可降解材料现状及其在海洋领域的研究进展

金林宇[1]，何思远[2]，李丹[2]，张春红[2]
（1.上海交通大学 材料科学与工程，上海 200240；2.海军特色医学中心，上海 200052）

摘要：目的 综述可降解材料（光降解材料、生物降解材料和光-生物降解材料）的研究现状，探讨可降解材料在海洋领域的研究进展和未来研究方向。**方法** 综述各类可降解材料的特性、应用及其降解机理，并从材料降解机理的角度讨论可降解材料在海水中的降解可行性及相应的材料改性方法。**结果** 由于海水环境存在特殊性，各类可降解材料在海水中的降解性能大幅下降，降解过程受诸多因素影响，为了使材料能在海水环境下降解，针对降解材料改性研究方面提出了建议。**结论** 可降解材料虽是目前材料领域的研究热点，但可降解材料在海洋领域的应用仍处于起步阶段，因此，开发出具有良好水降解性能的可降解材料是解决海洋污染问题的重点，也是未来研究的难点和热点。

关键词：可降解材料；生物降解；海洋污染；水降解材料
中图分类号：TB484 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2020)19-0108-08
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.015

Status of Degradable Materials and Their Progress in Marine Research

JIN Lin-yu[1], *HE Si-yuan*[2], *LI Dan*[2], *ZHANG Chun-hong*[2]
(1.School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
Navy Characteristic Medical Center, Shanghai 200052, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research status of degradable materials (photodegradable materials, biodegradable materials and photo-biodegradable materials), and discusses the research progress and future research direction of degradable materials in the marine field. The characteristics, applications and degradation mechanisms of various degradable materials were reviewed. The feasibility of degradation of degradable materials in seawater and the corresponding modification methods were discussed from the perspective of degradation mechanism.Due to the particularity of seawater environment, the degradation performance of various degradable materials in seawater environment was greatly reduced. The degradation process was affected by many factors. In order to enable the materials to degrade in seawater environment, suggestions on the modification of degradable materials were put forward. Although degradable materials are currently a research hotspot in the field of materials, their application in the marine field is still in its infancy. Therefore, the development of degradable materials with good water degradation performance is the key point to solve the problem of marine pollution, as well as the difficulty and hotspot of future research.

KEY WORDS: degradable material; biodegradation; marine pollution; water degradable material

收稿日期：2020-03-01
基金项目：金林宇（1992—），男，硕士，主要研究方向为材料工程。
通信作者：何思远（1982—），女，学士，工程师，主要研究方向为特种装备；李丹（1982—），女，硕士，工程师，主要研究方向为食品包装。

海洋污染问题的严重性已引起了人类高度重视，不可降解塑料带来的“白色垃圾”已致使无数海洋生物濒临灭绝，海洋生态系统遭到了严重破坏[1—2]。据统计，每年约有 1000 多万 t 的各类垃圾通过各种方式进入海洋，我国作为塑料消费和生产大国，塑料生产量和垃圾排放量都高居全球首位[3—5]。现在塑料制品的原料大部分都是不可降解材料，不可降解塑料自然降解大概需要 100~200 年，这些大量且不可降解的垃圾会对海洋生物及整个海洋生态环境造成巨大伤害[6—9]。环境污染问题的日益严重使人们开始意识到研究出绿色环保可降解材料的重要性。

目前可降解材料发展迅速，在各行各业都有广泛应用。在海洋上堆积的塑料垃圾大部分属于不可降解包装材料，可降解材料在包装领域的应用会大幅改善海洋污染问题，例如可降解购物袋、可降解垃圾袋、可降解食品包装盒以及可降解食品包装膜等，可降解材料对不可降解材料的替换是未来必然的发展趋势[10]。

可降解材料在海水环境下，没有表现出与普通环境下相同的降解速度和降解效率，甚至有些可降解材料在海水环境下并不降解。王格侠等[11]对几类典型的生物降解聚酯在海水中的降解性能进行了研究，实验材料包括 PLA，PBAT，PBS 和 PCL，发现上述典型的可降解材料在海水中降解 52 d 后，降解率均较低，PLA，PBAT 和 PBS 的降解率均小于 3%，PCL 的降解率为 32%；微生物是影响生物降解速率最关键的因素。陈晓蕾等[12]开展了聚己内酯（PCL）在海水中的降解实验，PCL 表现出了比较低的降解效率。Tsuji 等[13]对 PLA 材料在海水等液相环境下的降解性能进行了研究，发现 PLA 材料在液相中放置 10 周后没有发生明显的降解。目前国内外对海水可降解材料的研究仍处于起步阶段甚至是空白阶段，当然也有部分海水降解材料诞生。文中将分类讨论各类可降解材料的特点、应用及其降解机理，同时研究可降解材料在海洋环境中的降解现状及未来发展方向。

1　降解材料

可降解材料指在一定环境条件下，通过物理、化学和生物等方式能实现全部降解的材料。可降解材料的降解方式主要有生物降解和光降解。可降解材料根据其降解方式可以分为以下 3 类，即光降解材料、生物降解材料、光-生物降解材料。

