

HJ××.1

固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
(征求意见稿)

HJ××.2

固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法
(征求意见稿)

编 制 说 明

《危险废物鉴别标准》课题编制组

二 00 五年八月

1 编制依据

我国《固体废物污染环境防治法》（2004 年 12 月 31 日修订）中第五十一条规定：“国务院环境保护行政主管部门应当会同国务院有关部门制定国家危险废物名录，规定统一的危险废物鉴别标准、鉴别方法和识别标志。”

在《危险废物污染防治技术政策》10.6 款中明确提出“鼓励研究与开发危险废物鉴别技术及仪器设备，鼓励危险废物管理技术和方法的研究。”

中国环境科学研究院固体污染控制技术有机所承担编制了《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ××.1）和《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ××.2）。

2 背景

含有有害物质的固体废物在堆放或处置过程中，遇水浸沥，使其中的有害物质迁移转化，污染环境。浸出实验是对这一自然过程的野外或实验室模拟。当浸出的有害物质的量值超过相关法规所提出的阈值时，则该废物具有浸出毒性。固体废物的浸出毒性鉴别是危险废物的判定依据，也是固体废物管理、处置技术开发的重要技术环节。

我国于 1996 年颁布了《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3- 1996），由于危险废物鉴别的目的和保护目标不明确，因此标准中提出的 14 项浸出毒性鉴别指标及其限值针对性不强，与相关的环境质量标准衔接不够，既不能完全控制危险废物对地表水、地下水、土壤等环境介质的污染，也不能有效降低危险废物对人体健

康的危害。该标准中提出的控制指标均为无机物，危险废物评价的指标体系不健全，因此危险废物中的有毒有机物仍处于无控制状态，致使各种污染事故屡屡出现。因此，在浸出毒性鉴别中增加有机物指标是加强对危险废物有效管理的重要内容。

在新修订的《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.1-2008)中，在原标准的14个浸出毒性指标的基础上，新增了37项指标，总项目数达到51项，这些项目中包括无机元素及化合物16项，有机农药类10项，非挥发性化合物13项，挥发性化合物12项。为了满足新标准的鉴别要求，必须制定新的可用于有机物浸出的标准浸出方法。

在已发布的《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB5086.1-1997)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB5086.2-1997)中，浸出实验方法的方法学依据不充分、模拟的处置场景和环境介质不明确，实验结果与浸出毒性指标阈值的相关性不明确，由实验结果得出的评估结论也缺乏可靠依据。

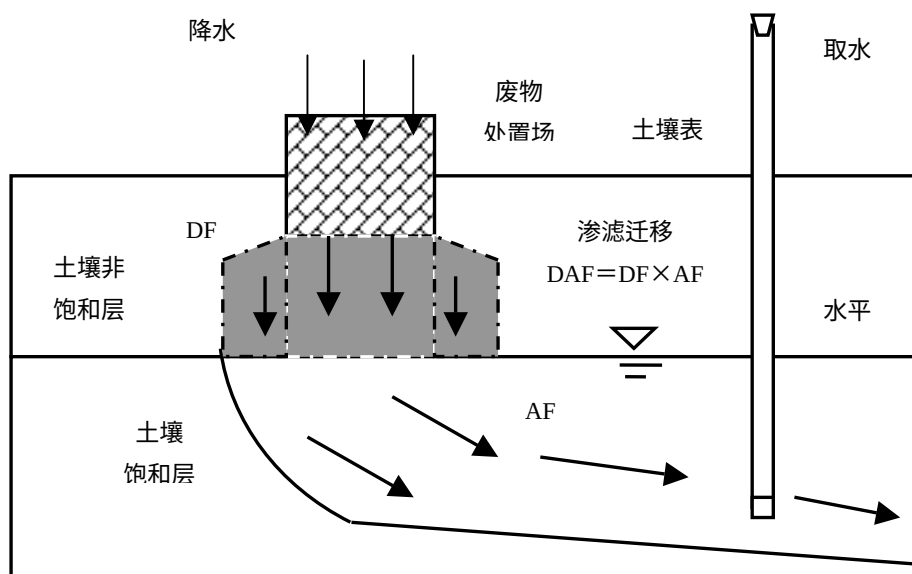
事实上，世界各主要发达国家的危险废物鉴别均有明确的保护目标。如日本的鉴别保护标准是分别针对废物投海和进入管理型填埋场制定的，主要保护目标是海洋和普通填埋场地下水；美国的鉴别标准是针对危险废物与生活垃圾共处置产生的污染特性制定的，因此其TCLP浸出方法要根据废物的酸度分别采用pH为2.88和4.93的醋酸体系进行浸出的技术程序，此外，EPA还针对酸雨环境专门提出了“合成沉降浸出方法”(SPLP)。

在“十五”攻关课题“危险废物鉴别与处置工程研究”开展过程中，研究者通过文献调研，查阅了大量关于浸出实验方法学及应用方面的研究报告和发表物，以及国外浸出实验方法标准，对国外的浸出方法标准体系、研究方向和应用目标、各种方法的特点和缺陷进行了系统总结；对不同浸出方法进行了的比对实验，对影响实验室浸出实验的实验参数进行了识别和验证研究，并对可能会对实验结果造成影响的实验过程和方法进行了实验研究。通过上述研究，形成了根据保护目标确定浸出方法的模拟场景，根据实验结论和我国的环境现状确定方法的实验参数的基本思路，编制了《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》和《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》2项标准草案。

3 标准制定的研究基础

3.1 浸出过程 and 环境影响因素

浸出是可溶性的组分通过溶解或扩散的方式从固体废物中进入浸出液的过程。当填埋或堆放的废物和液体（包括渗透的雨水、地表水、地下水、和废物材料中所含的水分）接触时，固相中的组分就会溶解到液相中形成浸出液。组分溶解的程度取决于液固相接触的点位、废物的特性和接触的时间。浸出液的组成和它对水质的潜在影响，是确定该种废物是否为危险废物的重要依据，也是评价这种废物所适用的处置技术的关键因素。



废物的浸出受到各种物理的、化学的、和生物的因素影响，这些因素与处置环境和废物的特性有关。

与处置环境有关的物理因素有：

- 气候和气象条件，填埋场的净沉降的量会影响填埋场浸透水的量。

- 填埋场的设计和构造，填埋场的深度会影响浸出液的质量。

水由顶部表面通过填埋材料的空隙最后达到底部形成浸出液。从固相到水相中的分散作用产生直至溶解极限，深度越深，液相与填埋材料的接触时间就越长，因此渗出液就越有可能达到饱和点；另一方面，深度越深，污染物耗损的过程就越长。由于覆盖物、公路或其他低渗透性结构的存在，会减少渗透和浸出液产生的机会。地形特征会影响场地的蔓流模式以及水进入和流出场地的数量。

- 植被，植被通过直接截取雨水（从而增加了地表的蒸发）、吸收土壤的湿气、和蒸发作用来限制渗透。填埋地点缺少植被的覆盖可能遭受侵蚀，在覆盖材料上冲开沟纹使雨水直接流到下面。
- 水文地质学条件，填埋场的地质状况和地下水的深度可以影响浸出液的产生。对于那些被填埋在与地下水位相平或低于地下水位的废物，地下水是填埋材料浸出的主要成因。

