

# 可溶性有机质对凹凸棒土负载铁/镍降解黄棕壤中 BDE47 的影响<sup>①</sup>

刘总堂<sup>1,2,3</sup>, 谷成刚<sup>1</sup>, 叶茂<sup>1</sup>, 卞永荣<sup>1</sup>, 蒋新<sup>1\*</sup>

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 江苏省盐土生物资源研究重点实验室(盐城师范学院), 江苏盐城 224007; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:**多溴联苯醚(PBDEs)是一类广泛使用的溴代阻燃剂,在大气、水体、土壤、生物体等环境介质中普遍检出,严重威胁环境安全和人体健康。本文以凹凸棒土负载铁/镍材料(A-Fe/Ni)为修复剂,以普遍检出的 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE47)为模式化合物,开展了可溶性有机质(DOM)存在条件下,A-Fe/Ni 对黄棕壤中 BDE47 的降解动力学过程研究,探讨了 DOM 对材料降解 BDE47 的影响机制。结果表明:A-Fe/Ni 可高效地降解黄棕壤-甲醇/水体系中的 BDE47,降解过程符合假二级动力学方程,BDE47 可被降解成一溴~三溴联苯醚和联苯醚。体系中加入 3 种 DOM(胡敏酸、柠檬酸和草酸)后,DOM 在 Fe/Ni 颗粒表面形成钝化层,抑制了降解过程中的传质和电子传递作用,不同程度降低了 A-Fe/Ni 对黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 的降解效率,并影响其降解产物物质的量的组成。实验结果为进一步使用零价纳米铁及零价纳米铁基双金属材料修复污染土壤中 PBDEs 提供了理论依据和参考。

**关键词:**多溴联苯醚;凹凸棒土负载铁/镍;降解动力学;可溶性有机质;影响机制

**中图分类号:**X53 **文献标识码:**A

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)作为一种典型的添加型溴系阻燃剂,由于其阻燃效率高、热稳定性好及对材料性能影响小等优点而被广泛应用于电子、电器、化工、纺织等行业领域<sup>[1]</sup>。PBDEs 具有高亲脂性、环境持久性、生物累积性和高毒性等特性,2009 年 5 月《斯德哥尔摩公约》已将其增列入新的 POPs 受控名单。环境介质中的 PBDEs 极易通过食物链的传递和放大危害人体健康和环境安全<sup>[2-3]</sup>。土壤是环境中有机污染物重要的汇集区,研究发现 PBDEs 广泛分布于土壤中,以 BDE47、BDE66、BDE99、BDE100、BDE153、BDE154 和 BDE209 为主,浓度水平在几十到上万 ng/g 之间<sup>[4-5]</sup>。土壤体系十分复杂,土壤中可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM)对 PBDEs 的转化和归趋均有重要影响<sup>[6]</sup>,亦影响 PBDEs 污染土壤的治理和修复效果。

零价纳米铁(nZVI)已广泛用于溶液中氯代有机物的去除,且已尝试用于污染土壤修复工作中。研究发现 DOM 可与 nZVI 发生相互作用,对 nZVI 催化

性能产生影响。有学者认为体系中的 DOM 与污染物在 nZVI 表面产生竞争吸附,占据了其表面的活性位点,从而抑制了 nZVI 的催化活性<sup>[7-8]</sup>;但也有学者认为 DOM 可加速电子传递,从而提高其催化活性<sup>[9-10]</sup>。目前,DOM 对 nZVI 及零价纳米铁基双金属材料降解卤代有机物的影响机制仍没有明确结论。

本研究开展了 3 种 DOM(胡敏酸、柠檬酸和草酸)存在条件下,凹凸棒土负载铁/镍材料(A-Fe/Ni)对黄棕壤-甲醇/水体系中 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE47)的降解动力学研究,并探讨了 DOM 对 A-Fe/Ni 降解 BDE47 的影响方式和机制,旨在为零价纳米铁及铁基双金属纳米材料用于 PBDEs 污染土壤修复工作提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试试剂与材料

胡敏酸(humic acid, HA)、草酸(oxalic acid, OA)和柠檬酸(citric acid, CA)均为分析纯,购自阿拉丁试剂

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB441105),国家自然科学基金项目(21377138, 4127164 和 441271327)和中科院“一三五”计划和领域前沿项目(ISSASIP1618)资助。

\* 通讯作者(jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介:刘总堂(1982—),男,江苏赣榆人,博士研究生,主要研究方向为环境化学与污染控制。E-mail: ztliu@issas.ac.cn

