

专论与综述

聚烯烃类农膜及酞酸酯类(PAEs)
在环境中的残留及生物降解前景

吴杰民

(浙江农业大学环保系, 杭州 310029)

摘要 回顾并综述了聚烯烃类塑料农膜和酞酸酯类(主要用作增塑剂)在环境中的残留和危害,以及近半个世纪以来中外学者对该两类有机物生物降解性能的研究进展。评价迄今为减轻农田塑膜残留负荷已取得的科技成果和措施,展望彻底消除农田“白色污染”的可能前景。

关键词 聚烯烃类塑料农膜,酞酸酯,生物降解性能。

聚烯烃类农膜以其质轻、透光、保温、保湿性好,不仅在我国北方,即使在年均气温及温度较高的南方,也被广泛应用于早稻、棉花、西瓜地覆膜育秧和冬季暖棚蔬菜生产中,80年代中期,我国农田仅地膜覆盖面积已达150多万 hm^2 。但随着农膜老化、破碎和回收不净,在农田中残留却很严重,被当地农民称为“白灾”。目前虽无全国规模的统计资料,但从某些地区的调查材料看^[1,2]情况严重。如湖北省农田棚膜平均残留量为 $3.06\text{kg}/\text{hm}^2$,残留率为1.3%,地膜残留量为 $10.5\text{kg}/\text{hm}^2$,残留率为12.3%;黑龙江省农田仅地膜残留量即达 $68.5\text{kg}/\text{hm}^2$,残留率高达46.2%;北京市郊蔬菜、花生地农膜残留量为 $45.0\text{—}58.5\text{kg}/\text{hm}^2$,残留率达40%—70%;如果加上来自城市垃圾中的塑料废品(主要为日用品及食品塑膜包装袋),则情况更为严重,如对杭州市郊3个乡蔬菜地的调查¹⁾,耕层塑膜残留量高达 $69.0\text{—}317.1\text{kg}/\text{hm}^2$ (均值 $172.5\text{kg}/\text{hm}^2$),其中农膜却只占19%(均值 $32.8\text{kg}/\text{hm}^2$),我国其它地区可能也有类似情况。

农田残膜有的因为有毒(聚氯乙烯类),直接损害种子萌芽和幼苗生长,即使是无毒农膜残留于耕层,也因阻碍土壤水分运行、作物根系呼吸和穿透困难、吸水、吸肥性能降低等原因,作物减产明显。据各地调查和田间模拟实验资料,作物减产幅度随农膜使用年限和残留量的增加而增

大。一般情况下,粮食作物中小麦减产7%—20%、玉米15%—20%、大豆5%—10%、蔬菜作物5%—40%,生育期短的蔬菜(青菜、萝卜等)减产幅度小于生育期长的品种(芹菜、花菜等)。

1 塑膜及酞酸酯类增塑剂

塑料薄膜大多是烯烃类的高分子(分子量 $10^4\text{—}10^6$)聚合物,除塑料本体组分外,尚含抗氧化剂、紫外稳定剂、阻燃剂和增塑剂等多种添加剂,其中增塑剂含量比例仅次于塑料本体。增塑剂类型及品种繁多,大多为疏水油状物(天然或再加工的植物油、有机酸酯和氯代烃类等),其中烷基链含碳数不同的各类酞酸酯(PAEs)约占2/3,80年代初全球年产量已超过200多万t,主要品种为含碳数均为8的双-2-乙基己基酯(DEHP)和二异辛酯(DIOP),我国常用的酞酸酯增塑剂则为含碳数较少的二甲酯(DMP)、二乙酯(DEP)和二正丁酯(DNBP)等5种。酞酸酯类和聚烯烃类塑料分子的相容性很好,它们之间由氢键或范德华引力连结,彼此保留各自相对独立的化学性质^[3],在聚乙烯塑料制品或薄膜中,酞酸酯类加入量可达40%以上。

