J. Lake Sci.(湖泊科学),2027,39(4):000-000
DOI: 10.18307/2027.0413
©2027 by *Journal of Lake Sciences*

典型浅水湖泊水体中 DOM 光化学转化下碳、磷组分变化特征响应*

卞宏辰[1,2]，张殿伟[1,2]，张文强[1**]，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）

摘　要：溶解性有机磷（DOP）作为湖泊内源磷的重要来源，通常以含磷有机分子或含磷官能团形式存在于溶解性有机质（DOM）体系中，其转化过程与 DOM 中有机碳结构变化密切相关。然而，在 DOM 光降解过程中碳组分与磷组分的变化特征响应仍缺乏系统认识。为此，本研究以白洋淀水体为对象，通过光照模拟实验，结合三维荧光光谱和超高分辨质谱，系统探究了光解过程中 DOM 光学性质、DOM 分子组成及磷组分的演变特征。结果表明：光辐射显著改变 DOM 光学性质，腐殖化指数（HIX）0.71±0.06 下降至 0.64±0.07；分子组成上发生脱芳构化与加氧裂解，不饱和度(DBE-O)/C 降低、氧化态（NOSC）升高，脂质减少而单宁类增加。含磷组分中，CHOP 是主要的光解物种；三重激发态 DOM（^{3}DOM*）对无机磷释放贡献最大，淬灭后无机磷释放量降低 60.17%。DOM 碳组分和磷组分均发生变化，其中 Pi 释放呈现初期较快、后期趋缓的特征。本研究从分子尺度表征了统一光照条件下 DOM 碳组分与磷组分的变化特征，为深入理解湖泊内源营养循环过程提供了新的理论依据。

关键词：溶解性有机质；光化学转化；有机磷；磷组分转化；FT-ICR MS

Response characteristics of carbon and phosphorus fractions to photochemical transformation of dissolved organic matter in typical shallow lake waters*

Bian Hongchen[1,2], Zhang Dianwei[1,2], Zhang Wenqiang[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 of Sciences, Beijing* 100049, *P.R. China*)

Abstract: Dissolved organic phosphorus (DOP) is a critical internal phosphorus source in lake ecosystems. It occurs in dissolved organic matter (DOM) as phosphorus-bearing organic molecules and functional groups. Its transformation is closely related to changes in the organic carbon structure of DOM. However, systematic knowledge of how carbon and phosphorus fractions respond to DOM photodegradation remains limited. Light exposure markedly changes the optical properties of DOM and decreases the humification index (HIX) from 0.71±0.06 to 0.64±0.07. Molecular changes in DOM include de-aromatization and oxygenative cleavage. These changes are supported by lower (DBE-O)/C values of unsaturation, a higher nominal oxidation state of carbon (NOSC), reduced lipid abundance, and increased tannin-like compound abundance. CHOP is the dominant photodegradation form among all phosphorus-containing species. Triplet-state DOM (3DOM*) is the main driver of inorganic phosphorus release, and this contribution decreases by 60.17% after quenching treatment. Both carbon and phosphorus fractions of DOM undergo phototransformation. Inorganic phosphorus release shows a fast initial phase followed by a slow sustained phase. This study examines molecular-scale changes in carbon and phosphorus fractions of DOM under consistent light conditions. The findings provide new theoretical references for understanding endogenous nutrient cycling in lakes.

Keywords: Dissolved organic matter; photochemical transformation; organic phosphorus; phosphorus fraction transformation; FT-ICR MS

* 2026-04-20 收稿；2026-07-28 收修改稿；2026-07-29 录用。
内蒙古自治区鄂尔多斯市科技重大专项（ZD20232315）资助。
** 通信作者；Email: wqzhang @rcees.ac.cn

湖泊作为陆地水环境的重要组成部分，在全球碳与营养盐循环中发挥着关键作用，是驱动多种元素发生生物地球化学反应的敏感界面[1]。其中，磷元素（P）常被视为制约湖泊初级生产力的重要营养因子，其赋存形态与生物有效性直接影响水生生态系统的营养水平及生态演替方向[2-4]。相比于无机磷（Pi），以溶解性有机磷（DOP）为代表的有机磷（OP）库作为潜在的再生磷源，对于维持湖泊内部营养供给具有不可忽视的作用[5]。然而，DOP 并非以游离态独立存在，而是镶嵌于溶解性有机质（DOM）复杂碳骨架之中[6]。碳（C）与磷（P）在分子尺度上的紧密共轭关系，决定了 DOP 的转化必然牵动 DOM 碳骨架的重构与迁移，这种微观层面的深度耦合，表明湖泊碳-磷循环之间不可分割的内在联系[7]。因此，DOM 不仅是碳循环的载体，更是解析碳-磷协同演变机制的关键介质。

