

# 垃圾填埋场大气汞的浓度和形态

李仲根, 冯新斌, 李 平, 付学吾

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

**摘要:** 对贵阳市和武汉市的 5 座城市生活垃圾填埋场大气中的  $\rho$ (气态总汞)进行了测定,并分析了填埋场的大气活性气态汞、颗粒态汞、单甲基汞和二甲基汞的质量浓度分布. 结果表明:5 座填埋场  $\rho$ (气态总汞)为 1.6 ~ 473.7 ng/m<sup>3</sup>,不同采样点的平均值为 8.5 ~ 155.7 ng/m<sup>3</sup>,最高值出现在填埋场的工作面及工作面下风向区域;而封闭填埋场或运行填埋场的覆土区的  $\rho$ (气态总汞)较低. 天气条件和垃圾处理活动均可影响  $\rho$ (气态总汞)水平. 贵阳高雁垃圾填埋场大气  $\rho$ (活性气态汞),  $\rho$ (颗粒态汞),  $\rho$ (单甲基汞)和  $\rho$ (二甲基汞)的平均值分别为 37.4, 255.3, 12.4 和 12.7 pg/m<sup>3</sup>. 虽然不同形态汞的质量浓度明显高于全球背景值,但其产生的环境风险不大.

**关键词:** 垃圾填埋场; 大气; 汞; 形态

**中图分类号:** X705      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-6929(2009)04-0450-06

## Mercury Concentration and Species in the Atmosphere at Landfills

LI Zhong-gen, FENG Xin-bin, LI Ping, FU Xue-wu

State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**Abstract:** Total gaseous mercury in the atmosphere was measured at five solid waste landfills in Guiyang and Wuhan City. In addition, mass concentration distribution of reactive gaseous mercury, total particulate mercury, monomethyl and dimethyl mercury were determined at one of the landfills. The range of mass concentration of total gaseous mercury at the five landfills was from 1.6 to 473.7 ng/m<sup>3</sup>, with averages at different sites ranging from 8.5 to 155.7 ng/m<sup>3</sup>. The highest values occurred at the working face area and the downwind area, while the lowest values appeared at the closed landfill or the paved part of the operational landfill. Total gaseous mercury mass concentration was affected by the weather conditions, as well as the waste treatment activities. The mean values of reactive gaseous mercury, total particulate mercury, monomethyl and dimethyl mercury measured at Gaoyan landfill were 37.4, 255.3, 12.4 and 12.7 pg/m<sup>3</sup>, respectively. Although the mass concentrations of different mercury species in the atmosphere at these landfills were obviously higher than the global background mass concentration, they produced little environmental risk.

**Key words:** landfill; atmosphere; mercury; species

我国城市生活垃圾主要依靠填埋法进行处置,其处置量占垃圾无害化处理处置量的 80% 以上<sup>[1]</sup>. 由于缺乏有效的回收措施,一些含汞的产品,如荧光灯管、水银温度计、电池和血压计等,在其报废以后大部分混入一般的城市生活垃圾中,并最终进入填埋场. 杨凤亭等<sup>[2]</sup>的研究表明,1992—1999 年我国因电池使用而向环境散失的汞量为 185 ~ 802 t/a,虽然近年来我国对电池的含汞量进行了限制,但 2004 年电池生产的用汞量仍达 153 t. 近年我国荧光灯

管、体温计和血压计等的用汞量也在 200 t/a 左右<sup>[3-4]</sup>. 包含在废物中的汞进入填埋场以后,一方面通过物理挥发直接进入大气,另一方面可通过填埋场内的生物化学途径转化为剧毒性的甲基形态汞,最后通过地表或填埋气导排系统进入大气. 国外的相关研究表明,破碎的荧光灯管可使封闭垃圾斗空气中的  $\rho$ (汞)超过 10 000 ng/m<sup>3</sup>,使填埋场工作面下风向大气中  $\rho$ (汞)达 700 ~ 1 000 ng/m<sup>3</sup><sup>[5]</sup>;排气筒释放的填埋气  $\rho$ (总汞)达 12 000 ng/m<sup>3</sup>,  $\rho$ (单甲基汞)和  $\rho$ (二甲基汞)分别为 39 和 637 ng/m<sup>3</sup><sup>[6-7]</sup>. 汞一旦挥发进入大气,即可随气流运动进行区域性或全球性的传输,影响范围大. 汞在大气中的迁移转化及其对人体的毒性与其理化形态有着密切联系. 笔者研究了贵阳市和武汉市 5 座不同类型、并处于不同填埋阶段的城市生活垃圾填埋场大气中的

收稿日期: 2008-07-21      修订日期: 2008-08-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(40203009); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-443)

作者简介: 李仲根(1977-),男,陕西安康人,副研究员,博士,从事环境地球化学方面的研究, lizhonggen@mails.gyig.ac.cn.

