

聚烯烃塑料的氧化降解回收研究进展

骆希^{1, 2, 3, 4}, 詹佳慧^{1, 2, 3, 4}, 张士成^{1, 2, 3, 4, *}

- (1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438; 2. 上海大气颗粒污染与防治重点实验室, 上海 200438;
3. 上海市有机固废污染控制与资源化专业技术服务平台, 上海 200438;
4. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要:聚烯烃塑料由于其易于加工、价格低廉、性能突出等优良的特性,在社会生产和生活中都发挥着十分重要的作用,是当前使用最为广泛的一类塑料。聚烯烃塑料的主要原料是煤、石油等不可再生资源。废弃的聚烯烃塑料在自然环境中难以降解,并且会破碎成小颗粒流入湖泊、河流、海洋和土壤等带来微塑料污染问题,对生态环境和生物健康造成严重的影响和破坏。因此,从节约能源和保护环境两方面来讲,聚烯烃塑料的回收利用都是一个十分重要的课题。在聚烯烃塑料回收处理的方法中,氧化降解可以有效地将大分子的聚烯烃塑料降解生成高价值的小分子化工原料,实现聚烯烃塑料的资源化和高值化利用,同时也为环境中已经存在的微塑料污染问题提供了很好的解决办法。本文对聚烯烃塑料的氧化降解进行了研究,总结整理了近年来氧化降解相关的研究进展,分析探讨了化学氧化降解、生物氧化降解和光氧化降解三种氧化降解方法的反应过程、氧化机理和降解产物,并结合当前研究现状对未来聚烯烃塑料氧化降解回收的发展前景进行了展望。

关键词:聚烯烃塑料;降解回收;化学氧化;生物氧化;光氧化

中图分类号:X705

文献标识码:A

Progress in oxidative degradation and recovery of polyolefin plastics

LUO Xi^{1, 2, 3, 4}, ZHAN Jiahui^{1, 2, 3, 4}, ZHANG Shicheng^{1, 2, 3, 4, *}

- (1. *Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China*;
2. *Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention (LAP³), Shanghai 200438, China*;
3. *Shanghai Technical Service Platform for Pollution Control and Resource Utilization of Organic Wastes, Shanghai 200438, China*;
4. *Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Polyolefin plastics play an important role in both production and life due to the excellent characteristics, such as easy processing, low price and outstanding performance. It has become the most widely used plastics at present. The main raw materials of polyolefin plastics are non-renewable resources such as coal and oil. Waste polyolefin plastics are difficult to degrade in the natural environment, and will break into small particles. The micro plastics are transferred into lakes, rivers, oceans and soil, which will cause serious impact and damage to the environment and the health of animals and plants. Therefore, in terms of energy conservation and environmental protection, the recycling of polyolefin plastics is a very important topic. Among the recycling methods of polyolefin plastics, oxidative degradation can effectively degrade macromolecular polyolefin plastics to generate high-value small molecule chemical raw materials, realize the recycling and high-value utilization of polyolefin plastics, and provide a good solution to the existing micro plastic pollution problem in the environment. In this paper, the oxidative degradation of polyolefin plastics is studied, and the research progress related to

收稿日期:2022-12-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22278085)

第一作者:骆希(1998—),女,河北秦皇岛人,硕士生,有机固废污染控制与资源化利用。E-mail:20210740033@fudan.edu.cn

通讯作者:张士成(1974—),男,山东蒙阴人,教授,有机固废污染控制与资源化利用。E-mail:zhangsc@fudan.edu.cn

the oxidative degradation in recent years is summarized. The reaction process, oxidation mechanism and degradation products of three oxidative degradation methods, chemical oxidative degradation, biological oxidative degradation and photooxidative degradation, are analyzed and discussed. Based on the current research situation, the development prospect of the oxidative degradation and recovery of polyolefin plastics in the future is also prospected.

Keywords: Polyolefin plastic; Degradation and recovery; Chemical oxidation; Biological oxidation; Photooxidation

0 引言

近年来,全球的塑料材料产量持续增长,在工业、农业、日常生活等各方面都发挥了重要的作用^[1-2]。据统计,全球塑料的年产量已经从1950年的200万t增长到了2020年的3.67亿t,塑料也成为了全球产量增长最快的散装材料^[1,3]。塑料的种类繁多,其中由一种或几种烯烃聚合或共聚而制得聚烯烃塑料是使用最为广泛的塑料材料,2020年聚烯烃塑料的产量在总塑料产量中占比约为66%^[3-4]。聚烯烃塑料主要包括聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)等,在食品包装、日用容器、管道、建筑材料、电子电气设备、农用薄膜、汽车零件等方面都有着十分重要的应用^[5]。几种常用的聚烯烃塑料产量的占比和主要应用领域如图1所示。聚乙烯(PE)包括:薄膜制品、机械零件、日用品、建筑材料、电线、电缆绝缘、涂层和合成纸、化妆品瓶、牛奶瓶乳酸菌饮料瓶管材、注射成型制品、电线包裹层等;聚丙烯(PP)包括:食品包装、家用物品、汽车、光纤等,使用聚丙烯最大的领域是编织袋、包装袋、捆扎绳等产品,约占总消费的30%;聚苯乙烯(PS)包括:包装(占比超30%)、一次性用品、电子电器、汽车、玩具和娱乐用品、建筑产品和装饰品等;聚氯乙烯(PVC)包括:供水管道,家用管道,房屋墙板,商用机器壳体,电子产品包装,医疗器械,食品包装,PVC农膜(棚膜),部分矿泉水和液体食品瓶等。

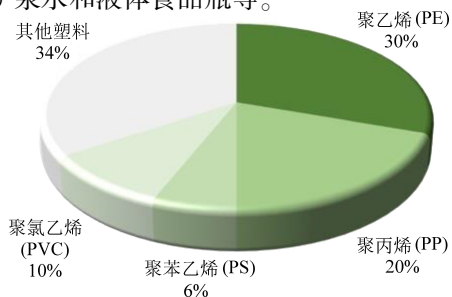


图1 常用聚烯烃塑料的产量占比和应用领域

Fig. 1 Proportion of production and application fields of commonly used polyolefin plastics

然而,由于塑料的大量使用,废弃塑料的处理已经成为了十分棘手的难题,将近60%的塑料产品在没有适当废物处理的情况下被填埋或丢弃到环境中,随之产生的白色污染也成为了全球性的环境问题^[6-7]。废弃的聚烯烃塑料在自然环境的外力作用下会逐渐破碎和分解转化成直径小于5 μm的塑料颗粒,称为微塑料^[8]。微塑料进入到河流、湖泊、海洋以及土壤中会吸收有机污染物,从而成为有机污染物的载体,并且微塑料会通过食物链不断累积,对生物和人体健康造成极大的危害^[9-10]。此外,目前聚烯烃塑料的主要原料是石油和煤等不可再生资源,据统计全球约有4%的不可再生能源被用作聚烯烃塑料的原料,另外有约3%~4%的不可再生能源被用来为生产塑料供能^[6,11]。因此,将废旧聚苯乙烯塑料回收处理、循环应用不仅可以防止废旧塑料流入自然环境,从源头上减少微塑料对环境的污染和对生物的危害,同时实现了不可再生能源的循环利用,对于节约能源有重要的意义。

