尹英杰,尹 冉,商建英.磺胺二甲基嘧啶对多源生物炭胶体迁移的影响 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):989-999.
Yin Y J, Yin R, Shang J Y. Effect of sulfamethazine on the transport of biochar colloids derived from various feedstocks [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):989-999.

磺胺二甲基嘧啶对多源生物炭胶体迁移的影响

尹英杰[1],尹 冉[1],商建英[1,2*] (1.中国农业大学土地科学与技术学院,北京 100193；2.农业农村部华北耕地保育重点实验室,北京 100193)

摘要：选取 5 种原料制备的生物炭胶体在磺胺二甲基嘧啶(SMT)存在条件下进行柱迁移实验,并利用二维相关-傅里叶变换红外光谱(2D-COS-FTIR)以及线性回归,主成分分析(PCA)和随机森林模型分析等方法探究 SMT 对生物炭胶体迁移的影响机制.结果表明:SMT 在 5 种生物炭上的吸附量差异较大(1.86 ~ 4.52mg/g),这与生物炭的碳氢含量呈显著的线性相关关系(R^2 > 0.70).SMT 导致 5 种生物炭胶体的 zeta(ζ)电势显著正移,其与石英砂之间的最大排斥势垒(Φ_{max})显著降低,导致其迁移率(M_{eff})显著降低.线性回归分析显示 M_{eff} 与 ζ 电势呈显著的线性相关关系(R^2 = 0.88),并且 PCA 和随机森林模型分析均证明 ζ 电势是影响 M_{eff} 的最直接因素.两点动力学模型拟合结果显示,R^2 均大于 0.97,SMT 存在条件下 5 种生物炭胶体的可逆位点附着系数(k_{att})和最大固相浓度(S_{max})值均增加.生物炭的原材料种类和 SMT 吸附共同调控其胶体迁移能力.

关键词：原材料；生物炭胶体；迁移；磺胺二甲基嘧啶；两点动力学模型
中图分类号：X131.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0989-11

Effect of sulfamethazine on the transport of biochar colloids derived from various feedstocks. YIN Ying-jie[1], YIN Ran[1], SHANG Jian-ying[1,2*] (1.College of Land Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China；2.Key Laboratory of Arable Land Conservation in North China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：989~999

Abstract：This study investigated the effects of SMT on biochar colloid transport using column experiments with five biochars produced from contrasting feedstocks, combined with spectroscopic (2D-COS-FTIR) and statistical analyses (linear regression, principal component analysis and random forest analysis) to identify the dominant controlling mechanisms. The results showed SMT adsorption capacity varied widely among the five biochars (1.86~4.52mg/g), and showed strong linear relationships with their carbon and hydrogen contents (R^2 > 0.70), highlighting the importance of feedstock-dependent physicochemical properties. The presence of SMT consistently shifted the zeta (ζ) potential of biochar colloids toward more positive values and markedly reduced the electrostatic energy barrier (Φ_{max}) between biochar colloid and quartz sand. This change substantially decreased colloid mobility (M_{eff}), indicating enhanced retention within the porous medium. Linear regression analysis showed that M_{eff} was closely related to the ζ potential (R^2= 0.88). In contrast, both PCA and random forest model analyses confirmed ζ potential as the most critical factor affecting M_{eff}. Furthermore, the fitting results from the two-site kinetic model (R^2>0.97) showed that both the reversible site adhesion coefficient (k_{att}) and maximum solid concentration (S_{max}) increased for all five biochar colloids in the presence of SMT. These findings demonstrate that biochar feedstock types and SMT adsorption jointly influence the mobility of biochar colloid.

Key words：feedstock；biochar colloid；transport；sulfamethazine；two-site kinetic model

生物炭由于其独特的理化性质,近年来被广泛应用于土壤肥力改良,环境污染修复以及碳封存等方面[1-3],老化作用促使生物炭释放纳米或者微米级小颗粒[4-7].这些生物炭颗粒(生物炭胶体)具有高吸附能力,在污染土壤和水体系中迁移时,可作为载体携带污染物进行协同迁移导致二次污染[2,8-10],增加环境风险.大量研究已证实,低离子强度、高 pH 值以及可溶性有机质的存在等溶液化学条件均能促进生物炭胶体的迁移[11-14].生物炭自身的基本理化性质同样显著影响其迁移能力[7,13].例如生物炭的含氧官能团含量越高,胶体电势越负,迁移能力越强;而胶体粒径增大容易引发阻塞作用从而阻碍其迁移[7].而这些理化性质往往取决于其原材料类型[3,15-16].然而,现有研究多集中于单一原料生物炭或溶液化学

收稿日期：2025-07-08
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42377305);国家重点研发计划项目(2023YFD1700802)
* 责任作者, 教授, jyshang@cau.edu.cn

条件的影响[6-7,12-14].关于新污染物与不同原料来源生物炭之间的特异性相互作用如何调控其胶体迁移行为研究较少.

环境中普遍存在的新污染物(如抗生素,多环芳烃和药物等有机化合物),在与生物炭胶体共存时,可能通过吸附作用改变胶体表面性质或影响胶体-介质相互作用等方式,进一步影响生物炭胶体的迁移行为[6-7].磺胺二甲基嘧啶(SMT)是磺胺类抗生素中全球使用量第二大的典型代表[17],目前研究表明 SMT 对不同材料制备的生物炭胶体表现出显著的吸附亲和差异.例如,竹子生物炭对 SMT 的吸附量高达 65.74mg/g[1],而刺果瓜植株生物炭仅为 18.87mg/g[18].另一方面,由于吸附作用可能改变生物炭表面性质,如表面电荷减少以及引入空间位阻作用等[7],从而促进其迁移.因此,这些吸附量的显著差异,意味着 SMT 通过改变生物炭表面性质而对胶体迁移产生的影响,也可能因原料不同而存在较大差异.本研究假设不同原料制备的生物炭胶体迁移行为主要受其表面电荷特性(ζ 电势)和粒径分布调控,而 SMT 通过改变这些关键性质影响迁移过程,且该影响与原料种类密切相关,但相关研究仍较少.Yang 等[6]和 Zhao 等[19]的研究表明,SMT 可通过电荷掩蔽作用或改变介质表面 ζ 电势等途径影响小麦生物炭胶体的迁移,但其效应受环境 pH 值或吸附状态调控.然而,上述研究仅基于单一原料(小麦)生物炭,关于 SMT 如何影响不同原料制备生物炭胶体迁移,其具体机制仍不清楚.深入理解这一机制对于在实际污染修复中优化生物炭应用,确保修复效果并控制环境风险具有关键意义.

本研究通过砂柱实验,结合二维相关-傅里叶变换红外光谱(2D-COS-FTIR)以及线性回归,主成分分析(PCA)和随机森林模型分析等方法进行了系统性地研究,揭示 SMT 与不同原料制备生物炭之间的吸附机制,分析 SMT 通过改变何种关键性质(如表面电荷,粒径)来影响不同原料生物炭胶体的迁移,并阐明其内在机制,旨在深化对抗生素-生物炭复合体在环境中迁移与归趋行为的理解.

