

# 淀粉聚乙烯膜在受控条件下的好氧生物降解

郑连爽, 杜予民\*, 张甲耀(武汉大学化学与环境科学学院 环境科学与工程系, 武汉 430072, E-mail: envvir@whu.edu.cn)

**摘要:** 采用土埋、真菌生长和CO<sub>2</sub>释放试验分别测定了几种淀粉聚乙烯膜的生物降解性。试验结果表明, 膜的生物降解性与膜中的淀粉含量正相关, 并受膜比面积大小的影响。在受控条件下, 含淀粉6%~30%的膜经28d降解后, 降解质量变化率在0.6%~12.4%范围内, 其CO<sub>2</sub>释放量为0.02~0.15mg/mg膜。膜中的聚乙烯组分不仅本身难被生物降解, 而且还抑制微生物对其淀粉组分的降解。CO<sub>2</sub>是淀粉聚乙烯膜好氧生物降解的终产物, 可以作为评估膜生物降解性的一个可靠指标。

**关键词:** 淀粉聚乙烯膜, 生物降解性, 降解质量变化率, CO<sub>2</sub>释放量

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0107-03

## Aerobic Biodegradation of Starch-containing Polyethylene Films under Controlled Conditions

Lianshuang Zheng, Yumin Du\*, Jiayao Zhang(College of Chemistry and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China E-mail: envvir@whu.edu.cn)

**Abstract** The biodegradability of starch-containing polyethylene films (6%~30% starch) was tested by soil burial, fungal growth and CO<sub>2</sub> evolution test respectively. The results showed that the biodegradability of the films was strongly correlated with starch content of the films and impacted by ratio surface area of the films. After biodegradation tests of the films were conducted for 28 days under controlled conditions, the mass changes caused by biodegradation ranged from 0.6% to 12.4%, and the CO<sub>2</sub> evolution measurements were 0.02~0.15 mg/mg film s. The polyethylene component of the film not only was in itself hardly biodegradable but also had an inhibition effect on the biodegradation of the starch component. CO<sub>2</sub> is an end product for aerobic biodegradation of starch-containing polyethylene films, and it may be taken as a reliable index for assessing the biodegradability of the films.

**Keywords:** starch-containing polyethylene film, biodegradability, mass change, CO<sub>2</sub> evolution.

淀粉聚乙烯膜是为消除白色污染而最早研制开发的降解塑料制品之一。90年代期间, 这类塑料的研制有了长足的进步。其发展经历了颗粒状淀粉→变性淀粉→糊化淀粉→热塑性淀粉等阶段, 添加量也由最初的不足10%到目前的90%以上。这类塑料的生物降解性主要取决于淀粉的性状和添加量, 其发展趋势是从部分降解型向完全降解型发展<sup>[1]</sup>。

我国目前研制开发的淀粉聚乙烯膜基本上属于部分降解型, 为规范和引导这类降解塑料的发展, 建立科学的评价标准和检测方法显得尤为重要。本文根据国家环境保护局发布的《可降解塑料包装制品》的技术要求<sup>[2]</sup>, 分别对几种新研制和已商品化的淀粉聚乙烯膜进行了生物降解试验, 并讨论了试验结果的相关性。

### 1 材料与方法

#### 1.1 受试膜

淀粉聚乙烯膜(编号PES1~PES6)分别由湖北省环境监测中心站和武汉市环境监测中心站提供。PES1标明为可被环境消纳的购物袋, PES2~PES6为不同厂家试制的降解膜。聚乙烯包装膜PEC7从市场上购得, 再生纤维素膜XCN8由棉短绒制备而成, 2者分别作为本试验的负参照和正参照。上述8种受试膜的外观特征和淀粉含量见表1。

#### 1.2 菌株

黑曲霉(*Aspergillus niger*) AF-93003、绳状青霉(*Penicillium funiculosum*) AF-93315、绿色木霉(*Trichoderma viride*) AF-93252和毛壳霉(*Chaetomium globosum*) AF-93119均来源于中国典型培养物保藏中

\* 联系人

作者简介: 郑连爽(1953~), 男, 在职博士生, 副教授, 主要研究方向为环境微生物学。

收稿日期: 1999-09-11

心(武汉). 木霉(*Trichoderma*) T-311 由本室从土壤中分离, 该菌株对再生纤维素膜有较强的降解能力<sup>[3]</sup>.

