

# 渔用可生物降解材料的研究现状及发展趋势

丁颖<sup>1</sup>, 石建高<sup>2\*</sup>, 谢程兰<sup>3</sup>, 汪子安<sup>3</sup>, 王旭阳<sup>3</sup>

<sup>1</sup>上海海洋大学海洋生物资源与管理学院, 上海

<sup>2</sup>中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海

<sup>3</sup>中水集团远洋股份有限公司, 北京

收稿日期: 2024年8月2日; 录用日期: 2024年8月23日; 发布日期: 2024年9月5日

## 摘要

海洋渔业的技术进步, 为渔具及渔具材料的技术升级提供了支撑。以合成纤维加工的传统渔具及渔具材料无法降解, 给海洋生态带来了严重负担。为了减轻不可降解渔具造成的“幽灵捕捞”、“白色污染”等一系列环境问题, 开发生物可降解渔具材料已成为当下渔具材料研究的热点。目前, 渔用生物可降解渔具材料主要包括天然纤维、微生物聚合物以及合成生物降解塑料等。本文介绍了目前国内外常见的淀粉基材料、聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)等渔用可降解高分子材料, 分析了上述材料的性能、研究现状及发展趋势。渔用新型生物可降解渔具材料可替代传统不可降解渔具材料, 上述材料在渔业的创新应用有助于逐步解决“幽灵捕捞”、“白色污染”等一系列环境问题, 发展生态渔业, 促进现代渔业高质量发展。

## 关键词

渔用可生物降解材料, 渔具新材料, 降解机理, 可降解渔具

# Research Status and Development Trends of Biodegradable Materials for Fishing

Ying Ding<sup>1</sup>, Jianguo Shi<sup>2\*</sup>, Chenglan Xie<sup>3</sup>, Zi'an Wang<sup>3</sup>, Xuyang Wang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>College of Marine Living Resources Sciences and Management, Shanghai Ocean University, Shanghai

<sup>2</sup>East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai

<sup>3</sup>CNFC Overseas Fisheries Co., Ltd., Beijing

Received: Aug. 2<sup>nd</sup>, 2024; accepted: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2024; published: Sep. 5<sup>th</sup>, 2024

\*通讯作者。

文章引用: 丁颖, 石建高, 谢程兰, 汪子安, 王旭阳. 渔用可生物降解材料的研究现状及发展趋势[J]. 水产研究, 2024, 11(3): 177-188. DOI: 10.12677/ojfr.2024.113021

## Abstract

The technological progress of marine fisheries has provided support for the technological upgrading of fishing gear and fishing gear materials. Traditional fishing gear and gear materials processed with synthetic fibers cannot be degraded, posing a serious burden on marine ecology. In order to alleviate a series of environmental problems such as ghost fishing and white pollution caused by non degradable fishing gear, the development of biodegradable fishing gear materials has become a hot topic in current research on fishing gear materials. At present, biodegradable fishing gear materials mainly include natural fibers, microbial polymers, and synthetic biodegradable plastics. This article introduces commonly used starch based materials, polycaprolactone (PCL), polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS), polybutylene terephthalate (PBAT) and other biodegradable polymer materials for fishing both domestically and internationally. The properties, research status, and development trends of these materials are analyzed. The new biodegradable fishing gear materials used in fishing can replace traditional non degradable fishing gear materials. The innovative application of these materials in fishing can help gradually solve a series of environmental problems such as “ghost fishing” and “white pollution”, develop ecological fishing, and promote the high-quality development of modern fishing.

## Keywords

Biodegradable Materials for Fishing, New Materials for Fishing Gear, Degradation Mechanism, Degradable Fishing Gear

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

20 世纪初, 人工合成纤维材料问世, 打破了材料工业以金属、天然橡胶、木材等天然材料为主的格局[1]。伴随着科学技术的迅猛发展, 人工合成纤维材料得到了广泛应用, 仅用了几十年时间就凭借其性能、成本及材料改造便利性等方面优势, 成为与天然材料并驾齐驱的材料。随着社会经济的发展, 人们逐渐意识到传统合成纤维材料对环境的危害及其弊端。由于传统合成纤维材料无法降解, 传统合成纤维材料制品(如渔网、绳索、网线等)最终必须通过掩埋或焚烧的方式进行处置, 而这种方式会引起水体、土壤及空气的污染, 增加生物隐患及火灾隐患[2]。随着海洋渔业经济的快速发展, 渔具材料也越来越多种多样, 传统渔具材料不可降解性的弊端也逐渐显出, “幽灵捕捞”及“白色污染”等问题日益显著[3] [4]。例如由聚乙烯(PE)和聚酰胺(PA)等合成纤维制成的渔网, 在海水环境中暴露数十年后仍不能降解。当这些渔网遗失或被遗弃在海上时, 它们将继续捕获鱼类和其他动物, 成为“幽灵渔具” [5]-[8], 如一些不可降解的刺网、笼具(如蟹笼、笼壶)、FAD 装置等被人们遗失或遗弃在海上, 成为“幽灵渔具”后, 会“幽灵捕捞”鱼类和其它海洋生物, 破坏海洋生态环境, 妨碍船舶航行, 危害渔业资源。基于以上问题, 人们逐渐意识到以可降解材料代替不可降解材料的重要性。为了减轻“幽灵捕捞”、“白色污染”等日益严峻的环境问题, 生物可降解渔具材料的研发以及将其应用到刺网、笼具、FAD 装置等渔具成为了当下热门, 这对于保护海洋渔业资源和生态环境, 实现可持续发展尤为重要。本文介绍了目前国内外常见的淀粉基材料、聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯

(PBAT)等渔用可降解高分子材料,分析了上述材料的性能、研究现状及发展趋势,旨在为可降解材料在渔业上创新应用提供参考。

## 2. 可生物降解材料的原理

在自然环境中,微生物将有机物破坏、侵蚀以及吸收利用的过程被称为生物降解。生物可降解材料是指在自然界的土壤、沙土、水性环境中,通过微生物的作用而实现降解,一般发生在特定条件或厌氧环境下。并最终分解成二氧化碳或甲烷、水以及它们所含的元素的矿物无机盐等物质[9]。生物可降解塑料是指一类有自然界存在的微生物如细菌、霉菌(真菌)和藻类的作用而引起的降解的塑料[10]-[12]。理想状态下的生物降解塑料在遭弃后可以被土壤中的微生物完全降解,最终转化为无机物,成为碳循环的一部分,是一种高性能的高分子材料[13][14]。可降解塑料的生物降解过程往往要经过以下步骤:微生物附着在可降解塑料表面,产生一些水溶性的中间降解产物,导致聚合物性能发生改变。黏附和分解产物与材料性质(如结晶度、表面粗糙度、分子量、官能团类型等)、环境条件(如温度、湿度、pH值)以及微生物种类等密切相关。微生物分泌的特定酶会吸附在可降解塑料的表面,接着溶解聚合物链。随后,通过水解、氧化等不同的反应,使得高分子材料的键被断裂。分解为小分子量低聚物、二聚体和单体等部分。这些小分子通过微生物的细胞膜渗透进入细胞内,在微生物的作用下被吸收和利用。最终释放出二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、甲烷(CH<sub>4</sub>)等气体[15]-[17]。从分子结构角度看,全生物降解塑料的可降解性只取决于主链上是否含有可以在生物体酶促反应条件下水解的官能团,例如,酯键,肽键等,而不取决于是否由石油或生物质来源的碳键构成。一般来说,芳香族聚合物比相应的脂肪族聚合物更难降解,分子量小的材料比分子量大的材料更易降解。

## 3. 渔用可生物降解材料

### 3.1. 脂肪族聚酯

#### 3.1.1. PBS(聚丁二酸丁二醇酯)

PBS是一种脂肪族聚酯,其结构简式为H-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]<sub>n</sub>-OH,全称为聚丁二酸丁二醇酯,为白色半结晶型聚合物。其优点在于它在纺织长丝、注塑模具以及挤出和吹塑产品中具有良好的机械性能和出色的加工性能[18]以及具有较好的热稳定性。缺点在于PBS的成本相对较高,在某些成本敏感型应用中受到限制;相较于某些传统塑料,PBS的拉伸强度等力学性能较低;PBS的降解条件也受到限制,其在海水中等自然环境下降解速度较慢,需要在特定环境条件,如工业堆肥设施中才能实现有效降解。PBS的化学合成法工艺中,分为扩链法、酯交换法、直接酯化法三种工艺类型[19],直接酯化法是在目前工业化装置中主要的生产模式。PBS在氯仿中易溶,略溶于四氢呋喃,在水、甲醇或乙醇中几乎不溶解。PBS分子结构和分子量不同,其结晶化温度为75℃,结晶度范围为30%~60%。其结构单元中含有易水解的酯基,在堆肥等接触特定微生物等条件下,自然界中的多种微生物或动植物体内的酶可将其分解、代谢,最终形成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,从而避免污染环境,其中,分子的化学结构、分子量大小、形态分布、熔点、结晶度对降解过程都有不同的影响。PBS分子链较为柔软,且熔点较低,可通过掺入有机或无机填料提高其生物降解率或性能特性,PBS的物理性质可以通过与不同类型和含量的单体共聚来改变[20]。在20世纪90年代,PBS进入材料研究领域,并迅速成为生物降解塑料的热点材料之一,现如今广泛应用于一次性包装材料、医疗领域、农业领域、渔业领域渔具材料的应用等。作为通用型生物降解材料,PBS被广泛应用推广至各个领域。

刘波等[21]模拟了一个更逼真的模拟海洋环境,其中包含沉积物和海洋生物,然后研究了PBAT和PBS覆膜在其中的生物降解行为。通过热重分析法、差示扫描量热法、傅里叶变换红外光谱法、凝胶渗

透色谱法、元素分析法和 X 射线光电子能谱法,研究了芳香结构、羧基端基含量、分子量和无机填料对地膜降解的影响。结果显示聚酯混合物的分子量降低,而复合材料中 C-O 键的含量增加,表明样品确实发生了降解。降解率是用二氧化碳释放量来测量的。研究表明脂肪族聚酯结构、较低的分子量、较高的羧基端基含量以及无机填料的参与促进了聚酯在海洋环境中的分解,这为构建具有可控生物降解性能的材料提供了一种有效的方法。Kim 等[22]开发了一种可生物降解的网状材料,即 82%的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和 18%的聚己二酸丁二酯-共聚对苯二甲酸酯(PBAT)的混合物。研究了生物可降解单丝的物理特性和可降解性,并比较了生物可降解材料与传统尼龙材料制成的渔网捕捞性能,在干燥时传统尼龙单丝的断裂强度和伸长率均优于该生物可降解材料,在潮湿时生物可降解单丝表现出的刚度是尼龙单丝的 1.5 倍。理论表明,生物可降解单丝制成的渔网捕捞效率低于传统渔网。然而研究结果表明传统尼龙网和可生物降解渔网对黄花鱼的捕捞效率相似。该材料制成的生物可降解渔网在浸入海水两年后开始降解。因此生物可降解材料制成的渔网有望成为传统尼龙渔网的替代品,减少幽灵捕捞、白色污染等环境危害。Park 等人[23]在 PBS 的分子结构中引入了另外两种成分:己二酸和乙二醇。将这两种新成分与 PBS 的现有成分丁二酸和 1,4-丁二醇结合在一起,通过季脂肪族共聚酯的酯化和缩聚反应合成了聚(己二酸丁二醇酯-丁二酸丁二醇酯-己二酸乙二醇酯-丁二酸乙二醇酯)(PBEAS)树脂。虽然 PBEAS 的分子量和分子量分布与 PBS 相似,但它具有优异的拉伸强度、刚度、弹性恢复和生物降解性,熔点低,生产效率高。这些改进有望使丙烯酸弹性体树脂应用于需要高硬度的鱼类刺网,从而扩大可生物降解渔具的使用范围。刘天元等[24]通过将低成本的二甘醇(DEG)引入聚丁二酸丁二醇酯(PBS)主链中,获得了一系列高分子量聚丁二酸丁二醇酯-共二甘醇琥珀酸酯(PBDS),旨在获得在堆肥和海水中均可降解的材料。研究表明,DEG 含量的增加降低了共聚酯的结晶度,导致共聚酯的机械强度和热性能在一定程度上下降。同时,亲水性的增加和结晶度的降低提高了材料的降解速度。与 PBS 相比,PBDS 不仅表现出更快的堆肥降解速度,而且在海水中表现出更快的降解速度。

