冯桐桐,杨 雯,刘克思,等. 离子强度和腐植酸对高岭土协同磺胺二甲基嘧啶迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1804–1810. FENG Tong-tong, YANG Wen, LIU Ke-si, et al. Effect of ionic strength and humic acid on the collaborative transport of kaolinite and sulfamethazine[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1804–1810.

# 离子强度和腐植酸对高岭土协同 磺胺二甲基嘧啶迁移的影响

冯桐桐<sup>1,2</sup>,杨 雯<sup>3</sup>,刘克思<sup>4</sup>, 童菊秀<sup>1,2</sup>, 商建英<sup>3,5\*</sup>

(1.中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室,北京 100083;2.中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083;3.中国农业大学资源与环境学院,北京 100193;4.中国农业大学动物科技学院草业科学系,北京 100193;5.农业部华北 耕地保育重点实验室,北京 100193)

摘 要:为探讨土壤环境条件对粘土矿物协同磺胺二甲基嘧啶(SM2)迁移的影响,选取高岭土胶体与SM2作为主要实验材料,通过土柱淋溶实验,研究了高岭土与SM2共同迁移的相互影响,不同离子强度下高岭土协同SM2迁移情况以及高离子强度下腐植酸对高岭土协同SM2迁移的影响。研究结果显示:当离子强度为0.1 mmol·L<sup>-1</sup>时,高岭土悬浊液加入0.25 mg·L<sup>-1</sup>SM2后,高岭土胶体的穿透曲线峰值从76%降为70%,表明SM2对高岭土迁移影响很小,略有抑制;SM2悬浊液加入高岭土后,SM2穿透曲线峰值从5.4%增大到50%,表明高岭土可以显著促进SM2的迁移;随着溶液离子强度增强,高岭土的穿透曲线峰值依次为70%(离子强度0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、27%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)、3%(10 mmol·L<sup>-1</sup>),SM2的穿透峰值依次为50%(离子强度0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、48%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)、17%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、5M2的穿透峰值依次为50%(离子强度0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、48%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)、17%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、3%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、5M2的穿透峰值依次为50%(离子强度 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、48%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)、17%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、3%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、5M2的穿透峰值依次为50%(离子强度 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、48%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)、17%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、3%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、5M2的穿透峰值依次为50%(离子强度 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、48%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)、17%(10 mmol·L<sup>-1</sup>)、5M2的穿透峰值及高岭土协同5M2迁移量显著降低;当溶液离子强度为10 mmol·L<sup>-1</sup>

关键词:高岭土;磺胺二甲基嘧啶;多孔介质;腐植酸;DLVO 理论 中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)09-1804-07 doi:10.11654/jaes.2017-0273

#### Effect of ionic strength and humic acid on the collaborative transport of kaolinite and sulfamethazine

FENG Tong-tong<sup>1,2</sup>, YANG Wen<sup>3</sup>, LIU Ke-si<sup>4</sup>, TONG Ju-xiu<sup>1,2</sup>, SHANG Jian-ying<sup>3,5\*</sup>

(1.Key Laboratory of Groundwater Cycle and Environmental Evolution, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2.College of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3.College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 4.Department of Pratacultural Sciences, College of Animal Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 5.Key Laboratory of Arable Land Conservation (North China), Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

Abstract: To investigate the effect of soil environmental condition on clay-facilitated sulfamethazine (SM2) transport, kaolinite and SM2 were used as the experimental materials, and column experiments were conducted under different ionic strength (IS) and humic acid (HA) conditions. The results showed that when the IS of the background solution was 0.1 mmol  $\cdot$ L<sup>-1</sup>, the relative concentration of the kaolinite breakthrough curve slightly decreased, from 76% to 70%, after adding SM2 to the suspension. The relative concentration of the SM2 break – through curve increased from 5.4% to 50% when a small amount of kaolinite was mixed into the solution. These results show that SM2 slight–ly inhibited kaolinite mobility in porous media, and kaolinite significantly facilitated the transport of SM2 in porous media. When the IS of

