



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116011853 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 25

(21) 申请号 202211614007.3

G06F 30/28 (2020.01)

(22) 申请日 2022.12.15

G06F 119/12 (2020.01)

G06F 111/10 (2020.01)

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

申请人 广东省科学院生态环境与土壤研究所

(72) 发明人 宁增平 谢邵文 刘承帅 徐健乐 刘意章 孙静

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569 专利代理师 霍苗

(51) Int. Cl.

G06Q 10/0639 (2023.01)

G06Q 10/0635 (2023.01)

G06Q 50/26 (2012.01)

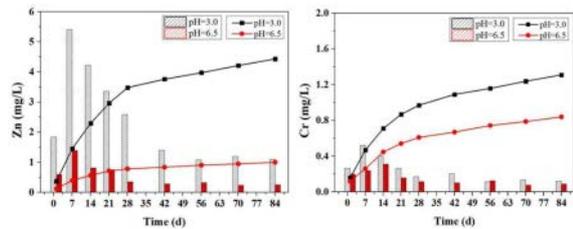
权利要求书3页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法

(57) 摘要

本发明属于重金属污染土壤环境风险评价技术领域,具体涉及一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法。本发明采用模拟雨水对风险评估系统进行淋滤,计算修复土壤重金属的扩散系数,从而构建重金属一维扩散模型;然后根据重金属在地下水中的稀释衰减系数计算修复后建材化再利用过程建材中的重金属释放进入地下水中的浓度水平;最后定量评价修复后土壤再用于第一类用地(居民生活用地)可能产生的潜在饮用地下水污染风险。本发明系统的方法简单、过程明确、周期短、效率高、科学合理,可准确预测评估污染土壤修复后建材化再利用对当地地下水的污染风险,有利于地下水环境的保护,且本发明提供的方法具有广泛的适用性。



1. 一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 构建得到风险评估模型,所述风险评估模型包括自上至下层叠设置的修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层;采用模拟雨水淋滤液对所述风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的表面进行喷施,由所述风险评估系统的底部液体出口收集淋滤浸出液;测定所述淋滤浸出液中重金属的含量;

(2) 根据菲克第一定律,由所述淋滤浸出液中重金属的含量获得所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的扩散系数;

(3) 根据菲克第二定律,由所述扩散系数构建所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的一维扩散模型,所述重金属的一维扩散模型为单位质量修复后建材化再利用土壤中的重金属随时间的累计释放量;

(4) 根据所述无污染土壤的密度、无污染土壤不饱和土层含水量、无污染土壤不饱和层中空气的比例、重金属在无污染土壤和水中的分配系数、无污染土壤渗透性与孔隙率、地下水混合区厚度、地下水深度、风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的宽度与厚度,获得修复后建材化再利用土壤中的重金属在地下水中的淋滤稀释因子;根据所述淋滤稀释因子和重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数,获得重金属在地下水中的稀释衰减系数;

步骤(1)~(3)和步骤(4)没有时间先后的顺序;

(5) 根据所述重金属的一维扩散模型和淋滤时长,获得淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量;根据重金属在地下水中的稀释衰减系数和淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,获得单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量;

(6) 根据《HJ 25.3—2019建设用地土壤污染风险评估技术导则》计算地下水饮用途径对应的地下水暴露量,根据地下水饮用途径对应的地下水暴露量和单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,获得修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商;

(7) 依据《HJ 25.3-2019建设用地土壤污染风险评估技术导则》和修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商,对修复后建材化再利用土壤进行风险评级;当修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商 $<10^{-6}$,修复后建材化再利用土壤的饮用地下水为安全水平。

2. 根据权利要求1所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,其特征在于,所述喷施为多次喷施,所述喷施的总次数 ≥ 9 次;相邻两次喷施的间隔时间为7~14天。

3. 根据权利要求2所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,其特征在于,所述步骤(2)中扩散系数的计算公式如式1~式3所示:

$$M_i = \frac{C_i \times V_i}{A} \quad \text{式 1};$$

$$D_i^{obs} = \pi \left[\frac{M_i}{2 \times \rho \times Q_0 \times (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right]^2 \quad \text{式 2};$$

$$D^{obs} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n D_i^{obs} \quad \text{式 3};$$

式1~式3中, M_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内单位面积上重金属的浸出质量,单位为 mg/m^2 ; C_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中重金属的含量,单位为 mg/L ; V_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内浸出液体积,单位为 L ; A 为所述风险评估系统的底部液体出口横截面积,单位为 m^2 ; D_i^{obs} 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中的重金属扩散系数,单位为 m^2/s ; Q_0 为修复后建材化再利用土壤的初始重金属含量,单位为 mg/L ; ρ 为修复后建材化再利用土壤的密度,单位为 kg/m^3 ; t_i 为第*i*次喷施的结束时间,单位为 s ; t_{i-1} 为第*i*-1次喷施的结束时间,单位为 s ; n 为喷施的总次数; $n \geq i$ 。

4. 根据权利要求3所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,其特征在于,所述步骤(3)中重金属的一维扩散模型如式4所示:

$$M_{mass} = 2Q_0\rho \frac{S}{V} \left(\frac{D^{obs} \times t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 4};$$

式4中, M_{mass} 为*t*时刻单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属累积释放量,单位为 mg/kg ; S 为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的表面积,单位为 m^2 ; V 为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的体积,单位为 m^3 ; t 为时间,单位为 s 。

5. 根据权利要求1所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,其特征在于,所述淋滤稀释因子的计算公式如式5所示:

$$LF = \frac{\rho_b}{(H' \times \theta_{as} \times \theta_{ws} + K_d \times \rho_b) \times \left(1 + \frac{U_{gw} \times \delta_{gw}}{I_f \times W_{gw}} \right)} \times \frac{L_1}{L_2} \quad \text{式 5};$$

式5中, LF 为淋滤稀释因子; ρ_b 为无污染土壤密度,单位为 kg/dm^3 ; H' 为亨利常数; θ_{as} 为无污染土壤不饱和层中空气的比例; θ_{ws} 为无污染土壤不饱和土层含水量; K_d 为重金属在土壤和水中的分配系数,单位为 cm^3/g ; U_{gw} 为地下水介质孔隙率,单位为 cm/a ; δ_{gw} 为地下水混合区厚度,单位为 m ; I_f 为土壤渗透性,单位为 cm/a ; W_{gw} 为所述风险评估模型中修复后建材化再利用土壤层的宽度,单位为 m ; L_1 为所述风险评估模型中修复后建材化再利用土壤层的厚度,单位为 m ; L_2 为地下水深度,单位为 m 。

所述重金属在地下水中的稀释衰减系数的计算公式如式6所示:

$$NAF = LF \times DAF \quad \text{式 6};$$

式6中, NAF 为重金属在地下水中的稀释衰减系数, DAF 为重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数。

6. 根据权利要求5所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,其特征在于,单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量的计算公式如式7所示:

$$C_{gw} = C_{sw} \times NAF \quad \text{式 7};$$

式7中, C_{sw} 为淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,单位为 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{L})$; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,单位为 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{L})$ 。

7. 根据权利要求1所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法, 其特征在于, 所述地下水饮用途径对应的地下水暴露量为针对第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量; 所述针对第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量的计算公式如式8所示:

$$CGWER_{nc} = \frac{GWCR_a \times EF_a \times ED_a}{BW_a \times AT_{nc}} \text{ 式 8;}$$

