

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.05.023

宋丽莹, 宋洋, 刘翠英. 活性炭对土壤中多环芳烃生物有效性的影响. 土壤, 2022, 54(5): 1051–1057.

活性炭对土壤中多环芳烃生物有效性的影响^①

宋丽莹¹, 宋洋², 刘翠英^{1*}

(1 南京信息工程大学应用气象学院, 南京 210044; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 在某场地采集不同土层土壤, 通过室内培养试验, 研究添加 5%(m/m)活性炭对土壤中 PAHs 残留的影响, 并利用羟丙基-β-环糊精提取方法评价土壤中 PAHs 生物有效性的动态变化。结果表明: 在 8 个月内, 添加活性炭处理土壤中菲、芘的残留量显著高于对照处理, 苯并[b]荧蒽的残留量显著低于对照处理, 苯并[g,h,i]芘残留量在两处理之间无显著差异。在第 1 个月时, 活性炭处理土壤中菲、芘、苯并[b]荧蒽生物有效性较对照处理分别降低了 35.06%、37.73%、39.60%, 苯并[g,h,i]芘生物有效性仅降低了 1.37%; 随着时间延长活性炭对土壤中 PAHs 生物有效性的阻控效果呈减弱趋势。因此, 土壤添加 5% 活性炭能够有效降低 PAHs 生物有效性, 减少其环境风险, 并且在添加活性炭 1 个月内阻控效果最佳。

关键词: 土壤; 活性炭; 多环芳烃; 残留量; 生物有效性

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effect of Activated Carbon on Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil

SONG Liying¹, SONG Yang², LIU Cuiying^{1*}

(1 School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Soils in different depths were collected in a site, the effect of adding 5%(m/m)activated carbon on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) residues in soils was studied by an incubation experiment, and the changes of bioavailability of PAHs in soils was evaluated using the hydroxypropyl-β-cyclodextrin extraction method. The results show that the residues of phenanthrene, pyrene and benzo[b]fluoranthene in the soils treated with activated carbon are significantly higher than in the control treatment, but there is no significant difference in the residues of benzo[g,h,i]pyrene in soils between the two treatments within eight months. During the first month, the bioavailability of phenanthrene, pyrene and benzo[b]fluoranthene in activated carbon treatment are decreased by 35.06%, 37.73% and 39.60%, respectively compared with the control treatment, and the bioavailability of benzo[ghi]pyrene is decreased by only 1.37%. With the extension of incubation time, the inhibition effect of activated carbon on PAHs bioavailability in soil is decreased. Therefore, this study shows that amending 5% activated carbon can effectively reduce the bioavailability and environmental risk of PAHs in contaminated soil, especially during the first month of treatment.

Key words: Soil; Activated carbon; PAHs; Residues; Bioavailability

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类由天然来源和人为活动产生的具有两个或两个以上苯环结构的持久性有机污染物^[1]。其中, 石油泄露是一种常见的石油源性 PAHs 的来源^[2]。研究表明, 石油工业污染土壤占总污染源比例的 7%, 而加油站也是最常见的服务行业污染源(15%)^[3]。PAHs 及其衍生物具有生物富集性、迁移性以及遗传毒性^[4], 对人体健康可产生严重危害。因此, PAHs 污染土壤

的风险管控与修复技术研究至关重要。

污染物的生物有效性是指其被生物体吸收的能力和可能的毒性^[5]。随着人们对污染物生物有效性及污染物老化过程的深入认知, 意识到传统总量表征方法并不能准确表征污染物的环境风险^[6], 逐步建立了基于温和溶剂提取等方法来表征土壤中有机污染物的生物有效性^[7]。环糊精大分子是一种具有环状结构, 腔内疏水、腔外亲水的分子。有机污染物与环糊

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1807003)资助。

* 通讯作者(002263@nuist.edu.cn)

作者简介: 宋丽莹(1996—), 女, 内蒙古突泉人, 硕士研究生, 主要研究方向为农业水土工程。E-mail: a2425066568@163.com

精大分子结合形成络合物,增强了有机污染物的水溶性^[8]。羟丙基-β-环糊精(HPCD)是一种环糊精外部增加了羟基官能团的改性β-环糊精^[9]。研究报道,采用HPCD提取方法可以很好地评价土壤中PAHs的生物有效性^[7]。张亚楠等^[10]研究表明,HPCD提取的PAHs浓度与蚯蚓体内富集的PAHs浓度显著相关。Yu等^[6]将索氏提取法、正丁醇法、HPCD法提取的多氯联苯(PCBs)生物有效性与蚯蚓体内PCBs的生物累积量进行比较,发现HPCD法是预测土壤中实际PCBs生物累积的最佳方法。

