

· 环境矿物学 ·

矿物-腐植酸-微生物体系对重金属吸附研究

肖敏^{1,2}, 陈永政², 赵珊², 张玉革², 季颖², 李士凤³

(1. 农业部产地环境污染防治重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 2. 沈阳大学环境学院, 区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110044; 3. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 设施农业中土壤重金属污染问题日趋严重。由于土壤中矿物、腐植酸、微生物等多相组分之间存在交互作用, 重金属与土壤单组分体系中所获得的结合机制并不能真实有效地评价其在自然条件下的转化与归趋。本研究以蒙脱石(Mont)和高岭石(Kao)为辽宁蔬菜大棚及农田土壤层状硅酸盐代表矿物, 选取胡敏酸(HA)为有机质代表, 土著微生物革兰氏阳性枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*, *B. s*)、革兰氏阴性恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*, *P. p*)为细菌微生物代表, 以此三元体系为主要供试蔬菜大棚土壤组分, 以 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 为目标元素, 借助宏观吸附实验, 结合X射线衍射(XRD)、衰减全反射-傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、扫描电镜(SEM)测试分析了 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在矿物-腐植酸-细菌三元混合物上的吸附机理以及 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在复合体上的结合机制。研究结果表明, 蒙脱石/高岭石-腐植酸、蒙脱石/高岭石-*B. s*及蒙脱石/高岭石-*P. p*二元复合体对 Cd^{2+} 及 Cu^{2+} 的吸附具有加和性, 矿物-腐植酸-微生物三元复合体之间表现为拮抗作用。吸附动力学研究表明矿物、有机质、微生物复合体对重金属的吸附动力学符合准二级动力学模型。体系对 Cu^{2+} 的吸附能力由强到弱为: $B. s > P. p > Mont/Kao-B. s > Mont/Kao-P. p > Mont/Kao-HA-P. p > Mont/Kao-HA > Mont/Kao$ 。

关键词: 矿物; 腐植酸; 微生物; Cd^{2+} ; Cu^{2+} ; 吸附

中图分类号: X705; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)05-0991-10

Adsorption of heavy metal on the ternary system of minerals-HA-bacteria composites

XIAO Min^{1,2}, CHEN Yong-zheng², ZHAO Shan², ZHANG Yu-ge², JI Ying² and LI Shi-feng³

(1. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture, Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Safe-product, Tianjin 300191, China; 2. Department of Environmental Engineering, Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation (Ministry of Education), Shenyang University, Shenyang 110044, China; 3. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Soil pollution by heavy metal has been gradually serious in facility agriculture. Due to the interaction of soil minerals, organic matter and microorganisms at natural condition, the combination mechanism between soil single component and heavy metal couldn't represent the reality of the translocation and transformation of heavy metal in the soil. In this research, mechanical mixture of montmorillonite and kaolinite (Mont: Kao=1:1), Gram-positive (*Bacillus subtilis*, *B. s*) and Gram-negative (*Pseudomonas putida*, *P. p*), and humic acid (HA) were selected as phyllosilicates mineral in vegetable greenhouse and farmland soil, organic matter and bacteria respectively. Cd^{2+} and

收稿日期: 2021-01-05; 接受日期: 2021-05-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 农业部产地环境污染防治重点实验室开放基金项目(18nybcdhj-7); 大学生创新创业训练计划(202011035227)

作者简介: 肖敏(1978-), 女, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学研究, E-mail: xyz012263@163.com。

Cu^{2+} were taken as the target compounds. The adsorption mechanism and interaction on the binding of Cd^{2+} and Cu^{2+} by the ternary composites of Mont/Kao-HA-bacteria were investigated by macroscopy sorption together with XRD, ATR-FTIR and SEM. The experimental results showed that heavy metal ions had the additivity of sorption on Mont/Kao-HA or Mont/Kao-bacteria system, while the antagonism between heavy metal ions and the ternary Mont/Kao-HA-bacteria system. The kinetics data of Cu^{2+} adsorption on mesoporous goethite fitted well the pseudo-second-order equation. The maximum Cu^{2+} adsorption capacities followed the order: $B. s > P. p > \text{Mont/Kao-B. s} > \text{Mont/Kao-P. p} > \text{Mont/Kao-HA-P. p} > \text{Mont/Kao-HA} > \text{Mont/Kao}$.

Key words: minerals; humic acid; bacteria; Cd^{2+} ; Cu^{2+} ; adsorption

Fund support: The Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture Open Foundation (18nybcdhj-7); College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (202011035227)

近年来,我国设施蔬菜粮食集散地出现土壤重金属超标现象,随着温室大棚蔬菜栽培年限的延长,土壤重金属不断积累,严重威胁蔬菜食品安全及人类健康,其中 Cd 污染最严重,其次为 Pb 和 Cu (陈玉鹏等, 2018)。目前,重金属在土壤矿物、有机物和微生物等单组分表面结合机制的研究已趋于成熟,但由于蔬菜大棚土壤的复杂性,矿物与各种有机组分往往胶结在一起形成矿物-有机复合体,在其单组分体系中获得的重金属结合机制无法有效评价重金属在自然条件下的形态、分配、迁移、转化和释放等化学行为。因此,蔬菜大棚土壤复杂多组分界面重金属的过程机制研究是土壤环境化学领域的重点研究方向。

辽宁省是东北地区最大的蔬菜种植基地,其土壤主要为棕壤与褐土,隗英华等(2010)研究表明,棕壤与褐土矿物组分以石英为主,含有少量高岭石、云母和坡缕石。但由于蔬菜大棚土壤所处区域的不同及其复杂性,其矿物组成将会产生较大差异。本研究选取辽宁蔬菜大棚及农田土壤为研究对象,首先采用 X 射线衍射(XRD)、衰减全反射-傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、扫描电镜(SEM)对辽宁蔬菜大棚土壤矿物进行初步表征;而后以典型矿物为代表,选取胡敏酸(humic acid, HA)为有机质代表,土著微生物革兰氏阳性枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*, *B. s*)、革兰氏阴性恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*, *P. p*)为细菌微生物代表,以 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 为目标元素,结合分析技术阐明重金属在蔬菜大棚土壤矿物-腐植酸-细菌复合体上的结合机制。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

以辽宁省蔬菜大棚土壤为研究对象,供试土壤分别采自于 I: 沈阳农业大学长期试验站(41°82'N, 123°57'E)、II: 沈阳市沈北新区(42°7'N, 123°33'E)、III: 辽宁抚顺(41°90'N, 124°07'E)、IV: 辽宁盘锦(41°21'N, 122°11'E)。4 个蔬菜大棚棚龄在 3~25 年之间,在 22 个大棚内采用“五点法”采集表层 0~20 cm 土样,混匀风干,用 KBrO 氧化法去除有机质,用二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法(DCB 法)去除游离铁,用稀盐酸淋洗法去除碳酸钙。各处理土样磨碎并过 300 目筛,烘干,置于干燥器中保存备用。供试土壤的基本性质如表 1 所示,测定方法:土壤总氮采用凯氏定氮法测定;土壤碱解氮采用碱解扩散法测定;土壤 pH 值采用 1:5 水土比,PHS-3B 型 pH 计测定;有机质采用重铬酸钾法-外加热法测定;速效 N、P、K 分别采用扩散吸收法、钼锑抗比色法、火焰光度计法测定。

