

中华人民共和国国家标准

GB/T 39951—2021

一次性纸制品降解性能评价方法

Evaluation method for degradability of disposable paper products

2021-03-09 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布



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。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国造纸工业标准化技术委员会(SAC/TC 141)归口。

本标准起草单位:国家纸张质量监督检验中心、中轻(晋江)卫生用品研究有限公司、尤妮佳生活用品(中国)有限公司、中国制浆造纸研究院有限公司、韶能集团广东绿洲生态科技有限公司、杭州可靠护理用品股份有限公司、广州宝洁有限公司、川田卫生用品(浙江)有限公司、北京倍舒特科技发展有限公司、维达国际控股有限公司、住友精化(中国)投资有限公司。

本标准主要起草人:刘洋、唐胜德、蔡慧、高君、李良军、刘政、孔宋华、王嘉俊、刘冰、谢泰波、李春、周平、贺瑞成、梁国峰、罗新军。

一次性纸制品降解性能评价方法

警示——使用本标准的人员应有正规化学实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了一次性纸制品在需氧堆肥条件下生物分解性能、崩解程度和生态毒性的评价方法。

本标准适用于纸尿裤(片、垫)、卫生巾(护垫)、湿巾、纸杯、纸餐具、纸袋、纸盒、纸浆模塑制品等一次性纸制品及原材料的降解性能评价，也适用于纸基复合材料及制品。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30903 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

堆肥 compost

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。

3.2

最大生物分解率 maximum level of biodegradation

规定试验条件下，试样不再发生生物分解时的生物分解程度。

注：最大生物分解率以百分率表示。

3.3

崩解 disintegration

试样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一定温度下干燥至恒重所得到的固体量。

4 原理

本评价方法在模拟的强烈需氧堆肥条件下，测定试样的最终需氧生物分解性能、崩解程度和生态毒性。

生物分解性能试验时,试样与接种物混合,倒入堆肥容器。在堆肥容器中,混合物在规定的温度、氧浓度和湿度下进行需氧堆肥。在试验中定期监测温度、pH、水分含量,堆肥条件应满足标准要求,以确保充分、合适的微生物活性。堆肥培养直至堆肥完全稳定,一般不超过6个月。在试样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。通过检测二氧化碳释放量的方法,来评价试样的生物分解性能。

崩解程度试验时,试样与新鲜的生物质废弃物以精确的比例混合后,置入已定义的堆肥环境中。堆肥物料应定期地进行翻转混合,并定期监测温度、pH、水分含量,堆肥条件应满足标准要求,以确保充分、合适的微生物活性。堆肥过程一直持续到堆肥完全稳定,一般在3个月以后。试样的崩解程度以通过2 mm试验筛的试样碎片的量与总干固体量的比值来评价。

生态毒性试验时,试样崩解后获得的堆肥与参比培养土以精确的比例混合后,置入托盘。通过检验种子发芽数的方法,来评价试样的生态毒性。

5 试验

5.1 生物分解性能试验

5.1.1 试剂和材料

除非另有规定,本标准所用试剂,均指分析纯试剂,微生物学试剂应满足微生物学要求。

5.1.1.1 水:GB/T 6682,三级。

5.1.1.2 微量元素溶液:溶质浓度为硼酸500 mg/L,碘化钾100 mg/L,氯化铁200 mg/L,硫酸锰400 mg/L,七钼酸铵200 mg/L,硫酸亚铁400 mg/L。

5.1.1.3 矿物溶液:量取1 mL浓度为0.1 g/L的氯化钙溶液,1 mL浓度为0.1 g/L的氯化钠溶液,1 mL微量元素溶液(5.1.1.2),称取磷酸二氢钾1.0 g,硫酸镁0.5 g,用水定容至1 000 mL。

5.1.1.4 堆肥提取液:使用城市固体废弃物中有机物、园林和农田废料等在堆肥装置中产生的堆肥加到水中,质量体积比为1:5,放置30 min,用孔径约1 mm的滤网或中速定性滤纸过滤去除残渣,或使用离心机以1 000 r/min的转速离心15 min。或直接使用商品化的堆肥专用菌剂,按使用说明配制。

5.1.1.5 接种液:量取矿物溶液(5.1.1.3)500 mL和堆肥提取液(5.1.1.4)500 mL,混匀,加入蛋白胨10.0 g,牛肉浸粉3.0 g,尿素5.8 g,玉米淀粉20.0 g,纤维素粉20.0 g。