1.1　光降解材料

光降解材料指在一定光照强度作用下，聚合物分子发生链断裂降解的材料。光降解材料主要通过在材料中复合光敏感物质或者在材料分子链中嫁接感光性官能团，进而实现在一定光照强度下发生降解[14]。光降解材料主要包括共聚合成光降解材料和复合光敏剂光降解材料。光降解材料必须在光照作用下才能降解，且材料在使用过程中发生的光降解行为也会影响材料正常使用，这限制了光降解材料的大规模应用。部分光敏剂有很强的毒性，使得复合光敏剂光降解材料会对人体造成伤害，且在后续的降解过程中，有毒物质流入土壤河流也会对环境造成污染。

根据光降解材料的特性，农用地膜是光降解材料的最佳应用方式。不可降解农用地膜会对土壤环境造成重大危害，光降解材料替换不可降解地膜虽很好地解决了土壤污染问题，但部分光降解材料的光敏剂会对农产品造成伤害，或残留在果蔬上最终对人体造成伤害。龙文华等[15]研究了聚酯全降解地膜的降解性能，研究结果表明聚酯全降解地膜具有良好的降解性能，120 d 时的降解率达到了 50%左右。马彧博等[16]的研究结果表明，柠檬酸渣可降解地膜不仅具有良好的可降解性能，同时具有良好的促农作物生长性。秦翰林等[17]研究了铁元素作为催化剂在光降解过程中的作用，大大提升了降解效率。

1.2　生物降解材料

生物降解材料指能在自然环境下，通过物理、化学和微生物作用等方式最终降解为水、二氧化碳和生物质的材料[18]。生物降解材料根据其合成方式可分为天然高分子材料和合成高分子聚合物材料。

1.2.1　天然可降解高分子材料。

天然可降解高分子材料主要包括蛋白质、淀粉、纤维素和多糖类等[19—22]，虽然其生物降解性能优异，能在自然界实现无污染循环，但其存在结构柔软、不易加工和力学性能较差等缺陷[23—24]。通过对天然高分子材料添加交联剂和嫁接支链等改性处理改变其内部结构，改善其力学性能以达到实用要求，例如纤维素与淀粉通过共混方式进行复合得到了具有良好力学性能的可降解材料。此外，淀粉与蛋白质复合、纤维素与蛋白质复合以及淀粉内部改性等研究也较为普遍[25—26]。

1.2.2　合成高分子聚合物材料。

合成高分子聚合物是通过化学或生物等技术手段合成的高分子聚合物，可根据具体的需求进行设计合成，是目前研究和应用最广泛的材料。常见的可降解合成高分子聚合物主要包括以下 5 类[27]。

1）聚乳酸（PLA）是一种植物淀粉基可降解高分子材料，具有良好的生物相容性和降解性能，广泛应用于生物组织工程、细胞工程、人工支架以及包装材料等领域。聚乳酸存在力学强度低和亲水性差等问题，改变聚乳酸晶体结构或对其进行复合改性可以改善这些性能。聚乳酸的晶体结构及形态对力学性能有较大影响，可通过改变聚合物冷却温度、冷却

速率、分子量和分子量分布等因素控制聚乳酸的晶体结构[28]。聚合物共混也是改性 PLA 的重要途径，崔锋锋[29]通过熔融共混法制备了 PLA/PVA 复合材料，发现 PLA 赋予了材料良好的生物降解性能；通过调节材料成分比例可改变材料的微观形貌、熔流体速率和材料力学性能。杨雯迪等[30]制备了聚乳酸/聚多巴胺复合材料，聚多巴胺的加入改变了 PLA 分子的空间结构和晶体结构，使得复合材料的力学性能和降解速率得到了显著提升。目前，关于聚乳酸的研究和应用也比较成熟，国内已经有了较大的产业生产线。

2）聚羟基脂肪酸酯（PHA）是一种聚酯类可降解高分子材料，具有良好的气体阻隔性和水解稳定性，同时具有多元化结构，通过改变制备工艺可以实现对 PHA 性能的调控，目前更多的研究集中于 PHA 的复合改性。张永霞等[31]以 PHA 为基材，通过熔融共混方法制备了 PHA/PVP 复合材料，其内部结构及力学性能都得到了改善。王延伟等[32]也通过熔融共混方法制备了 PHA/HA 复合材料，并通过调节 PHA 的含量占比，调节材料的结晶性和力学性能等。梁亮等[33]采用微波辐照技术对玉米淀粉进行了间歇式交联改性，并与 PVA 复合成可降解树脂，复合材料的各方面性能都得到了加强。

