

DOI: 10.11766/trxb202107110358

潘岳, 张雨, 王洋, 商建英. 根系分泌物典型组分对生物炭胶体稳定性和迁移能力的影响[J]. 土壤学报, 2023, 60 (3): 824–834.

PAN Yue, ZHANG Yu, WANG Yang, SHANG Jianying. Effects of Typical Components of Root Exudates on the Stability and Transport of Biochar Colloids[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (3): 824–834.

# 根系分泌物典型组分对生物炭胶体稳定性和迁移能力的影响\*

潘岳<sup>1</sup>, 张雨<sup>1</sup>, 王洋<sup>1, 2, 3</sup>, 商建英<sup>1, 2, 3†</sup>

(1. 中国农业大学土地科学与技术学院, 北京 100193; 2. 教育部植物-土壤相互作用重点实验室, 北京 100193; 3. 农业农村部华北耕地保育重点实验室, 北京 100193)

**摘要:** 根系分泌物是可溶性有机质的主要来源, 能够在一定程度上影响胶体在多孔介质中的稳定性和迁移行为。随着生物炭的广泛应用, 探究土壤中的根系分泌物对生物炭胶体在地下环境中稳定性和迁移能力的影响非常重要。通过室内聚集和迁移实验探究了根系分泌物的典型组分半乳糖 (Gal)、赖氨酸 (Lys) 以及乙酸 (AcOH) 对小麦生物炭 (WB) 和松树木屑生物炭 (PB) 胶体的稳定性和迁移特性的影响。结果表明: 典型根系分泌物组分浓度高低对生物炭颗粒  $\zeta$  电势具有一定的影响。半乳糖和赖氨酸浓度较低时, 其对生物炭胶体聚集和迁移影响较小, 难以对生物炭的环境行为造成显著影响; 但是乙酸可以明显降低生物炭胶体在 NaCl 溶液中的稳定性, 抑制生物炭胶体在多孔介质中的迁移能力。这可能是因为乙酸中有机酸阴离子容易与生物炭表面含氧官能团形成氢键, 增加了生物炭对乙酸的吸附, 降低了生物炭胶体的稳定性。

**关键词:** 生物炭胶体; 根系分泌物; 胶体稳定性; 胶体迁移能力

**中图分类号:** S153.3      **文献标志码:** A

## Effects of Typical Components of Root Exudates on the Stability and Transport of Biochar Colloids

PAN Yue<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>1, 2, 3</sup>, SHANG Jianying<sup>1, 2, 3†</sup>

(1. College of Land Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, Beijing 100193, China; 3. Key Laboratory of Arable Land Conservation (North China), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China)

**Abstract:** **【Objective】** Root exudates are the main sources of dissolved organic matter, which can affect the stability and transport behaviors of colloids in porous media to some extent. With the wide application of biochar in soils, it is very important to understand the effects of root exudates on the stability and mobility of biochar colloids in the subsurface environment. **【Method】** Galactose (Gal), lysine (Lys) and acetic acid (AcOH) are the typical components of root exudates. This study investigated the effects of Gal, Lys and AcOH on the stability and transport behaviors of wheat biochar (WB) and pine sawdust

\* 国家自然科学基金项目 (41771255) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41771255)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: jyshang@cau.edu.cn

作者简介: 潘岳 (1997—), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 主要从事胶体迁移研究。E-mail: 563751446@qq.com

收稿日期: 2021-07-11; 收到修改稿日期: 2022-01-15; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-06-11

biochar (PB) colloids by aggregation and transport experiments. 【Result】 The results showed that the concentration of root exudates had a certain influence on the  $\zeta$  potential of biochar particles. At low Gal and Lys concentrations, their effects on the aggregation and transport of biochar colloids were small, thus, there were no significant effects on the environmental behavior of biochar colloids. In contrast, AcOH reduced the stability of biochar colloids in NaCl solution and inhibited the transport of biochar colloids in porous media. This may be related to the fact that the organic acid anions in acetic acid were easy to form hydrogen bonds with the oxygen-containing functional groups on the surface of biochar. Thus, the adsorption of AcOH by biochar was increased and the stability of biochar colloids was decreased. 【Conclusion】 The concentration of root exudates such as Gal and Lys plays an important role in their ability to influence the aggregation and transport of biochar colloids. However, the adsorption of AcOH, even at low concentrations, significantly affects the aggregation and transport of biochar colloids.

**Key words:** Biochar colloid; Root exudates; Colloid stability; Colloid mobility

生物炭是由生物质在无氧或限氧条件下经一定温度(通常小于700℃)裂解而成,具有比表面积大、孔隙度高、含碳量高等特点,同时还具有材料来源广泛、原料成本低等优点,因而生物炭有望在土壤固碳减排、土壤修复、农业废物管理和提高农业生产力上发挥巨大的潜力<sup>[1-2]</sup>。随着生物炭大面积应用,生物炭中的胶体颗粒将不可避免地释放到土壤中<sup>[3]</sup>。相比于生物炭大颗粒,这部分胶体态生物炭具有很强的反应性和稳定性,同时具有更强的移动性、吸附性和光化学反应活性,可以在土壤中向下迁移,参与更多地下环境中的生物地球化学过程<sup>[4-5]</sup>。生物炭物料来源、热解温度、颗粒粒径、pH、矿物质成分、可溶性有机质含量和性质对生物炭胶体在土壤中的稳定性、迁移和滞留规律均具有较大的影响<sup>[6-8]</sup>。

根系分泌物是植物光合作用的主要产物,是植物生长过程中由根系的不同部位溢出或分泌的一些无机离子、质子和有机化合物的统称,是根系固有的生理功能,被认为是根修复的驱动因子<sup>[9-10]</sup>。根系分泌物的种类繁多,成分复杂,最主要的有机成分是糖类(CHs),其次是氨基酸(AAs)和有机酸(OAs)<sup>[11]</sup>。根系分泌物在改善土壤理化性质、化感作用、环境胁迫缓解等方面具有重要的作用<sup>[12-13]</sup>,它们可以直接影响土壤中的化学体系,如pH、离子强度和表面电荷,这些均对胶体或纳米颗粒的稳定性和迁移行为产生强烈的影响<sup>[14-15]</sup>。Du等<sup>[14]</sup>发现根系分泌物可以作为天然配体改变氧化石墨烯的表面形貌、大小分布和表面电荷,从而改变其在环境的归趋。Tian等<sup>[11]</sup>发现在高离子强度和低pH条件下,人工根系分泌物的存在降低了饱和和多孔介质中蒙脱

