

聚氨酯的生物降解研究进展*

闫华 张汝兵** 咸漠

中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 中国科学院生物基材料重点实验室 青岛 266101

摘要 聚氨酯甲酸酯(PU)因具有高强度、抗撕裂、耐磨损等诸多优势,广泛应用于各个领域,但是聚氨酯材料不易降解,给生态环境安全造成很大危害.使用生物方法降解聚氨酯成为当今的研究热点.概述聚氨酯的现状、生物降解机理和研究进展,并结合近年来开展的聚氨酯生物降解实例,重点阐述细菌和真菌降解聚氨酯的机理及进展情况.研究发现,真菌降解聚氨酯主要通过分泌酶进行作用,真菌附着在聚氨酯材料的表面,通过生物体的繁殖和菌丝的生长破坏聚氨酯材料的结构,同时分泌水解酶、尿素酶、蛋白酶等进一步作用,共同完成聚氨酯的生物降解;而细菌降解聚氨酯时,自身先产生一种水溶性胞内酶连接细菌的细胞膜和聚氨酯材料,然后分泌胞外酶破坏聚氨酯底物,将聚氨酯材料分解为小分子物质,而降解生成的小分子则可被细菌生物体直接代谢,最终完成聚氨酯的降解.最后探讨聚氨酯生物降解存在的问题,并展望发展趋势,指出未来应依据聚氨酯的种类、特点来筛选针对性的降解菌株,并开展生物降解作用机理研究,为聚氨酯生物降解工艺技术的研发提供理论支撑.(图4表1参68)

关键词 聚氨酯;生物降解;绿色降解;生物酶解;生物氧化

CLC TQ323.8 : X172

Progress in research on polyurethane biodegradation*

YAN Hua, ZHANG Rubing** & XIAN Mo

CAS Key Laboratory of Bio-Based Materials, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

Abstract Polyurethane (PU) is widely used in various parts of modern life due to its high strength, versatility, and resistance. However, polyurethane degrades slowly in nature, so polyurethane waste disposal usually results in serious environmental problems, such as contaminated soil, altered soil ecology, and low water quality. In recent years, biodegradation of polyurethane has become a hot topic of research aimed at finding ways to potentially solve this problem. In this study, the current status, biodegradation mechanisms, and progress in the study of polyurethane were briefly summarized. The degradation mechanisms of polyurethane by bacteria and fungi and research progress on these topics were emphasized by describing examples of the biological degradation of polyurethane studied in recent years. It was found that fungal biodegradation of polyurethane occurs mainly by the means of secretase. Fungi usually attach to the surface of polyurethane material and will destroy its structure through facilitating the reproduction of other microorganisms and the growth of their own mycelium; meanwhile, fungi are able to secrete hydrolase, urease, and protease, which further contribute to the biodegradation of polyurethane. When degrading polyurethane, bacteria first produce a water-soluble extracellular enzyme that can connect the bacterial cell membrane to the polyurethane material. Bacteria then secrete another extracellular enzyme to destroy the polyurethane substrate and decompose it into smaller molecules that can be directly metabolized by the bacteria, which eventually completes the degradation of polyurethane. Finally, the status and existing problems involved in research on the biodegradation of polyurethane were discussed. Trends in the development of polyurethane biodegradation were also examined. Future research should focus on the isolation of specific polyurethane-degrading strains for different types of polyurethanes with different characteristics, as well as further studying the mechanisms of polyurethane biodegradation, and thus provide theoretical support for research on the development of polyurethane biodegradation technology.

Keywords polyurethane; biodegradation; green decompose; biological enzymatic hydrolysis; biological oxidation

收稿日期 Received: 2017-12-07 接受日期 Accepted: 2018-01-30

*国家自然科学基金项目(21572242)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (21572242)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: zhangrb@qibebt.ac.cn)

聚氨酯 (Polyurethane, 简称PU) 全称为氨基甲酸酯, 是1937年由Otto Bayer等人在I. G. Farbe实验室开发研究出来的高分子有机聚合物^[1], 由多异氰酸酯和多元醇聚合物等经过加成聚合反应生成, 主要的基团是氨基甲酸酯键 ($-\text{NH}-\text{COO}-$), 其次是醚、酯、脲等^[2]. 其中, 聚合物中 $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 比例的不同使聚氨酯有热固性和热塑性之别; 而按多元醇种类的不同可把聚氨酯分为聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯^[3].

聚氨酯材料具有高强度、抗撕裂、耐磨损等诸多优势特性, 自问世以来得到迅速发展, 成为性能优越、应用广泛的高分子材料. 而且聚氨酯生产工艺多样, 通过调控不同工艺条件和参数, 可以制得从橡胶到塑料、从软到硬等各种性能的聚氨酯制品, 广泛应用于家居、服装、电器、交通、医疗等各个领域^[4], 并且在不同领域中均有逐步部分取代其他合成材料的趋势. 与此同时, 聚氨酯生产工艺中使用的各种添加剂不仅提高了材料的持久性和稳定性, 而且提高了其抗生物降解性^[5-6], 增加了其在自然环境中的降解难度和降解周期. 使得聚氨酯材料在给人们生产、生活带来便利之余, 也加重了对生态环境的污染压力, 危害人类及其他生物的健康. 主要危害表现在以下几个方面: 首先, 聚氨酯废弃物暴露环境中, 不仅会占用大量的土地, 造成土壤板结, 影响农产品的产量和质量, 而且废弃物所携带的细菌、病毒等会随之进入地下水, 危害水体健康; 其次, 聚氨酯废弃物在分解过程中会释放添加剂中的有毒物质, 如醛、氨、氰化物、氮氧化物、邻苯二甲酸酯和氯乙烯等, 危害人体健康; 最后, 若聚氨酯废弃物直接燃烧处理, 会产生大量有毒有害气体, 如二噁英、氮氧化物等, 容易引起光化学烟雾、酸雨和臭氧层空洞等一系列严重的环境问题^[7], 危害生态环境健康. 因此, 寻求一种高效、可持续、清洁的降解聚氨酯的方法变得至关重要.

