

# 基于共代谢原理改善 TNT 炸药废水的可生化性

吴耀国<sup>1</sup>, 王秋华<sup>1</sup>, 张娟<sup>2</sup>, 赵晨辉<sup>1</sup>, 孙伟民<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072; 2. 辽宁环境科学学会, 辽宁 沈阳 110011)

**摘要:**为改善 TNT 炸药废水的可生化性,以某实际 TNT 炸药废水为例,用水质指标评价法和生化模型试验法评价了其可生化性,研究了向废水中添加葡萄糖或与制糖等工业废水混合改善其可生化性。结果表明,原废水可生化性较差,并且随 TNT 浓度的增加,可生化性不断降低。向 TNT 废水中添加葡萄糖或制糖等食品工业废水后,可显著改善 TNT 的可生化性,使 TNT 废水的生物处理成为可能。

**关键词:**应用化学; TNT 炸药废水; 废水处理; 可生化性; 共代谢

中图分类号: TJ55; X789

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)06-0033-05

## Enhancing the Biodegradability of Wastewater Containing 2,4,6-Trinitrotoluence Explosive on Co-metabolism

WU Yao-guo<sup>1</sup>, WANG Qiu-hua<sup>1</sup>, ZHANG Juan<sup>2</sup>, ZHAO Chen-hui<sup>1</sup>, SUN Wei-min<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Liaoning Environmental Protection Bureau, Shenyang 110011, China)

**Abstract:** In order to enhance the biodegradability of wastewater containing TNT, the biodegradability of the wastewater containing TNT explosive from a plant was assessed by the methods of wastewater quality standard and model tests respectively, and the potentials of the methods, which were adding glucose and (or) mixed with wastewater of sugar industry to improve the biodegradability of the wastewater containing TNT explosive, were tested. The results show that, although the biodegradability of the wastewater was low and was getting harder with the increase of TNT concentration, the biodegradability could be enhanced by adding glucose or mixed with wastewater of food industry such as sugar industry, and is beneficial for the wastewater to be bio-treated.

**Key words:** applied chemistry; TNT contained wastewater; wastewater treatment; biodegradability; co-metabolism

## 引 言

弹药装药工业废水中的 TNT、DNT 和 RDX 具有生物毒性,甚至致癌性<sup>[1-2]</sup>。然而,这些污染物化学性质稳定,很难被一般的微生物降解,因而一般工程应用与研究中多采用活性炭吸附等物化技术,但存在流程长、工艺复杂、效率低及费用高等<sup>[3-4]</sup>缺点。因此,寻找对该类废水高效低耗的生物处理技术的研究具有重要意义。

实际的 TNT 废水,不仅其中 TNT 难降解,而且其可生化性较低,制约着生物处理技术作用功效的发挥<sup>[1]</sup>。根据环境工程微生物学原理,可从两方面着手改善该类废水生物处理技术的作用功效:一种是

筛选和分离专属微生物;另一种则是通过一定的措施改善废水的可生化性,以确保其为普通微生物所利用。通常条件下,后者更容易实现。然而,目前的研究多集中于寻找 TNT 降解的高效微生物<sup>[1,5-6]</sup>。

本实验在水质指标评价法与生化模型试验法研究 TNT 废水生化性的基础上,基于基质共代谢的思想,研究了用生活污水或工业废水改善 TNT 废水的可生化性,以期为实现 TNT 废水的生物处理提供参考。

## 1 实 验

### 1.1 主要仪器和试剂

主要仪器和设备有:870型直读式五日生化需

氧量(BOD<sub>5</sub>)测定仪,江苏江分电分析仪器有限公司;LRH-150型生化培养箱,广东省医疗器械厂;XSP-15型生物显微镜,江南光电(集团)股份有限公司;PHS-3C型酸度计,上海雷磁仪器厂。试剂主要有:磷酸二氢钾、磷酸氢二钾及磷酸氢钠等,均为分析纯。

## 1.2 分析技术

采用国家标准(GB/T 13903-95)分光光度法<sup>[7]</sup>测定废水中TNT浓度。采用重铬酸钾容量法<sup>[7]</sup>测定化学需氧量(COD)。