石胶体的稳定性和移动性。Ren等<sup>[16]</sup>研究了小麦根系分泌物及其组分对生物炭中有机污染物解吸的影响。此外,根系分泌物中的氨基酸可以通过减少表面电荷或表面桥联作用诱导胶体聚集,或通过增加静电和空间排斥作用来促进胶体稳定<sup>[17-18]</sup>,而有机酸可通过增加表面负电荷来提高胶体的活性<sup>[19-20]</sup>。随着生物炭在土壤中的广泛施用,生物炭中的胶体颗粒不可避免地经过灌溉或降雨等过程发生迁移,从而与根系分泌物接触并发生相互作用。目前,关于根系分泌物对生物炭胶体在土壤中的聚集行为及迁移能力影响的研究十分有限,其相关相互作用过程和机制仍不清楚。因此,探究根际分泌物对生物炭胶体稳定性和迁移性的影响具有重要环境意义。

本实验选用常见的小麦与松树木屑作为生物炭原材料制备生物炭,旨在研究(1)典型的植物根系分泌物组分(半乳糖、赖氨酸以及乙酸等)对小麦和木屑生物炭胶体聚集动力学的影响;(2)典型的植物根系分泌物组分对小麦和木屑生物炭胶体在多孔介质中的迁移和滞留的影响。这在土壤中存在植物根系分泌物的条件下生物炭胶体颗粒在土壤中聚集和迁移规律研究提供相关理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭胶体制备

生物炭原材料采用小麦秸秆和松树木屑。在限氧条件下,将生物炭原材料紧密填充于不锈钢容器中,在马弗炉(5-12型,上海光地仪器设备有限公司)中以600℃烧制1h制得生物炭<sup>[21]</sup>。将制备好的生物炭用球磨机反复研磨,得到粒径200nm左右的

小麦生物炭 (WB) 和松树木屑生物炭 (PB) 粉末。取 0.25 g 生物炭粉末至 50 mL 蒸馏水中, 超声处理 30 min 以促进生物炭胶体分散。充分混匀后, 将生物炭胶体悬浮液通过 0.22  $\mu\text{m}$  的滤膜 (KENKER, 美国) 过滤, 并收集滤液备用。用重量法测定生物炭胶体悬浊液浓度。

## 1.2 根系分泌物

实验选用具有代表性的半乳糖 (Gal)、赖氨酸 (Lys) 和乙酸 (AcOH) 模拟主要根系分泌物组分。半乳糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 是单糖的一种, 等电点为 12.35, 中性条件下不带电荷; 赖氨酸 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ) 是一种碱性氨基酸, 等电点为 9.74, 中性条件下带正电荷; 乙酸 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) 是一种有机一元酸, 其水溶液呈弱酸性, 等电点为 4.75, 中性条件下带负电荷。分别称取 0.050 g 半乳糖、赖氨酸 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 吸取 48  $\mu\text{L}$  乙酸 (冰醋酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 于 50 mL 蒸馏水, 配制成浓度为 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的半乳糖、赖氨酸和乙酸溶液, 储存备用。

## 1.3 多孔介质

实验选择粒径范围 425~600  $\mu\text{m}$  的石英砂 (高流镇明亮石英砂厂, 新沂市) 颗粒作为典型多孔介质。将石英砂在 2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 中浸泡加热至 90 $^{\circ}\text{C}$  并保持 24 h, 期间多次搅拌, 以去除石英砂表面的铁氧化物、有机质和碳酸盐等杂质<sup>[22]</sup>, 然后用自来水和蒸馏水冲洗直至上清液电导率在 2  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下, 在 105 $^{\circ}\text{C}$  烘箱 (DHG-9030, 上海一恒科学仪器有限公司) 中烘干备用。

## 1.4 生物炭胶体表征

采用动态光散射法 (DLS) 通过纳米粒度分析仪 (Zetasizer Nano ZS 90, 马尔文有限公司, 英国) 测定 WB 和 PB 胶体的水合粒径。通过透射电子显微镜 (JEM-1230, JEOL, 日本) 测定了 WB 和 PB 胶体的大小和形貌。通过纳米粒度分析仪测定不同处理下 WB 和 PB 胶体在 NaCl 溶液中的 Zeta ( $\zeta$ ) 电势以及石英砂的  $\zeta$  电势。其中, 生物炭胶体浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 根系分泌物浓度为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 1.5 聚集实验

通过时间-动态光散射法 (TR-DLS) 测定生物炭胶体在不同离子强度 NaCl 溶液中的聚集能力<sup>[23]</sup>。

将生物炭胶体悬浮液 (100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 超声 10 min, 加入实验选定离子强度 (范围为 10~300 mM) 的 NaCl 电解质溶液后迅速将悬浮液涡旋 5 s, 立即置于纳米粒度分析仪中进行水合粒径的测量。在加入根系分泌物组分 (10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的处理中, 尽量将根系分泌物与生物炭胶体混合后, 立刻加入电解质溶液<sup>[24]</sup>。在 30 min 的时间内, 每 30 s 测定一次水合粒径。

临界聚沉浓度 (CCC) 是指引起快速聚集的最小电解质的浓度, 是评估环境中胶体稳定性的关键因素, 通过归一化水合粒径的初始增长速率计算得到<sup>[23]</sup>。聚集附着效率 ( $\alpha$ ) 表征生物炭胶体的聚集程度, 当聚集速率与电解质浓度无关时,  $\alpha$  为胶体初始聚集速率常数 ( $k$ ) 与胶体有利聚集条件下的初始聚集速率常数 ( $k_{\text{fast}}$ ) 的比值<sup>[25]</sup>, 如式 (1) 所示:

$$\alpha = \frac{1}{W} = \frac{k}{k_{\text{fast}}} = \frac{\left(\frac{dD_h(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}}{\left(\frac{dD_h(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}} \quad (1)$$

式中,  $W$  代表胶体稳定比,  $D_h$  为纳米颗粒生物炭的流体动力学粒径 (nm),  $t$  为聚集时间 (s)。

## 1.6 迁移实验

迁移实验在垂直放置的不锈钢柱 (柱长 12.6 cm, 内径 2.6 cm) 中进行, 采用湿法按照 1 cm 的增量逐层填装石英砂, 为保证容重一致, 填装过程中均匀敲击柱壁<sup>[26]</sup>。在砂柱两端分别垫放两层 80 目孔径尼龙膜作为支撑材料用以分散水流<sup>[1]</sup>。水流通过蠕动泵 (DHL-A 型, 上海沪西分析仪器厂有限公司) 自下而上以 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速注入石英砂柱中。柱子装填完毕后, 计算柱子的孔隙体积 (PV), 确定其孔隙度。本实验中, 装填好的石英砂孔隙度为 0.42~0.43, 容重为 1.52~1.53  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

迁移实验过程中, 以 5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 作为背景溶液, 持续通入 5 PV 背景溶液对砂柱进行预平衡, 然后通入 3 PV 不同处理下的生物炭胶体悬浮液 (生物炭胶体浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 根系分泌物浓度为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 最后通入约 5 PV 的背景溶液进行淋洗, 直至出流液中检测不出生物炭胶体为止。在实验过程中, 生物炭悬浮液采用磁力搅拌器 (90-1 型, 上海沪西分析仪器厂有限公司) 持续进行搅拌, 以

