

中华人民共和国国家标准

GB/T ×××××—××××/ISO 13975:2019

塑料 受控污泥消化系统中材料最终 厌氧生物分解率测定 采用测量释放生物气体的方法

Plastics—Determination of the ultimate anaerobic biodegradation
of plastic materials in controlled slurry digestion systems—
Method by measurement of biogas production

(ISO 13975:2019, IDT)

××××-××-×× 发布

××××-××-×× 实施

国家市场监督管理总局 发布
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。

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。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 13975:2019《塑料 测定受控污泥消化系统中塑料材料的最终厌氧生物降解性 采用分析测定释放生物气体的方法》。

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

本标准起草单位:北京工商大学、浙江钧科新材料有限公司、宁波家联科技股份有限公司、彤程化学(中国)有限公司、南京五瑞生物降解新材料研究院有限公司、国家塑料制品质量监督检验中心(北京)、北京城市排水集团有限责任公司。

本标准主要起草人:胡晶、李宇义、陈小杰、周义刚、赵燕超、陈昌平、李健伟、王占嘉。

塑料 受控污泥消化系统中材料最终 厌氧生物分解率测定 采用测量释放生物气体的方法

警示——活性污泥中可能含有潜在致病菌,因此,处理时应采取适当的防护措施。有机材料的消化会产生易燃气体,有火灾和爆炸的危险;在相当大的浓度下,这些气体也可能含有有毒的化学物质,包括硫化氢和氨;因此,应采取适当的安全措施,如使用通风室、防毒面具和/或通风良好的实验室设施。毒性试验化学品和其性能未知的化学品应小心处理,并按照安全指示进行处理。在运输和储存大量消化过程中的有机物时应小心。

1 范围

本标准规定了一种评估塑料在受控污泥厌氧消化系统中的厌氧生物分解能力的办法,该体系的固含量不大于15%。该体系在污泥污水、牲畜粪便或垃圾的处理场中较常见。该方法旨在测定材料中的有机碳转化为二氧化碳(CO₂)和甲烷(CH₄)等生物气体的转化率。

在碳含量已知的情况下,该方法适用于以下材料:

- 天然和/或合成高分子,共聚物或其混合物;
- 含有增塑剂、染色剂或其他化合物的树脂;
- 水溶性聚合物。

本标准不适用于在测试浓度下对实验微生物有抑制作用的材料。

注:抑制作用可通过抑制试验测定(如:ISO 13641-1 或 ISO 13641-2)。

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。

GB/T 32106—2015 塑料 在水性培养液中最终厌氧生物分解能力的测定 通过测量生物气体产物的方法(ISO 14853:2005, IDT)

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质。

3.2

消化污泥 digested sludge

沉淀后的污水和活性污泥的混合物,该活性污泥取自以降低生物质含量和提高污泥脱水能力为目的的温度适宜的厌氧消化池。

注:消化污泥含有适于厌氧发酵和产甲烷的微生物以促进二氧化碳和甲烷的产生。

3.3

泥浆 slurry

不溶物与水的混合物。

注：泥浆悬浮物的固含量不得大于 15%，但是泥浆具有较好的流动性，可用泵抽取。

3.4

溶解的无机碳 dissolved inorganic carbon

溶入水中或转化为碳酸、碳酸氢盐和碳酸盐的二氧化碳。

3.5

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。

3.6

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。

3.7

理论生物气体释放量 theoretical amount of evolved biogas (ThBiogas)

厌氧条件下有机物完全生物降解所释放生物气体(CH₄+CO₂)的理论最大值。

3.8

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。

注：以天来计算。

3.9

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。

注：以天来计算。

3.10

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。

注：以天来计算。

3.11

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。

注：以百分率来表示。

4 原理

本测试方法模拟在污泥厌氧消化系统中测定塑料材料的生物分解率。产甲烷接种物取自污水污泥的消化池或是牲畜粪便、垃圾等有机废弃物的消化池中。试验材料和接种物混合后,在预先设定的温度下进行厌氧发酵,发酵周期一般为 60 d。实验周期可以缩短或延长,直至达到分解平稳阶段,但是总体时间不超过 90 d。为模拟高温厌氧消化条件,消化温度可以定为(55±5)°C;如果需要模拟常温消化环境,可以将消化温度设定为(35±3)°C。

