

受控堆肥条件下材料需氧生物分解能力试验方法的研究

北京工商大学材料科学与工程系
国家塑料制品质量监督检验中心, 100037
翁云宣, 李字义, 刘万蝉, 杨惠娣

摘要

依据 ISO 14855:1999《受控堆肥化条件下材料最终需氧生物分解能力——采用测定释放的二氧化碳的方法》,对淀粉(St)、聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二醇丁二酸/己二酸酯(PBSA)、聚羟基丁烯酸戊酸酯(PHBV)、聚乙烯醇(PVA)、纸(Pa)、聚乙烯(PE) 8种材料进行了受控堆肥化条件下生物分解能力的测定。试验结果表明,用此方法来评价材料的堆肥能力或生物分解能力是可行的,且相同条件下,各种试样的生物分解能力大小的顺序为 St > PCL > PLA > PHBV > PBSA > PVA > Pa。

关键词:堆肥,生物分解,需氧生物分解

Abstract: According to ISO 14855:1999 known as 'Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions—Method by analysis of evolved carbon dioxide', the biodegradability of sample such as Starch(St), polylactide(PLA), Polycaprolactone(PCL), poly-(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)(PHBV), Polybutylenesuccinate/adipate (PBSA), polyvinyl alcohol(PVA), polyethylene(PE), Paper(Pa) has been tested in controlled composting conditions. The result of testing showed, the method is feasible and the order of biodegradability of sample is St > PCL > PLA > PHBV > PBSA > PVA > Pa.

Key words: composting biodegradable biodegradability

0. 前言

随着塑料使用量的增加,回收和处理已变成一个热点。但塑料要完全回收是困难的,另外,一些难回收的塑料如渔具、农业用覆盖物和水溶性的聚合物等,常常从封闭的垃圾处理循环系统中泄漏到环境中去。采用可生物分解材料是解决这类环境问题的有效途径之一。

近些年来,堆肥已被认为是处理和回收利用固体垃圾中包括可分解塑料等有机物质的有效措施之一。在一些国家,已建立并使用堆肥设施。可堆肥的有机物质包括花园里的绿色垃圾和家庭生活废弃物,如厨房垃圾,同时也包括了在纸张和可生物分解塑料基础上发展起来的包装材料及它们的产品。在欧洲一些国家,针对包装材料及其废弃物,采取堆肥化处理的方法。所以测定上述材料可能的生物分解能力和获得在自然环境中它们生物分解能力的指标很重要。

本文从微生物学中酶分解的角度,将在塑料加工行业中“生物降解”一词改用“生物分解”,并在此希望得到同行的回应,提出意见。

1. 实验原理

在实验室利用稳定、腐熟的培养土在模拟加速需氧堆肥条件下,测定试样最终需氧生物分解能力。实验使用的培养土从城市固体废弃物中有机物的堆肥中获取。

试样与培养土混合,置于静态堆肥容器中,在规定的温度、氧浓度和湿度下混合物进行强烈的需氧堆肥。试验周期不超过6个月。

在试样的需氧生物分解过程中,最终生物分解的产物有二氧化碳、水、矿化无机盐及新的生物质。在试验中连续监测、定期测量产生的二氧化碳,并累计产生的二氧化碳量。试样在试验中实际产生的二氧化碳量与该材料可以产生的二氧化碳的理论量之比即为生物分解百分率。

2. 实验

2.1 实验条件

依据标准：ISO 14855-1999

试验温度：58

2.2 实验材料

2.2.1 试样

表1 试验中所用试样资料

Tab.1 Data of testing Samples

样品名称	形态	结构式	试样/g	试样有机碳含量/g	二氧化碳理论释放量/g
聚丁二醇丁二酸酯 / 己二酸 (PBSA)	粉料		100	56.4	206.8
聚己内酯 (PCL)	粒料		100	62.7	222.9
聚乳酸 (PLA)	粒料		100	49.5	181.5
聚羟基丁烯酸戊酸酯 (PHBV)	粉料		100	55.8	204.6
聚乙烯醇 (PVA)	粉料		100	46	168.7
淀粉 (St)	粉料		100	44.4	162.8
纸 (Pa)	粉料		100	44.4	163.0
聚乙烯 (PE)	粒料		100.0	85.7	314.3

