

doi: 10.12452/j.fxcxb.26051301

基于多技术联用的PBAT老化-降解过程中微塑料释放量分析

王佳敏, 冯月超, 史迎杰, 高原, 毛璐, 刘艳*, 高峡*

(北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心), 北京 100094)

摘要: 该文以聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)薄膜为研究对象, 构建紫外老化-酶促降解耦合体系, 采用多技术联用方法评价微塑料释放行为及其结构。结果表明, 角质酶对PBAT具有显著降解作用, 1.0 mg/mL条件下7 d的质量损失率达63.5%。未老化PBAT主要发生表面侵蚀型降解, 残余固体数均分子量下降、表面粗糙度增加。紫外老化使PBAT表面氧含量由19.5%升至23.3%, 并发生氧化、链断裂及交联/支化反应。颗粒分析进一步表明, 紫外老化显著改变了PBAT酶促降解过程中微塑料的释放行为: 未老化样品的释放颗粒数峰值约为 2.23×10^3 个/50 μ L(第10 d左右), 之后迅速下降; 而15 d紫外老化样品在降解后期(第29 d)仍释放高达 4.02×10^3 个/50 μ L的颗粒, 平均粒径峰值增至998 μ m, 释放行为由早期快速爆发式转变为更缓慢、持续的残留释放。该多技术联用方法可为生物降解塑料老化-降解过程中微塑料释放评价提供分析测试依据。

关键词: PBAT; 微塑料; 粒径分析; 酶促降解; 紫外老化

中图分类号: O657; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-1551-11

Analysis of Microplastic Release Behavior During Aging-Degradation of PBAT Based on Multi-technology Combined Detection

WANG Jia-min, FENG Yue-chao, SHI Ying-jie, GAO Yuan, MAO Lu, LIU Yan*, GAO Xia*

(Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Physical and Chemical Analysis and Testing Center), Beijing 100094, China)

Abstract: Biodegradable polyesters such as poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) may release microplastics during environmental aging and biodegradation, yet systematic approaches to correlate their microplastic release behaviors with structural evolution remain insufficient. In this study, PBAT films were selected as the research material, and a coupled system of ultraviolet (UV) aging and enzymatic degradation was established. A combined multi-analytical technique strategy was adopted to evaluate microplastic release characteristics and structure. The results revealed that cutinase exhibited a strong degradation effect on PBAT, with a mass loss rate of 63.5% after 7 days of treatment at a cutinase concentration of 1.0 mg/mL. For pristine PBAT, degradation primarily occurred via surface erosion, accompanied by a decrease in number-average molecular weight and an increase in surface roughness of residual solids. UV aging raised the surface oxygen content of PBAT from 19.5% to 23.3%, and induced oxidation, molecular chain scission, as well as cross-linking and branching reactions. Particle analysis further demonstrated that UV aging dramatically altered microplastic release patterns during enzymatic degradation. For unaged samples, the peak particle concentration reached approximately 2.23×10^3 particles per 50 μ L at around day 10, followed by a sharp decline. In contrast, PBAT samples subjected to 15-day UV aging still released up to 4.02×10^3 particles per 50 μ L in the late degradation stage (day 29), with the peak average particle size increasing to 998 μ m. Accordingly, the release mode transformed from an early rapid burst release to a slow and sustained residual release. The proposed multi-analytical method can provide a technical reference for assessing microplastic release from biodegradable plastics during combined aging and degradation processes.

收稿日期: 2026-05-13; **修回日期:** 2026-06-12

基金项目: 北京市科学技术研究院创新工程(26CA007); 国家市场监督管理总局重点实验室(降解材料质量安全评价与研究)开放课题(KFKT202604)

* **通讯作者:** 刘艳, 博士, 研究员, 研究方向: 高风险物质筛查及风险评估, E-mail: xgly36@163.com

高峡, 博士, 研究员, 研究方向: 材料分析测试方法研究, E-mail: gaoxia@bepca.ac.cn

网络首发日期: 2026-06-22

Key words: PBAT; microplastics; particle size analysis; enzymatic degradation; UV aging

塑料包装材料因质轻、阻隔性好和加工适应性强等特点,被广泛应用于食品包装、日化包装和一次性消费品等领域。然而,传统石油基塑料在环境中难以完全降解,长期累积后可在光氧化、机械磨损和生物作用下逐渐破碎为微塑料,从而引发环境持久性和生态风险问题^[1]。为缓解传统塑料污染,聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)等生物降解聚酯被广泛开发,并应用于包装袋、购物袋、地膜和可堆肥包装材料等领域^[1-3]。但“可生物降解”并不意味着材料在所有环境中均可快速、完全矿化。生物降解聚酯的降解速率和降解路径受材料化学结构、结晶度、分子量、添加剂体系以及温度、湿度、光照、微生物和酶活性等因素共同影响^[2-4]。因此,生物降解塑料在老化和降解过程中的中间产物释放行为,尤其是微塑料释放行为,仍需通过可靠分析方法进行系统评价。

近年来,生物降解塑料在降解过程中释放微塑料的问题受到关注。已有研究表明,生物降解塑料在土壤、水体、海水和空气暴露等条件下均可能形成微塑料颗粒,其释放过程并不一定与材料质量损失或宏观破碎程度完全同步^[5-7]。Wei等^[8]发现,可降解聚酯在酶促水解过程中可快速释放大量微塑料,微塑料颗粒形成与聚合物薄膜表面不均匀侵蚀和微突起结构脱落有关。Bao等^[9]指出,生物降解共混塑料在空气和水环境老化过程中会产生微塑料,并伴随表面形貌、元素组成和微生物附着行为变化。上述研究说明,仅依赖质量损失率、残余质量或最终矿化率等宏观指标,难以全面评价生物降解塑料降解过程中的颗粒释放风险。如何同时获取释放颗粒的数量、粒径分布、化学组成及其与母体材料结构演变之间的关系,是目前生物降解塑料环境行为评价中的关键问题。

PBAT是典型脂肪族-芳香族共聚酯,其分子链中同时含有柔性己二酸丁二醇酯单元和刚性对苯二甲酸丁二醇酯单元,兼具较好的柔韧性、延展性和加工性能,是可降解包装材料中的重要基体之一^[2,10]。PBAT分子结构中的脂肪族酯键通常更易受到水解酶或微生物酶攻击,而芳香族链段具有较高的结构稳定性,使其降解过程表现出一定的结构选择性^[4,11]。在实际使用和环境暴露过程中,PBAT包装材料往往会先经历紫外光照、热氧化和水分作用,再进入水解、酶解或微生物降解阶段。紫外老化可诱导PBAT发生链断裂、氧化、交联或表面粗糙化等变化,从而改变酶可及性、材料破碎方式和微塑料释放特征^[9,12]。因此,阐明紫外老化条件下PBAT结构演变如何影响后续酶促降解及微塑料释放行为,对于理解其真实环境行为具有重要意义。