5.1.1.6 参比材料:使用薄层色谱级(TLC)微晶纤维素作为正控制参比材料,粒度小于20 μm。

5.1.1.7 蛭石:粗糙型,密度(80±16)kg/m³,80%粒径在4 mm~12 mm之间,2%粒径可通过0.5 mm筛。

5.1.2 仪器

5.1.2.1 一般实验室仪器。

5.1.2.2 天平,感量为0.001 g。

5.1.2.3 气体流量计:精确至0.1 L/min。

5.1.2.4 供气系统:能够向每一个堆肥容器输送无二氧化碳、水饱和的空气。空气可通过装有钠石灰或氢氧化钠的二氧化碳吸收装置和装有水的加湿装置后获得,空气流量由流量计控制,以提供充分的需氧堆肥条件(参见附录A)。

5.1.2.5 堆肥容器:采用不影响堆肥效果的材料制成,配有进气口和出气口,进气口一般在容器的底部,出气口一般在容器的顶部。容器应具有良好的密封性,并且能承受至少0.5 MPa的压强,保证容器内空气能和堆肥材料充分接触,容器最佳容积为3 L。

5.1.2.6 测定二氧化碳的分析仪器:能够直接测定二氧化碳量,或者用碱性溶液完全吸收后再通过测定

溶解无机碳来计算二氧化碳量。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。

5.1.2.7 蝇石活化反应器:容积为5 L~20 L,不能主动通气的密闭容器,可以避免内容物过度干燥,开启时,可允许空气交换,以保证活化过程中的需氧条件。例如可以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),配有紧固的盖子以避免水分过度蒸发。沿侧面距箱子底部6.5 cm的中心处打一个直径为5 mm的孔。通过该孔,可使箱体内外的气体得以交换。

5.1.2.8 离心机:转速1 000 r/min。

5.1.2.9 总有机碳分析仪:能达到900 °C使试样燃烧,并可收集测定试样燃烧产生的二氧化碳的量。

5.1.2.10 高速粉碎机:转速≥8 000 r/min。

5.1.2.11 pH计:读数精确至0.1或更高。

5.1.3 试样处理

不要用手触摸试样,处理试样时手上应戴干净的无粉防护手套。

将试样用剪刀剪成约10 mm×10 mm的小片后混匀,若试样不易剪碎混匀,则将碎片用高速粉碎机(5.1.2.10)粉碎成絮状,粉碎过程中应避免试样损失。制备三份试样,每份质量在30 g~70 g内,尽量确保每份试样中包含整数个(片)试样的所有组成部分,若单个(片)试样质量大于70 g,则取30 g~70 g的试样,且保证所取试样具有代表性。

注:试样也包括粉末状、颗粒状或其他简单形状。

5.1.4 试验步骤

5.1.4.1 方法 A:有氧堆肥法

5.1.4.1.1 总有机碳含量的测定

5.1.4.1.1.1 试样的总有机碳含量

按照总有机碳分析仪(5.1.2.9)的使用说明进行预热和校准,按5.1.3另制备一份试样,用天平称取50 mg~100 mg(视仪器测试范围和精度而定),精确到0.1 mg,放入耐高温试样杯中进行测试。共测试10次,取10次测试结果的平均值作为试样的总有机碳含量,结果修约至0.0001 g/g。

5.1.4.1.1.2 参比材料的总有机碳含量

参照5.1.4.1.1.1测试参比材料(5.1.1.6)的总有机碳含量,共测试两次,取平均值作为参比材料的总有机碳含量,结果修约至0.000 1 g/g。

5.1.4.1.2 试验准备阶段

5.1.4.1.2.1 制备活化蛭石

将蛭石(5.1.1.7)与接种液(5.1.1.5)按1:3(质量:体积)的比例混合,将其置于蛭石活化反应器(5.1.2.7)中,在(50±2)°C的环境下培育3 d~4 d。必要时,可以通过称重的方式,用水补足至初始的质量。每天用铲子搅拌混合物以确保其均匀曝气。

5.1.4.1.2.2 准备试样和参比材料

取至少9个堆肥容器(5.1.2.5)用于测试,3个装待测试样,3个装参比材料,3个作为空白对照。在每个堆肥容器中放入约800 g活化蛭石(5.1.4.1.2.1)。将待测试样分别完全投入各自的堆肥容器,差量法称重,精确至0.001 g。每份待测试样的质量在30 g~70 g内,并且确保每份试样中应包含整数个

(片)试样的所有组成部分。参比材料取样量约 50 g, 精确至 0.001 g, 空白对照不加试样。将试验混合物混合均匀, 其水分含量约 50%, 如有必要, 可适当加水或用无二氧化碳、水饱和的空气进行曝气处理来调节混合物的水分含量。

