

淀粉基生物可降解薄膜的沼气发酵特性研究*

马欢¹ 薛娟¹ 刘萍² 刘伟伟^{3,4} 程备久¹ 朱苏文¹

(1. 安徽农业大学生命科学学院, 合肥 230036; 2. 莱斯大学生物工程学院, 休斯敦 TX77030;

3. 安徽农业大学工学院, 合肥 230036; 4. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 分别以高直链玉米淀粉和普通玉米淀粉为模式原料,与聚乙烯醇(PVA)及甘油共混制备了2种淀粉基生物可降解薄膜。通过厌氧发酵实验,考察并比较了2种淀粉薄膜的沼气发酵过程、发酵潜力、能源转化效率以及膜结构形貌的变化特征。结果表明:普通玉米淀粉薄膜和高直链玉米淀粉薄膜均具有良好的生物降解性能,2种薄膜的厌氧生物降解率和沼气发酵潜力均相当;然而,高直链淀粉薄膜的结构和成分更有利于沼气发酵的进行,其发酵过程比普通淀粉薄膜更加平稳,能够有效减少发酵罐的酸化并缩短发酵周期,同时具有更高的能源转化效率。此外,综合农用薄膜年产量和淀粉基薄膜的产气率,若用高直链淀粉或普通淀粉薄膜替代普通农用膜,则经厌氧处理后相应的年产能分别为 3.31×10^5 GJ/a和 3.18×10^5 GJ/a,可见淀粉基生物可降解薄膜是一种非常有潜力的厌氧发酵原料。

关键词: 玉米淀粉 可降解薄膜 沼气发酵 结构表征

中图分类号: S216; X71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)03-0180-06

Biogas Production Characteristics of Biodegradable Starch Films

Ma Huan¹ Xue Juan¹ Liu Ping² Liu Weiwei^{3,4} Cheng Beijiu¹ Zhu Suwen¹

(1. School of Life Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

2. Department of Bioengineering, Rice University, Houston TX77030, USA

3. School of Engineering, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

4. Institute of Plasmas Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Normal maize starch and high-amylose maize starch were served as modal materials to prepare starch/polyvinyl alcohol (PVA) blends, respectively. The processes of anaerobic degradation were investigated in detail by evolutions of gas production, pH value in reactors, the potential of biogas-production, the energy conversion efficiency as well as the changes of film structures and compositions, to further understand the influence of the two native starches on biogas production. The results indicated that both of the films had good biodegradabilities in anaerobic condition and comparative potential of biogas-production. Nonetheless, the structure of high-amylose maize starch/PVA film was more suitable and beneficial to the anaerobic biodegradation than the normal maize starch/PVA film, because it could effectively avoid accumulation of volatile fatty acids, which contributed to the stable biogas production, short fermentation period, non-souring in the reactor and higher energy conversion efficiency. Based on the agricultural film yield per year and biogas production of starch film, the corresponding energy production of high-amylose maize starch/PVA film and normal maize starch/PVA film were 3.31×10^5 GJ/a and 3.18×10^5 GJ/a, respectively. It suggested that the starch film is a potential material for anaerobic digestion.

Key words: Maize starch Biodegradable film Biogas production Characterization

收稿日期: 2014-08-26 修回日期: 2014-09-25

* 农业部科技重大专项资助项目(2011ZX08003-002)和安徽省高校省级自然科学基金资助项目(KJ2014A073)

作者简介: 马欢, 讲师, 博士, 主要从事生物质资源转化与利用研究, E-mail: mahuan@ahau.edu.cn

通讯作者: 刘伟伟, 讲师, 博士, 主要从事生物环境与能源工程研究, E-mail: liuw@ahau.edu.cn

引言

20 世纪塑料工业蓬勃发展,但塑料废弃物所造成的环境污染问题已引起各国的高度重视^[1]。随着限塑令的实施以及石油资源的日益短缺,寻找环境友好的可替代原料,制备可降解塑料成为国内外关注的热点^[1-3]。生物可降解塑料在我国的研究和应用具有起步晚、发展快的特点。特别是近 5 年,我国已形成了以降解地膜、地膜降解母料、可降解快餐饭盒为主体全面发展的格局,2009 年我国生物可降解塑料生产量达 15 万 t^[4]。据欧洲生物塑料协会统计^[5],2011 年全球生物降解塑料的需求量达到 100 万 t,国内外市场对可降解塑料的需求正以每年 20% 的速度快速增长。因此,可降解塑料废弃后的集中处理及利用方式是亟待解决的问题。

