

人工回灌过程中溶菌酶在不同粒径含水介质中的迁移-沉积行为

夏璐,张倩瑜,张智钦,秦梦洁,刘金慧,张彧齐

(山东科技大学地球科学与工程学院,山东青岛266590)

摘要:微生物堵塞是制约人工回灌工程推广的重要瓶颈。溶菌酶可水解微生物胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)具有缓解堵塞的潜力,其在含水介质中的迁移能力直接决定应用效果。本研究通过室内吸附与一维渗流试验,探究了溶菌酶在不同粒径含水介质中的吸附特征及迁移-沉积行为,揭示了介质粒径的影响机制。研究表明,溶菌酶在石英砂表面的吸附符合准二级动力学模型,以物理吸附为主,吸附平衡时间为120 min;吸附量随粒径减小而增大,粗砂、中砂、细砂最大吸附量分别为23.25、31.25、34.48 $\mu\text{g/g}$ 。迁移行为方面,溶菌酶穿透时间随粒径减小显著延长(粗砂80 min 穿透,中砂240 min 穿透,细砂试验周期内未穿透),沉积量随粒径减小而增加,且主要富集于表层(细砂表层达163.05 $\mu\text{g/g}$)。溶菌酶的迁移会影响介质渗透性:粗砂渗透性稳定,中砂表层渗透性在初期波动明显,细砂因大量沉积其渗透性持续下降,试验结束时表层相对渗透系数降至0.7左右。研究结果可为人工回灌中溶菌酶防控微生物堵塞提供理论依据,并为地下水资源的安全回灌与可持续开发利用提供技术支持。

关键词:溶菌酶;石英砂;迁移-沉积;人工回灌;含水层堵塞

中图分类号:X751;X172

文献标志码:A

Transport-deposition behavior of lysozyme in aquifer media with different particle sizes during managed aquifer recharge

XIA Lu, ZHANG Qianyu, ZHANG Zhiqin, QIN Mengjie, LIU Jinhui, ZHANG Yuqi

(College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Microbial clogging represents a critical bottleneck restricting the promotion of artificial recharge projects. Capable of hydrolyzing extracellular polymeric substances (EPS), lysozyme exhibits potential for mitigating such clogging and its migration capacity in aquifer media directly determines its practical application performance. In this study, laboratory adsorption and one-dimensional seepage experiments were conducted to investigate the adsorption characteristics and migration-deposition behavior of lysozyme in aquifer media with different particle sizes, and to elucidate the underlying mechanism medium particle size influence. The results demonstrate that the adsorption of lysozyme in quartz sand follows the pseudo-second-order kinetic model, dominated by physical adsorption, with an adsorption equilibrium time of 120 min. The adsorption capacity increases with the decrease of particle sizes, with the maximum adsorption capacities of coarse sand, medium sand, and fine sand being 23.25, 31.25, and 34.48 $\mu\text{g/g}$, respectively. Regarding migration behavior, the breakthrough time of lysozyme is significantly prolonged as the particle sizes decrease (80 min for coarse sand, 240 min for medium sand, and no breakthrough observed in fine sand within the experimental period). The

收稿日期:2025-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(42477088)

作者简介:夏璐(1985—),女,山东淄博人,教授,博士,主要从事地下水污染与防治研究。

张彧齐(1993—),女,山东青岛人,讲师,博士,主要从事地下水污染与防治研究,本文通信作者。

E-mail:zyqsdu@163.com

deposition amount increases with the decrease of particle sizes, with lysozyme predominantly enriching in the surface layer (163.05 $\mu\text{g/g}$ in the surface layer of fine sand). The migration of lysozyme exerts an impact on the permeability of media: coarse sand maintains stable permeability; the surface permeability of medium sand fluctuates remarkably in the initial stage; the permeability of fine sand decreases continuously due to the massive deposition of lysozyme, with the surface relative hydraulic conductivity declining to approximately 0.7 at the end of the experiment. The study findings provide theoretical insights into lysozyme-mediated microbial clogging mitigation during managed aquifer recharge, and provide technical support for the safe recharge and sustainable exploitation of groundwater resources.

Key words: lysozyme; quartz sand; transport-deposition; artificial recharge; aquifer clogging

地下水是生态系统的重要组成要素,维持人类的正常生活与自然生态功能的稳定。然而,随着人口增长、城市化加速和气候变化加剧,水资源供需矛盾日益显著。过度开采地下水导致区域地下水位下降、地面沉降、地下水水质恶化等环境地质问题,制约着社会经济的进一步发展^[1]。地下水人工回灌是解决上述问题的重要技术手段之一,该技术又称管理含水层补给(managed aquifer recharge, MAR),是指针对性地对含水层进行回灌,是恢复地下水储量、改善水质并调控水循环的系统工程技术。然而在实际回灌过程中,会发生含水层堵塞问题,其中微生物堵塞严重制约了回灌效能。微生物堵塞主要由微生物活动及其代谢产物引发,其核心过程包括菌体细胞增殖、胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)^[2]积累。缓解微生物堵塞的主要方法有减少营养物质、使用化学试剂、机械清洗等^[3],最常用的方法是使用化学试剂和机械清洗,但通过机械清洗,如水力冲洗无法完全恢复介质的渗透性,在处理含有EPS的介质时存在局限性,难以彻底清除堵塞物^[4],而使用化学试剂会对地下水环境造成二次污染^[5]。与水力冲洗和传统化学杀菌剂(如次氯酸钠)相比,生物酶具有催化作用专一、反应产物无毒、安全程度高等优点。生物酶通过靶向降解生物膜关键组分,不仅可以有效恢复含水层渗透性,还可规避化学残留引发的生态风险^[6-7]。

溶菌酶是一种天然抗菌蛋白质,大量存在于眼泪、唾液、血清、牛奶、禽类蛋清以及某些细菌和噬菌体中,能够有效水解细菌EPS并抑制细菌生长^[8],可缓解人工回灌过程中的微生物堵塞。尽管溶菌酶在实验室条件下表现出优异的生物膜清除和抑菌能力^[9-10],但在地下水回灌工程中的实际效能高度依赖其在含水层中的迁移和沉积过程,要使溶菌酶发挥作用,需使其在回灌介质中完成有效迁移并靶向定位于生物膜。目前,关于溶菌酶等生物大分子在含水介质中的迁移行为已积累了一定研究基础。李颜^[11]以石英砂为介质,探讨了胡敏酸和针铁矿对溶菌酶和酸性磷酸酶迁移与滞留行为的影响。Dong等^[12]利用海砂研究了牛血清蛋白与溶菌酶对纳米塑料运移及滞留的协同效应。Yan等^[13]基于石英砂试验,分析了牛血清蛋白对高岭石胶体稳定性及迁移能力的影响。Smith等^[14]关注了朊病毒蛋白在土壤环境中的迁移特征及其影响因素。然而,现有研究多集中于溶菌酶与其他组分的相互作用,尚缺乏针对介质粒径对溶菌酶迁移-沉积行为影响的系统探讨。

