

DOI: 10.11766/trxb202204290220

黎洁, 王强, 罗萌, 江湘婷, 孙圆鹏, 张立志. 超顺磁微纳米 MFH 功能材料对铅污染土壤的修复研究[J]. 土壤学报, 2023, 60(6): 1676–1687.

LI Jie, WANG Qiang, LUO Meng, JIANG Xiangting, SUN Yuanpeng, ZHANG Lizhi. Remediation of Lead-contaminated Soil by Superparamagnetic Micro-nano MFH Functional Materials[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(6): 1676–1687.

超顺磁微纳米 MFH 功能材料对铅污染土壤的修复研究*

黎洁^{1, 2}, 王强^{1, 2†}, 罗萌^{1, 3}, 江湘婷^{1, 2}, 孙圆鹏^{1, 2}, 张立志^{1, 4}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716; 3. 重庆市长寿经济技术开发区开发投资集团有限公司, 重庆 401220; 4. 四川省绵阳市涪城区住房和城乡建设局, 四川绵阳 621000)

摘要: 为有效、快速、廉价地修复废水和土壤铅污染, 研究了一种重金属铅修复去除材料(超顺磁微纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ca_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 功能材料, MFH)的投加量、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附时间、pH、离子强度以及有机质浓度等因素对废水、污染土壤中 Pb^{2+} 的修复效果。结果表明, MFH 对溶液中的 Pb^{2+} 的吸附满足准二级动力学模型, 在 10 min 左右达到吸附平衡, 最大吸附量 $181.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 pH 2.00~5.00 范围内 Pb^{2+} 去除率随溶液 pH 的增加而下降; 溶液中离子强度增大会抑制 MFH 对 Pb^{2+} 的去除率, 而溶液中有有机质含量增加则能有效提高 MFH 对 Pb^{2+} 的去除率。MFH 对农田和工业园区铅污染土壤均有较好的去除效果, 添加重金属活化剂 EDTA 能明显提高 MFH 对土壤中铅的去除效果, 其中对轻度铅污染的农田土壤中铅总量去除量为 $102.74 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。利用磁棒对土壤中 MFH 进行回收, 回收率可达 88%以上, 再生性能恢复率 89.49%, 且再生后的 MFH 磁性能、比表面积恢复较好。

关键词: 磁性复合材料; 羟基磷灰石; 铅污染土壤; 吸附性能

中图分类号: X53 文献标志码: A

Remediation of Lead-contaminated Soil by Superparamagnetic Micro-nano MFH Functional Materials

LI Jie^{1, 2}, WANG Qiang^{1, 2}, LUO Meng^{1, 3}, JIANG Xiangting^{1, 2}, SUN Yuanpeng^{1, 2}, ZHANG Lizhi^{1, 4}

(1. School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment Research, Chongqing 400716, China; 3. Chongqing Changshou Economic and Technological Development Zone Development and Investment Group Co., Ltd., Chongqing 401220, China; 4. Housing and Urban Rural Development Bureau of Fucheng District, Mianyang City, Mianyang, Sichuan 621000, China)

Abstract: 【Objective】 This study aimed to effectively, rapidly, and cost-effectively purify wastewater and repair soil from lead pollution. 【Method】 The remediation effect of a lead-remediation material(superparamagnetic micro nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ca_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ functional material, MFH) on Pb^{2+} in wastewater and polluted soil was studied in terms of dosage, initial

* 国家重点研发计划项目(2017YFD0801004、2017YFD0801005)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2017YFD0801004, 2017YFD0801005)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wqiang0496@swu.edu.cn

作者简介: 黎洁(1999—), 女, 重庆垫江人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染与修复研究。E-mail: 2542358318@qq.com

收稿日期: 2022-04-29; 收到修改稿日期: 2022-06-27

concentration of Pb^{2+} , adsorption time, pH, ionic strength and organic matter concentration. 【Result】 The results showed that the adsorption of Pb^{2+} in solution by MFH satisfies the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption equilibrium was reached in about 10 min, and the maximum adsorption capacity was $181.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; at pH 2.00~5.00. Also, the removal rate of Pb^{2+} in the pH range decreased with the increase of pH while an increase in ionic strength of the solution inhibited the removal rate of Pb^{2+} by MFH. Nevertheless, an increase in the organic matter content in the reaction system effectively improved the removal rate of Pb^{2+} by MFH. MFH showed a good lead-removal effect when applied to lead-contaminated soils in farmland and industrial parks. The addition of heavy metal activator EDTA can significantly improve the removal effect of MFH on lead in soil. In slightly lead-contaminated farmland soil, the total amount of lead removed was $102.74 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. After experimentation, the recovery rate of MFH from soil was over 88% by using a magnetic rod, while the recovery rate of MFH regeneration performance was 89.49%. Importantly, the magnetic properties and specific surface area of the regenerated MFH recovered well, suggesting that MFH had a good recovery and regeneration ability. 【Conclusion】 Therefore, MFH is a good material for the decontamination of lead-contaminated wastewater and soils and its usage is promising given that it can easily be recovered with its basic properties intact.

Key words: Magnetic composites; Hydroxyapatite; Lead-contaminated soil; Adsorption performance

随着大量含重金属污染物的废水排放到环境中,我国废水重金属污染日趋严重^[1]。此外农药化肥过度使用、资源开发不合理等问题频出,导致土壤生态环境也受到严峻的挑战。其中,重金属铅,具有不可降解性和强致毒性,已经广泛存在于水体和土壤中^[2],严重威胁人类健康和生态安全^[3]。因此,高效、快速、经济地进行铅污染废水和土壤修复具有重要的现实意义。目前,去除水中的重金属经常采用的方法包括化学沉淀^[4]、吸附法^[5]等,其中,吸附法被视为经济、高效的方法之一。在众多吸附材料中,磁性纳米材料具有高比表面积、易功能化及可回收等优点^[6]。通常采用官能团修饰来解决磁性材料化学稳定性较差的缺点,这种方法已广泛用于重金属离子的去除中^[7],例如,蒲生彦等^[8]采用原位共沉淀法和交联法将壳聚糖与四氧化三铁 Fe_3O_4 合成复合材料 CS-EGDE/ Fe_3O_4 凝胶微球,使其具有磁性多孔的特点。此外,还有通过柠檬酸改性的甘蔗渣与 Fe_3O_4 合成复合材料^[9];膨润土和 Fe_3O_4 合成磁性 Fe_3O_4 /膨润土纳米颗粒^[10]。

