

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 26 日 (26.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/012274 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 17/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/099287
- (22) 国际申请日: 2015 年 12 月 28 日 (28.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510430867.5 2015 年 7 月 21 日 (21.07.2015) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。广东粤港供水有限公司 (GUANGDONG YUE GANG WATER SUPPLY CO. LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市罗湖区沿河北路 2022 号, Guangdong 518021 (CN)。
- (72) 发明人: 卢桂宁 (LU, Guining); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。廖侃 (LIAO, Kan); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。孙国胜 (SUN, Guosheng); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。党志 (DANG, Zhi); 中国广东省广州

天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。郭楚玲 (GUO, Chuling); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。易筱筠 (YI, Xiaoyun); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。王霁欣 (WANG, Jixin); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。林青 (LIN, Qing); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。陈晨咏 (CHEN, Chenyong); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省广州天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: MIXED ELUANT FOR SYNCHRONOUSLY REMOVING POLYCHLORINATED BIPHENYL AND HEAVY METALS IN SOIL, AND PREPARATION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂及其制备与应用

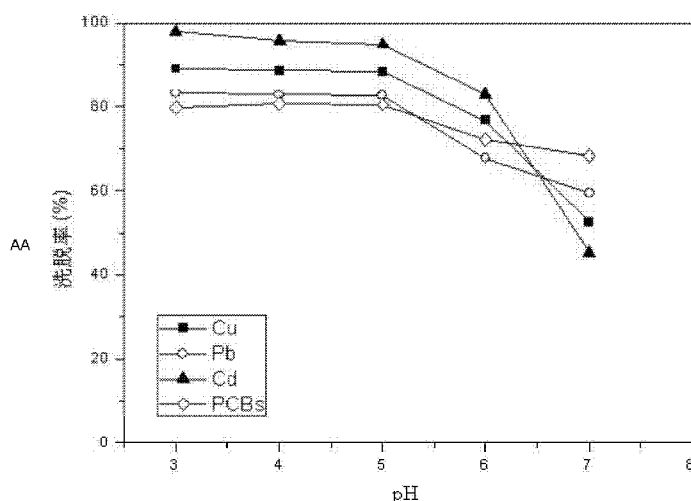


图 6

AA ELUTION RATE (%)

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of polluted soil restoration. Disclosed are a mixed eluant for synchronously removing polychlorinated biphenyl and heavy metals in soil, and the preparation and a use thereof. The mixed eluant is prepared by dissolving active components comprising saponin and Tween 80 in water. The mixed eluant can be used for restoring soil compositely-polluted by polychlorinated biphenyl and heavy metals. The use of the mixed eluant comprises the steps of: taking soil compositely-polluted by polychlorinated biphenyl and heavy metals, and performing elution by adding the mixed eluant of the present invention, so as to implement restoration of the soil compositely-polluted by polychlorinated biphenyl and heavy metals. The mixed eluant of the present invention has wide raw material sources, has a low price, is environmentally-friendly, has a good elution effect and a high elution rate, and has an elution rate of higher than 80% for pollutants in the compositely-polluted soil.

(57) 摘要:

[见续页]



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明属于土壤污染修复技术领域, 公开了一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂及其制备与应用。所述混合洗脱剂由包括皂素和吐温 80 的有效成分溶于水而制备而成。该混合洗脱剂可应用于修复多氯联苯和重金属复合污染土壤, 其应用步骤如下: 取含有多氯联苯和重金属的复合污染土壤, 加入本发明的混合洗脱剂进行洗脱, 即可完成对多氯联苯和重金属复合污染土壤的修复。本发明的混合洗脱剂的原料来源广泛、价格低廉、绿色环保; 而且洗脱效果好、洗脱率高, 对复合污染土壤中各污染物的洗脱率均可达到 80% 以上。

一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂及其制备与应用

技术领域

本发明属于土壤污染修复技术领域，具体涉及一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂及其制备与应用。

背景技术

当今世界已经进入一个信息化、智能化的时代，电子产品和设备推陈出新、更新换代，造成越来越多旧的电子产品和设备被丢弃淘汰，从而形成巨量的电子垃圾。在电子垃圾中，包含各种电路板、电子原件、塑料外壳等，而电子器件又包含多种贵金属成分，所以电子垃圾中的污染物种类非常多。在电子垃圾的拆解、焚烧过程中，电子垃圾中的铜、铅、镉等重金属和多氯联苯（PCBs）、多溴联苯醚（PBDEs）等持久性有机物进入环境，使得在电子垃圾拆解场地周边土壤中同时具有重金属和疏水性有机物的污染，使得周围的生态环境和人类健康受到严重的影响。

随着经济的快速发展，我国电子废弃物产生的速度十分惊人。据 2010 联合国环境规划署发布的报告，我国已成为世界第二大电子垃圾生产国。由于技术与设备的不完善，我国目前对于电子垃圾的处理还处于初级的阶段，在广东贵屿、清远等电子垃圾污染严重地，一些家庭小作坊对于废弃的电子产品和设备采取简单的手工拆解方法，再用酸性液体对金属进行置换，这样的方法极易造成电子垃圾拆解场区环境污染。有研究显示，在电子垃圾拆解场区土壤中，PCBs 浓度范围为 3.34~458mg/kg，远远超出正常背景值（0.42mg/kg），而重金

属 Cu、Pb、Cd 的含量分别达到 4850.6mg/kg、1714.5mg/kg 和 10.5mg/kg，远远超过了国家土壤环境质量标准（GB15618-1995）规定的三级土壤标准。