基于此,本研究通过室内吸附试验,拟合溶菌酶在石英砂表面的吸附动力学与热力学模型,以揭示不同粒径介质对溶菌酶吸附能力的影响机制。在此基础上,开展一维渗流试验,模拟人工回灌条件下溶菌酶在含水层中的迁移过程,通过绘制其在不同粒径介质中的穿透与沉积曲线,系统阐明介质粒径对溶菌酶迁移-沉积行为的关键影响机制。同时,通过监测渗流过程中介质的饱和渗透系数的变化,进一步解析溶菌酶迁移对含水层渗透性的影响规律。本研究可为人工回灌过程中含水层微生物堵塞的精准防控与地下水资源可持续开发利用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验药品

溶菌酶($\text{C}_{125}\text{H}_{196}\text{N}_{40}\text{O}_{36}\text{S}_2$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,化学纯;氯化钠(NaCl)购自烟台远东精细化工有限公司,化学纯;氢氧化钠(NaOH)购自天津市永大化学试剂有限公司,化学纯;试验用水为去离子水。

1.2 含水介质

采用筛分法^[15]分别选取粒径 0.5~0.7 mm、0.3~0.4 mm 和 0.1~0.2 mm 的标准石英砂作为供试含水介质。用去离子水对石英砂进行多次清洗。将洗净的石英砂置于 105 °C 的烘箱中烘干至恒重,烘干后密封保存备用。试验前对石英砂进行高温灭菌(121 °C, 15 min)。如图 1 所示为供试石英砂的粒径累计分布曲线,其中粗砂、中砂和细砂的 d_{90} (累计分布百分数达到 90% 时对应的粒径值) 分别为 0.720、0.329、0.145 mm。

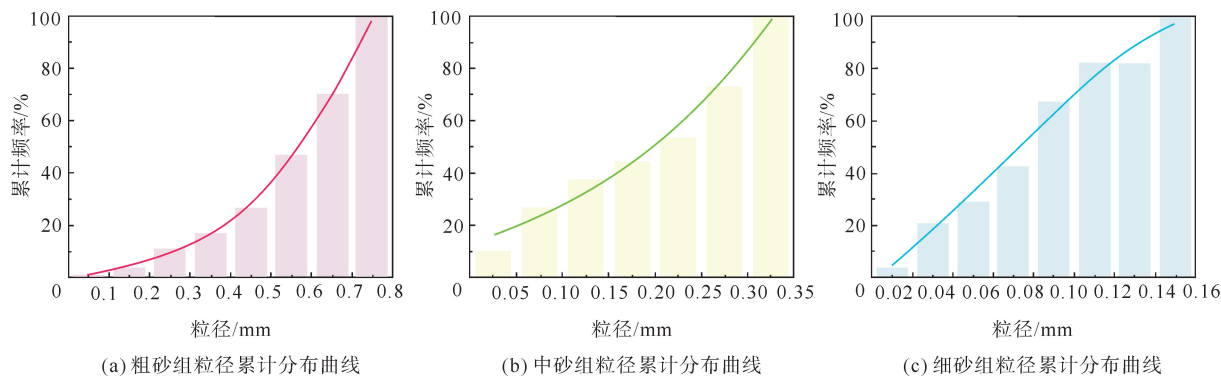


图 1 供试含水介质粒径累计分布曲线

Fig. 1 Cumulative distribution curve of particle sizes in the tested aqueous medium

1.3 试验装置

一维渗流柱由厚 2 mm 的有机玻璃制成,高 38 cm,内径 6 cm,有效填充高度为 16 cm。渗流柱分为 3 个功能区:顶部为缓冲区,中部为含水介质填充区,底部为布水区。渗流柱侧壁设溢流口和测压孔,测压孔位于距填充介质表层 0、2、6、12 和 16 cm 处,测压孔通过硅胶管与测压板相连(如图 2)。

1.4 试验方法

1.4.1 溶菌酶浓度测定

以浓度 500 mg/L 的溶菌酶溶液作为标准工作液,分别吸取 1、2、3、4、5 mL 标准工作液于 25 mL 试管中,加入 0.9% NaCl 溶液稀释至刻线,混匀;采用 0.9% NaCl 作为空白对照,使用紫外分光光度计(UV-2802, 尤尼柯(上海)仪器有限公司)在特征吸收波长 281 nm 处分别测定各梯度浓度溶菌酶溶液的光密度(optical density, OD) 值,以吸光度为横坐标,溶菌酶浓度为纵坐标绘制标准曲线,最终溶菌酶浓度通过标准曲线进行定量计算(图 3)。

1.4.2 室内吸附试验

1) 吸附动力学

配制浓度为 40 mg/L 的溶菌酶溶液(pH=6.9±0.3),移取 20 mL 加入含有 5 g 不同粒径石英砂的灭菌离心管中,将样品置

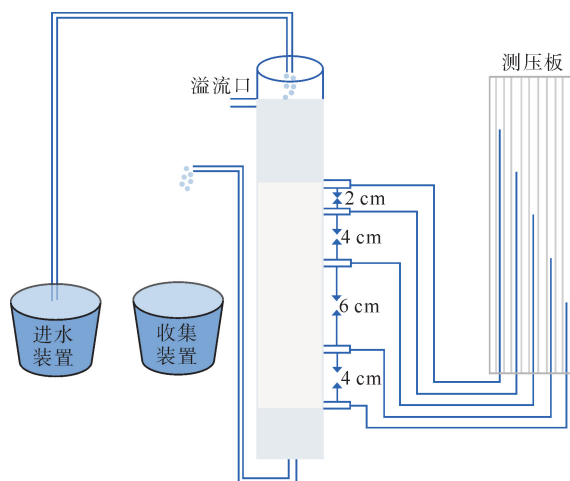


图 2 一维渗流装置

Fig. 2 One-dimensional seepage device

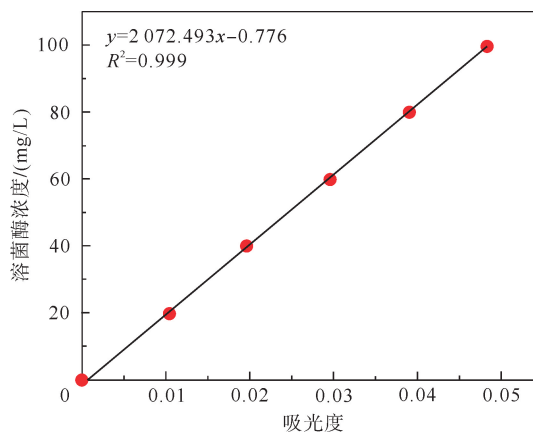


图 3 溶菌酶浓度标准曲线

Fig. 3 Standard curve of lysozyme concentration

于恒温振荡器中,在 25 ℃、180 r/min 下振荡,分别在 0、10、20、40、60、90、120、150、180、210、240 min 后取样。样品取出后静置 15 min,取上清液在 6 000 r/min 下离心 10 min,在波长 281 nm 处测吸光度,根据标准曲线计算溶菌酶浓度。每组试验设置 3 个平行样。