3）聚乙烯醇（PVA）是一种水溶性的具有优良降解性能的合成高分子可降解聚合物，在涂料、粘合剂及薄膜等诸多领域应用广泛[34—35]。由于 PVA 具有力学强度低和化学性质不稳定等缺点，需通过对 PVA 进行酰胺化改性、磺化改性和环氧化改性等共聚反应改善结构，因此，PVA 与诸多天然高分子材料的复合被广泛研究和应用。Luo 等[36]采用共混法制备了玉米淀粉/PVA 共混膜，研究了淀粉的糊化及添加剂（甘油和尿素）对共混膜形貌和热行为的影响。王碧等[37]以明胶、CMC 和 PVA 为原料，通过溶液共混法制备了有望用于农业包装领域的肥料缓释包膜，并研究了膜的结构及性能。李佳睿[38]采用溶液共混法制备了壳聚糖/PVA 共混膜，通过添加甘油增塑剂对复合材料的宏观形貌、吸水性和力学性能进行了调节，研究结果表明，增塑剂体积分数为 7%时，材料具有最佳的透光度、较好的力学强度以及较低的吸水性能。

4）聚丁二酸丁二醇酯（PBS）是典型的聚酯类生物可降解高分子聚合物，完全以淀粉、甘蔗等生物质为原料，再经微生物发酵制得，拥有良好的耐热、热变形和加工性能，可直接作为塑料加工使用。PBS 的刚性较差，可通过共聚改性和共混改性等方法改善其力学性能。舒友等[39]通过熔融共混法制得了木质素改性聚醋酸乙烯酯/PBS 复合材料，并对其各方面性能进行了研究。

5）聚己内酯（PCL）是聚酯类的生物可降解高分子聚合物，具有优异的形状记忆性和生物相容性，在生物医药领域和形状记忆材料领域备受青睐。由于其降解速率慢、亲水性和力学性能较差，因此诸多研究通过共混或共聚等改性方式对 PCL 进行了改性。常加禾等[40]通过静电纺丝法将淀粉纳米晶与生物可降解聚己内酯进行共混，制备出具有纤维微结构的复合纤维，发现 PCL 的共混含量会对复合纤维的形貌结构以及微观形态等产生影响。

1.2.3 光-生物双降解材料

光-生物双降解材料是光降解材料与生物降解材料相结合的材料，弥补了 2 种材料的缺陷，并集合了 2 种材料的优点。在复合材料中，光降解材料解决了生物降解材料不易加工和成本高的难题，生物降解材料则解决了光降解材料只能在一定光照强度下降解的应用限制。目前，光-生物双降解材料已被开发出，其降解速度是普通降解材料的 5 倍。马艳霞等[41]通过熔融纺丝法制备了光-生物双降解聚乙烯纤维，发现随着光照时间和生物降解时间的延长，材料的降解率也在不断增加。目前，光-生物双降解材料的研究和投入还相对欠缺，相应的研究及应用较少，将是未来的研究热点。余响林等[42]研制出了光-生物双降解纳米 TiO_2/CMC 基高吸水树脂，并对其性能进行了检测。研究结果表明，在一定量引发剂、交联剂和油水体积比的条件下，膜在土壤中放置 98 d 时的降解率达到了 28.72%，在紫外灯下照射 48 h，降解率达到了 27.78%。周涛等[43]研究了 2 种光-氧生物双降解地膜的降解性能，发现 2 种地膜在光照和填埋条件下都有不同程度的降解。齐宇虹等[44]研制出了光-生物双降解聚乙烯薄膜，发现该光-生物双降解体系经过光照处理后具有较强的生物降解性能。

2 可降解材料的降解机理

2.1 光降解机理

光降解是指材料在光的作用下实现材料分子链断裂降解的过程。材料中的光敏剂或光敏感基团在光的照射下激发出电子活性，与材料中分子链发生光化学反应。在一定温度、湿度以及氧气环境下，材料分子链发生光氧化反应，材料分子链降解断裂为可溶性小分子物质，进而实现材料降解。由于受光照的限制，光降解材料的使用有较大局限性[45]。

自然光中的紫外线会在光降解材料的降解过程中发挥作用。光降解材料在吸收紫外线后，部分链段和基团处于激发状态，然后发生降解反应，致其化学键、化学链断裂。普通塑料对光照的吸收能力较低，且吸收速度有限，加入有色基团会使塑料进入活化状态，进而加速光的吸收，最终导致塑料在氧、热、水等自然环境下的降解过程加快[46—47]。在聚乙烯中加入光敏性基团和物质，可以加速 PE 分子在光照下的

光降解反应。光降解主要包括光化学降解和光氧化降解，高分子聚合物在吸收紫外光后会发生光化学降解反应，高分子长链分解为低分子量的短链，然后在空气中发生光氧化降解反应，降解成能被生物降解的低分子化合物，最终彻底分解为 CO_2 和 H_2O，整个过程被称为 Norrish 反应。Norrish 反应分为 Norrish 1 和 Norrish 2 反应，反应机理分别见图 1—2。光降解过程受诸多因素影响，主要有光敏剂种类、波长、大气条件和材料分子结构等，当分子中含有 C═O，—N═N—NH—，—NH—NH—，—S—，—O—，—CH_2N═N—，—CH_2—CH_2—等基团时，易发生光降解。

