

微生物对淀粉塑料薄膜降解能力的研究**

彭毓华

(太原工业大学)

提 要 报道用混合霉菌对淀粉塑料薄膜进行微生物降解的实验室方法和降解效果。将6种被接种的薄膜试片置于28℃恒温条件下,经过28天的培养,试片降解效果为:混合霉菌生长覆盖面积达25%~100%;失重率为0.67%~19.26%;抗拉强度降低90%以上;断裂伸长率降低12.7%~37.2%。证明混合霉菌对淀粉薄膜有良好的降解能力。

关键词 淀粉塑料薄膜 生物降解 混合霉菌

Study on the Degradation Effect of Microbe on Starch-Plastic Film

Peng Yr-hua

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan)

Abstract The paper reports the experimental methods and the effects of microbe degradation on different kinds of starch-plastic film inoculated with mixed fungi. The degradation effects of inoculated film are that the area of the fungi growth on film is 25%~100%, the film weight losses 0.67%~19.26%, tensile strength decreases more than 90% and breaking elongation decreases 12.7%~37.2%. So, the mixed fungi have a good degradation effect on starch-plastic film.

Key words Starch-plastic film Microbe degradation Mixed fungi

1 引 言

地膜覆盖技术是一项增产措施,同时也给土壤造成严重的“白色污染”。解决“白色污染”的最好途径是开发降解型塑料取代非降解型塑料。按其降解机理,降解塑料分为光降解和生物降解两种类型。有关专家认为光降解塑料很难达到被土壤同化的程度,只有生物降解才是解决“白色污染”的良策。

现行合成生物降解淀粉塑料薄膜的方法主要是物理共混和化学共混两种方法^[1~3]。这类淀粉塑料薄膜用作地膜时,在土壤微生物的分解作用下,长分子链断裂,强度降低,分解成碎片,最后被微生物彻底分解成为土壤的一部分。目前国内尚未见到微生物对淀粉薄膜降解实验的报道。本研究重点在以物理共混法(共浓缩 SRP,干混合 SRD)制备的淀粉聚乙烯塑料薄膜,用混和霉菌进行生物降解试验的实验室方法和降解效果,分析其降解机理。

* 收稿日期:1995-12-31 1996-04-19 修订

** 彭毓华,副教授,山西省太原市迎泽西大街 太原工业大学水利系,030024

2 实验材料和方法

2.1 材料

2.1.1 菌种

a. 互隔交链孢菌种 (*Alternaria alternata*) ; b. 黑曲霉菌 (*Aspergillus niger*) ; c. 球毛壳菌 (*Chaetomium globosum*) ; d. 绳状青霉菌 (*Penicillium funiculosum*) ; e. 出芽茁霉菌 (黑酵母 *Pullularia pullulans*)。

(其中 a, b 两菌种由山西大学微生物实验室提供 ; c, d, e 由中国科学院微生物所提供)

2.1.2 培养基

a, b, c, e 为马铃薯琼脂培养基 ; d 为察氏培养基。

2.1.3 试剂与设备

硫酸镁、硫酸锌、硫酸锰、硫酸亚铁、硝酸铵、氯化钠、氯化汞、磷酸二氢钾 (皆为分析纯)、琼脂粉等。

培养皿、三角瓶、恒温恒湿箱、分析天平、电子万能试验机 WD - 1 型等。

2.2 方法^[4]

2.2.1 活化菌种

为确保菌种活力,实验前进行三次移接活化,每次接种前必须镜检,平板划线去杂,保存优种斜面。

2.2.2 制备营养液

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.7 g、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.002 g、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.002 g、 $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.001 g、 NH_4NO_3 1.00 g、NaCl 0.005 g、 KH_2PO_4 0.70 g, 无菌蒸馏水 1000 mL, 用 0.1 N 的 NaOH 调至 pH 值为 6.0 ~ 6.5。

2.2.3 驯化培养

取 150 mL 三角瓶 18 支,其中 3 支放蒸馏水作对照,15 支各装上述培养液 45 mL 和 \varnothing 8 mm 玻璃珠 40 粒,经 1.0 kg/cm^2 20 min 灭菌,每 3 瓶为一组,待冷却到 25 °C 时,每瓶内分别接入上述 5 种菌各 1 环,充分摇动,28 °C 培养 5 天,每天观察并隔 12 h 振摇一次,使其孢子扩散生长,备用。