## 1.3 实验废水

工业生产废水取自陕西省某工厂,TNT的质量浓度为34.3 mg/L,COD值约为500 mg/L。通过向原废水中添加分析纯TNT,得到高浓度的TNT废水。

## 1.4 实验步骤与过程

### 1.4.1 生化性的测定

#### (1) 污泥培养

将采集于西安北石桥污水净化中心氧化沟中的活性污泥(200 mL)放置于700 mL的生活污水(采集于西北工业大学某下水道)中,调pH值为7.0~7.5,在室温条件下,连续曝气进行微生物的培养。

培养过程中,隔1d倒出上层清液,适量加入葡萄糖、磷酸氢二钾等,并不定时地观测其中生物相。约10d后,观察出现大量菌胶团、原生动物和后生动物。测定结果表明,污泥的沉降比为30%左右,污泥的质量浓度为2.0~3.0 g/L,污泥指数为100 mL/g左右,污泥具有较好活性,表明活性污泥培养成熟。

#### (2) 污泥驯化

当污泥培养成熟后,将曝气瓶中上清液倒出,用原TNT废水驯化,并加入一定比例的生活污水。驯化14d后,生物相活跃,可以观察到枝角类、线虫、轮虫、钟虫、壳吸管虫、变形虫、板壳虫等,其中大量出现一种体积很小的白色圆形虫,旋转游动,推测为白腐菌。经测定各污泥指标正常,生物生长、繁殖未出现异常现象,COD均有较好的去除效果,污泥驯化完成。

#### (3) BOD<sub>5</sub>的测定

本实验采用压差测定法测定BOD<sub>5</sub>,为检查仪器的性能,用葡萄糖-谷氨酸标准样品进行BOD<sub>5</sub>平行实验。培养箱温度设定为20℃,通过NaOH溶液和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>将水样的pH调节至6.7~7.5。根据表1配方,装瓶完成后,进行培养,5d后取出。

#### (4) COD<sub>B</sub>/COD和TNT去除率的测定

生化模型试验法的主要步骤如下<sup>[7]</sup>:在敞开式系统中曝气,测定不同时间的COD去除量;待COD

值稳定后,测定其去除量(COD<sub>B</sub>);在100 mL污泥中加入500 mL TNT废水。

表 1 BOD<sub>5</sub>测定中培养基的主要组成

Table 1 Substrates prepared for BOD<sub>5</sub> monitoring

瓶号	V <sub>废水</sub> / mL	V <sub>接种污泥</sub> / mL	ρ <sub>TNT</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )
1	501.60	26.40	105.0	197.7
2	445.55	23.45	84.0	160.8
3	445.55	23.45	72.6	140.7
4	445.55	23.45	60.0	118.5
5	445.55	23.45	50.1	101.1
6	445.55	23.45	43.2	89.0
7	445.55	23.45	34.3	73.3
8			89.50	

通常情况下,实验显示的COD值在24h后稳定,因此选定24h为一个周期。一个周期结束后,静置一段时间,取其上层清液测定COD<sub>B</sub>和TNT的浓度。

### 1.4.2 生化性的改善

实验方法同上,并以24h为周期。添加易生物降解的常见有机碳源物质——葡萄糖来改善TNT废水的生化性,将100 mL驯化污泥添加到500 mL废水中,观测培养基的变化。

利用食品加工废水改善TNT废水生化性的实验过程为:TNT废水与食品加工废水以等体积混合,将100 mL驯化污泥添加到500 mL废水中,观测培养基的变化。食品加工废水均取自于西安市区食品加工厂的排污口。

## 2 结果与分析

### 2.1 培养基的构成及生物相的观察

不同TNT浓度的原废水生化模型试验法中培养基的主要组成及生物相观察见表2;添加葡萄糖改善法的培养基质情况见表3;与食品废水混合法改善TNT废水生化性实验中的培养基质构成见表4。

表 2 原废水生化模型试验法中培养基质的组成及生物相

Table 2 Substrate during the model testing

瓶号	ρ <sub>TNT</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	生物相观察	
			污泥活性	菌胶团长势
1	44.10	91.0	很好	很好
2	52.44	103.0	较好	较好
3	64.29	125.0	差	差
4	70.94	138.0	较差	较差