### 3.1.2. PLA (聚乳酸)

聚乳酸全称 Poly Lactic Acid (PLA),是一种新型的“绿色塑料”,PLA 是以可再生的植物资源为原料提取淀粉后,经微生物发酵得到乳酸,通过聚合反应将乳酸聚合得到的聚乳酸树脂。由于 PLA 具有较好的可降解性、良好的生物相容性和来源于生物原材料等特点,作为一种新型生物可降解高分子材料,PLA 材料有着不错的应用前景[25]。过去由于高昂的成本,聚乳酸只被应用于医疗领域。然而,在过去十年中,随着聚合反应的改进,高分子量聚乳酸的经济大规模生产成为可能。因此,聚乳酸的应用已经延伸至国内、商用包装和纺织领域。PLA 既具有优异的机械加工,也具有较好的生物降解性能,可胜任大部分合成塑料的用途。虽然 PLA 有诸多优点,但现实应用中,其暴露出来的缺陷也很多,如:PLA 的亲水性差,降解速率难以控制,韧性较差,质地硬而脆性大等,上述缺陷很大程度上限制了 PLA 在很多方面的应用。在实际应用中,由于 PLA 刺网的脆性大、断裂强力较低以及捕捞效率低等特点,使得 PLA 刺网的应用不如 PA 刺网广泛,但在减少幽灵捕捞和海洋塑料污染方面具有潜在的优势,因此可以在提高强度性能的同时扩大 PLA 刺网的使用范围[26]。可通过交联改性、表面改性、扩链改性、共混改性、增塑剂改性等方法对 PLA 进行改性,从而改善 PLA 脆性、疏水性、及降解速度等性能。PLA 降解的最重要环境是土壤、堆肥和海水环境。在这种环境下,PLA 的主要降解是通过水、生物降解和酶降解发生的[27]。而 PLA 在海洋环境中降解的主要方式是水解,水解涉及酯键无定形部分的链断裂,然后由羧基催化。吸收的水量、聚合物内链碎片的扩散系数、降解产物的溶解度等条件均可影响 PLA 的水解降解速率。PLA 废弃后可完全降解为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,不会产生对环境有害的物质,PLA 可替代部分石油基产品,并与现有固废处理系统相适应。目前 PLA 已广泛应用于食品接触级的包装及餐具、膜袋类包装材料、纤维、

织物、3D 打印材料等产品及领域,在医疗辅助器材、汽车配件、农林环保等领域也有很大的发展潜力。

PLA 在陆地堆肥条件下表现出易降解,这可能归因于较高的堆肥温度(58~65℃),以及 PLA 的玻璃化转变温度约为 60℃,而海水温度较低,年平均温度约为 17℃,在该温度下,PLA 呈玻璃状,在海水环境中能降解 PLA 的微生物种类与数量也较少,难以水解[28]。针对这一难题,目前一些研究人员正致力于研究对 PLA 进行改性,增加 PLA 在海水中的降解速率。有人将淀粉混合至 PLA 中,淀粉可破坏 PLA 的晶体结构,增强 PLA 基复合材料的吸水性,促进 PLA 的降解[29]-[31]。为了防止 PLA 产品在生产和使用过程中可能发生的降解,提高其使用寿命,可通过研究 PLA 的水降解、酶降解、生物降解和热裂解等降解方法,了解 PLA 的降解条件,在实际应用中可以尽可能避免加速 PLA 降解的相关环境因素,延长其使用寿命。还可以加速废弃产品中 PLA 材料的降解并加速其生命周期。闵明华及其团队[32] [33]通过熔融纺丝工艺,利用双官能团有机化改性纳米蒙脱土(nano-MMT)成功制备了改性 PLA 纤维。探究了经改性的渔业用 PLA 纤维在力学性能、耐磨性能、热稳定性和形态结构方面的特性。研究表明,PLA 纤维在双官能团有机化改性纳米蒙脱土处理后,其结晶速度和结晶度得到了提高。当纳米蒙脱土改性聚乳酸中的 nano-MMT 含量低于 0.5%时,其耐磨性会得到提升。经改性处理的 nano-MMT 对 PLA 单丝的降解效果研究表明,该单丝在海水中经过九个月的降解后即进入加速降解阶段,表现出更高的降解性能。陈晓蕾等人[34]分析了在海水环境中 8 个月内聚乳酸/淀粉复合材料各项性能的变化情况,实验结果表明:随着在海水中降解时间的增加,聚乳酸/淀粉复合材料的冲击强度和热稳定性均有下降,样品的分子量以及分子量分布逐渐减小;随着在海水中浸泡时间的增加,材料的内部出现空洞,结构逐渐变得松散。说明该材料在海水中具有较好的降解性能,该实验为后续 PLA 材料的改性奠定了一定的理论基础。

### 3.1.3. PBAT (聚对苯二甲酸 - 己二酸丁二醇酯)

PBAT 的全称为聚对苯二甲酸 - 己二酸丁二醇酯(Polybutylene Adipate Terephthalate)属于一种热塑性生物降解塑料,是对苯二甲酸丁二醇酯(BT)和己二酸丁二醇酯(BA)的共聚物,主要原料有己二酸(AA)、1,4-丁二醇(BDO)和对苯二甲酸(PTA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT),根据酯化方式的不同,PBAT 生产可以分为直接交换法和酯交换法。PBAT 既具有聚丙烯酸丁酯(PBA)的特性,同时也具有聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的特性,兼具较好的耐热性和冲击性能以及较好的延展性和断裂伸长率。PBAT 能在通用加工设备上进行各类加工,其加工性能非常优越。此外,由于 PBAT 具有优良的生物降解性,成为了生物降解塑料研究中非常受欢迎和市场应用最好降解材料之一,PBAT 在生物降解塑料的研究中非常活跃。PBAT 主要应用于膜袋(堆肥袋、垃圾袋、购物袋、电子包装袋)、地膜、一次性餐具、图层、标签、3D 打印、渔具材料以及其他包装材料。但由于聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的存在于 PBAT 中,使得该材料粘性较大,再加上其不易降解,价格较高等缺点。为了使 PBAT 更好的应用至生产中,可加入其他材料对 PBAT 进行改性。常用作 PBAT 共混改性的分散相材料主要有如 PLA、PPC、PBS、PVA、PHBV 等生物降解材料;如碳酸钙[35]、有机蒙脱土(MMT)、滑石粉、高岭土、埃洛石、纳米二氧化物、纳米碳管和黏土等无机填充料;以及热塑性淀粉、纤维素、木质素[36]等天然大分子物质等[37]。有研究者发现,将淀粉引入 PBAT 会破坏 PBAT 的结晶完善度,使其有序性降低,导致纳米复合单丝总结晶度下降。引入淀粉后,在一定程度上改善了 PBAT 单丝的柔顺性和加工性能,有利于其在渔业上的应用。该研究者还比较了常规聚乙烯蟹笼、PBAT 蟹笼和 PBAT/淀粉蟹笼的捕捞效率差异,结果显示三组蟹笼在捕捞效率上并无显著差异,表明蟹笼网衣材料种类对捕捞效率无显著影响。而随着在海水中浸泡时间的增加,可降解材料蟹笼在模拟“幽灵捕捞”的实验环境中逃逸率随之上升,表明使用可降解蟹笼能在一定程度上缓解“幽灵捕捞”的危害[38]。舒等[39]采用熔融纺丝法制备聚乳酸(PLA)/聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)/纳米蒙脱土(MMT)复合纤维,研究了 MMT 对 PLA/PBAT/MMT 复合纤维各性能的影响。研究结果显示在海水环境中降解 6 个月后,随 MMT 含量的增加复合纤维的失重率先升高后下降,当 MMT 含量为 0.5%,