在多种环境驱动力中，光辐射被认为是驱动湖泊表层水体中 DOM 转化的关键非生物过程[8]。光化学过程不仅能够通过“光漂白”等效用重塑 DOM 的光学特征，还可通过激发态反应途径生成活性中间产物（RIs），诱导分子内部的断裂、重组及氧化降解[9]。同时，DOM 在发生分子层面重构时，碳链骨架的断裂不仅改变了 DOM 分子的整体构成，也可能通过调节含磷基团的空间可及性、络合状态及微环境稳定性，间接影响其释放行为与后续转化路径[10]。然而，目前针对 DOM 光化学转化的研究，多侧重于碳组分降解规律或磷组分释放动态的独立解析，较少在同一体系中综合比较 DOM 碳组分与磷组分的变化[11-12]。尤其是从分子组成角度系统比较二者光照前后响应特征的研究仍相对有限，限制了对 DOM 光化学过程的综合认识。

为此，本研究以典型浅水湖泊—白洋淀水体为对象开展光辐射模拟实验，结合三维荧光光谱（EEM）和傅里叶变换离子回旋共振质谱技术（FT-ICR MS）分子组成分析，比较光照前后 DOM 碳组分、DOP 分子组成及 Pi 释放特征的变化，以期为理解浅水湖泊 DOM 光化学转化及其潜在营养效应提供分子尺度证据。

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

白洋淀（38°44′~38°59′N，115°45′~116°07′E）地处中国北方河北省境内，是典型的浅水型湖泊湿地[13]。本研究聚焦光诱导的物质循环，水体应具备充足的光照条件，基于前期的调研结果，结合卡尔森营养状态指数评价（详见补充材料）和水体透明度，选取了圈头、藻杂淀和枣林庄三个样点开展实验，分别代表中营养、轻度富营养和中度富营养状态，且样点透明度均大于 0.8 m。样品于 2025 年 7 月，通过采水器采集水面下 0.5 m 处水样，收集于 1000 mL 黑色聚乙烯瓶中并密封避光保存，所有样品在同一天内完成采集，并尽快运回实验室处理。预留约 100 mL 未过滤样品用于测定 TP 等需不过滤的指标，其余样品经 0.45 μm 聚醚砜（PES）滤膜过滤后，于-20 ℃条件下避光冷冻保存，分析前充分解冻[14]。使用 Ultrameter II^{TM} 6PFC^{E} & 4P 水质分析仪测量温度（*T*）、pH 和电导率（Cond）；浊度仪 HANNA-HI98703 测量浊度（NTU），通过塞氏盘法测量水体透明度（SD）。具体样点信息见图 1，水质基础信息详见表 1，各点位 DOM 组成差异及光化学响应异同详见补充材料附图 I 和附图 II。

1.2 光照实验设计

光化学实验在 XPA-7 光化学反应器中进行（详见补充材料图 III），光源为 500 W 汞灯，并配备 290 nm 截止滤光片，用于在 λ>290 nm 的控制条件下诱导光化学反应汞灯辐射强度及滤光片透过率见图 IV）。由于汞灯呈离散特征发射，本实验旨在比较不同样品的相对光化学响应，而非严格模拟自然太阳光照条件。实验在室温（约 25 ℃）条件下进行，并通过冷凝冷却器和通风装置减弱灯源产热对体系的影响。对于每个实验样点，设置 3 组平行样进行光照处理，同时设置 3 组以铝箔包裹的样品作为黑暗对照。光照实验持续 48 h，每隔 12h 取样一次。有机磷（OP）浓度定义为总磷（TP）与 Pi 的差值，采用国标钼酸铵分光光度法（GB 11893-89）进行测定，TP 样品经消解后测定，Pi 直接测定（未消解）。标准曲线浓度梯度为 0、10、20、40、60、80 μg/L，每个样品设 3 个平行。将 $\ln(DOP_t/DOP_0)$对时间 t 作图，可拟合得到准一级反应速率常数 k。