容器中产生的二氧化碳(CO₂)和甲烷(CH₄)的体积可以被测定。实验条件下,可能会有较大量的CO₂溶于消化污泥中,或者是转化为碳酸氢盐和碳酸盐,所以实验结束时要测定溶解的无机碳的含量。生物气体释放量,包括了减去空白实验容器增加量后的所收集到的生物气体量以及溶解的无机碳量。

生物分解率定义为生物气体净增量和溶解无机碳量的与理论生物气体释放量的比值。生物分解曲线可通过跟踪记录生物气体释放量的中间值来得到。

5 试验材料和参照材料

5.1 试验材料

试验材料以固体形式添加,并且固态挥发物含量在 7 g/L~10 g/L 范围内。试验材料应以粉末或薄膜形态使用。

5.2 参照材料

正控制参比材料使用粒度<20 μm 的薄层色谱级纤维素。

6 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 6.1~6.5 的要求。

6.1 消化容器

玻璃容器或锥形瓶的连接应紧密,以避免气体损失。

推荐容积不小于 1.5 L 的容器,并满足 7.3 的要求。

6.2 气体容积测试系统

使用气体采样袋收集生物气体。准备气密性良好的注射器或量气筒,用来测量集气袋中的气体体积。若使用量气筒,为避免 CO₂ 扩散到水中,与气体接触的水的 pH 应小于 2。为避免试验系统与外界空气相互转移或泄漏,气体测量装置应满足气密性要求。

6.3 无机碳测定系统

使用适当的仪器来直接测定测试容器上清液中的无机碳含量。例如,可通过添加过量的磷酸,来测定释放的 CO₂(参见附录 B)。

6.4 气体分析仪器(可选的)

气相色谱仪或其他适合探测的仪器,可用来测量气体中的 CH₄ 和 CO₂。

6.5 分析仪器(可选的)

可选择适当的设备,来测定挥发性脂肪酸、总凯氏氮、氨氮、总干固体(105 °C)和挥发性固体(550 °C)的含量。

7 程序

7.1 总则

为了避免消化污泥接触空气(氧气),可以采取一些必要的防护措施,如在消化容器中通入惰性保护气体。

7.2 准备接种物

消化污泥可以从主要处理生活污水的污水处理厂的沼气池中采集,也可以从处理牲畜粪便和垃圾的沼气池中采集。不论从哪种途径采集消化污泥,一定要确保采集的沼气池是活跃的。以筛孔尺寸 2 mm 的筛子过滤消化污泥。采集容器可以使用以高密度聚乙烯或其他不透气且体积可膨胀的材料制造的广口瓶,出于安全考虑不建议使用玻璃瓶。将消化污泥密实地装入容器中,直至距离瓶口 1 cm 以内。消化污泥运至实验室后,可以在采集容器内直接使用,或转移至实验规格的容器中。释放多余气体,以避免构造系统容器内部压力过大。

或者也可使用实验室培养的厌氧消化污泥作为接种材料。

最终实验容器中的总干固体含量,不得高于 150 g/L,pH 在 7.5~8.5 之间。

为减少空白实验背景气体的影响,可以对消化污泥进行预培养。实验结果表明,预培养 5 d,可以显著降低空白实验的生物气体释放量,并且不会对迟滞阶段以及生物分解阶段产生影响。

如果需要使用常温厌氧消化污泥来培养得到高温厌氧消化污泥,可以通过从 35 °C~55 °C 逐步提高培养温度来完成,整个周期约一个月左右。高温活性污泥是否培养成功,可以通过测定生物气体中甲烷的含量来判定。

接种材料可以经过预处理,但必须使用没有与空气接触过的接种材料,尤其是在使用标准实验来模拟自然环境中的生物分解率时。出于测试需要,已经接触过空气的接种物也可以使用,但是一定要在测试报告中写清楚。

