

DOI: 10.5846/stxb201802030295

杨晓东, Lu-Chun Duan, 陈悦, 孟凡波, 李岩, 何学敏, 张雪妮, 吕光辉. 荒漠草地中氮添加与多环芳烃降解之间的关系. 生态学报, 2019, 39(9):

Yang X D, Duan L C, Chen Y, Meng F B, Li Y, He X M, Zhang X N, Lü G H. Relationship between degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrogen fertilization in the desert grassland of Karamay, Xinjiang, China. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(9):

荒漠草地中氮添加与多环芳烃降解之间的关系

杨晓东^{1,2,3}, Lu-Chun Duan³, 陈悦², 孟凡波³, 李岩^{1,4}, 何学敏^{1,4}, 张雪妮^{1,4}, 吕光辉^{1,2,4,*}

1 新疆大学绿洲生态教育部重点实验室, 乌鲁木齐 830046

2 新疆大学资源与环境科学学院, 乌鲁木齐 830046

3 Global Centre for Environmental Remediation (GCER), the University of Newcastle (UON), Newcastle, NSW 2308, Australia

4 新疆大学干旱生态环境研究所, 乌鲁木齐 830046

摘要:多环芳烃作为环境污染物中一类极为重要的物质,探索它的去除方法吸引了全球环境学者及政府的高度重视。大气氮沉降在过去几十年不断增加,已影响到陆地生态系统氮循环过程。但目前,氮沉降与多环芳烃降解之间的关系尚不明确。本文中,通过在新疆克拉玛依市石油化工厂附近的荒漠草地上,模拟氮沉降实验,通过在 4 氮添加梯度 (CK=0; N1=10; N2=30; N3=90 kg N hm⁻² a⁻¹) 上调查土壤中 16 种优先控制多环芳烃的含量和总量 (ΣPAHs),以及它们与生物非生物环境因子(土壤环境因子、土壤酶活性和土壤微生物功能多样性)之间的关系,旨在揭示氮沉降对多环芳烃降解的影响。结果表明:除蒽 (Acenaphthylene) 和蒾 (Acenaphthene) 两种多环芳烃在 4 个 N 添加梯度上未检测到含量外,ΣPAHs 和其他 14 种优先控制多环芳烃在土壤中的含量均随氮添加量增加显著减小 (N2≤N3<N1<CK) ($P<0.01$);对照样地 (CK) 在施氮前后,低高分子多环芳烃含量的比值>1.00,且 0.40<荧蒹 (Fluoranthene)/[(荧蒹 (Fluoranthene)+芘 (Pyrene)]<0.50,石油污染物是当地土壤中多环芳烃的主要来源;9 月份克拉玛依市荒漠草地土壤中 ΣPAHs 约 (28.91±2.32) mg/kg,属于多环芳烃重污染土壤;广义线性混合效应模型结果显示,在大多数情况下,ΣPAHs 和 14 种多环芳烃的含量与土壤有机质、铵态氮、硝态氮、总氮、有效磷和脲酶活性显著相关 ($P<0.05$),但其与生物非生物环境因子之间的回归关系在不同种类多环芳烃之间差异较大。综上可知,土壤中多环芳烃的降解是一个非常复杂的过程,它是自身属性、植物根系和土壤微生物等多重因子相互共同作用的结果。在干旱区荒漠草地中,氮添加能提升土壤中营养物质的可利用性、植物根系和土壤微生物的活性,有利于降解土壤多环芳烃。

关键词:氮沉降;多环芳烃;荒漠草地;石油污染物;广义线性混合效应模型;干旱区

Relationship between degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrogen fertilization in the desert grassland of Karamay, Xinjiang, China

YANG Xiaodong^{1,2,3}, DUAN Luchun³, CHEN Yue², MENG Fanbo³, LI Yan^{1,4}, HE Xueming^{1,4}, ZHANG Xueni^{1,4}, LÜ Guanghui^{1,2,4,*}

1 Key Laboratory of Oasis Ecology, Urumqi 830046, China

2 Institute of Resources and Environment Science, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

3 Global Centre for Environmental Remediation (GCER), the University of Newcastle (UON), Newcastle, NSW 2308, Australia

4 Institute of Arid Ecology and Environment, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

Abstract: As a critical environmental pollutant, the development of contamination control methods for polycyclic aromatic

基金项目:国家自然科学基金项目(41871031, 31860111, 31500343, 31560131 和 41571034)

收稿日期:2018-02-03; 网络出版日期:2018-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: ler@xju.edu.cn

hydrocarbons (PAHs) has generated great concern worldwide. Atmospheric nitrogen (N) deposition has increased over the last few decades, which in turn has made available N increase in terrestrial ecological systems. However, relationship between PAHs degradation and N deposition remains unclear. In this study, four amounts of N fertilization, *i. e.*, low (N1), middle (N2), and high (N3) N additions (10, 30, and 90 kg N hm⁻² a⁻¹, respectively) and an unfertilized control (CK; 0 kg N hm⁻² a⁻¹), were conducted in the desert grassland of Karamay, Xinjiang, in northwest China. Then, the amounts of 16 priority USEPA PAHs, the total amount of PAHs (Σ PAHs), and three biotic-abiotic factors, including soil environmental factors, enzyme activities, and microbial functional diversity, were investigated to demonstrate the effects of N fertilization on PAHs degradation in the desert grassland. The results showed that, the amounts of Σ PAHs and 14 priority USEPA PAHs significantly decreased along the gradient of N addition ($N2 \leq N3 < N1 < CK$) ($P < 0.01$), except for undetected acenaphthylene and acenaphthene, in all N additions treatments. This suggested N fertilization was advantageous to the decrease of soil PAHs in arid desert grassland. Low molecular weight PAHs/heavy molecular weight PAHs > 1.00 , whereas $0.40 < \text{fluoranthene}/(\text{fluoranthene} + \text{pyrene}) < 0.50$ in CK plots in both April and September, suggesting that PAHs mainly originated from a petroleum pollutant. Σ PAHs in the desert grassland soil equaled to (28.91 ± 2.32) mg/kg in September in Karamay, indicating that the local soil had a heavy pollution level of PAHs. In most situations, the amounts of Σ PAHs and 14 priority USEPA PAHs had a significant regression relationship with soil organic matter, ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, available phosphorus, and urease activity in the generalized linear mixed models (GLMMs) ($P < 0.05$). The regression function of PAHs to biotic-abiotic factors varied among PAH types. Overall, our results showed that PAH degradation was a complex process in desert grassland soil, which was interactively determined by their own characteristics, plant roots, and microorganisms. N deposition might improve nutritional availability, with positive interactions with plant roots, microorganisms, and PAHs degradation, and the subsequent decrease in PAHs concentration along an N addition gradient.

Key Words: N deposition; PAHs; desert grassland; petroleum pollutant; GLMMs; arid desert region

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)是含有两个或两个以上苯环的芳香族碳氢化合物^[1],它是持久性有机污染物的一种,容易在生物体内富集,难以分解^[2-3]。环境中多环芳烃除极少部分来源于生物体内合成、火山爆发和森林火灾等自然现象外,绝大部分由煤、石油、化工产品 and 垃圾的不完全燃烧,以及原油在开采、运输、精炼和使用过程中的泄漏和排污等人类活动所产生^[4]。多环芳烃在环境中积累后,可引起人体病变、使农作物减产和品质下降、甚至降低生态系统的稳定性^[5]。当前,多环芳烃污染已被认为是世界各国面临的重大环境与公共健康问题^[1,5]。土壤作为重要的多环芳烃汇之一^[5],通过它表层的地球化学循环,多环芳烃能从土壤传递进入水体、大气和生态系统,引起二次污染^[6]。此外,土壤表层又是植物和农作物营养吸收与根系生长的主要区域,控制土壤特别是耕作层土壤的多环芳烃污染,是消减它进入食物链、降低危害和其引起人体健康风险的重要途径,也是控制整个多环芳烃污染的重要环节^[7-8]。

近年来,施肥和化石燃料燃烧等人类活动使大气氮沉降在全球范围内不断增加,陆地生态系统正从人为氮沉降、农业和工业排放中氮中获得大量可利用氮^[9]。大气氮沉降已成为自然生态系统的一个重要养分资源,并通过凋落物数量和质量、以及微生物群落的改变提高了土壤中植物根系和微生物群落的功能特征,进一步对土壤物理和化学的代谢过程产生影响^[9-10]。以往研究证明,土壤中多环芳烃去除主要有土壤腐殖质吸附、根系转移和微生物分解 3 种途径^[5-6]。氮沉降量增加后,腐殖质含量、根系和微生物的活性在土壤中都显著增加^[10-11]。此情况下,不难推测:在多环芳烃污染土壤中加入外源氮素,将有助于促进植物根际吸收多环芳烃和提高土壤微生物降解多环芳烃的能力,减小其在土壤含量。遗憾的是,目前虽有少量室内模拟试验证明,氮添加在短期内能促进土壤多环芳烃被植物根系吸收和微生物降解的能力^[12-13],但它们缺乏自然环境下的验证。加之,室内人工配置土壤和自然土壤差别较大,土壤又是一个非常复杂的系统。外源氮素加入后

