

中华人民共和国国家标准

GB/T 40367—2021/ISO 22404:2019

塑料 暴露于海洋沉积物中非漂浮材料 最终需氧生物分解能力的测定 通过分析释放的二氧化碳的方法

Plastics—Determination of the aerobic biodegradation of nonfloating
materials exposed to marine sediment—Method by analysis of evolved
carbon dioxide

(ISO 22404:2019, IDT)

2021-08-20 发布

2022-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
**塑料 暴露于海洋沉积物中非漂浮材料
最终需氧生物分解能力的测定
通过分析释放的二氧化碳的方法**
GB/T 40367—2021/ISO 22404:2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年8月第一版

*

书号: 155066 • 1-67626

版权专有 侵权必究

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件使用翻译法等同采用 ISO 22404:2019《塑料 暴露于海洋沉积物中非漂浮材料最终需氧生物分解能力的测定 通过分析释放的二氧化碳的方法》。

与本文件中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 38787—2020 塑料 材料生物分解试验用样品制备方法(ISO 10210:2012, IDT)

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国生物基材料及降解制品标准化技术委员会(TC 380)提出并归口。

本文件起草单位：北京工商大学、中国神华煤制油化工有限公司、彤程化学(中国)有限公司、重庆市联发塑料科技股份有限公司、江西省萍乡市轩品塑胶制品有限公司、宁波家联科技股份有限公司、四川大学、清华大学、国家塑料制品质量监督检验中心(北京)、浙江钧科新材料有限公司、深圳万达杰环保新材料股份有限公司、深圳市正旺环保新材料有限公司、安徽华驰塑业有限公司、广东崇熙环保科技有限公司、安徽丰原发酵技术工程研究有限公司、安徽丰原生物化学股份有限公司、安徽丰原生物纤维股份有限公司、蚌埠天成包装科技股份有限公司、安徽雪郎生物科技股份有限公司、蚌埠产品质量监督检验研究院、浙江世博新材料股份有限公司、浙江华峰环保材料有限公司、安徽恒鑫环保新材料有限公司、中成华道集团有限公司、安徽中成华道制塑有限责任公司。

本文件主要起草人：周迎鑫、付焯、吴刚、温亮、尹甜、冯申、赵燕超、周久寿、王鹏、王熊、周义刚、郭宝华、陈小杰、魏文昌、张坚洪、汪纯球、魏杰、纪传侠、胡富贵、于建梅、李淑珍、万玉青、汤庆文、郭庆、陈思汕、朱景利、严德平、艾蓉、高婷。

引 言

用可生物降解塑料制成的产品被设计成通过堆肥厂或厌氧消化池中的有机循环来回收。不能因为这些制品可生物降解(生物分解),而被认为可以随意地丢弃在环境中,这是不可取的,这些制品也应该是回收和再利用。然而,自然环境(例如土壤或海洋环境)塑料的生物降解程度和速率测定试验方法是值得关注的,以便更好地描述这些特定环境中塑料的降解行为。事实上,一些海洋中应用的制品是由塑料制成的(例如渔具),这些制品有时会被遗失或有意置于海洋环境中。可生物降解塑料材料的特性可以通过应用特定的试验方法来表征,这些方法能够对暴露在海洋沉积物和海水中的塑料的生物降解性进行定量评估。

本试验方法提供了一种计算和报告使用海洋接种物在实验室条件下获得的生物降解水平的试验方法。海洋接种物是在潮间带取样的沉积物,塑料材料暴露在这种环境基质中,然后通过测量释放的二氧化碳进行测定生物降解程度。