剂有限公司; BDE47(纯度为 99.5%), 购自美国 Chemservice 公司; 正己烷、乙醇、甲醇、无水硫酸钠(分析纯), 购自国药集团化学试剂有限公司; 丙酮(分析纯), 购自上海申博化工有限公司。浓硫酸(优级纯), 购自南京化学试剂有限公司。实验用水为 Millipore 超纯水。

A-Fe/Ni 材料的制备方法和基本性质见本课题组已发表研究文献[11], 其中 A-Fe/Ni 质量比为: 2/0.4/0.1, 所制备的 A-Fe/Ni 材料均在氮气氛围下保存。

## 1.2 实验仪器

气相色谱仪(Agilent 6890, 美国安捷伦仪器有限公司); 加速溶剂萃取仪(ASE 200, 美国戴安仪器有限公司); 旋转蒸发仪(R-210, B-491, 瑞士 BUCHI 实验仪器公司); 大容量恒温振荡器(HZ-9310K, 太仓

市科教器材厂); 涡旋仪(G560E, 美国 Scientific Industries 公司)。

## 1.3 供试土壤

供试土壤为黄棕壤(yellow brown soil), 采自江苏句容林场 0 ~ 20 cm 的表层土壤(32°05'47.71"N, 119°13'13.44"E)。土壤样品自然避光风干, 研磨过 2 mm 筛, 混合均匀后常温保藏备用, 其基本理化性质如表 1 所示。

污染土壤制备: 称取 200 g 供试黄棕壤于 500 ml 的广口瓶中, 加入 200 ml 浓度为 10 mg/L 的 BDE47 正己烷溶液, 用玻璃棒充分搅拌至均匀, 放置于通风橱中, 待正己烷完全挥发后, 加盖密封, 30 条件下恒温培养 30 d。实验制备的污染土壤中 BDE47 初始含量为 10 mg/kg。

表 1 供试黄棕壤基本理化性质  
Table 1 Physicochemical properties of tested yellow brown soil

土壤类型	pH	有机碳(g/kg)	全氮(g/kg)	全磷(g/kg)	全钾(g/kg)	氧化铁(g/kg)	氧化铝(g/kg)	质地
黄棕壤	7.54	18.29	1.86	0.48	16.53	41.68	105.04	粉砂壤土

## 1.4 降解动力学实验

称取 0.50 g BDE47 污染黄棕壤于 12 ml 的安培瓶中, 依次加入 5.0 ml 甲醇/水(40/60, v/v)溶液、1.0 ml 浓度为 120 mg/L 的 DOM 溶液、3.0 ml 浓度为 25 g/L 的 A-Fe/Ni 甲醇/水(40/60, v/v)均匀分散悬液, 最后加入甲醇/水(40/60, v/v)溶液直至 12 ml 的安培瓶充满液体, 立即加盖密封。于涡旋仪涡旋均匀后, 将其置于恒温振荡器中, 30℃下, 以 200 r/min 恒温振荡一定时间后取样测定体系中 BDE47 及其降解产物浓度。

实验设以下处理, 每个处理 3 个平行。A-Fe/Ni 处理组: A6HA、A6OA 和 A6CA(反应体系中 A-Fe/Ni 的添加量为 6.0 g/L, DOM 含量为 10 mg/L)。对照处理组: CKHA、CKOA 和 CKCA(反应体系中不加入 A-Fe/Ni, DOM 含量为 10 mg/L)。

## 1.5 BDE47 含量分析

1.5.1 BDE47 的提取与净化 将安培瓶于低速离心机以 3 000 r/min 转速离心 20 min 后, 转移上清液至 12 ml 安培瓶, 加入 1.0 ml 正己烷 涡旋萃取 3 min, 收集正己烷相, 重复 3 次。正己烷相经无水硫酸钠除水后, 移取 1.0 ml 至进样瓶中待 GC 测定。

离心所得固相部分与 2.0 g 硅藻土充分拌匀, 装入加速溶剂萃取仪配置的萃取池中, 采用 ASE 提取。提取条件如下: 温度为 100 , 气压为 1 500 Pa, 载气为 N<sub>2</sub>, 提取溶剂为正己烷/丙酮(4/1, v/v)。ASE 提取液用无水硫酸钠除水后转移至长尾旋转蒸发瓶中,

