doi:10.3799/dqkx.2012.034

高氯酸盐在硝酸盐还原条件下的厌氧生物降解

王 蕊,刘 菲,秦莉红,陈鸿汉

中国地质大学水资源与环境学院,北京 100083

摘要: 利用厌氧微生物降解法,以醋酸根为碳源,考察了高氯酸盐在不同浓度的硝酸盐还原环境下的生物降解能力,分析硝酸盐对高氯酸盐生物降解的影响. 实验结果表明,10 mg/L 的高氯酸盐在不同浓度硝酸盐环境下均可被富集培养物降解. 20 mg/L硝酸盐还原环境中,高氯酸盐的降解未受到抑制;在碳源充足的条件下,100 mg/L、200 mg/L 及 500 mg/L 的硝酸盐环境中,高氯酸盐降解出现滞后期,分别为 7 d、13 d 和 38 d. 反应初期,高氯酸盐降解滞后是由于硝酸盐为优先级别较高的电子受体,更易于被微生物利用. 随着硝酸盐快速降解和亚硝酸盐的累积,高氯酸盐降解停滞可能是由于电子竞争和较高浓度的亚硝酸盐对高氯酸盐降解菌酶活性产生毒性抑制这两方面共同作用的结果.

关键词: 高氯酸盐;硝酸盐;降解;污染控制;环境工程.

中图分类号: X52 **文章编号:** 1000-2383(2012)02-0307-06 **收稿日期:** 2010-09-20

Anaerobic Biological Reduction of Perchlorate in the Presence of Nitrate

WANG Rui, LIU Fei, QIN Li-hong, CHEN Hong-han

Faculty of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, *China*

Abstract: Anaerobic biological reduction of perchlorate in the presence of nitrate using is studied acetate as carbon source. In addition, effects of different nitrate concentrations on perchlorate reduction are researched. The results show that 10 mg/L of perchlorate can be removed by the enriched microorganisms in different nitrate-reducing conditions. Evidence is also presented demonstrating that perchlorate reduction is not inhibited under 20 mg/L nitrate-reducing condition. However, under 100 mg/L, 200 mg/L and 500 mg/L nitrate-reducing conditions, perchlorate removal is observed with longer lag periods of 7 d, 13 d and 38 d respectively. At the initial period of reactions, nitrate, as a more favorable electron acceptor, is more easily used by the microbes. With the rapid reduction of nitrate and nitrite accumulation, it is reasonable to propose that the electronic competition and the toxic effect of a certain level of nitrite, particularly in large quantity, on the activity of perchlorate-reducing bacteria, may temporarily delay perchlorate biological reduction.

Key words: perhclorate; nitrate; degradation; pollution control; environmental engineering.

高氯酸盐(ClO_4^-)是一种有毒的无机阴离子,自然条件下地壳运动、大气沉积过程可产生高氯酸盐,人工合成的高氯酸盐被广泛应用在制造火箭推进器、导弹和烟火方面(Dasgupta *et al.*, 2005; 蔡亚岐等, 2006; Furdui and Tomassini, 2010; Jackson *et al.*, 2010). 高氯酸盐能干扰人体甲状腺的正常功能(Srinivasan and Viraraghavan, 2009),危害人体健康,因此其环境污染问题引起了广泛的关注. 由于高氯酸盐的物理化学性质稳定,一般的化学还原、吸附技术很难将其去除. 目前国内外广泛应用的修复技术是厌氧生物降解技术,该技术通过添加有机物如醋酸、乙醇、乳酸等(Bardiya *et al.*, 2005; Shrout and Parkin, 2006; Wu *et al.*, 2008; 钱慧静等, 2009)或无机物质如氢气(Wang *et al.*, 2008; Ziv-EI and Rittmann, 2009)、零价铁(Son *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2007)、单质硫(Ju *et al.*, 2008; Sahu *et al.*, 2009)等作为电子供体,逐步把高氯酸盐降解为氯酸盐、亚氯酸盐和氯化物. 但是,在通常的地下水环境中,高氯酸盐不会单独存在,由于氮肥的大量使用及大量工农业废水的排放,导致

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项项目(No. 2009ZX07424-002).

