

致 謝

首先要感謝黃建銘老師，在這次專題實驗中，黃建銘老師提供許多寶貴的知識和資料及良好意見，不辭辛勞的教導我們，不厭其煩與我們討論專題問題，在老師的指導下，我們獲益良多，所以我們非常非常的感謝黃建銘老師的指導。

在本專題實驗中，我們還要感謝的是器材室的汪信宏先生，每次都要麻煩汪先生拿藥品跟修器材，還有黃加正老師中間有給我們一些指導，以及林永唐學長教我們儀器的使用及專題製作資料建議。

摘要

本專題是研究耐熱性聚乳酸改質發泡板及耐熱性聚乳酸餐具組，依國家標準 CNS14432 『生物可分解材料在堆肥環境下最終好氣生物分解及崩解性測定法-二氧化碳釋出量分析法』來進行實驗。

符合下列事項時試驗視為有效：

1. 經過45天後，標準物質之生物分解程度超過70%
2. 在試驗終止時，不同容器內的標準物質之生物分解百分率差異低於20%
3. 經過10天之培養期後，空白試驗容器中之接種物每公克揮發性固體產生之二氧化碳(平均值)超過50 mg，但低於150 mg。

用耐熱性聚乳酸改質發泡板和耐熱性聚乳酸餐具組，分別放入置堆肥罐中，觀察分解情況並記錄在濕度 50%溫度 58°C 的堆肥環境下經過十二週後可否完全分解，是否符合國家標準 CNS14432 之條件，是否為完全生物可分解塑膠。

第一章 序論

1.1 前言

本試驗方法是測定試驗材料在模擬依密集的好氣堆肥過程之條件下最終生物分解性與崩解的程度。所試用之接種物源是來自於安定及熟成後之堆肥，可能的話堆肥是由一般固體廢物(solid municipal waste)有機成分之堆肥化而成。

試驗材料與接種物源混合後，導入靜置式堆肥容器，此容器是在最適之氧氣、溫度及濕度條件下密集的堆肥，試驗期間不超過六個月。在試驗材料之好氣生物分解期間，二氧化碳、水、礦鹽及新的生質(biomass)(微生物細胞組成物)是最終的生分解產物，產生之二氧化碳需持續監控，或於固定的時間間隔測定試驗容器與空白容器中之二氧化碳已決定累積二氧化碳生成量。生物分解百分率是由試驗材料實際產生的二氧化碳與試驗材料可產生的二樣化碳最大理論之比率而得。產生的二氧化碳最大理論量是由測定總有機碳(TOC)含量計算而得。

試驗環境：

應在黑暗中或擴散光下，且溫度維持於 $(58\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ，亦無抑制微生物生長的蒸氣之空間內進行。

特殊情況：當試驗材料之熔點很低時，可選擇在其他溫度，此溫度必須在試驗中保持該溫度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 內，任何溫度之改變應予確認且在報告中清楚的提示。

1.2 研究動機

為什麼要使用分解性塑膠？

保麗龍（聚苯乙烯發泡，Polystyrene）是一種熱塑性塑料。具有攝氏 100 度的玻璃轉化溫度，因此經常被用來製作各種需要承受開水的溫度的一次性容器，以及一次性泡沫飯盒等。

雖說提供了便利的功能，但後續處理確實令人頭大。因為其質量小、殘餘價值低，聚苯乙烯不易循環再生、也無法進行回收；被丟棄的聚苯乙烯無法經由生物分解及光分解進入生物地質化學循環。再者，發泡聚苯乙烯因其低比重故容易漂浮於水面或隨風飄移，不僅產生了廢棄物，同時也造成自然景觀之破壞。根據加州海岸委員會 (California Coastal Commission) 的調查，聚苯乙烯已是主要的海洋漂流物。而對誤食這類塑膠海洋生物而言，會對其消化系統造成傷害。

但是，若使用了分解性塑膠將會有不同的結果。它一樣具有承受高

溫的功能，同樣的可以製成飯盒、刀叉等用具。更方便的是，它不需要額外再花心思去處理剩餘的廢棄物。你甚至可以將它與廚餘一同丟棄——不要緊，它將會被大自然自動分解，連同廚餘一同進入自然界再度循環利用。