众所周知, 微生物能在含有像聚氨酯这样顽固性材料的环境中生存, 说明其可以利用这种材料并有望成为聚氨酯降解的有效工具. 研究发现, 在遭受聚氨酯污染的土壤中, 有很多微生物可以生存并有降解聚氨酯材料的能力, 微生物 (特别是细菌和真菌) 在受到聚氨酯污染胁迫时可以通过分泌胞外酶较快降解这些合成的聚合物, 达到降解聚氨酯材料和自身生长代谢的目的. 虽然目前有很多研究更倾向于对可生物降解聚氨酯材料的研究, 期望可以从根本上降低聚氨酯材料的污染, 解决处理困难的问题, 但是目前市场上生产和使用的绝大多数聚氨酯材料仍然是在自然条件下不易降解的, 且生产量和使用量均占有很大比重, 导致环境污染问题日益严重. 因此研究微生物的聚氨酯降解机制, 从而利用生物方法降解难处理的聚氨酯废弃物以达到保护环境和生态稳定平衡的目的非常有意义的. 本文针对这一现状, 对聚氨酯的生物降解机理、研究进展及可降解聚氨酯的微生物等进行总结, 期望对后期课题组开展生物降解聚丁二烯聚氨酯的相关研究有所帮助和启发, 并为聚氨酯生物降解工艺技术的研发提供理论支撑.

1 聚氨酯生产现状

自20世纪40年代, 德国开始生产聚氨酯至今, 聚氨酯产

业迅猛发展, 产量持续增长. 20世纪90年代初, 全球聚氨酯的生产量仅约为590万t. 进入21世纪, 聚氨酯产业持续快速发展, 2000年全球聚氨酯产品总产量约1 000万t, 2011年增长到1 800万t, 至2016年更超过2 100万t, 在短短二十多年的时间里, 聚氨酯产量增加了近3.6倍. 根据《2016-2022年中国聚氨酯工业市场趋势预测与趋势预测研究报告》推测, 全球聚氨酯产品产量至2018年将达到2 860万t, 其巨大的增长趋势显而易见^[8].

中国作为世界上发展最快的发展中国家, 从上世纪50年代末开始发展聚氨酯工业, 近来已经成为聚氨酯产品产量最高的国家. 据中国聚氨酯工业协会统计, 2013年我国聚氨酯总产量达到870万t, 占全球聚氨酯市场的40%以上, 稳居世界首位; 2014年我国聚氨酯总产量约938万t, 同比增长了7.82%; 2015年总产量在960万t以上, 同比增长了2%左右^[9-10], 中国的聚氨酯产业保持着快速增长的态势. 图1是2008-2015年中国聚氨酯行业产量的情况, 从图中可以看出, 中国的聚氨酯市场潜力巨大, 发展前景良好.

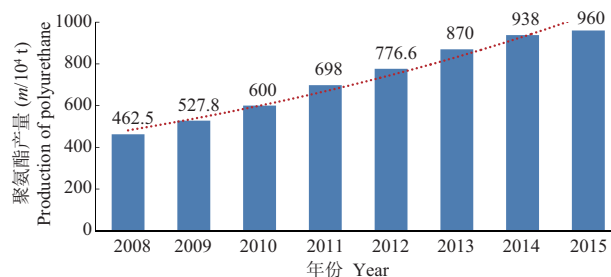


图1 2008-2015年我国聚氨酯行业产量情况.

Fig. 1 Production situation of polyurethane industry in China from 2008 to 2015.

聚氨酯生产量的持续增长也使得聚氨酯废弃物的积累量越来越多, 目前, 聚氨酯废弃物的处理方式主要有掩埋、焚烧和回收再利用3种措施, 如表1所示. 其中, 掩埋处理法浪费土地资源, 并造成土壤环境质量劣化, 还会威胁地下水的的天; 焚烧处理法产生的二噁英等污染物对大气环境危害严重, 容易给环境造成二次污染; 回收再利用的成本比较高^[11]. 这些处理方法, 既不环保也不经济, 存在很多弊端, 因此, 寻找新的替代手段如生物降解法来解决聚氨酯废弃物积聚造成的环境污染问题至关重要.

2 聚氨酯的生物降解过程及其影响因素

微生物可实现对聚氨酯材料的降解, 主要是由于其主链上重复的氨酯键和肽键结构具有较高的相似性, 增加了聚合物材料的生物降解性, 给生活在适宜环境中的微生物提供了可攻击的位点, 并给生物酶提供了一个活性位置, 使高聚物发生生物降解成为可能. 聚氨酯分子链的结构如图2所示.

一般来说, 聚氨酯的生物降解是微生物 (细菌、霉菌或藻类) 与之作用、消化吸收的过程^[15], 主要分为有氧生物降解、厌氧生物降解和兼性厌氧降解3类^[16]. 但是不论哪种生物降解形式, 其降解过程都是非常复杂的, 需要多种微生物的协作与配合. 一般认为, 聚氨酯的生物降解起始于各种物