从分析测试角度看,PBAT老化-降解体系中的微塑料释放评价存在两个难点。第一,降解液中的颗粒来源复杂,除PBAT微塑料外,还可能含有酶蛋白聚集体、无机盐结晶、降解低聚物沉积物或外源污染颗粒,仅依靠显微观察、粒径测试或图像计数难以准确判断颗粒化学组成。第二,单一测试方法难以同时获得释放颗粒数量、粒径变化、化学来源及其与母体材料结构演变之间的关联信息。激光粒度分析和图像法颗粒计数可反映颗粒尺寸和数量变化,但不能直接提供化学组成信息;显微红外光谱法可实现颗粒级化学识别,但需要与颗粒统计结果和母体材料结构表征相结合;凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换显微红外光谱(μ FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)等方法可从分子量、官能团、表面元素组成和形貌演变等角度解释颗粒释放来源^[12-19]。因此,有必要建立由颗粒物理统计、化学组成识别和母体结构表征组成的联用分析策略,以揭示PBAT老化-降解过程中的微塑料释放行为及其结构基础。

基于上述问题,本文以PBAT薄膜为研究对象,构建紫外老化-酶促降解耦合体系,采用多技术联用方法评价PBAT降解过程中微塑料的释放行为及其结构来源。研究重点围绕三个问题展开:一是角质酶作用下PBAT的降解及颗粒释放特征;二是紫外老化对PBAT化学结构、分子量和表面形貌的影响;三是老化诱导的结构演变与后续微塑料释放数量、粒径分布及组成识别之间的关联。本文旨在为生物降解塑料老化-降解过程中微塑料释放的分析测试和环境行为评价提供方法参考。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

PBAT由新疆蓝山屯河化工股份有限公司提供。黑曲霉来源脂肪酶(Sigma-62301)、猪胰腺脂肪酶

(Sigma-L3126)和假单胞菌来源脂肪酶(Sigma-62309)购自Sigma-Aldrich公司；米根霉来源脂肪酶(Aladdin-L140441)和蛋白酶K(Aladdin-P109033)购自阿拉丁试剂有限公司；角质酶(Novozym-51032)购自诺维信公司。磷酸盐缓冲液用于配制酶促降解液，浓度为0.01 mol/L，pH为7.4。实验用水为去离子水或超纯水。

1.2 样品制备、紫外老化与酶促降解实验

采用热压成型法制备PBAT薄膜样品。将PBAT树脂置于热压模具中，在140℃、20 MPa条件下热压成型，保持压力至样品冷却定型，制得厚度约0.3 mm的薄膜。将薄膜裁剪为质量约0.05 g的方形样品，用于后续紫外老化和酶促降解实验。为保证不同处理组之间具有可比性，实验过程中尽量保持样品厚度、面积和初始质量一致。

为考察紫外老化对PBAT后续酶促降解及微塑料释放行为的影响，将PBAT薄膜样品置于紫外老化装置中进行预处理。紫外老化实验采用QUV加速老化试验箱(QUV Spray, Q-Lab Co., USA)进行，以模拟户外光照和湿热交替环境。每个老化循环为12 h，其中包括8 h紫外辐照和4 h冷凝处理；紫外辐照阶段采用340 nm波长，辐照强度为 $0.89 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ，温度为60℃；冷凝阶段温度为50℃。老化时间设置为0、5、15、30 d。老化结束后，样品在室温下干燥24 h，随后用于结构表征和酶促降解实验。未经紫外老化的样品记为PBAT-UV-0d，经不同时间紫外老化处理后的样品分别记为PBAT-UV-5d、PBAT-UV-15d和PBAT-UV-30d。未经紫外老化的样品记为PBAT-UV-0d，经不同时间紫外老化处理后的样品分别记为PBAT-UV-5d、PBAT-UV-15d和PBAT-UV-30d。

酶促降解实验在20 mL玻璃顶空瓶中进行。将质量约0.05 g的PBAT薄膜样品置于顶空瓶中，加入15 mL酶促降解液，使样品完全浸没。酶促降解液由相应水解酶溶于0.01 mol/L、pH 7.4的磷酸盐缓冲液中配制而成。反应体系置于37℃恒温摇床中，以80 r/min振荡反应。首先比较不同来源水解酶对PBAT的降解作用，筛选适用于PBAT降解和微塑料释放分析的酶促体系；随后采用角质酶进一步考察酶浓度和紫外老化预处理对PBAT质量损失、颗粒释放及残余固体结构变化的影响。角质酶浓度设置为0.10、0.30、0.50、0.75、1.00 mg/mL。

在设定时间取出样品后，将残余固体用去离子水充分冲洗，以除去表面残留酶液和可溶性降解产物，随后干燥至恒重并称量。PBAT质量损失率按式(1)计算：

$$\eta = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中， η 为质量损失率，%； m_0 为降解前的样品干重，g； m_t 为降解 t 时间后的残余样品干重，g。降解上清液充分混匀后用于粒径分析和图像法颗粒计数分析，以评价PBAT降解过程中释放颗粒的数量、尺寸分布和化学组成。

1.3 分析方法

1.3.1 凝胶渗透色谱分析 采用GPC(Wyatt LD-40D DAWN, 美国)分析PBAT样品在紫外老化和酶促降解前后的分子量及分子量分布。测试使用WYATT凝胶渗透色谱系统，以氯仿为流动相，获得样品的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)及分子量分布指数(PDI, M_w/M_n)。对于紫外老化后溶解性降低或出现不溶组分的样品，GPC结果主要用于表征样品中可溶部分的分子量变化。

1.3.2 扫描电子显微镜观察 采用SEM(Hitachi S-4800, 日本)观察PBAT薄膜在紫外老化和酶促降解前后的表面形貌。样品测试前固定于导电胶上，并进行喷金处理，观察表面裂纹、孔洞、粗糙化、局部侵蚀和片状剥离等形貌特征。

1.3.3 激光粒度分析 采用激光粒度分析仪(HORIBA LA-950, 日本)测定酶促降解上清液中悬浮颗粒的粒径分布。该仪器的有效粒径测试范围为0.01~3 000 μm 。测试前将降解液充分混匀，取15 mL样品加入测试池中进行分析，记录 $D[v, 0.1]$ 、 $D[v, 0.5]$ 、 $D[v, 0.9]$ 和体积平均粒径 $D[4, 3]$ 等参数。

1.3.4 图像法颗粒计数 采用图像颗粒分析系统(Malvern Morphologi G3-ID, 英国)对降解上清液中的颗粒数量和形貌参数进行统计。测试前将降解上清液充分混匀，取50 μL 样品置于洁净载玻片与盖玻片之间。该方法的有效粒径测试范围为0.5~1 000 μm ，粒径检测下限设为0.5 μm 。每个处理组设置3个平行样($n=3$)，每个平行样随机选取不少于3个视场进行颗粒识别与统计。记录颗粒数量与粒径等参

数, 颗粒数量结果以每 50 μL 降解上清液中的颗粒数表示。图像法颗粒分析可同步获得颗粒数量、粒径和形貌信息, 适用于比较不同处理条件下颗粒释放行为的差异^[20]。

