

去除饮用水中高氯酸盐的研究新进展

许建红^{1,2},高乃云¹,刘祖文²,杨一琼¹,卢宁¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 江西理工大学建筑与测绘学院, 江西 赣州 341000)

摘 要 高氯酸盐在水溶液中呈化学动力学惰性, 对人体是非常有害的一种物质。化学还原法、吸附法和生物法是现阶段去除饮用水中高氯酸盐常采用的方法, 各有其优缺点。其中吸附法是一种经济高效的方法, 但只改变高氯酸盐的位置, 仍对环境造成危害。吸附法和生物法协同降解水中的高氯酸盐将是未来的一个研究方向, 而且是一种经济高效而又环保的方法。

关键词 高氯酸盐 吸附 化学还原 生物降解

中图分类号 TU991.2

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2011)09-0028-005

多年来, 高氯酸盐被广泛用于火箭推进剂、烟火制造、军火工业、汽车气袋、高速公路安全闪光板等领域。也作为添加剂被用于润滑油、织物固定剂、电镀液、皮革鞣剂、橡胶制品、染料涂料、冶炼铝和镁电池等产品的生产中。随着生产和使用中高氯酸盐的排放和废弃使其越来越多地进入到环境中。另外农业生产中使用的以智利硝石为原料的化肥中也含有一定浓度的高氯酸盐。另在雨水和雪样中也检测到了高氯酸盐, 这说明在某些环境条件下大气中有可能产生一定数量的高氯酸盐^[1-3]。在美国的 35 个州中的 400 个位置如地表水、地下水、土壤、饮用水中都能检测到高氯酸盐, 对高氯酸盐的研究在美国最先成为热点。美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 的安全饮用水法案 (Safe Drinking Water Act, SDWA)^[4-5] 已将高氯酸盐列入第一批环境污染物质候选名单, 并建议饮用水中的高氯酸盐浓度不能超过 $24.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是按高氯酸盐在人体内含量不超过 $0.0007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 人体重来计算得出的。污染较严重的加利福尼亚州已将其公共健康目标确定为 $6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 麻萨诸塞州设置国际饮用水中的首要标准为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1 高氯酸盐的性质与危害

高氯酸盐的结构如图 1 所示, 高氯酸盐中的 Cl 表现为 +7 价 ($\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ $E_0=1.287 \text{ V}$)。高氯酸盐从

电位特性来分析, 它是一种强氧化剂, 但由于 4 个氧原子呈正四面体的 4 个角包围高价氯离子, 呈化学惰性, 在水体中有很高的稳定性, 很难和一般的还原剂反应, 在一般的条件下可长期稳定数十年之久^[6]。同时高氯酸盐易溶于水, 在水中有较强的迁移性。对此, 牟世芬^[11]专门对高氯酸盐进行了调查, 在无农药和烟火污染的饮用水厂检测不到高氯酸盐, 只有在地下水中检测到高氯酸盐, 这说明高氯酸盐有很强的迁移性。另外, 高氯酸盐有很强的富集性^[7-9], 牛吃到能富集高氯酸盐的草, 在牛奶中可检测到高氯酸盐。洋葱的叶子能富集高氯酸盐, 在根部发现有少量的高氯酸盐。这些都是通过食物链危害到人体的健康。

高氯酸根的电荷和离子半径与碘离子非常接近, 与碘离子竞争进入哺乳动物和人体的甲状腺, 较低浓度的高氯酸盐便可以干扰人体甲状腺的正常功能, 较高浓度的高氯酸盐则阻碍碘的吸收, 削弱甲状腺体活性机能, 造成甲状腺功能失调, 引起甲状腺激素 T4 和三碘甲状腺原氨酸 T3 合成量的减少, 最终影响人体的发育, 尤其是婴儿的新陈代谢和中枢神经系统和大脑组织的发育, 引起智力缺陷, 严重时对骨髓、肌肉组织产生病变影响, 诱发甲状腺癌^[10-11]。

2 高氯酸盐的分析方法

高氯酸盐分离检测方法^[12]的发展使高氯酸盐成

收稿日期 2010-12-07

基金项目 国家自然科学基金项目 (50878163), 国家科技重大专项资助 (2008ZX07421-002、2008ZX07421-004), 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06A412), 江西省教育厅项目 (jgg10473) 资助