塑料 暴露于海洋沉积物中非漂浮材料 最终需氧生物分解能力的测定 通过分析释放的二氧化碳的方法

1 范围

本文件描述了一种测定塑料材料需氧生物分解程度和速率的实验室方法。本试验方法也适用于其他固体材料。

生物降解程度是通过测定塑料材料暴露于海洋沉积物中释放的二氧化碳获得,其中海洋沉积物于沙质潮间带取样,并在实验室条件下用盐水保湿。

本试验方法是在实验室条件下模拟沙质潮间带栖息环境,沙质潮间带在海洋科学中被称为近岸浅海带。

本文件描述的条件可能并不总是与发生最大程度生物分解的最佳条件相对应。

与本文件描述的试验条件的偏差应在试验报告中予以说明。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 10210 塑料 塑料材料生物分解试验用样品制备方法(Plastics—Methods for the preparation of samples for biodegradation testing of plastic materials)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

ISO 和 IEC 中用于本文件中的术语和定义见下列网址:

——ISO 在线浏览平台:<https://www.iso.org/obp>

——IEC 电子百科:<http://www.electropedia.org/>

3.1

潮间带 tidal zone

海洋和陆地之间的交界线,从很少被水淹没的高潮线一直至经常被水覆盖的低潮线。

注 1: 潮间带通常为一片沙地,因海浪拍打而一直保持潮湿。

注 2: 也存在石质和岩质的海岸线。

注 3: 潮间带也称为近岸浅海带(沿岸区)、沿岸中区、沿岸区、潮汐区、前滨。

3.2

二氧化碳理论释放量 theoretical amount of evolved carbon dioxide

ThCO₂

实验材料完全氧化时所能生成的二氧化碳的理论最大值,可由分子式或总有机碳(TOC)计算得到,以每毫克或每克试验材料释放的二氧化碳毫克数表示(mgCO₂/g 试验材料或 mgCO₂/mg 试验材料)。

3.3

总有机碳 total organic carbon

TOC

有机化合物所含有的总碳量。

注：总有机碳以每 100 mg 化合物的含碳毫克数表示($\text{mgCO}_2/100 \text{ mg}$ 化合物)。

3.4

溶解有机碳 dissolved organic carbon

DOC

溶解在水中、无法以特别相分离方法(如 $40\,000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 转速离心分离 15 min 或孔径 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.45 \mu\text{m}$ 过滤膜过滤)而分离的有机碳。

3.5

前处理 pre-conditioning phase

在没有试验材料存在的情况下,对培养液进行预培养,以消耗可能干扰生物分解测定的过量有机物和提高微生物对试验环境的适应性。

4 原理

本试验方法是根据 ISO 19679 中规定的二氧化碳释放测定方法确定的。试验培养基为置于密闭烧瓶底部的沙质海洋沉积物,用天然海水使沉积物保持湿润。试验材料宜呈粉末状。

采用适当的分析方法测定微生物分解过程中释放的二氧化碳。通过二氧化碳释放量与二氧化碳理论释放量(ThCO_2)之比得到材料的生物分解率,以百分率表示。由生物分解曲线的平稳阶段求得试验材料的最大的生物分解率。ISO 14852:2018 附录 A 中列出测定二氧化碳释放量的原理。

5 试验环境

培养应在黑暗或漫射光的密闭空间内进行,该空间应没有抑制微生物繁殖的蒸汽,并保持恒温,宜在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,但不超过 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$,精确到 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。任何温度变化都应在试验报告中予以解释说明。

注：试验温度可能与海洋环境实际温度不同。

6 试剂

6.1 水

蒸馏水或去离子水,不得含有毒物质(尤其是铜),DOC 含量小于 2 mg/L 。

6.2 天然海水/沉积物

用铲子将在低水位线下方的沙质沉积物和海水样本放入桶中。将湿的沉积物和海水一同转移至密闭容器中,并迅速运送至实验室。使用前始终以低温(约 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存沉积物。海水/沉积物样本宜在取样后 4 周内使用,记录贮存时间和条件。使用前,去除明显的较大物质(如植物体和贝壳)。

注 1：为了增加微生物的多样性,可不同地点收集的多个样品中获取沉积物。

注 2：海水和沉积物也可从运营良好的大型公共海洋水族馆取样。

测定沉积物的总有机碳(TOC)、pH 值和氮含量。沉积物总有机碳含量应在 $0.1\% \sim 2\%$ 之间。

为了降低有机物含量和背景呼吸,可对沉积物进行初步氧化。向沉积物和海水中通入空气,平缓搅拌(最大搅拌速度为 $20 \text{ r/min} \sim 30 \text{ r/min}$)至所需时间。在测试报告中应记录本前处理过程。

