

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022101308

俞学如, 陈森, 梁思嘉, 等. 可降解塑料的使用现状及其潜在环境风险[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 29-40.

YU Xueru, CHEN Sen, LIANG Sijia, et al. Current use of biodegradable plastics and their potential environmental risks[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 29-40.

可降解塑料的使用现状及其潜在环境风险

俞学如¹ 陈 森¹ 梁思嘉² 顾馨悦² 董若辰²
白利华² 王 超^{2*} 谷 成²

(1. 南京市生态环境保护科学研究院, 南京, 210041; 2. 南京大学环境学院, 南京, 210023)

摘 要 为了减轻传统塑料制品给环境造成的影响, 可降解塑料被大规模开发用于取代它们, 以此降低传统塑料制品对生态环境的潜在危害. 然而, 我国可降解塑料研究和行业起步较晚, 相关的研究和分析较少. 在我国经济高速发展的同时, 对可降解塑料的使用现状以及环境风险进行分析评估有利于更好地完成“碳达峰”和“碳中和”的战略目标. 本文对典型可降解塑料的定义、分类、生产、应用、面临问题以及环境影响等方面进行了综述, 并对降低可降解塑料潜在风险, 消除生产和使用中的常见弊端提出了展望.

关键词 可降解塑料, 生产现状, 使用现状, 环境风险, 可降解微塑料.

Current use of biodegradable plastics and their potential environmental risks

YU Xueru¹ CHEN Sen¹ LIANG Sijia² GU Xinyue² DONG Ruochen²
BAI Lihua² WANG Chao^{2*} GU Cheng²

(1. Nanjing Research Institute of Ecological and Environmental Protection, Nanjing 210041, China; 2. School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract In order to alleviate the pressure of traditional plastics on the environment, degradable plastics are produced in large quantities to replace them. However, the research and industry of degradable plastics in China started late, and the related studies and analysis were limited. With the rapid development of China's economy, the analysis and assessment of the current situation and environmental risks of degradable plastics will help to better achieve the strategic objectives of “carbon peaking” and “carbon neutralization”. In this paper, the definition, classification, production, application, facing problems and environmental impact of typical degradable plastics are reviewed, and the prospect of reducing potential risks of degradable plastics and eliminating common drawbacks in production and use is put forward.

Keywords degradable plastics, present production state, present use state, environmental risks, degradable microplastics.

塑料是 20 世纪影响人类的重要发明, 由于具有密度小、易加工、价格低、种类多样且能够大规模生产的特点, 塑料在被发明出来后获得了极快的发展. 目前, 塑料制品已进入人类生活的各种领域, 如包装、交通、农业、建材、电子、医疗等领域, 为人类的生活提供了方便. 因此, 全球每年的塑料产量持

2022 年 10 月 13 日收稿(Received: October 13, 2022).

* 通信联系人 Corresponding author, chaowang@nju.edu.cn

续增长,从 1950 年的 170 万 t 增长到了 2020 年的 3.59 亿 t^[1],然而,塑料产品的回收利用率极低,据估算,1959 年至今产生的约 83 亿 t 塑料中,仅有 9% 的量被回收利用^[2],一方面是因为人类对塑料垃圾的随意丢弃,另一方面也是因为在一些领域内被使用的塑料本身即难以回收,例如农业和医疗领域^[3]。到目前为止,即使是南极和深海这些人迹罕至的区域也受到了塑料的污染,例如我国“蛟龙”号在破纪录的深海下潜中发现了塑料制品的痕迹^[4],而更广为人所知的是太平洋上覆盖面积超过 160 万平方公里的大垃圾带,其中塑料的含量约有 8 万 t^[5]。

鉴于塑料所造成的“白色污染”的严重性,为了缓解它们对环境带来的压力,全世界有大量资金都被用于改善它们的处置方法或用更环保的材料来替代它们,即可降解塑料。在理想情况下,可降解塑料可以在环境中得到充分的降解且不对环境造成危害,有利于解决传统塑料长期滞留带来的污染问题。因此,可降解塑料的开发研究和推广应用对保护环境具有重要意义^[3]。自上世纪 70 年代开始,许多发达国家纷纷投入可降解塑料的研究和推广。据统计,1988 年美国可降解塑料的销售量已达到 84 万 t;1989 年意大利的 Ferruggi 集团研制出了 10%—15% 淀粉含量的生物降解塑料;同年,日本通产省也投入 150 亿日元开发易在土壤中被微生物降解的塑料产品^[6]。不过到目前为止,全球可降解塑料的市场占比依然较小,2016 年全球塑料产量为 3.35 亿 t,其中可降解塑料仅占 0.5%^[7]。

我国可降解塑料行业的起步较晚,尚处于导入期,2021 年前我国可生物降解塑料的消费量仅占全球的 4.6%^[8]。但是,在经济快速发展的前提下,在“碳中和”的背景下,“限塑令”的深入实施和垃圾分类的推广都为可降解塑料提供了巨大的市场空间,仅北京、上海、广州、深圳四大城市,因垃圾分类政策的实施,就会为可生物降解袋提供 10—30 万 t 的潜在市场需求,因此今后我国的可降解塑料产业有望迎来快速的发展^[8-9]。

目前,可降解塑料的推广已成为必然趋势,因此,对可降解塑料的认知也需要进一步加强。本综述总结了可降解塑料的基础知识、面临的问题和可能造成的环境影响,有利于加深研究者们对可降解塑料的理解。

1 可降解塑料定义、分类和应用领域(Definition, classification and application of degradable plastics)

1.1 可降解塑料的定义和分类

当前,“可降解塑料”的概念仍然面临着相当的争论,其主因是没有全国统一的技术标准指导规范。

对于可降解塑料的总体定义,GB/T 20197—2006《降解塑料的定义、分类、标志和降解性能要求》中说明为:在规定环境条件下,经过一段时间,一个或更多个步骤,化学结构发生显著变化且损失某些性能(如完整性、分子质量、结构或机械强度)和/或发生破碎的塑料,应使用能反映性能变化的标准试验方法进行测试,并按降解方式和使用周期确定其类别^[10]。在该标准中并没有要求可降解塑料的完全降解。然而,在中国轻工业联合会发布的《可降解塑料制品的分类与标识规范指南》(2020 年)中,可降解塑料被定义为:在自然界如土壤、沙土、淡水环境、海水环境、特定条件如堆肥化条件或厌氧消化条件中,由自然界存在的微生物作用引起降解,并最终完全降解变成二氧化碳和甲烷、水及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质(如微生物死体等)的塑料。该指南对可降解塑料提出了完全降解的要求^[10]。

