杨世芳,侯前朋,刘云鹏,等.铜绿假单胞菌对聚二甲基硅氧烷无害化处理及酶促降解机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4975-4985.
Yang S F, Hou Q P, Liu Y P, et al. Mechanism of harmless treatment and enzymatic degradation of polydimethylsiloxane by *pseudomonas aeruginosa* [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4975-4985.

# 铜绿假单胞菌对聚二甲基硅氧烷无害化处理及酶促降解机制

杨世芳*,侯前朋,刘云鹏,谢 军,尚海洋 (华北电力大学大学电力工程系,河北 保定 071003)

**摘要**：聚二甲基硅氧烷广泛应用于日用、医疗及电力行业,为实现其无害化处理,探索了微生物绿色降解方法,分析了该过程中反应产物的热解特性、组成成分、产生机制以及微生物细胞膜的表面疏水性(CSH).结果表明,利用铜绿假单胞菌株(CGMCC 0452)对聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行处理时,CGMCC 0452 菌株对高粘度 PDMS 具有良好耐受性.随着降解天数增加,CSH 提高至 16%,傅里叶红外在 1712cm$^{-1}$ 处检测到鼠李糖脂质链化学结构中羰基的 CO 伸缩振动,凝胶渗透色谱分析表明 PDMS 重均分子量与数均分子量分别下降了 29130Da 和 21701Da.基于以上结果并结合气相色谱质谱联用综合分析,确定聚硅氧烷长链主要被降解为环硅氧烷低聚物(D5,D6,D8,D9),降解产物未出现有毒有害物质.最后从微观层面揭示了 CSH 提高机理(鼠李糖脂吸附和细胞膜脂多糖损失)和环硅氧烷低聚物生成机理.为聚硅氧烷的高效无害化处理提供了新的研究思路,为研究聚合物的生物降解机制提供了参考.

**关键词**：聚二甲基硅氧烷(PDMS)；生物降解；疏水性；鼠李糖脂
**中图分类号**：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4975-11

**Mechanism of harmless treatment and enzymatic degradation of polydimethylsiloxane by *pseudomonas aeruginosa*.** YANG Shi-fang*, HOU Qian-peng, LIU Yun-peng, XIE Jun, SHANG Hai-yang (Department of Electric Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4975~4985

**Abstract**：Polydimethylsiloxane (PDMS) is widely applied in daily-use products, medical treatment and power industry. In order to achieve its harmless disposal, the microbial green degradation approach was explored, and the pyrolysis characteristics, composition, production mechanism and surface hydrophobicity (CSH) of microbial cell membrane during the degradation process were analyzed. Results demonstrated that CGMCC 0452 strain exhibited strong tolerance to high-viscosity PDMS when polydimethylsiloxane (PDMS) was treated with Pseudomonas aeruginosa strain (CGMCC 0452). With the extension of degradation days, the CSH increased to 16%, and the CO stretching vibration of the carbonyl group in the chemical structure of the rhamnolipid chain was detected at 1712 cm$^{-1}$ by Fourier transform infrared spectroscopy. Gel permeation chromatography analysis revealed that the weight-average molecular weight and number-average molecular weight of PDMS decreased by 29130 Da and 21701 Da, respectively. Based on the above results, combined with comprehensive analysis of gas chromatography-mass spectrometry, it was determined that the long chain of polysiloxane was mainly degraded into cyclosiloxane oligomers (D5, D6, D8, D9), and the degradation products did not appear toxic and harmful substances. Finally, the CSH enhancement mechanism (rhamnolipid adsorption and cell membrane lipopolysaccharide loss) and cyclosiloxane oligomer formation mechanism were revealed from the micro level. This paper provides a novel research idea for the efficient and harmless treatment of polysiloxane, and offers a valuable reference for investigating the biodegradation mechanism of polymers.

**Key words**：PDMS；biodegradation；hydrophobicity；rhamnolipid

硅橡胶因其良好的抗老化性、生物稳定性以及绝缘性能,使其在医疗器械、电子器件及密封器材上应用极为广泛[1].随之产生了大量废旧硅橡胶,目前电力系统中每年有逾百万支复合绝缘子因老化达到寿命而退出运行,批量报废的硅橡胶伞裙护套亟待规模化消解[2-5].

硅橡胶的主要成分是聚二甲基硅氧烷,这类聚合物分子量高达百万,具有高疏水性、耐腐蚀性[4],属难降解化合物.针对硅氧烷的消解工作,目前主要聚焦于化学、物理方法,前者采用强酸或强碱催化剂溶解聚硅氧烷网络,产生大量成分复杂的高浓度废液,衍生出二次污染问题;后者控制硅橡胶温度高于彻底分解温度或低于玻璃化温度,而后机械破碎为

**收稿日期**：2025-02-10
**基金项目**：国家自然科学基金资助项目(52207154);智能电网国家科技重大专项项目子课题(2025ZD0808801);河北省自然科学基金资助项目(E2023502087);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2025MS111)
* 责任作者, 副教授, yangsf@ncepu.edu.cn

细粉体,能量消耗大且物质本身没有发生改变,未从本质上达到消除目的[6-8].因此,现有方法存在高排放、高耗能、易污染等弊端,难以满足废旧硅橡胶绿色环保处理的工程需求,大宗堆存的硅橡胶安全有序处置仍面临严峻挑战[9].

聚二甲基硅氧烷(PDMS)的微生物降解潜力已得到国内外学者的广泛关注.中国热带地区硅橡胶绝缘子上有霉菌附着,微生物与 PDMS 的相互作用普遍存在[10];土壤环境中,二甲基硅烷二醇可被生物降解,进一步证实了微生物对其的分解能力[11].同时,PDMS 聚合物降解机制涉及细菌和真菌的生物作用[12],室内实验亦表明,低分子量 PDMS 能在厌氧堆肥污泥中实现生物降解[13].综上所述,微生物降解 PDMS 是极具潜力的聚硅氧烷高效无害化处理路径,故计划探究能将 PDMS 高效降解的微生物.然而,自然环境中的生物降解十分缓慢,聚合物降解效率低,因此在实际的生物降解过程中,研究人员在反应体系中引入生物表面活性剂来提高降解效率[14].生物表面活性剂通常由微生物产生,可以改变微生物表面特性,使其更加亲水或疏水,并加强反应物与微生物之间的相互作用[15-18].与合成表面活性剂相比具有可生物降解性、环境相容性高、表面活性强、毒性低等优点[19-20].鼠李糖脂(RL)是研究最广泛并用于污染物生物修复的生物表面活性剂[21].尤其是对于疏水性有机化合物[22],研究显示,RL 生物合成途径与藻酸盐、脂多糖、聚羟基脂肪酸酯等多种细菌产物存在代谢关联[23].在生物降解领域,将能降解石油烃的真菌菌株(*Scedosporium* sp.ZYY)与分泌生物表面活性剂的细菌(*Acinetobacter* sp.Y2)共培养时,7d 内总石油烃降解率从 23.36%提升至 58.61%[24],这一结果证实生物表面活性剂可提高酶活性、增强降解效率,是生物修复的有效手段.

铜绿假单胞菌多数能产生鼠李糖脂(RL)和漆酶,通过色谱分析已证明该菌可以产生生物表面活性剂 RL[25].其具有广泛的环境适应性,能在不同温度、pH 值和营养条件下生存,可从水、土壤和植物等多种环境中分离得到[18].针对疏水性化合物,铜绿假单胞菌展现出优异的降解能力.利用铜绿假单胞菌以废煎炸油为唯一碳源可环保生产 RL,优化后产率达 9.15±0.52g/L[26],且菌株在酸性条件下对原油降解效率高达 78%,这与产生的烷烃羟化酶和乙醇脱氢酶相关[27].假单胞菌属的新型漆酶能降解多种合成染料,4d 内降解率为 70%~90%[28];红球菌产生的漆酶胞外亚型与聚乙烯共培养时,可使聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)分别降低 20%、15%,FTIR 分析显示羰基峰增加,表明漆酶的酶促氧化在聚乙烯生物降解中起主要作用[27].此外,污水处理厂的假单胞菌能定植于塑料聚合物表面,分泌单加氧酶、双加氧酶和羟化酶等降解酶,从而催化降解代谢途径中的一系列氧化还原反应[30].总体而言,铜绿假单胞菌对于高效降解 PDMS 极具潜力,且菌株产生的胞外酶和生物表面活性化合物在降解过程中发挥关键作用,一同使降解方式更具灵活性和高效性.但目前对于聚二甲基硅氧烷的生物可降解性及微观降解机制研究尚属空白,成为课题组亟待攻克的难题.

