

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022033003

李智颖, 李彦, 王艳芹, 等. 铁镍双金属复合材料的制备及对 BDE209 的降解[J]. 环境化学, 2022, 41(12): 3973-3980.

LI Zhiying, LI Yan, WANG Yanqin, et al. Preparation of Fe/Ni bimetallic composites for degradation of BDE209[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(12): 3973-3980.

## 铁镍双金属复合材料的制备及对 BDE209 的降解\*

李智颖<sup>1</sup> 李彦<sup>2</sup> 王艳芹<sup>2</sup> 殷子蝶<sup>1</sup> 贾存珍<sup>1</sup> 柴超<sup>1\*\*</sup>

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266109; 2. 山东省农业科学院农业资源与环境研究所, 济南, 250100)

**摘要** 以多巴胺(PDA)改性硅藻土为载体, 采用液相还原法制备铁镍双金属复合材料(硅藻土@PDA@Fe/Ni)并进行了表征, 研究了不同制备条件下复合材料对BDE209的去除效果, 获得最佳制备条件, 分析了不同用量、污染物初始浓度和pH条件下复合材料对BDE209的去除效果, 通过分析不同反应时间后的降解产物, 明确降解途径. 结果表明, Fe/Ni双金属复合材料的最佳制备条件为硅藻土-PDA比例为1:1.1, 负载体和纳米Fe的质量比为1:2, Ni的比例为5%. 复合材料用量为12 g·L<sup>-1</sup>、初始浓度5 mg·L<sup>-1</sup>、溶液pH为5时, BDE209的去除率较高, 为99.23%. 降解初期高溴联苯醚产生, 降解后期低溴联苯醚出现, 同时体系中Br<sup>-</sup>的产生量与BDE209的降解同步, 表明Fe/Ni双金属复合材料降解BDE209的途径是逐步脱溴. 降解结束后, 溶液中Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和Ni<sup>2+</sup>浓度低于污水综合排放标准限值, 有效避免了二次污染问题.

**关键词** 零价铁, 双金属, 多溴联苯醚, 降解.

## Preparation of Fe/Ni bimetallic composites for degradation of BDE209

LI Zhiying<sup>1</sup> LI Yan<sup>2</sup> WANG Yanqin<sup>2</sup> YIN Zidie<sup>1</sup> JIA Cunzhen<sup>1</sup> CHAI Chao<sup>1\*\*</sup>

(1. College of Resource and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China; 2. Institute of Agricultural Resource and Environment, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan, 250100, China)

**Abstract** Fe/Ni bimetallic composites (diatomite@PDA@Fe/Ni) were prepared by liquid phase reduction method with dopamine (PDA) modified diatomite as a carrier and characterized. The removal effects of composite materials on BDE209 under different conditions of preparation were analyzed, and the optimum preparation conditions were obtained. Under different conditions of dosage, initial concentration of pollutants and pH, the removal effects were also analyzed. Through the analysis of the degradation products of different reaction time, the degradation pathway was clarified. The results showed that the optimum preparation conditions of Fe/Ni bimetallic composites were as follows: 1:1.1 of the ratio of diatomite to PDA, 1:2 of the mass ratio of the carrier to nano-iron, and 5% of the proportion of Ni in the composites. When the dosage of composite material was 12 g·L<sup>-1</sup>, the initial concentration was 5 mg·L<sup>-1</sup>, and the pH of solution was 5, the removal rate of BDE209 was high (99.23%). Highly brominated polybrominated diphenyl ethers were produced in the initial stage of degradation and low brominated polybrominated diphenyl ethers appeared in the later stage. At the same time, the production of Br<sup>-</sup> in the system was synchronized with the

2022年3月30日收稿(Received: March 30, 2022).

\* 山东省重大科技创新工程(2021CXGC010801)和山东省自然科学基金(ZR2020MD107)资助.

**Supported by** the Major Scientific and Technological Innovation Project in Shandong Province (2021CXGC010801) and Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2020MD107).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0532-58957460, E-mail: chaichao@qau.edu.cn

degradation of BDE209, indicating that the degradation of BDE209 by Fe/Ni bimetallic composites was gradual debromination. After the degradation, the concentrations of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> in the solution were lower than the limits of the integrated wastewater discharge standard, which effectively avoided the secondary pollution.

**Keywords** zero-valent iron, bimetallic, polybrominated diphenyl ethers, degradation.

自 20 世纪 60 年代,多溴联苯醚(PBDEs)被广泛用作聚氨酯塑料、纺织品、家用电器以及建筑材料中的阻燃剂<sup>[1]</sup>. PBDEs 有一个共同的结构,都是由两个苯环与一个氧原子相连.依据苯环上溴原子取代数目和位置的不同, PBDEs 有 10 个同系物组, 209 种同系物. PBDEs 商用产品通常包括五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚产品,其中十溴联苯醚产品是被使用最多的商用阻燃剂<sup>[2]</sup>.

