

## · 综述 ·

# 含能材料毒性污染及微生物降解情况研究进展

李存治, 邓辉, 吕小强, 刘志永, 彭馨莹, 赵彬, 高婷, 李欢, 高俊宏

(兵器工业卫生研究所毒理技术研究中心, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 随着工业化进程的不断推进, 含能材料产品被越来越多地生产和使用。但含能材料作为有毒的有机化合物, 严重污染生态环境, 威胁从业人员的健康。本文以 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等典型含能材料对动物、土壤生态环境及职业人群的毒性效应进行综述, 对废弃含能材料的处理方法进行比较, 概述微生物降解含能材料的研究进展, 并对我国微生物降解含能材料的应用前景进行总结和展望。

**关键词:** 含能材料; 毒性; 环境污染; 微生物降解

中图分类号: R994.7 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2024)01-0064-05 DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2024.01.020

## Research advances on toxicology pollution status and microbial degradation of energetic materials

LI Cunzhi, DENG Hui, LÜ Xiaoqiang, LIU Zhiyong, PENG Xinying, ZHAO Bin, GAO Ting, LI Huan, GAO Junhong  
(Toxicology Research Center, Institute for Hygiene of Ordnance Industry, Xi'an, Shaanxi 710065, China)

**Abstract:** With the continuous progress of industrialisation, energy material products are increasingly produced and used, however, many energy materials are toxic organic compounds, which seriously threaten the health of practitioners and put great pressure on the ecological environment. In this paper, the toxic effects of typical energy materials represented by TNT, RDX, HMX and CL-20 on animals, soil ecosystems and occupational groups are reviewed, the treatment methods of waste energy materials are compared, introduced the current research progress of microbial degradation of energetic materials, and prospected the work on microbial degradation of energetic materials in China.

**Keywords:** energetic materials; toxicology; environmental pollution; microbial degradation

含能材料拥有较高的氮和氧含量, 在爆炸膨胀时可对周围环境施加高压产生冲击波, 并在环境中留下大量有毒废弃物<sup>[1]</sup>。含能材料造成的环境污染主要发生在弹药制造厂、装载和包装作业、射击场和非军事化地区的土壤中<sup>[2-3]</sup>, 随着土壤及水体迁移、转化, 其危害将波及人们的生活和生态环境<sup>[4]</sup>。常规的废弃含能材料或火药炸处理方式包括直接倾倒入海, 或在偏远地区燃烧、引爆, 这些都可能因水流和渗入土壤而远离污染现场。微生物降解技术在分解环境介质、修复土壤污染、净化大气、处理污水中发挥着重要作用。自 20 世纪 60 年代以来, 陆续发现多种土壤微生物能够代谢废弃含能材料, 微生物及其各种代谢酶通过直接破坏或间接将污染物转化为更安全中间体的方式去除环境污染物, 为解决污染问题提供了经济有效的措施<sup>[5]</sup>。

### 1 含能材料毒性污染现状

含能材料是一种高能量密度、瞬间功率大的亚稳定性物质, 作为武器弹药系统中关键功效组件的火药炸含能材料产品, 在国防工业中使用量较大, 需要大量储存和不断的生产试验。含能材料产品的生产和使用易对环境和作业人员健康

产生很大的影响, 是国防领域最严重的污染源之一, 能耗高、污染大、环境事故频发已成为行业常态, 制约着该行业的健康发展。

目前, 含能材料毒性问题非常突出, 某些含能材料严重威胁从业人员的健康, 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)等典型含能材料可以引起肝、肾、血液及神经系统等多组织器官毒性效应, 并存在致癌、致畸、致突变的潜在风险<sup>[6]</sup>。外场试验中大量使用这些含能材料也会对土壤和水体环境造成长期的毒性污染, 导致附近植被生长缓慢或停止生长; 传统含能材料毒性较大, 在生产和使用过程中会产生多种次级中间产物造成二次污染。在含能材料爆炸后的土壤区域内, 几年甚至更长的时间无法生长植物, 这些难以降解的含能材料只能在土壤中迁移、转化, 对环境质量产生不可忽视的影响<sup>[7]</sup>。TNT 对人类的安全构成了极大的威胁, 某些土壤细菌能使 TNT 转化为无毒的化合物, 但自然界的降解菌群数量较少, 不足以分解更多的 TNT<sup>[8]</sup>。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的毒性与 RDX、环四亚甲基四硝胺(HMX)、TNT 等含能材料相比, 对蚯蚓、土壤微生物的毒性更大, 0.02 mg/kg CL-20 便可造成土壤中蚯蚓密度大量减小, 较 RDX 毒性更大<sup>[9]</sup>。一项鸟类急性经口毒性试验表明<sup>[10]</sup>, CL-20 对动物体质量产生影响, 呈明显剂量-效应关系, 且对肝脏有毒性作用。在亚急性和亚慢性毒性试验中, 暴露于 CL-20 的鸟类胚

