



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105118

中图分类号 X53

文献标识码 A

韩瑞芳, 吕黎, 李世远, 等. 热处理对土壤重金属形态的影响及健康风险[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3623-3631.

HAN Ruifang, LV Li, LI Shiyuan, et al. Effects of thermal treatment on soil heavy metals speciation and health risks[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3623-3631.

热处理对土壤重金属形态的影响及健康风险

韩瑞芳¹, 吕黎¹, 李世远², 陈倩倩¹, 方怡¹, 汪洋洋¹, 李晓晓¹, 沈东升¹,
申屠佳丽^{1,✉}

1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310018

2. 绍兴市上虞区环境监测站, 绍兴 312300

第一作者: 韩瑞芳(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 土壤污染控制与修复。E-mail: 1575657373@qq.com

✉通信作者: 申屠佳丽(1981—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 土壤污染化学与修复。E-mail: shentujl@mail.zjgsu.edu.cn

摘要 为探究土壤热修复后的土壤重金属形态以及健康风险的变化, 以退役电镀企业地块的污染土壤为研究目标, 分别在 200、400 和 600 °C 下处理土壤 15 min, 以分析热处理对土壤重金属 Cu、Pb、Ni 和 Cd 赋存形态的影响、生物可给性变化以及重金属人体健康风险的差异。结果表明, 经热处理后, 土壤 Cu、Pb 和 Ni 的酸可提取态增加, 增加了胃肠阶段的生物可给性, 而 Cd 酸可提取态减少, 生物可给性降低。在基于生物可给性的风险评估中, 热处理会增加 Cu、Pb 和 Ni 的健康风险, 在 600 °C 处理下, Pb 对儿童的危害商从 0.41 增加至 3.70, Cd 的健康风险无显著性差异。本研究结果可为场地土壤热处理后的重金属健康风险及生态效应评估提供参考。

关键词 热处理; 土壤重金属; 赋存形态; 健康风险

近年来, 土壤污染问题已引起广泛关注。据《全国土壤污染状况调查公报》^[1]显示, 全国土壤点位超标率为 16.1%, 主要存在重金属和有机物污染。石油生产、有机肥料和农药的生产及使用、电子垃圾的处理和火力发电厂燃料的燃烧等工农业生产活动造成有机污染物和重金属大量进入环境, 造成土壤污染^[2-3], 且呈现多类型污染物复合存在的态势^[4-5]。根据针对土壤与地下水修复行业的调查可知, 2018 年, 复合污染修复项目占工业污染场地项目的 37.5%、重金属污染占 32.8%、有机污染占 29.7%^[6]。

土壤修复技术逐渐趋于多样化, 其中, 热处理技术由于具有良好的修复效果和较短的修复周期而被广泛应用于有机污染修复^[7]。2007—2017 年, 热处理修复技术的应用比例为 38.7%, 2018 年的应用比例为 43.4%^[6]。常用热处理技术包括工业炉窑协同处置、热解吸和原位热脱附等。早期的热处理修复研究主要集中在单一污染物。魏萌^[8]的研究表明, 热处理对焦化场地土壤多环芳烃具有良好的去除效果, 而对土壤中的重金属含量则无明显影响。BONNARD 等^[9]发现, 热脱附后, 土壤中多环芳烃的去除率可达到 94%, 而重金属含量未发生改变, 但对蚯蚓的生物毒性增大了, 该处理通过改变重金属形态提高了重金属的生物有效性, 进而增加了其遗传毒性。焦文涛

收稿日期: 2021-05-21; 录用日期: 2021-11-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800506); 国家重点研发计划项目(2018YFC1802100)

等^[10]发现,在高温条件下,土壤中稳定金属的存留率会增加,导致其生物毒性增大。焦化厂、电子垃圾拆解厂、火力发电厂以及污水灌溉等在生产使用过程中可能造成重金属和有机物的复合污染^[5,11-14]。在热处理修复土壤有机污染时,往往忽略了土壤中重金属的赋存形态以及健康风险的变化。工业窑炉高温协同处置重金属污染土壤时,也应关注重金属风险的变化。

与大气环境、水环境管理思路不同,我国污染地块的管理思路主要是基于用地功能、环境和健康风险考虑。依据《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)^[15](以下简称《导则》),土壤重金属的健康风险采用全量进行评估,但土壤重金属的赋存形态是决定其在土壤中的迁移性、生物可利用性以及毒性的重要因素^[16]。环境中的重金属不能完全被人体所吸收,因此,仅以重金属全量为评价依据可能会造成高估其环境风险^[17]。XU等^[18]发现,添加生物炭可降低土壤中重金属的可提取态,增加其残渣态,从而可降低白菜对重金属的可吸收性。XIA等^[19]发现,添加羟基磷灰石会降低重金属的酸可提取态,增加其残渣态,从而降低了其浸出毒性。重金属可通过多种途径引起暴露及生物吸收,对生态环境和人体健康造成一定的威胁^[20]。而热处理对土壤重金属赋存形态和生物可给性的研究较少。基于生物可给性的重金属风险评估更能反映土壤的实际风险,体外模拟实验能够反映土壤重金属在消化系统中的生物可利用性^[21],其中基于生理学的提取实验(PBET)模型等被广泛认可和应用^[22-23]。