表 1 受试膜的特征

膜编号	性 状	厚度	淀粉
		/mm	含量/%
PES1	白色, 半透明, 有光泽, 光滑	0.020	6
PES2	PE 膜本色, 略有光泽, 光滑	0.015	13
PES3	PE 膜本色, 半透明, 光滑	0.021	15
PES4	PE 膜本色, 半透明, 光滑	0.038	18
PES5	PE 膜本色, 半透明, 略有颗粒手感	0.032	22
PES6	淡黄色, 透明度差, 有颗粒手感	0.055	30
PES7	PE 膜本色, 透明, 有光泽, 光滑	0.030	0
XCN8	无色, 透明, 表面光滑	0.025	含 $\alpha$ -纤维素 98%

### 1.3 降解试验

根据 ISO 864:1997(E)<sup>[4]</sup>的要求, 分别按该标准中方法 A(真菌生长试验)和方法 D(土埋试验)规定的程序测定膜的降解质量变化率. 膜样大小为  $40 \times 40 \text{ mm}^2$ . 真菌生长试验用上述菌株的混合孢子悬液接种. 土埋试验所需土样取自菜地, 试验前在  $30^\circ\text{C}$  条件下预保温 2 个月, 并调整其水分含量为其持水容量的 60%. 培养条件为  $30^\circ\text{C}$  和 90% 的相对湿度, 培养时间为 28d.

$\text{CO}_2$  释放试验按照文献<sup>[5]</sup>进行. 用 0.7%  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液吸收  $\text{CO}_2$ , 用 0.09 mol/L 草酸溶液(每 ml 相当于  $1 \text{ mg CO}_2$ ) 滴定以测  $\text{CO}_2$  的释放量.

膜的生物降解率( $R$ )根据下式计算:

$$R(\%) = \text{CO}_{2\text{EV}}/\text{CO}_{2\text{TH}} \times 100\%$$

式中,  $\text{CO}_{2\text{EV}}$  为膜生物降解的净  $\text{CO}_2$  释放量,  $\text{CO}_{2\text{TH}}$  为膜完全好氧生物降解的理论  $\text{CO}_2$  产量. 根据其平均分子组成, 每 mg 淀粉或纤维素 $[\text{CH}_2\text{O}]$  可产生  $1.47 \text{ mg CO}_2$ , 每 mg 聚乙烯 $[\text{C}_2\text{H}_2]$  可产生  $2.75 \text{ mg CO}_2$ . 对膜 PES5(含 22% 淀粉)和 PES6(含 30% 淀粉)而言, 如果膜中的 2 种组分均完全降解, 则每 mg 膜分别可产生  $2.49(1.47 \times 0.22 + 2.75 \times 0.78)$  和  $2.37(1.47 \times 0.3 + 2.75 \times 0.7) \text{ mg CO}_2$ ; 如果淀粉完全降解而聚乙烯不降解, 则每 mg 膜可分别产生  $0.32(1.47 \times 0.22)$  或  $0.44(1.47 \times 0.3) \text{ mg CO}_2$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉聚乙烯膜在土壤中的降解

不同淀粉含量(6% ~ 30%)的膜样品在试验条件下掩埋 28d 后, 呈现不同程度的失重(见表 2). 一般而

言, 失重随膜中淀粉含量的上升而增加. 本试验中, 再生纤维素膜 XCN8 的降解质量变化率达到 60.5%, 显示土样具有很高的生物降解活性. 负参照膜 PEC7 的重量在掩埋后略有增加, 这可能与膜的吸附性有关. 此外, 所有受试膜的降解质量变化率均低于其失重, 这一数量上的差异是膜组分的水溶性和其它非生物因素引起的, 从表 2 还可以看出, 膜的厚度影响其降解. 与膜 PES5 相比, 尽管膜 PES6 的淀粉含量高, 但其降解质量变化率却较低. 这一结果表明膜的生物降解与其比表面积正相关, 聚乙烯对淀粉的包裹能阻止微生物对淀粉的降解.