7 仪器设备

7.1 通则

所有玻璃器皿必须清洗干净,尤其不能含有有机或有毒物质。

除需要实验室常用设备外,还需要下列装置。

7.2 试验烧瓶

宜选用容量为 2 L~4 L 的生物量瓶。容器应置于恒温室或恒温装置(如水浴)中。在不影响环境条件的情况下,可以使用容积更大或更小的反应器。

7.3 CO₂ 吸收容器

将玻璃烧杯置于容器顶空,盛装 10 mL 浓度为 0.012 5 mol/L 的 Ba(OH)₂ 溶液或 3 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 KOH 溶液。

7.4 分析天平

灵敏度至少应为 0.1 mg。

7.5 pH 计

8 步骤

8.1 试验材料

试验材料应进行研磨。应按 ISO 10210,将试验材料制备成粉末状,或也可采用薄膜或薄片状的试验材料。样品应具有已知质量,并含有足量的碳以使其产生的二氧化碳的量足以被所使用的的分析系统检测到。试验材料浓度为每 100 g 沉积物至少 25 mg。样品质量对应 TOC 含量约为 15 mg/kg。每个烧瓶中的最大样品质量受玻璃烧瓶的供氧量限制。试验材料浓度宜为 40 mg/100 g~75 mg/100 g 沉积物。根据化学式计算 TOC,或采用适当分析方法(如元素分析法或 ISO 8245 中的测定方法)测定 TOC,从而计算 ThCO₂。

试验材料的状态和形状可能会影响其生物分解速度。如要用不同种类的材料作比较,宜采用相近的形状和厚度。粒径分布的最大粒径宜为 250 μm。

试验材料也可以采用薄膜的形式。当薄膜试验材料置于沉积物表面时,可能会限制水体和沉积物间的气体交换,导致试验材料下方形成厌氧区。为了减少这种影响,可在整个薄膜样品表面均匀穿孔。

8.2 参比材料

使用微晶纤维素或无灰纤维素过滤器作为参比材料¹⁾。如可能,其 TOC、形态和尺寸应与试验材料的类似。应使用与试验材料相同形态的非生物降解聚合物(如聚乙烯)作为负控制参比材料。

8.3 沉积物制备

用带有粗滤纸的漏斗过滤沉积物,去除过量的海水。海水去除完成后,得到可用于试验的沉积物。

1) 实验室滤纸 Whatman n°42 可满足此用途,并且是可商业购买适宜产品。提供此信息是为了方便本文件的用户,并不构成 GB 对该产品的认可。

以下将过滤后的沉积物称为“湿沉积物”。氮(如 NH_4Cl 或 NaNO_3)可添加至沉积物中,限制生物分解。试验项目中,添加氮的浓度宜为 0.1 g/g TOC。这些添加物质应当在试验报告中予以说明。

建议优化试验混合物的有机碳氮比(C/N),确保最佳生物分解条件。试验混合物的碳氮比宜在 10~40 之间。

8.4 试验容器

准备若干个烧瓶,使测试至少包括:

- a) 三个盛装试验材料的烧瓶(符号 F_T);
- b) 三个用于空白试验烧瓶(符号 F_B);
- c) 三个盛装参比材料的烧瓶(符号 F_C);

此外,建议补充:

- d) 三个用于负控制的烧瓶(符号 F_N)。

如为了筛选,可用两个烧瓶盛装试验材料、空白、参比材料和负控制,而不是三个烧瓶。

8.5 前处理

通常情况下,采用容积为 3 L 的试验瓶。在每个烧瓶底部放入等量(200 g~600 g,通常为 400 g)的湿沉积物,以形成均匀层。不要按压或压实沉积物。

在测试烧瓶的吸收室中加入二氧化碳吸收剂,通常是 30 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 KOH 或 100 mL 浓度为 0.025 mol/L 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。将烧瓶置于恒温环境中,使所有容器达到所需温度。收集必要的数据并监测二氧化碳的生成量。