PLA/PBAT/MMT 复合纤维失重率最高,失重率为 11%。PBAT 作为一种环境友好型材料,在推动可持续发展和循环经济方面具有重要作用。然而,为了更广泛地应用 PBAT,需要通过技术创新来提高其性能和降低成本。

### 3.1.4. PCL (聚己内酯)

PCL (聚  $\epsilon$ -己内酯)是一种化学合成的生物降解性高分子材料,是一种有机高分子聚合物,化学式为  $(C_6H_{10}O_2)_n$ ,PCL 在芳香化合物、酮类和极性溶剂中能够很好地溶解,其具有良好的柔韧性、疏水性和与其他聚合物的相容性[40]。PCL 是一种聚合型聚酯,是通过在金属有机化合物(如四苯基锡)为催化剂和二羟基或三羟基为引发剂的条件下,利用  $\epsilon$ -己内酯进行开环聚合而得到的。随着起始物料的种类和用量的不同,其分子量和歧化度也会发生变化。PCL 是一种半结晶型高分子,在室温下呈现出橡胶态,并且具有良好的热稳定性。相比其他聚酯,PCL 的分解温度更高。PCL 具有良好的生物降解性,在渔用可降解材料的应用中有良好的发展前景。陈晓蕾等[41]发现 PCL 样品分子量随着在海水中浸泡时间的增加而下降,力学性能也会随着浸泡时间的增长下降,实验证明了 PCL 材料在海水环境中具有一定的降解性能。根据实验结果可得知 PCL 样品的降解速度相对较慢,在海水条件下纯 PCL 需要很多年才能完全降解,是由于纯 PCL 的结晶度较高,接近 50%,可通过共聚改性、共混改性等方法降低 PCL 的结晶度,提高 PCL 在海水中的降解性能。Miwa Suzuki 等人[42]在研究中首次从沿海海水(日本千叶冲之岛公园)的海洋塑料垃圾中分离出一种 PCL 降解细菌(菌株 TKCM 64),为确定沿海环境中 PCL 的降解机制提供参考。Shodai Hino 等[43]探究了粒径对聚合物实验室规模非酶解、酶解和海水生物降解的影响。可堆肥和可生物降解的聚合物,聚乳酸和聚( $\epsilon$ -己内酯),经过冷冻研磨并分离成不同尺寸的馏分。虽然非酶水解在很大程度上不受粒径的影响,但两种聚合物的酶水解速率随着粒径的减小而增加。结果表明,通过使聚合物颗粒更细,可以加快酶解速率。此外,海水生物降解速率与比表面积对数呈正相关。因此,预计海水生物降解也可以加速。然而,即使在最小的粒径下,PLA 在海水中的水解速率也没有加速,这表明比表面积以及颗粒表面细菌的数量和细胞外酶的浓度对其海水生物降解至关重要。

## 3.2. 淀粉基材料

淀粉是一种含有大量羟基的天然高分子聚合物,这使得淀粉大分子间相互作用力很强,与疏水性的高聚物没有相互作用的功能基团,因此淀粉和高聚物之间的相容性极差,原淀粉难以熔融加工。原淀粉一般需利用化学反应进行化学改性,减少淀粉的羟基、改变其原有的结构,改变淀粉相应的性能,把原淀粉变成热塑性淀粉后再进行熔融加工。淀粉的机械性能较差,难以塑造成型,加上淀粉基材料水敏感性强,力学性能较差等特点,淀粉基材料的用量往往受到限制。但淀粉基材料也有不少优点,如淀粉来源广,是一种丰富的可再生资源,降解性好,成本低,可进行多样化改性等。常见的淀粉基材料有以下几种混合方式:聚乙烯 + 淀粉[44]、聚丙烯 + 淀粉[45]、聚乙烯醇 + 淀粉[44]及其他淀粉基材料。淀粉基塑料分为三种:填充淀粉塑料、混合淀粉塑料以及全淀粉塑料[46]。淀粉含量的增加伴随着淀粉基可生物降解塑料的发展。然而,这并不意味着淀粉基材料的性能也得到了改善。根据三种淀粉基可降解材料的特点,研究人员一直在努力提高它们在不同开发阶段的性能。

以淀粉为填料添加于传统不可降解塑料的材料,是以可降解塑料代替不可降解塑料发展过程中的产物。在填充淀粉塑料中,填充量为 10%至 30%的淀粉用作聚乙烯、聚丙烯等一般塑料的填料。这类淀粉塑料的主体仍是石油基不可降解材料。舒等[39]以淀粉为主要原料,采用熔融纺丝法制备淀粉(STR)/高密度聚乙烯(HDPE)/纳米蒙脱土(MMT)纳米复合纤维,探究 MMT 对 STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维的各项性能的影响。经 MMT 改性后的 STR/HDPE 复合纤维经海水降解后失重率明显高于未加入 MMT 的 STR/HDPE 复合纤维。根据国家标准《降解塑料的定义、分类、标志和降解性能要求》(GB/T 20197-2006),

此类塑料仅能“崩解”，即材料物理断裂为及其细小的碎片，而无法实现聚合物在分子链层面断裂导致的“降解”。材料崩解后的塑料碎屑仍会长期存在于环境中，且体积小，更具隐蔽性，从而成为更难清理的固废污染物。

