



中华人民共和国国家标准

GB/T 33797—2017/ISO 15985:2014

塑料 在高固体份堆肥条件下最终厌氧 生物分解能力的测定 采用分析测定 释放生物气体的方法

Plastics—Determination of the ultimate anaerobic biodegradation
under high-solids anaerobic-digestion conditions—
Method by analysis of released biogas

(ISO 15985:2014, IDT)

2017-05-31 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 15985:2014《塑料 在高固体份堆肥条件下最终厌氧生物分解能力的测定 采用分析测定释放生物气体的方法》(英文版)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国生物基材料及降解制品标准化技术委员会(TC 380)提出并归口。

本标准由北京工商大学、中国科学院天津工业生物技术研究所、苏州汉丰新材料股份有限公司、浙江华发生态科技有限公司、重庆市联发塑料科技股份有限公司、国家塑料制品质量监督检验中心(北京)负责起草。

本标准主要起草人:胡晶、马延和、姜凯、孙元正、周久寿、李字义、刁晓倩、周迎鑫、张敏。

引 言

随着环保理念的增强,我们需要开发具有生物降解能力的新型塑料。这些塑料及其衍生产品作为原料或加入原料中,可以通过好氧消化或厌氧消化实现生物循环利用。为确保塑料适于生物循环,它们的生物分解能力需要依靠标准测试方法来判定。

目前已有在高固体条件下测定材料需氧生物降解率的标准检测方法(GB/T 19277.1—2011 和 GB/T 19277.2—2013),但是由文献可知不同的环境(如需氧或厌氧的条件)下可降解塑料的生物分解率会有巨大差异。所以为了更全面理解某种塑料在不同环境条件下的生物分解特征,需要有不同的测试方法。

目前已有的测定厌氧生物分解能力的方法是 ISO 11734,但是该方法仅针对可溶性低密度试验材料(如洗涤剂)在水性试验条件下的生物分解能力,对塑料并不适用。本标准规定了测定塑料在高固体含量厌氧消化条件下最终生物分解程度的方法,它代表城市有机固体废弃物的厌氧消化情况。

塑料 在高固体份堆肥条件下最终厌氧 生物分解能力的测定 采用分析测定 释放生物气体的方法

1 范围

本标准规定了一种在高固体份厌氧消化条件下通过测定生物气体释放量来评价塑料厌氧条件下生物分解能力的方法。该方法以城市有机固体废弃物模拟典型的厌氧消化条件。试验材料被暴露在试验室内经过厌氧消化处理的家庭垃圾的接种物中。厌氧分解发生在高固体含量(总干固体含量大于20%)环境中,并且静置于未被混合的条件下。该试验方法用于测定试验材料中碳含量及其转化成二氧化碳和甲烷的百分率。

本标准所描述的条件并不总是相当于出现最大生物分解时的最佳条件。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 8245 水质 总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)测定指南[Water quality—Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)]

