

生物可降解微塑料的环境降解特征及酶学机制研究进展

张杰^{1,2}, 涂晨^{2,3*}, 杜文超¹, 杨宝云^{2,3}, 杨杰^{2,3}, 王丹^{2,3},
马世琦^{2,4}, 刘颖^{2,3}, 骆永明^{2,3}

(1. 南京师范大学 环境学院, 江苏 南京 210023; 2. 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 江苏 南京 211135; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 生物可降解塑料在自然环境中常受温度、湿度、光照、微生物群落及聚合物结构等因素限制, 难以完全降解, 进而可能形成并积累生物可降解微塑料, 引发生态风险。该文围绕生物可降解微塑料的环境降解过程、酶促转化机制及协同降解体系展开综述。首先, 梳理了生物可降解微塑料从表面生物退化、聚合物解聚、低聚物与单体释放到最终矿化的主要降解阶段, 并归纳了傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、凝胶渗透色谱以及色谱与质谱联用等技术在降解过程表征、产物识别和路径解析中的应用。其次, 重点分析了降解酶对底物结构的识别特征, 以及化学键断裂与微生物代谢之间的协同关系, 阐明了酶、微生物及代谢网络共同参与降解的作用机制。进一步讨论了塑料结晶度、分子量、添加剂、表面性质, 以及环境因子和微生物群落演替对降解效率与产物归趋的影响。最后, 指出未来应加强真实环境条件下的原位监测、痕量产物识别、多技术联用分析和生态风险评估, 构建更精准的降解过程表征与综合评估体系。该文可为生物可降解微塑料的环境归趋研究、生态风险控制及高效可控降解技术开发提供参考。

关键词: 生物可降解塑料; 微塑料; 微生物降解; 降解酶; 降解机制

中图分类号: O657; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-0001-12

Recent Advances in the Environmental Degradation Characteristics and Enzymatic Mechanisms of Biodegradable Microplastics

ZHANG Jie^{1,2}, TU Chen^{2,3*}, DU Wen-chao¹, YANG Bao-yun^{2,3}, YANG Jie^{2,3}, WANG Dan^{2,3},
MA Shi-qi^{2,4}, LIU Ying^{2,3}, LUO Yong-ming^{2,3}

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In natural environments, the complete degradation of biodegradable plastics is often limited by temperature, humidity, light exposure, microbial communities, and polymer structures. As a result, biodegradable microplastics may form and accumulate, posing potential ecological risks. This review summarizes recent advances in the environmental degradation characteristics, enzymatic conversion mechanisms, and multilevel synergistic degradation systems of biodegradable microplastics. First, the major degradation stages of biodegradable microplastics from surface biodegradation, polymer depolymerization, release of oligomers and monomers to final mineralization are reviewed. Analytical techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, gel permeation chromatography, and chromatography-mass spectrometry, are also summarized for their applications in degradation process characterization, product identification, and pathway elucidation. Second, the substrate-specific recognition mechanisms of degradation enzymes are dis-

收稿日期: 2026-05-06; 修回日期: 2026-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(22241602, 42577027, 42530717); 土壤与农业可持续发展全国重点实验室自主部署重大项目(SKLSSA2502)

* 通讯作者: 涂晨, 博士, 副研究员, 研究方向: 土壤微塑料的生物膜强化降解, E-mail: ctu@issas.ac.cn

cussed, with emphasis on the relationship between chemical bond cleavage and microbial metabolism. The synergistic roles of enzymes, microorganisms, and metabolic networks in the degradation process are further clarified. Further discussions are held on the effects of plastic crystallinity, molecular weight, additives, surface properties, as well as environmental factors and microbial community succession on degradation efficiency and product fate. Finally, it is recommended that future efforts focus on strengthening in-situ monitoring under real-world conditions, the identification of trace metabolites, multi-technique analytical approaches, and ecological risk assessments, with the aim of establishing a more precise system for characterizing degradation processes and conducting comprehensive evaluations. This review can provide reference for research on the environmental fate of biodegradable microplastics, the management of ecological risks, and the development of efficient and controllable degradation technologies.

Key words: biodegradable plastics; microplastics; microbial degradation; degrading enzymes; degradation mechanisms

生物可降解塑料通常是指在特定环境条件下,可在微生物及其酶系作用下发生分子链断裂,释放低聚物或单体,并进一步被微生物同化和矿化的聚合物^[1]。其最终降解产物通常包括二氧化碳、水、生物质及相应无机盐;在厌氧条件下,还可能产生甲烷等还原性产物^[2]。根据来源、化学结构及合成方式,常见生物可降解塑料主要包括聚酯类塑料,如聚乳酸(PLA)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等^[3];微生物合成聚酯,如聚羟基脂肪酸酯(PHA),其中聚羟基丁酸酯(PHB)和聚3-羟基丁酸戊酸酯(PHBV)是典型代表^[3];以及淀粉基、纤维素基生物可降解塑料,如热塑性淀粉(TPS)、醋酸纤维素(CA)和羧甲基纤维素(CMC)等天然高分子复合材料^[4-5]。

近年来,共混改性、加工成型及应用适配技术的发展推动了PLA、PBAT、PBS和PHA等生物可降解塑料的规模化生产,相关产品已广泛应用于农用地膜、食品包装、一次性餐饮具和医用耗材等领域^[4,6]。尽管上述材料含有酯键、糖苷键等相对易水解或易酶解的结构单元,但生物可降解并不意味着其在所有环境中均可快速、完全降解。在土壤、水体和沉积物等非受控环境中,生物可降解塑料可能经历光氧化、机械磨损、水解和生物作用等过程,并逐渐破碎形成生物可降解微塑料。其实际降解速率不仅受聚合物结晶度、分子量、共混组分、添加剂和表面疏水性等材料因素的影响,也受温度、pH值、含水率、氧气水平和微生物群落结构等环境因素的制约。因此,生物可降解塑料在真实生态系统中的降解速率往往显著低于工业堆肥条件^[7]。以PLA为例,其在高温、高湿且微生物活性较强的工业堆肥体系中可较快发生水解和矿化,但在家庭堆肥、农田土壤或水环境中的矿化速率明显降低,残留颗粒及其形成微塑料的风险不容忽视^[8]。

目前,已有综述对生物可降解塑料的材料性能、环境降解行为和降解菌株筛选进行了总结,但多数仍集中于单一塑料类型、表面性能变化或特定微生物资源挖掘。相比之下,不同环境尺度下降解特征、酶促降解机制和微生物群落协同过程的系统整合仍显不足。尤其是共混或复合型生物可降解塑料中不同组分的异步降解、非受控环境中生物膜形成与酶系表达的动态变化,以及聚合物结构与环境条件对降解效率和产物归趋的影响,仍有待进一步整合。基于此,本文围绕生物可降解塑料及其微塑料的环境降解特征、关键降解酶作用机制和微生物协同降解体系进行综述,并进一步讨论酶工程、菌群调控和环境适配策略在提高降解效率中的潜在应用,以期生物可降解微塑料的检测表征、环境归趋评估和生态风险控制提供参考。

1 生物可降解微塑料的降解特征

1.1 生物可降解微塑料的生物降解过程

生物可降解微塑料的环境降解,是指其在物理、化学和生物因素共同作用下,形貌特征、粒径分布、力学性能、表面化学性质、相对分子质量及聚合物链结构发生不可逆变化的过程。该过程通常涉及机械破碎、光氧化、水解、热氧化、化学氧化和生物降解等多种途径^[9]。其中,机械破碎主要导致颗粒尺寸减小和比表面积增加,光氧化、水解等氧化反应可改变聚合物表面化学性质并促进主链断裂;微生物定殖和生物膜形成、胞外酶促解聚及后续代谢转化则共同构成生物降解过程,也是本文的关注

