

DOI:10.11766/trxb202310180426

梁以豪, 倪才英, 黎衍亮, 肖罗长, 简敏菲. 稻田土壤溶解性有机质组成及其与 Cd<sup>2+</sup>络合过程研究[J]. 土壤学报, 2024,

LIANG Yihao, NI Caiying, LI Yanliang, XIAO Luochang, JIAN Minfei. Research of Paddy Soil Dissolved Organic Matter Composition and its Binding Process with Cd<sup>2+</sup> [J]. Acta Pedologica Sinica, 2024,

## 稻田土壤溶解性有机质组成及其与 Cd<sup>2+</sup>络合过程研究\*

梁以豪<sup>1</sup>, 倪才英<sup>1†</sup>, 黎衍亮<sup>1</sup>, 肖罗长<sup>1</sup>, 简敏菲<sup>2</sup>

(1. 江西师范大学地理与环境学院/鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室, 南昌 330022; 2. 江西师范大学生命科学院/江西省亚热带植物资源保护与利用重点实验室 南昌 330022)

**摘要:** 镉 (Cd) 是我国稻田土壤超标率最高的重金属污染物。土壤的溶解性有机质 (DOM) 影响 Cd 的生物有效性和迁移性。稻田是我国重要的粮食产地, 同时稻田种养作为重要的生态农业模式, 稻田环境改建和养殖等环节会改变 DOM, 但稻田以及稻田种养过程中土壤 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的络合过程尚未清晰。基于紫外可见-吸收光谱、三维荧光光谱和同步荧光光谱, 结合平行因子分析和二维相关分析、修正型 Stern-Volmer 络合反应模型等方法, 以稻虾种养 (RS) 和水稻单作 (CK) 两种模式作为试验对象, 对稻田土壤 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的络合过程进行研究。结果显示, RS 与 CK 土壤 DOM 组分相似, 包括一个色氨酸物质组分 (C1) 和三个类腐殖质组分 (C2、C3、C4), 相比 CK, RS 的 C2 和 C4 比例低, C3 比例较高, C1 差异不显著; 紫外吸光度 CK 较 RS 高, 吸收峰位于 200~230 nm; 同步荧光和二维相关分析表明, 两种稻田系统土壤 DOM 荧光强度随 Cd<sup>2+</sup>增加而发生变化, 但不同模式土壤 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的络合顺序不同, RS 土壤 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>发生络合作用的顺序依次为腐殖质 (310 nm)、色氨酸、腐殖质 (375 nm), 而 CK 为色氨酸、腐殖质 (375 nm)、腐殖质 (310 nm); 络合反应模型表明稻田土壤 DOM 中色氨酸组分 C1 和富里酸组分 C4 与 Cd<sup>2+</sup>络合后发生了显著的荧光猝灭, 且 C1 和 C4 的络合常数 lgK 值表现为 RS>CK。上述结果表明, RS 与 CK 的土壤 DOM 均以腐殖质为主, 但二者组成比例不同, DOM 中存在较多芳香结构, 这影响了腐殖质 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的络合稳定性, 种养同时也增强了色氨酸和富里酸 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的络合能力。本研究结果可为稻田土壤 Cd 的污染机理研究与污染防治提供科学参考。

**关键词:** 稻田土壤; 稻虾种养; 溶解性有机质; 荧光猝灭; 镉

中图分类号: X53

文献标志码: A

### Research of Paddy Soil Dissolved Organic Matter Composition and its Binding Process with Cd<sup>2+</sup>

LIANG Yihao<sup>1</sup>, NI Caiying<sup>1†</sup>, LI Yanliang<sup>1</sup>, XIAO Luochang<sup>1</sup>, JIAN Minfei<sup>2</sup>

(1. School of Geography and Environment, Jiangxi Normal University/ Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Nanchang 330022, China; 2. College of Life Sciences, Jiangxi Normal University/ Jiangxi Provincial Key Laboratory of Protection and Utilization of Subtropical Plant Resources, Nanchang 330022, China)

**Abstract:** 【Objective】 Cadmium (Cd) is the heavy metal pollutant with the highest over-limit rate in paddy soil in China. The bioavailability and mobility of Cd are affected by dissolved organic matter (DOM) in the soil. Paddy fields are important food production areas in China. As an important ecological agriculture mode in the rice industry, integrated planting and breeding of rice

\*国家自然科学基金项目(42167006)和江西省现代农业产业技术体系建设专项项目(JXARS-12-环境控制)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42167006), and the Earmarked Fund for Jiangxi Agriculture Research System, China (No. JXARS-12-Environmental Control)

†通讯作者 Coreresponding author, E-mail: Ncy1919@126.com

作者简介: 梁以豪 (1998—), 广东阳春人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染行为。E-mail: 1037261404@qq.com

收稿日期: 2023-10-18; 收到修改稿日期: 2024-01-30; 网络首发日期 (www.cnki.net):

fields is of great significance to rural revitalization. The modification of paddy field environments and fishing can change DOM, but the complexation process between soil DOM and  $Cd^{2+}$  in paddy soil and during integrated planting and breeding of rice field process has not been clearly understood. **【Method】**In this study, the complexation process between DOM and  $Cd^{2+}$  in rice-shrimp cultivation (RS) and rice monoculture (CK) systems was investigated using a comprehensive array of analytical techniques, including ultraviolet-visible absorption spectrum (UV-Vis), 3D fluorescence spectroscopy, synchronous fluorescence spectroscopy, parallel factor analysis (PARAFAC), 2D correlation analysis (2D-COS), and the modified Stern-Volmer binding reaction model. Herein, RS was taken as an example of integrated planting and breeding of rice fields. **【Result】**The PARAFAC analysis showed that soil DOM components of RS and CK were similar, including 1 tryptophan(C1) and 3 humus components (C2, C3, C4). Compared with CK, the proportions of C2 and C4 in soil DOM of RS were lower, while C3 was higher, and C1 was not significantly different. The UV-vis spectrum showed that DOM absorbance in CK was higher than in RS, with the absorption peak mainly located at 200-230 nm. With the increase of  $Cd^{2+}$ , the change of UV-vis spectrum and  $UV_{254}$  was significantly different between RS and CK. Synchronous fluorescence spectra and 2D-COS analysis showed that paddy soil DOM fluorescence intensity changed with the increase of  $Cd^{2+}$ , three absorption peaks were found by synchronous fluorescence spectra in DOM of paddy soil, which were the peak of tryptophan at 270 nm and the humus peak at 310 nm and 370 nm, respectively. The binding order between soil DOM and  $Cd^{2+}$  in RS was humus (310 nm), tryptophan, and humus (375 nm), respectively. However, in CK, the binding order was tryptophan, humus (375 nm), humus (310 nm). In the Stern-Volmer binding reaction model, the fluorescence intensity of C1 and C4 decreased with the increase of  $Cd^{2+}$ , but the fluorescence intensity of C2 and C3 was unstable, which showed that the complexation of humus components C2 and C3 with  $Cd^{2+}$  had instability. This also led to the failure of fitting C2 and C3 in the model. The complexation constants  $lgK$  of C1 and C4 in the soil DOM of RS were 4.25 and 5.03, which were higher than in CK. **【Conclusion】**The soil DOM in RS and CK mainly consisted of humus and the material composition ratio of soil DOM in RS was different. The complex process of DOM and  $Cd^{2+}$  in paddy soil belonged to static quenching and the aromatic structure affected the stability of DOM and  $Cd^{2+}$  complexation. Also, RS influenced the binding ability of tryptophan and fulvic acid DOM to  $Cd^{2+}$  whereas the instability of the complexation of humus with  $Cd^{2+}$  and the complexation of C4 with  $Cd^{2+}$  can enhance the bioavailability of Cd in soil. The results of this research can provide a scientific reference for the study of soil Cd pollution mechanism and pollution prevention in paddy fields.

