

磁性HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料去除水土环境中Cd的效果研究

尹文华, 刘迎春, 王杰, 王圣森, 王小治, 尹微琴

引用本文:

尹文华, 刘迎春, 王杰, 王圣森, 王小治, 尹微琴. 磁性HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料去除水土环境中Cd的效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(7): 1537–1543.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1371>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁碳复合材料活化过氧化氢吸附-氧化萘的机理

董欣竹, 钱林波, 龙颖, 魏子斐, 张文影, 梁聪, 陈梦舫

*农业环境科学学报*. 2022, 41(6): 1348–1356 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0253>

纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素

刘翠英, 郑今今, 宋丽莹, 曾涛, 樊建凌

*农业环境科学学报*. 2022, 41(5): 1058–018-1 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1086>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

蒋子旸, 徐敏, 伍钧

*农业环境科学学报*. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

1-site/2-pK<sub>a</sub>表面络合模型预测土壤中Cd<sup>2+</sup>的吸附及生物有效性

郁何敏, 李焱, 石振清, 王玉军

*农业环境科学学报*. 2022, 41(6): 1211–1220 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0290>

Mn-Co-Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理

陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 黄恒新, 杨佐毅, 仇一帆, 白晓燕

*农业环境科学学报*. 2022, 41(4): 868–877 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1159>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

尹文华, 刘迎春, 王杰, 等. 磁性HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料去除水土环境中Cd的效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1537–1543.  
YIN W H, LIU Y C, WANG J, et al. Effects of removing cadmium from soil and water using magnetic hydroxyapatite/triiron tetroxide material[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1537–1543.



开放科学 OSID

# 磁性HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料去除水土环境中Cd的效果研究

尹文华, 刘迎春, 王杰, 王圣森, 王小治, 尹微琴\*

(扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

**摘要:**为探究磁性羟基磷灰石/四氧化三铁(HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)纳米材料对水土环境中Cd的去除效果,以米糠为原料,采用水热法制备纳米材料,通过水中吸附实验和土壤培养实验对Cd去除效果进行研究。结果表明:pH为8时,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd的吸附更符合伪二阶动力学模型,吸附过程以化学吸附为主。溶液为酸性时,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附机制可能为表面吸附和生成沉淀,溶液为中碱性时,对Cd<sup>2+</sup>的去除以表面吸附以及离子交换为主。此外,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在5次循环后吸附能力仍保持在较高水平,说明其作为吸附剂具有较高的可重复利用性。在土壤实验中,土壤pH随培养时间的延长和HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>投加量的增加,总体呈上升趋势。与对照组相比,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量为0.5%的处理显著降低了土壤CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量,降幅为62%;浸出实验证明HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>增强了土壤中重金属的滞留能力。HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米材料作为一种原料价格低廉且环境友好的吸附剂在处理水污染和修复土壤方面应用前景广阔。

**关键词:**米糠;羟基磷灰石(HAP);Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;Cd;纳米材料

中图分类号:TQ424;X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)07-1537-07 doi:10.11654/jaes.2021-1371

## Effects of removing cadmium from soil and water using magnetic hydroxyapatite/triiron tetroxide material

YIN Wenhua, LIU Yingchun, WANG Jie, WANG Shengsen, WANG Xiaozhi, YIN Weiqin\*

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

**Abstract:** This study investigated the effect of removing cadmium from soil and solution environments using magnetic hydroxyapatite/triiron tetroxide (HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanomaterials. Rice bran was used to prepare nanomaterials using the hydrothermal method, and the cadmium removal capacity was studied through water adsorption and soil culture experiments. The results showed that the adsorption data were more consistent with the pseudo-second-order kinetic model when the pH was 8 and the adsorption process was dominated by chemisorption. The adsorption mechanisms could be surface adsorption and precipitation formation when the solution was acidic, whereas when the solution was neutral and alkaline, the removal of Cd<sup>2+</sup> was mainly due to surface adsorption and ion exchange. Furthermore, the adsorption capacity of HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> remained relatively high after five cycles, which implied that it possessed high reusability as an adsorbent. In the soil experiment, the pH of the soil increased with the extension of incubation time and increase in material dosage. Compared with the control group, the treatment supplemented with 0.5% HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> significantly reduced the content of extracted Cd in the soil by 62%. Leaching experiments showed that HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enhanced the retention capacity of heavy metals in soil. As low-cost raw materials and environmentally friendly adsorbents, HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials have broad application prospects in water pollution treatment and soil remediation.