近年来,基于生物有效性调控的土壤污染阻控技术受到广泛关注。通过向土壤中添加高效吸附材料,可降低土壤中污染物的生物有效性进而降低其环境风险^[11]。活性炭价格低廉、比表面积大、孔隙结构发达,可高效吸附有机污染物,降低其在土壤中的生物有效性^[12]。已有研究表明,活性炭吸附的PCBs在蛤蜊肠道内的生物吸收率仅1%~2%^[13],活性炭也可大大降低滴滴涕、二噁英和呋喃的平衡孔隙水浓度,阻控持久性有机污染物进入生物体^[14]。但是在针对土壤污染应急管理过程中,如石油泄露等突发事件产生

的环境PAHs污染^[15],活性炭对污染物的阻控效果能持续多久还不明确;且大部分研究工作关注表层土壤,对不同深度和性质土壤中活性炭的阻控效果也还有待进一步研究。

由此,本研究以菲、芘、苯并[b]荧蒽、苯并[g,h,i]芘为不同环数PAHs模式污染物,模拟场地突发事件造成的PAHs污染土壤,采用加速溶剂萃取技术和HPCD提取方法,探究活性炭对不同类型土壤中PAHs生物有效性的动态影响,以期为活性炭在污染土壤修复与环境应急管理中的应用提供理论依据与技术支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 供试材料

供试土壤采自某污染场地。采样时,根据场地情况,随机选取3处样点利用钻探设备进行采样,分别采集6、9、13.5 m土柱共计16个土壤样品,即S1~S16。采集的土壤经自然风干,剔除砂石后粉碎,过10目筛备用。土壤基本理化性质如表1所示,测定参考《土壤农业化学分析方法》^[16]。

表1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

土样 编号	pH	有机碳 (g/kg)	溶解性 有机碳 (mg/kg)	阳离子 交换量 (cmol/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (g/kg)	全钾 (g/kg)	全铁 (g/kg)	全锰 (g/kg)	全盐量 (%)	土粒 密度 (g/cm ³)	机械组成(%, m/m)			质地
												2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm	
S1	7.88	3.88	75.00	7.68	0.27	0.35	20.64	33.22	0.59	0.11	2.53	22.52	64.51	12.97	粉砂壤土
S2	8.66	1.50	34.76	7.68	0.14	0.38	20.52	33.65	0.82	0.05	2.62	26.40	55.60	18.00	粉砂壤土
S3	8.48	1.44	62.20	7.37	0.12	0.40	22.13	33.39	0.87	0.08	2.61	26.08	58.89	15.03	粉砂壤土
S4	8.86	0.73	34.76	1.92	0.04	0.50	23.25	30.16	0.53	0.05	2.69	89.13	9.54	1.33	砂土
S5	2.37	4.31	1 701.22	12.73	0.37	0.75	19.40	63.37	0.49	2.84	2.51	47.31	51.08	1.61	粉砂壤土
S6	7.17	4.27	2 396.34	7.78	0.21	0.58	21.07	73.53	0.90	5.17	2.44	47.98	48.83	3.19	砂质壤土
S7	7.34	4.03	2 176.83	5.45	0.18	0.60	18.82	57.27	0.98	4.64	2.43	42.75	54.53	2.72	粉砂壤土
S8	4.67	2.12	562.50	3.54	0.13	0.54	30.92	38.90	0.46	1.20	2.62	82.00	15.40	2.60	壤质砂土
S9	7.27	3.16	1 774.39	9.70	0.19	0.51	27.73	49.10	0.76	3.20	2.44	49.05	49.78	1.17	砂质壤土
S10	8.19	1.12	104.27	8.28	0.07	0.24	19.86	25.68	0.67	0.29	2.52	57.33	28.47	14.20	砂质壤土
S11	7.92	1.57	122.56	22.52	0.23	0.45	22.38	46.48	1.72	0.26	2.47	18.32	70.17	11.51	粉砂壤土
S12	8.76	1.53	43.90	8.59	0.17	0.38	20.96	33.81	0.90	0.15	2.63	20.66	64.86	14.48	粉砂壤土
S13	8.20	1.85	104.27	8.69	0.37	0.40	23.71	35.88	0.80	0.29	2.47	20.58	55.99	23.43	粉砂壤土
S14	8.10	1.20	184.76	4.95	0.05	0.61	24.65	34.37	0.97	0.57	2.62	41.29	52.07	6.64	粉砂壤土
S15	8.60	0.76	53.05	1.72	0.11	0.30	27.49	22.82	0.41	0.17	2.66	89.17	8.59	2.24	砂土
S16	8.55	1.73	40.24	25.86	0.22	0.48	33.54	41.78	2.00	0.14	2.51	12.66	49.58	37.76	粉砂质黏壤土

