李芳颢,黄薪霖,吴健祎,等.稻田土壤短链全氟化合物的固定化效果及机制研究[J].江西农业大学学报,2025,47(6):1708-1718.
LI F H,HUANG X L,WU J Y,et al.Mechanisms underlying immobilization of short-chain perfluoroalkyl substances in paddy soils [J].Acta agriculturae universitatis Jiangxiensis,2025,47(6):1708-1718.

稻田土壤短链全氟化合物的固定化效果及机制研究

李芳颢[1,2],黄薪霖[3],吴健祎[3*],邓　越[1,2],何　铮[1,2],陈　苗[3],涂文清[3]

(1.自然资源部大湖流域国土空间生态保护修复工程技术创新中心,江西 南昌 330029;2.江西省国土空间调查规划研究院,江西 南昌 330029;3.江西农业大学 国土资源与环境学院,江西 南昌 330045)

摘要:【目的】全氟化合物(PFAS)通过灌溉和生物固体施用等过程进入稻田等耕地土壤中,造成稻田土壤的PFAS污染。其中,短链PFAS较长链PFAS而言具有更高的环境流动性,更易进入水稻体内,危害粮食安全。旨在通过室内土培试验,探讨稻田土壤短链PFAS污染的固定化修复效果及其机制。【方法】通过设置铵肥(氯化铵)、硝肥(硝酸钾)、尿素肥(尿素)、羊粪肥、鸡粪肥、蚯蚓粪肥,以及生石灰(氧化钙)等7种土壤改良措施,探究不同改良措施下短链PFAS的固定化提升效果;进一步结合傅里叶红外光谱、X射线光电子能谱、扩增子测序等技术手段,解析土壤改良对PFAS固定化的地球化学与微生物学机制。【结果】通过对不同土壤改良措施的比较,发现氯化铵对短链PFAS固定化的提升效果最佳(物理化学与微生物学的综合贡献率为63.21%,$P<0.05$,$n=3$)。结构方程模型表明,土壤改良通过减少PFAS在土壤溶液中的赋存来促进固定化($P<0.05$)。剂量效应试验表明,0.1%质量分数的氯化铵显著促进了土壤可溶性有机质的消耗,而削弱了其与PFAS的物理化学键合,并通过土壤颗粒有机质转化强化了土壤颗粒表面对PFAS的吸附固定化。基于PICRUSt2的微生物代谢分析显示,稻田土壤微生物的ABC转运蛋白通路表达为氯化铵调节土壤有机质转化及与之伴生的PFAS固定化的核心驱动因子(贡献率为49.84%)。【结论】0.1%质量分数的氯化铵是提升稻田土壤PFAS固定化效率的最佳改良措施。其主要作用机制在于显著上调土壤微生物ABC转运蛋白通路的表达,并促进微生物对土壤溶液中有机质的消耗,从而增强土壤颗粒表面有机基团与PFAS的疏水作用,综合提升PFAS的固定化程度。

关键词:稻田土壤;短链全氟化合物;固定化;土壤微生物;有机质代谢
中图分类号:S154;X53　　**文献标志码:**A　　**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**
文章编号:1000-2286(2025)06-1708-11
CSTR:32399.14.aauj.2025147

Mechanisms underlying immobilization of short-chain perfluoroalkyl substances in paddy soils

LI Fanghao[1,2],HUANG Xinlin[3],WU Jianyi[3#],DENG Yue[1,2],
HE Zheng[1,2],CHEN Miao[3],TU Wenqing[3]

收稿日期:2025-04-25　　**修回日期:**2025-06-22
基金项目:国家自然科学基金项目(42467057)和江西省自然科学基金项目(20252BAC200274)
Project supported by the National Natural Science Foundation of China(42467057),the Jiangxi Provincial Natural Science Foundation(20252BAC200274)
作者简介:李芳颢,高级工程师,硕士,orcid.org/0009-0006-7202-4564,529907446@qq.com;*通信作者:吴健祎,讲师,博士,主要从事耕地新污染物环境行为与生态效应研究,orcid.org/0000-0003-1609-9271,ryanwu_edu@jxau.edu.cn。
©《江西农业大学学报》编辑部,开放获取CC BY-NC-ND协议

(1.Technology Innovation Center for Land Spatial Ecological Protection and Restoration in Great Lakes Basin, Nanchang 330029, China; 2.Jiangxi Institute of Land Space Survey and Planning, Nanchang 330029, China; 3. College of Land Resource and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: [**Objective**] Perfluoroalkyl substances (PFAS) enter farmland fields such as paddy fields through surface water irrigation and biosolid applications, causing PFAS pollution in paddy soils.Among various of PFAS, short-chain PFAS has higher environmental mobility compared to PFAS with longer carbon chains, causing them easier to enter into the rice plant and pose a threat to human food security.The present study aims to investigate the immobilization remediation mechanism of short-chain PFAS pollution in paddy soil through laboratory soil cultivation experiments. [**Method**] By setting up seven soil improvement measures, including ammonium fertilizer (ammonium chloride), nitrate fertilizer (potassium nitrate), urea fertilizer (urea), goat manure, chicken manure, earthworm manure, and quicklime (calcium oxide), the immobilization enhancement of short-chain PFAS under different improvement measures was explored. Furthermore, by combining fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and microbial amplicon sequencing, the geochemical and microbiological mechanisms of soil amendments on short-chain PFAS immobilization were analyzed. [**Result**] The results found that ammonium chloride had the highest enhancement effects on short-chain PFAS immobilization (63.21%, comprehensive contribution of physical chemistry and microbiology, $P<0.05$, n=3). The structural equation modeling revealed that soil improvement promoted immobilization by reducing the occurrence of PFAS in soil solution ($P<0.05$). The dose-effect experiment showed that the 0.1% mass ratios of ammonium chloride significantly promoted the consumption of dissolved organic matter in soil, thus weakening their physical and chemical bonding with PFAS. Meanwhile, 0.1% ammonium chloride enhanced the adsorption and fixation of PFAS on soil particle surfaces through the transformation of soil particle organic matter.Furthermore, based on PICRUSt2 metabolism analyses of microbial community, the expression of ABC transporter pathway in paddy soil microorganisms was elucidated as the core driving factor for the regulation of soil organic matter conversion and following PFAS immobilization (with a contribution rate of 49.84%). [**Conclusion**] A 0.1% mass ratio of ammonium chloride is the optimal amendment measure for improving the immobilization efficiency of PFAS in paddy soil.Its main mechanism of action lies in significantly altering the expression of the ABC transporter pathway in soil microorganisms and the microbial consumption of organic matter in the soil solution, enhancing the hydrophobic interaction between organic groups on the surface of soil particles and PFAS, thereby comprehensively strengthening the degree of PFAS immobilization.

