## 不同生物覆盖层厚度对甲烷氧化的影响研究\*

杨文静<sup>1</sup> 董世魁<sup>1#</sup> 张相锋<sup>1</sup> 朱 *磊*<sup>1</sup> 陆文静<sup>2</sup> 王洪涛<sup>2</sup> (1. 北京师范大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100875; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 利用和强化垃圾填埋场生物覆盖层的甲烷氧化能力是控制垃圾填埋场温室气体排放的一种经济和有效的手段。以陶粒和堆肥复合基质生物覆盖层为研究对象,采用实验室模拟柱试验方法对不同厚度(30~80~cm)生物覆盖层的甲烷氧化行为进行为期4个月的研究。试验结果表明,不同厚度生物覆盖层的甲烷氧化速率以30~cm厚度最佳;生物覆盖层氧气的空间分布与柱中甲烷氧化活动有显著的交互影响;以碳同位素 $(\delta^{13}C)$ 测得80~cm生物覆盖层中甲烷的氧化率为41.73%。

关键词 生物覆盖层 甲烷氧化速率 覆盖层厚度 同位素测定

Effect of bio-cover thicknesses on methane oxidation in landfill YANG Wenjing<sup>1</sup>, DONG Shikui<sup>1</sup>, ZHANG Xiang-feng<sup>1</sup>, ZHULei<sup>1</sup>, LUWenjing<sup>2</sup>, WANG Hongtao<sup>2</sup>. (1. State Key Joint Laboratory of Environment Stimulation and Pollution Control, School of Environmental, Beijing Normal University, Beijing 100875; 2. Department of Environmental Science & Technology, T sing hua University, Beijing 100084)

Abstract: Methane oxidation in bio-cover of landfill was an economic and effective measure for greenhouse emission control. In this paper, simulated column experiments were conducted to investigate the effect of bio-cover thickness on methane oxidation behavior. 6 simulated columns were filled with 30, 40, 50, 60, 70, 80 cm of compost-ceramsite matrix, the methane oxidation rate and oxidation efficiency during 4 months of experiment period were monitored. The results showed that 30 cm was an optimal thickness for methane oxidation, there had significant mutual influence between space distribution of oxygen and methane oxidation, and the methane oxidation rate of 41.73% was obtained by carbon isotope ( $\delta^{13}$ C) detection.

Keywords: bio-cover; methane oxidation speed; thickness; stable isotope

甲烷是一种重要的温室气体, 其全球变暖潜势 (GWP) 是  $CO_2$  的 21 倍。垃圾填埋场是最大的甲烷释 放源, 每年排放  $9 \times 10^{12} \sim 70 \times 10^{12}$  g 甲烷, 约占全球排放总量的 1.5% (质量分数, 下同)  $\sim 15.0\%$  [1.2]。随着全世界就温室气体减排基本达成共识, 甲烷生物氧化作为一种潜在的垃圾填埋场甲烷低成本减排技术开始引起学者的兴趣[3]。前期研究工作表明, 陶粒与堆肥的复合基质具有高有机质含量、大持水力、多孔性、丰富微生物等特点, 拥有较强的甲烷氧化能力[1]。

影响陶粒与堆肥复合基质甲烷氧化的内外因素很多,其中生物覆盖层厚度是关系到甲烷氧化效率和投资效益的关键因素。然而,现有研究多集中于外部环境和覆盖层理化性质对甲烷氧化的影响研究。因此,开展不同生物覆盖层厚度对甲烷氧化的影响研究。可以为确定经济、有效的堆肥覆盖

层用量提供理论依据。

甲烷氧化率是反映垃圾填埋场覆盖层甲烷减排效率的主要指标,其测定结果的准确性直接影响覆盖层基质材料的选择。目前,稳定性碳同位素法是测定土壤甲烷氧化率的主要方式之一<sup>[7]</sup>。稳定性碳同位素法是利用稳定性碳同位素(δ<sup>13</sup>C)对碳的生物地球化学循环的研究,具有灵敏度高、可在自然条件下测定甲烷的氧化率、无破坏性等优点<sup>[8]</sup>,在垃圾填埋场甲烷氧化率的测定方面具有较好的应用前景。但是,应用稳定性碳同位素法研究垃圾填埋场甲烷氧化的工作还鲜见报道。