**基金项目:** 陕西省自然科学基金基础研究计划——鞘脂菌 CzL-01 降解六硝基六氮杂异伍兹烷的分子机理研究 (编号: 2023-JC-YB-203)

**作者简介:** 李存治 (1990—), 男, 工程师, 从事微生物学研究。

**通信作者:** 高俊宏, 正高级高级工程师, E-mail: gaoping2285@126.com

胎出现多处头、面部畸形,表明CL-20可能导致禽类生长和发育的严重缺陷。CL-20对妊娠小鼠有致畸作用,CL-20可能通过增加微核率而导致染色体损伤和非整倍体形成<sup>[11]</sup>。CL-20亦可导致中国仓鼠肺细胞(V79)产生遗传毒性<sup>[12]</sup>。1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)是一种综合性能优良的高能低感含能化合物。研究表明<sup>[13]</sup>,HATO可损伤大鼠血液系统,造成凝血功能异常,长期接触可导致脾脏肿大,并对肝功能及睾丸产生毒性损伤作用。

含能材料的微生物毒性影响其在生态环境中的转化和迁移,环境中过量的含能材料会破坏生态系统的功能,如碳氮循环。Drzyzga等<sup>[14]</sup>研究含能材料及其代谢产物对费氏弧菌的毒性效应发现,TNT对水生生物的毒性较大,HMX、RDX和季戊四醇四硝酸酯(PETN)的毒性较弱。Ye等<sup>[15]</sup>通过测试炸药废水对海洋发光细菌(磷光细菌)和淡水发光细菌(青海弧菌)的急性毒性发现,含少量TNT的废水对发光细菌产生剧毒,50 mg/L TNT对酵母菌、放线菌和革兰阳性菌等微生物具有毒性作用<sup>[16]</sup>。2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)通过影响寄主植物而抑制共生固氮菌的生长和活动,对土壤中蓝细菌的光合作用产生毒性,显著抑制微生物的生长和生理活动,对土壤中的亚硝酸细菌和硝酸细菌有毒性作用,进而抑制其生长。DNAN在生产过程中产生的废水、废渣可对生产环境造成长期严重的污染,对生产人员产生毒性损伤。若废水、废渣处理不当,还会对周围生态及群众生活产生影响<sup>[17-19]</sup>。

含能材料以气溶胶或粉尘的形式通过呼吸、皮肤、口腔等途径进入人体,对职业接触人群产生蓄积毒性。第一次世界大战期间英国出现了大量TNT中毒所致黄疸的患者,在总死亡率中约占26%<sup>[20]</sup>。陈永维等<sup>[21]</sup>对某化工厂81名工人的流行病学调查发现,TNT导致的晶状体损伤率高达87.7%。TNT可引发白内障、肝炎等一系列症状,甚至造成再生障碍性贫血综合征,并损伤神经系统,对生物体具有致畸、致癌作用<sup>[22]</sup>。张双保、严川信等<sup>[23-24]</sup>对76名接触不同浓度HMX的作业工人进行神经行为功能检测和周围神经传导速度测定,结果发现工人精神状态、注意力、记忆力、反应速度及手部运动速度和准确性等方面均受到一定的影响,神经传导速度降低,提示HMX可影响作业工人的神经行为功能,且对下肢神经传导速度影响显著,其影响程度与接触浓度和工龄密切相关。研究显示<sup>[25]</sup>,HMX大鼠急性经口LD<sub>50</sub>为7 360 mg/kg(雌性7 590 mg/kg、雄性6 490 mg/kg)。美国国家环境保护局(EPA)建议饮用水中HMX的浓度限值为400 μg/L<sup>[26]</sup>。王延琦等<sup>[27]</sup>研究显示,在HMX平均浓度3.75(0.01~19.05) mg/m<sup>3</sup>的作业环境中,接触者出现以神经衰弱和神经行为改变为主的损伤表现,并建议将我国车间空气中HMX最高容许浓度设为4 mg/m<sup>3</sup>,时间加权平均容许浓度2 mg/m<sup>3</sup>。职业接触HMX可能对作业人员肝脏和神经系统产生影响<sup>[28]</sup>,导致肾脏和肝脏局灶性萎缩和功能改变<sup>[29]</sup>。