1 材料与方法

1.1 生物炭胶体和 SMT 母液的制备

5 种生物炭(550℃)分别由芒草秸秆颗粒、油菜秸秆颗粒、小麦秸秆颗粒、软木屑颗粒和污泥等不同原料制备所得,标记为 MSP,OSR,WSP,SWP 和 SS.这些生物炭及其基本理化性质信息均来自英国生物炭研究中心.其中生物炭的元素组成状况通过干烧法测得,灰分含量通过燃烧称重方法获得.其中,SWP 碳(C)含量为 85.5%,MSP 为 75.4%,OSR 为 68.85%,WSP 为 68.26%,SS 为 29.5%.氢(H)和氧(O)含量与 C 含量变化趋势相似,分别为 1.33%~2.77%和 6.50%~10.32%.而灰分(Ash)含量则与 C 含量完全相反,依次为 1.25%(SWP),12.15%(MSP),19.50%(OSR),21.25%(WSP)和 58.89%(SS).

生物炭胶体母液制备:首先将生物炭的水合动力学直径(D_H)球磨至 350~450nm.包括先后采用 10 和 3mm 小钢珠球磨 1h,最后采用 1mm 小钢珠进行球磨,在此期间使用 Zetasizer(Nano ZS90, Malvern Instruments, UK)测定其 D_H 至 350~450nm.然后将生物炭与蒸馏水混合,并水浴超声(KQ-300, 300W, 40kHz,江苏,中国)30min,以确保胶体分散.磺胺二甲基嘧啶(SMT)母液配制:先将 0.0200g SMT 溶于装有 20mL 甲醇的棕色小瓶中,用带有聚四氟乙烯垫圈的盖密封,摇匀后,超声 5min 以确保完全溶解.最后将浓度为 1.0g/L 的 SMT 原液,4℃保存备用.

1.2 胶体电势和粒径测定

SMT 存在条件下 5 种生物炭胶体的 zeta 电势(ζ)和 D_H 采用 Zetasizer(Nano ZS90, Malvern Instruments, UK)测定.首先,将生物炭胶体的母液与 SMT 母液混合,再使用 1mol/L 的 NaCl,NaOH 和 HCl 对溶液的离子强度和 pH 值进行调节,并添加蒸馏水进行稀释,获得混合溶液中生物炭胶体浓度为 100mg/L,SMT 浓度为 1.0mg/L,离子强度为 1mmol/L,pH 值为 7.0.最后在上机测定前对混合溶液超声 5min 确保生物炭胶体分散均匀.

1.3 2D-COS-FTIR 分析

分别对 5 种生物炭进行不同浓度梯度(0,0.2,0.4,0.6,0.8 和 1.0mg/L)SMT 吸附实验.首先将 0.05g 生物炭和 10mL SMT 溶液共同加入到 15mL 离心管中,并置于 25℃恒温振荡箱中,以 150r/min 的速率振荡 90min,使用离心机以 3500r/min 的速率离心 10min 后弃去上清液(残留率<20%)获取吸附了 SMT 的生物炭沉淀.采用冷冻干燥机(Alpha 1-4LD plus, Marin Christ,德国)进行干燥处理,随后采用配备有

金刚石晶体的衰减全反射−红外光谱仪(ATR−FTIR, Nicolet iS 10,赛默飞世尔,美国)对生物炭沉淀进行测定,其中波数范围设定为 2000~400cm^{-1},每次扫描分辨率为 4.0cm^{-1},每个样品扫描 30 次求平均值以获得稳定的测试结果.针对上述测得的不同浓度梯度下的生物炭 FTIR 光谱,利用 RStudio 统计软件(v1.2.5042,2020, Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA URL)的“cor2d”软件包进行二维相关光谱(2D−COS)计算并绘图[20],其中生物炭表面官能团与 SMT 的反应顺序根据 Noda 法则确定[21].例如二维相关光谱中,若同步光谱交叉峰 $\Phi(\nu_1,\nu_2)$和异步光谱交叉峰 $\Psi(\nu_1,\nu_2)$符号相同,表明 ν_1 处变化早于 ν_2;若符号相反,则 ν_1 处变化晚于 ν_2.

1.4　柱实验

采用柱实验探究 SMT 存在条件下不同原料制备生物炭胶体的迁移规律.本实验选取 2mol/L HCl 洗净的石英砂(425~600μm)作为多孔介质.将洗净的石英砂研磨后分散于蒸馏水中,超声 5min 后沉淀 30min,吸取上清液使用 Zetasizer 测定石英砂颗粒的 ζ 电势((−40.8 ± 1.4) mV).

将洗净烘干后的石英砂湿填入长度为 12.6cm,直径为 2.6cm 的不锈钢柱中,其孔隙体积为 28.17mL.将生物炭胶体与 SMT 混合配制成 SMT 存在下的生物炭胶体入流液,其中生物炭胶体浓度为 100mg/L,pH 值为 7,IS 为 1.0mmol/L,入流液流速设为 1mL/min.在注入生物炭胶体前,用 5PV(孔隙体积数)的 1mmol/L NaCl 背景溶液冲洗砂柱.然后,注入 3PV 入流液,再用 5PV 的背景液洗脱.实验过程中,每隔 5min 用分馏收集器(BSZ−100,沪西,中国)收集一次出流液,用紫外可见光分光光度计(TU1900,普析,中国)在 790nm 波长处测定生物炭胶体的浓度.

柱实验结束后,将不锈钢柱中的石英砂均匀地纵向剖分为 12 份,分层取样.取出的 12 层石英砂样品分别置于 50mL 锥形瓶中,各加入 20mL 去离子水,随后以 120r/min 的转速振荡 4h,使热解碳胶体从石英砂表面解吸至悬浮液中.通过紫外可见光分光光度计测定悬浮液中的生物炭胶体浓度,进而量化多孔介质中热解碳胶体的纵向分布.

1.5　两点动力学模型拟合

采用两点动力学吸附/解吸模型拟合 SMT 存在条件下不同原料制备生物炭胶体在多孔介质中的迁移和滞留数据,该过程通过 Hydrus−1d 代码[22]实现.其中采用的方程[23−24]计算如下:

$$\frac{\partial nC}{\partial t}+\rho\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(nD\frac{\partial C}{\partial x})-v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

$$\rho\frac{\partial S}{\partial t}=\rho(\frac{\partial S_{\mathrm{r}}}{\partial t}+\frac{\partial S_{\mathrm{irr}}}{\partial t})=\theta k_{\mathrm{att}}\Psi_{\mathrm{att}}C-\rho k_{\mathrm{det}}S+\theta k_{\mathrm{str}}\Psi_{\mathrm{str}}C \tag{2}$$

$$\Psi_{\mathrm{str}}=(\frac{D_{\mathrm{c}}+x-x_0}{D_{\mathrm{c}}})^{-\beta} \tag{3}$$

式中:n 为石英砂的孔隙度;C 为水相中生物炭胶体的浓度,N/L^3;t 为时间,T;S 为固相中生物炭胶体的浓度,N/M;ρ 为堆积密度,M/L;D 为弥散系数,L^2/T;x 为离柱入口的距离,L;v 为孔隙水速度,L/T;S_{r} 和 S_{irr} 分别为“可逆”和“不可逆”附着的生物炭胶体浓度,N/M;ψ是一个无量纲生物炭胶体附着函数;k_{att} 和 k_{det} 分别为可逆位点的生物炭胶体附着和解吸系数,T^{-1};k_{str} 为不可逆位点的生物炭胶体附着系数,T^{-1};ψ_{str} 为无量纲生物炭胶体附着函数,用于解释粒子附着的距离依赖行为;其中 D_{c} 为砂粒直径,L;x_0 为阻塞过程开始位置(L)的坐标(石英砂剖面的表面,或砂层之间的界面),β 为经验因子(最优值为 0.43)[23].

