

文章编号:1672-9250(2004)02-0006-06

城市生活垃圾填埋场释放汞的形态初步研究

汤顺林^{1,2}, 冯新斌¹, 李仲根^{1,2}, 王少锋^{1,2}, Lian Liang³

(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: 大气的人为汞释放源研究已经较为广泛, 但国内外对垃圾填埋场这一潜在的大气汞释放源还没有重视, 尤其是垃圾填埋场释放汞的形态研究较为缺乏。2003年11月下旬, 对贵阳市一新建的生活垃圾填埋场排放气体中的总汞(TGM)、单甲基汞(MMHg)、二甲基汞(DMHg)进行了初步的研究。结果显示填埋半年、填埋一年与填埋两年的垃圾填埋场排气筒气体中总汞浓度分别为 $665.52 \pm 291.25 \text{ ng/m}^3$ ($n=305$)、 $25.6 \pm 3.2 \text{ ng/m}^3$ ($n=13$)、 $14.5 \pm 1.8 \text{ ng/m}^3$ ($n=28$); 填埋半年与填埋两年的垃圾填埋场排气筒气体中单甲基汞浓度分别为 $2.06 \pm 1.82 \text{ ng/m}^3$ ($n=11$)、 $0.18 \pm 0.06 \text{ ng/m}^3$ ($n=2$), 二甲基汞浓度为 $9.45 \pm 5.18 \text{ ng/m}^3$ ($n=12$)。这一结果初步说明垃圾填埋场不仅是大气总汞的释放源类型之一, 也是大气中毒性更强的单甲基汞与二甲基汞的释放源之一。

关键词: 垃圾填埋场; 总汞; 单甲基汞; 二甲基汞

中图分类号: X142 **文献标识码:** A

大气的人为汞释放源研究^[1~5]已经较为广泛, 但国内外对垃圾填埋场这一潜在的大气汞释放源还没有重视, 尤其是对垃圾填埋场释放汞的形态方面的研究还非常少。

垃圾中汞的含量相对较高, 1994年前美国垃圾中汞的含量高达 4 mg/kg , 其中 80% 的汞来源于电池^[6], 其余部分来自荧光灯、电开关和温度计等。西方国家自 90 年代开始禁止使用含汞产品, 垃圾中的汞含量大大降低, 尽管如此, 有限的研究表明, 垃圾填埋场排放气体中总汞含量达到 $\mu\text{g/m}^3$ 级, 比大气背景汞含量 ($1.5 \sim 2.0 \text{ ng/m}^3$) 高出 2~3 个数量级, 检出的二甲基汞和单甲基汞含量已达几到几十个 ng/m^3 ^[7~8]。最近, Kim 等^[9]对位于汉城附近的一个大型垃圾填埋场土壤向大气的排汞通量进行了短期(两周)测定, 发现垃圾填埋场是大气汞的很强来源, 平均排汞通量已高达 $254 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 这比背景区土壤向大气的排汞通量高出 2 个数量级。另外, 发达国家目前对垃圾的处理方式主要是焚烧, 1992 年全球范围内垃圾焚烧向大气的排汞量已达

637 t , 占全球人为排汞量的 29%^[10], 已成为发达国家主要的人为汞释放源。垃圾经填埋后立即处于厌氧环境, 在这种微生物参与的强还原条件下, 垃圾中的无机汞化合物不仅可以被还原成挥发性的单质汞, 同时还有可能被转化成毒性更强的挥发性甲基化汞^[8,11]。

我国历年堆积的垃圾量已达 60 亿 t, 占用土地面积超过 500 km^2 ^[2]。垃圾的处理方式 70% 以上为直接填埋^[13], 填埋技术落后, 且没有适当的污染控制措施。我国还未见城市生活垃圾中含汞量的相关报道, 但我国碱性干电池中汞的含量高达 1%~5%, 中性电池汞含量为 0.025%, 全国每年用于生产干电池的汞已达几十吨之多, 直至 2001 年元月我国开始实施干电池的低汞和无汞化^[14]。以上事实说明我国垃圾中的含汞量也较高, 并且垃圾填埋场不仅是大气的潜在汞释放源之一, 而且是大气中毒性更强的甲基化汞释放源之一, 但这一环境问题在国内外还未引起足够的重视。因此我们拟对贵阳市一垃圾填埋场释放汞的形态进行初步探索。