对于电子垃圾污染土壤，其污染物浓度相对较高，通常使用化学洗脱的方法来对其进行修复。化学洗脱技术修复污染土壤是通过络合作用和酸溶作用，使得重金属（Cu、Pb、Cd 等）从固相的土壤转移到液相淋洗液中，再通过增溶作用和卷缩作用，使得吸附在土壤上的疏水性有机污染物（PCBs、PBDEs 等）从土壤上解吸下来而分配到水相中。常用的表面活性剂有聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯（吐温-80）、辛基苯基聚氧乙烯醚（曲拉通 X-100）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS）、十二烷基硫酸钠（SDS）、十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB）、 β -环糊精等，常用的重金属螯合剂有乙二胺四乙酸（EDTA）、柠檬酸、酒石酸等，然而这些洗脱剂往往只能针对疏水性有机物或者重金属其中一种污染物起去除作用。如申请号为 201210257460.3 的中国发明专利申请公开了一种污染场地地下水处理-土壤异位淋洗修复一体化方法，其中应用了阴离子、非离子表面活性剂或两者混合表面活性剂对土壤中的 DDT、BaP 进行去除处理；申请号 201410158901.3 的中国发明专利申请公开了一种重金属污染土壤的洗脱方法，采用酸洗脱剂与重金属污染土壤混合，以去除重金属污染。目前常用洗脱剂处理对象单一，难以实现重金属和疏水性有机物的同步洗脱，所以需要进一步开发可以同步洗脱重金属和疏水性有机物的复合洗脱剂。

有一些结构较为特殊的表面活性剂，如两性表面活性剂中的甜菜碱类表面活性剂和咪唑啉类表面活性剂、生物表面活性剂中的皂素、鼠李糖脂、表面活性素等，他们的结构较为复杂，既有表面活性的功能，同时在分子中都存在羧基，可以与重金属形成络合物。理论上这类表面活性剂可以实现重金属与疏水性有机物的同步洗脱。

此外，还有一种方法是通过两种或两种以上的洗脱剂按照一定比例的混合，来实现重金属与疏水性有机物的同步洗脱。可以是表面活性剂与螯合剂的组合，也可以是两种表面活性剂的组合。

目前对于复合污染土壤重金属与多氯联苯的同步洗脱的研究不多，有必要进一步开发新型高效的洗脱剂。

发明内容

为了解决以上现有技术的缺点和不足之处，本发明的首要目的在于提供一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本发明的另一目的在于提供上述同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂的制备方法。

本发明的又一目的在于提供上述同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用。

本发明目的通过以下技术方案实现：

一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂，由包括皂素和吐温 80(TW-80)的有效成分溶于水中制备而成。

所述的混合洗脱剂中，皂素的浓度为 5~20g/L，吐温 80 的浓度为 5~20g/L；优选皂素的浓度为 12g/L，吐温 80 的浓度为 10g/L。

所述的有效成分还包括柠檬酸；柠檬酸的浓度为 2~10g/L，优选为 5g/L。

皂素，是由皂苷元和糖、糖醛酸或其他有机酸组成的，能形成水溶液或胶体溶液并能形成肥皂状泡沫的植物糖苷的统称，是一种生物表面活性剂，可用作乳化剂、洗涤剂。

吐温 80，即为聚氧乙烯（20）-山梨醇酐单油酸酯，是一种非离子型表面活性剂，可用作乳化剂、洗涤剂。

柠檬酸，天然有机酸，又名枸橼酸，化学名称 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸，是

一种常用的高效重金属螯合剂。

上述同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂的制备方法，包括以下制备步骤：取皂素、吐温 80 和柠檬酸加入到水中，充分溶解后得到同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

上述同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用。

所述的应用过程优选如下：取含有多氯联苯和重金属的复合污染土壤，加入同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂进行洗脱，即可完成对多氯联苯和重金属复合污染土壤的修复。

所述的多氯联苯和重金属复合污染土壤中，含有多氯联苯的浓度为 11.79mg/kg，铜的浓度为 5021.63mg/kg，铅的浓度为 2092.39mg/kg，镉的浓度为 52.86mg/kg。

优选的，所述混合洗脱剂的加入量为：每吨复合污染土壤中添加 2×10^4 L 混合洗脱剂。

所述的洗脱是指在 pH 为 3~7 的条件下进行振荡洗脱 0.5~24h；优选在 pH 为 5 的条件下振荡洗脱 6 小时。

本发明的制备方法及所得到的产物具有如下优点及有益效果：

(1) 本发明的混合洗脱剂可对重金属和多氯联苯实现同步洗脱，且相比使用单一洗脱剂的洗脱效果大大提高；

(2) 本发明的混合洗脱剂对复合污染土壤中的重金属 Cu、Pb、Cd 和多氯联苯的洗脱率分别能达到 88.32%、82.75%、94.89%和 80.56%。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的混合洗脱剂对污染土壤中多氯联苯和重金属的洗

