

Characteristics of Arsenic Pollution and Chemical Speciation Distribution in Construction & Demolition Waste from Five Sources

Xiaofeng Gao¹, Yilu Gu², Tian Xie¹, Sheng Huang¹, Nannan Cao³, Lianghu Su⁴, Youcai Zhao^{1*}

¹State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai

²Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan Hubei

³Shanghai DianFang Enterprise Management Co., LTD, Shanghai

⁴Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of China, Nanjing Jiangsu

Email: cug19881020@126.com, zhaoyoucai@tongji.edu.cn

Received: Apr. 14th, 2015; accepted: Apr. 25th, 2015; published: Apr. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This study was initiated to characterize and assess the arsenic (As) concentration, single factor evaluation, correlation among elements, chemical speciation and environmental risks in construction & demolition (C&D) waste samples, which come from the chemical industry (CI), metallurgical (MI), light industry (LI), residential (RS), and recycled aggregates (RC). The results illustrate that the average arsenic concentration has small difference in C&D waste from five sources, and the average concentration increased in the order of RC > RS > MI > CI > TVHM-Level-III (standard threshold values of heavy metals of environmental quality standard for soils in China) > LI. Medium level pollution was defined by the single factor evaluation in RC and RS samples which polluted more severely than other source samples which were defined as low level pollution. Arsenic distribution is extremely uneven, such as the sample from a cleaning workshop in zinc smelting factory and chimney scraping litter from a steel boiler in Nanjing iron and steel plant, of which the arsenic concentration is surpassing the TVHM-Level-III. Arsenic-contaminated of CI and MIC&D waste depend on their specific craft section whether exposure to arsenic raw materials. Element correlation analysis showed that the arsenic and iron and manganese are strong positive correlation, arsenic is closely related to the iron and manganese in C&D waste. Risk assessment focuses on acid extractable fraction, the results show CI7-CI10 are non-risk, MI1 as low risk, MI2 as medium risk. Through chemical speciation analysis, the arsenic concentrations of the galvanizing workshop, chrome plating workshop and nickel plating workshop samples are all below the TVHM-Level-III, and arsenic mainly existed in the residual fraction. The mobility fraction of arsenic in the

*通讯作者。

copper plating workshop and zinc smelter samples was relatively high; their combination with the minerals is loose, and poses a very high risk of environment.

Keywords

Construction & Demolition Waste, Arsenic, Pollution Characteristic, Single Factor Evaluation, Chemical Speciation

五种不同来源建筑废物中砷污染特征及形态分布

高小峰¹, 谷依露², 谢 田¹, 黄 晟¹, 曹楠楠³, 苏良湖⁴, 赵由才^{1*}

¹同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海

²中国科学院水生生物研究所, 湖北 武汉

³上海点方企业管理有限公司, 上海

⁴环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京

Email: cug19881020@126.com, zhaoyoucai@tongji.edu.cn

收稿日期: 2015年4月14日; 录用日期: 2015年4月25日; 发布日期: 2015年4月29日

摘 要

本研究对化工、冶金、轻工、生活区、再生骨料等五种不同来源建筑废物中砷含量、单因子评价、元素相关性、化学形态及风险评估进行了分析。对砷含量分析表明不同来源建筑废物中砷平均含量差别不大, 分别为: 再生骨料 > 居民区 > 冶金 > 化工 > 土壤环境质量三级标准阈值 > 轻工。单因子评价也表明生活区和再生骨料砷污染比其他严重, 为中度污染; 而化工、冶金、轻工为轻度污染。同时砷含量分布极度不均, 如冶锌厂清洗车间样品和南京某钢铁厂锅炉车间烟囱外壁刮落物, 其含量远高于土壤环境质量三级标准阈值, 化工和冶金砷污染都与其具体工艺段是否接触含砷原料有关。元素相关性分析显示, 砷与铁、锰均呈较强正相关性, 表明建筑废物中砷与铁锰密切相关。风险评估主要针对酸可提取态分析, 结果显示CI7-CI10均为无风险, MI1为低风险, MI2为中等风险。通过化学形态分析得出, 来源于电镀厂镀锌车间、镀铬车间、镀镍车间砷均以残渣态为主, 且这三个车间砷含量均低于土壤三级标准阈值。但电镀厂镀铜车间和冶锌厂建筑废物中砷有较高的迁移能力, 反映其与矿物结合松散, 具有较大的环境风险。

关键词

建筑废物, 砷, 污染特征, 单因子评价, 化学形态

1. 引言

随着经济的高速发展, 大规模的城市化、基础设施建设、土木建筑等在中国发挥着越来越重要的作用。然而建筑材料的生命周期通常在 50~100 年左右, 而且中国建筑的生命周期大多只有 25~30 年。在未

来的几十年内，当大量的建筑物和构筑物达到使用年限或者城市更新、改造，尤其是居民区和企业工厂车间将会被拆除，产生大量的建筑废物[1]-[3]。目前每年产生约 24 亿吨的建筑废物，占据固体废物总量的 30%~40%，成为了环境污染的主要因素之一[4] [5]。

由于目前填埋处置的低成本并缺乏成熟的废物回收市场，大部分的建筑废物被就地随意堆置，仅仅约 5%被再生利用[6]。公众大多认为建筑废物是无害的，对其缺乏应有的关注[7]。然而，有一小部分建筑废物是有害物质，主要来自于化工厂(电镀厂)、冶金厂(冶锌厂、钢铁厂)、轻工、加工企业、火灾或爆炸灾毁现场[8]。当他们堆置于没有防护层的填埋场或随意露天堆放，这些建筑废物将会对环境带来潜在的风险，污染土壤和地下水[9]-[11]。

关于建筑废物的现有研究大多集中在分离、分类、再生和管理[1] [12]-[14]。中国在过去十年内，很少有关于不同来源建筑废物中砷污染的研究。已有的研究中，包括了硫酸盐[15]、有机物[16]和重金属[17] [18]的浸出，在这些研究中显示出高含量的有毒物质，如重金属和多环芳烃等[19]。Adela P. Galvín 等测试了建筑废物在不同 pH 值条件下，重金属的释放潜力，同时评估了再生骨料用于低洼道路的环境风险[18] [20]。Nicolas Roussat 等分析了建筑废物填埋场的渗滤液，研究结果表明没有防渗层的填埋场可能产生砷、铬、和镉的污染[21]-[23]。Timothy Townsend 等研究发现来自于建筑废物的再生细骨料中砷含量频繁超过了环境风险阈值，因此，很可能由于砷元素限制了其再生利用[17]。