玉米淀粉是一种天然高分子化合物,具有可生物降解、可再生、来源广且价格低廉等优点^[6-7],是目前可降解薄膜研究中首选的天然原料^[8]。作为传统塑料的替代品,玉米淀粉被广泛应用于食品包装、农用膜、生物医药等相关产业的可降解塑料生产中。根据直链与支链的含量不同,玉米淀粉又分为普通玉米淀粉和高直链玉米淀粉^[9-10]。高直链淀粉玉米为特用型玉米,其淀粉直链质量分数高达 55%~85%^[11-12],具有较好的成膜性能、加工性能以及力学性能,因此在生物材料和降解塑料的利用上具有很大优势和应用前景。目前,对此类材料降解性能的评价方法国际上并没有统一标准,研究报道多采用好氧降解法、土埋法和酶解法^[13-16]。与其他方法不同,厌氧发酵不仅能够降解有机物,而且还能够同时产生清洁能源——沼气,是固体有机废弃物处理的有效方法之一^[17-19]。同时,其具有操作方便、成本低廉和变废为宝等特点。随着可降解塑料市场需求量与消费量的增加,应用沼气厌氧发酵对可降解材料进行大规模集中处理的优势凸显。因此,对不同来源的可降解材料的沼气发酵过程、发酵潜力及能源转化效率进行研究是必不可少的。目前,针对淀粉基可降解薄膜沼气发酵的相关研究还处于初级阶段,特别是针对高直链淀粉的厌氧发酵降解更未见报道。

本文分别以普通玉米淀粉(直链质量分数 25%)和高直链玉米淀粉(直链质量分数 80%)为原料与聚乙烯醇(PVA)共混制备淀粉基可降解薄膜。通过厌氧发酵,考察 2 种薄膜产沼气过程及结构形貌变化特征,评价并比较 2 种薄膜的生物可降解性能、能源转化效率及沼气发酵特性,以期为此类可生物降解塑料废弃后的集中处理及在沼气工程上的应

用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 玉米淀粉

高直链玉米淀粉(直链质量分数 80%),自行研制;普通玉米淀粉(直链质量分数 25%)、聚乙烯醇(PVA)(聚合度 1 799 ± 50)和甘油(分析纯)均购于阿拉丁试剂有限公司(中国上海)。

1.2 淀粉基生物可降解膜的制备

普通淀粉薄膜的制备方法:将 150 mL 水、6 g 普通淀粉与 4 g PVA 加入三口烧瓶中。利用增力搅拌器在 95℃ 水浴锅中高速搅拌 60 min。然后加入 3 g 甘油作为塑化剂于 95℃ 下继续高速搅拌 30 min。利用流延法倒平板制膜,放入 80℃ 干燥箱中 6 h,接膜,备用。

高直链淀粉薄膜的制备方法:将 100 mL 水、6 g 高直链淀粉加入三口烧瓶中,于 95℃ 水浴锅中高速搅拌预糊化 30 min。然后,将预糊化好的淀粉乳液倒入高压水热反应釜中,在 160℃ 干燥箱中水热糊化 2 h,直至淀粉溶液完全澄清。加入 4 g PVA 和 3 g 甘油,放入 95℃ 水浴锅中继续高速搅拌 60 min。利用流延法倒平板制膜,放入 80℃ 干燥箱中 6 h,接膜,备用。

2 种淀粉薄膜均自行研制,在安徽农业大学农业园温室经过 1 季蔬菜种植应用后的废弃样品物理化学性能见表 1。与前人研究结果一致^[7-10]:高直链淀粉的疏水性能和强度均高于普通淀粉薄膜。

表 1 高直链淀粉膜和普通淀粉膜的物理化学性能

Tab.1 Comparison of physical properties of high-amylose corn starch/PVA film (HASP) and normal corn starch/PVA film (NSP)

参数	高直链淀粉膜	普通淀粉膜
拉伸强度/MPa	11.40 ± 0.25	8.60 ± 0.39
断裂伸长率/%	34.50 ± 1.39	28.92 ± 1.45
吸水性/%	4.69 ± 0.28	11.71 ± 0.24
水溶性/%	26.36 ± 0.47	36.97 ± 1.20
水蒸气透过率/ (g·m·(Pa·h·m ³) ⁻¹)	(8.53 ± 0.73) × 10 ⁻⁷	(1.241 ± 0.056) × 10 ⁻⁶

1.3 沼气发酵接种物来源及基本指标

实验采用的接种物为沼渣,取自安徽农业大学工学院能源工程实验室,经测定其 pH 值为 8.13。沼渣、普通淀粉薄膜和高直链淀粉薄膜的总固体(TS)质量分数分别为 11.46%、85.56% 和 82.14%;挥发分(VS)质量分数分别为 48.39%、99.59% 和 99.61%。

