

腐殖酸对载木质素铁聚乙烯薄膜上砷释放行为的影响

张小转^{1a},赵可江^{1a},田振邦²,黄做华²,远冰冰^{1b},胡平^{1b},武大鹏^{1a},朱桂芬^{1a},赵亮²

(1.河南师范大学 a.环境学院;黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室;河南省水处理关键技术国际联合实验室;
b.化学化工学院;绿色化学介质与反应教育部重点实验室;精细化学品绿色制造协同创新中心,河南 新乡 453007;
2.河南省科学院化学研究所有限公司 河南省环境功能材料国际联合实验室,郑州 450002)

摘要:将吸附砷饱和后的载木质素铁聚乙烯薄膜固定于容器底部,采用静态批实验方法,添加不同质量浓度腐殖酸,研究溶液 pH 值、砷及铁离子质量浓度随时间的变化情况,考察环境温度的影响,分析薄膜上砷的释放行为.结果表明,添加腐殖酸能促使砷离子释放;当添加腐殖酸质量浓度为 1,2 和 3 mg/L 时,79 d 内砷离子最大释放率分别为 13.12%,15.87% 和 18.21%.实验温度范围内,温度变化对砷离子释放没有影响.光学显微镜测试表明腐殖酸引起的砷离子释放不会影响薄膜表面形貌;液相-有机碳联用测试仪(LC-OCD)和扫描电镜(SEM)测试表明腐殖酸在载木质素铁聚乙烯薄膜表面形成覆盖层,并且实验后薄膜表面的疏松孔增多.腐殖酸通过影响实验体系 pH 值、与薄膜上铁氧化物结合、占据有效吸附位点引起薄膜上砷离子的释放;而偏酸性溶液导致薄膜上少量铁离子的溶出,也促进了砷离子的释放.

关键词:腐殖酸;砷;释放;载木质素铁聚乙烯薄膜

中图分类号:X501

文献标志码:A

砷元素广泛存在于自然界中,由于其化合物具有不同的毒性,因此砷元素的来源和循环受到研究者广泛关注^[1-4].砷离子对环境变化比较敏感^[5],氧化还原体系、岩石成分变化、含氧酸根的竞争吸附、溶解性有机物和微生物等都会影响砷离子的释放和迁移^[3,6-8].目前,对于砷离子释放行为的研究多集中在岩石或沉积物及水环境体系中,如研究泥岩、黑片岩、板岩、硬质页岩、黏土沉积物^[9-10]和地下水中^[11]砷离子的释放.研究表明在挖掘岩石或沉积物的过程中,由于暴露于空气或水中,易造成砷离子的释放,并且释放水平超过土壤中溶解态砷离子的水平,但低于采矿过程中砷离子的释放水平^[12];而地下水中砷离子释放水平主要决定于环境氧化还原性的强弱^[11].也有基于在线分析系统研究流化床焚烧城市固体废物过程中砷的释放动力学^[13],结果表明氯的添加减少了气态砷与矿物间反应,促进了砷化物的释放.

但是,关于吸附剂上砷离子释放行为的研究目前还比较少见.吸附砷饱和后的吸附剂,再生或者进一步处理前,不可避免地要在环境体系中存放一段时间甚至很长时间,环境条件改变时,材料上的砷离子也有可能发生释放,这对于如何正确保存吸附后的吸附剂至关重要.因此,有必要对吸附剂上砷离子释放行为进行研究.

砷与铁及铁的氧化物具有很高的亲和力^[14-16],这使得铁基吸附剂成为吸附砷的理想材料^[17-19].腐殖酸广泛存在于水体、土壤等环境介质中^[20-21],表面及内部含有羟基、羧基等活性官能团,具有很高的反应活性,能与水体和土壤中的重金属、有机物等发生作用,如与重金属离子多形成络合物、离子键或发生离子交换等^[22].因此,若吸附砷饱和后的铁系吸附剂暴露于腐殖酸溶液中,吸附剂上的砷离子将有可能发生释放.

本课题组前期合成了载木质素铁聚乙烯(PE)薄膜并考察了材料对砷离子的吸附性能^[23].本研究主要考

收稿日期:2021-12-07;修回日期:2022-09-15.

基金项目:国家自然科学基金(41907121);河南省科技攻关项目(212102310523);河南省科学院基础科研项目(220603094).

作者简介(通信作者):张小转(1982-),女,河南镇平人,河南师范大学副研究员,研究方向为反应性高分子材料研制及其应用技术,E-mail:zhangxiaozhuan0103@126.com.

察腐殖酸存在下,吸附砷饱和后的载木质素铁 PE 薄膜上砷离子的释放行为,采用静态批实验的方法,测试了不同腐殖酸质量浓度下,一定时间段内溶液 pH 值、砷及铁离子的质量浓度,考察了环境温度的影响,通过显微镜、LC-OCD、扫描电镜表征材料微观形貌及表面变化,探明腐殖酸引起材料上砷离子释放机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