重点。一般而言,生物可降解微塑料的生物降解过程可概括为生物退化、聚合物解聚、生物同化和矿化4个阶段。

当环境中的微塑料启动生物降解时,微生物首先通过疏水作用、静电作用或胞外聚合物介导的黏附作用在微塑料表面定殖,并逐渐形成生物膜。生物膜的形成可改变微塑料表面的疏水性、粗糙度和界面反应活性,促进水分、胞外酶和小分子代谢物向微塑料表面富集,从而诱发表面侵蚀、裂纹扩展和颗粒破碎^[10-11]。随后进入酶促解聚阶段,微生物分泌的胞外水解酶,如角质酶、脂肪酶、酯酶、蛋白酶和PHA解聚酶等,可作用于聚合物主链中的酯键、糖苷键等可水解键,使高分子链断裂并生成低聚物、二聚体和单体,表现为相对分子质量下降和可溶性有机碳释放增加^[10]。在生物同化阶段,低聚物、单体或进一步转化形成的小分子产物被微生物摄取,并进入细胞内代谢通路,用于能量生成、细胞组分合成或储能物质积累^[10]。最终,在矿化阶段,有机碳在好氧条件下主要转化为 CO_2 、 H_2O 和生物质;在厌氧条件下,则可能进一步生成 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 和生物质^[10]。综上,生物可降解微塑料的环境降解是物理、化学与生物因素协同驱动的过程。其核心的生物降解机制遵循“生物退化、聚合物解聚、生物同化及矿化”4个递进阶段(图1)。

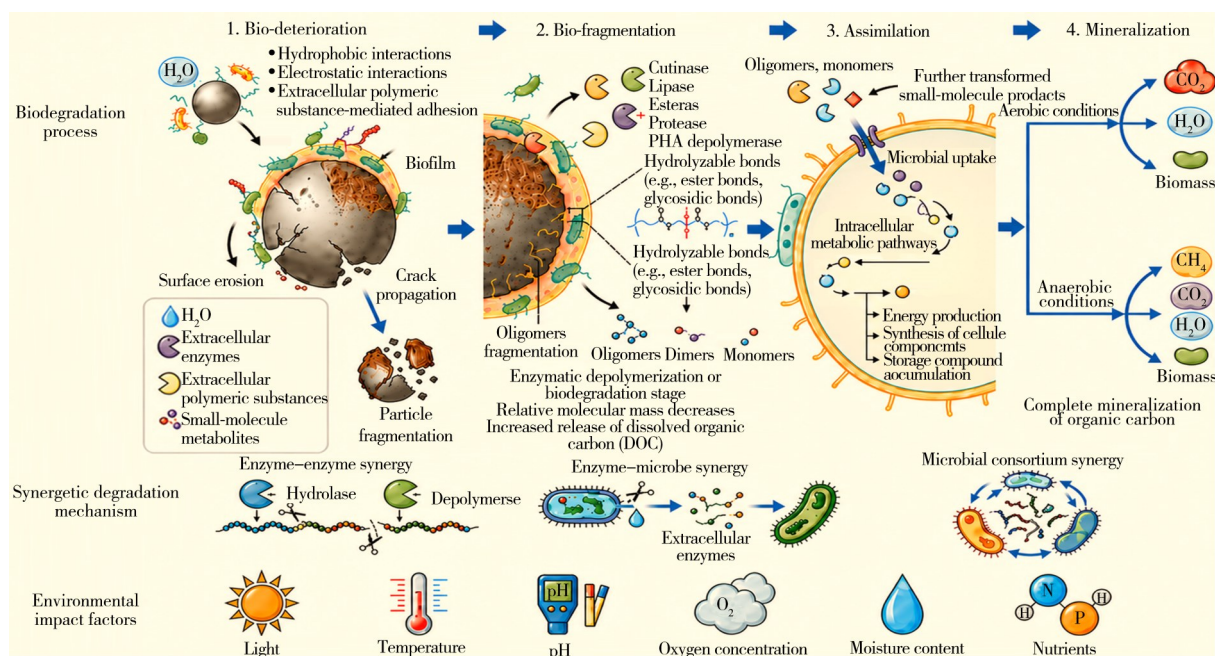


图1 生物可降解微塑料的生物降解机制与影响因素

Fig. 1 Biodegradation mechanism and influencing factors of biodegradable microplastics

1.2 生物可降解微塑料降解行为的结构依赖性

生物可降解微塑料的降解行为并非仅由聚合物中的可水解化学键决定,而是受聚合物化学结构、凝聚态结构、颗粒尺度特征和环境条件共同调控。通常情况下,无定形区因链段活性较高、结构疏松,更易受到水解、氧化和酶促作用;晶区分子链排列规整、堆积紧密,对水分子和酶分子扩散具有阻碍作用,因此在降解过程中常表现出无定形区优先降解、晶区相对富集和结晶度表现升高等特征^[12]。随着降解的推进,微塑料表面逐渐出现裂纹、凹坑和孔洞,比表面积增加,进而促进水分、胞外酶和微生物向微塑料表面富集,形成表面侵蚀与分子解聚相互促进的过程。

共混或复合型生物可降解微塑料常表现出组分间异步降解特征。由于不同组分在亲水性、结晶度、玻璃化转变温度和酶识别能力等方面存在差异,淀粉相、低分子助剂或脂肪族链段可能优先水解、溶出或被微生物利用,而结晶度较高、疏水性较强或含芳香族结构的组分则可能相对滞留^[13]。该过程一方面会导致微塑料孔隙化和结构松散,加速后续降解;另一方面也可能促进微小颗粒释放,延长残留组分在环境中的迁移和暴露时间。因此,生物可降解微塑料的降解本质上是一个由结构非均一性和环境异质性共同驱动的多阶段演变过程。

1.3 生物可降解微塑料降解程度的表征

在生物可降解微塑料的降解研究中, 表征技术不仅用于描述宏观降解现象, 也是解析降解路径和阐明微观作用机制的重要手段。宏观表征方法主要包括失重率、粒径变化及力学性能和热性能测试等, 可用于评价微塑料的整体降解程度及性能衰减规律。其中, 失重率能够反映微塑料在特定环境和时间尺度下的质量损失, 但其结果受可溶性添加剂释放、低聚物溶出和颗粒流失等因素的影响, 不能简单等同于完全矿化程度^[14-15]。对于薄膜、碎片等宏观试样, 拉伸强度和断裂伸长率等力学指标可用于表征聚合物链断裂、结晶度变化和微孔结构形成对塑料完整性的影响^[16]; 而对于微塑料颗粒, 则更适宜结合粒径分布、表面形貌、分子量分布和有机碳释放等指标进行综合评价。通过上述指标的联合分析, 可初步判断降解是否优先发生于无定形区, 并进一步推测晶区结构对后续降解的限制作用。

微观表征则可进一步揭示降解过程中表面形貌、化学结构和产物组成的变化。扫描电子显微镜 (SEM) 可观察微塑料表面裂纹、凹坑、孔洞和生物膜覆盖等形貌特征^[17], 并可与失重率、粒径分布和力学性能变化相互印证, 从而判断表面侵蚀和颗粒破碎过程。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 可用于分析羰基、羟基、羧基和醚键等特征官能团的变化, 反映酯键水解、氧化反应和新官能团生成等结构演变过程^[17-18]。凝胶渗透色谱 (GPC) 可测定数均分子量、重均分子量及分散系数的变化, 是判断聚合物链断裂和解聚程度的重要方法^[19-20]。进一步结合液相色谱、气相色谱、质谱, 可定性或定量检测乳酸、丁二酸、1, 4-丁二醇、己二酸、对苯二甲酸及羟基脂肪酸等单体或中间产物, 从而解析不同微塑料的逐步解聚路径^[21-22]。因此, 对生物可降解微塑料降解过程的表征应将宏观降解现象与微观作用机制进行系统耦合分析。

