  $0.3-0.5\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤,得到过滤液。

4. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于所述的吸附分离步骤分吸附和脱附两个分步骤:(1) 吸附:将上述的过滤液加入盐酸至水样 pH 为 1.5-2.5,然后用大孔树脂进行吸附,吸附条件为:吸附方式为固定床吸附,吸附流速为 1-5BV/h,树脂柱高径比为 5-15;过滤液处理量为树脂体积的 5-15 倍;吸附温度为室温;过滤液吸附完成后用超纯水洗柱至柱内无氯离子残留,用  $\text{AgNO}_3$  溶液检验出柱水无沉淀产生为止;所述的盐酸为市售分析纯级盐酸;所述的大孔树脂为市售非极性吸附树脂,优选市售 XAD-4、XAD-7 或 XAD-8 大孔树脂的任一种;(2) 脱附:用浓度为 0.05-0.2mol/L 的氢氧化钠溶液进行脱附,脱附条件为:脱附方式为固定床吸附,吸附流速为 0.5-3BV/h,树脂柱高径比为 5-15;脱附液量为树脂体积的 10-20 倍;脱附温度为室温,收集脱附液。

5. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于所述的旋蒸浓缩是将上述得到的脱附液先用盐酸调节水样的 pH 至 6.0-7.5,然后在 10-40℃ 下进行旋蒸浓缩,浓缩至原脱附液的 0.2-0.6 倍得到浓缩液;所述的盐酸为市售分析纯级盐酸。

6. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于所述的透析分级是将上述得到的浓缩液根据分子量的分级要求装入透析袋中,浓缩液装入最大分子量的透析袋中,外面根据分级要求套相应分子量大小的透析袋,最后放在超纯水中,在 0-5℃ 下浸泡 2-4 周;所述的透析袋为市售标准 RC 膜透析袋。

7. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于所述的冷冻干燥步骤是将上述步骤中最外层透析袋外的液体,各级透析袋之间的液体,及最内层透析袋内的液体分别进行冷冻干燥,冷冻干燥温度为 -30℃ -0℃,压力为 30-600pa;干燥时间为 2-30 小时,得到不同分子量的溶解性有机质。

8. 如权利要求 1 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于所述的淡水包括:湖泊水、河流水、溪水、井水。

## 一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种淡水中溶解性有机质的提取与分离方法。

### 背景技术

[0002] 溶解性有机质 (DOM, dissolved organic matter) 广泛分布在水、土壤和沉积物中,由植物和动物的遗骸通过复杂的物理、化学和生物过程演化而来。DOM 对天然水体中重金属和有机污染物的有效性、毒性及其迁移特性等许多环境问题都有影响,也是饮用水氯化过程中生成消毒副产品的主要前驱物,湖泊中的 DOM 部分组分能对紫外线有吸收能力,影响光的渗透能力,可以对水体中的水生生物起到保护作用,DOM 还可以作为一些微生物的营养来源,特别是在水体环境中一些微生物不能利用大分子的有机质,只能是将 DOM 中的一些简单的小分子物质作为自身存在的碳源。

[0003] DOM 是一种非常复杂的包含一系列化学性质各异的化合物的混合物,分子量范围从几百至 100000,在其组成中,80% 是腐殖质物质,通常含有酚羟基、羧基、醇羟基、羰基等多种官能团,是水环境中重要的配位体和吸附载体,能与金属离子进行交换和络合,影响着重金属等迁移转化、生物有效性和最终归宿。

[0004] 一般情况下,DOM 由两部分组成:(1) 憎水性的腐殖质,按照其在水中溶解度的不同划分为富里酸 (FA)、胡敏酸 (HA) 和胡敏素 (HM);(2) 亲水性的非腐殖质。DOM 对生物生长、污染物毒性和生物有效性有重要的影响,对淡水中溶解性有机质进行提取分离,分离的 DOM 可以作为科学研究的标准物质,研究其组成、与水生生物的相互作用及不同分子量范围对污染物的生物有效性具有更意义。

[0005] DOM 提取分离常用的方法有真空干燥、化学沉淀、液相萃取、XAD 大孔树脂吸附、活性炭吸附、二乙胺基乙基纤维素吸附、膜分离法等。其中,XAD 大孔树脂吸附技术是国际腐殖质协会推荐使用的标准提取方法。但上述方法普遍存在溶解性有机质提取率低,且不能按照所需分子量进行提取和分离。

### 发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种能从溶解性有机质含量很低的淡水中大量富集与分离溶解性有机质的方法,即一种从淡水中富集分离溶解性有机质的方法。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于该方法由过滤除杂、吸附分离、旋蒸浓缩、透析分级、冷冻干燥五个步骤组成。

[0009] 所述的过滤除杂步骤,其特征在于该步骤由以下分步骤组成:将采集的淡水先用市售医用纱布过滤,除去较大型藻类以及悬浮物,然后用普通滤纸过滤,再分别用孔径为 2.0-2.5  $\mu\text{m}$  和 0.3-0.5  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤,得到过滤液。

