

## PBAT-PLA 膜袋受控需氧堆肥条件下的降解研究

马映超<sup>1,2</sup>, 朱佳欢<sup>1</sup>, 孙梦捷<sup>1</sup>, 张楠<sup>1</sup>, 李洋洋<sup>1</sup>, 章若红<sup>1</sup>, 刘峻<sup>1</sup>, 杜欢政<sup>2</sup>

(1.上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114; 2.同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200086)

**摘要:** **目的** 通过对广泛使用的 PBAT-PLA 生物降解膜袋在受控需氧堆肥条件下的降解机制研究, 为生物降解塑料的大规模推广提供重要理论基础。**方法** 根据 GB/T 19277.1—2011, 在 (58±2) °C 需氧条件下, 对 PBAT-PLA 膜袋进行为期 160 d 的生物降解测试 (即工业堆肥), 并以常见的可降解材料微晶纤维素作为参比样品。对降解前后的材料进行红外、扫描电镜、能谱分析, 并结合其所在堆肥样本的脂肪酶活性, 从多角度探寻降解机制。**结果** PBAT-PLA 膜袋与微晶纤维素所在的堆肥脂肪酶活性都达到空白堆肥的 3 倍以上。红外显示由微晶纤维素水分子吸附、糖环打开、基团氧化形成的吸收峰加强, PBAT-PLA 膜袋中的酯键峰明显减弱; 扫描电镜发现降解的 PBAT-PLA 膜袋表面覆盖了微生物膜; 能谱分析发现, 碳元素大幅减少, 氧元素增加。**结论** 微生物在 PBAT-PLA 膜袋表面生长形成生物膜, 分泌大量脂肪酶, 水解 PBAT-PLA 的酯键, 使聚合物降解为不同链长的中间体或小分子, 同时伴随着氧化, 随后被作为碳源, 在相关微生物体内被代谢利用, 形成最终产物。

**关键词:** PBAT-PLA 膜袋; 工业需氧堆肥; 堆肥脂肪酶; 降解机制

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)19-0106-07

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.19.011

## Degradation of PBAT-PLA Packaging under Controlled Aerobic Compost

MA Yi-chao<sup>1,2</sup>, ZHU Jia-huan<sup>1</sup>, SUN Meng-jie<sup>1</sup>, ZHANG Nan<sup>1</sup>, LI Yang-yang<sup>1</sup>, ZHANG Ruo-hong<sup>1</sup>,  
LIU Jun<sup>1</sup>, DU Huan-zheng<sup>2</sup>

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200086, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the degradation mechanism of widely used PBAT-PLA biodegradable packaging under controlled aerobic compost, so as to provide an important theoretical basis for the large-scale promotion of biodegradable plastics. According to GB/T 19277.1-2011, the biodegradation test (i.e., industrial compost) of PBAT-PLA packaging was carried out for 160 days under the aerobic condition at (58±2) °C. The biodegradable microcrystalline cellulose was used as reference. The materials before and after degradation were analyzed by infrared ray, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS). The lipase activity of the compost was also tested. The degradation mechanism was explored from multiple angles. The lipase activity of compost containing PBAT-PLA packaging and microcrystalline cellulose was more than 3 times that of blank compost. Infrared spectra showed that the absorption peak formed by water molecule adsorption, sugar ring opening and group oxidation in microcrystalline cellulose was

收稿日期: 2021-12-14

基金项目: 国家社科基金重大项目 (21ZDA087); 上海市质量监督检验技术研究院科研项目 (KY-2021-2-QH)

作者简介: 马映超 (1992—), 女, 博士, 主要研究方向为可降解塑料与绿色环境、生物质利用、食品工程等。

通信作者: 刘峻 (1979—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品相关产品安全风险评估; 杜欢政 (1962—), 男, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为循环经济、绿色环境、城市废弃物管理、再生资源回收体系等。

strengthened. The peak of ester bond in PBAT-PLA packaging was significantly weakened. SEM showed that the surface of degraded PBAT-PLA packaging was covered with biofilm. EDS showed that carbon content decreased significantly and oxygen content increased. Microorganisms grow on the surface of PBAT-PLA packaging and form biofilm, and then secrete lipases to hydrolyze the ester bond in PBAT-PLA, so that the polymers are degraded into intermediates or small molecules with different chain lengths, accompanied by oxidation. Finally, the polymers are metabolized and utilized in degradation related microorganisms as a carbon source, forming final metabolites.