本實驗主要測試當同為可分解塑膠，在發泡成型與射出成型兩種分別為不同厚度的條件下，觀察其分解時間跟情形。射出成型的產品厚度較厚，需要較長的分解時間，經由實驗瞭解分解的時間的範圍與最大厚度作為主要之探討，以提供後續產品如何通過國際標準認證的一份參考依據。

目前實驗使用之射出材料是MINIMA Technology CO 公司提供，為100%生物可分解材料，是2010年溫哥華冬季奧運選手村專用餐具。

第二章 文獻探討

2.1 生物可分解塑膠：

生物可分解塑膠（又稱生物可降解塑膠）在日本和台灣又稱為綠色塑膠，是可以在自然界降解的塑膠材質。在有足夠的溼度、氧氣與適當微生物存在的自然掩埋或堆肥環境中，可被微生物所代謝分解產生水和二氧化碳或甲烷，對環境危害較小。

2.2 生分解性塑膠特點：

生分解性塑膠主要的材料是澱粉、聚乳酸及纖維蛋白質，內容物不含傳統塑膠成分，在製型方式和一般用途的使用方面和傳統塑膠沒什麼不一樣。

生分解性塑膠可於多氧環境下，在土壤中由好氧微生物、水及氧等作用分解成二氧化碳及水，

在少氧環境下，由厭氧微生物及 H_2O 等作用分解成二氧化碳及甲烷。

聚乳酸由澱粉發酵成的乳酸為原料，因為是來自於植物，所以石化資源減少許多。雖然能生分解，但在常溫中需要約 25 個月才能水解，生分解開始需要 11.4 個月，這是一個缺點，所以如果在製作堆

肥的高溫（60°C-70°C）和高含水率（50-60%）下可以分解非常快，約 50 日。

聚乙烯醇（Poval）是可溶於水的塑膠材料，只有碳、氫、氧三元素，其中有能和水反應的氫氧基，所以可溶於水，燃燒也只能產生二氧化碳及水。

2.3 生物分解性塑膠的分解方法

1. 細菌分解：利用醋酸菌之糖類的醋酸發酵。
2. 酵素分解：利用澱粉酵素將澱粉糖化分解。

表一、國際認證標章

組織名稱	德國 DIN CERTCO IBAW	比利時 AIB Vincotte	美國 生物可分解機構及美國堆肥協會
標章			
化學測試 堆肥測試	DIN V 54900	EN 13432	ASTM 6400
完全生物 可分解 測試	DIN V 54900	EN 13432、ISO 14851 ISO 14852、ISO 14855	ASTM 6400-99、ASTM D5271 ASTM D5338、ASTM D6002
細節規範	DIN V 54900-1, 第5,6 及7段	DIN EN 13432, 第4.2.2段及附件A.1	ASTM D 6400, 第6.4.1段 40 cfr 503.13
檢測主體	超過1%濃度成份 (最高3%可未檢測)	超過1%濃度成份 (最高5%可未檢測)	所有成份皆必須要鑑別
最長期間	6個月	6個月	6個月
分解程度	60% (單體) 或 90% (摻合分子)	90%適當參照數值	60% (單體) 或 90% (摻合分子)

組織名稱	芬 蘭 Jatelaito syhdistys	日 本 生物可分解塑膠協會	台 灣 中華民國環保生物可分解材料協會
標 章			
化學測試 堆肥測試	EN 13432	GreenPla 認證制度	ASTM 6400
完全生物 可 分 解 測 試	EN 13432、ISO 14851 ISO 14852、ISO 14855	OECD 301C、JIS K 6950 JIS K 6951、JIS K 6953	CNS14432 CNS14433 CNS14478
細節規範			同美國BPI規範
檢測主體		超過1%濃度成份 (最高5%可未檢測)	所有成份皆必須要鑑別
最長期間		未詳細規範	6個月
分解程度		60%適當參照數值	60% (單體) 或 90% (摻合分子)

2.4 生物可分解塑膠的應用

1. 薄膜類：

主要運用於農業覆蓋膜(可依作物生長期不同而調整配方)、塑膠袋、免洗紙餐具的基層貼合膜，以及作為紙尿布等相關產品所使用的高透溼度被襯膜。一般薄膜類產品在 20-45 天內，即可分解 90%以上。