本文聚焦铜绿假单胞菌降解 PDMS 为低聚物过程,剖析 PDMS 解聚的生物动力学机制.首先,搭建实验室微生物降解 PDMS 反应体系,探究降解过程中含硅化合物的变化,分析样品的热性能、结晶性能以及活化能.最后对细胞膜疏水性变化规律进行研究,确定降解产物及降解机制.本研究为探索聚二甲基硅氧烷的生物降解机制提供了有价值的参考,有助于开发绿色高效的生物修复技术.

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂及菌种富集

PDMS,粘度 30000mPa·s,购自上海麦克林生化科技有限公司;铜绿假单胞菌 CGMCC 0452 菌株获自中国普通微生物菌种保藏管理中心(CGMCC,CGMCC 编号为 1.10452).使用前将其在 37℃下培养 24h 以进行活化.设置实验时长 32d,期间在第 0,8,16,24,32d 同时进行培养物提取,用于探究 PDMS 降解效率.

铜绿假单胞菌 CGMCC 0452 在 50mL Kay 基本培养基斜面中富集,并在 37℃、200r/min 下旋转搅拌 12h.Kay 基本培养基配方为:$NH_4H_2PO_4$ 3g/L、$K_2HPO_4$ 2g/L、葡萄糖 2g/L、$FeSO_4$ 1.4mg/L、$MgSO_4·7H_2O$ 1g/L[7].之后将获得的培养物以 2.5%(*V*/*V*)的比例接种到含有 20g/L PDMS 作为唯一碳源的 500mL 锥形瓶中的 100mL 矿物盐培养基(MSM)中.将接种的培养物在 200r/min 和 30℃的旋

转摇动下培养,以产生用作降解实验中接种物的细菌细胞.MSM 由 0.5% $NH_4Cl$、0.5% $Na_2HPO_4$、0.25% $KH_2PO_4$ 和 0.05% $MgSO_4·7H_2O$ 组成,通过 NaOH 或 HCl 调节 pH 值为 6.8[31].平行培养并监测未接种菌株的对照培养基,排除无关变量干扰.

1.2. 降解特性测试

1.2.1 傅里叶红外光谱分析　衰减全反射傅里叶变换红外光谱在透射模式下对样品进行分析(Nicolet summit X, Nicolet, USA),分辨率为 1$cm^{-1}$,范围为 400~4000$cm^{-1}$.先测试不含样品的溴化钾背景峰,将 10mg 待测样品烘干涂覆于溴化钾薄片上再进行样品峰测量,峰强度和波数提供聚合物结构的变化,从而对降解过程进行定量跟踪分析.

1.2.2 拉曼光谱　拉曼光谱仪(inVia Reflex, Reflex, Britain),信噪比不低于 20:1,光谱分辨率可见光全谱段≤0.1$cm^{-1}$,激光波长 532nm,光栅刻度 2400lines $mm^{-1}$,波谱范围 0~3200$cm^{-1}$.

1.2.3 热重分析　采用热重分析仪(TGA4000, Perkinelmer,USA)测试了试样的热分解过程和热稳定性.取 8mg 试样在坩埚中,在干燥和恒定的氮气气氛中,以 10℃/min 的加热速率从室温 25℃加热至 600℃.为了计算活化能,应用了弗里德曼方程[32]

$$\ln(-\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}) = \ln A + n\ln(1-\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

采用 Broido 法对方程(1)进行阐释.式中 $E_a$ 是聚二甲基硅氧烷热降解反应的活化能,kJ/mol;$A$ 是阿伦尼乌斯常数;$\alpha$等于$(w_0-w_t)/(w_0-w_f)$,其中 $w_0$ 是分析前样品的重量(当 $t=T_0$ 时);$w_t$ 是在时间 $t$ 时的重量;$w_f$ 是在转换结束时样品的重量(当 $t=T_f$ 时).此外,$n$ 是反应级数,$R$ 是气体常数,值为 8.314(J/(mol·K)),$T$ 是温度(K).实际应用中,通过考虑常数参数且 $n$=1,方程(1)变成如下线性方程:

$$\ln\frac{1}{(1-\alpha)} = -\frac{E_a}{RT} + \mathrm{const} \quad (2)$$

之后,通过线性拟合绘制 $\ln(-\ln(1-\alpha))$与 1000/$T$,可获得与曲线斜率相对应的$-E_a/R$.

1.2.4 差示扫描量热法(DSC)　差示扫描量热仪(DSC 3500Sirius, NETZSCH, Germany)可实现样品的降温分析,取 15mg 样品置于铝坩埚中,温度程序设置为从室温降至−150℃再恢复至室温,在氮气气氛中测试样品的玻璃化转变和结晶性能.

1.2.5 凝胶渗透色谱　聚合物的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)以及聚合物分散指数(PDI)在 35℃下通过凝胶色谱分析仪(HLC−8320GPC,Tosa Corporation, Japan)测量,将试样溶于四氢呋喃溶液中,采用四氢呋喃色谱柱进行光谱分析,示差折光检测器采用布莱斯型双通道双流路检测方式,进样体积 40μL.

1.2.6 气相色谱−质谱联用　称取约 100mg 样品,利用四氢呋喃稀释为 1mL,经过 0.22μm 微孔滤膜过滤后直接进行 GCMS 分析.色谱柱为 HP−5MS (30.0m×250μm, 0.25μm),起始温度 50℃保持 2min,以 10℃/min 的速度升至 300℃保持 10min.气化室温度 280℃,传输线温度 300℃,载气是 He,载气流量 1.0mL/min.分流比 10:1,进样量 1μL.定性分析:对检测出的成分采用 MS 数据库 NIST11、保留时间进行定性,数据库筛选结果中扣除掉柱流失峰等.

1.2.7 微生物粘附碳氢化合物法　采用微生物粘附碳氢化合物(MATH)试验反映菌株 CGMCC 0452 降解过程的疏水性.在假单胞菌的培养基上收集细菌,以离心力 8000g 离心 10min,并用缓冲液($K_2HPO_4·3H_2O$ 22.2g;$KH_2PO_4$ 7.26g; 尿素 1.8g, $MgSO_4·7H_2O$ 0.2g,蒸馏水至 1000mL,pH 7.1)洗涤 2 次,最终细菌悬浮在缓冲液中,制成细菌悬液,在 400nm 处调整细菌悬液初始吸光度为(1.2±1.4).将含有 1mL PDMS 和 2mL 调整后的细菌悬液混合于离心管中充分震荡 5min,离心 10min,静置 15min.用巴斯德移液管小心地取出底部水相,转移至一次性比色皿中.采用分光光度计测定 400nm 处的吸光度.疏水性(CSH)表示为混合过程后较低水相的光学吸光度与混合前细胞悬浮液的光学吸光度的百分比[33].

$$\mathrm{CSH} = (1-\frac{\mathrm{OD}_{\mathrm{initial}} - \mathrm{OD}_{\mathrm{residual}}}{\mathrm{OD}_{\mathrm{initial}}})\times 100\% \quad (3)$$

1.2.8 高效液相色谱−质谱联用　高效液相色谱−质谱联用(HPLC−MS)分析在 Waters Alliance 2695HPLC 系统上进行,耦合到 Xevo TQ−XS 质谱仪,在 Waters symmetry C18 上进行分离,2.1mm×100mm,粒径 1.7μm,$H_2O$(4mmol/L 乙酸铵)作为流动相 1,乙腈作为流动相 2,用于色谱分离如下:0~3min:50%流动相 2,3~8min:70%流动相 2,8~18min:98%流动相 2,18~25min:50%流动相 2,柱箱温度设定为 40℃,全程使用 1μL 的进样体积.Q−TOF MS 在负离子模式

ESI 下进行[34].

