

封闭式城市生活垃圾填埋场向大气释放汞的途径

李仲根^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 汤顺林^{1,2}, 王少锋^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:利用自动测汞仪和动力学通量箱技术, 对武汉市某生活垃圾填埋场封闭的扩建部分向大气释放汞的途径进行了研究。结果发现, 封闭式垃圾填埋场释放汞的途径主要是通过地表, 而排气筒的释放很小。观测期间地表汞的释放强度平均为 $(192.5 \pm 245.3) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 比世界背景区域高出 1~2 个数量级。释放过程具有明显的昼夜变化规律, 白天高于夜间, 并在午间达到峰值。光照强度与汞释放通量间的相关性最高, 达到 0.77, 说明 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光致还原作用是挥发态 Hg^0 生成的主要途径。垃圾填埋场排气筒释放的气体中 Hg^0 的平均浓度为 $7.0 \sim 68.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 远低于运行中的垃圾填埋场, 并且流速也很小。

关键词:汞; 垃圾填埋场; 释放; 大气环境

中图分类号:X831 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)01-0019-05

Pathways of Mercury Emissions to Atmosphere from Closed Municipal Landfills

LI Zhong-gen^{1,2}, FENG Xin-bin¹, TANG Shun-lin^{1,2}, WANG Shao-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Using the automated mercury vapor analyzer and dynamic flux chamber (DFC) method, the pathways of mercury emissions to atmosphere were measured at a closed landfill in Wuhan, China. The results show that the mainly pathway is by the surface cover, and emissions from vent pipes is negligible. Average Hg fluxes during the observation period was $(192.5 \pm 245.3) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, which was 1~2 orders of magnitude greater than that from background zone. Hg flux exhibited a clearly diurnal pattern, reaching the maximum near midday and the lowest during night. Solar radiation was the environmental factor that has highest relationship with Hg flux, with coefficient of 0.77, this indicated that photo-reduction of $\text{Hg}(\text{II})$ being a prominent process in the production of volatile elemental mercury (Hg^0). Mercury concentrations in landfill gas (LFG) at different vent pipes averaged from $7.0 \sim 68.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, which was much lower than that of operational landfills, and the flow rate of landfill gas was very slow.

Key words: mercury; municipal landfills; emissions; atmospheric environment

城市生活垃圾是城市日常生活及相关活动中产生的固体废弃物。由于垃圾的收集过程中缺乏完善的回收和预处理措施, 使得一些含汞的有害物质, 如电池、荧光灯、温度计、电开关等混入其中, 给城市生活垃圾的处置利用以及周围的生态环境造成不利的影响。据美国环保局估算, 1989 年美国的城市生活垃圾中汞含量达到 664t, 浓度范围为 $1 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中 87% 来自电池^[1]。我国当前虽然没有对城市生活垃圾中汞的来源及总量进行系统研究, 但是部分研究显示我国每年因使用含汞产品而向环境中丢弃的总汞量相当高, 例如 1999 年仅仅因为电池的使用而造成的潜在汞散失量就达到 801.7t^[2], 荧光灯的生产和使用向环境排放的汞也达 106t 之多^[3]。1997 年美国环保局给国会的汞研究报告中指出, 垃圾焚烧向大气排放的汞达到了总排放量的近 1/3, 仅次于燃煤的排放量^[4]。在我国, 垃圾填埋是城市生活垃圾处置的最主要方式, 占到总处理量的 70% 以上, 而焚烧

量甚微^[5]。历年来堆存在我国城市周围的生活垃圾量已达 60 亿 t, 侵占土地 5 亿多 m^2 , 生活垃圾年产量已超过 10^8 t , 并且还在以年均 9% 的速度增加^[5]。在垃圾填埋场这一特殊的厌氧环境及微生物参与条件下, 含汞物质直接挥发(单质汞, 如水银温度计)或经还原后向大气释放挥发性的汞化合物。最近几年国外进行的有限监测发现, 填埋场不仅能通过地表向大气释放气态总汞^[6,7], 而且还会通过排气筒释放高浓度的 Hg^0 和毒性更强的甲基汞化合物(单甲基汞和二甲基汞, 但主要还是 Hg^0)^[8-10]。为了解我国垃圾场向大气释放汞的相关过程及其对环境的影响, 本课题组也开展了有关研究工作, 于 2003 年对贵阳市一座运行中的垃圾填埋场进行了测定, 包括汞通过地表和排气筒的释放^[11-13]。在