**Key words:** Paddy soil; Rice-shrimp cultivation ; Dissolved organic matter; Fluorescence quenching; Cadmium

稻田是我国最为重要的粮食生产系统之一，目前我国传统水稻单作在稻田系统中占比较高，稻田综合种养是近年来发展较快的复合生态农业模式，是水稻产业的重要组成，其在稻田系统中引入虾、鱼、鸭等进行养殖，以促进农民增收，改善生态环境，但同时也增加了高度淹水、饲料喂养、动物活动等环节，这将改变稻田土壤中的生物化学因子。镉（Cd）是我国农田土壤污染超标率最严重的重金属<sup>[1]</sup>，其具有高迁移性，易富集于植物体内阻碍生长并通过食物链等渠道威胁人类健康。稻田中 Cd 在土壤和水稻中的积累国内外已有丰富的研究成果，稻田种养过程对 Cd 的影响方面也有一定研究进展，以我国种养面积最大的稻虾模式为例<sup>[2]</sup>，沈丹琪等<sup>[3]</sup>研究了稻虾共作模式对土壤和水稻重金属的影响，其结果表明弱酸性土壤背景下稻虾种养显著提高了土壤中 Cd 的含量，而水稻中 Cd 的含量有所降低；也有相关研究<sup>[4]</sup>表明稻虾种养过程中稻田土壤的 Cd 含量较养殖环沟处土壤高。Cd 的迁移与转化受土壤因素影响，如土壤质地<sup>[5]</sup>、土壤有机质<sup>[6]</sup>、水分<sup>[7]</sup>、pH<sup>[8]</sup>等，而其中稻田土壤的溶解性有机质（Dissolved organic matter, DOM）组分对 Cd 的影响机理研究现今较少，DOM 是有机质中溶于水且能通过 0.45  $\mu m$  滤膜的活性部分，其丰富的酚基、羧基、羟基等官能团对 Cd 的环境行为影响重大，DOM 分子的亲水性和亲电性能使其对 Cd 吸附，其次还能与 Cd 形成络合物、与土壤物质进行离子交换，改变 Cd 形态，从而影响土壤重金属的迁移和生物有效性<sup>[9-10]</sup>。稻田种养田间管理措施改变了土壤生化因子，这是否会影响 DOM 与  $Cd^{2+}$  的相互作用机制尚未明晰，探明其中作用机制对稻田土壤系统 Cd 迁移转化机理研究和防治污染意义重大。

土壤 DOM 含量和物质组成特征受环境因子影响显著，与稻田中主要水分条件、pH、微生物种群等有关。Li 等<sup>[11]</sup>探究了不同淹水条件对稻田土壤 DOM 特征的影响，结果表明淹水显著改变了 DOM 的物质组成特征，芳香性和分子量均随淹水变化而变化；李鸿毅<sup>[12]</sup>对中国区域水稻土微生物多样性与 DOM 的关系展开研究，其结果表明环境因子中微生物种群对土壤 DOM 分子组成特征影响最大，pH 与 DOM 和微生物变化的组成显著相关；Roth 等<sup>[13]</sup>探究了 pH 与土壤 DOM 分子组成的关系，其结果表明酸性土壤中 DOM 通常具有更高的分子量，

不同 pH 的土壤 DOM 中碳氧结构是控制 DOM 分子结构的重要因素, 较低土壤 pH 的 DOM 中酚类化合物含量较高。

土壤中 DOM 与 Cd 的相互关系较为密切, 林媛等<sup>[14]</sup>研究了外源 DOM 对湿地土壤吸附 Cd<sup>2+</sup>的影响, 发现腐殖酸对土壤吸附 Cd 表现为促进作用; 罗会龙等<sup>[15]</sup>研究了稻田土壤 DOM 光谱特征和水稻 Cd 累积对不同改良剂的响应, 结果表明特定的腐殖质类 DOM 相对含量与糙米中 Cd 的累积呈线性相关。不同的 DOM 组分与 Cd<sup>2+</sup>反应的机制不同, 这将影响 Cd<sup>2+</sup>的生物有效性和迁移性, 相关研究<sup>[16]</sup>表明 DOM 中色氨酸组分的 C-O 结构与 C-N 结构更多, 对 DOM 吸附 Cd<sup>2+</sup>具有增强效果, 促进其与 Cd<sup>2+</sup>结合稳定性, 有利于降低 Cd 的有效态含量。也有研究表明腐殖质 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的结合主要受 DOM 分子量大小和酚基团含量影响<sup>[17]</sup>, 腐殖质中高分子量的胡敏酸会与 Cd<sup>2+</sup>形成疏水性物质, 抑制 Cd<sup>2+</sup>的流动性和生物有效性<sup>[18]</sup>, 而富里酸组分中羧基和酚基官能团具有与 Cd<sup>2+</sup>形成稳定配位键的潜力<sup>[19]</sup>, 其与 Cd<sup>2+</sup>的结合提高了 Cd 的生物有效性。

尽管国内外对 DOM 的组成变化及其与 Cd 的相互作用已有一定研究成果, 但针对稻田土壤 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>络合过程的相关研究较少, 稻田种养增加了不同的田间管理措施如饲养、动物活动等, 这些过程改变了田间环境和土壤 DOM 特征, 而对 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的关系影响如何尚不清晰, 相关的对比研究在国内外更是鲜有报道。因此稻田种养对土壤中 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的相互关系影响值得探究。近年来, 紫外-可见吸收光谱和三维荧光、同步荧光光谱广泛应用于表征稻田土壤 DOM 的变化<sup>[20]</sup>, 上述方法均具有对样品量需求少、样品破坏度低、精确度高、方便快捷等特点, 其中同步荧光技术对于表征土壤 DOM 与金属离子间的关系效果较好, 这对于稻田土壤 DOM 与重金属相互关系的研究具有较高的可行性。因此本研究选取水稻单作和稻田种养模式为研究对象, 其中稻田种养以我国面积最广的稻虾种养为例, 采用紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱和同步荧光光谱、二维相关分析等方法, 研究稻田中土壤 DOM 组成及其与 Cd<sup>2+</sup>的络合过程, 可为稻田土壤 Cd 污染治理和防控提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 田间试验与样品采集

试验于 2022 年 1—10 月在江西省鹰潭市余江区选取平整且土壤性状相对一致、土壤类型为水稻土的田块开展非裂区试验, 设置稻虾共作 (Integrated rice - shrimp cultivation system, RS)、传统水稻单作 (Traditional rice monoculture - Control check, CK) 两种模式各两块, 面积均大于等于 800 m<sup>2</sup>, 管理措施如下: 1) 稻虾种养设置环沟深约 1 m, 宽约 1.5 m; 2) 田块利用沟渠引水实现高灌低排, 灌水口和排水口用设置尼龙网和捕鱼笼, 水稻单作不设捕鱼笼, 其余灌排措施相同; 稻虾共作水位保持淹水高于田面约 40~60 cm, 水稻单作为 20~25 cm; 3) 稻虾种养过程为 2 月中旬放虾 (375.0 kg·hm<sup>-2</sup>, 虾苗每尾 20~25 g), 5 月上旬收虾并保留部分亲虾, 下半年补一季虾苗; 6 月上旬种稻, 并增施有机肥作基肥, 其余时间不施肥, 每田块播稻种量为 22.5 kg·hm<sup>-2</sup>, 环沟不种稻, 10 月上旬收割, 收割前一周放水, 稻虾种养田块环沟保留 20~25 cm 水位以保证虾存活, 秸秆实行部分还田; 虾苗为克氏原螯虾 (*Procambarus clarkii*, 淡水小龙虾), 试验稻种为“野香优莉丝”。