1.2.9 漆酶活性测定 参考 Li 等[35]的方法,以 0.8mL 浓度为 1mmol/L 的 ABTS 溶液作为反应底物,加入 1.8mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 4.8),加入 0.1mL 稀释酶液启动反应,50℃水浴反应 30min,测定反应前后 420nm 处吸光度的变化.1 单位漆酶酶活定义为于上述反应体系中每分钟产生 1μmol ABTS 自由基所需酶量.漆酶活性计算公式如下:

$$漆酶活性(U/L)=\frac{n\Delta OD_{420}\times10^{6}}{\varepsilon TV} \quad (4)$$

式中:$n$ 为酶液稀释倍数,$\Delta OD_{420}$ 为反应前后 420nm 处吸光度变化值;$\varepsilon$为 ABTS 的摩尔消光系数,36000mol/(L·cm),$T$为反应时间,min;$V$为发酵酶液取样量,mL.

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

2.1.1 红外光谱分析 如图 1 从降解第 0~32d,羟基 3594~3764cm$^{-1}$ 特征峰面积增大了 1.8 倍,同时 Si-O-Si 链断裂产生了更多硅醇基(Si-OH),在降解第 0d 红外谱图中产生的-OH 键是伴生羟基,因此可以确定 3594~3764cm$^{-1}$ 主要与硅油中所含的羟基有关.在 887cm$^{-1}$ 处鉴定出 Si-O-Si 的拉伸震动,在 1257cm$^{-1}$ 处出现了明显的 Si-$CH_3$ 对称弯曲,反映聚硅氧烷上连接的甲基存在,500cm$^{-1}$ 处的峰属于 Si-O-Si[36].

FTIR 光谱显示了典型的 RL 官能团.3351cm$^{-1}$ 处的宽峰表示鼠李糖环中游离羟基的伸缩振动.约 2909,2800 和 1454cm$^{-1}$ 处的吸收带代表脂肪族链的 $CH_2$ 和 $CH_3$ 基团对称拉伸 C-H.出现在 1712cm$^{-1}$ 处的酯类化合物的特征峰可归因于脂质链化学结构中羰基的 CO 伸缩振动[26].在 1604cm$^{-1}$ 处出现了漆酶的特征峰酰胺Ⅰ带,考虑到细菌分泌的 RL、漆酶对于样品量而言是微量的,因此 RL 特征峰较小是正常的.由于该区域吸收的官能团数量不同,吸光度峰的面积将反映相应官能团的相对含量.

2.1.2 拉曼光谱分析 图 2 表明降解不同天数样品的拉曼光谱图,红外光谱的光谱强度与电偶极矩相关.因此,OH、NH 和 C=O 等键具有高红外信号[37].与红外光谱不同,拉曼光谱可以弥补 FTIR 光谱的不足(如水干扰严重)并给出额外的结构信息.157cm$^{-1}$ (C-Si-O 弯曲震动)、190cm$^{-1}$($CH_3$ 扭转震动、$SiC_2$ 变形/摇摆/扭曲震动)、487cm$^{-1}$(Si-O 弯曲震动)、709cm$^{-1}$($SiC_2$ 反对称拉伸震动)、2903cm$^{-1}$($CH_3$ 对称拉伸震动)、2963cm$^{-1}$($CH_3$ 反对称拉伸震动)处的峰已标记在图中.

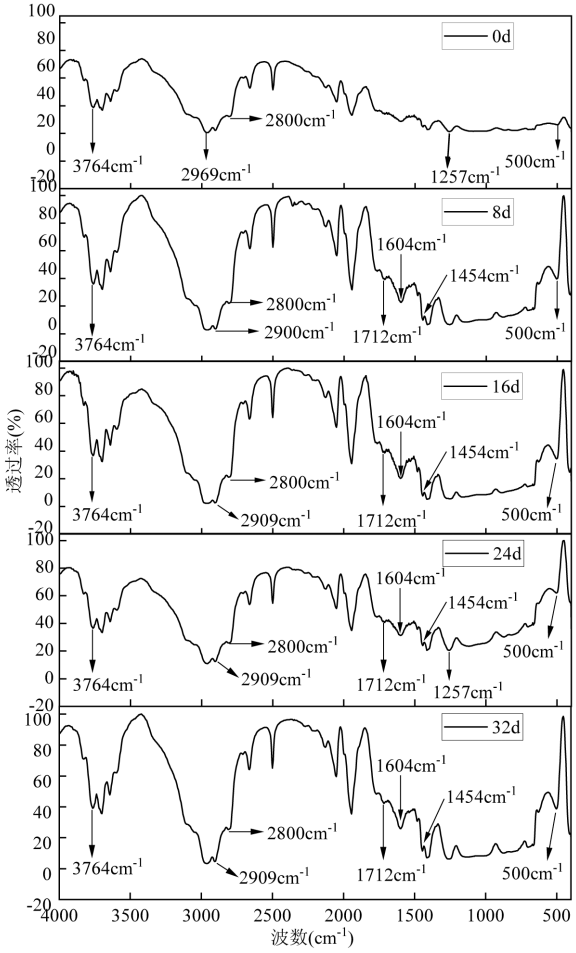



图 1 PDMS 傅里叶红外光谱分析结果

Fig.1 Results of FTIR spectroscopy analysis of PDMS

**表 1 红外特征官能团**

Table 1 Infrared characteristic functional group

| 波数(cm$^{-1}$) | 官能团 | 特性 |
|---|---|---|
| 3602~3826 | -OH | 中等强度;相关的羟基(如硅油结晶水)由几个峰组成 |
| 3336~3603 | -OH | 强度弱;鼠李糖环中游离羟基 |
| 2962 | -C-H | 硅氧烷链甲基的拉伸震动 |
| 2892~2919 | -C-H | 强度弱;脂肪族链的 $CH_2$ 和 $CH_3$ 基团的对称拉伸 C-H |
| 2780~2811 | -C-H | 中等强度;脂肪族链的 $CH_2$ 和 $CH_3$ 基团的对称拉伸 C-H |
| 1700~1735 | -CO | 强度弱;脂质链化学结构中羰基的 CO 伸缩振动 |
| 1604-1650 | C=O, C-N | 中等强度,漆酶酰胺 I 谱带的伸缩震动 |
| 1223~1326 | Si-$CH_3$ | 中等强度;Si-$CH_3$ 对称弯曲 |
| 482~528 | Si-O-Si | 中等强度;Si-O-Si 拉伸振动 |

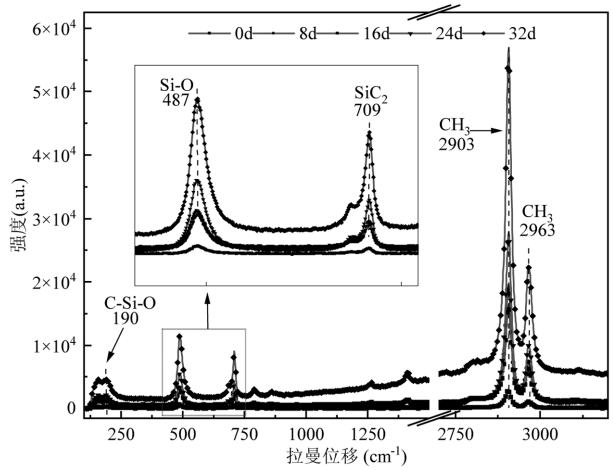



图 2　PDMS 拉曼光谱分析结果

Fig.2　Results of Raman spectroscopy analysis of PDMS

**表 2　拉曼特征官能团**

Table 2　Raman characteristic functional groups

| 降解时间(d) | 官能团 | 峰面积 | 半峰宽($cm^{-1}$) | 最大峰强(a.u.) |
|---|---|---|---|---|
| 8 | | 157446 | 76.5 | 2028.2 |
| 16 | C−Si−O | 93814 | 79.0 | 1204.4 |
| 24 | | 325152 | 79.1 | 4095.6 |
| 8 | | 149008 | 22.6 | 5121.5 |
| 16 | Si−O | 78763 | 23.0 | 2696.2 |
| 24 | | 295692 | 22.9 | 9868.1 |
| 8 | | 1041656 | 19.9 | 27011.6 |
| 16 | $CH_3$ | 591007 | 20.3 | 15284.3 |
| 24 | | 1927867 | 19.7 | 50897.5 |

由表 2 知,随着降解时间增加,102~280、400~600、2750~3050$cm^{-1}$ 处的峰面积和峰强度在逐渐增强,第 24d 的峰面积和最大峰强分别约是第 12d 的 2 倍,证明降解产生了新的 C−Si−O、Si−O、$CH_3$,聚二甲基硅氧烷的主链可能由于生物酶攻击硅氧键发生断裂,主链的断裂会使原本被包裹在聚合物内部的甲基、Si−O 键暴露,这与 GPC 数均分子量(Mn)从 29340Da 减小到 7639Da 相符.由于硅油的分子结构中包含大量的甲基(−$CH_3$)基团,分子链的断裂可能会增加相对甲基基团的比例,从而在红外光谱中也观察到甲基峰强度增强.另外,考虑到降解过程中可能会产生一些含有甲基的中间产物(甲基自由基)或降解产物如 D4,这些低聚物不断积累,导致甲基的拉曼峰强度不断上升.对于每个波段半峰宽随降解天数无明显变化,半峰宽值接近 20,均是窄峰,高度有序的晶体通常产生窄峰,这与 DSC 中产生明显的结晶峰相吻合.

