

生物质炭的加入对土壤吸附菲能力以及玉米幼苗对菲吸收量的影响

史 明¹, 胡林潮¹, 黄兆琴², 代静玉^{1*}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.江苏城市职业学院城市科学系, 南京 210036)

摘要:通过等温吸附试验以及玉米幼苗的盆栽试验,研究了加入生物质炭对土壤吸附菲的性能以及玉米幼苗对土壤中菲的吸收量的影响。结果表明,生物质炭的加入使土壤对菲的吸附能力显著增强:不加炭<炭 A<炭 B<炭 C,相应的分配系数 K_d 值分别为 0.16、0.31、0.34 L·g⁻¹ 和 0.42 L·g⁻¹;生物质炭的加入能有效地减少玉米幼苗对土壤中菲的吸收,通过玉米幼苗栽培试验可以看出,加入生物质炭 A、炭 B 和炭 C 后,玉米幼苗对土壤中菲的吸收量都有明显的下降。

关键词:菲;生物质炭;吸附;植物吸收

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)05-0912-05

The Influence of Bio-char Inputting on the Adsorption of Phenanthrene by Soils and by Maize Seedlings

SHI Ming¹, HU Lin-chao¹, HUANG Zhao-qin², DAI Jing-yu^{1*}

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.City Science Department, Jiangsu Cities Vocational College, Nanjing 210036, China)

Abstract: Biomass(the straw) burning adds some organic matter(biochars) into soils, which may affect the physicochemical properties and composition structure of soils. That will change environmental behavior of pollutants in soils. We used isothermal adsorption experiments and the pot experiments to study the influence of biochars(BCs) prepared by rice straw burning on the adsorption of phenanthrene by soils and by maize seedlings. The results showed that BCs inputting remarkably enhanced the adsorption of phenanthrene and obeyed the following sub-sequence: CK<BCsA<BCsB<BCsC. Their K_d -values are 0.16, 0.31, 0.34 L·g⁻¹ and 0.42 L·g⁻¹, respectively. Meanwhile, BCs could effectively reduce the absorption of phenanthrene by maize seedlings. And we could find that the absorptive amount of phenanthrene in maize seedlings were all reduced obviously when BCsA, BCsB and BCsC added into soils during pot experiments. Absorptive amount of phenanthrene in maize seedlings amended with BCsA, BCsB and BCsC were reduced by 15.44%, 18.68% and 25.28%, respectively when phenanthrene concentration was 20 mg·kg⁻¹ in soil, while reduced by 11.97%, 21.28% and 38.10%, respectively when phenanthrene concentration was 50 mg·kg⁻¹. This might be due to the enhancement of pollutants fixed in soils amended with BCs and the change of soil properties caused by BCs.

Keywords: phenanthrene; biochars; adsorption; plant uptake

生物质炭(bio-char)是由植物生物质在完全或部分缺氧的情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化难熔性固态物质^[1],其本质属于黑炭,被广泛施用于特定的土壤以期持续捕获炭的同时促进土壤功能的提升。因其具有高稳定性和极强的吸附性能(尤其对疏水性污染物),近年来已成为环境化学中一个新的研

究热点。我国秸秆产量十分的丰富,每年产生 7 亿 t 以上作物秸秆,其中约 2 亿 t 被就地焚烧^[2],伴随产生严重的空气污染及引发交通事故,焚烧产生大量的生物质炭也是农田碳库的重要组成部分。当前对由农业废弃物制成的生物质炭对植物生长及土壤性质的影响已经开展了一定的研究,结果表明生物质炭对植物的生长具有一定的促进作用,其还田可能成为人类应对全球气候变化的一条重要途径^[3]。

源自火烧的生物质炭具有大量微小孔隙以及高比表面积,同时具有大量的表面负电荷以及高电荷密

收稿日期:2010-10-29

作者简介:史 明(1985—),男,江苏常州人,硕士研究生,主要从事土壤污染方面研究。E-mail:zkyos@yahoo.cn

* 通讯作者:代静玉 E-mail:daijy@njau.edu.cn

度的特性^[4],对水、土壤或沉积物中的极性或非极性有机化合物都有较好的吸附固定作用^[5-6],研究表明土壤中黑炭比土壤有机碳对多环芳烃(PAHs)具有更强的吸附能力,土壤中PAHs的含量及分布主要受黑炭的影响^[7]。将生物质热解形成生物质炭添加到土壤中,可显著增强土壤对PAHs的固定作用,有效地调解PAHs在土壤-植物系统中的迁移^[8]。

