

文章编号: 1006-9941(2012)06-0794-05

# 一种应对偏二甲肼泄露到水体中的生物降解技术

夏本立<sup>1,2</sup>, 范春华<sup>1,2</sup>, 王焯军<sup>1</sup>, 王力<sup>2</sup>

(1. 第二炮兵工程学院 503 室, 陕西 西安 710025; 2. 总装备部后勤部防疫大队, 北京 100101)

**摘要:** 以实验室保藏菌种为基础, 构建了偏二甲肼高效复合降解菌群 FYD, 以期应用于偏二甲肼泄露到水体中时的应急处理。通过菌群降解偏二甲肼影响因素实验确定了该菌群降解偏二甲肼的最优条件: 温度为 35 °C, pH 值 7.2, 接种量 2%, 偏二甲肼初始浓度 50 mg · L<sup>-1</sup>, 此条件下偏二甲肼的 72 h 降解率最高, 为 99.10%, 出水偏二甲肼浓度小于 0.5 mg · L<sup>-1</sup>, 各项指标均达到 GB14374-1993 要求的排放标准。

**关键词:** 环境工程; 偏二甲肼; 高效菌群; 生物降解; 泄露

**中图分类号:** TJ55; TQ85<sup>+</sup>.4

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.029

## 1 引言

偏二甲肼 (UDMH) 热值高、比推力大、燃烧性能好、储存方便, 是目前被广泛应用的液体推进剂。同时 UDMH 是一种易燃、易爆的高毒物质<sup>[1-4]</sup>。在世界航天史上, 因火箭或航天器坠落引发未燃烧液体推进剂泄露到田野、河流湖泊等天然水体中的事故已多次发生, 造成生态破坏或环境污染, 并影响周边居民健康。目前 UDMH 泄露的应急处理主要是氯化法。但次氯酸钠和二氧化氯本身具有较强的毒性和腐蚀性, 且处理过程中会生成 *N*-亚硝基二甲胺、甲醛等二次污染物和一定量刺激性气体, 特别是 *N*-亚硝基二甲胺属于强致癌污染物<sup>[5]</sup>。

迄今为止, 生物降解方法几乎能够降解目前所有的有机物, 且生物法反应过程温和、安全, 无二次污染, 处理效果佳。王力等<sup>[6]</sup>驯化好氧活性污泥处理 UDMH 废水; 夏本立等<sup>[7]</sup>用膜生物反应器 (MBR) 处理 UDMH 废水; 刘渊等<sup>[8]</sup>用酸性氧化电位水-膜生物反应器 (EOW-MBR) 组合工艺处理 UDMH 废水, 均已取得很好的效果<sup>[6-8]</sup>。但这些方法需要一定的场地和设备, 在应对 UDMH 的泄露以及一些突发事件时, 无法使用, 而目前也没有其它更好的解决办法。基于此, 以实验室保存多株 UDMH 降解菌为基础构建复

合菌群, 探索一种应对 UDMH 泄露到水体中的生物降解技术。

## 2 实验

### 2.1 菌种来源及菌群构建

菌种: 实验室保藏 UDMH 降解菌 M11、M12、M18, 已经国家微生物菌种保藏中心保藏, 保藏号分别为 CGMCC NO. 5185、CGMCC NO. 5186、CGMCC NO. 5187。

菌群构建: 通过对 M11、M12、M18 随机组合, 以 UDMH 降解率为指标, 筛选降解效果最好的菌群, 命名为 FYD。

### 2.2 试剂及仪器

试剂: UDMH (纯度 > 98%), 青海黎明化工厂; 氢氧化钠, 北京化工厂; 盐酸, 北京化工厂; 肉汤培养基, 北京奥博星生物制剂有限公司。

仪器: TU-1901 双光束紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; HZQ-C 空气浴振荡器, 哈尔滨东联电子技术开发有限公司。

### 2.3 分析项目及检测方法

依据《航天推进剂水污染物排放标准》(GB14374-1993), 对降解出水进行了较为全面地检测, 具体检测项目和方法见表 1。检测水样用 0.22 μm 微孔滤膜过滤预处理。

UDMH 降解率计算公式为:

$$p = \left(1 - \frac{S_t}{S_0}\right) \times 100\%$$

收稿日期: 2011-09-29; 修回日期: 2011-11-20

基金项目: 总装备部后勤部 2009 年度资助 (ZH2009045)

作者简介: 夏本立 (1958-), 男, 主任技师, 从事推进剂防护、检测与特种污染治理工作。

式中,  $p$  为 UDMH 降解率;  $S_0$  为 UDMH 初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $S_t$  为  $t$  时刻 UDMH 浓度  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 1 分析项目与方法