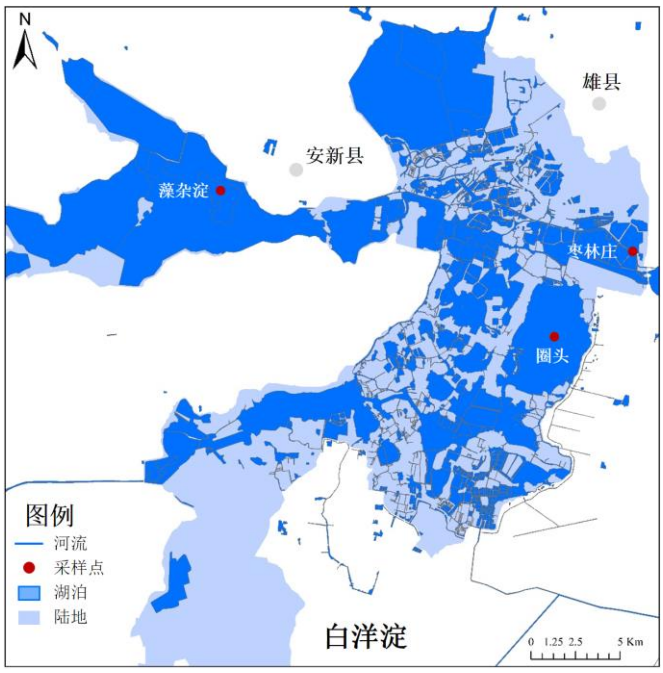

图 1 采样点分布图

Fig.1 Distribution map of sampling sites

表 1 采样点基础信息

Tab.1 Basic information of the sampling sites

	藻杂淀	枣林庄	圈头
经度(E)	115.878038°	116.082058°	116.045322°
纬度 (N)	38.917116°	38.902355°	38.865609°
温度 (°C)	22.7	23.4	22.4
DO (mg/L)	9.13	6.68	8.01
电导率(μS/cm)	380.5	498.5	282.2
pH	8.01	7.57	7.93
浊度	8.41	20.11	5.04
DOC (mg/L)	14.38	11.15	6.19
SD (m)	1.33	0.83	1.26
Chla	15.06	17.80	5.52
TP (mg/L)	0.16	0.18	0.12
TN (mg/L)	0.66	1.76	0.47
TSI	53.22	60.01	47.68

为阐明 RIs（主要包括·OH、$^1O_2$ 和 $^3DOM^*$）在 DOM 光解过程中的作用，分别加入异丙醇（IPA）、叠氮化钠（NaN_3）和山梨酸（SA）作为淬灭剂，初始浓度均为 1 mM，以优先清除体系中的·OH、$^1O_2$ 和 $^3DOM^*$。需要指出的是，上述淬灭剂具有相对选择性而非绝对专一性，在实际反应体系中可能存在一定程度的交叉淬灭，因此相关结果主要用于反映不同 RIs 作用的相对强弱及其贡献趋势[10]。

1.3 分析方法

1.3.1 光学特性分析　水体中 DOM 在光辐射前后，采用岛津 RF-6000 型荧光光谱仪，搭配光程为 1 cm 的石英比色皿进行三维荧光光谱（EEM）测定，激发波长（Ex）范围为 220~450 nm（间隔 2 nm），发射

波长（Em）范围为 250~600 nm（间隔 1 nm），扫描速度为 30000nm min^{-1}。样品的原始 EEM 数据均经过仪器响应校正、Milli-Q 水空白扣除、Rayleigh 和 Raman 散射去除以及内滤效应校正。在此基础上，计算荧光指数（FluI）、荧光区域积分（FrI）、生物源指数（BIX）、腐殖化指数（HIX）和最大荧光强度 F_{max}。其中，FrI 通过对 EEM 光谱中特定 Ex/Em 波长范围内的荧光强度进行积分，可用于表征 DOM 不同荧光区域组分的贡献及其在光照前后的相对变化；FluI 为在激发波长为 370 nm 时，计算发射波长 450 nm 与 500 nm 处的荧光强度比值；BIX 为在激发波长为 310 nm 时，为发射波长 380 nm 与 430 nm 处荧光强度的比值；HIX 在激发波长为 254 nm 条件下，定义为发射波段 435~480 nm 与 300~345 nm 荧光强度积分之比[15]。

