J. Lake Sci.(湖泊科学),2026,38(6):000-000
DOI 10.18307/2026.0617
©2026 by *Journal of Lake Sciences*

基于 DFT 和实验分析的水体中典型溶解态有机磷光解机制探讨*

卞宏辰[1,2]，张文强[1**]，陈信宇[2]，孙业[3]，张殿伟[1,2]，单保庆[1]
（1. 中国科学院生态环境研究中心，北京 100085）
（2. 中国科学院大学，北京 100049）
（3. 河北工程大学能源与环境工程学院，邯郸 056038）
（4. 河海大学环境学院，南京 210024）

摘 要:作为溶解态有机磷中含量较高且光活性突出的关键组分，磷酸单酯（Phosphate monoester，PME）在水体中的光化学脱磷机制仍缺乏系统性的阐明。本研究通过实验与密度泛函理论（Density Functional Theory，DFT）计算相结合的方法，系统解析了磷酸单酯类的葡萄糖-6-磷酸（Glucose-6-phosphate，G6P）的光化学行为。研究表明，G6P 的光吸收区主要集中在 200—290 nm，短波光照条件光解效率更高。能量与电子转移分析显示，G6P 与水体中溶解氧（DO）、溶解态有机质（DOM）及主要阴离子（如 NO_3^-、HCO_3^-等）之间的能量与电子转移并非驱动其光解的主要通道，其光解更依赖活性中间体（Reactive Intermediates，RIs）对糖–磷酸键延展区等电子富集位点的进攻，引发分子骨架去稳定化并最终释放无机磷（Inorganic Phosphate，IP）。光解实验进一步验证了这一机理，其中 $^3DOM^*$为 DOM 体系中为光解起到了主要的促进作用。从环境角度看，不同水体对 PME 光解的调控存在显著差异，淡水和海水体系中 G6P 的光解速率常数分别为（2.00−5.60）×10^{-3} h^{-1} 和（1.60−3.30）×10^{-3} h^{-1}，前者更倾向沿高驱动力的氧化通道推进，后者则在高盐度和富卤条件下表现出更明显的卤素取代与加成特征。总体而言，本研究表明 PME 的光解过程受到其分子自身特性与水环境条件协同塑造，二者共同决定了其光化学转化的路径和效率，为认识溶解态有机磷（Dissolved Organic Phosphorus，DOP）在水体中的非生物矿化过程及其环境命运提供了新的机理视角。
关键词：溶解态有机磷 磷酸单酯 光化学转化 光解动力学 密度泛函理论

On the Photolysis Mechanism of Typical Dissolved Organic Phosphorus in Water Based on DFT and Experimental Analysis

Bian Hongchen[1], Zhang Wenqaing[1**], Chen Xinyu[2], Sun Ye[3], Zhang Dianwei[1], Shan Baoqing[1]
(1. Research Center· for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, P.R. China)
(2. University of Chinese Academy, Beijing 100049, P.R China)
(3. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, P.R. China)
(4. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210024, P.R. China)

Abstract: Phosphate monoesters (PMEs) are important components of dissolved organic phosphorus (DOP). They are abundant in the environment and show clear photoactivity. However, how PMEs undergo photochemical dephosphorylation in aquatic systems is not well understood. This study systematically examined the photochemical behavior of glucose-6-phosphate (G6P), a typical phosphate monoester, using laboratory experiments and density functional theory (DFT) calculations. The results show that G6P mainly absorbs light at 200–290 nm. Shorter wavelength irradiation leads to higher G6P photolysis efficiency. Analysis of energy and electron transfer processes shows that interactions between G6P and DO, DOM, or major anions (e.g., NO3-, HCO3-) are not the main pathways for G6P photolysis. Instead, G6P photodegradation is driven mainly by reactive intermediates (RIs) attacking its electron-rich sites, especially the extended region of glycosyl–phosphate linkages. This attack destabilizes the molecule and eventually releases inorganic phosphate (IP). Additional photolysis experiments support this mechanism and show that 3DOM* dominates G6P degradation in DOM-containing waters. Environmental comparisons reveal clear differences in PME photolysis between freshwater and seawater. The photolysis rate constants of G6P are (2.00–5.60) ×10-3 h-1 in freshwater and (1.60–3.30) ×10-3 h-1 in seawater. Freshwater systems support oxidation-dominated photolysis pathways with greater thermodynamic driving forces. In contrast, seawater systems have high salinity and abundant halides, which lead to stronger halogen substitution and addition reactions. This study shows that PME photolysis is controlled by both molecular structure and the surrounding water environment. Together, these factors determine the pathways and efficiency of PME photochemical transformation in water. The findings provide new mechanistic insight into abiotic mineralization and the environmental behavior of DOP in aquatic ecosystems.
Keywords: Dissolved organic phosphorus; Phosphoric monoesters; Photochemical transformation; Photodegradation kinetics; Density functional theory

溶解态有机磷（Dissolved Organic Phosphorus，DOP）是有机磷（Organic Phosphorus，OP）的重要存在形式，具有较强的生物利用性和环境反应性，在水环境可通过一系列水解、生物降解和光解等过程转化为无机磷（Inorganic Phosphate，IP）[1,2]，对水体富营养化和物质循环起着重要的作用。其中，光化学过程被

* 2025-12-09 收稿;2026-03-01 收修改稿.
内蒙古自治区鄂尔多斯市科技重大专项（ZD20232315）资助.
** 通信作者;E-mail:wqzhang@rcees.ac.cn

认为是表层水体中 DOP 非生物降解的重要途径，尤其在氧化还原条件相对稳定、微生物降解受限的水环境中，可能主导了 IP 的释放[3]。

近年来关于 OPs 光转化的领域已开展一定研究，如 Glyphosate 在 Fe^{3+}-草酸络合物的催化作用下可通过光氧化释放磷酸根[4]，溶解态阴离子（如 NO_3^-和 Fe^{3+}）、离子强度和盐度显著调控光降解速率[5,6]，光辐射可驱动颗粒态有机质（Particulate Organic Matter，POM）分子量减小降低，并释放除 IP[7]。然而，现有研究大多集中于宏观动力学和基质效应的表征，对光照条件及分子尺度能量传递与激发机制的系统认识仍明显不足。

磷酸单酯类化合物（Phosphate monoester，PME）作为 DOP 的典型代表，在水体中是 DOP 中含量最丰富的一类组分，也是参与光反应的主要有机磷形式[8]。葡萄糖-6-磷酸（Glucose-6-phosphate，G6P）作为其典型代表，结构稳定且具有代表性的糖–磷酸酯键特征，适于作为 PME 类光化学行为的模型化合物。

本研究以 G6P 为模型，在不同介质与光照条件下开展光解实验，结合密度泛函理论（Density Functional Theory，DFT）与溶剂化模型，从电子重分布及能量/电子转移角度系统解析其光转化机制。通过模拟计算阐明 PME 的光化学转化模式及结构–反应关系，并借助实验分析揭示 DOP 在自然水体中的光解规律。弥补了当前对 DOP 非生物矿化过程分子机制认识的不足，为理解天然水体中 DOP 的非生物矿化过程及其环境命运提供理论支撑。

1. 材料与方法

1.1 计算方法

1.1.1 模拟化合物构建 目标分子 G6P，通过 PubChem 获取分子结构，并在 GaussView 中构建。G6P 不同 pH 存在去质子化形态，具有 2 个解离位点(pKa_1 为 6.00，pKa_2 为 12.28)，主要以 **$G6P^{1-}$**、**$G6P^{2-}$**和 **$G6P^{3-}$**存在，在水体的形态分布见图 1.C 所示[9-10]。