收稿日期:2017-03-03

作者简介:冯桐桐(1993—),女,山东临朐人,硕士研究生,主要从事胶体及其协同污染物迁移研究。E-mail:ftt0330@163.com

<sup>\*</sup>通信作者:商建英 E-mail:jyshang@cau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41501232,51209187);中国农业大学优秀人才项目(2015RC002);中央高校基本科研业务费专项资金(2652015116) Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41501232,51209187); China Agricultural University Outstanding Talent Project

<sup>(2015</sup>RC002); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2652015116)

the solution increased from 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> to 10 mmol·L<sup>-1</sup>, the relative concentrations of kaolinite in the effluents were 70%(0.1 mmol·L<sup>-1</sup>), 27%(1 mmol·L<sup>-1</sup>), and 3%(10 mmol·L<sup>-1</sup>), and the corresponding relative concentrations of SM2 were 50%(0.1 mmol·L<sup>-1</sup>), 48%(1 mmol·L<sup>-1</sup>), and 17%(10 mmol·L<sup>-1</sup>). However, when HA was present in the suspension with high IS(10 mmol·L<sup>-1</sup>), the relative concentrations of kaolinite and SM2 in the effluents increased from 3% to 57% and 17% to 50%, respectively. These phenomena indicated that facilitated SM2 was reduced as the leaching amount of kaolinite decreased with the IS increasing, and HA enhanced the mobility of kaolinite and facil-itated SM2 transport under the condition of high IS.

Keywords: kaolinite; sulfamethazine; porous media; humic acid; DLVO theory

抗生素是微生物(包括细菌、真菌、放线菌属)或 高等动植物产生的具有抗病原体或其他活性的一类 小分子天然有机物,在低浓度下能抑制其他微生物或 生活细胞的生长。目前,它被广泛应用于畜禽养殖和 水产养殖中<sup>11</sup>,由于其使用量大、代谢率低(10%~ 40%),大量具有生物活性的抗生素可通过畜禽粪便 或养殖废水直接排放进入土壤环境中,在土壤中迁 移、降解、残留和富集四。土壤中的抗生素不仅可以改 变土壤微生物种群,还可以被农作物吸收,并积累在 作物中,对人类和生态健康与安全造成影响<sup>33</sup>。目前世 界范围内,抗生素的使用量巨大,而且逐年递增四。随 着抗生素的大量使用,细菌对抗生素的耐药性会不断 增强,且细菌的耐药性基因可能会在自然界中发生转 移,从而使耐药性基因进一步传播,发展成为生态层 次上的耐药性,使没有接触过抗生素的个体也产生耐 药性[4-5]。我国是抗生素使用大国,抗生素不合理使用 情况比欧洲和美国更严重,然而我国对抗生素的环境 行为和毒理研究还处于起步阶段[1,6]。

磺胺二甲基嘧啶(SM2)是磺胺类抗生素的一种, 属于广谱性抗生素,具有抗菌谱广、疗效强等特点,故 广泛应用于防治人类、禽畜及水产养殖中的各种细菌 感染疾病<sup>[7]</sup>。但是磺胺类抗生素会在人体内残留、蓄 积,破坏人体造血系统,造成溶血性贫血症,甚至具有 潜在致癌的可能性<sup>[3]</sup>。