共混淀粉塑料是指含淀粉量为 30% 至 60%，与其他高分子材料共混的淀粉基材料。常见的与淀粉共混的生物降解高分子材料一般为人工合成的可生物降解材料，如聚己内酯(PCL)、聚乙烯醇(PVOH)、聚乳酸(PLA)，以及纤维素、壳聚糖、木质素、蛋白质和果胶等天然聚合物，共混淀粉塑料在自然条件下可完全降解。山东力群环保科技有限公司[47]研究了淀粉改性全生物基的工艺方法以及 PBAT 树脂与淀粉的混合工艺，可降低该材料的成本，降低加工难度，缩短工艺路线，极大程度上解决了该种淀粉基材料的生产问题。石红锦等[48]研究了以植物油为增塑剂制备热塑性淀粉，将热塑性淀粉与 PLA 共混，探究热稳定性及力学性能的变化，分析实验结果可得出，当热塑性淀粉/PLA 的质量比为 40/60 时，其产品价格较低，热稳定性和力学性能较好，适合用于塑料制品的生产。S.K. Nayak 等[49]在 Haake Torque Rheocord 9000 中采用熔融插层技术制备了聚己二酸丁二醇酯(PBAT)和有机改性纳米粘土的淀粉基生物可降解复合材料。采用了有机改性纳米粘土氯云母 C30B 制备纳米复合材料。经动力学力学分析发现，添加纳米粘土使 PBAT/TPS/C30B 生物降解共混纳米复合材料的储存模量和玻璃化转变温度均有所提升。进一步进行的生物降解实验还证实，PBAT 在 TPS 和 C30B 的存在下具有更强的生物降解性。

全淀粉塑料也叫热塑性淀粉(TPS)，TPS 作为可完全生物降解的生物聚合物似乎是包装用途中最有用和最有前途的材料之一。为了获得 TPS，应使用热处理和机械处理破坏淀粉的半颗粒状和晶体结构。由于纯淀粉的熔融温度大大高于其分解温度，因此有必要使用增塑剂(如水、甘油或山梨糖醇)破坏并取代淀粉聚合物之间的氢键，反应时，增塑剂的小分子进入淀粉分子，降低淀粉分子间的相互作用力，提高产品的拉伸性能[50] [51]。由仅用水质化的淀粉生产的 TPS 在室温下变得非常脆，因此为了增加材料的柔韧性和改善加工，使用了其他增塑剂，例如甘油，丙二醇，葡萄糖，山梨糖醇等[52]。Borowski 等[53]使用甘油作为增塑剂，并添加部分亚麻纤维来生产热塑性玉米淀粉。在生物降解过程中，热塑性玉米淀粉在生物反应器中几乎可以完全降解。不同的增塑剂可以产生特殊的结构性能。为了改善 TPS 基材料的机械性能，还可以应用其他添加剂，如乳化剂，纤维素，植物纤维，树皮，高岭土，果胶等[54]。

与传统合成纤维材料制品相比，淀粉基材料及制品的优势表现在以下方面：1) 性能相近：具有与同类传统合成纤维材料制品相同和相近的使用性能；2) 环保：淀粉基生物基塑料及制品具有节约石油资源、减少二氧化碳排放的优势；淀粉基生物降解塑料及制品具有完全生物降解、可堆肥，实现垃圾无害化处理的优点；3) 安全：淀粉基材料及制品不含塑化剂、双酚 A、重金属等有毒有害物质。食品级材料符合国内外食品级塑料相关标准要求；4) 生产工艺：生产过程无三废排放，不会对环境造成新的污染；5) 成本：淀粉基生物基塑料及制品与普通石油塑料制品持平，淀粉基全生物降解材料及制品的成本约是普通石油塑料的两倍。淀粉基塑料具有巨大的发展潜力和广阔的市场前景。随着技术的不断进步和市场的不断扩大，淀粉基塑料未来将在包装塑料、渔具材料等方面发挥更加重要的作用。

### 3.3. 纤维素基材料

纤维素基材料是一类基于纤维素的高分子材料，是一种线型高分子聚合物，由 D-葡萄糖基以 1,4-苷键连接而成，纤维素分子具有丰富的羟基，能在分子内和分子间形成大量的氢键，这有利于湿度传感中对水分子的吸引，使得纤维素基材料具有良好的水解性能，纤维素纳米纤维(直径尺度为纳米或几微米长)是良好的纳米结构单元，具有高强度、高刚度、低热膨胀系数、高结晶度、亲水性和易于改性的表面。纤维素成本较低，自然界储量大，但其力学性能较差，热稳定性较差，研究者们常将纤维素与成本较高但力学性能优秀的脂肪族聚酯进行共混改性，例如聚乳酸(PLA) [55]、聚己内酯(PCL) [56]、聚丁二酸丁

二醇酯(PBS) [57]、(PBAT) [58]等纤维素的加入可降低材料的生产成本, 而上述脂肪族聚酯可提高材料的力学性能, 以达到成本与材料力学性能的平衡[59], 目前在渔业上纤维素基材料的应用较少, 未来以纤维素为基本材料生产出更具性价比的可生物降解材料, 使其更广泛的应用于渔具中, 在维持成本的同时也减少白色污染、幽灵捕捞等海洋环境问题, 对于渔业的可持续发展具有重要意义。

#### 4. 渔用可生物降解材料领域相关专利发展情况简析

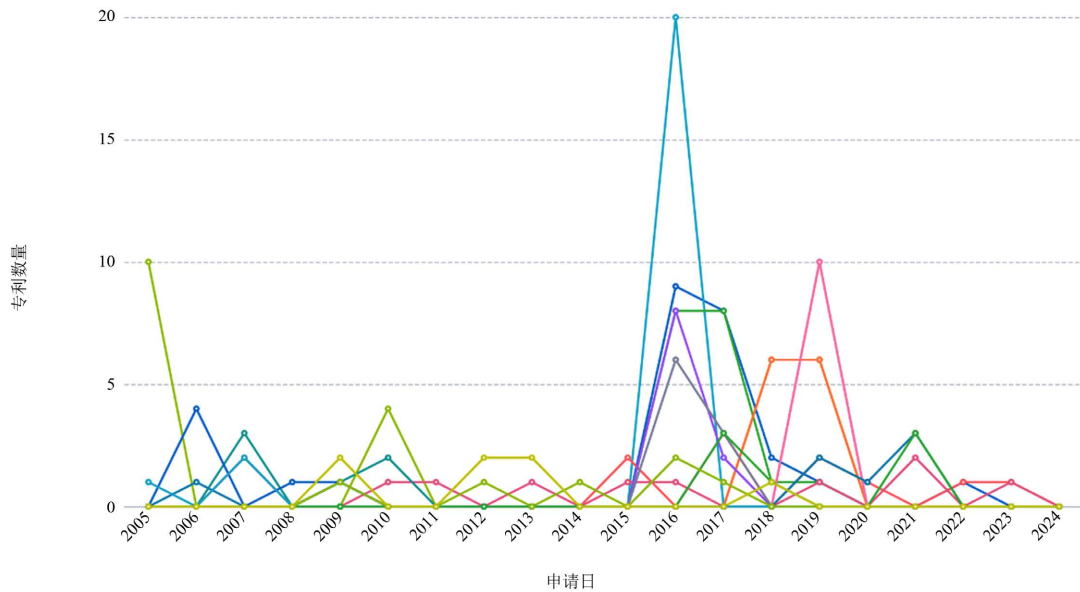


Figure 1. Trend of the number of patent applications for biodegradable fishing nets