聚烯烃塑料主要由C—C键和C—H键连接,其键能远远高于C—O键和C—N键,意味着聚烯烃塑料比由酯键组成的塑料,如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚氨酯(PU)等,更加顽固难以降解^[12]。目前应用的回收处理聚烯烃塑料方法主要包括机械回收和化学裂解。机械回收是通过破碎、挤出、再造粒等物理过程将废旧聚烯烃塑料转化成塑料颗粒从而继续用于塑料制品的生产,但是该方法对于原料的要求较高,并且通过机械回收产生的再生塑料品质较低,应用领域受限。而化学裂解是指在惰性氛围中加热塑料至一定温度,使其解聚,生成燃料气、燃料油或蜡等产物,但是会存在产生的气体、液体碳氢化合物和焦炭的复杂混合物分离和净化成本较高的问题,并且化学裂解的方法难以处理水体中存在的微塑料^[13]。针对以上问题,目前的研究表明可以采用氧化降解的方法,引入含氧官能团来

促进聚烯烃链的断裂,并将其转化成便于回收的小分子化学品,从而实现废旧聚烯烃塑料的资源化高值化利用,同时氧化降解的方法还可以应用于微塑料处理。因此,本文对聚烯烃塑料的氧化降解研究进行了系统梳理,并对不同氧化降解方法的反应过程和机理进行了分析和探讨。同时,综合现有研究当中聚烯烃塑料氧化降解所面临的困难和挑战,总结了未来的主要研究重点和难点。

1 聚烯烃塑料氧化降解概述

通过物理、化学和生物反应导致聚合物链断

裂并发生转化,从而导致聚合物性能改变的过程称为降解。降解反映了聚合物材料性能的变化,如开裂、开裂、侵蚀、变色和相分离等机械、光学或电气特性^[14]。而氧化降解过程中会生成含氧官能团,不仅能够促进降解的过程,而且能够提高产物的价值。目前,聚烯烃塑料的氧化降解方法主要分为化学氧化降解、生物氧化降解和光氧化降解。各种氧化降解的方法可以单独进行也可以将其串联或者合并从而达到更好的降解效果,例如化学氧化降解和光氧化降解的方法可以作为生物氧化降解的预处理流程^[15]。有关聚烯烃塑料氧化降解的研究进展见表1。

表1 聚烯烃塑料氧化降解研究进展

Table 1 Research progress in oxidative degradation of polyolefin plastics

氧化降解方法	具体方法	塑料类型	降解率	文献
化学氧化降解	十二烷基硫酸钠/电化学高级氧化	聚苯乙烯	大于40%	[16]
	TiO ₂ /石墨芬顿氧化	聚氯乙烯	56%	[17]
	阳极电氧化	聚苯乙烯	58%±21%	[18]
	富氧水介质热氧化	聚丙烯	—	[19]
	过氧化氢臭氧化	聚乙烯	—	[20]
	水热耦合芬顿技术	聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯	95.9%	[21]
	臭氧氧化	聚苯乙烯	99.9%	[22]
生物氧化降解	海洋细菌群落	发泡聚苯乙烯	7.7%	[23]
	微藻	高密度聚乙烯	—	[24]
	真菌	高密度聚乙烯	—	[25]
	动物酶	聚乙烯	—	[26]
	海洋细菌	聚乙烯	34%	[27]
	牛粪分离细菌	聚乙烯、聚丙烯	64.25%和63%	[28]
	黄粉虫肠道微生物群落	聚乙烯、聚苯乙烯	—	[29]
肠道微生物群落异地培养	聚苯乙烯	—	[30]	
光氧化降解	紫外辐射/氯自由基	聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯微塑料	—	[31]
	掺杂氟的TiO ₂ 光催化	聚乙烯	48%	[32]
	针铁矿/赤铁矿光催化	聚丙烯	81.89%和61.47%	[33]
	TiO ₂ 纳米颗粒薄膜光催化	聚乙烯	98.40%	[34]
	银和石墨烯氧化物改性TiO ₂ 光催化	聚乙烯	76%	[35]
	固定在玻璃纤维上的ZnO光催化	聚丙烯	65%	[36]
	氯化铁光催化	聚苯乙烯	98%	[37]
	氧化锌光催化	低密度聚乙烯	—	[38]
	石墨碳氮化物光催化	聚苯乙烯	大于90%	[39]
	有机和无机酸光催化	聚苯乙烯	—	[40]

2 聚烯烃塑料的化学氧化降解

化学氧化降解与化学裂解的区别主要在于产物不同,化学氧化降解可以将聚烯烃塑料降解生

成单体或者小分子的化学物质。同时,现有的热裂解和催化裂解等方法主要是基于聚烯烃塑料废物的固态反应,对于水体中存在的微塑料则难以去除。传统饮用水处理厂中常用的操作单元,例

如混凝、絮凝、沉淀和砂滤等,无法有效去除粒径小于 10 μm 的微塑料^[41-44]。而化学氧化降解的方法可以将水体中的微塑料彻底降解生成二氧化碳和水,从而达到水体净化处理的目的,防止微塑料进入人体产生危害。

2.1 化学氧化降解的方法和反应机理

聚烯烃塑料的化学氧化降解可以分为热氧化降解和高级氧化降解,热氧化降解根据反应介质不同又可分为气固反应和液固反应两种。气固反应是将聚烯烃塑料在氧化性气体氛围中加热,从而将聚烯烃塑料氧化降解^[45-46]。与单纯的热裂解相比热氧化降解所需要的温度相对更低,通常聚烯烃塑料的纯热裂解所需的温度在 450 $^{\circ}\text{C}$ 到 500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,而热氧化降解一般的反应温度都低于 300 $^{\circ}\text{C}$,有一些反应甚至在低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 即可得到较好的降解效果^[47-50]。常用的氧化性气体包括空气、氧气和氮氧化物等,例如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)在 170 $^{\circ}\text{C}$ 条件下暴露于 NO 和 O₂ 的混合气中反应即可降解成为小分子的酸,但是由于固态聚烯烃塑料与氧化剂的接触不够充分,反应速率相对较慢,所需的反应时间较长^[50]。聚烯烃塑料在液相中的热氧化降解通常采用酸、碱、过氧化氢、高锰酸钾、硝酸盐和过硫酸盐等氧化剂,同时加热到适当的温度或者通过添加催化剂来促进氧化降解的过程,通常反应的温度在 40 $^{\circ}\text{C}$ 到 180 $^{\circ}\text{C}$ 之间,常用的催化剂有钴、锰、锆、铈等一种或几种金属的复合物以及金属与溴的复合物^[51-55]。同时,微波辅助工艺也常常被用来促进热氧化降解的过程^[56-58]。与常规的加热方式相比,微波辐射可以促进化学反应速率的提高,使加热更加充分,从而缩短了反应时间、降低了反应温度,并且可以促进产率和产物选择性的提高。当采用微波的加热方式时选择水作为反应介质效果最佳,因为水可以很好地吸收微波的能量。此外,随着越来越多的研究聚焦到了饮用水中的微塑料问题,高级氧化工艺(AOPs)也被应用于水环境中的微塑料的降解^[20,59]。有研究表明采用臭氧氧化在推荐剂量下降解纳米级聚苯乙烯微塑料可以在 240 min 内实现 99.9% 的分子量(MW)降解以及 42.7% 的矿化效率^[22]。而采用芬顿法降解聚乙烯微塑料可以在 16 h 内实现 95.9% 的分子量(MW)降解,在 12 h 内实现 75.6% 的矿化效率^[21]。

