



典型塑料的生物降解及其降解机理

李昕玥¹, 刘卓苗¹, 薛润泽¹, 代燕辉¹, 岳同涛¹, 赵建^{1,2*}

1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266071

* 联系人, E-mail: jzhao@ouc.edu.cn

2020-10-19 收稿, 2020-11-13 修回, 2020-11-16 接受, 2020-11-17 网络版发表

国家自然科学基金(41822705)、山东省自然科学基金(JQ201805)和山东省“泰山学者”计划(tsqn201909051)资助

摘要 塑料由于具有易于加工、运输和储存以及化学性质稳定等特点, 在生产生活中应用非常广泛, 但同时也增加了其进入自然环境并在环境中长期停留的可能性. 环境中的塑料在生物和非生物因素作用下可发生物理和化学性质的变化. 其中, 生物降解既是塑料不可避免的环境行为之一, 也是环境友好型塑料废弃物的处理方法. 因此, 探究塑料的生物降解更加具有现实和生态意义. 本文首先详细总结了动物、植物、微生物和酶对塑料的生物降解过程, 然后进一步归纳并揭示了塑料的生物降解机理. 动物和植物对塑料的生物降解均与微生物和酶相关. 微生物首先定殖在塑料表面形成生物膜, 然后分泌胞外酶或胞内酶将塑料分解为分子量较低的低聚物、二聚体或单体, 它们可以被微生物作为碳源而吸收, 最终矿化生成 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等. 此外, 本文深入分析了影响塑料生物降解效率的关键因素, 包括塑料种类、玻璃化转化温度、表面亲疏水性等自身性质, 动物、微生物和酶的不同种类和性质, 以及温度、氧气含量、太阳辐射等环境因素. 同时, 还讨论了塑料生物降解产物的环境行为, 塑料经生物降解后产生的小尺寸碎片和低聚物以及释放的增塑剂等具有不同程度的生态毒性. 最后, 本文对塑料生物降解的未来研究方向进行了建议和展望, 为探明塑料的环境归趋提供了理论支持.

关键词 塑料, 生物降解, 降解机理, 环境风险

塑料是一种应用广泛的有机高分子合成材料. 全球塑料产量已从1950年的200万吨增加到2019年的4.5亿吨, 并仍将以每年2%~3%的速度增长^[1]. 因具有重量轻、强度大、化学性能稳定、防腐蚀等优点^[2], 塑料取代了金属、木材、纸张等传统材料而广泛应用于食品包装、水瓶水壶、农用地膜、建筑材料等产品中, 满足了人们在生产生活中的各方面需求^[3]. 塑料产品的生产和应用过程也增加了它们进入环境的可能性, 截至2015年, 全球环境中检测到的塑料约为(6~9.9)千万吨, 预计到2060年, 进入环境的塑料总量将再增加3倍^[4].

塑料可以通过多种途径进入海水、湖泊、土壤、

沉积物等环境中, 并表现出不同的迁移和分布特征. 例如, 漂浮于海洋表面的塑料与海水中的有机颗粒团聚后迅速垂直下沉, 增加了海洋沉积物中塑料的浓度^[5]. 此外, 塑料会在生物体的作用下发生迁移和转化, 或者进入生物体并在体内富集和代谢, 对生物产生一定的毒性效应^[6]. 特别地, 环境中的塑料在非生物因素(如太阳光辐射、高温、波浪冲击、沙砾磨损等)或生物因素(如摄食、定殖、降解等)的作用下会发生物理或化学性质的变化^[7,8]. 例如, 塑料表面粗糙度增加, 同时发生断链和氧化作用, 使其疏水性降低、分子量减小, 并逐渐分解为对生态系统和人体健康具有潜在危害的微塑料(粒径<5 mm)和纳米塑料(粒径<0.1 μm)^[9,10]. 在众

引用格式: 李昕玥, 刘卓苗, 薛润泽, 等. 典型塑料的生物降解及其降解机理. 科学通报, 2021, 66: 2573–2589

Li X Y, Liu Z M, Xue R Z, et al. Biodegradation of typical plastics and its mechanisms (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2573–2589, doi: 10.1360/TB-2020-1347

多导致塑料性质改变的途径中, 塑料的生物降解既是塑料进入环境不可避免的环境过程之一, 也是一种可以在原位进行、绿色环保且成本和技术含量相对较低的塑料废弃物处理方法. 因此, 研究塑料的生物降解有助于进一步揭示塑料的环境生态行为, 评估塑料带来的环境风险, 更加具有现实和生态意义.

塑料的生物降解是指在一定时间范围内, 塑料在生物(如细菌、真菌和藻类等)的作用下被逐渐分解为对环境无害的生物质、 CO_2 、 CH_4 和 H_2O 的过程^[11]. 塑料种类的差异导致其生物降解的难易程度不同. 其中, 聚烯烃类塑料(如聚乙烯(polyethylene, PE)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)等)的主链由碳骨架构成, 化学性质较稳定, 自然条件下难以被生物降解, 常需要通过物理或化学方式进行前处理以提高生物降解的效率^[12]. 而聚酯(如聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)、聚己内酯(polycaprolactone, PCL)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚(己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯)(poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT)等)、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚酰胺(polyamide, PA)和聚氨酯(polyurethane, PUR)类塑料因结构中含有易于水解的酯键或以羟基、羧基、羰基等形式存在的氧原子而易于被生物降解^[13]. 现有研究表明, 动物、植物、微生物和酶都具有降解塑料的能力, 但相关研究缺乏对降解过程的归纳和对降解机理的阐述. 同时, 塑料生物降解后的产物组成复杂, 可能对生态系统具有一定的毒性, 而目前仍然欠缺对降解产物环境行为方面的总结. 因此, 本文从动物、植物、微生物和酶四种降解途径对塑料的生物降解进行了总结, 阐明了塑料的生物降解机理, 对影响塑料生物降解过程的各种生物和非生物因素进行了归纳, 并讨论了经过生物降解后的塑料和降解产物对生态系统的影响, 最后对未来的研究方向进行了建议和展望.

1 环境中塑料的生物降解途径

1.1 动物对塑料的生物降解

动物可通过咀嚼、胃磨等方式将塑料进行破碎, 这一过程会引起塑料物理性质的改变. 例如, 蟑螂(*Periplaneta americana*, *Blaberus* sp.)和蟋蟀(*Acheta domesticus*)具有明显的啃食塑料薄膜的能力^[14]. 正蚓(*Lumbricus terrestris*)可以摄入土壤中的低密度聚乙烯

(low density polyethylene, LDPE)颗粒(粒径 $<150\ \mu\text{m}$), 而排出体外的塑料颗粒尺寸明显减小(粒径 $<50\ \mu\text{m}$)^[15]. 南极磷虾(*Euphausia superba*)可以通过胃磨的作用, 将平均尺寸为 $31.5\ \mu\text{m}$ 的PE塑料微球破碎成平均尺寸为 $7.1\ \mu\text{m}$ 的塑料颗粒^[16]. 此外, 塑料表面的生物膜可以促进动物对塑料的物理破碎作用. 例如, 跳钩虾(*Orchestia gammarellu*)通过口器的研磨将大块PE塑料袋破碎成平均尺寸为 $488.59\ \mu\text{m}$ 的塑料碎片, 而表面形成了生物膜的塑料袋经口器研磨后产生的碎片数量约是未形成生物膜塑料袋的4倍^[17].

在物理破碎的同时, 一些动物也可以通过体内复杂的生物化学反应导致摄入的塑料发生化学性质的改变. 目前关于动物介导的化学转化研究主要集中于昆虫, 鞘翅目(Coleoptera)、鳞翅目(Lepidoptera)等全变态昆虫的幼虫可以摄食塑料, 并通过肠道微生物群落将塑料矿化为 CO_2 和 H_2O 等. 其中, 关于黄粉虫幼虫(*Tenebrio molitor*)降解塑料的研究最为广泛, 它们具有摄食和消化PS^[18]、PE^[19]、PVC^[20]等塑料和橡胶轮胎^[21]的能力. 以PS为例, 黄粉虫幼虫摄食的PS泡沫在肠道微生物的作用下会发生长链结构裂解, 生成包括脂肪族碳氢化合物和苯衍生物在内的小分子量碎片, 同时释放 CO_2 ^[18]. 除黄粉虫幼虫外, 其余多种全变态昆虫的幼虫也具有摄食并通过肠道微生物降解塑料的能力. 例如, 黑粉虫幼虫(*Tenebrio obscurus*)、大麦虫幼虫(*Zophobas atratus*)、印度谷螟幼虫(*Plodia interpunctella*)、小蜡螟幼虫(*Achroia grisella*)和蜡螟幼虫(*Galleria mellonella*)都可以咀嚼和摄食PE、PS薄膜, 并通过肠道微生物的作用降解摄入的塑料, 形成长链脂肪酸等代谢产物^[18,22-26]. 需要特别指出的是, 混合喂养能够改变其原有的塑料消耗率. 例如, 用PS和麦麸等常规食物混合喂养黄粉虫幼虫时会提高幼虫对PS的消耗率^[27], 而用PS和PE两种塑料混合喂养黄粉虫幼虫时会明显促进其对PE的消耗, PS的消耗率却降低^[19], 这可能与它们肠道微生物的群落结构有关, 具体机制需要进一步研究.

1.2 植物对塑料的生物降解

目前, 关于植物降解塑料的研究主要集中于植物茎叶表面或根际的微生物及其分泌的酶. 从植物茎叶表面分离的微生物和酶可降解酯类聚合物. 例如, 从亚马逊河流的木本植物茎上提取的小孢拟盘多毛孢(*Pestalotiopsis microspore*)在有氧和厌氧条件下均可以降解

PUR, 且两种条件下的降解速率相当, 该菌株产生的一个分子量约为21 kDa的胞外丝氨酸水解酶可以通过水解酯键在1 h内完全降解PUR^[28]. 同时, 从植物根际分离出的微生物也可以通过分泌多种具有生物催化能力的酶来降解塑料. 例如, 从菜豆(*Phaseolus vulgaris*)根瘤中分离出的荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)和黏质沙雷菌(*Serratia marcescens*)具有降解高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)的能力, 可在HDPE表面形成孔洞, 并在90 d内使其质量损失8.33%, 同时塑料表面形成羟基、羰基等含氧官能团^[29]. 红树林植物呼吸根中的链格孢(*Alternaria alternata*)等真菌可以在LDPE表面生长, 并产生漆酶和锰过氧化物酶(MnP), 降解LDPE后产生低分子量聚合物片段、CO₂和H₂O₂, H₂O₂的产生进一步促进塑料的降解^[30].

