

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.04.019

沈连舟, 蔡月, 孙昭玥, 等. 纳米铁-生物质炭复合材料对苋菜吸收累积菲的影响. 土壤, 2023, 55(4): 848–859.

## 纳米铁-生物质炭复合材料对苋菜吸收累积菲的影响<sup>①</sup>

沈连舟<sup>1,2</sup>, 蔡月<sup>2</sup>, 孙昭玥<sup>2</sup>, 蒲丽蓉<sup>2</sup>, 施维林<sup>1\*</sup>, 高娟<sup>2\*</sup>

(1 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要:** 本文探究了纳米铁-生物质炭复合材料(nZVIBC)及其两种组成成分纳米零价铁(nZVI)和纳米生物质炭(nBC)添加到非污染土壤后对土壤理化性质、苋菜生理功能以及菲在土壤-植物系统中迁移转化的影响。结果表明: nZVIBC 的添加使土壤总有机碳含量提高为对照组的 1.38 倍, 显著提高了土壤中菲的非解吸态占比(41.1%), 显著降低苋菜根对土壤菲的生物富集系数(85.7%), 抑制了土壤中菲的迁移能力; 同时, nZVIBC 的添加造成土壤中菲的残留量增至对照组的 8.6 倍, 使苋菜地上和地下部分菲的积累量分别显著增加了 42.9% 和 37.9%; 此外, nZVIBC 添加造成苋菜地下部分 Fe 含量上升 42.0%, Mn 含量显著降低 74.9%。由于 Fe 元素和非含量增加而导致的氧化胁迫, 苋菜生物量显著降低了 55.8%, 但生物膜并未受到严重损伤。研究结果表明, nZVI 会对苋菜正常生理功能和抗氧化能力带来不利影响, 而 nBC 能够引起土壤有机质及菲含量形态的改变。nZVIBC 作为多环芳烃(PAHs)污染修复材料可以有效降低土壤 PAHs 的迁移转化, 适合用于土壤有机污染的原位化学修复, 具有良好的应用前景。

**关键词:** 多环芳烃; 生物可利用性; 生态效应; 迁移转化; 氧化应激

**中图分类号:** X53 **文献标志码:** A

### Effects of Nanoscale Zero-Valent Iron Biochar on Uptake and Accumulation of Phenanthrene in *Amaranthus Tricolor* L.

SHEN Lianzhou<sup>1,2</sup>, CAI Yue<sup>2</sup>, SUN Zhaoyue<sup>2</sup>, PU Lirong<sup>2</sup>, SHI Weilin<sup>1\*</sup>, GAO Juan<sup>2\*</sup>

(1 School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** In this study, pot experiments of amaranth were carried out with phenanthrene-polluted soils separately mixed with nanoscale zero-valent iron (nZVI), nanoscale biochar (nBC) and nanoscale zero-valent iron biochar (nZVIBC) to investigate the effects of materials on soil physicochemical properties, amaranth physiological function and the migration and transformation of phenanthrene in soil-plant system. The results indicate that the application of nZVIBC increases the SOM to 1.38 times that of the control group and significantly increases non-desorbing fraction of phenanthrene (by 41.1%), while decreases roots bioconcentration factor of amaranth to phenanthrene (by 85.7%), which evidences the migration capability of soil phenanthrene is inhibited. Nevertheless, the addition of nZVIBC causes the residual amount of soil phenanthrene increase to 8.6 times that of material-free soil and increase the uptake and accumulation of phenanthrene in shoots and roots of amaranth by 42.9% and 37.9%, respectively. In addition, nZVIBC results in a raise of Fe content (42.0%) and a drop of Mn content (74.9%) in roots of amaranth, and finally reduces its fresh biomass significantly (55.8%), which is linked to the oxidative stress due to increased Fe and phenanthrene content. Two components in composite caused different effects, nZVI adversely affects the normal physiological function and antioxidant capacity of amaranth, while nBC induces alterations in SOM and phenanthrene content patterns. As a contamination remediation material of PAHs, nZVIBC effectively decreases the migration and transformation of soil phenanthrene and is suitable for in-situ chemical remediation of soil organic contamination.

**Key words:** PAHs; Bioavailability; Biototoxicity; Migration; Oxidative stress

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41991331)、国家重点研发计划项目(2017YFA0207000)和江苏省重点研发计划(社会发展)面上项目(BE2020789)资助。

\* 通讯作者(weilin-shi@163.com; juangao@issas.ac.cn)

作者简介: 沈连舟(1998—), 男, 山东威海人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤修复理论与技术。E-mail: lianzhou\_shen@163.com

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类具有“三致效应”的持久性有机污染物<sup>[1-2]</sup>, 环境中的 PAHs 主要来源于石油或化石燃料的不完全燃烧。农田土壤中 PAHs 累积主要通过污泥农用、污水灌溉和大气沉降等方式<sup>[1]</sup>。2014 年土壤调查公报结果显示, 我国农田土壤 PAHs 点位超标率达 1.4%。土壤中的 PAHs 可被植物吸收和累积, 并通过食物链传递和生物放大作用造成生态环境污染并威胁人体健康<sup>[3]</sup>。因此, 开发绿色的土壤 PAHs 污染修复技术、选择环境友好的农田有机污染原位修复材料具有重要意义。

纳米零价铁(Nanoscale Zero-Valent Iron, nZVI)是指至少一个维度达到纳米尺寸(1 ~ 100 nm)的零价铁颗粒, 兼具纳米材料特有的小尺寸效应和 ZVI 高效的活化性能<sup>[4]</sup>, 可以用于活化过硫酸盐产生高活性自由基(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和 •OH)降解有机污染物<sup>[5-6]</sup>, 或者直接施用于农田, 利用其高脱氯活性降解污染物, 在农田 PAHs 污染修复领域潜力巨大。但 nZVI 颗粒易氧化团聚<sup>[7]</sup>, 进而导致电子传递效率及活化性能的减弱<sup>[8]</sup>; 同时, nZVI 自身具有一定生物毒性, 会直接损伤植物根系或阻碍其对营养物质的吸收, 在土壤中能够构造高 Fe 环境从而引发根部细胞内活性氧物质的过量产生<sup>[9]</sup>, 造成生物膜、蛋白质及核酸的损伤, 在土壤修复中易造成二次污染。为此, 研究者尝试以无机非金属材料负载的方式弥补 nZVI 在实际应用中的不足<sup>[10-11]</sup>。生物质炭(BC)是生物质不完全燃烧形成的固体富碳材料, 其原料来源广泛, 可由秸秆、木屑、畜禽粪质等多种农林废物或咖啡渣等餐厨垃圾为原料生产制备<sup>[12-14]</sup>, 且仅需简单的热解过程即可制备, 便于量产, 因此常被作为土壤改良剂而广泛使用<sup>[15-16]</sup>。BC 比表面积大, 表面存在大量含氧官能团, 能够加强土壤中阴阳离子的交换能力, 从而降低土壤中金属离子的溶出<sup>[17-18]</sup>, 是负载 nZVI 的优良选择。在土壤有机污染的原位修复中, 金属负载型生物质炭能发挥出积极作用, Gao 等<sup>[19]</sup>的研究表明 Fe、Mn 浸渍生物质炭有效降低了污染土壤中邻苯二甲酸酯(Phthalate Esters, PAEs)的生物有效性, Li 等<sup>[20]</sup>研究提出了 Fe 浸渍生物质炭活化过硫酸铵可以在降解 PAHs 的同时提高生菜产量, 对金属负载型生物质炭的研究正快速向实际应用发展。

以 ZVI 和 BC 为原料并通过球磨法制备的纳米铁-生物质炭复合材料(Nanoscale Zero-Valent Iron Biochar, nZVIBC)主要成分是 nZVI 和纳米生物质炭(Nanoscale Biochar, nBC), 具有产量大、修复效果好