**KEY WORDS:** PBAT-PLA packaging; industrial aerobic compost; lipase in compost; degradation mechanism

现今,塑料几乎应用于生活的各个角落,并且由于其应用范围的不断扩展需求量也在不断提高。目前,生产塑料的主要原料为石油,但石油基塑料的生产过程以及绝大部分塑料的不可降解性给自然环境带来日益沉重的负担<sup>[1]</sup>。随着全球塑料污染的日趋严重,解决塑料污染问题已变得迫在眉睫。“减塑、循环、降解”是全球公认的 3 个重要途径。2020 年 1 月,我国公布《关于进一步加强塑料污染治理的意见》中指出,要积极推广可循环、易回收、可降解的替代产品,规范塑料废弃物的回收利用。随着全球环保意识的不断提升,生物降解塑料的产能也在不断加大。根据欧洲生物塑料协会 2019 年 9 月发布的最新数据显示,全球生物塑料年产能可达 211.4 万 t,其中生物降解塑料占比为 55.5%,包括聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、淀粉基降解塑料和其他生物降解塑料为 117.4 万 t。根据欧洲生物塑料协会预测数据,到 2024 年,全球生物降解塑料年产能将达到 133.4 万 t,年复合增长率为 2.7%<sup>[2]</sup>。

伴随着生物降解塑料产品的大量上市,对其降解性能的各种检测标准应运而生,覆盖工业堆肥、污泥厌氧消化、高固态厌氧环境、淡水、海洋等各种降解环境。这些标准考虑到了不同环境条件对塑料降解的影响,从而确保产品的合规性,加强了市场的监管。自 2020 年以来,我国推行较早且使用相对广泛的生物降解率测试标准为 GB/T 19277.1—2011《受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定—采用测定释放的二氧化碳的方法第 1 部分:通用方法》<sup>[3]</sup>,即在温度为(58±2)℃下,对生物降解塑料进行工业堆肥。同时,生物降解塑料的降解机制成为了国内外的研究重点。Weng 等<sup>[4]</sup>研究了真实土壤环境下 PLA、PBAT 薄膜样品的降解速率。Bonilla 等<sup>[5]</sup>根据标准 OECD 301d,在淡水环境下进行降解实验,研究了壳聚糖、PBAT 和高密度聚乙烯(HDPE)薄膜的降解规律。环境条件是影响生物降解塑料降解的关键因素,但目前鲜有关于受控需氧工业堆肥环境下,生物降解材料降解规律的研究。

土壤酶(水解酶和氧化还原酶)是微生物代谢活动的主要生物催化剂<sup>[6]</sup>。脂肪酶是水解酶的一种,是一种已被报道的降解聚酯的生物降解催化剂<sup>[7]</sup>。

Kanwal 等<sup>[8]</sup>使用来自南极念珠菌的脂肪酶对 PBAT 进行降解。研究结果显示,与空白组相比,2 d 后 PBAT 质量损失约为 5.16%,实验结束时(12 d)质量损失显著增加至约 15.7%,同时通过 FTIR、XRD、SEM 和 TGA 对 PBAT 降解后的结构和形貌进行分析,证实了降解的发生,因此,脂肪酶的活性能从一定程度上表征了降解的过程。

由于良好的力学性能和生物降解性,一些脂肪族聚合物正被广泛地商业化应用。PBAT-PLA 膜袋是购物袋、垃圾袋、农用地膜的常用原料。研究选取 PBAT-PLA 膜袋作为常用降解塑料的典型代表,对其进行受控需氧工业堆肥环境下的降解,并根据 GB/T 19277.1—2011,选用微晶纤维素作为参比材料。通过对降解前后的 PBAT-PLA 膜袋进行红外、扫描电镜、能谱分析,并结合其所在堆肥样本的脂肪酶活性,探寻 PBAT-PLA 膜袋的降解机制。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

主要材料与试剂:PBAT-PLA 生物降解膜袋来自无印良品,配方(均为质量分数)为 PBAT(65%)、PLA(5%)和无机填料(30%)。有机堆肥购于堆肥厂,粒径<0.5 cm,碳氮比为 10~40,挥发性固体比例为 27.75%,干固体比例为 68.7%。微晶纤维素(Sigma-Aldrich, CAS 9004-34-6,产品号 S3504,色谱级,粒径为 20 μm)、土壤脂肪酶(S-LPS)活性检测试剂盒(Solarbio,货号 BC3985,微量法),以及其他实验所需试剂均购于国药试剂。

### 1.2 受控工业堆肥需氧生物降解率测试

PBAT-PLA 生物降解膜袋在需氧受控工业堆肥条件下降解率测试的依据为 GB/T 19277.1—2011<sup>[3]</sup>。生物降解率检测设备由上海市质量监督检验技术研究院搭建。实验共设 3 组:空白组只含堆肥,对照组使用微晶纤维素为降解材料,实验组为生物降解膜袋,每组 3 个平行。将 300 g 堆肥(干质量)与 50 g 降解材料(微晶纤维素/生物降解膜袋)混合,放入 2 L 测试瓶中,测试过程中连续通氧,确保整个降解过程处在有氧环境,温度控制在(58±2)℃。

