

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018022702

闻自强, 郑雯静, 沈昊宇, 等. 高氯酸盐的危害、水污染现状与去除技术研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 209-216.

WEN Ziqiang, ZHENG Wenjing, SHEN Haoyu, et al. Research progress on the hazards, water pollution status and removal technique of perchlorate[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 209-216.

高氯酸盐的危害、水污染现状与去除技术研究进展*

闻自强 郑雯静 沈昊宇** 胡美琴

(浙江大学宁波理工学院, 生物与化学工程学院, 宁波, 315100)

摘要 高氯酸盐(perchlorate, ClO_4^-)是典型的难降解、具有高度扩散性的持久性无机污染物。由于 ClO_4^- 能影响机体甲状腺的正常功能,并有可能一定程度造成血红细胞破坏和肝、肾脏损伤,相关环境污染和人体健康安全引起了研究者的高度重视。在深入了解其的环境化学特性与危害的基础上将其有效去除是近年来的研究重点和难点。目前处理和降解 ClO_4^- 污染物的主要方法有:物理法、化学法、生物法等。本文归纳总结了这些方法的原理和特点,重点综述了近年来在吸附与降解机理方面的研究进展。

关键词 高氯酸盐, 危害, 去除, 降解, 机理。

Research progress on the hazards, water pollution status and removal technique of perchlorate

WEN Ziqiang ZHENG Wenjing SHEN Haoyu** HU Meiqin

(Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo, 315100, China)

Abstract: Perchlorate (perchlorate, ClO_4^-) is a highly diffusive, difficult to degrade and persistent inorganic pollutant. ClO_4^- can affect the normal physiological functions of the thyroid, and may cause a certain degree of destruction on red blood cells, liver and kidney. These environmental pollution and human health and safety problems aroused the attention of researchers. Research on the removal and degradation of ClO_4^- has become one of the most difficult and hottest areas in recent years. At present, main methods of processing and degradation of ClO_4^- include physical and chemical methods, chemical reduction methods, and biological treatment etc. In this paper, the principles and characteristics of these methods are summarized, and the progress in the mechanisms of adsorption and degradation in recent years is reviewed.

Keywords: perchlorate, harmfulness, treatment, degradation, mechanism.

高氯酸盐(perchlorate, ClO_4^-)是一种新型无机污染物。由于其高稳定性、高水溶性和强氧化性常作为安全的氧化剂被广泛应用于军工制造和工业生产^[1]。 ClO_4^- 还被广泛应用于临床治疗免疫系统缺陷造

2018年2月27日收稿(Received: February 27, 2018).

* 国家自然科学基金(51608479, 81502421), 浙江省自然科学基金(LY14B04003), 宁波市自然科学基金(2018A610206), 国家级大学生创新创业训练计划项目(201713022009)和浙江省新苗计划项目(2016R401181)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation(51608479, 81502421), National Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY14B04003), National Natural Science Foundation of Ningbo City (2018A610206), National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (201713022009) and Xinniao Students' Innovation Training Program of Zhejiang Province (2016R401181).

** 通讯联系人, Tel:0574-88130130, E-mail: hyshen@nit.zju.edu.cn

Corresponding author, Tel:0574-88130130, E-mail: hyshen@nit.zju.edu.cn

成的甲状腺机能亢进以及在临床实验中检验甲状腺素的分泌情况、某些硝酸钾类农业肥料中也检出高氯酸盐^[2-3]。近期研究发现烟花燃放和消毒剂使用也会产生人为的 ClO_4^- 污染。 ClO_4^- 的电荷和离子半径与碘离子非常接近,可以与碘离子竞争直接进入人体的甲状腺,阻碍人体对碘的吸收,从而间接造成甲状腺激素 T_3 和 T_4 合成量的减少,干扰甲状腺正常功能、代谢和发育,严重时对骨髓、肌肉组织产生病变影响,诱发甲状腺癌,严重危害人类的健康^[4-5]。 ClO_4^- 的污染情况几乎遍布世界各地,Prasanna 等^[6] 汇总了现有的研究数据,发现中、美、日等 11 个国家,甚至在偏远的南极地区,都均在泥土、灰尘、空气或者水体等介质中发现了 ClO_4^- ,其中玻利维亚的盐戈佐岛和马耳他岛的落尘中含量甚至超过 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2015 年以来,有关中国出口欧洲的茶叶中被检出高含量 ClO_4^- 的消息屡次引发关注,这也对我国茶叶出口造成了一定影响。宇盛好等^[7] 对上海的市售粮食、蔬菜、水果、乳制品、肉类、蛋类、水产品 and 茶叶等 8 类食品 80 件样品检测, ClO_4^- 检出率为 78.8%, 平均检测值为 $(13.0 \pm 26.4) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 上海市居民每日膳食中 ClO_4^- 的高消费人群暴露量为 $0.44 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量,已超过欧洲食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 设定的每日 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量,存在一定的健康风险。此外,2012 年,杨佳佳^[8] 对中国居民膳食高氯酸盐暴露水平的研究评估显示,我国 12 个省份 ClO_4^- 暴露量是每日 0.21 — $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量,平均暴露量是每日 $0.65 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量。我国是传统的烟花制造和消费国,研究表明,在烟花燃放后的水体和大气气溶胶中均测出高浓度 ClO_4^- ^[9]。 HOCl/OCl^- 是日常所用消毒剂的主要成分,该类化合物在光化学作用下会生成副产物 ClO_4^- ^[10], ClO_4^- 水污染现状令人堪忧。随着人们对 ClO_4^- 的认识不断加深,如何去除和降解 ClO_4^- 是近年来的研究重点和难点之一,引起了国内外学者的广泛关注。目前,处理 ClO_4^- 污染物的方法有:物理法、化学法和生物法等。本文归纳总结了这些方法的原理和特点,重点综述了近年来在吸附与降解机理方面的研究进展。

