

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.05.011

利用畜禽废水中的氨氮驯化矿化垃圾 填料氧化填埋场的 CH_4

张后虎¹, 贾博^{1,2}, 张毅¹, 王伟¹, 王丹丹¹, 张维佳²

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042;

2. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏苏州 215011)

摘要:探讨通过利用畜禽废水中氨氮实现矿化垃圾中铵氧化菌的富集, 再利用其对 CH_4 同等氧化能力实现垃圾填埋场温室气体总量减排。研究表明: 矿化垃圾对畜禽污水中氨氮具备较强的硝化能力, 运行 120 d 内氨氮去除率高于 60%; 投加 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氨氮后的培养研究中, 120 h 驯化后矿化垃圾硝酸盐氮的生成量分别为原生矿化垃圾样品和粘土样品的 2.0 倍和 3.8 倍; 矿化垃圾和粘土样品中 CH_4 消耗和 CO_2 的净生成趋势可分别采用一级和零级动力学模型来表征 ($R^2 > 0.68$); 与氮转化趋势类似, 基于 CO_2 的净生成速率, 120 d 驯化后矿化垃圾的 CH_4 氧化能力比粘土样和原生矿化垃圾分别提高了 59.3% 和 10.6%。矿化垃圾经高氨氮畜禽养殖废水驯化可有望提高其对 CH_4 的氧化能力, 而污水中其他组分 (COD_{Cr} 、SS 及磷素等) 富集对 CH_4 氧化过程的影响还亟待进一步研究。

关键词: 甲烷氧化; 硝化能力; 矿化垃圾; 驯化; 变化趋势

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2013)05-0062-05

Effects of Livestock Wastewater $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ Incubation on Landfill CH_4 Oxidation by Mineralized Refuse Particle

Zhang Houhu¹, Jia Bo^{1,2}, Zhang Yi¹, Wang Wei¹, Wang Dandan¹, Zhang Weijia²

(1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, P. R. China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: Ammonia oxidizing bacteria was accumulated for landfill CH_4 oxidation in the mineralized refuse through livestock wastewater $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ incubation, which would minimize the total Greenhouse gas emission equivalent from MSW landfill. Mineralized refuse was firstly incubated by livestock wastewater $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ during the 120d operation. Mineralized refuse possessed the strong nitrification capacity with the removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ content over 60% during the 120 d operation. After 200 mg N kg^{-1} was inputted, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ content produced from the 120 d incubated mineralized refuse was 2.0-time and 3.8-time more than those of the original mineralized refuse and clay soil, respectively. CH_4 decrease and the net produce of CO_2 can be well fitted the one- and zero-order kinetics model during the 120 h incubation ($R^2 > 0.68$), respectively. Similar as nitrogen turnover, CH_4 oxidation capacity from the 120 d incubated mineralized refuse was 10.6% and 59.3% more than those of the original mineralized refuse and clay soil, respectively. Therefore, the mineralized refuse can be upgraded for the CH_4 oxidation through $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

收稿日期: 2013-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(41005090); 江苏省自然科学基金(BK2010100); 2010 年中央级公益性科研院所基本科研业务专项

作者简介: 张后虎(1977-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事固体废物处理与处置相关研究, (E-mail) xcab@sina.com。

content incubation from the livestock wastewater and the influence on CH₄ oxidation by other components (including COD_{Cr}, SS and phosphate) from wastewater should be further investigated.

Key words: CH₄ oxidation; nitrification capacity; mineralized refuse; incubation; variations tendency

全球变暖已成为世界关注的重大环境问题。《京都议定书》中急待减排的主要温室气体包括: CO₂、CH₄ 和 N₂O^[1-2]。目前,相关研究主要集中在农田、草地、湿地及林地等生态系统^[3-4],而对碳氮源丰富、转化更急剧的生活垃圾填埋场中 CH₄ 和 N₂O 的释放研究匮乏。仅有的文献表明,生活垃圾填埋场是 CH₄ 和 N₂O 的重大释放源^[5-7]。张后虎等以季为时间尺度对中国上海和杭州生活垃圾填埋场 3 种温室气体(CH₄、N₂O 和 CO₂)进行了全年同步监测,将结果统一换算成 CO₂ 释放当量后发现 CH₄ 释放量占主导,高达 95% 以上^[7-8]。为此,垃圾填埋场温室气体减排的关键在于控制 CH₄ 的释放量。填埋气体收集系统可有效降低填埋场内的 CH₄ 分压,使其释放推动力减小。除此之外,CH₄ 气体在经过填埋场终场覆盖层时在甲烷氧化菌的作用下被氧气氧化转化为 CO₂、水和生物质,从而减少甚至完全消除填埋场的甲烷释放^[9-11]。