一些水生藻类可以在塑料表面定殖, 并利用其作为生长发育的基底, 使塑料发生物理性质的变化. 例如, 二形栅藻(*Scenedesmus dimorphus*)、螺旋鱼腥藻(*Anabaena spiroides*)和瞳孔舟形藻(*Navicula pupula*)可以通过分泌胞外多糖黏附在PE表面, 使其表面产生裂缝并造成质量损失^[31], 然而, 水生藻类的定殖和生长并没有使塑料发生化学性质的变化. 除藻类自发的降解作用以外, 通过合成生物学技术将编码具有PET降解能力的酶的基因序列(*IsPETase*^{R280A})插入光能自养的三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum*)的基因序列中, 可将其作为产生PET降解酶的基底, 为藻类降解塑料提供了新思路^[32].

1.3 微生物对塑料的生物降解

细菌是自然界中最主要且数量最多的一类生物, 具有降解各类塑料的能力(表S1). 从沿海地区塑料废物倾倒场收集的248个细菌菌株中, 发现了140个可降解HDPE的菌株, 其中芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.)和假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.)是最有效的降解细菌, 可在一个月内使HDPE薄膜的质量损失最高达23.14%, 同时使HDPE的羰基指数下降、乙烯基指数上升, 这要归因于降解过程中氧气的参与使羰基被氧化为双键^[33]. 然而, 即使在无氧条件下, 细菌也可以降解塑料, 但降解速率有所降低. 从污水处理厂污泥中分离出的假单胞菌菌株MYK1在有氧和无氧条件下降解PLA的CO₂产率分别是0.235和0.025 (μmol CO₂) (ng DNA)⁻¹ h⁻¹, 芽孢杆菌菌株MYK2在有氧和无氧条件下降解PLA的CO₂产率分别是0.248和0.097 (μmol CO₂) (ng DNA)⁻¹ h⁻¹, 两

种细菌均可以造成PLA表面形态的变化, 形成深约18 μm、宽约23 μm的孔洞^[34]. 值得注意的是, 由多种细菌组成的菌团对塑料的降解效果更明显. 从污水处理厂和垃圾填埋场的活性污泥中分离出的解硫酸素硫胺素芽孢杆菌(*Aneurinilyticillus aneurinilyticus*)、土壤短芽孢杆菌(*Brevibacillus agri*)、短芽孢杆菌属(*Brevibacillus* sp.)和短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)等4种菌株组成的菌团可以在140 d内分别使LDPE、HDPE和PP的质量损失58.2%、46.6%和56.3%, 而菌株单独降解时仅可使塑料质量损失22.2%~28.2%^[35]. 因此, 将多种降解效率较高的菌株混合培养可以提高塑料的生物降解效率, 为如何有效处理环境中的塑料垃圾提供了新思路.

除细菌外, 真菌也具有降解塑料的能力. 真菌独有的丝状分支结构具有强大的延伸和穿透能力, 菌丝通过胞吐作用释放酶从而降解塑料, 同时真菌分泌的疏水蛋白还可以增强菌丝在塑料表面的附着能力^[36]. 例如, 球毛壳菌(*Chaetomium globosum*)可以通过菌丝和孢子定殖在PVC和PCL表面, 并释放酯酶和自身代谢形成的有机酸对塑料表面进一步侵蚀, 使表面形成凹陷和裂缝. PVC由于分子量高、碳主链长、具有三维结构、表面疏水性高以及缺少微生物和酶可识别的官能团等特点, 其生物可降解性远不如PCL, 因此球毛壳菌对PCL的降解更加明显, 可在28 d内使PCL的质量损失75%, 而PVC的质量损失仅为9%^[37]. 从塑料垃圾填埋场土壤中分离的烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*)可以通过菌丝和孢子定殖在PUR表面, 菌株分泌的酯酶优先水解非晶态的聚酯多元醇软链段上的酯键, 使塑料的结晶度增加, 并造成红外光谱中的酯羰基峰消失以及软链段上脂肪族亚甲基的峰强度降低, 同时降解后产生CO₂^[38]. 然而, 目前从环境中分离出具有降解塑料能力的真菌仍有难度, 因此, 对真菌降解塑料的研究数量要远少于细菌.

1.4 酶对塑料的生物降解

酶在塑料的生物降解过程中具有至关重要的作用. 研究发现, 水解酶(如脂肪酶、酯酶、蛋白酶等)和氧化还原酶(如漆酶、过氧化物酶、烷烃氢化酶等)是两种主要的塑料降解酶(表S2).

水解酶是一类具有催化底物水解能力的酶, 可降解聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺等结构中含有易于水解的化学键(如酯键)的塑料. 例如, 大阪伊德氏杆菌(*Ideonell-*

la sakaiensis)产生的两种水解酶(编码蛋白质的核苷酸序列分别为ISF6_4831和ISF6_0224)可以分别水解PET和中间产物对苯二甲酸单羟乙酯,生成对苯二甲酸(terephthalic acid, TPA)和乙二醇(ethylene glycol, EG)^[39]. 除天然水解酶外,一些经过蛋白质工程改造后的水解酶的稳定性和活性增强,从而提高了对塑料的降解能力^[40-42]. 例如, Tournier等人^[43]使用二硫键取代了叶分支堆肥角质酶(leaf-branch compost cutinase, LCC)中的二价金属结合位点,合成的热稳定性更强的PET水解酶(PETase)可以在10 h内降解至少90%的PET. 特别是,不同的水解酶对化学键具有选择性. 例如,蛋白酶主要水解PUR中的酰胺键和氨基甲酸酯键,酯酶主要水解PUR中的酯键,而脲酶主要水解PUR中的尿素单元^[44]. 此外,虽然大部分水解酶都在胞外产生塑料降解作用,也有一些水解酶具有在胞内降解内源性聚合物(如聚羟基脂肪酸酯)的能力. 例如,真氧产碱杆菌(*Ralstonia eutropha*)产生的胞内酶(PhaZ2_{Reu})经纯化后具有水解线形和环状3-羟基丁酸酯低聚物和无定形聚-β-羟基丁酸(poly-β-hydroxybutyrate, PHB)的能力,产生羟基丁酸单体^[45].

氧化还原酶是一类具有木质素降解能力的酶,可降解PE、PS、PP、PVC等结构中含有不易于水解的C-C单键的塑料. 例如,漆酶可以破坏PE中分子链灵活性较强的无定形部分,30 d内使其质量损失约1.5%,并形成含氧官能团^[46]. MnP可将PE降解,产生羧酸、醛、芳烃、醇、酯、醚和卤代烷等降解产物^[47]. 木质素过氧化物酶(LiP)具有降解PS和PVC的能力,降解后的塑料表面粗糙度增加,并形成含氧官能团^[48]. 除此之外,烷烃氢化酶也具有降解长链烷烃聚合物的能力,它可以将烷烃终端的甲基转化为羟基并进一步氧化为脂肪酸,最终矿化产生CO₂,为微生物的生长提供能量^[49]. 铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)可以编码构成烷烃羟化酶系统的基因,产生的烷烃单加氧酶(*alkB*)、红素氧还蛋白(*rubA1*, *rubA2*)和红素氧还蛋白还原酶(*rubB*)可以在80 d内将PE中40.8%的碳转化为CO₂^[50].

2 环境中塑料的生物降解机理

2.1 动物对塑料的降解机理

动物对塑料的降解过程可以分为如下几步.

首先,具有塑料降解能力的动物会将塑料作为食物摄入,通过咀嚼和研磨作用将其破碎成尺寸较小的

碎片(图1-①). 例如,40 min即可明显观察到蜡螟幼虫对PE塑料袋的摄食,且每只幼虫的啃食速率约为2.2个孔洞/时^[51]. 大麦虫、黄粉虫和黑粉虫等昆虫的幼虫均可摄食PS泡沫,并在泡沫表面和内部形成明显的凹陷和孔洞^[23].

咀嚼形成的塑料碎片进入动物体内,在消化系统(主要是肠道)中进一步被降解. 动物肠道内的微生物与塑料碎片接触并包裹在塑料碎片表面(图1-②),同时分泌胞外酶等物质氧化降解塑料,破坏塑料结构,并产生小分子低聚物(图1-③). 大量研究已对具有塑料降解能力动物(主要是鞘翅目、鳞翅目等全变态昆虫的幼虫)的肠道微生物进行测序和分析,发现用混有抗生素的食物进行喂养后,肠道微生物的种群数量明显降低,经肠道消化后排出体外的塑料无明显的氧化现象,证实了肠道微生物在塑料降解过程中的重要作用^[24,52]. 例如,在黄粉虫幼虫降解PS的过程中,肠道微杆菌属菌株YT2(*Exiguobacterium* sp. YT2)起到了主要降解作用,它可以在60 d内降解7.4%的PS,导致PS分子量降低,并释放水溶性副产物. 而通过喂食庆大霉素明显抑制其肠道微生物的生长后,黄粉虫幼虫降解和矿化PS的能力降低^[52]. 此外,塑料会影响肠道菌群的丰度,引起肠道微生物组成和消化酶活性产生差异^[53]. 例如,以PS为食的黄粉虫幼虫肠道内的β-半乳糖苷酶、精氨酸双水解酶等酶活性比以麦麸为食的黄粉虫幼虫更高,这是由于黄粉虫幼虫具有高度适应性,摄食PS会导致其肠道微生物的快速繁殖,从而增强对PS的消化能力^[54]. 肠道微生物分泌的胞外酶在塑料降解过程中的作用不容忽视. 例如,喂食PS后,大麦虫幼虫肠道中的铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)分泌丝氨酸水解酶和S-甲酰谷胱甘肽水解酶的基因表达水平显著上调,而抑制丝氨酸水解酶的表达会降低幼虫的PS降解能力^[23,55].

