

文章编号: 1008-9357(2020)05-0492-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20191015001

典型生物降解聚酯在海水中的降解性能

王格侠, 黄丹, 张维, 季君晖

(中国科学院理化技术研究所工程塑料国家工程研究中心, 北京 100190)

摘要: 选取4种典型生物降解塑料聚乳酸(PLA)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯-co-己二酸丁二醇酯)(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚己内酯(PCL),通过它们在天然海水中364 d内失重、分子量、力学性能、样条形貌的变化,考察了材料在海水中的降解性能。进一步通过对材料在天然海水、静态海水、静态河水、蒸馏水、除菌海水、自制海水这6种水体中降解性能的对比,研究了环境因素对聚酯在不同水体中降解性能的影响。研究表明生物降解聚酯在天然海水中的降解性能相对于在堆肥中的降解性能明显降低。在6种不同水体中,PLA基本不降解;PBAT、PBS在364 d内失重不超过3%;PCL降解最快,失重率为32%。微生物是影响生物降解速率的关键因素,高浓度无机盐对非酶促水解过程有一定促进作用。

关键词: 海洋塑料污染; 生物降解; 海水降解; 脂肪族聚酯

中图分类号: O631.3

文献标志码: A

Degradation Performance of Typical Biodegradable Polyesters in Seawater

WANG Gexia, HUANG Dan, ZHANG Wei, JI Junhui

(National Engineering Research Center of Engineering Plastics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: With the increasing pollution of marine plastic, the degradation properties of biodegradable plastic in seawater have attracted much attention and controversy. Four typical biodegradable plastic polylactide (PLA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), polybutylene succinate (PBS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) were selected. The seawater degradability of the materials was studied by investigation of the change in their mass loss, molecular weight, mechanical properties, and spline morphology after 364 d immersed in natural seawater. Further, the effects of environmental factors on the degradation properties of four polyesters were studied in natural water, static seawater, static river water, distilled water, sterilized seawater, and lab-prepared seawater. Results show that the degradability of biodegradable polyester in natural seawater is significantly lower than that in compost. The most market-demand PLA almost exhibits no degradation after 364 d. The mass losses of PBAT and PBS are no more than 3% after 364 d. PCL degradation is the fastest and the mass loss of PCL degradation is 32%. Microorganisms seem to be the key factors affecting the rate of biodegradation. It is also found that the high concentration of inorganic salt has a promotion to the non-enzymatic hydrolysis process.

Key words: marine plastic pollution; bio-degradation; seawater degradation; aliphatic polyester

收稿日期: 2019-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(51973228, 51603212); 中国科学院青年创新促进会(2018033)

作者简介: 王格侠(1983—), 女, 陕西杨凌人, 博士, 高工, 主要研究方向为生物降解高分子材料。E-mail: gxwang@mail.ipc.ac.cn

通信联系人: 张维, E-mail: weizhang@mail.ipc.ac.cn

引用格式: 王格侠, 黄丹, 张维, 等. 典型生物降解聚酯在海水中的降解性能 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(5): 492-499.

Citation: WANG Gexia, HUANG Dan, ZHANG Wei, *et al.* Degradation Performance of Typical Biodegradable Polyesters in Seawater [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(5): 492-499.

目前海洋塑料污染已引发全球范围的广泛关注。据统计,全球每年约1 000万吨塑料垃圾通过各种方式进入海洋。我国作为全球第一的塑料生产和消费大国,海洋塑料垃圾排放量居全球首位,2010年全球入海塑料垃圾800~1 200万吨,其中中国超过500万吨^[1-4]。大量且广泛分布的塑料垃圾使整个海洋生态环境正遭受着无法逆转的巨大威胁,人类迫切需要采取补救措施有效对抗海洋中的塑料污染^[2,5-8]。长远来看,从材料本身出发,发展海水中能自行降解的塑料,才是解决该问题最根本有效的方法。