研究于水稻成熟期放水后根据网格状采样法使 21 个样点呈网格点状均匀分布, 用不锈钢采土器在每个田块样点对表层土壤 (0~20 cm) 取柱状样, 共取样 84 (2×2×21) 次, 每个点采样约 200 g, 封袋后置于低温箱中运回实验室置于风干架进行自然风干, 风干室始终保持通风并避免阳光直射, 风干后去除杂质后磨碎混匀, 过 100 目筛后密封保存备用。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 DOM 样品制备** 采用水土振荡法提取 DOM<sup>[21]</sup>, 称取 3.0 g 风干土样于离心管中, 加入 60 mL 超纯水 (Millipore, 电阻率 18.25 MΩ·cm), 于避光且恒温下以 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 16 h, 后经过 4 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 30 min,

取上层清液过 0.45 μm 水系滤膜, 得到 DOM 溶液, 封装于避光样品瓶中, 置于 4 °C 冰箱保存备用, 用于光谱测定与实验; 为避免内滤效应, 已确保所有测试样品  $UV_{254} < 0.3$ 。

**1.2.2 荧光猝灭的滴定实验与模型** 准备数个离心管, 每个离心管中注入 20 mL DOM 溶液, 随后向离心管中分别加入不同量 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 使离心管 DOM 溶液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度分别为 0、10、20、40、60、80、120、160、200 μmol·L<sup>-1</sup>, 所有样品设置 3 个平行, 并利用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 溶液将 pH 调至 6.5±0.2, 后将离心管置于避光且恒温下以 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h, 取出后将样品置于 4 °C 静置 1 h 后对样品进行光谱扫描。

**1.2.3 土壤理化性质测定** pH 参照电位法 (HJ 962-2018) 测定, 氧化还原电位 (Eh) 在成熟期 (秋季) 利用便携式 Eh 测试仪 (FJA-6, 南京传滴仪器) 测定, 测定深度为 5~10 cm; 总有机质和有机碳参照重铬酸钾容量法 (NY/T 1121.6-2006) 测定。溶解性有机碳 (Dissolved organic carbon, DOC) 用比色法测定, 以表示土壤中 DOM 含量<sup>[22]</sup>。试验田块土壤样品基础理化性质见下表:

表 1 稻虾种养 (RS) 和水稻单作 (CK) 系统土壤基本性质

Table 1 Soil basic properties in rice - shrimp cultivation (RS) and rice monoculture (CK) systems

田间处理 <sup>①</sup>	土壤质地 类型 <sup>②</sup>	pH	氧化还原电 位 <sup>③</sup> /mV	全碳 <sup>④</sup> (g·kg <sup>-1</sup> )	溶解性有机碳 <sup>⑤</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	有效磷 <sup>⑥</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> )	速效钾 <sup>⑦</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> )
RS	壤土 <sup>⑧</sup>	5.02	358.6	20.57	24.81	24.46	35.09
CK	壤土 <sup>⑧</sup>	5.20	522.1	18.06	17.78	21.96	13.99

①Field treatment, ②Soil texture type, ③Redox potential, ④Total carbon, ⑤Dissolved organic carbon, ⑥Available phosphorus, ⑦Rapidly available potassium, ⑧Loam.

### 1.3 光谱测定

紫外-可见吸收光谱用双光束紫外分光光度计 (TU-1900, 普析, 北京) 以步长 1 nm 进行扫描, 范围 200~450 nm。三维荧光和同步荧光光谱用荧光分光光度计 (F-7100, Hitachi, 日本) 扫描, 参数设置如下: 1) 三维荧光光谱: 发射波长 ( $E_m$ ) 为 250~550 nm, 激发波长 ( $E_x$ ) 230~450 nm, 步长 5 nm, 光电倍增管 (PMT) 电压为 700 V, 扫描速度 12 000 nm·min<sup>-1</sup>; 2) 同步荧光光谱:  $E_x$  为 230~450 nm, 步长 5 nm, PMT 电压为 700 V, 扫描速度为 240 nm·min<sup>-1</sup>。

### 1.4 数据处理与分析

**1.4.1 紫外吸收光谱与参数** 紫外光谱利用 Origin 2022 软件绘图;  $UV_{254}$  值是波长 254 nm 处 DOM 的吸光度, 指示 DOM 的芳香性和腐殖化程度, 值越高芳香度和腐殖化程度越高<sup>[23]</sup>。

**1.4.2 平行因子分析** 平行因子分析法 (Parallel factor analysis, PARAFAC) 能够将荧光光谱中的信号矩阵分解为多个荧光团信息, 可鉴定样品中的物质组分类型; 使用 MATLAB R2022a 中 DOMFluor 工具箱对荧光光谱进行平行因子分析, 数据在分析建模前进行拉曼单位化处理、去除异常值等处理; 建模组分模型通过拆半分析验证后, 上传至 OpenFluor 在线数据库中比较, 以鉴别 DOM 物质类型与特征。

**1.4.3 二维相关光谱分析** 二维相关光谱 (2D-COS) 可表征有机物质受外界扰动所引起的变化特征, 有助于提高光谱辨识度, 辨别不同物质峰在扰动过程中的相互关系, 同时可对扰动因素与 DOM 的络合反应顺序进行分析。本研究使用 2D-Shige 软件和 Origin 2022 软件进行分析并绘制二维相关光谱。

**1.4.4 络合反应模型** 修正型 Stern-Volmer 模型对有机物与重金属的静态猝灭过程具有良好的表征拟合效果<sup>[24]</sup>, 公式如下:

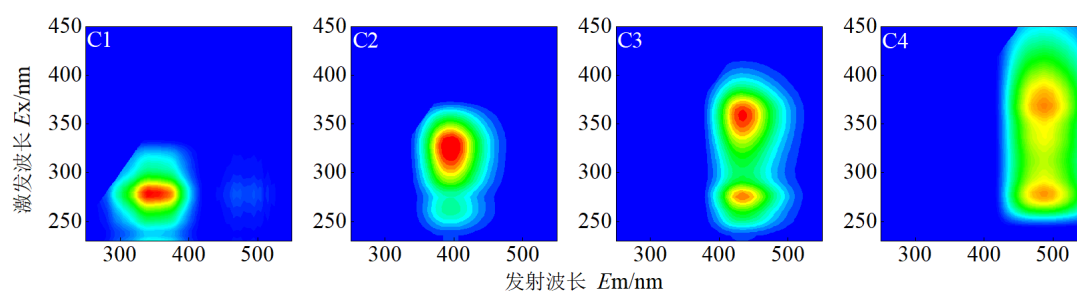
$$F_0/(F_0 - F) = 1/(fk[Cd]) + 1/f \quad (1)$$

式中,  $F$  为猝灭后 DOM 的荧光强度,  $F_0$  为 DOM 原始荧光强度,  $k$  为络合稳定常数,  $f$  为参与配位的荧光基团比例,  $K$  和  $f$  通过回归计算拟合获得, 对  $K$  取对数  $\lg K$  即为络合稳定常数。