2.2.2 培养土的准备

从正常运行的城市垃圾需氧堆肥场采集充分曝气的堆肥用作培养土。试验前用 0.5 cm 到 1.0 cm 的筛子将堆肥进行筛选，去除玻璃、石块、金属件等大块惰性物质。然后测定堆肥的总干固体含量和挥发固体含量。

试验培养土技术指标见表 2。

表 2 试验培养土技术指标

Tab.2 technology data of testing inoculum

培养土-1	北京南宫堆肥厂，堆肥肥龄 2 个月		
堆肥/g	600	堆肥碳氮比	23
总干固体/g	530.3	挥发性固体/g	158.5
培养土-2	北京南宫堆肥厂，堆肥肥龄 4 个月		
堆肥/g	600	堆肥碳氮比	17
总干固体/g	540.6	挥发性固体/g	79.5

3. 计算与结果的表示

3.1 生物分解百分率的计算

每个测量期间用方程式 (1) 根据累计放出的二氧化碳的量，计算试样生物分解百分率 D_t (%)：

$$D_t = \{ (CO_2)_T - (CO_2)_B \} / ThCO_2 \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中

$(CO_2)_T$ — 每个含有试验混合物的堆肥容器累计放出的二氧化碳量, 单位g/容器;

$(CO_2)_B$ — 空白容器累计放出的二氧化碳量平均值, 单位g/容器;

$ThCO_2$ — 试样产生的二氧化碳理论释放量, 单位g/容器。

3.2 结果表示

将每一个堆肥容器放出的累计二氧化碳释放量相对时间作曲线, 作出生物分解曲线(生物分解百分率与时间的关系曲线)。从生物分解曲线的平坦部分读取最终生物分解率值。

4 结果与讨论

4.1 各种试样的生物分解能力的研究

图 1 是各种试样在受控堆肥化条件下二氧化碳释放量随时间变化的曲线, 其中试验所用培养土为培养土-1。图 2 是各种试样根据图 1 计算得到的生物分解百分率对试验时间的曲线图。表 3 是根据图 2 的曲线得到的试样的生物分解百分率。

从图 1 中的空白试验曲线可看出, 空白试验容器在前 10d 内, 每天释放的二氧化碳量为 0.7 g 左右, 共产生了 8.5 g 二氧化碳, 平均每 g 挥发性固体产生了 53.6 mg 二氧化碳, 符合标准中前 10 d 内每 g 挥发性固体产生 50 mg ~ 150 mg 二氧化碳的要求。但空白容器从 20d 后, 每天产生的二氧化碳量开始逐渐减少。

从图 1 中的 PE 样品的曲线可看出, 含 PE 样品的堆肥容器的二氧化碳释放量基本与空白试验中的二氧化碳释放量相当, 这说明 PE 样品在此周期内, 基本没有发生生物分解。

从图 2 中的各个试样的生物分解率曲线的平稳阶段中可读出各自的最终生物分解百分率见表 3。

从图 2 还可见, 淀粉、聚己内酯、纸试样的生物分解百分率从第 7d 后开始有明显的增加, 而 PHBV、PBSA、PLA 试样的生物分解百分率从第 15 d 后才开始有明显的增加, 但所有试样的生物分解百分率在 50 d 后基本达到了平稳阶段。

而从表 3 可见, 各个试样的生物分解百分能力为 $St > PCL > PLA > PHBV > PBSA > PVA > Pa \gg PE$ 。其中淀粉的生物分解百分率在 45 d 时为 72.9 %, 符合标准中参比材料在 45d 内生物分解百分率 > 70% 的要求。PCL、PLA、PHBV、PVA、Pa、PBSA 的最终生物分解率大于或接近了 60%, PE 的生物分解百分率为 0.6%, 几乎没有生物分解。在一些文献中, St、PCL、PLA、PHBV、PVA、Pa、PBSA 均为可生物分解材料, 而在日本生物分解协会对“绿色塑料”的认证体系中, 规定了生物分解百分率 60 % 以上的材料可定义为可生物分解。国际标准化组织在制定 ISO 14855 的标准时进行的验证试验中, PBSA、Pa 的生物分解百分率分别为 61% ~ 95 %、55% ~ 88 %, 日本生物分解协会的 A. Hosoi no 在实验中得到 PCL、PLA 的生物分解百分率分别为 81.8%、61.2%, 因此, 试验结果基本能与文献描述相吻合。