如果需要,可以在预处理时,在消化污泥中加入所需的营养素(微量营养素种类按照 GB/T 32106—2015)。若有此操作,一定要在测试报告中注明接种物是经过预培养。

7.3 试验步骤

至少准备下列数量的消化容器:

- a) 试验材料容器 3 个(V_T);
- b) 参比材料的容器 3 个(V_R);
- c) 空白容器 3 个(V_B)。

每个消化容器内倒入 1.4 L 消化污泥(接种物),加入含有 15 g~20 g 挥发性固体的试验材料或参比材料,通惰性气体 10 min。空白对比容器除不加入试验材料及参比材料外,其他操作相同。

将试验容器放于保温箱或水浴中,连接实验容器和气体收集袋,使用不漏气的导管和连接器组装连接。

试验结束后,称量每个试验容器中的消化污泥的质量,以确定无机碳的含量。

模拟高温消化环境时,厌氧消化温度设置为(55±5)°C,模拟常温消化环境时消化温度设定为(35±3)°C。

如需要,可以在实验过程中振动消化容器,以混合均匀。

7.4 测定生物气体产生量(参见附录 A)

使用集气袋收集产生的气体,并使用密不透气的注射器或量气筒测量气体体积。

每天记录试验产生的气体体积、压力、温度,以便确定气体产率。试验开始时需要频繁观察测定,随着时间的变化可减少观察次数。

7.5 试验周期

试验周期一般为 60 d。试验周期可以缩短或延长,直至达到分解平稳阶段(3.10),但是不超过 90 d。

7.6 测定溶解无机碳(参见附录 B)

试验结束时,在测量完气体体积后,消化污泥仍需保留在消化容器内,打开每个消化容器,并立即测量标准状态下上清液中的可溶解无机碳(DIC)含量,单位为 L/L。记录上清液的 pH。不能通过离心或过滤方式分离上清液,离心或过滤分离上清液会导致溶解无机碳的损失。如果上清液无法立即测试,则需将其保存在无顶空的小瓶内,4℃下保存,不超过 2 d。空白容器和加入参比材料容器的 DIC 测量方法与此相同。

8 计算与结果的表示

8.1 气体碳产量

计算标准状态下集气袋中从每个消化容器收集到的生物气体的体积。集气袋中的生物气体和消化容器中的消化污泥应该是平衡的,但是集气袋中的生物气体含有室温下的饱和水蒸气,所以应从大气压减掉室温下的水蒸气压力,以式(1)计算标准温度和压力下的生物气体体积。

$$V_0 = V \times (273.15/T) \times (p - p_w) / 1013.25 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_0 ——标准状态下生物气体体积,单位为升(L);

V ——使用注射器或量气筒测得的体积,单位为升(L);

T ——室温,单位为开尔文(K)。

p ——压力,单位为百帕斯卡(hPa);

p_w ——压力测量表中的水蒸气压力,单位为百帕斯卡(hPa)(水蒸气压力表参见附录 D)。

8.2 吸收无机碳的计算

消化容器内上清液中吸收无机碳的体积依据式(2)计算:

$$V_{0,L} = V_{0,DIC} \times V_L \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$V_{0,L}$ ——标准状态下测试容器中液体中溶解无机碳的体积,单位为升(L);

$V_{0,DIC}$ ——实验结束时标准状态下容器中可溶解无机碳的体积,单位为升每升(L/L);

V_L ——容器中液体的体积,单位为升(L)。

8.3 计算生物分解百分率

用式(3)计算试验材料的生物分解百分率 D_t 。

$$D_t = \frac{[V_{0,g(\text{试验})} + V_{0,L(\text{试验})}] - [\bar{V}_{0,g(\text{空白})} + \bar{V}_{0,L(\text{空白})}]}{m_{c,i} / 12.0 \times 22.4} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$V_{0,g(\text{试验})}$ ——标准状态下实验容器中收集到的生物气体的总量,单位为升(L);