在不同的文献中,对可降解塑料按照不同的标准进行了分类,在此列举其中的两种分类。

1.1.1 按照降解途径分类

按照降解途径,可降解塑料可以分为热氧降解塑料、光降解塑料、生物降解塑料、可堆肥塑料,其定义如表 1 所示^[1]。但截至目前,由于技术不成熟、成本高等原因,光降解塑料、热氧降解塑料产品类型较少,市场上常见的可降解塑料主要为生物降解塑料^[1]。该分类方式存在的问题,因为生物降解塑料和可堆肥塑料之间存在着包含关系。

1.1.2 按照原料来源分类

按照原料来源,可降解塑料可以分为生物基、石油基和煤基三大类。生物基可降解塑料包括纤维素、淀粉基可降解塑料、聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯类聚合物(PHAs)等,PHAs 类生物降解塑料包括聚 3-羟基丁酸酯(PHB)、3-羟基丁酸酯 3-羟基戊酸酯的共聚物(PHBV)以及 3-羟基丁酸酯和 3-羟基己酸酯的共聚物(PHBH);石油基可降解塑料包括聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚对苯二甲酸/己二酸丁

二醇酯(PBAT)、聚己二酸 / 丁二酸丁二醇酯(PBSA)、聚己内酯(PCL)、二氧化碳可降解塑料(一般指二氧化碳和环氧丙环的聚合物聚丙烯碳酸酯 PPC)等;煤基可降解塑料包括聚乙醇酸(PGA)等^[2].

表 1 可降解塑料的按照降解途径的分类和定义

可降解塑料分类 Classification	定义 Definition
热氧降解塑料	由热和/或氧化引起降解的塑料
光降解塑料	由自然日光作用引起降解的塑料
生物降解塑料	在自然界如土壤和/或沙土等条件下, 和/或特定条件如堆肥化条件下或厌氧消化条件下或水性培养液中, 由自然界存在的微生物作用引起降解, 并最终完全降解变成二氧化碳或/和烷、水及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质的塑料.
可堆肥塑料	可在堆肥化条件下, 由于生物反应过程, 可被降解和崩解, 最终完全分解成二氧化碳、水及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质, 并且最后形成的堆肥的重金属含量、毒性试验、残留碎片等应符合相关标准的规定.

1.2 典型可降解塑料的合成方式与应用领域

可降解塑料主要作为一次性传统塑料制品的替代材料, 应用于食品包装、医疗和农业等对一次性塑料制品需求较大的领域^[1]. 在食品包装领域, 以淀粉基生物降解材料、PLA、PBS、PBAT 等为主的可降解塑料已得到了广泛的应用; 在医疗领域, 以多糖为主要成分的可降解塑料可被应用于人工皮肤、药物载体、手术缝合线等; 在农业领域, 可降解塑料被广泛用作地膜^[1]. 典型可降解塑料的种类、特性和应用领域被总结于表 2^[1-2].

表 2 可降解塑料主要种类及特性

Table 2 Main types and characteristics of degradable plastics							
类别 Category	耐热性 Heat resistance	成膜性 Film forming property	力学强度 Mechanical strength	透明性 Vitreousness	降解速度 Degradation rate	商品化程度 Commercialization degree	主要用途 Main usage
PLA	较高	差	较高	高	适中	高	薄膜、包装、3D打印等
PBAT	高	好	高	低	适中	高	薄膜、包装、餐具等
PHA	高	较好	高	低	快	中	包装、医药等
PCL	较低	较差	低	较高	慢	低	医用、增塑剂、纤维等
PBS	高	较好	较低	低	快	高	包装、餐具、医用、农膜等

1.2.1 PLA

聚乳酸, 又称聚丙交酯, 由乳酸聚合而成, 乳酸则可以可再生的植物资源(玉米等)中提取的淀粉为原料, 经糖化得到葡萄糖, 再经菌种发酵纯化而成^[2].

PLA 满足许多包装热塑性塑料的要求, 并被建议用作一般包装应用的商品树脂. 当用自己的单体增塑时, PLA 变得越来越柔韧, 因此可以制备出一系列连续的产品, 可以替代聚氯乙烯(PVC)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)和聚苯乙烯(PS)^[11]. PLA 的降解随着增塑剂的增加而增加, 并且可以通过减少增塑剂含量和/或取向来延长保质期^[11]. PLA 可被应用于散装包装、食品包装和一次性餐具, 以纤维和无纺织的形式, 还可应用于室内装潢、一次性服装、遮阳篷、女性卫生用品和尿布. PLA 在生物医学领域也有广泛的应用, 包括缝合线、骨固定材料、给药微球等^[11].

1.2.2 PBAT

PBAT 为脂肪族-芳香族共聚酯, 以 1,4-丁二醇、己二酸、对苯二甲酸为原料, 由扩链法或酯化-缩聚法制得^[12]. 虽然 PBAT 可被应用于食品包装, 但由于扩链法需要使用的扩链剂为具有毒性的异氰酸酯类, 该方法制备的产品在用于食品包装领域时存在安全隐患^[2]. PBAT 还可被应用于农用地膜, 达到与 PP 近似的效果^[7].

1.2.3 PHA

PHA 是聚羟基脂肪酸酯类聚合物的统称, 由 3-羟基脂肪酸组成. PHA 可由细菌产生, 它的分子结构与细菌的种类和培养用的的原料有关, 主要区别在于 C-3 位上侧链基团. 现有 PHA150 多种, 其中 PHB 的 C-3 位侧链基团为结构简单的甲基, 因此较为常见^[13].

PHA 材料符合既定的生物降解要求,并在可海洋现场测试中降解。PHA 有可能取代一次性软包装中的传统聚烯烃,但它们仍然有局限性,例如比聚乙烯(PE)贵 5—10 倍^[14]。同时,尽管 PHA 比其他生物基聚酯具有更高的疏水性,但目前仍不足以容纳液体或干燥产品,如洗发水或咖啡^[15]。需要对这种材料的相对化学稳定性以及如何在不对生物降解性产生负面影响的情况下最大限度地延长保质期的方法进行更多研究^[15]。

1.2.4 PCL

PCL 是由低熔点(60—65 °C)的 ϵ -己内酯(ϵ -CL)开环聚合而成的可生物降解聚酯,其原料 ϵ -CL 在生产过程中使用的氧化剂为过氧酸,而过氧酸在储存和运输过程有着较高的安全风险,是 PCL 生产过程中的难点^[13]。由于 PCL 的阻隔性能和机械性能较弱,因此不常在包装行业中单独(不共混)使用,通常与其他材料如醋酸硫酸纤维素、聚乙酸和丙酸纤维素结合使用,以提高 PCL 的抗应力开裂性、附着性和染色性等^[16]。不过,由于 PCL 的形状记忆性和生物可接受性较高,它在形状记忆材料领域和医药领域具有良好的应用前景^[17]。