2 生物可降解微塑料的降解酶学机制

2.1 关键降解酶及其作用模式

2.1.1 水解酶的结构特征与来源 生物可降解微塑料的酶促解聚主要依赖脂肪酶、酯酶、角质酶、蛋白酶及聚酯解聚酶等水解酶。对于淀粉基和纤维素基生物可降解微塑料, 还可能涉及淀粉酶、纤维素酶等糖苷水解酶。由于 PLA、PBAT、PBS 和 PHA 等生物可降解微塑料均属于聚酯类微塑料, 聚酯水解酶是当前研究最为集中的降解酶类型。多数聚酯水解酶属于 α/β 水解酶超家族, 具有保守的 α/β 折叠催化结构域, 其活性中心通常由丝氨酸 (Ser)、组氨酸 (His) 和天冬氨酸 (Asp) 或谷氨酸 (Glu) 组成催化三联体。例如, 酯酶 RPA1511 和角质酶 PETase 分别以 Ser-His-Asp/Glu 作为催化核心, 通过丝氨酸残基的亲核攻击实现酯键断裂^[23-24]。在此过程中, 催化三联体决定酶的基本水解功能, 而底物结合区形态、表面疏水残基分布和局部构象柔性共同影响其对固体聚酯底物的识别能力和催化效率。

不同类型水解酶在结构特征和作用模式上存在差异。脂肪酶的活性中心常被“盖子”结构覆盖, 通常需经过界面活化才能暴露催化位点^[25]。角质酶一般缺乏“盖子”结构, 活性中心较易暴露于溶剂, 底物结合区域相对开阔, 因而更有利于作用于不溶性聚酯表面^[26-27]。PETase 等聚酯水解酶则具有较宽浅的底物结合裂缝、可调节构象的芳香族残基以及稳定局部结构的二硫键, 这些特征有助于其在温和条件下识别和水解芳香族聚酯链段^[28-30]。总体而言, 聚酯水解酶的催化活性不仅取决于保守催化中心, 还受到底物结合口袋、疏水界面和局部结构柔性的共同调控, 这些因素决定了其对 PLA、PBAT、PBS、PHA 及 PET 等不同聚酯底物的适应性。表 1 列举了部分生物可降解微塑料及相关聚酯降解酶的来源、底物和反应特征。

表 1 生物可降解微塑料及相关聚酯降解酶的来源、底物和反应特征

Table 1 Sources, substrates, and reaction characteristics of biodegradable microplastics and related polyester degrading enzymes

| Enzyme type | Enzyme name | Source strain | Target MP | Optimum temperature/°C | Optimum pH | Reference |
|-------------|-------------|---------------------------------------|-----------|------------------------|------------|-----------|
| Lipase | PLaA | <i>Paenibacillus amylolyticus</i> | PLA | 45~55 | 10 | [31] |
| | Lipase PL | <i>Alcaligenes sp.</i> | PLA | 40 | 8.5 | [32] |
| | PfL1 | <i>Pelosinus fermentans</i> DSM-17108 | PBAT | 50 | 7.5 | [33] |
| | LipA | <i>Bacillus subtilis</i> | PBAT | 37 | 7.0 | [34] |
| Cutinase | Thc_Cut1 | <i>Thermobifida cellulolytica</i> | PLA | 50 | 7.0 | [35] |
| | Thc_Cut2 | <i>Thermobifida cellulolytica</i> | PLA | 50 | 7.0 | [35] |

(续表1)

| Enzyme type | Enzyme name | Source strain | Target MP | Optimum temperature/°C | Optimum pH | Reference |
|-------------|--------------|---|-----------|------------------------|------------|-----------|
| | Cut190 | <i>Saccharomonospora viridis</i> AHK190 | PLA | 65~75 | 6.5~8.0 | [36] |
| | FsCut | <i>Fusarium solani</i> | PBAT, PBS | 37~45 | 7.5 | [37] |
| | TfCut | <i>Thermobifida fusca</i> | PBAT | 70 | 9.0 | [38] |
| | AaCut10 | <i>Alternaria alternata</i> FB1 | PBAT | 37 | 9.0~10 | [39] |
| | PETase | <i>Ideonella sakaiensis</i> 201-F6 | PET | 30 | 7.0 | [24] |
| | LCC | <i>Leaf-branchcompost metagenome</i> | PET | 70 | 8.0 | [40] |
| Esterase | RPA1511 | <i>Rhodospseudomonas palustris</i> | PLA | 55~60 | 6.5 | [41] |
| | PudA | <i>Comamonas acidovorans</i> TB-35 | PLA | 45 | 6.5 | [42] |
| | Chath_Est1 | <i>Clostridium hathewayi</i> DSM-13479 | PBAT | 37 | 7.0 | [23] |
| | AbEst | <i>Alcanivorax borkumensis</i> | PBAT | 37 | 6.5 | [37] |
| | Est-H | <i>Roseateles depolymerans</i> strain TB-87 | PBS | 30 | 9.0 | [43] |
| | BsEstB | <i>Bacillus subtilis</i> | PET | 40 | 7.0 | [44] |
| Protease | Proteinase K | <i>Tritirachium album</i> | PLA | 45 | 9.0 | [45] |
| | PLAase 3 | <i>Amycolatopsis orientalis</i> | PLA | 50~60 | 9.5 | [46] |

2.1.2 底物识别与酶促降解机制 生物可降解微塑料的酶促降解始于酶与固体聚合物底物的识别和结合。如PLA、PBAT和PBS等聚酯类生物可降解微塑料,这类塑料在水相中通常呈不溶性固体状态。降解酶必须首先富集于微塑料表面,并使可水解键进入催化位点附近,才能启动后续水解反应。因此,底物识别过程主要包括表面吸附、底物结合区构象适配和关键非共价相互作用3个层面。

(1)表面吸附与结合域作用。酶对微塑料表面的初始吸附是影响降解效率的重要环节。多数聚酯水解酶缺乏经典碳水化合物的结合模块,其对疏水微塑料表面的亲和力主要来源于活性中心周围疏水残基所形成的界面结合区域^[47]。通过融合外源结合模块可提高酶与固体底物的接触效率。例如,将纤维素结合域、疏水蛋白或其他表面结合模块与聚酯水解酶融合,可显著提高酶在微塑料表面的吸附量和水解产物释放速率^[44,48]。这表明,增强酶与底物之间的界面结合是提高不溶性聚酯降解效率的重要策略。

(2)底物结合区的几何匹配与构象调节。底物结合口袋的空间构型决定了聚合物链段能否顺利进入催化中心。以PETase为例,其底物结合裂缝较宽且较浅,局部环区插入残基、芳香族氨基酸的构象摆动以及较小侧链残基共同降低了空间位阻,使其能够容纳芳香族聚酯链段^[28,30]。对于PLA和PBAT等柔性或半刚性聚酯,酶的识别还具有明显的链段选择性:PLA中链段运动性较高的无定形区更易被蛋白酶或酯酶攻击^[49];PBAT中脂肪族链段通常比芳香族链段更易发生酶促水解,因此其降解过程常表现出脂肪族结构单元优先断裂、芳香族中间产物相对滞留的特征^[50-51]。对于PLA/PBAT等共混体系,不同相区的亲水性、结晶度和链段活动性差异可进一步导致酶选择性吸附和异步降解^[52]。此外,酶活性中心附近的局部柔性对底物适配同样重要,适度柔性的环区、二硫键附近结构或芳香族残基构象变化,可使酶在固体底物表面形成更有利的结合姿态,提高催化位点与目标酯键的空间匹配程度^[53];但过高的柔性可能降低酶的整体稳定性,因此高效聚酯水解酶通常需在结构稳定性和局部可塑性之间保持平衡^[54]。

(3)关键非共价相互作用。酶与底物之间的稳定结合依赖多种非共价作用力协同。疏水相互作用有助于酶吸附于微塑料表面,是降解酶识别疏水聚酯底物的重要基础^[55];氢键网络可稳定底物进入催化位点后的过渡态,并维持催化三联体的有效构象^[28];对于含芳香族结构的聚酯, π - π 堆积有利于芳香族链段在底物结合口袋中的定位^[28]。例如,PETase活性口袋中的芳香族残基可与对苯二甲酸结构单元形成 π - π 相互作用,从而增强底物锚定效果^[29]。此外,静电作用和表面电荷分布也会影响酶在微塑料表面的取向、停留时间和界面催化效率。