除甲烷氧化菌外,Mandernack 等在填埋场覆土和蔡祖聪等在农田发现铵氧化菌同样具备氧化 CH₄ 的能力^[3,12-13]。在适宜的环境条件下,甲烷氧化细菌可氧化铵态氮,铵氧化细菌也可能氧化甲烷,从而可考虑借助富集铵氧化菌于填埋场覆盖材料氧化 CH₄,为削减填埋场的温室气体释放量提供了技术途径。矿化垃圾填料硝化能力强、铵氧化菌群落丰富^[14-16],应成为首选覆盖材料。Barlaz 等也尝试采用腐熟垃圾构建生物覆盖层(Biological active cover)来削减 CH₄ 的释放^[9],而中国鲜见涉及垃圾填埋场温室气体减排技术的相关研究,更未能涉及矿化垃圾经高氨氮废水驯化后,富集铵氧化菌对 CH₄ 氧化能力的衍生研究。

研究旨在利用高氨氮浓度的畜禽养殖废水培养矿化垃圾,通过富集铵氧化菌氧化 CH₄ 降低垃圾填埋场温室气体的总释放当量,为控制生活垃圾填埋场温室气体的释放研究低成本、高效率的减排技术。

1 材料与方法

1.1 矿化垃圾与粘土土样

供试原生矿化垃圾取自南京市生活垃圾填埋场,填埋龄为 10 a。场内填埋的生活垃圾主要成分为 60% 厨余、20% 塑料、15% 其他物质(竹木,纸张,织物和渣石等),日填埋量为 3 000~4 000 t/d。矿

化垃圾开挖后,去除玻璃、渣石等,过 200 目筛供使用。供试粘土样取自宜兴某农田(N: 31°29', E: 119°59'),其粒径分布为:粘粒 43.5%,壤粒 32.1% 和砂粒 24.4%。矿化垃圾和粘土样的基本理化性质列于表 1,样品理化特性测试方法见文献^[17]。

表 1 化垃圾与粘土样品基本理化特性比较(N₀=3)

理化性质	矿化垃圾	粘土
pH (CaCl ₂)	7.53 ± 0.15	6.75 ± 0.17
阳离子交换容量/(cmol · kg ⁻¹)	70.9 ± 1.91	51.6 ± 1.70
比表面积/(m ² · g ⁻¹)	4.62 ± 1.18	0.87 ± 0.52
有机质含量/%	11.20 ± 1.64	2.21 ± 0.48
NH ₄ ⁺ -N 含量/(mg · kg ⁻¹)	9.58 ± 0.13	12.78 ± 0.70
NO ₃ ⁻ -N 含量/(mg · kg ⁻¹)	53.21 ± 0.70	26.25 ± 0.03

1.2 氨氮驯化矿化垃圾

畜禽污水采自江苏宜兴周铁镇某养猪场,存栏 100 头/年左右,养猪场采用干湿分离的方法排出尿液和冲厕废水,水质指标如下:COD_{Cr}, 655 ± 184 mg · L⁻¹; NH₃-N, 168 ± 26 mg · L⁻¹; TN, 248 ± 60 mg · L⁻¹; TP, 18 ± 12 mg · L⁻¹; pH, 7.6 ± 0.2。采用滴滤的进水方式对矿化垃圾进行驯化,将矿化垃圾填料填充于玻璃钢装置中,尺寸为 30 cm × 40 cm × 20 cm (H × L × W)。每日按照序批式工艺状况(前期优化结果:进水—反应—出水—闲置/4—12—2—6 h)4 阶段运行^[16],矿化垃圾填充的体积为 20 L,按照固液比 1:20,水力负荷 0.40 m³ · m⁻² · d⁻¹ 的工况运行,运行时间为 2010 年 8 月—12 月,不间断运行共历时 5 个月后采集的矿化垃圾样品为:驯化后矿化垃圾。

1.3 氮转化实验

所有的培养实验均在容积 250 mL 的具塞血清瓶内批式进行,矿化垃圾(或粘土)样品经风干(25 °C 左右,3 d)、过 2.00 mm 筛后,精确称取 50 g 于瓶中。每种样品共设置 6 组进行培养,分别对应于投加(NH₄)₂SO₄ 溶液后的第 1 d 中第 0.5、2、12、24 h 以及 72 h 和 120 h,至规定时间取出样品同时测定土样受纳(NH₄)₂SO₄ 溶液后 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 含量,考察样品中微生物对氨氮氧化和硝酸盐氮生成的能力,投加的氮负荷为 200 mg · kg⁻¹ (基于矿化垃圾/粘土样干重,以下同)。加入矿化垃