按照式(1)计算溶菌酶在石英砂表面的吸附量,绘制吸附动力学曲线,并与经典吸附动力学模型进行拟合,获得吸附速率常数 k 和平衡时的吸附量 Q_e 等参数。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量, $\mu\text{g/g}$; C_0 为溶菌酶的初始浓度, mg/L ; C_t 为溶菌酶在 t 时刻的浓度, mg/L ; V 为吸附体系中溶菌酶溶液的体积, mL ; m 为吸附体系中石英砂的质量, g 。

2) 吸附热力学

分别配制浓度为 10、20、40、60、80、100 mg/L 的溶菌酶溶液,移取 20 mL 加入含 5 g 不同粒径石英砂的灭菌离心管中。将样品置于恒温振荡器中,在 25 ℃、180 r/min 条件下振荡 120 min 后将样品取出静置 15 min,6 000 r/min 离心 10 min,取上清液在波长 281 nm 处测吸光度,并根据标准曲线计算溶菌酶浓度。每组试验设置 3 个平行样,按照式(1)计算吸附量,绘制等温吸附曲线,并与经典等温吸附模型进行拟合,获取吸附平衡常数 K 和最大吸附量 Q_m 等参数。

1.4.3 一维渗流试验

试验装置连接完成后,首先注入去离子水检查系统气密性,随后将装置内的水排空。采用等容重法^[16]将预处理后的石英砂分层装入渗流柱;每次称取定量砂样,使用无菌捣棒将其均匀压实至厚度约 1 cm,并通过蠕动泵以 0.5 mL/min 的流速缓慢注入去离子水,确保整个装填过程中液面始终高于砂面。重复上述步骤,直至填砂总高度达 16 cm。装柱结束后,关闭进出水阀,静止饱和 24 h 以进一步排除残留气泡。然后,调节进出水口高度差为 6 cm,开启潜水泵与紫外灭菌灯,开始渗流试验。将 40 mg/L 溶菌酶溶液自上而下持续注入砂柱,每 10 min 于出液口收集流出液,使用紫外分光光度计在 281 nm 处测定吸光度并计算溶菌酶浓度。上述试验均在 25 ℃ 恒温环境下进行,每组试验至少重复 2 次。

渗流试验结束后,测定石英砂表面的溶菌酶浓度,由式(2)计算单位质量石英砂表面的溶菌酶沉积量,以表征其在介质上的沉积量。

$$Q_L = \frac{C_L \times V_{\text{NaOH}} \times 1\,000}{m_s} \quad (2)$$

式中: Q_L 为单位质量石英砂的溶菌酶沉积量, $\mu\text{g/g}$; C_L 为溶菌酶的浓度, mg/L ; V_{NaOH} 为氢氧化钠溶液体积, L ; m_s 为石英砂的质量, g 。

同时,测定介质饱和渗透系数(K_s),表征溶菌酶在迁移过程中引起的含水层堵塞。依据达西定律,计算渗流柱不同层位含水介质的渗透系数:

$$K_s^i = \frac{Q \times L^i}{A \times \Delta H^i} \quad (3)$$

式中: K_s^i 是渗流柱第 i 层含水介质的饱和渗透系数, cm/s ; Q 为出水流量, mL/s ; L^i 是两个渗压管之间的距离, cm ; ΔH^i 是两个渗压管之间的水头差, cm ; A 是渗流柱横截面积, cm^2 。

采用相对饱和渗透系数对介质渗透系数均质化,计算式为:

$$(K_s^i)' = \frac{K_s^i(t)}{K_s^i(0)} \quad (4)$$

式中: $(K_s^i)'$ 是第 i 层介质的相对饱和渗透系数; $K_s^i(t)$ 为第 i 层介质 t 时刻的饱和渗透系数, cm/s ; $K_s^i(0)$ 为第 i 层介质的初始渗透系数, cm/s 。

1.4.4 Zeta 电位测定

采用 Zeta 电位-粒度-分子量分析仪(90Plus PALS,布鲁克海文仪器公司)测试样品 Zeta 电位。测试前,将样品制成悬浮液,每次测试 3 个平行样。

1.4.5 红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer, FTIR; Nicolet iS10, 赛默飞世尔科技)测试吸附试验前后石英砂表面官能团的变化。测试前,将所有样品冷冻干燥,充分研磨后,以 1:99 的比例(质量比)与光谱纯 KBr 混合后压制成片,再进行 FTIR 分析,扫描区域 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附规律

2.1.1 吸附动力学

吸附动力学曲线能够有效反映溶菌酶在石英砂表面的吸附过程,通过分析吸附量随时间的变化规律,可以确定溶菌酶与石英砂体系达到吸附平衡的状态。由图 4 可以看出,0~20 min 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附均处于快速吸附阶段,不同粒径组的吸附量均快速上升,粗砂组、中砂组和细砂组的溶菌酶吸附量分别从 0 增至 18.49、22.84 和 22.04 $\mu\text{g/g}$;20~120 min,吸附速率逐渐变缓,粗砂组吸附量从 18.49 $\mu\text{g/g}$ 增至 23.29 $\mu\text{g/g}$,中砂组吸附量从 22.84 $\mu\text{g/g}$ 增至 28.86 $\mu\text{g/g}$,细砂组吸附量从 22.04 $\mu\text{g/g}$ 增至 30.82 $\mu\text{g/g}$;120~240 min,粗砂、中砂和细砂组的吸附量分别稳定在 23.29、28.86 和 30.82 $\mu\text{g/g}$ 。上述结果表明,当吸附进行到 120 min 时,溶菌酶在三种粒径石英砂表面的吸附量均趋于稳定,达到吸附平衡时,不同粒径含水介质对溶菌酶的吸附量表现为细砂(30.82 $\mu\text{g/g}$)>中砂(28.86 $\mu\text{g/g}$)>粗砂(23.29 $\mu\text{g/g}$)。

