

张琢,李发生,王梅,等.基于用途和风险的重金属污染土壤稳定化修复后评估体系探讨[J].环境工程技术学报,2015,5(6):509-518.

ZHANG Z ,LI F S ,WANG M , et al. Thinking on assessment framework of stabilization effect for heavy metals contaminated soil based on disposal scenarios and risks[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(6) : 509-518.

基于用途和风险的 重金属污染土壤 稳定化修复后评估体系探讨

张琢^{1,2},李发生²,王梅^{1,2},任杰^{1,2},宋鑫莱²,陈家煜^{2,3},张朝²,郭观林^{2,3*}

1. 北京师范大学水科学研究院,北京 100875

2. 环境基准与风险评估国家重点实验室,中国环境科学研究院,北京 100012

3. 北京工业大学建筑工程学院,北京 100124

摘要:系统总结了国内外用于评估重金属污染土壤稳定化修复效果的方法及存在的问题。目前国内外土壤稳定化效果评估多采用模拟填埋和酸雨情景下的毒性浸出方法,但该评估方法不能完全模拟基于填埋、绿化、路基和河岸护坡等不同用途和去向污染物向环境中释放的多种情景,也很难表征碳化、冻融等实际复杂多变环境的长期作用下重金属释放的风险。提出应基于土壤稳定化修复后的不同用途和去向,建立相应的浸出方法,评估不同环境胁迫条件下重金属释放的可能性及浸出量,同时建立稳定化土壤的健康和生态风险评估方法以评价其存在的潜在风险,尝试构建稳定化土壤的浸出和风险评估方法体系。

关键词:土壤;重金属;稳定化;用途;浸出评估

中图分类号: X53 文章编号: 1674-991X(2015)06-0509-10 doi: 10.3969/j.issn.1674-991X.2015.06.080

Thinking on Assessment Framework of Stabilization Effect for Heavy Metals Contaminated Soil Based on Disposal Scenarios and Risks

ZHANG Zhuo^{1,2}, LI Fa-sheng², WANG Mei^{1,2}, REN Jie^{1,2},

SONG Xin-lai², CHEN Jia-yu^{2,3}, ZHANG Chao², GUO Guan-lin^{2,3}

1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract: Domestic and international standard methods were reviewed and the existing problems pointed out on assessment of stabilization effect for heavy metals contaminated soil. At present, the method of toxicity leaching under the simulated scenarios of landfilling and acid rain is mostly adopted for the assessment. However, this assessment method cannot completely simulate the release of pollutants into the surrounding environment for different purposes, such as gardening soil, road construction, embankment, etc. It is also difficult to characterize the release risk of heavy metals under the long-term effects of the actual complex environments such as carbonization and freeze-thaw, etc. The appropriate leaching methods should be established based on different reuse and disposal scenarios of the stabilized soil, to assess the possibility and amount of heavy metals release under different

收稿日期: 2015-05-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA06A206)

作者简介: 张琢(1985—),女,博士研究生,主要从事重金属污染土壤修复技术研究, zhangzhuo@craes.org.cn

* 通讯作者: 郭观林(1977—),男,研究员,博士,主要从事土壤污染控制技术研究, guogl@craes.org.cn

environmental stress conditions. The health and ecological risk assessment methods should be built up to evaluate the potential risk of the stabilized soil. Through these attempts, the framework of leaching and risk assessment methods for the stabilized soil could be formed.

Key words: soil; heavy metal; stabilization; disposal scenarios; leaching assessment

重金属污染场地中的有毒有害污染物不仅会导致农产品产量和品质下降,还会通过食物链进入人体,危害人体健康^[1-3]。由于土壤中的重金属具有难降解和难提取特性,量大面广的重金属污染土壤修复也成为世界性的难题^[4-5]。在常用的重金属污染土壤修复技术中,固化稳定化(S/S)技术具有快速、高效、经济、适用范围广等优势,美国国家环境保护局(US EPA)将固化稳定化技术称为处理有害有毒废物的最佳技术^[6]。根据场地修复技术年度报告,1982—2005年间美国超级基金共对977个场地进行修复或拟修复,其中有217个场地修复使用S/S技术^[7]。固化与稳定化常作为联合技术在重金属污染土壤中进行应用,主要因为这2种技术涉及到的反应和过程互为交叉,而实际修复工程中,会结合修复处理后污染土壤的用途和去向,以及2种技术的细微差别进行有选择性应用。固定化技术是通过把污染物封装在惰性基材中或在污染物外面加上低渗透性的材料,来减少污染物的淋滤面积以达到限制污染物释放和迁移的目的^[8];稳定化技术是从改变污染物的有效性出发,将污染物转化为不易溶解、迁移能力或毒性更小的形式^[9-10]。固化与稳定化的区别在于固化过程不一定涉及化学反应,是将废物通过胶结作用形成一个整体,污染物的浸出毒性会随着表面积的减少和渗透性的降低而降低;稳定化主要是通过发生化学反应改变重金属的形态,形成迁移性更低、更稳定和不易被生物吸收的化合物^[11-12]。稳定化是目前我国重金属污染场地土壤修复最主要的技术。据不完全统计,2005年至今,全国范围内实施的污染场地土壤稳定化修复工程已超过100项^[13],典型的稳定化修复工程包括世博会场地、铬盐厂场地、福建某电化老厂区、武汉某染料厂等。

由于稳定化修复技术不是污染削减技术,而是一种风险控制技术,所以污染土壤经稳定化修复后,重金属的长期稳定性会影响对该技术的认可与接受程度^[14-15]。作为典型的污染源控制技术,稳定化仅