2. 射出成型類：

主要應用於需要高硬度的塑膠製品，在歐洲地區主要用於製造免洗刀叉、湯匙、筆、育苗杯、花盆與高爾夫球座等。分解時間較長，約需 4 個月。

3. 發泡成型類：

主要開發成類似傳統保麗龍的製品，用於包裝精密物品時裝填的防碰撞材料。

第三章 實驗操作

3.1 實驗方法

原理：

依公式計算即可得到分解率，計算方法如下：

- a. 配裝一定濃度 0.1 N 的 NaOH 溶液(用 KHP 標定)，配裝一定濃度 0.089 N HCl 溶液(用以標定之 NaOH 溶液標定)。
- b. 取 2 mL NaOH 溶液，以 HCl 滴定並記錄所需之體積(V)，此即為未吸收二氧化碳所需體積。
- c. 依前述的實驗方法將吸收二氧化碳的 NaOH 溶液滴定，純堆肥罐所需的 HCl 體積(Vc)、樣品罐所需的 HCl 體積(Vs)、濾紙罐所需的 HCl 體積(Vp)
- d. 所產生二氧化碳量分別為：

$$\text{純堆肥罐(mg)} = (V - V_c) \times \text{HCl 溶液濃度} \times 44 \times 1000/10$$

$$\text{樣品罐(mg)} = (V - V_s) \times \text{HCl 溶液濃度} \times 44 \times 1000/10$$

$$\text{濾紙罐(mg)} = (V - V_p) \times \text{HCl 溶液濃度} \times 44 \times 1000/10$$

- e. 將實驗過程中樣品罐所產生二氧化碳量累積(Ms)後，即可計算分解率。
生物分解百分率 = $\frac{\text{二氧化碳產生量}}{\text{可產生二氧化碳最大理論量}} \times 100\%$

其中可產生二氧化碳最大理論量可由總有機碳分析儀測得。

3.2 實驗原料與設備

● 原料

(一)實驗使用可分解材料：

1. 濾紙

2. 耐熱性聚乳酸改質發泡板 (厚 2 mm 發泡倍數 10 倍) GP9001NF

3. 耐熱性聚乳酸餐具組 (刀子、叉子、湯匙) GP9001NF

(二)實驗藥品

1、NaOH (氫氧化鈉), EP 級(1 級), 聯工化學廠股份有限公司

2、KHP (鄰苯二甲酸氫鉀), ER 級(1 級), 林純藥工業株式會社

3、HCl (鹽酸 12N), EP 級(1 級), 聯工化學廠股份有限公司

(三)堆肥：

有機肥：1 號有機肥

品目編號：5-09 禽畜糞堆肥

原料名稱：牛羊豬糞(主要原料)稻殼、養菇廢包、果菜、木屑(混合物)