供试粉状活性炭购自上海九亿化学试剂有限公司,其基本理化性质见表2。

1.2 试验设计

16份土壤样品,每份取样400 g,然后从中再分

别取20 g过100目筛后与20 ml 40 mg/L PAHs丙酮溶液混合,在通风橱中搅拌均匀,待丙酮挥发后,将其与原剩余380 g土样充分混匀,制备得到每份400 g含PAHs 2 mg/kg的污染土壤。污染土壤老化7 d后,

表 2 供试活性炭基本理化性质
Table 2 Physico-chemical properties of activated carbon

材料	pH	组成元素(% , m/m)			比表 面积 (cm ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
		C	H	O			
粉末状 活性炭	6.83	39.30	1.86	23.76	199.04	0.03	3.34

将各土样均分为两份, 每份 200 g, 用于培养试验, 一份不加活性炭作为对照处理, 另一份添加 10 g 活性炭并充分混匀作为 5%(m/m)活性炭处理。所有待培养的土样置于 500 ml 棕色磨口玻璃瓶中, 去离子水调节土壤含水率为 25%, 放置于 25 °C 避光条件下培养, 在 1、2、4、8 个月时分别取样测定土壤中 PAHs 的残留量和生物有效态含量。

1.3 样品采集

取样时用小土钻取出 5~6 g 土样, 用铝箔包好并将其置于 -80 °C 的冰箱中冷冻 24 h 以上, 之后取出冷冻后的土壤样品, 放置于冷冻干燥箱中, 在 -60 °C 条件下, 抽真空干燥 24 h, 将抽真空后的样品研磨成粉末状保存待测。

1.4 PAHs 提取与测定

1.4.1 PAHs 残留量提取 取 1.0 g 土样与硅藻土充分混匀后装入 ASE 萃取柱中进行萃取, 萃取温度为 100 °C, 萃取压力为 10 MPa, 萃取溶剂为正己烷: 丙酮(4:1, V/V); 萃取结束, 将萃取液倒入梨形瓶中, 加入 5 ml 正己烷: 丙酮(1:1, V/V) 润洗两次, 利用旋转蒸发仪进行浓缩, 水浴温度为 50 °C, 泵气压为 350 mbar; 萃取液浓缩至 2 ml 以下, 过已用 10 ml 正己烷: 二氯甲烷(9:1, V/V) 活化的 SPE 柱(依次填入 0.5 g 无水硫酸钠、0.5 g 硅胶、0.5 g 弗罗里硅土、1.0 g 无水硫酸钠)进行净化, 再用 5 ml 正己烷: 二氯甲烷(9:1, V/V)润洗梨形瓶两次, 润洗液同样过 SPE 柱; 将净化过的萃取液再次进行浓缩至 1 ml 以下, 再用正己烷(色谱纯)定容至 1 ml, 转移至棕色进样瓶中待测。

1.4.2 PAHs 有效态含量提取 参照 Reid 等^[7]和张亚楠等^[10]的方法, 土壤中生物有效态 PAHs 采用温和溶剂 HPCD 进行提取。具体为: 取 1.0 g 土样于 50 ml 玻璃离心管中, 加入 20 ml 50 mmol/L 的 HPCD 溶液; 放置在振荡条件为 25 °C、振速为 200 r/min 的恒温空气摇床中振荡提取 20 h; 取出静置 30 min, 再放置在转速为 2 000 r/min 的离心机中离心 10 min; 倒出上清液, 再向底部土壤中加入 20 ml 去离子水进行涡旋, 使离心后的土壤与去离子水充分混合, 静置

30 min 后, 再次进行 2 000 r/min 离心 10 min; 倒出上清液, 加入硅藻土与离心瓶底部土壤搅拌均匀, 装入 ASE 萃取柱中; 再使用与 1.4.1 小节中残留量提取相同的步骤将样品进行净化、浓缩和测定。最终利用差减法计算 HPCD 提取的 PAHs 有效态含量。