图 1. 可降解渔网专利申请数量变化趋势

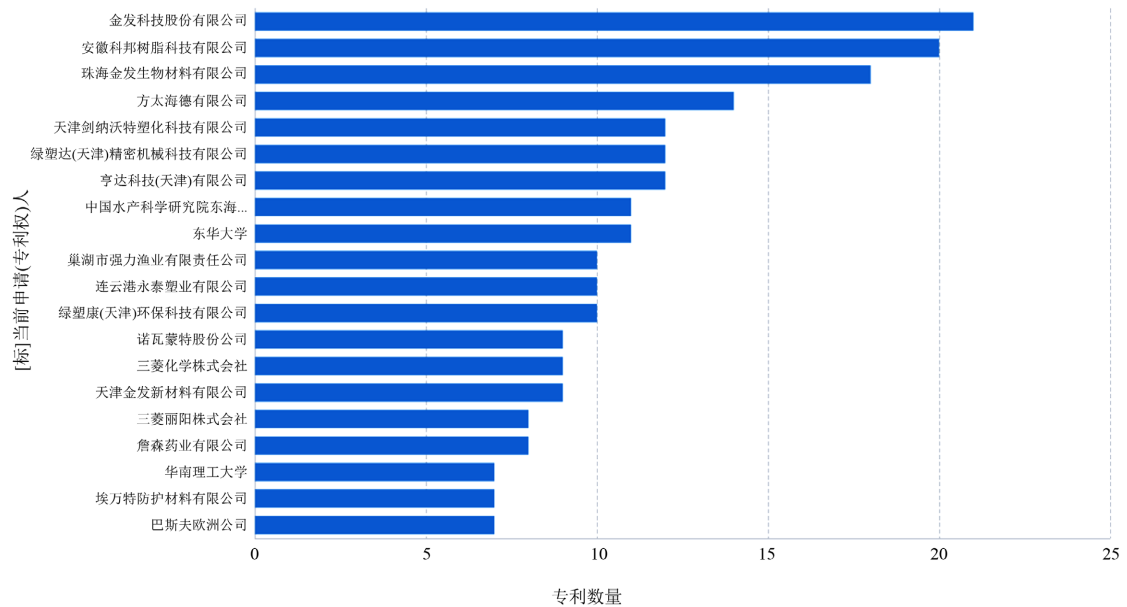


Table 2. Main applicants for biodegradable fishing nets patents

图 2. 可降解渔网专利的主要申请人

在智慧芽专利数据库(<https://www.zhiiuiya.com/>)中检索“渔网”关键词, 可查询到 21,813 组申请,



过滤关键词“降解”，可查询到 1056 组申请。其中有 574 条发明专利，占比为 54.36%；327 条授权发明专利，占比为 30.97%；155 条实用新型专利，占比为 14.68%。从专利申请结构来看，可降解材料渔网基本都为发明专利和实用新型专利，创新质量较高。通过检索统计分析可以发现，可降解渔网专利的申请年份主要集中于 2015 年至 2020 年(图 1)。2005 年至 2024 年有关可降解渔网专利的申请人主要有金发科技股份有限公司、安徽科邦树脂科技有限公司、珠海金发生物材料有限公司、方太海德有限公司、天津剑纳沃特塑化科技有限公司、绿塑达(天津)精密机械科技有限公司、亨达科技(天津)有限公司、中国水产科学研究院东海水产研究所、东华大学等(图 2)。

## 5. 结论

本文全面探讨了目前常用的几种渔用可生物降解材料的研究现状及发展趋势。分析不同生物可降解材料的性能，评估了其在渔业生产中的可持续性潜力。在沿海海洋环境中，海浪和洋流可显著加快生物可降解材料的降解速度，目前较常用的渔用生物可降解材料分解速率的排序为 PCL > PBS > PBAT [60]。渔用可生物降解材料在渔具上的应用研究也更为广泛，石建高研究员等联合中国水产有限公司开展了一种可降解环保型聚拢吞拿鱼工具开发，创新实现可降解材料在 FAD 装置上的产业化应用，目前已经批量生产与产业化应用[61]。生物可降解材料在减少海洋污染、提高渔业资源利用效率方面具有重要作用。本文列举了目前较为常见的渔用可生物降解材料及研究现状，探讨其在渔业生产中的实际应用前景，并评估其对环境的影响。

## 6. 渔用可生物降解材料的展望

渔用可生物降解材料的研究与应用对于推动渔业可持续发展具有重要意义。目前国内外对可降解的渔业用材料的研究较为有限，主要原因在于以下几个方面：一方面，已有的可降解高分子材料主要针对土壤和空气环境进行降解，对于水中环境的需求尚未得到充分关注。可生物降解材料在海水中和在土壤中的分解条件迥然不同，目前大多数可生物降解材料在海水中的降解率仍然较低，未来需更加注重材料在海水环境中的降解性能，研发出能在海水中快速降解的生物降解材料。另外，虽然研究者们通过改进材料的结构和添加增强剂等手段取得了一定的成果，但与传统合成纤维相比，可生物降解材料的性能仍然存在一定的差距。这限制了其在渔业领域的应用范围。在海水环境下，可生物降解渔具的力学性能下降较快，这导致了它们在实际应用中受到了限制。未来研究应进一步关注生物可降解材料的研发创新，以及力学性能和耐磨性的提升，通过改进材料的结构和添加增强剂等手段，提高生物降解材料的力学性能和耐磨性，使其能够满足渔业领域对材料性能的要求。优化渔用可降解材料的各项性能，并加强其在渔业生产中的推广应用。同时，相关标准的制定和完善也是推动渔用可生物降解材料发展的重要因素。目前，关于生物降解材料的标准和规范还不够完善，缺乏统一的标准来评估材料的性能和降解效果。未来需要建立更加完善的生物降解材料标准和规范体系，规范生物可降解材料的生产和使用，为生物降解材料的研发、生产和应用提供指导，确保其在渔业领域的可持续发展。