定期补充水分,使堆肥的水分含量保持在50%左右。计算降解材料的理论二氧化碳释放量  $ThCO_2$ , 见式(1), 并通过红外法连续监测实验过程中降解装置的二氧化碳释放量。降解材料的生物降解率  $D_t$  由式(2)计算得出。

$$ThCO_2 = M_{TOT} \times C_{TOT} \times 44/12 \quad (1)$$

式中:  $M_{TOT}$  为降解测试材料的总干固体质量, g;  $C_{TOT}$  为降解测试材料中总有机碳与总干固体的质量比。

$$D_t = [(CO_2)_T - (CO_2)_B] / ThCO_2 \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $(CO_2)_T$  为每个含有降解材料混合物的堆肥测试瓶累计释放出的二氧化碳量;  $(CO_2)_B$  为3个空白测试瓶累计释放出的二氧化碳量平均值;  $ThCO_2$  为降解材料产生的二氧化碳理论释放量。

### 1.3 堆肥脂肪酶活性测定

堆肥的脂肪酶活性采用 Solarbio 土壤脂肪酶活性检测试剂盒测定。按比例分别配制标准溶液(浓度为  $5 \mu\text{mol/mL}$  的油酸)与工作液。将堆肥自然风干,过30目筛。将过筛后的堆肥、甲苯溶液、工作液、试剂(试剂盒中配备)按要求分别置于1.5 mL EP管内,在  $37^\circ\text{C}$  的水浴条件下反应5 h,期间定期震荡EP管,使堆肥样品与溶液充分接触。接着沸水浴10 min,冷却至室温。取出离心管,小心吸取上层有机相0.3 mL,加入另一1.5 mL EP管中,并按要求分别加入标准液、甲苯和试剂(试剂盒中配备)。反复充分震荡混匀后,在室温、转速为4 000 r/min下离心10 min。分别吸取有机相溶液200  $\mu\text{L}$ ,加入96孔板中,在710 nm处使用酶标仪(BioTek, Synergy)测定吸光值A。脂肪酶活性  $S_{LSP}$  (U/g)根据式(3)计算,脂肪酶活性单位定义为在  $37^\circ\text{C}$  条件下,每克堆肥每天水解橄榄油生成  $1 \mu\text{mol}$  的脂肪酸为一个酶活单位。

$$S_{LSP} = \Delta A_{\text{测定}} \div (\Delta A_{\text{标准}} \div C_{\text{标准}}) \times V_{\text{甲苯}} \div t \div m \quad (3)$$

式中:  $V_{\text{甲苯}}$  为加入的甲苯体积, mL;  $C_{\text{标准}}$  为标准溶液浓度,  $\mu\text{mol/mL}$ ;  $t$  为催化反应时间, d;  $m$  为堆肥样品质量, g。

### 1.4 红外检测 (FTIR)

使用 FTIR 光谱仪 (Frontier, Perkin Elmer) 采集红外光谱。所有光谱均在 ATR 模式下记录,扫描区间为  $600 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为16次<sup>[9]</sup>。

### 1.5 扫描电镜 (SEM) 与能谱分析

PBAT-PLA 膜袋与微晶纤维素的微观形貌由带能谱分析的扫描电镜 (FEI, FP Quanta 250) 拍摄。降解后的微晶纤维素肉眼几乎不可见。将混有微晶纤维素的堆肥充分搅均于去离子水中。静置后,经过降解的小分子微晶纤维素漂浮于溶液上层,取上层液体滴于铝箔纸上风干。喷金后,在电压为20.00 kV,

放大倍数为3 000的条件下,观察膜袋与微晶纤维素降解前后的微观形貌特征<sup>[10]</sup>。随后对降解前后的PBAT-PLA膜袋进行面总谱图分析,分析元素变化。

## 2 结果与分析

### 2.1 工业堆肥条件下 PBAT-PLA 膜袋的生物降解率

PBAT-PLA 膜袋和微晶纤维素的生物降解率曲线见图1。降解初期,微晶纤维素的降解速率明显高于PBAT-PLA膜袋,在第40天时,微晶纤维素的生物降解率高达  $(68.4 \pm 3.1)\%$ ,而PBAT-PLA膜袋的生物降解率仅为  $(30.4 \pm 6.9)\%$ 。微晶纤维素为多糖结构,而PBAT和PLA是聚酯结构。降解初期,由于糖苷键更易被分解,因此微晶纤维素的初始降解速率更快。随着降解的不断进行,堆肥中大量降解相关微生物生长,促使PBAT-PLA膜袋的降解率稳定增长,而微晶纤维素所处的堆肥,由于降解前期纤维素快速降解导致提供微生物生长的碳源减少,因此降解速率渐渐放缓。在第80天时,PBAT-PLA膜袋与微晶纤维素的生物降解率分别为  $(77.0 \pm 3.2)\%$  和  $(79.0 \pm 3.1)\%$ ,二者降解率基本一致。在降解末期,由于堆肥中碳源的逐步耗尽,降解速率不断变缓,最后趋于0。第160天,PBAT-PLA膜袋的最终生物分解率为  $(99.2 \pm 1.8)\%$ ,标志着材料的完全降解。