因此, 笔者在实验室条件下利用模拟柱, 结合稳定性碳同位素法, 比较分析 30、40、50、60、70、80 cm等 6 种生物覆盖层厚度的甲烷氧化效果, 以此确定陶粒与堆肥复合基质的生物覆盖层厚度, 为垃圾填埋场覆盖层的经济, 高效运营提供科学依据。

第一作者: 杨文静, 女, 1981年生, 博士研究生, 主要从事水土地球化学研究。#通讯作者。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(No. 50808017); 国家"863 计划"项目(No. 2007A A 06Z350)。

<sup>•©&</sup>lt;sup>20</sup>994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 试验所用基质的主要理化性状

Table 1 The main physicochemical properties of test matrix

编号	厚度/ cm	基质类型	容重/(kg·m <sup>-3</sup> )	鲜质量/ kg	含水率/%	有机质1)/%	pН
1#	30	陶粒+ 堆肥(1:1)	310. 92	5. 06	40	19. 09	7. 99
2#	40	陶粒+ 堆肥(1:1)	310. 92	6. 76	40	19. 09	7. 99
3#	50	陶粒+ 堆肥(1:1)	310. 92	8. 45	40	19.09	7. 99
4#	60	陶粒+ 堆肥(1:1)	310. 92	10. 14	40	19. 09	7. 99
5#	70	陶粒+ 堆肥(1:1)	310. 92	11.83	40	19.09	7. 99
6#	80	陶粒+ 堆肥(1:1)	310. 92	13. 52	40	19. 09	7. 99

注:1)以质量分数计。

## 1 材料与方法

## 1.1 基质材料

供试材料为陶粒+ 堆肥(体积比为 1: 1)复合有机质,共设 30,40,50,60,70,80 cm 等 6 个厚度梯度,其主要理化性状见表 1。

## 1.2 试验装置

试验装置为有机玻璃模拟柱,柱高 100 cm,直径为 19.7 cm,柱体底部有 10 cm 砾石透气承托层,其内按表 1 填充生物覆盖层基质材料。柱体底部设有甲烷进气口,顶部设有空气进气口和排气口,以模拟垃圾填埋场甲烷排放条件(见图 1)。甲烷自高压气瓶经稳压阀、针阀、加湿瓶和流量计,从柱体底部经过砾石层进入模拟柱。空气自空压机经稳压阀、加湿瓶和流量计,从柱体顶部进入。沿柱体自下而上每间隔 10 cm 设有气体取样口,共 10 个。

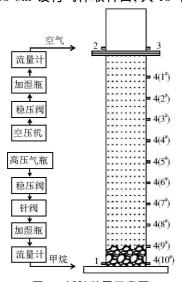


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental device 1—甲烷进气口; 2—空气进气口; 3—排气口; 4—气体取样口

## 1.3 气体分析

在气体取样口, 先用 5 mL 针筒抽出滞留气体 (每次约 5 mL), 然后取气体样品 1 mL 测定  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$ 的体积分数。测定仪器为  $GG_9A$  气相色谱仪(日本岛津公司), 测量前用标准气体进行标定。气相色谱工作条件为: 进样口温度 120 °C, 柱炉温度

70 ℃, 检测器温度 140 ℃, 载气为氢气, 流量为 40 mL/min。 各气体组分的最低检测限分别为: O<sup>2</sup> 0.2%(体积分数, 下同), CH<sub>4</sub> 0.1%, CO<sub>2</sub> 0.1%。

### 1.4 稳定碳同位素测定

采集的气体样品在已建好的痕量甲烷碳同位素真空制样系统上制备成同位素样本,用 MAT-251 质谱仪测定甲烷的 $\delta^{13}C$ ,每个样品测定 3 个重复,试验误差小于  $0.5\%^{19}$ 。

气体样品采集: 在系统运行第 120 天, 选生物覆盖层厚度为 80 cm 模拟柱的  $1^{t}$  、 $9^{t}$  取样口, 采集气体样品  $0.1 \sim 0.5$  mL。

$$\delta^{13}C(\%)$$
 依据式(1) 进行计算 $[10]$ 。

$$\delta^{13} C = 100\% \times (R_{sa} - R_{st}) / R_{st}$$
 (1)