1 采样及分析方法

1.1 采样点布置

垃圾填埋场位于贵阳市郊区, 设计处理生活垃圾

收稿日期: 2004-01-12; 修回日期: 2004-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(40202009)

第一作者简介: 汤顺林(1969—), 男, 副研究员, 在职博士生, 主要从事汞的环境地球化学研究。E-mail: tslang@tom.com

圾为 800 t/d。图 1 为该垃圾填埋场的排气筒分布及观测点布置。根据垃圾填埋的时间,将该场分为垃圾填埋半年区、垃圾填埋一年区和垃圾填埋两年区,并分别在每个填埋区选择一个代表性的排气筒,进行排放气体中的总汞、单甲基汞与二甲基汞采样分析及观测。

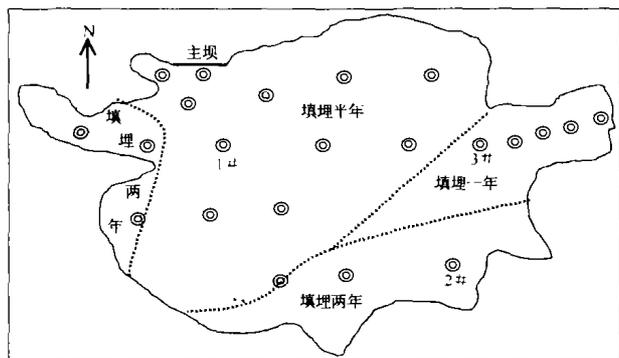


图 1 垃圾填埋场排气筒分布及观测点

Fig. 1. Vent distribution and observation point of the garbage disposal site.

1.2 样品的采集与分析

垃圾填埋场排气筒气体中总汞的采集与分析:采用加拿大生产的高时间分辨率连续汞蒸汽自动大气测汞仪 Tekran 2537A,该仪器采样流速为 1.5 L/min,采样管为两个 Goldtrap(A 管与 B 管),一管采样一管分析,交替进行,仪器检测限为 0.5 pg,采样时间为 5 min(图 2)。

垃圾填埋场排气筒气体中单甲基汞的采集与分析:用抽气泵从排气筒中抽取一定体积的气体,用两个分别装有 45 ml 0.5%(V/V)的优级纯 HCl 冲击瓶串联后,两级吸收排气筒气体中的甲基汞^[15,16],采样流速用质量流量计控制,为 0.3 L/min,采样时间不低于 2 h(图 2)。所得样品密封后当天保存在冰箱中,并在两周内分析。分析前先进行蒸馏、乙基化、预富集等预处理后,用恒温气相色谱与原子荧光分析仪 Tekran2500 分析(TD-GC-AFS)^[16,17]。图 3 为 TD-GC-AFS 测定甲基汞的标准谱图与标准曲线。