控制旋转蒸发仪压力 400 Pa, 水温为 50 条件下, 将提取液浓缩至 2 ml 后过 SPE 柱(由下至上依次填入 0.50 g 无水硫酸钠, 1.0 g 磺化硅胶, 1.0 g 无水硫酸钠)净化, 淋洗液为 16 ml 正己烷/丙酮(4/1, v/v), 收集洗脱液并再次旋转浓缩至 1.0 ml, 定容后转移至 GC 进样瓶中待测。

1.5.2 GC 条件 Agilent 7890A 气相色谱仪( $\mu$ -ECD 检测器), DB-5 柱(30 m  $\times$  320  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m); 进样口温度: 265℃; 检测器温度: 300℃; 氮气流量: 2.0 ml/min; 升温程序: 初始温度 140℃, 保持 2 min, 5℃/min 升至 180℃, 保持 5 min, 以 5℃/min 升至 260℃, 保持 5 min。进样体积为 1.0  $\mu$ l。

采用外标法计算待测液中 BDE47 的含量, BDE47 回收率(77.1%  $\pm$  3.73%)~(85.4%  $\pm$  4.62%), 相对误差小于 5%。

1.5.3 GC-MS 条件 色谱条件: DB-5 毛细管柱(30 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m); 进样口温度: 265 ; 检测器温度: 300 ; 高纯氦气流量: 1.5 ml/min; 升温程序: 初始温度 80 , 保持 1 min, 10 /min 升至 200 , 保持 1 min, 以 20 /min 升至 290 , 保持 15 min。

质谱条件: 离子源为 EI 源, 离子源温度 230 , 四极杆温度为 150 , MS 传输线温度为 280 , 溶剂延迟 4.5 min; 载气为高纯氦气(99.99%); 全扫描测定方式的扫描范围为 50 ~ 1 000 amu, 选择离子检

测方式(SIM)对化合物进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DOM 对黄棕壤中 BDE47 解吸的影响

体系中加入 10 mg/L 的 HA、CA 和 OA 后, BDE47 在黄棕壤中的解吸动力学曲线如图 1 所示。在前 6 h 内, BDE47 在黄棕壤上的解吸速度较快, 在 24 h 内基本达解吸平衡。与对照相比, 体系中加入 HA、CA 和 OA 后, BDE47 在黄棕壤上的解吸量分别增加了 27.5%、34.1% 和 21.8%。这可能是因为加入 DOM 后, DOM 被土壤吸附, 使得部分土壤吸附的 BDE47 被取代而释放到土壤溶液中<sup>[12]</sup>。已有研究发现当有机酸浓度最接近实际根系分泌质量浓度(4.0 mg/L)时, 对土壤中 DDT 的解吸作用最强<sup>[13-14]</sup>, 而本研究添加的 3 种 DOM 质量浓度均为 10 mg/L, 接近于实际根系分泌物中的有机酸浓度, 故其对土壤中 BDE47 有较强的解吸能力。

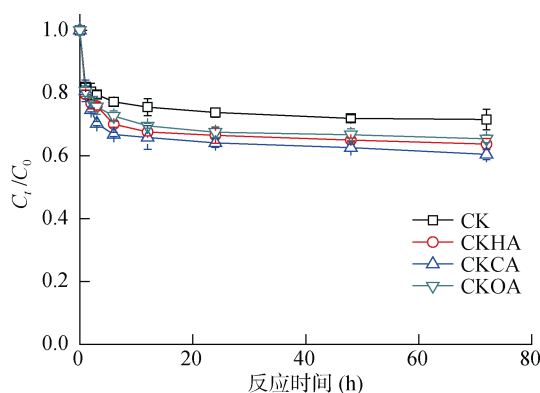


图 1 DOM 对甲醇/水溶液中黄棕壤吸附态 BDE47 解吸的影响

Fig. 1 Effect of DOM on desorption of BDE47 from yellow brown soil in methanol/water solution

### 2.2 DOM 对黄棕壤中 BDE47 降解性能的影响

黄棕壤-甲醇/水体系中加入 DOM 后, BDE47 总量变化情况如图 2 所示。当体系中加入 A-Fe/Ni 材料时, 土壤中 BDE47 的总量与对照基本相当, 说明加入 DOM 不会造成体系中 BDE47 的损失。而当加入 A-Fe/Ni 材料后, 黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 的残留量明显增加, 体系中 BDE47 的降解比例分别由对照时的 95.2% 降低至 89.5%、88.6% 和 87.4%。结果表明体系中加入 DOM, 抑制了 A-Fe/Ni 材料对体系中 BDE47 的降解。

