

# 可降解地膜的生物降解作用研究

温善菊<sup>1</sup>, 伍维模<sup>1</sup>, 战勇<sup>2</sup>, 魏建军<sup>2</sup>, 彭杰<sup>1</sup>, 支金虎<sup>1</sup>

(1. 塔里木大学 植物科学学院, 新疆 阿拉尔 843300; 2. 新疆农垦科学院 作物所, 新疆 石河子 832000)

**摘要:** 为了解生物因素在地膜降解过程中的作用, 通过室内模拟试验, 研究了 6 种不同可降解地膜在南疆 2 种典型土壤林灌草甸土、亚高山草甸土中的生物降解情况。结果表明, 在相同的温度和湿度条件下, 6 种地膜的生物降解差异很大, 其中陕西膜 X-1 的 CO<sub>2</sub> 累积释放量远远高于其他 5 种地膜。同种地膜在不同土壤中的生物降解也表现出差异性, 其中差异最大的为 PE 膜, 在林灌草甸土中的 CO<sub>2</sub> 累积释放量高于亚高山草甸土的 4 倍左右。最后通过研究地膜的生物降解模型, 发现地膜在生物降解过程均符合一元多项式方程, 即 Polynomial Fit, 且都达到了极显著水平 ( $P < 0.01$ ), 模拟方程的一般形态为:  $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$ , 并且呈现出一定的变化规律。因此, 地膜进入诱导期以后, 在一定的时间尺度内, 生物降解发挥着主要作用, 开始由碎片状低聚物在微生物和生物酶作用下水解变成尺寸更小的碎片进行生物降解, 最后被吞噬细胞吸收, 或进一步水解, 生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 其降解规律均符合 Polynomid Fit 模型。

**关键词:** 可降解地膜; 生物降解; CO<sub>2</sub> 释放量; 降解模型

**中图分类号:** S131+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2012)06-0071-04

## Study on Biodegradation of Degradable Mulching Film

WEN Shan-ju<sup>1</sup>, WU Wei-mo<sup>1</sup>, ZHAN Yong<sup>2</sup>, WEI Jian-jun<sup>2</sup>, PENG Jie<sup>1</sup>, ZHI Jin-hu<sup>1</sup>

(1. Plant Science College, Tarim University, Alar 843300, China;

2. Institute of Crops, Xinjiang Academy of Agricultural Reclamation, Shihezi 832000, China)

**Abstract:** In order to study the biodegradation of biodegradable plastic films, the simulated experiment studied the degradation of 6 different biodegradable plastic films in the Shrub meadow soil and the Subalpine meadow soil of Nangjiang. The results showed that during these 6 different biodegradable plastic films, the cumulative CO<sub>2</sub> emission of Shaanxi X-1 was more than others. For the same film, its degradation was different in different types of soil. PE film showed the biggest difference, the cumulative CO<sub>2</sub> emission of which was 4 times in the Shrub meadow soil more than in the Subalpine meadow soil. The diodegradation of biodegradable plastic films applied with Polynomial Fit model and all reached the significant level ( $P < 0.01$ ), with the equation  $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$ . Above all, biodegradation plays a main role after film enters the induction period. Debris shape oligomer makes smaller by the action of microbes and enzymes, and finally is absorbed by engulfed cells, or further hydrolyzed to generate CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The degradation law is in line with Polynomid Fit model.

**Key words:** degradable mulching film; biodegradation; CO<sub>2</sub> emission; degradation model

地膜覆盖是一项用人工方法改善农作物生长环境的栽培技术。地膜覆盖种植不仅具有增温、节水、早熟、增产等作用<sup>[1]</sup>, 还能防止土壤流失, 有效控制土壤盐碱度, 减少氮的淋洗<sup>[2]</sup>, 改变作物布局<sup>[3]</sup>。然而随着地膜在农业生产中的广泛应用, 曾经给农业

生产带来福音的“白色革命”正在转变为“白色污染”<sup>[4]</sup>。据研究表明<sup>[5]</sup>, 因覆膜种植技术产生残膜造成的农田“白色污染”, 使得农作物减产 20% ~ 30%。白色地膜进入土壤之后, 长期不腐烂, 影响土壤的通透性和渗水性, 破坏土质, 严重影响植物的生

收稿日期: 2012-03-01

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAC20B01); 塔里木大学硕士基金资助项目(TDZKSS06004)