本研究采用准一级和准二级吸附动力学模型^[17-18](表 1)来拟合溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附过程,结果如图 5 所示,拟合参数见表 2。粗砂、中砂和细砂的准二级模型参数 R^2 值分别为 0.997、0.995、0.981,均大于各粒径组的准一级模型的 R^2 值(分别为 0.865、0.995、0.963),并且各组平衡吸附量的试验值与准二级吸附动力学模型的计算值吻合较好,说明在本试验条件下,利用准二级模型能够更好地预测溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附动力学行为。准二级动力学模型的假设^[19]是吸附速率与吸附剂表面未被占据的活性位点数的平方成正比,适用于描述受到吸附剂表面活性位点数量限制的吸附过程。结合上述模型特性及试验数据表明,溶菌酶在石英砂表面的吸附速率取决于溶菌酶分子与石英砂表面活性位点特异性的结合。

2.1.2 吸附等温线

吸附等温线可反映吸附质在吸附平衡时在固液两相间的分布状况^[20]。目前,有很多模型用来描述吸附等温线的数据,其中常用于固液吸附的等温吸附模型有 Langmuir、Freundlich 和 Henry 模型^[20],其模型数学表达式如表 3 所示。

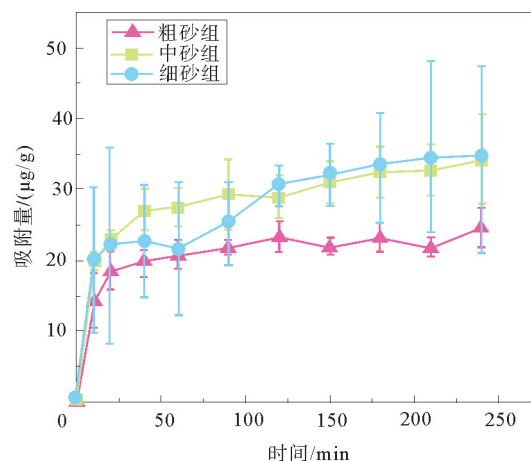


图 4 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附动力学曲线

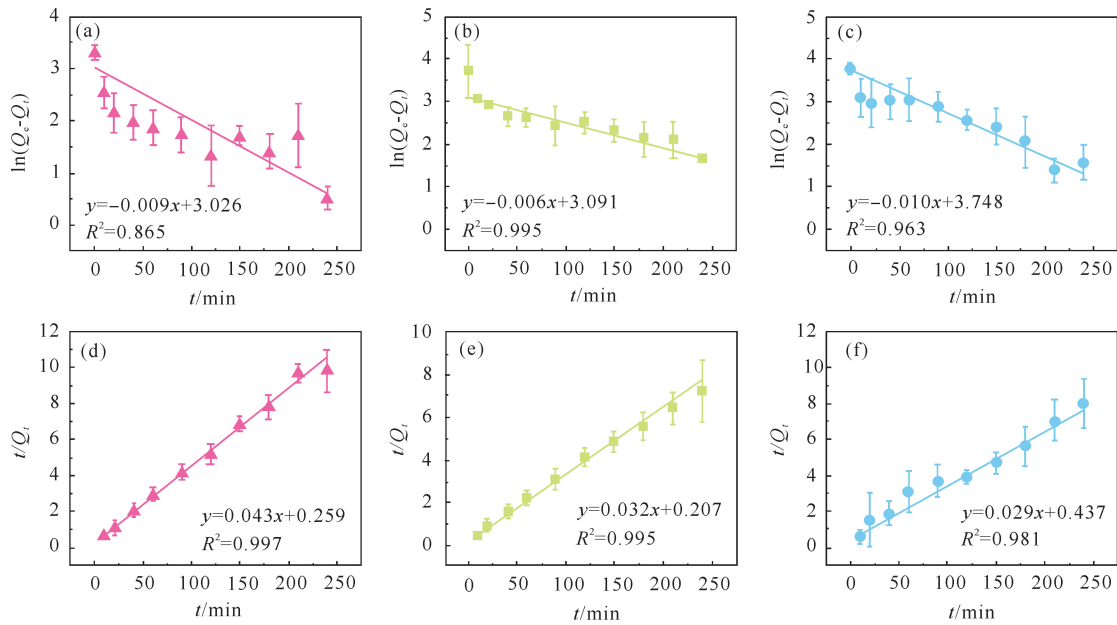
Fig. 4 Adsorption kinetics curves of lysozyme in quartz sands with different particle sizes

表 1 吸附动力学模型相关公式

Table 1 Formulas and parameters related to adsorption kinetics model

动力学模型	公式
准一级动力学模型 ^[17]	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$
准二级动力学模型 ^[18]	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$

注: k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$; Q_e 为平衡时的吸附量, $\mu\text{g/g}$; Q_t 为 t 时刻的吸附量, $\mu\text{g/g}$ 。



(a)粗砂组准一级动力学模型拟合曲线;(b)中砂组准一级动力学模型拟合曲线;(c)细砂组准一级动力学模型拟合曲线;
(d)粗砂组准二级动力学模型拟合曲线;(e)中砂组准二级动力学模型拟合曲线;(f)细砂组准二级动力学模型拟合曲线

图5 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附动力学模型拟合

Fig. 5 Fitting of adsorption kinetics models for lysozyme in quartz sands with different particle sizes

表2 吸附动力学模型拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption kinetics model

试验组	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2	Q_e
粗砂组	0.009	0.865	20.616	6×10^{-4}	0.997	23.256
中砂组	0.006	0.995	21.795	2×10^{-4}	0.995	31.250
细砂组	0.010	0.963	42.559	1×10^{-4}	0.981	34.483

溶菌酶在不同粒径石英砂表面的等温吸附曲线如图6所示。由图6可以看出,随着溶菌酶浓度的增加(10~60 mg/L),其在不同粒径石英砂表面的吸附量也呈增加趋势。粗砂组吸附量由9.94 $\mu\text{g/g}$ 增至27.32 $\mu\text{g/g}$,中砂组吸附量由12.55 $\mu\text{g/g}$ 增至39.11 $\mu\text{g/g}$,细砂组吸附量由13.93 $\mu\text{g/g}$ 增至40.43 $\mu\text{g/g}$,表明石英砂表面存在充足的吸附点位,能够为溶菌酶吸附提供必要条件。而当溶液中溶菌酶浓度从60 mg/L 增至100 mg/L 时,溶菌酶在

