

复合纳米 Fe_3O_4 的制备及其控磷效能的研究

李垒, 潘纲*, 陈灏

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用氧化沉淀法在羧甲基纤维素(CMC)体系中制备了以纳米 Fe_3O_4 为核心, 外包覆羧甲基纤维素的复合纳米 Fe_3O_4 。对比研究了复合纳米 Fe_3O_4 和微米 Fe_3O_4 对水中磷的吸附以及对土壤中磷的固化, 并考察了添加纤维素酶在此过程中所起的作用。结果表明, 在水中微米 Fe_3O_4 的平衡吸附量为 3.2 mg/g, 而复合纳米 Fe_3O_4 为 2.1 mg/g。当将纤维素酶(用以降解包覆在氧化铁表面的羧甲基纤维素)添加到复合纳米 Fe_3O_4 吸附磷的溶液中, 复合纳米 Fe_3O_4 的除磷效率(86%)接近于微米 Fe_3O_4 (90%), 说明羧甲基纤维素的存在减弱了复合纳米 Fe_3O_4 的吸附能力。在土柱实验中, 将 2 种 Fe_3O_4 悬浊液注入到 10cm 高的土壤柱中, 72% 的复合纳米 Fe_3O_4 穿过土壤柱溢出, 而微米 Fe_3O_4 完全滞留在土壤柱中没有溢出。原始土壤的固磷率为 30%, 注入复合纳米 Fe_3O_4 的土壤固磷率达到 45%, 而将纤维素酶和复合纳米 Fe_3O_4 一起注入土壤中固磷效率提高到 74%。

关键词: 复合纳米 Fe_3O_4 ; 氧化沉淀法; 磷; 纤维素酶; 吸附; 羧甲基纤维素

中图分类号: X52; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)03-0678-06

Study on Preparation of Composite Nano-scale Fe_3O_4 for Phosphorus Control

LI Lei, PAN Gang, CHEN Hao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: Composite nano-scale Fe_3O_4 particles were prepared in sodium carboxymethyl cellulose(CMC) solution by the oxidation deposition method. The adsorptions of phosphorus by micro-scale Fe_3O_4 and composite nano-scale Fe_3O_4 were investigated in water and soil, and the role of cellulase in the adsorption of composite nano-scale Fe_3O_4 was studied. Kinetic tests indicated that the equilibrium adsorption capacity of phosphorous on the composite nano-scale Fe_3O_4 (2.1 mg/g) was less than that of micro-scale Fe_3O_4 (3.2 mg/g). When cellulase was added to the solution of composite nano-scale Fe_3O_4 to degrade CMC, the removal rate of P by the nanoparticles (86%) was enhanced to the same level as the microparticles (90%). In the column tests, when the composite nano-scale Fe_3O_4 suspension was introduced in the downflow mode through the soil column, 72% of Fe_3O_4 penetrated through the soil bed under gravity. In contrast, the micro-scale Fe_3O_4 failed to pass through the soil column. The retention rate of P was 45% in the soil column when treated by the CMC-stabilized nanoparticles, in comparison with only 30% for the untreated soil column, however it could be improved to 74% in the soil column when treated by both the CMC-stabilized nanoparticles and cellulase, which degraded CMC after the nanoparticles were delivered into the soil.

Key words: composite nano-scale Fe_3O_4 ; oxidation deposition method; phosphorus; cellulase; adsorption; sodium carboxymethyl cellulose(CMC)

磷元素是影响水体富营养化的关键因子之一^[1]。减少非点源污染中磷的流失一直是研究者关注的热点。目前, 国内外学者针对磷在地表径流中的流失提出了很多的控制技术和管理策略^[2,3], 但是磷的另一种流失方式是随着地表径流下渗形成亚表面流, 然后在土壤孔隙中横向流动, 最后汇入地表水体^[4-8]。针对磷的这种流失方式的研究报道较少。