1.2.5 PBS

PBS 是典型的聚酯类生物可降解高分子聚合物,可以以脂肪族二羧酸(己二酸和丁二酸)和乙二醇或 1,4-丁二醇缩聚而成,也可以完全以淀粉等生物质为原料由微生物发酵制得^[13, 17]。PBS 具有优异的降解性、耐热性和生物相容性,同时具有优于大部分可降解塑料的加工性能,不仅可以在绝大部分塑料加工设备上进行成型加工,还可以与碳酸钙等廉价材料共混以降低成本^[18]。其在食品饮料包装、发泡包装、日用品包装、农用薄膜等领域有广泛应用^[1, 18]。

2 可降解塑料面临的问题(Problems of degradable plastics)

可降解塑料的研究与市场化是为了解决传统塑料所带来的各种问题,然而目前可降解塑料的大范围使用还存在大量的问题。比如在实用性方面,相比传统塑料,可降解塑料的耐热性和力学性能通常较差^[19],此外,一些可降解塑料的脆性和对水蒸气和氧气的高渗透性使其不适合适用于某些消费应用,例如食品包装^[20]。在成本方面,相比传统塑料,可降解塑料生产成本高,售价也高,通常在 PE、PP 等普通材料 5 倍以上^[3]。在此情况下,批发商与消费者都会更倾向于选择价格更加低廉的传统塑料,即使法律规定了传统塑料的禁用,在监管不到位的情况下,可降解塑料的流通仍旧难以增加。此外,可降解塑料的标准与认证问题,以及废弃可降解塑料的处置问题也应得到重视。

2.1 可降解塑料的标准与认证问题

在可降解塑料的推广使用过程中,完善的标准和评价体系是各项工作的基础。目前,日本、美国和欧洲在可降解塑料产业上的发展较为领先。1989 年日本成立了可生物降解材料协会(BPS),主要负责可生物降解塑料的技术推广和商业化应用的推广^[21]。美国最初从事相关工作的是生物降解制品研究所(BPI),后与美国材料协会(ASTM)的塑料技术委员会(D20)一起成立了环保可降解塑料和生物基材料分委会(D20.96)^[21]。在国际上,国际标准化组织的环境领域技术分委会(ISO/TC61/SC14)主要负责塑料相关的标准化工作。目前,SC14 发布可生物降解塑料相关标准共 21 套^[21]。

我国开展可降解塑料标准化的研究相对较晚,国内可降解塑料国家标准的主要负责单位为全国生物基材料及降解制品标准化技术委员会(SAC/TC380)^[21],相比其他发达国家,我国可降解塑料相关的技术研究和标准化认证的发展较为落后^[3]。虽然我国已经出台 20 余套可降解塑料的相关标准(表 3)^[22],但在我国目前存在的标准体系中,产品标准的技术要求具有较多差异,例如部分标准要求绝对生物分解率,而另一些则要求相对生物分解率。同时,随着可降解材料制品的增多和新材料的出现,一些新产品如 PGA 等的标准也需要被确定^[21];除此之外,国内可降解塑料市场化体系发展并不完善,还没有成熟的可降解塑料认证体系,虽然为规范可降解塑料市场发布了《可降解塑料制品的分类与标识规范指南》,提出了统一标识和检测要求,但该指南还未得到广泛认可,对可降解塑料产品的规范工作仍然是一项艰巨的任务^[21]。

2.2 可降解塑料废弃物的处理问题

塑料垃圾在城市固体垃圾中占很大比例(德国为 13%,美国为 12.4%),如果要使用可降解塑料取代传统塑料,评估其报废选择至关重要^[23]。

表 3 中国可降解塑料的相关标准

Table 3 Chinese standards about degradable plastics

标准号 Standard number	标准名称 Standard name
GB/T 18006.2—1999	一次性可降解餐饮具降解性能试验方法
GB/T 19275—2003	材料在特定微生物作用下潜在生物分解和崩解能力的评价
GB/T 19276.1—2003	水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法
GB/T 19276.2—2003	水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定采用 测定释放的二氧化碳的方法
GB/T 19811—2005	在定义堆肥化中试条件下塑料材料崩解程度的测定
GB/T 20197—2006	降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求
GB/T 24454—2009	塑料垃圾袋
DB35/T 998—2010	淀粉基生物降解塑料母料
GB/T 27868—2011	可生物降解淀粉树脂
GB/T 28018—2011	生物分解塑料垃圾袋
GB/T 28206—2011	可堆肥塑料技术要求
GB/T 19277.1—2011 (ISO 14855—2: 2007)	受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法 第1部分: 通用方法
GB/T 16716.7—2012	包装与包装废弃物 第7部分: 生物降解和堆肥
DB13/T 1602—2012	降解塑料垃圾袋
GB/T 29646—2013	吹塑薄膜用改性聚酯类生物降解塑料
GB/T 19277.2—2013 (ISO 14855—2:2007)	受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法 第2部分: 用重量分析法测定实验室条件下二氧化碳的释放量
GB/T 32366—2015	生物降解聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)
GB/T 33616—2017	纺织品 非织造布可生物降解性能的评价 二氧化碳释放测定法
GB/T 33797—2017	塑料在高固体份堆肥条件下最终厌氧生物分解能力的测定 采用分析测定释放生物气体的方法
GB/T 35795—2017	全生物降解农用地面覆盖薄膜
YZ/T 0160.2—2017	邮政业封装用胶带 第2部分: 生物降解胶带
DB22/T 2645—2017	生物降解塑料零售包装袋通用技术要求
GB/T 38082—2019	生物降解塑料购物袋
GB/T 41010—2021	生物降解塑料与制品降解性能及标识要求

“可降解塑料”这一名称使民众产生的误解就是它是解决垃圾塑料问题的灵丹妙药,它是可以“随时随地”被扔掉的包装和产品.然而,现实情况是,可降解塑料只能在特定条件下降解.与此同时,降解后的产物是否完全环境友好仍旧存在争议.所以可降解塑料并不适合随意丢弃任它们自由降解,任何可降解塑料在使用后仍需要像任何其他传统塑料一样进行受控处理^[24].但是我国的垃圾处理体系并未为此做好充分的准备.

有文献分析了可降解塑料废弃物 3 种处理方式(作为塑料废弃物处理、作为有机废弃物处理、作为混合废弃物处理)的利弊,列于表 4^[25].