### 2.2 TNT废水的可生化性

#### 2.2.1 水质指标法的评价结果

水质指标法认为<sup>[8-10]</sup>,BOD<sub>5</sub>与COD的比值反

映了废水中有机的可生化性能,一般认为: $BOD_5/COD > 0.58$ ,为完全可生物降解废水; $0.45 < BOD_5/COD < 0.58$ ,为生物降解性良好的废水; $0.35 < BOD_5/COD < 0.45$ ,为可生物降解废水; $BOD_5/COD < 0.30$ ,为难生物降解废水。

据表1和表2,得到水质指标法的评价结果如图1所示。

表3 添加葡萄糖改善生化性实验中的生物相

Table 3 Microbes during enhancing the biodegradability of wastewater by adding glucose

瓶号	$\rho_{TNT}/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$\rho_{葡萄糖}/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	生物相观察	
			污泥活性	菌胶团长势
1	68.30	2000	很好	很好
2	74.00	2000	较好	较好
3	82.57	2000	较好	较好
4	97.60	2000	较好	较好
5	115.00	2000	一般	一般
6	138.40	2000	差	差

表4 用食品废水混合法改善TNT废水生化性的基质构成

Table 4 Substrates prepared for the test of enhancing the biodegradability of the studied wastewater by mixing with other wastewaters

瓶号	$\rho_{TNT}/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$V_{TNT}/$ mL	$V_{废水}/mL$			进水COD/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )
			制糖	制奶	肉联厂	
1	108.0	250	250			5 989
2	108.0	250		250		6 342
3	108.0	250			250	6 504

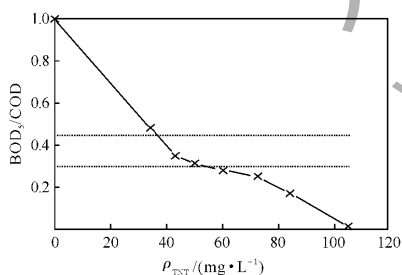


图1 废水可生化性随TNT质量浓度的变化

Fig.1 Change of wastewater biodegradability with TNT concentration

由图1可见,对于所研究的废水而言,当TNT的质量浓度小于36 mg/L时,废水的 $BOD_5/COD$ 比值大于0.45,表明该废水的生物降解性良好;当TNT质量浓度升高到53 mg/L时,废水的 $BOD_5/COD$ 比值大于0.30,表明可以进行生化处理。但当废水中TNT的质量浓度再增大时,对生物的产生会起到抑制作用,生化性显著降低,就很难适宜于常规的生物法处理。而实际废水中TNT的质量浓度很

高,有的甚至超过300 mg/L<sup>[11]</sup>,这可能是导致其难被常规生物处理的重要原因之一。

## 2.2.2 模型试验法的评价结果

模型试验法的评价依据是根据目标污染物去除率的大小,研判废水的可生化性<sup>[8]</sup>。由表1和表2,得到模型试验法的评价结果如图2所示。

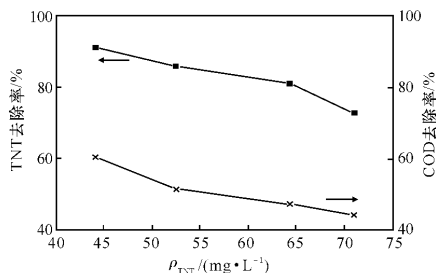


图2 TNT的质量浓度对废水可生化性的影响

Fig.2 Effect of TNT mass concentration on the biodegradability of wastewater

由图2可见,随着TNT质量浓度的增加,废水的可生化性逐渐变差。这与水质指标法的评价结果相吻合。不同的是,模型试验法的结果还可以揭示目标污染物去除率随其质量浓度的变化情况,例如当TNT质量浓度为52.44 mg/L时,其去除率大约为86%,这对于含有TNT等有毒污染物的废水处理工艺的选择具有重要意义。因此,对有毒废水生化性进行评价时,专家建议采用模型试验法<sup>[8]</sup>。

上述两种方法的评价结果都说明,对于质量浓度较低的TNT废水,其生化性良好;随着TNT质量浓度的增加,其生化性逐渐降低,不适宜用生物处理。而实际工业废水的TNT质量浓度比较高,超过100 mg/L,甚至达1000 mg/L,其可生化性很差。因此寻找可生化性的改善措施是实现该类废水微生物处理的关键<sup>[12]</sup>。