式中:  $R_{sa}$  为待测样品中 C 元素的重轻同位素丰度之比,  $^{13}C_{sa}$  /  $^{12}C_{sa}$  ;  $R_{st}$  为国际通用碳同位素分析标准物的重轻同位素丰度之比,  $^{13}C_{st}$  /  $^{12}C_{st}$  。

#### 2 结果与分析

## 2.1 不同生物覆盖层厚度对甲烷氧化速率随时间 变化的影响

整个试验周期内各模拟柱甲烷氧化速率随时间 的变化趋势见图 2。由图 2 可知,在试验周期内,各 模拟柱的甲烷氧化速率随时间总体呈上升趋势。根 据甲烷流量,可以将甲烷氧化曲线分为3个区域: I 区(生物覆盖层厚度为30、40、50、60 cm, 是第0~64 天; 生物覆盖层厚度为 70、80 cm, 是第 0~ 33 天) 的 甲烷流量为 2 mL/min, 基质氧化甲烷的速率约从 2.00 mol/(m<sup>2</sup> · d) 上升到 4.47(30 cm)、4.27(40 cm) \ 4.81(50 cm) \ 4.74(60 cm) \ 4.73(70 cm) \ 4.62 (80 cm) mol/(m<sup>2</sup> · d),均无显著性差异(P> 0.05), 在此流量区域供试基质能够完全氧化外源甲烷,表明 此种基质的甲烷氧化能力还未达到最高值: II区(生物 覆盖层厚度为 30、40、50、60 cm, 是第 65~ 113 天; 生 物覆盖层厚度为 70、80 cm, 是第 34~ 113 天)的甲烷 流量从 2 mL/min提高至 4 mL/min,基质氧化甲烷的 速率渐渐升高到8.87(30 cm)、8.40(40 cm)、7.06  $(50 \,\mathrm{cm})$ , 9. 65  $(60 \,\mathrm{cm})$ , 6. 48  $(70 \,\mathrm{cm})$ , 9. 20  $(80 \,\mathrm{cm})$ 

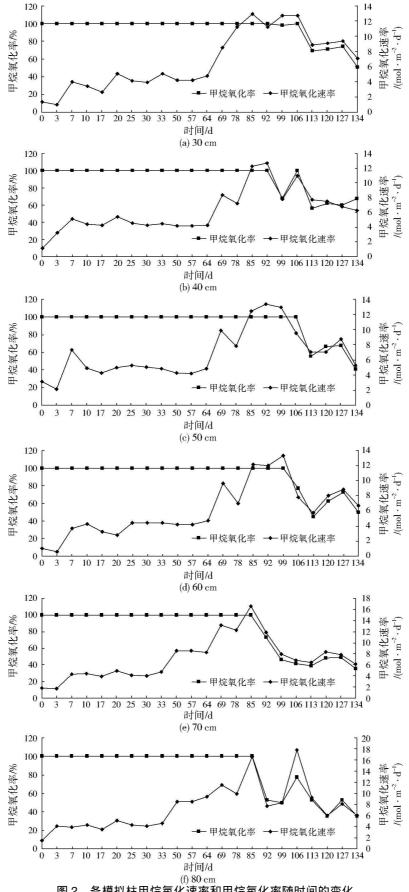


图 2 各模拟柱甲烷氧化速率和甲烷氧化率随时间的变化 Fig. 2 Effect of bio-cover thickness on methane oxidation rate

不同生物覆盖层厚度对甲烷氧化率随时间变

6 种不同厚度的生物覆盖层甲烷氧化率随时间

的变化趋势见图 2。在甲烷流量为 6 m L/ min的情

况下, 6 种不同厚度的生物覆盖层的甲烷氧化率保

好氧性甲烷氧化菌氧化甲烷的活性下降。

mol/(m<sup>2</sup> • d), 亦均无显著性差异(P> 0.05), 而且 此流量区域供试基质的甲烷氧化能力仍有一定上升 空间; III区(第114~134天)的甲烷流量提高到6 mL/min,基质氧化甲烷的速率渐渐下降到 7.10(30 cm), 6. 31 (40 cm), 5. 26 (50 cm), 6. 70 (60 cm), 6.10(70 cm)、5.99(80 cm) mol/(m<sup>2</sup> · d), 这可能 是由于此甲烷负荷下供试基质中局部区域缺氧,使

