

· 综 述 ·

聚氨酯塑料的微生物降解

彭瑞婷^{1,2}, 夏孟丽², 茹家康², 霍毅欣², 杨宇²

1 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070

2 北京理工大学 生命学院, 北京 100081

彭瑞婷, 夏孟丽, 茹家康, 等. 聚氨酯塑料的微生物降解. 生物工程学报, 2018, 34(9): 1398–1409.

Peng RT, Xia ML, Ru JK, et al. Microbial degradation of polyurethane plastics. Chin J Biotech, 2018, 34(9): 1398–1409.

摘 要: 未被合理处置的废塑料污染已成为全球性的环境问题, 探索塑料废弃物的无害化处理技术势在必行。近年来, 研究证实了自然界中存在可以降解塑料的微生物及酶。利用微生物或酶对废塑料进行生物处理成为可能。聚氨酯塑料 (Polyurethane, PUR) 是广泛应用的通用塑料之一, 其废弃物量已占到所有废塑料总体积的 30%。文中将 PUR 塑料发明应用 70 年来有关微生物降解的研究进行了全面综述, 对 PUR 塑料降解真菌、细菌、降解基因与酶、降解产物及相关的生物处理技术系统等进行了总结与分析, 并对实现 PUR 废塑料高效生物处理需解决的关键科学问题进行了展望。

关键词: 塑料污染, 聚氨酯, 微生物降解, 解聚酶, 生物处理

Microbial degradation of polyurethane plastics

Ruiting Peng^{1,2}, Mengli Xia², Jiakang Ru², Yixin Huo², and Yu Yang²

1 School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

2 School of Life Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract: Plastic pollution has become a global environmental issue, making it necessary to explore the environmental disposal technology for plastic waste. Recently, we and other researchers have individually found microorganisms or enzymes from nature that can degrade synthetic plastic. These findings indicated that the capability of these microorganisms or enzymes to degrade plastic could be used for the disposal of plastic waste. Polyurethane (PUR) was one of the most used general plastic and its plastic waste occupied 30% of the total volume of different plastic waste. This review tried to provide a comprehensive summary of the researches on microbial degradation of PUR plastic in the past 70 years since its invention, and focused on the PUR-degrading fungi, bacteria, genes or enzymes, degradation products and the corresponding biological disposal technologies. We finally proposed the key scientific challenges on the development of high efficient biological disposal for PUR waste in the perspective researches.

Keywords: plastic pollution, polyurethane, microbial degradation, depolymerase, biotreatment

Received: December 29, 2017; **Accepted:** May 2, 2018

Supported by: Young Elite Scientist Sponsorship Program of the China Association of Science and Technology (No. 2017QNRC001), National Natural Science Foundation of China (No. 51603004).

Corresponding author: Yu Yang. Tel/Tax: +86-10-68911329; E-mail: yooyoung@bit.edu.cn

中国科学技术协会青年人才托举工程项目 (No. 2017QNRC001), 国家自然科学基金 (No. 51603004) 资助。

聚氨酯 (Polyurethane, PUR), 全称为聚氨基甲酸酯。1937 年, Otto Bayer 首次以石油化学品为原料合成了 PUR, 并于 20 世纪 50 年代开始工业化生产^[1]。由于具备良好的机械性能、热稳定性和耐久性, PUR 塑料被广泛应用于保温建材、包装材料、汽车材料、合成革、鞋类材料、涂料、医用材料等。据统计, 2016 年全球 PUR 塑料年产量占合成塑料总产量的 7.5%, 达 24.2 Mt; 其中, 中国的 PUR 塑料年产量达 10.1 Mt^[2]。

伴随 PUR 塑料的广泛应用, 不可避免会产生大量的废弃物。当前, PUR 废塑料量已占到所有废塑料总体积的 30%^[3]。传统的废塑料处理方法主要包括填埋、焚烧和回收。填埋在地下的废塑料数十年仍不能降解, 不仅占用土地资源, 还会产生有毒有害物质污染土壤和地下水^[3]; 焚烧法虽能解决占用土地资源问题, 还能通过回收热量用于发电或供暖, 但存在不完全燃烧产生二噁英、一氧化碳和氮氧化物等有毒气体和烟尘等二次污染问题的风险^[3]; 此外, 由于 PUR 塑料种类繁多, 使 PUR 废塑料的分类回收异常困难^[3]。若 PUR 废塑料未被合理处理, 一旦被丢弃到自然环境中, 就会对自然景观和生态系统造成严重的破坏和威胁^[4]。因此, 开发对不同种类 PUR 废塑料具有普适性的无害化处理技术势在必行。

人工合成塑料及规模应用的历史尚不足 80 年, 普遍认为这么短的时间不足以进化出可以分解利用塑料的微生物或酶^[5]。因此, 塑料在自然界中的降解速度十分缓慢。近来, 笔者及其他研究者分别证实了自然界中存在可以分解塑料的微生物及酶, 利用微生物或酶对废塑料进行生物处理成为可能^[6-9]。文中将 PUR 塑料发明应用 70 年来有关微生物降解的研究进行了全面综述, 对 PUR 塑料降解真菌、细菌、降解基因与酶、降解产物及相关的生物处理技术系统等进行了总结与分析, 并对实现 PUR 废塑料高效生物处理需解决的关键科学问题进行了展望。

1 PUR 的合成、化学结构及超分子结构

PUR 是由二异氰酸酯分子与多元醇分子聚合而成的一种具有氨基甲酸酯重复结构单元 ($-\text{NHCOO}-$) 的聚合物 (图 1A)。通常, 将含有异氰酸酯基链段称为硬段, 决定 PUR 的硬度和强度; 将含有多元醇自由基链段称为软段, 决定 PUR 的弹性和延伸特性。PUR 的材料性能首先取决于合成原料的化学结构和配比 (图 1B), 改变多元醇和多异氰酸酯的种类和比例, 可以创造无限的配方, 制备出多种不同性能的 PUR。例如, 依据选择的原料多元醇分子的不同, PUR 可被划分为聚酯型 PUR 和聚醚型 PUR。其次, PUR 的材料性能还取决于它的超分子结构 (聚集态) (图 1C)。例如, 线性结构的 PUR 弹性体, 其分子链之间没有化学键结合, 在受热或者受力情况下分子间可以相互移动, 因此可以在适当的溶剂中溶解, 加热时可以熔融。而熔融的温度往往取决于无定形相和结晶相的比例, 也就是结晶度。交联网状结构的 PUR 泡沫塑料, 其分子链之间形成了化学键, 在受热或者受力情况下分子间不能相互移动, 是不能溶解和熔融的。这时分子链也不能有序排列形成结晶结构。