1 高氯酸盐的生物毒理效应与危害 (Biological toxicology effect and harmfulness of perchlorate)

ClO_4^- 来源广泛且不易降解,研究者们已经开展了许多关于 ClO_4^- 对机体毒性作用研究的动/植物实验。 ClO_4^- 对人体的影响主要表现为抑制甲状腺对碘的吸收,造成对发育系统特别是对大脑发育的影响,目前这一结论已经普遍为人们所接受^[5-11]。随着研究的深入,研究者发现 ClO_4^- 不但会干扰甲状腺功能,还可对哺乳类、两栖类及鱼类等动物的生长发育、生殖行为、神经系统发育等造成一定的影响。例如, Bernhardt 等^[12] 发现 ClO_4^- 能够干扰三棘棍的求偶行为和正常鱼类的性发育等,该研究还显示 ClO_4^- 会产生雄激素作用,可以在非雌雄同体的动物身上诱导功能性雌雄同体。 ClO_4^- 慢性暴露会影响骨结构发育,当 ClO_4^- 浓度为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现异常。Goleman 等^[13] 发现 ClO_4^- 阻碍了非洲爪蟾生长发育胚胎的变态发育并减缓了其下肢生长,即使是最低浓度 ($59 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 ClO_4^- 也会导致甲状腺滤泡上皮显著增大,且性别比发生倾斜,尤其是男性变异的百分比明显降低。Helbing 等^[14] 发现 ClO_4^- 对非洲爪蟾幼体大脑编码蛋白质的 mRNA 有巨大影响,由此间接证明了 ClO_4^- 对于神经系统的毒理效应。除此之外还发现 ClO_4^- 可以影响蝌蚪脑部与神经发育和功能有关的蛋白的 mRNAs 表达水平,从而改变脑部基因表达。

2 高氯酸盐的水污染现状 (Water pollution status of perchlorate)

环境中 ClO_4^- 可以通过饮水、呼吸(大气)、或经食物链(土壤蔬菜、动物等)多种不同途径进入人体。由于 ClO_4^- 的水溶性极高 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),多数土壤矿物质对其吸附作用相对较小,一旦进入环境介质即会随着地下水和地表水,直接影响人们的健康和破坏生态平衡。彻底调查 ClO_4^- 在饮用水(源水)中、土壤食物链中以及大气中的污染现状,分析其带来危害的严峻性至关重要。1997 年,研究人员首先在美国加利福尼亚州的饮用水源中检测到浓度高达 $260 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- ^[15],随后在许多州的地表水和地下水都检测到 ClO_4^- 的存在。此后,美国成为全球最早开展大范围供水系统中 ClO_4^- 浓度水平调查的国家^[16]。USEPA 于 1998 年将 ClO_4^- 纳入第一类饮用水污染物候选名单 (contaminant candidate lists, CCLs)^[17]。随后其他发达和发展中国家也陆续开展了水中 ClO_4^- 浓度水平的调查。表 1 汇总了不同国家水体环境(包括自来水和瓶装水)中 ClO_4^- 浓度水平。

表 1 不同国家水体环境中 ClO_4^- 浓度水平^[18-20]Table 1 Concentration of ClO_4^- in the water environment in different countries^[18-20]