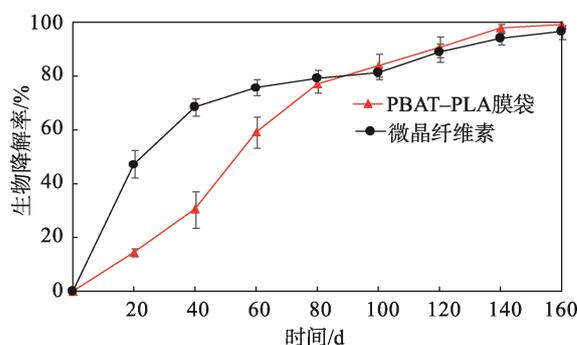


图1 工业需氧堆肥生物降解率曲线  
Fig.1 Biodegradation rate curve under industrial aerobic compost

### 2.2 堆肥脂肪酶活性

PLA 由单体乳酸的羟基及羧基通过酯键缩合而成,PBAT 是己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物,也是通过酯键缩合而成,因此,脂肪水解酶是 PBAT-PLA 膜袋降解过程中的关键酶。通过对脂肪水解酶酶活的测定,可以反映降解过程的存在与降解的程度<sup>[8]</sup>。根据图1中PBAT-PLA膜袋的生物降

解率曲线可知, 在降解中期 (第 80 天) 分别取 (58±2) °C 有氧环境下的空白堆肥, 加了微晶纤维素或 PBAT-PLA 膜袋的堆肥样本测定其脂肪酶活性。此时的堆肥中, 降解相关菌群已充分生长, 且堆肥中来源于材料的碳源依然充足, 降解反应瓶中的微生物体系达到稳定的活跃状态, 材料降解速率稳定, 因此对降解第 80 天的堆肥样本进行脂肪酶活性分析, 可反映材料的降解过程。研究结果发现, 空白堆肥、加了微晶纤维素或 PBAT-PLA 膜袋的堆肥样本的脂肪酶活性分别为 (20.55±3.24)、(76.75±8.68)、(73.72±12.08) U/g。PBAT-PLA 膜袋的堆肥脂肪酶活性达到空白堆肥的 3 倍以上, 可见降解关键微生物产生了大量的体外酶, 促使 PBAT-PLA 酯键断链。降解微晶纤维素的关键酶为纤维素酶, 但微晶纤维素所在堆肥样本的脂肪酶活性与 PBAT-PLA 膜袋的相当。真菌被认为是纤维素的主要降解者, 一些真菌能够大量合成可分泌到细胞外的纤维素酶。纤维素的酶降解一般通过 2 种酶催化机制: 通过好氧真菌产生的内切葡聚糖酶和外切纤维二糖水解酶的协同作用催化, 这些酶以游离体形式存在于细胞外; 其他参与降解过程的水解酶, 如  $\beta$ -葡萄糖苷酶和氧化酶, 有证据表明是通过一些需氧细菌产生的<sup>[11]</sup>。在工业堆肥 58 °C 的特殊温度环境下, 仅部分嗜热真菌存活, 因此除了真菌之外, 细菌也是纤维素的重要降解者。大量降解相关微生物活跃生长繁殖的同时, 产生了纤维素酶和脂肪酶。由此可知, 聚酯和纤维素的降解过程是微生物的协同作用。

### 2.3 红外图谱

通过红外光谱对官能团进行识别, 从而表征样品的化学结构。微晶纤维素和 PBAT-PLA 生物降解膜袋降解前后的红外图谱见图 2。降解前, 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  区域内的宽吸收峰是由于羟基—OH 的伸缩振动产生的。位于 2 897  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰是由于 C—H 伸缩振动<sup>[12]</sup> 产生的。1 639  $\text{cm}^{-1}$  处为纤维素吸附水分子基团的弯曲振动吸收峰, 也可能是由具有较低吸光度强度比的羰基产生的。1 429、1 368、1 316  $\text{cm}^{-1}$  位置的谱带与—CH 及—CH<sub>2</sub> 的振动有关。糖苷基团 C—O、C—O—C 和 C—OH 键的特征峰在 1 160  $\text{cm}^{-1}$  处可见<sup>[13]</sup>。1 053  $\text{cm}^{-1}$  的峰与环伸缩振动相关。在 898  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由纤维素因  $\beta$  糖苷键形成的非对称平面环外伸缩振动<sup>[14-15]</sup> 产生的。降解后, 由于水解的发生, 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  区域内的羟基—OH 伸缩振动峰加强。同样的, 1 638  $\text{cm}^{-1}$  处吸附水分子基团的吸收峰明显加强, 该峰的加强也可能是由打开的吡喃糖环或 C—OH 基团的氧化所引起的<sup>[16]</sup>。—CH 及—CH<sub>2</sub> 的振动谱带以及糖苷基团的特征峰明显加强, 表明了糖环骨架打开, 分子链断裂, 进一步证明了微晶纤维素发生了降解。