是否在自然状态下提高多环芳烃的降解能力? 答案仍旧不明。

目前,利用植物修复方法减少土壤多环芳烃污染的相关研究中,均证明修复植物必须满足它生长的环境条件,对土壤的肥力、含水量、质地、盐度、酸碱度、气候条件和系统的稳定性等都要求较高^[9,14]。干旱荒漠区草地的系统稳定性较小,水分匮乏和盐分含量较高是该系统最显著特征^[15]。相较其他地区或室内修复土壤多环芳烃污染的遴选植物,荒漠系统中草本植物生命力十分脆弱,且容易受到环境干扰的影响^[15-16]。因此,当前有关植物修复土壤多环芳烃污染的相关报道中,基本未涉及干旱荒漠植物。相反,干旱区荒漠草地是我国北温带分布最广泛的一种生态系统类型,属于典型氮素限制系统^[17]。当地植物的氮素利用能力十分强大,外源氮素极小幅度增加都能极大地提高植物的生理活性,改变土壤环境和微生物群落结构^[17-18]。因此,大气氮沉降增加之后,极可能有利于当地草本植物群落降解土壤中的多环芳烃。但在当前,有关干旱区荒漠草地降解多环芳烃污染的报道不多。

基于以上,本文在新疆克拉玛依市独山子化工园区附近的原生荒漠草地上,通过氮沉降模拟实验,揭示氮沉降与多环芳烃降解之间的相互关系。本文拟回答以下 3 个科学问题:在干旱区荒漠草地中,(1) 氮沉降是否利于土壤多环芳烃降解?(2) 氮沉降是否改变了土壤环境因子、土壤酶活性和土壤微生物功能多样性?(3) 在土壤环境因子、土壤酶活性和土壤微生物功能多样性这 3 种因子中,那些因子对土壤多环芳烃降解过程起主要作用? 回答以上 3 个科学问题,对寻求土壤多环芳烃污染的控制方法、丰富全球变化的相关理论、以及在新疆克拉玛依地区治理土壤多环芳烃污染等,都有着十分重要的理论和技术指导意义。

1 材料和方法

1.1 研究地点

克拉玛依市(84°44'—86°01'E,44°07'—46°08'N)位于我国西北新疆维吾尔自治区准噶尔盆地的西北边缘,是我国、乃至世界最重要的一个石油化工基地。当地隶属典型干旱内陆气候,海拔约 400 m,年降雨量 108.90 mm,年均潜在蒸发 3008.90 mm,最热(7 月)和最冷(1 月)的月平均气温分别为 27.90℃和-15.40℃,土壤类型主要为灰漠土和灰褐土。克拉玛依市的石油行业发展始于 1936 年,目前具备炼油、化学和石化行业一整套完整的工业体系,可生产燃油、聚烯烃、橡胶、芳香烃和其他 26 个大类的 600 种石油产品^[19]。

1.2 实验设计和采样

在克拉玛依市独山子区石化厂密集排烟位置下风向 3 km 处的原生干旱荒漠草地内(84°19'7.47"—84°55'2.99"E, 44°49'2.40"—44°19'11.68"N),在 2016 年 4 月随机选择一个内部较平整的 50 m×30 m 样地,随后,在其内随机设置 3 m×3 m 小样方 12 个,并随机分成 CK、N1、N2、N3 共 4 组,每组 3 个小样方。为避免施氮处理中样方的相互干扰,以及其他物种对实验的影响。小样方周边 20 m 内未有乔灌木生长,并在小样方间设置缓冲带,间隔距离≥2 m。12 个样方确定后,四周用木桩固定打脚,并用编织绳圈起标记。

中国北方温带草原上每年总氮沉降量约为 10—30 kg hm⁻² a⁻¹^[9,20]。基于此数值,本文设置了 4 种模拟氮沉降的实验梯度:低(N1;10 kg hm⁻² a⁻¹)、中(N2;30 kg hm⁻² a⁻¹)、高(N3;90 kg hm⁻² a⁻¹)和未施肥(对照样地;CK;0 kg hm⁻² a⁻¹)。每一种施氮处理都设置 3 次重复。施肥时间从 2016 年 5 月(植物生长初期)持续到 9 月(植物生长末期)。施加氮肥为 NH₄NO₃,施肥时将相应 NH₄NO₃量溶解到 18 L 水中,用喷雾器施加到土壤。CK 样地施加未含有 NH₄NO₃的 18 L 水。本文中在 5—9 月施加水量约等于当地增加了 2 mm 的年均降水。

本文共收集了两次土壤样品:4 月(施氮前)和 9 月(施氮后)的土壤。施氮前土壤在 2016 年 4 月初采集,即:在荒漠草地系统植物非生长季采集土壤,此时植物对土壤中多环芳烃、生物非生物环境因子的影响较小。施氮后土壤在 2016 年 9 月中旬采集,此时是草本植物生长季节的末期,植物对多环芳烃、生物非生物环境因子的累积效应处于最大值。具体采样时,4 月土壤中 NH₄NO₃尚未添加,它其中所含多环芳烃量相当于背景值。在每一种施肥处理的每一小样方内随机设置 1 个点,采集一个土壤样本,共计 12 个。对 9 月土壤,在每一种施肥处理的每一小样方内,随机选择 3 个点,采集土壤随后混合成 1 个样品,每种处理各有 3 个混合土

壤,共计 12 个。土壤样品采集深度为 0—15 cm。土壤样品采集后分成两部分:一部分置入密封袋后储存在-18℃冰箱中,直到测量多环芳烃和土壤微生物功能多样性;另一部分放置在密封袋常温保存,用以测量其他环境因素和土壤酶活性。

1.3 多环芳烃含量的测定

依据美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency; USEPA)对多环芳烃的分类,本文检测了 16 种优先控制多环芳烃有机污染物,包括萘 naphthalene (Nap),蒽 acenaphthylene (Acy),芘 acenaphthene (Ace),芴 fluorene (Flu),菲 phenanthrene (Phe),蒽 anthracene (Ant),荧蒽 fluoranthene (Fla),芘 pyrene (Pyr),苯并[a]蒽 benzo(a)anthracene (BaA),屈 chrysene (Chr),苯并[b]荧蒽 benzo(b)fluoranthene (BbF),苯并[k]荧蒽 benzo(k)fluoranthene (BkF),苯并[a]芘 benzo(a)pyrene (BaP),茚并[1,2,3-cd]芘 indeno(1,2,3-cd)pyrene (InP),苯并[g,h,i]芘 benzo(g,h,i)perylene (BgP)和二苯并[a,h]蒽 dibenz(a,h)anthracene (DaC)。本文采用 Agilent 公司开发的分散固相萃取技术(QuEChERS)提取和净化土壤样品中的多环芳烃^[21]。该方法使用了两种快速检测试剂盒 QuEChERS Extraction Kit (5982-5755CH) 和 QuEChERS Dispersive Solid Phase Extraction (dSPE) Kit (5982-5158)。提取质量控制包括空白样品,重复样及加标回收率。多环芳烃含量测定采用气相色谱-质谱分析法(Gas Chromatography-Mass Spectrometry; GC-MS)^[21]。具体步骤如下:

(1) 土壤样品前处理:从样地采集回来的土壤样品经风干(室温下 2 d),捡除石子、植物根茎等杂质。混合均匀,过 10 目筛(2 mm),装入棕色密闭玻璃样品瓶,置于-20℃冰箱避光中保存。待测定时,将样品进一步研磨,并过 100 目筛。

(2) 样品的提取与净化(QuEChERS):准确称取 5.00 g 土壤样品于 50 mL 离心管中。加入 2.00 mL KOH 饱和的甲醇溶液,涡旋均匀,静置 10 min。加入 5.00 g 无水 Na₂SO₄和 8.00 mL 1:1 配置的丙酮-正己烷试剂(Extraction Kit 5982-5755CH),涡旋混匀。超声波提取 10 min (30℃)。3500 r/min 下离心 3 min。取上清液 2.00 mL,加入到已提前放入 0.20 g 的无水 MgSO₄、0.50 g 的硅胶和 0.20 g 正丙基乙二胺(PSA)的离心管中(Dispersive Solid Phase Extraction Kit 5982-5158)。涡旋 2 min。最后将样品离心管在 3500 r/min 转速下离心 3 min。取上清液储存在 2.00 mL 自动进样器的棕色样品瓶中(PTFE 衬底盖),置于-20℃冰箱中保存待测。

(3) 样品检测:多环芳烃的检测采用气相色谱-质谱分析法(Gas Chromatography-Mass Spectrometry; GC-MS)^[21]。具体检测过程中,气相色谱条件控制为:高纯氦气载气、1.00 mL/min 柱流速、290℃进样口温度、80℃保持 2 min,以 12℃/min 的速率升温至 200℃,保持 0 min,以 4℃/min 的速率升温至 280℃,保持 0 min,再以 10·min⁻¹的速率升温至 290℃,保持 7 min 的柱温程序、1.00 μL 不分流的进样量;质谱条件控制为:230℃离子源温度、150℃四级杆温度;280℃色谱-质谱接口温度、EI 离子化方式和 70 eV 电离能量。数据采集模式为离子监测。检测过程中,多环芳烃根据保留时间和质量与电荷的比值(质荷比;m/z)进行分类。16 种多环芳烃的浓度采用外标法读取。16 种多环芳烃具体测定条件及待测物保留时间参见 Zhao 和 Zhai^[21]。