影响浸出的填埋材料的特性有：

- 颗粒的尺寸、形状和暴露于液相的表面积；
- 填埋的渗透性（在实验室或野外的环境下）和浸提剂的流速；
- 浸提剂的物理性质（如电导率、粘度）；
- 填埋材料的不同成分；
- 浸出过程的温度。

影响浸出的化学因素包括：

- 在反应基础上的平衡（相对快的化学分解反应）和动力学（如相对慢的解吸作用）的因素、污染物的溶解/解吸特征、非水相液体的存在、填埋材料的pH值、浸提剂的pH值、以及无机或有机化合物的络合。

影响浸出的生物因素包括：

- 由于微生物的存在，通过生物降解改变填埋材料的氧化还原电势和pH值，从而改变污染物的溶解性。这些微生物还

可以生物转换或改变原有污染物，形成比原污染物毒性更大或更小的新污染物。从更大尺度上说，根和洞穴动物也可以造成通道从而增加渗透性。

3.2 浸出实验及方法的分类

(1) 野外浸出实验

野外实验通常包括使用受控制的某一填埋单元或野外渗井。野外渗井是一个安装在不饱和区域，用来测量内部材料的渗透、浸出和蒸发损失的容器装置。它的大小可以从小于 1 个立方米到几百个立方米，它的外部暴露在自然环境中，内部可控制于接近实验室的条件。野外渗井实验强调的是浸出的不同方面，比如物理机制、废物和液相之间的相互作用、浸出动力学、和以 pH 值、时间、液固比为参数的浸出过程。

(2) 实验室浸出实验

实验室浸出实验通过研究废物材料的一个或多个样品，确定哪些组分可以被浸出（或溶解），并在液相中（如地下水或地表水）向环境释放的可能性。实验室浸出实验分为两类：(1) 单级提取实验（也称静态提取实验）；(2) 多级提取实验/绕流和直流浸出实验（也称动态实验）。

单级提取实验是在一定的时间内将定量的浸提剂和定量的废物混合提取，对浸出液取出进行分析。在单级提取实验中，假设体系在实验全过程中是处于稳定的状态（平衡态），没有浸提剂的更新。使体系达到平衡对于预测长期浸出行为是极为重要的。

多级提取实验通过连续的或间歇的更新浸提剂来保持浸出的趋势，可以提供污染物迁移的动力学信息。多级提取实验主要有三个类别：连续分批实验、环流实验、直流实验。在连续分批实验中，样品和浸提剂按一定的液固比混合并振荡一定的时间，然后将浸出液和固体分离，再加入新的浸提剂重复提取，直到达到预定的浸出次数。从这些实验中得到的数据可以用来推测可浸出组分在不同时间的释放量。环流实验常用于整块废物样品的浸出，把样品放到实验容器中，加入浸提剂，使浸提剂围绕着废物流动以保持浸出的趋势。在直流实验中，浸提剂以间歇的或连续的方式通过一个填充有固体试样的敞开式容器，定期采集浸出液并分析有关指标。实验结果用于检测污染物以时间和液固比为函数的浸出。

3.3 国外浸出方法标准

(1) EPA方法

在过去二十年中，美国已经研究、制定了许多浸出方法，U.S.EPA和ASTM废物管理委员会D-34在这些方法的建立上发挥了主要的作用，美国有些州的标准制定机构采用了这些方法的改进方法。在USEPA的SW846方法系列中，有4种浸出方法（见表3-1），其中，只有TCLP是RCRA法规指定的针对条款40CFR26 1.24的实验方法，即危险废物鉴别的标准实验方法。

毒性浸出程序（TCLP）（US EPA方法1311） TCLP是使用最多的分批实验，该方法使用浸提剂调节固相废物的碱度进行摇动提取实验，浸提剂为 $\text{pH}4.93 \pm 0.05$ 的醋酸/醋酸钠缓冲溶液或 $\text{pH}2.88 \pm 0.05$ 的草

酸溶液。实验要求的颗粒物粒径小于9.5mm。TCLP方法研发的目的是确定液体、固体和城市垃圾中40项毒性指标（TC）的迁移性，这些TC指标中有无机物和有机物，挥发性有机物的浸出实验采用零顶空提取器（ZHE）和醋酸钠缓冲溶液。

TCLP模拟的是无衬埋场在降水时废物的浸出，其基本假设是有95%的市政垃圾和5%的工业废物合并处理。TCLP取代了首次颁布的RCRA法规中的EP实验。TCLP可用于评估市政固体废物(MSW)填埋场中污染物的可浸出性，模拟最劣状况下潜在的危险废物与市政固体废物合并处理的初始浸出情况，确定某种危险废物是否可以满足土地处置的限定要求，或确定某种废物是否可以在含有有机废物的无衬埋场合并处置。

TCLP方法是为了执行资源保护和再生法（RCRA）对危险废物和固体废物的管理而于1984年制定的，它是USEPA基于毒性对废物进行危险或非危险性鉴别的标准方法，或者说是唯一被RCRA认可的危险废物特性浸出程序。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40CFR26 1.24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。

合成沉降浸出程序（SPLP）（US EPA方法1312） SPLP是一种摇动提取方法，由U.S.EPA于1988年开发，其目的是模拟受酸沉降污染的土壤对地下水的影响，实验应用的环境范围包括：无机废物在简单填埋场的处置、废物堆积、再循环废物（如：灰渣或堆肥）的土地利用。

SPLP与TCLP的实验方法相同。由于采用模拟酸沉降的浸提剂，该

方法对由于降雨而导致的金属浸出可以给出更为实际的评价。SPLP采用重量比为60/40的硫酸与硝酸配成的弱酸溶液，形成无缓冲能力的浸出体系。SPLP用于评估密西西比河东岸土壤的浸出能力时，浸提剂是 $\text{pH}4.20 \pm 0.05$ 的硫酸和硝酸水溶液，该程序也可用于对废物和废水的提取；用于评估密西西比河西岸土壤的浸出能力时，浸提剂是 $\text{pH}5.00 \pm 0.05$ 硫酸和硝酸水溶液；当用于确定挥发性有机物或氰化物进出时，以试剂水为浸提剂。实验要求的样品粒径小于9.5mm。挥发性有机物的浸出实验采用零顶空提取器（ZHE）。

多级提取程序（MEP）（US EPA方法1320） MEP是为了模拟对于设计不合理的卫生填埋场经多次酸雨冲蚀后废物的浸出状况。重复提取的目的是为了得出在实际填埋场中废物可浸出组分的最高浓度。MEP实验也用于废物的长期浸出性测试，其提取过程长达7天。

表3—1 EPA的主要浸出方法

方法	浸提剂	液固比	最大粒径	提取次数	提取时间	应用要素
方法 1311 毒性特性 浸出程序 (TCLP)	对碱性废物，用 0.1N 醋酸溶液， pH2.88 对非碱性废物，用 0.1N醋酸盐缓冲溶液， pH4.93	20:1(m/m)	9.5mm	1	18±2h	40CRF § 261.24 中的毒性指标 (TC)
方法 1312 合成沉降 浸出程序 (SPLP)	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	20:1(m/m)	9.5mm	1	18±2h	无机和有机组分
方法 1320 多级提取 程 序 (MEP)	第一级用醋酸溶液，以后各级用硝酸和硫酸提取	20:1(m/m)	9.5mm	10	(18±2)×10	有机和无机组分

