

高氯酸盐污染及修复的研究进展

蔡贤雷¹, 谢寅峰^{1,*}, 刘伟龙², 邓 伟²

(1. 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037; 2. 中国科学院水利部成都山地研究所, 成都 610041)

摘要:高氯酸盐作为一种甲状腺干扰物质,因其高溶解度、低吸附性及其稳定性,决定了其是一种可快速扩散的持久型污染物,其环境污染问题已引起人们的高度关注。从高氯酸盐污染的危害性出发,阐述了我国可能存在的高氯酸盐污染状况,并对近年来不同介质中高氯酸盐的分析检测技术及前处理方法进行了介绍,同时对已开展的高氯酸盐动物毒理研究、在不同环境介质中的迁移转化和植物积累、及其按生物修复和非生物修复进行分类的修复方法进行了综述。最后,对进一步研究的意义和方向提出建议。

关键词:高氯酸盐;污染;毒理

文章编号:1000-0933(2008)11-5592-09 中图分类号:Q143 文献标识码:A

An overview of researches on environmental contamination by perchlorate and its remediation

CAI Xian-Lei¹, XIE Yin-Feng^{1,*}, LIU Wei-Long², DENG Wei²

1 College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

2 Chengdu Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China

Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(11): 5592 ~ 5600.

Abstract: Perchlorate is a new emerging persistent pollutant that can alter endocrine function in animals by blocking iodide uptake into thyroid tissue. Perchlorate contamination has attracted a great attention from scientists, because perchlorate is very stable and quite soluble, extremely mobile in aqueous systems, and diffuse rapidly in environment. Based on the analyses on the harmfulness of perchlorate, this paper firstly introduced the current pollution status of perchlorate in China, and the analytical techniques and pretreatment methods of perchlorate in different mediums. Furthermore, the researches on toxicological effects, migration and transformation of perchlorate in different mediums, accumulation in plants, and the environmental remediation methods in two categories i. e. bioremediation and non-bioremediation were reviewed. Finally, the significance and direction of researches on perchlorate contamination in the future were suggested.

Key Words: perchlorate; contamination; toxicological effects; environmental remediation

高氯酸盐污染的研究大约起源于 1997 年,那时美国加州的卫生部门在饮用水中检测到了高氯酸根离子,并因此颁布了 18 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸根饮用水最高限量的建议性标准,至此高氯酸盐污染问题开始走进人们的视线,同时也掀起了美国研究高氯酸盐污染的热潮。在所有的高氯酸盐中,大约有 90% 以氨盐形式存在,它们

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(No. 2006CB403301)

收稿日期:2008-05-21; 修订日期:2008-09-03

作者简介:蔡贤雷(1983~),男,浙江温州人,硕士生,主要从事生理生态学和环境生理学研究. E-mail:huacao964@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xxxyff@njfu.com.cn

Foundation item: The project was financially supported by National Basic Research Program of China, Grant (No. 2006CB403301)

Received date: 2008-05-21; **Accepted date:** 2008-09-03

Biography: CAI Xian-Lei, Master candidate, mainly engaged in physiological ecology and environmental physiology. E-mail: huacao964@163.com

作为氧化添加剂被用在火箭、导弹或者烟花的固体推进器中^[1, 2]。其它种类的高氯酸盐,如钠盐、镁盐或钾盐,可作为添加剂用于核反应器、电子管、皮革制造中的润滑油,或者作为媒染剂用于纺织印染、电镀、橡胶、油漆工业,还可以用于机动车辆中安全气囊的充气器^[1~3]。高氯酸盐的污染主要来自于生产和使用高氯酸盐工厂的排放物和废弃物。除了日常生产和使用中的排放造成的环境污染之外,由于高氯酸铵的贮藏寿命有限,厂家会定期对原有库存进行淘汰,这就导致大量未经处理的高氯酸盐一次性被排放到环境中去。自 20 世纪 50 年代起,美国的内华达,加利福尼亚,犹他州等几个州,就多次发生了大规模的高氯酸盐排放事件,这些高氯酸盐长期积累,造成在生产厂家附近区域的地下水中高氯酸根离子的浓度达到了几十个 mg/L 的水平,比健康标准的阈值含量高出几千倍。

目前,我国有大量以高氯酸钾为直接产品的化工厂,广泛分布在南北各地,而在生产中利用高氯酸铵作为氧化添加剂的更是数不胜数,同时考虑到我国是航天大国和焰火制造、消费大国,因此,开展与高氯酸盐污染相关的研究会是一项很有意义的工作。

1 高氯酸盐污染的危害性

灰尘状的高氯酸盐会刺激皮肤、眼睛以及粘膜,引起气喘咳嗽。由于高氯酸盐在室温下的蒸气压较小,因此通过呼吸系统传播的可能性很小。而当高氯酸盐溶解后进入自然水环境,则可以通过各种途径,如水、植物等,进而经过消化系统进入人体或者其它动物体中。虽然具有不同的传播途径,但高氯酸盐最终影响的器官都是甲状腺。较低浓度的高氯酸盐就可以干扰人体甲状腺的正常功能。这主要是因为高氯酸根的电荷和离子半径与碘离子非常接近,它与碘离子竞争进入人体的甲状腺,从而阻碍碘的吸收,造成甲状腺激素 T3 和 T4 合成量的减少,最终影响人体的发育,尤其是大脑组织的发育。特别是婴儿,一旦没有充足的碘,就无法产生足够的甲状腺激素来满足其生长发育的需要,而神经系统的发育是依赖甲状腺激素的,所以这种在生命早期的影响,可能具有永久性的副作用^[4]。正因为如此,目前人们最为关注的是高氯酸盐暴露对于胚胎、孕妇、哺乳期妇女和少年儿童发育的影响。