## 2.2　降解动力学研究

### 2.2.1　热稳定性

TGA 对 PDMS 的热稳定性评价如图 3 所示.关于热稳定性的关键温度和活化能见表 3.第一阶段是 350~500℃,热失重速率增加相对较缓,对应于侧链甲基在加热作用下断裂;第二阶段温度为 500~550℃时,热失重速率迅速增加,在高温下更快的质量损失很可能是由于环状硅氧烷三聚体的形成;第三阶段温度为 550~600℃时,热失重速率迅速下降,对应硅氧烷环体在热重分解高温段,最后残留下更难以分解的物质[38].

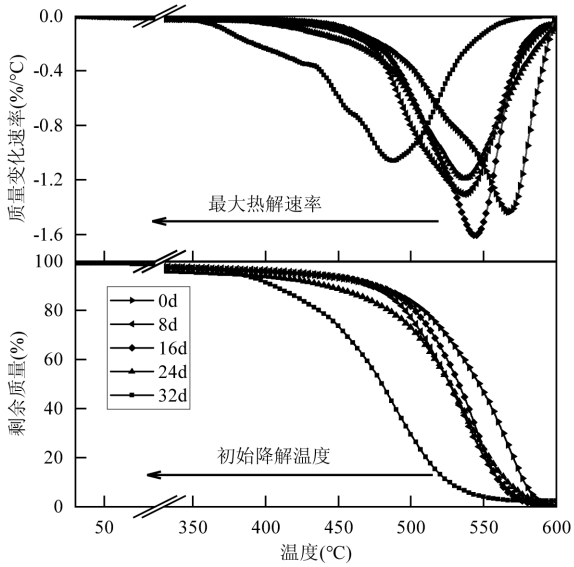



图 3　PDMS 的热失重分析结果

Fig.3　Results of TG analysis results of PDMS

**表 3　样品在失重节点的温度以及活化能**

Table 3　The temperature and activation energy of the sample at the weight loss node

| 时间(d) | $T_0$ (℃) | $T_{20}$ (℃) | $R_w$(%) | $T_{100}$ (℃) | $E_a$(kJ/mol) | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 427 | 438 | 2.32 | 574 | **60.45** | 0.9965 |
| 8 | 418 | 479 | 0.15 | 621 | 47.99 | 0.9992 |
| 16 | 394 | 433 | 0.40 | 599 | 37.25 | 0.9953 |
| 24 | 381 | 497 | 0.12 | 598 | 36.03 | 0.9231 |
| 32 | 365 | 509 | 0.14 | 600 | **27.01** | 0.9384 |

注:$T_0$是起始分解温度;$T_{20}$是失重20%时的温度;$R_w$是残留量;$T_{100}$是终止温度.加粗字体表示重点关注的核心实验数据.

结果表明,从降解第 0~32d,初始分解温度从 427℃降至 365℃.原因主要在于 PDMS 长链被 CGMCC 0452 降解为分子量较小的环状硅氧烷.链长较长的聚合物由于分子链之间的相互作用较强,其热稳定性相对较好.对于线性聚合物,短链聚合物往往比长链聚合物具有更低的分解温度[35].在热重

曲线上表现为质量损失起始温度和最大分解速率温度向低温方向移动.相比对照组活化能 60.45kJ/mol,降解后样品活化能降低到 27.01kJ/mol,意味着生物降解反应导致聚合结构简化,PDMS 进一步转化为更稳定的化合物[32].

2.2.2 结晶性能 材料的可降解性在很大程度上取决于聚合物的类型及其特性,包括一级分子结构(分子量、光学纯度)和高阶分子结构(结晶度、玻璃化转变温度和熔融温度).使用 DSC 研究聚合物的高阶分子结构以评估生物降解过程中聚合物材料的热变化[39].基于 Bosq 等[40]的方法,假设由 DSC 测量的放热速率与结晶程度的宏观速率成正比.因此,根据方程(5)计算时间 $t$ 时的相对结晶程度或相对结晶度 $\alpha_t$

$$\alpha_t=\frac{\int_0^t(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)\mathrm{d}t}{\int_0^\infty(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)\mathrm{d}t}=\frac{\alpha_{c(t)}}{\alpha_{c(\infty)}} \tag{5}$$

式中:$\alpha_{c(t)}$和 $\alpha_{c(\infty)}$分别是时间 $t$ 和结晶结束时(时间 $t\to\infty$)的相对结晶度.PDMS 完全结晶时的相对结晶度 $\alpha_{c(\infty)}$=37.43.

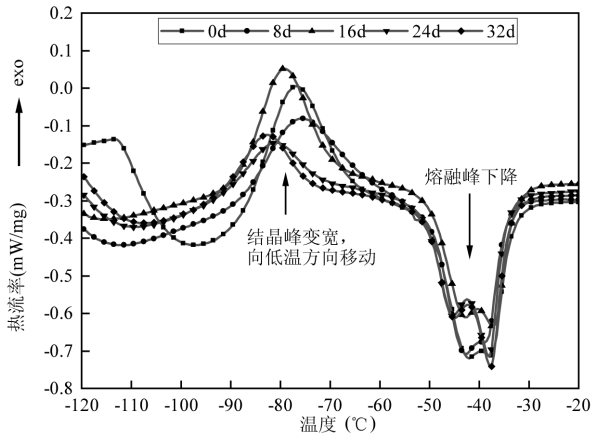



图 4 PDMS 的 DSC 热像图

Fig.4 DSC thermal image of PDMS

熔化区有双峰(图 4),对应于未交联 PDMS 的特征熔化峰.在这种情况下,两个吸热峰在加热周期中发生结晶.随着降解时间的增加,PDMS 逐渐失去了玻璃化转变温度,硅油在降解过程中可能会发生分子链断裂,导致分子量降低.随着分子量的减小,聚合物链段的运动能力增加,可能导致 Tg 降低甚至消失.对于聚合物而言,其热性能与分子链链长密切相关.较长聚合物链倾向于有更高结晶度和更明显的结晶熔融峰,因为长链更易规整排列形成结晶区.熔融结晶峰面积在 24,32d 明显减小,结晶度分别降至 64.5%、61.5%,间接证明硅氧烷长链减少,短链增多;另外,链长变短可能使结晶峰变宽且向低温方向移动,与图中结晶峰变化趋势一致.

**表 4 样品结晶特征参数**

Table 4 Crystallization characteristic parameters of samples

| 时间 (d) | 玻璃化转变温度($T$g)℃ | 结晶温度 ($T$c)℃ | 熔融温度 ($T$m)℃ | 结晶焓 (J/g) | 熔融焓 (J/g) | 结晶度 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | −122.7 | −76.8 | −42 | 24.23 | −25.06 | 66.95 |
| 8 | 无 | −75.5 | −42.8 | 19.75 | −26.24 | 70.10 |
| 16 | 无 | −79.3 | −37.2 | 26.14 | −25.25 | 67.46 |
| 24 | 无 | −80.9 | −38.0 | 4.579 | −24.15 | **64.52** |
| 32 | 无 | −82.5 | −37.7 | 7.48 | −23.02 | **61.50** |

注:加粗字体表示重点关注的核心实验数据.