保证胶体悬浮液的分散均匀性。出流液使用自动部分收集器 (BSZ-100 型, 上海沪西分析仪器厂有限公司) 收集, 通过紫外分光光度计 (TU-1900 型, 北京普析通用仪器公司) 在波长 234 nm 处测定出流液中生物炭胶体的浓度, 并以 PV 为横轴, 出流液中溶液的相对浓度 ( $C_i/C_0$ ) 为纵轴绘制穿透曲线。

为了得到滞留在多孔介质中生物炭胶体的空间分布, 淋洗结束后, 将砂柱中填装的石英砂从上到下小心剖分成 12 等份装入三角瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水, 将三角瓶置于振荡器 (HY-4A 型, 金坛市科析仪器有限公司) 上振荡 4 h, 取上层清液测定悬浮液吸光度。通过计算得到滞留在砂柱中的生物炭胶体的空间分布, 绘制滞留曲线。根据质量守恒, 计算出流液中和滞留在石英砂上的生物炭胶体的回收率。实验过程中, pH 控制在 7.2。

### 1.7 XDLVO 理论

由于生物炭胶体表面的疏水性, 通过 extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) 理论定性描述生物炭胶体在饱和多孔介质中的迁移与滞留行为。XDLVO 势能计算公式如下<sup>[27-28]</sup>, 其中式 (2) 为计算 XDLVO 势能 ( $\Phi^{\text{Total}}$ ), 式 (3) 为计算范德华引力势能 ( $\Phi^{\text{LW}}$ ), 式 (4) 为计算双电层排斥势能 ( $\Phi^{\text{EDL}}$ ), 式 (5) 为计算路易斯酸碱作用力势能 ( $\Phi^{\text{AB}}$ ):

$$\Phi^{\text{Total}} = \Phi^{\text{LW}} + \Phi^{\text{EDL}} + \Phi^{\text{AB}} \quad (2)$$

$$\Phi^{\text{LW}} = -\frac{AR}{6h} \left[ 1 - \frac{5.32h}{\lambda_0} \ln \left( 1 + \frac{\lambda_0}{5.32h} \right) \right] \quad (3)$$

$$\Phi^{\text{EDL}} = \pi\epsilon R \left\{ 2\varphi_p\varphi_s \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\varphi_p^2 + \varphi_s^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (4)$$

$$\Phi^{\text{AB}} = 2\pi R \lambda_w \Delta G_{h_0}^{\text{AB}} \exp \left( \frac{h_0 - h}{\lambda_w} \right) \quad (5)$$

式中,  $A$  为胶体的哈梅克常数 (Hamaker constant);  $R$  表示生物炭胶体半径;  $h$  表示胶体与收集器表面间的距离;  $h_0$  表示胶体与收集器表面之间的最小平衡距离;  $\epsilon$  表示液体的介电常数;  $\kappa$  表示德拜长度的倒

数;  $\varphi_p$  表示小球的表面电势;  $\varphi_s$  表示平板的表面电势;  $\lambda_0$  表示距离达到 100 nm 时的特征波长;  $\lambda_w$  表示路易斯酸碱相互作用的特征衰变长度;  $\Delta G_{h_0}^{\text{AB}}$  表示单位面积上路易斯酸碱作用自由能。

当胶体达到快速聚集阶段 ( $\alpha=1$ ), 称为胶体的扩散控制聚集阶段 (DLA); 而在达到快速聚集阶段以前, 聚集现象由颗粒间的 XDLVO 相互作用控制, 称为胶体聚集的反应控制阶段 (RLA)<sup>[29]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的基本性质

图 1 为小麦和木屑生物炭胶体的形貌与粒径分布, 可以看出实验选用的生物炭胶体形态不规则, 表面粗糙, 并且粒径在纳米级范围内 (图 1a 和图 1c)。生物炭胶体的平均水合粒径均为 200 nm 左右, 粒径分布较窄, 其中 84.5% 小麦生物炭胶体粒径集中在 142~295 nm 之间, 7.8% 颗粒粒径小于 142 nm, 7.7% 颗粒粒径大于 295 nm (图 1b)。80.2% 的木屑生物炭胶体粒径集中在 142~295 nm 之间, 6.0% 的颗粒粒径小于 142 nm, 13.8% 颗粒粒径大于 295 nm (图 1d)。

本研究所用小麦与木屑生物炭在相同的热解温度和热解条件下具有相似的官能团类型及官能团相对含量, 官能团类型主要包括 C-C、C-H、芳香 C、酚羟基或醚基 C-O、酮基 C=O 和羧基-COOH<sup>[1, 23]</sup>。由于裂解温度较高 (600 °C), 生物炭含有较多的芳香烃组分, 使其具有较高的反应惰性并保证了生物炭胶体表面较强的疏水性<sup>[23]</sup>。

### 2.2 典型根系分泌物组分对生物炭胶体 $\zeta$ 电势和粒径的影响

在典型根系分泌物组分半乳糖、赖氨酸和乙酸浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 条件下, 生物炭胶体和石英砂的电动特性及相互作用势能如表 1 所示, 生物炭胶体和石英砂表面的 zeta 电位均为负值, 反映了生物炭胶体和石英砂之间以及胶体和胶体颗粒之间具有一定的静电斥力。两种生物炭胶体电势相近, 表明本实验中小麦秸秆和松树木屑来源对生物炭胶体表面携带电荷量影响不大。此外, 加入半乳糖、赖氨酸后, 两种生物炭胶体电势和粒径基本没有显著变化, 加入乙酸后, 两种生物炭胶体电势绝对值显著降低,

粒径显著变大,可以看出不同处理下生物炭胶体水合粒径的变化符合其 Zeta 电位的变化趋势,表明静电作用对生物炭胶体稳定性具有一定的影响。

从 XDLVO 理论计算结果(表 1)看出生物炭-石英砂体系间的次级势阱范围为 $-0.022\sim-0.020$  kT,显著小于胶体自身布朗运动的动能(1.5 kT),因此生