作者简介: 温善菊(1976-), 女, 山东临清人, 讲师, 硕士, 主要从事土壤化学与环境研究。E-mail: wsjzky@163.com

长,引起土壤退化<sup>[6]</sup>。为了解决“白色污染”问题,20 世纪 70 年代科学家提出了降解塑料的概念<sup>[7]</sup>。使用可降解地膜是解决“白色污染”的有效途径<sup>[8]</sup>,降解地膜的主要优点是在各种环境因素的作用下经过一段时间就能自动降解为对环境无污染的小分子物质,进而参与生物代谢循环可被土壤同化吸收<sup>[9]</sup>。英国科学家格里芬(G J L Griffin)1973 年最早提出生物降解塑料<sup>[10]</sup>。大量田间试验证明,生物降解地膜与普通 PE 地膜一样,具有保温、保水的作用,且在土壤性状及促进作物生长方面均优于普通 PE 地膜,可在田间降解而消失,对土壤无污染<sup>[11]</sup>。加拿大 St. Lawrence 淀粉公司开发了淀粉-聚乙烯或聚丙烯的共混物,制备出各种生物降解性不同的塑料<sup>[12]</sup>。本研究通过室内模拟试验来研究南疆 2 种典型土壤林灌草甸土、亚高山草甸土对可降解地膜降解速率的影响,比较几种不同类型地膜的降解性能,建立可降解地膜的降解速率和生物降解时间的关系,进而找出最优的降解模型。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

供试地膜:6 种可降解地膜分别由国内 3 家可降解地膜研制单位提供,经田间暴晒使其进入诱导期(表 1)。

表 1 可降解地膜的种类及其诱导期

地膜研制厂家	编号	诱导期/d
北京 EPI	B-1#(新编号为 BJ80TD)	80
北京 EPI	B-2#(新编号为 BJ120TD)	120
北京 EPI	B-4#(新编号为 BJ60TD)	60
北京 EPI	B-5#(新编号为 BJ30TD)	30
陕西华宇	X-1#(新编号为 HY90TD)	90
阿拉尔农膜厂	PE	—

供试土壤:林灌草甸土、亚高山草甸土;药品:0.05 mol/L KOH、0.1% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、0.1 mol/L HCl、pH 试纸;仪器:电子天平、棕色培养瓶、恒温培养箱、铁架台、移液管。

### 1.2 试验方法

土样采集地点及时间 林灌草甸土于 2010 年 6 月采样于南口农场棉花地;亚高山草甸土于 2010 年 6 月采集于温宿县博孜敦煤矿。将采集的土壤样品进行自然风干,过 0.154 mm 分样筛,然后称取 30 g 放入棕色瓶中备用。

在 1 L 玻璃容器中放入珍珠岩 12.5 g,加入蒸馏水 20 mL,再铺上 15 g 土壤样品,然后放入供试地膜样品 0.800 0 g,再加入 0.1% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液 30 mL。再铺上 15 g 土壤样品,加入蒸馏水 20 mL,放入珍珠岩 12.5 g。在上层蛭石上面放置一个

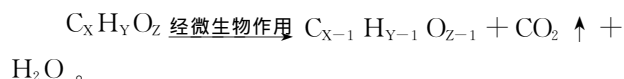
小烧杯,内装 40 mL 0.05 mol/L KOH 溶液。然后将玻璃容器瓶口密封住,置于 20 °C 恒温箱内进行培养。同时进行空白试验,每隔 7 d 用 0.1 mol/L HCl 滴定 KOH 溶液,空白消耗掉 HCl 的体积减去样品消耗掉 HCl 的体积,由此可计算出可降解地膜在生物降解阶段释放出的 CO<sub>2</sub> 量。用产生的 CO<sub>2</sub> 的量来评价可降解地膜的降解性。具体如下:



CO<sub>2</sub> 释放量 = 0.1 - (0.005 × 消耗 HCl 的体积) / 2。

### 1.3 降解原理及分析方法

Jakubowicz 等<sup>[13]</sup>进行了堆肥条件下的生物降解试验,所采用的含助氧化剂的 LDPE 膜经过较长时间的热处理后,其中相对分子质量下降至 5 000,并且释放出 CO<sub>2</sub> 气体。Shimao 等<sup>[14]</sup>在通常被认为是可以生物降解的乙烯类聚合物聚乙烯醇中观察到多种微生物之间的酶活化和协同作用。高分子聚合物经过土壤微生物的直接或间接作用后被转化为小分子的化合物,即其中 R-CO-R 氧化官能团分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 释放到空气中,使得分子量变小。



