

想象到的危害更大。根据美国农业部谷物损耗估计网的估计,由于臭氧烟雾影响,已经造成美国农业每年减少价值二十亿美元的谷物产量^[10]。

5. 对全球气候的影响

伴随着大气层臭氧的消耗,更多的紫外线到达地面,将使全球气候变暖,海平面明显提高。同时由于 CFCs 的增加,大气中微量元素的增加,也可以产生类似二氧化碳作用的温室效应,使全球气候变暖。

四、人类对南极臭氧洞的研究及为制止臭氧层的进一步破坏所采取的措施

自 1985 年第一次发现南极臭氧洞以来,越来越多的科学家把他们的注意力集中到这个题目上来,进行了大量的观察和研究,开展国际合作,共同探讨南极臭氧洞形成的原因,并提出了各种不同的假说。1987 年 6 月美国和苏联达成协议合作研究南极臭氧洞问题。依此协议美国将提供五十箱臭氧监测仪和高空气球,供苏联在南极地区印度洋一侧的观察站使用。苏联将用这些设备测得的数据与美国用卫星测量的每日臭氧分布数据交换^[11]。同年八、九月份,来自世界各地的一百多名科学家聚集在南美洲最南端的 Punta Arenas,参加由 NASA 组织的一次实验。他们分成十个小组,每个组都配有 ER-2 和 DC-8 型飞机。ER-2 可飞至 20 公里高空,即臭氧消耗最大处,到那里采集空气样品,直接测量温度和大气化学成份。DC-8 则带着包括必要的设备和飞行实验室,依据卫星测得的臭氧分布,在臭氧消耗最大区域的下方飞行,探测臭氧洞的下沿(12 公里),并直接飞越某些地面上空,以便将高空与地面数据进行直接比较^[12]。

尽管化学家们与空气动力学家们在南极臭氧洞的成因上有不同的见解,但他们都一致认为,氟里昂释放到空中,消耗大气层的臭氧,因此同意限制及逐步禁止氟里昂的使用。

从 1978 年以来,美国已经下了禁令,除了在食品添加剂、医药、化妆品、电冰箱等一些设备上使用氟氯烃类化合物外,其它方面开始禁止使用。自南极臭氧洞的事实披露以后,限制氟里昂使用的呼声越来越高,并变成世界范围内的共同行动。自 1986 年以来,联合国环境保护署多次组织国际会议协商,为保护臭氧层所采取的措施。

1987 年 9 月来自 23 个国家的代表在蒙特利尔签定了一项协议,要求立即将损害性最大的 CFCs 的使用冻结在 1986 年的水平上。到 1994 年,缔约国必须把 CFCs 的消耗量降低 20%,到 1999 年,他们必须把 CFCs 的使用量削减到 1986 年的一半。协议还鼓励缔约国不从非缔约国输入 CFCs^[13]。这是第一次世界各国在一起,为控制化学物质的潜在危险,在没看到其实际损害证据之前而采取的一致行动^[14]。

参 考 文 献

- [1] Farman, J. C., Gardiner, B. G & Shanklin, J. D., *Nature*, **315**, 207—210 (1985).
- [2] Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., & Wuebbles, D. J., *Nature*, **321**, 755—758 (1986).
- [3] J. 海克伦, 大气化学, 科学出版社, 1983 年。
- [4] Weisburd, S., *Science News*, **129**, 133 (1986).
- [5] Weisburd, S., *Science News* **130**, 404 (1986).
- [6] Johnston, K., *Nature*, **326**, 321 (1987).
- [7] Weisburd, S., *Science News*, **129**, 215 (1986).
- [8] Rasmussen, R. A., & Khalil, M. A. K., *Science*, **232**(4758), 1623(1986).
- [9] 志民, 环境保护, **111**, 22—23, (1987).
- [10] Raloff, J., *Science News*, **130**, 362—363 (1985).
- [11] Monastersky, R., *Science News*, **131**, 408, (1987).
- [12] *Science News*, **132**, 95, (1987).
- [13] Monastersky, R., *Science News* **132**, 196 (1987).
- [14] Weisburd, S., *Science News*, **131**, 295 (1987).

