[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1109028A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94105366.0

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1995 年 9 月 27 日

C02F 1/28

[22]申请日 94.4.28

[30]优先权

[32]93.5.3 [33]US[31]056,513

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 W·H·伯列德雷 S·G·马劳道

R·J·胡格特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 杜京英

C02F 1/56

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 沉淀物中毒性疏水有机物的螯合

[57]摘要

本发明公开了一种螯合地面水沉淀物中毒性疏水有机物的方法，这包括将沉淀物用含碳吸附剂处理，该吸附剂在有碳固定片段如磺酸基团存在下部分热解大孔合成聚合物颗粒制成。在本发明的实施方案中处理后让吸附剂与沉淀物保持接触。

权 利 要 求 书

1．螯合被疏水有机物污染的地面水沉淀物中的疏水有机物的方法，其包括将此沉淀物与部分热解的含至少85%(重量)的碳并且碳—氢原子比为约1.5：1到约20：1的含碳吸附剂颗粒接触，并让沉淀物与吸附剂颗粒保持接触。

2.权利要求1的方法，其中存在的有机物为每公斤沉淀物约10ng到约20g。

3.权利要求1的方法，其中存在的有机物为每公斤沉淀物约1μg到约10g。

4.权利要求1的方法，其中存在的有机物为每公斤沉淀物约10μg到约3g。

5.权利要求1的方法，其中存在的吸附剂颗粒为每公斤沉淀物约1g到约200g。

6.权利要求1的方法，其中存在的吸附剂颗粒为每公斤沉淀物约5g到约100g。

7.权利要求1的方法，其中存在的吸附剂颗粒为每公斤沉淀物约10g到约50g。

说　　明　　书

沉淀物中毒性疏水有机物的螯合

本发明涉及用含碳吸附剂螯合疏水有机物质，特别是用衍生自多孔合成聚合物的吸附剂螯合地面水沉淀物中的毒性疏水有机物质。

向地面水中排放污染物已造成对生活在这些水中的生物和食用这些生物的高等生物包括人类的长期毒性问题。疏水有机污染物倾向于停留在这些水底的沉淀物中，并长时间保留在其中；因为它们的疏水特性和它们位于沉淀物孔中水中，所以它们不易被自然水流带走。结果，寄居在沉淀物中的生物暴露于这些污染物下，将污染物吸收到它们的系统中并转移到食用这些水底寄居者的高级生物中。

对制订规章的当局特别重要的沉淀物污染物为多环芳烃如萘、二氢苊、菲、蒽和荧蒽及杀虫剂如狄氏剂(*dieldrin*)和 *endrin*(1,2,3,4,10,10—六氯—6,7—环氧—1,4,4*a*,5,6,7,8,8*a*—八氢—1,4—内—内—5,8—二甲桥萘)。除作为毒性物质本身外，这些污染物还用作沉淀物污染的通用指标。

现有的清除或吸附沉淀物中污染物的方法集中在用挖掘方法、

通过如用清洁沉淀物覆盖现场以收没污染沉淀物、或用如活性炭吸附剂处理的方法清除污染物。挖掘方法产生大量体积污染泥土，这样造成如果处置的问题，覆盖造成这样的问题：保证即使侵蚀或可能的触及水底的人类活动时也能保持收没状态，并要保证污染物不会通过扩散或其它途径重新进入水中或清洁的沉淀物中。炭必须首先与污染物接触，然后从地面水体中去除，以避免污染物从炭上缓慢地释放出来。广泛扩散炭使其易于与污染物接触，但使炭的去除复杂化，而含有易去除的炭又影响其与污染物的接触。吸附污染物后去除吸附剂的方法由 *Dawson* 等在美国专利 *No.* 4，134，831 中公开；这些方法包括将吸附剂固定在可被磁吸引的多孔袋中，或在吸附剂本质上添加可被磁吸引的材料如铁或磁性氧化铁。在两种情况中，吸附剂都将被分散到沉淀物上，然后通过沉淀物上方的一磁铁的吸引回收，将吸附剂或吸附剂袋收集起来。如果能使吸附剂与沉淀物接触而不必更多的努力去回收它们的话，这两种情况存在明显的优势。

我们发现一种整合地面水中被疏水有机物污染的沉淀物中的疏水有机物的方法，它包括将沉淀物与部分热解的含碳吸附剂颗粒接触，吸附剂颗粒有至少 85%（重量）的碳且碳—氢原子比在约 1.5：1 到 20：1 之间，并使沉淀物保持与吸附剂接触。

图 1 表示从 *York* 河沉淀物（不含污染的 *Elizabeth* 河沉淀物和不含吸附剂）中分出的孔中水的“对照”样品的气相色谱图。

图 2 表示从 *York* 河沉淀物〔不含污染的 *Elizabeth* 河沉淀物但

含有2%(重量)的吸附剂C(在实施例4中描述)]中分出的孔中水的气相色谱图。

图3表示从*York*河沉淀物(不含污染的*Elizabeth*河沉淀物，但含有2%(重量)的*Filtrasorb*400活性炭)中分出的孔中水的气相色谱图。

图4表示从*York*河沉淀物(含3%的污染的*Elizabeth*河沉淀物，但不含吸附剂)中分出的孔中水的"对照"样品的气相色谱图。

图5表示从*York*河沉淀物(含3%的污染的*Elizabeth*河沉淀物，但含有2%(重量)的吸附剂 C)中分出的孔中水的气相色谱图。

图6表示从*York*河沉淀物(含3%的污染的*Elizabeth*河沉淀物，但含有2%(重量)*Filtrasorb*400活性炭)中分出的孔中水的气相色谱图。

