

可降解塑料特征分析与快速鉴别方法研究进展

张梦琳^{1,2} 李春霖^{1,3} 聂晶^{1,3} 张永志^{1,3} 孔祥东² 袁玉伟^{1,3*}

(1. 浙江省农业科学院 农产品质量与安全营养研究所, 杭州 310021;

2. 浙江理工大学 材料科学与工程学院, 杭州 310018;

3. 农业农村部农产品信息溯源重点实验室, 杭州 310021)

摘要 塑料污染是一个重大的全球环境问题。可降解塑料替代传统塑料制品成为缓解塑料污染的重要手段,但市场中可降解塑料虚假宣传等现象频发。综述了近年来塑料分析的几种常见方法以及它们的优点和局限性,旨在为可降解塑料的特征分析和快速鉴别提供一定的理论依据和技术支持,为市场监管提供有力的帮助。随着可降解塑料的快速发展和普及,其检测分析技术需要向更快速、更准确的方向不断发展进步。

关键词 可降解塑料;光谱分析;热分析;稳定同位素比质谱分析

中图分类号:O657.31 O657.63 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)01-0082-09

Research Progress on Feature Analysis and Rapid Identification Methods of Degradable Plastic

ZHANG Menglin^{1,2}, LI Chunlin^{1,3}, NIE Jing^{1,3}, ZHANG Yongzhi^{1,3},

KONG Xiangdong², YUAN Yuwei^{1,3*}

(1. Institute of Quality Safety and Nutrition of Agricultural Products, Zhejiang Academy of

Agricultural Sciences, Hangzhou, Zhejiang 310021, China;

2. School of Material Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

3. Key Laboratory of Information Traceability for Agricultural Products, Ministry of Agriculture, Hangzhou, Zhejiang 310021, China)

Abstract Plastic pollution is a major global environmental issue. Degradable plastics have become an important means to alleviate plastic pollution by replacing traditional plastic products. However, false publicity of degradable plastics frequently occurs in the market. This article reviews several common methods of plastic analysis in recent years, their advantages and limitations were also introduced. It aims to provide a certain theoretical basis and technical support for the characteristic analysis and rapid identification of degradable plastics. And it can provide powerful help for market supervision. With the rapid development and popularization of degradable plastics, its detection and analysis technologies need to be continuously developed and progressed in a faster and more accurate direction.

Keywords degradable plastics; spectral analysis; thermal analysis; isotope ratio mass spectrometry

收稿日期:2021-11-29 修回日期:2021-12-28

基金项目:浙江省农业科学院学科建设-农产品产地溯源专项经费项目(2021)

作者简介:张梦琳,女,硕士研究生,主要从事材料与化工方面研究。E-mail:zhangmlzml@163.com

* 通信作者:袁玉伟,男,研究员,主要从事农产品质量安全研究。E-mail:yuanyw@zaas.ac.cn

引用格式:张梦琳,李春霖,聂晶,等.可降解塑料特征分析与快速鉴别方法研究进展[J].中国无机分析化学,2022,12(1):82-90.

ZHANG Menglin, LI Chunlin, NIE Jing, et al. Research Progress on Feature Analysis and Rapid Identification Methods of Degradable Plastic[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 82-90.

塑料由于其易成型、价格低、强度高、耐用以及使用方便等优点,被广泛地应用于农业、运输、服装、包装、建筑和医疗等领域^[1],给人们的生产生活带来了极大的便利。2019 年,塑料年产量高达 3.7 亿 t^[2],是全球增长最快的产业之一。但人们薄弱的环保意识、塑料垃圾的不当管理和处置^[3]以及传统塑料的不可降解或难以降解的性质导致生态系统受到了严重的污染^[4]。几十年来,人们一直在努力减少塑料垃圾及其对生态环境的污染。可降解材料因具有独特的降解性能得到了广泛的重视^[5]。欧、美、日等发达国家和地区出台了有关限用和禁用一次性传统塑料的法规^[6]。2020 年,我国国家发改委发布的《关于进一步加强塑料污染治理的意见》中明确指出,自 2020 年起,全国各地将阶段性禁用一次性不可降解塑料产品。在这些政策的推动下,市场对可降解塑料的需求不断增加。可降解塑料的应用也从高端领域向一次性塑料制品领域延伸^[7],迎来了前所未有的机遇。

当前可降解塑料产业发展迅猛,但其技术提升缓慢、生产成本低。一些不良厂家“鱼目混珠”,用传统塑料冒充可降解塑料,印刷虚假“可降解”标识;或“以次充好”,通过掺杂大量的传统塑料来满足产品所需的性能。这些情况造成了更严重的环境污染问题^[8]、极大地损害了广大人民的权益并阻碍了可降解塑料在市场中的健康发展^[9]。目前,可降解塑料的检测主要是根据相关国际、国家标准,例如(ISO 14855—1:2012)(GB/T 19277.1—2011)等,通过模拟不同条件下材料最终需氧生物分解能力进行测定,但该方法过程繁琐、周期长,不适用于可降解塑料的快速检测。因此利用常见的塑料分析方法完善可降解塑料特征信息表征和有效特征信息提取,可以为其快速鉴别提供新的思路。