脱率曲线图；

图 2 为本发明实施例 2 的混合洗脱剂对污染土壤中多氯联苯和重金属的洗脱率曲线图；

图 3 为本发明实施例 3 的混合洗脱剂对污染土壤中多氯联苯和重金属的洗脱率曲线图；

图 4 为本发明实施例 4 的混合洗脱剂对污染土壤中多氯联苯和重金属的洗脱率曲线图；

图 5 为本发明实施例 5 的混合洗脱剂对污染土壤中多氯联苯和重金属的洗脱率曲线图；

图 6 为本发明实施例 7 的混合洗脱剂在不同 pH 值条件下对污染土壤中多氯联苯和重金属的洗脱率曲线图。

具体实施方式

下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

以下实施例中重金属浓度通过以下方法测定：

取 5 mL 上清液于 20ml 容量瓶中，加入蒸馏水定容至刻度线，摇匀后倒入样品瓶中，用原子吸收分光光度仪测定溶液中 Cu、Pb、Cd 的浓度。

多氯联苯的浓度通过以下方法测定：取 10ml 上清液于 30ml 玻璃离心管中，加入 20 mL 萃取剂（正己烷:丙酮=9:1,V:V），用聚四氟乙烯垫片盖子盖紧后，放入温度为 25 °C（±2°C）的恒温震荡培养箱中，以 150 r/min 的转速震荡 6 小时，离心 20min（3500r/min），取上清液 1 mL 于色谱瓶中，用 GC-MS 测定洗脱液中的多氯联苯的浓度。

测定采用 3 个平行，用 20ml 的蒸馏水代替上述上清液作为空白对照。

实施例 1

取皂素和不同量的吐温 80 分别加入到水中，充分溶解后得到皂素浓度为 5g/L、吐温 80 的浓度分别为 5g/L、8g/L、10g/L、15g/L 和 20g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，具体过程如下：

称取 1 g 多氯联苯和重金属复合污染土壤（多氯联苯的浓度为 11.79mg/kg，铜的浓度为 5021.63mg/kg，铅的浓度为 2092.39mg/kg，镉的浓度为 52.86mg/kg）到 30 mL 玻璃离心管中，分别加入上述混合洗脱剂 20 mL，调节 pH 值为 5，用聚四氟乙烯垫片盖子盖紧后，放入温度为 25 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 的恒温震荡培养箱中，以 150 r/min 的转速震荡 24 小时后，离心 20min (3500r/min)，分离上清液，完成对多氯联苯和重金属复合污染土壤的修复。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度，计算洗脱率，并与单独的皂素溶液作为洗脱剂的洗脱率和理论值进行比较，结果如图 1 所示（图中虚线表示洗脱率的理论值）。

由图 1 可以看出：当混合洗脱剂中皂素的浓度固定为 5g/L 时，随着 TW-80 浓度的增加，Cu、Pb、Cd 的洗脱率并没有明显增加，而且理论值与实际值是基本持平状态，说明 TW-80 的加入并不会影响混合洗脱剂中皂素与土壤重金属的络合作用。而 PCBs 的洗脱率则随着 TW-80 的浓度增加而增加，且 PCBs 洗脱率的理论值小于实际值，这说明皂素与 TW-80 混合之后，对于 PCBs 的洗脱有相互促进作用。这是因为当单独使用 TW-80 时，由于表面活性剂与土壤颗粒的作用，部分的 TW-80 吸附在土壤颗粒表面，不能充分对 PCBs 进行洗脱。当 TW-80 与皂素混合之后，皂素由于与重金属进行络合作用，从土壤颗粒上分离开来，而后又与 TW-80 在溶液中共同形成胶束，促使更多的 TW-80 脱离土壤颗粒，一方面，更好的降低油-水界面张力，使得 PCBs 更易脱除；另一方面，当 PCBs

分子进入到 TW-80 与皂素所形成的胶束中, 通过胶束对 PCBs 的分配作用, 提高了其在水相中的溶解度, 从而致使 PCBs 的洗脱去除。

实施例 2

取皂素和不同量的吐温 80 分别加入到水中, 充分溶解后得到皂素浓度为 10g/L、吐温 80 的浓度分别为 5g/L、8g/L、10g/L、15g/L 和 20g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用, 具体应用过程如同实施例 1。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度, 计算洗脱率, 并与单独的皂素溶液作为洗脱剂的洗脱率和理论值进行比较, 结果如图 2 所示 (图中虚线表示洗脱率的理论值)。

实施例 3

取皂素和不同量的吐温 80 分别加入到水中, 充分溶解后得到皂素浓度为 12g/L、吐温 80 的浓度分别为 5g/L、8g/L、10g/L、15g/L 和 20g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用, 具体应用过程如同实施例 1。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度, 计算洗脱率, 并与单独的皂素溶液作为洗脱剂的洗脱率和理论值进行比较, 结果如图 3 所示 (图中虚线表示洗脱率的理论值)。

实施例 4

取皂素和不同量的吐温 80 分别加入到水中, 充分溶解后得到皂素浓度为 15g/L、吐温 80 的浓度分别为 5g/L、8g/L、10g/L、15g/L 和 20g/L 的同步去除土

壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，具体应用过程如同实施例 1。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度，计算洗脱率，并与单独的皂素溶液作为洗脱剂的洗脱率和理论值进行比较，结果如图 4 所示（图中虚线表示洗脱率的理论值）。

由图 2、图 3 和图 4 可以看出：当混合洗脱剂中皂素的浓度固定为 10g/L、12g/L 和 15g/L 时，重金属的洗脱率随着皂素浓度的增加而不断增加，但不论皂素浓度是多少，TW-80 的加入都几乎不会影响重金属 Cu、Pb、Cd 的洗脱率变化，Cu、Pb 的洗脱率的理论值与实际值都是基本持平的，但对于 Cd，理论值大于实际值，这是因为当只有 TW-80 时，由于羟基的存在，TW-80 能洗脱一小部分 Cd，但当 TW-80 与皂素混合后，则主要由皂素分子的羧基与 Cd 的络合作用致使 Cd 的洗出，且得到 Cd 的洗脱率基本与同浓度下单独使用皂素时 Cd 的洗脱率一致。对于 PCBs 的洗脱率，当 TW-80 浓度小于等于 10g/L 时，PCBs 的洗脱率增长较快，增幅较大，且 PCBs 洗脱率的实际值与理论值之差越来越大，说明 TW-80 与皂素直接对 PCBs 的洗脱的相互促进作用越来越明显；而当 TW-80 浓度大于 10g/L 时，PCBs 洗脱率的实际值依然大于理论值，但是实际值与理论值之差越来越小，说明这个时候 TW-80 与皂素之间相互促进作用逐渐减小，同时，PCBs 的洗脱率也逐渐趋于平衡。