从材料选择来看,全生物降解的脂肪族聚酯一直以来都备受期待。相对于烯烃类、酰胺类高分子材料,它们不仅具有优异的热性能、力学性能和加工性能,其酯键更容易受水、氧、微生物作用发生分子链断裂,在堆肥或者土壤中放置几个月就能够发生微生物酶促降解,彻底分解为CO₂和水^[9-13]。聚酯生物降解的本质是聚酯在微生物分泌酶作用下发生的酶促水解反应,该过程不仅与材料的链段结构、分子量、结晶性等自身性质有关,还取决于环境中微生物、环境温度、pH等外在因素^[14-16]。特别是微生物对聚酯底物的作用具有特异性,其种类和数量对聚酯生物降解过程的影响至关重要。与土壤和堆肥环境相比,海洋环境以低温、高盐、高压、流动和稀营养为特征。海水表面年平均水温约为17.4℃;海水中微生物种类多,分布广,近海区微生物密度略大,每毫升细菌菌落数可达10²~10⁶个,而深海中每毫升有时甚至分离不出一个细菌菌落。这些微生物长期适应复杂的海洋环境而生存,有独特的嗜盐、嗜压、嗜冷、低营养性^[17-19]。相比之下,堆肥过程通常在较高温度(48~65℃)下进行,微生物量常常达到每毫升10⁹个,聚酯在海水中的降解性能与土壤或堆肥环境中不同。

研究生物降解塑料在自然海水中的降解性能和影响因素对解决海水中塑料污染问题具有重要指导意义。Tsuji^[20]对比聚乳酸(PLA)薄膜在天然海水和实验室静态海水中的降解性能,在实验室静态海水中放置70 d后PLA薄膜的分子量、质量均没有发生明显变化,拉伸强度和杨氏模量甚至因为水中的增塑过程稍有增加。Kasuya等^[21]报道了0.1 mm的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)薄膜在实验室取自海湾和大洋的自然海水中放置28 d的失重均不超过2%。已有研究结果显示^[22-27],在堆肥或土壤中具有良好生物降解性能的聚酯材料在海洋中可能降解缓慢,甚至不降解。但是由于样品形态(薄膜、纤维、样条)及实验周期、实验水域等环境因素的差异,相同聚酯品种在不同环境中的降解性能常呈现明显差异。现有文献中有关PLA、聚己内酯(PCL)在海水中降解性能的研究较多,但对聚(对苯二甲酸丁二醇酯-co-乙二酸丁二醇酯)(PBAT)、PBS在海水中降解性能研究较少;不同树脂之间降解性能缺乏横向对比,难以综合评价。

本课题组以2 mm厚度商品化脂肪族聚酯PLA、PBS、PBAT、PCL样条为研究对象,通过失重、分子量、力学性能等变化对比了364 d内4种典型生物降解聚酯在天然海水中的降解性能,并进一步通过材料在蒸馏水、静态河水、自制海水等具有不同微生物和盐度的水体中降解性能的对比,考察了环境中影响聚酯降解性能的关键因素。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PBAT:山西金晖兆隆科技有限公司;PLA: Natural works公司;PCL:美国苏威公司;PBS:实验室自制;NaCl、MgCl₂、CaCl₂、KCl、Na₂SO₄、NaHCO₃、NaBr:北京化工厂。抗菌剂卡松(2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MI)和2-甲基-5-氯-4-异噻唑啉-3-酮(CMI)及无机盐稳定剂的混合物,通常n(CMI):n(MI)=3:1):北京化工厂。

1.2 实验步骤

样条制备:将聚酯原料在真空烘箱中于45~80℃干燥48 h后,在注塑机上按照GB/T1040-92加工为标准拉伸样条,样条有效长度(G_0)为(25±1) mm,宽度(b)为(6.0±0.4) mm,厚度(d)为(2.0±0.2) mm。

降解实验:将每根样条分别进行编号,称重后置于不同水体中(表1)。将不同水体分别盛放于玻璃水缸中,以刻度线记下水面高度,实验过程中由于水体的不断蒸发,采用补加蒸馏水的方法维持水面的高度,为保持水体的盐度,水样每14 d更换一次。定期取样、清洗、烘干。为了简化工作,本文只关注同一环境下不同样条降解性能以及同一样条在不同水体环境中性能的横向对比,对于同一水体中具体环境因素自身变化引起的材料降解速率变化不做细究。

表1 实验用不同水体条件

Table 1 Conditions of various experimental water bodies

Water body	Bacteria	Salinity/%	Temperature	pH	Mechanical forces
Natural seawater (W1)	Y	26~28	Ambient	7.6~8.2	Y
Static seawater (W2)	Y	26~28	Room	7.6~8.2	N
Static river water (W3)	Y	0.38~0.41	Room	7.3~7.6	N
Static sterilized distilled water (W4)	N	0.12	Room	6.98	N
Static sterilized seawater (W5)	N	26~28	Room	7.6~8.2	N
Static sterilized lab-prepared seawater (W6)	N	30	Room	7.56	N