式8中, $CGWER_{nc}$ 为第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量; $GWCR_a$ 为成人每日用水量, 单位为L/d; EF_a 为成人暴露频率, 单位为d/a; ED_a 为成人暴露期, 单位为a; BW_a 为成人平均体重, 单位为kg; AT_{nc} 为达到非致癌作用的平均时间, 单位为d。

8. 根据权利要求7所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法, 其特征在于, 所述修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商的计算公式如式9所示:

$$HQ_{cgw} = \frac{CGWER_{nc} \times C_{gw}}{RfD_0 \times WAF} \text{ 式 9;}$$

式9中, HQ_{cgw} 为修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量, 单位为mg/(kg·L); RfD_0 为重金属非致癌参考剂量, 单位为mg/kg/d; WAF 为暴露于地下水的参考剂量分配系数。

9. 根据权利要求1所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法, 其特征在于, 所述修复后建材化再利用土壤中的重金属包括铜、锌、铅、镉、镍和铬中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法, 其特征在于, 所述模拟雨水淋滤液的pH值为3~6.5。

一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法

技术领域

[0001] 本发明属于重金属污染土壤环境风险评估技术领域,具体涉及一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法。

背景技术

[0002] 城市化进程导致原本位于城区的众多工业企业,特别是重污染工业企业(如电镀、印染等)关闭或向城郊搬迁,遗留大量的重金属污染的场地。然而,在可持续发展需求和缓解土壤资源短缺压力的背景下,亟需对这些污染场地内的土壤进行修复治理。目前,许多土壤修复技术已经应用于重金属污染土壤,如土壤淋洗技术、稳定/固化技术、生物修复技术等。其中,高温固化技术因其经济性、可操作性和有效性等优势成为一种可行且有前景的技术。高温固化技术是指将污染土壤与煤矸石、粉煤灰、高岭土等辅助材料混合后加热烧结,通过热烧结过程中的相变,毒害重金属与煤矸石、粉煤灰、高岭土等辅助材料相互作用后,可被纳入特定的晶体结构中,例如尖晶石晶体结构,从而被固定。尖晶石通常用“ AB_2O_4 ”的通用公式表示,其中“A”代表二价金属,如Zn、Cu、Cd或Ni,“B”代表三价基体金属,如Cr和Al。尖晶石晶体结构被认为是一种稳定的相态,其中多种金属,如Zn、Cr、Cu和Cd可被长时间固定。目前,高温固化技术已广泛应用于污染场地/土壤的修复。

[0003] 高温固化技术处理修复污染土壤得到的烧结材料可以用来制备路基等建材,建材化再利用已成为解决土壤资源短缺的有效途径。然而,污染土壤修复后作为步道或路基等建材再利用时,在长期的雨水淋滤与阳光照射等作用下,其中已被固定的毒害元素极可能再次活化释放,从而导致潜在的次生环境风险。在再利用过程中,这些路基材料中重金属的稳定性和时效性如何?目前相关的研究较少,缺乏相应的评估方法。因此,如何科学准确地评价污染土壤修复后作为砖体等再利用的建材中的原本稳定的重金属的释放潜力与环境风险显得极为重要和紧迫。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,本发明提供的评估方法能够有效定量预测雨水淋滤条件下重金属污染土壤修复后建材化再利用的砖体等建材的重金属活化释放的潜在饮用地下水风险,为污染土壤修复后建材化再利用安全保障提供了技术支持。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 构建得到风险评估模型,所述风险评估模型包括自上至下层叠设置的修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层;采用模拟雨水淋滤液对所述风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的表面进行喷施,由所述风险评估系统的底部液体出口收集淋滤浸出

液;测定所述淋滤浸出液中重金属的含量;

[0008] (2) 根据菲克第一定律,由所述淋滤浸出液中重金属的含量获得所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的扩散系数;

[0009] (3) 根据菲克第二定律,由所述扩散系数构建所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的一维扩散模型,所述重金属的一维扩散模型为单位质量修复后建材化再利用土壤中的重金属随时间的累计释放量;

[0010] (4) 根据所述无污染土壤的密度、无污染土壤不饱和土层含水量、无污染土壤不饱和层中空气的比例、重金属在无污染土壤和水中的分配系数、无污染土壤渗透性与孔隙率、地下水混合区厚度、地下水深度、风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的宽度以及无污染土壤层的厚度,获得修复后建材化再利用土壤中的重金属在地下水中的淋滤稀释因子;根据所述淋滤稀释因子和重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数,获得重金属在地下水中的稀释衰减系数;

[0011] (5) 根据所述重金属的一维扩散模型和淋滤液随时间的累计量,获得淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量;根据重金属在地下水中的稀释衰减系数和淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,获得单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量;

[0012] (6) 根据《HJ 25.3—2019建设用土壤污染风险评估技术导则》计算地下水饮用途径对应的地下水暴露量,根据地下水饮用途径对应的地下水暴露量和单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,获得修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商;

[0013] (7) 依据《HJ 25.3-2019建设用土壤污染风险评估技术导则》和修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商,对修复后建材化再利用土壤进行风险评级;当修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商 $<10^{-6}$,修复后建材化再利用土壤的饮用地下水为安全水平。

[0014] 优选的,所述喷施为多次喷施,所述喷施的总次数 ≥ 9 次;相邻两次喷施的间隔时间为7~14天。

[0015] 优选的,所述步骤(2)中扩散系数的计算公式如式1~式3所示:

$$[0016] \quad M_i = \frac{C_i \times V_i}{A} \quad \text{式 1};$$

$$[0017] \quad D_i^{obs} = \pi \left[\frac{M_i}{2 \times \rho \times Q_0 \times (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right]^2 \quad \text{式 2};$$

$$[0018] \quad D^{obs} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n D_i^{obs} \quad \text{式 3};$$

[0019] 式1~式3中, M_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i-1*次喷施的结束时间间隔内单位面积上重金属的浸出质量,单位为 mg/m^2 ; C_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i-1*次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中重金属的含量,单位为 mg/L ; V_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i-1*次喷施的结束时间间隔内浸出液体积,单位为 L ; A 为所述风险评估系统的底部液体出口横截面积,单位为 m^2 ; D_i^{obs} 为第*i*次喷施的结束时间和第*i-1*次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中的重金属扩散系数,单位为 m^2/s ; Q_0 为修复后建材化再利用土壤的初始重金属含量,单位

为mg/L; ρ 为修复后建材化再利用土壤的的密度,单位为kg/m³; t_i 为第i次喷施的结束时间,单位为s; t_{i-1} 为第i-1次喷施的结束时间,单位为s; n为喷施的总次数; $n \geq i$ 。

[0020] 优选的,所述步骤(3)中重金属的一维扩散模型如式4所示:

$$[0021] \quad M_{mass} = 2Q_0\rho \frac{S}{V} \left(\frac{D^{obs} \times t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 4};$$

[0022] 式4中, M_{mass} 为t时刻单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属累积释放量,单位为mg/kg; S为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的面积,单位为m²; V为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的体积,单位为m³; t为时间,单位为s。

[0023] 优选的,所述淋滤稀释因子的计算公式如式5所示:

$$[0024] \quad LF = \frac{\rho_b}{(H' \times \theta_{as} \times \theta_{ws} + K_d \times \rho_b)} \times \frac{L_1}{L_2} \quad \text{式 5};$$

$$\left(1 + \frac{U_{gw} \times \delta_{gw}}{I_f \times W_{gw}} \right)$$

[0025] 式5中, LF为淋滤稀释因子; ρ_b 为无污染土壤密度,单位为kg/dm³; H' 为亨利常数; θ_{as} 为无污染土壤不饱和层中空气的比例; θ_{ws} 为无污染土壤不饱和土层含水量; K_d 为重金属在土壤和水中的分配系数,单位为cm³/g; U_{gw} 为地下水介质孔隙率,单位为cm/a; δ_{gw} 为地下水混合区厚度,单位为m; I_f 为土壤渗透性,单位为cm/a; W_{gw} 为所述风险评估模型中修复后建材化再利用土壤层的宽度,单位为m; L_1 为所述风险评估模型中修复后建材化再利用土壤层的厚度,单位为m; L_2 为地下水深度,单位为m。