目前,塑料的特征分析主要包括分子结构分析、热性能分析、原料来源分析等。常用的分析方法包括光谱分析法^[10-12]、热分析法、气相色谱-质谱联用法^[13-14]、稳定同位素比质谱分析法^[15]等。综述常见的分析方法在塑料特征分析及识别中的应用以及它

们的优点和局限性,旨为可降解塑料的特征分析和快速检测提供了一定的理论依据和技术支撑。

1 光谱分析法

光谱分析是表征材料中存在的特殊官能团和分子结构的分析技术,是塑料特征分析的重要手段。但光谱分析是一种非直接性的分析方法,不能直接读取原始光谱信息,需要借助合适的化学计量方法进行处理^[16],并且比较难得到混合塑料的聚合物组成比例。常见的光谱分析方法有傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)、拉曼光谱(Raman Spectroscopy, Raman)、中红外(Middle Infrared, MIR)光谱分析^[17]、近红外高光谱成像(Near-Infrared Hyperspectral Imaging System, NIR-HIS)^[18]、激光诱导击穿光谱(LIBS)^[19]等。

1.1 傅里叶变换近红外光谱 FTIR

FTIR 是最常用、最成熟的光谱分析技术,具有简单、高效、无损等优点,被广泛地用于表征塑料聚合物中存在的特殊官能团和分子结构。张磊等^[20]对 PVC 和 PP 两种包装塑料进行了红外光谱分析,通过图谱对比,实现了两种塑料的无损检验。CAI 等^[21]利用 FTIR 和 Raman 对 PLA、PBAT、PBS、PHBV 这 4 种可降解聚合物进行了表征,初步得到了 4 种聚合物的指示峰。例如=C—H 平面外弯曲模式的红外峰通常在 830 cm^{-1} 处,但在 PBAT 中由于受 C=O 和苯环共轭的影响,导致其吸收发生在 731 cm^{-1} ,这可作为 PBAT 的指标性标识之一^[21]。

但塑料是一个复杂的分子体系,若想直观地从光谱图中识别出聚合物种类,需要熟练的专业人员对光谱图进行可视化解释。因此,MECOZZI 等^[10]利用 FTIR 结合独立成分分析(ICA)、相关系数(r)、互相关函数(CC)以及马氏距离(MD)值等方法,简化了 9 种塑料 FTIR 光谱图(图 1),并对海洋微塑料(Micro Plastics, MPs)进行了分析。田静等^[11]使用主成分分析法(PCA)去除了冗余数据,并结合 3 种判别模型提高了塑料的预测精度。

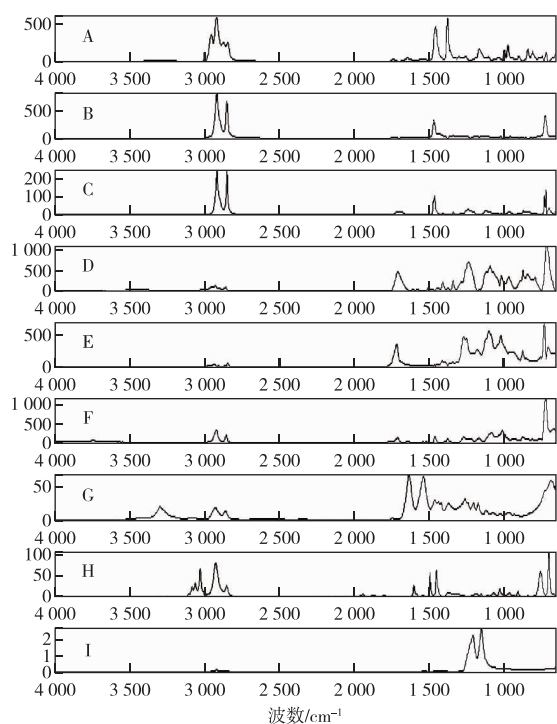


图1 ICA处理后的9种塑料红外光谱图,A-I表示PP、HDPE、LDPE、HDPET、LDPET、OPE、NL、PS、TF^[10]

Figure 1 The nine plastic typologies identified by ICA.

From A to I are PP,HDPE,LDPE,HDPET,
LDPET,OPE,NL,PS,TF.