表 4 可降解塑料废弃物的塑料、有机和混合废弃物处理路线的利弊

Table 4 Advantages and disadvantages of plastic, organic and mixed waste treatment routes for degradable plastic wastes			
废弃路线 Waste routes	处理方式 Treatment	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
塑料废弃物	机械回收	产生新的原材料	对传统塑料回收有负面影响
		现有分拣技术	难以分拣
		现有回收市场	难以完全回收
有机废弃物	堆肥	效果好	不能确保完全被生物降解
		制造堆肥产品	没有为可降解塑料的专用堆肥设施

续表 4

废弃路线 Waste routes	处理方式 Treatment	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
有机废弃物	家庭堆肥	对堆肥效果没有影响	缺乏堆肥质量监管
		经济、灵活	不能确保完全被生物降解
		效果好	不能确保完全被生物降解
	厌氧消化	回收能量	需要后续处理设施
混合废弃物	焚烧	通常有效	
		回收能量	排放温室气体
		比传统塑料排放少	
	气化	更高效地生产合成气	昂贵
	填埋	花费少、简单	影响大、增加温室气体

综上所述,若处理方式不经过精心设计,可降解塑料与传统塑料对环境产生的影响是近似的.因此,要求广泛使用可降解塑料并不一定能够解决“白色污染”,甚至可能会给我们已经存在的问题添加一系列全新的问题^[26].也就是说,不应将“可降解”视为一种技术解决方案,从而免除环境责任,可降解塑料必须由社会管理,而不是随机释放到环境中^[25].但是目前为止,我国仅有 GB/T 30102—2013《塑料塑料废弃物的回收和再循环指南》规定了塑料废弃物的处理方式,并未有针对可降解塑料废弃物的处理方针,国内也缺乏大型的堆肥处理设施,因此需要对该方面加以重视.

3 可降解塑料与微塑料的环境影响(Environmental impact of degradable plastics and degradable microplastics)

2.2 部分已说明未经完善处理的可降解塑料进入环境后可能会带来全新的问题.例如可降解塑料在环境中会生成可降解微塑料^[27-28].微塑料(MP)是粒径小于 5 mm 的塑料碎片,近年来已经引起了广泛的关注.由于比表面积大,微塑料容易吸附其他的化学物质,同时由于粒径小,微塑料可能会被生物体摄入,造成不良影响^[29-31].事实上,由于可降解塑料更容易被降解,在同一时间范围内,可降解塑料产生的微塑料可能比来自传统塑料的更多^[32]. Lambert 和 Wagner 进行的一项研究表明,在传统的 PP、PE、PS、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和可生物降解的 PLA 商品中 PS 塑料盖和 PLA 塑料杯释放微米级颗粒浓度最多^[33]. Wei 等比较了 PBAT 和 LDPE 材料在不同水生环境中形成微塑料的情况,发现 PBAT-MP 比 LDPE-MP 更容易产生^[34]. Napper 和 Thompson 等在露天、海洋和土壤掩埋条件下对 5 种塑料袋(包括可生物降解、可氧化生物降解、可堆肥和传统塑料)进行了为期 27 个月的降解实验,揭示了自然风化对可降解塑料和传统塑料微塑料的生成没有不同的影响^[35].同样, Weinstein 等对可生物降解的 PLA 和 Mater-Bi®商品塑料与传统 PET、高密度聚乙烯(HDPE)和 PS 商品塑料进行了 4 周的自然风化,发现所有塑料类型都产生了微塑料,其中 Mater-Bi®与 PS 在孵化测试中产生的微塑料最多^[36].从上述研究中,可以得出结论,可降解塑料的可降解性不能消除微塑料,甚至导致了更大的微塑料积累潜力.

农用可降解塑料是可降解塑料的一大应用领域^[37],然而当前许多可降解薄膜并不是由完全可降解的材料制成,而是在传统塑料中掺入可降解的塑料或预氧化剂等^[38-39],此外,即使它们全部以可降解塑料制成,实际的环境条件通常并不能使其得到迅速且充分的矿化,因此这些可降解塑料会在相当长的时间范围内缓慢降解,以大片可降解塑料或碎片化的可降解微塑料的形式存在于土壤中^[40],对土壤环境造成长时间的影响.

3.1 可降解塑料与微塑料在土壤与其他污染物的相互作用

为了在实际使用中获得塑料制品更好的性能,在制造过程中会将增塑剂、染料、光稳定剂和促氧化剂等添加剂与纯聚合物混合^[41].这些潜在有害化学物质的释放可能会发生在塑料在自然土壤条件下的风化过程中,被认为是塑料污染控制的另一个挑战^[42-43].截止目前,虽然对于传统塑料中污染物浸出行为的研究较多,但可降解塑料的相关研究较少. Sintim 等进行了为期 18 周堆肥实验,在渗滤液中检

测到了塑料中添加的炭黑^[44]。Balestri 等证明了在 10 d 自然风化后, 来自 HDPE 和商品可降解塑料 Mater-Bi® 的类似浸出行为, 还观察到塑料渗滤液对水芹属植物幼苗生长的不利影响^[45]。

除释放本身含有的污染物外, 可降解塑料还可以吸附土壤环境中已存在的污染物, 并随后作为“载体”改变其环境行为, 塑料碎片尺寸越小, 比表面积越大, 对污染物的吸附效应也越强^[46-47]。尽管缺乏实地调查, 但实验研究已经证实了传统微塑料和可降解微塑料之间相似的吸附行为和机制, 有时可降解微塑料甚至对化学物质表现出更高的亲和力^[48-49]。Li 等的实验结果表明, 在土壤孵化试验期间, 风化的 PBAT-MP 对重金属的吸附能力明显高于 PE-MP, 尤其是对 Cu 的吸附^[50]。Černá 等研究了多环芳烃 (PAHs) (蒽、苯并 [a] 蒽和苯并 [a] 芘) 在老化和未老化微塑料上的积累, 观察到可降解微塑料上的 PAHs 积累显著高于传统微塑料, 并且 PAHs 吸附的驱动因素是颗粒的橡胶状或玻璃状状态, 老化过程并未导致显著变化^[48]。在负载了环境污染物后, 可降解微塑料对生物产生的影响可能会发生变化, 将在以下部分进行介绍。