$\rho$ (气态总汞),并分析了贵阳市高雁垃圾填埋场大气中的 $\rho$ (活性气态汞), $\rho$ (颗粒态汞), $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)变化,以期控制我国城市生活垃圾填埋场大气汞污染提供理论依据。

## 1 采样点概况

5座城市生活垃圾填埋场基本情况如表1所示,其中贵阳市有3座填埋场,分别为高雁、大转弯和仙人脚填埋场,地表类型均为山谷型;武汉市有2座填埋场,分别为金口和岱山填埋场,均为平原型。5座填埋场采用不同的填埋方式,其中高雁和金口填埋场为卫生填埋场,其余3座为简易填埋场;研究期间各填埋场处于不同的填埋阶段,高雁、金口和岱山等3座填埋场处于运行状态,而大转弯和仙人脚

填埋场已经封闭。运行中的填埋场除了工作面外,大部分区域都进行了覆土处理,甚至进行了绿化;而封闭填埋场都进行了封场覆土,其中仙人脚填埋场整个场区都进行了植草、植树绿化。在这5座垃圾填埋场中共设置32个采样点,其中1~22号设在高雁填埋场,23~27号设在大转弯填埋场,28号设在仙人脚填埋场,29~31号设在金口填埋场,32号设在岱山填埋场。20世纪80年代前我国城市生活垃圾主要为简易填埋,随后卫生填埋发展迅速,目前其处理量已经超过了简易填埋<sup>[8]</sup>。笔者研究的5个填埋场填埋类型、运行阶段和地表类型各异,因此,可反映出我国城市生活垃圾填埋场大气汞污染的总体状况。

表1 5座城市生活垃圾填埋场的概况

Table 1 General situation of five municipal solid waste landfills

城市	填埋场	占地面积/hm <sup>2</sup>	处理能力/(t/d)	填埋方式	运行情况及地表类型	运行时段
贵阳	高雁	97	1 300	卫生填埋	运行中,大部分覆土	2001年至今
	大转弯	9.6	600	简易填埋	封闭,覆土及植树	1983—2003
	仙人脚	10	600	简易填埋	封闭,植草种树	1994—2001
武汉	金口	40	2 200	卫生填埋	运行中,大部分覆土	1989—2005
	岱山	19.7	1 000	简易填埋	运行中,大部分植草	1989年至今

## 2 样品采集及分析方法

在5座填埋场均测定了 $\rho$ (气态总汞),在贵阳高雁填埋场测定了 $\rho$ (活性气态汞), $\rho$ (颗粒态汞), $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)。 $\rho$ (气态总汞)的测定在地上0.1~2.0 m进行,其余形态汞的质量浓度在地面2 m高处测定。

### 2.1 $\rho$ (气态总汞)的测定

$\rho$ (气态总汞)用加拿大生产的Tekran 2537A自动测汞仪现场采集和分析,数据自动记录,每5 min一个数据。该仪器的原理为金管预富集,冷原子荧光法测定,最低检出限为0.1 ng/m<sup>3</sup>,采样流速为1.5 L/min。

### 2.2 $\rho$ (活性气态汞)的测定

活性气态汞用镀KCl的直形扩散管采集。采样流速为0.75 L/min,采样时间为12 h。用Ni-Cr加热线圈将扩散管上的活性气态汞热解析出来,用冷原子荧光法测定其质量浓度。

