

羟基磷灰石的合成及其在环境治理中的应用研究进展

孙陆光, 张玲艳, 于佩佩, 杨荣超

山东科技大学, 安全与环境工程学院, 山东 青岛

收稿日期: 2022年1月26日; 录用日期: 2022年2月17日; 发布日期: 2022年2月28日

摘要

羟基磷灰石具有良好的离子交换能力和吸附能力, 水溶性低, 稳定性好, 作为一种典型的生物相容的绿色功能材料在环境治理方面受到了广泛关注。本文总结了羟基磷灰石的合成方法及其在水污染和土壤污染治理中的应用进展, 通过分析发现羟基磷灰石存在分离性能差、容易团聚等缺点, 国内外学者通过研发各种羟基磷灰石复合材料来提高其性能及实际应用能力。现有的羟基磷灰石复合材料存在成本高、操作复杂、生产条件要求高等缺点, 研究更加经济有效、操作简单的合成方法具有深刻的意义。

关键词

羟基磷灰石, 环境治理, 制备方法, 吸附, 钝化

Research Progress on Synthesis and Application of Hydroxyapatite in Environmental Remediation

Luguang Sun, Lingyan Zhang, Peipei Yu, Rongchao Yang

College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong

Received: Jan. 26th, 2022; accepted: Feb. 17th, 2022; published: Feb. 28th, 2022

Abstract

Hydroxyapatite has attracted a lot of attention in environmental management as a typical biocompatible green functional material for its great ion exchange capacity, adsorption capacity, low water

solubility and efficient stability. This paper summarized the synthesis methods of hydroxyapatite and its application in water pollution and soil pollution control. Through analysis, it is found that hydroxyapatite has disadvantages such as poor separation performance and easy agglomeration. Many scholars have developed various hydroxyapatite composite materials to enhance the performance and practical application ability of hydroxyapatite. The existing composite materials have the disadvantages of high cost, complicated operation, and high production conditions. It is of great significance to explore more economical, effective and simple synthetic methods of hydroxyapatite.

Keywords

Hydroxyapatite, Environmental Governance, Synthesis Method, Adsorption, Passivation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在快速城市化和工业化的推动下, 环境污染问题日益严重, 引起了全世界的注意, 环境污染控制与治理成为了亟待解决的问题。绿色材料的合成和修复工艺成为了许多学者的研究热点。羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)是人体骨骼和牙齿中的重要组成部分, 是一种典型的环境友好的功能材料, 其具有特殊的六方晶系结构, 晶格中的 Ca^{2+} 可与部分二价重金属发生离子交换, 表面具有丰富的羟基官能团, 可与重金属离子发生络合、沉淀作用[1] [2], 此外 HAP 也可以吸附 F^- [3] 等卤素以及亚甲基蓝[4] 和刚果红[5] 等染料, 其结构组成见图 1 [6]。羟基磷灰石具有良好的生物相容性和较高的吸附量, 稳定性高, 因此在土壤修复、废水处理等领域得到了广泛关注[7] [8] [9] [10]。本文主要讨论了羟基磷灰石的合成方法及其在水污染和土壤污染治理中的应用进展, 旨在为羟基磷灰石在污染控制方面的进一步研究方向进行探讨。