1.3.5 显微红外光谱分析 采用傅里叶变换显微红外光谱(Bruker LUMOS II, 德国)分析 PBAT 薄膜及降解液中颗粒的化学组成。对于 PBAT 薄膜样品, 直接采集其老化或降解前后的红外光谱。对于酶促降解上清液中的颗粒, 将上清液经 0.2 μm 氧化铝膜真空过滤, 收集膜上颗粒后进行成像分析。根据 PBAT 特征峰与酶蛋白相关特征峰的差异, 对 PBAT 微塑料颗粒和可能存在的酶蛋白聚集体进行区分。选择 2944 cm^{-1} 处亚甲基振动峰作为内标峰, 对不同谱图进行归一化处理。

1.3.6 X 射线光电子能谱分析 采用 XPS(Thermo Fisher Scientific K-Alpha, 美国)分析 PBAT 紫外老化前后的表面元素组成和化学状态。测试使用单色化 Al K α 射线, 通过全谱分析获得样品表面 C、O 等元素的相对含量, 并采集 C1s 和 O1s 高分辨谱。C1s 谱根据 C—C/C—H、C—O、C=O 和 O—C=O 等化学环境进行分峰; O1s 谱根据羰基氧、酯键单键氧及高结合能含氧组分进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 PBAT 酶促降解体系的构建

为建立适用于 PBAT 降解过程及颗粒释放行为分析的酶促降解体系, 本研究首先比较了不同来源水解酶对 PBAT 薄膜的降解作用。所考察的酶包括黑曲霉来源脂肪酶、猪胰腺脂肪酶、假单胞菌来源脂肪酶、米根霉来源脂肪酶、蛋白酶 K 和角质酶。不同酶对 PBAT 的降解效果见表 1。结果表明, 在相同实验条件下, 多数脂肪酶和蛋白酶 K 对 PBAT 薄膜未表现出明显降解作用, 而 Novozym-51032 角质酶能够有效催化 PBAT 发生质量损失, 说明角质酶更适合作为后续 PBAT 酶促降解及颗粒释放分析的模型酶。

表 1 不同水解酶对 PBAT 降解作用的比较

Table 1 Comparison of the degradation effects of different hydrolytic enzymes on PBAT

Trade name	Enzyme type	Source	PBAT degradation effect
Sigma-62301	Lipase	Aspergillus niger	×
Sigma-L3126	Lipase	Porcine pancreas	×
Novozym-51032	Cutinase	Fusarium oxysporum	√
Aladdin-P109033	Proteinase K	Beauveria bassiana	×
Sigma-62309	Lipase	Pseudomonas	×
Aladdin-L140441	Lipase	Rhizopus oryzae	×

PBAT 是一种脂肪族-芳香族共聚酯, 其分子链中含有己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯结构单元。与完全脂肪族聚酯相比, PBAT 中芳香族结构单元的存在提高了分子链刚性和结构稳定性, 使其整体酶解速率受限。聚酯材料的酶促水解过程受聚合物化学结构、结晶状态、分子链可及性以及酶活性位点与聚合物表面相互作用等因素影响^[2-4]。角质酶对聚酯材料中酯键具有较高的水解活性, 其活性位点能够作用于材料表面暴露的可及酯键, 因此在 PBAT 降解体系中表现出相对较高的催化效果。由此可见, 酶种类是影响 PBAT 降解及其颗粒释放分析结果的重要因素, 选择合适的酶促体系是开展后续测试的基础。

进一步考察角质酶浓度对 PBAT 降解行为的影响, 结果显示, PBAT 薄膜在 0.10、0.30、0.50、0.75、1.00 mg/mL 角质酶溶液中降解 7 d 后的质量损失率分别为 18.2%、19.6%、24.8%、30.1% 和 63.5%。随着酶浓度升高, PBAT 的质量损失率整体呈增加趋势, 但这种增加并非简单线性关系。当角质酶浓度由 0.10 mg/mL 提高至 0.30 mg/mL 时, PBAT 的质量损失率仅由 18.2% 略增至 19.6%; 当酶浓度进一步提高至 0.50 和 0.75 mg/mL 时, 质量损失率分别增至 24.8% 和 30.1%; 而当酶浓度提高至 1.00 mg/mL 时, 质量损失率显著增至 63.5%。这表明, PBAT 酶促降解对酶浓度具有明显依赖性, 但在低浓度区间, 酶分子与 PBAT 表面可及酯键的有效接触可能受到材料表面结构和酶吸附数量的限制, 降解速率提升并不显著; 当酶浓度达到较高水平时, 材料表面可被更多酶分子覆盖, 酯键水解反应明显增强, 从而导致质量损失率快速上升。类似研究也表明, 酶浓度、聚酯结构及反应介质条件均会影响生物降解聚酯的水解效率和降解路径^[2,4,21]。

上述结果说明, 角质酶能够在温和条件下诱导 PBAT 发生可测量的质量损失和颗粒释放, 可用于

模拟生物降解聚酯在酶作用下的降解过程。已有研究指出，生物降解塑料在酶促水解、生物降解或环境老化过程中可能释放大量微米级或纳米级颗粒，且颗粒释放行为与材料整体质量损失并不完全等同^[5-9,22]。因此，后续进一步结合SEM、GPC、激光粒度分析、图像法颗粒计数、FTIR和XPS等表征手段，对PBAT酶促降解过程中的母体结构变化和颗粒释放行为进行分析。

2.2 PBAT酶促降解前后的结构变化分析

为分析PBAT在角质酶作用下的表面结构演变，对降解前后的样品进行SEM表征，结果如图1所示。SEM结果显示，未降解PBAT薄膜表面相对平整、致密，未观察到明显孔洞或裂纹。经角质酶作用后，PBAT表面逐渐出现粗糙化和局部侵蚀特征。降解1 d后，样品表面开始出现少量微裂纹和局部缺陷；降解3 d后，表面裂纹和粗糙区域进一步增多；降解5 d后，材料表面仍保持一定完整性，但粗糙程度明显增加，并出现局部凹陷和侵蚀痕迹。该结果说明，角质酶对PBAT的作用主要从材料表面开始，降解过程具有明显的表面侵蚀特征。聚酯酶促降解通常受酶分子向材料表面吸附及酯键可及性控制，酶首先作用于材料表层暴露链段，并逐步诱导表面粗糙化和孔洞形成^[4,22]。

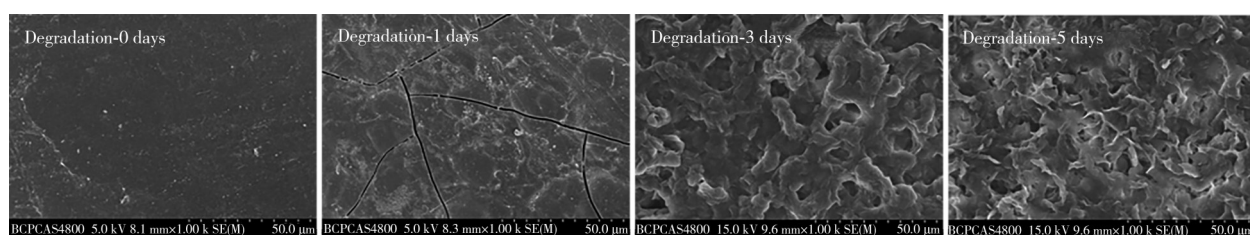


图1 PBAT经角质酶降解不同时间后的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of PBAT degraded by cutinase at different time points

