

## 硫磺强化高氯酸盐衰减的柱试验研究

梁凯旋, 刘菲, 张莉, 杨新敏, 段石敦

### Column experiments study on attenuation of perchlorate stimulated by sulfur

LIANG Kaixuan, LIU Fei, ZHANG Li, YANG Xinmin, and DUAN Shidun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 乙醇对过硫酸盐氧化地下水中苯系物的影响

Effect of ethanol on persulfate oxidation of BTEX in groundwater

韦延梅, 陈余道, 吴圣华, 孟伟 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 142-148

#### 北京西山岩溶水中硝酸盐来源及迁移特征

Sources and migration of nitrate in groundwater in the Xishan karst aquifer in Beijing

李露, 秦大军, 郭艺, 孙杰 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 73-80

#### 电化学循环井耦合氧化-还原降解地下水中三氯乙烯

Electrolytic circulation well coupled with oxidation and reduction for trichloroethylene degradation in groundwater

刘洋, 袁松虎, 张耀强, 刘洋, 蔡其正, 郑云松 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 44-51

#### 江汉平原东北部地区高铁锰地下水成因与分布规律

Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jiangnan Plain

蔡玲, 胡成, 陈植华, 王清, 王宁涛, 常威, 黄琨 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 18-25

#### 高盐强酸性地下水中复合苯系污染物原位芬顿氧化实验研究

In-situ Fenton oxidation experiment of compound benzene pollutants in high salt and strong acid groundwater

郭威, 袁放, 张佳, 谢斌, 冯学洋, 陈鸿汉 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 182-189

#### 全国地下水水质分布及变化特征

Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017

李圣品, 李文鹏, 殷秀兰, 金爱芳 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 1-8



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311004

梁凯旋, 刘菲, 张莉, 等. 硫磺强化高氯酸盐衰减的柱试验研究 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 58-65.  
LIANG Kaixuan, LIU Fei, ZHANG Li, et al. Column experiments study on attenuation of perchlorate stimulated by sulfur[J].  
Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 58-65.

## 硫磺强化高氯酸盐衰减的柱试验研究

梁凯旋<sup>1,2</sup>, 刘菲<sup>2</sup>, 张莉<sup>3</sup>, 杨新敏<sup>4</sup>, 段石敦<sup>1</sup>

(1. 北京市矿产地质研究所, 北京 101500; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 3. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏徐州 221116; 4. 安阳工学院土木与建筑工程学院, 河南安阳 455000)

**摘要:** 高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )是一种新的持久性污染物,其分子量小、扩散快、稳定性高,普遍存在于环境中,特别是在烟花生产和燃放较为密集的地区检出浓度较高。 $\text{ClO}_4^-$ 会干扰人体甲状腺的正常功能,因此其环境污染问题引起了广泛关注,成为了近年来环境科学领域的研究热点。针对硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的作用机制和影响因素研究不足的问题,选取污染场地的天然河沙为试验介质,通过柱试验对硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的过程进行研究,考察了铁及铁氧化物、地下水基质、硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )对硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减过程的影响。结果表明,硫磺具有强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的能力,衰减过程主要由微生物驱动,其限制因素主要为微生物必要的无机盐等营养物质;铁及铁氧化物对体系内 pH 值的降低起到缓冲作用,但对体系内 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的促进作用有限;地下水基质显著提升了硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的能力,提升了微生物的产酸作用;地下水中 $\text{NO}_3^-$ 的降解优先于 $\text{ClO}_4^-$ ,当 $\text{NO}_3^-$ 低至 10 mg/L 以下时, $\text{ClO}_4^-$ 才开始明显的降解。硫磺具备作为渗透反应格栅(PRB)的反应介质原位修复 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等污染物的潜力。本研究为环境修复中的实际应用提供理论依据和数据支持。

**关键词:** 高氯酸盐; 硫磺; 强化衰减; 微生物降解; 地下水; 铁氧化物; 硝酸盐

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0058-08

## Column experiments study on attenuation of perchlorate stimulated by sulfur

LIANG Kaixuan<sup>1,2</sup>, LIU Fei<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>3</sup>, YANG Xinmin<sup>4</sup>, DUAN Shidun<sup>1</sup>

(1. Beijing Institute of Mineral Geology, Beijing 101500, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. School of Resources and geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 4. School of Civil and Architectural Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang, Henan 455000, China)

**Abstract:** Perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) is a new persistent pollutant with small molecular weight, rapid diffusion, and high stability. It is widely found in the environment, especially in the areas where fireworks are produced and set off intensively. Perchlorate impacts the normal function of thyroid gland; its environmental pollution attracted

收稿日期: 2023-11-08; 修订日期: 2023-12-14

投稿网址: [www.swdgcgdz.com](http://www.swdgcgdz.com)

基金项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB22080070); 国家自然科学基金项目(42167025)

第一作者: 梁凯旋(1991—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事水、土壤、矿山的环境监测、评价与修复研究工作。

E-mail: [754722633@qq.com](mailto:754722633@qq.com)

通讯作者: 刘菲(1969—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境监测与地下水污染防控方面的教学和研究工作。