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

最终厌氧生物分解 ultimate anaerobic biodegradation

有机化合物被微生物分解成甲烷、二氧化碳、水和矿化无机盐及所含的其他元素和新的生物物质。

3.2

总干固体 total dry solids

将已知体积的试验材料或接种物在 105 °C 温度下干燥至恒重所得到的固体量。

3.3

挥发性固体 volatile solids

将已知体积的试验材料或接种物的总干固体量减去大约 550 °C 温度下焚烧后得到的残留固体量所得的差。

注:挥发性固体量用于表征材料的有机物质含量。

3.4

迟滞阶段 lag phase

从试验开始一直到微生物适应(或选定了)分解物,并且试验材料的生物分解程度已经增加至最大生物分解率 10% 时所需要的天数。

3.5

最大生物分解率 maximum level of biodegradation

试验中,试验材料不再发生生物分解时的生物分解程度,以百分率表示。

3.6

生物分解阶段 biodegradation phase

从迟滞阶段结束至达到最大生物分解率的 90% 时所需的天数。

3.7

平稳阶段 plateau phase

从生物分解阶段结束到试验结束时所需的天数。

4 原理

本测试方法模拟最佳高固体含量的强烈厌氧消化环境中,测定试验材料的最终生物分解情况。使用的接种物来自于厌氧消化的家庭垃圾,仅使用其中的有机成分。

试验材料与接种物混合后,被引入至静态消化容器中。在该容器中,混合物在适合的温度和湿度下进行强烈的厌氧消化,正常试验周期为 15 d 或生物分解达到平稳为止。

试验材料厌氧生物分解过程产生的甲烷、二氧化碳、水、矿化无机盐和新的微生物细胞成分(生物质)都是最终生物分解的产物。在试验中,通过连续监测、定期测量试验容器和空白容器内生物气体(甲烷和二氧化碳)的产量来计算生物气体的累计产量。试验材料的实际生物气体释放量与该材料通过测量得到的总有机碳量之比为生物分解百分率。生物分解百分率不包括已转化为新的细胞生物质的碳量。

另外,在试验结束时可以测定试验材料的质量损失。

5 试验环境

微生物的培养应在恒温 $52\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的容器内,黑暗或弱光条件下进行。

6 试剂

使用分析纯级试剂。

使用薄层色谱级纤维素作为正控制参比材料,粒度小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

7 仪器

确保所有玻璃器皿完全清洗干净,尤其不能附有任何有机物或毒性物质。使用实验室标准容器并满足下述要求。

7.1 消化容器

玻璃容器或锥形瓶应建立起紧密的连接,以避免气体损失。

推荐容积不小于 750 mL 的容器,前提是要满足 8.2 和 8.3 的要求。

如需测定试验材料的质量损失,则应称取每一个空容器的质量。

7.2 气体容积测试系统

测量气体体积使用一个倒立于水中的量筒或塑料筒或其他适合的测量装置。

在整个试验期间水与气体接触,且 pH 应小于 2,以避免 CO_2 扩散到水中。气体测量装置(如管路等)应满足气密性要求,避免试验系统与外界空气相互转移或泄漏。

7.3 气体分析仪器(可选的)

气相色谱仪或其他适合探测的仪器用来测量不断产生的气体中的甲烷和二氧化碳。

7.4 分析仪器(可选的)

挥发性脂肪酸可以通过液相色谱仪测定,总凯氏氮和氨氮可以通过凯氏定氮仪测定,干固体可以在 105 °C 用重量法测定,挥发性固体可以在 550 °C 用重量法测定。

8 程序

8.1 准备接种物

接种物应以经过厌氧消化处理的家庭垃圾作为单一原料。被处理的家庭垃圾应来源于现存的经简单处理的城市固体废弃物,通过挑选、粉碎、筛选或其他处理,相应的有机碎片粒径小于 60 mm。

这种有机碎片需要消化处理至少四个月,并在适当的温度条件下($52\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$)最多保持 30 d。在标准温度和气压下,每克消化容器中的干固体每天至少产生 15 mL 生物气体,并且此平均值应维持 30 d 以上。

接种物来自于干燥条件(总干固体 $> 20\%$)下的厌氧消化处理,也可以来自经过离心脱水的潮湿发酵的污泥,这种污泥经过挤压或在最高 55 °C 下干燥使得其总干固体含量达到大于 20% 的要求。

准备好的接种物应在同样的操作温度下进行大约 7 d 的短期发酵,从而使接种物不被喂养,但是允许其后续自身厌氧发酵,以确保在大型易分解样品分解期间,降低接种物自身生物分解的总体水平。

接种物的生物化学特征应满足下列条件:

- pH: 7.5~8.5;
- 挥发性脂肪酸(VFA): 低于 1 g/kg 湿重物;
- 氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$): 0.5 g/kg~2 g/kg 湿重物。