(2) ASTM标准方法

美国材料与测试协会（ASTM）技术委员会的一项持续性的工作就是编制供美国联邦管理和政府采购使用的标准。联邦条例法典（CFR）中规定引用ASTM关于环境的标准达118次。在ASTM的网站上，关于各类浸出方法的标准有9个，主要方法见表3—2。

ASTM方法D-3987，用水振动提取固体废物标准方法 该方法得到的固体废物浸出液，可用于评估在特定实验条件下废物中无机组分的迁移性。最终浸出液的pH反映了废物对浸提剂的缓冲作用。该方法指出，实验的目的并非是为了得到反映现场浸出状况的有代表性的浸出液，方法不能用于模拟特定场所的浸出状况。ASTM方法D-3987是以试剂水为浸提剂的摇动提取方法，将固体废物与试剂水合并后旋转摇动18hr。方法要求检验有代表性的废物样品，因此不要求减小样品的粒径。方法只针对无机成分的应用进行过验证，而没有对有机成分的应用进行验证。

ASTM方法D-4793，用水连续分批提取固体废物标准方法 该方法可获得几批固体废物的浸出液，并用于评估在特定实验条件下废物中无机组分的迁移性。最终浸出液的pH反映了废物对浸提剂的缓冲作用结果。与ASTM方法D-3987相似，该方法指出实验的目的并非是为了得到反映现场浸出状况的有代表性的浸出液，方法不能用于模拟特定场所的浸出状况。ASTM方法D-4793是以试剂水为浸提剂的分批实验方法，方法只针对无机成分的应用进行过验证，并且可用于任何固体成分占5%以上的废物，浸出过程重复进行，最终得到10批浸出液。

ASTM方法D-5284, 用酸性浸提剂分批提取固体废物标准方法 该方法是ASTM方法D-4793的修订版, 方法要求使用酸性浸提剂, 其pH可反映废物拟处置地区的酸沉降的酸度, 浸提剂采用重量比60/40的硫酸/硝酸混合液及试剂水。该方法只针对无机成分的应用进行过验证, 方法的目的是使用范围与ASTM方法D-4793所描述的相同。

ASTM方法D-5233, 固体废物单批提取标准方法 该方法是一种摇动提取方法, 与TCLP非常相似, 两种方法的主要差别是ASTM方法D-5233不要求减小样品颗粒的粒径。该方法可以以处理的或未处理的固体废物、污泥或固化的废物样品为浸出对象, 以了解其潜在的浸出特性。该方法与TCLP对废物处置状况基于相同的假设, 即在卫生填埋场中有95%的市政垃圾与5%的工业废物合并处理。对此方法实验结果的解释和应用会受到合并处置假设、以及方法中所得到的浸出液与实际填埋场浸出液的差异的限制。

ASTM方法D-4874, 在提取柱中浸出固体废物标准方法 该方法用试剂水在柱中以连续的上流方式提取废物获得浸出液。方法的原版本可用于评估无机成分的浸出性, 而于1996年颁布的修订版可用于评估半挥发性有机物、非挥发性有机物和无机物的浸出性。提取柱法是为了提供一种在动力学方式下的水相浸出方法, 操作者可以根据特定的目的选择各种柱操作条件。浸出液的分析结果仅表明在所选实验条件下废物的浸出特性 ;同时, 实验结果也不能作为填埋处置场的工程设计, 或按照浸出特性对废物进行分类的唯一依据。

表3—2 ASTM的主要浸出方法

方法	浸提剂	液固比	最大 粒径	提取 次数	提取 时间	应用要素
ASTM D 3987-85 (1999) 用水振动提取固体废物的标准方法	试剂水	20:1 (v/m)	无要求	1	18h	非挥发性无机组分
ASTM D 4793-93 用水 连续分批提取废物的 标准方法	试剂水	20:1(v/m)	无要求	10	18h	仅限于无机组分
ASTM D 4874-95 (2001) 在提取柱中浸出固体 材料的标准方法	试剂水	无要求	10mm	—		低浓度的半挥发性和非挥发性有机物以及无机组分
ASTM D 5744-96 (2001) 用修正湿度室促进固 体材料侵蚀的标准测 试方法	试剂水	0.5:1或 1:1(v/m) 重复更新	150 μm	每周 浸出	1h	非挥发性无机组分
ASTM D 6234-98 (2002) 用合成酸雨浸出程序 振荡提取矿山废物的 标准实验方法	浸提剂的pH取 决于废物拟处 置地区的酸沉 降的pH	20:1(m/m)	9.5mm	1	18h	非挥发性无机组分

(3) CEN的实验方法

2002年，欧盟委员会颁布了关于建立填埋场接收废物的标准和程序的法规。废物接收标准详细说明了不同类型的填埋场，包括惰性废物填埋场、非危险性废物填埋场、危险废物填埋场和地下贮库（例如，用地质屏障、洞穴、或工程建筑等结构对废物的隔离）。法规规定了填埋场接收废物的基本程序，该程序结合测试要求分为三个过程：基本特性描述、入场达标测试、和现场查证。CEN的主要浸出方法见表3—3。

基本特性描述实验用于获得短期和长期浸出行为的信息，并表征废物材料的特性。液固比，浸出液的组成，影响浸出的因素如pH、氧化还原电势、络合能力、废物的老化和物理参数，都是这类实验所关

注的。CEN标准草案中给出的方法是DD CEN/TS 14405。

入场达标实验用于确定废物是否符合指定的行为或指定的参考值。这类实验集中于被基本特征实验确定的主要参数和浸出行为。CEN推荐方法为EN 12457/1-4。

现场查证实验是一种快速检测方法，以确认废物是否与提交进行达标实验的废物一致。现场查证实验不是必要的浸出实验。

EN 12457—1~4 属于“入场达标”实验，用于确定废物是否符合指定的行为或指定的参考值。主要用于对废物中无机组分的调查。它没有考虑非极性有机物特有的性质，也没有考虑在有机废物降解过程中微生物的影响。

DD CEN/TS 14405:2004 属于“基本特征”实验，用于确定颗粒废物中无机组分的浸出行为。实验结果可以确定不同释放方式的差别，例如，当接近于废物与浸出液的局部平衡时，在基体的影响下洗脱和释放的差别。

表3—3 CEN的主要浸出方法

方法	浸提剂	液固比	最大粒径	提取次数	提取时间	应用要素
EN 12457-1: 2002	去离子水	2l/kg	4mm	1	24±0.5h	无机组分
EN 12457-2: 2002	去离子水	10l/kg	4mm	1	24±0.5h	无机组分
EN 12457-3: 2002	去离子水	2l/kg, 8l/kg	4mm	2	6±0.5h, 18±0.5h	无机组分
EN 12457-1: 2002	去离子水	10l/kg	10mm	1	24±0.5h	无机组分
CEN/TS 14405:2004	去离子水	累计最高 L/S=10	4mm	7	—	

