杜小佩, 白国梁, 刘云利, 等. 赤玉土在水环境领域应用的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(11): 48-55.
DU X P, BAI G L, LIU Y L, et al. Research progress of application of akadama clay in the field of water environment[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(11): 48-55.

赤玉土在水环境领域应用的研究进展

杜小佩[1,2],白国梁[1],刘云利[1,*],吴振斌[1],张 义[1,2,*]
(1. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室,湖北武汉 430072;2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 吸附法因其操作简单、成本低廉、使用范围广等特点在水处理领域得到广泛应用。其中,赤玉土作为一种具有高渗透性、强吸附性、绿色环保、储量丰富等优势的新型吸附材料逐渐被应用于生态修复领域。为了进一步增强赤玉土对目标污染物的吸附能力,其改性处理受到科研学者的广泛关注。文章首先介绍了赤玉土的多种改性方法,如无机酸改性、过渡金属改性、无机盐改性的作用机理及改性后对污染物的吸附能力的改善,进一步探讨其在富营养化水体、重金属污染废水、放射性废水等水环境领域的应用效果,最终对其发展趋势进行研究并做出总结,同时展望研究前景。

关键词 赤玉土 水环境 吸附剂 改性方法 吸附效果
中图分类号: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-0177(2024)11-0048-08
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.11.006

Research Progress of Application of Akadama Clay in the Field of Water Environment

DU Xiaopei[1,2], BAI Guoliang[1], LIU Yunli[1,*], WU Zhenbin[1], ZHANG Yi[1,2,*]
(*1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;*
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Adsorption method is widely used in the field of water treatment because of its simple operation, low cost and wide range of use. It has been gradually applied in the field of ecological restoration due to its advantages of porousness, high permeability, strong adsorption, green environmental protection, and abundant reserves, etc. In order to further enhance its adsorption capacity of the target pollutants, the modification of akadama clay has been widely concerned by domestic and foreign researchers and scholars. This paper firstly introduces various modification methods of akadama clay, such as inorganic acid modification, transition metal modification, inorganic salt modification of the mechanism and the adsorption capacity of the modified pollutants, and further discusses its application effect in eutrophic water, heavy metal polluted wastewater, radioactive wastewater and other water environment fields, and finally researches and summarizes the development trend of the akadama clay and looks forward to the prospect of its research.

Keywords akadama clay water environment adsorbent modification method adsorption efficiency

赤玉土是以二氧化硅、氧化铝和氧化铁为主要化学成分的一种土壤介质,源于日本火山堆积形成的火山泥,储量丰富、价格低廉,颗粒呈暗红色,表面粗糙多孔,具有高渗透性和微酸性,对重金属、氮和磷、放射性元素等有良好的吸附能力,常用作园艺栽培介质[1-2],现在逐渐被水环境领域关注。作为黏土矿物材料中的一种,赤玉土的比表面积和孔容积都比其他材料大很多,因而具有更强的吸附潜能。赤玉土的比表面积分别是蛭石、膨润土、沸石的8.54、3.47 倍和 12.3 倍,孔容积分别是它们的1.88、5.49 倍和 21.10 倍[3-6]。但因为杂质较多、孔道堵塞等问题导致天然赤玉土的吸附量较小,且最

[收稿日期] 2023-10-17
[基金项目] 国家自然科学基金项目(42307336);湖北省重点研发项目(2022BCA066)
[作者简介] 杜小佩(2000—),女,硕士,研究方向为内源污染控制与修复等,E-mail:317394351@qq.com。
[通信作者] 刘云利(1995—),女,博士后,E-mail:liuyl@ihb.ac.cn。
张义(1985—),男,博士后,研究员,研究方向为内源污染控制和水体生态修复等,E-mail:zhangyi@ihb.ac.cn。

佳应用范围较局限,从而限制了其推广和使用。赵迎新[2]用赤玉土处理含铬废水,发现其只在 pH 值为 2 的强酸条件下吸附效果较好,因而尝试使用化学改性的方法,发现改性后可显著提升其吸附性能并拓宽其应用范围。本文拟从不同改性方法以及吸附对象角度,对比多种改性赤玉土对不同污染物的吸附能力,提出赤玉土在生态修复领域应用的设想,并对赤玉土在实际应用中的推广进行探讨,进一步推动赤玉土在废水处理、水质净化及生态环境修复领域中的应用。