的特点, 近年来受到广泛关注<sup>[21-22]</sup>。当金属负载型生物质炭和污染物在土壤环境中共存时, BC 的高迁移率和金属离子的生物毒性可能导致环境风险的增加<sup>[23]</sup>。目前对此研究主要集中于生物质炭负载金属材料在水污染修复中的应用, 对 nZVIBC 在土壤污染修复中的研究较少, 特别是其在农田土壤中与有机污染物共存下的环境风险研究<sup>[24-25]</sup>, 因此有关 nZVIBC 施入 PAHs 污染土壤后对土壤-作物系统的影响亟需开展。本研究选择菲作为 PAHs 的代表污染物, 选择苋菜为模式植物, 分别添加 nZVIBC、nZVI 和 nBC 作为试验材料, 开展盆栽试验。对土壤理化性质、PAHs 在土壤与植物间的迁移累积、植物生理指标与抗氧化能力进行了考察, 进而评价了 nZVIBC 作为土壤修复材料对土壤-作物系统的影响, 以期为农田土壤有机污染修复技术和土壤污染修复材料安全性评价提供科学数据与支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试土壤

供试土壤采自南京市横溪村农田(118.7834612°E, 31.7259186°N)表层, 其属于黄棕壤, 基础理化性质: pH 6.85, 有机质含量 10.2 g/kg, 黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 144、721 和 135 g/kg。

供试土壤样品中菲的本底值低于检测限。供试土壤去除石子和植物根后风干, 研磨过筛(10 目)。取 2 kg 土样加入 500 mL 0.4% 菲的丙酮溶液, 搅拌混合均匀待丙酮挥发至干得到菲污染土壤一级母体, 随后将一级母体用清洁土壤逐级稀释至目标浓度, 老化 14 d 后测得菲在土壤中的浓度为 9.16 mg/kg。土壤 pH 测定参照 HJ 962—2018<sup>[26]</sup>, 选择土水比 1 : 2.5(*m* : *V*), 采用电位法进行测定; 总有机碳含量使用总有机碳/总氮分析仪(Multi N/C 3100, 德国耶拿)进行测定。

### 1.2 材料制备与表征

参照本实验室前期研究<sup>[27]</sup>, 利用行星式球磨机进行 nZVIBC、nZVI 和 nBC 的制备。具体操作如下: 使用两个 25 L 球磨罐进行制备, 每个球磨罐装入直径为 8、10、12 和 16 mm 的钢珠各 2 kg, 向每个球磨罐中加入 1 : 1 的 BC 和 ZVI 粉末(*m* : *m*), 使用吊装卸料一体机(DZ-25L, 长沙天创粉末技术有限公司)吊装球磨罐至球磨仓内并固定。设定球磨程序如下: 运行温度 25 °C, 转速 120 r/min, 运行时间 5 min, 间歇时间 2 min, 开启反转功能, 单次运行时间 6 h。停止后使用吊装卸料一体机将球磨罐移动至自身振动筛分卸料位置并固定, 将球磨罐盖更换为仪器配套

的筛分卸料盖,转动旋转臂至球磨罐倒置后固定插栓,启动振动筛分开关进行卸料,取筛下物为所制备材料。nZVI 或 nBC 的制备与 nZVIBC 相同,原料分别单独加入工业铁粉或 BC。此外,为避免材料混杂,每种材料球磨制备后应更换相同规格球磨珠并对球磨罐进行清洁。

3 种材料的形貌结构表征委托测试狗平台采用 Zeta 电位及纳米粒度分析(DLS, Litesizer 500, 美国安东帕)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB Xi+, 美国赛默飞)进行测试,使用 XPSpeak(4.1, 郭炳联, 香港中文大学)进行分峰拟合,使用紫外可见

分光光度计(UV-2700, 日本岛津),采用邻菲罗啉比色法<sup>[28]</sup>对 3 种材料的含 Fe 量进行测定。

### 1.3 盆栽试验

盆栽试验采用 2% 的材料添加量,每 45 kg 菲污染土壤或无污染土壤分别与 0.9 kg nZVIBC、nZVI 或 nBC 混合搅拌均匀,制得 6 份材料混合土。另称取 45 kg 菲污染土与无污染土各一份,作为无材料添加土壤。老化 14 d 后,称取 2.5 kg 无材料添加土壤或 2.55 kg 有材料混合土壤,加入 M20 加仑盆(上径 × 底径 × 高 = 20 cm × 16 cm × 14 cm)用于苋菜种植。试验处理组设计如表 1 所示。

表 1 苋菜盆栽试验设计  
Table 1 Pot experimental design of amaranth

处理	CK	nZVIBC	nZVI	nBC	各处理盆栽数量
无污染土壤+无植物	CU-CK	CU-nZVIBC	CU-nZVI	CU-nBC	3
无污染土壤+苋菜	CP-CK	CP-nZVIBC	CP-nZVI	CP-nBC	5
菲污染土壤+无植物	PU-CK	PU-nZVIBC	PU-nZVI	PU-nBC	3
菲污染土壤+苋菜	PP-CK	PP-nZVIBC	PP-nZVI	PP-nBC	5

使用 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液(V/V)对苋菜种子消毒 30 min,去离子水冲洗 3 次后撒播在两个 32 孔穴盘中,并将孔穴盘置于 25 °C 培养箱(PRX-600D, 宁波赛福实验仪器有限公司)育苗培养,15 d 后间苗至每穴 5 株,幼苗平均高度达到 10 cm 后选取长势较为一致的 5 株幼苗移栽至各处理组花盆中。每盆代表一种处理,每种处理设置 5 个平行。移苗定植后将苋菜盆栽移植温室大棚中培育,棚内温度为 24 ~ 32 °C。所有盆栽随机放置于大棚内,每 3 d 随机交换盆栽位置。每 2 d 浇水至所有盆栽保持田间持水量的 60%,培育 75 d 后收获。

### 1.4 植物生理生化指标测试

收获后的苋菜用去离子水冲洗,以去除表面附着的土壤与材料颗粒,擦净表面去离子水后把苋菜样品分为地上部分与地下部分,用电子天平称量并记录样品鲜物质量。

本研究以总抗氧化能力及丙二醛(MDA)含量作为判断植物抗氧化活性强弱的指标。定量准确称取新鲜苋菜地上及地下部分,按 1/9(m/V)的比例加入生理盐水,冰水浴匀浆后离心取上清液作为待测液。总抗氧化能力以铁离子还原/抗氧化力测定法(Ferric Reducing/Antioxidant Power assay, FRAP)测定,参照 Benzie 和 Strain<sup>[29]</sup>的方法:取适量待测液,加入 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride(TPTZ)工作液,混匀后 37 °C 水浴反应 10 min,采用酶标仪(Sunrise RC

TS TC, 奥地利 Tecan 公司)于 593 nm 测定吸光度,并以 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 标准溶液绘制标准曲线。MDA 含量采用总蛋白和 MDA 试剂盒进行测定,用酶标仪分别于 562 nm 及 532 nm 处测定吸光度并根据 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 标准曲线计算含量。

植物样品真空冷冻干燥 48 h,取出后加液氮研磨制成粉末。植物干样经湿法消解<sup>[30]</sup>后采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)对植物体内 Fe 和 Mn 元素进行测定,具体操作如下:称取 0.05 g 冻干植物样品粉末放于 50 mL 锥形瓶中,加入 8 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,混匀并置于通风橱内,在室温下冷消解过夜,置于通风橱内的消化炉上,保持 170 °C 至溶液无色透明;升温至 220 °C 至溶液蒸发近干,冷却并定容至 10 mL,过滤后用 ICP-AES 对 Fe 和 Mn 进行测定分析。

### 1.5 植物及土壤中 PAHs 的提取与测定

称取 0.05 g 植物干样,装入 25 mL 玻璃离心管中,加注 0.5 mL 2.5 mg/kg 芘的丙酮溶液作为内标。向玻璃离心管中加入 6 mL 混合提取液(正己烷/二氯甲烷=1/1, V/V),在 25 °C 避光条件下以 200 r/min 振荡提取 2 h,并于 0 °C 冰水浴超声萃取 30 min,取出后以 4 000 r/min 离心 25 min,转移上清液,上述步骤重复 3 次。将 3 次植物提取液混合,在 40 °C 下旋转蒸发浓缩至 2 mL,将浓缩液转移并通过固相萃取柱(SPE 柱),SPE 柱从下至上依次填充玻璃纤维筛板、