然而，这些现有研究并没有针对砷元素化学形态进行分析，众所周知，元素的生物可利用性和流动性取决于元素的化学形态，故其化学形态对评估建筑废物中重金属流动性的环境风险有重要意义[24]。与重金属总含量相比，化学形态能够更加确切的反映不同环境条件下重金属的迁移能力和环境风险[25]。该提取法广泛应用于污水污泥的重金属研究、飞灰、土壤和沉积物[24]-[27]，但还是首次用于建筑废物砷污染风险评估。

本研究报道了建筑废物中砷污染特征，取自 5 种不同来源的 62 个样品，包括了化工、冶金、轻工、以及居民区和再生骨料。对砷总含量与土壤环境质量标准阈值进行了比较，元素相关性分析、化学形态分析和风险评估用于辅助说明其环境风险。本研究既评估了建筑废物中砷的环境风险，也对建筑废物的有效管理提供了参考依据。

2. 材料与方法

2.1. 样品采集及制备

2.1.1. 五种不同来源建筑废物样品采集

本研究采集的样品来源见图 1 和表 1。具体包含化工(10 个样点)、冶金(38 个样点)、轻工(6 个样点)、居民区(5 个样点)、再生骨料(3 个样点)五种来源的建筑废物。化工：无锡某化工厂、深圳某电镀厂；冶金：昆明某冶锌厂、南京某钢铁厂、上海某钢铁厂、上海宝钢；轻工：云南某橡胶厂、上海宝山大场镇某轻工基地；生活区：上海杨浦某建筑垃圾临时堆放点、同济大学暑期食堂改建；再生骨料：上海浦东某新型建材公司和都江堰地震建筑垃圾再生粗细骨料。

2.1.2. 样品制备

最终样品均冷冻干燥并粉碎至<0.15 mm (100 目)，并储存于干燥器中。

2.2. 样品分析及数据处理

2.2.1. 仪器及试剂

仪器：ICP-OES (Agilent 720ES, USA); 离心机(DL-5-B 上海安亭科学仪器厂); 数显电热板(EH20A plus Lab Tech); Millipore Milli-Q Academic 型超纯水仪。

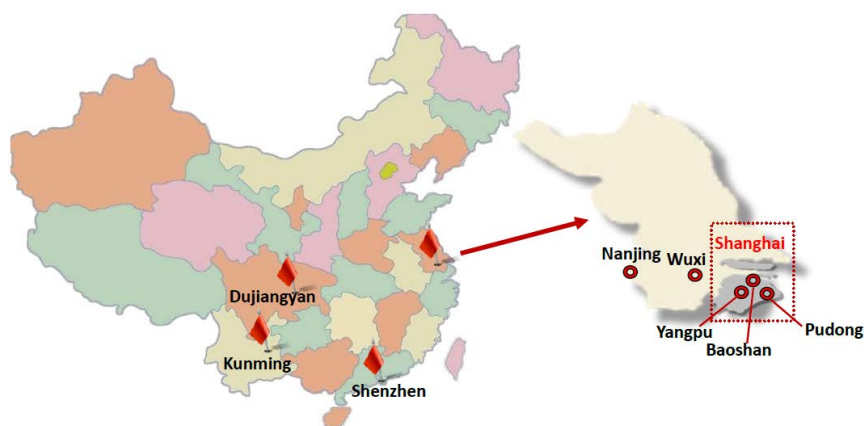


Figure 1. Location of the sampling sites in China

图 1. 采样点位置

重金属标准储备溶液 1000 mg/L; 醋酸溶液; 盐酸羟胺溶液; 过氧化氢溶液; 乙酸铵溶液; 盐酸溶液; 硝酸溶液; 氢氟酸溶液; 试验用水为超纯水。

2.2.2. 数据处理

文中数据于 EXCEL 2007 中进行整理, 用 Originpro 9.1 进行作图, SPSS 18.0 软件对实验进行 Pearson 相关系数分析。

3. 结果与讨论

3.1. 不同来源建筑废物中砷的分布特征

五种不同来源建筑废物中砷含量统计特征见表 2。整体上建筑废物中砷含量变化很大, 最大值 232.31 mg/kg, 最小值未检出; 平均值为 47.63 mg/kg, 为土壤自然背景限值 40 mg/kg 的 1.2 倍(因尚无建筑废物等固体废物中砷含量标准, 故参照《土壤环境质量标准》GB15168-1995)。建筑废物主要由于其来源环境不同, 及其接触含砷物质不同导致这种含量分布的差异(见图 2)。

从图 2 和表 2 可以看出, 五种不同来源建筑废物中砷的平均含量差别不大, 除轻工业外, 化工、冶金、居民区和再生骨料砷平均含量均略高于土壤环境质量三级标准阈值, 其中再生骨料中砷平均含量 (64.12 mg/kg) 是最高的, 最低含量来自于轻工业 (32.85 mg/kg), 再生骨料砷平均含量是轻工业的 2 倍。其次是居民区建筑废物, 其砷含量为 52.33 mg/kg, 可能在居民建筑内墙使用了含砷涂料[28]。冶金和化工行业砷平均含量分别为 48.82 和 41.69 mg/kg。

化工行业砷含量最高的样品是深圳某电镀厂的镀铜车间砖块 (132.5 mg/kg), 其余样品含量均在土壤环境质量三级标准阈值以下, 可能在镀铜车间加工过程中会使用到含砷原料, 工人在操作过程中可能会溅射、滴落到车间地板或者墙体上。冶金行业建筑废物主要包括一个冶锌厂和三个钢铁厂, 其平均含量分别为: 云南某冶锌厂 (193.7 mg/kg) > 南京某钢铁厂 (71.93 mg/kg) > 宝钢耐火砖 (30.23 mg/kg) > 上海某钢铁厂 (24.58 mg/kg), 云南冶锌厂和南京某钢铁厂平均含量远高于土壤环境质量三级标准阈值。冶金行业建筑废物砷含量最大值为 232.31 mg/kg, 样品取自冶锌厂清洗车间; 紧接着为南京某钢铁厂一号锅炉车间烟囱外壁刮落物 (217.83 mg/kg), 烟囱墙体 (201.93 mg/kg) 和烟囱外刮落物 (116.41 mg/kg), 其含量也远远高于土壤环境质量三级标准阈值; 在上海某钢铁厂中砷含量较低, 大部分样品砷含量均低于土壤环境质量三级标准阈值, 仅成品车间外墙表层涂层 (57.08 mg/kg) 和内墙表层涂层 (52.20 mg/kg) 两个样品超标; 宝钢耐火砖砷含量也较低, 仅烧焦耐火砖 (67.93 mg/kg) 和宝钢耐火砖野外堆场湿砖 (40.37 mg/kg) 高于土壤