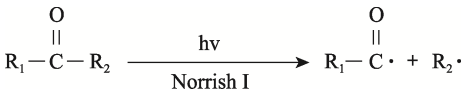

图 1　光降解 Norrish 1 反应方程式
Fig.1 Norrish 1 equation of photodegradation

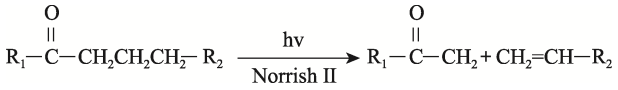

图 2　光降解 Norrish 2 反应方程式
Fig.2 Norrish 2 equation of Photodegradation

2.2　生物降解机理

生物降解是指微生物在一定温度、湿度、pH 值和矿物质含量等条件下，将聚合物材料水解或酶解成可溶性小分子，再由微生物吸收代谢最终完全分解为水、二氧化碳和生物质的过程，对自然界无毒无害[48—49]。生物降解一般分为 3 步，首先微生物吸附在材料上，通过微生物生长和代谢对材料产生一定的物理降解作用；然后微生物代谢产生的胞外解聚酶作用于高分子材料，使材料高分子链发生水解和酶解，降解为小分子可溶性分子；最后可溶性小分子被微生物吸收，在胞内解聚酶和体内其他代谢的作用下最终完全分解为水、二氧化碳和其他生物质，并被排到体外。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，材料的降解程度和降解速率受诸多因素影响，其中环境因素主要包括水含量、温度、湿度、pH 值、矿物质含量、氧浓度、微生物种类及微生物浓度等，与材料相关的因素主要有高分子材料的组成、分子量、基团、氢键、取代基、空间结构和晶体结构等[50—52]。

环境因素对生物降解有着重要影响，当环境中有最适合微生物生长的水含量、温度、湿度、土质及 pH 值，且有最适合酶降解的温度时，材料特别容易发生生物降解。同时微生物的种类也有非常重要的影响，聚酯降解微生物、脂肪族降解微生物、脂肪-芳香共聚酯降解微生物等可对特定的高分子材料进行高效降解。

材料的结构是决定其降解性能优劣的根本因素，主要是因为材料分子主链结构中不稳定键的水解会使高分子材料变成水溶性小分子，材料分子侧链结构中不稳定键发生水解会使高分子材料变成水溶性聚合物，材料分子结构中不稳定交链键发生水解会使高分子材料变成可溶性线性高分子[53]。高分子材料结构中亲水性基团数量、易水解键数量、氢键数量、侧链数量、分子内部交联性和分子结晶度都是影响材料降解性能的重要因素。高分子的亲水性基团越多，越容易发生生物降解，亲水性高分子的生物降解性能优于疏水性高分子；高分子中易水解的键越多，高分子越容易生物降解；高分子中含有的氢键越多，材料的内部结合力就越强，材料越不容易生物降解；高分子中含有的侧链越多，侧链间越容易发生相互作用，高分子也就越不容易发生生物降解；与直链高分子相比，内部具有较高交联度的高分子不容易发生生物降解；高分子晶体结构越规整，结晶度越高，高分子就越不容易发生生物降解。

3　可降解材料在海水中的降解研究现状及展望

3.1　光降解材料在海水中的降解研究进展及材料研究方向

光降解材料必须在有光照的环境下才能降解，光-生物双降解材料同光降解材料类似，都受光照强度限制，在应用上都有较大局限。在海洋环境下，能浮在水面上的光降解塑料垃圾能够接收到足够的光照强度，在自然光的作用下发生降解，例如普通的购物袋、垃圾袋、食品包装和餐具等；对于沉入海底的光降解塑料垃圾，由于不能接收足够强度的光照，不能降解，因此，此类产品不应使用光降解材料作为原材料。光-生物双降解材料除了受光照强度的限制外，还受到生物降解条件的限制。光-生物双降解材料使用的生物降解材料基质能否在海洋环境下进行降解是影响其在海洋环境下应用的关键。目前，关于光降解材料和光-生物双降解材料在海洋环境下应用的研究相对较少。方雪慧[54]研究了水相中影响苯酚光催化降解的因素及其降解过程产物，发现催化剂的加入、底物浓度的提高、光照强度的提升和材料内部结构的对称性提升都会改善苯酚的降解性能。光降解材料在水相中的降解仍需更多的研究投入，这也将是未来的一个重要研究方向。

光照强度是材料发生光降解的重要条件，在海水环境下，为了让材料能够接收到足够的光照，因此，基材最好选用低于海水密度的高分子材料。为使材料

在海水中较为容易地发生光降解，可通过共聚合成反应引入感光基团或添加复合光敏剂。羰基是典型的光敏基团，将含有羰基的光敏单体与烯烃类单体通过共聚反应可获得光降解材料，该方法在一些领域已得到广泛应用，含羰基的典型光敏单体包括乙烯基酮类、丙烯基酮类和一氧化碳等。普通的烯烃基材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚酰胺类高分子材料，可与光敏单体通过共聚制备光降解材料。高分子材料与光敏剂复合也是比较常见的一种赋予材料光降解性能的方法，常用的添加剂包括金属盐及其络合物等无机化合物和羰基化合物等有机芳香族化合物。