1.4.3 测定条件 PAHs 采用安捷伦 7890B-5977B 气相色谱质谱联用仪(GC-MS)测定。色谱条件: 进样口温度 300 °C, 进样体积 1 μl, 柱流量 1 ml/min。升温程序: 45 °C 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温至 265 °C, 以 5 °C/min 升温至 285 °C, 以 10 °C/min 升温至 320 °C, 保持 4 min。质谱条件: 全扫描 SCAN, 扫描范围 35~450 u, 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 离子化能量 70 eV, 传输线温度 280 °C, 溶剂延迟 3.9 min。色谱柱(DB-5MS): 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷。

1.5 数据处理

本文数据采用 Excel 2019、SPSS 19.0、Origin 2022 软件进行处理和绘图, 采用 Duncan 法进行显著性检验 ($P<0.05$), 采用多元线性回归分析进行相关分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 残留量动态变化

土壤中菲(3 环)、芘(4 环)、苯并[b]荧蒹(5 环)、苯并[g,h,i]芘(6 环)的残留量随培养时间变化如图 1 所示。培养开始时各处理土壤中 PAHs 含量为 2 mg/kg, 培养 1 个月后, 各处理土壤中 PAHs 残留量降低较快, 对照处理土壤中菲、芘、苯并[b]荧蒹、苯并[g,h,i]芘分别降低了 77.90%、81.32%、44.29%、82.04%, 5% 活性炭处理土壤中分别降低了 38.92%、45.89%、79.31%、85.33%。此后, 除对照处理土壤中苯并[g,h,i]芘残留量未降低外, 其他处理中菲、芘、苯并[b]荧蒹、苯并[g,h,i]芘残留量均呈降低趋势。由图 1 可见, 培养到第 8 个月结束时, 对照处理土壤中菲、芘、苯并[b]荧蒹残留量均值分别降低了 58.07%、24.82%、18.08%, 5% 活性炭处理土壤中菲、芘、苯并[b]荧蒹、苯并[g,h,i]芘残留量均值分别降低了 39.30%、28.71%、36.43%、61.30%。整体而言, 各处理土壤中 PAHs 含量在培养 4 个月后不再有明显变化, 土壤中 PAHs 残留量逐渐稳定。

在同一取样时间下, 5% 活性炭处理与对照处理土壤中 PAHs 的残留量具有显著差异, 表现为 5% 活性炭处理菲、芘等低环 PAHs 残留量显著高于对照处理 ($P<0.05$), 而 5 环 PAHs 苯并[b]荧蒹的残留量则显

