

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0515

不同填埋龄垃圾甲烷和恶臭物质产生潜势

李 东,刘彦廷,郭含文,陆文静,王洪涛* (清华大学环境学院,北京 100084)

摘要: 针对甲烷和恶臭物质产生潜势与垃圾填埋龄的关系,利用全自动甲烷潜能测试系统进行厌氧发酵实验,监测累积产甲烷量和速率,使用气相色谱/质谱联用仪分析恶臭物质种类和浓度.结果表明:填埋龄较短的垃圾产气量高于填埋龄较长的垃圾,填埋龄 3a 的垃圾产气量最大,单位质量垃圾甲烷累计产生量为 29.81mL/g,填埋龄 7a 的垃圾产气量最小,为 6.16mL/g,填埋龄 3a 的垃圾产甲烷速率最大,最高值达 112.3mL/d;共检出 40 种恶臭物质,芳香族和脂肪烃种类最多、浓度最高,芳香族、卤代烃和含硫化物浓度比例随垃圾填埋龄增加而增加;脂肪烃浓度比例随垃圾填埋龄增加而减小.

关键词: 甲烷; 恶臭物质; 填埋龄; 产生潜势

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)12-4576-05

Study on the generation potential of methane and odorous compounds from the MSW with different landfill age. LI Dong, LIU Yan-ting, GUO Han-wen, LU Wen-jing, WANG Hong-tao* (School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2018,38(12): 4576~4580

Abstract: In view of the relationship between the production of methane and odorous compounds with the landfill age of municipal solid waste (MSW), the anaerobic fermentation experiment was performed by using an automatic methane potential test system to monitor the cumulative methane yield and production rate, and the GC/MS was used to analyze the odorous compounds. The results showed that the yield of methane produced by the MSW with a shorter landfill age was higher. The MSW with the landfill age of 3 years had the highest gas production, with the methane cumulative yield of 29.81mL/g, and the MSW with the landfill age of 7 years was the lowest, which was 6.16mL/g. The MSW with landfill age of 3 years had the highest methane production rate, with the highest value of 112.3mL/d. Aromatic compounds and aliphatic hydrocarbons dominated the 40 species of odorous compounds detected, with the most species and highest concentration. The concentration ratio of aromatic, halogenated hydrocarbon and sulfur compound increased with the landfill age; the concentration ratio of aliphatic hydrocarbon decreased as the landfill age increased.

Key words: methane; odorous compounds; landfill age; generation potential

填埋场恶臭污染对人体健康和感官刺激产生直接负面影响^[1],恶臭污染控制与科学管理已成为新常态下我国环境保护工作的重点和难点问题^[2-4].不同填埋龄垃圾其降解特性存在差异^[5],反硝化性能也不同,填埋龄短的垃圾其脱氮能力更强^[6].有学者对垃圾不同处理模式碳减排潜力分析发现包含厌氧发酵的组合处理模式减排潜力最大^[7].NaCl 含量^[8]、pH 值^[9]、TS 含量等因素对垃圾厌氧发酵过程有明显影响,较低的总固体浓度有助于缩短厌氧发酵周期,较高浓度可提高产甲烷效率^[10].已有现场研究^[11]主要集中在填埋场固相和液相介质,而对流动性更强的气相污染关注甚少.填埋场释放的 CH₄ 是重要的温室效应贡献物质,有学者研究分析了填埋场 CH₄ 和 N₂O 释放通量变化规律^[12].研究发现,环境温度、垃圾填埋龄和填埋量对甲烷及恶臭物质的产生与释放有明显影响^[13].有研究对巴西 Recife 垃圾填埋场有机废弃物厌氧消化过程中的甲烷产生情况进行了分析和评估^[14],但是缺乏甲烷和恶臭物

质微量气体之间关系的探讨.关于不同填埋龄生活垃圾甲烷和恶臭物质产生潜势这一研究内容对于填埋场臭气控制、温室气体减排的理论研究和科学管理具有重要意义.

针对甲烷和恶臭物质产生潜势与垃圾填埋龄之间的内在规律问题,本文现场打井采集填埋场不同年份填埋的生活垃圾,利用全自动甲烷潜能测试系统进行厌氧发酵实验,监测其产甲烷量和速率,同时利用便携式气相色谱/质谱联用仪解析其发酵气体微量组分的种类和浓度,揭示不同填埋龄生活垃圾的甲烷和恶臭物质产生潜势与组成特征.