## 2 结果

### 2.1 土壤 DOM 组分变化特征

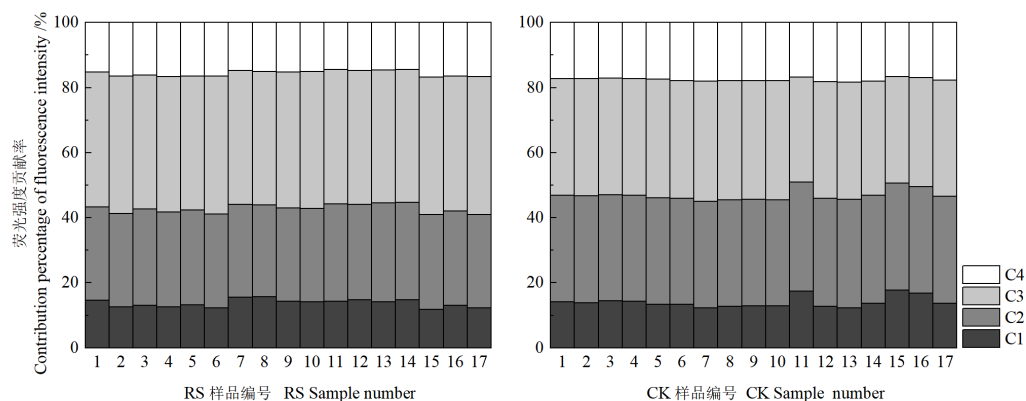
对 2 种稻田系统的 84 个土壤 DOM 样品的三维荧光光谱进行平行因子分析, 建模解析均得到蛋白质组分 1 个和腐殖质类组分 3 个, 各组分荧光峰见图 1, 水稻单作系统 (CK) 和稻虾种养系统 (RS) 的土壤 DOM 组成物质相似, 特征如下: 组分 C1 荧光峰位于  $\lambda_{Em}=350$  nm,  $\lambda_{Ex}=280$  nm, 属于蛋白质中的类色氨酸物质, 该物质与微生物活动较为密切<sup>[25]</sup>; C2 荧光峰位于  $\lambda_{Em}=325$  nm,  $\lambda_{Ex}=400$  nm, 属典型的腐殖质类物质, 常见于淡水水系和植物生长的陆地土壤, 其分子量相对较小, 具有相对较高的芳香性和腐殖化程度<sup>[26]</sup>; C3 荧光峰位于  $\lambda_{Em}=445$  nm,  $\lambda_{Ex}=275/365$  nm, 是常见的土壤腐殖类物质, 植物源特性较明显, 是与木质素相关的组分<sup>[27]</sup>; C4 荧光峰位于  $\lambda_{Em}=490$  nm,  $\lambda_{Ex}=285/370$  nm, 是土壤中常见的富里酸物质, 具有较高的分子量<sup>[28]</sup>。



注: C1 表示第 1 组分, “C”即为 Component, C2~C4 含义同理。Note: C1 represents the number 1 Component, “C” is the component, C2, C3 and C4 have similar ways.

图 1 稻虾种养 (RS) 和水稻单作系统 (CK) 的 4 种溶解性有机质 (DOM) 荧光组分  
Fig.1 Four dissolved organic matter (DOM) fluorescence components in RS and CK systems

荧光强度贡献率可表征各个组分在 DOM 物质中的相对含量比例<sup>[29]</sup>。两种稻田系统土壤 DOM 组分的荧光强度贡献率如图 2 所示, 在 RS 和 CK 中, 组分 C1 的贡献率相近, 无显著性差异, 其他组分在两种模式中均存在显著性差异, C2 和 C4 组分占比表现为: CK>RS, 而 C3 组分占比表现为: RS>CK ( $P<0.05$ )。由此可知, 稻田土壤 DOM 主要物质为腐殖质, RS 土壤 DOM 的物质组成比例与 CK 不同。

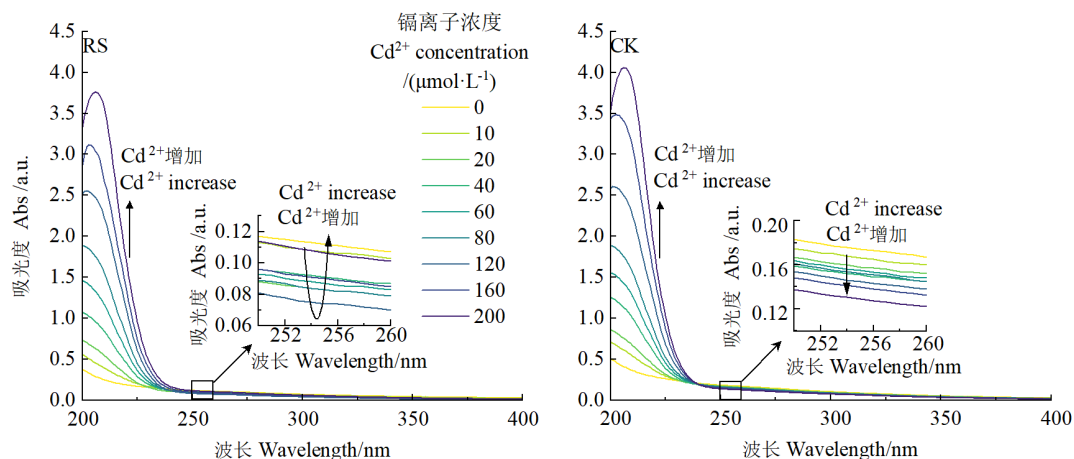


注: 图中数据为每 2 个土壤样品取平均值, 并去除了异常值样品。Note: The data in the figure were averaged for every 2 soil samples, and the outlier samples were removed.

图 2 稻虾种养 (RS) 和水稻单作 (CK) 系统土壤 DOM 各组分荧光强度贡献率  
Fig.2 Contribution percentage of fluorescence intensity of soil DOM components in RS and CK systems

## 2.2 土壤 DOM 与 $Cd^{2+}$ 的猝灭反应

**2.2.1 DOM 与  $Cd^{2+}$  猝灭反应的紫外吸收光谱** 为探究 DOM 变化后其与  $Cd^{2+}$  的络合过程, 利用荧光猝灭滴定实验展开研究。DOM 与  $Cd^{2+}$  猝灭反应的紫外吸收光谱如图 3 所示, 在 RS 和 CK 中, 随着  $Cd^{2+}$  增加, 紫外光谱 200~240 nm 处的吸光度逐渐增加, 240 nm 之后吸光度逐渐趋于 0;  $UV_{254}$  是表征 DOM 芳香度的重要参数, 值越大 DOM 芳香度越高, 本研究  $UV_{254}$  在猝灭过程中的变化微弱, 在 RS 中, 随着  $Cd^{2+}$  浓度的增加,  $UV_{254}$  先下降后上升, 而在 CK 中  $UV_{254}$  随着  $Cd^{2+}$  浓度的上升而下降, 可知  $Cd^{2+}$  增加导致 DOM 特征的改变, 因此  $Cd^{2+}$  显著改变了 DOM 的紫外吸收光谱, 说明 DOM 与  $Cd^{2+}$  猝灭过程为静态猝灭<sup>[30]</sup>。



注: 箭头所指方向为  $Cd^{2+}$  浓度上升后光谱曲线的变化方向。Note: The direction indicated by the arrow is the change direction of the spectral curve after the  $Cd^{2+}$  concentration increases

图 3 稻虾种养(RS)和水稻单作(CK)系统土壤 DOM 与  $Cd^{2+}$  猝灭反应的紫外吸收光谱

Fig. 3 UV absorption spectra of soil DOM and  $Cd^{2+}$  quenching reactions in RS and CK systems

