

DOI: 10.11766/trxb201911080492

杜辉辉, 陶洁, 聂宁, 雷鸣, 杨蕊嘉, 铁柏清.  $\alpha$ -氧化铝-细菌二元复合胶体对锑的吸附研究[J]. 土壤学报, 2021, 58 (3): 704-711.  
DU Huihui, TAO Jie, NIE Ning, LEI Ming, YANG Ruijia, TIE Boqing. Adsorption of Antimony by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bacteria Binary Composite Colloid[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (3): 704-711.

## $\alpha$ -氧化铝-细菌二元复合胶体对锑的吸附研究\*

杜辉辉, 陶洁, 聂宁, 雷鸣, 杨蕊嘉, 铁柏清

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南省灌溉水源水质污染净化工程技术研究中心, 长沙 410128)

**摘要:** 锑 (Sb) 在土壤胶体微界面的吸附解吸深刻影响其迁移、转化和归趋。土壤矿物、有机物、微生物等胶体组分多结合在一起, 形成复杂的矿物-有机复合物。目前, 锑在单一土壤组分上的吸附研究颇多, 但较少有学者关注锑在土壤矿物-有机复合胶体界面的吸附过程和机制。通过宏观吸附以及光谱学技术探究锑在典型铝氧化物-细菌复合胶体上的吸附行为, 结果表明:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米级颗粒覆盖在蜡状芽孢杆菌表面, 形成一层不完整的“矿物膜”。朗格缪尔 (Langmuir) 模型可以很好地拟合 Sb (V, III) 的等温吸附数据 ( $R^2 > 0.98$ );  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Sb 的吸附量远大于细菌; Sb 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-细菌复合胶体上的吸附不符合“组分相加”原则, 存在显著的促进效应。扫描电镜-能谱分析显示 Sb 主要结合在复合胶体的矿物组分上。X-射线光电子能谱结果表明铝羟基、羧基和氨基参与了 Sb 的吸附, 且细菌会抑制 Sb (III) 在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的氧化。本研究证实, 细菌不仅影响锑在矿物界面的吸附量, 还影响其氧化还原反应, 因此, 在预测锑在土壤中的形态转化、迁移和归趋时必须考虑矿物-微生物相互作用。

**关键词:** 锑; 土壤胶体; 矿物-微生物互作; 吸附; 氧化还原

**中图分类号:** S153      **文献标志码:** A

## Adsorption of Antimony by $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bacteria Binary Composite Colloid

DU Huihui, TAO Jie, NIE Ning, LEI Ming<sup>†</sup>, YANG Ruijia, TIE Boqing

(College of Resources and Environment, Hunan Engineering and Technology Research Center for Irrigation Water Purification, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** 【Objective】 Adsorption-desorption of Sb on micro-interfaces of soil colloids deeply affects its mobility, transformation and fate in the soil environment. Various soil minerals, organic matter (OM), microbes and soil colloids often combine with each other to form complicated mineral-organic complexes, which vary in properties (e.g., surface charge, particle size and the functional groups) with their composition and hence affect adsorption-desorption of the trace element differently. So far, though much have been done on the behaviors of antimony binding to single soil components, little attention has been paid to adsorption processes of Sb to mineral-organic composites and its mechanism. 【Method】 In this study, a batch adsorption experiment was carried out to investigate Sb (V/III) adsorption behaviors on the interfaces of typical aluminum oxide-bacteria

\* 国家自然科学基金项目 (41907015) 和湖南省教育厅优秀青年基金项目 (18B120) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41907015) and the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China (No. 18B120)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: leiming@hunau.edu.cn

作者简介: 杜辉辉 (1989—), 男, 山东滨州人, 博士, 副教授, 主要从事土壤重金属污染化学研究。E-mail: duhuihui@hunau.edu.cn

收稿日期: 2019-11-08; 收到修改稿日期: 2020-03-05; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2020-04-03

composites different in component ratio (30:70 and 70:30), with the aid of spectroscopic techniques and to validate whether bacteria affect Sb oxidation on mineral surfaces and to explore underlying mechanisms. 【Result】 Nano-sized particles of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over on the surface of *Bacillus cereus* form an incomplete “mineral film”, which may suggest that some of the available adsorption sites on either the mineral or the bacterial cells are covered or blocked. The Langmuir model can adequately describe Sb adsorption isotherms with a goodness of  $R^2 > 0.98$ ;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbs much more Sb (~50 mg·g<sup>-1</sup>) than bacterial cells (15–24 mg·g<sup>-1</sup>), which may be explained by difference in surface charge property, i.e., bacteria are negatively charged whereas  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is positively charged; the binding of Sb to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bacteria composites does not follow the “component additive rule”, i.e., the sum of the individual adsorptivities, but is significantly enhanced compared to the predicted assuming additivity. Scanning electron microscopy-energy spectrum analysis shows that the elemental distribution of Sb is highly correlated to that of Al rather than C, suggesting that Sb is mostly bound to minerals in the binary composites; and XPS analysis shows that the AlOH group of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the COOH and NH<sub>2</sub> groups of bacteria are all involved in binding Sb in the binary composite, possibly through formation of strong inner-sphere type complexes; moreover, bacteria inhibit oxidation of Sb (III) on the surface of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, probably indirectly by hindering electron transfer between Sb and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 【Conclusion】 All the findings in the study suggest that bacteria affect not only the quantity of Sb adsorbed onto Al minerals, but also oxidation-reduction of the element, therefore mineral-organic interaction should be taken into account in predicting transformation, translocation and fate of antimony in soils.