3.2 生物降解材料在海水中的降解研究现状及材料研究方向

环境是影响生物降解材料降解性能的重要因素，海水环境与土壤或者堆肥环境完全不同。在海洋环境中，微生物绝大部分分布在近海岸区域，远海区中的微生物含量较低，甚至没有。低温、流动性强、高盐和高压为海洋环境的主要特点。土壤或堆肥环境中有适宜微生物生长的温度，微生物较为密集，其中堆肥降解过程通常在较高温度下（48~65 ℃）进行[55—57]。相比之下，生物降解材料在土壤堆肥中更容易发生降解。

从降解材料的本质来讲，应用于海水环境的降解材料更倾向于具有较好水解性能的降解材料。谭雪松等[58]研究了在水相环境中不同种类固体酸对木质素降解性能的影响，发现具有强酸性和较大比表面积的固体酸更容易促进木质素在水相中降解。麦杭珍等[59]在弱碱性人工模拟体液和缓冲液等环境下，对制备的 PLA 薄膜进行了降解实验，发现 PLA 具有良好的降解性能，且在不同的环境下，PLA 膜的降解速率不同；还发现碱性环境能促进 PLA 薄膜中酯键的水解，且 PLA 自身的分子结构也对降解速率有较大影响。美国生物燃料制造商 BioLogiQ 公司推出的海洋生物可降解产品以土豆淀粉为基质，可实现在海水中的降解。德国 Battelle 研究所通过改良青豌豆品种，研制出了高直链含量的淀粉基水降解高分子材料[60]。

在降解环境不发生变化的情况下，想要更高效地解决海洋污染问题，研究开发出具有优良水降解性能的水降解材料显得尤为重要。目前，关于降解材料在海水环境下的降解研究相对较少，笔者认为想要使材料具有水降解性，对材料本身进行改性是较好的办法。在水降解材料的研究和制备上，可以根据生物降解的机理做出调整和改性，生物降解的本质都是对材料内部结构的键进行水解或酶解。基于高分子材料在水环境下的降解机理，以后的研究可以从以下几方面入手。

1）选择有较多酰胺键、酯基、烯胺、氨基、酰胺基等水解键的合成高分子可降解材料作为基本材料，同时材料内部有较多的水解键，且分子直链比较多、分子侧链比较少、分子交联度比较低、分子内部氢键比较少、分子柔顺性比较好以及分子结晶度比较低。

2）通过聚合反应在材料分子中添加更多水溶性基团和酸性或碱性基团，酸性和碱性环境可使其更容易发生水解。

3）与其他可降解材料进行共混复合，开发具有降解性的聚酯/氨酯、脂肪酯/酰氨酯、脂肪酯/芳香酯聚合物，使其能被微生物、酶水解或分解。

4）将具有优良生物相容性和降解性能的天然高分子材料作为原材料，先诱发天然高分子材料上的自由基，利用其活性与具有水解性能的高分子单体进行复合，提高分子溶解性，再通过改性等手段改善分子材料的力学强度，提高其实用性。

4 结语

全世界每年有大量的白色垃圾进入海洋，对海洋生态系统造成了巨大威胁。可降解材料是解决此问题的关键，其应用于各个领域将大幅减少白色垃圾对环境的污染，不可降解塑料被可降解材料代替是未来必然的发展趋势。目前对可降解材料的研究和应用主要集中在土壤堆肥环境下，关于海水等液相环境下的降解研究较少，且更多的是理论研究，实际应用相对较少，因此，未来的科研工作应主要集中在具有良好降解性能的高分子材料的研究开发，即在已有的理论研究基础上，进行新一代降解材料的开发。配合不断增强的生产研发技术，才会给可降解材料带来更多的实际应用，促进其不断发展。面对日益严重的海洋垃圾问题，研究开发出能够在海洋环境下降解的可降解高分子材料是未来的研究热点。

参考文献：

[1] 李雅娜. 海洋微塑料污染的分析调查[J]. 中国环境(学术版), 2018(4): 20—22.
LI Ya-na. Analysis and Investigation of Marine Micro-plastic Pollution[J]. Environment of China, 2018(4): 20—22.

[2] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean[J]. Science, 2015, 347(6223): 768—771.

[3] RHODES C J. Plastic Pollution and Potential Solutions[J]. Science Progress, 2018, 101(3): 207—260.

[4] 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, 26(10): 1622.

[5] BARENBERGSA, BRASHJL, NARAYANR, et al. PHBV Biodegradable Polyester in Degradable Mate-

rials: Perspectives, Issues and Opportunities[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1994, 26(1): 104—142.

[6] ABUHILALAH, ALNAJJART. Litter Pollution on the Jordanian Shores of the Gulf of Aqaba (Red Sea)[J]. Marine Environmental Research, 2004, 58(1): 39—63.

