

纳米铁和钯化铁对水体中高氯苯的降解特性

李杰^{1,2}, 王芳¹, 杨兴伦¹, 谷成刚¹, 张银萍^{1,2}, 蒋新^{1*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用购买的纳米铁以及实验室合成的纳米钯化铁对 3 种高氯苯进行吸附和降解批量实验. 结果表明, 纳米铁在不同溶液体系下其吸附性能存在显著差异, 其中采用 pH=6.8 的 Tris 缓冲体系时, 纳米铁达到最大吸附值. 纳米钯化铁在 20 h 内对浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1,2,4,5-TeCB 具有很好的降解效果, 在纯水和缓冲体系中的降解率分别为 75% 和 92%; 而纳米铁对 1,2,4,5-TeCB 的降解效果较差, 降解率只有 25% 左右; 相同时间内, 纳米钯化铁对 PeCB 和 HCB 的降解率仅为 20% 左右; 降解产物仅检测到 1,2,3,4-TeCB、1,2,3-TCB、1,2-DCB, 说明纳米铁和钯化铁对高氯苯作用的优选脱氯位置是空间位阻少的氯原子; 高氯苯的降解符合准一级动力学反应, 速率常数介于 $0.0144 \sim 0.1152 \text{ h}^{-1}$ 之间.

关键词: 氯苯; 厌氧降解; 还原脱氯; 纳米铁; 钯化铁

中图分类号: X78 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0692-07

Degradation of Highly-Chlorinated Benzenes by Nanoscale Iron and Palladized Iron in Aqueous System

LI Jie^{1,2}, WANG Fang¹, YANG Xing-lun¹, GU Cheng-gang¹, ZHANG Yin-ping^{1,2}, JIANG Xin¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Adsorption and degradation of three typical chlorinated benzenes (CBs) were evaluated using commercial nanoscale Fe (nFe) and synthesized palladized Fe (Pd/nFe) via batch experiments. The results showed that the adsorption capacity exhibited significant difference between various conditions, of which its maximum adsorption amount reached with Tris-buffered solution of pH = 6.8. 1,2,4,5-TeCB can be dechlorinated by Pd/nFe efficiently within 20 hours. The degradation rates were 75% and 92% in pure water system and Tris-buffered solution, respectively. However, nFe seemed to be inactive to 1,2,4,5-TeCB with final degradation rate of about 25%. Meanwhile, Pd/nFe also only had slight degradation capacities to HCB and PeCB when compared to 1,2,4,5-TeCB. 1,2,3,4-TeCB, 1,2,3-TCB and 1,2-DCB are the only products that were detected during the whole experiments, indicating that chlorine atoms of CBs with less steric effect were preferred to be dechlorinated. The degradation can be fitted by pseudo first order equations. The observed rate constants were ranged from 0.0144 h^{-1} to 0.1152 h^{-1} .

Key words: chlorinated benzenes (CBs); anaerobic degradation; reductive dechlorination; nanoscale iron; palladized iron

氯苯类化合物 (CBs) 是人工合成且广泛应用于工农业生产的一类化合物, 由于大量使用已在水体和土壤中普遍检出^[1~4]. 与烃类化合物相比, 氯苯类化合物具有很高的化学稳定性, 并随着氯取代基的增多, 其化学稳定性逐渐增强. 氯苯类化合物具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 并且具有“三致”效应, 因此长期以来一直备受人们的关注^[5].

加拿大学者 Gillham 等^[6]于 1994 年首次考察了零价铁对氯代有机物的还原脱氯效果并取得了重大突破. 氯代有机污染物通过零价铁 (颗粒金属铁或铁粉) 还原脱去有机污染物分子结构中的氯原子, 降低分子的稳定性和生物毒性, 从而提高其污染水体生物修复的可行性^[7]. 这种修复技术操作工艺简单, 处理效率高, 运行费用低, 能耗小, 脱氯所需的

零价铁可利用机械工业生产中大量廉价的废铁屑, 因此被视为一种很有发展潜力的污染水体修复技术, 正日益引起人们的重视^[8,9]. 零价铁还原降解地下水中的氯代有机污染物, 如三氯乙烯和四氯乙烯等的研究多有报道^[7,10,11], 然而对高稳定的多氯代苯环化合物的研究较少.