本研究通过研究电镀企业场地土壤热处理对重金属赋存形态和生物可给性的变化,探究热处理对重金属人体健康风险的影响,以期污染土壤热处理修复工程的健康风险评估和生态效应评估提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品取自于浙江台州某电镀退役场地,共4个采样点,编号为S1、S2、S3和S4(图1)。其中,S1、S3取自原电镀车间,分别为0~1 m杂填土和2~3 m粉土;S2、S4取自原污水站,深度分别为1~2 m粉土和3~4 m粉土。样品采集后,去除石块等杂质风干、过2 mm筛网备用。

1.2 热处理实验设计

将土壤样品置于马弗炉中进行热处理,取30 g土样置于100 mL陶瓷坩埚中,将马弗炉升温至相应温度(200、400、600 °C)后,将坩埚放入马弗炉保持15 min。处理结束后,取出坩埚置于干燥器中进行冷却,待测。

1.3 土壤样品分析

土壤pH使用pH计(SevenCompact-S210)测定,水土比为2.5:1。4种重金属(Cu、Pb、Ni和Cd)全量使用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸进行消解,使用火焰原子吸收分光光度法进行测定。采用改进的BCR连续提取法进行重金属形态分析,用 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸提取土壤中酸可提取态(F1);用 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH=1.5)盐酸羟胺提取土壤中可还原态(F2);加 $8.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 过氧化氢在85 °C下水浴1 h(重复2次),再用 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH=2)醋酸铵提取可氧化态(F3);用全量消解方法测定残渣态(F4)。重金属生物可给性采用PBET体外模拟方法,健康风险基于生物可给性进行评估。



注: S1、S3取自电镀车间,S2、S4取自污水站。

图1 采样点示意图

Fig. 1 Map of sampling points

1.4 土壤重金属的健康风险评估

1) PBET。模拟胃液由 1.25 g 胃蛋白酶、0.50 g 苹果酸钠、0.50 g 柠檬酸钠、420 μL 乳酸及 500 μL 醋酸配合而成，溶解后定容到 1 L，并用 1:1 HCl 溶液调节 pH 至 2.5。称 0.4 g 土壤样品加入 40 mL 模拟胃液在 37 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡 1 h，之后，抽取 20 mL 模拟胃液过 0.22 μm 滤膜待测。胃液提取结束后，用 NaHCO_3 粉末调节消化液 pH 至 7.0，加入 52.5 mg 胆汁盐和 15 mg 胰液素 (模拟肠液) 然后继续振荡 2 h，结束后过 0.22 μm 滤膜待测。

2) 生物可给性计算。胃肠阶段的生物可给性 (BA)^[24] 由公式 (1) 计算。

$$\text{BA} = \frac{C_{\text{IV}} \times V_{\text{IV}}}{T_{\text{S}} \times M_{\text{S}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：BA 为重金属在胃或肠阶段的生物可给性； C_{IV} 为胃或肠阶段反应液中重金属含量， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； V_{IV} 为反应液的体积，L； T_{S} 为土壤样品中重金属总量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ； M_{S} 为反应器中土样样品的质量，kg。

3) 健康风险评估。在暴露评估和毒性评估的基础上，利用风险评估模型计算土壤中污染物经暴露的致癌风险和危害商。当危害商的值大于 1 时，风险为“不可接受”。人体对土壤重金属暴露可通过 3 个途径：经口摄入、呼吸作用和皮肤接触。其中，经口摄入为主要暴露途径^[25-26]，因此，本研究对电镀退役场地土壤健康风险评估条件为“一类用地经口暴露途径”，健康风险评估基于溶解在肠胃中的生物可利用部分进行评估。本研究采用 US EPA 的风险评价模型，其中涉及的 Cu、Pb、Ni 和 Cd 均具有非致癌风险，危害商计算方式及其涉及的参数见参考文献 [27-29]。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤特征

表 1 为供试土壤 pH、重金属全量和重金属形态比例。由表 1 可知，S1 点位重金属全量较高，其中 Pb 和 Ni 污染较重；同一点位下，不同深度下重金属质量分数存在差异，4 种重金属形态主要以可还原态和残渣态的形式存在。S1 点位取自电镀车间 0~1 m，长期直接与污染源接触，造成 Pb 和 Ni 污染严重；污水站 S2、S4 点位土壤重金属质量分数则较低。重金属进入土壤后，能够被土壤中的矿物质、微生物、有机物等物质通过吸附-解吸、氧化-还原、络合等作用固定在表层^[30]，但是在某些环境条件下 (例如酸雨淋滤和水流渗透等)，会跟随水分迁移到土壤深层^[31]，因此造成不同深度的重金属质量分数存在差异。