国家 Country	水样 Water Sample	ClO_4^- 浓度 Concentration of $\text{ClO}_4^- / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	采集信息 Sampling information
美国	地下水	水样浓度 <0.04 (DN [*] = 147), 水样浓度 $0.04-0.12$ (DN = 42), 水样浓度 >0.12 (DN = 28)	全国地区, 志愿者采集
	饮用水	活动水井: >4 (DN = 467) 备用水井: >6 (DN = 302)	加利福尼亚州 3 个城市公共 饮用水
	自来水	均值 = 0.714, 中值 = 1.16, DN = 3262	全美范围居民自来水
	自来水 瓶装水	$0.05-100$ (均值 = 4.5, DN = 49) $0.05-110$ (均值 = 14, DN = 10)	Tokyo 地区
日本	自来水	$0.06-0.53$ (均值 = 0.14, 中值 = 0.19, DN = 27)	Ibaraki, Kanagawa, Iwate 等 3 个县
	自来水	上中下河流域: $0.06-37$ (DN = 30) 原水: $0.09-39.8$ (DN = 7) 出厂水: $0.12-10.3$ (DN = 6)	主要流域 Tone 河流附近水厂
韩国	自来水、海水	$0.10-6.1$ (均值 = 0.56 ± 0.01 , DN = 520) $0.04-0.29$ (均值 = 0.07 ± 0.01 , DN = 23) 海水: 均值 = 1.15 ± 0.01	覆盖全国所有省市
英国	自来水	原水: $<0.02-4.981$ (DN = 93) 出厂水: $<0.02-2.073$ (均值 = 0.747, DN = 39)	England Wales 地区处理饮用 水场地
土耳其	自来水	$<0.01-3.45$ (均值 = 0.15, 中值 = 0.07, DN = 145)	土耳其的 5 个城市
印度	地下水、地表水	地下水: $\text{NA}^* - 7270$ (DN = 160); 地表水: $\text{NA} - 355$ (DN = 10)	24 个不同地区
	饮用水	$<0.02-6.91$ (均值 = 0.42 ± 1.1 , 中值 = 0.07, DN = 66)	六个洲 13 个地点
中国	瓶装水	$<0.037-2.013 \pm 0.015$ (DN = 29)	覆盖全国大部分畅销品牌
	地下水	$0.1-1.7$ (均值 = 0.541, DN = 29)	哈尔滨饮用水井
	自来水	$0.02-54.4$ (均值 = 2.20 ± 6.39 , 中值 = 0.62, DN = 300)	13 个省市采集
	采样缸水体	春季均值达到 6.755, 其它 3 个季节的浓度在 $0.459-0.709$ 范围内	兰州市城区中心 ($36^\circ 03' 06'' \text{N}; 103^\circ 50' 20'' \text{E}$) 距地面高度约 45 m
	河水、地下井水、 泉水	河水: $<1.84-78.09$ (均值 = 38.54, DN = 10); 地下井水: $<1.20-22.94$ (均值 = 10.24, DN = 24); 泉水: $<0.84-5.94$ (均值 = 2.89, DN = 12)	浏阳市境内的浏阳河水及其 附近地下水

注: * DN: 样本数 (data number).

从表 1 可见, 各国在集体供水系统或自来水以及瓶装水中均检测到一定浓度的 ClO_4^- . 由于各国存在检测技术和条件差异, 各项调查数据的检测限并不一致, 因此难以比较不同国家或地区的 ClO_4^- 浓度数据. 在 1997 年前, 测定介质中 ClO_4^- 的方法灵敏度低, 不能有效地测定环境样品中的微量 ClO_4^- . 这种情况一直到上世纪 90 年代末以美国 Dionex 公司等为代表的分析仪器生产商相继研究开发出了针对 ClO_4^- 的高效色谱分析柱和检测方法, 环境中的 ClO_4^- 污染状况才有了初步研究^[21]. 近年来, 人为因素导致自来水中 ClO_4^- 浓度增大的例子越来越多. 例如, 美国的 Clack (Henderson), Las Vegas, Nevada 地区因建有两个高氯酸铵工厂, 井水、地下水中的 ClO_4^- 浓度达 $630-3700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[22]. 饮用水中 ClO_4^- 的广泛检出, 主要是因为水源受自然或人为因素的污染. 目前对环境中 ClO_4^- 污染浓度水平进行明确规定的只有美国, 美国国家科学院 (National Academy of Sciences) 下属的研究委员会 (National Research Council, NRC) 综合所有可获得的健康数据进行评估并结合文献调研, 将 ClO_4^- 摄入的官方安全参考剂量 (Reference Dose, RfD) 定为 $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 被 EPA 采纳并作为官方推荐安全浓度限值^[23]. 其他国家因为对 ClO_4^- 污染问题的认识刚起步, 还没有提出安全浓度限值. 我国也有很多企业在生产和使用 ClO_4^- , 加上我国是一个传统的烟花制造和消费大国, 对国内排放区域周围的 ClO_4^- 含量进行监测, 弄清

其污染原因和污染程度,借鉴国际上对 ClO_4^- 毒理学研究的成果,制订我国的饮用水以及其他环境要素的 ClO_4^- 限量标准正成为环保领域的研究重点之一。

3 高氯酸盐水污染处理技术(Water pollution treatment technology of perchlorate)

由于 ClO_4^- 的水溶性高、稳定性好、降解困难^[24],在自然环境条件下其降解需要几十年甚至更长时间.常规处理工艺如混凝、沉淀、过滤和消毒等操作很难将其有效去除^[24].

目前主要的 ClO_4^- 去除方法可分为物理法^[25-32]、化学法^[33-35]和生物法^[37-40].表 2 汇总了废水中的 ClO_4^- 的主要去除方法与原理.