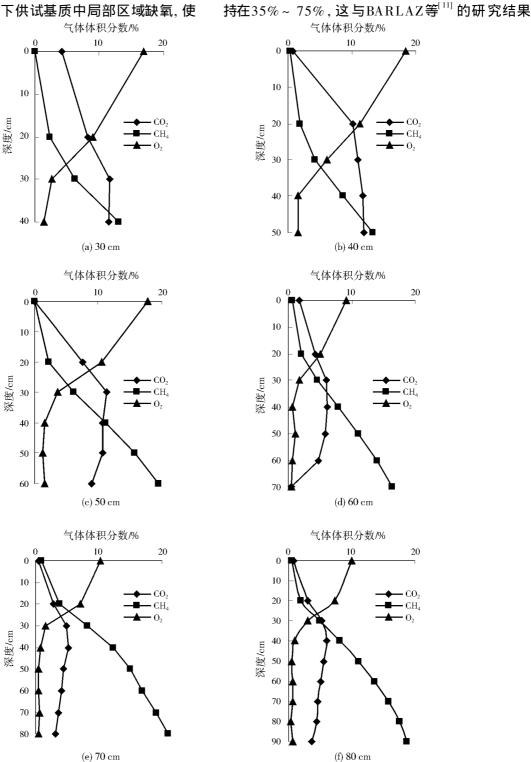


图 3 各模拟柱内的不同气体组分随深度的分布 Vertical distribution of gas component in different simulated column

(e) 70 cm

相符。随着外源甲烷负荷的提高,甲烷氧化率开始下降。其中,30 cm 厚的生物覆盖层的甲烷氧化率与其他厚度的生物覆盖层无明显差异(P > 0.05)。 PERDIK EA 等也发现,在进气负荷为 9.4 g/( $m^3 \cdot h$ )时,用  $0 \sim 10\%$  (质量分数)的木屑与堆肥混合而成的含水率为 52%、厚度为 30 cm 的有机覆盖层可以长期达到 100% 的甲烷氧化率。因此,从经济生态耦合效益看,30 cm 的生物覆盖层较为合理。

# 2.3 不同生物覆盖层厚度模拟柱沿柱体高度的气体组分分布

在甲烷氧化阶段, 各模拟柱内的不同气体组分随深度的分布情况见图 3。由图 3 可以看出, 生物覆盖层内  $O_2$ 的空间分布与柱中甲烷氧化活动有显著的交互影响, 最大有氧深度为 40~cm (多数时间内 40~cm 深处的  $O_2$ 浓度就已接近 0 (体积分数,下同)。这表明空气可以通过扩散作用进入模拟柱内, 但  $O_2$ 浓度随着深度的增加而减少, 在  $40~80~cm~O_2$ 浓度很低, 为厌氧区或兼氧区(  $O_2$  浓度在 1% 左右)。这与 GEBERT 等[12] 得出的气相中  $O_2$  浓度低于 1.7%~2.6% 时, 没有甲烷氧化发生的研究结论相吻合。

甲烷氧化菌作为一种严格的好氧菌,只有在 02 存在的条件下才能以甲烷作为唯一的碳源和能源进 行代谢活动[13]。本研究所用复合基质有机质含量 高、通气性好、在有外源甲烷供应的条件下,其生态 环境有利于甲烷氧化菌的生存、增殖和维持,使甲烷 氧化菌的氧化活性易于被激活。在此复合基质 30 ~ 40 cm 深度形成了一个非常活跃的甲烷氧化菌种 群, 快速地吸收 O2限制其渗透到底部基质。 CO2 浓 度自下向上逐渐减少,在30~40 cm 深度基本维持 在较高水平, 而在深度为 30~40 cm 以上开始下降。 这可能是由以下2个原因造成的:一方面, CO2较甲 烷、O2密度大,容易向下堆积;另一方面,CO2在空气 中的扩散系数(22 ℃时为 1.61×10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s)比甲烷 在空气中的扩散系数(22 °C时为 2.12×10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s) 要低,在气体对流相对较缓的模拟柱底部,CO2的扩 散速度低于甲烷。