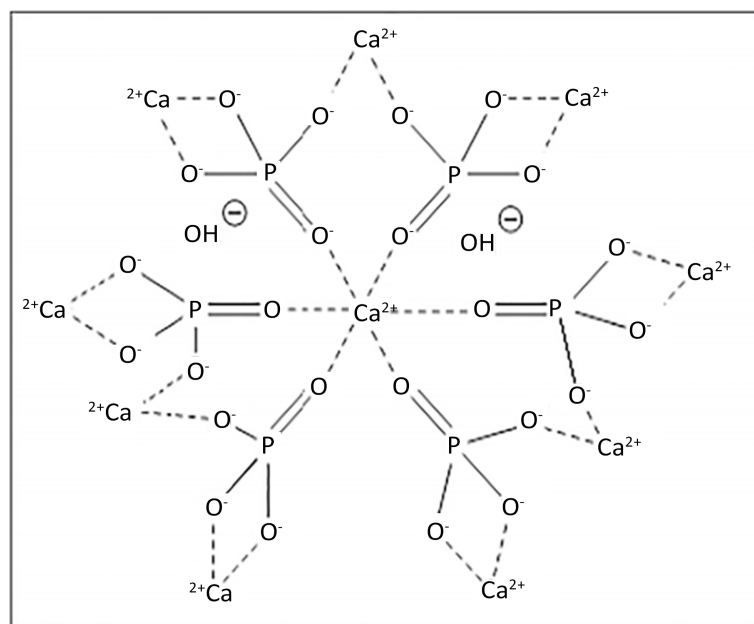


Figure 1. Structure of HAP [6]

图 1. HAP 的结构示意图[6]

2. 羟基磷灰石的合成方法

羟基磷灰石的合成方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法、水热法和化学沉淀法等。

2.1. 固相反应法

HAP 的干法制备是在对混合前驱体进行细磨处理的基础上进行的。在高于 1000℃ 的高温下, 将固态磷盐和钙盐的混合物通入水蒸气, 通过扩散作用来制备 HAP。固相反应法制备的 HAP 结晶度高, 成本低, 工艺简单, 但是这种方法条件要求高, 产物纯度不高, 有可能影响产品的孔隙率[11]。

2.2. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指将金属的无机盐或者醇盐在溶液中水解, 通过聚合胶化形成溶胶, 再将得到的溶胶进行脱水得到凝胶, 经过干燥和研磨等步骤得到所需产物的一种制备方法。通过溶胶凝胶法制备的 HAP 纯度高, 产量大, 颗粒尺寸小, 但是操作过程使用的溶剂毒性较大且所需成本较高。

2.3. 水热法

水热法是一种较为成熟的合成 HAP 晶体的液相制备方法[12], 通常将反应前驱体分散在水或者乙醇等溶剂中, 将该溶液置于高压反应釜内, 通过加热使原料在高温高压的条件下进行反应。高温高压的环境使不溶或者难溶的物质溶解并重结晶。通过水热法制备出来的 HAP 结晶度高, 纯度高, 不易团聚, 而且可以通过改变反应时间、温度和反应物浓度等条件来控制 HAP 晶体的形貌与尺寸, 不足之处是合成成本较高, 设备要求高而且不易观察反应现象。

2.4. 化学沉淀法

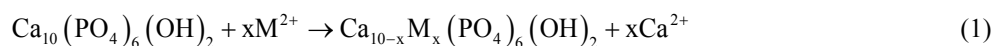
化学沉淀法是合成羟基磷灰石最直接、最常用的一种方法, 它一般是将磷源溶液缓慢加入到钙源溶液中, 然后使用 NaOH 溶液或者氨水调节溶液 pH 生成 HAP 沉淀, 之后再经过陈化、洗涤和干燥等步骤得到产物。常用的磷源有 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 H_3PO_4 等, 常用的钙源有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCl_2 等。沉淀法的优点是产量高, 操作简单, 易于工业化, 产品纯度高, 但是得到的产物结晶度一般, 容易团聚。

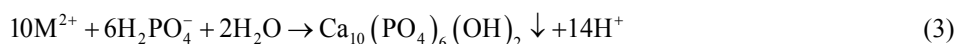
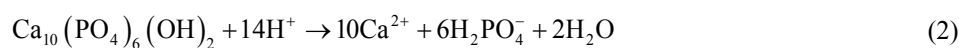
3. 在污水治理中的应用