本阶段是为了验证不同容器具中具有相似的内源呼吸,并对多余有机物进行初步氧化,从而以较低内源呼吸开始试验。

本阶段通常会持续一周,但如果监测到大量二氧化碳释放,可能会延长时间。

为了防止容器中二氧化碳释放量不同(如:高于所有容器的二氧化碳释放量的 30%),不使用分流测试烧瓶。若有异常情况发生,则更换沉积物重新开始。

如不影响环境条件,可使用不同的容量和数量。

底部沉积物层的深度约为 2 cm(宜为细颗粒)至 4 cm(宜为粗颗粒)的范围内,如果使用不同容量的反应容器,可以使用不同量的沉积物。

8.6 开始试验

打开烧瓶,加入研磨好的试验材料,将沉积物和试验材料充分混合,最终形成均匀层。不要按压或压实沉积物。

当试验材料为掩埋薄膜时,去除部分沉积物,放置薄膜后,再用去除的沉积物回填,以形成均匀层。

当使用 8.1 中规定的试验材料并配以体积为 3 L 的烧瓶时,样品(试验和参比材料)的质量应大于或等于 100 mg。

在对应的烧瓶中重复参比材料和负控制参比材料的操作。记录每个容器中沉积物的质量、样品和引入的样品。

为了保证微生物多样性和对试验材料生物分解的能力,可以根据需要补充营养物。通过观察参比物质纤维素的生物分解进程,判断添加营养物或其他措施的必要性和时间。

任何添加及处理方法都应当在试验报告中予以说明。

8.7 二氧化碳测定

8.7.1 CO_2 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应生成碳酸钡(BaCO_3)沉淀。用浓度为 0.05 mol/L 的 HCl 滴定剩余

Ba(OH)₂,直至酚酞指示剂或自动滴定仪指示终点,来测定 CO₂ 产生量。由于静态培养,BaCO₃ 会在液体表面聚集,应通过定期轻轻摇动容器搅碎,以保证连续地吸收释放的 CO₂。用 KOH 代替 Ba(OH)₂可以避免该问题,不会形成沉淀。

注:关于使用 KOH 替代 Ba(OH)₂ 见参考文献 Modelli 等^[4]。

8.7.2 在超出 CO₂ 吸收容器的容量前,应及时将其取出并滴定。试验时间的长短随沉积物和试验材料的不同而变化,并且随沉积物中碳含量的降低而缓慢增加(推荐频率为前 2~3 周每 3~4 天一次,之后每 1~3 周一次)。在取出吸收容器时,反应器应敞开放置,以便在更换 100 mL 新的 Ba(OH)₂ 和重新密封反应器之前更新空气。反应器保持敞开约 15 min。

如果使用的容积和数量不同,CO₂ 吸收剂的体积应与使用的体积成正比。例如,如果使用容积为 250 mL 的烧瓶,则需使用 10 mL 新鲜的 Ba(OH)₂ 溶液。

8.7.3 当所有碳均被氧化后,二氧化碳的释放率达到平稳阶段。根据用户要求,试验可以在此时或更早时候终止。如果可能,可采用适当方法从沉积物中提取残留的试验材料并进行量化(可选)。

注:也可使用其他适当的方法对 CO₂ 释放量进行定量,如红外 CO₂ 分析仪,或配有红外光度计的 TOC 分析仪。

8.8 结束试验

当 CO₂ 的排放达到恒定(平稳阶段),并且预期没有进一步的生物分解时,则认为试验完成。最长的试验周期为 24 个月。如果测试时间较长,应当特别注意测试系统(如测试容器和连接件的紧密性)。采取的任何特殊措施,如确保微生物多样性或提供足够营养物,都应在试验报告中予以说明。