表 1 蔬菜大棚土壤的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of vegetable greenhouse soil

土壤	pH 值	有机质含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全氮含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	碱解氮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
I	7.22	22.20	1.12	86.17
II	5.85	25.87	1.05	92.15
III	6.32	36.36	1.31	83.98
IV	6.38	16.25	1.02	81.24

所用仪器设备: BSA224S-CW 电子天平, PHS-3B 酸度计, 凯氏定氮装置, SHA-2 水浴恒温振荡器, GZX-9070MBE 电热鼓风干燥箱, SX2-4-10 箱式电阻炉, JB-3 磁力搅拌器。

矿物胶体的制备: 称取 50.0 g 过 80 目筛的土壤矿物溶于 100 mL 去离子水中, 经 H_2O_2 (30%) 处理及 pH 值调节后, 超声 20 min, 再以去离子水定容至 2 L, 制成浓度为 25 mg/L 的悬液。采用吸管法取小于 2 μm 的粘粒, 经 0.5 mol/L 的 $CaCl_2$ 絮凝、去离子水洗涤、60 $^\circ\text{C}$ 烘干, 研磨过 100 目筛备用, 蒙脱石记为 Mont, 高岭石记为 Kao。腐植酸溶液配制: 称取 2.0 g 腐植酸, 溶于 50 mL 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液, 而后用微孔滤膜 (0.45 μm) 过滤, 滤液过滤 3 次之后加 1.0 mol/L 盐酸将 pH 值调至 <1.5 沉淀析出, 经离心洗涤, 再用 1.0 mol/L 氢氧化钠溶解并调节 pH 值至 8.0, 再经过滤制得腐植酸溶液, 重复 3 次之后定容至 50 mL, 密封保存备用。用 LiquiTOC/TNb 德国 ELEMENTAR-TOC 总有机碳分析仪测定腐植酸 TOC 浓度, 记为 HA。微生物: 供试实验菌种分别为革兰氏阳性枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis* CCTCC AB 90008, 简记 *B. s.*), 革兰氏阴性恶臭假单胞菌 [*Pseudomonas putida* (Trevisan) Migula (ATCC $\text{\textcircled{R}}$ 12633TM) CCTCC AB 2014017 = ATCC 12633, 简记 *P. p.*], 由中国典型培养物保藏中心提供, 采用 LB 培养基于恒温箱中培养 24~36 h (37 $^\circ\text{C}$) 进行细菌的接种; 按 1:100 比例将微生物扩大培养, 至对数生长末期, 弃去上层培养液, 将细菌悬液离心分离, 而后用 0.1 mol/L $NaNO_3$ 清洗 3 次, 悬浮于 0.1 mol/L $NaNO_3$ 中, 于 4 $^\circ\text{C}$ 保存备用。所用的细菌需在 12 h 内开展吸附实验以保证细菌活性, 尽量减少细菌分泌物的产生。

重金属溶液: 采用分析纯 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ 与超纯水分别配制浓度为 100 mg/L Cd^{2+} 及 Cu^{2+} 的母液, 以 0.1 mol/L NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值为 5, 电解质溶液为 0.1 mol/L $NaNO_3$ 。

1.2 复合体制备及表征

1.2.1 复合体的制备

分别称取 0.50 g 矿物备样于 250 mL 锥形瓶中, 再加入 5 mL 配置好的 60~67 mg/L 腐植酸溶液, 总体积 50 mL (不足 50 mL 用去离子水补足), 使固液比为 1:100, 用 0.1 mol/L NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值约为 5, 在 25 $^\circ\text{C}$ 下恒温以 160 r/min 振荡 24 h 至平衡, 静置 20 min 后离心 (8 000 r/min, 12 min),

未吸附的 HA 通过用紫外-可见分光光度法测定 (314 nm)。将离心后的沉淀物用去离子水洗涤 5 遍, 在 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱烘干, 过 200 目筛, 得到胡敏酸吸附量相同的腐植酸矿物复合体备用。取一定量矿物-腐植酸悬液于 250 mL 三角瓶中, 将一定量 *B. s.* 或 *P. p.* 细菌悬液逐滴加入到矿物悬液中, 用 0.1 mol/L NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值约为 5, 在 25 $^\circ\text{C}$ 下恒温以 160 r/min 振荡 24 h 至平衡, 静置 20 min 后离心 (8 000 r/min, 12 min), 未吸附的 HA 通过用紫外-可见分光光度法测定 (314 nm), 将离心后的沉淀物用去离子水洗涤 5 遍, 重新悬浮在 0.01 mol/L $NaNO_3$ 溶液中, 得到一系列不同比例矿物-腐植酸-细菌微生物复合体 (Mont/Kao : HA : *B. s.* = 50 : 1 : 50、Mont/Kao : HA : *P. p.* = 100 : 5 : 1)。

1.2.2 重金属吸附实验

Cd^{2+} 与 Cu^{2+} 的吸附实验在一定 pH 值和 0.1 mol/L 的 $NaNO_3$ 背景电解质条件下进行。本研究进行了 pH 值、复合体类型及比例与吸附动力学研究。对于溶液 pH 值的影响实验, 首先用超纯水将 100 mg/L Cu^{2+} 母液稀释至 20 mg/L, 以 0.1 mol/L NaOH 和 HNO_3 分别调节溶液 pH 值为 3~9, 而后将一定量复合体置于 50 mL 离心管底部, 加入 10 mL 一定 pH 值的 20 mg/L Cu^{2+} 溶液, 用 0.1 mol/L 的 $NaNO_3$ 定容到 25 mL, 使吸附剂投加量为 1.0 g/L, 将离心管置于 25 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡器反应 4 h, 而后取出经 8 000 r/min 离心 12 min, 取上清液过 0.45 μm 尼龙滤膜, 随后采用 varian SpeetrAA-220 型原子吸收分光光度计 (美国 Varian 公司) 测定其浓度, 收集 pH=5 条件下的吸附样品, 用作 FTIR、XRD 及 SEM 表征。

复合体类型与比例对吸附等温线实验, 分别称取一定量矿物、矿物-微生物、矿物-腐植酸-微生物复合体置于 50 mL 离心管中, 使吸附剂投加量为 1.0 g/L, 而后分别加入 0.5~20 mL Cu^{2+} 或 Cd^{2+} 母液, 用 0.1 mol/L 的 $NaNO_3$ 定容到 25 mL, 使重金属离子浓度范围为 2~80 mg/L, 将离心管置于 25 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡器反应 24 h, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 分析方法同上。