实施例 5

取皂素和不同量的吐温 80 分别加入到水中，充分溶解后得到皂素浓度为 20g/L、吐温 80 的浓度分别为 5g/L、8g/L、10g/L、15g/L 和 20g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，具体应用过程如同实施例 1。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度，计算洗脱率，并与单独的皂素溶液作为洗脱剂的洗脱率和理论值进行比较，结果如图 5 所示（图中虚线表示洗脱率的理论值）。

由图 5 可以看出：当混合洗脱剂中皂素的浓度固定为 20g/L 时，对于重金属的洗脱率与上述浓度时的情况相似，而对 PCB 的洗脱率，当 TW-80 浓度小于等于 10g/L 时，PCBs 的洗脱率增长较快，增幅较大，但 PCBs 洗脱率的实际值与理论值之差越来越小，TW-80 与皂素直接对 PCBs 的洗脱的相互促进作用逐渐减弱；而当 TW-80 浓度大于 10g/L 时，PCBs 洗脱率逐渐趋于平衡，且实际值小于理论值，说明在这个浓度配比下，皂素与 TW-80 对于 PCBs 的洗脱相互之间出现抑制作用，这是由于两种表面活性剂的浓度都过高，使得表面活性剂偏向于吸附在土壤颗粒表面，不利于其对于 PCBs 的洗脱。

实施例 6

取皂素、吐温 80 和不同量的柠檬酸分别加入到水中，充分溶解后得到皂素浓度为 12g/L、吐温 80 浓度 10g/L 和柠檬酸浓度分别为 2g/L、5g/L、8g/L 和 10g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，具体应用过程如同实施例 1。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度，计算洗脱率，并与未添加柠檬酸的洗脱剂的洗脱率进行比较，结果如表 1 所示。

表 1 不同浓度柠檬酸的洗脱剂的洗脱率结果

浓度	0g/L	2g/L	5g/L	8 g/L	10 g/L
Cu	54.35%	77.61%	87.86%	94.12%	97.38%
Pb	61.13%	71.84%	82.52%	83.26%	85.97%
Cd	86.33%	91.58%	94.83%	97.08%	99.33%
PCBs	80.27%	80.59%	80.51%	80.63%	80.65%

由表 1 结果可以看出：随着柠檬酸的加入，对于混合洗脱剂对 PCBs 的洗脱效果并没有影响，这是由于柠檬酸由于分子碳链短，且有多羧基，是极亲水性的，没有表明活性。而对于 Cd 的洗脱率，随着柠檬酸的浓度增加而增加，但提升幅度不大，很快就趋于平衡，但洗脱率极高，当柠檬酸浓度增加到 10g/L 时，Cd 洗脱率接近 100%。对于 Cu 和 Pb 的洗脱率，在没有柠檬酸存在的情况下，主要由于皂素的络合作用，且 Pb 的洗脱率大于 Cu 的洗脱率，说明皂素对于 Pb 的洗脱效果比 Cu 更好；而加入柠檬酸后，在有机酸与表面活性剂混合的情况下，更促进土壤重金属的释放，因而 Cu 和 Pb 的洗脱率都有增加，且由于柠檬酸具有一定的酸溶性和络合作用，因此对于主要以酸可提取态形式存在的 Cu 有更好的洗脱效果，Cu 的洗脱率随着柠檬酸浓度增加而不断增加；对于 Pb 的洗脱率则由于其残渣态和可氧化态形式存在的较多，因此当柠檬酸浓度从 5g/L 到 10g/L 时，Pb 的洗脱率趋于平衡。

当柠檬酸浓度大于 5g/L 时，除了 Cu 的洗脱率增加幅度较大，对于 Pb 和 Cd 的洗脱率提高很微小，对于 PCBs 洗脱率毫无影响，所以考虑洗脱成本，本实施例当皂素的浓度为 12g/L、TW-80 的浓度为 10g/L、柠檬酸的浓度为 5g/L 时，对 Cu、Pb、Cd 和 PCBs 的洗脱率分别为 87.86%、82.52%、94.83%和 80.51%，均达到了 80%。

实施例 7

取皂素、吐温 80 和柠檬酸分别加入到水中，充分溶解后得到皂素浓度为 12g/L、吐温 80 浓度为 10g/L 和柠檬酸浓度为 5g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，具体过程如下：