收稿日期: 2005-01-14; 修订日期: 2005-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(40203009, 40173037)

作者简介: 李仲根(1977~), 男, 博士研究生, 从事汞的环境地球化学方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

此基础上,为进一步了解垃圾填埋场封闭以后汞的释放情况,又于2004年5月底到6月初对武汉市某生活垃圾填埋场封闭的扩建部分进行了测定,这对于估算我国垃圾填埋场向大气释放汞的通量及其相对重要性具有现实意义,本文是这次测定的结果。

1 研究地点

垃圾填埋场位于武汉市汉口西北郊张公堤外,是汉口区正在使用的最大垃圾处理场,也是武汉市现代化和无害化程度最高的垃圾处理场。由于垃圾产生量的迅速增加,该填埋场进行了必要的扩建增容,其扩建区紧邻原场区北面,占地 10.67hm^2 ,2003年下半年将原场区填埋5a以上的垃圾转移至此,转移量约 $36 \times 10^4\text{t}$ 左右,以后进行了覆土植草绿化处理。其上层覆土中汞的含量平均为 $(0.061 \pm 0.017)\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n=14$),垃圾中汞的含量平均为 $(1.031 \pm 0.340)\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n=2$)。在扩建区,选择了一个汞释放通量监测点以及6个排气筒进行测定(见图1)。

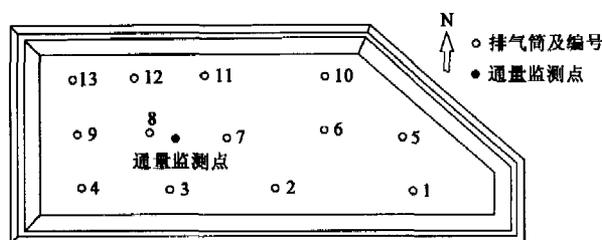


图1 垃圾填埋场扩建区通量采样点及排气筒的分布
Fig. 1 Map of Hg flux measurement site and vent pipes at expanded zone in the landfill

2 研究方法

填埋场通过地表的汞释放通量利用动力学通量箱(石英玻璃制成)法测定,通量箱进/出气孔的汞浓度用高时间分辨率的自动测汞仪 Tekran[®]2537A 进行现场测定,数据由电脑记录。该方法的采样流程图以及通量的计算方法参见文献[11,14],每20min可以得到一个通量数据。通量的统计分析(如日均值、方差),以00:00点起始的24h整数倍时间段内的通量数据进行计算,以消除短时间段内由于通量的日变化而对统计造成的偏差。在通量测定的同时,利用便携式多功能气象仪(Global

Logger II IB)同步测定了气温(1.7m高度)、地温(2cm)、相对湿度(1.7m)、光照强度(1.5m)、风速(2m)、风向(2m)等气象参数(5min 1个数值),以便分析其对垃圾填埋场汞释放过程的影响。

排气筒垃圾填埋气中释放的 Hg^0 ,用聚四氟乙烯管连接排气筒和 Tekran[®]2537A 自动测汞仪现场直接进行测定,每5min得到一个浓度数据。测定时聚四氟乙烯管伸入排气筒地面以下0.5m,以防止大气稀释影响。

3 结果与讨论

3.1 垃圾填埋场地表汞的释放

垃圾填埋场地表汞的释放过程具有明显的日变化规律(如图2所示),白天高于夜间,最大值出现在午间附近,夜间降至最低水平,这一过程与光照强度、地温等变化过程极为相似,这与自然土壤和水体向大气释放汞的日变化过程相似^[14~16],说明它们之间存在着类似的汞挥发和传输机理。经过统计分析(表1),整个观测期间地表汞的释放通量日均值为 $(192.5 \pm 245.3)\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,与韩国汉城一封闭的垃圾填埋场地表汞释放通量 $[(254 \pm 224)\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$ 相当^[7],远高于美国佛罗里达州的2座封闭垃圾填埋场 $[1 \sim 20\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$ ^[6],比笔者2003年测定运行中的生活垃圾填埋场裸露垃圾汞的释放通量 $[(502.4 \pm 1206.1)\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$ 要低,而高于覆土区域的通量 $[(55.2 \pm 74.0)\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$ ^[11],这可能一方面是由于垃圾中汞含量的差异(不同城市垃圾中的汞含量不同,并且垃圾中的汞含量往往高于覆土^[17]),另一方面是垃圾填埋场的处置措施,如覆土(可以形成有效的屏障层,防止汞从填埋场低层向大气的扩散及释放^[6,11])、植草绿化(降低填埋场表层的光照强度以及吸收填埋场内的有效态汞^[6,18]),还有就是通量测定时特定的气象状况等均可对汞向大气的释放过程产生影响,本次测定的垃圾填埋场通过地表的汞释放强度高于世界背景区域通量的1~2个数量级(如瑞典森林^[19,20]汞的释放通量为 $1.0 \sim 1.4\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,加拿大草地^[15]为 $2.95\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,美国田纳西州森林^[21]为 $7.5\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$),比城市污染严重的区域汞通量还要高^[22],可见封闭垃圾填埋场通过地表向大气释放汞的问题也很严重,应当引起重视。