通过添加自由基捕获剂以及反应动力学计算

等方法发现,聚烯烃塑料的热氧化降解是一个自由基反应过程^[47,52]。链反应开始于氧化剂在加热或者催化剂存在的情况下形成过氧自由基,聚烯烃链上的三级 C—H 键是键能最低最为薄弱的,容易被过氧自由基攻击并提取氢从而形成碳中心自由基,从而开启自由基反应。碳中心自由基进一步形成过氧自由基,过氧自由基可以从聚烯烃链中继续提取氢原子形成过氧化物基团,从而使得链反应持续进行。过氧化物基团中 O—O 键断裂生成烷氧基,进而生成酮。与酮相邻的碳原子将被活化并通过丢失氢原子形成二级自由基,随后 C—C 键断裂。在聚丙烯的氧化降解过程中还可能通过氢转移导致 C—C 键断裂从而生成丙酮^[60]。采用高级氧化工艺(AOPs)降解水体中聚烯烃微塑料的反应机理与热氧化降解相似,通过产生各种活性氧(ROS)并攻击聚烯烃链上键能最低的三级 C—H 键来形成碳中心自由基,进一步生成 C=O 键和 C—O 键。化学氧化降解的反应过程如图 2 所示。

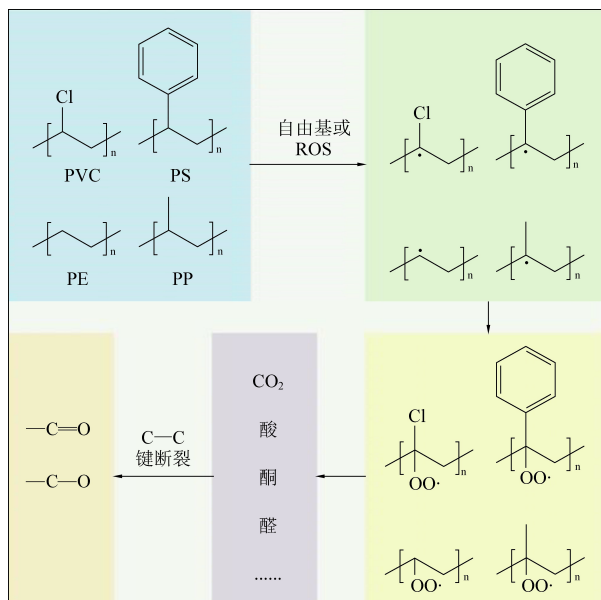


图 2 聚烯烃塑料化学氧化降解机理

Fig. 2 Chemical oxidative degradation mechanism of polyolefin plastics

2.2 化学氧化降解的产物

2.2.1 热氧化降解

由于热氧化降解的过程中引入了含氧官能团,因此聚烯烃塑料的热氧化降解的产物主要为酸和酮,不同种类的聚烯烃塑料产生的氧化产物也有所不同。聚乙烯塑料(PE)在氮氧化物和氧气的混合气体中反应 16 h 即可被完全降解,生成

以琥珀酸为主的二羧酸以及一些气态产物,并且随着反应温度降低琥珀酸的产量逐渐降低,棕榈酸和己二酸等较长链的二羧酸产量逐渐增加^[61]。低密度聚乙烯塑料(LDPE)在180℃下与硝酸微波反应1h后也可以被完全降解,并生成琥珀酸、戊二酸和己二酸,以及少量的长链二羧酸、乙酸和丙酸^[62]。聚丙烯塑料(PP)的在金属催化剂存在的水相中热氧化降解的产物主要是乙酸,另外还有一些丙酮和甲酸,但在空气中的热氧化降解主要生成乙醛^[47,60]。聚氯乙烯塑料(PVC)热氧化降解主要生成草酸和苯甲酸,以及二氧化碳等气态产物^[63]。聚苯乙烯塑料(PS)热氧化降解主要生成苯甲酸以及少量偶苯酰,在氮氧化物和氧气的混合气体中反应时还会产生少量的硝基苯甲酸^[50,60]。

2.2.2 高级氧化降解

芬顿氧化技术可以高效降解并矿化水中的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)微塑料,将其转变成二氧化碳和水^[21]。而采用臭氧氧化技术处理含聚苯乙烯(PS)微塑料的废水时,臭氧除了攻击三级C—H键并形成碳中心自由基之外还会攻击苯环导致开环,并最终生成苯甲醛、苯乙酮、苯酚、氧化苯乙烯等产物^[22],但是氯化处理技术只能够破坏聚苯乙烯(PS)微塑料中的少量C—C键,而不会发生氧化降解^[64]。

3 聚烯烃塑料的生物氧化降解

生物降解是指聚烯烃塑料在生物的作用下分解转化成二氧化碳、甲烷或盐类等产物,同时为生物的生长提供能源,从而实现生态循环。近年来,已经有研究确定了一些活性物种(如细菌、真菌和藻类等)可以起到降解聚烯烃材料的作用,这些发现提供了一种温和且环保的聚烯烃塑料降解方法。虽然目前为止聚烯烃塑料的生物降解效率相对较低,但是作为一种极有前途的回收降解聚烯烃塑料的方法,生物降解技术成为了当前的一个热点问题得到了广泛的研究^[65]。

3.1 生物氧化降解过程

生物氧化降解可以分为四个阶段,包括生物腐蚀、生物破碎、生物同化和矿化^[66]。聚烯烃塑料的生物氧化降解开始于塑料表面生物膜的形成,微生物会分泌一种粘性物质,使其可以粘附在塑料表面同时保护微生物免受不利的环境条件的

影响^[67]。丝状微生物还可以在塑料中形成菌丝骨架,从而增加塑料孔隙的尺寸并产生裂纹,削弱塑料材料的阻力和耐久性,使其更容易被降解^[68]。在生物腐蚀阶段,聚烯烃表面会在微生物释放的氧化酶的作用下发生氧化,而温度、湿度、pH和紫外线(UV)辐射等外部因素也可能在这一阶段促进聚烯烃塑料表面的氧化作用^[69]。在这一过程中聚烯烃链上偶然存在的少量羰基在生物腐蚀的作用下会被氧化生成羧酸,从而促进聚烯烃塑料的进一步氧化^[70]。在生物破碎阶段,微生物分泌的能够氧化聚烯烃塑料的酶,例如乳胶酶、锰过氧化物酶和烷烃羟化酶等,会附着在聚烯烃塑料表面并攻击特定的化学键,从而将聚烯烃链分解成碎片并产生一系列中间产物,其中包括烷烃和烯烃等长链脂肪族化合物^[41,47]。在生物同化阶段,微生物会吸收在生物破碎阶段产生的10到50个碳原子范围内的碳氢化合物碎片,并通过代谢作用将其进一步分解,分解的产物在微生物细胞内转移为微生物提供能量,同时会在最终的矿化阶段释放生物氧化降解的终产物(如二氧化碳、水和盐类等)^[42,48]。生物氧化降解的过程如图3所示。