图7表示从*York*河沉淀物(含10%的污染的*Elizabeth*河沉淀物，但不含附吸剂)中分出的孔的水的"对照"样品的气相色谱图。

图8表示从*York*河沉淀物(含10%的污染的*Elizabeth*河沉淀物，但含有2%(重量)的 吸附剂C)中分出的孔中水的气相色谱图。

图9表示从*York*河沉淀物(含30%的污染的*Elizabeth*河沉淀物，但不含吸附剂)中分出的孔中水"对照"样品的气相色谱图。

图10表示从*York*河沉淀物(含30%的污染的*Elizabeth*河沉

淀物，但含2%(重量)的　吸附剂C)中分出的孔中水的气相色谱图。

图11表示从100%的污染的*Elizabeth*河沉淀物(不含吸附剂)中分出的孔中水"对照"样品的气相色谱图。

图13表示从100%的污染*Elizabeth*河沉淀物(含2%(重量)的吸附剂C)中分出的孔中水的气相色谱图。

图14表示从100%的污染*Elizabeth*河沉淀物(含2%(重量)的*Filtrasorb*400活性炭)中分出的孔中水的气相色谱图。

本发明方法中有用的吸附剂为部分热解的含碳吸附剂颗粒，其中至少含碳85%(重量)且碳一氢原子比在约1.5：1到20：1之间。优选吸附剂为那些衍生自多孔合成聚合物的吸附剂，更优选那些其中固定碳的片段为一个或多个磺酸基团或其盐的吸附剂。

在本发明的方法中有用的吸附剂可通过本领域技术人员已知的方法制备，如*Neely*在美国专利*No.* 4,040,990中或*Maroldo*等在美国专利*No.* 4,839,331中描述的方法。这些方法涉及合成共聚物颗粒的部分热解，直到它们含有至少85%(重量)的碳且碳一氢原子比例在15：1到20：1之间。优选的吸附剂为那些由含平均临界直径为约50到约100,000埃的中孔和大孔的大孔共聚物颗粒制得的吸附剂，吸附剂本质的孔径分布多样化，有平均临界直径为约50到约100,000埃的中孔和大孔。

可通过任何方便的技术使吸附剂与沉淀物接触，包括比较简单

的技术如将吸附剂撒播在水面上，让其停留在沉淀物上，其在此吸附和螯合疏水有机物，让吸附剂保留在沉淀物中，由地面水运动产生的自然搅动帮助其与更多的有机物接触。本发明比活性炭和其它现有技术的吸附剂的一个特别的优点在于，本发明的吸附剂吸附有机物完全，不会重新释放入沉淀物中。这样就不必在吸附有机物后回收吸附剂。有机物处于被吸附状态时，阻止其与寄居于沉淀物或与沉淀物接触的生物接触，这样阻止了毒性物质转入食物链。

使吸附剂与沉淀物接触的其它技术在特别情形下是优选的，如机械或水 力搅拌沉淀物使其与吸附剂接触。这样的混合技术对如池塘、湖和其它此较平静的水体来说特别优选。在其它情形下，优选使吸附剂颗粒简单地停留在沉淀物上，并形成一个任何疏水有机物进入地面水以前必须通过的保护层。在此情形下，对来自地面水的后成沉淀物来说，优选覆盖一层吸附剂，进一步减少疏水有机物与生活在地面水中或饮用地面水的生物接触的可能性。

这里所用术语“ 地面水”指那些暴露在地球表面的自然水，如溪流、河、池塘、湖、港湾和海湾，无论流动的或静止的，并包括海水、含盐水和淡水。

易于被吸附剂吸附的物质为疏水有机物，特别是如多核芳烃和卤代烃等毒性有机物。可有益地用本发明的方法处理的沉淀物污染水平为从每公斤(kg)沉淀 10ng 到约 20g 疏水有机物，优选约 1μg 到约 10g 每 kg，更优选约 10μg 到约 3g 每 kg。螯合疏水有机物有用的

吸附剂量为约1—200g/kg沉淀物，优选约5—100g/kg，更优选约10—50g/kg。这种处理水平优选基于吸附剂将要接触的沉淀物的估计重量。

如从下列实施例中看到的那样，在水生物存在时，通过用本发明的吸附剂与污染的沉淀物接触，并让吸附剂与沉淀物保持接触，从节肢动物到鱼的各种水生动物的存活率大大提高。

在下列实施例中及通篇说明书中，所有百分比和比例都是重量比，除非另有说明；所有使用的试剂都是优质商品质量，除非另有说明。

下列实施例目的在于说明本发明，不作为对本发明的限定，除非权利要求书中限定。

在下列实施例中，污染沉淀物得自弗吉尼亚东南的 *Elizabeth* 河中一处被多核烃严重污染的地点，主要被新近或多日的木馏油污染。在此沉淀物中的污染水平高达 15g/kg 沉淀物，一般超过 10g/kg。得自东弗吉尼亚 *York* 河的清洁流域的沉淀物用作稀释剂，在这些实施例中稀释 *Elizabeth* 河沉淀物。*York* 河的取样地点未知被 *anthropogenic* 烃污染。

实施例 1

本实施例说明本发明的吸附剂对多核烃的螯合作用，由含此多核烃的沉淀物区的鱼的存活率增高作为证据。

在本实施例中使用的吸附剂为按照美国专利 No. 4,040,990 中

描述的步骤制备的本发明含碳吸附剂，其由平均粒度为150—300μm的多磺酸化苯乙烯—18.5%二乙烯苯大孔共聚物制得，将其在氮气氛中500℃下部分热解20分钟，然后再在氮气氛中800℃下部分热解20分钟。将该吸附剂称为吸附剂*A*。