**Keywords:** rice bran; hydroxyapatite(HAP); Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; cadmium; nano-material

收稿日期:2021-11-25 录用日期:2022-02-09

作者简介:尹文华(1997—),江苏宜兴人,硕士研究生,主要研究方向为农业水土环境。E-mail:843383779@qq.com

\*通信作者:尹微琴 E-mail:wqyin@yzu.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFD1700800);江苏省六大人才高峰创新团队项目(2018-TD-JNHB-012);江苏省333高层次人才培养工程项目(BRA2020300)

**Project supported:** The National Key Research and Development Program of China (2021YFD1700800); Six-Talent Peaks Innovative Team Project of Jiangsu Province(2018-TD-JNHB-012); 333 High-level Talents Fostering Project of Jiangsu Province(BRA2020300)

随着社会经济的快速发展,环境中重金属污染日益严重。镉(Cd)是环境中常见的重金属之一,会通过食物链对人体造成永久、持续且不可逆转的伤害<sup>[1-2]</sup>,因此,开发高效、经济的Cd去除技术势在必行。

吸附法被认为是治理废水重金属污染的首选方法<sup>[3]</sup>。在众多吸附剂中,磁性纳米材料结合了磁性材料和纳米材料的优势,为高效去除水中重金属离子提供了新的方向,其中,四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)纳米材料具有体积小、稳定性强等特点<sup>[4-5]</sup>,近年来被广泛研究。李静等<sup>[6]</sup>合成的纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>负载酸改性椰壳炭,对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量达25.79 mg·g<sup>-1</sup>,为未改性椰壳炭的2.23倍。另外磁性核的存在可以实现磁性纳米颗粒快速分离回收,展现出良好的重复利用性。

不仅水体重金属污染严重,土壤重金属污染问题也不容小觑<sup>[7-8]</sup>。在众多土壤修复方法中,使用钝化剂形成高度不溶的重金属化合物的原位修复是一种常用的方法<sup>[9-12]</sup>。研究表明,黏土矿物吸附重金属的能力很强,羟基磷灰石[HAP,Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]是自然界中天然存在的矿物质,具有水溶性低<sup>[13]</sup>、稳定性好<sup>[14]</sup>、吸附能力强<sup>[15]</sup>等优点,具备较强的吸附和载体作用,因此更具有合成羟基磷灰石(HAP)类复合材料的优势。纯HAP高制备成本限制了其大规模应用,近年来,许多科学家倾向于使用低成本的材料而不是昂贵的化学试剂制备HAP,如李超群等<sup>[14]</sup>用贻贝壳制备了HAP多孔微球。作为农业大国,我国每年向环境中排放大量农业废弃物<sup>[16]</sup>,这不仅造成生物质资源的严重浪费,而且加剧了环境污染。米糠是稻谷加工的主要副产物,富含大量植酸<sup>[17]</sup>,是一种理想的钙源。

目前的报道多将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和HAP用于单一水体或土壤污染修复,而对水土环境重金属的治理研究比较缺乏,因此,本研究以米糠为原料制备HAP,并掺入Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>作为磁性核,将合成的HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料应用于水土环境治理。探究该材料对水体中Cd<sup>2+</sup>的去除机理,同时分析HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对污染土壤中Cd<sup>2+</sup>的钝化效果和对Cd<sup>2+</sup>稳定性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

六水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,99%),七水硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,>99%),氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,25%~28%),盐酸(HCl,37%),尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O,99%),无水氯化钙(CaCl<sub>2</sub>,96%),氢氧化钠(NaOH,96%),四水硝酸镉[Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,99%],硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>,>99%),乙醇

(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH,99.7%)均为分析纯化学试剂,购自国药控股有限公司。米糠购自扬州农贸市场。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的制备

将2.70 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和1.39 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O按Fe<sup>3+</sup>和Fe<sup>2+</sup>摩尔比为2:1溶于100 mL去离子水中,快速加入20 mL浓氨水,升温至60 ℃超声30 min,用磁铁收集悬液中黑色颗粒,转入高压反应釜中于150 ℃反应4 h<sup>[18]</sup>,反应产物用去离子水和无水乙醇洗涤3次,60 ℃真空干燥12 h后研磨,得到黑色Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒备用。

#### 1.2.2 HAP的制备

在250 mL烧杯中称取10 g脱脂米糠和80 g 0.1 mol·L<sup>-1</sup>盐酸溶液,同时加入0.5 g尿素以防止蛋白质等物质浸出,超声8 min,抽滤,对滤渣二次提取,合并两次提取的滤液,加入1 g活性炭脱色15 min,得到纯净植酸溶液<sup>[19]</sup>。随后按Ca和P原子比为1.67加入适量CaCl<sub>2</sub>,用1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH调节pH为10,静置1 h,去除上清液,转移至100 mL反应釜,升温至190 ℃反应10 h<sup>[20]</sup>,自然冷却至室温,收集沉淀用无水乙醇洗涤3次,真空干燥,研磨,得到HAP粉末备用。

#### 1.2.3 HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的制备

HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与HAP的制备方法类似。在加入CaCl<sub>2</sub>的同时加入7.10 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,用1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH调节pH为10,氮气氛围下搅拌30 min,生成沉淀后静置,反应釜190 ℃反应10 h,收集反应后的沉淀,无水乙醇洗涤干燥,得到HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