在试验结果中, PCL、PLA 的生物分解能力要大于 PHBV 和 PBSA, 原因可能是 PBSA 的分子结构式为 $[-O-CH_2-CH_2-O-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$, 分子结构是由 1, 4-丁二醇和丁二酸/己二酸共同合成的无规异量分子聚合物, 而 PHBV 的分子结构式为 $[-O-CH_2-CH_2-O-CO-CH(CH_3)-CO-]_m$, 分子链中有

和 $[-O-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-CO-]_n$ 的结构, 培养土中的微生物必须同时对两个不同结构的单体基团起作用, 而其他材料如 PLA、PCL 是酯类等单一的均聚物, 培养土中的微生物对同一结构的单体基团起作用, 因此在生物分解能力上表现为 $PCL > PLA > PHBV > PBSA$ 。

聚乙烯醇为水溶性生物分解材料, 试验中其在 10 d 后的生物分解速率要低于淀粉等材料, 而最终生物分解能力也要低于淀粉等, 原因可能是如有些文献报道的聚乙烯醇在生物分解过程中对其生物分解起作用的微生物常要有 2 种共生生物进行活性培养。在受控堆肥化条件下, 由于微生物的种群比较有限, 生物分解能力高的微生物活性培养需要周期较长且较有限,

所以其生物分解迟滞期要比淀粉等材料要长，生物分解率也比淀粉、聚己内酯要低。

从纸的生物分解百分率曲线可见，纸纤维的生物分解的迟滞期与淀粉类似，生物分解率比其他的生物分解样品都要低些。原因可能是纸的分子结构中主要为**醚键**，因此微生物在最终生物分解时较为困难，致使生物分解率较其他生物分解材料要低。但从纸生物分解的曲线中可见，纸的生物分解迟滞期却较短，与淀粉类似，其在一星期后已经进入了生物分解阶段，原因可能是其分子量相对其他聚合物要低，因此生物分解的迟滞期要短。

从以上的试验结果和分析可见，实验的方法是可行的。

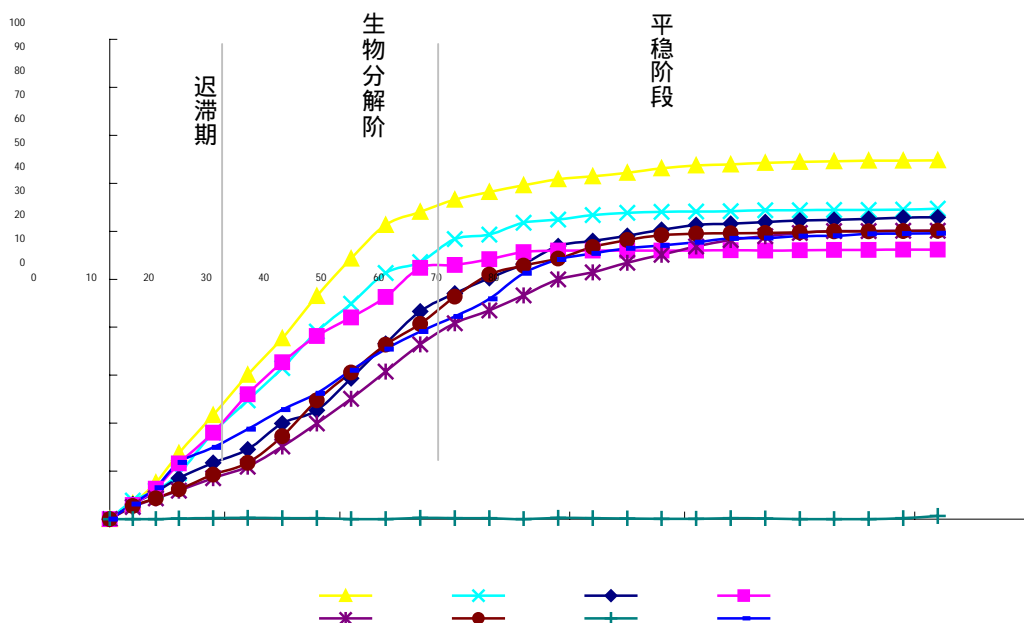
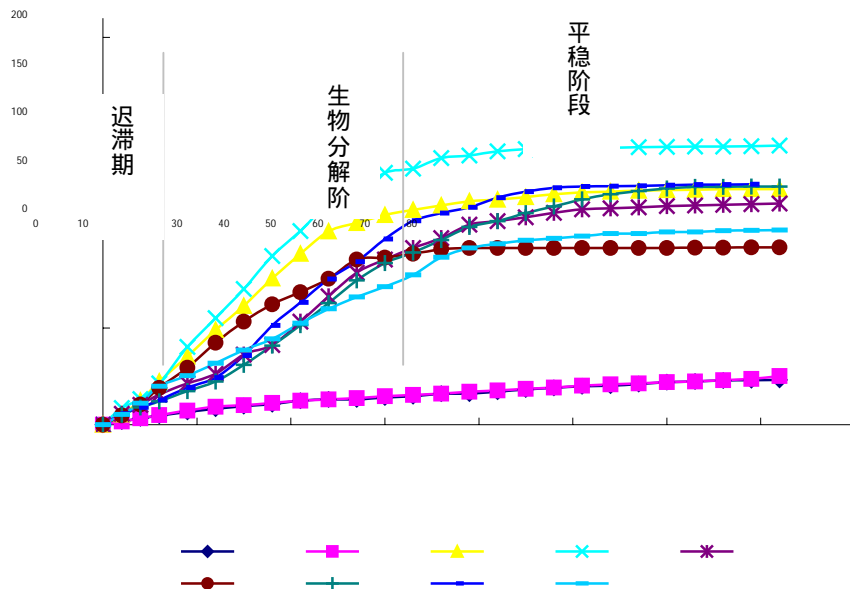