赤玉土作为一种生态环境领域的新型吸附材料拥有广阔的应用前景,目前对赤玉土的研究主要是将其作为吸附剂应用于污水净化领域。本文以文献计量学的角度,基于 Web of Science 数据库作为研究数据源,利用 VOS viewer 软件对 2009 年—2023 年有关赤玉土发表的研究论文进行文献计量分析得到以下结果,如图 1 所示。将 23 篇以赤玉土为主题的文章中 202 个关键词按最小出现次数为 2,可分为 5 个聚类、44 个条目,其中“吸附”一词出现次数最多,其次是“动力学”“平衡”“去除”等。在这些研究主题中,利用赤玉土作为吸附剂处理重金属污染废水是大部分论文的研究重点。以中国知网和维普期刊数据库作为研究数据源,发现在有关赤玉土的文献主要涉及园艺栽培[1,7-8]和污水吸附处理领域[2,9-10]。

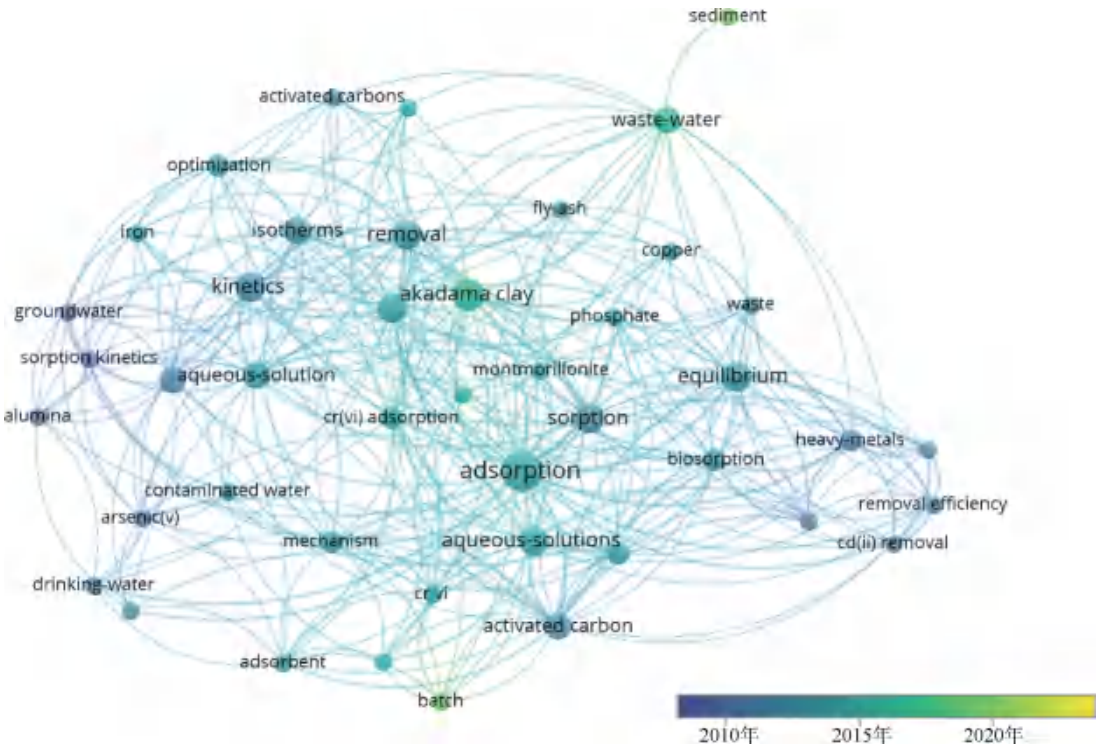

图 1 基于 Web of Science 数据库检索关键词“赤玉土”而来的词云图

Fig. 1 Word Cloud Chart in VOS Viewer Based on Keyword Search Item “Akadama Clay” from the Web of Science Database

1 赤玉土的改性方法

对赤玉土吸附能力的提升可从以下两个方面进行:一方面,通过改性去除赤玉土表面的杂质,疏通颗粒内部孔道,从而使其具有更大的孔容积和比表面积[2,11];另一方面,使用掺杂、负载等手段,增加赤玉土表面活性点位数量,以提升离子间的交换作用、静电作用以及螯合作用[12-13]。现阶段国内外针对赤玉土的改性方法研究主要集中在酸改性、过渡金属改性以及无机盐改性这 3 个方面。对上述提及的改性方法和效果进行总结,结果如表 1 所示。

1.1 酸改性

通过使用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等不同种类酸进行酸改性处理,可以去除赤玉土表面的杂质,疏通孔状管道,并增加铝和铁的官能团数量,产生更多的

