

S-P 新型塑料生物降解性能的研究*

赵黔榕¹ 刘应隆² 傅 昀³ 毕韵梅¹

(1 云南师范大学化学系, 昆明 650092; 2 昆明理工大学环化系, 昆明 650093;
3 中国科学院昆明生态研究所, 昆明 650223)

摘要: 以淀粉(Starch)、聚乙烯醇(PVA)为原料制备了共混交联塑料薄膜(S-P), 采用 ASTM 法与培养皿法测定 S-P 膜材料的生物降解性能。实验结果表明: 以该材料制成的农膜可被微生物降解, 其降解速率随淀粉含量的增加而增加, 随交联剂含量的增加而降低。

关键词: 塑料; 生物降解; 淀粉; 检测

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X(2000)03-0045-02

Study on Biodegradability of S-P Plastics

ZHAO Qian-rong¹, LIU Ying-long², FU Yun³, BI Yun-mei¹

(1 Department of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China;
2 Department of Environmental Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China;
3 Kunming Ecology Institute, Chinese Academy of Sciences, Kunming, 650223, China)

Abstract: A S-P plastic film was prepared by blending and crosslinking starch (ST) with polyvinyl alcohol (PVA), and the biodegradability of the film was determined with ASTM and Quantitative Petri Dish methods. The results showed that the film could be biodegraded by microbe. The speed of biodegradation increased with the increasing amount of starch, and decreased with the increasing amount of crosslinking the agent formaldehyde.

Keywords: plastics; biodegradation; starch; determination

近年来利用淀粉开发生物降解塑料受到人们的广泛重视。Otey 等^[1]开发了多种可生物降解的淀粉基塑料, 美国 Waner Lambert 公司^[2]的“Novon”、意大利 Novamont 公司^[3]的“Mater-Bi”等生物降解塑料亦获得成功。我国淀粉资源丰富, 降解塑料市场广阔。本研究根据国情和我省资源状况, 以芭蕉芋淀粉和 PVA 为基料, 采用共混交联的技术路线, 制得 S-P 可生物降解塑料薄膜, 并用 ASTM 法^[4]、实验室混杂菌接种及土埋方法对该种材料的生物降解性能进行了研究。关于塑料膜的研制已报道过^[5], 本文报道降解性能的研究。

1 微生物降解实验

1.1 实验材料与方法

本实验综合采用美国材料试验标准 ASTM 法、

陪化培养皿等方法测定 S-P 塑料的生物降解性能。微生物菌落的生长取决于它对作为碳源的塑料试样的利用情况。

1.1.1 实验菌种选用混杂菌, 取自普通的生活环境, 主要含黑曲霉、毛霉、黄曲霉、杆菌等。含菌量 4.8×10^7 个/ml。

1.1.2 实验用培养基

采用无碳源无机盐、琼脂培养基, 其组成为: KH_2PO_4 , 0.7g; K_2HPO_4 , 0.7g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.7g; NH_4NO_3 , 1.0g; NaCl , 1.0g; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.003g; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.002g; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.0006g; 琼脂, 15.0g; 蒸馏水, 1000ml。该培养基 pH 调至 7.0。

1.1.3 实验方法

* 云南省应用基础研究基金资助项目

取不同成分样品膜若干,其中定量部分先干燥、称量。之后将试样放置在无机盐-琼脂固体培养基上,取 0.1ml 菌液涂布试样表面,盖好表面皿,置于 30~ 35℃、相对湿度 > 65% 的培养箱内培养,经过预定时间后,取出试样,观察、测试得实验结果。

1.2 结果与讨论

1.2.1 直观检验法评价试样的生物降解性能

1.2.1.1 微生物的生长情况

如图 1 所示。

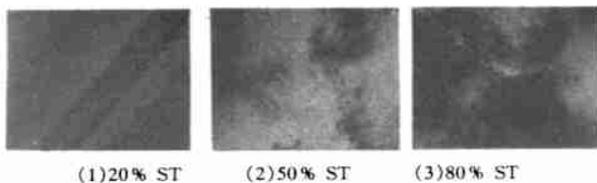


图 1 试样照片

在试样培养过程中观察到,6d 后,细菌、霉菌生长良好,且覆盖度逐渐增加。图 1、2、3 分别是淀粉含量为 20%、50%、80% 的样品经培养 10d 后的图象。由图可见,试样的淀粉含量越高,微生物长势越好。