PBDEs 具有长距离迁移性和环境持久性等特性, 2009 年,联合国环境规划署的《斯德哥尔摩公约》将 PBDEs 列入持久性有机污染物(POPs)名单<sup>[3]</sup>. PBDEs 通过多种途径进入环境,在土壤、大气、水环境中均已检测到 PBDEs<sup>[4-6]</sup>. 通过食物链富集, PBDEs 蓄积在生物内<sup>[7]</sup>,对生物具有生殖、神经、免疫和内分泌等多种毒性<sup>[8-9]</sup>. 在 209 种同系物中,十溴联苯醚 BDE209 是主要的污染物,在多数环境样本中占 PBDEs 总量的 80% 以上<sup>[10-11]</sup>,因此对 BDE209 污染环境的修复研究刻不容缓.

目前对于 PBDEs 的修复研究主要有生物、化学和物理技术,其中零价铁还原降解卤代有机物是一种高效快速且经济可行的治理技术,该技术主要通过直接电子转移实现卤代有机物的降解<sup>[12]</sup>. 近几年,研究者发现,相比零价铁,纳米零价铁的比表面积更大、反应活性更高、还原能力更强<sup>[13-14]</sup>. 但单一的纳米零价铁还原存在着容易团聚、表面生成氧化物后易失活等问题,难以实现卤代有机物的快速降解. 因此提高纳米零价铁活性和避免团聚是亟待解决的问题.

本文采用铁镍双金属复合材料并以硅藻土为载体,通过液相还原法将纳米铁与镍负载在硅藻土上,合成了硅藻土@多巴胺@Fe/Ni 纳米颗粒,减少纳米零价铁团聚现象的发生,且硅藻土无毒并对环境有一定的改良效果,研究其对 BDE209 的降解性能,明确最佳降解条件,并分析其降解产物和降解途径,为 PBDEs 污染环境修复提供科学依据.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 Fe/Ni 双金属复合材料的制备

称取 20 g 硅藻土样品置于 500 mL 5 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸 24 h,采用磁力搅拌器连续搅拌溶液,然后过滤并用去离子水清洗硅藻土. 将一定量的多巴胺(PDA)和一定量的盐酸多巴胺溶于 40 mL 的 Tris 缓冲液(10 mm, pH=8.5)中,将硅藻土置于该溶液中,在室温下振荡 24 h 后,过滤并用去离子水清洗,获得硅藻土@PDA.

采用液相还原法制备硅藻土@PDA@Fe/Ni 纳米颗粒. 在 250 mL 四颈烧瓶中加入一定量的硅藻土@PDA,然后加入 20 mL FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.5 mol·L<sup>-1</sup>)溶液混合 30 min,最后加入 2 mL NiCl<sub>2</sub>(0.5 mol·L<sup>-1</sup>)溶液. 将混合溶液搅拌 15 min,在搅拌下将 80 mL NaBH<sub>4</sub>(0.5 mol·L<sup>-1</sup>)溶液逐滴加入上述混合溶液中,并在氮气保护下继续搅拌 20 min. 该反应由以下方程描述:



分别设置硅藻土和 PDA 比例为 1 : 1.2、1 : 1.1、1 : 1、1.1 : 1 和 1.2 : 1,载体和 Fe 的质量比为 4 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2 和 1 : 4, Ni 的比例为 3%、5%、7% 和 9%,以 BDE209 去除率为指标,明确最佳制备条件.

### 1.2 Fe/Ni 双金属复合材料的表征

采用 FEI-Tecnai G20 型透射电子显微镜对硅藻土@PDA@Fe/Ni 纳米颗粒进行透射电镜分析(TEM),加速电压为 200 KV;采用 S4800 型冷场发射扫描电子显微镜进行扫描电镜分析(SEM),加速电压为 20 kV;X 射线衍射分析(XRD)采用德国布鲁克 D8 Advance 分析,槽电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.02°,测试速度每步 0.1 s,铜靶入射线波长 0.15418 nm.

### 1.3 Fe/Ni 双金属复合材料对 BDE209 的去除实验

将一定量 Fe/Ni 双金属复合材料加入含有 50 mL BDE209 溶液的三角瓶中, BDE209 溶液浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 将三角瓶放在转速为  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的振荡器中, 在 0、5、10、20、40、60、80、100、120 min 时, 用注射器取出上清液用于分析. 为明确影响去除率的因素, 设置 Fe/Ni 双金属复合材料用量分别为 6、8、10、12、14  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , BDE209 浓度分别为 1、2、5、10、20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶液 pH 分别为 3、5、7、9、11, 设置未添加 Fe/Ni 双金属复合材料的处理作为空白对照. 所有实验重复 3 次.

为分析 BDE209 的降解产物, 在最佳条件下制备 Fe/Ni 双金属复合材料后用于去除 BDE209, 分别在 20、40、60、80、100、120 min 后检测 BDE209 的降解产物.