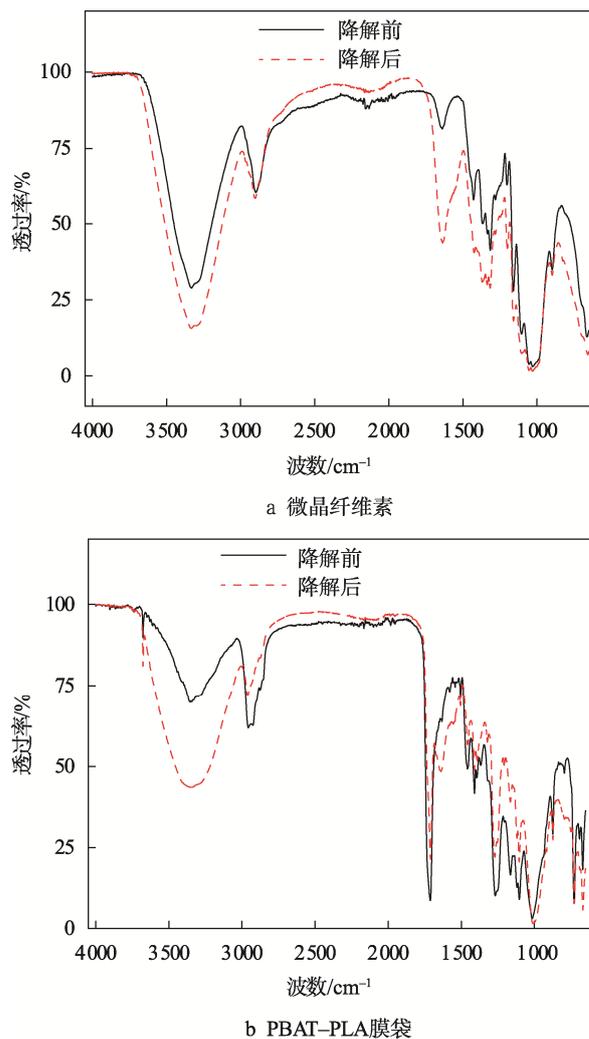


图 2 微晶纤维素/PBAT-PLA 生物降解膜袋降解前后红外图谱

Fig.2 Infrared spectra of microcrystalline cellulose/PBAT-PLA biodegradable packaging before and after degradation

降解前, PBAT-PLA 生物降解膜袋的红外特征峰与 PBAT 和 PLA 的特征峰基本一致。在 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  的宽吸收是由羟基—OH 的伸缩振动引起的<sup>[17]</sup>。在约 2 957  $\text{cm}^{-1}$  处发现的吸收峰, 与 PBAT 中芳香族和脂肪族基团的 C—H 伸缩振动有关。1 712  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰归因于酯键中的羰基 C=O 振动, 1 504  $\text{cm}^{-1}$  处为 PBAT 中苯环的骨架振动, 1 458  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰表示 PLA 中 CH<sub>3</sub> 反对称弯曲振动。在 1 410  $\text{cm}^{-1}$  和 1 389  $\text{cm}^{-1}$  处的峰表示反式—CH<sub>2</sub>—平面弯曲带。1 267  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰表示酯键中的 C—O, 1 103  $\text{cm}^{-1}$  处是 C—O 左右对称伸缩振动吸收峰, 1 016  $\text{cm}^{-1}$  处是膜袋中常用添加剂滑石粉的特征峰。874  $\text{cm}^{-1}$  处表示 PLA 中 O—CH—CH<sub>3</sub> 的吸收峰。728  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的—CH 平面弯曲振动吸收峰<sup>[4, 5, 18]</sup>。降解后, 各峰在出峰位置上发生了很大变化。在 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  内的—OH 峰明显增强,

这是由于发生了水解作用,表明产生了材料降解过程。在  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$  明显出现的峰可判断为羰基  $\text{C}=\text{O}$ 。这是由于长链的塑料分子由于水解导致分子链断裂,形成的新片段,更容易被氧化,形成羰基。此外,降解后  $\text{C}-\text{H}$  的出峰位置从  $2\ 957\ \text{cm}^{-1}$  偏移到  $2\ 961\ \text{cm}^{-1}$ ,并且拉伸振动的吸收峰明显减弱。 $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  处酯键中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰减弱,酯键中  $\text{C}-\text{O}$  的吸收峰位置从  $1\ 267\ \text{cm}^{-1}$  偏移到  $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ ,强度明显减弱。这是由于 PBAT 薄膜中丁二醇和对苯二甲酸或己二酸之间的酯键断裂所致<sup>[18]</sup>。在  $873\ \text{cm}^{-1}$  位置的 PLA 中的  $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3$  的吸收峰加强,表示聚乳酸被降解为单体。由此可见,在降解菌产生的脂肪酶的作用下, PBAT-PLA 膜的结构被破坏。