作者简介: 王蕊(1984-),女,博士研究生,主要研究方向为地下水污染与控制. E-mail: wangruijoy@126.com

地下水中硝酸盐污染日益加重.本实验以高氯酸盐作为目标污染物,采用厌氧微生物降解法,研究高氯酸盐在不同浓度的硝酸盐还原环境下的生物降解能力,分析硝酸盐对高氯酸盐生物降解的影响.

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂

高氯酸钠($NaClO_4 \cdot H_2O$):纯度>98%,化学纯;$NaNO_3$、$(NH_4)_2SO_4$、KH_2PO_4、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$、$MnSO_4 \cdot H_2O$、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$、H_3BO_3、$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 等试剂均为分析纯.

1.2 矿物培养基

本研究使用的基础厌氧矿物培养基组成如下.

常规离子:KH_2PO_4 30 mg/L、$(NH_4)_2SO_4$ 30 mg/L、$NaHCO_3$ 10 mg/L、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 10 mg/L.

微量元素:H_3BO_3 5 mg/L、$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 5 mg/L、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 2 mg/L、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 2 mg/L、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 2 mg/L、$MnSO_4 \cdot H_2O$ 2 mg/L、$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 1 mg/L、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 1 mg/L、$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 1 mg/L.

培养基在配好后,连续通入 20 min 氮气,高温(120 ℃)高压蒸汽灭菌 1 h,灭菌后的培养基 pH 值为 7.0±0.2,备用.

1.3 菌种来源及驯化培养

将森林公园土壤作为接种物研究高氯酸盐的降解.土壤中 N 的背景值约为 50 mg/kg,取 300 g 土样于 1 L 驯化瓶中,加入经过曝气、灭菌的基础矿物培养基和 ClO_4^- 标准储备液,恒温摇床培养,温度控制在 30 ℃,转速为 150 r/min,定期取出 2 mL 溶液,过 0.22 μm 滤膜,测试 ClO_4^- 的浓度.至 ClO_4^- 的浓度降至一半以下,转移菌液,依次进行.在微生物的培养驯化阶段,考虑因菌液转移,体系内碳源含量减少会抑制微生物的生长,因此对分别添加醋酸盐(CH_3COO^-)和葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)两种情况下高氯酸盐的降解情况进行观察.驯化期体系内的主要营养成分浓度约为:CH_3COONa 300 mg/L(COD 为 234 mg/L),KH_2PO_4 30 mg/L(磷源为 6.7 mg/L),$(NH_4)_2SO_4$ 30 mg/L(氮源约为 6.36 mg/L,背景值约为 15 mg/L).本研究采用 OD_{600} 评价微生物的生长过程.实验包括两组控制样,其中一组接种微生物后,人为灭菌;另一组为不接种微生物的基础控制样.

1.4 硝酸盐对高氯酸盐的生物降解影响实验

利用富集菌液来研究以 CH_3COO^- 为碳源的不同浓度硝酸盐还原环境下,高氯酸盐的生物降解能力.在 500 mL 血清瓶中,加入矿物培养基,依次添加电子供体 CH_3COO^-、ClO_4^- 和相应浓度的 NO_3^-.溶液体积为 300 mL,初始 OD_{600} 范围为 0.025±0.005,经曝气后密封,转移至生化培养箱中培养,温度 30 ℃.ClO_4^- 理论初始浓度为 10 mg/L,CH_3COO^- 的理论初始浓度为 300 mg/L,NO_3^- 的理论初始浓度由低到高依次为 20、100、200、500 mg/L.定期测试 ClO_4^-、NO_3^-、NO_2^-、Cl^- 的浓度.

1.5 分析方法

ClO_4^-、NO_3^- 等阴离子采用 ICS-90 型离子色谱仪(美国戴安公司)分析,配有高压输送泵、Chromeleon 色谱工作站,色谱柱为 IonPacAG20(4 mm×50 mm)阴离子保护柱;IonPacAS20(4 mm×250 mm)阴离子分离柱;淋洗液等浓度淋洗,进样量为 100 μL,流速 1.0 mL/min.

