

NGHIÊN CỨU XÂY DỰNG QUY TRÌNH ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG PHÂN HỦY SINH HỌC CỦA BAO BÌ THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

*Trần Thị Mỹ Diệu, Huỳnh Ngọc Phương Mai,
Lê Thị Kim Oanh, Nguyễn Trung Việt,
Hà Vĩnh Phước, Đặng Huyền Châu*

Tóm tắt

Bằng cách vận dụng lý thuyết về quá trình phân hủy sinh học, dựa trên đặc tính của bao bì có khả năng phân hủy sinh học (PHSH), tham khảo các quy trình đã được áp dụng trên thế giới, thiết lập mô hình và quy trình thí nghiệm phù hợp với điều kiện của Việt Nam, kết quả nghiên cứu cho phép đề xuất quy trình đánh giá khả năng PHSH của mẫu thử và có thể xác định hằng số tốc độ phân hủy theo động học bậc 0 và động học bậc 1 để rút ngắn thời gian thí nghiệm (chỉ cần 3 tháng thay vì 6 – 12 tháng). Kết quả thí nghiệm cho thấy các mẫu túi của Đức và Hà Lan, là túi sản xuất từ biopolyme và trên nền tinh bột có khả năng phân hủy 90% trong thời gian từ 4 tháng (túi của Đức) đến 7 tháng (túi của Hà Lan). Trong khi các túi còn lại cần khoảng 7 năm (oxo-biodegradable bags) hoặc 246,6 năm (đối với túi nilon thông thường). Đây mới là kết quả thử nghiệm bước đầu, cần lặp lại nhiều lần để kiểm chứng phương pháp dự đoán. Tuy nhiên, kết quả này cũng cho thấy có khả năng đánh giá nhanh hơn mức độ PHSH của các loại bao bì. Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy có thể sử dụng phương pháp đánh giá khả năng thủy phân và khả năng chịu nhiệt của bao bì như phương pháp

đánh giá nhanh để xác định một cách định tính loại bao bì có khả năng PHSH hay bao bì có thể bị oxy hóa phân rã sau đó PHSH so với các loại bao bì nilon thông thường khác. Các điều kiện thí nghiệm cũng được xác định từ nghiên cứu này.

Giới thiệu chung

Hàng năm, Việt Nam phải nhập khoảng 900.000 tấn nhựa hạt để sản xuất các mặt hàng nhựa gia dụng. Theo các chuyên gia, mức độ gia tăng lượng sản phẩm plastic ở Việt Nam từ 25% đến 30%/năm; từ mức 12,2 kg/người/năm ở năm 2000, dự kiến tăng lên 25 kg/người/năm vào năm 2005 và khoảng 48 kg/người/năm vào năm 2010 (Tiến Trung, 2003).

So với kim loại, nhựa có nhiều ưu điểm như nhẹ hơn, khả năng chống ăn mòn tốt hơn (Kaneeda, 1997). Tuy nhiên, cho đến nay, con người bắt đầu nhận ra rằng chính những ưu điểm trong đặc tính của nhựa đã làm cho nhựa thải trở thành loại chất thải gây ra nhiều vấn đề môi trường nan giải không thể tránh khỏi trong quá trình xử lý và chôn lấp chúng. Nếu đốt, nhiệt độ cháy sẽ tăng đáng kể, phá hủy tường lò đốt, và đôi khi tạo ra các khí độc hại

(Kaneeda, 1997). Nếu chôn lấp, các chất thải này làm giảm sức chứa của bãi chôn lấp do đặc điểm tỷ lệ thể tích: khối lượng cao và tính không phân hủy được của chúng (Kaneeda, 1997; Ren, 2003). Theo Ren (2003:27): “Sự tích lũy nhựa thải, đặc biệt là túi nilon trong đất làm giảm đáng kể năng suất đất trồng. Túi nilon trôi nổi trên sông, hồ làm gia tăng mối đe dọa đối với nghề cá, nghề hàng hải, hoạt động của các nhà máy thủy điện, tưới tiêu và những hoạt động công cộng khác. Hơn nữa, việc gia tăng sản xuất và tiêu thụ túi nilon sẽ gây áp lực nặng nề đối với nguồn nhiên liệu hóa thạch không thể phục hồi vốn đã ngày càng nghèo nàn của trái đất.

Theo quan điểm về bảo toàn năng lượng và bảo vệ môi trường, việc thay thế bao bì ruyền thống bằng bao bì có khả năng PSHH mang lại nhiều ưu điểm (Lorcks, 1998). Đây là cơ sở để tiến tới phát triển và quản lý chất thải bền vững do giảm được lượng chất thải (nhờ quá trình tái sinh tái sử dụng), giảm lượng khí methane phát sinh từ bãi chôn lấp, hạn chế việc khai thác tài nguyên thiên nhiên quý hiếm làm nguyên liệu sản xuất, sử dụng nguồn nguyên liệu sẵn có và rẻ tiền (Lee và Yu, 1997; Lorcks, 1998).

Mặc dù rất nhiều doanh nghiệp sản xuất bao bì thân thiện môi trường đã hoạt động, sản xuất sản phẩm xuất khẩu sang các nước hoặc tiêu thụ trong nước có nhu cầu đánh giá khả năng phân hủy sinh học của sản phẩm, đặc biệt là bao bì nhựa dùng gói hàng khi mua sắm, nhưng ở nước ta chưa có tiêu chuẩn, quy định

cụ thể về quy trình đánh giá và điều kiện phân tích chuẩn. Điều này đã gây không ít khó khăn cho doanh nghiệp vì chi phí gửi mẫu sang các nước phân tích quá cao, phải chờ thời gian khá dài để có kết quả và không chắc tuân thủ theo quy định của Việt Nam. Mặc dù các nước phát triển trên thế giới như Mỹ, Thụy Điển, Nhật đã đưa ra tiêu chuẩn đánh giá bao bì có khả năng PSHH, tuy nhiên vấn đề đặt ra là hầu hết các quy trình đánh giá đều cần thời gian dài (từ 6 tháng đến 2 năm), vật liệu ủ sử dụng để tạo môi trường compost ở các nước có thể không sẵn có và không giống vật liệu ủ ở Việt Nam. Đó là chưa kể đến các yếu tố ảnh hưởng do sự khác biệt về điều kiện khí hậu. Do đó, việc nghiên cứu xác định quy trình đánh giá khả năng PSHH của các mẫu bao bì thân thiện môi trường phù hợp với điều kiện ở Việt Nam cũng như tiêu chuẩn đánh giá chất lượng của các loại bao bì này là rất cần thiết.

Mô hình thí nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tiêu chí lựa chọn phương pháp đánh giá, cơ sở đề xuất mô hình và quy trình thí nghiệm đánh giá khả năng PSHH học của bao bì.

Tiêu chí lựa chọn phương pháp đánh giá. Tham khảo các phương pháp đánh giá khả năng PSHH của bao bì hiện đang được áp dụng ở các nước trên thế giới, theo yêu cầu về bao bì nhựa tự PSHH theo quy định trong Tiêu chí nhãn xanh NXVN 03:2010, phương pháp đánh giá khả năng PSHH được nghiên cứu và lựa chọn phải

đạt được những tiêu chí chính sau đây:

(1) tuân thủ theo nguyên tắc chung của quốc tế; (2) mô hình và thiết bị thí nghiệm đơn giản, lắp đặt và vận hành phù hợp với điều kiện của Việt Nam; (3) quy trình phải có khả năng xác định một cách định tính và định lượng mức độ PHSH của vật liệu cần đánh giá và (4) rút ngắn thời xác định.

Cơ sở đề xuất mô hình và quy trình thí nghiệm đánh giá khả năng PHSH của bao bì. Đề xuất dựa trên những cơ sở chính sau đây:

- Đặc điểm của bao bì có khả năng PHSH (bao bì thân thiện môi trường): (1) sản phẩm có sử dụng phụ gia để tự phân rã do quá trình oxy hóa và sau đó PHSH dưới tác dụng của vi sinh vật trong các điều kiện môi trường khác nhau và (2) được sản xuất từ nguyên liệu có khả năng PHSH.