Keywords: paddy soils; short-chain perfluoroalkyl substances; immobilization; soil microbe; organic matter metabolism

【研究意义】随着工业生产的不断发展,工业来源新污染物逐渐进入稻田土壤环境[1],并在稻田上覆水体、土壤及作物间迁移转化,成为危害稻田环境生态的重要因素之一,对粮食安全和人类健康构成显著威胁[2-3]。在众多新污染物中,电子信息、纺织、消防、食品包装和家具涂层等行业广泛使用的全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFAS)会通过大气干湿沉降、污水回灌、生物固体施用、前体物质降解等多种途径进入稻田土壤[4],导致耕地PFAS污染风险显著增加。由于PFAS具有高稳定性和环境持久性,其在土壤中的赋存含量维持在100 ng/g左右,在氟化工业园区附近,其含量可高达1 000 ng/g以上[5],表明稻田土壤的PFAS污染问题已十分严峻,亟待解决。【前人研究进展】稻田土壤的PFAS污染对农业生态安全造成了较大隐患,一方面PFAS会导致农作物的氧化应激,影响作物的营养代谢;另一方面,PFAS会转移进入农作物的果实部位并被人类摄入,进而会导致肝脏、生殖、心脏等多个器官系统的毒性效应[6]。在稻田土壤中,土壤溶液中的可溶性PFAS与土壤颗粒表面吸附的PFAS相比具有更高的生物有效性,也更容

易转运至水稻作物体内，进而通过食物链威胁人类健康[6]。此外，短链PFAS（氟化碳链长度小于7）具有更强的迁移能力，也更容易赋存在稻田土壤溶液中，并随着稻田灌溉随水迁移[7]，被水稻作物吸收进入食物链[8]。虽然土壤中PFAS含量需达到1 000 ng/g（1 mg/kg）以上才可能会对农作物生长产生直接危害，但是微量的PFAS赋存就足以通过食物链的放大效应对人类粮食安全造成威胁[9]。相比较而言，吸附在土壤颗粒表面的PFAS由于具有较低的迁移能力和生物有效性[10]，所以将PFAS在土壤颗粒表面进行固定化能有效减少PFAS在稻田环境中的流动性和生物可利用性，使其不易被农作物吸收，减少食物链积累效应，降低PFAS对人类健康的危害。在稻田土壤中，微生物会在干湿交替中对PFAS前体物质进行自然降解[11]，且土壤微生物细胞对PFAS的胞内/胞外富集显著影响到PFAS在稻田环境中的多维扩散迁移[12]。另外，有研究[13]表明，耕地土壤中的短链PFAS（如三氟乙酸、全氟丁酸等）相较于长链PFAS（如全氟辛酸、全氟辛烷磺酸等）而言，更易转移进入农作物体内。因此，短链PFAS的土壤污染固定化较长链PFAS对于耕地土壤修复而言更为紧迫，相关研究亟待进行。为了解决这一问题，需要对流动态的短链PFAS进行靶向固定化处理。目前，已有研究关注污染物的物理化学吸附，比如生石灰修复主要针对土壤重金属的固定化，生物炭、铁铝水合物等矿物质的修复又可能加剧土壤溶解性有机质的释放而增加PFAS的流动性[14]。

【本研究切入点】本研究从地球化学和土壤微生物学2个角度来共同阐明短链PFAS的土壤固定化机制，这对于受到短链PFAS污染的稻田土壤修复具有重要意义。【拟解决的关键问题】本研究针对鄱阳湖流域稻田土壤中短链PFAS的污染问题，探讨不同土壤改良措施对PFAS固定化的效果及其机制。研究结果可为江西省鄱阳湖流域稻田土壤中短链PFAS的固定化修复和环境保护提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 化学品与试剂

本试验主要使用了9种短链全氟化合物，包括TFA（三氟乙酸/全氟乙酸）、PFPrA（五氟丙酸/全氟丙酸）、PFBA（全氟丁酸）、PFPeA（全氟戊酸）、PFHxA（全氟己酸）、PFHpA（全氟庚酸）、PFBS（全氟丁烷磺酸）、PFHxS（全氟己烷磺酸）和HFPO-DA（六氟环氧丙烷二聚酸）。9种短链PFAS均为纯度超过98%的标准化学品。本研究中的甲醇（CH_3OH，高效液相色谱级）、乙腈（CH_3CN，高效液相色谱级）和乙酸铵（CH_3COONH_4，高效液相色谱级）均购自阿拉丁试剂（中国）公司。氯化钠（NaCl，纯度>99%）和氯化钙（$CaCl_2$，纯度>99%）购自中国国药集团有限公司化学试剂有限公司。

1.2 试验设计

1.2.1 PFAS固定化试验设计

本研究采用了铵肥（氯化铵）、硝肥（硝酸钾）、尿素肥（尿素）、羊粪肥、鸡粪肥、蚯蚓粪肥，以及生石灰（氧化钙）7种土壤改良措施，并设置了空白对照（CK）。8个试验组分别设置3个生物学重复，共使用24个50 mL聚丙烯材质（PP）的塑料离心管进行试验，每个离心管中加入15 g鄱阳湖流域采集到的新鲜稻田土壤（0~20 cm耕作层，试验土壤中9种PFAS的背景值均小于1.0 ng/g），以纯水为溶剂在试验土壤中加入9种短链PFAS（每种PFAS加入30 μg）并充分混合均匀，使得每种PFAS在土壤中的浓度达到100 ng/g。静置稳定7 d后，按照试验设计分别加入不同改良剂（添加剂量均设置为质量分数0.1%），均匀混合后静置14 d。之后，进行PFAS的连续提取，并采用超高效液相色谱质谱联用仪检测土壤中PFAS的含量和分布。

1.2.2 基于氯化铵改良的剂量效应试验设计

基于1.2.1中样品PFAS的提取分析，发现铵肥（氯化铵）对于PFAS的固定化效率最高（具体见2.2）。在此基础上，本试验进一步探究氯化铵在不同添加剂量下对稻田土壤的地球化学和微生物学改良效应，以阐明氯化铵施用对PFAS固定化的微生物学作用机理。本试验使用18个50 mL聚丙烯材质（PP）的塑料离心管进行试验，PFAS加标量与方式与1.2.1相同，18个离心管分为6等份，分别对应0%（空白对照）、0.1%、0.5%、1.0%、2%和5%氯化铵质量添加比的试验组。充分混合之后，静置14 d，等待样品处理。