称取 1 g 多氯联苯和重金属复合污染土壤（多氯联苯的浓度为 11.79mg/kg，铜的浓度为 5021.63mg/kg，铅的浓度为 2092.39mg/kg，镉的浓度为 52.86mg/kg）到 30 mL 玻璃离心管中，分别加入上述混合洗脱剂 20 mL，分别调节 pH 值为 3、4、5、6 和 7，用聚四氟乙烯垫片盖子盖紧后，放入温度为 25 °C（ $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ）的恒温震荡培养箱中，以 150 r/min 的转速震荡 24 小时后，离心 20min（3500r/min），分离上清液，完成对多氯联苯和重金属复合污染土壤的修复。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度，计算洗脱率，结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出：当 pH 从 3 到 5 时，混合洗脱剂对 Cu、Pb、Cd 的洗脱率并没有明显变化，而当 pH 从 5 到 7 时，Cu、Pb、Cd 的洗脱率明显下降，pH 从 5 到 7，Cu、Pb、Cd 的洗脱率分别从 88.32%、82.75%、94.89%下降到 52.64%、59.41%、45.27%，这个变化是由于当溶液偏中性时，重金属发生水解，不利于与皂素和柠檬酸发生络合作用，因此洗脱率明显下降。而同样的，当 pH 从 3 到 5 时，PCBs 的洗脱率也没有明显变化，但是当 pH 从 5 到 7 时，PCBs 的洗脱率稍微下降，pH 从 5 到 7，PCBs 的洗脱率从 80.56%下降到 68.33%，这是由于在这个 pH 范围内，不利于土壤重金属的释放和重金属的络合作用，因此皂素吸附于土壤颗粒表面，不利于与 TW-80 形成胶束，从而使得 PCBs 的洗脱率下降。

本实施例当皂素的浓度为 12g/L、TW-80 的浓度为 10g/L、柠檬酸的浓度为 5g/L、洗脱 pH 为 5 时，对 Cu、Pb、Cd 和 PCBs 的洗脱率分别为 89.93%、83.50%、96.23%和 81.04%。

实施例 8

取皂素、吐温 80 和柠檬酸分别加入到水中，充分溶解后得到皂素浓度为 12g/L、吐温 80 浓度为 10g/L 和柠檬酸浓度为 5g/L 的同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

本实施例的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，

具体过程如下：

称取 1 g 多氯联苯和重金属复合污染土壤（多氯联苯的浓度为 11.79mg/kg，铜的浓度为 5021.63mg/kg，铅的浓度为 2092.39mg/kg，镉的浓度为 52.86mg/kg）到 30 mL 玻璃离心管中，分别加入上述混合洗脱剂 20 mL，调节 pH 值为 5，用聚四氟乙烯垫片盖子盖紧后，放入温度为 25 °C（ $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ）的恒温震荡培养箱中，分别以 150 r/min 的转速震荡洗脱 0.5h、1h、2h、4h、6h、12h 和 24h 后，离心 20min（3500r/min），分离上清液，完成对多氯联苯和重金属复合污染土壤的修复。

测定上清液中的多氯联苯和重金属的浓度，计算洗脱率，结果如表 2 所示。

表 2 不同洗脱时间的洗脱率结果

时间(h)	0.5	1	2	4	6	12	24
Cu	72.41%	76.29%	84.13%	88.07%	88.32%	89.56%	89.93%
Pb	53.22%	67.27%	75.35%	81.68%	82.75%	83.28%	83.50%
Cd	81.45%	89.64%	93.29%	94.54%	94.89%	96.11%	96.23%
PCB	56.87%	65.32%	73.19%	78.25%	80.56%	80.88%	81.04%

由表 2 可以看出：在洗脱半小时后，对于 Cu、Pb、Cd 和 PCBs 的洗脱率就达到一定的水平，Cu、Pb、Cd 和 PCBs 的洗脱率分别为 72.41%、53.22%、81.45% 和 56.87%，在这个时间内，主要洗出的是容易去除的酸可提取态形式的三种重金属，而对于 PCBs 的洗脱，由于两种表面活性剂还吸附于土壤颗粒表面，还没相互形成胶束，因此 PCBs 的洗脱率还不高。而随着洗脱时间增加，从 0.5 到 2 小时，各污染物洗脱率迅速增加，此时，可还原态的重金属也逐渐被洗出，而两种表面活性剂开始脱离土壤颗粒表面形成胶束，促进 PCBs 的洗脱。2 到 6 小时，各污染物洗脱率增加速度减缓，而 6 到 24 小时则基本趋于平衡，此时，可氧化态和残渣态重金属较难洗出，而皂素的络合作用减弱，开始趋向于吸附在

土壤颗粒，则不利于与 TW-80 形成胶束，从而 PCBs 的洗脱率增加速度减缓。

由于 6 小时之后各污染物的洗脱率提高幅度很小，综合考虑洗脱成本，本实施例当皂素的浓度为 12g/L、TW-80 的浓度为 10g/L、柠檬酸的浓度为 5g/L、洗脱 pH 为 5，洗脱时间为 6 小时，对 Cu、Pb、Cd 和 PCBs 的洗脱率分别为 88.32%、82.75%、94.89%和 80.56%。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂，其特征在于：由包括皂素和吐温 80 的有效成分溶于水制备而成。

2、根据权利要求 1 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂，其特征在于：所述皂素的浓度为 5~20g/L，吐温 80 的浓度为 5~20g/L。

3、根据权利要求 2 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂，其特征在于：所述皂素的浓度为 12g/L，吐温 80 的浓度为 10g/L。

4、根据权利要求 1 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂，其特征在于：所述的有效成分还包括柠檬酸，柠檬酸的浓度为 2~10g/L。

5、根据权利要求 4 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂，其特征在于：所述柠檬酸的浓度为 5g/L。

6、权利要求 4 或 5 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂的制备方法，其特征在于包括以下制备步骤：取皂素、吐温 80 和柠檬酸加入到水中，充分溶解后得到同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂。

7、权利要求 1~5 任一项所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用。

8、根据权利要求 7 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，其特征在于所述的应用过程如下：取含有多氯联苯和重金属的复合污染土壤，加入同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂进行洗脱，即可完成对多氯联苯和重金属复合污染土壤的修复。