(4) ISO的标准方法

国际标准化组织（ISO）与CEN于1991年签订了技术合作协议（ISO/CEN维也纳协议），确立了国际标准化优先的原则，强调进行通力合作，避免工作重复。ISO的浸出方法标准是由ISO技术委员会TC 190负责起草的，应用对象是土壤质量。这些标准目前尚处于草案阶段，见表3—4。值得指出的是ISO认可这些实验的浸出液可用于进行土壤的生态毒理学实验。

表3—4 ISO的主要浸出方法

编号	名称
ISO/CD 18772	Soil quality -- Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials
ISO/CD 19492	Soil quality -- Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials -- Influence of pH on leaching with initial acid/base addition
ISO/DIS 21268-1	Soil quality -- Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing -- Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l to 1 kg
ISO/DIS 21268-2	Soil quality -- Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -- Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter
ISO/DIS 21268-3	Soil quality -- Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -- Part 3: Up-flow percolation test

4 方法的实验过程和实验参数

4.1 模拟场景和浸提剂

危险废物鉴别的基本出发点是风险评估，而浸出实验的结果可以作为风险评估的依据。因此无论是用于危险废物鉴别的浸出实验，还是用于废物入场标准、废物无害化处置（包括再利用）、危险废物的豁免/排除、以及各类风险评估的浸出实验，必须有明确的模拟场景

(或称为管理/处置假设, management/disposal scenario) ,在本标准草案的实验研究过程中, 将模拟场景归纳为两种情况:

场景一:对废物在工业固体废物填埋场进行不规范填埋处置、废物堆积、经无害化处理后的废物(如:灰渣或堆肥)的土地利用;

场景二:15%的工业废物或经无害化处理后的废物进入卫生填埋场,与85%的市政垃圾和合并处理。

在第一种场景下, 导致废物中污染物浸出的液相可能来自降雨、地表水和地下水, 其中降雨是最为普遍的液相来源, 而且在我国的酸雨地区, 降雨的酸度会增加废物中金属组分的浸出率, 因此作为对这一不利环境因素的模拟, 在《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》草案中, 以硝酸/硫酸混合溶液作为浸提剂。

在第二种场景下, 导致废物中污染物浸出的液相主要是填埋渗滤液, 醋酸是填埋渗滤液中的代表性低分子有机酸, 其络合作用是导致废物中重金属浸出的主要因素之一, 因此在《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》草案中, 选择醋酸/醋酸缓冲溶液(或醋酸溶液)作为浸提剂具有代表性。

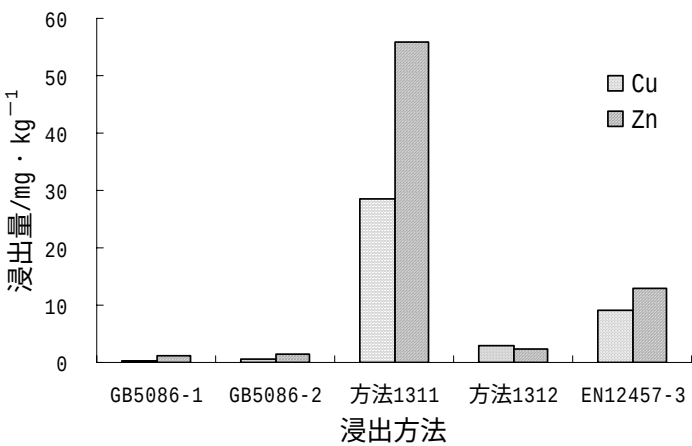


图 4—1 Cu、Zn 的方法比对实验结果

提取剂的选用反映了实验设计所模拟的废物处置环境和方式，浸提剂的不同直接影响了浸出中的各种化学过程（如：pH、氧化还原、络合等），对方法的浸出率的影响是决定性的。在“十五”攻关课题“危险废物鉴别与处置工程技术规范研究”中，对国内外 5 种浸出方法（GB5086-1，GB5086-2，TCLP，SPLP 和 EN12457-3）对金属的浸出率进行了比对实验（见图 4—1），结果表明，TCLP 采用醋酸/醋酸钠缓冲溶液为浸提剂，其络合作用对重金属浸出的影响明显，且浸出后体系的酸度变化幅度较小，金属的浸出量很高；SPLP 采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($m(\text{HNO}_3):m(\text{H}_2\text{SO}_4)=40:60$) 为浸提剂，其酸性有助于重金属的浸出，但不具有缓冲能力，浸出后混合液的 pH 反映的是废物的酸度，金属的浸出量远低于 TCLP，但高于 GB5086-1 和 GB5086-2。对 SVOCs 浸出的方法比对实验也得出了相似的结果。

4.2 液固比 (L/S)

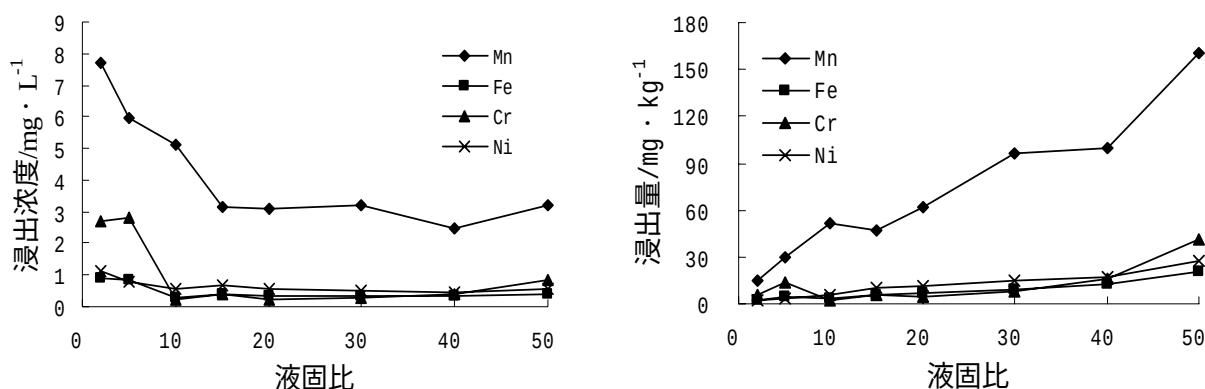


图 4—2 液固比对金属浸出量和浸出浓度的影响

液固比是指在给定时间内与测试样品接触的浸提剂的量与测试样

品的量之比。实验研究表明，液固比小，体系可能处于过饱和状态，浸出组分的浓度较高，但浸出量低，但液固比小也会由于吸附或共离子效应而限制浸出组分的数量；液固比高，体系可能处于不饱和状态，组分的浓度没有显著的变化，但组分浸出的总量增加了，见图 4—2。总体来说，对于不同样品以及同一样品中的不同组分，饱和点是不同的，即在实验中不可能确定一个对于所有样品或所有组分都是最佳的液固比。

在方法学上，实验采用的液固比是根据模拟的处置环境而定的，处置环境中的液固比的可以通过在一定时间内和固体材料接触的液体总量除以处置材料的总量来估算。对实际浸出过程液固比是按单位面积的降水量和填埋量推算的。