## 2 结果与分析

### 2.1 不同种类可降解地膜 CO<sub>2</sub> 累积释放量

2.1.1 在亚高山草甸土壤中不同种类可降解地膜的 CO<sub>2</sub> 累积量分析 由图 1 可以看出,随着培养时间的延长,不同地膜 CO<sub>2</sub> 的累积释放量也随之增多,其中 X-1 地膜表现的最为明显,在 98(14 周)d 之前增加的趋势比较快,98 d 以后增加量趋于平缓,说明 X-1 地膜经光照进入诱导期以后,在一定的湿度和温度条件下以生物降解为主,前期降解速率比较快,而后期可降解地膜降解的速度减慢。其他 5 种可降解地膜在整个试验过程中,CO<sub>2</sub> 累积释放量的增加都很平缓,说明其他几种可降解地膜在没有光照条件下降解速率缓慢。这也恰恰说明几种可降解地膜的成分中,X-1 以生物降解为主,其他地膜以光降解为主。

2.1.2 在林灌草甸土壤中不同种类可降解地膜的 CO<sub>2</sub> 累积量分析 由图 2 可以看出,在林灌草甸土壤中,X-1 CO<sub>2</sub> 累积释放量的增加仍然最为显著,北京的几种地膜 B-1、B-2、B-4、B-5 的变化趋势仍然很平缓,CO<sub>2</sub> 累积释放量仍很低,说明北京的几种地膜生物降解表现很微弱;但是较图 1 不同的是,PE 膜在林灌草甸土中生物降解作用很明显,它的 CO<sub>2</sub> 的累积释放量远远高于北京的几种地膜,仅仅低于全生

物降低地膜 X-1。由此可推测,PE 膜中的一些成分刚好被林灌草甸土中的某些微生物或细菌所吞噬吸收,并进一步水解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

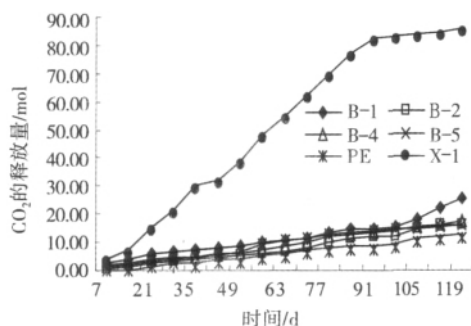


图 1 亚高山草甸土壤中不同种类地膜  $\text{CO}_2$  累积量

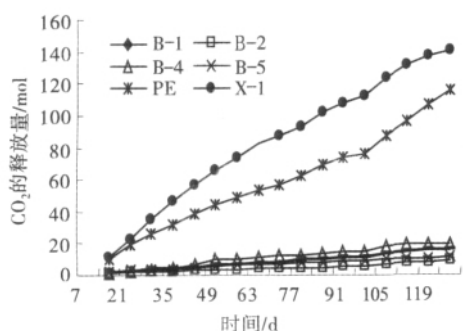


图 2 林灌草甸土壤中不同种类地膜  $\text{CO}_2$  累积量

## 2.2 同种地膜在不同种类土壤中 $\text{CO}_2$ 的累积量

由图 3—图 8 可以看出,同种地膜在不同土壤中的生物降解也表现出差异性,其中 B-1、B-2、B-5 表现为亚高山草甸土  $\text{CO}_2$  累积量高于林灌草甸土, B-4、PE、X-1 则表现为林灌草甸土的  $\text{CO}_2$  累

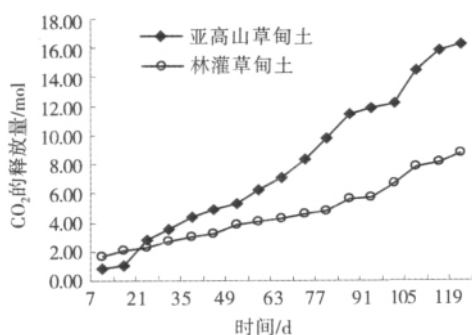


图 3 B-1 在不同种类土壤中  $\text{CO}_2$  累积量

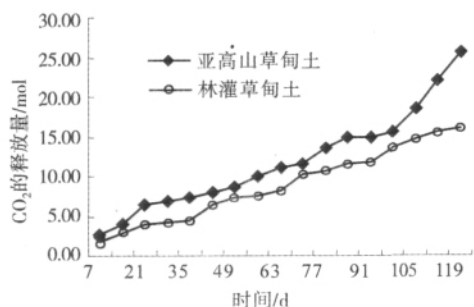


图 4 B-2 在不同种类土壤中  $\text{CO}_2$  累积量

积量高于亚高山草甸土,其中 PE 膜在亚高山草甸土中  $\text{CO}_2$  累积释放量最少,在林灌草甸土中的  $\text{CO}_2$  的累积释放量高于亚高山草甸土的 4 倍左右。对于大多数地膜,在 98 d 以后  $\text{CO}_2$  累计释放量增加的趋势均趋于平缓。