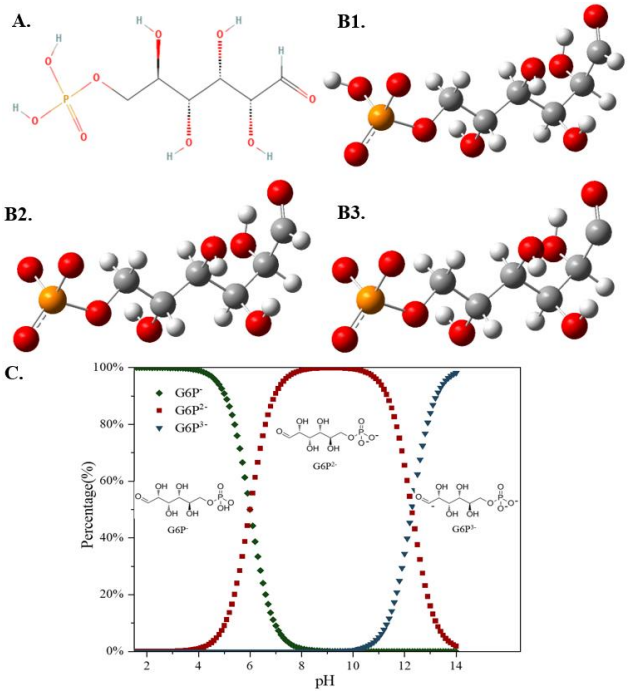

图 1. G6P 的二维结构、去质子化不同形态（$G6P^-$、$G6P^{2-}$和 $G6P^{3-}$）的最优构型及其 pKa 分布

Fig.1 2D structure of G6P, optimized conformations of its deprotonated species ($G6P^-$, $G6P^{2-}$, and $G6P^{3-}$), and corresponding pKa distribution

1.1.2 紫外吸光光谱模拟 紫外吸收光谱采用时变密度泛函理论（Time-Dependent Density Functional Theory，**TD-DFT）计算，获取前 20 个单重激发态的激发能**（Excitation Energy，**ΔE**）、吸收波长（λ）、振子强度（f）及主要轨道跃迁成分，以解析电子跃迁特征与光吸收行为。通过高斯展宽函数对离散的电子跃迁进行平滑化处理以模拟吸收光谱，其表达式如下：

$$A(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} f_i \cdot exp(-\frac{(\lambda - \lambda_i)^2}{2\sigma^2})$$

其中，A(λ)表示在波长 λ 处的吸收强度，λ_i 为第 i 个激发态的吸收波长，fi 为对应的振子强度，σ 为展宽因子（与半高宽（Full Width at Half Maximum，FWHM）的关系为 FWHM=2.3548 σ）[11]。本研究中展宽参数设置为 FWHM =26 nm，对应 σ ≈11.04 nm。

1.1.3 溶解态物质与有机磷的能量与电子转移计算 采用 DFT 计算 G6P 与主要溶解态组分（DO、DOM 和阴离子）间的能量与电子转移行为，以解析其光化学反应机制。

通过比较体系激发态与 $^3O_2$ 的垂直跃迁能，评估生成单线态氧($^1O_2$，含 $^1\Delta g/^1\Sigma g^+$) 与 $O_2^{\cdot-}$的可行性。能量转移部分构建四个自旋允许模型（表 S1,式 1.1-1.4），计算激发态 PME 与 $^3O_2$ 之间的能量差以形成 $^1O_2$（包括 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$两种激发形式）的可能性[12-13]。电子转移部分考察两条路径（式 1.5–1.8），$PME^* \rightarrow {}^3O_2$ 的直接单电子转移，以及 PME^*先电离生成为 $PME^{\cdot-}$后再与 $^3O_2$ 发生电子转移。

进一步计算计算目标 PME 与 DOM、卤素离子、SO_4^{2-}、NO_3^-和 HCO_3^-的光致能量和电子转移反应（式 1.9-1.14）。其中，$DOM^*_{T1} \rightarrow PME$ 的能量转移见 1.9，DOM 选用富里酸（Fulvic Acid，FA）、胡敏酸（Humic acid，HA）和 4-苯甲酰基苯甲酸（4-Benzoylbenzoic acid，4-BA），DOM 结构见图 2；$DOM^*_{T1} \rightarrow PME$ 电子转移见 1.10-1.11；PME 的 S_1/T_1 与阴离子的电子转移见 1.12-1.13；式 1.14 为 $PME^{\cdot+}$与阴离子间的电子转移反应。

PME 与溶解态物质之间的电子/能量转移，通过吉布斯自由能变化(Gibbs Free Energy，ΔG)来判断反应的热力学自发性（ΔG<0 反应自发），具体判断标准见附件表 S1。

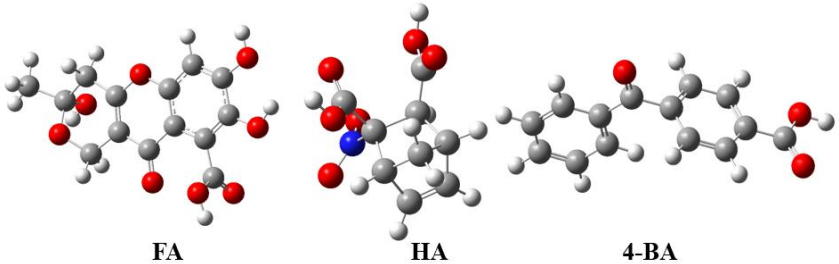

图 2 不同来源 DOM：FA、HA 和 4-BA 的三维模拟结构

Fig 2. 3D simulated structures of DOM from different sources: FA, HA, and 4-BA

1.1.4 计算方法设置

量子化学计算采用 Gaussian16 软件包完成。获得分子结构后进行优化得到稳定结构，通过频率分析确保没有虚频，进一步进行频率分析和能量计算。结构优化、频率分析和能量的基态计算均采用 DFT 方法，B3LYP 泛函下结合 6-311+G(d, p)基组进行。上述计算均考虑溶剂效应，通过极化连续介质模型（IEF-PCM）模拟水相环境。激发态计算（如激发能、吸收光谱）均采用 TD-DFT，在相同泛函和基组水平上进行。

1.2 实验材料及方法

1.2.1 实验材料 D-葡萄糖-6-磷酸二钠（purity ≥ 98 %；统称 G6P）购于 Macklin 公司；甲醇和乙腈（色谱纯）购买于 Oceanpak；黄腐殖酸（Fulvic acid，FA; purity ≥95 %）购买于南京都莱生物技术有限公司，NO_3^-、HCO_3^-、Cl^-、Br^-和 SO_4^{2-}的标液购买于国家有色金属金属及电子材料分析测试中心国标（北京）检验认证有限公司。

1.2.2 光解实验设计 光化学实验在 XPA-7 光反应仪上进行（见附件图 S1），以 500 W 汞灯作为光源，在无滤光片、290 nm 滤光片和 365 nm 滤光片条件下模拟不同光照环境，通过 TriOS 水下光谱仪测量了经过滤光片后到达石英反应器的光源（250—500 nm）的发射光谱（详见附件图 S2）。反应液置于石英光解管中，配备冷凝（20℃）与通风系统以维持恒温运行（光照反应 2h 内，环境温度稳定在 25±0.5℃）。为保证光解动力学曲线的准确拟合，实验设置了较高的初始 G6P 浓度（200 mg L^{-1}），对应的初始 P 浓度为 22.75 mg L^{-1}。通过调控 DOM、NO_3^-、HCO_3^-、Cl^-、Br^-和 SO_4^{2-}浓度，系统考察水体组分对有机磷光解的影响。以 FA 作为代表性物质模拟水体 DOM，DOM 的质量浓度分别设置为 5 mg L^{-1}、10 mg L^{-1} 和 20 mgL^{-1}；在离子作用实验中，离子浓度分别设置为：NO_3^- 0.2 mmol L^{-1}、HCO_3^- 2 mmol L^{-1}、Cl^- 0.5 mol L^{-1}、Br^- 0.8 mmol L^{-1}、SO_4^{2-}0.54 mol L^{-1}（模拟离子强度的影响）。在模拟体系中，以 DOM—NO_3^-—HCO_3^-组合模拟淡水，采用 Cl^-—Br^-—SO_4^{2-}组合模拟海水。实际淡水样品采集自白洋淀（N 38° 39′ 30″，E 115° 58′ 14″），海水样品采集自青岛近海（N 35° 49′ 12″，E 120° 10′ 48″），样品采集后经 0.45 μm 过滤，冷冻保存。本研究中，光解实验溶液的 pH 处于 6.08—8.37 范围内，与天然水体普遍的 pH 条件基本一致，实验体系的具体 pH 值汇总于附件表 S2。

光照过程中定时取样，利用钼酸铵分光光度法（GB 11893-89）测定总磷（Total Phosphorus，TP）和无机磷（IP），差值得有机磷浓度（OP＝TP - IP）。DOM 以 FA 代替作为代表性模型，并以异丙醇（Isopropanol，IPA，20 mmol L^{-1}）、叠氮化钠（Sodium Azide，NaN_3，1 mmol L^{-1}）和山梨酸（Sorbic Acid，SA, 0.5 mmol L^{-1}）主要分别淬灭·OH、$^1O_2$ 和 $^3DOM^*$，以解析不同活性中间体（Reactive Intermediates，RIs）对光解的影响（注：上述淬灭剂存在交叉淬灭现象，实验结果主要用以反映各活性中间体对光解影响的相对趋势，而非绝对贡献值）。