GPC结果进一步揭示了PBAT酶促降解过程中的分子量变化规律。PBAT经不同浓度角质酶降解7 d后残余固体的GPC分析结果如表2所示。GPC结果显示，随着角质酶浓度由0增至1.0 mg/mL，PBAT残余固体的 M_n 由约 2.93×10^4 g/mol降至约 2.43×10^4 g/mol， M_w 由约 4.00×10^4 g/mol小幅降至约 3.79×10^4 g/mol， M_w/M_n 由1.36增至1.56；同时质量损失率由0增至63.5%。随角质酶浓度升高，PBAT残余固体的分子量分布发生变化。当酶浓度较高时，PBAT残余固体的数均分子量明显下降，而重均分子量变化相对较小，分子量分布指数增大。数均分子量对低分子量组分变化更为敏感，其下降表明PBAT中部分较易水解或更易接近的链段在酶促作用下发生断裂，并形成可溶性或小尺寸降解产物从残余固体中迁出。相比之下，重均分子量保持稳定，说明残余主体中较高分子量链段并未发生大规模整体断裂。类似的分子量变化可用于判断聚酯材料降解过程中链段断裂与残余主体结构保持之间的关系^[2,4,22]。

表2 PBAT经不同浓度角质酶溶液酶促降解7 d后的残余固体GPC分析

Table 2 GPC results of residual PBAT after 7-day enzymatic degradation with cutinase at different concentrations

Cutinase concentration/(mg·mL ⁻¹)	$M_n/(10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w/(10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	M_w/M_n	Mass loss/%
0	2.93	4.00	1.36	0
0.5	2.85	3.90	1.37	34.8
1.0	2.43	3.79	1.56	63.5

SEM和GPC结果相互印证，表明PBAT在角质酶作用下并非立即发生均匀体相崩解，而是优先发生表面区域的酯键水解和链段剥蚀。由于酶分子尺寸较大，其向聚合物内部扩散受到限制，因此反应首先发生在材料表面暴露区域。随着降解进行，表面粗糙度增加，新的孔洞、裂纹和凹陷结构不断形成，材料与酶液的接触面积随之增大，为进一步降解和颗粒释放提供更多反应位点。该过程说明，PBAT酶促降解过程中的颗粒释放与材料表面形貌演变密切相关，表面侵蚀、局部剥离和裂纹扩展均可能成为微米级颗粒进入降解液的重要来源。

2.3 酶促降解过程中PBAT颗粒释放行为分析

为进一步评价PBAT酶促降解过程中的颗粒释放行为，采用图像法颗粒计数和粒径分析对降解上清液中的悬浮颗粒进行统计(如图2)。图像法颗粒计数和粒径分析可分别从颗粒数量和尺寸分布角度反映降解体系中悬浮颗粒的形成与累积过程，是评价生物降解塑料降解过程中颗粒释放行为的重要手段^[13-15]。不含角质酶的空白对照组中，颗粒数量在实验过程中基本维持在132~164个/50 μ L，平均粒径

主要分布在 23.2~29.7 μm , 说明缓冲液浸泡和振荡过程本身仅产生少量背景颗粒。相比之下, 加入角质酶后, PBAT 降解体系中的颗粒数量和粒径均发生明显变化, 表明颗粒释放主要与酶促降解过程有关。

在 0.5 mg/mL 角质酶作用下, 降解上清液中的颗粒数量由初始 100 个/50 μL 增至第 8 d 的 2.40×10^3 个/50 μL , 随后整体呈波动下降趋势, 第 50 d 仍可检测到 766 个/50 μL 颗粒; 平均粒径由降解初期的 1~37 μm 逐渐增大, 并在第 24 d 达到 173 μm 。与之相比, 1.0 mg/mL 角质酶处理组中颗粒数量在第 10 d 达到 2.23×10^3 个/50 μL , 平均粒径在第 12 d 达到 250 μm , 随后颗粒数量和平均粒径整体下降, 第 50 d 分别降至 543 个/50 μL 和 44 μm 。结合 7 d 质量损失率结果可知, 0.5 mg/mL 和 1.0 mg/mL 角质酶处理后 PBAT 的质量损失率分别为 34.8% 和 63.5%, 说明较高酶浓度显著促进了 PBAT 主体材料降解, 但释放颗粒的数量并不随酶浓度简单线性增加。已有研究也指出, 生物降解塑料在酶促水解、生物降解或环境老化过程中可能释放微米级或纳米级颗粒, 且颗粒释放行为与材料整体质量损失并不完全等同^[5-9, 22]。

上述结果表明, PBAT 酶促降解过程中的颗粒释放具有明显的动态特征。降解初期, 角质酶作用于材料表面可及酯键, 引发局部链段断裂和表面剥蚀, 使颗粒数量逐渐增加; 随着降解深入, 表面粗糙化和局部侵蚀加剧, 较大尺寸颗粒可从材料表面脱落, 使平均粒径升高; 在进一步降解过程中, 部分释放颗粒继续受到酶作用而被水解或破碎, 因此颗粒数量和粒径出现下降或波动。该过程与聚酯材料酶促降解中表面侵蚀、颗粒剥离和颗粒进一步水解并存的特征相一致^[4-5, 8, 22]。

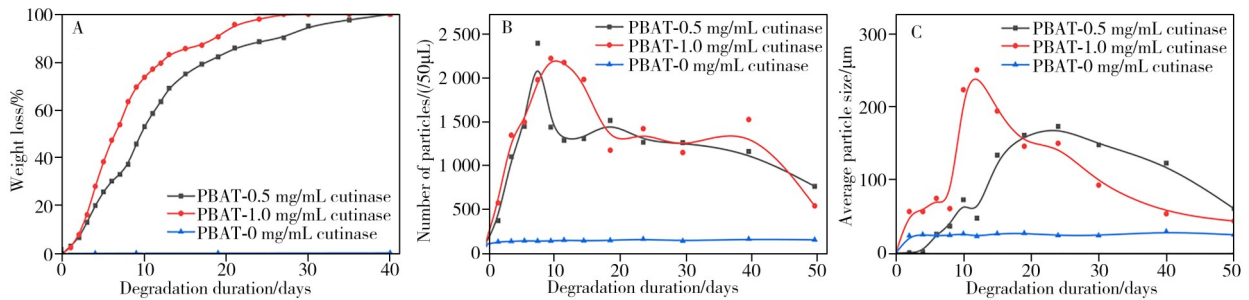


图2 PBAT酶促降解过程中的质量损失、颗粒数量和粒径变化: 质量损失率(A); 降解上清液中颗粒数量(B); 释放颗粒平均粒径(C)

Fig. 2 Changes in mass loss, particle number and particle size during enzymatic degradation of PBAT: mass loss rate(A); particle number in the degradation supernatant(B); average particle size of released particles(C)