随着社会工业化进程的不断推进,以健康、节能、环保及生态安全为核心的绿色发展理念日益受到重视。近年来国内外军工领域不仅重视火炸药含能材料的功效性,更关注其

使用周期内生产和应用各环节的健康、洁净、环保、低污染等问题。为使含能材料达到相关环境标准,亟需合成研究出新型性能更佳且环保的含能材料,并采取相关措施对环境中残留及工业中产生的含能材料进行处理。

## 2 含能材料的处理方法

目前,处理废弃含能材料的方法大致分为物理、化学及生物降解法。物理方法是在远离人类生活区域的地区,运用一些物理手段(如深土掩埋法、公海倾倒法)将废弃含能材料及其污染物倾倒掩埋<sup>[30]</sup>。其操作简单、费用低,但安全性差,对环境造成的危害较大。因此于20世纪70年代中期后已停止使用。化学方法主要包括沉淀法、还原法、氧化法三大类,含能材料属于易燃易爆危险品,对于一些不易从中回收组成成分的过期火炸药以及被火炸药污染的土壤、水,可采用一定的化学方法使之发生分解或降解,转化为安全性较好、对环境危害较小或无危害的产物,从而消除其不安全隐患。如熔融盐破坏技术<sup>[31]</sup>是利用在高温熔融盐的包围中发生氧化反应,销毁HMX、RDX、PETN、TNT、三氨基三硝基苯(TATB)、苦味酸铵、硝化甘油、硝基胍等。化学方法安全性差,处理成本高,工艺复杂困难,不易被大量推广。微生物分解代谢有机污染物是自然界碳循环的一个基本环节,也是有机污染物污染控制与污染环境修复的有效技术方法。微生物降解法是利用细菌等微生物的新陈代谢作用对废弃含能材料进行转化和稳定,达到无害化的处理方法<sup>[32]</sup>。主要利用微生物分解含能材料分子结构中的硝基或硝铵基团,使含能材料不具备爆炸性<sup>[33]</sup>。在生物降解方面尤其以细菌最为突出,细菌能够将有机物分解成无机物,有效清除大自然中的有害物质。其处理量大,安全可靠,无污染,降解成本低,能耗少,有效克服化学和物理方法处理环境污染中的二次污染、成本昂贵等缺点,是消除含能材料对环境污染和残留的有效途径之一。目前,含能材料废液处理方法主要集中在高级氧化技术和微生物降解方面,高级氧化技术主要包括Fenton试剂氧化法、超临界水氧化法、臭氧法和电解法<sup>[34]</sup>。由于微生物对含能材料的降解集中在野生菌,降解效率较低,对于工程菌还处于优化降解特性研究阶段,有关降解途径及产酶特性研究较少。今后还需利用有效的降解技术对其进行评价,继续探索降解机制,打破含能材料生物降解大规模实际应用的瓶颈。

## 3 微生物降解含能材料的研究

20世纪60年代,西方发达国家开始尝试在环境治理中应用微生物技术,并进行了大规模的科学实验,测定了多种化合物的生物降解性,用以治理污染物的排放,针对环境中化学农药的污染和残毒问题展开农药在土壤中可降解性研究,为微生物技术在环境保护中的应用奠定了基础<sup>[35]</sup>。70年代实验发现,微生物降解技术在分解环境介质、修复土壤污染、净化大气、处理污水中具有重要作用。70年代作为环境微生物学的大发展时期,已对系列芳香族化合物的好氧和厌氧降解机制开始了系统的研究<sup>[36]</sup>。80年代后,分子生物学技术广

泛应用于降解性微生物及降解机制的研究。美国 Minnesota 大学的生物催化/生物降解数据库已收集了微生物降解有机污染化合物的 199 条代谢途径及 891 种关键酶,其中包括对烃类、胺类、纤维素、农药进行的系统研究<sup>[37]</sup>,但对于含能材料的微生物降解报道相对较少,其典型代表是关于 TNT 的微生物降解研究。

