



中华人民共和国国家标准

GB/T 19277.1—2011/ISO 14855-1:2005
代替 GB/T 19277—2003

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

Determination of the ultimate aerobic biodegradability
of plastic materials under controlled composting conditions—
Method by analysis of evolved carbon dioxide—
Part 1: General method

(ISO 14855-1:2005, IDT)

2011-12-05 发布

2012-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国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。

本标准代替 GB/T 19277—2003《受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解和崩解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法》。本标准与 GB/T 19277—2003 相比主要变化如下：

——本标准名称变化，名称中删除了崩解能力的测定；

——结合了 ISO 14855:1999/Amd. 1:2004 的内容，增加了矿物质床作为接种物的试验方法（见 8.6）。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 14855-1:2005《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》。

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)归口。

本标准起草单位：轻工业塑料加工应用研究所、宁波天安生物材料有限公司、内蒙古蒙西高新技术集团有限责任公司、武汉华丽环保科技有限公司、国家塑料制品质量监督检验中心（北京）。

本标准主要起草人：翁云宣、李字义、陈学军、张光军、张先炳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 19277—2003。

引 言

本标准规定了利用腐熟堆肥作为固床(养分和富含嗜热菌的接种物源),在固相需氧条件下进行试验的方法。腐熟堆肥是异相、极其复杂的材料,所以在试验结束时很难对残留在固床中的聚合物材料进行量化;也难以测定高分子降解中可能释放到固床中的小分子;同时难以评估生物质。因此,也很难计算完全的碳平衡。腐熟堆肥有时遇到的另一个困难是所谓的“引发效应”,即混入腐熟堆肥中的大量有机物会遭受聚合物引发的降解。这种引发效应会影响生物分解能力的测定。

为了克服这些问题,提高方法的可靠性,可用蛭石来代替腐熟堆肥作为固床介质进行试验以便于分析。这个改进的方法通过测量二氧化碳释放来测定生物分解率,从而对试验结束后固床中的生物质和聚合物残余物进行量化测定,进而计算碳平衡;而且该方法不受引发效应的影响,因此可用于评估用腐熟堆肥作为固床时导致上述问题的那些材料。矿物固床还可以用来进行生物毒性分析以核查生物分解后固床的任何毒性活性。

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

警告:废水、活性污泥、土壤和堆肥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。处理毒性试验化合物或性质未知的化合物时须特别小心。

1 范围

本标准规定了一种测定方法,用于将材料作为有机化合物在受控的堆肥化条件下,通过测定其排放的二氧化碳量来确定其最终需氧生物分解能力及其崩解程度。本方法模拟混入城市固体废物中有机部分的典型需氧堆肥处理条件。试验材料曝置在堆肥产生的接种物中,在温度、氧浓度和湿度都受到严格检测和控制的环境条件下进行堆肥。本方法测定试验材料中碳转化成释放出的二氧化碳的转化百分率。

8.6和8.7规定了利用矿物固床代替腐熟堆肥作为富含嗜热菌的接种物(从堆肥通过特殊处理途径得到),来测定试验材料中碳转化成释放出的二氧化碳转化百分率的一种方法。

本标准所述的条件并不总是相当于出现最大生物分解时的最佳条件。

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。

ISO 5663:1984 水质 凯氏定氮法 硒矿化作用法(Water quality—Determination of Kjeldahl nitrogen—Method after mineralization with selenium)

ISO 8245:1999 水质 总有机碳(TOC)和溶解有机碳(DOC)的测定指南[Water quality—Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)]

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

最终需氧生物分解 ultimate aerobic biodegradation

在有氧条件下,有机化合物被微生物分解为二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物物质。

3.2

堆肥化 composting

产生堆肥的一种需氧处理方法。

注:堆肥是混合物生物分解得到的有机土壤调节剂。该混合物主要由植物残余组成,有时也含有一些有机材料和一定的无机物。

3.3

崩解 disintegration

材料物理断裂成为极其细小的碎片。

3.4

总干固体 total dry solids

将已知体积的材料或堆肥在 105 °C 温度下干燥至恒重所得到的固体量。

3.5

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 550 °C 温度下焚烧后得到的残留固体量所得的差。

注：挥发性固体含量用于表征材料的有机物含量。

3.6

二氧化碳理论释放量 theoretical amount of evolved carbon dioxide, $ThCO_2$

试验材料完全氧化时所能生成的二氧化碳理论最大值,可由分子式计算得到,以每克或每毫克试验材料释放出的二氧化碳的毫克数表示($mg\ CO_2/g$ 或 mg 试验材料)。

3.7

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。

3.8

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,以百分率表示。

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。

3.10

平稳阶段 plateau phase

从生物分解阶段结束至试验结束时所需的天数。

3.11

活化蛭石 activated vermiculite

接种初级生长阶段微生物菌群的蛭石。

4 原理

本测定方法在模拟的强烈需氧堆肥条件下,测定试验材料最终需氧生物分解能力和崩解程度。使用的接种物来自于稳定的、腐熟的堆肥,如可能,从城市固体废弃物中有机物的堆肥中获取。

试验材料与接种物混合,导入静态堆肥容器。在该容器中,混合物在规定的温度、氧浓度和湿度下进行强烈的需氧堆肥。试验周期不超过 6 个月。

在试验材料的需氧生物分解过程中,二氧化碳、水、矿化无机盐及新的生物质都是最终生物分解的产物。在试验中连续监测、定期测量试验容器和空白容器产生的二氧化碳,累计产生的二氧化碳量。试验材料在试验中实际产生的二氧化碳量与该材料可以产生的二氧化碳的理论量之比为生物分解百分率。