### 2.3 $\rho$ (颗粒态汞)的测定

用带有石英纤维滤膜的采集装置捕集颗粒态汞,采样流速为2 L/min,采样时间为12 h。加热采样管,滤膜释放出来的汞用冷原子荧光法测定其质量浓度。

### 2.4 $\rho$ (单甲基汞)的测定

用0.5%(体积分数)稀HCl富集,水相乙基化反应,气相色谱-冷原子荧光法测定 $\rho$ (单甲基汞)。采样流速为0.2 L/min,采样时间为24 h。

### 2.5 $\rho$ (二甲基汞)的测定

二甲基汞用Carbotrap<sup>TM</sup>捕集管富集,气相色谱-冷原子荧光法测定其质量浓度。采样流速和采样时间同 $\rho$ (单甲基汞)测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 气态总汞

#### 3.1.1 质量浓度水平

5座垃圾填埋场的 $\rho$ (气态总汞)为1.6~473.7 ng/m<sup>3</sup>(见图1),不同采样点的平均值为8.5~155.7 ng/m<sup>3</sup>(见图2);最高值出现在填埋场的工作面及工作面的下风向区域,平均值为17.6~155.7 ng/m<sup>3</sup>,极高值近500 ng/m<sup>3</sup>;而填埋场的覆土区或绿化区相对较低,平均值为8.5~32.7 ng/m<sup>3</sup>,最低值出现在仙人脚填埋场的植草区(平均值为8.5 ng/m<sup>3</sup>),该值与贵阳市的区域大气背景值相当,如贵阳市区和郊区的 $\rho$ (大气总汞)年均值分别为8.4和6.2 ng/m<sup>3</sup><sup>[9-10]</sup>。

对填埋场 $\rho$ (气态总汞)的频率分布分析发现,无论是覆土区还是绿化区, $\rho$ (气态总汞)均服从正

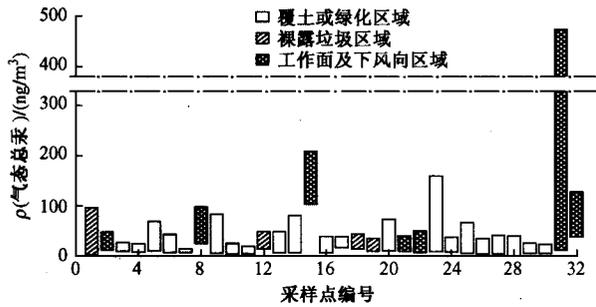


图 1 垃圾填埋场不同采样点的 ρ(气态总汞)范围

Fig.1 The range of total gaseous mercury in the atmosphere over different sites of the landfills

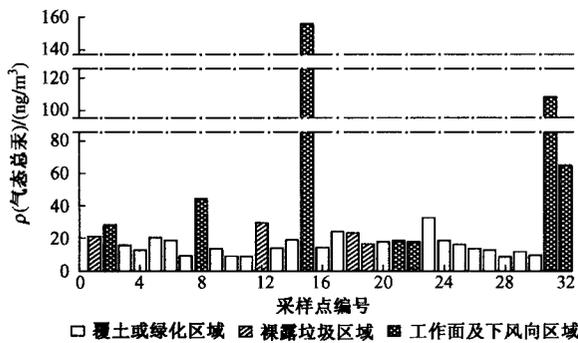


图 2 垃圾填埋场不同采样点的 ρ(气态总汞)平均值

Fig.2 The average of total gaseous mercury in the atmosphere over different sites of the landfills

偏态分布(见图 3)。填埋场覆土区的 ρ(气态总汞)范围较大(4~36 ng/m<sup>3</sup>),而植草区则集中分布在较窄的范围内(4~16 ng/m<sup>3</sup>)。

5 座填埋场 ρ(气态总汞)与国外的相关研究结果总体处在同一水平上(见表 2),但整体要比全球大气背景值(1.5~2.0 ng/m<sup>3</sup>)高出数倍甚至数百倍,说明填埋场存在一定的大气汞污染。目前我国尚未

制定垃圾填埋场大气中 ρ(汞)限值,而环境空气中 ρ(汞)标准也未建立。《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79)只规定了一些特定地点,如居民生活区和生产车间的环境空气中 ρ(汞)最高容许值分别为 300 和 10 μg/m<sup>3</sup>。世界卫生组织推荐的长期大气汞暴露容忍质量浓度限值为 200 ng/m<sup>3</sup>。研究表明,垃圾填埋场大部分区域 ρ(气态总汞)尚未超过居民区及世界卫生组织的标准(除工作面有时超过外),因此,填埋场 ρ(气态总汞)的水平是相对安全的。