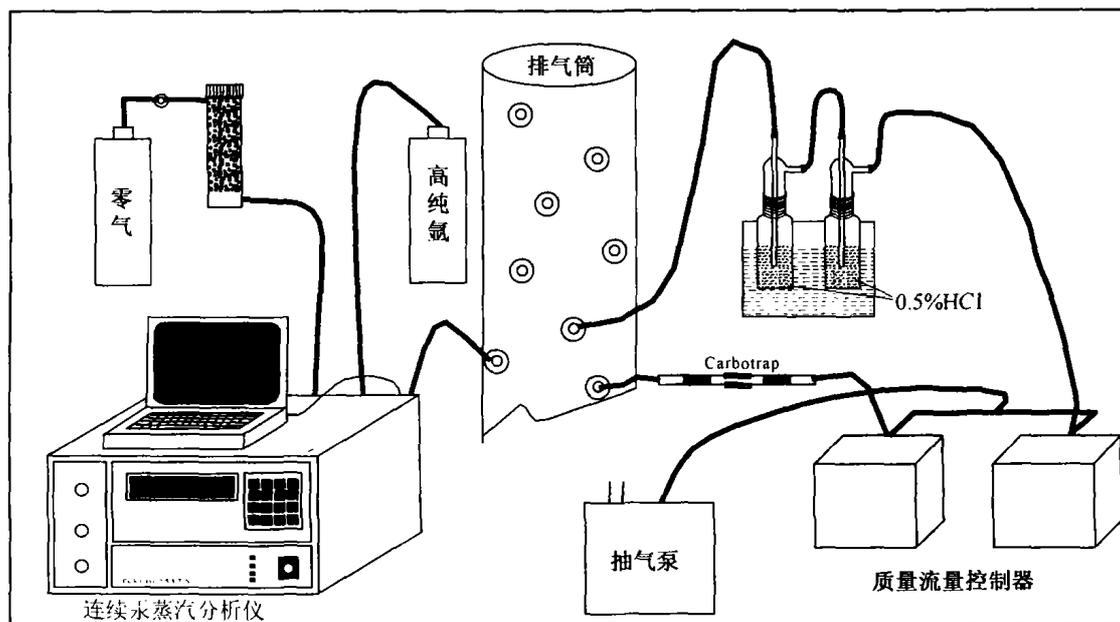


图 2 垃圾填埋场排气筒气体中不同形态汞的采样装置图

Fig. 2. Sampling device of mercury species in vent gas.

垃圾填埋场排气筒气体中二甲基汞的采集与分析:用两根 CarbotrapTM 串连吸收排气筒排放气体的二甲基汞^[8],采样流速为 0.3 L/min,采样时间不低于 2 h(图 2)。用 TD-GC-AFS 分析二甲基汞^[17],分析前需调节 Carbotrap 的热解温度为 450~500 °C,二甲基汞用出峰时间和峰保留时间确认^[18]。所得样品需当天分析。

2 结果与讨论

2.1 垃圾填埋场排气筒气体中的总汞

图 4 为垃圾填埋半年的排气筒气体中的总汞浓度及变化趋势。该排气筒基本连续观测 24 h(因发电机加汽油,间断两次),总汞浓度的平均值为 $665.52 \pm 291.25 \text{ ng/m}^3$ ($n=305$),并明显表现出白

天高、夜间低的日变化趋势。

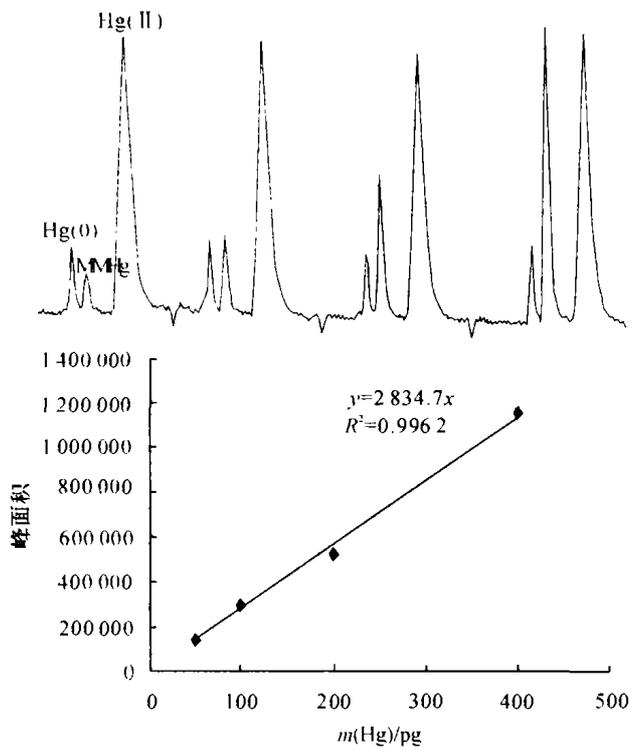


图3 TD-GC-AFS测定甲基汞的标准谱图与标准曲线
Fig. 3. The standard spectrum and curve of MMHg using the TD-GC-AFS analytical method.

图5为垃圾填埋一年和两年的排气筒气体中的总汞浓度。垃圾填埋一年的排气筒气体中总汞浓度的平均值为 $25.6 \pm 3.2 \text{ ng/m}^3$ ($n=13$)；垃圾填埋两年的排气筒气体中总汞浓度的平均值为 $14.5 \pm 1.8 \text{ ng/m}^3$ ($n=28$)。