**Key words:** Antimony; Soil colloid; Mineral-microbe interaction; Adsorption; Oxidation-reduction

锑 (Sb) 是一种微量类金属元素, 在土壤中的天然浓度很低, 约为 0.05~4.0 mg·kg<sup>-1</sup>。但近几十年来, 随着锑矿开采和冶炼活动的增加, 区域土壤锑浓度大大超过环境背景值, 引起严峻的环境风险问题。中国是世界上锑产量最大的国家, 锑矿开采和冶炼区污染问题尤为突出, 特别是在湖南、贵州、广西等锑矿产出地<sup>[2]</sup>。因此, 锑污染土壤的治理与修复工作有十分重要的意义, 而深入理解锑进入土壤后的界面化学行为是治理与修复的理论前提<sup>[3]</sup>。

土壤是一个异质多相复合体系, 其中矿物约占固相组成的 95% 以上。锑进入土壤后, 会在矿物表面发生吸附解吸、氧化还原等反应, 影响其生物有效性和归宿<sup>[4]</sup>。大量研究表明, 金属氧化物如铁/锰矿物对锑有较强的吸附能力<sup>[5-6]</sup>, 是锑在土壤中的主要吸附载体。锑在铁/锰氧化物表面主要形成稳定的内圈络合物<sup>[7]</sup>, 且 Sb (III) 会发生氧化反应<sup>[8-9]</sup>。目前, 有关锑在土壤铝氧化物表面吸附的研究还很缺乏。

土壤矿物常常与有机组分, 如腐殖酸、微生物, 胶结在一起形成矿质-有机复合体<sup>[10-12]</sup>。它们之间的交互作用改变了胶体的物理化学性质, 如粒径、比表面积、电荷及官能团等, 进而影响污染物特别是重金属在胶体界面的吸附解吸、迁移转化等行为<sup>[13]</sup>。近年来, 多有研究报道重金属镉 (Cd<sup>2+</sup>)、铅 (Pb<sup>2+</sup>)、铜 (Cu<sup>2+</sup>) 等在矿物-有机物/微生物复合界面的吸附

行为<sup>[14-17]</sup>; 有机组分不仅促进了重金属在矿物表面的吸附, 还显著改变它们在复合胶体界面的分配<sup>[18-19]</sup>。但目前, 尚很少有研究关注有机组分对锑在金属氧化物表面吸附的影响。

本研究拟选取代表性土壤铝氧化物 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 及微生物 (耐锑蜡状芽孢杆菌), 通过批吸附试验并结合 X-射线光电子能谱和电镜能谱, 从锑的吸附量、亲和力、分布、结合官能团和价态转变等方面综合探讨 Sb (III/V) 在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-蜡状芽孢杆菌二元复合胶体界面的吸附过程和机制, 阐明微生物在吸附过程中的作用, 以期对理解锑在土壤微界面的化学行为提供一定的理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 粒径小于等于 200 nm。

供试菌株为一株革兰氏阳性蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*), 其 DNA 序列数据库 (GenBank) 录入号为 MH345838。该菌株为本课题组前期从锑污染土壤中筛选的一株耐锑细菌<sup>[20]</sup>。细菌的培养采用溶菌肉汤 (Luria-Bertani) 培养基 (酵母粉 5 g·L<sup>-1</sup>, 蛋白胨 10 g·L<sup>-1</sup>, 氯化钠 10 g·L<sup>-1</sup>, pH ≈ 7.0), 培养

至指数生长末期,离心收集,用  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 洗涤三次后悬浮。

Sb (III) 和 Sb (V) 标准溶液分别用三氧化二锑和焦锑酸钾配制。

### 1.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -细菌二元胶体制备

采用吸附方式制备矿物-细菌二元胶体:将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和细菌分别均匀悬浮于  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 电解质中,在搅拌条件下,将两悬液均匀混合,并反应 2 h,使两者的吸附达到平衡<sup>[21]</sup>。考察两种不同组分比例,即矿物:细菌质量比分别为 30:70 和 70:30。制备的复合胶体置于  $4^\circ\text{C}$  条件下保存备用。

### 1.3 批吸附试验

取适量吸附剂(蜡状芽孢杆菌、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及其复合体)置于 50 mL 塑料离心管中,加入一定量的 Sb (III) /Sb (V) 溶液,最后用  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 定容至 30 mL。在试验过程中,控制吸附剂浓度为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Sb 浓度为  $0\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 调节悬液 pH 为 6.5, 并置于恒温摇床 ( $25^\circ\text{C}$ ) 振荡 12 h。随后将悬浮液离心,上清液用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤,并用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300, 美国) 测定总锑。离心后的沉淀物用于扫描电镜 (SEM) 和 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析。