对生物降解聚酯酶降解上清液中悬浮颗粒的化学成分进行了分析(图3), 首先使用显微傅里叶红外光谱仪对样品进行拍照, 获得样品的显微照片(图3C); 然后, 根据不同物质的特征红外谱图, 进行化学成像, 获得角质酶大分子蛋白分布图(图3A)和PBAT聚酯颗粒的分布图(图3B)。其中, 在图3样品的显微照片中分别标注了角质酶大分子蛋白(A)和PBAT聚酯颗粒(B)对应的分布位置, 并用显微照片和物质分布叠加图(图3D)更清晰地展示了两种物质在显微照片中的分布位置。测试结果说明, 在上清液颗粒中, 检测到两种主要成分: 少量的角质酶大分子蛋白(图3A)和PBAT聚酯颗粒(图3B)。分布图显示, 除了少量的聚集外, 角质酶主要与聚酯微塑料重叠分布, 并在塑料表面以低浓度存在。这一现象证实了该酶促降解系统中上清液的悬浮颗粒主要成分是微塑料颗粒, 而少量角质酶也以微颗粒形式沉积/聚集, 但大多吸附在塑料颗粒表面。

2.4 紫外老化对PBAT结构的影响

生物降解包装材料在实际使用和环境暴露过程中常受到紫外光照作用。紫外辐照可诱导聚合物发生光氧化、链断裂、交联和表面形貌破坏等变化, 从而影响其后续水解、酶解和颗粒释放行为^[9, 12, 22]。为分析紫外老化对PBAT结构及后续酶促降解行为的影响, 本研究对PBAT薄膜进行不同时间紫外老化处理, 并采用SEM、FTIR、GPC和XPS进行表征, 结果见图4~图6及表3、表4。

SEM结果显示, 未经紫外老化的PBAT表面相对平整致密(图4)。经紫外老化后, 材料表面形貌发生明显变化。老化初期, PBAT表面变化不显著, 说明材料在短时间紫外辐照下仍具有一定结构稳定性; 随着老化时间延长, 表面逐渐出现微裂纹、粗糙化和局部孔洞结构; 当老化时间进一步增加时,

裂纹和孔洞数量增加，表面损伤程度明显加剧。这表明紫外辐照可诱导PBAT表面发生光氧化和结构应力积累，导致材料表面完整性下降。已有研究发现，生物降解塑料在紫外老化过程中可能出现裂纹、孔洞、碎片化和表面元素组成变化，这些结构损伤会影响微塑料的形成和释放^[9,22]。

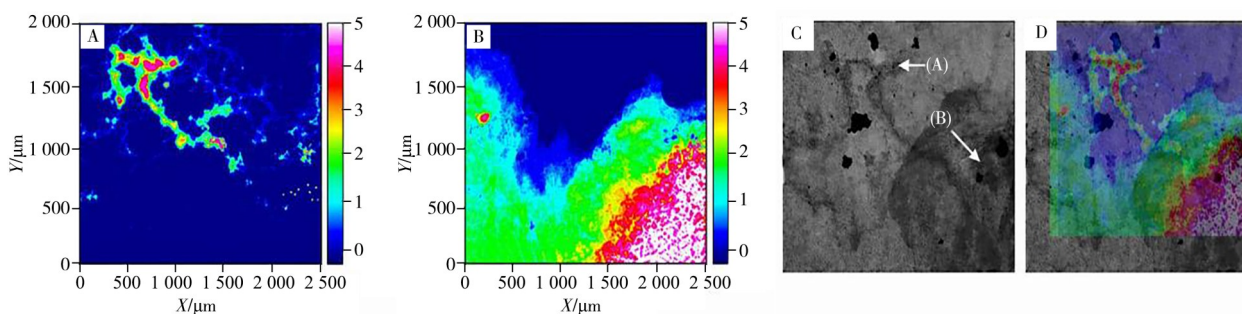


图3 生物降解聚酯酶降解上清液中悬浮颗粒的显微FTIR分析：角质酶大分子蛋白分布图(A)；PBAT聚酯颗粒(B)；样品显微照片(C)；显微照片和物质分布叠加图(D)

Fig. 3 Micro-FTIR analysis of suspended particles in the supernatant after enzymatic degradation of biodegradable polyester: macromolecular protein distribution of cutinase(A); PBAT polyester particles(B); optical micrograph of the sample(C); overlay of micrograph and substance distribution map(D)

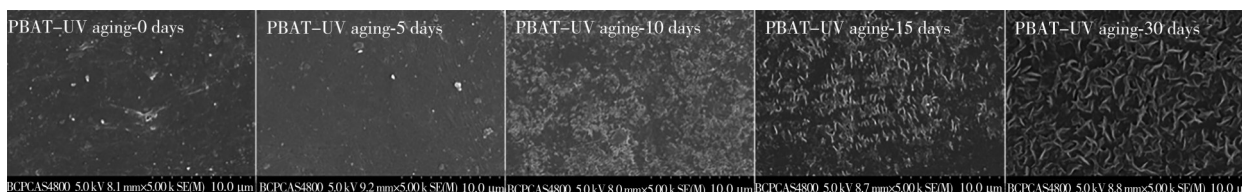


图4 PBAT紫外老化后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of PBAT after UV aging

FTIR常被用于分析老化微塑料或聚合物材料的氧化程度及官能团变化，可为判断紫外诱导氧化反应提供依据^[12,15,17]。如图5所示，PBAT的主要特征吸收峰包括约 2950 cm^{-1} 处脂肪族C—H伸缩振动峰，约 1700 cm^{-1} 处酯基C=O伸缩振动峰，约 1260 cm^{-1} 处C—O—C/C—O伸缩振动峰，以及约 1160 、 1100 和 730 cm^{-1} 处与C—O、C—C振动及芳香环相关结构有关的吸收峰。经紫外老化后， 2950 、 1700 和 1260 cm^{-1} 附近吸收峰出现一定程度的展宽，表明PBAT分子链中脂肪族链段、酯基及其邻近化学环境发生变化。以 1700 cm^{-1} 处C=O伸缩振动峰为参照， 1260 、 1160 、 1100 和 730 cm^{-1} 处峰强度随老化时间延长略有增加，说明紫外辐照可能诱导PBAT发生光氧化、链段重排及交联/支化反应，形成新的C—O、C—O—C或C—C相关结构。上述光谱变化表明，紫外老化不仅引起PBAT表面形貌损伤，也改变了其酯基及邻近链段的化学环境^[23-25]。

GPC结果(表3)进一步表明，PBAT在紫外老化过程中并非单纯发生链断裂。未经老化PBAT的 M_n 和 M_w 分别为 $2.92 \times 10^4\text{ g/mol}$ 和 $4.02 \times 10^4\text{ g/mol}$ ，PDI为1.38；经5 d紫外老化后，样品可溶部分的 M_n 和 M_w 分别升至 $6.80 \times 10^4\text{ g/mol}$ 和 $8.20 \times 10^4\text{ g/mol}$ ，PDI降至1.21。该结果可能与短期紫外老化过程中支化/交联反应导致可溶部分分子链表观尺寸增大有关。已有研究表明，PBAT在光老化过程中可发生链断裂、氧化和交联等竞争反应，光诱导交联结构会影响材料分子量变化及后续酶促水解行为^[26-27]。需要指出