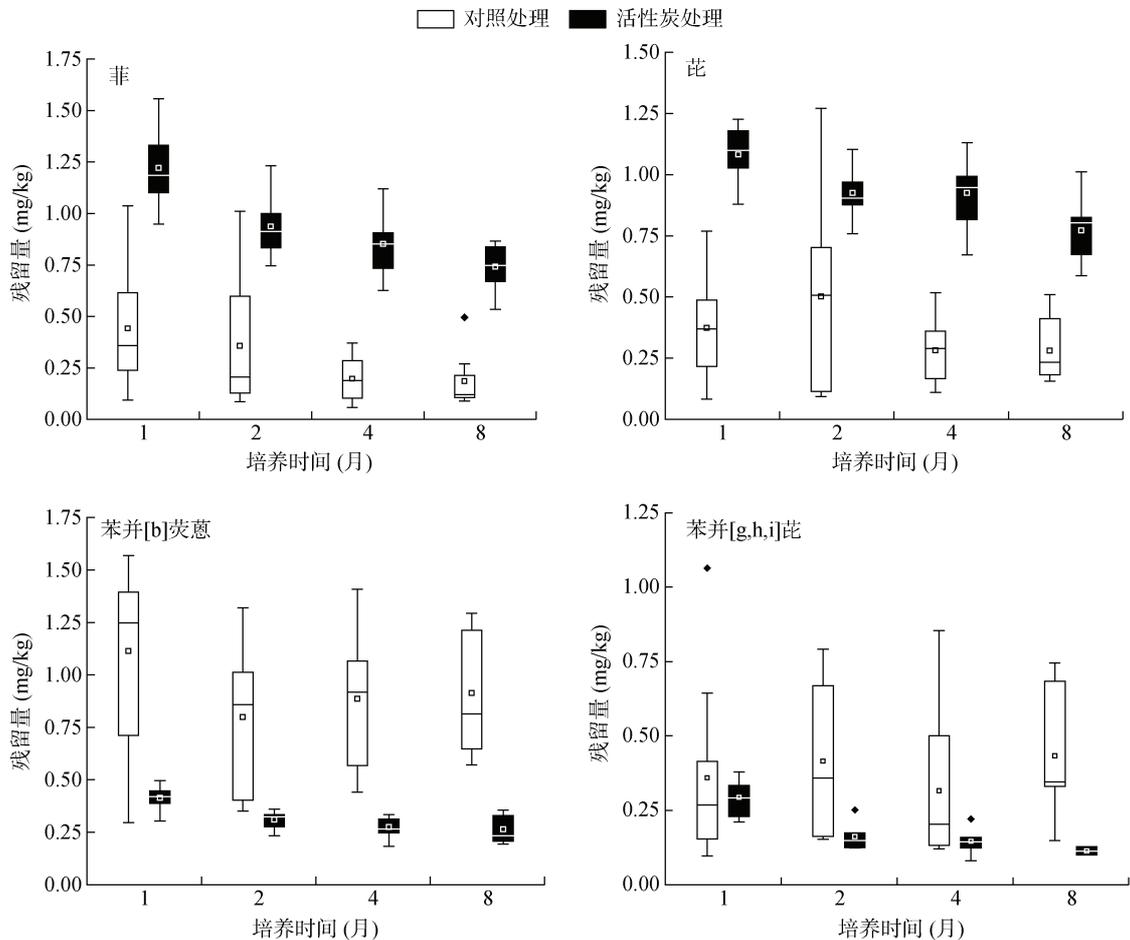


图 1 土壤中 PAHs 残留量随时间的变化
Fig. 1 Residues of PAHs in soils during different time

著低于对照处理($P < 0.05$), 6 环 PAHs 苯并[g,h,i]芘残留量在两处理组之间无显著差异。该结果说明添加 5% 活性炭对土壤中低环 PAHs 具有固定作用, 增加了低环 PAHs 在土壤中的固持。这可能是由于低环 PAHs 具有较高的蒸汽压和挥发性, 容易从土壤中挥发^[1], 活性炭可有效吸附低环 PAHs, 减少其挥发损失^[17]。而高环 PAHs 具有较低的蒸气压和水溶性, 本身不易挥发^[18], 在添加活性炭的处理中其残留量更低, 这可能是因为活性炭的添加刺激了土壤微生物活性, 增加了高环 PAHs 的微生物降解^[19]。Meynet 等^[20]研究发现, 活性炭添加至土壤中可保留微生物降解 PAHs 的潜力。Beesley 等^[21]研究表明, 土壤与生物炭混合培养 60 d 后能够降低土壤中超过 50% 高环 PAHs 的残留量。Li 等^[22]研究结果显示, 向污染土壤中添加 1% 的玉米秸秆生物炭可抑制 2、3 环 PAHs 降解, 促进 4~6 环 PAHs 降解, 与本研究结果基本一致。

2.2 土壤中 PAHs 生物有效性动态变化

土壤中 PAHs 生物有效性随时间动态变化如图 2

所示。培养 1 个月后, 在对照和 5% 活性炭处理之间菲、芘、苯并[b]荧蒽生物有效性具有显著差异($P < 0.05$), 而苯并[g,h,i]芘生物有效性无显著变化。此时, 对照处理菲、芘、苯并[b]荧蒽生物有效性均值分别为 54.06%、54.13%、70.70%, 显著高于 5% 活性炭处理(菲 19.00%、芘 16.40%、苯并[b]荧蒽 31.10%), 尽管在 1 个月后两个处理组中苯并[g,h,i]芘生物有效性无显著差异, 但在培养至 2 个月后, 5% 活性炭处理土壤中苯并[g,h,i]芘生物有效性均值较对照处理降低了 21.29%。该结果说明向土壤中加入 5% 活性炭可降低 PAHs 的生物有效性, 在 1 个月内对 3、4、5 环 PAHs 生物有效性即具有显著降低效果($P < 0.05$), 2 个月后对 6 环 PAHs 生物有效性具有明显降低效果。本研究将 PAHs 生物有效性和土壤理化性质进行多元线性回归分析, 结果表明, PAHs 生物有效性与有机碳含量呈显著负相关关系($P < 0.05$), 说明增加碳含量能够降低 PAHs 生物有效性。Brändli 等^[12]发现, 向城市土壤中添加活性炭能够降低 64% 自由溶解的 PAHs。Oleszczuk 等^[23]指出, 添加 5% 活