最后,经过消化系统作用后的塑料降解产物,一部分在微生物和酶的进一步作用下矿化为CO₂通过呼吸排出体外(图1-④),一部分转化为生物质储存在体内(图1-⑤),其余降解产物和未降解的小尺寸塑料碎片以粪便的形式排出体外(图1-⑥). 例如,用¹³C标记的PS喂养黄粉虫幼虫时,发现经肠道微生物消化后会产生¹³CO₂,同时¹³C还会出现在不饱和脂肪酸中,进一步证明了黄粉虫幼虫对塑料的生物降解能力^[18]. 有趣的是,蜡螟幼虫对PE的降解并不完全依赖于肠道微生物. 在添加抗生素抑制肠道微生物的生长后,同样检测到长链脂肪酸等由PE转化生成的相关代谢产物,说明PE等长链碳

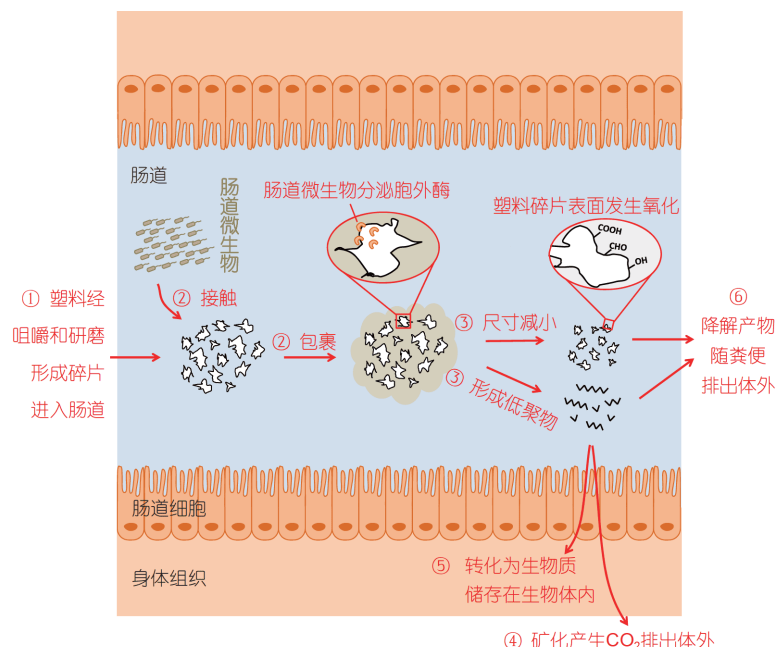


图 1 (网络版彩色)典型动物对塑料的主要降解机理^[18]。塑料经咀嚼和研磨形成碎片进入肠道(①), 肠道中的微生物及其分泌的胞外酶与塑料碎片接触并包裹在其表面(②), 发生氧化降解, 使塑料碎片尺寸减小, 形成小分子低聚物(③), 一部分进一步矿化为 CO_2 通过呼吸排出体外(④), 一部分转化为生物质储存在体内(⑤), 其余降解产物和未降解的小尺寸塑料碎片以粪便的形式排出体外(⑥)

Figure 1 (Color online) The main biodegradation mechanisms of plastics by typical animals^[18]. Plastics are chewed and grounded to form fragments and enter the intestine (①). The microorganisms and extracellular enzymes contact with the plastic fragments and wrap on the surface (②) to undergo oxidative degradation, which reducing their size and forming small molecular oligomers (③). Some are further mineralized into CO_2 and discharged through respiration (④), some are converted into biomass and stored in the body (⑤), the rest biodegraded products and undegraded plastic fragments are excreted by feces(⑥)

氢化合物可能在蜡螟幼虫体内酯酶和脂肪酶等作用下先转化为长链脂肪酸, 再通过肠道微生物进一步降解^[56]。

研究发现, 不同的食物与塑料混合喂养后, 昆虫幼虫会改变其对塑料的消耗能力。例如, 麦麸、大豆蛋白等常规食物与PS混合喂养可增加黄粉虫幼虫对PS的消耗率, 这是由于常规食物为幼虫的生长发育提供了足够的营养来源, 同时还可提供肠道微生物和酶必需的碳源、氮源以及铁、锰等微量金属, 或作为还原性物质促进酶对PS的氧化攻击^[27]。然而, 并非所有的混合喂养都能提高昆虫幼虫对塑料的消耗效率。蜂蜡或麦麸与PE或PS混合喂养会降低蜡螟幼虫对PE或PS的消耗量, 这可能是由于蜡螟幼虫更偏向于摄食蜂蜡或麦麸等易于消化且可以为其生长发育提供营养的常规食物, 而不愿摄食相对不易消化的塑料^[26]。除麦麸、大豆蛋白、蜂蜡等常规食物外, 不同种类塑料的混合喂养也会影响昆虫幼虫对塑料的消耗能力。研究发现, 将相同质量的PE和PS两种塑料混合喂养黄粉虫幼虫时, 幼虫对混合物中PE的消耗率高于PS, 并且高于单独喂养

PE时的消耗率^[26]。这可能与塑料的密度、塑料自身的结构或者肠道微生物的组成有关^[27,51]。

除肠道微生物和酶在动物降解塑料的过程中起关键作用以外, 一些动物消化器官内的消化液也具有降解塑料的能力。从刚死亡的绿海龟(*Chelonia mydas*)和赤蠵龟(*Caretta caretta*)的胃、小肠和大肠中获得的肠胃液可以使主要成分为淀粉的可生物降解塑料袋的质量损失分别约9%和3%。降解能力的不同与它们的饮食习惯有关。绿海龟是以纤维素为主要食物的食草动物, 而赤蠵龟是肉食性动物, 因此, 食物在绿海龟肠道中的运输时间较慢, 使其分解以淀粉为主要成分的生物基聚合物的能力更强^[57]。然而, 塑料在动物肠道内的降解速率不足以降低其因误食塑料而造成的较高死亡率, 进入环境的塑料对动物的生命活动仍存在一定威胁。

2.2 微生物对塑料的降解机理

微生物降解塑料的过程比较复杂, 每个步骤紧密联系并可能同时发生^[58]。

首先,一些由细胞和胞外聚合物组成的微生物聚集体能够相互黏附或黏附于塑料表面并形成复杂的生物膜^[59](图2-①)。生物膜中包括一种或多种细菌、真菌、原生动物或藻类,是一个在系统发育和功能性方面具有多样性的生物群落^[60]。生物膜中的微生物通常具有代谢多种物质的潜能,因此生物膜的形成在塑料的微生物降解过程中具有十分重要的作用。例如,在海洋塑料碎片表面形成的生物膜中检测到了食烷菌属(*Alcanivorax* sp.)、海杆菌属(*Marinobacter* sp.)和栖砂杆菌属(*Arenibacter* sp.)等具有降解碳氢化合物潜力的细菌,其中最丰富的泊库岛食烷菌(*Alcanivorax borkumensis*)可使LDPE的质量下降3.5%,并在塑料表面形成大量含氧官能团,证明了生物膜降解塑料的潜力^[61]。

随后,生物膜中具有降解塑料能力的微生物分泌

胞外酶和胞内酶等,通过攻击塑料的分子链(图2-②),使其中可水解的化学键或分子链的末端断裂,产生单体、二聚体和其他低聚物,导致塑料自身分子量降低;同时,在氧气的作用下进一步氧化,形成羟基、羰基、羧基等含氧官能团(图2-③)^[62]。断裂后的分子链和形成的低聚物会释放到周围环境中,而其中一部分分子量较低的低聚物可以穿过微生物的细胞膜进入微生物体内,作为碳源供微生物代谢和生长(图2-④)^[63]。值得注意的是,一些细菌不仅对聚合物本身具有降解能力,对组成聚合物的单体、二聚体和其他低聚物 also 具有很强的降解能力^[64]。

进入微生物体内的低聚物在体内代谢机制(主要为 β -氧化机制)的作用下,逐步去除塑料聚合物分子链上的碳原子而降解^[65]。 β -氧化机制始于低聚物氧化后产

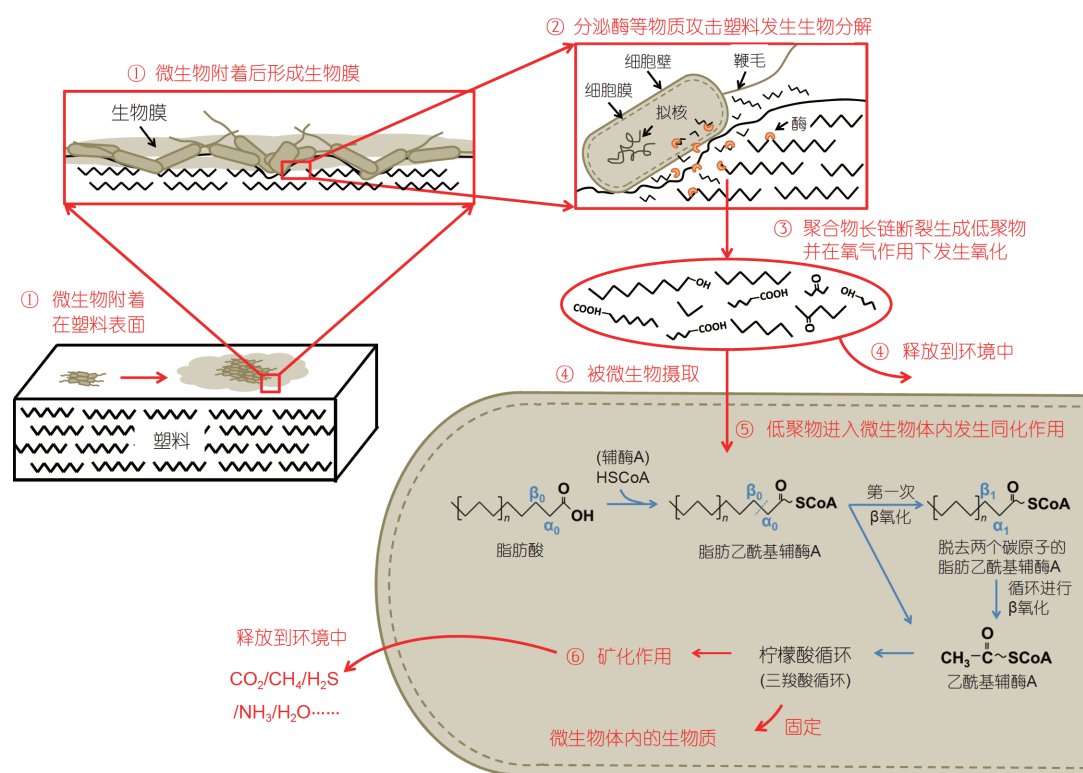


图 2 (网络版彩色)微生物对塑料的主要降解机理。微生物附着在塑料表面后形成生物膜(①), 其中具有塑料降解能力的微生物分泌酶等物质攻击塑料表面(②), 使部分聚合物长链断裂生成低聚物并在氧气的作用下发生氧化, 形成羰基、羧基、羟基等含氧官能团(③), 一部分低聚物释放到环境中, 另一部分低聚物被微生物摄取进入其体内(④), 在体内代谢机制(主要为 β -氧化机制和柠檬酸循环)的作用下发生同化作用(⑤), 最终矿化形成 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等释放到环境中(⑥)