Table 1. Detailed description of the studied samples
表 1. 不同来源建筑废物样品的采样地点与环境

类别	样品编号	名称	位置	材料	取样环境		
化工	CI1	化工	无锡	混凝土, 砖块	加工车间		
	CI2			混凝土	车间墙体		
	CI3			石膏	车间墙体涂层		
	CI4			砖块	运输车间		
	CI5			混凝土	车间地面		
	CI6			石膏	车间墙体涂层		
	CI7			电镀厂	深圳	红砖	镀锌车间
	CI8					混凝土	镀铜车间
	CI9					混凝土	镀铬车间
	CI10					砖块	镀镍车间
冶金	MI1	锌冶炼厂	昆明	地板砖	电解车间		
	MI2			混凝土	清洗车间		
	MI3	废弃钢铁厂	南京	砖块	锅炉车间		
	MI4			混凝土			
	MI5			红砖			
	MI6			涂层, 刮除碎屑	锅炉烟囱		
	MI7			混凝土	烟囱		
	MI8			刮除碎屑	锅炉车间		
	MI9			刮除碎屑	废弃烟囱		
	MI10			地板砖	锅炉车间		
	MI11			混凝土	车间墙体		
	MI12			混凝土	车间墙体		
	MI13			烧焦混凝土	锅炉车间		
	MI14			钢铁厂	上海	混凝土	车间地板
	MI15					砖块	
	MI16					混凝土	成品车间
	MI17					石膏	成品车间墙体涂层
	MI18					石膏	
	MI19					混凝土	车间地板
	MI20	混凝土	车间地板				
	MI21	混凝土	废品车间墙体				
	MI22	砖块	成品车间墙体				
	MI23	混凝土					
	MI24	地板砖	废品车间				
	MI25	刮除碎屑	车间墙体				
	MI26	耐火砖	锅炉				
	MI27	石膏	车间墙体涂层				
MI28-MI38	宝钢	上海	耐火砖	锅炉车间			
轻工	LI1-LI3	橡胶厂	昆明	砖块	车间		
	LI4	轻工业基地	上海	砖块	车间墙体		
	LI5			橡胶	墙体保温夹层		
	LI6			混凝土	车间地板		
居民区	RS1-RS3	临时堆放点	上海	红砖, 混凝土	露天堆放场		
	RS4-RS5	大学食堂	上海	水泥砖	露天堆放场		
再生骨料	RC1-RC2	建筑材料再生厂	上海	混凝土, 骨料	加工车间		
	RC3	地震建筑废物	都江堰	粗细骨料	加工车间		

Note: CI: Chemical industry; MI: Metallurgy industry; LI: Light industry; RS: Residential; RC: Recycled aggregates.
 注: CI: 化工; MI: 冶金; LI: 轻工; RS: 居民区; RC: 再生骨料。

Table 2. Total metal concentrations in C&D wastes samples from five sources (mg/kg)
表 2. 五种来源建筑废物金属总含量(mg/kg)

样品	元素(mg/kg)				
	As	Fe	Mn	S	P
CI	41.69 ± 51.35 ^a (123%) ^b	16175.41 ± 14409.05 (89%)	396.16 ± 359.82 (91%)	29848.68 ± 22153.88 (74%)	1600.65 ± 2071.54 (129%)
MI	48.82 ± 57.61 (118%)	28373.88 ± 25039.43 (88%)	765.52 ± 822.10 (107%)	11790.00 ± 17311.21 (147%)	1622.00 ± 4151.03 (256%)
LI	32.85 ± 18.45 (56%)	22992.85 ± 16145.96 (70%)	250.61 ± 44.88 (18%)	3063.10 ± 1311.24 (43%)	332.80 ± 425.37 (128%)
RS	52.33 ± 32.02 (61%)	12131.84 ± 7032.18 (58%)	575.67 ± 228.81 (40%)	4564.73 ± 1261.67 (28%)	688.77 ± 3516.75 (511%)
RC	64.12 ± 11.13 (17%)	17348.36 ± 1800.12 (10%)	463.42 ± 22.62 (5%)	2693.15 ± 632.79 (23%)	685.30 ± 543.27 (79%)
Average	47.63 ± 50.33	24042.3 ± 21712.17	626.19 ± 684.72	11822.5 ± 17204.46	1455.55 ± 3522.77
Max	232.31	105739.22	4765.23	60795.5	22399.90
Min	ND ^c	666.97	32.23	109.5	ND
De/An ^d	53/62	62/62	59/62	62/62	61/62
TVHM ^{e1}	15	-	-	-	-
TVHM ^{e2}	25	-	-	-	-
TVHM ^{e3}	40	-	-	-	-

Note: CI: Chemical industry; MI: Metallurgical industry; LI: Light industry; RS: Residential; RC: Recycled aggregates; Average: All the samples. TVHM = "threshold values of heavy metals of the environmental quality standard for soils in China (CEPA, GB 15618-1995)". ^aResults are expressed as the mean ± standard deviations. ^bCoefficient of Variation. ^cNot detected. ^dNumber detected/ Number analyzed. ^{e1}The first level standard (Level-I); ^{e2}The second level standard (Level-II); ^{e3}The third level standard (Level-III).
 注: CI: 化工; MI: 冶金; LI: 轻工; RS: 居民区; RC: 再生骨料; Average: 全部样品的平均值。TVHM: 土壤环境质量标准阈值(GB15618-1995); ^a结果表示为平均值 ± 标准偏差。 ^b变异系数。 ^c未检出。 ^d检出个数/样品个数; ^{e1}土壤环境质量一级标准阈值; ^{e2}土壤环境质量二级标准阈值; ^{e3}土壤环境质量三级标准阈值。

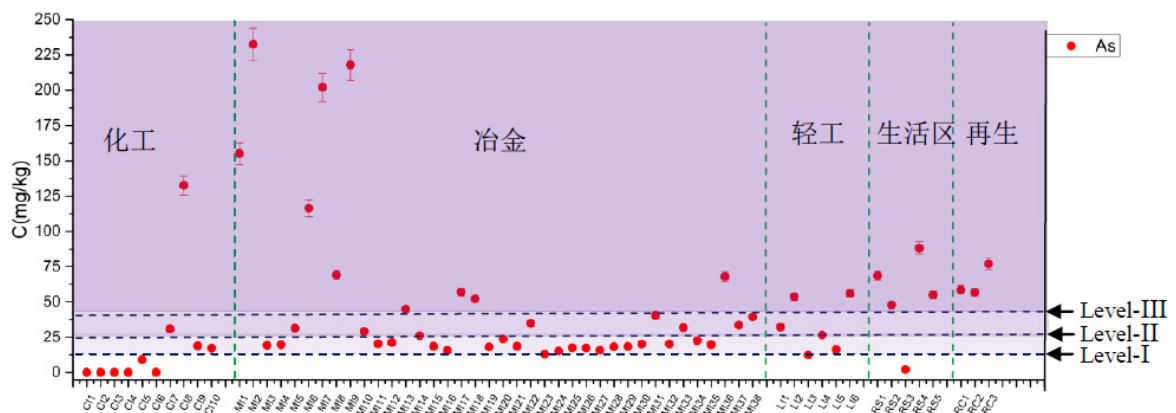


Figure 2. Concentrations of As in C&D wastes from five sources in China (n = 62). CI: Chemical industry; MI: Metallurgical industry; LI: Light industry; RS: Residential; RC: Recycled aggregates. Level-I: The first level standard; Level-II: The second level standard; Level-III: The third level standard (environmental quality standard for soils in China (CEPA, GB 15618-1995))