作者简介 许建红 (1976—), 女, 博士, 研究方向为水处理技术, E-mail: xujianhongbs@126.com

联系作者 高乃云, E-mail: gaonaiyun1@126.com

为了近几年的研究热点。离子色谱技术和高灵敏度检测技术的飞速发展,质量浓度在每升微克级的高氯酸可以得到准确无误的检测。在1997年,在美国加州的卫生部门开发的分析方法就是离子色谱法,该方法使用的分离柱是亲水性的 Dionex IonPac AS5 色谱柱,流动相是含有 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对氰基苯酚的 $120\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,检测采用阴离子微膜抑制器抑制电导检测器。由于氰基苯酚的加入,背景电导升高,检测限升高。在1998年,为对该方法进行完善,人们用亲水性更强的 IonPac AS11 柱取代 IonPac AS5 柱,仅使用 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠淋洗液以及 ASRS 自再生抑制器的电导检测方法,就可在10 min内完成样品分析,检测限为 $0.3\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,线性范围为 $2.5\sim 100\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。为了克服高氯酸疏水性和极化性强造成的强保留和峰型差的缺陷,色谱工作者研究出亲水性更强 Dionex IonPac AS16 色谱柱,该柱可用 $50\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 低浓度的氢氧化钠淋洗液分析高氯酸根离子,加上淋洗液在线发生器的采用,极大地降低了背景电导和噪音,提高了分析的灵敏度,在进样体积1 mL时,可对 $2\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度以上饮用水和地下水中的高氯酸盐进行准确测定,因此自该色谱柱出现以后,不仅绝大多数高氯酸根分析研究的文章采用,而且美国 EPA 关于饮用水测定的314.0号标准方法也采用了该色谱柱。随着高氯酸盐环境问题和分析方法研究的不断深入,人们发现在使用 IonPac AS16 色谱柱和抑制电导法分析某些饮用水和环境样品时,高氯酸的检出存在假阳性,因为对氯苯磺酸与高氯酸根共洗脱。为了解决这一问题,Dionex 公司研究开发了另一个高氯酸根分析专用柱 IonPac AS20。该色谱柱在填料的结构上进行了改进,极大地降低了固定相和分析物之间的相互作用,降低了固定相对对氯苯磺酸的吸附,这就消除了对氯苯磺酸对高氯酸根测定的干扰。该方法已被美国 EPA 接受作为标准方法。同时,为了更好地与质谱检测器联用,Dionex 公司还开发了 IonPac AS21 色谱柱。该色谱柱可使用挥发性的甲基胺作淋洗液,因而可直接与质谱检测器联用,提高测定灵敏度。

3 高氯酸盐去除方法

由于高氯酸盐在水溶液中呈现化学动力学惰性,混凝、沉淀、过滤和消毒等自来水管的常规处理技术难以有效去除水中的高氯酸盐^[13]。现阶段,对高氯酸盐研究与应用较多的污染控制技术主要包括化

学及催化还原、生物降解与修复、离子交换吸附、电渗析和反渗透等。对于电渗析和反渗透是对离子没有选择性,对所有的离子都能去除,所以在此不再阐述。

3.1 化学还原方法

化学还原去除水中的高氯酸盐的原理是利用特殊的强还原剂反应来还原去除水中的高氯酸盐。痕量的高氯酸根离子在化学上有很强惰性和稳定性,在一般的条件下很难和较强的还原剂如硫代硫酸根、亚硫酸根、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 V^{2+} 、 Cr^{2+} 、 $\text{Mo}(\text{ })$ 、硼氢化钠、零价金属如单质铁、锌和铜等在常规条件下都不能将高氯酸根还原,其原因基本上都是由于反应速度太低所致。为了提高反应速度,在用零价铁还原高氯酸盐中,通过增加其表面积来提高活性,在用 H_2 还原高氯酸盐中通过加入催化剂来降低活化能来使反应能在较低的温度下进行。