## 2.3 降解产物分析

2.3.1 分子量特性分析 为更直观地分析生物降解产物,用凝胶渗透色谱分析降解过程中聚硅氧烷物质的分子量特征[41].如图 5 所示,与降解第 0d 样品的分子量(Mw=63843Da 和 Mn=29340Da)相比,CGMCC 0452 处理样品的 Mw(34713Da)和 Mn (7639Da)分别显著下降了 29130Da 和 21701Da(表 5).Mw 分布曲线(图 5)显示,与未处理样品相比,多数 PDMS 在暴露于 CGMCC 0452 菌株后生成了分子量较小的化合物,并且分子量分布更加分散,表明绝大部分 PDMS 长链结构发生了解聚,Si−O−Si 键断裂,形成大量较低分子量的片段.降解第 8~16d,曲线大幅度向左平移,分子量下降产生突变,且分布范围变宽,原因在于菌株逐渐适应降解环境,降解速率增至最大化,利用分子量表征的降解率为 49%,在 16~32d 降解进入稳定状态,降解速率较为平稳.

2.3.2 成分鉴定分析 为进一步确定 Si−O−Si 键断裂后的低分子量产物,对降解 32d 样品进行了气相色谱质谱联用分析[42-43],降解产物如图 6 所示,并总结于表 6,检测结果明显出现了大量十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)、十六甲基环八硅氧烷(D8)、十八甲基环九硅氧烷(D9)以及硅氧烷短链 L10(每个链含十个 Si).据了解,这是首次在 PDMS−产鼠李糖脂菌株降解体系中检测到环状硅氧烷低聚物.GC−MS 对给定样品中聚合物数量的测定通常是从聚合物热解产物特征峰面积进行的[44].

由于样品是被四氢呋喃稀释后进样,且四氢呋喃在检测条件下具有较高的响应,因此出现了最强的四氢呋喃峰.分子量较小的化合物通常具有较高的挥发性,挥发性强的物质更容易迅速气化并进入色谱柱.因此分子量较小的硅氧烷单体出峰时间早于分子量较大的.

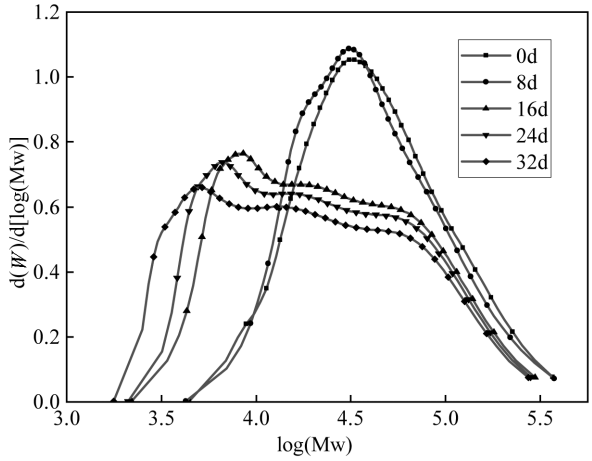



图 5　降解产物分子量分布曲线

Fig.5　Molecular weight distribution curve of degradation products

**表 5　分子量分布总结**

Table 5　Summary table of molecular weight distribution

| 时间(d) | Mn(Da) | Mw(Da) | DPI |
|---|---|---|---|
| 0 | 29340 | 63843 | 2.176 |
| 8 | 28256 | 60977 | 2.158 |
| 16 | 14438 | 45709 | 3.166 |
| 24 | 12723 | 42802 | 3.364 |
| 32 | 7639 | 34713 | 4.544 |

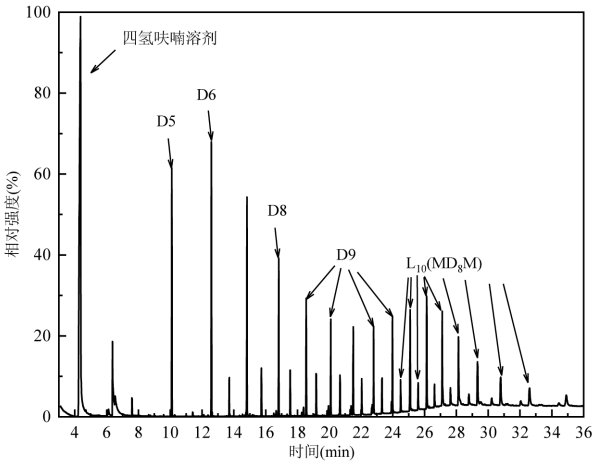



图 6　32d 后降解产物 GC-MS 色谱图

Fig.6　GC-MS chromatogram of degradation products after 32days

表 3 总结了聚硅氧烷的初始热解温度,GC-MS 将样品加热至 300℃并保持 10min,此温度条件下 PDMS 不会热解,故 GC-MS 加热过程不会对降解产物测试产生影响.

**表 6　降解产物组成测定结果**

Table 6　Results of Determination of Degradation Product Composition

| 保留时间(min) | 匹配度(%) | 名称 | 含量(%) |
|---|---|---|---|
| 4.355 | 96.6 | 四氢呋喃 | 31.69 |
| 10.099 | 95.6 | D5 | 4.81 |
| 12.592 | 91.64 | D6 | 5.61 |
| 16.822 | 77.32 | D8 | 3.23 |
| 18.55 | 76.87 | | 2.49 |
| 20.10 | 66.94 | D9 | 2.03 |
| 22.79 | 72.56 | | 2.02 |
| 23.98 | 68.18 | | 2.22 |
| 24.49 | 83.62 | | 0.78 |
| 25.08 | 69.11 | | 2.68 |
| 25.59 | 82.87 | | 0.74 |
| 26.13 | 71.15 | | 2.794 |
| 26.62 | 81.42 | L10($MD_8M$) | 0.713 |
| 27.11 | 70.57 | | 2.77 |
| 29.33 | 71.11 | | 1.83 |
| 30.78 | 70.98 | | 1.50 |
| 32.60 | 70.2 | | 1.24 |

## 2.4　降解原理分析

**2.4.1**　界面粘附性及加速降解原理分析　在细菌培养初期细胞表面疏水性(CSH)的变化会直接影响 PDMS/细胞界面的粘附性[45].为深究菌株实现降解 PDMS 的核心原因,采用 MATH 法测试 CSH,结果绘于图 7,随着降解时间的增加,CSH 从 2%以下逐步升至 16%以上,表明 CGMCC 0452 对 PDMS 的粘附力增强.

CSH 提高机制之一可归因于 RL 在细胞表面的吸附,由 RL 分子与细菌外膜上作为吸附位点的官能团之间的极性相互作用驱动.傅里叶红外初步证实降解过程中出现的 RL(2909,2800,1454,1712$cm^{-1}$ 吸收峰逐步明朗化).利用 HPLC-MS 对降解过程中的 RL 进行定量分析,结果见表 7.当降解过程中 RL 含量较低时,少量的 RL 分子开始在细胞膜表面吸附.RL 的疏水脂肪酸链会与细胞膜上的脂质成分发生相互作用,通过疏水界面相互作用,RL 的疏水部分插入或靠近细胞膜的脂质层.这种插入会轻微改变细胞膜表面的分子排列,使得细胞膜表面的疏水性区域相对增加.随着降解进行,RL 含量逐渐升高,更多的 RL 分子吸附到细胞膜表面.此时,RL 分子在细

胞膜表面形成更为密集的吸附层.