[0026] 所述重金属在地下水中的稀释衰减系数的计算公式如式6所示:

$$[0027] \quad NAF = LF \times DAF \quad \text{式 6};$$

[0028] 式6中, NAF为重金属在地下水中的稀释衰减系数, DAF为重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数;

[0029] 优选的,单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量的计算公式如式7所示:

$$[0030] \quad C_{gw} = C_{sw} \times NAF \quad \text{式 7};$$

[0031] 式7中, C_{sw} 为淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,单位为mg/(kg·L); C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,单位为mg/(kg·L)。

[0032] 优选的,所述地下水饮用途径对应的地下水暴露量为针对第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量;所述针对第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量的计算公式如式8所示:

$$[0033] \quad CGWER_{nc} = \frac{GWCR_a \times EF_a \times ED_a}{BW_a \times AT_{nc}} \quad \text{式 8};$$

[0034] 式8中, $CGWER_{nc}$ 为第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量; $GWCR_a$ 为成人每日用水量,单位为L/d; EF_a 为成人暴露频率,单位为d/a; ED_a 为成人暴露期,单位为a; BW_a 为成人平均体重,单位为kg; AT_{nc} 为达到非致癌作用的平均时间,单位为d。

[0035] 优选的,所述修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商的计算公式如式9所示:

$$[0036] \quad HQ_{cgw} = \frac{CGWER_{nc} \times C_{gw}}{RfD_0 \times WAF} \quad \text{式 9};$$

[0037] 式9中, HQ_{cgw} 为修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量, 单位为 $mg/(kg \cdot L)$; RfD_0 为重金属非致癌参考剂量, 单位为 $mg/kg/d$; WAF 为暴露于地下水的参考剂量分配系数。

[0038] 优选的, 所述修复后建材化再利用土壤中的重金属包括铜、锌、铅、镉、镍和铬中的至少一种。

[0039] 优选的, 所述模拟雨水淋滤液的pH值为3~6.5。

[0040] 本发明提供了一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法, 包括以下步骤: (1) 构建得到风险评估模型, 所述风险评估模型包括自上至下层叠设置的修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层; 采用模拟雨水淋滤液对所述风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的表面进行喷施, 由所述风险评估系统的底部液体出口收集淋滤浸出液; 测定所述淋滤浸出液中重金属的含量; (2) 根据菲克第一定律, 由所述淋滤浸出液中重金属的含量获得所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的扩散系数; (3) 根据菲克第二定律, 由所述扩散系数构建所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的一维扩散模型, 所述重金属的一维扩散模型为单位质量修复后建材化再利用土壤中的重金属随时间的累计释放量; (4) 根据所述无污染土壤的密度、无污染土壤不饱和土层含水量、无污染土壤不饱和土层中空气的比例、重金属在无污染土壤和水中的分配系数、无污染土壤渗透性与孔隙率、地下水混合区厚度、地下水深度、风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的宽度与厚度, 获得修复后建材化再利用土壤中的重金属在地下水中的淋滤稀释因子; 根据所述淋滤稀释因子和重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数, 获得重金属在地下水中的稀释衰减系数; (5) 根据所述重金属的一维扩散模型和淋滤液随时间的累计量, 获得淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量; 根据重金属在地下水中的稀释衰减系数和淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量, 获得单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量; (6) 根据《HJ 25.3—2019建设用土壤污染风险评估技术导则》计算地下水饮用途径对应的地下水暴露量, 根据地下水饮用途径对应的地下水暴露量和单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量, 获得修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商; (7) 依据《HJ 25.3-2019建设用土壤污染风险评估技术导则》和修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商, 对修复后建材化再利用土壤进行风险评级; 当修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商 $< 10^{-6}$, 修复后建材化再利用土壤的饮用地下水为安全水平。本发明通过采用模拟雨水对风险评估系统进行淋滤, 计算重金属的扩散系数, 从而构建重金属一维扩散模型, 能够有效预测修复后建材化再利用土壤中重金属的扩散与释放; 然后根据重金属在地下水中的稀释衰减系数计算修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中的风险浓度, 从而进一步定量计算修复后土壤再利用重金属的潜在饮用地下水风险; 最后参照《建设用土壤污染风险评估技术导则(HJ 25.3—2019)》定量评价修复后土壤再利用于第一类用地(居民生活用地)可能产生的潜在饮用地下水风险。本发明提供的方法简单、过程明确、周期短、效率高、科学合理, 可准确预测评估污染土壤修复后建材化再利用对当地地下水的污染风险; 且本发明提供的方法具有广泛的适用性, 能够适用于全国不

同地域下不同pH值环境条件下重金属污染土壤修复后建材化再利用潜在饮用地下水风险的定量模拟评估。

[0041] 进一步的,在本发明中,所述模拟雨水淋滤液的pH值为3~6.5。本发明通过模拟酸雨条件和正常降雨条件,考虑了酸雨条件和正常降雨条件下,修复土壤的潜在饮用地下水风险;在酸雨条件和正常降雨条件均能够有效评价修复后土壤在不同实际再利用情景的复杂pH环境条件下可能产生的潜在饮用地下水风险,实现不同pH环境条件下重金属污染土壤修复后再利用风险的动态评估。

附图说明

[0042] 图1是实施案1中不同pH降雨条件下土壤柱Zn、Cr淋滤含量随时间的变化图;

[0043] 图2是实施1中不同pH降雨条件下四层土柱中Zn和Cr的地下水风险;

[0044] 图3为本发明实施例使用的重金属污染土壤修复后再利用风险评估试验装置的结构示意图;

[0045] 图3中:1-降雨模拟器、2-淋滤柱、3-淋滤液收集器、4-输送泵、5-上石英砂层、6-上层污染土壤修复后的砖体土层、7-下层污染土壤修复后的砖体土层、8-上层无污染土层、9-下层无污染土层、10-下石英砂层、11-采样口、12-出水口、13-快速滤纸、14-支撑架。

具体实施方式

[0046] 本发明提供了一种重金属污染土壤修复后建材化再利用的环境风险评估方法,包括以下步骤:

[0047] (1) 构建得到风险评估模型,所述风险评估模型包括自上至下层叠设置的修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层;采用模拟雨水淋滤液对所述风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的表面进行喷施,由所述风险评估系统的底部液体出口收集淋滤浸出液;测定所述淋滤浸出液中重金属的含量;

[0048] (2) 根据菲克第一定律,由所述淋滤浸出液中重金属的含量获得所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的扩散系数;

[0049] (3) 根据菲克第二定律,由所述扩散系数构建所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的一维扩散模型,所述重金属的一维扩散模型为单位质量修复后建材化再利用土壤中的重金属随时间的累计释放量;

[0050] (4) 根据所述无污染土壤的密度、无污染土壤不饱和土层含水量、无污染土壤不饱和层中空气的比例、重金属在无污染土壤和水中的分配系数、无污染土壤渗透性与孔隙率、地下水混合区厚度、地下水深度、风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的宽度与厚度,获得修复后建材化再利用土壤中的重金属在地下水中的淋滤稀释因子;根据所述淋滤稀释因子和重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数,获得重金属在地下水中的稀释衰减系数;