根据实际测量的总有机碳(TOC)含量可以计算出二氧化碳的理论释放量。生物分解百分率不包括已转化为新的细胞生物质的碳量,因为它在试验周期内不代谢为二氧化碳。

此外,在试验结束时可以确定试验材料的崩解程度,也可以测定试验材料的质量损失。

以下情况应使用蛭石代替腐熟的堆肥:

- a) 试验材料导致的引发效应影响生物分解率的测定时;和/或
- b) 需要测定并还原残留试验材料生物质的碳平衡时。

蛭石,作为无机物,可以明显减小引发效应,从而提高试验的可靠性。更大的优点是由于其低生物活性使空白试验容器中释放极少的二氧化碳(几乎为零),这就可以用来测定低生物分解性的一些材料。

使用活化蛭石得到的矿化率(也称为生物分解水平和生物分解率)和使用熟化堆肥得到的结果是一致或十分相似的。

5 试验环境

微生物的培养应放在容器或室内、在黑暗或弱光下进行,没有任何会影响微生物生长的蒸汽,并保持恒温 $58\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在特殊情况下,比如材料的熔点很低,则可以选择其他温度,但试验期间该温度要保持恒定在 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。如有温度变化,应当进行调节,并且要在试验报告中明确注明。

6 试剂

6.1 薄层色谱级(TLC)纤维素

使用薄层色谱级(TLC)纤维素作为正控制参比材料,粒度小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

6.2 蛭石

蛭石是一种建筑用矿物黏土,广泛认同其特别适合作为微生物载体,维持微生物的生存并充满活性。由当地的矿物组成的蛭石,在热处理前含有 Al_2O_3 10%, MgO 30%, CaO 5%, SiO_2 50%和 5%结晶水。热处理后将失去结晶水并膨胀,称为“膨胀蛭石”。膨胀蛭石呈薄片状,可吸收大量的水,作为培养基其含水量与腐熟堆肥相当。

蛭石可分为三类,如下:

- a) “粗糙型”:表观密度 $80\text{ kg/m}^3 \pm 16\text{ kg/m}^3$ (多为袋包装);粒径:80%在 $4\text{ mm} \sim 12\text{ mm}$ 之间,2%的颗粒可通过 0.5 mm 筛。
- b) “中型”:表观密度 $90\text{ kg/m}^3 \pm 16\text{ kg/m}^3$;粒径:80%在 $1\text{ mm} \sim 6\text{ mm}$ 之间,2%的颗粒可过 0.5 mm 筛。
- c) “优型”:表观密度 $100\text{ kg/m}^3 \pm 20\text{ kg/m}^3$;粒径:80%在 $0.7\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ 之间,5%的颗粒可过 0.5 mm 筛。

本标准采用“粗糙型”。

7 仪器

确定所有的器皿完全清洗干净,尤其不能附着任何有机物或毒性物质。

7.1 堆肥容器

采用玻璃容器或不影响堆肥效果的其他材料制成的器皿,要保证气体均匀往上流出,并要满足 8.2 和 8.3 的要求,其容积视试验材料而异,但至少要有 2 L 。如果只是定性分析试验材料的生物分解能力,可选用容积较小的容器。如果试验要求测定试验材料的质量损失,则应称取每一个堆肥容器的空重。

7.2 供气系统

能够以预定的流量向每一个堆肥容器输送干燥的或水饱和的、或者无二氧化碳的(如果需要)空气。该空气流量应在试验期间提供充分的需氧条件(参见附录 A)。

7.3 测定二氧化碳的分析仪器

用于直接测定二氧化碳,或者用碱性溶液完全吸收后再通过测定溶解无机碳(DIC)来计算二氧化碳量(参见附录 A)。如果用连续红外分析仪或气相色谱仪直接测量排放气中的二氧化碳量,需要精确控制并测量空气流量。

7.4 气密管

用于连接堆肥容器与空气系统和二氧化碳测量系统。

7.5 pH 计

用于测试 pH 值的仪器。

7.6 测定干固体、挥发性固体、总有机碳分析仪

用于测定干固体(在 105 °C)、挥发性固体(在 550 °C)、总有机碳,用于材料的元素分析,必要时,还用于测定溶解无机碳(DIC)。

7.7 天平(可选项)

用于测定盛放了堆肥和试验材料的试验容器的质量,其量程一般为 3 kg~5 kg,精确到 0.01 g。

7.8 测定氧浓度、湿度、挥发性脂肪酸和总氮含量的分析仪(可选项)

用于测定空气中的氧浓度、湿度、挥发性脂肪酸和总氮含量(采用 ISO 5663:1984 凯氏定氮法)。

7.9 蛭石活化反应器

容积为 5 L~20 L,不能主动通气的密闭容器,应可以避免内容物过度干燥。但开启时,可允许空气交换,以保证在生物活性阶段的需氧条件。

例如可使用聚乙烯或其他材质的箱子作为活化反应器,尺寸为:30 cm×20 cm×10 cm(长×宽×高)。箱上配有紧固的盖子以避免水分过度蒸发。沿 20 cm 宽的两面中间,离箱子底部 6.5 cm 高处打一直径为 5 mm 的孔。通过这两个孔,可使箱体内外的气体得以交换。