汞的地表释放过程与环境因子密切相关,释放强度晴天远大于阴天,如晴天日均值为 $(301.7 \pm$

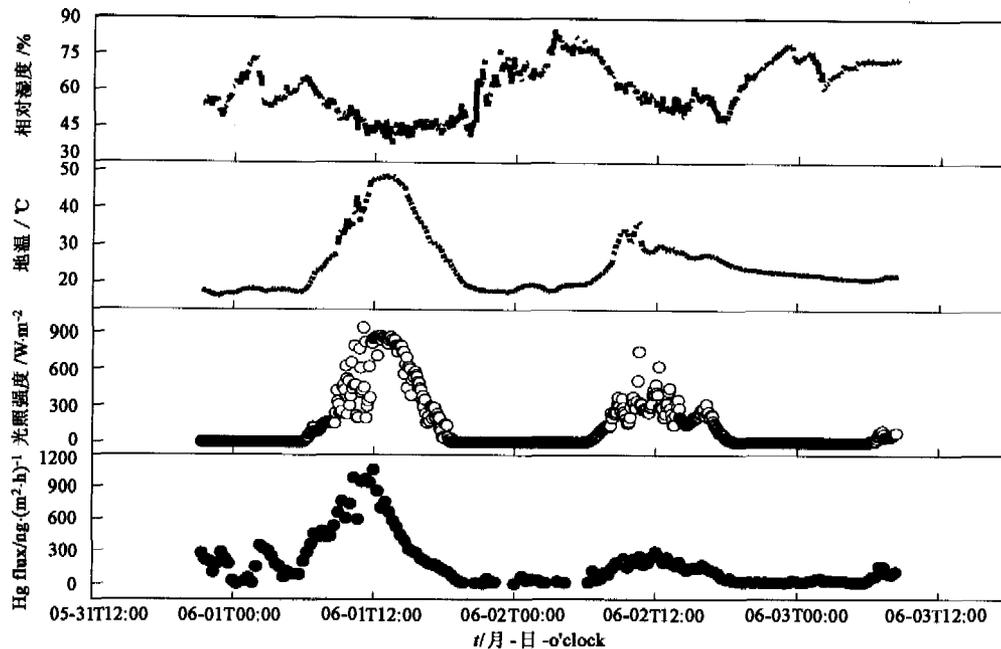


图 2 垃圾填埋场地表汞的释放过程及部分环境因子

Fig. 2 Hg flux from the landfill cover and some environmental factors

表 1 汞释放通量的统计结果/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ Table 1 Statistic results of Hg flux from landfill cover/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$

统计范围	时段	最小值	最大值	日均值	方差	通量数(沉降数)
全部	05-31T21:20~06-03T08:25	-40.2	1055.4	192.5	245.3	178(17)
晴天	06-01T00:00~06-02T00:00	-13.0	1055.4	301.7	300.5	72(8)
阴天	06-02T00:00~06-03T00:00	-40.2	296.3	85.7	87.7	72(9)

$300.5 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 阴天仅为 $(85.7 \pm 87.7) \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 晴天比阴天通量高出 3 倍以上, 这与同期的光照强度和地温情况非常相似(见图 2)。经相关性分析(表 2), 汞释放通量与光照、地温、相对湿度、气温和风速等环境因子间的相关系数分别为 0.77、0.76、-0.64、0.38、-0.06。自然环境中挥发态 Hg^0 主要是经由化学、生物或光致还原作用等途径生成, 填埋场光照强度与汞释放通量之间高的相关性说明, 光致还原作用($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$)可能是促使 Hg^0 生成的主要因素。并且温度的升高可以加快这一进程。光照和地温之间存在很好相关性, 因为较强的光照强度往往对应较高的地温, 地温峰值常滞后于光照峰值 1~2h 出现, 而光照与通量之间同步性很好, 说明在众多环境因子中光照强度对汞的释放过程起着主导作用, 其它环境因子则或多或少因为与光照强度存在一定的内部耦合而表现出与通量间的相关性。