## 2.4 扫描电镜

PBAT-PLA 膜袋和微晶纤维素降解前后的微观形貌见图 3。对比图 3a 和图 3b 可知,降解前的微晶纤维素颗粒长度约为  $50\sim 100\ \mu\text{m}$ ,降解后明显减小。观察图 3c 可知, PBAT-PLA 膜袋在降解前纹理清晰,有颗粒状的无机填料包裹在膜内,形成凸起。图 3d 降解后的膜袋残片表面覆盖了一层生物膜,放大可见该生物膜含有大量丝状微生物(推测其为真菌)和椭圆状微生物(推测其为细菌)。微生物需要通过在聚酯类塑料表面定殖,形成生物膜,继而发生降解<sup>[19-20]</sup>。

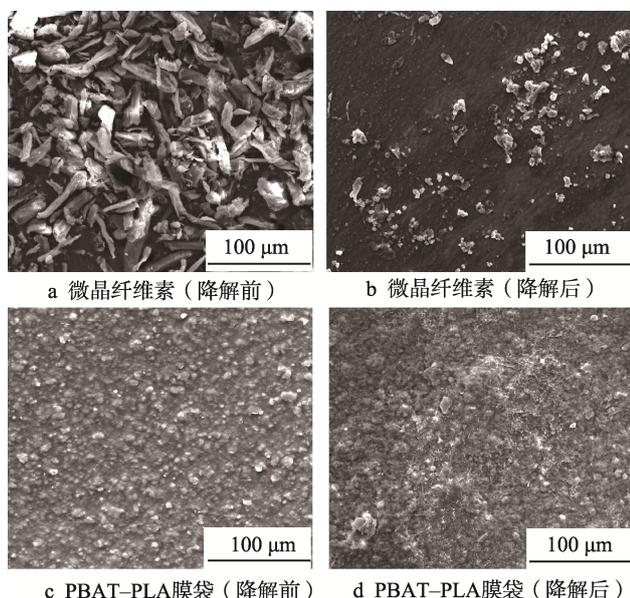


图3 SEM图像  
Fig.3 SEM image

## 2.5 能谱分析

为了进一步结合 PBAT-PLA 膜袋降解前后的元素变化从而分析其降解机制,在拍摄扫描电镜图后对 PBAT-PLA 膜袋进行能谱分析,面总谱图见图

4。结果表明,降解后的 Mg、Si、K、Ca 等无机元素含量明显增高。这是由于降解前,膜袋中的无机填料(如碳酸钙、滑石粉)被充分包裹在膜袋结构中。降解后,由于 PBAT-PLA 分子结构的破坏,部分无机填料暴露于膜袋表面。同时,降解后的膜袋表面有少量堆肥残留,而堆肥中也含有一定的无机成分。通过观察表 1 中的能谱扫描元素含量可知,降解前后 PBAT-PLA 膜袋表面碳元素的质量分数从 72.33% 下降到 34.98%,而氧元素质量分数从 15.62% 升高到 22.02%,表明发生了水解降解和氧化降解。

## 2.6 降解机制分析

综合上述结果与分析,归纳总结出 PBAT-PLA 膜袋工业堆肥条件下的降解机制,见图 5。PBAT-PLA 膜袋为聚酯类高分子材料,由于聚合物分子较大,在堆肥中不能被微生物直接降解<sup>[21-22]</sup>。微生物在膜袋表面生长繁殖,形成一层生物膜,分泌出大量脂肪酶,从而攻击 PBAT-PLA 膜袋中的酯键,使聚合物降解为不同链长的中间体或小分子,如乳酸、对苯二甲酸、丁二醇和己二酸。在这个过程中,由于需氧堆肥环境存在大量氧气,因此也伴随着氧化的发生。最后,这些小分子作为碳源,在降解相关微生物体内被代谢利用,形成最终产物。