近年来, 纳米零价铁以其尺寸小、比表面积大、表面活性高等特点在氯代有机物降解方面引起人们的关注^[9]. 与普通的零价铁相比, 纳米铁具有更高的化学活性和降解效果^[12,13]. 目前, 利用纳米铁降解含有 1~2 个碳原子的氯代有机物已经取得了良

收稿日期: 2010-03-29; 修订日期: 2010-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20707028, 40701078, 40771104); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2009AA063103)

作者简介: 李杰 (1984~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染控制技术, E-mail: jieli@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

好的效果,而对于高稳定的多氯代有机化合物的降解规律与特性仍需进一步研究。

本研究以六氯苯、五氯苯和 1,2,4,5-四氯苯作为目标污染物,模拟污染废水并采用纳米零价铁和钯化铁进行吸附和降解实验,通过改变实验条件、测定降解产物和降解周期说明纳米铁对高氯苯类化合物的降解脱氯效果,以期阐明高氯苯类化合物的降解途径和脱氯机制,为这类污染物的有效控制以及风险削减提供理论基础和实验依据。

1 材料与方法

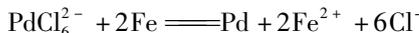
1.1 实验仪器与化学试剂

安捷伦 (Agilent, 6890) GC- μ ECD 检测器⁶³ Ni; Agilent 7683 自动进样器 (Agilent, USA); pH 计 (Thermo Orion, USA); 旋转蒸发器 (RE-3000, 上海); 厌氧培养箱 (YQX-II, 上海); Milli-Q 超纯水系统 (Millipore, USA); Vertex Genie-2 涡旋仪 (USA)。

六氯苯、五氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯标样 (纯度 $\geq 99.5\%$, 德国 Ehrenstorfer 提供); 正己烷和甲醇 (纯度 $\geq 97\%$); K_2PdCl_6 超声溶解于甲醇中; 无水硫酸钠 (化学纯) 置于烘箱内于 $130^\circ C$ 下烘干 8 h 备用; 实验中使用的超纯水使用前均通入氮气 2 h 以除去其中的溶解氧。

1.2 纳米钯化铁的合成

纳米钯化铁的合成参照 Wei 等^[14]的方法: 将 1.0 g 纳米铁 (平均粒径 65 nm) 溶于 100 mL 甲醇中超声 3 min 后, 利用机械搅拌器使其均匀分散, 通过分液漏斗逐滴滴加 K_2PdCl_6 甲醇溶液, 使体系发生以下化学反应:



通过化学计量法控制 Pd 的质量分数为 0.5%, 然后使用 100 mL 去氧超纯水洗涤 3 次后再使用 50 mL 丙酮清洗, 制备好的钯化铁悬浮液置于厌氧箱内用于批量实验。

1.3 纳米铁和钯化铁的表面表征

本实验使用的纳米铁采用小角度光散射仪 (SAXS) 对其粒径分布范围进行表征; 采用透射电镜 (TEM) 对实验室合成的钯化铁进行粒径分析以及形貌表征。

1.4 纳米铁的吸附实验

在厌氧培养箱内, 向 120 mL 血清瓶中添加适量的六氯苯标样, 然后分别使用超纯水 (pH = 6.8) 和

Tris 缓冲液 (pH = 4.0、6.8、8.0) 定容至 100 mL, 使六氯苯的初始浓度为 $1500 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 添加 0.1 g 纳米铁颗粒后密封、放置于摇床上 (转速 = 200 r/min), 定期在厌氧培养箱内取 1 mL 样品直接用 5 mL 正己烷进行涡旋提取 1 min, 重复上述提取过程一次后再使用 GC 定量分析, GC 测定程序如下: 进样口和检测器的温度分别为 $240^\circ C$ 和 $290^\circ C$, 采用高纯氮气作为载气 (纯度 $> 99.999\%$); 升温程序设置如下: 起始温度 $60^\circ C$ 保持 2 min, 以 $5^\circ C/\text{min}$ 升温至 $190^\circ C$, 然后以 $20^\circ C/\text{min}$ 升温至 $280^\circ C$ 保持 7 min; 无分流模式下进样量为 $1 \mu\text{L}$, 采用外标法定量。