吸附砷饱和后的载木质素铁 PE 薄膜:首先将 PE 薄膜经过预处理后,与木质素铁反应得到载木质素铁 PE 薄膜^[23]。然后用砷酸钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯)配置初始质量浓度为 100 mg/L 的砷离子溶液,pH 值用 0.1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠调至 7 ± 0.05 。取 1 L 砷离子溶液、1 g 载木质素铁 PE 薄膜(平行样品,一式 3 份)放入广口瓶中,将广口瓶放在振荡器上振荡 24 h,吸附温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。吸附结束后用 ICP-OES (PQ-900,德国耶拿)测试溶液中砷质量浓度,将用于吸附的薄膜取出、去离子水冲洗干净、自然晾干。计算载木质素铁 PE 薄膜对砷的饱和吸附容量为 20.357 mg/g。取吸附饱和后的载木质素铁 PE 薄膜 50 mg 用于砷释放实验,同时取相同质量的薄膜, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解后,用 ICP-OES 测试总砷离子质量浓度,计算得出 50 mg 薄膜中含 0.983 mg 砷,接近于饱和和吸附实验计算结果。

腐殖酸溶液,购于国际腐殖酸协会,质量浓度为 20 mg/L,pH=5.89。

1.2 实验设计

将吸附砷饱和后的载木质素铁 PE 薄膜(50 mg)放置于容器底部(见附图 I),加入超纯水(固液比为 1:20),每组实验均设置空白样,空白样为载木质素铁 PE 薄膜+超纯水。采用静态批实验方法,即每个实验条件对应一个独立的实验体系,每天定时取样 500 mL,取样时间为 1~79 d。

腐殖酸溶液添加量影响实验:分别取 50,100,150 mL 质量浓度为 20 mg/L 腐殖酸溶液加入反应体系,用超纯水定容至 1 L,此时反应体系中腐殖酸的质量浓度分别为 1,2,3 mg/L。

温度影响实验:参考河南省四季平均温度,选取 5,15,25,43 $^\circ\text{C}$ 4 个温度点进行实验,实验组为腐殖酸(质量浓度为 3 mg/L)+薄膜+超纯水,空白为薄膜+超纯水,在恒温振荡箱中进行,定期取样。

除了温度影响实验,所有批实验样品温度控制在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

1.3 样品分析

用 LC-OCD (Model 9,德国 DOC-Labor Dr. Huber)测定溶液中腐殖酸的质量浓度,流动相为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.2 g/L)+ KH_2PO_4 (2 g/L);酸化剂为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 g/L)+ H_3PO_4 (4 mL/L)。实验前后的载木质素铁 PE 薄膜用去离子水清洗干净、自然晾干,用 1.0 mol/L HCl 溶液洗涤 PE 薄膜,将洗涤溶液稀释 1 000 倍后上机测试。用 ICP-MS(jx20110281,美国 PE)测定溶液中总砷离子质量浓度;用生物显微镜(奥林巴斯)和 FESEM(Quanta FEG250,美国赛默飞)观察砷释放前后 PE 薄膜表面形貌;用 pH 计(PHS-3E,上海雷磁)测定溶液 pH 值。

1.4 数据处理

载木质素铁 PE 薄膜对砷饱和吸附容量计算方法: $Q_e = V(C_0 - C_e)/m$,其中, Q_e 为饱和吸附容量(mg/g), V 为吸附溶液用量(L), C_0 为溶液中砷离子初始质量浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时溶液中砷离子质量浓度(mg/L), m 为载木质素铁 PE 薄膜用量(g)。

砷释放率为溶液中总砷离子质量与薄膜上总砷离子质量的比值,计算方法: $R_r = V'C_t/m_0$,其中 R_r 为砷释放率(%), V' 为溶液体积(L), C_t 为 t 时溶液中砷离子的质量浓度(mg/L), m_0 为薄膜上砷离子的质量(mg)。

用 EXCEL 和 ORIGIN 8.0 进行数据计算和作图。

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸浓度的影响

2.1.1 对溶液 pH 值的影响

批量静态实验的 pH 值随时间的变化特点如图 1 所示,实验所用超纯水的 pH 值为 6.98。空白组为超纯

水+吸附砷饱和后的载木质素铁 PE 薄膜,空白组 pH 值变化范围为 7.00 ± 0.08 . 实验组为腐殖酸+超纯水+吸附砷饱和后的载木质素铁 PE 薄膜. 与空白相比,溶液中腐殖酸质量浓度为 1 或 2 mg/L 时,pH 值有变化但波动不大;当腐殖酸质量浓度为 3 mg/L 时,溶液 pH 值波动比较明显,第 12 日之前,溶液 pH 值呈下降趋势,这是由于腐殖酸加入使溶液酸性变强,从第 13 天开始,溶液的 pH 值缓慢升高,pH 值最高为 7.47(第 50 天),而从第 58 天开始,溶液的 pH 值呈下降趋势,这可能与溶液中离子的释放和迁移有关.

2.1.2 对溶液中砷离子质量浓度的影响

图 2 显示不同腐殖酸质量浓度下,溶液中砷离子的质量浓度随时间变化情况. 当腐殖酸质量浓度为 1 mg/L 时,第 1~11 天,砷离子质量浓度呈上升趋势,第 12~27 天,砷离子质量浓度有所下降,第 28~58 天,砷离子质量浓度又呈缓慢上升趋势,第 59~79 天,砷离子质量浓度缓慢下降. 当腐殖酸质量浓度为 2 或 3 mg/L 时,第 70~79 天,溶液中砷离子质量浓度先降低又缓慢升高,而其他时间段内,除了开始和结束的时间点不同之外,溶液中砷离子质量浓度随时间变化趋势与 1 mg/L 腐殖酸时的变化趋势相似. 总体上看,相对于空白组(附图 II),随着腐殖酸质量浓度升高,溶液中砷离子质量浓度呈上升趋势;添加腐殖酸后,溶液中砷离子质量浓度随时间延长而增加,但并不总是呈上升趋势. 可见在实验研究范围内,添加腐殖酸易导致砷离子从薄膜中释放,且添加的腐殖酸质量浓度越高,砷离子的释放强度越大.

