

# 柠檬酸渣可降解地膜的制备及其农用特性的研究

马彧博 马泽峰 敖李龙 刘骥翔 苏海佳\*

(北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

**摘要:**为解决聚乙烯类农用地膜的大量使用引起的一系列环境问题,并且充分利用发酵工业中产生的有机生物物质废弃物,以柠檬酸发酵菌渣为原料,制备了生物可降解农用地膜。针对预处理条件进行了温度、时间和碱浓度的优化,使其具备农用标准。研究表明:生物可降解膜较裸地的对照组地温可提升5~7℃,保墒性能与传统市售地膜相当;与裸地的对照组相比,覆盖有柠檬酸渣膜的土壤棉花产量可提高5.5%。这说明柠檬酸渣是优良的可降解地膜原料。

**关键词:**可降解地膜;预处理;田间试验;柠檬酸渣

**中图分类号:** TQ949 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.03.010

## 引言

地膜具有保温、保墒、增产、增收的功能<sup>[1]</sup>,因此广泛应用于我国农业生产中<sup>[2]</sup>。近年来,我国农膜的使用量逐年递增,已经达到了100万t/年的水平<sup>[3]</sup>,成为世界上农膜使用量最大的国家<sup>[4]</sup>。传统农用地膜的主要原料是聚乙烯,其分子量高,结构致密,在土壤中需要几百年的时间才能降解,且农膜厚度一般在0.008 mm以下<sup>[5]</sup>,对其进行回收利用费财力、实施困难。同时土壤中残留的薄膜会影响土壤的结构,使土壤腐殖质恶化,微生物数量和酶活下降,从而导致农作物减产<sup>[6]</sup>。因此,农用地膜带来的“白色污染”已经成为国内外专家和学者研究的热点。随着发酵工业的不断发展,我国每年产生大量的发酵废渣,其中柠檬酸发酵废渣的年产量在200万t以上。柠檬酸渣是在发酵生产柠檬酸的过程中产生的残渣,其原料成本低,且含有大量的天然微生物蛋白、生物纤维、多糖和脂质<sup>[7]</sup>。这些发酵废渣若得不到有效的利用,甚至随废水排放,会造成严重的环境污染。

目前研究最为广泛的可降解薄膜种类是天然高

分子薄膜,主要应用材料包括纤维素<sup>[8]</sup>、蛋白<sup>[9]</sup>、淀粉<sup>[10]</sup>等。纤维素类可降解薄膜主要是与聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)、改性淀粉等混合后使其具备高的机械强度、耐水性等物理性能。蛋白质类可降解薄膜主要以作物蛋白为原料,添加一定量交联剂、改性剂后,得到较低水溶率和水蒸气渗透率的薄膜。淀粉类可降解薄膜主要是将不同比例的淀粉与聚乙烯/聚氯乙烯、聚乙烯醇、蛋白质等高分子材料共混后进行挤出吹塑成膜,得到的薄膜力学性能强,拉伸负荷可大于3N,断裂伸长率可达到150%以上。这些可降解地膜虽然具备良好的机械性能以及保温保湿的效果,但是它们的成本都比较高,很难应用于大规模的农用生产中<sup>[11-12]</sup>。因此寻找廉价的制备可降解农用地膜的原料成为发展趋势。本课题组前期利用生物质制备可降解农用地膜并应用于农田试验,表现出较好的农用性能<sup>[13-14]</sup>。Ao等<sup>[15]</sup>利用发酵废渣制备农用薄膜,表现出很好的降解和保温保墒性能。本文利用发酵工业生产柠檬酸时产生的柠檬酸废渣制备生物可降解地膜,并且应用于土壤环境,观察其保温保墒和增产增收效果,与裸地、传统地膜进行比较,为发酵废渣制备可降解农用地膜提供可靠依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

氢氧化钾,分析纯,北京化工厂;柠檬酸渣,安徽丰原集团有限公司;普通地膜,市售,主要成分为聚乙烯,厚度0.008 mm;可降解地膜,实验室自制,厚

收稿日期:2016-10-25

基金项目:国家自然科学基金(21525625);国家“863”计划(2013AA020302);国家“973”计划(2014CB745100)

第一作者:男,1990年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: suhj@mail.buct.edu.cn

度 0.02 mm;棉花种子,抗虫转基因 SGK10,中国农科院。

电子万能试验机(UTM-2502),深圳三思纵横科技股份有限公司;高速多功能粉碎机(RHP-2000A),永康荣浩工贸有限公司;恒温磁力搅拌水浴锅(HJ-A6),常州迈科诺仪器有限公司;电子天平(BS223S),北京赛多利斯仪器有限公司;玻璃温度计(WNG WNY),常州诚恒仪表有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 柠檬酸渣中有机质含量的测定

