

壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料对锰渣中 Mn 的固化作用及其对黑麦草生长效应

冯旭晗 刘 方* 朱 健 陈祖拥
贵州大学资源与环境工程学院 贵阳 550025

摘 要: 针对电解锰渣堆放过程中释放大量 Mn 产生的水环境污染问题, 利用改性腐植酸与壳聚糖制备了壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料, 探究该复合材料对锰渣中 Mn 的固化效应及其对黑麦草生长的影响。结果表明, 壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料对锰渣中 Mn 的固化效率达到 47.6% ~ 79.6%, 添加这种复合材料的锰渣 - 土壤混合基质对黑麦草生长有显著促进作用, 黑麦草种植近一个月后的株高、生物量比对照平均增加了 56.7%、175.6%; 而且锰渣 - 土壤混合基质渗滤液中 Mn 的浓度降低了 67.4% ~ 83.7%。壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料可以应用于锰渣堆场的生态修复工程。

关键词: 腐植酸 壳聚糖 固化作用 电解锰渣 黑麦草

中图分类号: TQ314.1, S543^{+.6} **文章编号:** 1671-9212(2021)04-0020-07

文献标识码: A **DOI:** 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2021.04.004

Effects of Chitosan-Modified Humic Acid Composite Material on Mn Solidification in Manganese Slag and Ryegrass Growth

Feng Xuhan, Liu Fang*, Zhu Jian, Chen Zuyong

College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025

Abstract: Aiming at the water environment pollution caused by the release of a large amount of Mn during the stacking of electrolytic manganese slag, a chitosan-modified humic acid composite material was prepared with modified humic acid and chitosan. The solidification effect of the composite material on Mn in manganese slag and the effect on the growth of ryegrass were studied. The results showed that the solidification efficiency of the chitosan-modified humic acid composite material on Mn in manganese slag reached 47.6% ~ 79.6%. The mixed matrix of manganese slag and soil added with this composite material could significantly promoted the growth of ryegrass. After planting for nearly one month, the plant height and biomass of ryegrass increased by 56.7% and 175.6% on average compared with the control. Moreover, the Mn concentration in the leachate of mixed matrix of manganese slag and soil was reduced by 67.4% to 83.7%. Therefore, the chitosan-modified humic acid composite material can be used in the ecological restoration project of the manganese slag dump.

Key words: humic acid; chitosan; solidification effect; electrolytic manganese slag; ryegrass

[基金项目] 国家自然科学基金委员会 - 贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目 (项目编号 U1612442); 国家自然科学基金项目 (项目编号 41661094)。

[收稿日期] 2021-04-09

[作者简介] 冯旭晗, 男, 1993 年生, 硕士研究生, 研究方向为土壤污染治理与生态修复, E-mail: 461675866@qq.com。* 通讯作者: 刘方, 男, 教授, E-mail: lfang6435@163.com。



电解锰行业作为典型的湿法冶金行业，促进了地方经济快速发展，但电解锰生产过程中废水、废渣的排放也引发了环境污染问题。目前，我国大部分的电解锰生产厂家采用露天堆场处理电解锰渣，在自然降雨淋溶作用下，电解锰渣释放出大量的可溶性锰（ Mn^{2+} ）、氨氮（ NH_4^+-N ）及其他重金属离子^[1~3]，随着地表径流迁移而造成周边土壤及水体出现严重污染，并且对下游水生生态系统及农业生态系统造成明显的影响^[3]。当前，控制电解锰渣污染物迁移，主要是对固体废渣采用固化及稳定化技术，通过施加固化剂降低 Mn 的生物有效性和可迁移性，从而减少电解锰渣对环境的危害性。

腐植酸（HA）具有较好的吸附、络合和螯合能力，腐植酸类材料作为稳定剂已较多应用于重金属污染水体及污染土壤修复^[4~9]。壳聚糖是一种强有力的粘合剂，它作为重金属吸附剂及稳定剂也广泛应用在土壤生态修复方面^[10, 11]。然而，土壤修复改良剂不仅需要考虑固化重金属的能力，同时要考虑该改良剂是否影响植物的正常生长，这是废渣堆场生态修复的关键。电解锰渣中 Mn、N、S

