

钯/铁双金属对土壤中 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的催化脱氯研究

何娜^{1,2}, 李培军^{1*}, 任婉侠^{1,2}, 范淑秀^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用 Fe^0 还原、钯催化法对土壤中 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的还原特性进行了实验研究. 结果表明, Pd/Fe 双金属能有效地进行 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的催化脱氯. 在钯化率为 0.05%、钯/铁加入量 1 g、初始 pH 为 5.6、反应时间 5 d 的条件下, 钯/铁双金属对土壤中 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除率达 54%. 实验还考察了钯化率、初始 pH、反应时间、钯/铁投加量、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯初始浓度等参数对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯脱氯效果的影响. 研究表明, 较高的钯化率、钯/铁加入量, 较低的 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯初始浓度及弱酸性等条件更有利于 Pd/Fe 对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的还原脱氯. 在 Pd/Fe 双金属表面, 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的脱氯符合一级动力学反应, 反应速率常数为 0.014 2/h, 其半衰期为 49 h. 利用实验数据, 对钯/铁双金属作用下的 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯还原脱氯的反应机制也进行了分析.

关键词: 钯/铁双金属; 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯; 催化; 还原脱氯; 土壤修复

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1924-06

Catalytic Dechlorination of 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl in Soil by Pd/Fe

HE Na^{1,2}, LI Pei-jun¹, REN Wan-xia^{1,2}, FAN Shu-xiu^{1,2}

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Dechlorination of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl in soil was studied by using Pd/Fe bimetallic catalytic reduction. 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl can be dechlorinated effectively by Pd/Fe bimetal. It was found that the removal efficiency of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl in soil could reach 54% after 5 days of reaction with 1 g of Pd/Fe (Pd loading 0.05%) and at an initial pH of 5.6. Several important experiment parameters involved in this process were also studied, including Pd loading, initial soil pH, the reaction time, the amount of Pd/Fe used and 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl initial concentration. The results showed that higher Pd loading, higher dosage of Pd/Fe, lower initial concentration of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl and weak acid condition were beneficial to the catalytic dechlorination of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl. The degradation of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl, catalyzed by Pd/Fe, followed first-order kinetics, and the rate constant was 0.014 2/h, the half life was 49 h. In addition, two possible mechanisms of the dechlorination reaction were proposed and discussed.

Key words: palladium/iron bimetal; 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl; catalytic; reductive dechlorination; soil remediation

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一组由一个或多个氯原子取代联苯分子中的氢原子而形成的具有广泛应用价值的氯代芳烃类化合物^[1], 由于其化学性质稳定, 易在生物体内累积^[2-4], 一旦进入环境将对人类及其生态环境造成长期威胁. 因此, PCBs 已被联合国环境规划署列为全球优先控制的 12 种持久性有毒有机污染物 (POPs) 之一^[5], 其污染控制技术也引起了广泛关注.

近年来发展起来的 Fe^0 还原脱氯技术为 PCBs 的处理提供了一种新的途径^[6-11], 即采用化学还原法脱除 PCBs 中的氯元素, 使其变成氯离子, PCBs 变成联苯及其他低氯代同系物, 以达到低毒或无毒的目的, 为进一步的生物降解创造条件^[12]. 由于 PCBs 属于持久性有毒有机污染物, 比其他多氯有机物更难还原脱氯, 单独应用 Fe^0 不仅反应速度慢, 还可能

造成脱氯不完全, 产生其它含氯副产物等. 因此可采用铁与其他金属 (如钯、镍、银) 混合构成的双金属来用于多氯联苯的催化还原脱氯, Fe^0 表面的 Pd 加速了有机氯的脱氯反应, 反应速率比 Fe^0 系统快得多^[13-18].