表 2 废水中的 ClO_4^- 的主要去除方法与原理

Table 2 Main methods and mechanisms for the removal of ClO_4^- in waste water

编号 No.	去除方法 Removal method	实验条件 Experimental conditions	去除效果与主要参数 Removal efficiency and main parameters	去除原理 Removal mechanism	参考文献 Reference
1	物理法	酸化处理的颗粒活性炭(GAC), 303 K	吸附容量:20.1—44.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	化学吸附	[25]
2		阳离子表面活性剂修饰的活性炭	吸附容量:21.14—29.59 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	离子交换作用	[26]
3		负载 FeCl_3 的活性炭	去除率:97%	物理-化学吸附	[27]
4		负载十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的活性炭纤维(ACF), 60 °C	吸附量:55.257 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	物理吸附	[28]
5		1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 煅烧层状双金属氢氧化物, 6 h	去除率:95%	物理吸附	[29]
6		质子化交联壳聚糖, pH=4.0, 8.1 min	去除率:99.8%	物理吸附	[30]
7		磁性离子交换树脂(MIEX®)	去除率:94.94%	离子交换作用	[31]
8		氨基磺酸交联的 Cu-4,4'-联吡啶 MOFs (ASE)	吸附容量: 119.97—143.48 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	静电相互作用、离子交换作用	[32]
9	化学法	壳聚糖为稳定剂制备出的稳定型纳米零价铁(CS-nZVI), 92 °C, 8 h,	降解率:96.1%	Fe 还原	[33]
10		负载有铈(VII)前体的含有质量分数为5%钡的碳粉,	降解率:99.5%	H_2 还原	[34]
11		Pd/Pt 固载的 N-掺杂的活性炭纤维(Pd/Pt-NACF), H_2 , pH=5, 8 h, 电流 20 mA	降解率:81%	吸附与电催化 H_2 还原	[35]
12	生物法	GWF 菌, 1,5-二氯蒽醌浓度为 0.036 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 35 °C, pH=7.5	降解率: 94.5%	非水溶性醌加速生物还原	[37]
13		流化床生物反应器(FBR), MicroC 2000 (TM) 甘油基电子供体	降解率: >99.5%	生物还原	[38]
14		自养反硝化生物阴极微生物燃料电池(MFC)	ClO_4^- 与 NO_3^- 浓度比为 1:1 时, 二者的去除率分别为 40.97% 和 86.03%.	生物电还原	[39]
15		零价铁辅助自养高氯酸盐还原菌(PRB)	Ca^{2+} 起到促进作用; 降解率: 近 100%	自养微生物还原、吸附与静电相互作用协同作用	[40]

3.1 物理法

物理法^[25-32]主要是指通过吸附、离子交换等方法将水中的 ClO_4^- 吸附去除,或与其他无害阴离子交换.主要的材料有活性炭、壳聚糖、层状双金属氢氧化物及其改性材料等.例如:Krishnan 等^[25]发现颗粒活性炭(GAC)对水中 ClO_4^- 的吸附符合准二级动力学模型,几种经酸处理后的改性 GAC 在 303 K 时的饱和吸附容量可以达到 20.1—44.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,较普通 GAC 对 ClO_4^- 的吸附能力有明显提高,这与其吸附机理为化学吸附有关. Lin 等^[26]通过阳离子表面活性剂改性活性炭能有效提高活性炭对 ClO_4^- 的吸附量至 21.14—29.59 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附机理涉及到离子交换作用,而不是活性炭简单的物理吸附.何勇等^[27]研究表明,采用浸润法以颗粒活性炭为负载制备新型复合材料(GAC-Fe)对 ClO_4^- 的去除效果大大加强, ClO_4^- 在颗粒活性炭上的吸附符合准二级动力学模型.主要是由于活性炭上负载的 FeOOH 和 ClO_4^- 发生

吸附反应,其中活性炭负载 FeCl_3 对 ClO_4^- 的去除效果最佳,去除率高达 97%,相比于 GAC 高出 75%. 汤丁丁等^[28] 研究表明,十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 为活性炭纤维 (ACF) 的最佳改性剂. 常温条件下 CTAC-ACF 对 ClO_4^- 的最大饱和吸附量值可达到 $35.489 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时饱和吸附量可达到 $55.257 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 改性效果显著,且在不同温度下都具有有效的吸附性能,有利于材料在不同环境条件下的应用. 改性活性炭虽能有效吸附水中的 ClO_4^- , 但其用量大,成本高,且改性后的活性炭对其他污染物的吸附能力受到限制,有一定的实用局限性. Wu 等^[29] 研究表明,煅烧层状双金属氢氧化物 (CLDH) 能有效吸附水中的 ClO_4^- . 在煅烧温度为 500°C , 锌/铝比为 2 的条件下得到的 CLDH 吸收能力最佳. 在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- , $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CLDH 剂量条件下, 6 h 内物质对 ClO_4^- 的吸收率为 95% 及以上. 其吸附过程为自发、吸热过程, 吸附受扩散速率控制. Xie 等^[30] 研究表明, 质子化交联壳聚糖能吸附水溶液中的 ClO_4^- , 单层吸附容量为 $45.455 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在 pH 值为 4.0, 接触时间为 8.1 min, 进水中 ClO_4^- 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 质子化交联壳聚糖能最大效率地吸附水溶液中的 ClO_4^- , 出水中 ClO_4^- 浓度可以稳定保持在 $24.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. 静电相互作用是吸附 ClO_4^- 的主要驱动力. 杨一琼等^[31] 研究表明, 磁性离子交换树脂 (MIEX[®]) 投加量约为 $5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 ClO_4^- 的去除率高达 94.94%, 最大吸附量约为 $1630 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 且磁性离子交换树脂的 pH 值适用范围广. MIEX[®] 树脂去除 ClO_4^- 的过程满足准二级动力学方程. 近年来发展起来的金属有机骨架材料 (MOFs) 丰富了吸附材料与吸附机理的研究内容; 例如, Zhang 等^[32] 报道了氨基磺酸交联的 Cu-4,4'-联吡啶 MOFs (ASE) 对阴离子的吸附, 发现该 MOF 对 ClO_4^- 和 PO_4^{3-} 具有选择性吸附, 且选择性 $\text{ClO}_4^- > \text{PO}_4^{3-}$. 相关吸附机理涉及静电相互作用与离子交换作用 (如图 1 所示).