0.5 g 无水硫酸钠、1.0 g 改性磺化硅胶、1.0 g 无水硫酸钠、玻璃纤维筛板,并预先由 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷活化。提取液通过 SPE 柱后以 15 mL 混合淋洗液(正己烷/二氯甲烷=1/1, V/V)将菲与苊(内标物质)从柱中进行洗脱。收集淋洗液并在 40 °C 下旋转蒸发至干,用二氯甲烷复溶并定容至终体积 1 mL,使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析提取液中菲和苊的浓度。土壤样品使用外标法测定,称取量为 0.2 g,并用二氯甲烷作为提取剂,提取步骤与植物样品相同。植物和土壤样品的回收率分别为 73.9% ~ 112.9% 和 90.3% ~ 101.4%。

根据 Reid 等<sup>[31]</sup>和 Gao 等<sup>[32]</sup>的方法,对采收后各处理组土壤中菲进行分形态提取测定。

**解吸态:**取 0.2 g 土壤样品于 25 mL 玻璃离心管中,加入 8 mL 提取液(超纯水配置,50 mmol/L 含 0.05% NaN<sub>3</sub> 的羟丙基-β-环糊精溶液),避光在 25 °C 下 200 r/min 振荡 12 h,4 000 r/min 离心 25 min。取上清液 5 mL 加入 3 mL 二氯甲烷,200 r/min 振荡 2 h 后,取 1 mL 上层有机相过无水硫酸钠和 0.22 μm 有机滤膜,用 GC-MS 进行测定分析。

**非解吸态:**将解吸态提取后的下层土样用 15 mL 超纯水涡旋清洗 10 s,再次离心分离,共进行两次。将土壤颗粒真空冻干,然后加入 5 mL 混合提取剂(二氯甲烷/丙酮=1/1, V/V),超声提取 30 min,通过离心将有机相转移到旋蒸瓶中,重新加入混合提取剂,重复 2 次。旋转蒸发至干,用二氯甲烷定容至 1 mL,过无水硫酸钠和 0.22 μm 有机滤膜净化,用 GC-MS 进行测定分析。

**结合残余态:**将非解吸态提取后的下层土样风干,加入 10 mL 2 mol/L 的氢氧化钠溶液,100 °C 水浴 2 h 后去除冷却,然后离心并取上清液,加入 6 mol/L 的盐酸溶液至混合液 pH<2.0,冷却至室温,加入 5 mL 二氯甲烷后超声 30 min 进行液-液萃取,取 2 mL 有机相旋转蒸发至干,用二氯甲烷定容至 1 mL,过无水硫酸钠和 0.22 μm 有机滤膜净化,用 GC-MS 进行测定分析。

**气相色谱-质谱联用仪分析条件:**SH-Rxi-5SiL MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)色谱柱,250 °C 进口温度,不分流进样;1 min 进样时间,1.00 mL/min 柱流量。程序升温如下:初始温度 60 °C;以 10 °C/min 升至 260 °C 并保持 1 min,再以 15 °C/min 升至 300 °C 并保持 3 min。质谱条件离子源:电子轰击离子源,200 °C 离子源温度,250 °C 接口温度,离子扫描(SIM)模式,菲与苊的定量离子分别确定为 178 与 202。

## 1.6 生物富集因子和转移系数计算

地下部分生物富集因子(RCF)可以表明植物地下部分对土壤中污染物吸收富集能力的强弱,转移系数(TF)是植物地上部分和地下部分污染物的含量比值,对 RCF 与 TF 的计算有助于我们更全面地评价材料对土壤菲在植物中吸收积累量的影响。本试验中 RCF 采用 Khan 等<sup>[33]</sup>的方法进行计算,TF 采用 Bose 和 Bhattacharyya<sup>[34]</sup>的方法进行计算:

$$RCF = C_{\text{Root}} / C_{\text{Soil}} \quad (1)$$

$$TF = C_{\text{Shoot}} / C_{\text{Root}} \quad (2)$$

式中:  $C_{\text{Soil}}$  为土壤菲含量(mg/kg);  $C_{\text{Root}}$  为地下部分菲积累含量(mg/kg);  $C_{\text{Shoot}}$  为地上部分菲积累含量(mg/kg)。

## 1.7 质量控制和统计分析

土壤及植物各指标数据结果均以均值 ± 标准差表示,采用 Excel 2019 和 Origin 2017 进行数据处理及作图,采用 SPSS 26.0 构建一般线性模型并用 Duncan 法进行显著性分析,以  $P < 0.05$  为判断显著差异的标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表面元素组成

本研究制备的 nZVIBC 中粒径小于 100 nm 的颗粒占比为 44.1%,达到纳米材料尺度范围(1 ~ 100 nm)。nZVIBC、nZVI 及 nBC 含 Fe 量分别为 57.7%、83.0% 和 13.5%,与制备过程中的材料投加比例相符。实验室的前期研究对材料的形貌进行了测量与表征<sup>[27]</sup>,本研究对 3 种材料的 XPS 谱图进行了比较,进一步探讨材料中元素形态占比对材料功能及安全性的影响。图 1 显示了 3 种材料的 XPS 谱图,结合能为 706.6、710.5 和 712.5 eV 处的峰表明 Fe<sup>0</sup>、Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的存在<sup>[35-36]</sup>(图 1A);位于 530.0、531.4、532.0 和 533.2 eV 处的峰分别代表 Fe-O、Fe-OH、C-O 和 C=O<sup>[37-38]</sup>(图 1B);位于 284.7、286.0 和 288.0 eV 处的峰表明 C-C、C-O 和 C=O 的存在(图 1C)。结果显示,在 nZVI 的 Fe 2p 轨道中,Fe<sup>2+</sup> 的特征峰面积的相对占比为 83.3%,并未出现 Fe<sup>0</sup> 的特征峰,而在 nZVIBC 中 Fe<sup>0</sup> 的峰面积相对占比为 19.6%。这一现象表明 nZVI 表面的 Fe<sup>0</sup> 在制备或储存过程中会被氧化为 Fe<sup>2+</sup>,同时小尺寸 ZVI 的强聚集特性增强了核壳间及颗粒间 Fe<sup>0</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> 的电子传递,导致颗粒表面 Fe<sup>0</sup> 近乎全部氧化<sup>[39]</sup>,使 Fe 在材料表面以 Fe<sup>2+</sup> 的氧化物为主要存在形式。而在 nZVIBC 中,通过与 nBC 共球磨负载到其孔隙结构间的 nZVI 颗粒在团聚性与电子传递能力上都有了

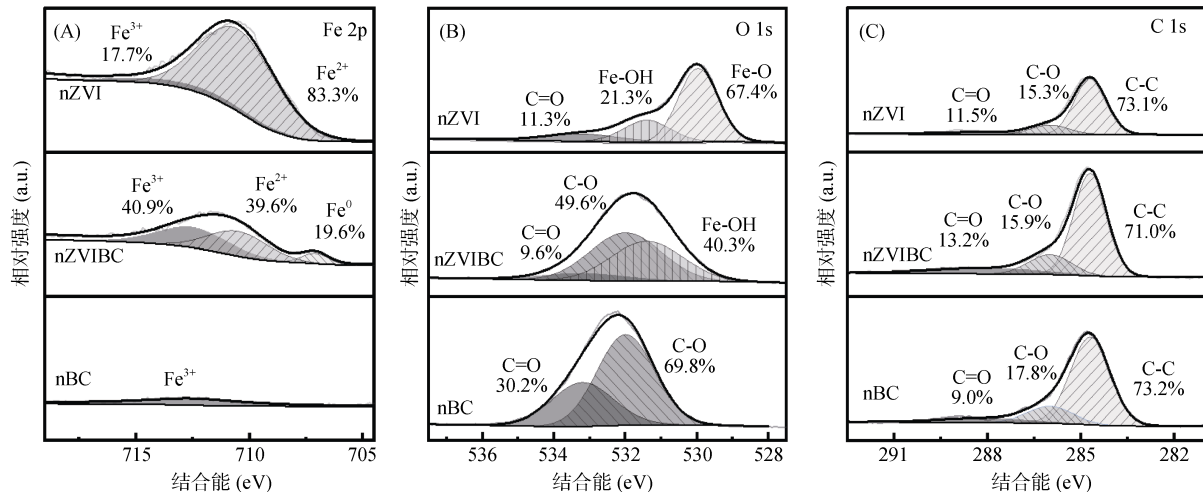


图 1 nZVI、nZVIBC 和 nBC 在 Fe 2p(A)、O 1s(B)和 C 1s(C)轨道的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of Fe 2p (A), O 1s (B) and C 1s (C) for nZVI, nZVIBC and nBC