1.2.1.2 根据 ASTM 法对微生物生长级数分类实验数据列于表 1。

表 1 淀粉塑料微生物生长级数统计表

生长级数 试样	培养天数(d)					
	3	6	10	15	21	28
ST = 20%	0	1	2	4	4	4
ST = 50%	1	2	3	4	4	4
ST = 80%	2	3	4	4	4	4

从表 1 可看出,淀粉含量为 80% 的试样培养 10d 即达 4 级程度的降解,而淀粉含量为 50% 和 20% 的试样需培养 15d 达 4 级。由此可见,随着试样淀粉含量的增加,微生物生长、繁殖速度增加,试样降解速率增加。

1.2.2 失重法评价试样生物降解性能

试样培养一段时间后,从各个系列每隔 7 天取出两个样,洗涤干燥、称重、计算失重率,结果如表 2、3。

由表 2 可看出,对于相同淀粉含量的试样,随着降解时间的增加,失重率增加,对于不同淀粉含量的试样,当降解时间相同时,随着试样中淀粉含量的增加,试样的失重率急剧增加。因此,淀粉含量越高,

试样降解速率越大。

表 2 不同淀粉含量试样降解后失重率统计表(%)

试样 ST%	培养天数(d)			
	7	14	21	28
20	5.23	13.07	20.40	23.81
50	7.88	17.54	23.45	31.65
80	15.30	29.51	38.22	41.82

注:交联剂甲醛 10%,其他助剂用量固定。

表 3 甲醛交联系列降解后失重率统计表(%)

试样 甲醛%	培养天数(d)			
	7	14	21	28
4	11.35	20.29	23.94	35.23
8	8.82	19.13	23.00	34.32
12	6.08	18.55	21.45	30.15
16	5.02	17.24	20.82	25.78
20	3.49	15.71	20.32	27.41

注:ST 与 PVA 配比为 1:1,其他助剂用量固定。

由表 3 可见,随着甲醛含量的增加,S-P 膜材料的失重率下降。表明交联度越高,试样生物降解速率越小。

1.2.3 从试样形态上评价生物降解性能(图 2)。

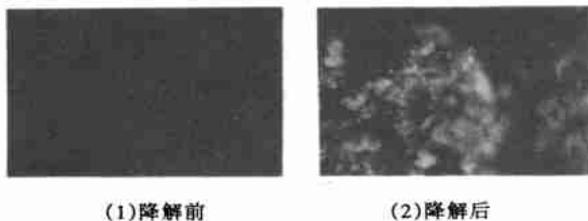


图 2 试样降解前后照片

从图片上可见,试样降解前结构紧凑、组织致密,降解后有明显的孔洞,结构疏松,表面凹凸不平。另外,将试样切片观察,降解前切面均匀半透明,降解后切面为灰黑色、粗糙、有不规则分层趋势。

2 土埋自然降解实验

将不同种类的 S-P 膜埋入昆明理工大学校园内进行自然降解实验,土深 8cm,接触土壤 12 个月,定期跟踪观察。

实验结果:埋入土中部分 2~ 3 个月以后,膜的表面开始出现孔洞。随时间的增加,孔洞的面积占膜面积的 1/2 左右,暴露部分 3 个月后膜的力学性

(下转第 49 页)

表 7 小区试验同田对比经济效益

处理	平均产量 kg/hm ²	稀土肥比 其它增产 kg/hm ²	稀土肥比 其它增收 元/hm ²	投肥成本 元/hm ²
A	6 460			
B	4 545	1 915	2 298	648.0
C	5 610	850	1 020	570.0
D	5 570	890	1 068	386.6
稀土复混肥	7 349			648.0
普通复混肥	6 859.2	489.8	587.76	570.0

* 价格: 稻谷 1.2 元/kg, 稀土复混肥 1 080 元/t, 普通复混肥 950 元/t, 碳铵 450 元/t, 普钙 420 元/t, 氯化钾 1 600 元/t。