能通过改变重金属的赋存形态从而降低生物有效性和迁移性,但总量并未改变,因此修复过程中利益相关方会更加关注稳定化修复后污染土壤的去向及其效果的评估。目前在稳定化修复后的重金属污染土壤常采用浸出毒性评估方法,这种方法不能完全模拟处置后污染物向环境中释放的不同情境,也很难表征复杂多变环境下的长期风险,这种修复后评估体系的缺乏也影响到稳定化修复技术的选择和安全应用^[16-18],建立科学系统的重金属污染土壤稳定化修复后的评估方法体系尤为迫切。笔者通过总结国内现有的浸出评估方法,并借鉴US EPA已有的评估技术,提出基于不同用途和风险的稳定化修复后评估体系构建思路,旨在为污染土壤稳定化修复技术的安全应用提供科学依据。

1 国内浸出评估现状及存在问题

1.1 浸出评估方法及标准

经稳定化修复后的土壤需评估重金属在环境中的释放能力,以及对环境中物种、水体和其他环境介质造成的风险。目前国内修复工程的评估和验收常采用浸出评估方法来评价重金属的释放能力。常用的浸出方法有2种:1)以保护地下水为目标的HJ/T 300—2007《固体废物 浸出毒性评价方法 醋酸缓冲溶液法》^[19]的浸出方法,该方法类似于US EPA提出的TCLP(toxicity characteristic leaching procedure, Method 1311)毒性浸出方法^[20],是模拟工业固体废物进入填埋场后,其中有害组分在垃圾渗滤液的影响下对地下水的危害;2)以保护地表水和地下水为目标的HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性评价方法 硫酸硝酸法》^[21]浸出方法,该方法类似于US EPA提出的SPLP(synthetic precipitation leaching procedure, Method 1312)浸出方法^[22],模拟酸雨沉降对重金属污染土壤浸出毒性的影响。这2种浸出方法在不同的技术规范和标准中对应不同的限值,如表1所示。

表1 不同浸出标准方法在不同应用情境中所规定的典型重金属限值

Table 1 Typical heavy metal limits of leaching procedures applied to different disposal scenarios

mg/L

重金属	HJ/T 300—2007		HJ/T 299—2007	
	生活垃圾填埋污染控制标准 (GB 16889—2008)	危险废物鉴别标准 浸出 毒性鉴别(GB 5085.3—2007)	重金属污染土壤填埋场建设与运行 技术规范(DB 11/T 810—2011)	危险废物填埋污染控制标准 (GB 18598—2001)
汞	0.05	0.1	0.1	0.25
铜	40	100	100	75
锌	100	100	100	75
铅	0.25	5	5	5
镉	0.15	1	1	0.5
铍	0.02	0.02	—	0.2
钡	25	100	100	150
镍	0.5	5	5	15
砷	0.3	5	5	2.5
总铬	4.5	15	15	12
六价铬	1.5	5	5	2.5
硒	0.1	1	1	—

1.2 评估方法存在的问题

(1) 难以满足多用途情境下的释放评估

国内对污染土壤稳定化修复评估大多采用醋酸法(HJ/T 300—2007)和硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)。醋酸法容易高估重金属在环境中的释放,相对而言,硫酸硝酸法能更好地模拟酸雨淋溶的情景^[23]。事实上修复后的土壤可能有原位回填、绿化用土、路基用土和卫生填埋等多种去向,不同去向的重金属的暴露途径及可能的受体也不同,相应的评估方法也应有差异,但现有的浸出评估方法单一,没有很好地与实际处置情景相结合,不能完全模拟土壤稳定后基于不同去向的可能释放情景。

(2) 难以表征复杂情境下的长期释放

现有的评估方法难以表征复杂环境下重金属离子的长期释放情景,如冻融、干湿循环、碳化作用等。冻融是作用于土壤的非生物应力,土壤稳定化后经过环境中冷热交替的影响,存在于土壤中的游离水,遇冷冻结成冰后发生体积膨胀,遇热后体积又会缩小,引起土壤结构的破坏。冻融作用会影响土壤的理化性质,如破坏土壤团聚体的稳定性,黏土矿物与有机质之间的物理保护作用破坏后,会促进有机质从水稳性聚集体的释放,增强土壤的渗透性,使得存在于土壤矿物颗粒内或吸附于土壤胶体表面的重金属赋存形态发生变化^[24-26]。污染土壤稳定化修复后是一个多孔体,内部存在大小不同的毛细管、孔

隙、气泡等,环境中的CO₂会首先渗透到固化体内部充满空气的空隙中,然后溶解于毛细管中的液相,由于固化胶结材料多呈碱性,所以会在固化体的气相、液相和固相中进行复杂的多相物理化学连续过程^[27-28]。虽然大气中的CO₂浓度很低(约0.03%),碳化作用缓慢,但长期的碳化作用会降低土壤孔隙液的pH,所以不可忽略CO₂对稳定化土壤长期性能的影响^[29-30]。冻融、干湿循环、碳化等环境作用对污染物释放的影响普遍存在,以景观绿化用土为例,由于干湿循环以及冻融循环会对土壤的物理结构产生破坏,进而影响土壤溶液的迁移通道,对污染物的浸出产生影响;由于CO₂长期渗入引起的碳化作用,会导致土壤酸化,也会影响到重金属的浸出。上述各种释放情景需要用相应的浸出方法进行评估。