Y and N denote the presence or absence in different water bodies

水体条件: 不同水体条件如表1所示, 天然海水(W1)是中国渤海湾沿海处的自然海水; 静态海水(W2)是将中国渤海湾自然海水运至实验室; 静态河水(W3)是将北京市清河水运至实验室; 除菌蒸馏水(W4)为蒸馏水中加入水体质量5%的卡松抗菌剂配制; 除菌海水(W5)是将天然海水运至实验室后, 再向其中加入水体质量5%的卡松抗菌剂; 自制海水(W6)是实验室自制的无菌高盐度水体, 其配制方法为: 在20 L蒸馏水中加入483.38 g NaCl、103.94 g MgCl₂、22.76 g CaCl₂、14.91 g KCl、81.04 g Na₂SO₄、4.19 g NaHCO₃、1.67 g NaBr, 再加入水体质量5%的卡松抗菌剂; 盐度、pH均为水体实际测试值, 根据取水处环境和季节变化在一定范围内浮动。温度和光照在天然海水中随自然环境而变化, 其余水体中均为室内环境。除天然海水中由于潮汐、海浪等因素带来的机械力外, 其余几种水体均为实验室静态环境。

1.3 测试与表征

用可手持pH计和盐度计分别监测水体中pH和盐度; 采用平板计数法测试水体中菌类数量; 用HITACHI S-4300扫描电镜观察样条表面和内部形态变化, 制样时断面采用液氮快速冷冻断裂; 用失重法研究样条降解过程的失重变化; 用Waters1515凝胶渗透色谱仪对样条分子量变化进行分析; 用INSTRON-5699万能材料试验机对样条的拉伸强度和断裂伸长率进行监测。失重、分子量、力学性能测试时每次选取3个样条, 测试结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 降解实验条件

实验过程涉及6种水体, 其温度、光照、含氧量等环境因素默认相同, 而盐度、pH各不相同。除菌蒸馏水和静态河水中盐度可忽略不计, pH中性; 天然海水的盐度随时间变化维持在26‰~28‰; 自制海水中盐度最高达到30‰, 高离子强度的海水可近似为一种偏碱性的缓冲溶液。天然海水、静态河水、静态海水为3种含菌水体; 除菌蒸馏水、除菌海水、自制海水为3种除菌水体。

采用平板计数法以364 d后的降解水体为样本, 以平板计数琼脂(PCA)和马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)培养基分别进行细菌和真菌培养, 72 h后计数得到3种含菌水体中菌落数(*C*)如表2所示, 3种水体中均是细菌量占多数, 而真菌量很少。特别是在静态海水中真菌数小于1 CPU/mL。含菌最多的为自然海水, 细菌数为589 CPU/mL, 其次是静态河水, 细菌数为410 CPU/mL, 静态海水中的细菌数相对自然海水中的细菌数明显降低, 仅为89 CPU/mL。需要指出的是平板计数给出的是水体中总微生物的数量, 而非某种聚酯的特异性降解菌种的数量。

表2 3种含菌水体中的菌落数量

Table 2 Microbial counts of the three microbe-containing water bodies

Water body	$C_{PCA}/(\text{CPU}\cdot\text{mL}^{-1})$	$C_{PDA}/(\text{CPU}\cdot\text{mL}^{-1})$
Natural seawater	589	9
Static seawater	89	<1
Static river water	410	22

2.2 降解失重率

4 种聚酯样条在不同水体中的降解失重率如图 1 所示。堆肥中能快速降解的聚酯在不同水体中降解失重明显降低, 除了 PCL 在含菌水体中有明显失重外, 其他聚酯在 6 种实验水体中均没有明显失重。静态海水和静态河水中, 失重最快的 PCL 在 364 d 后失重率分别为 12% 和 14%, 而 PBAT、PBS、PLA 的失重率均小于 3%。天然海水中, 由于海浪等机械力及菌落数增加, PCL 降解速率有所增加, 364 d 后失重率达到 32%, 但是 PBAT、PBS、PLA 的降解速率依旧很低, 失重率均小于 2%。除菌的 3 种水体中, 336 d 前 4 种样条的失重率都小于 2%。364 d 左右, PCL 和 PBS 在含盐的除菌海水及自制海水中才稍许失重。上述结果表明, 聚酯在水中的生物降解性能一方面与聚酯自身结构有关, 另一方面强烈依赖于环境的变化。同一降解环境中, PCL 相对于其他聚酯降解更明显, 很大程度上取决于能够降解 PCL 的微生物在自然水体中广泛存在, 而水体中能够降解 PBAT、PLA、PBS 的微生物相对很少^[28]。此外, 无菌水体中聚酯降解失重率相对含菌水体显著降低, 相对除菌蒸馏水, PCL 在除菌海水中的降解失重更明显, 说明海水中无机盐可能对聚酯非酶促水解过程有一定促进作用。