1.4 沼气发酵的实验装置及发酵方法

沼气发酵装置如图 1 所示^[20],装配有自动控

温、机械搅拌、pH 值监测以及气体收集系统。

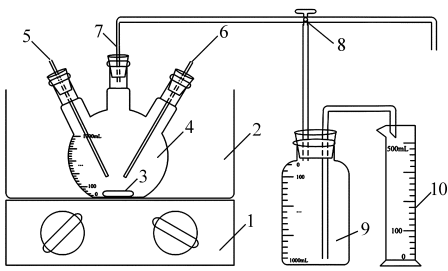


图 1 沼气厌氧发酵装置图

Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic reactor

1. 搅拌装置 2. 温控装置 3. 磁力转子 4. 厌氧发酵罐 5. 温度传感器 6. pH 值传感器 7. 气体输出口 8. 三通 9. 集气装置 10. 积水量筒

厌氧发酵实验参照标准 ASTM D5210—92 (2007) 进行,分别将 20 g 高直链淀粉膜和普通淀粉膜与 250 g 沼渣及 300 mL 沼液混合后加入 1 L 发酵瓶中。然后密闭并置于水浴锅中(35 ± 2)℃ 恒温发酵 26 d,共设置 3 组平行实验。空白对照的发酵体系不加原料,仅加 250 g 沼渣和 300 mL 沼液。

1.5 沼气发酵过程相关指标的测定和计算方法

1.5.1 TS、VS 和 pH 值的测定

TS 和 VS 的质量分数分别采用 101℃ 干燥和 550℃ 煅烧法测定。pH 值采用 ZD-2 型自动电位滴定仪(上海雷磁)测定和调节。

TS 产气率和 VS 产气率的计算公式为

$$T = \frac{V - V_0}{WW_{TS}} \tag{1}$$

$$A = \frac{V - V_0}{WW_{VS}} \tag{2}$$

式中 T ——TS 产气率, mL/g
 V ——实验组总累计产气量, mL
 V_0 ——对照组总累计产气量, mL
 W ——原料质量, g
 W_{TS} ——原料总固体质量分数, %
 A ——VS 产气率, mL/g
 W_{VS} ——原料中挥发分质量分数, %

1.5.2 沼气体积和甲烷含量的测定

沼气体积的测定采用排水集气法,通过集气瓶上的刻度,记录每天产生的气体体积;沼气中甲烷含量通过 Gasboard-3200 型在线红外沼气分析仪(武汉四方光电科技有限公司)进行分析。

1.5.3 淀粉膜含碳量的测定及厌氧降解率计算

利用元素分析仪(Elementar, Germany)测定 2 种淀粉薄膜中碳元素的含量;根据标准 ASTM D5210-92 (2007) 计算原料的理论最大产气量。

膜的厌氧降解率计算式为

$$B = \frac{V - V_0}{V_r} \times 100\% \tag{3}$$

式中 B ——淀粉薄膜的厌氧降解率, %
 V_r ——原料的理论最大产气量, mL

1.5.4 淀粉薄膜热值的测定及能源转化效率

淀粉薄膜的热值采用 Parr6300 型氧弹量热仪(PARR, America)测定。

淀粉薄膜的能源转化效率计算式为

$$P = \frac{nq_1}{qWW_{TS}} \times 100\% \tag{4}$$

式中 P ——能源转化效率
 n ——淀粉薄膜厌氧发酵所产甲烷的物质的量, mol
 q_1 ——甲烷热值, J/mol
 q ——原料热值, J/g

1.6 淀粉薄膜结构的表征

SEM 测试采用 Sirion 200 型场发射扫描电镜(FEI electron optics company, America)进行测定,测试前清洗样品并风干,将样品用双面胶固定喷金后,上镜观察。

红外光谱分析采用 Vector 33 型傅里叶红外光谱仪(Bruker, Germany),采用 KBr 压片法,波数范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率高于 0.09 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 淀粉薄膜沼气发酵动态变化过程