表 3 试样的最大生物分解百分率

Tab.3 maximum degree of biodegradation of samples

试样名称	生物分解率/%
St	74.8
PCL	64.7
PLA	62.9
PHBV	60.1
PBSA	60.1
PVA	59.6
Pa	56.2
PE	0.6

4.2 培养土的影响

图 3 是各种试样在受控堆肥化条件下二氧化碳释放量随时间变化的曲线,其中试验所用培养土为培养土-2。图 4 是各种试样根据图 3 计算得到的生物分解百分率对试验时间的曲线图。表 4 是根据图 4 的曲线得到的试样的生物分解百分率。

从图 3 中的空白试验曲线可看出,空白试验容器中前 10 d 内,每天释放的二氧化碳量为 0.1 g 左右,共产生 1.2g 二氧化碳,平均每 g 挥发性固体产生 15.1mg 二氧化碳。

从图 4 中的各个试样的生物分解率曲线的平稳阶段中可读出各自的最大生物分解百分率见表 4。

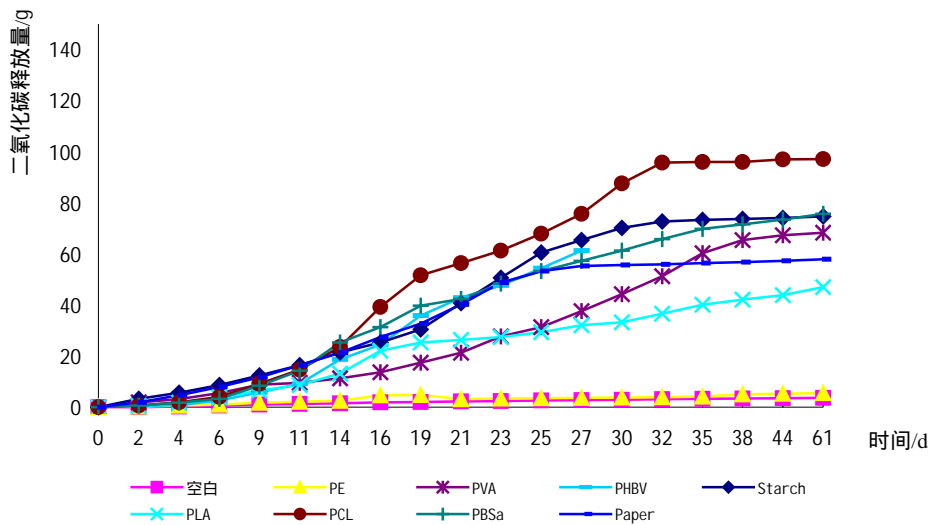


Fig.3 carbon dioxide evolution curves under controlled composting conditions

图3 受控堆肥化条件下(堆肥-2)二氧化碳释放曲线

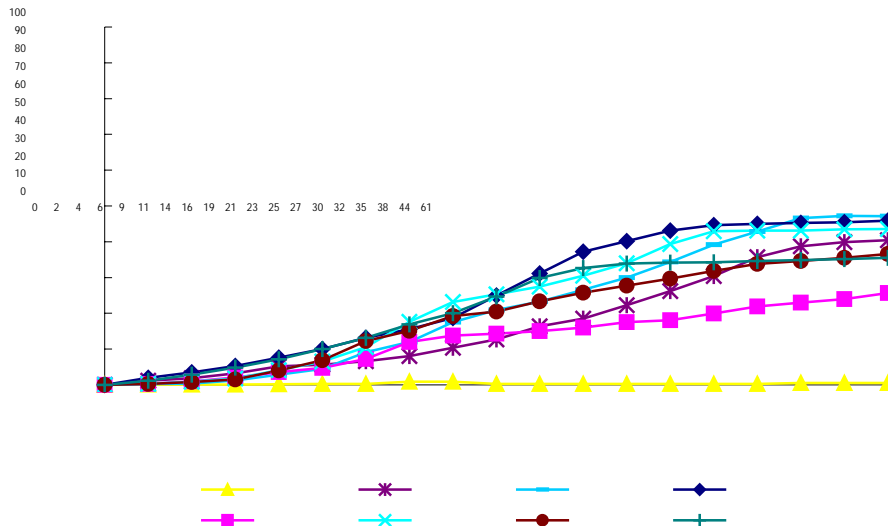


表 4 试样的最大生物分解百分率

Tab.4 maximum degree of biodegradation of samples

试样名称	生物分解百分率/%
St	45.9
PCL	43.6
PLA	25.6
PHBV	47.1
PVA	40.4
Pa	35.5
PBSA	36.6

从图 4 还可见，各种试样的生物分解百分率从 14 d 后才开始有明显的增加，但所有试样的生物分解百分率在 40 d 后基本达到了平稳阶段。

而从表 4 可见，各个试样的生物分解百分能力为 St > PCL > PHBV > PVA > Pa > PBSA > PLA，这个次序与表 3 中试样生物分解百分能力次序基本相同。其中淀粉的生物分解百分率在 45 d 时为 45.5 %，不符合标准中参比材料在 45d 内生物分解百分率>70%的要求。