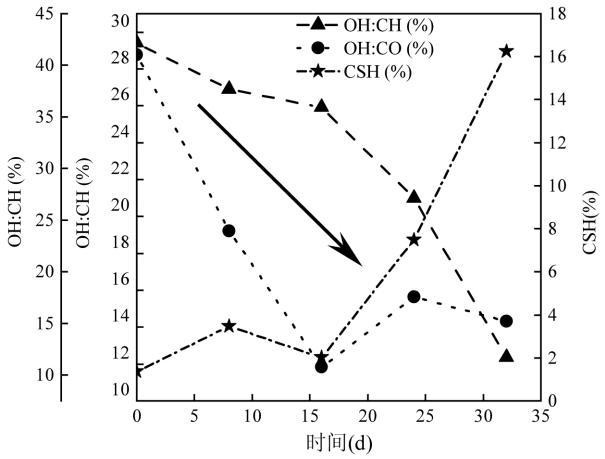



图 7 鼠李糖/脂质比以及 CSH 变化情况

Fig.7 The changes of rhamnose/lipid ratio and CSH

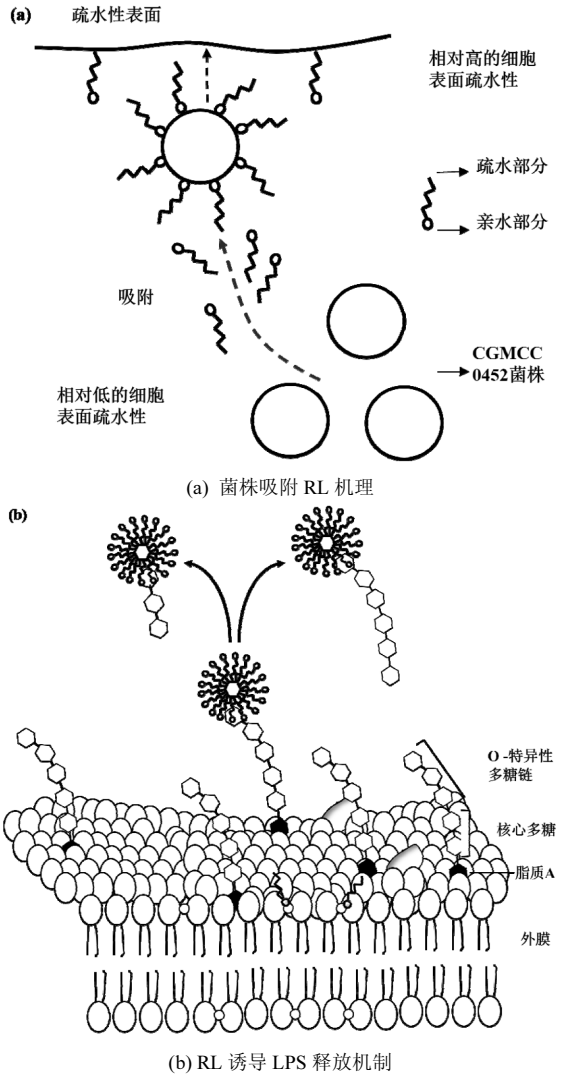
**表 7 鼠李糖脂定量检测含量**

Table 7 Rhamnolipid quantitative test content

| 降解时间(d) | 线性范围(μg/mL) | $R^2$ | 含量(μg/mL) |
|---|---|---|---|
| 4 | 0.05−60 | 0.995 | 0.052 |
| 8 | 0.2−60 | 0.993 | 0.327 |
| 16 | 0.2−60 | 0.993 | 0.421 |
| 32 | 0.2−60 | 0.996 | 0.815 |

一方面,RL 分子之间会通过疏水作用相互聚集,形成有序的分子排列,进一步增强了对细胞膜表面的覆盖.细菌细胞表面含有亲水性和疏水性位点,RL 在细胞表面的吸附方向决定了 RL 对 CSH 的作用.图 8(a)展示了 RL 增强细胞疏水性的机理,RL 可以通过羧基或鼠李糖基与细胞表面极性结构相互作用,通过氢键、偶极力、静电力或短期力(如 LPS 的 O 抗原)相互作用吸附到细胞表面,其亲水部分接触微生物细胞外膜,疏水部分转向细胞外侧并与 PDMS 相连[46].最终油水系统的界面张力降低,水不溶性硅氧烷在水相中具有更大的分散,使得更多降解反应同时发生,这与 Owsianiak 等[47]的研究结果一致.

另一方面,RL 的存在可能会影响细胞膜上蛋白质的构象和分布.细胞膜上的一些蛋白质具有疏水性区域,RL 与这些蛋白质的疏水性区域相互作用,可能会导致蛋白质的空间结构发生变化,使其疏水性区域更多地暴露在细胞膜表面,从而进一步提高细胞膜的疏水性.对于大多数革兰氏阴性微生物来说,疏水性一定程度上取决于细胞外膜中存在的某些脂质和蛋白质[48].RL 提高 CSH 的另一种机制是诱导脂多糖(LPS)从细菌细胞膜中去除[49],脂多糖(LPS)是细胞外膜的主要成分之一,由脂质 A、核心多糖和 O 抗原组成.图 8(b)阐明了 RL 诱导 LPS 释放机制,RL 可以通过胶束捕获直接去除 LPS 或 LPS 的 O 抗原部分,导致疏水性 LPS 脂质 A 暴露[50].下文对傅里叶红外数据的综合处理分析支持了该结论.




(a) 菌株吸附 RL 机理

(b) RL 诱导 LPS 释放机制

图 8 细胞疏水性提高机制

Fig.8 Mechanism of cell hydrophobicity improvement

鼠李糖与脂质之比可作为指标反映生物体的代谢状态、细胞膜组成变化(LPS 含量).用 OH:CH 和 OH:CO 的面积比指示鼠李糖/脂质比.对特定官能团吸收峰面积进行积分计算结果如图 7 所示,随着降解时间增长,实验样品中的 OH:CH 和 OH:CO 比值均呈逐渐下降趋势.在 32d 内 OH:CH 比值大幅下降了 30.47%,OH:CO 比值下降了 14.44%,鼠李糖是核心多糖的一种糖残基.因此,鼠李糖的含量与脂多

糖的含量有一定的关联.如果鼠李糖在脂多糖中的比例相对稳定,那么鼠李糖/脂质比的降低(图 7)可能意味着脂多糖含量的减少,从而导致细胞疏水性增强更进一步加速生物降解.

2.4.2　酶促机制分析　傅里叶红外光谱证明降解过程中 CGMCC 0452 产生了漆酶,为评估降解过程中漆酶参与生物降解的动态作用机制,测定了漆酶活性变化如图 9 所示,在 10~25d 期间漆酶活性维持在较高水平,表明漆酶深度参与降解,这为图 5 中第 16d 以后分子量明显下降提供了合理解释.

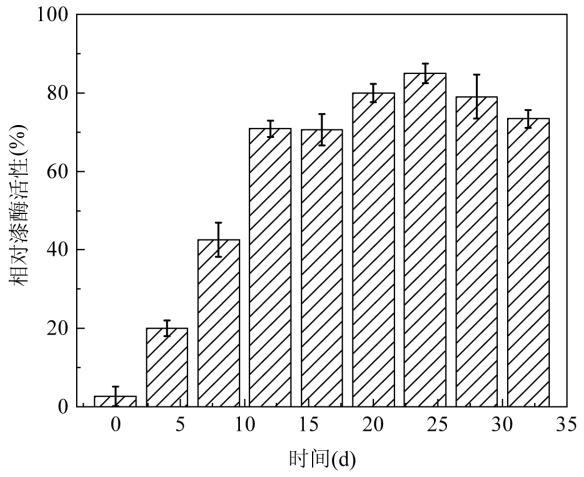



图 9　降解过程中漆酶活性

Fig.9　Laccase activity in the degradation process

漆酶在其催化循环过程中可以产生自由基[51],这些自由基可以通过破坏聚合物的碳链来攻击聚合物的结构,最终将聚合物解聚成更小的碎片[52].漆酶作用于 PDMS 的化学机理如图 10 所示.具有强氧化作用的漆酶首先识别并结合到 PDMS 长链上含有硅碳键的部位,该过程可能涉及漆酶的特定氨基酸残基与 PDMS 分子之间的非共价相互作用,而后通过氧化还原反应从外部接受电子,使其活性中心处于氧化状态,漆酶酰胺 I 谱带 1608cm$^{-1}$ 先涨后落,表明漆酶参与催化反应,漆酶酰胺 II 谱带 1547cm$^{-1}$ 吸收峰趋于增强,表明漆酶进入氧化状态,氧化状态的漆酶能够攻击 PDMS 长链上的硅碳键发生氧化反应,导致硅碳键的电子云分布发生变化,键能减弱.在适当条件下,硅碳键断裂,形成两个新的片段,分别含有硅原子和碳链[53].同时形成甲基自由基,解释了傅里叶红外光谱和拉曼中甲基峰增强的现象.类似于硅碳键的断裂过程,进一步的氧化反应将针对硅氧键.漆酶从外部接受电子后,活性中心的氧化态引发对硅氧键的攻击.Si−O 框架的灵活性允许附近的氧原子围绕硅原子进行旋转运动,这一运动导致与缺乏一个甲基取代基的硅中心形成新的键,导致链断裂并形成部分环状构型.这些不受约束的硅中心彼此靠得更近,有助于甲基脱离.随后,在双中心环状构型内的相邻氧原子倾向于旋转并与硅原子接合.这一过程最终产生十甲基环五硅氧烷以及其他具有较少连接甲基数量的环硅氧烷产物.

