

文章编号: 1003-1480 (2023) 05-0074-07

奥克托今 (HMX) 的环境行为及微生物降解

蔡明娜, 贾亚婷, 安崇伟, 侯 彬, 刘鹏霄, 卢 静, 李鑫丰

(中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051)

摘要: 为了深入探究奥克托今 (HMX) 生产、使用、销毁过程的环境污染与治理问题, 分析了 HMX 在土壤中、地下水中和植物中的迁移转化行为, 论述了双电子还原、单电子脱硝和直接环裂解 3 种 HMX 微生物降解途径, 介绍了 HMX 胁迫下微生物生理响应机制的研究进展。分析表明利用微生物对 HMX 污染的土壤和水体进行生物修复是非常有效的, HMX 的降解路径及中间代谢产物已较为清楚, 目前对 HMX 有降解能力的菌株以厌氧为主。基于此, 指出未来关于微生物降解 HMX 的 3 个研究方向: 筛选在好氧条件下能高效降解 HMX 的菌株; 使用微生物固定化或添加表面活性剂等生物强化手段增加菌株对 HMX 的降解效率; 从基因组学方面进行微生物降解 HMX 的机理研究。

关键词: 奥克托今; 迁移转化; 微生物降解; 基因组学

中图分类号: TJ55; TQ564 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.05.014

Environmental Behavior and Microbial Degradation of Oktogin (HMX)

CAI Ming-na, JIA Ya-ting, AN Chong-wei, HOU Bin, LIU Peng-xiao, LU Jing, LI Xin-feng

(School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: In order to delve into the environmental pollution and governance issues related to the production, use and destruction process of HMX, the migration and transformation behavior of HMX in soil, groundwater and plants was analyzed, three HMX microbial degradation pathways including dual electron reduction, single electron denitrification and direct cyclolysis were discussed, and the research progress of microbial physiological response mechanisms under HMX stress was introduced. Analysis shows that the use of microorganisms for bioremediation of HMX contaminated soil and water is very effective. And the degradation pathway and intermediate metabolites of HMX are relatively clear. Currently, the strains with the ability to degrade HMX are mainly anaerobic. Based on this, three future research directions for microbial degradation of HMX are pointed out: Screening strains that can efficiently degrade HMX under aerobic conditions; Increasing the degradation efficiency of HMX by strains through bioaugmentation methods such as microbial immobilization or adding surfactants; Research on the mechanism of microbial degradation of HMX from the perspective of genomics.

Key words: Oktogin(HMX); Migration and transformation; Microbial degradation; Genomics

火炸药一般是由 C、N、O 组成的环状化合物, N 原子存在于偶氮或硝基中。根据 -NO₂ 基团的形式不同, 火炸药通常被分为硝酸酯、硝基芳烃和硝胺 3 类。在硝胺类火炸药中, 奥克托今 (HMX) 具有高爆速、高爆热和良好的化学稳定性, 从 1950 年开始

便作为军用炸药被广泛使用, 但 HMX 在生产、使用、销毁过程中会产生大量含有 HMX 及其副产物的废水、废气和固体废物, 并且不完全燃烧的炸药也会对环境造成污染。Robidoux P Y 等^[1]对 HMX 爆炸物污染场地的土壤进行毒性评估, 发现受污染土壤中的微

收稿日期: 2023-05-12

作者简介: 蔡明娜 (1999-), 女, 在读硕士研究生, 从事污染土壤与水体的生物治理技术研究。

通讯作者: 卢静 (1982-), 女, 副教授, 从事污染土壤与水体的生物治理技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目基金 (No.41977141); 山西省基础研究计划青年项目 (No.202203021222023); 山西省研究生教育创新项目 (2022Y653)。