3.2 排气筒汞的释放

对填埋场扩建区 13 个排气筒当中的 6 个进行

表 2 汞释放通量与环境因子间的相关性

Table 2 Relationships between Hg flux and some environmental factors

环境因子	通量	风速	气温	相对湿度	地温	光照
通量	1					
风速	-0.06	1				
气温	0.38	-0.04	1			
相对湿度	-0.64	0.10	-0.60	1		
地温	0.76	0.03	0.80	-0.62	1	
光照	0.77	0.01	0.69	-0.63	0.93	1

的测定发现(表 3), 垃圾填埋气中 Hg^0 的平均浓度从 $7.0 \sim 68.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $24.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 总体浓度并不高。而我国部分污染严重的城市大气中的总汞水平^[23,24]就已经达到数 10 个 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 本次测定值同笔者等人 2003 年测定运行中的填埋场 1 年期 $[(25.6 \pm 3.2) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 和 2 年期 $[(14.5 \pm 1.8) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 排气筒中的 Hg^0 水平相当, 而远低于

填埋半年的浓度 $[(665.5 \pm 291.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]^{[12]}$, 而国外部分运行中的垃圾填埋场排气筒中的 Hg^0 浓度 $^{[6,8,9]}$ 可高达数个甚至数 10 个 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 可见填埋场封闭以后排气筒中的总汞浓度已经大大下降. 这可能的原因: ①扩建区填埋的是原场区腐熟 5a 以上的老垃圾, 因而一些能在填埋前期释放大量汞

的物质如含零价汞的荧光灯粉和温度计等已经近乎释放完全, ②该填埋场使用的排气筒是没有壁孔的铁管, 因而导气性可能受到一定限制. 扩建区各个排气筒垃圾填埋气的流速很小, 有的甚至无明显气流, 可以认为封闭以后垃圾填埋场通过排气筒的排放很微弱.

表 3 部分排气筒垃圾填埋气中的 $\text{Hg}^0 / \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
Table 3 Hg^0 concentrations in landfill gas from some vent pipes/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

排气筒编号	采样时间	最小值	最大值	平均值	方差	个数
4	06-10T21:30~06-10T22:45	6.2	8.8	7.9	0.8	16
6	06-10T19:20~06-10T21:10	17.1	20.8	19.2	1.0	23
8	06-10T14:30~06-10T16:05	61.9	74.0	68.9	2.9	20
9	06-09T09:05~06-10T14:00	15.9	30.5	26.5	2.9	326
11	06-10T18:00~06-10T18:55	12.9	20.8	17.9	2.3	12
12	06-10T16:30~06-10T17:35	5.0	10.8	7.0	1.5	14
均值			24.6			

4 结论

(1)武汉市某垃圾填埋场封闭的扩建部分向大气释放汞的途径主要是通过地表, 而通过排气筒的排放很小.

(2)地表汞的释放过程依赖于环境因子, 具有明显的日变化规律, 白天高, 午间前后达到最大值, 而夜间降至较低水平. 汞释放通量晴天要高出阴天 3 倍以上. 光照强度在汞的释放过程中具有重要作用.

(3)观测期间汞的地表释放通量日均值为 $(192.5 \pm 245.3) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 比背景区高出 1~2 个数量级. 如果以此值结合我国垃圾堆存面积, 可以大致估算我国垃圾填埋场每年向大气释放汞的量为 840kg, 但是从已有的研究结果来看 $^{[6,11]}$, 运行中的垃圾处理场汞释放要高于封闭填埋场, 并且裸露堆存垃圾释放通量远高于覆土处理, 因此实际释放值可能会比这一估算高出数倍乃至数 10 倍. 无论如何, 这已经说明封闭垃圾填埋场也是大气汞的潜在释放源.

(4)排气筒垃圾填埋气中 Hg^0 的范围为 $7.0 \sim 68.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 远低于运行中的垃圾填埋场.

(5)一些工程措施, 如垃圾填埋场运行阶段逐日进行覆土、封闭以后进行植草绿化, 可以有效降低垃圾填埋场向大气汞的释放.