### 3.1.2 影响因素

填埋场 ρ(气态总汞)与填埋场向大气释放汞的过程密切相关,明显受环境因子的制约(见图 4)。在封闭的大转弯和仙人脚填埋场,以及运行中的高雁填埋场覆土区[见图 4(a),(b)],ρ(气态总汞)日变化明显,中午最高,夜间最低。这与现场便携式气象仪测定的相关气象因子(如土壤温度、大气温度和光照强度)的变化过程非常相近。笔者的研究表明,ρ(气态总汞)与各气象因子间的相关性从高到低依次为:光照强度、土壤温度、大气温度、风速以及相对湿度。以大转弯填埋场的覆土区为例,ρ(气态总汞)与上述 5 个气象因子的 Pearson 相关系数分别为 0.81,0.56,0.50,0.33 和 -0.48,均达到了双尾 P = 0.01 的显著水平。这说明,光照强度和温度对填埋场覆土区和绿化区的大气汞浓度影响最明显,因为填埋场部分挥发性的汞(Hg<sup>0</sup>)是通过二价汞(Hg<sup>2+</sup>)的光致还原过程(Hg<sup>2+</sup> + hν → Hg<sup>0</sup>)产生的,而温度的提高则可以促进该过程的进行<sup>[16-17]</sup>。在金口填埋场的覆土区,天气晴朗时 ρ(气态总汞)明显高于阴雨天[见图 4(c)]。因此,气象条件成为影响填埋场覆土区和绿化区大气 ρ(气态总汞)的最主要因素。

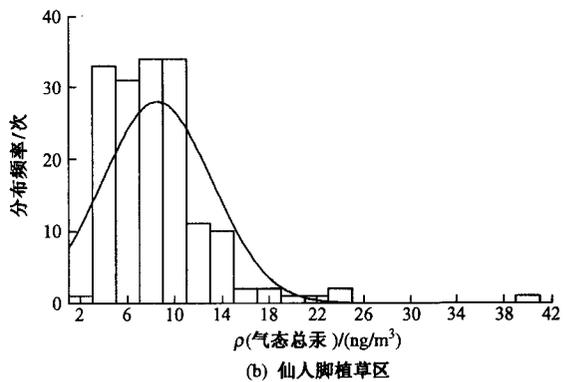
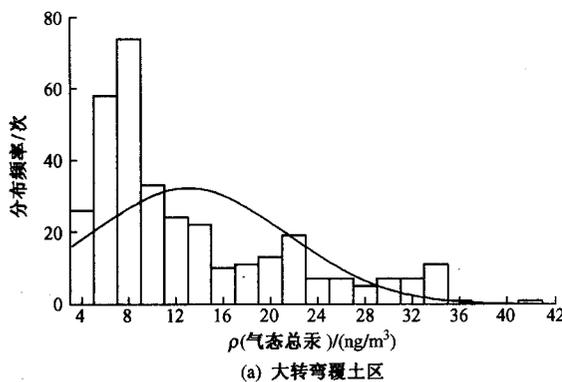


图 3 不同地表类型的填埋场 ρ(气态总汞)的频率分布

Fig.3 The frequency distribution of total gaseous mercury over different type of surface at the landfills

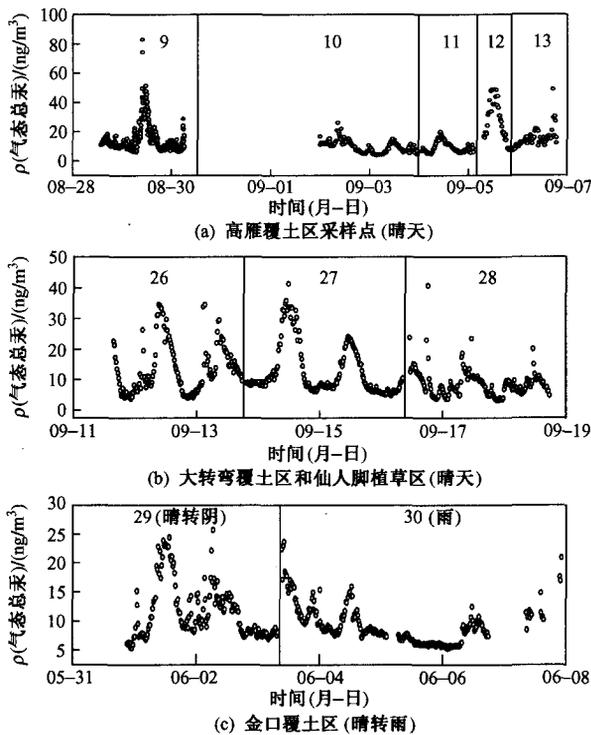
表2 不同垃圾填埋场大气汞质量浓度的对比

Table 2 Comparison of mercury concentrations in the atmosphere at different landfill sites