生物过程和蚯蚓繁殖显著减少,而植物生长未发生明显变化。Yang Xu 等^[2-4]研究了 HMX 在土壤微环境中的生态毒性及其机理,结果表明 HMX 明显降低了土壤微生物活性,改变了土壤微生物群落结构,抑制了土壤代谢过程;在 HMX 胁迫下土壤差异代谢产物主要为脂质和类脂分子,受影响最大的代谢途径是嘌呤代谢;TNT 能够引起苜蓿植物氧化酶系统的紊乱,导致植物根系脂质和类脂分子代谢失衡。HMX 对动物及人体的神经中枢也具有一定毒性和诱变作用,甚至导致死亡。严川信等^[5]研究了 HMX 对作业工人周围神经传导速度的影响,发现 HMX 可能影响作业工人的神经行为功能,并且对下肢神经传导速度的影响较为明显。此外,HMX 在水中的溶解度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由于具有较低的正辛醇-水分配系数 ($\log K_{ow}=0.16$),溶解在水中的 HMX 不易被土壤或沉积物吸附,而是随着土壤孔隙水转移至地下水中^[6],从而影响水体环境生态平衡。目前火炸药污染已经在世界各国军事训练场地的土壤及附近水域中被频繁检出,其中 HMX 检出浓度最高可达 $3\ 700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7-8],已被列为欧洲和美国的關鍵控制污染物。美国环境保护局 (USEPA 2018) 建议 HMX 的安全饮用水标准为 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,空气中 HMX 的最大浓度为 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[9]。我国国标 GJB 5131-2002 作业场所空气中 HMX 容许浓度及检测方法中规定作业场所空气中 HMX 的最高容许浓度为 $4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。因此急需开展 HMX 的降解技术研究。

本文对 HMX 在环境中的迁移转化行为、HMX 的微生物降解途径及在 HMX 胁迫下微生物的生理响应机制进行综述,并提出关于微生物降解 HMX 的 3 个研究方向,以期 HMX 微生物降解技术的发展提供參考。

1 HMX 在环境中的迁移转化行为

1.1 HMX 在土壤中的迁移转化行为

火炸药在土壤中的迁移转化受到土壤类型、酸碱度、微生物活动、含水率及火炸药本身的物理化学性质等诸多因素的影响。Monteil-Rivera F 等^[10]研究发现

HMX 的硝基 ($-\text{NO}_2$) 能够和土壤表面的羟基 ($-\text{OH}$) 形成氢键,通过非特异性相互作用吸附在土壤上。Boyd S A 等^[11]提出硝基芳香化合物可以通过 $-\text{NO}_2$ 与土壤中金属离子 (如 K^+) 之间的络合作用吸附在土壤中。Polyakov V 等^[12]研究了 HMX 等火炸药在含有人工破碎和自然风化 2 种土壤颗粒的含水泥浆中的迁移和转化行为,结果表明人工破碎土壤颗粒表现出更高的硝基芳烃和硝胺化合物转化率。这是由于人工破碎的土壤颗粒有更多的活性更强的亚铁离子,而亚铁离子能够作为电子供体促进硝基芳烃和硝胺化合物还原转化,并且断裂的土壤矿物由于晶格缺陷处于不平衡状态,其表面可能含有更多的反应位点,增加了火炸药在土壤表面的吸附力,微生物或者其他有机活动可能发生在断裂产生的新的矿物表面,从而促进火炸药的转化。Yu Holly A^[13]研究发现某些土壤型中存在的孔隙可能聚集 TNT 等土壤污染物,从而降低微生物对污染物的降解和转化,但是火炸药爆炸后会導致土壤颗粒尺寸变小,导致土壤孔隙率增加,促进细菌通过土壤团聚体的运动,更容易接触火炸药并对其进行转化。

1.2 HMX 在地下水中的迁移转化行为

Alavi G 等^[14]研究了火炸药在美国夏威夷岛前军事训练场火山土中的吸附和降解行为,该地区的底层由高渗透熔岩组成,模拟结果表明大量 HMX 和 RDX 能够到达地下 30 cm 的深度,对地下水的污染风险远高于 TNT 和 DNT。Zheng W X 等^[15]对火炸药在河床沉积物中的迁移行为研究也证实了 HMX 对地下水的污染风险。Brannon J M 等^[16]研究发现火炸药在淡水和盐水中具有相似的吸附、溶解和转化行为,表明现有的关于爆炸物迁移转化行为的淡水数据库可以用于海洋环境。