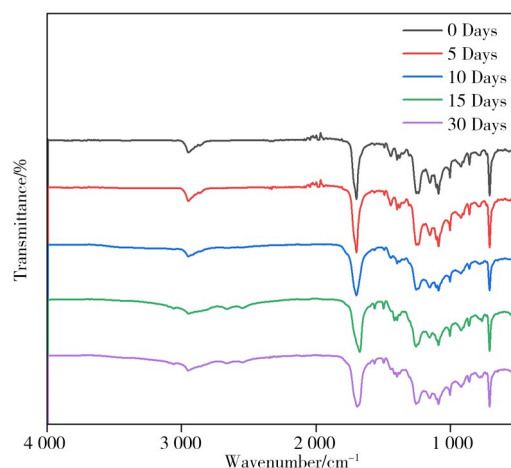


图5 PBAT经不同时长紫外老化处理后的FTIR谱图
Fig. 5 FTIR spectra of PBAT after UV aging treatment for different durations

表3 经不同时长紫外老化处理后PBAT样品的GPC数据
Table 3 GPC data of PBAT samples after UV aging treatment for different durations

Sample	$M_n/(10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	PDI
PBAT-UV Aging-0 days	2.92	4.02	1.38
PBAT-UV Aging-5 days	6.80	8.20	1.21

的是, GPC 主要反映样品中可溶部分的分子量变化, 不能完全代表老化后样品的整体结构。随着老化时间进一步延长, 样品溶解性下降, 说明材料中可能形成了更多不溶交联结构。该结果与 FTIR 中化学环境变化相互印证, 表明紫外老化诱导 PBAT 发生氧化、链断裂和支化/交联等竞争反应。类似现象在生物降解聚酯紫外老化研究中也有报道, 即紫外辐照可同时导致链断裂和交联, 使材料分子量及其分布出现复杂变化^[9,22]。

XPS 分析进一步揭示了 PBAT 紫外老化前后表面元素组成及化学状态的变化。不同紫外老化时间 PBAT 样品的表面 C/O 原子组成见表 4。未经紫外老化的 PBAT 表面 O 和 C 原子百分比分别为 19.5% 和 80.5%; 经 30 d 紫外老化后, O 含量升至 23.3%, C 含量降至 76.7%, 说明紫外老化促进 PBAT 表面氧化, 使表面含氧官能团比例增加。

PBAT 紫外老化前后的 XPS 全谱及 C1s、O1s 高分辨谱见图 6。参考聚酯材料及含氧碳结构的 XPS 分峰归属, C1s 谱可分为约 284.6 eV 处的 C—C/C—H 峰、约 285.8 eV 处的 C—O 峰、约 287.0 eV 处的 C=O 峰以及约 288.7 eV 处的 O—C=O 峰; O1s 谱可分为约 531.7 eV 处的羰基氧峰、约 533.0 eV 处的 C—O—C/C—O—H 相关氧峰, 以及约 534.5 eV 处的高结合能含氧组分峰^[28-29]。紫外老化后, C—O、C=O 和 O—C=O 等含氧结构相关峰发生变化, 说明 PBAT 表面酯基、羰基及氧化产物比例发生调整。由于 XPS 主要反映材料表层数纳米范围内的信息, 上述结果表明 PBAT 紫外老化首先表现为表面氧化过程, 并与 FTIR 中羰基及 C—O 相关吸收区变化相互印证。

表 4 经不同时长紫外老化处理后的 PBAT 样品表面 C/O 原子组成

Sample	O/%	C/%
PBAT-UV aging-0 days	19.5	80.5
PBAT-UV aging-15 days	19.8	80.2
PBAT-UV aging-30 days	23.3	76.7

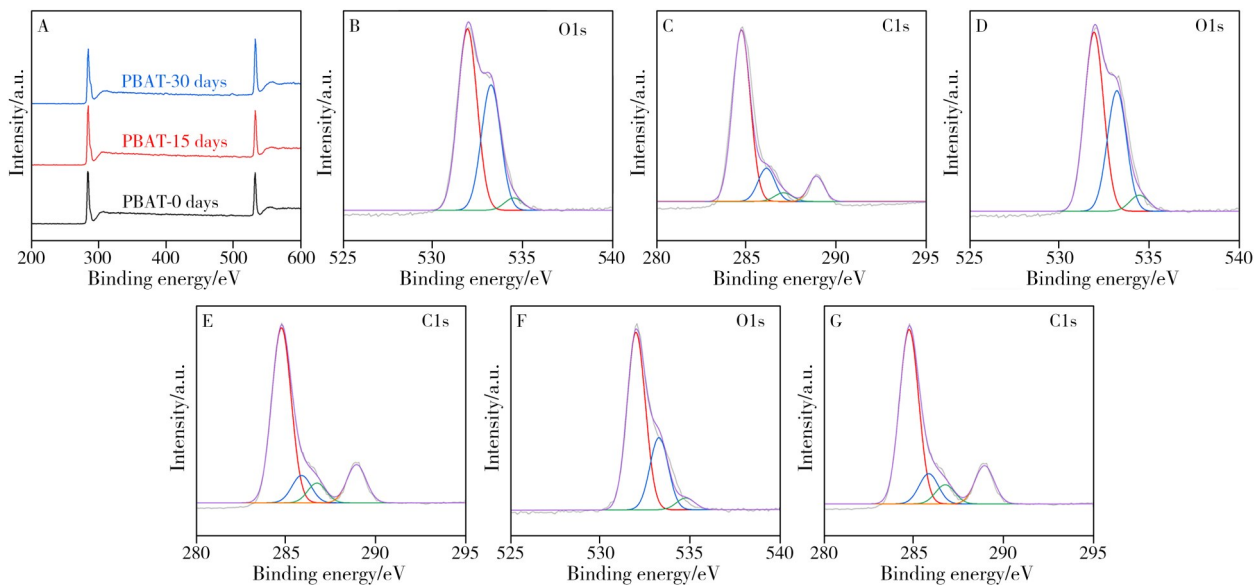


图 6 紫外老化前后 PBAT 的 XPS 分析: XPS 全谱(A); PBAT-UV-0d 的 O1s(B) 和 C1s(C) 高分辨谱; PBAT-UV-15d 的 O1s(D) 和 C1s(E) 高分辨谱; PBAT-UV-30d 的 O1s(F) 和 C1s(G) 高分辨谱

Fig. 6 XPS analysis of PBAT before and after UV aging: survey spectra(A); high-resolution O1s(B) and C1s(C) spectra of PBAT-UV-0d; high-resolution O1s(D) and C1s(E) spectra of PBAT-UV-15d; high-resolution O1s(F) and C1s(G) spectra of PBAT-UV-30d

综合 SEM、FTIR、GPC 和 XPS 结果可知, 紫外老化使 PBAT 发生多尺度结构演变。一方面, 光氧化反应造成表面含氧官能团增加, 并诱导裂纹和孔洞形成; 另一方面, 自由基反应可能导致分子链支化或交联, 增加材料结构异质性。这种老化结构将进一步影响角质酶对 PBAT 的吸附、扩散和酯键水解过程, 从而改变后续酶促降解速率和颗粒释放模式。