羟基磷灰石作为吸附剂处理重金属离子、氟离子和氯离子等微量元素以及染料等有机污染物。

3.1. 吸附重金属

羟基磷灰石具有无毒、价廉、易得、吸附容量大、水溶性低等优良性能, 是作为重金属吸附剂理想选择。事实证明, HAP 在吸附重金属方面非常有效。Corami 等[13]人研究了 HAP 对水溶液中 Cd 的去除。Cd 分别作为单金属或多金属(Cd + Pb + Zn + Cu)体系, HAP 在单金属体系中的吸附容量为 0.058~1.681 mmol/g, 在多金属体系中, 金属的竞争吸附使 HAP 的去除能力比单一金属体系降低了 63%~83%。Mobasherpour 等[14]人研究了 HAP 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附行为, HAP 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的最大吸附容量分别为 1000.000、142.857 和 40.000 mg/g, 符合 Langmuir 等温吸附模型。此外, 根据平衡研究结果发现 HAP 对重金属的选择顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。羟基磷灰石对重金属离子的吸附机理主要有静电吸附、表面络合、离子交换和溶解-沉淀[15][16], 其中离子交换和溶解-沉淀是最主要的吸附机制。这两种过程可以分别用化学反应式(1)和(2)、(3)来描述。





式中 M^{2+} 代表各种二价重金属离子。

HAp 对重金属离子有较好的吸附性能,但是由于其为粉体颗粒,力学性能较差,在水处理中难以实现固液分离,实际应用受到了限制。为了克服这一缺陷,研究者采用了有机或无机的方式制备了 HAP 复合材料以提高分离性能、吸附性能等。Fang 等[17]用一种简单的化学沉淀法制备了唑来膦酸功能化羟基磷灰石(zole-HAP)杂化纳米生物材料,并将其应用于吸附水中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,在最佳条件下 HAP 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的的吸附容量可达到 1460.14 mg/g 和 226.33 mg/g。Wei 等[18]将腐殖酸(HA)固定在纳米羟基磷灰石(NHAP)表面,制备了一种新型 HA-nHAP 吸附剂,研究了 HA-nHAP 在单一和二元体系中对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝(MB)的去除效果,在最佳条件下, Cu^{2+} 和 MB 的去除率分别为 97.68%和 100%。此外为了提高 HAP 的分离性能, Dong 等[19]人制备了一种磁性羟基磷灰石纳米棒复合材料用来去除水中的 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} , 该材料对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量分别达到了 48.78 mg/g 和 29.07 mg/g,除了高吸附能力外,利用外加磁场可以很容易地将吸附后材料从水中分离出来。

3.2. 吸附氟离子

氟元素是一种典型的微量元素,它对牙齿的积极影响是众所周知的。然而,超过一定浓度的氟元素会导致牙齿和骨骼疾病,以及人体不同器官的损伤[20]。羟基磷灰石对氟离子的吸附主要是通过其表面羟基与氟离子的离子交换进行的[21]。Fan 等[22]研究表明在萤石、铁离子活化石英、方解石、石英和羟基磷灰石中,羟基磷灰石具有最高的氟吸收能力。Sairam [23]等研究了新型纳米羟基磷灰石/甲壳素(n-HAPCh)复合材料对氟的吸附性能,结果表明,该复合材料的脱氟能力为 2840 mg/kg。林皓等[24]制备了一种羟基磷灰石/生物炭复合材料用于去除水中的氟离子,结果表明吸附剂对氟离子的去除率可以达到 70.69%。

3.3. 吸附有机污染物

染料是水中最常见的有机污染物之一,由于它们的毒性、诱变性、不可生物降解性和可见性等特点,成为了一个巨大的的环境问题。在现有的吸附剂中,用羟基磷灰石处理废水中的染料是一种清洁、无毒和环境友好的选择。HAP 对染料的吸附可能是由静电吸引、氢键、Lewis 酸碱相互作用和 π - π 色散相互作用等控制的[25]。Guesmi 等[26]了采用共沉淀法合成了不同含量(0, 5, 10 和 20%)的羟基磷灰石-海藻酸钠(CaHAp-Alg)杂化材料,研究表明 CaHAp-(Alg)10 对亚甲基蓝最大吸附量为 142.850 mg/g,是一种十分有潜力的染料吸附剂。Guan [27]等采用绿色水热法合成了 D-果糖-1,6-磷酸三钠盐(DFP)表面修饰的羟基磷灰石(HA)纳米复合材料,通过吸附实验研究发现该纳米复合材料对亚甲基蓝、刚果红和甲基橙的最大吸附量分别达到 379.12、170.744 和 14.704 mg/g。