该垃圾填埋场排气筒气体中的总汞浓度及变化范围与韩国汉城附近的 Nan-ji-du 垃圾填埋场(3.45

$\sim 2952 \text{ ng/m}^3$)^[12]、美国 Florida 州的 Palm Beach 垃圾填埋场($630 \pm 920 \text{ ng/m}^3$)和 Brevard county 垃圾填埋场($560 \pm 560 \text{ ng/m}^3$)^[13]基本相当。但 Lindberg 在 Florida 州的 Martin county 垃圾填埋场气体中检测出的总汞高达 $7190 \pm 330 \text{ ng/m}^3$ ^[8]，仅从浓度而言，与最大的人为汞释放源类型——燃煤烟气中的总汞浓度($1 \sim 10 \mu\text{g/m}^3$)^[4,5,18]处于一个数量级上，说明垃圾填埋场是大气的潜在释放源之一。总汞浓度变化较大可能与填埋垃圾的种类、填埋垃圾中的含汞物质分布不均、填埋时间长短及垃圾填埋的厚度等因素有关。

2.2 垃圾填埋场排气筒气体中的甲基汞

垃圾填埋场释放的甲基汞研究较少，Lindberg 2001年公开发表了一个数据(6 ng/m^3)^[8]，李华斌等^[10]2000年对一垃圾填埋场距地面1m的空气及排气筒气体中的甲基汞作了初步研究，但缺乏一定的代表性。表1为2003年11月20日至11月28日九天的垃圾填埋场排气筒气体中甲基汞的浓度。垃圾填埋半年的排气筒的MMHg浓度高于填埋两年的排气筒的MMHg浓度，垃圾填埋半年的排气筒气体中的MMHg浓度平均值为 $2.06 \pm 1.82 \text{ ng/m}^3$ ；垃圾填埋两年的排气筒气体中MMHg的平均值浓度为 $0.18 \pm 0.06 \text{ ng/m}^3$ 。填埋半年的排气筒的MMHg浓度与全球总汞背景值($1.5 \sim 2.0 \text{ ng/m}^3$)在一个数量级上，说明垃圾填埋场不仅是大气总汞的释放源之一，也是大气MMHg的释放源之一。

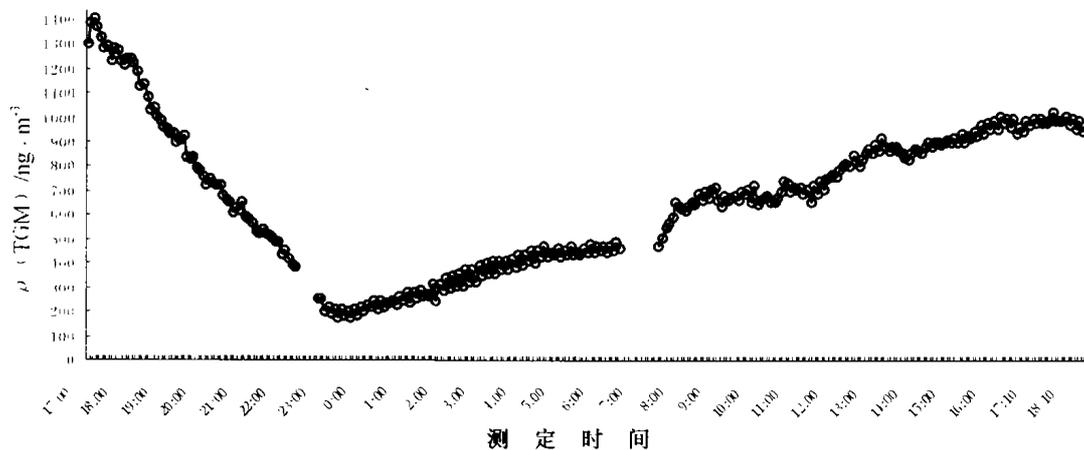


图4 垃圾填埋半年的排气筒气体中的总汞浓度及变化趋势

Fig. 4. The total concentration and variation trend of TGM in vent gas buried 6-months.