1.5 纳米铁和钯化铁的降解实验

在厌氧培养箱内, 分别向 20 mL 血清瓶中单独添加适量的六氯苯、五氯苯、1,2,4,5-四氯苯标样, 然后使用超纯水/Tris 缓冲液 (pH = 6.8) 定容至 10 mL, 使目标污染物的初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后添加 0.05 g 的纳米铁/钯化铁至反应瓶内, 密封后置于摇床上开始反应 (转速 = 200 r/min), 定期毁灭式采样测定目标污染物及其降解产物的浓度。提取过程中首先向反应体系中添加 1 mL 浓盐酸 ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 使吸附在纳米铁表面的有机物解吸, 然后添加 5 mL 正己烷密封置于涡旋仪上提取 1 min, 反复提取 2 次后将上层有机相合并, 浓缩定容后使用 GC 定量分析, 测定程序同 1.4 节。

2 结果与讨论

2.1 纳米铁和钯化铁的表面表征

分别采用小角度光散射仪和透射电镜对实验中使用的纳米铁和钯化铁进行粒径表征, 结果表明纳米铁和纳米钯化铁的粒径基本分布在 1 ~ 100 nm, 平均粒径 65 nm, 呈现球状; 另外实验室合成的钯化铁存在一定的团聚现象, 表明实验中使用的钯化铁不宜长期存放 (图 1 ~ 2)。

2.2 纳米铁对六氯苯的吸附作用

预实验结果表明纳米铁和高稳定的 HCB 之间很难发生降解反应, 因此本研究考察了纳米铁对六氯苯的吸附性能。由图 3 得知, 采用 pH = 6.8 的 Tris-HCl 缓冲体系, 纳米铁对 HCB 的吸附效果最好, 最大吸附量可达 $1380 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; 在 pH = 6.8 的超纯水体系中, HCB 达到吸附平衡时, 最大吸附量仅为 $845 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 由此笔者推断相同起始 pH 条件下缓冲体系能够显著提高纳米铁对 HCB 的吸附能力; 另外, 偏碱性和偏酸性的体系均不利于纳米铁吸