等是植物生长的营养元素，其含量过低或过高均会影响植物生长，但它们大量淋溶迁移，又会影响锰渣堆场周边的水环境质量，特别是 Mn。因此，本研究以黑麦草为对象，通过利用改性腐植酸-壳聚糖复合材料对电解锰渣中的 Mn 进行固化，探究改性腐植酸-壳聚糖复合材料对锰渣中 Mn 淋溶迁移的调控效果以及对黑麦草生长的影响，为锰渣堆场的生态修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

山西大同褐煤（腐植酸含量 52.0%）、壳聚糖（脱乙酰度 $\geq 95\%$ ）为市场购买，将褐煤自然风干后磨细过 60 目筛备用。电解锰渣采自贵州铜仁松桃县某电解锰厂，供试土壤为电解锰渣堆场周边由碳酸岩发育的石灰性土壤，将采集的锰渣及土壤样品在实验室自然风干过 1 mm 筛后保存备用。供试草种为多年生黑麦草。电解锰渣和供试土壤的基本性质见表 1。

表 1 供试材料的基本性质
Tab.1 Basic properties of test materials

样品	pH	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	碱解氮 (mg/kg)	有机碳 (g/kg)	总 Mn (mg/kg)	有效 Mn (mg/kg)
电解锰渣	4.89	49.2	270	1876	40.89	19555.4	11069.2
供试土壤	7.79	7.5	136	195	30.39	953.7	13.5

1.2 改性腐植酸材料的制备

取褐煤和氢氧化钠按质量比 5 : 1 混合，加适量蒸馏水后搅拌混匀，静置 24 h。取上清液用 10% 的盐酸调节溶液 pH=2，搅拌混匀后静置 24 h。用真空泵抽滤得到滤渣，用蒸馏水反复洗涤抽滤至溶液呈中性，把滤渣在电热鼓风机中 90 °C 烘干至恒重，即得到不溶性腐植酸，再将其置于马弗炉中 330 °C 下灼烧 1 h，使其快速脱水，在 2 mol/L 氯化钙溶液中浸泡 2 h 后过滤，然后用 1 mol/L 硝酸钠溶液和蒸馏水反复洗涤，所得固体在 80 °C 下干燥后存放^[12, 13]。

1.3 壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料的制备

称取 6 g 壳聚糖溶解于 100 mL 体积分数为 5% 醋酸溶液中，加入 2 mL 环氧氯丙烷，机械搅拌 4 h 后加入 6 g 不溶性腐植酸粉末，继续高速搅拌 30 min 制得均匀糊状物，通过蠕动泵将上述糊状物滴加到置于磁力搅拌器上的 0.2 mol/L NaOH 溶液中，放置 24 h，用蒸馏水洗涤糊状物至中性后烘干，常温下密封保存^[14]。

1.4 壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料对 Mn 的固化效率

将褐煤、改性腐植酸、壳聚糖 - 改性腐植酸复

合材料按照 10% 比例加入电解锰渣中, 并设置未添加材料的锰渣为空白对照组, 混合后保持 50% 的含水率, 每组设置两个平行样, 培养 30 天, 在 1、4、7、14、21、28 天分别取样烘干, 按照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平震荡法》(HJ 577-2009), 称 1 g 样品加入浸提剂(纯水) 30 mL, 在室温下振荡 8 h 后静置 16 h, 用 0.45 微孔过滤头过滤, 用火焰原子吸收光谱仪测定浸出液中 Mn 的浓度。材料对 Mn 的固化效率 (η) 由下式确定:

$$\eta = \frac{C_k - C_e}{C_k} \times 100\%$$

式中: C_k ——空白组 Mn 的浸出浓度 (mg/L);

C_e ——材料与锰渣反应平衡后 Mn 的浸出浓度 (mg/L)。

1.5 性能表征

采用日本电子株式会社公司生产的场发射扫描电子显微镜 (JSM-2100F) 对样品微观形貌 (SEM) 进行观察; 将样品与 KBr 粉末按一定比例混合研磨, 常温压片后进行红外光谱测试 (FTIR), 测试波长为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 采用比表面及孔径孔径分析仪 (康塔 Autosorb-iQ) 测定样品的比表面积 (BET) 及孔径、孔体积。