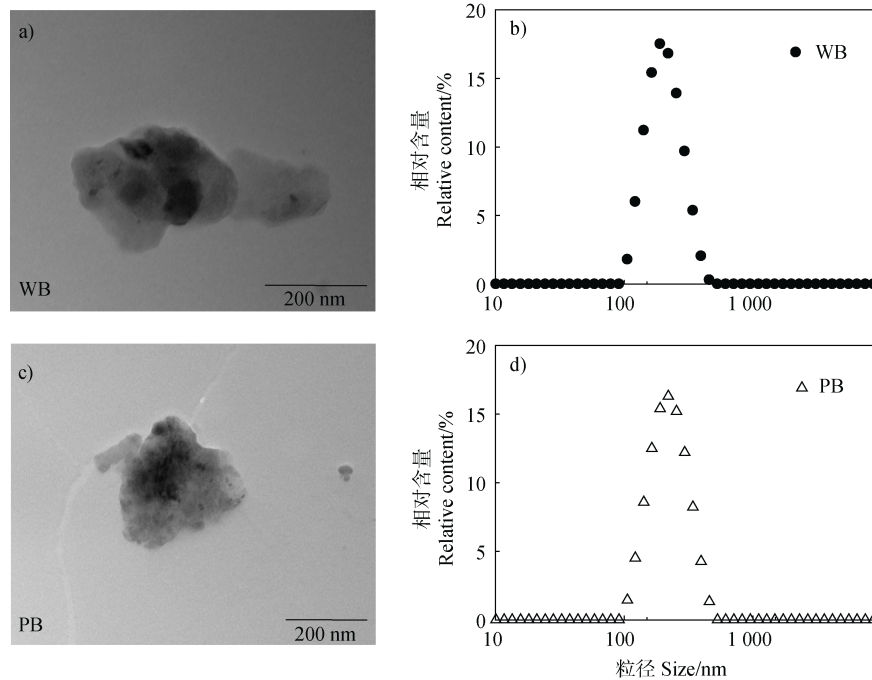


图 1 WB 和 PB 胶体的 TEM 图像 (a, c) 和粒径分布图 (b, d)

Fig. 1 TEM images (a, c) and particle size distributions (b, d) of WB and PB colloids

表 1 不同实验条件下生物炭胶体和石英砂的电动特性、相互作用势能以及生物炭胶体的临界聚沉浓度

Table 1 Electrokinetic properties and interaction potentials of biochar colloids and quartz sand and critical coagulation concentrations of biochar colloids in different experiment conditions

样品 Sample	$\zeta_p^{1)}/mV$	$d^{2)}/nm$	$\zeta_s^{3)}/mV$	CCC/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$\Phi_{max}^{4)}/kT$	$\Phi_{min}^{5)}/kT$
WB	-45.4±0.6 bc	208.7±2.2 b	-36.4±1.6	195 a	83.60	-0.0207
WB-Gal	-45.9±0.9 c	214.0±1.5 ab		202 a	84.71	-0.0207
WB-Lys	-44.1±0.6 b	209.0±6.5 b		197 a	80.72	-0.0208
WB-AcOH	-41.5±0.9 a	220.8±4.2 a		144 b	74.94	-0.0211
PB	-45.4±0.7 b	215.6±3.5 b		198 a	83.60	-0.0207
PB-Gal	-44.1±1.0 b	222.1±2.9 b		204 a	80.72	-0.0208
PB-Lys	-44.9±0.5 b	224.5±4.5 b		206 a	82.48	-0.0208
PB-AcOH	-40.5±0.2 a	243.2±6.6 a		149 b	72.71	-0.0212

注: 1)  $\zeta_p$  为生物炭胶体的  $\zeta$  电势; 2)  $d$  为生物炭胶体水合粒径; 3)  $\zeta_s$  为石英砂的  $\zeta$  电势; 4)  $\Phi_{max}$  为生物炭胶体与石英砂之间的最大排斥势垒; 5)  $\Phi_{min}$  为生物炭胶体与石英砂之间的次级吸引势阱; WB-Gal、WB-Lys 和 WB-AcOH 为在 10 mg·L<sup>-1</sup> 半乳糖、赖氨酸和乙酸条件下小麦生物炭胶体; PB-Gal、PB-Lys 和 PB-AcOH 为在 10 mg·L<sup>-1</sup> 半乳糖、赖氨酸和乙酸条件下松树木屑生物炭胶体; 通过最小显著性差异法 (LSD) 比较数据间的差异, 同一生物炭不同处理中的相同字母表示无显著性差异 ( $P<0.05$ )。Note: 1)  $\zeta_p$  stands for the zeta potential of biochar colloids; 2)  $d$  for the hydrodynamic diameter of biochar colloids; 3)  $\zeta_s$  for the zeta potential of quartz sand; 4)  $\Phi_{max}$  for maximum primary barrier between biochar colloids and quartz sand; 5)  $\Phi_{min}$  for secondary minimum depth between biochar colloids and quartz sand; WB-Gal, WB-Lys and WB-AcOH for wheat biochar colloids at 10 mg·L<sup>-1</sup> galactose, lysine and acetic acid; PB-Gal, PB-Lys and PB-AcOH for pine sawdust biochar colloids at 10 mg·L<sup>-1</sup> galactose, lysine and acetic acid. The differences between data were revealed by the least significant difference method (LSD), and the same letters in the same biochar with different treatments indicated no significant difference ( $P<0.05$ ).

物炭不会滞留在次级势阱区域<sup>[7]</sup>。与其他处理的生物炭胶体相比, WB-AcOH 和 PB-AcOH 的最大排斥势垒显著降低, 表明加入乙酸的生物炭胶体更容易跨过排斥势垒进入初级吸引势阱, 生物炭颗粒一旦进入初级吸引势阱, 很难从石英砂表面解吸进入液体中<sup>[21]</sup>。

为了进一步验证根系分泌物组分浓度的重要性, 本研究测定了不同根系分泌物组分浓度条件下小麦生物炭与木屑生物炭的  $\zeta$  电势 (图 2)。在半乳

糖、赖氨酸浓度  $\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 生物炭胶体电势未发生明显变化, 在浓度  $> 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 电势绝对值出现了降低的趋势。而在乙酸浓度  $\leq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 生物炭胶体电势未发生明显变化, 在浓度  $> 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 电势绝对值出现降低的趋势。因此, 在根系分泌物组分浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 半乳糖、赖氨酸对生物炭胶体的  $\zeta$  电势几乎没有影响, 而乙酸显著降低了生物炭胶体  $\zeta$  电势的绝对值。

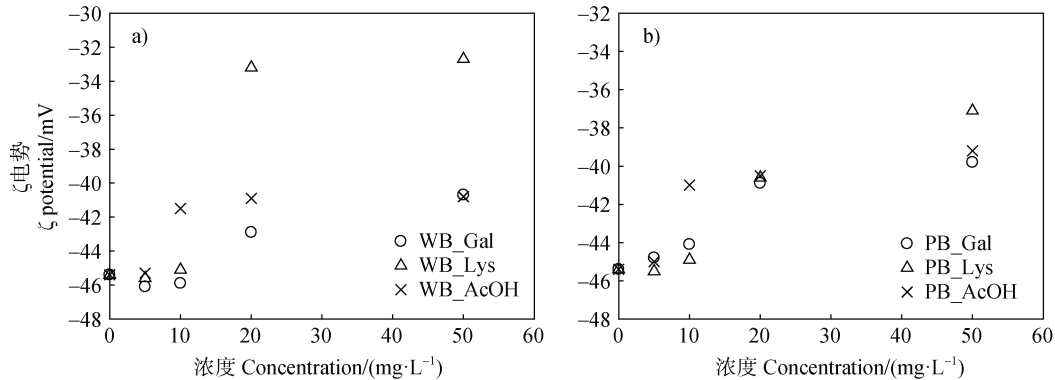


图 2 不同根系分泌物组分浓度条件下 WB (a) 与 PB (b) 的  $\zeta$  电势

Fig. 2  $\zeta$  potentials of WB (a) and PB (b) at different concentrations of root exudates