3.2 可降解塑料与微塑料对土壤性质的影响

土壤性质在维持土壤质量、作物生产、养分循环和土壤生态系统的正常功能方面发挥着重要作用^[51]。作为外来生物, 可降解塑料在土壤环境中的存在能够改变土壤物理化学性质。Li 等将两种基于淀粉的地膜、一种 PLA 地膜和一种基于纤维素的地膜埋在田间 18 个月, 证明这些可降解地膜在评估期间对土壤质量的影响很小^[52]。Karamanlioglu 等报道, PLA 的解聚和水解伴随着乳酸的产生和 pH 值的降低^[53]。同样地, 可降解塑料 DF04P (一种基于玉米淀粉的可降解塑料) 薄膜降解后, 也会使土壤 pH 值升高^[54]。Qi 等研究了宏观和微观尺寸的 LDPE 和商品化可降解塑料地膜对土壤性质的影响, 发现不同的塑料碎片的类型、大小和含量对选定土壤的土壤容重、孔隙率以及水文特性性质有着不同的影响^[55]。例如, LDPE 碎片的存在降低了土壤容量, 而可降解塑料碎片则增加了土壤容量, 另外, 与微型塑料碎片相比, 大型塑料碎片与对照组的差异更大。Qi 等还报告, 在相似尺寸和剂量下 LDPE-MP 和可降解微塑料都导致了土壤 pH 值和 C:N 比的升高, 同时导致了土壤电导率的降低, 可降解微塑料对土壤电导率的影响更高而 LDPE-MP 对 C:N 比的影响更高^[56]。不同的是, Sanz-Lázaro 等认为与传统塑料相比, PLA 样品引起的 C:N 比的变化更强^[57]。这些研究表明土壤基质对塑料碎片的反应具有非单调性, 因此迫切需要利用一系列梯度进行进一步研究, 以阐明其机制和剂量反应。

3.3 可降解塑料与微塑料对土壤微生物的影响

与许多其他化学物质相比, 聚合物的环境影响评估通常不受欧洲化学品立法等法律的约束。因此, 可降解塑料的生态毒理学数据很少^[23]。Adhikari 等研究了 PLA 和 PBS 塑料膜在土壤中培养 84 d 产生的影响, 发现 PBS 没有产生负面影响, 而 PLA 对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的活性具有抑制作用^[58]。Witt 等的研究则证明商业化 PBAT 塑料对褐色高温单孢菌没有产生负面影响^[59]。

与传统微塑料相比, 在可降解微塑料中发现生物膜的分解和形成更为明显, 从而对微生物群落结构产生了更强的改变^[55, 60]。在土壤-植物系统中, Qi 等比较 PLA-MP 和 LDPE-MP 对小麦根际细菌组成的影响, 发现 PLA-MP 对群落组成的影响更强, 一些特定种属经 PLA-MP 作用后丰度显著增加^[55]。类似地, Wang 等也证明 PLA-MP 比 PE-MP 对丛枝菌根真菌群 (与高等植物共生的益生菌微生物) 的多样性和群落组成产生更显著的影响, 该研究还表明 Cd 的加入对微塑料与微生物的作用并无影响^[60]。Sun 等使用 PET 和 PHA 颗粒进行的为期 28 d 的孵化研究表明, 传统微塑料和可降解微塑料含有的抗生素抗性基因的种类和数量存在差异, 可能会对微生物群落分布产生不同的影响^[61]。Yang 等通过将传统微塑料和可降解微塑料与氧化锌纳米颗粒 (ZnO-NP, 最常见的工程纳米颗粒之一) 单独和共同暴露, 发现微塑料的处理可以减轻 ZnO-NP 对丛枝菌根真菌群落的负面影响^[62]。在影响微生物群落组成的同时, 可降解微塑料还会影响微生物的功能。Chen 等进行的一项研究观察到与纯土壤相比, PLA-MP 处理土壤的铵转化率更快^[63]。Sanz-Lázaro 等发现, 与传统塑料相比, PLA-MP 样品引起氮循环的变化更强^[56]。Zhou 等进行的盆栽实验研究了植物-土壤系统中 PHBV-MP 添加引起的生化变化, 发现了微生物生物量以及溶解有机碳的显著增加, 同时溶解性有机氮的减少证实了氮的固定化, 表明可降解微塑料的侵入对碳和氮循环具有直接影响, 这可能是由于可降解微塑料的微生物同化^[64]。除此之外, 土壤中可降解微塑料的存在可能是外源性碳输入, 参与生态系统中的碳循环, 并导致不必要的温室气体排放^[65-67]。

3.4 可降解塑料与微塑料对土壤动植物的影响

可降解塑料对土壤性质和微生物的影响进一步导致了对土壤动植物的影响。Palsikowski 等将 PLA 与 PBAT 塑料膜在农业土壤中培养 8 个月,发现它们对洋葱没有产生负面影响,他们还研究了 PLA 对堆肥的影响,发现堆肥中 PLA 的降解产物对洋葱具有细胞毒性和基因毒性效应^[68]。Rychter 等研究了商业化 PBAT 塑料对沙质土壤的影响,发现褐沙质土壤培养的植物没有受到负面影响^[69]。Meng 等发现 PBAT/PLA-MP 造成菜豆(*Phaseolus vulgaris* L.)枝条、根系生长和果实生物量的降低幅度更大,而 LDPE-MP 仅在高浓度下引发负面影响^[70]。类似地,另一项盆栽实验表明与 LDPE 相比,可生物降解薄膜残留物对小麦生长的抑制作用更严重^[71]。Wang 等表明,土壤中 10% 的 PLA-MP 降低了土壤中玉米的生物量和叶片中的叶绿素含量,而 PE 没有显示出明显的影响,该研究还表明 Cd 与微塑料的相互作用对植物中 Cd 的含量并无影响^[60]。不同的研究者在两种农业植物(生菜 *Lactuca sativa* L. 和番茄 *Lycopersicon esculentum* Mill.)上对由 PBAT、PLA、TPS 和 PHB 材料组成的几种商业可生物降解塑料颗粒(Mater-Bi[®]、Ecovio[®]、Bio-Flex[®]和 BioFilm[®])的提取物进行了体外植物毒性研究。结果表明,不同类型可降解塑料的提取物对种子萌发、植物生长和根系健康具有负面作用^[72-73]。Yang 发现微塑料与 ZnO-NP 的共同作用导致玉米中 Zn 累积的增加^[62]。除了植物外,一项调查 PLA-MP、PPC-MP 和不可降解 PE-MP 对蚯蚓 *Eisenia fetida* 的生物毒性的实验室研究表明与 PE-MP 相比,PLA-MP 和 PPC-MP 显示出更大的生物毒性^[47]。

