

论坛与资讯

水生环境下脂肪族聚酯生物降解性能研究进展

孙炳新^{1,2}, 揣成智², 韩春阳¹, 郭迎¹, 冯叙桥¹

(1. 沈阳农业大学, 沈阳 110866; 2. 天津科技大学, 天津 300457)

摘要: 以脂肪族聚酯在不同水生环境下的生物降解性能研究为出发点, 概述了国内外在此领域的研究进展情况, 通过分析发现, 对于 PBS, PCL, PLA 和 PPC 等化学合成类脂肪族聚酯的降解性能的研究相当缺乏, 对于这些生物降解材料降解性能的研究, 尤其是在水生环境下的降解性能, 还需要大量的试验来获取更多详实的基础数据。

关键词: 脂肪族聚酯; 降解性能; 水生环境

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)11-0129-06

Research Progress in Biodegradation of Aliphatic Polyesters under Aquatic Environment

SUN Bing-xin^{1,2}, CHUAI Cheng-zhi², HAN Chun-yang¹, GUO Ying¹, FENG Xu-qiao¹

(1. Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Tianjin University of science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Research progress in biodegradation of aliphatic polyesters in different aquatic environments was reviewed. Analysis of related information indicated that more researches need to be carried out so that the degradation of chemical synthetic aliphatic polyesters, such as PBS, PCL, PLA and PPC, can be understood. Therefore, researches in the future must stress on the degradation of these materials especially in aquatic environment in an effort to acquire reliable data.

Key words: aliphatic polyester; biodegradability; aquatic environment

目前,全球塑料制品的消耗约为 2 亿 t,且每年以超过 5%的速度递增^[1]。传统塑料制品长期大量的应用,不仅消耗了巨大的石化资源,同时给环境和生态带来了前所未有的危机。生物降解材料多源自于天然的可再生资源,废弃后易于被自然界中的微生物利用并实现生物降解,引起了人们的广泛关注。在生物降解材料中,脂肪族聚酯如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚乳酸(PLA)等以其固有的生物降解特性成为研究的热点^[2-3]。对于可生物降解材料,生物降解能力的分析评价是表征其性能的一个重要指标。直到目前,研究的重点多集中在材料的合成、加工与改性等工艺方面,而对于降解材料在不同环境中的降解性能及测试方法等并未引起太多的关注。目前生物降解材料的

生物降解性能并不明确,影响着生物降解材料的进一步应用和推广。此外,很多未经证实的关于材料降解性能的结论也在一定程度上影响了人们对生物降解材料的认知^[4],因此,对生物降解性能和降解机理方面进行广泛而深入的研究势在必行。

1 生物降解环境

生物降解不仅仅依赖于聚合物的化学特性,同样还依赖于降解过程涉及到的生物系统。当评估一种材料生物降解性的时候,环境的影响不容忽视。微生物引发的生物降解受微生物是否存在、氧气是否容易获取、可利用水含量、温度、化学环境(pH 值,电解质等)等因素的影响。

收稿日期: 2012-03-08

基金项目: 沈阳农业大学教师科研基金项目(20111010)

作者简介: 孙炳新(1981—),男,山东人,沈阳农业大学讲师,主要研究方向是生物降解材料。

简单的说,发生生物降解的环境基本可以根据对氧的需要与否分为厌氧环境与好氧环境 2 类。这 2 类又可再细分为水生环境和高固环境。市政固体垃圾处理如堆肥或厌氧降解等高固环境反映了聚合物材料的真实降解环境,因此高固环境对于衡量材料的降解特性最为相关。生物材料的一些其它应用场合如海洋渔业等,以及由于各种原因进入到江河湖海中的大量聚合物也使得水生环境的生物降解测试变的非常必要。

2 生物降解特性的实验评估方法

关于聚合物降解特性的实验评估方法很多都在文献中有所报道。由于对生物降解能力和不同定义和解释,研究方法也不尽相同。Andrady^[5]详细回顾了降解过程研究中用到的四大类通用的方法:监测微生物生长;监测基质的损耗;监测反应产物;监测基质性能的变化。

