林丽娜, 黄　青, 廉　菲,等. 腐植酸及 pH 对生物炭-铁锰氧化物复合材料吸附 As(Ⅲ)的影响机理[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 387-393.
LIN Li-na, HUANG Qing, LIAN Fei, et al. Effect of humic acid and pH on the adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-ferro manganese oxide composite material [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 387-393.

腐植酸及 pH 对生物炭-铁锰氧化物复合材料吸附 As(Ⅲ)的影响机理

林丽娜[1,2], 黄　青[1,2], 廉　菲[1], 刘仲齐[1], 宋正国[1*]

(1.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2.沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110000)

摘　要:采用振荡平衡法,研究不同用量和不同添加顺序的腐植酸(Humic acid,HA)对生物炭-铁锰氧化物复合材料($F_1M_4BC_{25}$)吸附 As(Ⅲ)性能的影响及其机理。结果表明:添加不同浓度的 HA 对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的性能存在明显差异,与未添加 HA 相比,添加 5 mg·L^{-1} 的 HA 时最大吸附容量(Q_m)为 8.39 mg·g^{-1},增加了 5.00%;添加 10、50 mg·L^{-1} 的 HA 时,Q_m 分别为 7.59、5.25 mg·g^{-1},分别降低了 5.00%和 34.3%。不同 HA 添加顺序对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的性能有较大影响,Q_m 顺序为:后添加 HA(5.82 mg·g^{-1})>同时添加(5.20 mg·g^{-1})>先添加 HA(3.30 mg·g^{-1})。在初始 pH=3 时,$F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)吸附能力高于 pH=6 时。两种 pH 条件下吸附平衡后溶液的 pH 值均增大,初始 pH=3 时增幅大于初始 pH=6 时;两种 pH 条件下 DOC 浓度大小顺序均为:后添加 HA>同时添加>先添加 HA。研究表明,低浓度 HA 以及弱酸性条件有利于 $F_1M_4BC_{25}$ 对水体中 As(Ⅲ)的去除,高浓度 HA 能够与 As(Ⅲ)产生竞争吸附。

关键词:腐植酸;生物炭-铁锰氧化物;As(Ⅲ)

中图分类号:X52　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1672-2043(2017)02-0387-07　　doi:10.11654/jaes.2016-1188

Effect of humic acid and pH on the adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-ferro manganese oxide composite material

LIN Li-na[1,2], HUANG Qing[1,2], LIAN Fei[1], LIU Zhong-qi[1], SONG Zheng-guo[1*]

(1.Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2.School of Land and Environmental Sciences, Shenyang Agriculture University, Shenyang 110000, China)

Abstract: The sorption batch experiments were conducted to investigate the effect of humic acid(HA) on the adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-ferro manganese oxide composite material($F_1M_4BC_{25}$). The results showed that the adsorption capacity of $F_1M_4BC_{25}$ for arsenic(Ⅲ) was affected by the concentration of HA. Compared with no HA, the adsorption capacity of arsenic(Ⅲ) on the $F_1M_4BC_{25}$ increased by 5.00% in the presence of 5 mg·L^{-1} of HA. The adsorption capacity of adsorption decreased by 5.00% and 34.3% when 10 and 50 mg·L^{-1} of HA was added, respectively. The adding order of arsenic(Ⅲ) and HA also affected the adsorption capacity of arsenic(Ⅲ) on $F_1M_4BC_{25}$ that initial addition of arsenic(Ⅲ)(Q_m=5.82 mg·g^{-1})>simultaneous addition(Q_m=5.20 mg·g^{-1})>initial addition of HA(Q_m=3.30 mg·g^{-1}). The capacity of arsenic(Ⅲ) on $F_1M_4BC_{25}$ under pH=3 was higher than that under pH=6. The concentration of DOC in solution followed the sequence of late addition of HA> simultaneous addition>initial addition under either pH 3 or 6. The research also showed that high concentration of HA could compete with arsenic(Ⅲ) to reduce the arsenic(Ⅲ) on $F_1M_4BC_{25}$, but the low concentration of HA and weak acid conditions were favorable for the removal of arsenic(Ⅲ) from solution by $F_1M_4BC_{25}$.

