

聚羟基脂肪酸酯（PHA）在土壤中的生物降性研究进展

周路 牛李杰 王荣 张香香 张宝新

伊犁川宁生物技术股份有限公司, 中国·新疆 伊宁 835007

摘要: 全球塑料污染问题日益严峻, 化石基塑料在环境中难以降解、残留久的特性, 正持续威胁生态系统平衡与人类健康。在此背景下, 聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 作为微生物合成的生物基可降解聚酯, 凭借由可再生碳源合成、可被微生物完全降解且兼具传统塑料优良性能等优势, 成为替代化石基塑料的关键材料。土壤是 PHA 废弃物自然降解的核心场所, 其复杂的环境条件对 PHA 降解效率具有显著调控作用。解析 PHA 土壤生物降解机制、核心影响因素及应用实例, 对 PHA 规模化推广与塑料污染治理具有重要现实价值。

关键词: 生物降解; 生物聚合物; 可持续性; 聚羟基脂肪酸酯; 土壤环境

Research progress on biodegradation of polyhydroxy fatty acid esters (PHA) in soil

Zhou Lu, Niu Lijie, Wang Rong, Zhang Xiangxiang, Zhang Baoxin

Yili Chuanning Biotechnology Co., Ltd., China Xinjiang Yining 835007

Abstract: The global plastic pollution crisis is becoming increasingly severe. Fossil-based plastics, due to their persistence and resistance to degradation in the environment, continue to pose significant threats to ecological balance and human health. In this context, polyhydroxyalkanoates (PHA)—microbially synthesized, bio-based, biodegradable polyesters—have emerged as a key alternative to fossil-based plastics. PHAs offer multiple advantages: they can be produced from renewable carbon sources, are fully biodegradable by microorganisms, and possess performance properties comparable to conventional plastics. Soil serves as the primary natural environment for PHA waste degradation, and its complex environmental conditions significantly influence PHA degradation efficiency. Elucidating the mechanisms of PHA biodegradation in soil, identifying key influencing factors, and reviewing practical application cases hold substantial practical significance for the large-scale adoption of PHA and effective mitigation of plastic pollution.

Keywords: Biodegradation; Biopolymers; Sustainability; Polyhydroxyalkanoates; Soil environment

0 引言

PHA 是一种天然生成且可降解的生物聚合物, 其特性与多糖、核酸、脂类、角蛋白、木质素等多酚类物质相似。作为生物基材料, PHA 兼具生物合成性、生物可降解性与生物相容性等核心特质, 在众多生物基聚合物中优势明显, 且已实现热塑性的工业化生产^[1]。微生物既参 PHA 的生物合成, 又承担其生物降解的催化功能, 为 PHA 的可持续循环利用提供了关键支撑^[2,3]。据估算, 2023 年全球“生物塑料”市场规模已达 175.4 亿美元^[4], 包括微生物 PHA 生物聚酯在内的相关产品需求呈显著增长态势。预计 2024 至 2030 年间, 全球“生物塑料”市场将以 10.4% 的复合年增长率持续扩张^[5]。

土壤是 PHA 废弃物重要的自然归宿, 其复杂的环境条件会显著影响 PHA 的降解效率^[6]。探究 PHA 在土壤环

境中的生物降解内在机制, 解析温度、湿度、土壤微生物群落结构、pH 值等关键环境因子及材料自身特性对降解过程的调控作用, 旨在为相关科研工作者及企业技术研发与产业布局提供理论实践指导, 进而为推动 PHA 规模化落地、有效缓解塑料污染提供重要参考。

1 聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 概述

1.1 PHA 的基本特性

PHA 最早 1888 年由 MW Beijerinck 在芽孢杆菌状细菌细胞中发现, 其形态为类似芽孢杆菌的大型胞内颗粒。1926 年莫里斯·勒莫因将其鉴定为 PHA, 后来证实这种物质是微生物在不利环境条件下储存碳源与能量的关键分子。作为结构最简单的 PHA 形式, 聚 (3-羟基丁酸酯) 简称 P (3HB) 分布广泛, 也是目前研究最为透彻的类型^[7]。从化学结构来看, PHA 属于线性聚酯, 主要由羧基酸 (以