柠檬酸渣中水分含量的测定依据 GB50093—2010;总糖含量采用 GB/T 5672—2009 中提及的浓盐酸水解和硫酸苯酚法;蛋白质含量采用凯氏定氮法(GB5009.5—2010)测定;脂肪含量依据 GB/T5009.6—2003 检测。

### 1.2.2 可降解地膜的参数测定

#### 1) 机械强度

膜的机械强度测定指标为拉伸强度(TS)和断裂伸长率( $E$ ),按照 GB1040.3—2006 进行测定,拉伸速度为 20 mm/min。

#### 2) 土壤环境

土壤温度在 10 cm 土层处放置一根温度计,观察并记录地温的变化情况,测定时间为下午 14 时。

土壤湿度取膜下 15 cm 土壤样品,放入 105 °C 的恒温鼓风干燥箱内加热至恒重,记录加热前后样品质量  $m_1$ 、 $m_2$ 。由式(1)计算土壤湿度  $H$

$$H = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

#### 3) 棉花生长情况

在棉花生长初期,统计各个小区内出苗情况;在棉花棉铃期分别随机采集 20 株棉花,称量其鲜重,之后置于 60 °C 烘箱中烘干后称得棉花干重。

#### 4) 地膜的土埋失重

剪取 3 cm × 10 cm 地膜,烘干称重后做标记,记录此时膜的质量为  $m_0$ ,埋于 10 cm 土壤下,定期取出,清除干净膜表面土壤后干燥称重,记录此时膜的质量  $m'$ 。由式(2)计算降解率  $D$ 。

$$D = (m_0 - m') / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

### 1.2.3 实验地概况

实验地点为中国农业大学农田实验站,土壤类型为沙壤土。pH7.6,有机质含量为 13 g/kg。

### 1.2.4 田间覆膜试验设计

可降解地膜采用碱热法进行预处理,预处理后添加交联剂进行交联反应,之后调节 pH,流延干燥

成膜,分析成膜性能,测定地膜降解性能,选择最佳制备方案。

棉花试验田设不覆膜、覆普通聚乙烯膜、覆柠檬酸渣可降解膜 3 种处理手段,每个处理设 3 组重复,随机排列;共 30 个试验小区,每个小区长 2.5 m,宽 0.8 m,各小区间距为 0.8 m,每条地膜长 2 m,宽 1 m;棉花行距 40 cm,株距 20 cm,每处在 6~7 cm 深度种下 2~3 粒棉花种子。播后覆膜,膜四周用土压紧。播种时间为 5 月 22 日,覆膜时间为 5 月 23 日。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柠檬酸渣中的有机质含量

由表 1 可知,柠檬酸渣中水分含量(质量分数,下同)较低,不到 10%;多糖类物质含量达 57.50%,蛋白质类物质和脂肪类物质含量分别达到 11.45% 和 4.91%,有机质总含量高达 73%。丰富的天然多糖高分子物质和有机质含有大量的羟基和羧基可以进行交联反应,有利于制备可降解农用地膜。

表 1 柠檬酸渣中有机质含量

Table 1 The organic component contents of citric acid residue

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
水分	7.40	脂肪	4.91
多糖	57.50	灰分	2.77
蛋白	11.45		

### 2.2 碱热法预处理对成膜性能的影响

#### 2.2.1 碱处理浓度

碱处理可破坏成膜原料中菌丝体细胞壁,使得一些生物大分子物质溶出,而这些物质都是良好的成膜原料。图 1 给出了碱浓度对薄膜的机械强度和透光率的影响。可以看出,随着碱用量的增大,膜的机械强度呈现先增大后减小的趋势,膜的透光率变化趋势与机械强度变化趋势一致。随着碱浓度的不断增大,蛋白和多糖的溶出增多,与粘合剂之间的作用力增强,因此薄膜的拉伸强度和断裂伸长率增大;当碱用量继续增大时,这些大分子物质被分解为小分子,使得薄膜的机械强度降低。综合考虑,最佳的碱质量分数为 3%。

#### 2.2.2 碱处理温度

从图 2 可以看出,随着碱处理温度的升高,膜的拉伸强度呈现先降低再升高的趋势。随着碱处理温度的升高,加速了大分子物质如蛋白、多糖等的溶出,使得其能够与交联剂、增塑剂等形成较强的分子