地区	填埋场数量/座	测定年	$\rho$ (气态总汞)/(ng/m <sup>3</sup> )	$\rho$ (活性气态汞)/(pg/m <sup>3</sup> )	$\rho$ (颗粒态汞)/(pg/m <sup>3</sup> )	$\rho$ (单甲基汞)/(pg/m <sup>3</sup> )	$\rho$ (二甲基汞)/(pg/m <sup>3</sup> )	数据来源
中国	5	2003—2006	8.5 ~ 155.7 <sup>1)</sup> (1.6 ~ 473.7)	37.4 (16.2 ~ 82.8)	255.3 (85.9 ~ 642.7)	12.4 (7.5 ~ 18.4)	12.7 (4.7 ~ 23.2)	
美国	1	1997	2.37 ~ 40.00		430			文献[11]
	6	1998—2001	2 ~ 150	30 ~ 50			5 ~ 56	文献[6,12]
墨西哥	5	2003	1.97 ~ 44.13					文献[13]
韩国	1	2000	3.39 ~ 4.16 <sup>1)</sup> (0.73 ~ 9.47)					文献[14]
克罗地亚	1 <sup>2)</sup>	1997—1998	107 <sup>1)</sup> , 最高值为 573					文献[15]

1)为平均值;2)为垃圾堆.

注:括号中的值为范围值.



注:图内数字为采样点编号

图4 不同天气条件下填埋场覆土区 $\rho$ (气态总汞)分布

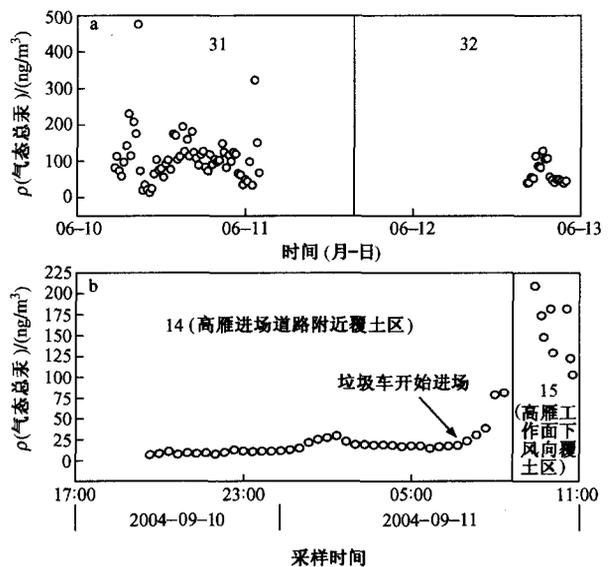
Fig.4 Total gaseous mercury variations under different weather conditions

运行填埋场工作面的 $\rho$ (气态总汞)明显高于覆土区,最高值达 474 ng/m<sup>3</sup>(见图 5),说明工作面是填埋场的主要释汞区域,同时也表明覆土和绿化措施能明显降低汞从垃圾向大气的散失.这主要因为覆盖土壤汞含量低于垃圾<sup>[18]</sup>以及植被能够降低光照强度.几个填埋场的工作面以及垃圾车经过附近的采样点,大气汞浓度与垃圾处理活动(运输、倾倒、摊平和压实等)密切相关, $\rho$ (气态总汞)波动性较大[见图 5(b)].