- Sự khác nhau về đặc tính cơ lý của bao bì có khả năng PHSH so với bao bì thông thường cho phép định hướng đánh giá theo các tính chất vật lý của sản phẩm như khả năng hấp thu nước, khả năng thủy phân ở những điều kiện môi trường khác nhau, khả năng bị thủy phân dưới tác động của enzyme amylaza (đặc biệt đối với sản phẩm có sử dụng nền tinh bột), khả năng chịu nhiệt, khả năng chịu tác động của tia UV.

- Do được sản xuất từ các nguyên liệu khác nhau nên cấu trúc bề mặt của các sản phẩm bao bì này cũng sẽ khác nhau.

- Khả năng PHSH tùy theo hai đặc điểm: (1) giảm khối lượng theo thời gian và/hoặc (2) tăng lượng CO₂ tạo thành

theo thời gian.

Hay nói cách khác, những vấn đề cần xem xét trong quá trình đánh giá xác định định tính và định lượng khả năng PHSH của các loại bao bì khác nhau là: bao bì có khả năng PHSH có dễ bị thủy phân trong các điều kiện môi trường khác nhau hơn bao bì thông thường không? Có chịu nhiệt kém hơn bao bì thông thường không? Có dễ bị phân rã dưới tác dụng của tia UV và/hoặc nhiệt độ hơn bao bì thông thường không? Có bị chuyển hóa thành CH₄, CO₂ và nước trong thời gian ngắn hơn nhiều so với bao bì thông thường không? Để xác định các yếu tố trên, mô hình, thiết bị và điều kiện thí nghiệm nào là tối ưu để có kết quả phân tích chính xác trong thời gian ngắn nhất? Các loại bao bì được chọn nghiên cứu là bao bì sẵn có trên thị trường và được xem hoặc thuộc nhóm có khả năng PHSH, thân thiện với môi trường hoặc thuộc nhóm túi thông thường, không có khả năng PHSH.

Nghiên cứu xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân rã của bao bì

Thí nghiệm được thực hiện với các mẫu có kích thước khác nhau: túi nguyên, 5cm x 5cm, 10cm x 10cm và 15cm x 15cm với các điều kiện khác nhau như sau: (1) điều kiện nhiệt độ: nhiệt độ phòng và 60oC; (2) điều kiện chiếu sáng: trong phòng làm việc, nơi có ánh sáng; (3) điều kiện độ ẩm: nơi khô ráo, nơi ẩm ướt và (4) điều kiện sử dụng: lưu kho, có đựng sản phẩm khác.

Nghiên cứu xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng PHSH của bao bì dựa

trên phương pháp đánh giá theo độ giảm khối lượng mẫu

Nghiên cứu được thực hiện để xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình PHSH của bao bì trong các điều kiện sau: môi trường (kỵ khí và hiếu khí); vị trí đặt mẫu trong mô hình; hình dạng và kích thước mô hình; kích thước mẫu thí nghiệm (5cm x 5cm, 10cm x 10cm và 15cm x 15cm); cách thức đặt mẫu trong mô hình (để tự nhiên và đặt trong túi vải) và thời gian PHSH.

Mô hình thí nghiệm. Mỗi mô hình được thiết kế từ 1 thùng nhựa (30cm x 50cm x 30cm) và 2 thùng nhựa (30cm x 50cm x 19cm). Các thùng chồng lên nhau. Nửa dưới của mô hình làm bằng thùng nhựa (30cm x 50cm x 30cm), có lắp đường ống xả nước rò rỉ khi cần thiết. Đối với mô hình compost hiếu khí, hệ thống ống phân phối khí làm bằng ống nước uPVC, $\Phi 27\text{mm}$ đục lỗ, được lắp ở đáy mô hình. Một lớp đá xây dựng 1 x 2 trải ở đáy có tác dụng làm lớp đệm rỗng để thoát nước rò rỉ và tránh làm nghẹt các lỗ trên đường ống phân phối khí.

Hai thùng nhỏ đặt phía trên đã được khoét đáy thùng và bọc lưới dưới đáy. Lưới bằng sợi cước không có khả năng phân hủy và không ảnh hưởng đến mẫu bao bì nghiên cứu. Lưới được đan chùng để có thể giãn dài xuống khoảng 10cm. Theo thời gian, rác bị phân hủy và sụt xuống, nhờ có lớp lưới đỡ này mà rác trong nửa trên của mô hình bên trên luôn luôn tiếp xúc được với lớp rác ở nửa mô hình bên dưới.

Khí được cấp vào mô hình compost

hiếu khí bằng 2 quạt thổi khí hoạt động luân phiên liên tục trong 24 h (mỗi quạt sẽ thổi khí 1 giờ và nghỉ một giờ). Quạt thổi khí được nối với bồn phân phối khí trước khi theo các đường ống chính dẫn đến mô hình. Trên mỗi đường ống chính có gắn các van điều chỉnh lưu lượng khí cấp vào từng mô hình.

Điểm khác biệt duy nhất của mô hình compost kỵ khí so với mô hình hiếu khí là không có hệ thống phân phối khí. Khí sinh ra từ mô hình compost kỵ khí được thu vào đường ống trên nắp mô hình và dẫn qua bình đựng dung dịch xút (NaOH) hấp thu khí H_2S trước thải ra môi trường. Toàn bộ mô hình được cách nhiệt bằng một lớp styrofoam dày 2cm và dán kín bằng băng keo.

Mẫu túi nilon sẽ được đặt xen kẽ giữa các tầng. Vì vậy, trong 1 mô hình có 3 vị trí đặt mẫu (2 vị trí mẫu tiếp xúc hai mặt với compost, 1 vị trí mẫu tiếp xúc một mặt với compost).

Hỗn hợp compost gồm rau cải từ rác chợ nông sản, bùn bể tự hoại và trấu. Rác rau cải được lấy từ chợ nông sản, phân loại (để loại bỏ tất cả các thành phần khác), băm nhỏ đến kích thước khoảng 1 – 2cm. Bùn bể tự hoại lấy từ Nhà máy Phân bón Hòa Bình, được rây loại bỏ các thành phần có kích thước lớn. Trấu sử dụng trong mô hình được lấy từ nhà máy xay lúa. Ba thành phần này được phối trộn theo tỷ lệ khối lượng rác : trấu : bùn xấp xỉ bằng 16,0 : 2,3 : 1,0 nhằm đảm bảo tỷ lệ C/N ~ 25/1 và độ ẩm thích hợp (65%) để ủ compost.



Hình 1 - Mô hình thí nghiệm đánh giá khả năng PSHH trong điều kiện ủ hiếu khí.

Sau khi phối trộn đều, hỗn hợp vật liệu ủ compost được cho vào phần nửa dưới của mô hình. Mẫu túi nilon cần đánh giá mức độ phân hủy được đánh số thứ tự, đặt trong túi vải và đặt lên trên lớp vật liệu ủ compost. Nửa mô hình còn lại sẽ đặt lên trên và cho phần hỗn hợp ủ compost còn lại vào. Bằng cách này, mẫu túi nilon thí nghiệm luôn luôn tiếp xúc với hỗn hợp compost trong suốt quá trình thí nghiệm, cho dù đã phân rã vẫn còn nằm tại vị trí cũ, kể cả những mẫu vụn nhỏ. Để lấy mẫu đánh giá mức độ phân hủy chỉ cần nhấc nửa trên của mô hình riêng ra. Nếu vùi (chôn) mẫu túi nilon vào hỗn hợp ủ compost, sau một thời gian, mẫu túi nilon bị phân hủy hay phân rã thành từng vụn nhỏ, sẽ rất khó để thu hết phần còn lại.

hợp ủ compost.

Nhiệt độ của hỗn hợp ủ compost được đo hàng ngày bằng nhiệt kế. Độ ẩm được kiểm tra và hiệu chỉnh bằng cách tháo bớt nước rò rỉ (đối với mô hình compost kỵ khí) hoặc tưới thêm nước máy (đối với mô hình compost hiếu khí). Độ sụt của hỗn hợp ủ cũng được theo dõi để xác định thời điểm hỗn hợp ủ compost đã đạt trạng thái ổn định và cần thay mới. Các mẫu túi nilon nghiên cứu được phân tích độ giảm khối lượng mỗi tháng 1 lần.