### 1.4 SEM 和 XPS 测定

扫描电子显微镜 (FE-SEM / EDX, Quanta F250, 德国) 用于观察  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合胶体形貌。样品用 2.5%戊二醛原位固定并用乙醇脱水。将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合体吸附 Sb 的产物进行 SEM 能谱面扫描测定,分析碳 (C)、氮 (N)、氧 (O)、铝 (Al) 和 Sb 的分布。

用 XPS 电子光谱仪 (Thermo ESCALAB 250XI, 美国) 记录 C1s、O1s 和 Sb 3d 高分辨图谱,用 XPSPEAK41 软件拟合 XPS 光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合胶体形貌特征

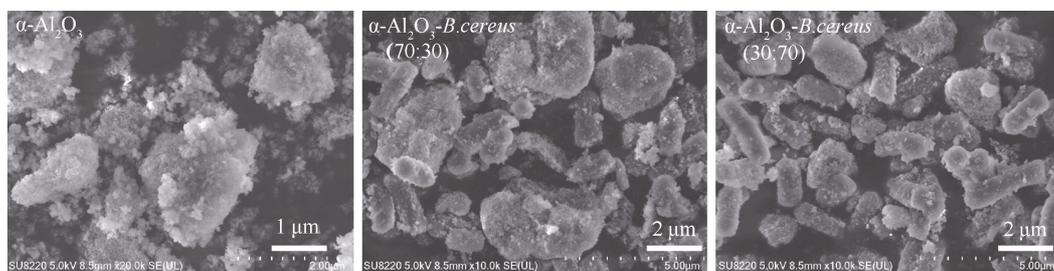
图 1 呈现了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合胶体形貌。氧化铝为纳米粒级的细颗粒,但多团聚在一起,形成粒径较大的团聚体。在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合胶体中,细菌为杆状,氧化铝颗粒紧密吸附在细菌细胞表面。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的等电点大约在 pH 8 左右<sup>[22]</sup>,因此在本实验体系中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和蜡状芽孢杆菌之间会有较强的静电引力,促使它们紧密胶结在一起。但本研究发现  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  并未在细菌表面形成一层紧密的“矿物膜”,这与前人所研究的铁氧化物-细菌复合胶体<sup>[23]</sup>有显著区别,因此细菌表面位点未被  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  完全掩盖,在随后锑的吸附反应中可能发挥作用。此外还发现,在有细菌存在时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒很少团聚成大团聚体,而多以小颗粒形式吸附在细菌表面,较小的粒径可能进一步提供更多的吸附点位。

### 2.2 锑在复合胶体上的等温吸附

图 2 为锑在 pH 6.5 时的等温吸附结果,吸附数据可较好地用朗格缪尔 (Langmuir) 方程拟合 (拟合度  $R^2 \geq 0.98$ , 表 1)。Langmuir 方程式为:

$$Q_e = (Q_{\max} \times K_L \times C_e) / (1 + K_L \times C_e) \quad (1)$$

式中,  $Q_e$  代表在锑平衡浓度为  $C_e$  时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_{\max}$  为最大吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  代表亲和力。



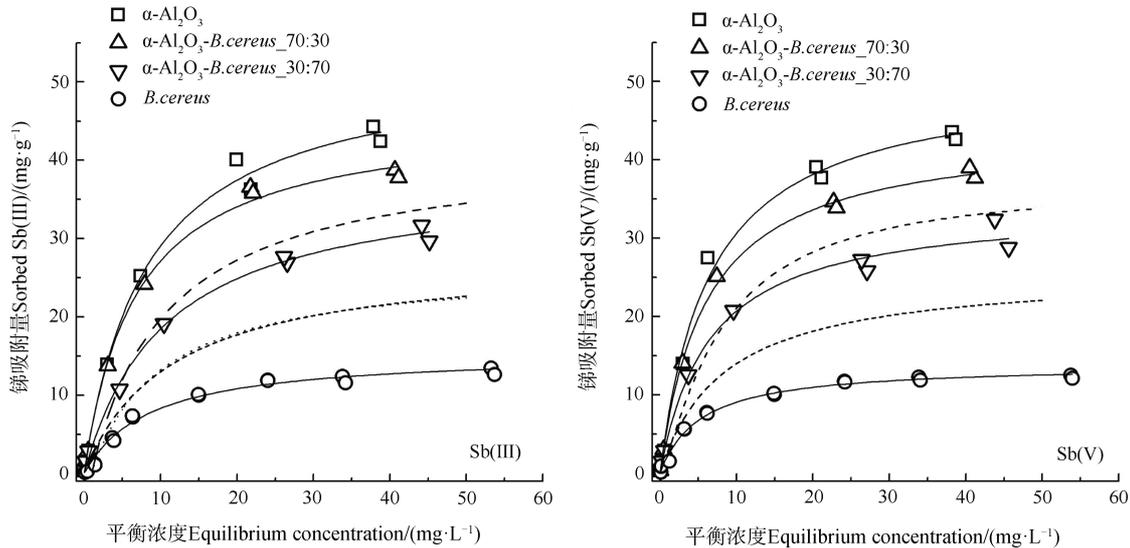
注: *B. cereus* 代表蜡状芽孢杆菌。下同。Note: *B. cereus* stands for *Bacillus cereus*. The same below.