Keywords: humic acid; biochar-ferro manganese oxide; arsenic(Ⅲ)

收稿日期:2016-09-13

作者简介:林丽娜(1991—),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要从事重金属污染土壤的生物化学修复研究。E-mail:linlina91@163.com

* **通信作者**:宋正国　E-mail:forestman1218@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41273136);天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(15JCZDJC33900)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41273136); The National Science Foundation of Tianjin(15JCZDJC33900)

腐殖质是地表环境中天然有机质的重要组成部分，占土壤天然有机质的 80% 左右和水体中溶解性有机碳的 60%左右[1]。腐植酸(HA)作为一种重要的腐殖质，广泛存在于土壤、水体以及沉积物，主要由 C、H、O、N 和少量 S、P 等元素组成，其含有丰富的官能团，如羟基、酚羟基、羧基、羰基、氨基等，具有较强的络合、螯合、吸附和氧化还原能力。天然环境中，特别是水体中 HA 能与金属离子、氧化物、矿化物、有毒活性污染物等发生复杂的交互作用，且能影响营养盐和污染物的迁移转化[2]。

砷(As)是自然界分布较广的有毒元素，在环境中通常以 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)两种形态存在，且在一定条件下可以相互转化，但中性及弱酸条件对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的转化影响不大[3]。As(Ⅲ)的生物毒性比 As(Ⅴ)高很多，其对生态环境和人体健康造成更大的威胁。As 进入人体后，除了少量 As 能够被排出，大多数会在体内累积，会损害细胞的氧化还原能力，影响细胞的正常代谢，甚至会导致死亡[4]。我国有 1960 万人口生活在高浓度含 As 饮用水的环境中[5]，解决水体 As 污染问题已经迫在眉睫。在众多的 As 污染处理方法中，吸附法因其工艺简单、价格低廉等优点被广泛应用于去除水体 As 污染[6-8]。pH 以及 HA 是影响吸附材料去除重金属的主要因素，何忠明等[9]研究发现，随着溶液 pH 值的增大，水中六价 Cr 和 As 的去除率不断下降。Wang 等[10]考察了腐植酸对 Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和 Cr(Ⅲ)在钛纳米管上的竞争吸附。张彩凤等[11]研究发现 HA 与 As 易形成 HA-As 络合物。Weng 等[12]研究了 HA 对羟基氧化铁吸附 As 的影响，得出位点和静电力竞争是主要的影响机制。Ko 等[13]考察了在 HA 存在时，As(Ⅲ)、As(Ⅴ)在赤铁矿上的吸附顺序，指出 HA 可以导致 As 吸附量的减少。因此，开展不同条件添加 HA 以及不同 pH 条件对 As 环境行为差异的研究意义重大。

生物炭是生物有机材料在无氧或低氧环境中高温裂解产生的固相物质[14]，环境稳定性好、孔隙结构发达、表面含有大量的活性基团[15-16]，对 As 有一定的吸附能力，但吸附能力较弱。为提高生物炭对 As 的吸附性能，将金属氧化物改性生物炭制备成复合材料吸附 As 已成为研究热点[17-18]。研究[19-20]表明，HA 对铁锰氧化物、生物炭吸附重金属(如 As)有较大影响，而其对生物炭-铁锰氧化物复合材料对 As 吸附性能的影响鲜见报道。因此，本研究拟通过添加不同浓度的 HA，以及调节不同 pH 来探讨其对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附As(Ⅲ)的影响，以期为生物炭-铁锰氧化物复合材料修复水体中 As 污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

生物炭-铁锰氧化物($F_1M_4BC_{25}$)的制备：将自然风干的玉米秸秆，磨碎后置于刚玉坩埚内，以氮气(600 $cm^3 \cdot min^{-1}$)作为保护气，马弗炉内(600 ℃)限氧热解 2 h 制备生物炭。称取 12.432 g 生物炭放入刚玉坩埚内，分别加入浓度为 0.24 $mol \cdot L^{-1}$ 的高锰酸钾 20 mL 和浓度为 0.06 $mol \cdot L^{-1}$ 硝酸铁 20 mL，铁、锰和炭的理论质量比为 1:4:25；混合均匀后，放入数字超声仪中超声分散 2 h，继续搅拌均匀后，放入水浴锅内恒温(95 ℃)水浴蒸干；然后放入马弗炉内，以氮气(600 $cm^3 \cdot min^{-1}$)作为保护气，在 600 ℃条件下限氧热解 0.5 h，冷却后储存备用。用元素分析仪(Elementar Vario Macro EL，德国)测定材料中主要组成元素 C、H、N、O 的质量百分含量，结果见表 1。

表 1 $F_1M_4BC_{25}$ 的主要成分含量

Table 1 The component content of $F_1M_4BC_{25}$

样品	灰分/%	C/%	H/%	N/%	O/%
$F_1M_4BC_{25}$	18.1	67.4	2.38	1.83	6.90

采用比表面积分析仪(Quantachrome，美国)测定材料的比表面积及孔径[17]，采用电位滴定法[21]测定零电荷点，采用 Boehm 滴定法[21]测定表面酸碱官能团。理化性质见表 2。

表 2 $F_1M_4BC_{25}$ 的基本理化性质

Table 2 The physic-chemical characteristics of $F_1M_4BC_{25}$

样品	pH_{pzc}	酸性官能团/ $mmol \cdot g^{-1}$	碱性官能团/ $mmol \cdot g^{-1}$	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	平均孔径/ nm
$F_1M_4BC_{25}$	9.80	0.561	0.948	208	2.76