近几年来, 国际上利用纳米金属材料的高反应活性, 将其注入受污染的土壤中, 纳米材料与土壤中的重金属和有机污染物进行氧化还原和吸附反应, 使它们的毒性减弱并且固定在土壤中, 不再发生迁移而影响周围的环境^[9,10]。Xu 等^[10]用零价铁还原水体和土壤中的六价铬并将其固定在土壤中; Schrick 等^[11]利用包覆聚丙烯酸的纳米铁颗粒来降

解深层土壤中的氯代烃, 并且研究了纳米颗粒在土壤中的渗透性能。而将这种技术应用在土壤中磷的固定还未见研究报道。这种技术的应用要求纳米金属颗粒对磷具有很强的吸附性能, 在土壤中具有良好的穿透能力, 同时不会产生二次污染。

铁氧化物在地表环境中广泛存在, 对磷具有很强的吸附能力^[12,13]。羧甲基纤维素(CMC)是一种环境友好的多糖类衍生物, 具有良好的生物亲和性和生物降解性^[14]。本研究在羧甲基纤维素体系中采

收稿日期: 2009-04-07; 修订日期: 2009-07-25

基金项目: 国家自然科学基金重点基金项目(20537020); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z301)

作者简介: 李垒(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境纳米材料, E-mail: lilei_0626@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: gpan@rcees.ac.cn

用氧化沉淀法制备了纳米级的羧甲基纤维素/ Fe_3O_4 复合粒子,将这种复合纳米颗粒与微米颗粒相比较,考察了 2 种颗粒对水中磷的吸附性能,并重点研究了 2 种颗粒在土壤中的固磷效率、穿透性能以及添加纤维素酶的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

羧甲基纤维素钠(化学纯,汕头市西陇化工有

限公司,相对分子质量 $M_r = 6.6 \times 10^4$),纤维素酶(酶活为 1 000 U/g,北京索莱宝科技有限公司),四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠、盐酸和乙醇(分析纯,北京化学试剂公司),二水合磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (分析纯,天津化学试剂厂)。

选取北京市十三陵水库岸边土壤,风干后过 2 mm 孔径的筛子,室温下保存备用。土壤的基本成分和性质见表 1。

1.2 实验方法

表 1 土壤的基本成分和性质

Table 1 Primary compositions and properties of the soil

沙粒/%	粗粉粒/%	胶粒/%	pH(在水中)	有机质/%	渗透系数/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	孔隙度/%	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
25.2	42.6	32.2	8.1	1.7	8.45×10^{-5}	45	9.8

1.2.1 纳米级复合 Fe_3O_4 的制备

CMC- Fe_3O_4 复合纳米颗粒的制备:向体积为 100 mL 浓度为 1.2 g/L 的羧甲基纤维素钠溶液中,逐滴加入一定量的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (浓度为 1 g/L) 溶液后,超声分散 15 min,再将该混合溶液逐滴加入到 2 mol/L 氢氧化钠溶液中,持续振荡直至溶液最终变为黑色时停止。离心后,用去离子水洗涤至中性再用乙醇洗涤,于 70℃ 下真空干燥 24 h 后研磨,即得到磁性复合微球。按照上述相同步骤(除去 CMC 的添加)即可制备微米 Fe_3O_4 粒子。 Fe_3O_4 的化学反应方程式如下:



1.2.2 吸附动力学实验

在一系列 50 mL 的聚乙烯离心管中,配制 NaH_2PO_4 浓度(以 P 计)为 0.5 mg/L,复合纳米 Fe_3O_4 和微米 Fe_3O_4 的浓度(以 Fe_3O_4 计)为 0.138 g/L,以 0.1 mol/L 的 NaNO_3 支持电解质,用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 多次调节 pH 为 7.0 ± 0.05 ,溶液总体积 30 mL。在 20℃ 下振荡 48 h,按设定的时间间隔取样,然后放入离心机以 5 000 r/min 离心 10 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,用钼锑抗分光光度法测定磷浓度。每个取样点,做 2 组平行样。

