

不让塑料祸害地球

(中国科学院半导体研究所 姬扬 编译自 Anna Demming, *Physics World*, 2020, (5): 35)

随着有害塑料污染的大量增加，全世界的科学家和创新者正在研发回收和再利用塑料的巧妙方法。但是，重大的挑战仍然存在。

1907年6月，美国化学家贝克兰德(Leon Baekeland)在日记中写道：“这些天我一直呆在实验室里，发现了许多有趣的东西。”4天来，他一直在试验苯酚与甲醛在木块中的缩合反应。“已经申请了一种物质的专利，我称之为胶木(Bakelite, 酚醛塑料)。”这是第一种由合成材料制成的塑料，开启了材料革命。

塑料是神奇的材料。它们由聚合物构成——长而密的分子主要由碳骨架组成，上面有不同的功能原子和基团分支。塑料可以是硬的，也可以是软的。很容易熔化和改造。它们是地球上最廉价、最持久的材料。但这就是问题所在。塑料催生了消费革命，但是一次性用品可以持续几十年、甚至几个世纪。尽管公众现在很关注塑料污染，却很难转化为积极的行动。

英国化学家 Sally Beken 和很多致力于解决塑料垃圾问题的人一样，认为问题不是塑料本身，而是没有做好管理。技术让塑料的回收和再利用变得越来越容易(物理学发挥了重要作用)，但最大的挑战可能还没有到来。

清理问题

为了最大限度地减少塑料产品的污染，最好是多次重复使用。但是，用于加固塑料、以便重复使用的添加材料，并不总能通过再利用

来实现平衡。例如，Tupperware快餐盒要使用200次，其污染才小于发泡聚苯乙烯的产品(不回收)。有些塑料产品甚至不可能再使用——例如，塑料浴缸会破裂。所以，很多人试图发展更有效的循环经济，而不是简单地延长每种产品的寿命。

回收塑料比纸板更复杂，因为塑料的类型越来越多，需要不同的处理方法。如果减少使用的类型，增加每种类型的数量，回收就会更经济。

如果不能限制塑料类型的数量，为什么不寻找更聪明的方法进行分类呢？2017年，仅在英国就有超过200万吨的塑料用于包装。许多回收站仍然是人工分选，显然有更好的方法。

法国回收企业 Paprec 拥有210个站点，每年处理大约1200万吨垃圾，很多分拣都是自动化的。但是

分类方法也取决于塑料的类型。聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的分拣是完全自动化的，基于塑料的光学特性。用相机分析垃圾的光谱，用空气喷嘴把不同类型的塑料分开。这种主流的自动化方法使用近红外辐射，不适合分选深色的塑料。

还可以利用塑料的其他性能。“浮选法”根据材料的漂浮或下沉来区分材料，这项技术将分拣与回收过程的冲洗阶段巧妙地结合在一起，但是材料的密度差至少为 0.2 g cm^{-3} ——聚乙烯(PE，通常用于包装和塑料袋)和聚丙烯(PP，用于包装和标记)的差别没有这么大。另一种密度测量方法是将较轻的塑料从振动的倾斜板上吸走——太重而无法吸走的塑料就运到其他地方。这种方法的密度差至少为 0.3 g cm^{-3} ，也不能分离PE和PP。这两种聚合



人和机器分选。许多塑料回收厂在某个阶段靠人来分选材料(左图)，如果用自动分拣(右图)，就需要多种方法来分离不同类型的塑料



粉碎、融化和成形。大多数塑料回收从粉碎材料开始(左图),然后把它们熔化成颗粒(右图),用于制作新产品

物的区分难度特别大,它们通常混合在材料中,因而更难分离。

另一种方法是“摩擦电分选”。摩擦使得塑料表面带电,然后用带电的电极来分选不同类型的塑料。摩擦电分选对包括PET饮料瓶和塑料生产废料在内的很多塑料有效。但是垃圾必须是干燥的,而塑料回收的多个阶段是湿的或涉及洗涤。

“一个垃圾箱搞定一切”

虽然这些分类方法聪明又巧妙,但许多可回收类型的塑料最终还是进了填埋场。英国伦敦 Brunel 大学的研究人员设计了一种荧光标记系统,不仅可以对所有塑料进行光学分类,还可以根据用途区分用于食物或者杀虫剂的容器。