1.6 盆栽试验

为探讨壳聚糖-改性腐植酸复合材料在锰渣堆场生态修复中应用的可行性, 采用盆栽试验研究其对锰渣中 Mn 淋溶迁移及对黑麦草生长的影响。先将电解锰渣和土壤按 7:3 比例进行混合形成锰渣-土壤混合基质, 再将壳聚糖-改性腐植酸复合材料 (按照 5%、10%、15% 的比例) 均匀施入到锰渣-土壤混合基质中, 在构建的锰渣-土壤混合基质上种植多年生黑麦草。盆栽试验设 4 个处理, 即对照处理 CK (未添加壳聚糖-改性腐植酸复合材料的锰渣)、处理 1 (添加 5% 壳聚糖-改性腐植酸复合材料)、处理 2 (添加 10% 壳聚糖-改性腐植酸复合材料)、处理 3 (添加 15% 壳聚糖-改性腐植酸复合材料), 每个处理 3 次重复。盆钵采用 (上下内径分别为 10.5 cm 和 7.5 cm, 高 11.5 cm) 可漏水的塑料盆, 盆底部装有塑料桶接收渗透水。播种后每天早中晚各喷洒浇灌一次蒸馏水 (30 mL),

在黑麦草生长的第 1、4、7、14、21、28 天分别收集渗透水样品, 每次取 100 mL 渗透水用 0.45 微孔滤膜过滤后待测溶液中 Mn 的浓度, 同时将塑料桶内渗透水倒掉, 重新进行下次水样收集。

1.7 测定方法

黑麦草生长 28 天后测定株高 (叶片拉直后最大高度) 及生物量 (地上部及根系)。生物量测定是将每盆黑麦草摘取后, 先用自来水冲洗去除粘附于黑麦草样品上的泥土, 再用去离子水冲洗, 滤纸吸干表面水分后在 105°C 下杀青 30 min, 然后在 70°C 烘干至恒重后称重。同时将其地上部和地下部粉碎制备成植物样品, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消煮, 然后用原子吸收分光光度计进行 Mn 含量测定。

1.8 数据分析

用 SPSS 22.0 及 Excel 2007 进行数据的处理与分析, 用 Origin 进行数据与图表分析。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖-改性腐植酸复合材料特性及其对电解锰渣中 Mn 的固化效果

通过扫描电镜 (SEM) 测试研究褐煤和壳聚糖-改性腐植酸复合材料形貌结构的变化, 如图 1 所示, 可以看出, 褐煤表面较为平滑, 孔洞较少, 而经过一系列改性及复合后制备的壳聚糖-改性腐植酸复合材料的表面变得粗糙, 且孔洞增加, 使得吸附能力增加, 致使材料对 Mn 的固化效率提升。

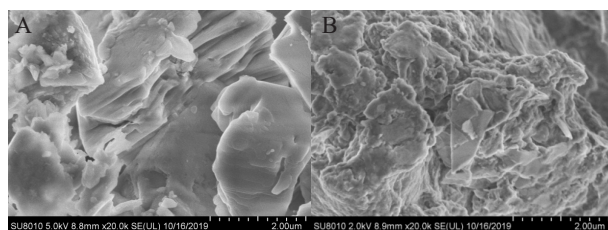


图 1 褐煤 (A) 和壳聚糖-改性腐植酸复合材料 (B) SEM 对比

Fig.1 SEM comparison of lignite (A) and the chitosan-modified humic acid composite material (B)

从褐煤和壳聚糖-改性腐植酸复合材料比表面积及孔径、孔体积的变化看出, 褐煤经过提取腐

植酸, 高温活化再与壳聚糖进行复合后材料表面更多的细微孔隙被打开, 使得壳聚糖-改性腐植酸复合材料与未改性褐煤相比表面积和孔容都有了较大的提升, 其比表面积达 $4.490 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为 3.795 nm 、平均孔体积是 $0.008 \text{ cm}^3/\text{g}$; 分别比褐煤提高了 56.83%、114.64% 和 166.67%。从褐煤和壳聚糖-改性腐植酸复合材料的红外光谱图可知(图 2), $3800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{OH}$ 吸收振动区, 羟基是煤分子形成氢键的主要官能团, 它与不同的氢键受体可形成不同类型的氢键, 而壳聚糖-改性腐植酸复合材料的羟基波峰发生右移至 3371.32 cm^{-1} 处。 $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 为脂肪族 C-H 的吸收振动区,