## 2.3 可生化性的改善

### 2.3.1 添加葡萄糖

在多种有机基质共存的环境中,它们被微生物以共代谢方式所利用,是实现有机物转化的一种重要形式。资料表明<sup>[13]</sup>,向废水中添加易生物降解的有机碳,如葡萄糖,可显著改善废水的可生化性。其中一个非常重要的原因是,易降解有机物与难降解有机物被微生物共代谢作用所利用<sup>[14]</sup>。本研究探索利用该原理提高TNT废水的生化性,实现其生物技术的处理。

向TNT废水添加葡萄糖的实验结果如图3。由图3可见,添加葡萄糖后,废水的可生化性明显改

善,而且随着葡萄糖质量浓度增加,改善效果更加明显。这与薛向东等<sup>[15]</sup>的研究结果一致,由此得到启发,是否可以利用含有葡萄糖及其类似物质的废水相混以改善 TNT 废水的生化性。

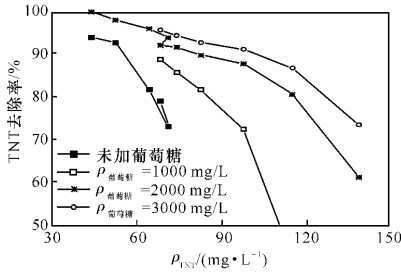


图3 葡萄糖质量浓度对废水生化性的影响

Fig. 3 Effect of adding glucose on the biodegradability of wastewater

### 2.3.2 与食品加工废水混合

资料表明<sup>[16]</sup>,食品加工废水的有机物含量高、可生化性好,因此,利用食品加工废水中所含易降解有机物可以改善 TNT 废水的生化性。表5是与制糖废水等几种食品加工废水混合后 TNT 废水的可生化性实验结果。

由以上已知,对于质量浓度为 108.3 mg/L 的 TNT 废水,其生化性非常低(图1),表明此时微生物

很难直接利用 TNT 作为碳源进行生命活动。经过连续 5 d 的培养,其 TNT 降解率仅约 25%, COD 去除率也不到 36%(表5)。但与食品加工废水混合后,其生化性得到明显改善(表5)。如与制糖废水混合后,经过连续 5 d 培养,其 COD 的去除率由 35.9% 提高到 89.8%, TNT 去除率也由混合前的 25.0% 提高到 89.2%。这说明,营养物和外加碳源对炸药废水 TNT 的去除过程有一定影响, TNT 作为一种难降解的有机物,其可利用程度低,使得基质中的可利用碳源数量相对不足,菌株生长受到限制,降解率较低;加入适量易降解的有机物后,碳源限制被解除,菌株代谢活力增强,产生的降解酶数量增多,降解率提高;当易降解有机物投量过高时,菌株优先与葡萄糖反应而减少了对 TNT 的降解,使降解酶的诱导产生受到抑制,降解率又降低。由此可知,只有易降解的有机物投量适当,才能既保证菌株的代谢需求,又能满足降解酶的诱导产生。可见,可以将炸药废水与食品加工废水适当混合后再进行生物处理。Seok Young Oh 等<sup>[17]</sup>利用零价铁还原技术提高含 RDX 废水的生化性,但工艺复杂,且还需要零价铁的分离与回收。基于共代谢原理,利用与适宜工业废水简单混合的方式,可提高 TNT 废水的生化性,实现其生物技术处理,无论是经济上,还是技术上都是可行的。

表5 与食品废水混合改善 TNT 废水生化性的实验结果

Table 5 The test results of enhancing the biodegradability of wastewater by mixing other wastewaters

混合废水类型	$\rho_{\text{进水TNT}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	进水 COD / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水TNT}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水 COD / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TNT 去除率 / %	COD 去除率 / %
原废水	108.3	164	81.2	95	25.0	35.9
制糖废水	108.3	5989	14.1	608	89.2	89.9
制奶废水	108.3	6342	19.2	720	84.9	88.6
肉联厂废水	108.3	6504	16.6	540	87.1	91.7

## 3 结论

(1) 尽管某 TNT 废水中 TNT 的质量浓度为 34.3 mg/L,水质指标法与模型试验法的评价结果都表明其生化性差,而且随着 TNT 质量浓度的升高,生化性不断降低。

(2) 通过向 TNT 废水添加容易降解的有机物葡萄糖或制糖等其他食品加工废水可显著提高其生化性,该方法可以对该类难降解、有毒废水进行生物化学处理。

### 参考文献:

- [1] Hawari J, Beaudet S, Halasz A, et al. Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2000, 54: 605-618.
- [2] Robidoux P Y, Bardai G, Paquet L, et al. Phytotoxicity of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) and octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) in spiked artificial and natural forest soils [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2003, 44: 198-209.
- [3] 许正, 夏连胜, 刘晓春. 脉冲等离子技术降解 TNT 初步研究[J]. 火炸药学报, 1999, 22(4): 54-56.