**2.2.2 DOM 与  $Cd^{2+}$  猝灭反应的同步荧光光谱与二维相关光谱** 土壤 DOM 与  $Cd^{2+}$  反应的猝灭同步荧光光谱如图 4 所示, 250~300 nm 处激发峰来源于类蛋白质, 300~380 nm 处的激发峰来源于腐殖质, 380~450 nm 处激发峰来源于腐殖酸; 类蛋白质随着  $Cd^{2+}$  含量增加, 荧光强度呈下降趋势, 可判断为色氨酸物质与  $Cd^{2+}$  发生的荧光猝灭现象; RS 在 310 nm 处腐殖质峰随着  $Cd^{2+}$  增加无明显规律性, 而 CK 则发生了荧光猝灭; 370~380 nm 处的腐殖质其荧光峰在 RS 发生荧光猝灭, 而 CK 的荧光强度则先增后降。

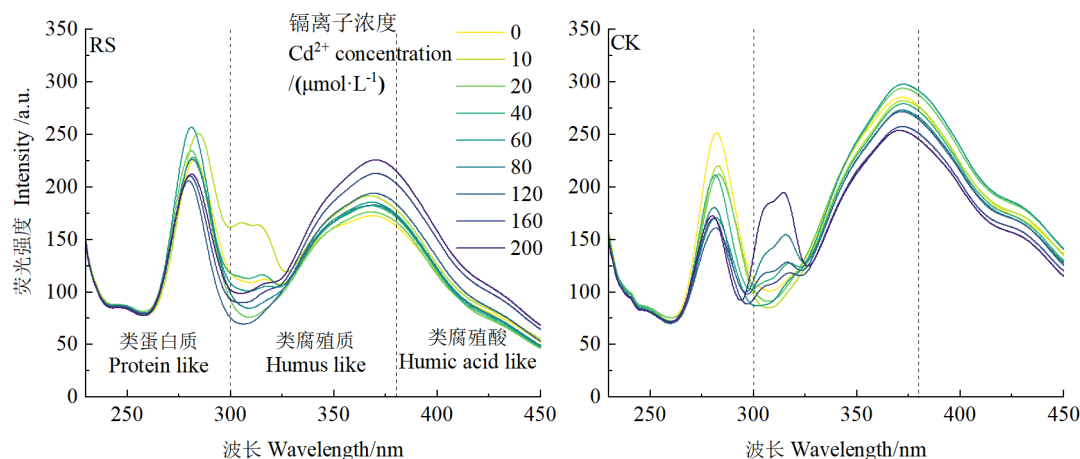


图 4 稻虾种养(RS)和水稻单作(CK)系统土壤 DOM 与  $Cd^{2+}$  猝灭反应的同步荧光光谱

Fig.4 Synchronous fluorescence spectra of soil DOM and  $Cd^{2+}$  quenching reactions in RS and CK systems

二维相关光谱可分辨两种物质之间的反应变化。RS 和 CK 土壤 DOM 的同步图和异步图如图 5 所示：在 CK 同步图中，发现 3 个自动峰（284/284 nm、310/310 nm、375/375 nm），对应色氨酸组分和两个腐殖质类组分；而在 RS 同步谱中，发现 4 个自动峰（270/270 nm、290/290 nm、310/310 nm、375/375 nm）；色氨酸和腐殖质（310 nm）荧光强度更高，荧光强度 CK 大于 RS，说明该两种物质对  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度变化响应更强，CK 的 DOM 对  $\text{Cd}^{2+}$  的变化响应更强；370~380 nm 处的自动峰荧光强度表现为：RS>CK，说明在 RS 中腐殖质 DOM 对于  $\text{Cd}^{2+}$  响应更强。RS 中存在 4 个负交叉峰位于 290/270 nm、310/270 nm、375/290 nm、375/310 nm，2 个正交叉峰位于 310/290 nm、375/270 nm；CK 中可发现 2 个负交叉峰 310/284 nm、375/310 nm 和一个正交叉峰 375/284 nm。同步图交叉峰结合异步图可揭示  $\text{Cd}^{2+}$  与 DOM 的络合顺序，在异步图中，RS 发现 3 个正交叉峰（310/290 nm、375/290 nm、375/310 nm）和 2 个负交叉峰（310/270 nm、375/270 nm），CK 发现 1 个正交叉峰（310/284 nm）和 2 个负交叉峰（375/284 nm、375/310 nm）。根据 Noda 法则<sup>[31]</sup>，DOM 在 RS 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合顺序为：310 nm > 270 nm = 290 nm > 375 nm，即依次为腐殖质（310nm）、色氨酸、腐殖质（375 nm）；在 CK 中则为：284 nm > 375 nm > 310 nm；即依次为色氨酸、腐殖质（375 nm）、腐殖质（310nm），表明稻田土壤 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合顺序在不同的田块处理间有所差异。

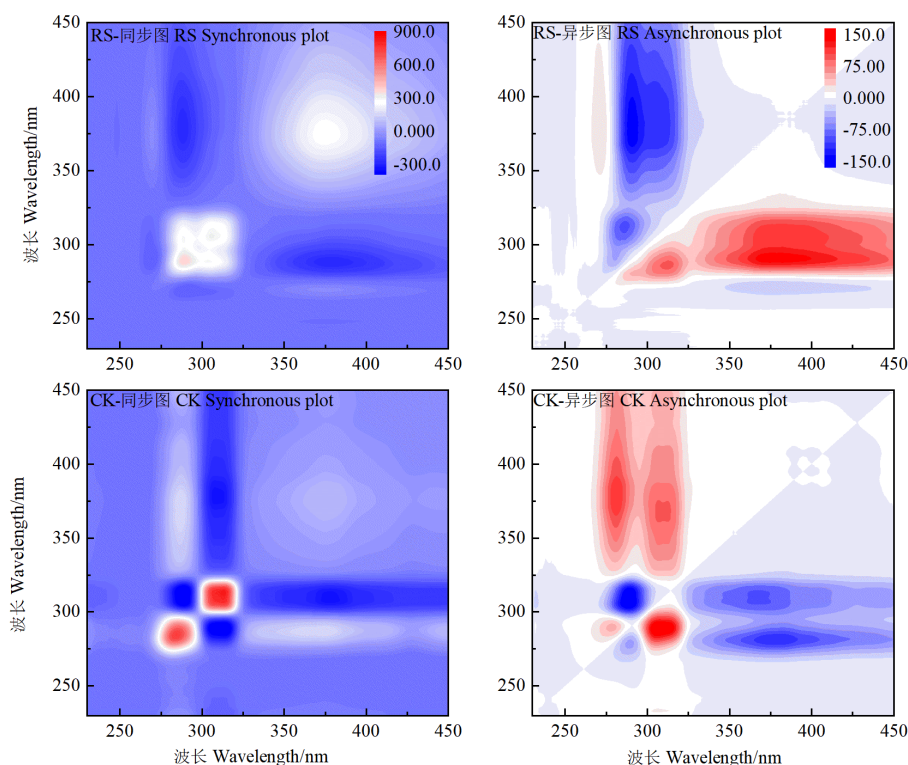


图 5 稻虾种养(RS)和水稻单作(CK)系统土壤 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  猝灭反应的同步和异步图

Fig.5 Synchronous and asynchronous plots of soil DOM and  $\text{Cd}^{2+}$  quenching reactions in RS and CK systems

