

生物塑料的类型及其对环境的影响：综述

图耶·阿提维，约瑟夫·米哈伊尔，克里斯托弗·巴努布，阿巴努布·帕里什

隶属机构：加拿大环境科学研究所

摘要：在其整个生命周期中，石油基塑料与许多环境问题有关，包括温室气体排放、海洋和陆地环境中的持久性、污染等。另一方面，生物塑料形成了一类快速增长的聚合物材料，通常表现为传统石油基塑料的替代品。然而，生物塑料也与温室气体排放和不利的土地利用变化等重要环境问题有关，因此有必要评估生物塑料使用对环境的真正影响。尽管如此，尽管许多评论都讨论了生物塑料，但很少有人全面而同时地解决生物塑料对环境的利弊。本综述文章的主要重点是解决目前研究中的这一差距。为此，本次审查解决了以下问题：（一）目前在工业中商业使用或正在开发的不同类型的生物塑料是什么？（二）是真正对环境有益的生物塑料。总体而言，这篇评论文章中讨论的研究表明，与传统塑料相比，与生物塑料相关的危害没有那么严重。此外，随着新型生物塑料的开发，未来的研究必须进行彻底的生命周期和土地利用变化分析，以确认这些新材料的生态友好性。这些研究将帮助决策者确定使用新一代生物塑料是否确实对环境有益。

关键词：生物塑料；环境；生命周期评估；石油基塑料

Types of Bioplastics and Their Impact to the Environment: A Review

Tuyet-Anh Atiweh, Joseph Mikhael, Christopher Banoub, Abanoub Parrish

Affiliation: Environmental Science Institute, Canada

Abstract: Throughout their lifecycle, petroleum-based plastics are associated with many environmental problems, including greenhouse gas emissions, persistence in marine and terrestrial environments, pollution, etc. On the other hand, bioplastics form a rapidly growing class of polymeric materials that are commonly presented as alternatives to conventional petroleum-based plastics. However, bioplastics also have been linked to important environmental issues such as greenhouse gas emissions and unfavourable land use change, making it necessary to evaluate the true impact of bioplastic use on the environment. Still, while many reviews discuss bioplastics, few comprehensively and simultaneously address the positives and negatives of bioplastic use for the environment. The primary focus of the present review article is to address this gap in present research. To this end, this review addresses the following questions: (1) what are the different types of bioplastics that are currently in commercial use or under development in the industry; (2) are bioplastics truly good for the environment. Overall, studies discussed in this review article show that the harms associated with bioplastics are less severe as compared to conventional plastics. Moreover, as new types of bioplastics are developed, it becomes important that future studies conduct thorough life cycle and land use change analyses to confirm the eco-friendliness of these new materials. Such studies will help policymakers to determine whether the use of new-generation bioplastics is indeed beneficial to the environment.

Keywords: Bioplastics, environment, life cycle assessment, petroleum-based plastics

引言：

塑料已成为常见的制造材料，可在各种行业中找到应用，从包装到玩具生产，从食品袋到塑料餐具，从吸管到 3D 打印火箭喷嘴。在化学上，塑料是通常包含

1000 至 10000 个单体重复单元的高分子量聚合物。传统的石油基合成塑料是通过一系列步骤生产的，其中第一步是在炼油厂中蒸馏原油。该过程将重质原油分离和蒸馏成轻质组分，称为段。每个链段都是聚合烃链的混合