此外,空白组的 pH 值随时间变化不大(图 1),在 7.00 左右(超纯水 pH 值为 6.98). 前人研究表明^[24],当溶液 pH 接近 7.00 时,环境体系的还原性逐渐增强,这有可能促使砷离子的释放,因此,溶液中有较低质量浓度(0.001~0.004 $\mu\text{g/L}$)砷存在(附图 II).

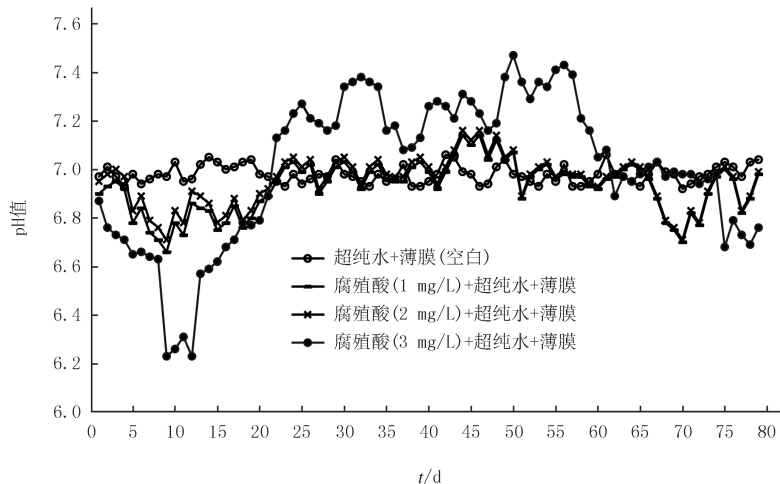


图1 溶液pH值随时间的变化特点

Fig.1 Variation of pH value with time in solution

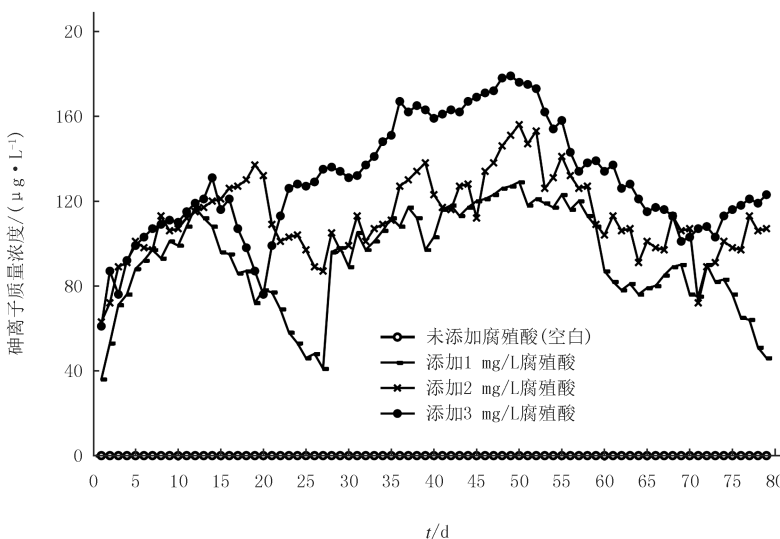


图2 腐殖酸存在条件下,溶液中砷离子质量浓度随时间的变化

Fig.2 Variation of arsenic concentration with time in solution at the existing of humic acid

2.1.3 对溶液中铁离子质量浓度的影响

图 2 显示,溶液中砷离子质量浓度随时间并不总呈上升趋势.图 1 显示,腐殖酸加入影响了溶液 pH 值.理论上,溶液 pH 值接近中性时,体系还原性增强有利于砷离子释放.但本研究在偏酸性条件下,砷离子的释放随着酸性的增加而增强,这可能与载木质素铁 PE 薄膜的性能有关.该材料是在碱性条件下制备,酸性条件有可能使薄膜上负载的铁离子溶出而导致砷离子释放,溶液中铁离子质量浓度的变化如图 3 所示.第 1~27 天,空白组和实验组溶液中都可检测到铁离子,说明酸性条件下,薄膜上的铁离子溶出,这可能导致砷离子释放(图 2),同时相对于与空白组,实验组检测到的铁离子质量浓度较低;第 74~79 天,溶液 pH 值又缓慢呈酸性(图 1),空白组检测到铁离子,实验组则没有,且当腐殖酸质量浓度为 2 或 3 mg/L 时,70 d 以后,砷离子质量浓度先降低又缓慢升高(图 2),表明此时腐殖酸与铁氧化物发生作用且该作用有利于砷离子的释放,同时,由于腐殖酸结构中含有的酚羟基、羧基等具有一定还原能力的活性基团,加上腐殖酸的芳环结构能够传递电子^[25-26],使得腐殖酸通过传递和接受电子,促使多价态砷离子发生还原反应,这也可导致砷离子的释放.