1.6　计算

SMT 存在条件下生物炭胶体的 ζ 电势和 D_{H} 的变化幅度使用 RStudio 统计软件的“metafor”和“ggplot2”软件包,进行计算和绘图.具体而言,这种变化幅度大小采用响应比的自然对数(ln(RR))进行量化,其计算方法如式(4)所示[25]:

$$\ln(\mathrm{RR})=\ln\left(\frac{X_{\mathrm{t}}}{X_{\mathrm{c}}}\right) \tag{4}$$

式中:ln(RR)为变化幅度大小;X_{t} 为 SMT 处理下 ζ 电势和 D_{H} 的平均值;X_{c} 为 SMT 不存在条件下的平均值.

每个 ln(RR)的方差(v)由式(5)计算:

$$v=\frac{S_{\mathrm{T}}^2}{N_{\mathrm{T}}\bar{X}_{\mathrm{T}}^2}+\frac{S_{\mathrm{C}}^2}{N_{\mathrm{C}}\bar{X}_{\mathrm{C}}^2} \tag{5}$$

式中:v 为对数响应比对应的组内方差;N_{T} 和 N_{C} 分别为样本量;S_{T} 和 S_{C} 分别是 SMT 存在(处理)和不存在(对照)的均值标准差.

参考 Yang 等[6]的方法,采用经典的 Derjaguin−Landau−Verwey−Overbeek(DLVO)理论,将胶体−石英砂相互作用描述为范德华引力和静电斥力的总和,计算了总相互作用能.对于接触角较大(>90°)的

生物炭,加入 Lewis 酸碱相互作用作为扩展 DLVO (XDLVO)理论计算总相互作用能.其中本研究使用最大排斥势垒(Φ_{max})和次级势阱(Φ_{min})用于描述生物炭胶体在石英砂表面滞留的难易程度.

利用 RStudio 统计软件的“ggplot2”和“ggbiplot”软件包进行主成分分析(PCA)和线性回归分析计算和绘图.采用“randomForest”和“rfPermute”进行随机森林模型分析.采用 SPSS 20.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)进行统计分析(两独立样本t检验,方差分析和邓肯检验),其中 $P<0.05$ 认为有统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 不同原料制备生物炭的理化性质

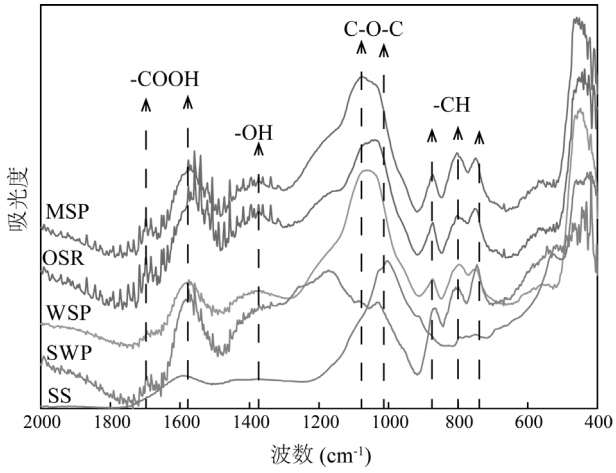


图 1 5 种不同原材料制备生物炭胶体的傅里叶变换红外光谱图

Fig.1 The Fourier transform infrared spectra of biochar colloids prepared from five different feedstocks

不同原材料显著影响了生物炭的理化性质,例如污泥来源生物炭(SS)的 C,H 和 O 含量为 5 种生物炭中最低,其 C 含量(29.5%)远低于灰分含量(58.9%).原因可能是污泥的组成与其它植物来源相比更为复杂,且缺乏木质素纤维化合物导致其在热解过程中不会发生解聚从而造成 H 和 O 的损失以及 C 的浓缩[26-27].同为植物来源的 MSP,OSR,SWP 和 WSP 之间的 C,H 和 O 元素含量也呈现出较大的变异,这可能是不同的植物种类其纤维素、木质素以及矿质成分均不相同导致其热解反应之间的差异[28-29].另一方面,5 种生物炭的接触角也呈现出较大差异(14.2°~90.4°),其中 C 含量较高的 MSP 和 SWP 均表现出疏水性(>90°),OSR,WSP 和 SS 均表现为亲水性(<90°).这可能是因为原材料物质组成的差异导致由其制备的生物炭表面亲水性(−COOH 和−OH)和疏水性(−CH)官能团含量变化进而引起接触角的变化[7].此外图 1 显示 5 种生物炭的表面官能团组成相似,主要包含−COOH(1700 和 1600cm^{-1}),酚类−OH(1380cm^{-1}),C−O−C(1080~1030cm^{-1})以及芳香性−CH(885~750cm^{-1})等[5,13].

2.2 不同原料制备生物炭和 SMT 吸附行为

图 2(a)显示,SMT 存在条件下 5 种生物炭胶体的 ζ 电势差异较大,分别为−42.8mV(MSP),−40.8mV (OSR),−37.7mV(WSP),−36.1mV(SWP) 和 −35.6mV (SS),与 SMT 不存在(−36.4 ~ −45.6mV)相比 ζ 电势显著正移(表 2),这与其他研究结果一致[6].主要原因是在本实验条件下(pH 7.0),溶液中非离子态且易被吸附的 SMT 占比达 71.5%,这些电中性 SMT 通过吸附作用覆盖于生物炭表面,掩蔽了部分负电荷,从而削弱了胶体表面的 ζ 电势负值[19].图 2(b)表明吸附了 SMT 的 5 种生物炭胶体的水合动力学直径(D_H)差异较小(400.6~466.9nm),与新鲜生物炭胶体(351.9~397.2nm)相比其 D_H 有所增加,这与 Yang 等[6]的研究结果一致,表明 SMT 引起的生物炭胶体 D_H 变化可能对其迁移能力的影响有限.图 2(c)显示 pH 7 条件下 5 种不同原料生物炭对 SMT 的吸附能力存在较大差异(1.86 ~ 4.52mg/g).一般认为由于 SMT 带负电而与生物炭之间具有静电斥力,不易被生物炭吸附,因此生物炭表面吸附的 SMT 主要为不带电的 SMT[19].易被吸附的不带电的 SMT 受到生物炭表面含氧官能团和芳香基团的影响,主要为氢键和电子供−受作用[1,6,19].研究表明不同原材料制备的生物炭表面含氧官能团和芳香基团组成和含量可能存在显著差异[5],这可能是导致其对 SMT 吸附量之间存在差异的主要原因.

表 1 显示,5 种生物炭表面官能团与 SMT 的反应顺序各不相同.其中 SS 表现为 C−O−C>芳香基团=酚羟基,SWP,WSP 和 OSR 则为酚羟基>芳香基团>C−O−C,MSP 为芳香基团>C−O−C>酚羟基.本文显示不同原材料显著影响了 SMT 在生物炭表面的吸附过程,然而这些差异对生物炭吸附 SMT 总量的影响较小.例如 MSP 和 OSR 对 SMT 的吸附过程中表面官能团的变化顺序完全相反,但二者之间

的吸附量并无显著差异(图 3(c)).为此,通过线性回归分析进一步分析了生物炭理化性质与 SMT 吸附量之间的定量关联从而探究不同原材料种类对生物炭吸附 SMT 的影响机制(图 4).结果显示,生物炭的 C 和 H 含量以及 Ash 含量均与 SMT 吸附量之间呈现出极显著的线性相关关系(R^2>0.70),而 O 含量、ζ 电势以及 D_H 均不显著相关(R^2<0.50).原因可能是 C 和 H 含量可能直接决定了生物炭中芳香基团的上限,间接调控了 SMT 在生物炭表面的吸附量上限.