8 试验步骤

8.1 接种物制备

正常运行的需氧堆肥装置产生的充分曝气的堆肥可以用作接种物。接种物应均匀、没有大的惰性物质,比如玻璃、石块、金属件。手工去除这些杂质后用孔径 0.5 cm~1.0 cm 的筛子将堆肥进行筛选。

注 1:为了保证微生物的多样性,建议使用城市固体废弃物中有机物在堆肥装置中产生的堆肥。堆肥肥龄最好 2 个月~4 个月。没有这样的堆肥,则可采用园林和农田废料,或者园林废料和城市固体废弃物的混合物在堆肥装置中产生的堆肥。

注 2:为了尽可能维持良好的曝气条件,建议加入多孔、惰性或难以生物分解的结构性材料,以阻止堆肥在试验期间粘连和堵塞。

测定接种物中的总干固体含量和挥发性固体含量。总干固体含量应当是湿固体量的 50%~55%，挥发性固体含量不超过干固体含量 30%，或不超过湿固体量的 15%。必要时，在使用堆肥前加水，或进行适当的干燥（比如用干燥空气对堆肥进行曝气处理），从而对水分含量进行适当调节。制备 1 份接种物与 5 份无离子水的混合液，将它们充分振荡均匀后立即测 pH 值，其值应在 7.0~9.0 之间。

注 3：为了进一步表征接种物，可以在试验开始和结束时另外再测定总有机碳、总氮或脂肪酸含量。

在试验期间用可生物分解参比材料（见第 6 章），再测定空白容器释放的二氧化碳，从而来检验接种物的活性。在试验结束时，参比材料应至少分解 70%（见第 10 章）。在试验开始的 10 d 内，容器内的接种物相对每克挥发性固体产生的二氧化碳大约为 50 mg~150 mg（见第 10 章）。如果二氧化碳释放量太高，则堆肥应当曝气几天，再用于新的试验。如果活性太小，则应选用其他堆肥作接种物。

8.2 准备试验材料和参比材料

按照 ISO 8245 测定试验材料和参比材料的总有机碳（TOC），以每克总干固体的总有机碳的克数来表示。或者，如果材料不含有无机碳，则可以用元素分析法测定其含碳量。试验材料应含有足够的有机碳，以便产生适合于测定所需的二氧化碳。一般，每个容器 50 g 总干固体至少含有 20 g 总有机碳。如果要测定试验材料的质量损失，则应当测定试验材料的总干固体含量和挥发性固体含量。

注：试验期间测定的试验材料和参比材料的质量损失，可用作补充资料。如附录 C 的示例，在试验开始时测定试验材料的挥发性固体含量，将它与试验结束时的挥发性固体含量进行对比。

试验材料的型式包括粒状、粉末状、薄膜、或简单形状（比如哑铃型）。每一件试样的最大表面积大约为 2 cm×2 cm。如果试样原件超过该尺寸，则应加以减小。

8.3 开始试验

至少准备下列数量的堆肥容器（见 7.1）：

- a) 3 个装试验材料的容器；
- b) 3 个装参比材料的容器；
- c) 3 个空白容器。

试验材料和接种物的试验混合物的量，取决于试验材料的性质（见 8.2）和堆肥容器的尺寸。接种物的干重与试验材料的干重比大约为 6:1。应保证每个容器中堆肥的量都相同。如果加入惰性材料（见 8.1 注 2），则不考虑该比例。试验混合物的体积不得大于堆肥容器容积的 3/4，以留下足够的顶部空间，使得试验混合物能够进行人工振荡。

一个大约 3 L 的容器，可装入约 600 g 总干固体的接种物和约 100 g 干固体的试验材料。试验混合物水分含量约 50%（见 8.1）。混合物应感到有点发黏，或者用手稍稍一压有游离水出来。如有必要，可适当加水或用干燥空气进行曝气处理来调节混合物的水分含量。将混合物充分混匀后装入堆肥容器。

注 1：试验混合物中的有机碳与氮的比（C:N）应适当，以保证进行良好的堆肥，其值在 10~40 之间。必要时可以用尿素来进行调节。从试验材料和接种物的总有机碳（TOC）可以计算出有机碳含量。用试验混合物的代表性试样可以测定总氮含量（采用 ISO 5663 规定的凯氏法测定）。

把堆肥容器放置在 58℃±2℃ 的试验环境中（见第 5 章），用水饱和的、没有二氧化碳的空气进行曝气。将空气通过灌满氢氧化钠溶液的洗瓶就可以得到所需的水饱和的、没有二氧化碳的空气（参见附录 A）。

注 2：如果直接测量排放空气中的二氧化碳浓度，则可以使用一般的空气，而不是没有二氧化碳的空气。此时，建议测量每一个容器进出口的二氧化碳浓度。为了校正，将出口的二氧化碳浓度减去进口的二氧化碳浓度。

应当采用足够大的空气流量，以保证在整个试验期间每一个堆肥容器都能维持曝气条件。应当定期检查（可采用空气流量计）每一个出口的空气流量，以保证系统任何部分都没有泄漏。

注 3：定期测量堆肥容器排出空气中的氧气浓度有助于维持曝气条件，氧气浓度应不低于 6%。第一个星期应当密切监测氧气浓度，至少每天测量 2 次，以后，测量次数可以减少。必要时，调节空气流量。