3-羟基烷酸酯为主)构成。值得注意的是,从天然样本中分离出的部分 PHA 还含有 4-、5- 和 6-羟基烷酸酯^[8]。目前已发现的 PHA 单体结构单元超 150 种,由此衍生出多种天然可得的 PHA 生物聚酯材料,而这些单体的类型、结构及环境因素,PHA 的合成与生物降解过程中发挥着关键作用。

1.2 PHA 与土壤降解的关联性

PHA 可根据单体组成可分为均聚物和共聚物两种类型。均聚物仅含单一单体类型,其中聚(3-羟基丁酸酯)[P(3HB)]和聚(4-羟基丁酸酯)[P(4HB)]在工业应用中具有重要价值;在共聚物类别中,共聚酯、三元共聚酯及四元共聚酯等材料同样占据关键地位^[9]。从结构上看,PHA 的单体构型和结晶度是影响其土壤降解性的核心因素。天然 PHA 的单体均为 R-构型,由 PHA 合酶的立体特异性催化形成,这种结构使其更易被微生物分泌的特异性酶识别。此外,均聚物(如 P(3HB))通常具有较高结晶度(60%-80%),而共聚物因不同单体的引入破坏了分子链的规整性,结晶度显著降低(如 P(3HB-co-3HV)结晶度(30%-69%)),因此更易加工且更容易在自然环境中生物降解^[10]。

生物降解性是 PHA 生物聚酯从功能与化学性质角度出发的突出特性之一。首项关于微生物 PHA 生物降解的研究由莱皮迪团队在 20 世纪 70 年代初完成,该研究通过向微真菌添加放射性标记的 3-羟基丁酸酯(3HB)开展实验,首次明确证实活体微生物能够降解此类放射性标记化合物,为“微生物可降解 PHA 相关聚合物”的理论提供了关键证据^[11]。PHA 的降解路径具有环境依赖性,在有氧条件下会被微生物分解,通过合成 PHA 解聚酶转化为二氧化碳和水等自然产物;在厌氧环境中,则会产生甲烷^[12,13]。最新研究还发现非特异性酶也可参与 PHA 的降解过程^[14]。研究发现,PHA 的生物降解性符合绿色化学 12 项原则中的第十项要求,且降解产物且不会在环境中持久存在^[15]。

1.3 土壤中的 PHA 生物降解

土壤中 PHA 的生物降解受多重因素影响,包括环境条件(湿度、pH 值、温度、营养物质可得性)、材料特性(成分、结晶度、形状)以及 PHA 降解微生物(细菌、真菌)的存在,这些因素共同决定着降解过程的速率与程度。关于土壤中 PHA 降解的复杂性,前人在文章中已进行全面总结^[16]。从降解机理来看,PHA 在土壤中的生物降解遵循“生物劣化阶段-生物分解阶段-生物同化阶

段-矿化阶段”四阶段模型^[17]。在生物劣化阶段,土壤中的非生物因素首先作用于 PHA 材料表面,导致表面粗糙化、出现孔洞与裂纹,改变材料的物理化学性质,为后续微生物攻击创造条件。生物碎片化阶段是 PHA 土壤降解的关键步骤,主要由微生物分泌的胞外 PHA 解聚酶催化。解聚酶通过活性位点吸附于 PHA 表面,水解聚酯链中的酯键,将大分子 PHA 分解为低聚物和单体(如 3-羟基丁酸、3-羟基戊酸等)。在生物同化阶段,生物碎片化产生的小分子羟基脂肪酸,通过微生物细胞膜上的转运载体进入细胞内部,或经少量生物转化后被细胞吸收。在矿化阶段,进入细胞的小分子物质经有氧呼吸或无氧呼吸代谢,最终在有氧条件下生成 CO₂ 和水,厌氧条件下生成 CH₄,释放到土壤环境中。同时,部分碳源会转化为微生物生物量,参与土壤有机质循环。