### 1.3 表征方法

用多晶X射线衍射仪(D8-ADVANCE)分析材料反应前后的结构变化;扫描电子显微镜(S-4800II,日本)观察材料的表面形貌;采用美国Micromeritics ASAP 2460进行Brunauer-Emmett-Teller测试,测定材料氮气吸附-脱附等温线和比表面积;HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸附Cd<sup>2+</sup>后滤液中Cd<sup>2+</sup>浓度用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。

### 1.4 材料对溶液Cd的吸附

本研究进行了吸附动力学实验以及pH影响实验。所有吸附实验均在室温25 ℃下进行,材料投加量为1 g·L<sup>-1</sup>。吸附动力学反应时间为10、15、30、60、120、180、240、360 min,溶液pH为8。为探究pH对吸附量的影响,用1 mol·L<sup>-1</sup> HCl和1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH将污染液pH分别调至3、4、5、6、7、8。为探究吸附剂的可重复利用性,将反应后的吸附剂从溶液中分离,浸泡在0.75 mol·L<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>溶液中,振荡12 h,吸附剂真

空干燥后用于下一个循环吸附实验。

### 1.5 材料对土壤Cd的钝化固定

实验所用土壤取自江苏省扬州大学农学院稻麦轮作试验田,质地为砂壤,pH为7.51。将Cd污染液与土壤充分混合,老化60 d后,得到pH为8.1、Cd全量为4.12 mg·kg<sup>-1</sup>的污染土。按照HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与污染土的质量比为0.3%、0.5%、1.0%的比例添加材料,另设不添加HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的对照,混合均匀后,土壤湿润至最大持水量的70%,每个处理3个平行,室温培养3、7、12、20、30、42 d后自然风干,进行后续实验。

CaCl<sub>2</sub>浸提法测定土壤可提取态Cd含量<sup>[21]</sup>。用BCR连续提取法<sup>[22]</sup>测定污染土中各形态Cd的含量。土壤浸出实验包括pH为6.0的标准实验、pH为4.0的短期酸雨实验和pH为2.8的长期酸雨实验,该评估方法是由日本地质环境保护中心(GEPC)提出的,已在日本广泛使用<sup>[23]</sup>。标准实验按1 g土壤与10 mL去离子水的比例混合,用0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节pH为6.0,160 r·min<sup>-1</sup>振荡6 h;短期酸雨暴露实验将pH调节至4.0,长期酸雨暴露实验将pH调节至2.8。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征结果与分析

材料的XRD表征结果如图1a。HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的衍

射峰与HAP(JCPDS 19-0432)和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF 22004)的标准特征峰吻合,衍射角为27.21°、32.45°、40.22°分别对应HAP的(002)、(112)、(310)晶面,衍射角为54.12°、59.73°对应Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的(422)、(551)晶面,没有其他杂峰出现,衍射峰窄而尖。图1b是氮气吸附-脱附曲线,3个材料均属于Ⅲ型等温线,具有H3型迟滞回线,证明材料中存在微孔和中孔,HAP和HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的BET比表面积分别为43.41 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和83.28 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔体积分别为0.122 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>和0.143 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。

扫描电镜(SEM)结构如图2。球状Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒表面光滑且大小均匀;纯HAP为棒状堆积结构;在HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中,球状Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒附着在棒状HAP表面,粗糙程度增加,比表面积增加,进而提高了吸附能力。

### 2.2 水体Cd<sup>2+</sup>的吸附实验

#### 2.2.1 吸附动力学实验

通过伪一阶和伪二阶动力学模型探究材料对溶液中Cd<sup>2+</sup>的去除率,结果如图3所示,相关参数见表1。

HAP和HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的伪二阶动力学方程R<sup>2</sup>均高于伪一阶,说明伪二阶动力学模型能更准确地描述HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程,说明HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附以化学吸附为主。HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>吸附的初始速率(146.96 mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)高于HAP(67.94 mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)。反应刚开始时HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>有较多的活性位点,

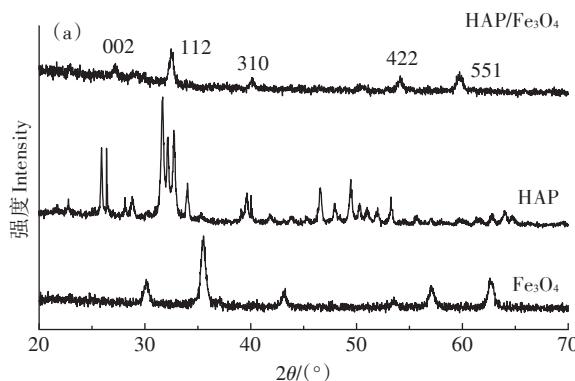


图1 材料的X射线衍射图和氮气吸附-脱附曲线

Figure 1 XRD spectra and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of materials