培养土-1 的易挥发性固体的含量和 C/N 较培养土-2 的要高一些，前者的肥力也比后者要高，对试样的生物分解能力作用要大得多。对比表 3 和表 4 实验结果，用肥力较高的培养土-1 实验得到的生物分解百分率大于肥力相对较低的培养土-2 的试验结果，可见，试验中采用的堆肥的肥力对试样的生物分解能力起着重要作用。从培养土-1 和培养土-2 的试验可看出，无论采用何种堆肥来作为接种物，各个试样的生物分解能力排序基本相同。

3. 结论

(1) 用 ISO 14855-1999《受控堆肥化条件下材料最终需氧生物分解能力的测定》的方法来评估材料的堆肥能力或生物分解能力是可行的；

(2) 试验中堆肥的选择相当重要，堆肥的挥发性固体含量应为 30%总干固体含量，空白试验中前 10 d 内应产生 50 mg ~ 150 mg 二氧化碳量/g 挥发性固体含量；

(3) 参比材料在试验开始后的 45 d 前，生物分解率应达到 70 %以上时，进行的试验才有效；

(4) 相同受控堆肥化需氧条件下, 各种试样的生物分解能力的顺序为 St > PCL > PLA > PHBV
PBSA PVA > Pa。

参考文献：

- 1 . ISO 14855:1999 , Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions——method by analysis of evolved carbon dioxide.
- 2 . U.Pagga, D. B. Beimbom, J. Boelens. Determination of the aerobic Biodegradability of polymeric material in a laboratory controlled composting test. Chemosphere, 1995, Vol . 31(4475-4487)
- 3 . A.Hoshino. Study of the Aerobic Biodegradability of Plastic Materials under Controlled Compost. Biodegradable Plastics Society, 2002