



中华人民共和国国家标准

GB/T 19811—2005/ISO 16929:2002

在定义堆肥化中试条件下 塑料材料崩解程度的测定

**Determination of the degree of disintegration of plastic materials
under defined composting conditions in a pilot-scale test**

(ISO 16929:2002, IDT)

2005-03-23 发布

2005-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准等同采用 ISO 16929:2002《在定义堆肥化中试条件下塑料材料崩解程度的测定》。本标准与ISO 16929:2002相比,作了下列编辑性修改:

- ISO 16929:2002 中引用 ISO 3310:1999《试验筛——技术要求与试验——第 2 部分:金属穿孔板试验筛》,引用的技术内容与 GB/T 6003.2—1997《金属穿孔板试验筛》(eqv ISO 3310-2:1990)一致,因此本标准将引用文件 ISO 3310:1999 改为 GB/T 6003.2—1997。
- ISO 16929:2002 中引用 ISO 7150-1:1984《水质——铵的测定——第 1 部分:手动光谱法》,引用的技术内容与 GB/T 7481—1987《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》(eqv ISO 7150-1:1984)一致,因此本标准将引用文件 ISO 7150-1:1984 改为 GB/T 7481—1987。
- ISO 16929:2002 中引用 ISO 5663:1984《水质 凯氏氮的测定 加硒矿化作用法》,引用的技术内容与 GB/T 11891—1989《水质 凯氏氮的测定》(neq ISO 5663:1984)一致,因此本标准将引用文件 ISO 5663:1984 改为 GB/T 11891—1989。

本标准由全国塑料制品标准化技术委员会提出并归口。

本标准由北京工商大学轻工业塑料加工应用研究所负责起草,内蒙古蒙西高新技术集团有限责任公司、深圳市绿维科技有限公司、宁波天安生物材料有限公司、武汉华丽环保科技有限公司、天津丹海股份有限公司、揭阳斯普林降解制品有限公司、国家塑料制品质量监督检验中心(北京)参加起草。

本标准主要起草人:翁云宣、陈学军、王世和、孔力、毛国玉、苗蕾、叶新建、张先炳、刘彩霞、李字义。

引 言

生物分解塑料材料的生物处理包括了运转良好的市政或工业生物质废弃物处理设备中的需氧堆肥。在定义堆肥化中试条件下塑料材料崩解程度的测定,是评价材料堆肥能力的一个重要步骤。

警告:废水、活性污泥、土壤及堆肥中可能含有潜在致病菌,处理时应采取适当的防护措施。

在定义堆肥化中试条件下 塑料材料崩解程度的测定

1 范围

本标准用于测定在定义的中试条件下需氧堆肥试验中塑料材料的崩解程度。本标准规定的试验方法可用于测定在堆肥化过程中试验材料所受的影响及获得堆肥的质量,但不能用于测定试验材料需氧生物分解能力(其他的试验方法如 GB/T 19276.1—2003、GB/T 19276.2—2003、GB/T 19277—2003 可用于测定试验材料需氧生物分解能力)。

本标准为评价塑料堆肥能力整体计划的一部分。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6003.2—1997 金属穿孔板试验筛(eqv ISO 3310-2:1990)

GB/T 7481—1987 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法(eqv ISO 7150-1:1984)

GB/T 11891—1989 水质 凯氏氮的测定(neq ISO 5663:1984)

GB/T 19276.1—2003 水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法(ISO 14851:1999, IDT)

GB/T 19276.2—2003 水性培养液中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(ISO 14852:1999, IDT)

GB/T 19277—2003 受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解利崩解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法(ISO 14855:1999, IDT)

ISO 10304-2:1995 水质——离子色谱法测定溶解性阴离子——第2部分:对废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐和硫酸盐的测定

ISO 10390:1994 土壤质量——pH值的测定

ISO 11465:1993 土壤质量——土壤生物干物质和水含量的测定——重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