[0051] (5) 根据所述重金属的一维扩散模型和淋滤液随时间的累计量,获得淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量;根据重金属在地下水中的稀释衰减系数和淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,获得单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量;

[0052] (6) 根据《HJ 25.3—2019建设用 地土壤污染风险评估技术导则》计算地下水饮用途径对应的地下水暴露量,根据地下水饮用途径对应的地下水暴露量和单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,获得修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商;

[0053] (7) 依据《HJ 25.3-2019建设用 地土壤污染风险评估技术导则》和修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商,对修复后建材化再利用土壤进行风险评级;当修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商 $<10^{-6}$,修复后建材化再利用土壤的饮用地下水为安全水平。

[0054] 在本发明中,若无特殊说明,所有制备原料/组分均为本领域技术人员熟知的市售产品。

[0055] 本发明构建得到风险评估模型,所述风险评估模型包括自上至下层叠设置的修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层;采用模拟雨水淋滤液对所述风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的表面进行喷施,由所述风险评估系统的底部液体出口收集淋滤浸出液;测定所述淋滤浸出液中重金属的含量。

[0056] 在本发明中,所述修复后建材化再利用土壤优选为污染土壤修复后作为砖体等建材,将相应的砖体等建材粉碎研磨后得到的土壤样品。

[0057] 在本发明中,所述无污染土壤为未被重金属污染的土壤。

[0058] 在本发明中,所述修复后建材化再利用土壤更优选为经高温固化修复后的土壤样品。

[0059] 在本发明中,所述修复后建材化再利用土壤的制备方法优选包括以下步骤:

[0060] 将重金属污染土壤和辅助材料混合,得到混合料;

[0061] 将所述混合料进行高温固化,得到所述修复后建材化再利用土壤。

[0062] 在本发明中,所述辅助材料优选包括煤矸石和页岩。所述重金属污染土壤和辅助材料的质量比优选为2:1。

[0063] 在本发明中,所述高温固化的温度优选为900℃~1200℃;所述高温固化的保温时间优选为2~5h。

[0064] 在本发明中,所述修复后建材化再利用土壤中的重金属优选包括铜、锌、铅、镉、镍和铬中的至少一种,更优选为包括锌和/或镉。

[0065] 在本发明中,所述修复后建材化再利用土壤优选为由污染土壤修复后制备的路基材料经20目筛筛分后使用。

[0066] 如图3所示,本发明构建的风险评估系统,优选包括由上至下依次设置的降雨模拟器、淋滤柱和淋滤液收集器,所述降雨模拟器与输送泵连接,所述输送泵用于将淋滤液输送至所述降雨模拟器进行降雨的模拟,所述淋滤柱内由上至下依次设置上石英砂层、上层污染土壤修复后的砖体土层、下层污染土壤修复后的砖体土层、上层无污染土层、下层无污染土层和下石英砂层,所述淋滤柱两侧各设有四个采样口,同侧的四个所述采样口分别与所述上层污染土壤修复后的砖体土层、所述下层污染土壤修复后的砖体土层、所述上层无污染土层和所述下层无污染土层相对应,一侧的四个所述采样口用于采集水样,另一侧的四个所述采样口用于测定pH、温度、含水率和电导率,所述淋滤柱底部设有出水口,所述淋滤液收集器位于所述出水口下方,用于收集从所述出水口流出的淋滤液。

[0067] 本发明构建的风险评估系统通过模拟自然条件下的降雨淋滤效果,定期采集渗滤液,检测渗滤液污染物浓度和监测土层含水率、土壤孔隙水的pH、温度和电导率等参数,参照《建设用土壤污染风险评估技术导则(HJ 25.3—2019)》中提供的相关参数和计算模型评估重金属污染土壤修复后建材化再利用风险,从而实现了重金属污染土壤修复后建材化再利用的风险评估,为重金属污染土壤修复后建材化再利用的安全性提供依据,并且操作维护简单、成本较低,适用于大多数步道砖体等建材化再利用的风险评估,适用范围较广。

[0068] 作为本发明的一个具体实施例,下石英砂层10与下层无污染土层9之间通过快速滤纸13隔开,保证淋滤液能够快速均匀地渗透,并避免土层随水流流至下石英砂层10中。

[0069] 作为本发明的一个具体实施例,快速滤纸13的直径为18cm。试验过程中,根据不同尺寸的淋滤柱2选择不同直径的快速滤纸13。

[0070] 作为本发明的一个具体实施例,降雨模拟器1安装于支撑架14上,由支撑架14进行支撑,将降雨模拟器1置于淋滤柱2上方。

[0071] 作为本发明的一个具体实施例,输送泵4为蠕动泵,通过蠕动泵将淋滤液输送至降雨模拟器1。

[0072] 作为本发明的一个具体实施例,上石英砂层5和下石英砂层10的层高均为3cm。在其他实施例中,也可设置其他高度的层高。

[0073] 作为本发明的一个具体实施例,上层修复后建材化再利用土壤层6、下层修复后建材化再利用土壤层7、上层无污染土层8和下层无污染土层9的层高均为15cm。在其他实施例中,也可设置其他高度的层高。

[0074] 在本发明中,所述模拟雨水淋滤液的pH值优选为3~6.5。

[0075] 在本发明中,所述模拟雨水淋滤液优选为 H_2SO_4 与 HNO_3 的混合水溶液,更优选为 H_2SO_4 与 HNO_3 的混合去离子水溶液。

[0076] 在本发明中,所述 H_2SO_4 与 HNO_3 的混合水溶液中 H_2SO_4 与 HNO_3 的摩尔比优选为3:1。

[0077] 在本发明中,所述喷施优选为进行多次喷施,所述喷施的总次数 ≥ 9 次;相邻两次喷施的间隔时间优选为7~14天。

[0078] 在本发明中,所述喷施使用的模拟雨水淋滤液的总体积优选按照所述无污染土壤所在的当地年降水量确定。

[0079] 在本发明中,所述喷施进行淋滤的周期优选 \geq 重金属浓度达到稳定所需淋滤的天数。在本发明的具体实施例中,所述喷施的周期优选为84d。所述喷施的总次数为9次,分别于第1d、第7d、第14d、第21d、第28d、第42d、第56d、第70d、第84d对修复后建材化再利用土壤层的表面进行喷施。每次喷施时,所述模拟雨水淋滤液的体积优选为330mL。

[0080] 在本发明中,所述喷施之前,本发明优选对所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层进行前处理。在本发明中,所述前处理优选包括以下步骤:采用去离子水将所述修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层浸湿后用去离子水压实,使所述修复后建材化再利用土壤层和无污染土壤层达到土壤的饱和持水能力。在本发明中,所述达到土壤的饱和持水能力优选为38%。在本发明中,所述前处理的时间优选为4周。

[0081] 得到淋滤浸出液后,本发明优选采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES法)测定所述淋滤浸出液中重金属的含量。

[0082] 测定所述淋滤浸出液中重金属的含量后,本发明根据菲克第一定律,由所述淋滤

浸出液中重金属的含量获得所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的扩散系数。

[0083] 在本发明中,所述扩散系数的的计算公式优选如式1~式3所示:

$$[0084] \quad M_i = \frac{C_i \times V_i}{A} \quad \text{式 1};$$

$$[0085] \quad D_i^{obs} = \pi \left[\frac{M_i}{2 \times \rho \times Q_0 \times (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right]^2 \quad \text{式 2};$$

$$[0086] \quad D^{obs} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n D_i^{obs} \quad \text{式 3};$$