目前, 利用 Fe^0 及其双金属体系还原脱氯 PCBs 的研究多集中于水相, 对 PCBs 污染土壤的研究却鲜见报道. 而研究表明, 通过地表径流、大气沉降和含 PCBs 固体废弃物的弃置, PCBs 越来越多的进入土

收稿日期: 2007-07-20; 修订日期: 2007-08-31

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2004CB418506); 国家自然科学基金重点项目 (20337010); 中-俄自然资源与生态环境联合研究中心基金项目

作者简介: 何娜 (1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染土壤修复, E-mail: zhouchena@163.com

* 通讯联系人, E-mail: lipiejun@iae.ac.cn

壤,使土壤成了 PCBs 等环境激素类物质的汇^[19-21], PCBs 在土壤中的分布量超过其进入环境总量的 99%^[22]. 因此,本研究以作为 PCBs 指示剂之一的 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯为对象,考察钯/铁双金属对土壤中 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的催化脱氯效果及其影响因素.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 试剂

2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯($C_{12}H_3Cl_7$ 99.4% ± 4%, AccuStandard), 2,4,4'-三氯联苯($C_{12}H_7Cl_3$ 99.4% ± 4%, AccuStandard), 2,2',4,5,5'-五氯联苯($C_{12}H_5Cl_5$ 99.4% ± 4%, AccuStandard), 氯钯酸钾(K_2PdCl_6 99%, Aldrich), 还原铁粉(纯度 > 93%, 上海), 丙酮(沈阳经济技术开发区, 分析纯), 正己烷(山东禹王实业总公司化工厂, 色谱纯).

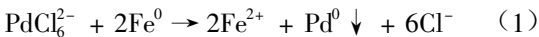
1.1.2 供试土壤

供试土壤采自中国科学院沈阳生态试验站 0~20 cm 表层清洁的草甸棕壤土, pH 值为 6.9, 有机碳为 17.8 g/kg, 全氮 1.1 g/kg, 全磷为 0.35 g/kg. 土壤在阴凉处自然干燥, 研磨过 2 mm 筛备用.

1.2 实验方法

1.2.1 钯/铁双金属制备与表征

称取一定量铁粉置于反应瓶中, 先用 0.1 mol/L 的硫酸清洗, 然后用丙酮洗涤以除去铁粉表面氧化层、可能吸附的有机物及其他杂质, 最后用去离子水洗至中性. 在已预处理好的铁粉中加入配好的 K_2PdCl_6 溶液, 发生如下氧化还原反应. 均匀搅拌至反应完毕后, 倾出液相. 制好的钯/铁双金属体系用去离子水充分清洗至无氯离子, 整个反应过程在氮气保护下进行.



铁粉和钯/铁的表面形貌用 SEM(放大倍数 20 000; JSM-T300 扫描电子显微镜, 日本)来表征.

1.2.2 还原脱氯反应

称取 2.00 g 土壤样品置于反应瓶中, 加入 1.00 mL 100 mg/mL 的 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯标准溶液后于避光处, 自然挥发去除正己烷溶剂, 制得污染土样. 再根据需要加入预处理过的 Fe^0 、钯/铁, 蒸馏水和调整反应初始 pH 等, 然后向反应瓶中通入 N_2 , 并立即用包有聚四氟乙烯膜的橡胶塞密封, 把反应瓶封置于全温空气摇床振荡(25℃, 150 r/min), 在常

温常压下反应. 定时取样、正己烷萃取、GC 法测定 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的浓度. 实验中, 每个点均设 3 个重复样.

GC 分析方法如下: 色谱柱类型: HP-5MS, 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm; 载气类型及流量: N_2 , 1.4 mL/min; 不分流进样 1 μL; 进样口 280℃; 检测器 300℃; 色谱柱升温程序: 初始温度 50℃(停留时间 2 min), 以 15℃/min 升温速率升至 280℃(保持 1 min), 再以 10℃/min 升温速率升至 290℃(保持 2 min).

1.2.3 土壤中多氯联苯浓度的测定

按文献[23]提供的方法进行.