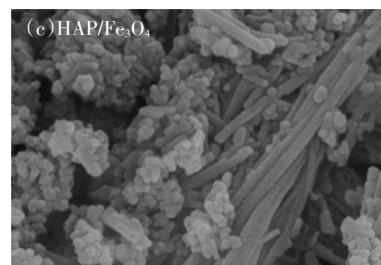
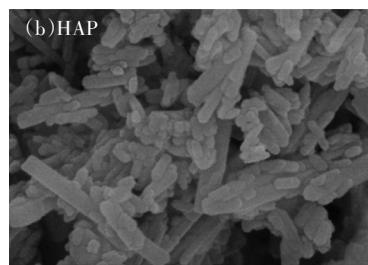
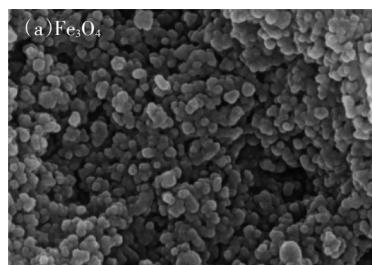
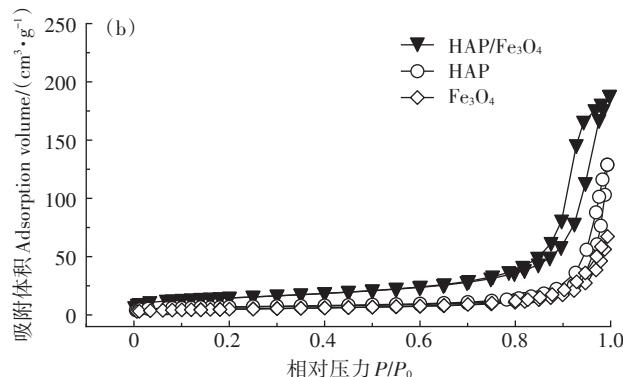


图2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、HAP和HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的SEM图(×100 000倍)

Figure 2 SEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, HAP and HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(×100 000 times)

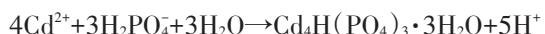
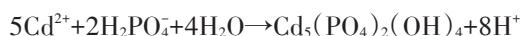
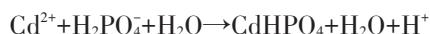
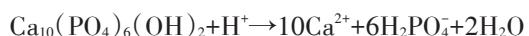
并且初始Cd<sup>2+</sup>浓度较高,大量Cd<sup>2+</sup>吸附在HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上,随着时间的推移,吸附位点的消耗以及Cd<sup>2+</sup>的减少导致吸附速率逐渐下降。

### 2.2.2 内部扩散模型

内部扩散模型对吸附过程的分析结果如图4所示,所有拟合直线的截距均不为0,说明HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程较为复杂,吸附过程可分为3个步骤:第一步,层间表面吸附,溶液中Cd<sup>2+</sup>占据HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面活性位点;第二步,Cd<sup>2+</sup>分散在吸附剂孔隙中,并伴随着一系列化学反应;第三步,达到吸附平衡。

### 2.2.3 pH影响实验

酸性条件下HAP易溶于水,溶解后的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>可与Cd<sup>2+</sup>结合生成CdHPO<sub>4</sub>、Cd<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>、Cd<sub>4</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O等磷酸镉化合物(图5a),反应过程如下:



在中性和碱性条件下,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附主要依赖于与HAP的离子交换,通过扩散过程取代HAP中的Ca<sup>2+</sup>。

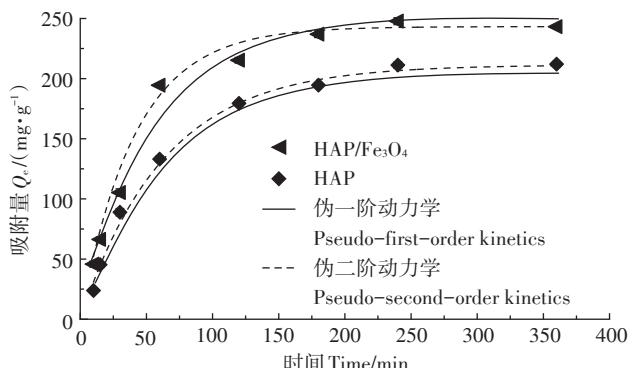
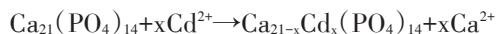


图3 吸附动力学模型曲线(pH 8.0, 298 K)

Figure 3 Adsorption kinetic model curves(pH 8.0, 298 K)