1.3　样品采集与处理

1.3.1　土壤中 PFAS 的连续提取和检测

试验 1.2.1 中土壤 PFAS 的连续提取步骤参考 Wu 等[15]的方法并进行调整。在 50 mL 离心管中加入 10 mL 去离子水,涡旋混合 30 s,放入超声清洗器中 25 ℃恒温超声提取 30 min,之后在室温下 4 000 r/min 离心 15 min,上清液使用 0.22 μm 规格的玻璃纤维针头滤器进行过滤后,4 ℃冷藏保存于 2 mL 的棕色玻璃 GC 进样小瓶内,作为可溶性态(土壤溶液)样品保存。剩余沉淀物加入 10 mL 0.01 mol/L 的氯化钙溶液,涡旋混合 30 s 后,25 ℃恒温超声提取 30 min 后 4 000 r/min 离心 15 min,上清液使用 0.22 μm 规格的玻璃纤维针头滤器进行过滤,4 ℃冷藏保存于 2 mL 的棕色玻璃 GC 进样小瓶内,作为共价结合态样品保存。沉淀物加入 10 mL 质量浓度为 5 g/L 的氯化钠溶液,涡旋混合 30 s 后,70 ℃恒温超声提取 30 min,取出后于 4 000 r/min 离心 15 min,上清液使用 0.22 μm 规格的玻璃纤维针头滤器进行过滤后,4 ℃冷藏保存于 2 mL 的棕色玻璃 GC 进样小瓶内,作为微生物结合态样品。剩余沉淀物加入 10 mL 色谱级甲醇,涡旋混合 30 s,60 ℃恒温超声提取 30 min,之后重复离心和过滤步骤,冷藏保存作为土壤颗粒结合态样品。保存后的液体样品通过超高效液相色谱质谱联用仪(HPLC-MS/MS,Agilent 1290/6460 Triple Quad)进行 PFAS 的上机测定,检测方法参考自 Wu 等[15]的外标法,PFAS 的方法加标回收率范围为 61%~122%。

1.3.2　土壤化学表征

为解析土壤有机质对 PFAS 迁移分配的影响,在试验 1.2.2 中进一步对土壤溶液中的可溶性有机质(DOM)和土壤颗粒中的有机质进行化学表征,分别通过 350 nm(A_{350})、254 nm(A_{254})以及 250 nm 和 365 nm 的吸光度比值(A_{250}/A_{365})来表征 DOM 的总含量、芳香化程度,以及相对分子量大小[5]。并通过傅里叶红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)对土壤颗粒表面的有机质组分进行表征。

1.3.3　土壤微生物群落高通量测序

在土壤化学表征的基础上,进一步选择对短链 PFAS 迁移潜在固定化效果最好的(0.1%)氯化铵试验组进行稻田土壤的 16S *r*RNA 基因细菌扩增子测序(V3~V4 区域),以揭示氯化铵处理前后的稻田土壤微生物群落结构及功能差异,及与之伴生的 PFAS 固定化修复的微生物学机制。

1.4　数据处理与统计分析

本研究使用 9 种短链 PFAS 在不同土壤介质中的质量分布占比来表征 PFAS 在土壤中的多介质分配行为,同时使用 PFAS 在土壤颗粒结合态中的相对占比来量化短链 PFAS 在稻田土壤中固定化程度。之后,以空白对照为标准,计算不同土壤改良措施下短链 PFAS 固定化程度的提升率,来比较不同改良措施的修复能力高低,并由低至高进行 1~8 的赋值。赋值结果用于结构方程模型的构建,以探明稻田土壤改良对短链 PFAS 修复的固定化模式。在微生物原理的探究中,使用基于加权 Unifrac 距离的主坐标分析(PCoA)来展现氯化铵改良前后的微生物群落结构差异。进一步基于 KEGG 数据库 level 3 水平上的 PICRUSt2 功能基因分析,结合 *t* 检验差异通路筛选(P<0.000 1),最后通过聚合强化树模型(ABT)对差异代谢通路在有机质转化过程中的相对贡献进行量化排名[16-17],以阐明稻田土壤改良对 PFAS 固定化的微生物学机制。

2　结果与分析

2.1　稻田土壤中短链全氟化合物的多相分配特性

图 1 的质量占比展现了本研究中 9 种短链(C1~C6)PFAS 在稻田土壤中的多介质分配情况。总体而言,9 种 PFAS 在土壤溶液中均占据较高的质量分数,TFA(氟化碳链长度为 1,C1)、PFPrA(C2)、PFBA(C3)、PFPeA(C4)、PFHxA(C5)、HFPO-DA(C6)、PFHpA(C6)、PFBS(C4)和 PFHxS(C6)在土壤溶液中的质量占比分别为 89.57%、88.71%、83.08%、76.39%、71.69%、71.61%、67.74%、70.88% 和 48.43%。表明短链 PFAS 在土壤溶液(生物有效态)中的占比与碳链长度呈现明显的负向函数关系(Pearson 相关性系数 r=-0.755,P<0.05),即氟化碳链长度越短的 PFAS 越容易在稻田土壤中流动[18],从而具有更高的作物富集潜力和粮食安全危害[19],这与 Mei 等[20]的结论一致。

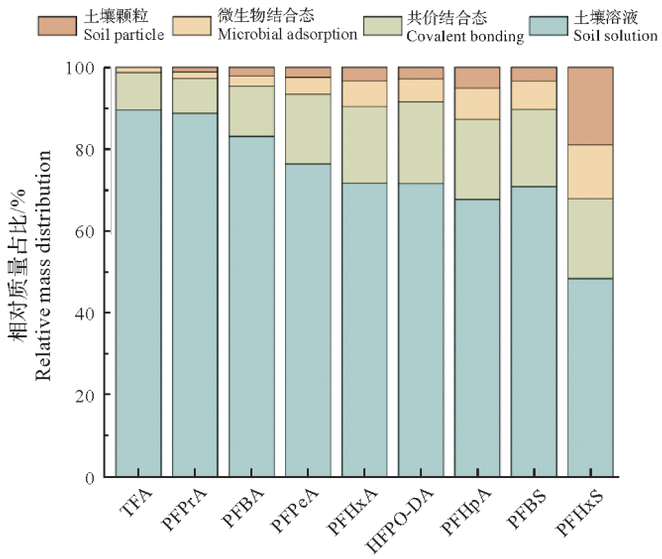


图1 PFAS在稻田土壤不同组分中的分布比例

Fig.1 The relative distributions of PFAS in different soil fractions in paddy soils

在其他的土壤介质中，共价结合态占据最高的占比，9种PFAS在此介质中的质量占比为8.58%~19.95%。与土壤溶液中的分布趋势相反，共价结合态中PFAS的质量分配程度与碳链长度呈现显著正相关(r=0.877，P<0.01)(图1)。Ji等[21]的研究指出，共价结合态中分布的污染物代表了松散结合且易解吸释放进入土壤溶液的组分，而这一部分的吸附作用往往是通过溶解性有机质(DOM)和金属阳离子的架桥作用共同完成的[22]，说明共价结合态PFAS的固定化可能对于整体PFAS污染的固定化修复起到至关重要的作用。类似地，PFAS在微生物结合态中的分布同样与链长显著正相关(r=0.716，P<0.05)(图1)，而DOM在稻田土壤环境中的富集和消耗又受到微生物群落代谢的核心调控[23]，说明微生物的有机质代谢可能是PFAS固定化的关键枢纽所在。