Table 1 Analysis projects and test methods

No. detection items	method	basis
1 pH	glass electrode method	GB6920
2 ammonia Nitrogen	nessler'reagent colorimetric method	GB7479
3 cyanide	isonicotinic acid-pyrazolone colorimetric method	GB7487
4 formaldehyde	acetylacetone spectrophotometric method	GB13197
5 UDMH	amino ferrocyanide sodium spectrophotometric method	GB/T14376
6 triethylamine	bromophenol blue spectrophotometric method	GB/T14377
7 diethylenetriamine	salicylaldehyde spectrophotometric method	GB/T14378

菌液浓度用比浊法,分光光度计 600 nm 测定菌悬液的吸光度(optical density),即  $OD_{600}$  计菌液浓度。

## 2.4 实验方法

将菌群菌液按 1% (V/V) ( $OD_{600} = 1.0$ ) 接种量,接种到 pH 值 7.2,UDMH 初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的水溶液中,摇床转速  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ [9],分别置于 20, 25, 30, 35, 40 °C 条件下,72 h 后测其降解率。考察温度对菌群降解 UDMH 的影响。

最适温度、摇床转速为  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,将菌群菌液按 1% (V/V) 接种量,接种到 UDMH 初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  水溶液,用  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 或  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液调节水溶液的 pH 值分别为 5.6、6.4、7.2、8.0、8.8,72 h 后测定其降解率。考察溶液 pH 值对菌群降解 UDMH 的影响。

最适温度、pH、摇床转速  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,将菌群菌液分别按 0.1%、1%、2%、5%、10% (V/V) 的接种量接种到 UDMH 初始浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的水溶液中,72 h 后测其降解率。考察接种量对菌群降解 UDMH 的影响。

最适温度、pH、接种量,摇床转速  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,将菌群菌液接入 UDMH 初始浓度分别为 30, 50, 80, 100, 120  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的水溶液中,72 h 后测其降解率。检验菌群对 UDMH 的耐受性,分析不同 UDMH 浓度下的降解效果。

在上述单因素实验的基础上,对各因素进行正交优化设计,通过极差方差分析,最终确定菌群 FYD 降解 UDMH 的最佳条件。

## 3 结果与讨论

### 3.1 复合菌群降解 UDMH 的影响条件

#### 3.1.1 温度对菌群 FYD 降解 UDMH 的影响

不同温度下的降解情况见图 1。从图 1 中可以看出,该菌群在 25 ~ 35 °C 之间均能很好地生长,且降解率均在 90% 以上。但低于这个温度范围时,降解率急剧下降,20 °C 时降解率仅为 81.40%。这是由于温度过低,酶的活性低,导致降解速率低。40 °C 时降解率最高,为 98.56%,但菌体的最大生长量却在 35 °C 时,24 h 测定的不同温度下的  $OD_{600}$  值见表 2。另外,40 °C 时 UDMH 24 h 降解率即达到 93.22%,此后降解缓慢。综上分析,推测由于 UDMH 沸点较低,仅为 63 °C,在 40 °C 时,UDMH 大量挥发,因此 UDMH 的降解率很高,而细菌由于缺乏氮源,增殖受限,生长量很小,并未发挥菌群的降解作用。

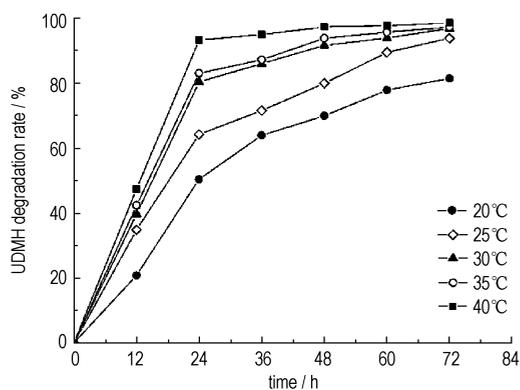


图 1 温度对菌群降解 UDMH 的影响

Fig. 1 Effect of temperature on UDMH degradation rate of flora FYD

表 2 不同温度下菌密度值

Table 2  $OD_{600}$  under different temperatures

T/°C	initial value	20	25	30	35	40
$OD_{600}$	0.0128	0.5323	0.6814	0.8524	0.8712	0.3726

#### 3.1.2 pH 对菌群 FYD 降解 UDMH 的影响

在不同 pH 值下的降解情况见图 2。从图 2 中可以看出,菌群对 pH 适应范围很小,仅在 7.2 ~ 8.0 的范围内降解率高于 90%。pH 小于 7.2 或大于 8.0 时,UDMH 降解率迅速下降,pH = 8.8 时降解率为 84.20%,pH = 5.6 时仅为 67.75%。在 pH = 7.2 时 UDMH 降解率最高,为 97.58%。