图 1  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -蜡状芽孢杆菌复合胶体扫描电镜图像

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) images of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -*B. cereus* cell composite

由图 2 可知,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对锑的吸附能力要远大于细菌:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{Sb(III)}$  和  $\text{Sb(V)}$  的最大吸附量分别为 52.72 和 50.64  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而蜡状芽孢杆菌则为 15.46 和 13.88  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1)。这主要由于在 pH 6.5 时,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  携带较多的正电荷而细菌表面携带负电

荷, 较强的静电吸引力使  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附更多的  $\text{Sb}$  含氧阴离子。锑在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -蜡状芽孢杆菌复合体上的吸附量介于单一矿物和细菌之间, 且随着复合体中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量比的增多,  $\text{Sb}$  的吸附量增加, 即  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -细菌\_70:30 大于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -细菌\_30:70。



注: 实线为朗格缪尔 (Langmuir) 模型实际拟合, 虚线是根据“组分相加”法则预测的吸附曲线<sup>[24]</sup>。Note: The solid lines stand for practical fitting with the Langmuir model, while the dotted lines for adsorption isotherms predicted in line with the component additive rule<sup>[27]</sup>。

图 2 Sb 在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、蜡状芽孢杆菌及  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*B. cereus* 复合胶体上的等温吸附

Fig. 2 Adsorption isotherms of Sb to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *B. cereus* and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*B. cereus* composite

在前人的研究中,“组分相加”原则常用来预测重金属在复合胶体上的吸附量<sup>[24-26]</sup>,即通过计算单一组分上的吸附量,再结合组分比例,计算得到复合体的吸附量。在之前的研究中构建了基于 Langmuir 模型的“组分相加”方法<sup>[27]</sup>,在此,本研究计算得到  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合体的理论吸附量(见图 2 中虚线)。由图 2 可知  $\text{Sb}$  在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合体上的理论吸附曲线要小于实际拟合线;理论最大吸附量(CA- $Q_{\max}$ ,表 1)要小于实际吸附量( $Q_{\max}$ ,表 1),这一结果表明  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和细菌的交互作用促进了  $\text{Sb}$  的吸附。现有的研究普遍认为,带负电荷的组分会抑制  $\text{As/Sb}$  等含氧阴离子在金属氧化物表面的吸附<sup>[28-29]</sup>。本研究中这一不同结果可能主要因为在复合胶体中,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的团聚度低(图 1),因此有更多的矿物吸附点位暴露,从而促进  $\text{Sb}$  的吸附;此外,也不能忽视可能存在的“桥键”作用,  $\text{Sb}$  含氧阴离子可能以“阴离子桥”形式吸附于氧化铝和细菌之间;细菌本身吸附量远少于氧化铝,细菌表面位点掩盖效应对  $\text{Sb}$  的吸附影响可能极小。

### 2.3 锑在复合胶体中的微观分布特征

为了进一步研究  $\text{Sb}$  在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合胶体上的分布,采集了 C、N、O、Al 及  $\text{Sb}$  元素的 SEM 图谱(图 3),其中 C 可代表细菌组分,Al 代表矿物组分。由于复合胶体的不均质性,在区域中选取若干个点进行测定。在图 3 的 1 点, C、N、O、Al 及  $\text{Sb}$  的含量约为 26%、1.5%、46%、24%、0.25%;在 2 点,对应的含量约为 46%、8.8%、32%、10.6% 和 0.02%。本研究发现,在富含 Al 元素的点,其吸附  $\text{Sb}$  的量较 Al 含量低的点要高很多。用相似的方法对比 1、2、3 和 4 处的元素相对含量,推测  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在二元复合胶体吸附锑的过程中起主导作用。

### 2.4 锑与复合胶体的微观结合机制

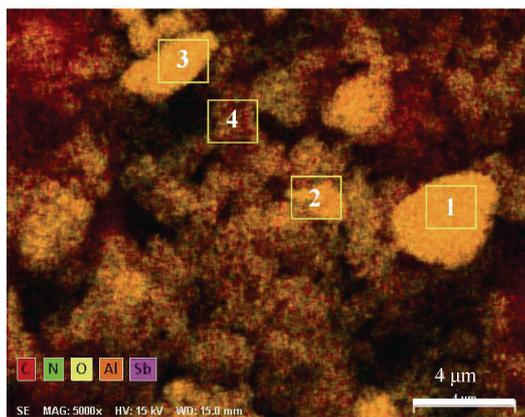
X-射线光电子能谱(XPS)技术广泛应用于元素的定量定性分析,可从分子尺度阐释微观结合机制。本研究中分析了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及蜡状芽孢杆菌吸附  $\text{Sb}$  前后的 C、O 和  $\text{Sb}$  元素高分辨指纹图谱,以期获得参与  $\text{Sb}$  吸附反应的官能团及配位信息。虽然也采集  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -细菌复合胶体的 XPS 图谱,但由于复