1.3 数据分析

在本研究中，数据处理和统计分析均使用 SPSS26 软件完成。图表则通过 Origin 2024 生成。所有统计测试均给出了相应的 p 值，并且在适用的情况下，统计显著性以 p<0.05 或更严格的阈值来判定。

2. 结果

2.1 G6P 的 UV–Vis 光吸收特性及电子/能量得失能力

图 3 展示了 G6P 在不同 pH 条件下的实验紫外吸收光谱，及其在 $G6P^{2-}$形态（基于图 1.C，该形态在天

然水体常见 pH 范围 6.0–9.0 内占主导地位）的计算光谱。计算与实验结果总体一致，吸收带集中在 200–290 nm（峰值约 240 nm）。表 2 汇总了 G6P 的垂直跃迁能、垂直电离能和垂直电子亲和势，激发能整体随质子解离程度增加而下降，为 $G6P^{-}$＞$G6P^{2-}$＞$G6P^{3-}$，与图 1 结果一致，即吸收光谱随 pH 升高而发生红移。G6P 处于 S_0，S_1 和 T_1 态时，垂直电离能（Vertical Ionization Energy，VIE）值的顺序遵循 $G6P^{3-}$＜$G6P^{2-}$＜$G6P^{-}$，T_1 态为 $G6P^{3-}$＜$G6P^{-}$＜$G6P^{2-}$，其垂直电子亲和势（Vertical Electron Affinity，VEA）在 S_0，S_1 和 T_1 均表现为 $G6P^{3-}$＞$G6P^{2-}$＞$G6P^{-}$。

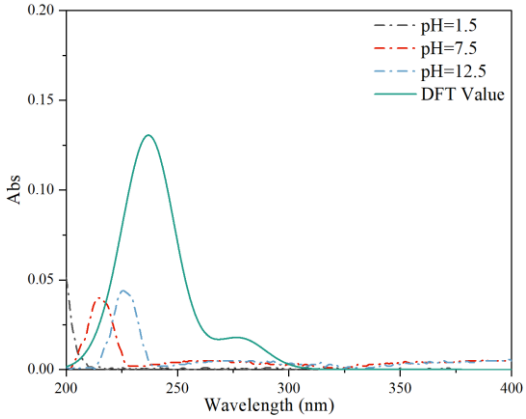

图 3 基于 DFT 计算和实验结果的 G6P 的紫外吸收光谱

Fig. 3. UV absorption spectrum and electronic structure characteristics of G6P

表 2 G6P 的垂直跃迁能(E_{S1} 和 E_{T1})、垂直电离能(VIE)和垂直电子亲和势(VEA)(eV)

Tab. 2. Vertical excitation (E_{S1}, E_{T1}), ionization (VIE), and electron affinity (VEA) energies of G6P (eV)

Deprotonated form	E_{S1}	E_{T1}	E_{S1}-E_{T1}	VIE_{S0}	VIE_{S1}	VIE_{T1}	VEA_{S0}	VEA_{S1}	VEA_{T1}
$G6P^{-}$	4.56	3.96	0.59	7.16	2.60	3.20	-1.39	-5.95	-5.36
$G6P^{2-}$	3.72	3.72	0.00	5.34	1.62	1.62	-1.36	-5.09	-5.09
$G6P^{3-}$	2.78	1.78	0.99	4.09	1.31	2.30	-0.40	-3.17	-2.18

2.2 溶解氧参与下的光致反应计算

结合表 2 中垂直跃迁能结果，G6P 的 T_1 态能量（E_{T1}）均高于 O_2 从 $^3\Sigma_g^-$态跃迁至 $^1\Sigma_g^+$的激发能（1.627 eV)[14]，即 T_1 态的 G6P 可通过能量转移生成 $^1\Sigma_g^+$态的 $^1O_2$。而不同形态 G6P 的 E_{S1}-E_{T1} 的能量差低于该阈值，S_1 态无法驱动 O_2 生成 $^1\Sigma_g^+$($^1O_2$)。在 $^1\Delta g$ 通道中，$G6P^{3-}$的 E_{S1}-E_{T1} 能量差大于 O_2 从 $^3\Sigma_g^-$态跃迁至 $^1\Delta g$ 态的激发能 (0.974 eV)[14]，可将能量转移给 O_2 并生成 $^1\Delta g$（$^1O_2$），$G6P^{-*}{}_{S1}$ 和 $G6P^{2-*}{}_{S1}$ 不具备该条件。另外，E_{T1}＞E_{Δ}，在 T_1 态都可将能量转移给 O_2 并生成 $^1\Delta g$($^1O_2$)。

根据表 3 热力学计算结果，G6P 在 S_1 和 T_1 下 ΔG_1＜0，具备向 $^3O_2$ 自发转移电子并生成 $O_2^{\cdot-}$的能力。$G6P_{S0}$ 与 $G6P^{*}{}_{S1/T1}$ 间发生电子转移的 ΔG_2 和 ΔG_3 均大于 0，激发态不具备向基态自发转移电子的可能。除 $G6P^{3-}$外，G6P 其余形态 ΔG_4＜0。ΔG_5＜0，$G6P^{\cdot-}$可与 $^3O_2$ 发生自发的电子转移。

表 3 G6P 与 DO 发生光致能量和电子转移反应的计算结果

Tabl.3. Calculated results of photoinduced energy and electron transfer reactions between G6P and DO

激发态	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_3	ΔG_4	ΔG_5
S_1	-1.08	1.21	1.21	-3.35	-2.29
	-2.06	0.26	0.26	-3.46	-2.32
	-2.37	0.91	0.91	-1.86	-3.29
T_1	-0.49	1.81	1.81	-2.16	-2.29
	-2.06	0.26	0.26	-3.46	-2.32
	-1.38	1.91	1.91	0.12	-3.29

2.3 溶解态物质介导的光化学反应计算

基于 DFT 计算获得的 SDOM 模型的关键能量参数显示（表 4），激发能（E_{T1}）为 2.97—3.20 eV，其 E_{T1} 均小于 $G6P^{-}$和 $G6P^{2-}$的 E_{T1}，$G6P^{-}$与 3 种 $SDOM^{*}{}_{T1}$ 反应的△G6 均大于 0。而 $G6P^{2-}$与 HA 和 4-BA 以及 $G6P^{3-}$与 3 种 DOM 的反应均表现出 ΔG_6< 0。当 G6P 分子作为电子供体与 $SDOM^{*}{}_{T1}$ 发生反应时，计算得到的△G7 均大于 0。

阴离子与 G6P 的结果显示（表 5），针对 S_1 态，仅 $G6P^{-}$态与 HCO_3^{-}和 SO_4^{2-}的电子转移反应均表现出 ΔG_8＜0，具有自发性，而其余离子体系未发生自发电子转移。在 T_1 态下，体系均 ΔG_8＜0，不具备自发性。$G6P^{\cdot+}$则可与本研究中所有阴离子发生电子转移。

2.4 水中溶解态物质的对磷酸单酯光解影响的实验研究

纯水体系中（图 4A），G6P 在全波段光源下光解速率最高；在 λ＞290 nm 和 λ＞365 nm 条件下速率显著降低，并随辐射波长增加而进一步减弱。加入 DOM 后，PME 光解速率显著提高，与浓度成正比。其中 G6P 在无滤光条件下的速率常数为（1.23±0.13–2.87±0.12）×10^{-3}/h，在 290 nm 和 365 nm 滤光条件下相近，约为（0.54±0.06–1.20±0.24）×10^{-3} /h。

表 4 PME 与 DOM 光致能量与电子转移反应的计算结果

Tab.4 Theoretical results for photoinduced energy and electron transfer reactions between PME and DOM

不同 DOM 的 E_{T1}、VIE 和 VEA（eV）			
DOM	FA	HA	4-BA
E_{T1}	3.07	3.20	2.97
VIE_{S0}	6.17	6.84	6.84
VEA_{S0}	-1.66	-3.28	-3.21
VIE_{T1}	3.10	3.64	3.87
VEA_{T1}	-4.73	-6.49	-6.18
G6P 与 DOM 的电子转移计算（eV）			
	ΔG_6= VEA_{T1}(DOM)+ VIE_{S0}<0		
$G6P^{-}$	2.43	0.68	0.98
$G6P^{2-}$	0.62	-1.14	-0.84
$G6P^{3-}$	-0.64	-2.40	-2.09
	ΔG_7= VEA_{T1}(DOM)+ VEA_{S0}<0		
$G6P^{-}$	1.71	2.25	2.48
$G6P^{2-}$	1.74	2.28	2.51
$G6P^{3-}$	2.70	3.24	3.47