Cabrera 等在南极环境样品中筛选和分离出 10 株具有潜在生物修复作用的 TNT 降解菌,具有最高的耐受性、生长和 TNT 生物转化能力,其降解作用与两种可能的异生还原酶(*XenA\_TNT3* 和 *XenB\_TNT3*)密切相关<sup>[38]</sup>,均以 TNT 作为氮源发挥降解作用,但确切机制仍不明确,目前尚未发现能够以 TNT 作为唯一碳源进行降解的微生物<sup>[39]</sup>。瑞典学者研究了一种生物降解硝铵和 TNT 的方法,探讨了处理时间与效果的关系,以此为基础研制了工程化样机,并投入小规模使用。该装置的硝铵和 TNT 炸药的处理率达 99.9%,处理后的产物可作为氮肥使用<sup>[46]</sup>;英国学者<sup>[40]</sup>将可以降解 TNT 细菌酶的基因植入烟草植物体内,再将转基因烟草和常规烟草种植于同一块 TNT 污染土壤,几个星期后发现基因改造的烟草植物可以明显减少 TNT 污染土壤的毒性。研究人员从弹药处理厂废水和 RDX 污染的地下水中富集分离出两株红球菌 (*Rhodococcus* sp. YH1 和 T7),发现两种细菌均可分解 RDX,并以 RDX 作为唯一氮源生长<sup>[41-42]</sup>。研究发现,HMX 与 RDX 虽在分子结构上相似、生物降解机制基本一致,但 HMX 较 RDX 更难以被降解。Nagar 等<sup>[43]</sup>从自然界中分离出 WS2-R2a-65 细菌,可在含有 HMX 的无机盐培养基中较好生长,该菌株通过共代谢降解 HMX,将单个电子转移到硝胺分子上,并随着亚硝酸盐离子 ( $\text{NO}_2^-$ ) 浓度显著升高。Van Aken 等<sup>[44]</sup>发现甲烷杆菌属 BJ001 能够在好氧条件下共代谢 HMX,55 d 内可将 61% 的 HMX 转化为  $\text{CO}_2$ 。目前关于 CL-20 微生物降解的研究较少。由于 CL-20 结构与 RDX 类似,Fournier 等<sup>[45]</sup>选择能够降解 RDX 的两株细菌 *Rhodococcus* sp. DN22 和 *Rhodococcus rhodochrous* 11Y,结果发现均不能发挥对 CL-20 的降解作用,表明 CL-20 与 RDX 和 HMX 可能具有不同的降解途径和机制。CL-20 已被证明在有氧或无氧条件下可在表层和地下土壤中进行生物降解<sup>[46]</sup>。Crocker 等<sup>[47]</sup>发现在有氧条件下,放射性元素  $^{14}\text{C}$  标记的 CL-20 可被土壤微生物转化为  $^{14}\text{CO}_2$ 。在海洋沉积物中筛选出的厌氧梭菌 (*Clostridium* sp. strain) EDB2 具有同时转化 CL-20、RDX 和 HMX 的能力<sup>[48]</sup>;在花园土壤中筛选出需氧土壤杆菌 (*Agrobacterium* sp. strain) JS71 和厌氧假单胞菌 (*Pseudomonas* sp. strain) FA1,两种微生物仅能降解 25  $\mu\text{mol/L}$  的 CL-20,其生长和降解 CL-20 的速率均较低;但在 FA1 细菌中发现了亚硝酸盐还原酶和一氧化氮还原酶两种还原型辅酶 I (NADH) 依赖型酶,能够将 CL-20 降解为  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{HCOOH}$ <sup>[49]</sup>。现有降解菌降解 CL-20 的效率均不高,对其降解性能的研究尚集中在实验室,对其关键降解酶的筛选及降解机制仍不清楚,缺乏能够在真实环境条件下高效降解 CL-20 的微生物菌株。生物降解法因具有耗能低、无污染、操作费用低等优点,已成为对含能材料极有前景的无害化处理方法<sup>[34]</sup>。

