

毒性浸出试验 (TCLP/SPLP) 在固化/稳定化 (S/S) 技术修复重金属污染土壤的应用

李小平 程 曦

(华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室
AECOM 环保技术顾问 (广州) 有限公司上海分公司)

摘 要 毒性浸出试验 (TCLP/SPLP) 是评价土壤浸出特性和固化/稳定化技术最常用的化学指标。美国在重金属污染土壤修复中实践表明, 毒性浸出试验可以作为①重金属污染土壤的调查和评价指标, ②固化/稳定技术化实验室或现场试验的评价指标, ③固化/稳定化技术修复重金属污染土壤的考核指标。建议我国在使用固化/稳定化技术修复重金属或其他污染场地时, 采用毒性浸出试验指标。

一、前 言

固化/稳定化 (S/S) 技术是一种广泛用于污染介质 (例如土壤、污泥和沉积物) 处理的工程技术, 能够防止或降低这些介质中污染物的迁移和暴露。固化是固化剂与污染介质粘合的过程, 通过增加压力强度、降低渗透性以及包裹污染物质改变污染介质的物理特性; 而稳定化则是通过化学反应减少污染物质的溶解度和可渗透性, 降低污染物的可迁移性和危害风险。土壤的毒性浸出试验 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP 和 Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP) 是评价土壤中重金属和一些有机污染物质可迁移性的重要方法, 也是评判土壤修复效果的重要指标。

我国的土壤修复大量采用了固化/稳定化 (S/S) 技术处理含重金属和一些有机污染物的污染土壤。由于对重金属污染土壤固化/稳定化 (S/S) 技术和 TCLP/SPLP 方法认识不全面, 在实际使用过程中产生了一些问题。例如, 如何评价土壤中重金属和其他污染物质的浸出特性, 如何使用 TCLP/SPLP 评价土壤修复效果等, 本文拟从美国 EPA 制定的 S/S 评价指标入手, 通过一些案例分析来说明毒性浸出试验 (TCLP/SPLP) 在固化/稳定化 (S/S) 技术修复重金属污染土壤的应用。

二、固化/稳定化 (S/S) 技术的评价方法

典型的 S/S 评价指标分物理和化学两类, 即①无侧限抗压强度, ②水力传导系数, ③毒性浸出试验。表 1 给出了美国 EPA 制定的 S/S 的技术要求^[1]。

表 1 典型的固化/稳定化方法的技术要求

参 数	单 位	平均值 ⁽¹⁾	试验方法
无侧限抗压强度 (UCS)	磅/平方英寸	> 50	ASTM D1633
水力传导系数 (HC)	cm/s	< 1×10 ⁻⁶	ASTM D5084
浸出试验 *	mg/L	根据场地具体情况	TCLP 和 SPLP ⁽²⁾

* 浸出试验: (1) TCLP, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 毒性特征浸出试验; (2) SPLP, Synthetic Precipitation Leaching Procedure, 合成沉淀浸出试验。

(一) 物理学评价

物理学评价有两项, 无侧限抗压强度 (Unconfined Compressive Strength, UCS) 和水力传导系数 (Hydraulic Conductivity, HC)。无侧限抗压强度系指试样在无侧限条件下, 施加轴向压力直至试样破坏, 确定土体的抗压强度, 可按 ASTM D1633 的试验规范进行。在一般情况下, S/S 处理后的无侧限抗压强度要求大于 50psi, 而用于建筑材料水泥 (混有砾石、石块和砂) 的无侧限抗压强度至少要求达到 4000psi。养护时间越长, 采用 S/S 处理过的土体无侧限抗压强度越高。水力传导系数表征土壤对水分流动的传导能力, 在数量上等于单位水力梯度下, 单位时间内通过单位土壤断面的水流量。经 S/S 处理后的水力传导系数要求不大于 1×10^{-6} cm/s, 可按 ASTM D5084 的试验规范进行测量。