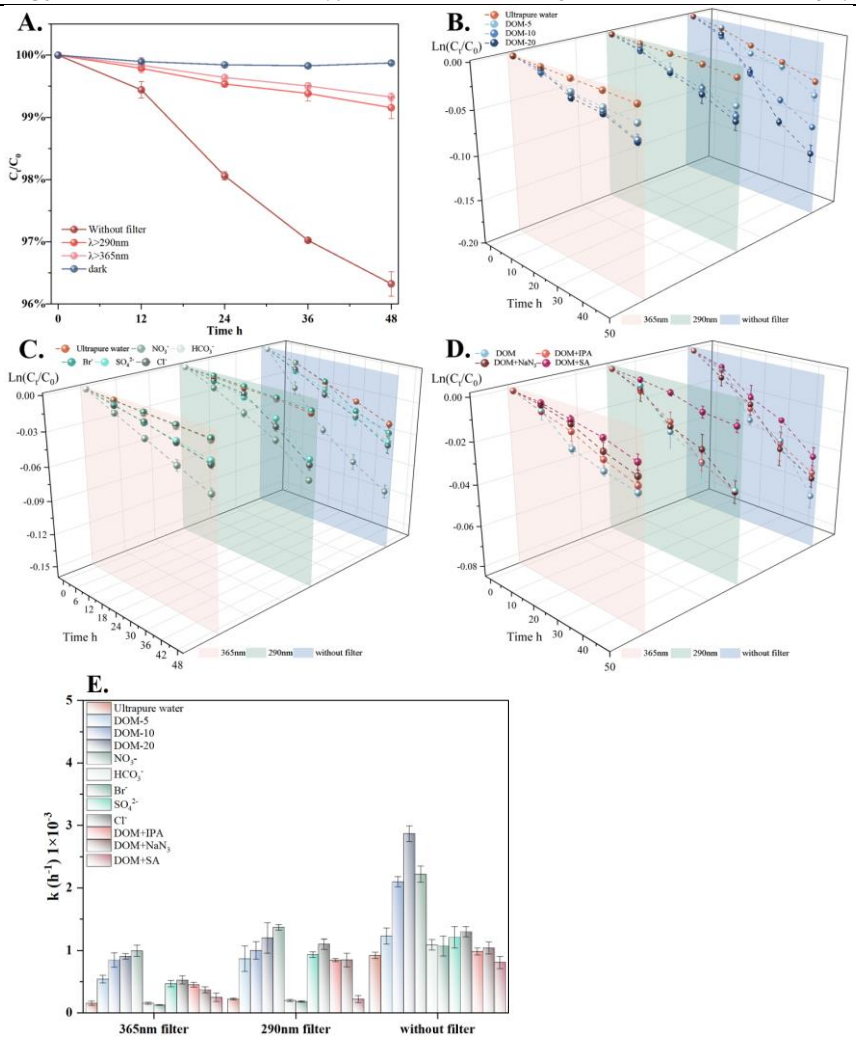

图 4.G6P 在纯水（A）、DOM（B）、阴离子（C）、淬灭剂作用下 DOM 体系中（D）的光解情况及光解速率常数（k）汇总（E）

Fig.4 Photolysis of G6P in pure water (A), in DOM (B), in the presence of anions (C), in DOM systems with quenchers (D), and summary of photolysis rate constants (k) (E).2.5 G6P 在实际水体的光解

离子对 PME 的光解速率表现出差异化影响(图 4C)，NO_3^-、Cl^-和 SO_4^{2-}对 G6P 光解呈现促进效应，其中 NO_3^-促进效应最为显著，光解速率常数为(0.99±0.09–2.22±0.13)×10^{-3}/h。而 HCO_3^-和 Br^-在 290 nm 和 365 nm 滤光片存在时，对 G6P 呈小幅度的抑制效应，光解速率常数范围为(0.13±0.01–0.20±0.01)×10^{-3} /h。

图 4D 为在 RIs 淬灭剂的作用下 G6P 光解速率的变化，结果显示，随着淬灭剂的加入，G6P 在 DOM 中的光解速率均产生下降，其中 SA 的效果最显著，三种光源下光解速率均大幅度降低。而 IPA 和 NaN_3 的抑制效果类似，在无滤光片的情况下 IPA 的抑制效果略大，而在 290 nm 和 365 nm 滤光片下 NaN_3 光解抑制效果相对较大。

表 5 PME 与离子相互作用体系中光致能量与电子转移过程的计算结果

Tab.5. Calculated results for photoinduced energy and electron transfer processes in PME–ion interaction systems.

阴离子的垂直电离能计算（eV）

离子	Br^-	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
VIE	6.36	6.72	5.71	6.62	5.76
PME 与阴离子发生光致电子转移反应的吉布斯自由能					
		ΔG_8=VIE(D^-)+VEA_{S1}			
$G6P^-$	0.41	0.77	-0.24	0.67	-0.19
$G6P^{2-}$	1.27	1.63	0.62	1.54	0.68
$G6P^{3-}$	4.18	4.53	3.53	4.44	3.58
		ΔG_9=VIE(D^-)+VEA_{T1}			
$G6P^-$	1.00	1.36	0.35	1.27	0.41
$G6P^{2-}$	1.27	1.63	0.62	1.54	0.68
$G6P^{3-}$	4.18	4.53	3.52	4.44	3.58
		ΔG_{10}=VIE(D^-)+VEA($G6P^{\cdot+}$)			
$G6P^-$	-0.80	-0.45	-1.46	-0.54	-1.40
$G6P^{2-}$	1.01	1.37	0.36	1.28	0.42
$G6P^{3-}$	2.27	2.63	1.62	2.54	1.68

PME 在实际水体中短波光源仍显著增强 G6P 的光解反应。其中，天然淡水对 PME 的光解促进作用最为明显，光解速率常数为（2.00±0.16–5.60±0.16）×10^{-3}/ h。含 NO_3^-、HCO_3^-及 DOM 的模拟淡水体系表现出与实际淡水相似的光解行为，其光解速率常数比值为 0.73–0.87。相比之下，G6P 在海水体系的光解速率常数分别为（1.60+±0.16–3.30±0.24）×10^{-3} /h。不同盐溶液均在一定程度上促进了 PME 的光解，其中 SO_4^{2-} + Br^-模拟液的光解速率常数与海水体系接近，为（1.16+±0.10–2.87±0.12）×10^{-3}/h。

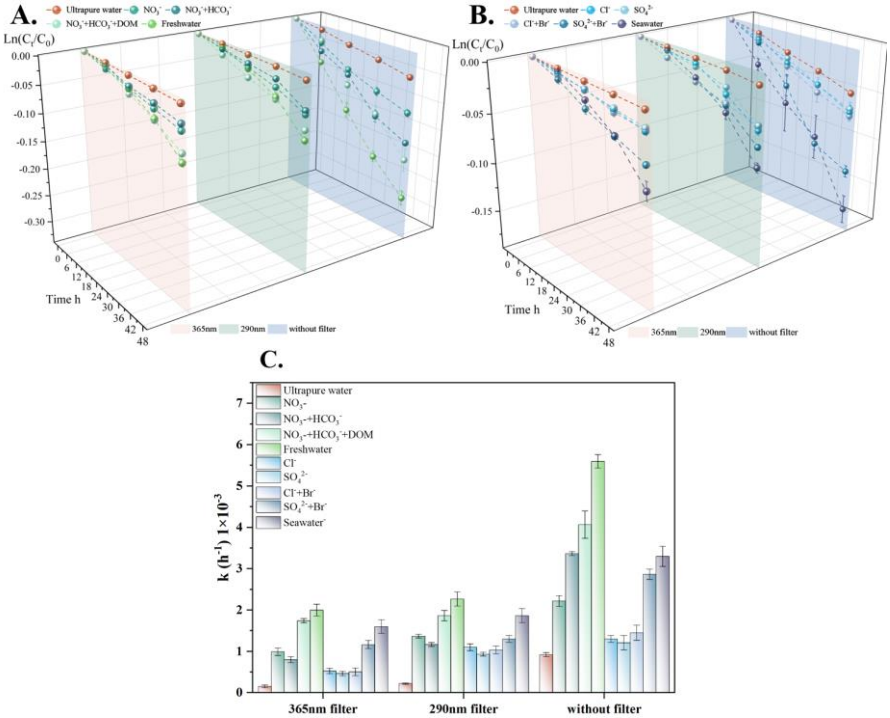

图 5 G6P 在（A）淡水体系和（B）海水体系中的光解情况，以及 k 的汇总（C）。

Fig. 5. Photolysis of G6P in (A) freshwater systems and (B) seawater systems, and summary of the photolysis rate constants (k) (C).

