

封闭垃圾填埋场通过地表向大气释放汞的测定

李仲根^{1,2}, 冯新斌¹, 王少锋^{1,2}, 汤顺林^{1,2}, 李平^{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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要: 利用动力学通量箱及自动测汞仪联用技术, 于 2004 年 3 月中旬对贵阳市的一座封闭生活垃圾填埋场汞通过地表向大气释放的过程进行了研究。3 个采样点的汞释放通量日均值分别为 559.1、88.2、53.6 ng·m⁻²·h⁻¹, 汞释放通量强度与表层基质中的汞含量密切相关, 该测定值高于世界背景地区通量的 1~2 个数量级, 说明封闭垃圾填埋场也是大气汞的潜在来源。汞释放通量呈现明显的昼夜变化规律, 白天较高并在午间前后达到最大, 而夜间降至最低。气相因子中光照强度与汞的释放过程相关性最高, 其次分别是气温、相对湿度、地温和风速。氧化态汞的光致还原作用是可能垃圾填埋场 Hg⁰ 生成的主要途径, 降雨初期能促进地表汞的释放。

关键词: 汞; 垃圾填埋场; 释放; 影响因素

中图分类号: X502

文献标识码: A

文章编号: 1672-2175 (2005) 03-0313-03

城市生活垃圾中常常混有一些含汞物质, 如电池、荧光灯管、温度计等, 这些物质在垃圾填埋场经过生物和非生物过程转变为挥发性汞化合物进入大气, 从而影响区域的生态环境。最近几年国外进行的有限研究结果表明, 垃圾填埋场可以释放高质量浓度的零价汞和毒性更强的甲基汞^[1-3]。为了解国内垃圾填埋场汞释放对大气汞负荷的贡献及其环境影响, 笔者等人于 2003 年对贵阳市的一座运行中的垃圾填埋场向大气释放汞的过程进行了测定, 包括汞通过地表和排气筒的释放, 以及排气筒中不同形态汞化合物的测定^[4-6], 在此基础上,

又于 2004 年 3 月中旬利用动力学通量箱技术对贵阳市的一座封闭垃圾填埋场汞通过地表向大气的释放进行了测定, 本文是这次测定的结果。

1 研究地点

垃圾填埋场位于贵阳市东郊 5 km 的山谷中, 已于 2003 年 12 月份彻底关闭。填埋场包括两部分, 即主填埋区和扩建区。主填埋区运行时段较早, 封闭以后进行了局部植树绿化 (树种为白杨); 扩建区运行较晚, 封闭以后只进行了覆土处理。根据填埋场的以上特点, 选择了三个通量观测点, 各点情况见表 1。

表 1 汞释放通量采样点的基本情况

Table 1 Summary characteristics of Hg flux sampling sites

采样点	采样点描述	运行时段	垃圾填埋量/10 ⁹ kg	地表面积/hm ²	上层基质中的汞含量/(mg·kg ⁻¹)	采样日期
I	主填埋区, 覆土 40 cm, 未绿化	1989-2001	1.48	5.35	6.527	2004-03-16 - 03-17
II	主填埋区, 覆土 20 cm, 植树	1989-1995	0.49	1.78	0.639	2004-03-17 - 03-19
III	扩建区, 覆土 40 cm, 未绿化	2001-2003	0.45	2.38	0.487	2004-03-19 - 03-20

2 样品采集和分析方法

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/出气孔的汞质量浓度用高时间分辨率的自动测汞仪 Tekran[®] 2537A 进行现场测定 (5 min 分辨率), 数据由电脑记录, 在对进气口和出气口汞质量浓度进行平均计算以后每 20 min 便可得到一个通量值。通量箱的气流由质量流量控制器控制。汞释放通量由下式进行计算:

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

式中 F 为地表汞的交换通量/(ng·m⁻²·h⁻¹); C_o 和 C_i 分别是通量箱出气口和进气口的汞质量浓度/

(ng·m⁻³); Q 为通过通量箱的气体流速/(m³·h⁻¹); A 是通量箱覆盖的地表面积/m²。

测定汞通量的同时, 利用便携式多功能气象仪 (Global Logger IIIB) 同步 (5 min 分辨率) 测定了气温、地温、相对湿度、光照强度、风速、风向等气象参数, 以便分析其对垃圾填埋场地表汞释放过程的影响。