As 储备液：将 17.33 g $NaAsO_2$ 溶于 100 mL NaOH (0.1 $mg \cdot L^{-1}$)溶液中，浓度为 10 $g \cdot L^{-1}$，储存备用。

HA 储备液(1000 $mg \cdot L^{-1}$)：HA 购自 Alfa 公司。称取 1 g HA，用超纯水 50 ℃水浴溶解 12 h，定容到 1 L，用 0.45 μm 滤膜过滤，避光储存[22]。

1.2 方法

EDS 表征：采用 LEO 1530VP 型扫描电镜，将待测试样放入烘箱中于 50 ℃下烘干后表面镀金膜，用真空泵抽真空 1 h，进行 EDS 表征分析，观察其显微结构以及元素成分含量。

不同用量 HA 的吸附实验：称取 0.1 g $F_1M_4BC_{25}$ 置于 50 mL 棕色玻璃瓶中，分别加入 10、20、30、40、50 mg·L^{-1} 含 As(Ⅲ)溶液。添加一定量 HA,使得体系 HA 浓度为 5、10、50 mg·L^{-1},溶液总体积为 20 mL,调节 pH=6 后 180 r·min^{-1} 恒温摇床振荡 12 h,过滤后测定 As 含量,用 Whatman No.42 滤纸过滤,用原子荧光光谱仪(AFS–9760)测定滤液中 As 的含量。用总有机碳分析仪(Multi NC 3100,德国)测定吸附平衡后滤液的溶解性有机碳(DOC)浓度。

不同添加顺序 HA 的吸附实验:HA 和 As(Ⅲ)溶液的添加采取以下 3 种顺序：同时添加 HA 和 As(Ⅲ)、先添加 HA 后添加 As(Ⅲ)、先添加 As(Ⅲ)后添加 HA。后添加 HA 的步骤是:$F_1M_4BC_{25}$ 吸附As(Ⅲ)溶液 6 h 平衡后，添加 HA 使得体系的 HA 浓度为 50 mg·L^{-1},恒温振荡 6 h,测定方法同上。后添加 As(Ⅲ)的方法与后添加 HA 的步骤一致,每个处理重复 3 次。

不同 pH 条件下的吸附实验:称取 0.1 g $F_1M_4BC_{25}$ 置于 50 mL 棕色玻璃瓶中，分别加入 10、20、30、40、50 mg·L^{-1} 含 As(Ⅲ)溶液(以 0.01 mol·L^{-1} $NaNO_3$ 为电解质)20 mL,调节 pH 为 3 和 6 后,180 r·min^{-1} 恒温摇床振荡 12 h,测定方法同上。

1.3 数据与分析

吸附数据分别用 Freundlich 方程与 Langmuir 模型来描述。

Langmuir 方程:$Q_m = Q_e bC_e/(1+bC_e)$

Freundlich 方程:$Q_e = k_f C_e^n$

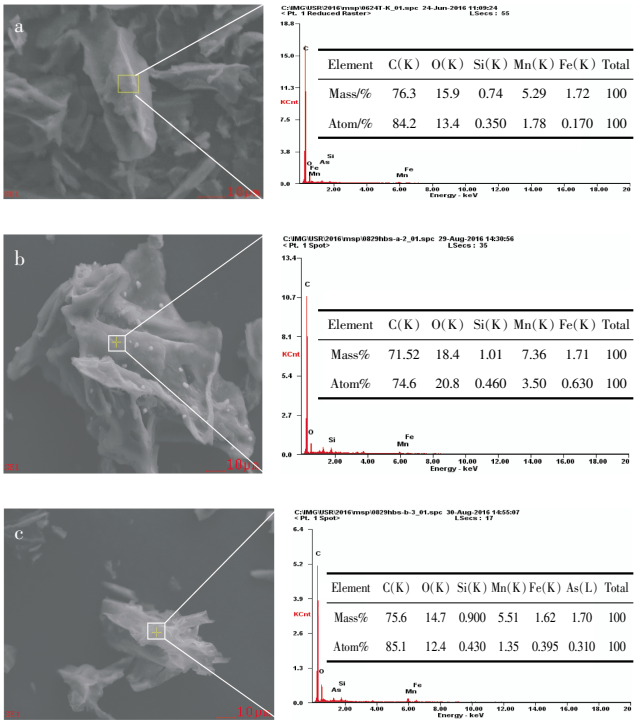
式中:Q_e 表示平衡时吸附量,mg·g^{-1};C_e 表示平衡后溶液中吸附质的质量浓度,mg·L^{-1};Q_m 表示 Langmuir 吸附等温线的最大吸附容量,mg·g^{-1};k_f,b,n 分别为相应模型中的常数,其中 b 为 Langmuir 吸附特征常数,L·g^{-1},是表征吸附剂与吸附质之间亲和力的一个参数,b 值越大,吸附亲和力越大[23]。