本研究通过吸附试验及盆栽实验,探讨野外自然条件焚烧下产生的生物质炭的输入对土壤吸附PAHs的能力及其生物有效性的影响,以期为研究生物质焚烧对土壤中污染物环境行为影响及土壤改良提供一定的数据支持。

1 材料和方法

1.1 供试材料

1.1.1 土壤样品

供式土壤为下蜀黄土母质发育的黄棕壤,采自南京汤山(0~20 cm),土壤pH(1:2.5)为5.32,有机质含量为17.91 g·kg⁻¹,氮含量为1.21 g·kg⁻¹,粘粒含量为39.28%,粘粒矿物组成主要为1.4 nm矿物(24%),水云母(62%),高岭土(14%)。

1.1.2 生物质炭的制备

模拟秸秆野外焚烧制备生物质炭:考虑到野外秸秆自然焚烧时因含水率不同而影响秸秆的燃烧强度,这势必影响产生的生物质炭的性质。为研究不同含水率秸秆焚烧产生的生物质炭的性质及其环境行为的差别,在室外模拟条件下进行焚烧,供试秸秆为水稻秸秆,按其含水率由高到低(含水率33.16%、16.40%、4.81%)分别记作A、B、C,燃烧密度为1 kg·m⁻²,这与田间秸秆密度基本相一致,测定每次燃烧时的温度,收集秸秆燃烧后产生的生物质炭(分别记作炭A、炭B、炭C),称重,过60目筛,烘干储藏备用。以上每种含水率的秸秆焚烧进行5次重复。生物质炭的总有机炭含量利用HighTOC II分析仪测定;含N量用凯氏滴定法测定;比表面积用BET法于F-Sorb2400比表面积测试仪测定;秸秆焚烧温度用热电耦TES-1321

温度计测定。制得的生物质炭理化性质见表1。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

采用静态吸附法进行吸附试验^[9]。预试验表明,生物质炭以及土壤本身不溶出菲,吸附体系中,生物质炭以及土壤的吸附是造成吸附液中菲浓度降低的主要原因,其他途径引起的菲损失可忽略不计,菲在48 h可达到吸附平衡。参考单位面积内秸秆燃烧剩余量,选取炭土质量比为1:100。吸附实验具体方法如下:称取0.05 g生物质、0.5 g加入生物质炭的土壤(以不加生物质炭的土为对照)分别置于50 mL玻璃离心管中,加入一定浓度的菲使用液和吸附背景液,使吸附液体积为25 mL,菲的浓度分别为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg·L⁻¹,将玻璃离心管置于恒温振荡器中(25±1)℃避光间歇振荡,48 h后取出离心管,4 000 r·min⁻¹离心分离5 min,吸取上清液定容后过0.45 μm微孔滤膜,用HPLC测定溶液中菲浓度。

1.2.2 含生物质炭土壤中菲的生物有效性

采用盆栽试验方式检验含有生物质炭的土壤中菲的生物有效性,玉米苗期盆栽试验的处理与沈晓明^[10]一致,每个菲浓度做下列4个处理:不加生物质炭、加入炭A、加入炭B、加入炭C。每个处理3次重复,所用容器为500 mL玻璃烧杯,装入充分混匀的菲污染土壤300 g(炭土质量比为1:100)。基肥保持一致,每个处理浇含有1%的尿素和氯化钾的水60 mL,钝化1个月后开始移栽入玉米幼芽。试验在温室中进行,用去离子水补充水分,使土壤含水率达到田间持水量的60%左右,生长2周后收获玉米幼苗,玉米幼苗用蒸馏水充分淋洗后用滤纸浸干表面水分,称重后在-65 ℃下保存。玉米幼苗样品中的菲按照文献[10]中所用方法进行提取,用HPLC测定植物中菲的浓度。为了评价整套提取方案的准确度^[11],按照上述植物样品的提取方法进行回收率试验,植物样品菲的回收率为98.45%(n=7,RSD<3.26%)。