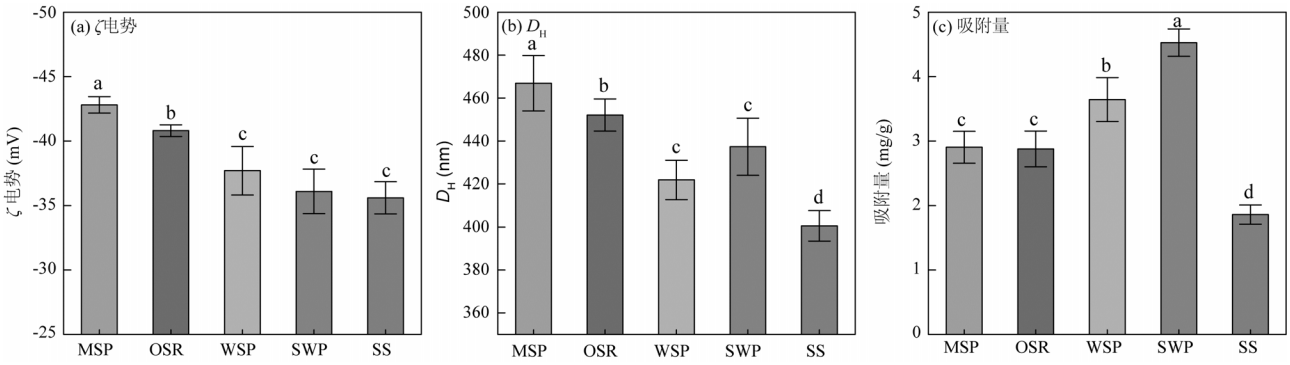


图 2　SMT 存在条件下不同生物炭胶体的 ζ 电势、水合动力学直径以及生物炭对 SMT 的吸附量

Fig.2　The ζ potential, hydrodynamic diameter (D_H), and the adsorption of SMT on biochar from different feedstocks under the condition of SMT presence

不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)

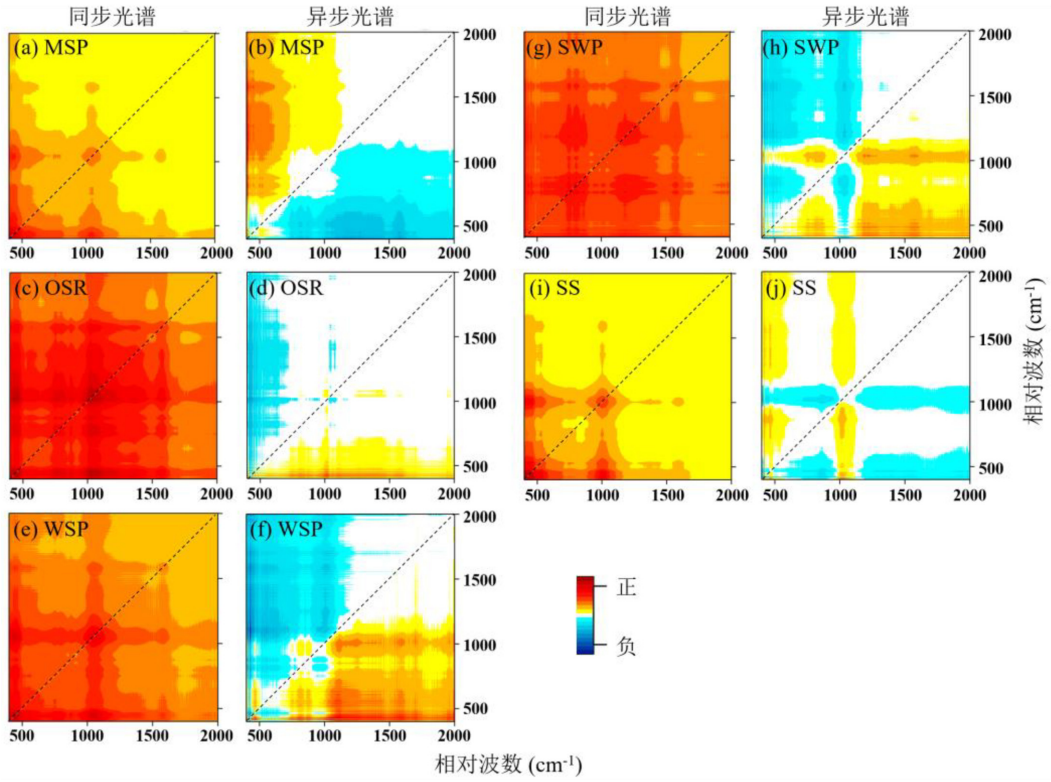


图 3　基于 0~0.1mg/L SMT 存在条件下生物炭 400~2000cm^{-1} 区域 FTIR 图谱进行二维相关计算所得的同步和异步 2D−COS−FTIR 图谱

Fig.3　Synchronous and asynchronous 2D FTIR correlation maps generated from the 400~2000cm^{-1} region of the spectra of biochar with 0~0.1mg/L SMT

红色表示正相关,而蓝色表示负相关.颜色越深,表示相关性越强

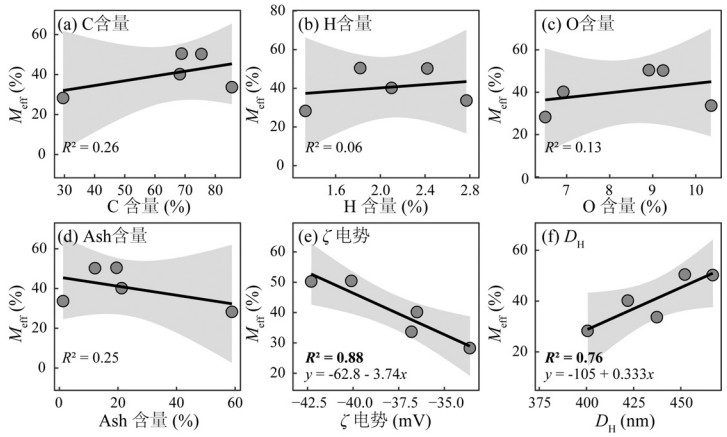


图 4 不同原料制备生物炭的理化性质与 SMT 吸附量的线性回归分析

Fig.4 The linear regression analysis between SMT adsorption and properties of biochar

表 1 SMT 吸附在生物炭表面的官能团响应顺序

Table 1 The order of band intensity variations during the adsorption of SMT on biochar colloids (BCs)