2924 cm^{-1} 处归属于 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩和对称伸缩振动吸收峰。 $1800 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 为含氧官能团区, 此区是除羟基在 3400 cm^{-1} 附近外, 羰基、羧基和醚氧的聚集区, 该区域内还有 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动、 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动和各种 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[15, 16]。而含氧官能团区是吸附重金属的重要影响区, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料的亲水官能团(羟基、醚键)的振动强度增强, 说明壳聚糖-改性腐植酸复合材料亲水性提高; 此外, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料的含氧官能团震动增强, 从而提高了复合材料对重金属的吸附能力。可见, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料的吸附效率明显优于褐煤。

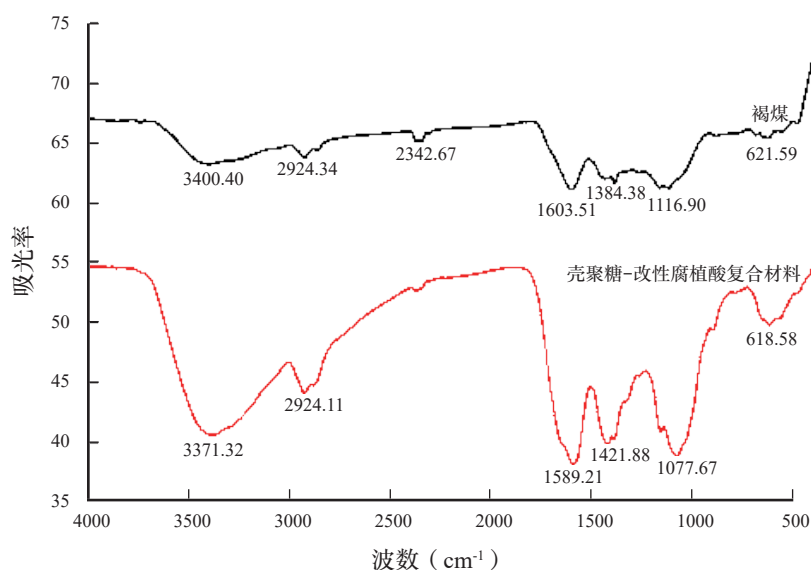


图 2 褐煤和壳聚糖-改性腐植酸复合材料傅里叶红外光谱对比

Fig.2 FTIR comparison of lignite and the chitosan-modified humic acid composite material

壳聚糖-改性腐植酸复合材料对电解锰渣中 Mn 的固化效率随时间的变化特征见图 3。由图中可知, 在第 1 天、第 4 天时, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料对锰渣中 Mn 固化效率影响不大, 在第 4 天时, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料对锰渣中 Mn 的固化效率为 42.7%, 这是因为电解锰渣中 Mn 在实验初期溶出率不高。从第 7 天开始, 固化效率开始大幅提升, 至第 28 天时, 褐煤、改性腐植酸、壳聚糖-改性腐植酸复合材料的固化效率分别达 47.6%、56.8%、79.6%。可见, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料的固化效果较好, 对锰渣中 Mn 的固化

效率随时间的增加而增大, 在第 28 天时对 Mn 的固化效率达 79.6%。

2.2 壳聚糖-改性腐植酸复合材料对锰渣-土壤

混合基质上黑麦草生长及植株吸收 Mn 的影响

播种后对多年生黑麦草在锰渣-土壤混合基质上的株高及其生物量进行记录 and 测定。由表 2 可以看出, 锰渣-土壤混合基质添加壳聚糖-改性腐植酸复合材料后黑麦草的株高及其生物量与对照有显著性差异, 在第 28 天时, 处理 1 黑麦草的株高及其生物量最大, 分别比对照平均提高了 56.71%、175.61%; 而处理 2 和处理 3 间黑麦草株