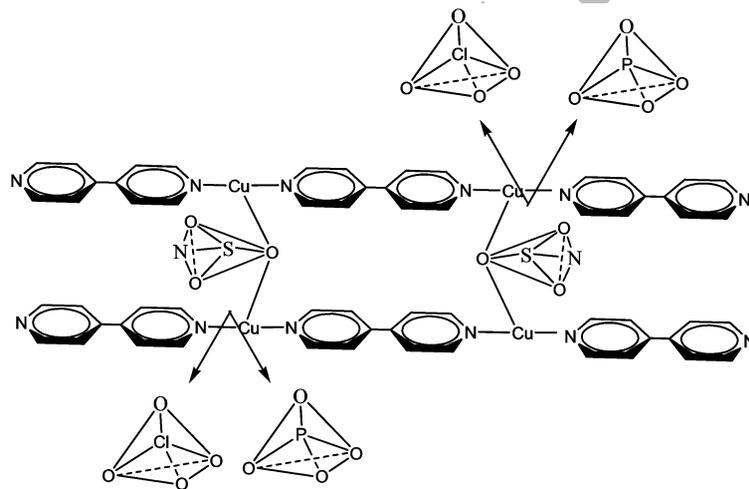


图 1 Cu-4,4'-联吡啶 MOFs (ASE) 选择性吸附 ClO_4^- 的机理^[32]

Fig.1 Mechanism of the selective adsorption of ClO_4^- by Cu-4,4'-bipyridine MOFs (ASE)^[32]

3.2 化学法

由于 ClO_4^- 的强氧化性, 化学法处理 ClO_4^- 主要基于零价金属或变价金属离子如 ($\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$) 体系或 H_2 提供电子将 ClO_4^- 还原降解为 Cl^- ^[33-36]. 例如, Xie 等^[33] 研究表明, 以壳聚糖为稳定剂制备出的稳定型纳米零价铁 (CS-nZVI) 适合在宽 pH 范围 (pH 3—11) 和高盐度 ($0.1\text{—}30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下对高浓度的 ClO_4^- (如: $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行降解). 在 8 h 内将浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 溶液迅速降解 96.1%, 还原为无毒的氯离子, 且没有其他中间产物的生成; Hurley 等^[34] 研究表明, 将铈 (VII) 前体 (高铈酸铵或三氧化二铈) 负载在含有质量分数为 5% 钯的碳粉上作为催化剂, 在 1 bar 的 H_2 作为还原剂, pH 值为 3 和室温的条件下, 能在 5 h 内将 ClO_4^- 降解 99.5% 以上, 还原为无毒的 Cl^- ; 近年来, 电催化还原降解 ClO_4^- 越来越受到研究者的关注. 例如, Yao 等^[35] 研究表明, Pd/Pt 固载的 N-掺杂的活性炭纤维 (Pd/Pt-NACF) 可以高效电催化还原降解 ClO_4^- , 与非 N-掺杂的材料 Pd/Pt-ACF 相比, 对 ClO_4^- 的吸附率和降解率分别提高 161% 和 28%. 其催化降解机理如图 2 所示, N-修饰官能团能有效提高 ClO_4^- 的吸附率, 并

将 H₂ 解离为原子氢(H*)作为还原剂, 能将 ClO₄⁻ 降解还原为 Cl⁻. Yang 等^[36] 对近年来电催化还原降解 ClO₄⁻ 进行了综述, 并将几种还原法的机理进行了比对, 如表 3 所示.

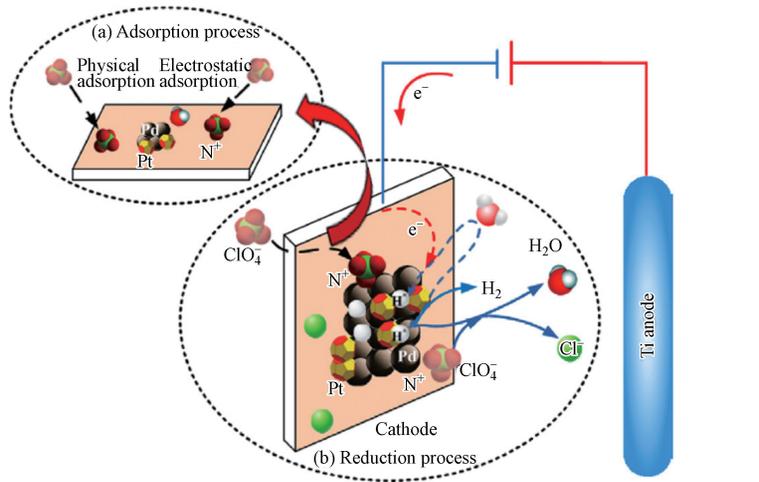


图 2 Pd/Pt-NACF 吸附与电催化还原降解 ClO₄⁻ 可能的机理^[34]