Nguyên vật liệu thí nghiệm. Ba loại nguyên liệu chính sử dụng để ủ compost gồm rác thực phẩm (rau cải thái bỏ) lấy từ chợ nông sản, trấu từ nhà máy xay lúa



Hình 2 - Đặt mẫu túi nilon nghiên cứu vào mô hình ủ compost hiếu khí.

Tiếp tục cho hỗn hợp ủ compost vào nửa trên của mô hình, đặt các mẫu túi nilon cần nghiên cứu lên trên cùng trước khi đậy nắp mô hình. Như vậy, các mẫu túi nilon này chỉ có một mặt tiếp xúc với hỗn

và bùn bể tự hoại từ Nhà máy Phân bón Hòa Bình. Tất cả các nguyên liệu này được phân tích xác định hàm lượng C, hàm lượng N, độ ẩm, pH, hàm lượng chất hữu cơ trước khi phối trộn.

Các mẫu túi nilon có khả năng PHSH sử dụng trong thí nghiệm này gồm: (1) túi của Hà Lan, (2) túi Coop Mart và (3) túi xếp thông thường. Mẫu túi nilon vào mô hình nghiên cứu được cắt từ các túi nilon này có kích thước 15cm x 15cm, 10cm x 10cm và 5cm x 5cm. Các mẫu nilon nghiên cứu được đánh số lần lượt từ 1 đến 35, cân khối lượng ban đầu, sau đó sấy ở 60°C trong vòng 48 giờ và cân lại khối lượng trước khi đưa vào mô hình thí nghiệm. Mẫu nilon thí nghiệm được đặt trong túi vải có số thứ tự tương ứng.

Nghiên cứu đánh giá sự khác biệt về khả năng thủy phân của bao bì có khả năng PHSH so với bao bì thường

Nghiên cứu được thực hiện để xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng thủy phân của túi nilon trong các điều kiện sau:

- Kích thước mẫu thí nghiệm: 5cm x 5cm, 10cm x 10cm và 15cm x 15cm;
- pH của môi trường thủy phân: pH = 4, pH = 8, pH = 10;
- Nhiệt độ môi trường thủy phân: nhiệt độ phòng thí nghiệm, 40°C, 80°C, 100°C;
- Thời gian thủy phân: 30 phút, 60 phút, 24 giờ, 48 giờ, 168 giờ.

Mô hình thí nghiệm. Đối với thí nghiệm ở nhiệt độ phòng, mô hình thí nghiệm là các bể làm bằng thủy tinh có dung tích 2,5L có kích thước 10cm x 30cm x 15cm (Hình 3). Cho vào mỗi mô hình 1L nước, điều chỉnh pH và nhiệt độ cho phù hợp với điều kiện thí nghiệm đã thiết lập và ngâm mẫu túi nilon chìm trong nước theo

thời gian. Ở các nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng, mô hình được lắp thêm bộ phận gia nhiệt và kiểm soát nhiệt độ.

Nghiên cứu đánh giá sự khác biệt về khả năng chịu nhiệt của bao bì có khả năng PHSH so với bao bì thường.

Nghiên cứu được thực hiện để xác



Hình 3 - Mô hình thí nghiệm đánh giá khả năng thủy phân của bao bì.

định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chịu nhiệt túi nilon trong các điều kiện kích thước mẫu thí nghiệm khác nhau: 5cm x 5cm, 10cm x 10cm, 15cm x 15cm, và nhiệt độ thay đổi: 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C.

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân rã của bao bì

Trong thời gian thí nghiệm từ ngày 25/8/2011 đến ngày 30/12/2011 (tương đương 4 tháng), tất cả các mẫu túi nguyên gồm túi Hà Lan, túi Coop Mart và túi nilon thông thường được phơi ngoài trời (ánh nắng tự nhiên ban ngày), để trong phòng làm việc ở điều kiện nhiệt độ 28°C, để trong phòng thí nghiệm ở điều kiện nhiệt độ 32°C, để trong tủ (trong tối) đều còn nguyên vẹn, không có dấu hiệu bị phân

rã. Thí nghiệm cũng được tiến hành với mẫu có kích thước khác nhau được đặt tủ ẩm có nhiệt độ ổn định 60°C liên tục trong 50 ngày (25/10/2011 - 15/12/2011). Tuy nhiên, ngay ở điều kiện thí nghiệm này, sau 65 ngày, cũng không có mẫu túi nilon thử nghiệm nào bị phân rã.

Nghiên cứu xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng PHSH của bao bì dựa trên phương pháp đánh giá theo độ giảm khối lượng mẫu

Túi sản xuất từ bio-polyme và trên nền tinh bột. Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng PHSH đối với mẫu túi Hà Lan trong điều kiện ủ compost hiếu khí sau 2 tháng được trình bày tóm tắt trong Hình 4. Các mẫu từ H1 đến H9 tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ compost và ở tầng dưới cùng. Các mẫu từ H10 đến H18 cũng tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ compost và ở tầng thứ hai tính từ dưới lên. Các mẫu còn lại, từ H19 đến H27 ở tầng trên cùng, tiếp xúc một mặt với hỗn hợp ủ compost. Kết quả thí nghiệm cho thấy đối với túi của Hà Lan, sau 30 ngày ủ, khối lượng mẫu giảm từ 4,9-33,6%. Trong đó, 70% số mẫu thí nghiệm có khối lượng mẫu giảm từ 10-20%. Tính trung bình, khối lượng các mẫu thí nghiệm giảm 14,73% sau 30 ngày ủ.

Sau khi ủ 60 ngày, khối lượng mẫu thử giảm từ 6,8-54,4%. Trong đó, giá trị độ giảm khối lượng từ 10,1-20,0% và từ 20,1-30,0% có tần suất xuất hiện cao nhất trong tổng số mẫu thí nghiệm. Tính trung bình, khối lượng các mẫu thí nghiệm giảm 25,98% sau 60 ngày ủ và mẫu có

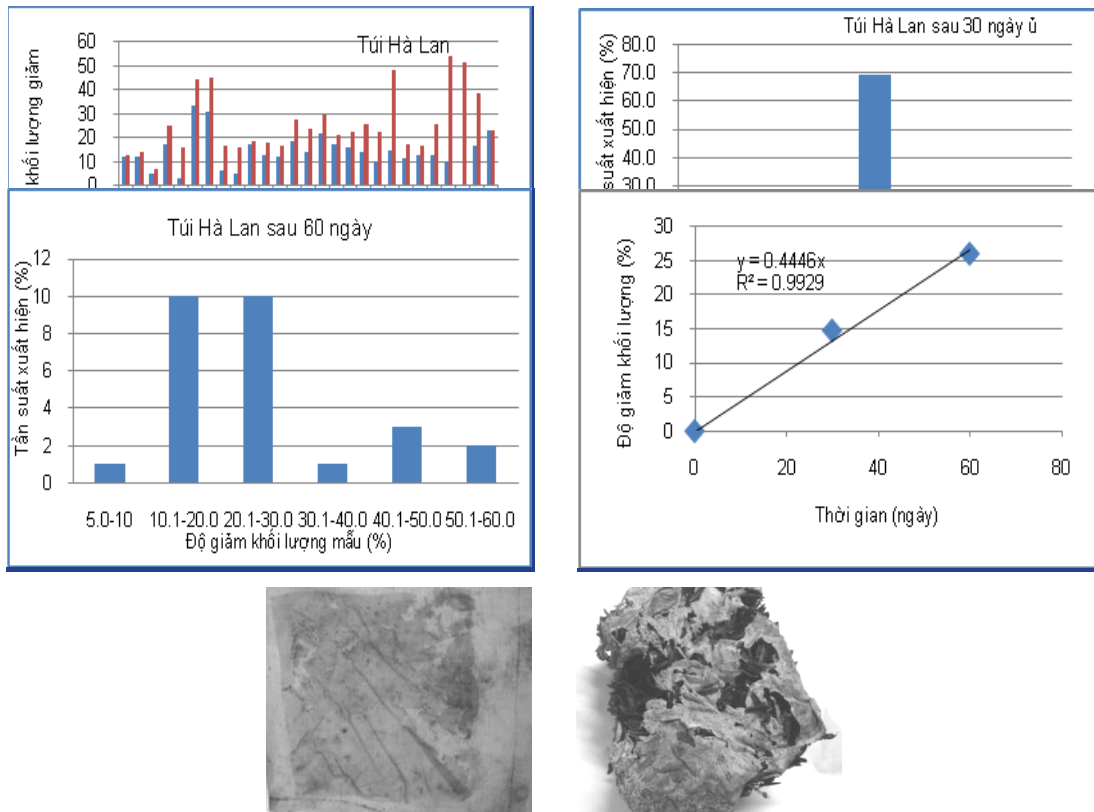
khối lượng giảm cao nhất lên đến 54,4%. Các mẫu nằm ở vị trí tiếp xúc một mặt với hỗn hợp ủ compost có xu hướng phân hủy tốt hơn, với mức giảm khối lượng mẫu dao động trong khoảng 16,5-54,4% so với các mẫu nằm ở vị trí tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ.