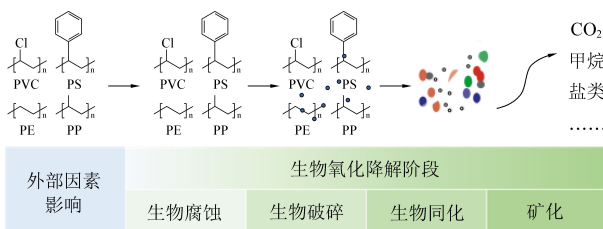


图3 聚烯烃塑料生物氧化降解过程

Fig. 3 Biodegradation process of polyolefin plastics

根据微生物在有氧或厌氧条件下的生长能力,能够产生能量来保持细胞活动、结构和繁殖的分解代谢途径主要有三种:有氧呼吸、厌氧呼吸和发酵。能够进行有氧呼吸的微生物将氧气作为最终的电子受体,以被氧化成小分子并能够进入细胞的中间产物作为底物。首先通过糖酵解、 β 氧化、氨基酸分解代谢、嘌呤和嘧啶分解代谢等基础分解代谢途径产生少量的能量,然后,通过将氧气还原为水的电子传输体系产生更多的能量^[73-74]。无法使用氧气作为最终电子受体的微生物可以通过膜系统中电子传输的厌氧呼吸模式来实现完全氧化。这些微生物将 NO_3^- , SO_4^{2-} , S, CO_2 , Fe^{3+} 等作为最终电子受体,从而合成比不完全氧化更多的ATP^[75]。而一些缺乏电子传输系统的微生物

不能使用氧气和其他外源矿物分子作为最终的电子受体,只能通过发酵这一不完全氧化过程来获取能量。发酵由细胞本身合成的内源性有机分子作为最终的电子受体,并最终产生二氧化碳、乙醇、乳酸盐、醋酸酯和丁二醇等矿物和小分子有机物释放到环境当中,这些产物也可以作为碳源被其他生物吸收利用^[76-77]。

虽然生物氧化降解主要突出了降解过程中活性生物的作用,但是聚烯烃塑料的生物氧化降解是一个复杂综合的过程,受到生物因素、环境因素以及聚烯烃塑料特性等多重因素的影响,生物和非生物因素同时或按顺序发挥作用,才能实现聚烯烃塑料的生物降解^[71]。有研究表明,一些非生物因素对聚烯烃塑料的生物降解也起到了重要作用^[78-79]。环境中的光、热、机械或化学影响可能会对聚烯烃塑料产生影响,导致其不同程度的热、化学或机械转化从而促进后续的生物氧化降解或者起到协同作用^[80-81]。

3.2 生物氧化降解的微生物种类

目前用于聚烯烃塑料生物氧化降解的微生物主要分为从自然环境中分离出的细菌、真菌和微生物群落等天然存在的微生物,以及针对不同目标塑料的特性采用现代生物工程技术加工出来的工程菌等新型微生物。

3.2.1 分离的微生物

在含有塑料废物的土壤、海洋以及食塑虫的肠道中常常存在一些能够利用聚烯烃塑料作为唯一的碳源,或者可以产生促进聚烯烃塑料降解的解聚酶的微生物。如何从环境中筛选出这些微生物对于聚烯烃塑料的降解而言至关重要。土壤中的微生物可以通过将从含有废旧聚烯烃塑料的区域收集的土壤样品与水混合震荡并连续稀释分离获得^[82]。而从食塑虫的肠道中分离微生物需要将食塑虫用生理盐水浸泡、离心并连续稀释^[30]。

目前,大多数能够降解聚烯烃塑料的单一菌株都是细菌。其中,一种从土壤中分离出来的革兰氏阳性细菌 *R. ruber* C208 对于降解聚乙烯塑料 (PE) 效果最佳,能够以每周 0.9% 的速度降解未经预处理的低密度聚乙烯塑料 (LDPE),同时该菌株也能够降解聚苯乙烯塑料 (PS)^[83-84]。菌株 *R. rhodochrous* ATCC 29672 则对聚丙烯塑料 (PP) 表现出了较强的降解能力^[85]。此外,一些真菌也具有降解聚烯烃塑料的能力。真菌可以产生氢化合物,从而增强真菌与底物的接触,并使真菌能够使

用聚烯烃塑料作为碳源,因此真菌对于聚烯烃塑料的降解能力优于细菌^[86]。几种从垃圾填埋厂土壤中分离出来的真菌在聚乙烯塑料的生物降解中就发挥了重要的作用^[87-90]。除了单一的菌株之外,一些从环境中分离出来的微生物群落也能够降解聚烯烃塑料。例如从废物填埋场中分离出由 *Brevibacillus* sps. 和 *Aneurinibacillus* sp. 组成的微生物群落在 140 天内可以有效降解低密度聚乙烯塑料 (LDPE) 和高密度聚乙烯塑料 (HDPE),其分子量 (MW) 降低分别达到了 58.2% 和 46.6%^[91]。聚烯烃塑料经过生物氧化降解的产物通常为碳氢化合物和含氧化合物,例如脂肪烷烃、烯烃、醇和酯类化合物。

3.2.2 工程菌株

用基因工程的方法,使外源基因得到高效表达的菌类细胞株系称为“工程菌”,因此可以筛选能够产生聚烯烃塑料降解酶的微生物,将其相应的基因片段分离并组装进模型生物来降解聚烯烃塑料。目前的研究表明,大多数能够降解聚乙烯塑料 (PE) 的酶是氧化还原酶,还发现了一种对苯二酮过氧化物酶可以作为的聚苯乙烯塑料 (PS) 的降解酶^[12]。然而,到目前为止,尚未发现针对聚丙烯塑料 (PP) 的降解酶。而能够分泌聚烯烃生物降解酶的微生物不是模型生物,这意味着它们很难进行基因工程。在当前的研究中,大肠杆菌和解脂耶氏酵母这两种模型生物已经被应用于聚烯烃塑料生物降解酶的表达和分泌^[92-94]。通过模型生物的基因工程,聚烯烃塑料降解酶在模型生物中的异源表达可以有效地提高表达水平,促进生物氧化降解的进行。

4 聚烯烃塑料的光氧化降解

光氧化降解是指聚烯烃塑料在光的作用下发生分解的过程,大多数的合成聚合物都容易在紫外线和可见光的作用下发生降解。聚烯烃塑料的光氧化降解通常在聚烯烃长链上的弱点部分(例如发色基团、缺陷)引发降解,在长链上引入酯、醛、酸、甲酸酯和丙基端基等基团^[95]。紫外线辐射有足够的能量能够使得聚烯烃塑料中的 C—C 键断裂^[14]。对于不同种类的聚烯烃塑料其受影响最强烈的紫外线波段是不同的,这主要取决于其中存在的化学键和化学结构,例如聚乙烯 (PE) 的最佳降解波段在 300 nm 左右,而聚丙烯 (PP) 的最佳降解波段在 370 nm 左右。