由图 1 可知, DOM 能促进土壤吸附态 BDE47 解吸至溶液中, 增大了溶液中 BDE47 的浓度, 从而增加了 A-Fe/Ni 颗粒与 BDE47 的碰触几率<sup>[15-16]</sup>, 理论上加入 DOM 能有利于 A-Fe/Ni 对 BDE47 的降解,

然而本研究发现加入 DOM 抑制了 A-Fe/Ni 材料对体系中 BDE47 的降解。许多类似的研究也表明 DOM 对 ZVI 材料的脱氯还原存在一定的抑制效应。Zhang 等<sup>[17]</sup>发现体系中加入 HA 后, Fe/Ni 对 2,4-二氯苯酚的降解速率明显减小, 且降解速率与体系中 HA 的浓度呈负相关趋势。Zhang 等<sup>[8]</sup>发现 DOM 抑制了羟甲基纤维素稳定化 Fe/Pb 双金属纳米颗粒对三氯乙烯的降解。

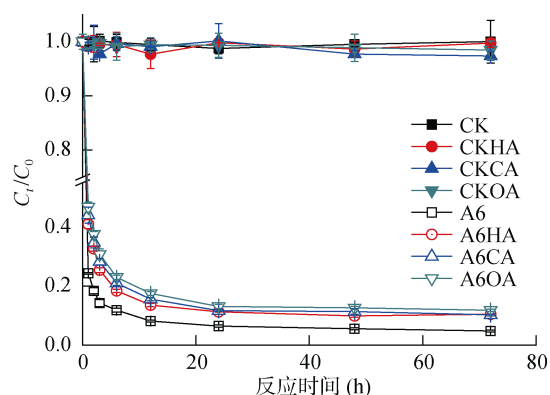


图 2 DOM 对 A-Fe/Ni 降解黄棕壤-甲醇/水体系 BDE47 的影响

Fig. 2 Effect of DOM on degradation of BDE47 in yellow brown soil-methanol/water solution by A-Fe/Ni

为了进一步探讨 DOM 抑制 A-Fe/Ni 降解黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 的机制, 分别比较了 DOM 存在条件下, 土壤吸附态 BDE47 和溶液中 BDE47 的含量变化情况, 结果如图 3A 和图 3B 所示。由图 3A 所示, 加入 HA、CA 和 OA, 反应 24 h 后黄棕壤吸附态 BDE47 的残留率分别为 9.30%、9.48% 和 10.6%, 明显高于 A6 处理时的 6.42%, 表明 DOM 抑制了 A-Fe/Ni 对黄棕壤吸附态 BDE47 的降解。由图 3B 可知, A6 处理时, 溶液中 BDE47 的残留率最高仅为 0.56%, 且 12 h 后, 体系中 BDE47 已基本被 A-Fe/Ni 降解完全; 而加入 HA、CA 和 OA 后, 72 h 后溶液中 BDE47 均有一定的残留, 进一步表明 DOM 的抑制作用。

### 2.3 DOM 对黄棕壤中 BDE47 降解动力学的影响

分别采用假一级动力学方程和假二级动力学方程描述 DOM 存在下, A-Fe/Ni 对黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 的脱溴还原过程<sup>[15]</sup>, 公式分别如式(1)和式(2):

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{1\text{obs}} t \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_t} = k_{2\text{obs}} t + \frac{1}{C_0} \quad (2)$$

式中:  $C_t$  为反应时间为  $t$  时刻时黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 的总含量(mg/kg);  $C_0$  为黄棕壤-甲醇/水