纳米羟基磷灰石 ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP) 具有独特的多孔结构和较强的吸附能力,对铅具有较高的吸附能力^[11]。将 HAP 与 Fe_3O_4 合成复合材料后,不仅能改善复合材料粒径,还能实现材料与介质的快速磁性分离,从而将重金属离子从污染环境中吸附去除,是一种新型环境友好的功能材料^[11]。例如, Dong 等^[12]采用原位沉淀法将 Fe_3O_4 与羟基磷灰石结合得到复合材料,研究其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附过程,认为溶解-沉淀和表面络合是复合材料吸附

铅的主要吸附机理。但总体上磁性纳米材料对重金属的吸附上仍然存在一些亟待解决的问题,例如如何提高材料的磁响应强度,满足从土壤介质中回收要求,如何提高材料的循环使用次数,实现绿色环保等。基于此,本研究以 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、比表面积测定 (BET) 等技术为手段,研究 MFH 材料对污染土壤和废水中 Pb^{2+} 的去除修复效果,并探讨了重金属活化剂对土壤修复的影响和材料回收再生性能,以期为重金属离子废水处理领域和土壤中重金属的原位处理提供理论参考。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤取自重庆大渡口铅污染农田和工业园区,分别记为铅污染土 A (农田污染土壤) 和铅污染土 B (工业园区污染土壤)。供试土壤的 pH、有机质、阳离子交换量以及重金属全量的测定分别采用 pH 电极测定法、重铬酸钾容量法—外加热法、醋酸铵法、土壤消化—火焰原子吸收分光光度法,测定结果如表 1 所示。

根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(试行)(GB15618—2018)^[13]和《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》(试行)(GB36600—2018)^[14],两种土壤中铅含量均高于筛选值,低于管制值。

超顺磁性纳米 Fe_3O_4 -磷酸盐功能化材料(MFH)按照方丹丹等^[15]的方法合成,其结构表征参见 2.8。

表 1 供试铅污染土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested lead-contaminated soil

土壤 Soil	pH	有机质 Organic matter/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	阳离子交换量 CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mn/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	土壤质地 Soil texture
A	7.46	12.56	3.60	0.14	23.64	46.99	10.83	1.61	182.5	黏质 Clay
B	8.23	8.63	5.32	0.03	0.23	31.90	0.89	3.15	2194.4	砂质 Sand

注: A, 农田铅污染土壤; B, 工业园区铅污染土壤。下同。Note: A, lead-contaminated soil in farmland; B, lead-contaminated soil in industrial park. The same below.

1.2 超顺磁性微纳米 MFH 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附

1.2.1 等温吸附热力学特征及其影响因素

称取一定质量的 MFH 于含有 50 mL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的离心管中, 设置投加量、 Pb^{2+} 浓度、pH 等影响因素, 在 $220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下震荡一定时间后, 利用磁铁将材料吸附在离心管底部, 倾倒入上清液, 用火焰原子分光光度计测定溶液中 Pb^{2+} 剩余浓度。

MFH 投加量的影响: 分别称取 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30 g MFH, 溶液初始 Pb^{2+} 浓度为 $625.63 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, pH 为 5.00, 体系温度设置 15°C 。

溶液初始 Pb^{2+} 浓度的影响: 以硝酸铅配制浓度为 0、50、100、200、500、750、1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液, 称取 0.10 g MFH。

pH 的影响: 设置溶液初始 pH 为 2.00、3.00、4.00、5.00, 溶液初始 Pb^{2+} 浓度为 $625.63 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

离子强度的影响: 以 NaNO_3 作为支持电解质来调节反应体系离子强度, 设置离子浓度为 0、0.02、0.10、0.30、0.50、0.70、1.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

有机质浓度的影响: 在溶液中添加腐殖酸 (Q/JFC043-2004 标准, 上海巨枫化学科技有限公司), 以反映有机质对溶液体系中 MFH 吸附 Pb^{2+} 的影响。设置腐殖酸浓度为 0、10、20、50、100、200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2.2 反应时间的影响 (动力学)

设置震荡时间为 0、5、10、20、60、120 min, 称取 0.10 g MFH 于含有 50 mL $625.63 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pb^{2+} 溶液的离心管中, 溶液 pH 为 5.00, 体系温度设置 15°C 。

1.3 材料的表征

用 X 射线衍射仪 XRD (BRUCKER D8 ADVANCE, 德国布鲁克)、扫描电子显微镜 SEM (SU8020, 日本日立)、振动样品磁强计 VSM

(VSM-Versalab, 美国 Quantum Design)、比表面积分析 BET (ASAP2060, 上海麦克默瑞提克) 对制得的 MFH、吸附 Pb^{2+} 后的复合材料 (A-MFH) 以及再生后的复合材料 (R-MFH) 进行形态、粒径分布、比表面积以及磁性能等参数进行表征。采用电位滴定法测定材料的零电荷 pH (pH_{PZC})。

1.4 MFH 对污染土壤铅的去除修复

称取 1.6 kg 的农田铅污染土壤 A 和工业园区铅污染土壤 B 于 1 000 mL 烧杯中, 模拟 15 cm 耕作层土壤厚度, 以水土比 1:1 做淹水处理, 使上覆水层约为 5 cm, 搅拌 10 min, 使水土混均。以料土比为 0.9% 比例加入 MFH 材料, 间歇搅拌 20 min, 静置 2 h, 待材料与土壤中的铅充分接触并相互作用后, 用磁棒插入土壤并进行搅拌, 磁选回收 MFH, 重复 3 次。将剩余土壤溶液离心, 用火焰原子分光光度计测上清液 Pb^{2+} 残余浓度, 处理后的土壤风干后用 BCR 法^[16] 测定土壤铅形态的变化, 其中上清液 Pb^{2+} 浓度算作酸可溶态铅的一部分。根据土壤被处理前后铅形态的变化计算 MFH 材料对污染土壤中铅的去除效果。

重金属活化剂对土壤铅去除率的影响: 考察污染土壤中添加 EDTA 活化剂对 MFH 去除土壤铅的影响, 称取污染土壤 A、B, 设置 2 个处理: ①不施 EDTA; ②称取适量 EDTA, 溶解于水做淹水处理, 使土壤中 EDTA 含量为 $3 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.5 MFH 回收与再生

MFH 回收率测定: 将土壤中回收的 MFH 在清水中反复进行磁吸-解磁操作, 以尽量洗脱杂质后, 用少量稀酸洗涤, 再干燥, 去除干燥物中夹带的土壤和弱磁性的铁氧化物, 称重并计算其回收率。