(4) 质量控制:外标法标准曲线使用多环芳烃标准品 SS EPA 610 PAH Mix (4S8743, Sigma-Aldrich, America)。原始标样采用正己烷稀释,浓度跨越 2 个数量级,包括 8 个标准点。标准曲线的决定系数为 0.98—1.00。16 种多环芳烃的检出限范围在 0.70—1.90 μg/kg。QuEChERS 提取土壤样品中多环芳烃的效果采用加标回收率评价。实验选用艾比湖湿地自然保护区土壤为投加 PAHs 的载体,设置空白(CK)及高(H)、低(L) PAHs 浓度两组,每组各 3 个重复。土壤样品加标处理后,经老化处理 24 h 再用于提取。高、低浓度下,16 种多环芳烃的加标回收率范围在 64.2%—91.7%。平行样的相对标准偏差(RSD)小于 7.00%。空白实验过程中均未观测到多环芳烃。

1.4 生物非生物环境因子的测定

本文中生物非生物因子包括土壤环境因子、土壤酶活性和土壤微生物功能多样性共 3 个方面。其中,土壤环境因子测定时土壤样品先在室温下风干,随后通过 2 mm 筛。土壤 pH 和土壤导电率测定采用水溶液提

取测定法。土壤含水量测定采用烘干法;速效磷(Available P; mg/kg)、全氮(Total N; g/kg)、铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$; mg/kg)、硝态氮($\text{NO}_3\text{-N}$; mg/kg)、土壤有机质(SOM; g/kg)分别采用钼锑抗比色法、凯氏消煮法、靛酚蓝比色法、酚二磺酸比色法和重铬酸钾稀释法进行测定^[22]。

土壤酶活性被认为是一种有效评价土壤功能的参数。研究表明,脱氢酶、过氧化氢酶和脲酶分别紧密联系的土壤中微生物的代谢活动、土壤中环境胁迫和土壤中氮循环动态,因而在以往研究中这三种酶的活性通常用来评估和监测土壤多环芳烃污染的修复^[23]。本文中,脱氢酶、过氧化氢酶和脲酶的活性分别采用 TTC-TPF 比色法、 KMnO_4 滴定法和靛酚蓝比色法进行测定^[22]。

在土壤微生物功能多样性分析实验之前,为防止温度快速升高造成的细胞热休克和分解。冰箱 -18°C 冷冻土壤样本解冻3天,解冻时温度逐日增加(第一天为 -10°C ,第2天为 -5°C ,第3天为 4°C)。待解冻土壤样品过100目筛后,使用 Biolog-ECO 生态板(Biolog Inc. Hayward, CA, USA)方法测量土壤微生物的功能多样性。Biolog-ECO 生态板包含31种不同的碳源,每种碳源在每块平板上重复3次。Biolog-ECO 生态板接种液的制备采用 Classen 等人的方法^[24]。土壤样品接种至生态板后,在 30°C 恒温箱中培养,随后,分别在培养的1、2、3、4、5、6、7天和8天,采用 Benchmark Plus 微孔板读数器(Bio-Rad, Hercules, USA)测定吸光值,测定波长为590 nm。从 Biolog-ECO 生态板上获得吸光度值,利用公式1—4计算平均颜色变化率(Averages of well color development; AWCD)、Shannon-wiener 指数和 McIntosh 均匀度指数。式中, C_i 为各反应孔在590 nm下的光密度值, R 为对照孔 A_1 的光密度值。待 AWCD 值计算结束之后,本文利用董立国等人的方法^[25],筛选144 h(微生物群落活性的稳定点)为土壤微生物功能多样性最稳定的培养时间。后续分析中所利用的微生物功能多样性均为培养144 h时的数值。具体筛选过程见图1。

$$\text{AWCD} = \left[\sum (C_i - R) \right] / 31 \quad (1)$$

$$P_i = (C_i - R) / \sum (C_i - R) \quad (2)$$

$$H = - \sum (P_i \times \ln P_i) \quad (3)$$

$$U = \sqrt{\sum (C_i - R)^2} \quad (4)$$

1.5 数据分析

在测得16种优先控制多环芳烃含量的基础上,依据多环芳烃结构,按分子量将多环芳烃分为低分子量(Low molecular weight PAHs; LMW PAHs)(*i.e.*, 2- and 3-ring PAHs)和高分子量(Heavy molecular weight PAHs; HMW PAHs)(*i.e.*, 4-, 5-, and 6-ring PAHs)共二类多环芳烃^[3-4]。前人研究证明,LMW PAHs 主要是自然界地质学过程中产生的碳氢化合物(Petrogenic source:原油、烧料油以及精炼油);相反,HMW PAHs 主要是化石燃料热解以及炭基材料不完全燃烧的产物(Pyrogenic source)^[4,26]。因此,LMW/HMW 可以用来评估多环芳烃的可能来源。即:LMW/HMW >1.00 表明环境中多环芳烃主要来自石油污染物,而 LMW/HMW <1.00 表示土壤中多环芳烃主要是碳氢化合物热解或炭基材料不完全燃烧的产物^[4,26]。除此之外,多环芳烃异构体的比值,比如 Fla/(Fla+Pyr)也被广泛用于区分环境中多环芳烃的来源^[26]。即:Fla/(Fla+Pyr) <0.40 ,环境中 PAHs 主要来源于典型石油污染物; $0.40 < \text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.50$,环境中 PAHs 主要为液体石油及其精炼产品污染物;Fla/(Fla+Pyr) >0.50 ,环境中 PAHs 主要来

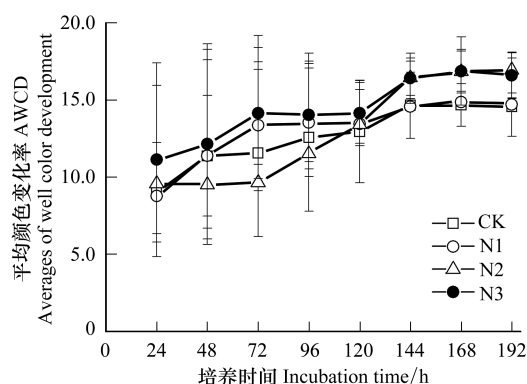


图1 施氮梯度上土壤微生物群落平均颜色变化率随培养时间的变化

Fig.1 Variances in averages of well color development (AWCD) of four treatments of nitrogen fertilization along the incubation time

施氮共4个处理:CK,N1,N2和N3。它们施氮量分别为0,10,30 kg N hm⁻² a⁻¹和90 kg N hm⁻² a⁻¹;数据为 Mean±SE

源于传统生物物质(比如草、木材和煤炭)的燃烧产物^[3,26]。本文中,为分析克拉玛依市干旱荒漠草地内土壤多环芳烃的来源,利用 16 种优先控制多环芳烃的含量,计算了 LMW/HMW 和 Fla/(Fla+Pyr) 的数值。

对照样地 CK 在本文中未添加氮素,因而,多环芳烃和生物非生物环境因子在施氮实验处理前后的差异,可以揭示在植物生长季内(4—9 月),当地多环芳烃年沉降量、以及荒漠草本植物对 16 种多环芳烃降解和生物非生物环境因子的影响。在此情况下,本文中利用独立样本 *t* 检验 (Independent sample *t*-test) 分析了对照样地中 16 种多环芳烃、多环芳烃总量和生物非生物环境因子在 4 月(施氮前)和 9 月(施氮后)的差别。*t* 检验过程中,施氮前后数据的方差齐性采用 Levene *F* 方法用 *F* 统计量进行检验。方差齐性采用自由度为 $n_1 + n_2 - 2$ 的 *t* 检验(n_1 和 n_2 分别为施氮前后数据的采集个数),相反,方差不齐性采用修正自由度的 *t* 检验。此外,利用单因素方差分析 (One-way ANOVA) 分析多环芳烃和生物非生物环境因子在施氮梯度上的变化。方差分析中,不同处理间 (*i.e.*, CK, N1, N2 和 N3) 方差齐性采用 Tukey HSD 进行检验;相反,方差不齐性采用 Tamhane's T3 检验。多环芳烃与生物非生物环境因子之间的关系采用广义线性混合效应模型 (Generalized linear mixed model; GLMM) 进行检验。模型回归中,为消除施肥施加梯度造成的随机影响,将施氮量作为随机变量,将生物非生物环境因子作为固定变量。所有数据分析过程均在 R 3.1.1 中完成^[27],所有图均在 Origin 8.0 中完成。GLMM 使用“lme4”程序包^[28]。所有统计检验的显著性 $P < 0.05$ 。

2 结果分析

2.1 克拉玛依市荒漠草地上多环芳烃来源分析及沉降量估算

对照样地在施氮前后,LMW/HMW 的数值均 > 1.00 ; Fla/(Fla+Pyr) 的数值在 0.40—0.50 之间(表 1)。这说明克拉玛依市荒漠草地土壤中的多环芳烃主要来源为原油及其精炼的石油产品。施氮后对照样地土壤中多环芳烃总量(Σ PAHs)和 14 种多环芳烃的含量均显著高于施氮前($P < 0.05$)(表 1)。两种多环芳烃(Acy 和 Ace)在本文中均未检测到其数值。

在对照样地,施氮后的电导率、有机质、总氮、脱氢酶、过氧化氢酶、McIntosh 均匀度指数、平均颜色变化率 AWCD 和 Shannon-wiener 指数显著高于施氮前($P < 0.05$);相反,脲酶、铵态氮、硝态氮和速效磷在施氮前显著高于施氮后($P < 0.05$);土壤含水量和 pH 在施氮前后未有显著差别($P > 0.05$)(表 1)。