- XU Zheng, XIA Lian-sheng, LIU Xiao-chun. Pulsed plasma technology application in the preliminary research of TNT degradation[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1999,22(4):54-56.
- [4] Marinovic, Ristic M, Dostanic M. Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117(2/3):121-128.
- [5] Nyanhongo G S, Couto S R, Guebitz G M. Coupling of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) metabolites onto humic monomers by a new laccase from *Trametes modesta*[J]. Chemosphere, 2006,64:359-370.
- [6] 张秋越,孟子晖,肖小兵,等.用分子烙印聚合物吸附溶液中的TNT[J].火炸药学报,2007,30(1):64-66. ZHANG Qiu-yue, MENG Zi-hui, XIAO Xiao-bing, et al. Absorption of TNT by molecularly imprinted polymer [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007,30(1):64-66.
- [7] 喻林.水质监测分析方法标准实务手册[M].北京:中国环境科学出版社,2002:41-208.
- [8] 刘永松.污废水可生化性[J].中国给水排水,1995,11(5):36-38.
- [9] 韩玮.污废水可生化性评价方法的可行性研究[J].江苏环境科技,2004,17(3):8-10.
- [10] 李军,王淑莹.水科学与工程实验技术[M].北京:化学工业出版社,2002:101-159.
- [11] 周贵忠,谭惠民,罗运军,等. TNT红水处理新方法[J].工业水处理,2002,22(6):14-16. ZHOU Gui-zhong, TAN Hui-min, LUO Yun-jun, et al. New method of TNT red-water treatment [J]. Industry water Treatment, 2002,22(6):14-16.
- [12] Chullhwan P, Kim T H, Kim S, et al. Ptimization for biodegradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) by *pseudomonas putida* [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003,95(6):567-571.
- [13] Domenek S, Feuilloley P, Gratraud J, et al. Biodegradability of wheat gluten based bioplastic [J]. Chemosphere, 2004,54:551-559.
- [14] Jorgelina C P, Montane D. Synergic effects of bio-diesel in the biodegradability of fossil-derived fuels [J]. Biomass and Bioenergy, 2006,30:874-879.
- [15] 薛向东,金奇庭,郭新超,等.共基质条件下TNT降解菌的选育及其处理效果[J].新疆环境保护,2005,27(1):41-45. XUE Xiang-dong, JIN Qi-ting, Guo Xin-chao, et al. Isolation of dominate bacteria degrading TNT under the condition of Co-substrate and its degrading characteristics [J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2005,27(1):41-45.
- [16] 张兴文,滕仕峰,孟志国,等.食品加工废水处理工程[J].水处理技术,2006,32(3):70-72. ZHANG Xing-wen, TENG Shi-feng, MENG Zhi-guo, et al. Engineering case of wastewater treatment for food processing [J]. Technology of Water Treatment, 2006,32(3):70-72.
- [17] Seok Y O, Chiu P C, Kim B J, et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of RDX[J]. Water Research, 2005,39:5027-5032.

## (上接第32页)

- LI Gao-chun, YUAN Shu-sheng, YUAN Song. Investigation on the thermal safety of solid rocket motor [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006,29(1):52-55.
- [3] 李根成,姜同敏.导弹战斗部任务可靠性评估方法分析[J].火炸药学报,2006,29(4):6-9. LI Gen-cheng, JIANG Tong-min. Analyzing several evaluation methods for mission reliability of missile warhead [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006,29(4):6-9.
- [4] 高鸣.舰空导弹发动机装药寿命可靠性研究[D].西安:西北工业大学,1999.
- [5] 王理玲.产品寿命分析方法[M].北京:国防工业出版社,1998.
- [6] Samsonov A E. Selection of critical failure moder for LRSLA overtesting[R]. New York: AIAA, 1976.
- [7] Loyd D K. Long range service life analysis (LRSLA) System trend analysis life estimating procedure [R]. New York: AIAA, 1976.