E-mail: [feiliu@cugb.edu.cn](mailto:feiliu@cugb.edu.cn)

wide attention and has become a research hotspot in the field of environmental science in recent years. Column experiments using river sand from polluted site as the experiment material were conducted to study on the mechanism and influencing factors of the attenuation of perchlorate stimulated by sulfur. The effects of groundwater, iron oxides, and nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) were investigated in this study. The results show that sulfur is able to stimulate  $\text{ClO}_4^-$  attenuation, which mainly depends on microbial degradation, and it is limited by the lack of essential inorganic salts and other nutrients for microorganisms. Iron oxides have a buffering effect on the decrease of pH, but have a limited stimulating effect on the  $\text{ClO}_4^-$  attenuation in the column. Groundwater significantly enhanced sulfur-stimulated  $\text{ClO}_4^-$  attenuation and microbial acid production. The degradation of nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) in groundwater is preferred to that of  $\text{ClO}_4^-$ ; when  $\text{NO}_3^-$  concentration is less than about 10 mg/L,  $\text{ClO}_4^-$  begins to be reduced significantly. Sulfur has the potential as the PRB reaction medium for in-situ remediation of pollutants such as  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . This study provides a theoretical basis and data support for the practical application of environmental remediation.

**Keywords:** perchlorate; sulfur; stimulated attenuation; microbial degradation; groundwater; iron oxides; nitrate

高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 是一种新兴的持久性污染物, 主要来源于烟火制造、火箭推进剂、皮革加工等行业, 美国每年因燃放烟花而释放的  $\text{ClO}_4^-$  约为 100 ~ 1 000 t<sup>[1-3]</sup>。我国的烟火花炮生产中广泛应用高氯酸钾作为氧化剂, 生产高氯酸钾的化工企业广泛分布于全国各地<sup>[4]</sup>。 $\text{ClO}_4^-$  是一种小分子量、无机的阴离子, 具有极易溶于水、高扩散、难吸附和高稳定性的特点。在自然环境条件下的降解过程十分缓慢, 一般需要几十年甚至更长的时间<sup>[5]</sup>, 有学者认为  $\text{ClO}_4^-$  具有的四方体结构, 是其不易与其他物质发生反应的原因<sup>[6-7]</sup>。

1997 年研究人员在美国加利福尼亚州首先发现  $\text{ClO}_4^-$ 。近年来有学者发现美国受到  $\text{ClO}_4^-$  污染的水源地分布达 44 个州<sup>[8-12]</sup>。中国的烟花制造和消费量非常大, 水环境检出  $\text{ClO}_4^-$  频率较高, 尤其是长江流域饮用水中  $\text{ClO}_4^-$  污染明显高于美国、英国、日本、印度等国家<sup>[13-14]</sup>。浏阳作为烟花重要生产地, 史亚利等<sup>[15-16]</sup> 发现在浏阳河水中均含有较高浓度 (65.8 ~ 170.0  $\mu\text{g/L}$ ) 的  $\text{ClO}_4^-$ , 同时发现北京的部分水厂的源水和出厂水中有  $\text{ClO}_4^-$  检出。闫旭<sup>[4]</sup> 发现, 在我国 7 个重点地区采集的 14 家水厂的水样当中,  $\text{ClO}_4^-$  的总检出率为 54.8%; 吴微等<sup>[17]</sup> 发现我国 15 个省份 279 个茶样中  $\text{ClO}_4^-$  整体检出率为 98.6%。高氯酸盐粉尘会刺激人的皮肤、眼睛和黏液膜, 长期暴露会造成红细胞破坏、肝和肾脏损伤<sup>[2, 18]</sup>。此外,  $\text{ClO}_4^-$  的电荷和半径与碘离子相似, 会抑制人体对碘的吸收, 干扰人体甲状腺的正常功能, 特别是对胎儿和婴幼儿的神经发育影响尤为严重<sup>[19-20]</sup>。2005 年美国科学院发布了  $\text{ClO}_4^-$  每天的参考剂

量为 0.7  $\mu\text{g/kg}$ <sup>[21]</sup>。但我国关于  $\text{ClO}_4^-$  污染的研究起步相对较晚, 目前且尚未明确  $\text{ClO}_4^-$  在水中的浓度标准, 因此对  $\text{ClO}_4^-$  污染的监测和修复应给予更高度的关注。

目前,  $\text{ClO}_4^-$  的处理技术主要有吸附法、化学/电化学还原法、膜分离法、离子交换法和生物还原法等<sup>[2]</sup>。传统的活性炭、阴离子交换树脂对  $\text{ClO}_4^-$  的吸附能力有限, 改性后的活性炭吸附能力增加, 但是会引入其他物质, 增加成本、带来“二次污染”; 在常温常压下化学/电化学还原对技术和修复材料要求较高; 离子交换、膜分离技术虽然效果较好, 但是其技术复杂、建设及维护成本较高, 且浓缩后的  $\text{ClO}_4^-$  仍需要后续处理, 在原位修复中并不适用<sup>[22-25]</sup>。生物还原法技术简单、成本低廉, 更适于持久性的  $\text{ClO}_4^-$  污染的修复, 因此在污染场地原位修复中更具明显的优势<sup>[26]</sup>。利用异养菌降解  $\text{ClO}_4^-$  需要额外添加碳源和养分, 这会增加应用难度还可能会造成水的“二次污染”和“微生物污染”, 所以国内外学者已经开展无机电子供体自养  $\text{ClO}_4^-$  还原菌的研究, 并证明了  $\text{S}^0$  可以作为  $\text{ClO}_4^-$  还原菌的电子供体<sup>[27-31]</sup>。但目前对于  $\text{S}^0$  在实际场地中应用效果方面的研究还相对较少, 主要利用污水处理厂或人工驯化后的微生物菌种进行研究, 且试验条件下微生物所需物质充分、生长试验条件较为理想, 模拟自然环境的真实性较低, 在实际应用中具有一定的局限性。