2 PUR 塑料的降解真菌

1968 年, Darby 和 Kaplan^[10]率先开展了真菌降解 PUR 塑料的研究, 实验选取了 4 种二异氰酸酯和 22 种二元醇构成不同的配方, 制备了 100 余种线性结构的聚酯型 PUR 或聚醚型 PUR 薄膜, 并将薄膜分别贴在接种了 7 种不同真菌 (表 1) 的无机盐琼脂平板表面, 观察各个菌株的生长情况; 结果表明, 所选 7 株真菌均能在聚酯型 PUR 膜表面大量生长, 但都不能在聚醚型 PUR 膜表面生长。1979 年, Filip^[11]研究了两株真菌 (表 1) 以交联聚醚型 PUR 泡沫为唯一碳源的生长能力, 培养 30 d 后, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察,

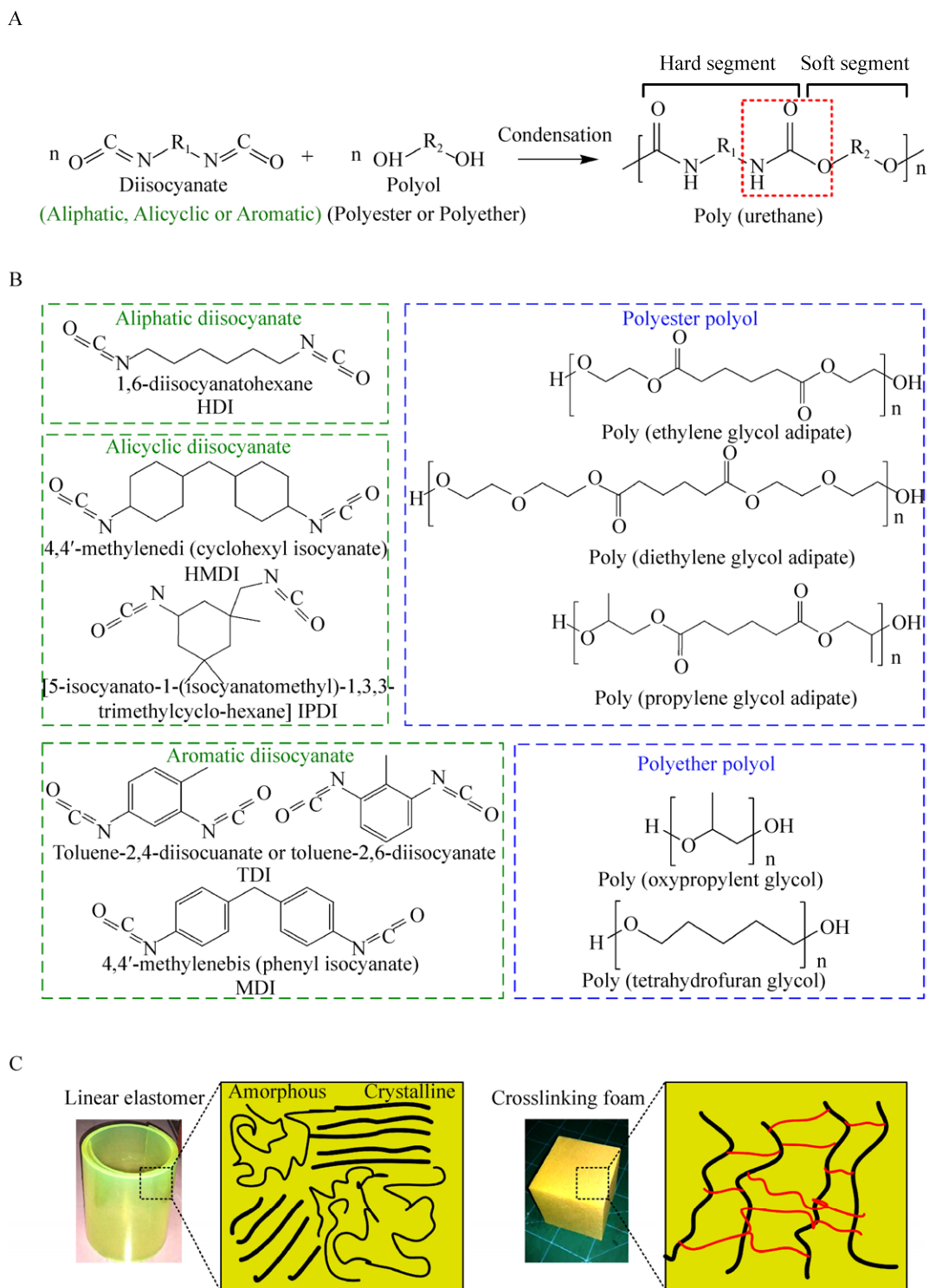


图 1 PUR 的合成 (A)、化学结构 (B) 及超分子结构 (C)

Fig. 1 Synthesis (A), chemical structure (B) and supermolecular structure (C) of PUR.