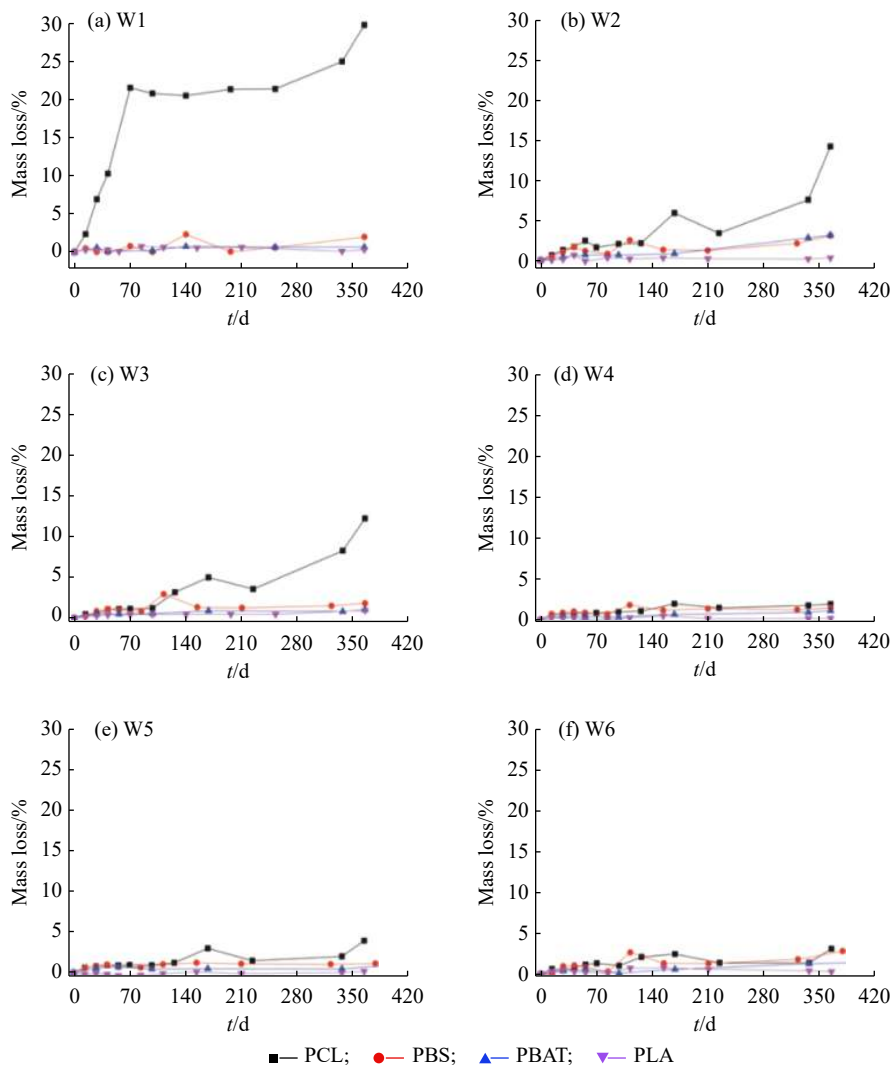


图 1 PLA、PBAT、PBS、PCL 在不同水体中的降解失重

Fig. 1 Mass loss over time of PLA, PBAT, PBS and PCL in different water bodies

2.3 分子量变化

4 种聚酯降解前后的数均分子量(M_n)及分子量分布(PDI)如表 3 所示。PLA 在 6 种水体中降解前后的分子量只有小幅度降低, 这一结果与失重变化相一致, 除菌水体中 PLA 分子量降低似乎更明显。PCL 在含菌水体中有明显失重, 但其分子量在降解前后并没有明显变化, 参考文献^[20, 28]报道, 含菌水体中 PCL 的降解为典

表 3 PLA, PBAT, PBS, PCL 在不同水体中 364 d 后的分子量

Table 3 Molecular weights of PLA, PBAT, PBS and PCL following immersion in different water bodies for 364 d