硫磺是生活中常见的材料, 价格低廉, 其主要成分为  $\text{S}^0$ , 硫磺颗粒不易溶于水, 具有较强的稳定性, 具有成为渗透反应格栅填料原位修复  $\text{ClO}_4^-$  的可能。因

此,为探究硫磺作为电子供体强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的能力,本试验使用污染场地的菌种,不经过驯化,直接将河沙作为柱试验填充材料。为探明硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的作用机制和影响因素,本文还研究了可充当电子供体的铁及其氧化物、电子受体 $\text{NO}_3^-$ 和地下水基质对该体系的影响,为强化自然环境 $\text{ClO}_4^-$ 衰减提供依据,为 $\text{ClO}_4^-$ 环境污染原位修复提供技术支撑。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要试剂和材料

高氯酸钠( $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )为化学纯,其他试剂均为分析纯。作为填充材料和接入菌种的天然河沙取自湖南省浏阳市浏阳河河滩,浏阳市是我国主要的烟花生产地,浏阳河及其河滩中,均检测到了 $\text{ClO}_4^-$ 。因此,将浏阳河河滩的河沙过筛网去除粒径大于2 mm的石砾,自然风干后作为试验材料。硫磺颗粒购自郑州秋雨化工有限公司,颗粒尺寸为4~6 mm,纯度大于99%。

蠕动泵为保定兰格蠕动泵(型号BT100-1F);磁力搅拌器型号为ZXC-2,制造商为北京中兴伟业仪器有限公司;筛网为国家标准检验筛;地下水为中国地质大学(北京)自备井地下水。

### 1.2 试验设计

试验柱为有机玻璃柱,内径为4 cm,高50 cm,侧面含7个取样口分别距离试验柱底端2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 25.0, 35.0, 45.0 cm。对照试验柱填充材料为河沙时称河沙对照柱,不接入电子供体。反应试验柱填充材料为硫磺时称硫磺反应柱,硫磺用粉碎机粉碎后,过筛网选出与河沙粒径相似的硫磺颗粒,将筛选后的硫磺颗粒按质量比1:1与河沙充分混合、填充。试验柱底部和顶部分别铺设2 cm厚玻璃珠(内径3 mm),有效孔隙体积(pore volume, PV)约为80  $\text{cm}^3$ 。使用蠕动泵从试验柱底部泵入。在不同出水孔隙体积下取样,取样后立即过滤,测试相关参数。柱试验概念模型见图1。

结合某污染场地的 $\text{ClO}_4^-$ 污染情况,设定入水 $\text{ClO}_4^-$ 的浓度为2 mg/L,出水在1~14 PV阶段流速为0.10 m/d;为研究地下水流速的影响,出水在15~226 PV阶段,流速为0.25 m/d。

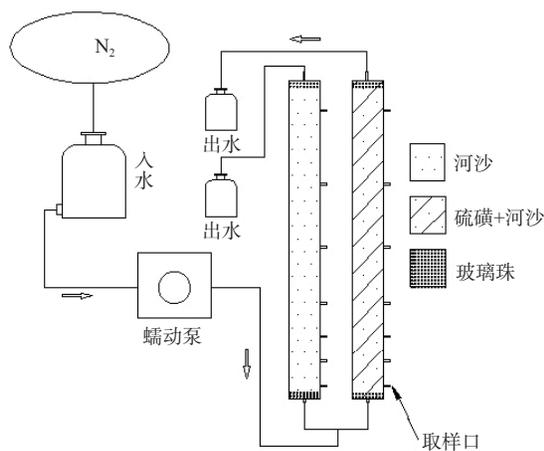


图1 柱试验概念模型

Fig. 1 Schematic of the column experiment

根据微生物还原 $\text{ClO}_4^-$ 的特点,限制硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的可能原因有:(1)缺乏可利用的电子供体;(2)反应柱内pH过低限制了微生物还原活性;(3)缺乏无机盐等微生物生长所需的物质。

为探究限制硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的原因,在112~130 PV阶段向硫磺反应柱内接入铁屑及其腐蚀产物(主要包含零价铁、四氧化三铁等,简称铁氧化物);152~226 PV阶段,入水调整为 $\text{ClO}_4^-$ 浓度为2 mg/L的地下水。柱试验运行初期每PV取1次样,随着运行时间的增加,取样间隔逐渐增大到每4 PV取一次样,试验累计监测226 PV,运行460 d。