生物炭种类	同步光谱	异步光谱	顺序
MSP	Φ(750,1030)>0	Ψ(750,1030)>0	750 先于 1030cm^{-1}
	Φ(815,1030)>0	Ψ(815,1030)>0	815 先于 1030cm^{-1}
	Φ(1030,1270)>0	Ψ(1030,1270)>0	1030 先于 1270cm^{-1}
	Φ(1030,1600)>0	Ψ(1030,1600)>0	1600 先于 1030cm^{-1}
OSR	Φ(750,1030)>0	Ψ(750,1030)<0	1030 先于 750cm^{-1}
	Φ(815,1030)>0	Ψ(815,1030)<0	1030 先于 815cm^{-1}
	Φ(885,1030)>0	Ψ(885,1030)<0	1030 先于 850cm^{-1}
	Φ(1030,1270)>0	Ψ(1030,1270)<0	1270 先于 1030cm^{-1}
	Φ(1030,1600)>0	Ψ(1030,1600)<0	1600 先于 1030cm^{-1}
WSP	Φ(750,1030)>0	Ψ(750,1030)>0	750 先于 1030cm^{-1}
	Φ(750,1270)>0	Ψ(750,1270)<0	1270 先于 750cm^{-1}
	Φ(750,1600)>0	Ψ(750,1600)<0	1600 先于 750cm^{-1}
	Φ(815,1030)>0	Ψ(815,1030)>0	815 先于 1030cm^{-1}
	Φ(815,1270)>0	Ψ(815,1270)<0	1270 先于 815cm^{-1}
	Φ(815,1600)>0	Ψ(815,1600)<0	1600 先于 815cm^{-1}
	Φ(885,1030)>0	Ψ(885,1030)>0	885 先于 1030cm^{-1}
	Φ(885,1270)>0	Ψ(885,1270)<0	1270 先于 885cm^{-1}
	Φ(885,1600)>0	Ψ(885,1600)<0	1600 先于 885cm^{-1}
	Φ(1030,1270)>0	Ψ(1030,1270)<0	1270 先于 1030cm^{-1}
	Φ(1030,1600)>0	Ψ(1030,1600)<0	1600 先于 1030cm^{-1}
SWP	Φ(750,1030)>0	Ψ(750,1030)>0	750 先于 1030cm^{-1}
	Φ(750,1270)>0	Ψ(750,1270)<0	1270 先于 750cm^{-1}
	Φ(750,1600)>0	Ψ(750,1600)<0	1600 先于 750cm^{-1}
	Φ(815,1030)>0	Ψ(815,1030)>0	815 先于 1030cm^{-1}
	Φ(815,1270)>0	Ψ(815,1270)<0	1270 先于 815cm^{-1}
	Φ(815,1600)>0	Ψ(815,1600)<0	1600 先于 815cm^{-1}
	Φ(885,1030)>0	Ψ(885,1030)>0	885 先于 1030cm^{-1}
	Φ(885,1270)>0	Ψ(885,1270)<0	1270 先于 885cm^{-1}
	Φ(885,1600)>0	Ψ(885,1600)<0	1600 先于 885cm^{-1}
	Φ(1030,1270)>0	Ψ(1030,1270)<0	1270 先于 1030cm^{-1}
	Φ(1030,1600)>0	Ψ(1030,1600)<0	1600 先于 1030cm^{-1}
SS	Φ(750,1030)>0	Ψ(75,1030)<0	1030 先于 750cm^{-1}
	Φ(815,1030)>0	Ψ(815,1030)<0	1030 先于 815cm^{-1}
	Φ(1030,1270)>0	Ψ(1030,1270)>0	1030 先于 1270cm^{-1}
	Φ(1030,1600)>0	Ψ(1030,1600)>0	1030 先于 1600cm^{-1}

2.3 SMT 对生物炭胶体迁移的影响

图 5 显示,注入吸附了 SMT 的生物炭胶体之后,OSR,WSP 和 SWP 的穿透曲线(C/C_0)均迅速增加并达到了平台期,其峰值的高低依次为 MSP(0.542), OSR(0.513),WSP(0.408),SS(0.395)和 SWP(0.363).然而其累积的迁出率(M_{eff})则为 OSR(50.5%),MSP (41.3%),WSP(40.2%),SWP(33.7%)和 SS(28.3%),这可能是因为 MSP 和 SS 的 C/C_0 均持续增加,且并未达到平台期,即出现了堵塞现象.主要原因可能是部分未被生物炭吸附的 SMT 在迁移过程中预先吸附到石英砂表面,通过电荷屏蔽效应削弱了生物炭胶体与石英砂之间的静电斥力在前期为生物炭胶体提供了额外沉积位点导致 C/C_0 较小,然而随着注入胶体 PV 数增加生物炭胶体无法通过多层吸附持续沉积,即沉积位点的减少导致其 C/C_0 均持续增加[30]. Zhao[19]等通过采用预先吸附了 SMT 的石英砂进行生物炭胶体迁移的实验也证明了预先吸附的 SMT 越多,生物炭胶体迁移的堵塞现象也越明显.本研究中 DLVO 和 XDLVO 理论计算的 Φ_{max} 的大小规律(MSP > OSR > WSP > SWP > SS)和 M_{eff}(OSR > MSP > WSP > SWP > SS)在一定程度上保持一致性(表 1),而 MSP 的规律不符可能是受堵塞现象影响较大.以上结果表明 SMT 存在条件下生物炭的迁移主要受到范德华引力(D_H 主导)和静电斥力(ζ 电势主导)的影响,而路易斯酸碱力作用由于 MSP 和 SWP 的接触角较小(90.4°)而影响有限.这和以往研究一致,即影响胶体迁移的最直接因素为胶体的 ζ 电势和 D_H[6-7,14].

本文结果显示 SMT 降低了 5 种生物炭胶体的迁移率(表 2),与其他研究结果一致[6,19].原因可能是 SMT 吸附在生物炭胶体表面,掩蔽了生物炭胶体表

面的负电荷,并增大了生物炭胶体的 D_H,从而影响了生物炭胶体和石英砂表面之间范德华引力和静电斥力间的平衡.为了进一步探究 SMT 吸附对不同原材料制备生物炭胶体之间的内在关联,进行线性回归分析(图 6).结果显示,相比于 D_H 的变化幅度,SMT 存在条件下 5 种生物炭胶体之间的 ζ 电势变化幅度表现出更为显著的差异.而线性回归分析显示 5 种生物炭对 SMT 吸附量的高低与其 ζ 电势的变化量呈显著相关(R^2=0.74),而与 D_H 的变化幅度并不相关(R^2=0.05).此外,尽管 2D−COS 分析揭示了不同生物炭表面官能团与 SMT 的反应顺序存在差异(表 1),但这些差异并未显著影响总吸附量(图 2(c)),这些结果表明 SMT 主要通过电荷掩蔽效应而非空间位阻或官能团特异性作用主导了 ζ 电势的变化.值得注意的是,本研究 5 种生物炭胶体的 D_H 均较小,且其和石英砂粒径(D_c)的比值(0.00078~0.00091)均远小于阻塞阈值(0.0017,该阈值是胶体在多孔介质中引发阻塞作用的最小粒径比临界值)[31].这些结果表明 SMT 吸附导致的 ζ 电势变化可能是引发生物炭胶体 M_{eff} 降低的主要原因,而不是 D_H 变化可能导致的阻塞机制.