Water body	M_n				PDI			
	PLA	PBAT	PBS	PCL	PLA	PBAT	PBS	PCL
Initial ¹⁾	96.60×10^3	46.67×10^3	41.56×10^3	77.79×10^3	1.57	2.30	2.11	1.52
W1	83.85×10^3	20.31×10^3	30.11×10^3	77.09×10^3	1.57	2.11	1.82	1.53
W2	72.83×10^3	18.24×10^3	22.42×10^3	72.67×10^3	1.58	2.16	1.94	1.61
W3	88.81×10^3	16.81×10^3	23.80×10^3	77.59×10^3	1.51	2.14	1.83	1.47
W4	67.98×10^3	16.02×10^3	18.63×10^3	14.82×10^3	1.65	2.09	1.98	1.79
W5	67.45×10^3	16.11×10^3	17.63×10^3	9.12×10^3	1.62	2.12	1.94	2.40
W6	72.57×10^3	12.34×10^3	6.24×10^3	7.35×10^3	1.64	2.14	2.10	2.89

1) Molecular weight and molecular weight distribution of polyester before degradation

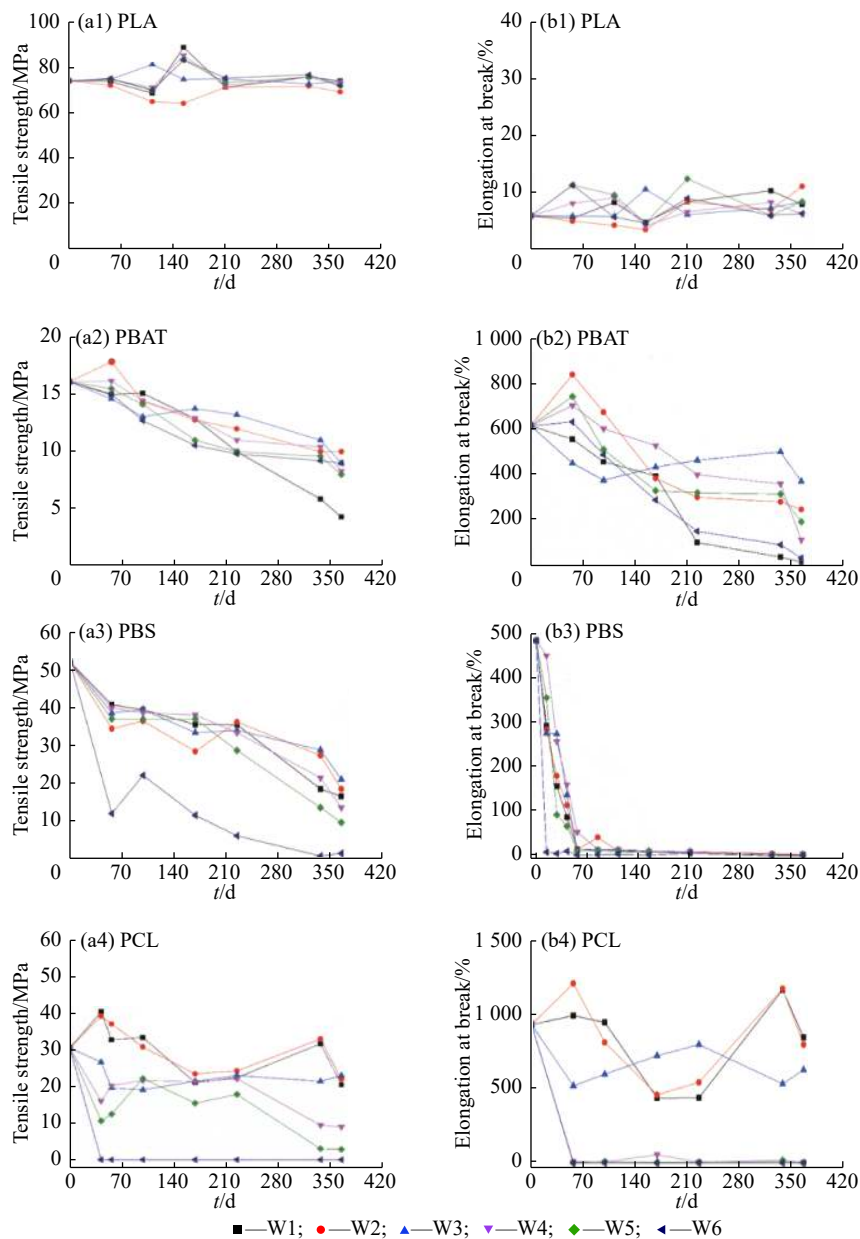


图 2 PLA, PBAT, PBS, PCL 在不同水体中的拉伸强度和断裂伸长率随时间的变化

Fig. 2 Tensile strengths(a) and elongation at break(b) of PLA, PBAT, PBS and PCL in different water bodies