综上,生物可降解微塑料主要依赖脂肪酶、角质酶及PETase等核心降解酶通过表面吸附与结合域作用、底物结合区的几何匹配与构象调节,以及关键非共价相互作用等模式进行酶促降解。

2.2 从解聚到矿化的代谢途径

生物可降解微塑料的深度降解不仅依赖胞外酶对聚合物主链的解聚,还需要微生物对低聚物和单体的进一步吸收、转化和矿化。该过程可概括为胞外解聚、跨膜转运、胞内代谢和最终矿化4个连续

环节。首先,在水分、温度、光照和氧气等环境因子作用下,微塑料表面发生水解、氧化或物理老化,微塑料结构逐渐疏松。随后,微生物分泌的脂肪酶、酯酶、角质酶、蛋白酶或特异性聚酯解聚酶作用于聚合物主链中的酯键、糖苷键等可水解键,生成低聚物、二聚体和单体^[56]。对于淀粉基和纤维素基生物可降解微塑料,糖苷水解酶还可切断糖苷键,释放寡糖或单糖。

不同聚合物的解聚产物进入细胞后的代谢路径存在差异。PLA 水解产生的乳酸可进一步转化为丙酮酸并进入三羧酸循环^[57]。PBS 解聚产生的丁二酸可作为三羧酸循环中间体被利用,1,4-丁二醇则需经氧化转化后进入中心代谢^[58]。PBAT 解聚可释放己二酸、1,4-丁二醇和对苯二甲酸等产物,其中脂肪族组分通常较易被微生物利用,而芳香族单体的进一步降解依赖特定芳香族化合物代谢通路^[59]。PHA 解聚产生的羟基脂肪酸可经 β -氧化等途径转化为乙酰辅酶 A,随后进入三羧酸循环^[60]。淀粉基或纤维素基生物可降解微塑料降解产生的葡萄糖等单糖,则可通过糖酵解进入中心碳代谢。上述代谢过程决定了聚合物碳能否由微塑料相转入微生物代谢网络。

需要强调的是,聚合物链断裂并不等同于完全矿化。解聚产物只有被微生物持续摄取并纳入后续代谢,才能推动聚合物碳由固相向生物质和无机碳库转化。若低聚物或单体不能被有效摄取和代谢,可能出现中间产物积累、局部 pH 值改变或酶活性反馈抑制,从而降低整体降解效率^[61]。因此,胞外解聚只是生物降解的起点,解聚产物进入微生物代谢通路并继续转化,才是实现深度降解和矿化的关键。

2.3 协同降解机制

生物可降解微塑料在真实环境中的降解通常不是单一酶或单一菌株独立完成的过程,而是涉及酶-酶、酶-菌和菌-菌等多层次协同作用(图 1)。不同降解单元在底物解聚、中间产物转化、代谢产物清除和微环境调节中承担不同功能,共同决定微塑料从表面侵蚀到最终矿化的效率。

2.3.1 酶-酶协同 酶-酶协同主要体现在不同酶类对聚合物降解链条的功能互补。初级解聚酶,如角质酶、脂肪酶或酯酶,首先作用于聚合物表面的酯键,释放低聚物、二聚体和单体;随后,寡聚体水解酶或羧酸酯酶进一步水解可溶性中间产物,减少其积累及其对初级解聚酶的反馈抑制^[61]。以 PET 降解体系为例, PETase 可将 PET 水解生成对苯二甲酸单羟乙酯(MHET)、对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)和对苯二甲酸(TPA)等产物,而水解酶 MHETase 或其他羧酸酯酶进一步将 MHET 转化为 TPA 和乙二醇,从而提高整个反应体系的转化效率^[24]。类似的功能互补也可能存在于 PLA、PBAT 和 PBS 等聚酯降解过程中,即初始链断裂酶与低聚物转化酶共同推动降解反应向深度解聚方向进行。

2.3.2 酶-菌协同 酶-菌协同体现为胞外解聚与胞内代谢之间的衔接。微生物分泌胞外酶在微塑料表面完成初步切割,将不溶性高分子转化为可溶性低分子产物。随后,微生物通过转运系统摄取这些产物,并将其纳入中心碳代谢。低聚物和单体的持续消耗可降低胞外产物浓度,缓解产物抑制,并在一定程度上促进胞外水解反应持续进行^[62]。因此,微生物不仅是降解酶的来源,也是维持降解体系物质流和能量流连续性的核心单元。在人工强化体系中,预处理酶与降解菌的联用可提升降解效率。例如,先利用角质酶或聚酯水解酶对微塑料表面进行预水解,可提高微塑料的表面粗糙度和可溶性中间产物水平;随后接种具有代谢能力的降解菌,如 *Paenibacillus thermoaerophilus* JQ1、*Bacillus thermoamylovorans* JQ3 等,有助于加快后续同化和矿化过程^[63]。然而,该类体系在实际环境中的稳定性仍受温度、pH 值、营养盐、氧气水平及土著菌群竞争等因素制约。

2.3.3 复合菌群协同 在土壤、堆肥、污泥和水体等复杂环境中,生物可降解微塑料的降解更多依赖复合菌群的生态分工和代谢互养。不同微生物可分别承担表面定殖、胞外酶分泌、低聚物转化、单体代谢和有机酸消耗等功能。与单一菌株相比,复合菌群通常具有更强的环境适应性和代谢弹性,可通过交叉供养缓解中间产物积累或毒性抑制,并维持降解微环境的相对稳定^[64]。复合菌群的优势还体现在生物膜形成和局部酶浓度维持方面^[65]。微塑料表面的生物膜可富集降解菌和胞外酶,提高酶与固体底物的接触概率。同时,生物膜内部形成的微区环境可促进不同代谢过程相互衔接^[66]。然而,复合菌群并非一定能提高降解效率,还取决于菌群组成、功能互补程度和环境条件等^[67]。因此,复合菌群降解研究不仅应关注降解效率,还应兼顾菌群稳定性、产物归趋和潜在生物安全风险。

综上,真实环境中生物可降解微塑料的降解过程主要依赖“酶-酶协同”“酶-菌协同”以及“菌-菌协同”等协同降解机制,联合驱动微塑料从生物退化、聚合物解聚、生物同化到最终矿化的全流程。

3 生物可降解微塑料降解速率的调控因素

生物可降解微塑料的降解速率受塑料性质、微生物与酶系统适应性以及环境条件共同影响。其中,塑料性质决定水分和酶分子的可及性,微生物与酶系统影响胞外解聚和产物转化的连续性,环境条件则通过调节聚合物状态、酶活性和微生物代谢改变降解进程。

3.1 微塑料性质对酶促降解活性的影响

生物可降解微塑料的酶促降解效率首先受塑料自身结构和界面性质控制。结晶度、相对分子量、粒径、比表面积、表面亲疏水性以及添加剂组成等因素共同决定了酶分子能否有效吸附、识别并切割聚合物链。结晶度是限制酶促降解速率的重要物理因素。聚合物晶区中分子链排列规整、堆积紧密,水分子和酶分子难以扩散进入,可供酶接触的酯键数量有限;无定形区则链段活性较高、结构相对疏松,通常更易受到水解酶攻击^[62,68]。因此,降解初期常表现为无定形区优先水解,随后结晶区相对富集。相对分子量也会影响降解难度,高分子量聚合物的链缠结程度较高,酶和水分子的可及性较低;低分子量微塑料或发生老化的微塑料则更易发生进一步解聚^[69]。微塑料表面性质直接影响微生物黏附和酶吸附。适度提高表面亲水性、粗糙度和极性官能团含量,通常有利于水分进入、生物膜形成和胞外酶富集^[70];而疏水性强、表面能低或结构致密的微塑料则可能降低酶与底物的有效接触^[71]。添加剂对降解速率具有双向调节作用。增塑剂、亲水性填料或部分生物基添加剂可能提高微塑料的链段活性和水分扩散能力,从而促进降解^[72];抗菌剂、抗氧化剂、稳定剂或惰性填料则可能通过抑制微生物活性、降低水解敏感性或阻碍酶接触而延缓降解^[10]。对于商品化生物可降解微塑料,共混相和添加剂可能改变塑料的结晶行为、界面结构和水分扩散过程,从而使其降解行为不同于单一聚合物体系。总之,生物可降解微塑料自身的结晶度、分子量和添加剂组成等性质通过调控酶与水分子的吸附、扩散以及对聚合物链的切割来共同影响酶促降解速率。