2.1 酶解测试

在酶分析中,将聚合物置于 1 个含有 1 种或几种酶的溶液。这类分析对于检验解聚机理,不同条件下聚合物降解产生的低聚物和单体的检测等非常有用。这种方法迅捷,并可以定量分析,缺点在于 1 种聚合物往往只匹配 1 种酶,因此对于不同种类聚合物酶的筛选一定要谨慎。针对改性聚合物或不同材料,尽管很多理想的酶存在于环境中,但最初选择的酶可能会表现出活性的显著降低。

2.2 平板测试

平板测试最初用来评估塑料对微生物降解的抵抗能力,并且已经有几种方法被 ASTM 和 ISO 等标准化机构采用并标准化。这些方法主要用来观察聚合物材料是否维持微生物生长。测试时将待测材料放入到仅含有矿物盐琼脂培养皿(无其它额外碳源)表面,然后在待测材料和琼脂表面喷涂细菌或真菌的标准混合溶液,经过一段时间的恒温培养之后通过检测材料表面的微生物繁殖数量对材料的降解性进行评价。由于微生物生长也可能是由于聚合物材料中存在的污染物、增塑剂或低聚物等,因此,实验结果可能不能真实反映是否是聚合物引发的降解。

2.3 呼吸测试

好氧生物降解需要氧气来将化合物氧化为气体成分,因此微生物生长过程中被微生物利用的氧气量

又被称为生化需氧量(BOD),因此通过检测 BOD 也是一种生物降解性能的评估方法。基于 BOD 的测量有几种方法,多表示为占化合物理论需氧量(TOD)的百分比。TOD 指将作用底物完全氧化成矿质成分所必需的氧气的量,可通过元素构成和氧化反应的化学计量等算出,或者基于化学需氧量(COD)的实验测定来得出。

2.4 气体释放测试

从作用底物(聚合物)中释放出的 CO_2 或 CH_4 反映了生物降解过程的程度,因此气体释放测试是确定聚合物材料生物降解性的重要工具。好氧降解如 Sturm 测试、实验室控制堆肥试验,厌氧降解如厌氧淤泥试验、厌氧消化试验等测试方法都已经被标准化。虽然这些测试方法的原理相同,但培养基、接种量、作用底物的引入方式和气体释放量的计量等都有所不同。

生物降解特性的实验评估方法各不相同,并没有一个单一的最佳的方法。首先,降解性能不仅决定于化学组成和相应的物理特性,生物降解环境也显著的影响材料的降解速率和程度。此外,要采用哪种测试方法和手段还依赖于聚合物材料的最终用途以及该性能是否能够提供有效的降解信息。

3 生物降解材料在水生环境中的降解

聚合物在水生环境中的降解通常发生在淡水(河流、湖泊)、海洋环境、好氧或厌氧淤泥等环境中。此外,很多实验室中的研究多在复杂的液体培养基中进行,这种环境也同样被认为是液体环境^[4]。目前,文献中报道的关于生物降解材料在液体环境中的降解主要集中在天然生物合成的聚羟基烷酸酯(PHA)。如 PHB 或聚羟基丁酸/羟基戊酸共聚酯(PHBV),而对于化学合成类生物降解材料如 PBS, PCL, PLA 和聚碳酸酯(PPC)等在液体环境中的降解行为研究还相当缺乏。

3.1 淡水和海水中的生物降解测试

聚合物在淡水和海水中的生物降解测试是考察材料在真实的外界环境下所不可或缺的,因为这种天然的降解环境所获取的实验数据往往更为准确和客观。

Doi^[6]等人将不同共聚构成的 PHBV 置于 14 ~ 25 °C (依季节而定)的海水中(位于 1.5 m 深度)进行

降解实验,研究发现共聚物中 HV 的含量对降解速率没有显著的影响,侵蚀速率在 22 ℃ 下约为 2.5 微米/周。在对 P(3HB-co-4HB)共聚物降解性的研究中发现,温度对共聚物的降解性有着显著影响。当温度由 14 ℃ 提高到 24 ℃ 是,降解速率提高了约 1 倍(侵蚀速率为 3.8 微米/周,24 ℃)。