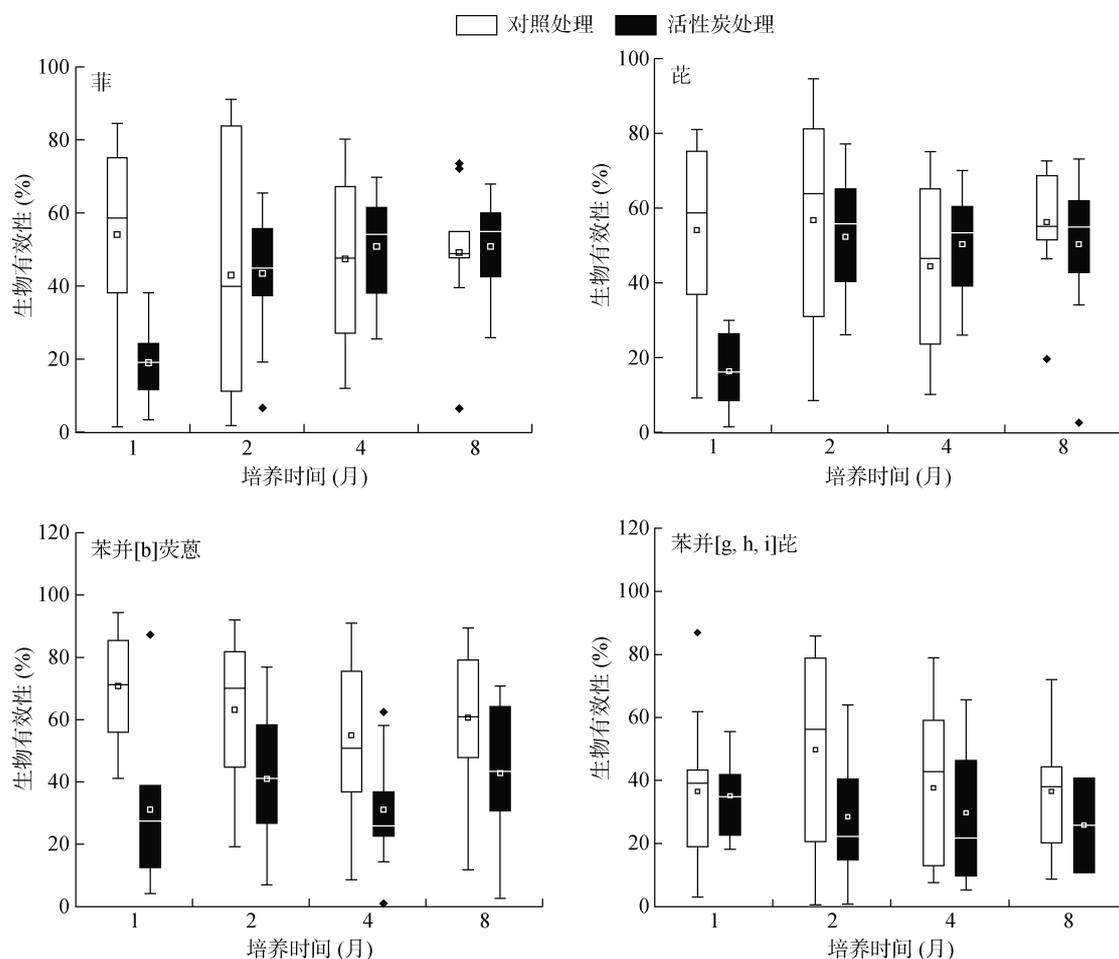


图 2 土壤中 PAHs 生物有效性随时间变化

Fig. 2 Bioavailability of PAHs in soils during different time

性炭到污泥中能够降低 95% 以上溶解态 PAHs。也有研究证实，土壤中添加生物炭 56 d 后显著降低蚯蚓体内 PAHs 浓度^[24]。

随着培养时间的延长，在对照处理土壤中 PAHs 有效性在培养开始前 4 个月内呈降低趋势，培养至第 8 个月时，土壤中菲、苯并[g,h,i]芘生物有效性逐渐趋于稳定，这主要归因于 PAHs 在土壤中的老化过程。研究表明，随着老化时间延长，土壤中 PAHs 与土壤有机质等组分结合更加密切，导致生物有效性降低^[25]。而芘、苯并[b]荧蒽生物有效性略有升高，这也可能是由于随着老化时间的延长有部分 PAHs 解吸出来。在活性炭处理土壤中菲、芘、苯并[b]荧蒽随培养时间的延长生物有效性呈上升趋势，苯并[g,h,i]芘生物有效性随培养时间延长则趋于稳定。这是因为在培养开始阶段，活性炭可高效吸附 PAHs，大幅度降低其生物有效性，但随时间延长这种吸附效果减弱，PAHs 可进一步解吸出来进入土壤溶液，导致其生物有效性升高。该结果说明向土壤中添加活性炭来阻隔 PAHs 降低其生物有效性并不是一劳永逸的。活性炭对