无机粘土矿物是土壤胶体的主要成分之一,其中 高岭土作为一种主要矿物类型,在我国土壤中广泛分 布<sup>[8-9]</sup>。高岭土与抗生素的相互作用很可能会影响 抗生素在土壤中的归趋。高岭土胶体对 SM2 有很 强的吸附性能,从而对 SM2 的环境行为产生一系 列的影响<sup>[10]</sup>。高岭土胶体对 SM2 运移的潜在影响大 致分为以下三种:(1)外生高岭土胶体随水流进入土 壤,吸附土壤中的 SM2 发生共同迁移,从而活化土壤 中被固定的 SM2;(2)SM2 进入土壤后,被土壤中移动 性较强的高岭土胶体吸附,从而促进 SM2 迁移;(3) SM2 进入土壤后,被土壤向高岭土胶体吸附, 从而抑制 SM2 迁移,使得 SM2 在土壤中积累<sup>[4,11]</sup>。另 外,Sukul 等发现有机质可以促进土壤和沉积物对磺 胺类抗生素的吸附<sup>[12]</sup>,而腐植酸(HA)是土壤有机质 的重要组成部分之一,因此本文也研究了 HA 对高岭 土及高岭土协同 SM2 在高离子强度条件下迁移的影 响<sup>[13-15]</sup>。本研究选用高岭土胶体和 SM2 作为研究对 象,以石英砂柱作为多孔介质,通过室内砂柱实验,研 究不同离子强度和腐殖质条件下高岭土胶体及其协 同 SM2 的迁移,分析胶体运移过程及规律,从而为相 关环境条件下胶体协同 SM2 在饱和含水层中的迁移 研究提供理论基础<sup>[16-17]</sup>。

# 1 材料与方法

### 1.1 实验材料的制备

在1L超纯水中加入5g高岭土(Sigma公司,美国),超声分散30min,静置24h,用虹吸法提取上清液,存放于玻璃试剂瓶中备用,溶液浓度通过重量法确定。称取0.02gSM2(Aladdin公司,上海)溶解于20mL乙醇(95%,北京化工厂)中,配制成浓度为1g·L<sup>-1</sup>的储备液备用<sup>[18]</sup>。

## 1.2 多孔介质

实验采用粒径 425~600 μm 的石英砂(国药集团 化学试剂有限公司)作为多孔介质。为清除表面杂质, 将石英砂在浓 HCl 中浸泡 24 h, 然后用超纯水反复 清洗,直至上清液电导率低于 1 μS·cm<sup>-1</sup>,再将石英砂 于 105 ℃烘干,放入坩埚中 600 ℃灼烧 4 h,冷却至室 温,保存于聚四氟乙烯塑料瓶中备用<sup>[19]</sup>。

#### 1.3 高岭土的电化学性质

实验采用纳米粒度仪(Zetasizer Nano ZS 90,马尔 文有限公司)测量高岭土和石英砂在不同背景溶液中 的 Zeta(ζ)电势。对于石英砂ζ电势的测定,需将其通 过研钵磨碎,采用沉降法获取粒径小于 2 μm 的部分 进行测量<sup>[20]</sup>。

#### 1.4 迁移实验

迁移实验在不锈钢柱(内径 2.5 cm,高 12.5 cm)

中进行,土柱垂直放置,采用湿法分层填装石英砂。柱 底与柱顶分别放置两片尼龙薄膜,防止石英砂堵塞进 出水口,并使水流均匀地通过石英砂柱。用蠕动泵 (DHL-A型,上海沪西分析仪器厂有限公司)自下而 上供水,流速恒为1mL·min<sup>-1</sup>。

在迁移实验过程中,以一定浓度的 NaCl 溶液作 为背景溶液,具体条件如表1所示。为了获得稳定水 流条件,先持续通入5孔隙体积(PV)背景溶液(不 含高岭土胶体)。然后通入 3 PV 加入 0.25 mg·L<sup>-1</sup> SM2 的高岭土胶体(浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>),最后通入约 5 PV 背景溶液,直至流出液中不再含有高岭土胶体 为止[16,21]。在实验过程中,高岭土胶体采用磁力搅拌器 (90-1型,上海沪西分析仪器厂有限公司)持续搅拌。 流出液使用自动部分收集器(CBS-A型,上海沪西分 析仪器厂有限公司)以固定时间间隔采集。高岭土胶 体浓度通过紫外可见分光光度计(TU-1900型,北京 普析通用仪器公司)在波长 400 nm 处测定(此波长条 件下SM2没有任何吸收峰);SM2浓度采用双波长法测 定<sup>[22]</sup>,即通过测定混合溶液在 200 nm 处的吸光度,减 去流出液中已知浓度高岭土胶体在 200 nm 处的吸光 度,确定 SM2 浓度。经验证,双波长法测定 SM2 浓度 的相对误差为 3.6%。