1.2.3 除磷实验

在溶液体积 30 mL 的离心管中,加入 0.01 g 的纤维素酶,然后配置 0.138 g/L(以 Fe_3O_4 计)的复合纳米 Fe_3O_4 , 0.5 mg/L(以 P 计)的 NaH_2PO_4 , 0.1 mol/L 的 NaNO_3 支持电解质,pH 调节为 7.0 ± 0.05 。在 20℃ 下振荡 12 h 后,离心过滤,测定磷的浓度。做 2 组平行样。按照上述相同步骤(除去纤维素酶的添加)配置复合纳米 Fe_3O_4 和微米 Fe_3O_4 的除

磷实验。用羧甲基纤维素和纤维素酶按照上述相同剂量做除磷的对照实验。

1.2.4 土壤中固磷实验

将一定量的土样与复合纳米 Fe_3O_4 悬浊液混合,然后再将纤维素酶溶液混合其中(Fe_3O_4 在土样中的含量 1.38 mg/g,纤维素酶为 17 mg/g)。按照上述比例将土样分别与纤维素酶的溶液和复合纳米 Fe_3O_4 的悬浊液混合均匀,风干后分别放入直径 1 cm 的上下开口的聚丙烯管中,底部由纱布密封,阻止土壤泄露,土柱高 10 cm。然后将 10 mL 磷溶液(0.5 mg/L)缓缓倒入柱子的顶部,在柱子底部收集溢出液,过滤测定磷的浓度。以原始土壤为对照实验。做 2 组平行样。

1.2.5 复合纳米 Fe_3O_4 的穿透性能实验

将一定量的土样放入柱子中,柱中的土高 10 cm,用去离子水将小柱中的土壤冲洗润湿。然后,分别将体积为 15 mL,浓度(以 Fe 计)为 0.1 g/L 的复合纳米 Fe_3O_4 和微米 Fe_3O_4 的悬浊液注入小柱顶部,在小柱底部收集溢出液,测定每 mL 溢出液中铁元素的含量。

1.2.6 表征与分析方法

样品的形貌由 Hitachi-7500 型透射电镜测定;通过 Scintag-XDS-2000 型转靶 X 射线粉末衍射仪(Cu $\text{K}\alpha$ 40 kV,300 mA, $\lambda = 1.5406$)测定样品的 XRD(扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$);溶液中 Fe 元素的浓度由火焰原子吸收分光光度计(AA-6300, Shimadzu)测定。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜(TEM)分析

微米 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 的 TEM 形貌如图 1 所示. 如图 1(b) 可见, 复合纳米 Fe_3O_4 粒子分散较好, 基本为单层分散, 粒径分布较为均匀, 平均粒径约为 30 nm. 而微米 Fe_3O_4 粒子全部聚集在一起[图 1(a)], 粒径达到 200 nm 以上. 这是由于纳米 Fe_3O_4 粒子本身粒径很小, 比表面积很大, 表面自由

能很高, 粒子之间的范德华力以及磁性粒子之间的磁性引力, 使得 Fe_3O_4 粒子很容易团聚在一起, 形成微米颗粒. 在图 1(b) 中溶解在水体中的 CMC 带有负电荷, CMC 包覆在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面通过空间位阻和电荷排斥作用将 Fe_3O_4 纳米粒子均匀地分散在水中.