### 3.1.3 接种量对 UDMH 降解的影响

不同接种量下的降解情况见图 3。从图 3 中可以看出,在反应的前 12 h,接种量越大,降解速率越快;但 12 h 后接种量较大的 5%、10% 实验组,比降解速率下降;24 h 后,接种量为 1%、2% 的实验组 UDMH 降解率已高于 5%、10% 的实验组。这主要因为,在初期,接种量越大,菌群的适应期越短,越快进入对数生长期,UDMH 的降解率也就越快;但氮源是有限的,随着菌的大量增值,接种量大的实验组氮源缺乏,增殖受限,并产生自氧化现象,UDMH 的比降解率随之下降。而接种量为 0.1% 时,接种量太小,菌群适应期较长,同时因基数小,增殖缓慢,UDMH 降解缓慢。接种量为 1%、2% 的实验组,接种量合适,在经过短暂的适应期后,很快进入对数生长期并保持了较高的比生长率,也保持了较高的 UDMH 比降解率,最终 UDMH 的降解效果也很好,到达了排放标准。

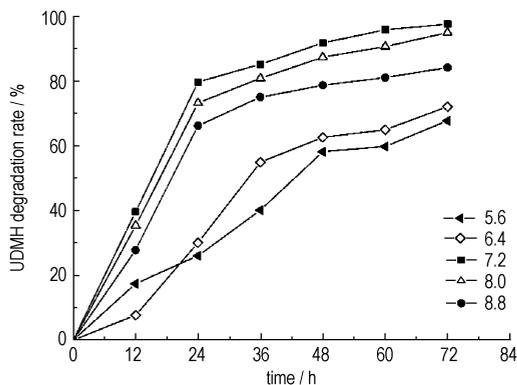


图 2 pH 值对菌群降解 UDMH 的影响

Fig. 2 Effects of pH on UDMH degradation rate of flora FYD

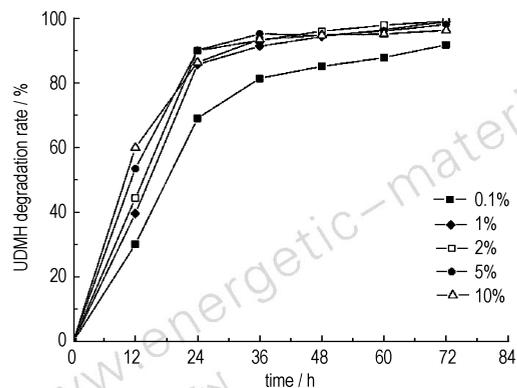


图 3 接种量对菌群降解 UDMH 的影响

Fig. 3 Effect of inoculums on UDMH degradation rate of flora FYD

### 3.1.4 不同 UDMH 初始浓度下菌群 FYD 降解效果

不同 UDMH 初始浓度下的降解率变化如图 4 所示。从图 4 中可见,UDMH 初始浓度小于  $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

时,菌群 FYD 有很好的降解效果,72 h 降解率大于 98%;UDMH 初始浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,降解率最高,为 99.10%,出水 UDMH 浓度为  $0.4463 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;UDMH 初始浓度为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,UDMH 残余浓度最低,为  $0.3094 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。UDMH 初始浓度高于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,降解率开始下降,但当 UDMH 初始浓度为  $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,降解率仍到达 88.72%,同条件下单菌最高降解率为 71.87%,说明菌群中各菌有很好的协同作用,菌群对比单菌对 UDMH 有更好的耐受性。

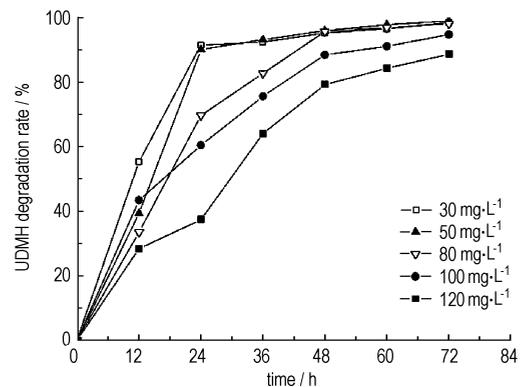


图 4 不同 UDMH 初始浓度菌群降解效果的影响

Fig. 4 Effect of initial UDMH concentration on degradation rate of flora FYD

### 3.2 正交优化实验

在以上实验基础上,综合考虑各种因素设计了以温度(A)、pH(B)、接种量(C)、UDMH 初始浓度(D)为变量的四因素三水平  $L(3^4)$  的正交实验(表 3),表 4 为正交实验方案与结果。