明显的降低,这有利于 Fe<sup>0</sup> 在环境中稳定存在并有效发挥其在污染物降解中的优势<sup>[40]</sup>。另外,在 O1s 范围内仅 nZVI 检测到 Fe-O 峰(67.4%),进一步证明了 nZVI 在 nZVIBC 中能够更稳定地存在。

## 2.2 铁碳复合材料对土壤理化性质的影响

本研究中 3 种材料添加到土壤后,对苜蓿种植 75 d 时根际土壤理化性质进行检测(表 2)。相对 PP-CK 组,添加 nZVIBC、nZVI 和 nBC 均使苜蓿根际土壤 pH 升高,由 6.85 分别增至 6.96、7.13 和 7.01,其中 nZVI 组 pH 最高( $P<0.05$ );nBC 施入土壤后使土壤总有机碳含量显著增加了 38.00%( $P<0.05$ )。Mar Gil-Díaz 等<sup>[41]</sup>和 Alkan 等<sup>[42]</sup>研究表明,在土壤孔隙水中 nZVI 与氧气和水发生热力学反应会产生 OH<sup>-</sup>,提高土壤 pH;nZVI 氧化溶解形成的 Fe<sup>2+</sup> 可以进一步水解消耗 H<sup>+</sup>并产生 OH<sup>-</sup>。此外,Wang 等<sup>[43]</sup>报道了 BC 的石灰效应,即生物质炭中有机阴离子的脱羧作用会消耗质子,从而造成土壤 pH 的升高。

## 2.3 铁碳复合材料对根际土壤菲生物可利用性的影响

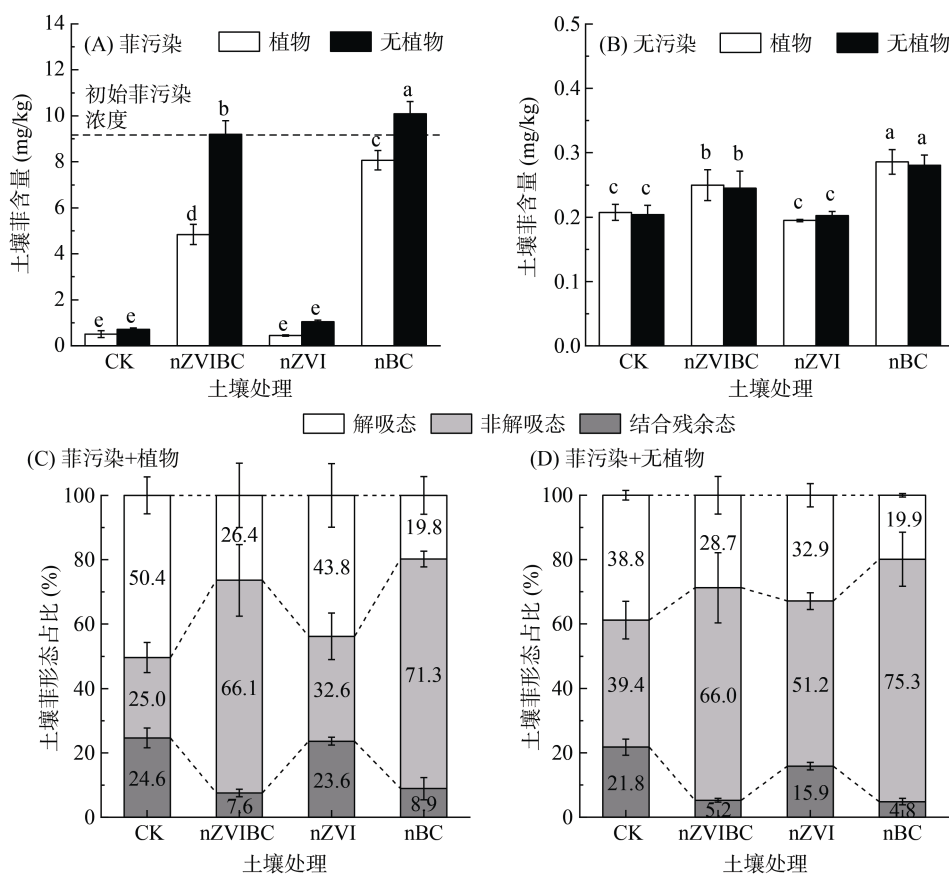
盆栽试验经过 75 d 后,PP-CK 与 PU-CK 组土壤中残留菲含量仅有 0.505 mg/kg 和 0.717 mg/kg(图 2A)。这是由于菲具有挥发性,可以向大气迁移,同时残留在土壤中的菲会被微生物和植物吸收累积或降解。PP-nZVI 组土壤菲残留量与 PP-CK 组差异不

显著,而 PP-nZVIBC 和 PP-nBC 组中的菲的残留量是 PP-CK 的 8.59 倍和 15.0 倍( $P<0.05$ )。这说明 nZVIBC 和 nBC 的添加可以吸附固定菲,这一结果和 Chiou 等<sup>[44]</sup>的研究一致。Zhang 等<sup>[45]</sup>认为 BC 官能团中的  $\pi$  电子会通过  $\pi$ - $\pi$  作用与 PAHs 本身芳环中的  $\pi$  电子相互结合;吴成等<sup>[46]</sup>的研究表明 PAHs 进入 BC 细小孔隙后会被限制迁移。在无污染组的比较中(图 2B),发现 nZVIBC 和 nBC 添加组土壤菲含量显著高于 CK 和 nZVI 组( $P<0.05$ ),这与 nBC 对大气中菲的吸附作用或 nBC 自身带入的多环芳烃有关<sup>[47]</sup>。这也解释了 PU-nZVIBC 和 PU-nBC 组菲含量超过初始菲污染浓度的现象(图 2A)。种植苜蓿的盆栽组,土壤中菲的含量降低,尤其是添加 nZVIBC 和 nBC 的处理差异显著( $P<0.05$ ),PP-CK、PP-nZVIBC、PP-nZVI 和 PP-nBC 组的土壤中菲含量与无植物组相比分别降低 29.63%、47.42%、57.07% 和 20.04%(图 2A)。表明种植苜蓿会促进菲在土壤中的迁移转化,降低土壤中菲的固定量,这一结果与 Kipopoulou 等<sup>[48]</sup>的研究结果类似。这主要是因为植物根系的作用,苜蓿能够通过根系吸收土壤中的菲,并在体内累积;此外,植物的根系为微生物提供了良好的附着场所,根系分泌的低分子量有机酸能够促进 PAHs 结合残余态的释放<sup>[49]</sup>和根际微生物的生长<sup>[50-51]</sup>,有利于土壤中菲通过微生物降解和植物吸收等方式降解转化。

表 2 不同处理组土壤理化性质  
Table 2 Soil physiochemical properties under different treatments