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 PBDEs 的提取和测定

用正己烷/丙酮(1:1, *V:V*)萃取上清液中的 BDE209, 用乙腈萃取 Fe/Ni 双金属复合材料表面吸附的 BDE209<sup>[15]</sup>. 萃取 3 次后, 将溶液汇总, 经旋转蒸发至近干后用色谱纯正己烷定容至 1.0 mL. 采用气相色谱-质谱联用仪(安捷伦 7890-5975)测定 PBDEs.

#### 1.4.2 离子的测定

样品过  $0.22 \mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜后, 采用邻菲罗啉分光光度法测定  $\text{Fe}^{2+}$  和总溶解性  $\text{Fe}^{[16]}$ ; 采用 GB 11910-1989 中丁二酮肟分光光度法测定溶液中的  $\text{Ni}^{2+}$ <sup>[17]</sup>; 采用 ICS-600 型离子色谱仪测定  $\text{Br}^-$  浓度<sup>[18]</sup>.

#### 1.4.3 降解产物分析

使用气相色谱-质谱联用仪(安捷伦 7890-5975)检测 BDE209 的降解产物, 采用 DB-XLB 色谱柱, 程序升温方法见文献<sup>[19]</sup>.

### 1.5 质量保证与控制

采用空白实验、平行实验及加标回收等方法控制数据质量. 所得数据均经空白校正, 样品中采用  $^{13}\text{C}$ -PCB141 作为回收率指示剂, 回收率为  $86\%\pm 15\%$ . 定量分析采用 6 点校正曲线法, 每条校正曲线的相关因子为 0.999.

### 1.6 数据处理

BDE209 的去除率采用公式(1)进行计算:

$$\text{去除率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $C_0$  为初始 BDE209 浓度,  $C_t$  为  $t(\text{min})$  时的 BDE209 浓度.

实验数据统计分析使用 SPSS 20.0 软件进行, 采用单因素方差分析方法, 按照  $P < 0.05$  的显著性水平对均值之间的差异性进行检验.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 Fe/Ni 双金属复合材料的最佳制备条件

在各制备条件下, BDE209 的去除率均随时间增高, 其中 0—20 min 时迅速增高, 20 min 后增高趋缓(图 1). 120 min 后, 当硅藻土和 PDA 比例为 1:1.1 时, 对 BDE209 的去除率最高(98.28%, 图 1a). 当硅藻土和 PDA 比例为 1.1:1 和 1.2:1 时, BDE209 的去除率均小于 85.00%. 载体材料和 Fe 纳米粒子为 1:2 时, BDE209 的去除率为 98.41%(图 1b), 显著高于其它载体材料和 Fe 纳米粒子比例( $P < 0.05$ ). 当 Ni 的比例为 5% 和 7% 时, BDE209 去除率显著高于 Ni 的其它比例( $P < 0.05$ ), 分别为 97.58% 和 99.88%(图 1c). 当 Ni 的比例从 5% 提高到 7% 时, BDE209 去除率只提高了 2.30%, 因此, 为平衡环境效益和经济效益, Ni 的比例 5% 即可.

PDA 改性硅藻土有助于提升 BDE209 的去除率, 这可能是由于 PDA 中的邻苯二酚基团具有较强的金属配位能力, 使 Fe 和 Ni 等牢固的负载在载体表面<sup>[20-21]</sup>. 但是 PDA 的用量过少, 在硅藻土表明难以形成完整的涂层; 而用量过多, 可能会堵塞硅藻土的孔隙, 降低其降解效果. 单一纳米零价铁有一定的局限性, Ni 在 Fe/Ni 双金属中的作用是催化剂. 研究表明, 添加金属催化剂, 如 Pd 和 Ni, 有效吸附和

活性中心的数量增加, 会提高有机污染物的去除率和反应速率常数<sup>[22-24]</sup>. 此外, Ni 的加入, 也阻止了 Fe 钝化形成沉淀, 提高了 Fe/Ni 双金属对 BDE209 的去除率.