(收稿日期: 1988 年 4 月 1 日)

微生物可降解的聚合物

叶 永 成

(中国科学院长春应用化学研究所)

以往,合成聚合物的用量不大,研究聚合物稳定与降解的主要目的是如何延长使用寿命,即所谓稳

定化。六十年代后期以来,合成制品日益增多,特别是大量塑料农用薄膜以及包装材料用后任意抛弃,

对环境产生不良的影响而引起人们的忧虑。为了解决这个问题,国外相继开展降解性塑料(即在可预定使用周期内分解掉或用后埋入土内能被破坏掉的塑料)的研究,主要的解决办法如下:

1. 开发生物可分解的聚合物,如聚氨酯聚酰胺共聚物、聚己酸内酯共聚物和纤维素的衍生物等。

2. 开发在紫外光作用下不稳定的新聚合物。例如对光化学反应非常敏感的 1, 2-聚丁二烯和聚丁烯等。这也包括将光敏化基因通过共聚的方法引入大分子链,如同乙烯酮或一氧化碳等单体共聚得到的共聚物。

3. 向聚合物内加入光敏剂。这些光敏剂可引发大分子的化学反应,其中包括羰基化合物(二苯甲酮衍生物)及过渡金属的羧酸盐类。

4. 使用可引发光化学反应的抗氧化剂。这些抗氧化剂能在聚合物加工中很好地发挥抗热氧化作用,但制成品在户外使用会很快引发光化学反应,其中有代表性的是含硫配位体的金属螯合物^[1]。

为使聚合物分解而消除污染,主要采用光分解和生物降解。所谓光分解就是聚合物在紫外光辐照下所发生的化学变化及随之产生的物理性能衰变。聚合物发生光分解的重要条件是必须吸收光,这就要求聚合物内要有可吸收紫外光的生色团。所谓生物降解指的是聚合物在有机体(主要指真菌、细菌和放射线菌等微生物)作用下所发生的分解及同化过程。一般说来,光分解中聚合物会发生大分子链的断链反应,使分子量迅速下降。如农用聚乙烯覆盖膜,光分解后分子量下降将分裂成小块。实验表明,如分子量下降到 5000 以下,就能被土壤微生物进一步分解。近年来国外相继开展了聚合物生物降解的研究,有些国家已将生物可分解的塑料用于农业和包装材料方面。如农业用的农膜,移植苗木所用的容器,具有缓释作用的肥料,杀虫剂,杀菌剂封装袋,包装用容器及包装薄膜等^[2]。

获得生物降解的聚合物一般有两个途径:一是采用化学法合成;二是直接使用能生物降解的天然高分子材料,或将此天然高分子材料掺混入合成高分子材料中得到。

一、合成高分子材料的生物降解

通常塑料制品中均含有不同数量的添加剂,其中包括加工助剂、稳定剂等等。绝大多数含脂肪基团的添加剂都容易被生物分解。例如常见的增塑剂油酸酯、环氧大豆油,开口剂油酸酰胺、硬脂酸酰胺,润滑剂硬脂酸锌,抗氧化剂 DLTD、DSTD 等^[3]。

长链烃和脂肪酸的生物氧化是在氧化酶的催化

作用下进行的。首先烃在链末端甲基处被氧化为脂肪酸,接着在脂肪酸的 β 碳原子处被氧化,陆续脱去两个碳原子。

合成高分子化合物与天然高分子化合物有显著区别。前者只是在大分子链末端受微生物作用,酶对远离链端处的作用较为困难。然而由于大分子结构与构型的原因,链端的作用也常常受到阻碍。所以除聚乙烯醇和聚己酸内酯等少数聚合物外,大多数合成聚合物不易被生物分解。即使如此,其中所含的低分子量聚合物,仍可被生物分解,它们的生物降解按上述烃类及脂肪酸类的方式进行。烃类的生物降解既与链长有关也与分子链的规整度有关。如分子量 ≤ 450 的线型结构烃能被生物降解,而分子量 > 450 的线型烃及各种支化型结构烃均不能被生物降解^[4]。