4.1 光氧化降解的作用机理

聚烯烃塑料的光氧化降解也是一个自由基反应,主要包括链引发、链传播和链终止三个过程。首先在链引发阶段,需要吸收具有足够能量的紫外线来破坏聚烯烃链中的化学键,形成聚烯烃自由基来开启自由基反应。引发链反应的方式有很多种,首先聚烯烃中主要含有的 C—C 键和 C—H 键的键能分别为 375 kJ/mol 和 420 kJ/mol,分别对应 320 nm 和 290 nm 的紫外线辐射,因此可以通过 C—C 键和 C—H 键直接光解的反应来形成的自由基^[96-98]。为了提高降解速率还可以通过添加光敏剂或光催化剂来引发链反应。光敏剂具有高度的光敏性,暴露于光下时容易被激发,可以使聚合物链受到充分的光激发,从而实现均匀高效的裂解^[99-100]。一些金属盐或相应的氧化产物添加到聚烯烃塑料中时,可以作为催化剂促进起始自由基的产生,光催化剂的作用机理涉及到活性物种的形成,包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 和 $\text{O}_2\cdot$ 等^[101,102,37]。光催化剂在聚烯烃塑料光氧化降解中的作用机理如图 4 所示。例如, TiO_2 是聚烯烃塑料光氧化降解中最常用的一种光催化剂,其可吸收的波长为 480 nm,在光照作用下 Ti 电子被激发到半导体的导带,从而形成电子空穴,但是当同时存在氧气和水时 TiO_2 催化剂可能会失活^[103]。此外,聚烯烃塑料在合成或加工的过程中可能会发生轻度氧化或引入一些外来基团和杂质,这些基团或者杂质可以吸收光子并形成激发态,从而引发链反应^[104]。

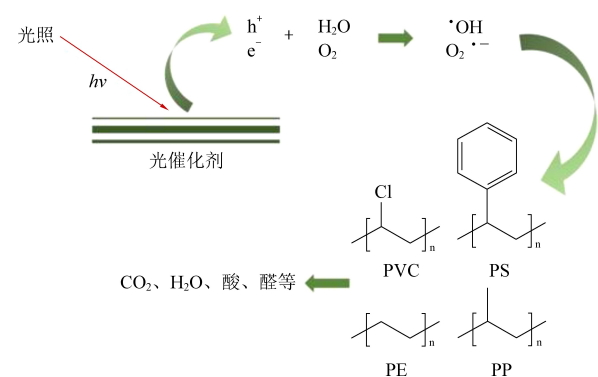


图 4 光催化剂在聚烯烃塑料光氧化降解中的作用机理

Fig. 4 Mechanism of photocatalyst in photooxidative degradation of polyolefin plastics

在链传播阶段通过氧掺入会生成过氧化物自由基,然后从聚烯烃链中提取氢原子形成氢过氧化物基团,氢过氧化物基团是调节光催化降解速率的最重要的含氧产物,通过 O—O 键断裂分解

成烷氧基,经历连续反应生成含羰基和乙烯基的物质进而导致主链发生 β 断裂并逐渐降解^[38]。聚烯烃的主链断裂主要是通过 Norrish I 型和 II 型反应发生的。寿命较短的单线态变为寿命较长的三线态,激发的三线态可能会使聚烯烃链断裂并形成自由基,称为 Norrish I 型反应,或者通过氢转移形成一对饱和不饱和的链端,称为 Norrish II 型反应^[38]。在这个过程中形成的聚合物自由基可以向过氧自由基添加处于三线态的分子氧,过氧自由基可以吸收氢并形成过氧化氢基团,并且吸收紫外线或者被能量转移激发,会导致键能相对较低的 O—O 键断裂,形成一对烷氧基和羟基自由基,这些自由基可能会以各种方式发生反应,例如通过链裂解、交联、重排等方式发生反应,并加速光氧化降解^[100]。同时,在这个反应过程中双键可能会被转移到相邻的 C—C 键上,并形成过氧化氢基团。

光氧化降解的链终止是通过自由基所产生惰性产物的分离来实现的,例如反应过程中生成挥发性有机化合物,或彻底氧化降解生成二氧化碳和水。较大的烷基可结合生成交联、支链或歧化产物,过氧化基最终通过与其他自由基反应生成二烷基过氧化物、羰基或醇而终止。

4.2 光氧化降解催化剂

4.2.1 半导体纳米材料

金属氧化物(如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 和 ZrO_2)、碳化物(如 SiC 和 CN_x)和金属硫化物(如 ZnS 、 MoS_2 和 CdS)等半导体纳米材料由于其良好的光吸收性能、化学稳定性和可调纳米结构,常常作为光催化剂被用于聚烯烃塑料的光氧化降解^[39,105-108]。在实际应用过程中这些材料常常会出现不够稳定、易发生自身光降解以及只能吸收太阳光谱中少部分波段光线等问题,可以通过元素掺杂的方法来改善半导体纳米材料光催化剂的性能,从而提高光催化活性,增加光响应范围,同时还可以改变产物选择性来生成特定的目标产物^[109]。

通过将金属和非金属元素纳入半导体纳米材料光催化剂可以促进电荷载体的分离并改变带隙,从而提高其光催化活性。例如有研究表明采用液体浸渍法在 TiO_2 纳米颗粒上掺杂 Fe 和 Ag 金属可以改变其粒度和表面形态等特性,在光照条件下可以增加光催化剂的有效电子空穴,与原始 TiO_2 纳米颗粒催化剂相比,在相同的光照条件下金属改性 TiO_2 催化剂将聚乙烯塑料的光氧化降解

率从 6.51% 提高到了 13.18%^[110]。此外,当入射光子频率与 Ag 和 Au 等贵金属纳米颗粒的振动频率相匹配时其对光子能量会产生很强的吸收作用,产生局域表面等离子体共振现象(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)^[111]。当其被掺杂到 TiO₂ 光催化剂中时,电子能够从被光激发的金属表面迁移到 TiO₂ 的导带,从而提高催化性能。N、C、S 和卤素原子被掺杂到 TiO₂ 中时可以取代晶格中的氧来改变电子结构,从而使其能够吸收的光谱拓展到可见光区域^[112-113]。同时,非金属元素掺杂也会诱发氧气空位,能够大大提高催化活性^[114]。

4.2.2 无机或有机酸

有研究发现,硫酸、三氟酸、甲磺酸和对苯甲磺酸一水合物等无机或有机酸可以作为催化剂促进聚苯乙烯塑料(PS)的选择性光氧化降解,生成产物主要包括甲酸、苯甲酸和苯乙酮等高价值的小分子化合物^[40]。原因是聚苯乙烯塑料与酸会形成一种加合物,在蓝紫光的照射下会产生单线态氧。单线态氧作为一种活性氧(ROS)与基态氧分子 O₂ 相比具有更高的能量,能够引发有机分子的低温氧化,在化学和生物化学反应以及处理有机废物和污染物方面有着广泛的应用。在聚烯烃塑料的光氧化降解中,在光照条件下产生的单线态氧能够从聚烯烃链中的弱叔苄基 C—H 键处提取氢,并进一步导致 C—C 键的断裂,从而促进聚烯烃塑料的降解^[115-118]。