测试 ClO_4^- 的淋洗液为 65 mmol/L 的 NaOH 溶液;CH_3COO^-、NO_3^-、NO_2^-、Cl^- 淋洗液为 1 mmol/L $NaHCO_3$ 和 3.5 mmol/L Na_2CO_3 溶液.

菌量的测定:采用紫外—可见分光光度计,于 600 nm 固定波长下测定菌的光密度(OD_{600}).

气体成分采用 Agilent 6890/5973N 型气—质联用仪进行定性分析,配有 DB-VRX(60 m×250 μm×1.4 μm)毛细管色谱柱,手动不分流进样,进样口温度为 150 ℃、柱温 40 ℃、离子源温度 230 ℃,载气的流速为 10 mL/min,柱流量为 1.0 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 高氯酸盐降解菌的驯化培养结果

经过 50 多天的驯化,得到高氯酸盐降解菌的驯化曲线(图 1).

图 1 显示,在两组控制样中,ClO_4^- 的浓度均没有明显变化.由此可见,ClO_4^- 的去除主要为生物降解过程所致.第 1 个驯化周期,未额外添加碳源,经过 12 d,ClO_4^- 降解完全,表明土壤中存在高氯酸盐降解菌.进入第 2 个驯化周期,对比未额外添加碳源、添加 CH_3COO^- 或 $C_6H_{12}O_6$ 作为碳源 3 种情况,发现未额外添加碳源的驯化瓶,ClO_4^- 降解缓慢

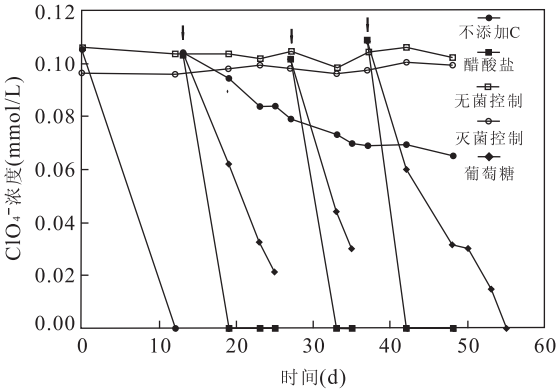

图 1　高氯酸盐降解菌的驯化结果

Fig. 1　Acclimation results of perchlorate reduction micro-organisms

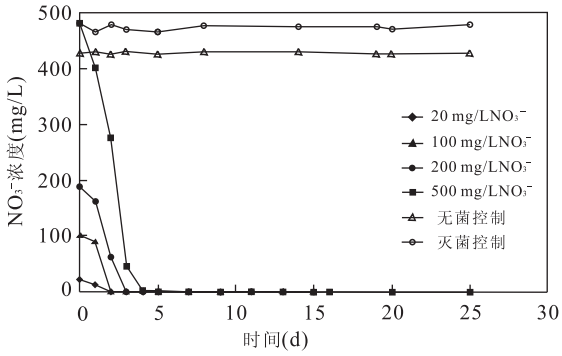

图 2　硝酸盐还原环境中 NO_3^- 的变化情况

Fig. 2　Changes in nitrate concentration in the presence of nitrate conditions

且去除率低,至第 48 d,ClO_4^- 的去除率仅为 62.56%;而添加 CH_3COO^- 和 $C_6H_{12}O_6$ 的驯化瓶,可得到较好的去除效果.但以 $C_6H_{12}O_6$ 作为碳源,去除速率相对较慢,且高浓度 NO_3^- 对 ClO_4^- 降解的影响实验需要反复添加碳源以保证碳源充足.为了便于检测碳源的变化情况,后期的生物降解实验均采用 CH_3COO^- 作为碳源.

2.2　硝酸盐环境下 NO_3^- 的变化情况

在两组控制样微环境中,ClO_4^-、NO_3^- 的浓度均没有明显变化,表明非生物因素不影响 ClO_4^- 和 NO_3^- 的降解.在硝酸盐还原环境中,NO_3^- 的初始浓度分别为 20、100、200、500 mg/L,其变化趋势如图 2.