研究也越来越深入。目前,学术界普遍认为,聚氨酯的生物降解机制主要有两种——生物酶解和生物氧化。

3.1 生物酶解机理

目前,大多数学者认为聚氨酯的生物降解过程主要是氨基甲酸酯键的水解过程,也就是生物酶解过程。研究表明,微生物分泌的酯酶首先攻击聚氨酯的酯键,使其发生水解断裂,同时水解酰胺键,破坏聚氨酯材料的高聚物链,生成低分子量的化合物,然后聚氨酯片段进一步发生裂解,最终完成生物降解过程。Hung等人通过分析假单胞菌Pf-5 (*Pseudomonas protegens* Pf-5)对胶体聚酯聚氨酯Impranil DLN的生物降解作用,确定了两种细胞外脂肪酶Pue A和Pue B在降解过程的重要作用,证明了Pue A和Pue B是关键基因,并对其基因产物做了鉴定,将其分别标注为聚氨酯酶A和聚氨酯酶B,其中酯酶A蛋白是*P. protein* Pf-5菌株中负责降解聚酯PU Impranil的重要酶类^[22]。除了酯酶会对氨基甲酸酯和其他酯类进行攻击以外,蛋白酶和脲酶也会参与生物降解过程,其中蛋白酶主要攻击氨基化合物和酯键,脲酶主要攻击尿素键。相比聚酯型聚氨酯,聚醚型聚氨酯则在木瓜蛋白酶和细胞衍生酶(如胆固醇酯酶、弹性蛋白酶、羧酸酯酶)等的作用下更容易降解^[23-25],其中木瓜蛋白酶可催化裂解酰胺键、酯键等易水解键^[26],从而加快高聚物的生物降解,而胆固醇酯酶则易裂解聚醚氨基甲酸酯,释放出游离胺^[27]。

3.2 生物氧化机理

除了生物酶解机理,Volynskii等还提出了一种适用于聚氨酯硬链段降解的氧化机理,他们认为氧自由基可以从氨基甲酸酯的扩链器中提取 α -亚甲基氢原子,羟基自由基与链自由基结合形成高反应活性的羰基半缩醛,羰基半缩醛的氧化水解可导致高聚物链断裂并形成不稳定的氨基甲酸和羧酸端基,氨基甲酸脱羧容易形成游离胺,最终实现聚氨酯的降解^[28]。一般来说,聚酯聚氨酯由于其软链段中存在较多的酯基而更易于酶解降解,聚醚聚氨酯则更易于氧化降解^[29],究其主要原因是聚醚聚氨酯中的聚醚和聚碳酸酯基团中的氧容易被 α -氢取代^[30-31];另外,在生物系统中,粘附的白细胞所释放的活性氧物质可以通过氧化攻击软链段从而引发聚醚聚氨酯的降解^[32];更有研究发现,金属离子如钴也可以加速聚氨酯的氧化降解过程^[33]。

4 可降解聚氨酯的微生物

4.1 可降解聚氨酯的真菌

一般认为,聚氨酯材料最先受到真菌的攻击^[34],且不同类型聚氨酯材料所具有的不同化学基团、交联剂及不同的分子结构、类型等都决定了它们受真菌降解程度的不同^[35]。研究发现,共聚酯的极性越小越易被真菌降解,其中脂肪族酯键对微生物比较敏感,具有较好的生物可降解性能,其次是氨基甲酸酯键、脂肪族醚键,亚甲基的生物可降解性最小。

真菌生物降解聚氨酯作为治理聚合物污染的重要途径,目前已经发现和分离出很多具有聚氨酯降解潜力的真菌,如*Aspergillus*、*Penicillium*、*Pullularia*、*Trichoderma*和*Chaetomium*等^[36-37]。研究发现,地丝霉属(*Geomyces pannorum*)是掩埋在酸性土壤中的聚氨酯材料表面丰度最多的微生物,而茎

点霉属(*Phoma* sp.)是中性土壤中的优势物种。Crabbe等人从土壤中分离出了弯孢菌(*Curvularia senegalensis*)、镰刀菌(*Fusarium solani*)、短梗霉(*Aureobasidium pullulans*)和枝孢霉(*Cladosporium* sp.) 4种聚氨酯降解真菌,其中*C. senegalensis*降解效率最高,对其采用二乙酸荧光素水解测定法进行酶学分析,发现其可以分泌具有酯酶性质的胞外酶因子,且该活性因子可以通过硫酸铵分级分离纯化提取^[38]。Álvarezbarragán等在以聚酯聚氨酯(Impranil DLN)和聚醚聚氨酯(Poly Lack)为唯一碳源的矿质培养基中分离出8种真菌菌株^[39],6种属于枝孢属(*Cladosporium*),其中*Cladosporium herbarum*^[40]和*Cladosporium* sp.^[41]已经被证实为聚氨酯降解真菌;另外两种为烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*)和产黄青霉(*Penicillium chrysogenum*);其中效果最好的Impranil DLN降解菌是*Cladosporium pseudocladosporioides* T1.PL.1,研究发现其培养14 d的降解效率为87%;FTIR光谱结果显示了聚氨酯材料的羰基($1\,729\text{ cm}^{-1}$)和NH键($1\,540, 1\,261\text{ cm}^{-1}$)的损失;GC-MS分析显示了材料中酯类化合物的减少,以及醇和己烷二异氰酸酯增加,这些结果均证明了该菌对聚氨酯材料的酯键和氨基甲酸酯键的水解作用;进一步的酶检测分析也证明了具有降解作用的胞外酯酶和低量脲酶的存在。黄曲霉(*Aspergillus flavus*)也被证明有降解聚氨酯的潜力,研究发现其30 d的降解率达60.6%,扫描电镜与红外光谱结果证明了微生物对聚氨酯材料的物理破坏作用以及对酯键的断裂作用,同时确定了具有聚氨酯分解活性的酯酶的存在^[42]。链格孢菌(*Alternaria* sp. PURDK2)被报道能够有效降解聚醚聚氨酯,降解效率达27.5%,进一步分析发现,该菌能够破坏聚醚聚氨酯的网格结构,降解苯氨基甲酸酯,从而证明了该菌对氨基甲酸酯键的降解作用;采用上清液降解苯胺和乙醇的实验,证明了该菌可分泌产生氨基甲酸酯键降解酶,同时验证了该酶对脲键的降解作用,多角度证明了该菌的聚醚聚氨酯降解能力^[43]。除了常温真菌,耐热和嗜热真菌^[44]也被发现有聚氨酯降解作用。2017年关于聚氨酯降解真菌的最新研究首次发现了塔宾曲霉的聚氨酯降解能力^[45],研究人员分析了该菌在SDA琼脂培养基、MSM液体培养基和土壤3个层面的聚酯聚氨酯降解能力,发现该菌可以在聚氨酯薄膜表面生长、定植,并破坏聚合物的化学键,切断高聚物链,使微生物产生的酶和聚合物发生生物反应;同时提出,在自然环境中该菌可以使难降解的塑料在两周的时间出现明显的生物降解迹象,在液体介质中可以在两个月的时间内将聚氨酯薄膜完全降解;该研究为使用生物降解法解决聚氨酯废弃物难题提供了新的思路。