磁场强度对土壤中材料回收率的影响: 分别用

磁场强度为 3 600、4 000、4 500、5 200 G 的磁棒按以上方法进行试验, 探讨磁场强度对土壤中材料回收率的影响。

MFH 再生性能测定: 取适量 MFH, 在 20℃、220 r·min⁻¹ 震荡 2 h 条件下, 处理 625.63 μg·mL⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液, 使 MFH 饱和吸附 Pb²⁺, 用磁铁将材料与溶液分离, 测溶液中剩余 Pb²⁺ 浓度, 将材料冷冻干燥, 称重。将达到饱和吸附 Pb²⁺ 离子的 MFH 材料 (A-MFH), 进行如下再生处理: 将 A-MFH 加入 pH 为 4.50 的稀硝酸溶液 (固液比 1:2), 在 25℃ 条件下震荡洗脱 1 h, 过滤, 干燥, 获得再生产品 R-MFH, 同上处理, 测 R-MFH 吸附后溶液中剩余 Pb²⁺ 浓度。

上述试验均设置 3 个重复, 每个重复 3 个平行, 经离群值检验取舍后, 以平均值计算 MFH 对 Pb²⁺ 的吸附量或去除率。

1.6 数据处理

MFH 质量损耗率 (S) 和性能恢复率 (H) 由下式求得:

$$S = \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

$$H = \frac{f_2}{f_1} \quad (2)$$

式中, m_1 为吸附了 Pb²⁺ 的 R-MFH 质量减去吸附了 Pb²⁺ 的 MFH 质量 (g), m_2 为吸附了 Pb²⁺ 的 MFH 质量 (g), f_1 为 MFH 对 Pb²⁺ 的去除率, f_2 为 R-MFH 对 Pb²⁺ 的去除率。

Pb²⁺ 的去除率 X 和吸附容量 Q 由下式求得:

$$X = \frac{(C_0 - C_m)}{C_0} \quad (3)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_m)V}{m} \quad (4)$$

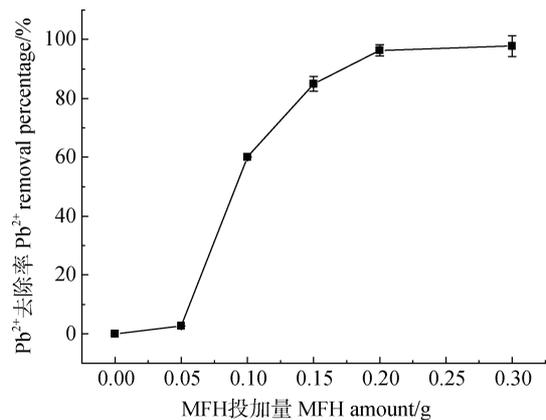
式中, C_0 为溶液的初始浓度 (μg·mL⁻¹), C_m 为吸附后溶液的 Pb²⁺ 浓度 (μg·mL⁻¹), V 为溶液的体积 (L), m 为材料 MFH 投放质量 (g)。

采用 Microsoft Office Excel 2010 进行数据处理, Origin 9 对处理后的数据作图分析。

2 结果与讨论

2.1 MFH 投加量对吸附溶液中 Pb²⁺ 的影响

通过研究投加量对 Pb²⁺ 的吸附影响, 可以确定材料的最佳投加剂量, 有利于实现材料的高效利用。在吸附时间为 2 h 条件下, MFH 投加量对 Pb²⁺ 去除率的影响曲线见图 1。由图可知, MFH 对 Pb²⁺ 的去除率随投加量的增加逐步增大, 表明较高用量的吸附剂为 Pb²⁺ 提供了更多活性反应位点, Pb²⁺ 可有更高机率与 MFH 的活性基团结合^[17]。在投加量达到 0.20 g 时, MFH 对 Pb²⁺ 的去除量达 152.6 mg·g⁻¹, 去除率达到 97.59%, 随着投加量继续增加, 去除率不再增加。这是由于随着投加量的进一步增加, 可能会发生吸附剂的聚集和活性中心的重叠, 吸附过程在该条件下达到平衡, 因此去除率没有显著变化^[10]。



注: 图中误差线为数据的标准偏差。下同。Note: The error bars in the figure are the standard deviation of the data. The same below.

图 1 MFH 投加量对溶液中 Pb²⁺ 的吸附影响

Fig. 1 Effect of MFH dosage on the adsorption of Pb²⁺ in solution

2.2 溶液初始浓度对 MFH 吸附 Pb²⁺ 的影响

Pb²⁺ 在 MFH 上的等温吸附曲线见图 2。MFH 对溶液中 Pb²⁺ 的吸附量随着 Pb²⁺ 初始浓度的增加而增大, 当 Pb²⁺ 初始溶液浓度小于 200 μg·mL⁻¹ 时, 去除率均达到 98% 以上, Pb²⁺ 几乎完全被 MFH 吸附; 当初始浓度大于 200 μg·mL⁻¹ 时, 吸附量增幅明显减缓, 吸附逐渐趋于饱和。这是由于 Pb²⁺ 浓度的增大, 使吸附量明显增加; 但材料的吸附位点数量一定,

阳离子数量增加到一定程度使吸附位点几乎被完全利用, 因此吸附量增长缓慢逐渐达到平衡^[18]。

采用吸附等温模型对 MFH 对 Pb^{2+} 的吸附过程进行拟合, 分析吸附剂的表面结构和吸附机理。由表 2 可知, Freundlich 方程拟合的决定系数 R^2 达到 0.969, 可以判定 Freundlich 吸附等温模型能较合理地描述了 MFH 对 Pb^{2+} 吸附过程中的热力学过程, 属于多层吸附类型^[19]。此外, 吸附强度常数 $n > 1$, 说明 MFH 对 Pb^{2+} 易发生吸附, 吸附过程有利且不均匀。拟合得出的 MFH 对 Pb (II) 的最大吸附能力为 $181.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且与其他磁性吸附剂相比 (见表 3) 相比具有较大的竞争力。

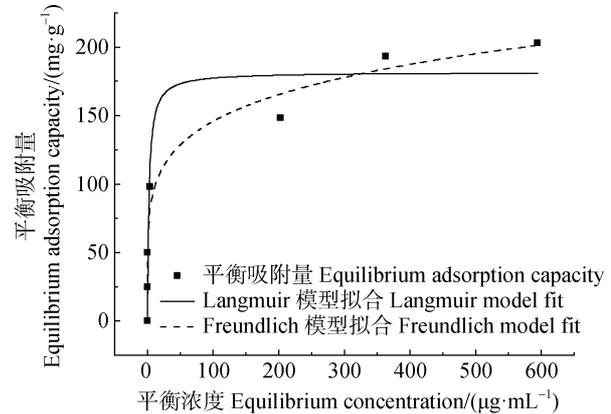


图 2 MFH 对溶液中 Pb^{2+} 的等温吸附模型

Fig. 2 Isothermal adsorption model of Pb^{2+} in solution by MFH

表 2 MFH 对 Pb^{2+} 的等温吸附模型拟合

Table 2 Fitting results of isothermal adsorption model of Pb^{2+} by MFH

Langmuir 吸附模型 Langmuir model			Freundlich 吸附模型 Freundlich model		
$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
181.6	0.413	0.841	63.42	5.532	0.969