**2.2.3 DOM 不同组分与  $\text{Cd}^{2+}$  猝灭的络合反应模型** 为分析各 DOM 组分与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力，利用修正型 Stern-Volmer 模型结合 DOM 猝灭后的荧光强度进行拟合分析 DOM 组分与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力。在 RS 和 CK 中，色氨酸组分 C1 和富里酸组分 C4 荧光强度均随  $\text{Cd}^{2+}$  的增加呈先降低后稳定的现象（图 6），表明发生了荧光猝灭；而 C2 和 C3 的变化不稳定且无显著规律（图 6）。络合常数  $\lg K$  用于表征重金属与 DOM 的络合能力<sup>[32]</sup>，DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  反应的络合常数  $\lg K$  见表 2。两种稻田系统中，C1 和 C4 发生的猝灭反应均能够被修正型 Stern-Volmer 模型拟合，腐殖质组分 C2 和 C3 拟合失败。C1 和 C4 的  $\lg K$  在 RS 中分别为 4.25、5.03，CK 中分别为 3.95、4.10，成功拟合的  $\lg K$  值中 RS>CK。

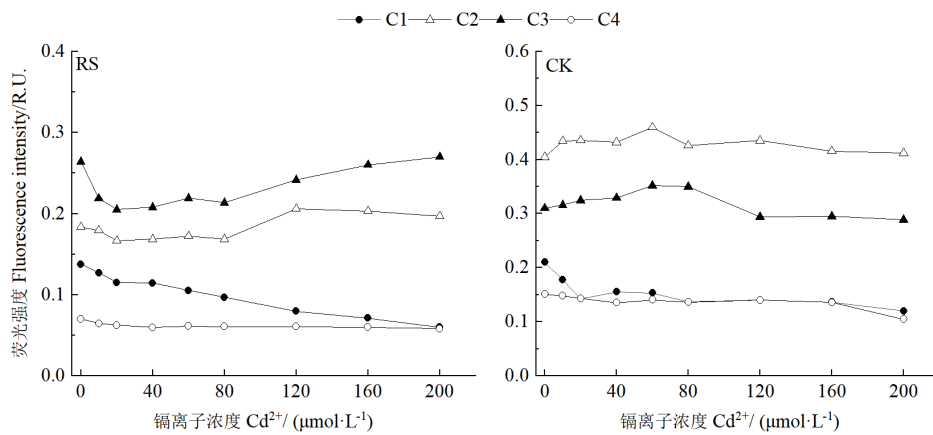


图 6 稻虾种养(RS)和水稻单作(CK)系统土壤 DOM 各组分与 Cd<sup>2+</sup>猝灭反应的荧光强度变化

Fig.6 Changes in fluorescence intensity of soil DOM components and Cd<sup>2+</sup> quenching reaction in RS and CK systems

表 2 稻虾种养(RS)和水稻单作(CK)系统土壤 DOM 中 C1 和 C4 组分与 Cd<sup>2+</sup>络合作用相关参数

Table 2 Parameters related to the complexation between soil DOM components and Cd<sup>2+</sup> in RS and CK systems

田间处理 Field treatment	DOM 组分 DOM components	络合稳定常数 lg K Complexation constant lg K	参与配位比 f The coordination ratio involved in the reaction f/%	R <sup>2</sup>
CK	C1	3.95	38	0.80
	C4	4.10	20	0.90
RS	C1	4.25	55	0.95
	C4	5.03	15.6	0.90

### 3 讨论

#### 3.1 DOM 组分比例变化的影响因素

DOM 组分的比例结构影响着其与重金属的作用关系,本研究 RS 的土壤 DOM 组分组成与 CK 相同(图 1),但各组分所占比例不同(图 2),这与恒湖地区的研究结果<sup>[33]</sup>相似,主要与淹水、生物活动等条件差异有关,虾的挖洞行为穿透稻田土壤的表层和底层,增加了土壤渗透性和水分迁移通道,使营养物质和氧气到达底层,最终影响土壤微生物群落结构变化和 DOM 随水分迁移,影响 DOM 产生组成<sup>[34]</sup>;就 DOM 物质组成比例而言,低分子量 C2 在 RS 中平均占比较 CK 低,这很可能与分子量大小和淹水条件有关,相比 CK,RS 淹水深度更高、生物活动强度更大,低分子量的 DOM 在其中易迁移流失,向水中释放以及生物分解的程度更高,因此 RS 的 C2 占比例较少<sup>[35]</sup>;C3 是与木质素分解相关的腐殖质,其在 RS 占比相对较高,说明与水稻种植和代谢物分解有关,因为与 CK 相比,RS 的水稻种植密度在相同面积下更高,根际代谢物可转化为更多 DOM 物质,且根际附近土壤 DOM 受微生物活动影响更大,RS 微生物群落丰度和活性更高,进而微生物对木质素向 DOM 分解转化的速率更高<sup>[36]</sup>,这可能是本研究中 C3 在 RS 中比例较高的重要原因。

#### 3.2 紫外光谱与同步荧光光谱对 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>猝灭反应的指示意义

紫外光谱显示 DOM 吸收峰主要位于 200~220 nm 处,随 Cd<sup>2+</sup>浓度增加吸收曲线有所红移(图 3),说明吸收峰主要来自羧基团和共轭体系结构、芳香结构物质;本研究中 UV<sub>254</sub> 变化微弱(图 3),说明土壤 DOM 与 Cd<sup>2+</sup>的络合能力弱,侧面反映出 Cd<sup>2+</sup>在土壤中的不稳定性和强迁移性。就同步荧光曲线(图 4)而言,270 nm



处类蛋白质在 RS 土壤中与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合反应较 CK 更稳定, 而 300~325 nm 处的腐殖质荧光强度随着  $\text{Cd}^{2+}$  增加在 CK 和 RS 均无显著规律, 表明腐殖质与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力并不稳定, 环境条件影响、物质争夺络合点位、其他可溶于水的土壤物质与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合, 均会引起荧光强度不稳定<sup>[37]</sup>, 与 CK 相比, RS 的土壤 Eh 较低、DOC 含量较高(表 1), 说明 RS 的土壤环境更倾向还原性, 与 CK 差异显著, 且淹水和虾的饲养干扰使环境条件改变, DOM 来源增多, DOM 的物质组成比例也改变, 影响其与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合。

### 3.3 2D-COS 对 DOM 与 $\text{Cd}^{2+}$ 猝灭反应的指示意义

就络合顺序而言, CK 中色氨酸组分优先与  $\text{Cd}^{2+}$  络合, 而 RS 中腐殖质组分与  $\text{Cd}^{2+}$  优先络合, 二者的 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合顺序差异明显(图 5), 说明 DOM 在两种稻田土壤中与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合并不稳定。相比其他重金属,  $\text{Cd}^{2+}$  与 DOM 的亲合力较低, 这影响了 Cd 与 DOM 的配位点竞争力, 干扰了 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合稳定性<sup>[38]</sup>。其次, DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合一定程度上取决于 DOM 的组成和结构, 芳香结构较多的 DOM, 由于丰富的羧基与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合具有较高的亲和力和强干扰性, 同时芳香结构通常具有不饱和共轭键等不稳定结构, 容易发生自由基反应和裂解反应, 这影响  $\text{Cd}^{2+}$  和 DOM 的络合稳定性<sup>[39]</sup>, 本研究中类腐殖质在 DOM 中占主要比例(图 2), 具有较多芳香性结构, 如高芳香度的 C2 在稻田土壤 DOM 占比均较大, C3 作为木质素相关组分也具有高芳香性的特征, 会优先被土壤吸附<sup>[20]</sup>, 因此腐殖质 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合并不稳定。