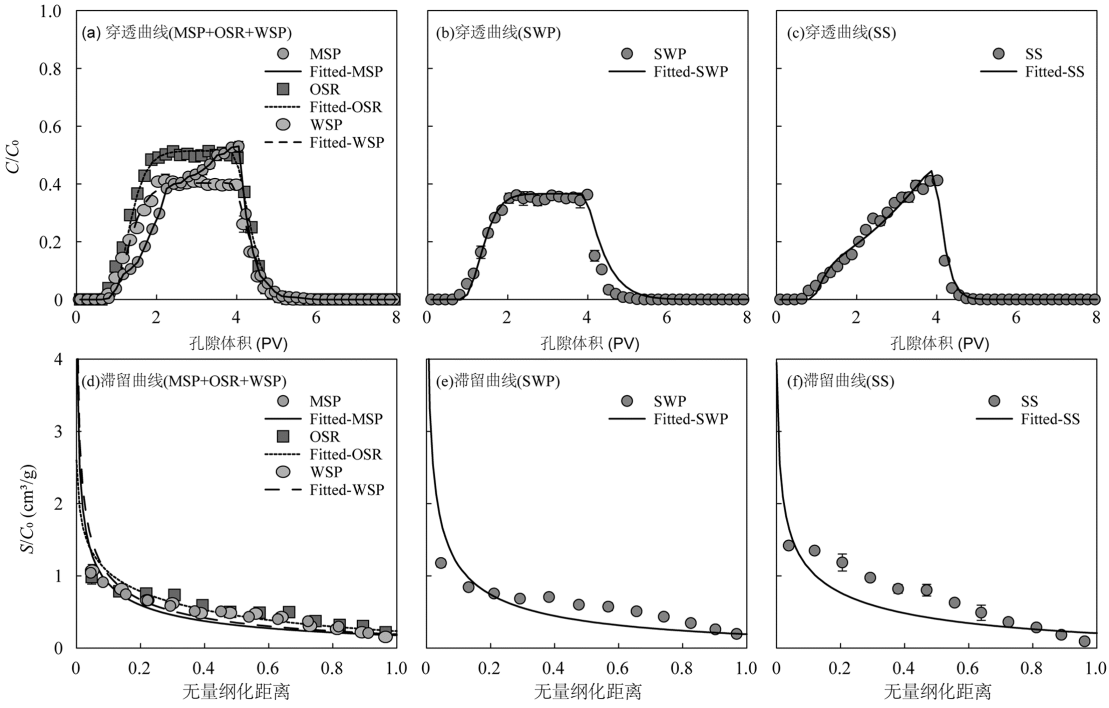


图 5　5 种生物炭在 SMT 作用下的穿透曲线和滞留曲线

Fig.5　The breakthrough curves and retention profiles of five biochars in the presence of SMT

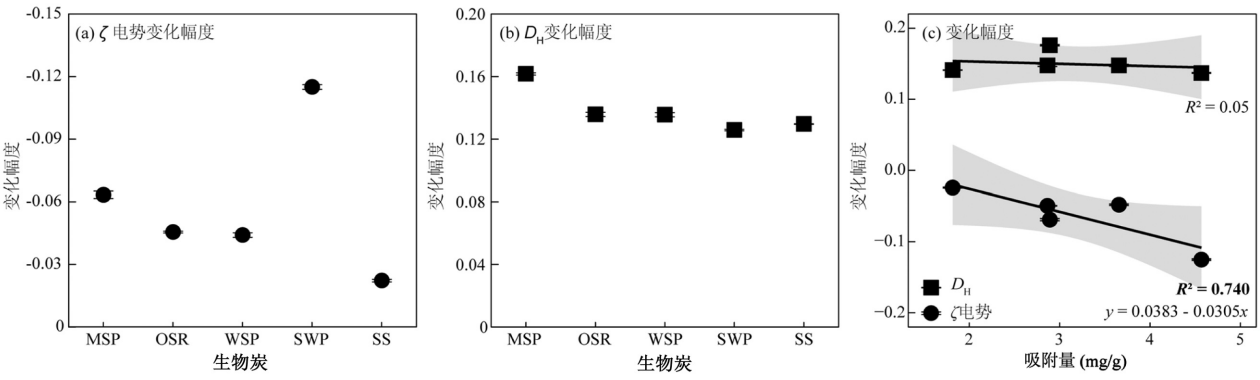


图 6　SMT 存在条件下 5 种生物炭的 ζ 电势和 D_H 变化幅度及其与 SMT 吸附量的线性回归分析

Fig.6　the linear regression analysis of ζ potential and D_H in the preparation of biochar from different feedstocks under the condition of SMT presence, as well as their relationship with SMT adsorption capacity

表 2 生物炭胶体(BCs)的 D_H 和 ζ 电势,生物炭胶体−石英砂相互作用的 DLVO/XDLVO 参数,以及 BCs 在出流液,滞留和总的胶体回收率

Table 2 Hydrodynamic diameter and zeta potential of biochar colloids (BCs), DLVO/XDLVO parameters for biochar nanoparticles−sand interactions, and the recovery of BCs from effluent, retained, and total from column experiments

BCs	ζ[b](mV)		D_H[c]		D_H/D_c	DLVO/XDLVO		M_{eff}[f] (%)	M_{ret}[g] (%)	M_{tot}[h] (%)
	SMT 不存在时	1.0mg/L SMT	SMT 不存在时	1.0mg/L SMT		Φ_{max}[d] (kT)	Φ_{min}[e] (kT)			
MSP[a]	−45.6 ± 2.9	−42.8 ± 0.6	397.2 ± 15.1	466.9 ± 12.9	0.00091	397.44	−0.048	50.25	47.71	103.73
OSR	−42.7 ± 1.3	−40.8 ± 0.5	394.7 ± 24.4	452.1 ± 7.5	0.00088	394.15	−0.052	50.45	60.28	110.73
WSP	−39.3 ± 0.7	−37.7 ± 1.9	368.4 ± 21.9	421.9 ± 9.1	0.00082	339.92	−0.043	40.19	57.34	97.53
SWP[a]	−40.5 ± 0.9	−36.1 ± 1.7	385.6 ± 8.5	437.3 ± 13.3	0.00085	325.67	−0.049	33.68	65.84	99.51
SS	−36.4 ± 0.7	−35.6 ± 1.2	351.9 ± 4.8	400.6 ± 7.1	0.00078	302.92	−0.041	28.28	80.46	108.75

注: [a] 表示采用XDLVO理论计算的胶体−石英砂之间的相互作用势能,其余为DLVO计算的相互作用势能; [b] 表示BCs的zeta电势; [c] 表示BCs的水合动力学直径; [d,e] "Φ_{max} and Φ_{min}"表示BCs和石英砂之间的最大排斥势垒和次级势阱; [f,g,h] "M_{eff}, M_{ret}, and M_{tot}"表示由出流液中,滞留在石英砂中以及总的柱实验回收的BCs百分比.

2.4 两点动力学模型拟合分析

如表 3 所示,模型拟合的 R^2 均大于 0.97,这表明两点动力学模型能够较好地描述 SMT 存在时不同原料制备的生物炭胶体迁移行为.其中 k_{att} 和 k_{str} 分别表示了胶体在可逆位点和不可逆位点的附着系数[32].SMT 不存在时 5 种生物炭胶体的 k_{str}(0.110~0.175min^{-1})均大于 k_{att}(0.026~0.067min^{-1}),表明这些生物炭胶体更倾向于在不可逆吸附位点滞留[33-34].SMT 存在时 5 种生物炭胶体的 k_{att} 值和 k_{str} 值的变化表现出一致性,其中 5 种生物炭胶体的 k_{att} 值均增加(0.099~0.259min^{-1}),表明 SMT 促进了生物炭胶体在石英砂表面可逆吸附位点的滞留.此外,SMT 可能通过预先吸附在石英砂表面,改变其表面电荷性质,进而影响生物炭胶体的附着行为[19],这些证据表明 SMT 不仅通过改变胶体表面电位,还可能通过竞争石英砂表面的吸附位点,共同影响生物炭胶体的迁移与滞留.而 k_{str} 值的变化则受到生物炭胶体原料种类的影响:SMT 存在时 MSP、OSR 和 SS 的 k_{str} 值降低,而 WSP 和 SWP 则相反.另一方面,最大固相胶体颗粒浓度(S_{max})直接反映了胶体在石英砂表面的滞留状况,在本研究中 SMT 条件下的 S_{max} 变化规律与生物炭胶体的ζ电势和 M_{eff} 密切相关.例如,随着生物炭胶体的 ζ 电势变得更正,S_{max} 逐渐增加,M_{eff} 减少.这些结果表明生物炭胶体表面携带负电荷越多,其与石英砂的静电排斥越强,导致其在石英砂表面堵塞位点逐渐减少,其吸附位点也变得更少[32,35].此外,相比于没有 SMT 时,SMT 显著增加了不同材料制备生物炭胶体的 S_{max},这表明 SMT 通过增强生物炭胶体在石英砂表面的滞留,从而降低其迁移.