2.2 热处理对土壤 pH 的影响

热处理前，原始土壤 S2 呈弱酸性，pH 为 6.24，S1、S3 和 S4 的 pH 分别为 7.86、8.00、8.57，呈弱碱性。热处理前后土壤 pH 变化见图 2。由图 2 可看出，各点位土壤经热处理后，均未改变其弱酸性或弱碱性的性质。随着温度的升高，S1 点位的土壤 pH 无显著变化 (7.86~7.64)，这可能是由于土壤中含有缓冲物质 CaCO_3 ^[32]。S2 点位的土壤经热处理后，

表 1 土壤重金属全量及形态分布特征

Table 1 Total concentration and speciation of heavy metals in soil

采样点 位编号	pH	重金属	重金属全量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	重金属形态占比%			
				酸可提 取态	可还 原态	可氧 化态	残渣 态
S1	7.86	Cu	3.49×10^2	10.3	36.91	17.84	34.88
		Pb	5.62×10^3	0.47	79.85	11.17	8.36
		Ni	8.32×10^3	2.71	33.13	26.55	37.61
		Cd	6.06	17.48	21.11	28.08	33.36
S2	6.24	Cu	1.24×10^2	4.22	34.38	13.26	48.13
		Pb	6.59×10	1.68	31.44	12.13	35.60
		Ni	1.17×10^2	10.28	24.89	21.02	43.81
		Cd	6.10	6.37	21.75	31.26	40.56
S3	8.00	Cu	2.54×10^2	5.42	49.39	11.71	33.49
		Pb	6.44×10	0.68	41.11	17.11	47.12
		Ni	8.57×10	8.84	27.44	18.88	44.84
		Cd	6.26	14.67	19.41	22.67	43.18
S4	8.57	Cu	6.59×10	3.11	31.83	2.89	62.16
		Pb	3.99×10	5.97	26.39	16.46	51.19
		Ni	7.12×10	12.22	7.14	13.67	66.97
		Cd	5.41	20.54	21.77	19.25	38.49

pH有略微升高, 600 °C 处理时最大 pH 为 6.96。这可能是由于随着温度的升高, 土壤中水和铁或铁的氧化物形成了脱水赤铁矿^[33-34]。S3 和 S4 点位土壤经热处理后较处理前略微降低。这可能是由于有机质释放 CO₂, 矿化作用释放质子^[35]。

2.3 热处理对重金属全量的影响

热处理前后土壤中重金属全量变化见图 3。由图 3 可以看出, 经热处理后, 土壤中重金属全量未发生明显变化。重金属及其化合物的熔点和沸点是决定其在热处理中全量变化的重要因素^[36]。Cu 和 Ni 的熔点分别为 1083 和 1453 °C, 其氧化物的最低熔点为 1326 和 1980 °C^[37], 均远高于本实验中的最高温 600 °C, 因此, Cu 和 Ni 全量无明显变化。Pb 和 Cd 单质的熔点 327 和 321 °C^[37], 在实验设置温度范围内, 相对易挥发, 但在热处理过程中, 当土壤处于氧化性气氛下, 重金属主要以其氧化物形式存在, Pb 和 Cd 氧化物的熔点分别 888 和 1426 °C^[37] 且热处理时间短, 导致重金属并未有明显挥发, 这与