2.2 不同土壤改良措施下短链PFAS的固定化效率及多介质迁移特征

本研究发现，氯化铵对PFAS固定化的提升效率最佳(63.21%)(图2a)，氯化铵可能通过抑制DOM的生物可利用性介导该过程，从而减少PFAS在土壤溶液中的分布浓度。在稻田土壤中，被吸附在土壤颗粒表面的PFAS等污染物是对环境和作物风险最低的污染组分[20]。根据笔者的研究结果，微生物(1.146，P<0.001)和共价结合(−0.429，P<0.001)对土壤颗粒表面的PFAS吸附能力均有显著影响，且共价结合与颗粒吸附之间具有显著的竞争关系，表明土壤改良对PFAS固定化的关键可能在于削弱了土壤阳离子对土壤颗粒表面PFAS的共价键合，这可能有利于土壤颗粒表面对PFAS的物理化学吸附程度，从而完成PFAS固定化效果的增强(图2b)。稻田土壤改良会直接抑制PFAS在土壤溶液中的赋存(路径系数为−0.327，P<0.001)，表明土壤改良对PFAS的固定化是直接作用于土壤溶液对PFAS的吸附和富集过程。

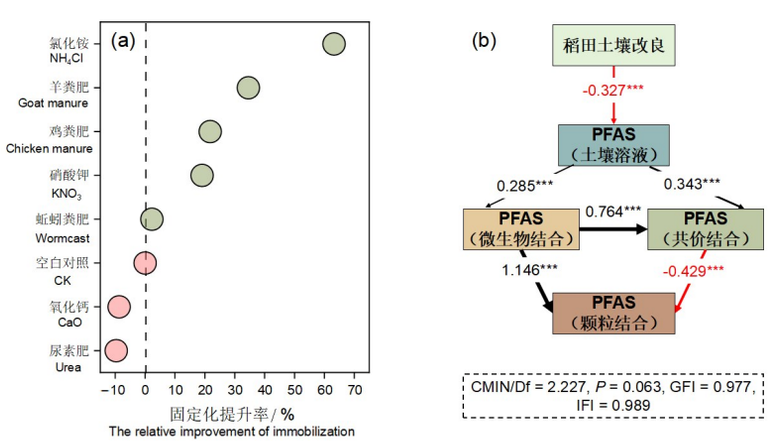


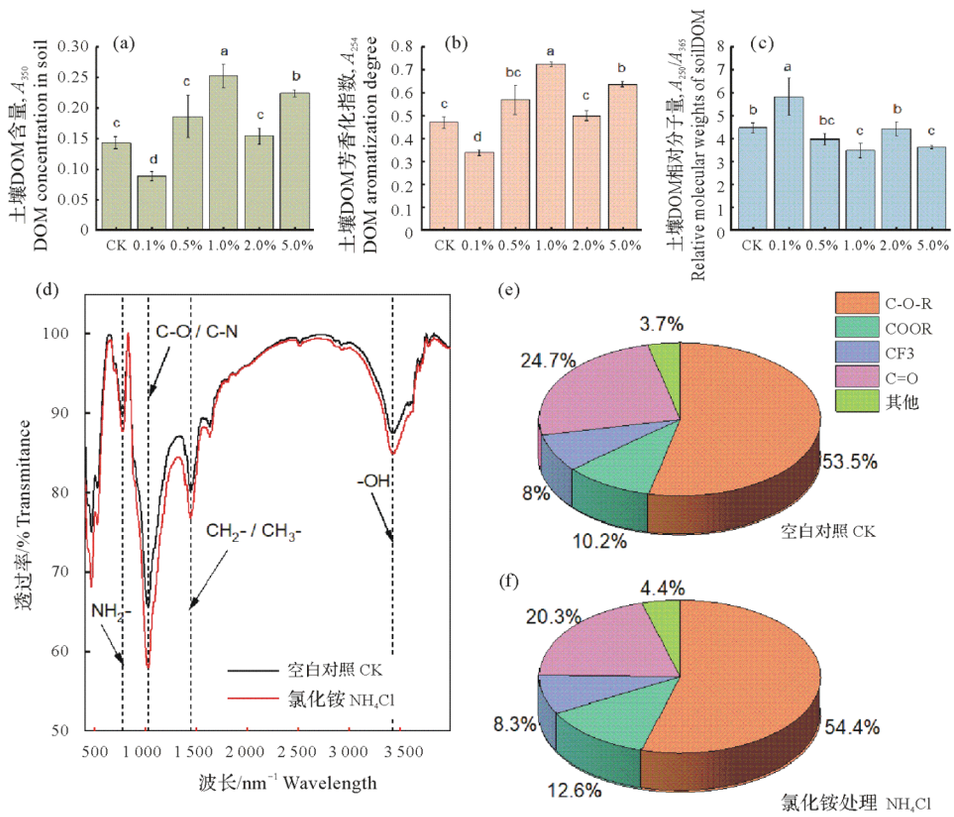
图2 不同土壤改良措施对PFAS固定化的提升效率(a)以及PFAS在土壤改良下的多介质迁移特征(b)

Fig.2 The enhancement of soil amendments to PFAS stabilization(a) and the cross-media translocation of PFAS in paddy soils

此外,土壤溶液对PFAS的富集还会影响到微生物(0.285,P<0.001)和共价结合(0.343,P<0.001)对PFAS的摄取,同时微生物的富集能力也会影响PFAS的共价结合能力(0.764,P<0.001),说明微生物细胞的代谢和物质的输入输出可能直接影响到土壤组分中的DOM化学结构[15],进而改变PFAS的分布行为。

2.3　稻田土壤氯化铵处理对短链PFAS固定化的地球化学驱动效应

氯化铵的剂量效应试验进一步揭示了氯化铵施用对PFAS固定化效率提升的内在地球化学和微生物学机制。由于DOM与PFAS的物理化学键合是决定PFAS环境流动性的关键所在[24],所以本研究进一步对土壤溶液中的DOM进行了化学表征。结果表明,0.1%氯化铵的添加量对DOM在土壤溶液中赋存含量的抑制最为显著(P<0.05),这说明在氯化铵产生的微酸性环境以及铵根离子和氯离子的综合刺激下,土壤微生物可能增加了对土壤DOM的代谢消耗[25-26],使得DOM含量由0.143±0.009减小至0.087±0.008(图3a)。进一步可能通过调节土壤溶液中的离子强度,改变了DOM-金属阳离子架桥作用的配位模式,进而通过削弱DOM在土壤溶液中的富集量来最有效地抑制PFAS在土壤溶液中的生物有效性[27-28],实现了PFAS在稻田土壤结合态和游离态之间的动态平衡。



(a)~(c)土壤DOM的总含量、芳香化指数及相对分子量;(d)空白对照和0.1%氯化铵处理组中土壤颗粒的FT-IR表征;(e)~(f)空白对照和0.1%氯化铵处理组中土壤颗粒的XPS碳元素分峰拟合的组分结构占比。不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

(a)-(c)the total concentrations, aromatization degree, and the relative molecular weights of soil DOM; (d)the FT-IR analysis of soils in CK and 0.1% NH_4Cl treatments; (e)-(f)the relative proportions of soil organic carbon under CK and 0.1% NH_4Cl treatments, respectively. The different lowercase letter indicated significant difference(P<0.05).