图 2. 五种不同来源建筑废物中砷的分布特征。CI: 化工; MI: 冶金; LI: 轻工; RS: 居民区; RC: 再生骨料。Level-I: 土壤环境质量一级标准阈值; Level-II: 土壤环境质量二级标准阈值; Level-III: 土壤环境质量三级标准阈值(土壤环境质量标准-GB15618-1995)

三级标准阈值。图 2 可见除冶金厂中清洗车间和电解车间砷污染很严重外, 在各钢铁厂的砷污染主要出

现在烟囱墙体和烧焦的耐火砖样品中,可能这与使用的铁矿石或燃煤中含砷有关。有研究表明,据估算全世界含砷硫化铁矿石的冶炼、锻烧而释放的砷高达 6.0×10^{10} 克,且我国含砷铁矿已探明储量高达 18.8 亿吨,湖北某有色金属冶炼厂通过炉窑、烟道排放的砷达 226 吨/年[29]。且某些高砷煤中含量高达 1500 mg/kg,最终进入烟气中,进而污染烟囱墙体建筑材料,如耐火砖等[30]。而车间墙体表层涂层砷超标,可能是使用了含砷涂料所致[28]。

轻工类建筑废物中砷含量最低,仅上海某轻工业基地墙体橡胶保温夹层和云南某橡胶厂砖块砷含量超标,分别为 53.78 mg/kg 和 55.9 mg/kg。其余样品含量均很低,可能在轻工业接触含砷物质较少。再生骨料和居民区建筑废物砷含量虽偏高,但含量波动不大,均在 90 mg/kg 以下。可能是建筑原材料含砷以及人类生活环境中接触了含砷物质,其来源比较复杂多样,易受到砷污染,William J. Weber 等人发现居民区住宅类建筑废物的填埋场渗滤液中砷是唯一超标元素[31]。Timothy Townsend 等对美国佛罗里达州 13 个建筑废物再生厂中再生细骨料重金属污染情况进行了分析,结果表明来自于再生细骨料中砷含量频繁超过佛罗里达州土壤环境质量风险阈值,砷污染极大地限制了建筑废物的再生利用[17]。

杨子良等人发现含砷废物作为粘土替代材料添入砖坯烧制成砖后,砷的环境风险显著增加。主要是由于含砷废物中砷主要以难溶的砷酸盐(如砷酸铁)等形式存在,故其难以浸出,环境风险较低;而砖坯经焙烧后,五价砷在砖窑内高温弱还原性条件下被还原为三价砷,使得难溶的砷酸盐转化为溶解度较高的 As_2O_3 或亚砷酸盐,导致其呈现较高的环境风险[32]。张洁研究了烧结处理对含砷废渣中砷的环境释放行为的影响,其研究发现即使是在有氧条件下,在 1100℃ 以上,砷的浸出量仍会增大,并从用热力学角度进行分析得出:在 400℃~1100℃ 时, As_2O_3 转化为 As_2O_5 的吉布斯自由能(-69.028~-3.134 KJ)均小于 0,反应自发进行。在 1100℃ 以上, As_2O_3 生成 As_2O_5 的反应其吉布斯自由能大于 0,例如在 1200℃ 和 1300℃ 时,其吉布斯自由能分别为 5.085 和 13.202 KJ,则反应不能够自发进行,进而导致 As_2O_5 生成 $Ca_3(AsO_4)_2$ 的这一反应不能完成[33]。虽然 JING CHUANYONG 等发现钙的砷酸盐由于其溶解性极差,可以起到稳定化的作用,但由于在 1100℃ 以上时 $Ca_3(AsO_4)_2$ 并不能生成,致使砷的浸出量会显著增加[34]。受砷污染的建筑废物若经过焙烧制作成砖块,可能其浸出率较高,有潜在的环境风险。

3.2. 建筑废物中砷与铁、锰、磷和硫相关性分析

砷污染是制约建筑废物再生利用的关键因素[17],桥接和建立砷污染与金属铁、锰及非金属元素磷、硫的相关关系,可以为不同影响因素的精确贡献和作用机制的阐明提供有用信息。基于此,本研究通过 Pearson 相关分析,以明确建筑废物 Fe/Mn/P/S 等元素与砷含量的相关关系,为砷污染建筑废物无害化提出建议。相关性统计分析结果(R_p 和 p -value)见表 3。

统计分析数据(表 3)显示,砷含量与铁、锰含量均呈较强正相关性, R_p 分别为 0.993 ($p < 0.001$)和 0.448 ($p = 0.028$)。表明建筑废物中砷含量与铁锰含量密切相关,这与 R. Buamah 等人发现地下水砷含量与铁锰含量呈现显著相关一致[35]。特别是铁与砷在 0.01 水平上显著相关,砷与锰在 0.05 水平上显著相关,暗示砷与铁比砷与锰的结合更为紧密。表 2 对比了不同来源建筑废物中砷、铁、锰、磷、硫的平均含量。可以看出铁含量高出锰含量两个数量级。也侧面印证了铁对砷的影响可能比锰更为强烈。零价铁处理含砷、锰污染地下水,铁和砷会形成 $FeAsO_4$ 沉淀,同时铁也可以吸附锰,这与铁和锰的显著正相关关系 0.993 ($p < 0.001$)互相印证[36]。Byungryul An 等采用铁锰纳米颗粒材料对土壤和地下水中砷进行原位固化稳定化,其浸出率能降低 94%~98% [37]。J.K. Yang 等人采用含铁锰涂层砂处理含砷废水,铁涂层砂和锰涂层砂对三价砷均有好的吸附效果,除此之外,锰涂层砂还能将三价砷氧化为五价砷,进而降低其毒性[38]。

相反,砷与磷或硫无明显相关性存在。这一现象进一步揭示,铁、锰而非磷和硫是制约砷污染建筑

废物无害化的关键因素。铁、锰推动含砷物质快速沉降。此外，值得提及的是，铁与硫也存在明显的相关性关系， $R_p = 0.028$ ($p = 0.895$) (表 3)。

