

聚乙烯塑料的生物降解研究

杨军¹, 宋怡玲^{2*}, 秦小燕¹

(1. 北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083; 2. 北京航空航天大学生物工程系, 北京 100083)

摘要: 塑料废弃物是目前最严重的固体废物污染问题, 它正以每年 4 000 万 t 的速度在环境中积累, 而塑料在自然界几乎完全不能被生物降解和参加物质循环, 所以从不同方式提高其生物降解效率一直是重要的研究方向. 本文从聚乙烯塑料的改性及降解预处理、生物降解途径、主要降解微生物及其酶, 以及聚乙烯降解后的物理、化学与生物学性质的变化等方面总结了近年来聚乙烯生物降解的研究进展. 提出了开拓聚乙烯降解的生物研究种类, 分离并克隆能产生活性基团的关键酶及其基因, 以及加强无添加剂的聚乙烯降解研究等方面的研究方向.

关键词: 聚乙烯; 塑料; 生物降解

中图分类号: X610 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-1165-04

Biodegradation of Polyethylene

YANG Jun¹, SONG Yi-ling², QIN Xiao-yan¹

(1. Department of Environmental Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China; 2. Department of Bioengineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Plastic material is one of the most serious solid wastes pollution. More than 40 million tons of plastics produced each year are discarded into environment. Plastics accumulated in the environment is highly resistant to biodegradation and not be able to take part in substance recycle. To increase the biodegradation efficiency of plastics by different means is the main research direction. This article reviewed the recent research works of polyethylene biodegradation that included the modification and pretreatment of polyethylene, biodegradation pathway, the relevant microbes and enzymes and the changes of physical, chemical and biological properties after biodegradation. The study directions of exploiting the kinds of life-forms of biodegradation polyethylene except the microorganisms, isolating and cloning the key enzymes and gene that could produce active groups, and enhancing the study on polyethylene biodegradation without additive were proposed.

Key words: polyethylene; plastic; biodegradation

聚乙烯塑料由于其经济方便和稳定性好, 被广泛用于国民经济和人类生活的各个方面, 但同时也带来了严重危害生态环境的“白色污染”. 据估计全球塑料废物正以每年 4 000 万 t 的速度在环境中积累^[1], 中国估计为 200 万 t.

聚乙烯是线性的饱和碳氢化合物, 在结构上与石蜡和长链烷烃类似, 但分子量都在 2 万以上^[2]. 聚乙烯生物降解的难易程度直接与其分子量有关, 支链及 20 碳以上的烷烃很难被生物降解. 塑料在土壤中完全被微生物同化, 降解成 CO₂ 和水实现无机矿化, 需要 200 ~ 400 a 时间, 从而造成在环境中的积累. 目前, 绝大多数聚乙烯废物采用焚烧处理, 但是会产生大量有毒气体, 包括 CO、HCl、NO_x、SO₂、二噁英等^[3]. 因此寻求塑料的各种降解途径并研究其降解机理, 解决由于塑料引起的环境污染问题已迫在眉睫^[4].

1 聚乙烯的改性及其降解预处理

聚乙烯的生物降解非常缓慢, 原因是其分子量

过大、疏水性强, 以及塑料的表面能过低. 所以为了促进塑料生物降解, 根据已知的降解机理, 设计生产了许多改性塑料, 如光降解塑料, 它在高分子材料中添加过渡金属络合物等光敏剂, 或引入—C=O、—CHO等光敏基团, 利用太阳光紫外线作用产生自由基使聚合物分子链断裂而导致其失去机械强度和改变结构, 从而达到降解目的^[3]; 添加型生物降解塑料, 它是将淀粉、纤维素、脂肪酸等易微生物降解或利用的物质进行憎水化表面处理后, 与聚合物共混或接枝到聚合物分子链上所制成. 黄曲霉、链霉菌等微生物分泌水解酶, 可以分解其中作为碳源的淀粉, 使聚乙烯降解成小分子, 再由真菌或细菌降解利用^[3,5]; 近年来发展较快的光/生物降解聚乙烯, 是兼备光降解和生物降解双重功能的一类新型可降解塑料. 其制备方法是在高分子中同时引入微生物培养基、光敏剂和自氧化剂等助剂^[6].

收稿日期: 2006-05-09; 修订日期: 2006-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477002)

作者简介: 杨军(1965 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物技术 and 水质工程, E-mail: yangjun@buaa.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ylsong@buaa.edu.cn

但是目前使用的大多数聚乙烯是不加添加剂的,微生物在聚乙烯表面形成菌落生长非常缓慢.因此在生物降解前需对塑料进行预处理,以增加表面能和加快表面氧化,形成 —OH , —C=O , —CHO , —COOH , —COOC— 等活性基团,常用的预处理方法有热氧化、光氧化和冠状放电法等.聚乙烯的氧化通过自由基反应,在前氧化过程中,最初的产物是羟基过氧化物,它能导致链的断裂和低分子量氧化物如羧酸、醇、酮及低分子量烷烃的生成,过氧化作用还提高聚乙烯表面亲水性,利于微生物吸附^[7,8].冠状放电还产生电荷,增加塑料亲水性,促进膜表面微生物菌落密集生长,菌丝形成复杂交错的菌丝网.冠状放电比 UV 光氧化效率高,冠状放电 5 s 相当于 UV 照射 500 h 的效果^[9].