通过极差分析,以偏二甲胍降解率为指标考察各因素对反应的影响,确定影响因素的重要性依次为:  $\text{pH} > \text{温度} > \text{接种量} > \text{UDMH 初始浓度}$ 。其中,温度、pH 值是影响反应的主要因素 ( $P < 0.05$ )。菌群 FYD 降解 UDMH 的优化实验条件为  $A_3B_2C_2D_2$ ,即温度  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值 7.2、接种量 2%、UDMH 初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此条件下 UDMH 72h 降解率为 99.10%。

表 3 正交实验因素水平表

Table 3 Table of orthogonal factors level

level	factors			
	$T/^\circ\text{C}$	pH	inoculums concentration / %	$c(\text{UDMH}) / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	A	B	C	D
1	25	6.4	1	30
2	30	7.2	2	50
3	35	8.0	5	80

表 4 正交实验方案和结果

Table 4 Orthogonal experimental program and results

No.	A	B	C	D	degradation rate of UDMH/%
1	1	1	1	1	67.72
2	1	2	2	2	93.12
3	1	3	3	3	91.64
4	2	1	2	3	71.40
5	2	2	3	1	96.41
6	2	3	1	2	92.86
7	3	1	3	2	77.50
8	3	2	1	3	98.12
9	3	3	2	1	96.56
$K_1$	252.48	216.621	258.699	260.691	
$K_2$	260.67	287.499	261.081	263.481	$\Sigma K=785.33$
$K_3$	272.181	281.061	265.551	261.159	
$k_1$	84.160	72.207	86.233	86.897	
$k_2$	86.890	95.833	87.027	87.827	$K=87.26$
$k_3$	90.727	93.687	88.517	87.053	
R	6.567	23.676	2.284	0.930	

表 5 降解出水水质检测结果

Table 5 Results of water quality test

test items	pH	ammonia nitrogen / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	cyanide / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	formaldehyde / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	UDMH / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	triethylamine / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	diethylenetriamine / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
experimental group	6.93	15.50	0.12	0.15	0.43	0.51	0.37
control group	7.41	49.89	0.30	3.01	24.82	4.02	4.92
MAC	6~9	25	0.5	2.0	0.5	10.0	10.0

## 参考文献:

- [1] Maranon E, Vazquez I, Rodriuez J, et al. Treatment of coke-wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale, bioresour[J]. *Technol*, 2008, 99: 4192-4198.
- [2] Bielefeldt A B. Water Treatment Industrial[M]. USA: University of Colorado-Boulder. Boulder. CO, 2009.
- [3] Mojtaba, Mozafar, Somayeh. Utilization of textile wastewater as carbon source by newly isolated Haloarcula sp. IRU1: optimization of conditions by Taguchi methodology[J]. *Clean Techn Environ Policy*, 2011, 13: 535-538.
- [4] Carsten K Schmidt, Heinz jurgen Brauch. N,N-Dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodialethylamine for mation upon ozonation and its fate during drinking water treatment[J]. *Environ Sci Tecchnol*, 2008, 42(17): 6340-6346.
- [5] 何斌, 王波, 苏倩, 等. 次氯酸钠氧化法处理偏二甲肼污水的研究[C]// 西宁: 首届全国火箭推进剂应用技术学术会议论文集, 2003: 75-80.  
HE Bin, WANG Bo, SU Qian, et al. Dispose UDMH wastewater with sodium hypochlorite[C]// Xi'ning: The Proceedings of the First National Rocket Propellant Application Technology Conference, 2003: 75-80.
- [6] 王力, 彭清涛, 廖琪丽. 偏二甲肼废水的好氧生物降解研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(2): 52-54.  
WANG Li, PENG Qing-tao, LIAO Qi-li. Study on aerobic biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(2): 52-54.
- [7] 夏本立, 刘渊, 王焯军, 等. MBR 处理偏二甲肼废水效果的影响因素[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 73-76.  
XIA Ben-li, LIU Yuan, WANG Xuan-jun, et al. Influencing factors of treating UDMH wastewater by MBR process[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(1): 73-76.
- [8] 刘渊, 夏本立, 丛继信. EOW-MBR 组合工艺处理偏二甲肼废水[J]. 给水排水, 2010, 36(增刊): 266-268.  
LIU Yuan, XIA Ben-li, CONG Ji-xin. Combined process of EOW and membrane bioreactor for treatment of UDMH wastewater[J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2010, 36(supplement): 266-268.
- [9] Abboud M M, Khleifat K M, Batarseh M, et al. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of lin-