3.2 微生物与酶系统的适应性

在自然环境中,生物可降解微塑料的降解过程通常伴随着微生物群落演替和降解酶基因表达调控。不同微生物在微塑料表面定殖、胞外酶分泌、中间产物转化和最终矿化过程中承担不同功能。微生物对塑料底物的适应性不仅体现在菌群结构变化,也体现在降解酶的诱导表达、空间定位和界面催化能力上。

3.2.1 菌群结构与功能分化 土壤、堆肥和水环境中的聚酯类生物可降解微塑料降解菌通常具有明显的功能分化特征。一部分微生物具有较强的表面黏附和生物膜形成能力,可为胞外酶富集提供微环境^[73];一部分微生物能够分泌聚酯水解酶,参与聚合物主链解聚^[74];还有部分微生物虽不直接切割聚合物,但可利用低聚物、单体或有机酸等中间产物,缓解产物积累和局部酸化^[75]。这种功能分工有助于提高体系的整体降解效率。共培养体系常显示出比单一菌株更强的降解潜力。例如,在部分PLA/PBAT或PBS降解体系中,细菌与真菌可分别通过分泌蛋白酶、脂肪酶或酯酶作用于不同聚合物组分,实现功能互补^[76-77]。对于共混型生物可降解微塑料,这种功能分化尤为重要,因为不同相区或链段往往需要不同类型的酶系参与降解。需要注意的是,塑料表面形成的特异性微生物群落也可能区别于周围环境,并影响降解功能的稳定性^[78]。因此,评价菌群适应性时,不宜仅以优势降解菌丰度升高作为依据,还应结合功能基因、胞外酶活性和中间产物转化能力进行综合判断。

3.2.2 降解酶的表达与定位 聚酯降解酶的表达通常具有底物诱导特征。当微生物接触PBAT、PLA、PBS或其他聚酯底物时,相关酯酶、脂肪酶、角质酶或蛋白酶基因的表达水平会上调,从而增强胞外解聚能力^[79]。对于分子量较大的聚合物,微生物无法直接摄取完整高分子链,因而需将降解酶分泌至胞外,在微塑料表面完成初步切割^[34]。这种胞外酶促水解是聚合物碳进入微生物代谢网络的前提。降解酶的空间定位也会影响底物转化效率。部分酶以游离胞外酶形式扩散至微塑料表面,参与表面侵蚀;部分酶则富集于生物膜或细胞表面,使酶活性与微生物定殖区域高度重合,提高局部催化效果^[73,80]。对于某些芳香族聚酯降解体系,初级水解酶产生的中间产物还需被膜结合酶或周质酶进一步转化,以避免中间产物扩散或积累^[24]。由此可见,降解酶的表达强度、分泌方式和空间定位,共同影响胞外解聚与胞内代谢转化的连续性。

综上,生物可降解微塑料的降解速率受塑料自身性质、微生物群落的功能分化与演替,以及降解酶的表达与定位等因素共同调控。

3.3 环境条件的影响

环境条件是影响生物可降解微塑料降解速率的重要外部因素。温度、pH值、含水率、光照、氧气水平和营养盐供给等因素可分别作用于聚合物链段运动、化学水解过程、酶活性和微生物代谢,并进一步影响胞外解聚产物的转化和矿化(图1)。

3.3.1 温度 温度通过影响聚合物链段运动、化学水解速率、酶活性和微生物代谢活性共同调控生物可降解微塑料的降解过程,其调控机制呈现出从“物理相变”到“生化催化”的深度递进逻辑。首先,在物理传质层面,环境温度直接决定了高分子链段的松弛状态。特别是当温度接近或跨越聚合物的玻璃化转变温度(如高结晶度的PLA)时,链段热运动剧烈增强,自由体积显著扩大。这种微观结构的变化极大解除了空间位阻,加速了水分子的深度渗透与酯键的非生物水解^[81]。其次,在生化催化层面,基于物理结构的疏松化,适宜的升温可增强聚合物链段活动性,提高水分扩散和酯键水解速率,并在一定范围内提高微生物胞外酶活性^[69,82]。最终,这种“物理-生化”协同的双重加速效应,导致了微塑料在不同宏观生境中降解归宿的剧烈分化:在工业堆肥等高温高湿体系中,微塑料较易发生分子量下降与后续矿化;反之,在常温土壤、水体或低温环境中,链段活动受限,酶促反应和微生物代谢均受到抑制,微塑料降解几近停滞,面临长期以碎片形式赋存的状态^[7]。因此,温度通过驱动高分子物理链段解锁与生化酶促活化,协同决定了生物可降解微塑料的降解进程。

3.3.2 pH值 环境pH值不仅是水解反应与酶促活性的双效调节器,更驱动着微塑料-生物膜界面的动态反馈演替。在降解初期,偏酸或偏碱的环境条件虽能加速聚酯类生物可降解微塑料的非生物化学断链,但往往会破坏水解酶的构象稳定性,并会影响后续微生物代谢^[83]。随着降解的深入,PBAT、PBS等聚酯类生物可降解微塑料解聚过程释放的有机酸类中间产物会在微塑料表面或生物膜内部剧烈聚集,引发显著的“局部微环境酸化”效应,这种由底物自身降解引发的微环境异变,不仅对部分特异性酯酶活性形成强烈的负反馈抑制,更深刻重塑了附着菌群的群落演替方向^[75,84-85]。因此,pH值对降解的调控并非静态的单向影响,而是具有高度的聚合物特异性与时序动态性。

3.3.3 氧气含量 氧气含量是决定微生物能量代谢通量与微塑料最终矿化深度的关键因素。在好氧环境中,微生物以O₂为终端电子受体,驱动高效的氧化磷酸化,将聚酯类生物可降解微塑料快速且彻底地矿化为CO₂、H₂O及生物量。然而,在厌氧环境下,代谢通量被迫转向以硝酸盐、硫酸盐或CO₂为替代受体的低能效途径,导致降解过程变得缓慢,并伴随大量有机酸及CH₄的产生^[9,11]。这种供氧介导的路径变迁对不同高分子结构表现出显著的特异性筛选效应:脂肪族聚酯在厌氧条件下表现为水解迟缓与中间产物累积;而含有芳香族结构的聚酯类生物可降解微塑料,在厌氧条件下可能受到芳香族中间产物转化受限的影响^[86-87]。进一步在微观生态尺度上,真实环境中的氧气分布非均一状态,而是受土壤孔隙度、含水率及生物膜厚度共同控制。因此,在同一土壤或堆肥体系内,交错并存的“好氧-缺氧”微区也会赋予生物可降解微塑料极具时空异质性的降解行为特征。

3.3.4 光照、含水率和营养盐水平 在自然环境中,光照、含水率和营养盐协同驱动了生物可降解微塑料从生物退化到彻底矿化的全过程。光照充当降解的“非生物启动器”。光氧化老化能够诱发聚合物表面断链并引入羰基等亲水基团,由此增加的表面粗糙度与微裂纹为后续微生物的定殖提供了理想靶点^[88]。含水率是物质传递与酶促反应的“开关”。适宜的水分不仅能促进聚合物网络溶胀,加速水分子渗透以完成非生物水解,还为胞外酶的扩散及可溶性低聚物的浸出提供了介质;然而,当环境中水分过多时,会严重阻断氧气扩散通道,迫使高效的好氧矿化路径向缓慢的厌氧发酵转化^[89-90]。此外,环境中的营养盐(如氮、磷)水平直接决定了降解的“生物动力”。充足的营养输入能解除微生物生长的碳氮比限制,显著促进生物量积累,并为合成富含氮元素的胞外解聚酶提供必要的物质保障^[91-92]。