高无显著差别, 处理 2 和处理 3 间黑麦草生物量差异显著。可见, 在锰渣 - 土壤混合基质中施用适

量的壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料能够明显促进黑麦草的生长。

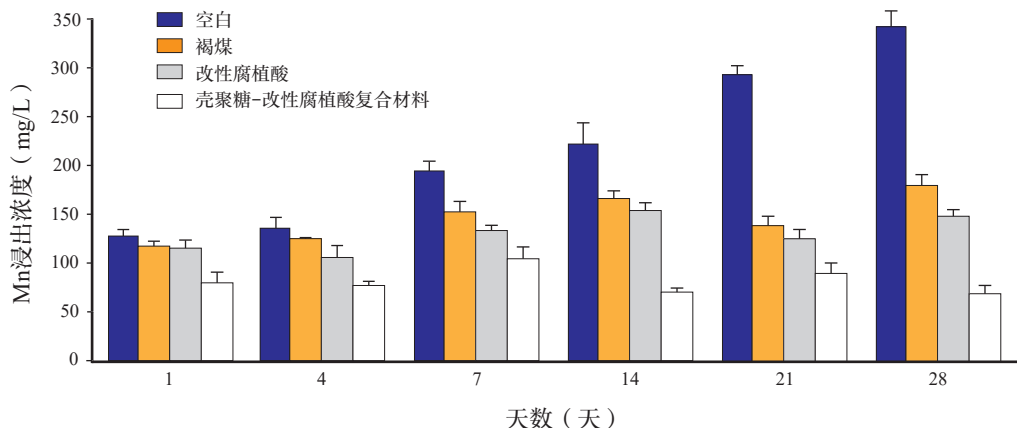


图 3 不同时间下褐煤、改性腐植酸和壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料对 Mn 浸出浓度的影响

Fig.3 Effects of lignite, modified humic acid and chitosan-modified humic acid composite material on the Mn leaching concentration at different times

表 2 不同处理下黑麦草的株高和生物量
Tab.2 Plant height and biomass of ryegrass under different treatments

处理	第 28 天	
	株高 (cm)	生物量 (克 / 盆)
CK	14.23 ± 0.7c	0.41 ± 0.05d
处理 1	22.30 ± 0.6a	1.13 ± 0.06a
处理 2	19.84 ± 0.34b	0.60 ± 0.08c
处理 3	19.40 ± 0.48b	0.78 ± 0.08b

注: 同列数据中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

不同处理下黑麦草地上部和地下部对 Mn 的吸收累积特点见图 4。植物地下部 Mn 含量明显高于地上部 Mn 含量, 说明根系是黑麦草富集 Mn 的主要器官。由图可知, 添加壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料处理均与对照呈显著性差异, 处理 1 黑麦草对锰渣 - 土壤混合基质中 Mn 的吸收累积量 (植株 Mn 含量 × 生物量) 达到最大, 地上部和地下部 (根系) 的吸收累积量可达到 6.03 mg 和 2.24 mg, 相对于对照提升了 5.29 倍和 3.11 倍, 但随着壳聚糖 - 改性腐植酸复合材料投加量的增加, 则开始出现抑制效应。

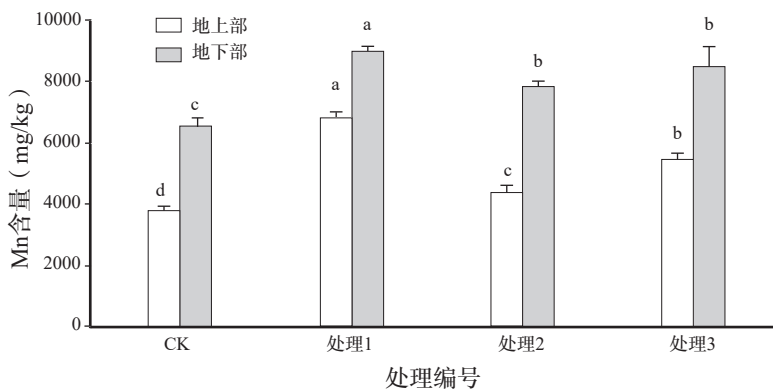


图 4 不同处理下黑麦草地上部和地下部 Mn 的含量

Fig.4 Mn content in the aboveground and belowground of ryegrass under different treatments

注: 图中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。



2.3 壳聚糖-改性腐植酸复合材料对锰渣-土壤混合基质中 Mn 淋溶迁移的影响

壳聚糖-改性腐植酸复合材料对锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 浓度的影响趋势如图 5 所示。第一天 CK 组中 Mn 浓度高达 3504.8 mg/L, 远远超过《地表水环境质量标准》Ⅲ类标准; 加入了不同比例的壳聚糖-改性腐植酸复合材料(处理 1, 处理 2, 处理 3), 在黑麦草的耦合作用下, 锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 浓度均低于对照值, 减少比例为 29.2% ~ 39.6%。随着淋溶天数的增加, 淋溶液中 Mn 浓度逐渐降低, 在第 7 天时, 空白对照 Mn 浓度下降 53.7%, 在第 14 天时下降了 69.3%, 第 28 天 CK 组渗滤液中 Mn 浓度为 516.3 mg/L; 而施加了壳聚糖-改性腐植酸复合材料的锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 浓度出现大幅度下降, 下降比例为 67.4% ~ 83.7%。其中, 处理 1 效果最佳, 锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 浓度为 84.1 mg/L, 下降比例为 83.7%。