## 3.3 菌群降解 UDMH 效果

在最优条件下,依据表 1 中的项目和方法对经菌群 FYD 降解 72 h 的水样进行检测,结果见表 5。对照《航天推进剂水污染物排放标准》(GB14374-1993),从表 5 可以看出,经过菌群 FYD 72 h 降解,各项指标均达到排放标准。对比空白样本,菌群降解效果明显。

## 4 结论

(1) 以实验室保藏菌种 M11、M12、M18 为基础,构建了 UDMH 复合降解菌群 FYD。

(2) 单因素与正交实验结果表明:菌群降解 UDMH 的最适条件为温度 35℃、pH 值 7.2、接种量为 2%、UDMH 初始浓度为 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此条件下 UDMH 72 h 累计降解率为 99.10%,残余浓度为 0.4463  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水质各项指标均达到《航天推进剂水污染物排放标准》要求。

(3) 菌群 FYD 对 UDMH 有良好的降解效果,对治理 UDMH 的泄露等突发情况应急处理具有很好的应用前景。下一步将进行菌群 FYD 处理 UDMH 废水的模拟和现场试验,以检验菌群的有效性。

ear alkybenzoesulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of acinetobacter calcoaceticus and pantoea ag-

glomerans[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 41: 432-439.

## A Biodegradation Method Towards UDMH Leaking into Water

XIA Ben-li<sup>1,2</sup>, FAN Chun-hua<sup>1,2</sup>, WANG Xuan-jun<sup>1</sup>, WANG Li<sup>2</sup>

(1. The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China; 2. Epidemic Prevention Team of The General Equipment Logistics of PLA, Beijing 100101, China)

**Abstract:** On the basis of the unsymmetric dimethydrazine (UDMH)-degrading bacteria preserved in laboratory, the compound flora FYD was build with a view to use in the emergency situations when UDMH leaked into water. The optimal conditions for degradation of UDMH determined by effect factors experiments are as following: temperature 35 °C, the medium pH 7.2, inoculation 2%, the initial UDMH concentration 50 mg · L<sup>-1</sup>. Under this condition, the highest UDMH degradation rate, is 99.10%, and UDMH residual concentration is less than 0.5 mg · L<sup>-1</sup> in 72 h, and all the indicators of water meet the requirements of GB1473-93 emission standards.

**Key words:** unsymmetric dimethydrazine(UDMH); efficient bacterial flora; biodegradation; leakage

**CLC number:** TJ55; TQ85+.4

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.029



## 向审稿人致谢

2012年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2011年11月27日~2012年12月5日为本刊审阅稿件的各位审稿人(以汉语拼音为序)致谢!

安立昌 安立超 蔡华强 曹端林 陈捷 陈朗 陈鹏万 陈网桦 褚恩义 崔庆忠 邓琼 堵平 杜仕国  
杜志明 段晓惠 段卓平 方东 冯增国 高大元 葛红光 葛忠学 贡雪东 关华 韩勇 何国强 何卫东  
胡建新 胡荣祖 胡松启 胡永乐 黄靖伦 黄明 黄平 黄文尧 黄毅民 黄寅生 黄振亚 黄志萍 姬广富  
蒋道建 蒋建伟 蒋树君 焦清介 居学海 李洪珍 李吉祯 李敬明 李殊粉 李战雄 李志鹏 刘少武 刘玉存  
刘子如 龙源 卢芳云 卢先明 陆明 罗军 罗运军 马中亮 孟子晖 米镇涛 聂福德 潘功配 潘仁明  
庞思平 庞维强 彭其先 钱新明 芮久后 沈瑞琪 沈兆武 宋浦 孙建 孙杰 唐承志 田德余 涂小珍  
王保国 王伯良 王伯周 王海福 王军 王莅 王罗新 王宁飞 王树山 王翔 王晓川 王晓峰 王焯军  
王玄玉 魏智勇 温茂萍 温玉全 文尚刚 闻利群 吴文辉 吴耀国 奚立民 向永 肖金武 肖正刚 熊鹰  
徐抗震 严楠 阳世清 杨光成 杨毅 杨振英 姚其正 姚维尚 易文斌 余永刚 曾贵玉 曾庆轩 张朝阳  
张存林 张国防 张建国 张明安 张奇 张同来 张为华 张伟斌 张炜 张先锋 张晓立 张亚军 张跃军  
赵凤起 赵省向 赵孝彬 钟发春 周集义 周伟良 周新利 朱顺官 祝明水

《含能材料》编辑部

二〇一二年十二月