1.2.4 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯测定方法回收率实验

称取 1.000 g 土壤置于离心管中, 加入配制好的 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯溶液, 同时进行本底空白实验, 重复 4 次. 将上述样品于暗处放置, 待有机溶剂挥发至干后进行样品的提取与测定.

1.3 数据处理

2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除率(%) = (空白处理样品浓度 - 还原反应后的样品浓度) / 空白处理样品浓度 × 100%.

2 结果与讨论

2.1 方法回收率

测定了土壤本底以及加入 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的正己烷溶液后土壤中的含量. 样品中 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的回收率为(90.58 ± 3.07)%.

2.2 催化还原剂的表征

图 1 为铁及钯/铁的扫描电镜图, 可以看出, 铁粉表面很光滑, 而钯化率为 0.05% 的钯/铁表面形成了许多白色小突起, 证明钯是分散在铁的表面上的.

2.3 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯脱氯反应实验

反应的基准条件为: 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯初始浓度为 50 mg/kg, 1 g 钯/铁, 钯的负载量为 0.05%, 温度 25℃, pH 6.9, 转速 150 r/min.

2.3.1 钯化率的影响

除钯化率改变外, 其余为基准条件, 考察不同钯化率对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除效果的影响, 去除率效果见图 2. 从中可以看出, 随着钯化率的提高, 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的去除率也逐渐升高. 在反应时间相同的条件下(48 h), 钯化率为 0.005%、0.01%、0.02%、0.05% 和 0.1%, 2,2',3,4,

4',5,5'-七氯联苯的去除率分别为 21%、28%、35%、43% 和 47%。这是因为随着钯化率的提高,其表面负载的催化剂钯在反应体系中的存在量也相应增加,因此可以提供更多的化学反应活性中心,从而有利于反应进行。由不同钯化率条件下处理效果可知,钯在 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的催化还原脱氯中起到了很重要的作用。首先,钯具有催化作用,钯可与 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的氯原子形成牢固的 Pd-Cl 键来加速 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的分裂,

从而促进脱氯反应的进行。而且,钯为良好的加氢催化剂,在反应过程中铁腐蚀产生氢吸附在钯表面并解离为氢原子,而氢原子是脱氯反应最强的还原剂之一。其次,双金属体系的原电池效应,铁(阳极)与分散在铁表面上的钯(阴极)形成原电池,从铁到钯的电子转移可促进氯原子形成氯离子。钯作为过渡金属具有空轨道,能够与含氯有机物中氯元素的 P 电子对或有双键有机物的 π 电子形成过渡络合物,降低脱氯反应的活化能。