(二) 化学评价

1. TCLP (USEPA 方法 1311)

最常用的化学测试时毒性特征浸出试验 (TCLP), 是 EPA 指定的重金属释放效应评价方法, 用来检测在批处理试验中固体、水体和不同废弃物中重金属元素迁移性和溶出性, 应用最广泛。TCLP 模拟了工业固体废弃物与城市垃圾共同处置填埋条件下, 向地下水中渗滤废物组分过程, 主要目标是保护地下水。如果 TCLP 提取液中含有的任何一种 TC 成分的含量等于或大于美国 40CFR 261.24 中规定的浓度限值, 则该废物含有此种 TC 成分并且是危险废物, 并可能对地下水造成影响。该方法采用醋酸作为浸提剂, 土水比 1:20, 浸提时间为 18h, 与我国《固体废物浸出毒性浸出方法—醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007) 相当。

2. SPLP (USEPA 方法 1312)

由于 TCLP 主要针对填埋废弃物, 美国 EPA 又推出了合成沉淀浸出试验 (SPLP), 用以模拟废弃物在酸雨条件下 (由于重工业和燃煤造成的大气污染) 的暴露和迁移特征, 主要目的是保护地表水和地下水。该方法采用硫酸/硝酸配成弱酸溶液, 形成无缓冲能力的浸出体系, 提取时间也是 18h, 和我国的《固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007) 大体相当。我国《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 中采用的浸出方法是与美国 SPLP 类似的硫酸硝酸法。

表 2 给出了美国 EPA 主要浸出方法 TCLP 和 SPLP 的分析方法的比较。在实际决策过程中, 可以依据被处理污染物最终处置的环境 (对人体健康, 对地表水, 对地下水, 以及对生态环境) 选择合适的浸出试验方法。

表 2 美国 EPA 主要浸出方法 TCLP 和 SPLP 的比较

方 法	方法 1311 毒性特性浸出程序 (TCLP)	方法 1312 合成沉降浸出程序 (SPLP)
浸提液	碱性废物: 采用 0.1N 醋酸溶液, pH2.88; 非碱性废物: 采用 0.1N 醋酸盐缓冲溶液, pH4.93	试剂水加硝酸和硫酸 (60/40) 至 pH4.20; 试剂水加硝酸和硫酸 (60/40) 至 pH5.00
液固比	20:1 (m/m)	20:1 (m/m)
最大粒径	9.5mm	9.5mm
提取次数	1	1
提取时间	18 ± 2h	18 ± 2h
应用要素	40CFR261.24 中毒性指标 (TC)	无机和有机组分

表3 污染物质毒性特征的最大浓度

污染物	美国 (40CFR 261.24)	中国 (GB 5085.3—2007)	中国 (GB 5085.3—1996)
铜 (Cu)	—	100 (总铜)	50
锌 (Zn)	—	100 (总锌)	50
镉 (Cd)	1.0	1 (总镉)	0.3
铅 (Pb)	5.0	5 (总铅)	3
铬 (Cr)	5.0	5 (六价铬) / 15 (总铬)	1.5/10
砷 (As)	5.0	5 (总砷)	1.5
硒 (Se)	1.0	1 (总硒)	—
汞 (Hg)	0.2	0.1 (总汞)	0.05
污染物	美国 (40CFR 261.24)	污染物	美国 (40CFR 261.24)
银 (Ag)	5.0	六氟丁二烯	0.5
钡 (Ba)	100	六氯乙烷	3.0
苯	0.5	林丹	0.4
四氯化碳	0.5	甲氧滴滴涕	10
氯丹	0.03	甲基乙基酮	200
氯苯	100	硝基苯	2.0
三氯甲烷	6.0	五氯苯酚	100
甲酚	200	吡啶	5.5
1,4-二氯苯	7.5	四氯乙烯	0.7
1,2-二氯乙烷	0.5	毒杀芬	0.5
1,1-二氯乙烯	0.7	三氯乙烯	0.5
2,4-二硝基甲苯	0.13	2,4,5-三氯苯酚	400
异狄氏剂	0.02	2,4,6-三氯苯酚	2.0
七氯	0.008	2,4,5-涕丙酸	1.0
六氯苯	0.13	氯乙烯	0.2
邻甲酚	200.0	间甲酚	200.0
对甲酚	200.0	2,4D 农药	10.0