生物处理能力 biological treatability

材料需氧堆肥或厌氧生物消化的潜力。

3.2

降解 degradation

导致材料结构显著变化的一种不可逆过程。主要特征是性能丧失(如完整性、分子量、结构或机械强度)和/或发生破碎。该过程受环境条件的影响,需经过一段时间和包含一个或一个以上步骤。

3.3

生物分解 biodegradation

由生物活动尤其是酶的作用引起材料化学结构显著变化的一种不可逆过程。

3.4

崩解 disintegration

材料成为很小碎片的物理断裂。

3.5

堆肥 compost

混合物生物分解得到的有机的土壤调理剂。该混合物主要由植物残余组成,有时也含有一些有机物和一定的无机物。

3.6

堆肥化 composting

产生堆肥的一种需氧处理方法。

3.7

堆肥能力 compostability

在堆肥过程中材料被生物分解的能力。

注:如宣称有堆肥能力,应说明材料在堆肥化体系中(如标准试验方法所示)可生物分解和崩解。并且在堆肥最终使用中是完全可生物分解的。堆肥必须符合相关的质量标准,如低重金属含量、无生物毒性、无明显可区分的残留物。

3.8

堆肥腐熟性 maturity of compost

杜瓦瓶中自加热试验时,杜瓦瓶中的最高温度测量值。

注:通常被称作“Rottegrad”值(见 6.2.3.1)。

3.9

总干固体 total dry solids

将已知体积的材料或堆肥在 105℃ 温度下干燥至恒重所得到的固体量。

3.10

挥发性固体 volatile solids

将已知体积的材料或堆肥的总干固体量减去在大约 550℃ 温度下焚烧后得到的残留固体量所得的差。

注:挥发性固体含量可用于指示有机物质含量。

4 原理

崩解试验在已定义的、标准化的中试规模堆肥条件下进行。

试验材料与新鲜的生物质废弃物以精确的比例混合后,置入已定义的堆肥化环境中。自然界中普遍存在的微生物种群自然地引发堆肥化过程,温度随之升高。堆肥化物料应定期地进行翻转混合。定期监测温度、pH 值、水分含量、气体组分,它们应满足标准要求,以确保充分、合适的微生物活性。堆肥化过程一直持续到堆肥完全稳定,一般情况下,约在 12 周以后。

定时从外观上对堆肥进行观察,监测试验材料对堆肥化过程的不利影响。测定试验结束时堆肥的腐熟性,用 2 mm 和 10 mm 筛眼的筛子对堆肥和试验材料的混合物过筛。试验材料的崩解性通过 2 mm 试验筛筛上物的试验材料碎片的量与总干固体量的比值来评价。在堆肥化过程结束时得到的堆肥还可用于更多的测试,如化学分析和毒性试验。

5 设备

5.1 堆肥化环境

5.1.1 概要

堆肥化环境可以是中试规模的堆肥箱或埋于中试规模堆肥箱中的格网。每个堆肥箱的容积应足够

大,以确保能发生自然升温。用合适的空气供给系统对每个堆肥箱提供足够、连续的通风条件。

注1:为试验条件标准化,堆肥试验可在恒温的堆肥箱或在放置于恒温人工气候室内的堆肥箱中进行。

注2:如在堆肥自发嗜热阶段,堆肥的温度高于65℃,微生物种群的多样性将会减少。为了恢复嗜热细菌组数,推荐将最多不超过三个月的腐熟堆肥(大约占起始生物质废弃物全部质量的1%)重新接种堆肥。

5.1.2 堆肥箱

5.1.2.1 容积和材质

- 最小的容积为140 L;
- 由坚固、耐高温、不生物分解的材料组成;
- 不影响堆肥化过程或堆肥的质量。

5.1.2.2 排水系统

排水系统是由堆肥箱箱底一层至少有5 cm厚的滴水板组成。

5.1.3 样品格网

如果使用样品格网,格网应由筛眼尺寸为1 mm的多孔非降解塑料组成,能耐120℃的温度,最小容积为20 L。

5.2 温度测量设备

5.3 pH计

5.4 氧气测试仪器

5.5 筛子

使用合适形状、筛眼为2 mm和10 mm的试验筛(见GB/T 6003.2—1997)。

6 试验程序

6.1 培育前和培育期间的步骤

6.1.1 试验的开始

6.1.1.1 生物质废弃物的准备

使用的生物质废弃物,作为载体基材,尽可能从主要处理城市废弃物的堆肥设备投入物中取样,也可直接取材于家庭或食品杂货商店的生物质废弃物。

注:可选择含下列成分的典型人工生物质废弃物:

- 新鲜的水果和蔬菜混合废弃物;
- 兔子饲料(种子和挤出的干燥蔬菜颗粒);
- 腐熟的堆肥;
- 足够的水以获得合适的水分含量;
- 填充剂(如木屑或树皮)。

对于所有的试验系列,应使用相同肥龄和来源的同类生物质废弃物。通过切碎或过筛,粉碎生物质废弃物使其颗粒尺寸最大为50 mm。根据废弃物类型添加大约10%~60%的填充剂(结构上稳定的成分如木屑或树皮,其颗粒尺寸在10 mm~50 mm之间。)

为确保一个好的堆肥化过程,生物质废弃物应满足以下标准:

- 生物质废弃物/填充剂的新鲜混合物的碳氮比值(C:N)在20~30之间;
- 水分含量应在50%(质量百分比)以上,且不存在游离水分;
- 挥发性固体含量占总固体量的50%(质量百分比)以上;
- pH值在5以上。

如需要,用尿素调节碳氮比值。

6.1.1.2 试验材料的准备

- a) 如果试验的目的是测量试验材料的崩解程度以及测定堆肥化过程的效果和堆肥质量,则选择相同形态(如形状、厚度)的试验材料。对尺寸较大的膜类材料,减小至10 cm×10 cm,其他材

料减小至 5 cm×5 cm。

注 1: 作为一种选择,可以添加着色剂(如氧化钛或三氧化二铁)到试验材料中以方便再次分拣。

b) 如果试验的目的中包含了堆肥的毒性试验(可选择),选用 a) 中有细粉或颗粒的试验材料。细小的形态是为了防止生物质废弃物和试验材料的混合物容积过大。

注 2: 试验材料推荐使用粒径小于 500 μm 的粉料。

6.1.1.3 试验系列的数量

提供足够数量的堆肥化试验组,至少:

- a) 两组用于生物质废弃物对照的试验;
- b) 两组用于 6.1.1.2 a) 目的的试验;
- c) 两组用于 6.1.1.2 b) 目的的试验(可选择)。

6.1.1.4 生物质废弃物和试验材料的混合比例

对每个堆肥试验组添加相同数量的生物质废弃物(湿重至少 60 kg)。试验材料的添加数量应如下:

- a) 为测试崩解程度和堆肥分析[见 6.1.1.2 a)]:
 - 生物质废弃物湿重的 1% 的最终形态的试验材料。
- b) 在某个试验组中,为测试崩解程度、堆肥分析和毒性试验[见 6.1.1.2 a) 和 b)]:
 - 生物质废弃物湿重的 1% 的最终形态的试验材料;且
 - 生物质废弃物湿重的 9% 的粉状或颗粒状的试验材料。
- c) 在单独的试验组中,为进行可选择的毒性试验[见 6.1.1.2 b)]:
 - 生物质废弃物湿重的 1% 的最终形态的试验材料,再加上湿重的 9% 的粉状或颗粒状的试验材料;
 - 或生物质废弃物湿重的 10% 的粉状或颗粒状的试验材料。

6.1.1.5 样品的准备

所用的生物质废弃物从均匀和有代表性的样品中随机取样。

分别准备每组试验组。对含试验材料的系列,准确地称量生物质废弃物和试验材料,在放入堆肥箱前混合均匀。

如果在堆肥箱中使用样品格网,将各个样品的生物质废弃物置入物放入一个容器中,称量,再与试验材料按 6.1.1.4 规定的比例充分混合,在格网中放置生物质废弃物和试验材料的混合物,用不可生物分解且耐热的塑料绳将这种格网捆紧,并对它们进行合适的标识。