表 1 铈等温吸附 Langmuir 拟合

Table 1 Fitting of Sb adsorption isotherms with the Langmuir model

		$Q_{\max}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	CA- $Q_{\max}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L/$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
Sb (III)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52.72		0.15	0.99
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}B. cereus$ (70: 30)	45.73	43.49	0.13	0.99
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}B. cereus$ (30: 70)	38.12	27.79	0.15	0.99
	<i>B. cereus</i>	15.46		0.11	0.98
Sb (V)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50.64		0.15	0.99
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}B. cereus$ (70: 30)	43.81		0.17	0.99
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}B. cereus$ (30: 70)	39.61	34.24	0.15	0.99
	<i>B. cereus</i>	24.91	13.88	0.19	0.98

注:  $Q_{\max}$  表示最大吸附容量; CA- $Q_{\max}$  表示根据“组分相加”法则预测的最大吸附容量;  $K_L$  代表亲和力;  $R^2$  为拟合度。 *B. cereus* 代表蜡状芽孢杆菌。 Note:  $Q_{\max}$  stands for maximum adsorption capacity; CA- $Q_{\max}$  for maximum adsorption capacity predicted in line with the “component additivity” rule;  $K_L$  for the binding affinity;  $R^2$  for goodness of fitting. *B. cereus* stands for *Bacillus cereus*.



点 Sites	元素质量含量Element mass proportion/%				
	C	N	O	Al	Sb
1	26.05	1.54	45.91	24.27	0.25
2	45.65	8.79	32.35	10.61	0.02
3	16.30	0.31	43.23	39.26	0.29
4	51.28	9.31	28.44	9.09	0.02

图 3  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}B. cereus$  复合胶体吸附铈的电镜-能谱及点 1、2、3 和 4 处元素的相对质量含量Fig. 3 The SEM-energy spectrum image of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}B. cereus$  composite bonded with Sb, and relative mass content of the element at sites 1, 2, 3 and 4

合体的异质性, 很难保证不同 XPS 测定点矿物: 细菌比例是相同的, 因此也不能准确分析其吸附 Sb 前后的差别, 因此本研究仅分析单一组分吸附 Sb 前后的 XPS 图谱。

图 4 (左) 为氧化铝吸附 Sb(III/V) 前后的 O 1s 图谱, 其中 O 主要包括 532.1 eV 处的表面氧 (Al-O-H) 以及 530.7 eV 处的晶体氧 (Al-O-Al)。当吸附 Sb(III) 后, Al-OH 特征峰的面积由 27.16% 增加至 32.7%; 吸附 Sb(V) 后增至 33.64%。这一现象表明  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的铝羟基参与了铈的络合, 可能形成 Al-O-Sb 内圈络合物<sup>[5]</sup>。前人利用 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 发现铈在非晶形水铝矿

表面主要形成了双齿共角络合物<sup>[30]</sup>, 但本研究仅基于 XPS 的数据很难区分在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面 Sb 的精细配位结构。

图 4 (右) 为细菌的 C 1s 图谱, 可分为三个主要组分: 约 288.0 eV 为 C=O/O=C=O, 主要包括羧基、酯基; 286.2 eV 处为 C-(O, N), 为醇、胺、酰胺; 285 eV 处为 C-(C, H), 猜测为脂质或者氨基酸的侧链<sup>[20]</sup>。当细菌吸附 Sb(III) 后, 其 C=O/O=C=O 组分由 25% 降低至 22%, C-(C, H) 组分由 51% 降低至 36%; 当细菌结合 Sb(V) 后, 这两个组分分别降至 17% 和 45%。上述结果表明羧基和氨基参与了细菌表面铈的络合反应<sup>[31]</sup>。