随着FTIR技术的不断发展,其附件也得到了改进。衰减全反射(Attenuated Total Reflectance, ATR)是FTIR的一种操作模式,能够通过物体表面的反射信号获得物体表层有机成分的结构信息。ATR-FTIR具有制样简单、灵敏度高等优点,极大地扩大了FTIR的应用范围^[22]。结构相似的聚合物(如高密度聚乙烯HDPE和低密度聚乙烯LDPE)因具有相同的结构单元、官能团以及化学键,导致光谱图中有许多相同波段^[23],特征识别困难。JUNG等^[24]就利用ATR-FTIR和浮沉测试提供了LDPE和HDPE特征信息的新细节,并重点区分了这2种聚合物的塑料碎片。但ATR-FTIR必须接触样品表面,一束红外光通过晶体反射至少一次,其光谱易受样品表面条件影响。

1.2 拉曼光谱 Raman

Raman光谱分析能够根据不同物质存在的分子结构和原子不同,使得落在物质上的激光束产生不同频率的后向散射光,从而产生独特的拉曼光谱图。Raman与FTIR类似,都是分子结构分析的重要手段,但Raman受样本、H₂O、CO₂的影响更较小,并且具有信号增强的能力^[25]。FRÈRE等^[12]提

出了一种结合静态图像分析的半自动Micro-Raman分析方法。该方法能够快速检测环境中微小塑料碎片的形貌及结构信息,且识别率在70%以上。姜红等^[26]利用差分拉曼光谱结合聚类分析方法对不同品牌、厂家和容量的塑料瓶进行了分析识别。差分拉曼光谱分析能够降低普通拉曼光谱产生的背景干扰,提高识别精度。但Raman对塑料中的添加剂和色素化学物质很敏感,这些因素产生的信号会高于塑料本身的信号,对聚合物类型的识别造成干扰^[27]。

1.3 其他光谱分析法

中红外光谱分析MIR的波长位于2.5~25 μm,对于近红外区振动泛音较弱的官能团比较敏感。KASSOUF等^[28]利用MIR与ICA相结合的新方法对PET、PE、PP、PS、PLA的分离进行了研究,并给出了100%的区分率。VAZQUEZ等^[29]采用NIR和MIR结合的多光谱技术构建了城市垃圾中常见的12种塑料树脂组分的指纹图谱。BECKER等^[30]研究发现MIR是一种可用于鉴定黑色塑料的有效方法,弥补了近红外分析对黑色塑料产品的不适用性。

NIR-HIS是一种利用集成的硬件和软件架构从被研究对象中同时获得空间和光谱信息的一种技术。ZHENG等^[18]利用NIR-HIS结合特征波长模型建立对PS、PP、PE等废旧塑料进行了表征和分类。LIBS是一种成熟的基于激光的原子光谱技术,将强脉冲激光聚焦在样品表面,产生发光的热等离子体,从而得到塑料样品的光谱信息^[19],但这种分析方法成本高、容易丢失部分分子信息。

2 热分析法

热分析技术是指在程序控温下测量样品的性质随温度或时间变化的一类技术,该技术在定性/定量研究材料的热性能以及稳定性等方面应用广泛,也是塑料制品和环境中塑料碎片特征分析和识别的重要工具。热分析是一种破坏的分析方法,但其能为某些聚合物类型的化学鉴定提供另一种思路。但塑料热性能特征除了与聚合物本身分子结构、结晶度等有关外,还容易受添加剂或增塑剂影响,因此需要做更多的工作来评估热分析方法的通用性。常见的热分析技术包括差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、热重分析(Thermogravimetry, TGA)等。

2.1 差示扫描量热分析 DSC

DSC 是热分析方法中易于校准、灵敏度高并且应用范围非常广泛的一种分析方法^[31],也是聚合物工业生产和加工过程中质量检测的标准方法^[27]。作为一种快速且相对简单的分析工具,DSC 已被用于识别常见的塑料和海洋微塑料^[32]。通过 DSC 分析得到的熔点 T_m 和熔融峰面积信息可分析聚合物的种类以及组成信息。SHABAKA 等^[32]利用该原理简单快速地定性和定量分析了地中海海岸 11 种海洋微塑料(图 2)。但聚合物的特征相变温度不仅会受聚合物分支程度的影响,还会受杂质或添加剂以及颗粒大小的影响,这对数据读取和分析造成了困扰。BITTER 等^[33]介绍了一种减少 DSC 干扰峰的优化方法,通过定义预热和冷却步骤,显著提高了检测精度和检测限。预热降低了有机杂质的信号和不同来源颗粒中聚合物结晶度的调和。这种处理方

法能够提高 DSC 量化半结晶热塑性塑料的准确性。

为了避免由于单个测量信号造成塑料特征信息重叠的现象,通过与其他分析方法联用可以在一定程度上提高识别的准确度。SCHINDLER 等^[34]利用 DSC、TG 的同时热分析结合计算机数据库搜索对聚合物进行了分析和识别,提高了分析精度。CHIALANZA 等^[35]采用光学显微镜图像分析和 DSC 相结合的新流程,实现了对水样中 LDPE、HDPE、PP、PET 的定性和定量分析。

除了利用熔点信息对塑料进行识别外,王云成等^[36]还利用 DSC 分析得到的熔融焓和结晶焓信息建立了快速分析塑料新料和再生料的定性方法。结果表明,当熔融焓与结晶焓基本一致时,可判断为新料;当熔融焓明显小于结晶焓时,可判断为再生料或含有部分再生料。可见,利用不同热性能信息,或能实现塑料产品不同角度的特征分析。