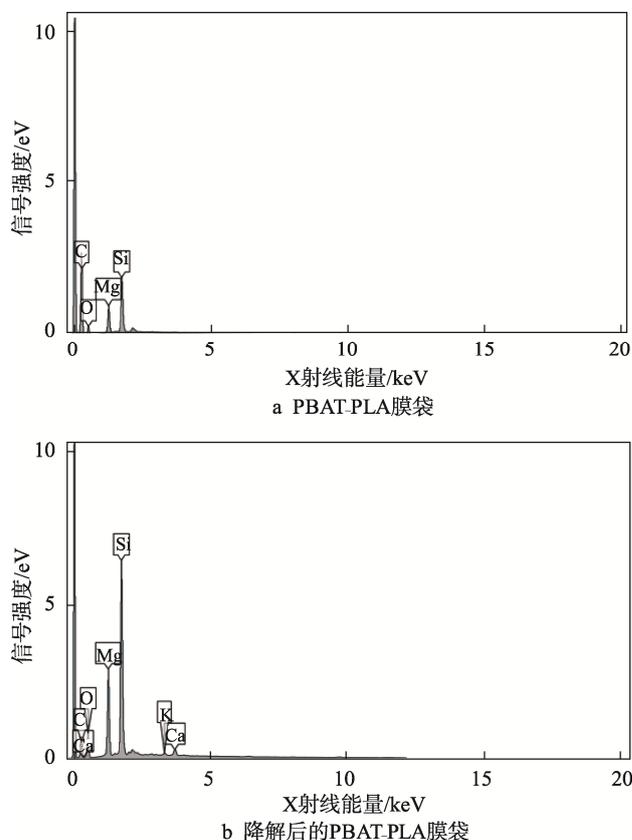


图4 PBAT-PLA 膜袋能谱分析面总谱图  
Fig.4 General spectra of PBAT-PLA packaging by EDS

表 1 降解前后 PBAT-PLA 膜袋扫描分析的元素质量分数  
Tab.1 Element percentage of PBAT-PLA packaging by EDS before and after degradation

膜袋	元素	表观质量分数%	k 比值	质量分数%	质量分数方差%
PBAT-PLA 降解前	C	11.39	0.113 86	72.33	0.27
	O	2.71	0.009 13	15.62	0.27
	Mg	1.68	0.011 15	4.11	0.06
	Si	3.36	0.026 6	7.76	0.08
	Ca	0.08	0.000 7	0.18	0.03
	总和			100	
PBAT-PLA 降解后	C	2.25	0.022 52	34.98	0.82
	O	5.94	0.019 98	22.02	0.35
	Mg	6.09	0.040 39	12.34	0.17
	Si	13.14	0.104 14	28.4	0.37
	K	0.23	0.001 94	0.48	0.04
	Ca	0.84	0.007 54	1.77	0.05
总和			100		

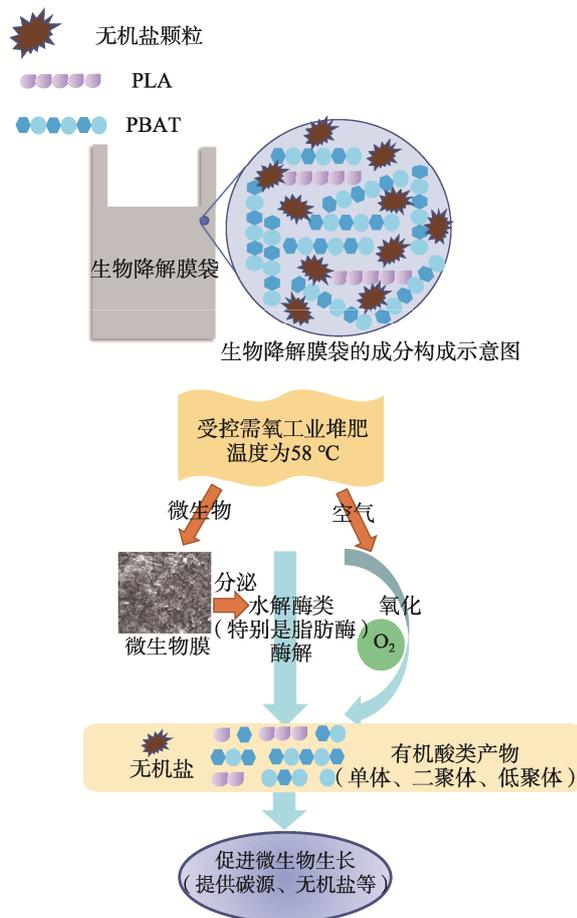


图 5 PBAT-PLA 膜袋降解机制  
Fig.5 Degradation mechanism of PBAT-PLA packaging

### 3 结语

文中依据 GB/T 19277.1—2011, 在 (58±2) °C 需氧条件下, 对 PBAT-PLA 膜袋进行为期 160 d 的生物降解测试 (即工业堆肥), 并以常见的可降解材料微晶纤维素作为参比样品。在降解稳定活跃期 (第 80 天), 分别取空白堆肥、加了微晶纤维素或 PBAT-PLA 膜袋的堆肥样本进行堆肥脂肪酶活性检测, 结果分别为 (20.55±3.24)、(76.75±8.68)、(73.72±12.08) U/g, 表明聚酯和微晶纤维素的降解是微生物的协同作用。进一步对降解前后的微晶纤维素和 PBAT-PLA 膜袋进行红外表征, 从分子结构上发现微晶纤维素和 PBAT-PLA 膜袋的降解过程伴随着水解与氧化, 长链聚合物分子键发生断裂。扫描电镜显示微晶纤维素降解后的颗粒明显减小, PBAT-PLA 膜袋在降解过程中表面覆盖了一层微生物膜。能谱扫描结果进一步验证了 PBAT-PLA 膜袋的降解过程同时存在水解降解和氧化降解。

该研究从多角度分析研究了市场上广泛使用的生物降解塑料膜袋, 在常用的降解检测/回收处理条件 (受控需氧工业堆肥) 下的降解机制, 为今后优化降解检测技术提供理论基础, 并为生物降解膜袋在农业、餐饮业、零售业等领域的大规模推广使用提供了重要参考依据。

#### 参考文献:

[1] MOONEY B P. The Second Green Revolution? Production of Plant-Based Biodegradable Plastics[J].