3.讨论

3.1 PME 的光吸收特性与光化学驱动力

光吸收能力是光化学转化的基础，G6P 光谱的实验和计算结果均显示，其 UV 吸收带主要集中在 200-290 nm，这与 Triantaphylides 等（1975）的研究结果相吻合[15]。而自然界中抵达地表的紫外光以 UV-A 和 UV-B（λ＞290 nm）为主，说明目标物质对自然光的直接吸收有限，即难以发生直接光解。但这并不意味着其在环境中光惰性，水体中光敏组分（如 CDOM 和 NO_3^-等）可通过能量或电子转移途径对其“间接激发”，从而触发光化学转化[16]。

结合 G6P 的分子轨道与静电势分布揭示了其潜在的反应位点及激发特征（图 6）。最高占据分子轨道（HOMO）和最低未占据分子轨道（LUMO）主要分布于羟基氧，呈 n→ σ *跃迁特征，磷酸基团并不直接参与前沿轨道的跃迁，进一步说明磷酸基团难以通过直接光解脱磷。激发后，LUMO 向糖-磷酸键连接区域延伸，电子密度沿骨架重新分布，尤其是磷酸基团上的电子可能会转移至更低能态的受体分子，该过程将削弱 P–O 键稳定性，为后续氧化性自由基或能量转移反应提供结构前提[17]。在静电势图显示磷酸基团周围为显著负电区域，电子云较为密集，在反应中可能会与电子受体发生相互作用，因此水体中溶解态物质与 G6P 的电子转移尤其需要重视[18]。另外，整体电势呈现明显电荷分离与梯度特征，指示激发态下电子再分布与键极化倾向，这一电子结构特征有利于在 $^3DOM^*$等 RIs 驱动下发生的键活化与断裂。上述理论分析与赵一霖等（2024）的实验结果相一致，进一步印证了该区域在激发态下的结构不稳定性是决定 G6P 光解路

径的关键因素[19]。

氧气是天然水体中常见的电子受体和氧化剂，其激发态$^1O_2$又是光解过程中关键的反应物种，因此即便缺乏外源光敏组分，PME 在氧气参与下仍可能发生由自敏化途径发生间接光解[20]。热力学结果显示，G6P 在 S_1/T_1 态均具备向 O_2 转移电子生成 $O_2^{\cdot-}$的能力，部分质子化形态之间还可发生分子间电子转移并形成自由基中间体，进一步促进 $O_2^{\cdot-}$的形成，体现出潜在的自敏化特征。但 G6P 受 UV 吸收波段限制及体系中光敏组分缺失的共同影响，该过程在纯水条件下几乎难以被观测到，而在 DOM、金属配合物等光敏介质存在时则可被显著放大[21]。Ouyang 等在 Fe^{3+}体系中检测到 $^1O_2$ 的生成，而 Fe^{3+}本身不具备产 $^1O_2$ 的能力，间接验证了 PME 可通过能量转移激发 O_2 的可能性[22]。计算结果还显示，随着质子解离数的增加，化合物的 VIE 降低、VEA 升高，表明在碱性条件下分子更易发生电子得失与氧化还原反应。该 pH 依赖特征说明，$O_2^{\cdot-}$的生成及主导的光解途径受质子化形态显著调控，与 Rajendra 等的研究结果一致[23]。

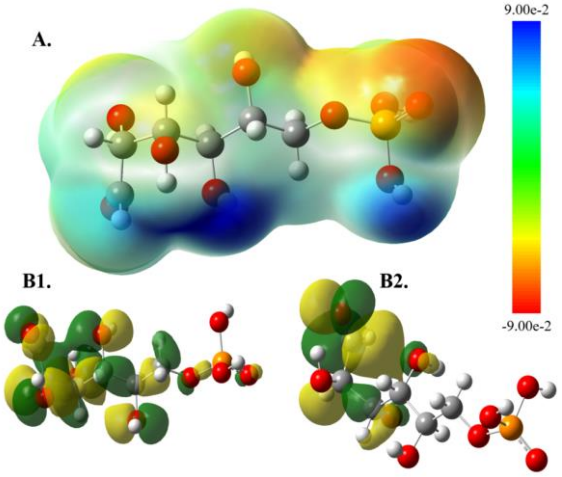

图 6. G6P 的静电势图（A）和前线分子轨道（B）

Fig 6. Electrostatic potential map and frontier molecular orbitals of G6P

3.2 水体中溶解物质对 PME 光解行为的调节机制

尽管 G6P 的直接光吸收有限，但在天然水体中可借助溶解态组分经由能量转移、电子转移及 RIs 途径实现高效的间接光解[6]。

DFT 计算结果表明，DOM 向 G6P 的能量转移仅在高度去质子化的 $G6P^{3+}$形态下热力学自发（$\triangle G<0$）。当水体 pH 低于 12.28 时，G6P 主要以 $G6P^-$和 $G6P^{2-}$存在，此时 DOM 难以向其传递能量，反而可能作为能量受体淬灭激发态。而电子转移的结果显示，$G6P^{2-}$和 $G6P^{3-}$与 DOM 的反应均表现为自发反应，电子流动方向为 G6P→DOM^*_{T1}，但过程伴随能量消散，将原本 T_1 态 DOM 淬灭为 S_0 态，理论上产生抑制作用。然而实验结果显示 DOM 整体促进了 PME 光解，表明上述电子/能量转移并非主导机制。RIs 介导的间接光解才是关键途径，猝灭实验进一步证实该过程，其中 $^3DOM^*$的猝灭效应最突出，确立其为主要前驱体。具体而言，DOM 形成的 $^3DOM^*$可进一步与 O_2 或阴离子反应，生成 $^1O_2$、$O_2^{\cdot-}$与·OH 等物种，从而驱动 PME 的间接光解[24]。

阴离子在光解过程同样有着显著的调控作用。实验结果表明（图 4C），NO_3^-、Cl^-和 SO_4^{2-}均对 G6P 表现出促进作用，而 HCO_3^-和 Br^-对于光解的影响较小。基于 DFT 电子转移计算结果，仅 $G6P^-$具有自发的电子转移倾向；而在天然水中的主要形式 $G6P^{2-}$和 $G6P^{3-}$不具备这种能力，这意味着 G6P（$G6P^{2-}$态）在天然水中不会发生自发的电子转移，阴离子介导的电子转移难以主导其光解过程，因此实际调控光解主要依赖 RIs 及其他途径。UV 照射下，NO_3^-在可直接产生·OH，在·OH 作用下可显著提升 G6P 光解效率。而 HCO_3^-、Cl^-、Br^-和 SO_4^{2-}在模拟自然光的长波条件（λ>290 nm 与 λ>365 nm）光化学惰性，无法生成活性物质[25]。因此，其光解速率与纯水相近。而当光源覆盖真空紫外区（λ＜200 nm）时，各离子体系下的 G6P 光解速率显著提高，这是因为短波高能光子提高了水与无机阴离子的有效吸收与键裂概率，并在较高光子通量下并行触发·OH、$SO_4^{\cdot-}$、$CO_3^{\cdot-}$、Cl·和 Br·等强氧化自由基的生成速率与稳态浓度，显著增强了间接光化学氧化能力。

3.3 自然水体中 PME 的光解模式与环境学意义

前文已考察 DOM 和单一离子介导的光解过程，但其结论能否外推取决于天然介质的多因素耦合效应。为进一步评估天然水体对 PME 光解的影响，本研究通过组分组合构建模拟水体系，并与实际水样进行对比分析。