表 1 赤玉土不同改性方法的对比研究
Tab. 1 Comparison of Different Modification Methods of Akadama Clay

类型		吸附对象	吸附量/(mg·g^{-1})	去除率	参考文献
未改性		As^{5+}	5.30	53.0%	[14]
		$Cr_2O_7^{2-}$	1.43	57.0%	[2]
		PO_4^{3-}	4.15	41.5%	[15]
酸改性	盐酸	$Cr_2O_7^{2-}$	2.08	83.3%	[2]
	硫酸	$Cr_2O_7^{2-}$	9.19	50.0%	[2]
	硝酸	$Cr_2O_7^{2-}$	1.83	73.2%	[2]
	磷酸	$Cr_2O_7^{2-}$	1.24	49.4%	[2]
金属氧化物	镍改性	Cs^{+}	0.17	85.0%	[13]
盐改性	氯化铁改性	$Cr_2O_7^{2-}$	9.13	91.3%	[2]
	氯化铝改性	$Cr_2O_7^{2-}$	7.18	71.8%	[2]
	氯化钙改性	$Cr_2O_7^{2-}$	6.61	66.1%	[2]
	氯化钙改性	$Cr_2O_7^{2-}$	6.61	66.1%	[2]
	氯化锰改性	$Cr_2O_7^{2-}$	6.79	67.9%	[2]

活性点位,有利于吸附质的顺利吸附。除此之外,酸中的 H^+可以与赤玉土中的阳离子发生离子交换,使阳离子溶出,增加金属阳离子的吸附位点[2-3,6]。

研究[2]表明,经硝酸改性后的赤玉土对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸附效率可由 60.6%提升至 73.2%,用盐酸改性后的赤玉土吸附效率可从 58.9%提升至 88.1%。改性后,赤玉土中的铝元素和铁元素相对质量百分比显著增加,表明改性后≡Al—和≡Fe—功能基团增多,从而提升赤玉土对水溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸附能力[7-8]。Sun 等[16]研究无机酸改性方法对赤玉土比表面积和孔容积的影响,发现中孔比例从 65.6%降低至 63.4%,而大孔比例提高了 2.2%,说明改性处理赤玉土孔道中杂质在酸改性处理过程中被清除。研究[2,17]发现,酸改性赤玉土的零电荷点(pH_{zpc})较改性前从 5.6 提升至 6.1,意味着经酸改性处理后的赤玉土颗粒表面更容易通过质子化作用富集更多正电荷,从而有利于水中带负电 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸附。除此之外,酸中的 H^+可以与赤玉土中的阳离子发生离子交换,导致阳离子溶出,增加金属阳离子的吸附位点[2,11,18]。

1.2 过渡金属改性

过渡金属改性是在碱性条件下,将过渡金属引入赤玉土中,形成明显的金属氧化物晶体占据黏土内部的孔洞,尤其是大孔洞,导致其孔径和比表面积减小。经过渡金属改性后的赤玉土转变为典型的介孔材料,对小分子物质的吸附能力大大提高[11-12]。

对于大多数的黏土矿物材料,在吸附过程中主要的吸附机理是离子交换,即根据浓度梯度引起的特殊立方结构和驱动力。离子交换是将黏土材料中的金属离子(如 Na^+、K^+和 Ca^{2+})释放到溶液中,再吸附其他离子从而完成交换过程[12]。虽然离子交换作用的吸附量较大,但其吸附机理决定了其低选择性,不仅可以交换目标离子,还可以交换其他干扰离子,这就导致了吸附能力的浪费。因此,如何通过提高离子交换过程中的选择性来增强材料的吸附能力受到广泛关注。

过渡金属改性后的赤玉土在吸附目标离子时,具有更强的选择性,大大减小了赤玉土吸附空间的浪费。Ding 等[12]将赤玉土置于碱性 $NiCl_2$ 溶液中,充分反应后取沉淀物在 500 ℃下煅烧,形成坚硬的块状固体颗粒。通过扫描电镜和 X 射线衍射仪表征,发现改性后形成了明显的氧化镍晶体占据了大孔洞,改性前赤玉土中大多是直径为大于 20 nm 的大孔和中孔,修饰后直径小于 12 nm 的介孔比例在 95.0%以上,成为典型的介孔材质。对铯的最大吸附量由(4.5±0.8)mg/g 增加到(16.1±0.9)mg/g,