### 3.2 活性气态汞和颗粒态汞

高雁垃圾填埋场 3 个覆土区 $\rho$ (活性气态汞)和

$\rho$ (颗粒态汞)分别为 16.2 ~ 82.8 pg/m<sup>3</sup> 和 85.9 ~ 642.7 pg/m<sup>3</sup>(见图 6),平均值分别为 37.4 和 255.3 pg/m<sup>3</sup>,分别占同期 $\rho$ (气态总汞)的 0.2% 和 1.4%. 全球背景区大气 $\rho$ (活性气态汞) < 30 pg/m<sup>3</sup>, $\rho$ (颗粒态汞) < 40 pg/m<sup>3</sup><sup>[19]</sup>,而一些污染区的二者可达数ng/m<sup>3</sup>以上<sup>[20-21]</sup>. 笔者的研究表明,填埋场覆土区大气 $\rho$ (活性气态汞)较全球背景值略有升高,而 $\rho$ (颗粒态汞)超过全球背景值的 10 余倍,这可能与垃圾处理活动有关,如运输、倾倒和覆土等,这些过程均能产生导致 $\rho$ (颗粒态汞)升高的扬尘和飞灰.



注:图内数字为采样点编号.

图5 填埋场工作面及附近区域大气 $\rho$ (气态总汞)分布

Fig.5 Mass concentration of total gaseous mercury measured at working face and the adjacent areas

### 3.3 单甲基汞和二甲基汞

高雁垃圾填埋场 3 个覆土区大气中的甲基汞(包括单甲基汞和二甲基汞)的质量浓度分布见图 7. $\rho$ (单甲基汞)为 7.5 ~ 18.4 pg/m<sup>3</sup>,平均值为 12.4

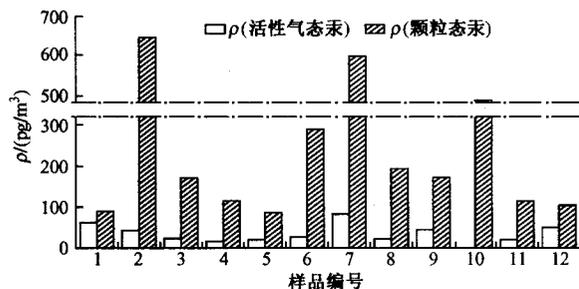


图6 高雁填埋场大气中的 $\rho$ (活性气态汞)和 $\rho$ (颗粒态汞)分布

Fig.6 Distribution of mass concentration of reactive gaseous mercury and total particulate mercury measured at Gaoyan landfill

$\text{pg}/\text{m}^3$ ;  $\rho$ (二甲基汞)为  $4.7 \sim 23.2 \text{ pg}/\text{m}^3$ , 平均值为  $12.7 \text{ pg}/\text{m}^3$ . 甲基形态汞占同期测定的 $\rho$ (气态总汞)的0.1%以下. 相比较在垃圾填埋气体中的高 $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)(二者均为 $\text{ng}/\text{m}^3$ 级)而言, 大气中的 $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)较低, 这是由于排气筒释放的高浓度甲基汞很快被大气稀释所致. 全球背景大气中的 $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)一般在  $3 \sim 7 \text{ pg}/\text{m}^3$ <sup>[22]</sup>, 因此, 所研究填埋场大气的甲基汞质量浓度接近或略高于全球背景水平.

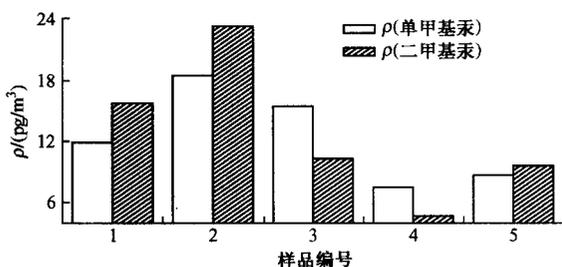


图7 高雁填埋场大气中的 $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)

Fig.7 Mass concentration of monomethyl and dimethyl mercury measured at Gaoyan landfill

#### 4 结论

a. 垃圾填埋场不同采样点的大气 $\rho$ (气态总汞)平均值为  $8.5 \sim 155.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ , 最高值出现在工作面及工作面下风向的区域, 极高值达  $473.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ ; 封闭填埋场或运行填埋场的覆土区域,  $\rho$ (气态总汞)相对较低, 平均值为  $8.5 \sim 32.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ . 填埋场中的 $\rho$ (气态总汞)与地表释放汞的过程相关, 受天气状况、垃圾处理活动和车辆运输等的影响.

b. 高雁垃圾填埋场大气中的 $\rho$ (活性气态汞),  $\rho$ (颗粒态汞),  $\rho$ (单甲基汞)和 $\rho$ (二甲基汞)的平均

值分别为  $37.4, 255.3, 12.4$  和  $12.7 \text{ pg}/\text{m}^3$ .

c. 虽然填埋场大气中不同形态汞的质量浓度高于全球背景值, 部分地区甚至有一定轻微污染, 但总体水平较低, 环境风险较小.