3 结果与分析

3.1 垃圾填埋场地表汞的释放通量

观测期间填埋场地表汞的释放通量日均值范围为 53.6~559.1 ng·m⁻²·h⁻¹ (见表 2), 最高值出现在采样点 I, 这与地表汞含量的关系相对应 (采样点 I

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。E-mail: lzgccig@163.com

收稿日期: 2005-01-03

表 2 垃圾填埋场地表汞的释放通量统计结果

Table 2 Statistic results of Hg flux from the landfill surface cover

采样点	时段	通量范围	日均值 ^①	标准偏差	通量数 (沉降数)
I	2004-03-16T11:40 - 03-17T15:40	47.5~3 866.5	559.1	883.3	85(0)
II	2004-03-17T18:45 - 03-19T9:10	-65.4~550.9	88.2	136.2	116(19)
III	2004-03-19T10:50 - 03-20T17:00	-24.0~188.9	53.6	46.0	91(5)

①以 24 h 时段为基准

在关闭后存在偷倒汞含量高的医疗垃圾现象, 这些物质中包含能强烈挥发汞的水银温度计等), 而上层基质中的汞含量水平是决定土壤汞释放强度的最重要因素^[7-9]。采样点 I 的汞释放强度与 2003 年笔者测定的运行中的垃圾填埋场裸露垃圾的释放强度 ($502.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) 相当, 采样点 II 和 III 的释放通量也与运行中的垃圾填埋场覆土区域的释放通量 ($55.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) 相当^[4]。总体而言, 垃圾填埋场汞通过地表的释放通量要高于世界背景区域 1~2 个数量级 (如瑞典森林土壤汞的释放通量^[10, 11]为 $1.0\sim 1.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 加拿大草地^[12]为 $2.95 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 美国田纳西州森林^[13]为 $7.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), 同时也高于贵阳当地清洁区域相似季节测定的结果 ($5.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)^[14], 与城市污染较重的区域相当或者更高^[15], 由此可见封闭垃圾填埋场已成为一个潜在的大气汞释放源。

垃圾填埋场地表汞的释放过程呈现出明显的昼夜变化规律, 通量白天高于夜间, 并在午间前后达到最大, 夜间降至最低 (图 1)。并且汞的交换具有双向性, 但主要是以填埋场向大气的释放为主, 而从大气向地表的沉降比较零星并且主要发生在夜间和凌晨。

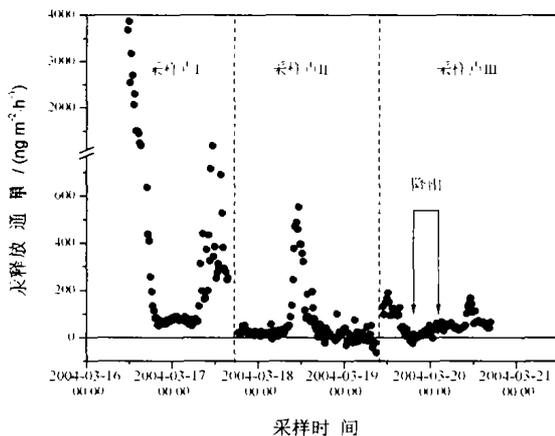


图 1 垃圾填埋场地表汞的释放过程

Fig 1 Mercury emission flux from the landfill surface cover

3.2 汞释放通量的影响因素分析

垃圾填埋场地表汞的释放是众多过程的综合表现, 如 Hg^0 的产生、传输及与大气间的交换过程

等等^[16]。而这些过程均受气象因素如温度、光照等的影响。经过分析发现, 各采样点汞的释放通量与光照强度间的关系最为密切, 依次为气温、相对湿

表 3 垃圾填埋场地表汞的释放通量与环境因子间的相关性

Table 3 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	0.13	1				
气温	0.62	0.40	1			
相对湿度	-0.62	-0.40	-0.98	1		
地温	0.33	0.43	0.91	-0.86	1	
光照	0.78	0.26	0.86	-0.85	0.68	1