表 2 膜在土埋条件下的失重和降解质量变化率/%

膜编号	失重 <sup>1)</sup>	降解质量变化率 <sup>2)</sup>
PES1	1.0	0.6
PES2	1.6	1.1
PES3	2.3	1.4
PES4	5.3	2.0
PES5	10.9	9.1
PES6	12.2	8.3
PEC7	-0.3	-0.1
XCN8	73.0	60.5

<sup>1)</sup> 样品在试验条件下失去的重量与样品原重量的百分比, 为 6 份平行样的平均值;

<sup>2)</sup> 样品因微生物降解失去的重量(减去了无菌对照样品的失重)与样品原重量的百分比, 为 6 份平行样的平均值.

### 2.2 真菌对淀粉聚乙烯膜的降解

淀粉聚乙烯膜接种试验菌株的混合孢子悬液后, 其表面可观察到试验菌株的生长, 但生长比较微弱. 培养 28d 后, 膜表面仅有稀疏的菌丝(见表 3). 在本试验中, 由于膜是培养基中的唯一碳源, 因此这一试验结果显示部分膜组分已被真菌同化成生物量.

表 3 真菌生长度及膜的降解质量变化率/%

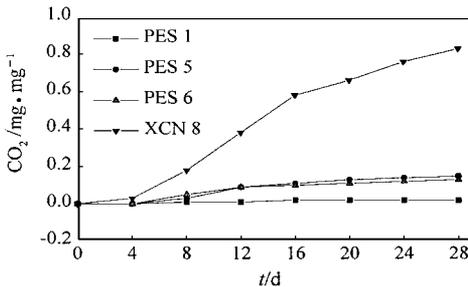
膜编号	真菌生长度 <sup>1)</sup>	降解质量变化率
PES1	< 25% 的膜表面长有菌丝	1.5
PES2	< 25% 的膜表面长有菌丝	1.6
PES3	< 25% 的膜表面长有菌丝	2.8
PES4	< 25% 的膜表面长有菌丝	3.2
PES5	< 25% 的膜表面长有菌丝	12.4
PES6	< 25% 的膜表面长有菌丝	8.1
PEC7	无肉眼可见的生长	0
XCN8	整个膜表面布满菌丝	53.2

比较表 2 和表 3 可以发现, 所有受试膜的降解质量变化率在真菌试验中都有所上升. 这一方面表明本试验选用的菌株对淀粉聚乙烯膜有较强的降解活性,

另一方面可能与 2 种试验中碳源的种类和含量不同有关。在真菌生长试验中, 淀粉聚乙烯膜是菌株生长繁殖的唯一碳源; 在土壤试验中, 不同微生物可以选择性地利用土壤中存在的有机碳源。根据《可降解塑料包装制品》的技术要求, 膜的降解质量变化率应  $\geq 10\%$ 。膜 PES1~ PES4 的降解质量变化率均不超过 3.2%, 与上述指标相差甚远。膜 PES5 的降解质量变化率可达到 12.4%, 符合上述技术要求。

### 2.3 CO<sub>2</sub> 释放量

淀粉聚乙烯膜中可生物降解组分在好氧条件下最终可被微生物矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。所以, CO<sub>2</sub> 释放量可作为评价膜生物降解性的可靠指标。图 1 是 4 种受试膜在好氧生物降解条件下的 CO<sub>2</sub> 释放曲线。从图 1 可以看出, 膜 PES1 难以被真菌降解, 仅有极少量的膜组分被矿化成 CO<sub>2</sub> (0.02mg/mg 膜)。再生纤维素膜 XCN8 是一种易降解膜, 大部分膜组分能被真菌矿化成 CO<sub>2</sub> (0.83mg/mg 膜), 其生物降解率达 56.5% (0.83/1.47)。