4.2.3 氯自由基

在聚烯烃塑料的光氧化降解过程中,氢原子转移是一个关键步骤^[119-121]。氯自由基由于其对富电子的 C—H 键的亲电特性选择性(ΔH_{diss} (HCl) = 103 kcal/mol),被广泛用作氢原子提取剂^[122]。因此,引入氯自由基能够从聚烯烃链中提取苄基 C—H 键,并在氧化后产生能够促进 C—C 键断裂的过氧自由基。有研究表明 FeCl₃ 在可见光照射下产生的氯自由基能够提取聚苯乙烯(PS)链上的氢原子,将分子量大于 90 kg/mol 高分子的聚苯乙烯塑料降解至小于 1 kg/mol,同时产生 23% (摩尔分数)的苯甲酸等苯甲酰基产物^[37]。

5 总结与展望

长期以来,以不可再生资源作为原料的聚烯烃塑料在人们的生活和生产中发挥着重要的作

用,但同时也带来了严重的环境与能源问题。虽然目前已经有一些研究聚焦到了新型环保材料的开发之中,但是要完全替代传统的聚烯烃塑料仍然是一个十分漫长的过程,在未来相当一段时间内,聚烯烃塑料的使用量仍将居高不下。因此,聚烯烃塑料的资源化、高值化回收利用仍然是全球面临的一个重要课题,同时,对于已经扩散到环境中的微塑料的处理也将得到越来越多的关注。氧化降解的方法很好的解决了传统热裂解中存在的产物分离成本高等问题,并且反应条件更加温和,为聚烯烃塑料的回收处理提供了很好的方法和思路。未来对于聚烯烃塑料氧化降解的研究应该更多的聚焦在降解效率和产物选择性的提高,以及对于混合塑料的氧化降解处理方面,同时,如何将氧化降解的方法实现工业化并投入到实际应用当中也是一个十分重要的课题。

参考文献(References):

- [1] Stegmann P, Daioglou V, Lond M, et al. Plastic futures and their CO₂ emissions [J]. *Nature*, 2022, 612 (7939): 272-276.
- [2] Cabernard L, Pfister S, Oberschelp C, et al. Growing environmental footprint of plastics driven by coal combustion [J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5(2): 139.
- [3] Plastics Europe. Plastics—the Facts 2021. An analysis of European plastics production, demand and waste data [EB/OL]. (2021) [2022-11-16]. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>.
- [4] Nakaji Y, Tamura M, Miyaoka S, et al. Low-temperature catalytic upgrading of waste polyolefinic plastics into liquid fuels and waxes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 285: 119805.
- [5] Qiao J L, Guo M F, Wang L S, et al. Recent advances in polyolefin technology [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(8): 1611-1623.
- [6] Chamas A, Moon H, Zheng J J, et al. Degradation rates of plastics in the environment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(9): 3494-3511.
- [7] Cressey D. The plastic ocean [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 263-265.
- [8] Weckhuysen B M. Creating value from plastic waste [J]. *Science*, 2020, 370(6515): 400-401.
- [9] Lithner D, Damberg J, Dave G, et al. Leachates from plastic consumer products—Screening for toxicity with *Daphnia magna* [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(9): 1195-1200.
- [10] Hirai H, Takada H, Ogata Y, et al. Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1683-1692.

- [11] Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. Plastics recycling: Challenges and opportunities [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1526): 2115–2126.
- [12] Zhang N, Ding M Z, Yuan Y J. Current advances in biodegradation of polyolefins [J]. *Microorganisms*, 2022, 10(8): 1537.
- [13] Songip A R, Masuda T, Kuwahara H, et al. Production of high-quality gasoline by catalytic cracking over rare-earth metal exchanged Y-type zeolites of heavy oil from waste plastics [J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(1): 136–140.
- [14] Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(3): 561–584.
- [15] Nikolavits E, Pantelic B, Azeem M, et al. Progressing plastics circularity: A review of mechano-biocatalytic approaches for waste plastic (Re)valorization [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 696040.
- [16] Lu J R, Hou R, Wang Y, et al. Surfactant-sodium dodecyl sulfate enhanced degradation of polystyrene microplastics with an energy-saving electrochemical advanced oxidation process (EAOP) strategy [J]. *Water Research*, 2022, 226: 119277.
- [17] Miao F, Liu Y F, Gao M M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123023.
- [18] Kiendrebego M, Estahbanati M R K, Mostafazadeh A K, et al. Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: A case study for polystyrene [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116168.
- [19] Zefirov V V, Elmanovich I V, Stakhanov A I, et al. A new look at the chemical recycling of polypropylene; Thermal oxidative destruction in aqueous oxygen-enriched medium [J]. *Polymers*, 2022, 14(4): 744.
- [20] Amelia D, Karamah E F, Mahardika M, et al. Effect of advanced oxidation process for chemical structure changes of polyethylene microplastics [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 52: 2501–2504.
- [21] Hu K S, Zhou P, Yang Y Y, et al. Degradation of microplastics by a thermal fenton reaction [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2(1): 110–120.
- [22] Li Y, Li J, Ding J, et al. Degradation of nano-sized polystyrene plastics by ozonation or chlorination in drinking water disinfection processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131690.
- [23] Liu R J, Zhao S F, Zhang B J, et al. Biodegradation of polystyrene (PS) by marine bacteria in mangrove ecosystem [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130056.
- [24] Hadiyanto H, Khoironi A, Dianratri I, et al. Biodegradation of oxidized high-density polyethylene and oxo-degradable plastic using microalgae *Dunaliella salina* [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2022, 34(1): 469–481.
- [25] Napoli M D, Silvestri B, Castagliuolo G, et al. High density polyethylene (HDPE) biodegradation by the fungus *cladosporium halotolerans* [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2022: 1–30(2022–12–07) [2022–12–25]. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiac148>.
- [26] Sanluis Verdes A, Colomer Vidal P, Rodriguez Ventura F, et al. Wax worm saliva and the enzymes therein are the key to polyethylene degradation by *Galleria mellonella* [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5568.
- [27] Zadjelovic V, Erni Cassola G, Obrador Viel T, et al. A mechanistic understanding of polyethylene biodegradation by the marine bacterium *Alcanivorax* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129278.
- [28] Skariyachan S, Taskeen N, Kishore A P, et al. Novel consortia of *Enterobacter* and *Pseudomonas* formulated from cow dung exhibited enhanced biodegradation of polyethylene and polypropylene [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 284: 112030.
- [29] Yang L, Gao J, Liu Y, et al. Biodegradation of expanded polystyrene and low-density polyethylene foams in larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus (Coleoptera: Tenebrionidae): Broad versus limited extent depolymerization and microbe-dependence versus independence [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127818.
- [30] Brandon A M, Garcia A M, Khlystov N A, et al. Enhanced bioavailability and microbial biodegradation of polystyrene in an enrichment derived from the gut microbiome of *tenebrio molitor* (mealworm larvae) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(3): 2027–2036.
- [31] Liu R J, Wu X N, Zhang W H, et al. Volatile organic compounds generation pathways and mechanisms from microplastics in water: Ultraviolet, chlorine and ultraviolet/chlorine disinfection [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129813.
- [32] Diez A M, Pazos M, Sanroman M A, et al. Photocatalytic solid-phase degradation of polyethylene with fluoride-doped titania under low consumption ultraviolet radiation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 329: 117044.
- [33] Ding L, Guo X T, Du S W, et al. Insight into the photodegradation of microplastics boosted by iron (hydr)oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24): 17785–17794.
- [34] Nabi I, Bacha A U R, Li K J, et al. Complete photocatalytic mineralization of microplastic on TiO₂ nanoparticle film [J]. *iScience*, 2020, 23(7): 101326.
- [35] Fadli M H, Ibadurrohman M, Slamet S. Microplastic pollutant degradation in water using modified TiO₂ photocatalyst under UV-irradiation [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1011: 012055.
- [36] Uheida A, Mejía H G, Abdel-Rehim M, et al. Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124299.
- [37] Oh S, Stache E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene via catalyst-controlled photooxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(13): 5745–5749.

