

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0635

王冰清, 于丹婷, 郑袁明. 2014. 不同氧化锰矿物与砷的交互作用[J]. 环境科学学报, 34(10): 2608-2614

Wang B Q, Yu D T, Zheng Y M. 2014. Interactions of different manganese oxides with arsenic[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(10): 2608-2614

不同氧化锰矿物与砷的交互作用

王冰清^{1,2}, 于丹婷^{1,2}, 郑袁明^{1,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2014-01-06

修回日期: 2014-02-26

录用日期: 2014-02-27

摘要: 利用从土壤铁锰结核中分离筛选得到的 1 株锰氧化细菌(芽孢杆菌, *Bacillus* sp.) GY16 合成生物氧化锰, 与化学合成的水钠锰矿进行比较, 研究了不同氧化锰对 As 的氧化吸附特征. 结果表明, 生物氧化锰和化学氧化锰对 As(III) 均有强烈的氧化作用, 化学氧化锰对 As(III) 的氧化速率要高于生物氧化锰, 而单位物质的量的生物氧化锰对 As(III) 的氧化量可达化学氧化锰的 5 倍, 并且对 As(V) 有非常明显的吸附作用, 而化学氧化锰对 As(V) 的吸附量则非常少. 此外, 随着生物氧化锰与 As(III)/As(V) 反应的进行, 生物氧化锰对 As(III)/As(V) 的氧化吸附速率均逐渐降低. 随着 pH 的增加, 生物氧化锰对 As(III) 的氧化量及 As(V) 的吸附量均呈现出明显的下降趋势, 但是化学氧化锰对 As(V) 的吸附量却有微弱的增加. 研究结果可为生物氧化锰应用于环境修复提供可靠的技术支撑.

关键词: 生物氧化锰; 氧化; 吸附; pH; 反应动力学

文章编号: 0253-2468(2014)10-2608-07

中图分类号: X53

文献标识码: A

Interactions of different manganese oxides with arsenic

WANG Bingqing^{1,2}, YU Danting^{1,2}, ZHENG Yuanming^{1,*}

1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 6 January 2014;

received in revised form 26 February 2014;

accepted 27 February 2014

Abstract: A Mn-oxidizing bacterium, *Bacillus* sp. GY16, was isolated from Fe-Mn nodules. The biogenic Mn oxides were obtained by biosynthesis of this bacterial strain. Kinetics of As(III) oxidation and As(III)/As(V) adsorption were investigated in comparison with a chemical manganese oxide birnessite, as well as pH effects on the processes of oxidation and adsorption. The oxidation rate of birnessite with As(III) is faster than that of biogenic manganese oxide. The amount of As(III) oxidized by biogenic manganese oxide is up to 5 times compared to birnessite and biogenic manganese oxide is a more effective As(V) adsorbent than birnessite. The oxidation and adsorption capacities of biogenic manganese oxide decrease with the increase of pH. However, the amount of As(V) adsorbed by chemical manganese oxide increases with the increase of pH. The findings provide fundamental technical support for biogenic manganese oxides application in environmental pollution remediation.

Keywords: biogenic manganese oxide; oxidation; adsorption; pH; reaction kinetics

1 引言(Introduction)

锰氧化物是自然界中广泛存在的一类活性氧化物, 广泛参与环境中有机和无机化合物的氧化还原及催化反应(Post, 1999). 自然环境中的天然锰氧化物电荷零点低、比表面积大、负电荷量高, 有很高的反应活性, 对重金属具有很强的吸附、催化和氧化还原作用(张林静等, 2013).

环境中的锰氧化物按其成因主要分为两大类:

化学氧化形成的锰氧化物和经微生物催化氧化形成的锰氧化物. 研究表明, 生物氧化锰与人工合成的锰氧化物相比具有结晶弱、粒径小、Mn 价态高、结构中八面体空穴多等特点, 因而对重金属元素具有更强的吸附、氧化活性(Toner *et al.*, 2006). 例如, 用 *L. discophora* SS-1 菌株形成的生物氧化锰对 Pb 的吸附能力(Pb/Mn = 0.5)比化学合成的锰氧化物要高 2 到 5 倍, 比晶体 MnO₂ 高出几个数量级(Nelson *et al.*, 1999). 用 *Bacillus* sp. SG-1 形成的生物氧化

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41071163, 51221892)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41071163, 51221892)

作者简介: 王冰清(1988—), 女, E-mail: wbjy@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: zhengym@rcees.ac.cn

Biography: WANG Bingqing (1988—), female, E-mail: wbjy@163.com; * Corresponding author, E-mail: zhengym@rcees.ac.cn

锰对 Cr(III) 的氧化量是化学合成的 MnO_2 的 7 倍 (Murray *et al.*, 2007). *P. putida* 菌株产生的锰氧化物对 Zn(II) 的吸附, 在 pH 值为 9 时 Zn/Mn 为 0.06~0.37 (Toner *et al.*, 2006), 而采用化学合成的 MnO_2 吸附 Zn(II), Zn/Mn 仅为 0.03~0.05 (Li *et al.*, 2004). 以上研究均表明生物氧化锰和化学合成的锰氧化物对金属元素的吸附和氧化活性有很大差别.