[0087] 式1~式3中, M_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内单位面积上重金属的浸出质量,单位为 mg/m^2 ; C_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中重金属的含量,单位为 mg/L ; V_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内浸出液体积,单位为 L ; A 为所述风险评估系统的底部液体出口横截面积,单位为 m^2 ; D_i^{obs} 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中的重金属扩散系数,单位为 m^2/s ; Q_0 为修复后建材化再利用土壤的初始重金属含量,单位为 mg/L ; ρ 为修复后建材化再利用土壤的密度,单位为 kg/m^3 ; t_i 为第*i*次喷施的结束时间,单位为 s ; t_{i-1} 为第*i*-1次喷施的结束时间,单位为 s ; n 为喷施的总次数; $n \geq i$ 。

[0088] 获得所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的扩散系数后,本发明根据菲克第二定律,由所述扩散系数构建所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的一维扩散模型,所述重金属的一维扩散模型为单位质量修复后建材化再利用土壤中的重金属随时间的累计释放量。

[0089] 在本发明中,所述重金属的一维扩散模型优选如式4所示:

$$[0090] \quad M_{mass} = 2 \times \frac{S}{V} \times Q_0 \times \left(\frac{D^{obs} \times t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 4};$$

[0091] 式4中, M_{mass} 为*t*时刻单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属累积释放量,单位为 mg/kg ; S 为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的表面积,单位为 m^2 ; V 为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的体积,单位为 m^3 ; t 为时间,单位为 s 。

[0092] 本发明根据所述无污染土壤的密度、无污染土壤不饱和土层含水量、无污染土壤不饱和层中空气的比例、重金属在无污染土壤和水中的分配系数、无污染土壤渗透性与孔隙率、地下水混合区厚度、地下水深度、风险评估系统中修复后建材化再利用土壤层的宽度与厚度,获得修复后建材化再利用土壤中的重金属在地下水中的淋滤稀释因子;根据所述淋滤稀释因子和重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数,获得重金属在地下水中的稀释衰减系数;

[0093] 在本发明中,所述淋滤稀释因子的计算公式优选如式5所示:

$$[0094] \quad LF = \frac{\rho_b}{(H' \times \theta_{as} \times \theta_{ws} + K_d \times \rho_b) \times \left(1 + \frac{U_{gw} \times \delta_{gw}}{I_f \times W_{gw}} \right)} \times \frac{L_1}{L_2} \quad \text{式 5};$$

[0095] 式5中, LF 为淋滤稀释因子; ρ_b 为无污染土壤密度,单位为 kg/dm^3 ; H' 为亨利常数; θ_{as} 为无污染土壤不饱和层中空气的比例; θ_{ws} 为无污染土壤不饱和土层含水量; K_d 为重金属

在土壤和水中的分配系数,单位为 cm^3/g ; U_{gw} 为地下水介质孔隙率,单位为 cm/a ; δ_{gw} 为地下水混合区厚度,单位为 m ; I_f 为土壤渗透性,单位为 cm/a ; W_{gw} 为所述风险评估模型中修复后建材化再利用土壤层的宽度,单位为 m ; L_1 为所述风险评估模型中修复后建材化再利用土壤层的厚度,单位为 m ; L_2 为地下水深度,单位为 m 。

[0096] 在本发明中,所述重金属在地下水中的稀释衰减系数的计算公式优选如式6所示:

[0097] $\text{NAF} = \text{LF} \times \text{DAF}$ 式6;

[0098] 式6中,NAF为重金属在地下水中的稀释衰减系数,DAF为重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数。

[0099] 在本发明中,式5和式6中的相关参数和参考值如表1所示:

[0100] 表1式5和式6中的相关参数和参考值

[0101]

参数	名称	单位	参考值
DAF	地下水稀释衰减系数	-	1
ρ_b	土壤密度	kg/dm^3	2.65
H'	亨利常数	-	0
θ_{as}	土壤不饱和层中空气的比例	-	0.12
θ_{ws}	不饱和土层含水量	-	0.26
$K_d(\text{Zn})$	锌在土壤和水中的分配系数	cm^3/g	1.2
$K_d(\text{Cr})$	铬在土壤和水中的分配系数	cm^3/g	1.28
U_{gw}	地下水介质孔隙率	cm/a	2500
δ_{gw}	地下水混合区厚度	m	0.2
I_f	土壤渗透性	cm/a	1.87
W_{gw}	污染源宽度	m	40
L_1	道路厚度	m	0.52
L_2	地下水深度	m	5

[0102] 构建所述修复后建材化再利用土壤中的重金属的一维扩散模型后,根据所述重金属的一维扩散模型和淋滤液随时间的累计量,获得淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量;根据重金属在地下水中的稀释衰减系数和淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,获得单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量。

[0103] 在本发明中,单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量的计算公式优选如式7所示:

[0104] $C_{\text{gw}} = C_{\text{sw}} \times \text{NAF}$ 式7;

[0105] 式7中, C_{sw} 为淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量,单位为 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{L})$; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,单位为 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{L})$ 。

[0106] 获得单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量后,本发明根据《建设用土壤污染风险评估技术导则(HJ25.3—2019)》计算地下水饮用途对应的地下水暴露量,根据地下水饮用途对应的地下水暴露量和单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,获得修复后建材化再利用土壤的饮

用地下水途径危害商。

[0107] 在本发明中,所述地下水饮用途径对应的地下水暴露量优选为针对第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量;所述针对第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量的计算公式优选如式8所示:

$$[0108] \quad CGWER_{nc} = \frac{GWCR_a \times EF_a \times ED_a}{BW_a \times AT_{nc}} \quad \text{式 8};$$

[0109] 式8中, $CGWER_{nc}$ 为第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量; $GWCR_a$ 为成人每日用水量,单位为L/d; EF_a 为成人暴露频率,单位为d/a; ED_a 为成人暴露期,单位为a; BW_a 为成人平均体重,单位为kg; AT_{nc} 为达到非致癌作用的平均时间,单位为d。

[0110] 在本发明中,所述修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商的计算公式优选如式9所示:

$$[0111] \quad HQ_{cgw} = \frac{CGWER_{nc} \times C_{gw}}{RfDo \times WAF} \quad \text{式 9};$$

[0112] 式9中, HQ_{cgw} 为修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量,单位为mg/(kg·L); $RfDo$ 为重金属非致癌参考剂量,单位为mg/kg/d; WAF 为暴露于地下水的参考剂量分配系数。

[0113] 在本发明中,式8和式9中的地下水暴露量/危害商计算的相关暴露参数和参考值如表2所示:

[0114] 表2式8和式9中的地下水暴露量/危害商计算的相关暴露参数和参考值

暴露参数	参数描述	单位	参考值	
			住宅用地	工业用地
$GWCR_a$	成人每日用水量	L/d	1.0	1.0
EF_a	成人暴露频率	d/a	350	250
ED_a	成人暴露期	a	24	25
BW_a	成人平均体重	kg	61.8	
AT_{nc}	达到非致癌作用的平均时间	d	2190	9125
$RfDo(Zn)$	非致癌参考剂量	mg/kg/d	3.00E-01	
$RfDo(Cr)$	非致癌参考剂量	mg/kg/d	1.50E+001	
WAF	暴露于地下水的参考剂量分配系数		0.5	0.5