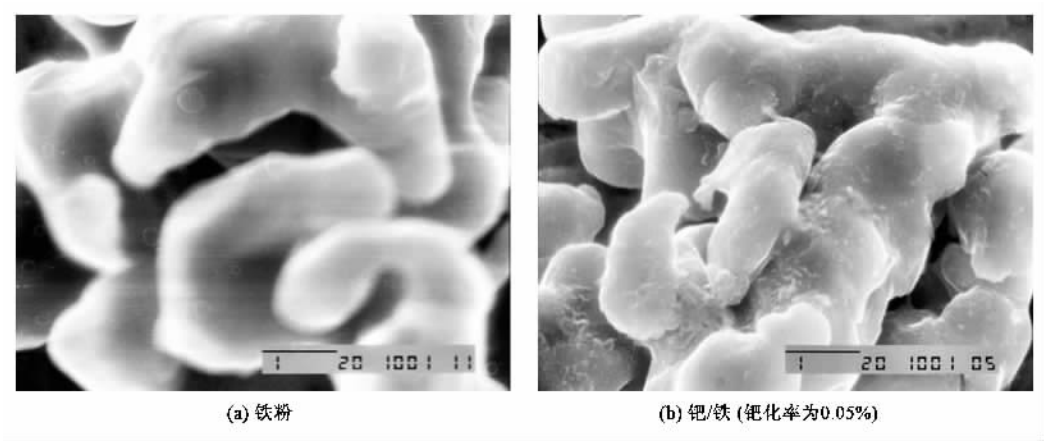


图 1 扫描电镜下的表面
Fig.1 SEM image

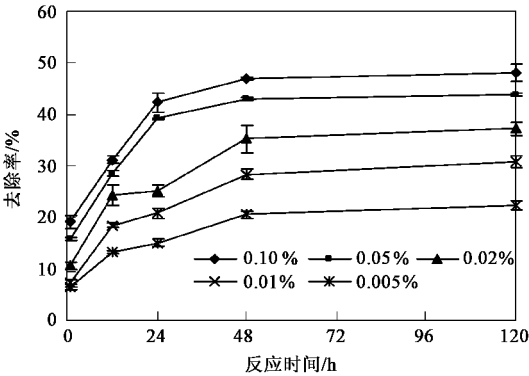


图 2 钯化率对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除率的影响

Fig.2 Effect of Pd loading on the removal efficiency of 2,2',3,4,4',5,5'- heptachlorobiphenyl

2.3.2 钯/铁投加量的影响

除钯化率改变外,其余为基准条件,考察不同钯/铁投加量对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除效果的影响,去除率效果见图 3。由图 3 可知,2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的去除率随着钯/铁投加量的增加而提高,钯/铁投加量的增加,可以提高 2,2'4,5,5'-五氯联苯与钯/铁的接触几率,并能够提供更多的

自由电子用于 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的还原脱氯。另外,随着钯/铁投加量的增加,其表面负载的催化剂钯在反应体系中的存在量也相应增加,因此可以提供更多的化学反应活性中心,从而有利于反应进行。大量的 Pd/Fe 的投加可使反应在 Pd/Fe 表面钝化之前完成。图 3 表明,当 Pd/Fe 用量在 0~1 g 范围内时,增加 Pd/Fe 用量可以有效提高 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的去除率;而当 Pd/Fe 用量高于 1 g 时, Pd/Fe 用量的增加对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除率的进一步提高作用就不太明显。这说明,当其他条件固定不变时, Pd/Fe 存在一个最佳用量的问题。当其用量大大超过化学计量比所需要的数量值时,此时 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯脱氯反应速率应该是由反应动力学控制,而与 Pd/Fe 的加入量无关。

2.3.3 pH 的影响

除 pH 改变外,其余为基准条件,考察不同 pH 对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除效果的影响,去除率效果见图 4。在相同的反应条件下, pH 为 4.4、5.6、6.9 和 8.9 时,2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的去除率分别为 48%、54%、43%、和 27%。从中可以看出,在 pH 为 5.6 时,2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯的去

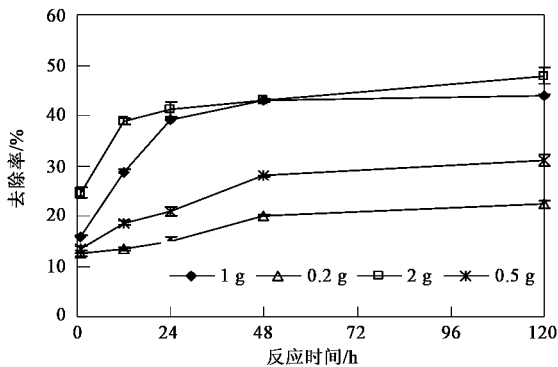


图 3 钯/铁投加量对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除率的影响
Fig.3 Effect of added amounts of Pd/Fe on the removal efficiency of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl

除率要高于其它 pH 条件. 这个结果表明, 弱酸性条件更利于脱氯反应的进行. 这是因为, 在弱酸性条件下, 铁腐蚀产生 H^+ 可以生成足够量的 H_2 , 使还原更容易进行, 而且在低 pH 条件下, 催化剂的表面不容易形成氢氧化铁或碳酸铁钝化层, 也有利于还原脱氯反应的进行. 然而, 在更低的 pH 条件下, 铁腐蚀比较强烈, 容易导致 Pd 的损失, 并且 H_2 的形成使得铁表面被包被, 使反应更加缓慢. 高 pH 会加速铁的表面形成氢氧化铁沉淀, 从而产生电子传递阻碍, 同时钝化层覆盖了钯, 使钯的催化作用逐渐减弱, 抑制了还原脱氯反应的进行.