1.3 HMX 在植物中的迁移转化行为

Yoon J M 等^[17]检测了火炸药在水培系统杂交杨树各部分中的浓度,结果表明植物叶片组织中的 HMX 含量高于根系组织中的 HMX 含量。Groom C A 等^[18]检测了受污染的植物组织和土壤提取物中的 HMX 浓度,结果表明 HMX 在叶片组织中的转运和

积累机制主要是水分蒸腾通量和蒸发，大多数植物叶片中的 HMX 浓度明显高于土壤中的 HMX 浓度。

2 HMX 的微生物降解

生物降解是国内外处理含能材料的一种高效、低廉的无害化处理方法，主要利用环境微生物自身的代谢作用对废弃含能材料进行生物转化和降解，从而产生对环境无害的物质^[19]。目前从爆炸物污染场地和海

洋沉积物中筛选出许多对 HMX 有降解能力的菌株，如表 1 所示。微生物对 HMX 的降解一般分为好氧降解和厌氧降解，但是由于 HMX 降解过程中会在黄素腺嘌呤二核苷酸（flavin adenine dinucleotide, FAD）位点发生单电子转移，在好氧条件下，FAD 位点催化 1 个电子转移到 O₂，O₂ 和 HMX 竞争共同的结合位点，使得在好氧条件下 HMX 的微生物降解效率比厌氧条件下低 6.5 倍^[30]。因此，现有研究中 HMX 通过微生物降解的途径大多是建立在厌氧条件下的。

表 1 已报道的 HMX 菌株

Tab.1 HMX strains have been reported

菌株名称	初始浓度/(mmol·L ⁻¹)	中间产物	降解条件	降解时间/d	降解率/%	平均每日降解率/%	文献
摩氏摩根菌(<i>Morganella morganii</i>)、雷氏普罗威登菌(<i>Providencia rettgeri</i>)、弗氏柠檬酸杆菌(<i>Citrobacter freundii</i>)	HMX 0.05 RDX 0.33	亚硝基衍生物	好氧培养 厌氧降解	45	60 60 50	1.3 1.3 1.1	[20]
厚壁菌门(<i>Firmicutes</i>)、 δ -变形菌(<i>Deltaproteobacteria</i>)	17	亚甲基二硝胺	厌氧	1.79	44 ~ 76	33.5	[21]
梭状芽孢杆菌(<i>Clostridium sp.EDB2</i>)	0.02	亚甲基二硝胺 4-硝基-2,4-二氮杂丁醛	厌氧	2.08	60	28.8	[22]
极端嗜热厌氧菌(<i>Caldicellulosiruptor cvvensensis</i>)	0.016 9	亚硝基衍生物	厌氧	2	100	50	[23]
双发酵梭菌(<i>Clostridium bifermentans</i>)	0.017	亚硝基衍生物 亚甲基二硝胺	厌氧	27	35 ~ 92	2.3	[24]
解脂厌氧弧菌(<i>Anaerovibrio lipolyticus</i>)等	0.03	亚硝基衍生物 亚甲基二硝胺	厌氧	0.208	60	288	[25]
甲基杆菌(<i>Methylobacterium</i>)	0.008	亚硝基衍生物	好氧	40	检测不到	2.5	[26]
阿氏芽孢杆菌(<i>Bacillus aryabhatai</i>)	0.017	未检出	好氧	1	90.5	90.5	[6]
东京芽孢杆菌(<i>Bacillus toyonensis</i>)	0.007 ~ 0.020	未检出	好氧	5 ~ 15	54 ~ 88	7.1	[9]
黄孢平革菌(<i>Phanerochaete chrysosporium</i>)	0.06	亚硝基衍生物 4-硝基-2,4-二氮杂丁醛	好氧	25	97	3.9	[27]
水培单胞菌(<i>Pelomonas aquatica</i>)	0.02	亚硝基衍生物 亚甲基二硝胺 N,N'-双羟基亚甲基二氨基胺	好氧	20	78	3.9	[28]
淡黄色游动微菌(<i>Planomicrobium flavidum</i>)	0.02	亚甲基二硝胺 N-甲基-N,N'-二硝基二胺	好氧	20	70	3.5	[29]