(接种物真菌孢子悬液, 培养温度 30℃, 对照样品 PEC7)

图 1 膜的 CO<sub>2</sub> 释放曲线

从图 1 还可以看出, 膜 PES5 和膜 PES6 具有相似的 CO<sub>2</sub> 释放曲线, 其 CO<sub>2</sub> 释放量分别为 0.15 和 0.13mg/mg 膜, 其生物降解率分别为 6.0% (0.15/2.49) 和 5.5% (0.13/2.37)。事实上, 淀粉聚乙烯膜中的聚乙烯组分本身难以降解, 而膜中的淀粉则是一种易降解组分。如果仅从淀粉降解的角度考虑, 由于膜 PES5 中的淀粉含量低于膜 PES6, 因而 2 种膜中淀粉的生物降解率相差明显。膜 PES5 中淀粉的生物降解率为 46.8% (0.15/0.32), 而膜 PES6 中淀粉的生物降解率仅为 29.5% (0.13/0.44)。这一结果与失重和降解质量变化率的检测结果一致, 进一步证实膜的生物降解与其比表面积相关。

### 2.4 试验结果的相关性

从建立碳平衡的角度考虑, 须分别测定淀粉聚乙烯膜经好氧生物降解后形成的 3 组化合物, 即气态化

合物, 可溶性化合物和固体化合物。CO<sub>2</sub> 是膜好氧生物降解产生的唯一气态碳物质, 可溶性化合物包括膜降解中间产物和微生物分泌的胞外酶, 固体化合物包括残存膜和微生物细胞生物量。由此可知, 膜的降解质量变化率、微生物在膜表面的生长以及 CO<sub>2</sub> 释放量分别是同一降解过程的不同表征。

在好氧条件下, 有机物矿化成 CO<sub>2</sub> 是生物降解的主要途径。因此, CO<sub>2</sub> 释放量可作为评估有机生物降解性的理想参数。事实上, CO<sub>2</sub> 测定已经被广泛应用于评估材料生物降解性的标准测试中<sup>[6]</sup>。在本试验中, CO<sub>2</sub> 释放量很好地表征了淀粉聚乙烯膜的生物降解性, 并与膜的降解质量变化率有很高的相关性。从试验方法考虑, CO<sub>2</sub> 释放试验应作为评估淀粉聚乙烯膜生物降解性的首选方法。

### 3 结论

(1) 在受控试验条件下, 含淀粉 6%~18% 的受试膜在土壤或接种真菌孢子悬液 28d 后, 其降解质量变化率不超过 3.2%, 远远低于《可降解塑料包装制品》环境标志产品技术要求所规定的相应指标 ( $\geq 10\%$ )。

(2) 淀粉聚乙烯膜的生物降解性随淀粉添加量的提高而增加, 并与膜的比表面积正相关。膜中的聚乙烯组分不仅本身难以降解, 而且还影响微生物对膜中淀粉组分的降解。

(3) CO<sub>2</sub> 释放量是评估淀粉聚乙烯膜生物降解性的一个可靠参数。

致谢 本试验选用的再生纤维素膜 XCN8 由张俐娜教授提供, 在此谨表谢意。

### 参考文献

- 唐赛珍, 杨惠娣. 降解塑料近期发展动向、问题及前景. 大自然探索, 1994, 13(1): 1~10.
- 国家环境保护局. 环境标志产品技术要求——可降解塑料包装制品. HJBZ 12-1997, 1997.
- 郑连爽, 张甲耀等. 再生纤维素膜的微生物降解. 环境科学, 1996, 17(2): 6~8.
- International Organization for Standardization. ISO 846: 1997(E), Plastics-Evaluation of the action of microorganisms, Switzerland.
- Zheng L and Chen S. Methods for assessing biodegradability of regenerated cellulose films. DEHEMA monographs, 1996, 133: 601~606.
- Pagga U. Testing biodegradability with standard methods. Chemosphere, 1997, 35(22): 2953~2972.