Figure 2 (Color online) The main biodegradation mechanisms of plastics by microorganisms. Microorganisms attach on the plastic surface to form biofilm (①), in which the microorganisms with plastic degrading ability secrete enzymes and other substances to attack the plastic surface (②). Some long chain polymers break to form oligomers and oxidize under the influence of oxygen to form carbonyl, carboxyl, hydroxyl and other oxygen-containing functional groups (③). Some oligomers release into the environment, and some are ingested (④) and assimilated by *in vivo* metabolism mechanism (mainly β -oxidation mechanism and citric acid cycle) by microorganisms (⑤). Finally, these oligomers are mineralized to form CO_2 , CH_4 and H_2O and release into the environment (⑥)

生的脂肪酸与辅酶A的结合,生成脂肪乙酰基辅酶A,经过脱氢、加水、再脱氢和硫解等步骤使脂肪酸上的 α_0 和 β_0 碳原子间的连接断裂,生成乙酰基辅酶A和脱去两个碳原子的脂肪乙酰基辅酶A,辅酶A与脱去两个碳原子的脂肪乙酰基辅酶A的循环反应使得脂肪酸完全氧化。随后,乙酰辅酶A进入柠檬酸循环(又称三羧酸循环, tricarboxylic acid cycle, TCA循环)。TCA循环是微生物利用有机物进行代谢并从中获得生长发育所需能量的重要途径之一(图2-⑤)^[66]。在TCA循环中,低聚物经 β -氧化机制后生成的乙酰辅酶A充当关键中间体,氧化有机物并产生腺嘌呤核苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP)为细胞提供能量。最终,经过一系列体内代谢后的低聚物发生矿化作用(图2-⑥),矿化作用的产物类型取决于氧气的可利用性:生物体在好氧环境中矿化后主要释放 CO_2 和 H_2O ,而在缺氧或厌氧状态下还会产生 CH_4 、 NH_3 或 H_2S 等^[67]。

2.3 酶对塑料的降解机理

酶对塑料的生物降解通常分为两步:首先,酶通过活性位点与塑料结合;随后,在活性位点的催化作用下降解塑料。目前可以降解塑料的酶主要是水解酶和氧化还原酶,催化降解塑料的机制也因酶的种类而有所不同(图3)。

水解酶的活性位点通常由亲核基团(丝氨酸)、起催化作用的酸基团(天冬氨酸或谷氨酸)和起活化作用的碱基团(组氨酸)构成,又称“催化三联体”,其氨基酸序列和空间结构高度保守,在催化反应中具有非常重要的作用^[72]。“催化三联体”对底物中的碳氧双键等不饱和化学键进行亲核攻击可以催化底物的水解,因此,水解酶对聚酯类塑料的降解更加有效。以脂肪酶降解聚酯类塑料为例,脂肪酶的活性位点附近有一个包含亲核基团(丝氨酸)在内的高度保守的特殊五肽序列(Gly-X1-Ser-X2-Gly),称为“脂肪酶盒”,五肽形成的 γ 型空间结构有助于活性位点与底物的接触^[73]。脂肪酶的活性位点被一个“盖子”结构覆盖,决定了脂肪酶的活性、选择性和界面活化能力^[74]。当疏水性聚合物与脂肪酶相互接触时会诱导“盖子”结构的构象发生改变,使“盖子”打开,聚合物进入活性位点并发生催化反应^[75]。同时,由于催化反应过程中会产生带负电荷(氧阴离子)的四面体中间产物,因此“盖子”打开后会形成氧阴离子洞,可以在主链上两个氨基酸的酰胺与底物的羰基氧之间形成氢键,使水解过程中产生的四面体

中间产物稳定存在^[76]。此外,“结合口袋”也是脂肪酶的重要结构之一,它是酶与底物的结合部位,其形状、深度和氨基酸的亲疏水性决定了酶与底物的结合程度以及酶的催化效率^[77]。例如,当酯类聚合物与脂肪酶相互作用时,聚合物中易裂解的酯键被引向活性位点,在组氨酸残基的参与下,丝氨酸残基被激活(图3(a)-①),对底物上的羰基碳原子发起亲核攻击(图3(a)-②),使羰基极化并形成稳定的四面体中间产物,羰基氧与氧阴离子洞上的氮原子以氢键连接(图3(a)-③)。极化的羰基碳与丝氨酸重新连接,在质子化组氨酸的亲核攻击下导致酯键水解(图3(a)-④),释放分子量较低的游离醇和羧酸^[69,73],最终通过微生物体内的代谢机制完全降解。水解酶对聚合物的降解包括外型降解和内型降解。塑料分子链末端断裂释放单体、二聚体或其他低聚物导致塑料质量减轻是外型降解的特征。相反,内型降解仅导致塑料分子链内部的随机断裂,而不会造成重量损失。例如, PETase对PET的降解是从内型降解开始的, PETase与PET分子链中易接近的酯键随机结合,使酯键水解生成低分子量的PET,然后通过外型水解作用于低分子量PET分子链中灵活性较高的无定形部分(mobile amorphous fraction, MAF)的酯键,导致降解产物TPA和EG的释放和聚合物的重量损失^[68](图3(b))。

除水解酶外,具有木质素降解能力的漆酶、MnP和LiP等氧化还原酶也可以降解塑料,它们降解塑料的机理与自身活性位点结构有关。以MnP降解聚烯烃类塑料为例, MnP是以具有强氧化性的铁-卟啉体系(主要是亚铁血红素)为酶活性位点的核心进行氧化还原反应的一类过氧化物酶^[78]。MnP催化聚烯烃类塑料的降解需要通过向酸性培养基中添加作为氢供体的 H_2O_2 来激活,原始的MnP(heme- Fe^{III})在电子转移作用下氧化形成高价铁氧离子卟啉自由基(化合物I, heme- $\text{Fe}^{\text{IV}+}-\text{O}\cdot$), H_2O_2 的双氧键异裂产生一个水分子,同时可使聚烯烃类塑料的碳氢键羟基化或使双键环氧化(图3c-①)^[79]。随后, Mn^{2+} 作为化合物I的电子供体使其形成高价铁氧卟啉络合物(化合物II, heme- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$), Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} ,同时聚烯烃类塑料发生断链,生成低碳数的烷烃自由基(图3c-②)^[80,81]。化合物II的还原以类似的方式进行, Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} ,化合物II重新形成原始的MnP,并释放一个水分子,此过程中,聚烯烃类塑料依然可以发生断链生成低碳数的烷烃自由基(图3c-③)。最终,低碳数的烷烃自由基在氧气的作用下逐步氧化为醇、酮、羧酸等低聚物,通过微生物体内的代谢机制

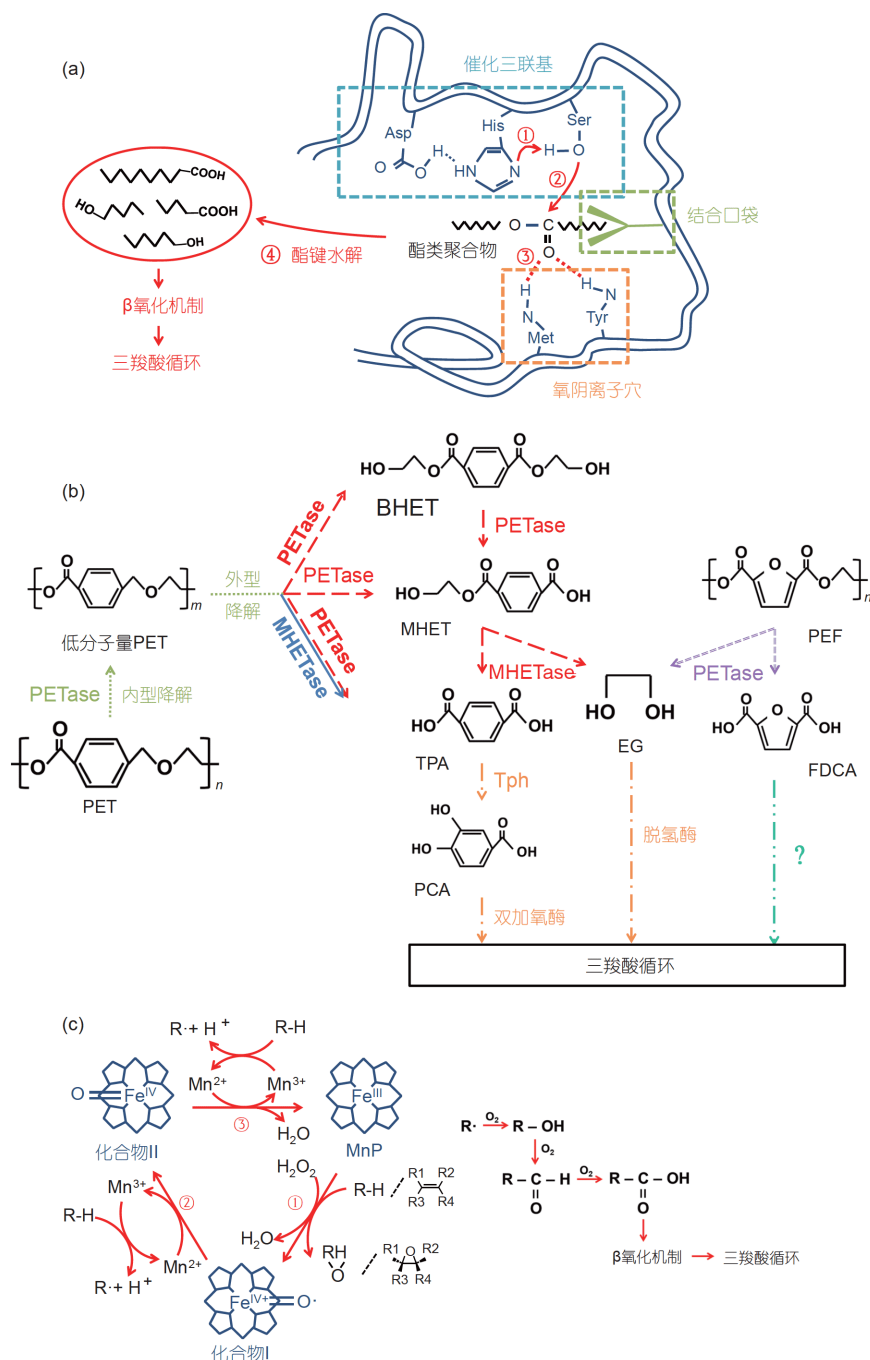


图 3 (网络版彩色)酶对塑料的生物降解。(a) 水解酶(脂肪酶)对聚酯类塑料的生物降解机理;(b) 水解酶对PET和PEF的生物降解。圆点线代表PETase对PET进行内型降解使其分子量降低($n>m$)并对低分子量PET进行外型降解^[68], 长划线代表PETase对PET的降解过程^[39], 实线代表PET可以直接被MHETase降解为单体TPA^[69], 复合双线代表PETase对PET的新型替代产品PEF的降解过程^[70], 单点长划线代表PET被降解后产生的单体TPA和EG可以被其余酶降解并进入三羧酸循环从而被完全矿化^[71], 双点长划线代表PEF的单体FDCA的酶降解机制尚未明确;(c) 氧化还原酶(锰过氧化物酶)对聚烯烃类塑料的生物降解机理