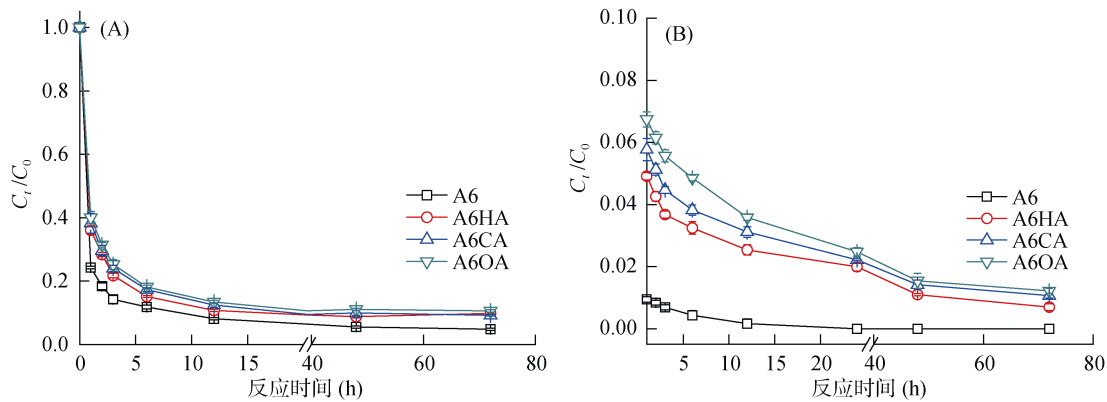


图 3 DOM 存在下 A-Fe/Ni 对黄棕壤(A)和溶液(B)中 BDE47 的降解动力学曲线  
Fig. 3 Degradation kinetics of BDE47 in yellow brown soil (A) and solution (B) by A-Fe/Ni influenced by DOM

系中 BDE47 的初始含量(mg/L)； $k_{1obs}$  为假一级动力学方程的表观速率常数(1/h)； $k_{2obs}$  为假二级动力学方程的表观速率常数(L/(mg·h))。

DOM 存在下，A-Fe/Ni 材料降解黄棕壤-甲醇/水体系中BDE47的动力学方程拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知，当黄棕壤-甲醇/水体系中存在 HA、CA 和 OA 后，A-Fe/Ni 对 BDE47 的降解过程更好地符合假二级动力学方程 ( $R_2^2 > R_1^2$ )，这与研究报道的 A-Fe/Ni 材料降解溶液中 BDE47 的降解动力学拟合

结果不一致<sup>[11]</sup>。这可能是由于相对于纯溶液体系而言，黄棕壤-甲醇/水体系更为复杂，降解过程存在着黄棕壤与 A-Fe/Ni 材料对 BDE47 的竞争吸附。由表 2 可知，表观速率常数  $k_{2obs}$  值由 A6 处理时的 0.142 L/(mg·h)分别减小至 0.085、0.072 和 0.062 L/(mg·h)。由此可知，黄棕壤-甲醇/水体系中加入 DOM 后，减小了 A-Fe/Ni 对体系中 BDE47 的降解速率。对比加入 3 种 DOM 后的  $k_{obs}$  值可知，OA 对 A-Fe/Ni 降解 BDE47 速率的抑制作用最强。

表 2 DOM 存在下 A-Fe/Ni 降解 BDE47 动力学方程拟合结果  
Table 2 Estimated regression parameters for BDE47 degraded by A-Fe/Ni influenced by DOM

处理	假一级动力学方程		假二级动力学方程	
	$R_1^2$	$K_{1obs}$ (1/h)	$R_2^2$	$K_{2obs}$ (L/(mg·h))
A6	0.859	1.328	0.871	0.142
A6HA	0.889	0.591	0.917	0.085
A6CA	0.884	0.537	0.912	0.072
A6OA	0.880	0.487	0.902	0.062

2.4 DOM 对黄棕壤中 BDE47 降解机制的影响

为了检测反应体系中 BDE47 的降解产物，根据文献方法<sup>[18-20]</sup>，通过 GC-MS(7890A-5975C)(EI 源)检测黄棕壤-甲醇/水体系(A-Fe/Ni 添加量为 1.5 g/L，反应时间为 12 h)中 BDE47 及其降解产物的质谱特征峰，并将其与标准物质特征峰进行比较，定性分析了体系中 BDE47 降解产物，结果如图 4 所示。

加入 HA、CA 和 OA 后，黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 的降解产物组成变化情况如图 5A ~ 5D 所示。由图 5A 可知，不加入 DOM 的 A6 处理时，BDE47 的降解产物有 2,4,4'-三溴联苯醚(BDE28)、2,2',4-三溴联苯醚(BDE17)、2,4'-二溴联苯醚(BDE8)、2,4-二溴联苯醚(BDE7)、2,2'-二溴联苯醚(BDE4)、2-溴联苯醚(BDE1)和联苯醚(DE)；反应 6 h 后，体系中 BDE47 的摩尔（物质的量）比例为 0.123。由图 5B ~ 5C 可