2.2.4 孢子悬浮液的制备

取定量驯化培养液用无菌水分级稀释 (以平板培养菌落计数法检测) 使最终孢子悬浮液达到 $(1000 \pm 2) \times 10^4$ 个/mL。

2.3 培养

2.3.1 试验薄膜类型和规格

取淀粉聚氯乙烯薄膜试片 6 种类型见表 1,纯聚氯乙烯对照,将薄膜试片 (以下称试片) 切成 76 mm \times 25 mm 哑铃形,各设 6 个重复,逐片称重,放入皿中备用。

2.3.2 接种

把制备好的营养盐类琼脂培养基,倒入 \varnothing 12 cm 培养皿内,每皿培养基厚 5 ~ 7 mm,置平冷却后备用。同时将试片经 75 % 乙醇稍浸,取出用无菌水清洗,平铺在已冷却备用的平板培养基表面,即刻吸取备用孢子悬浮液 0.5 mL 滴入哑铃形膜试片最窄位置处,使之分布

均匀,放入 28 °C 恒温箱内培养,每天作霉菌生长敏感性检查,4 周后进行试片物理特性的测定。

表 1 薄膜试片类型

制备方法	编号	淀 粉		添加剂	
		种类	含量/ %	增塑剂	其它助剂
纯 PVC	CK	—	—	DOP	硬脂酸及
干混合 (SRD)	1	原	30	DBS	钡、铜、锌
	2	淀	40	DOP	盐,环酯,
	3	粉	50	DOP	亚麻酸及
共浓缩 (SRP)	4	和	20	DOP	酯类。
	5	糊	40	DOP	
	6	化 淀 粉	50	DOP	

注: 膜片厚度 0.005 ~ 0.007 cm; 膜片由太原工业大学研制提供,该膜柔软透明,性能良好; DOP 代表邻苯二甲酸二辛酯; DBS 代表癸二酸二丁酯。

2.3.3 薄膜试片物理特性的测定

测定前先用 0.1 % HgCl_2 溶液浸泡 5 min,杀死霉菌,再用清水冲洗干净,自然晾干,迅速用电子万用试验机进行测定(条件:室温 25 °C,相对湿度为 50 %)。

3 结果与讨论

3.1 混合霉菌生长敏感性与试片类型的关系

混合霉菌生长敏感性的大小,以霉菌在试片表面生长覆盖面积表示。不同类型试片上霉菌生长覆盖面积(用固体法)测定结果见图 1。试验结果可知:各种淀粉含量的试片对霉菌都具有敏感性,其覆盖面积为 25 % ~ 100 %,且随试片淀粉含量的增多覆盖面积增大,如“SRP”试片的 6# > 5# > 4#。如图 1(a) 试片 4#、6# 的覆盖情况。从图 1(b) 和测定结果可知,淀粉含量相同制备方法不同的试片霉菌生长覆盖面积亦不同。如“SRP”的 5#、6# 比“SRD”的 2#、3# 高 35 % ~ 75 %。从图 1(c) 和测定结果可知,制备方法相同,增塑剂不同的试片 1# 淀粉含量比 2# 低 10 %,但是 1# 霉菌生长覆盖面积却比 2# 高 10 %。证明癸二酸二丁酯的可降解性优于邻苯二甲酸二辛酯。分析其原因:其一,它与霉菌生长繁殖机制关系密切,菌体在新陈代谢过程中吸收大量的外界营养元素,而淀粉分子是由很多个—葡萄糖分子缩合而成,其单体骨架都是微生物分解利用的主要碳源,所以试片中淀粉含量多,碳源就丰富,底物浓度越高,霉菌生长越旺盛,覆盖面积越大。其二,“SRP”和“SRD”分别用糊化淀粉和干燥原淀粉为原料,而淀粉的水解过程是受淀粉酶催化作用使淀粉^{水解}糊精^{水解}麦芽糖^{进一步水解}葡萄糖。糊化淀粉比原淀粉水解性高,有利水解成葡萄糖供霉菌生长繁殖,所以试片上霉菌生长覆盖面积 5# (= 100 %)、6# (= 100 %) 高于 2# (= 25 %) 和 3# (= 65 %)。其三,与增塑剂的物质结构及性质有关,DOP 具有稳定的环状结构,DBS 为链