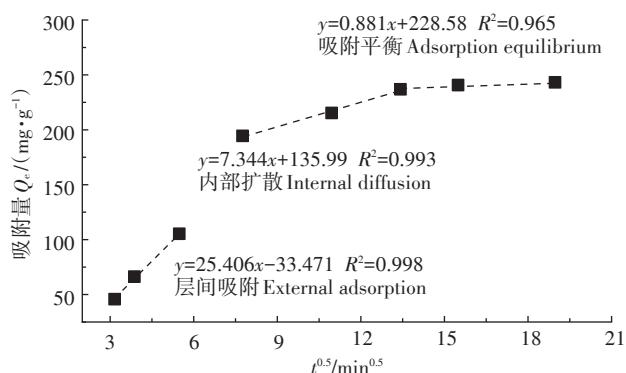


图4 HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的内部扩散模型

Figure 4 Internal diffusion model of Cd<sup>2+</sup> by HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

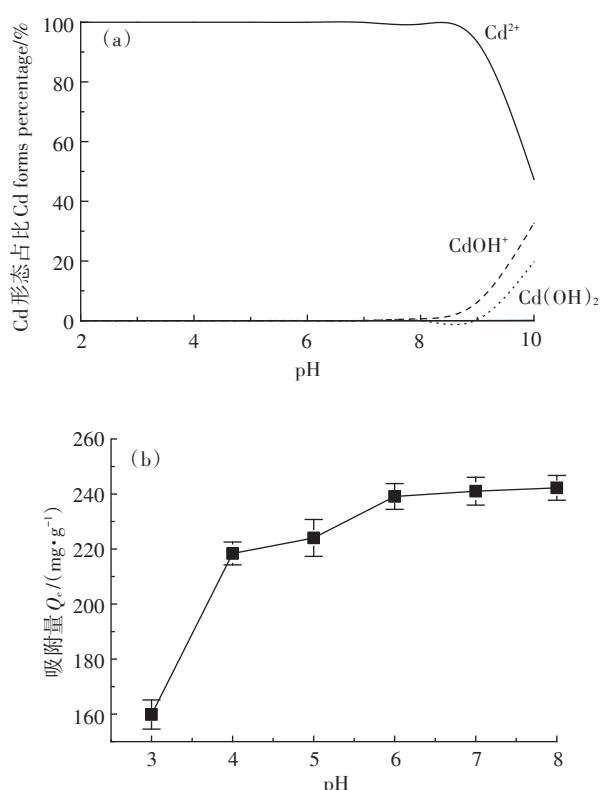


图5 pH对Cd<sup>2+</sup>形态占比及对HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸附性能的影响

Figure 5 Effects of pH on the morphology ratio of Cd<sup>2+</sup> and adsorption capacity of HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

表1 吸附动力学参数

Table 1 Adsorption kinetic parameters

材料 Material	伪一阶动力学 Pseudo-first-order kinetics			伪二阶动力学 Pseudo-second-order kinetics			$h/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$
	$k_1 \times 10^{-3}/min^{-1}$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	$k_2 \times 10^{-3}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	
HAP	2.31	212.07	0.960 7	1.52	211.41	0.995 2	67.94
HAP/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.20	243.10	0.973 2	2.41	247.78	0.993 2	146.96

注:Q<sub>e</sub>为平衡时材料的吸附量;k<sub>1</sub>为伪一阶反应速率常数;k<sub>2</sub>为伪二阶反应速率常数;h为材料的初始速率;R<sup>2</sup>为相关系数。

Note:  $Q_e$  represents the adsorption capacity of the material at equilibrium;  $k_1$  represents pseudo-first-order reaction rate constant;  $k_2$  represents pseudo-second-order reaction rate constant;  $h$  represents the initial rate of the material;  $R^2$  represents the correlation coefficient.

随着初始pH的增加,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附量也逐渐增加,pH为8时达到242.24 mg·g<sup>-1</sup>(图5b)。在较低pH范围内,大量H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>出现,排斥力会阻碍Cd<sup>2+</sup>接近吸附位点;随pH升高,H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>数量减少,与Cd<sup>2+</sup>之间的竞争作用减弱,有利于Cd<sup>2+</sup>吸附。

#### 2.2.4 循环利用实验

连续5次循环利用后,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附量仅降低了12.73%,达到210.92 mg·g<sup>-1</sup>(图6)。吸附量下降的原因可能是吸附剂上Cd<sup>2+</sup>的不完全解吸导致吸附位点的损失以及在循环实验过程中吸附剂质量的损失。通过与其他吸附剂的比较,进一步评价了HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的去除性能,如表2所示。与大多数吸附剂相比,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>有更强的去除水中Cd<sup>2+</sup>的能力,因此,从环境友好性、可循环性和操作简便等方面考虑,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对去除Cd<sup>2+</sup>有良好的实际应用前景。