表 1 4 月和 9 月对照样地中多环芳烃含量及生物非生物环境因子的比较

Table 1 Differences in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and biotic and abiotic factors between prior and later nitrogen fertilization in an unfertilized control plots (CK)

类型 Types	名称 Names	4 月 April			9 月 September			<i>F</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
		Mean±SE	最大值 Maximum	最小值 Minimum	Mean±SE	最大值 Maximum	最小值 Minimum			
多环芳烃 PAHs (mg/kg)	萘 Nap	0.28±0.09B	0.51	0.17	4.31±2.25A	7.22	2.83	197.48	-10.26	<0.01
	芴 Flu	0.04±0.01B	0.05	0.03	0.56±0.02A	0.58	0.55	16.01	-125.37	<0.01
	菲 Phe	0.12±0.16B	0.94	0.06	2.12±0.26A	2.29	1.82	2.61	-19.62	<0.01
	蒽 Ant	0.09±0.02B	0.14	0.06	13.38±0.21A	13.57	13.15	57.27	-370.39	<0.01
	荧蒽 Fla	0.02±0.01B	0.05	0.01	0.43±0.04A	0.47	0.40	19.70	-45.98	<0.01
	芘 Pyr	0.03±0.01B	0.05	0.01	1.11±0.16A	1.30	0.99	120.69	-41.19	<0.01
	苯并[a]蒽 BaA	0.02±0.01B	0.04	0.01	0.21±0.02A	0.23	0.19	5.34	-38.19	<0.01
	屈 Chr	0.02±0.01B	0.04	0.01	0.18±0.01A	0.19	0.17	0.03	-3.06	<0.01
	苯并[b]荧蒽 BbF	0.05±0.01B	0.07	0.03	3.23±0.33A	3.57	2.90	54.00	-61.57	<0.01
	苯并[k]荧蒽 BkF	0.12±0.05B	0.19	0.02	1.98±0.83A	2.86	1.19	57.73	-13.46	<0.01
	苯并[a]芘 BaP	0.02±0.01B	0.06	0.02	0.25±0.09A	0.36	0.20	123.01	-15.90	<0.01
	茚并[1,2,3-cd]芘 InP	0.03±0.01B	0.05	0.02	0.37±0.00A	0.38	0.37	1.27	-107.07	<0.01
	二苯并[a,h]蒽 DaC	0.04±0.03B	0.19	0.03	0.29±0.01A	0.30	0.28	0.01	-14.95	<0.01
	苯并[g,h,i]芘 BgP	0.04±0.01B	0.07	0.03	0.48±0.02A	0.51	0.47	7.23	-83.31	<0.01

续表

类型 Types	名称 Names	4 月 April			9 月 September			<i>F</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
		Mean±SE	最大值 Maximum	最小值 Maximum	Mean±SE	最大值 Maximum	最小值 Maximum			
多环芳烃来源 Source assignment of PAHs	多环芳烃总量 Σ PAHs	0.88±0.22B	1.73	0.63	28.91±2.32A	31.49	27.00	80.51	-73.77	<0.01
	低分子量多环芳烃/高分子量多环芳烃 Low molecular weight PAHs (LOW)/Heavy molecular weight PAHs (HMW)	1.41±0.45			1.42±0.51					
	Fla/(Fla+Pyr)	0.40±0.08			0.38±0.09					
环境因子 Environmental factors	土壤含水量/%	12.53±2.53A	17.32	9.05	10.40±0.05A	10.44	10.34	18.37	2.03	0.05
	pH	8.25±0.11A	8.41	8.04	8.24±0.05A	8.32	8.20	4.19	0.31	0.75
	电导率 EC/(mS/cm)	4.52±0.43B	5.35	4.06	5.71±0.47A	6.38	5.12	7.27	17.68	<0.01
	有机质/(g/kg)	8.64±2.91B	14.45	5.16	12.89±1.25A	14.87	11.02	7.31	-3.47	<0.01
	速效磷/(mg/kg)	20.75±5.04A	29.44	10.22	17.57±1.61B	20.81	16.54	7.61	1.52	<0.05
	总氮/(g/kg)	23.19±3.28B	29.62	18.40	28.05±1.86A	30.87	25.59	2.88	-3.40	<0.01
	铵态氮/(mg/kg)	36.74±11.97A	63.62	14.67	24.52±1.91B	26.54	21.23	7.99	2.46	<0.05
土壤酶活性 Soil enzymic activities	硝态氮/(mg/kg)	3.91±1.34A	7.56	1.53	2.94±0.78B	4.00	2.13	0.94	1.70	<0.05
	脱氢酶/(mg/L)	0.22±0.09B	0.46	0.08	4.62±1.07A	5.94	3.29	64.17	-22.62	<0.01
	过氧化氢酶/(mg/L)	0.28±0.10B	0.60	0.12	0.50±0.06A	0.59	0.41	1.62	-5.01	<0.01
土壤微生物多样性 Soil microbial functional diversity	脲酶/(mg/L)	2.28±0.44A	2.89	1.26	1.53±0.18B	1.75	1.26	4.51	4.09	<0.01
	平均颜色变化率 AWCD	7.90±2.30B	13.96	3.45	14.67±2.15A	16.92	10.39	0.16	-11.16	<0.01
	Shannon-wiener 指数	2.27±0.27B	2.92	1.33	2.75±0.11A	2.89	2.55	6.48	-6.81	<0.01
	McIntosh 均匀度指数	1.42±0.92B	4.93	0.54	3.29±0.72A	4.36	2.10	0.02	-7.48	<0.01

同行 Mean±SE 后不同大写字母表示施氮前后对照样地上相应数值有显著性差别,相反,相同大写字母表示未有显著性差别;*F*、*T* and *P* 为独立样本 T 检验的结果;Low molecular weight (LMW) PAHs 为 4 环以内多环芳烃,heavy molecular weight (HMW) PAHs 为 4 环以上多环芳烃;Nap, Flu, Phe, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DaC 和 BgP 分别是萘 Naphthalene, 苊 Fluorene, 菲 Phenanthrene, 蒽 Anthracene, 荧蒽 Fluoranthene, 芘 Pyrene, 苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene, 屈 Chrysene, 苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene, 苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene, 苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene, 茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene, 二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene 和苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i]perylene 的缩写;Acy 和 Ace 分别是萘烯 Acenaphthylene 和萘 Acenaphthene 的缩写,由于这两种多环芳烃实验中未检测到,故在表中不做展示

2.2 施氮梯度上多环芳烃的变化

在克拉玛依市荒漠草地上,多环芳烃总量(Σ PAHs)随施氮量增加显著性减小($N_2 \leq N_3 < N_1 < CK$) ($P < 0.01$) (图 2)。 Σ PAHs 在 N_2 施氮处理 ($30 \text{ kg N hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$) 时其值最低 (图 2)。类似 Σ PAHs 变化,16 种优先控制多环芳烃中的 14 种的含量随施氮量增加显著减小 (Nap、Flu、Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DaC 和 BgP) ($N_2 \leq N_3 < N_1 \leq CK$) ($P < 0.05$) (图 2),均在 N_2 施氮处理 ($30 \text{ kg N hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$) 时其值最低 (图 2)。相反,Acy 和 Ace 在 4 个施氮梯度上均未测得含量,其值都记为 0,未有差别 (Acy 和 Ace 实验中未检测到,在图中未做展示)。相较 Σ PAHs 含量随施氮梯度逐级递减,Fla、BaA、Chr、BaP、DaC 和 BgP 在 N_2 上值最高,显著大于 N_1 和 N_3 ($P < 0.05$) (图 2)。

2.3 施氮梯度上生物非生物环境因子的变化

pH、铵态氮、脱氢酶、土壤微生物群落平均颜色变化率 (AWCD)、Shannon-wiener 指数和 McIntosh 均匀度指数随施氮量增加,其值显著增加 ($N_3 \geq N_2 \geq N_1 \geq CK$) ($P < 0.05$) (表 2)。相反,土壤含水量、有机质、速效磷、总氮和脲酶活性在施氮梯度上,随施氮量增加显著降低 ($P < 0.05$),表现为在 N_2 值最低, N_3 次之, N_1 和 CK 最高 ($N_2 \leq N_3 < N_1 \leq CK$) (表 2)。对土壤电导率和过氧化氢酶活性,其值在施氮量之间未有显著差别 ($P > 0.05$) (表 2)。