虽然硫与砷污染没有直接的相关性，但硫对环境仍然具有环境危害，Yong-Chul Jang 等人研究得出建筑废物再生骨料细粉中石膏含量为 1.5%~9.1%，并且其浸出液中硫的浓度高达 890~1600 mg/L [16]。欧盟标准也要求再生骨料中石膏含量不得超过 4.4% [39]。建筑废物再生利用除受重金属污染限值，如砷等影响外，还与硫等非金属元素以及持续性有机物污染等密切相关。

3.3. 建筑废物砷污染单因子评价

本文采用砷污染单因子指数评价法对五种不同来源建筑废物砷污染程度进行分析，其计算公式如下： $P = C/S$ 。公式中，P 为建筑废物中砷的污染指数；C 为不同来源建筑废物中砷的实测平均浓度(mg/kg)；S 为土壤中汞的评价标准二级标准阈值。二级标准是保障农业生产、维护人体健康的限制值，参照《土壤环境质量标准》GB15168-1995 二级标准，取 $S = 25$ mg/kg。当 $P < 1$ 时为非污染； $1 \leq P < 2$ 为轻度污染； $2 \leq P < 3$ 为中度污染； $P > 3$ 时为重度污染。对各行业建筑废物砷程度单因子评价结果见表 4。

单因子评价结果表明：生活区和再生骨料砷污染较其他行业严重，生活区 80% 样品和全部再生骨料样品超过土壤砷三级标准阈值，污染指数分别为 2.09 和 2.56，为中度污染，而化工、冶金、轻工建筑废

Table 3. Correlation among As/Fe/Mn/P/S: Pearson’s correlation coefficients (R_p) (p -values in parenthesis). Values in bold refer to variables for which correlation is significant

表 3. As/Fe/Mn/P/S 间的 Pearson 相关分析结果： R_p (括号内为 p -value) (粗体 p -value 表示两变量之间的线性相关性显著)

	Fe	Mn	p	S
As	0.993 (<0.001)	0.448 (0.028)	0.061 (0.710)	0.206 (0.196)
Fe	-	0.789 (<0.001)	0.166 (0.307)	0.314 (0.045)
Mn	-	-	0.195 (0.229)	0.127 (0.427)
P	-	-	-	0.211 (0.190)
S	-	-	-	-

Table 4. The statistical characteristics of arsenic in C&D wastes from five sources in China (n = 62)

表 4. 五种不同来源建筑废物中砷统计特征

行业	样点数(个)	最大值(mg/kg)	最小值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	标准差	污染指数
化工	10	132.50	ND ^a	41.69	51.35	1.67
冶金	38	232.31	13.17	48.82	57.61	1.95
轻工	6	55.90	12.40	32.85	18.45	1.31
生活区	5	88.13	2.08	52.33	32.02	2.09
再生骨料	3	76.93	56.80	64.12	11.33	2.56
全部	62	232.31	ND	47.63	50.33	1.91

^aNot detected. Reference Standard: (environmental quality standard for soils in China (CEPA, GB 15618-1995), The first level standard: 15 mg/kg; The second level standard: 25 mg/kg; The third level standard: 40 mg/kg.

ND^a: 未检出。参照《土壤环境质量标准》GB15168-1995 标准，一级标准为 15 mg/kg；二级标准为 25 mg/kg；三级标准为 40 mg/kg。

物砷污染指数均 $1 \leq P < 2$ ，为轻度污染。但虽然化工、冶金、轻工平均含量不高，但建筑废物最大值出现在冶金行业的冶锌厂，最小值未检出出现在化工行业，可见其含量分布极度不均，化工和冶金行业污染都与其具体工艺段是否接触含砷原料有关。

3.4. 建筑废物中砷、铁、锰的化学形态分析和风险评估

3.4.1. 建筑废物中砷、铁、锰化学形态分析

建筑废物中砷、铁、锰的潜在流动性，生物可利用性及其毒性不仅与他们的总量有关，而且与他们的化学形态分布有关[40]。为了更准确地评估其环境风险和生物可利用性，本研究采用了 BCR 连续提取的修订版[41]。结果如表 5 和图 3 所示。酸性/可提取态(F1)呈现出高的生物可利用性；可还原态(F2)在缺氧条件下保持可利用性；可氧化态(F3)在氧化条件下很容易迁移转化为 F1 或 F2。残渣态(F4)可以保持金属元素其晶体结构，被定义为一个稳定组分[25]。BCR 连续提取过程结果的验证是通过由 4 组分(F1, F2, F3 和 F4)的总和与消解测得金属总浓度进行比较。详细的计算表达如下：

$$^b \text{回收率}(\%) = (F1 + F2 + F3 + F4) / \text{消解总浓度} \times 100\%$$

Table 5. Content distributions of each fraction of heavy metals in C&D wastes samples (mg/kg)