状结构,且碳原子数量高,易被霉菌氧化分解利用,所以霉菌生长覆盖面积 1# 比 2# 高 10%。可见,试片对霉菌生长敏感性受制备方法、淀粉含量影响,且添加剂的选择也十分重要。

3.2 混合霉菌对试片的物理特性的降解能力与试片类型的关系

混合霉菌对不同试片主要物理特性降解能力的测定结果见表 2。从表 2 可知:

霉菌对 6 种试片都具有降解能力,其失重率比 CK 高出 9.57~27.5 倍;降低 90% 以上,破坏力十分显著;降低 12.7%~38%。

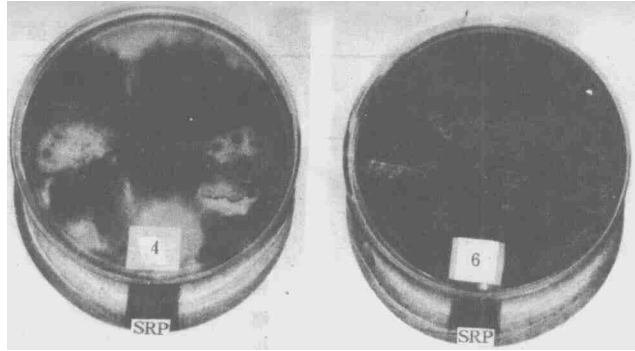
制法相同的试片,随淀粉含量的增加,霉菌对膜物理特性的降解率增大。如“SRP”的失重率 6# > 5# > 4#; 的降解率 6# > 5# > 4#; 的降解率同样是 6# > 5# > 4#。

淀粉含量相同,制法不同的试片,降解效果也不同,各种试片物理特性降解能力的顺序是 5#、6# (SRP) > 2#、3# (SRD)。

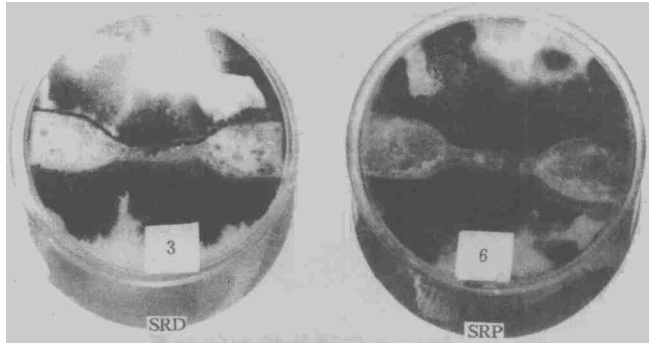
制法相同,添加剂不同的 1# 和 2# 试片,前者 W、 t_1 、 t_2 分别比后者高 11.8%、2.51% 和 6.51%。

在 6 种试片中,1# 的 t_1 和 t_2 的降解效果均居首位,再度证明 DBS 是制备生物降解淀粉塑料薄膜的一种良好的增塑剂。分析原因:其一,由黑曲霉菌产生的淀粉酶能催化黑酵母交链孢及球毛壳等霉菌对淀粉降解的活性,因此,含淀粉的试片经接种处理后被霉菌分解利用,同时强腐生菌能侵蚀可溶性淀粉,将大分子分解成小分子