#### 2.3 土壤Cd的固定实验

##### 2.3.1 培养时间对土壤pH的影响

从图7可知,随着培养时间的延长,各处理的pH总体呈上升趋势,对照组pH从8.11增加到8.22。LIN等<sup>[30]</sup>的研究表明,在70%田间持水量的土壤中铁氧化

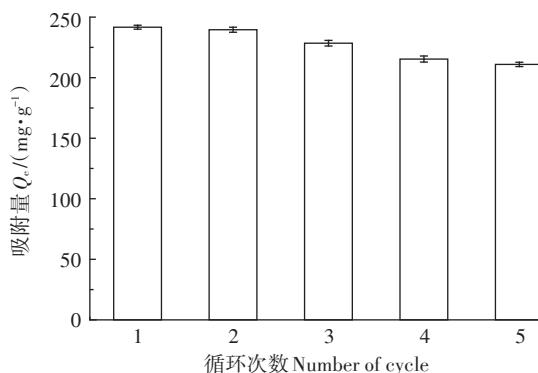


图6 循环次数对HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸附性能的影响

Figure 6 Effects of cycling times on HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorption capacity

表2 不同吸附剂对Cd<sup>2+</sup>的吸附性能比较

Table 2 Comparison of the removal capacity for Cd<sup>2+</sup> with different adsorbents

材料 Material	pH	吸附量 Q <sub>e</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	参考文献 Reference
HA/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7.5	50.40	[24]
Nano-hydroxyapatite	6.5	64.10	[25]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> -PAA	5.0	100.81	[26]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -GO	8.0	128.20	[27]
GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7.5	234.00	[28]
A-NMP	7.0	236.10	[29]
HAP/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.0	241.68	本研究

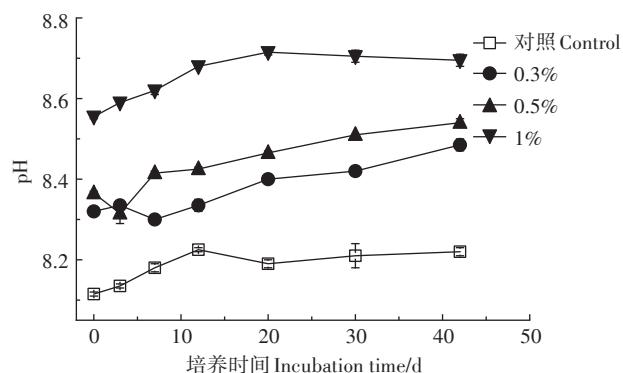


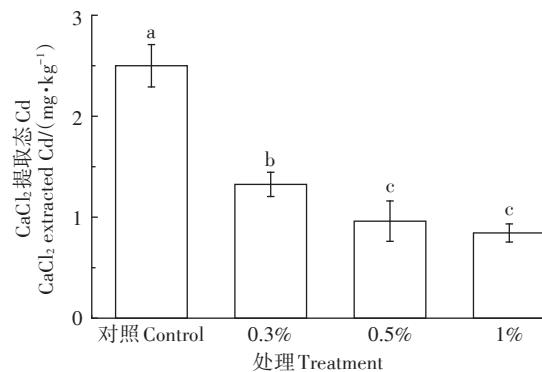
图7 不同处理培养期间土壤pH的变化

Figure 7 Changes of soil pH during incubation with different treatments

物可能发生了铁还原,释放的Fe<sup>2+</sup>水解消耗H<sup>+</sup>,导致pH增加。HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的添加提高了土壤pH,一方面,HAP在土壤中释放出PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>进一步水解转化为HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>,释放出大量的OH<sup>-</sup>,另一方面,以米糠为磷源制备的材料携带大量生物分子,其可能会活化铁还原菌<sup>[31]</sup>,因此,随着HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量增加,土壤pH也增加。

##### 2.3.2 添加量对CaCl<sub>2</sub>提取态Cd的影响

如图8所示,随着HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量的增加,土壤中CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量逐渐降低。添加量为0.5%的处理CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量显著低于对照组,从初始的2.50 mg·kg<sup>-1</sup>降低到0.96 mg·kg<sup>-1</sup>,降幅达62%,但进一步增加添加量后CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量未再显著降低。CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量的降低可能是因为与HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>丰富的羟基官能团发生络合反应,形成稳定的磷酸盐络合物从而固定了土壤活性Cd,或与CaSO<sub>4</sub>和



不同小写字母表示处理间差异显著( $P<0.05$ )

Different lowercase letters indicate significant differences among treatment ( $P<0.05$ )

图8 不同处理培养42 d后CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量

Figure 8 Content of CaCl<sub>2</sub> extracted Cd after 42 d incubation with different treatments