砷是一种有毒的重金属元素, 经由各种自然过程和人为活动而出现在环境中. 在土壤和沉积物中, 砷的毒性及其移动性主要取决于它的形态 (Lafferty *et al.*, 2010). 一般情况下, As(III) 的毒性要比 As(V) 高 (Petrick *et al.*, 2000). 而锰氧化物能够将 As(III) 氧化为毒性较弱的 As(V), 并且通过吸附 As(V) 而减小砷在环境中的移动性. Lafferty 指出不同形态的锰氧化物其反应活性有很大的差别, 在与 As(III) 的反应中, 层状锰氧化物比其他形态的锰氧化物具有更高的反应活性 (Oscarson, 1983; Scott and Morgan, 1995; Manning *et al.*, 2002; Tourmassat *et al.*, 2002; Chiu and Hering, 2000), 但是, 在反应过程中中间产物 Mn(III) 的产生, 以及对 Mn(II) 的吸附, 会使层状锰氧化物钝化, 从而导致层状锰氧化物对 As(III) 的氧化速率逐渐降低 (Manning *et al.*, 2002; Tourmassat *et al.*, 2002; Ginder-Vogel *et al.*, 2009; Parikh *et al.*, 2008; Nesbitt *et al.*, 1998). 因此, 研究氧化锰矿物与砷的交互作用机理对于探索砷污染修复机制具有重要意义.

虽然已经有很多学者就化学氧化锰与 As 的反应进行了零星研究, 但是对于不同种类的锰氧化物 (生物氧化锰和化学氧化锰) 和 As 的反应及其机理的对比研究鲜有报道. 为更好地了解锰氧化物与砷的反应机理, 本文基于实验室化学合成的水钠锰矿 ($\delta\text{-MnO}_2$) 以及铁锰结核中分离的锰氧化菌合成的生物氧化锰, 开展了不同条件下氧化锰与 As(III)/As(V) 交互作用的对比研究, 以期揭示砷的环境行为及其修复机理提供科学依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料的制备

2.1.1 氧化锰的制备 利用从铁锰结核中分离出的一株锰氧化菌 *Bacillus sp.* GY16, 以改进的 K 培养基为基础培养基 (Boogerd and de Vrind, 1987). 培养基的成分如下: 蛋白胨 0.2% (*m/V*), 酵母粉 0.05%

(*m/V*), 人工海水溶液 50% (*m/V*), 微量元素溶液 0.1% (*V/V*), 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-羟乙基哌嗪乙磺酸 (HEPES), 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MnCl_2 , pH 7.5. 其中人工海水溶液组分为: NaCl 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, KCl 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MgSO_4 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, CaCl_2 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

微量元素溶液组分为: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 44 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 13 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

将 GY16 以 2% 的接种量接种后在 30 °C 恒温摇床中以 170 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 连续培养 14 d. 14 d 后, 将培养基离心分离 (10000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min) 获得生物氧化锰沉淀, 用去离子水清洗 3 次后即得生物氧化锰悬液.

在研究生物氧化锰与砷的交互作用时, 所有实验均采用水钠锰矿作为对照, 比较生物氧化锰及化学氧化锰与砷反应时的异同点. 本次实验中所选用的水钠锰矿由华中农业大学资源与环境学院实验室合成.

2.1.2 As(III)/As(V) 溶液的制备 实验选用 NaAsO_2 来制备不同浓度的 As(III) 溶液 (5、10、20、30、40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 选用 $\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 来制备不同浓度的 As(V) 溶液 (5、10、20、30、40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 制备完成后, 将 As(III) 及 As(V) 溶液置于 4 °C 冰箱中保存以备用. 取已培养好的生物氧化锰悬液 2 mL 置于 50 mL 离心管中, 用 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液提取 24 h (Tani, 2004), 去除生物氧化锰吸附的 Mn^{2+} , 离心 (10000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min) 去除上清液, 得生物氧化锰沉淀, 将其置于 4 °C 冰箱中保存备用.