高氯酸根离子中氯的价位是 +7,但是其强氧化性只能在高浓度的强酸条件下才能表现出来。有学者认为这是由于高氯酸根自身四面体的结构造成的,即氯原子被 4 个氧原子包围,这种特殊的几何结构使得高氯酸根 -1 价的能量被均匀分配,该特性也被认为是其不易与其它成分反应以及在水环境下的溶解度极高的直接原因^[1]。有资料显示溶解后产生的高氯酸根离子性质稳定,可以在自然水环境中稳定存在几十年^[2],而 Stetson 等^[5]对一系列常见水样中高氯酸根离子的稳定性进行的检测实验也表明高氯酸根可以稳定的存在于储存的水样中。因此,低浓度的高氯酸根具有极高的稳定性,常见的强还原剂很难将其还原。所以,高氯酸根离子是一种持久性污染物。

另外,高氯酸盐是非挥发性的,多数的土壤和矿物质对其吸附作用都很小,这种吸附往往弱到可以忽略的程度,虽然钾盐溶解度小于铵盐,可能析出溶液,减少迁移量,但沉淀的高氯酸盐还会再次被溶解,返回传输过程。因此,高氯酸盐一旦进入环境介质即会随着地下水和地表水快速扩散,从而造成自然水系中的高氯酸盐持续迁移,进而扩散到排放点以外的区域,能够对大范围内的饮用水源构成危险。

2 高氯酸盐污染现状

目前,高氯酸盐污染研究最多的是水体污染。研究区域主要是美国中、西部地区,这些地区往往存在较多的军火工业、航天工业以及一些军火库,因而高氯酸盐泄露进入环境的机会比其他地区多。有资料^[6]显示,因为高氯酸盐高的水溶性,在美国的几乎 400 个城市的地下水、地表水、土壤和公共饮用水中均发现了高氯酸根离子,其中在加利福尼亚约 96 条水系的 395 口井中发现含高氯酸根离子,其中 90% 在加利福尼亚的南部,在加利福尼亚饮用水中高氯酸根离子的公共健康标准是 6 $\mu\text{g/L}$,而科罗拉多河(为加利福尼亚南部的的主要供应水源)河水所含的高氯酸根离子可达 9 $\mu\text{g/L}$ 。此外,Snyder 等^[7]对来自两个美国大城市商品供应商的一系列营养保健品和风味提高产品中所含的高氯酸根离子进行了检测,结果发现 31 种营养保健品中 20 种检测出高氯酸根离子,其最高浓度达到了 2400 ng/g,特别是发现了为孕妇提供的营养品中含有高的高氯酸根离

子,同时在4种风味提高产品中也检测到了高氯酸根离子。

除了美国之外,在日本,Kosaka等^[8]对Tone河流域的高氯酸根离子含量进行了研究,在其上游及其支流Usui河具有较高的浓度,最高分别达到340和2300 $\mu\text{g/L}$,同时他们检测了Tone河流域周边的30个自来水水样中高氯酸根离子的含量。其研究结果显示,Tone河流域的自来水已经受到高氯酸盐的污染。

在国内,Shi等^[9]对采自各省市的下水道淤泥、水稻、北京大超市中出售的瓶装矿泉水和牛奶等样品进行了高氯酸根离子的检测,发现其含量分别为:0.56~379.9 $\mu\text{g/kg}$ 、0.16~4.88 $\mu\text{g/kg}$ 、0.037~2.013 $\mu\text{g/L}$ 、0.30~9.1 $\mu\text{g/L}$,该结果表明我国可能存在不同程度的高氯酸盐污染。另外张萍、史亚利等人^[10~13]在对水样、污泥样品中高氯酸根离子的检测方法进行的研究过程中发现:一是北京市不同地区的自来水、河水和雪水中高氯酸根离子的浓度几乎都超过了美国国家环保局(EPA)建议的高氯酸盐限量浓度(1 $\mu\text{g/L}$)^[11];二是采自野外的污泥样品均检测到了一定浓度的高氯酸盐^[12]。这些结果均证实了以前一些学者因我国是一个传统的焰火制造和消费大国而估计在我国存在高氯酸盐环境污染的推测^[14]。

3 高氯酸盐污染的检测方法

高氯酸盐污染问题实际早就存在,只是以前的分析方法灵敏度差,很难测定出环境样品中浓度低至 $\mu\text{g/L}$ 浓度级及其以下浓度级的微量高氯酸盐,因此高氯酸盐环境污染问题一直没有受到人们的高度重视^[14]。目前,高氯酸盐的分析方法主要是离子色谱法,而痕量高氯酸盐的检测也开启了一场离子色谱技术的新发展^[15]。在相应的检测技术上,很多学者开展了相关的研究。如Wagner^[16]、Wendelken^[17]、Lamb^[18]等人对饮用水中高氯酸盐的检测技术进行了研究和介绍。