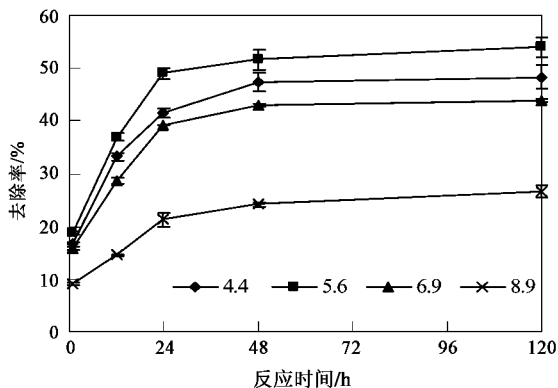


图 4 pH 值对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除率的影响
Fig.4 Effect of initial pH on the removal efficiency of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl

2.3.4 初始浓度的影响

除初始浓度改变外, 其余为基准条件, 考察不同初始浓度对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯去除效果的影响, 去除率效果见图 5. 从中可知, 初始浓度从 10 ~ 100 mg/kg 条件下, 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯转

化率从 78% 降到 29% .

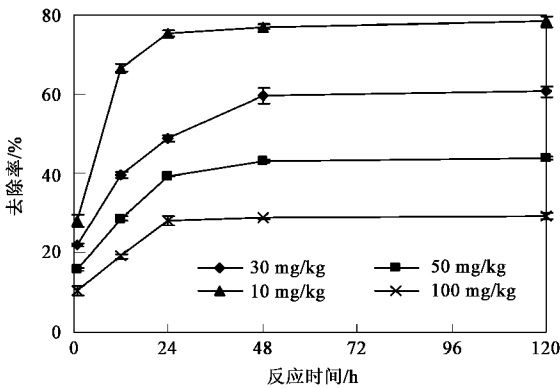
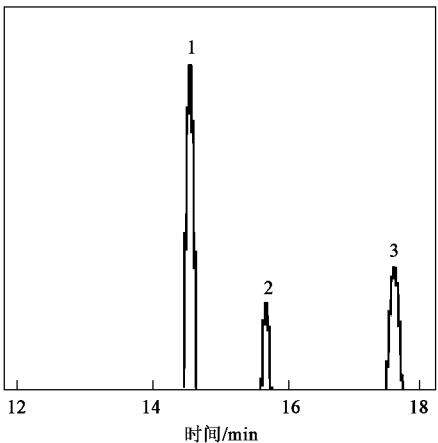


图 5 初始浓度对 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯转化率的影响
Fig.5 Effect of initial concentration on the percent dechlorination rate of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl

2.4 反应产物及动力学

2.4.1 反应产物

图 6 是在基准条件下, 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯在土壤中被 Pd/Fe 双金属还原 120 h 后的气相色谱图. 从中可以看出, 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯被还原后生成 2 种产物, 这 2 种产物经与标准物质的保留时间相对比后可确认为 2,4,4'-三氯联苯和 2,2',4,5,5'-五氯联苯. 这说明, Pd/Fe 双金属作用下, 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯可以被来自 Fe^0 的电子还原, 部分脱去联苯上的氯原子, 从而达到降低毒性、提高可生物利用性的目的.



峰 1: 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯; 峰 2: 2,4,4'-三氯联苯;
峰 3: 2,2',4,5,5'-五氯联苯(用与标准物质的保留时间相比较的方法来确认产物)

图 6 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯及其产物气相色谱图
Fig.6 Gas chromatograms of 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl and its dechlorinated products

2.4.2 动力学

前人的研究^[24,25]表明, Fe^0 对含氯有机物的还原脱氯反应符合一级反应动力学,如下式所示.

$$-dc_p/dt = k \cdot c_p \tag{2}$$

式中, k 为反应速率常数, c_p 为有机氯化物的浓度.