吸附动力学实验, 将一定量复合体加入 10 mL 离心管底部, 移取 1.5 mL Cu^{2+} 母液至离心管中, 以 0.1 mol/L 的 $NaNO_3$ 定容到 6 mL, 使吸附剂浓度为 2.0 g/L, 将离心管置于 28 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡器反应 1~600 min, 取样分析方法同上。吸附量计算公式为:

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (1)$$

式中 q_t 为 t 时刻 (min) 的吸附量 (mg/g); C_0 、 C_t 分

别为溶液重金属离子的初始质量浓度及 t 时刻 (min) 质量浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂质量 (g)。

采用准一级与准二级动力学方程对吸附动力学进行拟合, 如式(2)、(3)所示:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

式中 q_e 为复合体对重金属离子的平衡吸附量 (mg/g); k_1 、 k_2 分别为吸附速率常数。

1.2.3 表征

采用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜进行样品表面结构形貌的观察。表面用导电胶将样品平整地粘在样品板上, 所有样品均经喷金处理, 加速电压为 20 kV, 进行样品的表面与断面结构形貌观测。采用日本理学 Smartlab9 型 X 射线衍射仪测定矿物及复合体的矿物组成与晶相结构。采用过 300 目脱铁土样加 1.0 mol/L KCl 溶液饱和和处理 3 次, 并用蒸馏水冲洗 1 次, 制土壤层析片进行测试。X 射线光源 Cu 靶, 陶瓷 X 光管, 电压 40 kV, 电流 40

mA, $\lambda = 0.02$, $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ 。采用美国 Thermo Fisher: Nicolet 670 型傅立叶-红外光谱仪对土壤矿物、矿物-腐植酸-微生物的结构和组成进行分析, KBr 压片, 扫描范围 400~4 000 nm。

2 结果与讨论

2.1 土壤矿物的分析与表征

采用 SEM、XRD 及 FTIR 分析方法对蔬菜大棚土壤粘粒矿物进行了表征, 结果显示, 它们具有蒙脱石和高岭石型图谱。土壤的主要矿物成分均为石英, 还有蒙脱石、高岭石、云母等成分。粘土矿物颗粒均呈非均匀层状结构。如图 1 所示, 土壤样品粘土矿物颗粒均呈层状结构, 表面具有十分明显的非均匀特性, 其中 II 号沈阳市沈北新区大棚土壤与 III 号抚顺蔬菜大棚土壤粘土矿物表面粗糙不平, 而 I 号沈阳农业大学长期试验站蔬菜大棚及 IV 号辽宁盘锦蔬菜大棚土壤粘土矿物表面略光滑, 轮廓清晰。

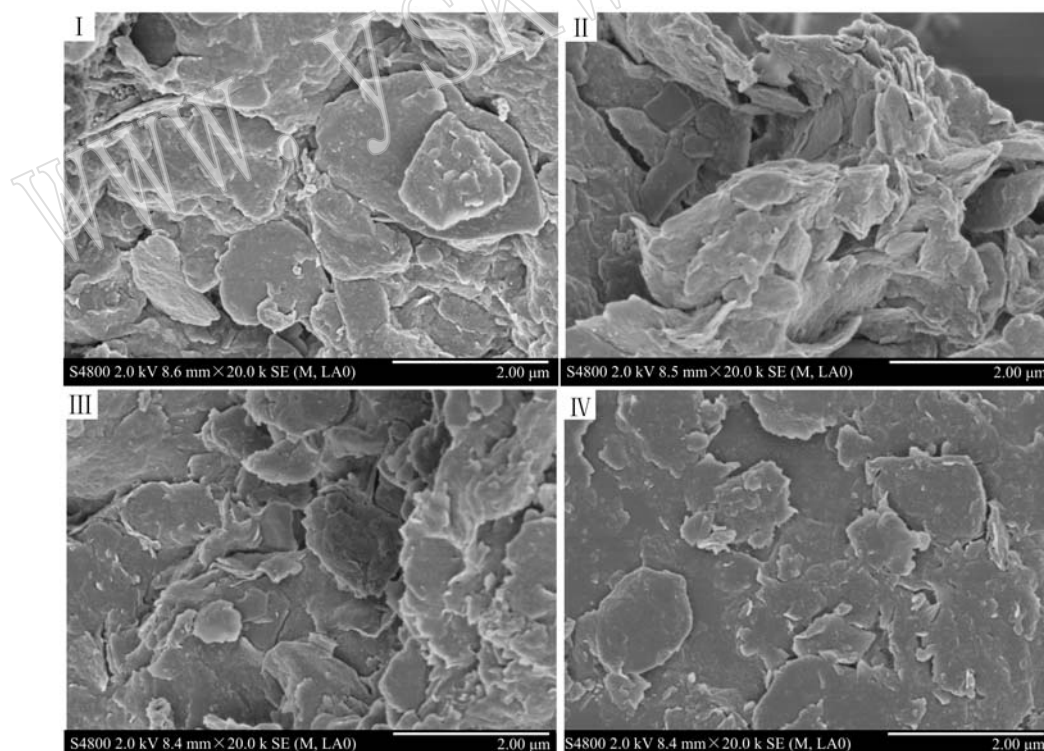


图 1 蔬菜大棚 I、II、III、IV 号土壤样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of vegetable greenhouse soil of I, II, III, IV

土壤样品的 XRD 如图 2a 所示, 25.59° 处特征衍射峰表明各土样均含有石英成分; 根据蒙脱石 (JCPDS 00-002-0014) 与高岭石 (JCPDS 01-080-0886),

6.09° 、 21.93° 代表蒙脱石, 12.66° 、 24.90° 代表高岭石, 表明蒙脱石与高岭石是各土样中主要矿物成分, 并含有少量云母和坡缕石, 这与东北棕壤与褐土