参比材料的处理方法与试验材料的处理方法相同。空白容器只含接种物。空白容器与试验材料容器中接种物的总干固体的量应当相等。

8.4 培养阶段

在试验期间定期用气相色谱仪、总有机碳分析仪或红外分析仪测量每个堆肥容器排放气中的二氧化碳的含量,或者按照 ISO 8245 用氢氧化钠溶液吸收后,测量溶解无机碳(DIC),作为累计放出的二氧化碳量(参见附录 A)。测量的次数取决于所用的方法、所需的生物分解曲线的精度以及试验材料的可生物分解性。如果采用直接测量法,在生物分解阶段至少每天测量 2 次,时间间隔大约 6 h,在平稳阶段,每天至少测量 1 次。如果采用累计法,则在生物分解阶段每天测量溶解无机碳 1 次,在平稳阶段,每周测量 2 次。

堆肥容器每周振荡一次,防止板结,保证微生物与试验材料充分接触。

注 1: 建议先断开供气系统,然后振荡堆肥容器。

应经常进行直观检查,保证堆肥容器中试验混合物的湿度适当,没有任何游离水或料块。一般,堆肥容器顶部没有冷凝水说明系统处于很干燥的状态。可以用适当的仪器测量水分含量并将其保持在大约 50%(见 8.1)。用湿空气或干空气可以调节系统至所需的水分含量。从进气口排水或加水可以使水分含量发生明显变化。每周振荡一次堆肥容器有助于保证水分的均匀分布。如果进行调节,则应当密切监测排放的二氧化碳。

在堆肥容器每周振荡时及试验期结束时,应当记录堆肥性状直观观察结果,比如结构、水分含量、色泽、霉菌生成、排放气的气味,以及试验材料的崩解程度。

堆肥周期不超过 6 个月,温度要保持 $58\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是实际堆肥处理的代表性温度。如果还能观测到明显的生物分解现象,则试验期应当延长到恒定平稳阶段为止。如果平稳阶段提前出现,则可以缩短试验周期。

试验开始后,应定期测量 pH 值(见 8.1)。

注 2: 如果 pH 值低于 7.0,是因为容易分解的试验材料迅速分解使堆肥酸化,这会抑制材料的生物分解。此时,建议测量挥发性脂肪酸含量,检查堆肥容器中组分的酸化情况。如果每千克总干固体产生的挥发性脂肪酸含量超过 2 g,则由于酸化及微生物活性受到抑制,该试验应视作无效。要防止酸化,可增加所有堆肥容器中堆肥的量,或者减少试验材料、增加堆肥,再重复试验。

8.5 结束试验

如果要测定试验材料的质量损失(见 8.2 注 2),则称量每一个盛放试验混合物的堆肥容器。

从每个容器取出试验混合物的试样。测定总干固体和挥发性固体。

记录每次试验材料性状直观观察结果的详细情况,以确定其崩解程度。

注: 建议进一步研究剩下的试验材料,比如测量有关的物理性质、化学分析及照相。

8.6 蛭石的使用

如果使用蛭石代替堆肥,首次接种应在含有有机物、无机物和腐熟堆肥培养液中进行,培养液的分按表 1、表 2 和表 3,蛭石与培养液的比例为 1:3(质量/体积)。

表 1 1 升接种溶液中的组分

成分	矿物溶液 (见表 2)	营养成分	尿素	玉米淀粉	纤维素	堆肥提取液
含量	500 mL	13 g	5.8 g	20 g	20 g	500 mL

表 2 1 升矿物溶液的组分

成分	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄	CaCl ₂ (10%溶解度)	NaCl(10%溶解度)	微量元素溶液(见表 3)
含量	1 g	0.5 g	1 mL	1 mL	1 mL

表 3 1 升微量元素溶液的组分

成分	H ₃ BO ₃	KI	FeCl ₃	MnSO ₄	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	FeSO ₄
含量	500 mg	100 mg	200 mg	400 mg	200 mg	400 mg

制备堆肥接种提取液时,将腐熟堆肥添加到去离子水[20%(质量/体积)],混合并放置 30 min 后,用孔径约为 1 mm 的滤网过滤去其中污泥。更理想的过滤方式是用滤纸或离心机以 1 000 r/min 运行 15 min。

配制所需质量的蛭石与培养液混合物,在每个活化反应器中放入 1 kg 混合物。活化反应器分别称量后,在 50 ℃±2 ℃的环境下培育 3 d~4 d。如有必要,每天称量反应器,可用不含氟的自来水、去离子水或蒸馏水补足至原质量。另外,用铲或勺子搅拌混合物以确保其均匀曝气。

经此法处理的蛭石称为“活化蛭石”,可以替代腐熟堆肥(见 8.1)作为培养基放入堆肥容器。在常规试验中,每个堆肥容器中放入 800 g 活化蛭石。

试验中,活化蛭石与样品的投入量取决于堆肥容器的尺寸,两者的投入比例宜为干重比 4:1,并且体积约占堆肥容器的一半,容器内要有足够的顶部空间确保可手动翻转。

一般情况下,堆肥容器的容积为 3 L,称取培育好的活化蛭石 200 g(干重)和试验材料 50 g(干重),混合均匀后放入堆肥容器。

8.7 使用蛭石复原操作过程和碳平衡

试验结束时,通过提取蛭石培养基,复原并测定试验材料残留量、生物分解副产物含量和生物物质含量。每个容器的试验可进行单独分析或对全部试验综合分类分析。所得生物物质、试验材料残留量、副产物含量,可与试验中的二氧化碳释放量相结合,进一步验证最终碳平衡。通过对原试验样品的碳含量分别与试验中转化为二氧化碳的碳含量、转化为生物物质的碳含量、残留试验样品和生物分解副产物的碳含量进行比较,从而确定最终的生物分解程度。