2 聚乙烯的生物降解过程

聚乙烯的生物降解是微生物或酶切断聚合物分子链,在分子链水平上利用生化过程降解塑料的方法.生物对塑料降解的过程初步可以分为 4 个阶段:①生物黏附侵蚀塑料;②塑料经过生物氧化作用或酶水解成低聚物片段;③塑料聚合键断裂,形成脂肪酸;④脂肪酸的生物代谢利用,最终分解成为 CO_2 和水.

聚乙烯生物降解过程中关键的氧化步骤目前发现有下列 4 种生物代谢途径^[10~12]:

(1) 末端氧化 $\text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$. 此方式以假单胞菌为代表,并以脂肪酸 β 氧化途径代谢.

(2) 两端氧化 $\text{H}_3\text{CRCH}_3 \rightarrow \text{HOH}_2\text{CRCOOH} \rightarrow \text{OHCRCOOH} \rightarrow \text{HOOCRCOOH}$. 某些细菌和真菌以此方式氧化,并以脂肪酸 ω 氧化途径代谢.

(3) 次末端氧化 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OC(O)CH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OC(O)CH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$. 诺卡氏菌有此氧化途径.

(4) 末端过氧化 $\text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\cdot\text{OOH} \rightarrow \text{RCO(O)OH} \rightarrow \text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$, 醋酸杆菌有此代谢途径,它是先由双加氧酶催化,将底物氧化成正烷基氢过氧化物,然后通过过氧酸代谢为相应的醛.

影响聚乙烯生物降解速率的因素有:①分子量,微生物一般对重量平均分子量(M_w) < 600 的聚合物降解速率快;②环境条件,聚乙烯在土壤中降解快,因为土壤中存在 O_2 、水分、热和微生物协同作用^[4];

③功能基团,能否经生物氧化产生羰基、羧基等活性基团是聚乙烯生物降解的主要限速因素;④添加剂,光敏剂、自氧化剂和淀粉的添加能促进聚乙烯降解^[8,13].

3 降解聚乙烯的主要微生物类群和酶

目前研究发现降解聚乙烯的生物主要是真菌和细菌等微生物,但至今尚未发现只催化聚乙烯特定底物的酶^[14].

真菌菌丝比孢子降解聚乙烯效果更好.青霉(*Penicillium simplicissimum* YK)能降解 M_w 为 4 000 ~ 28 000 的聚乙烯,并能使硝酸预处理氧化产生的一 C=C— 键断裂;有些链霉菌(*Streptomyces* sp.)也能产生胞外水解酶在 3 周内降解经氧化预处理的聚乙烯/淀粉^[5].

麦芽糖假丝酵母(*Candida maltosa*)、细菌中的奈瑟氏球菌科(*Neisseriaceae*)等细胞色素 P450 氧化还原酶能催化与聚乙烯结构类似的分子量较低的烷烃和聚乙烯蜡的降解,降解过程包括 n -烷烃末端羟基化和脂肪酸的 ω -羟基化作用^[1,5],参与反应的 P450 是烷基底物可诱导的细胞色素 P450^[15].发光弧菌(*Vibrio fischeri*; *V. Lahrveyi*)和明亮发光杆菌(*Photobacterium phorobacterium*)中参与烷烃氧化的 P450 是不依赖于底物的组成型 P450^[16].表 1 和表 2 分别归纳了降解聚乙烯的主要微生物类群和主要酶(M_n 表示数均分子量).

4 聚乙烯在生物降解过程中物理、化学和生物学性质的变化

4.1 物理和力学性质变化

(1) 结晶度变化 低密度聚乙烯(LDPE)经热氧化、光氧化而开键,不规则小分子释放,导致聚乙烯重组织使结晶度增高.LDPE 薄膜接种石蜡节杆菌(*Arthrobacter paraffineus*)代谢后其结晶度和厚度都下降^[9].但含淀粉的聚乙烯经过生物降解后结晶度增加,因为其中的淀粉被利用^[4].

(2) 重量变化 线性聚乙烯蜡(M_w 为 1 120 ~ 1 340)经过从土壤中共获得的微生物群体 KH-12(包括细菌、曲霉、青霉等)降解后重量损失 31.5%^[18].热预处理含 6% 淀粉的聚乙烯薄膜,分别经真菌和链霉菌降解后,由于淀粉可作为碳源,微生物菌丝伸展于薄膜内部并可在聚乙烯膜上积累,重量略有上升^[13].