DOM 在两种模式中与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合顺序差异可能与 DOM 的浓度及其共轭结构、羧基等物质含量差异等有关, 即使相同的物质组分, 受 DOM 浓度和金属络合点位分布差异的影响, 其与  $\text{Cd}^{2+}$  的亲合力也不同, 各官能团含量差异也会影响 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力和稳定性, CK 和 RS 土壤 DOM 在物质比例上有差异(图 2), 因此共轭结构和含氮氧元素的羧基、聚多肽物质等含量不同, 进而影响 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力。综上所述可得出, DOM 的物质构成比例差异很有可能是造成不同稻田系统土壤腐殖质与  $\text{Cd}^{2+}$  络合能力差异的主要原因。稻田种养土壤 DOM 的浓度比例与分子结构组成差异主要受淹水条件、微生物活动等影响<sup>[33]</sup>, 而淹水和生物活动对 DOM 的影响, 主要通过水的溶解和流动迁移、生物活动代谢以及微生物分解等产生。综上所述可判断, 稻田种养通过淹水条件和生物群落活动间接影响了土壤 DOM 分子与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力与顺序。

### 3.4 络合反应模型对 DOM 组分与 $\text{Cd}^{2+}$ 猝灭反应的指示意义

络合反应模型中 C1 和 C4 成功被拟合(表 2), 表明二者与  $\text{Cd}^{2+}$  络合相对稳定, 络合常数  $\lg K$  均在 RS 中较高, 表明 RS 中 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力更强, 相关研究表明淹水和高浓度的 DOM 可提高土壤中 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力<sup>[11]</sup>。本研究 DOM 含量在 RS 较高(表 1), 且 RS 淹水水位较高, 这很有可能是 RS 的土壤 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  络合能力强于 CK 的原因。色氨酸 DOM 中 C-O 结构与 C-N 结构更多<sup>[16]</sup>, 有利于其与  $\text{Cd}^{2+}$  吸附结合的稳定性, 这可能是本研究中 C1 与  $\text{Cd}^{2+}$  离子络合稳定的重要原因, 这有利于降低土壤中 Cd 的有效性。富里酸组分 C4 相对  $\lg K$  值较色氨酸组分 C1 高(表 2), 表明富里酸与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力较色氨酸类强, 富里酸 C4 具有较高的分子量, 其结构含有大量羧基和酚羟基, 阳离子交换量高, 容易与  $\text{Cd}^{2+}$  形成强键<sup>[40]</sup>, 这是本研究中 C4 与  $\text{Cd}^{2+}$  络合能力较强且稳定的重要原因, 但是 RS 富里酸 C4 与  $\text{Cd}^{2+}$  的结合能力增强的同时也增强了土壤中 Cd 的生物有效性和迁移性, 尽管 RS 中 C4 比例相对 CK 稍低(图 2), 但也应在稻田种养过程中注重 Cd 迁移污染风险。猝灭过程中 C2 和 C3 荧光强度变化不稳定, 无法被修正型 Stern-Volmer 模型拟合(图 6), 表明腐殖质 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  络合的不稳定性和复杂性,  $\text{Cd}^{2+}$  与 DOM 的络合顺序在 RS 和 CK 中不同也体现了该观点, 这佐证了腐殖质组分对 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  络合稳定的干扰与 DOM 的高芳香性结构物质密切相关, 除此还可能与  $\text{Cd}^{2+}$  的高迁移率、DOM 的特征差异性有关<sup>[38]</sup>,  $\text{Cd}^{2+}$  与 C2 和 C3 络合的不稳定性, 不利于  $\text{Cd}^{2+}$  的污染防治, 说明稻田土壤中 Cd 污染迁移的风险也需警惕防范。

## 4 结论

本研究联合多光谱技术耦合平行因子、二维相关分析和络合反应模型,解析了稻田土壤 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合过程。平行因子分析表明两种稻田系统土壤 DOM 主要组成物质相同,但土壤 DOM 各组分所占比例不同。二维相关分析表明在稻田种养的土壤中,  $\text{Cd}^{2+}$  与 DOM 的络合顺序显著不同,这与 DOM 中存在大量的高芳香结构有关,也导致腐殖质 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合在两种稻田系统具有不稳定性及复杂性。络合反应模型表明稻田种养土壤中色氨酸和富里酸 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力较水稻单作强,富里酸 DOM 与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力较色氨酸 DOM 强;富里酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合可增强 Cd 的生物有效性。综上所述,稻田种养在一定程度上不利于土壤吸附稳定  $\text{Cd}^{2+}$ ,在田间实践需警惕  $\text{Cd}^{2+}$  污染和迁移风险,该结果可为稻田土壤 Cd 的污染防治提供科学参考。

## 参考文献(References)

- [1] Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National soil pollution status survey bulletin[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, 2014. [环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京:环境保护部,2014.]
- [2] Yu X J, Hao X J, Dang Z Q, et al. Development report on the integrated cultivation and breeding industry of rice and fish in China (2023) [J]. China Fisheries, 2023(8): 19-26. [于秀娟,郝向举,党子乔,等.中国稻渔综合种养产业发展报告(2023) [J]. 中国水产, 2023(8):19-26.]
- [3] Shen D Q, Liu M, Cao C G, et al. Effects of pH on heavy metals contents in paddy soil and rice under rice-crayfish co-culture[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2023, 42(2): 86-92. [沈丹琪,刘敏,曹凑贵,等.稻虾共作模式下稻田 pH 对土壤和水稻重金属含量的影响[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(2): 86-92.]
- [4] Yin S H, Huang H B, Dai P, et al. Analysis of changes in water quality and soil heavy metals of rice and shrimp fields in Binhai[J]. Journal of Aquaculture, 2023, 44(8): 24-28. [尹思慧,黄鸿兵,代培,等.稻虾综合种养田水质与土壤重金属含量分析[J]. 水产养殖, 2023, 44(8): 24-28.]
- [5] Sun Q C, Wang X D, Qiao J C, et al. Study on Cd adsorption characteristics and influencing factors of soils with different textures[J]. Soils, 2020, 52(3): 545-551. [孙庆超,王旭东,乔建晨,等.不同质地土壤对镉的吸附特性及影响因子研究[J]. 土壤, 2020, 52(3): 545-551.]
- [6] Mei X, Liu H Y, Wu L H, et al. Spatial distribution of soil heavy metals and influencing factors in northwest of Guizhou based on HDXRF and ICP-MS[J]. Soils, 2023, 55(2): 399-408. [梅雪,刘鸿雁,吴龙华,等.基于 HDXRF 和 ICP-MS 的黔西北土壤重金属空间分布及影响因素研究[J]. 土壤, 2023, 55(2): 399-408.]
- [7] Zhang Y T, Zhu Q H, Huang D Y, et al. Effects of drying and oxidation stage on the forms and availability of Cd and As in the soil-rice system[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(2): 446-457. [张雨婷,朱奇宏,黄道友,等.落干过程对土壤-水稻系统镉和砷形态及有效性的影响[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 446-457.]
- [8] Li J, Lin Q, Xu S H. Desorption and migration characteristics of Cu/Cd composite contaminated soil under different pH/ionic strength [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(4): 1026-1034. [李静,林青,徐绍辉.不同 pH/离子强度时 Cu/Cd 复合污染土壤解吸和迁移特征[J]. 土壤学报, 2023, 60(4): 1026-1034.]
- [9] Ye Q T, Ding Z C, Li R, et al. Kinetics of cadmium (Cd), nickel (Ni), and lead (Pb) release from fulvic acid: Role of re-association reactions and quantitative models[J]. Science of the Total Environment, 2022, 843: 156996.
- [10] Gong H F, Chi J. Contribution of different mechanisms to  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  sorption on magnetic wheat straw biochars: Impact of pyrolysis temperature and DOM in biochar [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107851.
- [11] Li Z W, Huang M, Luo N L, et al. Spectroscopic study of the effects of dissolved organic matter compositional changes on availability of cadmium in paddy soil under different water management practices[J]. Chemosphere, 2019, 225: 414-423.
- [12] Li H Y. Microbial ecological diversity of paddy soil in typical areas of China and its ecological correlation with chemical diversity of dissolved organic matter[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018. [李鸿毅. 中国典型区域水稻土微生物生态多样性及其与溶解性有机质化学多样性