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料与物料配比

实验用垃圾原料取自广东省佛山市高明区苗

收稿日期: 2018-05-11

基金项目: 环境保护部公益性科研专项(201509055)

* 责任作者, 教授, htwang@mail.tsinghua.edu.cn

村白石坳生活垃圾填埋场的真实垃圾,该填埋场于 2005 年 10 月投入运行.生活垃圾样品于填埋场现场采集,通过在垃圾填埋堆体表面垂直向下打井,获得不同填埋深度的垃圾,根据填埋时间与填埋深度的关系确定相应的填埋龄,具体垃圾填埋龄和样品编号如表 1 所示.厌氧发酵实验编号与该样品编号相同,所有实验根据垃圾填埋龄分组平行进行.

表 1 垃圾样品填埋深度和填埋龄列表

Table 1 Landfill depth and landfill age of MSW sample

样品编号	填埋深度(m)	填埋龄(a)
7-1	16	7
7-2	16	7
7-3	16	7
6-1	8	6
6-2	8	6
5-1	2	5
5-2	2	5
3-1	18	3
3-2	18	3
2-1	8	2
2-2	8	2
1-1	2	1
1-2	2	1
0-1	—	空白
0-2	—	空白

为提高实验系统中的微生物反应活性,加快发酵启动和物料降解速率,向每组实验系统中添加一定比例的经过培养和分离的厌氧消化活性污泥,其挥发性固体(VS)含量较低(0.45%),约为原始活性污泥的 1/10.生活垃圾样品和接种污泥的总固体(TS)和 VS 含量如表 2 所示.设定每组实验的物料配比如下:垃圾样品 50g,活性污泥 100g,去离子水 300g.

表 2 垃圾样品和接种污泥 TS & VS 列表

Table 2 TS & VS of MSW sample and inoculant sludge

填埋龄(a)	TS(%)	VS(%)干基	VS(%)湿基
1	61.70	45.88	28.30
2	52.31	46.56	24.36
3	32.77	49.55	16.24
5	56.28	29.48	16.59
6	44.39	37.58	16.68
7	44.69	16.68	7.45
接种污泥	0.99	45.80	0.45

1.2 接种污泥微生物分离与培养

1.2.1 分离培养目的 为减小活性污泥中含有的

化学物质对污泥接种填埋场生活垃圾反应系统恶臭物质产生的影响,从活性污泥中分离、培养、富集微生物,加快发酵反应启动.

1.2.2 实验材料 主要药品包括蛋白胨、酵母膏、乙酸钠、盐酸半胱氨酸、氨三乙酸、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、生物素、叶酸、核黄素、烟酸、D-泛酸钙、维生素 B12、对氨基苯甲酸等,药品纯度为 AR 级.主要仪器包括厌氧管(15mL)、厌氧瓶(50mL、100mL)、容量瓶(若干规格)、定量注射器(1mL、5mL、10mL、500mL)、培养基分液器、灭菌过滤器(0.2 μm 滤膜)等.厌氧消化反应器活性污泥取自清华大学昌平污泥厌氧消化中试基地.

1.2.3 培养方法与步骤 培养基配方、维生素溶液组分、微量元素溶液组分构成参考已有文献成果^[15-17].

培养基配制与灭菌保存.称取各种药品溶解之后进行分装,装好培养基之后将高纯氮气管小心取出,并盖好瓶盖密封备用.维生素溶液、微量元素溶液、基础培养基母液灭菌保存备用.取厌氧消化反应器活性污泥 100mL 于装有 900mL 培养基的试剂瓶中,静置 2h,使活性污泥中的大部分微生物转移至液相中.从上述液相中取 100mL 于装有 900mL 培养基的棕色厌氧瓶中,35~37.5℃恒温培养 48~72h.