(3) 应力变化 聚乙烯薄膜经链霉菌和真菌降

表 1 降解聚乙烯的主要微生物类群

Table 1 Main microbes for polyethylene biodegradation

微生物类群	种属	聚乙烯性质	文献
真菌	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Glucoladium virens</i>	600 ~ 1 500(M_n)	[10, 13]
	<i>Mucor rouxii</i> NRRL 1835, <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Penicillium simplicissimum</i> YK,	210 ~ 2 000(M_n)	[1]
	<i>Cladosporium cladosporoides</i> , <i>Acremonium</i> sp.		
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	LDPE/12% 淀粉	[5]
	<i>Chaetomium globosum</i> , <i>Corynascus sepedonium</i> , <i>Curvularia</i> sp., <i>Fusarium</i> sp.,	低密度聚乙烯(LDPE)	[9]
	<i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Stachybotrys</i> sp., <i>Trichoderma longibrachiatum</i>		
	<i>Candida maltosa</i> , <i>C. tropicalis</i>	聚乙烯蜡烷烃 < 600(M_n)	[15]
细菌	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> , <i>Nocardia asteroides</i>	3 700(M_n)	[17]
	<i>Neisseriaceae</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Vibrio fischeri</i> , <i>V. Lahrveyi</i> , <i>Photobacterium</i>	聚乙烯, 烷烃	[16]
	<i>phorobacterium</i>		
	<i>Pseudomonas</i> , <i>Sphingomonas</i> , <i>Stenotrophomonas</i> , <i>Acinetobacter</i> sp.	575(M_n)	[18]
	<i>Arthrobacter paraffineu</i>		[16]
链霉菌	<i>Streptomyces</i> sp., <i>S. iakyyrus</i>	含淀粉聚乙烯	[13]

表 2 降解聚乙烯主要的酶

Table 2 Main enzymes for polyethylene biodegradation

酶系统	辅基	底物	产酶微生物	文献
胞外水解酶		聚乙烯中的淀粉	真菌、链霉菌	[13, 14, 19]
双加氧酶	FAD	13 ~ 44 碳正烷烃	<i>Acinetobacter</i> sp. strain M-1	[12]
单加氧酶	NADPH	正烷烃	<i>Pseudomonas</i> sp.	[12]
P450 细胞色素氧化还原酶	NADH/NADPH	聚乙烯蜡	<i>Candida</i> sp., <i>Eisseriaceae</i> sp.	[15]
			<i>Cinetobacter</i> sp.	
脂肪酸氧化酶类(酰基肉碱转移酶等)	CoA ~ SH FAD/NAD	脂肪酸	细菌、霉菌、链霉菌和酵母	[20]

解后应力几乎没有变化,原因可能是微生物菌丝膜形成绝缘层,限制了聚乙烯与外界环境更多地交换培养基中的可能作为催化因子的过渡态金属离子和 O₂.但同时聚乙烯膜的应变降低,聚乙烯应变降低 20% ~ 56%^[13].

4.2 化学、生物学性质变化

(1)活性基团产生 M_w 为 4 000 ~ 28 000 的聚乙烯经 UV 照射 500 h 后,每 1 000 个碳原子产生 0.018 个—COOH, 0.025 个—C=O, 0.025 个—CHO, 0.011 个—COOC—活性基团^[5].含 12% 淀粉的 LDPE 经接种有 *Phanerochaete chrysosporium* 的土壤处理后,其 FTIR 分析表明降解后的 LDPE 在 1 650 ~ 1 860 cm⁻¹有酯、醛和羧酸等羰基化合物形成,在 900 ~ 1 200 cm⁻¹处增加了一元醇和二元醇生成,表明在降解过程中有各种氧化产物生成^[1].

(2)分子量变化 起始 M_w 为 1 120 ~ 1 340 的线性聚乙烯经微生物群体 KH-12 降解后的 M_w 和 M_n 分别从 1 115 和 575 增移至 1 371 和 729,表明低分子量聚乙烯优先被降解^[18].热氧化后的聚乙烯用真菌和堆肥处理,高温渗透色谱分析结果表明存在生物接种前没有的高分子片段,这说明在低氧分压的堆

肥条件下的单一热氧化也能使聚乙烯缩合,增加聚合度^[10].起始 M_w 为 14 000 的聚乙烯经过 60 ℃ 热预处理并接种细菌、真菌和诺卡氏菌后,聚乙烯分子量迅速下降^[17].热处理的聚乙烯在热反应中聚乙烯聚合度增加,接种 4 种真菌孢子固体培养,真菌形成膜覆盖聚乙烯表面,数均分子量 M_n 明显从 1 300 下降到 1 100.低分子量聚乙烯(M_n 为 900 ~ 1 000)在堆肥条件下由于菌丝体渗入膜内而降解完全;高分子量聚乙烯(M_n 为 4 500)只是增加了其表面脆性,但也受到明显侵蚀.用 3 种链霉菌或堆肥上清液中的微生物液体培养,当真菌在聚乙烯膜上生长增加时,聚乙烯分子量下降^[10].