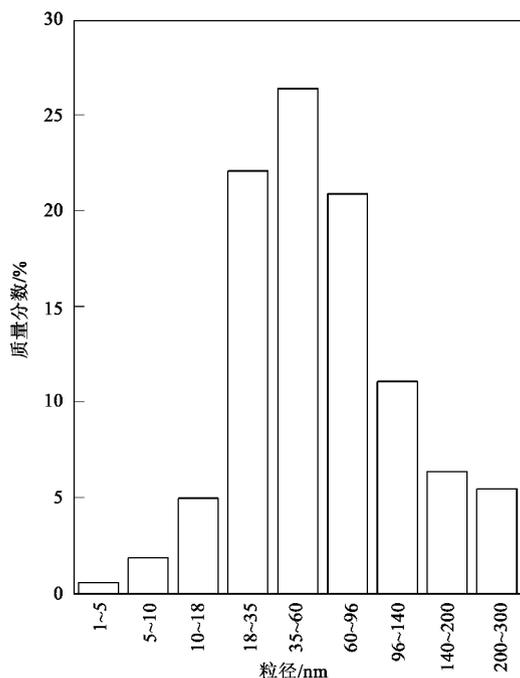


图1 小角度 X 射线散射仪表征纳米铁的粒径分布

Fig. 1 Characteristics of size distribution of nFe by SAXS

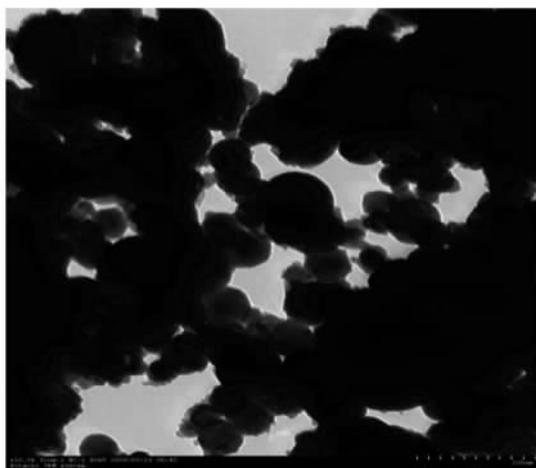


图2 纳米钯化铁的透射电镜图

Fig. 2 TEM image of nanosized Pd/Fe

附 HCB, 最大吸附量分别为 $468 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $388 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. 研究表明^[15,16] 纳米铁表面的 Zeta 电位和体系 pH 的变化有很大的相关性, 因此笔者推断在 pH 近中性条件下, 纳米铁表面的 Zeta 电位接近 0, 因而易于吸附中性有机分子; 而酸性条件一方面由于铁表面的 Zeta 电位值偏离零点, 另一方面铁表面的腐蚀速率加快, 导致其表面铁原子的溶解, 不利于吸附有机物; 碱性条件下纳米铁表面的 Zeta 电位值通常呈现较大的负值^[16], 也不利于吸附中性

有机分子. 从 4 组处理的实验结果还可以看出, 纳米铁对 HCB 的吸附均在 8 h 左右基本达到平衡状态, 说明不同处理对纳米铁吸附平衡时间没有显著影响, 但是对其吸附性能影响显著.

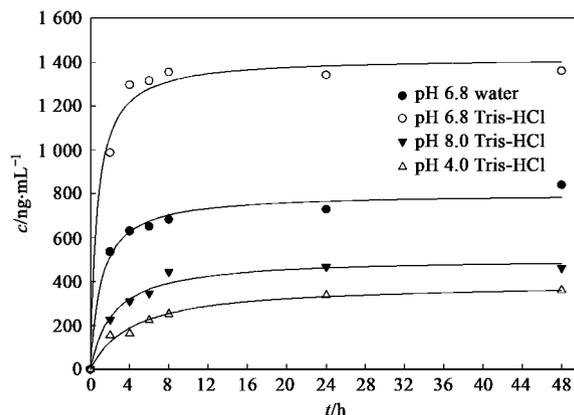


图3 不同处理纳米铁对 HCB 的吸附量

Fig. 3 Adsorption of HCB by nFe in different conditions

2.3 纳米铁和钯化铁对 CBs 的降解特性

2.3.1 纳米钯化铁对 HCB 的降解特性

本实验均采用相对浓度 c/c_0 (c_0 表示母体化合物的起始浓度) 来表征纳米铁和钯化铁对高氯苯的降解效果. 图 4 结果表明纳米钯化铁对 HCB 的降解效果并不显著, 20 h 内其降解率只有 20%, 其降解产物为 PeCB、1,2,3,4-TeCB 和 1,2,3-TCB, 其中 1,2,3-TCB 的积累速率较为稳定, 而 PeCB 和 1,2,3,4-TeCB 在起始的 4 h 内浓度急剧增加, 随后累计速率有所下降, 由此可以推断 HCB 的降解途径以还原脱氯为主.

2.3.2 纳米钯化铁对 PeCB 的降解特性

尽管 PeCB 的稳定性不如 HCB, 但是从实验结果发现 PeCB 的化学活性依然很低, 反应 20 h 后, 降解率仅达到 25%; 与六氯苯的降解产物相似, 整个降解过程中只检测到 1,2,3,4-TeCB 和 1,2,3-TCB (图 5), 笔者推测随着时间的延长可能会出现更多的低氯代降解产物.