这种 PRISM 技术(塑料包装回收利用智能材料分离技术)用含有荧光粉的染料在塑料上写代码。荧光粉发出紫外光(UV),只有用紫外探测器才能看到代码。需要给光学分类器附加紫外探测器,还要塑料制造商给产品打标记。一家挪威公司 TOMRA 在 2017 年对 PRISM 做了第一次全面的验证,声称能够以 95% 的准确性收集 98% 做了标记的塑料。

荧光标记法有很多支持者,但是把标记做在哪里呢?传统的分选方法集中在聚合物的碳骨架或者是

重复单元(单体)。由于许多塑料不断变化的多功能性,这种方法有缺点。例如,奶瓶和洗涤剂瓶子,通常都是由高密度聚乙烯(HDPE)制成,但前者在装热水时容易软化,而后者更坚固。根据添加剂的类型和数量、塑料的分子量、回收含量的百分比、回收的来源,塑料的特性也受到影响。用牛奶瓶塑料制成的洗涤剂瓶子,就不会有预期的强度。

曼彻斯特大学的聚合物科学家 Michael Shaver 说:“塑料问题不能靠一门学科来解决。”他领导的一个项目叫作“一个垃圾箱搞定一切”,正在寻求更好的回收基础设施,希望在一个垃圾箱里对所有的塑料废物进行分类、回收和估价。需要基于真实价值的分选——回收塑料的性质和潜在用途。

整形

回收塑料最简单的方法是机械挤压和重塑产品,而不严重干扰所涉及的聚合物的化学性质。把塑料磨成小的颗粒,倒入旋转的“螺旋”,输送、熔化和加压塑料,在模具周围以液体形式浇塑,再凝固成最终产品的形状。在欧洲,99%的回收塑料都用这种方式加工。

饮料瓶是机械回收的成功案例,大多数制造商现在使用相同的 PET 材料,更容易分类和回收。包

装生产商的呼吁以及欧盟设定的目标增加了对再循环 PET 的需求。英国一直从比利时进口再循环 PET。

即使是 PET 回收,也存在差异。瓶子很容易回收,可以挤压成高质量的产品,但很少有单独的生产线处理用于肉类或饭菜的塑料托盘,因为成本比较高。塑料托盘通常还内衬不同的材料,在挤压时,同样类型的材料开始聚集(与其他类型发生“相分离”),塑料就不再是同质的,降低了回收产品的质量。本可回收利用的可再生材料,最后却进了填埋场。

“机械回收要求一致性,” Shaver 认为,目前的塑料循环经济由于缺乏回收质量的标准化而受到阻碍,“立法很重要。”

征募化学家

研究重复机械回收对塑料性能的影响,是一个活跃的领域。当塑料被挤压和重塑时,总会有一些磨损(例如聚合物长度减少了,或者引入了杂质),这就限制了聚合物能够回收的次数。Shaver 的团队试图了解机械回收过程中的化学过程,以便他们能够利用化学来对抗正在发生的降解。

化学还提供了回收的替代方法,包括将聚合物分解成单体,再经过一些原始的聚合反应,重新生产高质量的产品。或者把聚合物分解成低聚物——包含多个单体单元的短链。在纺织工业中,纤维结合了塑料和其他材料,机械加工不容易分离,化学方法就可能很重要。

化学处理也可以帮助回收“微塑料”——从塑料物体上脱离下来的微小的废料。捕获微塑料的大多数努力专注于防止这些物质进入环境,从而污染水路乃至食物链。宏观塑料不被身体吸收,简单地通过

消化系统，但我们不完全理解微塑料的影响。一些常见塑料的聚合物链中含有含氧酯基团。Shaver指出：“这些官能团在生物系统中很常见，有可能产生更大的生态毒理学影响。”

问题是我们总是在创造微塑料，即使不是故意的。例如，洗衣服就会产生微塑纤维。“目前国内或公用事业的基础设施都没有设计来处理这种微小的粒子，”Adam Root说，他在英国创立了一家新公司，正在开发微塑料收集系统。市场上已经有捕捉微塑料的产品——比如洗涤时放衣服的袋子，但很少有人知道或使用。Root开发了一种外部再生过滤器，可以改造现有的洗衣机，以及一种内部单元，用于新型洗衣机。这两个项目将于今年晚些时候推出。