图3　不同氯化铵改良剂量下稻田土壤的化学表征

Fig.3　Chemical characterization of paddy soils under different doses of NH_4Cl amendments

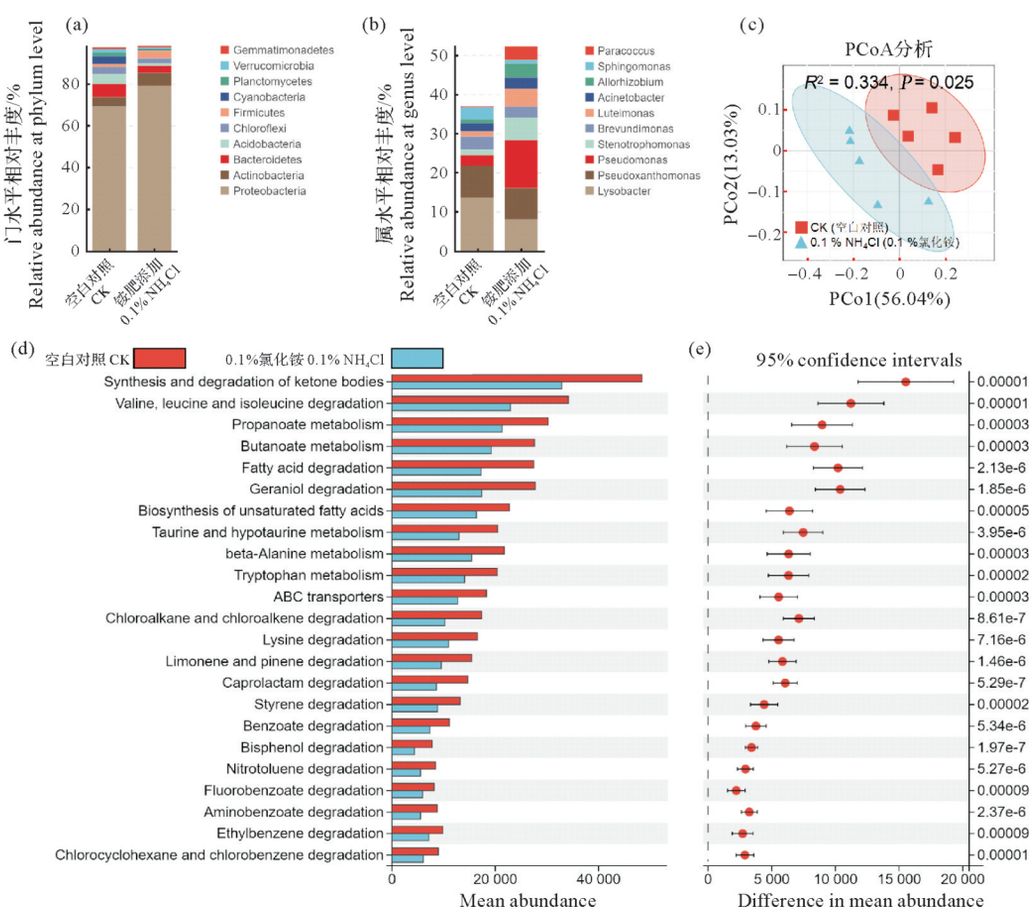
另一方面,土壤DOM的芳香化指数也在0.1%的氯化铵施用量下显著减小(由0.468±0.026减小至0.337±0.011,P<0.01;图3b),而土壤DOM的相对分子量却在0.1%的氯化铵施用量下增长最为显著(P<0.01;图3c)。对于DOM的芳香化程度而言,氯化铵的添加可能通过铵根离子和氯离子刺激微生物对苯系化合物的生物降解过程,显著减小了土壤DOM的芳香化程度。对于DOM的相对分子量而言,小分子结构的DOM对PFAS的吸附能力通常要强于大分子结构的DOM[29]。本研究结果表明,0.1%氯化铵添加使得土壤DOM的相对分子量由4.436±0.222增加至5.784±0.803,这说明氯化铵的土壤改良可能通过增

加大分子量DOM在流动态介质中的富集[30]，显著削弱其与PFAS的结合能力，进一步可能通过增强了PFAS的疏水性相互作用，促使PFAS更多在土壤颗粒表面赋存，从而产生PFAS从流动态向颗粒结合态（固定态）的迁移趋势。

FT-IR分析结果表明，0.1%的氯化铵添加使得土壤颗粒表面的氨基、碳氧单键/碳氮键、（亚）甲基和羟基基团含量均发生了明显变化（图3d）。说明土壤中的有机质分子结构变化可能是PFAS固定化效果提升的关键因素，这一方面包括了土壤溶液中DOM与PFAS物理化学键合能力的削弱[18]，另一方面可能来自土壤颗粒表面有机基团的变化和铁铝水合物等矿物质表面电荷改变导致的疏水作用的增强[31]。XPS分析结果表明，氯化铵添加使得土壤颗粒表面的C=O相对含量由24.7%减少为20.3%，C-O-R相对含量由53.5%增加至54.4%（图3e、图3f）。不饱和键（C=O）向饱和键（C-O-R）的转化可能促进了土壤颗粒表面的疏水性作用[32]，从而提升了其对PFAS的固定化效果。另外，PFAS分子结构中的关键基团-CH_3在土壤颗粒表面的相对占比由8%（空白对照组）增加至8.3%（0.1%氯化铵添加组）（图3e、图3f），这也进一步证明了0.1%氯化铵对PFAS在土壤颗粒表面固定化作用的提升作用。

2.4 氯化铵处理对短链PFAS固定化的微生物学原理

微生物群落分析表明，在门水平上，稻田土壤细菌以Proteobacteria（氯化铵添加组：79.28%，空白对照组：69.22%，平均值）、Actinobacteria（6.01%，4.56%）、Bacteroidetes（3.44%，6.20%）、Acidobacteria（1.22%，4.76%）、Chloroflexi（2.29%，3.39%）、Firmicutes（3.67%，1.39%）以及Cyanobacteria（0.43%，3.49%）等为主要类群（图4a）。在属水平上，*Lysobacter*（氯化铵添加组：8.08%，空白对照组：13.63%，平均值）、