- The Biochemical Journal, 2009, 418(2): 219-232.
- [2] European Bioplastics. Bioplastics market data 2020. [EB/OL].(2007-12-20)[2021-12-14] <https://www.european-bioplastics.org/market/>.
- [3] GBT 19277.1—2011, 受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法 第1部分: 通用方法[S].
- [4] GBT 19277.1-2011, Determination of the Final Aerobic Biodegradability of Materials under Controlled Composting - Methods for the Determination of Carbon Dioxide Released - Part 1: General Methods [S].
- [5] WENG Yun-xuan, JIN Yu-juan, MENG Qing-yang, et al. Biodegradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), Poly(lactic acid) (PLA), and Their Blend under Soil Conditions[J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 918-926.
- [6] BONILLA J, PAIANO R B, LOURENÇO R V, et al. Biodegradability in Aquatic System of Thin Materials Based on Chitosan, PBAT and HDPE Polymers: Respiriometric and Physical-Chemical Analysis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 1399-1412.
- [7] LIU G M, ZHANG X C, WANG X P, et al. Soil Enzymes as Indicators of Saline Soil Fertility under Various Soil Amendments[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2017, 237: 274-279.
- [8] LI C T, ZHANG M, WENG Y X, et al. Effect of Organic Solvent on Enzymatic Degradation of Cyclic PBS-Based Polymers by Lipase N<sub>435</sub>[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 215-223.
- [9] KANWAL A, ZHANG Min, SHARAF F, et al. Enzymatic Degradation of Poly(Butylene Adipate Co-Terephthalate) (PBAT) Copolymer Using Lipase B from Candida Antarctica (CALB) and Effect of PBAT on Plant Growth[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 9059-9073.
- [10] MATOS A R, CROCETTI A, HECKER L H, et al. Properties of Biodegradable Films Based on Poly (butylene succinate) (PBS) and Poly (butylene adipate-co- terephthalate) (PBAT) Blends[J]. Polymers, 2020, 12(10): 2317.
- [11] ANA O, MARIJAN B, GABRIELA K, et al. Biodegradability Study of Active Chitosan Biopolymer Films Enriched with Quercus Polyphenol Extract in Different Soil Types[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 21: 101318.
- [12] COUGHLAN M P. Mechanisms of Cellulose Degradation by Fungi and Bacteria[J]. Animal Feed Science and Technology, 1991, 32(1/2/3): 77-100.
- [13] DAS K, RAY D, BANDYOPADHYAY N R, et al. Study of the Properties of Microcrystalline Cellulose Particles from Different Renewable Resources by XRD, FTIR, Nanoindentation, TGA and SEM[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(3): 355-363.
- [14] KUNUSA W R, ISA I, LALIYO L A, et al. FTIR, XRD and SEM Analysis of Microcrystalline Cellulose (MCC) Fibers from Corncores in Alkaline Treatment[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1028(1): 12199.
- [15] ADEL A M, ABD EL-WAHAB Z H, IBRAHIM A A, et al. Characterization of Microcrystalline Cellulose Prepared from Lignocellulosic Materials. Part II: Physicochemical Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 83(2): 676-687.
- [16] MARTA O, IZABELA K. Biogas Production from High-Protein and Rigid Cell Wall Microalgal Biomasses: Ultrasonication and FT-IR Evaluation of Pretreatment Effects[J]. Fuel, 2021, 296: 120676.
- [17] ŁOJEWSKA J, MIŚKOWIEC P, ŁOJEWSKI T, et al. Cellulose Oxidative and Hydrolytic Degradation: In Situ FTIR Approach[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 88(3): 512-520.
- [18] MA X, QIAO C, ZHANG J, et al. Effect of Sorbitol Content on Microstructure and Thermal Properties of Chitosan Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 1294-1297.
- [19] JIA H, ZHANG M, WENG Y, et al. Degradation of Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) by Stenotrophomonas Sp. YCJ1 Isolated from Farmland Soil[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2021, 103: 50-58.
- [20] LUCAS N, BIENAIME C, BELLOY C, et al. Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques[J]. Chemosphere, 2008, 73(4): 429-442.
- [21] DUSSUD C, HUDEC C, GEORGE M, et al. Colonization of Non-Biodegradable and Biodegradable Plastics by Marine Microorganisms[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 1571.
- [22] HAIDER T P, VÖLKER C, KRAMM J, et al. Plastics of the Future? the Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2019, 58(1): 50-62.
- [23] GU Ji-dong. Microbiological Deterioration and Degradation of Synthetic Polymeric Materials: Recent Research Advances[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2003, 52(2): 69-91.