成分：

全氮	全氧化鉀	全磷鉀	有機質
1.5%	1.2%	1.8%	40%

限制事項：

水分 35%以下

pH 值：7.3

碳氮比(C/N)：20 以下

肥料業者：晉豪生物科技企業社

肥料製造廠：晉豪堆肥場

- 設備



圖 1、氣體供應系統



圖 2、環境箱



圖 3、堆肥罐

圖 4、試樣品外觀



圖 4. a 試樣品聚乳酸發泡板



圖 4. b 濾紙



圖 4. c 耐熱增韌聚乳酸餐具



圖 5、自動滴定儀

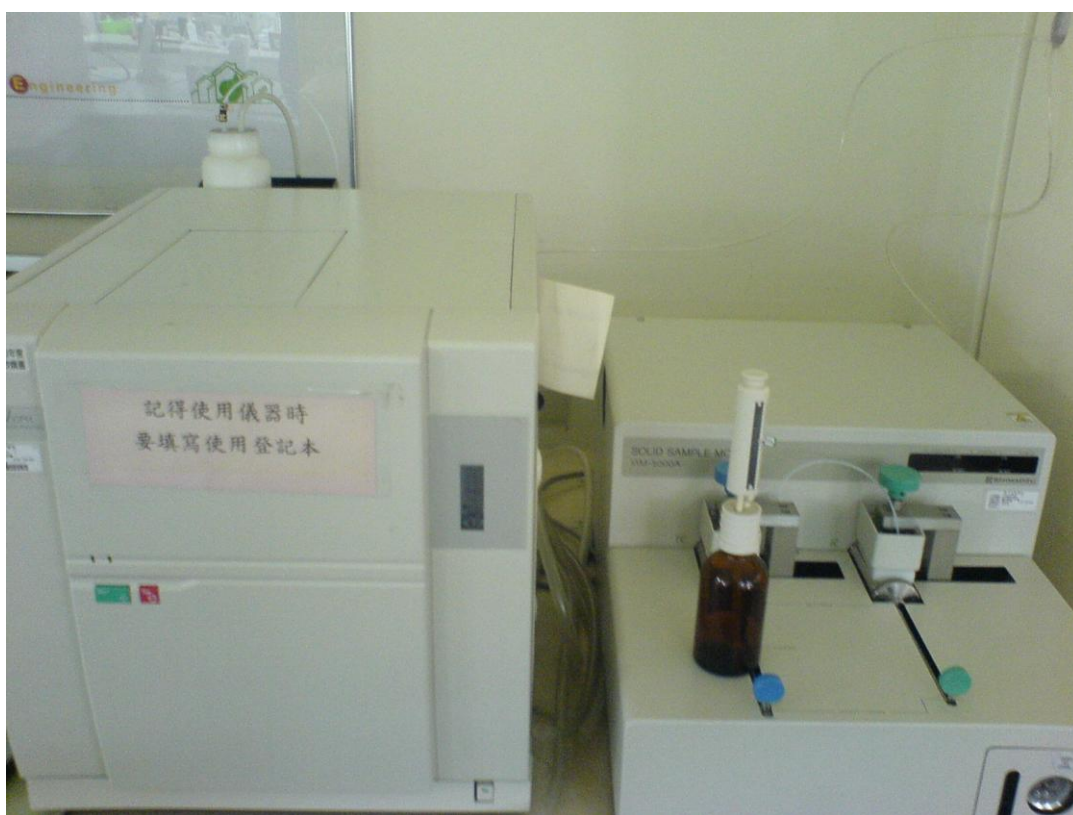


圖 6、總有機碳分析儀



圖 7、六位數精密天秤

3.3 實驗步驟

溶液配置：

配置 0.1 N NaOH 溶液精秤 80 g NaOH 溶於 20 升的水，用 KHP 標定。

配置 0.1 N HCl 溶液取 16.67 mL HCl 溶液(12 N)，稀釋至 2000 mL，
用 NaOH 標定。

發泡 & 濾紙：

1. 濕度為 50%~55%之堆肥取 600 g 共 6 份，分別放入堆肥罐中，再將樣品及濾紙裁成 0.5 cm × 0.5 cm 大小，每樣品秤重 200 g，分成 2 份與 600 g 堆肥一起放入堆肥罐中，將 6 個堆肥罐置入環境箱內。
2. 各別通入每分鐘 50cc 的空氣，環境箱溫度設定在 58°C。
3. 收集堆肥罐所排出之氣體，利用 NaOH 溶液將二氧化碳吸收，將吸收二氧化碳的 NaOH 溶液，透過酸鹼滴定即可計算出被吸收的二氧化碳的量，出其分解較慢兩天更換裝有 NaOH 的溶液吸收瓶，第 13 天後分解較快，改成每天更換裝有用 NaOH 的吸收瓶，並分別作滴定。
4. 吸收瓶內裝有 0.1 N 750 mL 的 NaOH，每天更換下的吸收二氧化碳的 NaOH 溶液，倒入 1000 mL 量瓶中，加水至 1000 mL。
5. 滴定时從裝有 NaOH 溶液之吸收瓶中抽取 2mL 的溶液，加蒸餾水稀釋為 40mL，置入自動滴定儀中進行滴定(以 0.089 N HCl 溶液滴定)，記錄所消耗 HCl 溶液的體積，即可換算得到二氧化碳的量。
6. 在實驗過程中每 7~10 天必須翻堆一次即補充水分以便免通道效應，造成分解不均勻的情形。

餐具：

1. 將濕度為 50%~55%之堆肥取 600 g 共 3 份，分別放入堆肥罐中，再將餐具分成 3 份與 600 g 堆肥一起放入堆肥罐，置入環境箱內。
2. 個別通入每分鐘 50cc 的空氣，環境箱溫度設定在 58°C。
3. 在實驗過程中每 7~10 天必須翻堆一次即補充水分以便免通道效應，造成分解不均勻的情形。