学者们通过一系列改性方法提高羟基磷灰石的吸附能力,然而目前所研究的羟基磷灰石复合材料存在成本较高、制备条件要求高、生产条件复杂和产率低等问题,这极大地限制了羟基磷灰石在水污染治理中的实际应用,因此研究绿色经济高效的羟基磷灰石及其复合材料的合成方法具有广泛而深远的意义。

4. 在土壤污染治理中的应用

近些年来,土壤化学钝化技术作为一种很有前途的重金属污染土壤处理方法,得到了广泛的推广和应用[28]。这项技术旨在通过添加外源改良剂与重金属发生一系列反应来改变重金属的形态,从而降低土壤中重金属的移动性和生物有效性[29]。羟基磷灰石对重金属的钝化作用可以归因于表面络合、离子交换、

共沉淀过程中其他金属取代羟基磷灰石中的 Ca、以及无定形沉淀转化为结晶不良的混合金属磷酸盐等反应过程[30]。作为一种环境友好型钝化剂,羟基磷灰石已被广泛应用于土壤重金属的治理。Yan 等[31]用烟气脱硫石膏作为钙源制备羟基磷灰石来固定土壤中的铅(Pb)和镉(Cd),有效降低了铅(Pb)和镉(Cd)的可迁移性。Cui 等[30]通过田间试验研究了不同粒径的羟基磷灰石对土壤中铜、镉的生物有效性和微生物群落组成的影响,结果表明微羟基磷灰石(MAP)在提高土壤 pH、降低 Cu、Cd 生物有效性方面效果最好。Feng 等[32]研究了羟基磷灰石对小麦镉积累、中度镉污染碱性土壤中 Cd 生物有效性和土壤细菌群落的影响。研究表明 HAP 是一种有效的 Cd 钝化剂,能显著降低碱土中 Cd 的有效性,降低小麦籽粒 Cd 含量。

目前大多数研究只局限于纯羟基磷灰石,改性羟基磷灰石作为钝化剂的研究并不多见。HAP 在制备过程中非常容易团聚,存在吸附容量不高、分散性差等缺点,可能会失去对目标污染物的分散性和反应性[18]。因此通过改性制备一种钝化效果更好的羟基磷灰石复合钝化剂是一个非常值得关注的问题。

5. 结语

羟基磷灰石作为一种绿色友好型的环境功能材料,在水污染和土壤污染治理中具有广阔的发展前景,各国学者通过对羟基磷灰石进行改性,提高了羟基磷灰石的吸附性能和分离性能,然而目前的羟基磷灰石及其复合材料的合成存在着成本高、生产条件复杂、难以实现工业化等缺点,研究成本更低、合成办法简单、效果更好的羟基磷灰石将对其在工业上的实际应用具有广泛而深刻的意义。