2.2 锰氧化物在不同条件下对 As(III)/As(V) 的氧化吸附作用

2.2.1 锰氧化物对不同浓度 As(III)/As(V) 的氧化吸附作用 分别向装有生物氧化锰或 0.02 g 化学氧化锰的离心管中加入浓度为 5、10、20、30、40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(III)/As(V) 溶液 10 mL, 在 30 °C 的恒温摇床中以 170 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 黑暗培养 24 h. 24 h 后, 将离心管中混合液在 10000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心, 取上清液置于 4 °C 冰箱待测, 将剩余沉淀用 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺溶解 4 h, 置于 4 °C 冰箱测定 Mn^{2+} 浓度, 用于计算与 As 发生交互作用的氧化锰的量.

2.2.2 锰氧化物在不同 pH 下对 As(III)/As(V) 的氧化吸附作用 将 As(III)/As(V) 溶液的初始浓度设为 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并将其 pH 用 NaOH 和 HCl 调节至 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0.

分别向装有生物氧化锰或 0.02 g 化学氧化锰的

离心管中加入不同 pH 的 As(III)/As(V) 溶液 10 mL, 在 30 °C 的恒温摇床中以 170 r·min⁻¹ 黑暗培养 24 h. 24 h 后, 将离心管中混合液在 10000 r·min⁻¹ 下离心, 取上清液置于 4 °C 冰箱待测, 将剩余沉淀用 10 mmol·L⁻¹ 的盐酸羟胺溶解 4 h, 置于 4 °C 冰箱待测.

2.2.3 锰氧化物与 As(III)/As(V) 氧化吸附反应的动力学实验 向装有生物氧化锰或 0.02 g 化学氧化锰的离心管中加入 10 μmol·L⁻¹ 的 As(III)/As(V) 溶液 10 mL, 在 30 °C 的恒温摇床中以 170 r·min⁻¹ 分别黑暗培养 0.5、1、2、4、6、8、10、24 h 后, 将离心管中混合液在 10000 r·min⁻¹ 下离心, 取上清液置于 4 °C 冰箱待测, 将剩余沉淀用 10 mmol·L⁻¹ 的盐酸羟胺溶解 4 h, 置于 4 °C 冰箱待测.

2.3 测定方法

将所有的反应产物过 0.22 μmol·L⁻¹ 滤膜后, 用 LC-AFS (8220, 海光, 北京) 检测反应产物中的 As(III)/As(V) 浓度, 用 ICP-OES (Prodigy, Teledyne Leeman Labs, USA) 检测反应产物中的 Mn²⁺ 浓度.

3 结果 (Results)

3.1 锰氧化物对 As(III)/As(V) 的氧化吸附作用

3.1.1 锰氧化物对不同浓度 As(III) 的氧化作用

随着反应体系中 As(III) 浓度的增加, 由 GY16 产生

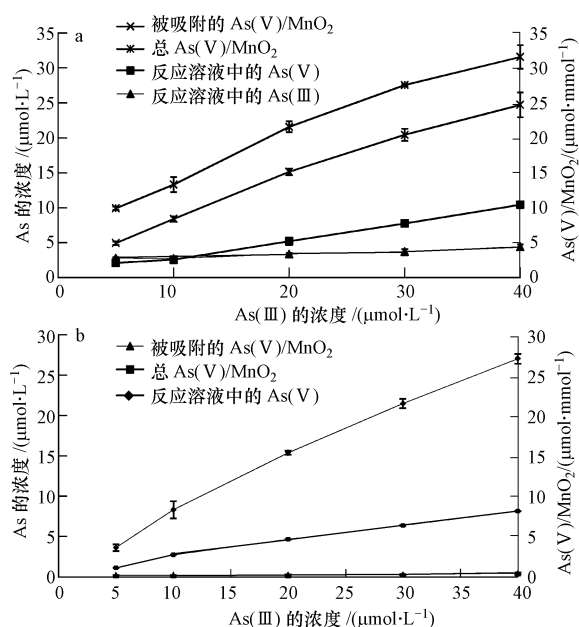


图1 生物氧化锰 (a) 及化学氧化锰 (b) 对不同浓度 As(III) 的氧化作用

Fig.1 As(III) oxidation by biogenic manganese oxides (a) and chemical manganese oxides (b)

的生物氧化锰对 As(III) 的氧化量及 As(V) 的吸附量均显著增加 (图 1a). 生物氧化锰与不同浓度的 As(III) 反应 24 h 后, 在反应溶液中检测到了 As(III) 与 As(V), 在由盐酸羟胺溶解的 MnO₂ 中检测到了 As(V), 但是并没有检测到 As(III). 随着反应体系中 As(III) 浓度的增加, 水钠锰矿对 As(III) 的氧化量也显著增加, 但是对 As(V) 的吸附量却非常微小 (图 1b). 当水钠锰矿和 As(III) 反应 24 h 后, 在反应溶液以及由盐酸羟胺溶液的 MnO₂ 中均只检测到 As(V).