1) 裘基业等. 杭州市郊塑膜在土壤中的残留调查和对蔬菜危害的试验报告. 1991

1993年5月11日收到修改稿

(PAEs)除主要用作增塑剂外,还少量用于香料、涂料、化妆品、油漆等化工生产中,因此也是环境中常见的有机污染物,许多国家和地区的大气、水体和土壤中均已检出 PAEs,浓度达 10^{-9} 或 10^{-6} 级,河流底泥中 PAEs 浓度可高出河水中浓度的 10^2 — 10^3 倍。我国北京等城市和地区的大气、地面水体和土壤中也检出多种 PAEs^[4],北京西郊某污水灌区土壤中 DNBP 含量为 59.8×10^{-6} ,DEHP 为 16.8×10^{-6} ,分别高出清洁区土壤背景值 50 和 80 余倍。据研究^[5,6],高浓度 DNBP 对土壤脲酶有一定激活效果,但对蔗糖酶有较强抑制效应;胡萝卜块根、白菜茎叶、大豆及水稻籽实中均可自土壤中富集 DNBP,浓度达 $n \sim n \times 10^{-6}$ 。PAEs 对无脊椎动物和水生动物的毒性虽较低,但某些鱼类的生物富集系数(BCF)仍可达 10^2 — 10^4 ,对蛙类的繁殖能力和蛙卵孵化率也有明显不良影响^[7]。人体内积蓄的 PAEs 转化为酞酸单酯后易引起肝肿大,动物试验表明 PAEs 可能有致畸、致突变倾向^[8],故美、德等国已将其列为环境中优先控制的有机污染物,中国环境监测总站提出的 12 类 58 种优先控制的有毒有机物中也包括 3 种酞酸酯^[12]。

2 聚烯烃塑膜和 PAEs 在环境中的生物降解性

前已提及,烯烃类塑膜高聚分子和 PAEs 增塑剂分子既然仅以氢键或范德华引力连结而相容,彼此仍保留各自独立的化学性质,加之环境中仍有不依附于塑料制品而存在的 PAEs 污染物存在,故它们在环境中的降解性能也应分别予以考察和讨论。

2.1 聚烯烃类塑料

研究表明,大多数烯烃类高聚物不被微生物分解,且耐酸碱腐蚀,在环境中残留性极强。自 50 年代至 70 年代初,国外学者 Klemme(1950)、Jen-Hao(1961)、Poffs(1972)等先后用黑曲霉、黄曲霉、淡青霉等 6 种真菌及短杆菌、绿脓杆菌等 3 种细菌接种于含不同分子量聚乙烯(PE)树脂的培养基中,发现分子量 ≤ 10000 — 14000 时仅少量生长,高于此值时则不能生长,即使是前者,也认为因其中含有分子量 < 500 的短链可降解

低聚物添加剂所致,并非是烯烃高聚物分子本身可受微生物攻击^[3]。

对于聚烯烃类塑料难以生物降解的原因认识不一,有的研究者认为并非是由于其分子量过高或分子结构特殊,因为自然界中可生物降解的天然有机物中也有与之类似的化学结构,它们之中有的分子量如多醣、核酸、蛋白质等也不亚于塑料分子,而很可能与塑料分子烷基长链末端缺少易受微生物攻击的官能团以及塑料分子强烈的增水性不能满足微生物增殖和生化反应所需的供水条件等因素有关。

但是聚烯烃类塑料经紫外光辐射或热解氧化后,可发生有利于其中间产物继而发生生化降解的变化。研究表明^[3],光解或热解后的产物分子量可降至 10000 以下;抗张强度明显降低,导致塑膜变脆、易碎,因而表面积增大;红外光谱鉴定证实,其分子结构中出现了母体分子结构中没有的、易受微生物攻击的羰基功能团,这些均有利于改善其生物降解性能。例如 Jones 等(1974)将光解聚乙烯薄膜碎片(分子量 2200)培养于肥沃土壤后,测得表征其氧化代谢强度的耗氧量比对照增加 2 倍;Albertsson 等(1975)将聚乙烯膜经紫外辐射 42d 后培养于腐熟垃圾中,测得其代谢产物 CO_2 的释放量占母体理论含 C 量的 1%,对照处理者则仅占 0.1% 以下;Spencer 等(1976)则识别出能氧化代谢热解聚乙烯产物的微生物有不动杆菌、黄杆菌和假单胞菌等 8 种细菌;Reich 等(1977)将光解聚丁烯薄膜碎片和土壤混合后培养 80d,测得 CO_2 释放量比灭菌土壤处理增加 $350 \mu\text{mol}$,降解率为 2%—2.5%,但培养基中未检出可以聚丁烯光解产物为碳源利用的微生物生长,推断其降解途径系微生物共代谢的结果^[9]。我国李凤珍等曾对国内研制的可控光解聚乙烯薄膜在土壤中的降解性能进行研究^[10],根据 CO_2 释放量推知,光解残膜分子量如低于 4500 时,则不仅在肥沃的黑土中、且在其他中等肥力土壤中也可获得不同程度的降解;经分离、鉴定,自然土降解菌中真菌(黑曲霉、土曲霉等)仅 8 株,芽胞杆菌(肠膜芽胞菌、苏云金杆菌等)仅 7 株,光解膜分子量 < 5000 时,上述微生物的