理想情况下，微塑料扩散到环境之前，将与所有的废物污水分离。但是传统的光学分选很难处理沉积物中的微塑料，因为背景信号和表面降解让收集的光谱变得很差。在2017年，英国的研究人员报告了一种微塑料荧光标记技术，用“尼罗河红”给塑料染色，以便识别。尼罗河红的荧光光谱变化有助于确定材料的疏水性，从而区分某些类型的塑料。这种染色法也适用于更小的塑料碎片——纳米塑料。但是，要想拥有捕捉微塑料和纳米塑料的基础设施，并且能从回收利用中获利，还有很长的路要走。

PETase：一种生物学方法

2016年，一组科学家在日本大阪府堺市(Sakai)的PET回收工厂里挑选了一些碎片，发现了含有微生物联合体的沉积物样本，它们似乎以PET为食。

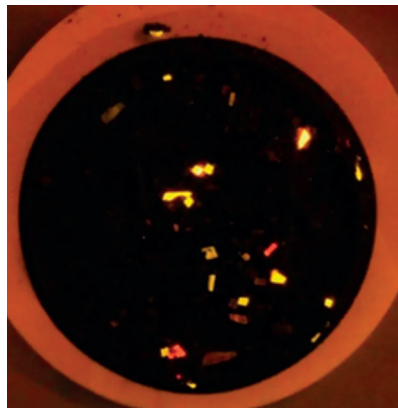
进一步的分析发现了一个特定的细菌菌株(命名为Ideonella sakaiensis)，它释放出两种酶——能够水解PET的PETase和水解反应中间体，单(2-羟乙基)对苯二甲酸。结果是对环境友好的两种产物，对苯二甲酸和乙二醇(*Science*, 351: 1196)。

这个发现激励了科学界，世界各地的几个团体竞相研究并有可能提高酶的活性。为了确定PETase的结构，美国科学家Gregg Beckham领导的团队在英国的钻石光源上进行了X射线晶体学研究，它产生的X射线强度和亮度足以弥补PETase很难形成晶体的这个缺点。该团队能够识别PETase的三维结构，还能改造它以提高活性。分子结构使得人们了解了PETase可能的进化机制：一种作用于自然物质的酶如何变得能够降解人造PET？

自从PET垃圾开始在世界各地聚集以来的50年里，细菌已经进化得能够把PET作为碳营养的来源。然而，Beckham认为，Ideonella sakaiensis和PETase的发现和真正说明的是，酶可以如何为任务而进一步优化。“这意味着我们可以利用定向进化等工具，为工业制造类似的酶和更好的变种。”

然而，其他人仍然有怀疑。PET是备受关注的聚合物，已经很容易回收。机械回收和化学回收似乎比生物学方法更有效。Shaver强调说，寻找一种能够作用于骨架不含氧的聚合物的酶是很重要的，这种酶可以分解一些最持久的塑料类型。

与此同时，Beckham指出，塑料瓶仅占PET使用总量的30%。地毯和服装是PET的主要消费者，但不容易回收。机械回收本身也产生了一小部分“细颗粒”——这超出



五颜六色的污染物。英国研究人员开发了一种方法，用荧光染料给沉积物中的微塑料染色，然后进行光学分选

了处理工艺的范围。

“从经济和可持续性的角度，了解生物学在回收PET方面可以发挥的作用，这是很重要的。”他的小组正在比较PET和许多其他塑料(包括混合塑料)的化学回收技术与生物方法。2020年3月，德国的研究人员报告，发现了一种细菌可以分解聚氨酯，这种塑料广泛用于冰箱、建筑物、鞋类和家具，目前的回收成本很高。

鉴往知来

虽然公司在塑料循环经济里的角色很重要，但消费者也要发挥作用。Gumdrop是一家总部位于英国的公司，它收集嚼过的口香糖，并将其转化为回收更多口香糖的垃圾箱。大多数商用口香糖都是以一种叫做聚异丁烯的合成橡胶为原料与食品级增塑剂混合，每片口香糖需要数百年才能完全降解。但Gumdrop面临的问题是：人们把香烟扔进垃圾箱，污染了口香糖，妨碍了回收。重要的不是能不能，而是做不做。这也许是塑料回收面临的最大问题——如何处理变化无常的人类行为。