

# 典型短链烯烃的微生物降解转化机制研究进展

王旭昊<sup>#1,2</sup>, 廖恒毅<sup>#1,2</sup>, 侯贺磊<sup>4</sup>, 张曼曼<sup>4</sup>, 杨淑晶<sup>4</sup>, 张艺籍<sup>1,2</sup>, 王晶晶<sup>1</sup>, 李秀颖<sup>1</sup>, 金慧娟<sup>\*1</sup>, 杨毅<sup>\*1,3</sup>

1 中国科学院沈阳应用生态研究所, 污染生态与环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 中国科学院沈阳应用生态研究所 森林生态与保育重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

4 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016

王旭昊, 廖恒毅, 侯贺磊, 张曼曼, 杨淑晶, 张艺籍, 王晶晶, 李秀颖, 金慧娟, 杨毅. 典型短链烯烃的微生物降解转化机制研究进展[J]. 微生物学通报, 2024, 51(12): 4949-4966.

WANG Xuhao, LIAO Hengyi, HOU Helei, ZHANG Manman, YANG Shujing, ZHANG Yiji, WANG Jingjing, LI Xiuying, JIN Huijuan, YANG Yi. Research progress in the microbial degradation and transformation mechanisms of typical short-chain alkenes[J]. Microbiology China, 2024, 51(12): 4949-4966.

**摘要:** 烯烃是一类含有碳-碳双键的不饱和烃类物质, 广泛存在于自然过程和人为活动中。结构的差异导致不同烯烃具有不同的功能和特点。例如, 乙烯是植物生长发育的基本调节物质; 丙烯是工业制造聚丙烯和丙烯腈的关键原料; 1,3-丁二烯主要用于合成橡胶和塑料, 是一级致癌物; 而异戊二烯是排放产量最大的非甲烷生物源挥发性有机物, 对全球气候变化具有重要影响。微生物在烯烃的降解与转化中起着关键作用, 研究这些微生物的作用有助于更好地理解烯烃在环境中的寿命、归趋及影响, 这对于地球化学循环的研究及污染场地的修复具有重要意义。本文首先总结了5种典型短链烯烃(乙烯、丙烯、丁烯、1,3-丁二烯、异戊二烯)的微生物好氧与厌氧的降解和转化的机制, 发现烯烃降解菌株的分布十分广泛, 涵盖多个微生物分类, 但微生物对不同烯烃的降解具有一定的共性。例如, 在有氧条件下, 短链烯烃通常首先被烯烃单加氧酶氧化, 生成的产物随后与辅酶 M 或谷胱甘肽结合后, 经过一系列酶促转化后最终进入微生物的中心代谢途径。而在无氧条件下, 短链烯烃则可被产乙酸菌、产甲烷菌等微生物通过加氢反应进行转化。通过总结微生物对常见短链烯烃的降解和转化机制, 旨在强调微生物在烯烃污染场地生物修复中的重要作用, 并加深对微生物在地球化学循环和全球气候变化中贡献的理解, 以此推动可持续发展和资源的有效利用。

**关键词:** 微生物降解; 短链烯烃; 乙烯; 异戊二烯; 1,3-丁二烯; 厌氧微生物

资助项目: 国家重点研发计划(2023YFE0122000); 国家自然科学基金(42177220, 42377133)

<sup>#</sup>对本文贡献相同

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (2023YFE0122000) and the National Natural Science Foundation of China (42177220, 42377133).

<sup>#</sup>These authors contributed equally to this work.

<sup>\*</sup>Corresponding authors. E-mail: YANG Yi, yangyi@iae.ac.cn; JIN Huijuan, jinhuijuan@iae.ac.cn

Received: 2024-06-30; Accepted: 2024-11-18; Published online: 2024-11-28

## Research progress in the microbial degradation and transformation mechanisms of typical short-chain alkenes

WANG Xuhao<sup>#1,2</sup>, LIAO Hengyi<sup>#1,2</sup>, HOU Helei<sup>4</sup>, ZHANG Manman<sup>4</sup>, YANG Shujing<sup>4</sup>, ZHANG Yiji<sup>1,2</sup>, WANG Jingjing<sup>1</sup>, LI Xiuying<sup>1</sup>, JIN Huijuan<sup>\*1</sup>, YANG Yi<sup>\*1,3</sup>

1 Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3 Key Laboratory of Forest Ecology and Conservation, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China

4 Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, Liaoning, China

**Abstract:** Alkenes, unsaturated hydrocarbons with carbon-carbon double bonds, are emitted in large quantities through both natural and anthropogenic processes. These compounds exhibit diverse functions and characteristics due to variations in their structures. Ethylene, for instance, is a crucial regulator of plant growth, while propylene serves as the primary raw material for the industrial production of polypropylene and acrylonitrile. However, some alkenes pose environmental and health risks. 1,3-butadiene, used in the manufacturing of synthetic rubber and plastics, is a known carcinogen. Isoprene, the most abundant non-methane biogenic volatile organic compound, significantly impacts global climate change. Microorganisms play a critical role in the environmental fate of alkenes by mediating their degradation and transformation. Understanding these microbial processes is essential for elucidating the flow of alkenes in the environment and their impacts on geochemical cycles. Furthermore, this knowledge holds great promise for the bioremediation of alkene-contaminated sites. This paper comprehensively reviews the aerobic and anaerobic microbial degradation and transformation mechanisms of five prevalent short-chain alkenes: ethylene, propylene, butene, 1,3-butadiene, and isoprene. Alkene-degrading strains are widely distributed across multiple phyla. Despite the structural differences among alkenes, their microbial degradation pathways share common features. For example, under oxic conditions, short-chain alkenes are typically oxidized by alkene monooxygenases, the products of which are then conjugated with coenzyme M or glutathione. After a series of enzymatic transformations, they ultimately enter the central metabolic pathways of microorganisms. Under anoxic conditions, short-chain alkenes can be transformed by acetogens, methanogens, and other microorganisms *via* hydrogenation reactions. By elucidating the mechanisms of microbial degradation and transformation of common short-chain alkenes, this study emphasizes the crucial role of microorganisms in bioremediation efforts at alkene-contaminated sites. Moreover, it contributes to a deeper understanding of microbial influences on geochemical cycles and global climate change, ultimately promoting sustainable development and efficient resource utilization.

**Keywords:** microbial degradation; short-chain alkenes; ethylene; isoprene; 1,3-butadiene; anaerobic microorganisms

烯烃是含有碳-碳双键的不饱和烃,比不含双键的烷烃更具反应活性。碳原子在 5 以下的烯烃(如乙烯、丙烯、丁烯)在室温下是无色气体,5-16 碳的烯烃是液体,而 16 碳以上的烯烃则是固体。在这些烯烃中,排放产量最大的是作为植物激素的乙烯和占生物源挥发性有机化合物总排放量 1/3 以上的异戊二烯<sup>[1-2]</sup>。短链的气态烯烃(如乙烯、丙烯、1,3-丁二烯和丁烯)不仅通过自然过程(如植物代谢、火山喷发、海洋生态系统排放等)产生,还在人类工业中被大规模生产<sup>[3]</sup>。例如,仅丙烯一种烯烃物质的年工业产量就接近 2 亿 t<sup>[4]</sup>,其自然产量更是难以准确估计。这些烯烃物质不可避免地释放到环境中,会通过复杂的反应影响空气质量,参与光化学烟雾形成和大气中的臭氧生产,对生态系统和人类健康产生负面影响。烯烃的毒性表现为吸入毒性、细胞毒性及氧化应激、代谢产物毒性、DNA 损伤与突变<sup>[3]</sup>。毒理学研究表明烯烃的毒性机理主要源于其在人体内被迅速转化为高活性的环氧化物,这些代谢产物与细胞内的蛋白质和 DNA 结合,进而引发突变和癌症等严重后果<sup>[3-5]</sup>。目前,1,3-丁二烯和异戊二烯已被世界卫生组织国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)分别列入一级和 2B 类致癌物质名单,而其他烯烃如乙烯和丙烯也已被参考列入为第 3 类物质,即“对人类致癌性不可分类”的物质<sup>[6]</sup>。尽管长期以来乙烯被认为是“无毒或低健康风险物质”,但过量排放的乙烯及由其所产生的次生污染物均具有生物毒性<sup>[7-10]</sup>。因此,烯烃排放日益成为重要的环境问题,尤其是石化工业和塑料生产中广泛使用乙烯和丙烯,这类物质的释放控制和替代技术研究成为环保领域的重点<sup>[11-12]</sup>。

尽管烯烃的碳-碳双键使其具有一定的化学稳定性,随着研究的深入,人们发现某些微

生物在特定条件下通过一系列酶促反应将烯烃分解转化,这一现象被认为对全球碳循环和污染修复具有重要意义<sup>[13]</sup>。研究表明,微生物通常使用 2 种策略来应对烯烃毒性:一是许多微生物会通过产生特定的酶(如加氧酶或氢化酶)来分解或转化烯烃,这种过程不仅有助于微生物获得能量,还能降低烯烃对细胞的毒性<sup>[2]</sup>;二是微生物会启动抗氧化防御系,产生抗氧化酶或抗氧化剂来分解烯烃的毒性代谢产物<sup>[3]</sup>。关于烯烃的好氧生物降解的研究始于 20 世纪中期,随着工业污染问题的日益突出,烯烃等有机化合物的生物降解成为了环境微生物学和污染修复领域的重点研究方向之一。早期的研究主要探索了某些土壤微生物在好氧生物条件下代谢简单的短链烯烃的能力。例如,研究发现假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)等微生物在含氧环境中能够利用乙烯作为碳源<sup>[14]</sup>。当前关于烯烃的好氧生物降解研究已经取得了显著进展,尤其在分子机制、基因组学和应用领域上取得了一系列成果。

烯烃化合物不仅存在于大气环境中,也广泛分布于地下水、沉积物和海洋等微氧或无氧环境。例如,有机卤呼吸细菌可在厌氧条件下将有机氯化物转化为乙烯、丙烯或丁烯等烯烃<sup>[15]</sup>;一些海洋藻类和土壤细菌也能合成并释放异戊二烯。然而,相较于对烯烃好氧降解转化的广泛研究,对其厌氧转化的认识尚不充分。近年来,随着厌氧生物降解在环境修复中重要性的日益凸显,烯烃的厌氧生物转化研究取得了重要进展。本文综述了过去数十年来烯烃生物降解转化及其相关生物学机制的研究成果,旨在强调微生物在污染环境治理中的重要作用,并揭示该领域的空白与挑战,为未来研究提供参考,以期推动污染治理和绿色工业的可持续发展。