2.4 广义线性混合效应模型中多环芳烃与生物非生物因子之间的关系

广义线性混合效应模型的回归结果中, Σ PAHs 和 pH、有机质、速效磷、总氮、铵态氮、硝态氮、过氧化氢

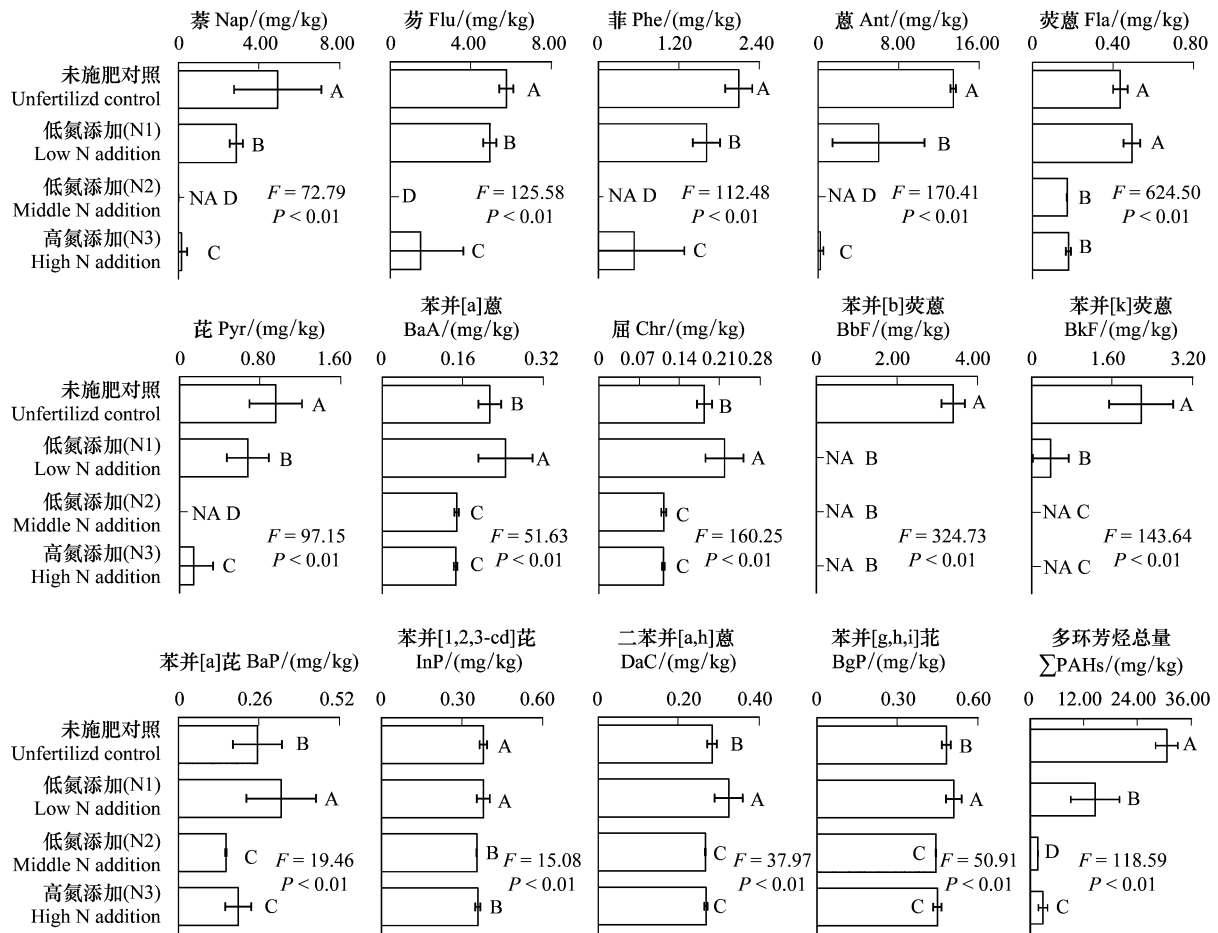


图2 施氮梯度上多环芳烃总量和不同类型多环芳烃含量的差别

Fig.2 Variations in total amount of polycyclic aromatic hydrocarbons (Σ PAHs) and different types of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) among the amount of nitrogen fertilizations

施氮共4个处理:CK, N1, N2 和 N3。它们施氮量分别为 $0, 10, 30 \text{ kg N hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 和 $90 \text{ kg N hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 。Acenaphthylene (Acy) 和 Acenaphthene (Ace) 两种多环芳烃实验中未检测到, 故未在图中展示。不同大写字母表示施氮梯度上相应 Σ PAHs 有显著性差别, 相反, 相同大写字母表示未有显著性差别。F 和 P 为单因素方差分析的结果。数据为 $\text{Mean} \pm \text{SE}$

酶和脲酶的活性、McIntosh 均匀度指数之间有显著的回归关系 ($R^2 = 0.98$, $\text{AIC} = 246.00$, $P < 0.05$) (表 3 和表 4)。相反, 16 种多环芳烃与生物非生物环境因子之间的关系较为复杂, 没有一致的回归关系。具体概括如下: 铵态氮、硝态氮、有机质、总氮、有效磷和脲酶是影响上述几种类型多环芳烃含量变化的最主要因素, 其分别能解释上述 16 种多环芳烃中 11 种 (Phe, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DaC, BgP), 10 种 (Nap, Ant, Fla, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DaC, BgP), 12 种 (Nap, Flu, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chr, BkF, BaP, InP, DaC, BgP), 9 种 (Nap, Flu, Phe, Ant, Fla, BbF, BkF, BaP, DaC), 9 种 (Nap, Flu, Fla, Pyr, BaA, BbF, BaP, InP, DaC) 和 9 种 (Phe, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chr, BaP, DaC, BgP) ($P < 0.05$) (表 3 和表 4)。土壤含水量、pH、电导率、平均颜色变化率 (AWCD)、香浓-维纳丰富度指数 (H)、过氧化氢酶、脱氢酶和 McIntosh 均匀度指数 (U) 解释个数最少, 约 5—7 种 (表 3 和表 4)。

3 讨论

3.1 克拉玛依市荒漠草地土壤中多环芳烃的储量及来源

克拉玛依市作为我国重要的石油石化基地和新型工业化城市, 它是世界石油石化产业的一个聚集区, 具

有油气资源勘探开发、石油工程技术服务、油气集输和炼油化工为一体的完整的石化工业体系。近年,随国家石油战略储备库、稠油加工及配套项目和千万吨炼油扩建项目的投产,克拉玛依目前是北半球储存石油量最多,生产石油产品最为丰富的一个地区。本文中我们发现,克拉玛依荒漠草地土壤中的多环芳烃主要来源为原油及其精炼的石油产品,主要以石油及其精炼产品在运输、装卸和生产过程中泄漏和排放的碳氢化合物化合物为主,属于石油污染。这一结果与当地是石油石化基地的工业属性完全符合,也与张俊叶等对新疆的研究结果一致^[29]。

表 2 施氮梯度上生物和非生物环境因子的变化

Table 2 Variations in biotic and abiotic factors among the nitrogen fertilization

类型 Types	名称 Names	未施肥对照 Unfertilized control (CK/ 0 kg N hm ⁻² a ⁻¹)	低氮 Low N addition (N1/ 10 kg N hm ⁻² a ⁻¹)	中氮 Middle N addition (N2/ 30 kg N hm ⁻² a ⁻¹)	高氮 High N addition (N3/ 90 kg N hm ⁻² a ⁻¹)	<i>F</i>	<i>P</i>
环境因子 Environmental factors	土壤含水量/%	10.41±0.06A	10.44±0.08A	10.14±0.03C	10.27±0.04B	36.25	<0.01
	pH	8.22±0.03A	8.26±0.04A	8.33±0.08B	8.37±0.12BC	4.95	<0.01
	电导率/(mS/cm)	5.84±0.36A	5.90±0.29A	6.21±1.28A	5.61±0.54A	0.67	0.60
	有机质/(g/kg)	11.73±2.13A	12.91±1.91A	8.99±1.27B	9.31±1.19A	5.77	<0.05
	速效磷/(mg/kg)	18.97±1.83AB	25.11±4.51A	17.58±8.92B	16.88±4.85B	2.66	<0.05
	总氮/(g/kg)	27.82±1.70A	29.91±2.40A	15.80±1.96C	23.97±3.28B	39.99	<0.01
	铵态氮/(mg/kg)	32.55±9.45B	33.14±11.54B	34.48±0.86B	44.70±1.18A	3.48	<0.05
	硝态氮/(mg/kg)	3.01±0.76B	2.89±1.54B	5.94±1.32A	6.96±1.61A	14.04	<0.01
土壤酶活性 Soil enzymic activities	脱氢酶/(mg/L)	3.61±0.47C	4.61±1.98C	6.89±2.01B	12.09±2.03A	27.85	<0.01
	过氧化氢酶/(mg/L)	0.46±0.05A	0.54±0.07A	0.50±0.12A	0.49±0.09A	0.81	0.50
	脲酶/(mg/L)	1.47±0.23A	1.85±0.27A	1.15±0.48B	1.45±0.39A	3.86	<0.05
土壤微生物多样性 Soil microbial functional diversity	平均颜色变化率	13.94±2.21B	14.21±1.63B	15.37±2.28A	15.67±1.63A	2.84	<0.05
	Shannon-wiener 指数	2.69±0.11B	2.80±0.09A	2.83±0.15A	2.84±0.11A	4.15	<0.01
	McIntosh 均匀度指数	2.97±0.71 B	3.43±0.84A	3.79±1.60A	3.30±1.21A	3.20	<0.05

同行 Mean±SE 后不同大写字母表示施氮梯度上相应数值有显著性差别,相反,相同大写字母表示未有显著性差别;*F* 和 *P*-values 为单因素方差分析的结果