Nếu gọi hằng số tốc độ phân hủy là k . Giả sử tốc độ quá trình phân hủy của các mẫu túi nilon có khả năng PHSH là hằng số. Tốc độ phân hủy của mẫu túi thí nghiệm có thể được biểu diễn như sau: $d\Delta m/dt = k$, trong đó Δm là độ giảm khối lượng mẫu thí nghiệm tại thời điểm t so với khối lượng mẫu ban đầu (%), t là thời gian thí nghiệm (ngày) và k là hằng số tốc độ phân hủy (% khối lượng giảm/ngày). Lấy tích phân hai vế phương trình này ta có:

$$\int_0^{\Delta m} d\Delta m = \int_{t=0}^t k \cdot dt \text{ hay } \Delta m = k \cdot t.$$

Với kết quả thí nghiệm đã thực hiện, sau 30 ngày, độ giảm khối lượng trung bình đạt 14,73% và sau 60 ngày, độ giảm khối lượng đạt 25,98%, phương trình xác định độ giảm khối lượng mẫu túi thí nghiệm có dạng $\Delta m = 0,4446 \cdot t$ (Hình 4).

Trong trường hợp tốc độ quá trình PHSH của mẫu túi này không phải là hằng số mà tuân theo động học bậc 1, phương trình tốc độ phân hủy của mẫu túi sẽ được biểu diễn như sau: $d\Delta m/dt = k_1 \times \Delta m$, trong đó Δm là độ giảm khối lượng mẫu thí nghiệm tại thời điểm t so với khối lượng mẫu ban đầu (%), t là thời gian thí nghiệm (ngày) và k_1 là hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 của mẫu túi thí nghiệm (ngày⁻¹). Lấy tích phân hai vế phương



Hình 4 - Đánh giá khả năng phân hủy của túi Hà Lan trong môi trường ủ compost hiếu khí.

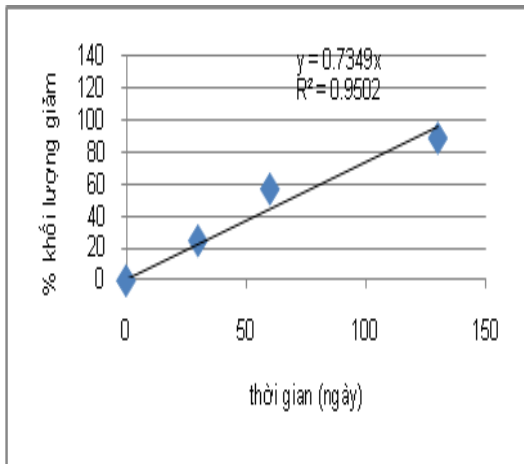
trình trên, ta có:
$$\int_{\Delta m(t_0)}^{\Delta m(t)} \frac{d\Delta m}{\Delta m} = \int_{t_0}^t k_1 \cdot dt$$

hay $\ln(\Delta m_t) - \ln(\Delta m_{t_0}) = k_1 \cdot t$ hay $\ln(\Delta m_t) = k_1 \cdot t + \ln(\Delta m_{t_0})$

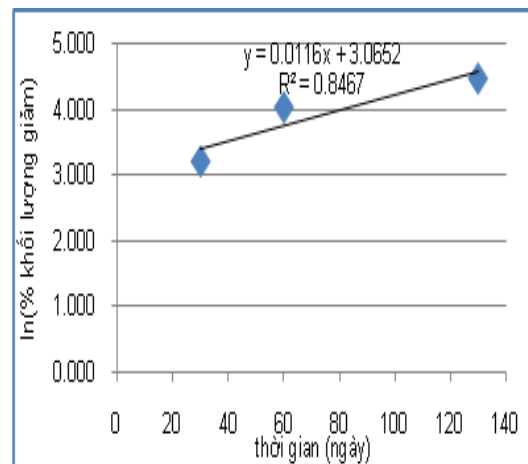
Với số liệu thí nghiệm sau hai tháng, phương trình xác định độ giảm khối lượng mẫu thí nghiệm theo thời gian với giả thiết tốc độ phân hủy tuân theo động học bậc 1, hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 $k_1 = 0,019$ (ngày⁻¹) và phương trình tốc độ phân hủy trong trường hợp này là $\ln(\% \text{ khối lượng giảm}) = 0,019 \cdot t + 2,12$. Phương trình này cho phép ước tính thời gian cần thiết để có thể phân hủy 90% khối lượng mẫu thử: $\ln(90) = 0,019 \cdot t + 2,12$ hay $t = 125$ ngày hay 4,2 tháng.

Trước đây, từ năm 2006, nhóm nghiên cứu cũng đã làm thí nghiệm tương tự trên mẫu túi có khả năng phân hủy sinh học sản xuất tại Đức. Kết quả thí nghiệm cho thấy trong môi trường ủ compost hiếu khí, các mẫu ở vị trí tiếp xúc một mặt với hỗn hợp ủ compost có thể phân hủy từ 55-100% sau 130 ngày ủ (Hình 5). Trong đó 91% các mẫu thí nghiệm có thể phân hủy được 83-100% sau 130 ngày ủ.

Nếu tính độ giảm khối lượng mẫu thí nghiệm theo giá trị trung bình và giả sử tốc độ phân hủy là hằng số, hệ số tốc độ phân hủy mẫu túi của Đức trong trường hợp này có giá trị là $k = 0,7349$ (% khối lượng mẫu giảm/ngày) (Hình 5). Giá trị này cao hơn so với giá trị k của mẫu túi Hà



Giả sử tốc độ phân hủy là hằng số



Giả sử quá trình phân hủy theo động học bậc 1

Hình 5 - Đồ thị xác định hằng số tốc độ phân hủy k và k_1 của túi Đức.

La ($k = 0,4446$ (% khối lượng mẫu giảm/ngày)). Với phương trình xác định tốc độ phân hủy (tính theo % khối lượng mẫu giảm theo thời gian) $\Delta m = 0,7349.t$ đã xác định, các mẫu túi của Đức sẽ phân hủy được 90% sau 122 ngày hay 4,08 tháng.

Nếu tốc độ phân hủy tuân theo động học bậc 1, phương trình xác định tốc độ phân hủy của túi do Đức sản xuất trong trường hợp này có dạng như sau $\ln(\% \text{ khối lượng giảm}) = 0,0116.t + 3,0652$. Hệ số k_1 trong trường hợp này là $k_1 = 0,0116$ ngày⁻¹ (so với túi của Hà Lan là $k_1 = 0,019$ ngày⁻¹). Phương trình này cho phép xác định được thời gian cần thiết để mẫu túi có thể phân hủy được 90% là 123 ngày hay 4,10 tháng. Kết quả này phù hợp với quan sát trong quá trình vận hành mô hình. Các mẫu túi của Đức dễ phân hủy và phân hủy nhanh hơn so với túi Hà Lan.