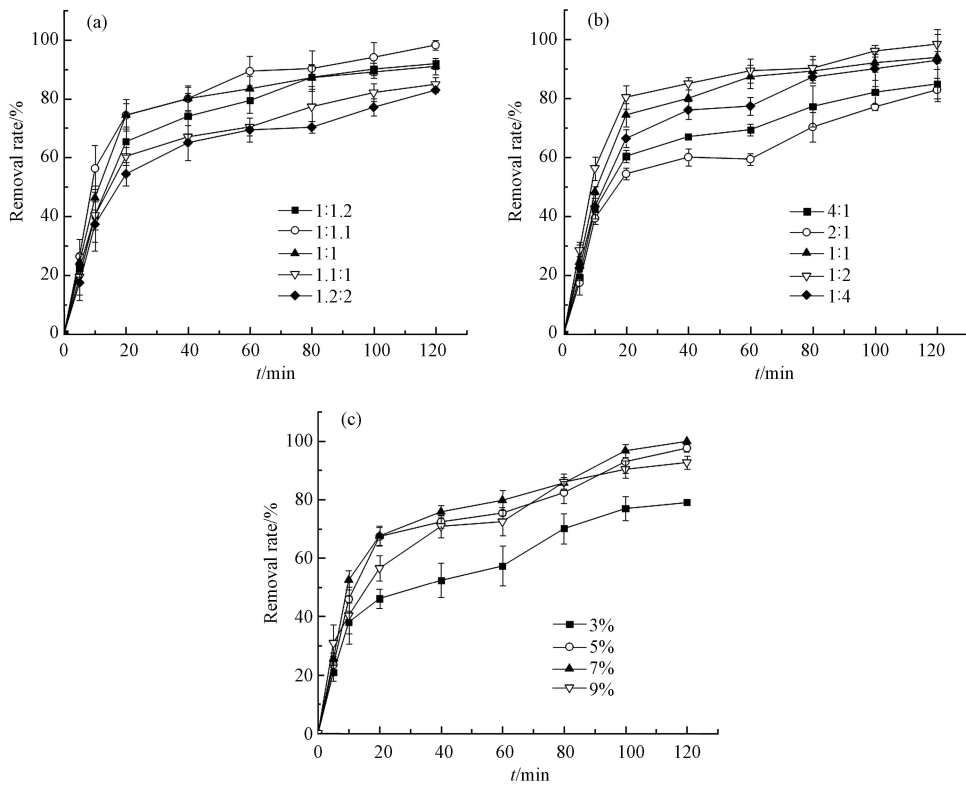


图 1 硅藻土和 PDA 比例(a)、载体和纳米铁的质量比(b)和 Ni 的比例(c)对 BDE209 去除率的影响  
Fig.1 Effect of ratio of diatomite to PDA (a), mass ratio of the carrier to nano-iron (b) and proportion of Ni (c) on removal of BDE209

因此, 本文 Fe/Ni 双金属复合材料制备采用的最佳条件为硅藻土和 PDA 比例为 1:1.1, 载体和纳米 Fe 的质量比为 1:2, Ni 的比例为 5%.

## 2.2 Fe/Ni 双金属复合材料的表征

在最佳制备条件下, Fe/Ni 双金属复合材料的表征如图 2 所示, 其表面存在比较清晰且明显的孔隙, 孔径直径在 100 nm 到 500 nm 不等, 酸浸后的孔隙较清晰. PDA 改性后, 从孔隙口可以很清晰的看到材料表面多了一层, 表明 PDA 在硅藻土孔隙中形成一层壳层. 扫描电镜显示, 在其表面可以清晰的看到金属纳米颗粒, 颗粒之间有轻微的聚集现象, 这是由于纳米铁颗粒之间的磁力所导致, 但是团聚现象少, 双金属颗粒在硅藻土表面较分散. Fe/Ni 双金属材料的 X 射线衍射 (XRD) 图见图 3, 在 21.8°、44.8°和 52.0°出现了 SiO<sub>2</sub>、Fe 和 Ni 的特征峰, 表明纳米 Fe 和 Ni 颗粒成功负载在了硅藻土上.

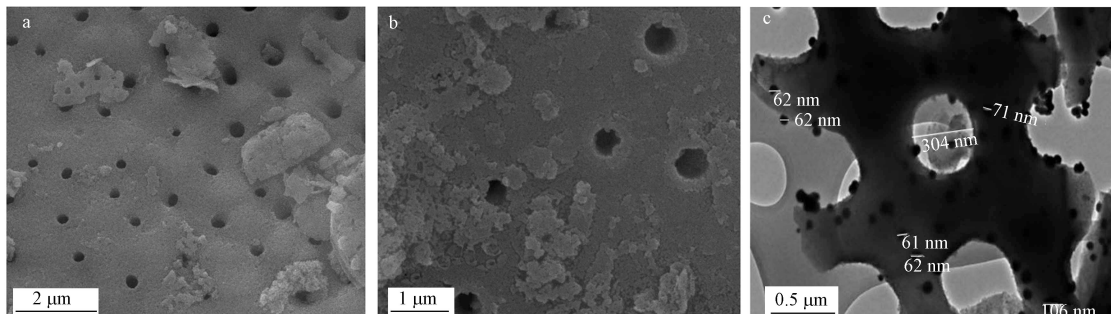


图 2 硅藻土的 TEM 图(a)、PDA 改性硅藻土的 TEM 图(b)和 Fe/Ni 双金属复合材料的 SEM 图(c)  
Fig.2 TEM of diatomite (a), diatomite coated with PDA (b) and SEM of Fe/Ni bimetal composite (c)