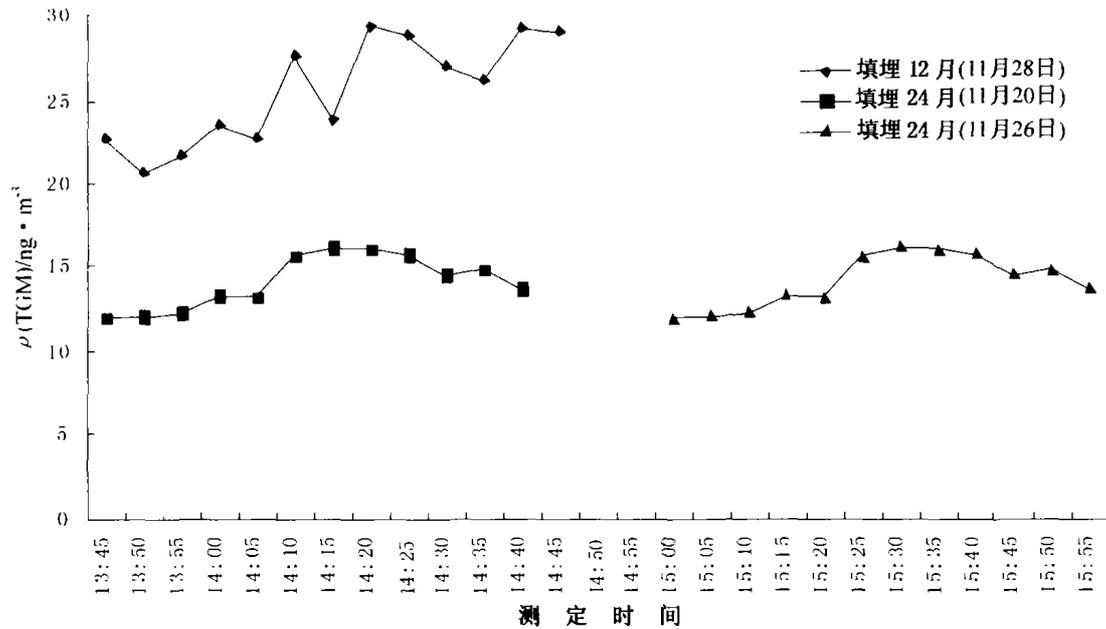


图 5 垃圾填埋一年和两年的排气筒气体中的总汞浓度

Fig. 5. The TGM concentrations in vent gas buried one year or two years.

表 1 垃圾填埋场排气筒气体中的甲基汞浓度

Table 1. The concentrations of MMHg in vent gas

样品号	垃圾填埋时间	采样时间	采样体积(m ³)	MMHg 浓度 (ng/m ³)	占总汞的比 例(%)
1	6 个月	11-20-11:28-13:15	0.0321	1.17	0.19
2	6 个月	11-20-13:40-15:40	0.036	6.37	1.04
3	6 个月	11-20-16:45-18:20	0.028 5	2.65	0.43
4	6 个月	11-21-07:33-09:36	0.036 9	1.25	0.20
5	6 个月	11-21-10:20-18:10	0.105	1.75	0.29
6	6 个月	11-21-18:38-23:38	0.18	0.84	0.14
7	6 个月	11-22-23:38-08:00	0.301 2	0.85	0.14
8	6 个月	11-22-08:13-19:36	0.408	1.02	0.17
9	6 个月	11-23-03:20-18:37	0.275 1	1.10	0.18
10	6 个月	11-23-21:10-24-11:35	0.259 5	1.05	0.17
11	6 个月	11-26-09:50-12:20	0.045	4.64	0.76
12	24 个月	11-26-16:02-27-09:45	0.318 9	0.21	1.68
13	24 个月	11-27-09:52-28-08:52	0.414	0.14	1.08

2.3 垃圾填埋场排气筒气体中的二甲基汞

图 6 为垃圾填埋场排气筒气体中的二甲基汞浓度及变化趋势。二甲基汞的平均浓度为 $9.45 \pm 5.18 \text{ ng/m}^3$, 占总汞的 1.5%, 高于贵阳市大气总汞浓度 (8.4 ng/m^3)^[20,21], 比全球总汞背景值高出几倍, 说明垃圾填埋场也是大气二甲基汞的释放源之一。

3 结论

(1) 城市生活垃圾填埋场填埋半年、填埋一年与填埋两年的垃圾填埋场排气筒气体中总汞浓度分别

为 $665.52 \pm 291.25 \text{ ng/m}^3$ ($n=305$)、 $25.6 \pm 3.2 \text{ ng/m}^3$ ($n=13$)、 $14.5 \pm 1.8 \text{ ng/m}^3$ ($n=28$); 填埋半年的排气筒气体中的总汞浓度表现出明显的白天高、夜间低的日变化趋势。