(3) 缺乏土壤浸出评估标准限值

我国的土壤环境质量标准均为全量标准,并没有土壤浸出评估限值^[31-32]。对于污染土壤固化稳定化修复效果评估,是借助已有的固体废物浸出评估方法,以较为严格的地下水环境质量标准(GB/T 14848—93)作为限值^[33],或者参考生活垃圾填埋场入场标准。在地方标准中已有北京市的DB 11/T 810—2011《重金属污染土壤填埋场建设与运行技术规范》,标准取值与生活垃圾填埋场对重金属元素的入场控制标准接近。为了规范污染土壤的

固化稳定化修复工程,应确定相应的土壤浸出评估限值。

2 国外浸出评估方法概述

目前国外专门针对污染土壤稳定化修复的浸出评价方法有很多,如美国、荷兰、日本、英国等都有相应的浸出毒性评估方法,在浸提剂的类型和浸提条件设置等方面也体现了各自的差异。在众多浸出评估方法中,US EPA 发布的标准浸出方法多且应用

广泛,这些代表性浸出评估方法的优缺点可作为我国稳定化修复污染土壤后评估方法体系构建的重要参考。

2.1 典型浸出评估方法

US EPA 发布的模拟填埋场渗滤液的 TCLP 毒性浸出方法、模拟酸雨淋溶的 SPLP 浸出方法和模拟填埋场经多次酸雨冲蚀的 MEP (multiple extraction procedure, Method 1320) 多级浸出方法是稳定化效果评估中常用的浸出方法(图 1)。

方法	TCLP	SPLP	MEP
示意图			
浸提条件	浸提剂: 醋酸+氢氧化钠, #1 pH=4.93±0.05 #2 pH=2.88±0.05 液固比: 20 mL/g 浸提次数: 1 浸提时间: (18±2) h	浸提剂: 硫酸+硝酸, #1 pH=5.00±0.05 #2 pH=4.20±0.05 液固比: 20 mL/g 浸提次数: 1 浸提时间: (18±2) h	浸提剂: 第一级用醋酸, pH=5.0±0.2 之后各级用硫酸+硝酸, pH=3.0±0.2 液固比: 20 mL/g 浸提次数: 10 浸提时间: (18±2)×10 h

图 1 典型浸出评估方法

Fig. 1 Schematic diagram of typical leaching procedures

TCLP 方法(Method 1311) 于 1984 年制定,用来执行美国资源保护和再生法(RCRA) 对危险废物和固体废物管理,也是 US EPA 指定的重金属释放效应评估方法,在污染土壤稳定化修复效果评估的研究中应用最为广泛。TCLP 针对工业固体废物在城市生活垃圾填埋场与腐烂分解的垃圾组分共处置的情景而设计,在共处置环境下,渗透的雨水与固体废物经生物降解后产生的水溶性混合物作为浸提剂^[34]。选择醋酸作为浸提剂是因为醋酸是生活垃圾渗滤液的代表性组分,通过该毒性浸出程序,可评估危险废物或污染土壤是否达到填埋场入场要求。该方法以地下水为保护目标,当浸提液中某种金属元素含量大于等于美国联邦法规(40 CFR 261. 24) 规定的限值,则该废物不能达到填埋场的入场要求,并可能对地下水造成影响。

SPLP 方法(Method 1312) 由 US EPA 于 1988 年发布,该方法以 HNO₃/H₂SO₄ 为浸提剂模拟酸雨对

固体废物或土壤中重金属元素溶出的影响。其应用范围包括无机废物在简单填埋场的处置和废物堆积等。该方法以地表水和地下水为保护目标,对由降水而导致的重金属浸出可以给出更为实际的评价^[35]。

MEP 方法(Method 1320) 可模拟简易卫生填埋场经多次酸雨冲蚀后废物的浸出状况,通过连续 10 次、长达 7 d 的重复提取得出填埋场废物可浸出组分的最高浓度。MEP 试验也可用于废物的长期浸出性测试^[36]。

上述浸出方法以填埋作为对应的处置情景,主要模拟了垃圾渗滤液和酸雨浸出 2 种主要污染物释放过程,这些方法应用频次虽高,但对于稳定化土壤的其他处置情景,如原位回填、工程填土、路基用土、景观绿化用土等,浸出评估方法还需进一步优化,以符合特定用途风险控制的后评估需求。

2.2 新型浸出评估方法体系

TCLP 是模拟工业固体废物和市政固体废物共处置时管理不当情景下的毒性浸出, 这种不利情景的模拟对于分类管理是有利的, 但其浸出结果只限于填埋特定情境下的使用。美国国家环境保护局和固体废物管理局等部门为便于对固体废物的统一管理, 2008 年提出要进一步完善固体废物浸出方法, 形成一个能适用于大范围废物类型和释放情景的统一方法体系^[37]。在此基础上, 美国范德堡大学联合荷兰能源研究中心等单位提出了新的浸出评估方法体系 (leaching environmental assessment framework, LEAF), 并在 2013 年得到 US EPA 的认可。

LEAF 由 4 个浸出测试方法组成, 包括多 pH 平行浸出方法 (liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure,