$V_{0,L(\text{试验})}$ ——标准状态下实验容器中收集到的无机碳的体积,单位为升(L);

$\bar{V}_{0,g(\text{空白})}$ ——标准状态下空白容器中收集到的生物气体量的平均值,单位为升(L);

$\bar{V}_{0,L(\text{空白})}$ ——标准状态下空白容器中收集到的无机碳量的平均值,单位为升(L);

$m_{C,i}$ ——试验材料的初始碳含量,单位为克(g)。

注:式(3)中的分母和理论生物气体释放量有关。理论生物气体释放量的描述见 GB/T 32106—2015 附录 F。参比材料的生物分解率使用相同的公式计算。

8.4 结果表示与分析

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。

绘制每一个试验材料、参比材料及空白消化容器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(参见附录 C)。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,单独绘制每一个消化容器的生物分解百分率曲线。

在试验结束时计算生物分解曲线平均值,作为最终试验结果。

9 结果的有效性

只有试验结果同时满足下列要求,才有效:

- 参比材料在 15 d 后的生物分解率超过 70%;
- 在试验结束时每个参比材料消化容器内的生物分解百分率相差不超过 20%。

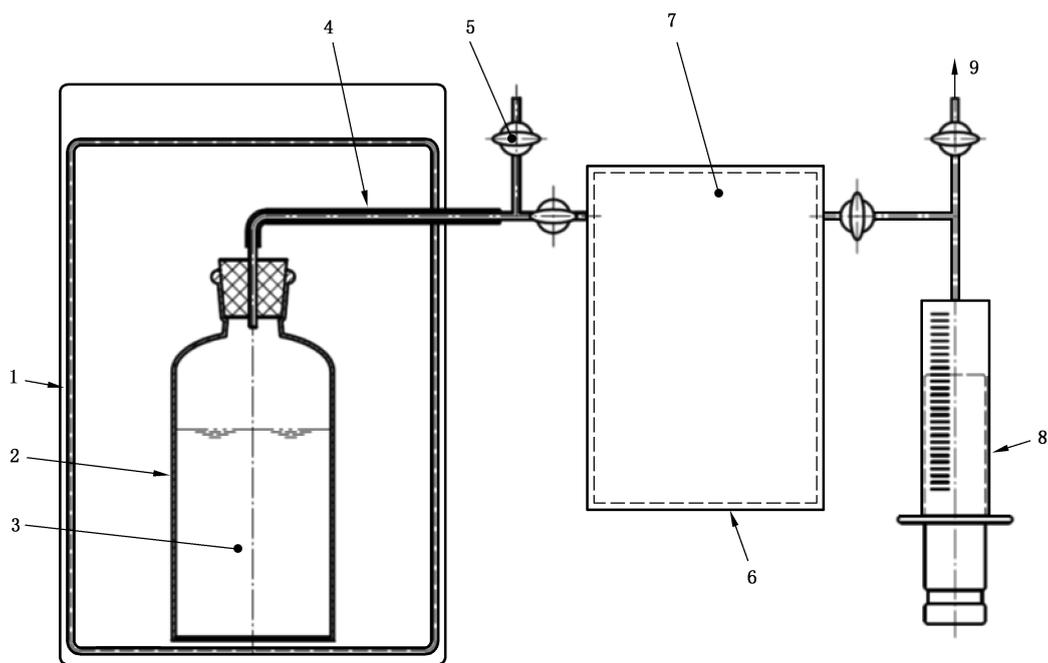
10 试验报告

试验报告应列出所有相关资料,尤其是下列资料:

- 引用的标准(即本标准编号);
- 所有标识和描述试验材料和参比材料所需的资料,包括有机碳含量、理论生物气体释放量、化学成分和分子式(如果材料已知)、形状或外观及在抽取试验中的含量;
- 试验容器中试验材料的浓度;
- 所产生生物气体的测量方式(比如所使用的体积测量仪器)和可溶解无机碳的测试仪器;
- 所使用接种物的信息,包括来源、菌龄、采集日期、存储以及处理,对试验材料的预处理、预培养、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;
- 产生的生物气体、每个消化容器的生物分解率及平均值、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;
- 培养温度;
- 试验结束时上清液的 pH 及可溶解无机碳含量;
- 迟滞阶段、生物分解阶段所持续时间以及整个试验的持续时间;
- 试验结果不合格的理由。