表 5. 建筑废物中重金属各化学形态的分布

Samples	Element	F1	F2	F3	F4	ΣF	Total ^a	Recovery (%) ^b	RAC(%) ^c
CI-7	As	ND ^d	ND	ND	29.66 ± 2.21	29.66 ± 2.48	30.80 ± 2.75	96.29	ND
	Fe	550.76 ± 35.56	619.08 ± 45.24	137.23 ± 12.27	17448.72 ± 1310.83	18755.77 ± 1648.63	17945.38 ± 1361.45	104.52	2.94
	Mn	16.43 ± 1.15	4.50 ± 0.29	ND	875.40 ± 72.28	896.33 ± 72.64	878.69 ± 71.96	102.01	1.83
CI-8	As	ND	76.83 ± 6.36	30.17 ± 2.37	29.41 ± 2.74	136.42 ± 11.34	132.50 ± 12.23	102.96	ND
	Fe	364.15 ± 28.14	5993.08 ± 464.29	707.79 ± 67.39	3883.30 ± 261.97	10948.31 ± 998.92	12278.84 ± 1196.39	89.16	3.33
	Mn	51.48 ± 4.06	30.65 ± 2.91	2.73 ± 0.19	89.49 ± 7.29	174.35 ± 14.59	167.46 ± 14.64	104.11	29.53
CI-9	As	ND	ND	ND	18.81 ± 1.65	18.81 ± 1.65	18.84 ± 1.56	99.86	ND
	Fe	451.19 ± 32.16	4881.86 ± 354.29	864.36 ± 76.10	5370.45 ± 478.93	11567.86 ± 1030.29	10847.08 ± 988.33	106.64	3.90
	Mn	15.88 ± 1.06	91.18 ± 8.38	15.99 ± 1.43	166.28 ± 14.21	289.34 ± 23.68	292.23 ± 22.79	99.01	5.49
CI-10	As	ND	ND	ND	17.46 ± 1.42	17.46 ± 1.42	17.21 ± 1.38	101.50	ND
	Fe	1654.47 ± 117.25	4951.48 ± 378.35	421.76 ± 31.38	4767.28 ± 387.41	11794.99 ± 931.29	11098.99 ± 878.94	106.27	14.03
	Mn	136.50 ± 10.03	101.40 ± 9.32	0.74 ± 0.05	163.22 ± 14.01	401.85 ± 34.72	423.93 ± 41.34	94.79	33.97
MI-1	As	4.61 ± 0.26	29.30 ± 2.39	53.07 ± 4.93	63.38 ± 5.32	150.36 ± 13.97	155.09 ± 12.19	96.95	3.06
	Fe	31.57 ± 2.37	584.19 ± 32.91	595.30 ± 46.09	3696.13 ± 268.36	4907.18 ± 489.78	5288.42 ± 469.35	92.79	0.64
	Mn	46.58 ± 3.96	76.57 ± 5.97	38.70 ± 2.72	46.65 ± 3.96	208.50 ± 18.93	214.04 ± 19.17	97.41	22.34
MI-2	As	33.33 ± 2.12	34.99 ± 2.87	0.58 ± 0.07	138.75 ± 12.27	207.65 ± 16.26	232.31 ± 21.82	89.39	16.05
	Fe	65.97 ± 4.09	727.70 ± 36.47	395.31 ± 29.26	9696.55 ± 876.21	10885.53 ± 983.02	11962.41 ± 864.38	91.00	0.61
	Mn	ND	62.50 ± 4.27	13.75 ± 1.25	81.04 ± 6.09	157.28 ± 12.33	166.17 ± 15.19	94.65	ND

Note: electroplating factory samples (CI-7: galvanizing workshop; CI-8: copper plating workshop; CI-9: chrome plating workshop; CI-10: nickel plating workshop); zinc smelter samples (MI-1: electrolysis workshop; MI-2: cleaning workshop). F1: acid extractable fraction; F2: reducible fraction; F3: oxidizable fraction; F4: residual fraction. ^aTotal digestion concentration. ^bRecovery = (F1+F2+F3+F4)/Total digestion × 100%. ^cRAC = F1/ΣF × 100%. ^dNot detected.

注：电镀厂样品(CI-7: 镀锌车间; CI-8: 镀铜车间; CI-9: 镀铬车间; CI-10: 镀镍车间); 冶锌厂(MI-1: 电解车间; MI-2: 清洗车间); F1: 酸可提取态; F2: 可还原态; F3: 可氧化态; F4: 残渣态; ^a总的消解含量。 ^b回收率 = (F1+F2+F3+F4)/总消解含量 × 100%; ^cRAC = F1/ΣF × 100%。 ^d未检出。

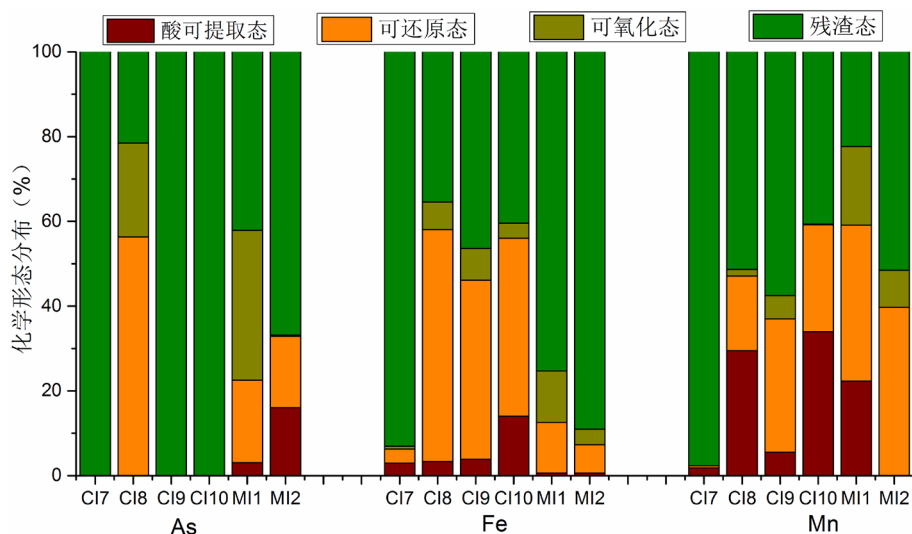


Figure 3. Chemical fraction profiles of As, Fe and Mn in the six C&D waste samples from the electroplating factory and zinc smelter in China. Electroplating factory samples (CI-7: galvanizing workshop; CI-8: copper plating workshop; CI-9: chrome plating workshop; CI-10: nickel plating workshop). Zinc smelter samples (MI-1: electrolysis workshop; MI-2: cleaning workshop)

图 3. 六个建筑废物样品中砷、铁和锰的化学形态分布，分别来自电镀厂和冶锌厂。电镀厂样品(CI-7: 镀锌车间; CI-8: 镀铜车间; CI-9: 镀铬车间; CI-10: 镀镍车间); 冶锌厂(MI-1: 电解车间; MI-2: 清洗车间)

回收率已在表 5 中列出，并与金属总浓度良好吻合，得到从 89.16%至 106.64%的满意回收率。这表明，本研究采用的修订 BCR 连续提取方法是可靠的。

取自于电镀厂镀锌车间的 CI7 样品，砷几乎为残渣态，其铁锰也以残渣态为主。消解后总含量也低于土壤三级质量标准阈值，其环境风险较小。镀铜车间的 CI8 样品，砷主要存在于可还原态和可氧化态。砷、铁和锰[(F1 + F2 + F3)/总]的可移动性百分比分别为 78%、65%和 49%，砷和铁具有较强的可移动性，而且在前期研究发现，存在砷酸铅类剧毒化合物[41]。砷总含量也高达 132.5 mg/kg，为土壤三级标准阈值的 3.3 倍，具有较大的环境风险。镀铬车间的 CI9 样品，砷以残渣态为主，铁和锰可移动性分数分别为 54%和 43%。镀镍车间的 CI10 样品，砷也以残渣态为主，其砷总含量也低于土壤二级标准阈值，铁锰可移动性分数均为 60%，但锰的酸可提取态比例高达 33.97%，远高于铁的 14.03%。

冶锌厂电解车间 MI1 样品中砷、铁、锰的可移动性分数分别为 58%、25%和 78%，砷虽然可移动性分数较高，但其酸可提取态仅仅 3.06%，其中可能与铁以残渣态为主有关，对砷有较强的固定吸附作用。砷总含量高达 155.09 mg/kg，远远大于土壤三级质量标准阈值，为其 3.9 倍。