降解率也仅为 10% 以下。

目前,光解残膜分子量究竟降至何种水平有利于生物降解,国内外学者仍有不同意见,有待继续探索、研究。但上述实验结果均说明,塑料高聚物光解(或热解)后,生物降解性能仍有一定程度改善,证实了 Eggins 等 1971 年曾指出的“塑料降解应是光解和生化降解联合效应的结果,先始于光解,后完全代谢于生化降解,最终转化为腐殖物质、 H_2O 和 CO_2 的论断^[11]。

2.2 酞酸酯类(PAEs)

酞酸酯类化合物可在自然环境中天然合成,也是生物化学过程中的中间产物。据研究^[12,13],植物木质素氧化产物中即有酞酸及其酯类;Hayashi 等分别于植物、石油和霉菌代谢物中检出酞酸酯;Schnitzer 等从 100g 土壤甲基化胡敏酸和富里酸中也分别分离出 412 和 350mg 酞酸酯,其中含量最多的 DEHP 分别占 PAEs 总量的 80% 和 50%。因此,酞酸酯类应该在水或土壤等自然环境中得以生物降解。经过近半个世纪以来中外科学工作者的努力探索,其生物可降解性能已得到确认。

40 年代中期,美国国家标准局(USNBS)、美国海军研究室(USNRL)等的许多科学工作者曾先后对数十乃至上百种增塑剂进行生物降解研究^[3],他们大多以真菌(黑曲霉、黄曲霉、木霉、淡青霉等近 10 种)接种于含各类增塑剂为基质的培养基中,发现只有癸二酸酯、脂肪酸酯、长链二羧酸酯可作真菌营养源并得以不同程度降解,而酞酸酯、磷酸酯、柠檬酸酯等则不能使真菌生长,说明真菌并非是酞酸酯类理想的降解菌种。1961 年,Klausmeier 等则发现镰孢菌可有效降解二丁酯(DBP)和二异戊酯(DIAP),在 1966 年的研究报告中则认为,含 C 数少于 4 的酞酸酯类虽可被细菌部分降解,但不能作为细菌的能源和碳源被利用,其代谢途径仍属微生物共代谢性质。70 年代后,Saeger、Sugatt 和 O'grady 等用天然河水、摇瓶培养和活性污泥法研究 10 余种商用酞酸酯生物降解性能^[14-16]时发现,土壤、河水或污泥中的微生物(未鉴别为何菌类及菌种)可有效地降解除个别分子量过高品种外的其他所有酞酸酯类,

降解性能随烷基链含碳数增加和分枝侧链增多而降低,各类酞酸酯初级生物降解率(以母体成分消失量表征) $\geq 90\%$,而最终代谢率(以 CO_2 释放量表征)也达 55% 以上。

我国科学工作者对常用的酞酸二甲酯(DMP)、二乙酯(DEP)等 5 种 PAEs 在土壤及水环境中的生物降解性能进行研究^[17,18],证实自然土壤中的降解率仅为 14.1%,接种 4 株降解菌后可提高至 20.3%—50.5%,而 2 株单胞菌(荧光假单胞菌和野油菜黄单胞菌)降解率更达 72.7%—82.7%;含 PAEs 废水中的氮单胞菌属的降解率除分子量较高的二辛酯(DOP)外均可达 98% 以上。