表 3 不同磁性吸附剂对 Pb 的吸附能力

Table 3 Comparison of adsorption capacity of different magnetic adsorbents for Pb

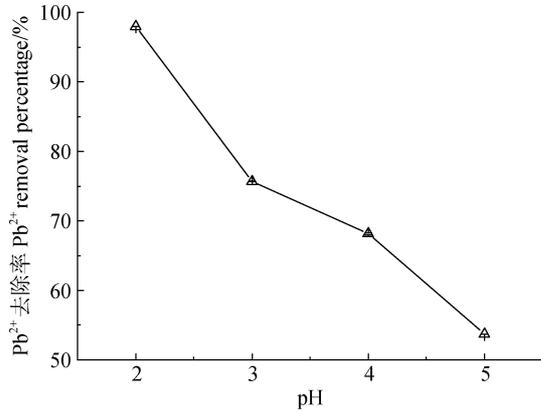
磁性材料 Magnetic adsorbents	最大吸附量 Maximum adsorption capacity/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献 References
磁性多孔壳聚糖凝胶微球 (CS - EGDE / Fe_3O_4)	41.17	[8]
孔达果胶修饰的磁性氧化铁纳米粒子 (MNP)	56.6	[20]
Fe_3O_4 /环糊精聚合物纳米复合材料 (CD poly-MNPs)	64.5	[21]
腐殖酸包覆 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 (Fe_3O_4 /HA)	92.4	[22]
柠檬酸和 Fe_3O_4 改性甘蔗渣 (MSB)	116.7	[9]
氨基功能化核壳磁性介孔复合微球 (Fe_3O_4 @ SiO_2 - NH_2)	128.21	[23]
氧化石墨烯负载磁性羟基磷灰石 (PMGO)	274.73	[17]
Fe_3O_4 @L-半胱氨酸和海藻酸钠 (MSAL)	330	[11]
Fe_3O_4 @ $Ca_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (MFH)	181.6	本研究

2.3 pH 对 MFH 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响

在 $pH > 6.00$ 时, 高浓度的 Pb^{2+} 溶液 ($625.63 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 水解产生白色悬浊物, 形成 $Pb(\text{OH})_2$ 沉淀, 而 $pH < 2.00$ 时, 复合材料中 Fe_3O_4 发生明显酸溶解反应使溶液体系变黄, 破坏材料结构^[17]。故只考虑弱酸性 $pH 2.00 \sim 5.00$ 范围内, pH 对 MFH 吸附性能的影响。从图 3 可以看出, 低 pH 范围内 MFH 对 Pb^{2+} 的去除率随溶液 pH 的增加而下降, 由 pH 为

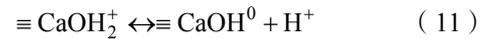
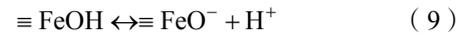
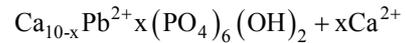
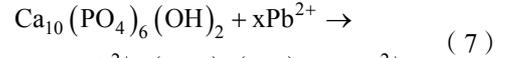
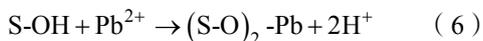
2.00 时去除率 98.02% 降至 pH 为 5.00 时去除率 53.69%。这是由于 pH 条件可显著改变 MFH 颗粒表面的荷电状态^[24]。

$Pb(II)$ 在磁性羟基磷灰石上的吸附主要包括表面络合、离子交换、溶解沉淀和静电吸附等机制^[17]。首先, 是 Pb^{2+} 发生在 Fe_3O_4 和羟基磷灰石表面的吸附, 式 (5)、式 (6) 展示了表面络合物的形成, 其中, S 代表 Fe_3O_4 和羟基磷灰石的表面, H^+ 与 Pb^{2+}

图 3 pH 对 MFH 吸附溶液中 Pb²⁺ 的影响Fig. 3 Effect of pH on Pb²⁺ in MFH adsorption solution

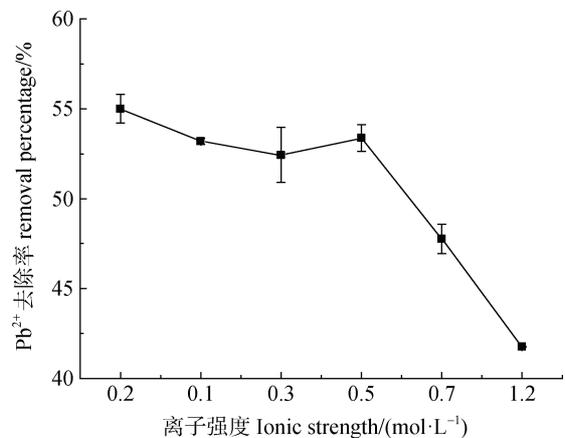
交换形成表面络合物, 这一步骤被认为是最开始的快速吸附机制^[25]。其次, 在酸性条件下, 羟基磷灰石发生溶解, 溶解出的磷酸盐与 Pb²⁺反应并沉淀, 同时, 吸附在纳米羟基磷灰石表面的 Pb²⁺, 与 Ca²⁺进行离子交换^[17] (式 (7)), 使得 MFH 对 Pb²⁺吸附量显著增加。此外, 静电吸附机制也存在于羟基磷灰石对 Pb 的吸附过程中, 式 (8) 一式 (11) 展示了磁性羟基磷灰石的表面活性位点在溶液中表现出的缓冲特性。

MFH 等电点为 pH_{PZC} 为 8.3, 实验条件下, MFH 颗粒表面均带正电荷, 随着 pH 的升高, 使 MFH 表面正电荷减少, 一方面有利于 Pb²⁺的吸附; 另一方面水溶液中 Pb²⁺的存在形态也会随之改变, 随着 pH 的升高, OH⁻浓度逐渐增加, 与 Pb²⁺发生配位反应, 形成 Pb(OH)⁺~Pb(OH)₂²⁺等多羟基配位化合物或配位离子。OH⁻的配位竞争不仅减少了 MFH 对 Pb²⁺的吸附, 而且多羟基铅配位化合物的形成, 增加了 Pb(II) 的负电荷, 使得带负电的 MFH 与 Pb²⁺吸附力降低, 从而使得 MFH 可吸附的 Pb²⁺量减少^[26]。因此, MFH 作为吸附剂用于溶液中 Pb 的去除, 适用于较低 pH 范围。而且 pH 低于 5 范围内发生了明显的吸附作用, 暗示带正电的吸附剂与正电吸附质 (Pb²⁺) 之间不仅仅是简单的静电物理吸附, 否则两者吸附作用理应很弱。