[7] ANDRADYA L, PEGARM J E, SONG Y. Studies on Enhanced Degradable Plastics II Weathering of Enhanced Photodegradable Polyethylene Sunder Marine and Freshwater Floating Exposure[J]. Journal of Environment Polymer Degradation, 1993, 1(2): 117—126.

[8] LOHR A, SAVELLI H, BEUNEN R, et al. Solutions for Global Marine Litter Pollution[J]. Current Opinion in Environmental Sustainability, 2017, 28: 90—99.

[9] ROOH I, BANO K, KUDDUS M, et al. Microbial Enzymatic Degradation of Biodegradable Plastics[J]. Current Pharmaceutical Biotechnology, 2017, 18(5): 429—440.

[10] 陈国强. 生物可降解材料产业现状与趋势分析[J]. 新材料产业, 2017(12): 42—46.
CHEN Guo-qiang. Current Situation and Trend Analysis of Biodegradable Material Industry[J]. Advanced Material Industry, 2017(12): 42—46.

[11] 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(8): 1—8.
WANG Ge-xia, HUANG Dan, ZHAGN Wei, et al. Degradation Properties of Typical Biodegradable Polyester in Seawater[J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(8): 1—8.

[12] 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. Degradation of Polycaprolactone in Seawater[J]. Marine Fishery, 2010, 32(1): 82—88.

[13] 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.

[14] 霍鹏. 可降解塑料的研究现状及发展趋势[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3): 150—153.
HUO Peng. Research Status and Development Trend of Degradable Plastics[J]. Application of Engineering Plastics, 2016, 44(3): 150—153.

[15] 龙文华. 聚酯全生物降解膜在棉花上的应用初报[J]. 新疆农垦科技, 2016, 5(3): 47—49.
LONG Wen-hua. Preliminary Report on the Application of Polyester Biodegradable Membrane in Cotton[J]. Science and Technology of Xinjiang Agricultural Aeclamation, 2016, 5(3): 47—49.

[16] 马彧博, 马泽峰, 敖李龙, 等. 柠檬酸渣可降解地膜的制备及其农用特性的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(3): 58—62.
MA Yu-bo, MA Ze-feng, AO Li-long, et al. Preparation of Degradable Plastic Film Made of Citric Acid Residue and Its Agricultural Characteristics[J]. Journal of Nature, Beijing University of Chemical Technology, 2017, 44(3): 58—62.

[17] 秦翰林. 含铁元素的催化材料用于光降解的研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(1): 27—28.
QIN Han-lin. Advances in the Application of Iron-containing Catalytic Materials in Photodegradation[J]. Chemical Industry in Yunnan, 2020, 47(1): 27—28.

[18] 申志翔, 陈复生, 宋小勇, 等. 淀粉基生物可降解材料的研究进展[J]. 食品工业, 2017, 38(11): 290—294.
SHEN Zhi-xiang, CHEN Fu-sheng, SONG Xiao-yong, et al. Advances in Starch-based Biodegradable Materials[J]. Food Industry, 2017, 38(11): 290—294.

[19] 张琳, 牟素萍, 张毅, 等. 海洋来源的多糖类可生物降解材料[J]. 中国海洋药物, 2015, 34(5): 93—98.
ZHANG Lin, MOU Su-ping, ZHANG Yi, et al. Polysaccharide Biodegradable Material of Marine Origin[J]. Chinese Journal of Marine Drugs, 2015, 34(5): 93—98.

[20] 张权, 张婉玉, 尹进, 等. 可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 40—46.
ZHANG Quan, ZHANG Wan-yu, YIN Jin, et al. Preparation and Properties of Edible Starch/Chitosan Composite Membrane[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 40—46.

[21] 何乐, 陈复生, 刘伯业, 等. 天然高分子可降解材料的研究与发展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5): 4—6.
HE Le, CHEN Fu-sheng, LIU Bo-ye, et al. Research and Development of Natural Polymer Degradable Materials[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(5): 4—6.

[22] SIONKOWSKA A. Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials: Review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(9): 1254—1276.

[23] 尹国平, 陈志周, 张琳. 天然高分子/PVA 可生物降解材料研究[J]. 包装学报, 2013, 5(3): 20—24.
YIN Guo-ping, CHEN Zhi-zhou, ZHANG Lin. Research on Natural Polymer/PVA Biodegradable Materials[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 20—24.

[24] YOON S D, PARK M H, BYUN H S. Mechanical and Water Barrier Properties of Starch/PVA Composite Films by Adding Nano-sized Poly (Methyl Methacrylate-co-acrylamide) Particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 676—686.

[25] MARTINS I M G, MAGINA S P, OLIVEIRA L, et al. New Bio-composites Based on Thermoplastic Starch and Bacterial Cellulose[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(13): 2163—2168.

[26] 林川, 罗仁勇, 陈远文, 等. 淀粉基可降解材料现状[J]. 农产品加工, 2019, 478(4): 78—80.
LIN Chuan, LUO Ren-yong, CHEN Yuan-wen, et al. Status of Starch-based Degradable Materials[J]. Agri-

culture Products Processing, 2019, 478(4): 78—80.