对于不同材质的试验材料进行提取时,初步依次使用水和/或其他有机溶剂提取,以选择适合的溶剂。

分析方法包括:光谱法(红外,紫外分光光度,核磁共振等),色谱法,重量分析,元素分析等。这些方法可直接用于提取物和/或浓缩提取物。提取物也可进行生物毒性试验。

9 计算与结果的表示

9.1 计算二氧化碳理论释放量

按式(1)计算每个堆肥容器中试验材料产生的二氧化碳理论释放量($ThCO_2$),以克(g)表示。

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

式中:

M_{TOT} —— 试验开始时加入堆肥容器的试验材料中的总干固体,单位为克(g);

C_{TOT} —— 试验材料中总有机碳与总干固体的比,单位为克每克(g/g);

44 和 12 ——分别表示二氧化碳的分子量和碳的原子量。

9.2 计算生物分解百分率

每个测量期间用式(2)根据累计放出的二氧化碳的量,计算试验材料生物分解百分率 $D_t(\%)$:

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

式中:

$(CO_2)_T$ ——每个含有试验混合物的堆肥容器累计放出的二氧化碳量,单位为克每个容器(g/容器);

$(CO_2)_B$ ——空白容器累计放出的二氧化碳量平均值,单位为克每个容器(g/容器);

$ThCO_2$ ——试验材料产生的二氧化碳理论释放量,单位为克每个容器(g/容器)。

如果每个结果的相对偏差小于 20%,则计算平均生物分解百分率,否则,单独使用每一个堆肥容器的数值。

使用同样方法计算参比材料的生物分解率。

9.3 计算质量损失

根据挥发性固体含量,按示例计算质量损失,参见附录 C。

9.4 结果表示

填好每天有关试验材料、参比材料和空白材料的测量值和计算值的表格,参见附录 E。

将每一个含有试验材料和参比材料的堆肥容器及空白堆肥容器放出的累计二氧化碳释放量相对时间作曲线(参见附录 B),作出试验材料和参比材料的生物分解曲线(生物分解百分率与时间的关系曲线)(参见附录 B 中图 B. 2)。如果各个测量值的偏差不超过 20%,则采用平均值,否则,作出每一个堆肥容器的生物分解曲线。

从生物分解曲线的平坦部分读取平均生物分解率值,将它标为最终试验结果。

如果试验材料由离散的物片组成,则应定性描述试验材料的崩解程度。如果可能,还可以进一步提供其他资料,如照片、相关物理性质的实测值。

10 结果的有效性

只有试验符合下列事项,才可认为有效:

- a) 45 d 后参比材料的生物分解百分率超过 70%;
- b) 在试验结束时每个堆肥容器的生物分解百分率之间的相对偏差不超过 20%;
- c) 在培养前 10 d 内,空白容器中接种物产生 50 mg CO₂/g 挥发性固体(平均值)至 150 mg CO₂/g 挥发性固体(平均值)。

11 试验报告

试验报告应当列出所有有关资料,尤其是下列资料:

- a) 引用的标准;
- 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) 标识和描述试验参比材料所需的任何资料及其有机碳含量;
- d) 堆肥容器的容积、试验材料、参比材料和接种物的量,以及用来测定二氧化碳和碳的仪器的主

要特征；

- e) 堆肥的资料,比如来源、肥龄、接种日期、存储、处理、稳定、总干固体、挥发性固体、悬浮液的pH值、总氮含量或挥发性脂肪酸；
- f) 每一个堆肥容器测出的释放的二氧化碳和生物分解百分率及其平均值,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(空白容器10 d后产生的二氧化碳量)；
- g) 在试验期间和试验结束后接种物和试验材料的直观检查的结果,如水分含量、霉菌生长、色泽、结构、气味、崩解程度以及物理测量值和/或照片；
- h) 在试验开始和试验结束后每一个堆肥容器的质量如测量质量损失,则注明详细的质量损失情况；
- i) 试验结果不合格的理由；
- j) 如使用蛭石,则标明其来源、类型和用量；
- k) 如需要,列出碳平衡测定结果。

附录 A
(资料性附录)
试验系统原理

恒定低压输送不含二氧化碳的空气或压缩空气。如果使用压缩空气,则将它通过适当的二氧化碳吸收系统来除去二氧化碳。如果用氢氧化钠溶液吸收,则空气应同时增湿。可使用一个含有氢氧化钡溶液的吸收器来显示是否存在二氧化碳。试验系统布置示意图 A.1。