从实验开始,微环境中的硝酸盐还原作用就非常强烈;相比不添加 NO_3^- 的反应瓶,添加了 NO_3^- 的各个反应瓶中 OD_{600} 呈对数增长至初始 OD_{600} 的 2～5 倍.可见,体系内的反硝化过程发生了同化反硝化作用,反硝化细菌将一部分 NO_3^- 转化为自身能量供给微生物生长.然而,各个微环境中所产生的 NO_2^- 的摩尔浓度与初始 NO_3^- 并不相等,以理论初始浓度为 200 mg/L 的 NO_3^- 反应瓶为例,反应至第 5 d,约 3.3 mmol/L 的 NO_3^- 降解完全,仅有 31%转化为 NO_2^-.实验过程中抽取顶空部分气体进行定性分析,检测到 N_2O 和 N_2 的色谱峰.反硝化细菌的异化反硝化作用是将硝酸盐、亚硝酸盐及其他氮氧化物用作电子受体而还原为氮气或氮的其他气态氧化物,还原路径为(金赞芳等, 2006; Lee *et al.*, 2010):

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO(g) \rightarrow N_2O(g) \rightarrow N_2(g).$$

可见,该体系内的反硝化过程是由反硝化细菌的同化反硝化与异化反硝化作用共同完成.反硝化细菌降解硝酸盐的方程式如下(Farhan and Hatzinger, 2009):

$$NO_3^- + 0.753CH_3COO^- + 0.051NH_4^+ + H^+ \rightarrow 0.051C_5H_7NO_2 + 0.5N_2 + 0.548CO_2 + 0.702HCO_3^- + 1.202H_2O. \quad (1)$$

2.3　硝酸盐环境下高氯酸盐的降解

由图 3 可见,未加入 NO_3^- 和加入 NO_3^- 的 5 组反应样中,ClO_4^- 的降解速率略有不同.实验初期,微生物生长较慢,各个微环境中的高氯酸盐降解速率基本相同.反应过程中,20 mg/L 的反应瓶内未发现 NO_2^- 的积累,ClO_4^- 的降解速率与未加入 NO_3^- 的反应瓶内 ClO_4^- 的降解速率相当,9 d 内可将初始浓度为 10 mg/L 的 ClO_4^- 降解完全.但是,加入 NO_3^- 100 mg/L、200 mg/L 和 500 mg/L 的 3 组反应瓶内,ClO_4^- 的降解出现滞后期,分别为 7、13、38 d.

根据各个半反应及总反应的标准电极电位(式 2～式 4)(王和才和孙成, 2009):

$$3H^+ + 2e^- + NO_3^- \rightarrow HNO_2 + H_2O, \quad E^{\theta}_{NO_3^-/NO_2^-} = 0.94V. \quad (2)$$

硝酸盐还原的总反应为:

$$8H^+ + 8e^- + 2HO_3^- \rightarrow N_2 + 2H_2O + 4OH^-, \quad E^{\theta}_{NO_3^-/N_2} = 1.24V. \quad (3)$$

高氯酸盐还原的总反应为:

$$8H^+ + 8e^- + ClO_4^- \rightarrow CL^- + 4H_2O, \quad E^{\theta}_{ClO_4^-/CL^-} = 1.39V. \quad (4)$$

利用能斯特方程(式 5),计算出反应过程中不同时期各反应的条件电极电势.

