

贵阳市生活垃圾卫生填埋场汞的 地气交换特征初步研究

李仲根^{1,2}, 冯新斌¹, 汤顺林^{1,2}, 王少峰^{1,2}, Liang Lian³

(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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. Cebam Analytical Laboratories, 3927 Aurora Ave.,
Seattle, WA 98103, USA)

摘要:城市生活垃圾填埋场是日常生活中许多含汞物质的最终归宿地, 这些含汞物质有可能通过“再挥发”途径进入大气, 从而增加大气的汞负荷。为了研究垃圾填埋场汞的释放强度, 2003年11月底我们用配备有自动测汞仪的动力学通量箱法, 对贵阳市的一个垃圾卫生填埋场进行了汞通量测定。结果发现无论是半年期的垃圾还是覆土, 汞的释放均具有明显的日变化规律, 即白昼明显大于夜晚。半年垃圾和覆土的平均汞释放强度分别为 502.1 和 55.2 ng(Hg) · m⁻² · h⁻¹, 远高于国内外背景区的通量值, 说明垃圾填埋场已成为一个潜在的大气汞人为释放源。基质中汞含量的差异是造成通量差异的主要因素, 而采取覆土措施则可大大减少汞向大气的排放。天气晴朗时光照强度与汞的释放关系密切, 是促进气态汞形成的主要驱动力; 阴雨初期, 降雨则在一定程度上增加了汞的排放。

关键词:汞; 地-气交换; 垃圾填埋场; 动力学通量箱

中图分类号:X112 **文献标识码:**A

垃圾填埋法目前是我国处理城市生活垃圾的最主要方法^[1], 该法处理的垃圾量约占全部处理量的70%以上^[2]。生活垃圾中一些含汞物质如荧光灯、电池、温度计、电开关等在填埋场这一特定的厌氧环境下, 经过一系列的化学过程和微生物作用过程, 可以被还原成挥发性的单质汞, 同时还可能被转化成毒性更强的挥发性甲基汞^[3]。最近几年从国外有限的研究结果可以看出, 垃圾填埋场土壤向大气排汞的通量要比背景区土壤高1~2个数量级^[3~6]。但是到目前为止我国还未开展相关的研究, 对汞从垃圾填埋场这一特定场所的释放了解甚少, 因此从评估我国垃圾填埋场的汞释放强度以及其对我国大气汞负荷贡献的角度考虑, 亟需进行相关的测定工作。本文是对贵阳市一个垃圾卫生填埋场的初步测定结果。

1 试验材料及方法

试验场地为贵阳市一新建的生活垃圾卫生填埋场, 该填埋场日处理垃圾 800 t, 已运行两年时间。测定时段为 2003 年 11 月 21~26 日。汞的地气交换通量采用高时间分辨率的大气测汞仪 Tekran2537A(每 5 min 可以测定一个入气口, 出气口的总气态汞浓度, 其最低检出限可达 0.13 ng · m⁻³) 与低汞空白的石英玻璃通量箱联用的技术进行测定^[7~8](图 1)。在对每两对入气口/出气口浓度平均值的计算后可以得到一通量值(即 20min 分辨率)。通量的计算方法如下^[7~10]:

$$F = (C_o - C_i)Q/A$$

其中 F 为总气态汞(TGM)的通量, 单位 ng · m⁻² · h⁻¹; C_i 、 C_o 分别为进气口和出气口的汞浓度, 单位为 ng · m⁻³; Q 为通过箱体气流速度, 本试验为 1.08 m³ · h⁻¹; A 为箱体底面积, 本试验为 0.06 m²。

在测定土壤汞释放通量的同时, 用美国 Global

收稿日期:2004-01-05; 修回日期:2004-02-23

基金项目:国家自然科学基金(40203009, 40173037)

第一作者简介:李仲根(1977-), 男, 博士生, 从事汞的环境地球化学方面的研究。

公司生产的微型气象工作站同步(5 min 分辨率)测定了大气温度、5 cm 土壤温度、大气相对湿度、风速和风向以及光照强度等参数,以确定气象参数对垃圾填埋场汞释放通量的影响。

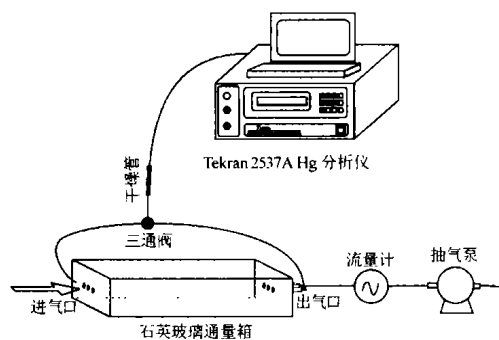


图1 汞的通量测定简图

Fig. 1. Sketch of the dynamic flux chamber technique for Hg flux measurement.