将(2)式积分得出(3)式.

$$\ln c_p/c_{p0} = -k \cdot t \tag{3}$$

式中, c_{p0} 为有机氯化物的初始浓度. 根据(3)式即可求出反应速率常数 k .

将(3)式中的 c_p 替换为 $c_{p0}/2$ 即可得出反应的半衰期 $t_{1/2}$, 即:

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693 \text{ } 1/k \tag{4}$$

因此, 本研究也应用一级反应动力学来描述钯/铁双金属对 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯的还原脱氯反应. $-\ln(c_p/c_{p0})$ 与反应时间的线性关系(图 7)表明, 反应时间在 48 h 内(用断线标记)脱氯反应符合一级反应动力学, 这一结果与 Yak 等^[11]的研究一致. 由此可计算出反应速率常数为 0.014 2/h, 半衰期为 49 h. 从图 7 可以看出, 随着反应时间的延长, 反应偏离了一级反应动力学, 这可能是由于在铁表面形成钝化层或者是由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FeCO_3 在铁表面的沉积从而降低了铁的反应活性.

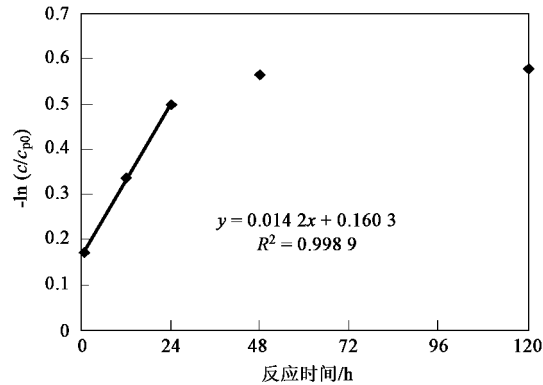


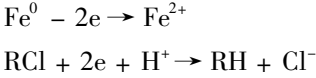
图 7 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯与反应时间的线性关系
Fig.7 Linear relation of 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-heptachlorobiphenyl concentration with reaction time

3 催化还原脱氯反应机制探讨

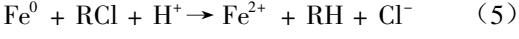
目前认为, 金属铁对有机氯化物的还原脱氯有 3 种可能的反应路径: 即氢解、还原消除和加氢还原^[24]. 根据实验结果, 钯/铁双金属体系对土壤中 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯还原脱氯过程如下.

3.1 金属铁表面的电子直接转移至 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯

元素铁化学性质活泼, 还原能力强. 在水溶液中, Fe^0 和有机氯化物之间存在如下反应:



所以总的反应式为:



从反应式可以看出, 含氯有机化合物在 Fe^0 作用下的脱氯反应需要 H^+ 参与. 因此, 可以推断酸性反应条件应该更有利于脱氯还原反应进行, 文中 2.3.3 的实验结果也支持了这一推测.

3.2 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 体系反应产生的氢气使 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯还原脱氯

由腐蚀过程中产生的 H_2 作为还原性物质, 还原降解 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯, 而钯起催化作用, 使氢及 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯吸附在其表面, 从而促进 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯还原脱氯反应的进行.

4 结论

(1) 钯/铁双金属体系能够促进土壤中 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯的降解反应, 反应可以在温和条件下(室温、常压、低钯化率)有效进行.

(2) 钯化率、钯/铁投加量、反应时间、2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯初始浓度及反应初始酸度条件均对土壤中 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯的去除率有重要影响. 在本实验条件下, 当钯化率为 0.05%, pH 为 5.6, 钯/铁用量在 1 g 时, 反应 5 d, 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯去除率最高可达到 54%.