型的表面腐蚀机制, 随着降解的进行, 降解产物逐层剥落, 材料尺寸减小, 但剩余材料数均分子量始终维持在 70×10^3 以上, 和初始值相比基本不变。这说明虽然此时 PCL 的自体降解过程也可能存在, 但是速率非常缓慢。除菌水体中, PCL 分子量明显降低, 特别是高盐度自制海水中, 数均分子量由 77.79×10^3 降低到 7.35×10^3 , 分子量分布变宽, 说明此时降解呈自体降解机制, 随着盐度增大, PCL 分子量变化趋势更明显, 与失重结果相对应, 进一步说明无机盐对降解有一定促进作用。PBS 和 PBAT 在 6 种水体中降解前后的分子量都有明显降低, 分子量分布变窄。

整体来看, 除菌水体中分子量降低趋势更明显, 特别是高盐度自制海水中 PBAT 数均分子量由初始的 46.67×10^3 降低为 12.34×10^3 , 而 PBS 数均分子量由初始的 41.56×10^3 降低为 6.24×10^3 。微小的失重变化与明显降低的分子量, 说明 PBS 和 PBAT 在水体中降解属于自体降解机制^[29]。与 PCL 不同的是, 它们在含菌水体中的分子量变化没有除菌水体中的明显, 说明几种含菌水体中的菌类不仅对降解过程没有促进作用, 而且很可能因为样条表面的菌膜阻止了水分子进入样条内部, 使得降解速率相对于无菌水体中的更低。

2.4 力学性能

图 2 为 4 种样条降解过程中拉伸强度和断裂伸长率的变化曲线。PLA 的拉伸强度和断裂伸长率在降解过程中没有明显改变, 结合失重率和分子量测试结果说明样条微弱的分子量变化并没有改变材料的力学性能。PBS 和 PBAT 在 6 种水体中的拉伸强度和断裂伸长率均随着样条在水中时间的延长而缓慢下降, PBS 的断裂伸长率在 56 d 左右已经完全丧失; PBAT 的断裂伸长率在 364 d 左右的自制海水和除菌海水中完全丧失。PCL 力学性能的变化呈现两种趋势, 在含菌水体中, 因表面腐蚀的降解机制, 材料从表面降解而内部没有明