知，加入 DOM 后，虽然 BDE47 降解产物组成与 A6

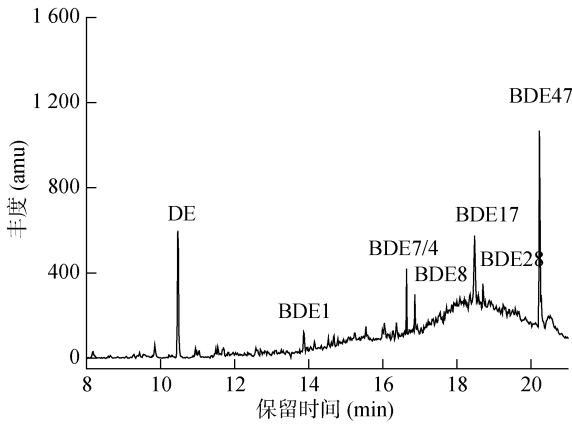


图 4 黄棕壤-甲醇/水体系中 BDE47 及其降解产物 GC-MS 特征峰  
Fig. 4 GC-MS analysis of BDE47 and its degradation products

处理时相同,但相同反应时间内体系中 BDE47 及其降解产物摩尔比例明显高于 A6 处理。结果表明,体系中加入 DOM 不但抑制了 A-Fe/Ni 对 BDE47 的降解,也影响其降解产物摩尔组成情况,从而不利于体系中 BDE47 被 A-Fe/Ni 材料完全降解成联苯醚。许多关于纳米零价铁还原脱氯研究也发现了类似的抑制效应<sup>[7-8,21]</sup>。这可能是因为在 A-Fe/Ni 降解 BDE47 的过程中,DOM 不断被吸附至 Fe/Ni 双金属颗粒表面形成了钝化层,阻碍了降解过程中的传质和电子传递作用<sup>[22-23]</sup>,从而在一定程度上抑制了

Fe/Ni 双金属颗粒与体系中 BDE47 的脱溴还原反应的发生。此外,DOM 还会与有机污染物分子竞争电子供体,使得体系中 DOM 被还原<sup>[24]</sup>。由图 3 还可发现,3 种 DOM 对 A-Fe/Ni 降解黄棕壤-甲醇/水体中 BDE47 的抑制效果有所不同,这可能与分子量有关。研究发现有机酸分子量越小,其在金属颗粒表面所形成的钝化层越致密<sup>[7-8]</sup>,抑制作用越强。本研究 3 种 DOM 中 HA 分子量最大,而 CA 和 OA 是小分子有机酸,故 HA 对 A-Fe/Ni 降解体系中的 BDE47 的影响相对较小。