本文中,对照样地中未添加氮肥,多环芳烃含量变化可间接表征植物生长季节内(5—9月)多环芳烃在土壤的沉降量。本文结果显示,ΣPAHs、LMW PAHs 和 HMW PAHs 的含量在9月份分别为(28.91±2.32)、(21.90±2.38) mg/kg 和(8.67±0.66) mg/kg。目前国内对土壤中多环芳烃污染未有分级标准,国际上通行的标准通常只以ΣPAHs 为计算依据,对不同环数和分子量均没有定义^[7,30-31]。基于此,本文采用 Maliszewska-Kordybach 建议的分级标准^[7],评价了克拉玛依市荒漠草地中多环芳烃的污染水平。该评价方法将土壤中多环芳烃的污染划分为以下4类:ΣPAHs<200.00 μg/kg,无污染土壤;200.00<ΣPAHs<600.00 μg/kg,轻微污染土壤;600.00<ΣPAHs<1000.00 μg/kg,污染土壤;ΣPAHs>1000.00 μg/kg,重污染土壤。克拉玛依市荒漠草地土壤中9月份ΣPAHs>1000.00 μg/kg,属于多环芳烃重污染土壤。相比国内的长江三角洲地区农田、闽江沿岸土壤、山东省农田和北京绿地土壤等^[8,32-35],本文得出ΣPAHs 量较高,但该值也在张俊叶等人调查的全国ΣPAHs 范围内^[29]。此外,在9月份,对照样地土壤中的ΣPAHs、LMW PAHs 和 HMW PAHs 的含量均显著高于施氮前。相较4月份,它们值分别增加了32、42和23倍,日均沉降量 $[(Y_2-Y_1)/((9-4)\text{月}\times 30\text{天})]$; Y_2 和 Y_1 分别为9月和4月的测定值]分别为0.19、0.06 mg kg⁻¹ d⁻¹和0.04 mg kg⁻¹ d⁻¹。这些数值相较其他地区,克拉玛依市的多环芳烃沉降量较高^[30-31,35]。但在另一方面,4和9月之间差异较大,也可能与植物根系分泌物的解析作用有关^[5,36]。多环芳烃的疏水和亲脂的特性让其结合在土壤颗粒的表面,运用方法提取和检测时很难将土壤中全部多环芳烃解析出来。本文采用 QuEChERS 方法,属于多环芳烃的提取方法中效果偏低的一种。它测定的值往往低于土壤多环芳烃的实际值。植物根际效应通过有机物置换和生物酶的催化作用,一定程度上能将土壤中颗粒表面紧密吸附的多环芳烃激活,让其溶解在土壤中。因此,在9月份测定的多环芳烃

表 3 广义线性混合效应模型中多环芳烃与生物非生物环境因子的回归参数
Table 3 Statistical parameters of generalized linear mixed models (GLMMs) for variability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) induced by the biotic and abiotic factors

多环芳烃 Polycyclic aromatic hydrocarbons/(mg/kg)	赤池信息量 Akaike information criterion (AIC)	R ²	总截距 的 P 值 P-values of total intercept	GLMMs 中固定效应因子的 P 值 P-values of the fixed factors in GLMMs													
				环境因子 Environmental factors				土壤酶活性 Soil enzymic activities				土壤微生物多样性 Soil microbial functional diversity					
				土壤 含水量/%	pH	电导率 EC/ (mS/cm)	有机质/ (g/kg)	速效磷/ (mg/kg)	总氮/ (g/kg)	铵态氮/ (mg/kg)	硝态氮/ (mg/kg)	脱氢酶/ (mg/L)	过氧化 氢酶/ (mg/L)	脲酶/ (mg/L)	平均颜色 变化率 AWCD	Shannon- wiener 指数	McIntosh 均匀度 指数
萘 Nap	227.60	0.96	<0.05	<0.01	<0.01	0.91	<0.05	<0.05	<0.05	0.86	<0.01	<0.05	<0.05	0.71	<0.05	<0.01	
芴 Flu	-128.50	0.91	0.66	<0.05	<0.05	0.27	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	0.16	<0.01	0.78	<0.05	0.52	0.93	
菲 Phe	58.10	0.94	0.37	<0.05	0.06	0.41	0.70	0.18	<0.05	<0.05	0.87	0.37	0.26	<0.01	0.58	<0.05	
蒽 Ant	122.70	0.99	<0.01	<0.01	0.23	<0.01	<0.01	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	0.42	
荧蒽 Fla	-307.30	0.98	<0.05	0.14	0.13	0.39	<0.05	<0.01	<0.01	0.34	<0.05	0.45	0.74	0.25	<0.01	0.29	
芘 Pyr	-51.60	0.98	<0.05	<0.05	0.90	0.54	<0.05	<0.05	0.21	<0.01	0.75	0.14	0.54	<0.05	<0.05	0.25	
苯并[a]蒽 BaA	-349.70	0.97	<0.05	0.73	0.05	<0.01	<0.01	<0.05	0.60	<0.01	<0.01	0.08	0.84	<0.01	0.12	<0.05	
屈 Chr	-401.70	0.97	<0.05	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	0.48	0.19	<0.01	<0.01	<0.01	0.77	<0.05	0.55	0.19	
苯并[b]荧蒽 BbF	-53.30	0.98	0.22	0.08	<0.01	0.28	0.69	<0.05	<0.01	<0.05	<0.01	<0.05	<0.01	0.73	<0.05	<0.05	
苯并[k]荧蒽 BkF	51.90	0.98	<0.01	<0.01	0.25	<0.05	<0.05	0.91	<0.01	<0.01	<0.05	0.67	<0.01	0.22	0.13	0.50	
苯并[a]芘 BaP	-198.30	0.75	<0.01	<0.01	0.11	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	0.09	<0.01	<0.05	0.23	<0.05	
苝并[1,2,3-cd]芘 InP	-413.50	0.78	0.48	0.52	0.31	0.27	<0.01	<0.05	0.24	0.36	0.43	0.20	<0.01	0.38	0.90	0.85	
二苯并[a,h]蒽 DaC	-496.60	0.98	<0.05	<0.05	<0.01	0.87	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	0.36	<0.01	<0.05	0.27	0.63	
苯并[g,h,i]芘 BgP	-388.60	0.84	<0.05	0.08	0.26	<0.01	<0.01	0.23	0.88	<0.01	<0.01	<0.01	0.31	<0.05	0.24	0.97	
多环芳烃总量 Total amount of Polycyclic aromatic hydrocarbons (ΣPAHs)	246.00	0.98	<0.01	0.09	<0.01	0.07	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	0.28	<0.05	<0.05	0.72	<0.01	

GLMMs 中,生物非生物环境因子为固定效应,施氮量为随机效应。AIC;赤池信息量 Akaike information criterion, R²和 P-value 均为 GLMMs 的回归参数。Acy;苣烯 Acenaphthylene 和 Ace;苣蒽 Acenaphthene 两种多环芳烃实验中未检测到,故未在表中展示

表 4 广义线性混合效应模型中多环芳烃与生物非生物环境因子的回归估计值
Table 4 Estimated Parameters of generalized liner mixed models (GLMMs) for variability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) induced by the biotic and abiotic factors

Polycyclic aromatic hydrocarbons/ (mg/kg)	GLMMs 中固定效应因子的参数估计值 Estimated Parameters of fixed factor in GLMMs										土壤微生物多样性																			
	环境因子 Environmental factors					土壤酶活性 Soil enzymic activities					土壤微生物多样性 Soil microbial functional diversity																			
	截距和它的标准误差 Intercept and it's standard error (SE)	pH	电导率 EC/ (mS/cm)	有机质/ (g/kg)	速效磷/ (mg/kg)	总氮/ (g/kg)	铵态氮/ (mg/kg)	硝态氮/ (mg/kg)	脲酶/ (mg/L)	过氧化氢酶/ (mg/L)	脲酶/ (mg/L)	平均颜色 变化率 ΔWCD	Shannon- wiener 指数	McIntosh 均匀度指数																
截距	SE	b_i	SE	b_i	SE	b_i	SE	b_i	SE	b_i	SE	b_i	SE	b_i	SE															
萘 Nap	-23.77	37.19	11.59	3.36	-10.92	2.71	0.04	0.35	-0.16	0.09	0.10	0.04	-0.11	0.07	0.01	0.06	0.86	0.17	0.18	0.09	-5.84	2.46	0.36	0.97	-0.03	0.07	-1.78	0.99	0.33	0.12
芴 Flu	1.41	3.23	0.37	0.26	-0.59	0.23	-0.03	0.03	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	-0.04	0.00	-0.06	0.22	0.13	0.06	-0.01	0.01	-0.07	0.11	0.00	0.01
菲 Phe	-10.36	11.52	2.26	1.04	-1.59	0.85	0.09	0.11	-0.01	0.03	-0.02	0.01	-0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.05	0.02	0.03	-0.87	0.77	1.29	0.29	0.01	0.02	-0.17	0.31	-0.06	0.03
蒽 Ant	-46.24	15.79	3.64	1.41	1.34	1.11	0.61	0.14	0.39	0.03	-0.02	0.02	-0.22	0.07	0.09	0.03	-0.22	0.07	-0.08	0.04	-2.11	1.00	-1.78	0.41	-0.03	0.03	1.11	0.40	0.04	0.05
荧蒽 Fla	2.24	0.86	-0.11	0.08	-0.09	0.06	-0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	-0.03	0.02	0.00	0.00	-0.06	0.02	0.00	0.00
芘 Pyr	10.14	5.21	-1.14	0.47	0.05	0.37	0.03	0.05	-0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01	-0.01	0.02	-0.02	0.01	-0.21	0.34	0.27	0.13	0.00	0.01	-0.27	0.13	0.02	0.02
苯并[a]蒽 BaA	-1.19	0.67	0.02	0.06	0.10	0.05	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.01	0.00	-0.02	0.00	-0.00	0.00	-0.001	0.04	-0.07	0.02	0.00	0.00	-0.03	0.02	0.01	0.00
屈 Chr	-0.01	0.46	-0.08	0.04	0.09	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.00	0.00	0.01	0.03	-0.03	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00
苯并[b]荧蒽 BbF	-5.87	4.77	-0.74	0.43	1.55	0.34	-0.05	0.04	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	-0.13	0.02	-0.03	0.01	1.27	0.31	0.04	0.13	-0.01	0.01	0.32	0.12	-0.03	0.02
苯并[k]荧蒽 BkF	-44.85	10.84	3.27	0.98	0.90	0.78	-0.22	0.10	-0.05	0.03	-0.00	0.01	0.09	0.02	0.08	0.02	-0.10	0.05	0.01	0.03	2.51	0.71	-0.35	0.28	-0.02	0.02	0.43	0.28	0.02	0.04
苯并[a]芘 BaP	-8.81	1.99	0.64	0.16	0.22	0.14	0.07	0.02	0.03	0.00	-0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.00	-0.02	0.01	-0.00	0.00	-0.36	0.13	0.08	0.04	0.00	0.00	0.08	0.07	-0.02	0.01
茚并[1,2,3-cd]芘 IndP	0.29	0.42	0.02	0.03	-0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.01	0.01	0.10	0.03	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
二苯并[a,h]蒽 DbaC	0.52	0.23	0.05	0.02	-0.07	0.02	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.13	0.02	-0.01	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.00	0.00
苯并[ghi,per]芘 BghiP	-0.10	0.31	0.07	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06	0.01	-0.01	0.01	-0.00	0.00	0.02	0.00	-0.07	0.03	-0.02	0.006	-0.03	0.03	0.02	0.02	-0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00
多环芳烃总量 Total amount of Polycyclic aromatic hydrocarbons (ΣPAHs)	-104.25	37.68	17.64	3.37	-9.13	2.67	0.64	0.35	0.19	0.09	0.07	0.04	-0.31	0.07	0.34	0.06	0.42	0.16	0.10	0.09	-5.45	2.40	-0.50	0.99	-0.05	0.07	-0.34	0.96	0.33	0.12