### 1.3 分析方法

本试验中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 等离子采用美国戴安公司ICS-90离子色谱仪(分析柱AS20,保护柱AG20)测定。所有样品分析前均经过0.22  $\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤。测定条件:淋洗液为35 mmol/L NaOH,淋洗液流速为1.0 mL/min,柱温为25 $^{\circ}\text{C}$ ,数据采集时间为20 min。铁离子等阳离子使用德国斯派克公司电感耦合等离子体发射光谱仪ICP-OES(型号BLUE)测定。主要指标测试检出限如表1所示,其中 $\text{ClO}_4^-$ 质量浓度在0.1~5.0 mg/L线性相关系数高于0.999,地下水样品阴阳离子平衡检验相对于误差小于5%。样品pH值使用德国Sartorius(型号PB-10)酸度计测定,氧化还原电位(Eh)使用CLEAN ORP30氧化还原电位计测定。

表1 测试指标检出限

Table 1 Detection limits of test items

名称	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
检出限/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.10	0.25	0.20	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02

## 2 结果

### 2.1 硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的效果

河沙对照柱和硫磺反应柱出水中 $\text{ClO}_4^-$ 质量浓度与初始值的比值( $\rho(\text{ClO}_4^-)/\rho_0(\text{ClO}_4^-)$ )随孔隙体积的变化如图2所示。

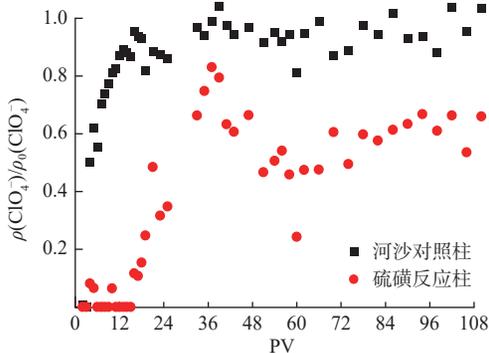


图2 不同试验柱出水中 $\text{ClO}_4^-$ 随孔隙体积的变化

Fig. 2 Changes of  $\text{ClO}_4^-$  in the effluent from different columns

由图2可知,在1~14 PV阶段(流速0.10 m/d)河沙对照柱 $\text{ClO}_4^-$ 的去除率从100%逐渐降低到10%左右;硫磺反应柱 $\text{ClO}_4^-$ 的去除率基本在90%以上。在15~112 PV阶段(流速0.25 m/d),河沙对照柱 $\text{ClO}_4^-$ 的去除率基本不超过10%;硫磺反应柱比未添加电子供体的河沙对照柱高出约30%,表明硫磺能显著强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减。

### 2.2 $\text{ClO}_4^-$ 的动态去除过程

对硫磺反应柱连续监测226 PV(约460 d),出水中pH、Eh和 $\text{ClO}_4^-$ 的变化如图3所示。由图3可知,硫磺反应柱 $\text{ClO}_4^-$ 的去除率在14 PV为100%、39 PV为21%、51 PV为54%、70 PV为39%,呈现出完全去除—迅速下降—轻微升高—维持稳定的变化过程,表明硫磺的强化作用对流速的变化具有一定的适应性。50~

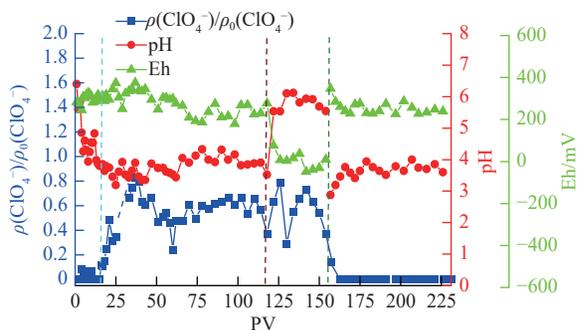


图3 硫磺反应柱出水中pH、Eh和 $\text{ClO}_4^-$ 随孔隙体积的变化

Fig. 3 Levels of pH, Eh and  $\text{ClO}_4^-$  in the effluent of the reaction column

152 PV阶段 $\text{ClO}_4^-$ 的去除率在40%左右波动,152~226 PV阶段去除率保持在100%。

入水的pH在6.5左右,河沙对照柱出水pH值基本维持在6.5左右,硫磺反应柱1~14 PV阶段出水pH值由6.4逐渐降低至3.9,15~112 PV阶段pH值在4.0左右,114~150 PV阶段pH值在5.8左右,154~226 PV阶段pH值在3.5左右,表明硫磺反应柱内存在微生物的产酸作用,使得pH值达到较低的水平。

硫磺试验柱出水的Eh在1~114 PV和152~226 PV阶段基本保持在200~300 mV;在114~150 PV阶段Eh迅速降低,维持在0 mV左右。

## 3 讨论与分析

### 3.1 $\text{ClO}_4^-$ 还原途径分析

为进一步了解硫磺反应柱中 $\text{ClO}_4^-$ 的还原途径,检测了硫磺反应柱78, 90 PV各取样点的 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 的浓度, $\text{ClO}_3^-$ 和 $\text{ClO}_2^-$ 均未检出, $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 检出的浓度如图4所示。