Method 1313)^[38]、上流式渗滤柱浸出方法 (liquid-solid partitioning as a function of liquid-solid ratio for constituents in solid materials using an up-flow percolation column procedure, Method 1314)^[39]、半动态槽浸出方法 (mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure, Method 1315)^[40] 和不同液固比平行浸出方法 (liquid-solid partitioning as a function of liquid-to-solid ratio in solid materials using a parallel batch procedure, Method 1316)^[41] (图 2)。这 4 个方法可单独或联合使用, 该方法体系最初主要是用于燃煤残渣浸出特性评估, 现在也被扩展到固体废物处置、再利用以及处理效果评估等领域, 尤其是对污染土壤固化/稳定化修复效果评价。

方法	Method 1313	Method 1314
示意图		
浸提条件	9种pH溶液(2, 4, 5.5, 7, 8, 9, 10.5, 12, 13) pH调节: HNO ₃ /NaOH 液固比: 10 mL/g 浸提时间: 18~72 h	9种液固比溶液(0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 4.5, 5, 9.5, 10 mL/g) 浸提液: 去离子水 浸提液每天流量: (0.75±0.25) mL/g
方法	Method 1315	Method 1316
示意图		
浸提条件	间隔时间: 2、25、48 h, 7、14、28、42、49、63 d 浸提液: 去离子水 单位面积浸提液量: (9±0.1) mL/cm ²	5种液固比溶液(0.5, 1, 2, 5, 10 mL/g) 浸提液: 去离子水 浸提时间: 18~72 h

图 2 LEAF 浸出方法

Fig. 2 Schematic diagram of leaching environmental assessment framework

多 pH 平行浸出方法(Method 1313) 属于液 - 固分配测试的一种,主要考虑短期内不同 pH(分别为 2、4、5. 5、7、8、9、10. 5、12、13) 条件对浸出效果的影响;该方法可更敏感识别微小 pH 变化对浸出量变化的影响,也可以用于酸中和能力计算,同时可用于地球化学物质模拟等;该方法可用于表征所有类型固体废物(包括黏土、沉积物等低渗透性物质) 在不同酸碱胁迫条件下的浸出测试。

上流式渗滤柱浸出方法(Method 1314) 主要采用上流式填充柱浸出方法,探寻在高水力传导条件下,不同液固比(分别为 0. 2、0. 5、1、1. 5、2、4. 5、5. 0、9. 5、10 mL/g) 对最终固液分配的影响;该方法主要反应固体物质的动态浸出性能,通常更接近于实际情形的长期浸出性能模拟,在较低的液固比条件下,浸出液的浓度基本上可以反应土壤中孔隙水浓度。上流式渗滤柱浸出适用于渗透性较强的固体废物浸出评估(图 3(a)),在低渗透性固体废物(如黏土等) (图 3(b)) 的浸出测试方面存在一定局限性。

半动态槽浸出方法(Method 1315) 中,测试样品通过浇筑或挤压形成标准尺寸的圆柱体,在半动态流通槽中分别在 2、25 和 48 h、7、14、28、42、49 及 63 d 进行浸出性能测试,计算长期浸出速率和累计浸出量。浸出数据可以反映块状体通过表面释放至浸出液中的速率和累计量,该方法更适合于低渗透性物质的浸出测试,因为对于低渗透性物质通常发生表面绕流^[23](图 3(b)) 。

不同液固比平行浸出方法(Method 1316) 属于液 - 固分配测试的另一种方法,主要采用土壤颗粒与不同液固比(0. 5、1、2、5、10 mL/g) 的水进行短期混合翻转振荡测试,通过最终浸出液的 pH、电导率和污染物浓度测试,判断液固比对动态平衡和浸出率的影响。

LEAF 方法体系与传统的浸出方法相比,优点在于不限于特定的处置情景,而是考虑大范围的处置和污染释放情景,尽可能考虑实际管理过程中遇到的各种环境条件。缺点是一方面对填埋等释放情景较少的处置情况的评估,采用 LEAF 方法体系会显得比较繁琐;另一方面 LEAF 方法体系虽然考虑了大范围的污染释放情景,但并没有考虑到实际过程中可能存在的碳化、冻融等长期环境影响的浸出情况。

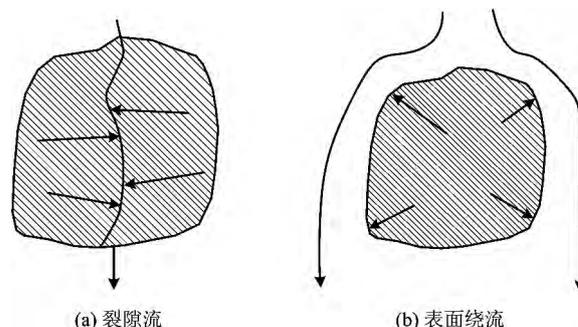


图 3 颗粒状材料产生的裂隙流及块状或压实材料产生的表面绕流^[42]

Fig. 3 Flow through granular materials and rapid flow over surface of monolithic or compacted granular materials

3 基于用途和风险的稳定化修复浸出评估体系的思考

通过对上述国内外评估方法的梳理可以发现,国内的浸出方法以及美国传统的浸出方法主要模拟了垃圾渗滤液和酸雨浸出 2 种情景下的污染物释放过程,对稳定化后土壤在其他用途下的污染物释放情景考虑不甚周全,如原位回填、工程填土、路基用土、景观绿化用土等;美国新型 LEAF 方法体系建立的出发点在于不限于特定用途,尽可能考虑各种用途下的污染物释放,但该方法体系对于一些外界环境的长期作用并未考虑到,如碳化和冻融等环境影响,而且对于填埋等暴露情景较为简单的处置,该方法体系会显得过于繁琐。不同去向稳定化土壤的暴露情景及污染物的释放差别较大,产生的风险也不同,在特定用途下构建源、受体和暴露途径之间的相关关系,形成基于用途和风险的评估体系,能更好地指导重金属污染土壤稳定化的推广和应用。