Thí nghiệm cũng được thực hiện trong điều kiện kỵ khí, với mẫu túi của Đức. Kết quả thí nghiệm cho thấy trong điều kiện kỵ

khí tốc độ phân hủy chậm hơn trong điều kiện hiếu khí. Nếu trong điều kiện hiếu khí, sau 130 ngày hầu hết các mẫu đã bị phân hủy trên 83%, trong điều kiện kỵ khí, các mẫu chỉ phân hủy từ 40-75%. Do đó, để rút ngắn thời gian phân tích đánh giá mức độ PSH của mẫu, thí nghiệm nên được thực hiện trong điều kiện hiếu khí.

Túi oxo-biodegradable – Túi do Sài Gòn Coop cung cấp. Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng PSH đối với mẫu túi do Sài Gòn Coop cung cấp trong điều kiện ủ compost hiếu khí sau 2 tháng: Các mẫu từ C1 đến C9 tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ compost và ở tầng dưới cùng. Các mẫu từ C10 đến C18 cũng tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ compost và ở tầng thứ hai tính từ dưới lên. Các mẫu còn lại, từ C19 đến C27 ở tầng trên cùng, tiếp xúc một mặt với hỗn hợp ủ compost. Kết quả thí nghiệm cho thấy đối với túi do Sài Gòn Coop cung cấp, sau 30 ngày ủ, khối lượng mẫu chỉ giảm từ 0,04-4,12%. Trong

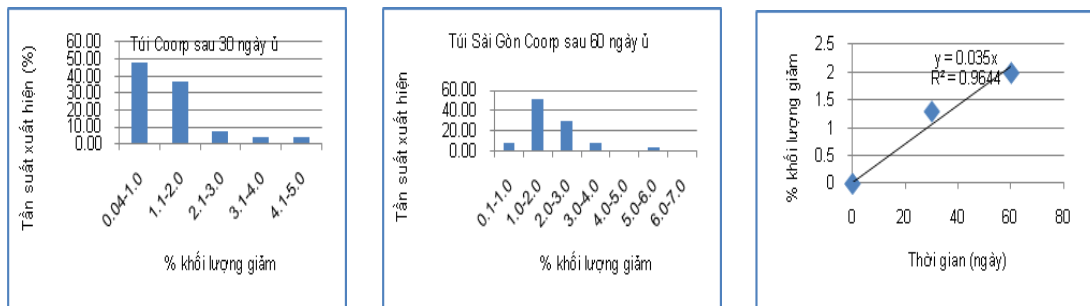
đó, đa số mẫu thí nghiệm có khối lượng mẫu giảm từ 0,04-1,0% (có tần suất xuất hiện cao nhất 48,15%), chỉ có 1 mẫu có khối lượng giảm được 4,2%. Tính trung bình, khối lượng các mẫu thí nghiệm giảm 1,29% sau 30 ngày ủ.

Sau khi ủ 60 ngày, khối lượng mẫu thử giảm từ 0,94-5,42%. Trong đó, giá trị độ giảm khối lượng từ 1,0-2,0% có tần suất xuất hiện cao nhất trong tổng số mẫu thí nghiệm (51,85%). Tính trung bình, khối lượng các mẫu thí nghiệm giảm 1,98% sau 60 ngày ủ và mẫu có khối lượng giảm cao nhất chỉ đạt 5,42% (Hình 6). Các mẫu nằm ở vị trí tiếp xúc hai mặt với hỗn hợp ủ compost có xu hướng phân hủy tốt hơn, với mức giảm khối lượng mẫu dao động trong khoảng 0,99-5,42% so với các mẫu nằm ở vị trí tiếp xúc một mặt với hỗn hợp ủ.

Như vậy so với các loại túi sản xuất từ bio-polyme và có nền tinh bột, tốc độ phân hủy trực tiếp (không qua giai đoạn oxy hóa để phân rã) của các loại túi thuộc nhóm oxo-biodegradable bags. Với tốc độ phân hủy đã khảo sát, nếu giả sử tốc độ phân hủy là hằng số, phương trình xác định tốc độ phân hủy sẽ có dạng

$\Delta m = 0,0035.t$ (Hình 6). Hằng số tốc độ phân hủy chỉ đạt $k = 0,0035$ (% khối lượng giảm/ngày), thấp hơn rất nhiều so với túi Hà Lan và Đức. Như vậy để phân hủy được 90% cần ủ trong thời gian 2571 ngày hay 7,05 năm.

Túi nilon thường. Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng PHSH đối với mẫu túi nilon thường trong điều kiện ủ compost hiếu khí sau 2 tháng cho thấy các mẫu từ N1 đến N9 tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ compost và ở tầng dưới cùng. Các mẫu từ N10 đến N18 cũng tiếp xúc 2 mặt với hỗn hợp ủ compost và ở tầng thứ hai tính từ dưới lên. Các mẫu còn lại, từ N19 đến N27 ở tầng trên cùng, tiếp xúc một mặt với hỗn hợp ủ compost. Kết quả thí nghiệm cho thấy đối với túi nilon thường hầu như giảm khối lượng không đáng kể sau 60 ngày ủ. Khối lượng mẫu chỉ giảm từ 0,00-2,08%. Trong đó, đa số mẫu thí nghiệm có khối lượng mẫu giảm từ 0,00-0,5% (có tần suất xuất hiện cao nhất 66,67%) (Hình 7). Tính trung bình, khối lượng các mẫu thí nghiệm giảm 0,62% sau 30 ngày ủ và 0,65% sau 60 ngày ủ. Nếu giả sử tốc độ phân hủy là hằng số, trong trường hợp này hằng số tốc độ phân hủy xác định

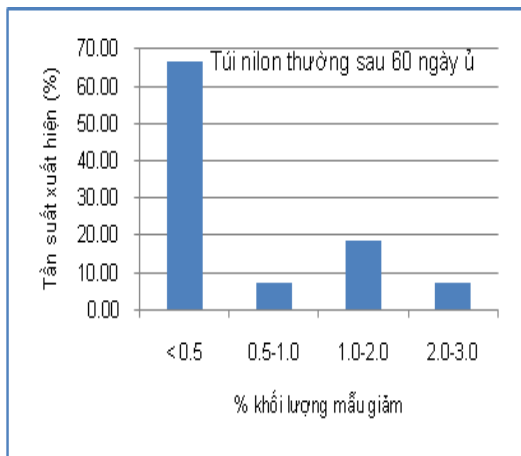


Hình 6 - Đánh giá khả năng phân hủy của túi Coop Mart trong môi trường ủ compost hiếu khí

được là $k = 0,001$ (% khối lượng mẫu giảm/ngày). Do đó để phân hủy được 90% khối lượng mẫu cần 246,6 năm.

Đánh giá khả năng thủy phân của bao bì

Thí nghiệm được thực hiện trên 11 loại túi khác nhau gồm túi Hà Lan, túi do Sài Gòn Coop cung cấp, túi nylon thông thường của Việt Nam, túi nylon tái chế của Việt Nam, túi của Hàn Quốc và túi của Úc. Môi trường thủy phân được thay đổi theo pH (= 4, 8, 10), nhiệt độ (nhiệt độ phòng,



Hình 7 - Tần suất phân bố % khối lượng mẫu túi nylon thường giảm sau 60 ngày ủ.

40°C, 80°C và 100°C) theo thời gian. Mẫu túi thí nghiệm cũng có kích thước khác nhau 5cm x 5cm, 10cm x 10cm và 15cm x 15cm. Kết quả thí nghiệm đánh giá mức độ thủy phân của các mẫu túi ở các điều kiện pH khác nhau cho thấy:

- Ở pH = 4, tất cả các mẫu túi có kích thước khác nhau đều thủy phân được nhiều nhất khi thời gian thủy phân là 168 giờ. Trong đó, mẫu túi Hà Lan có mức độ thủy phân cao nhất đạt 7-12% (giảm 7-12% khối lượng mẫu thử). Trong khi đó,

túi do Sài Gòn Coop cung cấp bị thủy phân 2-6% và các túi còn lại chỉ thủy phân được khoảng 1%.

- Ở pH = 8, tất cả các mẫu túi có kích thước khác nhau cũng đều bị thủy phân nhiều nhất khi thời gian thủy phân là 168 giờ. Mẫu túi Hà Lan bị thủy phân 9-12% so. Túi của Sài Gòn Coop bị thủy phân 2-3% và các túi còn lại chỉ thủy phân được khoảng 1%.