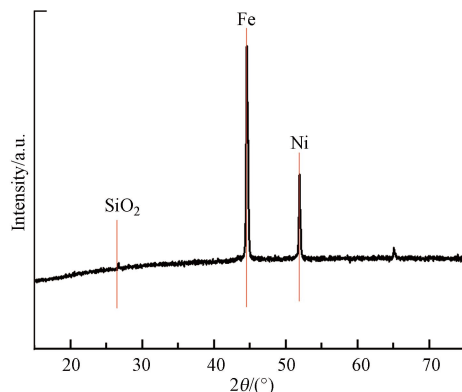


图 3 Fe/Ni 双金属复合材料的 XRD 图

Fig.3 XRD of Fe/Ni bimetallic composite

### 2.3 Fe/Ni 双金属复合材料去除 BDE209 的影响因素

复合材料用量、污染物浓度和溶液 pH 值是影响有机污染物去除的关键因素. 采用最佳条件下制备的 Fe/Ni 双金属复合材料, 在不同用量下对 BDE209 的去除率见图 4a, 随着复合材料用量的增加, 去除率逐渐增大. 当复合材料用量为  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, BDE209 的去除率分别为 97.59% 和 98.72%, 二者无显著差异 ( $P < 0.05$ ). 研究发现, 纳米零价铁对卤化有机物的脱卤发生在颗粒表面, 增加复合材料用量可增加比表面积和有效反应位点数目, 进而提升 BDE209 的去除率<sup>[25]</sup>.

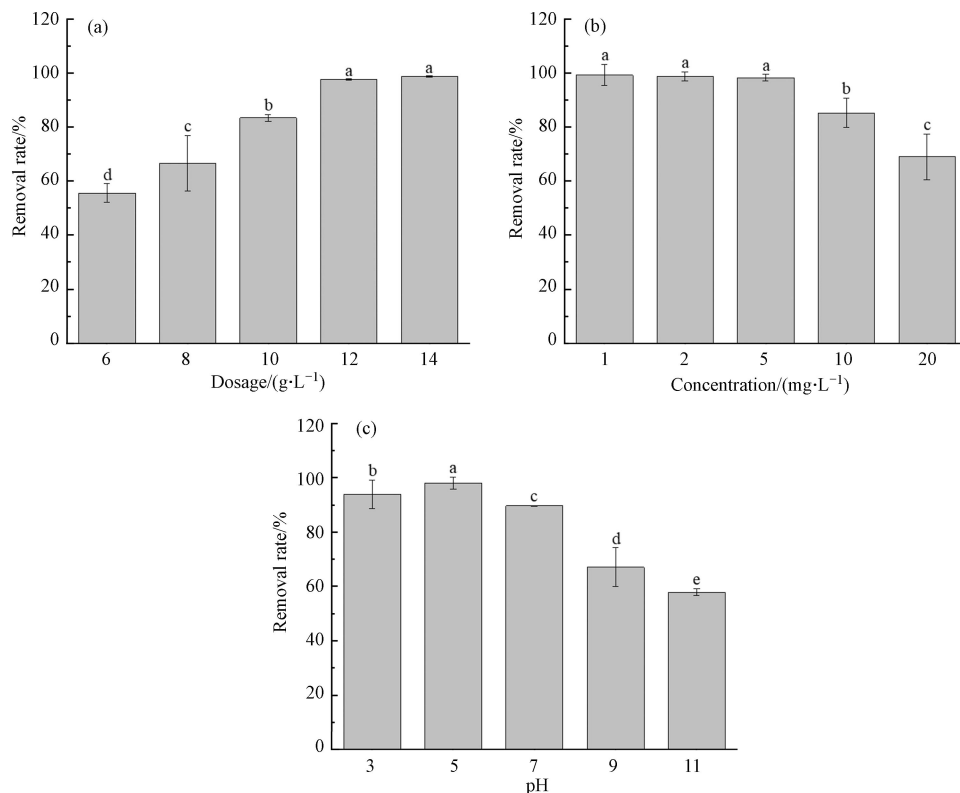


图 4 复合材料用量(a)、BDE209 浓度(b)和溶液 pH 对 BDE209 去除率的影响

注: 不同字母表示不同处理之间的差异 ( $P < 0.05$ ).

Fig.4 Effect of dosage of composite (a), initial BDE209 concentration (b) and pH (c) on removal of BDE209

Note: Different letters indicate the difference between treatments ( $P < 0.05$ ).

不同 BDE209 浓度下的去除率结果见图 4b, 反应 120 min, BDE209 的初始浓度为  $1$ 、 $2$ 、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 去除率分别为 99.23%、98.74%、98.24%, 均显著高于  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的去除率. 研究发现, 随着污染物初始浓度的增加, 其去除率呈现下降趋势. 可能原因是污染物的初始浓度越高, 纳米颗粒表面的活性位点相对越少, 导致去除率下降; 同时, 污染物过多, 会导致活性位点被堵塞, 从而降低去除效果.