Figure 3 (Color online) Biodegradation mechanisms of plastics by different enzymes. (a) Biodegradation mechanisms of polyester by hydrolases (lipase). (b) Biodegradation of PET and PEF by hydrolases. The dot line represents the endo-type degradation of PET by PETase, thus reducing its molecular weight ($n>m$) and causing the exo-type degradation of low molecular weight of PET^[68]. The long line represents the degradation of PET by PETase^[39]. The full line represents the direct degradation of PET by MHETase into monomer TPA^[69]. The double line represents the degradation of PEF by PETase, which is a new alternative to PET^[70]. The single dot long line represents the degradation of TPA and EG, the monomers of PET, by other enzymes, and further mineralization in the tricarboxylic acid cycle^[71]. The double dot long line represents the enzymatic degradation mechanism of FDCA, which is the monomer of PEF, is not yet clear. (c) Biodegradation mechanisms of polyolefin by oxidoreductases (manganese peroxidase)

完全降解为 CO_2 和 H_2O 等。

3 塑料生物降解的影响因素

影响塑料生物降解的因素主要包括塑料性质、生物种类以及环境因素(图4)。塑料的种类、结构、玻璃化转化温度、结晶度、分子量、亲疏水性、添加剂等都会影响塑料的生物降解效率。含有易水解化学键的塑料(如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯等)生物降解性较高^[19]。塑料自身的结构也会影响生物降解性,例如,内消旋PLA比外消旋PLA的吸水性更好,因此蛋白酶K对内消旋PLA的降解速度更快^[82]。具有较低分子量的塑料由于更易穿过微生物细胞膜,因而也更易被微生物利用和降解^[83]。与结晶度较高的聚合物相比,半结晶或无定形聚合物中的分子链排列较松散,更容易受到酶等物质的攻击,因此生物可降解性较高^[84]。玻璃化转化温度(T_g)属于非晶态高分子材料的固有性质,其高

低与分子链的可移动性有直接关系:分子链可移动性越强, T_g 越低,也更易于受到酶的攻击,因此生物降解性越强^[85]。随着降解时间的延长,塑料中结晶度较低的部分被消耗而使结晶度升高,降解速率逐渐减慢^[39,68]。然而,表面疏水性较高的塑料限制了微生物在聚合物表面的附着,限制了生物膜的形成,降低了生物膜中的微生物和酶对塑料的降解^[86]。除此之外,添加在塑料中的硬脂酸铁等金属类助氧化剂或二氧化钛等光敏剂可以通过增强电子传递速率或产生自由基的方式提高塑料的生物降解率^[87,88]。

动物、微生物和酶对塑料的降解能力各有不同。昆虫等动物对塑料摄食和降解能力主要受肠道微生物群落调控。例如,具有碳氢化合物降解能力的白蚁塞巴鲁德氏菌(*Seibaldella termitidis*)和短杆菌属(*Brevibacterium* sp.)在PE单独喂养的黄粉虫幼虫肠道中的相对丰度较高。然而,PE和PS混合喂养黄粉虫幼虫时,肠球

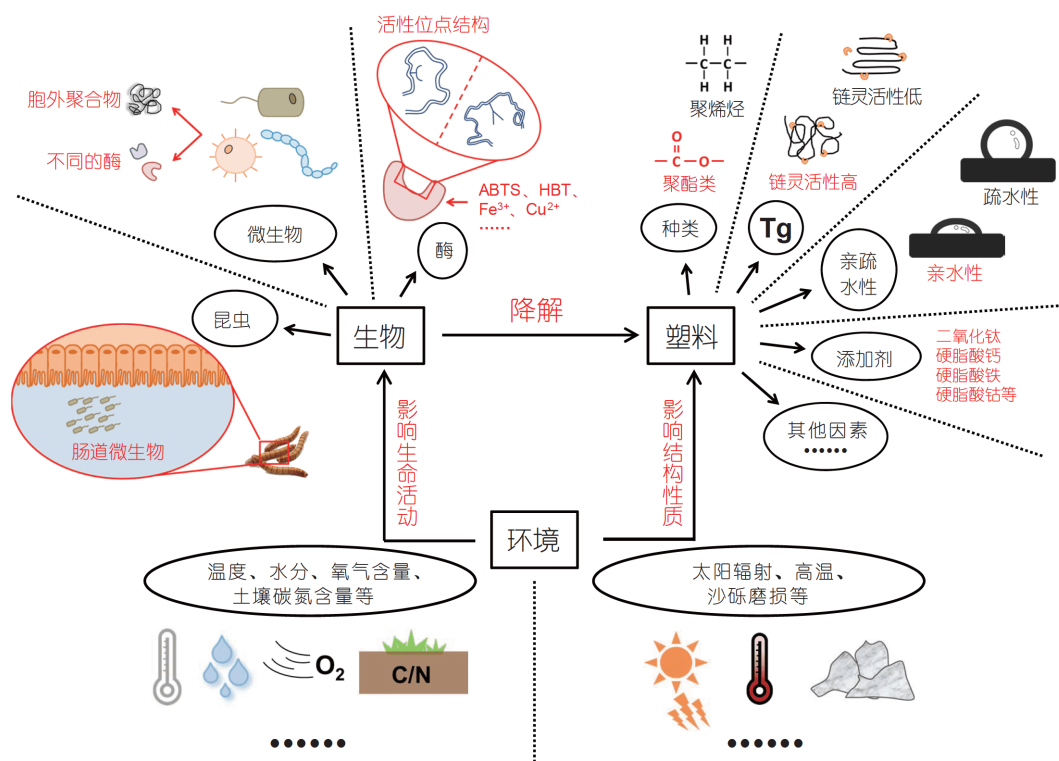


图4 (网络版彩色)影响塑料生物降解过程的主要因素包括塑料性质、生物种类以及环境因素。一方面,生物对塑料的降解能力受生物种类和自身性质调控。另一方面,塑料的种类、 T_g 、表面亲疏水性、添加剂种类等塑料自身性质会影响其生物降解过程。此外,环境因素还会通过影响生物的生命活动和塑料的结构性质间接影响塑料的生物降解。

Figure 4 (Color online) Main factors that influence the biodegradation processes of plastics mainly include plastic properties, biological species, and environmental factors. On the one hand, the biodegradability of plastics is regulated by the species and the properties of different organisms. On the other hand, the types, T_g , surface hydrophobicity, additives and other properties of plastics will affect its biodegradation process. In addition, environmental factors also indirectly affect the biodegradation of plastics by affecting the life activities of organisms and the structural properties of plastics.

菌属(*Enterococcus* sp.)的相对丰度明显升高,这是由于肠球菌科细菌在降解塑料的过程中起到了重要作用^[19,23].细菌、真菌等微生物降解塑料能力的差异,一方面是由于不同微生物产生的酶的种类不同,另一方面,微生物分泌的胞外聚合物可能提高微生物在塑料表面的黏附能力,从而提高微生物对塑料的降解能力.例如,阴沟肠杆菌(*Enterobacter cloacae*)分泌的蛋白质、糖类、脂质等胞外聚合物使LDPE表面的疏水性增强,促进了细菌在LDPE表面的定殖,增强了细菌对LDPE的降解^[89].酶的活性位点会影响酶与底物的接触效率,从而影响酶对塑料的降解.例如,与米根霉脂肪酶(*Rhizopus oryzae*, RoL)相比,腐皮镰孢角质酶(*Fusarium solani*, FsC)的活性位点暴露于酶表面,可及性更高,因此可以更快水解PBAT^[90].一些化学物质或金属离子的加入会改变酶的氧化还原能力,从而影响酶降解塑料的能力.例如,加入2,2'-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate), ABTS)、1-羟基苯并三唑(1-hydroxybenzotriazole, HBT)等中间体后,漆酶会率先与它们反应产生ABTS^{·+}、N-O^{·+}等自由基并提高其氧化还原电位,从而增强其氧化无苯酚结构塑料的能力^[91].此外,铜、铁等金属离子的加入可以提高氧化还原过程中电子的传递效率,同样会增强漆酶的活性和降解塑料的能力^[49,92].

环境因素对塑料生物降解的影响主要表现在两个方面.一方面,环境因素会影响生物的生命活动,从而影响生物体对塑料的降解.例如,温度、水分、氧气、土壤碳氮含量等会影响土壤中微生物种类的多样性和相对丰度^[93-95],多样性和相对丰度较高的微生物群落具有更高的代谢潜能,因此具有更强的降解塑料的潜能.例如,土壤中含有假单胞菌属、芽孢杆菌属、曲霉真菌属等大量具有PHB降解能力的微生物,使微生物功能多样性增加,微生物功能多样性与PHB的降解能力之间具有很强的正相关性.此外,具有降解含苯环大分子化合物能力的硫磺色节杆菌(*Arthrobacter sulfur-eus*)、红螺菌科(Rhodospirillaceae)和噬几丁质菌科(Chitinophagaceae)的相对丰度增加,会提高PBAT地膜的降解速率^[95,96].另一方面,环境因素会改变塑料的结构和性质进而影响塑料的降解.例如,环境中太阳光辐射、高温、沙砾磨损等因素会加速塑料老化,使塑料表面更粗糙,同时形成羰基、羟基等含氧官能团,增加了微生物降解塑料的可能性^[97-99].

4 塑料生物降解产物对生态系统的影响

塑料经过生物降解后可最终矿化为CO₂等相对环境友好的物质,但主要降解产物为尺寸减小的塑料碎片和低分子量聚合物.研究表明,这些降解产物具有不同程度的生物毒性.一方面,塑料经生物降解后会产生尺寸减小的塑料碎片,并吸附环境中的有害物质(如重金属、持久性有机污染物等)^[100],通过自身摄食或食物链传递的方式进入动物体后,对动物的生长、发育和繁殖能力产生损害^[101].另一方面,塑料生物降解后释放出的低分子量聚合物具有一定的生物毒性.例如,纺锤形赖氨酸芽孢杆菌(*Lysinibacillus fusiformis*)和蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)降解PE后的苯、醇、脂肪酸等产物会抑制高粱种子的发芽指数和伸长率^[102].