表 3 1.0mg/L SMT 存在条件下生物炭胶体(BCs)在饱和条件下迁移的两点动力学模型拟合参数

Table 3 The fitted parameters of the breakthrough curves of biochar colloids (BCs) at stimulated conditions using the two-site kinetic model in saturated column experiments in the presence of 1.0mg/L SMT

BCs	k_{att}[a] (min^{-1})	k_{det}[b] (min^{-1})	k_{str}[c] (min^{-1})	S_{max}[d] (μg/g)	R^2[e]
MSP	0.259	0.355	0.056	0.106	0.982
OSR	0.162	0.229	0.086	0.105	0.971
WSP	0.126	0.177	0.204	0.115	0.979
SWP	0.141	0.251	0.237	0.128	0.983
SS	0.099	0.355	0.073	0.132	0.979

注: [a]可逆位点处的附着系数;[b]可逆位点处的解吸系数;[c]不可逆位点处的附着系数;[d]最大固相浓度;[e]皮尔逊系数的平方.

2.5 SMT 对不同原材料制备生物炭胶体迁移的影响机制

图 7 结果显示,M_{eff} 与 ζ 电势(R^2=0.88)和 D_H(R^2=0.76)显著相关,而与 C,H,O 和 Ash 含量无关,这表明生物炭胶体的 ζ 电势越负,则其迁移能力越强.然而 5 种生物炭胶体的 D_H 与 M_{eff} 的正相关关系与此前的研究相矛盾:通常认为大粒径容易引发阻塞作用和沉降作用从而降低其迁移能力[7,31].这种差异可能源于本研究中在 SMT 存在条件下,5 种生物炭胶体的 D_H 差异较小,表明范德华力并非其迁移的主导影响因素.并且表 2 显示 D_H/D_c(0.00078~0.00091)均远小于阻塞阈值(0.0017),表明由阻塞主导的滞留机制的影响有限.这些结果表明,本研究条件下,SMT 对不同原材料

制备生物炭胶体迁移的影响集中于ζ电势的变化.

主成分分析(PCA)(图 8(a))结果显示,PC1 轴和 PC2 轴对总方差的解释率超过 75%,表明 PCA 可以较好地解释 SMT 对生物炭胶体迁移的影响.具体而言,变量投影位置显示,M_{eff} 与 ζ 电势关联性最强(二者向量夹角最小),其次为 O 和 D_H,而与 C,H,Ash 含量和 SMT 吸附量的相关性较弱.这与上述线性回归分析结果存在不一致(图 7),例如线性回归结果显示 O 含量与 M_{eff} 之间并无线性相关性(R^2<0.2).为此,本文进一步采用随机森林模型进行分析(图 8(b)).结果显示,ζ 电势对 M_{eff} 影响的因子重要性最高(152),且是唯一通过显著性检验的因素(P<0.05).而其他因素虽然重要性数值均较高(>70),但均未达到统计显著水平(P>0.05).

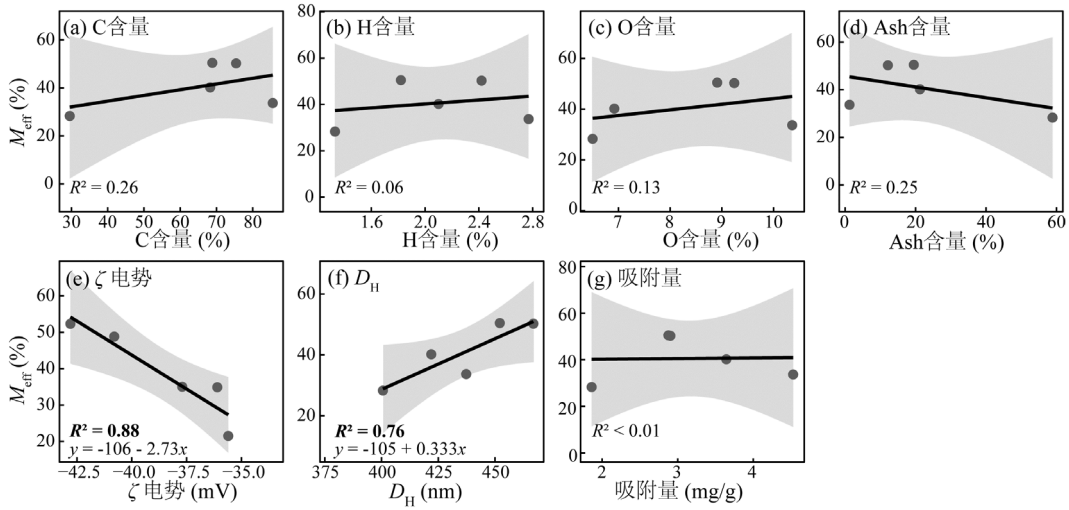


图 7　M_{eff} 与 5 种生物炭的理化性质及其对 SMT 的吸附的线性回归分析

Fig.7　The linear regression analysis between M_{eff} and properties and SMT adsorption of the five biochars

M_{eff} 表示柱实验中从出流液中回收的生物炭胶体占总使用量的比例

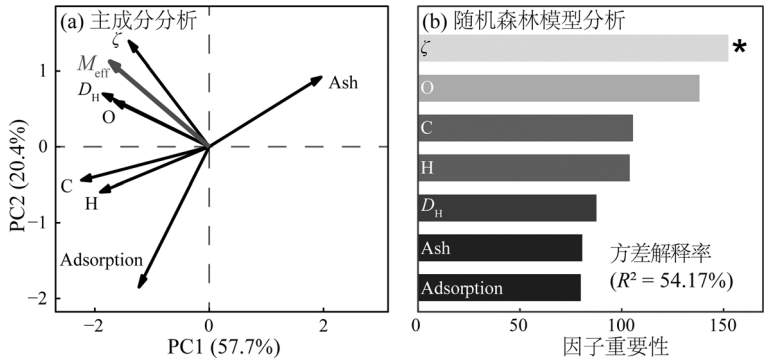


图 8　5 种生物炭胶体的性质和 M_{eff} 的主成分分析(PCA)和基于随机森林模型计算的因子重要性排序分析

Fig.8　Principal component analysis (PCA) for the biochar properties and M_{eff} of the biochar colloids derived from different feedstocks and random forest analysis ranking the importance of variables influencing M_{eff} in the presence of SMT

M_{eff} 表示柱实验中从出流液中回收的生物炭胶体占总使用量的比例.ζ 代表 zeta 电势.D_H 表示水合动力学直径

综上,线性回归分析、PCA 以及随机森林模型分析共同证实了 ζ 电势对生物炭胶体迁移行为的关键影响,表明ζ电势是直接调控不同原料制备生物炭胶体的关键因素.需要指出的是,线性回归分析未观测到 SMT 吸附量与 M_{eff} 之间存在显著线性相关,这表明 SMT 吸附可能通过改变生物炭表面 ζ 电势(如电荷掩蔽作用)间接影响其迁移行为.具体而言,原材料种类决定了生物炭的 C 和 H 含量调控 SMT 吸附量,而 SMT 吸附量又显著影响生物炭胶体 ζ 电势的变化幅度(R^2=0.88),最终决定了生物炭胶体的迁移能力.这与以往仅关注生物炭自身固有性质或溶液化学条件的研究有本质区别.本文研究表明, 在预测

生物炭环境行为时, 必须综合考虑其原材料特征与环境共存污染物的交互作用.