3.1 稳定化修复后土壤可能的用途和去向

稳定化修复后的污染土壤可根据土壤污染程度及场地周边的实际条件进行不同的处置和再利用:轻度污染土壤可用于治理区域范围内生态绿化或河岸护坡用土,这些用土上层覆盖一定深度的干净土壤,以规避对人体、动物和植物的直接影响;经稳定化修复后的中低浓度污染土可替代水泥窑硅质原料用于烧制水泥或作为部分原料制备烧结砖;经稳定化修复后的中度污染土壤可用于治理区域范围内的市政道路路基用土、工业用地场地平整施工和商服用地的工程填土,处理后的土壤作为路基材料需将

土壤颗粒压实,而且上层有沥青等浇筑的防水覆盖层,防止地表降水或侧面流过的地下水进入土壤后造成污染物溶出;经稳定化修复后的高浓度污染土壤可进行安全填埋,填埋场需满足底层和侧壁防渗、

顶部防淋等要求。总的来讲,稳定化修复后的重金属污染土壤可能的去向包括原位封存/工程填土、填埋、非农业耕地(园林绿化)、路基用土、河岸护坡用土、建筑材料等(图 4)。

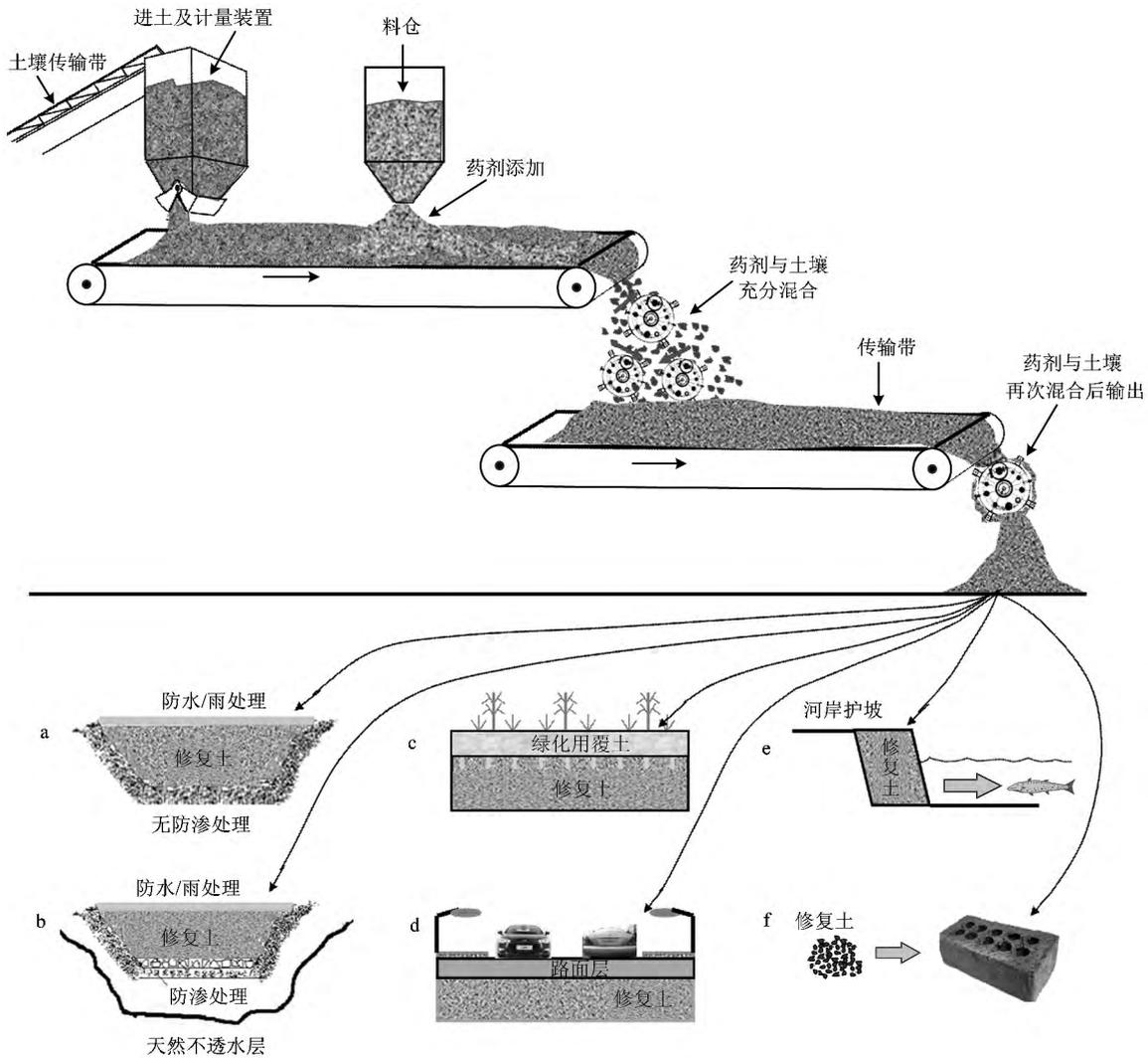


图 4 重金属污染土壤稳定化修复后的去向

Fig. 4 Re-use and disposal scenarios of soil treated by stabilization

3.2 基于用途的浸出标准体系的构建

稳定化土壤在不同用途条件下的污染源基本相同,浸出风险的差异主要表现在所受外界胁迫条件的不同,导致污染物在释放、迁移和转化过程中产生差别,其存在的潜在风险可通过模拟不同释放情景的浸出方法进行评估,同时需要确定可能受体的标准限值(表 2)。需根据不同用途可能产生的污染物的释放情景选择相应的浸出方法,如稳定化后的土壤若进行填埋处置,渗滤液的浸泡或入渗可能会使