圾(或粘土)和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液后,调节蒸馏水的量保持含水率为15%,换算成孔隙含水率约为47%(低于60%);此条件下,矿化垃圾(或粘土)内部处于有氧条件,氮转化主要以硝化过程为主^[8]。培养瓶先在恒温(25℃)摇床上振荡0.5h,使样品与液体混合均匀,再放入生化培养箱中25℃下避光培养,每组样品均设置2个平行样^[8]。

1.4 CH_4 氧化能力

精确称取100g风干矿化垃圾/粘土样品(过2.00mm筛)置于250mL的培养瓶内,再注入蒸馏水保持含水率15%。瓶内以橡胶塞密封后用注射器抽出25.0mL空气,然后注入纯 CH_4 气体25.0mL,使培养瓶内 CH_4 的体积初始浓度为10%左右。将培养瓶放在恒温(25±1℃)摇床上145rpm频率摇动30min,使土壤与所投加的液体和气体混合均匀,再放入生化培养箱中恒温(25±1℃)培养。除 CH_4 氧化之外,样品中微生物因呼吸作用释放 CO_2 ;故另设不注入 CH_4 的空白组,扣除呼吸作用释放的 CO_2 计

算净生产量,研究供试样品对 CH_4 的氧化能力。所有样品均设置3组平行,取均值作为最终数据。气体样品中 CH_4 和 CO_2 的浓度测定参考文献^[7-8]。为了考察矿化垃圾样品应用于工程现场对环境的适应性,设置我国华东地区填埋场覆盖土壤冬季低温(5℃)、春秋中温(15℃)和夏季高温(30℃)进行实验室培养试验^[7-8]。

2 结果与讨论

2.1 畜禽废水驯化矿化垃圾填料

传统的氮去除途径主要依赖于硝化反硝化,矿化垃圾颗粒中硝化菌群丰富,高达 1×10^5 个/ $\text{g}^{[14]}$ 。为此,畜禽废水滴滤矿化垃圾填料后,对水中氨氮去除率较高,保持在60%以上(图1(b));与氨氮的高去除率相对应,出水中硝酸盐氮的累积浓度高(图1(b))。相对进水而言,出水中硝酸盐氮平均值提高了十数倍不等。反硝化能力差主要源于矿化垃圾填充高度低(20cm),缺乏有效的厌氧环境^[16]。

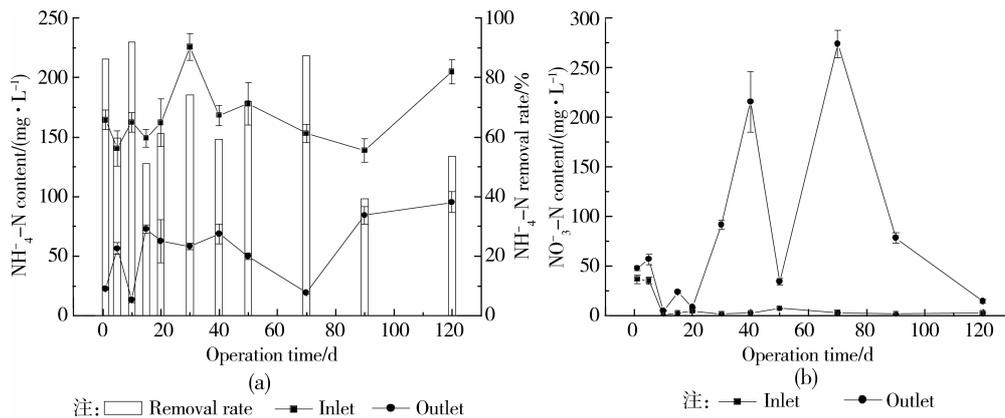


图1 畜禽废水氨氮驯化矿化垃圾填料

2.2 矿化垃圾填料中氮转化

当氨氮投加于矿化垃圾/粘土样品进行培养研究,均出现 NH_4^+-N 含量下降及 NO_3^--N 含量上升的现象(图2)。而驯化后矿化垃圾中氨氮和硝酸盐氮变化幅度最大,培养至第120h时, NH_4^+-N 含量低于 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 NO_3^--N 高于 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;粘土样投加氨氮溶液后, NH_4^+-N 和 NO_3^--N 转化强度远低于矿化垃圾样品,培养至第120h时,其 NO_3^--N 含量上升幅度低于 $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图2(c))。与原生矿化垃圾和粘土相比,驯化后矿化垃圾样品中 NO_3^--N 含量在120h上升幅度分别提高至2.0和3.8倍。