因此, 在生物氧化锰和水钠锰矿对 As(III) 的氧化实验中, 生物氧化锰对 As(V) 有显著地吸附作用, 但是水钠锰矿对 As(V) 的吸附量却非常微小. 此外, 单位物质的量的生物氧化锰对 As(III) 的氧化量可达水钠锰矿的 5 倍.

3.1.2 锰氧化物对不同浓度 As(V) 的吸附作用

生物氧化锰与 As(V) 反应 24 h 后, 在反应溶液及由盐酸羟胺溶解的 MnO₂ 中均检测到 As(V) 的存在 (图 2a). 随着反应体系中 As(V) 浓度的增加, 生物氧化锰对 As(V) 的吸附量增加, 但是对 As(V) 的吸附率却呈下降趋势. 当 As(V) 浓度为 5 μmol·L⁻¹ 时, 生物氧化锰对 As(V) 的吸附率可达 80%, 但是当 As(V) 浓度上升为 40 μmol·L⁻¹ 时, 生物氧化锰对 As(V) 的吸附率却只有 30%.

水钠锰矿与不同浓度的 As(V) 反应 24 h 后, 在反应溶液中检测到了大量的 As(V), 但是由盐酸羟

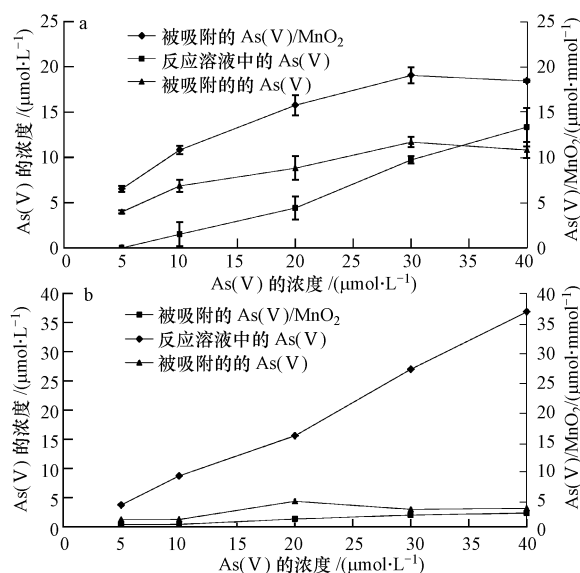


图2 生物氧化锰 (a) 及化学氧化锰 (b) 对不同浓度 As(V) 的吸附作用

Fig.2 As(V) adsorption by biogenic manganese oxides (a) and chemical manganese oxides (b)

胺溶解的 MnO_2 中却几乎没有 As(V) 存在(图 2b)。虽然随着 As(V) 浓度的增加,水钠锰矿对 As(V) 的吸附量也呈上升趋势,但是即使在 As(V) 浓度为 $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水钠锰矿对 As(V) 的吸附率也仅有 0.5%。

在 As(V) 浓度为 5、10、20、30、40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单位摩尔质量的生物氧化锰对 As(V) 的吸附量几乎为化学氧化锰的 7 倍。

3.2 锰氧化物在不同 pH 下对 As(III) / As(V) 的氧化吸附作用

3.2.1 锰氧化物在不同 pH 下对 As(III) 的氧化作用

GY16 产生的生物氧化锰在与不同 pH 的 As(III) 溶液反应 24 h 后,在反应溶液中检测到了 As(III) 和 As(V) ,在由盐酸羟胺溶解的 MnO_2 中只检测到 As(V) 。随着反应体系 pH 的升高,反应溶液中 As(III) 的浓度升高,生物氧化锰对 As(III) 的氧化量降低,对 As(V) 的吸附量也呈现下降趋势(图 3a)。