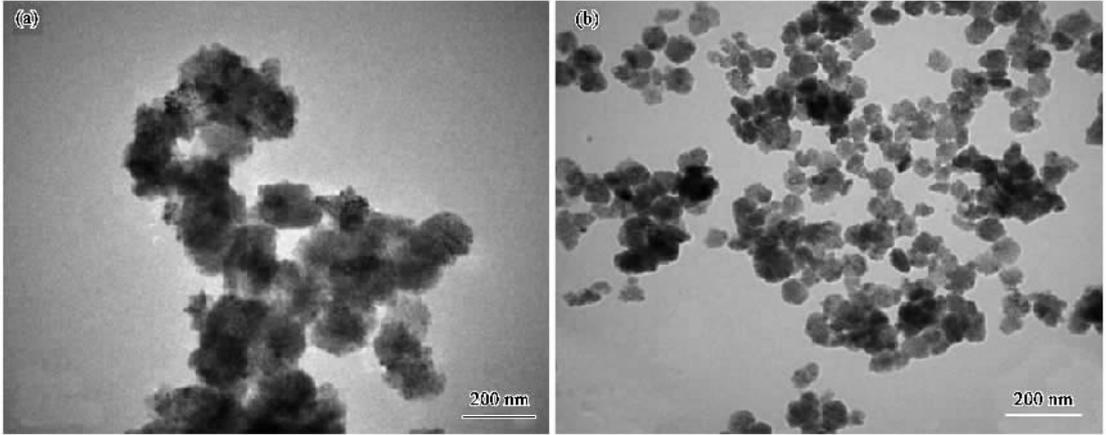


图 1 微米 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of as-prepared micro-scale Fe_3O_4 and composite nano-scale Fe_3O_4

2.2 X 射线衍射分析

图 2 为微米 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 的 XRD 图. 图 2 中 a 曲线出现 Fe_3O_4 的 6 个特征峰 (2θ 分别为 30.1° 、 35.5° 、 43.1° 、 53.4° 、 57.0° 和 62.9°) 分别对应不同的晶面 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440), 没有其他杂质峰的出现, 与 Fe_3O_4 的标准图谱相一致^[15], 表明该 Fe_3O_4 为纯单一相的反尖晶石型. 图 2 中 b 曲线, 与微米 Fe_3O_4 相比, 复合纳米 Fe_3O_4 的衍射峰明显地变宽, 这是因为复合

纳米 Fe_3O_4 的晶粒粒径小于微米 Fe_3O_4 的结果. 复合纳米 Fe_3O_4 的特征峰位置与微米 Fe_3O_4 基本一致, 说明 Fe_3O_4 纳米粒子被 CMC 包覆后, 晶体结构没有发生变化.

2.3 2 种氧化铁吸附磷的动力学

2 种氧化铁对磷的吸附量随时间的变化见图 3. 在吸附反应初始阶段, 2 种氧化铁对磷的吸附量 Q 上升很快, 在 2h 左右上升至出现平台, 吸附达到平衡, 吸附量随着时间上升幅度非常小. 因此, 2 种氧化铁对磷的吸附是一个快速吸附过程. 而微米

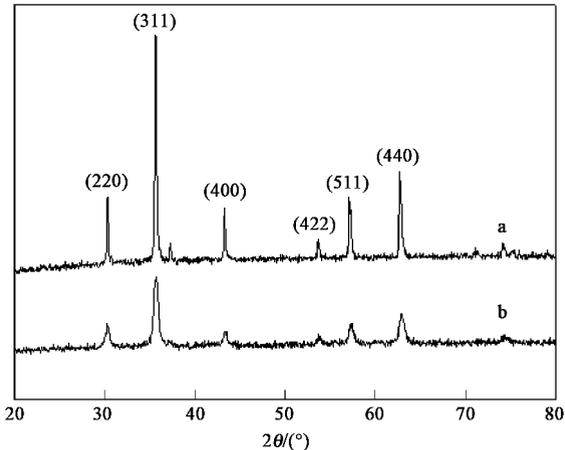


图 2 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a) micro-scale Fe_3O_4 and (b) composite nano-scale Fe_3O_4