表 1 PUR 塑料的降解真菌

Table 1 PUR-degrading fungi

Year	Strains	Source	PUR type ^a	Reference
1968	<i>Aspergillus niger</i> QM386, <i>Aspergillus flavus</i> QM380, <i>Aspergillus versicolor</i> QM432, <i>Penicillium funiculosum</i> QM391, <i>Pullularia pullulans</i> QM279c, <i>Trichoderma</i> sp. QM365, <i>Chaetomium globosum</i> QM459	–	L-PS/L-PE film	[10]
1979	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Cladosporium herbarum</i>	Environment	C-PE foam	[11]
1987	<i>Aspergillus fischeri</i> IMI301296, <i>Aspergillus niger</i> IMI314389, <i>Aspergillus ustus</i> IMI314382, <i>Aspergillus versicolor</i> IMI314286, <i>Emericella nidulans</i> IMI314388, <i>Fusarium culmorum</i> IMI314383, <i>Fusarium solani</i> IMI314385, <i>Penicillium chrysogenum</i> IMI314384, <i>Penicillium chrysogenum</i> IMI314387, <i>Trichoderma harzianum</i> IMI304500, <i>Trichoderma harzianum</i> IMI 314381, <i>Gliocladium roseum</i> IMI304501, <i>Penicillium</i> strains 1-2	Soil	C-PS foam L-PS film	[12]
1994	<i>Fusarium solani</i> , <i>Curvularia senegalensis</i> , <i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Cladosporium</i> sp.	Soil	DLN emulsion	[13]
2003	<i>Nectria gliocladioides</i> , <i>Penicillium ochrochloron</i> , <i>Geomyces pannorum</i>	Soil	L-PS film DLN emulsion	[14]
2007	<i>Geomyces pannorum</i> , <i>Phoma</i> sp., <i>Penicillium inflatum</i> , <i>Neonectria ramulariae</i> , <i>Penicillium viridicatum</i>	Soil	L-PS film DLN emulsion	[15]
2010	<i>Alternaria</i> sp. PURDK2	Environment	C-PE foam	[16]
2011	<i>Pestalotiopsis microspora</i> E2712A	Plant	DLN emulsion	[17]
2012	<i>Aspergillus flavus</i> ITCC 6051	Soil	L-PS film	[18]
2016	<i>Cladosporium pseudocladosporioides</i> T1.PL.1, <i>Cladosporium tenuissimum</i> A2.PP.5, <i>Cladosporium tenuissimum</i> A3.I.1, <i>Cladosporium asperulatum</i> BP8.I.3, <i>Cladosporium asperulatum</i> BP3.I.2, <i>Cladosporium montecillanum</i> A2.H.4, <i>Aspergillus fumigatus</i> A2.PL.1, <i>Penicillium chrysogenum</i> BP3.I.7	Soil, dumpsite, air, insulation	DLN emulsion PolyLack emulsion C-PE foam	[19]
2017	<i>Aspergillus tubingensis</i>	Dumpsite	L-PS film	[20]
2017	<i>Aspergillus</i> sp. S45	Dumpsite	L-PS film	[21]

a: L-PS indicates linear polyester polyurethane; L-PE indicates linear polyether polyurethane; C-PS indicates crosslinking polyester polyurethane; C-PE indicates crosslinking polyether polyurethane.

仅发现少量菌株在泡沫上生长。1987年, Bentham等^[12]利用麦芽糖培养基从土壤中掩埋的交联聚酯型 PUR 泡沫和线性聚酯型 PUR 板表面分离到了 15 株真菌 (表 1), 在以聚酯型 PUR 泡沫为唯一碳源的无机盐培养基中, 这些菌株 21 d 内能在 PUR 泡沫表面生长, 并造成一定的重量损失。1994年, Crabbe等^[13]从土壤中筛选到 4 株真菌 (表 1), 这些真菌均能降解一种线性聚酯型 PUR 乳液 (Impranil DLN, Bayer), 其中一株塞内加尔弯孢霉 *Curvularia*

senegalensis 的降解效果最好。2003年, Barratt等^[14]从土壤掩埋的 PUR 片材表面分离出 3 种真菌 (表 1), 均能在含 Impranil DLN 琼脂平板上产生透明水解圈。2007年, Cosgrove等^[15]采用聚合酶链式反应变性梯度凝胶电泳 (PCR-DGGE) 技术分析土壤掩埋 PUR 片材表面的真菌种群结构, 发现在酸性和中性土壤中掩埋的 PUR 片材表面的优势真菌分别为毡状地丝霉 *Geomyces pannorum* 和茎点霉属真菌 *Phoma* sp., 通过纯培养分离到这

两种优势真菌及其他 3 种真菌 (表 1), 这 5 种真菌均可在含 Impranil DLN 琼脂平板上产生透明水解圈。2010 年, Matsumiya 等^[16]从环境样品中分离到一株真菌 (表 1), 可以降解交联聚醚型 PUR 泡沫; 在添加 1% (W/V) 葡萄糖的 LB 培养基中, 该菌在 70 d 内能使交联聚醚型 PUR 泡沫的重量减少达 27.5%; 以苯氨基甲酸乙酯 (EPC) 和 4,4-二苯基甲烷二丁基脲 (D-MDI) 为底物, 检测到该菌能分泌水解氨基甲酸酯键和脲键的胞外酶。2011 年, Russell 等^[17]从番石榴茎干中分离到一株植物内生真菌 (表 1), 该菌在厌氧和好氧条件下均能以 Impranil DLN 为唯一碳源, 在 2 周内降解率达 99%, 酶学分析发现该菌分泌的丝氨酸水解酶对降解起到了至关重要的作用。2012 年, Mathur 等^[18]从垃圾堆土壤中分离出一株真菌 (表 1), 以线性聚酯型 PUR 膜为唯一碳源, 该菌在 30 d 内使薄膜的重量减少了 60.6%。2016 年, Álvarez-Barragán 等^[19]从花园土壤、垃圾场、空气及冷藏室中分离到 8 株真菌 (表 1), 这些真菌均能在含 Impranil DLN 的平板和含线性聚醚型 PUR 乳液 (Poly Lack, Sayer Lack Mexicana) 平板上产生透明水解圈; 以 Impranil DLN 为唯一碳源, 在 2 周内降解率达 75%–85%。在马铃薯葡萄糖培养基 (PDB) 中, 这 8 株菌在 21 d 内能使交联聚醚型 PUR 泡沫的重量减少达 10%–65%。2017 年, Khan 等^[20]从垃圾场中分离出一种真菌 (表 1), 该菌在沙氏琼脂平板 (SDA) 上能降解线性聚酯型 PUR 薄膜形成肉眼可见孔洞, 在含 2% (W/V) 葡萄糖的无机盐培养基中, 该菌在 2 个月内能将线性聚酯型 PUR 薄膜降解成碎片。同年, Osman 等^[21]从垃圾场中分离出另一种真菌 (表 1), 以线性聚酯型 PUR 膜为唯一碳源, 该菌在 28 d 内使薄膜的重量减少了 20%。