2 种淀粉薄膜沼气发酵均进行了 26 d。发酵过程中 2 种薄膜发酵体系日产气量、甲烷体积分数以及 pH 值动态变化过程如图 2 所示。

由图 2a 可看出,厌氧发酵启动后,普通淀粉薄膜产气速度较快,第 1 天产气量达 1 135 mL,第 2 天为 505 mL。而高直链淀粉薄膜沼气发酵相对较慢,第 1 天产气量为 45 mL,第 2 天产气量达 1 330 mL。这主要是因为 2 种薄膜的结构和直链淀粉含量不同造成的。结合表 1 可知,普通淀粉薄膜中支链和短链含量较高,且抗水性能较差,微生物可以直接利用的有机物含量多,因此易被分解且发酵产气。相反,高直链淀粉直链含量高、分子链大,且抗水性能好,可以供微生物直接利用的有机物较少,因此阻止了厌氧发酵菌群中微生物的进入和消化,延迟了沼气发酵的水解过程。

发酵第 3 ~ 17 天,高直链淀粉薄膜沼气发酵总体持续在较稳定的水平,日产气量均大于等于 200 mL,其中第 10 天产气量达 1 380 mL。结合图 2b 也可以看出,高直链淀粉发酵气体中甲烷体积分数也较稳定,第 3 ~ 9 天持续在 45% ~ 50%,第 9 天以

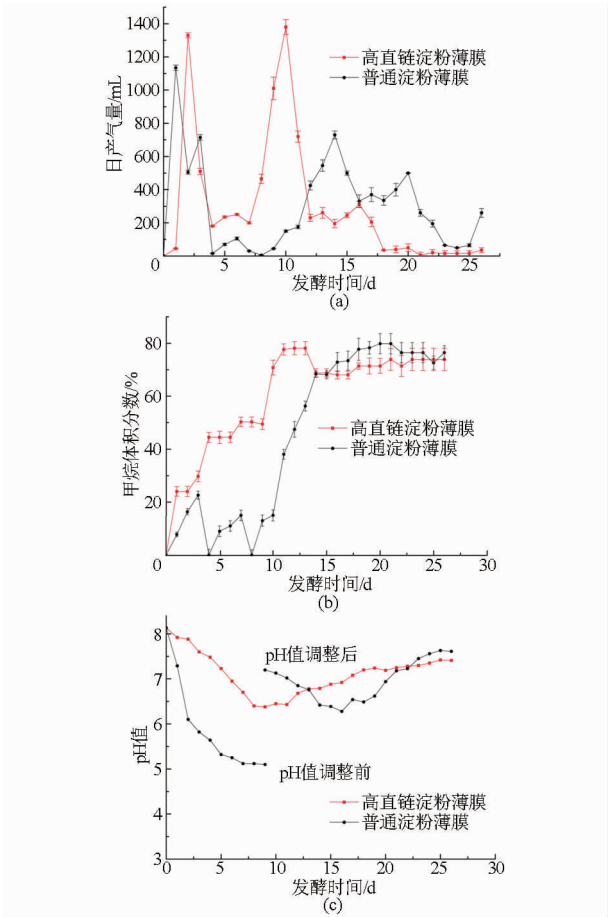


图 2 2 种淀粉薄膜沼气发酵的动态过程曲线
Fig. 2 Dynamic process of biogas production
from two different starch films

后甲烷体积分数上升到 70% 以上。相比之下,普通淀粉薄膜沼气发酵过程的稳定性较差,从第 4 ~ 9 天,日产气量较低,小于等于 100 mL(图 2a),且甲烷体积分数也均小于 20%(图 2b)。由图 2c 可以看出,这主要是因为普通淀粉薄膜的发酵罐内 pH 值下降而导致的。已有研究表明^[21-22]:厌氧环境中,体系 pH 值在 6.3 ~ 7.8 时,产甲烷菌的活力可以维持在较高水平。由于普通淀粉薄膜的快速水解,造成发酵体系中有机的酸的积累,在发酵第 3 ~ 8 天,发酵体系 pH 值降到了 5.5 以下,因此阻止了产甲烷菌的活力,使得日产气量减少及甲烷体积分数不稳定。第 9 天,由于用碱液将 pH 值调回至 7.2,普通淀粉薄膜的产气逐步恢复正常并达到稳定(第 9 ~ 23 天)。值得注意的是,尽管高直链淀粉的水解速度相对较慢,但是此特点更有利于保持高直链淀粉水解速率和产甲烷速率之间的平衡,有效地避免了有机酸的积累。整个产气过程中,高直链淀粉的发酵体系 pH 值始终维持在 6.4 ~ 8.1。表明:高直链淀粉薄膜更适合或更有利于厌氧环境的生物降解。