2.4 离子强度对 MFH 吸附溶液中 Pb²⁺ 的影响

在温度为 15℃、吸附时间为 2 h、pH 为 5.00、初始 Pb²⁺浓度 625.63 μg·mL⁻¹ 条件下, 离子强度对 Pb²⁺去除率的影响见图 4。可以看出, 随着溶液体系中 NaNO₃ 浓度的增大, MFH 对 Pb²⁺的去除率明显降低。NaNO₃ 浓度由 0 增到 1.2 mol·L⁻¹ 时, 去除率由 57.96% 降至 41.75%。可能原因有: (1) 随溶液离子强度增加, Pb²⁺活度系数降低, 从而阻碍了 Pb²⁺从溶液体系扩散到 MFH 表面。(2) Pb²⁺被吸附后可能与 MFH 的活性位点形成外层表面配合物, 而外加 Na⁺能够吸附到外层表面活性位点, 对 MFH 吸附 Pb²⁺具有较大的抑制作用^[21]。(3) 随溶液离子强度增加, 外加电解质离子压缩 MFH 扩散双电层厚度, 削弱了 MFH 微粒间的静电排斥作用, 使之发生团聚, 从而使有效吸附位点数量减少。(4) MFH 与 Pb²⁺在水溶液中表现为静电吸引作用, 随溶液离子强度增加, 外加电解质离子逐渐包围 MFH 表面带相

图 4 离子强度对 MFH 吸附溶液中 Pb²⁺ 的影响Fig. 4 Effect of ionic strength on Pb²⁺ adsorption in MFH solution

反电荷的吸附位点,部分中和吸附位点的电荷,造成吸附位点与 Pb^{2+} 间的静电吸引作用削弱,不利于 MFH 吸附 Pb^{2+} [7]。

2.5 有机质浓度对 MFH 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响

在天然水体系统中,颗粒物含有各种可以影响金属离子迁移和归宿的天然有机质(NOM),主要是腐殖质(HS),包括腐殖酸(HA)、富里酸(FA)等。有机质浓度对 Pb^{2+} 去除率的影响见图 5,随腐殖酸浓度的增加,MFH 对 Pb^{2+} 的去除率呈上升趋势。腐殖酸浓度由 0 增至 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率由 47.35% 增至 65.97%。由于 HA 结构既含有疏水基团又含有亲水基团 [27],所以既能与疏水性物质结合,又能对重金属离子具有键合能力,从而 HA 与水环境中 Pb^{2+} 络合,且自身吸附到 MFH 表面,从而增加了 MFH 对 Pb^{2+} 的吸附量。此外,在 HA 存在时,MFH 对 Pb^{2+} 的键合程度在低 pH 时会上升,在高 pH 时会下降,本试验溶液体系为低 $\text{pH}=5.17$,一定程度上能增强 MFH 对 Pb^{2+} 的吸附作用。综上,有机质能增加溶液体系中 MFH 吸附 Pb^{2+} 的量。

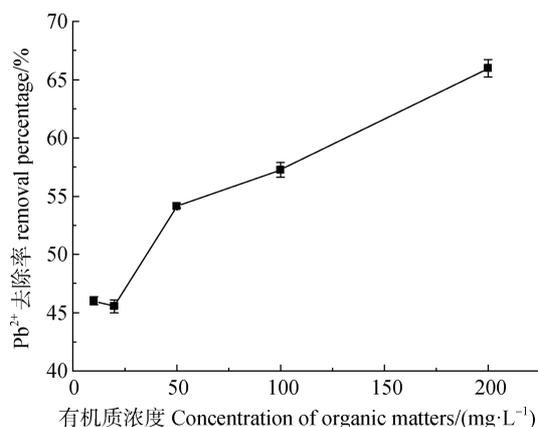


图 5 有机质浓度对 MFH 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响

Fig. 5 Effect of organic matter concentration on Pb^{2+} in MFH adsorption solution

2.6 MFH 对溶液中 Pb^{2+} 的动力学吸附

Pb^{2+} 在 MFH 上的动力吸附曲线见图 6。由图可

知, MFH 对 Pb^{2+} 的吸附是快速反应过程,反应在前 10 min 吸附量随时间的增加快速增加,达 $168.26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,当反应时间超过 10 min,吸附量几乎不再增加,达到了吸附平衡。在开始阶段, MFH 表面的结合位点较多,其吸附速率较快;反应一段时间后由于 $Pb(\text{II})$ 离子逐渐占据位置,结合位点减少使其吸附速率迅速降低,最后达到吸附平衡 [23]。

为描述 MFH 对 Pb^{2+} 的吸附动力学过程,采用准一级和准二级动力学模型对动力学数据进行拟合,分析吸附过程的机理和潜在的速率控制步骤。表 4 中给出准一级动力学和准二级动力学拟合曲线的决定系数以及参数,其决定系数均大于 0.993,其中准二级动力学拟合效果更好。准二级动力学方程是基于化学吸附,化学键是联系吸附剂与吸附质之间的桥梁,吸附剂的吸附能力取决于其表面的活性点位数量和性质,决定吸附过程的速率 [24]。进一步证实 Pb^{2+} 与 MFH 的相互作用主要是化学机制,而非简单的物理作用。

2.7 MFH 的表征

图 7 显示了 Fe_3O_4 、HAP 两种单体、复合材料 MFH、吸附 Pb^{2+} 的复合材料 A-MFH 及其再生复合材料 R-MFH 的 XRD 光谱图,可以看出, Fe_3O_4 和 HAP 的晶面与各自的标准谱图峰位一致,没有其

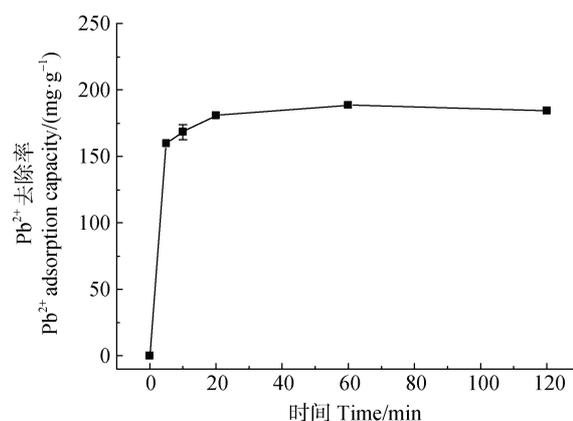


图 6 MFH 对溶液中 Pb^{2+} 的动力学吸附模型

Fig. 6 Kinetic adsorption model of Pb^{2+} in solution by MFH

表 4 MFH 对 Pb^{2+} 的吸附动力学模型拟合

Table 4 Fitting results of kinetic adsorption model of Pb^{2+} by MFH

准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic model		
R	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k	R	$q_2/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2
0.992	183.0	0.387	0.999	185.9	0.012