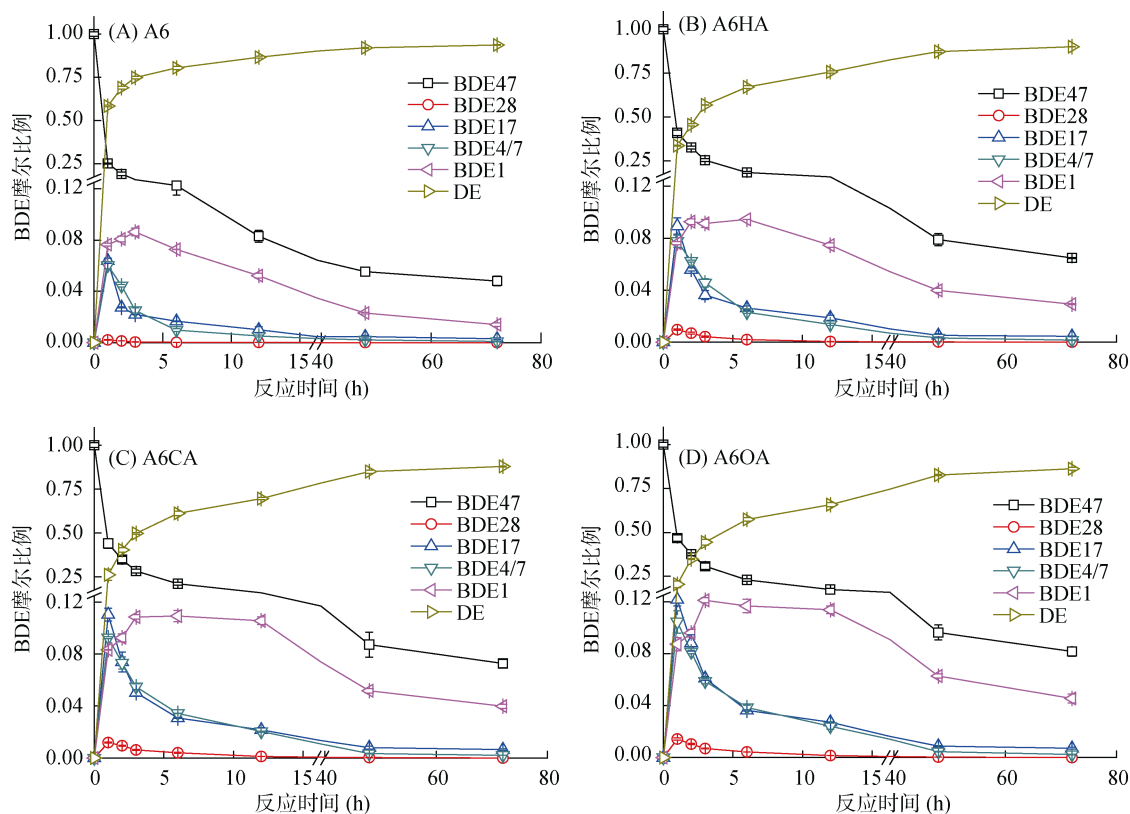


图 5 DOM 存在下 A-Fe/Ni 对黄棕壤-甲醇/水体中 BDE47 的降解产物摩尔组成变化曲线

Fig. 5 Degradation of BDE47 by A-Fe/Ni and changes in byproducts formation in yellow brown soil-methanol/water solution influenced by DOM

### 3 结论

DOM 存在条件下, A-Fe/Ni 可高效降解黄棕壤-甲醇/水体中 BDE47, BDE47 可被降解成一溴 ~ 三溴联苯醚和联苯醚, 降解动力学过程符合假二级动力学方程, 表观脱溴速率常数  $k_{2obs}$  值大小顺序为  $k_{2obs}(A6OA) < k_{2obs}(A6CA) < k_{2obs}(A6HA) < k_{2obs}(A6)$ 。体系中加入 DOM 后, DOM 吸附至 Fe/Ni 双金属颗粒表面并逐渐形成钝化层, 抑制了 Fe/Ni 双金属颗粒与体系中 BDE47 还原脱溴反应的发生, 降低了 A-Fe/Ni 对污染土壤-甲醇/水体中 BDE47 降解效率, 同时还影响

了体系中 BDE47 降解产物的摩尔组成情况。3 种 DOM 中, OA 对降解过程的抑制作用最强, HA 的抑制作用相对最弱。

### 参考文献：

- [1] Lee H, Kim G. An overview of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the marine environment[J]. Ocean Sci. J., 2015, 50(2): 119-142
- [2] Labunska I, Harrad S, Santillo D, et al. Domestic duck eggs: An important pathway of human exposure to PBDEs around e-waste and scrap metal processing areas in Eastern China[J]. Environ. Sci. Technol., 2013, 47: 9258-9266