1.3 实验仪器与检测方法

厌氧发酵实验采用全自动甲烷潜力测试系统 (AMPTS II, Version 1.7, January 2014, Bioprocess Control Sweden AB)进行.使用 500mL 发酵瓶模拟厌氧反应器,将四分法采样并充分混合后的填埋场生活垃圾利用破碎机破碎至粒径约为 1~3mm,将 50g 该固体样品、100g 活性污泥溶液、300g 去离子水装入发酵瓶.随后向瓶内通入高纯氮气,吹扫 2min,驱除残留氧气.连接组装 AMPTS II 实验系统,加热并保持水浴温度维持在 37.5℃,实验开始并记录相关数据.

AMPTS II 实验系统可自动记录各实验瓶产甲烷速率以及产气量.发酵实验持续时间 60d,各实验瓶每天用注射器采集 1mL 气体样品,以高纯氮气稀释至 500mL,使用 HAPSITE ER 便携式气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)(INFICON, USA)对各样品进行

恶臭物质组分和浓度分析。

HAPSITE ER 便携式气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)的工作条件如下:

起始条件:膜片温度、毛细管柱温度、探头温度、阀门烘箱温度分别为 60、60、40、70℃。

注入条件:每次开始进样时,首先需要进行 1min 的管路吹扫;进样体积 100mL;预解析时间 8s,解析时间 30s;前吹扫 5min,后吹扫 10min。

色谱条件:DB-1ms 色谱柱(60m×0.32mm×1.0μm),升温程序设置为:初始柱温 60℃保持 7min 后,以 20℃/min 的速率升温至 150℃,然后以 10℃/min 的速率升温至 180℃,并保持 30s。载气为高纯氮气,压力设置为 0.4~0.5Mpa 之间。

质谱条件:扫描质量范围为 45~300m/z,扫描频率为 1.02s/scan,电离电压为 70eV^[18-19]。

1.4 质量保证与质量控制(QA&QC)

实验样品为取自填埋场的真实生活垃圾,利用两次四分法取样并混匀混合破碎,保证样品成份基本一致;装入相同质量的固体样品、活性污泥与去离子水,保证各发酵瓶的初始含固率和初始微生物条件一致;每个填埋龄垃圾样品均设置平行实验,同时设置两组空白对照实验。

1.5 数据处理与分析

数据处理与分析采用 OriginPro8.5 软件进行,对各发酵瓶产甲烷速率以及产甲烷量进行统计分析;对 GC/MS 分析得到的各恶臭物质组分浓度进行处理,分析各类化合物的平均浓度百分比以及恶臭物质总浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同填埋龄垃圾产甲烷量与产甲烷速率

2.1.1 不同填埋龄生活垃圾产甲烷量 不同实验样品的甲烷产生量如图 1 所示。

从图 1 可以看出,各实验样品累计产甲烷曲线基本符合产气规律,发酵初期由于微生物需要一个适应期(5d 左右),甲烷产生量较小;随后,甲烷产生量快速增长,慢慢进入稳定产甲烷阶段;实验进行至 30d 左右,甲烷产生速率逐渐减小。

不同填埋龄垃圾的甲烷累积产生量如图 2 所示。从图中可以看出,各平行实验组的实验结果保持了较好的一致性。

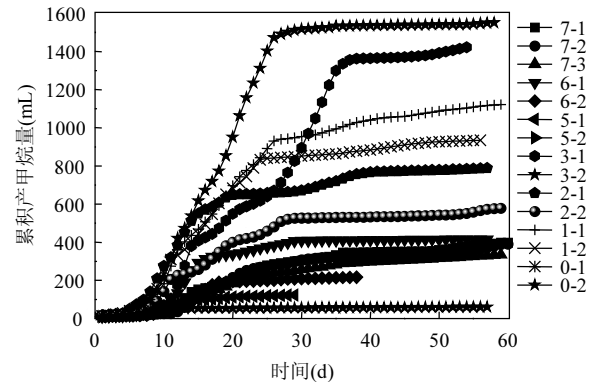


图 1 各实验样品甲烷累积产生量曲线
Fig.1 Methane cumulative yield of each sample

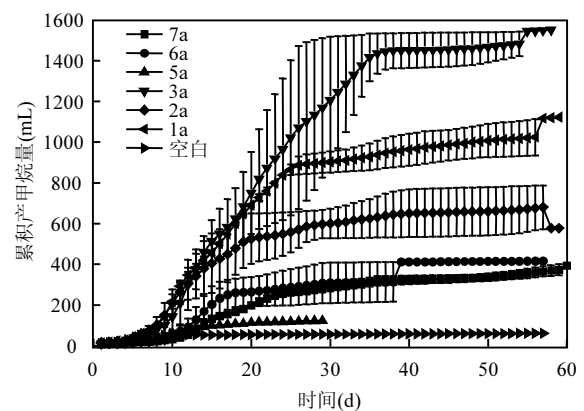


图 2 不同填埋龄垃圾甲烷累积产生量曲线
Fig.2 Methane cumulative yield of the MSW with different landfill age