为了计算滞留在石英砂上的高岭土,土柱实验结 束后,将土柱中填装的石英砂纵向均匀剖分成12份 并装入三角瓶中,加入20mL超纯水振荡2h。用紫外 可见分光光度法测定溶液中高岭土胶体的浓度。通过 计算得到滞留在多孔介质中的高岭土的纵向浓度分 配,并根据质量守衡,计算流出液中和滞留在石英砂 上高岭土的回收率<sup>[9,23]</sup>。

### 1.5 DLVO 理论

为了定性地理解高岭土胶体在饱和多孔介质(石 英砂)中的迁移与滞留行为,本研究采用经典 DLVO 理论,通过计算高岭土与石英砂之间的范德华势能与

- 农 - 回吸 - 瓜 伊 - 迈 - 迈 - 历 - 一 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -	表 1	高岭土胶体迁移实验的条件设置
--	-----	----------------

Table 1 Conditions of kaolinite transport experiment

序号	离子强度/	高岭土/ ma·L <sup>-1</sup>	SM2/	腐植酸/
		nig-L	Ing · L	IIIg · L
А	0.1	50	_	_
В	0.1	—	0.25	—
С	0.1	50	0.25	—
D	1	50	0.25	—
Е	10	50	0.25	—
F	10	50	0.25	8

#### 农业环境科学学报 第36卷第9期

双电层势能来描述胶体与固相表面之间的相互作用。 为计算双电层势能,实验测定了高岭土和石英砂在背 景溶液中的ζ电势,用于计算其表面电势。计算时将 高岭土假设为小球,直径采用动态光散射法(DLS)测 定的平均水合粒径。因石英砂粒径比高岭土粒径大几 百倍,故将石英砂表面看作平板。下式为详细的小球 和平板型 DLVO 能量方程<sup>[24-25]</sup>:

$$\Delta G_{\rm vdw} = -\frac{AR}{6h} \left[ 1 - \frac{5.32h}{\lambda_0} \ln\left(1 + \frac{\lambda_0}{5.32h}\right) \right] \tag{1}$$

$$\Delta G_{\rm el} = 64\pi\varepsilon R \left(\frac{R}{ze}\right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa h} \tag{2}$$

$$\gamma_i = \tan h \frac{z e \psi_i}{4kT} \tag{3}$$

$$\Delta G = \Delta G_{\rm vdw} + \Delta G_{\rm el} \tag{4}$$

式中: $\Delta G_{xdw}$ 表示范德华引力势能;A 为 Hamaker 常数 (高岭土的常数是 4.84×10<sup>-20</sup> J)<sup>[26]</sup>;R 表示胶体半径;h表示球与平板之间的距离; $\lambda_0$  表示德拜特征长度;  $\Delta G_{el}$ 表示双电层排斥势能; $\varepsilon$  表示液体的介电常数;k表示开尔文参数;T表示绝对温度;z表示离子价态;e表示电子电荷; $\kappa$  表示德拜长度的逆; $\gamma_i$ 表示物体的 表面电势(i=1 时表示小球,i=2 时表示平板)。

式(1)为计算范德华引力势能<sup>[23]</sup>,式(2)为计算双 电层排斥势能<sup>[24]</sup>,式(4)为计算 DLVO 势能。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 高岭土胶体和石英砂之间的电势特征

如表 2 所示,在各离子强度条件下,高岭土和石 英砂的ζ电势都为负值。当背景溶液离子强度从0.1 mmol·L<sup>-1</sup>增加到 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,高岭土的ζ电势从 -60 mV 提高到-43 mV。这是由于随着背景溶液离子 强度增加,高岭土胶体的双电层被压缩导致其ζ电势 的绝对值降低<sup>[39]</sup>。