不同粒径石英砂表面的吸附量维持稳定,粗砂组、中砂组和细砂组的溶菌酶吸附量分别维持在27.32、39.10和40.42 $\mu\text{g/g}$,这说明溶菌酶在石英砂表面的吸附并不是随着溶菌酶浓度的升高而增高的,当石英砂表面的有效吸附点位达到饱和时,不同粒径石英砂对溶菌酶的吸附达到最大值。

表3 等温吸附模型相关公式

Table 3 Relevant formulas of isothermal adsorption models

热力学模型	公式
Langmuir 模型	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}$
Freundlich 模型	$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Henry 模型	$Q_e = K_H C_e$

注: K_L 为 Langmuir 模型的吸附平衡常数, $(\text{L} \cdot \mu\text{g})/(\text{g} \cdot \text{mg})$; K_F 为 Freundlich 模型的吸附平衡常数, $(\mu\text{g/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$; K_H 为 Henry 模型的吸附平衡常数, $(\mu\text{g} \cdot \text{L})/(\text{g} \cdot \text{mg})$; C_e 为平衡浓度, mg/L ; Q_m 为最大吸附量, $\mu\text{g/g}$; n 为吸附作用机制的特征指数。

将等温吸附数据与 Langmuir、Freundlich 和 Henry 模型进行拟合,结果如图 7 所示,拟合参数见表 4。粗砂、中砂和细砂的 Langmuir 模型参数 R^2 值分别为 0.994、0.953、0.977,均大于各粒径组的 Freundlich 模型的 R^2 值(分别为 0.984、0.906、0.954)和 Henry 模型的 R^2 值(分别为 0.930、0.644、0.621),说明在本试验条件下,Langmuir 模型能够较好地描述石英砂对溶菌酶的吸附。Langmuir 模型^[21]的假设明确指向单分子层吸附机制,该模型认为,吸附过程仅发生在吸附剂表面的活性位点上,且当表面所有活性位点被吸附质分子占据后,吸附即达到饱和状态,不会进一步发生多层堆积。结合模型对试验数据的良好拟合效果表明,溶菌酶在石英砂表面的吸附受限于位点数量,不是无限制的多层堆积,当石英砂表面活性位点被溶菌酶分子完全占据后,即使增加溶液浓度,吸附量也不再提升。

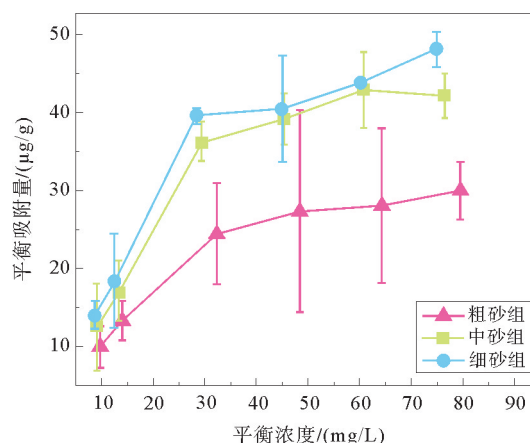
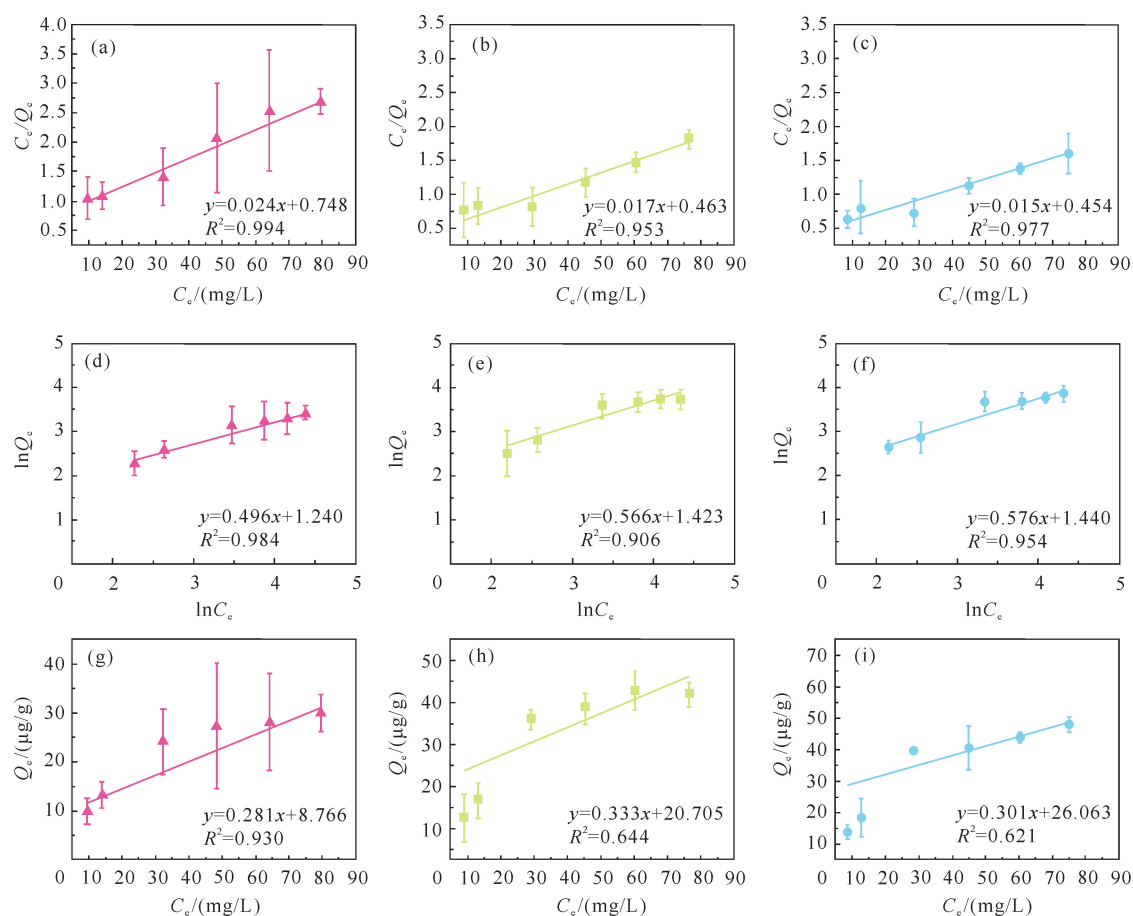