Imam^[7]等人测试了 HV 物质的量分数为 12% 的 PHBV 以及 PHBV/淀粉共混材料在热带沿海水域(位于 0.5 m 深度)的生物降解性能,结果表明 2 种材料都有显著的重量损失。其中纯 PHBV 降解速率很慢,400 d 时失重为 10%~40%,而与淀粉共混后可在 150 d 内完全分解。Brandl 和 Püchner^[8]研究了 PHBV(Biopol)在温度为 6~8 ℃ 的淡水中(20~85 m 深)的降解性能。尽管深水中温度和氧气浓度较低,但 PHBV(HV 物质的量分数为 8%)在 254 d 内完全降解。对 PHBV 容器的侵蚀数据表明,虽然在 85 m 深的水中依然能观察到明显的生物降解,但降解速率会随着水深的加大而显著降低。除了天然 PHA 聚酯以外,PCL 和改性 PE 等合成类聚合物的降解试验文献中也有报道。

Rutkowska^[9]等人报道了 PCL 在 9~21 ℃ 海水(波罗的海)中 8 周内可完全降解,并且发现温度是降解的主要影响因素。对于 PCL,化学水解和酶表面侵蚀对聚合物降解贡献基本相同。研究小组还发现聚氨酯(PU)在海水中 12 个月内便有显著的重量损失,尽管 PU 在相同的实验条件下并不受生物性攻击。

3.2 模拟水生环境的生物降解测试

真实环境中的降解研究局限性很多,如在测试期间温度等参数会变化,降解过程的监测通常也局限于视觉变化或测量失重等。为克服这些弊端,对真实环境进行实验室模拟测试是研究降解过程的主要手段。

3.2.1 好氧液体环境

由于好氧微生物及其酶的数量和种类要远远多于厌氧微生物,因此针对好氧液体环境展开的研究也更为集中。陈晓蕾^[10]等人考察了 PCL 样条在 25 ℃ 海水中的生物降解性能,随着降解时间的增加,材料内部并没有出现明显空洞和裂纹,但样品淬断面变得平整,显示材料的脆性增加。综合分析表明 PCL 样品在海水中具有一定的降解性,但是降解速度较为缓慢。

Tsuiji 和 Suzuyoshi^[11]利用 25 ℃ 的海水作为实验模拟环境研究了 PHB、PCL 和 PLA(50 μm 薄膜)

的降解性能,研究得出 PHB 与 PCL 的降解速率分别为 0.6 微米/周,0.2 微米/周。实验结果与真实测试基本一致。与 PHB 和 PCL 不同,PLA 在试验期间未发现任何显著地失重。这要归因于材料不同的降解机理。PHB 和 PCL 主要受酶(PHB 解聚酶,酯酶)在表面的攻击,PLA 则主要由对温度强烈依赖的非酶催化的水解引起降解。例如,PLA 在堆肥条件下(70 ℃ 左右)能够快速地进行化学解聚,然后被微生物所代谢。这种反应速率在 25 ℃ 以下会大大减缓,因为 25 ℃ 时 PLA 仍然处于玻璃态,因此,可以预测 PLA 即使在各种聚酯降解微生物的存在下,在海水和淡水等环境中也只能很缓慢的降解。

Manna 和 Paul^[12]研究了 PHB(250 μm 片材)在不同温度下的液体和高固环境中的降解速率对比。实验结果令人惊讶,在相同的温度下,PHB 的降解速率在液体环境(淡水、活性淤泥)中和高固环境(堆肥土壤)中并没有显著差异并且大致相当。降解速率存在着一个明显对温度的依赖性,在 30 ℃ 下总体表现出较高的失重率(淡水除外,40 ℃ 最大)。与淡水相比,活性淤泥有着更高的生物活性,微生物攻击也更加明显。淡水中侵蚀速率与之前报道的现场试验基本一致。

Ohura^[13]等人研究了 PHBV(HV 物质的量分数为 14%)在淡水和海水中的降解,通过将一些矿物盐加入到自然水中来增加微生物活性。在这种加速测试的环境下,直径为 213 μm 纤维在淡水中的完全降解周期约为 2 周,海水中约为 4 周。直径 493 μm 纤维在淡水中完全降解的周期同样为海水中的一半。