2.3.3 纳米铁和钯化铁对 1,2,4,5-TeCB 的降解特性

纳米铁对 1,2,4,5-TeCB 的降解效果较差, 20 h 内降解率为 25% 左右, 其降解产物 1,2,4-TCB 和 1,2-DCB 均呈现缓慢积累的趋势; 但是纳米钯化铁对 1,2,4,5-TeCB 的降解率可高达 90% (图 6、图 7), 降解产物的累积规律也发生显著差异, 其中 1,2,4-TCB 浓度先增加后降低, 说明反应后期当 1,2,4-TCB 的浓度高于 1,2,4,5-TeCB 时, 1,2,4-TCB 开始竞争纳米铁活性点位, 从而发生降解反

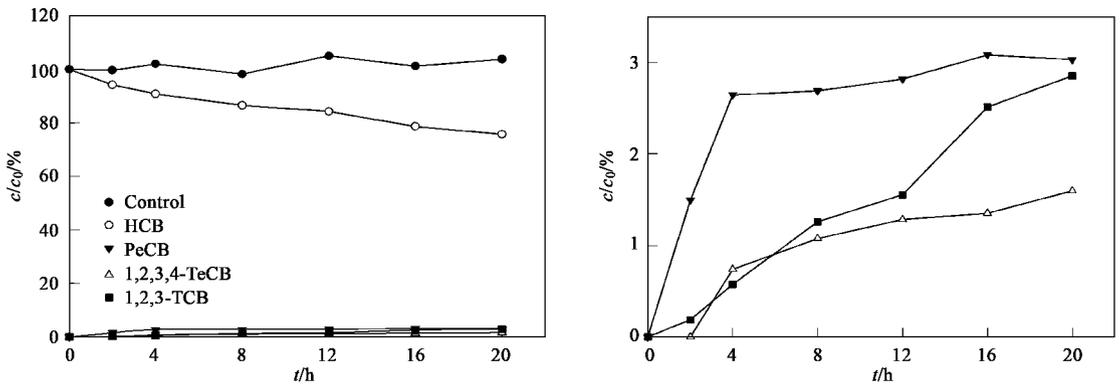


图4 纳米钯化铁对HCB的降解

Fig. 4 Degradation of HCB by Pd/nFe

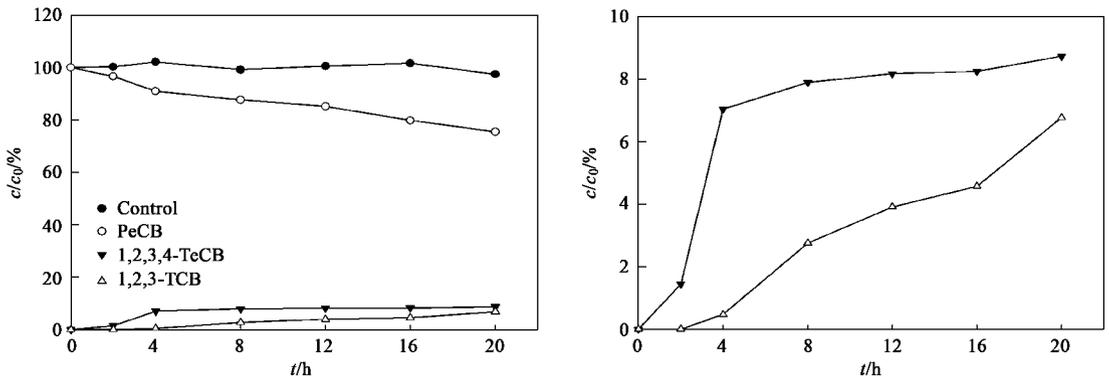


图5 纳米钯化铁对PeCB的降解

Fig. 5 Degradation of PeCB by Pd/nFe

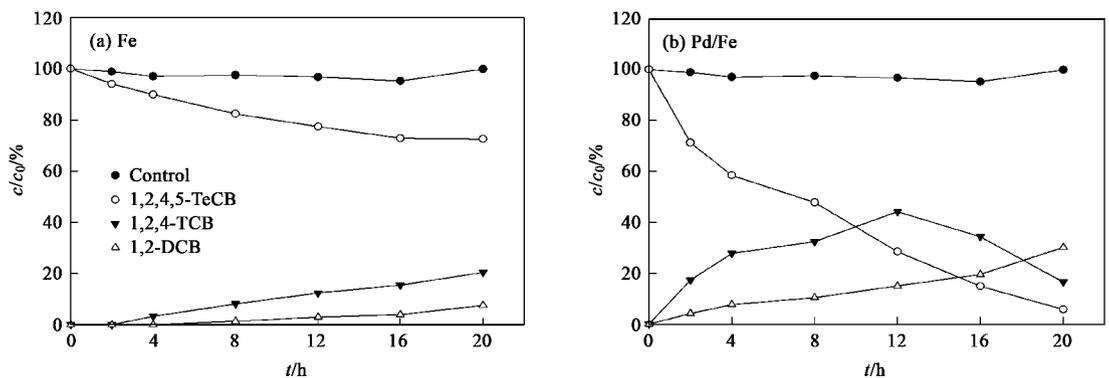


图6 Tris缓冲体系纳米铁和钯化铁对1,2,4,5-TeCB的降解

Fig. 6 Degradation of 1,2,4,5-TeCB by nFe and Pd/nFe under Tris-buffered solution

应;1,2-DCB 虽呈现不断增加的趋势但是其累积浓度明显增加,这说明催化剂Pd的存在显著提高了反应活性。Matheson 等^[17]曾提出铁还原降解有机物的3种机制:①铁表面的直接电子转移作用;②二价铁的还原作用;③催化剂存在下,体系氢的还原作用,

其中二价铁的还原作用较弱。结合图6和图7可以推断本实验中催化加氢是1,2,4,5-TeCB降解的主要机制,铁表面的直接电子转移作用相对较小;降解产物的分布说明纳米铁对氯苯类化合物脱氯点位具有较强的选择性,其中空间位阻小的氯原子优先被

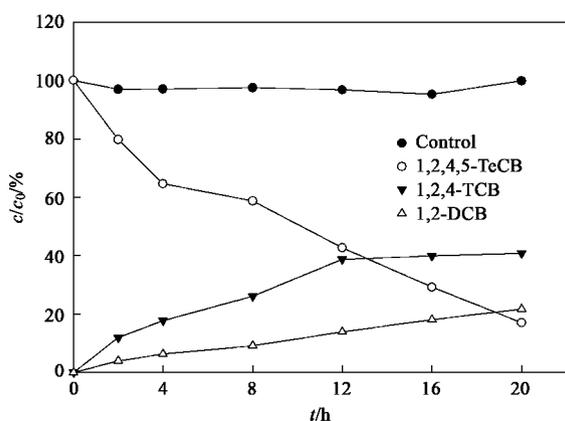