$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{[氧化剂]^a \times [H^+]^c}{[还原剂]^b}, \quad (5)$$

其中:E 为条件电极电势(V),E^{θ} 为标准电极电势

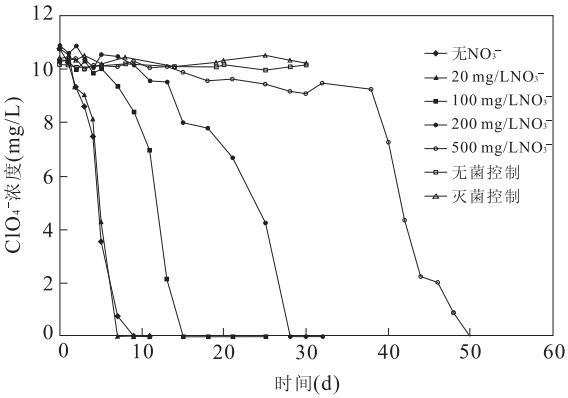

图 3 硝酸盐还原环境中高氯酸盐的浓度变化情况

Fig. 3 Changes in perchlorate concentration in two control sets and active sets in the absence and the presence of nitrate

(V),n 为电极反应转移的电子数,a 为电极反应中氧化剂的摩尔数,b 为电极反应中还原剂的摩尔数,c 为电极反应中 H^+ 的摩尔数. 实验过程中,pH 的变化区间为 6.9～7.2,条件电极电势以 pH=7 时计算.

高氯酸盐在还原过程中,高氯酸还原酶首先催化 ClO_4^- 还原为 ClO_3^-,ClO_3^- 会与 ClO_4^- 竞争高氯酸还原酶. 但在本研究中,始终未检测到 ClO_3^-,因此,忽略 ClO_3^- 对 ClO_4^- 降解的抑制效应. 不同初始 NO_3^- 浓度条件下,实验进行初期,NO_3^- 还原作用就非常强烈,不同浓度的 NO_3^- 在 5 d 内均可降至检出限以下. 虽然相比低浓度 NO_3^- 的反应样,由于体系内添加了较高浓度的 NO_3^-,使得微环境中产生更多的能量,在碳源充足的情况下,促使微生物生长更快,各反应瓶内 OD_{600} 增加明显,但未能促进 ClO_4^- 的降解. 可见反应初期,体系内 ClO_4^- 的降解滞后是由于 NO_3^- 是优先级别较高的电子受体,更易于被微生物所利用,反硝化细菌利用部分 NO_3^- 作为氮源合成自身能量生长并进行异化反硝化作用. 这一实验结果与文献(Tan *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2004; Gal *et al.*, 2008)相一致,当体系内的 NO_3^- 降解完全,ClO_4^- 才成为可利用的电子受体. NO_3^- 优先于 ClO_4^- 降解可能是因为体系内硝酸盐还原酶更易生成,而不能从热力学的角度解释.

随着 NO_3^- 的迅速转化,在 100 mg/L、200 mg/L 和 500 mg/L 的 3 组反应瓶中出现不同程度 NO_2^- 的积累(图 4),反硝化细菌在发生异化反硝化的过程中,NO_2^- 逐渐转变为 NO(g)、N_2O(g)、N_2(g),由于 $E_{ClO_4^-/Cl^-} < E_{N_2O/N_2}$,随着 NO_2^- 浓度逐渐降低,产生