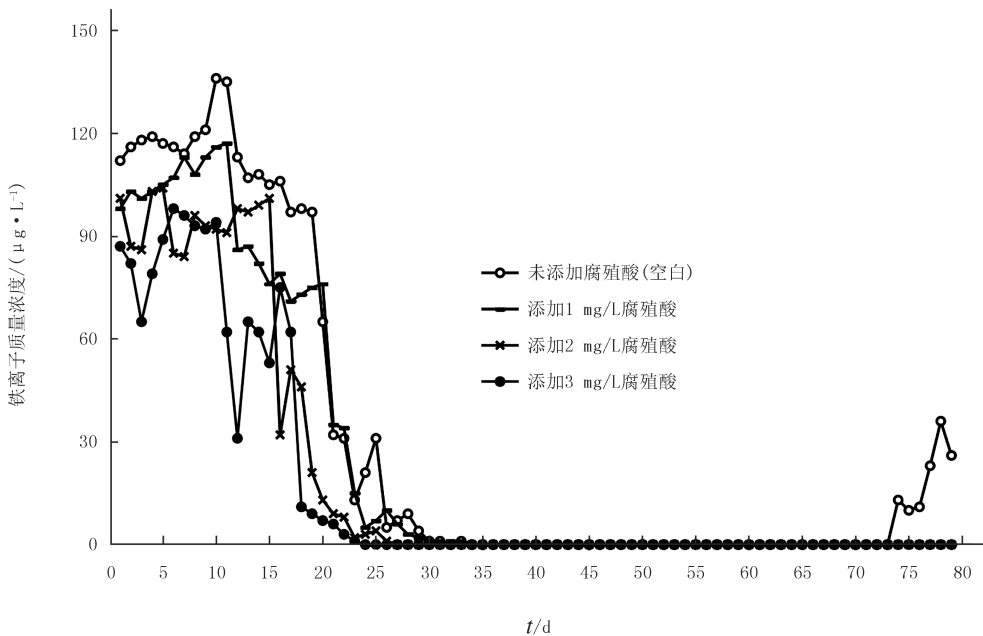


图3 腐殖酸存在条件下,溶液中铁离子质量浓度随时间的变化

Fig.3 Variation of iron concentration with time in solution at the exsiting of humic acid with different concentrations

2.2 环境温度对溶液中砷离子质量浓度的影响

如图 4 所示,未添加腐殖酸情况下,5,15,25,43 °C 时,各个实验组溶液中砷离子浓度变化趋势相似,砷离子质量浓度在 0.001~0.004 ug/L 间波动;添加 3 mg/L 的腐殖酸后,各个实验组溶液中砷离子质量浓度没有发生太大变化,说明实验研究范围内,环境温度不是引起砷离子从吸附砷饱和后的载木质素铁 PE 薄膜上释放的主要因素,这可能是由于实验研究范围内温度对腐殖酸、砷化物、铁氧化物的性质及反应没有明显影响.

2.3 砷离子释放率

图 5 显示了砷离子释放率随时间的变化,空白组砷离子释放率为 0,随着腐殖酸质量浓度增加,砷离子释放率总体呈上升趋势,但如前所述,由于溶液中 pH 值变化、腐殖酸与铁氧化物结合、薄膜上铁离子溶出的影响,使得砷离子释放率并不总是呈上升趋势.当添加腐殖酸质量浓度为 1,2 和 3 mg/L 时,砷离子最大释放率分别为 13.12%,15.87% 和 18.21%.