随着研究范围的扩大,许多学者对其它物质的高氯酸盐检测技术进行了研究。如MacMillan等^[19]对土壤中高氯酸盐的检测进行了研究,并认为单一的水提取对土壤中高氯酸盐的定量检测是足够的。Aribi等^[20]对新鲜的及罐装的食物、葡萄酒、啤酒等食品中高氯酸盐的分离、检测技术进行了研究,并首次对葡萄酒和啤酒中的高氯酸盐进行了分析检测。Krynitsky等^[21]研究了一种快速、灵敏及专一的方法来对水果、蔬菜、面粉、婴儿食品等食物中的高氯酸盐含量进行了检测,并对现有的样品分离程序进行改进,减少检测所需的样品量。Yu等^[22]对生物组织和流体(植物、器官、血液等)中高氯酸盐的分析检测进行了研究,并介绍了他们在分析生物组织和流体样品中高氯酸根离子所遭遇过的一些困难及其克服的方法。

另外,由于牛奶对婴儿和儿童的健康具有潜在的影响,因此对牛奶中高氯酸盐的检测显得非常重要,Dyke等^[23]报道了一种针对牛奶中痕量高氯酸盐检测的前处理方法,他们在不增加额外化学试剂的情况下,通过离心、超滤等技术将牛奶中的脂肪、蛋白质、糖类等物质进行清除,再用离子色谱串联质谱技术对痕量高氯酸盐进行分析。对于毒理学和流行病学来说,尿样因其获得的无创性一般被作为首选的检测样品。而尿液中高氯酸盐的定量检测,对于评价高氯酸盐毒性和研究其对甲状腺体的影响是非常有价值的。正因为如此,Martinelango等^[24]研究了一种检测尿样中高氯酸盐的前处理方法,他们让尿样首先暴露于紫外线下,接着再用不同的柱层析来去除尿样中的色素和其他的有机物质,再通过0.45 μm 的注射过滤后,将样品直接注入离子色谱,用电喷雾质谱仪对高氯酸盐进行检测,其研究结果表明,该方法消除了基体效应,对高氯酸盐的检测限为0.080 $\mu\text{g/L}$ 。此外,Cheng等^[25]也对尿液中高氯酸盐进行了研究,开发了一种减少尿样本底信号的方法。除此之外,Blount等^[26]对人体羊水中高氯酸盐的检测进行了研究。

随着不同的环境物质中不断的检测出高氯酸盐,这不仅深化了人们对高氯酸盐污染的认识,而且也使相应的检测技术得到不断的研究和发展。除了对不同样品的检测技术进行研究之外,还有如Slingsby等^[27]讨论了高氯酸盐检测中分析柱的选择性,研究了在线和离线样品的前处理技术;Lin等^[28]开发了两种在线基质分离方法,来分析由氯化物、硫酸盐和重碳酸根离子组成的试剂中的高氯酸盐。

此外,随着高氯酸盐环境问题和分析方法研究的不断深入,新方法新技术层出不穷,使检测的灵敏度也不断提高,如Wagner等^[29]介绍了一种二维离子色谱法,该方法可检测每升水中纳升级的高氯酸根离子。另外,基于采集的含高氯酸根离子样品一般要送到特定的实验室进行测量的情况,一些学者^[30]研究了一种基于生

物传感器快速测定高氯酸根离子的方法。再则, Ganjali^[31]、Soleymanpour^[32] 等分别研究了通过膜电极来检测高氯酸盐的方法, 其结果表明, 他们开发的这些电极可用于检测废水和家畜尿样中的高氯酸根离子。而 Li 等^[33] 发展了一种新型的反相液相色谱-质谱联用技术来分析水样中的高氯酸盐。

随着高效色谱分离技术和高灵敏度检测技术的飞速发展, 使人们在许多环境介质中及其与人们日常生活密切相关的物品中均发现了高氯酸盐的存在, 从而使高氯酸盐污染问题才得到了足够的重视, 进而形成了近几年环境科学的一个研究热点。

4 高氯酸盐动物毒理效应的研究概况

高氯酸盐对人体的影响主要表现为对甲状腺吸收碘的抑制, 这就造成对发育系统特别是对大脑发育的影响, 这一基本结论已经普遍为人们所接受。此外, 也有研究显示, 孤独症与由高氯酸根等抗甲状腺化学物质暴露引起的暂时性甲状腺功能低下存在相关性^[34]。

近年来人们对高氯酸盐毒理效应诸多问题的研究仍在不断进行。最近, 如 Carr 等^[35] 在非洲爪蟾基因库中鉴定出一段可能编码细胞中作为碘的转运载体蛋白的核苷酸序列, 他们将该段核苷酸序列转染绿猴肾细胞, 结果经转染的细胞对碘的吸收显著增加, 而加入高氯酸盐之后, 此种吸收受到明显抑制, 他们的实验将会有助于人们更为深入的认识高氯酸盐对脊椎动物的作用机理。另外, Helbing 等^[36] 对非洲爪蟾幼体大脑的研究显示, 环境污染物高氯酸根离子对编码蛋白质的 mRNA 有巨大影响, 而该 mRNA 编码的蛋白质对神经的发育与功能完善有重要作用。

高氯酸盐主要的作用目标为甲状腺, 因此许多学者开展了相关的研究。如 Mukhi 等^[37] 研究了高氯酸根离子对斑马鱼幼鱼甲状腺激素合成、性别比的影响, 结果显示, 高氯酸根离子处理使斑马鱼幼鱼甲状腺功能减退、甲状腺组织形态上发生改变, 这些变化可以通过外施甲状腺激素 T4 进行逆转, 高氯酸根处理抑制鱼体生长, 使其性别比向雌性倾斜。Stoker 等^[38] 评价了高氯酸铵对雄性 Wistar 大鼠的毒理效应, 他们用高氯酸铵对大鼠进行口服实验, 发现不同剂量的口服实验均会使大鼠的甲状腺组织学发生显著改变, 另外, 125 ~ 500mg/kg 的高氯酸盐会减少大鼠体内 T4 的合成。