#### 4 我国对微生物降解含能材料的研究进展

目前,我国含能材料生产领域自动化程度不高,炸药毒性对工业化生产的限制问题未得到根本缓解,从业人员接触后的患病率未发生实质性降低<sup>[50]</sup>。我国对微生物降解含能材料的研究还处于起步阶段。中科院微生物研究所曾利用微生物降解技术将 100~150  $\text{mg/L}$  的 TNT 转化,转化率达 99% 以上,利用其中 10 株菌混合后接种于氧化池处理 TNT 废水获得成功<sup>[51]</sup>。研究表明<sup>[52]</sup>,在 30  $^{\circ}\text{C}$ , pH 6.0~7.5 的最适宜条件下,1~3 d 可使 40~60  $\text{mg/L}$  的 RDX 降解率 >90%。陈琛<sup>[53]</sup>曾研究 *E. coli* 对 TNT 的厌氧降解性能,通过 LC/MS 推测出 *E. coli* 降解 TNT 的代谢途径,并探究了其酶学特性。有关其他新型含能材料的生物降解研究鲜有报道,如 CL-20 作为一种新型笼形硝胺类含能材料,目前关于其无害处理的研究尚少。仅有兵器工业卫生研究所从某 CL-20 生产企业污水处理厂的活性污泥中筛选出两株 CL-20 的降解菌,对其降解性能进行初步分析,并通过改变不同温度、pH 值和接菌量,获得其最优生长及降解条件,为进一步开展 CL-20 代谢途径及降解机制研究奠定了基础<sup>[54]</sup>。

我国的微生物降解含能材料技术与国际先进水平相比还有很大差距。近年来,针对环境保护要求对废弃含能材料的生物降解处理进行了多方面的探索研究,也取得了一些成果。但由于各种因素的限制,一些方法并未得到实际应用,仍处于实验室研究阶段,在将科研成果转化为实际生产力及推广废弃含能材料微生物降解技术方面还有许多工作需加以实践。应根据国情,充分利用我国资源优势,重点加强微生物降解技术的研究与开发,以期取得良好的军事和环境效益。随着分子生物学技术的发展,我国在环境微生物学方面取得了许多重要成果,使微生物在环境保护中发挥着越来越重要的作用。微生物种类丰富、变异快、代谢方式丰富多样,已参与了上千万种人工或自然有机物的转化,作为生态系统的重要成员必将在环境保护中发挥重要作用。开展微生物对新型含能材料的生物降解技术研究,在探索微生物生理代谢、遗传基因多样性与进化机制,微生物与环境污染物的互作机制等方面具有科学理论价值,其研究成果不仅可为我国含能材料在生产和使用中提供“后勤保障”,还可为开展典型含能材料的生物降解处理提供技术支持。

#### 参考文献

- [1] Singh B, Kaur J, Singh K. Microbial remediation of explosive waste [J]. Crit Rev Microbiol, 2012, 38(2): 152-167.
- [2] Jenkins T, Pennington J, Ranney T, et al. Characterization of explosives contamination at military firing ranges. ERDC [R]. US Army Engineer Research & Development Center, 2001.
- [3] Jenkins TF, Hewitt AD, Grant CL, et al. Identity and distribution of residues of energetic compounds at army live-fire training ranges [J]. Chemosphere, 2006, 63 (8): 1280-1290.
- [4] Juhasz AL, Naidu R. Explosives: Fate, dynamics, and ecological impact in terrestrial and marine environments [J]. Rev Environ Contam