3 结论

3.1 生物炭原料特性通过调控其对磺胺二甲基嘧啶(SMT)的吸附能力影响生物炭胶体特性.碳氢含量越高的生物炭对 SMT 吸附量越大(R^2>0.7),而吸附量差异进一步导致胶体表面 ζ 电势变化幅度的不同.

3.2 线性回归、主成分分析与随机森林模型均证实,ζ 电势是控制迁移行为的关键直接因素.这表明 SMT 主要通过电荷掩蔽机制降低生物炭胶体表面负电性,从而显著抑制其迁移能力,而非依赖官能团特异性吸附或空间位阻效应.

3.3 原料种类与 SMT 吸附的交互作用通过ζ电势变化差异化地调控胶体迁移.在实际环境中,评估生物炭原料特性与污染物之间的吸附及表面电势调控作用,是预测其环境行为的关键.

参考文献:

[1] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,311:348-358.

[2] Chen M, Wang D, Yang F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions [J]. Environmental Pollution, 2017,230:540-549.

[3] Xu C Y, Li Q R, Geng Z C, et al. Surface properties and suspension stability of low-temperature pyrolyzed biochar nanoparticles: Effects of solution chemistry and feedstock sources [J]. Chemosphere, 2020, 259:127510.

[4] Wang D, Zhang W, Hao X, et al. Transport of biochar particles in saturated granular media: effects of pyrolysis temperature and particle size [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(2):821-828.

[5] Song B, Chen M, Zhao L, et al. Physicochemical property and colloidal stability of micron- and nano-particle biochar derived from a variety of feedstock sources [J]. Science of The Total Environment, 2019,661:685-695.

[6] Yang W, Feng T, Flury M, et al. Effect of sulfamethazine on surface characteristics of biochar colloids and its implications for transport in porous media [J]. Environmental Pollution, 2020,256:113482.

[7] Yang W, Shang J, Li B, et al. Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020,50:2484-2522.

[8] Chen M, Tao X, Wang D, et al. Facilitated transport of cadmium by biochar-Fe_3O_4nanocomposites in water-saturated natural soils [J]. Science of The Total Environment, 2019,684:265-275.

[9] 杨育红,寇丽栋,范庆峰,等.镁改性污泥基生物炭去除水中磷和抗生素 [J]. 中国环境科学, 2022,42(19):4137-4144.
Yang Y H, Kou L D, Fan Q F, et al. Removal of phosphate and antibiotics by magnesium modified sludge-derived biochar [J]. China Environmental Science, 2022,42(19):4137-4144.

[10] 谢丽梅,韩欣妍,刘亦嘉,等.纳米铁复合生物炭与砷在土壤中的共迁移行为 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3199-3208.
Xie L M, Han X Y, Liu Y J, et al. Co-transport behavior of nanoscale iron supported on biochar and arsenic in contaminated soils [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3199-3208.

[11] Liu G, Zheng H, Jiang Z, et al. Formation and physicochemical characteristics of nano biochar: Insight into chemical and colloidal stability [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(18): 10369-10379.

[12] Yang W, Wang Y, Shang J, et al. Antagonistic effect of humic acid and naphthalene on biochar colloid transport in saturated porous media [J]. Chemosphere, 2017,189:556-564.

[13] Yang W, Shang J, Sharma P, et al. Colloidal stability and aggregation kinetics of biochar colloids: Effects of pyrolysis temperature, cation type, and humic acid concentrations [J]. Science of The Total Environment, 2019,658:1306-1315.

[14] Yan C, Li Y, Sharma P, et al. Influence of dissolved organic matter, kaolinite, and iron oxides on aggregation and transport of biochar colloids in aqueous and soil environments [J]. Chemosphere, 2022, 306:135555.

[15] Mcbeath A V, Wurster C M, Bird M I. Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis [J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 73:155-173.

[16] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock [J]. Bioresource Technology, 2018, 261:265-271.

[17] Gothwal R, Shashidhar T. Antibiotic pollution in the environment: A review [J]. Clean – Soil, Air, Water, 2015,43(4):479-489.

[18] Rajapaksha A U, Vithanage M, Ahmad M, et al. Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,290:43-50.

[19] Zhao K, Gao L, Zhang Q, et al. Accumulation of sulfamethazine and ciprofloxacin on grain surface decreases the transport of biochar colloids in saturated porous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,417:125908.

[20] Geitner R, Fritzsch R, Popp J, et al. Corr2D: Implementation of two-dimensional correlation analysis in R [J]. Journal of Statistical Software, 2019,90(3):1-33.

[21] Noda I. Cyclical asynchronicity in two-dimensional (2D) correlation spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 2006,799(1):41-47.

[22] Simunek J J, Saito H, Sakai M, et al. The Hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media [M]. California, USA, 2008.

[23] Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, et al. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media [J].

Environmental Science & Technology, 2003,37(10):2242−2250.

[24] Shang J, Liu C, Wang Z, et al. In−situ measurements of engineered nanoporous particle transport in saturated porous media [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(21):8190−8195.

[25] Edeh I G, Mašek O, Buss W. A meta−analysis on biochar's effects on soil water properties – New insights and future research challenges [J]. Science of The Total Environment, 2020,714:136857.

[26] Liu T, Liu B, Zhang W. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment [J]. Pol J Environ Stud, 2014,23(1):271−275.

[27] Lu H, Zhang W, Yang Y, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge−derived biochar [J]. Water Research, 2012, 46(3):854−862.

[28] Tag A T, Duman G, Ucar S, et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016,120:200−206.

[29] Han L, Qian L, Yan J, et al. Contributions of different biomass components to the sorption of 1,2,4−trichlorobenzene under a series of pyrolytic temperatures [J]. Chemosphere, 2016,156:262−271.

[30] Ma J, Guo H M, Lei M, et al. Blocking effect of colloids on arsenate adsorption during co−transport through saturated sand columns [J]. Environmental Pollution, 2016,213:638−647.

[31] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media [J]. Water Resources Research, 2002,38(12):63/1−12.

[32] Yan C, Cheng T, Li B, et al. Distinct interactions of pig and cow manure−derived colloids with TiO_2nanoparticles and their impact on stability and transport [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,416: 125910.

[33] Liu F, Xu B, He Y, et al. Co−transport of phenanthrene and pentachlorophenol by natural soil nanoparticles through saturated sand columns [J]. Environmental Pollution, 2019,249:406−413.

[34] Wu M, Bi E, Li B. Cotransport of nano−hydroxyapatite and different Cd(II) forms influenced by fulvic acid and montmorillonite colloids [J]. Water Research, 2022,218:118511.

[35] Yin Y, Wang Y, Si H, et al. Temporal changes of exposure to water on physic−chemical, stability, and transport characteristics of pyrogenic carbon colloids [J]. Environmental Pollution, 2024,340:122834.

作者简介：尹英杰(1996−),男,江西井冈山人,博士后,主要从事环境土壤学相关研究.发表论文 10 余篇.yyjjc@foxmail.com.