Ohura^[14]等人还对 PHA 共聚物和许多合成聚酯在类似的测试环境(取自河流和淡水)做了降解性能试验,降解速率在加速测试系统下同样显著增加。其中 P(3HB-4HV)(HV 物质的量分数为 14%)薄膜侵蚀速率为 30~50 微米/周,大大高于在自然条件下的现场试验得到的数据,材料在一周内绝大部分降解。研究还发现,PHBV 共聚物降解速率会 HV 含量的增加而增加,但当物质的量分数超过 14% 时,降解速率开始下降,并在 80% 时基本上降低为 0。P(3HB-co-4HB)和 P(4HB)在 4 周内会完全降解。P(3HB-co-3HP)也已被证实能够迅速降解,而纯 P(3HP)未见有变化。

在不同的合成类脂肪族聚酯中,聚丁二酸乙二醇酯(PES)与 PHBV 有着大致相同的降解速率。聚己二酸乙二醇酯[Poly(ethylene adipate)]、聚己二酸丁

二醇酯[Poly(butylene adipate)]和聚癸二酸丁二醇酯[Poly(butylene sebacate)]等材料在 4 周内有明显的失重,但降解速率比其它材料要慢。对于聚癸二酸乙二醇酯[Poly(ethylene sebacate)]、聚丁二酸丁二醇酯[Poly(butylene succinate)]和聚丁二酸己二醇酯 Poly(hexylene succinate)在测试条件下没有发现有明显的失重。此外,在酶降解测试中发现,降解速率和降解材料的熔点之间并没有相关性^[15]。

PHB 和 PHBV 等 PHA 类天然降解材料在海水和淡水中均能快速降解,而合成类聚酯在以上环境中的降解行为与 PHA 类不同^[16]。合成类聚酯在海水中的降解性能相对较差。PCL 薄膜在淡水中 2 周内基本完全降解,而在海水中(取自于海洋)4 周后生化需氧量(BOD)约为 50%~60%。对于取自于海湾的海水,降解速率异常的快,仅在 1 周内即可达到最大 BOD 水平。显然,取自于港湾的海水由于接近于陆地和生活区其微生物种类和数量要远比取自于海洋的海水高的多。

PES 在淡水中的降解要明显快于 PCL,但是在海水中(无论取自海洋还是海湾)却难以降解。这种降解行为很可能要归因于能够降解天然和合成聚酯的不同微生物的出现或存在。PHA 类聚合物均为天然聚酯,因此环境中会自然的产生很多有机物来降解并利用这种碳源或能源,因此,PHA 在许多不同的环境中均能降解。

PCL 虽为化学合成类聚酯,但其与角质(一种源自于植物中的天然聚酯)结构类似,因此会存在较多微生物降解 PCL^[4]。与之相反,其它化学合成类聚酯则只能根据环境中所存在的微生物种类和数量的不同而表现出截然不同的降解行为。由于微生物及其所产生的酶对聚酯有较高的适应性,对于合成类聚酯能够降解它们的微生物数量要明显低于天然(如 PHA)或类天然类(如 PCL)聚酯,因此合成类聚酯(如 PBS 等)要比天然聚酯(如 PHB 等)的降解更加依赖于所处环境的微生物数量。

Honda 和 Osawa^[17]等人将湖泊中的淤泥接种到合成废水培养液中研究了 PCL 的降解性,结果发现 PCL 片材有非常显著地降解,侵蚀速率约为 10~15 微米/周。

3.2.2 厌氧液体环境

与聚合物在好氧环境下的降解研究相比,厌氧条件下对聚合物降解性能的研究文献很少,并且为数不

多的研究也大都集中在 PHA。由于厌氧微生物中酶的种类有限,对作用底物更专一,因此材料在厌氧环境下的降解必然也不同于好氧环境。

Budwill^[18]等人研究了 PHB 和 PHBV 共聚物在接种下水污泥的厌氧矿质培养基中的降解行为。结果显示 PHB 和 PHBV 粉末在实验室模拟测试下(35℃,降解以甲烷产生量衡量)不超过 3 周即完全降解,并且 PHB 和 PHBV 共聚物之间的降解行为并没有明显差异。将 PHB 和 PHBV 利用源自于厌氧塘底沉积物的微生物联合体进行降解后发现,15℃下的降解速率要显著低于 35℃的下水污泥,完全降解大约需要 14 周的时间。