在纯水基质上逐步加入 NO_3^-、HCO_3^-和 DOM 模拟淡水时，G6P 的光解速率总体提升。且含 NO_3^-、HCO_3^-及 DOM 的模拟淡水表现出与实际淡水相似的光解速率，表明水体中的 DOM 和溶解态离子是淡水中影响 PME 光解的重要光敏物质。·OH 以非选择性强氧化为主，直接削弱骨架键合；$^1O_2$ 则通过选择性氧化降低 C–O–P 键周围电子密度，$^3DOM^*$作为能量与电子转移中介持续补给上述氧化通道。另外，值得注意的是，在 λ>290 nm 与 λ>365 nm 条件下，NO_3^-+HCO_3^-体系的速率低于仅含 NO_3^- 的体系。其原因在于 HCO_3^-可淬灭·OH 并生成择氧化性更高的 $CO_3^{\cdot-}$[26]。G6P 的 HOMO 主要分布于糖环 C–O 骨架（C1–C3），而 $CO_3^{\cdot-}$作为氧化剂，优先攻击 HOMO 密度集中的糖环位点，而的磷酸端由于静电排除和溶剂化效应，难以诱导 C–

O–P 键裂解。

根据模拟实验结果，海水体系中 G6P 的光降解主要受卤素离子调控。光辐射条件下，H_2O 会生成少量的·OH，进一步可能与 Cl^-和 Br^-反应生成 Cl 和 Br ，这些自由基可通过亲电氧化引发取代/加成反应[27,28]。但 Br^-的加入反而抑制降解，原因在于高卤素水平下 Cl·与 Br·之间的交叉反应及光学屏蔽效应增强，削弱了自由基对底物的有效攻击[29,30]。同时，离子强度对反应通道也具有调节作用。在本研究中的海水和模拟盐溶液的离子强度超过 500 mmol L^{-1}，SO_4^{2-}溶液更是达到 1620 mmol L^{-1}。尽管 SO_4^{2-}在照射下不会直接产生自由基[31]，其体系中 G6P 降解速率仍高于纯水，这可能与高离子强度延长分子三线态（T_1）寿命延长有关[27]，这也在一定程度上解释了 Cl^-体系的速率提升。在 SO_4^{2-}与 Br^-共存体系中，光解速率进一步升高，推测与 $SO_4^{\cdot-}$和 Br·协同生成、增强自由基攻击能力有关[32-34]。尽管如此，模拟盐体系中 PME 的光解速率仍显著低于天然海水，由于海水体系的复杂性，实验因此未能全面展现所有可能影响光解的组分。除卤素离子和无机阴离子外，天然海水中可能还存在其他光敏组分或协同因子（如 Fe^{3+}、微量有机物等）进一步促进了有机磷的光解反应。

从整体反应过程看，G6P 的光化学命运由其分子结构和环境条件共同主导。由于其自身光吸收受限，光解过程高度依赖水中溶解态有机物共同作用的能量与电子传递，通过生成·OH、$^1O_2$、$^3DOM^*$等高反应性 RIs，激发分子并调控反应的主导途径。在这一过程中，C–O–P 键的断裂并非简单的单键解离，而是与能量输入和电荷重排同步进行的耦合反应，可视为天然水体中多数 PME 光转化的共性机制。从环境化学的角度看，不同的水体自由基差异进一步塑造了 OPs 光转化路径：在淡水体系中，强氧化性自由基占主导，PME 光解更倾向沿高驱动力的氧化途径推进；而在高盐度海水体系，由于离子强度高、卤化物丰富，反应路径更倾向于卤素取代及加成过程。由此带来的脱磷效率和残留形态差异，将直接影响磷的生物可利用性和循环速率。

需要指出的是，本研究基于固定辐照光源和特定水体组分，揭示了 G6P 在简化体系中的光解机制，其在真实水生系统中的光化学转化规律更为复杂。光化学过程作为浅水和高透明度水体中不可忽略的非生物脱磷途径，对生态平衡的调控作用已得到初步印证。围绕该机制，未来应系统耦合光化学过程与水体生态响应，量化不同水域光介导脱磷的贡献，为磷循环管理与生态修复提供科学依据。

4. 结论

G6P 的紫外吸收主要集中在 200–290 nm 短波区域，其直接光解能力较弱，光转化过程依赖于间接激发通道及自由基的参与。理论计算表明，自由基并非直接攻击磷酸基团，而是优先作用于糖-磷酸键连接区域，削弱分子结构稳定性并诱导脱磷。在此基础上，不同水体介质对 G6P 光解效率表现出显著调控作用：在三种光源辐照条件下，短波光照更有利于光解进行；从介质类型来看，光解速率常数呈淡水＞海水＞纯水的趋势。DOM 及 RIs（尤其是 $^3DOM^*$）是驱动 PME 光转化的主导因子，其作用机制以自由基氧化为主，而非单纯的电子/能量转移。总体而言，G6P 的光化学归趋由分子自身结构与环境条件共同决定：淡水体系倾向于高驱动力氧化通道主导的降解路径，而海水体系则因卤素离子丰富，更易发生卤化取代或加成反应。

5 附件

附件图见电子版(DOI 10.18307/2027.0617)。

5 参考文献

[1] Thomson Blair,Wenley Jess,Lockwood Scott, et al. Relative Importance of Phosphodiesterase vs. Phosphomonoesterase (Alkaline Phosphatase) Activities for Dissolved Organic Phosphorus Hydrolysis in Epi- and Mesopelagic Waters. Frontiers in Earth Science, 2020, 8. DOI:10.3389/feart.2020.560893.

[2] Wang Zhenhong,Gui Herong,Luo Zhuanxi, et al. Dissolved organic phosphorus enhances arsenate bioaccumulation and biotransformation in Microcystis aeruginosa. Environmental Pollution, 2019, 252: 1755-1763. DOI:10.1016/j.envpol.2019.06.126.

[3] Feng Weiying,Wang Tengke,Zhu Yuanrong, et al. Chemical composition, sources, and ecological effect of organic phosphorus in water ecosystems: a review. Carbon Research, 2023, 2(1): 12. Doi: 10.1007/s44246-023-00038-4

[4] Jiang Yongcan,Peng Yunxiao,Liu Guanglong et al. Photo-induced phosphate release from organic phosphorus decomposition driven by Fe(III)-oxalate complex in lake water. Environmental Science. 2017, (2): 563-571. DOI:10.13227/j.hjkx.201607035. [蒋永参,彭云霄, 刘广龙,等. 湖泊水体中铁(III)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根. 环境科学, 2017, (2): 563-571.]

[5] Cao XiaoYan,Liu Min,Li Ling, et al. Photolysis characteristics and influencing factors of adenosine 5'-monophosphate in seawater. Environmental Chemistry, 2024, 20(7): 292-301. DOI:10.1071/EN23077.

[6] Liu Guanglong,Tang Qian,Zhou Yiyong, et al. Photo-induced phosphate released from organic phosphorus degradation in deionized and natural water. Photochemical & Photobiological Sciences, 2017, 16(4): 467-475. DOI:10.1039/c6pp00313c.

[7] Guo Minli,Li Xiaolu,Wang Yi, et al. New insights into the mechanism of phosphate release during particulate organic matter photodegradation based on optical and molecular signatures. Water Research, 2023, 236: 119954. DOI:10.1016/j.watres.2023.119954.

[8] 郭敏丽. 颗粒有机物矿化驱动磷释放的光化学机制及其环境效应研究[学位论文]. 武汉：华中农业大学, 2024.

[9] Degani Chemda,Halmann Mordechai. Solvolysis of Phosphoric Acid Esters. Hydrolysis of Glucose 6-Phosphate. Kinetic and Tracer Studies. Journal of the American Chemical Society, 1966, 88(17): 4075-4082. DOI:10.1021/ja00969a033.

[10] Izatt Reed M.,Rytting J. Howard,Hansen Lee D., et al. Thermodynamics of Proton Dissociation in Dilute Aqueous Solution. V. An Entropy Titration Study of Adenosine, Pentoses, Hexoses, and Related Compounds[1a,b]. Journal of the American Chemical Society, 1966, 88(12): 2641-2645 .DOI:10.1021/ja00964a003.

[11] Bai Shuming,Mansour Ritam,Stojanović Ljiljana, et al. On the origin of the shift between vertical excitation and band maximum in molecular photoabsorption. Journal of Molecular Modeling, 2020, 26(5): 107. DOI:10.1007/s00894-020-04355-y.

[12] Namazian Mansoor,Almodarresieh Hora A.,Noorbala Mohammad R., et al. DFT calculation of electrode potentials for substituted quinones in aqueous solution. Chemical Physics Letters, 2004, 396(4): 424-428.

[13] Tomasi Jacopo,Mennucci Benedetta,Cammi Roberto. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Chem. Rev., 2005, 105(8): 2999-3094. DOI:10.1002/chin.200542292.