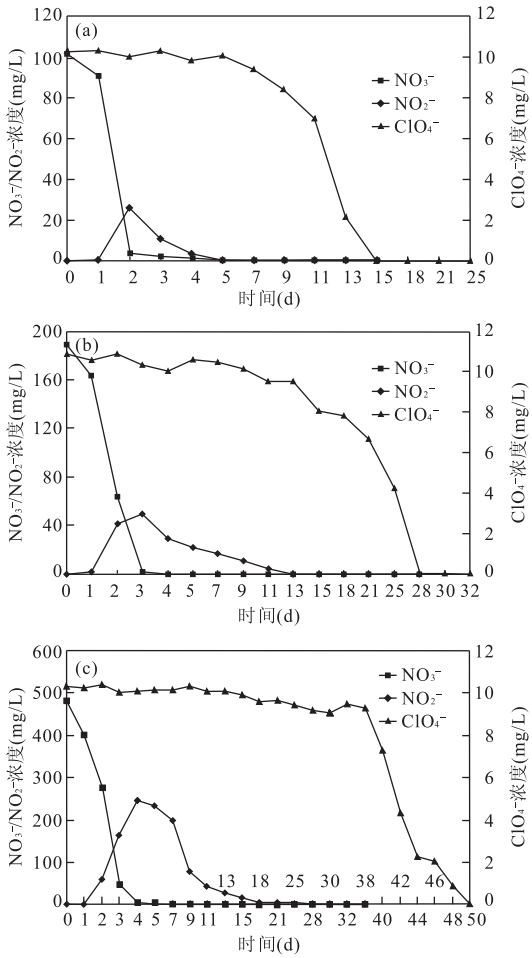

图 4 (a)100 mg/L、(b)200 mg/L、(c)500 mg/L 硝酸盐环境中 ClO_4^-、NO_3^- 及 NO_2^- 变化

Fig. 4 Changes in perchlorate and nitrate/nitrite concentration in the active medium in the presence of 100 mg/L nitrate (a)、200 mg/L nitrate (b) and 500 mg/L nitrate (c)

的部分氮的气态氧化物优先 ClO_4^- 被还原,ClO_4^- 的降解滞后有电子竞争作用的影响. 但当各反应瓶内的 NO_2^- 降解完全,200 mg/L 和 500 mg/L 的反应瓶内,ClO_4^- 降解仍出现较长的滞后期,由于整个反应过程,通过反复添加 CH_3COO^-,以保证电子供体是过量的. 因此,认为当 NO_2^- 累积到一定浓度,会对体系内的微生物产生毒性作用,抑制高氯酸盐降解菌的酶活性,从而造成 ClO_4^- 的降解停滞.

综上,整个反应过程中,不同浓度的硝酸盐还原环境中,ClO_4^- 降解滞后可能是由于电子竞争和一定浓度 NO_2^- 对高氯酸盐降解菌酶活性产生的毒性抑制这两方面共同作用的结果.

2.4 高氯酸盐的生物降解途径

目前,关于微生物降解 ClO_4^- 的途径已经有了统一的认识,其还原路径为(Nozawa-Inoue *et al.*,

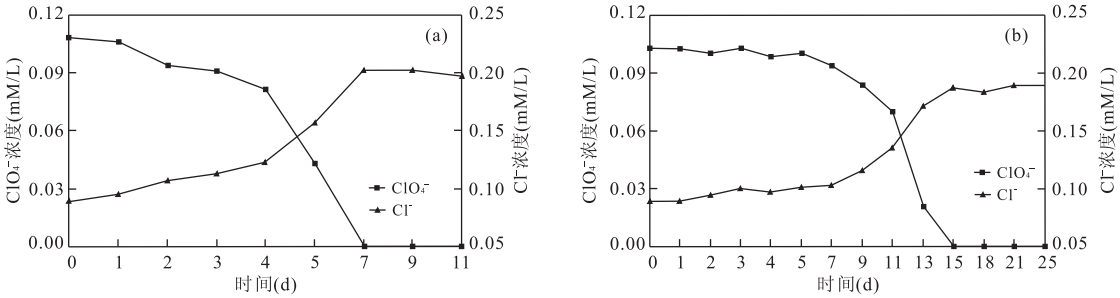

图 5　(a)20 mg/L、(b)100 mg/L 硝酸盐环境中的 Cl^- 平衡

Fig. 5　Chloride balance in 20 mg/L (a) and 100 mg/L (b) nitrate-reducing conditions

2005; Shrout and Parkin, 2006; Son *et al.*, 2006; Dudley *et al.*, 2008):

$$ClO_4^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_2^- \rightarrow Cl^- + O_2(g).$$