表3给出了美国40CFR 261.24中规定的40种污染物质中毒性重金属的浸出标准与我国《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—1996)、《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的浸出毒性标准值的比较。

三、毒性浸出 (TCLP/SPLP) 在固化/稳定化 (S/S) 技术修复重金属污染土壤的应用

(一) 作为重金属污染土壤的调查和评价指标

在美国土壤修复的调查阶段 (RI) 就要求对所采集的样品做 TCLP 分析, 如果超过美国 40CFR261.24 中 TCLP 的标准, 必须进行稳定化处理。

1. 美国奥克拉荷马州 Collinsvilled 的燃料加工厂^[2]

场地描述：场地包括有废弃的锌熔炼厂，占地 60.7 英亩。由美国 EPA 和奥克拉荷马州环境质量部共同调查，最终确定砷、镉和铅为关注污染物。

总处理量：125400 m³

调查结果：结果见表 4，其中镉和铅超过了美国 40CFR261.24 中 TCLP 的标准值，为可处理性研究的技术和药方的选择提供数据。

表 4 美国奥克拉荷马州某场地调查中 TCLP 值

单位：mg/L

样 品	采样深度 (英尺)	砷 (As)	镉 (Cd)	铅 (Pb)
TR - 05/SS01	0 ~ 0.5	0.05	6.03	48.7
SP - 55/SS01	0 ~ 0.5	0.05	0.559	3.39
SP - 1015/SS01	0 ~ 0.5	0.054	0.557	3.32
SP - 39/SS02	0.5 ~ 2	0.058	1.64	18.5
TR - 01/SS02	2.5 ~ 3	0.05	2.87	72.6
TR - 09/SS02	4.5 ~ 5	0.05	3.63	4.87
TR - 1002/SS02	4.5 ~ 5	0.05	3.95	4.98
TR - 19/SS02	3 ~ 3.5	0.05	3.48	47.2
PZ - 07/SS03	2 ~ 4	0.05	0.012	0.05
TR - 13/SS03	5.5 ~ 6	0.05	0.005	0.05
毒性特征最大浓度	5	1	5	

2. 美国明尼苏达州污染控制署^[3]

美国明尼苏达州污染控制署规定，在污染土壤样品的采集和分析中，只要如表 4 中污染物质在土壤中的浓度值超过表 5 中规定的数值，该样品就必须做 TCLP 分析。

表 5 美国明尼苏达州污染控制署必须做 TCLP 的基线

污染物	土壤浓度/ (mg/kg)	污染物	土壤浓度/ (mg/kg)
砷 (As)	100	银 (Ag)	100
钡 (Ba)	2000	异狄氏剂	0.4
镉 (Cd)	20	林丹	8
铬 (Cr)	100	甲氧滴滴涕	200
铅 (Pb)	100	毒杀芬	10
汞 (Hg)	4	2, 4 - 二氯苯氧基乙酸	200
硒 (Se)	20	2, 4, 5 - 涕丙酸	20

3. 确定土壤重金属含量与毒性浸出的相互关系^[4]

土壤中一些重金属或其他污染物质的含量与其毒性浸出特性有显著的相关关系，图 1 给出了美国新泽西州某重金属含量与其 SPLP 浸出值的相关关系。美国在进行场地调查时，通常会在测试土壤污染物总含量时，同时分析其浸出特性 (TCLP 或/和 SPLP)，确立污染物总含量与其浸出特性间的相互关系。

(二) 作为固化/稳定技术化实验室或现场试验的评价指标

对采用 S/S 技术进行污染土壤修复，美国 EPA 要求做可处理性研究 (TS)，TCLP 是评价可

处理性研究实验室和现场试验的主要指标。

1. 美国密苏里州的超级基金含砷污染场地的修复^[5]