将来自*Elizabeth*河的沉淀物放在六个养鱼缸中：在两个养鱼缸中不稀释沉淀物，两个养鱼缸中沉淀物用*York*河沉淀物稀释到30%，两个养鱼缸中沉淀物用*York*河沉淀物稀释到10%。将吸附剂混合到每对养鱼缸中的一个的沉淀物中，达到每100g沉淀物2g吸附剂的水平。用过滤的*York*河水在每个养鱼缸中循环。将10条*mummichogs*（*Fundulus heteroclitus*）放在每个养鱼缸中，每天喂养、观察三周的存活率。本实例的结果示于下表*I*中：表中"*ER*"表示*Elizabeth*河。应该注意到有100% *Elizabeth*河沉淀而无吸附剂的养鱼缸中的鱼在14天之内全部死亡，而有100% *Elizabeth*河沉淀物并有2%吸附剂存在的养鱼缸中的鱼三周的存活率为15%。

表*I*

有及无吸附剂时鱼在污染的沉淀物上的存活率

%*ER*沉淀物	10	30	100
无吸附剂	100%	15%	0%
含2%吸附剂*A*	100%	75%	15%

实施例2

本实施例说明本发明的吸附剂长时间地暴露于被多核烃污染的沉淀物时，结果是继续吸附该烃，而非重新释放，这可通过鱼的存活率更高来证明。

实施例1的养鱼缸中充入水并不放鱼保持18周。这段时间结束后，重新建立过滤的 *York* 河水循环。河水流一周后，每个养鱼缸中放入5条 *mummichogs*，每天喂养，观察53天的存活率。这段暴露时间后，将存活的鱼处死并解剖进行组织病理学检查。

倾去每个养鱼缸中的上清水，10,000g下离心沉淀物，以从沉淀物中分离孔中水。分离出的孔中水用二氯甲烷萃取。用大小排除（*size—exclusion*）色谱分部，用火焰电离检测器进行高分辨气相色谱分析。

存活率研究的结果示于下表Ⅱ中。100%的 *Elizabeth* 河沉淀物上唯一存活的鱼有数种形式的肝损伤，这在任何其它实验鱼中都不存在，但在 *Elizabeth* 河中取污染沉淀物的地点的野生 *mummichogs* 中都很常见。孔中水中的芳烃的色谱检测表明吸附剂与沉淀物混合时，烃的数目和量都明显减少。

表Ⅱ

有吸无吸附剂时鱼在污染的沉淀物上的存活率

%ER 沉淀物	10	30	100
无吸附剂	100%	100%	20%
含2%吸附剂 A	100%	100%	100%

实施例 3

本实施例说明本发明的吸附剂对多核烃的螯合作用，这通过在含多核烃的沉淀物上的鱼和牡蛎的存活率增高来证明。

用从大致相同的地点收集的新鲜沉淀物重新建立实施例 1 的养鱼缸，还有一对仅含 *York* 河沉淀物而不加入 *Elizabeth* 河沉淀物的鱼缸。所用吸附剂与实施例 1 和 2 中所用的相似，但其粒颗范围为 300 到 850*μm*。此吸附剂被称为吸附剂 *B*。

再向每个养鱼缸中加入 10 条 *mummichogs*，每天喂养并观察 19 天的存活率。在前 12 天，含有吸附剂 *B* 的沉淀上的鱼表现明显的存活优势，尽管在 19 天实验期末这种优势已微弱（在有吸附剂 *B* 的 30%和 100%的 *ER* 沉淀物上的鱼存活率为 20%和 10%，而无吸附剂的相同浓度 *ER* 沉淀物上鱼的存活率为 10%和 0%）。在 19 天末，从养鱼缸中取出存活的 *mummichogs*，然后使用未过滤的 *York* 河水在养鱼缸中循环。在每个含 100% *Elizabeth* 河沉淀物的养鱼缸中将 5 只牡蛎（*Crassostrea virginica*）放入沉淀物上的倒置的小水桶中。五天后，将每个养鱼缸中的牡蛎组织分别集中起来在无水硫酸钠和硅胶沉淀上干燥，然后用二氯甲烷进行索氏（*soxhlet*）提取 24 小时。按照实施例 2 中描述的孔中水处理方法分离、分析提取物。暴

露于无吸附剂的 *Elizabeth* 河沉淀物的牡蛎中的组织烃浓度为 8μg/g，而暴露于含吸附剂的 *Elizabeth* 河沉淀物的牡蛎中的浓度为 5μg/g。

实施例 4

本实施例与活性炭相比说明本发明从沉淀物孔中水中去除芳香烃的有效性。

在本实施例中使用的本发明吸附剂为根据美国专利 No. 4,040,990 描述的方法从粒径为 150—300μm 的苯乙烯—18.5%二乙烯苯大孔共聚物制得的本发明含碳吸附剂，其中在氮气氛中在 800℃下在发烟硫酸存在下进行部分热解。此吸附剂称为吸附剂 C。用作比较的活性炭为 *Eiltrasorb*[R]400，以石炭为基质的活性炭。

将 *Elizabeth* 河沉淀物样品与 *York* 河沉淀物如实施例 1 一样混合，形成含 0%，3%，10%、30%和 100%(重量)的 *Elizabeth* 河沉淀物的混合沉淀物。将这些样品分成大约两半，每个样品的其中一半与约 2%(重量)的所示吸附剂混合。将样品与水搅合，平衡过夜，然后 12,000G 下离心从沉淀物中分离孔中水。用火焰电离检测的高分辨气相色谱分析离心所得上清液，气相色谱结果示于图 1—14。每个气相色谱的横坐标为分，纵坐标为相对检测反应。