高氯酸还原酶首先催化 ClO_4^- 还原为 ClO_3^-,随着 ClO_3^- 浓度逐渐升高,ClO_3^- 随即很快被还原为 ClO_2^-;然后,亚氯酸盐歧化酶催化 ClO_2^- 歧化为 Cl^- 和 O_2,其中将 ClO_4^- 转化为 ClO_3^- 是整个还原过程的控制步骤.但是,少有文献报道在 ClO_4^- 还原过程中累积了中间产物 ClO_3^-,Nerenberg *et al.* (2006)利用微生物法降解初始浓度为 100 mg/L、300 mg/L、600 mg/L ClO_4^-,ClO_3^- 分别累积至 0.6 mg/L、2.4 mg/L、4.3 mg/L,约为 ClO_4^- 初始浓度的 0.7%.本实验定期测定终产物 Cl^- 的变化,反应瓶内 Cl^- 的本底值为 3.15±0.05 mg/L.由式 5 得出,10 mg/L 的 ClO_4^- 完全降解,约生成 3.5 mg/L的 Cl^-.以 20 mg/L NO_3^- 环境和 100 mg/L NO_3^- 环境下的实验结果为例,2 个体系下的氯平衡图 5 所示,初始浓度分别为 10.785 3 mg/L 和 10.263 9 mg/L的 ClO_4^- 降到检出限以下时,Cl^- 的生成量占初始 ClO_4^- 总量的 103.7%和 94.8%.

3　结论

(1)以 CH_3COO^- 为碳源,10 mg/L 的 ClO_4^- 在不同浓度 NO_3^- 环境下均可被富集培养物降解.(2) 20 mg/L 的 NO_3^- 还原环境,ClO_4^- 的降解未受到抑制,其降解速率与未加入 NO_3^- 的反应瓶内 ClO_4^- 的降解速率相当.(3)在碳源充足的条件下,较高浓度的硝酸盐还原环境中,高氯酸盐降解出现滞后期,100 mg/L、200 mg/L 及 500 mg/L 的硝酸盐环境中滞后期分别为 7 d、13 d 和 38 d.反应初期,ClO_4^- 的降解滞后是由于 NO_3^- 是优先级别较高的电子受体,更易于被微生物所利用;随着 NO_3^- 的迅速转化及 NO_2^- 的累积,ClO_4^- 降解停滞可能是由于电子竞争和一定浓度的 NO_2^- 对高氯酸盐降解菌酶活性产生毒性抑制这两方面共同作用的结果.

References

Bardiya, N., Bae, J. H., Nusslein, K. R., et al., 2005. Bioremediation potential of a perchlorate-enriched sewage sludge consortium. *Chemosphere*, 58(1): 83－90. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.001

Cai, Y. Q., Shi, Y. L., Zhang, P., et al., 2006. Perchlorate related environmental problems. *Progress in Chemistry*, 18(11): 1554－1564 (in Chinese with English abstract).

Dasgupta, P. K., Martinelango, P. K., Jachson, W. A., et al., 2005. The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, 39(6): 1569－1575. doi: 10.1021/es048612x

Dudley, M., Salamone, A., Nerenberg, R., 2008. Kinetics of a chlorate-accumulating, perchlorate-reducing bacterium. *Water Res.*, 42(10－11): 2403－2410. doi: 10.1016/ j. watres. 2008. 01. 009

Farhan, Y. H., Hatzinger, P. B., 2009. Modeling the biodegradation kinetics of perchlorate in the presence of oxygen and nitrate as competing electron acceptors. *Biorem. J.*, 13(2): 2, 65－78. doi: 10.1080/10889860902902016

Furdui, V. I., Tomassini, F., 2010. Trends and sources of perchlorate in Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.*, 44(2): 588－592. doi: 10.1021/es902243b

Gal, H., Ronen, Z., Weisbrod, N., et al., 2008. Perchlorate biodegradation in contaminated soils and the deep unsaturated zone. *Soil Biol. Biochem.*, 40(7): 1751－1757. doi: 10.1016/j. soilbil. 2008. 02. 015

Jackson, W. A., Bohlke, J. K., Gu, B. H., et al., 2010. Isotopic composition and origin of indigenous natural perchlorate and co-occurring nitrate in the southwestern

United States. *Environ. Sci. Technol.*, 44(13): 4869—4876. doi: 10.1021/es903802j

Jin, Z. F., Li, W. T., Pan, Z. Y., et al., 2006. Methods for nitrate removal from underground water. *Technology of Water Treatment*, 32(8): 34—37 (in Chinese with English abstract).