5.1.4.1.2.3 试验环境

将堆肥容器置于(58±2)℃的环境中, 用无二氧化碳、水饱和的空气进行曝气, 将空气通过灌满氢氧化钠溶液的洗瓶可以得到无二氧化碳、水饱和的空气。应当采用足够大的空气流量, 以保证在整个试验期间每个堆肥容器都能维持有氧条件。应当定期检查每一个出口的空气流量, 以保证系统接口没有泄露。

注 1: 定期监控堆肥容器排出气中的氧气浓度有助于维持曝气条件, 若氧气浓度不低于 6% (体积分数), 可以认为堆肥曝气充分。

注 2: 如果直接测量排放气中的二氧化碳浓度, 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, 将出口的二氧化碳浓度减去进口的二氧化碳浓度即为堆肥容器中产生的二氧化碳浓度。

5.1.4.1.3 试验培养阶段

堆肥容器应每周振荡一次, 防止试样板结, 保证微生物与试样充分接触。应经常进行直观检查, 保证堆肥容器中试验混合物保持适当的湿度, 没有任何游离水或料块, 同时测量 pH, 其值应在 7.0~9.0 之间。通常情况下, 堆肥容器顶部如果没有冷凝水, 则说明系统处于干燥状态, 此时可以通过加水或排水、通入湿空气或干空气等方式调节系统至所需的水分含量。如果进行调节, 应当密切监测排放的二氧化碳量。堆肥培养直至试样达到最大生物分解率, 堆肥周期一般不超过 6 个月。如果能够观察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, 即生物分解率不再升高时, 则可以缩短试验周期, 停止试验。

注: 如果 pH 低于 7.0, 是因为容易分解的试样迅速分解使堆肥酸化, 这会抑制材料的生物分解。要防止酸化, 可以增加所有堆肥容器中堆肥的量, 或者减少试样、增加堆肥, 再重复试验。

5.1.4.1.4 二氧化碳释放量测试

在试验期间定期用二氧化碳的分析仪器(5.1.2.6)测量每个堆肥容器排放气中的二氧化碳含量, 计算累计放出的二氧化碳量。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样的可生物分解性。如果采用二氧化碳的分析仪器测量方法, 在生物分解阶段至少每天测量 2 次, 在平稳阶段, 每天至少测量 1 次, 应精确测量出口的气体流速。如果采用氢氧化钠吸收释放二氧化碳的测量方法, 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。

5.1.4.2 方法 B: 组分分析法

对于多组分的产品, 应根据各组分(材料)的生物分解率计算其产品生物分解率。对于未知生物分解率的组分, 则采用方法 A(5.1.4.1)测定各组分生物分解率, 按 5.1.5.2 计算试样的生物分解率, 其中各组分的质量精确至 0.001 g。

5.1.5 计算与结果的表示

5.1.5.1 有氧堆肥法生物分解率的计算

5.1.5.1.1 试样的生物分解率

按式(1)计算试样的生物分解率:

- a) 45 d 内参比材料的生物分解率不小于 70%；
- b) 在试验结束时每个堆肥容器中参比材料生物分解率之间的相对偏差不超过 20%。

5.2 崩解程度试验

5.2.1 仪器和设备

5.2.1.1 堆肥箱

堆肥箱的容积应足够大(最小的容积为 140 L),以确保能发生自然升温;材质应由坚固、耐高温、不能生物分解的材料组成;使用时不影响堆肥化过程或堆肥的质量。

堆肥箱箱底一层至少有 5 cm 厚的滴水板组成排水系统。用合适的空气供给系统对每个堆肥箱提供足够、连续的通风条件。

5.2.1.2 温度测量设备

读数精确至 0.1 °C。

5.2.1.3 pH 计

读数精确至 0.1 或更高。

5.2.1.4 氧气测试仪器

读数精确至 0.1%。

5.2.1.5 筛子

使用合适形状、筛眼为 2 mm 的试验筛。

5.2.2 试验步骤

5.2.2.1 试验准备阶段

5.2.2.1.1 生物质废弃物的准备

使用的生物质废弃物,作为载体基材,尽可能从主要处理城市废弃物的堆肥设备投入物中取样,也可直接取材于家庭或食品杂货商店的生物质废弃物。

注:可选择含下列成分的典型人工生物质废弃物:

- 新鲜的水果和蔬菜混合废弃物;
- 兔子饲料(种子和挤出的干燥蔬菜颗粒);
- 腐熟的堆肥;
- 足够的水以获得合适的水分含量;
- 填充剂(如木屑或树皮)。

对于所有的试验系列,应使用相同肥龄和来源的同类生物质废弃物。通过切碎或过筛,粉碎生物质废弃物使其颗粒尺寸最大为 50 mm。根据废弃物类型添加大约 10%~60% 的填充剂(结构上稳定的成分如木屑或树皮,其颗粒尺寸在 10 mm~50 mm 之间)。

为确保一个良好的堆肥化过程,生物质废弃物应满足以下标准:

- 生物质废弃物/填充剂的新鲜混合物的碳氮比值(C:N)在 20~30 之间;
- 水分含量应在 50%(质量分数)以上,且不存在游离水分;
- 挥发性固体含量占总干固体量的 50%(质量分数)以上;

——pH 在 5 以上。
如需要,用尿素调节碳氮比值。

5.2.2.1.2 试样准备

将试样用剪刀剪成约 50 mm×50 mm 的小片后混匀。提供至少四组堆肥试验组,两组用于生物质废弃物对照的试验,两组用于测试。

注:如果试样为可以通过 2 mm 试验筛的粉末状、颗粒状或其他简单形状,则不需要进行崩解程度试验。

5.2.2.1.3 混合生物质废弃物和试样

对每个堆肥试验组添加相同数量的生物质废弃物(湿重至少 60 kg)。试样的添加量为生物质废弃物湿重的 1%。

5.2.2.2 试验开始阶段

5.2.2.2.1 翻转

定期翻转生物质废弃物混合物以防止结块。在前四周每周进行一次,以后每两周进行一次,直至试验结束。如果使用了试样格网,则打开格网,翻转里面的成分。

5.2.2.2.2 通风

定期测量堆肥化物料的氧气含量或消耗的空气,在试验开始的第一个月内至少每个工作日测量一次,其后一周一次。在堆肥化物料中含氧量应高于 10%,如果含氧量低于 10%,对生物质废弃物进行通风,每千克总干固体的空气流速应小于 15 L/h。

注:空气流可控制堆肥箱的温度及水分含量,给堆肥箱通风的空气流最好与实际的堆肥化设备一致,如果在实践应用中采用了过高的空气流速,随空气流失的氨量可通过添加一些物质(如尿素)来补充。

5.2.2.2.3 水分含量及 pH

经过翻转后,从每组试验系列中取样测量水分含量及 pH。水分含量太低(质量分数小于 40%)将不利于堆肥过程的正常进行,此时应添加水。

5.2.2.2.4 温度

测量堆肥中间的温度,至少每个工作日一次。

5.2.2.3 试验的终止

5.2.2.3.1 周期

培育的周期为 3 个月。

5.2.2.3.2 残留材料

用 2 mm 筛眼的筛子过筛全部物料,尽可能地用流动水仔细清洗。清洗过的粒料于 105 °C 下(熔点低于 105 °C 的材料于 40 °C 下)干燥至恒重。测定大于 2 mm 碎片的总干固体量。

5.2.3 计算

称量收集到的大于 2 mm 碎片中试样的质量,并与起始试样的质量进行比较(5.2.2.1.2)。按式(4)计算试样的崩解程度:

$$D_i = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

式中：

D_i ——试样的崩解程度；

m_1 ——试验开始时投入的试样总干固体量, 单位为克(g);

m_2 —— 试验后收集的试样总干固体量, 单位为克(g)。

5.3 生态毒性试验

为了确定一次性纸制品或材料堆肥后,堆肥对植物种植无负面影响,可通过对比投放一次性纸制品材料崩解后获得的试样(堆肥样品)和空白样品(空白堆肥)的生态毒性效果(见附录 B)来评价。

5.4 重金属、有毒和有害物质

5.4.1 含量要求

重金属、有毒和有害物质在一次性纸制品整体中的含量应不超过表 1 的规定。

表 1 重金属、有毒和有害物质含量限量要求

重金属、有毒和有害物质	限量/(mg/kg 干重)
As	5
Cd	0.5
Cr	50
Cu	50
F	100
Hg	0.5
Mo	1
Ni	25
Pb	50
Se	0.75
Zn	150