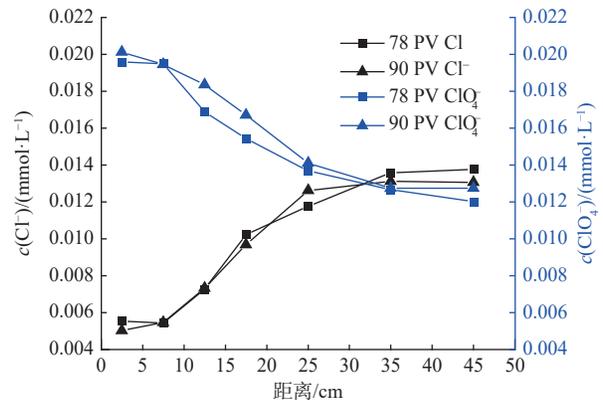


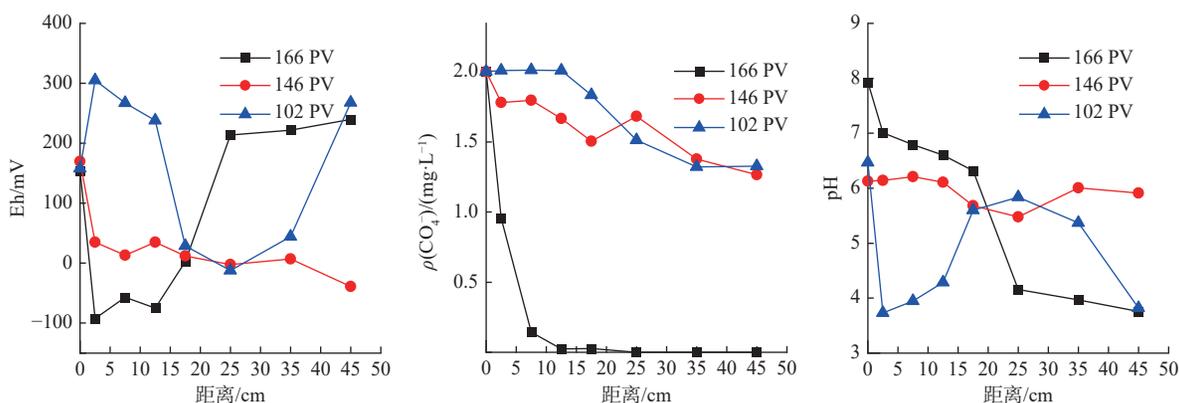
图4 硫磺反应柱内 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度变化

Fig. 4 Levels of  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{Cl}^-$  in the reaction column

由图4可知,硫磺反应柱内的反应符合氯元素的平衡原则,证明衰减的 $\text{ClO}_4^-$ 几乎全部被还原为 $\text{Cl}^-$ ,硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减过程中微生物还原作用较为彻底。这与谢杰<sup>[32]</sup>的研究结果一致,微生物的活动促进了 $\text{ClO}_4^-$ 降解为 $\text{Cl}^-$ 。

### 3.2 $\text{ClO}_4^-$ 还原的电子供体分析

为了揭示硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 还原因素的作用,向体系接入了铁及铁氧化物作为额外的电子供体,观察电子供体对 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的控制性作用。选取102, 146, 166 PV分别代表接入铁前、接入铁后、通入地下水后3个阶段,对硫磺反应柱3个不同时期内部的Eh、 $\text{ClO}_4^-$ 、pH进行对比分析,如图5所示。

图 5 不同时期硫磺反应柱内 Eh、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、pH 的变化Fig. 5 Levels of Eh, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and pH in the reaction column

由图 3 和图 5 可知, 54~154 PV 阶段, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除率稳定在 40% 左右。接入电子供体铁后, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除率产生了一定波动, 但去除率依旧维持在 40% 左右, 对 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的衰减并没有产生显著的促进作用。这与笔者其他研究中接入铁后的效果不同<sup>[33]</sup>, 表明该试验中限制 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 还原的主要因素并不是缺乏电子供体。

在 50~112 PV 阶段, 出水的 pH 稳定在 3.5 左右, 112 PV 时接入铁后, pH 迅速从 3.53 升高, 112~154 PV 阶段, pH 保持在 5.81~6.12 之间。证明铁的接入, 对硫磺反应柱内 pH 的降低起到缓冲作用, 其原因可能是铁的溶解沉淀消耗了水中的 H<sup>+</sup>。硫磺反应柱出水 Eh 从运行初始至 112 PV 相对稳定, 基本保持在 200~

300 mV; 接入铁后 Eh 迅速降低, 维持在 0 mV 左右, 证明铁及其氧化物的腐蚀溶解过程会降低水中的氧化还原电位。但体系内 pH 的升高、氧还原电位的降低, 并未对 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 衰减产生显著的促进作用。

### 3.3 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 还原的营养元素约束分析

为探究地下水中的无机盐等营养元素对体系的约束作用, 自 152 PV 时开始通入地下水。通入地下水前后水质特征见表 2。硫磺试验柱入水改变为含有 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的地下水后, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除率迅速从 36.5% 升高至 100%, 出水变化明显, 164~226 PV 阶段 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除率长期保持在 100%, 证明地下水中的无机盐等营养元素对硫磺强化的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 衰减过程起着明显的促进作用。