Fig.2 Proposed mechanism of the adsorption and electro-catalytic reduction of ClO₄⁻ on Pd/Pt-NACF^[34]

表 3 催化与电催化还原水中的 ClO₄⁻ 可能的机理或途径^[36]

Table 3 Proposed mechanisms or pathway of the catalytic of electro-catalytic reduction of ClO₄⁻ in water

编号 No.	机理 Mechanism	催化剂或电极 Catalyst or electrode	可能的机理或降解途径举例 Examples of the presumed mechanism or pathway
1	加氢脱氧	Re-Pd/C 或 IX, Pd/N-AC, 和 pd/IX (例如, Re-Pd/C and Pd/N-AC)	$\text{ClO}_4^- \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Re-Pd/C}} \text{ClO}_3^- \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Re-Pd/C}} \text{ClO}_2^- \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Re-Pd/C}} \text{ClO}^- \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Re-Pd/C}} \text{Cl}^-$
2	电催化	Pt-Ti, Zn, 和 Pt-Ni (e.g., Zn)	
3	变价 Ti 离子还原	Ti ²⁺ 和 Ti ³⁺ (例如, Ti ²⁺)	$\text{ClO}_4^- \xrightarrow{\text{Ti}^{2+}} \text{ClO}_3^- \xrightarrow{\text{Ti}^{2+}} \text{ClO}_2^- \xrightarrow{\text{Ti}^{2+}} \text{ClO}^- \xrightarrow{\text{Ti}^{2+}} \text{Cl}^-$

3.3 生物法

生物法主要是利用微生物在特定的环境下的新陈代谢, 将 ClO₄⁻ 降解还原成无毒的 Cl⁻^[37-40]. 例如: 张媛媛等^[37] 研究发现, 非水溶性醌对菌 GWF 降解 ClO₄⁻ 具有加速作用, 且在 1,5-二氯蒽醌浓度为 0.036 mmol·L⁻¹, 环境温度为 35 °C, pH7.5 的条件下加速效果最好, 在 48 h 后 ClO₄⁻ 能降解近 100%, 加入硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐能促进 ClO₄⁻ 的生物还原. Kotlarz 等^[38] 采用流化床生物反应器(FBR), 以 MicroC 2000 (TM) 甘油基电子供体, 可以使得浓度为 100 mg·L⁻¹ ClO₄⁻ 的降解率超过 99.5%. Jiang 等^[39] 采用自养反硝化生物阴极微生物燃料电池(MFC)同时还原硝酸盐和高氯酸盐. 循环伏安法(CV)曲线表明, 所有生物阴极均具有电化学活性, 不同底物作用时生物阴极氧化还原电位的区别不明显. 当以单一 ClO₄⁻ 和单一 NO₃⁻ 为底物时, MFC 的电流密度分别稳定在 3 mA·m⁻³ 和 1.52 mA·m⁻³, ClO₄⁻ 和

NO_3^- 的去除率分别达到 53.14% 和 87.05%; 当 ClO_4^- 与 NO_3^- 浓度比为 1:1 时, 二者的去除率分别为 40.97% 和 86.03%. Liang 等^[40] 发现 Ca^{2+} 可以促进零价铁辅助自养高氯酸盐还原菌 (PRB) 对 ClO_4^- 的去除, ClO_4^- 的降解率能达到近 100%. 机理研究发现, Ca^{2+} 与 OH^- 结合可以延缓溶液 pH 值的增加, 从而延长生物降解时间; 并且除了生物降解的主要贡献外, 当 $\text{Fe}(0)$ 和 Ca^{2+} 共存时, 通过共沉淀形成了较大的颗粒物对 ClO_4^- 的去除具有吸附和静电相互作用等协同作用.

4 展望 (Future perspectives)

综上所述, 近年来, 高氯酸盐 (ClO_4^-) 从环境污染延伸到对人类生活健康影响的发展已受到各国研究者的关注. ClO_4^- 在多介质环境中的高频率和高浓度检出, 因此急需结合污染源调查开展其环境化学行为研究, 并彻底做到从根本上消除 ClO_4^- 对人体的危害. ClO_4^- 降解机理的研究已取得了一定的成果. 随着 ClO_4^- 降解机理研究的不断深入, 研究者在实验条件控制、催化剂的选择、产物鉴定和反应途径分析等方面积累了丰富的经验, 为指导该领域未来发展方向提供了理论依据. 为了实现对 ClO_4^- 的高效、环境友好的处理, 未来还亟待研究和解决的问题包括: (1) 加强 ClO_4^- 在多介质环境中的监测, 为 ClO_4^- 对人体的健康风险评估提供科学有力的技术支撑. (2) 加强 ClO_4^- 去除机理的深入研究和新型材料与技术的研究, 例如: 一些吸附材料, 如活性炭经过改性后, 其吸附的速率、容量以及选择性等都有很大的改观, 说明对活性炭等吸附材料改性以提高对 ClO_4^- 的降解是有效的, 然而相应的改性方法, 特别是对废水中 ClO_4^- 具有专属降解特性的改性方法的研究和进一步实现对材料的设计与可控合成仍是未来的努力方向; 又如离子交换法非常适合处理小流量的废水, 但必须解决其选择性、可再生性等问题; 鉴于含 ClO_4^- 废水水质的特殊性及其降解微生物存在的广泛性, 采用厌氧自养生物处理技术具有较强的可行性和可操作性, 但对高效专属微生物的筛选、分离等方面的研究有待加强. 与此同时, 开展物理、化学和生物降解联合应用, 以及超声、微波、光催化等协同作用的机理研究, 考察其互相耦合与协同机制, 开发更经济、高效的新处理技术也是今后水体中 ClO_4^- 污染控制研究工作的重点.