伴随着聚氨酯降解真菌筛选工作的进行,关于真菌生物降解机理的研究也越来越多,大多数学者认为,真菌生物降解聚氨酯主要是生物酶的作用^[46]。首先真菌附着到聚氨酯材料的表面,借助生物体的繁殖和菌丝的生长破坏聚氨酯材料的结构,同时微生物分泌的水解酶、尿素酶、蛋白酶等进一步作用,共同完成聚氨酯的生物降解,真菌降解聚氨酯的模式如图3。研究发现,丝状真菌具有降解许多有机物质的能力,究其主要原因是其可以有效定植在材料表面并分泌多种作用酶共同作用^[47]。其中,尿素酶因其分子量较大只能停留在聚氨酯表面进行作用;木瓜蛋白酶也因其分子量较小而能

自由穿越交联型聚氨酯的内部, 水解其中的氨基甲酸酯键和脲键, 降解产生胺类物质和含羧基基团的物质^[48]。Boubendir从具有聚氨酯降解潜力的土曲霉(*Aspergillus terreus*)和球毛壳菌(*Chaetomium globosum*)中分离出来具有降解作用的酯酶和氨基甲酸酯水解酶^[49]。以上这些都说明了分泌酶在真菌降解聚氨酯过程中的重要意义。

真菌对聚氨酯材料的生物降解作用给人类治理聚氨酯污染提供了一个高效、环保的途径。但是自然界中的大多数真菌, 如毛克球菌和土曲霉^[50], 在单独以聚氨酯为能源的环境中无法生存和繁殖, 这是因为聚氨酯材料不能提供该类真菌生长所需的全部必需生命物质, 或者此类真菌的生长和繁殖所需的其他必需生命物质不能单一地从聚氨酯材料中获得。但是在聚氨酯降解的自然条件下, 如土壤环境中已经含有此类真菌赖以生存的能源物质, 它们仍然对聚氨酯材料具有一定的降解活性^[51]。因此, 在筛选、培养、应用这些微生物来降解聚氨酯材料时要优化其生长条件, 使微生物发挥最好的状态去完成降解过程。

4.2 可降解聚氨酯的细菌

与真菌相比, 细菌降解聚氨酯的报道较少。但是, 细菌种类繁多, 分布广泛, 生长快速, 并具有多样的生理特性, 适应能力较强, 因此仍有一些聚氨酯降解细菌被发现和报道。研究发现革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌都具有降解聚氨酯的能力^[52], 且细菌对 α -氨基含量高的聚合物材料的降解作用比较明显。

近年来, 研究人员已成功分离出来的聚氨酯降解细菌主要有棒状杆菌属(*Corynebacterium*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、丛毛单胞菌属(*Comamonas*)等, 其中假单胞菌属的*P. fluorescens*^[53]、*P. chlororaphis*^[54]、*P. aeruginosa*^[55]等被发现具有降解聚氨酯的作用。研究发现假单胞菌(*Pseudomonas* sp. DBFIQ-P36)可以生物降解蓖麻油改性后的顺丁烯二酸酐^[56], 其中聚合物结构中酯基和酰胺基团的亲水性硬段是影响降解速率的主要原因, 生物降解过程的主要酶类属于胞内酶, 且降解物质是有毒的伯胺类物质。恶臭假单胞菌(*P. putida*)是Peng等在农田土壤和活性污泥中分离出的具有较高聚氨酯降解活性的细菌, 可以在4 d的时间降解92% Impranil DLNTM, 高效降解的最适温度和pH分别为25℃和8.4, 通过傅里叶变换红外光谱研究DLN的降解和转化情况发现酯官能团减少和酰胺基团出现, 酶学分析检测到酯酶活性和具有聚氨酯分解活性的 $M_r 45 \times 10^3$ 蛋白质^[57], 这些都证明了该菌具有聚氨酯降解能力。革兰氏阴性细菌*Comamonas acidovorans* TB-35菌株可以利用固体聚酯聚氨酯作为唯一的碳源和氮源生长, 其培养液经过