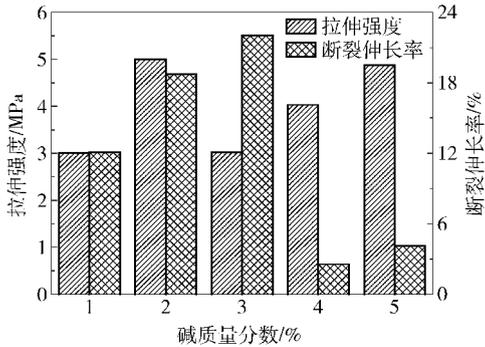


图1 碱浓度对膜机械强度的影响

Fig.1 Effect of alkali concentration on mechanical strength

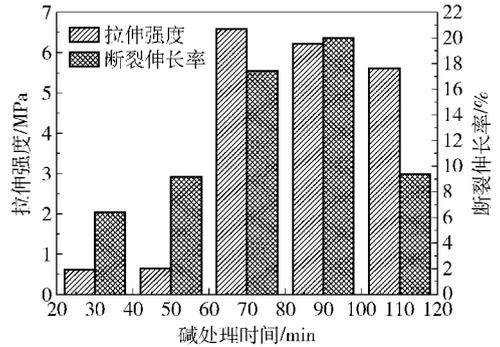


图3 碱处理时间对膜机械强度的影响

Fig.3 Effect of alkali treatment time on mechanical strength

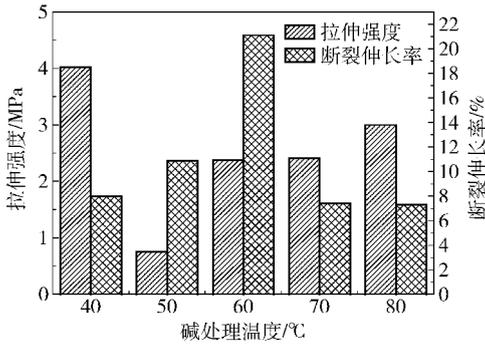


图2 碱处理温度对膜机械强度的影响

Fig.2 Effect of alkali treatment temperature on mechanical strength

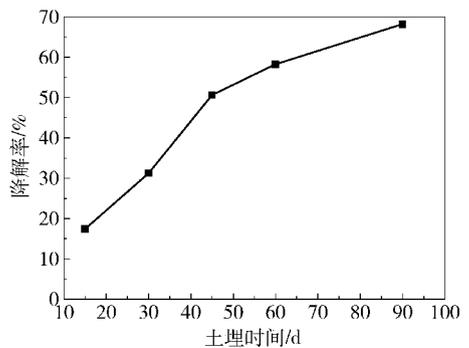


图4 膜降解率随土埋时间的变化

Fig.4 Effect of soil burial time on degradation

间作用力,宏观上表现为拉伸强度的降低和断裂伸长率的增大。在温度超过 60℃后成膜性能呈现降低趋势。可以看出,碱热法预处理的最佳温度为 60℃。

2.2.3 碱处理时间

从图3可以看出,随着碱处理时间的增长,膜的拉伸强度先增大后降低。随着碱处理时间的增长,PVA与原料之间的交联反应比较充分,从而使得薄膜的拉伸强度和断裂伸长率有上升的趋势。可以得出碱热法预处理的最佳时间为 70 min。

2.3 可降解地膜的降解性能

将可降解地膜进行土埋实验,定期取出测定地膜质量,得到地膜降解率如图4所示。由图4可知,地膜降解率随着土埋时间的增加逐渐提高。在土埋 30 d 以内,地膜降解率在 30% 以下,保持了较好的初始形态,满足了植物生长的要求。在土埋 90 d 之后,地膜的降解率达到 70%,说明所制备地膜具有很好的降解性能。

2.4 可降解地膜的农用特性

2.4.1 可降解地膜对土壤温度和湿度的影响

如表2所示,在出苗期(3 d,8 d)和拔节期(13

d,17 d)不同膜覆盖的土壤温度在 10 cm 深处都有差别。与裸地相比,覆盖可降解地膜在播种后 10 d 内可增加土壤温度 5~7℃,略高于塑料地膜。当棉花进入拔节期,大气温度在观测时间范围一天内或是随着天数推进逐渐升高,可降解地膜覆盖的土壤温