8.2 准备试验材料和参比材料

测定试验材料和参比材料的总有机碳(TOC)含量,可依据 ISO 8245。如果材料不含无机碳,则可以用元素分析法测定其含碳量。试验材料应含有足够的有机碳,以便于甲烷和二氧化碳的测定,一般每个容器内 20 g 总干固体至少含有 8 g 总有机碳。

如果测定试验材料的质量损失,则应测量试验材料的总干固体含量和挥发性固体含量。

注: 试验期间测定的试验材料和参比材料的质量损失,可用作补充资料。参见附录 B,在试验开始时测定试验材料的挥发性固体含量,将它与试验结束时的挥发性固体含量进行对比。

试验材料的形式包括薄膜、颗粒、粉末、或简单形状(如哑铃型)。每一件试样的最大表面积大约为 2 cm×2 cm。如果试样原件超过该尺寸,则应减小其尺寸以符合要求。

8.3 试验步骤

至少准备下列数量的消化容器(见 7.1):

- a) 3 只装试验材料的容器;
- b) 3 只装参比材料的容器;
- c) 3 只空白容器。

把足够的接种物(大约 10 kg)从发酵容器中移出,手工小心地混合,使其均匀一致。

各容器每加入湿重 1 000 g 的接种物(至少含 20%干固体),加入含有 15 g~20 g 挥发性固体的试验材料或参比材料。每个容器最少加入 500 g 湿重的接种物,在小容器中手工搅拌 2 min~3 min。

3 个空白容器中仅装入接种物,使用与试验材料和参比材料相同的力度,在小容器中手工搅拌 2 min~3 min。

将混合物导入消化容器,分散并轻轻按压,使其各处密度一致。将容器放入水浴或培养箱中并与气体检测或气体收集系统相连接。搅拌试验材料和参比材料、连接气体检测系统的总时长不得超过 2 h。打开水浴或培养箱的加热装置,记录室温和气压。

如需测定质量损失,则需精确测定每一个消化容器中加入接种物和试验材料的质量。

8.4 培养阶段

一般消化容器应在温度为 $52\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 黑暗或弱光条件下培养 15 d,以使其能够代表完全厌氧消化的典型情况。如果 15 d 时生物分解现象依然明显,可将培养期延长至试验材料的生物分解达到平稳期。

测量不同时间间隔的生物气体产生量,以便建立产生气体与时间的关系曲线。试验开始时需要频繁观察测定,随时间的变化可减少观察次数。

8.5 结束试验

试验结束时可将消化容器冷却至室温,确定试验的总产气量,并记录室温和气压。

如需测定试验材料的质量损失,则称取每一个放有试验混合物的消化容器。取出所有容器中的样品,测定并计算总干固体和挥发性固体的质量(参见附录 B)。

可选用合适的分析仪器测量气体中的甲烷和二氧化碳(生物气体)的组分,例如使用气相色谱仪跟踪检测。建议进一步研究残留的试验材料,比如测量有关的物理化学性质及拍照等。

9 计算与结果的表示

9.1 计算气体碳

首先要计算每一个消化容器产生的气体碳量。甲烷和二氧化碳产生的量应使用标准气体状态方程[见式(1)]换算成标准条件下(温度 273 K,压力 101 325 Pa)的体积。

$$\frac{pV}{T} = \text{常数} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

p ——压力,单位为帕(Pa);

V ——体积,单位为升(L);

T ——温度,单位为开(K)。

试验期间,该气体体积要随着水蒸气压力和大气压力的变化而校正。产生的生物气体要依据标准公式转化成气体碳含量进行计量。标准公式为:在标准温度压力下,每 22.4 mL 生物气体相当于 12 mg 气体碳。

9.2 计算生物分解百分率

计算 3 个装有试验材料的容器产生气体碳的平均值(单位 g)与 3 个空白容器产生气体碳的平均值(单位 g)的差值。

用式(2)计算试验材料的生物分解百分率 D_i 。

$$D_t = \frac{m_{C,g(\text{试验})} - m_{C,g(\text{空白})}}{m_{C,i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$m_{C,g}$ ——容器释放的气体碳量,单位为克(g);