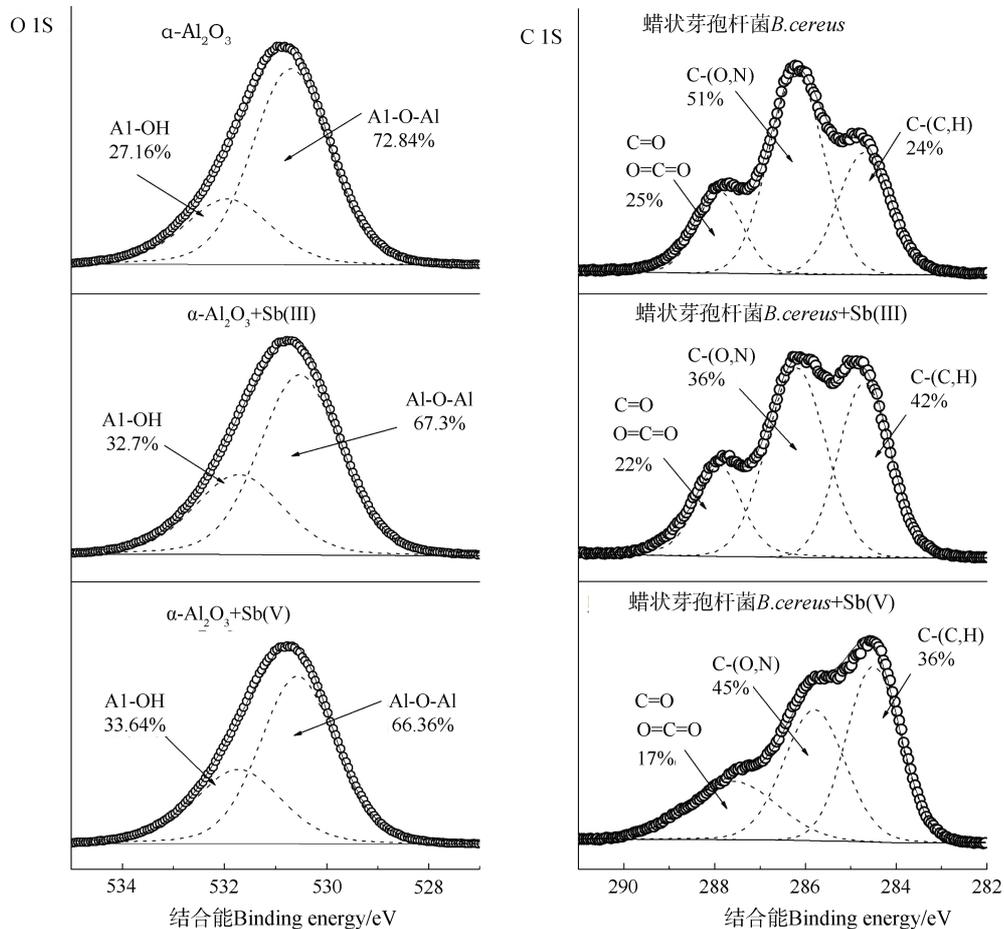


图 4  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和蜡状芽孢杆菌吸附 Sb (III/V) 前后的 O 1s 和 C 1s XPS 高分辨光谱

Fig. 4 High-resolution O 1s and C 1s XPS spectra of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and *Bacillus cereus* before and after adsorbing Sb (III/V)

虽然无法直接分析  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-细菌复合胶体 XPS 图谱,但通过对单一组分的分析可知,Al-OH、COOH 和 NH<sub>2</sub> 为复合胶体表面锑的主要结合点位,且形成了内圈络合物。

前人研究发现 Sb(III) 可在铁/锰氧化物表面发生氧化反应<sup>[7-9, 32]</sup>,但尚未有研究报道 Sb 能否在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上发生相似的反应。因此本研究对 Sb 3d<sub>3/2</sub> XPS 光谱进行拟合,如图 5 所示, Sb(III) 的峰位于低能量处 (~539.4 eV) 而 Sb(V) 位于高能量处 (~540.2 eV)。当 Sb(III) 吸附在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,有 50% 的 Sb(III) 被氧化成 Sb(V)。由于 Al 为非变价元素,因此在氧化过程中,真正参与电子传递的是 O<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能仅发挥导体或催化作用。

此外发现,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-细菌复合体吸附 Sb(III) 后主要还是以 Sb(III) 的形式存在,几乎不存在 Sb(V),这一现象表明细菌抑制了 Sb(III) 在氧化铝表面的氧化反应。起初作者推测蜡状芽孢杆菌本身可以还原 Sb(V),从而使部分氧化的 Sb(V) 重新

转变为 Sb(III)。因此检测了纯细菌吸附 Sb(III) 的产物,但由于 Sb 在细菌表面的吸附量极少,达不

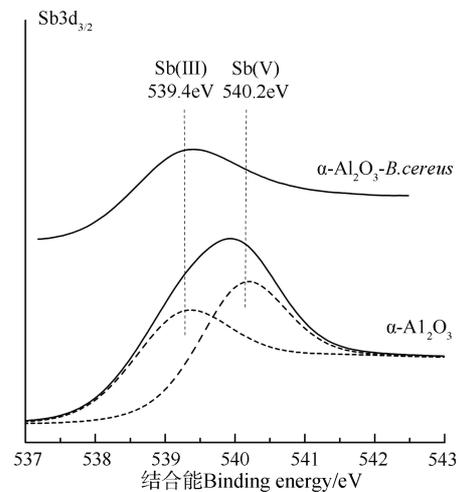


图 5 Sb(III) 在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*B. cereus* 复合体上吸附后的高分辨率 Sb 3d<sub>3/2</sub> XPS 光谱