场地描述：含砷污染场地（农药生产厂 1920 - 1986），As 浓度大于 10000mg/kg，污染深度达 6m，某些地方污染到地下水位以下

总处理量：原位处理 7000 多 t 含砷污染土壤

技术方案：采用 S/S（2% 的硫酸亚铁 + 图 1 土壤某重金属含量与毒性浸出（SPLP）的相互关系 20% 的 Portland 水泥）

考核指标：处理前含砷污染土壤 As = 15000mg/kg，TCLP（As）= 29mg/L

用 1% 的稳定化药剂（EnviroBlend）处理后，TCLP（As）≤ 5mg/L

试验结果：见图 2。最后推荐平均使用 2% 的稳定化药剂原位处理含砷污染土壤。

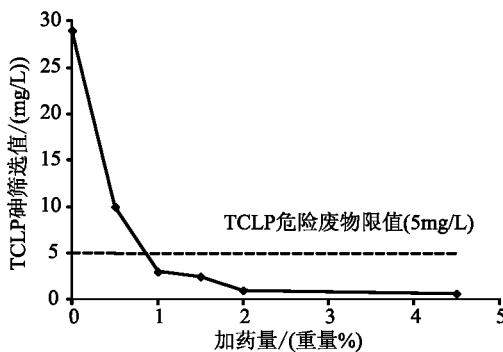
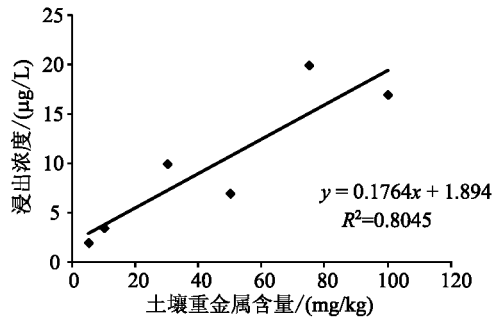


图 2 美国密苏里州含砷污染场地可处理性研究中药剂添加量与 TCLP 值的关系

2. 美国某研究机构的含砷污染可处理性研究^[6]

场地描述：含砷污染土壤

总处理量：3300m³

药剂配方：硫酸亚铁 + Portland 水泥

实验结果：大面积的现场试验的结果之一表明（表 6）：先采用硫酸亚铁稳定、后采用 portland 水泥固化的工艺 TCLP（As）的平均值为 0.26mg/L，满足 40CFR 261.24 中规定的 5.0mg/L 的限值；水力传导系数在 1 × 10⁻⁶ ~ 10⁻⁹cm/s 之间，经硫酸亚铁和 portland 水泥处理含 As 污染土壤对地下水的影响不大。

表 6 美国某含砷污染土壤现场试验的结果（TCLP，无侧限抗压强度和水力传导系数）

土壤样品		S3.1-6-18	S3.1-24-36	S3.2-6-18	S3.2-24-36	S3.3-6-18	S3.3-24-36
土壤砷含量/ (mg/kg)		2.7	1.5	3.0	3.6	3.7	1.4
7 天 TCLP	pH	5.5	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4
	浸出浓度/ (mg/L)	0.242	0.222	0.252	0.260	0.403	0.222
28 天 TCLP	pH	5.6	5.8	5.7	5.6	5.6	5.9
	浸出浓度/ (mg/L)	0.208	0.183	0.228	0.236	0.292	0.226
28 天无侧限抗压强度/ (MPa)		4.8	6.0	5.1	5.9	5.6	6.4
水力传导系数/ (m/s)		—	1.6 × 10 ⁻⁹	—	—	1.2 × 10 ⁻⁹	—

(三) 作为固化/稳定化技术修复重金属污染土壤的考核指标

1. 美国佛罗里达州 Schuylkill 金属公司铅电池回收场地^[1]

场地描述: 占地面积 2.3 英亩 + 2.2 英亩废水塘, 1972 - 1986 年间回收 20000 只电池

总处理量: 15000t

药剂配方: 88% 污染土壤 + 10% 水泥 + 2% 添加剂 (TSP)