GLMMs 中,生物非生物环境因子为固定效应,施氮量为随机效应。 b_i 和 SE 分别为广义线性混合效应模型各因子对应的回归系数和回归系数的标准误差,SE 为回归系数的标准误差 (Standard error of the regression coefficient; SE)。萘 Nap, 芴 Flu, 菲 Phe, 蒽 Ant, 荧蒽 Fla, 花 Pyr, 苯并[a]蒽 BaA, 屈 Chr, 苯并[b]荧蒽 BbF, 苯并[k]荧蒽 BkF, 苯并[a]芘 BaP, 茚并[1,2,3-cd]芘 IndP, 二苯并[a,h]蒽 DbaC, 苯并[ghi,per]芘 BghiP, 多环芳烃总量 Total amount of Polycyclic aromatic hydrocarbons (ΣPAHs)

除原土壤溶解能够被提取多环芳烃外,还包括植物根系效应重新解析出来的部分。相反,在4月份,土壤中测定值仅是土壤中溶解的多环芳烃,其值远远小于9月份的土壤。在这种情况下,9月测试得到多环芳烃值远远高于4月。这一过程也可以通过对照样地中生物非生物环境因子在施氮前后的变化进行佐证。本文中,对照样地的生物非生物环境因子在施氮前后均存在显著性差别($P>0.05$)。这表明植物根系作用可以改变土壤环境,可能影响多环芳烃的解析量。

3.2 氮素添加对多环芳烃降解的影响

氮是植物根系和微生物的代谢过程中必不可少的元素^[10,12]。活性氮量在陆地土壤中增加可以提高生物和非生物过程的多环芳烃降解速率^[12]。本文中,除Acy和Ace在4个施氮梯度上均未测得其含量外, Σ PAHs和其余14种优先控制多环芳烃的含量随施氮量增加显著减小,均在N2施氮处理($30\text{ kg N hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$)最低。这表明,适当氮素增加可以提高荒漠草原土壤中的多环芳烃降解速率,但当氮素增加超过一定的范围时,氮素增加开始限制多环芳烃的降解。这可能是因为多环芳烃降解在土壤中是一个复杂的过程,其可能是可用氮素含量、植物根系和微生物的代谢关系综合作用的结果。多环芳烃在土壤中降解主要包括3个途径:根系转移、微生物降解和有机质的固着吸附。适量氮素添加至土壤之后,(1)加快了根际土壤中各种形式氮素的周转速率^[37],促进植物根部对氮素和多环芳烃的吸收^[13];(2)植物根系活性提高后,它将分泌更多有机化合物进入土壤。土壤中降解多环芳烃的微生物主要是细菌和真菌,他们的活性和多样性对外界有机碳输入非常敏感^[23,38]。根系分泌物增加明显能增加土壤中真菌和细菌的数量和多样性,加速多环芳烃的降解^[39];(3)植物根部可吸收氮素增加后,可以有效提高植物的生物量和代谢速率,植物将给土壤中输入更多有机质^[13]。土壤有机质的吸附和固着作用减少了土壤中多环芳烃含量。综上,适量氮添加后,多环芳烃含量在氮添加梯度上显著下降。相反,过量的氮添加对植物根部产生营养过剩的逆环境,抑制植物生长和根系分泌物的释放,从而在根际土中产生累加效应^[11,17],使得本文结果中 Σ PAHs和14种多环芳烃含量的最小值均在N2处理中。在氮素添加背景下,以上这3个多环芳烃生物与非生物降解的过程也可以通过生物非生物因子在氮素添加梯度上的变化得到证实。本文中,土壤含水量、pH、有机质、速效磷、总氮铵态氮、土壤微生物群落平均颜色变化率、Shannon-wiener指数、McIntosh均匀度、脱氢酶和脲酶的均在氮素添加梯度上存在差别。

另外,本文结果发现不同种类多环芳烃对氮添加的响应不同,说明植物根系分泌物对多环芳烃的解析和促降解两种作用的抵消过程可能在不同类型之间存在差别。正文前文所述,植物根际效应通过有机物置换和生物酶的催化作用,能够将土壤中颗粒表面紧密吸附的多环芳烃激活,让其重新解析在土壤中,增加土壤中多环芳烃含量。相反,根际分泌物增加了土壤中有机质含量和微生物活性,又能够促进多环芳烃降解,减少其含量^[12-13,40]。 Σ PAHs和8种多环芳烃(Nap、Flu、Phe、Ant、Pyr、BbF、BkF和InP)含量在 $\text{CK}>\text{N1}>\text{N3}\geq\text{N2}$,说明在N素增加的刺激下,在4个N添加梯度上,根系分泌物对 Σ PAHs和这8种多环芳烃解的促进作用大于解析作用。相反,Fla、BaA、Chr、BaP、DaC和BgP在N1上值显著大于N2和N3($P<0.05$)。这说明在N素增加刺激下,在N1梯度上,根系分泌物对这6种多环芳烃的解析作用大于促降解作用。

3.3 多环芳烃降解与生物非生物因子之间的关系

广义线性混合效应模型的回归结果中,有机质、铵态氮、硝态氮、总氮、有效磷和脲酶活性是影响 Σ PAHs和14种优先控制多环芳烃含量在干旱区荒漠草地土壤中变化的最主要因素。除此之外,生物非生物因子与上述14种多环芳烃的回归关系各不一样,较为复杂。这说明,克拉玛依市荒漠草地土壤中多环芳烃的降解过程是一个十分复杂的过程,除在共性上主要受到有机质、铵态氮、硝态氮、总氮、有效磷和脲酶活性的影响外,其降解效果不仅关联着其他环境因子,还可以与自身的特性有关^[5,12-13,36]。这一结论可以通过广义线性混合效应模型的另外一个结果得到证实。在本文中,我们得出,低环芳烃与生物非生物环境因子之间的显著回归关系数明显多于高环。这从另外一方面说明,低环数和分子量较低的多环芳烃,其降解过程较容易受到环境中生物非生物因子的影响,轻弱的环境因子变化就可以促进它的降解过程。相反,高环数和分子量较高的多环芳烃,在土壤中十分稳定,其降解过程不易受到环境的影响。

在众多引起多环芳烃含量变化的因素之中,有机质、铵态氮、硝态氮、总氮、有效磷和脲酶活性影响种类最多。这可能是因为,干旱区荒漠草地是一个氮限制的系统^[17],氮缺乏会抑制微生物和植物的生长。氮添加可以改善土壤中营养元素储存状态和数量,可以刺激土著微生物和植物根际微生物之间的相互作用^[9-10],增加利用不同氮储存类型降解菌的数量、促进微生物的生长和活性的增强^[12,37],从而提高土壤中多环芳烃降解能力^[1,12],使得多环芳烃含量与铵态氮、硝态氮、总氮之间存在显著的回归关系。另外,氮添加能改善土壤营养条件,它们通过刺激根部生长,提高土壤中营养利用效率,加强有机酸和碳水化合物等可溶性物质从根部渗出,为微生物的生长和活性的提高提供可利用碳源^[12,41]。在这种情况下,土壤中酶和微生物的代谢活性显著增加。因此,多环芳烃含量与有机质、有效磷、反映氮素转化过程的脲酶活性之间存在显著的回归关系。