HMX 的微生物降解途径主要包括 3 种：双电子转移还原为亚硝基衍生物；脱硝，通过单电子转移，硝基基团的损失；N-N 或 C-N 键上的直接酶环裂解。与 C-N (356 kJ·mol⁻¹) 和 C-H (393 kJ·mol⁻¹) 键相比，N-N 键具有更小的键解离能 (201 kJ·mol⁻¹)，因此更容易受到酶的攻击而断裂^[31]。HMX 降解过程中涉及的微生物和酶如表 2 所示，降解途径见图 1。

表 2 参与 HMX 降解的微生物和酶

Tab.2 Microorganisms and enzymes involved in HMX degradation

降解途径	微生物	酶
双电子还原	嗜热厌氧菌、肠杆菌科细菌、 <i>Janiabacter cremeus</i> 、梭状芽孢杆菌、变形杆菌、双发酵梭菌、球形红细菌、黄孢原毛平革菌、瘤胃微生物	硝基还原酶
单电子转移	<i>Janiabacter cremeus</i> 、梭状芽孢杆菌、双发酵梭菌、专性厌氧梭状芽孢杆菌 EDB2、双发酵梭菌、淡黄色游动微菌、水培单胞菌	氢化酶 黄嘌呤氧化酶
直接环裂解	球形红细菌	水解酶

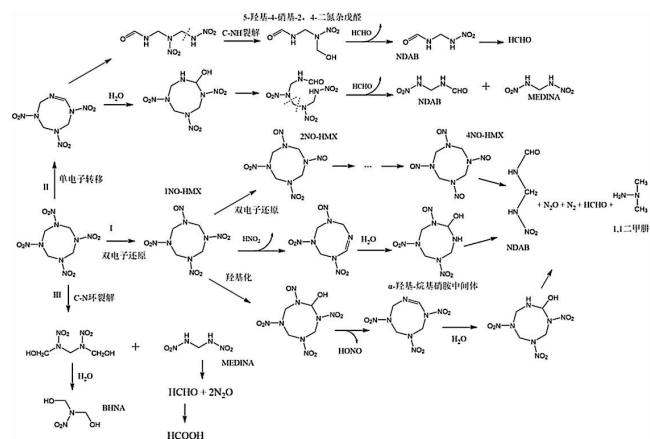


图 1 HMX 微生物降解途径

Fig.1 HMX microbial degradation pathway

2.1 双电子还原途径

双电子还原途径（途径 I）中，首先 HMX 通过双电子转移发生硝基还原，生成为亚硝基衍生物

1NO-HMX, 该过程可能是在硝基还原酶的参与下完成的^[20, 23, 32]。然后 1NO-HMX 可以再次通过双电子还原成 2NO-HMX、3NO-HMX 以及 4NO-HMX, Huang C Y 等^[23]研究表明该途径会产生微量 ($<50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 1, 1 二甲肼; 或者 1NO-HMX 在氢化酶的作用下单电子转移脱硝形成具有反应性的亚胺键中间体 ($-\text{C}=\text{N}-$), 并继续与水分子反应形成 α -羟基-烷基硝胺中间体, 这一过程中可能会产生 N_2 ^[27]; 第 3 种情况是 1NO-HMX 直接发生 α -羟基化, α -羟基-烷基硝胺中间体不稳定, 容易分解产生环裂解中间体 4-硝基-2,4-二氮杂丁醛 (NDAB)、一氧化二氮 (N_2O) 和甲醛 (HCHO), 而 NDAB 是微生物降解 HMX 过程中出现的一种主要中间产物, 它的毒性低于 RDX 和 HMX, 且极易溶于水, 在地表水或地下水中有很大的迁移潜力^[33]。