吸附平衡时间大大缩短,适用 pH 范围(Cs^+去除率>90%)由 pH 值>11 的极碱条件扩展到 pH 值≥5 的微酸条件,显著降低了微酸条件下 H^+的竞争吸附,使其即使在 H^+及其他干扰离子存在的情况下也能发挥较好的吸附能力,从而适应更加复杂的低浓度放射性废水处理环境。

学者[4-5]表明,过渡金属改性后的赤玉土存在除离子交换吸附外的吸附方式-静电吸附。Ding 等[12]利用吸附等温线证明该过程可能是一个单层吸附过程。根据脱附研究和表面电荷分析,在改性赤玉土对 Cs^+的吸附过程中,最可能的机制是静电吸附。Cs^+吸附性能的增强可能是由于改性赤玉土表面负电荷的增加。金属离子在改性后大大减少可能是阳离子交换容量的减少和负电荷的增加所导致的。因此,除离子交换外,静电吸附是改性赤玉土吸附 Cs^+的主要过程。改性后赤玉土胶体的 Zeta 电位下降可能是加入 Ni^{2+}和部分碱土金属的损失所造成,Zeta 电位差异随 pH 增加而减小,Cs^+的去除效率也出现了类似现象,进一步印证了改性赤玉土对 Cs^+的吸附过程中存在静电吸附现象的猜想。

1.3 无机盐改性

无机盐改性是通过引入改性剂中的金属离子,进而改变吸附材料表面的电荷分布和在溶液中的分散特性,以增加吸附位点,提高吸附性能的一种改性方法[2,10]。最常用的无机盐离子有 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}和 Mn^{2+}。

赵迎新[2]使用 20 g/L 的 $AlCl_3$、$FeCl_3$、$CaCl_2$、$MgCl_2$、$MnCl_2$ 溶液进行改性。改性前赤玉土对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的去除率为 36.0%。经过 $CaCl_2$、$MgCl_2$、$MnCl_2$ 3 种盐溶液改性后,发现对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸附效率分别提升至 66.1%、66.1%、67.9%。而经过 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$ 改性后,对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸附效率大幅提高,分别为 71.8%和 91.3%。其中,铁改性赤玉土表现出最佳吸附效果,改性后铁元素的质量分数增加 5.4%,说明铁元素顺利负载进赤玉土结构中。此外,吸附后的改性赤玉土表面的≡Fe—与 $Cr_2O_7^{2-}$ 基团结合,证明铁改性后赤玉土对水溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 吸附效果得到改善。这和学者们[19-20]用铁改性活性炭和膨润土增强对 $Cr_2O_7^{2-}$ 去除效率的研究结果相似。在相同条件下,未改性活性炭对水溶液中铬离子的去除率为 38.6%,证明铁改性可将去除率提升至 91.4%,铁改性能够显著提升活性炭对铬离子的吸附能力,提高吸附效率。未改性膨润土对六价铬质量浓度为 20 mg/L 的废水去除率为 52.72%,改性后去除率提升至 98.18%,表明三氯化铁改性可有效提升膨润土对六价铬的吸附。

2 赤玉土在水治理领域的研究与应用

赤玉土由火山灰堆积而成,颗粒呈暗红色圆球状,具有良好的蓄水和排水功能,pH 呈微酸性,有降低水中硬度的能力,同时能够释放一些非硬度离子导致水的电导率升高。赤玉土作为一种无毒无害的环境友好型黏土矿物,在使用其吸附氮磷时,可将其按适当比例抛洒至水中,吸附后的赤玉土可回收用作氮肥磷肥,也可不作回收处理[15,21]。但用赤玉土吸附含重金属、放射性物质等高毒性废水时,应注意将吸附后的赤玉土做回收处理,防止其对环境产生二次污染[2,12]。近年来,赤玉土在水环境领域的研究越来越多,主要集中于防治水体富营养化、处理含重金属和放射性元素废水等领域,其吸附剂形态和优劣势如表 2 所示。

表 2 赤玉土在不同应用领域的对比研究

Tab. 2 Comparative Study in Different Application Fields of Akadama Clay

应用领域	吸附剂形态	吸附对象	优劣势	参考文献
水体富营养化	酸改性赤玉土	磷酸盐	对总磷、溶解态磷和颗粒磷均有较好的去除效果;但无法回收利用	[15]
	赤玉土陶瓷吸附剂	氨氮	吸附后可用作氮肥提高土壤肥力;但 Na^+等竞争阳离子的存在会降低其吸附能力	[21]
重金属废水	铁改性赤玉土	铬	改性后去除率为 91.3%,较改性前提升了 55.3%;但引入了铁离子	[22]
	未改性赤玉土	砷	经酸性解析后可二次利用;但只适合在低磷、低氟溶液中吸附砷	[23]
放射性废水	镍改性	铯-137	pH 适用范围从 pH 值>11 扩展至 pH 值≥5;但 K^+等竞争离子影响较大	[12]