3 PUR 塑料的降解细菌

相比真菌而言, 细菌降解 PUR 的报道出现较晚。1991 年, Kay 等^[22-23]从掩埋于土壤中的线性聚酯型

PUR 塑料表面分离和鉴定出 12 株细菌 (表 2), 以交联聚酯型 PUR 泡沫为唯一碳源, 发现只有菌株棒状杆菌属细菌 *Corynebacterium* sp. B12 和铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* B16 能降解交联聚酯型 PUR 泡沫, 在 12 周内使重量损失达 15.77% 和 9.3%, 力学强度下降了 47.61% 和 16.57%, 添加 1% (W/V) 酵母提取物, 有利于促进其他菌株对 PUR 的降解。1991 年, Jansen 等^[24]从感染的导尿管 (一种线性聚醚型 PUR 弹性体) 上分离出一株细菌 (表 2), 该细菌能以聚醚型 PUR 为唯一碳源存活, 并产生脲酶降解聚醚型 PUR。1995 年, Nakajimakambe 等^[25-26]从土壤中分离到一株细菌 (表 2), 当以线性聚酯型 PUR 作唯一碳源时, 该菌能在 7 d 内几乎能完全降解加入的塑料; 当以线性聚酯型 PUR 既作为唯一碳源又作为唯一氮源时, 该菌在 7 d 内降解了 48% 加入的塑料。1998–2012 年间, Howard 等^[27-32]从土壤等环境中分离出 5 株细菌 (表 2), 这些细菌均能在含 Impranil DLN 平板上产生透明水解圈, 并且以 Impranil DLN 为唯一碳源生长。2007 年, Ocegüera-Cervantes 等^[33-34]从垃圾场的废弃 PUR 泡沫中分离到 2 株细菌 (表 2), 这些菌能利用一种线性聚酯型 PUR 乳液 (Hydroform, Polyform) 和其他 4 种线性聚酯型 PUR 膜作为唯一碳源生长。同年, Gautam 等^[35]发现一株细菌绿针假单胞菌 *Pseudomonas chlororaphis* ATCC55729 可以降解线性聚酯型 PUR 泡沫。Nair 等^[36]从 PUR 塑料垃圾污染的水体中分离出一株细菌 (表 2), 该菌能利用 Impranil DLN 为唯一碳源生长, 并能在含 Impranil DLN 平板上产生透明水解圈。2008 年, Shah 等^[37]从土壤中掩埋 6 个月的线性聚酯型 PUR 膜上分离出 5 株细菌 (表 2), 这些菌均能在含线性聚酯型 PUR 为唯一碳源的无机盐琼脂平板上生长。2013 年, Shah 等^[38-40]又从土壤中分离出了 2 株细菌 (表 2), 这两株细菌能以线性聚酯型 PUR 膜作为唯一碳源生长, 在 30 d 内能使重量损失达

表 2 PUR 塑料的降解细菌

Table 2 PUR-degrading bacteria

Year	Strains	Source	PUR type ^a	Reference
1991	<i>Serratia rubidaea</i> B2, <i>Corynebacterium</i> sp. B3, <i>Corynebacterium</i> sp. B4, <i>Alcaligenes denitificans</i> B5, <i>Corynebacterium</i> sp. B6, <i>Enterobacter agglomerans</i> B7, <i>Corynebacterium</i> sp. B8, <i>Corynebacterium</i> sp. B10, <i>Pseudomonas maltophilia</i> B11, <i>Corynebacterium</i> sp. B12, <i>Aeromonas salmonicida</i> B13, <i>Pseudomonas aeruginosa</i> B16	Soil	C-PS foam	[22]
1991	<i>Staphylococcus epidermidis</i> KH11	Catheter	L-PE elastomer	[24]
1995	<i>Comamonas acidovorans</i> TB-35	Soil	L-PS film	[25-26]
1998	<i>Bacillus</i> sp.	Soil	DLN emulsion	[27]
1998	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Soil	DLN emulsion	[28]
1999	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	Soil	DLN emulsion	[29-30]
2002	<i>Bacillus subtilis</i>	Soil	DLN emulsion	[31]
2007	<i>Alicyclophilus</i> sp. BQ1, <i>Alicyclophilus</i> sp. BQ8	Dumpsite	Hydroform emulsion /L-PS elastomer	[33-34]
2007	<i>Pseudomonas chlororaphis</i> ATCC55729	-	C-PS foam	[35]
2007	<i>Bacillus pumilus</i> NMSN-1d	Dumpsite	DLN emulsion	[36]
2008	<i>Bacillus</i> sp. AF8, <i>Pseudomonas</i> sp. AF9, <i>Micrococcus</i> sp. AF10, <i>Arthrobacter</i> sp. AF11, <i>Corynebacterium</i> sp. AF12	Soil	L-PS film	[37]
2012	<i>Acinetobacter gernerii</i> P7	Soil	DLN emulsion	[32]
2013	<i>Bacillus subtilis</i> MZA-75, <i>Pseudomonas aeruginosa</i> MZA-85	Soil	L-PS film	[38-40]
2014	<i>Pseudomonas putida</i> A12	Soil	DLN emulsion	[41]
2015	<i>Bacillus safensis</i> , <i>Bacillus subtilis</i>	Wood	DLN emulsion	[42-43]
2017	<i>Bacillus</i> sp. S10-2	Spacecraft	DLN emulsion/ L-PS film	[44]

a: L-PS indicates linear polyester polyurethane; L-PE indicates linear polyether polyurethane; C-PS indicates crosslinking polyester polyurethane; C-PE indicates crosslinking polyether polyurethane.

到 20% ; 当将两株菌进行混合培养, 在 30 d 内能使重量损失达到 40%。2014 年, Peng 等^[41]从土壤中分离到一株细菌 (表 2), 该菌能以 Impranil DLN 为唯一碳源生长, 并能在 4 d 内降解 92% 的 Impranil DLN。2015 年, Nakkabi 等^[42-43]从腐烂的木材中分离到两株细菌 (表 2), 均能在含 0.6% (V/V) Impranil DLN 的 LB 培养基中生长并降解 Impranil DLN。2017 年, 本课题组^[44]从载人航天器的冷凝水中分离到一株细菌 (表 2), 该菌能在含 Impranil DLN 平板上产生透明水解圈, 并能以线性聚酯型 PUR 膜作为唯一碳源生长, 在 60 d 内能使重量损失达到 19% ; 这应该是首次报道既能降解聚酯型 PUR 乳液又能降解聚酯型 PUR 薄

膜的细菌。

4 PUR 塑料的降解基因与酶

PUR 塑料降解基因与酶的研究也取得了一定进展, 为认识 PUR 塑料生物降解的基因和酶学机制提供了基础 (表 3)。1987 年, Phua 等^[45]发现来自番木瓜的蛋白水解酶 Papain 可以切断氨基甲酯单元中的脲键, 造成线性聚醚型 PUR 弹性体的降解。1993 年, Santerre 等^[46-47]发现来自牛胰腺的胆甾醇酯酶 Cholesterol esterase 可以水解 ¹⁴C 标记的线性聚酯型 PUR 弹性体中软段的酯键。1994 年, Crabbe 等^[13]从一株聚酯型 PUR 降解菌株 *Curvularia senegalensis* 中纯化出一个 28 kDa 的酯