- [3] 王森, 黄红林, 张淑贞. 土壤-植物系统中多溴联苯醚(PBDEs)的迁移与转化研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(10): 1645–1654
- [4] Tang W, Huang K, Zhao J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in resident Eurasian Tree Sparrow from Shanghai: Geographical distribution and implication for potential sources[J]. Chemosphere, 2015, 126: 25–31
- [5] Labunska I, Harrad S, Santillo D, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soil, sediment and dust samples collected from various electronic waste recycling sites within Guiyu town, southern China[J]. Environ. Sci.: Processes Impacts, 2013, 15(2): 503–511
- [6] 乔肖翠, 何江涛, 杨蕾, 等. DOM 及 pH 对典型 PAHs 在土壤中迁移影响模拟实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 33(5): 943–950
- [7] Tratnyek P G, Scherer M M, Deng B L, et al. Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron[J]. Water Res., 2001, 35(18): 4435–4443
- [8] Zhang M, He F, Zhao D, et al. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter[J]. Water Res., 2011, 45(7): 2401–2414
- [9] Curtis G, Reinhard M. Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfate and humic acid[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 2393–2401
- [10] Lovley D, Coates J, Blunt-Harris E, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382: 445–448
- [11] Liu Z, Gu C, Ye M, et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism[J]. J. Hazard. Mater., 2015, 29: 328–337
- [12] 杨丽华, 龚道新, 周健, 等. 低分子量有机酸对二氯喹啉酸在土壤中吸附-解吸的影响[J]. 农药学学报, 2015, 17(2): 185–194
- [13] 魏树和, 周启星, 张凯松, 等. 根际圈在污染土壤修复中的作用与机理分析[J]. 应用生态学报, 2003, 14(1): 143–147
- [14] 李宛泽, 谢文明, 江涛, 等. 3 种低相对分子质量有机酸对土壤中 DDT 的解吸[J]. 北华大学学报, 2009, 10(6): 551–553
- [15] Fang Z, Qiu X, Chen J, et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics, and mechanism[J]. J. Hazard. Mater., 2011, 185(2/3): 958–99
- [16] Lin Y, Chen Z, Chen Z, et al. Decoloration of acid violet red B by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: Reactivity, characterization, kinetics and reaction pathway[J]. Appl. Clay Sci., 2014, 93/94: 56–61
- [17] Zhang Z, Cissoko N, Wo J, et al. Factors influencing the dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni-Fe nanoparticles in the presence of humic acid[J]. J. Hazard. Mater., 2009, 165: 78–86
- [18] Li X, Huang J, Fang L, et al. Photodegradation of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in nonionic surfactant solutions[J]. Chemosphere, 2008, 73(10): 1594–601
- [19] Luo S, Yang S, Xue Y, et al. Two-stage reduction/subsequent oxidation treatment of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in aqueous solutions: Kinetic, pathway and toxicity[J]. J. Hazard. Mater., 2011, 192(3): 1795–1803
- [20] Luo S, Yang S, Sun C, et al. Improved debromination of polybrominated diphenyl ethers by bimetallic iron-silver nanoparticles coupled with microwave energy[J]. Sci. Total Environ., 2012, 429: 300–308
- [21] Klausen J, Vikesl P, Kohn T, et al. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Solution composition effects on reduction of organohalides and nitroaromatic compounds[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 1208–1218
- [22] Giasuddin A, Kanel S, Choi H. Adsorption of humic onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41: 2022–2027
- [23] Feng J, Zhu B, Lim T. Reduction of chlorinated methanes with nano-scale Fe particles: Effects of amphiphiles on the dechlorination reaction and two-parameter regression for kinetic prediction[J]. Chemosphere, 2008, 73(11): 1817–1823
- [24] Zhu B, Lim T, Feng J. Influences of amphiphiles on dechlorination of a trichlorobenzene by nanoscale Pd/Fe: Adsorption, reaction kinetics, and interfacial interactions[J]. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 4513–4519

## Effect of DOM on Degradation of BDE47 in Contaminated Yellow Brown Soil by Attapulgite-supported Fe/Ni Bimetallic Nanoparticles

LIU Zongtang<sup>1,2,3</sup>, GU Chenggang<sup>1</sup>, YE Mao<sup>1</sup>, BIAN Yongrong<sup>1</sup>, JIANG Xin<sup>1\*</sup>

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Jiangsu Key Laboratory for Bioresources of Saline Soils, Yancheng Teachers University, Yancheng, Jiangsu 224007, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are efficient brominated flame retardants, which have been used extensively over recent three decades in various industrial and consumer products. PBDEs have been detected frequently in air, water, soil, sediment, and have attracted increasing attention in recent years because of their increasing levels in animal and human tissues, which can potentially pose serious adverse effects to the environmental safety and human health. Attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles (A-Fe/Ni) were prepared to degrade the 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE47) in this study. The effects of different dissolved organic matters (DOM) on the degradation of BDE47 in contaminated yellow brown soil-water/methanol solutions were investigated through debromination tests under anoxic conditions. A-Fe/Ni could degrade BDE47 effectively in contaminated yellow brown soil-methanol/water solutions, and the degradation process could be well described by the pseudo-second-order kinetics. BDE47 could be degraded into mono- to tri-BDEs and diphenyl ether (DE) by A-Fe/Ni. When the three different DOMs (humic acid, citric acid, and oxalic acid) were added in yellow brown soil-water/methanol solutions, the uptake of DOM on the Fe/Ni particles surface could form a mass and electron transfer barrier that retard the contact and reaction between BDE47 and the reactive sites of nanoparticles. The presence of DOM could obviously decrease the BDE47 degradation efficiency and also affect the profile changes of byproducts formation. The experimental results can provide scientific proofs on the PBDEs contaminated soil remediation using nanoscale zerovalent iron and Fe based bimetallic materials.

**Key words:** PBDEs; Attapulgite-supported Fe/Ni nanoparticles; Degradation kinetics; DOM; Effect mechanism