高岭土的平均水合粒径随离子强度增加而增加, 并在背景溶液为 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,出现明显的聚集现 象(表 2)。这是由于随着离子强度的升高,高岭土胶 体的ζ电势值降低,使得颗粒间的双电层排斥作用减 弱,高岭土胶体易聚集,Birdi等也观察到同样的规 律<sup>[27]</sup>。在背景溶液为 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl时,加入 HA 后,高岭土ζ电势绝对值明显增大,颗粒间排斥作用 增强,从而抑制了高岭土胶体的聚集,平均聚集粒径 明显减小。Lian等研究了 HA 对生物炭胶体聚集的影 响,也发现加入 HA 会抑制生物炭胶体的聚集<sup>[28]</sup>。

通过 DLVO 理论计算发现,在不同离子强度背景 溶液中,高岭土胶体与石英砂间的相互作用力明显不 冯桐桐,等:离子强度和腐植酸对高岭土协同磺胺二甲基嘧啶迁移的影响

Table 2 Zeta potentials, particle size and DLVO energies of kaolinite in different experiment conditions							
序号	$\zeta_{ m p}/{ m mV}$	$\zeta_{ m s}/{ m mV}$	d/nm	$\Phi_{ m max}/ m kT$	$\Phi_{ m min}/ m kT$		
А	-39.2±1.7	-59.7±1.6	604.1±20.5	1 233.85	-0.056 8		
В	_	—	_	—	_		
С	-37.9±1.4	-56.7±1.4	675.2±20.6	1 140.52	-0.057 6		
D	-31.6±0.2	-51.1±2.3	802.4±21.4	863.02	-0.060 5		
Е	-28.3±0.8	-43.7±2.1	1 721.3±12.7	661.75	-0.063 6		
F	$-32.3\pm0.3$	$-53.8\pm2.3$	859.2±14.6	925.51	-0.059 8		

表 2 不同实验条件下高岭土胶体的电势、粒径、DLVO 势能

注:序号表示实验条件同表 1,ζ<sub>p</sub>表示高岭土胶体的ζ电势,ζ<sub>s</sub>表示石英砂的ζ电势,d 为高岭土颗粒直径,Φ<sub>mx</sub>表示高岭土与石英砂之间的最大 排斥势垒,Φ<sub>ma</sub>表示高岭土与石英砂之间的次级吸引势阱。





Figure 1 Calculated DLVO interaction energy between kaolinite and sand plotted as a function of separation distance at

different experiment conditions

同(图1),图 1a 显示了不同实验条件下高岭土与石 英砂之间最大排斥势垒变化,图 1b 显示了次级吸引 势阱的变化。通过 DLVO 理论计算发现,随离子强度 升高,高岭土与石英砂之间的最大排斥势垒与次级吸 引势阱均逐渐降低,说明高岭土颗粒越容易附着在石 英砂表面。而当离子强度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,加入 HA 后高岭土与石英砂的最大排斥势垒与次级吸引势阱 显著增大,说明 HA 抑制了高岭土胶体在石英砂表面 的附着,从而可以促进高岭土胶体的迁移<sup>[13]</sup>。

# 2.2 SM2 对高岭土胶体迁移的影响

在背景溶液离子强度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>时,高岭土 胶体的穿透曲线峰值为 76%,而当胶体中加入 SM2 后,高岭土的穿透曲线峰值减小为 70%(图 2)。这表 明 SM2 对高岭土迁移略有抑制,但影响较小。这是由 于加入 SM2 后,高岭土与石英砂的ζ电势的绝对值 均有所降低,通过 DLVO 理论计算发现,高岭土与石 英砂之间的最大排斥势垒从 1234 kT 降低到 1141 kT,次级吸引势阱从-0.057 kT 降低到-0.058 kT,说明 加入 SM2 后高岭土胶体略微容易附着在石英砂表面。这与实验结果一致(表 2,图 1)。