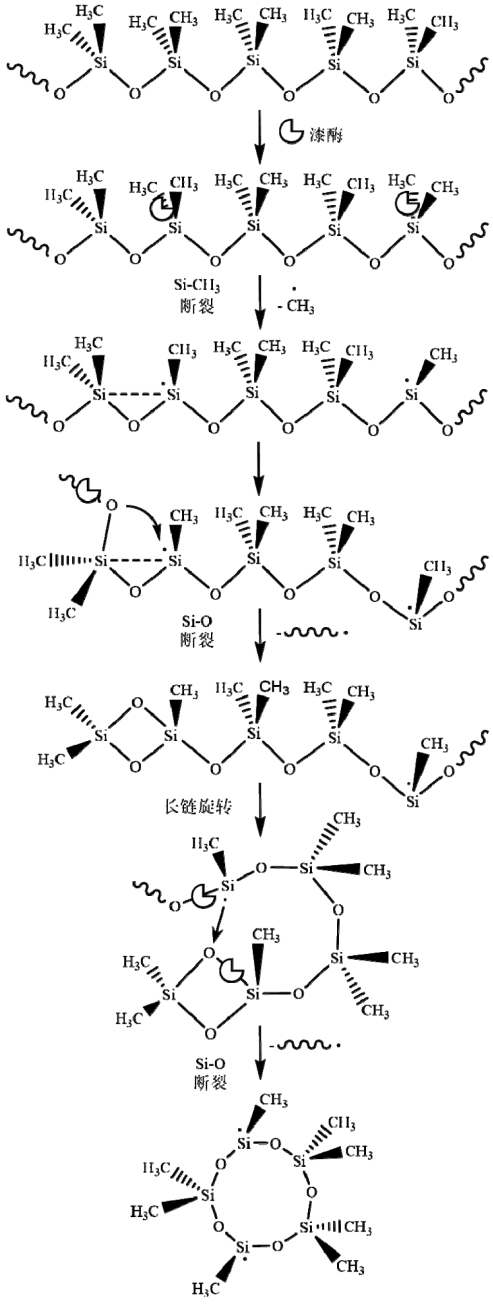



图 10　PDMS 生物酶解过程

Fig.10　PDMS biological enzyme decomposition process

## 3 结论

3.1 通过热失重、凝胶色谱以及气相色谱质谱的综合分析,样品初始分解温度从 427℃降至 365℃,Mw(34713Da)和 Mn(7639Da)分别下降了 29130Da 和 21701Da,产物中 D5 含量为 4.81%,D6 含量为 5.61%,证明经菌株CGMCC 0452处理的PDMS可降解为环状硅氧烷低聚物(D5,D6,D8,D9).

3.2 菌株 CGMCC 0452 实现降解的原因在于其对 PDMS 的高粘附力,即具有很高的 CSH.降解后 CSH 从 2%以下逐步升至 16%以上,32d 内 OH:CH 比值显著下降了 30.47%,OH:CO 比值下降了 14.44%,表明铜绿假单胞菌在降解 PDMS 的过程中代谢状态和细胞膜组成发生了显著变化,并伴随 RL 含量从 0.052μg/mL 增至 0.815μg/mL.

3.3 在 10~25d 期间漆酶活性维持在较高水平(70%~85%),漆酶酰胺 I 谱带 1608cm$^{-1}$ 先涨后落,表明漆酶参与催化反应,聚二甲基硅氧烷长链是在漆酶的氧化下进一步生成环状硅氧烷低聚物,氧化状态的漆酶能够攻击 PDMS 长链上的硅碳键,使其发生氧化反应,导致硅碳键的电子云分布发生变化,键能减弱,硅碳键断裂.

**参考文献:**


[1] 王希林,王 晗,赵晨龙,等.基于激光诱导击穿光谱的室温硫化硅橡胶材料成分研究 [J]. 电工技术学报, 2016,31(24):96-104.
Wang X L, Wang H, Zhao C L, et al. Composition analysis of room temperature vulcanized material with laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016,31(24):96-104.

[2] 梁曦东,高岩峰,王家福,等.中国硅橡胶复合绝缘子快速发展历程 [J]. 高电压技术, 2016,42(9):2888-2896.
Liang X D, Gao Y F, Wang J F, et al. Rapid development of silicone rubber composite insulator in China [J]. High Voltage Engineering, 2016,42(9):2888-2896.

[3] 南 敬,徐 涛,曹宏伟,等.退役复合绝缘子处理现状及回收处置策略 [J]. 高电压技术, 2017,43(2):372-375.
Nan J, Xu T, Cao H W, et al. Treatment status and recycling disposal strategy of retired composite insulators [J]. High Voltage Engineering, 2017,43(2):372-375.

[4] Ullah I, Akbar M, Khan H A. Degradation analysis of RTV-SiR based composites under both polarities DC voltage for insulators coating [J]. Materials Today Communications, 2021,29:102890.

[5] 邢志林,李良杰,王永琼,等.垃圾填埋场覆盖层氯代烷烃吸附/降解与土壤微生态及代谢特性 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5743-5756.
Xing Z L, Li L J, Wang Y Q, et al. Adsorption and degradation of chlorinated alkanes in landfill cover soil: insights into soil microecology and metabolic dynamics [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5743-5756.

[6] Chen L, Guo F, Yang T, et al. Aging characteristics and self-healing properties of laser-textured superhydrophobic silicone rubber for composite insulators [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021,192:109693.

[7] Chen X W, Huang S, Guo X Y, et al. Crumb waste tire rubber surface modification by plasma polymerization of ethanol and its application on oil-well cement [J]. Applied Surface Science, 2017,409:325-342.

[8] 韩石磊,张付申.废弃生物可降解塑料的处理方法与发展趋势 [J]. 中国环境科学, 2023,43(12):6445-6464.
Han S L, Zhang F S. Disposal methods and development tendencies of waste biodegradable plastics [J]. China Environmental Science, 2023,43(12):6445-6464.

[9] Ivshina I B, Krivoruchko A V, Kuyukina M S, et al. Adhesion of Rhodococcus bacteria to solid hydrocarbons and enhanced biodegradation of these compounds [J]. Scientific Reports, 2022,12(1):21559.

[10] 陈天羽,杨世芳,刘云鹏,等.霉菌染污状态下硅橡胶复合绝缘子的沿面闪络特性分析 [J]. 绝缘材料, 2023,56(11):94-100.
Chen T Y, Yang S F, Liu Y P, et al. Analysis on surface flashover characteristics of silicone rubber composite insulators under mold contamination [J]. Insulating Materials, 2023,56(11):94-100.

[11] Sabourin C L, Carpenter J C, Leib T K, et al. Biodegradation of dimethylsilanediol in soils [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996,62(12):4352-4360.

[12] Stevens C. Environmental degradation pathways for the breakdown of polydimethylsiloxanes [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1998,69(3):203-207.

[13] Grümping R, Michalke K, Hirner A V, et al. Microbial degradation of octamethylcyclotetrasiloxane [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999,65(5):2276-2278.

[14] Sun S Y, Zhang Z, Chen Y C, et al. Biosorption and biodegradation of BDE-47by Pseudomonas stutzier [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016,108:16-23.

[15] Tang S Y, Bai J Q, Yin H, et al. Tea saponin enhanced biodegradation of decabromodiphenyl ether by Brevibacillus brevis [J]. Chemosphere, 2014,114:255-261.