[0010] 所述的吸附分离步骤,其特征在于该步骤分吸附和脱附两个分步骤:(1) 吸附:将上述的过滤液加入盐酸至水样 pH 为 1.5-2.5,然后用大孔树脂进行吸附,吸附条件为:吸

附方式为固定床吸附,吸附流速为 1-5BV/h,树脂柱高径比为 5-15;过滤液处理量为树脂体积的 1-5 倍;吸附温度为室温;过滤液吸附完成后用超纯水洗柱至柱内无氯离子残留,用 AgNO<sub>3</sub> 溶液检验出柱水无沉淀产生为止;所述的盐酸为市售分析纯级盐酸;所述的大孔树脂为市售非极性吸附树脂,优选市售 XAD-4、XAD-7 或 XAD-8 大孔树脂的任一种;(2) 脱附:用浓度为 0.05-0.2mol/L 的氢氧化钠溶液进行脱附,脱附条件为:脱附方式为固定床吸附,吸附流速为 0.5-3BV/h,树脂柱高径比为 5-15;脱附液量为树脂体积的 2-6 倍;脱附温度为室温,收集脱附液。

[0011] 所述的旋蒸浓缩步骤,其特征在于将上述得到的脱附液先用盐酸调节水样的 pH 至 6.0-7.5,然后在 10-40℃ 下进行旋蒸浓缩,浓缩至原脱附液的 0.2-0.6 倍得到浓缩液;所述的盐酸为市售分析纯级盐酸。

[0012] 所述的透析分级步骤,其特征在于将上述得到的浓缩液根据分子量的分级要求装入透析袋中,浓缩液装入最大分子量的透析袋中,外面根据分级要求套相应分子量大小的透析袋,最后放在超纯水中,在 0-5℃ 下浸泡 2-4 周;所述的透析袋为市售标准 RC 膜透析袋。

[0013] 所述的冷冻干燥步骤,其特征在于将上述步骤中最外层透析袋外的液体,各级透析袋之间的液体,及最内层透析袋内的液体分别进行冷冻干燥,冷冻干燥温度为 -30℃ -0℃,压力为 30-600pa;干燥时间为 2-30 小时,得到不同分子量的溶解性有机质。

[0014] 所述的一种淡水中溶解性有机质的提取分离方法,其特征在于,所述的淡水包括:湖泊水、河流水、溪水、井水。

[0015] 本发明方法吸附量大,上样速度快,洗脱率高,还从分子量大小的角度进行再分离,从而得到不同分子量范围的溶解性有机质。

## 具体实施方式

[0016] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:实施例 1

[0017] 取 20L 太湖水样,分别用医用纱布、普通滤纸、孔径为 2.0 μm 和 0.3 μm 的醋酸纤维滤膜过滤,最后用分析纯的稀盐酸调水样 pH 为 1.5,得到预处理液。

[0018] 取直径为 6.0 厘米的层析柱,装填 XAD-4 型大孔树脂,树脂高度为 30 厘米(高径比为 5),吸附温度为室温,吸附流速为 1BV/h,过滤液处理量达到 4239 毫升(过滤液处理量为树脂体积的 5 倍)后停止吸附。过滤液吸附完成后用超纯水洗柱至柱内无氯离子残留,用 AgNO<sub>3</sub> 溶液检验出柱水无沉淀产生为止。

[0019] 用浓度为 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液进行脱附,脱附流速为 0.5BV/h,脱附液收集达到 8478 毫升时停止脱附。

[0020] 将上述得到的脱附液先用盐酸调节水样的 pH 至 6.0,然后在 10℃ 下进行旋蒸浓缩,浓缩至浓缩液 1695.6 毫升,停止旋蒸浓缩,得到浓缩液。

[0021] 将上述得到的浓缩液放入孔径 1000Da 的市售标准 RC 膜透析袋内,外套孔径 500Da 的透析袋,扎口,将其浸泡在超纯水烧杯内,放在 0℃ 的冰箱中静置 2 周,收集 1000Da 袋内,500Da 和 1000Da 之间,以及烧杯内的液体,分别得到 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 三种不同分子量级别的溶解性有机质溶液。

[0022] 将上述步骤中得到不同分子量级别的溶解性有机质进行冷冻干燥,冷冻干燥温度为 $-30^{\circ}\text{C}$ ,压力为 $30\text{pa}$ ;干燥时间为2小时,分别得到1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>三种不同分子量级别的溶解性有机质固体,分别对应为分子量大于 $1000\text{Da}$ 的溶解性有机质 $0.2898\text{克}$ ,分子量在 $500\text{Da}$ 和 $1000\text{Da}$ 之间的溶解性有机质 $0.0446\text{克}$ ,分子量小于 $500\text{Da}$ 的溶解性有机质 $1.005\text{克}$ 。 $4239\text{毫升}$ 水样共得到 $1.3280\text{克}$ 溶解性有机质,提取率 $0.3133\text{克/升}$ 。

[0023] 实施例 2

[0024] 取 $20\text{L}$ 太湖水样,分别用医用纱布、普通滤纸、孔径为 $2.5\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤,最后用分析纯的稀盐酸调水样 $\text{pH}$ 为 $2.5$ ,得到预处理液。