数据采用 SPSS 17.0 进行方差分析和差异显著性检验($P<0.05$),采用 Origin 8.6 绘图。

2 结果与分析

2.1 EDS 表征分析

每个样品均含有 C、O、Si、Mn 和 Fe 元素,其中主要成分是碳和氧，其他元素含量较小,Fe、Mn 元素在材料中分布较为均匀,其物质的量之比约为 1:4,与制备过程溶液中 Fe、Mn 投量比例基本一致。由于材料表面凹凸不平，存在块状结构以及粗糙不一的表面，$F_1M_4BC_{25}$ 具有较大的比表面积,可为重金属离子的吸附提供较多的附着位点。$F_1M_4BC_{25}$ 材料吸附 As 后,将出现较强的 As 吸收峰,质量浓度 1.70%,显示 As 已被 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附到表面(图 1)。



a 为生物炭–铁锰氧化物的 EDS 图;b 为生物炭–铁锰氧化物吸附 HA 后 EDS 图;c 为生物炭–铁锰氧化物同时吸附 As 与 HA 的 EDS 图

a, the photos of $F_1M_4BC_{25}$; b, the photos of $F_1M_4BC_{25}$ adsorbed HA; c, the photos of $F_1M_4BC_{25}$ adsorbed HA and As(Ⅲ)

图 1 不同吸附条件下复合材料的 EDS 图

Figure 1 The photos of EDS of composite materials under different adsorption condition

2.2 添加 HA 对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)容量的影响

不同浓度的 HA 对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)容量的影响存在明显差异(图 2)。HA 浓度为 5 mg·L^{-1} 可以促进 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)吸附,当 HA 浓度为 10 mg·L^{-1} 和 50 mg·L^{-1} 时会抑制 $F_1M_4BC_{25}$ 对As(Ⅲ)的吸附。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对吸附数据的拟合效果均较好(表 3),比较而言,Langmuir 吸附等温方程拟合效果更好。加入 5、10、50 mg·L^{-1} 的 HA 时,Q_m 分别为 8.39、7.59、5.25 mg·g^{-1}。相比未添加 HA 处理，添加 5 mg·L^{-1} 的 HA 时 Q_m 增加了 5.00%，添加 10 mg·L^{-1} 的 HA 时 Q_m 降低了 5.00%，添加 50 mg·L^{-1} 的 HA 时 Q_m 降低了 34.3%。这说明添加不同浓度的 HA 对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)有不同的影响，

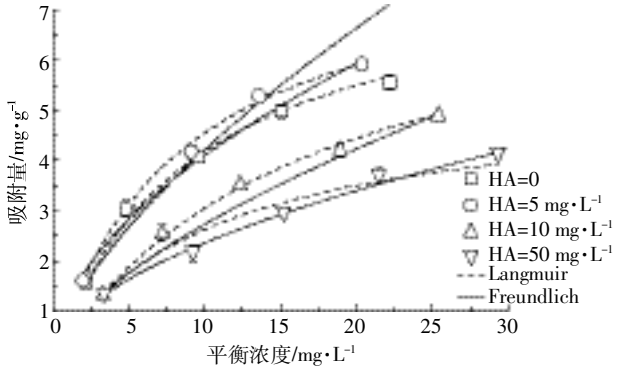


图 2 添加不同浓度 HA 后 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of As(Ⅲ) by $F_1M_4BC_{25}$ in different HA concentration

表 3 不同 HA 浓度的吸附等温曲线拟合参数

Table 3 The parameters of adsorption isotherm in different HA concentration

HA 浓度/mg·L⁻¹	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q_m/mg·g⁻¹	b	R^2	K_f	1/n	R^2
0	7.99	0.110	0.998	1.35	0.476	0.991
5	8.39	0.112	0.999	1.20	0.534	0.989
10	7.59	0.059	0.999	0.635	0.633	0.999
50	5.25	0.099	0.985	0.989	0.530	0.985

当 HA 浓度低时会增大材料对 As(Ⅲ)的吸附,当浓度过大时就会抑制其吸附。

2.3 HA 与 As(Ⅲ)不同添加顺序对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的影响

不同 HA 添加顺序对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的影响存在明显差异(图 3),As(Ⅲ)的吸附量大小顺序为后添加 HA>同时添加>先添加 HA, 先添加 HA 对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的影响较大。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对吸附数据的拟合效果均较好(表 4),比较而言,Langmuir 吸附等温方程拟合效果更好。后添加 HA、同时添加、先添加 HA 时的吸附量分别为 5.82、5.20、3.30 mg·g⁻¹,相比未添加 HA 处理,后添加 HA、同时添加、先添加 HA 时的吸附容量降低了 27.2%、34.9%、58.7%,进一步说明高浓度 HA 会抑制材料对 As(Ⅲ)的吸附,且 HA 与 As(Ⅲ)的添加顺序影响了其吸附效果。