## 1 乙烯的微生物降解转化及相关机制

乙烯是最简单的脂肪族烯烃化合物,分子结构中含有一个碳-碳双键,使其具备较高的化学反应活性。乙烯在农业与工业上均被广泛应用<sup>[16]</sup>,在工业上,乙烯是合成各种化工产品(如氯代烯烃、氯代烷烃、聚乙烯和聚苯乙烯塑料等)的前体物质;在农业上,乙烯作为重要的植物激素调控着植物的多种生理过程,如促进种子萌发、抑制根系伸长、促进果实成熟等<sup>[17-19]</sup>。乙烯的来源分为人为和自然这2种途径,其中人为途径包括各类工农业生产及车辆尾气排放等,自然来源则包括火山喷发、植物代谢及微生物分解有机物过程等<sup>[20-25]</sup>。随着研究的深入,高浓度的乙烯被发现具有一定的生物毒性和生态环境破坏力<sup>[26-28]</sup>。根据IARC的分类,乙烯被归类为第3类物质。这意味着当前虽没有足够的证据表明乙烯对人类具有致癌性,但乙烯的工业副产品之一——环氧乙烷是一种高反应性的化合物,被IARC列为一类致癌物。

在好氧环境中,乙烯能够被微生物彻底降解为水和二氧化碳,这与其具有较高还原性密切相关<sup>[29-30]</sup>。关于乙烯的好氧微生物降解研究已经相对成熟,能够降解乙烯的好氧微生物包括真菌和细菌<sup>[31]</sup>,例如,皮氏罗尔斯通氏菌(*Ralstonia pickettii*)、恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、类诺卡氏菌(*Nocardioides*)、罗得西亚分枝杆菌(*Mycobacterium rhodesiae*)、爱知分枝杆菌(*Mycobacterium aichiense*)、加的斯分枝杆菌(*Mycobacterium gadium*)、腓特烈斯堡分枝杆菌(*Mycobacterium frederiksbergense*)、托斯卡纳分枝杆菌(*Mycobacterium tusciae*)、盛罔分枝杆菌(*Mycobacterium moriokaense*)、黄色杆菌属

(*Xanthobacter*)和紫红红球菌(*Rhodococcus rhodochrous*)等。这些微生物在好氧条件下将乙烯彻底降解,并从其中获取碳源和能量<sup>[30]</sup>。另外,氯乙烯作为乙烯的前体化合物,其好氧生物降解研究也取得了显著进展<sup>[14]</sup>。

目前,乙烯的好氧微生物降解酶学机制已被揭示。在有氧条件下,微生物利用烯烃单加氧酶(alkene monooxygenases, EtnABCD)催化乙烯及丙烯等烯烃的降解<sup>[14,31-34]</sup>。虽然不同微生物的烯烃单加氧酶结构上存在差别,但通常都包括加氧酶(oxygenase)、还原酶(reductase)和Rieske型铁氧还蛋白(Rieske-type ferredoxin)等<sup>[14,32-33,35]</sup>。以*Xanthobacter* sp. Py2和*Rhodococcus rhodochrous* B-276降解多种烯烃机制为例,乙烯首先在关键的EtnABCD介导下与氧分子反应,将其转化为环氧乙烷;EtnABCD是一种铁或铜依赖的加氧酶,因此该步骤是乙烯降解的起始步骤,也是限速步骤<sup>[14]</sup>。因环氧乙烷具有高反应性,经环氧烷烃辅酶M转移酶(EaCoMT, EtnE)催化形成2-羟乙基辅酶M;随后,2-羟乙基辅酶M自发或通过短链脱氢酶/还原酶(short-chain dehydrogenase/reductase family, SDR)家族酶继续被转化为2-酮乙基辅酶M,并在2-酮乙基辅酶M还原酶催化脱氢作用下产生丙二酸半醛并释放还原的辅酶M,丙二酸半醛被醛/醇脱氢双向酶氧化为丙二酸;最终,在脱羧酶、辅酶A合成酶和辅酶A转移酶参与的循环中转化为乙酰辅酶A,并进入三羧酸循环(图1)<sup>[14,31]</sup>。基因簇*etnABCDE*在能够利用乙烯作为唯一碳源的微生物中发挥着至关重要的作用。携带这些基因的微生物通过生物强化技术可用于土壤和水体的生物修复。此外,基因簇*etnABCDE*还可应用于代谢工程领域。通过对其进行调控或改造,可以构建能够将乙烯转化为高附加值产物的工程菌株,例如将乙烯转化为工业原料乙二醇或

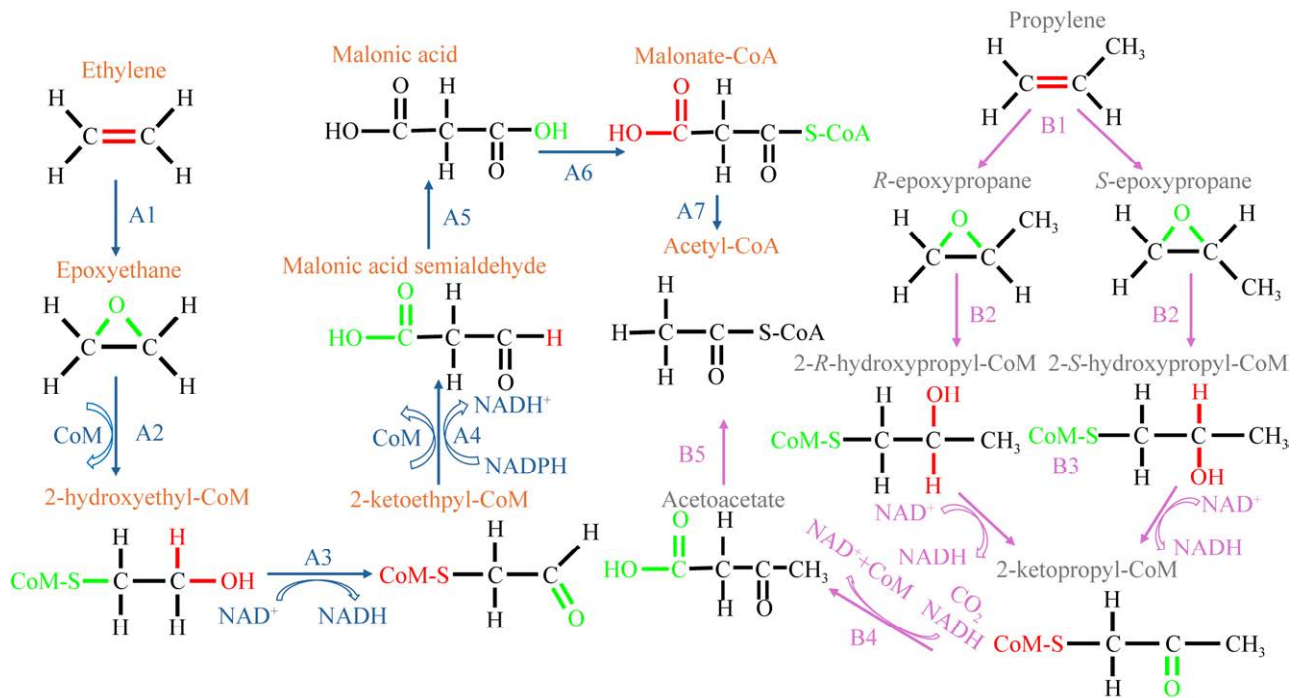


图 1 乙烯与丙烯的好氧生物降解途径示意图<sup>[14,31]</sup> 化合物结构中的红色标记表示在下一步反应中即将分解的部位；浅绿色标记表示在反应中新合成的部位；深蓝色箭头代表乙烯的好氧降解过程；粉色箭头代表丙烯的好氧降解过程. A1: 乙烯单加氧酶；A2: 辅酶 M 转移酶；A3: SDR 家族酶；A4: 2-酮乙基-辅酶 M 氧化还原酶/羧化酶；A5: 双功能醛/醇脱氢酶；A6: 乙酰辅酶 A 转移酶；A7: 乙酰辅酶 A 还原脱羧酶；B1: 丙烯单加氧酶；B2: 辅酶 M 转移酶；B3: 羟丙基辅酶 M 脱氢酶；B4: 2-酮丙基-辅酶 M 氧化还原酶/羧化酶；B5: 未知酶

Figure 1 Aerobic biodegradation pathways of ethylene and propylene<sup>[14,31]</sup>. Red highlights the bond that will be broken in the next reaction step; Light green highlights the newly formed bond in the reaction step; Dark blue arrows indicate the aerobic biodegradation pathway of ethylene; Pink arrows indicate the aerobic biodegradation pathway of propylene. A1: Ethylene monooxygenase; A2: CoM-transfer; A3: SDR family alcohol dehydrogenase; A4: 2-ketoethyl-CoM oxidoreductase/carboxylase; A5: Bifunctional aldehyde/alcohol dehydrogenase; A6: Acetyl-CoA transferase; A7: Acetyl-CoA reducing decarboxylase; B1: Propylene monooxygenase; B2: CoM-transferase; B3: Hydroxypropyl-CoM-dehydrogenase; B4: 2-ketopropyl-CoM oxidoreductase/carboxylase; B5: Unknown enzyme.