PAHs 的阻隔效果会逐渐降低，在实际场地应用过程中应注意跟踪。图 3 进一步证实了在 1 个月内活性炭对土壤中 PAHs 生物有效性的降低率是最高的，随着时间延长活性炭阻隔效果减弱。

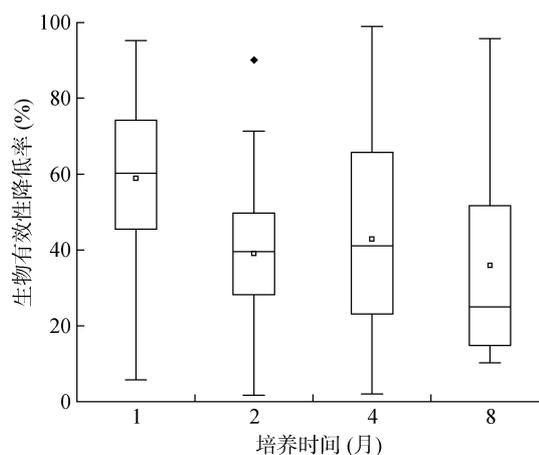


图 3 添加 5% 活性炭土壤中 PAHs 生物有效性降低率随时间变化

Fig. 3 Bioavailability reduction rate of PAHs in soils added with 5% activated carbon during different time

2.3 不同质地土壤中 PAHs 残留量和生物有效性

土壤中 PAHs 残留量和生物有效性随不同质地土壤变化见图 4。从图 4 中可以看出,在对照处理土壤中 PAHs 残留量表现为砂土>粉砂壤土>砂质壤土。研究表明,PAHs 含量与土壤中砂粒含量呈显著正相

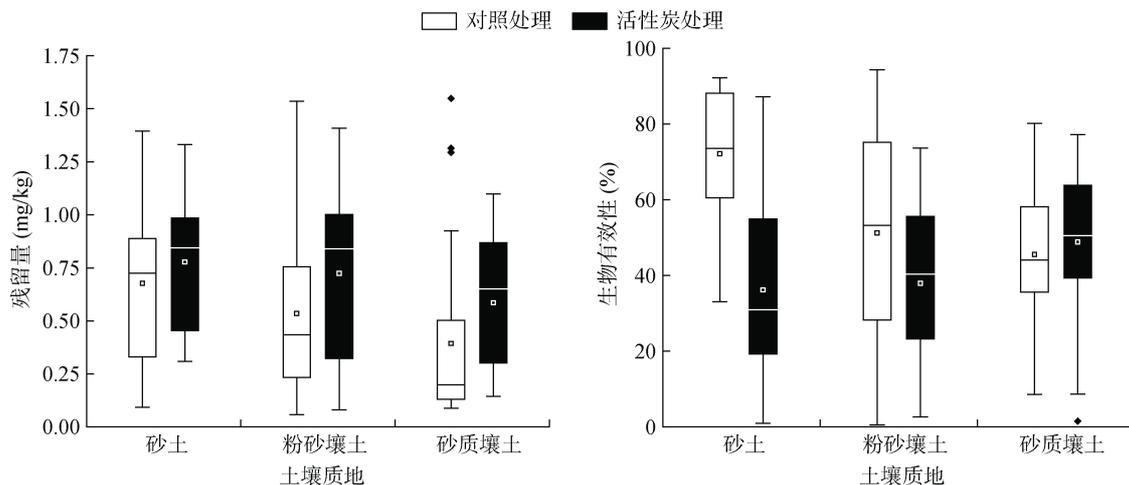


图 4 不同质地土壤中 PAHs 残留量和生物有效性

Fig. 4 Residue and bioavailability of PAHs in soils of different textures

在砂土、粉砂壤土中添加 5% 活性炭可显著降低 PAHs 的生物有效性($P<0.05$),但在砂质壤土中 PAHs 的生物有效性在对照和 5% 活性炭处理之间无显著差异。可见,添加活性炭对砂土中 PAHs 生物有效性降低效果最好。可能由于砂土有机碳含量低,对 PAHs 吸附作用较弱^[27],因此砂土本身 PAHs 生物有效性较高,添加活性炭在该类型土壤中阻控 PAHs 效果最好。如图 4 所示,在砂土中添加活性炭后生物有效性降低了 45%。同时亦证明,土壤有机碳含量是调控 PAHs 生物有效性的重要因子。