物,其大小和结构不同。其中一种馏分石脑油是产生乙烯、丙烯和苯乙烯等单体以生产塑料所需的关键成分。这些单体在特定催化剂的帮助下通过加聚和/或缩聚形成塑料。然而,这种转化会产生污染物和温室气体,如二氧化碳(CO₂),从而导致环境污染和全球变暖。此外,一些石油基塑料是不可生物降解的,这导致它们在处置现场持久存在并危害环境。近二十年来,多项研究提出了传统石油基塑料的替代品。一种这样的替代品是生物塑料,它是一种聚合化合物,在功能上与合成塑料相似,而且在很大程度上是环境可持续的。然而,生物塑料被神话所包围,例如,所有生物塑料都是可生物降解的,对环境有益。事实是,一些生物塑料可能对全球变暖、污染和土地利用的剧烈变化做出重大贡献。尽管如此,尽管许多评论都讨论了生物塑料,但很少有人全面而同时地解决生物塑料对环境使用的积极和消极方面。同样,一些评论分别侧重于对生物塑料和传统化石燃料塑料、聚羟基丁酸酯(PHB)等特定生物塑料、生物塑料降解、生物塑料废物管理和回收等方面的比较分析,而没有结合讨论这些概念。因此,回顾这些概念,相互关联对于全面了解生物塑料领域的最新技术非常重要。此外,最近开发的生物塑料,例如几丁质基和菌丝体基生物塑料,尽管具有潜在的工业价值,但在文献中并未得到广泛讨论。本综述文章的主要关键有助于解决这些研究空白。因此,本综述解决了以下问题:(一)目前在工业中商业使用或正在开发的不同类型的生物塑料有哪些?(二)这些生物塑料真的对环境有益吗?在深入研究这些问题之前,重要的是要了解本文将使用的一些常用术语(例如“生物塑料”、“生物基塑料”、“可生物降解塑料”等)。定义这些术语的必要性显然源于生物塑料文献中普遍存在的对其含义的混淆。

一、塑料与环境

多年来,全球塑料的消费量有所增加,特别是因为它们重量轻、有弹性、价格相对低廉且经久耐用。塑料行业每年产生约3亿吨塑料,这些塑料使用一次,用后丢弃。由于这些聚合物的耐用性和低降解性,废弃的塑料垃圾可能需要数百到数千年才能分解。此外,在塑料的总产量中,只有7%被回收利用,而大约8%被焚烧并填埋。美国国家科学院在1975年评估,每年倾倒的垃圾有140亿磅,有的埋在地下,有的埋在海洋中。因此,海洋和陆地被塑料污染。事实上,仅在海洋中倾倒的塑料垃圾就超过1000万吨,因此散落在海洋中的大部分人为垃圾都是由人造塑料组成的。报告表明,塑料现在可

以用作人类世时代的地质地层指标。这种人为碎片威胁着海洋的安全、完整性和可持续性。总体而言,塑料垃圾导致紧迫的环境问题尚未得到解决。

二、为什么塑料不可降解

合成塑料,尤其是不可降解塑料的生产是一种环境负担。这是因为“不可降解”塑料需要几十年或几个世纪才能分解。某些塑料的不可生物降解性表明,它们的化学结构不能被天然微生物、水、二氧化碳或甲烷充分修饰以降解它们。同时,“可生物降解”塑料是真正的可堆肥材料,在堆肥机中几个月后几乎可以完全转化为良性垃圾。对各种微生物在不同环境条件下对塑料进行生物分解的研究表明,这些分解条件受废弃塑料类型的物理和化学特性的影响,如流动性、晶体结构、分子量、官能团等。重量、结晶度高、聚合物碳链骨架的线性导致的高疏水性以及一般不溶于水是通常会降低塑料降解性的一些因素。事实上,这些特性使石油基塑料聚乙烯和聚丙烯不可生物降解。值得注意的是,并非所有石油基塑料都是不可生物降解的。例如,聚己内酯(PCL)和聚(丁二酸丁二醇酯)(PBS)都是石油基塑料,可以进行微生物降解。然而,这些聚合物的生物降解性受其物理化学性质的影响,例如交联度、结晶度、分子量和所用微生物的种类。事实上,研究表明交联聚合物的降解率最低,其次是结晶聚合物,然后是无定形聚合物。