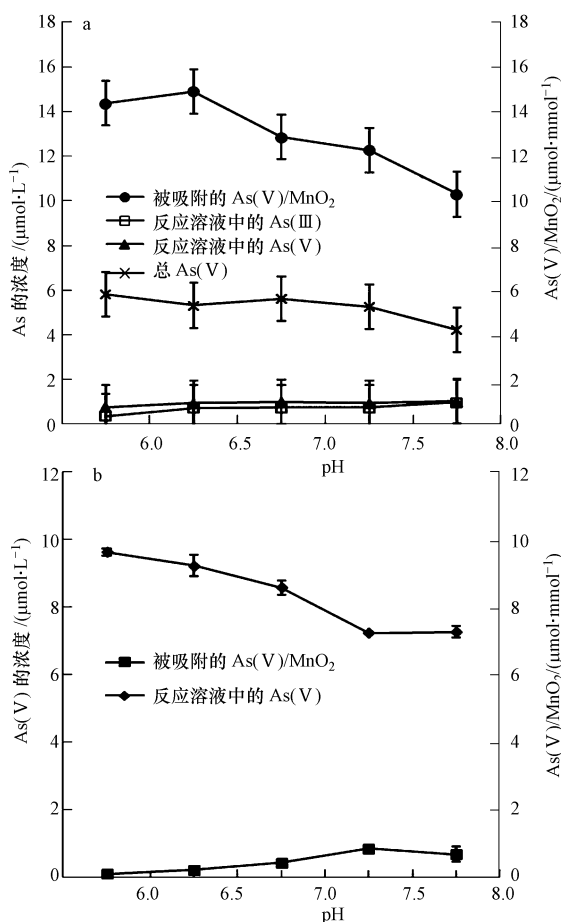


图 3 生物氧化锰 (a) 及化学氧化锰 (b) 在不同 pH 下对 As(III) 的氧化作用

Fig.3 Effects of pH on arsenite oxidation by biogenic manganese oxides (a) and chemical manganese oxides (b)

水钠锰矿与不同 pH 的 As(III) 溶液反应 24 h 后,在反应溶液中检测到了 As(V) ,而未发现 As(III) 的痕迹.随着反应体系 pH 的升高,反应溶液中 As(V) 的浓度逐渐降低(图 3b)。

3.2.2 锰氧化物在不同 pH 下对 As(V) 的吸附作用

GY16 产生的生物氧化锰与不同 pH 的 As(V) 溶液反应 24 h 后,在反应溶液和由盐酸羟胺溶解的 MnO_2 中均检测到 As(V) 。随着反应体系中 pH 的升高,生物氧化锰对 As(V) 的吸附量逐渐降低.而水钠锰矿在不同的 pH 条件下与 As(V) 反应 24 h 后,随着反应体系中 pH 的升高,水钠锰矿对 As(V) 的吸附量逐渐增加(图 4)。

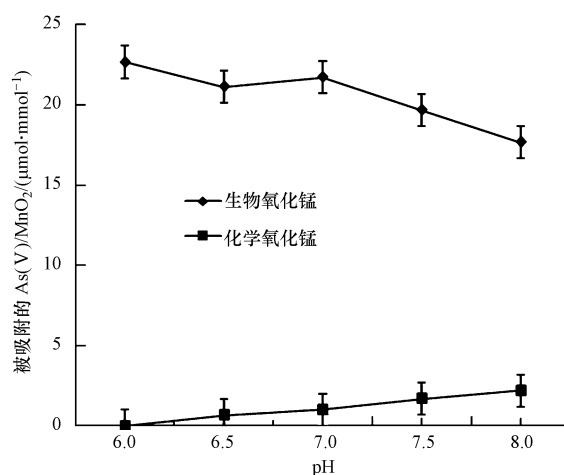


图 4 锰氧化物在不同 pH 条件下对 As(V) 的吸附作用

Fig.4 Effects of pH on arsenate adsorption of different manganese oxides

3.3 锰氧化物与 As(III) / As(V) 反应的动力学实验

3.3.1 锰氧化物与 As(III) 氧化反应的动力学实验

GY16 产生的生物氧化锰在与 As(III) 反应 0.5、1、2、4、6、8、10、24 h 后,反应溶液中均检测到了 As(III) ,当反应进行 1 h 后,反应溶液中出现了 As(V) 。而由盐酸羟胺溶解的 MnO_2 在不同的反应时间均检测到了 As(V) 。随着反应时间的进行,吸附在生物氧化锰上的 As(V) 浓度逐渐增加,反应溶液中 As(III) 浓度逐渐降低.除此之外,在生物氧化锰与 As(III) 反应的过程中,生物氧化锰对 As(V) 的吸附速率不断增加,对 As(III) 的氧化速率不断下降(图 5a)。

水钠锰矿与 As(III) 反应 0.5、1、2、4、6、8、10、24 h 后,反应溶液中只检测到了 As(V) ,在由盐酸羟胺溶解的 MnO_2 中并未发现 As(III) ,仅有微量的

As(V).随着反应时间的进行,溶液中的As(V)浓度逐渐降低(图5b).