[0116] 在本发明中,所述地下水饮用途径对应的地下水暴露量是对于单一污染物的非致癌效应,考虑成年人群的危害而言的;饮用地下水途径危害商指经口暴露的人体健康危害商。

[0117] 获得修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商后,本发明依据《建设用地土壤污染风险评估技术导则(HJ 25.3-2019)》和修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商,对修复后建材化再利用土壤进行风险评级;当修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商 $<10^{-6}$,修复后建材化再利用土壤的饮用地下水为安全水平。

[0118] 为了进一步说明本发明,下面结合附图和实施例对本发明提供的技术方案进行详

细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0119] 本发明中术语的解释:

[0120] 暴露量:暴露量是指某物质通过空气、食物及水等暴露途径进入体内的总量。

[0121] 危害商:污染物每日摄入量与参考剂量的比值,用于表征人体经单一途径暴露于非致癌污染物而受到危害的水平。

[0122] 危害指数:人群经多种途径暴露于单一污染物的危害商之和,用于表征人体暴露于非致癌污染物受到危害的水平。

[0123] 可接受风险水平:对暴露人群不会产生不良或有害健康效应的风险水平,包括致癌物的可接受总致癌风险水平和非致癌物的可接受危害指数。依据《建设用地土壤污染风险评估技术导则(HJ 25.3—2019)》中单一污染物的可接受总致癌风险水平为 10^{-6} ,单一污染物的可接受非致癌风险为1。

[0124] 实施例1

[0125] 本实施例采用实验室模拟重金属污染土壤。无污染土壤采自中国广州市近郊,为均质红土,无污染土壤中Zn的浓度为27.7mg/kg,Cr的浓度为66.9mg/kg。人工制备的污染土壤由10g ZnO和Cr₂O₃混合物(Zn:Cr摩尔比为1:2)和90g无污染土粉末组成。烧结材料由质量比为1:2的煤矸石和页岩粉末组成,煤矸石中Zn的浓度为 23.0 ± 1.7 mg/kg,Cr的浓度为 40.5 ± 8.1 mg/kg;页岩粉末中Zn的浓度为 90.6 ± 5.7 mg/kg,Cr的浓度为 184.0 ± 14.1 mg/kg。样品粉末混合物中Zn的浓度为 3413.7 ± 205.6 mg/kg,Cr的浓度为 12009 ± 435.7 mg/kg。所有粉末样品都被彻底风干,研磨成粉末,压入直径为40mm的球团,以确保烧结过程中保持一致的压实。采用通过高温固化技术将Zn和Cr同时固结在ZnCr₂O₄尖晶石结构中。所有粉末混合物均在350MPa以上的压力下进行热处理,在马弗炉中控制加热和冷却速度为10°C/min,在1000°C条件下保温4小时。最后,将烧结后的样品作为修复后土样(记为RS),用20mm的筛网研磨,按要求填充到浸出柱中,用于开展下一步的Zn-Cr污染土壤修复后再利用潜在饮用地下水风险评估。

[0126] (1)首先将经高温固化修复后土壤和无污染土壤填入淋滤柱内,其中,淋滤柱由上至下依次设置上石英砂层5、上层修复后建材化再利用土壤层6(15cm)、下层修复后建材化再利用土壤层7(15cm)、上层无污染土层8(15cm)、下层无污染土层9(15cm)和下石英砂层10,淋滤柱2两侧各设有四个采样口11,同侧的四个采样口11分别与上层修复后建材化再利用土壤层6、下层修复后建材化再利用土壤层7、上层无污染土层8和下层无污染土层9相对应,一侧的四个采样口11用于采集水样,另一侧的四个采样口11用于测定温度、含水率和电导率,淋滤柱2底部设有出水口12,淋滤液收集器3位于出水口12下方,用于收集从出水口12流出的淋滤液。

[0127] 采用H₂SO₄与HNO₃按摩尔比3:1的比例混合制备酸溶液,然后用去离子水稀释至pH=3.0和pH=6.5。以较低的pH=3.0代表最恶劣的酸雨环境条件,以pH=6.5作为对照,代表正常降雨的pH水平。浸出前,将淋滤柱充分浸湿,用去离子水压实,达到土壤的饱和持水能力(38%),并保持4周稳定。然后设定整个实验的浸出周期为84d,将330mL模拟雨水淋滤液依次在第1d、第7d、第14d、第21d、第28d、第42d、第56d、第70d和第84d等体积缓慢喷洒,速度约为6mL/min。总浸出量为2970mL。最后,采用ICP-OES法测定底部淋滤浸出液中全部Zn和Cr的含量。结果如图1所示,图1中,左边是修复后土壤在不同pH降雨条件下土壤柱Zn的淋滤含

量变化图;右边是修复后土壤在不同pH降雨条件下土壤柱Zn的淋滤含量变化图;由图1可以得出:无论是酸雨条件还是正常降雨条件下,淋滤柱得到的淋滤浸出液中Zn和Cr含量随淋溶时间的增加而增加,其累积速率呈现由快到慢的趋势。淋滤第1天,pH 3.0时浸出液中Zn和Cr含量分别为0.37mg/L和0.16mg/L,pH 6.5时浸出液中Zn和Cr含量均为0.12mg/L。淋滤第7天,浸出液中Zn含量达到最大值1.08mg/L (pH=3.0) 和0.28mg/L (pH=6.5),Cr含量在淋滤第14天达到最大值0.31mg/L (pH=3.0) 和0.19mg/L (pH=6.5)。酸雨条件下Zn和Cr的最大含量明显高于正常降雨条件。14d后,两种降雨条件下Zn、Cr含量均逐渐降低,并趋于稳定。第84天,pH=3.0时Zn和Cr含量分别为0.22mg/L和0.05mg/L,pH=6.5时Zn和Cr含量分别为0.07mg/L和0.05mg/L。酸雨条件下 (pH=3.0) 土壤柱中Zn和Cr累积释放量分别达到4.43mg/L和1.31mg/L,也显著高于正常降雨条件下 (pH=6.5) 的1.00mg/L和0.84mg/L。

[0128] (2) 在测定上述底部渗滤液Zn、Cr含量之后,为建立扩散模型,需要计算扩散系数 D^{obs} 。计算公式如式1~式3所示:

$$[0129] \quad M_i = \frac{C_i \times V_i}{A} \quad \text{式 1};$$

$$[0130] \quad D_i^{obs} = \pi \left[\frac{M_i}{2 \times \rho \times Q_0 \times (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right]^2 \quad \text{式 2};$$

$$[0131] \quad D^{obs} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n D_i^{obs} \quad \text{式 3};$$

[0132] 式1~式3中, M_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内单位面积上重金属的浸出质量,单位为mg/m²; C_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中重金属的含量,单位为mg/L; V_i 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内浸出液体积,单位为L; A 为所述风险评估系统的底部液体出口横截面积,单位为m²; D_i^{obs} 为第*i*次喷施的结束时间和第*i*-1次喷施的结束时间间隔内淋滤浸出液中的重金属扩散系数,单位为m²/s; Q_0 为修复后建材化再利用土壤的初始重金属含量,单位为mg/L; ρ 为修复后建材化再利用土壤的密度,单位为kg/m³; t_i 为第*i*次喷施的结束时间,单位为s; t_{i-1} 为第*i*-1次喷施的结束时间,单位为s; n 为喷施的总次数; $n \geq i$ 。