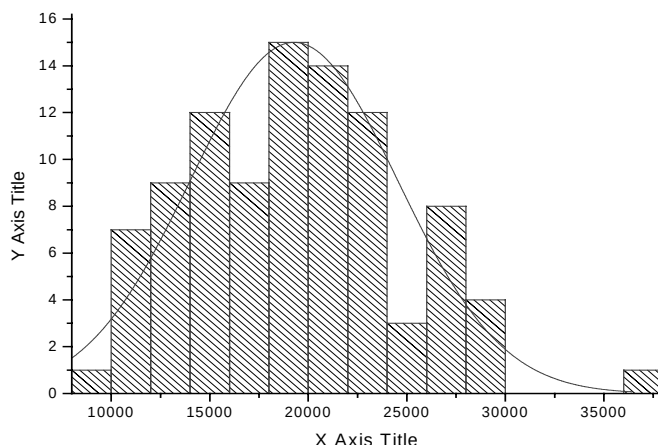
4.2.1 确定降雨量

根据《中国降水手册 1993—2002》对全国 305 个站点的观测数据资料，选取了 95 个站点作为近十年降雨量的确定基准数据，这些站点主要分布在全国酸雨和重酸雨区，为西南、华南、华中和华东各省和直辖市（覆盖省、直辖市和自治区共计 13 个）。见表 4—1。这些区域气候特征的总体情况就是降雨量偏大、酸雨污染严重，国家“两控区”（二氧化硫控制区和酸雨污染控制区）大部分在这些选取的地区。选取以 95% 的单侧置信上限，得年最大降雨量为 2800mm，见图 4—3。

表 4—1 各观测站 1993-2002 年最大降雨量

单位：mm

区站号	1993-2002年 最大降雨量	区站号	1993-2002年 最大降雨量	区站号	1993-2002年 最大降雨量
江苏		湖北		江西	
58027	1128.9	57251	919.9	57598	2358.8
58040	1169.3	57265	1080.5	57793	2079.1
58238	1239.0	57279	1148.6	57799	2111.4
58251	1490.7	57378	1306.5	57883	2878.8
58259	1360.8	57447	1801.7	57993	2047.1
58343	1327.8	57461	1620.4	58527	2577.3
58144	1272.0	57476	1500.4	58606	2344.2
浙江		57494	1729.2	58626	2761.2
58477	1888.0	58402	1796.9	58715	2308.3
58457	1824.0	湖南		58813	2630.9
58659	2109.3	57554	1914.3	59102	2062.1
58562	1856.6	57584	2110.2	贵州	
58633	2302.7	57655	1769.2	57606	1336.1
福建		57662	2063.7	57707	1066.7
58731	2309.7	57687	1824.3	57713	1297.6
58834	2181.7	57745	1561.0	57731	1528.1
58847	1832.1	57766	2013.7	57806	1494.4
58921	1906.8	57845	2122.2	57816	1441.2
58926	1884.2	57866	2228.3	57825	1411.3
59126	2385.6	57872	1836.2	57902	1867.4
59134	1768.0	57972	2176.9	57916	1408.5
安徽		四川		57932	1579.4
58314	1821.5	57237	1650.1	广西	
58321	1157.8	57328	1362.8	57957	2807.0
58338	1826.7	57411	1282.8	59023	2694.8
58424	2233.1	57504	1178.2	59046	2298.1
58531	2460.5	57522	1602.3	59058	2396.8
重庆		57633	1617.0	59211	1455.2
57516	1508.0	广东		59254	2438.9
上海		59072	2323.0	59265	1885.0
58367	1595.3	59082	2132.1	59417	1709.6
广东		59117	2297.2	59431	1987.5
59493	2747.0	59278	2152.5	59632	2917.1
59658	2602.6	59287	2678.9	59644	2700.6
59663	3611.3	59293	2806.2	—	—
59087	2765.9	59316	2040.9	—	—



Shapiro-wilk 法检验通过， $P < 0.05$ ，呈正态分布

图 4—3 酸雨区观测站 1993-2002 年最大降水量正态分布图

4.2.2 酸沉降假设的液固比

基本假设：液固比的选取参数为填埋深度 3m、年均最大降雨量为 2800mm、100%的填埋场渗透率、100%的工业固体废物、 $1\text{g}/\text{cm}^3$

$$\text{液固比} = \frac{M_1(\text{浸提剂质量})}{M_2(\text{模拟填埋场废物质量})}$$

$$= \frac{2.8\text{m} \times 1\text{g}/\text{cm}^3 \times 1 \times 10}{3\text{m} \times 1\text{g}/\text{cm}^3 \times 1} \approx 10$$

$$\approx 10$$

废物密度、10 年的浸出时间。则液固比计算结果为：

4.2.3 共处置假设的液固比

方法学上参考美国 TCLP 制定的液固比确定方法。假设了 3m 的填埋深度、2800mm 的年降雨量（可进入填埋场的降雨量按 50%计）、15%的工业固体废物与 MSW 共处置、100%的填埋场渗透率、 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 的废物密度、和 3 年的浸出时间¹。则液固比计算结果为：

¹ 有研究表明，在前 3 年，填埋场中有机酸浓度将达到一个较高的浓度水平，最对固体废物中的危险成分最易溶出。

$$\begin{aligned} \text{液固比} &= \frac{M_1 (\text{浸取溶剂质量})}{M_2 (\text{模拟填埋场废物质量})} \\ &= \frac{\text{年降雨量} \times \text{水密度} \times \text{单位面积} \times \text{浸出时间}}{\text{填埋深度} \times \text{废物密度} \times \text{单位面积}} \\ &= \frac{1.4\text{m} \times 1\text{g/cm}^3 \times 1 \times 3}{0.15 \times 3\text{m} \times 1\text{g/cm}^3 \times 1} \approx 10 \end{aligned}$$

4.3 浸提剂的pH值

金属在酸性条件下溶解性更强，这可以归结于在酸性环境中金属形成可溶性氧化物的趋势，废物中金属的浸出趋势与此相一致。有些金属，如锌和铅，具有形成可溶性羟基金属化合物的能力；还有些金属，如铬和砷，具有形成含氧酸阴离子的能力，这些金属在极碱性的条件下溶解度会重新增高。pH 被公认为决定金属浸出能力最重要的影响因素。对于半挥发性有机物，浸提剂的初始 pH 对浸出量的影响取决于化合物的极性，但总体来说影响不显著。

在《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ××.1) 草案中，浸提剂的 pH 为 3.20 ± 0.05 ，这是根据我国酸雨区降水的酸度推算得出的。

在《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ××.2) 草案中，对于碱性废物，选择醋酸为浸提剂，pH 为 2.88 ± 0.05 ；对于非碱性废物，选择醋酸/醋酸钠缓冲溶液作为浸提剂，pH 为 4.93 ± 0.05 。