指标	PP-CK	PP-nZVIBC	PP-nZVI	PP-nBC
pH	6.85 ± 0.08 c	6.96 ± 0.02 c	7.13 ± 0.02 a	7.01 ± 0.04 b
TOC(g/kg)	10.0 ± 0.3 c	13.8 ± 1.1 b	9.9 ± 0.3 c	15.0 ± 0.4 a

注:表中同行数据小写字母不同表示处理间差异达  $P<0.05$  显著水平。



(A、B 为土壤残留菲总量; C、D 为 3 种形态菲占比。图中小写字母不同表示处理间差异达  $P < 0.05$  显著水平, 下同)

图 2 不同处理下盆栽土壤内残留菲总量和 3 种菲形态占比

Fig. 2 Total content and the proportion of three forms of residual phenanthrene in potted soil under different treatments

土壤中菲的形态占比可以反映其生物可利用性, 其主要有 3 种赋存形态, 分别为解吸态、非解吸态和结合残余态, 其生物可利用性依次降低。在 PP-CK 组中, 菲 3 种形态所占比例分别为 50.4%、25.0% 和 24.6%(图 2C)。当 nZVIBC 和 nBC 添加后, 土壤中菲的非解吸态比例显著增加(图 2C、2D,  $P < 0.05$ ), PP-nZVIBC 和 PU-nZVIBC 组非解吸态的占比分别提高了 41.1% 和 26.6%, PP-nBC 和 PU-nBC 组非解吸态的占比分别提高了 46.3% 和 35.9%, nZVI 添加的影响不显著。非解吸态菲难以被生物利用, 表明 nZVIBC 和 nBC 的添加降低了土壤中菲的生物有效性。

#### 2.4 铁碳复合材料对苋菜生物量的影响

图 3 为铁碳复合材料处理对苋菜生物量的影响。PP-CK、PP-nZVIBC、PP-nZVI 和 PP-nBC 组苋菜鲜生物量分别为 4.16、1.84、1.97 和 5.71 g/plant, 与无污染土壤中相同材料投加组相比, 分别提高 87.6%、144%、180% 和 18.6%, 除 nBC 组外均差异显著 ( $P < 0.05$ )(图 3A)。除 PP-nBC 组地下部分鲜生物量略有减少, 各污染组地下部分和地上部分与无污染组相比均表现出一定的增加, 增幅为 26.7% ~ 177%(图

3B)。该结果与洪有为和袁东星<sup>[52]</sup>的研究结果一致, 低浓度多环芳烃在土壤暴露中可以刺激植物根系活力, 促进植物地上及地下部分的生长。

对不同添加材料进行比较, PP-nZVIBC 和 PP-nZVI 组的苋菜鲜生物量比 PP-CK 组显著减少了 55.7% 和 52.6%, 而 PP-nBC 组显著增加了 37.3% ( $P < 0.05$ )(图 3A), 无污染组也具有相同趋势。这表明 nZVI 的添加对苋菜的生长造成了不利影响。前人研究已证实了 nZVI 的生物毒害效应, Wang 等<sup>[53]</sup>发现 nZVI 会吸附在根系表面进而影响营养元素的吸收和转运; Ma 等<sup>[9]</sup>提出 nZVI 可以直接进入植物根部细胞对其造成损伤; Wu 等<sup>[54]</sup>的研究表明, nZVI 会引起细胞内活性氧物质的增加, 造成脂质过氧化、蛋白质变性或线粒体受损等严重损伤。在 nZVIBC 组成物质中, 虽然 nBC 可以通过改善土壤理化性质促进植物的生长<sup>[15]</sup>, 但其中 nZVI 对植物的毒害作用较大, 这导致 nZVIBC 的添加表现出对苋菜生物量的抑制。对各处理组苋菜地上部分的比较中发现, nZVI 的添加也会使植物地上部分受到胁迫(图 3B)。



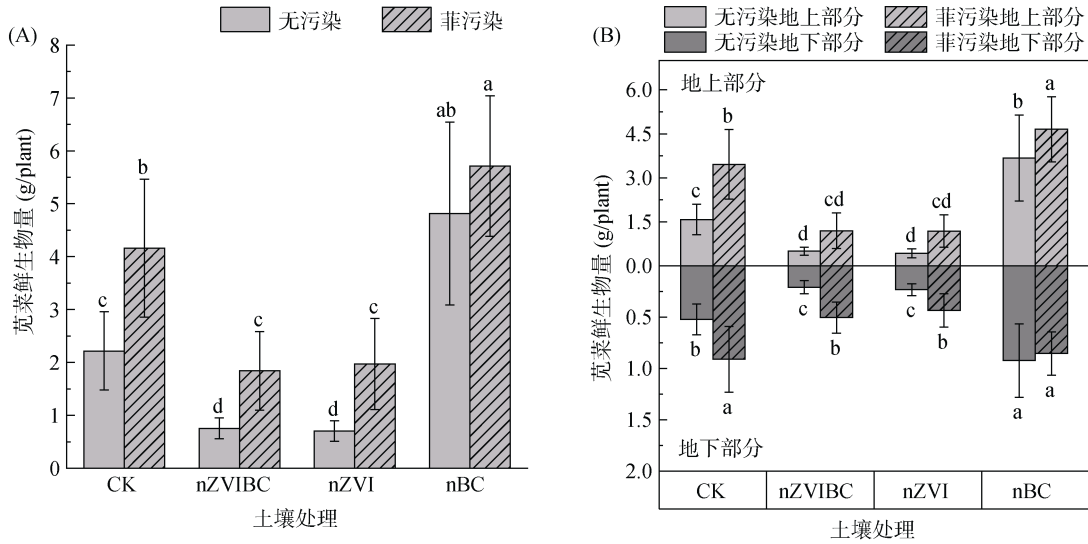


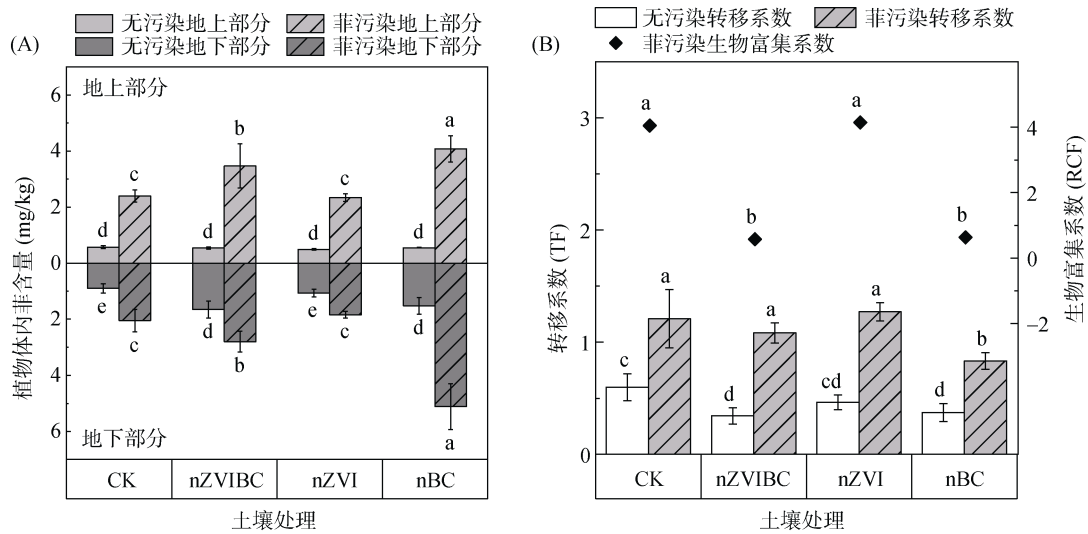
图 3 不同处理组苋菜总体(A)与地上、地下部分(B)的鲜生物量  
Fig. 3 Fresh biomass in total (A), shoots and roots (B) of amaranth