[14] Schweitzer Claude,Schmidt Reinhard. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. Chem. Rev., 2003, 103(5): 1685-1758. DOI:10.1002/chin.200329267.

[15] Triantaphylidès Christian and Halmann Mordehai. The photochemistry of phosphorus compounds. Part X. Photolysis of disodium α-

D-glucose 6-phosphate in aqueous solution under nitrogen or oxygen. Journal of the Chemical Society-perkin Transactions 1, 1975, 6: 34-40. DOI:10.1039/P29750000034.
[16] Berg Stephanie M.,Wammer Kristine H.,Remucal Christina K.. Dissolved Organic Matter Photoreactivity Is Determined by Its Optical Properties, Redox Activity, and Molecular Composition. Environmental Science & Technology, 2023, 57(16): 6703-6711. DOI:10.1021/acs.est.3c01157.
[17] Harvey Jacob. Molecule Origins of Dipolar Character in Excited Electronic States, 2020. DOI:10.2172/1670520.
[18] Murray Jane S.,Politzer Peter. The electrostatic potential: an overview. Wires Computational Molecular Science, 2011, 1(2): 153-163. DOI:10.1002/wcms.19.
[19] Zhao Yilin, Liu Min, Zhou Limin et al. The Effect of Common Components in Seawater on the Photolysis Kinetics of Two Organophosphorus Compounds. Periodical of Ocean University of China. 2024,54(07):56-62. DOI:10.16441/j.cnki.hdxb.20230093. [赵一霖,刘敏,周立敏等. 海水中常见组分对两种有机磷光解动力学影响.中国海洋大学学报(自然科学版),2024,54(07):56-62.]
[20] Xu Shangjie,Shen Jianquan,Chen Shen, et al. Active oxygen species (1O2, O2·−) generation in the system of TiO2 colloid sensitized by hypocrellin B. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2002, 67(1): 64-70. DOI:10.1016/S1011-1344(02)00263-4.
[21] McNeill Kristopher, Canonica Silvio. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. Environmental science: Processes Impacts, 2016, 18(11): 1381-1399. DOI:10.1039/C6EM00408C.
[22] Ouyang Zhuozhi,Yang Chen,He Junheng, et al. Homogeneous photocatalytic degradation of sulfamethazine induced by Fe(III)-carboxylate complexes: Kinetics, mechanism and products. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126122. DOI:10.1016/j.cej.2020.126122.
[23] Goyal Rajendra N.,Sangal Aditi. Electrochemical oxidation of adenosine monophosphate at a pyrolytic graphite electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 557: 147-155. DOI:10.1016/S0022-0728(03)00367-X.
[24] Zhou Huaxi,Yan Shuwen,Lian Lushi, et al. Triplet-State Photochemistry of Dissolved Organic Matter: Triplet-State Energy Distribution and Surface Electric Charge Conditions. Environmental Science & Technology, 2019, 53. DOI:10.1021/acs.est.8b06574
[25] Mac, Marek, Jakob Wirz and Jan Najbar. Transient Radicals Formed by Electron Transfer between inorganic ions and excited aromatic molecules in polar solvents. Helvetica Chimica Acta, 1993, 76: 1319-1331. DOI:10.1002/hlca.19930760319.
[26] 周成智. 黄河三角洲水体中有机微污染物的光解动力学模型构建[学位论文]. 大连：大连理工大学, 2018.
[27] Parker Kimberly M.,Mitch William A.. Halogen radicals contribute to photooxidation in coastal and estuarine waters. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(21): 5868-5873. DOI:10.1073/pnas.1602595113.
[28] Cheng Fangyuan,Zhang Tingting,Yang Hao, et al. Effects of dissolved organic matter and halogen ions on phototransformation of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. Journal of Hazardous Materials, 2024, 469: 134033. DOI:10.1016/j.jhazmat.2024.134033.
[29] Piscopo Antoine,Robert Didier,Weber Jean Victor. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 35(2): 117-124. DOI:10.1016/S0926-3373(01)00244-2.
[30] Ahmad Shujaat,Almehmadi Mazen,Janjuhah Hammad Tariq, et al. The Effect of Mineral Ions Present in Tap Water on Photodegradation of Organic Pollutants: Future Perspectives. Water, 2023, 15(1): 175. DOI:10.3390/w15010175.
[31] Pan Meilan, Chen Zhihao, Shan Chaon, et al. Photochemical activation of seemingly inert SO_4^{2-} in specific water environments. Chemosphere, 2019, 214: 399-407. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.09.123
[32] Berruti Ilaria,Polo-López María Inmaculada,Oller Isabel, et al. Sulfate radical anion: Laser flash photolysis study and application in water disinfection and decontamination. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 315: 121519. DOI:10.1016/j.apcatb.2022.121519.
[33] Yang Yi,Pignatello Joseph. Participation of the Halogens in Photochemical Reactions in Natural and Treated Waters. Molecules, 2017, 22(10): 1684. DOI:10.3390/molecules22101684.
[34] Wang Anna,Hua Zhechao,Wu Zihao, et al. Insights into the effects of bromide at fresh water levels on the radical chemistry in the UV/peroxydisulfate process. Water Research, 2021, 197: 117042. DOI:10.1016/j.watres.2021.117042.

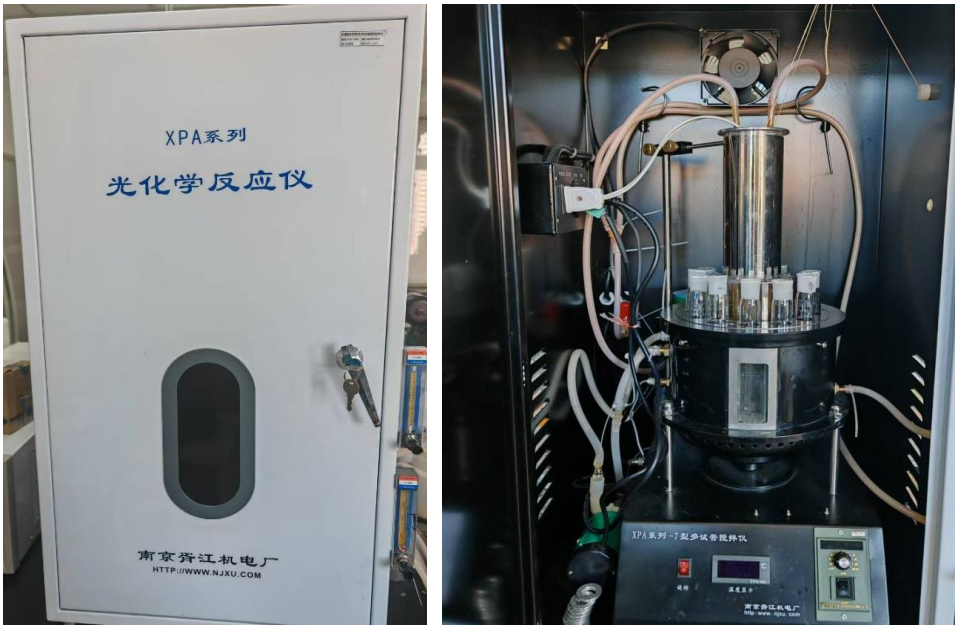

图 S1 XPA-7 化学光反应器实验装置

Figure S1 Experimental setup of the XPA-7 chemical photoreactor

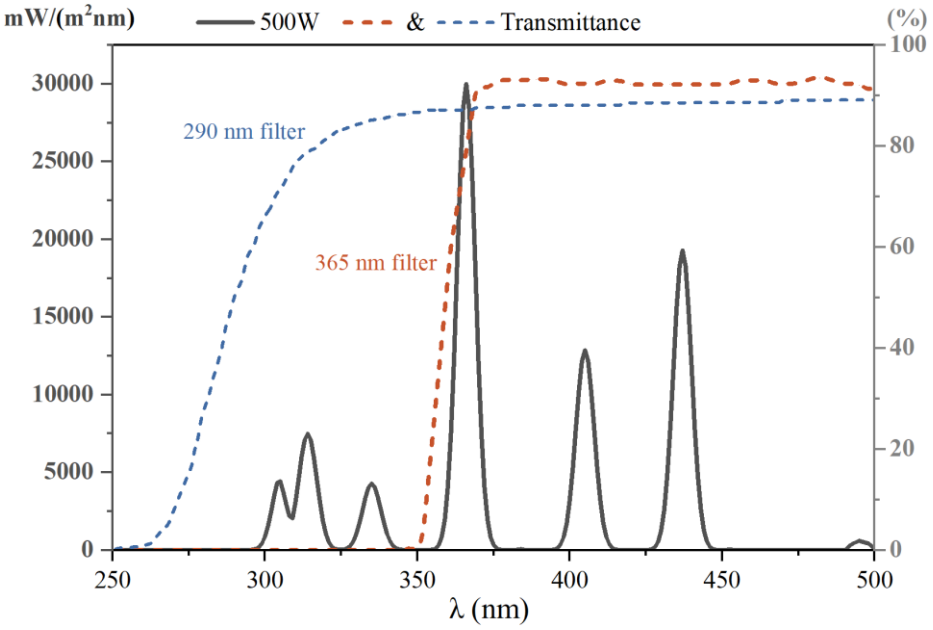

图 S2 500W 汞灯的发射光谱以及 290m 滤光片和 365nm 滤光片的透射率

Figure S2 Emission spectrum of the 500 W mercury lamp and transmittance of the 290 nm and 365 nm filters