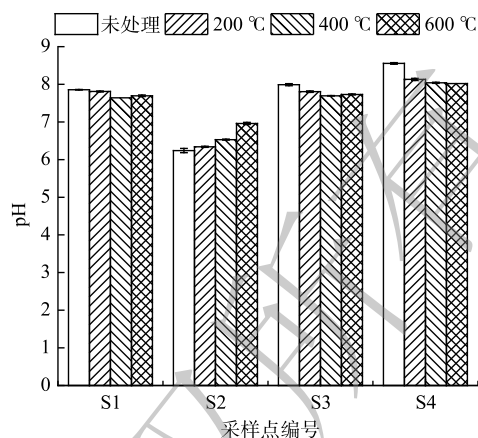


图 2 土壤 pH 的变化

Fig. 2 pH variation of the soils before and after thermal treatment

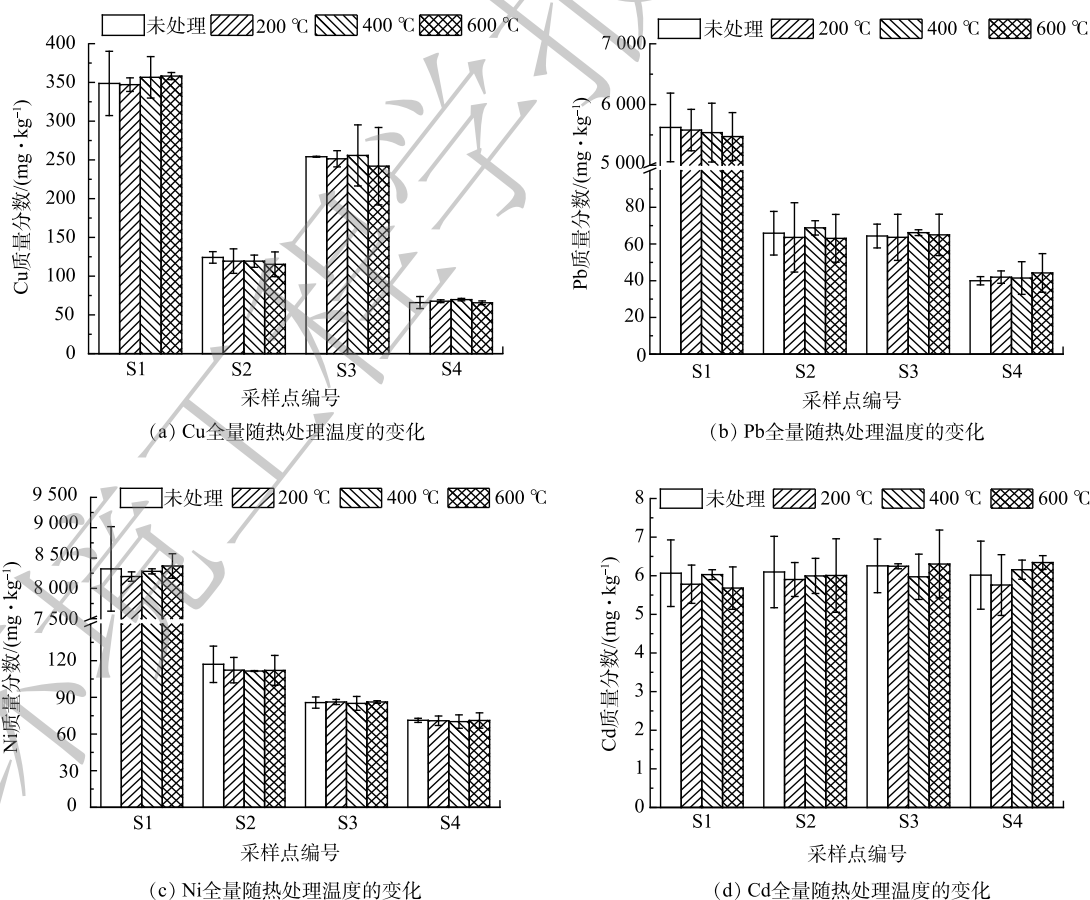


图 3 重金属全量随热处理温度的变化

Fig. 3 Total concentration of heavy metals before and after thermal treatment

王昕晔^[38] 研究结果一致。

2.4 热处理对重金属赋存形态的影响

图 4 反映了热处理前后重金属赋存形态的变化。由图 4 可看出，热处理后，S1 土壤中 Cu、Pb 和 Ni 酸可提取态呈现出增加的趋势，而 Cd 的趋势相反。Cu 可还原态所占比例为 32%~37%，经热处理后，可还原态减少，残渣态与可氧化态 2 种形态之和明显增加。热处理后，S1 土样中 Cu 酸可提取态仍然存在，且有升高的趋势，这与李进平等^[39] 的研究结果相一致。这可能是由于：高温下有机质分解，附着其上的酸可提取态被释放出来。S1 中 Pb 在 600 °C 处理下，酸可提取态增加了 17%，Pb 可还原态从 79% 减少至 40%。S2 和 S4 土样在 400 °C 和 600 °C 处理下，酸可提取态未检出，S4 残渣态有所增加，这与张怡斐^[40] 的研究结果一致。随着热处理温度的增加，S1 和 S2 中 Ni 的酸可提取态也随之增加，其中 S1 从未处理的 2% 增加到 17%，S2 由 10% 增加到 23%。这与 LENG 等^[41] 报道的变化规律相同，在高温处理下，产生了不利于 Ni 固定的尖晶石。Cd 的赋存形态