2 不同质量土壤中不同类型 PHA 生物降解的研究

2.1 土壤中的 P(3HB) 均聚酯

研究发现,作为 PHA 家族中研究最为深入的成员,均聚酯 P(3HB)虽结晶度极高、降解难度较大,但其土壤生物降解性已得到实验证实^[18]。早在 1992 年,Luzier 等^[19]以 14C 标记的 P(3HB)薄膜为研究对象,在两种微生物活性不同的土壤中开展降解实验。结果显示,18 周内高活性土壤中 P(3HB)的降解率达 70%(以 14CO₂ 释放量计),而低活性土壤中降解率仅为 30%-35%,这表明土壤微生物丰度是影响 P(3HB)降解的关键因素。二十年后,研究人员再次采用放射性标记的 PHA 材料,通过监测 CO₂ 和 CH₄ 的释放情况,成功追踪了厌氧条件下 P(3HB)的矿化过程,实验结果与前述研究高度吻合^[20]。

温度与湿度的协同作用显著影响土壤中 P(3HB)的降解。Mergaert 等^[21]在 15℃、28℃和 40℃条件下,探究了 P(3HB)在砂土、黏土、壤土等 5 种土壤中的降解情况。结果显示,温度升高会明显加速降解,40℃时壤土中 P(3HB)的日降解率(0.46%)是 15℃(0.10%)的 4.6 倍;同时,土壤湿度(12%-44% RH)与温度存在协同效应,高湿度(44% RH)与高温(40℃)的组合可使降解速率达到最大值。

针对长期降解表现,通过检测二氧化碳释放量研究了 Metabolix P(3HB)薄膜的土壤生物降解性^[22]。实验将 P(3HB)注塑薄膜埋入有机土、农田土与砂土的混合土壤中(湿度 60%),660 天后降解率达 70%,与阳性对照纤维素的降解率(约 75%)接近,表明 P(3HB)在长期土壤环境

中可有效降解,且无残留风险。

2.2 共聚物 P(3HB) 的土壤降解能力

多项研究证实,PHA 共聚物的土壤降解性普遍优于均聚物 P(3HB),且共聚单体的类型与含量是关键影响因素。1993 年, Mergaert 等人^[23] 研究发现,在相同实验条件下,聚丙烯酸酯共聚物 P(3HB-co-10%-3HV) 的生物降解速度比纯 P(3HB) 更快。经 Hill 模型预测,6 个月内共聚物降解率可达 60% 以上,9 个月内达 80%,显著高于同期 P(3HB) 约 50% 的降解率^[24]。

P(3HB-co-4HB) 同样表现出高降解性, Wen 等人^[25] 研究了 4HB 含量 5-20% 的该共聚物在花园土壤中的降解情况,降解效果显著。此外, Rudnik 和 Briassoulis^[26] 的实验更直观证实其优势, P(3HB-co-4HB) 农用覆盖膜在土壤中 1-2 个月仅残留 1%-2% 碎片,3 个月后完全消失,而同期 PLA 薄膜仅出现少量裂纹,未发生实质性降解。Baidurah 等^[27] 以基因工程菌株 *Cupriavidus necator* 生产的 P(3HB-co-3HHx) (3HHx 含量 6%-17%) 为研究对象,结果显示提升 3HHx 含量可进一步增强共聚物的土壤降解性。

Volova 等^[28] 还以西伯利亚温带地区采集的土壤构建实验室微生态系统,对比研究了 P(3HB-co-12 mol%-3HHx) 共聚酯的降解特性。结果显示,28℃ 条件下该共聚物的生物降解速度更快。

2.3 土壤中的 Mcl-PHA 共聚酯

与短链 PHA (scl-PHA) 相比,中链 PHA (mcl-PHA) 因单体侧链较长,土壤降解性相对较差。Lim 等^[29] 以恶臭假单胞菌 PGA1 生产的 mcl-PHA 为研究对象,探究其在酸性森林土、碱性溪流土和红树林土中的降解情况。112 天后,该 mcl-PHA 在三种土壤中的降解率分别仅为 16.7%、3.0% 和 4.5%,远低于同期 scl-PHA 代表 P(3HB) 的降解率 (4.6%-100%)。Narancic 等人^[30] 的研究进一步证实了 mcl-PHA 的降解劣势,纯 mcl-PHA (如聚 3-羟基辛酸酯 P(3HO)) 在土壤中 2 年内降解率仅为 6%;而当它与 P(3HB) 以 15/85 比例共混后,降解率可提升至 90%,表明 scl-PHA 的引入能有效改善 mcl-PHA 的土壤降解性能。