度、地温和风速 (表 3)。垃圾填埋场 Hg^0 的生成可以由氧化态汞, 如 Hg^{2+} , 经过化学、生物或光致还原作用等途径生成, 通过相关性分析可以看出, 填埋场 Hg^0 的生成主要是由光致还原作用生成 ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$)。温度的升高有利于这一过程的加快。相对湿度则由于夜间高于白天, 刚好表现出与汞释放过程相反的关系。风速则可加快大气与地表界面间汞的扩散传输。

另外, 采样当中还发现降雨过程初期可以一定程度促进填埋场地表汞的释放。如 3 月 19 日晚的一场暴雨使汞的通量从 $5.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 $52.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这一现象已有研究者发现^[15, 17], 并认为其机制主要是含汞空气被雨水替换以及雨水促进了基质中汞的溶解和 Hg^0 的生成。而降雨以后由于土壤通气性的下降、光照的减弱、以及温度的降低, 汞的释放强度总体有所下降。

4 结论

通过对贵阳市一座封闭垃圾填埋场进行的野外测定, 证实了垃圾填埋场封闭以后也是大气汞的一个潜在释放源, 三个采样点地表汞的释放通量日均值分别为 559.1 、 88.2 、 $53.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 比背景区要高出 1~2 个数量级。汞释放通量表现出明显的昼夜变化规律, 午间前后达到最大, 而夜晚降到最低。环境因子如光照强度、气温、相对湿度、地温、风速等与汞释放通量关系显著, 光致还原作用在 Hg^0 的生成中占居主导地位, 降雨初期促进了垃圾填埋场向大气汞的释放。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] LINDBERG S E, WALLSCHLÄGER D, PRESTBO E M, *et al.* Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4 011 – 4 015.
- [3] 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.
- [4] 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.
LI ZG, FENG XB, TANG SL, *et al.* A preliminary study on the soil-air exchange of mercury from a sanitary landfill in Guiyang[J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(2): 1 – 5.
- [5] 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.
TANG SL, FENG XB, LI ZG, *et al.* Primary study on species in gas from urban domestic garbage disposal site[J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(2): 1 – 5.
- [6] FENG XB, TANG SL, LI ZG, *et al.* Landfill is an important atmospheric mercury emission source[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(19): 2 068 – 2 072.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 方凤满, 王起超. 土壤汞污染研究进展[J]. *生态环境*, 2000, 9(4): 326 – 329.
- FANG FM, WANG QC. A review on the studies on mercury pollution of soil[J]. *Ecology and Environment*, 2000, 9(4): 326 – 329.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
WANG SF, FENG XB, QIU GL, *et al.* Comparison of air/soil mercury exchange between warm and cold season in Hongfeng reservoir region[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 123 – 127.
- [15] 方凤满, 王起超, 尹金虎. 城市地表汞含量及释放通量影响因素分析[J]. *生态环境*, 2003, 12(3): 260 – 262.
FANG FM, WANG QC, YIN JH. Mercury concentration, emission flux in urban land surface and its factors[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(3): 260 – 262.
- [16] SCHLÜTER K. Review: evaporation of mercury from soils—an integration and synthesis of current knowledge[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39: 249 – 271.
- [17] WALLSCHLÄGER D, KOCK H H, SCHROEDER W H, *et al.* Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 3 745 – 3 755.

Mercury emissions to atmosphere from the surface cover at a closed municipal solid waste landfill

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

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guizhou 550002, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Using the dynamic flux chamber (DFC) method coupled with automated mercury vapor analyzer technique, the mercury emissions from the surface cover of a closed municipal solid waste (MSW) landfill at the suburb of Guiyang, China, has been measured from March 16 to March 20 in 2004. Daily average Hg fluxes from three sites were 559.1, 88.2, 53.6 ng m⁻²h⁻¹, respectively. The magnitude of Hg flux was highly correlated with the mercury content in the upper substrate, and mercury emission levels from the landfill were 1 to 2 orders of magnitude greater than that from background zone, indicating the closed landfills also being a potential airborne Hg source. Hg flux exhibited a clearly diurnal pattern, reaching the maximum near midday and the lowest during night. Solar radiation has highest relationship with Hg flux, followed by relative humidity, air temperature, soil temperature and wind speed. Photo-reduction of oxidized mercury (Hg²⁺) was been assumed to the prominent process in the production of volatile elemental mercury (Hg⁰). The initial precipitation has stimulated the mercury emissions from the landfill to atmosphere.

Key words: mercury; landfill; emissions; influence factors