6.1.2 翻转

定期翻转生物质废弃物混合物以防止结块,升使水分、微生物、酶作用物再混合。在前四周每周进行一次,以后每两周进行一次,直至试验结束。如果使用了样品格网,则打开格网,翻转里面的成分。

6.1.3 试验的终止

6.1.3.1 周期

培育的周期为 12 周。

6.1.3.2 筛分步骤

筛分从每组堆肥试验中得到的堆肥以获得试验材料的残留碎片,具体如下:

当采用堆肥箱进行试验时,从各个堆肥箱中取同类的样品,最好是全部堆肥箱的全部物料(最少不低于 50%)。若采用了样品格网,则取整个格网的物料。

用 10 mm 筛眼的标准筛过筛各个样品,仔细地从未筛物料中拣出大块,并将它们打散。筛过的材料进一步用 2 mm 筛眼的筛子过筛。从所有已获得的 2 mm~10 mm 尺寸的碎片中,拣出试验材料的碎片,并将它们放于一个单独的 2 mm 筛眼的筛子上,尽可能地用流动水仔细清洗。清洗过的粒料于 105℃ 下(熔点低于 105℃ 的材料于 40℃ 下)干燥至恒重。由此获得的总干固体量按第 7 章所述计算崩

解程度。另外,通过测定易挥发物质含量测量现存有机物的含量。

注:可用更窄颗粒尺寸分布范围将 2 mm~10 mm 碎片分段拣出(如分为 2 mm~5 mm 和 5 mm~10 mm)。洗涤过程中可在 2 mm 筛眼的筛子下增加一个 1 mm 筛眼的筛子以避免试验材料的损失。不过,粒径<2 mm 的所有碎片通常被忽略不计。建议从已拣出试验材料的堆肥中取样,用于堆肥质量分析和毒性试验。

6.1.3.3 外观观察(可选择)

在试验起始或结束时至少要进行一次外观观察,如果可能,每次翻转物料时都要观察一次。估测试验材料碎片尺寸的分布并记录试验材料碎片上微生物生长情况(如真菌菌丝、细菌生长情况)。

为达到这个目的,至少选择 10 个碎片以便较好反映可见的降解现象,包括试验材料发生微小分解到广泛的降解。仔细地用水清洗干净选取的碎片,并从以下几个方面进行外观评价:

- 材料的坚固性和密实性;
- 褪色性;
- 局部崩解迹象(如洞的存在);
- 拣取试验材料的难易程度。

将选取的碎片放回堆肥化的混合物中,记录试验结果并拍摄照片。

注:如 12 周后试验材料仍未完全崩解,着重推荐采用外观观察法。

6.2 分析及过程控制

6.2.1 试验的开始

- a) 生物质废弃物:在试验的开始时,分别分析生物质废弃物、填充剂(见 6.1.1),描述并记录废弃物的组成(例如庭园或厨房废弃物的比例)。
- b) 试验材料:描述试验材料(见 6.1.1.2),记录材料类型、比表面积或厚度、碳氮比值、水分含量、总干固体及挥发性固体含量。

6.2.2 试验期间

6.2.2.1 通风

控制通风使堆肥过程可顺利进行。定期测量堆肥化物料的氧气含量或消耗的氧气,在试验开始的第一个月内至少每个工作日测量一次,其后一周一次。在堆肥化物料中含氧量应高于 10%,如果含氧量降低于 10%,对生物质废弃物进行通风,空气流速应小于 15 L/(kg 总干固体·h)。

注:空气流可控制堆肥箱的温度及水分含量,给堆肥箱通风的空气流最好与实际的堆肥化设备一致,如果在实践中采用了过高的空气流速,随空气流失的氮量可通过添加一些物质如尿素来补充。

6.2.2.2 水分含量及 pH 值

经过翻转后,从每组试验系列中取样测量水分含量及 pH 值。水分含量太低(小于 40% 质量百分率)将不利于堆肥过程的正常进行,此时应添加水。

6.2.2.3 温度

测量堆肥中间的温度,至少每个工作日一次。

6.2.2.4 外观观察(可选择)