冶锌厂清洗车间 MI2 样品，砷、铁、锰的可移动性分数分别为 33%、11%和 48%，残渣态比例较高。但砷总含量为 232.31 mg/kg，高达土壤三级标准阈值的 5.8 倍，且其酸可提取态含量(33.33 mg/kg)就超出土壤环境质量二级标准阈值，酸可提取态比例为 16%。具有较高的环境风险。

金属可移动性组分比例越高，其潜在的迁移能力越强。结果表明来源于电镀厂镀锌车间、镀铬车间、镀镍车间砷均以残渣态为主，而且这三个车间砷含量均低于土壤三级标准阈值。但电镀厂镀铜车间和冶锌厂电解车间电解槽附近墙体样品和清洗车间样品砷有较高的迁移能力，反映了其与矿物结合松散。因此，建筑废物仅仅通过简单的填埋或者随意堆置，很难确保砷的稳定性和安全性。

3.4.2. 建筑废物中砷风险评估

相比其他化学形态，酸可提取态更容易向环境中迁移、转化。因此，将风险评估指数被定义为元素

酸可提取态占形态分布总和的百分比(%F1for BCR), 该方法最早由 G. Perin 提出, 用于评估生态系统中金属的环境风险水平[42]。酸可提取态所占比例小于 1%为无风险; 1%~10%为低风险; 11%~30%为中等风险; 31%~50%为高风险; 比例高于 50%表明有非常高的风险[42] [43]。具体风险评估指数值见表 5。根据风险评估指数的分类, 表 5 中与其对照表明 CI7-CI10 均为无风险, MI1 为低风险, MI2 为中等风险。

4. 结论

通过分别对建筑废物砷总含量、单因子评价、元素相关性、化学形态及风险评估进行分析, 对砷含量分析表明不同来源建筑废物中砷的平均含量差别不大, 平均含量分别为: 再生骨料(64.12 mg/kg) > 居民区(52.33 mg/kg) > 冶金(48.82 mg/kg) > 化工(41.69 mg/kg) > 土壤环境质量三级标准阈值(40 mg/kg) > 轻工(32.85 mg/kg)。单因子评价也表明生活区和再生骨料砷污染比其他严重, 为中度污染; 而化工、冶金、轻工建筑废物砷污染指数均 $1 \leq P < 2$, 为轻度污染。虽然化工、冶金、轻工平均含量不高, 但砷最大含量(232.31 mg/kg)样品取自冶金行业的冶锌厂清洗车间, 砷未检出样品出现在化工行业, 其含量分布极度不均。尤其是南京某钢铁厂锅炉车间烟囱外壁刮落物(217.83 mg/kg), 烟囱墙体(201.93 mg/kg)和烟囱外刮落物(116.41 mg/kg), 其含量远高于土壤环境质量三级标准阈值, 化工和冶金行业污染都与其具体工艺段是否接触含砷原料有关。

元素相关性分析显示, 砷含量与铁、锰含量均呈较强正相关性, R_p 分别为 0.993 ($p < 0.001$)和 0.448 ($p = 0.028$), 表明建筑废物中砷含量与铁锰含量密切相关。相反, 砷与磷或硫无明显相关性存在, 揭示出铁、锰而非磷和硫是制约砷污染建筑废物无害化的关键因素。

风险评估主要针对酸可提取态分析, 结果显示 CI7-CI10 均为无风险, MI1 为低风险, MI2 为中等风险。而通过化学形态分析得出的可移动性分数更能表明其环境风险, 来源于电镀厂镀锌车间、镀铬车间、镀镍车间砷均以残渣态为主, 而且这三个车间砷含量均低于土壤三级标准阈值。镀铜车间砷主要存在于可还原态和可氧化态, 砷的可移动性百分比超过了 78%; 冶锌厂电解车间砷的可移动性分数为 58%, 且其总含量为土壤三级标准阈值的 3.9 倍; 清洗车间砷以残渣态为主, 但其酸可提取态含量就超出土壤环境质量二级标准阈值, 且总量高达 232.31 mg/kg, 为土壤三级标准阈值的 5.8 倍。电镀厂镀铜车间和冶锌厂电解车间电解槽附近墙体样品和清洗车间样品砷有较高的迁移能力, 反映了其与矿物结合松散, 具有较大的环境风险。因此, 建筑废物仅仅通过简单的填埋或者随意堆置, 很难确保砷的稳定性和安全性。

基金项目

本研究由环保公益性行业科研专项项目, 建筑废物处置和资源化污染控制技术研究(201309025); 污染控制与资源化研究国家重点实验室自主课题(PCRRK14001)经费资助完成, 在此表示感谢。

参考文献 (References)

- [1] Yuan, H. (2013) A SWOT analysis of successful construction waste management. *Journal of Cleaner Production*, **39**, 1-8.
- [2] Frijia, S., Guhathakurta, S. and Williams, E. (2011) Functional unit, technological dynamics, and scaling properties for the life cycle energy of residences. *Environmental Science & Technology*, **46**, 1782-1788.
- [3] Yue, L. (2011) Discussion on Improving China's urban housing construction life. *Gansu Science and Technology Aspect*, **40**, 143-144. (in Chinese)
- [4] Chui, D. and Yang, Z. (2006) C&D waste recycled for development of circular economy. *Industry Technologic Economy*, **10**, 35-52. (in Chinese)
- [5] Ping, L. (2007) "Resources, reducing, recycling, industrialization" to manage construction waste in Shenzhen. *The Civil Construction Technology*, **21**, 34-36. (in Chinese)
- [6] Xie, Q.Y. and Ju, L. (2014) How long construction waste turning waste into treasure. *Green Wind of Guangdong*, **2**,

36-39. (in Chinese)