附录 A
(资料性附录)
试验系统举例

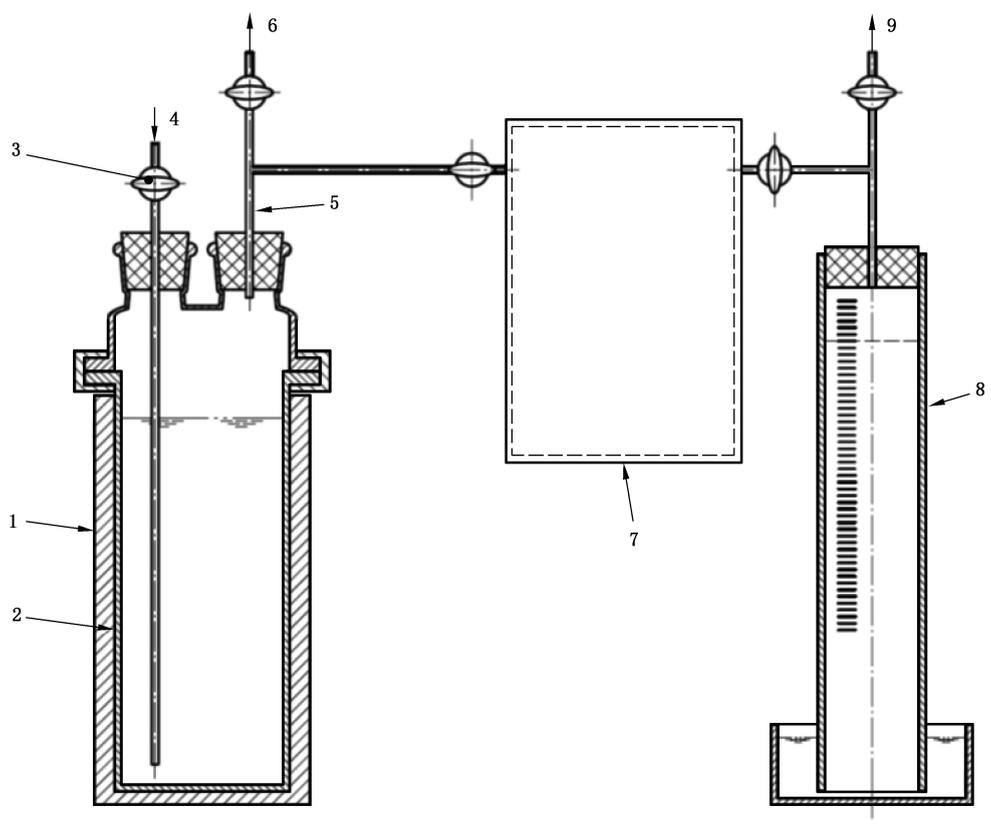
注射器测量生物气体体积试验系统示意图 A.1, 量气筒测量生物气体体积试验系统示意图 A.2。



说明:

- 1——保温箱;
- 2——消化容器;
- 3——接种物;
- 4——排气管;
- 5——排气阀;
- 6——集气袋;
- 7——生物气体;
- 8——注射器;
- 9——气体排放口。