2.2 单电子脱硝途径

单电子脱硝途径 (途径 II) 是通过向 HMX 添加 1 个电子, 产生阴离子自由基 (HMX^-), 并发生环裂解。有研究表明 HMX 在菌株 *Janibacter cremeus* 作用下脱硝后环裂解产生 NDAB, 同时会产生 1 种新的中间体 5-羟基-4-硝基-2, 4-二氮杂戊醛^[6]。这与黄嘌呤氧化酶 (XO 酶) 催化 HMX 厌氧生物转化的路径基本一致^[30], 但是在 XO 酶降解途径中 HMX 脱硝后与水分子发生反应, 产生羟基-烷基硝胺中间体, 之后产生 NDAB 和 MEDINA, 该结果在许多实验中均得到了证实^[5, 22, 24, 34], 其中有研究提出微生物对 HMX 的降解是通过共代谢完成的^[28, 29]。对硝胺有降解能力的生物或其他一些共存的微生物, 如产酸菌、产甲烷菌和反硝化细菌, 可以利用这些最终产物进行生长, 或将甲酸转化为二氧化碳、甲烷, 将氧化亚氮转化为氮气。MEDINA 是在 HMX 微生物降解过程中出现的一种瞬时中间体, 它在水中很不稳定, 可以在 C-N 键处自发水解。MEDINA 在水中的降解依赖于水的酸碱度 (在中性水中不太稳定, 在碱性水中较稳定, 在强酸条件下形成盐来保持稳定), 在纯水或有污泥存在时, MEDINA 分解为 N_2O 和 HCHO, 但只有在污泥存在的情况下 HCHO 才进一步转化为 CO_2 。Halasz

A 等^[35]将 MEDINA 分别在去离子水中和含有污泥 ($<5\%$) 的混合物中培养 5h, 发现去离子水中 MEDINA 的分解速度比污泥混合物中的分解速度快很多。以上结果表明 HMX 微生物降解过程中出现的主要中间产物 MEDINA 是一种瞬时产物, 在环境中不会积累, 因此不会对周围环境造成危害。

2.3 直接环裂解途径

在直接环裂解途径中 (途径 III), Hawari J 等^[34]推测 HMX 的 C-N 键可能会在污泥中水解酶的作用下断开, 从而产生初级硝胺产物亚甲基二硝胺 (MEDINA) 和双 (羟甲基) 硝胺 (BHNA), 这类化合物在水中不稳定, 能自发分解, 最终产生硝胺 (NH_2NO_2) 和 HCHO。

综上所述, HMX 的降解路径及中间代谢产物已经较为清楚, 但在其代谢过程中发挥作用的功能酶还不够明确; 此外, HMX 的好氧降解路径大多是参照其厌氧降解路径, 这使得 HMX 在好氧/厌氧降解下的差异性不够明显; 在现有的好氧/厌氧降解文献中所提到的中间产物基本一致, 但由于在有/无 O_2 存在下, 微生物会有不同的代谢活动, 所以推测这些中间产物产生的机理可能会有所不同。