近年来,已寻找零价铁作为还原剂,Moore 等^[14-15]用高浓度 $1.25\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 零价铁来降解 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸盐溶液,有66%的高氯酸盐在336 h后降解掉。为了克服零价铁降解效果不明显的缺点,Cao^[16]等研究了纳米零价铁对水体中高氯酸盐的降解,结果表明纳米零价铁能够有效地还原高氯酸盐。纳米零价铁比零价铁单质的表面积大,这样能提高降解高氯酸盐的速率,且高氯酸盐的去除率与纳米零价铁的投加量和反应温度呈正比关系。He 和 Zhao^[17-18]等指出没有稳定剂存在的纳米零价铁在微小尺寸时很容易形成絮状颗粒,为了提高纳米零价铁的反应活性,用淀粉和羧甲基纤维素钠作为稳定剂和没有稳定剂的纳米铁颗粒对 TCE 脱氯降解进行了对比研究,有稳定剂稳定的纳米铁降解 TCE 速率快,因为稳定剂存在的纳米铁有很大的表面积。Xiong 等^[19]分别以淀粉和羧甲基纤维素钠为稳定剂,制备出两种稳定型纳米零价铁,并将其应用于清洁水体和离子交换含盐废水(质量分数6%NaCl)中高氯酸盐的降解,结果表明,制备出的稳定型纳米零价铁对高氯酸盐的降解能力均较非稳定的纳米零价铁高,在稳定型纳米铁用量为 $1.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 条件下,对质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸盐反应7 h后的去除率均能达到90%以上。在以上用纳米零价铁还原高氯酸盐的过程中,都对产物进行了分析,在反应过程中高氯酸盐被迅速还原为氯离子,且没有发现其他中间产物的生成。

采用纳米铁去除高氯酸盐要在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 的环境条件下才能去除90%以上,现在寻找一种催化

剂,降低反应活化能用 H_2 来还原降解高氯酸盐的研究也有很多。Hurley^[20]等研究了投加 H_2 还原高氯酸盐,Re 负载在炭上作为催化剂,酸性($pH=3$)条件是把高浓度高氯酸盐还原为 Cl^- 的最佳条件。Wang^[21]等研究了 78 种金属催化剂在通入氢气的环境中还原水中高氯酸盐,有 25 种对高氯酸盐的降解是有效的。取得最高效率的是在高氯酸盐的质量浓度只有 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $1\ 000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,用 $Ti-TiO_2$ 作为表面催化剂, pH 为 5.6 的条件下,在 3 d 的时间里能降解 90%。Mahmudov^[22]等研究了单质金属 Pt 或合金负载在炭上做催化剂来催化氢气供电子给高氯酸盐,从而使高氯酸盐降解 Cl^- 。不同催化剂降解高氯酸根离子的顺序是 $Co-Pt/C > W-Pt/C > Pt/C > Ni-Pt/C$ 。温度为 25°C ,在 $Co-Pt/C$ 催化作用下,投加 H_2 能降解 90%的高氯酸盐。这也完全证明了在饮用水深度处理中采取投加氢气,在适当的催化剂作用下降解高氯酸盐是完全可能的。氢气是比较好的清洁的电子供体,不会产生二次污染,但氢气的低溶解度和易燃易爆性给实际应用带来许多不便^[27],所以在实际应用中很难采用。

3.2 生物降解的方法

在废水处理中通常采用异养微生物在厌氧的情况下降解高氯酸盐,一般都在厌氧降解的过程中都要提供有机物做为电子供体,如醋酸、乙酸、甲酸等。Wu^[23]等已研究了厌氧的情况下降解高氯酸盐,研究结果表明去除高氯酸盐的最佳参数是:醋酸的质量浓度为 $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 8, C/N 比为 20 和反应温度是 40°C 。在此参数条件下, $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸根离子能降解到低于检测标准。

厌氧生物降解在降解的过程中要增加附加有机物,有机物在饮用水中会孳生细菌的生长,在投加消毒剂后会增加消毒副产物,会对饮用水造成污染。在饮用水的深度处理中,寻找无机电子供体和采用自养微生物成为现在生物降解高氯酸盐的一个热点问题。Yu^[24]等研究表明零价铁在水中腐蚀产生的 H_2 来提供给自养微生物(*Dechloromonas* sp. HZ)电子供体,降解高氯酸盐的最佳 pH 为 7~8, NO_3^- 的存在将会抑制高氯酸盐的降解。但 Son^[25]等人认为 Yu^[24]的反应环境条件不是在自然和工程系统中典型的环境条件,在此基础上,采用连续式或间歇式反应器来研究生物零价铁降解高氯酸盐,研究结果表明降解 $65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸盐在间歇式反应器需要 8 d 的时间,在连续式反应器中只需要 2 d 的时间。