2.3 高岭土胶体对 SM2 迁移的影响

在 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中, SM2 本身的穿透量 很低,穿透曲线峰值仅为 5.4%,而在高岭土和 SM2 共同迁移的过程中,由于高岭土胶体对 SM2 的协同 作用, SM2 穿透量明显增大,穿透曲线峰值可以达到 50%(图 3),说明高岭土胶体可以显著促进 SM2 的迁 移。这是由于抗生素可以吸附在黏土矿物表面<sup>[12]</sup>,而 高岭土胶体在多孔介质中的移动性较强(图 2),通过 高岭土胶体的协同作用,使得 SM2 的迁移量明显得 到提升。

# 2.4 离子强度对高岭土胶体与其协同 SM2 迁移的影响

高岭土胶体及其协同 SM2 迁移过程中,高岭土 胶体的迁移量随离子强度的升高而显著降低(图4a), 其穿透曲线峰值依次为 70%(离子强度 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)、 27%(1 mmol·L<sup>-1</sup>)和 3%(10 mmol·L<sup>-1</sup>),说明较低的离 子强度有利于高岭土胶体的迁移。高岭土胶体在多孔

1807

1808





Figure 2 Breakthrough curves of kaolinite transport in the absence and presence of SM2



介质中的滞留规律也受背景溶液离子强度的影响,随着离子强度的升高,高岭土胶体在多孔介质中的滞留量明显增大,且呈超指数分布(图 4b)。根据 DLVO 理论,当背景溶液离子强度为 0.1、1 mmol·L<sup>-1</sup> 和 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,高岭土胶体与石英砂之间的最大排斥势垒从 1141 kT 分别降低到 863 kT 和 662 kT,次级吸引势阱从-0.058 kT 分别降低到-0.061 kT 和-0.064 kT。这说明当离子强度增大时高岭土胶体越容易在石英砂表面附着,实验结果与 DLVO 势能的计算结果一致(表 2,图 1)。Zhuang 等也发现降低溶液离子强度能够增加胶体与石英砂之间的双电层排斥力,从而有利于胶体迁移<sup>[29]</sup>,与本研究发现的规律一致。

协同迁移过程中 SM2 的穿透量也随着离子强度 的增强而逐渐降低,当溶液离子强度为 0.1、1 mmol· L<sup>-1</sup> 和 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,穿透曲线的峰值分别为 50%、 48%与 17%(图 4c)。由于离子强度对高岭土胶体吸 附 SM2 影响较小,SM2 迁移受离子强度影响较大表 明协同其迁移的高岭土胶体穿透量明显受离子强度



 □ 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl △ 1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl □ 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl
 图 4 不同离子强度条件下高岭土胶体协同 SM2 迁移过程中高 岭土胶体穿透(a)和剖分曲线(b)及 SM2 穿透曲线(c)
 Figure 4 Breakthrough curves(a) and retention profiles(b) of kaolinite and breakthrough curves(c) of facilitated SM2 under

different ionic strength conditions

影响,故 SM2 在不同离子强度条件下的迁移规律与 高岭土胶体类似。

# 2.5 HA 对高岭土胶体协同 SM2 迁移的影响

当 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中加入 8 mg·L<sup>-1</sup> 的 HA 后,高岭土胶体的穿透曲线峰值从 3%显著升高至 57%(图 5a),且加入 HA 后高岭土胶体在石英砂中的 滞留量有所降低(图 5b),说明 HA 明显促进了高岭 土胶体的迁移。在离子强度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,加入 HA 后高岭土胶体的ζ电势从-28 mV 降到-32 mV, 说明加入 HA 增大了高岭土胶体与石英砂之间的双 电层排斥力,使得加入 HA 后高岭土胶体与石英砂的 最大排斥势垒从 662 kT 显著增加到 926 kT, 次级吸 引势阱从-0.064 kT 增至-0.060 kT(表 2),因此有利 于高岭土胶体的迁移。另外由表1所示,加入 HA 前 后高岭土胶体的粒径发生了明显变化,从之前的 1620 nm 减小到963 nm, 说明加入 HA 可以有效促进