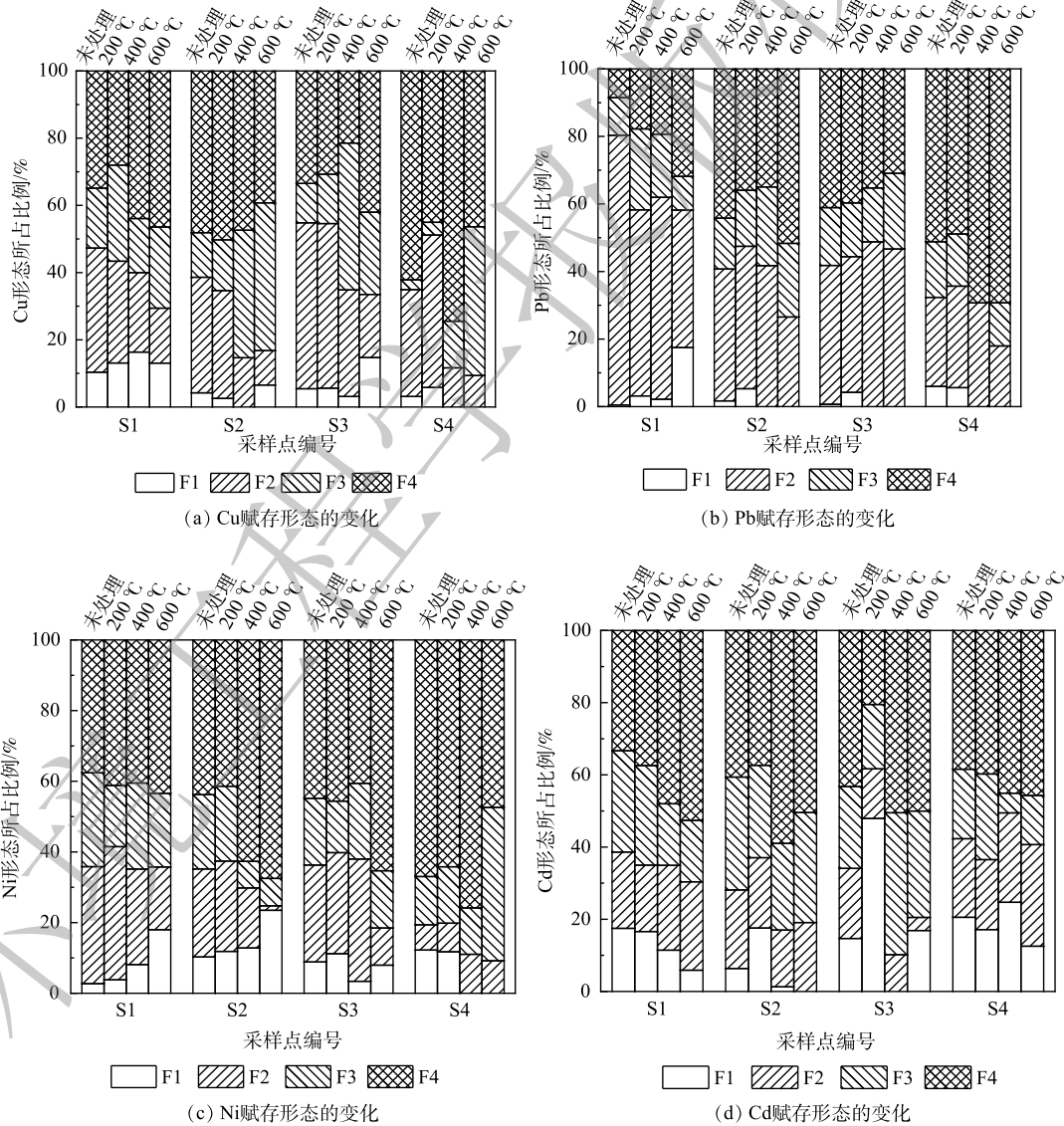


图 4 重金属赋存形态的变化 (F1 为酸可提取态; F2 为可还原态; F3 为可氧化态; F4 为残渣态)

Fig. 4 Speciation of heavy metals before and after thermal treatment (F1 acid soluble fraction; F2 reducible fraction; F3 oxidizable fraction; F4 residual fraction)

以残渣态为主, 热处理后, S1 酸可提取态占比降低了 12%, 残渣态占比增加了 19%。S4 中酸可提取态 Cd 也呈现出降低的趋势, 400 °C 处理下有异常, 残渣态呈现增加的趋势。这可能是由于土壤中的铁锰氧化物与其反应络合转化成残渣态^[42], 说明热处理有利于土壤中 Cd 的稳定。