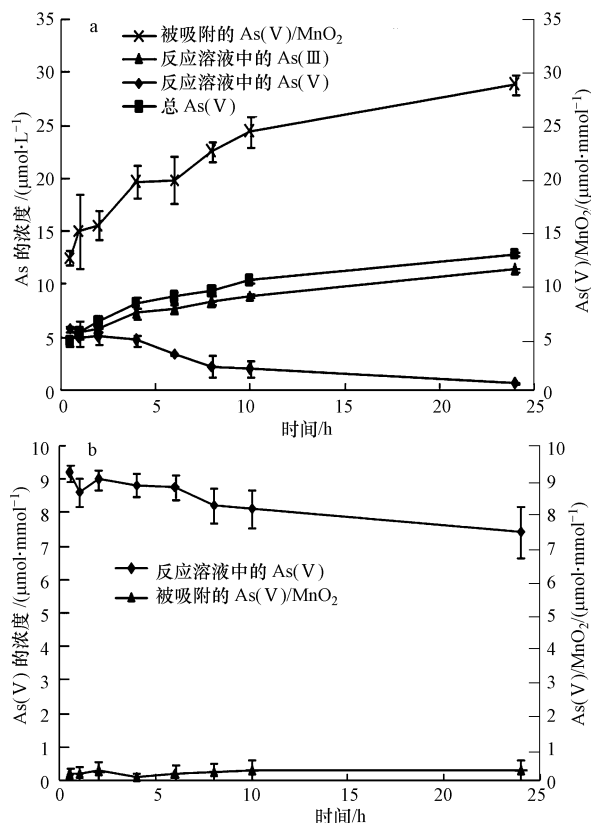


图5 生物氧化锰(a)及化学氧化锰(b)与As(III)的反应动力学

Fig.5 Kinetics of arsenite oxidation by biogenic manganese oxides (a) and chemical manganese oxides (b)

3.3.2 锰氧化物与As(V)吸附反应的动力学实验

GY16产生的生物氧化锰在与As(V)反应0.5、1、2、4、6、8、10、24 h后,反应溶液及由盐酸羟胺溶解的 MnO_2 中均检测到了As(V).随着反应时间的不断延长,生物氧化锰对As(V)的吸附量也不断增加,但

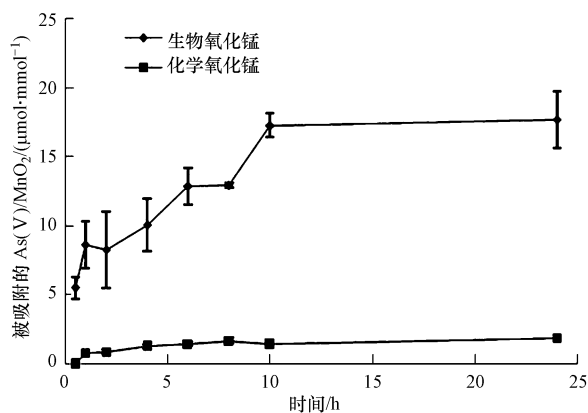


图6 锰氧化物与As(V)反应的动力学实验

Fig.6 Kinetics of arsenate adsorption of different manganese oxides

是吸附速率却降低.而水钠锰矿在与As(V)反应的整个过程中,对As(V)的吸附量都很少(图6).

4 讨论(Discussion)

4.1 锰氧化物对As(III)/As(V)的氧化吸附作用

在锰氧化物与As(V)反应的动力学实验中(图6),GY16产生的生物氧化锰对As(V)的吸附量随着反应时间的延长而不断增加,但是水钠锰矿对As(V)的吸附量却一直很少.而从锰氧化物对不同浓度As(V)的吸附试验中也可以看出(图2),单位摩尔质量的生物氧化锰对As(V)的吸附量几乎为水钠锰矿的7倍.此外,由锰氧化物对不同浓度As(III)的氧化实验结果中亦可得知(图1),单位摩尔质量的生物氧化锰对As(III)的氧化量为水钠锰矿的5倍.这主要是由于不同的锰氧化物,其结构具有很大的差异.生物氧化锰的比表面积一般都高于化学合成锰氧化物,高比表面积可能是生物氧化锰具有较高重金属吸附量的一个原因(孟佑婷等,2009).Toner在其研究中也指出,与人工合成的锰氧化物相比,生物氧化锰具有结晶弱、粒径小、Mn价态高、结构中八面体空穴多等特征,因而使其对重金属元素具有更强的吸附活性(Toner *et al.*, 2006).而Nelson在研究锰氧化物对Pb的吸附作用时则发现,生物氧化锰比晶体 MnO_2 具有更大的结合能,用*L. discophora* SS-1菌株形成的生物氧化锰对Pb(II)的吸附能力较化学合成的锰氧化物要高出2到5倍,比晶体 MnO_2 要高出几个数量级,生物氧化锰这种更高的单位结合能及吸附效率也是其具有高重金属吸附容量的一个重要原因(Nelson *et al.*, 1999).另外,生物氧化锰还可以在重金属存在的条件下使本身结构发生变化(甚至延长),从而让重金属能够更容易的进入生物氧化锰的结构中,这种性质使得生物氧化锰对重金属具有更大的吸附量(孟佑婷等,2009).