[27] 季君晖. 全生物降解塑料的研究与应用[J]. 塑料, 2007, 36(2): 37—45.
JI Jun-hui. Research and Application of Biodegradable Plastics[J]. Plastics, 2007, 36(2): 37—45.

[28] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 109—116.
DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, et al. Research Progress on the Modification of Polylactic Acid for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(5): 109—116.

[29] 崔锋锋. PLA/PVA 复合材料的制备与性能[J]. 山东化工, 2019, 21(3): 36—38.
CUI Feng-feng. Preparation and Properties of PLA/PVA Composite Materials[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 21(3): 36—38.

[30] 杨雯迪, 刘文毅, 梁孝林. 聚乳酸/聚多巴胺复合材料的制备及性能研究[J]. 应用化工, 2019, 21(5): 2919—2923.
YANG Wen-di, LIU Wen-yi, LIANG Xiao-lin. Preparation and Properties of Poly (Lactic Acid)/Poly (Dopamine) Composite Materials[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 21(5): 2919—2923.

[31] 张永霞, 卢晓, 龙张震, 等. PHA/PVP 复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2018, 8(4): 77—80.
ZHANG Yong-xia, LU Xiao, LONG Zhang-zhen, et al. Preparation and Properties of PHA/PVP Composite Materials[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 8(4): 77—80.

[32] 王延伟, 张雅琪, 于翔, 等. PHA/纳米羟基磷灰石复合材料的结晶性能和力学性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(3): 61—65.
WANG Yan-wei, ZHANG Ya-qi, YU Xiang, et al. Study on Crystallization and Mechanical Properties of PHA/Nano Hydroxyapatite Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(3): 61—65.

[33] 梁亮, 何广生, 史博, 等. 交联淀粉/聚乙烯醇可降解树脂的制备及改性[J]. 广东石油化工学院学报, 2016, 26(4): 23—27.
LIANG Liang, HE Guang-sheng, SHI Bo, et al. Preparation and Modification of Cross-linked Starch/Polyvinyl Alcohol Degradable Resin[J]. Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology, 2016, 26(4): 23—27.

[34] 纪敏, 雷春堂, 潘晓勇, 等. 淀粉/PVA 可生物降解塑料的研究进展[J]. 塑料工业, 2012, 7(4): 5—8.
JI Min, LEI Chun-tang, PAN Xiao-yong, et al. Advances in Starch/PVA Biodegradable Pastics[J]. Plastics Industry, 2012, 7(4): 5—8.

[35] 高喜平, 王晓, 杜丽媛, 等. 多糖类天然高分子/PVA 可生物降解共混膜的研究进展[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 74—79.
GAO Xi-ping, WANG Xiao, DU Li-yuan, et al. Advances in the Research of Polysaccharide Natural Polymer/PVA Biodegradable Blend Membrane[J]. Packaging Engineering. 2016, 37(9): 74—79.

[36] LUO X G, LI J W, LIN X Y. Effect of Gelatinization and Additives on Morphology and Thermal Behavior of Corn Starch/PVA Blend Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1595—1600.

[37] 王碧, 李建凤, 邱艳, 等. 明胶-聚乙烯醇-羧甲基纤维素三元复合肥料缓释膜及其性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2011, 21(5): 18—24.
WANG Bi, LI Jian-feng, QIU Yan, et al. Study on Sustained-release Film and Properties of Gelatin-polyvinyl Alcohol-carboxymethyl Cellulose Ternary Compound Fertilizer[J]. Leather Science and Engineering, 2011, 21(5): 18—24.

[38] 李佳睿. 增塑剂对壳聚糖-PVA 共混膜性能的影响[J]. 内蒙古民族大学学报, 2013, 28(1): 31—33.
LI Jia-rui. Effect of Plasticizer on the Properties of Chitosan-PVA Blend Film[J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities, 2013, 28(1): 31—33.

[39] 舒友, 许倩, 赵鑫鹏, 等. 木质素改性聚醋酸乙烯酯/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的性能研究[J]. 精细化工中间体, 2019, 49(1): 34—37.
SHU You, XU Qian, ZHAO Xin-peng, et al. Study on Properties of Lignin-modified Polyvinyl Acetate/Plybutanediol Succinate Composites[J]. Fine Chemical Intermediates, 2019, 49(1): 34—37.

[40] 常加禾, 吴建臻, 唐玉露, 等. 聚己内酯/淀粉纳米晶复合体系的静电纺丝[J]. 山东化工, 2019, 48(7): 29—31.
CHANG Jia-he, WU Jian-zhen, TANG Yu-lu, et al. Electrostatic Spinning of Polycaprolactone/ SarchNanocrystalline Composite System[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(7): 29—31.

[41] 马艳霞, 肖长发, 徐乃库. 光/生物双降解聚乙烯纤维的结构与性能[J]. 纺织学报, 2012, 11(5): 1—5.
MA Yan-xia, XIAO Chang-fa, XU Nai-ku. Structure and Properties of Light/Bio-degradable Polyethylene Fibers[J]. Textile Journals, 2012, 11(5): 1—5.