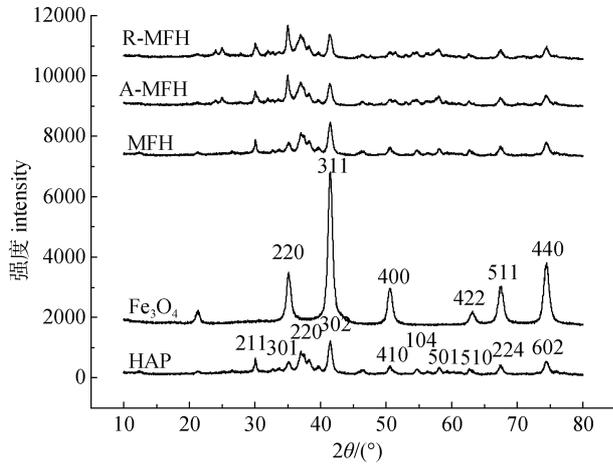


图 7 Fe_3O_4 、HAP、MFH、A-MFH 和 R-MFH 的 X 射线衍射光谱

Fig. 7 XRD spectrum of Fe_3O_4 , HAP, MFH, A-MFH and R-MFH

他杂质峰,各个主峰强度均较高,表明试验制备得到的 Fe_3O_4 和 HAP 纯度较高且结晶性好^[12]。将 A-MFH 衍射峰与标准卡片对比发现中含有 Pb 元素峰,且 A-MFH 所有的衍射峰均能与 MFH 的衍射峰相对应,说明 MFH 有效吸附了 Pb。再生材料 R-MFH 的衍射特征峰与 A-MFH 一致,但铅元素的衍射峰降低,说明再生处理稀硝酸洗脱了大部分 Pb^{2+} ,同时并未改变

MFH 的结构,因此再生材料 R-MFH 的性质稳定。

图 8 分别为 MFH、A-MFH 以及 R-MFH 的 SEM 表征图片。从图 8a 可以看出,经过共沉淀反应, MFH 结构中球形 Fe_3O_4 与长条形 HAP 互相紧密附着,形成了粒径约为 $9\ \mu\text{m}$ 的团聚体。从图 8b 可以看出, A-MFH 有明显团聚现象,可能是 MFH 颗粒表面带有电荷,且电荷易集中在颗粒的尖角处,导致不同 MFH 颗粒共同结合 Pb^{2+} ,而且吸附固定 Pb^{2+} 后 MFH 颗粒间存在氢键产生桥接作用,也能够使颗粒发生团聚;从图 8c 看,再生后 R-MFH,团聚现象减弱,能清晰分辨出粒子形貌,表明经过再生 MFH 的性能有所恢复^[7]。

磁性粒子的磁感应强度越大越容易从介质中被磁铁吸出,越有利于污染物质的去除修复^[23]。经振动样品磁强计分析得到 MFH、A-MFH 以及 R-MFH 三种材料的饱和磁感应强度分别为 $33.36\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $26.41\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $27.45\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, MFH 在吸附 Pb^{2+} 后, A-MFH 饱和磁感应强度降低,再生后的 R-MFH 磁感应强度有小幅回升。MFH 以及 A-MFH 和 R-MFH 的磁感应强度均高于目前研究的大部分超顺磁性材料^[17, 28],具有很好的磁响应能力和实际应用的潜力^[7]。

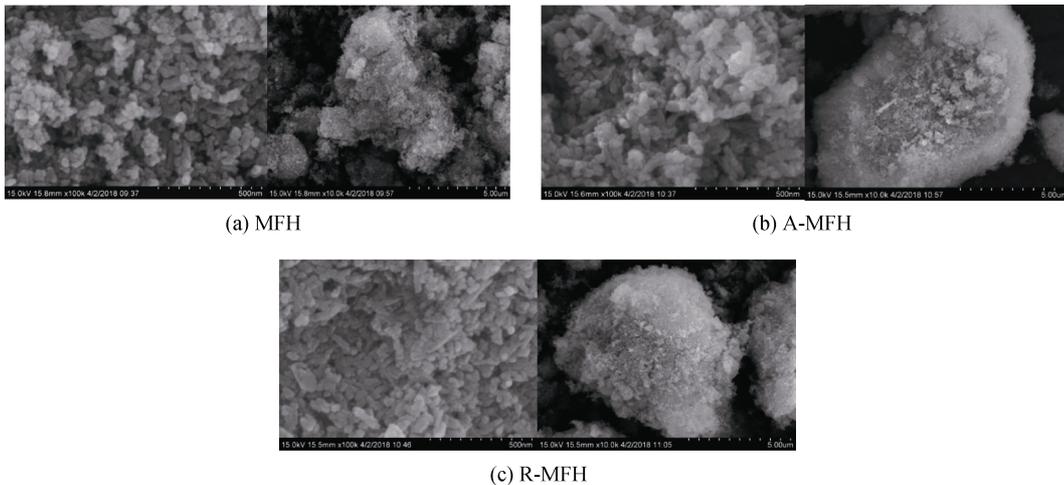


图 8 MFH、A-MFH 和 R-MFH 的扫描电镜图

Fig. 8 SEM micrographs of MFH, A-MFH and R-MFH

通过对复合材料比表面积进行表征,得到 MFH、A-MFH 和 R-MFH 的比表面积分别为 $83.06\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $71.87\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $76.83\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对比目前研究的磁性材料, MFH 及其再生材料均具有较大的比表面积^[19, 28], 能提供给溶液中 Pb^{2+} 更多的吸附位点,有利于 Pb^{2+}

的吸附^[26]和后续的循环利用。

2.8 MFH 对铅污染土壤的修复及活化剂的强化效果

施用活化剂能打破重金属各形态的化学平衡,使重金属向有效态、水溶态转化,更易被修复剂去

除, 其中 EDTA 是土壤重金属修复中提取效率和利用率最高的一种螯合剂^[29]。从图 9、表 5 可以看出, MFH 对农田铅污染土 A 和工业园区铅污染土 B 中的铅均有一定去除效果, 去除量分别为 30.43、145.60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 但 MFH 处理后的两类铅污染土中铅的含量均不满足铅污染风险筛选值限值。在添加 EDTA 的试验组中, 污染土 A、B 中总铅去除量明显提高, 分别提高至 102.74、160.53 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。污染土 A 中总铅含量从 182.50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 减至 79.76 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 低于铅污染风险筛选值, 重金属铅总量能够满足土壤质量标准要求。