4 结论

本文结果表明,克拉玛依市石油工业园区附近荒漠草地土壤中的 LMW/HMW>1 且 Fla/(Fla+Pyr) 在 0.40—0.50 之间。这说明当地多环芳烃主要为原油及其精炼的石油产品,它主要来源于石油及其精炼产品的运输、装卸和生产过程中的泄漏和排放。当地土壤中 Σ PAHs 含量为 (28.91 ± 2.32) mg/kg, 其值远高于 Maliszewska-Kordybach 分级标准中重污染数值 (Σ PAHs>1000.00 μ g/kg), 克拉玛依市荒漠草地土壤存在多环芳烃重污染。在氮素添加量增加的梯度上, Σ PAHs 和 14 种优先控制多环芳烃含量显著降低 ($P<0.05$), 说明氮素添加能有效减小干旱区荒漠草地土壤中多环芳烃的含量。在 GLMMs 结果中,有机质、铵态氮、硝态氮、总氮、有效磷和脲酶活性与多环芳烃含量之间显著相关的种对数最多,生物非生物因子与多环芳烃的回归关系在不同种类多环芳烃间差异较大。这些都说明土壤中的多环芳烃降解是一个十分复杂的过程,它是自身属性、根系活性和微生物群落多样性三者之间综合作用的结果。干旱区荒漠草地作为一个典型氮素限制生态系统,氮添加可以改善土壤中营养元素储存状态和数量,加速氮素的周转速率,刺激土著微生物和植物根际微生物之间的相互作用,促进微生物的生长和活性的增强,从而提高土壤中多环芳烃降解能力。该研究有助于了解干旱区荒漠草地生态系统中氮沉降与多环芳烃降解之间关系,丰富全球变化理论,并提出解决多环芳烃污染的管理对策。

参考文献 (References):

- [1] Zhang J, Wang J, Hua P, Krebs P. The qualitative and quantitative source apportionments of polycyclic aromatic hydrocarbons in size dependent road deposited sediment. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 90-101.
- [2] Wang X Y, Xu H Z, Zhou Y D, Wu C W, Kanchanopas-Barnette P. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Zhoushan Archipelago and Xiangshan Harbor, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(2): 895-902.
- [3] Yuan H M, Li T G, Ding X G, Zhao G M, Ye S Y. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 83(1): 258-264.
- [4] Bouloubassi I, Roussiez V, Azzoug M, Lorre A. Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Marine Chemistry*, 2012, 142-144: 18-28.
- [5] Cerniglia C E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 1992, 3(2/3): 351-368.
- [6] 范淑秀, 李培军, 何娜, 任婉侠, 张海荣, 许华夏. 多环芳烃污染土壤的植物修复研究进展. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2007-2013.
- [7] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1/2): 121-127.
- [8] 葛蔚, 程琪琪, 柴超, 曾路生, 吴娟, 陈清华, 朱祥伟, 马东. 山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析. *环境科学*, 2017, 38(4): 1587-1596.
- [9] Liu X J, Zhang Y, Han W X, Tang A H, Shen J L, Cui Z L, Vitousek P, Erisman J W, Goulding K, Christie P, Fangmeier A, Zhang F S. Enhanced nitrogen deposition over China. *Nature*, 2013, 494(7438): 459-462.
- [10] 曹丛丛, 齐玉春, 董云社, 彭琴, 刘欣超, 孙良杰, 贾军强, 郭树芳, 闫清钟. 氮沉降对陆地生态系统关键有机碳组分的影响. *草业学报*, 2014, 23(2): 323-332.
- [11] 钟晓兰, 李江涛, 李小嘉, 叶永昌, 刘颂颂, 徐国良, 倪杰. 模拟氮沉降增加条件下土壤团聚体对酶活性的影响. *生态学报*, 2015, 35(5): 1422-1433.

- [12] Jiang S, Lu H L, Zhang Q, Liu J C, Yan C L. Effect of enhanced reactive nitrogen availability on plant-sediment mediated degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated mangrove sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 103(1/2): 151-158.
- [13] Vauramo S, Jääskeläinen V, Setälä H. Environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons under different plant traits in urban soil as affected by nitrogen deposition. *Applied Soil Ecology*, 2011, 47(3): 167-175.
- [14] Crecchio C, Gelsomino A, Ambrosoli R, Minati J L, Ruggiero P. Functional and molecular responses of soil microbial communities under differing soil management practices. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, 36(11): 1873-1883.
- [15] Whitford W, Wade E L. *Ecology of Desert Systems*. Amsterdam: Elsevier, 2002: 1122.
- [16] Polis G A. *The Ecology of Desert Communities*. Tucson: University of Arizona Press, 1991.
- [17] 贺星, 马文红, 梁存柱, 红梅, 柴曦, 赵巴音那木拉, 张宇平, 杨绍欢, 张佳鑫, 辛晓平. 养分添加对内蒙古不同草地生态系统生物量的影响. *北京大学学报: 自然科学版*, 2015, 51(4): 657-666.
- [18] Collins S L, Ladwig L M, Petrie M D, Jones S K, Mulhouse J M, Thibault J R, Pockman W T. Press-pulse interactions: effects of warming, N deposition, altered winter precipitation, and fire on desert grassland community structure and dynamics. *Global Change Biology*, 2017, 23(3): 1095-1108.
- [19] Wang W, Lai Y S, Ma Y Y, Liu Z L, Wang S F, Hong C L. Heavy metal contamination of urban topsoil in a petrochemical industrial city in Xinjiang, China. *Journal of Arid Land*, 2016, 8(6): 871-880.
- [20] 张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷. 内蒙古温带草原氮沉降的观测研究. *环境科学*, 2013, 34(9): 3552-3556.
- [21] Zhao S L, Zhai A. Screening PAHs in soil using RTL database with sampliQ QuEChERS extraction kits and Agilent 5975T LTM GC/MS. Agilent Technologies publication. 2011.
- [22] 中国科学院南京土壤研究所. *土壤理化分析*. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [23] Andreoni V, Cavalca L, Rao M A, Nocerino G, Bernasconi S, Dell'Amico E, Colombo M, Gianfreda L. Bacterial communities and enzyme activities of PAHs polluted soils. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 401-412.
- [24] Classen A T, Boyle S I, Haskins K E, Overby S T, Hart S C. Community-level physiological profiles of bacteria and fungi: plate type and incubation temperature influences on contrasting soils. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, 44(3): 319-328.
- [25] 董立国, 蒋齐, 蔡进军, 张源润, 许浩, 李生宝. 基于 Biolog-ECO 技术不同退耕年限苜蓿地土壤微生物功能多样性分析. *干旱区研究*, 2011, 28(4): 630-637.
- [26] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, Mitchell R H, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489-515.
- [27] R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2014: 12-21.
- [28] Bates D, Maechler M, Bolker B, Walker S. Fitting Linear Mixed-Effects Models Using lme4. *Journal of Statistical Software*, 2015, 67: 1-48.
- [29] 张俊叶, 俞菲, 俞元春. 中国主要地区表层土壤多环芳烃含量及来源解析. *生态环境学报*, 2017, 26(6): 1059-1067.
- [30] 陈凤, 王程程, 张丽娟, 韦雪花, 王倩. 铅锌冶炼区农田土壤中多环芳烃污染特征、源解析和风险评价. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1515-1523.
- [31] 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁. 岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析. *环境科学*, 2014, 35(8): 2937-2943.
- [32] 张娟, 吴建芝, 刘燕. 北京市绿地土壤多环芳烃分布及健康风险评价. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1146-1153.
- [33] 孙焰, 祁士华, 李绘, 黄焕芳, 杨丹, 范宇寒, 闵洋, 瞿程凯. 福建闽江沿岸土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评价. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1821-1829.
- [34] 朱清禾, 曾军, 吴宇澄, 张桃林, 林先贵. 南京有机污染风险区农田土壤多环芳烃污染状况研究. *土壤通报*, 2016, 47(6): 1485-1489.
- [35] 朱媛媛, 田靖, 魏恩琪, 魏复盛. 天津市土壤多环芳烃污染特征、源解析和生态风险评价. *环境化学*, 2014, 33(2): 248-255.
- [36] Liu H Y, Meng F B, Tong Y D, Chi J. Effect of plant density on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated sediments with *Vallisneria spiralis*. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 380-385.
- [37] Aggangan R T, O'Connell A M, McGrath J F, Dell B. Fertilizer and previous land use effects on C and N mineralization in soils from *Eucalyptus globulus* plantations. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(13): 1791-1798.
- [38] 焦海华, 张淑珍, 景旭东, 张通, 白志辉. 油田区多环芳烃污染盐碱土壤活性微生物群落结构解析. *生态学报*, 2016, 36(21): 6994-7005.
- [39] 张娟, 刘燕. 植物修复多环芳烃污染土壤研究进展. *环境科学与技术*, 2016, 39(6): 110-116, 186-186.
- [40] James K, Peters R E, Cave M R, Wickstrom M, Lamb E G, Siciliano S D. Predicting polycyclic aromatic hydrocarbon bioavailability to mammals from incidentally ingested soils using partitioning and fugacity. *Environmental Science & Technology* 2016, 50(3): 1338-1346.
- [41] Weng B S, Xie X Y, Yang J J, Liu J C, Lu H L, Yan C L. Research on the nitrogen cycle in rhizosphere of *Kandelia obovata* under ammonium and nitrate addition. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1/2): 227-240.