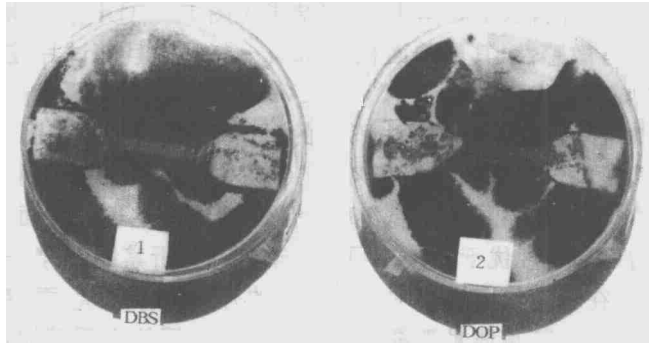
的单糖,使试片中淀粉填充物与聚氯乙烯相嵌断裂,混合物内外表面呈多孔蜂窝状,减少了重量,削弱其强度,试片趋于脆弱,致使 t_1 和 t_2 性能明显下降。其二,在制膜中加入少量的自氧化剂—不饱和脂肪酸类,它可以与培养基(或土壤)中的金属离子生成过氧化物进一



(a) 混合霉菌(培养 22 天哑铃形试片上)生长覆盖面积



(b) 混合霉菌(培养 15 天哑铃形试片上)生长覆盖面积



(c) 混合霉菌(培养 28 天哑铃形试片上)生长覆盖面积

图 1 混合霉菌生长覆盖面积与试片类型的关系

步引起断链,最终被微生物分解成 CO_2 和 H_2O ,而彻底被土壤同化,避免了塑料地膜造成的“白色污染”。

表 2 混合霉菌对不同试片物理特性的降解能力

编号	质量 W/mg			抗拉强度 $t/\text{kg cm}^{-2}$			断裂延伸率 $t/\%$		
	降解前	降解后	失重/ %	降解前	降解后	降解/ %	降解前	降解后	降解/ %
CK	141.40	141.30	0.07	110.00	109.00	0.9	130.10	130.10	0.00
1	148.73	130.16	12.49	111.06	6.50	94.15	193.60	120.00	38.00
2	258.37	256.62	0.67	96.00	12.20	91.53	141.00	96.60	31.49
3	275.72	252.62	8.38	62.15	14.70	90.99	137.00	106.20	29.00
4	371.13	366.32	1.30	109.87	100.50	8.52	171.00	166.10	2.87
5	326.72	279.34	14.50	57.10	23.00	91.91	136.60	114.00	12.71
6	567.58	458.26	19.26	35.90	11.90	92.66	148.00	93.00	37.16

注:以上各值均为 6 个重复试片平均值。

4 结 论

1) 5 种霉菌混合液的代谢产物协助反馈,通过酶活性的催化作用,将支链和直链淀粉分解成小分子的单糖,降低了糖的粘度,从而提高了腐生菌的活力,继之达到最大限度降解淀粉的能力——淀粉塑料生物降解的机理,在本试验中得到验证。

2) 本试验对 6 种试片、4 项指标的测定结果表明:淀粉聚氯乙烯塑料薄膜生物降解能力受制备方法、添加剂种类、淀粉含量的影响,其基本规律为:共浓缩法优于混合法;癸二酸二丁酯优于邻苯二甲酸二辛酯;淀粉含量高的优于淀粉含量低的,但是淀粉含量高于 50% 后膜性能差,失去合成使用的意义,淀粉含量少于 20% 则膜降解不明显。从综合因素考虑,混合淀粉量以 40% 为宜。

3) 混合霉菌对淀粉聚氯乙烯塑料薄膜的降解能力是:霉菌生长覆盖面积为 25% ~ 100%;失重为 0.67% ~ 19.26%;抗拉强度 > 90%;断裂伸长率为 12.7% ~ 37.2%,与文献 [5,6] 值基本一致。

参 考 文 献

- Otey F H et al. Starch-based blown films. Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development, 1980, 19(4): 592 ~ 595
- Westhoff R P et al. Starch-filled polyvinyl chloride plastics-preparation and evaluation. Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development, 1974, 13(2): 123 ~ 125
- 张力田. 淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应. 淀粉与淀粉糖, 1984(3): 1 ~ 9
- 范秀荣, 沈萍. 微生物学试验. 北京: 高等教育出版社, 1984. 29 ~ 56
- ASTM G. Standard practice for determining resistance of synthetic polymeric materials to fungi. Reapproved 1980. 21 ~ 70
- Dennenberg R J et al. A new biodegradable plastic made from starch graft polymer. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(1): 459 ~ 465