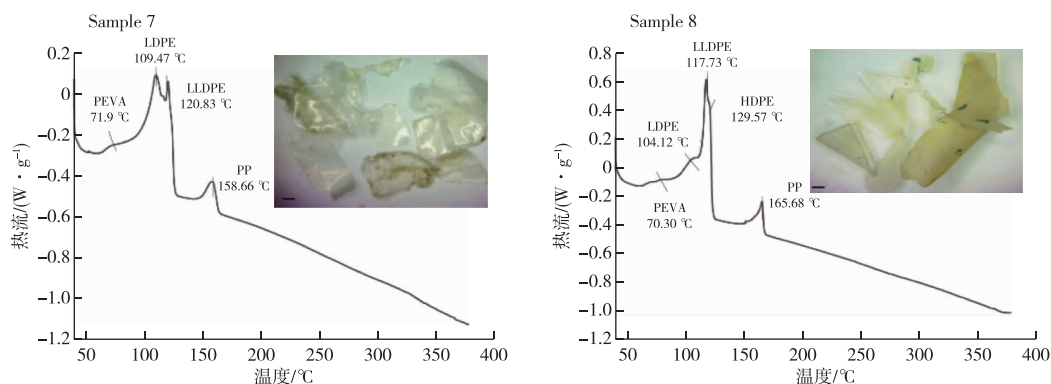


图 2 微塑料样品的 DSC 热分析图^[32]

Figure 2 DSC thermal plots for the microplastic samples.

2.2 热重分析 TGA

TGA 是在程序控温下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术,主要用来研究材料的热稳定性和组分,通常与其他分析方法结合使用来实现塑料的识别^[26]。MAJEWSKY 等^[37]利用 TGA-DSC 相结合的方式测定了 7 种塑料聚合物的特征吸热相变温度,但只有 PE 和 PP 能够被清晰地识别出来,而其他聚合物的相变信号在很大程度上相互重叠。张玉佩等^[38]利用 TGA-FTIR 联用技术建立了 PA 塑料的分析方法。这种方法不仅可以实时观测样品的质量损失并且能利用 FTIR 分析热解气体的特征峰信息,实现聚合物的识别和定量分析。

3 气相色谱-质谱联用分析

气相色谱-质谱 (Gas Chromatography-Mass

Spectrometry, GC-MS) 联用技术是常用的鉴定聚合物中添加剂的分析技术^[39],通常与热分析方法相结合。热裂解-气相色谱-质谱法 (Pyro-GC-MS) 被广泛地应用于高分子和有机大分子鉴别,主要优点是能够使用不同的温度条件快速分析单个样品热裂解后的特征产物及分布,以确定有机塑料添加剂和聚合物类型^[40]。FRIES 等^[13]首次采用 Pyro-GC-MS 一次性分析了微塑料的聚合物类型和相关的有机塑料添加剂 (OPAs)。但该技术具有破坏性,一般用于单一形态的塑料成分鉴别。

热萃取解吸-气相色谱-质谱 (Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, TDS-GC-MS) 是一种将 TGA 热降解后的固相萃取产物与气相色谱-质谱相结合的分析方法。相比于 Pyro-GC-MS, TDS-GC-MS 可以分析更多的样品,

分析结果更精确,并且适用于不同基质中的样品分析。DÜMICHEN 等^[14]使用 TGA 先对样品进行热解,随后通过 TDS-GC-MS 识别并量化了不同基质中的 PE。但目前该方法的应用范围主要集中在 PE 上。除了上述的两种方法外,NEL 等^[41]则将 TGA-FTIR-GC-MS 三种常见的分析方法联合使用构建了一个独特的表征平台,为 PLA、PE、PVC 等 11 种聚合物提供了独特的化学指纹。由于裂解反应比较复杂,因此 Pyro-GC-MS 与 TDS-GC-MS 很难对任何一种共聚物或混合材料进行完全定量分析。

4 稳定同位素质谱分析法

稳定同位素指的是原子序数相同,原子质量不同且半衰期大于 10^5 a 的元素。含有稳定同位素的分子拥有与正常分子相同的化学和生物性质,但由于存在质量差,导致在某些过程中出现同位素分馏(Isotope Fractionation)效应。植物体内的碳稳定同位素组成与植物的光合代谢途径、植物生长的海拔、纬度有关;氮稳定同位素组成主要与植物生长的土壤和施肥有关;氢、氧稳定同位素组成具有纬度、陆地、季节和高程效应。基于该原理,稳定同位素质谱分析(Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS)已被广泛应用于有机物的产地来源及溯源,如乳制品、谷物等^[42-44]。总的来说,IRMS 是一种能够提供物质化学、生物和区域起源信息的专门技术^[45]。