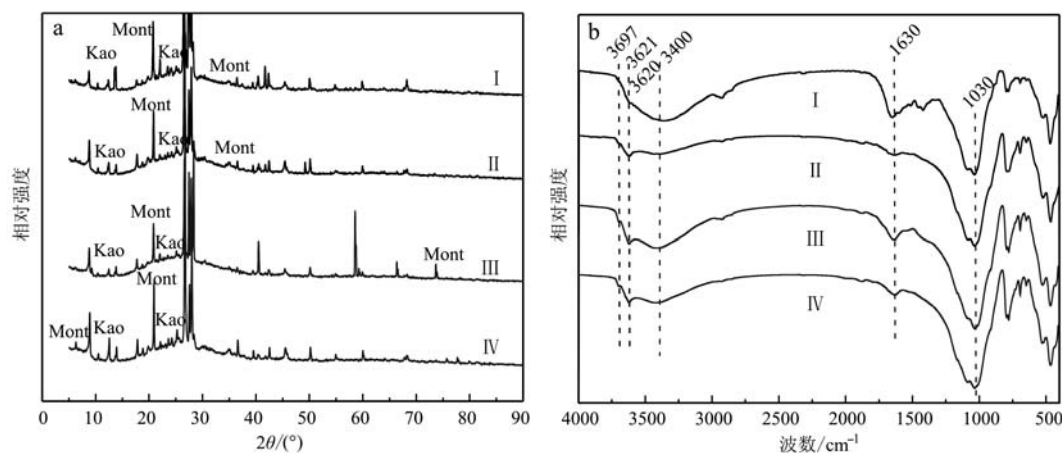


图2 蔬菜大棚 I、II、III、IV 号土壤样品 XRD(a) 与 FTIR(b) 图
Fig. 2 XRD pattern(a) and FTIR spectra(b) of vegetable greenhouse soil of I, II, III, IV

矿物分析所得结论一致(隽英华等, 2010)。

图 2b 显示这 4 种样品在 3 628、3 621、3 412、3 405、3 398、3 370、1 650、1 643、1 632、1 629、1 030、1 023 cm^{-1} 均具有特征吸收峰;表明这 4 种蔬菜大棚土壤样品有蒙脱石与高岭石存在(Farmer, 1982), 在 3 620、3 400、1 630 cm^{-1} 附近出现的窄谱带和宽谱带符合蒙脱石型图谱, 分别为层间水和蒙脱石表面氧之间的羟基伸缩振动、水-水氢键内的羟基基团产生吸收峰以及水弯曲振动峰;在 3 697 cm^{-1} 附近显示具有较小的锐峰, 在 3 621 cm^{-1} 具有锐峰, 表明各供试土壤矿物组成包含高岭石成分, 其中 III、IV 号样品较为显著;3 697 cm^{-1} 锐峰是高岭石表面羟基伸缩振动的吸收峰, 3 621 cm^{-1} 锐峰是高岭石晶格内部铝氧八面体上的羟基伸缩振动的吸收峰。

因此, 本研究选取高岭石(Kao)和蒙脱石(Mont)为辽宁蔬菜大棚土壤层状硅酸盐代表矿物, 制备了蒙脱石-高岭石复合物(1:1), 进行 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在蒙脱石-腐植酸-细菌微生物三元混合物上的吸附机理以及 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在复合物上的结合机制研究。

2.2 土壤矿物-腐植酸-微生物三元体系对重金属吸附光谱分析

对蒙脱石/高岭石、蒙脱石/高岭石-腐植酸、蒙脱石/高岭石-*B. s.*、蒙脱石/高岭石-*P. p.*、蒙脱石/高岭石-腐植酸-*B. s.* 和蒙脱石/高岭石-腐植酸-*P. p.* 复合物及其吸附 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 后的样品进行了 XRD、FT-IR、SEM 分析测试。

高岭石和蒙脱石的 XRD 如图 3a 所示, 高岭石的层间距固定, 根据布拉格公式 $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ (Li et

al., 2015) 计算可得出 d_{001} 约为 0.77 nm, 所测的 Kao 特征衍射峰包括 d_{001} (0.5411 nm)、 d_{001} (0.3427 nm), 对应的 2θ 位置分别为 12.87° 和 24.98°。Mont 的 XRD 图谱在 $2\theta = 5.90^\circ$ 处出现第 1 个衍射峰, $d_{001} = 1.27$, 主要成分为钠基蒙脱石。

复合体吸附金属离子前的 XRD 图表明, 在蒙脱石/高岭石与腐植酸的 Mont/Kao-HA 复合体中, 蒙脱石及高岭石第 1 特征峰的 d_{001} 值几乎无变化, 吸附前后的蒙脱石及高岭石层间距变化不显著, 表明腐植酸并未进入蒙脱石或高岭石层间, 仅吸附在其外表面和边缘, 这是由于腐植酸分子体积较大, 不能进入矿物层中(Yee et al., 2004; 李福春等, 2009; Wu et al., 2011)。而蒙脱石/高岭石与枯草芽孢杆菌或恶臭假单胞菌复合后形成的 Mont/Kao-*B. s.* 与 Mont/Kao-*P. p.* 复合体中, 蒙脱石第 1 特征峰的 d_{001} 值分别增至 1.39 nm 及 1.36 nm; 高岭石的第 1 特征峰 d_{001} 在 Mont/Kao-*P. p.* 中略增至 0.55 nm, 但对于枯草芽孢杆菌并未发生显著变化, 表明枯草芽孢杆菌进入了蒙脱石层间, 而未进入高岭石层间, 而恶臭假单胞菌已进入两种矿物层间; 在 Mont/Kao-HA-*B. s.* 复合体中, 蒙脱石及高岭石第 1 特征峰的 d_{001} 值分别略增至 1.30 nm 与 0.5464 nm, 但在 Mont/Kao-HA-*P. p.* 复合体中, 两种矿物的特征吸收峰值均未发生变化, 表明 HA 占据蒙脱石表面吸附点位后, 枯草芽孢杆菌较恶臭假单胞菌更难打开 Mont/Kao-HA 复合体而进入与蒙脱石、高岭石矿物层间, 与文献报道一致(Fang et al., 2010; Qu et al., 2018)。