表2 播种后土壤温度

Table 2 Soil temperatures after sowing

生长日期/d	覆盖条件	膜下 10 cm 温度/℃
3	裸地	20.0
	普通膜	27.3
	可降解地膜	30.3
8	裸地	22.0
	普通膜	26.7
	可降解地膜	27.7
13	裸地	28.3
	普通膜	31.0
	可降解地膜	28.3
17	裸地	26.3
	普通膜	30.0
	可降解地膜	27.2

度差别不大,比裸地高 $1\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,满足整个棉花生长过程中的温度需求。

图5表明土壤 $15\text{ cm}$ 深处的湿度在两个生长期不同膜覆盖略有不同,可降解地膜较传统地膜具有更佳的保湿效果,均高于裸地 $2\%\sim 3\%$ 。棉花进入拔节期,生物可降解地膜的保墒优势更为明显。

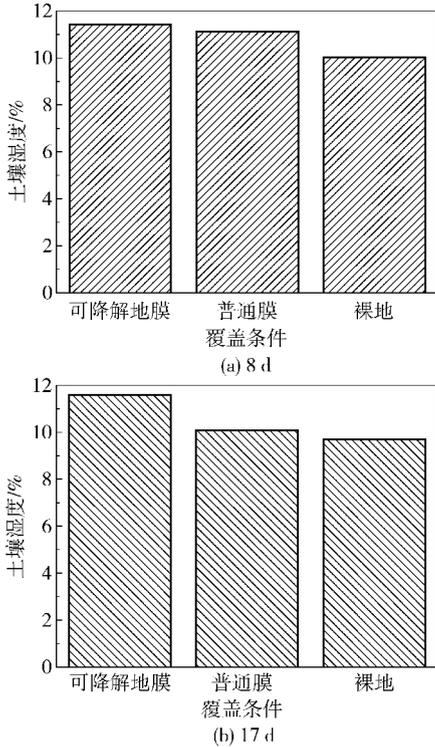


图5 播种后的土壤湿度

Fig. 5 Soil moisture contents after sowing for 8 days and 17 days

#### 2.4.2 可降解地膜对棉花生长状况的影响

表3显示了试验处理与裸地的棉铃指标以及棉花出苗率。可以看出,在可降解地膜覆盖下,棉花出苗率约为 $62.2\%$ ,与普通膜覆盖在同一水平,出苗率均高于裸地 $15\%$ 左右。由于可降解地膜覆盖过程中在棉花生长前期提供了适宜的温度和湿度,保证了棉花的生长环境,因此可降解地膜覆盖的棉花产量比覆盖普通膜和裸地都要高。覆盖可降解地膜与覆盖普通膜和裸地相比棉花分别增产 $1.5\%$ 和 $5.5\%$ 。此现象的部分原因是覆膜改善了土壤的微环境,减少了土壤水分蒸发,组织雨水渗透至土壤,改善土壤渗透性和维持土壤水分,增加土壤温度,这些都有助于棉花种子生长、籽棉产量提高以及成熟期的提前<sup>[16-17]</sup>;另一方面,生物可降解地膜在棉花产量上优于普通膜的原因在于膜中的有机质和营养元素有助于植物的生长。

表3 棉花产量及出苗率

Table 3 Crop yield and seedling ratio of cotton

覆盖条件	出苗率/%	产量/ $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$
可降解地膜	62.2	3121
普通膜	65.3	3002
裸地	48.6	2958

### 3 结论

(1)原料预处理的最佳反应条件为:碱热法预处理柠檬酸渣,碱质量分数 $3\%$ ,反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间 $70\text{ min}$ 。此时膜的断裂伸长率及拉伸强度均在较高水平。

(2)随着土埋时间的增加,地膜的降解率逐渐提高,在地膜土埋 $90\text{ d}$ 后,降解率达到 $70\%$ 。

(3)在棉花的出苗期和拔节期,生物有机质可降解地膜显示出了优良的保温性能,能达到高于裸地 $5\sim 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的效果;同样在棉花生长的前期和中期,生物有机质可降解地膜具有较好的保墒作用,达到与市售膜相当的保墒效果。

(4)覆盖可降解地膜的棉花产量比覆盖普通膜和裸地都要高,与普通膜和裸地相比棉花分别增产 $1.5\%$ 和 $5.5\%$ 。覆盖可降解地膜可将棉花出苗率提升 $15\%$ 左右。