参考文献 (References)

- [1] YAO L, YANG L X, CHEN J M, et al. Levels, indoor-outdoor relationships and exposure risks of airborne particle-associated perchlorate and chlorate in two urban areas in Eastern Asia[J]. *Chemosphere*, 2015, 135: 31-37.
- [2] 刘燕燕, 吴耀国, 晁吉福, 等. 含高氯酸盐废水处理技术的研究进展[J]. *工业水处理*, 2010, 30(7): 1-4.
LIU Y Y, WU Y G, CHAO J F, et al. Research progress in the perchlorate-containing wastewater treatment techniques [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(7): 1-4 (in Chinese).
- [3] GAO M C, WANG S, REN Y, et al. Simultaneous removal of perchlorate and nitrate in a combined reactor of sulfur autotrophy and electrochemical hydrogen autotrophy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1008-1016.
- [4] CARR J A, MURALI S, HU F, et al. Changes in gastric sodium-iodide symporter (NIS) activity are associated with differences in thyroid gland sensitivity to perchlorate during metamorphosis[J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2015, 219: 16-23.
- [5] 吴春笃, 李顺, 许小红, 等. 高氯酸盐的环境毒理学效应及其机制的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(1): 85-89.
WU C D, LI S, XU X H, et al. Environmental toxicological effect and mechanism of perchlorate [J]. *Journal of Environmental Health*, 2013, 30(1): 85-89 (in Chinese).
- [6] PRASANNA K, CHRISTOPHER O, INDRARATNE S P, et al. Perchlorate as an emerging contaminant in soil, water and food [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 667-677.
- [7] 宇盛好, 李亦奇, 张旭晟, 等. 上海市市售食品中高氯酸盐污染的暴露评估[J]. *上海预防医学*, 2017, 29(6): 426-430.
YU S H, LI Y Q, ZHANG X S, et al. Perchlorate contamination exposure assessment on commercial foods in Shanghai [J]. *Shanghai Journal of Preventive Medicine*, 2017, 29(6): 426-430 (in Chinese).
- [8] 杨佳佳. 中国居民膳食高氯酸盐和溴酸盐暴露水平研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012.
YANG J J. The study of occurrence and estimated dietary intake of perchlorate and bromate in China [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2012 (in Chinese).
- [9] SHI Y L, ZHANG N, GAO J M, et al. Effect of fireworks display on perchlorate in air aerosols during the Spring Festival[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 1323-1327.
- [10] WU Q, OLDI J F, KANNAN K. Fate of perchlorate in a man-made reflecting pond following a fireworks display in Albany, New York, USA[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30: 2449-2455.
- [11] SIJIMOL M R, JYOTHY S, PRADEEPKUMAR A P, et al. Review on fate, toxicity, and remediation of perchlorate [J]. *Environmental Forensics*, 2015, 16: 125-134.
- [12] BERNHARDT R R, VON HIPPEL F A, O'HARA T M. Chronic perchlorate exposure causes morphological abnormalities in developing stickleback [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30: 1468-1478.
- [13] GOLEMAN W L, CARR J A, ANDERSON T A. Environmentally relevant concentrations of ammonium perchlorate inhibit thyroid function