图 6 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的等温吸附曲线

Fig. 6 Isothermal adsorption curves of lysozyme in quartz sands with different particle sizes



(a)粗砂组 Langmuir 模型拟合曲线;(b)中砂组 Langmuir 模型拟合曲线;(c)细砂组 Langmuir 模型拟合曲线;
(d)粗砂组 Freundlich 模型拟合曲线;(e)中砂组 Freundlich 模型拟合曲线;(f)细砂组 Freundlich 模型拟合曲线;
(g)粗砂组 Henry 模型拟合曲线;(h)中砂组 Henry 模型拟合曲线;(i)细砂组 Henry 模型拟合曲线

图 7 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的等温吸附模型拟合

Fig. 7 Fitting of isothermal adsorption models for lysozyme in quartz sands with different particle sizes

表 4 等温吸附模型拟合结果
Table 4 Fitting results of isothermal adsorption models

试验组	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Henry 模型	
	K_L	R^2	Q_m	K_F	R^2	n	K_H	R^2
粗砂组	0.032	0.994	41.667	3.455	0.984	2.016	0.281	0.930
中砂组	0.037	0.953	58.824	4.144	0.906	1.767	0.333	0.644
细砂组	0.033	0.977	66.667	4.221	0.954	1.736	0.301	0.621

2.1.3 溶菌酶在石英砂表面的吸附机制

1) Zeta 电位

吸附试验后石英砂的 Zeta 电位会发生改变。吸附前石英砂的 Zeta 电位为 -15.43 mV, 表现为较强的负电性; 而溶菌酶的 Zeta 电位为 +5.02 mV, 呈弱正电性, 二者表面电荷性质相反。吸附后形成的石英砂-溶菌酶复合体的 Zeta 电位为 -6.24 mV, 相较于吸附前石英砂的电位(-15.43 mV), 其负电位的绝对值降低 9.19 mV, 表明石英砂与溶菌酶之间存在静电引力作用, 促使溶菌酶在石英砂表面发生吸附并形成复合物。在此过程中, 溶菌酶所带的正电荷部分中和了石英砂表面的负电荷, 从而显著减弱了复合体整体的负电性。

2) FTIR 分析

如图 8 所示为石英砂在吸附溶菌酶前后的官能团变化。对比谱图可知, 吸附后未出现新的特征吸收峰, 表明该过程未形成新的化学键, 由此推断溶菌酶在石英砂表面的吸附主要为物理吸附(如静电引力作用等)。

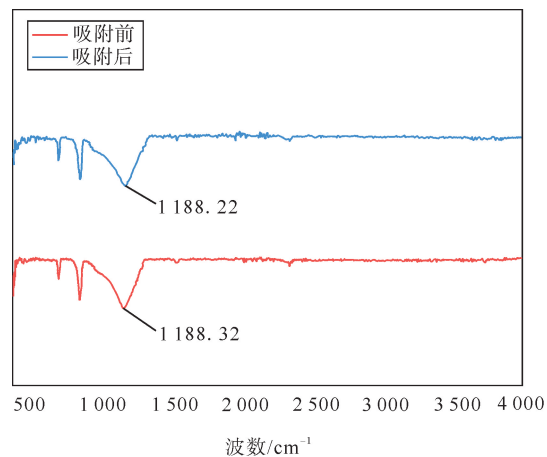


图 8 石英砂吸附前后的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of quartz sands before and after adsorption

2.3 溶菌酶在不同粒径石英砂中的迁移规律

在地下水回灌过程中, 含水介质的粒径是控制溶菌酶迁移行为的关键因素之一。为实现溶菌酶在目标区域的有效作用, 必须确保其在回灌介质中具备良好的迁移能力。如图 9 所示为溶菌酶在不同粒径石英砂中的迁移穿透曲线。由图 9 可以看出, 粗砂组在回灌初期(0~80 min), 流出液中溶菌酶相对浓度(C/C_0)由 0 迅速上升至 1.0, 完成穿透过程; 此后虽略有波动, 但基本稳定在 1.0 附近, 表现出快速穿透并趋于稳定的特征。中砂组的穿透过程则较为缓慢, 在回灌开始后的 240 min 内, C/C_0 缓慢上升, 直到 240 min 才达到 1.0, 之后浓度虽存在明显波动, 但整体围绕 1.0 变化, 反映其迁移速率较低且穿透后稳定性较差。细砂组在整个回灌期间均未实现有效穿透, C/C_0 始终维持在极低水平(最大仅为 0.09), 也未出现上升趋势, 表明溶菌酶在细砂介质中的迁移严重受限。

上述结果表明, 含水介质粒径对溶菌酶在回灌过程中的迁移行为具有显著影响。在粗砂中, 溶菌酶迁移迅速, 可快速到达目标区域; 在中砂中的迁移速率减缓, 需预留更长的迁移时间以实现有效迁移; 而在细砂中则运移极为困难, 溶菌酶易在表层堆积, 甚至可能因颗粒滞留引起介质堵塞问题。

2.4 溶菌酶在不同粒径石英砂中的沉积规律

在人工回灌过程中, 溶菌酶缓解微生物堵塞的实际效果不仅取决于其在含水层中的迁移能力, 也与其在含水介质表面的沉积行为密切相关。本研究系统分析了溶菌酶在不同粒径含水介质中的沉积规律, 如图 10 所示。不同粒径石英砂对溶菌酶的沉积量具有显著影响。整体而言, 细砂组的沉积量最高, 中砂组次之, 粗砂组最低。以 0~2 cm 深度为例, 该层位为各粒径组沉积量的最高区, 粗砂、中砂和细砂对应的沉积量分别为 91.58、114.34、163.05 $\mu\text{g/g}$, 反映了粒径越小越有利于溶菌酶的沉积。随着回灌深度的增

加,各粒径组溶菌酶沉积量总体呈下降趋势。粗砂组在 0~16 cm 深度,沉积量由 91.58 $\mu\text{g/g}$ 逐渐降至 31.54 $\mu\text{g/g}$;中砂组由 0~2 cm 深度的 114.34 $\mu\text{g/g}$ 降至 14~16 cm 的 60.62 $\mu\text{g/g}$;细砂组在 0~6 cm 深度的沉积量由 163.05 $\mu\text{g/g}$ 降至 87.02 $\mu\text{g/g}$,但在深度 8 cm 时呈波动上升,至 16 cm 回升至 109.19 $\mu\text{g/g}$ 。上述结果表明,在人工回灌过程中,含水介质粒径是调控溶菌酶沉积行为的关键因素。在试验条件下,粒径较小的介质具有更大的比表面积和更多的吸附位点,从而更有利于溶菌酶的沉积和滞留,表现为细砂>中砂>粗砂的沉积趋势。这一结论对优化回灌过程中溶菌酶的运移与分布具有重要的理论参考价值。