2.5 热处理前后土壤重金属的人体健康风险

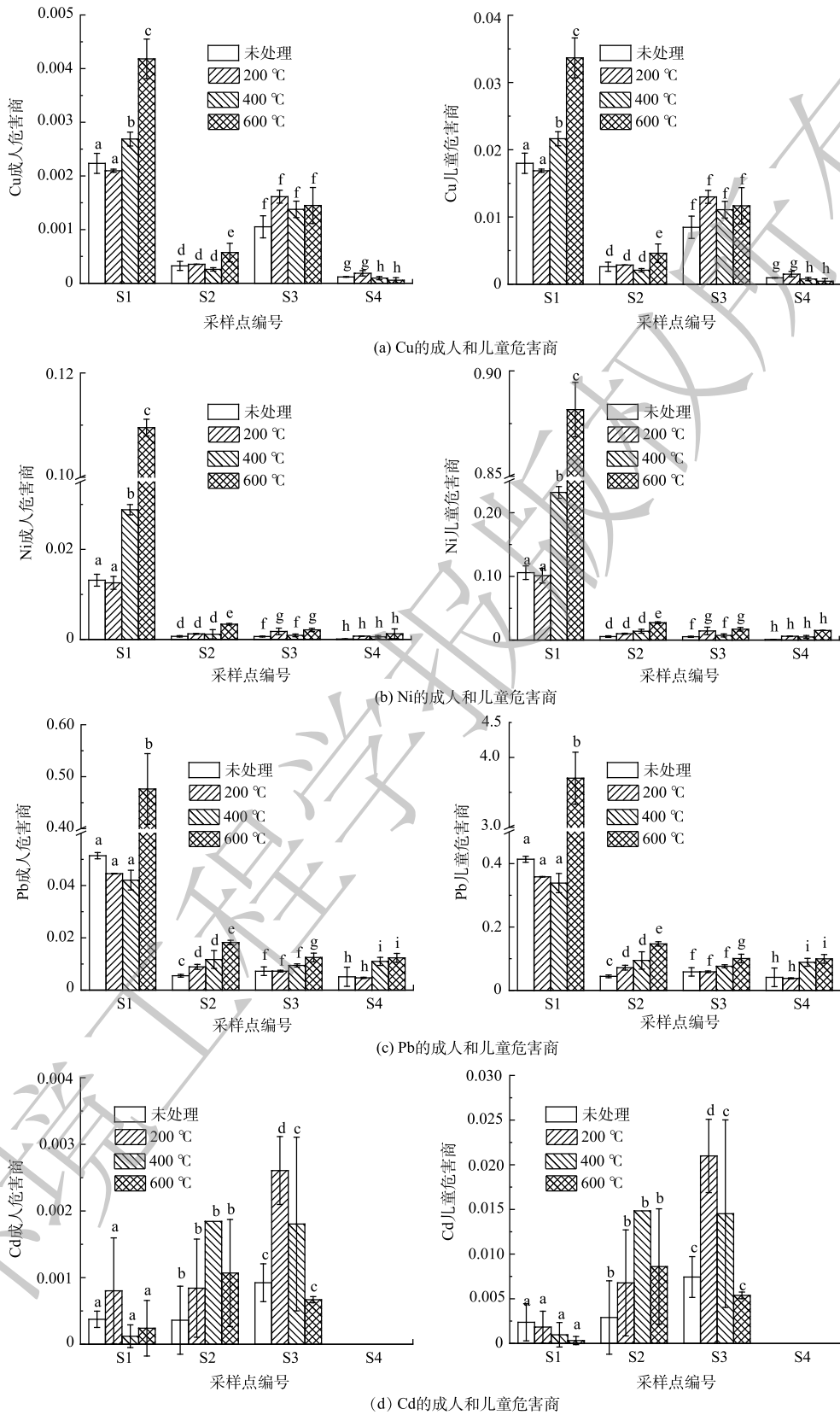
1) 土壤重金属的生物可给性。热处理前后基于 PBET 的生物可给性见表 2。由表 2 可知, 经热处理后, S1 中 Cu、Pb 和 Ni 3 种元素的胃肠阶段生物可给性都随着温度的增加而增加, 600 °C 处理下的生物可给性增加较为明显。而 Cd 的生物可给性随温度的增加而降低, 400 °C 处理下有异常, 这与图 4 酸可提取态的变化趋势相同。酸可提取态增加, 则相应的生物可给性亦增加。S2、S3 和 S4 样品在热处理情况下, Cu 的胃肠生物可给性总和变化与酸可提取态变化相同, 其中, 在 600 °C 下 S3 增加程度最大达到 5.24%。

2) 基于 PBET 的热处理前后土壤重金属风险评估。热处理前后基于 PBET 成人和儿童的危害商如图 5 所示。热处理后, S1 点位 Cu、Ni 和 Pb 成人和儿童风险均增加。其中, Pb 在 600 °C 处理下, 对儿童的危害商从 0.41 增加至 3.70, 其他点位金属在热处理后的风险仍小于 1, 热处理后 Cd 对成人和儿童的风险无显著性差异。4 种金属对儿童的风险均大于成人, 未处理原始土样重金属的危害商均小于 1。分别对成人和儿童重金属危害商进行显著性差异分析, S1 为高浓度污染的点位, Cu、Ni 和 Pb 在 600 °C 处理下呈现出显著性差异 ($p < 0.05$), 健康风险明显增加。这是由于热处理后生物可给性增大(表 2)以及酸可提取态的变化(图 4)造成的, 酸可提取态重金属易被人体肠胃消化吸收, 从而造成健康风险增加^[43]。S1 中, Cd 热处理后健康风险无显著性差异 ($p > 0.05$)。这可能是由于表 2 中生物可给性较小, 变化不明显。

表 2 热处理前后基于 PBET 生物可给性
Table 2 Bioavailability of in PBET before and after thermal treatment