图7 超纯水体系纳米钯化铁对1,2,4,5-TeCB的降解

Fig.7 Degradation of 1,2,4,5-TeCB by Pd/nFe in pure-water solution

还原脱氯.

为了探明反应体系溶液性质对降解反应的影响,在相同的实验条件下,采用超纯水体系作为反应溶液,通过对比图6和图7,笔者发现缓冲溶液能够

表1 纳米铁和钯化铁降解氯苯类化合物的准一级动力学方程、速率常数和半衰期

Table 1 Summary of the observed pseudo-first-order kinetic equation (Eq), rate constants (K_{obs}) and half-lives ($t_{1/2}$) for dechlorination of CBs with Fe and Pd/Fe nanoparticles

参数	HCB (Pd/Fe)	PCB (Pd/Fe)	1,2,4,5-TeCB (Pd/Fe)	1,2,4,5-TeCB (Pd/Fe ¹⁾)	1,2,4,5-TeCB (Fe)
Eq	$y = 100 e^{-0.0150t}$	$y = 100 e^{-0.0144t}$	$y = 100 e^{-0.1152t}$	$y = 100 e^{-0.0793t}$	$y = 100 e^{-0.0193t}$
K_{obs}/h^{-1}	0.0150 ± 0.0015	0.0144 ± 0.0011	0.1152 ± 0.0120	0.0793 ± 0.0077	0.0193 ± 0.0021
$t_{1/2}/h$	46	48	6	9	36
R^2	0.9377	0.9664	0.9725	0.9678	0.9309

1) no buffer

4 脱氯途径及其机制探讨

本实验结果表明纳米铁和钯化铁能够降解高氯苯类化合物,但是对于高稳定的 HCB、PeCB 的降解效果并不理想,通过测定降解产物推断其降解途径如图8所示,其中实线箭头代表本实验已经证实的降解途径,虚线代表推测的降解途径.脱氯点位的高度选择性一方面与氯原子的键能有关,另一方面原子之间的空间位阻效应可能也起到一定的作用.