在翻转时,目测混合物及试验材料,包括结构、水分、真菌生长情况及一般外观(见 6.1.3.3)。

6.2.3 试验的终止

6.2.3.1 堆肥

在过筛前测量全部堆肥的湿重。

注 1:建议在称量及过筛前将堆肥箱中的物料冷却至室温,否则测量水分含量时在称量和取样期间会有大量水分蒸发。

分析小于 10 mm 碎片的均匀样品以测定总干固体、挥发性固体(见 ISO 11465)、pH 值(见 ISO 10390)、氨氮(见 GB/T 7481—1987)、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮(见 ISO 10304-2)和总含氮量(见 GB/T 11891—1989)。用合适的方法测定堆肥腐熟性,如测定挥发性脂肪酸(如液相色谱层析法)或“Rottegrad”法。

注 2:堆肥腐熟等级的评价可采用“Rottegrad”法,这是在测定杜瓦瓶中自升温试验中的最高温度(T_{max})基础上产生

的。用 2 d~5 d 后测得的最高温度来分类堆肥：

——Rottegrad I : $T_{\max} > 60^{\circ}\text{C}$ (新鲜废弃物)；

——Rottegrad II : $T_{\max} 50.1^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ；

——Rottegrad III : $T_{\max} 40.1^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ；

——Rottegrad IV : $T_{\max} 30.1^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ ；

——Rottegrad V : $T_{\max} \leq 30^{\circ}\text{C}$ (熟化的堆肥)。

方法的细节见参考文献^[1]。

将分析结果与已知的高质量堆肥的结果相比较来描述生产堆肥的质量。

如果需要进一步的毒性试验,使用小于 10 mm 的碎片。

6.2.3.2 残留材料

测定大于 2 mm 碎片的总干固体量。

7 计算

称量收集到的大于 2 mm 碎片中试验材料的质量,并与起始试验材料的质量进行比较(见 6.1.1.2)。

用式(1)计算试验材料的崩解程度：

$$D_i = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

D_i ——试验材料的崩解程度,用%表示；

m_1 ——试验开始时投入的试验材料总干固体量,单位为克(g)；

m_2 ——试验后收集得到试验材料总干固体量,单位为克(g)。

8 试验的有效性

试验符合下列事项时有效：

- a) 试验开始后的第一周内堆肥最高温度低于 75°C ,以后低于 65°C ；
- b) 温度保持在高于 60°C 以上的时间至少要一周；
- c) 温度保持在高于 40°C 以上的时间至少要持续四周；
- d) 在试验期间 pH 值增加至 7 以上,且不下降至 5 以下；
- e) 在 12 周后空白对照的生物质废弃物堆肥熟化程度在 IV~V (“Rottegrad”)之间,和/或其挥发脂肪酸含量小于 500 mg/kg ,或其他适当参数用于确保正常堆肥化过程完成。

9 试验报告

试验报告应当列出所有相关资料：

- a) 规范性引用文件,例如本标准；
- 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) 生物质废弃物的来源及在试验开始时进行的所有分析的结果；
- d) 关于堆肥试验装置的详细描述(堆肥箱、堆肥箱中的样品格网)；
- e) 堆肥试验装置的容量和生物质废弃物及试验材料的总量；
- f) 试验结果,例如堆肥化及过筛后筛上试验材料的量及崩解程度；
- g) 用于表征堆肥化的参数值,例如温度曲线、pH 值、水分含量及氧气浓度；
- h) 在堆肥化结束时进行的分析结果；
- i) 在试验中及试验结束时对生物质废弃物堆肥及试验材料的观测结果(可选择),例如真菌生长情况、结构、颜色及气味,记录或拍摄照片；
- j) 对任何试验结果产生影响的原因。

参 考 文 献

- [1] Methods Book for the Analysis of Compost, Available from Bundesg *u* tegeneinschaft Kompost e. V. ,Hauptstra ß 305,D -51143 Cologne,Germany
-