[0133] Zn和Cr的扩散系数 D^{obs} 是各浸出阶段扩散系数的算术平均值,对扩散系数 pD^{obs} 的负对数可以表征不同土层中重金属的溶解速率。参考欧盟国家建筑材料环境安全评价标准, $pD^{obs} \leq 11$ 为高扩散速率水平, $11 < pD^{obs} < 12.5$ 为平均扩散速率水平, $pD^{obs} \geq 12.5$ 为低扩散速率水平(EA NEN7375)。计算如下:上层修复后的土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Zn的扩散速率分别为:11.12和12.61。上层修复后的土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Cr的扩散速率分别为:12.94和14.34。下层修复后的土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Zn的扩散速率分别为:11.04和12.69。下层修复后的土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Cr的扩散速率分别为:12.92和14.33。上层无污染土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Zn的扩散速率分别为:12.64和13.39。上层无污染土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Cr的扩散速率分别为:13.58和14.11。下层无污染土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Zn的扩散速率分别为:12.65和13.63。下层无污染土壤 (pH=3.0, pH=6.5) Cr的扩散速率分别为:13.71和14.21。结果表明:无论是在修复后土壤还是无污染土壤中,Zn的扩散速率比Cr快;此外,pH条件也会影响Zn和Cr的扩散速率,酸雨条件下Zn和Cr的扩散速率比正常降雨条件下要快。为了进一步掌握污染土壤砖在使用年限内Zn、Cr的释放量,建立修复土壤的有效重金属释

放模型。一维扩散模型如式4所示：

$$[0134] \quad M_{mass} = 2Q_0 \frac{S}{V} \left(\frac{D^{obs} \times t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 4};$$

[0135] 式4中, M_{mass} 为t时刻单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属累积释放量, 单位为mg/kg; S为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的表面积, 单位为 m^2 ; V为所述风险评估系统中的修复后建材化再利用土壤层的体积, 单位为 m^3 ; t为时间, 单位为s。

[0136] 当修复后土壤制砖后被使用15年(15年为常规路基的使用寿命), 不同pH水平的降雨淋滤累积释放出的Zn、Cr量分别为30.375mg/kg, 5.1mg/kg (pH=3.0) 和4.855mg/kg, 1.05mg/kg (pH=6.5)。酸性降雨条件下(pH=3.0) Zn和Cr的累积释放率显著高于正常降雨条件下(pH=6.5)的累积释放率。Zn的最大释放量为31.96mg/kg, Cr的最大释放量为5.13mg/kg。

[0137] (3) 重金属向地下水迁移的过程分为两个阶段。一是路基材料中的Zn、Cr被雨水淋滤到地下水(淋滤稀释因子, LF)中, 二是进入地下水的Zn、Cr随着地下水的流动进一步扩散到取水井(重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数, DAF)中。因此, 地下水中Zn和Cr的含量由式5~7计算。

$$[0138] \quad LF = \frac{\rho_b}{(H' \times \theta_{as} \times \theta_{ws} + K_d \times \rho_b) \times \left(1 + \frac{U_{gw} \times \delta_{gw}}{I_f \times W_{gw}} \right)} \times \frac{L_1}{L_2} \quad \text{式 5};$$

[0139] 式5中, LF为淋滤稀释因子; ρ_b 为无污染土壤密度, 单位为 kg/dm^3 ; H' 为亨利常数; θ_{as} 为无污染土壤不饱和层中空气的比例; θ_{ws} 为无污染土壤不饱和土层含水量; K_d 为重金属在土壤和水中的分配系数, 单位为 cm^3/g ; U_{gw} 为地下水介质孔隙率, 单位为 cm/a ; δ_{gw} 为地下水混合区厚度, 单位为m; I_f 为土壤渗透性, 单位为 cm/a ; W_{gw} 为污染源宽度, 单位为m; L_1 为道路厚度, 单位为m; L_2 为地下水深度, 单位为m。

$$[0140] \quad NAF = LF \times DAF \quad \text{式 6};$$

[0141] 式6中, NAF为重金属在地下水中的稀释衰减系数, DAF为重金属由地下水扩散至取水井的扩散系数。

$$[0142] \quad C_{gw} = C_{sw} \times NAF \quad \text{式 7};$$

[0143] 式7中, C_{sw} 为淋滤液中单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属随时间的累计含量, 单位为 $mg/(kg \cdot L)$; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量, 单位为 $mg/(kg \cdot L)$ 。

[0144] 计算Zn和Cr渗滤液迁移到地下水的淋滤稀释因子(LF), $LF_{zn} = 9.22E-3$, $LF_{cr} = 8.69E-3$ 。只考虑土壤的淋滤稀释和分析重金属对下方地下水的影响, 因此DAF取1。所以, 不同pH水平降雨条件下地下水中Zn、Cr的含量分别为: 0.28mg/kg, 0.044mg/kg (pH=3.0) 和0.045mg/kg, 0.009mg/kg (pH=6.5)。

[0145] (4) 将获得的地下水污染物含量 C_{gw} 代入我国最新出台的《建设用土壤污染风险评估技术导则(HJ 25.3-2019)》中提供的计算模型计算获得土壤中重金属影响饮用地下水暴露量和/危害商, 计算模型如式8和式9所示:

[0146] 针对第一类用地(住宅用地)饮用地下水途径对应的地下水暴露量由式8公式计

算：

$$[0147] \quad CGWER_{nc} = \frac{GWCR_a \times EF_a \times ED_a}{BW_a \times AT_{nc}} \quad \text{式 8};$$

[0148] 式8中, $CGWER_{nc}$ 为第一类用地饮用地下水途径对应的地下水暴露量; $GWCR_a$ 为成人每日用水量, 单位为L/d; EF_a 为成人暴露频率, 单位为d/a; ED_a 为成人暴露期, 单位为a; BW_a 为成人平均体重, 单位为kg; AT_{nc} 为达到非致癌作用的平均时间, 单位为d。

[0149] 饮用地下水途径危害商由式9公式计算：

$$[0150] \quad HQ_{cgw} = \frac{CGWER_{nc} \times C_{gw}}{RfD_0 \times WAF} \quad \text{式 9};$$

[0151] 式9中, HQ_{cgw} 为修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商; C_{gw} 为单位质量修复后建材化再利用土壤中重金属在地下水中随时间的累计含量, 单位为mg/(kg·L); RfD_0 为重金属非致癌参考剂量, 单位为mg/kg/d; WAF 为暴露于地下水的参考剂量分配系数。

[0152] 同时依据《建设用地土壤污染风险评估技术导则(HJ 25.3-2019)》中提供的评价标准, 对计算获得的土壤重金属总致癌风险和/危害指数进行风险评级: 单一污染物可接受总致癌风险水平为 10^{-6} 或单一污染物可接受非致癌风险水平为1; 当计算结果(土壤样品中重金属的总致癌风险)大于上述可接受风险水平时, 表明存在重金属人体健康风险。本实施例中的重金属为锌、铬, 结果如图2所示, 图2中, 左边是酸雨条件(pH=3.0)下, 四层土柱中Zn和Cr的地下水风险; 右边是正常降雨条件(pH=6.5)下四层土柱中Zn和Cr的地下水风险: 酸性降雨条件下饮用地下水最大风险值Zn为 $5.97E-06$, Cr(RS2)为 $1.80E-07$, 远高于正常降雨条件下的Zn($9.20E-07$)和Cr(RS2) $3.73E-08$; 此外, 无污染地下水的饮用风险远低于修复土。酸雨条件下(CS2)Zn和Cr的最大风险值(修复后建材化再利用土壤的饮用地下水途径危害商)分别为 $9.59E-07$ 和 $8.23E-08$, 而正常降雨条件下(CS1)Zn和Cr的最大风险值分别为 $3.96E-07$ 和 $4.78E-08$ 。在本研究中, 即使在15年后, 修复土壤的最大饮用地下水途径危害商为 $7.69E-04$ (Zn)和 $5.83E-06$ (Cr), 无污染土壤的大饮用地下水途径危害商为 $1.22E-04$ (Zn)和 $2.73E-06$ (Cr)和均处于安全水平(<1), 这表明高温固化修复技术修复的污染土壤具有良好的长期稳定性。即高温固化处理技术很好地降低了污染土壤样品中Zn、Cr的危害指数。本方案提供了一个重金属污染土壤修复后建材化再利用风险评估方法, 为污染土壤修复后建材化再利用安全保障提供了技术支持。