采样点位编号	处理温度/°C	Cu生物可给性/%		Pb生物可给性/%		Ni生物可给性/%		Cd生物可给性/%	
		GP	IP	GP	IP	GP	IP	GP	IP
S1	未处理	8.28	7.88	1.70	0.33	1.22	0.77	0.38	0.04
	200	8.88	6.23	1.42	0.36	0.99	0.83	0.29	0.06
	400	12.32	6.67	1.20	0.47	1.35	3.02	0.43	0.03
	600	17.64	11.74	17.71	1.63	8.26	8.21	0.24	0.03
S2	未处理	0.00	6.61	3.21	12.21	3.15	5.18	0.57	0.07
	200	1.56	5.96	11.11	13.39	8.56	4.83	0.92	0.09
	400	2.18	3.25	2.30	28.93	9.51	5.35	1.08	0.13
	600	2.59	7.53	19.48	45.14	11.84	26.55	0.47	0.12
S3	未处理	1.86	8.55	8.41	16.75	0.00	9.46	0.61	0.09
	200	7.21	7.30	9.50	16.02	16.77	15.71	0.94	0.26
	400	7.16	6.67	1.88	29.91	11.05	4.21	1.83	0.29
	600	5.89	9.76	8.33	34.12	4.12	28.87	0.12	0.07
S4	未处理	0.00	4.54	11.27	30.51	0.00	1.75	0.73	0.00
	200	1.83	5.05	0.00	24.79	11.04	1.96	1.02	0.00
	400	0.65	2.82	11.34	39.77	7.42	9.37	0.96	0.00
	600	0.00	3.23	14.81	50.96	1.32	32.05	0.06	0.00

注: GP为胃阶段, IP为肠阶段。



注：不同小写字母表示存在显著性差异($p < 0.05$)。

图 5 基于 PBET 成人和儿童的危害商

Fig. 5 Hazard quotient for adults and children in PBET

3 结论

1) 在 600 °C 处理下, 重污染土壤中 Cu、Pb 和 Ni 的酸可提取态增加, 而 Cd 的酸可提取态减少。

2) 重金属污染土壤中, Cu、Pb 和 Ni 胃肠阶段生物可给性随热处理温度的升高而增加, 而 Cd 的生物可给性则随热处理温度的变化呈现相反的规律, 与其酸可提取态的变化趋势相同。

3) 体外模拟实验和人体健康风险研究结果表明, 热处理会增加土壤 Cu、Pb、Ni 的成人和儿童健康风险, 但 Cd 的健康风险无显著性差异。热处理引起的土壤重金属可给性变化与酸可提取态的变化密切相关。

参考文献

- [1] 生态环境部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5): 1689-1692.
- [2] TOUZOUT N, MEHALLAH H, MORALENT R, et al. Phytotoxic evaluation of neonicotinoid imidacloprid and cadmium alone and in combination on tomato (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. *Ecotoxicology*, 2021, 30(6): 1126-1137.
- [3] ABDEL-SHAIFY H I, MANSOUR M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25(1): 107-123.
- [4] 汤超, 王潇. 农用地土壤污染治理与修复技术研究[J]. *低碳世界*, 2020, 10(4): 15-17.
- [5] 杨悦锁, 陈煜, 李盼盼, 等. 土壤、地下水中重金属和多环芳烃复合污染及修复研究进展[J]. *化工学报*, 2017, 68(6): 2219-2232.
- [6] 李书鹏. 土壤与地下水修复行业2018年发展报告[R]. 中国环境保护产业协会. 北京, 2019.
- [7] 赵涛, 马刚平, 周宇, 等. 多环芳烃类污染土壤热脱附修复技术应用研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(11): 178-181.
- [8] 魏萌. 焦化污染场地土壤中PAHs的赋存特征及热脱附处置研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2013.
- [9] BONNARD M, DEVIN S, LEYVAL C, et al. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(5): 955-960.
- [10] 焦文涛, 韩自玉, 吕正勇, 等. 土壤电阻加热技术原位修复有机污染土壤的关键问题与展望[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2027-2036.
- [11] 朱岗辉, 孙璐, 廖晓勇, 等. 郴州工业场地重金属和PAHs复合污染特征及风险评价[J]. *地理研究*, 2012, 31(5): 831-839.
- [12] WU Q, LEUNG J Y S, GENG X, et al. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 506: 216-217.
- [13] DONAHUE W F, ALLEN E W, SCHINDLER D W. Impacts of coal-fired power plants on trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments in Central Alberta, Canada[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2006, 35(1): 111-128.
- [14] SONG Y F, WILKE B M, SONG X Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(10): 1859-1868.
- [15] 生态环境部. 建设用地土壤污染风险评估技术导则:HJ 25.3-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [16] 李非里, 刘从强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. *中国环境监测*, 2005(4): 21-27.
- [17] RUBY M V, DAVIS A, SCHOOF R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(2): 422-430.
- [18] XU W, HOU S, LI Y, et al. Bioavailability and speciation of heavy metals in polluted soil as alleviated by different types of biochars[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(19): 484-488.
- [19] XIA W Y, FENG Y S, JIN F, et al. Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 156(15): 199-207.
- [20] 王璇, 于宏旭, 熊惠磊, 等. 南方某典型矿冶污染场地健康风险评价及修复建议[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3823-3831.
- [21] JUHASZ A L, SMITH E, WEBER J, et al. Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(6): 961-966.
- [22] GONZÁLEZ-GRIJALVA B, MEZA-FIGUEROA D, ROMERO F M, et al. The role of soil mineralogy on oral bioaccessibility of lead: Implications for land use and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 1468-1479.
- [23] 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 等. 应用SHIME模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2353-2358.
- [24] LU Y, YIN W, HUANG L, et al. Assessment of bioaccessibility and exposure risk of arsenic and lead in urban soils of Guangzhou City, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33(2): 93-102.
- [25] 孙立强, 孙崇玉, 刘飞, 等. 淮北煤矿周边土壤重金属生物可给性及人体健康风险[J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 1453-1460.
- [26] TAO X Q, SHEN D S, SHENTU J L, et al. Bioaccessibility and health risk of heavy metals in ash from the incineration of different e-waste residues[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(5): 3558-3569.
- [27] Environmental Protection Agency. Office of emergency and remedial response. Risk assessment guidance for superfund (RAGS) part A[J].