4.3.1 降雨 pH 值的确定

依据酸雨区和重酸雨区（西南、华南、华中和华东各省和直辖市）观测站历年酸雨出现最低酸度为数据库（限于资料来源有限，选取的

观测值为 2000~2001 年），见表 4—2。具体 pH 值将选取以数值分布 95%的单侧置信下限，见图 4—4。

表4—2 酸雨区监测站降水酸度

序号	站名	年pH最小值		pH的Min值
		2000年	2001年	
1	宝山	4.16	4.20	4.16
2	南京	5.17	5.60	5.17
3	徐州	5.18	5.36	5.18
4	淮阴	4.12	4.85	4.12
5	常州	4.70	4.56	4.56
6	杭州	3.20	3.33	3.2
7	临安	3.34	3.12	3.12
8	合肥	4.12	4.11	4.11
9	黄山	5.20	4.41	4.41
10	福州	3.36	3.38	3.36
11	厦门	3.70	3.88	3.7
12	邵武	3.92	3.64	3.64
13	庐山	3.12	3.23	3.12
14	赣州	3.80	4.04	3.8
15	武汉	4.82	4.07	4.07
16	襄樊	6.03	5.97	5.97
17	宜昌	3.06	3.18	3.06
18	巴东	3.45	3.27	3.27
19	长沙	2.95	3.11	2.95
20	武冈	4.05	3.35	3.35
21	郴州	4.20	3.45	3.45
22	吉首	3.89	3.22	3.22
23	广州	3.32	3.17	3.17
24	曲江	3.57	3.88	3.57
25	汕头	3.63	4.04	3.63
26	电白	3.34	3.19	3.19
27	南宁	3.08	3.09	3.08
28	北海	4.28	3.99	3.99
29	桂林	3.03	3.14	3.03
30	百色	3.27	3.19	3.19
31	重庆	3.41	3.11	3.11
32	涪陵	3.12	5.45	3.12
33	万县	3.88	3.25	3.25
34	奉节	3.69	3.56	3.56
35	成都	4.69	4.81	4.69

36	贵阳	3.35	3.15	3.15
37	遵义	2.61	2.87	2.61

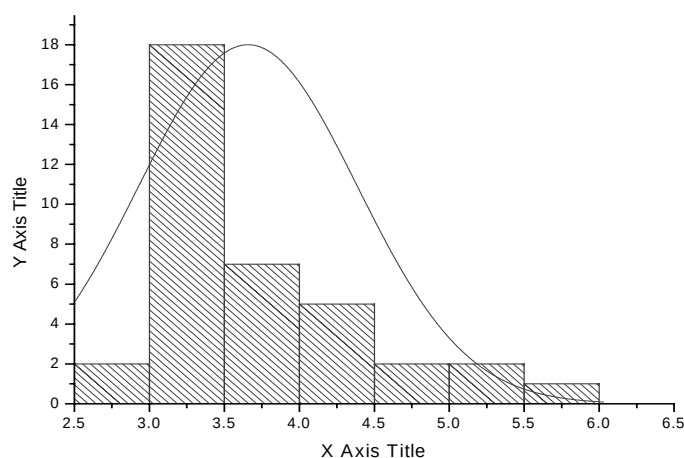


图4—4 酸雨观测站最小pH值分布图（右偏分布）

图 4—4 表明，所选站点观测数据呈正偏分布（右偏）。由于酸雨区降水情况和污染状况的不同，各地区降雨酸度存在一定的差异，理论上如果对选取区域进行大面积站点的监测，数据会呈现正态分布。假设母体 X 服从正态分布 $N(\mu, \sigma^2)$ ，其中 σ^2 未知。选取的酸雨区域观测站点的个数为 37 个（子样）。

■ 正态母体平均数 μ 作区间估计

观测 pH 值数据 37 个，算得 $\bar{X} = 3.66$ ， $s^* = 0.73$ ，则总体 pH 值平均值 μ 置信概率为 95%的置信下限计算方法如下：

$$n=37, 1-\alpha=0.95, \text{查表得 } t_{\frac{\alpha}{2}}(36) = 2.028$$

置信下限为：

$$\bar{X} - t_{\frac{\alpha}{2}}(n-1) \frac{s^*}{\sqrt{n}} = 3.66 - 2.028 \times \frac{0.73}{\sqrt{37}} = 3.42 \quad (1)$$

故子样 pH 值平均值 μ 估计区间下限为 3.42。

■ 正态母体方差 σ^2 区间估计

母体方差 σ^2 可用子样方差 s^{*2} 作点估计：

$$x^2 = \frac{(n-1)s^{*2}}{\sigma^2} \quad (2)$$

子样方差服从自由度为 x^2 分布（它主要适用于对拟合优度检验和独立性检验，以及对总体方差的估计和检验等）。

观测 pH 值数据 37 个，算得 $\bar{x} = 3.66$ ， $s^{*2} = 0.53$ ，则子样方差 σ^2 置信概率为 95% 的置信上限计算方法如下：

$n=37$ ， $1-\alpha=0.90$ ，故 $\alpha=0.1$ 。查表得 $x^2_{1-\frac{\alpha}{2}}(36) = 23.269$ 。从而 σ^2 的置信上限为：

$$\frac{(n-1)S^{*2}}{x^2_{\frac{\alpha}{2}}(n-1)} = \frac{(37-1) \times 0.53}{23.269} = 0.82 \quad (3)$$

故子样 pH 值方差 σ^2 估计区间上限为 0.82。

■ 子样 pH 值最小值单侧置信下限计算

假设母体服从正态分布。子样 pH 值数据 37 个，正态母体区间估计 $\mu=3.42$ ，点估计 $\sigma^2=0.82$ ，由 $1-\alpha=0.95$ ，查表得 $t_{\alpha(36)}=1.6883$ 。

pH 值最小值 95% 的置信下限：

$$\mu - \mu_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 3.42 - 1.6883 \frac{0.91}{\sqrt{37}} = 3.2 \quad (4)$$

因此，采用 3.2 为降雨 pH 值。

4.3.2 浸提剂类型

根据对中国酸雨类型的研究，以及结合能源结构和二氧化硫的污染现状和趋势，选取浓 H_2SO_4 配比浓 HNO_3 为 2：1（质量比），主要考虑以下两个方面的原因：

(1) 考虑到我国能源结构合二氧化硫的污染现状和趋势，随着煤

炭在能源结构中的减少，二氧化硫排放量减少，SO₄²⁻的比例在酸雨中会逐步降低，但同时日益增多的汽车排放尾气造成的NO_x量增多，也使得酸雨中NO₃⁻离子浓度会有所增加。但是在相当长时期内酸雨仍以硫酸型为主。

(2) 尽管我国酸雨类型中硫酸根离子偏高，但实验中选取的比例相比酸雨实际情况偏低。因为分析过程中，SO₄²⁻易与某些金属离子形成硫酸盐络合物或难溶化合物，造成化学干扰，影响分析结果的准确度。