### 2.3 典型根系分泌物组分对生物炭胶体聚集的影响

图 3 和图 4 显示了不同实验条件下小麦生物炭

和木屑生物炭胶体的聚集动力学。两种生物炭胶体规律相似, 在电解质浓度  $< 200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的情况下,

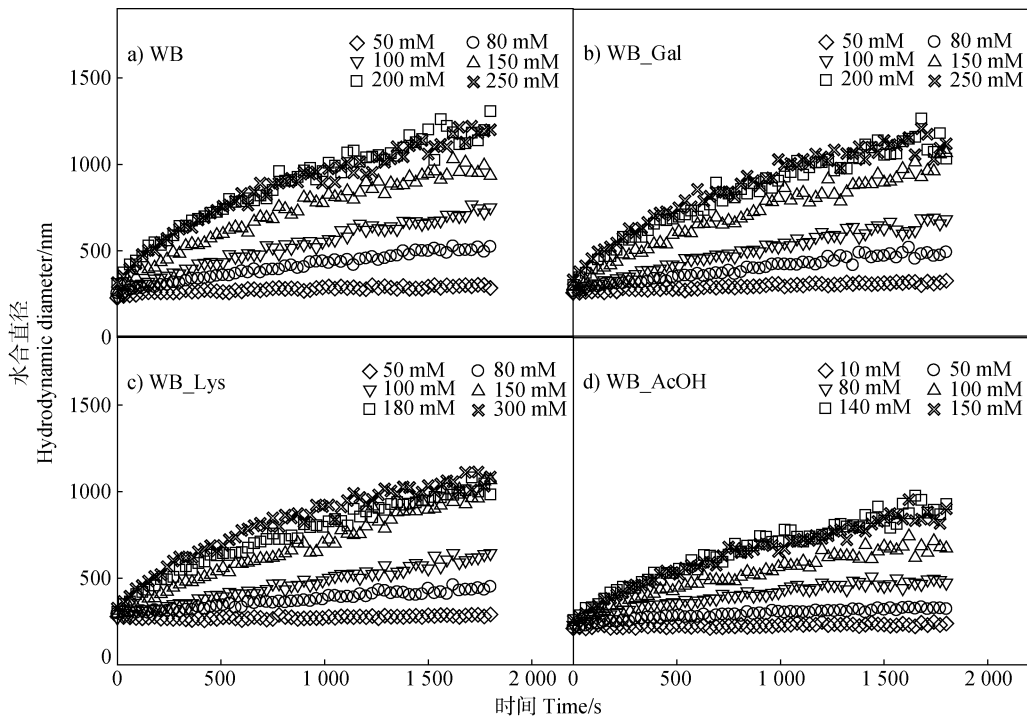


图 3 在不同浓度 NaCl 溶液中 WB (a)、WB-Gal (b)、WB-Lys (c) 和 WB-AcOH (d) 胶体的聚集曲线

Fig. 3 Aggregation profiles of WB (a), WB-Gal (b), WB-Lys (c) and WB-AcOH (d) colloids at selected NaCl concentrations

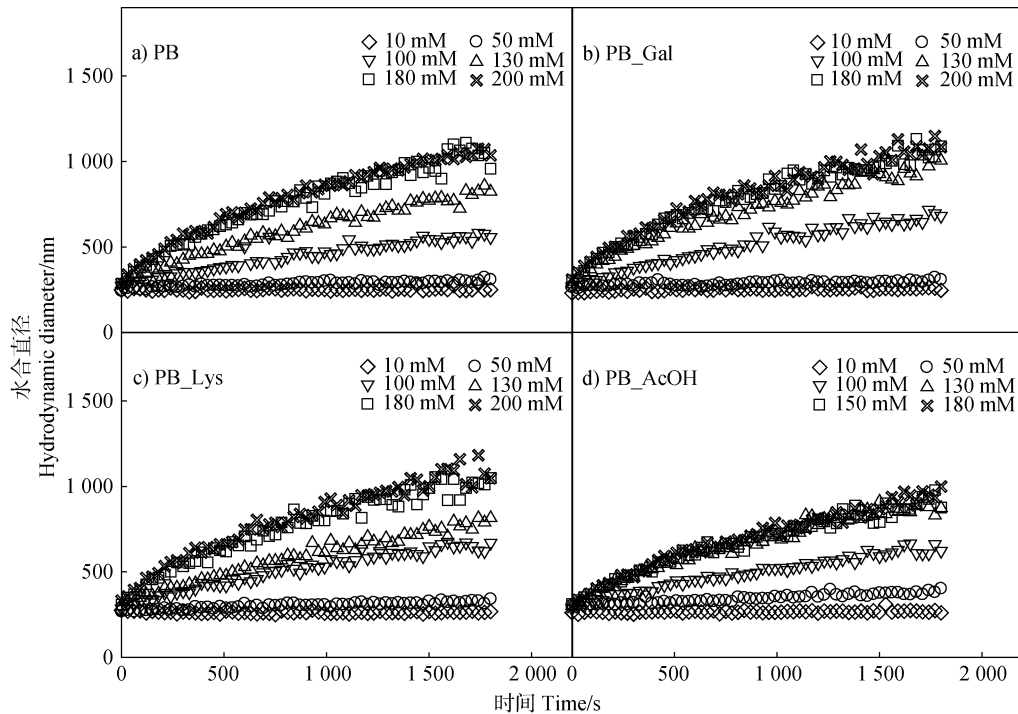


图 4 在不同浓度 NaCl 溶液中 PB (a)、PB-Gal (b)、PB-Lys (c) 和 PB-AcOH (d) 胶体的聚集曲线

Fig. 4 Aggregation profiles of PB (a), PB-Gal (b), PB-Lys (c) and PB-AcOH (d) colloids at selected NaCl concentrations

随着电解质浓度的增加, 两种生物炭胶体的聚集速率相应增加。在电解质浓度  $>200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的情况下, 由于生物炭胶体已经发生聚集, 电解质浓度的增加未进一步加剧两种生物炭胶体聚集。