高岭土胶体的分散,使其更容易从多孔介质的孔隙中 通过而促进迁移。Cheng 等也发现有机物的存在可以 通过增强双电层排斥力和空间位阻而促进高岭土胶 体的迁移<sup>[15]</sup>。

在加入 HA 后, SM2 的穿透曲线峰值从 17%增长 至 50%(图 5c)。这是由于 HA 显著促进了高岭土胶 体的迁移(图 5a),故高岭土胶体协同 SM2 的迁移也 明显得到促进。除此之外,Kahle 等发现有机质可以通 过与土壤和沉积物形成有机无机复合胶体促进对磺 胺类抗生素的吸附<sup>[30]</sup>,因此加入 HA 后,可以通过提高 高岭土胶体对 SM2 的吸附能力,从而促进高岭土胶体 协同 SM2 的迁移。

#### 3 结论

(1)当背景盐溶液离子强度较低(0.1 mmol·L<sup>-1</sup>) 时,SM2本身在多孔介质中迁移量很低。当背景溶液 存在高岭土胶体时,高岭土胶体在多孔介质中的迁移 量较高,高岭土胶体可以显著促进 SM2 的迁移,SM2 会略微抑制高岭土胶体迁移,但整体上影响很小。

(2)背景盐溶液离子强度显著影响高岭土胶体的 迁移,从而影响高岭土胶体协同的 SM2 在多孔介质 中的迁移。当背景盐溶液离子强度从 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 增 强到 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,高岭土胶体及其协同的 SM2 穿 透量均明显降低。

(3)当背景盐溶液离子强度较高(10 mmol·L<sup>-1</sup>) 时,腐植酸明显促进了高岭土胶体及其协同的SM2 在多孔介质中的迁移。

#### 参考文献:

[1] 章 强, 辛 琦, 朱静敏. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环 境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(7):1075-1083.

ZHANG Qiang, XIN Qi, ZHU Jing-min. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7): 1075-1083

- [2] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进 展[J]. 环境化学, 2013, 32(09):1619-1631. GAO Li-hong, SHI Ya-li, LI Wen-hui, et al. Advances in environmental behavior and environmental effects of antibiotics[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1619-1631.
- [3] 段丽丽. 磺胺二甲嘧啶及其主要代谢产物在砂质壤土中转归的研 究[D].北京:中国农业大学,2005. DUAN Li-li. Study on the fate of sulfadimidine and its main metabolites

in sandy loam[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.

[4] Xing Y N, Chen X J, Zhuang J, et al. What happens when pharmaceuticals meet colloids[J]. Ecotoxicology, 2015, 24(10): 2100-2114.

- [5]张 毅, 岳振峰, 郭 文, 等. 动物源性食品中药物多残留分析的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(1):213-221. ZHANG Yi, YUE Zhen-feng, GUO Wen, et al. Progress in multiresidue analysis of veterinary drugs in foods of animal origin[J]. *Food Science*, 2016, 37(1):213-221.
- [6] 苏仲毅. 环境水样中 24 种抗生素残留的同时分析方法及其应用研 究[D]. 厦门:厦门大学, 2008.

SU Zhong-yi. Simultaneous analysis and application of 24 antibiotic residues in environmental water samples[D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.

[7]常 红,胡建英,王乐征,等.城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J].科学通报,2008,53(2):159-164.

CHANG Hong, HU Jian-ying, WANG Le-zheng, et al. Investigation on sulfonamides antibiotics in municipal wastewater treatment plant[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2):159–164.