高直链淀粉薄膜发酵至 18 d 已基本不再产气,

其沼气发酵周期仅为 15 d。而普通淀粉薄膜由于 pH 值下降而导致发酵滞后,发酵周期增加至 26 d。

2.2 淀粉薄膜的降解率、沼气发酵潜力及能源转化效率分析

表 2 列出了 2 种薄膜的厌氧降解率和沼气发酵潜力。根据 ASTM D5210—92 (2007) 标准,从表 2 可以看出,普通淀粉薄膜的总有机碳质量分数(40.22%)与高直链淀粉膜的总有机碳质量分数(40.78%)相当。高直链淀粉薄膜发酵 26 d 的总产气量(8 000 mL)与普通淀粉薄膜(7 980 mL)相差不大。因此,计算得到 2 种淀粉薄膜的生物降解率分别为 53.65% 和 52.09%,没有明显差别。同时,2 种薄膜的 TS 产气率和 VS 产气率差别不大,分别为 486.90、466.34 mL/g 和 401.57、400.64 mL/g。说明淀粉的直链含量对膜的厌氧降解率和总产气率均没有明显影响。此外,通过薄膜的降解率可以看出,2 种薄膜在厌氧发酵过程中(26 d)并没有完全降解。这主要因为淀粉薄膜中含有一部分 PVA。由于生物降解性能要远低于淀粉^[23-24],而且降解 PVA 的微生物种类相对较少^[25-26],因此,发酵结束后大部分的 PVA 被滞留在淀粉薄膜中。

表 2 2 种薄膜的沼气发酵潜力及降解率

Tab.2 TOC content, total gas yield and biodegradability of films

指标	高直链淀粉膜	普通淀粉膜
碳质量分数/%	40.78	40.22
总产气量/mL	8 000	7 980
降解率/%	53.65	52.09
TS 产气率/(mL·g ⁻¹)	486.90	466.34
VS 产气率/(mL·g ⁻¹)	401.57	400.64

对 2 种淀粉薄膜的能源转化效率进行分析,见表 3。由于甲烷是所产气体中可以进行能源转化的主要气体,因此,通过甲烷总量、甲烷热值以及薄膜热值进行计算,可以得出高直链淀粉薄膜的能源转化效率为 64.82%,高于普通淀粉薄膜的 51.51%。

表 3 2 种淀粉膜能源转化效率的分析

Tab.3 Energy conversion efficiencies of two starch films

指标	高直链淀粉膜	普通淀粉膜
薄膜热值/(J·g ⁻¹)	15 851.82	18 422.72
甲烷总量/mL	4 246.79	4 085.52
甲烷热值/(J·mol ⁻¹)	890 310	890 310
能源转化率/%	64.82	51.51

据统计^[4],目前我国每年农用地膜的实际消费量约 45 万 t,居世界首位。按照本实验设计,20 g 高直链淀粉薄膜和普通淀粉薄膜厌氧发酵 26 d,产生的甲烷量分别为 4 246.79 mL 和 4 085.52 mL。假设

分别以高直链淀粉薄膜和普通淀粉薄膜替代普通地膜,若按 1 m³ 甲烷可产生 0.034 6 GJ 的能量计算^[17],则相应的年产能量分别为 3.31 × 10⁵ GJ/a 和 3.18 × 10⁵ GJ/a,可见淀粉生物可降解薄膜是一种非常有潜力的厌氧发酵原料。

2.3 沼气发酵过程中薄膜形貌结构的表征分析

2.3.1 淀粉薄膜扫描电镜图谱分析

为了进一步研究 2 种薄膜在不同发酵阶段的结构变化,分别收集 0 d、8 d 和 26 d 的样品。经过扫描电镜分析(图 3),可以看出:不同发酵阶段,薄膜的形貌结构具有明显差别。厌氧发酵前(0 d),高直链淀粉与普通淀粉薄膜均具有相似的光滑表面(图 3a 和图 3b)。经过 8 d 的厌氧消化,2 种薄膜的结构发生了明显的相变(图 3c 和图 3d)。由于微生物对淀粉薄膜表面不定型聚合链的侵蚀,造成薄膜表面变得粗糙。普通淀粉薄膜表面(图 3d)出现了大小不一的微米级孔、洞,而高直链淀粉表面(图 3c)仅以针尖状小点和细裂纹为主。进一步说明:普通淀粉薄膜比高直链淀粉薄膜在发酵初期更容易受到微生物菌群的侵蚀和分解。由图 3e 和 3f 可以看出,经过 26 d 的厌氧发酵,2 种薄膜表面变得更加粗糙。尽管启动阶段高直链淀粉薄膜水解速度较慢,但经过长时间发酵后,其与普通淀粉薄膜表面结构并无明显差别,均出现了大面积的裂纹。说明 2 种薄膜均被微生物进一步分解,与沼气发酵动态变化过程的分析一致。