3 HMX 胁迫下微生物的生理响应机制

从基因组学角度能够更好的了解微生物降解 HMX 过程中哪些酶发挥了作用, 但是目前微生物与 HMX 的研究大多聚焦在降解途径上, 关于 HMX 胁迫下微生物的生理响应机制的研究不多。Yang Xu 等^[3]研究了 HMX 影响下细菌的生理响应机制, 通过非靶向代谢组学一共鉴定出 354 种差异表达的代谢物, 其中 133 种代谢物明显上调, 221 种代谢物明显下调。前 20 种差异表达的代谢物中, ADP-葡萄糖、核糖 1-磷酸、NAD 和半乳酸明显下调, 而 n-乙酰神经氨酸和 α -d-葡萄糖明显上调。在 HMX 的胁迫作用下, 细菌脂质代谢途径中产生了 77 个差异表达的代谢物, 细菌脂肪酰基代谢明显失衡, 嘌呤代谢、氨基糖和核苷酸糖代谢、氧化磷酸化是富集程度最高的 3 条代谢

途径。

由于糖酵解和磷酸戊糖途径中 α -D-葡萄糖代谢的上调，导致氨基糖和核苷酸糖代谢途径中UDP-D-半乳糖代谢上调，UDP-N-乙酰氨基葡萄糖、UDP-N-乙酰-D-半乳糖胺、L-Fucose 1-磷酸和ADP-葡萄糖相关代谢的下调，同时影响葡萄糖代谢途径中的3-磷酸-D-甘油酸、6-磷酸磷酸-D-葡萄糖酸、核糖 1-磷酸等物质，从而影响ATP、NADH、NADPH的产生。Bhushan^[22, 30]、Zhao J S等^[24]研究表明NADH和NADPH作为电子供体使HMX的生物转化过程效率提高了5~10倍。丙酮酸在细菌正常的细胞分裂和营养利用中起着关键作用，以确保新分裂细胞的存活。在丙酮酸代谢途径中，抑制草酰乙酸向乙酰-CoA的代谢，进而影响生物脂肪酸的合成。

在阿氏芽孢杆菌中没有检测到HMX包括其降解中间产物的存在，说明HMX在细胞外进行生物转化，不会直接进入细胞的新陈代谢中。在该实验中发现氨基酸生物合成途径失衡（2种代谢物上调，4种代谢物下调），这意味着由于HMX的存在可能使细胞加速合成一种与HMX相关的酶，这种转化酶用于抵抗HMX的毒性。Zhao J S等^[24]通过实验发现HMX的转化率与添加到反应介质中的细胞蛋白量成正比，进一步证明了细胞体内会快速合成相关酶来抵抗HMX的毒性。在Bhushan B等^[30]的研究中也提到XO酶能够生物转化HMX。以上研究表明阿氏芽孢杆菌能够有效降解HMX，但HMX也会对细胞的正常代谢造成一定损害。

土壤代谢组学可以揭示土壤和物质循环的变化，在不同火炸药（TNT、RDX和HMX）影响下土壤中的代谢物总体一致，主要包括有机酸及其衍生物、脂质和类脂分子、有机氧化合物和有机杂环化合物。这些代谢物表明火炸药对土壤的毒性影响使土壤中碳和脂质代谢失衡。Yang Xu等^[2]研究表明这3种火炸药对磷酸转移酶系统（PTS）、半乳糖代谢、嘌呤代谢、嘧啶代谢均有一定的抑制作用，其中PTS代谢基因是来自gat Y-gat R（STM 3253-STM 3262）的9.6-kb基因簇的一部分，该基因组负责编码磷酸转移酶系统。而在脂质生物合成途径中肉豆蔻酸代谢得到明显增

强（1.13~1.73倍），肉豆蔻酸的增加能够提高微生物存活率，更好的应对外部环境变化。

综上所述，微生物在降解HMX的过程中主要是嘌呤代谢、氨基糖和核苷酸糖代谢、氧化磷酸化这3条代谢途径发挥了作用，HMX明显影响了细胞功能及生理响应（如膜结构及流动性、信号传导通路、基因表达等）。目前关于HMX基因组学的信息非常匮乏，根据已有的一篇文章只能了解到微生物在HMX存在下代谢通路及代谢产物的差异，但是从基因片段层面，哪个功能基因的丰度和表达影响了结果是未知的，后续可从基因组、转录组，或多组学联用来揭示HMX影响微生物的差异表达基因，这有利于从基因工程的层面强化微生物对HMX的降解。