- Ở pH = 10, tất cả các mẫu túi có kích thước khác nhau cũng đều bị thủy phân nhiều nhất khi thời gian thủy phân là 168 giờ. Mẫu túi Hà Lan bị thủy phân 8-12% so. Túi của Sài Gòn Coop bị thủy phân < 2% và các túi còn lại chỉ thủy phân được < 1%.

- pH = 8 và thời gian 168 giờ có ảnh hưởng nhiều nhất đến mức độ bị thủy phân của các mẫu túi. Trong đó, túi Hà Lan luôn có độ giảm khối lượng lớn nhất (9-12%), trong khi túi của Sài Gòn Coop chỉ bị thủy phân 2-3% và các loại túi còn lại chỉ khoảng 1%.

Ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường thủy phân (từ nhiệt độ phòng, đến 40°C, 60°C, 80°C và 100°C) đến mức độ bị thủy phân của các mẫu túi thí nghiệm cũng được nghiên cứu. Kết quả thí nghiệm cho thấy:

- Với thời gian thủy phân 30 phút, nhiệt độ môi trường 80°C có ảnh hưởng đáng kể đến mức độ bị thủy phân của các mẫu túi thử nghiệm. Trong đó, túi Hà Lan bị giảm khối lượng 8-9% và các túi còn lại, kể cả túi do Sài Gòn Coop cung cấp bị giảm khối lượng 1-2%.

- Với thời gian thủy phân 60 phút, các mẫu túi thử nghiệm cũng bị thủy phân nhiều nhất ở 80°C. Trong đó, túi Hà Lan bị giảm khối lượng 6-7% và các túi còn lại, kể cả túi do Sài Gòn Coop cung cấp bị giảm khối lượng ít hơn 1-2%.

- Thời gian thủy phân 90 phút cũng cho kết quả tương tự. Các mẫu túi bị thủy phân nhiều nhất ở 80°C. Trong đó, túi Hà Lan bị giảm khối lượng khoảng > 6-7% và các túi còn lại, kể cả túi do Sài Gòn Coop cung cấp bị giảm khối lượng 1-2%.

Đánh giá khả năng chịu nhiệt của bao bì

Thí nghiệm được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau từ 100°C đến 950°C và thời gian gia nhiệt khác nhau (15 phút và 30 phút), trên các loại túi khác nhau (túi Hà Lan, túi do Sài Gòn Coop cung cấp, túi nilon thông thường của Việt Nam, túi nilon tái chế của Việt Nam, túi nilon của Hàn Quốc và túi nilon của Úc).

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của thời gian gia nhiệt đến mức độ bị đốt cháy (tính theo % khối lượng giảm) được thực hiện với mẫu túi Hà Lan và mẫu túi do Sài Gòn Coop cung cấp cho thấy không có

sự khác biệt về độ giảm khối lượng mẫu giữa thời gian gia nhiệt 15 phút và 30 phút ở tất cả các điều kiện nhiệt độ đã thí nghiệm (Hình 8). Hay nói cách khác, có thể kết luận rằng thời gian gia nhiệt thích hợp đối với thí nghiệm này chỉ cần 15 phút.

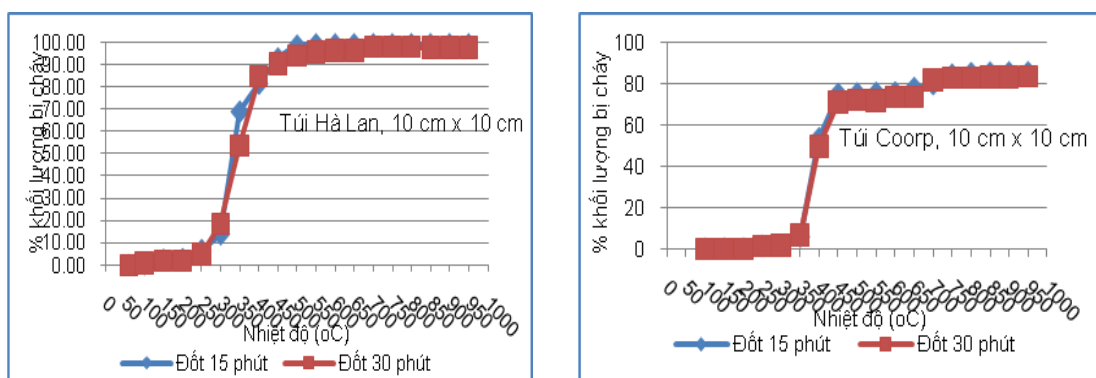
Thí nghiệm lần 1 trên 4 loại túi (túi Hà Lan, túi do Sài Gòn Coop cung cấp, túi nilon thông thường của Việt Nam và túi nilon tái chế của Việt Nam) cho thấy:

- Ở nhiệt độ 100-250°C và 450-950°C không có sự khác biệt đáng kể về mức độ bị đốt cháy (% bị cháy tính theo % khối lượng bị mất đi sau khi gia nhiệt) của 4 mẫu túi thí nghiệm có kích thước 5cm x 5cm, 10cm x 10cm và 15cm x 15cm.

- Khi gia nhiệt đến 300-400°C có sự khác biệt đáng kể giữa các loại túi thí nghiệm;

- Khi đốt đến 950°C, phần tro còn lại của túi do Sài Gòn Coop cung cấp và túi nilon tái chế của Việt Nam nhiều hơn so với túi Hà Lan và túi nilon thông thường của Việt Nam.

Kết quả thí nghiệm lần 1 cho thấy có thể sử dụng chỉ tiêu khả năng chịu nhiệt



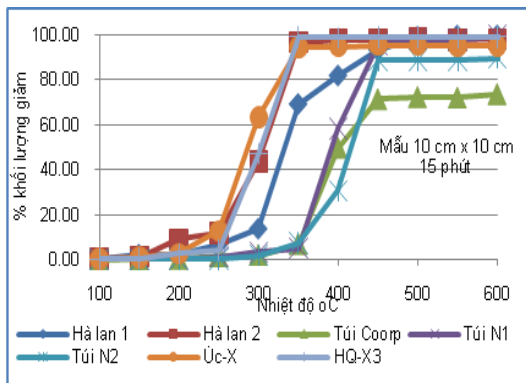
Hình 8 - Ảnh hưởng của thời gian gia nhiệt đến mức độ bị đốt cháy của túi.

của túi để phân biệt giữa túi thông thường và túi có khả năng phân hủy sinh học. Do đó, thí nghiệm được thực hiện lần thứ hai với 7 loại túi, gồm loại túi kể trên và thêm một loại túi Hà Lan mới, túi Hàn Quốc và túi Úc. Kết quả thí nghiệm với mẫu có kích thước 10cm x 10cm cho thấy:

- Ở khoảng nhiệt độ 300-350°C có sự khác biệt đáng kể về mức độ bị cháy giữa các loại túi thí nghiệm;

- Ở nhiệt độ 350°C, các túi sản xuất từ biopolyme và cả túi oxo-biodegradable bag bị cháy đến 90% (khối lượng giảm 90% so với khối lượng ban đầu) trong khi các loại túi khác chỉ bị cháy khoảng 10%.

Như vậy có thể sử dụng phương pháp đánh giá khả năng chịu nhiệt như một



Hình 9 - Ảnh hưởng nhiệt độ đến mức độ bị đốt cháy của túi.

phương pháp đánh giá nhanh để phân biệt túi có khả năng PHSH được sản xuất từ vật liệu có khả năng PHSH (biopolyme và trên nền tinh bột) và loại túi bị oxy hóa để phân rã trước khi PHSH (oxo-biodegradable bags) so với các loại túi nilon thông thường khác.

Kết luận

Quy trình đánh giá mức độ phân hủy sinh học của bao bì

Đánh giá khả năng PHSH theo độ giảm khối lượng mẫu thử

Kết quả thí nghiệm đã trình bày trên cho phép kết luận như sau:

- Quy trình đánh giá khả năng PHSH theo phương pháp đo độ giảm khối lượng mẫu thử theo thời gian phù hợp với loại túi sản xuất từ biopolyme và trên nền tinh bột (loại biodegradable bags) vì có thể thực hiện với mẫu thử có kích thước lớn, có thể đo kích thước, cân khối lượng và dễ quan sát trong quá trình vận hành mô hình.