蒙脱石/高岭石与腐植酸复合体吸附 Cu^{2+} 后所

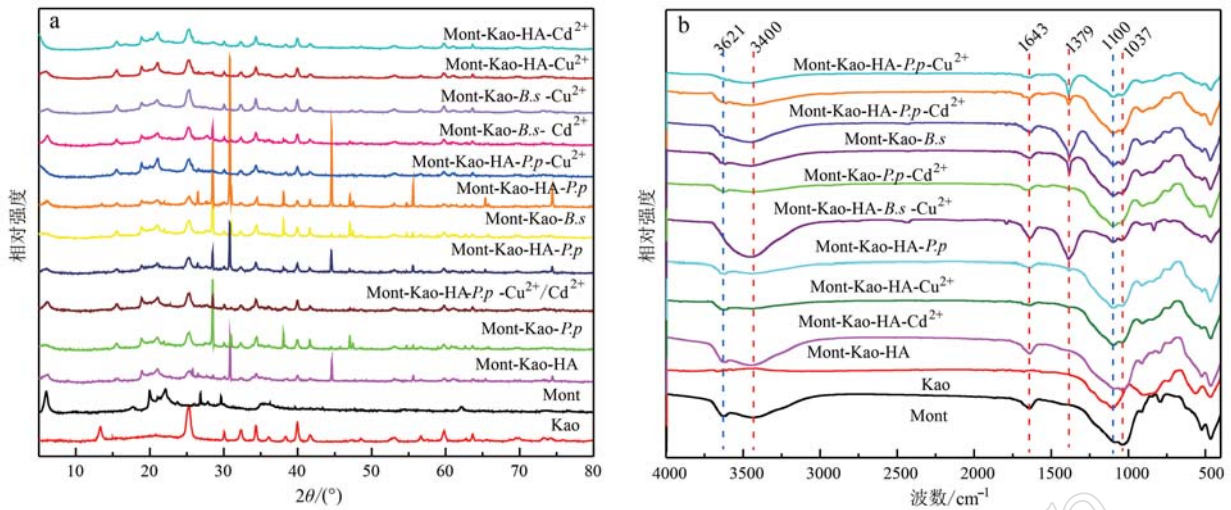


图3 蒙脱石/高岭石-腐植酸-微生物复合体及其吸附金属离子后样品的XRD(a)与FTIR(b)图
Fig. 3 XRD pattern (a) and FTIR spectra (b) of Mont/Kao-HA-bacteria composites before and after heavy metal adsorption

得的 Mont/Kao-HA-Cu²⁺ 及 Mont/Kao-HA-Cd²⁺ 中,蒙脱石第1特征峰的 d_{001} 值分别由 1.27 nm 增至 1.33 nm 及 1.53 nm,但高岭石的第1特征峰 d_{001} 略增大为 0.55 nm,表明 Cu²⁺ 及 Cd²⁺ 进入了蒙脱石层间,与层间阳离子发生交换反应与表面配位吸附,而未进入高岭石层间,且不受 HA 在矿物表面的吸附的影响;这是由于蒙脱石的层电荷分布在硅氧四面体和铝氧八面体中,对层间阳离子的库伦引力较弱(康凯丽, 2013; Gao *et al.*, 2015),使之易于与介质中的阳离子进行离子交换反应,而可溶性的有机物(如腐植酸)不能进入其中(徐玉芬等, 2008);根据 Wu 等(2011)研究,吸附金属离子前后矿物层间距显著增大,金属离子进入其中占据吸附点位,进行离子交换;在一定条件下,金属离子能够把蒙脱石/高岭石-腐植酸复合体打开,使 HA 分子解析下来;而后,吸附于矿物表面的重金属离子与 HA 络合,形成稳定的复合体。吸附 Cd²⁺ 或 Cu²⁺ 离子后,使蒙脱石/高岭石-腐植酸层间距增大,并发生了离子交换,由于 Cd²⁺ 离子半径大于 Cu²⁺,导致 Mont/Kao-HA-Cd²⁺ 层板间距大于 Mont/Kao-HA-Cu²⁺。使得复合体对 Cd²⁺ 的界面作用受位阻和静电斥力而减弱(Liu and Gonzalez, 1999; 何为红等, 2007)。在 Mont/Kao-B.s.-Cu²⁺ 及 Mont/Kao-B.s.-Cd²⁺ 吸附后形成的复合体中, Cu²⁺ 较 Cd²⁺ 更易打开矿物与微生物的复合体而进入矿物层间。但在 Mont/Kao-HA-P.p.-Cd²⁺/Cu²⁺ 复合体中,矿物层间距均未改变,表明金属离子与复

合体形成圈外络合体系(刘容孜, 2016; Du *et al.*, 2017),主要进行的是离子交换吸附。

图3b为蒙脱石/高岭石、腐植酸及微生物复合体对金属离子吸附前后的FTIR谱图,由图可知,在吸附前后,高岭土在 1 100 cm⁻¹ 及蒙脱石在 1 037 cm⁻¹ 处峰值未发生显著变化,表明硅酸盐结构仍保持稳定;1 379 cm⁻¹ 处伸缩振动发生增强,在 1 636 cm⁻¹ 的羰基伸缩振动也出现蓝移至 1 643 cm⁻¹,表明 HA 的 -CH₃、-CH₂ 和羧基已与蒙脱石/高岭石复合。

由图4蒙脱石/高岭石-腐植酸-微生物复合体及其吸附重金属后样品 SEM 可知,高岭石为多边形结构的薄片,大小不一,粒径小于 5 μm,矿物内部结构疏松,单体颗粒分离。蒙脱石为无定形片状结构,粒径较大,矿物结构较为紧密。在复合体中,矿物-腐植酸复合体吸附金属离子前后均易团聚;而矿物-腐植酸-细菌或矿物-细菌复合体在吸附金属离子前后呈现疏松状态。

2.3 pH 值及矿物-HA-微生物比例对重金属吸附影响

pH 值影响重金属离子的赋存形态、矿物及腐殖酸表面的羟基解离与表面电荷,以及细菌表面的电荷、等电位点及疏水性。

图5为重金属溶液 pH 值、复合体类型及比例对 Cu²⁺ 在蒙脱石/高岭石-腐植酸-革兰氏阴性恶臭假单胞菌(*P. p*)及蒙脱石/高岭石-腐植酸-革兰氏阳性枯草芽孢杆菌(*B. s*)复合体上吸附性能的影响,结