- [7] Kartam, N., Al-Mutairi, N., Al-Ghusain, I., et al. (2004) Environmental management of construction and demolition waste in Kuwait. *Waste Management*, **24**, 1049-1059.
- [8] Coleman, N.J., Lee, W.E. and Slipper, I.J. (2005) Interactions of aqueous Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions with crushed concrete fines. *Journal of Hazardous Materials*, **121**, 203-213.
- [9] Weber, W., Jang, Y., Townsend, T., et al. (2002) Leachate from land disposed residential construction waste. *Journal of Environmental Engineering*, **128**, 237-245.
- [10] Erses, A.S., Fazal, M.A., Onay, T.T., et al. (2005) Determination of solid waste sorption capacity for selected heavy metals in landfills. *Journal of Hazardous Materials*, **121**, 223-232.
- [11] Zhang, H., Luo, Y., Makino, T., Wu, L. and Nanzyo, M. (2013) The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by waste water and smelter dust. *Journal of Hazardous Materials*, **248-249**, 303-312.
- [12] Schachermayer, E., Lahner, T. and Brunner, P.H. (2000) Assessment of two different separation techniques for building wastes. *Waste Management and Research*, **18**, 16-24.
- [13] Huang, W.-L., Lin, D.-H., Chang, N.-B. and Lin, K.-S. (2002) Recycling of construction and demolition waste via a mechanical sorting process. *Resources, Conservation and Recycling*, **37**, 23-37.
- [14] Zhao, W., Leefink, R.B. and Rotter, V.S. (2010) Evaluation of the economic feasibility for the recycling of construction and demolition waste in China—The case of Chongqing. *Resources, Conservation and Recycling*, **54**, 377-389.
- [15] Jang, Y.-C. and Townsend, T.G. (2001) Occurrence of organic pollutants in recovered soil fines from construction and demolition waste. *Waste Management*, **21**, 703-715.
- [16] Jang, Y.-C. and Townsend, T. (2001) Sulfate leaching from recovered construction and demolition debris fines. *Advances in Environmental Research*, **5**, 203-217.
- [17] Townsend, T., Tolaymat, T., Leo, K. and Jambeck, J. (2004) Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. *Science of the Total Environment*, **332**, 1-11.
- [18] Galvín, A.P., Ayuso, J., Jiménez, J.R. and Agrela, F. (2012) Comparison of batch leaching tests and influence of pH on the release of metals from construction and demolition wastes. *Waste Management*, **32**, 88-95.
- [19] Prieto-Taboada, N., Ibarrodo, I., Gómez-Laserna, O., Martínez-Arkarazo, I., Olazabal, M.A. and Madariaga, J.M. (2013) Buildings as repositories of hazardous pollutants of anthropogenic origin. *Journal of Hazardous Materials*, **248-249**, 451-460.
- [20] Galvín, A.P., Ayuso, J., Agrela, F., Barbudo, A. and Jiménez, J.R. (2013) Analysis of leaching procedures for environmental risk assessment of recycled aggregate use in unpaved roads. *Construction and Building Materials*, **40**, 1207-1214.
- [21] Roussat, N., Méhu, J., Abdelghafour, M. and Brula, P. (2008) Leaching behavior of hazardous demolition waste. *Waste Management*, **28**, 2032-2040.
- [22] Modin, H., Persson, K.M., Andersson, A. and van Praagh, M. (2011) Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines. *Journal of Hazardous Materials*, **189**, 749-754.
- [23] Mohan, S. and Gandhimathi, R. (2009) Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 351-359.
- [24] Smeda, A. and Zyrmicki, W. (2002) Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes. *Microchemical Journal*, **72**, 9-16.
- [25] Yuan, X.Z., Huang, H.J., Zeng, G.M., Li, H., Wang, J.Y., Zhou, C.F., et al. (2011) Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresource Technology*, **102**, 4104-4110.
- [26] Sun, Y., Zheng, J., Zou, L., Liu, Q., Zhu, P. and Qian, G. (2011) Reducing volatilization of heavy metals in phosphate-pretreated municipal solid waste incineration fly ash by forming pyromorphite-like minerals. *Waste Management*, **31**, 325-330.
- [27] Dell'Anno, A., Beolchini, F., Gabellini, M., Rocchetti, L., Pusceddu, A. and Danovaro, R. (2009) Bioremediation of petroleum hydrocarbons in anoxic marine sediments: Consequences on the speciation of heavy metals. *Marine Pollution Bulletin*, **58**, 1808-1814.
- [28] 谢华林, 何晓梅 (2003) 建筑内墙涂料中痕量砷和锑测定的研究. *房材与应用*, **5**, 34-35.
- [29] 冯德福 (2000) 砷污染与防治. *沈阳教育学院学报*, **2**, 110-112.
- [30] 胡省英, 冉伟彦 (2006) 土壤环境中砷元素的生态效应. *物探与化探*, **1**, 83-86.
- [31] Weber, W.J., Jang, Y.-C., Townsend, T.G. and Laux, S. (2002) Leachate from land disposed residential construction

- waste. *Journal of Environmental Engineering*, **128**, 237-245.
- [32] 杨子良, 岳波, 闫大海, 王兴润, 王琪 (2010) 含砷废物资源化产品中砷的浸出特性与环境风险分析. *环境科学研究*, **3**, 293-297.
- [33] 张洁 (2013) 烧结处理对含砷废渣中砷的环境释放行为的影响研究. 硕士论文, 西北农林科技大学, 杨凌.
- [34] Jing, C., Korfiatis, G.P. and Meng, X. (2003) Immobilization mechanisms of arsenate in iron hydroxide sludge stabilized with cement. *Environmental Science & Technology*, **37**, 5050-5056.
- [35] Buamah, R., Petrusevski, B. and Schippers, J. (2008) Presence of arsenic, iron and manganese in groundwater within the gold-belt zone of Ghana. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, **57**, 519-529.
- [36] Wilopo, W., Sasaki, K., Hirajima, T. and Yamanaka, T. (2008) Immobilization of arsenic and manganese in contaminated groundwater by permeable reactive barriers using zero valent iron and sheep manure. *Materials Transactions*, **49**, 2265-2274.
- [37] An, B. and Zhao, D. (2012) Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **211**, 332-341.
- [38] Yang, J.K., Song, K.H., Kim, B.K., Hong, S.C., Cho, D.E. and Chang, Y.Y. (2007) Arsenic removal by iron and manganese coated sand. *Water Science & Technology*, **56**, 161-169.
- [39] Barbudo, A., Galvín, A.P., Agrela, F., Ayuso, J. and Jiménez, J.R. (2012) Correlation analysis between sulphate content and leaching of sulphates in recycled aggregates from construction and demolition wastes. *Waste Management*, **32**, 1229-1235.
- [40] Qiao, Y., Yang, Y., Gu, J. and Zhao J. (2013) Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urbanization, a case study of Shantou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, **68**, 140-146.
- [41] Gao, X., Gu, Y., Xie, T., Zhen, G., Huang, S. and Zhao, Y. (2015) Characterization and environmental risk assessment of heavy metals in construction and demolition wastes from five sources (chemical, metallurgical and light industries, and residential and recycled aggregates). *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 1-13.
- [42] Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L. and Orio, A.A. (1985) Heavy metal speciation in the sediments Northern Adriaticsea—A new approach for environmental toxicity determination. *Heavy Metals in the Environment*, **2**, 454-456.
- [43] Jain, C.K. (2004) Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research*, **38**, 569-578.