2,4-二氨基甲苯处理后, 用GC-MS对其降解代谢产物进行分析发现, 聚氨酯材料的酯键水解断裂生成二甘醇、三羟甲基丙烷、己二酸; 进一步对降解酶进行分析发现TB-35菌株产生两种不同的酯酶, 一种分泌到培养液中, 另一种与细胞表面结合, 而且发现只有与细胞表面结合的酯酶能够起到催化降解聚酯聚氨酯的作用^[58]。之后, Akutsu等使用0.2% N,N-双(3-d-葡萄糖酰氨基丙基)脱氧胆碱从*C. acidovorans*菌株中分离出膜结合的酯酶, 研究发现该酶的最适pH为6.5, 最佳作用温度为45℃, 其具有亲油性的聚氨酯表面结合区域和一个催化区域, 其中表面结合区域在聚氨酯的降解过程中具有重要作用, 能够将酶与聚氨酯表面结合, 然后开始水解, 降解产物为二甘醇和己二酸^[59], 这与TB-35菌株的研究相似。Shah将聚氨酯薄膜掩埋在土壤中, 经过6个月的培养, 最终从薄膜上分离出了5种细菌, 它们分别属于芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)、假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)、微球菌(*Micrococcus* sp.)、节杆菌(*Arthrobacter* sp.)和棒状杆菌(*Corynebacterium* sp.)^[60]。Rowe等从土壤中分离出*B. subtilis*, 通过分析该菌对Impranil DLNTM和三丁酸甘油酯的生长动力学的测定以及聚氨酯降解酶的纯化、表征, 证明了该菌的聚氨酯降解能力^[61]。之后, Sajitha等从聚氨酯污染的水体中分离得到的*B. subtilis* MSN-1d菌株, 发现其可以在高盐浓度(NaCl 10%, *m/V*)和以水性分散聚氨酯Impranil-DLN为唯一碳源的酵母浸膏肉汤培养基中生长, 并用polyurethane-rhodamine-b和Luria-Bertani聚氨酯板测定法研究并证明了该菌株的聚氨酯降解性能, 在2xYT-橄榄油和三丁酸甘油酯平板试验中证明了降解酶如脂肪酶和酯酶的活性^[62]。Shah等人还进一步研究了*B. subtilis* MZA-75和*P. aeruginosa* MZA-85在聚氨酯降解试验中的协同作用, 发现这两种细菌可以协同降解聚氨酯, 分泌更多酯酶, 有效切断软链段(脂肪族)以及硬链段(芳香族), 增加降解速率^[63]。Sarkar和Adhikari研究发现聚酯聚氨酯薄膜在铜绿假单胞菌中培养30 d后, 重量损失达到33%-36%降解^[64]。在聚酯聚氨酯中培养的*Alicyclophilus*的两种细菌菌株(BQ1和BQ8)在以聚酯聚氨酯作为唯一碳源的培养上清液中仅显示出酯酶活性, 当使用对硝基苯乙酸酯作为酶反应的底物时, BQ8在培养18 h时比BQ1菌株多出25%的酯酶活性^[65]。2016年, 日本京都科技大学(Kyoto Institute of Technology)小田耕平课题组发现了一种相当有潜质的处理塑料的微生物, 将其命名为*Ideonellasakaiensis*, 研究发现其可以有效降解聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[66]。

综合以上各项研究发现, 细菌生物降解聚氨酯的机理与真菌不同, 细菌微生物对于聚氨酯材料的代谢首先依赖于一种物质的“诱导吸附”效应, 这种物质是细菌自身产生的

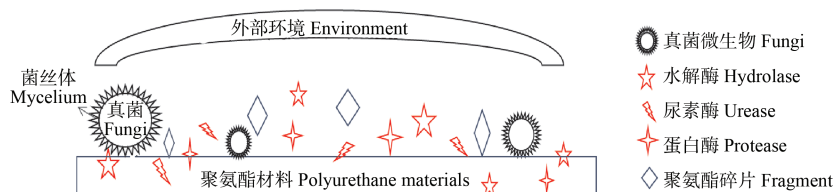


图3 真菌降解聚氨酯材料的模型。

Fig. 3 A model for the degradation of polyurethane materials by fungi.

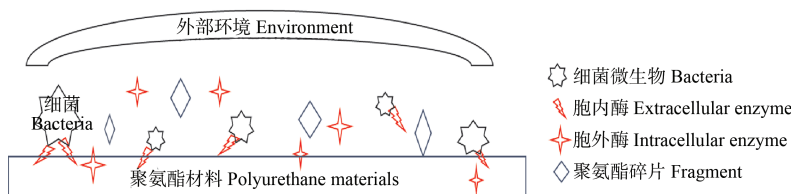


图4 细菌降解聚氨酯材料的模型。

Fig. 4 A model for the degradation of polyurethane materials by bacteria.

一种胞内酶,该酶是一种水溶性、可溶解酯键的蛋白质,可以连接细菌的细胞膜和亲水性较差的聚氨酯材料^[67],使细菌附着在聚氨酯材料上;当细菌体和聚氨酯材料吸附接触后,微生物分泌的胞外酶开始破坏聚氨酯底物,剥蚀聚氨酯表面,形成亲水性的小分子单元和碎片,如小分子醇和羧酸;降解生成的小分子单元则可以直接透过细胞膜被细菌体生物代谢,完成聚氨酯的细菌生物降解过程,细菌降解聚氨酯的模型如图4所示。研究发现,胞内聚氨酯酯酶和胞外聚氨酯酯酶是细菌生物降解聚氨酯的关键降解酶,其具有聚氨酯降解效应,在生物降解聚氨酯材料的过程中分别起到介导作用和吸附作用,为细菌接近聚氨酯材料的疏水表面提供了细胞介导并使微生物吸附在聚氨酯表面,最终完成水解代谢聚氨酯的生物降解过程^[68]。

5 小结

聚氨酯是世界上应用最广泛的聚合物。然而,聚氨酯的安全生产与环境污染等生态安全问题成为目前关注的焦点,最主要的原因就是它们很难降解处理,存在降解周期长、处理成本高的问题。在这种情况下,由微生物降解聚氨酯材料是最环保和创新的方法之一。但聚氨酯的生物降解还是一个新的研究领域,相关基础研究尚处于起步阶段。因此,对微生物降解聚氨酯材料生物机制的研究仍然任重道远。

目前对聚氨酯材料生物降解机制的研究主要存在以下难题:首先,聚氨酯材料种类很多,有聚酯型、聚醚型、聚烯烃型等,而且不同聚氨酯材料的结晶度、功能基团、交联剂等的不同,都会影响聚氨酯材料的生物降解,其生物降解机制也会有所不同,因此,在研究生物降解机制时要选择具有代表性和应用广泛的材料;其次,聚氨酯在生产过程中会添加各种添加剂如增塑剂、稳定剂等来提高聚氨酯材料的优良性能,使结构更加稳定,这就更增加了微生物降解的难度,因此如何在创造稳定的聚合物以抵抗降解并尽量减少其潜在的长期环境影响之间寻找平衡点仍然是研究生物降解机制过程中值得深思的重要问题;最后,环境中的聚氨酯降解菌有很多,目前也有很多聚氨酯降解菌被筛选、分离出来,但是能够高效应用到实际环境废弃物处理中的寥寥无几,所以不仅要研究聚氨酯的生物降解机制,也要关注聚氨酯降解菌的实际应用环境和降解效率。