9、根据权利要求 8 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，其特征在于：所述的多氯联苯和重金属复合污染土壤中，含有多氯联苯的浓度为 11.79mg/kg，铜的浓

度为 5021.63mg/kg，铅的浓度为 2092.39mg/kg，镉的浓度为 52.86mg/kg；所述混合洗脱剂的加入量为：每吨复合污染土壤中添加 2×10^4 L 混合洗脱剂；所述的洗脱是指在 pH 为 3~7 的条件下进行振荡洗脱 0.5~24h。

10、根据权利要求 9 所述的一种同步去除土壤中多氯联苯和重金属的混合洗脱剂在修复多氯联苯和重金属复合污染土壤中的应用，其特征在于：所述的洗脱是指在 pH 为 5 的条件下振荡洗脱 6 小时。

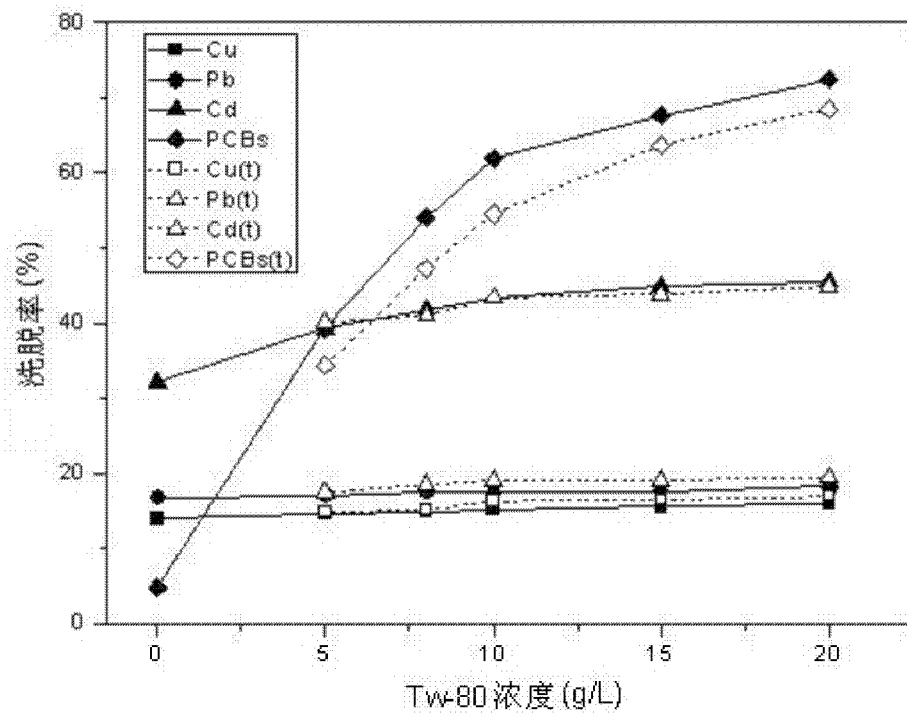


图 1

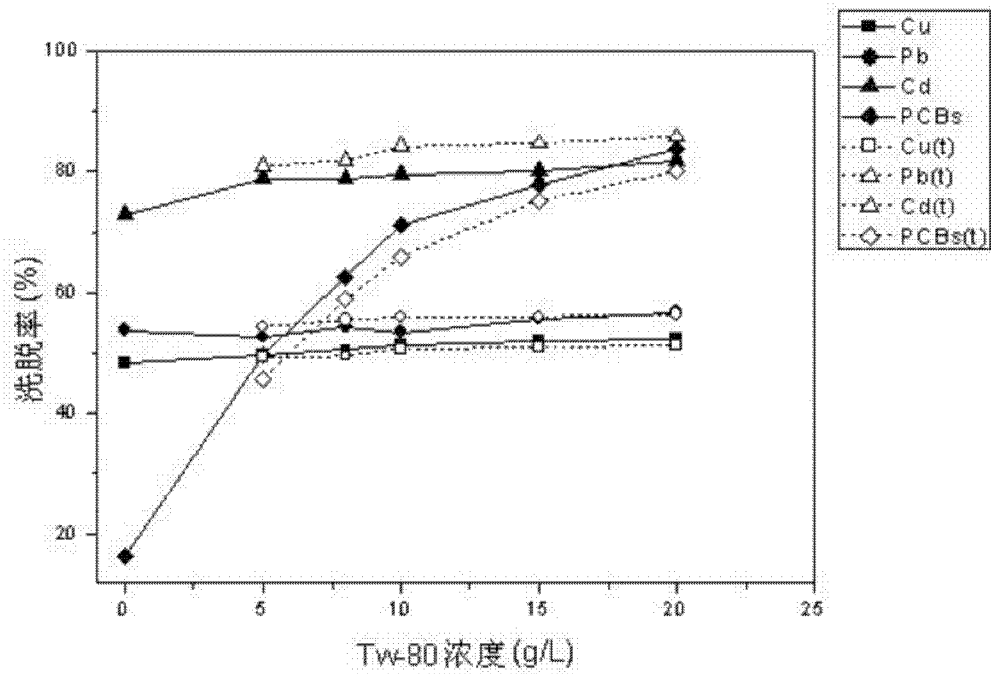


图 2

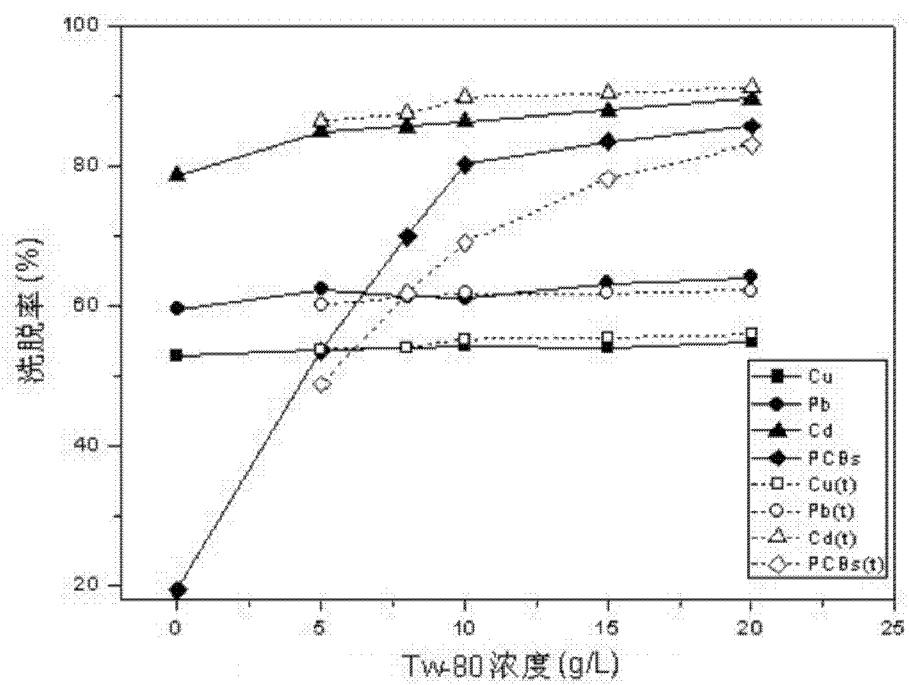


图 3

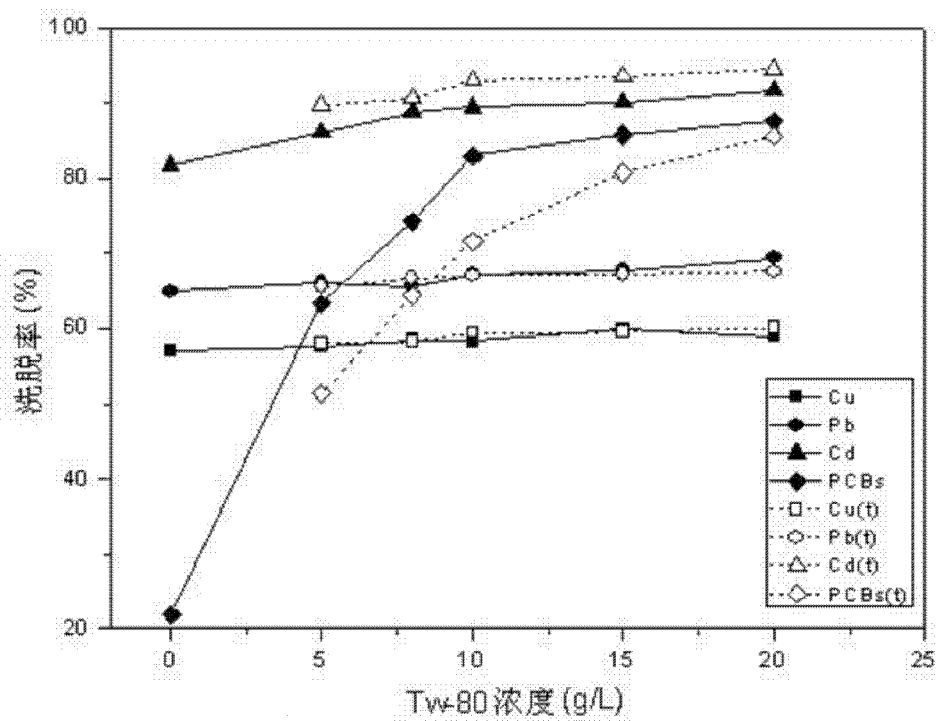


图 4

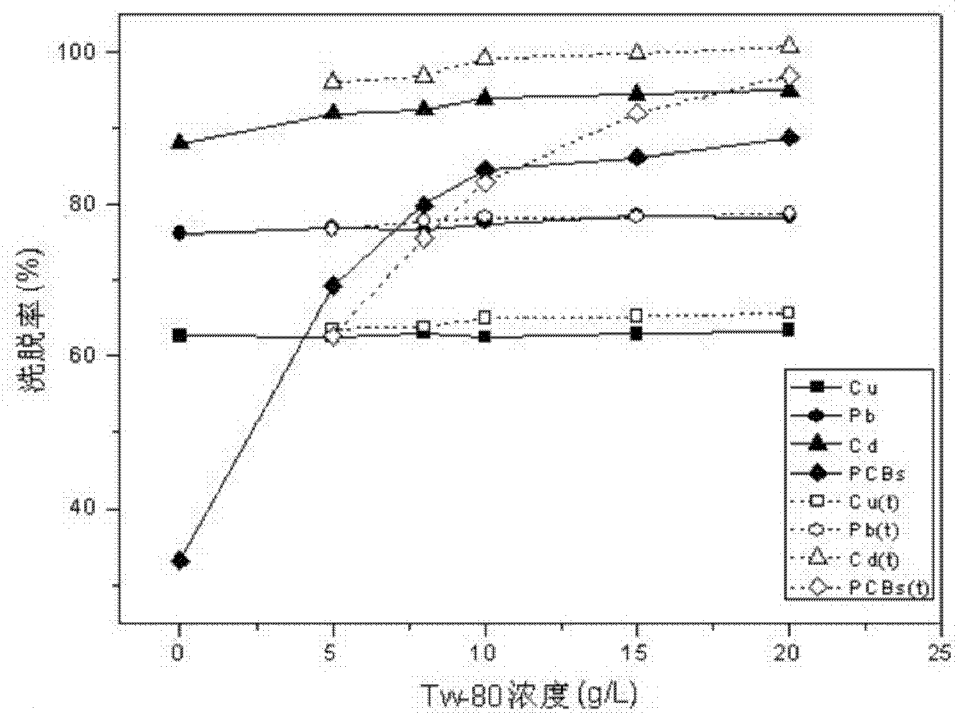


图 5

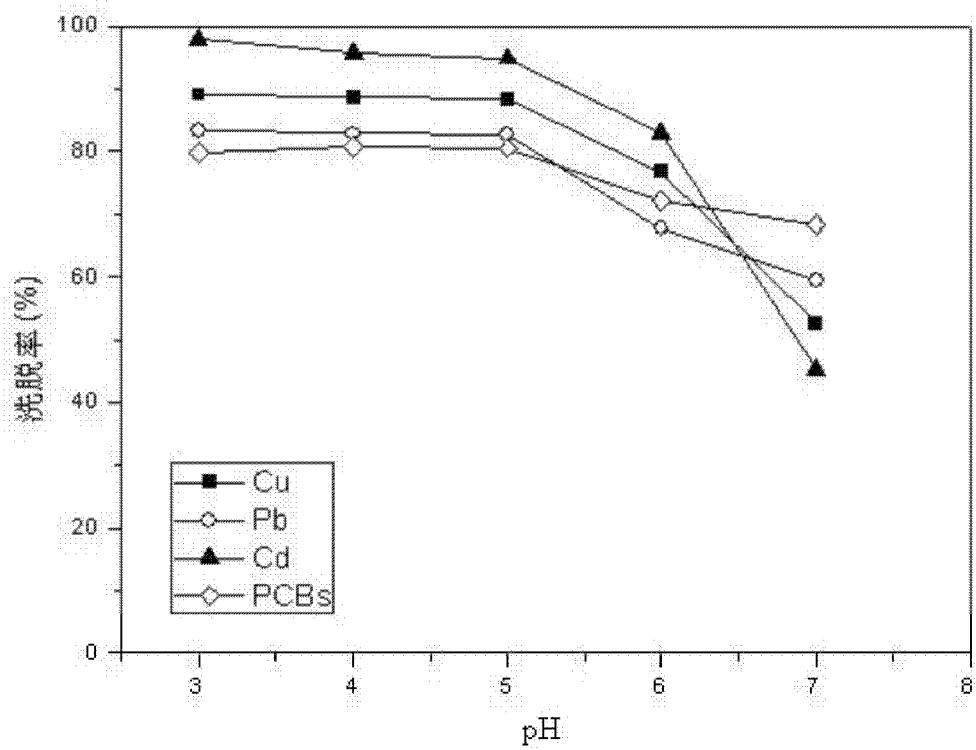


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 17/14 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 17/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: applicant, inventor information, elute, saponin, citric acid, tween, polychlorinated biphenyls, heavy metal, soil, eluent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105018101 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY; GUANGDONG YUEGANG WATER SUPPLY CO., LTD.), 04 November 2015 (04.11.2015), claims 1-10	1-10