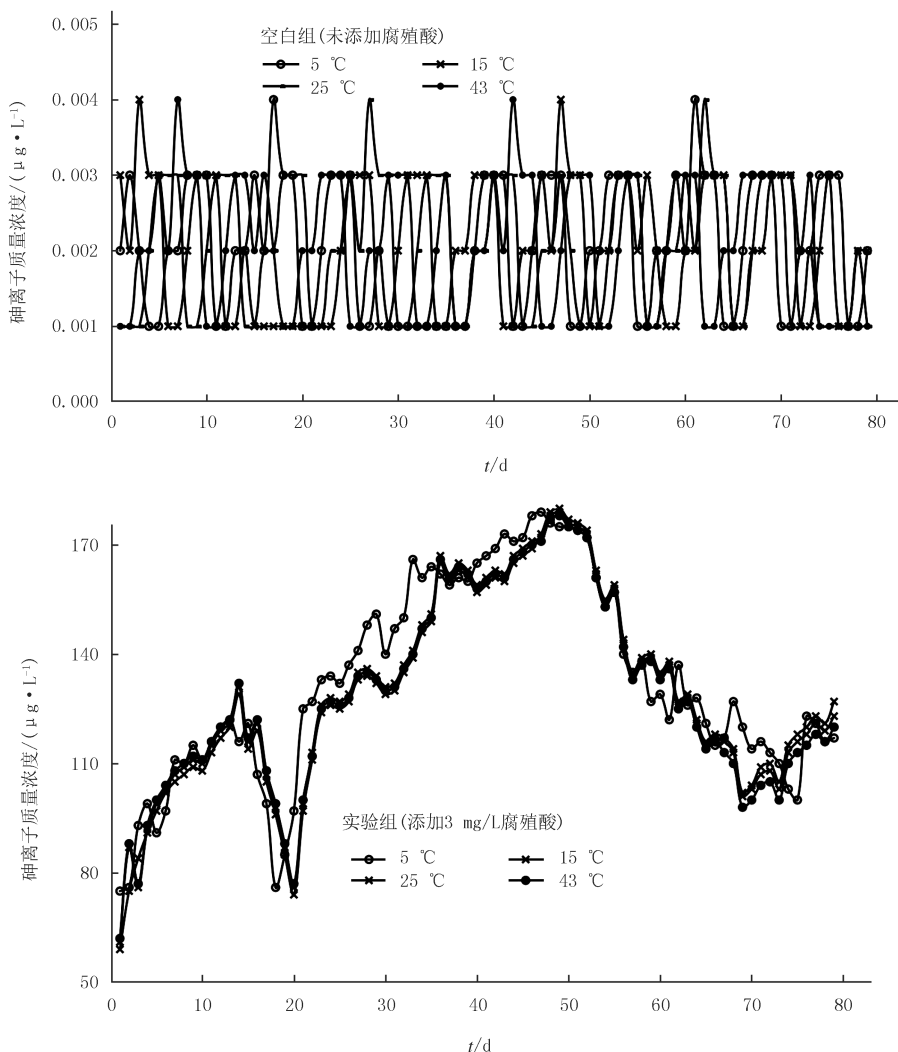


图4 溶液中砷离子质量浓度随温度的变化

Fig.4 Variation of arsenic concentration in solution with temperature

2.4 表征

2.4.1 LC-OCD 分析

用 LC-OCD 表征了实验组(添加 3 mg/L 腐殖酸) 79 d 时溶液中薄膜和实验前吸附砷饱和的载木质素铁 PE 薄膜.实验结果如图 6 所示,与实验前薄膜的 LC-OCD 测试结果相比,实验后薄膜在保留时间(虚线所圈位置)为 19 min 处,出现了腐殖酸的特征峰,22 min 和 25 min 先后出现低分子量有机小分子的特征峰,说明实验后薄膜上含有腐殖酸,证明了腐殖酸与薄膜上

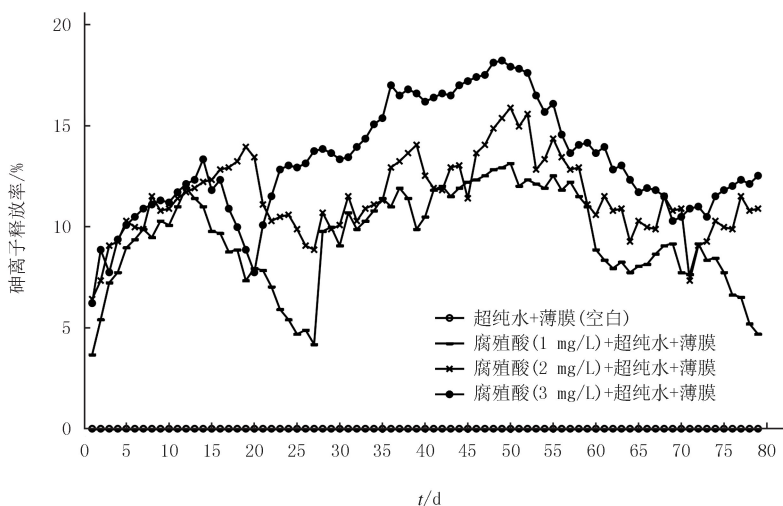


图5 腐殖酸存在条件下,砷离子释放率随时间的变化

Fig.5 Variation of arsenic release rate with time in solution at the existing of humic acid

铁氧化物发生了作用,其他学者关于铁氧化物能够吸附腐殖酸分子的研究结论也为本实验结论提供了文献依据^[27].

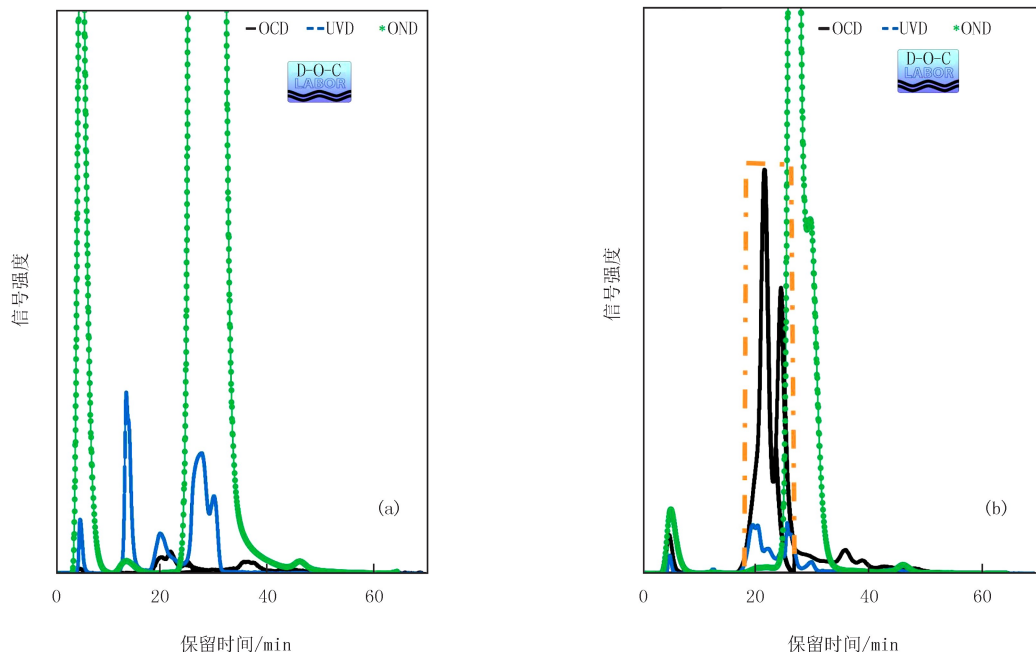


图6 LC-OCD测试(a.实验前载木质素铁PE薄膜;b.实验后载木质素铁PE薄膜)