（a）门水平上的群落组成；b：属水平上的群落组成；（c）ASV水平上基于加权Unifrac距离的主坐标分析排序图；（d）基于PICRUSt2数据库在KEGG层级3水平上的差异代谢通路分析。

（a）community composition at phylum level；（b）community composition at genus level；（c）principal coordinate analysis based on Weighted Unifrac distances at ASV level；（d）differential analysis of microbial community metabolic pathways at KEGG level 3 based on PICRUSt2 pipeline

图4 氯化铵改良下稻田土壤微生物的群落组成、分布及代谢功能特征

Fig.4 Microbial community composition，distribution，and metabolic functions in paddy soils under NH_4Cl amendments

Pseudoxanthomonas(7.97%,8.10%)、*Pseudomonas*(12.27%,2.77%)、*Stenotrophomonas*(5.81%,1.44%)、*Brevundimonas*(2.77%, 3.36%)、*Luteimonas*(4.56%, 1.26%)、*Acinetobacter*(2.87%, 2.13%)、*Allorhizobium*(3.65%,0.93%)、*Sphingomonas*(0.84%,3.11%)和*Paracoccus*(3.45%,0.24%)等为主要优势菌属(图4b)。Beta多样性分析的主坐标分析证明氯化铵添加对细菌群落结构的显著影响(R^2=0.334,P<0.05)(图4c),这与Wang等[33]的结果一致。

基于细菌群落PICRUSt2的差异分析结果表明,Lysine degradation(赖氨酸降解)、Fluorobenzoate degradation(氟苯甲酸酯降解)、Benzoate degradation(苯甲酸酯降解)、Naphthalene degradation(萘降解)、ABC transporters(ABC转运蛋白)、Bisphenol degradation(双酚降解)、Nitrotoluene degradation(硝基甲苯降解)等通路的丰度均在0.1%氯化铵添加后产生了显著下调(P<0.05)(图4d)。这些生物地球化学过程都与土壤芳香类有机质代谢密切相关[34],证明微生物的芳香类有机质代谢过程可能是驱动氯化铵对PFAS固定的核心生物学因子[35],这也与土壤DOM在0.1%氯化铵添加前后的芳香化指数的显著性数值变化相一致(图3b)。

在此基础上,ABT模型量化了上述差异有机质代谢通路对土壤DOM转化的相对贡献占比。结果发现,相对贡献超过5%的差异代谢通路包括ABC transporters(ABC转运蛋白)(49.84%)、Lysine degradation(赖氨酸降解)(8.35%)、Fluorobenzoate degradation(氟苯甲酸酯降解)(7.29%)、Bisphenol degradation(双酚降解)(6.08%)和Nitrotoluene degradation(硝基甲苯降解)(5.44%)(图5)。这说明ABC转运蛋白这条代谢通路对土壤DOM的转化及与之伴生的PFAS多介质迁移可能具有最为关键的调控作用。在耕地土壤环境中,微生物的ABC转运蛋白可以通过碳水化合物代谢过程为农作物抵抗重金属等污染物提供良好的防御[36-37]。对于抗生素、微塑料等新污染物而言,ABC转运蛋白也是其典型的指示代谢通路[38-39]。ABC转运蛋白的显著调节可能会影响农作物的营养物质运输和合成[40]、信号转导和污染物吸收[41],这些过程可能会影响污染物和营养物质的跨膜转运[42]。在稻田生态系统中,ABC转运蛋白也为经济作物的抗逆性提供了良好的支撑[43]。在本研究的PFAS污染稻田土壤中,0.1%氯化铵的添加显著抑制了ABC转运蛋白通路的表达(图4d),下调了土壤微生物细胞对PFAS的生物富集(图2)。另一方面,也通过化学层面对土壤DOM的消耗,直接减少了PFAS和DOM在土壤溶液中发生物理化学键合的结合位点[44-45],削弱了PFAS在土壤溶液中的赋存浓度(图3),综合使得PFAS的生物有效性降低,促进了PFAS更多地在土壤颗粒表面发生疏水性吸附作用[46],强化了土壤颗粒对PFAS的固定化程度。

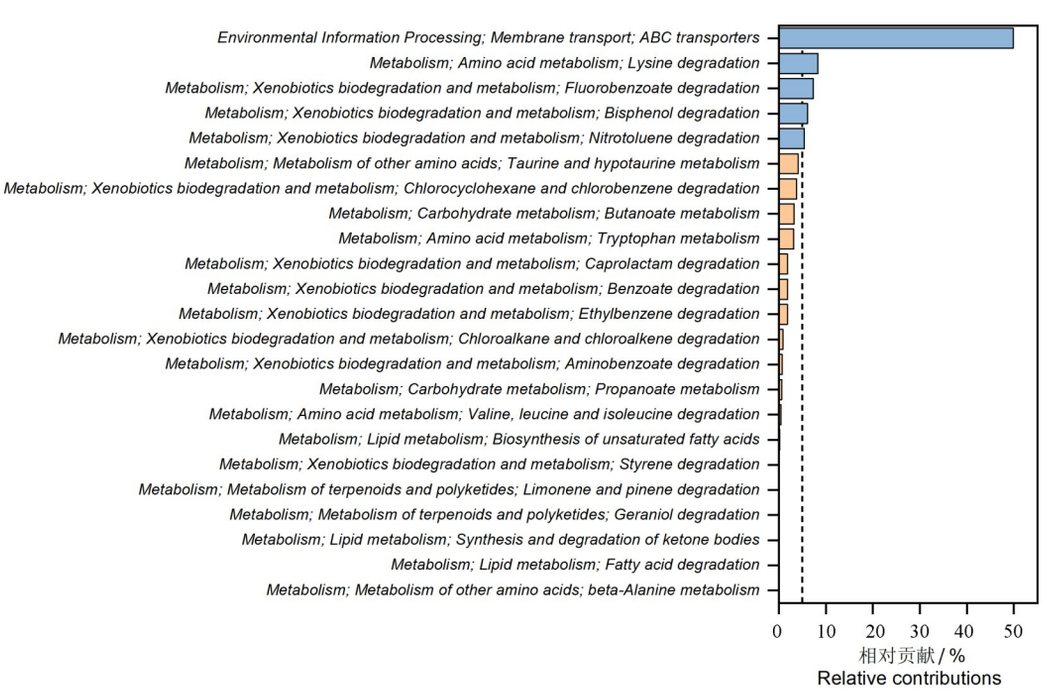


图5　基于ABT模型的稻田土壤微生物代谢通路对土壤DOM含量变化的相对占比排序分析

Fig.5　The relative contributions(%)of paddy soil microbial metabolisms to soil DOM variations(based on ABT modeling)