2.1 赤玉土防治水体富营养化

富营养化是全球水生态热点之一,防治水体富营养化是中国水污染治理工作中最棘手的问题。在富营养化防治方面,控制氮、磷营养盐的外源输入和内源释放是重要手段。赤玉土作为一种多孔类吸附材料,可有效控制水体多种形态磷的释放,从而减轻富营养化。天然赤玉土中含有少量杂质,故常将其改性后再应用于吸附过程[18]。

赤玉土主要通过静电吸附和配体交换作用吸附磷酸盐,酸活化的赤玉土对磷酸盐的最大吸附量从5.88 mg/g提升至9.19 mg/g。赤玉土作为一种高效吸附材料,可以与鹿沼土合成新型陶瓷吸附剂处理10 g/L的高氨氮废水,在吸附剂投加量为20 g/L以及吸附时间为8 h的情况下,最大氮吸附量可达75.5 mg/g。一些竞争性阳离子如Na^+、K^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}的存在会降低陶瓷吸附剂对氨氮的吸附。吸附结束后,含氨陶瓷吸附剂可用作氮肥提高土壤的肥效,具有无毒无害、成本低廉、改良性强的优点[21]。此外,赤玉土还可以作为黏土屏障用于农田中的植被排水沟,降低农田中的磷释放风险,缓解农业面源污染问题。使用粒径为1 mm的赤玉土搭建长为90 cm、高为10 cm的新型排水沟,从而去除农业径流中过量的磷。结果表明:该新型排水沟对总磷、悬浮磷和溶解磷的去除率可分别达到97.1%、96.9%和97.4%;XPS分析结果表明,磷酸盐与金属元素(铝、铁)通过球内络合方式吸附。这说明用赤玉土搭建的新型排水沟可以有效地从农业径流中去除磷,并显著降低磷通过地表径流释放到河流中的风险,在农业面源污染防治中具有广阔的应用前景[15]。

通过制备新型改性吸附材料,可以有效拓宽赤玉土的吸附量和应用范围,从而为减少含氮磷等营养物质超标的污水排放以及富营养化水环境的修复治理工作提供高效且经济的处理方案。

2.2 赤玉土处理重金属污染废水

金属冶炼、矿山开采、电解电镀等过程中排放的废水通常含有大量金属离子,当环境中的金属离子超过一定浓度便会对生物产生毒害作用,如土壤中过量的镉会增加致癌风险,水体中的铬和砷超标后也会对人体健康构成威胁[24-27]。微生物降解作用对于去除污水中的重金属离子收效甚微,而吸附法作为目前处理重金属超标污水最有效的方法之一,具有操作简单、价格低廉等特点,因而得到广泛应用[28]。天然赤玉土属于典型的介孔材料,对多种金属离子如铬、铯,类金属砷都有良好的吸附效果[2,29]。

在赤玉土对重金属的吸附研究中,较早是将其作为金属铬的吸附剂。赵迎新[2]将天然赤玉土颗粒破碎过筛后去除水中的$Cr_2O_7^{2-}$。试验表明,在pH值为2,溶液初始$Cr_2O_7^{2-}$质量浓度为50.0 mg/L时,天然赤玉土对$Cr_2O_7^{2-}$的吸附量可达4.29 mg/g,相应地$Cr_2O_7^{2-}$的去除率为60.0%。利用0.02 mol/L的盐酸改性赤玉土对$Cr_2O_7^{2-}$的去除率提升至83.3%,改性后,与吸附相关的功能基团(如≡Al—和≡Fe—)的相对含量增加。此外,这种改性处理方法提高了pH_{zpc}值,有助于对水溶液中$Cr_2O_7^{2-}$离子的吸附[29-30]。

除此之外,赤玉土对类金属砷也有较好的去除效果。水中溶解氧的存在可以提高砷的去除速度,因而赤玉土对溶解氧和水的高渗透性有助于去除水中的砷[31]。Chen等[25]将赤玉土应用于去除地下水中的砷,通过调整溶液的离子强度或向污染溶液中加入共存离子来模拟地下水中不同的矿化程度。结果表明,高价金属阳离子可显著增强赤玉土的吸附能力,而与之竞争的阴离子如氟化物和磷酸盐则相反,所以赤玉土在低磷、低氟的条件下对砷的吸附效果最佳,这使得赤玉土在饮用水除砷中有较强的应用优势。