Ju, X. M., Sierra-Alvarez, R., Field, J. A., et al., 2008. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors. *Chemosphere*, 71(1): 114—122. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.045

Lee, J. W., Lee, K. H., Park, K. Y., et al., 2010. Hydrogenotrophic denitrification in a packed bed reactor: effects of hydrogen-to-water flow rate ratio. *Bioresour. Technol.*, 101(11): 3940—3946. doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.022

Nerenberg, R., Kawagoshi, Y., Rittnann, B. E., 2006. Kinetics of a hydrogen-oxidizing, perchorate-reducing bacterium. *Water. Res.*, 40(17): 3290—3296. doi: 10.1016/j.watres.2006.06.035

Nozawa-Inoue, M., Scow, K. M., Rolston, D. E., 2005. Reduction of perchlorate and nitrate by microbial communities in vadose soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(7): 3928—3934. doi: 10.1128/AEM.71.7.3928—3934.2005

Qian, H. J., Xi, S. L., He, P., et al., 2009. Biological reduction of perchlorate and optimization. *Environmental Science*, 30(5): 1402—1407 (in Chinese with English abstract).

Sahu, A. K., Conneely, T., Nusslein, K. R., et al., 2009. Biological perchlorate reduction in packed bed reactors using elemental sulfur. *Environ. Sci. Technol.*, 43(12): 4466—4471. doi: 10.1021/es900563f

Shrout, J. D., Parkin, G. F., 2006. Influence of electron donor, oxygen, and redox potential on bacterial perchlorate degradation. *Water Res.*, 40(6): 1191—1199. doi: 10.1016/j.watres.2006.01.035

Son, A., Lee, J., Chiu, P. C., et al., 2006. Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron. *Water. Res.*, 40(10): 2027—2032. doi: 10.1016/j.watres.2006.03.027

Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2009. Perchlorate: health effects and technologies for its removal from water resources. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 6(4): 1418—1442. doi: 10.3390/ijerph6041418

Tan, K., Anderson, T. A., Jackson, W. A., 2004. Degradation kinetics of perchlorate in sediments and soils. *Water, Air, Soil Pollut.*, 151(1—4): 245—259. doi: 10.1023/B:WATE.0000009904.23410.89

Wang, D. M., Shah, S. I., Chen, J. G., et al., 2008. Catalytic reduction of perchlorate by H_2 gas in dilute aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 60(1): 14—21. doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.039

Wang, H. C., Sun, C., 2009. Inorganic and analytical chemistry experiment. Chemical Industry Publishing House, Beijing, 1—134 (in Chinese).

Wu, D. L., He, P., Xu, X. H., et al., 2008. The effect of various reaction parameters on bioremediation of perchlorate-contamiated water. *J. Hazard. Mater.*, 150(2): 419—423. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.124

Xu, J., Trimble, J. J., Steinberg, L., et al., 2004. Chlorate and nitrate reduction pathways are separately induced in the perchlorate-respiring bacterium Dechlorosoma sp. KJ and chlorate-respiring bacterium Pseudomonas sp. PDA. *Water Res.*, 38(3): 673—680. doi: 10.1016/j.watres.20083.10.017

Yu, X. Y., Amrhein, C., Deshusses, M. A., et al., 2007. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria attached to zero-valent iron in a flow-through reactor. *Environ. Sci. Technol.*, 41(3): 990—997. doi: 10.1021/es061959a

Ziv-EI, M. C., Rittmann, B. E., 2009. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Res.*, 43(1): 173—181. doi: 10.1016/j.watres.2008.09.035

附中文参考文献

蔡亚岐，史亚利，张萍，等，2006. 高氯酸盐的环境污染问题. 化学进展，18(11)：1554—1564.

金赞芳，李文腾，潘志彦，等，2006. 地下水硝酸盐去除方法. 水处理技术，32(8)：34—37.

钱慧静，奚胜兰，何平，等，2009. 生物法降解高氯酸盐及其优化研究. 环境科学，30(5)：1402—1407.

王和才，孙成，2009. 无机及分析化学实验. 北京：化学工业出版社.