图 1 为不含吸附剂和 *Elizabeth* 河(*ER*)沉淀物的对照。

图 4 为含 3%*ER* 沉淀物不含吸附剂的对照

图 7 为含 10%*ER* 沉淀物不含吸附剂的对照

图 9 为含 30%*ER* 沉淀物不含吸附剂的对照

图 12 为含 100%*ER* 沉淀物不含吸附剂的对照

图 2 为含 2%的吸附剂 *C* 不含 *ER* 沉淀物

图 3 为含 2%的活性炭不含 *ER* 沉淀物

图 5 为含 2%的吸附剂 *C* 和 3%*ER* 沉淀物

图 6 为含 2%的活性炭和 3%*ER* 沉淀物

图 8 为含 2%的吸附剂 *C* 和 10%*ER* 沉淀物

图 10 为含 2%的吸附剂 *C* 和 30%*ER* 沉淀物

图 11 为含 2%的活性炭，和 30%*ER* 沉淀物

图 13 为含 2%的吸附剂 *C* 和 100%*ER* 沉淀物

图 14 为含 2%的活性炭和 100%*ER* 沉淀物

从这些色谱图中可以看出，当吸附剂存在时，代表多核芳烃的峰明显降低，并且当所用吸附剂为本发明的部分热解的含碳吸附剂时，峰降低的量大于所用吸附剂为活性炭时的降低量。

说　明　书　附　图

图1

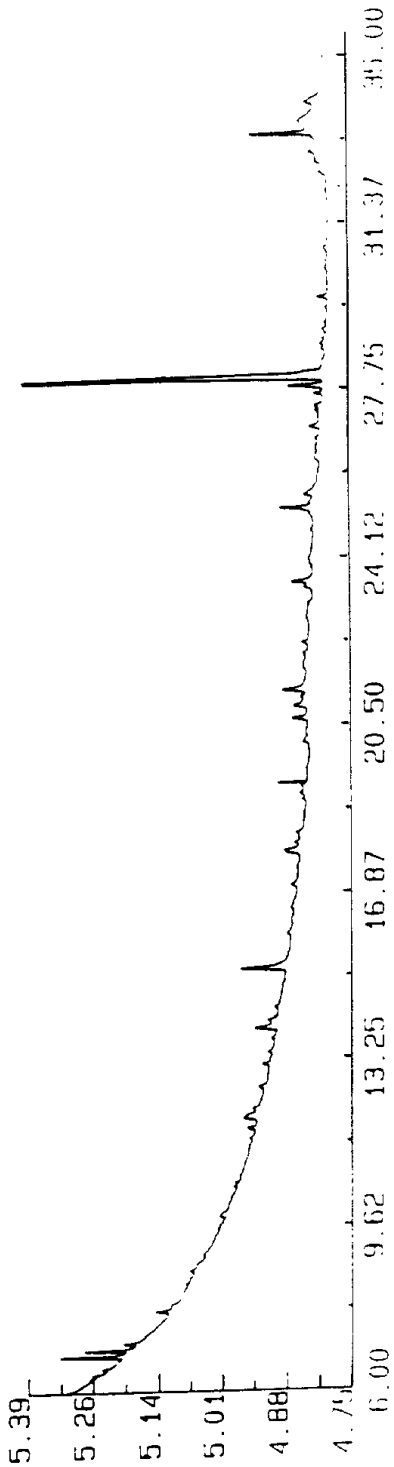

5.39
5.26
5.14
5.01
4.88
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37

图2

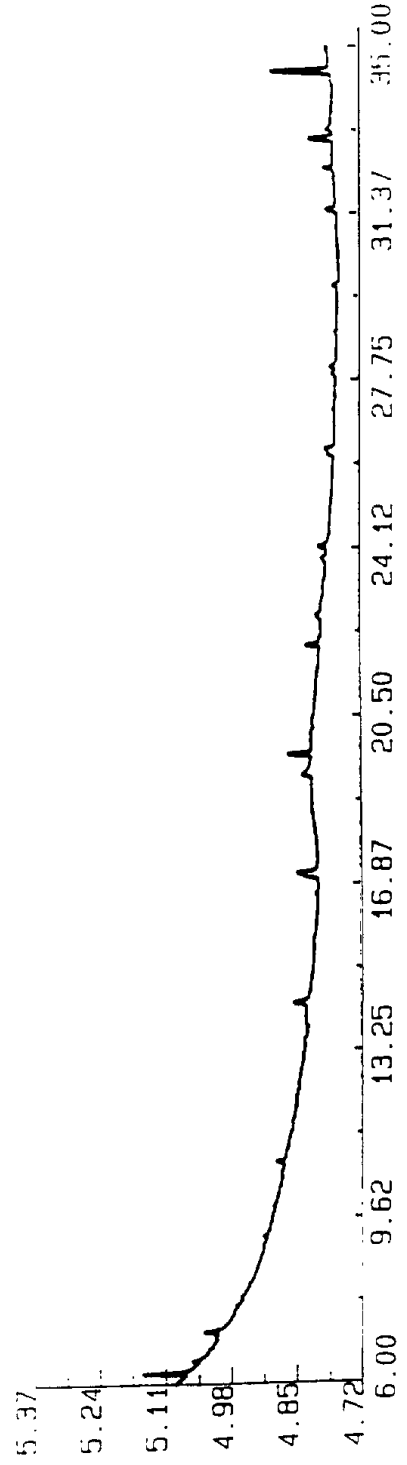

5.37
5.24
5.11
4.98
4.85
4.72
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37