[0025] 取直径为 $6.0\text{厘米}$ 的层析柱,装填 $\text{XAD-4}$ 型大孔树脂,树脂高度为 $90\text{厘米}$ (高径比为 $15$ ),吸附温度为室温,吸附流速为 $3\text{BV/h}$ ,过滤液处理量达到 $25434\text{毫升}$ (过滤液处理量为树脂体积的 $10\text{倍}$ )后停止吸附。过滤液吸附完成后用超纯水洗柱至柱内无氯离子残留,用 $\text{AgNO}_3$ 溶液检验出柱水无沉淀产生为止。

[0026] 用浓度为 $0.2\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液进行脱附,脱附流速为 $3\text{BV/h}$ ,脱附液收集达到 $50868\text{毫升}$ 时停止脱附。

[0027] 将上述得到的脱附液先用盐酸调节水样的 $\text{pH}$ 至 $7.5$ ,然后在 $40^{\circ}\text{C}$ 下进行旋蒸浓缩,浓缩至浓缩液 $30520.8\text{毫升}$ ,停止旋蒸浓缩,得到浓缩液。

[0028] 将上述得到的浓缩液放入孔径 $1000\text{Da}$ 的市售标准 $\text{RC}$ 膜透析袋内,外套孔径 $500\text{Da}$ 的透析袋,扎口,将其浸泡在超纯水烧杯内,放在 $0^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中静置2周,收集 $1000\text{Da}$ 袋内, $500\text{Da}$ 和 $1000\text{Da}$ 之间,以及烧杯内的液体,分别得到1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>三种不同分子量级别的溶解性有机质溶液。

[0029] 将上述步骤中得到不同分子量级别的溶解性有机质进行冷冻干燥,冷冻干燥温度为 $0^{\circ}\text{C}$ ,压力为 $600\text{pa}$ ;干燥时间为 $30\text{小时}$ ,分别得到1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>三种不同分子量级别的溶解性有机质固体,分别对应为分子量大于 $1000\text{Da}$ 的溶解性有机质 $1.4825\text{克}$ ,分子量在 $500\text{Da}$ 和 $1000\text{Da}$ 之间的溶解性有机质 $0.1990\text{克}$ ,分子量小于 $500\text{Da}$ 的溶解性有机质 $4.8625\text{克}$ 。 $25434\text{毫升}$ 水样共得到 $6.5440\text{克}$ 溶解性有机质,提取率 $0.2573\text{克/升}$ 。

[0030] 实施例 3

[0031] 取 $20\text{L}$ 太湖水样,分别用医用纱布、普通滤纸、孔径为 $2.5\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤,最后用分析纯的稀盐酸调水样 $\text{pH}$ 为 $2.0$ ,得到预处理液。

[0032] 取直径为 $6.0\text{厘米}$ 的层析柱,装填 $\text{XAD-4}$ 型大孔树脂,树脂高度为 $60\text{厘米}$ (高径比为 $10$ ),吸附温度为室温,吸附流速为 $5\text{BV/h}$ ,过滤液处理量达到 $25434\text{毫升}$ (过滤液处理量为树脂体积的 $15\text{倍}$ )后停止吸附。过滤液吸附完成后用超纯水洗柱至柱内无氯离子残留,用 $\text{AgNO}_3$ 溶液检验出柱水无沉淀产生为止。

[0033] 用浓度为 $0.1\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液进行脱附,脱附流速为 $3\text{BV/h}$ ,脱附液收集达到 $25434\text{毫升}$ 时停止脱附。

[0034] 将上述得到的脱附液先用盐酸调节水样的 $\text{pH}$ 至 $7.5$ ,然后在 $40^{\circ}\text{C}$ 下进行旋蒸浓缩,浓缩至浓缩液 $10173.6\text{毫升}$ ,停止旋蒸浓缩,得到浓缩液。

[0035] 将上述得到的浓缩液放入孔径 $1000\text{Da}$ 的市售标准 $\text{RC}$ 膜透析袋内,外套孔径 $500\text{Da}$ 的透析袋,扎口,将其浸泡在超纯水烧杯内,放在 $5^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中静置4周,收集 $1000\text{Da}$ 袋内, $500\text{Da}$ 和 $1000\text{Da}$ 之间,以及烧杯内的液体,分别得到1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>三种不同分子量级别的溶解性

有机质溶液。

[0036] 将上述步骤中得到不同分子量级别的溶解性有机质进行冷冻干燥,冷冻干燥温度为 $-15^{\circ}\text{C}$ ,压力为90pa;干燥时间为10小时,分别得到1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>三种不同分子量级别的溶解性有机质固体,分别对应为分子量大于1000Da的溶解性有机质0.6410克,分子量在500Da和1000Da之间的溶解性有机质0.1205克,分子量小于500Da的溶解性有机质5.3710克。25434毫升水样共得到6.1325克溶解性有机质,提取率0.2411克/升。

[0037] 对比例1

[0038] 按照文献环境科学2005年第26卷第5期《松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征》方案对同样的5000毫升太湖水样进行提取分离,得到溶解性有机质0.7126克,提取率0.1443克/升。