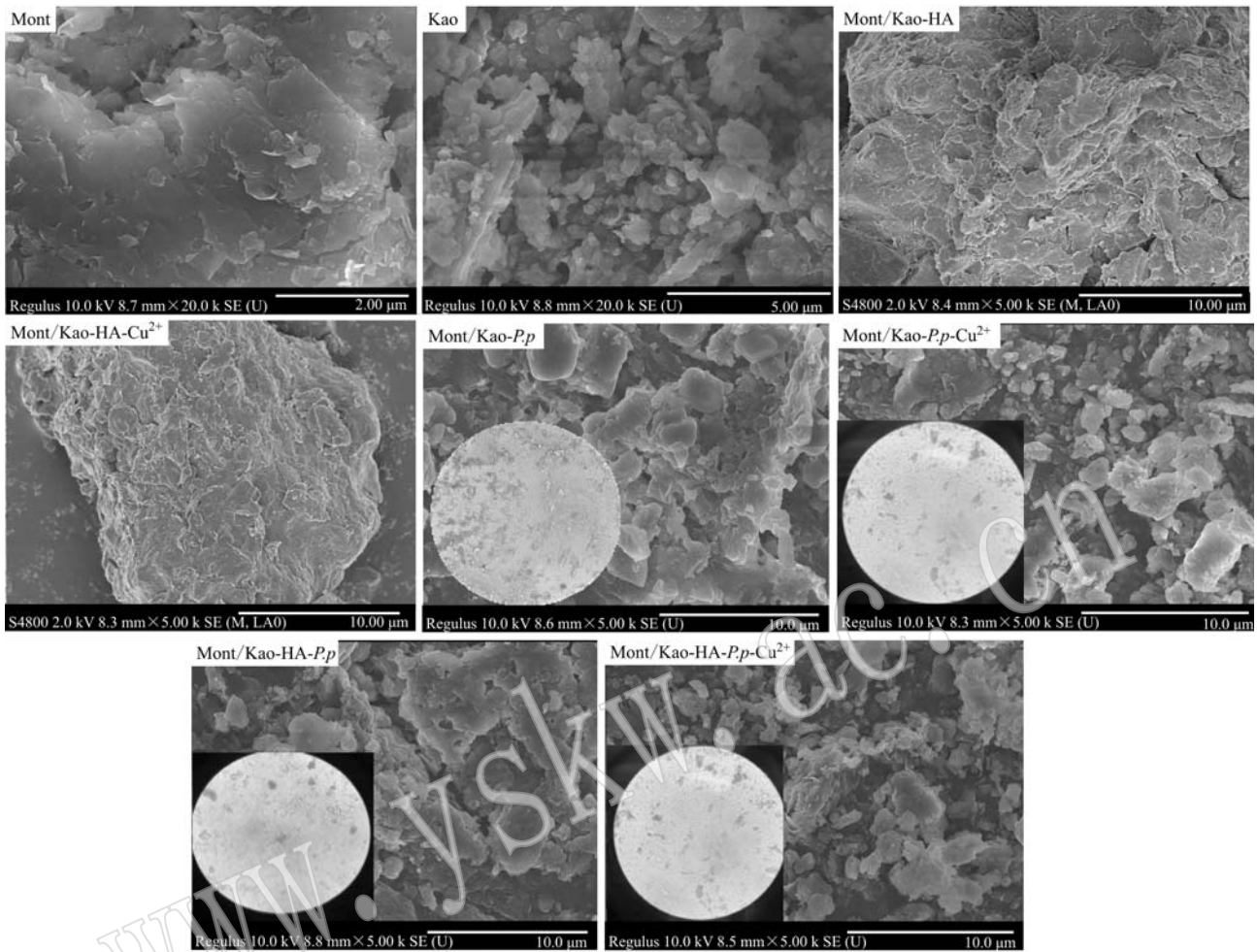


图 4 蒙脱石/高岭石-腐植酸-微生物复合体及其吸附重金属后样品 SEM 图

Fig. 4 SEM images of Mont/Kao-HA-bacteria composites before and after heavy metal adsorption

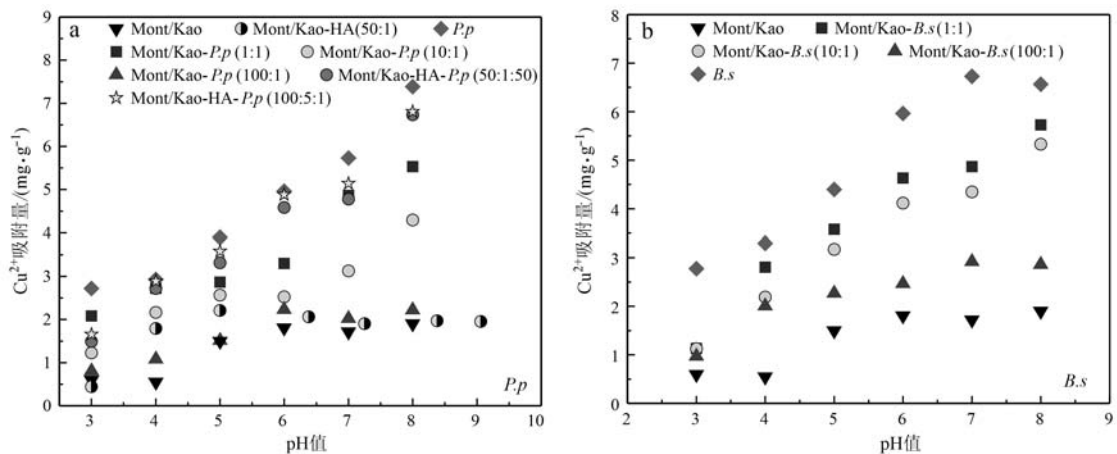


图 5 pH 值、复合体类型及比例对 Mont/Kao-HA-*P. p*(a) 及 Mont/Kao-*B. s*(b) 吸附 Cu^{2+} 性能的影响

Fig. 5 Effect of pH and composite types on Cu^{2+} adsorption on Mont/Kao-HA-*P. p*(a) and Mont/Kao-*B. s*(b) composites

果表明,在 $\text{pH} = 5 \sim 8$ 范围内, Mont/Kao-HA-*P. p* 及 Mont/Kao-*B. s* 复合体对 Cu^{2+} 的吸附量均较高; 在

$\text{pH} < 5$ 的酸性条件下, 吸附量下降; 这是由于在 $\text{pH} = 3 \sim 6$ 范围内, Cu 主要以 Cu^{2+} 形式存在, 离子交换吸

附为主要过程,当 $\text{pH} > 6.0$ 时, Cu^{2+} 水解作用增强,离子交换与表面配位吸附同时发挥显著作用(何为红等, 2007; Wu *et al.*, 2011);蒙脱石与高岭石的电荷零点(pH_{pzc})分别为 2.3 与 2.6,当 $\text{pH} > 3$ 时,随着 pH 值的升高,高岭石与蒙脱石表面逐渐呈负电荷性,易于吸附阳离子,因而对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增大。

在酸性条件下,二元矿物-腐殖酸复合体表面的 HA 因其羧基、羰基、羟基等官能团质子化而疏水性增强,不利于对阳离子的吸附,当 $\text{pH} > 7$ 时,HA 的羧基等发生去质子化反应,对 Cu^{2+} 吸附作用增强;当 $\text{pH} = 5$ 时,细胞壁表面的羧基和磷酸基是重金属离子在矿物-细菌复合体表面的主要结合点(Du *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2020),由于细胞壁结构的差异性,革兰氏阳性枯草芽孢杆菌对 Cu^{2+} 的吸附量高于恶臭假单胞菌,但差异性不大;体系对 Cu^{2+} 的吸附能力由强到弱为: $B. s > P. p > \text{Mont/Kao-B. s} > \text{Mont/Kao-P. p} > \text{Mont/Kao-HA-P. p} > \text{Mont/Kao-HA} > \text{Mont/Kao}$,细菌含量较高的体系,吸附能力较强,这是由于通过疏水作用蒙脱石/高岭石与细菌形成较为松散的复合体,矿物及细菌表面的结合位点在复合过程

中未被屏蔽(Fang *et al.*, 2010; 李朗朗等, 2017)。

2.4 吸附等温线与动力学研究

Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 于室温下在矿物、细菌、腐植酸及其二元、三元复合体的等温吸附及动力学如图 6、图 7 及表 2 所示。