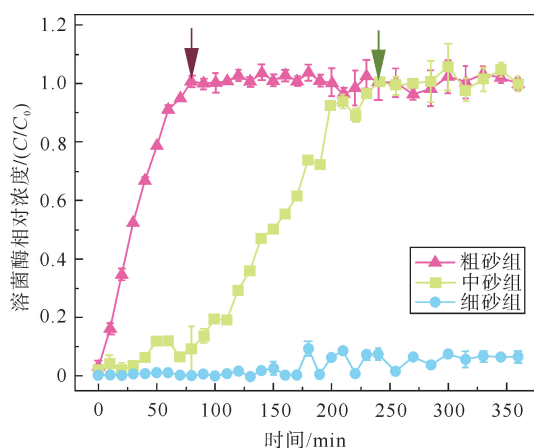


图 9 溶菌酶在不同粒径石英砂中的迁移曲线

Fig. 9 Migration curves of lysozyme in quartz sands with different particle sizes

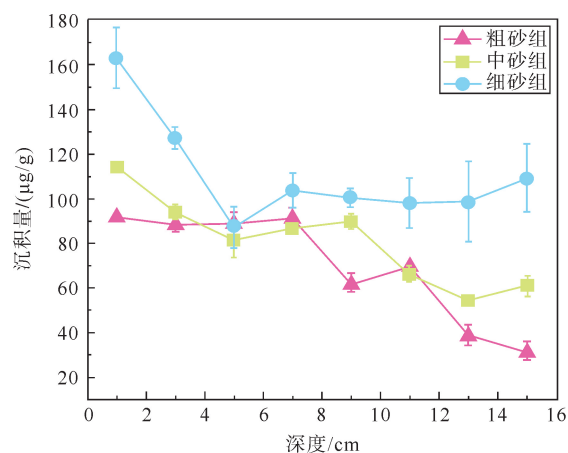


图 10 溶菌酶在不同粒径石英砂中的沉积曲线

Fig. 10 Deposition curves of lysozyme in quartz sands with different particle sizes

2.5 溶菌酶迁移过程中含水介质渗透性变化规律

在溶菌酶迁移过程中,介质渗透性的变化是评估回灌效果与潜在堵塞风险的关键。图 11 展示了不同粒径石英砂的相对渗透系数随时间的变化曲线。如图 11(a)所示,粗砂组的初始渗透系数较高,在回灌过程中,与表层介质的相对渗透系数均在 1.0 附近波动,其中表层波动略明显。图 11(b)所示为中砂组介质相对渗透系数随时间的变化情况,其整体相对渗透系数较为稳定,始终维持在 0.9~1.0;表层介质在 0~150 min 波动较大,后期逐渐趋于平缓,维持在 0.9~1.0。图 11(c)所示为细砂组的变化情况,整体与表层相对渗透系数均呈持续下降趋势,且在 250 min 后衰减加剧,至试验结束时,渗透系数降至 0.9,表层渗透系数进一步降至 0.7 左右,表现出渗透性明显下降特征。上述结果表明,在人工回灌过程中,注入溶菌酶对含水介质渗透性的影响与介质粒径密切相关。介质粒径调控溶菌酶的吸附量、沉积量及迁移时间,进而影响渗透性的变化趋势。在试验条件下,粗砂对溶菌酶吸附量最低,沉积量少且迁移快速,因此粗砂组渗透性受到溶菌酶迁移的影响较小,整体与表层渗透性协同性良好;中砂的吸附量与沉积量居中,迁移

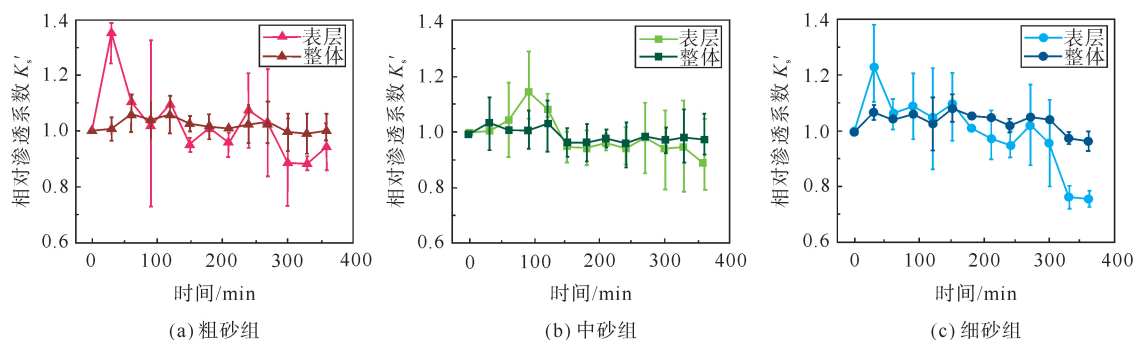


图 11 不同粒径石英砂的相对渗透系数

Fig. 11 Relative permeability coefficients of quartz sands with different particle sizes

速率适中,说明中砂组整体渗透性较为稳定,但需关注表层在回灌初期的波动;细砂的吸附量最高、沉积量最大,且试验周期内未实现穿透,大量溶菌酶富集于表层并向深部递减,所以细砂组表现出对溶菌酶迁移的高度敏感性,整体与表层介质渗透性均难以维持初始渗透能力,存在较高的堵塞风险。然而,介质粒径并非影响溶菌酶注入过程中含水层渗透性的唯一因素,溶菌酶的注入浓度、水动力条件及地下水离子强度、pH值等,均会影响含水介质的渗透性响应。

3 结论

1) 溶菌酶在不同粒径石英砂表面的吸附行为符合准二级动力学模型,吸附平衡时间为120 min。吸附能力表现为细砂>中砂>粗砂,最大吸附量分别为34.48、31.25、23.25 $\mu\text{g/g}$,反映了粒径越小、比表面积越大,对溶菌酶的吸附能力越强。等温吸附曲线符合Langmuir模型,结合Zeta电位分析表明,溶菌酶在石英砂表面的吸附机制以物理吸附为主,静电作用为主要驱动力。

2) 溶菌酶在含水介质中的迁移能力明显受到粒径的影响。随着粒径减小,溶菌酶的穿透时间延长,沉积量增大,且主要集中在表层(0~2 cm),随深度的增加逐渐降低。在实际回灌过程中,细砂介质由于受到强烈的吸附作用易导致溶菌酶滞留于表层,难以迁移至深部堵塞区;而中砂与粗砂介质对溶菌酶的吸附作用较弱,更有利于其向深部迁移并发挥生物解堵作用。