2.3 赤玉土处理放射性废水

放射性废水是核能利用过程中产生的废水,具有重金属和放射性元素种类多、浓度高、对人体和动物危害大的特点,因而研究放射性废水处理具有重要应用价值。其中铯-137因其数量多且半衰期长等特点被认为是危害最大的放射性核素之一,因此,人们对铯在各种材料上的吸附行为进行了广泛的研究[32-33]。黏土矿物因其储量大、成本低、稳定性高等优势在放射性废水处理中得到广泛应用[30-31]。

有学者为了提高对放射性废水中铯的吸附效率,改善因离子交换过程中选择性低所导致的吸附能力浪费,选择将赤玉土改性后作为对铯的有效吸附剂。改性后赤玉土中直径>20 nm的大孔和介孔转化为直径<12 nm的小孔,最大吸附量由(4.5±0.8)mg/g增加到(16.1±0.9)mg/g,适用的pH范

围也大大拓宽,由原来的 pH 值≥11 拓展至 pH 值>5,同时热稳定性增强,证明赤玉土在高效吸附水溶液中放射性元素方面有广阔的应用前景[12-13]。

3 结论与展望

赤玉土因其独特的结构有利于氧气和水分的交换,在处理各种污染物方面具有成本低廉、吸附效率高的优势,作为一种新型环境修复材料具有巨大的发展潜力。对天然赤玉土进行改良,强化其吸附性能,以满足不同特性污染物的吸附需求,并深入探讨赤玉土在不同介质中的吸附机理和特性,找到其吸附规律以及影响因素,对于充分发掘赤玉土矿物材料的生态功能具有重要意义。当前针对赤玉土的改性方法和吸附条件的基础研究虽取得了一定成果,但仍有一些关键性问题尚未解决。未来在赤玉土方面的研究工作还应重点关注以下几个方面。

(1)加强赤玉土对不同目标污染物的吸附机理研究,深入探究多种微观作用机制,以期能对赤玉土进行精准改性,从而达到提升赤玉土吸附效率的目的。

(2)赤玉土改性新方法的研究,是拓宽其应用范围的关键。目前对赤玉土的改性方法主要集中于无机改性、热改性、有机改性、纳米新材料改性,可能是未来发展的新方向。

(3)加强对赤玉土吸附剂的再生性能研究,在经济合理的范围内研究其脱附性能、可重复利用率等。否则,赤玉土吸附剂经济成本高,应用的价值有限。

参考文献

[1] 杨柳青, 刘莺. 不同苔垫和基质对白发藓断茎繁殖的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2021, 47(5): 530-534.
YANG L Q, LIU Y. Effect of different moss mat and substrate on the reproduction of broken stem of *Leucobryum glaucum* [J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2021, 47(5): 530-534.

[2] 赵迎新. 天然及改性赤玉土吸附去除水溶液中六价铬的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
ZHAO Y X. Adsorption of chromium (Ⅵ) from wastewater using natural and modified akadama clay [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2013.

[3] 马锋锋, 牛雪妍. 磁性膨润土对甲基橙的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(8): 71-76, 81.
MA F F, NIU X Y. Adsorption of methyl orange on magnetic bentonite from aqueous solution [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(8): 71-76, 81.

[4] 李冠初. 负载胺剥离蛭石纳米片的合成及其 CO_2 吸附性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
LI G C. Synthesis and CO_2 adsorption properties of exfoliated vermiculite nanosheets supporting amine [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.

[5] 陈望香, 李强, 闫俊杰, 等. CTMAB-磁性蛭石对邻苯二酚吸附特性的研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 58-61.
CHEN W X, LI Q, YAN J J, et al. Research on the adsorption capability of CTMAB-magnetic vermiculite for catechol [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(4): 58-61.

[6] JAVANBAKHT V, GHOREISHI S M, HABIBI N, et al. Synthesis of zeolite/magnetite nanocomposite and a fast experimental determination of its specific surface area [J]. Protection of Metals Physical Chemistry Surfaces, 2017, 53(4): 693-702.

[7] 谢东升, 曾浩光, 陶杰, 等. 几种可循环利用基质对水蕨栽培的改良作用[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(2): 97-103.
XIE D S, ZENG H G, TAO J, et al. Improvement effect of several recyclable substrates on water fern cultivation [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(2): 97-103.