由图 6 可知,复合体对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 平衡吸附量顺序为:矿物与腐殖酸、矿物与细菌的二元复合体对的吸附性能介于一元矿物与一元细菌之间,矿物与细菌、矿物与腐植酸体系对重金属的吸附符合组分相加原则,带有负电荷的矿物表面由于与荷负电细菌的静电作用是复合体呈疏松状态,增加了矿物对重金属的吸附点位;但三元体系的吸附性能低于矿物-细菌二元体系,高于矿物-腐植酸体系,表明三元体系中存在较强的吸附点位掩蔽效应。由于 Cu^{2+} 水合离子半径较小(Cu^{2+} 为 0.206 5 nm, Cd^{2+} 为 0.2305 nm),较易与粘土矿物进行离子交换并进行表面配位吸附(康凯丽, 2013; Du *et al.*, 2017),复合体系对两种重金属的吸附能力 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$,这是由于在相同化合价下, Cu^{2+} 的水和有效离子半径小于 Cd^{2+} ,而较容易进入蒙脱石层间(刘容孜, 2016)。

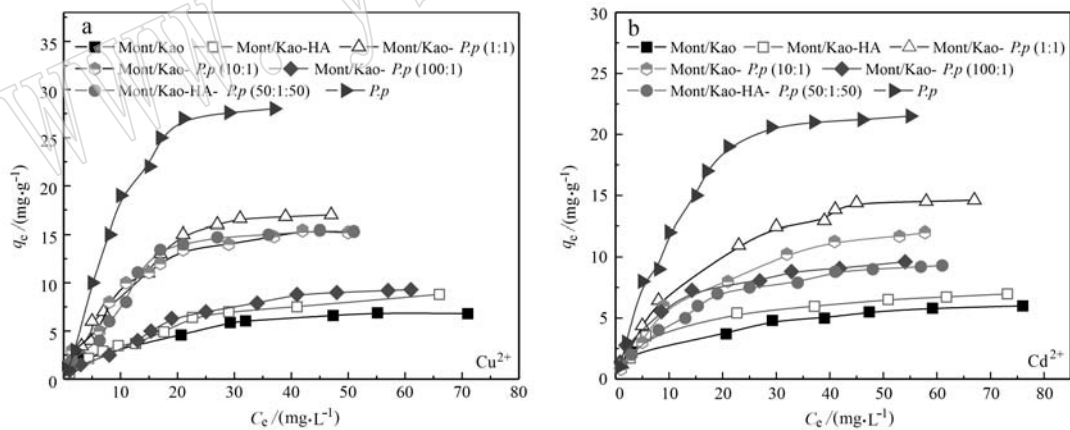


图 6 矿物、腐殖酸及细菌复合体系对 Cu^{2+} (a) 和 Cd^{2+} (b) 的吸附等温线

Fig. 6 Isotherm of Cu^{2+} (a) and Cd^{2+} (b) adsorption on mineral, HA and bacteria composites

由图 7 可知,矿物、矿物-腐殖酸及矿物-腐植酸-细菌复合体对 Cu^{2+} 的吸附,在反应初始阶段(0~40 min)为快速吸附过程,而后逐渐达到平衡;分别采用准一级与准二级动力学方程对吸附过程进行拟合,结果表明准二级动力学方程对其均具有显著相关性,表明 Mont/Kao、Mont/Kao-HA 与 Mont/Kao-HA-Bacteria(*P. p* 及 *B. s*)对 Cu^{2+} 的吸附均以化学吸附为主,形成了内层表面络合物;由表 2 可知,各类吸附

剂对 Cu^{2+} 的吸附速率顺序为: $\text{Mont/Kao-B. s} (1:1) > \text{Mont/Kao-HA-P. p} > \text{Mont/Kao-B. s} (100:1) > \text{Mont/Kao-P. p} (1:1) > P. p > \text{Mont/Kao-P. p} (10:1) > B. s > \text{Mont/Kao-HA} > \text{Mont/Kao} > \text{Mont/Kao-B. s} (10:1)$,表明矿物-腐植酸二元复合体对 Cu^{2+} 的吸附有促进作用,Komy 等(2014)研究也表明腐植酸能提高 Cu^{2+} 在高岭石上的吸附速率和吸附量,金属离子在 HA 与蒙脱石间起到阳离子键桥作用(Liu and Gonzalez, 1999;

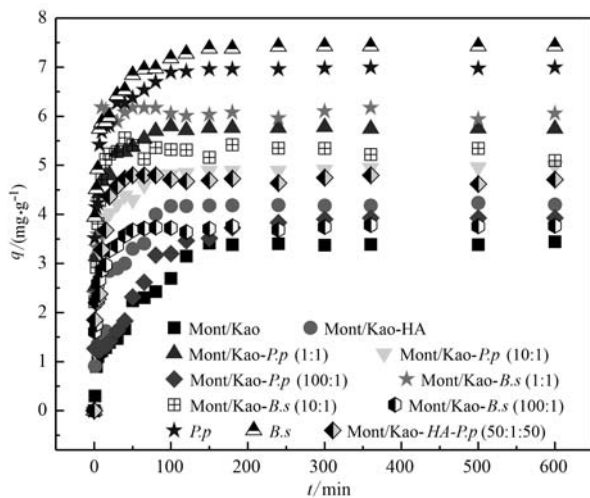


图7 矿物、腐植酸及细菌复合体系对 Cu²⁺ 的吸附动力学
Fig. 7 The adsorption kinetics of Cu²⁺ on Mont/Kao, HA and bacteria composites (C0: 20.0 mg/L, T: 28°C, adsorbent dosage 2.0g/L, ion strength 0.1 mol/L, initial pH 5.0)

康凯丽, 2013); 三元复合体的形成显著加快体系对 Cu²⁺ 的吸附, 但吸附量显著降低, 进一步证明三元复合体对 Cu²⁺ 吸附的相互抑制作用。

3 结论

(1) 高岭石 (Kao) 和蒙脱石 (Mont) 为辽宁蔬菜大棚土壤层状硅酸盐代表矿物。

(2) 土壤矿物-有机质、矿物-微生物在重金属吸附具有加和性, 矿物-腐植酸-微生物三元复合体之间表现为拮抗作用。体系对 Cu²⁺ 的吸附能力由强到弱为: *B. s* > *P. p* > Mont/Kao-*B. s* > Mont/Kao-*P. p* > Mont/Kao-HA-*P. p* > Mont/Kao-HA > Mont/Kao。复合体系对两种重金属的吸附能力 Cu²⁺ > Cd²⁺。

(3) 准二级动力学方程可以较好地拟合 Mont/Kao、Mont/Kao-HA 与 Mont/Kao-HA-Bacteria (*P. p* 及

表2 准一级动力学模型和准二级动力学模型的动力学速率常数和相关系数动力学拟合

Table 2 Kinetic parameters and correction coefficient for the pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic model