根据该填埋场的填埋情况,分别选择了占绝大部分面积的半年垃圾填埋覆盖土(以下简称半年覆土)和半年期部分裸露的垃圾进行了测定(以下简称半年垃圾)。测定时段为,半年垃圾:2003-11-21 21:10—11-24 9:10;半年覆土:2003-11-24 19:00—11-26 15:20。

2 结果与讨论

2.1 垃圾填埋场汞释放通量特征

观测期汞的地气交换过程如图2所示。可以看出垃圾填埋场汞的释放通量具有显著的昼夜变化规律。虽然半年垃圾和半年垃圾覆土的汞释放通量在数量上存在一定的差异,但是其昼夜变化形式相似,即白昼大于夜晚,通量在白天正午时分达到最大,而夜间和凌晨则迅速降低,并有一定的沉降发生。通过统计分析(表1),半年垃圾点的汞通量平均值($502.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)远远大于半年垃圾覆土的通量值($55.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$),前者是后者的9倍左右。造成这一悬殊差异的主要原因是覆土和垃圾中汞含量的差异,Gustin^[11]和 Engle^[12]认为基质中汞的含量是控制释放强度的主要因素,而通量一般仅仅与最上层土壤汞的含量密切相关,可见垃圾覆土填埋对减少汞的排放作用是非常明显的。该垃圾场在填埋作业时已经及时进行了覆土处理,裸露的垃圾也只是零星分布,因而从源头上减少了汞的释放。本次测定的半年垃圾覆土通量值与韩国汉城一封闭8年的填埋场汞的释放通量($254 \pm 224 \text{ ng} \cdot$

$\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)^[5]相比显得较低,但比全球背景区汞的释放通量高出一个数量级^[13,11],也远高于贵州省背景区的通量值^[7~9],并且这次测定是在冬季温度较低、光照强度很弱的情况下进行的,有理由相信夏季的通量将会高于本次的观测值。由上可见垃圾填埋场已经成为我国的一个潜在的汞人为释放源。

2.2 汞释放通量与环境参数的关系

汞的地/气排放通量实际上是土壤挥发性汞的生成、传输和向大气排放的宏观结果,一切影响到这些过程的因素都必将最终影响汞的通量结果。大体上说影响汞释放过程的因素有土壤(Eh、pH、空隙度、汞含量及形态、有机质、粘粒)、生物(微生物种类及活性)、水化学(溶解汞浓度、DOM含量、还原性物质)、气象(气温、土温、风速、气压、辐射、湿度)等,但短期内对于一个固定地点来说气象因素可能起着决定性的影响作用。观测区在整个观测期间天气以阴雨天为主,仅11月22日一天晴朗,23—24日为阴天,24日晚到26日下起了小到中雨,日均温度持续下降,湿度也在后期达到了最大(图3)。将测定的通量值和同步观测的环境参数进行相关分析后,发现半年垃圾的汞释放通量与各参数间的相关性非常明显(图4),从图3可以看出,11月21日到24日期间光照强度、气温、土壤温度昼夜变化明显,与汞通量变化(图2)步调非常一致,均表现出白昼大于夜间的特征,而大气相对湿度则表现出相反的昼夜变化。经相关分析发现,通量值与光照的相关性最大(图4-a),达到0.86,说明光照在垃圾填埋场 Hg^0 的生成与排放中起着重要的作用,日出后的光致还原($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$)作用是促进汞释放的重要因素,Gustin^[15]和 Poissant^[16]等人在野外及实验室的研究与本文的结果一致,均显示出光照的重要性。另外,温度的升高也可加速汞的释放(图4-b),这是因为温度的升高可以加快零价汞生成的速率。大气湿度与汞通量表现出很强的负相关性($r = -0.68$,图4-c),主要原因是观测时的晴朗夜晚出现了浓雾,湿度很大,一些大气汞化合物有可能溶于水珠当中^[14]并通过湿沉降方式降到地面,此时汞的沉降频率加大(图2),而白天湿度很低,温度较高,几乎不可能存在湿沉降。经相关性检验,通量与以上各因素的相关性均达到了 $p=0.01$ ($n=164$)的水平,与风速的关系($r=0.17$)也达到了 $p=0.05$ 的显著水平。

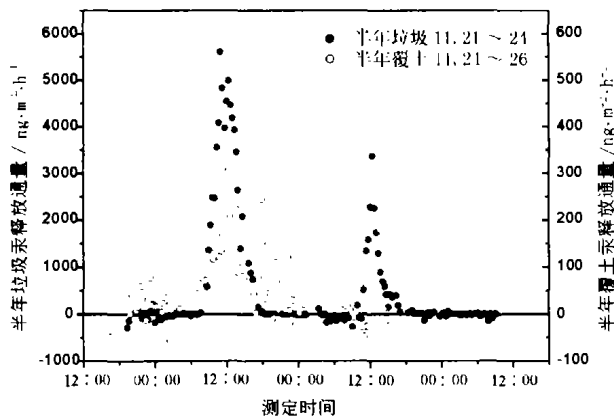


图 2 观测期汞的释放通量

Fig. 2. Soil-air exchanges of Hg from the landfilling sites.