除此之外, 一些学者则开展了其他方面的研究。如 Landrum 等^[39] 评价了高氯酸根离子对蚯蚓生存与繁殖率的影响。Park 等^[40] 研究高氯酸根对食蚊鱼繁殖与生长的慢性毒理作用。Baldrige 等^[41] 研究了高氯酸盐对大鼠卵泡的影响。Sorensen 等^[42] 评价了含高氯酸盐污水对库蚊的影响。另外, 于佳等^[43] 通过急性毒性试验、Ames 试验、小鼠骨髓细胞微核试验和精子畸变试验对高氯酸盐的急性毒性和遗传毒性进行了初步探讨, 其研究结果表明, 高氯酸盐属于低等毒性类物质, 但具有一定遗传损伤作用。Liu 等^[44] 研究了高氯酸盐和砷酸盐对斑马鱼的复合影响, 其结果表明高氯酸盐导致的甲状腺功能低下会加强砷酸盐对斑马鱼的毒性。

5 高氯酸盐在环境中迁移转化的研究概况

高氯酸盐的高溶解度和低吸附性决定了其对环境和人类的危害主要是通过水环境系统来实现的。进入环境的高氯酸盐主要存在于河流、湖泊等地表水和地下水体中, 并会随水的流动而快速扩散。如果以这些水作为饮用水的水源, 则会直接危害人体的健康。如果以这些水作为农业灌溉用水或养殖业中动物的饮用水, 则会对作为人类食品的各种动植物产品造成污染, 这样也会通过食物链对人体的健康造成影响。鉴于此, 很多学者开展了相关的研究。如一些学者研究了鱼类对水体中的高氯酸盐的吸收、积累。Bradford 等^[45] 研究了东方食蚊鱼对高氯酸根离子的吸收与清除。而 Liu 等^[46] 研究了斑马鱼对高氯酸盐的吸收、积累和净化。Theodorakis 等^[47] 为了评价水体中的高氯酸盐通过鱼类从而对人体产生(人会食用鱼类)的潜在影响, 进而对 Texas 州海军装备库周围水体中鱼体内的高氯酸盐含量进行了研究, 他们的研究显示高氯酸盐优先积累于鱼的头部, 人类通过消费研究区捕获的鱼类而接触高氯酸盐是可能的。同时, 其他的一些研究者则开展了高氯酸盐在不同环境介质及动植物之间迁移、转化和累积的研究, 如 Smith 等^[48] 研究了采自美国 Nevada 州 Las Vegas Wash 洼地的水样、植物样品和啮齿动物样品中高氯酸盐污染的情况, 他们的结果表明, 在采集的动物和植物样品中高氯酸根的浓度与其所处地的土壤样品中高氯酸盐的浓度之间具有一定的相关性。

随着越来越多的关于水体中检测到高氯酸根离子的研究报告的出现,高氯酸根离子在植物中的累积逐渐受到人们的关注。如 Urbansky 等^[49]研究了生长于被高氯酸盐污染的 Las Vegas Wash 洼地的盐雪松对高氯酸根离子的吸收和积累,他们对盐雪松嫩枝和沉水茎中的高氯酸根离子进行了检测,发现其含量分别为 5~6 $\mu\text{g/g}$ 和 300 $\mu\text{g/g}$,远高于水体中高氯酸根离子的浓度,其研究结果显示,盐雪松对高氯酸根离子在环境中的分配起了重要的作用。Tan 等^[50]研究了来自高氯酸盐污染水系旁的水蓼、豆瓣菜和 40 种树(水曲柳、苦楝、榆树、柳树、桑树、朴树等)对高氯酸根离子的吸收和积累,其结果表明,陆生植物叶片中的高氯酸根离子浓度与其种类有关,而榆树、柳树、朴树具有积累高氯酸根离子的巨大潜力,另外,他们发现植物与水系越近,其高氯酸根离子含量越高,此外,通过不同季节采样分析表明,植物生长晚期具有高氯酸根的最高积累量。

然而,当前人们更为关心的是与人们日常生活关系更为密切的蔬菜、水果、农作物中高氯酸盐的污染情况。鉴于此, Sanchez 等^[51]研究了使用污水灌溉的柑桔类植物其组织内高氯酸根离子的吸收与分配,评价了人们通过不同的柑桔属植物(柠檬、柚子、橙)接触高氯酸根离子的潜在可能性,通过对用科罗拉多河水灌溉的柑桔类植物进行破坏性取样,分别测定了叶片、根、茎、果肉、果浆等中的高氯酸根离子含量,并估计了儿童与成年人每天通过柠檬、柚子、橙而接触高氯酸根离子的剂量,所幸的是,通过分析,他们认为来自美国西南部柑桔中高氯酸根的此种潜在接触相对于美国国家科学院提供的参考标准是可忽略的。另外他们研究调查了产自科罗拉多河流域的莴苣中高氯酸根离子的浓度,评价了其对人体潜在的危险,可喜的是其结果认为人体通过莴苣接触的高氯酸根离子也是可忽略的^[52]。除此之外,其他的一些研究结果则没有这么乐观,如 Yu 等^[53]在含 100 $\mu\text{g/kg}$ 高氯酸根离子的沙土上栽种黄瓜、莴苣和大豆,用不同比例的水溶胶兑去离子水对其进行浇灌,于每周测定沙土与植物组织中的高氯酸根离子浓度,从而来研究黄瓜、莴苣、大豆对高氯酸根离子的吸收和积累,其研究结果表明,3 种植物对高氯酸根离子均存在吸收,而莴苣中所积累的高氯酸根离子浓度极显著的高于黄瓜和大豆中所积累的,他们认为通过污染区的植物可使人体接触高氯酸根离子,并认为这是高氯酸根暴露于其他高等生物的一条重要途径,另外,他们发现当去离子水中含水溶胶比例比较低的时候,沙土中高氯酸根离子的浓度以很高的速率下降,这表明植物吸收高氯酸根离子可能受到外源营养元素的影响。另外, Jackson 等^[54]在实验室和野外条件下,研究了不同牧草与作物对高氯酸根离子的吸收与分配,并在用污水灌溉的野外样品中检测到高氯酸根离子含量为:0.04~1.65 mg/kg ,其研究结果显示,除水之外还有其它接触高氯酸根离子的途径。