- Mô hình thí nghiệm đánh giá khả năng PHSH được kiến nghị có đặc tính như sau:

- + Mô hình có dung tích, kích thước và hình dạng như đã trình bày trong Chương 2 (80L (theo số liệu thí nghiệm do nhóm nghiên cứu thực hiện năm 2006) và 100L (theo mô hình thí nghiệm đã thực hiện) phù hợp để thực hiện quá trình ủ compost. Mô hình có thể làm nhiều tầng để tiết kiệm diện tích.

- + Điều kiện ủ hiếu khí;

- + Vật liệu ủ là hỗn hợp rác thực phẩm – mùn cưa hoặc trấu – bùn bể tự hoại được phối trộn sao cho tỷ lệ C/N dao động trong khoảng 20 : 1 – 30 : 1, không thử nghiệm trong môi trường đất sạch

- + Mẫu thử có kích thước 10cm x 10cm,

đặt nằm ngang, trong túi vải, tiếp xúc hai mặt hoặc một mặt với vật liệu ủ.

- Quy trình đánh giá khả năng PSHH của mẫu thử được trình bày trong Hình 10.

- Có thể xác định hằng số tốc độ phân hủy theo động học bậc 0 và động học bậc 1 để rút ngắn thời gian thí nghiệm (chỉ cần 3 tháng thay vì 6 – 12 tháng).

- Kết quả thí nghiệm cho thấy các mẫu túi của Đức và Hà Lan, là túi sản xuất từ biopolyme và trên nền tinh bột có khả năng phân hủy 90% trong thời gian từ 4 tháng (túi của Đức) đến 7 tháng (túi Hà Lan). Trong khi các túi còn lại cần khoảng 7 năm (túi oxo-biodegradable bags) và 246,6 năm (đối với túi nilon thông thường). Đây mới là kết quả thử nghiệm bước đầu, cần lặp lại nhiều lần để kiểm chứng phương pháp dự đoán. Tuy nhiên, kết quả này cho thấy có khả năng đánh giá nhanh hơn mức độ PSHH của các loại bao bì.

Đánh giá khả năng PSHH theo lượng khí CO₂ sinh ra

Đối với các loại túi thuộc nhóm oxo-biodegradable bags, nếu thực hiện thí nghiệm đánh giá khả năng PSHH trực tiếp (không qua giai đoạn phân rã), có thể không đánh giá được chính xác khả năng PSHH (thí nghiệm cho thấy cần 7 năm). Tuy nhiên các loại túi này sau khi phân rã, bột tạo thành có kích thước nhỏ nên không thể sử dụng phương pháp và mô hình thí nghiệm nêu trên để đánh giá khả năng PSHH của mẫu đã phân rã. Trong trường hợp này cần thiết lập hệ thống thiết bị thí

nghiệm sao cho có thể đo CO₂ sinh ra từ quá trình PSHH. Do giới hạn về thời gian và kinh phí, nhóm nghiên cứu chưa thể thực hiện thí nghiệm này, tuy nhiên, phương pháp ASTM 6954 hiện tại được xem là phù hợp để đánh giá đối với loại túi này.

Quy trình phân tích định tính loại bao bì có khả năng PSHH

Kết quả thí nghiệm cho thấy có thể sử dụng phương pháp đánh giá khả năng thủy phân và khả năng chịu nhiệt của bao bì như phương pháp đánh giá nhanh để xác định một cách định tính loại bao bì có khả năng PSHH hay bao bì có thể bị oxy hóa phân rã sau đó PSHH so với các loại bao bì nilon thông thường khác.

Đánh giá khả năng thủy phân của bao bì

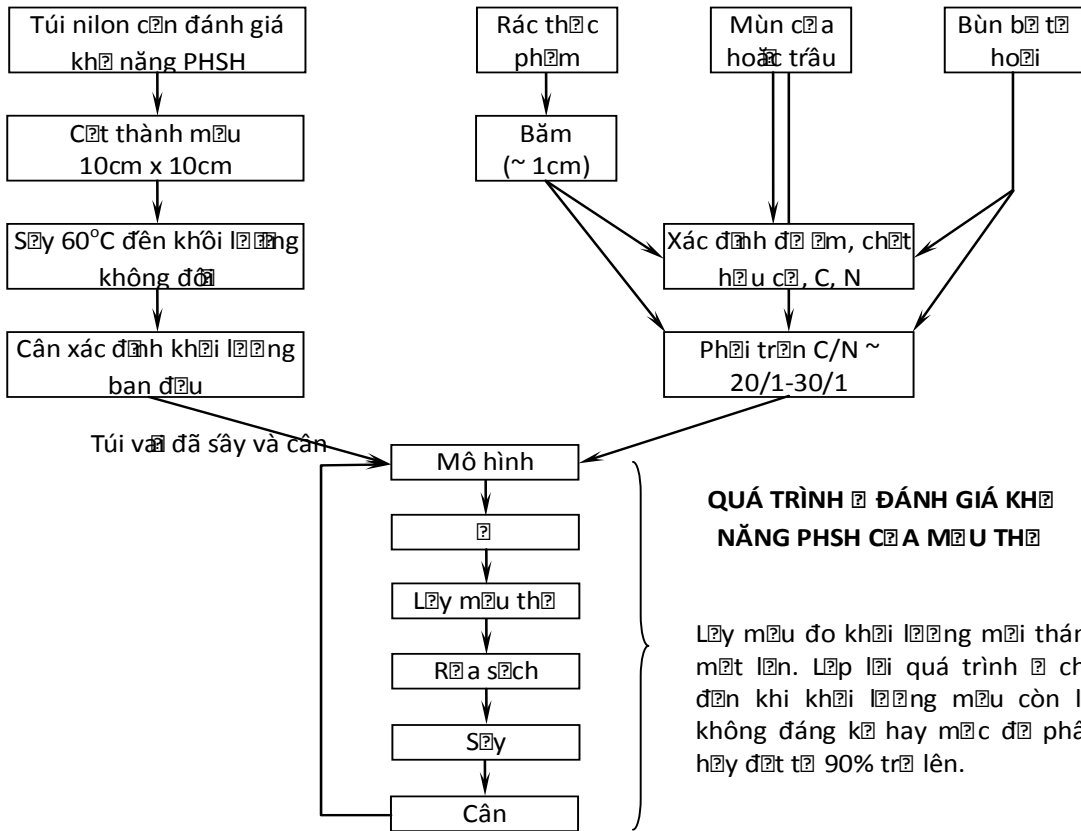
Phương pháp này cho phép phân biệt giữa bao bì sản xuất từ biopolyme và trên nền tinh bột so với các loại bao bì khác (kể cả bao bì thuộc nhóm oxo-biodegradable bags và túi nilon thông thường). Quy trình và điều kiện phân tích được trình bày tóm tắt trong Hình 11.