聚乙烯、聚丙烯对微生物有很强的抵抗力,引起表面微生物生长往往是外附物质所致。在土壤中昆虫对聚合物的破坏,一般也仅是咬碎。尽管如此,其中所含的低聚物仍可作为微生物的营养源。例如聚乙烯中若含有分子量低于 1000 的低聚物或者经氧化后产生低分子量的聚合物,就会具有一定的生物可降解性^[5]。乙烯与其他单体共聚所得到的一系列共聚物,一般也很难被生物分解。例如乙烯与丙烯基或丁烯基单体共聚后,虽然在大分子主链上引入了含极性或亲水性基团(如 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2$)

的短支链也不能提高聚乙烯的生物降解能力^[6]。其原因之一是丙烯基或丁烯基单体与乙烯共聚后作为侧基干扰了聚乙烯主链的 β 氧化,所生成的共聚物分子量高也是另一原因。

聚苯乙烯由于在大分子主链上每隔一个碳原子就有一个苯环侧基,所以不能被生物分解,即或经热降解后的低分子量聚苯乙烯也对生物降解稳定。苯乙烯的共聚物(如苯乙烯与丙烯酸,丙烯酸酯的共聚物)同样对生物降解稳定。光降解虽然亦可使聚苯乙烯或其共聚物碎为小块,但最终被生物分解可能要数十年。

如前所述,聚氯乙烯中的增塑剂如酯类,环氧大豆油,热稳定剂如二月桂酸二丁锡极易被生物分解。但聚氯乙烯本身却不然,只是由于其中所含的添加剂被生物降解后才加速了它的脱氯化氢的降解反应。氯乙烯的共聚物如氯乙烯-偏氯乙烯共聚物,乙酸乙烯-氯乙烯共聚物等都不易或不能被生物降解。

已知许多微生物可以产生水解酶,如在聚合物

主链中含有能水解的基团,就应当易受微生物作用。按此推理,缩聚物中脂肪族聚酯、聚醚、聚氨酯和聚酰胺应当易被生物降解。但事实并非如此。由于大分子主链上侧基的存在,使这些聚合物难以被生物分解。例如聚酰胺中的尼龙,聚己内酰胺都是稳定的。但也有可被生物分解的聚酰胺,熟知的有 α -氨基酸与 ϵ -氨基己酸共聚制得的交替共聚酰胺。

芳香聚酯中,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等都对微生物降解稳定。有报道说,聚对苯二甲酸酯类的织物长时间埋入土中或浸入海水中七年之久都不会被生物破坏。聚己酸内酯由于和聚乙烯有相近的物理性能,所以其生物降解研究引起了人们的兴趣。结果表明,该聚合物即使在较高分子量(40000)下亦有明显的生物可降解性能,降解能力强弱不仅与分子量大小有关,而且也决定于其中是否含有较低分子量的级分。

酯型和由分子量为 1000—1300 的聚丙二醇合成的醚型聚酯均利用真菌生长。在聚氨酯中只要在氨基链之间有足够长的非支化链,酶就可对其作用,而链中如含有相邻甲基,即或少于 3 个,也会增加聚合物的生物化学稳定性。

其他一些常见的聚合物,如酚醛树脂、脲醛树脂,聚砜都不易生物降解。

二、可被生物降解塑料的制备

有关医用高分子材料的生物可降解性, Gilbert 已进行了讨论^[1]。对各类聚合物在动物体内的生物降解作用,以及纤维素、直链淀粉的嵌段和接枝共聚物的生物降解行为,已有较为详细的论述。除医用外的生物降解型塑料的制备,近年已有较大进展。

中国科学院长春应用化学研究所研制开发的可控光分解地膜是采用向低密度聚乙烯内加入光敏剂(或光敏剂与稳定剂的配合体系)控制光分解周期,使其在预定的时间内分子量下降至 5000 以下,这样破碎为小块的地膜残体可被土壤中的真菌(主要是曲霉)和芽孢杆菌降解。