塑料生物降解后的产物还会影响土壤环境、水环境等的理化性质.例如,塑料碎片显著增加了土壤中微生物的代谢活性,使微生物对土壤有机质的利用度增强,导致溶解性有机碳、硝酸根、磷酸根、高分子量腐殖质等溶解性有机物的积累,进一步促进了土壤中碳氮磷的循环^[103].此外,长期使用PE材质的农用地膜可导致地膜所覆盖的土壤pH降低,这是由于土壤微生物降解PE的产物中含有羧酸^[104].

塑料中含有的邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)等增塑剂、六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCDDs)等阻燃剂在生物降解过程中会释放到周围环境中^[105],对环境及环境中的生物产生一定的影响.例如,从地中海海水中采集的天然原核生物降解PE会释放邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二正丁酯,而PVC经生物降解后释放邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯,PE释放增塑剂的速度和浓度比PVC更高.经过一段时间的生物降解后,4种增塑剂的浓度几乎降低为零,说明海水中的天然原核生物可以利用塑料释放的PAEs作为碳源进行生长代谢^[106].此外,紫外辐射、波浪冲击和生物降解等模拟海洋真实条件可能会通过促进PS的破裂间接增加HBCDDs向海水中的释放^[107].研究表明,添加到塑料中的增塑剂、阻燃剂等可以被环境中的微生物和酶所降解,但它们的生物降解不在本文的讨论范围之内.

塑料的生物降解是一个长期的过程,塑料降解产物较为复杂,其对不同生物体的毒性效应尚不清楚,对生态系统的影响更缺少数据支撑.因此,需要对不同类型塑料的降解产物进行充分的毒理学分析和安全评

价,以更充分地评估塑料降解过程对生态环境的潜在影响。

5 总结和展望

现有研究表明,自然界中多种生物都具有降解塑料的能力。动物(主要是昆虫)先将塑料咀嚼成碎片,再通过肠道微生物和酶将其降解。植物可以将塑料作为生长的基底,存在于植物茎叶和根际的微生物和酶对塑料具有降解作用。由此可见,生物降解塑料的最终机理都与微生物及其产生的酶有关。微生物先定殖在塑料表面形成生物膜,在其产生的水解酶或氧化还原酶的作用下,塑料降解为小尺寸的塑料碎片和低聚物释放到周围环境中,分子量较低的低聚物进入微生物体内,经过代谢作用最终矿化为 CO_2 、 CH_4 和 H_2O 等。塑料性质、生物种类以及环境因素都会影响塑料的生物降解,创造合适的条件有利于提高塑料的生物降解效率。此外,塑料生物降解后不仅会产生小尺寸的碎片和低聚物,同时也会释放增塑剂等化学物质,对生态系统的稳定产生一定影响。基于当前的研究成果,针对塑料的生物降解提出以下展望。

(1) 进一步开展有关塑料生物降解机理的研究。例如,目前关于动物降解塑料的研究范围仅集中于鳞翅目、鞘翅目等昆虫,其余动物界的动物是否也具有降解塑料的能力仍需要进一步探究。同时,在降解塑料的过程中,究竟哪一种昆虫肠道微生物起到了主要作用?是否有不同种类的微生物参与不同塑料的降解?此外,昆虫肠道内含有的乳糖酶、磷酸酶、酯脂肪酶等^[53]在塑料降解过程中是否起到作用尚未明确。

(2) 开发易于生物降解的塑料替代产品,发展绿色、可持续的循环经济。例如,以从植物中提取的淀粉、乳酸或由微生物产生的PHAs等作为原料合成的生物基塑料,由于其优越的生物降解性、生物相容性和可循环性,被广泛用作石油基塑料的重要替代产品^[108]。

(3) 目前关于生物降解的探究通常是在实验室中进行,而真实环境条件复杂多变,生物降解可能会与其他环境行为同时发生、相互影响。例如,生物降解后产生的塑料碎片会与海洋中浮游动物的粪便颗粒结合,塑料碎片可以改变粪便颗粒的下沉速率,而粪便颗粒可以促进塑料碎片向粪食性生物的转移^[109]。因此,在

研究塑料生物降解的过程中,应该结合复杂的环境条件,充分考虑其他环境行为与生物降解之间的相互作用,这有助于我们更好地理解塑料在环境中的归趋。

(4) 结合塑料生物降解的影响因素,进一步探索更加高效的生物降解途径。虽然生物降解是一种绿色环保的塑料废弃物处理方式,但效率仍然较低,提高生物降解效率将有利于开发高效的塑料废弃物处理途径。提高生物降解效率可以从以下4个途径进行:(a) 物理、化学处理与生物降解相结合;(b) 筛选培养条件相近的菌株混合培养;(c) 通过蛋白质工程改变酶的结构,生产具有广泛环境适应性、多变底物结合能力和高效降解能力的突变体;(d) 结合宏基因组学、蛋白质组学、代谢组学,寻找环境中具有较高塑料降解活性的酶。

(5) 加强对塑料经生物降解后产生的微米级和纳米级塑料的研究。塑料降解后产生的微米级和纳米级塑料由于尺寸较小,微生物对其降解作用不明显。因此,有关微塑料和纳米塑料生物降解的研究,我们应做到:(a) 优化环境样品中微塑料和纳米塑料的分离和鉴定方法,进一步了解微塑料和纳米塑料在环境中的分布情况,为探究其降解做好理论铺垫;(b) 开发原位表征和降解技术,实时高效地探究生物降解情况;(c) 探索更多的具有微塑料和纳米塑料降解潜力的生物,并优化培养条件以达到最优降解。同时,已有研究表明,微塑料和纳米塑料可存在于食物链的各营养级中^[110],甚至已在人体粪便中检出^[111]。因此,探究这些进入生物体内的微塑料和纳米塑料是否可以被降解或是否会对生物体的正常生理功能产生影响,应是未来的关注热点。

(6) 建立更加统一的衡量塑料生物降解程度的标准,探索更加灵敏的表征塑料生物降解程度的方法。塑料经生物降解后的 CO_2 产生量可以作为衡量塑料生物降解率的指标之一,目前已有许多基于呼吸测定法建立的塑料生物降解检测标准,但不同地区和组织的检测标准各异^[63],因此,需要制定通用的检测标准来衡量和评估塑料的生物降解情况。除此之外,目前许多常见的检测仪器会受到灵敏度、分辨率、检测范围和检测时间的限制以及外界杂质的干扰,因此,需要开发精确、高效、实时、便捷的表征方法,准确揭示塑料的生物降解过程和机理。

参考文献

- 1 Bahl S, Dolma J, Jyot Singh J, et al. Biodegradation of plastics: A state of the art review. *Mater Today-Proc*, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.096
- 2 Andrady A L, Neal M A. Applications and societal benefits of plastics. *Phil Trans R Soc B*, 2009, 364: 1977–1984
- 3 Ganesh K A, Anjana K, Hinduja M, et al. Review on plastic wastes in marine environment—Biodegradation and biotechnological solutions. *Mar Pollut Bull*, 2020, 150: 110733
- 4 Lebreton L, Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgr Commun*, 2019, 5: 6
- 5 Porter A, Lyons B P, Galloway T S, et al. Role of marine snows in microplastic fate and bioavailability. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 7111–7119
- 6 Kik K, Bukowska B, Sicińska P. Polystyrene nanoparticles: Sources, occurrence in the environment, distribution in tissues, accumulation and toxicity to various organisms. *Environ Pollution*, 2020, 262: 114297
- 7 Song Y K, Hong S H, Jang M, et al. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 4368–4376
- 8 Galloway T S, Cole M, Lewis C. Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. *Nat Ecol Evol*, 2017, 1: 116
- 9 Waring R H, Harris R M, Mitchell S C. Plastic contamination of the food chain: A threat to human health? *Maturitas*, 2018, 115: 64–68
- 10 Fries E, Dekiff J H, Willmeyer J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ Sci-Proc Imp*, 2013, 15: 1949–1956
- 11 Amaral-Zettler L A, Zettler E R, Mincer T J. Ecology of the plastisphere. *Nat Rev Microbiol*, 2020, 18: 139–151
- 12 Wei R, Zimmermann W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: How far are we? *Microb Biotechnol*, 2017, 10: 1308–1322
- 13 Lambert S, Wagner M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: The road ahead. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6855–6871
- 14 Tsao R, Anderson T A, Coats J R. The influence of soil macroinvertebrates on primary biodegradation of starch-containing polyethylene films. *J Environ Polym Degr*, 1993, 1: 301–306
- 15 Lwanga E H, Thapa B, Yang X, et al. Decay of low-density polyethylene by bacteria extracted from earthworm's guts: A potential for soil restoration. *Sci Total Environ*, 2018, 624: 753–757
- 16 Dawson A L, Kawaguchi S, King C K, et al. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill. *Nat Commun*, 2018, 9: 1001
- 17 Hodgson D J, Bréchon A L, Thompson R C. Ingestion and fragmentation of plastic carrier bags by the amphipod *Orchestia gammarellus*: Effects of plastic type and fouling load. *Mar Pollut Bull*, 2018, 127: 154–159
- 18 Yang Y, Yang J, Wu W M, et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part I. Chemical and physical characterization and isotopic tests. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 12080–12086
- 19 Brandon A M, Gao S H, Tian R, et al. Biodegradation of polyethylene and plastic mixtures in mealworms (larvae of *Tenebrio molitor*) and effects on the gut microbiome. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 6526–6533
- 20 Wu Q, Tao H, Wong M H. Feeding and metabolism effects of three common microplastics on *Tenebrio molitor* L.. *Environ Geochem Health*, 2019, 41: 17–26
- 21 Aboelkheir M G, Visconte L Y, Oliveira G E, et al. The biodegradative effect of *Tenebrio molitor* Linnaeus larvae on vulcanized SBR and tire crumb. *Sci Total Environ*, 2019, 649: 1075–1082
- 22 Peng B Y, Su Y, Chen Z, et al. Biodegradation of polystyrene by dark (*Tenebrio obscurus*) and yellow (*Tenebrio molitor*) mealworms (Coleoptera: Tenebrionidae). *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5256–5265
- 23 Yang Y, Wang J, Xia M. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating superworms *Zophobas atratus*. *Sci Total Environ*, 2020, 708: 135233
- 24 Yang J, Yang Y, Wu W M, et al. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 13776–13784
- 25 Kundungal H, Gangarapu M, Sarangapani S, et al. Efficient biodegradation of polyethylene (HDPE) waste by the plastic-eating lesser waxworm (*Achroia grisella*). *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26: 18509–18519
- 26 Lou Y, Ekaterina P, Yang S S, et al. Biodegradation of polyethylene and polystyrene by greater wax moth larvae (*Galleria mellonella* L.) and the effect of co-diet supplementation on the core gut microbiome. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 2821–2831
- 27 Yang S S, Brandon A M, Andrew Flanagan J C, et al. Biodegradation of polystyrene wastes in yellow mealworms (larvae of *Tenebrio molitor*