参考文献

- [1] Pereira, M.B.B., Franca, D.B., Araujo, R.C., Silva Filho, E.C., Rigaud, B., Fonseca, M.G., *et al.* (2020) Amino Hydroxyapatite/Chitosan Hybrids Reticulated with Glutaraldehyde at Different pH Values and Their Use for Diclofenac Removal. *Carbohydrate Polymers*, **236**, Article ID: 116036. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116036>
- [2] Rastgordani, M. and Zolgharnein, J. (2021) Simultaneous Determination and Optimization of Titan Yellow and Reactive Blue 4 Dyes Removal Using Chitosan@hydroxyapatite Nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, **29**, 1789-1807. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01982-7>
- [3] 赵云, 刘瑞来, 徐婕, 刘淑琼, 穆寄林, 胡家朋, 等. 原位合成羟基磷灰石/壳聚糖复合吸附剂及除氟特性研究[J]. 高分子通报, 2021(2): 54-62.
- [4] Chen, X., Li, P., Zeng, X., Kang, Y., Wang, J., Xie, H., *et al.* (2020) Efficient Adsorption of Methylene Blue by Xanthan Gum Derivative Modified Hydroxyapatite. *International Journal of Biological Macromolecules*, **151**, 1040-1048. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.145>
- [5] 詹艳慧, 林建伟. 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3143-3150.
- [6] Pai, S., Kini, M.S. and Selvaraj, R. (2021) A Review on Adsorptive Removal of Dyes from Wastewater by Hydroxyapatite Nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 11835-11849. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07319-9>
- [7] Yang, L., Liu, B., Lu, Y., Lu, F., Wu, X., You, W., *et al.* (2020) Bioavailability of Cadmium to Celery (*Apium graveolens* L.) Grown in Acidic and Cd-Contaminated Greenhouse Soil as Affected by the Application of hydroxyapatite with Different Particle Sizes. *Chemosphere*, **240**, Article ID: 124916. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124916>
- [8] Zhang, W., Wang, F., Wang, P., Lin, L., Zhao, Y., Zou, P., *et al.* (2016) Facile Synthesis of Hydroxyapatite/Yeast Biomass Composites and Their Adsorption Behaviors for Lead (II). *Journal of Colloid and Interface Science*, **477**, 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.050>
- [9] Yamada, N. and Katoh, M. (2020) Feature of Lead Complexed with Dissolved Organic Matter on Lead Immobilization by Hydroxyapatite in Aqueous Solutions and Soils. *Chemosphere*, **249**, Article ID: 126122. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126122>
- [10] Cai, C., Zhao, M., Yu, Z., Rong, H. and Zhang, C. (2019) Utilization of Nanomaterials for *in-Situ* Remediation of Heavy Metal(loid) Contaminated Sediments: A Review. *Science of the Total Environment*, **662**, 205-217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.180>
- [11] 王硕硕, 何星. 羟基磷灰石的合成及其应用的研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(6): 48-54.