乙酸等。基因簇 *etnABCDE* 的工程化应用有望提高产物合成效率，降低生产成本。鉴于 *etnABCDE* 在生物修复、废水处理和合成生物学中展现出的巨大潜力，研究者已开发出相应的功能基因生物标记物，为污染场地的深度修复和治理提供科学依据和分子工具<sup>[36-38]</sup>。

相较于乙烯在好氧环境中的降解研究，厌

氧条件下的乙烯降解研究相对滞后。目前已知乙烯在厌氧环境下可以通过厌氧还原和厌氧氧化这 2 种途径降解(图 2)。早期研究发现乙烯可被厌氧微生物还原转化为乙烷。例如，Whelan 等<sup>[39]</sup>在研究海洋沉积物的缺氧/好氧界面时，观察到大量的乙烷积累，因此推测乙烯可能通过某种反应被转化为乙烷。类似地，在氯乙烯的厌氧

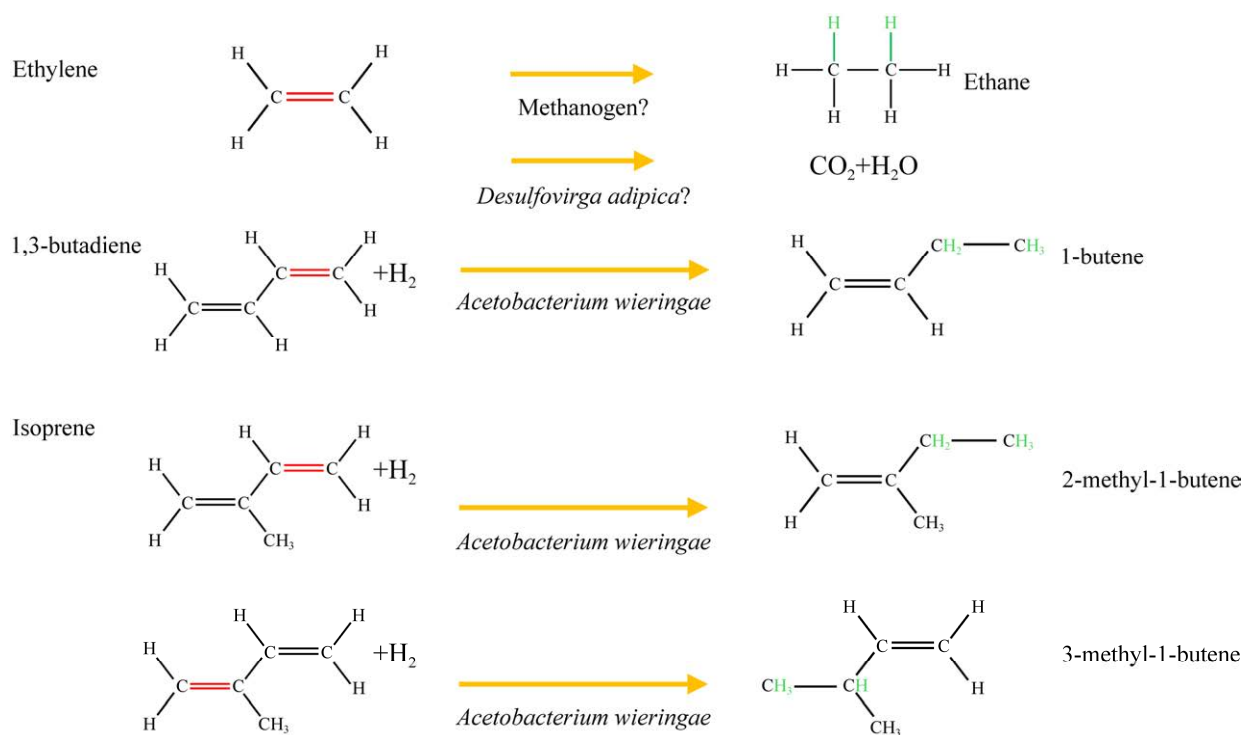


图 2 部分烯烃的厌氧生物转化途径及相关功能微生物

Figure 2 Anaerobic biotransformation pathways of selected alkenes and involved microorganisms.

生物降解研究中, 作为脱氯最终产物的乙烯也被发现可进一步转化为乙烷<sup>[40-41]</sup>。尽管产甲烷菌可能参与乙烯厌氧还原至乙烷的过程, 但仍缺乏直接证据, 并且目前尚未分离出能够介导乙烯厌氧还原为乙烷的产甲烷古菌<sup>[42]</sup>。乙烯厌氧氧化的研究起步较晚, 并且相关资料相对匮乏。2002年, Bradley等<sup>[43]</sup>首次在硫酸盐还原条件下观察到乙烯能够厌氧氧化成二氧化碳, 但由于未分离纯化出驱动这一过程的微生物物种, 该结果仍存在争议。随后, Fullerton等<sup>[44]</sup>填补了这一空白, 证实乙烯厌氧氧化可以与硫酸盐还原过程耦合, 并推测硫酸盐还原菌(*Desulfovira adipica*)可能在这一过程中起关键作用。然而, 目前尚缺乏进一步的证据, 未来若能够通过富集培养或分离获得高丰度的相关菌群或纯培养菌株, 将有助于更好地阐明这一机制。

## 2 丙烯的微生物降解转化及相关机制

不同于乙烯在农业上的广泛应用, 丙烯的应用主要集中在工业领域。在脂肪族烯烃化合物中, 丙烯是仅次于乙烯的第二大工业产品, 其被广泛用于生产聚丙烯、丙烯腈、丙烯酸、丙烯醛、环氧丙烷和丙二醇、增塑剂氧代醇、枯烯、异丙醇和丙酮等多种化学品<sup>[45]</sup>。2015年, 全球丙烯消费量超过1亿t, 预计到2025年将增加至1.35亿t, 年增长率达到4%以上<sup>[46-47]</sup>。与乙烯一样, 丙烯在2017年被IARC列入第3类致癌物质, 鉴于其在工业生产的广泛应用及大量排放, 丙烯的降解转化机制同样值得重视。

丙烯的好氧降解与乙烯的降解机制在许多方面相似, 同样依赖烯烃单加氧酶的催化作用。

首先, 丙烯在丙烯单加氧酶的催化下生成环氧丙烷, 环氧丙烷与辅酶 M 结合形成 2-羟丙基辅酶 M; 随后, 该化合物经过脱氢形成 2-酮丙基辅酶 M, 后者再经羧化作用生成乙酰乙酸, 其最终进入三羧酸循环; 但此降解机制中, 中间产物乙酰乙酸是如何转化为乙酰辅酶 A 尚不清楚(图 1)<sup>[31]</sup>。鉴于乙烯和丙烯降解途径的相似性, 能够降解丙烯的好氧微生物与乙烯降解菌株存在一定的重叠。例如, *Mycobacterium*、*Rhodococcus* 和 *Xanthobacter* 的一些菌株已被证实能够降解乙烯和丙烯<sup>[48-50]</sup>。另外, *Xanthobacter* sp. Py2 能够以丙烯作为碳源, 共代谢一些氯代烯烃(如一氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和二氯丙烯), 并且该过程中烯烃单加氧酶是关键酶<sup>[51-52]</sup>。相较于好氧降解, 关于丙烯厌氧降解的研究极为有限, 目前的研究多集中于丙烯衍生物(如聚丙烯)的生物降解, 而丙烯在厌氧条件下的直接降解途径尚未被系统探索<sup>[53]</sup>。

### 3 丁烯的微生物降解转化及相关机制

丁烯有 1-丁烯、异丁烯、顺式 2-丁烯和反式 2-丁烯这 4 种异构体。虽然这些异构体分子结构不同, 但毒性效应相近, 并且其毒性均为丙烯的 4.5 倍左右<sup>[3]</sup>。丁烯在工业领域具有广泛应用, 例如通过脱氢反应制备丁二烯, 后者是合成橡胶和塑料的重要原料; 通过水合反应生成正丁醇, 用于生产涂料和塑料增塑剂。在石化工业中, 丁烯可通过烷基化反应与轻质烷烃(如异丁烷)反应生成 C8 支链烃, 用作生产高辛烷值燃料(如烷基石油)的关键组分<sup>[54]</sup>。然而, 丁烯及其衍生物的环境和健康风险不容忽视, 例如丁烯对大气中臭氧的生成起到促进作用, 以及暴露于高浓度丁烯可能导致神经系统抑制效

应等<sup>[2]</sup>。深入研究丁烯的降解和转化机制, 不仅能够揭示其在环境中的归趋, 还为开发高效、安全的污染治理技术提供科学依据, 具有重要的科学和工业价值。

关于丁烯微生物降解的研究虽然相对有限, 但已取得一些重要进展。例如, 前文提到的 *Xanthobacter* sp. Py2 在好氧条件下还能够部分降解 1-丁烯。然而, 该菌株仅能通过单加氧酶催化 1-丁烯转化为 2,3-环氧丁烷, 完成烯烃降解途径的初始氧化步骤<sup>[55]</sup>。后续研究中诺卡氏菌(*Nocardia* sp.) TB1 也被发现具有降解反式 2-丁烯的能力, 但其氧化速率低于菌株 Py2<sup>[56]</sup>。此外, 一些具有多种烯烃降解能力的 *Mycobacterium* 菌株展现了多种丁烯异构体降解能力。例如, 微卡分枝杆菌(*Mycobacterium vaccae*) JOB5 和 *Mycobacterium* sp. ELW1 均能够降解顺式和反式 2-丁烯, 而后者还能降解菲和异丁烯(2-甲基丙烯)<sup>[2-3,57]</sup>。目前, 对 *Mycobacterium* sp. ELW1 好氧降解异丁烯机制的研究最为深入。研究表明, 菌株利用单加氧酶将异丁烯氧化为 1,2-环氧-2-甲基丙烷, 随后通过环氧化物水解酶裂解生成 2-甲基-1,2-丙二醇, 并进一步氧化为 2-羟基异丁烯<sup>[2]</sup>。其后续代谢途径类似于甲基叔丁基醚(methyl tert butyl ether, MTBE)的降解机制, 最终代谢产物进入细菌的中心代谢通路(图 3)<sup>[2,58]</sup>。针对顺式和反式 2-丁烯, 这些异构体的初始降解步骤与异丁烯类似。然而由单加氧酶催化氧化生成环氧化物, 随后经水解生成相应的二醇后的代谢转化过程未被彻底阐明<sup>[2]</sup>。总体而言, 丁烯的好氧降解过程与丙烯、乙烯的初始降解步骤相似, 均涉及单加氧酶催化的环氧化反应。然而, 其后续降解途径主要基于对具有类似化学结构的好氧转化过程的推测, 具体机制仍需通过进一步实验证据加以验证。