(3)微生物生长 细菌 *Rhodococcus rhodochrous* 和 *Nocardia asteroides* 及真菌 *Cladosporium cladosporoides* 能在没有预氧化的聚乙烯上生长,聚乙烯表面被侵蚀,FTIR 分析表明在聚乙烯表面有氧化产物的侵蚀,并伴有蛋白质和多糖的生成,以支持微生物生长^[17].SEM 观察到未处理的聚乙烯表面微生物菌落稀少分散,经冠状放电处理的聚乙烯膜表面微生物菌落密集,菌丝形成复杂交错的菌丝网,并在聚乙烯膜表面形成一层生物膜^[9].

5 需要开展的几个研究方向

(1)开拓聚乙烯降解的生物研究种类.不能只局限于微生物,其它较高级的生物如鳞翅目昆虫、白蚁等,海洋中的蛀船虫和钻孔蚌也能侵蚀聚乙烯和海底电缆.

(2)分离并克隆能产生活性基团的关键酶及其基因.如能够氧化聚乙烯的细胞色素 P450 等单加氧酶.

(3)加强无添加剂的聚乙烯生物降解研究.因为其造成的问题更加严重,埋于土壤中的聚乙烯 10 a 重量只减少 0.2%^[9].

参考文献:

[1] Yamada-Onodera K, Mukumoto H, Katsuyaya Y, *et al.* Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2001, **72**: 323 ~ 327.

[2] Reddy C S K, Ghai R, Rashmi, *et al.* Polyhydroxyalkanoates: an overview[J]. *Bioresource Technology*, 2003, **87**: 137 ~ 146.

[3] Shimao M. Biodegradation of plastics [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, **12**: 242 ~ 247.

[4] Chandra R, Rustgi R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1997, **56**: 185 ~ 202.

[5] Orhan Y, Büyükgüngör H. Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000,**45**: 49 ~ 55.

[6] Briassoulis D, Aristopoulou A, Bonora M, *et al.* Degradation characterization of agricultural low-density polyethylene films[J]. *Biosystem Engineering*, 2004, **2**: 131 ~ 143.

[7] Jakubowicz I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2003, **80**: 39 ~ 43.

[8] Albertsson A C, Barenstedt C, Karlsson S, *et al.* Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate

abiotically and biotically aged degradable polyethylene[J]. *Polymer*, 1995, **36**: 3075 ~ 3083.

[9] Matsunaga M, Whitney P J. Surface changes brought about by corona Discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonization [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2000, **70**: 325 ~ 322.

[10] Weiland M, Daro A, David C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1995, **48**: 275 ~ 289.

[11] Watanabe M, Kawai F, Shibata M, *et al.* Computational method for analysis of polyethylene biodegradation[J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2003, **161**: 133 ~ 144.

[12] Meng J H, Sakai Y, Tani Y, *et al.* Isolation and characterization of a novel oxygenase that catalyzes the first step of n-alkane oxidation in *Acinetobacter* sp. strain M-1[J]. *Bacteriology*, 1996, **178**(13): 3695 ~ 3700.

[13] El-Shafei H A, El-Nasser N H A, Kansoh A L, *et al.* Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces species*[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1998, **62**: 361 ~ 365.

[14] Kaneeda T, Yokomizo S, Miwa A, *et al.* Biochemical machining — biochemical removal process of plastic[J]. *Precision Engineering*, 1997, **21**: 57 ~ 63.

[15] Schellar U, Zimmer T K. Characterization of the η -alkane and fatty acid hydroxylating cytochrome P450 [J]. *Frontiers in Biotransformation*, 1996, **1**: 151 ~ 175.

[16] 冷欣夫,邱星辉. 细胞色素 P450 酶系的结构、功能与应用前景[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[17] Bonhomme S, Cuer A, Delort A M, *et al.* Environmental biodegradation of polyethylene[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2003, **81**: 441 ~ 452.

[18] Kawai F, Watanabe M, Shibata M, *et al.* Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2004, **86**: 105 ~ 114.

[19] Reddy C A. The potential for white-rot fungi in the treatment of pollutants[J]. *Environmental Biotechnology*, 1995, **6**: 320 ~ 328.

[20] Nelson D L, Cox M M. *Lehninger Principle of Biochemistry* [M]. (4th ed.). New York: Worth Publishers, 2004. 635 ~ 639.