Reischwitz^[19]等人研究了 PHB 和 PHBV(HV 物质的量分数为 8.4%)在 35℃中的接种淤泥的矿质培养基中的厌氧降解情况,该淤泥来自于制糖企业下的污水处理厂。研究发现聚酯粉末(直径约 50 μm)在 3 周内显著降解,并且 PHB 和 PHBV 之间没有显著差异。Urmeneta^[20]发现 PHBV 粉末(HV 物质的量分数为 7%)在来自淡水沉积物的厌氧泥浆中 15℃下 6 周内即可完全降解,降解量约为 0.5 mg/cm³沉积物。

Shin^[21]等人研究了 PHBV(HV 物质的量分数为 8%)和玻璃纸(厚 50~75 μm)在降解条件为 35℃,将来自于市政垃圾处理厂的淤泥接种到合成矿质培养基中进行降解试验,结果表明 PHBV 和玻璃纸在 3 周内会快速降解,然而对于化学合成类聚酯 PLA 和 PBS 没有观察到降解产生。Gartiser^[22]等人也得到了相同的实验结果,PHBV(60 μm 薄膜)在与 Shin 等人类似的降解条件下不到 3 周即降解,而 PCL 在 11 周以后也没有生物气体生成。研究还发现,纤维素醋酸酯(羟基取代度约 2.5)在厌氧环境中同样会降解,但微生物代谢速率要显著低于 PHA。

Abou-Zeid^[23]等人针对许多天然和化学合成聚酯的厌氧降解性能展开了广泛研究,研究聚合物包括 PHB,PHBV,PCL,聚己二酸丁二醇酯(PBA)以及 PBA 与聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)共聚物等。聚合物薄膜(厚约 40~74 μm)在 2 种不同厌氧淤泥(分别来自于污水处理厂和厌氧河底沉积物)中的失重测试表明 PHB 和 PHBV 能被快速侵蚀,35℃下,14 周即可达到完全降解。PCL 降解速度相对缓慢,但重量损失也很显著。PBA 和 PBA-PBT 共聚物在同样测试条件下并没有表现出明显的遭受微生物攻击的迹

象。

根据以上实验结果可以看出化学合成类脂肪族聚酯基本都会降解,而脂肪族聚酯与芳香族聚酯共聚后降解性能明显下降,并且芳香族聚酯比例越高材料越难以降解。

3.3 特定液体介质中的生物降解测试

对于文献中报道的关于降解塑料的很多研究表明,利用组分明确的合成培养基是普遍采用的方法。由于合成培养基中的成分确定,降解环境的参数如温度、pH 值、盐度和营养供给等都可适当控制,因此这种测试方法得到的试验结果相比于自然条件下的降解其再现性更好。此外,与高固环境测试(如土埋测试、可控堆肥测试)相比,利用成分确定的液体介质更有利于分析降解过程中的中间产物和残留物,因此,合成培养基对于生物降解性能测试有着重要的意义。该方法关于降解过程的监测可以通过失重测试来表征,但难以说明材料被微生物的代谢情况。如果与中间产物及残留聚合物的分析(如色谱分析)相结合,则对分析材料降解机理和可能的残留组分等十分有用。

王淑芳等^[24]通过土壤悬浊拟环境培养降解实验法和扫描电子显微镜分析(SEM)对 PPC/PLA 共混材料的生物降解性能进行了研究。实验结果表明,随着 PPC 含量的增加,共混物的生物降解速率却显著提高。PPC 降解速率最快,3 周后重量损失约为 14%,而 PLA 降解速率最慢,降解进行了 3 周后仅有 4%左右的重量损失。