夾入幻燈片夾之發泡板：

1. 將濕度為 50%~55%之堆肥取 600 g 共 3 份，分別放入堆肥罐中，再將 36 片發泡板分成 3 份並夾入幻燈片中與 600 g 堆肥一起放入堆肥罐，置入環境箱內。
2. 個別通入每分鐘 50cc 的空氣，環境箱溫度設定在 58°C。
3. 在實驗過程中每 7~10 天必須翻堆一次即補充水分以便免通道效應，造成分解不均勻的情形。

3.4 資料統計及分析

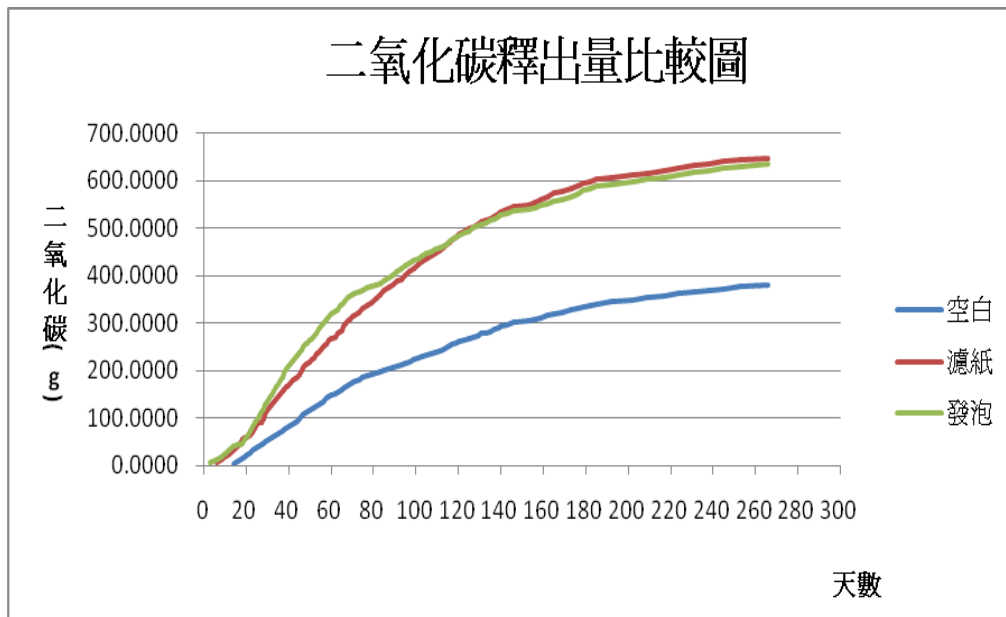


圖 8、二氧化碳釋出量比較圖

發泡板從 25 天到 75 天 CO₂ 釋出量明顯比濾紙多，第 130 天到結束，發泡板 CO₂ 釋出量比濾紙少一點，由圖表可見發泡板最後分解速度與濾紙非常接近；發泡板與空白比較，CO₂ 釋出量明顯較多。

第四章 結論

4.1 結果與討論

發泡板開始反應的第 7 天發泡板顏色變成白色，腐爛程度不明顯，第 14 天，發泡板顏色變成黑色(圖 12)，開始有臭味；第 20 天後，反應速度變快，CO₂ 產生量明顯變多(表二)，發泡板完全跟肥料混合一起，看不到完整的發泡板；直到 60 天後，CO₂ 產生量開始慢慢變少，臭味也漸漸沒有；到 70 天後，發泡板幾乎完全分解掉(圖 16)。

聚乳酸餐具組：

餐具剛放進堆肥罐裡變化較小，從第 22 天開始餐具情況有些許變化(圖 17)，但腐爛程度仍不明顯。第 34 天餐具顏色變成黑色(圖 18)，變軟；第 64 天餐具自然斷裂。第 97 天以後已全數斷裂，剩下少數較厚部分。實驗仍在進行中…