6 高氯酸盐污染的修复

高氯酸根离子对于人体健康和生态环境具有潜在危害,且由于其不易降解,具有持久性,水溶性大,易于在各种环境介质中快速扩散,这些决定了高氯酸根在各种环境介质,包括各种水体尤其是地下水中的广泛存在。这就造成高氯酸根可以通过饮用水以及食物链进入人体,进而对人体造成危害。鉴于此,近年来人们对于各种环境介质中高氯酸根的修复方法,进行了不断的研究。主要可分为生物修复和非生物修复。

6.1 非生物修复

非生物修复包括阴离子交换及吸附剂吸附、化学还原、电化学还原、膜过滤和电渗析等方法。

阴离子交换法原理非常简单,通常的做法是让含高氯酸根的溶液通过氯型的阴离子交换树脂,则高氯酸根会与氯离子在树脂表面及内孔中的交换位点发生离子交换而被吸附。该方法目前存有 4 点问题:一是大多数离子交换树脂选择性不强,因此用该方法处理基体复杂的含低浓度高氯酸根的水样时效率不是很高;二是由于高氯酸根与交换树脂的作用太强,因此吸附于树脂上的高氯酸根很难用其他离子置换下来,树脂的再生很困难;三是处置再生置换下来的高氯酸根仍然是一个问题,否则会污染环境;四是成本较高,很难获得日常的大规模应用。

而电化学还原是直接在阴极上施加一个高电位将高氯酸根还原为氯离子。该方法目前存在的主要问题是电极腐蚀、电极钝化和电极表面污染等问题。化学还原和电化学还原法的特点决定了其成本可能较高。

另外,膜过滤包括反渗透和纳孔膜过滤,其原理就是用压力将溶液中的水压过半透多孔聚合物膜,而其中

的溶质则无法通过。而电渗析是指在电场作用下,阴、阳离子分别穿透聚合物膜向正、负两极运动,这样就可达到去除水中离子性杂质的目的,该方法也可在高氯酸根的去除中发挥作用。

目前,在开展的高氯酸盐污染非生物修复研究中,很多人将各种方法相结合,发挥各种方法的优势,以获得更为优良的修复高氯酸盐污染的方法。如 Wang 等^[55]研究了在稀溶液中应用电渗析结合催化膜来还原高氯酸根离子的方法。他们以不锈钢网格做为催化载体,其上包覆单金属催化剂,尽管锡的催化速率不是最高,但考虑到锡的环境友好性和价格低廉,因此,Wang 等人对锡的催化效率进行了深入研究,其研究结果表明,在室温条件下,高氯酸根离子浓度在 2 ~ 100 mg/L 时,可被快速还原,最终产物为氯离子。再如,Wang 等^[56]研究了电渗析辅助电催化还原高氯酸根离子的方法,他们应用氢做为电子供体,在电渗析辅助电催化过程中来还原高氯酸根离子,其研究结果显示,电渗析辅助电催化还原体系能够还原低浓度的高氯酸根离子。

化学还原和电化学还原高氯酸根离子,均可彻底的将高氯酸根离子转化为氯离子,进而将其从环境中移除,因此,从最终对环境的影响来看,化学还原和电化学还原法是比较理想的方法。可能正因为如此,很多人开展了此方面的相关研究^[55~58]。Xiong 等^[57]研究了用纳米级的零价铁来转化水体中高氯酸根离子的可行性,他们的动力学实验显示,铁含量为 1.8 g/L、温度为 90 ~ 95℃ 时,约 90% 的高氯酸根离子在 7h 内被还原。而 Wang 等^[58]研究了在加压反应中,应用氢气辅助金属催化剂还原水溶液中的高氯酸根离子,其结果显示,通过氢分子可以使高氯酸根离子还原为氯离子。

除了这些修复方法之外,Huq 等^[59]对多电解质强化超滤来移除高氯酸根离子的方法进行了研究,他们用这种方法来处理地下污水,其结果显示,可高效移除高氯酸根离子。除此之外,Zhang 等^[60]研究了经过改良的表面活性沸石吸附高氯酸根离子的方法,进而用此法对污水中高氯酸根离子进行移除,结果表明此法的处理效果好过一般的离子交换树脂。