2.5 铁碳复合材料对苋菜菲积累的影响

植物对污染物的吸收积累量能够同时反映污染物归趋和植物生理状况,是考察材料添加造成影响的重要指标。在非污染处理中,与 PP-CK 相比,PP-nZVIBC 组和 PP-nBC 组菲在苋菜中的含量分别显著增加了 42.9% 和 79.2%( $P<0.05$ ),而 PP-nZVI 组无显著性差异(图 4A)。通过对苋菜 RCF 的计算(图 4B),发现 PP-nZVIBC 组和 PP-nBC 组的 RCF 分别为 0.58 和 0.63,仅为 PP-CK 组(4.05)的 14.3% 和 15.6%,而 PP-nZVI 组与 PP-CK 组无显著性差异。nZVIBC 和 nBC 的添加可以通过促进菲由解吸态向非解吸态转化的方式降低其生物有效性(图 2),从而

表现为 RCF 的显著降低( $P<0.05$ )。被 BC 固定的菲难以挥发迁移或降解转化,在 PP-nZVIBC 和 PP-nBC 盆栽土壤中长期大量残留,即使 RCF 较低也能够被植物大量吸收积累。对各处理组土壤和地下部分菲含量的对比显示,菲在盆栽土壤中残留量与其在植物体内积累量具有正相关,表明 nZVIBC 中的 BC 部分会增加土壤菲的残留量,进而造成植物体内菲含量的增加,nZVI 对植物体内菲含量无显著影响。

无污染处理组中,各组苋菜地上部分菲含量无显著性差异,且平均含量较低,仅有 0.538 mg/kg,推测主要从空气中吸收。此外,在无污染组中,各材料添加组中植物地下部分菲的含量均显著高于其在地



(B 图中散点图上方不同小写字母表示土壤处理间生物富集系数差异达  $P<0.05$  显著水平)

图 4 不同处理下苋菜体内菲含量(A)及转移系数和生物富集系数(B)

Fig. 4 Concentrations of phenanthrene (A) and root bioconcentration factors (B) of amaranth under different treatments

上部分的含量( $P<0.05$ )。前人已开展诸多有关 PAHs 在植物体内纵向运输的研究, Wild 等<sup>[55]</sup>提出 PAHs 在植物体内的纵向运输主要依赖于植物体内自下而上的蒸腾流。PAHs 在植物根系暴露 56 d 后很难由根尖转运到达根基<sup>[56]</sup>, 有研究表明在土壤菲暴露下仅 2% 的红车轴草地上部分检测出菲<sup>[57]</sup>, 以上研究均表明 PAHs 在植物体内纵向转运能力较弱, 本试验结果也符合这一结论。

污染土壤中的菲会向大气中挥发迁移, 并能够在无污染组土壤中积累(图 2B)进而通过叶面或根际在植物体内积累。CP-nZVIBC 和 CP-nBC 组中 nBC 对大气中 PAHs 的强吸附能力造成其土壤菲残留量相比 CP-CK 组显著增加(图 2), 这也导致其地下部分菲含量(1.65 和 1.52 mg/kg)显著增加( $P<0.05$ )。由于菲在植物体内纵向转运能力较弱, 无污染组植物地上部分的菲主要来源于叶面吸收, 各无污染处理组间大气菲浓度相近, 故各组地上部分菲含量无显著性差异。

## 2.6 铁碳复合材料对苋菜营养元素含量的影响

Fe 和 Mn 是植物体内两种基本元素, Mn 是光合蛋白和线粒体超氧化物歧化酶的重要组成元素, 在植物抗氧化系统中发挥着重要作用<sup>[58-59]</sup>。Fe 参与了植物体内众多与氧化还原平衡相关的代谢过程, 是植物体维持正常生理功能必需的微量元素。对 Fe 和 Mn 含量的测定有助于了解植物体在胁迫下发生的生理

功能及抗氧化能力的变化。

在植物体内 Fe 含量的比较中(图 5A), 仅 PP-CK 组地上部分与 CP-CK 相比显著增加了 75.1% ( $P<0.05$ ), 而其余同一材料添加菲污染组和无污染组相比均无显著性差异, 这表明土壤菲暴露对苋菜中 Fe 的吸收积累影响较小。苋菜根中, PP-nZVIBC、PP-nZVI 和 PP-nBC 组的 Fe 含量分别为 488、558 和 205 mg/kg, 其中, PP-nZVIBC 和 PP-nZVI 组较 PP-CK 组提高 41.95%、62.10%, 而 PP-nBC 较 PP-CK 组降低 40.43%。nZVIBC 添加到土壤后, nZVI 氧化释放  $Fe^{2+}$  在土壤中形成高 Fe 环境, 使植物体内 Fe 含量超过正常范围(6 ~ 600 mg/kg)<sup>[60]</sup>, 因此 nZVIBC 和 nZVI 添加的试验组中植株相比其他处理组较矮小, 生物量较低(图 3A)。

在植物体内 Mn 含量的比较中(图 5B), PP-nZVIBC、PP-nZVI 和 PP-nBC 组地上和地下部分 Mn 含量较 PP-CK 组显著降低 74.86% ~ 51.67% ( $P<0.05$ )。与无污染组相比, 仅 nZVIBC 的添加会造成显著性差异, PP-nZVIBC 组的地上与地下部分 Mn 含量分别增加 71.02% 和 86.15% ( $P<0.05$ )。这表明 nZVIBC 的添加抑制植物体吸收和积累 Mn, 而菲在 nZVIBC 添加的条件下能够促进 Mn 元素在植株体内的累积, 也有研究报道 Fe、Mn 之间存在强烈的相互作用<sup>[61]</sup>, Fe 供应水平的增加会减少 Mn 的吸收和累积<sup>[62]</sup>。

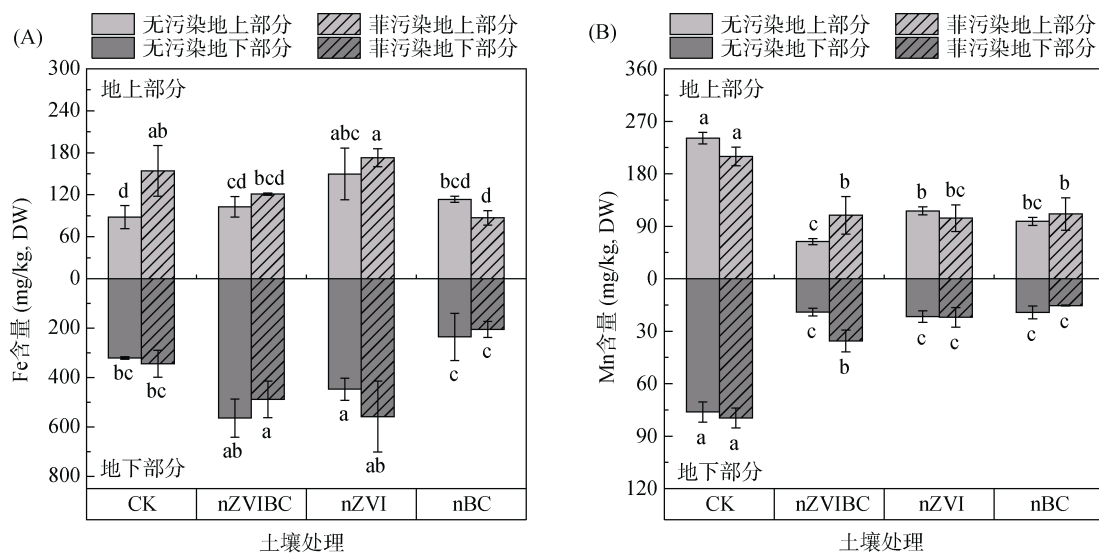


图 5 不同处理苋菜地上及地下部分的 Fe(A)、Mn(B)含量

Fig. 5 Concentrations of iron (A) and manganese (B) in amaranth under different treatments

此外, 有研究<sup>[63]</sup>表明植物自身具有一定的抗逆性, 能够将过量吸收的 Fe 积累或分隔在地下部分以减弱其对地上部分的毒性, 维持地上部分的正常生理