3 结论

土壤中添加 5% 活性炭处理能够有效降低不同类型 PAHs 生物有效性和高环 PAHs 残留量;对 3、4、5 环 PAHs,在添加活性炭后的 1 个月内 PAHs 生物有效性降低效果最好,随着时间的延长,活性炭对 PAHs 的阻控效果呈减弱趋势;添加 5% 活性炭可显著降低砂土、粉砂壤土中 PAHs 的生物有效性,而对砂质壤土中 PAHs 的生物有效性影响较小。

参考文献:

- [1] Haritash A K, Kaushik C P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 1–15.
- [2] Gao P, Li H B, Wilson C P, et al. Source identification of

关,倾向于在粗砂含量高的土壤中积累^[26],这与本研究结果基本一致(表 1)。添加 5% 活性炭的粉砂壤土、砂质壤土中 PAHs 的残留量显著高于对照处理($P<0.05$),砂土中添加 5% 活性炭对 PAHs 残留量无显著影响。

- PAHs in soils based on stable carbon isotopic signatures[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018, 48(13/14/15): 923–948.
- [3] Panagos P, van Liedekerke M, Yigini Y, et al. Contaminated sites in Europe: Review of the current situation based on data collected through a European network[J]. *Journal of Environmental and Public Health*, 2013, 2013: 158764.
- [4] 袁静,王青玲,侯金玉,等. 亚油酸钠刺激多环芳烃污染土壤微生物修复的机理研究[J]. *土壤*, 2020, 52(5): 948–955.
- [5] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(20): 4259–4265.
- [6] Yu C G, Zhang C K, Ye Z, et al. Alternative evaluation to earthworm toxicity test in polychlorinated biphenyls spiked and remediated soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 105(2): 250–254.
- [7] 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.
- [8] Wang X J, Brusseau M L. Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13): 2821–2825.
- [9] Gao H P, Xu L, Cao Y M, et al. Effects of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and β -cyclodextrin on the distribution and biodegradation of phenanthrene in NAPL-water system[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 83: 105–111.

- [10] 张亚楠, 杨兴伦, 卞永荣, 等. 化学提取法表征污染土壤中 PAHs 老化规律和蚯蚓富集特征[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4582–4590.
- [11] Lamichhane S, Bal Krishna K C, Sarukkalige R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review[J]. Chemosphere, 2016, 148: 336–353.
- [12] Brändli R C, Hartnik T, Henriksen T, et al. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil[J]. Chemosphere, 2008, 73(11): 1805–1810.
- [13] McLeod P B, van den Heuvel-Greve M J, Allen-King R M, et al. Effects of particulate carbonaceous matter on the bioavailability of benzo[a]Pyrene and 2, 2', 5, 5'-tetrachlorobiphenyl to the clam, *Macoma balthica*[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(17): 4549–4556.
- [14] Ghosh U, Luthy R G, Cornelissen G, et al. *In-situ* sorbent amendments: A new direction in contaminated sediment management[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1163–1168.
- [15] Hazaimah M D, Ahmed E S. Bioremediation perspectives and progress in petroleum pollution in the marine environment: A review[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(39): 54238–54259.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [17] Yakout S M, Daifullah A A M, El-Reefy S A. Equilibrium and kinetic studies of sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using rice husk activated carbon[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(18): 10037–10042.
- [18] Plaza-Bolaños P, Frenich A G, Vidal J L M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(41): 6303–6326.
- [19] Dutta T, Kwon E, Bhattacharya S S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: A review[J]. GCB Bioenergy, 2017, 9(6): 990–1004.
- [20] Meynet P, Hale S E, Davenport R J, et al. Effect of activated carbon amendment on bacterial community structure and functions in a PAH impacted urban soil[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(9): 5057–5066.
- [21] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(6): 2282–2287.
- [22] Li X N, Song Y, Wang F, et al. Combined effects of maize straw biochar and oxalic acid on the dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons and microbial community structures in soil: A mechanistic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 325–331.
- [23] Oleszczuk P, Hale S E, Lehmann J, et al. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2012, 111: 84–91.
- [24] Gomez-Eyles J L, Sizmur T, Collins C D, et al. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(2): 616–622.
- [25] Ma L L, Zhang J, Han L S, et al. The effects of aging time on the fraction distribution and bioavailability of PAH[J]. Chemosphere, 2012, 86(10): 1072–1078.
- [26] Wang L J, Zhang P Q, Wang L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil in the semi-arid city of Xi'an, Northwest China: Composition, Distribution, Sources, and Relationships with soil properties[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 75(3): 351–366.
- [27] Ukalska-Jaruga A, Debaene G, Smreczak B. Dissipation and sorption processes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to organic matter in soils amended by exogenous rich-carbon material[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(2): 836–849.