颗粒硫已运用于填充式反应器中作为载体,并作为自养微生物的电子供体,能成功的降解饮用水中的高氯酸盐。颗粒硫的不溶性具有两面性,对微生物提供电子供体的反应速度减小,但可长期保存在水中,对饮用水不产生二次污染,可以开发硫来做为自养微生物的电子供体。Ju^[26]等对于零价铁、氢气和硫等作为无机电子供体来降解高氯酸盐进行了系统的比较研究,研究结果表明颗粒硫作为生物降解的电子供体将会提高反应速率,是饮用水处理中的清洁安全的电子供体。具体采用硫作为电子供体,用生物降解高氯酸盐,所有的实验都表明高氯酸盐直接转化为氯离子,不会再生成中间产物氯酸根离子。

3.3 吸附法

吸附法是简单经济而又高效的一种去除水中污染物的方法。吸附的推动力是固体对溶质的特殊亲和吸引作用力,其中可能包含有 3 种基本作用力,即范德华引力、化学键和氢键作用力、静电引力。在这 3 种力作用下又可把吸附分为 3 种:物理吸附、化学吸附、离子交换吸附。

常用的吸附剂是活性炭,具有比表面积巨大,吸附性能好等优点。但活性炭良好的吸附性能多体现在对有机物的去除上,对高氯酸盐的吸附容量却不大,很容易饱和。因此,如何将活性炭改性,增加其对高氯酸盐的吸附容量是研究中的重点。Chen^[27-28]等通过在活性炭表面负载 NH_3 的方法来增加活性炭对高氯酸盐的吸附容量。将活性炭在氮气保护下并通入 NH_3 并在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 的温度焙烧 60 min,能将活性炭的含氮量从 0.64%提高到 1.61%~1.63%。研究表明最佳载氮的温度为 $650\sim 700^\circ\text{C}$,活性炭表面具有更多的正电荷,可通过静电吸附来更好的选择去除高氯酸盐。活性炭上负载表面活性剂的改性方法对改善活性炭对高氯酸盐的吸附是很有效的一种方法。Parette 等^[29]采用负载十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)改性活性炭并做滤柱过滤实验,对每升微克级的高氯酸盐去除取得较好的效果,CTAC 吸附高氯酸盐的作用机理可能是离子交换吸附。Parette^[30]还用 2C-75,T-50,CPC 等阳离子表面活性剂改性活性炭来吸附去除每升微克级高氯酸盐。Jang 等^[31]在活性炭上同时负载水合氧化铁和表面活性剂来去除水中的高氯酸盐和磷酸根离子,在文章中表明了负载的水合氧化铁只能对磷酸根离子有很好的吸附效果,而不是对高氯酸根离子产生吸附,负载表面活性剂对高氯酸根离子有很好的去除效

果,两者同时负载显著的提高了对砷酸根离子和高氯酸盐的去除效果。本课题组^[32]发现在活性炭上负载铁化合物对高氯酸根离子有很强的吸附作用,通过 TEM 电子衍射和 XPS 鉴定分析可知,活性炭上负载了 Fe_2O_3 和 FeOHSO_4 ,此两种物质对高氯酸根离子可通过络合和离子交换吸附去除水中的高氯酸盐。

Kumar 等^[33]也报道了羟基颗粒铁对高氯酸盐的吸附性。羟基颗粒铁在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ pH 为 $6\sim 6.5$ 时对高氯酸盐的吸附容量为 $20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附高氯酸盐的最佳 pH 范围 $3\sim 7$ 。羟基颗粒铁的表面带正电荷,通过静电作用而达到吸附去除水中的高氯酸盐。

4 结语与展望

高氯酸盐在水溶液中呈化学动力学惰性,对人体是非常有害的一种物质。采用化学还原方法降解高氯酸盐并转化为 Cl^- 一般需要寻找活性比较高的强还原剂如纳米零价铁,或通入 H_2 在催化剂作用下降低活化能来去除高氯酸盐,而且需要的温度比较高,时间比较长。活性比较高的还原剂在空气中很不稳定,存在安全隐患。在饮用水中也采用生物法降解高氯酸盐并转化为 Cl^- ,把固体零价铁和零价硫做为电子供体,通过自养微生物来降解高氯酸盐将会带来饮用水的微生物污染,而且降解的时间比较长,效率比较低。在活性炭上分别负载碱基、表面活性剂、水合氧化铁或铁化合物都可有效的吸附去除水中的高氯酸盐,从而能达到饮用水的水质标准,而且此吸附法需要的时间短,比较经济而高效。但吸附去除高氯酸盐只改变了高氯酸盐所在的位置,并没有还原降解高氯酸盐并转化为 Cl^- ,仍然会对环境造成再次污染。