- [38] Tofa T S, Kunjali K L, Paul S, et al. Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17 (3) : 1341–1346.
- [39] Cao R C, Zhang M Q, Hu C Q, et al. Catalytic oxidation of polystyrene to aromatic oxygenates over a graphitic carbon nitride catalyst [J]. *Nature Communications*, 2022, 13 (1) : 4809.
- [40] Huang Z L, Shanmuham M, Liu Z, et al. Chemical recycling of polystyrene to valuable chemicals via selective acid-catalyzed aerobic oxidation under visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (14) : 6532–6542.
- [41] Skaf D W, Punzi V L, Rolle J T, et al. Removal of micron-sized microplastic particles from simulated drinking water via alum coagulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 123807.
- [42] Xue J K, Peldszus S, Van Dyke M I, et al. Removal of polystyrene microplastic spheres by alum-based coagulation-flocculation-sedimentation (CFS) treatment of surface waters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130023.
- [43] Rodríguez-Narvaez O M, Goonetilleke A, Perez L, et al. Engineered technologies for the separation and degradation of microplastics in water: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128692.
- [44] Hou L Y, Kumar D, Yoo C G, et al. Conversion and removal strategies for microplastics in wastewater treatment plants and landfills [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126715.
- [45] Karlsson S, Hakkarainen M, Albertsson A C. Dicarboxylic acids and ketoacids formed in degradable polyethylenes by zip depolymerization through a cyclic transition state [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(25) : 7721–7728.
- [46] Singh R P, Mani R, Sivaram S, et al. Thermo-oxidative degradation of heterophasic ethylene-propylene copolymers and their fractions [J]. *Polymer International*, 1993, 32(2) : 189–196.
- [47] Hoff A, Jacobsson S. Thermal oxidation of polypropylene close to industrial processing conditions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(7) : 2539–2551.
- [48] Mo Y, Zhao L, Wang Z H, et al. Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box-Behnken design [J]. *Waste Management*, 2014, 34 (4) : 763–769.
- [49] Bhaskar T, Murai K, Matsui T, et al. Studies on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS-Br) containing brominated flame retardant [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 70(2) : 369–381.
- [50] Pifer A, Sen A. Chemical recycling of plastics to useful organic compounds by oxidative degradation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(23) : 3306–3308.
- [51] Mallakpour S E, Hajipour A R, Mahdavian A R, et al. Microwave assisted oxidation of polyethylene under solid-state conditions with potassium permanganate [J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(6) : 1199–1206.
- [52] Rocha M F, Mansur A A P, Mansur H S. FTIR investigation of UHMWPE oxidation submitted to accelerated aging procedure [J]. *Modern Trends in Polymer Science-EPF 09*, 2010, 296: 487–492.
- [53] Melby L R. Nitric acid oxidation of high-density polyethylene-organic chemical aspects [J]. *Macromolecules*, 1977, 11(1) : 50–56.
- [54] Carneiro J R, Almeida P J, Lopes M D. Some synergisms in the laboratory degradation of a polypropylene geotextile [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 73: 586–591.
- [55] Roy P K, Surekha P, Rajagopal C. Surface oxidation of low-density polyethylene films to improve their susceptibility toward environmental degradation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 122 (4) : 2765–2773.
- [56] Nicholson S R, Rorrer J E, Singh A, et al. The critical role of process analysis in chemical recycling and upcycling of waste plastics [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2022, 13: 301–324.
- [57] Bren U, Krzan A, Mavri J. Microwave catalysis through rotationally hot reactive species [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 112(2) : 166–171.
- [58] Krzan A. Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation [J]. *Polymer for Advanced Technologies*, 1999, 10(10) : 603–606.
- [59] Kang J, Zhou L, Duan X G, et al. Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings [J]. *Matter*, 2019, 1(3) : 745–758.
- [60] Partenheimer W. Valuable oxygenates by aerobic oxidation of polymers using metal/bromide homogeneous catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2003, 81(2) : 117–135.
- [61] Remias J E, Pavlosky T A, Sen A. Oxidative chemical recycling of polyethene [J]. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series II Fascicule C-Chimie*, 2000, 3(7) : 627–629.
- [62] Backstrom E, Odelius K, Hakkarainen M. Trash to treasure: Microwave-assisted conversion of polyethylene to functional chemicals [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(50) : 14814–14821.
- [63] Yoshioka T, Furukawa K, Sato T, et al. Chemical recycling of flexible PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(1) : 129–135.
- [64] Ye B, Li Y, Chen Z, et al. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by UV/chlorine oxidation; Radical roles, influencing factors, and degradation pathway [J]. *Water Research*, 2017, 124: 381–387.
- [65] Zhang Y, Pedersen J N, Eser B E, et al. Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery [J]. *Biotechnology Advances*, 2022, 60: 107991.
- [66] Mohanan N, Montazer Z, Sharma P K, et al. Microbial and