2.4 供试土壤与增效作用

在罗平县进行的 4 组水稻正规田间小区试验和 6 组同田对比试验都表明稀土碳铵复混肥在罗平施用增产作用显著, 这与罗平是石灰岩地区有较大关系。据国内有关资料研究^[3], 我国有 20% 的土壤可给态稀土含量很低, 40% 的土壤为低水平, 其中石灰性土壤含量更低, 且可给态稀土随着土壤 pH 值的升高而降低。罗平属石灰岩地区^[4], 其土壤属岩溶坝土壤, pH 普遍在 7.30 以上, 钙含量丰富, 土壤中稀土对植物的可给性较低。根据稀土对农作物作用机理研究^[5,7], 稀土是通过稀土离子对 Ca, Mg, Fe 等金属离子的置换与竞争, 从而影响了一些生物酶、生物大分子的生理功能。石灰岩地区钙含量丰富, 而钙在调节植物细胞壁的渗透功能方面起着重要作用, 钙量过大, 稀土占据细胞壁上的部分钙结合点后, 排斥和防止更多的钙在细胞壁上结合, 减轻多余的钙对植物体的伤害作用。稀土离子还能维持细胞膜的通透性和稳定性, 提高细胞膜的保护功能, 增强作物对不良环境的抵抗能力。而稀土复混肥在石灰

岩地区的施用提高了作物的抗逆性, 改善了作物的品质^[6,8], 增产效果显著。

3 小结

3.1 稀土复混肥在石灰岩土壤上施用增产效果显著, 与普通复混肥相比平均增产幅度为 7.38%, 应加大其在石灰岩地区的推广力度。

3.2 稀土碳铵复混肥在石灰岩土壤上施用除增产外还具有明显的增效作用, 水稻每 hm² 有效穗、穗粒数、实粒数、千粒重增加, 空秕率降低; 经济效益较好, 与普通复混肥相比投产比为 1:7.54。

3.3 稀土碳铵复混肥的推广应用, 为碳铵企业产品结构调整找到了出路, 提高了复肥中养分的肥效, 成为我省复肥中又一具有推广潜力的品种。

参考文献

- [1] 郭伯生. 稀土在生物领域中的应用研究进展[J]. 稀土, 1999(2): 64~68
- [2] 南京农学院. 田间试验和统计方法[M]. 第二版. 北京农业出版社, 1993
- [3] 朱其清, 刘铮. 土壤中稀土元素的含量和分布的规律性[A]. 中国稀土学会第二届年会会议论文集(第五分册)[C], 1990, 260
- [4] 王文富. 云南土壤[M]. 第一版. 云南: 云南科技出版社, 1996, 41: 118
- [5] 董倍, 吴兆明, 汤锡珂. 氧化镧对缺钙黄瓜根系生理的影响[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(1): 65~68
- [6] 宁加贵. 稀土对作物增效因子的研究[J]. 稀土, 1994(1): 63~65
- [7] 方能虎, 何友昭, 刘穗. 稀土元素的植物生理作用研究进展[J]. 稀土, 1998(5): 65~67
- [8] 徐新宇, 付洪斌, 张玉梅. 含稀土复混肥料肥效及其增效作用的研究[J]. 稀土, 1993(5): 45~52

(收稿日期: 2000-04-25)

(上接第 46 页)

能明显下降, 伸长率几乎降到零, 而力学性能无法测试。10 个月后膜全部降解。土埋实验结果表明, S-P 膜的自然降解性能良好。

3 结论

3.1 由于实验所用菌种为自然界中随机提取的混杂菌, 这些杂菌能有效利用 S-P 薄膜塑料, 因此在自然环境中该种塑料可被微生物降解。

3.2 降解速率随淀粉含量的增加而增加, 随交联剂

甲醛含量的增加而减少。由此可调节淀粉及交联剂用量来达到控制降解时间的目的。

参考文献

- [1] Otey FH, Westhoff R P, Doane W M. Starch-based blown films[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(8): 1659
- [2] Morris Plains. Nj, Degradable resin is 100% Starch-based[J]. Modern Plastics, 1990, 67(3): 22
- [3] Bastidi C, Bellotti V, Del Giudice L, et al. Eur Pat Appl: 90 110 0701, 1990
- [4] ASTM Standards, ASTM-D-2676, 1970, Part 26: 758

(收稿日期: 1999-10-14)