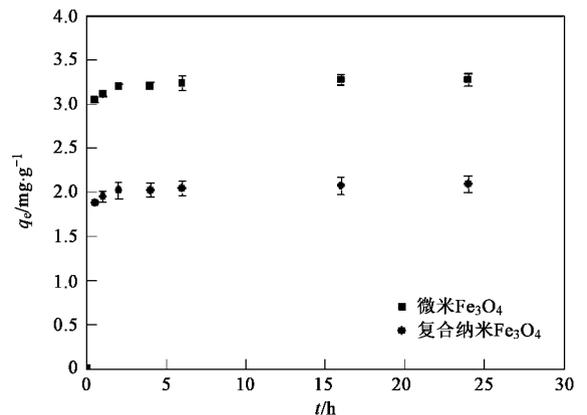


图 3 微米 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 吸附磷的动力学

Fig. 3 Kinetics of P adsorption onto micro-scale Fe_3O_4 and composite nano-scale Fe_3O_4

Fe_3O_4 的平衡吸附量(3.2 mg/g)明显高于复合纳米 Fe_3O_4 (2.1 mg/g)。这是由于复合纳米 Fe_3O_4 表面被 CMC 所包覆,大量的吸附点位被 CMC 掩盖,无法与水中的磷酸根接触发生吸附反应。同时,包覆在纳米 Fe_3O_4 表面的 CMC 溶解在水中产生大量带负电荷的 COO^- ,对同样带负电荷的磷酸根产生静电排斥作用。因此,与微米 Fe_3O_4 相比,尽管纳米 Fe_3O_4 具有较大的比表面积,但复合纳米 Fe_3O_4 对磷的吸附能力因 CMC 的加入而明显减弱。

2.4 纤维素酶对复合纳米 Fe_3O_4 在水中除磷效果的影响

氧化铁对磷的去除效果以及纤维素酶在此过程中所起的作用见图 4。磷的初始浓度为 0.5 mg/L,微米 Fe_3O_4 对磷的去除率达到了 90%,而复合纳米 Fe_3O_4 只有 58%,添加纤维素酶的复合纳米 Fe_3O_4 除磷率达到了 86%。羧甲基纤维素和纤维素酶对磷的去除率分别为 0.4% 和 0.8%。

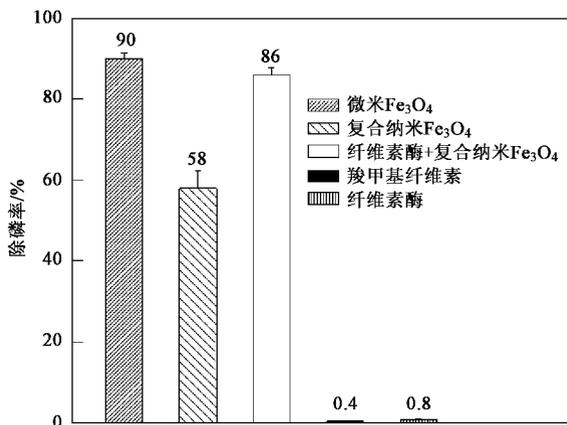


图 4 不同 Fe_3O_4 对磷的去除率比较图

Fig. 4 Removal rate of P by micro-scale Fe_3O_4 , composite nano-scale Fe_3O_4 , composite nano-scale Fe_3O_4 + cellulase, CMC and cellulase

通过上述微米 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 吸附磷的动力学实验分析,很好地解释了微米 Fe_3O_4 的除磷率高于复合纳米 Fe_3O_4 的实验结果。纤维素酶可以将长链大分子的羧甲基纤维素降解为小分子的葡萄糖单体^[16]。当复合纳米 Fe_3O_4 表面的羧甲基纤维素被逐渐分解为葡萄糖单体时,羧甲基纤维素对 Fe_3O_4 纳米粒子的稳定作用也随之消失,纳米粒子之间的范德华力和磁力使之迅速团聚为微米级的 Fe_3O_4 颗粒。在羧甲基纤维素不断被分解的过程同时, Fe_3O_4 粒子的表面也逐渐暴露在水中,对磷的吸附量也不断增加,当包覆在 Fe_3O_4 表面上的羧甲基