参考文献:

- [1] USEPA. Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds[R]. U. S. EPA/454/R-93-023. Research Triangle Park, NC. 1993.
- [2] 杨凤亭, 刘景双, 王稔华. 中国电池生产用汞量及潜在汞散失量估算[J]. 上海环境科学, 2003, 22(5): 322~328.
- [3] 孙晓琴, 刘玉法. 荧光灯的汞污染及其措施[J]. 山东化工, 2003, 32(4): 31~33.
- [4] USEPA. Mercury study report to congress[R]. Volume II: An inventory of anthropogenic mercury emissions in the United States, United States Environmental Protection Agency EPA-452/R-97-004, Office of Air Quality Planning and Standards & Office of Research and Development, NC, December 1997.
- [5] 张宪生, 沈吉敏, 厉伟, 等. 城市生活垃圾处理处置现状分析[J]. 安全与环境学报, 2003, 3(4): 60~64.
- [6] Lindberg S E, Price J. Measurements of the airborne emission of mercury from municipal landfill operations: a short-term study in Florida [J]. Journal of Air Waste Manage Association, 1999, 49: 174~185.
- [7] Kim K H, Kim M Y, Lee G. The Soil-air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large scale municipal landfill area [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3475~3493.
- [8] Lindberg S E, Wallschlager D, Prestbo E M, et al. Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 4011~4015.
- [9] Lindberg S E, Southworth G, Prestbo E M, et al. Gaseous methyl- and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, Delaware, and California [J]. Atmospheric

- Environment, 2005, **39**:249~258.
- [10] Kim K H, Kim M Y. Mercury Emissions as landfill gas from a large-scale abandoned landfill site in Seoul [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 4919~4928.
- [11] 李仲根,冯新斌,汤顺林,等.贵阳市生活垃圾卫生填埋场汞的
地气交换特征初步研究[J].地球与环境,2004,**32**(2):1~5.
- [12] 汤顺林,冯新斌,李仲根,等.城市生活垃圾填埋场释放汞的形
态初步研究[J].地球与环境,2004,**32**(2):6~11.
- [13] 冯新斌,汤顺林,李仲根,等.生活垃圾填埋场是大气汞的重要
来源[J].科学通报,2004, **49**(23):2475~2479.
- [14] 冯新斌, Sommar J, Gårdfeldt K, 等.夏季自然水体与大气界
面间气态总汞的交换通量[J].中国科学(D辑), 2002, **32**
(7): 609~616.
- [15] Poissant L, Casimir A. Water-air and soil-air exchange rate of
total gaseous mercury measured at background sites [J].
Atmospheric Environment, 1998, **32**(5): 883~893.
- [16] 王少锋,冯新斌,仇广乐,等.贵州红枫湖地区冷暖两季土壤/
大气界面间汞交换通量的对比[J].环境科学,2004,**25**(1):
123~127.
- [17] Zhonggen Li, Xinbin Feng, Shunlin Tang, *et al.* Mercury in
the municipal solid wastes, cover soils and plants in several
municipal landfills in China [A]. In: XIII international
conference on heavy metals in the environment [C], Rio de
Janeiro, Brazil, June 05-09, 2005.
- [18] Cocking D, Rohrer M, Thoms R, *et al.* Effects of root
morphology and Hg concentration in the soil on uptake by
terrestrial vascular plants [J]. Water, Soil and Air pollution,
1995, **80**:1113~1116.
- [19] Schroeder W H, Munthe J, Lindqvist O. Cycling of mercury
between water, air and soil compartments of the environment
[J]. Water Air and Soil Pollution, 1989, **48**:337~347.
- [20] Xiao Z F, Munthe J, Schroeder W H, *et al.* Vertical fluxes of
volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden [J].
Tellus, 1991, **43B**: 267~279.
- [21] Kim K H, Lindberg S E, Meyers T P. Micrometeorological
measurements of mercury vapor fluxes over background forest
soils in eastern Tennessee [J]. Atmospheric Environment,
1995, **29**(2): 267~282.
- [22] 方凤满,王起超.城市地表汞释放通量时空特征分析[J].环境
化学,2004,**23**(1): 109~110.
- [23] 王定勇,李孝华,吴成.重庆大气汞初步调查[J].重庆环境科
学,1996,**18**(4):58~61.
- [24] 陈乐恬,刘俊华,佟玉芹,等.北京地区大气中汞污染状况的初
步调查[J].环境化学,2000,**19**(4):358~361.