图3

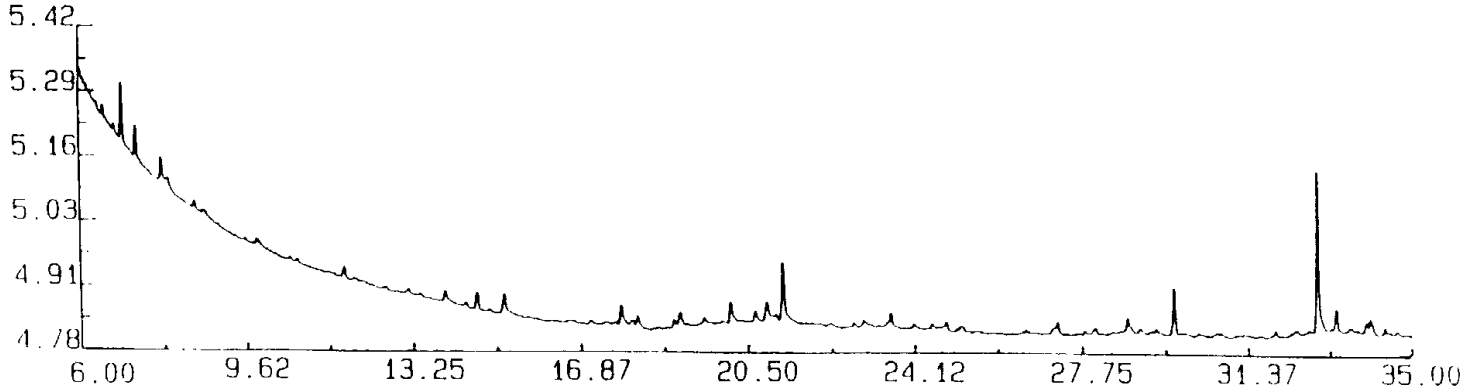

5.42
5.29
5.16
5.03
4.91
4.78
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图4

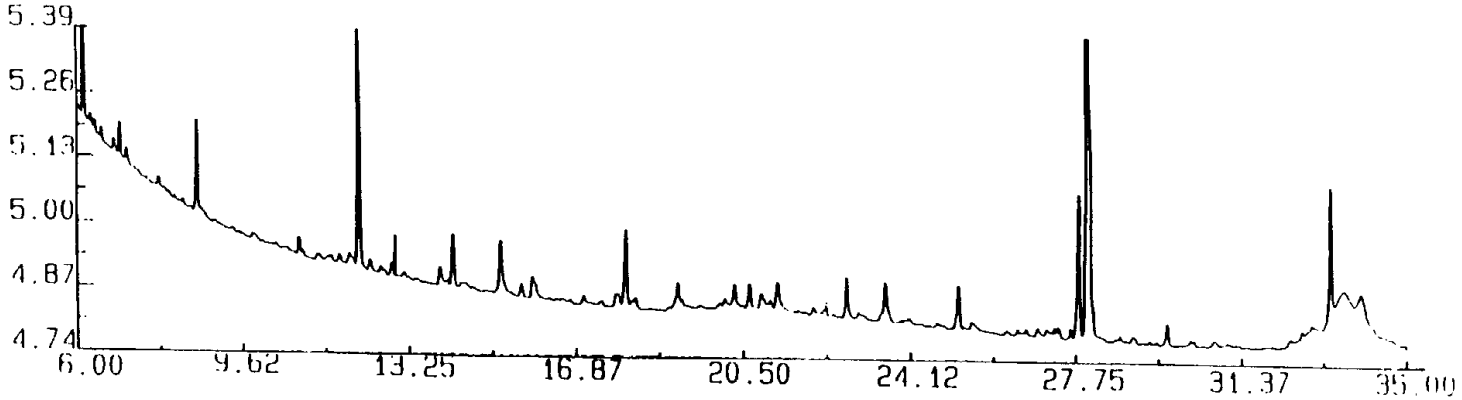

5.39
5.26
5.13
5.00
4.87
4.74
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图5


5.37
5.24
5.11
4.98
4.86
4.72
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图6