- Toxicol, 2007 (191): 163-215.
- [5] Kimura N, Kitagawa W, Kamagata Y. Biodegradation of Nitrophenol Compounds. In: Singh, S. (eds) Biological Remediation of Explosive Residues. Environmental Science and Engineering [M]. Cham: Springer International Publishing, 2014: 16.
- [6] Johnson MS, Eck WS, Lent EM. Toxicity of insensitive munition (IMX) formulations and components [J]. Propell Explos Pyrot, 2017, 42(1): 9-16.
- [7] Romano JA. Toxicology in the US Department of Defense (DoD)-Reference Module in Biomedical Sciences. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition) [M]. New York: Academic Press, 2014: 760-765.
- [8] Khan MI, Yang J, Park J. Starch-stimulated biodegradation of TNT and characterization of TNT-degrading microbial communities enriched from explosive-contaminated soil [A]. Bit's, World Congress of Microbes [C]. 2014.
- [9] Sunahara GI, Dodard S, Sarrazin M, et al. Ecotoxicological characterization of energetic substances using a soil extraction procedure [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 1999, 43(2): 138-148.
- [10] Bardai G, Sunahara GI, Spear PA, et al. Effects of dietary administration of CL-20 on Japanese quail *coturnix japonica* [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2005, 49(2): 215-222.
- [11] 杜文霞, 刘亚杰, 王玉玲, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的致突变性和致畸性研究 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25(1): 41-42.
- [12] Li CZ, Deng H, Liu ZY, et al. Salidroside protect Chinese hamster V79 cells from genotoxicity and oxidative stress induced by CL-20 [J]. Toxicol Res (Camb), 2023, 12(1): 133-142.
- [13] 李存治, 刘志永, 卢青, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐对大鼠的亚急性经口毒性 [J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(1): 84-88, 95.
- [14] Drzyzga O, Gorontzy T, Schmidt A, et al. Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1995, 28(2): 229-235.
- [15] Ye Z, Zhao Q, Zhang M, et al. Acute toxicity evaluation of explosive wastewater by bacterial bioluminescence assays using a freshwater luminescent bacterium, *Vibrio qinghaiensis* sp. Nov [J]. J Hazard Mater, 2011, 186(2-3): 1351-1354.
- [16] Klausmeier RE, Osmon JL, Walls DR. The effect of trinitrotoluene on microorganisms [J]. Develop Indus Micro, 1973(15): 309-317.
- [17] Shen J, Ou C, Zhou Z, et al. Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process [J]. J Hazard Mater, 2013(260): 993-1000.
- [18] 高俊宏, 王鸿, 刘志永, 等. 2,4-二硝基苯甲醚的急性毒性 [J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 161-162.
- [19] Lent EM, Crouse LC, Hanna T, et al. Oral toxicity of 2,4-dinitroanisole in rats [J]. Int J Toxicol, 2016, 35(6): 692-711.
- [20] Johnston EJ, Rylott EL, Beynon E, et al. Monodehydroascorbate reductase mediates TNT toxicity in plants [J]. Science, 2015, 349(6252): 1072-1075.
- [21] 陈永维, 周承来, 盛名强. 三硝基甲苯作业工人健康损害的调查 [J]. 职业卫生与应急救援, 2006, 24(4): 202-203.
- [22] 程景才. 炸药毒性与防护 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994: 87-88.
- [23] 张双保, 严川信, 薛秀英, 等. 奥克托今对作业工人神经行为功能的影响 [J]. 工业卫生与职业病, 1998, 24(2): 94-96.
- [24] 严川信, 程先升, 张延巍, 等. 奥克托今对作业工人周围神经传导速度的影响 [J]. 工业卫生与职业病, 2003, 29(1): 4-7.
- [25] 高俊宏, 刘志永, 李存治, 等. 含能材料奥克托今毒性研究现状 [J]. 中国工业医学杂志, 2023, 36(1): 32-34.
- [26] EPA U. 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories [S]. University of North Texas Libraries, 2012.
- [27] 王延琦, 严川信, 夏宝清, 等. 车间空气中奥克托今卫生标准研究 [J]. 工业卫生与职业病, 2001, 31(3): 134-136.
- [28] 陈国元, 丁瑞卿, 鲁翠荣, 等. 奥克托金的毒性研究 [J]. 职业医学, 1984, 11(4): 12-14.
- [29] Cormier S. A Field-Based Aquatic Life Benchmark for Conductivity in Central Appalachian Streams (Final Report) [R]. U.S Environmental Protection Agency, 2011.
- [30] 李静海. 废弃导弹火工品中火炸药的处理与回收再利用探讨 [J]. 国防技术基础, 2007(6): 49-52.
- [31] 田轩, 王晓峰, 黄亚峰, 等. 国内外废旧火炸药绿色处理技术发展 [J]. 兵工自动化, 2015, 34(4): 81-84.
- [32] 谢娟. 混和炸药废水的处理研究 [D]. 西安: 长安大学, 2001.
- [33] 葛栋, 杜健泉, 贺勇. 国内外废旧火炸药绿色处理技术进展 [J]. 石化技术, 2017, 24(12): 171.
- [34] 吴世曦, 姚南, 桂恒, 等. 生物技术在复合固体推进剂中的应用研究进展及展望 [J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 259-270.
- [35] 杨毅坚, 唐宇燕, 微生物在环境治理中的应用及前景展望 [J]. 科技风, 2014(9): 83.
- [36] 张蔚文. 我国环境微生物工程学若干领域研究十年 [J]. 环境保护科学, 1992(4): 1-5.
- [37] Gao J, Ellis LB, Wackett LP. The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database: Improving public access [J]. Nucleic Acids Res, 2010(38): D488-491.
- [38] Cabrera MÁ, Márquez SL, Quezada CP, et al. Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene by *pseudomonas* sp. TNT3 isolated from deception island, Antarctica [J]. Environ Pollut, 2020(262): 113922.
- [39] Rylott EL, Lorenz A, Bruce NC. Biodegradation and biotransformation of explosives [J]. Curr Opin Biotechnol, 2011, 22(3): 434-440.
- [40] Ribeiro EN, Da Silva FT, De Paiva TC. Ecotoxicological evaluation of wastewater from 2,4,6-TNT production [J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2012, 47(2): 184-191.
- [41] Bernstein A, Adar E, Nejdat A, et al. Isolation and characterization of RDX-degrading rhodococcus species from a contaminated aquifer [J]. Biodegradation, 2011, 22(5): 997-1005.
- [42] Brenner A, Ronen Z. Use of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine as a nitrogen source in biological treatment of munitions wastes [J]. Water Environ Res, 2000, 72(4): 469-475.
- [43] Nagar S, Shaw AK, Anand S, et al. Biodegradation of octogen and