1.3.2 DOM 的 FT-ICR MS 分析　在 FT-ICRMS 分析前，水样经 0.45 μm 滤膜过滤后由 Agilent Bond Elut PPL 萃取柱（1.0 g，6 mL）进行固相萃取（SPE）。水样以 1mol/L 甲酸逐滴酸化至 pH＝2，依次以 12 mL 色谱纯甲醇和 12 mL 的 0.01 mol/L 甲酸溶液活化柱子；随后缓慢加入一定体积样品，使其以约 5 mL min^{-1} 的流速通过萃取柱以富集目标化合物（样品体积按 DOC 计算，并考虑约 50%的 DOC 损失，最终富集的有机碳含量约为 100 mg）；加入 18 mL 0.01 mol/L 甲酸淋洗柱子，去除盐分；氮吹干燥柱子，用 12 mL 甲醇洗脱，收集洗脱液；洗脱液经氮吹至溶液中甲醇完全挥发且无可见液体残留后，置于-20 ℃保存；进行 FT-ICRMS 测定前，用 1 mL 甲醇/水（1:1，v/v）或甲醇复溶，最后经稀释后用于上机测试（注意，SPE 可能低估 DOM 中的脂肪族/中性部分的含量，且 FT-ICR MS 峰的相对丰度可能会受到基质效应和电离条件的影响[16]）。

样品采用 Bruker SolariX 15 T FT-ICR MS 进行测定。取 200 μL 样品直接进样，电离方式为电喷雾电离源（ESI），采用负离子模式检测。进样方式为连续注入，流速 120 μL/h；毛细管入口电压 4 kV；离子累积时间 0.2 s；采集质量范围 m/z 100~1600。谱图以 4 M 数据点、32 位数据采样，并对时域信号叠加 300 次以提高信噪比。测试前使用 10 mmol/L 甲酸钠对仪器进行外标校准，测试后采用已知分子式的 DOM 进行内标校正。校正后，质量测量误差均控制在 1 ppm 以内。随后通过 Bruker 的 Data Analysis 软件进行峰识别，质谱数据采用 DOM 中已知的 CHO 类化合物进行内标校准，校准后按照如下参数进行分子式匹配：S/N>4，分析质量范围为 100-800 Da，元素组成设定：$^{12}C_{1\text{-}60}$,$^{13}C_{0\text{-}1}$,$^{1}H_{1\text{-}120}$,$^{16}O_{1\text{-}50}$,$^{14}N_{0\text{-}5}$,$^{32}S_{0\text{-}2}$,$^{31}P_{0\text{-}2}$ 和 $^{35}Cl_{0\text{-}1}$ 得到可能分子式结果，当一个 m/z 值对应多个可能的分子式时，采用同系物规则和最小杂原子个数规则进行正确分子式筛选，最终筛选结果保证 90%以上分子式正确[17]。需指出，受仪器分辨率限制，高分子量区域的分子式指认可能存在一定误差，但样品均在相同条件下分析，所得出的整体分布特征仍可信。本研究将 Cl 纳入候选元素范围，主要用于识别其与含 P 分子式之间的竞争性赋值，并排除潜在假阳性。天然湖泊水体中有机氯含量极低、且多数有机氯在 ESI(-)模式下电离效率有限[18-19]，最终判定为含 Cl 的分子式单独归类，不纳入后续 DOM 和 DOP 的组成及分子参数统计。

1.3.3 基于 FT-ICR MS 的组分划分与参数计算

（1）分子结构划分

依据 H/C 与 O/C 原子比的分布范围对分子式进行分类，包括：（1）脂质（1.5≤H/C≤2，0≤O/C≤0.3）；（2）蛋白质（1.5≤H/C≤2.2，0.3≤O/C≤0.67）；（3）碳水化合物（1.5≤H/C≤2.4，0.67≤O/C≤1.2）；（4）不饱和烃（0.7≤H/C≤1.5，0≤O/C≤0.1）；（5）木质素/富羧基脂环分子类物质（0.7≤H/C≤1.5，0.1≤O/C≤0.67）；（6）单宁类（0.5≤H/C≤1.5，0.67≤O/C≤1.2）；（7）缩合芳香结构（0.2≤H/C≤0.7，0≤O/C≤0.67）[20]。