圖 9、聚乳酸發泡板



圖 9.a、聚乳酸發泡板分解第 1 天之外觀。



圖 9.b、聚乳酸發泡板分解第 6 天之外觀。

聚乳酸發泡板與堆肥緊密接觸再一起腐爛變化不明顯。



圖 9.c、聚乳酸發泡板分解第 14 天之外觀。

聚乳酸發泡板與堆肥有類似發霉現象。



圖 9.d、聚乳酸發泡板分解第 22 天之外觀。

聚乳酸發泡板成發霉現象完全覆蓋在堆肥之上。



圖 9. e、聚乳酸發泡板分解第 29 天之外觀。

腐爛現象更加明顯堆肥變為黑色。



圖 9. f、聚乳酸發泡板分解第 36 天之外觀。



圖 9. g、聚乳酸發泡板分解第 79 天之外觀。

發泡物質幾乎完全被分解。

圖 10、聚乳酸餐具：



圖 10. a、第 1 天，聚乳酸餐具組原樣之外觀。



圖 10. b、聚乳酸餐具組分解第 14 天之外觀。
餐具顏色有點變化。



圖 10. c、聚乳酸餐具組分解第 21 天之外觀。
表面有水解現象。



圖 10.d、聚乳酸餐具組分解第 27 天之外觀。
微生物分解餐具速度加快，餐具出現自然斷裂。



圖 10.e、聚乳酸餐具組分解第 42 天之外觀。
斷裂情況增加。



圖 10. f、聚乳酸餐具組分解第 70 天之外觀。
餐具有部分已崩解，肉眼無法觀察到。



圖 10. g、聚乳酸餐具組分解第 98 天之外觀。
餐具剩較厚部位尚未分解。



圖 10.h、聚乳酸餐具組分解第 119 天之外觀。
餐具完全分解。

圖 11、夾入幻燈片夾之發泡板：



圖 11. a、第一週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
發泡板尚無變化。



圖 11. b、第二週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
因發泡板表面有很多孔隙，所以很快出現裂痕。

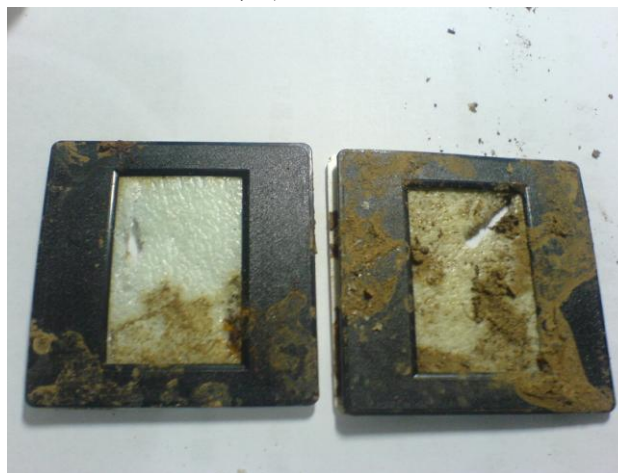


圖 11. c、第三週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
開始被微生物分解，產生破洞。



圖 11. d、第四週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
裂痕、破洞增加。



圖 11. e、第五週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
微生物持續分解，變化較明顯。



圖 11. f、第六週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
分解速度明顯增加，發泡板厚度變小。



圖 11. g、第七週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
發泡板軟化無法完整依附在幻燈片上。



圖 11. h、第八週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
有部分發泡板分解完全。



圖 11. i、第九週發泡板夾入幻燈片夾之外觀。
已完全分解。

4.2 結論

1. 耐熱性聚乳酸改質發泡板在濕度 50% 溫度 58°C 的堆肥環境下經過十二週後可完全分解，符合國家標準 CNS14432 之條件，可為完全生物可分解塑膠。

2. 耐熱性聚乳酸餐具組雖厚度為 3 mm，但十二週至二十週後仍可完全分解。

4.3 參考文獻

1. 添加酵素/甘油混煉玉米澱粉/PHBV 塑膠原料粒物理化學及生物分解特性之影響，作者鄭文彥，97 年。
2. 國家標準(CNS)檢索系統：國家標準 CNS14432 「塑膠材料在控制堆肥環境下最終好氣生物分解度測定法—二氧化碳釋出量分析法」。
3. 化作春泥更護花——神奇的「生物可分解塑膠」，作者朱惟君，環保署資源回收月刊（九十年七月號）。
4. 中華民國環保生物可分解材料協會，<http://www.ebpa.org.tw>