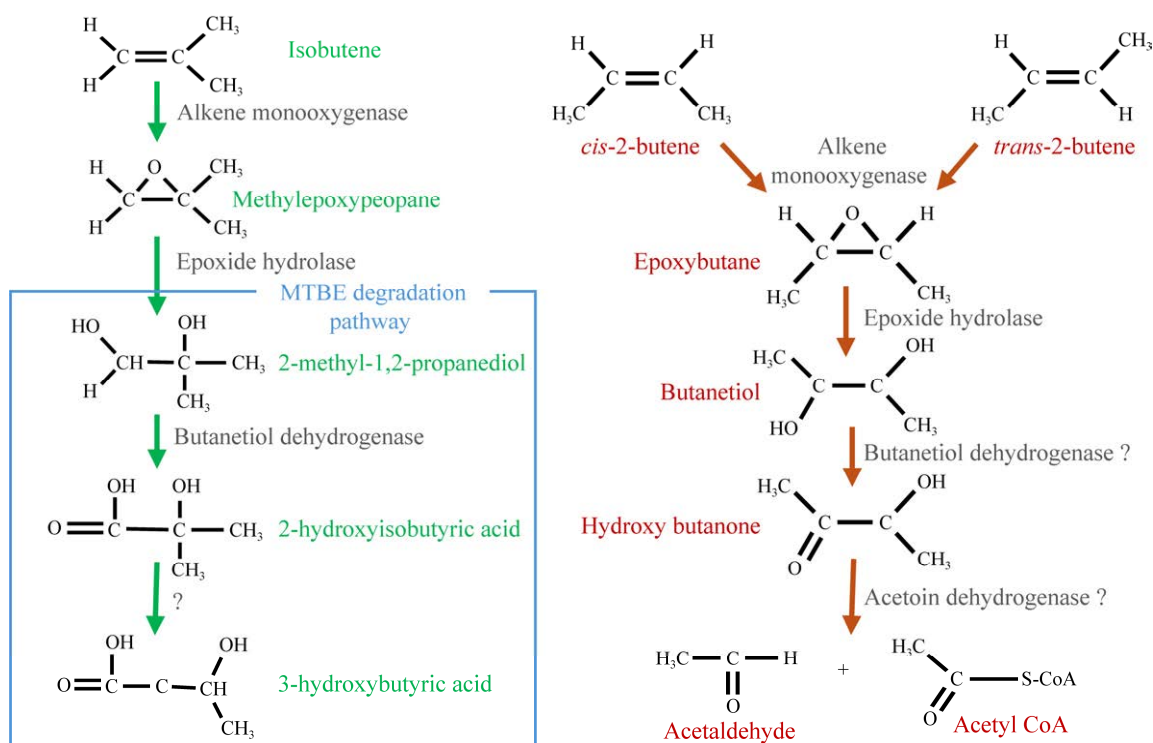


图3 异丁烯和2-丁烯的好氧生物降解途径<sup>[2,58]</sup> 绿色箭头：异丁烯的好氧降解过程及其产物；棕色箭头：2-丁烯的好氧降解过程及其产物；MTBE为甲基叔丁基醚

Figure 3 Aerobic biodegradation processes of isobutene and 2-butene<sup>[2,58]</sup>. Green arrows: The aerobic degradation processes of isobutene; Brown arrows: The aerobic biodegradation processes of 2-butene; MTBE: Methyl tert butyl ether.

#### 4 1,3-丁二烯的微生物降解转化及相关机制

1,3-丁二烯是一种重要的石油化工原料,主要用于合成橡胶和热塑性树脂等产品。在美国,其年产量约为45.4–226.8万t,体现了其工业需求的巨大规模<sup>[59]</sup>。相较于其他烯烃,1,3-丁二烯的毒性更为显著。毒理学研究表明,长期暴露于高浓度的1,3-丁二烯环境中会显著增加白血病和心血管疾病的风险<sup>[60–61]</sup>。对于儿童,1,3-丁二烯的危害更为严重,可能导致生殖疾病、癌症、孤独症和哮喘的发生率大幅提升<sup>[62–64]</sup>。随着更多的流行病学和实验数据的积累,尤其是对职业暴露人群(如石化工人)的研究提供了更明确的证

据,促使IARC在2012年将其正式列为一类致癌物(对人类有明确致癌性)。高氯化的持久性有机污染物六氯-1,3-丁二烯(hexachlorobutadiene)在厌氧条件下可发生微生物脱氯反应,生成1,3-丁二烯<sup>[65]</sup>。因此,1,3-丁二烯可在多种环境介质中检出,包括地下水、地表水、污水甚至饮用水<sup>[66]</sup>。目前,丁二烯的主要环境处理方式包括直接排放到大气和地下填埋,但这2种方法都存在严重的环境风险。例如直接排放会增加大气中丁二烯的浓度,导致了对流层中臭氧浓度的增加和二次有机气溶胶的形成。而地下填埋则可能导致丁二烯泄漏并污染地下水资源。鉴于微生物在土壤和水体等环境中广泛存在,研究丁二烯的生物转化机制和相关微生物



学过程对于评估其环境归趋和生态风险至关重要。

早在1976年, Watkinson 等<sup>[67]</sup>就报道了一株能够以1,3-丁二烯为唯一碳源和能源生长的 *Nocardia*。随后, 研究人员发现 *Xanthobacter* 的某些成员(如菌株 Py10)也能够利用1,3-丁二烯作为生长底物<sup>[55,67]</sup>。此外, 一些研究表明, 以烷烃为底物培养的富集培养物也能够氧化1,3-丁二烯<sup>[68-69]</sup>。然而大多研究仅关注丁二烯的降解现象, 缺乏深入的降解机制分析。直至研究人员利用细胞悬浮培养法初步证实 *Nocardia* 能够通过烯烃单加氧酶将1,3-丁二烯转化为1,2-环氧丁烷或1,2,3,4-二环氧丁烷<sup>[56]</sup>。除了 *Xanthobacter* 和 *Nocardia* 之外, *Pseudomonas putida* 也被证实能够好氧降解丁二烯, 但其降解机制与前两者不同。*P. putida* ML2 通过双加氧酶催化的二羟基化反应将1,3-丁二烯氧化为1,2-二羟基-3-丁烯, 而非形成环氧化物中间体, 这种差异可能与不同菌株表达的催化酶类型有关<sup>[70]</sup>。

相较于好氧降解, 1,3-丁二烯厌氧降解的研究尚处于起步阶段。然而, 在许多工业污染场地, 例如石油化工厂和橡胶制造厂, 1,3-丁二烯泄漏至地下水和土壤环境中的风险不容忽视。最近, Yang 等<sup>[59]</sup>以淡水河沉积物为接种源, 1,3-丁二烯为底物, 构建了微宇宙系统, 并通过传代富集获得了一个以威氏醋酸杆菌 (*Acetobacterium wieringae*) 为优势菌的富集培养物; 该富集菌群能够在产乙酸的厌氧条件下将1,3-丁二烯转化为1-丁烯(图2)。宏基因组分析表明, 该 *A. wieringae* 的基因组草图中包含多个假定的烯烃还原酶基因。另外, 这种丁二烯厌氧转化现象仅在产乙酸条件下发生, 推测该降解现象可能为一种共代谢过程。这意味着1,3-丁二烯的厌氧降解无法独立地为

*A. wieringae* 提供能量维持其生长, 这也解释了1,3-丁二烯无法被完全矿化的原因。另外, 尽管醋酸杆菌广泛分布于各种环境中, 但这种烯烃厌氧降解能力却并不普遍<sup>[59]</sup>。事实上, 并非所有醋酸杆菌都能够介导1,3-丁二烯的厌氧转化。因此, 该领域的研究仍处于发展阶段, 未来仍需进一步探索1,3-丁二烯厌氧降解的微生物学机制、关键功能基因和影响因素等, 以期为污染场地的生物修复提供理论依据和技术支持。

## 5 异戊二烯的微生物降解转化及相关机制

异戊二烯, 又名2-甲基-1,3-丁二烯, 是地球上排放量最大的非甲烷生物源挥发性有机物 (biogenic volatile compound, BVOC), 其年排放量与甲烷相当(约为5亿t), 占全球BVOC总排放量的1/3<sup>[71]</sup>。作为大气中最丰富的BVOC之一, 异戊二烯是大气化学和全球碳循环的重要参与者<sup>[72]</sup>。细菌、藻类和陆地植物都参与了异戊二烯的产生和转化过程, 其中陆地植物, 尤其是树木, 是异戊二烯的主要排放源<sup>[73-75]</sup>。除自然过程释放外, 异戊二烯在化学工业上同样应用广泛, 主要用于合成聚异戊二烯橡胶及丁基橡胶。此外, 异戊二烯还作为添加剂被用于农药、医药、香料及黏结剂等产品中<sup>[76]</sup>。然而, 高浓度的异戊二烯排放对人类健康构成威胁, 例如刺激上呼吸道和促进对流层臭氧的生成。IARC 已将异戊二烯列为2B类致癌物(对人类可能致癌)<sup>[77-79]</sup>。近年来, 随着异戊二烯排放量的持续增加, 其对全球气候变化和碳循环的影响日益受到关注<sup>[73,80-81]</sup>。深入研究微生物对异戊二烯的生物转化和降解机制, 不仅有助于理解自然和人为释放异戊二烯的环境归趋, 还有