- Saúde Pública, 1989, 804(7): 636-640.
- [28] Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook[S]. National Center for Environmental Assessment. EPA/600. National Technical Information Service, Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2011.
- [29] LI H H, CHEN L J, YU L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586(15): 1076-1084.
- [30] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. *化工环保*, 2004, 24(1): 24-28.
- [31] CHEN G, ZENG R, DU R, et al. Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 211-216.
- [32] 蔡荣欣. 土壤的热修复[J]. *上海化工*, 2018, 43(8): 41-44.
- [33] HUANG Y T, HSEU Z Y, HSI H C. Influences of thermal decontamination on mercury removal, soil properties, and repartitioning of coexisting heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9): 1244-1249.
- [34] VIDONISH J E, ZYGOURAKIS K, MASIELLO C A, et al. Pyrolytic treatment and fertility enhancement of soils contaminated with heavy hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2498-2506.
- [35] MA F, ZHANG Q, XU D, et al. Mercury removal from contaminated soil by thermal treatment with FeCl_3 at reduced temperature[J]. *Chemosphere*, 2014, 117(1): 388-393.
- [36] 裘知, 孙福成. 重金属热处理过程中的挥发及其抑制[C]//环境污染防治应用技术交流会, 2010:246-247.
- [37] 赵天从. 重金属冶金学[M].北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [38] 王昕晔. 垃圾焚烧过程中铅和镉的挥发特性及其排放控制研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [39] 李进平, 胡云娇, 陈思奇. 污泥热干化过程中重金属Pb、Cu、Zn的形态转化及稳定特性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 6041-6044.
- [40] 张怡斐. 市政污泥热处理过程中主要污染物的迁移转化[D].上海: 上海交通大学, 2011.
- [41] LENG L, YUAN X, HUANG H, et al. The migration and transformation behavior of heavy metals during the liquefaction process of sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167: 144-150.
- [42] 王涵. 污水污泥热处理后重金属的赋存形态与浸出特性研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2015.
- [43] GARAU M, GARAU G, DIQUATTRO S, et al. Mobility, bioaccessibility and toxicity of potentially toxic elements in a contaminated soil treated with municipal solid waste compost[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 186: 109766.
- (责任编辑: 金曙光)

Effects of thermal treatment on soil heavy metals speciation and health risks

HAN Ruifang¹, LV Li¹, LI Shiyuan², CHEN Qianqian¹, FANG Yi¹, WANG Yangyang¹, LI Xiaoxiao¹, SHEN Dongsheng¹, SHENTU Jiali^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China

2. Environmental Protection Monitoring Station of Shangyu District, Shaoxing 312300, China

*Corresponding author, E-mail: shentujl@mail.zjgsu.edu.cn

Abstract In order to study the variation of chemical speciation of soil heavy metals and health risks after thermal treatment, the temperature was set at 200, 400 and 600 °C respectively for 15 minutes to analyze chemical speciation of Cu, Pb, Ni and Cd, the variation of its bioavailability and the differences in human health risks in the contaminated soils of the decommissioning electroplating site. The results showed the acid soluble fraction of Cu, Pb and Ni and its bioavailability in the gastrointestinal stage were increased after thermal treatment, while the acid soluble fraction of Cd and its bioavailability were decreased. In the risk assessment based on bioavailability, thermal treatment increased the health risk of Cu, Pb and Ni. the hazard quotient of Pb for children increased from 0.41 to 3.70 at 600 °C, but there was no significant difference in hazard quotient of Cd. This work could provide a reference for the evaluation of the health risk and ecological effects of heavy metals in contaminated sites after thermal treatment.

Keywords thermal treatment; soil heavy metals; speciation; health risk