表 S1 PME 与 $^3O_2$、DOM 和阴离子的光致能量和电子转移反应以及判断标准

Tab.S1. Photoinduced energy and electron transfer reactions of PME with $^3O_2$, DOM, and anions, and the corresponding evaluation criteria

No.	反应式	判断标准
1.1	$PME^*_{S1}+{}^3O_2(^3\Sigma_g^-)\rightarrow PME^*_{T1}+{}^1O_2(^1\Sigma_g^+)$	$E_{S1}-E_{T1}>E_\Sigma$ [1]
1.2	$PME^*_{S1}+{}^3O_2(^3\Sigma_g^-)\rightarrow PME^*_{T1}+{}^1O_2(^1\Delta_g)$	$E_{S1}-E_{T1}>E_\Delta$ [2]
1.3	$PME^*_{T1}+{}^3O_2(^3\Sigma_g^-)\rightarrow PME_{S0}+{}^1O_2(^1\Sigma_g^+)$	$E_{T1}>E_\Sigma$
1.4	$PME^*_{T1}+{}^3O_2(^3\Sigma_g^-)\rightarrow PME_{S0}+{}^1O_2(^1\Delta_g)$	$E_{T1}>E_\Delta$
1.5	PME^*_{S1} 或 $PME^*_{T1}+{}^3O_2\rightarrow PME^{\cdot+}+O_2^{\cdot-}$	$\Delta G_1=AEA(^3O_2)+VIE_{S1}$ 或 $VIE_{T1}<0$
1.6	PME^*_{S1} 或 $PME^*_{T1}+PME_{S0}\rightarrow PME^{\cdot+}+PME^{\cdot-}$	$\Delta G_2=VEA_{S0}+VIE_{S1}$ 或 $VIE_{T1}<0$ $\Delta G_3=VEA_{S1}$ 或 $VEA_{T1}+VIE_{S0}<0$ [3]
1.7	2 PME^*_{S1} 或 2 $PME_{T1}\rightarrow PME^{\cdot+}+PME^{\cdot-}$	$\Delta G_4=VEA_{S1}+VIE_{S1}$ 或 $VEA_{T1}+VIE_{T1}<0$
1.8	$PME^{-}\cdot+{}^3O_2\rightarrow PME_{S0}+O_2^{\cdot-}$	$\Delta G_5=AEA(^3O_2)+VIE_{S0}(PME^{\cdot-})<0$ [4]
1.9	$DOM^*_{T1}+PME_{S0}\rightarrow PME^*_{T1}+DOM_{S0}$	$E_{T1}(DOM)>E_{T1}(PME)$ [5]
1.10	$DOM^*_{T1}+PME_{S0}\rightarrow DOM^{\cdot-}+PME^{\cdot+}$	$\Delta G_6=VEA_{T1}(DOM)+VIE_{S0}<0$
1.11	$DOM^*_{T1}+PME_{S0}\rightarrow DOM^{\cdot+}+PME^{\cdot-}$	$\Delta G_7=VEA_{T1}(DOM)+VEA_{S0}<0$
1.12	$PME^*_{S1}+D^-$ [6] $\rightarrow PME^{\cdot-}+D^{\cdot}$	$\Delta G_8=VEA_{S1}+VIE(D^-)<0$
1.13	$PME^*_{T1}+D^-\rightarrow PME^{\cdot-}+D^{\cdot}$	$\Delta G_9=VEA_{T1}+VIE(D^-)<0$
1.14	$PME^{\cdot+}+D^-\rightarrow PME+D^{\cdot}$	$\Delta G_{10}=VIE(D^-)+VEA_{S0}(PME)<0$ [7]

1）S_0 代表基态；S_1代表第一激发单重态；T_1代表第一激发三重态；E_{S1} 和 E_{T1} 分别为 PME 的 S_1态和 T_1态的垂直跃迁能；E_Σ 为 $^3O_2$（$^3\Sigma g^-$）跃迁至 $^1O_2$（$^1\Sigma g^+$）的激发能；2）E_Δ 为 $^3O_2$（$^3\Sigma g^-$）跃迁至$^1O_2$（$^1\Delta g$）的激发能；3）ΔG_2：PME_{S0} 作为电子受体；ΔG_3：PME_{S0} 作为电子供体；4）$VIE_{S0}(PBSA^{-}\cdot)=-VEA_{S0}(PME)$。5）$E_{T1}$ 为基态至激发三重态的垂直跃迁能；6）D^-为 Cl^-、Br^-、SO_4^{2-}、NO_3^-和 HCO_3^-；7）$VEA_{S0}(PME^{\cdot+})=-VIE_{S0}(PME)$。

电子转移反应的 ΔG 通过下式计算：

$$\Delta G=VIE+VEA$$

其中，VIE 代表电子供体的垂直电离能（**Vertical Ionization Energy**，VIE），VIE 越小，提供电子能力越强；VEA 代表电子受体的垂直电子亲和势（**Vertical Electron Affinity**，**VEA**），VEA 越小，接受电子能力越强。VIE 和 VEA 可以通过下式计算：

$$VIE_{S0}=E(\text{电子供体}-e)-E(\text{电子供体})$$
$$VEA_{S0}=E(\text{电子受体}+e)-E(\text{电子受体})$$

其中，E（电子供体）和 E（电子供体-e）分别表示电子供体及其失去一个 e 后的能量，E（电子受体）和 E（电子受体+e）分别表示电子受体及其得到一个 e 后的能量，能量计中均采用电子受体的平衡结构。5'-AMP^*的 VIE 和 VEA 分别通过下面公式计算。

$$VIE_{S1}=VIE_{S0}-E_{S1},\ VIE_{T1}=VIE_{S0}-E_{T1}$$
$$VEA_{S1}=VEA_{S0}-E_{S1},\ VEA_{T1}=VEA_{S0}-E_{T1}$$

其中，S_0 代表基态；S_1 代表第一激发单重态；T_1代表第一激发三重态；E_{S1} 和 E_{T1} 分别为 5'-AMP 的 S_1 态和 T_1 态的垂直跃迁能；$^3O_2$ 接受电子的能力通过绝热电子亲和势（**Adiabatic Electron Affinity**，AEA）评价。其中，E ($O_2^{\cdot-}$)的计算使用 $O_2^{\cdot-}$的最优结构。

$$AEA = E(O_2^{\cdot-}) - E(O_2)$$

表 S2 不同溶液介质的 pH 值

Tab.S2 pH values of different solution media

No.	Solution	pH
1	NO_3^-	6.86
2	HCO_3^-	8.36
3	NO_3^-+HCO_3^-	8.22
4	NO_3^-+HCO_3^-+DOM	6.08
5	Freshwater	7.96
6	Cl^-	7.09
7	SO_4^{2-}	7.24
8	Br^-	7.03
9	Cl^-+Br^-	7.18
10	Cl^-+SO_4^{2-}	6.94
11	Seawater	8.37

表 S3 海水和淡水样品中的组分信息

Tab. S3 Composition information of seawater and freshwater samples

位置	**样品类型**	**pH**	**盐度 (‰)**	**DO (mg L^{-1})**	**NO_3^- (mg L^{-1})**	**HCO_3^- (mg L^{-1})**	**Cl^- (g L^{-1})**	**Br^- (g L^{-1})**	**DOC (mg L^{-1})**
青岛	海水	8.02	31.44	7.81	0.14	187.4	15.8	0.05	3.18
白洋淀	淡水	8.21	0.27	6.76	0.87	216.31	0.16	/	12.13