- 的生态关联[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.]
- [13] Roth V N, Dittmar T, Gaupp R, et al. The molecular composition of dissolved organic matter in forest soils as a function of pH and temperature[J]. PLoS One, 2015, 10(3): e0119188.
- [14] Lin Y, Gong X F, Xiong J Q, et al. Effects of DOM on the wetland soils adsorption of heavy metals  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  [J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2021, 45(1): 71-78. [林媛, 弓晓峰, 熊捷迁, 等. 外源 DOM 对湿地土壤吸附重金属  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2021, 45(1): 71-78.]
- [15] Luo H L, Chen J, Zhang Y H, et al. Responses of Cd accumulation in rice and spectral characteristics of soil dissolved organic matter regulated by soil amendments[J]. Environmental Science, 2022, 43(6): 3315-3327. [罗会龙, 陈娟, 张云慧, 等. 改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应[J]. 环境科学, 2022, 43(6): 3315-3327.]
- [16] Chen L Y, Lian Z Y, Song W F, et al. Coercive effects of different exogenous Cd(II) on *Pseudomonas aeruginosa* EPS—Changes in yield, composition, adsorption characteristics and their mechanisms [J]. China Environmental Science, 2024, 44(1): 537-547.[陈丽瑶, 连泽阳, 宋卫锋, 等. 不同外源 Cd(II)对 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 的胁迫效应——产量、组分、吸附特性变化及其机制[J]. 中国环境科学, 2024, 44(1): 537-547.]
- [17] Bai H C, Jiang Z M, He M J, et al. Relating  $Cd^{2+}$  binding by humic acids to molecular weight: A modeling and spectroscopic study [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 70(8): 154-165.
- [18] Chotpantarat S, Chuncherdchai L, Wikiniyadhane R, et al. Effects of humic acid amendment on the mobility of heavy metals (Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn) in gold mine tailings in Thailand[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2015, 8(9): 7589-7600.
- [19] Rashid I, Murtaza G, Dar A A, et al. The influence of humic and fulvic acids on Cd bioavailability to wheat cultivars grown on sewage irrigated Cd-contaminated soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 205: 111347.
- [20] Yang G, Tang X Y, Guan Z, et al. Effects of straw return and moisture condition on temporal changes of DOM composition and Cd speciation in polluted farmland soil[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(19): 12128.
- [21] Fan T T, Yao X, Sun Z L, et al. Properties and metal binding behaviors of sediment dissolved organic matter (SDOM) in lakes with different trophic states along the Yangtze River Basin: A comparison and summary[J]. Water Research, 2023, 231: 119605.
- [22] Zhan X H, Zhou L X. Colorimetric determination of dissolved organic carbon in soil solution and water environment[J]. China Environmental Science, 2002, 22(5): 433-437. [占新华, 周立祥. 土壤溶液和水体中水溶性有机碳的比色测定[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 433-437.]
- [23] Nishijima W, Jr Speitel G E. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon[J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 113-119.
- [24] Hays M D, Ryan D K, Pennell S. A modified multisite Stern-Volmer equation for the determination of conditional stability constants and ligand concentrations of soil fulvic acid with metal ions[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(3): 848-854.
- [25] Osburn C L, Handsel L T, Peierls B L, et al. Predicting sources of dissolved organic nitrogen to an estuary from an agro-urban coastal watershed[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(16): 8473-8484.
- [26] Yamashita Y, Cory R M, Nishioka J, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the deep waters of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean[J]. Deep Sea Research Part II, 2010, 57(16): 1478-1485.
- [27] Gullian-Klanian M, Gold-Bouchot G, Delgadillo-Díaz M, et al. Effect of the use of *Bacillus* spp. on the characteristics of dissolved fluorescent organic matter and the phytochemical quality of *Stevia rebaudiana* grown in a recirculating aquaponic system[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(27): 36326-36343.
- [28] Søndergaard M, Stedmon C A, Borch N H. Fate of terrigenous dissolved organic matter (DOM) in estuaries: Aggregation and bioavailability[J]. Ophelia, 2003, 57(3): 161-176.
- [29] Chen L M, Wu Y Y, Li C S, et al. Molecular characteristics of soil dissolved organic matter in response to decomposition of organic fertilizers from different sources[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(4): 1101-1112. [陈丽铭, 吴月颖, 李财生, 等. 土壤溶解性有机质分子特征对不同来源有机肥分解的响应[J]. 土壤学报, 2023, 60(4): 1101-1112.]

- [30] Xu J, Sheng G P, Ma Y, et al. Roles of extracellular polymeric substances (EPS) in the migration and removal of sulfamethazine in activated sludge system[J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5298-5306.
- [31] Noda I, Ozaki Y. Two-dimensional correlation spectroscopy: Applications in vibrational and optical spectroscopy[M]. Hoboken, NJ: Wiley, 2004.
- [32] Huang Y, Tian Y Y, Xie L H, et al. The application of two-dimensional correlation spectroscopy for the binding properties of heavy metals onto digestate-derived DOM from anaerobic digestion of chicken manure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 204: 111129.
- [33] Liang Y H, Ni C Y, Liu X X, et al. Spectral characteristics of soil dissolved organic matter in different rice-crayfish cultivation modes[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2023, 31(4): 543-557. [梁以豪, 倪才英, 刘星星, 等. 不同稻虾种养模式土壤溶解性有机质光谱特征[J]. *中国生态农业学报*, 2023, 31(4): 543-557.]
- [34] Yan S S, Song J M, Fan J S, et al. Changes in soil organic carbon fractions and microbial community under rice straw return in Northeast China[J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 22: e00962.
- [35] Li C S, Wu Y Y, Chen L M, et al. Size fraction distribution and spectral characteristics of dissolved organic matter derived from different organic fertilizers[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2022, 28(6): 961-971. [李财生, 吴月颖, 陈丽铭, 等. 不同来源有机肥释放的溶解有机质粒径分布与光谱特征[J]. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28(6): 961-971.]
- [36] Lai Z, Xiao L T, Lai S, et al. Effects of a new rice-shrimp farming model on soil fertility and microbial community structure in paddy field[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(6): 1790-1800.[赖政, 肖力婷, 赖胜, 等. 稻虾种养新模式对稻田土壤肥力和微生物群落结构的影响[J]. *土壤学报*, 2023, 60(6): 1790-1800.]
- [37] Ren H Y, Ma F Y, Yao X, et al. Multi-spectroscopic investigation on the spatial distribution and copper binding ability of sediment dissolved organic matter in Nansi Lake, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 591: 125289.
- [38] Huang M, Li Z W, Huang B, et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 539-548.
- [39] Cornu J Y, Schneider A, Jezequel K, et al. Modelling the complexation of Cd in soil solution at different temperatures using the UV-absorbance of dissolved organic matter[J]. *Geoderma*, 2011, 162(1/2): 65-70.
- [40] Zhang X Q, Li Y, Ye J, et al. The spectral characteristics and cadmium complexation of soil dissolved organic matter in a wide range of forest lands[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 299: 118834.

(责任编辑: 陈荣府)