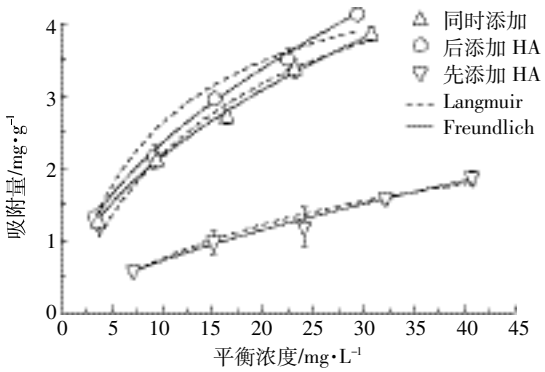


图 3 HA 不同添加顺序的等温线

Figure 3 Effect of the order of added HA on the adsorption of As

表 4 HA 不同添加顺序的吸附等温曲线拟合参数

Table 4 The parameters of adsorption isotherm in different order of added HA

添加顺序	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q_m/mg·g⁻¹	b	R^2	K_f	1/n	R^2
同时添加	5.20	0.100	0.985	0.956	0.427	0.981
先添加 HA	3.30	0.029	0.995	0.191	0.611	0.994
后添加 HA	5.82	0.059	0.990	0.635	0.530	0.989

2.4 吸附平衡后溶液 pH 值的变化

由图 4 可知, 吸附平衡后溶液的 pH 均增大,但在初始 pH=3 时增幅大于初始 pH=6 时。pH=3 条件下 pH 从 3.13 增大到 7.5~8.0,pH=6 条件下 pH 从 6.2 增大到 8.0~8.5,说明 HA 浓度以及添加顺序对溶液 pH 影响不大。

2.5 HA 不同添加顺序对溶液 DOC 浓度的影响

吸附平衡后上清液 DOC 浓度如图 5 所示。在初

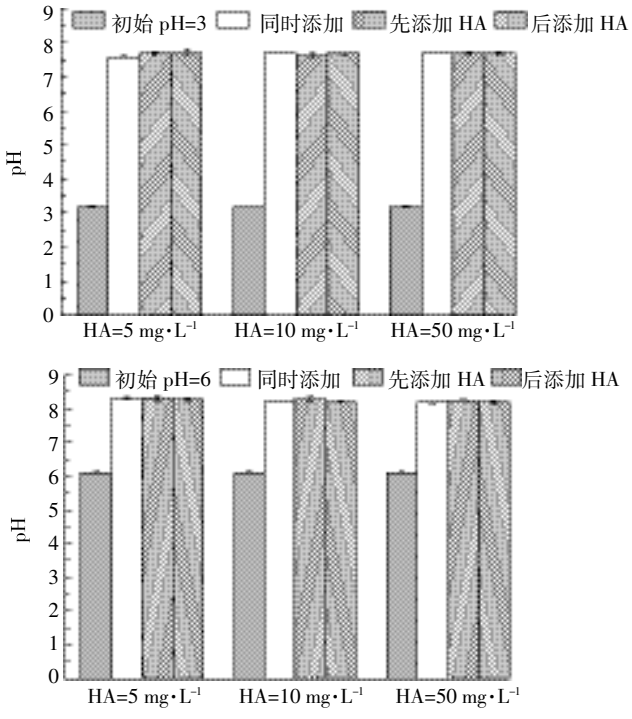


图 4 吸附平衡后溶液的 pH

Figure 4 pH of equilibrium concentrations in different order of added HA

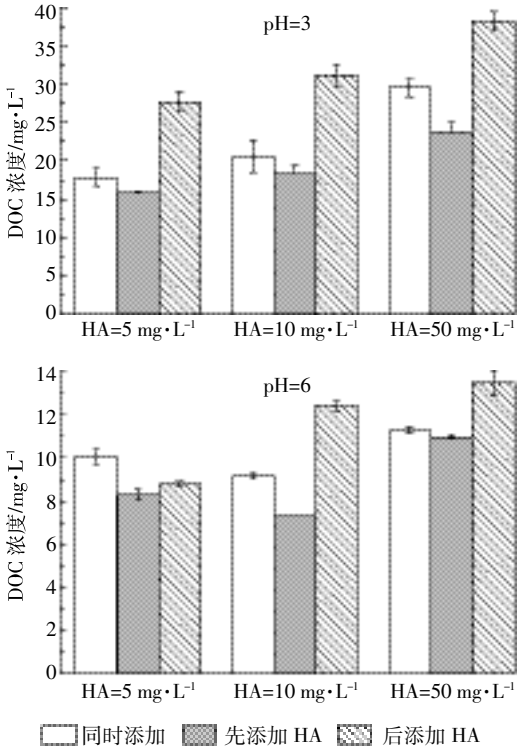


图 5 吸附平衡后溶液的 DOC 含量

Figure 5 DOC of equilibrium concentrations in different order of added HA

始 pH=3 和 pH=6 两种条件下,DOC 浓度大小顺序均为:后添加 HA>同时添加>先添加 HA,即 $F_1M_4BC_{25}$ 对 HA 吸附量大小顺序为先添加 HA>同时添加>后添加 HA,且 HA 添加的初始浓度对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 HA 无明显影响,pH=3 条件下 DOC 浓度明显大于 pH=6 时,平均浓度比 pH=6 时高 16.1 mg·L^{-1}。