(2) 城市生活垃圾填埋后, 在微生物参与的强还原条件下, 产生并释放了毒性比原子态汞更强烈的单甲基汞和二甲基汞。填埋半年与填埋两年的垃圾填埋场排气筒气体中单甲基汞浓度分别为 $2.06 \pm 1.82 \text{ ng/m}^3$ ($n=11$)、 $0.18 \pm 0.06 \text{ ng/m}^3$ ($n=2$); 二甲基汞浓度为 $9.45 \pm 5.18 \text{ ng/m}^3$ ($n=12$)。

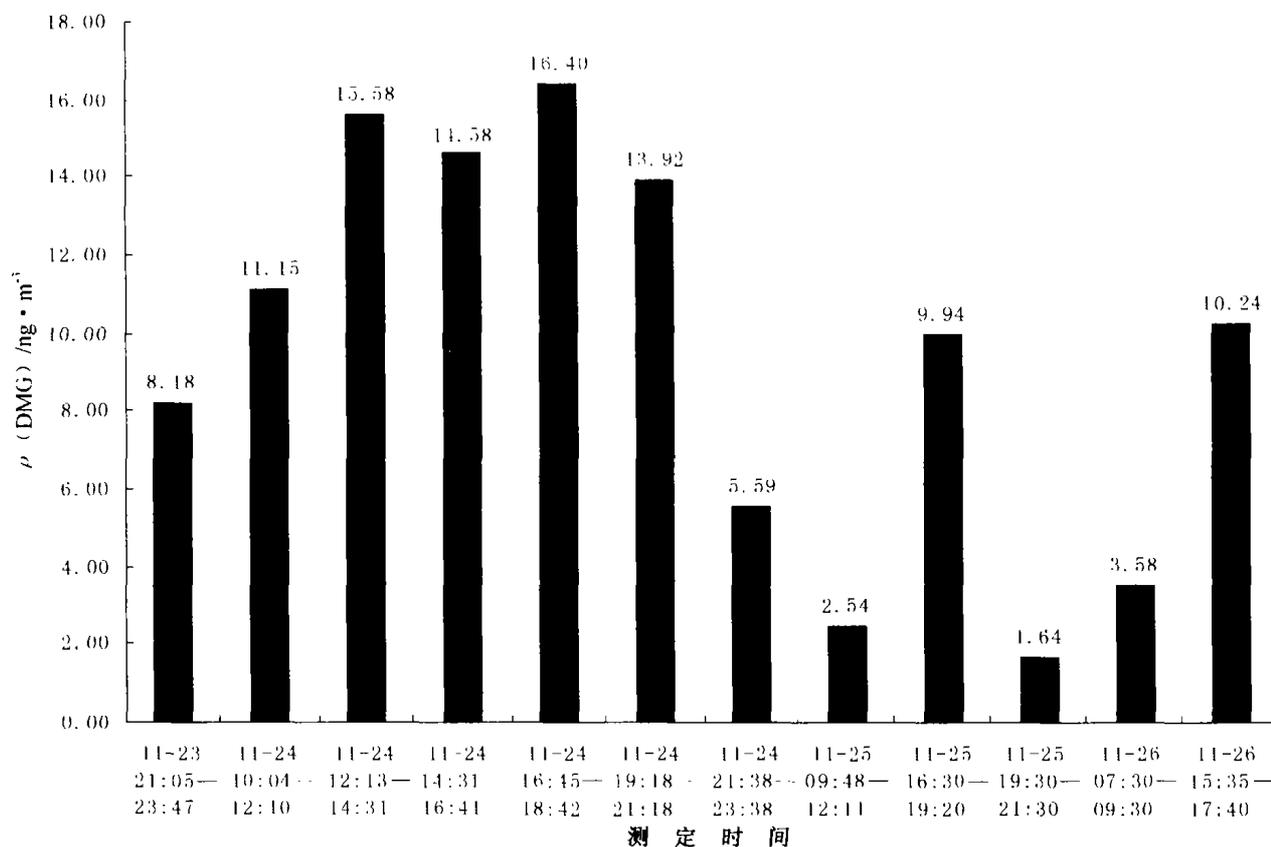


图6 垃圾填埋场排气筒气体中的二甲基汞浓度及变化趋势

Fig. 6. The total concentration and variation trend of DMHg in vent gas.