2.5 环境应用与局限性

与现有研究相比，本研究首次揭示了氯化铵通过促进可溶性有机质的微生物降解来增强稻田土壤中PFAS固定化的机制，为稻田土壤PFAS污染治理提供了新的思路和方法。然而，本研究仍具有一定的局限性。具体在于，本研究主要着眼于休耕期的稻田土壤进行的氯化铵修复，然而在实际耕作期中，水稻田中独特的“淹水–排水”周期性管理方式可能会通过水动力冲刷和触发稻田水–土界面氧化还原波动等过程，使得“土壤溶液–微生物–共价结合–土壤颗粒”的PFAS动态吸附–解吸平衡被打破，PFAS在稻田土壤环境中发生相态重构，导致PFAS的二次释放风险。另一方面，本研究的结果来自实验室的室内土壤培养试验，与实际水稻田土壤中的环境有明显差异。基于此，未来的研究中应当强化实际耕地大田中的短链PFAS污染固定化改良研究，进一步关注氯化铵等改良措施对稻田土壤PFAS污染的长期固定化效果，并结合种植期间的淹没期–晒田期的水位波动情景，综合评估全生命周期内土壤改良对PFAS固定化的效果及作用机制。

3 结 论

本研究发现氯化铵是提升稻田土壤PFAS固定化效率的最佳改良措施，且0.1%添加剂量对PFAS的固定化效率最高(63.21%)。其主要作用机制在于氯化铵显著改变了稻田土壤微生物ABC转运蛋白通路的表达，进而通过微生物对土壤溶液中DOM的消耗，抑制了PFAS在流动态中与DOM的物理化学键合，同时增强了土壤颗粒表面有机基团等组分与PFAS的疏水相互作用，综合上调了PFAS在固定态的分配占比。研究结果表明，氯化铵可作为一种PFAS污染修复的稻田土壤绿色改良剂，一方面可以补充稻田土壤的氮元素需求，另一方面还可以有效地对PFAS进行固定化修复。未来研究可进一步探讨氯化铵与其他改良剂的联合使用效果，及其在不同土壤类型和气候条件下的适用性。同时，还应关注PFAS固定化后的长期稳定性和潜在环境健康风险。

致谢：自然资源部大湖流域国土空间生态保护修复工程技术创新中心开放课题(JXCXZX2024005)同时对本研究给予了资助，谨致谢意！

参考文献 References：

[1] 李颢，陈敬龙，段华泰，等.工业和农业污染稻田土壤重金属的赋存形态及水稻吸收运移比较[J].土壤通报，2022，53(1)：204-212.
LI H，CHEN J L，DUAN H T，et al.Comparison of the forms of heavy metals and the absorption and transport by rice between industrial and agricultural contaminated paddy soils[J].Chinese journal of soil science，2022，53(1)：204-212.

[2] 陆卞和，王沛芳，钱进，等.农田生态系统中新污染物的生态环境效应与去除技术研究[J].水资源保护，2025，41(3)：244-254.
LU B H，WANG P F，QIAN J，et al.Research on ecological and environmental effects and removal technologies of emerging contaminants in agricultural ecosystems[J].Water resources protection，2025，41(3)：244-254.

[3] LI J，LI Q，LI J，et al.Simultaneous determination of poly- and perfluoroalkyl substances and organophosphorus flame retardants in serum by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J].Rapid communications in mass spectrometry，2022，36(14)：e9312.

[4] GLUEGE J，SCHERINGER M，COUSINS I T，et al.An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances(PFAS)[J].Environmental science：processes & impacts，2020，22(12)：2345-2373.

[5] WU J Y，HUA Z L，LIANG Z Y，et al.Impacts of iron amendments and per-fluoroalkyl substances’ bio-availability to the soil microbiome in wheat ecosystem[J].Chemosphere，2023，311：137140.

[6] 张宏娜，温蓓，张淑贞.全氟和多氟烷基化合物异构体的分析方法、环境行为和生物效应研究进展[J].环境化学，2019，38(1)：42-50.
ZHANG H N，WEN B，ZHANG S Z.Analytical methods，environmental behaviors and biological effects of per- and polyfluoroalkylisomers[J].Environmental chemistry，2019，38(1)：42-50.

[7] 陈新，孙霄，单国强，等.全氟与多氟化合物在场地土壤中的垂直迁移行为[J].环境化学，2025，44(1)：140-148.
CHEN X，SUN X，SHAN G Q，et al.Vertical transportation behavior of per- and polyfluoroalkyl substances(PFAS)in soil

column around a fluorochemical industrial park[J].Environmental chemistry,2025,44(1):140-148.

[8] 孙雪宁.全氟丁烷磺酸对生物硝化性能及微生物群落的影响[D].烟台:烟台大学,2024.
SUN X N.Effects of perfluorobutanesulfonic acid on biological nitrification performance and microbial community[D].Yantai:Yantai University,2024.

[9] 孙腾飞.广州、佛山工业区周边土壤及蔬菜中全氟化合物的污染特征[D].广州:暨南大学,2017.
SUN T F.Occurrence of perfluorinated compounds in soils and vegetables surrounding the industrial parks in Guangzhou and Foshan[D].Guangzhou:Jinan University,2017.

[10] 伍兆诚.全氟烷基化合物在土壤中的淋溶行为研究[D].北京:中国科学院大学,2020.
WU Z C.Study on leaching of perfluoroalkyl substances in soil[D].Beijing:University of Chinese Academy of Sciences,2020.

[11] BHATTACHARYA A,FATHIMA J,VARGHESE S,et al.Advances in bioremediation strategies for PFAS-contaminated water and soil[J].Soil & environmental health,2025,3(1):100126.

[12] WU J Y,LI L X,CHEN M,et al.Metabolomic interpretation of bacterial and fungal contribution to per- and polyfluoroalkyl substances interface migration in waterlogged paddy fields[J].Environmental pollution,2025,367:125580.

[13] ARP H P H,GREDELJ A,GLUGE J,et al.The global threat from the irreversible accumulation of trifluoroacetic acid(TFA)[J].Environmental science & technology 2024,58(45):19925-19935.

[14] 王凯.土壤重金属铅污染固定化技术研究[D].东莞:东莞理工学院,2023.
WANG K.Soil immobilization technology for heavy metal lead pollution[D].Dongguan:Dongguan University of Technology,2023.

[15] WU J Y,LI L X,CHEN M,et al.Modulation of irrigation-induced microbial nitrogen-iron redox to per- and polyfluoroalkyl substances' water-soil interface release in paddy fields:activation or immobilization?[J].Science of the total environment,2024,956:177377.

[16] DE'ATH G.Boosted trees for ecological modeling and prediction[J].Ecology,2007,88(1):243-251.

[17] WU J Y,HUA Z L,GU L.Planktonic microbial responses to perfluorinated compound(PFC)pollution:integrating PFC distributions with community coalescence and metabolism[J].Science of the total environment,2021,788:147748.