3) 溶菌酶迁移过程中介质的渗透性与粒径密切相关。粗砂组渗透性稳定,与表层协同性良好;中砂组表层渗透性在回灌初期存在波动,需加以关注;细砂组与表层渗透系数均呈持续下降趋势,存在明显的堵塞风险。因此,在实际回灌中,在粗砂区可采用连续注入的方式以维持溶菌酶的解堵效果;中砂区宜采用前期强化表层解堵、后期切换为脉冲式注入的策略;细砂区应优先解决溶菌酶表层堆积问题,为其在含水层中的迁移创造条件。此外,本研究的模型介质(石英砂)虽能有效揭示粒径对溶菌酶在含水介质中迁移-沉积行为的影响机制,但需进一步探讨溶菌酶在更具反应活性的典型含水层矿物(如针铁矿、蒙脱石等)表面的化学吸附行为及其对渗透性的协同影响,以构建更接近实际回灌场景的预测模型。

参考文献:

- [1] 邹一飞,许明家,丁爱中,等.地下水生态系统健康评价研究进展[J].环境科学研究,2024,37(11):2341-2351.
ZOU Yifei, XU Mingjia, DING Aizhong, et al. Research progress in groundwater ecosystem health assessment[J]. Research of Environmental Sciences, 2024, 37(11): 2341-2351.
- [2] GAOL C L, GANZER L, MUKHERJEE S, et al. Investigation of clogging in porous media induced by microorganisms using a microfluidic application[J]. Environmental Science: Water Research and Technology, 2021, 7(2): 441-454.
- [3] 傅成锴,胡振,徐培培,等.人工湿地堵塞形成机制、作用效能及其防治技术研究进展[J].环境工程,2025,43(3):178-190.
FU Chengkai, HU Zhen, XU Peipei, et al. Research progress on formation mechanisms, functional performance, and prevention technologies of clogging in constructed wetland[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(3): 178-190.
- [4] ZHANG Z G, LU J S, ZHANG Z Q, et al. Effect of potassium ferrate treatment on adhesive gelatinous biopolymer structure and erosion resistance of sewer sediments: Promotion or inhibition? [J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431. DOI:10.1016/j.cej.2021.134025.
- [5] BORK M, LANGE J, GRAF-ROSENFELLNER M, et al. Urban storm water infiltration systems are not reliable sinks for biocides; Evidence from column experiments[J/OL]. Scientific Reports, 2021, 11(1). DOI:10.1038/s41598-021-86387-9.
- [6] 赵春红,王娟.酶制剂在水环境保护方面的研究进展[J].山东化工,2019,48(8):61-64.
ZHAO Chunhong, WANG Juan. Progress of water treatment by enzyme preparation[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(8): 61-64.
- [7] JENSEN G S, CRUICKSHANK D, HAMILTON D E. Disruption of established bacterial and fungal biofilms by a blend of enzymes and botanical extracts[J/OL]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2023, 33(6). DOI:10.4014/jmb.2212.12010.
- [8] PRIMO E D, OTERO L H, RUIZ F, et al. The disruptive effect of lysozyme on the bacterial cell wall explored by an

- insilico structural outlook[J]. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 2018, 46(1):83-90.
- [9] DEL POZO M L, AGUANELL A, GARCÍA-JUNCEDA E, et al. Lysozyme-responsive hydrogels of chitosan-streptomycin conjugates for the on-demand release of biofilm-dispersing enzymes for the efficient eradication of oral biofilms[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(20):9860-9873.
- [10] WANG Y, LV Q, CHEN Y, et al. Bilayer hydrogel dressing with lysozyme-enhanced photothermal therapy for biofilm eradication and accelerated chronic wound repair[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2023, 13(1):284-297.
- [11] 李颜. 土壤活性组分与酶蛋白协同运移过程及影响机制[D]. 武汉:华中农业大学, 2021.
LI Yan. The regulating mechanisms of enzymes co-transport influenced by the soil active components[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021.
- [12] DONG Z Q, HOU Y Z, HAN W H, et al. Protein corona-mediated transport of nanoplastics in seawater-saturated porous media[J/OL]. *Water Research*, 2020, 182. DOI:10.1016/j.watres.2020.115978.
- [13] YAN C R, CHENG T, SHANG J Y. Effect of bovine serum albumin on stability and transport of kaolinite colloid[J]. *Water Research*, 2019, 155:204-213.
- [14] SMITH C B, BOOTH C J, PEDERSEN J A. Fate of prions in soil: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, 40(2):449-461.
- [15] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 土工试验方法标准:GB/T 50123—2019[S]. 北京:中国标准出版社, 2019.
- [16] 夏璐. 人工回灌含水层微生物堵塞机理与控制技术研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2015.
XIA Lu. Study on the mechanism and control technology of bioclogging in artificial recharge aquifer[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [17] FOUZIA O, BENCHEKOR F, CHERGUI Y, et al. Linearized form effect on estimation adsorption parameters of three industrial dyes by lignocellulosic sorbent[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18(2):1045-1055.
- [18] 赵子科, 陈春亮, 柯盛, 等. 榴莲壳和不同炭材料对低汞溶液的吸附动力学[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1):90-98.
ZHAO Zike, CHEN Chunliang, KE Sheng, et al. Adsorption kinetics of low mercury solution with durian shell and activated carbon[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1):90-98.
- [19] BHATLU M L D, RAY P, BISWAL P, et al. Eco-friendly ammonia adsorption from aqueous solutions using activated Madhuca indica leaves charcoal and optimization of parameters by RSM-BBD: A sustainable zero-waste approach[J]. *Langmuir*, 2025, 41(13):8480-8496.
- [20] 李信衡, 彭良琼, 郭丽君, 等. 固液吸附等温线模型与热力学参数计算[J]. *皮革科学与工程*, 2023, 33(6):36-43.
LI Jiheng, PENG Liangqiong, GUO Lijun, et al. Solid-liquid adsorption isotherm model and thermodynamic parameter calculation[J]. *Leather Science and Engineering*, 2023, 33(6):36-43.
- [21] WU M T, HUA X L, MA Z F, et al. Adsorption and immobilization of phosphorus in eutrophic lake water and sediments by a novel red soil based porous aerogel[J/OL]. *Water Research*, 2025, 273. DOI:10.1016/j.watres.2024.123078.

(责任编辑:高丽华)