纤维素完全分解为葡萄糖单体时,即复合纳米 Fe_3O_4 变成了微米 Fe_3O_4 ,吸附量不再增加,而由于葡萄糖单体的存在,与磷酸盐共同竞争 Fe_3O_4 颗粒表面的吸附点位,所以添加纤维素酶的复合纳米 Fe_3O_4 对磷的去除率低于微米 Fe_3O_4 。

2.5 纤维素酶对复合纳米 Fe_3O_4 在土壤中固磷效果的影响

如图 5 所示,纤维素酶和原始土壤的固磷率基本相同,分别为 32% 和 30%,只添加复合纳米 Fe_3O_4 的土壤固磷率达到了 45%,添加纤维素酶和复合纳米 Fe_3O_4 的土壤固磷率最高,达到了 74%。

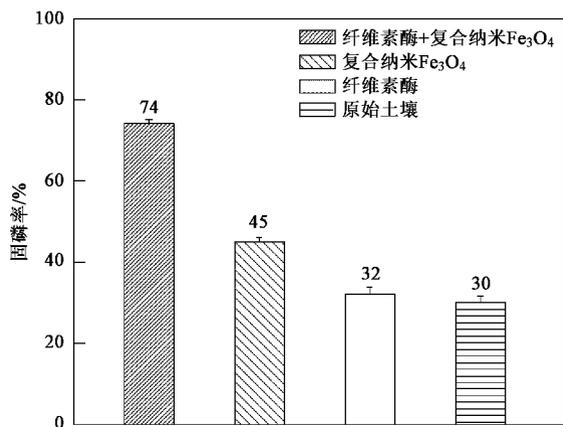


图 5 纤维素酶对复合纳米 Fe_3O_4 在土壤中固磷效果的影响

Fig. 5 Effects of cellulase on the retention of phosphate by composite nano-scale Fe_3O_4 in soil

由上述结果可见,纤维素酶对土壤的固磷效果几乎没有影响。添加复合纳米 Fe_3O_4 的土壤由于有 Fe_3O_4 的存在增加了土壤吸附磷的能力,与原始土壤相比,固磷率提高了 1.5 倍。在添加复合纳米 Fe_3O_4 和纤维素酶的土壤中,纤维素酶在土壤中将长链大分子羧甲基纤维素分解为小分子的葡萄糖,使得纳米 Fe_3O_4 颗粒的表面暴露在土壤中,纳米 Fe_3O_4 颗粒已经分散在土壤中,不会出现在水中的团聚现象,因此,当磷溶液流过土壤时,土壤中的纳米 Fe_3O_4 颗粒充分发挥对磷的巨大吸附能力,固磷率接近原始土壤的 2.5 倍。

2.6 2 种氧化铁在土壤中的穿透能力

图 6 反映了微米 Fe_3O_4 和复合纳米 Fe_3O_4 悬浊液在土壤介质中的穿透情况。微米 Fe_3O_4 悬浊液流过土壤介质后,在溢出液中没有检测到 Fe 元素,说明微米 Fe_3O_4 完全被截留在土壤中。而复合纳米 Fe_3O_4 悬浊液在穿过土壤介质后,72% 的 Fe 元素存留在溢出液中,显示了复合纳米 Fe_3O_4 在土壤中良

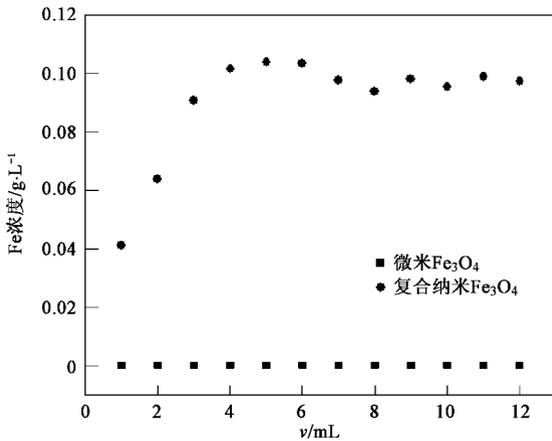


图 6 2 种氧化铁在土壤中的穿透图

Fig. 6 Fe elution histories of micro-Fe₃O₄ and composite nano-scale Fe₃O₄ in soil