酶,能作用聚酯型 PUR 软段中的酯键。1996 年, Labrow 等^[48]发现来自猪胰腺的弹性蛋白酶 Elastase 能切断氨基甲酯单元中的脲键,造成 ¹⁴C 标记的线性聚酯型 PUR 弹性体降解。1998 年, Akutsu 等^[49-50]从聚酯型 PUR 降解菌株嗜酸丛毛单胞菌 *Comamonas acidovorans* TB-35 中克隆到一个基因 *pudA*,它编码的酯酶可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。同年,Howard 等^[28]从菌株荧光假单胞菌 *Pseudomonas fluorescens* 中纯化出一个 29 kDa 的蛋白酶,可以切断 PUR 中氨基甲酯单元的脲键。1999 年,Howard 等^[51-52]又从菌株 *Pseudomonas fluorescens* 中克隆到一个基因 *pulA*,它编码的酯酶可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。此外,Howard 等^[53]还从菌株 *Comamonas acidovorans* 中纯化出一个 42 kDa 的酯酶;从菌株 *Pseudomonas chlororaphis*^[54-55]中纯化出 3 个分子量分别为 27 kDa、63 kDa 和 31 kDa 的酯酶,可以水解聚酯型 PUR 中

的酯键。2000 年,Howard 等^[56-57]自菌株 *Pseudomonas chlororaphis* 中克隆到 2 个基因 *pueA* 和 *pueB*,它们编码 2 个不同分子量的脂肪酶,可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。2002 年,Howard 等^[31]还从菌株枯草芽胞杆菌 *Bacillus subtilis* 中纯化出一个 28 kDa 的脂肪酶,可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。2007 年,Gautam 等^[58]从皱褶假丝酵母 *Candida rugosa* 中纯化出一个 59 kDa 的脂肪酶,可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。2011 年,Russell 等^[17]从真菌小孢拟盘多毛孢菌 *Pestalotiopsis microspora* E2712A 鉴定出一个 21 kDa 的丝氨酸水解酶,可以切断 PUR 中氨基甲酯单元的脲键。2012 年,Howard 等^[59]还从菌株 *Acinetobacter gernerii* P7 中纯化出一个 66 kDa 的脂肪酶,可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。2014 年,Peng 等^[41]还从菌株恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* 中纯化出一个 45 kDa 的酯酶,可以水解聚酯型 PUR 中的酯键。

表 3 PUR 塑料的降解基因与酶

Table 3 Genes and enzymes involved in biodegradation of PUR

Year	Enzyme/Gene	Size	Source	Substrate	Reference
1987	Papain	23 kDa	<i>Carieapapaya</i>	Urea bonds	[45]
1993	Cholesterol esterase	—	Bovine pancreas	Ester bonds	[46-47]
1994	Esterase	28 kDa	<i>Curvularia senegalensis</i>	Ester bonds	[13]
1996	Elastase	—	Porcine pancreas	Urea bonds	[48]
1998	Esterase/ <i>pudA</i>	62 kDa/2 174 bp	<i>Comamonas acidovorans</i> TB-35	Ester bonds	[49-50]
1998	Protease	29 kDa	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Urea bonds	[28]
1999	Esterase/ <i>pulA</i>	48 kDa/1 400 bp	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Ester bonds	[51-52]
1999	Esterase	42 kDa	<i>Comamonas acidovorans</i>	Ester bonds	[53]
1999	Esterase	27 kDa	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	Ester bonds	[54]
1999	Esterase & Protease/ Esterase	63 kDa 31 kDa	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	Ester & Urea bonds	[55]
2000	Lipase/ <i>pueA</i>	65 kDa/1 851 bp	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	Ester bonds	[56]
2001	Lipase/ <i>pueB</i>	60 kDa/1 695 bp	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	Ester bonds	[57]
2003	Lipase	28 kDa	<i>Bacillus subtilis</i>	Ester bonds	[31]
2007	Lipase	59 kDa	<i>Candida rugosa</i>	Ester bonds	[58]
2011	Serine hydrolase	21 kDa	<i>Pestalotiopsis microspora</i> E2712A	Urea bonds	[17]
2012	Lipase	66 kDa	<i>Acinetobacter gernerii</i> P7	Ester bonds	[59]
2014	Esterase	45 kDa	<i>Pseudomonas putida</i>	Ester bonds	[41]

5 PUR 塑料的生物降解产物

1981年, Martens 等^[60]为探明 PUR 塑料生物降解过程中是否释放有毒性的苯胺类降解产物, 以 ^{14}C 标记甲基的 2,4-或 2,6-TDI 和 ^{14}C 标记亚甲基的 4,4-MDI 为硬段原料 (图 1B) 合成了聚酯型和聚醚型 PUR 泡沫。再以 ^{14}C 标记 PUR 泡沫为唯一碳源, 接种垃圾渗滤液为微生物源, 培养 2 个月, 利用薄层色谱 (TLC) 分离和 ^{14}C 放射性检测, 证明苯胺类小分子化合物是 PUR 的生物降解产物。1997年, Wang 等^[61]利用超滤-冷冻干燥-固液萃取制备样品并以高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 为检测手段, 分析了胆甾醇酯酶 Cholesterol esterase 降解一种聚酯型 PUR (以聚己内酯二元醇和 2,4-TDI 为原料) 的降解产物。发现主要的降解产物为 PUR 的软段中的酯键断裂后的小分子化合物。1997年, Nakajimakambe 等^[26]以聚乙二醇己二酸酯二元醇和 2,4-TDI 为原料合成了线性聚酯型 PUR, 利用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 研究了细菌嗜酸丛毛单胞菌 *Comamonas acidovorans* TB-35 降解该种 PUR 的中间产物。发现主要的降解产物为乙二醇、己二酸和三羟甲基丙烷。2007年, Gautam 等^[35]也研究了绿针假单胞菌 *Pseudomonas chlororaphis* ATCC 55729 降解同种线性聚酯型 PUR 的产物。利用 GC 检测到了乙二醇, 并发现可溶性氨基类产物。2013年, Shah 等^[38-39]以聚丁二醇己二酸酯二元醇和 4,4-MDI 为原料合成了线性聚酯型 PUR, 利用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 研究了两种细菌枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* MZA-75 和铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* MZA-85 降解该类 PUR 的中间产物, 发现主要是丁二醇和己二酸。以上研究表明, 聚酯型 PUR 生物降解主要发生在含酯键的软段。