[8] 黄强, 罗学刚, 唐微, 等. 不同栽培基质对 3 种苔藓植物生长的影响[J]. 广东农业科学, 2019, 46(9): 56-62.
HUANG Q, LUO X G, TANG W, et al. Effects of different cultivation substrates on the growth of three bryophytes [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2019, 46(9): 56-62.

[9] 游自强, 陈铮, 郑宇, 等. 免烧类绿沸石基复合材料的合成及其净水性能[J]. 非金属矿, 2023, 46(6): 19-23.
YOU Z Q, CHEN Z, ZHEN Y, et al. Synthesis and water purification performance of unburned composite materials based green zeolite[J]. Non-metallic Mines, 2023, 46(6): 19-23.

[10] 赵迎新, 季民. Fe 改性赤玉土吸附去除水溶液中六价铬的研究[C]. 广州: 第 12 届全国水处理化学大会暨学术研讨会论文摘要集, 2014.
ZHAO Y X, JI M. Study on removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption of Fe-modified akadama clay [C]. Guangzhou: The 12th National Water Treatment Chemistry Conference, 2014.

[11] ZHAO Y X, QI W F, CHEN G Y, et al. Behavior of Cr(Ⅵ) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated akadama clay[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 50: 190 - 197. DOI: 10.1016/j. jtice.

2014. 12. 016.

[12] DING D H, LEI Z F, YANG Y N, et al. Efficiency of transition metal modified akadama clay on cesium removal from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 17-28. DOI: 10. 1016/j. cej. 2013. 09. 075.

[13] DING D H, LEI Z F, YANG Y N, et al. Nickel oxide grafted andic soil for efficient cesium removal from aqueous solution: Adsorption behavior and mechanisms[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2013, 5(20): 10151-10158.

[14] CHEN R, ZHANG Z Y, LEI Z F, et al. Preparation of iron-impregnated tablet ceramic adsorbent for arsenate removal from aqueous solutions[J]. Desalination, 2012, 286: 56-62. DOI: 10. 1016/j. desal. 2011. 11. 004.

[15] 周雪秋. 赤玉土屏障-生态沟渠系统对农田磷污染模拟废水的去除研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2020.
ZHOU X Q. Research on the removal of phosphorus pollution simulation wastewater in farmland by akadama clay barrier-ecological ditch system [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2020.

[16] SUN X F, MA Y, LIU X W, et al. Sorption and detoxification of Chromium (Ⅵ) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine[J]. Water Research, 2010, 44(8): 2517-2524.

[17] LIU W F, ZHANG J, ZHANG C L, et al. Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr(Ⅵ) removal: Mechanism study[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189: 295-302. DOI: 10. 1016/j. cej. 2012. 02. 082.

[18] WANG Y, HE H, ZHANG N, et al. Efficient capture of phosphate from aqueous solution using acid activated akadama clay and mechanisms analysis[J]. Water Science Technology, 2018, 78(7): 1603-1614.

[19] 左卫元, 仝海娟, 史兵方. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 45-50.
ZUO W Y, TONG H J, SHI B F. Cr(Ⅵ) adsorption from aqueous solutions using activated carbon modified with Fe[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1): 45-50.

[20] 郝建朝, 连宾, 刘惠芬, 等. 三氯化铁改性有机膨润土包膜材料对六价铬的动态吸附[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 646-652.
HAO J C, LIAN B, LIU H F, et al. Dynamic adsorption of hexavalent chromium onto coated materials with organic bentonite modified by ferric trichloride[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3): 646-652.

[21] ZHAO Y X, YANG Y N, YANG S J, et al. Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer[J]. Colloid Interface Science. 2013, 393: 264-270. DOI: 10. 1016/j. jcis. 2012. 10. 028.

[22] LIU W F, ZHANG J, ZHANG C L, et al. Adsorptive removal of Cr (Ⅵ) by Fe-modified activated carbon prepared from Trapa natans husk[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 677-684.

[23] CHEN R Z, ZHANG Z Y, FENG C P, et al. Batch study of arsenate (Ⅴ) adsorption using akadama mud: Effect of water mineralization[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(9): 2961-2967.

[24] 方志青, 王永敏, 王训, 等. 三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1338-1345.
FANG Z Q, WANG Y M, WANG X, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of the Ruxi tributary of the three gorges reservoir [J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1338-1345.