2.5 紫外老化对 PBAT 酶促降解及颗粒释放行为的影响

为分析紫外老化对 PBAT 后续酶促降解和颗粒释放行为的影响, 将经不同时间紫外老化处理的

PBAT样品置于角质酶体系中进行降解,并跟踪其质量损失率、释放颗粒数量和平均粒径变化,结果如图7所示。质量损失结果显示,未老化PBAT在降解27 d时达到完全降解;经紫外老化5、10、15和30 d后,样品达到完全降解的时间分别延长至约35、47、47和55 d。说明紫外老化并未简单促进PBAT后续酶促降解,较长时间老化反而降低了材料整体降解速率。已有研究表明,紫外老化可同时诱导生物降解聚酯发生表面氧化、链断裂和交联等反应,使其后续降解行为呈现复杂变化^[9,12,22]。

颗粒数量分析表明,紫外老化显著改变了PBAT的颗粒释放时间和释放强度。未老化样品的释放颗粒数在降解第10 d达到峰值,为 2.23×10^3 个/50 μL ,随后整体呈下降或波动趋势。经紫外老化后,颗粒释放峰值明显后移:紫外老化5 d样品在第41 d达到 3.44×10^3 个/50 μL ,紫外老化10 d和15 d样品均在第29 d出现高释放量,颗粒数分别为 3.89×10^3 和 4.02×10^3 个/50 μL ;紫外老化30 d样品在降解后期仍表现出持续颗粒残留,第41 d和第55 d分别检测到 2.06×10^3 和 2.05×10^3 个/50 μL 颗粒。上述结果说明,紫外老化使PBAT微塑料释放由未老化样品中较早出现的释放峰,转变为更缓慢、持续的后期释放过程。类似研究也指出,生物降解塑料在老化和降解耦合作用下,其微塑料释放数量和释放阶段可能发生明显改变^[5-9,22]。

平均粒径结果进一步表明,紫外老化改变了PBAT颗粒的剥离和破碎方式。未老化样品释放颗粒的平均粒径峰值为250 μm ,出现在降解第12 d;紫外老化10 d样品的平均粒径峰值增至304 μm ,而紫外老化15 d和30 d样品的平均粒径峰值分别达到998 μm 和956 μm ,明显高于未老化样品。较大粒径颗粒的出现说明,紫外老化造成的表面裂纹、孔洞和局部脆化结构可能促进材料发生片状或块状剥离,而不仅是均匀的表面侵蚀。已有报道表明,紫外老化可造成生物降解塑料表面裂纹、孔洞和碎片化结构,并进一步影响颗粒形成与释放行为^[7,9,22]。

综合质量损失、颗粒数量和粒径变化可以看出,紫外老化对PBAT酶促降解具有双重影响。一方面,紫外辐照诱导的表面氧化和裂纹形成可增加材料表面缺陷,为颗粒剥离提供结构基础;另一方面,老化过程中可能形成的支化或交联结构降低了分子链运动能力和酯键可及性,使材料整体降解速率降低,并导致部分颗粒在降解体系中持续残留^[9,12,22]。因此,紫外老化后的PBAT微塑料释放行为表现为释放时间延后、颗粒粒径增大和后期残留增强,说明微塑料释放风险不能仅依据材料质量损失率判断,还需要结合颗粒数量、粒径分布和母体材料结构变化进行综合评价^[5,8,13-15,22]。

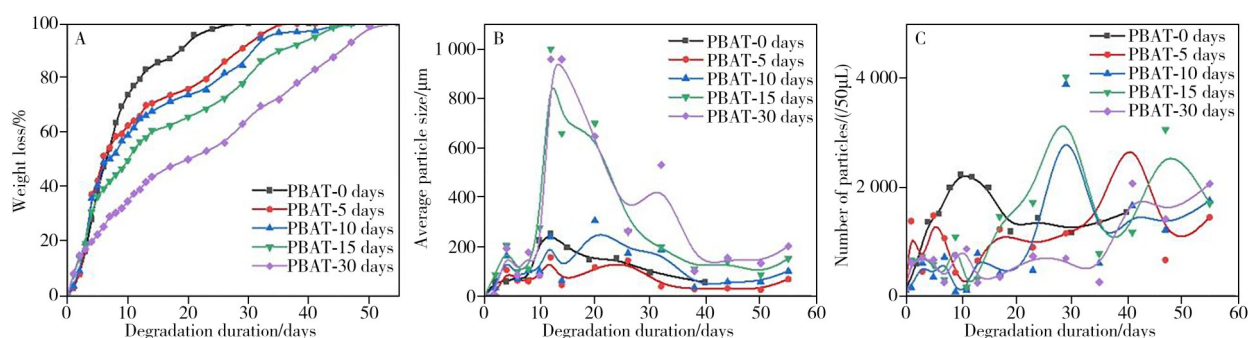


图7 经不同时长紫外老化后PBAT酶促降解过程中降解速率(A)、释放的微塑料粒子尺寸(B)及颗粒数量(C)
Fig. 7 Degradation rate(A), released microplastic particle size(B) and particle number(C) during enzymatic degradation of PBAT after UV aging for different durations

酶促降解后的SEM结果进一步支持上述判断,如图8所示。未经紫外老化样品在酶解后表面呈现相对均匀的侵蚀形貌,说明角质酶作用较为连续和均一;而经紫外老化处理后的PBAT样品在酶解后表面表现出更强的结构异质性,局部区域可见明显裂纹、粗糙褶皱和孔洞结构。这表明紫外老化改变了PBAT表面及近表层结构,使酶促降解从相对均匀的表面侵蚀转变为更明显的局部侵蚀和非均匀剥离。

综合上述结果,紫外老化对PBAT颗粒释放行为的影响可归纳为以下过程:首先,紫外辐照诱导PBAT表面氧化、链断裂和形貌损伤,使材料表面出现裂纹和孔洞;其次,自由基反应导致部分链段发生支化或交联,形成抗酶解结构;在后续角质酶作用下,表面氧化和裂纹结构有利于初期酶吸附和局部剥离,而交联区域则抑制酶进一步水解,使降解过程变得不均一;最终,PBAT颗粒释放由未老化样

品中较典型的表面侵蚀释放, 转变为老化样品中由表面损伤脱落、局部点蚀和抗降解残余颗粒共同控制的复杂释放模式。

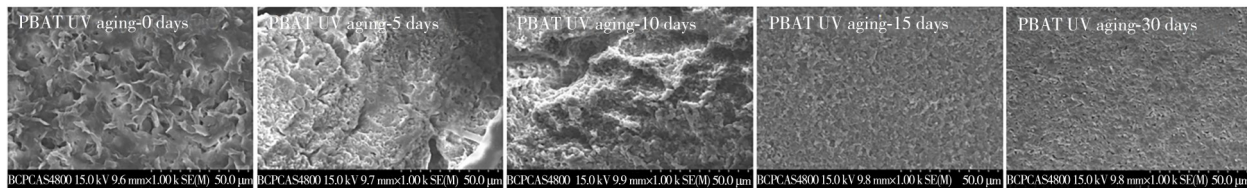


图8 不同紫外老化时间PBAT样品经角质酶降解5 d后的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of PBAT samples subjected to cutinase degradation for 5 days after different UV aging durations