方俊等人^[25]研究了表面接种黑曲霉悬浮液的脂肪族聚酯薄膜在特定培养基中的生物降解情况,研究发现在特定培养基中的降解试验和土埋降解试验有相同的降解趋势,但材料的生物降解程度要高与土埋试验。笔者分析可能是由微生物对底物的选择性决定的。

Van der Zee 等人^[26]研究了纤维素醋酸酯的降解特性,发现聚酯在水生试验和可控堆肥试验中有着显著的降解差异。由于聚合物材料最可能发生降解的环境是土壤或堆肥环境,因此很多的测试方法都是通过利用土壤或堆肥环境中的提取液来模拟降解环境。不过此类方法也一直存在一些争论,如微生物多来源于固体基质再将其转移到液体环境后微生物活性是否受到影响等都还有待研究。例如真菌常常包含在聚合物降解的土壤中,但在液体介质中它的生长情况并不理想,因此,采用土壤或堆肥环境提取液研究材

料的生物降解特性一定要谨慎。

4 结语

由于水与生物过程密切相关,可以说绝大多数的生物降解都发生在液体环境中。由于在液体环境中降解体系中各组分相对明确,故结果的重现性好。在实验室测试中,利用液体环境来评估材料的生物降解特性依然是一个重要手段。从文献来看,尽管近些年来针对生物降解材料降解性能的研究开始逐渐增多,但与降解材料在合成、改性等方面的文献相比,还是相当有限,因此,关于生物降解材料的降解行为的研究需要我们更多的努力。此外,关于生物降解材料的降解机理,降解过程,降解产物和残留物等分析和研究都是该领域在未来一段时间面临的研究挑战。

参考文献:

- [1] TERMPITTAYAPASITH A. Thailand's Policies to Promote Bioplastics[C]. In: Inno Bioplastic 2006 "Asia's First Bioplastic Conference and Exhibition", 2006:15—16.
- [2] TOKIWA Y, CALABIA B. Biodegradability and Biodegradation Of Polyesters[J]. Journal of Polymers And The Environment, 2007, 15(4):259—267.
- [3] 崔春娜,黄继涛. 聚丁二酸丁二醇酯的研究与应用进展[J]. 包装工程, 2012, 33(5):26—31.
CUI Chun-na, HUANG Ji-tao. Research And Application Progress of Poly (Butylene Succinate) [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(5):26—31.
- [4] BASTIOLI C. Handbook of Biodegradable Polymers[M]. Crewe, UK: Rapra Technology Limited, 2005:1—12.
- [5] ANDRADY A L, PEGRAM J E, SONG Y. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1993(1,2):117.
- [6] DOI Y, KANESAWA Y, TANAHASHI N, et al. Biodegradation of Microbial Polyesters in the Marine Environment[J]. Polymer Degradation And Stability, 1992, 36(2):173—177.
- [7] IMAM S H, GORDON S H, SHOGREN R L, et al. Degradation of Starch—Poly (Beta—Hydroxybutyrate—Co—Beta—Hydroxyvalerate) Bioplastic In Tropical Coastal Waters[J]. Applied And Environmental Microbiology, 1999, 65(2):431—437.
- [8] BRANDL H, PÜCHNER. Biodegradation Of Plastic Bottles Made From 'Biopol' in an Aquatic Ecosystem under In Situ Conditions[J]. Biodegradation, 1991, 2(4):237—