好的穿透性能。

颗粒尺寸相似或大于介质孔隙尺寸时,颗粒就会被完全截留在介质表面,不能迁移流动,这很好地解释了普通 Fe₃O₄ 悬浊液在土壤介质中的渗透现象。颗粒尺寸太小就会在水中产生扩散效应,同样不利于在介质孔隙中的迁移渗透,所以能够在介质孔隙中渗透穿过的颗粒,其尺寸存在一个临界范围。穿透实验中,大部分的复合纳米 Fe₃O₄ 穿过了土壤介质,说明复合纳米 Fe₃O₄ 的粒径尺寸在上述的临界范围之内。此外,悬浊液中的复合纳米 Fe₃O₄ 颗粒表面带有负电荷,与同样带负电荷的土壤介质产生排斥力,这种斥力作用有利于复合纳米 Fe₃O₄ 颗粒在土壤介质中的迁移渗透。经典过滤理论将颗粒在介质孔隙中的过滤效率定义为粒子移动单位深度后浓度的下降率,其数学表达式为:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -\lambda_f L \quad (2)$$

式中 c_0 为初始悬浊液浓度; c 为溢出液浓度; L 为介质的深度; λ_f 为过滤系数。将图 6 中的结果代入式(2),复合纳米 Fe₃O₄ 颗粒在这种土壤介质中的过滤系数为 $\lambda_f = 0.03 \text{ cm}^{-1}$ 。在相同深度的同一介质中,过滤系数越小说明颗粒在介质中的渗透能力越强,因而虽然微米 Fe₃O₄ 对磷具有较高的平衡吸附量,但不能穿透土壤,难以实现深层土壤中的磷控制,而本实验得到的复合纳米 Fe₃O₄ 具有良好的土壤穿透能力,可以用于土壤中的控磷。

目前,治理非点源磷污染的主要技术有多水塘系统、缓冲带、湿地系统等^[2,3],这些技术对控制地表表层和浅层的磷流失效果明显,但是对土壤深层

中的磷流失却无法起到控制作用。本研究的复合纳米材料对磷具有很强的吸附固定作用,在土壤中具有较好的穿透性能,是一种控制土壤中不同深度磷流失的高效生态安全材料。在实地应用中,还应进一步考察研究土壤中的微生物种群数量、有机质含量、水文条件等对这种复合纳米材料的影响,以便使其在土壤中达到最佳的控磷效果。

3 结论

(1)以羧甲基纤维素盐和铁盐为原料,采用改进的氧化沉淀法制备了复合纳米 Fe₃O₄。通过 TEM 和 XRD 的测试表征,该复合纳米材料的粒径在 30 nm 左右,内核 Fe₃O₄ 为纯相的反尖晶石结构。

(2)微米 Fe₃O₄ 对磷的平衡吸附量(3.2 mg/g)高于复合纳米 Fe₃O₄(2.1 mg/g)。这是由于羧甲基纤维素包覆在纳米 Fe₃O₄ 颗粒表面,使得纳米颗粒表面无法充分与水中的磷酸盐接触发生吸附反应;羧甲基纤维素溶解在水中带负电荷与同样带负电荷的磷酸盐产生排斥作用,进一步减弱了复合纳米 Fe₃O₄ 对磷的吸附能力。当将 0.01g 纤维素酶投加到复合纳米 Fe₃O₄ 吸附磷的溶液中,其除磷率(86%)接近于微米 Fe₃O₄(90%)。