三、生物塑料

废弃合成塑料造成的环境问题为寻找替代品铺平了道路。生物塑料在功能上与合成塑料相似且环境可持续,被吹捧为解决这些问题的有前途的新材料。生物塑料是一个术语,用于指代可生物降解的塑料,例如PCL或PBS;或者可能是或可能不是可降解的,但由生物材料或可再生原料生产,例如淀粉、纤维素、植物油和植物脂肪。与任何其他聚合物材料一样,生物塑料的降解性也是其组成、结晶度和环境因素的一个因素,导致降解时间从几天到几年不等。由于这些原因,可生物降解的生物塑料的开发近年来受到关注。基于降解机制,可生物降解的生物塑料主要分为两大类,即氧生物降解和水生物降解。Oxo可生物降解塑料由石油基聚合物与促进塑料降解过程的促降解添加剂混合而成。该添加剂是一种金属盐(锰盐或铁盐),可增强氧生物降解塑料在氧气存在下的非生物降解过程。目前,含氧生物降解塑料主要由石脑油生产,石脑油是石油或天然气的副产品。有趣的是,可生物降解的碳基合成产品降解所需的时间可以在制造时“编程”,例如甲烷或一氧化二氮的工业过

程。氧化可生物降解塑料的降解通常需要数月甚至数年。另一方面,水生物降解塑料的水解分解速度比氧降解塑料快。这些塑料可以转化为合成肥料。例子包括从植物来源(如淀粉)和聚乳酸(PLA)生产的生物塑料。接下来的段落总结了关于已经或正在开发的不同类型生物塑料的最新文献。

四、聚羟基链烷酸酯

聚羟基链烷酸酯(PHA)是一类生物基塑料,属于3-、4-、5-和6-羟基链烷酸的聚羟基酯家族。PHA是由某些细菌和植物从可再生资源合成的生物相容、可生物降解且无毒的聚酯。生物炼油厂操作员和塑料复合机可用作成功、低成本商业生产PHA的原料。PHA也可以从木材生物质、草、能源和作物残渣中生产,而不是从可食用作物中获得的更昂贵的生物质(Renmatix, Pennsylvania, USA)。Renmatix的技术将生物质与水分离,并使用热量代替酸、溶剂或酶,以清洁、快速且相对便宜的工艺生产PHA生物塑料。如此生产的PHA可用于商业用途,例如生物塑料包装、洗发水瓶或聚酯纤维,可与天然材料结合制成服装。PHA生物塑料在分解成甲烷并到达海洋时,可以被海洋微生物自然消化。在其生命周期结束时,开发的生物塑料可以分解成原始塑料,因为它是可堆肥和海洋可降解的。PHB是一种广泛使用的PHA,由多种微生物(如罗得西亚甲基杆菌或巨大芽孢杆菌)从甲烷中产生。甲烷首先通过甲烷单加氧酶催化途径氧化成甲醇。随后是甲醇脱氢酶依赖的甲醇转化为甲醛。甲烷氧化菌,如 γ -变形菌和 α -变形菌,可以进一步将甲醛转化为乙酰辅酶A(Acetyl-CoA)。乙酰辅酶A缩合成二聚体乙酰乙酰辅酶A,然后被乙酰乙酰辅酶A还原酶还原形成PHB单体 β -羟基丁酰辅酶A。最后, β -羟基丁酰辅酶A通过PHB合酶聚合成PHB。PHB生物塑料是可生物降解的,使其成为化石基热塑性塑料的有吸引力的环保替代品。可熔融加工的PHB可以通过使用可再生碳水化合物原料发酵生产的半结晶热塑性塑料形成。此外,商业级PHB具有与化石燃料生产的聚丙烯(PP)非常相似的特性。PHB的常见应用包括一次性餐具制品、土壤保持护套、废物包装和包装材料。PHB在生物医学工程领域也有应用,它可以纺成手术缝合线并用作药物输送系统。

五、热塑性淀粉

淀粉是一种从可再生植物资源中获得的可生物降解、廉价、可再生、易于改性的生物聚合物。它由两种主要成分聚合物组成,直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉是由