据研究^[12],PAEs 虽也可进行纯化学水解反应,但其半衰期很长,从 DEP 的 3.2 年到 DEHP 的 2000 年不等。此外,PAEs 在紫外和可见光范围内也没有光谱吸收,说明其难以光解。因此,PAEs 在环境中由微生物酶催化的水解等反应为其主要的降解途径,据 Fairbanks 等人的研究,在土壤中的半衰期为 8—72d。Engelhardt 等人认为^[19],PAEs 可被土壤中的细菌(棒杆菌、节杆菌、分枝杆菌属)和真菌(薄青霉等)水解后生成酞酸单酯和酞酸,后者由假单胞菌、短杆菌等参与经酚反应后演化为原儿茶酸或顺式己二烯二酸,最后经脱羧酸和开环反应等代谢为 CO_2 等无机物。

我国研究者也已从被邻苯二甲酸(即酞酸 PA)污染土壤中分离出产气菌、产碱菌、无色杆菌等,均可以邻苯二甲酸为唯一碳源生长,单株降解率为 21.3%—33.8%,混合菌株降解率可达 85% 以上^[20]。

3 聚烯烃类塑料污染的防治

由于塑料废物及酞酸酯类增塑剂在环境中抗分解能力较强,后者生物降解性能虽优于前者,但在成品中二者已相容为一体,除暴露于体表部分外,其余仍难以受到降解微生物攻击,故仍不能解决塑料废物在环境中的残留问题。为此,国内外研究者均致力于废塑料综合利用和可降解新品种的开发、研究,并已取得了较好的研

究成果和明显的经济效益,我国在这方面的研究进展也颇引人注目。

3.1 回收及综合利用残膜等废塑料

我国北京等城郊、农村已建立许多小型废塑料回收加工厂,生产粒状再生塑料作为生产日用塑料制品的原料;据报载,日本富士技术公司和我国北京市丰台区科技工作者已成功地从废塑料中提取出汽油、柴油以及碳黑等化工产品,社会效益和经济效益均很明显,值得推广。

3.2 开发塑料新品种,提高生物降解性能

(1)研制光解塑料农膜 如前述,我国中科院长春应用化学研究所已研制成 JG85 系列长、短效可控光解聚乙烯膜,经安徽农学院田间试验^[21],其透光、保温、保墒性能均优于普通高压膜,光解后碎片分子量可降至 5000 以下,在农田中的残留率也较后者降低 10%—20%。

(2)以微生物可利用物质作为添加剂,研制“改性”塑膜 据称,英国卜内门化学工业公司研制一种含酪酸盐的“变性”塑膜作包装袋,无毒且保质期长,可被污水中厌氧菌分解。意大利 Ferruggi 化学公司研制以玉米淀粉为添加剂(加入量为 10%—20%)的塑膜,其余部分为相对易降解的短链聚烯烃和增塑剂,期望改善其成品的可降解性能。但据近年来国外学者研究,这种含淀粉的“改性”塑膜并不能保证在环境中都具有良好的降解性能, Syed 等^[22]将一种淀粉分解菌(节杆菌属)KB-1 接种于含淀粉的各种聚烯烃(聚甲基丙烯酸 PMA、聚乙烯 PE、聚乙烯-丙烯酸 PEAA)塑膜表面,发现淀粉-PMA 薄膜表面被 KB-1 菌粘附面积虽达 70%,却不能将其中的淀粉降解,而其余 2 种含淀粉膜,该细菌粘附面积虽 <10%,其中淀粉却被明显降解,说明淀粉在塑料分子中所处位置不同,对淀粉分解菌的敏感性也有明显区别。

3.3 开发新一代无塑可降解薄膜

从上述简介中可知,无论是废塑料(膜)回收、循环利用还是研制各类“改性”塑料(膜),均

不能完全杜绝其在环境中的残留问题,从废塑料中提取油类等化工产品虽在现时不失为积极措施,但在技术、成本和实际应用(特别在农村)等方面有待继续完善,且不及就地消解便捷。因此,研制无塑农膜乃是根本解决途径,据称,我国已有多家科研、生产厂以棉杆、芦苇或稻、麦秸秆等为原料,研制不含任何塑料成分的“草纤维”易降解农膜,相信随着科技进步,更多的无塑农膜新品种必将相继问世,将会最终解决农田“白色污染”问题。