根据不同实验条件下生物炭胶体水合粒径的聚集速率, 计算得到对应离子强度下的  $\alpha$ 。不同处理下的两种生物炭胶体的  $\alpha$  随着电解质浓度的增加而增加 (图 5), 这是因为当离子强度增加时, 离子的双电层受到挤压, 使得离子之间斥力减小, 附着效率增加<sup>[30]</sup>。类似的现象也出现在其他胶体和纳米颗

粒上, 如碳纳米颗粒<sup>[3]</sup>和金属氧化物颗粒<sup>[31]</sup>。直到  $\alpha$  趋于稳定 ( $\alpha=1$ ), 此时生物炭颗粒之间的排斥力消失, 生物炭胶体颗粒已经聚集, 达到 DLA 阶段。

通过  $\alpha$  可计算得到对应的生物炭胶体的临界聚沉浓度。小麦生物炭胶体的临界聚沉浓度为  $195 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 当根系分泌物组分 ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 存在时, 小麦生物炭胶体的临界聚沉浓度分别为  $202 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (WB-Gal)、 $197 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (WB-Lys) 和  $144 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (WB-AcOH)。木屑生物炭胶体的临界聚沉浓度为  $198 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 当根系分泌物组分

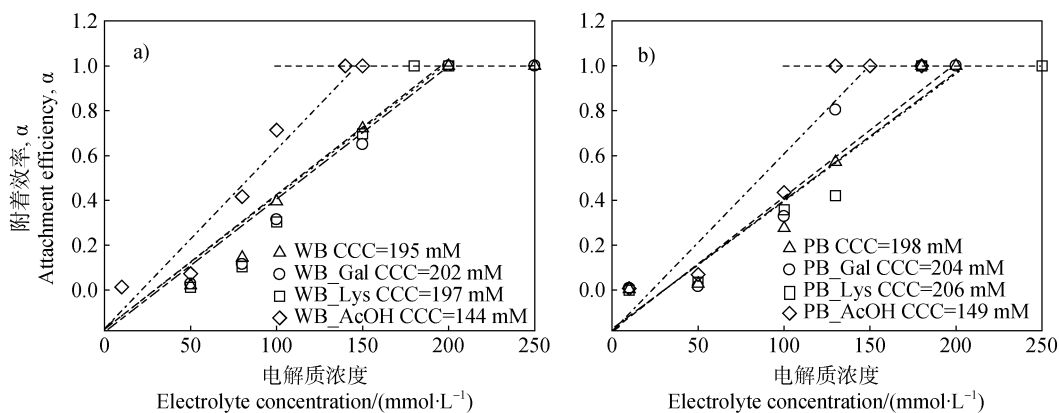


图 5 不同处理下 WB (a) 和 PB (b) 胶体在 NaCl 溶液中的附着效率

Fig. 5 Attachment efficiencies of WB (a) and PB (b) colloids under different treatments in NaCl solution

( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 存在时, 木屑生物炭胶体的临界聚沉浓度分别为  $204 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (PB-Gal)、 $206 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (PB-Lys) 和  $149 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (PB-AcOH) (图 5)。结果表明, 加入乙酸对生物炭胶体的 CCC 值影响显著 (表 1), 使两种生物炭胶体的稳定性降低, 聚集能力增强, 可能因为加入乙酸后, 增加了体系中有有机酸根阴离子含量, 液相中的有机酸根阴离子能够与生物炭表面含氧官能团 (如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等) 形成氢键<sup>[32]</sup>, 从而引起聚集; 或者生物炭胶体上吸附的乙酸能堵塞生物炭中部分孔隙<sup>[33-34]</sup>, 减少了表面负电荷, 引起聚集。本研究中半乳糖、赖氨酸对小麦生物炭和木屑生物炭的稳定性几乎没有影响 (表 1), 由图 2 可以看出, 可能由于加入半乳糖、赖氨酸浓度过低, 与生物炭胶体几乎不发生任何作用, 生物炭胶体的电势没有明显变化, 因此不影响生物炭胶

体的稳定性。Li 等<sup>[35]</sup>的研究也发现根系分泌物浓度高低对氧化石墨烯的稳定性具有一定的影响, 具体程度与根系分泌物种类有关。

生物炭胶体电泳迁移率 (EPM) 的绝对值随着盐浓度的增加而减小 (图 6), 说明随着盐浓度的增加, 胶体表面电荷的负电荷变小, 生物炭胶体的  $\zeta$  电势绝对值降低。当达到一定的离子强度后, 不同处理下的两种生物炭胶体的 EPMs 值不再发生显著变化, 即达到了 CCC 值。与其他处理相比, 加入乙酸的两种生物炭胶体 EPMs 绝对值相对较小, 更快地达到临界聚沉浓度, 表明加入乙酸可以减少生物炭胶体表面的负电荷, 使静电排斥力减弱, 稳定性降低, 更容易发生聚集。因此, WB-AcOH 胶体的 CCC 值为  $144 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , PB-AcOH 胶体的 CCC 值为  $149 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远低于其他处理的 CCC 值, 与前文聚集实验结果相符。

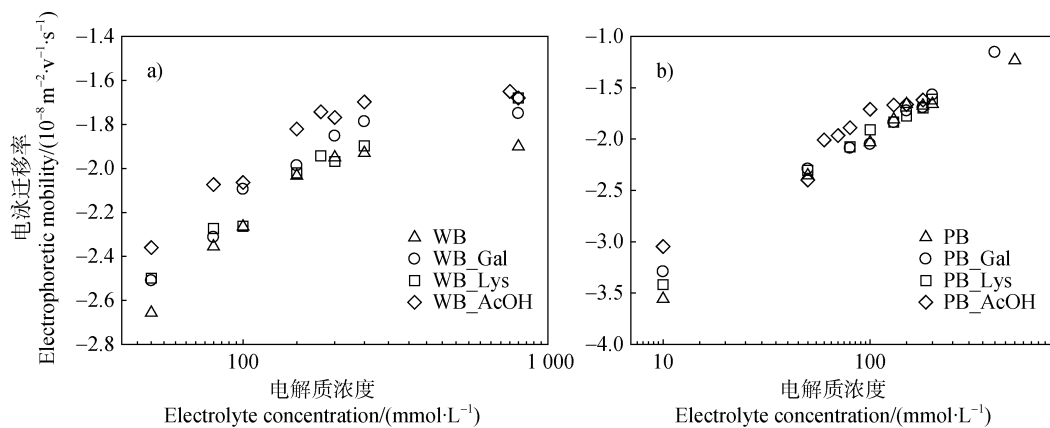


图 6 不同处理下 WB (a) 和 PB (b) 胶体的电泳迁移率 (EPM)

Fig. 6 Electrophoretic mobility (EPM) of WB (a) and PB (b) colloids under different treatments

在聚集实验中, 小麦生物炭胶体和木屑生物炭胶体表现出相同的规律, 且相同处理下的 WB 与 PB 的临界聚沉浓度也相差甚微。可能由于两种原材料热裂解生成的生物炭官能团组成和含量类似, 且携带电荷量相近, 因此在聚集实验中, 根系分泌物组分对小麦生物炭与木屑生物炭胶体的影响没有显著差异。