9 计算结果和表达

9.1 计算

9.1.1 CO₂ 产生量

9.1.1.1 通则

首先校正反应器内部试验材料的 CO₂ 产生量。控制空白材料烧瓶作为空白,校正通过微生物内源呼吸产生的 CO₂。试验材料的 CO₂ 生成量取决于试验容器与空白容器之间的差值(以滴定液毫升数为单位)。然后将滴定 HCl 的毫升数换算成产生 CO₂ 的毫克数。

9.1.1.2 以 Ba(OH)₂ 作为 CO₂ 吸收剂

当 CO₂ 进入吸收容器时,反应如式(1)所示:



生成的 BaCO₃ 不溶于水易沉淀。根据下式,通过滴定的 10 mL HCl,确定溶液中剩余的 Ba(OH)₂ 含量如式(2)所示:



由以上两个方程式可知,每滴定 2 mmol HCl 会产生 1 mmol CO₂,因此 CO₂ 产生量的 mmol 数如式(3)所示:

$$\text{mmolCO}_2 = \frac{\text{mmol HCl}}{2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

通常用的 HCl 浓度为 0.05 N,代替 mmol 得到式(4):

$$\text{mmolCO}_2 = \frac{(0.05\text{N}) \times (\text{HCl mL})}{2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

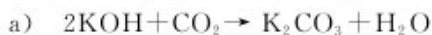
换算成 CO₂ 毫克数,需将此数值乘以 CO₂ 的分子质量,即 44 mg/mmol,如式(5)所示:

$$\text{mgCO}_2 = \frac{[(0.05) \times \text{滴定 mL}]}{2} \times 44 = 1.1 \text{ mLHCl 滴定} \dots\dots\dots (5)$$

因此,将 HCl 毫升数换算成 CO₂ 毫克数,需将 CO₂ 毫克数乘以 1.1。

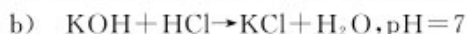
9.1.1.3 以 KOH 作为 CO₂ 吸收剂

释放的 CO₂ 与 KOH 反应式如下:



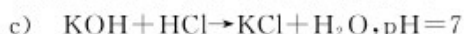
反应产物 K₂CO₃ 可溶于水不沉淀。

未吸收 CO₂ 的新 KOH 溶液,可以用 HCl 滴定,反应式如下:



反应式 a) 中, KOH 溶液作为 CO₂ 吸收剂,体系将含有未反应的 KOH 和 K₂CO₃。

在滴定过程中,这两种化学物质都与 HCl 发生如下反应:



反应式 c) 和反应式 d) 中的 pH 变化是重叠的,无法区分。对应于这两个反应,通过采用合适的指示剂,在 pH7~pH8 之间得到单个滴定终点。

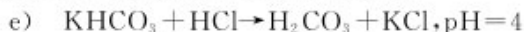
CO₂ 吸收量可根据中和原 KOH 溶液所需 H⁺ 量减去中和反应式 c) 和反应式 d) 所需 H⁺ 量确定:

$$\text{mmol CO}_2 = [(b) \text{ 消耗 HCl mL} - (c) \text{ 消耗 HCl mL} + (d) \text{ 滴定终点消耗 HCl mL}] \cdot N \text{ HCl} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

N——盐酸标准溶液的浓度。

如果使用终点滴定仪,可在不使用指示剂的情况下确定 CO₂ mmol 数。进一步添加 HCl,使 HCl 和反应式 d) 生成的 KHCO₃ 发生反应:



反应式 e) 中消耗的 HCl 量,对应于式 d) 中生成的 KHCO₃ 量,对应于反应式 a) 生成的 K₂CO₃ 量,即 CO₂ 吸收量。

因此在反应式 a) 中 1 mol KHCO₃ 对应于反应 1 mol CO₂。

$$\text{mmol CO}_2 = (e) \text{ 终点消耗的 HCl mmol} \dots\dots\dots (7)$$

因此:

$$\text{mol CO}_2 = (e) \text{ 消耗的 HCl mL} \cdot N \text{ HCl} \dots\dots\dots (8)$$