[8] 张从良,王 岩,王福安.2种黏土矿物对磺胺嘧啶的吸附[J].生态 与农村环境学报,2007,23(4):41-44.
ZHANG Cong-liang, WANG Yan, WANG Fu-an. Adsorption of sulfadiazine by two clay minerals[J]. Journal of Ecology and Rural Environ-

ment, 2007, 23(4):41-44.
[9] 孙慧敏, 殷宪强, 王益权. pH 对粘土矿物胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2):419-424.
SUN Hui-min, YIN Xian-qiang, WANG Yi-quan. The effect of pH on the transport of clay mineral colloid in saturated porous media[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(2):419-424.

- [10] Flury, M, Qiu H X. Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone[J]. Vadose Zone Journal, 2008, 7(2):682-697.
- [11] Gao Bin, Saiers J E, Ryan J N. Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media[J]. Water Resources Research, 2004, 40(8).
- [12] Sukul, P, Lamshoft M, Zuhlke S, et al. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1344–1350.
- [13] Lian F, Sun B B, Chen X, et al., Effect of humic acid(HA) on sulfonamide sorption by biochars[J]. Environmental Pollution, 2015, 204: 306-312.
- [14] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160:191–202.
- [15] Cheng T, Saiers J E. Effects of dissolved organic matter on the cotransport of mineral colloids and sorptive contaminants[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 177–178:148–157.
- [16] Yecheskel, Dror Y I, Berkowitz B. Transport of engineered nanoparticles in partially saturated sand columns[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 311:254–262.

- [17] Mader, B T, Goss K U, Eisenreich S J. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(4):1079–1086.
- [18] 姜 岩, 韦新东, 孟庆玲. 腐植酸·高岭土·铜在多孔介质中的迁移 及相互作用[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(33):63-65.
  JIANG Yan, WEI Xin-dong, MENG Qing-ling. Migration and interaction of humic acid, Kaolinite and copper in porous media[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(33):63-65.
- [19] Chen C Q, Li, J, DeVries S L, et al. Transport of antibiotic resistance plasmids in porous media[J]. Vadose Zone Journal, 2015, 14(3).
- [20] Cheng D, Liao P, Yuan S H. Effects of ionic strength and cationic type on humic acid facilitated transport of tetracycline in porous media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284:389–394.
- [21] Molnar I L, Johnson W P, Gerhard J I, et al. Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review[J]. Water Resources Research, 2015, 51(9):6804–6845.
- [22] 马仁坤,余震虹,鱼 瑛,等. 双波长法快速测定饮用水中的硝酸盐 氮和亚硝酸盐氮[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3):821-824.
  MA Ren-kun, YU Zhen-hong, YU Ying, et al. Rapid determination of nitrate and nitrite nitrogen in drinking water by dual wavelength method[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2010, 27(3): 821-824.
- [23] Lou L P, Wu B B, Wang L N, et al., Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice –straw derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5):4036–4041.
- [24] Gregory J. Interaction of unequal double-layers at constant charge[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 51(1):44-51.
- [25] Gregory J. Approximate expressions for retarded vanderwaals interaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(1):138– 145.
- [26] 刘炯天,张明青,曾 艳.不同类型黏土对煤泥水中颗粒分散行为的影响[J].中国矿业大学学报,2010,39(1):59-63. LIU Jiong-tian, ZHANG Ming-qing, ZENG Yan. Effects of different type clays on the dispersion of fine particles in coal slurry[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(1):59-63.
- [27] Birdi K S. Handbook of surface and colloid chemistry[M]. Handbook of Environmental Chemistry, 1991.
- [28] Lian F, Sun B B, Song Z G, et al. Physicochemical properties of herbresidue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248:128–134.
- [29] Zhuang J, Goeppert N, Tu C, et al. Colloid transport with wetting fronts: Interactive effects of solution surface tension and ionic strength[J]. Water Research, 2010, 44(4):1270–1278.
- [30] Kahle M, Stamm C. Time and pH-dependent sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to clay minerals and ferrihydrite[J]. *Chmo-sphere*, 2007, 68(7):1224-1231.