通过 α -1,4-糖苷键连接的 α -D-葡萄糖单体组成的线性多糖,而支链淀粉具有相同的组成,但通过另一种类型的键 α -1,6-糖苷键高度支化。应该注意的是,淀粉链通过强氢键结合在一起,从而形成由高度有序的结晶区域组成的刚性结构。淀粉可以配制成合适的热塑性材料,可以很容易地加工成可用的形式。淀粉的热处理涉及其微观结构、相变和流变学的变化。此外,淀粉可以进行化学改性并与其他生物聚合物混合以降低其脆性。淀粉基生物塑料用于包装材料和生产食品器具,如杯子、碗、瓶子、餐具、蛋盒和吸管。

六、聚乳酸(PLA)

聚乳酸(PLA)是一种热塑性脂肪族聚酯,由可再生资源(如玉米淀粉、木薯根、薯片或淀粉和甘蔗)中的乳酸聚合而成。PLA主要用于食品工业,用于制备一次性餐具制品,如饮水杯、餐具、托盘、食品盘、食品容器和敏感食品的包装。然而,PLA生物塑料太脆弱,不能用于其他包装制造工艺。出于这个原因,PLA需要添加剂以使其更耐用。值得注意的是,PLA是最可生物降解的热塑性塑料,通常通过水解降解。几种商业等级的PLA专为热成型和挤出/注塑成型等工艺而设计。它还可用于保土护套、农用薄膜、废弃购物袋和包装材料的使用[58]。此外,PLA可以通过纺丝转化为纤维,并用于制造机织、一次性和可生物降解的织物制品,例如一次性服装、女性卫生用品和尿布。

七、通过光合作用的蓝藻所产生的生物塑料

最近的研究描述了通过使用蓝藻水华来生产生物塑料,蓝藻水华利用阳光通过光合作用产生化学物质。代替将玉米或甘蔗中的糖喂给生产塑料的细菌,已经取得了进展,以改进蓝藻,通过使用其自合成的葡萄糖自然地生产塑料。蓝藻可以将葡萄糖转化为乙酰辅酶A,如前所述,乙酰辅酶A然后转化为乙酰乙酰辅酶A,然后是 β -羟基丁酰辅酶A,最后是PHB。此外,研究表明,还可以从以糖为食的基因工程蓝细菌中生产聚合物,这种方法可以替代基于化石燃料的工艺。总体而言,蓝藻物种,如Scytonema geitleri Bharadwaja,当受到压力时,会在细胞内储存细胞内的聚- β -羟基丁酸酯颗粒,用于能量和碳储备。然后可以收集可生物降解和环保的PHB并用于形成生物相容的热塑性塑料。然而,研究人员指出了生物塑料生产的一个可能问题,即依赖于用大量从天然作物中获得的糖来喂养生产塑料的细菌。由于天然作物被用作维持人和动物的食物,我们冒着破坏有限农业资源的竞争平衡的风险。作为该问题的潜在解决方案,

最近的一项研究证明了螺旋藻菌株的微调蓝细菌的发展, 它可以不断产生糖并将其泄漏到含有天然细菌的周围盐水中。这些细菌通常以泄漏的糖为食, 并将其转化为生物塑料。这意味着蓝细菌在光合作用过程中会产生糖, 这是天然细菌将其转化为生物塑料的食物。据报道, 涉及蓝藻基因工程的有希望的新策略可产生小的底物链, 如聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸) PHBV 和聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸) PHB4B, 以及含有3-羟基己酸酯单元。这涉及使用底物的混合物, 例如葡萄糖和戊酸盐, 以形成无规共聚物。因此, 当这些底物在共聚过程中交替键合时, 可以获得由细菌合成的PHA嵌段共聚物。