3 挑战与展望

随着 PHA 特性及功能研究的不断深入,尤其是其兼具回收再利用、生物降解、堆肥等多元化生命周期路径的优势逐渐凸显,PHA 在实际应用中仍面临挑战,如:降解环境的复杂性制约;中链 PHA (mcl-PHA) 降解瓶颈突

出,受分子结构特性影响,在土壤中的降解速率土壤降解速率远低于短链 PHA (scl-PHA) 限制了其在长效农业覆盖膜等领域应用。为优化性能,PHA 常与其他聚合物共混使用,易出现“降解滞后”现象,进而使整体降解速率骤降,影响材料的全生命周期环保性。但随着合成生物写材料科学、环境微生物学及工艺工程的交叉融合,PHA 有望在农业、包装及医疗等领域实现高性能与全生命周期环保性的统一,真正成为循环经济中的重要绿色材料支柱。

4 结语

PHA 作为一种极具潜力的可降解生物材料,在土壤环境中可通过微生物的协同作用实现完全降解,且无二次污染风险,为解决土壤塑料污染提供了有效方案。其降解过程受材料自身特性和土壤环境条件的双重调控,不同类型 PHA 的降解速率差异显著,共聚物 (如 P(3HB-co-3HV)、P(3HB-co-4HB)) 通常优于均聚物, scl-PHA 优于 mcl-PHA。尽管当前 PHA 土壤降解研究仍面临环境复杂性、mcl-PHA 降解瓶颈等挑战,但随着材料设计、微生物工程和评价体系的不断发展,PHA 在土壤相关领域的规模化应用前景广阔。未来需进一步加强多学科交叉研究,推动 PHA 从实验室走向实际应用,为构建可持续的循环经济体系贡献力量。

参考文献:

- [1] Saranya R, Shaiju P, O'Connor KE (2020) Bio-based and biodegradable polymers-state-of-the-art, challenges and emerging trends. *Curr Opin Green Sustain Chem* 21:75-81.
- [2] Derippe G, Philip L, Lemechko P, Eyheraguibel B, Meistertzheim AL, Pujo-Pay M, Conan P, Barbe V, Bruzard S, Ghiglione JF (2024) Marine biodegradation of tailormade polyhydroxyalkanoates (PHA) influenced by the chemical structure and associated bacterial communities. *J Hazard Mater* 462:132782.
- [3] 杨宇, 徐爱玲, 张燕飞等. 生物合成材料聚 β -羟基丁酸 (PHB) 的研究进展[J]. *生命科学研究*, 2006(S3): 61-67.
- [4] 安淇, 卢素锦. 全球塑料垃圾的生产与流向[J]. *生态经济*, 2025,41(4):1-4.
- [5] Lackner M, Mukherjee A, Koller M (2023) What are "Bioplastics"? Defining renewability, biosynthesis, biodegradability, and biocompatibility. *Polymers* 15(24):4695.
- [6] 储星宇, 方芳, 徐润泽等. 聚羟基脂肪酸酯在不同条件下的生物降解研究进展[J]. *中国塑料*, 2025:83-91.