从图 2 可以看出,不同填埋龄垃圾甲烷产生量具有明显的差异,产气量最大的为填埋龄 3a 的垃圾,其单位质量垃圾甲烷累计产生量为 29.81mL/g,产气量最小的为填埋龄 7a 的垃圾,其甲烷累计产生量为 6.16mL/g,二者相差 4.8 倍以上(均已扣除空白对照产气量)。从图 2 还可以看出,填埋龄较短(<3a)的垃圾,其产气量明显高于填埋龄较长(≥5a)的垃圾。这是由于填埋龄较短的垃圾,其可生物降解的组分含量明显高于填埋龄较长的垃圾。进一步观察,还可以发现以下规律,甲烷产生量并不随填埋龄的增加而单调减少,这说明填埋龄不是影响产气量的唯一参数。其他因素,如填埋深度、垃圾组分等,对产气量也会产生影响。

2.1.2 不同填埋龄生活垃圾产甲烷速率 不同填埋龄生活垃圾的甲烷产生速率如图 3 和图 4 所示。

图 3 和图 4 显示了各填埋龄平行实验组产甲烷速率的变化。从图中可以看出,不同填埋龄的垃圾其

产甲烷速率具有明显的差异;同一填埋龄样品在不同阶段,其产甲烷速率也存在较大差异.这是因为产甲烷菌对环境条件的变化非常敏感,通常要求 pH 值在 6.8~7.4 之间,氧化还原电位控制在-330mV 以下,温度介于 35~38℃ 或 50~65℃ 之间.随着实验的进行,厌氧发酵将处于不同的阶段,其代谢产物会明显地影响发酵体系的 pH 值和氧化还原电位,从而影响产甲烷速率.填埋龄 3a 的垃圾产甲烷速率最大,最高值达 112.3mL/d,其次为填埋龄 1a 和 2a 的垃圾.填埋龄较短($\leq 3a$)的垃圾,其产甲烷速率明显高于填埋龄较长($\geq 5a$)的垃圾.

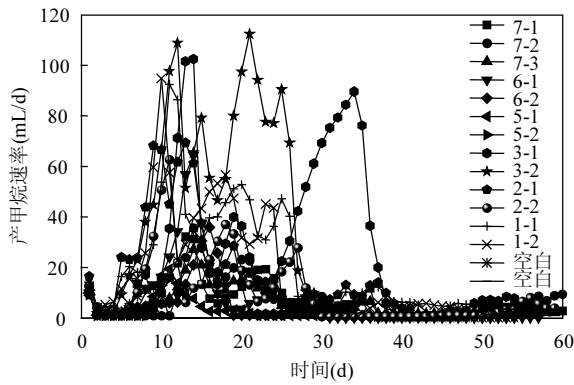


图 3 各实验样品产甲烷速率曲线

Fig.3 Methane production rate of each sample

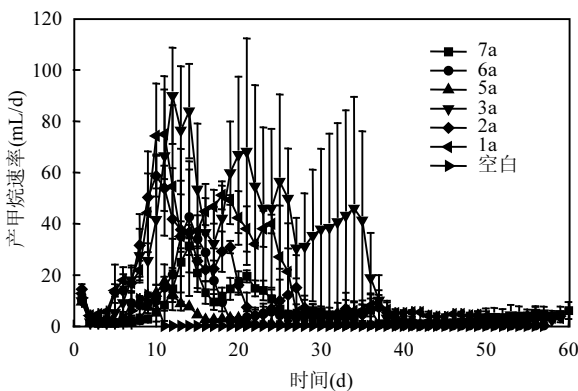


图 4 不同填埋龄垃圾产甲烷速率曲线

Fig.4 Methane production rate of the MSW with different landfill age

2.2 不同填埋龄垃圾恶臭物质产生特征

2.2.1 恶臭物质组分与浓度 实验过程中采集分析了 480 个有效样品,共检测出 6 大类 40 种恶臭物质,包括芳香族 16 种,脂肪烃 11 种,卤代烃 7 种,萜烯 3 种,含硫化物 2 种,含氧化合物 1 种.由此可知,芳香族和脂肪烃为种类最丰富的恶臭物质.各类化合

物的平均浓度百分比如图 5 所示.