## 2.4 生物覆盖层甲烷氧化碳同位素分析

由表 2 可知, 进气口甲烷的 $\delta^{13}$  C为 - 3.8045%, 出气口甲烷的 $\delta^{13}$  C为 - 2.2168%, 2 个采气口气体样品稳定同位素之差为 - 1.5877%, 因此可以认为是由于生物覆盖层的甲烷氧化活动造成 $\delta^{13}$  C偏正,表明本研究所选的  $80~\mathrm{cm}$  生物覆盖层复合基质具有

甲烷氧化能力, 其氧化率为 41.73%。

## 表 2 不同气体样品的 δ<sup>13</sup> C

Table 2  $\delta^{13}$ C values of different gas samples

样品	δ13C/ %	误差/ %	氧化率/%
进气口CH4	- 3.8045	0.4	
出气口СН4	- 2.2168	0.3	41.73

## 3 结论

- (1) 30 cm 为本试验确定的最佳生物覆盖层厚度; 生物覆盖层内  $O_2$ 的空间分布与柱中甲烷氧化活动有显著的交互影响; 以碳同位素测得 80 cm 生物覆盖层中甲烷的氧化率为 41.73%。
- (2) 稳定性同位素法是准确反映甲烷氧化的一项先进技术,但由于技术设备和其他一些因素的限制,迄今为止稳定性同位素法在甲烷减排研究中的应用还极其有限。应结合我国国情,将稳定性碳同位素法应用到我国垃圾填埋场甲烷研究中,填补该方法在我国垃圾填埋场甲烷氧化研究的空白,推动我国该领域研究由描述性的通量观测向过程机制的探索方向深入发展。

## 参考文献:

- [1] DE VISSCHER A, THOMAS D, BOECKX P, et al. M ethane oxidation in simulated landfill cover soil environments[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(11): 1854-1859.
- [2] SCHEUTZ C, MOBAEK H, KJELDSEN P. Attenuation of methane and volatile organic compounds in landfill soil covers [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(1):61-71.
- [3] BACHM NN A, BEARD V L, MCCARTY P L. Comparison of fix ed film reactors with a modified sludge blanket reactor [J]. Pollution Technology Review, 1983 (10): 384-402.
- [4] 张相锋. 垃圾填埋场覆盖层的甲烷氧化[J]. 中国沼气, 2006, 24 (3): 24-26.
- [5] 丁维新, 蔡祖聪. 温度对甲烷产生和氧化的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(4): 604-608.
- [6] BENDER M, CONRAD R. Kinetics of CH<sub>4</sub> oxidation in oxic soils exposed to ambientair or high CH<sub>4</sub> mixing ratios [J]. FEMS Microbiol. Ecol., 1992, 101(4): 261-269.
- [7] 张广斌, 马静, 徐华, 等. 稳定性碳 同位素方法在稻田 甲烷研究中的应用[J]. 土壤学报, 2009, 46(7): 676-683.
- [8] 马静, 徐华, 蔡祖聪. 稻田甲烷氧化研究方法进展[J]. 土壤, 2007, 39(2): 153-156.
- [9] 李金华,曹景蓉,洪业汤,等.贵州水稻田甲烷释放通量及碳同位素组成研究[J].地球化学,1995,24(增):98-104.
- [10] 郑永飞,陈江峰.稳定同位素地球化学[M].北京:科学出版 社,2000.
- [11] BARLAZ M A, GREEN R B, CHANTON J P, et al. Evaluation of a biologically active cover for mitigation of landfill gas emissions[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (18): 4891-4899.
- [12] GEBERT J, GROENGROEFT A. Passive landfill gas emission-Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidizing biofilters[J]. Waste Management, 2006, 26(3): 245-251.
- [13] 梁战备, 史奕, 跃进. 甲烷氧化菌研究进展[J]. 生态学杂志, 2004, 23(2): 33-38.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2010-02-20)