土壤中的重金属迁移污染地下水,可选用 HJ/T 300—2007 浸出方法模拟填埋处置情景下垃圾渗滤液对重金属的浸出能力;若作为路基用土,随着道路使用年限的增加,自然和人为原因会使得路基面破坏产生裂隙,地表降水的不断入渗会使得压实的土壤颗粒产生裂隙,浸出液会在较小的块状固体表面产生绕流或经优势孔隙快速流过,则可选用 Method 1315 半动态的块状浸出试验进行评估。其他用途选用的浸出方法见表 2。

表 2 基于不同用途的稳定化重金属污染土壤浸出评估

Table 2 Leaching assessment procedures of heavy metals contaminated soil by stabilization base on different disposal scenarios

不同处置/去向	环境胁迫	测试方法	环境/生态受体	浸出限值
原位封存	降水等过程会导致污染物溶出 ¹⁾	HJ/T 299—2007 ³⁾ 、Method 1316 ³⁾	地下水	地下水环境质量标准(GB/T 14848—93) 或饮用水环境质量标准(GB 5749—2006)
	地下水埋深较浅地区,雨季地下水位上升对污染土壤进行上流式渗透 ¹⁾	Method 1314 ³⁾	地下水	
	干湿及冻融循环对土壤物理结构产生破坏,影响污染物在土壤溶液中的迁移通道,造成污染物的浸出 ²⁾	模拟冻融及干湿循环的浸出方法 ⁴⁾	地下水	
	二氧化碳的长期渗入引起的碳化作用,会导致土壤酸化,影响重金属的浸出 ²⁾	碳化模拟浸出方法 ⁴⁾	地下水	
填埋场填埋	运行年限较长的填埋场防渗措施遭到破坏后渗滤液向下迁移 ¹⁾	HJ/T 300—2007 ³⁾	地下水	地下水环境质量标准(GB/T 14848—93)
绿化用土	土壤翻耕及其他扰动将污染土壤带至表层,降水或灌溉过程导致污染物浸出 ¹⁾	HJ/T 299—2007 ³⁾ 、Method 1316 ³⁾	地表水、地下水	地下水环境质量标准(GB/T 14848—93)、饮用水(GB 5749—2006)、地表水环境质量标准(GB 3838—2002)
	地下水埋深较浅地区,雨季地下水位上升对污染土壤进行上流式渗透 ¹⁾	Method 1314 ³⁾	地下水	
	植物对重金属的吸收	典型植物毒性影响浸出方法 ⁴⁾	植物	
路基用土	路基破坏产生裂隙,降水不断入渗使得压实的土壤颗粒产生裂隙,产生一定的淋溶浸出 ¹⁾	Method 1315 ³⁾	地下水	地下水环境质量标准(GB/T 14848—93)
河岸护坡用土	表面防护层产生裂隙,甚至脱落,河水与土壤直接接触,导致污染物的溶出 ¹⁾	Method 1315 ³⁾ 、Method 1316 ³⁾	地表水、地下水	地下水环境质量标准(GB/T 14848—93)、地表水环境质量标准(GB 3838—2002)
建筑骨料	自然或人为原因使得建筑材料产生裂隙,降水过程会导致污染物的溶出 ¹⁾	Method 1315 ³⁾	地表水、地下水	地下水环境质量标准(GB/T 14848—93)、地表水环境质量标准(GB 3838—2002)

1) 直接作用引起污染物释放; 2) 间接作用引起污染物的释放; 3) 法规标准方法; 4) 还需补充方法; 5) 根据植物类型确定生物可利用性的限值。

3.3 稳定化土壤的毒性识别和风险表征

经稳定化修复的污染土壤,重金属虽然转化为不易溶解、迁移能力更低和稳定性更强的形式,但污染源没有去除,在外界环境的胁迫作用下,尤其是酸性等极端环境条件的影响下,重金属的形态可能发生改变,导致污染物的溶出或释放,进而直接或间接对人体健康和生态系统产生危害。因此需要对稳定化处置后土壤可能的暴露途径和风险受体进行识别和表征。

3.3.1 健康风险表征

稳定化修复后污染土壤通对人体健康产生的风险,可通过风险评估进一步界定和表征,并提出相应的后续措施。稳定化修复后的污染土壤一般不会再经口摄入、皮肤接触及呼吸吸入等途径造成人体的

直接暴露^[43-44],最大的可能是通过地表水/地下水迁移的离场情景,以饮用和皮肤接触造成暴露。

根据污染物的非致癌风险和致癌风险特性^[45-46],对应的人体健康风险可分别按照式(1)~(2)计算得到^[47]。

$$R_i^n = ADD_i / RfD_i \quad (1)$$

式中: R_i^n 为发生某种特定有害健康效应而造成等效死亡的危害度; ADD_i 为某种污染物的日均暴露剂量, $mg/(kg \cdot d)$,包括饮用水和皮肤接触途径; RfD_i 为污染物某种暴露途径下的参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$ 。

$$R_i^c = q \times ADD_i \quad (2)$$

式中: R_i^c 为人群终身超额危险度,无量纲; q 为由动物推算出来的人的致癌强度系数, $(mg/(kg \cdot d))^{-1}$ 。

风险计算过程中涉及到的暴露参数可选用 HJ

25.3—2014《污染场地风险评估技术导则》中的推荐值^[48]或根据周边人群进行实际调查确定参数。对于某种污染物总的致癌风险和非致癌风险,分别将不同暴露途径的风险相加得到。计算出的污染物总致癌风险应低于可接受风险水平 10^{-6} ,非致癌风险应低于1。