X	CN 103725437 A (SU, Chaoning), 16 April 2014 (16.04.2014), claim 1	1-2
Y	CN 104289511 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 21 January 2015 (21.01.2015), claims 1-10, and description, paragraphs 0029 and 0059	1-10
Y	ZHANG, Fangli et al., "Study on the Desorption of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Soil by Different Eluents", RESEARCH OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, vol. 27, no. 3, 31 March 2014 (31.03.2014), ISSN: 1001-6929, abstract, and chapter 1.2.3	1-10
A	CN 103706624 A (GUANGXI UNIVERSITY), 09 April 2014 (09.04.2014), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 January 2016 (18.01.2016)	Date of mailing of the international search report 28 January 2016 (28.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yang Telephone No.: (86-10) 010-62084550

International application No.
PCT/CN2015/099287

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类 C09K 17/14 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C09K 17/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, 申请人, 发明人信息, 皂素, 柠檬酸, 吐温, 多氯联苯, 重金属, 土壤, 洗脱, saponin, citric acid, tween, polychlorinated biphenyls, heavy metal, soil, eluent		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105018101 A (华南理工大学; 广东粤港供水有限公司) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 权利要求1-10	1-10
X	CN 103725437 A (苏潮宁) 2014年 4月 16日 (2014 - 04 - 16) 权利要求1	1-2
Y	CN 104289511 A (华南理工大学) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 权利要求1-10, 说明书第0029段, 第0059段	1-10
Y	张方立等. "不同洗淋剂对土壤中多氯联苯的洗脱" 环境科学研究, 第27卷, 第3期, 2014年 3月 31日 (2014 - 03 - 31), ISSN: 1001-6929, 摘要, 第1.2.3部分	1-10
A	CN 103706624 A (广西大学) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2016年 1月 18日		国际检索报告邮寄日期 2016年 1月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		授权官员 李洋 电话号码 (86-10) 010-62084550

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/099287

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105018101	A	2015年 11月 4日	无	
CN	103725437	A	2014年 4月 16日	无	
CN	104289511	A	2015年 1月 21日	无	
CN	103706624	A	2014年 4月 9日	无	