1.2.3 数据分析

吸附实验中不同吸附剂(生物质炭、土壤)对铜离

表1 生物质炭的理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of biochars

名称	秸秆含水率/%	最高燃烧温度/℃	C/g·kg ⁻¹	N/g·kg ⁻¹	C/N	比表面积/m ² ·g ⁻¹
炭 A	33.16±4.31	550±9	132.800±4.12	0.346 6±0.03	383.8	202.46±4.4
炭 B	16.40±1.34	600±12	146.766±5.14	0.265 6±0.02	553.8	228.766±2.8
炭 C	4.81±3.12	680±21	184.366±10.32	0.267 6±0.04	690.5	389.796±8.7

子的吸附量由以下公式进行计算: $Q=(C_0-C_1)V/W$ 。这里 Q 代表吸附剂对铜离子平衡吸附量, C_0 、 C_1 分别为菲在水相中初始浓度以及平衡液中的浓度, V 为溶液体积, W 为所加吸附剂质量。盆栽实验数据采用 SPSS(10.0 版本)进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 含水率对燃烧后生物质炭性质的影响

秸秆的含水率对焚烧强度有较大的影响,这种影响决定生物质炭的组成与性质。不同含水率的秸秆经模拟焚烧生成的生物质炭的性质见表 1,从中可以看出随着秸秆含水率的降低,产生的生物质炭的炭含量、C/N 比均呈增大现象。产生这种现象的原因可能是秸秆的含水量较高,在焚烧过程中由于水分的蒸发而使得秸秆的焚烧温度降低,含水率高秸秆的分解程度弱于含水率低的秸秆,从而残留了一些含氮的有机化合物,同时生物质炭的芳香性成分也稍弱^[12]。随着秸秆含水率的提高,焚烧温度减小,生物质炭的比表面积相应减小,这与以往的研究结果相符^[13-14]。

秸秆的含水率对于焚烧形成的生物质炭的化学组成和表面性质均有影响。这种影响会对污染物质的吸附行为产生作用,同时,由于这类物质会持续的输入土壤中,也会对土壤中污染物质的环境容量产生比较大的影响,进而影响土壤污染物质的有效性。

2.2 菲在生物质炭以及土壤上的吸附行为

生物质炭以及土壤对菲的等温吸附曲线见图 1。可以看出,随着制备生物质炭秸秆含水率的提高,生物质炭对菲的吸附能力相应地减少,炭 A<炭 B<炭 C;加入生物质炭能显著提高土壤对菲的吸附性能,并且 CK<炭 A<炭 B<炭 C。