鉴于被植物吸收的微塑料和重金属可能会随着食物链进入人体,有研究者使用体外人体消化模型比较了 PE、PP、PVC、PS 和 PLA-MP 中重金属的解吸能力,发现在模拟的人体消化道中,PLA-MP 处理中的 Cr(VI)解吸率和 Cr 生物可及性在所有测试材料中均最高,对人体健康构成更高的非致癌风险^[74]。

3.5 可降解塑料与微塑料的其他环境影响

在土壤环境以外,可降解塑料与微塑料也会造成一定的环境影响。水孵化研究证实,即使在土壤生物降解之前,4 种商业可生物降解塑料地膜中的化合物也会释放,释放的化合物主要来自商业地膜混合物中 PBAT、PLA 和 PHB 的部分水解^[45]。Zuo 等发现,由于 PBAT 材料的低结晶度,PBAT-MP 在 PBAT、PE 和 PS-MP 中对水溶液中菲的亲合力最高,甚至高于一些碳质吸附剂,如生物炭和黑炭^[75]。Jiang 等研究了 PBS、PVC 和 PS-MP 对两种杀菌剂三唑菌酮和苯醚甲环唑的吸附能力,发现 PBS-MP 对三唑菌酮和苯醚甲环唑的吸附能力最高,吸附行为几乎不受 pH、盐度和溶解有机物等环境因素的影响^[76]。Tubić 等证明 PLA-MP 对 4-氯苯酚的亲合力比传统的 PP/PE-MPs 更强^[77]。Gong 等发现 PBS 和 PLA 微塑料对农药氟虫腈的浓缩能力高于传统微塑料^[78]。Fan 等研究表明,PLA-MP 对抗生素四环素(TC)和环丙沙星(CIP)的多层吸附能力高于 PVC-MP 的单层吸附^[79]。更重要的是,可降解微塑料在自然环境中更易受到影响的特性也导致对化学品的更高吸附能力,由于 PLA-MP 被证明比 PVC-MP 更容易受到紫外线老化的影响,老化的 PLA-MP 对 TC 和 CIP 的吸附能力大大增强^[79]。在不同环境条件下,PLA-MP 上的土霉素(OTC)吸附也得到了类似的结果^[80]。Zhang 等研究了原始和紫外线老化的 PLA-MP 对斑马鱼物种的影响,发现老化后的 PLA-MP 对斑马鱼的氧化损伤比原始 PLA-MP 对斑马鱼的氧化损伤强,表明可降解微塑料在自然风化过程中的生态毒性增加^[81]。

长期以来,可降解塑料一直被认为对环境无害。到目前为止,关于可降解微塑料环境风险评估的信息仍然很少,但这些研究中很多都质疑了可降解塑料的环境安全性,如果是这样,可降解塑料的推广将不是一种希望,而是一种隐藏的风险,诱发尚未验证的更深刻的生态影响。尤其在土壤环境中,不同土壤类型、物种和聚合物类型之间的矛盾结果使得更难以阐明可降解微塑料在土壤系统中可能产生的影响,该方向的研究在未来应得到重点关注。

4 展望(Prospects)

使用可降解塑料替代传统塑料是保护环境的必经之路,但在可降解塑料产业发展尚未成熟的今天,我们需要关注它们可能带来的环境影响,不经处理直接排放入环境中的可降解塑料可能会对土壤性质与土壤生物种群产生不利影响,也可能影响水环境中污染物的迁移转化。因此,在可降解塑料替代传统塑料的进程中,我们需要付出更多的努力。在可降解塑料的研究层面,聚合物科学家需要与其他领

域的科学家合作,在合成和降解两方面减弱可降解塑料对环境的不利影响,尽量保证可降解塑料破碎而成的微塑料在环境中能够得到充分降解;同时,环境等领域的科学家需要对可降解塑料进入生态环境后的行为进行深入研究,阐明不同种类的可降解塑料可能造成的环境影响及原因.在管理层面,可降解塑料的认证标准和测试方法需要得到进一步的完善,同时对不同种类的可降解塑料做好分类标识,并向公众进行全面的科普,方便后续的垃圾分类;建立可降解塑料的处理网络,建造专门的回收和处理设施,与传统塑料区分开,使可降解塑料能够更大程度地成为新的资源.

参考文献 (References)

- [1] 朱亚凯,蔡文彬.可降解塑料产业发展概述[J].塑料包装,2021,31(3):19-21.
ZHU Y K, CAI W B. Development of degradable plastics industry [J]. Plastics Packaging, 2021, 31(3): 19-21 (in Chinese).
- [2] 张宗飞,王锦玉,谢鸿洲,等.可降解塑料的发展现状及趋势[J].化肥设计,2021,59(6):10-14,41.
ZHANG Z F, WANG J Y, XIE H Z, et al. Development status and trend of degradable plastics [J]. Chemical Fertilizer Design, 2021, 59(6): 10-14,41 (in Chinese).
- [3] 王梅.可降解塑料的绿色环保发展路径探索[J].资源节约与环保,2016(5):11,15.
WANG M. Exploration on the green development path of degradable plastics [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2016(5): 11,15 (in Chinese).
- [4] 刘春.生物可降解塑料的开发进展[J].现代塑料加工应用,2020,32(3):60-63.
LIU C. Development progress of biodegradable plastics [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(3): 60-63 (in Chinese).
- [5] TEIXEIRA S, EBLAGON K M, MIRANDA F, et al. Towards controlled degradation of poly(lactic) acid in technical applications [J]. C-Journal of Carbon Research, 2021, 7(2): 42.
- [6] 万和江.可降解塑料的研发与应用[J].中氮肥,2021(2):1-5.
WAN H J. Development and application of degradable plastics [J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2021(2): 1-5 (in Chinese).
- [7] SHEN M C, SONG B, ZENG G M, et al. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? [J]. Environmental Pollution, 2020, 263: 114469.
- [8] 中国物资再生协会.可降解塑料行业现状[J].中国资源综合利用,2021,39(3):71.
China National Resources Recycling Association. Present situation of degradable plastics industry [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(3): 71 (in Chinese).
- [9] KRZAN A, HEMJINDA S, MIERTUS S, et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 2819-2833.
- [10] 石鑑杰,朱佳欢,施均,等.可降解塑料产品的分类与标识的现状与展望[J].塑料助剂,2021(3):1-5.
SHI L J, ZHU J H, SHI J, et al. Classification and identification of degradable plastic products: Current situation and prospect [J]. Plastics Additives, 2021(3): 1-5 (in Chinese).
- [11] UNMAR G, MOHEE R. Assessing the effect of biodegradable and degradable plastics on the composting of green wastes and compost quality [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 6738-6744.
- [12] 周功友.大直径筒中筒滑模施工技术[J].施工技术,2007,36(S1):292-294.
ZHOU G Y. Construction technology of tube-in-tube with large diameter slipform [J]. Construction Technology, 2007, 36(Sup 1): 292-294 (in Chinese).
- [13] SARMA A, DAS M K. Improving the sustainable performance of Biopolymers using nanotechnology [J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60(18): 1935-1965.
- [14] ŞUCU T, SHAVER M P. Inherently degradable cross-linked polyesters and polycarbonates: Resins to be cheerful [J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(40): 6397-6412.
- [15] BARRON A, SPARKS T D. Commercial marine-degradable polymers for flexible packaging [J]. iScience, 2020, 23(8): 101353.
- [16] ABDELMOEZ W, DAHAB I, RAGAB E M, et al. Bio- and oxo-degradable plastics: Insights on facts and challenges [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(5): 1981-1996.
- [17] 金林宇,何思远,李丹,等.可降解材料现状及其在海洋领域的研究进展[J].包装工程,2020,41(19):108-115.
JIN L Y, HE S Y, LI D, et al. Status of degradable materials and their progress in marine research [J]. Packaging Engineering, 2020, 41(19): 108-115 (in Chinese).
- [18] 李冬芸,韩昭良.生物可降解塑料的生产现状及应用[J].合成树脂及塑料,2021,38(5):83-86.
LI D Y, HAN Z L. Production and application of biodegradable plastics [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(5): 83-86 (in Chinese).