八、海藻多糖生物塑料

海藻是生产生物塑料的绝佳候选者。海藻具有在各种环境中生长的能力, 这简化了它们在自然环境中的栽培。使用海藻生产生物塑料可以最大限度地减少对食物链的影响。此外, 基于海藻的生物塑料不依赖于化学物质。工业中最常用的海藻类型含有多糖, 如琼脂、藻酸盐、角叉菜胶、半乳聚糖和淀粉。这些多糖由甘露糖醛酸和古洛糖醛酸残基组成。海藻多糖主链经常被各种取代基硫酸盐和甲氧基官能化, 从而赋予它们负电荷。这允许它们与阳离子发生不同程度的相互作用, 从而形成凝胶。这些凝胶具有涵盖所有热机械生物塑料所需的广泛工业应用的特性。海藻多糖是通过热提取法从干燥和磨碎的海藻中提取的。接下来是两步纯化过程, 第一步是通过离心和随后的过滤去除致密的纤维素污染物, 第二步是通过让水蒸发来浓缩纯化的混合物。从富集的混合物中, 可以添加氯化钾以引起海藻多糖的凝胶化。或者, 异丙醇可用于引起多糖沉淀。浓缩的多糖块可以冷冻和冷冻干燥, 用于制造生物塑料。海藻多糖可用于各种食品工业应用, 例如质地改性、胶体稳定、减少脂肪和延长保质期。也可以生产由海藻制成的可生物降解的水瓶。其他应用包括镜头、电话和 DVD 涂层以及包装材料。

九、生物塑料对环境的影响

在确定其对环境的影响时, 生物塑料正在引起高度争议。虽然生物塑料通常被誉为传统塑料的出色替代品, 但它们也存在缺陷。让我们考虑可生物降解的生物塑料的情况。可生物降解的生物塑料可以通过微生物机制分解成天然材料, 并无害地融入土壤。该分解过程由水和/或氧气辅助。例如, 当玉米淀粉衍生的生物塑料被堆肥时, 玉米淀粉分子会缓慢吸收水分并在掩埋时膨胀。这

导致淀粉生物塑料分解成小碎片, 然后很容易被细菌消化。然而, 一些低降解或不可降解的生物塑料只有在高温下或在市政堆肥机或沼气池中处理时才会分解。此外, 一些可生物降解的塑料只能在特定的活动垃圾填埋场在某些确定和尝试的条件下降解。堆肥过程中的分解会产生甲烷气体, 这种温室气体的效力比二氧化碳强许多倍。这种温室气体导致了全球变暖问题。此外, 从玉米和玉米等植物中生产生物塑料需要重新利用土地来生产塑料, 而不是满足食品需求。最近的一项统计研究显示, 近四分之一的粮食生产农田用于生产生物燃料和生物塑料。随着越来越多的农业用地被用于生产生物燃料和生物塑料, 食品价格可能会大幅上涨, 从而影响到社会经济较弱的部分。此外, 最近的一项研究比较了七种传统塑料、四种生物塑料以及一种由化石燃料和可再生资源制成的塑料, 确定生物塑料生产会导致更多的污染物, 因为在种植作物时使用了化肥和杀虫剂。除了将有机材料转化为塑料所需的化学处理。还发现生物塑料比传统的化石燃料衍生塑料更容易造成臭氧消耗。此外, 已发现生物基 PET 是一种混合生物塑料, 是一种潜在的致癌物, 对地球生态系统也具有有害的毒性作用。同时, 生物塑料还具有环保特性。例如, 生产 PLA 可以节省制造传统塑料所需的三分之二的能源。而且, 已经科学证实, 在 PLA 生物塑料的生物降解过程中, 二氧化碳气体并没有净增加。这一点可以通过以下事实得到证明: 种植它们的植物吸收的二氧化碳量与生物降解过程中释放的二氧化碳量相同。值得注意的是, PLA 在垃圾填埋场降解时排放的温室气体减少了 70%。其他研究还发现, 用玉米基 PLA 生物塑料代替传统塑料可以减少 25% 的温室气体排放。这些例子保证了未来新型生物塑料的生产可以通过使用可再生能源来实现, 同时大幅减少温室气体排放。