#### 2.4 典型根系分泌物组分对生物炭胶体迁移的影响

图 7a 和图 7c 显示了在  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 和 pH 为 7.2 条件下, 典型根系分泌物组分的添加对 WB 和 PB 在多孔介质中的穿透曲线的影响。两种生物炭胶体迁移规律比较相似, 在通入 0.8 PV 左右生物炭胶体悬浮液时开始淋出, 在 1.5~3.8 PV 达到穿透

平台期, 小麦生物炭胶体穿透平台峰值分别为 0.8 (WB)、0.8 (WB-Gal)、0.8 (WB-Lys) 和 0.6 (WB-AcOH), 木屑生物炭胶体穿透平台峰值分别为 0.8 (PB)、0.8 (PB-Gal)、0.8 (PB-Lys) 和 0.6 (PB-AcOH)。在 3.0 PV 时, 柱子开始用背景溶液淋洗, 在 3.8~4.1 PV 左右胶体迁移速率迅速下降, 5.0 PV 以后出流液中几乎检测不出任何生物炭胶体。与未加入根系分泌物组分的生物炭胶体穿透曲线相比, 半乳糖、赖氨酸对生物炭胶体穿透曲线峰值几乎没有影响, 乙酸使两种生物炭胶体穿透曲线峰值降低, 这表明乙酸存在条件下生物炭胶体在柱子中存在较多的滞留。图 7b 和图 7d 为典型根系分泌物组分存在下两种生物炭胶体在多孔介质中的滞留曲



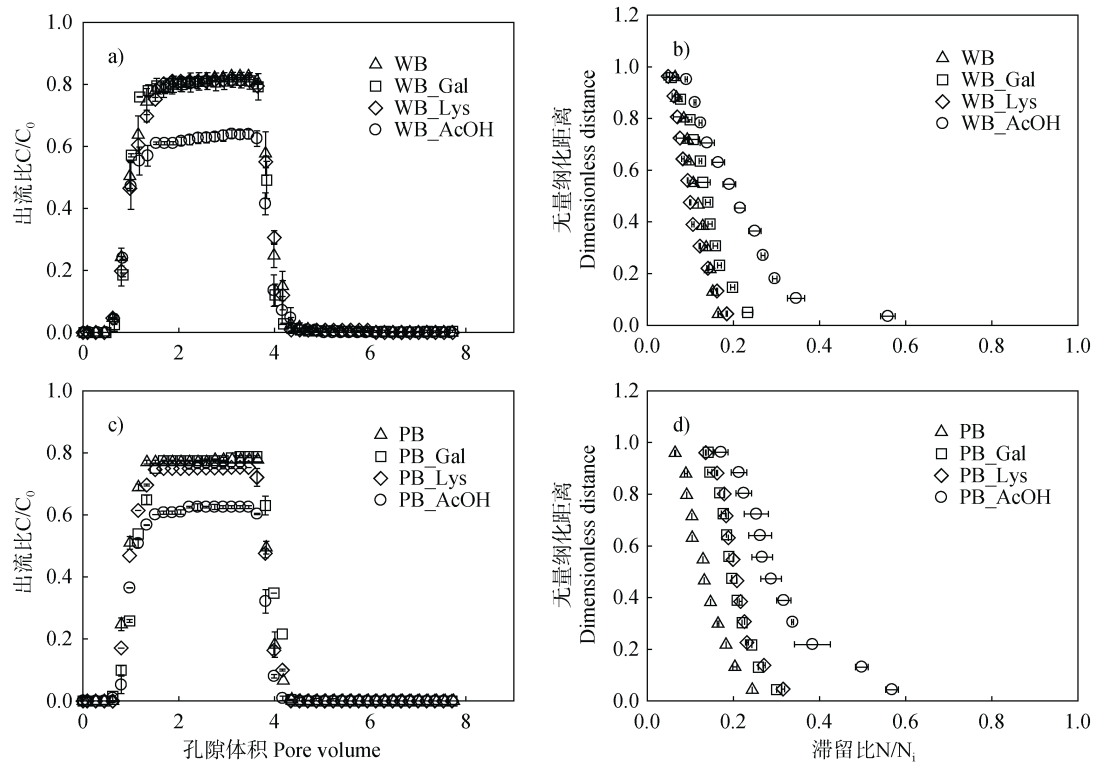


图7 不同处理下 WB 和 PB 的穿透曲线 (a, c) 和滞留曲线 (b, d)

Fig. 7 Breakthrough curves (a, c) and retention curves (b, d) of WB and PB under different treatments

线, 生物炭胶体滞留程度随着离入水口距离越近而逐渐增大。与其他处理下的生物炭胶体相比, 乙酸造成生物炭胶体滞留程度明显较高, 与穿透曲线规律相符合。

结合  $\zeta$  电势 (表 1) 进行分析, 生物炭胶体与石英砂表面电势均为负值, 存在较强静电斥力, 因此, 砂柱迁移实验是不利吸附条件<sup>[7]</sup>。加入半乳糖、赖氨酸后, 两种生物炭胶体电势基本没有变化, 加入乙酸后, 两种生物炭胶体电势绝对值明显降低, 最大排斥势垒变小, 生物炭胶体与石英砂间静电斥力减小, 从而更容易吸附在石英砂表面, 使胶体滞留量增加。此外, 乙酸的存在通过提高生物炭胶体的聚集, 降低了胶体在石英砂柱中的迁移能力, 与 Li 等<sup>[35]</sup>研究结果一致。

### 3 结论

本研究通过聚集实验与饱和柱迁移实验, 探究了半乳糖、赖氨酸及乙酸等典型植物根系分泌物组分对小麦和木屑生物炭胶体的稳定性和迁移能力的

影响。主要结论如下: (1) 与生物炭胶体本身的聚集特性相比, 半乳糖和赖氨酸浓度较低时对生物炭胶体聚集行为影响较小, 乙酸显著降低了生物炭胶体的稳定性; (2) 小麦生物炭胶体与木屑生物炭胶体稳定性类似, 三种典型根系分泌物组分对这两种生物炭胶体稳定性的影响也类似; (3) 与生物炭胶体本身迁移性相比, 半乳糖、赖氨酸浓度较低时对小麦生物炭和木屑生物炭胶体在饱和石英砂柱中的迁移能力几乎没有影响, 乙酸较显著地减弱了生物炭胶体的迁移能力。