选择性地保留基质干扰成分而达到净化目的, 实现溶剂工作曲线的直接定量分析。

采用本实验建立的最优条件, 对野生灰肉红菇和橙红牛肝菌进行曲线加标验证, 测定分析物在同浓度加标空白基质提取液和纯溶剂标准溶液中的离子信号强度, 计算二者比值进行评价:  $ME(\%) = (B/A - 1) \times 100\%$ ,  $A$ 、 $B$  分别为溶剂和基质标准曲线斜率。  $ME > 50\%$  为强基质效应,  $20\% \sim 50\%$  为中等基质效应,  $< 20\%$  为弱基质效应<sup>[12]</sup>。结果表明, 不同样品基质对目标化合物存在不同程度的影响, 5 种神经精神型蘑菇毒素的  $ME$  为  $7.0\% \sim 18.0\%$ , 说明在设定的实验条件下, 样品的基质效应较弱, 能够满足方法学要求。

**2.6 实际样品的检测** 应用本方法对一起食用野生菌中毒事件的样品进行检测, 样品来源于中毒病例食用的剩余野生菌样品。结果检出 2 种蘑菇毒素, 分别为蕈毒碱  $74.2 \text{ mg/kg}$ 、蝇蕈醇  $55.3 \text{ mg/kg}$ , 其他 3 种毒素未检出。

本研究应用 C18 分散剂净化结合超高效液相色谱-串联质谱仪, 建立快速检测野生菌中的蕈毒碱、光盖伞素、鹅膏蕈氨酸、蝇蕈醇、脱磷酸裸盖菇素 5 种蘑菇毒素的方法。本方法能够准确地对野生菌中可能含有的 5 种神经精神型蘑菇毒素进行定性和定量分析, 适用于蘑菇中毒等突发公共卫生事件的应急检测及风险评估, 为临床病因鉴定提供基础和技术支撑。

## 参考文献

[1] 图力古尔, 包海鹰, 李玉. 中国毒蘑菇名录 [J]. 菌物学报,

2014, 33 (3): 517-548.