十、结论

已经开发出各种生物塑料来解决与传统石油衍生塑料相关的环境问题——从众所周知且经过充分研究的可生物降解和/或生物基塑料(如 PHB、PCL 和 PLA)到最近添加的塑料(如菌丝体基和几丁质)基于生物聚合物。然而, 重要的是, 生物塑料存在一些缺点。应该理解, 与石油基塑料类似, 一些生物基塑料是不能回收的。因此, 许多可生物降解的生物塑料最终进入垃圾填埋场, 逐渐分解并产生甲烷气体。由于这些原因, 人们开始相信只有在需要时才应使用具有量身定制特性的生物塑料。然而, 重要的是我们要权衡生物塑料的这些与环境相关的缺点和传统塑料造成的危害。包括本综述文章中讨论

的几项研究在内的研究表明,与传统塑料相比,与生物塑料相关的危害仍然没有那么严重。此外,随着诸如本文讨论的新型生物塑料不断被学术和行业研究人员开发,目前使用的生物塑料的缺点有可能得到充分解决。为了确认这些新型生物塑料的生态友好性,未来的研究应该进行彻底的 LCA 和 LUC 分析。这些研究将帮助决策者确定使用新一代生物塑料是否确实对环境有益。

参考文献:

[1]J.A. Brydson, *Plastics materials: introduction and historical development*, in: J.A. Brydson (Ed.), *Plastics Materials*, seventh ed., Elsevier, Amsterdam, 1999, pp. 1 - 18.

[2]B. Gervet, *The Use of Crude Oil in Plastic Making Contributes to Global Warming*, Lulea University of Technology, Lulea, 2007.

[3]A. Buis, *The atmosphere: getting a handle on carbon dioxide*, NASA Glob. Clim. Change (2019 October 9).

[4]J.O. Akindoyo, M.D. Beg, S. Ghazali, M. Islam, N. Jeyaratnam, A. Yuvaraj, *Polyurethane types, synthesis and applications - a review*, RSC Adv. 6 (115) (2016) 114453 - 114482.

[5]N.H. Bashir, *Plastic problem in Africa*, Jpn. J. Vet. Res. 61 (Supplement) (2013) S1 - S11.

[6]R. Crawford, *General properties of plastics*, in: R. Crawford (Ed.), *Engineering Plastics*, third ed., Elsevier, Amsterdam, 1998, pp. 1 - 40.

[7]P. Kuhn, D. Semeril, D. Matt, M.J. Chetcuti, P. Lutz, *Structure - reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of*

ethylene, *Dalton Trans.* (5) (2007) 515 - 528.

[8]T.A. Saleh, V.K. Gupta, *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2016.

[9]M. Armand, *The history of polymer electrolytes*, *Solid State Ionics* 69 (3-4) (1994) 309 - 319.

[10]T.A. Hottle, M.M. Bilec, A.E. Landis, *Sustainability assessments of bio-based polymers*, *Polym. Degrad. Stabil.* 98 (9) (2013) 1898 - 1907.

[11]L. Wang, P. White, *Structure and properties of amylose, amylopectin*, *Cereal Chem.* 71 (3) (1994) 263 - 268.

[12]L. Avrous, C. Fringant, L. Moro, *Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging*, *Starch* 53 (8) (2001) 368 - 371.

[13]S. Pratt, L.-J. Vandi, D. Gapes, A. Werker, A. Oehmen, B. Laycock, *Polyhydroxyalkanoate (PHA) Bioplastics from Organic Waste. Biorefinery*, Springer, Cham, 2019, pp. 615 - 638.

[14]S. Vigneswari, K. Bhubalan, A. Amirul, *Design and tailoring of polyhydroxyalkanoate-based biomaterials containing 4-hydroxybutyrate monomer*, in: *Biotechnology and Bioinformatics: Advances and Applications for Bioenergy, Bioremediation and Biopharmaceutical Research*, Apple Academic Press, Palm Bay, 2014, p. 281.

[15]L. Semprini, G.D. Hopkins, P.V. Roberts, D. Grbic-Galic, P.L. McCarty, *A field evaluation of in-situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part 3, studies of competitive inhibition*, *Groundwater* 29 (2) (1991) 239 - 250.