不同 pH 值下 BDE209 的去除率见图 4c, pH 为 5 时, BDE209 的去除率最高, 为 98.07%. pH 值为 11 时, BDE209 的去除率降低到 57.87%. 酸性条件下纳米颗粒形成的氧化层或者沉淀层可分解, 有利于污染物接近反应位点, 从而提高去除效果; 此外, 酸性条件也可加速零价铁的腐蚀, 形成足够的活性氢反应位点. 但是溶液酸性过强 BDE209 的去除率降低, 这可能是因为酸性较强的环境下,  $\text{Fe}^0$  会进行电离, 从而影响降解反应的进行; 此外, 酸性较强的环境会导致体系产生过多的活性氢, 氢覆盖在材料表面, 会阻碍 BDE209 与纳米颗粒的接触<sup>[26]</sup>.

#### 2.4 降解产物及机理

在最佳条件下制备 Fe/Ni 双金属复合材料降解 BDE209 的产物种类及浓度见图 5. 反应 20、40、60 min 后, 体系中七溴联苯醚、六溴联苯醚和五溴联苯醚相继出现, 80 min 后四溴联苯醚、三溴联苯醚、二溴联苯醚和联苯醚出现. 七溴联苯醚和四溴联苯醚的浓度随着时间的变化呈先升高后降低的趋势, 分别在 40 min 和 100 min 时浓度最高; 六溴联苯醚和五溴联苯醚的浓度随着时间的变化呈现逐渐降低的趋势; 三溴联苯醚、二溴联苯醚和联苯醚的浓度随时间的变化呈逐渐增加的趋势. 因此, 降解初期高溴联苯醚产生, 降解后期低溴联苯醚出现, 表明 Fe/Ni 双金属复合材料降解 BDE209 是逐步脱溴的过程.

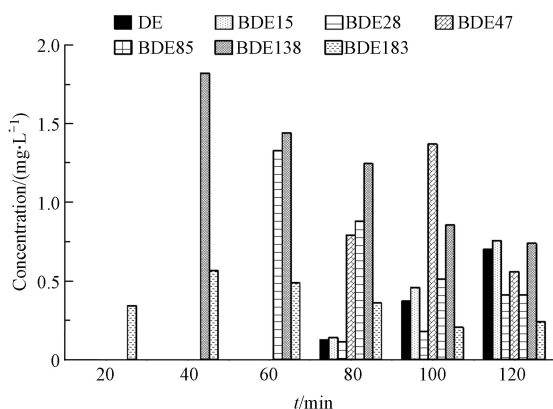


图 5 不同时间下 BDE209 的降解产物浓度

Fig.5 Concentration of degradation products of BDE209 under different time

Fe/Ni 双金属复合材料降解 BDE209 过程中, BDE209 浓度及 Br 浓度变化如图 6 所示. 由图 6 可知, BDE209 的浓度随着时间的变化, 呈现逐渐降低的趋势. 在 20 min 时, BDE209 已经降解了大部分, 20 min 后, 降解速度趋缓. 同时, 20 min 时已经有大量的 Br 离子释放出来, 20 min 后, Br 离子浓度上升的趋势也减慢. 因此, Br 离子浓度的增加的趋势与 BDE209 浓度减少的趋势一致, 进一步表明 Fe/Ni 双金属复合材料在降解 BDE209 的过程中, 是脱溴降解. 研究者也发现磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子负载纳米零价铁降解 BDE209 体系中 Br 离子浓度会随着 BDE209 的降解而增加<sup>[27]</sup>. 纳米 Fe 反应产生的氢可被活性金属吸附<sup>[19]</sup>, 如 Ag、Pd、Ni 等对氢气具有很强的捕集能力, 形成活性金属与氢的活性综合体, 进而攻击 PBDEs 上的溴原子并发生氢的取代反应, 溴原子以逐级脱溴的形式被逐个取代, 从而达到脱溴降解.