2.6 两种 pH 条件下 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附

pH 条件对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)有一定的影响(图6)。在 pH=3 时材料对 As(Ⅲ)的吸附性能强于pH=6 时,在pH=3 时 Q_m 为 8.12 mg·L^{-1},而在 pH=6 时 Q_m 为 7.99 mg·L^{-1},说明一定的酸性条件有利于 $F_1M_4BC_{25}$ 对As(Ⅲ)的吸附。

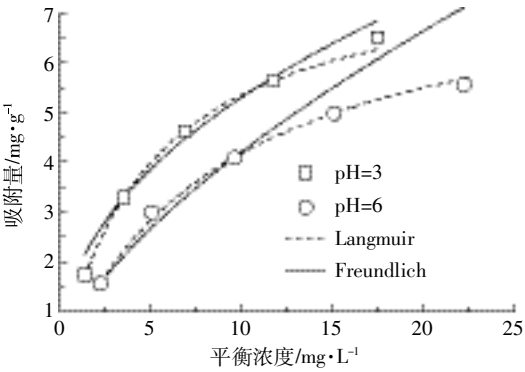


图 6 两种 pH 条件下 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的等温线

Figure 6 Adsorption isotherms of As(Ⅲ) by $F_1M_4BC_{25}$ in different pH

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对其进行拟合,结果如表 5 所示。根据 R^2 可知,Langmuir 较 Freundlich 方程拟合度更高。材料 $F_1M_4BC_{25}$ 去除As 无论是静电吸引,还是离子交换或配位络合,都是在As 以阴离子形式存在而吸附剂带正电时最为有利,因而偏酸的溶液环境比较有利于 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)。

表 5 两种 pH 条件下吸附等温曲线的拟合参数

Table 5 The parameters of adsorption isotherm in different pH

pH	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q_m/mg·g^{-1}	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
3.0	8.12	0.193	0.996	1.85	0.457	0.982
6.0	7.99	0.110	0.998	1.35	0.476	0.991

3 讨论

本实验发现添加 HA 对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)有很大影响。有研究[24-25]表明随着有机酸含量的增加,As 的毒性呈增强趋势。本研究发现,添加 HA 浓度为 5 mg·L^{-1} 时可以促进 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附,当 HA 浓度为 10 mg·L^{-1} 和 50 mg·L^{-1} 时会抑制 $F_1M_4BC_{25}$ 对As(Ⅲ)的吸附,高浓度 HA 组对 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的抑制作用强于低浓度组。原因可能是当 HA 浓度低时,由于 $F_1M_4BC_{25}$ 可以提供较多的吸附点位,HA 与 As 并未形成竞争吸附,并且 HA 的添加可能会影响溶液的 pH,进而增大吸附量;当 HA 增大到一定浓度时会与 As 产生竞争吸附,进而影响材料对 As(Ⅲ)的吸附性能。$F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附可以较好地用 Langmuir 方程拟合,拟合度(R^2)均在 0.98 以上,说明 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附过程是单分子层吸附,呈现化学吸附特性,与谢亚巍[26]的研究结果一致。随着平衡浓度的增加,吸附量增速越来越缓慢并趋于稳定,主要是因为 As(Ⅲ)浓度较低时可以很快进入吸附剂表面,此时以物理吸附为主;当 As(Ⅲ)浓度较高时,As(Ⅲ)离子进入亲和力较高的吸附位点,此时以化学吸附为主,吸附速率降低。还有研究[11]表明 HA 的存在能够导致 As 的解吸,从而使溶液中 As 的含量增加,故 HA 的添加能够明显影响材料对 As(Ⅲ)的吸附。这表明,添加不同浓度的 HA 对材料吸附 As(Ⅲ)的影响不同。添加浓度为 50 mg·L^{-1} 的 HA 时,As(Ⅲ)的吸附量大小顺序为:后添加 HA>同时添加>先添加 HA。宋康等[27]对 HA 影响针铁矿吸附磷也有相似的结