然而,从锰氧化物对不同浓度As(III)的氧化实验中我们还可以看出,尽管单位物质的量(摩尔比)的生物氧化锰对As(III)的氧化量可达化学氧化锰的5倍,但是在与不同浓度的As(III)反应的过程中,水钠锰矿将As(III)全部氧化为As(V),而生物氧化锰与As(III)的反应体系中却依然有As(III)剩余.在锰氧化物与As(III)反应的动力学实验中也有类似结果,水钠锰矿在0.5 h时便将As(III)全部氧化为As(V),而生物氧化锰在24 h时依然未将

As(Ⅲ)全部氧化.以上现象的产生可能是由于水钠锰矿对As(Ⅲ)的氧化速率要远远高于生物氧化锰.当锰氧化物与As(Ⅲ)反应时,水钠锰矿能够迅速吸附As(Ⅲ)并且将其氧化,而生物氧化锰对As(Ⅲ)的氧化速率过慢,导致了生物氧化锰对As(Ⅲ)的氧化过程中,反应形成的As(V)及Mn(Ⅱ)会与As(Ⅲ)竞争边缘反应位点,从而阻止As(Ⅲ)的吸附,进而影响了生物氧化锰对As(Ⅲ)的氧化(Tebo *et al.*, 1997; 2004; Tani *et al.*, 2004). Zhu 等(2009)在其研究中也指出,在As(Ⅲ)的氧化阶段,反应产物As(V)能够占据锰氧化物表面的吸附位点,从而降低As(Ⅲ)的氧化效率.

虽然生物氧化锰对As(V)的吸附量很大,但是在生物氧化锰与As(V)反应的动力学实验中(图6),随着反应的进行,生物氧化锰对As(V)的吸附速率却逐渐降低,这主要是由于随着反应的进行,生物氧化锰表面的吸附位点被As(V)大量占据,从而阻止了As(V)的进一步吸附.

此外,生物氧化锰与As(V)的交互作用会受反应体系中阳离子的影响.对比生物氧化锰与As(V)的反应中氧化锰对As(V)的吸附结果(图6)以及生物氧化锰与As(Ⅲ)的反应中氧化锰对As(V)的吸附结果(图5a),前者生物氧化锰对As(V)的吸附量远远低于后者.这是由于锰氧化物八面体层间和矿物晶格缺陷的存在,使得锰氧化物本身带有大量的负电荷(孟佑婷等, 2009),而As(V)是以阴离子(H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-})的形式吸附于生物氧化锰表面的,使得As(V)与生物氧化锰之间本身存在着一种静电斥力.当生物氧化锰与As(Ⅲ)反应形成的Mn(Ⅱ)被生物氧化锰吸附后,中和掉生物氧化锰空缺陷点中的部分阴离子,从而促进了生物氧化锰对As(V)的吸附.Tani 在其研究中也指出,在As(Ⅲ)与生物氧化锰的反应体系中加入 Mn^{2+} ,能够增加生物氧化锰对As的吸附(Tani *et al.*, 2004).

4.2 不同 pH 对锰氧化物与As(Ⅲ)/As(V)交互作用的影响

随着pH的增加,生物氧化锰对As(V)的吸附量不断下降,这可能是由于锰氧化物晶格结构中的Mn(Ⅲ)或Mn(Ⅱ),以及锰氧化物矿物晶格缺陷的存在,使得锰氧化物本身带有很多的负电荷(孟佑婷等, 2009),而As(V)主要以阴离子的形式吸附于生物氧化锰的边缘位点,随着pH的增加,反应体系中阴离子量逐渐增多,使得生物氧化锰与As(V)

之间的斥力也逐渐增大,从而造成生物氧化锰对As(V)的吸附量下降.而与生物氧化锰相反,随着pH的增加,水钠锰矿对As(V)的吸附量不断增加, Li 在研究 $\delta\text{-MnO}_2$ 对As(V)的吸附作用时也发现了同样的结果(Li, 2010).这可能是由于不同离子形态的As(V)在水钠锰矿和生物氧化锰上的结合位点及结合过程不同,而As(V)的离子形态在一定程度上受到pH的影响(张林静等, 2013).此外,随着pH的增加,生物氧化锰对As(Ⅲ)的氧化量逐渐减少.而Michael和James的研究也证明,随着pH的增加,水钠锰矿对Se(Ⅳ)的氧化速率逐渐降低(Michael *et al.*, 1996).这可能是由于pH改变了锰氧化物的表面性质,导致As(Ⅲ)在生物氧化锰表面的吸附受阻,进而影响了锰氧化物对As(Ⅲ)的氧化作用.

5 结论(Conclusions)

通过生物氧化锰与化学氧化锰的对比研究发现,单位摩尔质量的生物氧化锰对As的氧化吸附量均明显高于水钠锰矿.然而,水钠锰矿对As(Ⅲ)的氧化速率却明显高于生物氧化锰.