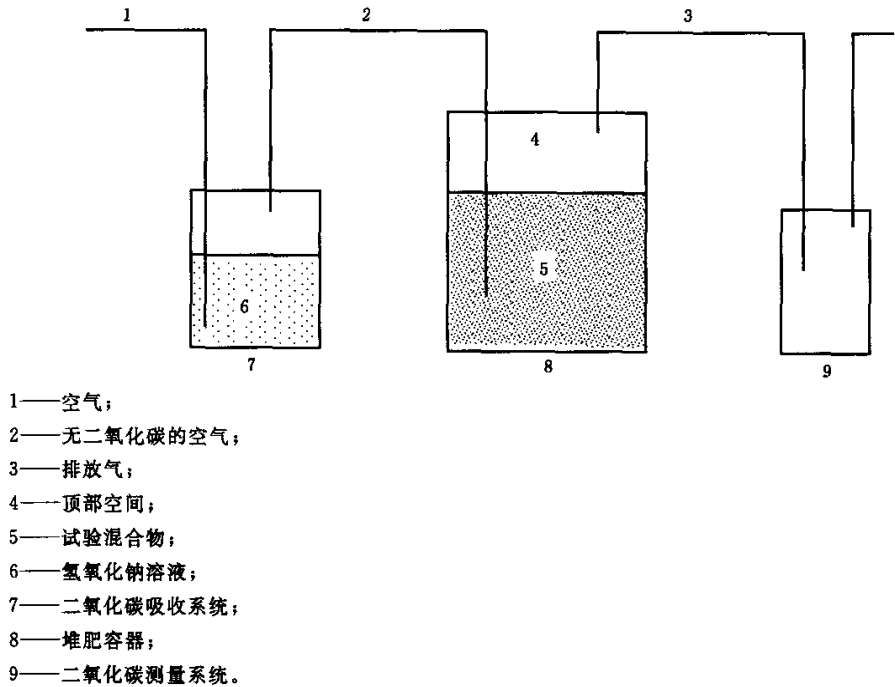


图 A.1 试验系统布置

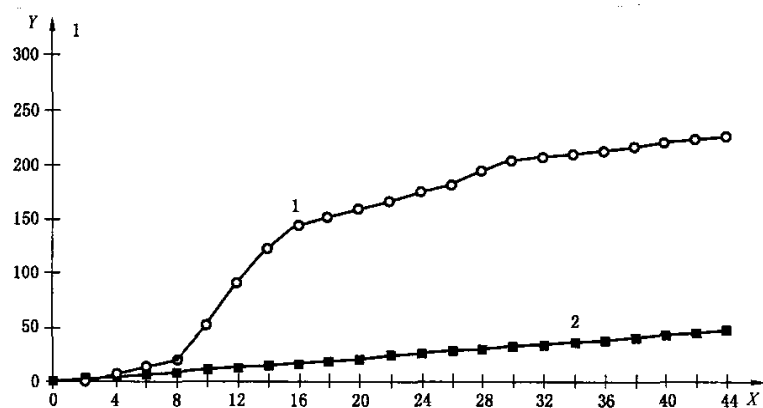
用来曝气处理堆肥容器中试验混合物的空气最好从该容器的底部导入,并且尽可能均匀分布。如果产生生物分解,则产生的二氧化碳就随排放气排出。排放气中的二氧化碳可以直接测量,如用连续红外分析仪或气相色谱仪,此时,应当精确地测量空气流量。视测量仪器而异,可以用冷却的方法去除空气中的水分。如果几个堆肥容器同时连接一台测量仪器,则需要使用适当的气体开关。

每一个容器排放气可以用 20 g/L 的氢氧化钠溶液来吸收二氧化碳,然后采用总有机碳(TOC)分析仪(如 ISO 8245)或用滴定等方法来测定溶解无机碳(DIC),以确定二氧化碳的量。

附录 B

(资料性附录)

表示释放的二氧化碳及生物分解的曲线示例



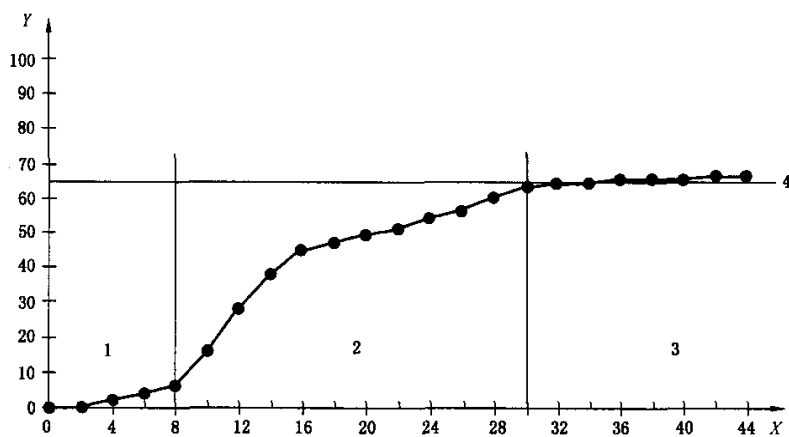
X——时间(d);

Y——二氧化碳释放量(g/容器);

1——试验材料;

2——空白。

图 B.1 释放的二氧化碳曲线



X——时间(d);

Y——生物分解率(%);

1——迟滞阶段;

2——生物分解阶段;

3——平稳阶段;

4——平均生物分解率(65%)。

图 B.2 生物分解曲线

附录 C

(资料性附录)

测量质量损失示例

测量堆肥处理期间试验材料中有机物质的质量损失可以提供定性资料,它有助于说明主要从释放的二氧化碳的测量值导出的生物分解率。下列方法就是根据试验开始和试验结束时试验材料和接种堆肥中的挥发性固体的测量值,计算出质量损失。