论。在 HA 存在时 As(Ⅲ)在 $F_1M_4BC_{25}$ 上的吸附强弱顺序为:As(Ⅲ)-$F_1M_4BC_{25}$>As(Ⅲ)-$F_1M_4BC_{25}$-HA>HA-$F_1M_4BC_{25}$,说明 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的亲和力大于 HA。$F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)吸附饱和后,加入 HA 后有很少的 As(Ⅲ)被取代下来;而 $F_1M_4BC_{25}$ 对 HA 吸附饱和后,加入 As(Ⅲ)溶液后能取代 HA 的吸附位点。Kong 等 [19] 报道了腐植酸对负载铁锰氧化物沸石(NIMZ)吸附 As 的竞争影响,结果显示,As 的吸附竞争性远强于 HA。由实验测定吸附后上清液的 DOC 含量可知,体系对 HA 的吸附与 As(Ⅲ)的添加顺序有很大关系。As(Ⅲ)与 HA 在 $F_1M_4BC_{25}$ 上产生竞争吸附,$F_1M_4BC_{25}$ 对 HA 的吸附规律与对 As(Ⅲ)的吸附规律相反。这在一定程度上反映了 HA 与 As(Ⅲ)在 $F_1M_4BC_{25}$ 表面的竞争吸附机制,两种吸附质共同竞争 $F_1M_4BC_{25}$ 表面的吸附点位。

$F_1M_4BC_{25}$ 在 pH=3 时对 As(Ⅲ)的吸附量大于 pH=6 时,与范荣桂等[28]研究相似,说明 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附受 pH 影响显著。这与吸附剂表面的官能团种类和吸附质的离子状态有关,$F_1M_4BC_{25}$ 表面碱性官能团含量较高,当 pH=2~6.5 时,As 的形态以带一个单位的负电荷 $H_2AsO_4^-$ 为主;随着 pH 增大,溶液中 OH^- 的亲和力大于 $H_2AsO_4^-$,吸附剂表面的活性位点被 OH^- 夺取,对 As(Ⅲ)的吸附能力下降。所以在一定 pH 范围内,增大环境的 pH 不利于材料对 As(Ⅲ)的吸附。吸附平衡后,溶液的 pH 较初始 pH 有所增大,pH=3 时的增幅大于 pH=6 时,HA 浓度以及添加顺序对溶液 pH 影响不大,原因是 $F_1M_4BC_{25}$ 自身的 pH 影响了溶液的 pH。另外,HA 具有弱酸特性,对酸碱度有一定的缓冲作用。

4 结论

(1)添加低浓度 HA 可以促进 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附,与未添加 HA 相比,添加 5 mg·L^{-1} 的 HA 时最大吸附量增加了 5.00%;添加高浓度 HA 会抑制 $F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附,与未添加 HA 相比,添加 10 mg·L^{-1} 的 HA 时最大吸附量降低了 5.00%,添加 50 mg·L^{-1} 的 HA 时降低了 34.3%。

(2) HA 与 As(Ⅲ)不同添加顺序下,$F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的吸附量大小顺序为:后添加 HA>同时添加>先添加 HA。上清液的 DOC 含量大小顺序为后添加 HA>同时添加>先添加 HA,由此可知,HA 与 As(Ⅲ)在 $F_1M_4BC_{25}$ 吸附表面形成竞争吸附,$F_1M_4BC_{25}$ 对 As(Ⅲ)的亲和力大于 HA。

(3) $F_1M_4BC_{25}$ 吸附 As(Ⅲ)的吸附容量在初始 pH=3 时明显高于 pH=6 时,说明一定的酸性条件有利于材料对 As 的吸附;两种 pH 条件下吸附平衡后溶液的 pH 值均增大到 8 左右,说明 $F_1M_4BC_{25}$ 自身的 pH 以及 HA 的缓冲作用对实验条件影响较大。

参考文献:

[1] 蒋展鹏,廖孟钧. 腐殖质及其在环境污染控制中的作用[J]. 环境污染与防治, 1990, 12(3):24-28.
JIANG Zhan-peng, LIAO Meng-jun. Humic acid and its role in environment pollution control[J]. *Environment Pollution and Control*, 1990, 12(3):24-28.

[2] Rao P, Mak M S H, Liu T, et al. Effects of humic acid on arsenic(Ⅴ) removal by zero-valent iron from groundwater with special references to corrosion products analyses[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(2):156-162.

[3] 黄永炳, 王丽丽, 李晓娟, 等. 砷形态转化及其环境效应研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(1):16-19.
HUANG Yong-bing, WANG Li-li, LI Xiao-juan, et al. Transformation of arsenic species and its environmental effect[J]. *Environment Pollution and Control*, 2013, 35(1):16-19.

[4] Rodriguez-Lado L, Sun G, Berg M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China[J]. *Science*, 2013, 341(6148):866-868.

[5] Rahman M M, Ng J C, Naidu R. Chronic exposure of arsenic via drinking water and its adverse health impacts on humans[J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2009, 31(Suppl 1):189-200.