化学还原法、生物还原法和吸附法去除饮用水中的高氯酸盐,都各有其优缺点。在饮用水中要完全还原降解高氯酸盐,采用生物法和吸附法协同降解高氯酸盐将是一种经济高效而又环保的方法,是未来去除高氯酸盐的一个研究热点方向。生物法和吸附法协同降解高氯酸盐就是把自养微生物固定在负载了碱基、表面活性剂和水合氧化铁或铁化合物的活性炭上,活性炭上的碱基、表面活性剂和水合氧化铁或铁化合物吸附固定水中的高氯酸盐,然后自养生物降解高氯酸盐并转化为 Cl^- ,恢复了活性炭的吸附性能,从而提高了处理高氯酸盐的效率,降低了经济成本。

参考文献:

[1] Urbansky E T. Perchlorate chemistry: implication for analysis and

remediation[J]. Bioremediation Journal, 1998, 2(2): 81-95.

- [2] Motzer W E. Perchlorate: problems, detection, and solution [J]. Environmental Forensics, 2001, 2(4): 301-311.
- [3] 张云霞, 李铁龙, 等. 高氯酸盐污染水体的修复技术[J]. 中国给水排水, 2007, 23(18): 1-15.
- [4] American Water Works Association(AWWA). Study of perchlorate occurrence in US[J]. Membrane Technology, 2005, 21(3): 5-6.
- [5] US Environmental Protection Agency (US EPA)[S]. Announcement of the Drinking Water Contaminant: Candidate List, 1998.
- [6] 刘勇建, 牟世芬, 等. 北京市饮用水中溴酸盐、卤代乙酸及高氯酸盐研究[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 51-58.
- [7] Aken B V, Schnoor J. Evidence of perchlorate reduction in plant tissues (poplar tree) using radio labeled [J]. Environ Sci Technol., 2002, 36(12): 2783-2788.
- [8] Martinelango P K, Tian K, Dasgupta P K. Perchlorate in seawater: bioconcentration of iodide and perchlorate by various seaweed species[J]. Anal Chim Acta, 2006, 567(1): 100-107.
- [9] Jackson W A, Joseph P, Laxman P. Perchlorate accumulation in forage and edible vegetation [J]. J. Agric Food Chem., 2005, 53 (2): 369-373.
- [10] Greer M A, Goodman G, Pleus R C, et al. Health effects assessment for environmental perchlorate contamination: the dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans [J]. Environ Health Perspect, 2002, 110(9): 927-937.
- [11] Smith P N, Utley S J, Cox S B, et al. Monitoring perchlorate exposure and thyroid hormone status among raccoons inhabiting a perchlorate contaminated site [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2005, 102: 337-347.
- [12] 蔡亚岐, 等. 高氯酸盐的环境污染问题[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1554-1558.
- [13] 高乃云, 李富生, 汤浅晶, 等. 去除饮用水中高氯酸盐的研究进展[J]. 中国给水排水, 2003, 19(7): 47-49.
- [14] Moore A M, Young T M. Chloride interactions with iron surfaces: implications for perchlorate and nitrate remediation using permeable reactive barriers[J]. J Environ Eng., 2005, 131(6): 924-933.
- [15] Moore A M, De Leon C H, Young T M. Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces[J]. Environ Sci Technol., 2003, 37(14): 3189-3198.
- [16] Cao J, Elliott D, Zhang W. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2005, 7(4): 499-506.
- [17] He F, Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water[J]. Environ Sci Technol., 2005, 39 (9): 3314-3320.
- [18] He F, Zhao D, Liu J, et al. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater[J]. Ind Eng Chem Res., 2007, 46 (1): 29-34.
- [19] Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles[J]. Water Research, 2007, 41(15): 3497-3505.