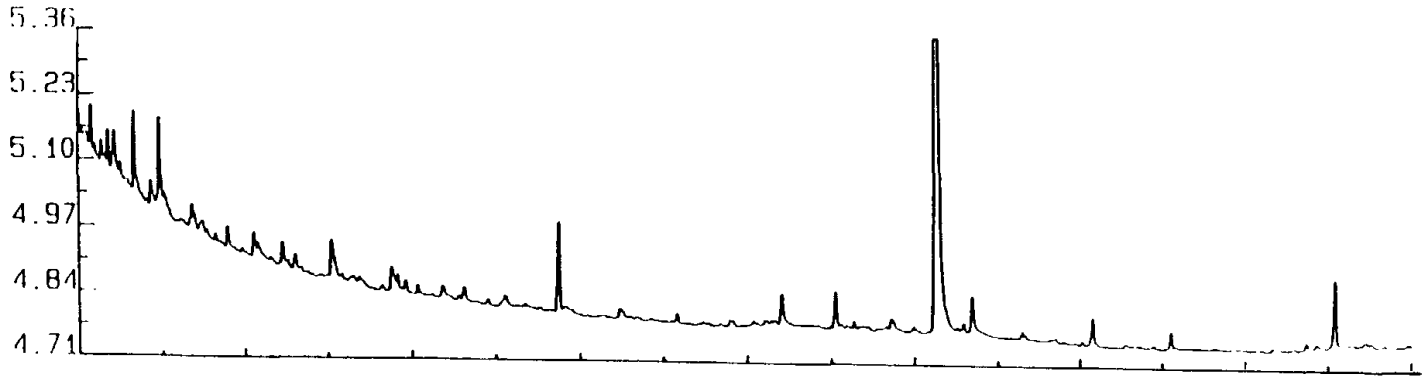

5.36
5.23
5.10
4.97
4.84
4.71

图7

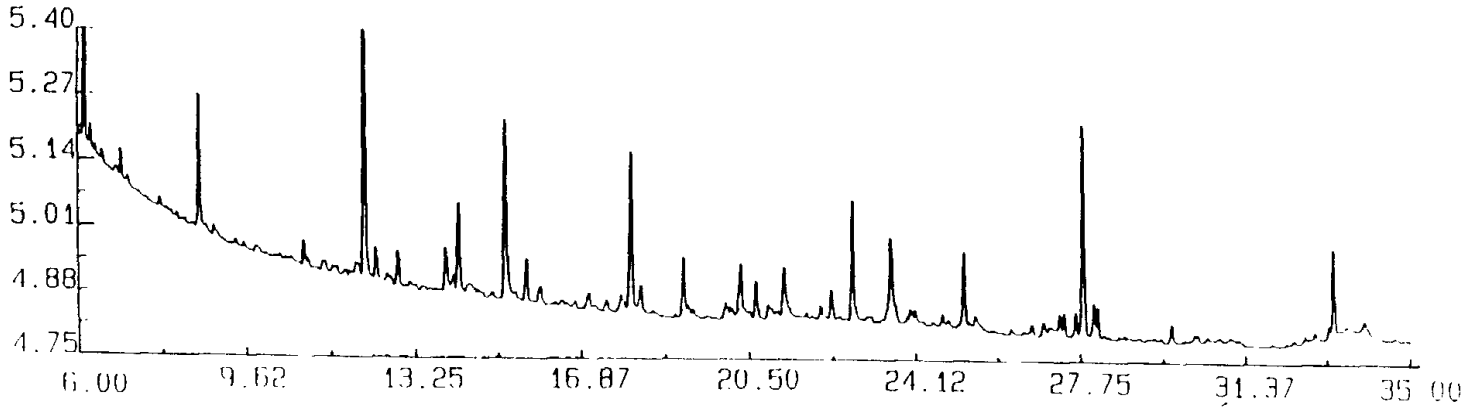

5.40
5.27
5.14
5.01
4.88
4.75
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图8

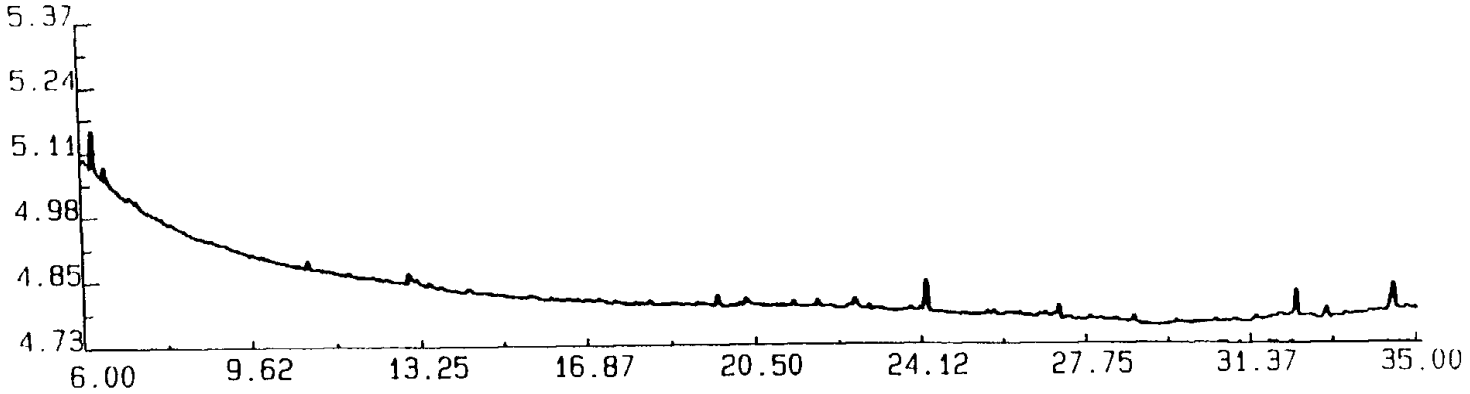

5.37
5.24
5.11
4.98
4.85
4.73
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图9

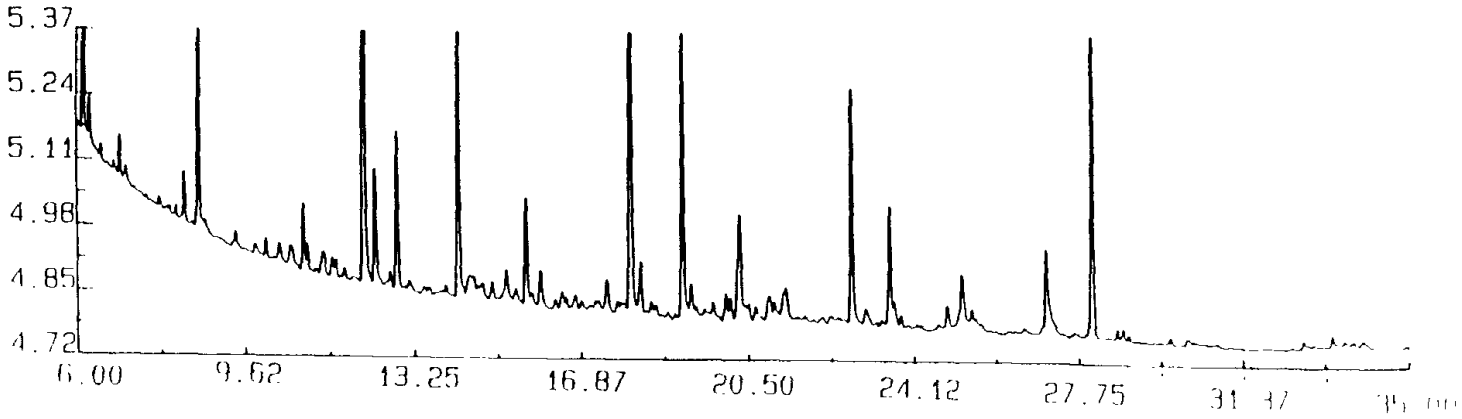

5.37
5.24
5.11
4.98
4.85
4.72
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75