3.3.2 生态风险表征

稳定化修复后再次溶出的重金属可能会迁移至地表水体,从而对水生生物产生直接影响^[49],生态风险定量表征可以进一步评估稳定化修复技术的效果及目标用途的合理性。风险商(RQ)值是表征生态风险程度的最常用方法,RQ为重金属的暴露水平(MEC)与生物无影响浓度阈值(PNEC)的比值。MEC即重金属的环境浓度,可以通过样品检测获得。PNEC是表征污染物对环境生物无影响的浓度阈值,可通过毒理学数据外推得出(毒性数据可通过US EPA建立的ECOTOX数据库查询^[50],也可通过毒理实验获得)。若 $RQ \geq 1$ 则表明污染物对水环境中的生物存在高风险;若 $RQ < 1$ 则表明污染物的生态风险低^[51]。水体中同时存在多种重金属,可将多种重金属的风险商值相加。

若稳定化修复后的污染土壤存在潜在风险,可以通过优化药剂和处理过程参数进一步提高稳定化效果,同时也可以有针对性地调整处理后土壤的用途和去向,从暴露途径、受体类型等方面控制潜在的风险。

4 研究展望

稳定化修复技术在重金属污染土壤修复中的应用与疑问并行,因此,以实际工程问题为导向的科学问题挖掘及深入研究成为该技术能够安全应用的关键。

(1) 将现有方法和需建立的模拟长期释放风险的浸出方法相结合,进一步评估和优化试验参数设置,基于pH、粒径、浸出时间、土壤岩性等方面设计及对比保守和常规情景下的系列浸出方法,才具备对稳定化修复后重金属长期释放进行预测的基础。

(2) 浸出标准限值的缺失会导致稳定化修复后土壤验收的不确定和不统一,现行以地下水环境质量标准为基准的方法,可能会过严而造成过度修复,因为场地条件和周边的环境特征造成迁移至地下水的过程中会有衰减稀释作用,进而高估了稳定化修复后污染土壤的环境风险,因此,结合特定用途条件下水文地质特征的评估是长期释放预测的重要补充

和参考。

(3) 经过稳定化修复后的污染土壤无论何种处置情景,均可获得污染源、暴露途径和受体特征的相关信息,在此基础上构建概念模型,辅助水文地质特征、自然极端条件等边界信息采集,以最大概率形式构建预测重金属长期释放评估模型,是后评估体系体现用途和风险特征的最终出口,是确保该技术能够合理应用的重要支撑。

参考文献

- [1] WUANA R A, OKIEMEN F E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry risks and best available strategies for remediation [J]. ISRN Ecology 2011: 1-20.
- [2] GUO G, ZHOU Q, MA L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 116(1/2/3): 513-528.
- [3] LI Z, FENG X, BI X, et al. Probing the distribution and contamination levels of 10 trace metal/metalloids in soils near a Pb/Zn smelter in Middle China [J]. Environmental Science and Pollution Research 2014, 21(6): 4149-4162.
- [4] BOZKURT S, MORENO L, NERETNIEKS I. Long-term processes in waste deposits [J]. Science of Total Environment, 2000, 250(1/2/3): 101-121.
- [5] 陈炳睿. 固化剂对土壤重金属的固化效果及改性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- [6] GOUGAR M L D, SCHEETZ B E, ROY D M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review [J]. Waste Management, 1996, 16(4): 295-303.
- [7] US EPA. Treatment technologies for site cleanup: annual status report (EPA-542-R-07-012) [R]. 12th ed. Washington DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2007.
- [8] US EPA. International waste technologies/geo-con in situ stabilization /solidification [R]. Washington DC: Office of Research and Development, 1990.
- [9] TICA D, UDOVIC M, LESTAN D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments [J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 577-583.
- [10] 王静, 张杨珠. 土壤中重金属的形态区分法与环境风险评价方法研究进展[J]. 湖南农业科学, 2010(1): 46-48.
- [11] CONNER J R, HOEFFNER S L. A critical review of stabilization solidification technology [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 28(4): 397-462.
- [12] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review [J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.
- [13] 罗启仕. 我国重金属污染土壤稳定化处理工程技术现状 [R]. 北京: 生态修复网, 2015.
- [14] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展 [J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1449.
- [15] KOMÁREK M, VANEK A. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: a review [J].