### 参考文献 (References)

- [1] Wang Y, Zhang W, Shang J Y, et al. Chemical aging changed aggregation kinetics and transport of biochar colloids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (14): 8136—8146.
- [2] Ren X Y, Zeng G M, Tang L, et al. Effect of exogenous carbonaceous materials on the bioavailability of organic pollutants and their ecological risks[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2018, 116: 70—81.
- [3] Chen M, Wang D J, 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.
- [ 4 ] Obia A, Børresen T, Martinsen V, et al. Vertical and lateral transport of biochar in light-textured tropical soils[J]. Soil and Tillage Research, 2017, 165: 34—40.
- [ 5 ] Fang J, Jin L, Cheng L L, et al. Advancement in research on stability of biochar in the environment[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56 ( 5 ): 1034—1047. [方婧, 金亮, 程磊磊, 等. 环境中生物炭稳定性研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56 ( 5 ): 1034—1047.]
- [ 6 ] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Long-term aging of biochar: A molecular understanding with agricultural and environmental implications[J]. Advances in Agronomy, 2017, 141: 1—51.
- [ 7 ] Wang D J. Transport and retention of biochar colloids and representative engineered nanoparticles in saturated porous media[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014. [汪登俊. 生物炭胶体和几种人工纳米粒子在饱和多孔介质中的迁移和滞留研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.]
- [ 8 ] Rechberger M V, Kloss S, Rennhofer H, et al. Changes in biochar physical and chemical properties: Accelerated biochar aging in an acidic soil[J]. Carbon, 2017, 115: 209—219.
- [ 9 ] Wu L K, Lin X M, Lin W X. Advances and perspective in research on plant-soil-microbe interactions mediated by root exudates[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2014, 38 ( 3 ): 298—310. [吴林坤, 林向民, 林文雄. 根系分泌物介导下植物-土壤-微生物互作关系研究进展与展望[J]. 植物生态学报, 2014, 38 ( 3 ): 298—310.]
- [ 10 ] Liao Q H, Liu H, Lu C, et al. Root exudates enhance the PAH degradation and degrading gene abundance in soils[J]. Science of the Total Environment, 2021, 764: 144436.
- [ 11 ] Tian Y, Liu C H, Smucker A J M, et al. Plant root exudates decrease mobility of smectite colloids in porous media in contrast to humic acid[J]. Soil Science Society of America Journal, 2015, 79 ( 2 ): 467—475.
- [ 12 ] Tu S X, Sun J H, Guo Z F, et al. On relationship between root exudates and plant nutrition in rhizosphere[J]. Soil and Environmental Sciences, 2000, 9 ( 1 ): 64—67. [涂书新, 孙锦荷, 郭智芬, 等. 植物根系分泌物与根际营养关系评述[J]. 土壤与环境, 2000, 9 ( 1 ): 64—67.]
- [ 13 ] Luo X M, Zhou S Y, Yang X. Classification and function of plant roots exudates[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47 ( 4 ): 37—39, 45. [罗晓蔓, 周书宇, 杨雪. 植物根系分泌物的分类和作用[J]. 安徽农业科学, 2019, 47 ( 4 ): 37—39, 45.]
- [ 14 ] Du J J, Hu X G, Mu L, et al. Root exudates as natural ligands that alter the properties of graphene oxide and environmental implications thereof[J]. RSC Advances, 2015, 5 ( 23 ): 17615—17622.
- [ 15 ] Servin A D, White J C. Nanotechnology in agriculture: Next steps for understanding engineered nanoparticle exposure and risk[J]. NanoImpact, 2016, 1: 9—12.
- [ 16 ] Ren X H, Wang F, Cao F M, et al. Desorption of atrazine in biochar-amended soils: Effects of root exudates and the aging interactions between biochar and soil[J]. Chemosphere, 2018, 212: 687—693.
- [ 17 ] Molina R, Al-Salama Y, Jurkschat K, et al. Potential environmental influence of amino acids on the behavior of ZnO nanoparticles[J]. Chemosphere, 2011, 83 ( 4 ): 545—551.
- [ 18 ] Zakaria H M, Shah A, Konieczny M, et al. Small molecule- and amino acid-induced aggregation of gold nanoparticles[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2013, 29 ( 25 ): 7661—7673.
- [ 19 ] Slowey A J, Johnson S B, Rytuba J J, et al. Role of organic acids in promoting colloidal transport of mercury from mine tailings[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 ( 20 ): 7869—7874.
- [ 20 ] Lowry G V, Shaw S, Kim C S, et al. Macroscopic and microscopic observations of particle-facilitated mercury transport from New Idria and Sulphur Bank mercury mine tailings[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 ( 19 ): 5101—5111.
- [ 21 ] Yang W, Hao D D, Xu D H, et al. Transport and retention of biochar particles in saturated porous media[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2017, 48 ( 2 ): 304—312. [杨雯, 郝丹丹, 徐东昊, 等. 生物炭颗粒在饱和多孔介质中的迁移与滞留[J]. 土壤通报, 2017, 48 ( 2 ): 304—312.]
- [ 22 ] Feng T T, Yang W, Liu K S, 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. [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.]
- [ 23 ] Yang W, Shang J Y, 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.
- [ 24 ] Shen M H, Yin Y G, Booth A, et al. Effects of molecular weight-dependent physicochemical heterogeneity of natural organic matter on the aggregation of fullerene nanoparticles in mono- and di-valent electrolyte solutions[J]. Water Research, 2015, 71: 11—20.
- [ 25 ] Holthoff H, Egelhaaf S U, Borkovec M, et al. Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering[J]. Langmuir, 1996, 12 ( 23 ): 5541—5549.
- [ 26 ] Yang W, Wang Y, Sharma P, et al. Effect of naphthalene on transport and retention of biochar colloids through

- saturated porous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 530: 146—154.
- [ 27 ] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 83 ( 1 ): 138—145.
- [ 28 ] Gregory J. Interaction of unequal double layers at constant charge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 51 ( 1 ): 44—51.
- [ 29 ] Zhu X, Chen H, Li W, et al. Aggregation kinetics of natural soil nanoparticles in different electrolytes[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65 ( 2 ): 206—217.
- [ 30 ] Shrotri S, Somasundaran P. Particle deposition and aggregation, measurement, modeling and simulation[J]. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 125 ( 1 ): 93—94.
- [ 31 ] Hua Z L, Zhang J N, Bai X, et al. Aggregation of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites in aqueous environment: Influence of environmental factors and UV irradiation[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 196—205.
- [ 32 ] Li X Y, Pignatello J J, Wang Y Q, et al. New insight into adsorption mechanism of ionizable compounds on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 ( 15 ): 8334—8341.
- [ 33 ] Zhu B, Fan T X, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153 ( 1/2 ): 300—308.
- [ 34 ] Feng Y F, Dionysiou D D, Wu Y H, et al. Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified Swede rape straw: Adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138: 191—197.
- [ 35 ] Li X H, Gao B, Xu H X, et al. Effect of root exudates on the stability and transport of graphene oxide in saturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125362.

( 责任编辑: 檀满枝 )