最终处置: 稳定化的土壤在场地北部 5hm² 的地方固化

考核指标: 无侧限抗压强度 (UCS) > 50psi,

水力传导系数 < 1 × 10⁻⁶ cm/s,

浸出试验 TCLP (Pb) < 5mg/L

SPLP (Pb) < 1mg/L

修复进程: 调查和可处理性研究 1987 - 1990, 工程于 1998 年完成

处理成本: MYM40/T

2. 美国加利福尼亚州 Selma 的木材堆场^[7]

场地描述: 占地面积 40 英亩, 其中 14 英亩为木材处理场所和堆场

总处理量: 18000 立方码 (13763m³)

最终处置: 在处理场地内一坑中填埋并封盖

考核指标: 见表 7

表 7 美国加州木材堆场土壤修复考核指标

污染成分	TCLP 分析的浓度范围/ (mg/L)		减少的百分数
	处理前土壤	处理后土壤	
As	1.06 ~ 3.33	0.086 ~ 0.875	35 ~ 92
Cu	1.38 ~ 9.43	0.062 ~ 0.103	90 ~ 99
五氯苯酚 PCP (总量)	2000 ~ 8300	80 ~ 170	91 ~ 97

修复进程: 工程于 1988 年完成, 填埋处禁止饮用地下水, 禁止开挖活动。2006 年复查结果表明, 填埋和封盖的效果良好。

处理成本: 145 ~ 252USD/m³。

四、结 语

毒性浸出指标 (TCLP) 和无侧限抗压强度 (UCB), 是评价固化/稳定化 (S/S) 方法最常用的两项指标。美国 EPA 统计了 2000 年之前采用 S/S 技术的 86 个 Superfund 项目, 其中 100% 的项目使用 TCLP 评价修复效果, 58% 的项目同时使用 UCS 和 17% 的项目同时使用 SPLP 来评价修复效果^[8]。笔者认为, 该两项指标, 尤其是毒性浸出指标 (TCLP) 也应该成为我国土壤调查、固化/稳定化 (S/S) 技术评价, 以及考核该项技术修复污染土壤效果的最重要的参数之一, 据此制定相关的技术导则和评价标准方法, 以提高我国土壤修复固化/稳定化技术的应用和评价水平。

参 考 文 献

[1] United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2009. Technology Performance Review: Selecting and Using Solidification/Stabilization Treatment for Site Remediation, EPA/600/R-09/148. November.
 [2] Oklahoma Department of Environmental Quality. 2012. FINAL REMEDIAL DESIGN TREATABILITY STUDY WORK

PLAN TULSA FUEL AND MANUFACTURING COLLINSVILLE, OKLAHOMA, May 2012.

- [3] Minnesota Pollution Control Agency. Soil Sample Collection and Analysis Procedures Guidance Document 4 – 04. Petroleum Remediation Program, September 2008.
- [4] NJDEP. Guidance for the use of the Synthetic Precipitation Leaching Procedure to Develop Site-Specific Impact to Ground Water Remediation Standards, 2008.
- [5] Ajit K. Chowdhury, Robert R. Stanforth, and Ross Overby. 2010. Treating Arsenic-Contaminated Soil at A Former Herbicide Blending Facility. Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy, 2010, 12: 1 – 15.
- [6] Joel Miller, Humayoun Akhter, Frank K. Cartledge, and Mary McLearn. 2000. TREATMENT OF ARSENIC-CONTAMINATED SOILS. II; TREATABILITY STUDY AND REMEDIATION. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126 (11) . November,
- [7] USEPA, REMEDIATION SYSTEM EVALUATION: SELMA PRESSURE TREATING SUPERFUND SITE SELMA, CALIFORNIA. Report of the Remediation System Evaluation, Site Visit Conducted at the Selma Pressure Treating Superfund Site, November 2001, 7 – 8.
- [8] USEPA. 2000. Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA – 542 – R – 00 – 010 September 2000.