图10

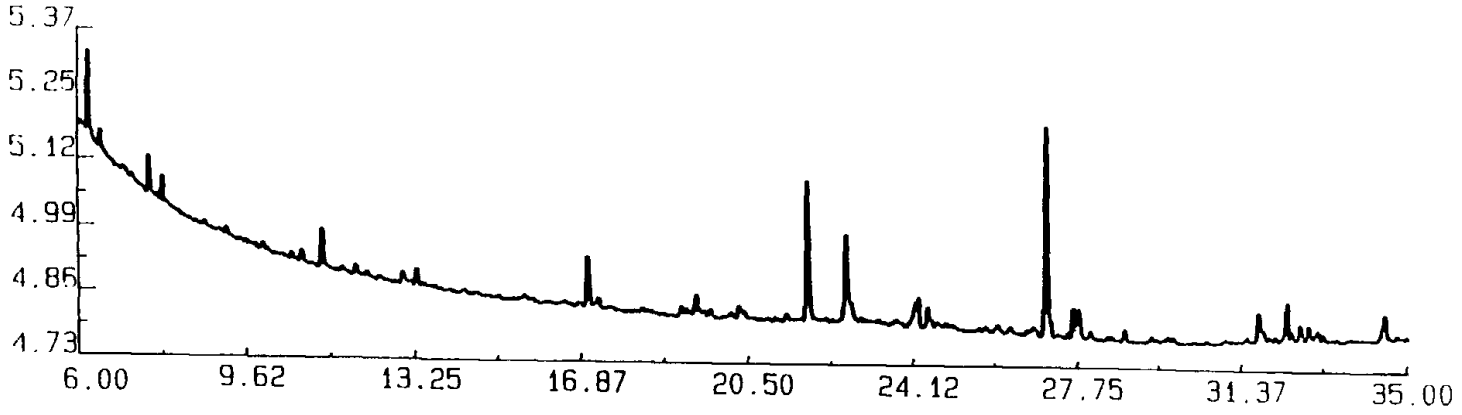

5.37
5.25
5.12
4.99
4.86
4.73
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图11

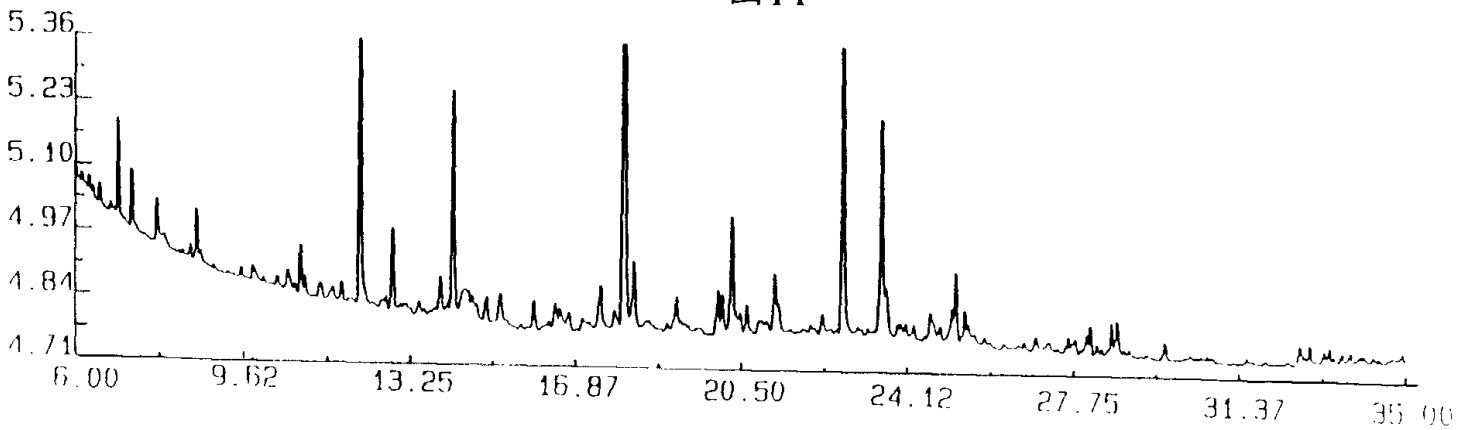

5.36
5.23
5.10
4.97
4.84
4.71
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37