形态分析表明, 污染土 A 中原始酸可溶态铅 (AC) 含量最高, 污染土 B 中, AC 和可还原态铅 (RD) 含量占比较高。修复过程中添加 EDTA 活化对形态含量影响较大, 污染土 A 中 AC 铅含量从对照不加 EDTA 的 74.64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 2.814 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 污染土 B 中 AC 铅含量从对照的 942.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 939.42 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, RD 铅含量从对照的 1 006.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降

低至 945.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 9)。在铅污染土中施用的 EDTA 能有效螯合交换态、碳酸盐结合态和氧化物结合态铅, 显著增加土壤铅的有效态含量, 而对移动能力和生物有效性、环境风险较低的有机态和残余态土壤铅的作用效果不明显^[30]。与 EDTA 结合的铅离子主要通过和 MFH 发生配位体竞争吸附转变为 MFH-Pb 结合态, 因而使土壤中的铅含量降低, 两种理化性质不同的铅污染土在 EDTA 处理前后, MFH 对铅的各形态处理效果有差异。

2.9 MFH 的回收与再生

不同磁场强度的磁棒条件下, MFH 回收率如表 6。磁棒磁场强度越大, 材料回收率越大, 当磁场强度为 4 000 G 时, 应用于污染土 A 和 B 中的 MFH 材料回收率分别为 92.91% 和 96.23%。当磁棒磁场强度超过 4 500 G 时, MFH 回收量超过施用量, 原因是磁棒从土壤中吸附出的磁性物质除了吸附固定铅的 MFH 外, 还有少量土壤中原有的磁性较强的原有磁性矿物, 以及附着了 MFH 使得其可被吸出的磁

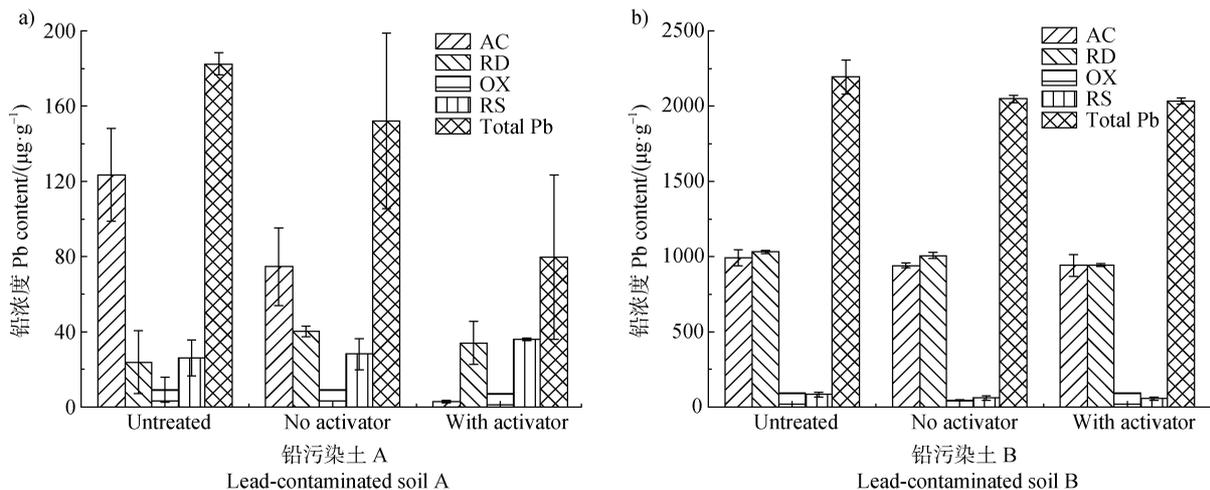


图 9 铅污染土 A、B 在 MFH 处理前后铅形态含量

Fig. 9 Lead form content of lead-contaminated soils A and B before and after MFH treatment

表 5 MFH 对铅污染土壤的修复及活化剂的强化效果

Table 5 Remediation of lead-contaminated soil by MFH and strengthening effect of activator

土壤 Soil	总铅去除量		总铅去除率		总铅残留量	
	Total lead removal quantity/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		Total lead removal percentage/%		Total lead residue/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	未添加 No activator	添加 With activator	未添加 No activator	添加 With activator	未添加 No activator	添加 With activator
A	30.43	102.74	16.67	56.30	152.08	79.76
B	145.60	160.53	6.64	7.32	2048.80	2033.87

表 6 不同磁场强度对土壤中 MFH 回收率的影响

Table 6 Effects of different magnetic field strengths on the recovery of MFH in soil

磁场强度 Magnetic field strength/G	铅污染土 A 回收率 Recovery rate of lead-contaminated soil A/%	铅污染土 B 回收率 Recovery rate of lead-contaminated soil B/%
3 600	88.22	89.19
4 000	92.91	96.23
4 500	114.02	114.62
5 200	117.16	123.01

性较弱的经磁性矿物化学风化产生的次生磁性矿物。综上,在外加磁场强度下, MFH 的回收率高,同时根据再生性能试验以及表征结果得出 MFH 的重复利用率高,这有利于实现土壤中材料和重金属 Pb^{2+} 的回收利用。

再生后的 MFH 质量损耗率 (S) 和性能恢复率 (H) 分别为 2.70% 和 89.49%, S 值越低,说明 MFH 的再生质量损失越小。H 值越高,说明 MFH 的吸附能力恢复越好。稀硝酸洗脱液加入后, H^+ 的存在,能将 MFH 上固定的 Pb^{2+} 置换出来,但同时也可能破坏部分分子间稳定化学键结构以及导致 Fe 元素流失,造成 MFH 吸附性能略有减弱和质量损失。试验说明经硝酸洗脱液再生的 MFH 再生效果可观。

3 结 论

MFH 材料对溶液中 Pb^{2+} 的去除修复效果明显,在 $0\sim 1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铅含量范围内, MFH 能有效、快速地去掉溶液中的 Pb^{2+} 。MFH 对 Pb^{2+} 是快速、多层的吸附过程,反应在 10 min 左右达到吸附平衡,平衡吸附量 $181.6\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, MFH 与 Pb^{2+} 之间的相互作用主要是化学机制。MFH 去除 Pb^{2+} 适用于较低 pH 2.00~5.00 范围,溶液中有机质增加能有效提高 MFH 对 Pb^{2+} 的吸附量,离子强度增大会抑制 MFH 对 Pb^{2+} 的去除率。MFH 纯度较高,结晶性较好,具有较大的比表面积,且 MFH 具有超顺磁性,利于回收,对于轻度铅污染土壤的修复具有较好的修复效果。添加 EDTA 活化剂后, MFH 对土壤中总铅的吸附量明显提升。如何将取得的研究成果应用于实际修复体系中至关重要,对于 MFH 应用于污染土壤的原位修复仍然是研究的重点,需要后期不断的完善与探索。