2.3 矿化垃圾填料氧化甲烷能力

注入 CH_4 后,矿化垃圾/粘土样品中 CH_4 消耗和 CO_2 的净生成趋势类似,可分别采用一级和零级

动力学模型来表征($R^2 > 0.68$,图3),其中空白组 CO_2 释放量比例小于1%。与氮转化速率相同,矿化垃圾 CH_4 氧化能力强于粘土, CO_2 的净生成速率为粘土的1.6倍左右,而120d驯化后矿化垃圾对 CH_4 的氧化能力较原生矿化垃圾提高了10.6%。

CH_4 和 NH_4^+ 的正四面体分子结构类似,分子量相近, CH_4 单氧化酶和铵单氧化酶结构极为相似,而且分别是 CH_4 氧化和铵氧化的关键因子, CH_4 氧化细菌和铵氧化细菌在底物利用、氧化酶等方面具有共性^[3,12]。本研究中,120d驯化后矿化垃圾相对原生矿化垃圾和土壤样品在氮和碳转化能力方面保持一致,同时,污水中 COD_{Cr} 、SS及磷素等其他组分富集对 CH_4 氧化过程的影响将在后续研究中进行表征,限于篇幅本文不作讨论。

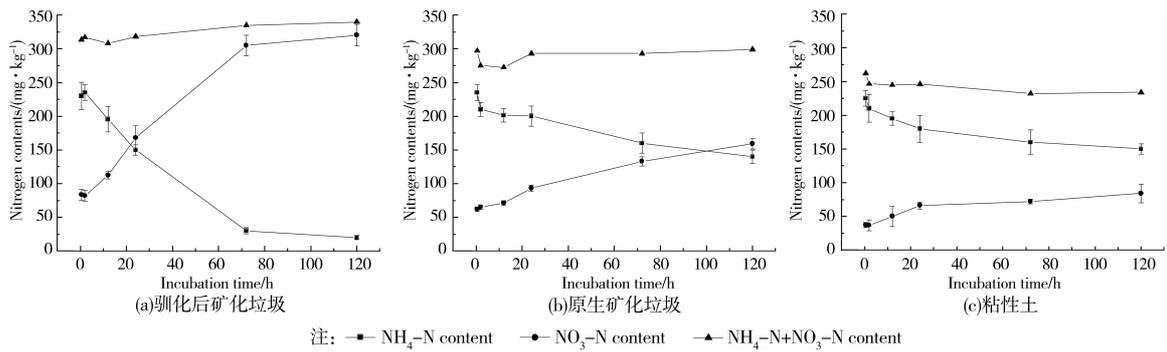


图 2 矿化垃圾投加氨氮溶液后氮转化趋势

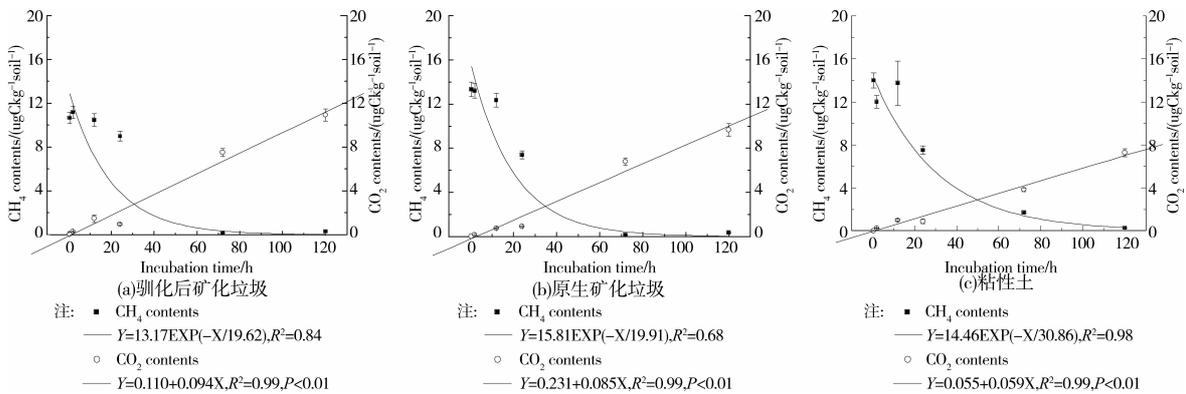