- Chinese).
- [19] 张芮茵. 可降解塑料的种类与应用现状 [J]. 当代化工研究, 2019(1): 20-21.
ZHANG R H. Types and application status of degradable plastics [J]. Modern Chemical Research, 2019(1): 20-21 (in Chinese).
- [20] KABIR E, KAUR R, LEE J, et al. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120536.
- [21] 朱天戈, 杨勇. 可生物降解塑料行业及标准化现状浅析 [J]. 新材料产业, 2021(6): 21-25.
ZHU T G, YANG Y. Analysis of biodegradable plastics industry and its standardization status [J]. Advanced Materials Industry, 2021(6): 21-25 (in Chinese).
- [22] 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.
ZHANG C, LIU N K, CHI Y N, et al. The prospect of plastic products in sustainable development: Environmental friendliness of degradable plastics [J]. Health Education and Health Promotion, 2019, 14(6): 486-489 (in Chinese).
- [23] HAIDER T P, VÖLKER C, KRAMM J, et al. Plastics of the future? the impact of biodegradable polymers on the environment and on society [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(1): 50-62.
- [24] GOEL V, LUTHRA P, KAPUR G S, et al. Biodegradable/bio-plastics: Myths and realities [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(10): 3079-3104.
- [25] de GISI S, GADALETA G, GORRASI G, et al. The role of (bio)degradability on the management of petrochemical and bio-based plastic waste [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 310: 114769.
- [26] HOCKING P J. The classification, preparation, and utility of degradable polymers [J]. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 1992, 32(1): 35-54.
- [27] BAGHERI A R, LAFORSCH C, GREINER A, et al. Fate of so-called biodegradable polymers in seawater and freshwater [J]. Global Challenges, 2017, 1(4): 1700048.
- [28] SHRUTI V C, KUTRALAM-MUNIASAMY G. Bioplastics: Missing link in the era of Microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2019, 697: 134139.
- [29] 李嘉, 余松国, 沈林恩, 等. 微塑料对土壤吸附土霉素的影响初探 [J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3133-3143.
LI J, YU S G, SHEN L N, et al. Influence of microplastics on sorption behaviors of oxytetracycline onto soils: A preliminary study [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3133-3143 (in Chinese).
- [30] 梁思嘉, 徐舒霞, 白利华, 等. 聚氯乙烯微塑料的原位光解老化及其对土壤微生物群落的影响 [J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3681-3688.
LIANG S J, XU S X, BAI L H, et al. *In-situ* photo-aging of polyvinyl chloride microplastics and their effects on the soil microbial community [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(12): 3681-3688 (in Chinese).
- [31] 王英雪, 徐嫚, 王立新, 等. 微塑料在哺乳动物的暴露途径、毒性效应和毒性机制浅述 [J]. 环境化学, 2021, 40(1): 41-54.
WANG Y X, XU M, WANG L X, et al. The exposure routes, organ damage and related mechanism of the microplastics on the mammal [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 41-54 (in Chinese).
- [32] FOJT J, DAVID J, PŘIKRYL R, et al. A critical review of the overlooked challenge of determining micro-bioplastics in soil [J]. Science of the Total Environment, 2020, 745: 140975.
- [33] LAMBERT S, WAGNER M. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers [J]. Chemosphere, 2016, 161: 510-517.
- [34] WEI X F, BOHLÉN M, LINDBLAD C, et al. Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater [J]. Water Research, 2021, 198: 117123.
- [35] NAPPER I E, THOMPSON R C. Environmental deterioration of biodegradable, oxo-biodegradable, compostable, and conventional plastic carrier bags in the sea, soil, and open-air over a 3-year period [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(9): 4775-4783.
- [36] WEINSTEIN J E, DEKLE J L, LEADS R R, et al. Degradation of bio-based and biodegradable plastics in a salt marsh habitat: Another potential source of microplastics in coastal waters [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 160: 111518.
- [37] SINTIM H Y, FLURY M. Is biodegradable plastic mulch the solution to agriculture's plastic problem? [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1068-1069.
- [38] BRODHAGEN M, PEYRON M, MILES C, et al. Biodegradable plastic agricultural mulches and key features of microbial degradation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(3): 1039-1056.
- [39] STLOUKAL P, VERNEY V, COMMEREUC S, et al. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering [J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1214-1219.
- [40] 张凯, 孙红文. (可降解)微塑料颗粒吸附有机污染物及对其生物有效性的影响 [J]. 环境化学, 2018, 37(3): 375-382.
ZHANG K, SUN H W. Adsorption of organic pollutants on (degradable) microplastics and the influences on their bioavailability [J].

- Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 375-382 (in Chinese).
- [41] SOROUDI A, JAKUBOWICZ I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10): 2839-2858.
- [42] SERRANO-RUIZ H, MARTÍN-CLOSAS L, PELACHO A M. Application of an *in vitro* plant ecotoxicity test to unused biodegradable mulches [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 158: 102-110.
- [43] SHEN M C, ZHANG Y X, ZHU Y, et al. Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: A review [J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 511-521.
- [44] SINTIM H Y, BARY A I, HAYES D G, et al. *In situ* degradation of biodegradable plastic mulch films in compost and agricultural soils [J]. Science of the Total Environment, 2020, 727: 138668.
- [45] SERRANO-RUIZ H, ERAS J, MARTÍN-CLOSAS L, et al. Compounds released from unused biodegradable mulch materials after contact with water [J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 178: 109202.
- [46] DOBARADARAN S, SCHMIDT T C, NABIPOUR I, et al. Characterization of plastic debris and association of metals with microplastics in coastline sediment along the Persian Gulf [J]. Waste Management, 2018, 78: 649-658.
- [47] DING W L, LI Z, QI R M, et al. Effect thresholds for the earthworm *Eisenia fetida*: Toxicity comparison between conventional and biodegradable microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2021, 781: 146884.
- [48] ČERNÁ T, PRAŽANOVÁ K, BENEŠ H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in aged and unaged polyurethane microplastics in contaminated soil [J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 145254.
- [49] TORRES F G, DIOSES-SALINAS D C, PIZARRO-ORTEGA C I, et al. Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends [J]. Science of the Total Environment, 2021, 757: 143875.
- [50] LI R J, LIU Y, SHENG Y F, et al. Effect of prothioconazole on the degradation of microplastics derived from mulching plastic film: Apparent change and interaction with heavy metals in soil [J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 113988.
- [51] MBACHU O, JENKINS G, KAPARAJU P, et al. The rise of artificial soil carbon inputs: Reviewing microplastic pollution effects in the soil environment [J]. Science of the Total Environment, 2021, 780: 146569.
- [52] LI C, MOORE-KUCERA J, LEE J, et al. Effects of biodegradable mulch on soil quality [J]. Applied Soil Ecology, 2014, 79: 59-69.
- [53] KARAMANLIOGLU M, ROBSON G D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(10): 2063-2071.
- [54] BETTAS ARDISON G, TOSIN M, BARBALE M, et al. Biodegradation of plastics in soil and effects on nitrification activity. A laboratory approach [J]. Frontiers in Microbiology, 2014, 5: 710.
- [55] QI Y L, BERIOT N, GORT G, et al. Impact of plastic mulch film debris on soil physicochemical and hydrological properties [J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115097.
- [56] QI Y L, OSSOWICKI A, YANG X M, et al. Effects of plastic mulch film residues on wheat rhizosphere and soil properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121711.
- [57] SANZ-LÁZARO C, CASADO-COY N, BELTRÁN-SANAHUJA A. Biodegradable plastics can alter carbon and nitrogen cycles to a greater extent than conventional plastics in marine sediment [J]. Science of the Total Environment, 2021, 756: 143978.
- [58] ADHIKARI D, HIRAI T, KUBO K, et al. Water purification processing apparatus for processing e. g. domestic waste water, has circulation routes that are provided to make aerobic and anaerobic microbe process units to introduce and discharge process target water respectively. English, JP2016078009-A[P]. 2016-5-16.
- [59] WITT U, EINIG T, YAMAMOTO M, et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates [J]. Chemosphere, 2001, 44(2): 289-299.
- [60] WANG F Y, ZHANG X Q, ZHANG S Q, et al. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil [J]. Chemosphere, 2020, 254: 126791.
- [61] SUN Y Z, CAO N, DUAN C X, et al. Selection of antibiotic resistance genes on biodegradable and non-biodegradable microplastics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 124979.
- [62] YANG W W, CHENG P, ADAMS C A, et al. Effects of microplastics on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in a soil spiked with ZnO nanoparticles [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 155: 108179.
- [63] CHEN H P, WANG Y H, SUN X, et al. Mixing effect of polylactic acid microplastic and straw residue on soil property and ecological function [J]. Chemosphere, 2020, 243: 125271.
- [64] ZHOU J, GUI H, BANFIELD C C, et al. The microplastisphere: Biodegradable microplastics addition alters soil microbial community structure and function [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 156: 108211.
- [65] BOOTS B, RUSSELL C W, GREEN D S. Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(19): 11496-11506.
- [66] SHEN M C, HUANG W, CHEN M, et al. (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254: 120138.

- [67] SHEN M C, YE S J, ZENG G M, et al. Can microplastics pose a threat to ocean carbon sequestration? [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 150: 110712.
- [68] PALSIKOWSKI P A, ROBERTO M M, SOMMAGGIO L R D, et al. Ecotoxicity evaluation of the biodegradable polymers PLA, PBAT and its blends using *Allium cepa* as test organism [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(3): 938-945.
- [69] RYCHTER P, KAWALEC M, SOBOTA M, et al. Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(4): 839-847.
- [70] MENG F R, YANG X M, RIKSEN M, et al. Response of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) growth to soil contaminated with microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142516.
- [71] QI Y L, YANG X M, PELAEZ A M, et al. Macro- and micro- plastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 1048-1056.
- [72] HUERTA LWANGA E, GERTSEN H, GOOREN H, et al. Microplastics in the terrestrial ecosystem: Implications for *Lumbricus terrestris* (*Oligochaeta*, Lumbricidae) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2685-2691.
- [73] RODRIGUEZ-SEIJO A, LOURENÇO J, ROCHA-SANTOS T A P, et al. Histopathological and molecular effects of microplastics in *Eisenia andrei* Bouché [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 495-503.
- [74] LIAO Y L, YANG J Y. Microplastic serves as a potential vector for Cr in an *in-vitro* human digestive model [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134805.
- [75] ZUO L Z, LI H X, LIN L, et al. Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly(butylene adipate co-terephthalate) microplastics [J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 25-32.
- [76] JIANG M Y, HU L Y, LU A X, et al. Strong sorption of two fungicides onto biodegradable microplastics with emphasis on the negligible role of environmental factors [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115496.
- [77] TUBIĆ A, LONČARSKI M, MALETIĆ S, et al. Significance of chlorinated phenols adsorption on plastics and bioplastics during water treatment [J]. *Water*, 2019, 11(11): 2358.
- [78] GONG W W, JIANG M Y, HAN P, et al. Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112927.
- [79] FAN X L, ZOU Y F, GENG N, et al. Investigation on the adsorption and desorption behaviors of antibiotics by degradable MPs with or without UV ageing process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123363.
- [80] SUN Y, WANG X J, XIA S Q, et al. New insights into oxytetracycline (OTC) adsorption behavior on polylactic acid microplastics undergoing microbial adhesion and degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129085.
- [81] ZHANG X L, XIA M L, SU X J, et al. Photolytic degradation elevated the toxicity of polylactic acid microplastics to developing zebrafish by triggering mitochondrial dysfunction and apoptosis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125321.