近年来,随着石油原料的匮乏和成本的提高,以可再生植物为原料的生物基塑料开始快速发展^[46]。而植物中稳定碳同位素(^{13}C)的富集依赖于碳固定过程。SUZUKI 等^[47]根据该原理,利用 IRMS 对不同原料塑料的稳定碳同位素进行了表征。结果发现,像小麦、水稻等植物都利用卡尔文循环(C3 循环)来吸收 CO_2 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值位于 $-28\text{‰} \sim -23\text{‰}$;玉米和甘蔗等植物则以 Hatch-Slack 循环(C4 循环)吸收 CO_2 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-12\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 。而石油中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-32.5\text{‰} \sim -23.3\text{‰}$ 。基于此,IRMS 开始被应用于表征塑料的原料来源。

2017 年,BERTO 等^[48]拓展了这项工作,评估了稳定碳同位素用于区分非生物基塑料和生物基塑料的适用性(图 3)。结果表明,石油提取的 HDPE 和 LDPE、生物基 PLA 和 C4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其他塑料样品之间存在明显统计学差异,并且 $\delta^{13}\text{C}$ 值受颜色影响小。BIRCH 等^[45]在此基础上探究了 IRMS 识别塑料样品老化(模拟紫外光)的潜力,结

果发现紫外线敏感的塑料,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生了较明显的变化。

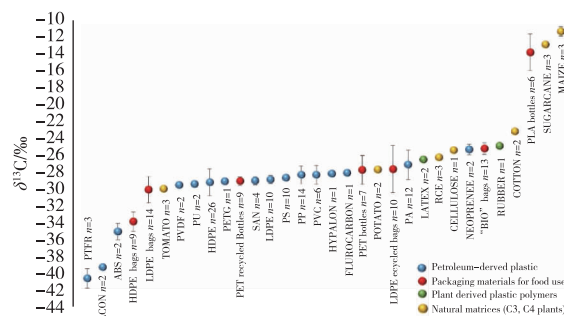


图 3 各种石油和植物源聚合物以及天然基质中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[48]

Figure 3 $\delta^{13}\text{C}$ values of various petroleum and plant-derived polymers and natural substrates.

为了能够清晰地将不同来源的塑料以及生物-石油混合塑料区分开来,ROGERS 等^[49]在同位素 ^{13}C 的基础上首次结合了同位素氢 ^2H 和碳含量。通过使用 PLS-DA(偏最小二乘回归分析法)可以清晰地表征生物基塑料、石油基塑料以及混合塑料(图 4),其中 $t[1]$ 表示经过第一个主成分分析后,各个样本点在 x 上的得分,对应的经过第二个主成分分析得到 $t[2]$ 。经研究发现,在 37 种声称是生物塑料的产品中,有 18 种参杂了不同比例的石油基塑料,并没有达到 100% 生物来源。这种替代的验证方法可用于生物塑料的识别和索赔。

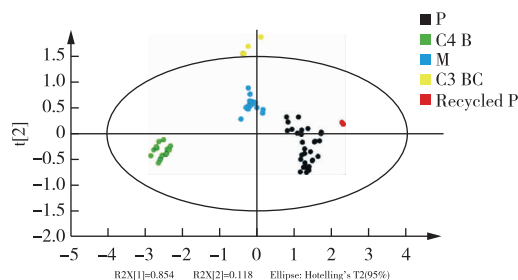


图 4 PLS-DA 图用于区分不同类别的塑料^[49]

Figure 4 PLS-DA plot of plastics to discriminate different classes.

稳定同位素质谱法 IRMS 提供了高灵敏度、快速和自动化的分析,所需材料少且不受样品颜色限制。作为塑料特征分析的一种新技术,它被证明可用于区分不同来源的塑料。IRMS 可以作为塑料进一步特征分析及环境监测的调查工具。但石油中的同位素丰度可能随提取源的不同而有所波动,而且商业塑料稳定同位素结果可能受添加剂(如稳定剂)的影响^[50]。

5 其他分析方法

5.1 显微镜成像

显微镜成像法是一种能够提供详细材料表面纹理和结构信息的物理分析方法,常见的方法包括光学显微镜、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)^[51]等,但这种方法无法得知其物理、化学信息以及聚合物组成等信息。SEM与X射线能谱分析(Energy Dispersive Spectrometer,EDS)联用可以获得清晰的塑料表面图像并能提供同一物体的基本元素组成^[52],但这种方法需要大量的时间和精力。

5.2 核磁共振氢谱法

核磁共振氢谱法(Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,¹H NMR)是一种将分子

中¹H的核磁共振效应体现于核磁共振波谱中的分析方法,可用来确定分子结构。PEEZ等^[53]首次应用¹H NMR,对模型样品中的聚乙烯、聚对苯二甲酸酯和聚苯乙烯颗粒进行了鉴定和定量。陈新启等^[54]利用¹H NMR明确了PLA、PBS和PBAT的定量特征峰并建立了定量计算公式,实现了3种可降解塑料组分的定量分析方法。