为了进一步探讨生物质炭的加入对土壤吸附菲的影响,分别用 Frendlich、Langmuir 以及 Linear 方程

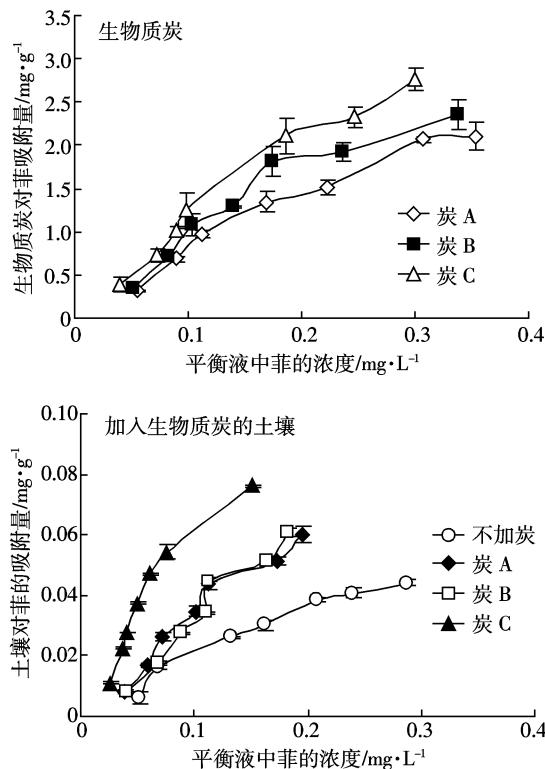


图 1 菲的吸附等温线

Figure 1 The adsorption isotherm curves of phenanthrene

对试验结果进行拟合,结果见表 2。可以看出,3 种曲线都能较好地拟合生物质炭以及土壤对菲的等温吸附,相关系数 r 都在 0.9 以上,生物质炭对菲的等温吸附曲线更适合用Frendlich 方程进行拟合,其相关系数达 0.98 以上。生物质炭对菲具有很强的吸附能力,制备生物质炭的秸秆的含水率对菲的吸附性能也有较大的影响,随着制备秸秆含水率的升高, $\lg K_f$ 逐渐减小,生物质炭对菲的吸附能力也逐渐减小。此外, N 值也随着制备生物质炭秸秆含水率的减小而逐渐变小,等温吸附曲线的非线性程度有所增大,这可能是由于生物质炭中含有大量氧化不完全的秸秆碎屑,与溶液

表 2 吸附方程拟合常数

Table 2 Constants of fitting with adsorption equation

		Linear 方程			Frendlich 方程			Langmuir 方程		
		$Kd/L\cdot g^{-1}$	$Koc/L\cdot g^{-1}$	r	N	$\lg K_f/L\cdot g^{-1}$	r	K	$M/mg\cdot g^{-1}$	r
生物质炭对 菲的吸附	炭 A	6.24	46.99	0.981 3	0.958 1	0.860 9	0.982 1	1.535 8	3.35	0.981 2
	炭 B	7.30	49.74	0.963 5	0.938 1	0.945 3	0.982 2	1.706 7	3.87	0.980 5
土壤对 菲的吸附	CK	0.16	11.92	0.981 3	0.987 9	-0.722 2	0.974 4	3.204 8	0.045	0.976 4
	炭 A	0.31	21.02	0.983 4	0.972 2	-0.324 3	0.979 1	3.358 7	0.055	0.963 3
	炭 B	0.34	22.84	0.984 0	0.979 0	-0.180 3	0.962 9	3.374 6	0.056	0.976 3
	炭 C	0.42	27.46	0.983 2	0.961 4	-0.143 7	0.953 3	4.674 0	0.061	0.977 5

中的菲发生亲脂性分配^[15]的结果。最大吸附量 M 是衡量吸附剂吸附能力的一个重要参数,通过 Langmuir 方程的拟合可以看出,炭 A、炭 B 和炭 C 对菲的最大吸附量 M 分别为 $3.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.56\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这说明秸秆含水率对其制备的生物质炭吸附菲的能力有较大的影响,含水率越高,其最大吸附量越低。

加入生物质炭后土壤对菲的等温吸附曲线更适合用 Linear 方程拟合,土壤对菲的吸附符合分配理论,其大小可以用分配系数 Kd 来表示。从表 2 可以看出生物质炭的加入能显著提高土壤吸附菲的性能,CK 以及加入炭 A、炭 B、炭 C 的土壤的 Kd 值分别为 0.16 、 0.31 、 $0.34\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.42\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而当用 Langmuir 方程对吸附等温曲线进行拟合时,发现加入炭 A、炭 B、炭 C 后,土壤对菲的最大吸附量 M 分别上升了 18.18% 、 19.64% 和 26.23% 。

2.3 添加生物质炭土壤中污染物的生物有效性

生物有效性代表了化学物质被生物吸收的能力,随着生物质炭的加入,土壤对有机污染物吸持能力的改变必然会影响它的生物有效性。为了研究加入生物质炭对土壤-植物体系对污染物的分配变化的影响,进行了玉米幼苗的盆栽试验,结果见图 2。

由图 2(a)可以看出,玉米植株总重(鲜重)在 $0.51\sim0.55\text{ g}$ 之间,各处理差异不显著($P>0.05$),说明不同浓度多环芳烃对玉米的生长影响较小,在试验浓度范围内,玉米能在菲污染土壤中正常生长。加入生物质炭后玉米幼苗对菲的吸收量见图 2(b),生物质炭的加入能显著降低玉米幼苗对菲的吸收量($P<0.05$)。当土壤中菲的浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,加入炭 A、炭 B 和炭 C 后,玉米幼苗对菲的吸收量分别减少了 16.32% 、 26.20% 和 36.34% ;当土壤中菲的浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,加入炭 A、炭 B 和炭 C 后,玉米幼苗对菲的吸收量分别减少了 11.97% 、 21.28% 和 38.10% 。玉米幼苗对菲的吸收量随着制备生物质炭含水率的升高而增强,这与上文的结果具有很好的一致性。