6 PUR 塑料生物处理技术系统

在已经发现环境中 (如土壤) 存在 PUR 塑料

降解土著微生物, 并分离筛选到了一定数量的 PUR 塑料降解纯菌的研究基础上, 如何加以利用进一步形成生物处理技术系统是一个实际问题。

在土壤环境中, PUR 塑料的生物降解速率是较为缓慢的^[12]。生物促进 (Biostimulation) 是通过添加外源生物促进剂刺激土著降解微生物菌群的生长而加速污染物降解, 而生物强化 (Bioaugmentation) 是通过添加外源微生物菌剂补充降解微生物来促进污染物降解的技术^[62]。2012年, Cosgrove 等^[62]首次尝试构建生物促进和生物强化技术系统对土壤环境中 PUR 塑料污染物进行加速生物降解处理。以力学性能作为评价指标, 添加 Impranil DLN 和酵母提取物作为生物促进剂时, 能将线性聚酯型 PUR 片材的降解率提高了 62%; 添加 PUR 降解真菌毛藻丛赤壳菌 *Nectria haematococca*、绿纯青霉 *Penicillium viridicatum*、赭绿青霉 *Penicillium ochrochloron*、毛霉属真菌 *Mucormycotina* sp. 时^[14-15], 使线性聚酯型 PUR 片材的降解率提高了 30%–70%。PCR-DGGE 分析表明, 生物促进和生物强化改变了土壤环境原有的真菌种群结构, 是导致生物降解效率提高的原因。但是, 外加的 PUR 降解真菌并没有成为优势菌。

传统堆肥一般都是采用控制环境条件的方法, 利用堆制原料中的土著微生物来降解有机污染物, 是一种典型的有机固体废弃物集中式规模化生物处理技术系统。因此, 现行的塑料生物降解性能评价标准也多将实验室模拟堆肥作为生物降解测试系统^[63]。1998年, Kim 等^[64]构建了一个实验室规模的好氧堆肥系统, 测试了 7 种不同化学结构的线性聚酯型 PUR 片材的降解情况, 在 45 d 内重量损失为 4.7%–50.7%。2012年, Krasowska 等^[65]构建了一个中试规模自然条件下的堆肥系统, 测试了 3 种 PUR 片材 (包括 1 种线性聚酯型、1 种交联聚酯型和 1 种线性聚醚型) 的降解情况, 24 个月内, 3 种 PUR 的重量损失为 10.7%、42.9% 和 1.3%。聚酯型 PUR 降解速率显著高于聚醚型 PUR。

2013年, Zafar等^[66]研究了25℃、45℃和50℃温度下堆肥对线性聚酯型PUR片材的降解情况。发现温度对降解效果的影响并不显著。2014年, Zafar等^[67]又研究了在商业化堆肥(60–75℃)中线性聚酯型PUR片材的降解情况。发现28d后PUR片材的力学性能显著下降。按照塑料生物降解性能堆肥测试标准,可堆肥化的要求是180d内的生物降解率大于60%^[63]。由于PUR在当前堆肥系统中的生物降解率还达不到上述要求^[64–67],所以当前堆肥系统尚不能用于PUR塑料的生物处理。这可能是堆制原料中土著微生物菌群结构中PUR塑料降解菌种占比很低的缘故^[67]。是否可以借鉴生物强化技术的原理,通过接种已分离的PUR塑料降解微生物菌剂,与现有堆制原料进行混合堆肥,以期提高PUR塑料的生物降解率,有待进一步研究^[68]。

7 关键问题与展望

过去50余年的研究表明,自然界中已经进化出了PUR塑料的生物降解途径,为进一步探索PUR废塑料的生物降解处理技术提供了依据,也为努力解决日益严重的塑料污染环境提供了解决思路。然而,当前所发现的PUR塑料降解途径的降解速率依然比较低,离实际应用还有较远的距离。据此,我们认为要实现PUR塑料高效生物降解还有以下关键问题需要解决:

1) PUR塑料降解微生物的分离与筛选。当前分离到的PUR塑料降解真菌和细菌绝大部分是从土壤或者垃圾填埋场中分离得到的。由于只能分解软段聚酯多元醇分子的酯键,而不能分解氨基甲酸酯重复结构单元(–NHCOO–)的酯键或脲键,所以这些菌株只能降解聚酯型PUR,而不能降解聚醚型PUR。因此,开发和改进相应的分离筛选方法,尝试从不同的环境样品中分离和筛选具有分解氨基甲酸酯重复结构单元(–NHCOO–)的酯键或脲键的微生物,对于真正实现不同种类

PUR塑料的普适性生物降解具有重要的意义。

2) PUR塑料的生物代谢途径。当前对PUR塑料降解菌株中起降解作用的酶进行分离纯化和生化性质的研究还不多。目前为止,只有4个细菌来源的PUR降解基因被克隆鉴定,而来自真菌的PUR降解基因还未被报道(表3)。此外,当前关注的酶还仅仅是降解过程中第一步的长链分子解聚酶,对解聚后的降解产物如单体和寡聚物的进一步代谢相关的酶还没有研究。确定PUR塑料及其降解产物的降解功能基因和关键酶,解析PUR塑料降解的代谢通路,对构建PUR塑料的高效降解基因工程菌具有重要意义。

3) 超分子结构(凝聚态)对PUR塑料生物降解的影响。当前发现的PUR塑料降解微生物或酶对PUR乳液(如Impranil DLN)的降解效率远高于PUR片材和泡沫的效率。因为PUR乳液是水分散型,而PUR片材和泡沫是非水溶性固体物质,本身的超分子结构(凝聚态),如结晶、相分离和交联等,都可能是影响微生物或酶对PUR塑料可及度的重要因素。因此,深入研究超分子结构(凝聚态)对PUR生物降解的影响规律,创造克服这些影响因素的办法,对实现PUR塑料的生物降解效率具有重要意义。

4) PUR塑料废弃物生物处理技术系统。如何能使选育的PUR塑料降解微生物或酶长时间稳定地规模化工作,是实现PUR塑料废弃物生物处理技术实际应用的关键。这就要求我们从工程的角度,首先确定PUR塑料废弃物生物处理技术系统的可能形式,如生物强化、生物堆肥和生物反应器等;其次重点研究具有显著优势工程化形式的重要工程控制因素,通过不断地优化,最终实现PUR塑料废弃物生物处理技术的规模化实际应用。

REFERENCES

- [1] Bayer O. Polyurethanes. *Modern Plastics*, 1947, 24: 149–152.