缩写:com=接种物,mat=试验材料,mix=试验材料和接种物的混合物,ves=试验容器,wat=水。

下标:w=潮湿材料,d=总干固体,v=挥发性固体,d/w=总干固体与潮湿材料质量之比,v/d=挥发性固体与总干固体之比,deg=分解的试验材料,f=试验容器,s=试验开始,e=试验结束,y=空试验容器(空重),a=增加检查,add=加的水,B=空白(仅接种物),m=试验材料和接种物的混合物,mean=平均值。

按以下方法进行计算:

- a) 称量每一个空试验容器,得出空重(ves_y)。
- b) 取约 10 g 试验材料,测定其潮湿材料质量(mat_w)、总干固体(mat_d)和挥发性固体(mat_v),计算出总干固体与潮湿材料质量之比($mat_{d/w}$)、挥发性固体与总干固体之比($mat_{v/d}$)。
- c) 用试验开始时加入的潮湿材料的质量数值(mat_{wfs}),按式(C.1)计算每一个试验容器的总挥发性固体(mat_{vfs}),单位为克每个容器(g/容器):

$$mat_{vfs} = mat_{wfs} \times mat_{d/w} \times mat_{v/d} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

- d) 在试验开始前,取约 10 g 接种物,测定其潮湿材料质量(com_{ws})、总干固体(com_{ds})和挥发性固体(com_{vs}),计算总干固体与潮湿材料质量之比($com_{ds/ws}$)、挥发性固体与总干固体之比($com_{vs/ds}$)。
- e) 用在试验开始时每一个试验容器加入的堆肥的潮湿材料质量数据(com_{wfs}),按式(C.2)计算每一个试验容器中堆肥的总挥发性固体(com_{vfs}),单位为克每个容器(g/容器):

$$com_{vfs} = com_{wfs} \times com_{ds/ws} \times com_{vs/ds} \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

- f) 在试验开始时和试验结束时称量每一个盛装接种物与试验材料的试验混合物的容器及只盛装接种物的空白容器[(ves_{ms} 和 ves_{Bs})和(ves_{me} 和 ves_{Be})],单位为克每个容器(g/容器)。
- g) 按式(C.3)计算加入堆肥容器的试验材料(mat_{wfs})、接种物(com_{wfs})和水(wat_{add})的正确数量(ves_{am}),按式(C.4)计算加入空白容器的试验混合物的数量(ves_{aB}):

$$ves_{am} = ves_y + ves_{ms} = ves_y + com_{wfs} + mat_{wfs} + wat_{add} \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

$$ves_{aB} = ves_y + ves_{Bs} = ves_y + com_{wfs} + wat_{add} \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

- h) 每个容器按式(C.5)计算它在试验结束时剩下的试验材料和接种物的潮湿混合物质量(mix_{we}),空白容器用式(C.6)计算它在试验结束时剩下的接种物的质量(com_{wBe}),单位为克每个容器(g/容器):

$$mix_{we} = ves_{me} - ves_y \quad \dots\dots\dots (C.5)$$

$$com_{wBe} = ves_{Be} - ves_y \quad \dots\dots\dots (C.6)$$

- i) 在试验结束时从每一个试验容器中取大约 10 g 试验混合物的代表性的试样,测定其潮湿材料质量(mix_{we})、总干固体(mix_{de})和挥发性固体(mix_{ve}),计算出总干固体与潮湿材料质量之比($mix_{de/we}$)、挥发性固体与总干固体之比($mix_{ve/de}$),用相同的方法确定空白容器中总干固体与潮湿材料质量之比($com_{de/we}$)、挥发性固体与总干固体之比($com_{ve/de}$)。
- j) 按式(C.7)计算试验结束时每一个试验混合物中挥发性固体(mix_{vfe}),按式(C.8)计算每一个

空白容器接种物的挥发性固体(com_{vBe}),单位为克每个容器(g/容器):

$$mix_{vfe} = mix_{wfe} \times mix_{de/we} \times mix_{ve/de} \dots\dots\dots (C.7)$$

$$com_{vBe} = com_{wBe} \times com_{de/we} \times com_{ve/de} \dots\dots\dots (C.8)$$

k) 计算试验结束时空白容器中平均挥发性固体量($com_{vBe,mean}$)。

l) 按式(C.9)计算试验结束时每一个试验容器中试验材料挥发性固体量(mat_{vfe}),单位为克每个容器(g/容器):

$$mat_{vfe} = mix_{vfe} - com_{vBe,mean} \dots\dots\dots (C.9)$$

m) 按式(C.10),根据挥发性固体量计算每一个试验容器中已分解的试验材料量(mat_{deg}),单位为克每个容器(g/容器):

$$mat_{deg} = mat_{vis} - mat_{vfe} \dots\dots\dots (C.10)$$

n) 按式(C.11),根据试验材料挥发性固体的质量损失计算每一个试验容器中试验材料的生物分解率 D_v :

$$D_v = mat_{deg} \times 100 / mat_{vis} \dots\dots\dots (C.11)$$

o) 计算生物分解率的平均值($D_{v,mean}$);

p) 如果需要的话,用同样的方法根据参比材料的质量损失计算生物分解百分率。

附 录 D
(资料性附录)
验 证 试 验

用验证试验来验证此方法。使用的试验材料是纸、聚 β -羟基丁酸酯和 β -羟基丁酸酯与 β -羟基戊酸酯的共聚物。参比材料是粒度小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的纤维素。