Fig. 6 LC-OCD test(a. PE film with iron lignin before experiment; b. PE film with iron lignin after experiment)

随着溶液 pH 由碱性到酸性,腐殖酸上活性官能团如羧基等发生质子化反应,有利于其在铁氧化物表面吸附,从而导致砷离子的释放,这解释了实验组(腐殖酸质量浓度为 2 或 3 mg/L)70 d 后砷离子质量浓度先降低又缓慢升高的原因(图 2);而腐殖酸质量浓度为 1 mg/L 时,70 d 后砷离子质量浓度出现下降的原因可能为:酸性条件下,腐殖酸表面官能团质子化,憎水性增加,水溶性较低,有利于其在铁氧化物表面吸附,但当溶液中腐殖酸分子逐渐减少时,上述影响作用逐渐减弱,使得腐殖酸在铁氧化物表面的吸附作用减弱,导致实验体系中砷离子释放逐渐降低。

2.4.2 显微镜和 SEM 表征

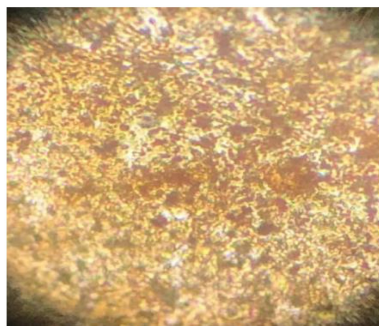
图 7 显示,与实验前薄膜相比,实验后薄膜的表面和微观形态没有发生太大变化,说明腐殖酸不会破坏原材料的形貌。根据图 6 和 SEM 测试结果,腐殖酸在铁氧化物表面形成一层腐殖酸覆盖层,同时 PE 薄膜表面更加疏松多孔,这将更有利于腐殖酸与 PE 表面的铁氧化物结合,从而促使砷离子释放。

2.5 腐殖酸引起薄膜上砷离子释放的机理

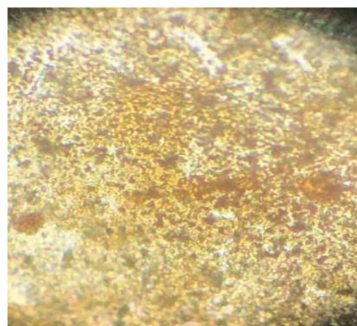
砷在水环境中的释放行为较为明确^[11]:在水溶液中,砷常以砷酸根和亚砷酸根形式吸附在铁氧化物矿物表面,或者以砷硫化矿物与黄铁矿共存;当体系还原性增强时,砷铁氧化物溶解导致砷酸根和亚砷酸根从铁矿物表面解吸附,而体系氧化性增强使砷硫化物溶解,都可导致砷从铁矿物中释放至水中。

本研究体系中,载木质素铁 PE 薄膜上砷释放过程和机理可能为:(1)实验初期,腐殖酸通过影响环境体系的 pH 值,介导了薄膜上砷离子的释放。研究表明, pH 值为 7.00~9.50 时,砷的形态对释放起决定作用^[28],当 pH<8.00 时,As(III)为主,当 pH 为 8.00~9.50 时,As(V)占主导地位,释放行为归因于不同价态砷因 pH 值变化发生吸附-解吸行为。(2)实验中后期,由于腐殖酸分子所含的羧基和羟基官能团易与铁等金属离子反应生成砷-铁-腐殖酸络合物,从而加速铁氧化物还原性溶解,增强了砷离子的释放,同时,越来越多腐殖酸分子占据薄膜上的有效吸附位点,与砷离子进行了竞争吸附,也导致了砷离子的释放,但是有研究^[29]指出,溶液中共存离子浓度变化能够放大因 pH 值变化产生的多价态砷离子吸附-解吸行为,高浓度共存正离子能够使铁-羟基氧化物/氧化物的表面更正而增强对带负电荷的砷酸根离子的吸附,从而在一定程度上

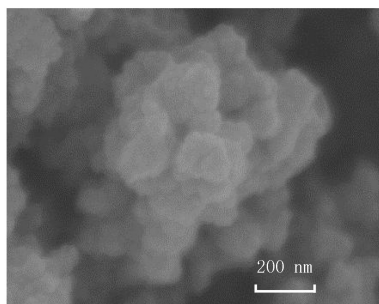
否定了阴离子竞争吸附导致砷离子释放的机制,而本研究中 LC-OCD 分析发现实验后薄膜上有腐殖酸成分,也有可能发生共存正离子削弱阴离子竞争吸附的现象,也从另一个方面解释了溶液中砷离子并不总是呈上升趋势的原因.也有研究^[29]发现 pH 值变化引起的吸附-解吸行为是暂时的,所以阴离子竞争吸附也是促进砷离子释放的重要因素.(3)由于载木质素铁 PE 薄膜本身的特性,在偏酸性环境中薄膜上铁离子有少量溶出,也导致了砷离子释放,说明在考察材料离子释放行为时,材料中官能团是否溶出也是一个重要的因素.