纳米铁降解 CBs 的机制受到体系影响较大,在催化剂存在的条件下,氢气还原作用显著加速反应进行;在近中性且没有催化剂存在的条件下,铁表面的直接电子转移作用是 CBs 的主要降解机制.纳米铁及其双金属体系对有机氯污染物脱氯反应的分子机制总体上可分为两大类,即:加氢脱氯和 β -消除脱氯.许多研究表明^[14,17~19],在供氢体和催化剂存在时,加氢脱氯是纳米铁还原脱氯的主要途径;而在

加快降解反应的进行,一方面如前所述缓冲溶液促进了有机物在纳米铁表面的吸附,另一方面缓冲液维持着体系的 pH,能够阻止反应生成的二价铁离子产生沉淀导致铁颗粒表面钝化;而超纯水体系随着反应的进行 pH 有所增加,由起始的 6.8 增加到 7.7 ± 0.3 ,反应后期铁表面可能已经钝化而失去活性,不利于其表面电子直接转移以及催化加氢过程的发生.

3 反应动力学

由于本实验中使用的纳米铁相对于目标污染物均为过量,因此本研究采用准一级动力学方程: $\ln(c/c_0) = -K_{obs}t$ 对反应动力学过程进行拟合,结果如表1所示,纳米铁和钯化铁对氯苯类污染物的脱氯反应基本符合准一级动力学特征.通过表1的反应速率常数和降解半衰期也可以直观地看出,纳米钯化铁比纳米铁具有更显著的降解能力;相同条件下,缓冲体系更有利于脱氯反应的发生.

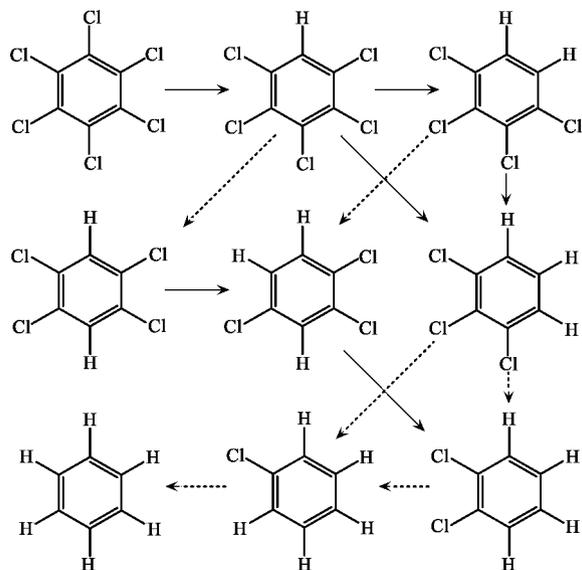


图8 纳米钯化铁降解氯代苯环类化合物的途径示意

Fig.8 Scheme of degradation pathways of CBs by Pd/nFe

纯有机相和纳米铁单金属体系中, β -消除脱氯往往占主导地位,例如 Gautam 等^[20]在纯丙酮溶液中使用 Mg/Co 和 Mg/Ni 对 DDT 进行降解实验时发现,DDE 和 DDMU 是 DDT 的主要降解产物.在本研究中,由于氯苯类化合物的氯原子都直接和苯环相连,且反应体系存在 H^+ ,因此很难发生 β -消除反应.从降解产物的分布可以看出加氢脱氯是高氯苯还原脱氯的主要机制.

Matheson 等^[17]将纳米铁降解脱氯过程分为以下几个过程:①有机物吸附于纳米铁表面;②电子的有效转移即自由基的生成过程;③新物质的生成及其解吸过程;其中过程①和③受体体系溶质扩散及传质作用影响较大,过程②则依赖于有机物的化学性质以及纳米铁表面的活性点位.对于大多数有机物来说,单纯的水溶液体系不利于其溶解扩散而被纳米铁表面吸附,因为纳米铁表面几乎被水分子包裹覆盖,导致憎水性的有机物很难直接接触到纳米铁表面,而采用有机弱酸缓冲体系,不仅能够使有机物的溶解扩散速率变快,同时也有利于有机物和纳米铁表面接触,加速吸附过程,这与本实验的结果也相一致.另外弱酸缓冲体系能够维持体系的 pH,有利于铁的腐蚀释放电子,同时也防止反应生成的 Fe^{2+} 因 pH 升高产生沉淀覆盖纳米铁的表面阻止反应的进行.