实验结果表明，浸提剂中H₂SO₄和HN0₃的对比对金属浸出的影响不大，见图4-5。

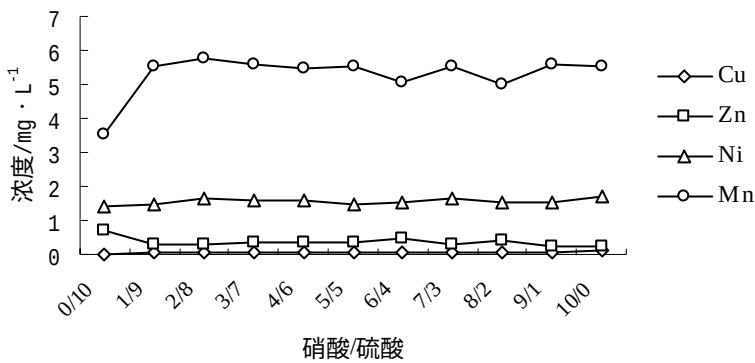


图 4—5 浸提剂中硝酸与硫酸的配比

4.3.3 渗滤液的 pH 值

生活垃圾中有机成分腐烂形成的有机酸是卫生填埋场渗滤液的主要酸度贡献者。对于渗滤液中的有机酸，已有的研究尚不充分，因此在方法制定中参考了USEPA对TCLP的研究结果，取浸提剂中的醋酸的浓度为0.1M。对于非碱性废物，浸提剂选择pH4.93±0.05的醋酸/醋

酸钠缓冲溶液 ;对于碱性废物,浸提剂选择 $\text{pH}2.88 \pm 0.05$ 的醋酸溶液。

4.4 浸出时间与浸出后的放置时间

4.4.1 浸出时间

对电镀污泥实验结果表明,浸出液中金属的含量是随着浸出时间而缓慢增加的。一方面,从浸出动力学来说,金属的浸出主要受冲刷和溶解过程支配,是一个快速的反应过程,因此从图4-6中可见,在2~60h期间,金属的浸出已经开始变缓了。另一方面,由于在实验方法中浸出时间的选定具有主观性,这些实验的时间可能都不足以达到平衡状态,因此无法精确地模拟污染物长期的释放。

4.4.2 浸出后的放置时间

在各种浸出方法中,对允许的放置时间的规定不同。浸出后立即过滤,放置时间主要是由过滤时间决定的。在方法学上,分批浸出实验的基本假设之一是浸出时间足够长,体系已经达到平衡状态,由此可以推断放置时间对浸出量的影响不大。从实验结果来看,实验样品经过18h的浸出之后,放置时间确实对浸出量的影响不大,但对不同样品(如分析组分含量较高或形态复杂的样品)的影响程度可能是不一致的。

建议采用压力过滤装置,提高过滤速度,将放置时间控制在2小时以内。

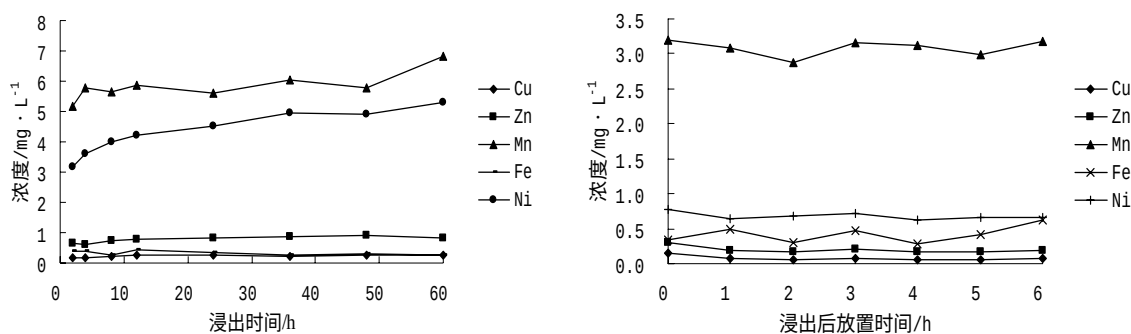


图4—6 浸出时间和放置时间

4.5 粒径

粒径降低，表面积增加，从而增加了固相与液相接触的面积，使组分的浸出率提高。在填埋材料处置过程中的很多作业可以影响颗粒尺寸，填埋材料放置时通常都会发生的，破碎、碾磨、和压实都可以减小粒径，并增加较大颗粒的表面积。填埋后的车辆交通也会使固体材料受到压力和弯曲力而产生破裂和粉碎。如果填埋材料放置后暴露在天然环境中，阳光、风和雨的侵蚀、冻结/解冻循环、变湿/变干循环，都会导致或加速物理的（或化学的）退化。例如，在冬天每夜的冻结和解冻循环可以导致填埋材料的碎裂和块状崩落，从而增加可浸出的表面积。

粒径的均匀性对实验室内实验预测浸出行为的结果有很大的影响。材料的均匀性越差，采集有代表性的样品就越困难，导致试验样品的表面积比实际填埋材料的平均表面积大很多或小很多，从而使浸出结果失真。在浸出试验中的粒径的减小和/或采用的控制技术也许会加剧这种失真，如果填埋材料主要为大块材料，而且没有因为外界原因而在一段时间内减小时，这种失真尤为突出。另外，不同的废物

材料其物理性质差别很大，很多物质经振荡提取后呈泥状，与浸出前的粒径相差很大，因此粒径是一个对浸出结果影响大、却又难以控制的因素。在本次标准的制定过程中，参照了USEPA的TCLP和SPLP方法，规定实验样品的粒径应小于9.5mm。

4.6 振荡方式

在我国现行的平行标准GB5086-1和GB5086-2中，分别采用了翻转法和水平法2种振荡方式，2种方法采用了不同的浸出时间。由于设备原因，国内在浸出实验研究中大多采用水平法。但USEPA认为，用翻转振荡法比水平振荡法要剧烈得多，采用翻转振荡可以避免提取容器中出现死角，使固体颗粒充分接触，有助于打破局部的平衡状态，使组分充分浸出。

对2种振荡方式进行的比对实验结果表明，在其它实验条件完全一致的情况下，翻转法振荡中组分的浸出要高于水平振荡法，见图4—7。

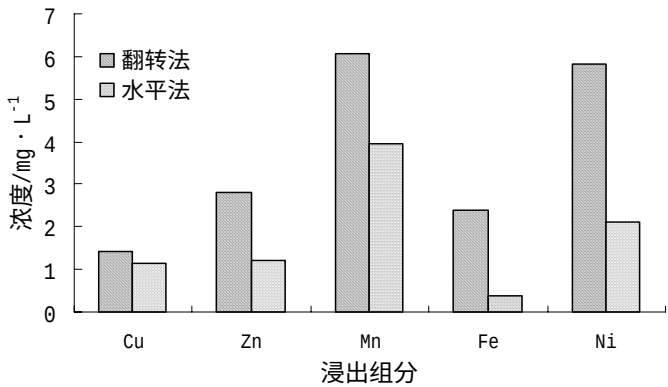


图 4—7 2 种振荡方式进行的比对实验结果

4.7 滤膜和消解

4.7.1 滤膜

TCLP要求采用0.6~0.8μm玻璃纤维滤膜，GB5086-1,2中要求采用0.45μm滤膜或中速蓝带定量滤纸，EN12457系列标准中采用的是0.45μm滤膜。使用不同滤膜的实验成本有很大差别，对实验结果也有影响。

对玻璃纤维滤膜（Whatmen公司产品，孔径0.7μm）、普通微孔滤膜（国产，0.45μm、0.65μm）和中速定量滤纸做了实验比对，见图4—8。实验表明，几种滤膜对金属浸出实验结果的影响不大，但中速定量滤纸有时会出现穿滤现象。从实验成本和实验效果综合考虑，建议采用普通微孔滤膜。