表 2 通入地下水前后水质特征

Table 2 Water quality before and after groundwater entering

名称	pH	Eh/mV	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$								ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 去除率/%
			Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
146PV 入水	6.47	170	0.20	0.56	0.08	2.00	ND	ND	ND	ND	36.5
146PV 出水	5.90	-39	0.32	78.5	0.05	1.27	6.71	ND	ND	ND	
166PV 入水	7.93	154	58.65	89.75	21.21	1.98	0.32	ND	10.37	6.18	100
166PV 出水	3.76	152	58.82	205.61	0.34	ND	13.15	ND	0.40	10.61	

注: ND 表示未检出。

由表 2 和图 3 可知, 通入地下水前出水的 pH 值基本在 5.5~6.0 之间, 通入地下水后, 出水的 pH 值迅速降低并稳定在 3.5 左右, 表明地下水基质促进了 H<sup>+</sup> 的产生, 提升了微生物的产酸作用。此外, 通入地下水前, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的增加量在 75~125 mg/L, 通入地下水后, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的增加量在 150 mg/L 左右。其原因可能是地下水基质不仅促进了硫化能自养作用还原 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 还促进了硫的歧化反应和自养硝化过程<sup>[32]</sup>。

由图 5 可知, 入水的 pH 值都是中性, 通入地下水

之前, 无论出水的 pH 值是中性还是酸性, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除率均没有明显提升; 通入地下水后, 即使出水 pH 值降低至 3.5 左右, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除率仍然基本达到 100%, 表明体系运行造成的低 pH 值并不是限制该体系 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 衰减的主要因素。

综合以上研究表明, 添加额外电子供体、出水 pH 值中性、降低氧化还原电位均未对该体系 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 衰减产生明显的促进作用, 硫磺-去离子水体系下 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 衰减的主要限制因素是微生物缺乏必要的无机盐等

营养元素。

### 3.4 共存电子受体与 $\text{ClO}_4^-$ 的同步还原特征

$\text{NO}_3^-$ 是地下水中常见的无机阴离子。入水调整为含 $\text{ClO}_4^-$ 的地下水后,入水中含有约 22 mg/L 的 $\text{NO}_3^-$ ,罗阳等<sup>[34]</sup>研究认为 $\text{NO}_3^-$ 会抑制 $\text{ClO}_4^-$ 的还原。因此本文对 $\text{NO}_3^-$ 的降解进行了分析。硫磺反应柱 157, 172 PV 时 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的质量浓度变化如图 6 所示。

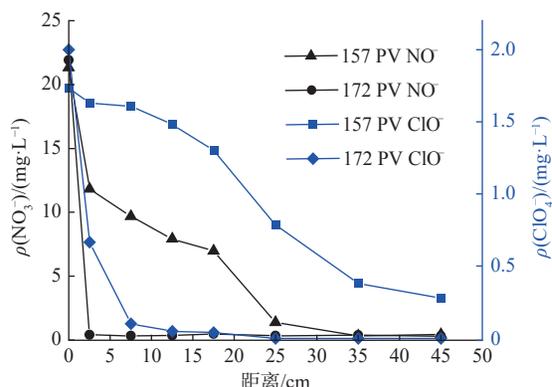


图 6 硫磺反应柱内部 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的质量浓度变化

Fig. 6 Concentrations of  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{NO}_3^-$  in the reaction column

由图 6 可知,入水 $\text{NO}_3^-$ 的质量浓度维持在 22 mg/L 左右,随着 $\text{NO}_3^-$ 的迁移,其质量浓度逐渐降低,出水中几乎未检出。证明该体系不仅可以去除 $\text{ClO}_4^-$ ,同时可以去除 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的混合污染。该结果与史乃元等<sup>[35]</sup>研究结果一致,其建立混合营养型反应器也可同时去除 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的混合污染。

此外,通入地下水后,随着运行时间的增加, $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的去除速率逐渐升高,表明还原二者的微生物活性也在提高。对比发现, $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的降解速率具有协同性,表明二者可能由相同或相似的微生物降解。图 6 表明 $\text{NO}_3^-$ 的降解均优先于 $\text{ClO}_4^-$ ,这一结果和谢宇轩等<sup>[36]</sup>的研究结果相似,其原因可能是两者具有相近的还原电势, $E^0(\text{NO}_3^-/\text{N}_2)=1.25\text{ V}$ 、 $E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-)=1.28\text{ V}$ ,且 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 均携带负电荷导致与土壤的当吸附力极弱,二者更易迁移。尤其是 157 PV, $\text{NO}_3^-$ 低于 10 mg/L 时, $\text{ClO}_4^-$ 才开始明显的降解,也证明了 $\text{NO}_3^-$ 是被优先利用的电子受体。

## 4 结论与建议

(1)硫磺具有强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的能力,反应过程符合氯元素平衡原则,微生物在 $\text{ClO}_4^-$ 衰减过程中发挥主要的作用,该作用对于地下水流速的改变具有一定的适应性。

(2)铁及其氧化物的接入,对 pH 值的降低起到缓冲作用,并能降低体系内的氧化还原电位,但对硫磺-去离子水体系 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的促进作用有限。该体系的主要限制因素是缺乏微生物必要的营养物质。