Fig. 5 High-resolution Sb 3d<sub>3/2</sub> XPS spectra of Sb(III) adsorbed on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*B. cereus* composite

到 XPS 的检测限, 因此未能直接证明。但通过文献不难发现, 大部分研究报道细菌可以氧化 Sb (III), 如假单胞菌属<sup>[33]</sup>、丛毛单胞菌属<sup>[34]</sup>以及农杆菌属<sup>[35]</sup>, 却很少有研究报道可还原 Sb (V) 的微生物, 特别是芽孢杆菌属。因此作者推测, 细菌是通过间接作用影响 Sb (III) 的还原, 可能的原因推测如下: 1) 单一氧化铝可作为导体 (介质) 传递 Sb (III) 与溶解 O<sub>2</sub> 之间的电子, 而细菌由于表面官能团的质子化, 负电荷较多, 电子传导可能不通畅, 因此, 复合体中细菌表面络合的 Sb (III) 很难被氧化; 2) 氧化铝可能会与细菌表面官能团如羧基、含磷官能团发生内圈络合反应<sup>[36]</sup>, 进一步影响参与氧化反应的官能团和电子传递。

### 3 结论

由于携带电荷的不同, 氧化铝可紧密吸附在蜡状芽孢杆菌表面, 形成较紧密的矿物-细菌复合体。铈在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的吸附量显著高于细菌; 铈在矿物-细菌复合胶体上的吸附不符合“组分相加”原则, 存在显著的促进效应。在复合胶体中, 氧化铝对铈的吸附起主导作用。铝羟基、羧基和氨基参与了铈在复合胶体上的络合反应。细菌的存在抑制 Sb (III) 在氧化铝表面的氧化反应。因此, 在研究铈在土壤中的生物地球化学循环时必须考虑矿物-有机物相互作用。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] He M C, Wan H Y. Distribution, speciation, toxicity and bioavailability of antimony in the environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16 ( 1 ): 131—135. [何孟常, 万红艳. 环境中铈的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. *化学进展*, 2004, 16 ( 1 ): 131—135.]
- [ 2 ] Yin Z Y, He J Q, Liu D H, et al. Research progress on characteristics of soil antimony pollution in China and the preliminary exploration about application prospect of antimony accumulator plants[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35 ( 3 ): 199—207. [殷志遥, 和君强, 刘代欢, 等. 我国土壤铈污染特征研究进展及其富集植物的应用前景初探[J]. *农业资源与环境学报*, 2018, 35 ( 3 ): 199—207.]
- [ 3 ] Xing J F, Cang L, Ren J H. Remediation stability of *in situ* chemical immobilization of heavy metals contaminated soil: A review[J]. *Soils*, 2019, 51 ( 2 ): 224—234. [邢金峰, 仓龙, 任静华. 重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定性研究进展[J]. *土壤*, 2019, 51 ( 2 ): 224—234.]
- [ 4 ] Herath I, Vithanage M, Bundschuh J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 545—559.
- [ 5 ] Rakshit S, Sarkar D, Punamiya P, et al. Antimony sorption at gibbsite-water interface[J]. *Chemosphere*, 2011, 84 ( 4 ): 480—483.
- [ 6 ] Sun Q, Wang Y J, Fan T T, et al. Sorption of Sb ( V ) on soils with different physicochemical properties and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35 ( 8 ): 1507—1514. [孙倩, 王玉军, 范婷婷, 等. Sb ( V ) 在不同类型土壤上的吸附及其影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35 ( 8 ): 1507—1514.]
- [ 7 ] Guo X J, Wu Z J, He M C, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 339—345.
- [ 8 ] Cai Y B, Mi Y T, Zhang H. Kinetic modeling of antimony ( III ) oxidation and sorption in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 102—109.
- [ 9 ] He M C, Ji H B, Zhao C Y. The oxidation mechanism of Sb ( III ) on the surface of synthetic birnessite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23 ( 4 ): 483—487. [何孟常, 季海冰, 赵承易. 铈 ( III ) 在合成性  $\delta$  态-MnO<sub>2</sub> 表面的氧化机理[J]. *环境科学学报*, 2003, 23 ( 4 ): 483—487.]
- [ 10 ] Kleber M, Eusterhues K, Keilweit M, et al. Mineral-organic associations: Formation, properties, and relevance in soil environments[J]. *Advances in Agronomy*, 2015, 130: 1—140.
- [ 11 ] Wang Q Y, Yang Y Z, Xu M G, et al. Effects of long-term straw returning on stability of mineral-complexed organic matter in Shajiang black soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 ( 5 ): 1108—1117. [王擎运, 杨远照, 徐明岗, 等. 长期秸秆还田对砂姜黑土矿质复合态有机质稳定性的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56 ( 5 ): 1108—1117.]
- [ 12 ] Wang J K, Xu Y D, Ding F, et al. Process of plant residue transforming into soil organic matter and mechanism of its stabilization: A review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 ( 3 ): 528—540. [汪景宽, 徐英德, 丁凡, 等. 植物残体向土壤有机质转化过程及其稳定机制的研究进展[J]. *土壤学报*, 2019, 56 ( 3 ): 528—540.]
- [ 13 ] Qu C C, Chen W L, Hu X P, et al. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors[J]. *Environment International*, 2019, 131: 104995.
- [ 14 ] Du H H, Huang Q Y, Yang R J, et al. Cd sequestration by bacteria-aluminum hydroxide composites[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 75—82.