- enzymatic degradation of synthetic plastics [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 580709.
- [67] Ellis L D, Rorrer N A, Sullivan K P, et al. Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(7): 539–556.
- [68] Bonhomme S, Cuer A, Delort A M, et al. Environmental biodegradation of polyethylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(3): 441–452.
- [69] Andler R, Tiso T, Blank L, et al. Current progress on the biodegradation of synthetic plastics: From fundamentals to biotechnological applications[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology*, 2022, 21(4): 829–850.
- [70] Zhang N, Ding M Z, Yuan Y J. Current advances in biodegradation of polyolefins [J]. *Microorganisms*, 2022, 10(8): 1537.
- [71] Qin Z H, Mou J H, Chao C Y H, et al. Biotechnology of plastic waste degradation, recycling, and valorization: Current advances and future perspectives[J]. *Chemoschem*, 2021, 14(19): 3981–3981.
- [72] Ali S S, Elsamahy T, Al-Tohamy R, et al. Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospects [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146590.
- [73] Castro-Aguirre E, Auras R, Selke S, et al. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137: 251–271.
- [74] 赵霞, 马建中, 马宏瑞, 等. 乙烯基聚合物的好氧生物降解特性[J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 576–583.
- ZHAO Xia, MA Jianzhong, MA Hongrui, et al. Biodegradation characteristics of vinyl polymer [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(3): 576–583.
- [75] Quecholac Pina X, Hernandez Berriel M D, Manon Salas M D, et al. Degradation of plastics under anaerobic conditions: A short review[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 109.
- [76] Muenmee S, Chiemchaisri W, Chiemchaisri C. Microbial consortium involving biological methane oxidation in relation to the biodegradation of waste plastics in a solid waste disposal open dump site [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 102: 172–181.
- [77] Lucas N, Bienaime C, Belloy C, et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(4): 429–442.
- [78] Jakubowicz I, Yarahmadi N, Petersen H. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7): 1556–1562.
- [79] Gautam R, Bassi A S, Yanful E K. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2007, 141(1): 85–108.
- [80] Jahnke A, Arp H P H, Escher B I, et al. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(3): 85–90.
- [81] Gewert B, Plassmann M M, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment [J]. *Environmental Science–Processes & Impacts*, 2015, 17(9): 1513–1521.
- [82] Jumaah O S. Screening of plastic degrading bacteria from dumped soil area [J]. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 2017, 11(5): 93–98.
- [83] Fontanella S, Bonhomme S, Koutny M, et al. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1011–1021.
- [84] Ward P G, Goff M, Donner M, et al. A two step chemo-biotechnological conversion of polystyrene to a biodegradable thermoplastic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2433–2437.
- [85] Fontanella S, Bonhomme S, Brusson J M, et al. Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(4): 875–884.
- [86] Sanchez C. Fungal potential for the degradation of petroleum-based polymers: An overview of macro- and microplastics biodegradation[J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 40: 107501.
- [87] Jeyakumar D, Chirsteen J, Doble M. Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148: 78–85.
- [88] Sarmah P, Rout J. Efficient biodegradation of low-density polyethylene by cyanobacteria isolated from submerged polyethylene surface in domestic sewage water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(33): 33508–33520.
- [89] Gajendiran A, Krishnamoorthy S, Abraham J. Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by *Aspergillus clavatus* strain JASK1 isolated from landfill soil[J]. *3 Biotech*, 2016, 6: 52.
- [90] Motta O, Proto A, Carlo F D, et al. Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2009, 212(1): 61–66.
- [91] Skariyachan S, Patil A A, Shankar A, et al. Enhanced polymer degradation of polyethylene and polypropylene by novel thermophilic consortia of *Brevibacillus* sps. and *Aneurinibacillus* sp. screened from waste management landfills and sewage treatment plants[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 149: 52–68.
- [92] Mo Y T, Lao H I, Au S W, et al. Expression, secretion and functional characterization of three laccases in *E. coli*[J]. *Synthetic and Systems Biotechnology*, 2022, 7(1): 474–480.
- [93] Ihssen J, Reiss R, Luchsinger R, et al. Biochemical properties and yields of diverse bacterial laccase-like multicopper oxidases expressed in *Escherichia coli*[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10465.
- [94] Jeon H J, Kim M N. Comparison of the functional characteriza-

- tion between alkane monooxygenases for low-molecular-weight polyethylene biodegradation [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 114: 202–208.
- [95] Nagai Y, Nakamura D, Miyake T, et al. Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylenephthalate-co-tetramethyleneglycol) (PBNePTMG). I: Influence of the PTMG content [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88 (2): 251–255.
- [96] Mailhot B, Gardette J L. Polystyrene photooxidation. I. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths [J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (16): 4119–4126.
- [97] Grassie N, Weir N A. The photooxidation of polymers. II. Photolysis of polystyrene [J]. *Journal of Macromolecular Science*, 1965, 9: 975–986.
- [98] Rabek J F, Ranby B. Studies on the photooxidation mechanism of polymers. I. Photolysis and photooxidation of polystyrene [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1974, 12: 273–294.
- [99] Patra T, Wirth T. Oxidative cleavage of alkenes by photosensitized nitroarenes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2022, 61 (47): e202213772.
- [100] Carlsson D J, Wiles D M. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes [J]. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry*, 1965, 14 (1): 65–106
- [101] Melchionna M, Fornasiero P. Updates on the roadmap for photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (10): 5493–5501.
- [102] Le C C, Wismer M K, Shi Z C, et al. A general small-scale reactor to enable standardization and acceleration of photocatalytic reactions [J]. *ACS Central Science*, 2017, 3 (6): 647–653.
- [103] Nguyen T K N, Kim H G, Kwac L K, et al. Titanium dioxide-benzophenone hybrid as an effective catalyst for enhanced photochemical degradation of low density polyethylene [J]. *E-polymers*, 2018, 18 (6): 501–510.
- [104] Hocking P J. The classification, preparation, and utility of degradable polymers [J]. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1992, C32 (1): 35–54.
- [105] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (2): 229–251.
- [106] Ouyang Z L, Yang Y, Zhang C, et al. Recent advances in photocatalytic degradation of plastics and plastic-derived chemicals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (23): 13402–13441.
- [107] Kou J H, Lu C H, Wang J, et al. Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117 (3): 1445–1514.
- [108] Zhu S S, Wang D W. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (23): 1700841.
- [109] Kim S H, Kwak S Y, Suzuki T. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC [J]. *Polymer*, 2006, 47 (9): 3005–3016.
- [110] Asghar W, Qazi I A, Ilyas H, et al. Comparative solid phase photocatalytic degradation of polythene films with doped and undoped TiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 2011: 461930.
- [111] Liu X, Swihart M T. Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals: An emerging new class of plasmonic nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (11): 3908–3920.
- [112] Wu G S, Wang J P, Thomas D F, et al. Synthesis of F-doped flower-like TiO₂ nanostructures with high photoelectrochemical activity [J]. *Langmuir*, 2011, 24 (7): 3503–3509.
- [113] Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, et al. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (5): 1080–1082.
- [114] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42 (4): 403–409.
- [115] Aslanzadeh S, Kish M H. Photo-oxidation of polypropylene fibers exposed to short wavelength UV radiations [J]. *Fibers and Polymers*, 2010, 11 (5): 710–718.
- [116] Shang J, Chai M, Zhu Y F. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (19): 4494–4499.
- [117] Khaled A, Rivaton A, Richard C, et al. Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: Enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (19): 11123–11131.
- [118] Ward C P, Armstrong C J, Walsh A N, et al. Sunlight converts polystyrene to carbon dioxide and dissolved organic carbon [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6 (11): 669–674.
- [119] Bandyopadhyay A, Basak G C. Studies on photocatalytic degradation of polystyrene [J]. *Materials Science and Technology*, 2007, 23 (3): 307–314.
- [120] Yousif E, Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review [J]. *Springerplus*, 2013, 2: 398.
- [121] Kaczmarek H, Kaminska A, Swiatek M, et al. Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds [J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36 (6): 1167–1173.
- [122] Rohe S, Morris A O, McCallum T, et al. Hydrogen atom transfer reactions via photoredox catalyzed chlorine atom generation [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57 (48): 15664–15669.