助于开发减少异戊二烯排放的生物技术策略, 从而缓解它对人类健康和环境的不利影响, 并在实现碳中和目标中发挥重要作用。

早期关于异戊二烯好氧降解的研究同样可追溯至 Ginkel 等的早期研究工作, 其与丁烯和丁二烯的好氧生物降解一同报道<sup>[48,55-56]</sup>。目前已知能够在好氧环境下利用异戊二烯作为唯一碳源和能源的细菌种类繁多, 并且分布广泛, 涵盖陆地、海洋和植物等生态系统<sup>[74]</sup>。例如, 从土壤中分离出的异戊二烯好氧降解菌包括 *Nocardia*、*Rhodococcus*、节杆菌(*Arthrobacter* sp.) 和产碱菌(*Alcaligenes* sp.)等<sup>[82-83]</sup>。河口和海洋沉积物中也鉴定出许多革兰氏阳性和革兰氏阴性异戊二烯降解菌, 其中以戈登氏菌(*Gordonia* sp.)和 *Mycobacterium* 最为常见<sup>[84-85]</sup>。此外, 一些植物表面也分离到多种异戊二烯降解菌, 例如从柳树叶片中富集到的类诺卡氏菌(*Nocardioides* sp.)、沙雷氏菌(*Ramlibacter* sp.)、贪铜菌(*Variovorax* sp.)、*Rhodococcus* 和 *Gordonia*, 以及从热带树木上分离到的芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)、*Pseudomonas* 和鞘氨醇杆菌(*Sphingobacterium* sp.)等<sup>[86-87]</sup>。一些真菌, 例如接合菌纲(*Zygomycota*)、肉色拟青霉菌(*Paecilomyces carneus*)、光滑青霉菌(*Penicillium glabrum*)及松果体球藻(*Eupenicillium pinetorum*)等, 也可能是异戊二烯的潜在降解者<sup>[88]</sup>。

目前, 对 *Rhodococcus* sp. AD45 好氧降解异戊二烯的酶学机制研究最为透彻, 该菌株于 1998 年被分离鉴定表征<sup>[89]</sup>。异戊二烯单加氧酶(isoprene monooxygenases, IsoMO)催化异戊二烯形成环氧化物, 随后产物与谷胱甘肽在谷胱甘肽转移酶(glutathione transferase)的作用下偶联, 形成 1-羟基-2-谷胱甘肽-2-甲基-3-丁烯(1-hydroxy-2-glutathionyl-2-methyl-3-butene, HGMB); 产物继续在 HGMB 脱氢酶作用下进

一步代谢为 2-谷胱甘肽-2-甲基-3-丁烯酸酯(2-glutathionyl-2-methyl-3-butenate, GMBA)。然后 GMBA 可能被谷胱甘肽还原酶去除谷胱甘肽并最终进入细菌的中心代谢途径(图 4)<sup>[89-91]</sup>。具体地说, 包含菌株 AD45 在内的所有异戊二烯好氧降解细菌基因组中均具有 10 个保守的核心基因, 这些基因被分类为 2 个代谢基因簇, 即 *isoABCDEF* 和 *isoGHIJ*<sup>[92]</sup>。其中, 基因簇 *isoABCDEF* 负责编码异戊二烯单加氧酶, 而基因簇 *isoGHIJ* 则是编码环氧化物与谷胱甘肽连接及后续代谢转化相关的酶, 例如 IsoI 催化 HGMB 的生成, IsoH 催化 HGMB 脱氢生成 GMBA<sup>[92]</sup>。

尽管异戊二烯的好氧降解研究取得了显著进展, 但对其厌氧降解的研究仍然十分有限, 这限制了我们对全球碳循环通量模型的评估及对异戊二烯相关碳源的环境归趋的认识。1985 年, Schink<sup>[93]</sup>在产甲烷富集培养体系中开展了包含异戊二烯在内的一些不饱和烃类的厌氧降解研究, 但并未观察到异戊二烯的厌氧降解现象。直到 2019 年, Kronen 等<sup>[94]</sup>才从悉尼污水处理厂的污泥中获得了一个能够厌氧降解转化异戊二烯的产乙酸富集培养物, 该培养物的优势菌为醋酸杆菌(*Acetobacterium* sp.)。在氢气和碳酸氢盐存在的情况下, 该富集培养物能够将异戊二烯还原为 3 种甲基丁烯异构体, 即 2-甲基-1-丁烯(97%)、3-甲基-1-丁烯(2%)和 2-甲基-2-丁烯(1%) (图 4)<sup>[94]</sup>。研究发现, 异戊二烯的还原导致乙酸产量下降 40%, 这表明在缺氧条件下, 混合培养物中的醋酸杆菌可能利用异戊二烯作为电子受体并获得能量<sup>[94]</sup>。

随后, Jin 等<sup>[95]</sup>通过污染场地样品的采集、富集培养和分离纯化等一系列微生物学实验, 成功地从我国辽宁省沈阳市细河底泥中分离到一株能够厌氧降解异戊二烯的 *A. wieringae*, 命

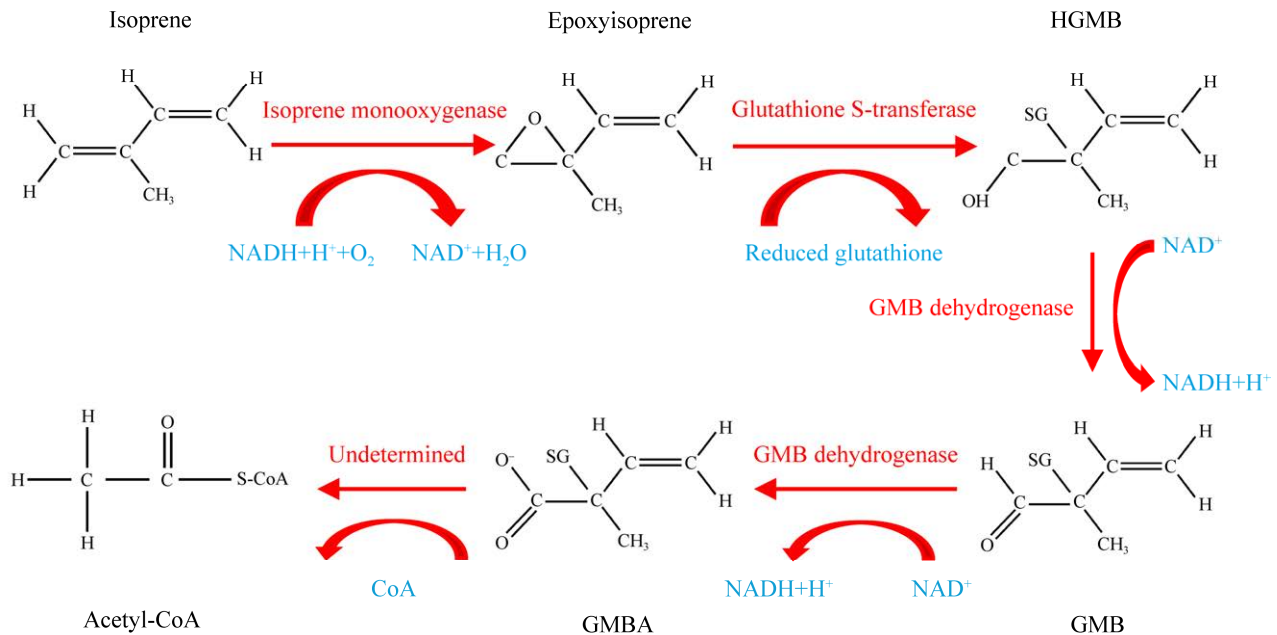


图 4 异戊二烯的好氧生物降解途径及机制<sup>[89-91]</sup> HGMB 为 1-羟基-2-戊硫基-2-甲基-3-丁烯; GMB 为 2-戊硫基-2-甲基-3-丁烯醛; GMBA 为 2-戊硫基-2-甲基-3-丁烯酸酯

Figure 4 Pathway and enzymatic mechanisms involved in the aerobic biodegradation of isoprene<sup>[89-91]</sup>. HGMB: 1-hydroxy-2-pentylthio-2-methyl-3-butene; GMB: 2-pentathio-2-methyl-3-butenal; GMBA: 2-pentathio-2-methyl-3-butenyl ester.

名为菌株 Y; 与 Kronen 等<sup>[94]</sup>的研究结果不同, 菌株 Y 不仅能够利用古老的 Wood-Ljungdahl 途径将温室气体二氧化碳还原为乙酸, 还能以共代谢的方式将异戊二烯转化为 2-甲基-1-丁烯(97%)和 3-甲基-1-丁烯(3%), 但未检测到 2-甲基-2-丁烯的生成<sup>[95]</sup>; 全基因组测序显示菌株 Y 的基因组大小为 4.08 Mb, 包含 3 846 个编码基因, 其中包括 44 个假定的烯烃还原酶基因; 另外, 这 44 个酶中的大多数不能归类到先前定义的五类烯烃还原酶家族中<sup>[95]</sup>; 比较蛋白质组学分析表明菌株 Y 中介导异戊二烯厌氧转化为甲基丁烯的还原酶是一种新型的黄素腺嘌呤二核苷酸(flavin adenine dinucleotide, FAD)依赖型氧化还原酶(GenBank: UYO64355.1), 与来自厌氧肠状菌(*Pelotomaculum*)中不参与烯烃还原的吡啶核苷酸二硫氧化还原酶(GenBank: HBC92819.1)具有

最高的氨基酸序列相似性(78.0%); 此外, 该研究通过控制培养基中氢气量及 16S rRNA 基因的荧光定量 PCR 实验, 最终证实菌株 Y 对异戊二烯的厌氧转化是一个共代谢过程, 即菌株 Y 在利用二氧化碳和  $H_2$  作为底物产乙酸的同时将异戊二烯转化为甲基丁烯。另外, 调查菌株 Y 的底物利用范围显示其能转化同样具有共轭双烯烃的 1,3-丁二烯, 但对乙烯、丙烯及富马酸盐无反应活性<sup>[95]</sup>。尽管菌株 Y 与同属的模式菌株伍氏醋酸杆菌(*Acetobacterium woodii*) DSM 1911 的 16S rRNA 基因序列相似性高达 99.7%, 但后者并不能厌氧转化异戊二烯或 1,3-丁二烯, 这再次印证了对共轭双烯烃的厌氧还原能力并非醋酸杆菌属的普遍特征<sup>[95]</sup>。由于菌株 Y 基因组中仅编码了异戊二烯还原酶基因, 而未发现好氧降解途径中其他参与酶(如羧化酶等)的类似基因,