[18] BOLAN N,SARKAR B,YAN Y,et al.Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances(PFAS)contaminated soils-to mobilize or to immobilize or to degrade?[J].Journal of hazardous materials,2021,401:123892.

[19] WU J Y,HUA Z L,GU L.Iron-nitrogen amendment reduced perfluoroalkyl acids' phyto-uptake in the wheat-soil ecosystem:contributions of dissolved organic matters in soil solution and root extracellular polymeric substances[J].Environmental science & technology,2023,57(42):16065-16074.

[20] MEI W,SUN H,SONG M,et al.Per- and polyfluoroalkyl substances(PFASs)in the soil-plant system:sorption,root uptake,and translocation[J].Environment international,2021,156:106642.

[21] JI S,CHENG H,RINKLEBE J,et al.Remediation of neonicotinoid-contaminated soils using peanut shell biochar and composted chicken manure:transformation mechanisms of geochemical fractions[J].Journal of hazardous materials,2024,466:133619.

[22] ANHALT J C,MOORMAN T B,KOSKINEN W C.Degradation and sorption of imidacloprid in dissimilar surface and subsurface soils[J].Journal of environmental science and health part B-pesticides food contaminants and agricultural wastes,2008,43(3):207-213.

[23] WU D,REN C,REN D,et al.New insights into carbon mineralization in tropical paddy soil under land use conversion:coupled roles of soil microbial community,metabolism,and dissolved organic matter chemodiversity[J].Geoderma,2023,432:116393.

[24] OLIVER D P,LI Y,ORR R,et al.Sorption behaviour of per- and polyfluoroalkyl substances(PFASs)in tropical soils[J].Environmental pollution,2020,258:113726.

[25] XIANG L,CHEN X T,YU P F,et al.Oxalic acid in root exudates enhances accumulation of perfluorooctanoic acid in lettuce[J].Environmental science & technology,2020,54(20):13046-13055.

[26] SHAHROKHI R,RAHMAN A,HUBBE M A,et al.Aminated clay-polymer composite as soil amendment for stabilizing the short- and long-chain per- and poly-fluoroalkyl substances in contaminated soil[J].Journal of hazardous materials,2024,472:134470.

[27] ZHANG E,WU S,LIU J,et al.Activated carbon as a strong DOM adsorbent mitigates antimony and arsenic release in flooded mining-impacted soils[J].Journal of hazardous materials,2024,473:134663.

[28] WANG Y,HUANG D,GE C,et al.Amendment of organic acids significantly enhanced hydroxyl radical production during

oxygenation of paddy soils[J].Journal of hazardous materials,2023,457:131799.

[29] SHI Y B, HUA Z L, LI X Q, et al. Submerge-emerge alternation promotes sediment per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS)release and bioaccumulation[J].Science of the total environment,2024,956:177413.

[30] MA Y, XIE W, YAO R, et al.Biochar and hydrochar application influence soil ammonia volatilization and the dissolved organic matter in salt-affected soils[J].Science of the total environment,2024,926:171845.

[31] EVICH M G, FERREIRA J, ADEYEMI O, et al. Mineralogical controls on PFAS and anthropogenic anions in subsurface soils and aquifers[J].Nature communications,2025,16(1):3118-3118.

[32] CHENG Z,HUANG K,WANG C,et al.Catalytic remodeling of complex alkenes to oxonitriles through C=C double bond deconstruction[J].Science,2025,387(6738):1083-1090.

[33] WANG Q,XIN Y,YANG K,et al.Differential impacts of lime and nitrogen amendment on nitrification,ammonia oxidizers,nitrite oxidizers,and bacterial communities in two acidic soils[J].Applied soil ecology,2025,206:105890.

[34] BARCELOS J P Q,SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ A R,BARGIELA R,et al.Lime,gypsum,and nitrogen as drivers to increase the abundance of soil fungi and N-cycling microorganisms in integrated agricultural systems[J].Applied soil ecology,2024,202:105549.

[35] WU J Y,SHEN Z W,HUA Z L,et al.Nitrogen addition enhanced Per-fluoroalkyl substances' microbial availability in a wheat soil ecosystem[J].Chemosphere,2023,320:138110.

[36] YU F,HE Z,XIN X,et al.Evidence that beneficial microbial inoculation enhances heavy metal-contaminated soil remediation:variations in plant endophyte communities[J].Journal of hazardous materials,2024,480:135883.

[37] ZHU S,ZHAO W,SUN S,et al.Community metagenomics reveals the processes of cadmium resistance regulated by microbial functions in soils with *Oryza sativa* root exudate input[J].Science of the total environment,2024,949:175015.

[38] ZHANG Z,ZHAO L,JIN Q,et al.Combined contamination of microplastic and antibiotic alters the composition of microbial community and metabolism in wheat and maize rhizosphere soil[J].Journal of hazardous materials,2024,473:134618.

[39] XU L,YU C,XIE W,et al.Effects of polyethylene microplastics on cadmium accumulation in *Solanum nigrum* L.:a study involving microbial communities and metabolomics profiles[J].Journal of hazardous materials,2025,489:137621.

[40] LI H,WANG Z,FENG B,et al.Arsenic stress on soil microbial nutrient metabolism interpreted by microbial utilization of dissolved organic carbon[J].Journal of hazardous materials,2024,470:134232.

[41] XU G,LIN X,YU Y.Different effects and mechanisms of polystyrene micro- and nano-plastics on the uptake of heavy metals (Cu,Zn,Pb and Cd)by lettuce(*Lactuca sativa* L.)[J].Environmental pollution,2023,316:120656.

[42] HE Z,WANG Y,FU Y,et al.Potential impacts of polyethylene microplastics and heavy metals on *Bidens pilosa* L. growth:shifts in root-associated endophyte microbial communities[J].Journal of hazardous materials,2025,490:137698.

[43] WANG Z,TU S,SHEHZAD K,et al.Comparative study of organosilicon and inorganic silicon in reducing cadmium accumulation in wheat:insights into rhizosphere microbial communities and molecular regulation mechanisms[J].Journal of hazardous materials,2025,492:138061.

[44] LI X Q,HUA Z L,ZHANG J Y,et al.Interactions between dissolved organic matter and perfluoroalkyl acids in natural rivers and lakes:a case study of the northwest of Taihu Lake Basin,China[J].Water research,2022,216:118324.

[45] DU Z,DENG S,BEI Y,et al.Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents:a review[J].Journal of hazardous materials,2014,274:443-454.

[46] BORTHAKUR A,OLSEN P,DOOLEY G P,et al.Dry-wet and freeze-thaw cycles enhance PFOA leaching from subsurface soils[J].Journal of hazardous materials letters,2021,2:1-6.

(责任编辑:刘俊峰)