本文对聚氨酯生物降解的机制与研究进展进行了综述,发现目前对聚氨酯生物降解机制的研究已经有了一些成果,但是对于细菌和真菌的聚氨酯降解机制、降解途径、降解工艺及降解聚氨酯所涉及到的关键酶与基因等还需更进一步

的研究和深入探索。此外,目前大多数的研究主要针对聚酯和聚醚类型的聚氨酯,对于最难降解的聚丁二烯聚氨酯还缺少研究,开展不同种类聚氨酯的生物降解研究,将有助于解决聚氨酯的应用和环境保护问题。目前本课题组正开展针对聚丁二烯聚氨酯的生物降解研究,并已经分离和筛选出一些具有降解聚丁二烯聚氨酯性能的真菌,未来我们将对这些真菌的降解能力进行深入的研究,并对其降解条件进一步优化,对降解机制做深入探索,以期可以将这些微生物应用于聚氨酯污染的治理,为实现聚氨酯废弃物快速、完全降解,实现生物循环以及产品物料循环等作出贡献,为人类社会的可持续发展做出努力。

参考文献 [References]

- 1 朱长春,翁汉元,吕国会,张俊良. 国内外聚氨酯工业最新发展状况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, **10** (5): 7-26 [Zhu CC, Weng HY, Lü GH, Zhang JL. The latest development status of polyurethane industry at home and abroad [J]. *Chem Propell Polym Mater*, 2012, **10** (5): 7-26]
- 2 Gómez EF, Luo XL, Li C, Michel Jr FC, Li Y. Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2014, **102** (4): 195-203
- 3 Bernardini J, Anguillesi I, Coltelli M, Cinelli P, Lazzeri A. Optimizing the lignin based synthesis of flexible polyurethane foams employing reactive liquefying agents [J]. *Polym Int*, 2015, **64** (9): 1235-1244
- 4 董飞逸,沈兰萍. 可降解聚氨酯材料的研究及应用现状[J]. 合成纤维, 2015, **44** (7): 9-13 [Dong FY, Shen LP. Research and application status of biodegradable polyurethane materials [J]. *Synth Fiber Chin*, 2015, **44** (7): 9-13]
- 5 Tokiwa Y, Calabia BP. Degradation of microbial polyesters [J]. *Biotechnol Lett*, 2004, **26** (15): 1181-1189
- 6 Howard GT. Biodegradation of polyurethane: a review [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2002, **49** (4): 245-252
- 7 莫迎华. 塑料废弃物的综合治理研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, **33** (1): 89-92 [Mo YH. Research progress of comprehensive treatment of waste plastics pollution [J]. *Chin Synth Res Plast*, 2016, **33** (1): 89-92]
- 8 博思数据研究中心. 2016-2022年中国聚氨酯工业市场趋势预测与趋势预测研究报告[R/OL]. 2015 <http://www.bosidata.com/qtzzh1601/Y67504EUS0.html> [Bosidata. Research report on market trend prediction and trend prediction of China's polyurethane industry in 2016-2022 years [R/OL]. 2015]
- 9 2014年我国聚氨酯行业产量约938万吨,继续保持快速增长态势[EB/