这也解释了异戊二烯在厌氧环境下的降解不彻底的原因。

## 6 短链烯烃降解菌株的系统发育进化树

短链烯烃降解菌在环境中的存在及其代谢功能对污染物的生物修复具有重要意义。通过构建系统发育树,可以分析这些菌株的系统发育关系、生态分布和演化趋势,为了解它们在环境中的适应性机制和演化路径提供新见解。如图 5 所示,乙烯和异戊二烯降解菌的数量较其他烯烃的多。乙烯降解菌主要集中在放线菌门(*Actinobacteria*)下的 *Mycobacterium* 和变形菌门(*Proteobacteria*)下的 *Pseudomonas*。异戊二烯降解菌的分布较为广泛,分散在放线菌门、变形菌门和厚壁菌门(*Firmicutes*)的多个属中,呈现出较高的系统发育多样性。总体而言,好氧条件下, *Mycobacterium* 和 *Pseudomonas* 的某些菌株几乎具备降解所有简单烯烃的能力,而 *Rhodococcus* 则主要以降解异戊二烯为主。目前,关于厌氧微生物降解转化简单烯烃的报道较少,且已报道的菌株主要集中在厚壁菌门下的醋酸杆菌属(图 5)<sup>[59,94-95]</sup>。此外,尚未分离到能够厌氧降解乙烯的产甲烷菌或硫酸盐还原菌。

## 7 问题与展望

尽管有关典型短链烯烃微生物降解的研究取得了一定的进展,但仍存在诸多不足和局限性。以下是对此领域现状的分析和未来展望。

### (1) 研究趋势

近年来,常见烯烃的微生物降解转化机制研究呈现出相对平缓的趋势。虽然 20 世纪该领域成果丰硕,但近 10 年来,学术界对烯烃微生物转化的关注度有所下降,相关研究数量较为

有限。目前,研究重点已转向以这些常见烯烃为单体构成的聚合物的生物降解和化学降解,这一转变可能源于以微塑料为代表的聚合物污染的日益严重及其对环境和人类健康的潜在威胁。然而,如何实现聚合物的彻底降解仍是一个重大挑战。因此,重新审视常见烯烃的微生物降解转化机制显得尤为重要。这不仅可以为聚合物降解研究提供基础理论支撑,还可能揭示新的环境友好型材料转化途径。因此,平衡发展常见烯烃和聚合物烯烃的降解研究,将有助于推动该领域的全面发展。

### (2) 降解机制的深入解析

尽管在微生物降解烯烃的相关机制研究方面取得了一定进展,但许多常见烯烃的降解机制,尤其是厌氧降解机制尚不明确,许多代谢途径缺乏验证,有些甚至停留在推测阶段。例如,在异戊二烯的好氧降解机制中,GMBA 形成后的代谢途径尚未得到深入研究。此外,在丁烯和 1,3-丁二烯的好氧降解过程中,仅观察到相应产物,但缺乏对催化该过程的关键酶的鉴定和功能验证,甚至有些步骤的产物仍处于推测阶段。因此,亟须开展相关基因、蛋白和代谢产物的鉴定和验证工作。随着色谱-质谱联用技术、基因工程和组学技术的快速发展,代谢通路构建和验证的工作效率和准确性显著提升,这为深入研究烯烃的微生物降解机制提供了有力支持。

### (3) 厌氧降解研究的拓展

厌氧微生物降解烯烃的研究目前仍处于初步阶段,相关报道相对有限。大多数烯烃的厌氧微生物转化机制尚未得到深入探讨,现有研究往往缺乏系统性分析。然而,随着科学界对厌氧微生物在地球化学元素循环中重要性认识的逐步加深,该领域正逐渐引起更多关注。厌氧微生物在烯烃降解方面的潜力主要体现在以

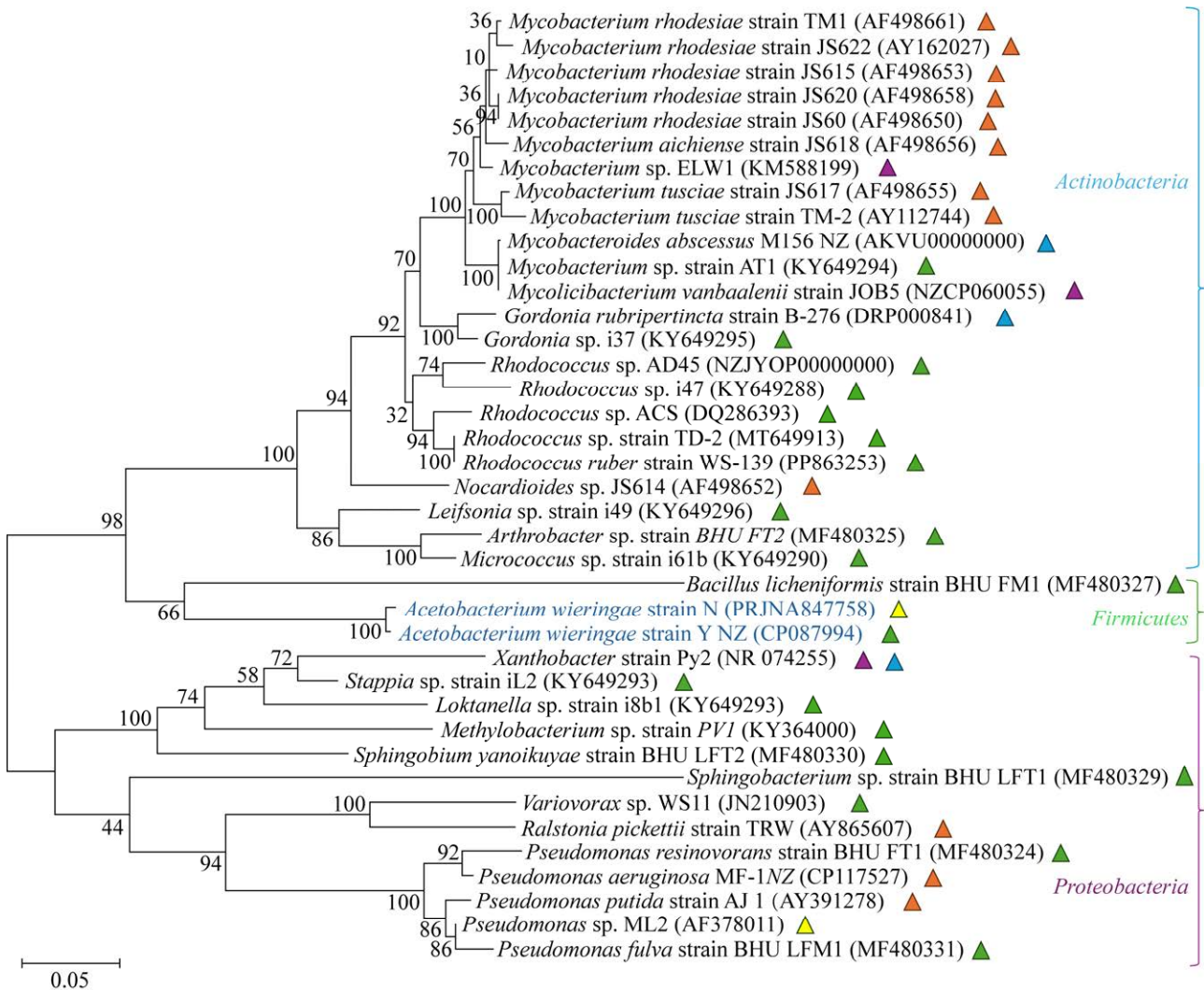


图5 基于16S rRNA基因序列构建的烯烃降解菌的系统发育树。深蓝文字代表厌氧微生物类别；橙黄色三角代表具有乙烯降解能力的菌株；紫色三角代表具有丁烯降解能力的菌株；淡蓝色三角代表具有丙烯降解能力的菌株；绿色三角代表具有异戊二烯降解能力的菌株；金黄色三角代表具有丁二烯降解能力的菌株。

Figure 5 Phylogenetic tree of alkene-degrading bacteria constructed based on 16S rRNA gene sequences. Dark blue texts: Anaerobic organism category; Orange triangles: Strains with the ability to degrade ethylene; Purple triangles: Strains capable of degrading butene; Light blue triangles: Strains that can degrade propylene; Green triangles: Strains able to degrade isoprene; Golden triangles: Strains with the ability to degrade 1,3-butadiene.

下几个方面：1) 地球化学循环：厌氧微生物可能在烯烃参与的碳循环和其他元素循环中扮演关键角色。2) 污染场地修复：在缺氧环境下，厌氧微生物可能成为烯烃污染治理的重要手

段。3) 新型代谢途径：研究厌氧条件下的烯烃转化可能揭示独特的生物化学机制和酶学过程。未来，随着研究方法的改进和跨学科合作的加强，厌氧微生物降解烯烃的研究有望取得

突破性进展,增进我们对地球生物化学过程的理解,并为环境修复和生物技术应用开辟新途径。

#### (4) 研究成果的转化与应用

目前,有关微生物降解烯烃的研究主要集中在实验室层面,缺乏实际应用。研究中获得的大量富集培养物和分离菌株尚未得到有效利用,未能在污染场地的修复和实际工业应用中发挥作用。这可能与相关研究重视程度不足及从实验室研究到实际应用的转化存在挑战有关。此外,推动这些研究成果转化为实际应用需要更多的跨学科合作与技术整合,例如,将微生物技术与其他修复技术(如物理修复、化学修复)相结合,发展原位生物修复、生物强化等技术,并加强对修复效果的长期监测和评估。