$m_{C,i}$ ——试验材料初始碳含量,单位为(g)。

生物分解率标准偏差 σ_M 的计算公式见式(3):

$$\sigma_M = \sqrt{\frac{\sigma^2_{(\text{试验})}}{n_1} + \frac{\sigma^2_{(\text{空白})}}{n_2}} \times \frac{100}{m_{C,i}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

n_1 ——装有试验材料的容器数量;

n_2 ——空白容器数量;

σ ——总气体碳产量的标准偏差。

参比材料的生物分解率和生物分解率标准偏差同样适用此公式。

9.3 计算质量损失

依据挥发性固体含量计算质量损失的示例,参见附录 B。

9.4 结果表示

所编制的表格中应包含试验材料、参比材料和空白容器的测量和计算数据。绘制每一只放有试验材料、参比材料及空白消化容器内累计生物气体释放量相对于时间的关系曲线。绘制试验材料、参比材料的生物分解百分率与时间的函数曲线。如果各个测量值与平均值的偏差不超过 20%,则采用平均值,否则,单独绘制每一只消化容器的生物分解百分率曲线。

在生物分解曲线的平稳阶段读取平均生物分解率,作为最终试验结果。

10 结果的有效性

只有试验结果同时满足下列要求,才认为有效:

- a) 参比材料在 15 d 后的生物分解率超过 70%;
- b) 在试验结束时每只参比材料消化容器内的生物分解百分率与平均值之间的偏差不超过 20%。

11 试验报告

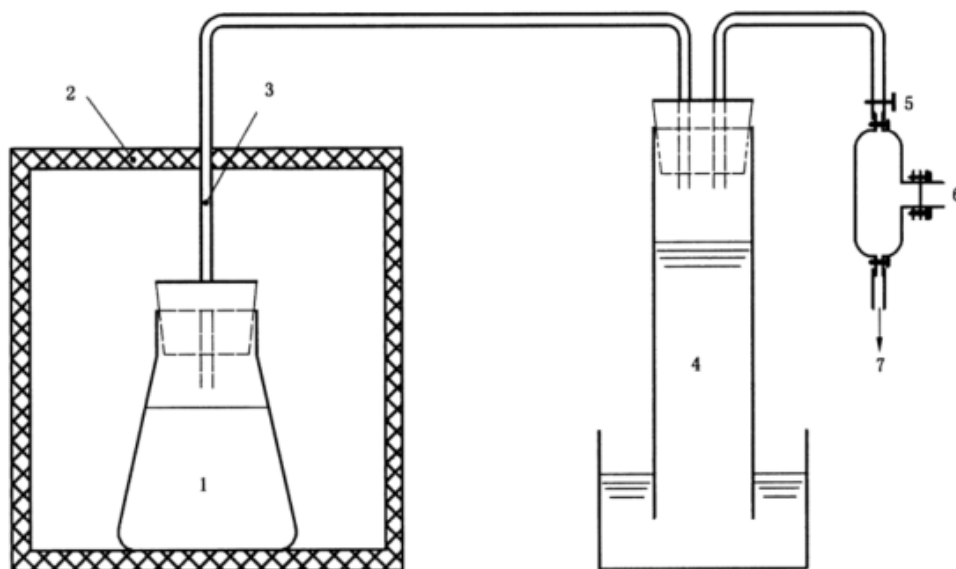
试验报告应当列出所有相关资料,尤其是下列资料:

- a) 本标准编号;
- b) 所有标识和描述试验材料所需的资料,比如:干固体含量、挥发性固体含量、有机碳含量、形状或外观;
- c) 标识和描述试验参比材料所需的任何资料及其有机碳含量;
- d) 消化容器的容积、试验材料、参比材料和接种物的用量,以及用来测定生物气体产生量的仪器的主要特征;
- e) 接种物的资料,比如来源、菌龄、接种日期、存储、处理、稳定、总干固体、挥发性固体、悬浮液的 pH、总氮含量及挥发性脂肪酸;
- f) 每一个消化容器测出的释放的生物气体体积和生物分解百分率及其平均值,可以采用图表形式,也可以采用曲线形式,以及试验材料和参比材料的最终生物分解程度和接种物的活性;