图 A.1 注射器测量生物气体体积试验系统示意图



说明：

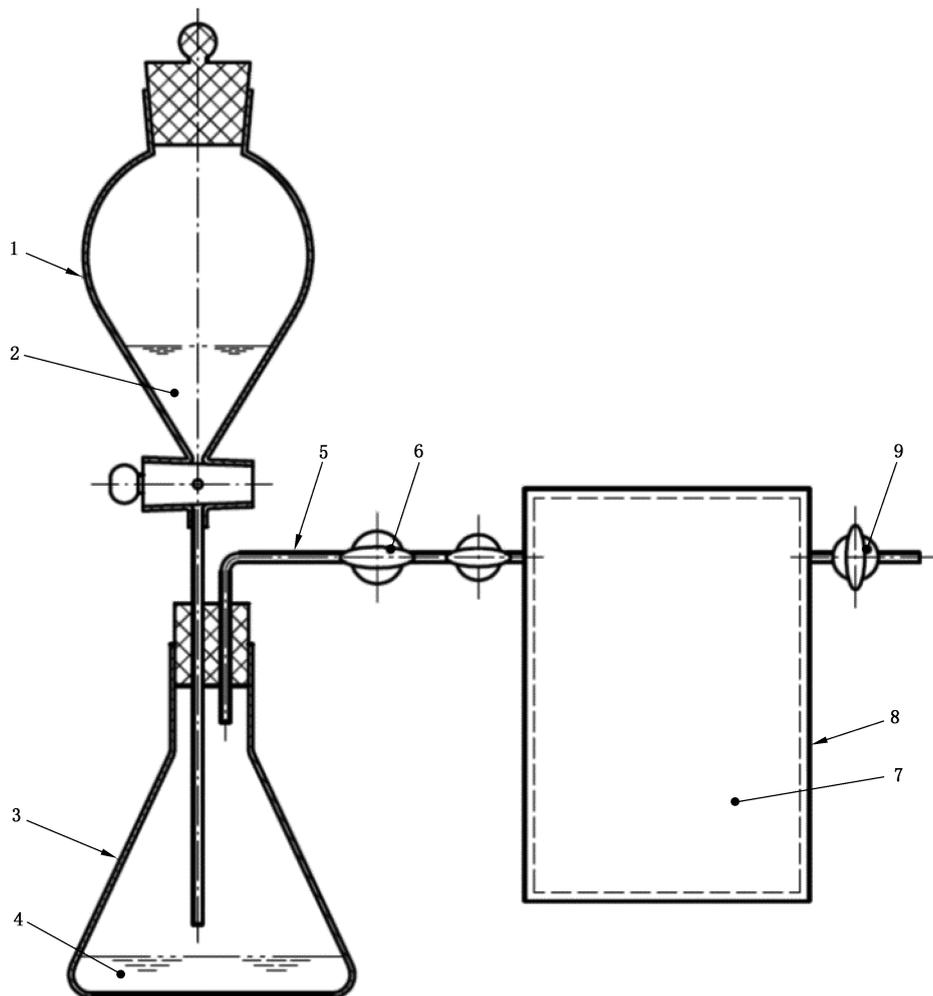
- 1——恒温控制套；
- 2——消化容器；
- 3——阀；
- 4——N₂ 入口；
- 5——排气阀；
- 6——N₂ 排气口；
- 7——集气袋；
- 8——量器筒；
- 9——气体排放口。

图 A.2 量气筒测量生物气体体积试验系统示意图

附录 B
(资料性附录)

测定泥浆中溶解生物气体的装置举例

大气压下测定生物气体释放量装置示意图见图 B.1。



说明：

- 1——分液漏斗；
- 2——1 mol/L H_3PO_4 (50 mL)；
- 3——烧瓶；
- 4——泥浆(100 g)；
- 5——排气口；
- 6——活塞；
- 7——生物气体；
- 8——集气袋(2 L)；
- 9——气体排放口。