- [ 15 ] Du H H, Peacock C L, Chen W L, et al. Binding of Cd by ferrihydrite organo-mineral composites: Implications for Cd mobility and fate in natural and contaminated environments[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 404—412.
- [ 16 ] Moon E M, Peacock C L. Adsorption of Cu ( II ) to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites : Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 92: 203—219.
- [ 17 ] Qu C C, Du H H, Ma M K, et al. Pb sorption on montmorillonite-bacteria composites : A combination study by XAFS, ITC and SCM[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 427—436.
- [ 18 ] Franzblau R E, Daughney C J, Swedlund P J, et al. Cu ( II ) removal by *Anoxybacillus flavithermus*-iron oxide composites during the addition of Fe ( II ) aq[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 172: 139—158.
- [ 19 ] Wang Y G, Gélabert A, Michel F M, et al. Effect of biofilm coatings at metal-oxide/water interfaces II : Competitive sorption between Pb ( II ) and Zn ( II ) at *Shewanella oneidensis*/metal-oxide/water interfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 393—406.
- [ 20 ] Lei M, Tao J, Yang R J, et al. Binding of Sb ( III ) by Sb-tolerant *Bacillus cereus* cell and cell-goethite composite: Implications for Sb mobility and fate in soils and sediments[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19 ( 6 ): 2850—2858.
- [ 21 ] Hong Z, Rong X, Cai P, et al. Initial adhesion of *Bacillus subtilis* on soil minerals as related to their surface properties[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63 ( 4 ): 457—466.
- [ 22 ] del Nero M, Galindo C, Barillon R, et al. Surface reactivity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mechanisms of phosphate sorption: *In situ* ATR-FTIR spectroscopy and  $\zeta$  potential studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342 ( 2 ): 437—444.
- [ 23 ] Templeton A S, Spormann A M, Brown G E. Speciation of Pb ( II ) sorbed by *Burkholderia cepacia*/goethite composites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 ( 10 ): 2166—2172.
- [ 24 ] Alessi D S, Fein J B. Cadmium adsorption to mixtures of soil components : Testing the component additivity approach[J]. *Chemical Geology*, 2010, 270 ( 1/2/3/4 ): 186—195.
- [ 25 ] Du H H, Qu C C, Liu J, et al. Molecular investigation on the binding of Cd ( II ) by the binary mixtures of montmorillonite with two bacterial species[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 871—878.
- [ 26 ] Moon E M, Peacock C L. Modelling Cu ( II ) adsorption to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites : Deviation from additive adsorption in the composite sorption system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 104: 148—164.
- [ 27 ] Du H H, Lin Y P, Chen W L, et al. Copper adsorption on composites of goethite, cells of *Pseudomonas putida* and humic acid[J]. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68 ( 4 ): 514—523.
- [ 28 ] Otero-Fariña A, Fiol S, Arce F, et al. Effects of natural organic matter on the binding of arsenate and copper onto goethite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 459: 119—128.
- [ 29 ] Zhu J, Pigna M, Cozzolino V, et al. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite : Effect of organic and inorganic ligands[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189 ( 1/2 ): 564—571.
- [ 30 ] Ilgen A G, Trainor T P. Sb ( III ) and Sb ( V ) sorption onto Al-rich phases: *Hydrous* Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu-1[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 ( 2 ): 843—851.
- [ 31 ] Sun F H, Yan Y B, Liao H Q, et al. Biosorption of antimony ( V ) by freshwater cyanobacteria *Microcystis* from Lake Taihu, China: Effects of pH and competitive ions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 ( 9 ): 5836—5848.
- [ 32 ] Sun Q, Cui P X, Liu C, et al. Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and triclinic birnessite ) [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 990—998.
- [ 33 ] Nguyen V K, Lee J U. Isolation and characterization of antimony-reducing bacteria from sediments collected in the vicinity of an antimony factory[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 31 ( 10 ): 855—861.
- [ 34 ] Terry L R, Kulp T R, Wiatrowski H, et al. Microbiological oxidation of antimony ( III ) with oxygen or nitrate by bacteria isolated from contaminated mine sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81 ( 24 ): 8478—8488.
- [ 35 ] Lehr C R, Kashyap D R, McDermott T R. New insights into microbial oxidation of antimony and arsenic[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73( 7 ): 2386—2389.
- [ 36 ] Mikutta R, Zang U, Chorover J, et al. Stabilization of extracellular polymeric substances ( *Bacillus subtilis* ) by adsorption to and coprecipitation with Al forms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 ( 11 ): 3135—3154.

( 责任编辑: 陈荣府 )