(3)硫磺-地下水体系对 $\text{ClO}_4^-$ 去除率达到 100%,地下水基质显著提升了硫磺强化 $\text{ClO}_4^-$ 衰减的能力,提升了微生物的产酸作用。硫磺-地下水体系还可以去除 $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的混合污染, $\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的降解速率具有协同性,随着孔隙体积的增加,还原二者的微生物活性也在提高。 $\text{NO}_3^-$ 的降解优先于 $\text{ClO}_4^-$ ,当 $\text{NO}_3^-$ 低于 10 mg/L 时, $\text{ClO}_4^-$ 才开始明显的降解。

(4)经验证,硫磺颗粒与河沙混合作为柱试验填充介质长期运行效果、内部填充结构、渗透反应性能均较为稳定,硫磺具备作为渗透反应格栅的反应介质原位修复 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等污染物的潜力。但是存在硫的化能自养等作用,产生大量的 $\text{H}^+$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ,使水环境的 pH 值降低,并造成 $\text{SO}_4^{2-}$ 污染,建议将硫磺和其他物质结合使用,以缓冲其酸性 $\text{H}^+$ 、减少 $\text{SO}_4^{2-}$ 的污染。

## 参考文献 (References) :

- [1] SHIM Y H, HA S W, YOO E S, et al. Recovery of ammonium perchlorate from obsolete ammunition and its application in synthesis of lithium perchlorate[J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(4): 612 - 617.
- [2] 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. (in Chinese with English abstract)]
- [3] RAJAGOPALAN S, ANDERSON T, COX S, et al. Perchlorate in wet deposition across North America[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 616 - 622.
- [4] 闫旭.我国重点流域及重点地区饮用水中高氯酸盐污染水平调查研究[D].北京:中国疾病预防控制中心, 2020. [YAN Xu. Investigation on perchlorate pollution level of drinking water in key river basins and areas in China[D]. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Prevention, 2020. (in Chinese with English abstract)]
- [5] 高宝玉,宋雯,姚广平,等.环境中高氯酸盐的来源、水污染现状与处理工艺研究进展[J].*山东大学学报*

- (工学版), 2020, 50(5): 107 - 117. [ GAO Baoyu, SONG Wen, YAO Guangping, et al. Research advance in the source, water pollution status and treatment processes of perchlorate[J]. *Journal of Shandong University (Engineering Science)*, 2020, 50(5): 107 - 117. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 6 ] MOTZER W E. Perchlorate: Problems, detection, and solutions[J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2(4): 301 - 311.
- [ 7 ] SORIAL G A. The perchlorate dilemma in drinking water[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130(1): 1 - 2.
- [ 8 ] LYNCH K L, JACKSON W A, REY K, et al. Evidence for biotic perchlorate reduction in naturally perchlorate-rich sediments of pilot valley basin, Utah[J]. *Astrobiology*, 2019, 19(5): 629 - 641.
- [ 9 ] WAGNER H P, SUAREZ F X, PEPICH B V, et al. Challenges encountered in extending the sensitivity of US Environmental Protection Agency Method 314.0 for perchlorate in drinking water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1039(1/2): 97 - 104.
- [ 10 ] KRYNITSKY A J, NIEMANN R A, NORTRUP D A. Determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(18): 5518 - 5522.
- [ 11 ] SANCHEZ C A, KRIEGER R I, KHANDAKER N, et al. Accumulation and perchlorate exposure potential of lettuce produced in the Lower Colorado River Region[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(13): 5479 - 5486.
- [ 12 ] LUO W H, SASAKI K, HIRAJIMA T. Surfactant-modified montmorillonite by benzyloctadecyldimethylammonium chloride for removal of perchlorate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 616 - 625.
- [ 13 ] 王宏洋, 孙宇巍, 王旭, 等. 美国针对高氯酸盐环境风险的管控策略及对我国的启示 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(10): 2396 - 2403. [ WANG Hongyang, SUN Yuwei, WANG Xu, et al. Strategy of environmental risk control for perchlorate in the United States and enlightenment for China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(10): 2396 - 2403. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 14 ] 孙文闪, 诸俊杰, 董叶箐, 等. 离子色谱-串联质谱法测定生活饮用水中的高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(7): 2150 - 2154. [ SUN Wenshan, ZHU Junjie, DONG Yeqing, et al. Determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water by ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(7): 2150 - 2154. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 15 ] 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 Yali, GAO Jianmin, LI Xin, 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 with English abstract) ]
- [ 16 ] 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(6): 1323 - 1327.
- [ 17 ] 吴微, 冯德建, 许洋, 等. 茶叶中高氯酸盐的污染情况及健康风险初步评估 [J]. *食品工业科技*, 2020, 41(4): 173 - 178. [ WU Wei, FENG Dejian, XU Yang, et al. Pollution and health risk assessment of perchlorate in tea of China[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(4): 173 - 178. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 18 ] 于佳, 唐玄乐, 刘家仁. 高氯酸盐对人体健康影响的研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2008, 25(7): 648 - 650. [ YU Jia, TANG Xuanyue, LIU Jiaren. Research advance in effect of perchlorate on human health[J]. *Journal of Environment and Health*, 2008, 25(7): 648 - 650. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 19 ] 田一媚, 宫智勇. 食品中高氯酸盐的污染现状及毒理作用研究进展 [J]. *食品科学*, 2020, 41(5): 276 - 281. [ TIAN Yimei, GONG Zhiyong. Advances in research on pollution status and toxicological effects of perchlorate in food matrices[J]. *Food Science*, 2020, 41(5): 276 - 281. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 20 ] WOLFF J. Perchlorate and the thyroid gland[J]. *Pharmacological Reviews*, 1998, 50(1): 89 - 105.
- [ 21 ] 姜苏, 李院生, 马红梅, 等. 环境中高氯酸盐的来源、污染现状及其分析方法 [J]. *地球科学进展*, 2010, 25(6): 617 - 624. [ JIANG Su, LI Yuansheng, MA Hongmei, et al. Source pollution status and analytical methods of perchlorate in the environment[J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(6): 617 - 624. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 22 ] WANG C Y, DONG J, HU W, et al. Enhanced simultaneous removal of nitrate and perchlorate from groundwater by bioelectrochemical systems (BESs) with cathodic potential regulation[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, 173: 108068.