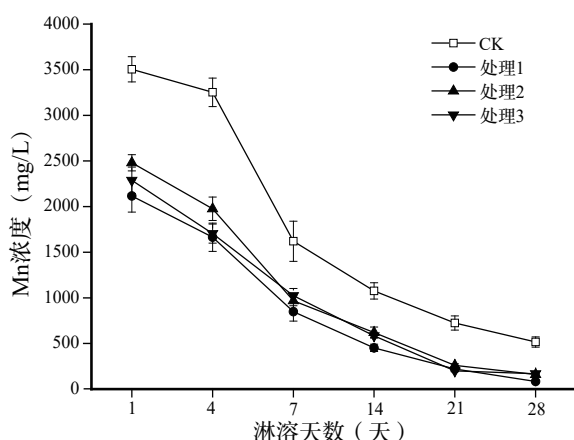


图 5 不同处理下锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 浓度的变化

Fig.5 The change of Mn concentration in the leachate of mixed matrix of manganese slag and soil under different treatments

2.4 壳聚糖-改性腐植酸复合材料对锰固定的机理分析

由壳聚糖-改性腐植酸复合材料对电解锰渣中 Mn 的固化效率看出, 其固化效率随着时间的增加逐步增加, 第 28 天时对 Mn 的固化效率达到

79.6%。通过各种表征手段研究发现褐煤、壳聚糖-改性腐植酸复合材料使得表面孔隙增多, 比表面积增大, 含氧官能团振动增强, 使得材料对 Mn 的固化效率提升。故将壳聚糖-改性腐植酸复合材料施加到电解锰渣中后发现, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料能明显减少电解锰渣中 Mn 的淋溶迁移, 这种效果一方面是壳聚糖-改性腐植酸复合材料对 Mn 的固化作用, 说明壳聚糖-改性腐植酸复合材料是通过改性腐植酸和壳聚糖共同作用下对 Mn 进行固化, 一些实验也表明改性腐植酸具有较强的固化能力^[15, 16]。壳聚糖在吸附重金属方面已有较多的研究^[14, 17], 壳聚糖对多种重金属都具有良好的吸附效果, 是因为壳聚糖聚合物中含有大量官能团如酰胺基、胺基和羟基, 这些易化学反应性官能团和聚合物链的多功能性解释了其良好的金属吸附性能。Li 等^[18]制备了由季铵盐修饰的壳聚糖吸附剂, 用于去除 Cr(VI), 结果表明, 强阳离子基团富集改性壳聚糖对 Cr(VI) 的吸附能力优良, 所以说制备的复合材料对锰渣中的 Mn 有较好的固化能力。

另一方面, 黑麦草生长过程中植株对锰的吸收也起重要作用。本研究表明, 与空白对照对比发现, 壳聚糖-改性腐植酸复合材料的加入使得黑麦草对锰渣-土壤混合基质中 Mn 的吸收累积量大幅提升, 其地上部与地下部相对于空白对照提升了 5.29 倍和 3.11 倍, 这种植物累积作用主要是添加壳聚糖-改性腐植酸复合材料大大增加了黑麦草生物量, 从而提高了锰渣-土壤混合基质中有效性 Mn 向植物体转移量, 减少了 Mn 的淋溶迁移及其对水环境的影响。壳聚糖是一种植物生长调节剂, 能提高种子的发芽率和实生苗株高, 加速种子萌发过程中胚乳淀粉的水解, 为种子的萌发提供充足的养分, 有利幼苗生长, 达到增产目的^[9]。然而, 本研究通过壳聚糖-改性腐植酸复合材料与黑麦草的耦合作用, 在黑麦草生长将近一个月后锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 浓度依然达 84.1 mg/L, 远远高于工业废水排放标准。因而, 从水环境保护的角度来看, 还需对壳聚糖-改性腐植酸复合材料在电解锰渣中适宜添加量及安全阈值做进一步的实验研究, 才能全面评价壳聚糖-改性腐植酸复合材料与黑麦草的