- [7] Seebach D (2023) No life on this planet without PHB. *Helv Chim Acta* 106(5):e202200205.
- [8] Rehakova V, Pernicova I, Kourilova X, Sedlacek P, Musilova J, Sedlar K, Koller M, Kalina M, Obruca S (2023) Bio-synthesis of versatile PHA copolymers by thermophilic members of the genus *Aneurinibacillus*. *Int J Biol Macromol* 225:1588–1598.
- [9] Koller M, Mukherjee A (2022) A new wave of industrialization of PHA biopolyesters. *Bioengineering* 9(2):74.
- [10] Kourmentza C, Plácido J, Venetsaneas N, Burniol-Figols A, Varrone C, Gavala HN, Reis MA (2017) Recent advances and challenges towards sustainable polyhydroxyalkanoate (PHA) production. *Bioengineering* 4(2):55.
- [11] Lepidi AA, Nuti PM, Bertoldi M (1972) Metabolismo del poly β -idrossibutirrato nel terreno e nella rizosfera. *Agric Ital* 72:166–184.
- [12] 林潇, 温沁雪, 刘宝震等. 聚羟基烷酸酯 (PHA) 在污泥好氧堆肥条件下降解性能研究[C]// 中国环境科学学会, 同济大学, 清华大学, 湖南农业大学. 2021 年全国有机固废处理与资源化利用高峰论坛论文集. 哈尔滨工业大学环境学院城市水资源与水环境国家重点实验室, 2021:9.
- [13] 林潇. 混菌合成 PHA 在污泥好氧堆肥条件下降解行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [14] de Vogel FA, Schlundt C, Stote RE, Ratto JA, Amaral-Zettler LA (2021) Comparative genomics of marine bacteria from a historically defined plastic biodegradation consortium with the capacity to biodegrade polyhydroxyalkanoates. *Microorganisms* 9(1):186.
- [15] Ivanković A, Dronjić A, Bevanda AM, Talić S (2017) Review of 12 principles of green chemistry in practice. *Int J Sust Green Energ* 6(3):39–48.
- [16] Fernandes M, Salvador A, Alves MM, Vicente AA (2020) Factors affecting polyhydroxyalkanoates biodegradation in soil. *Polym Degrad Stab* 182:109408.
- [17] Lucas N, Bienaime C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F, Nava-Saucedo JE (2008) Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques—a review. *Chemosphere* 73(4):429–442.
- [18] 吴晓岩. 聚羟基丁酸酯 (PHB) 生物循环降解的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2011.
- [19] Luzier WD (1992) Materials derived from biomass/biodegradable materials. *Proc Natl Acad Sci USA* 89:839–842.
- [20] Federle TW, Barlaz MA, Pettigrew CA, Kerr KM, Kemper JJ, Nuck BA, Schechtman LA (2002) Anaerobic biodegradation of aliphatic polyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyoctanoate) and poly(ϵ -caprolactone) *Biomacromolecules* 3(4):813–822.
- [21] Mergaert J, Webb A, Anderson C, Wouters A, Swings J (1993) Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils. *Appl Environ Microbiol* 59(10):3233–3238.
- [22] Gómez EF, Michel. FC Jr (2013) Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. *Polym Degrad Stab* 98(12):2583–2591.
- [23] Mergaert J, Wouters A, Swings J, Anderson C (1995) In situ biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in natural waters. *Can J Microbiol* 41(13):154–159.
- [24] Arcos-Hernandez MV, Laycock B, Pratt S, Donose BC, Nikolić MA, Luckman P, Werker A, Lant PA (2012) Biodegradation in a soil environment of activated sludge derived polyhydroxyalkanoate (PHBV). *Polym Degrad Stab* 97(11):2301–2312.
- [25] Wen X, Lu X (2012) Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in soil. *J Polym Environ* 20:381–387.
- [26] Rudnik E, Briassoulis D (2011) Comparative biodegradation in soil behaviour of two biodegradable polymers based on renewable resources. *J Polym Environ* 19:18–39.
- [27] Baidurah S, Murugan P, Sen KY, Furuyama Y, Nonome M, Sudesh K, Ishida Y (2019) Evaluation of soil burial biodegradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) on the basis of change in copolymer composition monitored by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography. *J Anal Appl Pyrol* 137:146–150.
- [28] Volova TG, Prudnikova SV, Vinogradova ON, Syrvacheva DA, Shishatskaya EI (2017) Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates with different chemical compositions and their biodegradability. *Microb Ecol* 73:353–367.
- [29] Lim SP, Gan SN, Tan IK (2005) Degradation of

mediumchain-length polyhydroxyalkanoates in tropical forest and mangrove soils. *Appl Biochem Biotechnol* 126:23-33.

[30] Narancic T, Verstichel S, Reddy Chaganti S, Morales-Gamez L, Kenny ST, De Wilde B, Padami RB, O' Connor KE (2018) Biodegradable plastic blends create new possibilities for end-of-life management of plastics but they are not a panacea for plastic pollution. *Environ Sci Technol*

52(18):10441-10452.

基金项目：伊犁哈萨克自治州科技计划项目 - 重点研究与技术开发专项（YZ2023A13）。

作者简介：周路（1989.04-），男，汉族，新疆伊犁人，硕士研究生，中级工程师，入选自治区“天山青年”计划。研究方向：主要从事微生物资源开发与利用、合成生物学、生物发酵等方面的研究。