在生物氧化锰与As(Ⅲ)/As(V)的反应中,随着反应的进行,反应形成的As(V)以及 Mn^{2+} 会与As(Ⅲ)竞争边缘反应位点,阻止生物氧化锰对As(Ⅲ)/As(V)的吸附,从而抑制了生物氧化锰对As(Ⅲ)的氧化,使得生物氧化锰对As(Ⅲ)/As(V)的氧化吸附速率降低.此外,生物氧化锰与As(V)的交互作用受到反应体系中阳离子的影响.

在不同的pH下,生物氧化锰和化学氧化锰对As(Ⅲ)/As(V)的氧化吸附作用呈现出不同的发展趋势.随着pH的升高,生物氧化锰对As(Ⅲ)的氧化量及As(V)的吸附量均逐渐降低,而化学氧化锰对As(V)的吸附量则逐渐升高.

责任作者简介:郑袁明(1977—),男,博士,副研究员.主要从事区域土壤环境质量评价、土壤重金属污染修复等方面的研究.发表论文40余篇.

参考文献(References):

- Boogerd F C, de Vrind J P. 1987. Manganese oxidation by *Leptothrix discophora*[J]. *Journal of Bacteriology*, 169(2): 489-494
- Chiu V Q, Hering J G. 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(10): 2029-2034

- Ginder-Vogel M, Landrot G, Fischel J S, *et al.* 2009. Quantification of rapid environmental redox processes with quick-scanning x-ray absorption spectroscopy (Q-XAS) [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 106(38): 16124-16128
- Lafferty B J, Ginder-Vogel M, Zhu M Q, *et al.* 2010. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide 2. results from X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction [J]. Environmental Science & Technology, 44(22): 8467-8472
- Li X, Pan G, Qin Y, *et al.* 2004. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility at manganese oxide-water interfaces: II. Reversible adsorption of zinc on δ -MnO₂ [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 271(1): 35-40
- Li X J, Liu C S, Li F B, *et al.* 2010. The oxidative transformation of sodium arsenite at the interface of α -MnO₂ and water [J]. Journal of Hazardous Materials, 173(1/3): 675-681
- Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* 2002. Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. Environmental Science & Technology, 36(5): 976-981
- 孟佑婷, 郑袁明, 张丽梅, 等. 2009. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子 [J]. 环境科学, 30(2): 575-582
- Michael J S, James J M. 1996. Reactions at oxide surface 2. Oxidation of Se (IV) by synthetic birnessite [J]. Environmental Science & Technology, 30(6): 1990-1996
- Murray K J, Tebo B M. 2007. Cr (III) is indirectly oxidized by the Mn(II)-oxidizing bacterium *Bacillus* sp strain SG-1 [J]. Environmental Science & Technology, 41(2): 528-533
- Nelson Y M, Lion L W, Ghiorse W C, *et al.* 1999. Production of biogenic mn oxides by leptothrix discophora SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics [J]. Applied and Environmental Microbiology, 65(1): 175-180
- Nesbitt H W, Canning G W, Bancroft G M. 1998. XPS study of reductive dissolution of 7 birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(12): 2097-2110
- Oscarson D W, Huang P M, Liaw U T, *et al.* 1983. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides [J]. Soil Science Society of America, 47(4): 644-648
- Parikh S J, Lafferty B J, Sparks D L. 2008. An ATR-FTIR spectroscopic approach for measuring rapid kinetics at the mineral/water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 320(1): 177-185
- Petrick J S, Ayala F F, Cullen W R, *et al.* 2000. Monomethylarsonous acid (MMA (III)) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 163(2): 203-207
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96(7): 3447-3454
- Scott M J, Morgan J J. 1995. Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As (III) by synthetic birnessite [J]. Environmental Science & Technology, 29(8): 1898-1905
- Tani Y, Miyata N, Ohashi M, *et al.* 2004. Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2 [J]. Environmental Science & Technology, 38(24): 6618-6624
- Tebo B M, Ghiorse W C, van Waasbergen L G, *et al.* 1997. Bacterially mediated mineral formation; insights into manganese (II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies [J]. Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals, 35(1): 225-266
- Tebo B M, Bargar J R, Celement B G, *et al.* 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 32(1): 287-328
- Toner B, Manceau A, Webb S M, *et al.* 2006. Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(1): 27-43
- Tournassat C, Charlet L, Bosbach D, *et al.* 2002. Arsenic (III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate [J]. Environmental Science & Technology, 36(3): 493-500
- 张林静, 张琼, 郑袁明, 等. 2013. 环境修复中锰氧化物与变价重金属交互作用的研究进展 [J]. 环境科学学报, 33(6): 1519-1526
- Zhu M Q, Paul K W, Kubicki J D, *et al.* 2009. Quantum chemical study of arsenic (III, V) adsorption on Mn-oxides: implications for arsenic (III) oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 43(17): 6655-6661