[0153] 尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述, 但它仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部实施例, 还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例, 这些实施例都属于本发明保护范围。

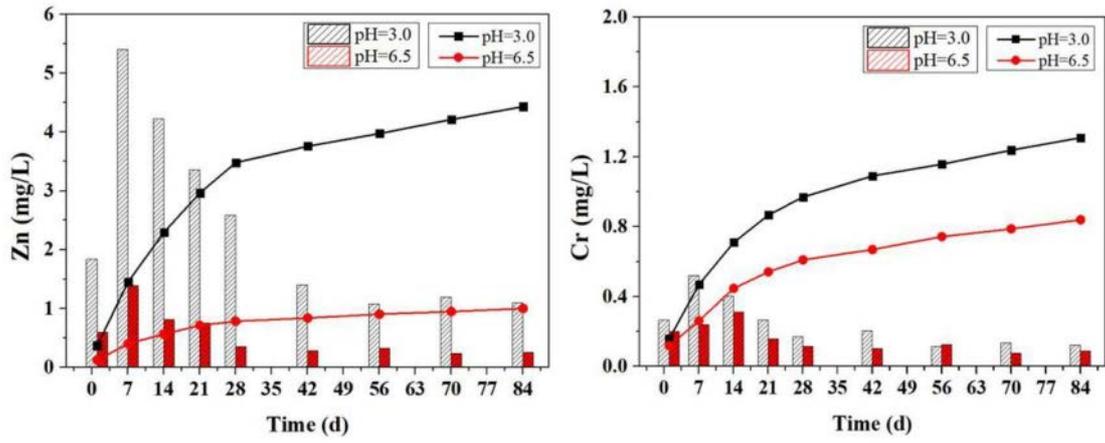


图1

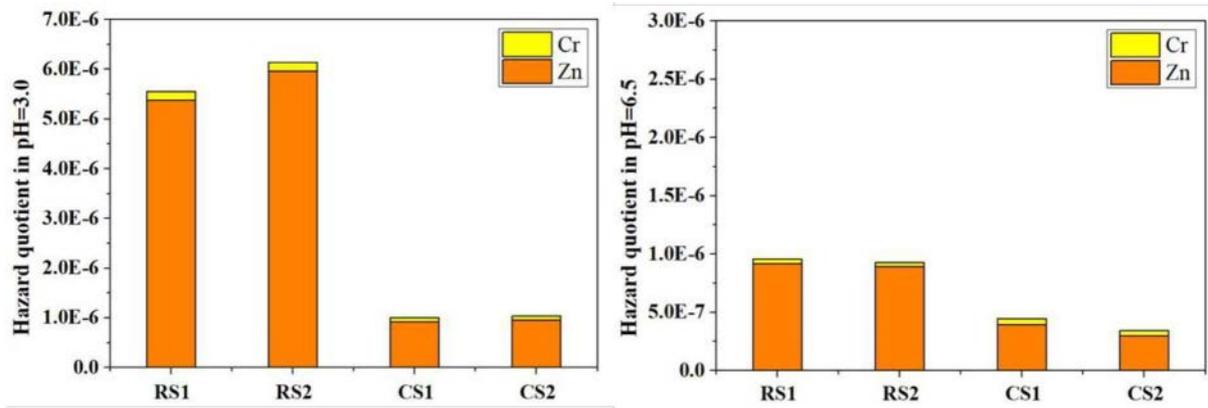


图2

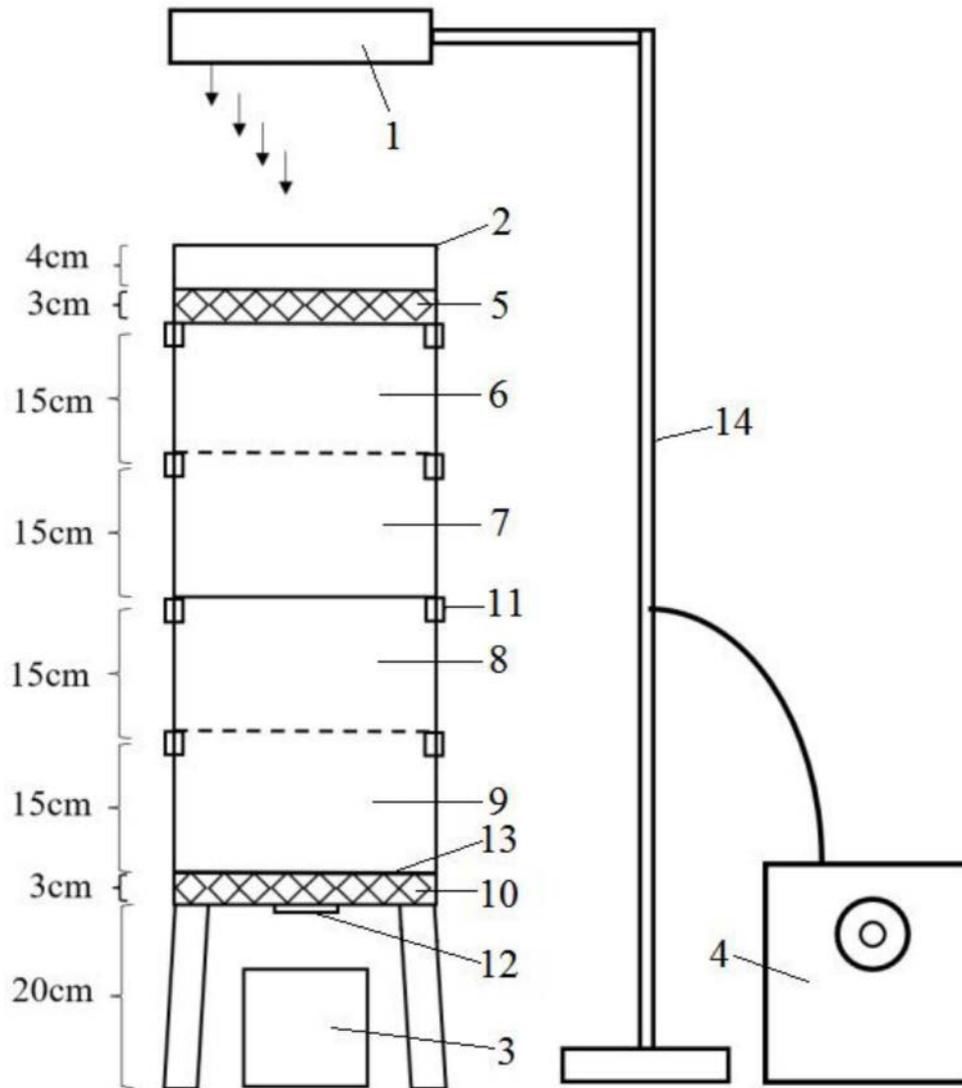


图3