模型	参数	Mont/	Mont/	Mont/Kao- <i>P.p</i>			Mont/Kao- <i>B.s</i>			<i>P.p</i>	<i>B.s</i>	Mont/Kao- HA- <i>P.p</i>
		Kao	Kao-HA	1:1	10:1	100:1	1:1	10:1	100:1			
准一级	k_1/min	0.011 0	0.010 0	0.007 4	0.010 0	0.016 0	0.002 3	0.001 5	0.009 3	0.013 0	0.017 0	0.005 0
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2.04	1.41	0.61	1.30	3.23	0.20	0.49	0.54	1.24	1.81	0.25
	R^2	0.82	0.69	0.34	0.84	0.98	0.37	0.30	0.29	0.82	0.93	0.48
准二级	$k_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.012 0	0.020 0	0.076 0	0.043 0	0.009 4	0.300 0	0.002 0	0.098 0	0.047 0	0.038 0	0.120 0
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	3.59	4.33	5.78	5.01	4.14	6.05	5.22	3.78	7.03	7.49	4.72
	R^2	0.995 1	0.998 7	0.999 9	0.999 9	0.994 7	0.999 6	0.999 1	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 6

注: k_1 、 k_2 分别为准一级与准二级动力学模型的反应速率常数; q_e 为平衡吸附量 (mg/g)。

B. s) 复合体对 Cu²⁺ 的动力学吸附过程; Cu²⁺ 与各类吸附剂的吸附过程以化学吸附为主, 形成内层表面络合物。

References

Chen Yupeng, Liang Dongli, Liu Zhonghua, et al. 2018. Analysis of present situation and control of heavy metal pollution in vegetable greenhouse soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 37 (1): 9~17(in Chinese with English abstract).

Du H H, Chen W L, Cai P, et al. 2016. Cd(II) Sorption on Montmorillonite-Humic acid-Bacteria Composites[J]. Scientific Reports, 6: 19 499. DOI: 10. 1 038/srep19 499.

Du H H, Qu C C, Liu J, et al. 2017. Molecular investigation on the binding of Cd(II) by the binary mixtures of montmorillonite with two bacterial species[J]. Environmental Pollution, 229: 871~878.

Fang L C, Cai P, Li P X, et al. 2010. Microcalorimetric and potentiometric titration studies on the adsorption of copper by *P. putida* and *B. thuringiensis* and their composites with minerals[J]. Journal of Hazardous Materials, 181: 1 031~1 038.

Farmer V C. 1982. Infrared Spectroscopy of Minerals[M]. Beijing: Science Press.

Gao X D, Yang G, Tian R, et al. 2015. Formation of sandwich structure through ion adsorption at the mineral and humic interfaces: A combined experimental computational study[J]. Journal of Molecular Structure, 1 093: 96~100.

He Weihong, Li Fuchun, Wu Zhiqiang, et al. 2007. Adsorption of heavy

- metal ions on humic acid-kaolinite complexes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(4): 359~365 (in Chinese with English abstract).
- Jun Yinghua, Wu Zhijie, Chen Lijun, *et al.* 2010. Preliminary characterization of clay minerals from four typical soils of northeast China [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 30(7): 1918~1921 (in Chinese with English abstract).
- Kang Kaili. 2013. *The Mechanisms of Cadmium Adsorption on Montmorillonite and Goethite-Bacteria-Humic Acid Composites* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- Komy Z, Shaker A, Heggy S, *et al.* 2014. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid[J]. *Chemosphere*, 99: 117~124.
- Li Fuchun, He Weihong, Teng Fei, *et al.* 2009. Adsorption and competition of Cu^{2+} and Cd^{2+} on montmorillonite-humic acid complexes [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(3): 285~291 (in Chinese with English abstract).
- Li Langlang, Xiao Jingfeng, Zhai Xi, *et al.* 2017. Adsorption and desorption behaviors of Di-(2-ethylhexyl)-phthalate on bacterium and bacterium-minerals associations[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 37(3): 1083~1091 (in Chinese with English abstract).
- Li S F, Shen Y M, Liu D B, *et al.* 2015. Novel nanomaterials of 2-benzoylbenzoic acid anions intercalated magnesium aluminum layered double hydroxides for UV absorption properties[J]. *Science of Advanced Materials*, 7: 1~6.
- Liu A and Gonzalez R D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218: 225~232.
- Liu Rongzi. 2016. *Effect of Formation Sequence of Ternary Mineral-Bacteria-Humic Acid Composites on Cadmium Adsorption* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- Qu C C, Du H H, Ma M, *et al.* 2018. Pb sorption on montmorillonite-bacteria composites: A combination study by XAFS, ITC and SCM [J]. *Chemosphere*, 200: 427~436.
- Wu P X, Zhang Q, Dai Y P, *et al.* 2011. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{III})$ ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite [J]. *Geoderma*, 164: 215~219.
- Xu S Z, Xing Y H, Liu S, *et al.* 2020. Co-effect of minerals and Cd(II) promoted the formation of bacterial biofilm and consequently enhanced the sorption of Cd(II) [J]. *Environmental Pollution*, 258: 113~117.
- Xu Yufen, Wu Pingxiao and Dang Zhi. 2008. A study of heavy metal adsorption on montmorillonite/humic acid complexes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(3): 221~226 (in Chinese with English abstract).
- Yee N, Benning L G, Phoenix V R, *et al.* 2004. Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: A combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 775~782.

附中文参考文献

- 陈玉鹏, 梁东丽, 刘中华, 等. 2018. 大棚蔬菜土壤重金属污染及其控制的研究进展与展望[J]. *农业环境科学学报*, 37(1): 9~17.
- 何为红, 李福春, 吴志强, 等. 2007. 重金属离子在胡敏酸-高岭石复合体上的吸附[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(4): 359~365.
- 隽英华, 武志杰, 陈利军, 等. 2010. 东北4种典型土壤粘粒矿物的初步表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 30(7): 1918~1921.
- 康凯丽. 2013. *蒙脱石-针铁矿-细菌-腐植酸复合体对Cd(II)的吸附机理初探*[D]. 武汉: 华中农业大学.
- 李福春, 何为红, 滕飞, 等. 2009. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在蒙脱石-胡敏酸复合体上的吸附及其竞争[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(3): 285~291.
- 李朗朗, 肖景锋, 翟稀, 等. 2017. Di-(2-ethylhexyl)-phthalate在细菌及细菌-矿物复合体表面的吸附解吸行为[J]. *环境科学学报*, 37(3): 1083~1091.
- 刘容孜. 2016. *矿物-细菌-腐植酸三元复合体的形成方式对镉吸附的影响*[D]. 武汉: 华中农业大学.
- 徐玉芬, 吴平霄, 党志. 2008. 蒙脱石/胡敏酸复合体对重金属离子吸附实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(3): 221~226.