综上,生物可降解微塑料的降解速率受温度、pH值、氧气、光照、含水率和营养盐等多重环境因素协同调控。它们通过多因子耦合与时空异质性,深刻决定了生物可降解微塑料在不同生境中的降解路径与生态风险。

3.4 生物可降解微塑料降解过程的塑料际效应与生态风险

生物可降解微塑料在自然环境中的降解并非完全无害的物质循环,其降解过程伴随的微观结构演变与化学物质释放,会引发有别于传统塑料的特殊生态风险。这种风险主要表现在塑料际(Plastisphere)的微生态效应以及降解产物的复合毒性两个方面^[93]。

塑料际是特定的微生物群落在微塑料表面定殖和演替形成的独特微生境,首先聚合物表面微裂纹、孔洞的不断产生导致比表面积和粗糙度显著增加,这种具有一定亲水性的表面结合降解释放的聚合物碳,为微生物提供了优越的定殖微环境,促进了生物膜的快速形成与演替,最终形成了塑料际^[93-94]。与传统微塑料相比,由于生物可降解塑料分子结构和吸附机理的不同,其对污染物的吸附能力更强,更易成为病原菌和抗生素抗性基因(ARGs)的潜在载体,从而表现出更显著的ARGs富集效应^[95-96]。研究发现,添加生物可降解微塑料PBS处理的土壤中,ARGs的丰度和多样性显著高于添加传统微塑料(PE、PS)处理组^[95]。此外,生物可降解微塑料在降解过程中释放的碳源物质会刺激微生物大量分泌胞外聚合物,这不仅加速了生物膜的成熟,还促使细菌在微塑料表面高密度富集。这种致密附着有效缩短了微生物细胞间的物理距离,从而大幅提升了ARGs与毒力因子发生水平基因转移的频率,进一步加剧了生物污染在复杂环境基质中的传播风险^[95,97]。

其次,生物可降解微塑料降解过程中大量中间产物和添加剂的释放同样引发了显著的复合毒性风险。高分子主链断裂会向环境释放大量低聚物、单体和添加剂^[98]。若这些中间产物和添加剂在塑料际或土壤中富集,会对土壤动物、微生物,以及植物根系产生显著的氧化应激与细胞毒性^[99-100]。有研究发现,生物可降解微塑料降解过程释放的添加剂异氰酸酯和马来酸酐对线虫具有显著毒性,可导致其氧化应激、神经元损伤^[99]。此外,PLA在土壤中降解产生的乳酸衍生物等产物会抑制水稻光合作用、诱导氧化应激并阻碍根系发育,从而显著抑制其生长^[100]。

综上,生物可降解微塑料在自然环境中的降解并非完全无害,其降解过程中形成的塑料际会产生显著的微生态效应,且释放的中间产物与添加剂会带来复合毒性,共同引发有别于传统塑料的生态风险。

4 总结与展望

生物可降解微塑料的降解是由塑料结构、环境条件、微生物群落和酶系统共同驱动的多阶段过程。现有研究已在生物退化、聚合物解聚、生物同化和矿化等过程,以及关键水解酶结构、底物识别机制和系统降解体系方面取得了重要进展。然而,生物可降解并不等同于在自然环境中快速、完全和安全降解。在土壤、水体、沉积物和低温堆肥等非受控环境中,生物可降解塑料残留、微塑料化、中间产物积累和塑料际生态效应仍是需要关注的核心问题。

当前研究面临以下挑战。首先,自然环境中的生物可降解微塑料的降解效率与周期具有较高不确定性。聚合物结晶度、疏水性、分子量和添加剂组成会限制酶与底物的有效接触,而温度、pH值、氧气和水分等环境因子又会进一步影响微生物活性和酶促反应速率。其次,实验室单酶或纯菌体系难以充分模拟真实环境中的复杂生态过程。自然环境中存在菌群竞争、代谢互养、产物抑制、局部酸化及好氧-厌氧微区并存等现象,这些因素共同决定了实际降解效率。再次,生物可降解微塑料的过程评价仍不充分。若仅以失重率、形貌破碎或表面侵蚀作为降解依据,容易高估其实际降解程度;在未完全矿化前,微塑料颗粒、低聚物或单体仍可能在环境中迁移和累积。

未来研究可从以下方面展开:第一,应加强多尺度机制整合,将酶分子结构、底物界面识别、聚合物凝聚态结构、菌群演替和矿化动力学联系起来,构建从塑料结构、酶促解聚、微生物代谢到环境转化的系统认识。第二,应发展面向真实环境的微塑料降解表征和综合评价体系,避免仅以失重率或形貌变化判断降解程度,而应结合分子量变化、产物谱、矿化率、微生物生物量和生态效应指标进行综合评估。第三,应推动酶工程和合成生物学在可控场景中的应用,通过优化底物结合模块、提高酶热稳定性和构建功能互补菌群,提升复杂塑料体系的定向降解效率。第四,应加强全生命周期管理,针对农用地膜、包装材料和一次性制品等不同应用场景,建立塑料设计、使用条件、废弃物处理和生态风险控制相结合的管理策略,推动生物可降解微塑料由“可降解”向“可控降解、充分矿化和环境

安全”转变。

参考文献:

- [1] Rai P, Mehrotra S, Priya S, Gnansounou E, Sharma S K. *Bioresour. Technol.*, **2021**, 325: 124739.
- [2] Fan P, Yu H, Xi B D, Tan W B. *Environ. Int.*, **2022**, 163: 107244.
- [3] Jin Y, Cai F F, Wang L G, Song C, Jin W X, Sun J F, Liu G Q, Chen C. *Chin. J. Biotechnol.* (金琰, 蔡凡凡, 王立功, 宋超, 金文雄, 孙俊芳, 刘广青, 陈畅. 生物工程学报), **2022**, 38(5): 1784–1808.
- [4] Olonisakin K, Mohanty A K, Thimmanagari M, Misra M. *Green Chem.*, **2025**, 27(38): 11656–11704.
- [5] Deng Y J, Zhu T X, Cheng Y, Zhao K, Meng Z Y, Huang J Y, Cai W L, Lai Y K. *Adv. Fiber Mater.*, **2024**, 6(5): 1343–1368.
- [6] Deng Y F, Zhao A L, Shi C Z, Guo A, Shen R Q, Fang M L. *Prog. Chem.* (邓永锋, 赵爱林, 时长志, 郭奥, 沈如琴, 方明亮. 化学进展), **2025**, 37(1): 59–75.
- [7] Narancic T, Verstichel S, Chaganti S R, Morales Gamez L, Kenny S T, De Wilde B, Padamati R B, O'Connor K E. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(18): 10441–10452.
- [8] Karamanlioglu M, Robson G D. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2013**, 98(10): 2063–2071.
- [9] Emadian S M, Onay T T, Demirel B. *Waste Manag.*, **2017**, 59: 526–536.
- [10] Tyagi P, Agate S, Velev O D, Lucia L, Pal L. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(4): 2071–2095.
- [11] Feng S S, Wang H D, Wang Y, Cheng Q G. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 904: 166855.
- [12] Díaz A, Katsarava R, Puiggalí J. *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, 15(5): 7064–7123.
- [13] Nelson T F, Baumgartner R, Jaggi M, Bernasconi S M, Battagliarin G, Sinkel C, Künkel A, Kohler H P E, Mcneill K, Sander M. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(37): 19966–19977.
- [14] Sun W X, Zhang Y Z, Zhang H, Wu H, Liu Q, Yang F, Hou M Z, Qi Y J, Zhang W B. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 907: 167708.
- [15] Przygoda-Kus P, Kosiorowska K E, Urbanek A K, Mironczuk A M. *Molecules*, **2025**, 30(11): 2462.
- [16] Liu X, Yang R, Xu Z P, Ye Y, Tang G S, Zhao M, Zhang Q, Meng X Z. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(11): 1642–1660.
- [17] Tao X Y, Ouyang H R, Zhou A F, Wang D Y, Matlock H, Morgan J S, Ren A T, Mu D, Pan C, Zhu X J, Han A, Zhou J. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(37): 13901–13911.
- [18] Guan T H, Fu Y, Weng Y X. *Chin. Plast.* (管彤晖, 付焯, 翁云宣. 中国塑料), **2022**, 36(1): 67–72.
- [19] Pfohl P, Wagner M, Meyer L, Domercq P, Praetorius A, Huffer T, Hofmann T, Wohlleben W. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(16): 11323–11334.
- [20] Luo Y M, Shi H H, Tu C, Zhou Q, Ji R, Pan X L, Xu X R, Wu C X, An L H, Sun X X, He D F, Li Y F, Ma Y N, Li L Z. *Sci. Bull.* (骆永明, 施华宏, 涂晨, 周倩, 季荣, 潘响亮, 徐向荣, 吴辰熙, 安立会, 孙晓霞, 何德富, 李艳芳, 马旖旎, 李连祯. 科学通报), **2021**, 66(13): 1547–1562.
- [21] Garcia-Depraect O, Lebrero R, Rodriguez-Vega S, Bordel S, Santos-Beneit F, Martinez-Mendoza L J, Aragao Borner R A, Borner T, Munoz R. *Bioresour. Technol.*, **2022**, 344: 126265.
- [22] Wang J M, Gao X. *J. Instrum. Anal.* (王佳敏, 高峡. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 936–946.
- [23] Perz V, Hromic A, Baumschlager A, Steinkellner G, Paykov-Keller T, Gruber K, Bleymaier K, Zitzenbacher S, Zankel A, Mayrhofer C, Sinkel C, Kueper U, Schlegel K, Ribitsch D, Guebitz G M. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50(6): 2899–2907.
- [24] Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, Taniguchi I, Yamaji H, Maeda Y, Toyohara K, Miyamoto K, Kimura Y, Oda K. *Science*, **2016**, 351(6278): 1196–1199.
- [25] Stauch B, Fisher S J, Cianci M. *J. Lipid Res.*, **2015**, 56(12): 2348–2358.
- [26] Miao R J, Ding Z D, Tian J, Zhang H B, Guan F F. *Curr. Biotechnol.* (苗瑞菊, 丁尊丹, 田健, 张红兵, 关菲菲. 生物技术进展), **2023**, 13(1): 46–54.
- [27] Zhu Z L, Wang S L, Jiang B X, Li J X, Deng W, Wu H Q, Yang X, Liu P W, Wang W J. *CIESC J.* (朱振林, 王松林, 姜冰雪, 李家旭, 邓维, 吴海强, 杨轩, 刘平伟, 王文俊. 化工学报), **2022**, 73(1): 110–121.
- [28] Han X, Liu W D, Huang J W, Ma J T, Zheng Y Y, Ko T P, Xu L M, Cheng Y S, Chen C C, Guo R T. *Nat. Commun.*, **2017**, 8: 2106.
- [29] Austin H P, Allen M D, Donohoe B S, Rorrer N A, Kearns F L, Silveira R L, Pollard B C, Dominick G, Duman R, El Omari K, Mykhaylyk V, Wagner A, Michener W E, Amore A, Skaf M S, Crowley M F, Thorne A W, Johnson C W, Woodcock H L, McGeehan J E, Beckham G T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2018**, 115(19): E4350–E4357.
- [30] Joo S, Cho I, Seo H, Son H, Sagong H, Shin T, Choi S, Lee S, Kim K. *Nat. Commun.*, **2018**, 9: 382.
- [31] Akutsu-Shigeno Y, Teeraphatpornchai T, Teamtisong K, Nomura N, Uchiyama H, Nakahara T, Nakajima-Kambe T. *Appl. Environ. Microbiol.*, **2003**, 69(5): 2498–2504.
- [32] Hoshino A, Isono Y. *Biodegradation*, **2002**, 13(2): 141–147.
- [33] Biundo A, Hromic A, Pavkov-Keller T, Gruber K, Quartinello F, Haernvall K, Perz V, Arrell M, Zinn M, Ribitsch D, Guebitz G. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2016**, 100(4): 1753–1764.

- [34] Muroi F, Tachibana Y, Soulethone P, Yamamoto K, Mizuno T, Sakurai T, Kobayashi Y, Kasuya K I. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2017**, 137: 11–22.
- [35] Ribitsch D, Hromic A, Zitzenbacher S, Zartl B, Gamerith C, Pellis A, Jungbauer A, Lyskowski A, Steinkellner G, Gruber K, Tscheliessnig R, Acero E, Guebitz G. *Biotechnol. Bioeng.*, **2017**, 114(11): 2481–2488.
- [36] Kawai F, Oda M, Tamashiro T, Waku T, Tanaka N, Yamamoto M, Mizushima H, Miyakawa T, Tanokura M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2014**, 98(24): 10053–10064.
- [37] Santos-Beneit F, Chen L M, Bordel S, de la Flor R F, García-Depraect O, Lebrero R, Rodríguez-Vega S, Muñoz R, Börner R, Börner T. *Microorganisms*, **2023**, 11(2): 328.
- [38] Yang Y, Min J, Xue T, Jiang P C, Liu X, Peng R M, Huang J W, Qu Y Y, Li X, Ma N, Tsai F C, Dai L H, Zhang Q, Liu Y L, Chen C C, Guo R T. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1): 1645.
- [39] Fei F, Su Z J, Liu R, Gao R R, Sun C M. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 480: 136008.
- [40] Sulaiman S, You D J, Kanaya E, Koga Y, Kanaya S. *Biochemistry*, **2014**, 53(11): 1858–1869.
- [41] Hajighasemi M, Nocek B P, Tchigvintsev A, Brown G, Flick R, Xu X H, Cui H, Hai T, Joachimiak A, Golyshin P N, Savchenko A, Edwards E, Yakunin A F. *Biomacromolecules*, **2016**, 17(6): 2027–2039.
- [42] Nomura N, Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nakahara T. *J. Ferment. Bioeng.*, **1998**, 86(4): 339–345.
- [43] Shah A A, Eguchi T, Mayumi D, Kato S, Shintani N, Kamini N R, Nakajima-Kambe T. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2013**, 98(2): 609–618.
- [44] Ribitsch D, Heumann S, Trotscha E, Acero E H, Greimel K, Leber R, Birner-Gruenberger R, Deller S, Eiteljoerg I, Remler P, Weber T, Siegert P, Maurer K H, Donelli I, Freddi G, Schwab H, Guebitz G M. *Biotechnol. Prog.*, **2011**, 27(4): 951–960.
- [45] Yamashita K, Kikkawa Y, Kurokawa K, Doi Y. *Biomacromolecules*, **2005**, 6(2): 850–857.
- [46] Li F, Wang S, Liu W F, Chen G J. *FEMS Microbiol. Lett.*, **2008**, 282(1): 52–58.
- [47] Chen C C, Dai L, Ma L, Guo R T. *Nat. Rev. Chem.*, **2020**, 4(3): 114–126.
- [48] Dai L H, Qu Y Y, Huang J W, Hu Y M, Hu H B, Li S Y, Chen C C, Guo R T. *J. Biotechnol.*, **2021**, 334: 47–50.
- [49] Qi X, Ren Y W, Wang X Z. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2017**, 117: 215–223.
- [50] Rapisarda M, Mistretta M, Scopelliti M, Leanza M, La Mantia F P, Rizzarelli P. *Nanomaterials*, **2022**, 12(13): 2275.
- [51] Siracusa C, Manfroni M, Coatti A, Quartarello F, Soccio M, Lotti N, Guebitz G M, Pellis A. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2025**, 242: 111631.
- [52] Zhou Y Y, Meng Q Y, Wang C X, Ma C Y, Chen M, Xu X W, Ding Y S. *J. Polym. Environ.*, **2024**, 32(9): 4733–4747.
- [53] Fecker T, Galaz-Davison P, Engelberger F, Narui Y, Sotomayor M, Parra L, Ramírez-Sarmiento C. *Biophys. J.*, **2018**, 114(6): 1302–1312.
- [54] Lu H Y, Diaz D J, Czarnecki N J, Zhu C Z, Kim W T, Shroff R, Acosta D J, Alexander B R, Cole H O, Zhang Y, Lynd N A, Ellington A D, Alper H S. *Nature*, **2022**, 604(7907): 662–667.
- [55] Silva C, Da S, Silva N, Matamá T, Araújo R, Martins M, Chen S, Chen J, Wu J, Casal M, Cavaco-Paulo A. *Biotechnol. J.*, **2011**, 6(10): 1230–1239.
- [56] Zumstein M T, Schintlmeister A, Nelson T F, Baumgartner R, Woebken D, Wagner M, Kohler H P E, McNeill K, Sander M. *Sci. Adv.*, **2018**, 4(7): eaas9024.
- [57] Bher A, Mayekar P C, Auras R A, Schvezov C E. *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23(20): 12165.
- [58] Tiso T, Winter B, Wei R, Hee J, de Witt J, Wierckx N, Quicker P, Bornscheuer U T, Bardow A, Nogales J, Blank L M. *Metab. Eng.*, **2022**, 71: 77–98.
- [59] Fernandes M, Vicente A A, Salvador A F. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2025**, 109(1): 214.
- [60] Jendrossek D, Handrick R. *Annu. Rev. Microbiol.*, **2002**, 56: 403–432.
- [61] Knott B C, Erickson E, Allen M D, Gado J E, Graham R, Kearns F L, Pardo I, Topuzlu E, Anderson J J, Austin H P, Dominick G, Johnson C W, Rorrer N A, Szostkiewicz C J, Copié V, Payne C M, Woodcock H L, Donohoe B S, Beckham G T, McGeehan J E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2020**, 117(41): 25476–25485.
- [62] Perez-Garcia P, Sass K, Wongwattananat S, Amann J, Feuerriegel G, Neumann T, Bäse N, Schmitz L S, Dierkes R F, Gurschke M F, Wypych A, Bounabi H, De Divitiis M, Vollstedt C, Streit W R. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **2025**, 89(4): e00087–e00024.
- [63] Yan Z F, Feng C Q, Zhou J Q, Huang Q S, Chen X Q, Xia W, Wu J. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 226: 129538.
- [64] Roberts C, Edwards S, Vague M, León-Zayas R, Scheffer H, Chan G, Swartz N A, Mellies J L. *mSphere*, **2020**, 5(6): e01151–20.
- [65] Flemming H C, Wingender J, Szewzyk U, Steinberg P, Rice S A, Kjelleberg S. *Nat. Rev. Microbiol.*, **2016**, 14(9): 563–575.
- [66] Amobonye A, Bhagwat P, Singh S, Pillai S. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 759: 143536.
- [67] Roell G, Zha J, Carr R, Koffas M, Fong S, Tang Y. *Microb. Cell. Fact.*, **2019**, 18: 35.
- [68] Elsayy M A, Kim K H, Park J W, Deep A. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2017**, 79: 1346–1352.