耦合作用及其生态效应。

3 结论

(1) 壳聚糖-改性腐植酸复合材料对电解锰渣中 Mn 的固化效率达到了 47.6%~79.6%。并随时间的延长而增加。壳聚糖-改性腐植酸复合材料的比表面积、孔径、孔体积均出现不同程度的提升,特别是孔体积;通过红外光谱对壳聚糖-改性腐植酸复合材料进行表征,显示该材料的亲水性和对重金属的吸附能力提高。

(2) 在锰渣-土壤混合基质中添加 5% 的壳聚糖-改性腐植酸复合材料后,黑麦草的株高及生物量均出现显著性增加,黑麦草地上部和根系中 Mn 的吸收累积量比对照提升了 5.29 倍和 3.11 倍,黑麦草对锰渣-土壤混合基质中 Mn 的吸收固定量出现明显的提高。

(3) 添加壳聚糖-改性腐植酸复合材料的锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 含量出现大幅减少,与黑麦草耦合作用下,锰渣-土壤混合基质渗滤液中 Mn 含量减少了 67.4%~83.7%;利用壳聚糖-改性腐植酸复合材料改良锰渣-土壤混合基质及种植黑麦草对锰渣堆场 Mn 的淋溶迁移有较好的调控效果及工程应用前景。

参考文献

- [1] 吴建锋,宋谋胜,徐晓虹,等.电解锰渣的综合利用进展与研究展望[J].环境工程学报,2014,8(7):2645~2652.
- [2] 杨晓红,向欣,薛希仕.电解锰渣酸浸实验条件探究[J].硅酸盐通报,2018,37(7):326~330.
- [3] 周亚武,陆谢娟,高明刚,等.电解锰渣固结体中重金属浸出毒性及其在模拟酸雨下的淋溶特性分析[J].武汉科技大学学报,2018,41(2):127~132.
- [4] 吴洪燕,吴钦泉,杨越超,等.不同分子量腐植酸组分对小麦幼苗和油菜生长的影响[J].腐植酸,2020(6):51~55.
- [5] 朱珊珊,刘景辉,李英浩,等.腐植酸对植物抗旱性影响的研究进展[J].北方农业学报,2019,47(3):91~97.
- [6] 刘伟,李文平,陈祥福,等.含腐植酸土壤调理剂对酸性土壤改良的应用效果[J].腐植酸,2020(4):44~48.
- [7] 张翼峰,黄丽萍.腐植酸在环境污染治理中的应用与研究现状[J].腐植酸,2007(5):16~20.
- [8] 王婧,卜玉山,张曼,等.不同煤基腐植酸对土壤锌淋洗效果研究[J].中国农学通报,2014,30(24):66~70.
- [9] 蒋小姝,莫海涛,苏海佳,等.甲壳素及壳聚糖在农业领域方面的应用[J].中国农学通报,2012,29(6):170~174.
- [10] 曹凯欣,贺锦灿,梁国炜,等.磁性壳聚糖对铜的吸附性能研究与应用[J].食品安全质量检测学报,2019,10(14):4503~4507.
- [11] 陈远其,陈章,李志贤,等.锰污染土壤修复研究现状与展望[J].生态环境学报,2017,26(8):1451~1456.
- [12] 郭雅妮,苏海雯,徐斗均,等.不溶性腐植酸的制备及其吸附能力[J].四川大学学报(自然科学版),2019,56(2):301~306.
- [13] 黄金凤,赵义龙,赵金香,等.腐植酸的提取及其成分含量测定[J].四川畜牧兽医,2007(5):27~28.
- [14] 魏云霞,马明广,李生英,等.壳聚糖交联不溶性腐植酸吸附剂的制备及其吸附性能[J].离子交换与吸附,2016,32(1):43~53.
- [15] 龙良俊,王里奥,余纯丽,等.改性污泥腐植酸的表征及其对 Cu 的吸附特性[J].中国环境科学,2017,37(3):1016~1023.
- [16] 暴秀丽,张静静,化党领,等.褐煤基材料对 Cd²⁺ 的吸附机制[J].农业资源与环境学报,2017,34(4):343~351.
- [17] 唐凯.壳聚糖基吸附剂去除水中重金属离子的研究进展[J].应用化工,2019,48(7):1749~1753.
- [18] Li K, Li P, Cai J, et al. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent[J]. Chemosphere, 2016, 154: 310~318.