参考文献 (References)

- [1] Bao X C, Ma J Y, Xu W M, et al. Human bioavailability and health risk assessment of heavy metals in soils from a mining area of southwest China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, DOI: 10.11766/trxb202107200287. [保欣晨, 马骄阳, 徐武美, 等. 西南某矿区土壤重金属的人体生物有效性及健康风险评估[J]. *土壤学报*, 2022, DOI: 10.11766/trxb202107200287.]
- [2] Abdolali A, Ngo H H, Guo W S, et al. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 603—611.
- [3] Yuan S J, Zhang P, Yang Z Y, et al. Successive grafting of poly (hydroxyethyl methacrylate) brushes and melamine onto chitosan microspheres for effective Cu (II) uptake[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 287—302.
- [4] Tan X P, He J H, Guo Z M, et al. Research progresses on soil enzymes as indicators of soil health and their responses to heavy metal pollution[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, DOI: 10.11766/trxb202107240275. [谭向平, 何金红, 郭志明, 等. 土壤酶对重金属污染的响应及指示研究进展[J]. *土壤学报*, 2022, DOI: 10.11766/trxb202107240275.]
- [5] Albadarin A B, Mangwandi C, Al-Muhtaseb A H, et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179: 193—202.
- [6] Lin A H, Wan T, Ding Y, et al. Structure and heavy metal ion adsorptions of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MLS}$ composite polymer adsorbents[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50 (3): 44—48. [林安鸿, 万涛, 丁毅, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MLS}$ 复合聚合物吸附树脂的结构及其重金属离子吸附性能[J]. *塑料工业*, 2022, 50 (3): 44—48.]
- [7] Zhang L Z, Yi P, Fang D D, et al. Adsorption mechanism of cadmium by superparamagnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ functionalized materials[J]. *Environmental Science*, 2021, 42 (6): 2917—2927. [张立志, 易平, 方丹丹,

- 等. 超顺磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 功能化材料对镉的吸附机制[J]. 环境科学, 2021, 42 (6): 2917—2927.]
- [8] Pu S Y, Xiao Y T, Ma H, et al. Adsorption behavior and mechanism of heavy metal ions in water by CS-EGDE/ Fe_3O_4 gel microspheres[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39 (7): 2172—2181. [蒲生彦, 肖雨婷, 马慧, 等. CS-EGDE/ Fe_3O_4 凝胶微球对水中重金属离子的吸附性能及机理研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39 (7): 2172—2181.]
- [9] Liu G F, Liao L, Dai Z M, et al. Organic adsorbents modified with citric acid and Fe_3O_4 enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125108.
- [10] Shabani E, Salimi F, Jahangiri A. Removal of arsenic and copper from water solution using magnetic iron/bentonite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{bentonite}$) [J]. *Silicon*, 2019, 11 (2): 961—971.
- [11] Feng J Y, Zhang J, Song W F, et al. An environmental-friendly magnetic bio-adsorbent for high-efficiency Pb (II) removal: Preparation, characterization and its adsorption performance[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 203: 111002.
- [12] Dong L J, Zhu Z L, Qiu Y L, et al. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165 (3): 827—834.
- [13] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 13. [生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 13.]
- [14] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 13. [生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 13.]
- [15] Fang D D, Zhang L Z, Wang Q. Effects of superparamagnetic nanomaterials on soil microorganisms and enzymes in cadmium-contaminated paddy fields[J]. *Environmental Science*, 2021, 42 (3): 1523—1534. [方丹丹, 张立志, 王强. 超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响[J]. 环境科学, 2021, 42 (3): 1523—1534.]
- [16] Qureshi A A, Kazi T G, Baig J A, et al. Exposure of heavy metals in coal gangue soil, in and outside the mining area using BCR conventional and vortex assisted and single step extraction methods. Impact on orchard grass[J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126960.
- [17] Li R F, Liu Y Q, Lan G H, et al. Pb (II) adsorption characteristics of magnetic GO-hydroxyapatite and the contribution of GO to enhance its acid resistance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (4): 105310.
- [18] Liu J Y, Hu C W, Huang Q G. Adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} onto oiltea shell from water[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 487—491.
- [19] Fan S L, Huang Z Q, Zhang Y J, et al. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: Preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 48—55.
- [20] Saravanan P, Vinod V T P, Sreedhar B, et al. Gum kondagogu modified magnetic nano-adsorbent: An efficient protocol for removal of various toxic metal ions[J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2012, 32 (3): 581—586.
- [21] Badruddoza A Z M, Shawon Z B Z, Tay W J D, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{cyclodextrin}$ polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91 (1): 322—332.
- [22] Liu J F, Zhao Z S, Jiang G B. Coating Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (18): 6949—6954.
- [23] Tang Y L, Liang S, Wang J T, et al. Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for Pb (II) and Cd (II) removal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25 (4): 830—837.
- [24] Khawar A, Aslam Z, Zahir A, et al. Synthesis of Femur extracted hydroxyapatite reinforced nanocomposite and its application for Pb (II) ions abatement from aqueous phase[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122: 667—676.
- [25] Thanh D N, Novák P, Vejpravova J, et al. Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 456: 451—460.
- [26] Song S, Liu Z, Zhang J, et al. Synthesis and adsorption properties of novel bacterial cellulose/graphene oxide/attapulgite materials for Cu and Pb ions in aqueous solutions[J]. *Materials*, 2020, 13 (17): 3703.
- [27] Shen S Y, Huang Y, Wang W Q, et al. Study on adsorption behavior of Sb (V) by ferrihydrite and its humic acid complex[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39 (12): 4015—4021. [申思月, 黄阳, 王维清, 等. 水铁矿及其腐殖酸复合体对 Sb (V) 的吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39 (12): 4015—4021.]

- [28] Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 187—204.
- [29] Wu J M, Guo S R, Zhu M Y, et al. Application research progress of EDTA in the ecological restoration of heavy metals in soil[J]. *Inner Mongolia Forestry Investigation and Design*, 2016, 39 (5): 137—140, 15. [吴佳美, 郭实荣, 朱梦银, 等. EDTA 在土壤重金属生态修复中应用研究进展[J]. *内蒙古林业调查设计*, 2016, 39(5): 137—140, 15.]
- [30] Feng J, Zhang Z Q, Li N, et al. Washing of heavy metal contaminated soil around a lead-zinc smelter by several chelating agents and the leached soil utilization[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9 (11): 5617—5625. [冯静, 张增强, 李念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9 (11): 5617—5625.]

(责任编辑：卢 萍)