- [69] Guo R T, Li X, Yang Y, Huang J W, Shen P, Liew R K, Chen C C. *Environ. Chem. Lett.*, **2024**, 22(3): 1275–1296.
- [70] Gutiérrez-Silva K, Kolcz N, Arango M C, Cháfer A, Gil-Castell O, Badia-Valiente J D. *Polymers*, **2025**, 17(23): 3222.
- [71] Ghatge S, Yang Y, Ahn J H, Hur H G. *Appl. Biol. Chem.*, **2020**, 63(1): 27.
- [72] Thew X E C, Lo S C, Ramanan R N, Tey B T, Huy N D, Wei O C. *Crit. Rev. Biotechnol.*, **2024**, 44(3): 477–494.
- [73] Li S, Liu J J, Su L, Qiu J W, Lin L B, Kovács A T, Lin Y C. *Isme J.*, **2025**, 19(1): wraf223.
- [74] Zhou Y Q, Ul Haq M Z. *Int. J. Mol. Sci.*, **2025**, 26(23): 11623.
- [75] Qi X H, Yan W L, Cao Z B, Ding M Z, Yuan Y J. *Microorganisms*, **2022**, 10(1): 39.
- [76] Abe M, Kobayashi K, Honma N, Nakasaki K. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2010**, 95(2): 138–143.
- [77] Jia H, Zhang M, Weng Y X, Li C T. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 403: 123679.
- [78] Ju Z C, Du X F, Feng K, Li S Z, Gu S S, Jin D C, Deng Y. *Front. Microbiol.*, **2021**, 12: 785737.
- [79] Pantelic B, Siaperas R, Budin C, de Boer T, Topakas E, Nikodinovic-Runic J. *Microb. Biotechnol.*, **2024**, 17(3): e14445.
- [80] Chen Z Z, Wang Y Y, Cheng Y Y, Wang X, Tong S W, Yang H T, Wang Z F. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 709: 136138.
- [81] Min K, Cuiffi J D, Mathers R T. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1): 727.
- [82] Copinet A, Bertrand C, Govindin S, Coma V, Couturier Y. *Chemosphere*, **2004**, 55(5): 763–773.
- [83] Haider T P, Völker C, Kramm J, Landfester K, Wurm F R. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2019**, 58(1): 50–62.
- [84] Oh J, Shin N, Kim S, Lee Y, Shin Y, Choi S, Joo J, Jeon J, Yoon J, Bhatia S, Yang Y. *J. Microbiol. Biotechnol.*, **2025**, 35: e2408051.
- [85] Wallace P W, Haernvall K, Ribitsch D, Zitzenbacher S, Schittmayer M, Steinkellner G, Gruber K, Guebitz G M, Birner-Gruenberger R. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2017**, 101(6): 2291–2303.
- [86] Cho H S, Moon H S, Kim M, Nam K, Kim J Y. *Waste Manage.*, **2011**, 31(3): 475–480.
- [87] Svoboda P, Dvorackova M, Svobodova D. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(3): 552–562.
- [88] Bao R Q, Cheng Z R, Hou Y P, Xie C L, Pu J R, Peng L C, Gao L, Chen W, Su Y Y. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 439: 129686.
- [89] Ali S, Isha, Chang Y C. *Processes*, **2023**, 11(12): 3445.
- [90] Folino A, Karageorgiou A, Calabrò P S, Komilis D. *Sustainability*, **2020**, 12(15): 6030.
- [91] Khanghahi M, Crecchio C, Sofo A, Adesso R. *Environ. Microbiol. Rep.*, **2026**, 18(1): e70270.
- [92] Lu J, Dong Z H, Zhou J Q, Li M, Zhang Z Z, Zhang Y, Jin R C. *ACS ES&T Water*, **2023**, 4(1): 8–19.
- [93] Zhu D, Ma J, Li G, Rillig M, Zhu Y G. *Isme J.*, **2022**, 16(2): 521–532.
- [94] Tu C, Chen T, Zhou Q, Liu Y, Wei J, Wanek J, Luo Y M. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 734: 139237.
- [95] Song R P, Sun Y Z, Li X F, Ding C F, Huang Y, Du X Y, Wang J. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 828: 154596.
- [96] Zhang W H, Geng J, Sun M G, Jiang C X, Lin H, Chen H Y, Yang Y Y. *Environ. Res.*, **2024**, 259: 119562.
- [97] Liu X M, Wang X L, Wang R J, Guo S S, Ahmad S, Song Y H, Gao P K, Chen J F, Liu C C, Ding N. *Environ. Pollut.*, **2023**, 317: 120680.
- [98] Hu L L, Zhou Y H, Chen Z, Zhang D Y, Pan X L. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(27): 9895–9897.
- [99] Li X Y, Chen Y X, Gao W, Mo A Y, Zhang Y L, Jiang J, He D F. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 442: 130051.
- [100] Lin B G, Fan Q F, Liu F, Wang L Y, Wei C X, Liu B B, Zhao J, Zuo L Z, Xie Y. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 496: 139420.

(责任编辑: 丁 岩)