功能; 而 Mn 作为植物体内的必需元素, 在吸收积累量减少的情况下也会被迅速大量地向地上部分传输。本研究出现了类似的结果, 含有 nZVI 的处理组地



下部分与地上部分相比都有较高的 Fe 含量；而 Mn 的总吸收量虽然有显著降低，地上部分含量却高于地下部分。

### 2.7 铁碳复合材料对苋菜抗氧化能力的影响

FRAP 法是利用待测物中亚铁离子与 TPTZ 生成蓝紫色复合物的原理来测定样品抗氧化能力的方法<sup>[29]</sup>，其值的改变表明植物体内氧化还原平衡的改变。MDA 是植物体受到氧化胁迫后，生物膜中脂质过氧化的主要产物，其含量高低可以用来表示植物体膜损伤的程度<sup>[64]</sup>。菲和添加材料的土壤暴露都会引起植物的氧化应激。PP-nZVI 组地上部分 FRAP 值相比 CP-nZVI 组降低了 10.7%，而其余菲污染组地上部分 FRAP 值均增加，增加量为 40.8% ~ 59.5%。在地下部分的对比中，PP-CK、PP-nZVIBC、PP-nZVI 和 PP-nBC 与无污染处理相比变化幅度分别为 27.5%、30.3%、1.95% 和 -17.2%，差异不显著。这表明在本研究浓度下菲的胁迫会在一定程度上影响植物的抗氧化能力，引起植物的氧化应激。菲对植物地上和地下部分造成的氧化胁迫呈现出相同的趋势。土壤菲

能够挥发进入大气<sup>[65]</sup>，导致植株地上部分通过对菲的叶面吸收积累量增加(图 4)，从而造成自身的氧化损伤。

CP-nZVI 组地上部分 FRAP 值(3.86 TE/g, FW)较 CP-CK 组(2.46 TE/g, FW)显著提高了 57.2%( $P<0.05$ ) (图 6A)。在地下部分无污染处理组中，CP-nZVI 组和 CP-nBC 组 FRAP 值(0.48、0.52 TE/gFW)与 CK 组(0.29 TE/gFW)相比分别提高了 61.7% 和 77.8%( $P<0.05$ )。有研究表明，nZVI 和 nBC 都能够对植物根系造成一定的损伤<sup>[66-67]</sup>并引起地下部分抗氧化能力的增加。Aguirre 和 Culotta<sup>[61]</sup>提出 Fe 与 Mn 在植物体内可以分别看作相互拮抗的氧化物与抗氧化物。本研究中，nZVI 的添加提高了植物地上地下部分的 Fe 含量并显著降低了 Mn 含量(图 5A)，进而造成植物地上部分的氧化应激，但对生物膜的损伤有限。而在植物地上部分中，相同投加量的 nZVIBC 没有造成 CP-nZVIBC 组 Fe 含量的显著增加(图 5A)，因此并未给植物地上部分带来显著的氧化损伤。而在 PP-CK 及 PP-nBC 组地上部分抗氧化能力增强的同时发现 MDA 活性降低。

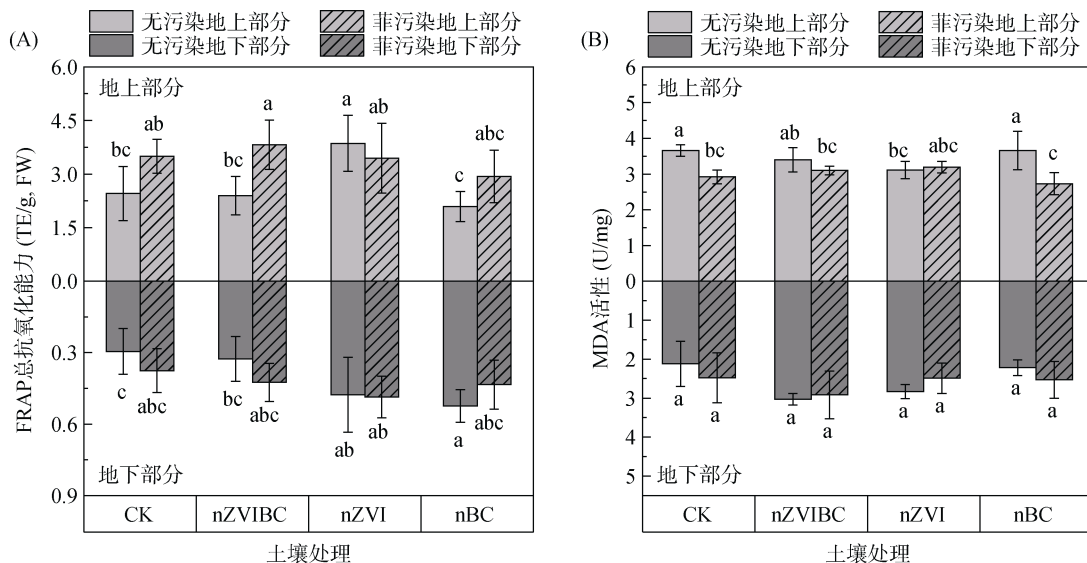


图 6 不同处理苋菜地上、地下部分的 FRAP(A)和 MDA(B)含量  
Fig. 6 FRAP (A) and MDA (B) concentrations of amaranth under different treatments

## 3 结论

nZVIBC 添加到菲污染土壤后，一方面能够将菲有效固定在土壤中，降低其生物有效性；另一方面也会影响苋菜对 Fe、Mn 元素的吸收并带来一定的氧化损伤。nZVIBC 的添加提高了菲污染土壤中的有机碳含量，增加了菲在土壤中的固定量及非解吸态比例，可以降低苋菜地下部分对土壤菲的生物富集系数，从而有效抑制土壤菲的迁移转化，对菲在土壤中的原位

修复带来积极影响。然而，nZVIBC 的添加也造成了植物体内 Fe 含量的增加和 Mn 含量的减少，且大量菲在土壤中的固定会导致其在植物体内吸收积累量的增加，最终植物体内过量积累的 Fe 和菲共同作用对植物体造成了一定程度的氧化胁迫，带来一定毒害效应，导致其鲜生物量的降低。nZVIBC 添加到菲污染土壤后两种组分发挥了不同作用，其反应活性主要来自 nZVI，会对土壤 pH 及植物对营养元素的吸收累积造成影响；nBC 作为 nZVI 的负载物，具有吸附