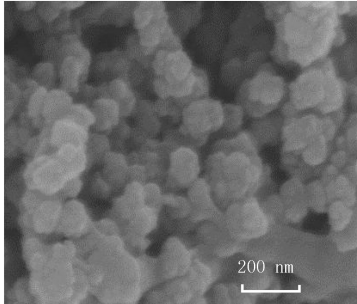
吸附砷饱和后的PE薄膜(实验前)显微镜图($\times 400$)



吸附砷饱和后的PE薄膜(实验后)显微镜图($\times 400$)



吸附砷饱和后的PE薄膜(实验前)扫描电镜图



吸附砷饱和后的PE薄膜(实验后)扫描电镜图

图7 实验前后吸附砷饱和后PE薄膜的显微镜和扫描电镜图片

Fig.7 Microscope and SEM images of PE film with arsenic adsorption saturation before and after the experiment

3 结 论

腐殖酸通过改变溶液 pH 值、与薄膜上铁氧化物结合、占据有效吸附位点,促使载木质素铁 PE 薄膜上砷离子的释放.同时,载木质素铁 PE 薄膜自身的性质导致了偏酸性环境中铁离子的少量溶出,也促使了薄膜上砷离子的释放.因此,载木质素铁 PE 薄膜吸附砷饱和后,应避免暴露于腐殖酸尤其是腐殖酸浓度较高的环境体系中.本研究有望为研究腐殖酸介导铁系吸附剂砷离子释放行为和吸附剂的正确保存提供科学参考.

附 录

附图见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2022.06.016).

参 考 文 献

- [1] HACKETHAL C, KOPP J F, SARVAN I, et al. Total arsenic and water-soluble arsenic species in foods of the first German total diet study (BfR MEAL Study)[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128913.
- [2] THOMAS D J. Arsenic methylation-Lessons from three decades of research[J]. Toxicology, 2021, 457(15): 152800.
- [3] SUZUKI S, KATOH M. Estimation of potential arsenic leaching from its phases in excavated sedimentary and metamorphic rocks[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, 42(2): 407-418.
- [4] 赵毅, 仇稳, 马霄影, 等. $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 液相氧化脱除烟气中砷的实验研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2017, 45(6):

- 37-41.
- ZHAO Y, QIU W, MA X Y, et al. Experimental study on the removal of arsenic from flue gas by $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation method [J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2017, 45(6): 37-41.
- [5] RODRIGUEZ-LADO L, Sun G F, BERG M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. *Science*, 2013, 341(6148): 866-868.
- [6] MIRAZIMI M, FAN J P, LIU W Y. Kinetics of arsenic and sulfur release from amorphous arsenic trisulfide [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 200: 105555.
- [7] LEI J, PENG B, LIANG Y J, et al. Effects of anions on calcium arsenate crystalline structure and arsenic stability [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 177: 123-131.
- [8] MIRAZIMI M S. Kinetics and Mechanisms of Arsenic Release from Amorphous and Crystalline Arsenic Trisulfide [D]. Vancouver: University of British Columbia, 2020.
- [9] OSONO A, KATOH M. Characteristics of the immobilization process of arsenic depending on the size fraction released from excavated rock/sediment after the addition of immobilization materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113534.
- [10] KAMATA A, UESHIMA M, SAKANAKURA H, et al. The effects of redox conditions on arsenic re-release from excavated marine sedimentary rock with naturally suppressed arsenic release [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01178-5>.
- [11] TABELIN C B, IGARASHI T, VILLACORTE-TABELIN M, et al. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: a review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 1522-1553.
- [12] Ministry of the Environment. Environmental Quality Standards for Soil Pollution [EB/OL]. [2021-11-20]. <https://www.env.go.jp/en/water/soil/sp.html>.
- [13] SHEN F H, LIU J, DONG Y C, et al. Insights into the effect of chlorine on arsenic release during MSW incineration: an on-line analysis and kinetic study [J]. *Waste Management*, 2018, 75: 327-332.
- [14] AJITH N, SATPATI A K, DEBNATH A K, et al. Evidences on $\text{As}(\text{III})$ and $\text{As}(\text{V})$ interaction with iron(III) oxides: Hematite and goethite [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2021, 56(9): 1007-1018.
- [15] GHOSH D, PAL S K, MAHANTA S, et al. Role of iron slime in modifying soil factors to mitigate arsenic in contaminated soils [J]. *Agrochimica*, 2020, 64(4): 317-329.
- [16] SARNTANAYOOT P, FUANGSWASDI S, IMYIM A. Iron nanoparticle-modified water treatment residues for adsorption of $\text{As}(\text{III})$ and $\text{As}(\text{V})$ and their cement-based solidification/stabilization [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(8): 4285-4292.
- [17] HAO L L, LIU M Z, WANG N N, et al. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(69): 39545-39560.
- [18] EL-MOSELHY M M, ATEES A, ÇELEBI A. Synthesis and characterization of hybrid iron oxide silicates for selective removal of arsenic oxyanions from contaminated water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 488: 335-347.
- [19] YONG-HUN K. Synthesis of iron oxide and adsorption of arsenic on iron oxide [J]. *Journal of Environmental Science International*, 2019, 28(1): 99-106.
- [20] LI S Y, LI D Y, LI J J, et al. Evaluation of humic substances during co-composting of sewage sludge and corn stalk under different aeration rates [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245(Pt A): 1299-1302.
- [21] AIKEN G R, BORAN D A, BREGER I A, et al. Humic substances in soil, sediment and water (section I II III) [M]. New York: A Wiley Interscience Publication, 1985.
- [22] BOGUTA P, DORAZIO V, SENESI N, et al. Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 245: 367-374.
- [23] 张小转, 史西保, 李书粉, 等. 一种含木质素铁的 PE 薄膜材料及其合成方法; CN111944189B [P]. 2022-05-31.
- [24] KONG Y L, KANG J, SHEN J M, et al. Influence of humic acid on the removal of arsenate and arsenic by ferric chloride; effects of pH, As/Fe ratio, initial As concentration, and co-existing solutes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(3): 2381-2393.
- [25] QIAO J T, LI X M, LI F B, et al. Humic substances facilitate arsenic reduction and release in flooded paddy soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5034-5042.
- [26] XU Y F, WANG K L, ZHOU Q H, et al. Effects of humus on the mobility of arsenic in tailing soil and the thiol-modification of humus [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127403.
- [27] 罗畅. 铁氧化物吸持腐殖酸对 AsO_3^- 、 Hg^{2+} 次级吸附行为的影响研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- LUO C. The secondary adsorption of AsO_3^- and Hg^{2+} on iron oxides complexed with humic acids [D]. Chongqing: Southwest University,

2015.