3 讨论

生物质炭的存在显著影响了菲在土壤中的吸附行为。这可能是由于生物质炭的表面构造和孔结构均与活性炭(activated carbon, AC)相似,具有芳香结构和高比表面积^[16]的多孔网状结构,Yang 等^[17]研究表明,秸秆燃烧产生的生物质炭对有机物有着强烈的吸附作用,其吸附能力是一般土壤的 $400\sim2500$ 倍,土壤中添加少量生物质炭就能使土壤对有机污染物的

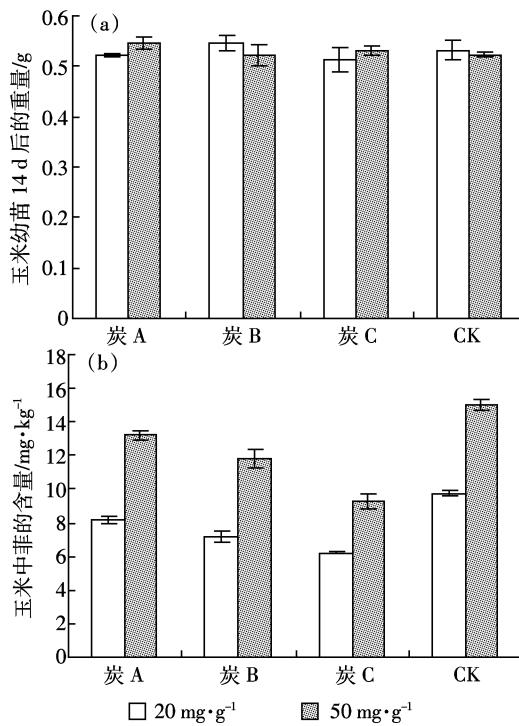


Figure 2 The results of pot experiment

吸附能力大大增强。

土壤对 PAHs 的吸附是影响 PAHs 有效性的主要因素,但是土壤中吸附态的 PAHs 仍然有部分是对植物有效的,因此本试验研究了生物质炭的输入后玉米幼苗对 PAHs 吸收量的影响。结果表明生物质炭的加入使玉米幼苗对土壤中菲的吸收能力显著降低,这可能是由于以下几个方面所导致的:生物质炭一方面作为外援有机质,加强了土壤对有机污染物的吸附作用^[18],增强了 PAHs 在土壤中的锁定^[19],从而降低了土壤中自由态菲的浓度,影响了其生物可利用性;另一方面生物质炭的加入也影响了土壤的理化性质,生物质炭的加入能提高土壤 CEC、pH 值^[20],影响土壤的保水性和团聚体的形成^[21],从而影响土壤对污染物的固定作用;同时生物质炭具有发达的孔隙结构,能改善微生物细胞附着性能,促进了 PAHs 降解菌的生长繁殖,从而降低了土壤中 PAHs 的生物有效性。

至于生物质炭降低 PAHs 生物有效性的机制到底如何,还有待进一步研究。人体对土壤中多环芳烃的摄取是多环芳烃对人体健康造成危害的一个非常重要的暴露途径^[22]。本文研究表明,向土壤中添加生物质炭,能显著增强土壤对菲的吸附固定作用,抑制 PAHs 污染物在土壤-植物体系中的迁移,进一步降低 PAHs 的污染风险,保护人体健康。

4 结论

(1)不同含水率秸秆燃烧所制备的生物质炭理化性质有所不同,随着其含水率的降低,焚烧产生的生物质炭的炭含量、C/N比和比表面积均增大。

(2)生物质炭的加入能显著提高土壤对菲的吸附能力,CK以及加入炭A、炭B、炭C的土壤吸附菲的K_d值分别为0.16、0.31、0.34 L·g⁻¹和0.42 L·g⁻¹。