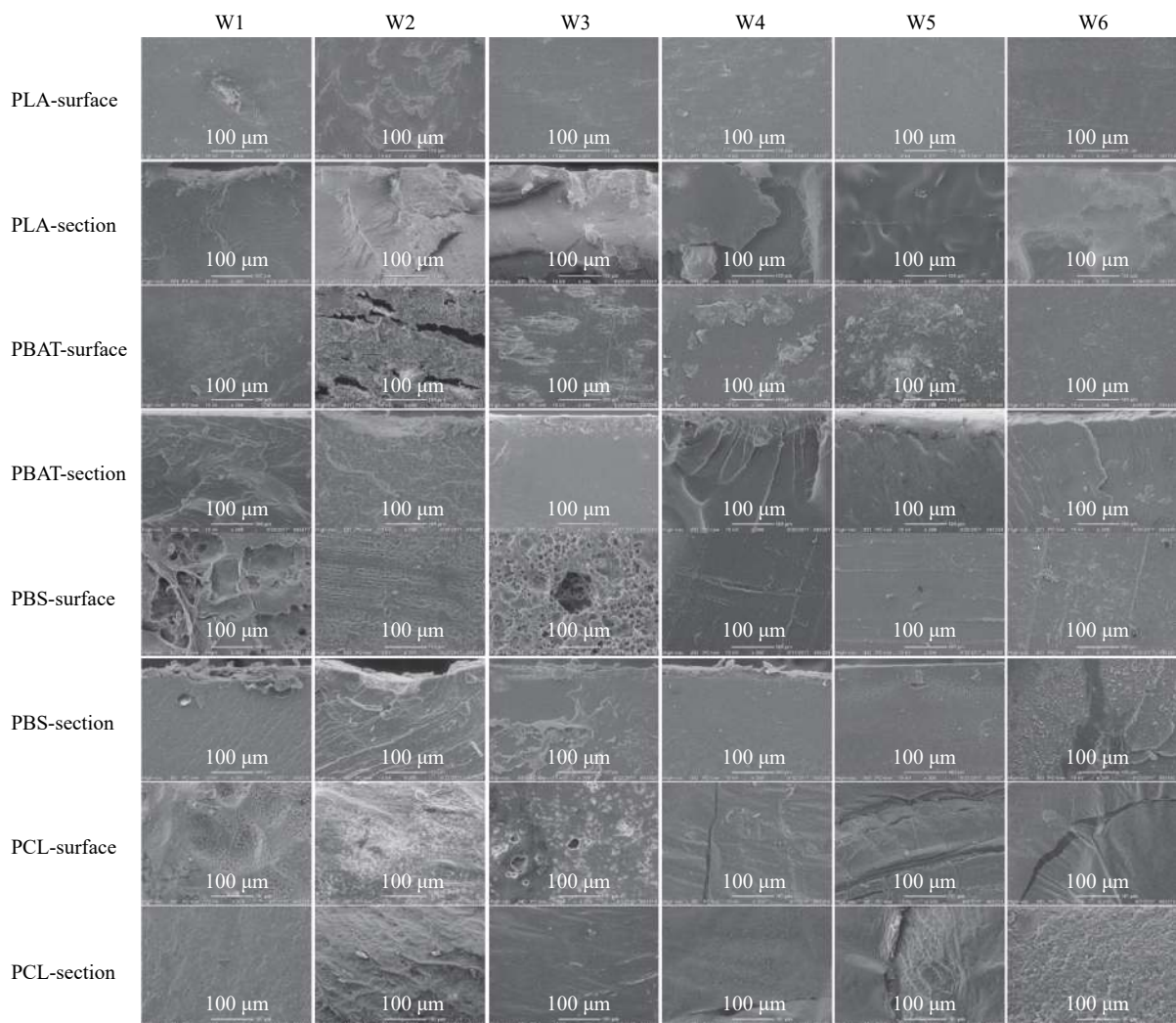


图 3 PLA、PBAT、PBS、PCL 在不同水体中降解 364 d 后的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of PLA, PBAT, PBS and PCL following immersion in different water bodies for 364 d

显变化,所以测试样条力学性能维持不变,且降解初期因水分子的进入呈现一定增塑现象^[20, 28, 29];在除菌水体中,PCL因本体降解内部分子量明显降低,力学性能随降解时间延长变化明显;自制海水中56 d左右完全丧失力学性能。

2.5 微观形貌

PLA、PBAT、PBS、PCL在6种不同水体中降解364 d后,其表面和断面SEM图片如图3所示。PLA降解后表面和断面没有明显变化,与失重和分子量变化分析结果一致,说明6种水体中PLA基本不降解。PBAT和PBS在3种含菌水体中其表面呈几微米到几百微米深浅不一的微生物降解孔洞,断面没有明显变化,说明这两种聚酯在含菌水体中表面均发生了生物降解过程,但是菌类数量较少不足以快速和大范围对聚酯降解。除菌水体中,PBAT和PBS在微米尺度内,其表面和断面没有观察到明显的水解孔隙。根据其失重和分子量变化,推测无菌水体中样条微观结构在降解过程没有发生明显变化,尽管材料有明显的分子量降低,但是本体降解机制下低分子量的降解产物无法从样条内部扩散出来,导致失重变化不明显。PCL在含菌水体中降解后表面也呈现明显的降解孔洞,但是样条内部断面平整,是典型的表面腐蚀降解机制作用结果^[20, 28, 29];在除菌水体中,PCL表面和断面呈现明显的水解裂缝,说明此时PCL发生了明显的非酶促水解过程。

3 结论

(1)3种含菌水体中均含有PBAT、PBS、PCL的降解菌种,但是菌类数量较少不足以快速和大范围对聚酯降解,降解速率相对土壤和堆肥中大幅度降低;无菌水体中聚酯发生非酶促水解过程,水解速率与水体中盐度和pH相关,无机盐对降解过程有一定促进作用。

(2)PLA在天然海水中364 d内几乎不降解,分子量、失重、力学性能等均没有明显的变化。降解最快的PCL在海水中呈现表面腐蚀机制,364 d后失重率为32%,随着降解进行,材料尺寸逐渐减小但是分子量和力学性能保持不变。PBS和PBAT降解速率缓慢,虽然分子量和力学性能有明显下降,但是并没有呈现明显失重。

参考文献:

- [1] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768-771.
- [2] RHODES C J. Plastic pollution and potential solutions [J]. *Science Progress*, 2018, 101(3): 207-260.
- [3] OSTLE C, THOMPSON R C, BROUGHTON D, *et al.* The rise in ocean plastics evidenced from a 60-year time series [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1622.
- [4] LEBRETON L, SLAT B, FERRARI F, *et al.* Evidence that the great pacific garbage patch is rapidly accumulating plastic [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 4666.
- [5] LOHR A, SAVELLI H, BEUNEN R, *et al.* Solutions for global marine litter pollution [J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2017, 28: 90-99.
- [6] BALESTRI E, MENICAGLI V, VALLERINI F, *et al.* Biodegradable plastic bags on the seafloor: A future threat for seagrass meadows? [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 605-606: 755-763.
- [7] TIBBETTS J H. Managing marine plastic pollution policy initiatives to address wayward waste [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2015, 123(4): 90-93.
- [8] KUBOTA M, TAKAYAMA K, NAMIMOTO D. Pleading for the use of biodegradable polymers in favor of marine environments and to avoid an asbestos-like problem for the future [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 67(4): 469-476.
- [9] WITT U, YAMAMOTO M, SEELIGER U, *et al.* Biodegradable polymeric materials—Not the origin but the chemical structure determines biodegradability [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 1999, 38(10): 1438-1442.
- [10] CHANDRA R, RUSTGI R. Biodegradable polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23: 1273-1335.
- [11] CHIPELLINI E, SOLARO R. Biodegradable polymeric materials [J]. *Advanced Materials*, 1996, 8(4): 305-313.
- [12] VROMAN I, TIGHZERT L. Biodegradable polymers [J]. *Materials*, 2009, 2(2): 307-344.
- [13] 赵剑豪, 王晓青, 曾军, 等. 聚丁二酸丁二醇酯在堆肥条件下的生物降解性能研究 [J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(4): 666-670.

- [14] SHAH A A, KATO S, SHINTANI N, *et al.* Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(8): 3437-3447.
- [15] LUCAS N, BIENAIME C, BELLOY C, *et al.* Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(4): 429-442.
- [16] 梅雪立, 梁英梅, 田呈明, 等. 真菌 BFM-X1 对聚丁二酸丁二醇酯薄膜的降解过程 [J]. *功能高分子学报*, 2013, 26(2): 128-134.
- [17] FRICKE A H, THUM A B. Temperature recording in shallow marine environments [J]. *Transactions of the Royal Society of South Africa*, 1975, 41(4): 351-357.
- [18] BELENEVA I A, AGARKOVA V V, KUKHLEVSKIY A D, *et al.* Distribution of the enzymes of carbohydrate metabolism among marine microorganisms in the sea of Japan and the south Chinese sea [J]. *Microbiology*, 2010, 79(6): 791-798.
- [19] LIPSEWERS Y A, BALE N J, HOPMANS E C, *et al.* Seasonality and depth distribution of the abundance and activity of ammonia oxidizing microorganisms in marine coastal sediments (North Sea) [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 472.
- [20] TSUJI H, SUZUYOSHI K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(epsilon-caprolactone), poly(R)-3-hydroxybutyrate, and poly(L-lactide) films in controlled static seawater [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75(2): 347-355.
- [21] KASUYA K, TAKAGI K, ISHIWATARI S, *et al.* Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59(1-3): 327-332.
- [22] HAIDER T P, VOLKER C, KRAMM J, *et al.* Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2019, 58(1): 50-62.
- [23] DEROINE M, DUIGOU L A, CORRE Y M, *et al.* Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 105: 237-247.
- [24] VOLOVA T G, BOYANDIN A N, VASILIEV A D, *et al.* Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95: 2350-2359.
- [25] RUTKOWSKA M, KRASOWSKA K, HEIMOWSKA A, *et al.* Environmental degradation of blends of atactic poly(R,S)-3-hydroxybutyrate with natural PHBV in baltic sea water and compost with activated sludge [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2008, 16(3): 183-191.
- [26] TSUJI H, SUZUYOSHI K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(epsilon-caprolactone), poly(R)-3-hydroxybutyrate, and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75(12): 357-365.
- [27] RUTKOWSKA M, JASTRZEBSKA M, JANIK H. Biodegradation of polycaprolactone in sea water [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 1998, 38(1): 27-30.
- [28] SEKIGUCHI T, SAIKA A, NOMURA K, *et al.* Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly(epsilon-caprolactone)-degrading bacteria [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(7): 1397-1403.
- [29] LAYCOCK B, NIKOLIC M, COLWELL J M, *et al.* Lifetime prediction of biodegradable polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 144-189.