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 中的晶体Ca进行了离子交换。

### 2.3.3 培养时间对各形态Cd含量占比的影响

弱酸可提取部分代表最容易被利用的形态,可还原和可氧化部分代表具有潜在有效性的形态,而残渣部分代表可利用性较差的形态。从图9可知,随着HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量和培养时间的延长,土壤活性较低的残渣态含量比例明显增加,活性较高的弱酸可提取态含量比例降低,土壤重金属Cd钝化程度逐渐增高。与对照组相比,添加量为1.0%的处理培养20 d和42 d后残渣态含量比例从5.03%分别增加到9.56%、15.72%,弱酸可提取态含量比例从51.21%分别降低到45.67%、40.18%。有研究证明,磷酸盐类固定剂固定重金属的主要机理是磷酸盐与二价重金属形成溶解度很低的类似磷氯铅矿的矿物,这些矿物在环境中相当稳定<sup>[32]</sup>。

### 2.3.4 培养土壤中重金属的浸出性

如图10所示,随着HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>投加量的增加,各

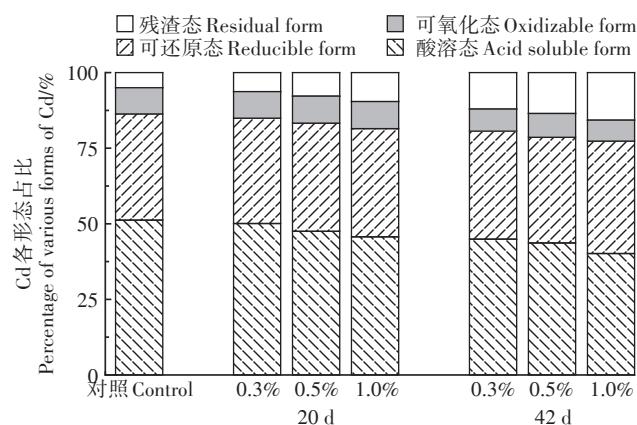


图9 培养20 d和42 d时不同处理Cd形态占比

Figure 9 Cd morphology after 20 d and 42 d incubation with different treatments

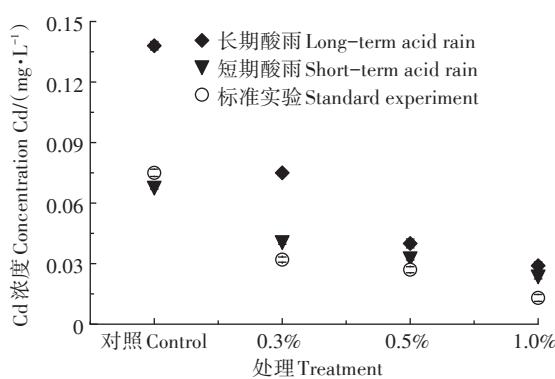


图10 培养土壤浸出液中Cd浓度

Figure 10 Cd concentration in the leaching solution of incubated soil

浸出液中Cd的浓度均有不同程度的降低。长期酸雨暴露的土壤浸出液Cd浓度从0.138 mg·L⁻¹降低到0.029 mg·L⁻¹,降幅达78.99%;短期酸雨暴露的土壤从0.068 mg·L⁻¹降低到0.024 mg·L⁻¹,降幅为64.71%。实验结果说明HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>可有效阻碍土壤重金属的淋溶,保持土壤重金属在酸雨条件下的稳定性。

## 3 结论

(1)以米糠为原料采用水热法合成了羟基磷灰石/四氧化三铁(HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)纳米材料,制备过程简单,原料价格低廉,对重金属Cd有很强的去除能力。

(2)HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的去除符合伪二阶动力学模型,说明吸附过程以化学吸附为主。随着溶液pH的增加,HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力也逐渐增强,pH为8时吸附量达到242.24 mg·g<sup>-1</sup>。

(3)HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量为0.5%的处理显著降低了土壤CaCl<sub>2</sub>提取态Cd含量,降幅达62%;添加HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>可降低弱酸可提取态Cd含量,增加残渣态Cd含量,Cd与磷酸盐形成了稳定的矿物,土壤Cd钝化程度变高。

(4)HAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>可以有效降低污染土壤浸出液中Cd浓度,从而降低Cd<sup>2+</sup>淋溶到地下水的环境风险。

## 参考文献:

- CUI H B, FAN Y C, FANG G D, et al. Leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal: A five-year field experiment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134:148–155.
- ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2):750–759.
- 齐世鑫, 邓燕萍, 杨达, 等. 氧化石墨烯/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米材料对柠檬酸废水处理效果的研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2020, 41(5):27–32.
- QI S X, DENG Y P, YANG D, et al. Study on the treatment of citric acid wastewater with graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial [J]. *Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 41(5):27–32.
- HU H, WANG Z, PAN L, et al. Ag-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> three-ply composite microspheres: Synthesis, characterization, and application in detecting melamine with their surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(17):7738–7742.
- DU K F, YANG D, SUN Y, et al. Controlled fabrication of porous titania beads by a SolGel templating method[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(2):755–762.
- 李静, 邵孝候, 林锴, 等. 纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>负载酸改性炭对水体中Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2):241–251. LI J, SHAO X H, LIN K, et al. Effects of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded acid-modified