图12

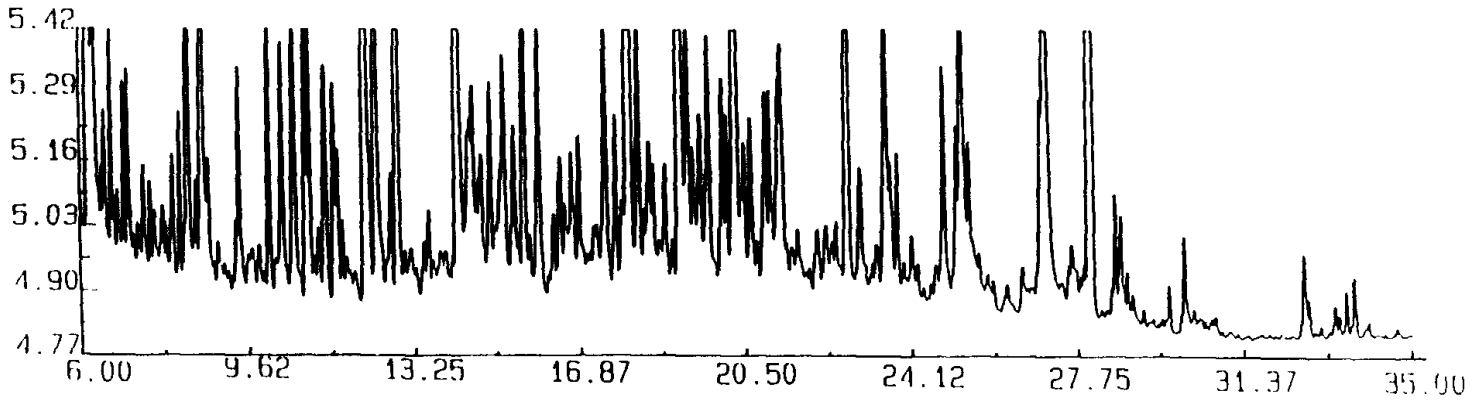

5.42
5.29
5.16
5.03
4.90
4.77
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图13

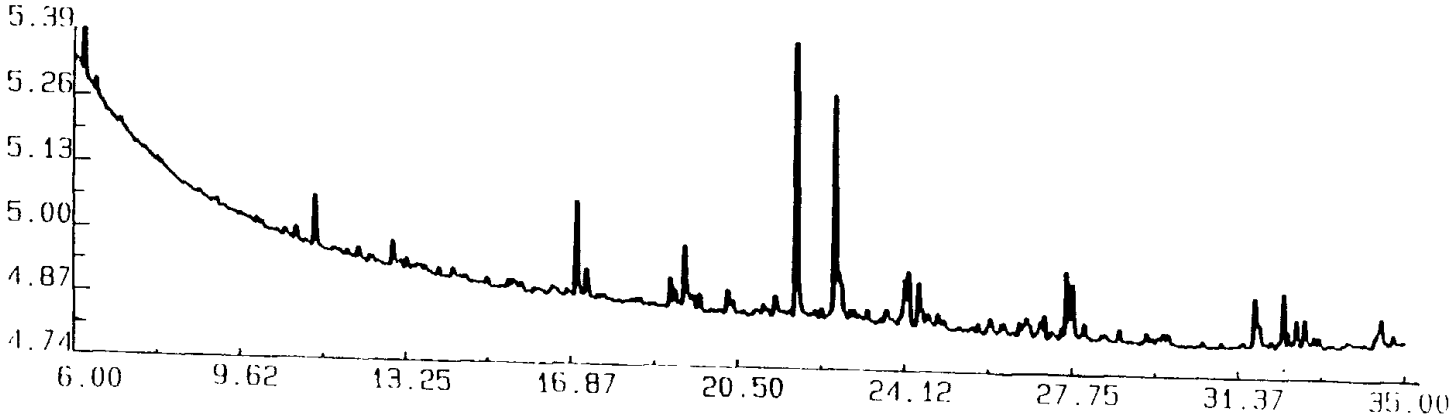
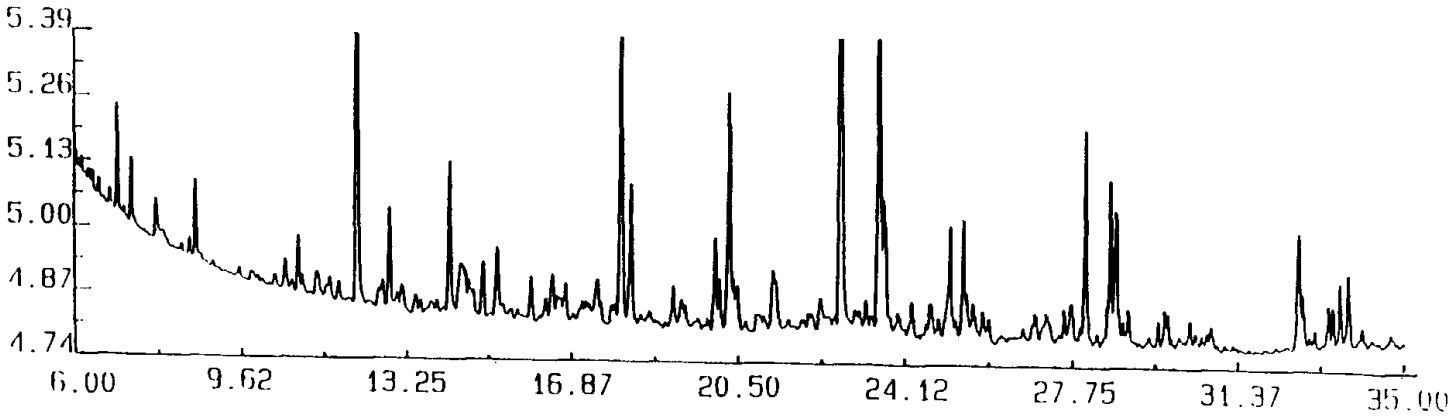

5.39
5.26
5.13
5.00
4.87
4.74
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00

图14


5.39
5.26
5.13
5.00
4.87
4.74
6.00
9.62
13.25
16.87
20.50
24.12
27.75
31.37
35.00