- Environmental Pollution 2013 ,172: 9-22.
- [16] US EPA. Guidance on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminated soil science report: SC980003/SR1 [R]. Washington DC: US EPA 2004.
- [17] PERERA A S R ,AL-TABBAA A ,REID J M ,et al. Testing performance criteria for stabilized/solidified waste forms [C]// SPENCE R ,SHI C. Stabilization/solidification of hazardous , radioactive and mixed wastes. Boca Raton: CRC Press 2005: 283-318.
- [18] MALVIYA R ,CHAUDHARY R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review [J]. Journal of Hazardous Materials 2006 ,137(1) : 267-276.
- [19] 国家环境保护总局. HJ/T 300—2007 固体废物浸出毒性浸出方法: 醋酸缓冲溶液法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社 2007.
- [20] US EPA. Method 1311 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) [S]. Washington DC: US EPA 1986.
- [21] 国家环境保护总局. HJ/T 299—2007 固体废物浸出毒性浸出方法: 硫酸硝酸法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社 2007.
- [22] US EPA. Method 1312 Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) [S]. Washington DC: US EPA 1994.
- [23] Council T I T R. Development of performance specifications for solidification/stabilization [R]. Washington DC: Interstate Technology & Regulatory Council , Solidification/Stabilization Team 2011.
- [24] MOHANTY S K ,SAIERS J E ,RYAN J. Colloid-facilitated mobilization of metals by freeze-thaw cycles [J]. Environmental Science & Technology 2014 ,48(2) : 977-984.
- [25] HAFSTEINSDÓTTIR E G ,WHITE D A ,GORE D B. Effects of freeze-thaw cycling on metal-phosphate formation and stability in single and multi-metal systems [J]. Environmental Pollution , 2013 ,175: 168-177.
- [26] HAFSTEINSDÓTTIR E G ,WHITE D A ,GORE D B ,et al. Products and stability of phosphate reactions with lead under freeze-thaw cycling in simple systems [J]. Environmental Pollution 2011 ,159: 3496-3503.
- [27] SANTOS R M ,MERTENS G ,SALMAN M ,et al. Comparative study of ageing heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching [J]. Journal of Environmental Management 2013 ,128: 807-821.
- [28] PANDEY B ,KINRADE S D ,CATALAN L J. Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes [J]. Journal of Environmental Management 2012 ,101: 59-67.
- [29] HILLS C D ,SWEENEY R E H ,BUENFELD N R. Microstructural study of carbonated cement-solidified synthetic heavy metal waste [J]. Waste Management 1999 ,19(5) : 325-331.
- [30] CHENA Q ,KEA Y ,ZHANG L ,et al. Application of accelerated carbonation with a combination of Na_2CO_3 and CO_2 in cement-based solidification/stabilization of heavy metal-bearing sediment (XRD) [J]. Journal of Hazardous Materials ,2009 ,166(1) : 421-427.
- [31] 杜延军 金飞 刘松玉 等. 重金属工业污染场地固化/稳定化处理研究进展 [J]. 岩土力学 2011 ,32(1) : 116-124.
- [32] 宋云 李培中 魏文侠. 探索构建重金属污染土壤固化/稳定化修复效果评价体系 [J]. 环境保护 2014(15) : 61-63.
- [33] 张长波 罗启仕 付融冰 等. 污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展 [J]. 土壤 2009 ,41(1) : 8-15.
- [34] 刘锋 孙思修 王鲁昕 等. 对用于危险废物鉴别的几种浸出方法比对研究 [J]. 环境科学研究 2005 ,18(增刊) : 23-26.
- [35] 刘锋 王琪 黄启飞 等. 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究 [J]. 环境科学研究 2008 ,21(6) : 9-15.
- [36] US EPA. Method 1320 Multiple extraction procedure (MEP) [S]. Washington DC: US EPA 1994.
- [37] US EPA. Inter laboratory validation of the leaching environmental assessment framework (LEAF) Method 1314 and Method 1315 [R]. Washington DC: US EPA 2012.
- [38] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure [S]. Washington DC: US EPA 2013.
- [39] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of liquid-solid ratio for constituents in solid materials using an up-flow percolation column procedure [S]. Washington DC: US EPA 2013.
- [40] US EPA. Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure [S]. Washington DC: US EPA 2013.
- [41] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of liquid-to-solid ratio in solid materials using a parallel batch procedure [S]. Washington DC: US EPA 2013.
- [42] BONE B D ,BARNARD L H ,HILLS C D. Guidance on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminated soil [M]. Bristol: UK Environment Agency 2004.
- [43] 姜林 彭超 钟茂生 等. 基于污染场地土壤中重金属人体可给性的健康风险评估 [J]. 环境科学研究 ,2014 ,27(4) : 406-414.
- [44] 李继宁 魏源 赵龙 等. 铈矿区土壤重金属生物可给性及人体健康风险评估 [J]. 环境工程技术学报 ,2014 ,4(5) : 412-416.
- [45] 曲常胜. 重金属污染的健康风险评估与调控研究 [D]. 南京: 南京大学 2011.
- [46] 刘蕊 张辉 勾昕 等. 健康风险评估方法在中国重金属污染中的应用及暴露评估模型的研究进展 [J]. 生态环境学报 ,2014 ,23(7) : 1239-1244.
- [47] 段小丽 王宗爽 李琴 等. 基于参数实测的水中重金属暴露的健康风险研究 [J]. 环境科学 2011 ,32(5) : 1329-1339.
- [48] 环境保护部. HJ 25. 3—2014 污染场地风险评估技术导则 [S]. 北京: 中国环境科学出版社 2014.
- [49] 陈璐璐 周北海 徐冰冰 等. 太湖水体典型重金属镉和铬含量及其生态风险 [J]. 生态学杂志 2011 ,30(10) : 2290-2296.
- [50] US EPA. ECOTOX database [DB/OL]. 2012 [2014-12-12]. <http://efpub.epa.gov/ecotox>.
- [51] Commission E. European commission technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) no 1488/94 on risk assessment for existing substances ,Part II [M]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities 2003. ▷