## 基金项目

企业委托项目[生态型可降解人工集鱼装置(FAD)的研究]。

## 参考文献

- [1] 吕方, 朱光明, 刘代军. 可完全生物降解材料的应用进展[J]. 塑料科技, 2007(7): 92-97.
- [2] Ruan, G. and Feng, S. (2003) Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-Poly(Ethylene Glycol)-Poly(Lactic Acid) (PLA-PEG-PLA) Microspheres for Controlled Release of Paclitaxel. *Biomaterials*, **24**, 5037-5044. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00419-8](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00419-8)

- [3] Amy, L., Hollman, P. and Mendoza-Hill, J. (2017) Microplastics in Fisheries and Aquaculture: Status of Knowledge on Their Occurrence and Implications for Aquatic Organisms and Food Safety.
- [4] 马海燕, 邵小群, 马海军, 等. 大直径生物降解聚合物单丝的研究与进展[J]. 纺织导报, 2014(4): 54-57.
- [5] 余雯雯, 石建高, 陈晓雪, 等. MHMWPE/iPP/EPDM 渔用单丝的力学性能与动态力学行为[J]. 水产学报, 2017, 41(3): 473-479.
- [6] Yu, M., Tang, Y., Min, M., Herrmann, B., Cerbule, K., Liu, C., *et al.* (2023) Comparison of Physical Properties and Fishing Performance between Biodegradable PLA and Conventional PA Trammel Nets in Grey Mullet (*Mugil cephalus*) and Red-Lip Mullet (*Liza haematocheila*) Fishery. *Marine Pollution Bulletin*, **195**, Article 115545. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115545>
- [7] Yu, W.W., Shi, J.G., Chen, X.X., *et al.* (2016) Study on the Suitability for Fishing Fibers Based on Dynamic Mechanical Analysis. *Marine Fisheries*, **38**, 533-539.
- [8] Zhou, A.Z., Zhang, Y., Yu, Y.F., *et al.* (2013) Experimental Research on Trawl Performance of Braided Polyethylene Netting Twine Replacing Common Polyethylene Twisting. *Marine Fisheries*, **35**, 95-101.
- [9] 张闯, 柳乃奎, 迟延娜, 等. 塑料制品在可持续发展中的前景——可降解塑料的环境友好性[J]. 健康教育与健康促进, 2019, 14(6): 486-489.
- [10] 王琳霞. 生物降解高分子材料[J]. 塑料科技, 2002(1): 37-41.
- [11] 王国利, 徐军, 郭宝华. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的合成及改性研究进展[J]. 高分子通报, 2011(4): 99-109.
- [12] Artham, T. and Doble, M. (2007) Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates. *Macromolecular Bioscience*, **8**, 14-24. <https://doi.org/10.1002/mabi.200700106>
- [13] 董翔宇, 单子豪, 袁文静, 等. 海洋环境微塑料污染生态影响及生物降解研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(11): 122-124.
- [14] 钱伯章, 朱建芳. 生物可降解塑料发展现状与前景[J]. 现代化工, 2008(11): 82-85+87.
- [15] 李泽天, 张欣华, 韩释剑, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的改性研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2016, 29(6): 1-5+17.
- [16] 谢宝君, 梁文耀, 宋霜霜, 等. 可生物降解塑料的降解性能研究进展[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(7): 85-88.
- [17] Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., *et al.* (2011) An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins. *Progress in Polymer Science*, **36**, 1015-1049. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- [18] Bhatia, A., Gupta, R.K., *et al.* (2007) Compatibility of Biodegradable Poly(Lactic Acid) (PLA) and Poly(Butylene Succinate) (PBS) Blends for Packaging Application. RMIT University.
- [19] 李泽天. PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [20] Rajgond, V., Mohite, A., More, N. and More, A. (2023) Biodegradable Polyester-Polybutylene Succinate (PBS): A Review. *Polymer Bulletin*, **81**, 5703-5752. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04998-w>
- [21] Liu, B., Guan, T., Wu, G., Fu, Y. and Weng, Y. (2022) Biodegradation Behavior of Degradable Mulch with Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) and Poly(Butylene Succinate) (PBS) in Simulation Marine Environment. *Polymers*, **14**, Article 1515. <https://doi.org/10.3390/polym14081515>
- [22] Kim, S., Kim, P., Lim, J., An, H. and Suuronen, P. (2016) Use of Biodegradable Driftnets to Prevent Ghost Fishing: Physical Properties and Fishing Performance for Yellow Croaker. *Animal Conservation*, **19**, 309-319. <https://doi.org/10.1111/acv.12256>
- [23] Park, S., Bae, B., Cha, B., Kim, Y.J. and Kwak, H.W. (2023) Development of Poly(Butylene Adipate-Co-Butylene Succinate-Co-Ethylene Adipate-Co-Ethylene Succinate) (PBEAS) Net Twine as Biodegradable Fishing Gear. *Marine Pollution Bulletin*, **194**, Article 115295. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115295>
- [24] Liu, T., Huang, D., Xu, P., Lu, B., Zhen, Z., Zheng, W., *et al.* (2022) Study on Composting and Seawater Degradation Properties of Diethylene Glycol-Modified Poly(Butylene Succinate) Copolyesters. *e-Polymers*, **22**, 615-626. <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0057>
- [25] 潘文静, 白桢慧, 苏婷婷, 等. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的改性研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(5): 977-981.
- [26] 舒爱艳, 张敏, 余雯雯, 等. 可生物降解 PLA 刺网与传统 PA 刺网的物理性能和捕捞效率的比较分析(英文) [J]. 海洋渔业, 2021, 43(1): 93-103.
- [27] Kalita, N.K., Nagar, M.K., Mudenur, C., Kalamdhad, A. and Katiyar, V. (2019) Biodegradation of Modified Poly(Lactic Acid) Based Biocomposite Films under Thermophilic Composting Conditions. *Polymer Testing*, **76**, 522-536. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.02.021>