(3) 对 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯脱氯动力学讨论, 发现反应初期(48 h) 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯的催化还原降解为一级动力学反应, 由此可计算出反应速率常数为 0.014 2/h, 其半衰期为 49 h.

参考文献:

[1] 胡劲召, 陈少瑾, 吴双桃, 等. 多氯联苯污染及其处理方法研究进展[J]. 江西化工, 2004, 4: 1-5.
[2] Robson M, Harrad S. Chiral PCB signatures in air and soil: implications for atmospheric source apportionment [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(6): 1662-1666.
[3] 郑海龙, 陈杰, 邓文靖. 土壤环境中的多氯联苯(PCBs)及其修复技术[J]. 土壤, 2004, 36(1): 16-20.
[4] Starek A. Polychlorinated biphenyls-toxicology and health risk [J]. Roczn Panstw Zakl Hig, 2001, 52(3): 187-201.
[5] 张祖麟, 洪华生, 余刚. 闽江口持久性有机污染物-多氯联苯的

- 研究[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(6): 788-791.
- [6] Yak H K, Wenclawiak B W, Cheng I F, *et al.* Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zerovalent iron in subcritical water [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(1): 1307-1310.
- [7] Butler E C, Hayes K F. Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(9): 1276-1284.
- [8] Chuang F W, Larson R A, Wessman M S. Zero-valent iron-promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(9): 2460-2463.
- [9] Gillham R W, O' Hanesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatic by zero-valent iron [J]. *Ground Water*, 1994, **3**(21): 958-967.
- [10] Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(19): 5208-5216.
- [11] Yak H K, Lang Q, Wai C M. Relative resistance of positional isomers of polychlorinated biphenyls towards reductive dechlorination by zerovalent iron in subcritical water [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(13): 2792-2798.
- [12] 施汉昌, 赵胤慧, 李瑞瑞. 零价金属作还原剂处理卤化有机物的研究与进展[J]. 给水排水, 1999, **25**(2): 33-34.
- [13] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, *et al.* Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(11): 2898-2900.
- [14] Muftikian R, Fernando Q, Korte N. A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water [J]. *Water Res*, 1995, **29**(10): 2434-2439.
- [15] Doyle J G, Miles T, Parker E, *et al.* Quantification of total polychlorinated biphenyl by dechlorination to biphenyl by Pd/Fe and Pd/Mg bimetallic particles [J]. *Microchemical Journal*, 1998, **60**(2): 290-295.
- [16] Korte N E, Zutman J L, Schlosser R M, *et al.* Field application of palladized iron for the dechlorination of trichloroethene [J]. *Waste Management*, 2000, **20**(8): 687-694.
- [17] Liu Y H, Yang F L, Yue P L, *et al.* Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron [J]. *Water Res*, 2001, **35**(8): 1887-1890.
- [18] Xu X H, Zhou H Y, Wang D H. Catalytic dechlorination of chlorobenzene in water by Pd/Fe system [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2003, **14**(7): 700-703.
- [19] Cullen A. Comparison of measured and predicted environmental PCB concentrations using simple compartmental models [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(9): 2033-2038.
- [20] Randy D C, Bruce J M. The status of PCB radiation chemistry research; prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soils [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, **56**: 493-502.
- [21] 储少岗, 杨春, 徐晓白, 等. 典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查[J]. 中国环境科学, 1995, **15**(3): 199-203.
- [22] Travis C C, Hester S T. Mercury is found in fish in remote lakes lead is found in Greenland snow and PCBs dioxin and pesticides are found in the Arctic [J]. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**: 815-819.
- [23] Rysavy J P, Yan T, Novak P J. Enrichment of anaerobic polychlorinated biphenyl dechlorinators from sediment with iron as a hydrogen source [J]. *Water Res*, 2005, **39**: 569-578.
- [24] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(5): 1794-1805.
- [25] Johnson T L, Scherer M M, Tratnyek P G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(7): 2634-2640.