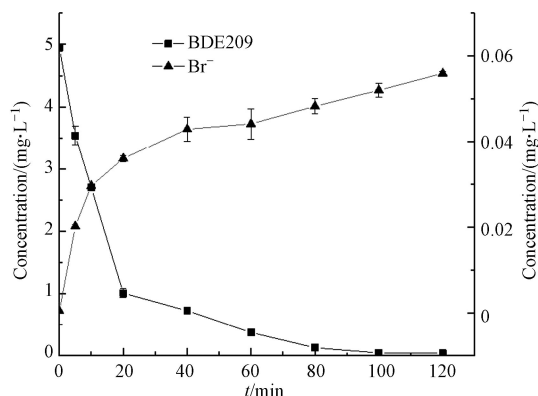


图 6 BDE209 和 Br 浓度随时间的变化

Fig.6 Change of concentrations of BDE 209 and Br<sup>-</sup> with time

## 2.5 降解体系中金属离子的残留分析

Fe/Ni 双金属复合材料用量为  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BDE209 初始浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 经降解 BDE209 后, 溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.895 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为  $0.309 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 即体系中 Fe 的浓度为  $1.204 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  浓度为  $0.056 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 根据污水综合排放标准 GB8978-1996(国家环境保护局, 1996), Ni 的最高允许排放浓度为  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 本研究中 Ni 的残留浓度符合污水综合排放标准, Fe 的排放没有标准限值. 因此, 在降解过程中, 体系中会有反应产生的少量  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  以及  $\text{Ni}^{2+}$ , 但是其浓度符合污水综合排放标准. 研究发现, 一些载体材料通过络合和静电吸附的方式吸附和固定溶液中的金属离子, 从而降低其生物有效性<sup>[28]</sup>. 本文中采用 PDA 改性硅藻土, 通过 PDA 的作用, Fe/Ni 双金属复合材料在降解 BDE209 过程中, 有效地减少了过量  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的释放, 大大降低修复过程中造成环境二次污染的可能性.

## 3 结论 (Conclusion)

综上所述, Fe/Ni 双金属复合材料的最佳制备条件为硅藻土和 PDA 比例为 1:1.1, 载体和纳米 Fe 的质量比为 1:2, Ni 的比例为 5%. 复合材料用量为  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BDE209 初始浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液 pH 为 5 时, BDE209 的去除率较高, 为 99.23%. 对降解产物的分析表明, 降解初期高溴联苯醚产生, 降解后期低溴联苯醚出现, 同时体系中 Br 的产生量与 BDE209 的降解同步, 因此 Fe/Ni 双金属复合材料降解 BDE209 的途径是逐步脱溴. 降解结束后, 溶液中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  浓度低于污水综合排放标准限值.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] GANDHI N, GEWURTZ S B, DROUILLARD K G, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Great Lakes fish: Levels, patterns, trends and implications for human exposure [J]. *The Science of the total environment*, 2017, 576: 907-916.
- [ 2 ] 董梦洁, 李兴红. 我国典型电子垃圾循环地区人体血清中多溴联苯醚浓度与特征的时间变化趋势 [J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1504-1512.  
DONG M J, LI X H. Temporal changes in the profiles and concentrations of polybrominated diphenyl ethers in human serum collected from a typical e-waste recycling area in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(6): 1504-1512(in Chinese).
- [ 3 ] 杨晨, 宋善军, 张玮庭, 等. 气相色谱/电感耦合等离子体质谱联用法测定儿童塑料玩具中多溴联苯醚及有机磷酸酯阻燃剂 [J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2683-2692.  
YANG C, SONG S J, ZHANG W T, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers and organophosphate esters in children's plastic toys using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2683-2692(in Chinese).
- [ 4 ] O'DRISCOLL K, ROBINSON J, CHIANG W S, et al. The environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in western Taiwan and coastal waters: evaluation with a fugacity-based model [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13): 13222-13234.
- [ 5 ] LI H R, La GUARDIA M J, LIU H H, et al. Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu, China e-waste recycling zone [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 646: 58-67.
- [ 6 ] MCGRATH T J, MORRISON P D, BALL A S, et al. Spatial distribution of novel and legacy brominated flame retardants in soils surrounding two Australian electronic waste recycling facilities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8194-8204.
- [ 7 ] 曾甯, 姚建, 唐阵武, 等. 典型废旧塑料处置地土壤中多溴联苯醚污染特征 [J]. *环境科学研究*, 2013, 26(4): 432-438.  
ZENG N, YAO J, TANG Z W, et al. Pollution characteristics of polybrominated diphenyl ethers in soils from waste plastic recycling region in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(4): 432-438(in Chinese).
- [ 8 ] ZHU B R, WANG Q W, WANG X F, et al. Impact of co-exposure with lead and decabromodiphenyl ether (BDE-209) on thyroid function in zebrafish larvae [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 157: 186-195.
- [ 9 ] MACAULAY L J, CHEN A, ROCK K D, et al. Developmental toxicity of the PBDE metabolite 6-OH-BDE-47 in zebrafish and the potential role of thyroid receptor  $\beta$  [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 168: 38-47.
- [ 10 ] AKORTIA E, OLUKUNLE O I, DASO A P, et al. Soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and trace metals from an electronic waste dump site in the Greater Accra Region, Ghana: Implications for human exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 137: 247-255.
- [ 11 ] WU Z N, HAN W, XIE M M, et al. Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soils from an e-waste recycling area in northern China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 167: 467-475.
- [ 12 ] 徐正香, 刘岩, 方圣琼, 等. 零价铁法在废水处理中的机理及应用 [J]. *环境与发展*, 2014, 26(4): 33-37.