5 结论

(1) 纳米铁对 HCB 的吸附性受体体系影响很大.近中性条件下,采用 Tris 缓冲液能够达到更好的吸附效果;而在酸性和碱性条件下,纳米铁对 HCB 的吸附效果明显降低.不同溶液反应体系之间,纳米铁对 HCB 的吸附平衡时间基本在 8 h 左右,没有显著的差异性.

(2) 纳米铁对 1,2,4,5-TeCB 的降解效果并不显著,纳米钯化铁却能够迅速降解 1,2,4,5-TeCB,半衰期仅为 6 h,说明纳米钯化铁比纳米铁具有更好的还原脱氯活性,但是 HCB、PeCB 较难被纳米钯化铁降解;改变反应体系,增强高氯苯的溶解扩散能够显著促进脱氯反应的发生.

(3) 纳米铁和钯化铁降解反应符合准一级动力学特征,氯原子的空间位阻效应是导致高氯苯降解产物分布规律的主要原因.

参考文献:

[1] Bailey R E. Global hexachlorobenzene emissions [J]. Chemosphere, 2001, **43**(2): 167-182.

[2] Vorkamp K, Riget F, Glasius M, *et al.* Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota [J]. Science of the Total Environment, 2004, **331**(1-3): 157-175.

[3] 王大娟, 贾晓珊. 耕作土壤中多氯代有机污染物的含量与分布特征——以珠江三角洲部分地区为例[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(8): 1078-1084.

[4] Lee C L, Song H J, Fang M D. Pollution topography of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in sediments along the Kaohsiung coast, Taiwan—a comparison of two consecutive years' survey with statistical interpretation [J]. Chemosphere, 2005, **58**(11): 1503-1516.

[5] Hurdzan C M, Lanno R P. Determining exposure dose in soil: the effect of modifying factors on chlorinated benzene toxicity to earthworms [J]. Chemosphere, 2009, **76**(7): 946-951.

[6] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. Ground Water, 1994, **32**(6): 958-967.

[7] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 [J]. Environmental Science & Technology, 1995, **30**(1): 66-71.

[8] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, **5**(3): 323-332.

[9] Li L, Fan M H, Brown R, *et al.* Synthesis, properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A Review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, **36**(5): 405-431.

[10] Zhu B W, Lim T T. Catalytic reduction of chlorobenzenes with Pd/Fe nanoparticles: reactive sites, catalyst stability, particle aging and regeneration [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(21): 7523-7529.

[11] 何小娟, 刘菲, 黄园英, 等. 利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验 [J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 139-142.

[12] Cheng R, Wang J L, Zhang W X. Comparison of reductive dechlorination of *p*-chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe^0 [J]. Journal of Hazardous Material, 2007, **144**(1-2): 334-339.

[13] Lowry G V, Johnson K M. Congener-Specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(19): 5208-5216.

[14] Wei J J, Xu X H, Liu Y, *et al.* Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: reaction pathway and some experimental parameters [J]. Water Research, 2006, **40**(2): 348-354.

[15] Zhang W X, Elliott D W. Application of iron nanoparticles for groundwater remediation [J]. Remediation Journal, 2006, **16**(2): 7-21.

[16] Sun Y P, Li X Q, Zhang W X, *et al.* A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **308**(1-3): 60-66.

- [17] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive Dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(12):2045-2053.
- [18] Schrick B B, Jones J L, Mallouk A D, *et al.* Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles [J]. Chemistry of Materials, 2002, **14** (12) : 5140-5147.
- [19] Song H, Elizabeth R C. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **78**(1-2):53-60.
- [20] Gautam S K, Sumathi S. Dechlorination of DDT mediated by bimetallic systems [J]. Environmental Technology, 2006, **27**(4):387-394.