参考文献

- 1 李秋洪等. 农业环境保护. 1987, 8(6): 40
- 2 孙文英等. 农业环境保护. 1989, 8(5): 19
- 3 Klausmeier R E et al. Microbial Biodeterioration. London, Inc. Ltd. Academic Press, 1981: 431—471
- 4 赵振华. 环境科学丛刊. 1986, 7(5): 50
- 5 王敏. 甲苯、DNBP、二氯乙烷对土壤酶活影响. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1988: 287—292
- 6 刘小秧, 程桂荪. 中国环境科学. 1992, 12(2): 158
- 7 Anders Thuren. Phthalate Esters in The Environment. Dissertation. Lund, Sweden. 1988: 1—6
- 8 山根靖弘等编. 环境污染物与毒性(有机篇). 成都: 四川科技出版社, 1985: 75—79
- 9 Reich M, Bartha R. Soil Science. 1977, 124(3): 177
- 10 李凤珍等. 环境科学. 1990, 11(1): 6
- 11 Eggins H O et al., G Sykes and F A Skinner (Eds.). Microbial Aspects of Pollution. NY: Academic Press, 1971
- 12 金相灿等. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990: 266—275
- 13 M·斯尼茨尔, 吴奇虎等译. 环境中的腐殖物质. 北京: 化学工业出版社. 1979: 218—219
- 14 Seager V W et al. Appl. Environ. Microb. . 1976, 31(1): 29
- 15 Sugatt R H et al. Appl. Environ. Microb. . 1983, 47(4): 601
- 16 O'grady D P et al. Appl. Environ. Microb. . 1985, 49(2): 443
- 17 程桂荪等. 环境科学. 1986, 7(6): 25
- 18 叶常明等. 环境科学学报. 1989, 9(1): 37
- 19 Engelhardt G et al. Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 1975, 13(3): 342
- 20 万登榜. 环境科学. 1987, 8(5): 2
- 21 潘垣晋等. 农业环境保护. 1986, 6: 41
- 22 Syed H et al. Appl. Environ. Microb. . 1990, 56(4): 872

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

1.0—50 μ g S²⁻/ml.

Key words: sulfide, standard solution, solution preparation method, solution stability.

Persistence and Biodegradation of Polyolefine Plastic Films and Phthalate Esters in the Environment. Wu Jiemin (Dept. of Environmental Science, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 77—80

The persistence and damage to crops of polyolefine plastic films and phthalate esters used as a plasticizer in farm lands were described. The characteristics of biodegradation of these organic compounds and the corresponding informations were summarized, and some effective measures which may be taken to reduce and eliminate the load of these pollutants also were proposed.

Key words: polyolefine plastic films, phthalate esters, characteristics of biodegradation.

Biodegradation of Surfactants in the Environment.

Guan Jingqu and Li Jisheng (Dept. of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 81—85

The influence of surfactants on the environment was reviewed and the testing methods and kinetics for surfactant biodegradation were discussed. It was found that the microbial activity and exposure condition would affect the biodegradability of surfactants. Type, extent of branching, and number of carbon atom of the hydrophobes and the number of EO and PO units would also affect the biodegradation of surfactant. A complex system of different surfactants could be easily degraded.

Key words: biodegradation, surfactants, environment.

Data Processing and Application of the Automatic

Air Quality Monitoring System. Fan Shaojia et al. (Dept of Atmospheric Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 150275); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 86—88

This study deals with data process and applications of the Automatic Air Quality Monitoring System. An assessment of the models which goodness-of-fit among lognormal, exponential, gamma and Weibull distribution is presented. A concluding survey of data applications in representative analysis and prediction of air pollution is made.

Key words: the Automatic Air Quality Monitoring System, distribution models, data processing and application.

Geotechnical Engineering and the Environment. Zheng Junjie et al. (Wuhan Foundation Engineering Center, Wuhan 430071); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 89—91

The relationship between geotechnical engineering and the environment was discussed. At first the problem how to protect the environment using geotechnical processes was discussed in three aspects; (1) making the use of waste materials; (2) landfilling solid wastes and; (3) preventing natural calamities. Then the bad effects that geotechnical engineering imposes on the environment were reviewed in the following four aspects; (1) deformation of surrounding buildings; (2) vibration; (3) noise and; (4) chemical pollution. At the same time, some ways of reducing these bad effects were put forward. Finally, the restrictions that the environment exerted on geotechnical engineering were also discussed.

Key words: geotechnical engineering, environment.