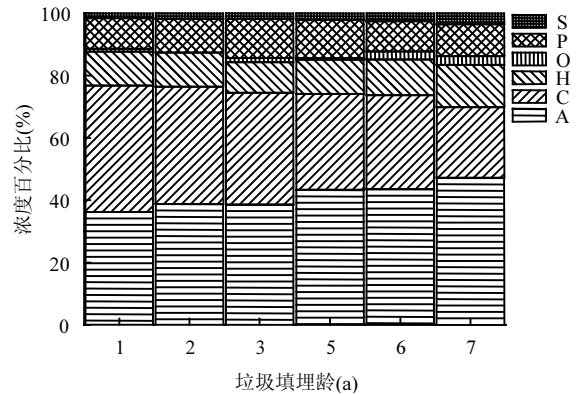


图 5 不同填埋龄垃圾恶臭物质浓度比例分布图

Fig.5 Odorous compounds concentration ratio of the MSW with different landfill age

A、C、H、O、P 和 S 分别表示芳香族、脂肪烃、卤代烃、含氧化合物、萜烯和含硫化物

从图 5 可以看出,芳香族和脂肪烃在恶臭物质中占主导地位,二者合计占总浓度 70%以上,其次为卤代烃和萜烯,含氧化合物和含硫化物所占的比例很小.从图 5 还可以发现,芳香族和含硫化物的浓度比例随着垃圾填埋龄的增加而增加;卤代烃的浓度比例除个别填埋龄(3a)之外,也随着垃圾填埋龄的增加而增加;相反,脂肪烃的浓度比例随着垃圾填埋龄的增加而减小;萜烯和含氧化合物的浓度比例随填埋龄的变化规律不明显.

2.2.2 恶臭物质浓度随时间的变化规律 不同填埋龄生活垃圾的恶臭物质总浓度随时间的变化情况如图 6 所示.

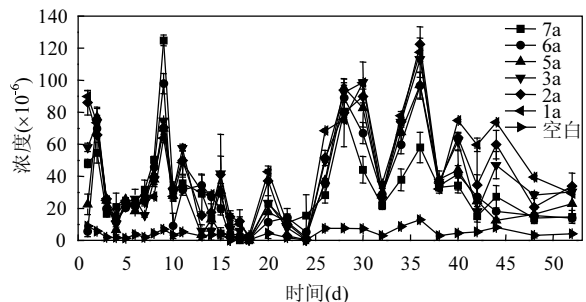


图 6 不同填埋龄垃圾恶臭物质总浓度随时间变化曲线

Fig.6 Temporal variation in total concentration of odorous compounds from the MSW with different landfill age

从图 6 可以看出,不同填埋龄垃圾的恶臭物质总浓度随时间发生明显变化,浓度最大值为 124.87±

3.31×10^{-6} ,各填埋龄垃圾样品的恶臭物质总浓度明显高于空白实验组,恶臭物质总浓度与垃圾填埋龄的相关性不明显.与图 4 进行对比分析可以发现如下规律,甲烷产生量和产甲烷速率明显受垃圾填埋龄影响,恶臭物质总浓度受垃圾填埋龄影响不明显,主要受反应时间影响;当产甲烷速率增大时,恶臭物质总浓度随之减小,这说明恶臭物质总浓度并不随甲烷浓度的增大而增大.这是由于在密闭系统中,甲烷含量远高于这些痕量化合物,大量的甲烷产生会导致系统中恶臭物质总浓度减小.

3 结论

3.1 填埋龄较短的垃圾产气量高于填埋龄较长的垃圾,产气量最大为填埋龄 3a 的垃圾,其单位质量垃圾甲烷累计产生量为 29.81mL/g,产气量最小为填埋龄 7a 的垃圾,其甲烷累计产生量为 6.16mL/g,二者相差 4.8 倍以上.