4 结语

HMX在环境中的迁移转化行为影响了HMX在环境介质中的浓度和分布。火炸药生产厂、军事训练场等产生的废水废物进入环境后会对周围的环境和生物产生一定影响，因此要加强对这类污染物的防控与治理。目前已经筛选出许多对HMX有降解能力的菌株（以厌氧为主），这证明微生物对硝胺类火炸药HMX污染的土壤和水体进行生物修复是非常有效的，HMX能够作为氮源被微生物分解利用，与好氧降解相比，这一过程更容易发生在厌氧条件下。为了更好的实际应用，许多学者选择在原位修复中添加对环境无害的碳源或者电子受体来刺激微生物对HMX的降解，以得到较高的降解率。结合目前的研究现状，未来有关微生物降解HMX的研究可以从以下3个方面重点开展：筛选在好氧条件下能高效降解HMX的菌株；使用微生物固定化或添加表面活性剂等生物强化手段增加菌株对HMX的降解效率；从基因组学方面更深层次的研究微生物降解HMX的机理。

参考文献：

- [1] Robidoux P Y, Gong P, Sarrazin M, et al. Toxicity assessment of contaminated soils from an antitank firing range[J].

- Ecotoxicology Environmental Safety, 2004, 58(3): 300-313.
- [2] Yang Xu, Lai Jin-long, Zhang Yu, et al. Microbial community structure and metabolome profiling characteristics of soil contaminated by TNT, RDX, and HMX[J]. Environmental Pollution, 2021(285): 117-147.
- [3] Yang Xu, Lai Jin-long, Li Jie, et al. Biodegradation and physiological response mechanism of bacillus aryabhatai to cyclotetramethylenete-trinitramine (HMX) contamination[J]. Journal of Environmental Management, 2021(288): 112-124.
- [4] Yang Xu, Zhang Yu, Lai Jin-long, et al. Analysis of the biodegradation and phytotoxicity mechanism of TNT, RDX, HMX in alfalfa (Medicago sativa)[J]. Chemosphere, 2021(281): 130-142.
- [5] 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): 4-7.
- [6] Kalsi A, Celin S M, Sharma S, et al. Bioaugmentation for remediation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) contaminated soil using a clay based bioformulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021(420): 126-135.
- [7] Walsh M E, Collins C M, Jenkins T F, et al. Sampling for explosives-residues at Fort Greely, Alaska[J]. Soil Sediment Contamination, 2003, 12(5): 631-645.
- [8] Pichtel J. Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: a review[J]. Applied Environmental Soil Science, 2012: 617-636.
- [9] Meda A, Sangwan P, Bala K. Optimization of process parameters for degradation of HMX with bacillus toyonensis using response surface methodology[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(11): 4601-4610.
- [10] Monteil-Rivera F, Groom C, Hawari J. Sorption and degradation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in soil[J]. Environmental Science Technology, 2003, 37(17): 3878-3884.
- [11] Boyd S A, Sheng G, Teppen B J, et al. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(21): 4227-4234.
- [12] Polyakov V, Kadoya W, Beal S, et al. Transport of insensitive munitions constituents, NTO, DNAN, RDX, and HMX in runoff and sediment under simulated rainfall[J]. The Science of the Total Environment, 2023: 161-174.
- [13] Yu Holly A, Nic Daeid N, Dawson L A, et al. Explosive detonation causes an increase in soil porosity leading to increased TNT transformation[J]. PloS One, 2017, 12(12): e0189177.
- [14] Alavi G, Chung M, Lichwa J, et al. The fate and transport of RDX, HMX, TNT and DNT in the volcanic soils of Hawaii: a laboratory and modeling study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 185(2): 1600-1604.
- [15] Zheng W X, Lichwa J, Alessio M D, et al. Fate and transport of TNT, RDX, and HMX in streambed sediments: implications for riverbank filtration[J]. Chemosphere, 2009, 76(9): 1167-1177.
- [16] Brannon J M, Price C B, Yost S L, et al. Comparison of environmental fate and transport process descriptors of explosives in saline and freshwater systems[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(3): 247-251.
- [17] Yoon J M, Aken B V, Schnoor J L. Leaching of contaminated leaves following uptake and phytoremediation of RDX, HMX, and TNT by poplar[J]. International Journal of Phytoremediation, 2006, 8(1): 81-94.
- [18] Groom C A, Halasz A, Paquet L, et al. Accumulation of HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) in indigenous and agricultural plants grown in HMX-contaminated anti-tank firing-range soil[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(1): 112-118.
- [19] 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): 259-270.
- [20] Kitts C L, Cunningham D P, Unkefer P J. Isolation of three hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine-degrading species of the family enterobacteriaceae from nitramine explosive-contaminated soil[J]. Applied Environmental Microbiology, 1994, 60(12): 4608-4611.
- [21] Zhao J S, Manno D, Hawari J. Abundance and diversity of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)-metabolizing bacteria in UXO-contaminated marine sediments