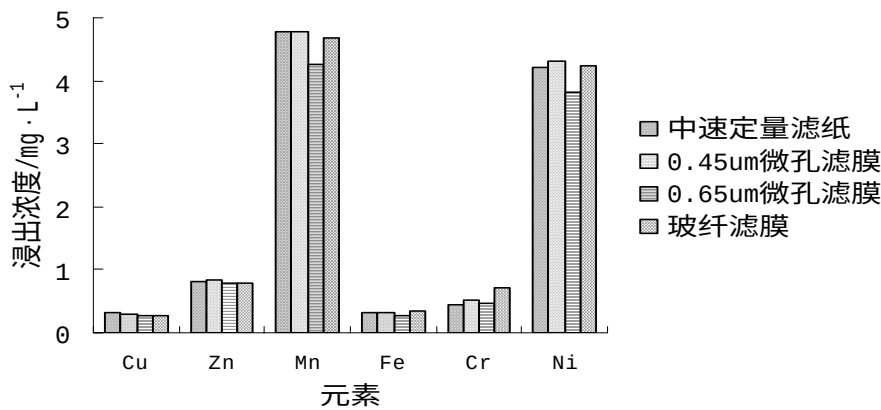


图 4—8 几种滤膜的比对实验结果

4.7.2 消解

在GB5086.1,2—1997中不要求对浸出液进行消解，欧盟标准中只提到要对浸出液进行酸化，而EPA的浸出方法要求对浸出液进行消解。在各种消解方法中，通常使用较多的是HNO₃—HClO₄和HNO₃—H₂O₂消解体系。

在实验研究中，对同一份浸出液分别采用HNO₃—HClO₄和HNO₃—H₂O₂

消解，并与未消解的浸出液样品进行了对照，3份试样的结果基本一致（图4—9），但对于基体复杂的废物浸出液，则必须进行消解。另外，由于 HClO_4 和 HCl 会在基体中引入 Cl^- ，与一些金属形成低熔点化合物，在石墨炉分析中造成化学干扰，建议采用 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 消解体系。

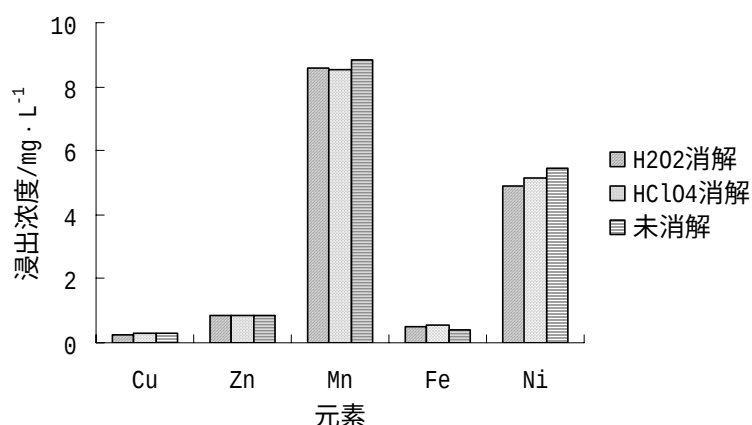


图 4—9 浸出液样品消解方法比较

5 方法的精密度分析

5.1 影响浸出实验精密度的因素

实验室的浸出实验要采取一系列步骤进行数据的收集，包括方案、样品的采集、实验室分析、和数据评估。收集得到的数据用于决定废物材料的管理或利用。然而，尽管在采样和分析过程中做出了努力，浸出实验的结果仍然存在不确定性，这种测量的不确定性也会导致决策或判断的不确定性。测量的不确定性是由在采样和分析过程中随机的变率和偏差等因素造成的。随机的变率（测量值的差异）和偏差（对真值的系统偏移）可以由材料内在的非均质性以及样品采集和分析方法的不严密和偏差产生。变率和偏差统称为误差。

浸出试验结果的总体误差或不确定度与许多因素有关。一些影响较大的因素有：

- 材料内在的非均质性。材料的非均质性越大（在时间和/或空间上），样品与样品之间的变率就越大。
- 样品的物理尺寸、形状和方位（即所谓的“样品支持”）。样品支持将对样品的分析结果产生影响。采样理论提出，粒径和样品的量与采样误差的大小有关，因此样品的量越大，采样误差越小。将粒径降低后，再进行分样，可用于将大的现场样品减小到实验分析所要求的量，并控制采样误差。
- 采样偏差。采样偏差可能由以下途径引入：使用了设计不合理的采样设备，在采样、运输、存储、分样和样品保存中引入或损失了组分。
- 样品准备/浸出实验的偏差。粒径越小造成表面积越大，使得固体材料和浸提剂的接触增加，从而导致组分的释放量增加。很多浸出实验（如SPLP和TCLP）只规定了最大粒径，而没有限定最小粒径。所以，用不同粒径的样品，即使采样同一种浸出方法，也会对废物得出完全不同的评价结果。
- 分析误差。比如，由于仪器标度的漂移、仪器的污染、或物理化学干扰，都会产生样品的分析误差。

5.2 EPA的分析结果

1. TCLP

多个实验室的再现性：

金属：RSD 范围：17-118%，平均 RSD：74%

SVOCs：RSD 范围：23.4-76.5%，平均 RSD：54%

VOCs：RSD 范围：17-144%，平均 RSD：75%

单个实验室的重复性：

SVOCs：RSD 范围：1-33%，平均 RSD：12%

2. SPLP

金属：RSD 范围：2.3-71.3%，

SVOCs：RSD 范围：5.4-173.2%

VOCs：RSD 范围：2.91-119.8%

5.3 实验分析结果

用方法比对实验得到的 576 个数据、192 组平行，根据对不确定性来源的分析，进行统计分析，RSD 的分布见图 5—1，其中 RSD<20%的约占 55%，RSD<40%的约占 80%。

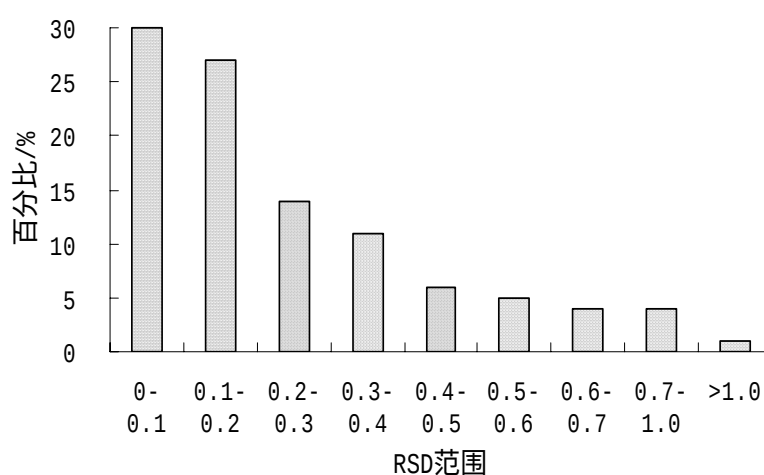


图 5—1 浸出实验样品分析结果的 RSD 分布