- OL]. <http://www.bosidata.com/huagongshichang1601/728029CJZO.html> [2017-12-07]
- 10 2015聚氨酯行业产量总结[EB/OL]. <http://www.chinaiol.com/pu/q/0129/87164624.html> [2017-2-07]
 - 11 Ignatyev IA, Thielemans W, Vander BB. Recycling of polymers: a review [J]. *Chemsuschem*, 2014, **7** (6): 1579
 - 12 陈海平, 乔迁, 涂根国. 聚氨酯材料的化学降解机理[J]. 辽宁化工, 2007 (8): 535-539 [Chen HP, Qiao Q, Tu GG. The chemical degradation mechanism of polyurethane [J]. *Liaoning Chem Ind*, 2001 (8): 535-539]
 - 13 季宝, 许毅, 翟现明. 聚氨酯材料的降解机理及其稳定剂[J]. 聚氨酯工业, 2008, **23** (6): 39-42 [Ji B, Xu Y, Zhai XM. The mechanism of polyurethane degradation and Stabilizers [J]. *Polym Ind*, 2008, **23** (6): 39-42]
 - 14 葛志强, 徐浩星, 李忠友, 程新丽. 聚氨酯废弃物的处理和回收利用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008 (1): 65-68 [Ge ZQ, Xu HX, Li ZY, Cheng XL. Treatment and recovery methods for polyurethane wastes [J]. *Chem Propell Polym Mater*, 2008 (1): 65-68]
 - 15 叶青萱. 可生物降解型聚氨酯[J]. 粘接, 2016, **37** (1): 67-76 [Ye QX. Biodegradable polyurethanes [J]. *Adhesion*, 2016, **37** (1): 67-76]
 - 16 Volova TG, Boyandin N, Vasiliev AD, Karpov VA, Prudnikova SV, Mishukova OV, Boyarskikh UA, Filipenko ML, Rudnev VP, Xuân BB, Dung VV, Gitelson II. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2010, **95** (12): 2350-2359
 - 17 方增滨, 崔航, 张翔, 涂伟萍. 可生物降解型聚氨酯的降解机理及研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, **44** (3): 141-144 [Fang ZB, Cui H, Zhang X, Tu WP. Degradable mechanism and research progress of biodegradable polyurethane [J]. *Eng Plast Appl*, 2016, **44** (3): 141-144]
 - 18 戈进杰, 施兴海, 吴睿, 王珉, 李文俊. 单宁聚氨酯土壤微生物降解研究[J]. 化学学报, 2001, **59** (11): 2018-2023 [Ge JJ, Shi XM, Wu R, Wang M, Li WJ. Studies on biodegradation of polyurethane foams in soils [J]. *Acta Chim Sin*, 2001, **59** (11): 2018-2023]
 - 19 Rueda L, D'Arlas BF, Corcuera MA, Eceiza A. Biostability of polyurethanes. Study from the viewpoint of microphase separated structure [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2014, **108** (1): 195-200
 - 20 Darby RT, Kaplan AM. Fungal susceptibility of polyurethanes [J]. *Appl Microbiol*, 1968, **16** (6): 900
 - 21 Tokiwa Y, Suzuki T. Degradation of poly-ethylene glycol adipate by a fungus [J]. *J Ferment Technol*, 1974, **52**: 393-398
 - 22 Hung CS, Zingarelli S, Nadeau LJ, Biffinger JC, Drake CA, Crouch AL, Barlow DE, Russell Jr JN, Crookes-Goodson WJ. Carbon catabolite repression and Impranil polyurethane degradation in *pseudomonas protegens* strain Pf-5 [J]. *Appl Environ Microb*, 2016, **82** (20): 6080-6090
 - 23 Marcos-Fernández A, Abraham GA, Valentín JL, San Román J. Synthesis and characterization of biodegradable non-toxic poly (ester-urethane-urea)s based on poly (ϵ -caprolactone) and amino acid derivatives [J]. *Polymers*, 2006, **47** (3): 785-798
 - 24 Sarkar D, Lopina ST. Oxidative and enzymatic degradations of L-tyrosine based polyurethanes [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2007, **92** (11): 1994-2004
 - 25 吕强, 曹传宝, 朱鹤孙. SO₂等离子体处理对聚氨酯抗凝血性影响的研究[J]. 高技术通讯, 2003, **13** (10): 53-60 [Lü Q, Cao CB, Zhu HS. The effect of SO₂ plasma treatment on antithrombin of polyurethane [J]. *Chin High Technol Lett*, 2003, **13** (10): 53-60]
 - 26 王卫, 王明慧, 黄学青. 聚醚胺基聚脲的合成及其性能[J]. 过程工程学报, 2009, **9** (3): 598-602 [Wang W, Wang MH, Huang XQ. Synthesis and performance of degradable PEA-based polyurethane [J]. *Chin J Proc Eng*, 2009, **9** (3): 598-602]
 - 27 Labow RS, Tang Y, McCloskey CB, Santerre JP. The effect of oxidation on the enzyme-catalyzed hydrolytic biodegradation of poly (urethane)s [J]. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2002, **13** (6): 651-65
 - 28 Volynskii AL, Bazhenov S, Lebedeva OV, Bakeev NF. Mechanical buckling instability of thin coatings deposited on soft polymer substrates [J]. *J Mater Sci*, 2000, **35** (3): 547-554
 - 29 Stachelek SJ, Alferiev I, Choi H, Chan CW, Zubiarte B, Sacks M, Composto R, Chen IW, Levy RJ. Prevention of oxidative degradation of polyurethane by covalent attachment of di-tert-butylphenol residues [J]. *J Biomed Mater Res A*, 2006, **78** (4): 653-661
 - 30 Christenson EM, Dadsetan M, Wiggins M, Anderson JM, Hiltner A. Poly (carbonate urethane) and poly (ether urethane) biodegradation: *In vivo* studies [J]. *J Biomed Mater Res A*, 2004, **69** (3): 407-416
 - 31 Xie X, Wang R, Li J, Luo L, Wen D, Zhong Y, Zhao C. Fluorocarbon chain end-capped poly (carbonate urethane)s as biomaterials: blood compatibility and chemical stability assessments [J]. *J Biomed Mater Res B*, 2009, **89** (1): 223-241
 - 32 Mahajan N, Gupta P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes [J]. *Rsc Adv*, 2015, **5** (52): 41839-41854
 - 33 Santerre JP, Woodhouse K, Laroche G, Labow R S. Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials [J]. *Biomaterials*, 2005, **26** (35): 7457-7740
 - 34 Zafar U, Nzeram P, Langarica Fuentes A, Houlden A, Heyworth A, Saiani A, Robson GD. Biodegradation of polyester polyurethane during commercial composting and analysis of associated fungal communities [J]. *Bioresource Technol*, 2014, **158** (2): 374-377
 - 35 Umare Suresh S, Chandure AS. Synthesis, characterization and biodegradation studies of poly (ester urethane)s [J]. *Chem Eng J*, 2008, **142** (1): 65-77
 - 36 Krasowska K, Janik H, Gradys A, Rutkowska M. Degradation of polyurethanes in compost under natural conditions [J]. *J Appl Poly Sci*, 2012, **125** (6): 4252-4260
 - 37 Schmidt J, Wei R, Oeser T, Silva LAD, Breite D, Schulze A, Zimmermann W. Degradation of polyester polyurethane by bacterial polyester Hhydrolases [J]. *Polymers*, 2017, **9** (2): 65-74
 - 38 Crabbe JR, Campbell JR, Thompson L, Walz SL, Schultz WW. Biodegradation of a colloidal ester-based polyurethane by soil fungi [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 1994, **33** (2): 103-113
 - 39 Álvarezbarragán J, Domínguez-Malfavón L, Vargas-Suárez M, González-Hernández R, Aguilar-Osorio G, Loza-Tavera H. Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams [J]. *Appl Environ Microb*, 2016, **82** (17): 5225-5235
 - 40 Bensch K, Groenewald JZ, Dijksterhuis J, Starink-Willemsse M, Andersen B, Summerell BA, Shin HD, Dugan FM, Schroers HJ, Braun U, Crous PW. Species and ecological diversity within the *Cladosporium cladosporioides* complex (*Davidiellaceae*, *Capnodiales*) [J]. *Stud Mycol*,