[42] 余响林, 王哲, 刘佳俊, 等. 光/生物双降解纳米 TiO2/CMC 基高吸水树脂的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 4(5): 129—133.
YU Xiang-lin, WANG Zhe, LIU Jia-jun, et al. Study on the Synthesis and Properties of Photobiodegradable Nano TiO_2/CMC Superabsorbent Resin[J]. New Chemical Materials, 2019, 4(5): 129—133.

[43] 周涛, 李嵩霄, 唐继荣, 等. 光氧生物双降解地膜降解能力的研究[J]. 农家参谋, 2018, 9(2): 250—252.
ZHOU Tao, LI Song-xiao, TANG Ji-rong, et al. Study on the Degradation Capacity of Photooxygen Biodegradable Plastic Film[J]. Farm Staff, 2018, 9(2): 250—252.

[44] 齐宇虹, 陈建华. 光/生物双降解薄膜的降解性能研究[J]. 塑料, 2007, 4(5): 54—58.
QI Yu-hong, CHEN Jian-hua. Study on Degradation

Properties of Photobiodegradable Films[J]. Plastics, 2007, 4(5): 54—58.

[45] 韩阳阳, 朱光明, 李奔, 等. 光降解聚合物研究进展[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 132—138.
HAN Yang-yang, ZHU Guang-ming, LI Ben, et al. Advances in the Study of Photodegradable Polymers[J]. China Plastic, 2019, 33(6): 132—138.

[46] 石巍, 张军. 聚氯乙烯的紫外光降解机理及影响因素[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(4): 80—84.
SHI Wei, ZHANG Jun. Ultraviolet Degradation Mechanism and Influencing Factors of PVC[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2006, 23(4): 80—84.

[47] 李艳霞, 段晓勇, 李先国, 等. 水体中壬基酚光降解机理研究[J]. 化学学报, 2012(17): 1819—1826.
LI Yan-xia, DUAN Xiao-yong, LI Xian-guo, et al. Study on Photodegradation Mechanism of Nonylphenol in Water[J]. Journal of Chemical, 2012(17): 1819—1826.

[48] 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.

[49] CHANDRA R, RUSTGI R. Biodegradable Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 1998, 23: 1273—1335.

[50] VROMAN I, TIGHZERT L. Biodegradable Polymers[J]. Materials, 2009, 2: 307—344.

[51] 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.
ZHAO Jian-hao, WANG Xiao-qing, ZENG Jun, et al. Study on Biodegradability of Polybutanediol Succinate under Composting Conditions[J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(4): 666—670.

[52] 许颖, 赵剑豪, 杨冰, 等. 聚酯类生物降解塑料的降解行为[J]. 塑料, 2014, 43(4): 29—33.
XU Ying, ZHAO Jian-hao, YANG Bing, et al. The Degradation Behavior of Polyester Biodegradable Plastics[J]. Plastics, 2014, 43(4): 29—33.

[53] CHIELLINI E, SOLARO R. Biodegradable Polymeric Materials[J]. Advanced Materials, 1996, 8(4): 305—313.

[54] 方雪慧. 水相中苯酚光催化降解的全额光子效率[J]. 环境科学研究, 2016, 29(1): 99—106.
FANG Xue-hui. Full Photon Efficiency of Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Phase[J]. Environmental Science Research, 2016, 29(1): 99—106.

[55] FRICKEAH, THUMAB. Temperature Recording in Shallow Marine Environments[J]. Transactions of the Royal Society of South Africa, 1975, 41(4): 351—357.

[56] BELENEVAI A, AGARKOVAV V, KUKHLEVSKIYA 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.

[57] LIPSEWERSY A, BALEN J, HOPMANSE C, et al. Seasonality and Depth Distribution of the Abundance and Activity of Ammonia Oxidizing Microorganisms in Marine Coastal Sediments (NorthSea)[J]. Frontiersin Microbiology, 2014, 5: 1—17.

[58] 谭雪松, 庄新株, 赵月, 等. 固体酸催化木质素水相降解的试验研究[J]. 太阳能学报, 2017, 11(6): 3111—3116.
TAN Xue-song, ZHUANG Xin-zhu, ZHAO Yue, et al. Experimental Study on Aqueous Degradation of Lignin Catalyzed by Solid Acid[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2017, 11(6): 3111—3116.

[59] 麦杭珍, 赵耀明, 陈军武, 等. 聚乳酸的成型加工及其降解性能[J]. 塑料工业, 2000, 28(5): 28—30.
MAI Hang-zhen, ZHAO Yao-ming, CHEN Jun-wu, et al. Forming and Degradation of PolylacticAcid[J]. Plastics Industry, 2000, 28(5): 28—30.

[60] 鲁江, 许静雯, 郦华兴, 等. 完全生物降解塑料的研究进展[J]. 塑料科技, 2000(6): 47—49.
LU Jiang, XU Jing-wen, LI Hua-xing, et al. Advances in the Research of Completely Biodegradable Plastics[J]. Plastic Science and Technology, 2000(6): 47—49.