5.4.2 检测方法

氟含量测定时,将试样在通水蒸气和氧气情况下高温炉 1 000 ℃中煅烧 15 min,收集冷凝液,然后用离子色谱仪进行测试。

其他元素按 GB/T 30903 进行测试。

6 评价规则

6.1 如果产品需要提供生物分解(降解)性能证明,应进行生物分解性能试验。

6.2 如果产品需要提供可堆肥性能证明,应进行生物分解性能试验、崩解程度试验和生态毒性试验,且产品中重金属、有毒和有害物质的含量应符合表 1 的规定。

7 试验报告

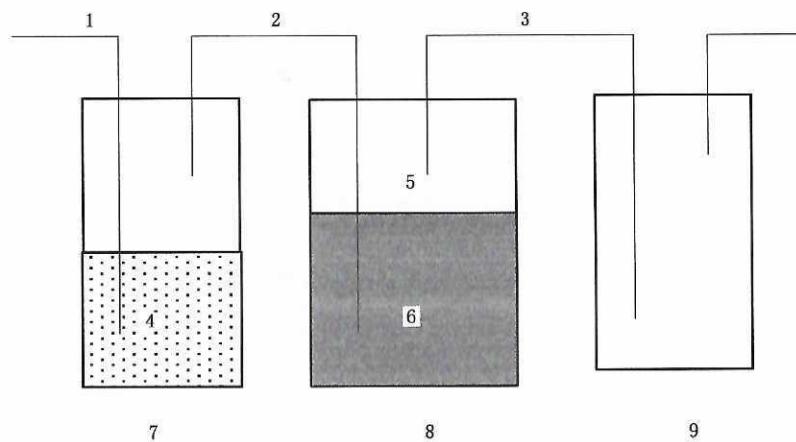
试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 生物分解性能试验中蛭石和堆肥提取液的来源；
- c) 生物分解性能试验中参比材料的总有机碳含量及其在 45 d 的生物分解率；
- d) 生物分解性能试验中试样的总有机碳含量及其最大生物分解率；
- e) 崩解程度试验中生物质废弃物的来源及在试验开始时进行的所有分析的结果；
- f) 崩解程度试验中试样的崩解程度；
- g) 生态毒性试验中参比培养土的来源；
- h) 生态毒性试验中空白堆肥的发芽率；
- i) 生态毒性试验中堆肥样品和空白堆肥的发芽数比值；
- j) 重金属、有毒和有害物质的含量；
- k) 任何与本标准的偏离；
- l) 影响测定结果的任何操作。

附录 A
(资料性附录)
生物分解性能试验系统示例

典型的试验系统如图 A.1 所示,它由 3 个基本部分组成:

- a) 装有试样和接种物混合物的堆肥容器;
- b) 保证能对试样进行精确曝气控制的供气系统(含二氧化碳吸收装置、流量计和加湿器);
- c) 测量二氧化碳释放量的检测系统(含流量计,并能去除影响测试的废气和水)。



说明:

- 1——压缩空气;
- 2——无二氧化碳、水饱和的空气;
- 3——排放气;
- 4——氢氧化钠溶液;
- 5——顶部空间;
- 6——试验混合物;
- 7——二氧化碳吸收装置;
- 8——堆肥容器;
- 9——二氧化碳测量装置。

图 A.1 生物分解性能试验系统示例图

附录 B
(规范性附录)
生态毒性试验

B.1 模拟参比培养土

只要能够使种子发芽和植物正常生长的任何土壤均可以做为参比培养土。参比培养土不应额外增加肥料。

B.2 制备样品

用 50% (质量分数或体积分数, 在报告中说明) 的堆肥和参比培养土制备混合物(样品)。“堆肥样品”为试样崩解以后获得的最终产品与参比培养土的混合物, “空白堆肥”为不添加崩解后试样的参比培养土。

B.3 植物种类

采用植物种类中的绿豆与小麦分别进行生态毒性试验。

B.4 试验步骤

取至少 12 个托盘分别对绿豆与小麦进行试验, 每种植物需要 3 个装堆肥样品, 3 个装空白堆肥。每个托盘装满至少 200 g 样品(B.2)并且在上表面加最少 100 个种子(B.3)。用薄层惰性材料覆盖种子, 如硅酸盐沙或珍珠岩。每个样品进行三组平行的试验。加水到保水容量的 70%~100%。在整个试验期间定期地补充因蒸发失去的水。

注: 托盘尺寸约为 30 cm×20 cm×5 cm(长×宽×高)。在发芽期间, 将托盘放在黑暗处或将其覆盖。

B.5 结果的评价

检验堆肥样品和空白堆肥的发芽数, 用植物发芽的数量值计算堆肥样品和空白堆肥的发芽数比值, 以百分数表示。

B.6 结果的有效性

只有试验符合下列事项, 才可认为有效:

- 空白堆肥的发芽率不小于 70%;
- 在堆肥样品条件下, 种子可以进行发芽生长, 且幼苗没有明显的植物毒性(例如黄化、坏死、枯萎、叶片和茎秆变形)。