- [2] 陈学国, 常靖, 邹波, 等. 常见毒蕈毒素中毒与检测技术研究进展 [J]. 刑事技术, 2020, 45 (6): 622-627.
- [3] 中国医师协会急诊医师分会, 中国急诊专科医联体, 中国医师协会急救复苏和灾难医学专业委员会, 等. 中国蘑菇中毒诊治临床专家共识 [J]. 临床急诊杂志, 2019, 20 (8): 583-598.
- [4] 楚建芝, 崔琪, 杨树德, 等. 蘑菇毒素毒性作用机制的研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53 (24): 7925-7932.
- [5] 赵志勇, 范婷婷, 董慧, 等. 有毒鹅膏菌及其毒素的检测鉴定技术研究 [J]. 农产品质量与安全, 2020 (6): 13-21.
- [6] 徐小民, 蔡增轩, 许娇娇, 等. 丹磺酰氯衍生-液相色谱-串联质谱法检测野生菌鹅膏蕈氨酸和毒蝇母 [J]. 预防医学, 2021, 33 (12): 1223-1227.
- [7] 徐小民, 郑熠斌, 黄百芬, 等. 液相色谱-串联质谱法快速测定野生菌中 9 种蘑菇毒素 [J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34 (2): 262-269.
- [8] 伍福仙, 张志清, 王瑾, 等. 超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱法检测毒蘑菇中 4 种常见毒素含量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10 (22): 7656-7664.
- [9] 罗苹, 刘小红, 孔芳, 等. 基于高分辨质谱及三重四级杆质谱的蘑菇中 7 种蘑菇毒素的筛查及定量分析 [J]. 农产品质量与安全, 2022 (6): 15-20.
- [10] 林子豪, 彭名军, 周庆琼, 等. 亲水液相色谱-串联四级杆飞行时间质谱法同时测定野生蘑菇中  $\alpha$ -鹅膏毒肽与 2 种精神素型毒素 [J]. 食品科技, 2023, 48 (1): 305-309.
- [11] 代钦仙, 孟强, 陈国兵. 神经精神型有毒蘑菇及其毒素研究进展 [J]. 中国神经精神疾病杂志, 2022, 48 (8): 493-497.
- [12] 杨艳, 邱文倩, 李宇翔. 基于 QuEChERS 法-超高效液相色谱-串联质谱同位素标记内标法测定动物源性食品中 11 种喹诺酮类药物残留 [J]. 国际药学研究杂志, 2019, 46(2): 158-162.

(收稿日期: 2023-08-30; 修回日期: 2024-01-16)

(上接第 67 页)

hexogen by *Pelomonas aquatica* strain WS2-R2A-65 under aerobic condition [J]. Environ Technol, 2022, 43 (7): 1003-1012.

- [44] Van Aken B, Yoon JM, Schnoor JL. Biodegradation of nitro-substituted explosives 2, 4, 6-trinitrotoluene, hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine, and octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5-tetrazocine by a *Phytosymbiotic Methylobacterium* sp. associated with poplar tissues (*Populus deltoides* × *nigra* DN34) [J]. Appl Environ Microbiol, 2004, 70 (1): 508-517.
- [45] Fournier D, Monteil-Rivera F, Halasz A, et al. Degradation of CL-20 by white-rot fungi [J]. Chemosphere, 2006, 63 (1): 175-181.
- [46] Trott S, Nishino SF, Hawari J, et al. Biodegradation of the nitramine explosive CL-20 [J]. Appl Environ Microbiol, 2003, 69 (3): 1871-1874.
- [47] Crocker FH, Thompson KT, Szecsody JE, et al. Biotic and abiotic degradation of CL-20 and RDX in soils [J]. J Environ Qual, 2005, 34 (6): 2208-2216.
- [48] Bhushan B, Halasz A, Thiboutot S, et al. Chemotaxis-mediated biodegradation of cyclic nitramine explosives RDX, HMX, and CL-

20 by *Clostridium* sp. EDB2 [J]. Biochem Biophys Res Commun, 2004, 316 (3): 816-821.

- [49] Bhushan B, Paquet L, Spain JC, et al. Biotransformation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) by *Denitrifying Pseudomonas* sp. strain FA1 [J]. Appl Environ Microbiol, 2003, 69 (9): 5216-5221.
- [50] 魏桐, 周阳, 杨治林, 等. 典型炸药的毒性效应及其作用机制研究进展 [J]. 含能材料, 2019, 27 (7): 558-568.
- [51] 李娴, 霍冀川, 王忠祥, 等. 废弃含能材料处理技术的现状 [J]. 化工时刊, 2008, 5 (1): 47-51.
- [52] 杨彦希, 王兴, 尹萍, 等. 三株棒状杆菌降解环三次甲基三硝胺的研究 [J]. 微生物学报, 1983, 23 (3): 251-256.
- [53] 陈琛. *Escherichia coli* 厌氧降解 TNT 的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [54] Liu ZY, Dang K, Li CZ, et al. Isolation and identification of a novel bacterium, *Pseudomonas* sp. ZyL-01, involved in the biodegradation of CL-20 [J]. AMB Express, 2020, 10 (1): 196.

(收稿日期: 2023-03-10; 修回日期: 2023-04-03)