- 2010, **67** (67): 1-94
- 41 Bensch K, Groenewald JZ, Braun U, Dijksterhuis J, Yáñezmorales MDJ, Crous PW. Common but different: the expanding realm of *Cladosporium* [J]. *Stud Mycol*, 2015, **82** (82): 23-74
 - 42 Mathur G, Prasad R. Degradation of polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) isolated from soil [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2012, **167** (6): 1595-1602
 - 43 Matsumiya Y, Murata N, Tanabe E, Kubota K, Kubo M. Isolation and characterization of an ether-type polyurethane-degrading micro-organism and analysis of degradation mechanism by *Alternaria* sp. *J Appl Microb*, 2010, **108** (6): 1946-1953
 - 44 Zafar U, Houlden A, Robson GD. Fungal communities associated with the biodegradation of polyester polyurethane buried under compost at different temperatures [J]. *Appl Environ Microb*, 2013, **79** (23): 7313-7324
 - 45 Khan S, Nadir S, Shah ZU, Shah AA, Karunarathna SC, Xu JC, Khan A, Munir S, Hasan F. Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis* [J]. *Environ Pollut*, 2017, **225** (1): 469
 - 46 Loredó-Treviño A, Gutiérrez-Sánchez G, Rodríguez-Herrera R, Aguilar CN. Microbial enzymes involved in polyurethane biodegradation: a review [J]. *J Polym Environ*, 2012, **20**: 258-265
 - 47 Oprea S. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2010, **95** (12): 2396-2404
 - 48 左文耀. 可降解形状记忆聚氨酯的合成及其酶促降解研究[D]. 天津: 天津大学, 2006 [Zuo WY. Synthesis and enzymatic degradation of degradable polyurethanes with shapememory effect [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006]
 - 49 Boubendir A. Purification and biochemical evaluation of polyurethane degrading enzymes of fungal origin [D]. Salford: University of Salford, 1992
 - 50 黄汉生. 医用聚氨酯研究开发动向[J]. 化工新型材料, 1995, **4** (6): 38-39 [Huang HS. Research and development trend of medical polyurethane [J]. *New Chem Mater*, 1995, **4** (6): 38-39]
 - 51 El-Sayed AHMM, Mahmoud WM, Davis EM, Coughlin RW. Biodegradation of polyurethane coatings by hydrocarbon-degrading bacteria [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 1996, **37** (1-2): 69-79
 - 52 Mahajan N, Gupta P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes [J]. *Rsc Adv*, 2015, **5** (52): 41839-41854
 - 53 Stepień AE, Zebrowski J, Łukasz Piszczczyk, Boyko VV, Riabov SV, Dmitrieva T, Bortnitskiy VI, Gonchar M, Wojnarowska-Nowak R, Ryszkowska J. Assessment of the impact of bacteria *Pseudomonas denitrificans*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis*, and yeast *Yarrowia lipolytica*, on commercial poly (ether urethanes) [J]. *Poly Test*, 2017, **63**: 484-493
 - 54 Howard GT, Ruiz C, Hilliard NP. Growth of *Pseudomonas chlororaphis* on apolyester-polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-esterase enzyme [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 1999, **43** (1-2): 7-12
 - 55 Mukherjee K, Tribedi P, Chowdhury A, Ray T, Joardar A, Giri S, Sil AK. Isolation of a *Pseudomonas aeruginosa*, strain from soil that can degrade polyurethane diol [J]. *Biodegradation*, 2011, **22** (2): 377-388
 - 56 Spontón M, Casis N, Mazo P, Raud B, Simonetta A, Ríos L, Estenoz D. Biodegradation study by *Pseudomonas*, sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2013, **85** (7): 85-94
 - 57 Peng YH, Shih YH, Lai YC, Liu YZ, Liu YT, Lin NC. Degradation of polyurethane by bacterium isolated from soil and assessment of polyurethanolytic activity of a *Pseudomonas putida* strain [J]. *Env Sci Pollut Res Int*, 2014, **21** (16): 9529-9537
 - 58 Nakajima-Kambe T, Onuma F, Akutsu Y, Nakahara T. Determination of the polyester polyurethane breakdown products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans* strain TB-35 [J]. *J Ferment Bioeng*, 1997, **83** (5): 456-460
 - 59 Akutsu Y, Nakajimakambe T, Nomura N, Nakahara T. Purification and properties of a polyester polyurethane-degrading enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35 [J]. *Appl Environ Microb*, 1998, **64** (1): 62-67
 - 60 Shah AA. Role of microorganisms in biodegradation of plastics [J]. *Expert Rev Clin Phar*, 2007, **2** (4): 333-337
 - 61 Rowe L, Howard GT. Growth of *Bacillus subtilis* on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-lipase enzyme [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2002, **50** (1): 33-40
 - 62 Sajitha N, Pradeep K. Molecular characterization of a lipase-producing *Bacillus pumilus* strain (NMSN-1d) utilizing colloidal water-dispersible polyurethane [J]. *World J Microb Biotechnol*, 2007, **23** (10): 1441-1449
 - 63 Shah Z, Gulzar M, Hasan F, Shah AA. Degradation of polyester polyurethane by an indigenously developed consortium of *Pseudomonas*, and *Bacillus*, species isolated from soil [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2016, **134**: 349-356
 - 64 Sarkar S, Adhikari B. Biodegradation of lactic acid and polyethylene glycol based polyester urethanes [J]. *Indian J Chem Techn*, 2007, **14** (3): 221-228
 - 65 Ocegüeracervantes A, Carrillogarcía A, López N, Bolañosnuñez S, Cruzgómez MJ, Wachter C, Loza-Tavera H. Characterization of the polyurethanolytic activity of two *Alicyclophilus* sp. strains able to degrade polyurethane and N-methylpyrrolidone [J]. *Appl Environ Microb*, 2007, **73** (19): 6214-6223
 - 66 Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, Taniguchi I, Yamaji H, Maeda Y, Toyohara K, Miyamoto K, Kimura Y, Oda K. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate) [J]. *Science*, 2016, **351** (6278): 1196-1199
 - 67 Griffin GJL. Synthetic polymers and the living environment [J]. *Pure Appl Chem*, 1980, **52** (2): 399-407
 - 68 Howard GT. Biodegradation of polyurethane: a review [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2002, **49** (4): 245-252