- Linnaeus): Factors affecting biodegradation rates and the ability of polystyrene-fed larvae to complete their life cycle. *Chemosphere*, 2018, 191: 979–989
- 28 Russell J R, Huang J, Anand P, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi. *Appl Environ Microbiol*, 2011, 77: 6076–6084
 - 29 Baculi R. Biodegradation of high density polyethylene by bacteria isolated from root nodules of *Phaseolus vulgaris*. *Philippine Agricultural Scientist*, 2017, 100: 21–31
 - 30 Ameen F, Moslems M, Hadi S, et al. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by mangrove fungi from the red sea coast. *Prog Rubber Plast Re*, 2015, 31: 125–143
 - 31 Kumar R V, Kanna G R, Elumalai S. Biodegradation of polyethylene by green photosynthetic microalgae. *J Bioremediat Biodegrad*, 2017, doi: 10.4172/2155-6199.1000381
 - 32 Moog D, Schmitt J, Senger J, et al. Using a marine microalga as a chassis for polyethylene terephthalate (PET) degradation. *Microb Cell Fact*, 2019, 18: 171
 - 33 Devi R S, Ramya R, Kannan K, et al. Investigation of biodegradation potentials of high density polyethylene degrading marine bacteria isolated from the coastal regions of Tamil Nadu, India. *Mar Pollut Bull*, 2019, 138: 549–560
 - 34 Kim M Y, Kim C, Moon J, et al. Polymer film-based screening and isolation of polylactic acid (PLA)-degrading microorganisms. *J MicroBiol Biotech*, 2017, 27: 342–349
 - 35 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. *Polym Degr Stab*, 2018, 149: 52–68
 - 36 Sánchez C. Fungal potential for the degradation of petroleum-based polymers: An overview of macro- and microplastics biodegradation. *Biotech Adv*, 2020, 40: 107501
 - 37 Vivi V K, Martins-Franchetti S M, Attili-Angelis D. Biodegradation of PCL and PVC: *Chaetomium globosum* (ATCC 16021) activity. *Folia Microbiol*, 2019, 64: 1–7
 - 38 Osman M, Satti S M, Luqman A, et al. Degradation of polyester polyurethane by *Aspergillus* sp. strain S45 isolated from soil. *J Polym Environ*, 2018, 26: 301–310
 - 39 Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, 2016, 351: 1196–1199
 - 40 Furukawa M, Kawakami N, Oda K, et al. Acceleration of enzymatic degradation of poly(ethylene terephthalate) by surface coating with anionic surfactants. *ChemSusChem*, 2018, 11: 4018–4025
 - 41 Ma Y, Yao M, Li B, et al. Enhanced poly(ethylene terephthalate) hydrolase activity by protein engineering. *Engineering*, 2018, 4: 888–893
 - 42 Fecker T, Galaz-Davison P, Engelberger F, et al. Active site flexibility as a hallmark for efficient PET degradation by *I. sakaiensis* PETase. *BioPhys J*, 2018, 114: 1302–1312
 - 43 Tournier V, Topham C M, Gilles A, et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature*, 2020, 580: 216–219
 - 44 Loredó-Treviño A, Gutiérrez-Sánchez G, Rodríguez-Herrera R, et al. Microbial enzymes involved in polyurethane biodegradation: A review. *J Polym Environ*, 2012, 20: 258–265
 - 45 Kobayashi T, Shiraki M, Abe T, et al. Purification and properties of an intracellular 3-hydroxybutyrate-oligomer hydrolase (PhaZ2) in *Ralstonia eutropha* H16 and its identification as a novel intracellular poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase. *J Bacteriol*, 2003, 185: 3485–3490
 - 46 Santo M, Weitsman R, Sivan A. The role of the copper-binding enzyme—laccase—in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. *Int Biodeter Biodegr*, 2013, 84: 204–210
 - 47 Sowmya H V, Ramalingappa H V, Krishnappa M, et al. Degradation of polyethylene by *Trichoderma harzianum*—SEM, FTIR, and NMR analyses. *Environ Monit Assess*, 2014, 186: 6577–6586
 - 48 Khatoon N, Sahar N I, Ndu U, et al. High-throughput production of peroxidase and its biodegradation potential toward polymeric material. *Int J Environ Sci Technol*, 2017, 14: 755–766
 - 49 Van Beilen J B, Li Z, Duetz W A, et al. Diversity of alkane hydroxylase systems in the environment. *Oil Gas Sci Tech Rev IFP*, 2003, 58: 427–440
 - 50 Jeon H J, Kim M N. Functional analysis of alkane hydroxylase system derived from *Pseudomonas aeruginosa* E7 for low molecular weight polyethylene biodegradation. *Int Biodeter Biodegr*, 2015, 103: 141–146
 - 51 Bombelli P, Howe C J, Bertocchini F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. *Curr Biol*, 2017, 27: R292–R293
 - 52 Yang Y, Yang J, Wu W M, et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part 2. Role of gut microorganisms. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 12087–12093
 - 53 Przemieniecki S W, Kosewska A, Ciesielski S, et al. Changes in the gut microbiome and enzymatic profile of *Tenebrio molitor* larvae biodegrading cellulose, polyethylene and polystyrene waste. *Environ Pollut*, 2020, 256: 113265

- 54 Kosewska O, Kosewska A, Przemieniecki S, et al. Alternative ways of foamed polystyrene recycling using insects as an element of sustainable development. In: Economic Science for Rural Development Conference Proceedings, 2019, 52: 45–52
- 55 Kim H R, Lee H M, Jeon E, et al. Biodegradation of polystyrene by *Pseudomonas* sp. isolated from the gut of superworms. ChemRxiv, 2019, doi: 10.26434/chemrxiv.11295296.v1
- 56 Kong H G, Kim H H, Chung J, et al. The *Galleria mellonella* hologenome supports microbiota-independent metabolism of long-chain hydrocarbon beeswax. *Cell Rep*, 2019, 26: 2451–2464.e5
- 57 Müller C, Townsend K, Matschullat J. Experimental degradation of polymer shopping bags (standard and degradable plastic, and biodegradable) in the gastrointestinal fluids of sea turtles. *Sci Total Environ*, 2012, 416: 464–467
- 58 Zumstein M T, Schintlmeister A, Nelson T F, et al. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO₂ and microbial biomass. *Sci Adv*, 2018, 4: eaas9024
- 59 Flemming H C, Wingender J, Szewzyk U, et al. Biofilms: An emergent form of bacterial life. *Nat Rev Microbiol*, 2016, 14: 563–575
- 60 Rummel C D, Jahnke A, Gorokhova E, et al. Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4: 258–267
- 61 Delacuvellerie A, Cyriaque V, Gobert S, et al. The plastisphere in marine ecosystem hosts potential specific microbial degraders including *Alcanivorax borkumensis* as a key player for the low-density polyethylene degradation. *J Hazard Mater*, 2019, 380: 120899
- 62 Gong J, Kong T, Li Y, et al. Biodegradation of microplastic derived from poly(ethylene terephthalate) with bacterial whole-cell biocatalysts. *Polymers*, 2018, 10: 1326
- 63 Shah A A, Hasan F, Hameed A, et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotech Adv*, 2008, 26: 246–265
- 64 Liu J, Xu G, Dong W, et al. Biodegradation of diethyl terephthalate and polyethylene terephthalate by a novel identified degrader *Delftia* sp. WL-3 and its proposed metabolic pathway. *Let Appl Microbiol*, 2018, 67: 254–261
- 65 Lucas N, Bienaime C, Belloy C, et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review. *Chemosphere*, 2008, 73: 429–442
- 66 Pathak V M, Navneet V M. Review on the current status of polymer degradation: A microbial approach. *Bioresour Bioprocess*, 2017, 4: 15
- 67 Mohee R, Unmar G D, Mudhoo A, et al. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Manage*, 2008, 28: 1624–1629
- 68 Wei R, Breite D, Song C, et al. Biocatalytic degradation efficiency of postconsumer polyethylene terephthalate packaging determined by their polymer microstructures. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900491
- 69 Sagong H Y, Seo H, Kim T, et al. Decomposition of the PET film by MHETase using Exo-PETase function. *ACS Catal*, 2020, 10: 4805–4812
- 70 Austin H P, Allen M D, Donohoe B S, et al. Characterization and engineering of a plastic-degrading aromatic polyesterase. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: E4350–E4357
- 71 Salvador M, Abdulmutalib U, Gonzalez J, et al. Microbial genes for a circular and sustainable Bio-PET economy. *Genes*, 2019, 10: 373
- 72 Jendrossek D, Handrick R. Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates. *Annu Rev Microbiol*, 2002, 56: 403–432
- 73 Jaeger K E, Dijkstra B W, Reetz M T. Bacterial biocatalysts: Molecular biology, three-dimensional structures, and biotechnological applications of lipases. *Annu Rev Microbiol*, 1999, 53: 315–351
- 74 Gupta R, Kumari A, Syal P, et al. Molecular and functional diversity of yeast and fungal lipases: Their role in biotechnology and cellular physiology. *Prog Lipid Res*, 2015, 57: 40–54
- 75 de Eugenio L, García J, García P, et al. Comparative analysis of the physiological and structural properties of a medium chain length polyhydroxyalkanoate depolymerase from *Pseudomonas putida* KT2442. *Eng Life Sci*, 2008, 8: 260–267
- 76 Wu Q Q, Su M. Research progress of lipase oxyanion hole (in Chinese). *Mod Salt Chem Ind*, 2019, 46: 11–13 [吴勤勤, 苏敏. 脂肪酶氧阴离子洞的研究进展. 现代盐化工, 2019, 46: 11–13]
- 77 Pleiss J, Fischer M, Schmid R D. Anatomy of lipase binding sites: The scissile fatty acid binding site. *Chem Phys Lipids*, 1998, 93: 67–80
- 78 Sundaramoorthy M, Kishi K, Gold M H, et al. The crystal structure of manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* at 2.06-Å resolution. *J Biol Chem*, 1994, 269: 32759–32767
- 79 Zeng X R. Analysis of the structure and REDOX mechanism of Fe-Porphyrin REDOX enzyme (in Chinese). *Chem Eng Equip*, 2017, (1): 19–21 [曾祥锐. 铁-卟啉氧化还原酶体系结构与氧化还原机理分析. 化学工程与装备, 2017, (1): 19–21]
- 80 Sánchez C. Fungal potential for the degradation of petroleum-based polymers: An overview of macro- and microplastics biodegradation. *Biotechnol Adv*, 2019, 40: 107501
- 81 Hofrichter M. Review: Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme Microb Technol*, 2002, 30: 454–466
- 82 Li S, Tenon M, Garreau H, et al. Enzymatic degradation of stereocopolymers derived from L-, dL- and meso-lactides. *Polym Degrad Stab*, 2000, 67: 85–90
- 83 Jeon H J, Kim M N. Isolation of mesophilic bacterium for biodegradation of polypropylene. *Int Biodeter Biodegrad*, 2016, 115: 244–249