[25] 谢晓君, 王方园, 王光军, 等. 中国地表水重金属污染的进展研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(2): 31-34.
XIE X J, WANG F Y, WANG G J, et al. Study on heavy metal pollution in surface water in China[J]. Environmental Science and Management, 2017, 42(2): 31-34.

[26] GUO X Y, GAO M, ZHANG J, et al. Characteristics of spatial distribution and biological toxicity for heavy metals in sediments of the Yangcheng Lake [J]. China Environmental Science, 2019, 39(2): 802-811.

[27] XING X, ZHANG K, CHENG Y F, et al. Arsenic in water, sediment, and fish of lakes from the Central Tibetan Plateau[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 210: 106454. DOI: 10. 1016/j. gexplo. 2019. 106454.

[28] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 2016-2024.
LIU J Y, LIU L H, XUE J R, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater by adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9): 2016-2024.

[29] JI M, SU X, ZHAO Y, et al. Effective adsorption of Cr(Ⅵ) on mesoporous Fe-functionalized akadama clay: Optimization, selectivity, and mechanism[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 128-136.

[30] ZHAO Y X, YANG S J, DING D H, et al. Effective adsorption of Cr (Ⅵ) from aqueous solution using natural Akadama clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 395: 198-

204. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.12.054.

[31] 赵莹, 张振亚, 陈荣志, 等. 改性陶土颗粒吸附砷的实验研究[J]. 水资源保护, 2012, 28(2): 72-76.
ZHAO Y, ZHANG Z Y, CHEN R Z, et al. Experimental research on arsenic adsorption by modified ceramic granule[J]. Water Resources Protection, 2012, 28(2): 72-76.

[32] LÜ Y W, MA B Z, LIU Y B, et al. A novel adsorbent potassium magnesium ferrocyanide for selective separation and extraction of rubidium and cesium from ultra-high salt solutions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104225. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104225.

[33] 王婧, 杨良嵘, 刘会洲. 普鲁士蓝类似物对铯离子的吸附研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(s1): 323-324.
WANG J, YANG L R, LIU H Z. Adsorption of Cesium on prussian blue analogues[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(s1): 323-324.

(上接第 18 页)

[56] 姜伟楠, 隋倩, 吕树光. 利用 Fe_3O_4 纳米颗粒磁分离去除水中小粒径微塑料[J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3601-3606.
JIANG W N, SUI Q, LÜ S G. Removal of small particle size microplastics from water by magnetic separation of Fe_3O_4 nanoparticles[J]. China Environmental Science, 2021, 41(8): 3601-3606.

[57] PASANEN F, FULLER R O, MAYA F. Fast and simultaneous removal of microplastics and plastic-derived endocrine disruptors using a magnetic ZIF-8 nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 455: 140405. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140405.

[58] GRBIC J, NGUYEN B, GUO E, et al. Magnetic extraction of microplastics from environmental samples [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 6(2): 68-72.

[59] TANG Y, ZHANG S H, SU Y L, et al. Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126804. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126804.

[60] AUTA H S, EMENIKE C U, JAYANTHI B, et al. Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 127: 15-21. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.11.036.

[61] QUARTINELLO F, KREMSER K, SCHOEN H, et al. Together is better: The rumen microbial community as biological toolbox for degradation of synthetic polyesters [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 9: 684459. DOI: 10.3389/fbioe.2021.684459.

[62] PENG B Y, XU Y Z, SUN Y, et al. Biodegradation of polyethylene (PE) microplastics by mealworm larvae: Physiological responses, oxidative stress, and residual plastic particles [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 402: 136831. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136831.

[63] BRANDON, A M, GAO S H, TIAN R, et al. Biodegradation of polyethylene and plastic mixtures in mealworms (Larvae of *Tenebrio molitor*) and effects on the gut microbiome [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(11): 6526-6533.

[64] DOBRETSOV S, ABED R M M, TEPLITSKI M. Mini-review: Inhibition of biofouling by marine microorganisms [J]. Biofouling, 2013, 29(4): 423-441.

[65] 卢森. 混凝去除微塑料和四环素及其复合污染物的特征及机理[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
LU S. Characteristics and mechanism of removal of microplastics, tetracycline and their compound pollutants by coagulation[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021.

[66] 江文. 纳塑料在活性炭滤柱中的吸附性能及运移规律研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
JIANG W. Study on adsorption performance and migration law of nano plastics in activated carbon filter column[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.

[67] LI X H, ZHANG Y Y, XU H X, et al. Granular limestone amended sand filters for enhanced removal of nanoplastics from water: Performance and mechanisms [J]. Water Research, 2023, 229: 119443. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119443.