[16] Liu Y, Zeng G M, Zhong H, et al. Effect of rhamnolipid solubilization on hexadecane bioavailability: enhancement or reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,322:394-401.

[17] Shao B B, Liu Z F, Zhong H, et al. Effects of rhamnolipids on microorganism characteristics and applications in composting: A review [J]. Microbiological Research, 2017,200:33-44.

[18] Liu Y, Ma X L, Zeng G M, et al. Role of low-concentration monorhamnolipid in cell surface hydrophobicity of Pseudomonas aeruginosa: adsorption or lipopolysaccharide content variation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014,98(24):10231-10241.

[19] Zhou W J, Yang J J, Lou L J, et al. Solubilization properties of polycyclic aromatic hydrocarbons by saponin, a plant-derived biosurfactant [J]. Environmental Pollution, 2011,159(5):1198-1204.

[20] Yu M D, Liu Z F, Zeng G M, et al. Characteristics of mannosylerythritol lipids and their environmental potential [J]. Carbohydrate Research, 2015,407:63-72.

[21] An C J, Huang G H, Wei J, et al. Effect of short-chain organic acids on the enhanced desorption of phenanthrene by rhamnolipid biosurfactant in soil–water environment [J]. Water Research, 2011,45(17):5501-5510.

[22] Trellu C, Mousset E, Pechaud Y, et al. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,306:149-174.

[23] Soberón-chávez G, Lépine F, Déziel E. Production of rhamnolipids by Pseudomonas aeruginosa [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005,68(6):718-725.

[24] Atakpa E O, Zhou H, Jiang L, et al. Improved degradation of petroleum hydrocarbons by co-culture of fungi and biosurfactant-producing bacteria [J]. Chemosphere, 2022,290:133337.

[25] Jarvis F G, Johnson M J. A glyco-lipide produced by *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Journal of the American Chemical Society, 1949,71(12):4124-4126.

[26] Sun H, Wang L, Nie H Y, et al. Optimization and characterization of rhamnolipid production by Pseudomonas aeruginosa NY3using waste frying oil as the sole carbon [J]. Biotechnology Progress, 2021,37(4):e3155.

[27] Muthukumar B, Al Salhi M S, Narenkumar J, et al. Characterization of two novel strains of Pseudomonas aeruginosa on biodegradation of crude oil and its enzyme activities [J]. Environmental Pollution, 2022,304:119223.

[28] Mandic M, Djokic L, Nikolaivits E, et al. Identification and characterization of new laccase biocatalysts from *Pseudomonas* species suitable for degradation of synthetic textile dyes [J]. Catalysts, 2019,9(7):629.

[29] Santo M, Weitsman R, Sivan A. The role of the copper-binding enzyme laccase in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus rubber* [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013,84:204-210.

[30] Hou L J, Xi J, Liu J X, et al. Biodegradability of polyethylene mulching film by two Pseudomonas bacteria and their potential degradation mechanism [J]. Chemosphere, 2022,286:131758.

[31] Liu Y, Zeng G M, Zhong H, et al. Effect of rhamnolipid solubilization on hexadecane bioavailability: enhancement or reduction? [J]. Journal of hazardous materials, 2017,322:394-401.

[32] Ruggero F, Carretti E, Gori R, et al. Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis. [J]. Chemosphere, 2020,246:125770.

[33] Beal R, Betts W B. Role of rhamnolipid biosurfactants in the uptake and mineralization of hexadecane in Pseudomonas aeruginosa [J]. Journal of Applied Microbiology, 2000,89(1):158-168.

[34] Rudden M, Tsauosi K, Marchant R, et al. Development and validation of an ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for the quantitative determination of rhamnolipid congeners [J]. Applied microbiology and biotechnology, 2015,99:9177-9187.

[35] Li H A, Xiao W J, Liu J S, et al. Combination strategy of laccase pretreatment and rhamnolipid addition enhance ethanol production in simultaneous saccharification and fermentation of corn stover [J]. Bioresource Technology, 2022,345:126414.

[36] Chen W, Zeng X, Lai X, et al. Synergistic effect and mechanism of platinum catalyst and nitrogen-containing silane on the thermal stability of silicone rubber [J]. Thermochimica Acta, 2016,632:1-9.

[37] 刘　巧,陈扬达,吴军良,等.两种放电模式降解甲苯的原位红外研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(12):3612-3619.
Liu Q, Chen Y D, Wu J L, et al. In situ infrared spectroscopic studies of catalytic degradation of toluene by continuous discharge and adsorptive storage-discharge [J]. China Environmental Science, 2015,35(12):3612-3619.

[38] Jovanovic J D, Govedarica M N, Dvornic P R, et al. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998,61(1):87-93.

[39] Beltrán-Sanahuja A, Benito-Kaesbach A, Sánchez-García N, et al. Degradation of conventional and biobased plastics in soil under contrasting environmental conditions [J]. Science of The Total Environment, 2021,787:147678.

[40] Bosq N, Guigo N, Persello J, et al. Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014,16(17):7830-7840.

[41] Siotto M, Zoia L, Tosin M, et al. Monitoring biodegradation of poly (butylene sebacate) by Gel Permeation Chromatography, 1H-NMR and 31P-NMR techniques [J]. Journal of environmental management, 2013,116:27-35.

[42] Coralli I, Rombolà A G, Torri C, et al. Analytical pyrolysis of poly(dimethylsiloxane) and poly(oxyethylene) siloxane copolymers. Application to the analysis of sewage sludges [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021,158:105236.

[43] 梁庆霞,王加宁,周方园,等.土壤中石油烃检测方法比较及降解动力学分析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4194-4201.
Liang Q X, Wang J N, Zhou F Y, et al. Comparison of methods for the detection of petroleum hydrocarbon fractions and analysis of degradation kinetics [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):4194-4201.

[44] Lewicki J P, Liggat J J, Pethrick R A, et al. Investigating the ageing behavior of polysiloxane nanocomposites by degradative thermal analysis [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008,93(1):158-168.

[45] Habimana O, Semião A J C, Casey E. The role of cell-surface interactions in bacterial initial adhesion and consequent biofilm formation on nanofiltration/reverse osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2014,454:82-96.

[46] 王萌瑶,王　建,汤　磊,等.土壤中多环芳烃衍生物污染特征及其生物降解 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6464-6471.
Wang M Y, Wang J, Tang L, et al. Research progress on pollution characteristics and biodegradation of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6464-6471.

[47] Owsianiak M, Szulc A, Chrzanowski Ł, et al. Biodegradation and surfactant-mediated biodegradation of diesel fuel by 218 microbial consortia are not correlated to cell surface hydrophobicity [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009,84:545-553.

[48] Zimmermann L, Das I, Désiré J, et al. New broad-spectrum antibacterial amphiphilic aminoglycosides active against resistant bacteria: from neamine derivatives to smaller neosamine analogues [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2016,59(20):9350-9369.

[49] Al-Tahhan R A, Sandrin T R, Bodour A A, et al. Rhamnolipid-induced removal of lipopolysaccharide from Pseudomonas aeruginosa: effect on cell surface properties and interaction with hydrophobic substrates [J]. Applied and environmental microbiology, 2000,66(8):3262-3268.

[50] Bhattacharjee A, Nusca T D, Hochbaum A I. Rhamnolipids mediate an interspecies biofilm dispersal signaling pathway [J]. ACS chemical biology, 2016,11(11):3068-3076.

[51] Li X Q, Li S Q, Liang X P, et al. Applications of oxidases in modification of food molecules and colloidal systems: Laccase, peroxidase and tyrosinase [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020,103:78-93.

[52] Nasrabadi A E, Ramavandi B, Bonyadi Z. Recent progress in biodegradation of microplastics by Aspergillus sp. in aquatic environments [J]. Colloid and Interface Science Communications, 2023,57:100754.

[53] Wang J J, Li G X, Zhang Z, et al. Detailed insights of polydimethylsiloxane (PDMS) degradation mechanism via ReaxFF MD and experiments [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,488:150728.

**作者简介：**杨世芳(1994-),女,河北保定人,副教授,博士,主要从事高电压外绝缘生物染污问题、退役绝缘材料无害化处理等方面的研究.发表论文 30 余篇.yangsf@ncepu.edu.cn.