试验结果和试验人员的评价表明该方法切实可行,试验结果的预测性很强。试验结果发表在化学世界,31(1995):4475-4487《实验室受控堆肥试验条件下聚合物材料需氧生物分解能力测定》[PAGGA, U., BEIMBORN, J., and DE WILDE, B., Determination of the Aerobic Biodegradability of Polymeric Material in a Laboratory Controlled Composting Test, Chemosphere, 31(1995), pp. 4475-4487]。

附录 E
(资料性附录)
试验报告

试验材料：_____ 参比材料：_____
堆肥来源：_____ 堆肥肥龄：_____
试验容器容积：_____ 测定二氧化碳方法：_____

试验结果：

	根据释放出的二氧化碳 计算平均生物分解百分率 %	根据有机物质量计算 平均生物分解百分率 %	试验时间 d	观测
试验材料				
参比材料				

有效性判断依据：

45 d 后参比材料的生物分解百分率是否 $>70\%$ ？

☐ 是 ☐ 否

试验结束时不同容器的参比材料的生物分解百分率的相对偏差是否 $<20\%$ ？

☐ 是 ☐ 否

试验前 10 d 内空白容器产生的二氧化碳量的平均值是否在 $50\text{ mg CO}_2/\text{g}$ 挥发性固体至 $150\text{ mg CO}_2/\text{g}$ 挥发性固体？

☐ 是 ☐ 否

根据释放出二氧化碳量计算的生物分解百分率

试验材料或参比材料：_____ TOC：_____ g/g $ThCO_2$ ：_____ g/容器

日期	天数	$(CO_2)_{B1}$ g/容器	$(CO_2)_{B2}$ g/容器	$(CO_2)_{B3}$ g/容器	$(CO_2)_{B1, mean}$ g/容器	$(CO_2)_{t1}$ g/容器	$(CO_2)_{t2}$ g/容器	$(CO_2)_{t3}$ g/容器	D_{t1} %	D_{t2} %	D_{t3} %	$D_{t, mean}$ %

$(CO_2)_B$ ——实测空白试验产生的累计二氧化碳量；

$(CO_2)_t$ ——在 t 时间实测的试验材料或参比材料所产生的累计二氧化碳量。

计算：

$$(CO_2)_{B, mean} = \frac{(CO_2)_{B1} + (CO_2)_{B2} + (CO_2)_{B3}}{3}$$

$$D_t = \frac{(CO_2)_t - (CO_2)_{B, mean}}{ThCO_2}$$

$$D_t = \frac{D_{t1} + D_{t2} + D_{t3}}{3}$$

根据有机物质量损失计算的生物分解百分率

试验材料：_____ 参比材料：_____

试验材料 (<i>mat</i>)	<i>mat_w</i> (g):	<i>mat_d</i> (g):	<i>mat_v</i> (g):	<i>mat_{d/w}</i> (g):	<i>mat_{v/d}</i> (g):
接种物, 开始时 (<i>com_s</i>)	<i>com_{ws}</i> (g):	<i>com_{ds}</i> (g):	<i>com_{vs}</i> (g):	<i>com_{ds/ws}</i> (g):	<i>com_{vs/ds}</i> (g):
试验混合物, 结束时 (<i>mix_e</i>)	<i>mix_{we}</i> (g):	<i>mix_{de}</i> (g):	<i>mix_{ve}</i> (g):	<i>mix_{de/we}</i> (g):	<i>mix_{ve/de}</i> (g):
接种物, 结束时 (<i>com_e</i>)	<i>com_{we}</i> (g):	<i>com_{de}</i> (g):	<i>com_{ve}</i> (g):	<i>com_{de/we}</i> (g):	<i>com_{ve/de}</i> (g):

试验材料	<i>mat_{wis}</i> g/容器	<i>mat_{vis}</i> g/容器	<i>wat_{add}</i> g/容器	<i>ves_{ms}</i> g/容器	<i>ves_{as}</i> g/容器	<i>ves_y</i> g/容器	<i>ves_{me}</i> g/容器	<i>mix_{wis}</i> g/容器	<i>mix_{vis}</i> g/容器	<i>mat_{vte}</i> g/容器	<i>mat_{deg}</i> g/容器	<i>D_v</i> %
<i>mat₁</i>												
<i>mat₂</i>												
<i>mat₃</i>												
<i>mat_{mean}</i>												

空白	<i>com_{wB}</i> g/容器	<i>com_{vB}</i> g/容器	<i>wat_{add}</i> g/容器	<i>ves_B</i> g/容器	<i>ves_{sB}</i> g/容器	<i>ves_y</i> g/容器	<i>ves_{eB}</i> g/容器	<i>com_{wB}</i> g/容器	<i>com_{vB}</i> g/容器
<i>com₁</i>									
<i>com₂</i>									
<i>com₃</i>									
<i>com_{mean}</i>									

缩写: *com* = 接种物, *mat* = 试验材料, *mix* = 试验材料和接种物的试验混合物, *ves* = 试验容器, *wat* = 水。

下标: *w* = 潮湿材料, *d* = 总固体, *v* = 挥发性固体, *d/w* = 总固体与潮湿材料质量之比, *v/d* = 挥发性固体与总固体之比, *deg* = 分解的试验材料, *f* = 试验容器, *s* = 试验开始, *e* = 试验结束, *y* = 空试验容器(空重), *a* = 增加检查, *add* = 加的水, *B* = 空白(仅接种物), *m* = 试验材料和接种物的混合物, *mean* = 平均值。按照挥发性固体计算生物分解率: $D_v = mat_{deg} \times 100 / mat_{vis}$