- [12] Fihri, A., Len, C., Varma, R.S. and Solhy, A. (2017) Hydroxyapatite: A Review of Syntheses, Structure and Applications in Heterogeneous Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, **347**, 48-76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>
- [13] Corami, A., Mignardi, S. and Ferrini, V. (2008) Cadmium Removal from Single- and Multi-Metal (Cd + Pb + Zn + Cu) Solutions by Sorption on Hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 402-408. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.075>
- [14] Mobasherpour, I., Salahi, E. and Pazouki, M. (2012) Comparative of the Removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by Nano Crystallite Hydroxyapatite from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm Study. *Arabian Journal of Chemistry*, **5**, 439-446. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2010.12.022>
- [15] Pai, S., Kini, M.S., Selvaraj, R. and Pugazhendhi, A. (2020) A Review on the Synthesis of Hydroxyapatite, Its Composites and Adsorptive Removal of Pollutants from Wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, **38**, Article ID: 101574. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574>
- [16] Nayak, A. and Bhushan, B. (2021) Hydroxyapatite as an Advanced Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions from Water: Focus on Its Applications and Limitations. *Materials Today: Proceedings*, **46**, 11029-11034. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.149>
- [17] Fang, X., Zhu, S., Ma, J., Wang, F., Xu, H. and Xia, M. (2020) The Facile Synthesis of Zoledronate Functionalized Hydroxyapatite Amorphous Hybrid Nanobiomaterial and Its Excellent Removal Performance on Pb²⁺ and Cu²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, **392**, Article ID: 122291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122291>
- [18] Wei, W., Han, X., Zhang, M., Zhang, Y., Zhang, Y. and Zheng, C. (2020) Macromolecular Humic Acid Modified Nano-Hydroxyapatite for Simultaneous Removal of Cu(II) and Methylene Blue from Aqueous Solution: Experimental Design and Adsorption Study. *International Journal of Biological Macromolecules*, **150**, 849-860. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.137>
- [19] Dong, N.T., Novak, P., Vejpravova, J., Hong, N.V., Lederer, J. and Tasnim, M. (2018) Removal of Copper and Nickel from Water Using Nanocomposite of Magnetic Hydroxyapatite Nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **456**, 451-460. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.064>
- [20] Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J. and Lamonier, J.-F. (2020) Hydroxyapatite, a Multifunctional Material for Air, Water and Soil Pollution Control: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **383**, Article ID: 121139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>
- [21] 李喜林, 刘思初, 吴美林, 高梦晴, 谷庆, 刘思源, 等. 羟基磷灰石同步去除地下水中氟、铁和锰性能[J]. 水资源与水工程学报, 2021, 32(6): 27-34.
- [22] Fan, X., Parker, D.J. and Smith, M.D. (2003) Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials. *Water Research*, **37**, 4929-4937. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.014>
- [23] Sairam Sundaram, C., Viswanathan, N. and Meenakshi, S. (2009) Fluoride Sorption by Nano-Hydroxyapatite/Chitin composite. *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 147-151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.152>
- [24] 林皓, 胡家朋, 穆寄林, 饶瑞晔, 刘瑞来, 吴代赦. 羟基磷灰石/活性炭复合吸附剂的制备及其除氟性能研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(7): 1400-1407+1420.
- [25] Li, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, G., Li, S., Han, R., *et al.* (2018) Reed Biochar Supported Hydroxyapatite Nanocomposite: Characterization and Reactivity for Methylene Blue Removal from Aqueous Media. *Journal of Molecular Liquids*, **263**, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.132>
- [26] Guesmi, Y., Agougui, H., Lafi, R., Jabli, M. and Hafiane, A. (2018) Synthesis of Hydroxyapatite-Sodium Alginate via a Co-Precipitation Technique for Efficient Adsorption of Methylene Blue Dye. *Journal of Molecular Liquids*, **249**, 912-920. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.113>
- [27] Guan, Y., Cao, W., Guan, H., Lei, X., Wang, X., Tu, Y., *et al.* (2018) A Novel Polyalcohol-Coated Hydroxyapatite for the Fast Adsorption of Organic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **548**, 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.054>
- [28] Chen, J., Shi, Y., Hou, H., Pan, H., Yao, D., Yang, J., *et al.* (2018) Stabilization and Mineralization Mechanism of Cd with Cu-Loaded Attapulgite Stabilizer Assisted with Microwave Irradiation. *Environmental Science & Technology*, **52**, 12624-12632. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02832>
- [29] Wang, L., Li, X., Tsang, D.C.W., Jin, F. and Hou, D. (2020) Green Remediation of Cd and Hg Contaminated Soil Using Humic Acid Modified Montmorillonite: Immobilization Performance under Accelerated Ageing Conditions. *Journal of Hazardous Materials*, **387**, Article ID: 122005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.122005>
- [30] Cui, H., Shi, Y., Zhou, J., Chu, H., Cang, L. and Zhou, D. (2018) Effect of Different Grain Sizes of Hydroxyapatite on Soil Heavy Metal Bioavailability and Microbial Community Composition. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **267**, 165-173. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.08.017>

- [31] Yan, Y., Li, Q., Yang, J., Zhou, S., Wang, L. and Bolan, N. (2020) Evaluation of Hydroxyapatite Derived from Flue Gas Desulphurization Gypsum on Simultaneous Immobilization of Lead and Cadmium in Contaminated Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **400**, Article ID: 123038. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123038>
- [32] Feng, Y., Yang, J., Liu, W., Yan, Y. and Wang, Y. (2021) Hydroxyapatite as a Passivator for Safe Wheat Production and Its Impacts on Soil Microbial Communities in a Cd-Contaminated Alkaline Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **404**, Article ID: 124005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124005>