6.2 生物修复

生物修复包括微生物还原降解修复法和植物修复法。微生物还原降解修复法是目前最有希望获得大规模应用的修复技术。该技术成本低廉,适合于大规模高氯酸根污染的修复,但该技术的缺点是其在处理饮用水时在水中引入了微生物。微生物修复还原的机理,一般是指在厌氧条件和酶的催化下,高氯酸根离子作为电子受体接受环境中某些无机或有机电子供体的电子而被还原为氯离子。如 Ju 和 Son 等^[61,62]对微生物修复中应用无机电子供体还原高氯酸根离子进行了研究。Ju 等^[61]对土壤和污泥中的细菌应用氢、铁、硫等无机电子供体通过化能自养来还原高氯酸根进行了研究。Son 等^[62]在间歇反应器与塔反应器中进行了零价铁存在下微生物还原高氯酸根离子的研究,评价了铁在微生物还原高氯酸根离子过程中做为电子供体的潜力,他们的研究表明,零价铁可做为微生物还原高氯酸根离子的电子源。而 Wu、Xu 等^[63]对不同反应条件下微生物降解高氯酸根离子为氯离子的效果进行了研究,结果表明:当醋酸根浓度为 1.2 g/L、活性污泥量为 1.0 g、C/N 比为 20%、初始 pH 值在 8 左右,温度 40℃ 时,高氯酸盐厌氧微生物降解速度较快,24 h 基本上可以将 50 mg/L 的高氯酸根降解至检测限以下。

植物修复法主要是指植物及其根际微生物吸收、累积、全部或部分的还原降解高氯酸根离子。高氯酸根在根际的降解主要由根际微生物来完成,而植物的根分泌物则为根际微生物提供了营养。已开展的相关研究有,Tan 等^[64]研究了栽有蘆草的人工湿地系统处理含高氯酸盐污水的效果,他们的研究结果显示植物吸收与在根周围的高氯酸根离子浓度密切相关,并表明在湿地系统中微生物降解高氯酸根离子比植物吸收具有更重要的作用,同时认为用人工湿地处理含高氯酸根离子的污水是一种有前景的技术。另外,Nzengung 等^[65]应用两种水培的生物反应器,研究了不同根际环境条件下植物对高氯酸根的修复。此研究结果表明,改善植物的根际环境可以优化根际降解作用,在植物修复过程中减少不良过程比如植物降解减缓等的发生。除了应用植物根际微生物降解高氯酸根离子外,也关注植物对高氯酸根离子高积累的研究,如 Sundberg 等^[66]研究测定了高氯酸根离子在烟草中的吸收、转移和积累,他们的研究表明烟草是一种耐高氯酸根离子的植物,能在组织中积累高的高氯酸根离子,并认为烟草可做为修复高氯酸根的植物材料。植物修复法适用于土壤、水体等

的大范围污染修复,其优点是成本低廉,但该方法的缺点是速度较慢。另外,关于高氯酸盐植物修复机理的认识目前还不是特别清楚。

7 小结与展望

目前,对高氯酸盐污染研究最多和最深入的国家是美国。他们已经对其境内的高氯酸盐的污染状况、污染源、迁移转化等进行了初步的调查研究,对高氯酸盐的分析方法和修复技术也已经进行了较多的研究。在美国已经形成了高氯酸盐污染研究的热潮,而世界其他国家(包括我国)关于高氯酸盐污染的研究相对较少。鉴于我国目前可能存在着高氯酸盐的环境污染问题,因此应当积极开展与之相关的研究,确切掌握我国境内高氯酸盐的污染状况;同时,鉴于高氯酸盐对人体健康的危害性,因此,应该进一步加强动物毒理、食品安全方面的研究,以明确高氯酸盐是否对人体还存在着其他可能的危害性,以及明确高氯酸盐在可食用动植物上富集的部位、转化的方式和人体接触的可能途径。另外,关于植物毒理方面的研究至今尚未见报道,对于一个完整的生态系统而言,植物也是非常重要的一部分,因此,要想全面了解高氯酸盐的生态毒理作用,应该开展相关的研究。而关于高氯酸盐植物修复机理的认识目前还不是特别清楚,应用研究也不够广泛,因此开展与之相关的研究,筛选高积累、可降解高氯酸盐的植物或为高氯酸盐环境治理提供依据,具有重要意义。

References:

- [1] Sorial G A. The perchlorate dilemma in drinking water. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, (1): 1–2.
- [2] Motzer W E. Perchlorate: problems, detection, and solutions. *Environmental Forensics*, 2001, (2): 301–311.
- [3] Okamoto H S, Rishi D K, Steeber W R, *et al.* Using ion chromatography to detect perchlorate. *Journal AWWA*, 1999, (10): 73–84.
- [4] Kirk A B. Environmental perchlorate: why it matters. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 4–12.
- [5] Stetson S J, Wanty R B, Helsel D R, *et al.* Stability of low levels of perchlorate in drinking water and natural water samples. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 108–113.
- [6] Tikkanen M W. Development of a drinking water regulation for perchlorate in California. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 20–25.
- [7] Snyder S A, Pleus R C, Vanderford B J, *et al.* Perchlorate and chlorate in dietary supplements and flavor enhancing ingredients. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 26–32.
- [8] Kosaka K, Asami M, Matsuoka Y, *et al.* Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan. *Water Research*, 2007, 41(15): 3474–3482.
- [9] Shi Y L, Zhang P, Wang Y W, *et al.* Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China. *Environment International*, 2007, 33: 955–962.
- [10] Zhang P, Shi Y L, Cai Y Q, *et al.* An improved ion chromatography method for determination of trace level perchlorate in environmental water. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(7): 1246–1250.
- [11] Zhang P, Shi Y L, Cai Y Q, *et al.* Determination of perchlorate in nature water by ion chromatography with large volume injection. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(11): 1575–1578.
- [12] Zhang P, Shi Y L, Wang Y W, *et al.* Determination of trace level perchlorate in sludge samples by ion chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(1): 131–134.
- [13] Shi Y L, Liu X, Zhang P, *et al.* Determination of trace perchlorate in drinking water and environmental water samples by Ion chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Analysis Laborator*, 2007, 26(4): 34–37.
- [14] Cai Y Q, Shi Y L, Zhang P, *et al.* Perchlorate related environmental problems. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(11): 1554–1564.
- [15] Huang H, Sorial G A. Statistical evaluation of an analytical IC method for the determination of trace level perchlorate. *Chemosphere*, 2006, 64(7): 1150–1156.
- [16] Wagner H P, Pepich B V, Pohl C, *et al.* US Environmental protection agency method 314. 1, an automated sample preconcentration/matrix elimination suppressed conductivity method for the analysis of trace levels (0.50 µg/L) of perchlorate in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1118(1): 85–93.
- [17] Wendelken S C, Vanatta L E, Coleman D E, *et al.* Perchlorate in water via US environmental protection agency method 331: Determination of method uncertainties, lowest concentration minimum reporting levels, and Hubaux-Vos detection limits in reagent water and simulated drinking water. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1118(1): 94–99.
- [18] Lamb J D, Simpson D, Jensen B D, *et al.* Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography using macrocycle-based concentration and separation methods. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1118(1): 100–105.