- [2] Plastics Europe. Plastics—the facts 2016: an analysis of European plastics production, demand and waste data [EB/OL]. [2017-12-29]. <http://www.plasticseurope.org>.
- [3] Cregut M, Bedas M, Durand MJ, et al. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnol Adv*, 2013, 31(8): 1634–1647.
- [4] Lönnstedt OM, Eklöv P. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. *Science*, 2016, 352(6290): 1213–1216.
- [5] Yang Y. Biodegradation of plastics: key challenge and advances[C]. China Society of Biotechnology Young Scientists Forum II. 2017. (in Chinese)
杨宇. 塑料的生物分解: 关键问题及进展[C]. 中国生物工程学会青年工作委员会学术年会. 2017.
- [6] Yang Y, Yang J, Wu W-M, et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms. 1. chemical and physical characterization and isotopic tests. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(20): 12080–12086.
- [7] Yang Y, Yang J, Wu W-M, et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms. 2. role of gut microorganisms. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(20): 12087–12093.
- [8] Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate). *Science*, 2016, 351(6278): 1196–1199.
- [9] Yang Y, Yang J, Jiang L. Comment on “A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate)”. *Science*, 2016, 353(6301): 759–759.
- [10] Darby RT, Kaplan AM. Fungal susceptibility of polyurethanes. *Appl Microbiol*, 1968, 16(6): 900–905.
- [11] Filip Z. Polyurethane as the sole nutrient source for *Aspergillus niger*, and *Cladosporium herbarum*. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1979, 7(3): 277–280.
- [12] Benthall RH, Morton LHG, Allen NG. Rapid assessment of the microbial deterioration of polyurethanes. *Int Biodeterior*, 1987, 23(6): 377–386.
- [13] Crabbe JR, Campbell JR, Thompson L, et al. Biodegradation of a colloidal ester-based polyurethane by soil fungi. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1994, 33(2): 103–113.
- [14] Barratt SR, Ennos AR, Greenhalgh M, et al. Fungi are the predominant micro-organisms responsible for degradation of soil-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. *J Appl Microbiol*, 2003, 95(1): 78–85.
- [15] Cosgrove L, Mcgeechan PL, Robson GD, et al. Fungal communities associated with degradation of polyester polyurethane in soil. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73(18): 5817–5824.
- [16] Matsumiya Y, Murata N, Tanabe E, et al. Isolation and characterization of an ether-type polyurethane-degrading micro-organism and analysis of degradation mechanism by *Alternaria* sp. *J Appl Microbiol*, 2010, 108(6): 1946–1953.
- [17] Russell JR, Huang J, Anand P, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi. *Appl Environ Microbiol*, 2011, 77(17): 6076–6084.
- [18] Mathur G, Prasad R. Degradation of polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) isolated from soil. *Appl Biochem Biotechnol*, 2012, 167(6): 1595–1602.
- [19] Álvarez-Barragán J, Domínguez-Malfavón L, Vargas-Suárez M, et al. Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams. *Appl Environ Microbiol*, 2016, 82(17): 5225–5235.
- [20] Khan S, Nadir S, Shah ZU, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*. *Environ Pollut*, 2017, 225(1): 469–480.
- [21] Osman M, Satti SM, Luqman A, et al. Degradation of polyester polyurethane by *Aspergillus* sp. strain S45 isolated from soil. *J Polym Environ*, 2017: 1–10.
- [22] Kay MJ, Morton LHG, Prince EL. Bacterial degradation of polyester polyurethane. *Int Biodeterior*, 1991, 27(2): 205–222.
- [23] Kay MJ, McCabe RW, Morton LHG. Chemical and physical changes occurring in polyester polyurethane during biodegradation. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1993, 31(3): 209–225.
- [24] Jansen B, Schumacher-Perdreau F, Peters G, et al. Evidence for degradation of synthetic polyurethanes by *Staphylococcus epidermidis*. *Zentralbl Bakteriol*, 1991, 276(1): 36–45.
- [25] Nakajimakambe T, Onuma F, Kimpara N, et al. Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. *FEMS Microbiol Lett*, 1995, 129(1): 39–42.
- [26] Nakajima-Kambe T, Onuma F, Akutsu Y, et al. Determination of the polyester polyurethane breakdown

- products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans*, strain TB-35. *J Food Sci Technol*, 1997, 83(5): 456–460.
- [27] Li RCB, Norton WN, Howard GT. Adherence and growth of a *Bacillus* species on an insoluble polyester polyurethane. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1998, 42(1): 63–73.
- [28] Howard GT, Blake RC. Growth of *Pseudomonas fluorescens* on a polyester–polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase–protease enzyme. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1998, 42(4): 213–220.
- [29] Howard GT, Ruiz C, Hilliard NP. Growth of *Pseudomonas chlororaphis* on a polyester–polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase–esterase enzyme. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1999, 43(1/2): 7–12.
- [30] Howard GT, Vicknair J, Mackie RI. Sensitive plate assay for screening and detection of bacterial polyurethanase activity. *Lett Appl Microbiol*, 2001, 32(3): 211–214.
- [31] Rowe L, Howard GT. Growth of *Bacillus subtilis* on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase–lipase enzyme. *Int Biodeterior Biodegradation*, 2002, 50(1): 33–40.
- [32] Howard GT, Burks T. Growth of *Acinetobacter gerneri* P7 on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase enzyme. *Biodegradation*, 2012, 23(4): 561–573.
- [33] Ocegüera-cervantes A, Carrillogarcía A, López N, et al. Characterization of the polyurethanolytic activity of two *Alicyclophilus* sp. strains able to degrade polyurethane and n-methylpyrrolidone. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73(19): 6214–6223.
- [34] Pérez-Lara LF, Vargas-Suárez M, López-Castillo NN, et al. Preliminary study on the biodegradation of adipate/phthalate polyester polyurethanes of commercial-type by *Alicyclophilus* sp. BQ8. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(6): 42992.
- [35] Gautam R, Bassi AS, Yanful EK, et al. Biodegradation of automotive waste polyester polyurethane foam using *Pseudomonas chlororaphis* ATCC55729. *Int Biodeterior Biodegradation*, 2007, 60(4): 245–249.
- [36] Nair S, Kumar P. Molecular characterization of a lipase-producing *Bacillus pumilus* strain (NMSN-1d) utilizing colloidal water-dispersible polyurethane. *World J Microbiol Biotechnol*, 2007, 23(10): 1441–1449.
- [37] Shah AA, Hasan F, Akhter JI, et al. Degradation of polyurethane by novel bacterial consortium isolated from soil. *Ann Microbiol*, 2008, 58(3): 381–386.
- [38] Shah Z, Gulzar M, Hasan F, et al. Degradation of polyester polyurethane by an indigenously developed consortium of *Pseudomonas* and *Bacillus* species isolated from soil. *Polym Degrad Stab*, 2016, 134: 349–356.
- [39] Shah Z, Hasan F, Krumholz L, et al. Degradation of polyester polyurethane by newly isolated *Pseudomonas aeruginosa*, strain MZA-85 and analysis of degradation products by GC–MS. *Int Biodeterior Biodegradation*, 2013, 77(2): 114–122.
- [40] Shah Z, Krumholz L, Aktas DF, et al. Degradation of polyester polyurethane by a newly isolated soil bacterium, *Bacillus subtilis* strain MZA-75. *Biodegradation*, 2013, 24(6): 865–877.
- [41] Peng YH, Shih YH, Lai YC, et al. Degradation of polyurethane by bacterium isolated from soil and assessment of polyurethanolytic activity of a *Pseudomonas putida* strain. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(16): 9529–9537.
- [42] Nakkabi A, Sadiki M, Fahim M, et al. Biodegradation of Poly(ester urethane)s by *Bacillus subtilis*. *Int J Environ Res*, 2015, 9(1): 157–162.
- [43] Nakkabi A, Sadiki M, Ibnssouda S, et al. Biological degradation of polyurethane by a newly isolated wood bacterium. *Int J Recent Adv Multidis Res*, 2015, 2: 222–225.
- [44] Peng RT, Qin LF, Yang Y. Biodegradation of polyurethane by the spacecraft-inhabiting bacterium [C]. China Society of Biotechnology Young Scientists Forum II. 2017. (in Chinese)
彭瑞婷, 秦利锋, 杨宇. 载人航天器下行细菌对聚氨酯塑料的分解作用[C]. 中国生物工程学会青年工作委员会学术年会. 2017.
- [45] Phua SK, Castillo E, Anderson JM, et al. Biodegradation of a polyurethane *in vitro*. *J Biomed Mater Res*, 1987, 21(2): 231–246.
- [46] Santerre JP, Labow RS, Adams GA. Enzyme-biomaterial interactions: effect of biosystems on degradation of polyurethanes. *J Biomed Mater Res*, 1993, 27(1): 97–109.
- [47] Santerre JP, Labow RS, Duguay DG, et al. Biodegradation evaluation of polyether and polyester-