表 1 观测期汞通量统计值

Table 1. The statistics data of Hg emission fluxes during the observation period $\text{ng}(\text{Hg}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

观测点	半年垃圾	半年覆土
时段	2003-11-21 21:10 ---11-24 9:10	2003-11-24 19:00 ---11-26 15:20
最小值	-286.2	-72.48
最大值	5 609.6	308.7
平均值	502.4	55.2
标准方差 (SD)	1 206.1	74.0
个数 (n)	164	105

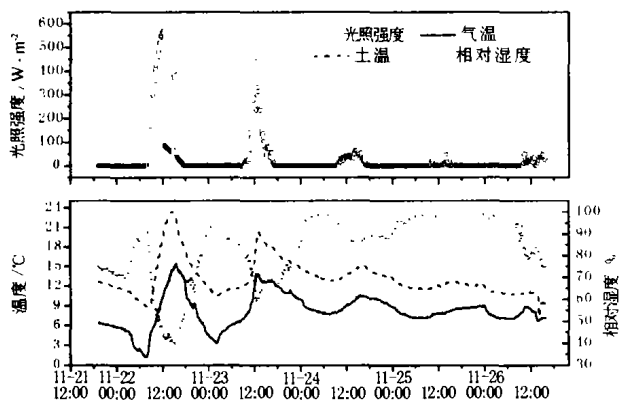


图 3 观测期间的各环境参数

Fig. 3. The environmental parameters during the field observation period.

对半年垃圾覆土的通量数据分析发现,阴雨天汞释放通量与各参数间的相关性远没有晴朗时明显,总体显得比较凌乱,仅大气相对湿度与汞通量间存在一定的正相关性($r=0.42, n=105$)。这是因为该地区观测前 20 天左右一直没有降雨,表层土壤干燥,而一定的降雨不但润湿了土壤,也填充了土壤间的空隙,从而赶走了土壤中的含汞气体,使得通量在

短时间内表现出随湿度增大而增大的表象,这一现象在一些研究者的观测中也曾发现过^[17]。在阴雨天气时,白天日照强度很低,温度的日变化幅度也不如晴朗时剧烈,并且湿度一直持续在较高水平(74.5%~100%),导致通量受控因素的复杂化。而观测期的天气状况的变化也可能是导致半年垃圾覆土与半年垃圾汞释放通量差异显著的另外一个原因。

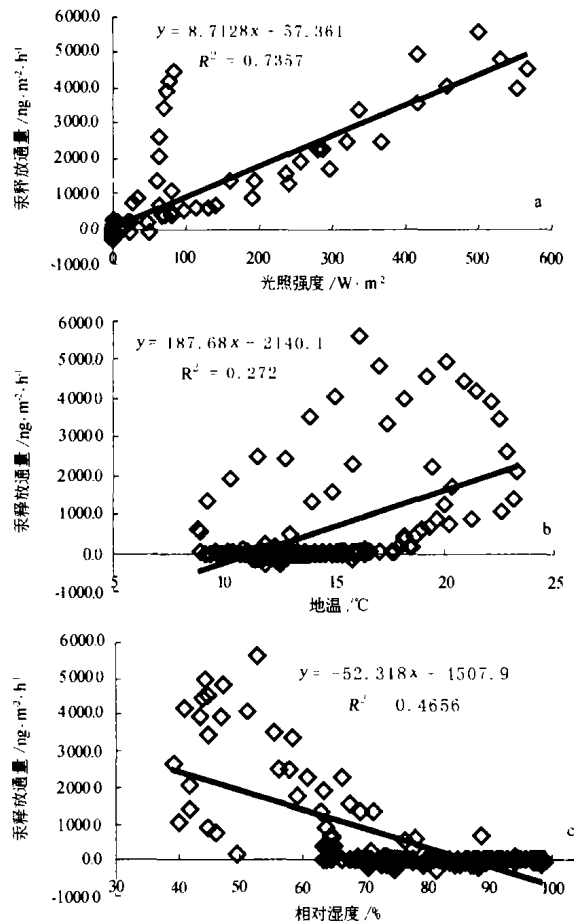


图 4 半年垃圾汞释放通量与各参数间的相关性
Fig. 4. Relationships between the mercury flux of urban wastes landfilled for half a year and environmental parameters.