Đánh giá khả năng chịu nhiệt của bao bì

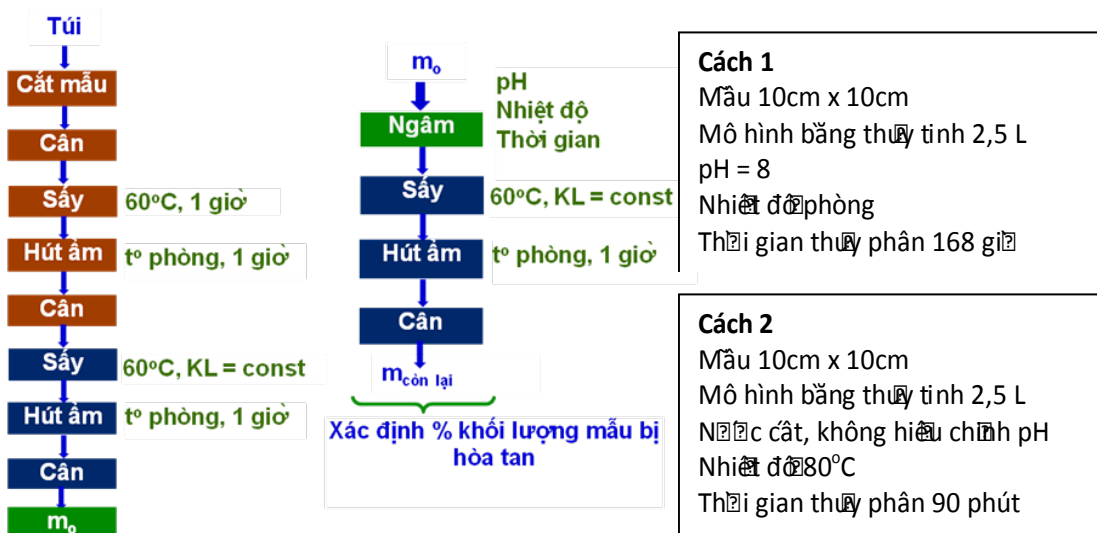
Phương pháp đánh giá khả năng chịu nhiệt của bao bì cho phép phân biệt bao bì có khả năng PSHH (cả hai nhóm biodegradable bags và oxo-biodegradable bags) so với túi nilon thông thường. Điều kiện thí nghiệm thích hợp như sau: mẫu 10cm x 10cm; đốt ở 300-350°C, mẫu bị đốt cháy 80-90% (khối lượng mẫu giảm 80-90%) và thời gian đốt cháy là 15 phút. Quy trình thí nghiệm được

CHUẨN BỊ MẪU THỬ

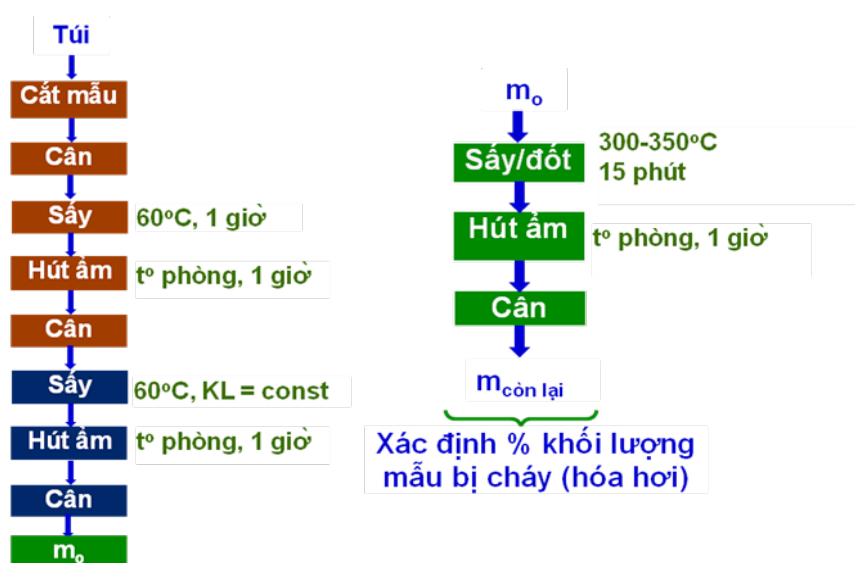
CHUẨN BỊ VẬT LIỆU



Hình 10 - Quy trình thí nghiệm đánh giá khả năng PSH theo phương pháp đo độ giảm khối lượng mẫu.



Hình 11 - Quy trình và điều kiện thí nghiệm đánh giá nhanh bằng phương pháp thủy phân để xuất để xác định định tính loại túi có khả năng PSH được sản xuất từ biopolyme và trên nền tinh bột.



Hình 12 - Quy trình và điều kiện thí nghiệm đánh giá nhanh bằng phương pháp đốt để xuất để xác định định tính loại túi có khả năng PSHH được sản xuất từ biopolyme và trên nền tinh bột cũng như loại túi có phụ gia so với các loại túi nylon khác.

đề xuất trong Hình 12.

Kiến nghị

- Cần đầu tư thêm kinh phí và thời gian để xây dựng mô hình và quy trình đánh giá khả năng PSHH của các loại bao bì được sản xuất bằng cách thêm phụ gia (nhóm oxo-biodegradable bags);

- Cần nghiên cứu xác định phương trình và hệ số tốc độ phân hủy của loại bao bì có khả năng PSHH để có thể rút ngắn thời gian phân tích mẫu;

- Cần đầu tư thêm kinh phí và thời gian để xác định các phương pháp đánh giá nhanh xác định định tính loại bao bì có khả năng PSHH;

- Tiêu chuẩn chất lượng bao bì thân thiện môi trường được kiến nghị như sau:

+ Bao bì thân thiện môi trường là bao bì

được sản xuất từ nguyên liệu có nguồn gốc sinh học (nguyên liệu tái tạo) thay thế cho nhựa có nguồn gốc từ dầu mỏ, có khả năng PSHH và quy trình sản xuất bao bì không gây ảnh hưởng có hại đến môi trường.

+ Bao bì có chứa thành phần chất phụ gia giúp thúc đẩy quá trình PSHH, có khả năng PSHH và quy trình sản xuất bao bì không gây ảnh hưởng có hại đến môi trường cũng được xem là bao bì thân thiện môi trường.

+ Bao bì thân thiện môi trường có khả năng PSHH là loại bao bì có khả năng phân hủy đến 90% trong thời gian 6 tháng ở điều kiện ủ compost hiếu khí có kiểm soát hoặc không quá 5 năm trong môi trường bãi chôn lấp.

+ Bao bì thân thiện môi trường không chứa các thành phần độc hại, đặc biệt các loại bao bì chứa sản phẩm phải bảo đảm an toàn cho người tiêu dùng theo quy định của Quyết định 3339/2001/QĐ-BYT.

**Trần Thị Mỹ Diệu, Huỳnh Ngọc Phương Mai,
Lê Thị Kim Oanh, Nguyễn Trung Việt,
Hà Vĩnh Phước, Đặng Huyền Châu**

Tài liệu tham khảo

1. Andrady, A.C. (1994), Assessment of Environmental Biodegradation of Synthetic Polymers, *Macromol. Sci.-Rev. Macromol.Chem. Phys.* 34 (I), 25-75.
2. Arvanitoyannis, I., Kolokuris, I., Nakayama, A., and Aiba, S. I. (1997), Preparation and Study of Novel Biodegradable Blends Based on Gelatinized Starch and 1,4-Trans-Polyisoprene (Gutt percha) for Food Packaging or Biomedical Applications, *Carbohydrate Polymers* 34 (1997) 291-302.
3. Griffthn, G.J.L. (1994), Chemistry and Biochemistry of Polymer Degradation, *In Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, 135-149. Blackie Academic & Professional, London.
4. Hiệp hội Nhựa Việt Nam (2002), *Bao bì chất dẻo*, số 04/2002.
5. Hiệp hội Nhựa Việt Nam (Tài liệu được tài trợ bởi MPDF – Chương trình phát triển kinh tế tư nhân), *Phương pháp chính gia công sản phẩm nhựa*.
6. Klaus, M. (2004), Degradation of Biologically Degradable Packaging Items in Home or Backyard Composting System, *Bauhaus-Universitate Weimar*.
7. Lim, S. W., Jung, I. K., Lee, K. H., Jin, B. S. (1999), Structure and Properties of Biodegradable Gluten/Aliphatic Polyester Blends, *Eur. Polym. J.* 35: 1875-1881.
8. NOLAN-ITU Pty Ltd. (2002), *Environment Australia, Biodegradable Plastic – Developments and Environmental Impacts*.
9. Otey, F. H., Westhoff, R. P. và Doane, W. M. (1980), Biodegradable Starch-Based Blown Films, *Industrial and Engineering Chemistry Products Research and Development* 19, 592-595.
10. Peanasky, J.S., Long, J.M. and Wool, R.P. (1991) Percolation Effects in Degradable Polyethylene-Starch Blends, *J. Polym.Sci.: Part B Polym. Phys.* 29, 565-579.
11. Ratto, J.A., Stenhouse, P.J., Auerbach, M., Mitchell, J., Farrel, R. (1999), Processing Performance and Biodegradability of a Thermoplastic Aliphatic Polyester/Starch System, *Polymer* 1999: (40) : 6777-6788.