图 3 矿化垃圾驯化后对甲烷的氧化能力

2.4 温度

图 4 给出了粘土、原生和驯化后矿化垃圾样品在 3 种温度下对 CH₄ 的氧化能力比较,不难发现,3 种材料对 CH₄ 氧化与 CO₂ 的生产趋势与培养温度成正比关系,与相关文献研究成果吻合^[8]。其中 5℃ 培养条件下,120h 后仅 50% 的 CH₄ 被氧化削

减,而 CO₂ 的生产量低于 800 mg C · kg⁻¹。虽然 30℃ 培养条件下,原生矿化垃圾与驯化后矿化垃圾对 CO₂ 的生产趋势接近,但 12~72 h 内驯化后矿化垃圾的 CH₄ 削减量显著高于原生矿化垃圾。而在 15℃ 培养条件下,120 h 后驯化后矿化垃圾 CO₂ 的生产量比原生矿化垃圾高出 31%,为粘土样的 6.68 倍。

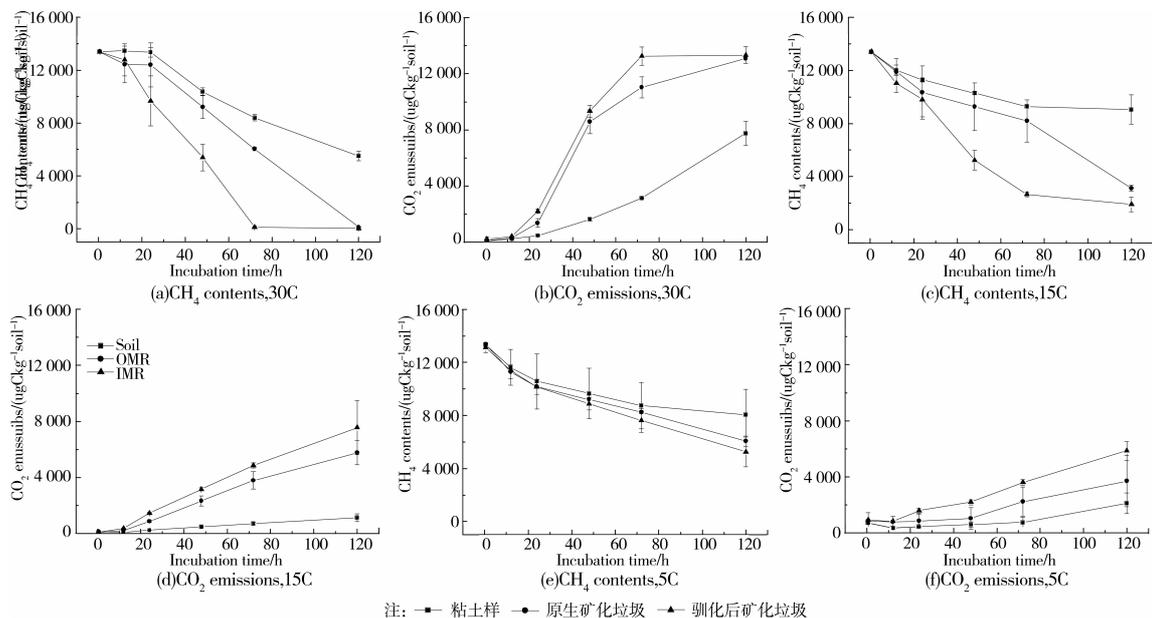


图 4 温度对矿化垃圾驯化氧化甲烷能力的影响

3 结 论

利用畜禽污水中高氨氮浓度这一基本特征,驯化矿化垃圾填料富集铵氧化菌,借助其对 CH_4 的同等氧化能力,削减垃圾填埋场温室气体释放总当量,为垃圾填埋场温室气体减排提供新的技术途径和矿化垃圾填料处理污水后实现再次利用,初步探索研究结论如下:

1) 矿化垃圾对畜禽污水中氨氮具备较强的硝化能力,120 h 培养研究中,硝酸盐氮的生成能力为原生矿化垃圾样品和粘土样品的 2~4 倍左右。

2) 矿化垃圾和粘土样品中 CH_4 消耗和 CO_2 的净生成趋势可分别采用一级和零级动力学模型来表征;与氮转化趋势类似,矿化垃圾 CH_4 氧化能力强于粘土样品,120 d 驯化后矿化垃圾 CO_2 的净生成速率为粘土样的 1.6 倍左右,较原生矿化垃圾提高了 10.6%。不同温度培养条件研究结果表明,驯化后矿化垃圾样品对温度变化适应能力显著强于土壤和原生矿化垃圾。其中,中温 15 °C 培养条件下,120 h 后驯化后矿化垃圾 CO_2 的生产量比原生矿化垃圾高出 31%,为粘土样的 6.68 倍。

3) 矿化垃圾经高氨氮废水(畜禽养殖、焦化废水和垃圾渗滤液等)驯化富集铵氧化菌可有望提高其对 CH_4 的氧化能力。

参考文献:

- [1] IPCC. Climate Change 2001: The scientific basis. contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on the climate change; Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, Noguer M, van der Linden P J, Dai X, Maskell K, Johnson C A, Eds. [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [2] Parry M L, Canziani O F, Palutikof J P, 等. 技术摘要. 气候变化 2007: 影响、适应和脆弱性[R]. 政府间气候变化专门委员会第四次评估报告第二工作组的报告, 剑桥: 剑桥大学出版社, 2007.
- [3] 贾仲君, 蔡祖聪. 稻田甲烷氧化与铵氧化关系研究进展[J]. 农村生态环境, 2003, 19(4): 40-44. Jia Z J, Cai Z C. Methane consumption in relation to ammonia oxidation in paddy soils [J]. Rural Eco-environment, 2003, 19(4): 40-44.
- [4] 周存宇, 张德强, 王跃思, 等. 鼎湖山针阔叶混交林地表温室气体排放的日变化[J]. 生态学报, 2004, 24(8), 1738-1741. Zhou C Y, Zhang D Q, Wang Y S, et al. Diurnal variations of fluxes of the greenhouse gases from a coniferous and broad-leaved mixed forest soil in Dinghushan [J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(8), 1738-1741.
- [5] Rinne J, Pihlatie M, Lohila A, et al. Nitrous oxide emissions from a municipal landfill [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(20): 7790-7793.
- [6] Rjesson B G, Svensson B H. Nitrous oxide emission from landfill cover soils in Sweden [J]. Tellus, 1997, 49B: 357-363.
- [7] Zhang H H, He P J, Shao L M. Methane emissions from MSW landfills with sandy cover soils under leachate recirculation and subsurface irrigation [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42 (22): 5579-5588.
- [8] Zhang H H, He P J, Shao L M. N_2O emissions at municipal solid waste landfills: effect of CH_4 emissions and cover soil [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43: 2623-2631.
- [9] Barlaz M A, Green R B, Chanton J P, et al. Evaluation of a biological active cover for mitigation of landfill gas emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 4891-4899.
- [10] Abichou T, Chanton J, Powelson D, et al. Methane flux and oxidation at two types of intermediate landfill covers [J]. Waste Management, 2006, 26: 1305-1312.
- [11] Boeckx P, Cleemput O V, Villaralvo I. Methane emission from a landfill and the methane oxidizing capacity of its covering soil [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1996, 28(10/11): 1397-1405.
- [12] Mandernack K W, Kinney C A, Coleman D, et al. The biogeochemical controls of N_2O production and emission in landfill cover soils: the role of methanotrophs in the nitrogen cycle [J]. Environmental Microbiology, 2000, 2(3): 298-309.
- [13] 蔡祖聪, Mosi A R. 土壤水分状况对 CH_4 氧化, N_2O 和 CO_2 排放的影响[J]. 土壤, 1999, 31(6): 289-294. Cai Z C, Mosi A R. Effect of soil moisture content on CH_4 oxidation, N_2O and CO_2 emissions [J]. Soil, 1999, 31(6), 289-294.
- [14] Zhao Y, Li H, Wu J, et al. Treatment of leachate by aged refuse-based biofilter [J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128 (7): 662-668.
- [15] Zhao Y C, Lou Z Y, Guo Y L, et al. Treatment of sewage using an aged-refuse-based bioreactor [J]. Journal of Environmental Management, 2007, 82: 32-38.
- [16] 田静思, 张后虎, 张毅敏, 等. 矿化垃圾湿地处理畜禽养殖废水的研究[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27, (2): 95-99. Tian J S, Zhang H H, Zhang Y M, et al. Treatment of livestock wastewater using wetland of mineralized refuse [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2011, 27, (2): 95-99.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 62-141.