#### REFERENCES

- [1] SCHÄFER F, MUZICA L, SCHUSTER J, TREUTER N, ROSELL M, HARMS H, MÜLLER RH, ROHWERDER T. Formation of alkenes via degradation of tert-alkyl ethers and alcohols by *Aquicola tertiaricarbonis* L108 and *Methylibium* spp.[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(17): 5981-5987.
- [2] KOTTEGODA WGSS. Alkene and alkane oxidation by the 2-methylpropene-metabolizing strain *Mycobacterium* sp. ELW1[D]. Raleigh: Doctoral Dissertation of North Carolina State University, 2014.
- [3] SCHRLAU JE. Transformation of phenanthrene by *Mycobacterium* sp. ELW1 and the formation of toxic metabolites[D]. Corvallis: Doctoral Dissertation of Oregon State University, 2016.
- [4] PISARENKO EV, PONOMAREV AB, SMIRNOV AV, PISARENKO VN, SHEVCHENKO AA. Prospects for progress in developing production processes for the synthesis of olefins based on light alkanes[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2022, 56(5): 687-722.
- [5] KOSKINEN M, PLNÁ K. Specific DNA adducts induced by some mono-substituted epoxides *in vitro* and *in vivo*[J]. Chemico-Biological Interactions, 2000, 129(3): 209-229.
- [6] WORLD HEALTH ORGANIZATION, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER[R]. 2020. <https://www.iarc.who.int/featured-news/new-world-cancer-report/>.
- [7] KOMATSU T, MOMONOI K, MATSUO T, HANAOKA K. Biotransformation of *Cis*-1,2-dichloroethylene to ethylene and ethane under anaerobic conditions[J]. Water Science and Technology, 1994, 30(7): 75-84.
- [8] BOLT HM. The carcinogenic risk of ethene (ethylene)[J]. Toxicologic Pathology, 1998, 26(3): 454-456.
- [9] WALKER VE, WU KY, UPTON PB, RANASINGHE A, SCHELLER N, CHO MH, VERGNES JS, SKOPEK TR, SWENBERG JA. Biomarkers of exposure and effect as indicators of potential carcinogenic risk arising from *in vivo* metabolism of ethylene to ethylene oxide[J]. Carcinogenesis, 2000, 21(9): 1661-1669.
- [10] LI L, ZHANG D, HU W, YANG Y, ZHANG SD, YUAN R, LV PJ, ZHANG WD, ZHANG Y, ZHANG YH. Improving VOC control strategies in industrial parks based on emission behavior, environmental effects, and health risks: a case study through atmospheric measurement and emission inventory[J]. Science of the Total Environment, 2023, 865: 161235.
- [11] CHERNYAK SA, CORDA M, DATH JP, ORDOMSKY VV, KHODAKOV AY. Light olefin synthesis from a diversity of renewable and fossil feedstocks: state-of the-art and outlook[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(18): 7994-8044.
- [12] GHANTA M, FAHEY D, SUBRAMANIAM B. Environmental impacts of ethylene production from diverse feedstocks and energy sources[J]. Applied Petrochemical Research, 2014, 4(2): 167-179.
- [13] HARTMANS S, de BONT JAM, HARDER W. Microbial metabolism of short-chain unsaturated hydrocarbons[J]. FEMS Microbiology Letters, 1989, 63(3): 235-264.
- [14] MATTES TE, ALEXANDER AK, COLEMAN NV. Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology, and evolution[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2010, 34(4): 445-475.
- [15] ADRIAN L, LOEFFLER FE. Organohalide Respiring Bacteria[M]. Berlin: Springer, 2016.
- [16] DEPAEPE T, van der STRAETEN D. Tools of the ethylene trade: a chemical kit to influence ethylene responses in plants and its use in agriculture[J]. Small Methods, 2020, 4(8): 1900267.
- [17] XU JX, YUAN Y, WU XF. Ethylene as a synthon in carbonylative synthesis[J]. Coordination Chemistry

- Reviews, 2023, 477: 214947.
- [18] 沈家涛, 金雅芳, 李金灵, 胡仲远, 徐强, 陈学好, 齐晓花. 植物激素调控植物耐涝响应机理研究进展[J]. 植物生理学报, 2022, 58(4): 643-653.  
SHEN JT, JIN YF, LI JL, HU ZY, XU Q, CHEN XH, QI XH. The role of plant hormone in plant waterlogging tolerance[J]. Plant Physiology Journal, 2022, 58(4): 643-653 (in Chinese).
- [19] JONES B. Ethylene as a plant hormone: applications and mechanisms[J]. Journal of Plant Growth Regulation, 2021, 40: 543-556.
- [20] FRANCO B, CLARISSE L, van DAMME M, HADJI-LAZARO J, CLERBAUX C, COHEUR PF. Ethylene industrial emitters seen from space[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6452.
- [21] XUAN LC, MA YN, XING YF, MENG QQ, SONG J, CHEN TH, WANG H, WANG PJ, ZHANG YF, GAO P. Source, temporal variation and health risk of volatile organic compounds (VOCs) from urban traffic in Harbin, China[J]. Environmental Pollution, 2021, 270: 116074.
- [22] LV Z, LIU XY, BAI HH, NIE L, LI GH. Process-specific volatile organic compounds emission characteristics, environmental impact and health risk assessments of the petrochemical industry in the Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(3): 3938-3950.
- [23] MORGOTT DA. Anthropogenic and biogenic sources of ethylene and the potential for human exposure: a literature review[J]. Chemo-Biological Interactions, 2015, 241: 10-22.
- [24] LANG V, SCHNEIDER V, PUHLMANN H, SCHENGEL A, SEITZ S, SCHACK-KIRCHNER H, SCHÄFFER J, MAIER M. Spotting ethylene in forest soils: what influences the occurrence of the phytohormone? [J]. Biology and Fertility of Soils, 2023, 59(8): 953-972.
- [25] SMITH A. Ethylene production and applications[J]. Industrial Chemistry, 2022, 45: 134-145.
- [26] ERRAGUNTLA NK, GRANT RL. Health- and vegetative-based effect screening values for ethylene[J]. Chemo-Biological Interactions, 2015, 241: 87-93.
- [27] HEBERT RM, JACKOVITZ AM. Wildlife toxicity assessment for ethylene[M]//Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern. Amsterdam: Elsevier, 2015: 465-471.
- [28] KIRMAN CR, ALBERTINI RJ, SWEENEY LM, GARGAS ML. 1,3-butadiene: I. Review of metabolism and the implications to human health risk assessment[J]. Critical Reviews in Toxicology, 2010, 40(Suppl 1): 1-11.
- [29] FINDLAY M, SMOLER DF, FOGEL S, MATTES TE. Aerobic vinyl chloride metabolism in groundwater microcosms by methanotrophic and ethenotrophic bacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7): 3617-3625.
- [30] BROWN C. Aerobic degradation of ethylene and its environmental implications[J]. Environmental Science and Technology, 2023, 5(8): 45-58.
- [31] SHENNAN JL. Utilisation of C2-C4 gaseous hydrocarbons and isoprene by microorganisms[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2006, 81(3): 237-256.
- [32] HARTMANS S, WEBER FJ, SOMHORST DPM, de BONT JAM. Alkene monooxygenase from *Mycobacterium*: a multicomponent enzyme[J]. Journal of General Microbiology, 1991, 137(11): 2555-2560.
- [33] de BONT JAM, ATTWOOD MM, PRIMROSE SB, HARDER W. Epoxidation of short chain alkenes in *Mycobacterium* E20: the involvement of a specific mono-oxygenase[J]. FEMS Microbiology Letters, 1979, 6(3): 183-188.
- [34] WOODLAND MP, MATTHEWS CS, LEAK DJ. Properties of a soluble propene monooxygenase from *Mycobacterium* sp. (strain M156)[J]. Archives of Microbiology, 1995, 163(3): 231-234.
- [35] WEBER FJ, van BERKEL WJ, HARTMANS S, de BONT JA. Purification and properties of the NADH reductase component of alkene monooxygenase from *Mycobacterium* strain E3[J]. Journal of Bacteriology, 1992, 174(10): 3275-3281.
- [36] CHUANG AS, JIN YO, SCHMIDT LS, LI YL, FOGEL S, SMOLER D, MATTES TE. Proteomic analysis of ethene-enriched groundwater microcosms from a vinyl chloride-contaminated site[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1594-1601.
- [37] LEE D. Microbial ethylene degradation in contaminated sites[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2022, 107: 1701-1712.
- [38] ZHANG H. Development of *EtnABCDE* as a functional gene biomarker for ethylene degradation[J]. Bioremediation Journal, 2024, 33: 205-220.
- [39] WHELAN JK, HUNT JM, BERMAN J. Volatile C1-C7 organic compounds in surface sediments from Walvis Bay[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(11): 1767-1785.

- [40] de BRUIN WP, KOTTERMAN MJ, POSTHUMUS MA, SCHRAA G, ZEHNDER AJ. Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(6): 1996-2000.
- [41] KOMATSU T, SHINMYO J, MOMONOI K. Reductive transformation of tetrachloroethylene to ethylene and ethane by an anaerobic filter[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(6/7): 125-132.
- [42] KOENE-COTTAAR FHM, SCHRAA G. Anaerobic reduction of ethene to ethane in an enrichment culture[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1998, 25(3): 251-256.
- [43] BRADLEY PM, CHAPPELLE FH. Microbial mineralization of ethene under sulfate-reducing conditions[J]. *Bioremediation Journal*, 2002, 6(1): 1-8.
- [44] FULLERTON H, CRAWFORD M, BAKENNE A, FREEDMAN DL, ZINDER SH. Anaerobic oxidation of ethene coupled to sulfate reduction in microcosms and enrichment cultures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21): 12374-12381.
- [45] PHUNG TK, Le MINH PHAM T, VU KB, BUSCA G. (bio)propylene production processes: a critical review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105673.
- [46] RODRIGUEZ VDF, GUILLEN GG, CHACHUAT B. What is the true cost of producing propylene from methanol? The role of externalities[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3072-3081.
- [47] SHEN Q, GU J, SHANG L. Carbon emissions and low-carbon development in lefin industry[J]. *Environmental Research*, 2024, 244: 117841.
- [48] van GINKEL CG, de BONT JAM. Isolation and characterization of alkene-utilizing *Xanthobacter* spp.[J]. *Archives of Microbiology*, 1986, 145(4): 403-407.
- [49] MIURAN A, DALTON H. Purification and characterization of the alkene monooxygenase from *Nocardia corallina* B-276[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1995, 59(5): 853-859.
- [50] GALLAGHER SC, GEORGE A, DALTON H. Sequence-alignment modelling and molecular docking studies of the epoxygenase component of alkene monooxygenase from *Nocardia corallina* B-276[J]. *European Journal of Biochemistry*, 1998, 254(3): 480-489.
- [51] ENSIGN SA, HYMAN MR, ARP DJ. Cometabolic degradation of chlorinated alkenes by alkene monooxygenase in a propylene-grown *Xanthobacter* strain[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(9): 3038-3046.
- [52] KOZIOLLEK P, BRYNIOK D, KNACKMUSS HJ. Ethene as an auxiliary substrate for the cooxidation of *Cis*-1,2-dichloroethene and vinyl chloride[J]. *Archives of Microbiology*, 1999, 172(4): 240-246.
- [53] MALAKHOVA DV, EGOVA MA, LEONTIEVA MR, ELCHENINOV AG, PANOVA TV, ALEKSANDROV YD, TSAVKELOVA EA. Anaerobic microbial degradation of polypropylene and polyvinyl chloride samples[J]. *Microbiology*, 2023, 92(1): 83-93.
- [54] DÍAZ VELÁZQUEZ H, LIKHANOVA N, ALJAMMAL N, VERPOORT F, MARTÍNEZ-PALOU R. New insights into the progress on the isobutane/butene alkylation reaction and related processes for high-quality fuel production. A critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 15525-15556.
- [55] van GINKEL CG, WELTEN HGJ, de BONT JAM. Epoxidation of alkenes by alkene-grown *Xanthobacter* spp.[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1986, 24(4): 334-337.
- [56] van GINKEL CG, JONG ED, TILANUS JWR, de BONT JAM. Microbial oxidation of isoprene, a biogenic foliage volatile and of 1,3-butadiene, an anthropogenic gas[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1987, 45(5): 275-279.
- [57] WEIJERS CAGM, van GINKEL CG, de BONT JAM. Enantiomeric composition of lower epoxyalkanes produced by methane-, alkane-, and alkene-utilizing bacteria[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1988, 10(4): 214-218.
- [58] KOTTEGODA S, WALIGORA E, HYMAN M. Metabolism of 2-methylpropene (isobutylene) by the aerobic bacterium *Mycobacterium* sp. strain ELW1[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(6): 1966-1976.
- [59] YANG Y, JIN HJ, LI XY, YAN J. Biohydrogenation of 1,3-butadiene to 1-butene under acetogenic conditions by *Acetobacterium wieringae*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(4): 1637-1645.
- [60] MELNICK RL, HUFF J. 1, 3-Butadiene: toxicity and carcinogenicity in laboratory animals and in humans[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 124: 111-144.
- [61] CHEN WQ, ZHANG XY. 1, 3-Butadiene: a ubiquitous environmental mutagen and its associations with diseases[J]. *Genes and Environment*, 2022, 44(1): 3.
- [62] HIMMELSTEIN MW, ACQUAVELLA JF, RECIO L,