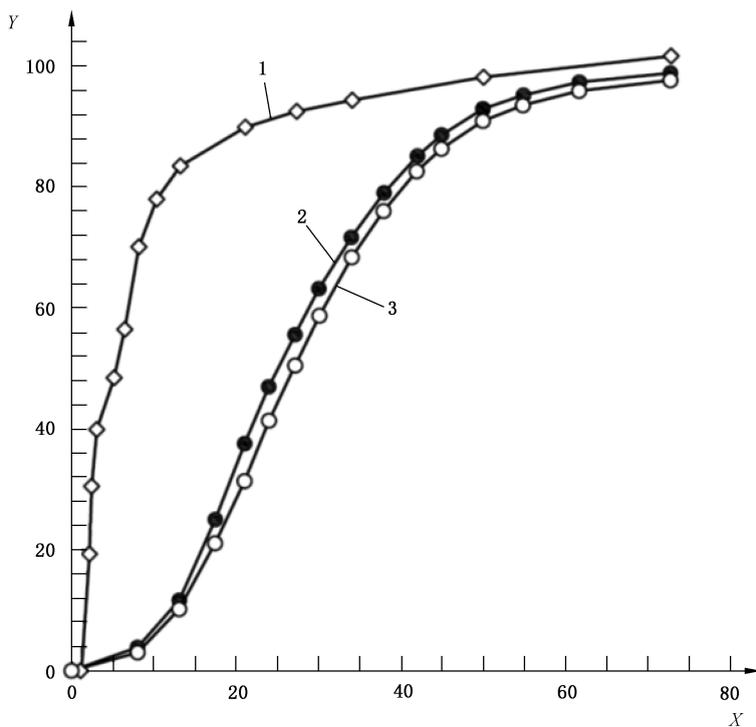
图 B.1 大气压下测定生物气体释放量装置示意图

附录 C

(资料性附录)

生物分解率曲线举例

55 °C 时 PLA 和纤维素在厌氧污泥发酵系统中的生物分解曲线见图 C.1。



说明：

X ——时间,单位为天(d)；

Y ——生物分解率, %；

1 ——纤维素；

2 ——PLA-1；

3 ——PLA-2；

PLA——聚乳酸。

图 C.1 55 °C 时 PLA 和纤维素在厌氧污泥发酵系统中的生物分解曲线

附录 D

(资料性附录)

各种温度下水蒸气压力表

各种温度下水蒸气压力见表 D.1。

表 D.1 各种温度下水蒸气压力

<i>T</i> ℃	<i>p</i> kPa	<i>T</i> ℃	<i>p</i> kPa
20	2.338 8	31	4.495 3
21	2.487 7	32	4.757 8
22	2.644 7	33	5.033 5
23	2.810 4	34	5.322 9
24	2.985 0	35	5.626 7
25	3.169 0	36	5.945 3
26	3.362 9	37	6.279 5
27	3.567 0	38	6.629 8
28	3.781 8	39	6.996 9
29	4.007 8	40	7.381 4
30	4.245 5	41	7.784 0

数据来源于科学研究学会出版的化学物理手册。

注：温度[(单位为摄氏度(℃)]和水蒸气压力[单位为百帕斯卡(hPa)]的关系由克拉伯龙方程定义：

$$p = \exp[-5\,272.9/(273.15 + T) + 21.141] \dots\dots\dots (D.1)$$

参 考 文 献

- [1] ISO 8245, Water quality—Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
- [2] ISO 13641-1, Water quality—Determination of inhibition of gas production of anaerobic bacteria—Part 1: General test
- [3] ISO 13641-2, Water quality—Determination of inhibition of gas production of anaerobic bacteria—Part 2: Test for low biomass concentrations
- [4] ISO 15985, Plastics—Determination of the ultimate anaerobic biodegradation and disintegration under high-solids anaerobic-digestion conditions—Method by analysis of released biogas
- [5] Yamamoto, K., Murakami, A., and Iwahori, K.: Biogas and Methane Yields from Paper Sludge by Anaerobic Digestion, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, Vol. 44, pp. 77-86 (2008)
- [6] Yagi, H., Ninomiya, F., Funabashi, M., and Kunioka, M.: Anaerobic Biodegradation Tests of Poly(lacticacid) under Mesophilic and Thermophilic Conditions Using a New Evaluation System for Methane Fermentation in Anaerobic Sludge, *Int. J. Mol. Sci.*, Vol. 10, pp. 3824-3835 (2009)
- [7] Lide, D.R., and Frederikse, H.P.R. (eds): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed., CRC Press (1994-95)
-