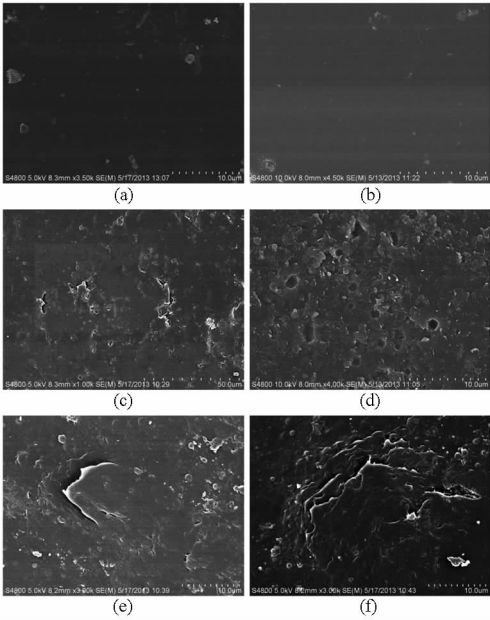


图 3 2 种淀粉薄膜厌氧降解过程中的扫描电镜图谱
Fig. 3 SEM micrographs of typical surfaces of two films
(a) 高直链淀粉膜降解 0 d (b) 普通淀粉膜降解 0 d
(c) 高直链淀粉膜降解 8 d (d) 普通淀粉膜降解 8 d
(e) 高直链淀粉膜降解 26 d (f) 普通淀粉膜降解 26 d

2.3.2 淀粉薄膜傅里叶红外光谱分析

傅里叶红外光谱是分析有机物或多聚物的有效方法,被广泛应用于多聚物的降解研究中。图 4 为 2 种薄膜在不同阶段的傅里叶红外光谱。厌氧发酵前(0 d),高直链淀粉薄膜与普通淀粉薄膜均在 3 280 和 2 920 cm⁻¹ 出现强而宽的吸收峰,这是一 OH 和 C—H 的特征吸收峰伸缩振动引起的。同时,在 1 156、1 080 和 996 cm⁻¹ 出现的一组小峰均为 C—O—C 的伸缩振动引起的^[27]。除此之外,出现在 500 ~ 1 050 cm⁻¹ 区域的峰主要由 α(1-4) 糖苷键的骨架振动(约 996 cm⁻¹) 和 C—O 的伸缩振动引起的^[28-29]。因此,高直链淀粉薄膜(图 4a)在 996 cm⁻¹ 附近出现强烈的吸收峰,主要是因为高直链含有高浓度的 α(1-4) 糖苷键。经过 8 d 的厌氧消化,2 种薄膜光谱中(图 4a 和图 4b)上述所有特征峰的峰值均明显减少,特别是 3 280、2 920 和 500 ~ 1 050 cm⁻¹ 处,表明微生物侵蚀了高分子链中淀粉的无定型区,该结果和 SEM(图 3)分析一致。经过 26 d 的降解,普通淀粉薄膜中的特征峰已基本消失(图 4a),而高直链淀粉中与淀粉糖苷键相关的峰(500 ~ 1 050 cm⁻¹) 还略有峰值(图 4b)。这主要是因为高直链淀粉薄膜中含有少量未完全糊化的淀粉颗粒,这些颗粒未被消化而残留在样品中导致的^[30]。

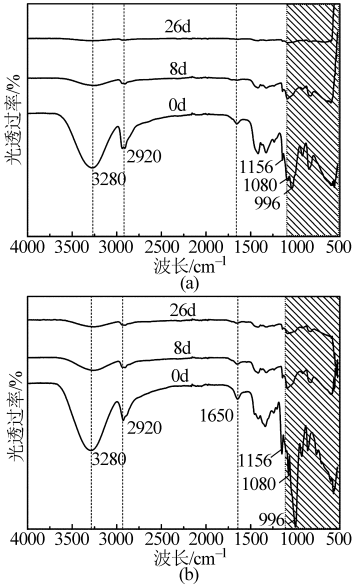


图 4 淀粉薄膜的傅里叶红外光谱图
Fig. 4 FTIR transmission spectra of two films
(a) 普通淀粉膜 (b) 高直链淀粉膜

3 结论

(1) 高直链淀粉薄膜和普通淀粉薄膜均具有良好的厌氧降解性能,厌氧发酵 26 d,其生物降解率分别为 53.65% 和 52.09%,TS 产气率分别为 486.9、466.34 mL/g,VS 产气率分别为 401.57、400.64 mL/g。