污染物和稳定 nZVI 的作用, 添加到土壤后会增加土壤碳质含量并引起土壤菲含量和形态的改变。

### 参考文献:

- [1] Włóka D, Placek A, Rorat A, et al. The evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biodegradation kinetics in soil amended with organic fertilizers and bulking agents[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 161–168.
- [2] Sun Z Y, Wang X H, Liu C, et al. Persistent free radicals from low-molecular-weight organic compounds enhance cross-coupling reactions and toxicity of anthracene on amorphous silica surfaces under light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3716–3726.
- [3] 倪妮, 宋洋, 王芳, 等. 多环芳烃污染土壤生物联合强化修复研究进展[J]. *土壤学报*, 2016, 53(3): 561–571.
- [4] 高园园, 周启星. 纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 418–425.
- [5] Kim C, Ahn J Y, Kim T Y, et al. Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (NZVI): Mechanisms and transformation products of NZVI[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3625–3633.
- [6] Wang A Q, Chen Z, Zheng Z K, et al. Remarkably enhanced sulfate radical-based photo-Fenton-like degradation of levofloxacin using the reduced mesoporous[[email protected](#)], microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122340.
- [7] Mu Y, Jia F L, Ai Z H, et al. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 27–45.
- [8] 王艳龙, 林道辉. 纳米零价铁与土壤组分的相互作用及其环境效应[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 1072–1081.
- [9] Ma X M, Gurung A, Deng Y. Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443: 844–849.
- [10] Su H J, Fang Z Q, Tsang P E, et al. Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and *in situ* remediation of hexavalent chromium in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 94–100.
- [11] Yan J C, Han L, Gao W G, et al. Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 269–274.
- [12] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285–3291.
- [13] Woolf D, Amonette J E, Street-Perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change[J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 56.
- [14] Ma X D, Ouyang F. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 566–570.
- [15] Melo T M, Bottlinger M, Schulz E, et al. Plant and soil responses to hydrothermally converted sewage sludge (sewchar)[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 338–348.
- [16] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, et al. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 206: 46–59.
- [17] 李桥, 高屿涛, 姜蔚, 等. 紫外辐照改性生物炭对土壤中 Cd 的稳定化效果[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(10): 5708–5714.
- [18] Cho D W, Kim S, Tsang D C W, et al. Contribution of pyrolytic gas medium to the fabrication of co-impregnated biochar[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 26: 476–486.
- [19] Gao M L, Chang X P, Xu Y L, et al. Effects of Fe-Mn impregnated biochar on enzymatic activity and bacterial community in phthalate-polluted brown soil planted with wheat[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284: 117179.
- [20] Li X Y, Yu Z, Chen Q C, et al. Kill three birds with one stone: Iron-doped graphitic biochar from biogas residues for ammonium persulfate activation to simultaneously degrade benzo[a]pyrene and improve lettuce growth[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132844.
- [21] Xiang W, Zhang X Y, Chen K Q, et al. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123842.
- [22] Zhou S, Ni X, Zhou H L, et al. Effect of nZVI/biochar nanocomposites on Cd transport in clay mineral-coated quartz sand: Facilitation and rerelease[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 228: 112971.
- [23] Wang D J, Zhang W, Hao X Z, 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.
- [24] Zhou Y Z, Wang T, Zhi D, et al. Applications of nanoscale zero-valent iron and its composites to the removal of antibiotics: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(19): 12171–12188.
- [25] Wang S S, Zhao M Y, Zhou M, et al. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 820–834.
- [26] 生态环境部. 土壤 pH 值的测定电位法: HJ962—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [27] 丁英志. 铁碳纳米复合材料活化过硫酸盐降解对羟基联苯的机制与应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [28] Yang Z C, Yan Y, Yu A Q, et al. Revisiting the phenanthroline and ferrozine colorimetric methods for quantification of Fe(II) in Fenton reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123592.
- [29] Benzie I F F, Strain J J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay[J]. *Analytical Biochemistry*, 1996, 239(1): 70–76.
- [30] 赵永强, 孙晓薇, 胡岗, 等. 火焰原子吸收法测定木耳中锌、镁、铁、锰的含量[J]. *湖北农业科学*, 2012, 51(9): 1872–1873.

- [31] Reid B J, Stokes J D, Jones K C, et al. Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(15): 3174–3179.
- [32] Gao Y Z, Zeng Y C, Shen Q, et al. Fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 897–903.
- [33] Khan S, Lin A J, Zhang S Z, et al. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 506–515.
- [34] Bose S, Bhattacharyya A K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(7): 1264–1272.
- [35] Nurmi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1221–1230.
- [36] Wang J, Shen M, Gong Q, et al. One-step preparation of ZVI-sludge derived biochar without external source of iron and its application on persulfate activation[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136728.
- [37] Kim E J, Kim J H, Azad A M, et al. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(5): 1457–1462.
- [38] Wang W B, Gong T T, Li H, et al. The multi-process reaction model and underlying mechanisms of 2, 4, 6-trichlorophenol removal in lab-scale biochar-microorganism augmented ZVI PRBs and field-scale PRBs performance[J]. *Water Research*, 2022, 217: 118422.
- [39] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, et al. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 538–542.
- [40] Li Z, Sun Y Q, Yang Y, et al. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121240.
- [41] Mar Gil-Díaz M, Pérez-Sanz A, Ángeles Vicente M, et al. Immobilisation of Pb and Zn in soils using stabilised zero-valent iron nanoparticles: Effects on soil properties[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2014, 42(12): 1776–1784.
- [42] Alkan M, Demirbaş Ö, Dog'an M. Zeta potential of unexpanded and expanded perlite samples in various electrolyte media[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84(1/2/3): 192–200.
- [43] Wang L, Butterly C R, Wang Y, et al. Effect of crop residue biochar on soil acidity amelioration in strongly acidic tea garden soils[J]. *Soil Use and Management*, 2014, 30(1): 119–128.
- [44] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206(4420): 831–832.
- [45] Zhang X K, Sarmah A K, Bolan N S, et al. Effect of aging process on adsorption of diethyl phthalate in soils amended with bamboo biochar[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 28–34.
- [46] 吴成, 张晓丽, 李美宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附菲的影响[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(1): 125–128.
- [47] Mastral A M, García T, Callén M S, et al. Removal of naphthalene, phenanthrene, and pyrene by sorbents from hot gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(11): 2395–2400.
- [48] Kipoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3): 369–380.
- [49] Gao Y Z, Ren L L, Ling W T, et al. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1159–1165.
- [50] April W, Sims R C. Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(1/2): 253–265.
- [51] Urana R, Dahiya A, Sharma P, et al. Effects of plant growth promoting rhizobacteria on phytoremediation of phenanthrene contaminated sodic soil[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2021, 41(5): 1020–1029.
- [52] 洪有为, 袁东星. 秋茄(*Kandelia candel*)幼苗对菲和荧蒹污染的生理生态效应[J]. *生态学报*, 2009, 29(1): 445–455.
- [53] Wang J, Fang Z Q, Cheng W, et al. Higher concentrations of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in soil induced rice chlorosis due to inhibited active iron transportation[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 338–345.
- [54] Wu H H, Yin J J, Wamer W G, et al. Reactive oxygen species-related activities of nano-iron metal and nano-iron oxides[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2014, 22(1): 86–94.
- [55] Wild E, Dent J, Thomas G O, et al. Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3695–3702.
- [56] Verkleij J A C, Golan-Goldhirsh A, Antosiewisz D M, et al. Dualities in plant tolerance to pollutants and their uptake and translocation to the upper plant parts[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2009, 67(1): 10–22.
- [57] Chiapusio G, Desalme D, Pujol S, et al. Two biochemical forms of phenanthrene recovered in grassland plants (*Lolium perenne* L. and *Trifolium pratense* L.) grown in 3 spiked soils[J]. *Plant and Soil*, 2011, 344(1): 295–303.
- [58] Babcock G T, Wikström M. Oxygen activation and the conservation of energy in cell respiration[J]. *Nature*, 1992, 356(6367): 301–309.
- [59] Åhrling K A, Smith P J, Pace R J. Nature of the Mn centers in photosystem II. modeling and behavior of the  $g = 4$  resonances and related signals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(50): 13202–13214.
- [60] Reeves R D, Baker A J M. Metal-accumulating plants//Paskin I, Ensley B D. Phytoremediation of toxic metals[M]. Hoboken, USA: John Wiley & Sons. 2000: 193–229.
- [61] Aguirre J D, Culotta V C. Battles with iron: Manganese in

- oxidative stress protection[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 2012, 287(17): 13541–13548.
- [62] 陈春宏, 张耀栋, 张春兰, 等. 铁、锰相互作用及其对植物生理生化的影响[J]. *土壤肥料*, 1992(6): 9–12.
- [63] Peiter E, Montanini B, Gobert A, et al. A secretory pathway-localized cation diffusion facilitator confers plant manganese tolerance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(20): 8532–8537.
- [64] Liu C F, Xiao R B, Dai W J, et al. Cadmium accumulation and physiological response of *Amaranthus tricolor* L. under soil and atmospheric stresses[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(11): 14041–14053.
- [65] 刘国卿. 珠江三角洲地区多环芳烃的区域地球化学初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2005.
- [66] Liu G C, Zheng H, Jiang Z X, et al. Formation and physicochemical characteristics of nano biochar: Insight into chemical and colloidal stability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10369–10379.
- [67] Gong X M, Huang D L, Liu Y G, et al. Stabilized nanoscale zerovalent iron mediated cadmium accumulation and oxidative damage of *Boehmeria nivea* (L.) gaudich cultivated in cadmium contaminated sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11308–11316.