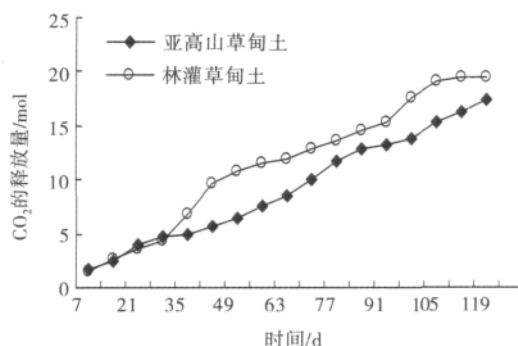


图 5 B-4 在不同种类土壤中  $\text{CO}_2$  累积量

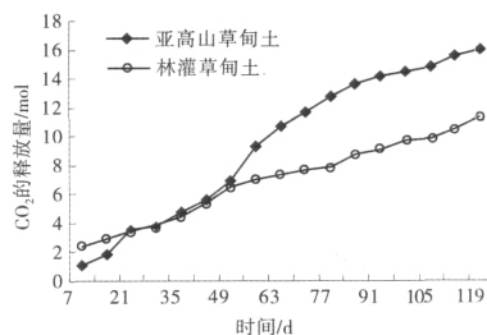


图 6 B-5 在不同种类土壤中  $\text{CO}_2$  累积量

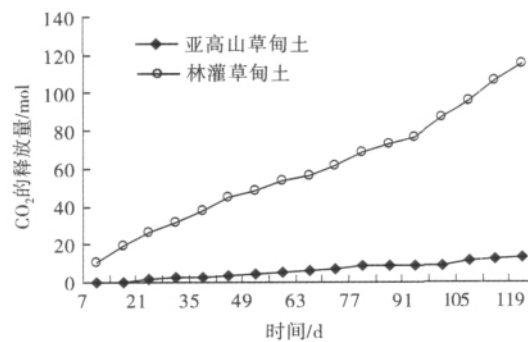


图 7 PE 在不同种类土壤中  $\text{CO}_2$  累积量

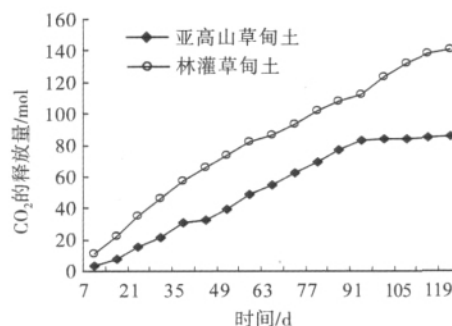


图 8 X-1 在不同种类土壤中  $\text{CO}_2$  累积量

### 2.3 可降解地膜生物降解模型的建立

图 9 为几种地膜在土壤中的  $\text{CO}_2$  释放量与时间关系的模拟图形,利用 DPS 软件对可降解膜的各种参数进行数据统计分析,发现不同可降解膜在生物降解过程均符合一元多项式方程,即 Polynomial Fit,且都达到了极显著水平( $P < 0.01$ ),模拟方程的一般形态为: $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$ 。从降解曲线的斜率变化可以看出,在降解过程中表现出以下 3 个阶段性变化:即在开始阶段(20~30 d)降解速率比较快,曲线呈递增的趋势上升;30~60 d,  $\text{CO}_2$  的累积量又呈递减的趋势上升,说明在这一阶段降解速率较慢;60 d 以后又呈递增趋势上升,降解速率又加快。几种可降解地膜在降解过程中均出现同样的规律。不同地膜在生物降解过程中  $\text{CO}_2$  累积释放量的差异比较大,这主要是由降解地膜的组分和材料的性质决定的。在 119 d 以后的降解规律还有待于进一步研究。