- 84 Díaz A, Franco L, Estrany F, et al. Poly(butylene azelate-co-butylene succinate) copolymers: Crystalline morphologies and degradation. *Polym Degrad Stabil*, 2014, 99: 80–91
- 85 Min K, Cui J D, Mathers R T. Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure. *Nat Commun*, 2020, 11: 727
- 86 Skariyachan S, Setlur A S, Naik S Y, et al. Enhanced biodegradation of low and high-density polyethylene by novel bacterial consortia formulated from plastic-contaminated cow dung under thermophilic conditions. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, 24: 8443–8457
- 87 Xu J, Wang X, Yuan X, et al. Polyaniline modified mesoporous titanium dioxide that enhances oxo-biodegradation of polyethylene films for agricultural plastic mulch application. *Polym Int*, 2019, 68: 1332–1340
- 88 Shimp N G, Borane M, Mishra S. Preparation, characterization, and biodegradation of PS:PLA and PS:PLA:OMMT nanocomposites using *Aspergillus niger*. *Polym Compos*, 2014, 35: 263–272
- 89 Montazer Z, Habibi-Najafi M B, Mohebbi M, et al. Microbial degradation of UV-pretreated low-density polyethylene films by novel polyethylene-degrading bacteria isolated from plastic-dump soil. *J Polym Environ*, 2018, 26: 3613–3625
- 90 Zumstein M T, Kohler H P E, McNeill K, et al. Enzymatic hydrolysis of polyester thin films: Real-time analysis of film mass changes and dissipation dynamics. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 197–206
- 91 Munk L, Andersen M L, Meyer A S. Influence of mediators on laccase catalyzed radical formation in lignin. *Enzyme Microbial Tech*, 2018, 116: 48–56
- 92 Sumathi T, Viswanath B, Sri Lakshmi A, et al. Production of laccase by *Cochliobolus* sp. isolated from plastic dumped soils and their ability to degrade low molecular weight PVC. *Biochem Res Int*, 2016, 2016: 9519527
- 93 Hoshino A, Sawada H, Yokota M, et al. Influence of weather conditions and soil properties on degradation of biodegradable plastics in soil. *Soil Sci Plant Nutrit*, 2001, 47: 35–43
- 94 Nishide H, Toyota K, Kimura M. Effects of soil temperature and anaerobiosis on degradation of biodegradable plastics in soil and their degrading microorganisms. *Soil Sci Plant Nutrit*, 1999, 45: 963–972
- 95 Dey S, Tribedi P. Microbial functional diversity plays an important role in the degradation of polyhydroxybutyrate (PHB) in soil. *3 Biotech*, 2018, 8: 171
- 96 Xu S, Wang J J, Zhou T T, et al. Screening and community succession of high effective poly(butylene adipate-co-terephthalate) plastic mulch degrading bacteria (in Chinese). *Microbiol China*, 2018, 45: 2341–2352 [徐松, 王敬敬, 周婷婷, 等. 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯塑料地膜高效降解菌群筛选及其群落结构演替特征. *微生物学通报*, 2018, 45: 2341–2352]
- 97 Novotný Č, Malachová K, Adamus G, et al. Deterioration of irradiation/high-temperature pretreated, linear low-density polyethylene (LLDPE) by *Bacillus amyloliquefaciens*. *Int Biodeter Biodegr*, 2018, 132: 259–267
- 98 Balasubramanian V, Natarajan K, Rajeshkannan V, et al. Enhancement of in vitro high-density polyethylene (HDPE) degradation by physical, chemical, and biological treatments. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 12549–12562
- 99 Syranidou E, Karkanorachaki K, Amorotti F, et al. Biodegradation of weathered polystyrene films in seawater microcosms. *Sci Rep*, 2017, 7: 17991
- 100 Barletta M, Lima A R A, Costa M F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Sci Total Environ*, 2019, 651: 1199–1218
- 101 Jeong C B, Kang H M, Lee Y H, et al. Nanoplastic ingestion enhances toxicity of persistent organic pollutants (POPs) in the monogonont rotifer *Brachionus koreanus* via multixenobiotic resistance (MXR) disruption. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 11411–11418
- 102 Shahnawaz M, Sangale M K, Ade A B. *Bioremediation Technology for Plastic Waste: Toxicity Testing of Plastic-Degrading Products*. Singapore: Springer, 2019. 103–112
- 103 Liu H, Yang X, Liu G, et al. Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. *Chemosphere*, 2017, 185: 907–917
- 104 Hou L, Xi J, Chen X, et al. Biodegradability and ecological impacts of polyethylene-based mulching film at agricultural environment. *J Hazard Mater*, 2019, 378: 120774
- 105 Rani M, Shim W J, Han G M, et al. Qualitative analysis of additives in plastic marine debris and its new products. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2015, 69: 352–366
- 106 Paluselli A, Fauvelle V, Galgani F, et al. Phthalate release from plastic fragments and degradation in seawater. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 166–175
- 107 Rani M, Shim W J, Jang M, et al. Releasing of hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater-field and laboratory experiments. *Chemosphere*, 2017, 185: 798–805
- 108 Kumar M, Rathour R, Singh R, et al. Bacterial polyhydroxyalkanoates: Opportunities, challenges, and prospects. *J Cleaner Product*, 2020, 263: 121500

- 109 Cole M, Lindeque P K, Fileman E, et al. Microplastics alter the properties and sinking rates of zooplankton faecal pellets. [Environ Sci Technol](#), 2016, 50: 3239–3246
 - 110 Barboza L G A, Dick Vethaak A, Lavorante B R B O, et al. Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health. [Mar Pollut Bull](#), 2018, 133: 336–348
 - 111 Schwabl P, Köppel S, Königshofer P, et al. Detection of various microplastics in human stool. [Ann Intern Med](#), 2019, 171: 453–457
-

补充材料

表S1 不同微生物对典型塑料的生物降解

表S2 典型塑料的酶降解

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “典型塑料的生物降解及其降解机理”

Biodegradation of typical plastics and its mechanisms

Xinyue Li¹, Zhuomiao Liu¹, Runze Xue¹, Yanhui Dai¹, Tongtao Yue¹ & Jian Zhao^{1,2*}

¹ Key Lab of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

² Marine Ecology and Environmental Science Laboratory, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266071, China

* Corresponding author, E-mail: jzhao@ouc.edu.cn

Due to excellent properties such as ease of processing, transportation and storage, as well as outstanding chemical stability, plastics are widely used in daily production and life, which induce the possibility of plastics entering the natural environment and long-term staying in the environment. Plastics could release into different environmental compartments such as sea, lake, soil and sediment through various ways, and have toxicity to organisms through ingestion and bioaccumulation. In particular, the physical and chemical properties of plastics can be changed by biotic and abiotic factors in the environments. Biodegradation is one of the inevitable environmental processes of plastics, and it is also an eco-friendly treatment for plastic waste. Therefore, exploring the biodegradation of plastics has great practical and ecological significances. In this review, the biodegradation process of plastics by animals, plants, microorganisms and enzymes were summarized and analyzed, and the biodegradation mechanisms of plastics were revealed. Animals (e.g., insects) could physically crush plastics by gastric grinding and chewing, and also change the chemical properties of the ingested plastics under the complex biochemical reactions in their bodies. Current researches on the biodegradation of plastics by animals mainly focus on insects and their intestinal microorganisms. Limited investigations focused on plants, in which the colonization of plants (e.g., algae) on the plastics surface was observed. The biodegradation by plants could be attributed to the enzymes existing on the surface of stems and leaves or secreting by roots. Therefore, it can be concluded that the biodegradation of plastics by animals and plants is closely related to microorganisms and enzymes. It is noted that the microorganisms from animals, plants and external environments showed similar pathways on plastics biodegradation. The microorganisms could first colonize on the plastics surface to form a biofilm, and then secrete extracellular or intracellular enzymes to contact with the plastics and decompose the plastics into low molecular weight oligomers, dimers or monomers through catalysis of their binding sites. These generated oligomers, dimers and monomers can be absorbed by microorganisms as a carbon source through *in vivo* metabolic mechanism (e.g., the assimilation of organisms). Finally, plastics can be mineralized to CO₂, CH₄ and/or H₂O. In addition, this review deeply analyzes the factors that affect the efficiency of plastic biodegradation, including plastic properties (e.g., plastics types, glass transition temperature, surface hydrophobicity, types of additives), organism species (e.g., insects, marine animals, plants, bacteria, fungi) and abiotic environmental factors (e.g., temperature, oxygen content, solar radiation, physical abrasion). In addition, the environmental behavior of the products after plastics biodegradation was discussed. The small-sized fragments, oligomers and plasticizers released after the biodegradation of plastics could further show different effects on organisms and ecosystems. In conclusion, challenges and future research perspectives for the plastic biodegradation were suggested at the end of this review. Further investigation on the biodegradation mechanisms of plastics and the degradation and fate of plastics additives are suggested. More efforts are recommended on the environmental behaviors and possible biological impacts of the degraded microplastics and nanoplastics. The unified measurement standards and characterization methods should be explored. This review will provide forceful scientific supports for better understanding the environmental fate of plastics.

plastics, biodegradation, degradation mechanism, environmental risk

doi: [10.1360/TB-2020-1347](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1347)