- [20] Hurley K. Efficient heterogeneous catalytic reduction of perchlorate in water[J]. *Environ Sci Technol.*,2007,41,2044-2049.
- [21] Wang D M, Shah S I, Chen J G. Catalytic reduction of perchlorate by H₂ gas in dilute aqueous solutions[S].*Separation and Purification Technology*,2008,60(1):14-21.
- [22] Mahmudov R, Shu Y. The reduction of perchlorate by hydrogenation catalysts[J].*Applied Catalysis B:Environmental*,2008,81:78-87.
- [23] 孙剑辉,李成杰,等.水体中高氯酸盐污染控制技术[J].*环境工程学报*,2008,2(4):56-67.
- [24] Wu D L, He P. The effect of various reaction parameters on bioremediation of perchlorate-contaminated water [J].*Journal of Hazardous Materials*,2008,150(3):419-423.
- [25] Yu X Y, Amrhein C, Deshusses M A. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria in the presence of zero-valent iron[J]. *Environ Sci Technol.*,2006,40(4):1328-1334.
- [26] Son A. Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2006,40 (4):2027-2032.
- [27] Jua x, Alvarez R S. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors [J].*Chemosphere*,2008, 71(6):114-122.
- [28] Chen W, Cannon F S, Rangel-Mendez J R. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal II:perchlorate adsorption [J]. *Carbon*,2005,43(3):581-590.
- [29] Chen W, Cannon F S. Thermal reactivation of ammonia-tailored granular activated carbon exhausted with perchlorate [J].*Carbon*, 2005,43(13):2742-2749.
- [30] Parette R, Cannon F S, Weeks K. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon[J].*Water Res.*, 2005,39(19):4683-4692.
- [31] Parette R, Cannon F S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants [J].*Water Res.*,2005,39(16):4020-4028.
- [32] Jiang M, Cannon F S, Parette R B, et al. Combined hydrous ferric oxide and quaternary ammonium surfactant tailoring of granular activated carbon for concurrent arsenate and perchlorate removal [J]. *Water Res.*,2009:43.
- [33] Xu J H, Gao N Y, Tang Y L. Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: synthesis, characterization and reactivity[J]. *J Environ Sci.*,2010,22(11):1807-1813.
- [34] Kumar E, Bhatnagar A, Jeong-A Choi J A, et al. Perchlorate removal from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. *Chemical Engineering Journal*,2010,159(4):84-90.

THE NEW DEVELOPMENT OF PERCHLORATE REMOVAL IN THE DRINKING WATER

Xu Jianhong^{1,2}, Gao Naiyun¹, Liu Zuwen², Yang Yiqiong¹, Lu Ning¹

(1.College of Environmental Science and Engineering in Tongji University, Shanghai 200092,China;

2.Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract:Perchlorate in water is a stable chemical inertia matter and is very harmful to human body. Chemical reduction, adsorption and biological reduction are methods for removing perchlorate from water at present and have their advantages and disadvantages. The adsorption for perchlorate removal is an economical and efficient method in the drinking water, but only change the position where perchlorate exists, the perchlorate is still harmful for environment. Co-treating perchlorate in water by adsorption and biological reduction is a research field in future which is an economical, efficient and environmental method.

Keywords: perchlorate; adsorption; chemical reduction; biodegradation

(上接第 23 页)

REMOVAL OF STEROID ESTROGENS IN WATER TREATMENT PROCESS AND CONTROL APPROACH

Li Qingsong^{1,2}, Gao Naiyun², Ma Xiaoyan³, Chu Wenhui², Jiang Zenghui⁴

(1.Water Resources and Environmental Institute,Xiamen University of Technology, Xiamen 361005, China; 2.National Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, TongjiUniversity, Shanghai 200092, China; 3.College of Civil Engineering and Architecture,Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 4.Shanghai Municipal Water Supply Dispatching and Monitoring Center, Shanghai 200002,China)

Abstract : The removal of Steroid Estrogens (SEs) in water treatment process and control approach were reviewed systematically and comprehensively. The results demonstrated that the current water treatment process can't remove SEs effectively, and it will be transformed in water treatment process. According to research progress on removal of SEs, The future research directions were proposed. at present, it was urgent to carry out Toxicity Reduction engineering research under SEs elimination condition, which provided scientific foundation and technical direction to ensure aquatic environmental safety.

Keywords : steroid estrogens (SEs); water treatment process; removal; toxicity reduction