- [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2007, 59(3): 706-717.
- [22] 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]. *Biochemical Biophysical Research Communications*, 2004, 316(3): 816-821.
- [23] Huang C-Y. The anaerobic biodegradation of the high explosive octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) by an extremely thermophilic anaerobe *Caldicellulosiruptor owensensis*, sp. nov[M]. University of California, Los Angeles, 1998.
- [24] Zhao J S, Paquet L, Halasz A, et al. Metabolism of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine by *Clostridium bifementans* strain HAW-1 and several other H₂-producing fermentative anaerobic bacteria[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2004, 237(1): 65-72.
- [25] Eaton H L, Murty L D, Durringer J M, et al. Ruminal bioremediation of the high energy melting explosive (HMX) by sheep microorganisms[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2014, 350(1): 34-41.
- [26] Van Aken B, Yoon J M, Schnoor J L. 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, 7-tetrazocine by a phytosymbiotic *Methylobacterium* sp. associated with poplar tissues (*Populus deltoides* × *nigra* DN34)[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2004, 70(1): 508-517.
- [27] Fournier D, Halasz A, Thiboutot S, et al. Biodegradation of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) by *Phanerochaete chrysosporium*: new insight into the degradation pathway[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38(15): 4130-4133.
- [28] Nagar S, Shaw A K, Anand S, et al. Biodegradation of octogen and hexogen by *Pelomonas aquatica* strain WS2-R2A-65 under aerobic condition[J]. *Environmental Technology*, 2022, 43(7): 1003-1012.
- [29] Nagar S, Shaw A K, Anand S, et al. Aerobic biodegradation of HMX by *Planomicrobium flavidum*[J]. *3 Biotech*, 2018, 8(11): 455.
- [30] Bhushan B, Paquet L, Halasz A, et al. Mechanism of xanthine oxidase catalyzed biotransformation of HMX under anaerobic conditions[J]. *Biochemical Biophysical Research Communications*, 2003, 306(2): 509-515.
- [31] Zhao J S, Fournier D, Thiboutot S, et al. Biodegradation and bioremediation of explosives[M]//*Applied Bioremediation and Phytoremediation*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [32] 赵婷婷. *Rhodobacter sphaeroides* H 降解 HMX 的特性及机理研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [33] Fournier D, Halasz A, Spain J, et al. Biodegradation of the hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine ring cleavage product 4-nitro-2, 4-diazabutanol by *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2004, 70(2): 1123-1128.
- [34] Hawari J, Halasz A, Beaudet S, et al. Biotransformation routes of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine by municipal anaerobic sludge[J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 35(1): 70-75.
- [35] Halasz A, Spain J, Paquet L, et al. Insights into the formation and degradation mechanisms of methylenedinitramine during the incubation of RDX with anaerobic sludge[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(4): 633-638.