- [19] MacMillan D K, Dalton S R, Bednar A J, *et al.* Influence of soil type and extraction conditions on perchlorate analysis by ion chromatography. *Chemosphere*, 2007, 67(2): 344 — 350.
- [20] Aribi H E, LeBlanc Y J C, Antonsen S, *et al.* Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS). *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 39 — 47.
- [21] Krynitsky A J, Niemann R A, Williams A D, *et al.* Streamlined sample preparation procedure for determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 94 — 99.
- [22] Yu L, Cheng Q Q, Cañas J, *et al.* Challenges in determining perchlorate in biological tissues and fluids: Implications for characterizing perchlorate exposure. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 66 — 72.
- [23] Dyke J V, Kirk A B, Martinelango P K, *et al.* Sample processing method for the determination of perchlorate in milk. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 73 — 78.
- [24] Martinelango P K, Güntüç G, Dasgupta P K. Matrix interference free determination of perchlorate in urine by ion association-ion chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 79 — 86.
- [25] Cheng Q Q, Liu F J, Cañas J E, *et al.* A cleanup method for perchlorate determination in urine. *Talanta*, 2006, 68(5): 1457 — 1462.
- [26] Blount B C, Valentin-Blasini L. Analysis of perchlorate, thiocyanate, nitrate and iodide in human amniotic fluid using ion chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 87 — 93.
- [27] Slingsby R, Pohl C, Saini C. Approaches to sample pretreatment in the determination of perchlorate in real world samples. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 57 — 65.
- [28] Lin R, Borba B D, Srinivasan K, *et al.* Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 135 — 142.
- [29] Wagner H P, Pepich B V, Pohl C, *et al.* Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1155(1): 15 — 21.
- [30] Okeke B C, Ma G Y, Cheng Q, *et al.* Development of a perchlorate reductase-based biosensor for real time analysis of perchlorate in water. *Journal of Microbiological Methods*, 2007, 68(1): 69 — 75.
- [31] Ganjali M R, Norouzi P, Faridbod F, *et al.* Perchlorate-selective membrane sensors based on two nickel-hexaazamacrocyclic complexes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 120(2): 494 — 499.
- [32] Soleymanpour A, Asl E H, Nabavizadeh S M. Perchlorate selective membrane electrodes based on synthesized platinum(II) complexes for low-level concentration measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 120(2): 447 — 454.
- [33] Li Y T, George E J. Reversed-phase liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry for analysis of perchlorate in water. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1133(1-2): 215 — 220.
- [34] Gustavo C R. Autism: Transient in utero hypothyroxinemia related to maternal flavonoid ingestion during pregnancy and to other environmental antithyroid agents. *Journal of the Neurological Sciences*, 2007, 262(1-2): 15 — 26.
- [35] Carr D L, Carr J A, Willis R E, *et al.* A perchlorate sensitive iodide transporter in frogs. *General and Comparative Endocrinology*, 2008, 156(1): 9 — 14.
- [36] 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. *Aquatic Toxicology*, 2007, 82(4): 227 — 241.
- [37] Mukhi S, Torres L, Patiño R. Effects of larval — juvenile treatment with perchlorate and co-treatment with thyroxine on zebrafish sex ratios. *General and Comparative Endocrinology*, 2007, 150(3): 486 — 494.
- [38] Stoker T E, Ferrell J M, Laws S C, *et al.* Evaluation of ammonium perchlorate in the endocrine disruptor screening and testing program's male pubertal protocol: Ability to detect effects on thyroid endpoints. *Toxicology*, 2006, 228(1): 58 — 65.
- [39] Landrum M, Cañas J E, Coimbatore G, *et al.* Effects of perchlorate on earthworm (*Eisenia fetida*) survival and reproductive success. *Science of The Total Environment*, 2006, 363(1-3): 237 — 244.
- [40] Park J W, Rinchard J, Liu F J, *et al.* The thyroid endocrine disruptor perchlorate affects reproduction, growth, and survival of mosquitofish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(3): 343 — 352.
- [41] Baldrige M G, Stahl R L, Gerstenberger S L, *et al.* In utero and lactational exposure of Long-Evans rats to ammonium perchlorate (AP) disrupts ovarian follicle maturation. *Reproductive Toxicology*, 2004, 19(2): 155 — 161.
- [42] Sorensen M A, Jensen P D, Walton W E, *et al.* Acute and chronic activity of perchlorate and hexavalent chromium contamination on the survival and development of *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae). *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 759 — 764.
- [43] Yu J, Tang X L, Song J P, *et al.* Studies on acute toxicity and genetic toxicity of perchlorate. *Journal of Toxicology*, 2007, 21(4): 267 — 269.
- [44] Liu F J, Gentles A, Theodorakis C W. Arsenate and perchlorate toxicity, growth effects, and thyroid histopathology in hypothyroid zebrafish *Danio rerio*. *Chemosphere*, 2008, 71(7): 1369 — 1376.