生物降解型农用膜及包装用材料,通常采用共混法制备,即向普通热塑性塑料中混入天然生物降解物质或天然生物降解物质的共聚物。最常用的是淀粉,其中以玉米淀粉和土豆淀粉居多。淀粉可直接或经不同方式处理(如胶体化、氧化、表面处理)后混入塑料。淀粉一次按量加入或采用母料法。有时还要与淀粉同时加入辅助填料及添加剂如碳酸钙、油酸酯、蜡等。

日本、西德、南斯拉夫等国用聚乙烯同约 30% 重量的玉米淀粉共混制成的生物降解制品,为催化

降解,有时在混入淀粉的同时再加入少量某些金属化合物^[2]。早在 1973 年研制出的用母料法制备的含 5—9% 淀粉的生物降解农膜,即是将玉米淀粉在加有羧酸情况下先与聚乙烯(MFI 较大)制成母料,再在 140℃ 双辊机上将母料与需要量的聚乙烯(MFI 较小)共混,然后吹膜制成。淀粉如先经有机硅化合物或蜡处理,则所吹膜力学性能会进一步改善。用聚乙烯或聚丙烯和 8% 淀粉共混(同时加入无机钙盐和有机羧酸)制成生物降解包装材料。由于能吸收包装物产生的二氧化碳,所以包装水果具有保鲜作用,而且用后埋于土中两个月内即完全降解。

1974 年 Otcy 等发明的淀粉类生物降解农膜,由聚乙烯醇(PVA)、淀粉及防水层构成。该农膜在可控使用周期后迅速被生物降解为小粒,混入土壤对作物生长无害,它的分解期取决于膜的厚度及涂层量。还有人在非生物降解基料上复以生物降解材料,制成可生物降解的衬垫、卫生巾、尿布等。用铸膜和吹膜方法,铸膜时基料可选用 PVA,吹膜时可用 PE。复膜材料用乙烯和丙烯酸的共聚物(EAA)与淀粉共混制成。如用 NH_4OH 和 EAA 反应,则复膜的防水性会有较大提高。用作农膜时如同时混入杀虫剂、除草剂、微肥等,可能具有一定缓释性,还可制成容器供移植苗木护根用^[3]。结晶聚苯乙烯在羧酸存在下混入 10% 淀粉可制成一次性使用的饮料杯,用后埋入土中很容易被生物降解。土豆淀粉先经氢氧化钠改性处理,然后与聚酯浆混,同时加入催化剂甲乙酮过氧化物溶液,使改性淀粉与聚酯以化学键结合。这一方面提高了铸膜的力学性能,而用后又可较好地生物降解。

有时使用淀粉的接枝共聚物,所用淀粉为改性淀粉或颗粒淀粉,以直接使用颗粒淀粉为多。接枝共聚单体要含有乙烯基,引发反应可用 γ 射线、紫外线或引发剂铈(四价)盐、锰(三价)盐。如丙烯腈接枝共聚淀粉,是用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 KMnO_4 存在下与 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 反应,制得 $\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 引发剂,然后在酸性水溶液中氮气氛下用引发剂引发丙烯腈与淀粉的接枝反应^[4]。引发反应所用的引发剂,以前常用硝酸铈(四价)盐,接枝效率较高。但由于铈盐价格昂贵,目前使用有限。用聚苯乙烯和淀粉接枝共聚物制备生物降解容器,是先将淀粉与顺丁烯二酸酐反应,生成顺丁烯二酸淀粉酯,然后此淀粉酯和苯乙烯被 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发生成接枝共聚物。以含侧链分子量小于 5×10^4 的聚甲基丙烯酸甲酯与淀粉接枝共聚也可制成生物降解农膜。