(3)添加复合纳米 Fe₃O₄ 的土壤,经过 10 mL,0.5 mg/L 的磷溶液淋洗后,固磷率为 45%,与原始土壤固磷率(30%)相比提高了 1.5 倍。将纤维素酶和复合纳米 Fe₃O₄ 添加到土壤中,固磷率达到 74%,将原始土壤固磷率提高了接近 2.5 倍。纤维素酶将纳米 Fe₃O₄ 表面的羧甲基纤维素降解为小分子的葡萄糖,使得纳米 Fe₃O₄ 表面充分暴露在土壤中,极大地提高了土壤的固磷能力。

(4)微米 Fe₃O₄ 悬浊液无法穿透 10 cm 高的土壤,而复合纳米 Fe₃O₄ 的悬浊液(浓度 0.1 mg/L,以 Fe 计)可以穿透土壤,在溢出液中仍有 74% 的 Fe₃O₄,显示了良好的穿透能力。通过过滤理论计算,得到复合纳米 Fe₃O₄ 的过滤系数为 0.03 cm^{-1} 。

参考文献:

- [1] Bechmann M E, Berge D, Eggstad H O, et al. Phosphorus transfer from agricultural areas and its impact on the eutrophication of lakes—two long-term integrated studies from Norway [J]. *Journal of Hydrology*, 2005, **304**: 238-250.
- [2] Daniel T C, Sharpley A N, Lemunyon J L. Agricultural phosphorus and eutrophication: a symposium overview [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, **27**: 251-257.
- [3] Gilliam J W. Phosphorus Control Strategies [J]. *Ecological*

- Engineering ,1995 ,**5** :405-414.
- [4] Baker M J , Blowes D W , Ptacek C J. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems [J]. Environmental Science and Technology ,1998 ,**32** :2308-2316.
- [5] Nema P , Ojha C S P. Techno-economic evaluation of soil-aquifer treatment using primary effluent at ahmedabad , India [J]. Water Research ,2001 ,**35** :2179-2190.
- [6] Yin C , Zhao M , Jin M. A multi-pond system as a protective zone for the management of lakes in china [J]. Hydrobiologia ,1993 ,**251** :321-329.
- [7] Uusi-Kamppa J , Braskerud B , Jansson H. Buffer zones and constructed wetlands as filter for agricultural phosphorus [J]. Journal of Environmental Quality ,2000 ,**29** :151-158.
- [8] Sims J T , Simard R R , Joern B C. Phosphorus loss in agricultural drainage : historical perspective and current research [J]. Journal of Environmental Quality ,1998 ,**27** :277-293.
- [9] Wang C B , Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. Environmental Science and Technology ,1997 ,**31** :2154-2156.
- [10] Xu Y H , Zhao D Y. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized Iron nanoparticles [J]. Water Research ,2007 ,**41** :2101-2108.
- [11] Schrick B , Hydutsky B W , Blough J L , *et al.* Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater [J]. Chemistry Material ,2004 ,**16** :2187-2193.
- [12] 谢晶晶 , 庆承松 , 陈天虎 , 等. 几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用及对比研究 [J]. 岩石矿物学杂志 ,2007 ,**26** :535-538.
- [13] 邵兴华 , 章永松 , 林咸永 , 等. 三种铁氧化物的磷吸附解吸特性以及与磷吸附饱和度的关系 [J]. 植物营养与肥料学报 ,2006 ,**12**(2) 208-212.
- [14] Gilbert R D , Cellulosic Polymers , Blends and Composites [M]. New York :Hanser ,1994. 115-139.
- [15] Zhou Z H , Wang J , Liu X , *et al.* Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions [J]. Chemistry Material ,2001 ,**11** :1704-1709.
- [16] Kuforiji O O , Fasidi I O. Enzyme activities of *Pleurotus tuber-regium*(Fries) singer , cultivated on selected agricultural wastes [J]. Bioresource Technology ,2008 ,**99** :4275-4278.
- [17] Ives J. Specification for granular filter media [J]. Effluent and Water Treatment ,1975 ,**15** :296-305.