从分析测试角度看, 该结果说明, 生物降解塑料的颗粒释放评价不能仅依据单一质量损失指标, 也不能仅依据粒径或图像计数结果进行判断。紫外老化会显著改变降解过程中颗粒的形成路径、数量变化和粒径分布, 且降解体系中还可能存在着酶蛋白聚集体、缓冲盐结晶或外源污染颗粒等干扰。因此, 将质量损失、粒径分析、图像法颗粒计数以及GPC、FTIR、XPS和SEM等母体材料结构表征相结合, 能够更全面地揭示PBAT在老化-酶解耦合条件下的颗粒释放行为及其结构来源。该多技术联用分析思路可为生物降解塑料环境行为评价和颗粒释放风险分析提供方法参考。

3 结 论

本文以PBAT薄膜为研究对象, 构建紫外老化-酶促降解耦合实验体系, 采用质量损失、颗粒数量与粒径统计及母体材料结构表征相结合的方法, 评价了PBAT降解过程中的微塑料释放行为及其结构来源。结果表明, 角质酶可诱导PBAT发生以表面侵蚀为主的降解过程, 降解上清液中的悬浮颗粒主要来源于PBAT微塑料; 紫外老化则通过氧化、链断裂、交联/支化及表面形貌损伤等结构演变, 改变PBAT后续酶促降解路径, 使微塑料释放表现出释放时间延后、粒径增大和后期残留增强等特征。上述结果说明, 生物降解塑料的老化-降解行为不能仅依据质量损失率进行评价, 还需结合释放颗粒的数量、粒径、化学组成及母体材料结构变化进行综合分析。本文建立的多技术联用分析流程可为生物降解塑料降解过程中微塑料释放行为评价提供方法参考。

本研究主要基于紫外加速老化和角质酶促降解模型体系, 尚未完全覆盖土壤、堆肥、水体等复杂环境中微生物群落、机械扰动和多环境因子共同作用下的降解过程。后续研究可进一步结合真实环境暴露实验、长期老化监测及纳米级颗粒识别技术, 完善生物降解塑料微塑料释放与环境残留风险的评价体系。

参考文献:

- [1] Wang J M, Gao X. *J. Instrum. Anal.* (王佳敏, 高峡. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 936-946.
- [2] Wang Y, van Putten R J, Tietema A, Parsons J R, Gruter G J M. *Green Chem.*, **2024**, 26(7): 3698-3716.
- [3] Larrañaga A, Lizundia E. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 121: 109296.
- [4] Zumstein M T, Rechsteiner D, Roduner N, Perz V, Ribitsch D, Guebitz G M, Kohler H P E, McNeill K, Sander M. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(13): 7476-7485.
- [5] Liao J, Chen Q. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 418: 126329.
- [6] Wei X F, Bohlén M, Lindblad C, Hedenqvist M, Hakonen A. *Water Res.*, **2021**, 198: 117123.
- [7] Sintim H Y, Bary A I, Hayes D G, English M E, Schaeffer S M, Miles C A, Zelenyuk A, Suski K, Flury M. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 675: 686-693.
- [8] Wei X F, Capezza A J, Cui Y, Li L, Hakonen A, Liu B, Hedenqvist M S. *Water Res.*, **2022**, 211: 118068.
- [9] Bao R, Pu J, Xie C, Mehmood T, Chen W, Gao L, Lin W, Su Y, Lin X B, Peng L. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 434: 128891.
- [10] Itabana B E, Mohanty A K, Dick P, Sain M, Bali A, Tiessen M, Lim L T, Misra M. *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 309: 2400179.
- [11] Kanwal A, Zhang M, Sharaf F, Li C. *Polym. Bull.*, **2022**, 79: 8131-8148.
- [12] Payanthoth N S, Mut N N N, Samanta P, Li G, Jung J. *Appl. Biol. Chem.*, **2024**, 67: 110.
- [13] Yousafzai S, Farid M, Zubair M, Naeem N, Zafar W, Zaman Asam Z U, Farid S, Ali S. *Environ. Sci. Adv.*, **2025**, 4: 1142-1165.

- [14] Chen Y, Wen D, Pei J, Fei Y, Ouyang D, Zhang H, Luo Y. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **2020**, 18: 14–19.
- [15] Wu X R, Zhang H, Chen J W, Tan F. *Environ. Health*, **2025**, 3(5): 446–457.
- [16] Xu C, Liang Y, Zhu X Y, Dong B, Su Q Z, Wang X H, Li D, Zhong H N. *J. Instrum. Anal.* (徐灿, 梁约, 朱晓艳, 董犇, 苏启枝, 王小慧, 李丹, 钟怀宁. 分析测试学报), **2025**, 44(12): 2649–2656.
- [17] Veerasingam S, Ranjani M, Venkatachalapathy R, Bagaev A, Mukhanov V, Litvinyuk D, Mugilarasan M, Gurumoorthi K, Guganathan L, Aboobacker V M, Vethamony P. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 51(22): 2681–2743.
- [18] Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson R C, Thiel M. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46(6): 3060–3075.
- [19] Huang Z, Hu B, Wang H. *Environ. Chem. Lett.*, **2023**, 21: 383–401.
- [20] Primpke S, Lorenz C, Rascher-Friesenhausen R, Gerdtts G. *Anal. Methods*, **2017**, 9: 1499–1511.
- [21] Zhang J, Zhu J, Hua Z, Liu G M. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(4): 476–482.
- [22] Cui P, Wang J, Mao L, Gao Y, Li S, Liu Y, Mao H, Qiu M, Zou W, Gao X. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 237: 111323.
- [23] Radhakrishnan S, Thorat S, Desale A, Desai P, Kulkarni M B. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2022**, 1248(1): 012013.
- [24] de Matos Costa A R, Crocitti A, Hecker de Carvalho L, Carroccio S C, Cerruti P, Santagata G. *Polymers*, **2020**, 12(10): 2317.
- [25] Campanale C, Savino I, Massarelli C, Uricchio V F. *Polymers*, **2023**, 15(4): 911.
- [26] Qiao R, Wang X, Qin G, Liu Q, Liu J, He W. *Crystals*, **2021**, 11: 826.
- [27] De Hoe G X, Zumstein M T, Getzinger G J, Rüeggsegger I, Kohler H P E, Maurer-Jones M A, Sander M, Hillmyer M A, McNeill K. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(5): 2472–2481.
- [28] Zou W, Zhang S, Abbas Y, Liu W, Zhang Y, Wu Z, Xu B. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 530: 147296.
- [29] Zou W, Zhang S, Ali Z, Miao Z, Abbas Y, Liu W, Qiu M, Wu Z. *Ionics*, **2022**, 28(8): 3985–3999.

(责任编辑: 丁 岩)