6 塑料分析方法的优缺点分析

可降解塑料是目前市场上使用最多、最符合环保需求的塑料制品^[55]。但传统塑料生产商转型缓慢、可降解塑料生产成本较高,市场上可降解塑料标识模糊、造假等现象屡见不鲜。目前比较常用的塑料分析和鉴别的方法并总结了其优缺点如表1所示,希望能为可降解塑料的特征分析和快速检测提供了新的思路。

表 1 常见的塑料分析方法
Table 1 Common analysis methods for plastic

分析方法	优点	缺点	参考文献
傅立叶近红外变换光谱 FTIR	红外光谱谱图库配套设施较为成熟、无损分析、可提供特定化学键信息	原始光谱复杂,需选用合适化学计量方法、不适用于深色、黑色样品	[10,21,56]
拉曼光谱 Raman	图峰形锐利、对塑料中的无机填料部分有较好的识别效果	对荧光强的彩色塑料检测能力弱	[12,57]
衰减全反射红外光谱 ATR-FTIR	光谱信息丰富,可以识别黑色样品	表面接触分析形式,对样品表面情况敏感	[24]
近红外高光谱成像 NIR-HIS	可同时获被测对象的空间和光谱信息	不容易产生一致和可靠的分离效率	[18]
中红外光谱 MIR	可捕获近红外无法获得的独特的振动泛音	基频吸收情况相对单一	[28-30]
激光诱导击穿光谱 LIBS	可实时分析,无需样品预处理	成本高、部分分子信息容易丢失	[19]
差示扫描量热法 DSC	提供样品多种热性能及聚合物组成信息、分析速度快	破坏性分析、受添加剂等影响	[32,33,35,37]
气相色谱-质谱联用仪 GC/MS	同时获取样品的化学成分信息和化学成分空间分布信息	仅限于易挥发或可电离的化合物	[14]
热解-气相色谱-质谱 Pyro-GC-MS	可分析聚合物中相关的无机添加剂	时间较长、数据复杂	[13]
热萃取解吸-气相色谱-质谱 TDS-GC-MS	分析的样品量更大	应用范围较窄	[14]
稳定同位素质谱分析 IRMS	提供产品原料来源信息	生物质原料易受地理环境等影响	[45,48]
光学显微镜	提供物体表面纹理和结构信息	无聚合物组成信息、准确率较低	[51]
扫描电子显微镜 SEM	提供清晰和高倍的塑料颗粒表面纹理	加工昂贵,样品制备和检查需要大量的时间和精力	[52]
核磁共振氢谱 ¹ H NMR	可同时满足物质定性和定量分析需求	需使用有机溶剂对样品进行氘化	[53-54]

7 总结与展望

为了保障可降解塑料在未来市场中持续健康的发展,可以关注以几个方面。

1)完善相关的政策法规。可降解塑料制品正处于快速发展阶段,其相关政策、标准的出台和落实以及技术、检测评价、分析手段与标准的完善对于可降解塑料的市场监管和健康发展都至关重要。

2)关注可降解塑料中的重金属含量。可降解塑料能够在特定条件下完全降解,但塑料中所含的重金属仍残留在降解环境中。国标《GB/T 18006.3—2020》中就规定一次性可降解餐饮具中重金属及特定元素的含量。若重金属含量超标,仍会危害环境和人类健康。

3)构建不同塑料的特征数据库。塑料的特征分析方法有很多,且各有其优劣势。选用合适的分析方法对可降解塑料进行表征、提取有效特征信息,并以此构建不同的塑料特征数据库,或能为可降解塑料的分析检测提供新的细节和思路。

4)快速鉴别方法的开发。目前可降解塑料的检测方法过程比较繁琐,周期较长,在很大程度上阻碍了可降解塑料的快速鉴别。因此,快速鉴别方法的开发对于未来可降解塑料的发展、监管和回收处理具有重大意义。