（2）分子式参数计算

依据分子式解析与赋值结果，获得每个样本中 DOM 的分子化学参数，计算方法如下：

$$O/C_w = \Sigma(O/C_i \times M_i) \quad (1)$$

$$H/C_w = \Sigma(H/C_i \times M_i) \quad (2)$$

$$N/C_w = \Sigma(N/C_i \times M_i) \quad (3)$$

$$C_w = \Sigma(C_i \times M_i) \quad (4)$$

$$M_w = \Sigma(m_i \times M_i) \quad (5)$$

$$\text{Double bond equivalent (DBE)} = \frac{1}{2}(2C + N - H + 2) \quad (6)$$

$$DBE_w = \Sigma(DBE_i \times M_i) \quad (7)$$

$$AI_{mod} = (1 + C - \frac{1}{2}O - S - \frac{1}{2}N - \frac{1}{2}P - \frac{1}{2}H) / (C - \frac{1}{2}O - N - S - P) \quad (8)$$

$$AI_{mod,W} = \Sigma(AI_{mod} \times M_i) \quad (9)$$

$$(DBE\text{-}O)/C = (\frac{1}{2}(2C+N-H+2) - O)/C \quad (10)$$

$$NOSC=4-(4C+H-2O-3N-2S)/C \quad (11)$$

其中，C、H、O、N、S 和 P 分别代表碳、氢、氧、氮、硫和磷的每个化学式所含的原子数量。M_w 为分子量的加权平均值，峰信号强度（M_i）数值来自质谱中对应峰的相对信号强度，分子参数（如 H/C、O/C、NOSC）通过强度加权平均法计算。分子碳骨架的相对不饱和程度及缩合特征通过（DBE-O）/C 评估，该指标是 DOM 高分辨质谱研究中常用的经验参数，其中 DBE-O 用于弱化含氧官能团对 DBE 比较的影响，C 数归一化则可降低分子大小差异造成的偏差[21]。碳的标称氧化态（NOSC）用于反映特定分子式的氧化还原电位，MLB_L%通过将 H/C≥1.5 的分子式信号强度总和除以总信号强度计算得出，用于评估有机物的不稳定性[11,22]。修正芳香性指数（AI_{mod}）根据其定义，AI_{mod} > 0.66 对应缩合或多环芳香结构，0.66 ≥ AI_{mod} >0.5 为维管植物来源多酚类，AI_{mod} < 0.5 且 H/C < 1.5 为高度不饱和及酚类结构[22]。

1.4 数据分析

本研究采用 SPSS26.0 进行统计分析，主要用于光照前后及不同处理组间数据的显著性检验。Origin2021 用于柱状图、散点图、折线图及动力学拟合图的绘制；ArcMap10.8 用于研究区域及采样点分布图制作；R4.4.1 主要用于 FT-ICRMS 分子组成数据的可视化分析。所有统计分析的显著性水平设定为 P<0.05。

2 结果

2.1 光照后 DOM 荧光特性变化

如图 2.a 和 2.b 所示为水样光辐射前后的平均荧光光谱，光辐射后样品的荧光信号整体减弱，多个特征荧光峰强度明显降低，且高荧光强度等值区域的范围收缩。荧光参数均呈现下降趋势（图 2.c），其中 F_{max} 下降最明显，由 24763±2913 降至 19361±3017；BIX 和 HIX 分别从 1.03±0.06 和 0.71±0.06 下降至 0.96±0.06 和 0.64±0.07。而 FrI 和 FluI 光照前后的变化相对较小，下降幅度为 4.17%和 3.93%。

2.2 DOM 光辐射下的分子变化特征

根据元素组成，DOM 可分为 CHO、CHNO、CHOS、CHNOS 及含 P 的 CH(N,O,S)P 等类别。其元素组成以 C、H、O 为主（占比超过 66%），而 N、P、S 等杂原子的总体占比较低。光辐射后，DOM 各元素组分整体变化幅度较小（不超过 3.1%），但不同组分间的占比呈现差异化响应。其中，CHNO 与 CHO 类组分占比下降（分别从 23.15%±1.36%和 68.01%±0.42%降低至 21.05%±0.93%和 66.87%±1.18%），而含 S 的 CHNOS 和 CHOS 类组分占比分别上升从 1.35%±0.27%升至 1.61%±0.10%以及从 5.81%±0.96%升至 8.82%±2.29%。含 P 组分（CH(N,O,S)P）占比不足 2%，光辐射后变化不显著。

从分子量分布来看，DOM 分子主要集中于 300-500 Da 区间，占比超过 66%。光辐射后，0-500 Da 范围内的分子占比总体下降，其中降幅最大的为 200-300 Da 和 300-400 Da 区间，分别下降 2.83%和 1.79%。与此同时，500-800 Da 区间的分子占比则有所上升，增幅为 1.00%-2.07%。另外，DOC 浓度发生明显降低，圈头从(6.19±0.45) mg/L 降至(3.31±0.32) mg/L，藻杂淀从(14.38±0.67) mg/L 降至(6.46±0.47) mg/L，枣林庄(11.15±0.72) mg/L 降至(5.02±0.22) mg/L（图 3.f）。