表明淀粉的直链含量对薄膜厌氧发酵降解率和总产气率没有明显影响。

(2)高直链淀粉薄膜厌氧发酵产甲烷量和能源转化效率分别为 4 246. 79 mL 和 64. 82% ,均高于普通淀粉薄膜的 4 085. 52 mL 和 51. 51% 。

(3)对沼气发酵动态过程及薄膜形貌结构的变化研究,表明:高直链淀粉薄膜更有利于沼气发酵过

程的进行,其发酵过程比普通淀粉薄膜更加平稳,能够有效减少发酵罐的酸化,并缩短发酵周期。

(4)综合农用薄膜年产量和淀粉基薄膜的产气率,若用高直链淀粉或普通淀粉薄膜替代普通农用膜,则其相应的年产能量分别为 $3. 31 \times 10^5$ GJ/a 和 $3. 18 \times 10^5$ GJ/a。

参 考 文 献

1 Tang X Z, Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(1): 7 – 16.

2 Mondragón M, Mancilla J E, Rodríguez-González F J. Nanocomposites from plasticized high-amylopectin, normal and high-amylose maize starches [J]. Polymer Engineering and Science, 2008, 48(7): 1261 – 1267.

3 Dias Amanda B, Muller Carmen M O, Larotonda Fabio D S, et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour [J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51(2): 213 – 219.

4 杨红兵,李洁涛. 农用薄膜的现状和发展趋势[J]. 监督与选择,2009(3):68 – 69.

5 宛静. 生物降解塑料的研究现状及发展前景[J]. 塑料科技,2009,37(2):77 – 81.

Wan Jing. Development trend and current situation of biodegradable plastics [J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(2): 77 – 81. (in Chinese)

6 Koch K, Gillgren T, Stading M, et al. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 46(1): 13 – 19.

7 Oromiehie A R, Taherzadeh Lari T, Rabiee A. Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(2): 1128 – 1134.

8 Torres F, Troncoso Omar P, Grande Cristian G, et al. Biocompatibility of starch-based films from starch of Andean crops for biomedical applications [J]. Materials Science and Engineering C, 2011, 31(8): 1737 – 1740.

9 Li M, Liu P, Zou W, et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(1): 95 – 101.

10 Xie F W, Pollet E, Halley P, et al. Starch-based nano-biocomposites [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10 – 11): 1590 – 1628.

11 Chen P, Yu L, Simon G, et al. Morphologies and microstructures of cornstarches with different amylose-amylopectin ratios studied by confocal laser scanning microscope [J]. Journal of Cereal Science, 2009, 50(2): 241 – 247.

12 Xie F W, Yu L, Su B, et al. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios [J]. Journal of Cereal Science, 2009, 49(3): 371 – 377.

13 Bootklad M, Kaewtatip K. Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2): 315 – 320.

14 Phetwarotai W, Potiyaraj P, Aht-Ong D. Biodegradation of polylactide and gelatinized starch blend films under controlled soil burial conditions [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(1): 95 – 107.

15 Torres F G, Troncoso O P, Torres C, et al. Biodegradability and mechanical properties of starch films from andean crops [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(4): 603 – 606.

16 Baran E T, Tuzlakoglu K, Mano Joao F, et al. Enzymatic degradation behavior and cytocompatibility of silk fibroin-starch-chitosan conjugate membranes [J]. Materials Science and Engineering C, 2012, 32(6): 1314 – 1322.

17 李连华,孙永明,孔晓英,等,刈割时间对杂交狼尾草成分及厌氧发酵性能影响试验[J]. 农业机械学报,2014,45(1):155 – 161.

Li Lianhua, Sun Yongming, Kong Xiaoying, et al. Effect of growth stages on performance of anaerobic digestion and physico-chemical properties of *Pennisetum* hybrid [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(1): 155 – 161. (in Chinese)

18 晏水平,高鑫,艾平,等,发酵条件对典型木质纤维素原料产沼气影响实验[J]. 农业机械学报,2013,44(2):136 – 142.

Yan Shuiping, Gao Xin, Ai Ping, et al. Effect of anaerobic fermentation conditions on biogas yields from typical lignocellulosic materials [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2): 136 – 142. (in Chinese)

19 王延昌,袁霞霞,谢景欢,等. 食品废弃物风干处理后厌氧消化特性研究[J]. 农业机械学报,2010,41(4): 105 – 109.

Wang Yanchang, Yuan Qiaoxia, Xie Jinghuan, et al. Anaerobic digestion characteristics for air-dried food waste [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(4): 105 – 109. (in Chinese)

20 安徽农业大学. 一种厌氧发酵实验装置: 中国, ZL201420037502. 7[P]. 2014 – 01 – 21.