3.2 填埋龄 3a 的垃圾产甲烷速率最大,最高值达 112.3mL/d,其次为填埋龄 1a 和 2a 的垃圾.填埋龄较短的垃圾,其产甲烷速率明显高于填埋龄较长的垃圾.

3.3 芳香族和脂肪烃在恶臭物质中占主导地位,芳香族、卤代烃和含硫化合物的浓度比例随着垃圾填埋龄的增加而增加;烃类化合物的浓度比例随着垃圾填埋龄的增加而减小.

参考文献:

- [1] 胡 斌,丁 颖,吴伟祥,等.垃圾填埋场恶臭污染与控制研究进展 [J]. 应用生态学报, 2010,21(3):785-790.
- [2] 张 晶.典型生活垃圾填埋场恶臭污染特征研究 [D]. 北京:清华大学, 2012.
- [3] 赵 岩,陆文静,王洪涛,等.城市固体废物处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(7):1804-1810.
- [4] 胡 斌.垃圾填埋场恶臭污染解析与控制技术研究 [D]. 杭州:浙江大学,

大学, 2010.

- [5] 吴松维,吴伟祥,陈英旭.不同填埋龄垃圾降解特性研究 [J]. 科技通报, 2012,28(5):187-191.
- [6] Chen Y X, Wu S W, Wu W X, et al. Denitrification capacity of bioreactors filled with refuse at different landfill ages [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,172(1):159-165.
- [7] 陈海滨,刘金涛,钟 辉,等.厨余垃圾不同处理模式碳减排潜力分析 [J]. 中国环境科学, 2013,33(11):2102-2106.
- [8] 王 权,宫常修,蒋建国,等.NaCl 对餐厨垃圾厌氧发酵产 VFA 浓度及组分的影响 [J]. 中国环境科学, 2014,34(12):3127-3132.
- [9] 张玉静,蒋建国,王佳明.pH 值对餐厨垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸的影响 [J]. 中国环境科学, 2013,33(4):680-684.
- [10] 郭燕锋,李 东,孙永明,等.梧州市生活垃圾高固体厌氧发酵产甲烷 [J]. 中国环境科学, 2011,31(3):412-416.
- [11] 黄友福,许心雅,范良鑫,等.填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究 [J]. 环境科学, 2014,35(7):2816-2821.
- [12] 聂发辉,周永希,张后虎,等.生活垃圾填埋场 CH_4 及 N_2O 释放规律及影响因素研究 [J]. 环境科学学报, 2017,37(5):1808-1813.
- [13] 李 琳,丁文杰,薛 松,等.城市垃圾填埋场覆膜内的甲烷及恶臭物质特征研究 [J]. 环境工程, 2016,10:128-132.
- [14] SCHIRMER W N, JUCÁ J F T, SCHULER A R P, et al. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) landfill: evaluation in refuse of different ages [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, São Paulo, 2014,31(2):373-384.
- [15] 赵一章.产甲烷细菌及研究方法 [M]. 成都:成都科技大学出版社, 1997:182-199.
- [16] 邓功成,王 彬,苏小二,等.严格厌氧微生物甲烷古菌分离纯化实验的改进 [J]. 科学大众(科学教育), 2014,4:170-172.
- [17] 王 彬,邓功成,苏小二.厌氧消化器中甲烷古菌的分离与纯化 [J]. 黔南民族师范学院学报, 2014,34(5):112-116.
- [18] 徐 锋,钱晓曙,孙志刚.便携式 GC/MS 热脱附法直接测定环境空气中挥发性有机物 [J]. 环境监测管理与技术, 2010,22(2):48-50,54.
- [19] 段振茵.生活垃圾填埋场作业面恶臭物质释放特征及源解析研究 [D]. 北京:清华大学, 2014.

致谢: 本研究的现场采样工作得到广东省佛山市高明区苗村白石坳生活垃圾填埋场领导和工人的大力支持和帮助,在此表示衷心感谢.

作者简介: 李 东(1986-),男,云南玉溪人,博士后,主要从事固体废物控制与资源化研究.发表论文 10 余篇.