#### 参考文献:

- [1] 陈东城. 我国农用地膜应用现状及展望[J]. 甘蔗糖业, 2014(4): 50-54.  
Chen D C. Application status and development of mulch film in China[J]. Sugarcane and Canesugar, 2014(4): 50-54. (in Chinese)
- [2] 曹玉军, 程兆东, 郑百行, 等. 地膜覆盖残留的危害及防治对策研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(6): 258-259.  
Cao Y J, Cheng Z D, Zheng B H, et al. Harm and prevention countermeasures of plastic film mulching residue [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(6): 258-259. (in Chinese)
- [3] 马辉, 梅旭荣, 严昌荣, 等. 华北典型农区棉田土壤中地膜残留特点研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 570-573.  
Ma H, Mei X R, Yan C R, et al. The residue of mulching plastic film of cotton field in North China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(2): 570-573. (in Chinese)
- [4] 黎先发. 可降解地膜材料研究现状与进展[J]. 塑料, 2004, 33(1): 76-81.  
Li X F. Study status on degradable mulching film[J].

- Plastics, 2004, 33(1): 76–81. (in Chinese)
- [5] 肖军, 赵景波. 农田塑料地膜污染及防治[J]. 四川环境, 2005, 24(1): 102–105.  
Xiao J, Zhao J B. Farmland plastic film pollution and its countermeasures[J]. Sichuan Environment, 2005, 24(1): 102–105. (in Chinese)
- [6] Li Y S, Wu L H, Zhao L M, et al. Influence of continuous plastic film mulching on yield, water use efficiency and soil properties of rice fields under non-flooding condition[J]. Soil & Tillage Research, 2007, 93(2): 370–378.
- [7] Shi L, Ao L L, Kang H, et al. Evaluation of biodegradable films made of waste mycelium and poly(vinyl alcohol) on the yield of Pak-Choi[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 20(2): 492–500.
- [8] Shi X J, Li C, Huang J Y, et al. Preparation and characterization of natural cellulose packaging film[M] // Ouyang Y, Xu M, Yang L, et al. Advanced graphic communications, packaging technology and materials. Singapore: Springer, 2016: 827–835.
- [9] Kaewprachu P, Osako K, Benjakul S, et al. Effect of protein concentrations on the properties of fish myofibrillar protein based film compared with PVC film[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(4): 2083–2091.
- [10] Choi W S, Patel D, Han J H. Effects of pH and salts on physical and mechanical properties of pea starch films[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(7): 1716–1725.
- [11] Pires C, Ramos C, Teixeira G, et al. Characterization of biodegradable films prepared with hake proteins and thyme oil[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(3): 422–428.
- [12] Moreno M M, Moreno A. Effect of different biodegradable and polyethylene mulches on soil properties and production in a tomato crop[J]. Scientia Horticulturae, 2008, 116(3): 256–263.
- [13] 康虎, 敖李龙, 秦丽珍, 等. 生物质可降解地膜的田间降解过程及其对玉米生长的影响[J]. 中国农学通报, 2013, 29(6): 54–58.  
Kang H, Ao L L, Qin L Z, et al. Effects of biodegradable mulch film by reusing biomass residue on degradation in field and corn growth[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(6): 54–58. (in Chinese)
- [14] 苏海佳, 石蕾. 一种生物质有机废渣再利用制备可降解地膜的方法: CN 101712805 A [P]. 2010–05–26.
- [15] Ao L L, Qin L Z, Kang H, et al. Preparation, properties and field application of biodegradable and phosphorus-release films based on fermentation residue[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 82: 134–140. (in Chinese)
- [16] Nowak B, Pajak J, Drozd-Bratkowicz M, et al. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, 65: 757–767.
- [17] Sabrina B, Mohammed-Réda D, Rachid R, et al. Correlation between changes in biochemical roots of wheat (*Triticum durum desf*) and stress induced by some regimes fertilizer NPK[J]. American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences, 2011, 3(1): 47–51.

## Preparation and properties of biodegradable mulching films based on citric acid fermentation residue

MA YuBo MA ZeFeng AO LiLong LIU JiXiang SU HaiJia \*

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** To solve a series of environmental problems caused by the extensive use of polyethylene agricultural mulch film, the citric acid residue from the fermentation industry was utilized as a raw material to prepare biodegradable mulching films. In order to meet the demands of agricultural usage, the pretreatment conditions were optimized by varying the temperature, time and alkali concentration. The study showed that biodegradable films demonstrated soil temperatures some 5–7 °C higher than the un-mulched control, with moisture maintenance comparable with commercial films. When compared with the non-mulched control, mulching with the biodegradable films increased cotton yields by about 5.5%. The results of this work show that citric acid fermentation residue is a good biodegradable raw material.

**Key words:** biodegradable mulching films; pretreatment; field experiment; citric acid residue

(责任编辑:吴万玲)