- g) 在试验期间和试验结束后接种物和试验材料的外观,如物理测量值和/或照片等;
- h) 在试验开始和试验结束后每一个消化容器的质量,如测量质量损失,则注明详细的质量损失情况;
- i) 试验结果不合格的理由。

附 录 A
(资料性附录)
试验体系原理

典型的高固体含量厌氧消化试验装置如图 A.1 所示。



说明：

- 1——消化容器；
- 2——保温箱；
- 3——排气管；
- 4——集气瓶；
- 5——阀门；
- 6——气体取样出口；
- 7——气体释放出口。

图 A.1 高固体含量厌氧消化试验装置示意图

附录 B
(资料性附录)
质量损失的测定

依据以下步骤,基于挥发性固体含量测定和计算试验材料的质量损失百分比。对参比物质应用相同的步骤。

试验瓶 i 内的质量损失百分比计算式见式(B.1):

$$i = \frac{b_i}{a_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

a_i —— 试验瓶 i 中试验开始时的挥发性固体质量,单位为克每瓶(g/瓶);

b_i —— 试验瓶 i 中挥发性固体的质量损失,单位为克每瓶(g/瓶)。

质量损失 b_i 使用式(B.2)计算:

$$b_i = \frac{[(w_{t1,i} \times d_{t1,i} \times v_{t1,i}) - (w_{t2,i} \times d_{t2,i} \times v_{t2,i})] - [(w_{b1} \times d_{b1} \times v_{b1}) - (w_{b2} \times d_{b2} \times v_{b2})]}{[(w_{t1,i} \times d_{t1,i} \times v_{t1,i}) - (w_{b1} \times d_{b1} \times v_{b1})]} \times 100\% \quad \dots (B.2)$$

式中:

$w_{t1,i}$ —— 试验开始时试验瓶 i 内材料的湿重,单位为克每瓶(g/瓶);

$w_{t2,i}$ —— 试验结束时试验瓶 i 内材料的湿重,单位为克每瓶(g/瓶);

w_{b1} —— 试验开始时空白试验瓶的平均湿重,单位为克每瓶(g/瓶);

w_{b2} —— 试验结束时空白试验瓶的平均湿重,单位为克每瓶(g/瓶);

$d_{t1,i}$ —— 试验开始时试验瓶 i 内的干固体相对湿重的百分比,%;

$d_{t2,i}$ —— 试验结束时试验瓶 i 内的干固体相对湿重百分比,%;

d_{b1} —— 试验开始时空白瓶内的干固体相对湿重百分比的平均值,%;

d_{b2} —— 试验结束时空白瓶内的干固体相对湿重百分比的平均值,%;

$v_{t1,i}$ —— 试验开始时试验瓶 i 内挥发性固体相对干固体百分比,%;

$v_{t2,i}$ —— 试验结束时试验瓶 i 内挥发性固体相对干固体百分比,%;

v_{b1} —— 试验开始时空白瓶中挥发性固体相对干固体百分比的平均值,%;

v_{b2} —— 试验结束时空白瓶中挥发性固体相对干固体百分比的平均值,%。

参 考 文 献

- [1] ISO 625 Solid mineral fuels—Determination of carbon and hydrogen—Liebig method
 - [2] ISO 11734 Water quality—Evaluation of the “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge—Method by measurement of the biogas production
 - [3] ISO 14855-1 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions—Method by analysis of evolved carbon dioxide—Part 1: General method
 - [4] ISO 14855-2 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions—Method by analysis of evolved carbon dioxide—Part 2: Gravitric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test
-