3 结论

本次测定的贵阳市一垃圾卫生填埋场向大气释放的汞平均强度为 $55.2 \text{ ng}(\text{Hg}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,比背景区高出一个数量级,说明垃圾填埋场已是大气汞的一个潜在人为释放源。垃圾进行覆土填埋可以大大降低汞向大气的释放,覆土处理的汞释放通量仅是不覆土处理的 1/9。汞的汞交换具有明显的日变化特征,在天气晴朗时受控的主要因素为日照强度,而阴雨天时受控因素较复杂,一定的降雨可以促进汞的排放。与国外的垃圾填埋场汞释放通量相

比,我国的垃圾卫生填埋场汞通量还是较低的。本文只是对贵阳市垃圾卫生填埋场冷季节的一个初步监测结果,对于不同季节和不同填埋方式下汞的释放特征,以及垃圾填埋场汞的释放机制,还需做进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 刘新英.我国城市生活垃圾的现状及处理对策[J].重庆环境科学,1994,16(2):38~41.
- [2] 段世江.我国城市生活垃圾问题及管理对策探析[J].河北大学学报,2001,26(1):83~87.
- [3] Lindberg S E, Wallschlagel D, Prestbo E M, *et al.* Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(23): 4 011~4 015.
- [4] 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.
- [5] 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(20): 3 475~3 493.
- [6] 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: 4 919~4 928.
- [7] 王少峰,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气态汞交换通量的对比[J].环境科学,2004,25(1):123~127.
- [8] 王少峰,冯新斌,仇广乐,等.夏季红枫湖地区农田土壤-大气界面汞交换通量的初步研究[J].矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):19~23.
- [9] 冯新斌,陈业材,朱卫国.土壤挥发性汞释放通量的研究[J].环境科学,1996,17(2):20~22,25.
- [10] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, Lindqvist O. 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.
- [11] Gustin M S, Lindberg S E, Austin K, *et al.* Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000,259: 61~71.
- [12] Engle M A, Gustin M S. Scaling of atmospheric mercury emissions from three naturally enriched areas: Flowery Peak, Nevada; Peavine Peak, Nevada; and Long Valley Caldera, California [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 290: 91~104.
- [13] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflontm dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil[J]. *Atmospheric Environment*, 1998,32(5): 873~882.
- [14] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, *et al.* Mercury in Swedish environment: recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991,55: 1~251.
- [15] Gustin M, Biester H, Kim C. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates[J]. *Atmospheric Environment*, 2002,36: 3 241~3 254.
- [16] 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.
- [17] Lindberg S, Zhang H, Gustin M, *et al.* Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation[J]. *J Geophys Res Atmos*, 1999,104(D17): 21 879~21 888.

A PRELIMINARY STUDY ON THE SOIL-AIR EXCHANGE OF MERCURY FROM A SANITARY LANDFILL IN GUIYANG

LI Zhong-gen^{1,2}, FENG Xin-bin¹, TANG Shun-lin^{1,2}, WANG Shao-feng^{1,2}, LIANG Lian³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Cebam Analytical Laboratories, 3927 Aurora Ave, Seattle, WA 98103, USA)

Abstract

Landfilling is the most popular method for urban solid waste disposal in China today. Many mercury-bearing materials used daily have been dumped in landfilling sites without pretreatment, which may lead to a great deal of mercury emission into atmosphere. In late November, 2003, we conducted a field investigation on mercury emission from an urban waste landfilling site in Guiyang, using the dynamic flux chamber (DFC) technique coupled with automatic mercury vapor analyzer — TEKRAN 2537A. Two sites with and without soil coverage for half a year were selected, the former site occupies the most part of the landfill. When the DFC covered the waste directly, emission values reached the maximum, the average flux rate was $502.4 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ with the range of $-286.2 \sim 5609.6 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($N=164$), which apparently exceeds the average flux of $55.2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($N=105$) in the case of DFC over the coverage soil. Both fluxes showed obvious variations, with high values in daytime. The differences in mercury contents of the matrix caused the discrepant emission rates. Solar radiation has good correlations with the mercury flux on fine days, indicating solar energy is an important factor affecting the formation of mercury vapor. The precipitation would also stimulate mercury emission after a long time drought. From this study we have recognized that landfilling sites are also a potential anthropogenic mercury source to atmosphere in China, but some measures such as soil covering will reduce the intensity of mercury emission drastically.

Key words: mercury; surface-air exchange; landfilling site; DFC