- biochar on Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> adsorption in water[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(2): 241–251.
- [7] GAO R, HU H, FU Q, et al. Remediation of Pb, Cd, and Cu contaminated soil by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate: Speciation transformation, risk evaluation and mechanism inquiry[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 730: 119–139.
- [8] HA J S. Fabrication and characterization of hydroxyapatite/mullite and tricalcium phosphate/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites containing 30 wt% of bioactive components[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2015, 52(5): 374–379.
- [9] 王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 325–332.  
WANG J L, XIE S B, TU G Q, et al. Comparison of several amendments for *in-situ* remediation of lead- and cadmium-contaminated farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 325–332.
- [10] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141–166.
- [11] LIU G N, WANG J, XUE W, et al. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(12): 2810–2821.
- [12] TANG X J, LI X, LIU X M, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the uptake of lead and trace elements by brassica chinensis grown in an acidic red soil[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 177–183.
- [13] LV D, ZHOU X, ZHOU J, et al. Design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for cadmium(II) removal from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 114–123.
- [14] 李超群, 顾忠旗, 黄继, 等. 贻贝壳在不同方法下合成羟基磷灰石多孔微球的性能研究[J]. *宁波大学学报(理工版)*, 2021, 34(5): 1–8.  
LI C Q, GU Z Q, HUANG J, et al. Study on the synthesis and properties of porous hydroxyapatite microspheres from mussel shells with various methods[J]. *Journal of Ningbo University(Natural Science & Engineering Edition)*, 2021, 34(5): 1–8.
- [15] EHUARDO M J, JOSE M F, MARKUS P, et al. Availability and transfer to grain of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in a barley agri-system: Impact of biochar, organic and mineral fertilizers[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 219: 171–178.
- [16] 李荣华, 张院民, 张增强, 等. 农业废弃物核桃壳粉对Cr(VI)的吸附特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(8): 1693–1700.  
LI R H, ZHANG Y M, ZHANG Z Q, et al. The characteristics of Cr(VI) adsorbed by walnuts shell powder[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8): 1693–1700.
- [17] SUN T, XU Y M, SUN Y B, et al. Cd immobilization and soil quality under Fe-modified biochar in weakly alkaline soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130606.
- [18] WANG P, ZHU H X, LIU M M, et al. Stabilizing Pd on the surface of amine-functionalized hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spheres: A highly active and recyclable catalyst for Suzuki cross-coupling and hydrogenation reactions [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(55): 28922–28927.
- [19] 李长乐, 方冬冬, 师园园, 等. 稻谷加工副产品米糠的综合利用现状分析[J]. *粮食加工*, 2017, 42(3): 27–30.  
LI C L, FANG D D,
- SHI Y Y, et al. Analysis on the comprehensive utilization status of rice bran by-product[J]. *Grain Processing*, 2017, 42(3): 27–30.
- [20] HOANG T T T L, UNOB F, SUVOKHIAW S, et al. One-pot synthesis of amorphous calcium phosphate/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites and the application in the removal of cadmium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103653.
- [21] BASHIR S, ZHU J, FU Q L, et al. Cadmium mobility, uptake and anti-oxidative response of water spinach (*Ipomoea aquatica*) under rice straw biochar, zeolite and rock phosphate as amendments[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 579–587.
- [22] DAI Y H, LIANG Y, XU X Y, et al. An integrated approach for simultaneous immobilization of lead in both contaminated soil and groundwater: Laboratory test and numerical modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 107–113.
- [23] SUZUKI T, NAKAMURA A, NIINAE M, et al. Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: Immobilization mechanisms and long-term evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 380–387.
- [24] XUE S W, XIAO Y W, WANG G Q, et al. Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with oxidized humic acid [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 616: 126333.
- [25] EROSA D M S, MEDINA S T I, MENDOZA N R, et al. Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 61(3): 157–167.
- [26] HARINATH Y, REDDY D, SHARMA L S, et al. Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(5): 4994–5001.
- [27] BAO S, YANG W, WANG Y, et al. One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120914.
- [28] HUANG D, WU J Z, WANG L, et al. Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1399–1409.
- [29] XU M, HADI P, CHEN G H, et al. Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273(30): 118–123.
- [30] LIN J J, HE Y, XU J M. Changing redox potential by controlling soil moisture and addition of inorganic oxidants to dissipate pentachlorophenol in different soils[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 170: 260–267.
- [31] LEE S M, LALDAWNGLIANA C, TIWARI D. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195/196: 103–111.
- [32] ZHAI W W, DAI Y X, ZHAO W L, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113790.

(责任编辑:李丹)