参考文献

- [1] 杨东琪. 环境样品中微塑料理化特征的检测和表征方法[D]. 上海:华东师范大学,2017.
YANG Dongqi. Methods of detecting and representing physical and chemical features of microplastics in environmental samples [D]. Shanghai: East China Normal University,2017.
- [2] NAPPER I E, THOMPSON R C. Plastic debris in the marine environment: History and future challenges[J]. *Global Challenges*, 2020, 4(6): 1900081.
- [3] BARNES D K, GALGANI F, THOMPSON R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 2009, 364(1526): 1985-1998.
- [4] LEHNER R, WEDER C, PETRI-FINK A, et al. Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health [J]. *Environment Science & Technology*, 2019, 53(4): 1748-1765.
- [5] 宋力, 赵晶, 王战勇, 等. 生物降解塑料降解技术及其前景展望[J]. *塑料*, 2020, 49(5): 5.
SONG Li, ZHAO Jingjing, WANG Zhanyong, et al. Biodegradable plastic degradation technology and the prospects[J]. *Plastics*, 2020, 49(5): 5.
- [6] FLURY M, NARAYAN R. Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 30: 100490.
- [7] GU X B, CAI H J, FANG H, et al. Effects of degradable film mulching on crop yield and water use efficiency in China: A meta-analysis [J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 202: 104676.
- [8] RILLIG M C, LEHMANN A, MACHADO A A D S, et al. Microplastic effects on plants[J]. *New Phytologist*, 2019, 223(3): 1066-1070.
- [9] 孙闯闯. 完全生物降解塑料研究进展[J]. *广东化工*, 2020, 47(20): 45-46.
SUN Chuangchuang. Research progress of completely biodegradable plastics[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(20): 45-46.
- [10] MECOZZI M, PIETROLETTI M, MONAKHOVA Y B. FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 106(1/2): 155-161.
- [11] 田静, 王晓娟, 齐文良, 等. 基于近红外光谱分析技术的食品包装塑料的定性分析[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(11): 1416-1420.
TIAN Jinag, WANG Xiaojun, QI Wenliang, et al. Research on food packaging plastics based on near infrared spectroscopy [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(11): 1416-1420.
- [12] FRÈRE L, PAUL-PONT I, MOREAU J., et al. A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1/2): 461-468.
- [13] FRIES E, DEKIFF J H, WILLMEYER J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(10): 1949-1956.
- [14] DÜMICHEN E, BARTHEL A K, BRAUN U, et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method [J]. *Water Research*, 2015, 85: 451-457.
- [15] TAYLOR E, CARTER J F, HILL J C, et al. Stable isotope ratio mass spectrometry and physical comparison for the forensic examination of grip-seal plastic bags[J]. *Forensic Science International*, 2008, 177(2/3): 214-220.
- [16] 李文环. 近红外光谱分析技术在常用塑料快速鉴别上的应用[D]. 杭州: 中国计量大学, 2018.
LI Wenhuan. Application of near infrared spectroscopy analysis in rapid identification of common plastics[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2018.
- [17] SIGNORET C, CARO-BRETELLE A-S, LOPEZ-CUESTA J-M, et al. Alterations of plastics spectra in

- MIR and the potential impacts on identification towards recycling [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 161: 104980.
- [18] ZHENG Y, BAI J, XU J, et al. A discrimination model in waste plastics sorting using NIR hyperspectral imaging system[J]. *Waste Management*, 2018, 72: 87-98.
- [19] JUNJURI R, GUNDAWAR M K. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy studies for the identification of plastics [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1683-1692.
- [20] 张磊,殷刚,邢家新. 红外光谱法快速鉴别食品用塑料包装袋材料[J]. *包装与食品机械*, 2016, 34(6): 65-67.
- ZHANG Lei, YIN Gang, XING Jiaxin. Identification of plastic food-packaging bags material with infrared spectroscopy [J]. *Packaging and Food Machinery*, 2016, 34(6): 65-67.
- [21] CAI Y M, LV J G, FENG J M. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 21(1): 108-114.
- [22] 江艳,沈怡,武培怡. ATR-FTIR 光谱技术在聚合物膜研究中的应用[J]. *化学进展*, 2007, 9(1): 173-185.
- JIANG Yan, SHENG Yi, WU Peyi. Application of ATR-FTIR spectroscopy in polymer film study [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 9(1): 173-185.
- [23] ASENSIO R C, MOYA M S A, ROJA J M D L, et al. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(7): 2081-2096.
- [24] JUNG M R, HORGEN F D, ORSKI S V, et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127: 704-716.
- [25] SOBHANI Z, AL AMIN M, NAIDU R, et al. Identification and visualisation of microplastics by Raman mapping [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1077: 191-199.
- [26] 姜红,田陆川,王艺霖,等. 差分拉曼光谱法结合聚类分析检验食品塑料包装盒[J]. *包装工程*, 2021, 42(15): 85-93.
- JIANG Hong, TIAN Luchuan, WANG Yilin, et al. Differential Raman spectroscopy combined with cluster analysis for inspection of food plastic packaging box[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(15): 85-93.
- [27] SHIM W J, HONG S H, EO S E. Identification methods in microplastic analysis: a review [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(9): 1384-1391.
- [28] KASSOUF A, MAALOULY J, RUTLEDGE D N, et al. Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA) [J]. *Waste Management*, 2014, 34(11): 2131-2138.
- [29] VAZQUEZ-GUARDADO A, MONEY M, MCKINNEY N, et al. Multi-spectral infrared spectroscopy for robust plastic identification [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(24): 7396-7405.
- [30] BECKER W, SACHSENHEIMER K, KLEMENZ M. Detection of black plastics in the Middle Infrared Spectrum (MIR) using photon up-conversion technique for polymer recycling purposes [J]. *Polymers*, 2017, 9(9): 435.
- [31] LEYVA-PORRAS C, CRUZ-ALCANTAR P, ESPINOSA-SOLIS V, et al. Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in food and drug industries[J]. *Polymers*, 2019, 12(1): 5.
- [32] SHABAKA S H, GHOBASHY M, MAREY R S. Identification of marine microplastics in Eastern Harbor, Mediterranean Coast of Egypt, using differential scanning calorimetry[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142: 494-503.
- [33] BITTER H, LACKNER S. Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 129941.
- [34] SCHINDLER A, DOEDT M, GEZGIN S, et al. Identification of polymers by means of DSC, TG, STA and computer-assisted database search [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2): 833-842.
- [35] CHIALANZA R M, SIERRA I, PEREZ PARADA A, et al. Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(17): 16767-16775.
- [36] 王成云,邹慧萍,林君峰,等. DSC 法快速鉴别塑料新料和再生料[J]. *上海塑料*, 2021, 49(2): 32-38.
- WANG Chengyun, ZOU Huiping, LIN Junfeng, et al. Rapid identification of virgin and recycled plastics by DSC [J]. *Shanghai Plastics*, 2021, 49(2): 32-38.
- [37] MAJEWSKY M, BITTER H, EICHE E, et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and

- polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC)[J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 568: 507-511.
- [38] 张玉佩, 吴东旭, 余建平, 等. TGA-FTIR 联用技术快速检测海水中的聚酰胺微塑料[J]. *环境化学*, 2018, 37(10): 2332-2334.
- ZHANG Yupei, WU Dongxu, YU Jianping, et al. Quantification of microplastic polyamide (PA) in seawater by TGA-RTIR[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(10): 2332-2334.
- [39] LEARNER T. The analysis of synthetic paints by Pyrolysis-Gas chromatography-mass spectrometry (PyGCMS)[J]. *International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 2001, 46(4): 225-241.
- [40] AKOUESON F, CHBIB C, MONCHY S, et al. Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS; A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 773: 145073.
- [41] NEL H A, CHETWYND A J, KELLY C A, et al. An untargeted thermogravimetric analysis-fourier transform infrared-gas chromatography-mass spectrometry approach for plastic polymer identification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8721-8729.
- [42] XIA W, LI C L, NIE J, et al. Stable isotope and photosynthetic response of tea grown under different temperature and light conditions[J]. *Food Chemistry*, 2021, 368: 130771.
- [43] NIE J, SHAO S Z, ZHANG Y Z, et al. Discriminating protected geographical indication Chinese Jinxiang garlic from other origins using stable isotopes and chemometrics[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 99: 103856.
- [44] YUAN Y W, ZHANG W X, ZHANG Y Z, et al. Differentiating organically farmed rice from conventional and green rice harvested from an experimental field trial using stable isotopes and multi-element chemometrics[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2018, 66(11): 2607-2615.
- [45] BIRCH Q T, POTTER P M, PINTO P X, et al. Isotope ratio mass spectrometry and spectroscopic techniques for microplastics characterization [J]. *Talanta*, 2021, 224: 121743.
- [46] ZHANG Q, SONG M, XU Y, et al. Bio-based polyesters: Recent progress and future prospects[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 120: 101430.
- [47] SUZUKI Y, AKAMATSU F, NAKASHITA R, et al. A novel method to discriminate between plant-and petroleum-derived plastics by stable carbon isotope analysis[J]. *Chemistry Letters*, 2010, 39(9): 998-999.
- [48] BERTO D, RAMPAZZO F, GION C, et al. Preliminary study to characterize plastic polymers using elemental analyser/isotope ratio mass spectrometry (EA/IRMS)[J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 47-56.
- [49] ROGERS K M, TURNBULL J C, DAHL J, et al. Authenticating bioplastics using carbon and hydrogen stable isotopes-An alternative analytical approach[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2021, 35(9): e9051.
- [50] FAURE G, MENSING T M. Principles and applications[M]. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [51] SONG Y K, HONG S H, JANG M, et al. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 93(1/2): 202-209.
- [52] VIANELLO A, BOLDRIN A, GUERRIERO P, et al. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy; First observations on occurrence, spatial patterns and identification [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2013, 130: 54-61.
- [53] PEEZ N, JANISKA M C, IMHOF W. The first application of quantitative ^1H NMR spectroscopy as a simple and fast method of identification and quantification of microplastic particles (PE, PET, and PS)[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(4): 823-833.
- [54] 陈新启, 白云, 刘珊珊, 等. 核磁法定量分析生物降解塑料中聚乳酸等组分 [J]. *中国塑料*, 2021, 35(8): 181-188.
- CHEN Xinqi, BAI Yun, LIU Shanshan, et al. Determination of polylactic acid and other components in biodegradable plastics using quantitative ^1H NMR method[J]. *China Plastics*, 2021, 35(8): 181-188.
- [55] KUBOWICZ S, BOOTH A M. Biodegradability of plastics: challenges and misconceptions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12058-12060.
- [56] CHEN X, XU M, YUAN L M, et al. Degradation degree analysis of environmental microplastics by micro FT-IR imaging technology [J]. *Chemosphere*, 2021, 274(1): 129779.
- [57] SCHYMANSKI D, GOLDBECK C, HUMPH H U, et al. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water [J]. *Water Research A Journal of the International Water Association*, 2018, 129: 154-162.