[6] Huang L H, Kong J J, Wang W L, et al. Study on Fe(Ⅲ) and Mn(Ⅱ) modied activated carbons derived from *Zizania latifoliato* removal basic fuchsin[J]. *Desalination*, 2012, 286:268-276.

[7] Huang Y H, Shih Y J, Cheng F J. Novel $KMnO_4$-modified iron oxide for effective arsenite removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198(2):1-6.

[8] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(2):50-56.

[9] 何忠明, 王 琼, 付宏渊, 等. 柚子皮吸附去除水中的六价铬和砷[J]. 环境工程, 2016, 34(S1):299-302.
HE Zhong-ming, WANG Qiong, FU Hong-yuan, et al. Adsorption removal of Cr(Ⅵ)/As in aqueous solution by pomelo peel[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(S1):299-302.

[10] Wang T, Liu W, Xiong L, et al. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Cr(Ⅲ) onto titanate nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216:366-374.

[11] 张彩凤, 李丽荣, 张树青, 等. 腐殖酸对砷的吸附作用研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6):733-738.
ZHANG Cai-feng, LI Li-rong, ZHANG Shu-qing, et al. Adsorption of arsenic by humic acid[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(6):733-738.

[12] Weng L P, Riemsdijk W H V, Hiemstra T. Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite:Experiments and modeling[J].

Environmental Science & Technology, 2009, 43(19):7198-7204.

[13] Ko I, Davis A P, Kim J Y, et al. Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1):53-60.

[14] Woolf D, AmonetteJ E, Street-perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change[J]. *Nature Communications*, 2010(1): 1-9.

[15] 何绪生, 张树清, 佘 雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(15):16-25.
HE Xu-sheng, ZHANG Shu-qing, SHE Diao, et al. Effects of biochar onsoil and fertilizer and future research[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(15):16-25.

[16] Beesley L, Moreno E, Gomez J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12):3269-3282.

[17] 于志红, 黄一帆, 廉 菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 农业环境科学学报[J], 2015, 34(1):155-161.
YU Zhi-hong, HUANG Yi-fan, LIAN Fei, et al. Adsorption of arsenic (Ⅲ) on biochar manganese oxide composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1):155-161.

[18] 朱 瑾, 楼子墨, 王卓行, 等. 铁锰氧化物/碳基复合材料的制备及其对水中砷的去除[J]. 化学进展, 2014, 26(9):1551-1561.
ZHU Jin, LOU Zi-mo, WANG Zhuo-hang, et al. Preparation of iron and manganese oxides/carbon composite materials for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(9):1551-1561.

[19] Kong S Q, Wang Y X, Zhan H B, et al. Competitive adsorption of humic acid and arsenate on nanoscale iron-manganese binary oxide-loaded zeolite in groundwater[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 144:220-225.

[20] Liu G, Fernandez A, Cai Y. Complexation of arsenite with humic acid in the presence of ferriciron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8):3210-3216.

[21] 刘振中, 邓慧萍. 负载铁锰氧化物的活性炭除砷酸盐的性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(8):1317-1322.
LIU Zhen-zhong, DENG Hui-ping. Arsenate removal performance on GAC impregnated with Fe-Mn oxide[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 42(8):1317-1322.

[22] 梁咏梅, 刘 伟, 马 军. pH 和腐植酸对高铁酸盐去除水中铅镉的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(5):545-538.
LIANG Yong-mei, LIU Wei, MA Jun. Effect of pH and humic acid on removal of lead and cadmium by combined ferrate pretreatment and alum coagulation[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2003, 35(5):545-538.

[23] Dong X L, Ma L Q, Li Y C. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):909-915.

[24] Jain A, Raven K P, Loeppert R H. Response to comment on "arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite:Surface charge reduction and net OH^- release stoichiometry"[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(20):3695.

[25] Burton E D, Bush R T, Johnston S G, et al. Sorptionof arsenic(Ⅴ) and arsenic(Ⅲ) to schwertmannite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24):9202-9207.

[26] 谢亚巍. 铁氧化物及其腐植酸复合物对砷的吸持特性研究[D]. 重庆:西南大学, 2012.
XIE Ya-wei. Adsorption and desorption characteristics of arsenate on/from iron oxides and their complex with humic acid[D]. Chongqing: Southwest University, 2012.

[27] 宋 康, 符志友, 赵晓丽, 等. 腐植酸对针铁矿吸附磷的影响机理[J]. 环境科学研究, 2012, 25(8):904-910.
SONG Kang, FU Zhi-you, ZHAO Xiao-li, et al. Mechanism of humic acid influence on the adsorption of phosphate on goethite[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(8):904-910.

[28] 范荣桂, 姜清凤, 张世强, 等. 改性玉米秸秆对水中砷的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11):5493-5498.
FAN Rong-gui, JIANG Qing-feng, ZHANG Shi-qiang, et al. Adsorption of arsenic in water by modified corn straw[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11):5493-5498.