- MEDINSKY MA, BOND JA. Toxicology and epidemiology of 1,3-butadiene[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1997, 27(1): 1-108.
- [63] MCGRAW KE, RIGGS DW, RAI S, NAVAS-ACIEN A, XIE ZZ, LORKIEWICZ P, LYNCH J, ZAFAR N, KRISHNASAMY S, TAYLOR KC, CONKLIN DJ, DeFILIPPIS AP, SRIVASTAVA S, BHATNAGAR A. Exposure to volatile organic compounds—acrolein, 1, 3-butadiene, and crotonaldehyde—is associated with vascular dysfunction[J]. *Environmental Research*, 2021, 196: 110903.
- [64] NELLIS M, CAPERTON CO, LIU K, TRAN V, GO YM, HALLBERG LM, AMEREDES BT, JONES DP, BOYSEN G. Lung metabolome of 1,3-butadiene exposed Collaborative Cross mice reflects metabolic phenotype of human lung cancer[J]. *Toxicology*, 2021, 463: 152987.
- [65] 金慧娟, 杨毅, 李秀颖, 宋玉芳, 严俊. 六氯-1,3-丁二烯的微生物降解研究进展[J]. *微生物学通报*, 2020, 47(10): 3407-3418.
- JIN HJ, YANG Y, LI XY, SONG YF, YAN J. Progress in microbial degradation of hexachlorobutadiene[J]. *Microbiology China*, 2020, 47(10): 3407-3418 (in Chinese).
- [66] Toxicological profile for 1,3-butadiene[R]. EUA. Department of health and human services. Agency for Toxic Substances Disease Registry, 2009. <https://stacks.cdc.gov/view/cdc/12389>.
- [67] WATKINSON RJ, SOMMERVILLE H. The microbial utilization of butadiene[J]. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Biodegradation Symposium*, 1976: 35-42.
- [68] HIGGINS IJ, HAMMOND RC, SARIASLANI FS, BEST D, DAVIES MM, TRYHORN SE, TAYLOR F. Biotransformation of hydrocarbons and related compounds by whole organism suspensions of methane-grown *Methylosinus trichosporium* OB 3b[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1979, 89(2): 671-677.
- [69] HOU CT, PATEL R, LASKIN AI, BARNABE N, BARIST I. Epoxidation of short-chain alkenes by resting-cell suspensions of propane-grown bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 46(1): 171-177.
- [70] BOYD DR, CLARKE D, CLEIJ MC, HAMILTON JTG, SHELDRAKE GN. Bacterial biotransformation of isoprene and related dienes[J]. *Monatshfte Für Chemie/Chemical Monthly*, 2000, 131(6): 673-685.
- [71] GUENTHER A, ZIMMERMAN P, WILDERMUTH M. Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(6): 1197-1210.
- [72] PACIFICO F, HARRISON SP, JONES CD, SITCH S. Isoprene emissions and climate[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(39): 6121-6135.
- [73] MCGENITY TJ, CROMBIE AT, MURRELL JC. Microbial cycling of isoprene, the most abundantly produced biological volatile organic compound on Earth[J]. *The ISME Journal*, 2018, 12(4): 931-941.
- [74] MURRELL JC, MCGENITY TJ, CROMBIE AT. Microbial metabolism of isoprene: a much-neglected climate-active gas[J]. *Microbiology*, 2020, 166(7): 600-613.
- [75] CARRIÓN O, MCGENITY TJ, MURRELL JC. Molecular ecology of isoprene-degrading bacteria[J]. *Microorganisms*, 2020, 8(7): 967.
- [76] ROSENKOETTER KE, KENNEDY CR, CHIRIK PJ, HARVEY BG. [4+4]-cycloaddition of isoprene for the production of high-performance bio-based jet fuel[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(20): 5616-5623.
- [77] ANDERSON D. Genetic and reproductive toxicity of butadiene and isoprene[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2001, 135: 65-80.
- [78] KING J, KOC H, UNTERKOFLE K, MOCHALSKI P, KUPFERHALER A, TESCHL G, TESCHL S, HINTERHUBER H, AMANN A. Physiological modeling of isoprene dynamics in exhaled breath[J]. *Journal of Theoretical Biology*, 2010, 267(4): 626-637.
- [79] SRIVASTVA N, SINGH A, BHARDWAJ Y, DUBEY SK. Biotechnological potential for degradation of isoprene: a review[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2018, 38(4): 587-599.
- [80] BROADGATE WJ, MALIN G, KÜPPER FC, THOMPSON A, LISS PS. Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 88(1/2): 61-73.
- [81] ZHAN ZC, SEAGER S, PETKOWSKI JJ, SOUSA-SILVA C, RANJAN S, HUANG JC, BAINS W. Assessment of isoprene as a possible biosignature gas in exoplanets with anoxic atmospheres[J]. *Astrobiology*, 2021, 21(7): 765-792.
- [82] EWERS J, FREIER-SCHRÖDER D, KNACKMUSS HJ. Selection of trichloroethene (TCE) degrading bacteria that resist inactivation by TCE[J]. *Archives of Microbiology*, 1990, 154(4): 410-413.
- [83] CLEVELAND CC, YAVITT JB. Microbial

- consumption of atmospheric isoprene in a temperate forest soil[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(1): 172-177.
- [84] ALVAREZ LA, EXTON DA, TIMMIS KN, SUGGETT DJ, McGENITY TJ. Characterization of marine isoprene-degrading communities[J]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11(12): 3280-3291.
- [85] JOHNSTON A, CROMBIE AT, EL KHAWAND M, SIMS L, WHITED GM, McGENITY TJ, COLIN MURRELL J. Identification and characterisation of isoprene-degrading bacteria in an estuarine environment[J]. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(9): 3526-3537.
- [86] LARKE-MEJÍA NL, CROMBIE AT, PRATSCHER J, McGENITY TJ, MURRELL JC. Novel isoprene-degrading proteobacteria from soil and leaves identified by cultivation and metagenomics analysis of stable isotope probing experiments[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2700.
- [87] SINGH A, SRIVASTAVA N, DUBEY SK. Molecular characterization and kinetics of isoprene degrading bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 51-56.
- [88] GRAY CM, HELMIG D, FIERER N. Bacteria and fungi associated with isoprene consumption in soil[J]. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2015, 3: 000053.
- [89] van HYLCKAMA VLIEG JE, KINGMA J, van den WIJNGAARD AJ, JANSSEN DB. A glutathione S-transferase with activity towards *Cis*-1, 2-dichloroepoxyethane is involved in isoprene utilization by *Rhodococcus* sp. strain AD45[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(8): 2800-2805.
- [90] van GINKEL CG, WELTEN HGJ, HARTMANS S, de BONT JAM. Metabolism of trans-2-butene and butane in *Nocardia* TB1[J]. *Microbiology*, 1987, 133(7): 1713-1720.
- [91] van HYLCKAMA VLIEG JE, LEEMHUIS H, SPELBERG JH, JANSSEN DB. Characterization of the gene cluster involved in isoprene metabolism in *Rhodococcus* sp. strain AD45[J]. *Journal of Bacteriology*, 2000, 182(7): 1956-1963.
- [92] LEAHY JG, BATCHELOR PJ, MORCOMB SM. Evolution of the soluble diiron monooxygenases[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, 27(4): 449-479.
- [93] SCHINK B. Degradation of unsaturated hydrocarbons by methanogenic enrichment cultures[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1985, 31(2): 69-77.
- [94] KRONEN M, LEE M, JONES ZL, MANEFIELD MJ. Reductive metabolism of the important atmospheric gas isoprene by homoacetogens[J]. *The ISME Journal*, 2019, 13(5): 1168-1182.
- [95] JIN HJ, LI XY, WANG HY, CÁPIRO NL, LI XC, LÖFFLER FE, YAN J, YANG Y. Anaerobic biohydrogenation of isoprene by *Acetobacterium wieringae* strain Y[J]. *mBio*, 2022, 13(6): e0208622.