为制得生物降解聚合物,亦可使用除淀粉外的

其它生物降解聚合物的嵌段和接枝法,制备含可生物降解链段的嵌段和接枝共聚物。如以聚乙烯、聚苯乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为基础聚合物,以聚 ϵ -己酸内酯为生物降解链段制成的生物降解聚合物。但在聚乙烯和聚 ϵ -己酸内酯以及聚苯乙烯和聚 ϵ -己酸内酯的接枝共聚物中, PCL 的含量必须分别超过 50% 和 35% 时,才可生物降解。聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚 ϵ -己酸内酯所制备的嵌段共聚物中,由于 PET 嵌段屏蔽 PCL 嵌段与微生物作用,所以只有 PCL 嵌段含量很高时才可生物降解。此外,还可以直接用可生物降解聚合物制备生物可降解的制品。例如用聚丁烯-1 和约 20% 脲素及磷酸钙添加剂能制成生物可降解农膜。如前所述,由于聚 ϵ -己酸内酯可以用通用的热塑性材料加工方法加工,所以很容易制成容器和薄膜。也因为聚 ϵ -己酸内酯材料具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,所以有很高的使用价值。目前已被用来制成农膜,包装膜,以及培育移植苗木的容器。

主 要 参 考 文 献

- [1] Gilead, D. and Scott, G., *Developments in Polymer Stabilisation-5*, Ed. Scott, G., p. 72, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.
- [2] Schnabel, W., *Polymer Degradation*, p. 169, Hanser International, Berlin, 1981.
- [3] Berk, S. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1115 (1957).
- [4] Potts, J. E., *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*, Ed. Jellinek, H. H. G., Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [5] Potts, J. E., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **13**, 629 (1972).
- [6] Gilbert, R. D., *Develop. in Polym. Degr.*, **4**, Ed. Grassie, N., p. 295, Applied Science Publishers Ltd., 1982.
- [7] Griffin, G. J. L., *Dev. Polym. Sci. Technol.*, **134**, 159 (1974).
- [8] Otey, F. H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 592(1980).
- [9] 英国专利 GB 1,568, 688.

· 环境信息 ·

欧洲在研究气候变化对农业的影响

英国伯明翰大学大气影响研究组 (AIR) 执行一项拨款 96,000 英镑的研究合同——大气中 CO_2 的增加导致气候的长期变化对欧洲农业的影响。

该项研究合同包括在欧洲共同体委员会的气候学和自然危害纲要内,并与佛罗伦萨大学协作,伯明翰的课题由 Martin Parry 博士领导,旨在绘制出欧洲农业的临界分界线空间变化位置图。这种农业区域划分的变化来自大气中 CO_2 和其它微量气体浓度的增加,导致气候变化而产生的后果。

估计到 2050 年,大气中 CO_2 浓度将是工业化前的两倍,会使全球平均年温度增加 1.5—5.5℃,整个西欧,估计增加 3—7℃,在高纬度地区增加最显著,是其上限 (7℃),属时年平均雨量也会增加,但伴随气温上升,可以预料蒸发和蒸腾作用也会加快,因此可能降雨量的增加还不足以补偿蒸发和蒸腾作用的速度。

一项重要的综合效应是使作物的生长季节可能延长,许多作物的生长是受气温制约的,气温升高也

会减少作物生长所需的湿度,将会增加出现干旱的频率,相似于 1976 年发生的严重旱灾。气温升高将对喜温作物如向日葵、葡萄等生长有利,但对耐寒作物如大麦的传统品种、牧草和浆果等却是不利的。

AIR 组中成员的早期研究指出 CO_2 诱导气候变暖,十分明显的使北欧的气候发生区域性变化。例如位于北极圈南的冰岛的气候可能变得相似于现在苏格兰的东北部,以及芬兰南部像目前德国中部,南移 1000 公里。

目前,关于西欧气候变化尚难尽述,这是今后三年要抓的研究课题。但是,从 AIR 组成员中的工作,已能清楚地看到,即使气温和降雨量的细微变化,亦会使各种农作物的耕作区域界线发生移动。在日本北部,模拟 CO_2 浓度成倍增加后带来的气温升高,将使稻谷的耕作区域成倍地扩展。

本页摘译自 LPS 科技消息 1988 年。