- 18 Ren B, Shao Y J, Zhang W Q, et al. Investigation of mixing behaviors in a spouted bed with different density particles using discrete element method[J]. Powder Technology, 2012, 222: 85–94.
- 19 张勇, 金保升, 钟文琪, 等. 喷动流化床颗粒混合特性的三维直接数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(2): 28–33.
Zhang Yong, Jin Baosheng, Zhong Wenqi, et al. Three-dimensional DEM simulation on particle mixing characteristics of spout-fluid bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(2): 28–33. (in Chinese)
- 20 Kobayashi K, Ramaswami D, Brazelton W T. Heat transfer from an internal surface to a pulsed bed[J]. AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series, 1970, 66(105): 58–67.
- 21 Wong H W, Baird M H I. Fluidisation in a pulsed gas flow[J]. Chemical Engineering Journal, 1971, 2: 104–113.
- 22 Nitz M, Taranto O P. Drying of a porous material in a pulsed fluid bed dryer: the influences of temperature, frequency of pulsation, and air flow rate[J]. Drying Technology, 2009, 27(2): 212–219.
- 23 Li Z Y, Kobayashi N, Deguchi S, et al. Investigation on drying kinetics in a pulsed fluidized bed[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004, 37(9): 1179–1182.
- 24 Godoi F C, Boin E A S F, Pereira N R, et al. Fluid dynamics and drying of cohesive particles of a biodegradable polymer (poly-hydroxybutyrate) in a rotating pulsed fluidized bed[J]. Drying Technology, 2010, 28(11): 1297–1306.
- 25 Li Z Y, Su W G, Wu Z H, et al. Investigation of flow behaviors and bubble characteristics of a pulse fluidized bed via CFD modeling[J]. Drying Technology, 2010, 28(1): 78–93.
- 26 Geldart D. Types of gas fluidization[J]. Powder Technology, 1973, 7(5): 285–292.
- 27 Ashton M D, Valentin F H H. The mixing of powders and particles in industrial mixers[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1966, 44: 166–188.
- 28 Nienow A W, Rowe P N, Chiba T. Mixing and segregation of a small proportion of large particles in gas fluidized beds of considerably smaller ones[J]. AIChE Symposium Series, 1978, 74(176): 45–53.
- 29 Kwant G, Prins W, van Swaaij W P M. Particle mixing and separation in a binary solids floating fluidized bed[J]. Powder Technology, 1995, 82(3): 279–291.
- 30 Tanimoto H, Chiba S, Chiba T, et al. Jetsam descent induced by a single bubble passage in three-dimensional gas-fluidized beds[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1981, 14(4): 273–276.
- 31 Hadi B, van Ommen J R, Coppens M O. Enhanced particle mixing in pulsed fluidized beds and the effect of internals[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 1713–1720.
- 32 Mao W B, Xu J L. Micromixing enhanced by pulsating flows[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(21–22): 5258–5261.

(上接第 185 页)

- 21 Wan S G, Sun L, Sun J, et al. Biogas production and microbial community change during the co-digestion of food waste with Chinese silver grass in a single-stage anaerobic reactor[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2013, 18(5): 1022–1030.
- 22 Leitão R C, Haandel A C V, Zeeman G, et al. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1105–1118.
- 23 Russo M A, O'Sullivan C, Rounsefell B, et al. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: polyvinyl alcohol blends: potential biodegradable food packaging materials[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(5): 1705–1710.
- 24 徐金兰, 黄廷林, 王志盈. 聚乙烯醇(PVA)厌氧生物降解特性试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(10): 30–34.
Xu Jinlan, Huang Tinglin, Wang Zhiying. Pilot study on characteristics of anaerobic biodegradation of PVA[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(10): 30–34. (in Chinese)
- 25 Chiellini E, Corti A, Solaro R. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(2): 305–312.
- 26 Pseja J, Charvatova H, Hruzik P, et al. Anaerobic biodegradation of blends based on polyvinyl alcohol[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14(2): 185–190.
- 27 Zou W, Yu L, Liu X X, et al. Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1583–1588.
- 28 Véchambre C, Buléon A, Chaunier L, et al. Macromolecular orientation in glassy starch materials that exhibit shape memory behavior[J]. Macromolecules, 2010, 43(23): 9854–9858.
- 29 Huang Z, Lu J, Li X, et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 128–135.
- 30 Zhang Z, Chen P R, Du X F, et al. Effects of amylose content on property and microstructure of starch-graft-sodium acrylate copolymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 453–459.