- [23] 徐碧波. 生物碳及其改性材料对高氯酸盐去除性能及机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2017. [XU Bibo. Removal of perchlorate onto biomass carbon and modified material and their mechanisms[D]. Changsha: Hunan University, 2017. (in Chinese with English abstract) ]
- [24] 张红聘, 刘祥萱, 刘渊, 等. 高氯酸盐废水修复技术研究现状 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 9-14. [ZHANG Hongpin, LIU Xiangxuan, LIU Yuan, et al. Research situation of perchlorate-containing wastewater remediation techniques[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(3): 9-14. (in Chinese with English abstract) ]
- [25] 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): 171-174. [TANG Dingding, SHI Deliang, LI Yalong, 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): 171-174. (in Chinese with English abstract) ]
- [26] 王蕊, 刘菲, 张苑, 等. 环境介质中高氯酸盐污染及微生物修复技术研究进展 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(4): 689-698. [WANG Rui, LIU Fei, ZHANG Yuan, et al. A review on pollution status and microbial remediation technologies of perchlorate in the environmental medium[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(4): 689-698. (in Chinese with English abstract) ]
- [27] 高孟春, 赵从从, 张健, 等. 硫自养高氯酸盐还原菌培养与驯化 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1257-1261. [GAO Mengchun, ZHAO Congcong, ZHANG Jian, et al. Enrichment and cultivation of sulfur autotrophic perchlorate-reducing consortium[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1257-1261. (in Chinese with English abstract) ]
- [28] 谢杰, 杨志泉, 陈兵, 等. 硫自养菌降解还原高氯酸盐的优化控制研究 [J]. 水处理技术, 2012, 38(6): 32-35. [XIE Jie, YANG Zhiquan, CHEN Bing, et al. The optimal conditions study of perchlorate reduction by autotrophic bacteria using elemental sulfur[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(6): 32-35. (in Chinese with English abstract) ]
- [29] 王悦静. 硫自养与电化学氢自养协同去除饮用水中高氯酸盐的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012. [WANG Yuejing. The study on biological perchlorate reduction of drinking water by combined process of sulfur autotrophic and electrochemical hydrogen autotrophy[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012. (in Chinese with English abstract) ]
- [30] 任云. 硫自养-电化学氢自养组合工艺去除水中高氯酸盐和硝酸盐的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014. [REN Yun. The research on perchlorate and nitrate in water by combined process of sulfur autotrophic-electrochemical hydrogen autotrophic[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014. (in Chinese with English abstract) ]
- [31] JU X M, SIERRA-ALVAREZ R, FIELD J A, et al. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors[J]. Chemosphere, 2008, 71(1): 114-122.
- [32] 谢杰. 硫自养菌还原水体高氯酸盐的降解效果研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012. [XIE Jie. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria using elemental sulfur[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese with English abstract) ]
- [33] 梁凯旋, 刘菲, 张莉. 高氯酸盐自然衰减的柱实验研究 [J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 207-216. [LIANG Kaixuan, LIU Fei, ZHANG Li. Natural attenuation of perchlorate: A column experiment study[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(3): 207-216. (in Chinese with English abstract) ]
- [34] 罗阳, 郑凯, 陈宇超, 等. 共存硝酸盐体系下氢基质生物膜反应器对高氯酸盐的去除 [J]. 山东化工, 2022, 51(2): 196-200. [LUO Yang, ZHENG Kai, CHEN Yuchao, et al. Removal of perchlorate in hydrogen matrix biofilm reactor with co-existing nitrate system[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(2): 196-200. (in Chinese with English abstract) ]
- [35] 史乃元, 赵继红, 万东锦, 等. 混合营养生物反应器同步去除水中高氯酸盐和硝酸盐 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2801-2809. [SHI Naiyuan, ZHAO Jihong, WAN Dongjin, et al. Combined heterotrophic and sulfur-autotrophic bioreactor for synchronous removal of perchlorate and nitrate from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2801-2809. (in Chinese with English abstract) ]
- [36] 谢宇轩, 刘菲, 关翔宇, 等. 基于功能基因表达的高氯酸盐与硝酸盐氮修复 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1423-1428. [XIE Yuxuan, LIU Fei, GUAN Xiangyu, et al. Perchlorate and nitrate-nitrogen bioremediation based on expression of functional genes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1423-1428. (in Chinese with English abstract) ]