- [28] Gexia, W., Dan, H., Wei, Z., *et al.* (2020) Degradation Performance of Typical Biodegradable Polyesters in Seawater. *Journal of Functional Polymers*, **33**, 492-499.
- [29] Chen, X., Wang, L., Shi, J., Shi, H. and Liu, Y. (2011) Environmental Degradation of Starch/Poly(Lactic Acid) Composite in Seawater. *Polymers and Polymer Composites*, **19**, 559-566. <https://doi.org/10.1177/096739111101900705>
- [30] Guzman-Sielicka, A., Janik, H. and Sielicki, P. (2012) Proposal of New Starch-Blends Composition Quickly Degradable in Marine Environment. *Journal of Polymers and the Environment*, **21**, 802-806. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0558-7>
- [31] Taiatele, I., Dal Bosco, T.C., Faria-Tischer, P.C.S., Bilck, A.P., Yamashita, F., Bertozzi, J., *et al.* (2019) Abiotic Hydrolysis and Compostability of Blends Based on Cassava Starch and Biodegradable Polymers. *Journal of Polymers and the Environment*, **27**, 2577-2587. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01541-9>
- [32] 闵明华, 李雄, 黄洪亮, 等. 渔用纳米蒙脱土改性聚乳酸单丝降解性能[J]. 海洋渔业, 2017, 39(6): 690-695.
- [33] 闵明华, 陈晓蕾, 余雯雯, 等. 渔用纳米蒙脱土改性聚乳酸纤维制备及性能[J]. 海洋渔业, 2014, 36(6): 557-564.
- [34] 陈晓蕾, 石建高, 王磊, 等. 聚乳酸/淀粉复合材料在海水中的降解性能[J]. 海洋渔业, 2009, 31(4): 420-425.
- [35] 杨晓倩, 张俊贵, 王小昌. 碳酸钙填充改性 PBAT 的性能研究[J]. 石河子科技, 2024(2): 63-65.
- [36] 刘金凤, 杨勇, 李永泉, 等. 木质素在合成可降解高分子材料中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 175-180.
- [37] 王祖芳, 黄东, 王明亮. 生物可降解材料 PBAT 的生产现状及其研究进展[J]. 辽宁化工, 2024, 53(3): 416-422.
- [38] 邱昱. 渔用淀粉改性聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯材料的降解性能分析及其在蟹笼中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海海洋大学, 2023.
- [39] 舒爱艳. 蒙脱土(MMT)改性渔用可降解材料的结构与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海海洋大学, 2023.
- [40] Elfick, A.P.D. (2002) Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) as a Potential Material for a Temporary Joint Spacer. *Biomaterials*, **23**, 4463-4467. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00163-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00163-1)
- [41] 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.
- [42] Suzuki, M., Tachibana, Y., Oba, K., Takizawa, R. and Kasuya, K. (2018) Microbial Degradation of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) in a Coastal Environment. *Polymer Degradation and Stability*, **149**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.017>
- [43] Hino, S., Kawasaki, N., Yamano, N., Nakamura, T. and Nakayama, A. (2023) Effects of Particle Size on Marine Biodegradation of Poly(L-Lactic Acid) and Poly( $\epsilon$ -Caprolactone). *Materials Chemistry and Physics*, **303**, Article 127813. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127813>
- [44] 程文喜, 苗蔚, 白深奥, 等. 混合淀粉/聚乙烯醇复合膜的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(3): 91-94.
- [45] 杨华军. 淀粉/聚丙烯复合材料研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- [46] Yu, X., Chen, L., Jin, Z. and Jiao, A. (2021) Research Progress of Starch-Based Biodegradable Materials: A Review. *Journal of Materials Science*, **56**, 11187-11208. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06063-1>
- [47] 牟振亮. 淀粉改性生物基 PBAT 生物降解塑料的研发[J]. 潍坊: 山东力群环保科技有限公司, 2021-05-13.
- [48] 石红锦, 魏文博, 梁道琦, 等. 热塑性淀粉/聚乳酸完全生物降解塑料的制备[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(4): 45-48.
- [49] Nayak, S.K. (2010) Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49**, 1406-1418. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.496397>
- [50] Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M. and Alias, A.K. (2013) Thermoplastic Starches: Properties, Challenges, and Prospects. *Starch-Stärke*, **65**, 61-72. <https://doi.org/10.1002/star.201200201>
- [51] 张坤玉, 冉祥海, 吴航, 等. 新型热塑性淀粉的制备和性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(8): 1662-1667.
- [52] Hulleman, S.H.D., Janssen, F.H.P. and Feil, H. (1998) The Role of Water during Plasticization of Native Starches. *Polymer*, **39**, 2043-2048. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(97\)00301-7](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(97)00301-7)
- [53] Gabriel, B., Tomasz, K., Malgorzata, P., *et al.* (2020) Effect of Flax Fibers Addition on the Mechanical Properties and Biodegradability of Biocomposites Based on Thermoplastic Starch. *Archives of Environmental Protection*, **46**, 74-82.
- [54] Averous, L., Fringant, C. and Moro, L. (2001) Starch-Based Biodegradable Materials Suitable for Thermofforming Packaging. *Starch-Stärke*, **53**, 368-371. [https://doi.org/10.1002/1521-379x\(200108\)53:8<368::aid-star368>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/1521-379x(200108)53:8<368::aid-star368>3.0.co;2-w)
- [55] 张莉, 梁多平, 侯理达. 植物纤维/聚乳酸复合材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2023, 51(S1): 22-28.
- [56] Chen, J., Huang, Y., Deng, L., Jiang, H., Yang, Z., Yang, R., *et al.* (2023) Preparation and Research of PCL/Cellulose Composites: Cellulose Derived from Agricultural Wastes. *International Journal of Biological Macromolecules*, **235**, Article 123785. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123785>

- [57] 魏佳乐, 韩卿, 庄堃, 等. 纤维素基填料制备 PBS 可降解复合材料的研究进展[J]. 中国造纸, 2023, 42(11): 133-143.
- [58] 吕瑶. 改性纤维素/PBAT 复合薄膜的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州师范大学, 2024.
- [59] 韩宁宁. 纤维素基生物降解塑料的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [60] Lee, J., Kim, S., Park, S.B., Shin, M., Kim, S., Kim, M., *et al.* (2024) Mimicking Real-Field Degradation of Biodegradable Plastics in Soil and Marine Environments: From Product Utility to End-of-Life Analysis. *Polymer Testing*, **131**, Article 108338. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2024.108338>
- [61] 石建高, 王旭阳, 谢程兰, 等. 一种环保型聚拢吞拿鱼工具[P]. 中国专利, CN202211517657.6. 2024-06-11.