(3)上述结果初步说明垃圾填埋场不仅是大气甲基汞与二甲基汞的释放源之一,也是大气中毒性更强的单

参 考 文 献

- [1] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M. *et al.* Mercury in the Swedish environment: recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991,55: 23~32.
- [2] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998,32: 809~822.
- [3] Lin Yuhuan, Guo Mingxin, Gan Weiming. Mercury pollution from small gold mines in China[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997,97: 233~239.
- [4] S. Tang, Xinbin Feng, Lihai Shang, *et al.* Mercury speciation in the flue gas of a small-scale coal-fired boiler in Guiyang, PR China[J]. *Journal DE Physique IV (Proceedings)*, 2003,107:1 287~1 290.
- [5] 汤顺林,冯新斌,商立海,等.贵阳市小型燃煤锅炉烟气中汞的形态及释放[J].环境科学研究,2004,(2):
- [6] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Products containing mercury in municipal solid waste in the US[R]. USEPA Office of Solid Waste, 1992.
- [7] 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 and Waste Management Association*, 1999, 49: 174~185.
- [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: 4 011~4 015.
- [9] 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, 35:3 475~3 493.

- [10] Pirrone N, Keller G J, Nriagu J O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30:2 981~2 987
- [11] Compeau G C, Bartha R. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 1985, 50: 498~502.
- [12] 张翼飞. 我国城市已陷入垃圾包围中[N]. 经济参考报, 2000-12-05(4).
- [13] 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(哲学社会科学版), 2001, 26(1):83~87.
- [14] 蔡惟瑾. 我国城市生活垃圾污染与处理现状及其对策探讨[J]. 铁道劳动安全卫生与环保, 2001, 28(1):8~14.
- [15] Brosset C, Lord E. Methylmercury in ambient air. Method of determination and some measurement results[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 82:739~750.
- [16] Lee Y H, Wangberg I, Munthe J. Sampling and analysis of gas-phase methylmercury in ambient air[J]. *The science of total environment*, 2003, 304:107~113.
- [17] Liang L, Horvat M., Bloom N S. An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection[J]. *Talanta*, 1994, 41:371~379.
- [18] Prestbo E M, Bloom N S. Mercury speciation adsorption(MESA) methods for combustion flue gas: methodology, artifacts, intercomparison and atmospheric implications[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995: 80:363~371.
- [19] 李华斌, 王文华, 彭安. 甲基汞的大气-水-土壤界面交换通量[J]. 环境科学, 2000, 21(1):81~83.
- [20] Feng X, Tang S, Shang L, et al. Total gaseous mercury in the air of Guiyang, PR China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304: 61~72.
- [21] Feng X, Shang L, Wang S, et al. Temporal variation of Total gaseous mercury in the air of Guiyang, PR China[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2004 (in press)

PRIMARY STUDY OF MERCURY SPECIES IN GAS FROM URBAN DOMESTIC GARBAGE DISPOSAL SITE

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

Many types of anthropogenic mercury sources emitted to the atmospheric environment have been widely investigated, however, large uncertainties are still unknown with respect to the potential of certain sources like landfill, especially with mercury species released from garbage disposal site. In this study, we worked out a measurement programme for the concentrations of gaseous mercury species emitted from the vents of an urban waste disposal site in Guizhou Province, China, from Nov. 20 to 29, 2003. The average concentrations of TGM in 6-month vent gas, 12-month vent gas and 24-month vent gas, are $665.52 \pm 291.25 \text{ ng/m}^3$ ($n=305$), $25.6 \pm 3.2 \text{ ng/m}^3$ ($n=13$), $14.5 \pm 1.8 \text{ ng/m}^3$ ($n=28$), respectively. The average concentrations of MMHg in 6-month vent gas and 24-month vent gas are $2.06 \pm 1.82 \text{ ng/m}^3$ ($n=11$) and $0.18 \pm 0.06 \text{ ng/m}^3$ ($n=2$), respectively. The average concentrations of DMHg in vent gas are $9.45 \pm 5.18 \text{ ng/m}^3$ ($n=12$). The primary results indicated that the disposal site is not only a type of TGM source to the atmospheric environment, but also a type of toxic MMHg and DMHg sources to the atmospheric environment.

Key words: garbage disposal site; TGM; MMHg; DMHg