式中,N 为盐酸标准溶液的浓度。

最后通过式(9)得到 CO₂ 的量,单位为毫克:

$$\text{mgCO}_2 = \text{mmol CO}_2 \times 44 \dots\dots\dots (9)$$

9.1.2 生物分解百分率

生物分解百分率是 CO₂ 释放量和 CO₂ (ThCO₂) 理论释放量之间的比值。ThCO₂ 见式(10),

$$\text{ThCO}_2 = \text{样品 (mg)} \times \text{TOC}(\%) \times \frac{44}{12} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

TOC(%)——塑料材料(或参比材料)的总有机碳除以 100;

44 ——CO₂ 的相对分子质量;

12 ——C 的相对分子质量。

因此:

$$\% \text{ 生物分解率} = \frac{\text{mg 产生的 CO}_2}{\text{ThCO}_2} \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

9.2 试验结果表达与解释

按照每个测量间隔下二氧化碳的放出量及生物分解百分率,为每个试验烧瓶制定一张表格,并以时间为横坐标,为每个试验烧瓶绘制 CO_2 释放量曲线和生物分解百分率曲线。

可对平均生物分解百分率绘制曲线。

生物分解率最大值由生物分解曲线平稳阶段的平均值或最高值求得,如:当曲线开始下降或在平稳阶段缓慢增加时,来表征试验材料的生物分解度。

试验材料的吸湿性和形状可能会对试验结果产生影响,因此试验尽可能选用化学结构类似的试验材料进行比较。

当试验结果显示较低生物分解率时,试验材料的毒性资料可能有助于结果的解释。

10 结果有效性

试验只有符合下列条件时,结果才应被认为有效:

- a) 180 天后,参比材料(F_C)的生物分解率大于 60%;
- b) 6 个月后,试验结束时空白试验瓶(F_B)的 CO_2 释放量不超过 $3.5 \text{ mg CO}_2/\text{g}$ 湿沉积物(见 8.3);
- c) 在平稳阶段或试验结束时,三个空白试验瓶(F_B)的 CO_2 释放量平均值不超过 20%;
- d) 试验结束时,在不同容器中参比材料的生物分解百分率间的相对偏差应不超过 20%;

如果负控制瓶(F_N),应测不到明显的生物分解百分率($<10\%$)。

如果不能满足以上条件,请使用其他沉积物重复试验。

11 试验报告

试验报告应至少包含下列内容:

- a) 本文件编号;
- b) 能说明此项试验、参比材料和负控制(如有)的所有资料,包括:总有机碳(TOC)、二氧化碳理论释放量(ThCO_2)、化学组成和分子式(如已知);
- c) 主要试验参数,包括试验体积、所用试验介质、培养温度及最终 pH 值;
- d) 所用海洋沉积物的来源、用量和特性,包括:实验材料的 pH 值、灰分、TOC、碳氮比、收集日期、储存条件、处理方式和潜在适应性;
- e) 采用的分析技术,包括呼吸计和 TOC 的原理;
- f) 试验材料、参比材料和负控制(如有)所获得的试验结果,以表格和图片的形式,包括 CO_2 释放量和生物分解百分率值;
- g) 迟滞阶段、生物分解阶段所用时间、达到最大生物分解率所用时间、整个试验所用时间,以及负控制瓶 F_N (如有);
- h) 任何其他相关数据(如若样品仍有残留,最终外观检查结果、最终样品分析及最终样品照片);
- i) 为了确保生物多样性或避免营养缺乏,试验期间采用方法的详细信息。

参 考 文 献

- [1] ISO 8245, Water quality—Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
- [2] ISO 14852:2018, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium—Method by analysis of evolved carbon dioxide
- [3] ISO 19679, Plastics—Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sediment interface—Method by analysis of evolved carbon dioxide
- [4] Modelli A. , Calcagno B. , Scandola M. , (). Kinetics of aerobic polymer degradation in soil by means of the ASTM D 5988-96 standard method. J. Environ. Polym. Degrad. 1999, 7 pp. 109 - 116. DOI:10.1023/A:1021864402395
-