- 243.
- [9] Rutkowska M, Krasowska K, Heimowska A, et al. Degradation of Polyurethanes In Sea Water [J]. *Polymer Degradation And Stability*, 2002, 76(2): 233—239.
- [10] 陈晓蕾, 石建高, 史航, 等. 聚己内酯在海水中降解性能的研究[J]. *海洋渔业*, 2010, 32(1): 82—88.
CHEN Xiao-lei, SHI Jian-gao, SHI Hang, et al. Degradability of Polycaprolactone In Seawater Environment[J]. *Marine Fisheries*, 2010, 32(1): 82—88.
- [11] TSUJI H, SUZUYOSHI K. Environmental Degradation of Biodegradable Polyesters 1. Poly (E-Caprolactone), Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate], and Poly(L-Lactide) Films in Controlled Static Seawater[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75(2): 347—355.
- [12] MANNA A, PAUL A K. Degradation of Microbial Polyester Poly(3-Hydroxybutyrate) in Environmental Samples and in Culture[J]. *Biodegradation*, 2000, 11(5): 323—329.
- [13] OHURA T, AOYAGI Y, TAKAGI K, et al. Biodegradation of Poly(3-Hydroxyalkanoic Acids) Fibers and Isolation of Poly(3-Hydroxybutyric Acid)—Degrading Microorganisms under Aquatic Environments[J]. *Polymer Degradation And Stability*, 1999, 63(1): 23—29.
- [14] DOI Y, KASUYA K, et al. Evaluation of Biodegradabilities of Biosynthetic and Chemosynthetic Polyesters In River Water[J]. *Polymer Degradation And Stability*, 1996, 51(3): 281—286.
- [15] TOKIWA Y, ANDO T, SUZUKI T, et al. Development of Biodegradable Plastics Containing Polycaprolactone and/or Starch[J]. *Proceedings of the ACS Division Of Polymeric Materials: Science And Engineering*, 1990, 62: 988—995.
- [16] KASUYA K I, TAKAGI K I, ISHIWATARI S I, et al. Biodegradabilities of Various Aliphatic Polyesters In Natural Waters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59(1—3): 327—332.
- [17] HONDA Y, OSAWA Z. Microbial Denitrification of Wastewater Using Biodegradable Polycaprolactone[J]. *Polymer Degradation And Stability*, 2002, 76(2): 321—327.
- [18] BUDWILL K, FEDORAK P M, PAGE W J. Methanogenic Degradation of Poly(3-Hydroxyalkanoates) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(4): 1398—1401.
- [19] REISCHWITZ A, STOPPOK E, BUCHHOLZ K. Anaerobic Degradation of Poly-3-Hydroxybutyrate and Poly-3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate[J]. *Biodegradation*, 1998, 8(5): 313—319.
- [20] URMENETA J, MAS-CASTELLA J, GUERRERO R. Biodegradation of Poly-(Beta)-Hydroxyalkanoates in A Lake Sediment Sample Increases Bacterial Sulfate Reduction[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1995, 61(5): 2046—2048.
- [21] SHIN P, KIM M, KIM J. Biodegradability of Degradable Plastics Exposed to Anaerobic Digested Sludge and Simulated Landfill Conditions[J]. *Journal of Polymers And The Environment*, 1997, 5(1): 33—39.
- [22] GARTISER S, WALLRABENSTEIN M, STIENE G. Assessment of Several Test Methods for The Determination of The Anaerobic Biodegradability of Polymers[J]. *Journal of Polymers and The Environment*, 1998, 6(3): 159—173.
- [23] ABOU-ZEID D M. Anaerobic Biodegradation of Natural And Synthetic Polyesters [D]. *Technical University Braunschweig, Germany*, 2000.
- [24] 王淑芳, 陶剑, 郭天瑛, 等. 脂肪族聚碳酸酯(PPC)与聚乳酸(PLA)共混型生物降解材料的热学性能、力学性能和生物降解性研究[J]. *离子交换与吸附*, 2007, 23(1): 1—9.
WANG Shu-fang, TAO Jian, GUO Tian-ying, et al. Thermal Characteristics, Mechanical Properties and Biodegradability of Polycarbonates/Poly(Lactic Acid) (Ppc/Pla) Blends[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2007, 23(1): 1—9.
- [25] 方俊, 黄发荣, 邵红梅, 等. 脂肪族聚酯及共聚酯的生物降解性研究[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16(2): 191—196.
FANG Jun, HUANG Fa-rong, GUO Hong-mei, et al. Investigation on The Biodegradability of Aliphatic Polyesters and Copolyesters[J]. *Journal of Functional Polymer*, 2003, 16(2): 191—196.
- [26] VAN Der Zee M, STOUTJESDIJK J H, FEIJEN J. Relevance of Aquatic Biodegradation Tests for Predicting Degradation of Polymeric Materials During Biological Solid Waste Treatment[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(3): 461—473.