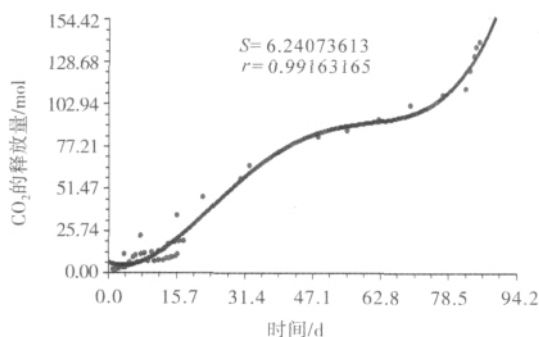


图 9  $\text{CO}_2$  释放量与时间的关系

综合以上分析可以推断出,在一定的时间尺度内,地膜的生物降解具有如下规律:①在自然环境、微生物作用下,材料表面出现缺陷,表面积增大、空隙增多,完成其降解诱导(试验前期中已进行);②进入生物培养阶段后,随着材料表面积的增加、空隙的增多,吸水性增强,在水合作用下,高聚物主链由于水解或酶解而使化学链断裂,导致分子量和力学性能下降,生物降解和物理化学作用同时进行,完成降解脆化;③在其物理机械性能下降后,高聚物分子链断裂为低聚物分子,材料裂解为碎片状,质量损失加剧进入裂解期;④碎片状低聚物在自然环境、微生物和生物酶(催化)作用下进一步水解变成尺寸更小的碎片进行生物降解,从而被吞噬细胞吸收,或进一步水解,生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3 结论与讨论

1) 试验结果表明:6 种可降解膜,不管是亚高山草甸土是林灌草甸土,陕西膜 X-1 的  $\text{CO}_2$  累积释放量均明显高于其他几种可降解地膜,说明了 X-1 的生物降解速率均高于其他几种可降解地膜。

2) 同种地膜在不同土壤中的生物降解也表现出差异性,其中差异最大的为 PE 膜,在林灌草甸土中的  $\text{CO}_2$  累积释放量高于亚高山草甸土的 4 倍左右。北京地膜的降解量则表现为亚高山草甸土高于林灌草甸土,其他的地膜则表现为林灌草甸土高于亚高山草甸土。说明由于土壤中的微生物、酶、细菌等的种类不同,同时由于各种可降解地膜的配方不同,导致了同种地膜在不同土壤中的生物降解量不同。

3) 通过对不同类型的可降解地膜生物降解同时时间关系的回归运算,最后拟合出符合其生物降解规律的降解模型,即 Polynomial Fit 模型,模拟方程的一般形态为: $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$ ,说明在 119 d 内可降解地膜在微生物或酶的作用下,其降解率是按先递增后递减而后再递增的规律进行的。

4) 地膜的生物降解过程为,开始由碎片状低聚物在微生物或生物酶作用下进一步水解变成尺寸更小的碎片进行生物降解,从而被吞噬细胞吸收,或进一步水解,生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 王耀林等. 地膜覆盖栽培技术大全[M]. 北京:农业出版社,1988:35-41.
- [2] Romić D, Romić M, Borosic J, et al. Mulching decreases nitrate leaching in bell pepper(*Capsicum annuum* L.) cultivation[J]. Agricultural Water Management, 2003, 60: 87-97.
- [3] 邱威扬, 邱贤平, 等. 淀粉塑料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:116-117.
- [4] Weiland M, Daro A, David C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene[J]. Polym Degrad Stab, 1995, 48: 275-289.
- [5] 董贵香. 浅谈新疆博湖县残膜回收现状及对策[J]. 现代农业科技, 2011(24): 54.
- [6] 尹连庆, 刘静. 农业固废污染物分析与资源化利用的研究[J]. 现代农业科技, 2008 (14): 290-291.
- [7] 杨惠娣. 塑料农膜与生态环境保护[M]. 北京:化学工业出版社, 2000:120-121.
- [8] 应宗荣. 降解性高分子材料的研究开发进展[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(1): 40-44.
- [9] 张文群, 金维线, 孙昭容, 等. 降解膜残片与土壤耕层水分运动[J]. 土壤肥料, 1994(3): 12-15.
- [10] 邱威扬, 邱贤平, 王飞摘, 等. 淀粉塑料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:116-117.
- [11] 赵燕, 李淑芬, 吴杏红, 等. 我国可降解地膜的应用现状及发展趋势[J]. 现代农业科技, 2010(23): 105-107.
- [12] 高建平. 淀粉及生物降解材料[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 16.
- [13] Jakubowicz I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene[J]. Polym Degrad Stab, 2003, 80(1): 39-43.
- [14] Shimao M. Biodegradation of plastics[J]. Curt Opin Biotech, 2001, 12(3): 242-247.