#### 参考文献 (References):

- [1] 中国环境保护产业协会城市生活垃圾处理委员会. 2005年城市生活垃圾处理行业发展综述[J]. 中国环保产业, 2006(3): 25-28.
- [2] 杨凤亭, 刘景双, 王稔华. 中国电池生产用量及潜在汞散失量估算[J]. 上海环境科学, 2003, 22(5): 322-328.
- [3] 郝春玲, 沈英娃. 我国水银体温计生产及用汞情况研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(1): 18-21.
- [4] 沈英娃, 菅小东. 论我国用汞总量的削减[J]. 环境科学研究, 2004, 17(3): 13-15.
- [5] SOUTHWORTH G R, LINDBERG S E, BOGLE M A, *et al.* Airborne emissions of mercury from municipal solid waste: II. potential losses of airborne mercury before landfill[J]. J Air Waste Manage Assoc, 2005, 55: 870-877.
- [6] 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]. Atmos Environ, 2005, 39: 249-258.
- [7] HAWKINS L, PRESTBO E. Dimethyl mercury in municipal waste landfill gas: measurements and analytical method development[C]// Proceedings of the 7th international conference on mercury as global pollutant. Slovenia, Ljubljana: Institute Jozef Stefan, 2004.
- [8] 李国刚, 曹杰山, 汪志国. 我国城市生活垃圾处理处置的现状与问题[J]. 环境保护, 2000(4): 35-38.
- [9] FENG X, SHANG L, WANG S, *et al.* Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China[J]. J Geophys Res, 2004, 109, Do3303, doi:10.1029/2003JD004159.
- [10] 郑伟. 贵阳市中心城区大气中不同形态汞的研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- [11] LINDBERG S E, PRICE J. Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: a short-term measurement study in Florida[J]. J Air Waste Manage Assoc, 1999, 49: 520-532.
- [12] LINDBERG S E, SOUTHWORTH G R, BOGLE M A, *et al.* Airborne emissions of mercury from municipal solid waste: I. new measurements from six operating landfills in Florida[J]. J Air Waste Manage Assoc, 2005, 55: 859-869.
- [13] De la ROSA D A, VELASCO A, ROSAS A, *et al.* Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City Metropolitan Area[J]. Atmos Environ, 2006, 40: 2079-2088.
- [14] 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]. Atmos Environ, 2001, 35: 3475-3493.
- [15] HRŠAK J, SISOVIC A, KRBEČ A, *et al.* Seasonal differences in the levels of suspended particulate matter and heavy metals in the vicinity of a waste dump[J]. Atmos Environ, 2001, 35: 3543-3546.

- [16] 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.
- [17] 李仲根,冯新斌,汤顺林,等.封闭式城市生活垃圾填埋场向大  
气释放汞的途径[J].环境科学,2006,27(1):19-23.
- [18] 李仲根,冯新斌,汤顺林,等.城市生活垃圾填埋场垃圾-土  
壤-植物中汞含量的分布特征[J].地球与环境,2006,34(4):  
11-18.
- [19] MUNTHE J, WANGBERG I, IVERFELDT A, *et al.* Distribution of  
atmospheric mercury species in Northern Europe: final results from the  
MOE project[J]. Atmos Environ, 2003, 37(S1): S9-S20.
- [20] WANG Z, ZHANG X, CHEN Z, *et al.* Mercury concentrations in size-  
fractionated airborne particles at urban and suburban sites in Beijing,  
China[J]. Atmos Environ, 2006, 40: 2194-2201.
- [21] NACHT D M, GUSTIN M S, ENGLE M A, *et al.* Atmospheric mercury  
emissions and speciation at the sulphur bank mercury mine superfund  
site, Northern California [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1977-  
1983.
- [22] PRESTBO E M, BLOOM N S, PONTGRATZ R, *et al.* A global view  
of the sources and sinks for atmosphere organic mercury [C]//  
Presented at the fourth international conference on mercury as a global  
pollution. Germany, Hamburg: GKSS, 1996.

(责任编辑:孙彩萍)