- XU Z X, LIU Y, FANG S Q, et al. The mechanism of the wastewater treatment using zero-valent Iron and its application [J]. *Inner Mongolia Environmental Sciences*, 2014, 26(4): 33-37 (in Chinese).
- [13] 韩文亮, 陈海明, 陈兴童. 改性零价铁降解多溴二苯醚的研究进展 [J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1474-1483.  
HAN W L, CHEN H M, CHEN X T. Research progress on the degradation of polybrominated diphenyl ethers by modified zero valent iron [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(7): 1474-1483 (in Chinese).
- [14] 张馨予, 王继华. 多溴联苯醚的降解途径研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(10): 186-196.  
ZHANG X Y, WANG J H. Progress in research on degradation pathways of polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(10): 186-196 (in Chinese).
- [15] PENG Y H, CHEN M K, SHIH Y H, et al. Adsorption and sequential degradation of polybrominated diphenyl ethers with zerovalent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 844-850.
- [16] 水质镍的测定丁二酮肟分光光度法: GB/T 11910-1989[S]. 国家技术监督局, 1989.
- [17] 李昆. 分光光度法的教学实践 [J]. *化工管理*, 2021(8): 15-16.  
LI K. Teaching practice of spectrophotometry [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2021(8): 15-16 (in Chinese).
- [18] 熊金勇, 田月, 金莉, 等. 离子色谱法同时测定工作场所空气中9种阴离子 [J]. *中国职业医学*, 2018, 45(6): 748-752.  
XIONG J Y, TIAN Y, JIN L, et al. Simultaneous determination of 9 kinds of anion in workplace air by ion chromatography [J]. *China Occupational Medicine*, 2018, 45(6): 748-752 (in Chinese).
- [19] 涂逢樟, 林竹光, 姚辉梅, 等. 气相色谱法测定电子产品中十溴联苯醚 [J]. *理化检验-化学分册*, 2010, 46(5): 493-496.  
TU F Z, LIN Z G, YAO H M, et al. GC determination of decabromodiphenyl ether in electronic products [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*, 2010, 46(5): 493-496 (in Chinese).
- [20] 牟立婷, 马振, 湛兰, 等. 多巴胺复合膜的研究现状与发展 [J]. *广东化工*, 2018, 45(1): 82-83, 89.  
MU L T, MA Z, ZHAN L, et al. Research status and development of dopamine composite membrane [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(1): 82-83, 89 (in Chinese).
- [21] 代志鹏, 韩玉洁, 郭玉晶. 聚多巴胺功能材料在去除水中重金属和有机物方面的应用 [J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 609-617.  
DAI Z P, HAN Y J, GUO Y J. Applications of polydopamine-functional materials in the removal of heavy metals and organics from water [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 609-617 (in Chinese).
- [22] 赵毅, 王添颢, 王永斌, 等. 纳米零价铁基双金属复合材料降解水体污染物的研究进展 [J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2018, 45(4): 93-99.  
ZHAO Y, WANG T H, WANG Y B, et al. Research progress of degradation of water pollutants by nano-scale zero-valent iron-based bimetallic composites [J]. *Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition)*, 2018, 45(4): 93-99 (in Chinese).
- [23] SUN Z M, ZHENG L M, ZHENG S L, et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/acid leached serpentinite tailings composites and their photocatalytic reduction of Chromium(VI) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 404: 102-109.
- [24] 薛南冬, 陈宣宇, 刘寒冰. 双金属系统还原脱溴降解多溴联苯醚(PBDEs)研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2157-2167.  
XUE N D, CHEN X Y, LIU H B. Progress on bimetallic system debrominated reduction technology for degradation of polybrominated diphenyl ethers [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(5): 2157-2167 (in Chinese).
- [25] 杨雨寒, 徐伟伟, 彭思侃, 等. 纳米零价铁降解水中多溴联苯醚(PBDEs)及降解途径研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 964-971.  
YANG Y H, XU W W, PENG S K, et al. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers in aquifer by nano zero-valent iron: debromination kinetics and pathway [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 964-971 (in Chinese).
- [26] 郑志强. 表面活性剂对纳米铁-银还原2, 2', 4, 4'-四溴联苯醚的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.  
ZHENG Z Q. Effect of surfactants on the reduction of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether by nano-Ag/Fe[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [27] 吴洋, 王玉, 仇荣亮, 等. 应用零价铁基材料还原和催化氧化降解多溴联苯醚 [J]. *化学进展*, 2018, 30(4): 420-428.  
WU Y, WANG Y, QIU R L, et al. Reductive debromination and advanced oxidation of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) using zero-valent iron(ZVI) based materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(4): 420-428 (in Chinese).
- [28] 母娜. 海泡石负载型纳米零价铁去除水和土壤中的多溴联苯醚[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.  
MU N. Removal of polybrominated diphenyl ethers from water and soil by sepiolite-supported nano-scale zero-valent iron [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2015 (in Chinese).