- and alter sex ratios in developing *Xenopus laevis* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(3): 590-597.
- [14] HELBING C C, BAILEY C M, LAN J, et al. Identification of gene expression indicators for thyroid axis disruption in a *Xenopus laevis* metamorphosis screening assay: Part 1. Effects on the brain [J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 82(4): 227-241.
- [15] URBANSKY E T. Perchlorate as an environmental contaminant [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2002(9): 187-192.
- [16] 方齐乐, 陈宝梁. 新型环境污染物高氯酸盐的环境化学行为、食品安全及健康风险[J]. *科学通报*, 2013, 58(26): 2626-2642.
- FANG Q L, CHEN B L. Environmental transport behaviors of perchlorate as an emerging pollutant and their effects on food safety and health risk. *Chinese Science Bulletin (Chinese Version)*, 2013, 58(26): 2626-2642 (in Chinese).
- [17] LIU Y J, MOU S F. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 997(1-2): 225-235.
- [18] BARDIYA N, BAE J H. Dissimilatory perchlorate reduction: A review [J]. *Microbiological Research*, 2011, 166(4): 237-254.
- [19] ERDEMGLI Y, GÖZET T, CAN Ö, et al. Perchlorate levels found in tap water collected from several cities in Turkey [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(158): 1-7.
- [20] 史亚利, 高健民, 李鑫, 等. 浏阳河水、底泥和土壤中高氯酸盐的污染[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 388-391.
- SHI Y L, GAO J M, LI X, et al. The investigation of perchlorate pollution level in liuyang river water, sediment and its nearby soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 388-391 (in Chinese).
- [21] COLLETTE T W, WILLIAMS T L, URBANSKY E D, et al. Analysis of hydroponic fertilizer matrixes for perchlorate: Comparison of analytical techniques[J]. *Analyst*, 2003, 128: 88-97.
- [22] U. S. Environmental Protection Agency. 2011. Perchlorate. U.S. EPA, Office of Water. [2011-2-11] <http://water.epa.gov/drink/contaminants/unregulated/perchlorate.cfm>.
- [23] 蔡亚岐, 史亚利, 张萍, 等. 高氯酸盐的环境污染问题[J]. *化学进展*, 2006, 18(11): 1554-1564.
- CAI Y Q, SHI Y L, ZHANG P, et al. Perchlorate related environmental problems[J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(11): 1554-1564 (in Chinese).
- [24] GHOSH A, PAKSHIRAJAN K, GHOSH P K, et al. Perchlorate degradation using an indigenous microbial consortium predominantly *Burkholderia* sp.[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 133-139.
- [25] KRISHNAN, G R, RACLHIKA R, JAYALATHA T, et al. Removal of perchlorate from drinking water using granular activated carbon modified by acidic functional group: Adsorption kinetics and equilibrium studies [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 158-171.
- [26] LIN S Y, CHEN W F, CHENG M T, et al. Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 434: 236-242.
- [27] 何勇, 唐敏康, 卢丽娟. 活性炭负载铁盐去除水中高氯酸盐[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(2): 48-53.
- HE Y, TANG M K, LU L J. Removal of perchlorate from water using iron salts supported on activated carbon[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2016, 7(2): 48-53 (in Chinese).
- [28] 汤丁丁, 史德亮, 李亚龙, 等. 季铵盐改性活性炭纤维对地下水高氯酸盐吸附性能研究[J]. *中国农村水利水电*, 2016(8): 171-179.
- TANG D D, SHI D L, LI Y L, et al. The study of quaternary ammonium salt surfactants modified ACF on the adsorption performance for perchlorate in groundwater [J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2016, (8): 171-179 (in Chinese).
- [29] WU X M, WANG Y L, XU L L, et al. Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: Equilibrium, kinetics, and column studies [J]. *Desalination*, 2010, 256(1/2/3): 136-140.
- [30] XIE YH, LI S Y, WANG F et al. Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 56-63.
- [31] 杨一琼, 白皓, 秦静. 磁性离子交换树脂对饮用水中高氯酸盐的去除效能[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(21): 5-8.
- YANG Y Q, BAI H, QIN J, et al. Removal efficiency of perchlorate from drinking water by magnetic ion exchange resin[J]. *China Water and Wastewater*, 2015, 31(21): 5-8 (in Chinese).
- [32] ZHANG H G, LI T, YANG Z Q, et al. Highly efficient removal of perchlorate and phosphate by tailored cationic metal-organic frameworks based on sulfonic ligand linking with Cu-4,4'-bipyridyl chains [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 293-302.
- [33] XIE Y H, YI Y, QIN Y H, et al. Perchlorate degradation in aqueous solution using chitosan-stabilized zero-valent iron nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 164-173.
- [34] HURLEY K D, SHAPLEY J R. Efficient heterogeneous catalytic reduction of perchlorate in water [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 2044-2049.
- [35] YAO F B, ZHONG Y, YANG Q, et al. Effective adsorption/electrocatalytic degradation of perchlorate using Pd/Pt supported on N-doped activated carbon fiber cathode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 602-610.
- [36] YANG Q, YAO, F B, ZHONG Y, et al. Catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate in water-A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 1081-1091.
- [37] 张媛媛, 郭延凯, 张超, 等. 非水溶性醌加速菌 GWF 生物还原高氯酸盐的研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 988-993.
- ZHANG Y Y, GUO Y K, ZHANG C, et al. Effect of Non-dissolved quinone on perchlorate reduction by strain GWF [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3): 988-993 (in Chinese).
- [38] KOTLARZ N, UPADHYAYA G, TOGNA P, et al. Evaluation of electron donors for biological perchlorate removal highlights the importance of diverse perchlorate-reducing populations [J]. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2016, 2: 1049-1063.
- [39] JIANG C, YANG Q, WANG D B, et al. Simultaneous perchlorate and nitrate removal coupled with electricity generation in autotrophic denitrifying biocathode microbial fuel cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 783-790.
- [40] LLANG S, SHI Q, GAO X Y, et al. Perchlorate removal by autotrophic bacteria associated with zero-valent iron: effect of calcium ions [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 90: 722-729.