- urethanes with oxidative and hydrolytic enzymes. *J Biomed Mater Res*, 1994, 28(10): 1187–1199.
- [48] Labow RS, Erfle DJ, Santerre JP. Elastase-induced hydrolysis of synthetic solid substrates: poly (ester-urea-urethane) and poly (ether-urea-urethane). *Biomaterials*, 1996, 17(24): 2381–2388.
- [49] Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nomura N, et al. Purification and properties of a polyester polyurethane-degrading enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. *Appl Environ Microbiol*, 1998, 64(1): 62–67.
- [50] Nomura N, Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, et al. Cloning and sequence analysis of a polyurethane esterase of *Comamonas acidovorans* TB-35. *J Ferment Bioeng*, 1998, 86(4): 339–345.
- [51] Vega RE, Main T, Howard GT. Cloning and expression in *Escherichia coli* of a polyurethane-degrading enzyme from *Pseudomonas fluorescens*. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1999, 43(1/2): 49–55.
- [52] Ruiz C, Howard GT. Nucleotide sequencing of a polyurethanase gene (puaA) from *Pseudomonas fluorescens*. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1999, 44(2/3): 127–131.
- [53] Allen AB, Hilliard NP, Howard GT. Purification and characterization of a soluble polyurethane degrading enzyme from *Comamonas acidovorans*. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1999, 43(1/2): 37–41.
- [54] Howard GT, Ruiz C, Hilliard NP. Growth of *Pseudomonas chlororaphis* on a polyester–polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase–esterase enzyme. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1999, 43(1/2): 7–12.
- [55] Ruiz C, Main T, Hilliard NP, et al. Purification and characterization of two polyurethanase enzymes from *Pseudomonas chlororaphis*. *Int Biodeterior Biodegradation*, 1999, 43(1/2): 43–47.
- [56] Stern RV, Howard GT. The polyester polyurethanase gene (pueA) from *Pseudomonas chlororaphis* encodes a lipase. *FEMS Microbiol Lett*, 2000, 185(2):163.
- [57] Howard GT, Crother B, Vicknair J. Cloning, nucleotide sequencing and characterization of a polyurethanase gene (pueB) from *Pseudomonas chlororaphis*. *Int Biodeterior Biodegradation*, 2001, 47(3): 141–149.
- [58] Gautam R, Bassi AS, Yanful EK, et al. *Candida rugosa* lipase-catalyzed polyurethane degradation in aqueous medium. *Biotechnol Lett*, 2007, 29(7): 1081–1086.
- [59] Howard GT, Norton WN, Burks T. Growth of *Acinetobacter gernerii* P7 on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase enzyme. *Biodegradation*, 2012, 23(4): 561–573.
- [60] Martens R, Domsch KH. Microbial degradation of polyurethane foams and isocyanate based polyureas in different media. *Water Air Soil Pollut*, 1981, 15(4): 503–509.
- [61] Wang GB., Santerre JP, Labow RS. High-performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometric identification of breakdown products associated with the biological hydrolysis of a biomedical polyurethane. *J Chromatogr B*, 1997, 698(1/2): 69–80.
- [62] Cosgrove L, Mcgeechan PL, Handley PS, et al. Effect of biostimulation and bioaugmentation on degradation of polyurethane buried in soil. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76(3): 810–819.
- [63] National Standard of the People's Republic of China. GB/T 20197-2006. Define, classify, marking and degradability requirement of degradable plastic. 2007-01-01. (in Chinese)
中华人民共和国国家标准. GB/T 20197-2006. 降解塑料的定义、分类、标志和降解性能要求. 2007-01-01.
- [64] Kim YD, Kim SC. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. *Polym Degrad Stab*, 1998, 62(2): 343–352.
- [65] Krasowska K, Janik H, Gradys A, et al. Degradation of polyurethanes in compost under natural conditions. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(6): 4252–4260.
- [66] Zafar U, Houlden A, Robson GD. Fungal communities associated with the biodegradation of polyester polyurethane buried under compost at different temperatures. *Appl Environ Microbiol*, 2013, 79(23): 7313–7324.
- [67] Zafar U, Nzeram P, Langarica-Fuentes A, et al. Biodegradation of polyester polyurethane during commercial composting and analysis of associated fungal communities. *Bioresour Technol*, 2014, 158(2): 374–377.
- [68] Ohtaki A, Akakura N, Nakasaki K. Effects of temperature and inoculum on the degradability of poly- ϵ -caprolactone during composting. *Polym Degrad Stab*, 1998, 62(2): 279–284.

(本文责编 郝丽芳)