- [45] Bradford C M, Park J W, Rinchar J, *et al.* Uptake and elimination of perchlorate in eastern mosquitofish. *Chemosphere*, 2006, 63(9): 1591—1597.
- [46] Liu F J, Cobb G P, Anderson T A, *et al.* Uptake, accumulation and depuration of sodium perchlorate and sodium arsenate in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 2006, 65(10): 1679—1689.
- [47] Theodorakis C, Rinchar J, Anderson T, *et al.* Perchlorate in fish from a contaminated site in east-central Texas. *Environmental Pollution*, 2006, 139(1): 59—69.
- [48] Smith P N, Yu L, McMurry S T, *et al.* Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA. *Environmental Pollution*, 2004, 132(1): 121—127.
- [49] Urbansky E T, Magnuson M L, Kelty C A, *et al.* Perchlorate uptake by salt cedar (*Tamarix ramosissima*) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem. *The Science of The Total Environment*, 2000, 256(2-3): 227—232.
- [50] Tan K, Jones M W, Smith P N, *et al.* Accumulation of perchlorate in aquatic and terrestrial plants at a field scale. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(5): 1638—1646.
- [51] Sanchez C A, Krieger R I, Khandaker N R, *et al.* Potential perchlorate exposure from *Citrus* sp. irrigated with contaminated water. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 33—38.
- [52] Sanchez C A, Krieger R I, Khandaker N R, *et al.* Accumulation and perchlorate exposure potential of lettuce produced in the Lower Colorado River region. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(13): 5479—5486.
- [53] Yu L, Cañas J E, Cobb G P, *et al.* Uptake of perchlorate in terrestrial plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 58(1): 44—49.
- [54] Jackson W A, Joseph P, Laxman P, *et al.* Perchlorate accumulation in forage and edible vegetation. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(2): 369—373.
- [55] Wang D M, Huang C P, Chen J G, *et al.* Reduction of perchlorate in dilute aqueous solutions over monometallic nano-catalysts: Exemplified by tin. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 129—137.
- [56] Wang D M, Huang C P. Electrodealytically assisted catalytic reduction (EDACR) of perchlorate in dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 2008, 59(3): 333—341.
- [57] Xiong Z, Zhao D Y, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Research*, 2007, 41(15): 3497—3505.
- [58] Wang D M, Shah S I, Chen J G, *et al.* Catalytic reduction of perchlorate by H_2 gas in dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 2008, 60(1): 14—21.
- [59] Huq H P, Yang J S, Yang J W. Removal of perchlorate from groundwater by the polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process. *Desalination*, 2007, 204(1-3): 335—343.
- [60] Zhang P, Pathan A B M B U. Sorption and desorption of perchlorate on surfactant-modified zeolite. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, 170(2): 2086—2091.
- [61] Ju X M, Sierra-Alvarez R, Field J A, *et al.* Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 114—122.
- [62] Son A, Lee J, Chiu P C, *et al.* Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron. *Water Research*, 2006, 40(10): 2027—2032.
- [63] Wu D L, He P, Xu X H, *et al.* The effect of various reaction parameters on bioremediation of perchlorate-contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2): 419—423.
- [64] Tan K, Jackson W A, Anderson T A, *et al.* Fate of perchlorate-contaminated water in upflow wetlands. *Water Research*, 2004, 38(19): 4173—4185.
- [65] Nzengung V A, Penning H, O'Neill W. Mechanistic changes during phytoremediation of perchlorate under different root-zone conditions. *International Journal of Phytoremediation*, 2004, 6(1): 63—83.
- [66] Sundberg S E, Ellington J J, Evans J J, *et al.* Accumulation of perchlorate in tobacco plants: Development of a plant kinetic model. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(3): 505—512.

参考文献:

- [10] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 改进的离子色谱法测定环境水样中的高氯酸盐. *高等学校化学学报*, 2007, 28(7): 1246—1250.
- [11] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 大体积进样离子色谱法测定环境水样中高氯酸根. *分析化学*, 2006, 34(11): 1575—1578.
- [12] 张萍, 史亚利, 王亚麟, 等. 离子色谱-质谱联用技术测定污泥样品中的痕量高氯酸盐. *分析化学*, 2007, 35(1): 131—134.
- [13] 史亚利, 刘肖, 张萍, 等. 离子色谱-质谱联用技术测定饮用水及环境水样中的痕量高氯酸盐. *分析实验室*, 2007, 26(4): 34—37.
- [14] 蔡亚岐, 史亚利, 张萍, 等. 高氯酸盐的环境污染问题. *化学进展*, 2006, 18(11): 1554—1564.
- [43] 于佳, 唐玄乐, 宋建平, 等. 高氯酸盐的急性毒性和遗传毒性研究. *毒理学杂志*, 2007, 21(4): 267—269.