- [28] TABELIN C B, SASAKI R, IGARASHI T, et al. Simultaneous leaching of arsenite, arsenate, selenite, and selenate, and their migration in tunnel-excavated sedimentary rocks: I. Column experiments under intermittent and unsaturated flow [J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 558-569.
- [29] STACHOWICZ M, HIEMSTRA T, VAN RIEMSDIJK W H. Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , and CO_3^{2-} ions on goethite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 320(2): 400-414.

Effect of humic acid on arsenic release behavior from polyethylene film loaded by ferric lignin

Zhang Xiaozhuan^{1a}, Zhao Kejiang^{1a}, Tian Zhenbang², Huang Zuohua²,
Yuan Bingbing^{1b}, Hu Ping^{1b}, Wu Dapeng^{1a}, Zhu Guifen^{1a}, Zhao Liang²

(1.a. School of Environments; Key Laboratory of Yellow River and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education; Henan International Joint Lab of Key Technology in Water Treatment; b. School of Chemistry and Chemical Engineering; Key Lab of Green Chemistry Media & Reaction, Ministry of Education; Collaborative Innovation Center for Green Manufacturing in Fine Chemicals, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. Institute of Chemistry Co., Ltd Henan Academy of Sciences, Henan International Joint Laboratory of Functional Materials for Environmental Application, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Batches of static experiments were used to study the arsenic release from the polyethylene film loaded by ferric lignin after saturated with arsenic adsorption, which was fixed in a container. By adding different concentrations of humic acid, the changes of pH value, changes of arsenic and iron concentrations with time, and the effect of environmental temperature were investigated. The results showed that the addition of humic acid could promote the release of arsenic, and when the concentration of humic acid was 1, 2 and 3 mg/L, the maximum arsenic release rate within 79 days was 13.12%, 15.87% and 18.21%, respectively. While the temperature was 5, 15, 25 or 43 °C examined in this work, changes of the temperature had no effect on arsenic release. Microscope images showed that arsenic release mediated by humic acid had no effect on the surface morphology of the film. LC-OCD and SEM results showed that there were covering layers formed by humic acid on the surface of film, of which the surface was looser. Therefore, humic acid mediated the release of arsenic on the film by changing the pH value of the experimental system, binding with iron oxides and occupying the effective adsorption sites on the film, while the acidity of the solution led to the dissolution of a small amount of iron ions on the film, which also promoted the release of arsenic.

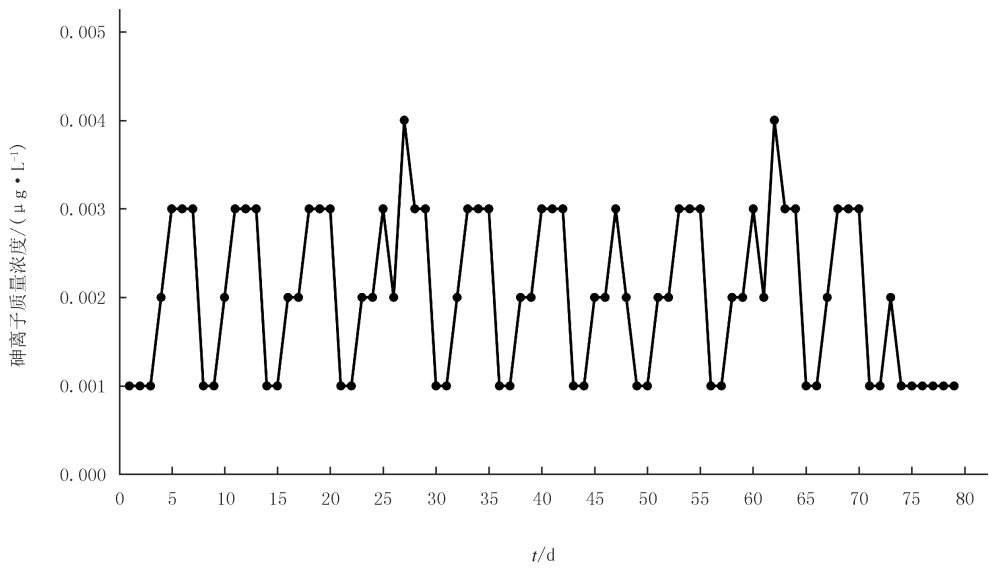
Keywords: humic acid; arsenic; release; polyethylene film loaded by ferric lignin

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



附图I 静态批实验方法及装置

Attached Fig.I Experimental method and device for static batch tests



附图II 无腐殖酸存在条件下, 溶液中砷离子质量浓度随时间的变化

Attached Fig. II Variation of arsenic concentration with time in solution without humic acid