(3)通过玉米幼苗栽培试验可以看出,生物质炭的加入能显著减少玉米对菲的吸收量。当土壤中菲的浓度为20 mg·kg⁻¹时,加入炭A、炭B和炭C后,玉米幼苗对菲的吸收量分别减少了16.32%、26.2%和36.34%;当土壤中菲的浓度为50 mg·kg⁻¹时,加入炭A、炭B、炭C后,玉米幼苗对菲的吸收量分别减少了11.97%、21.28%和38.10%。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitig Adapt Strategy Global Change*, 2006, 11: 403–427.
- [2] 程序. 中国生态农业与生物质工程对循环经济的作用[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(2): 1–3.
- CHENG Xu. Effects of eco-agriculture and biomass engineering on circular economy in China[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(2): 1–3.
- [3] Lehmann J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 443: 143–144.
- [4] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70: 1719–1730.
- [5] Smerrik R J, Kookana R S, Skjemstad J O. NMR characterization of ¹³C-benzene sorbed to natural and prepared charcoals[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 1764–1769.
- [6] Armitage J M, Cousins Ian T Persson, N Johan, et al. Black carbon-inclusive modeling approaches for estimating the aquatic fate of dibenzodioxins and dibenzofurans [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3697–3703.
- [7] 曹启民, 陈桂珠, 缪绅裕. 多环芳烃的分布特征及其与有机炭和黑炭的相关性研究[J]. 环境科学学报, 2009(4): 861–868.
- CAO Qi-min, CHEN Gui-zhu, MIAO Shen-yu. Distribution and correlations of polycyclic aromatic hydrocarbons with organic carbon and black carbon in surface sediments of three mangrove wetlands in the Shantou Wetland Demonstration Site, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009(4): 861–868.
- [8] 花莉, 陈英旭, 吴伟祥, 等. 生物质炭输入对污泥施用土壤-植物系统中多环芳烃迁移的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2419–2424.
- HUA Li, CHEN Ying-xu, WU Wei-xiang, et al. Effect of bio-charcoal on the trans of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-plant system with composted sludge application[J]. *Environment Science*, 2009, 30(8): 2419–2424.
- [9] Chen J Y, Zhu D Q, Sun C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 2536–2541.
- [10] 沈小明, 王梅农, 代静玉. 不同浓度条件下玉米吸收菲的水培实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1148–1152.
- SHEN Xiao-ming, WANG Mei-nong, DAI Jing-yu. Uptake of phenanthrene by maize from hydroponic solutions with different concentrations [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5): 1148–1152.
- [11] 高彦征, 朱利中, 凌婉婷, 等. 土壤和植物样品的多环芳烃分析方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 1003–1006.
- GAO Yan-zheng, ZHU Li-zhong, LING Wan-ting, et al. Analysis method for aromatic hydrocarbons (PAHs) in plant and soil samples [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5): 1003–1006.
- [12] 陈宝梁, 周丹丹, 朱利中, 等. 生物质炭吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. 中国科学, 2008, 38(6): 530–537.
- CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan, ZHU Li-zhong, et al. Science in China sorption characteristics and mechanisms of bio-chars with organic contaminants in water[J]. *Science in China*, 2008, 38(6): 530–537.
- [13] 张志宵, 池勇, 严建华, 等. 利用废轮胎热解炭制取活性炭的试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2004(6): 775–778.
- ZHANG Zhi-xiao, CHI Yong, YAN Jian-hua, et al. Conversion of pyrolytic chars from used tires to activated carbon[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2004(6): 775–778.
- [14] 乐园, 李龙生. 稀料类生物质燃烧特性的研究[J]. 能源工程, 2006(4): 30–33.
- LE Yuan, LI Long-sheng. Study on combustion characteristics of biomass[J]. *Energy Engineering*, 2006(4): 30–33.
- [15] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑炭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.
- WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Effects of pyrolytic temperature of phenanthrene on its adsorption to black carbon [J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(1): 125–128.
- [16] Chen W, Kan A T, Newell C J, et al. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption[J]. *Ground Water*, 2002, 40(2): 153–164.
- [17] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3635–3639.
- [18] Comelissen G, Breedveld G D, Kalaizidis S, et al. Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(4): 1197–1203.
- [19] Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(1): 63–72.
- [20] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 811–819.
- [21] Piccolo A, Pietramellara G, Mbagwu J S C. Effects of coal-derived humic substances on water retention and structural stability of Mediterranean soils[J]. *Soil Use Manage*, 1996, 12: 209–213.
- [22] Tang X Y, Tnag L, Zhu Y G, et al. Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an in vitro test[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 104: 279–285.