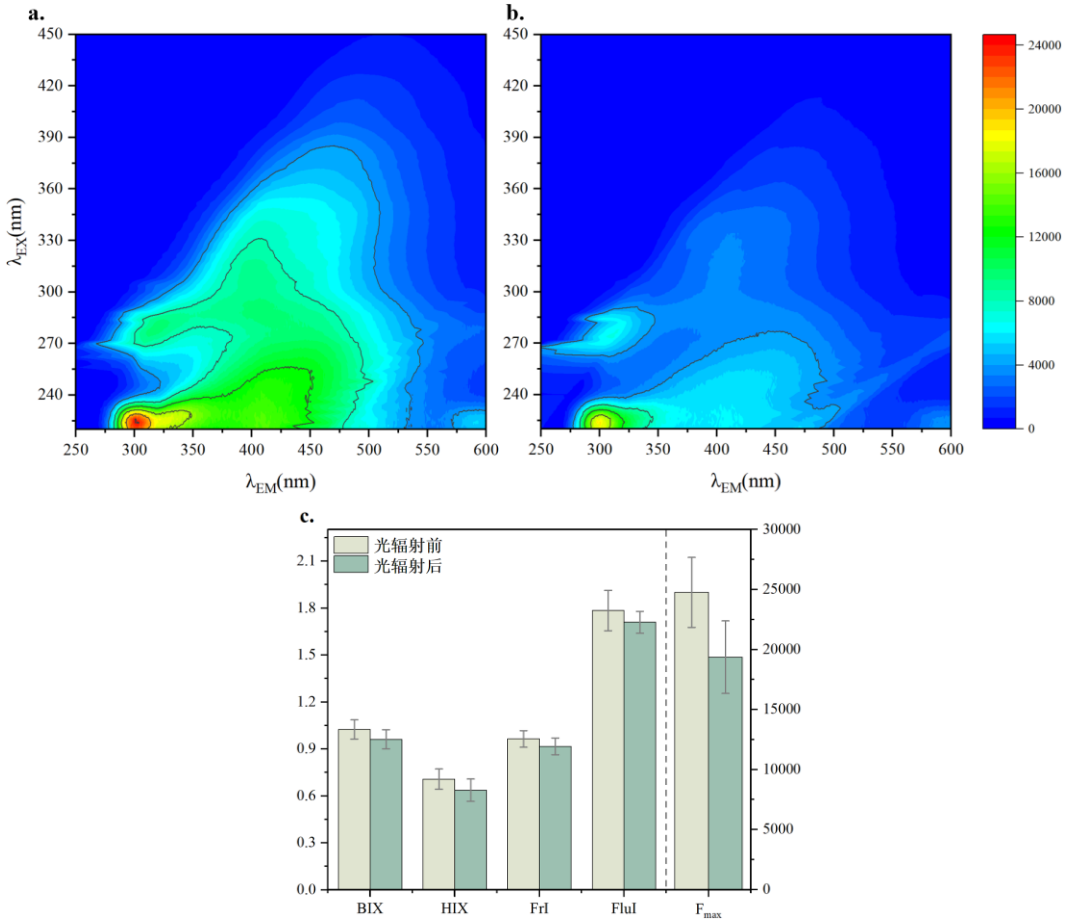

图 2 DOM 荧光特性变化。a-b.水样光照前后的荧光光谱均值对比。**c.**荧光参数光照前后变化（包括 FluI、FrI、BIX、HIX 和 F_{max}）。

Fig.2 Changes in DOM fluorescence characteristics. a-b. Comparison of mean fluorescence spectra of water samples before and after light irradiation. c. Changes in fluorescence parameters before and after light irradiation (including FluI, FrI, BIX, HIX and F_{max})

图 3c、d 展示了光照前后 DOM 的 Van Krevelen（VK）散点分布特征。散点主要集中于木质素类与蛋白质类分区，占比分别为 78.96%±0.98%和 10.51%±0.79%。在光辐射作用下，DOM 分子在 VK 图中的整体分布格局并未发生显著改变。其中，脂质类和木质素类组分的占比在光照后呈下降，占比分别从 5.19%±0.96%降低至 3.40%±0.23%和 78.96%±0.98%下降至 78.43%±0.46%；而单宁类和蛋白质类组分整体增加，增幅分别为 1.37%±0.30%和 1.19%±0.16%；其余组分变化相对较小，幅度均小于 0.4%（图 3.e）。

2.3 光辐射诱导 DOM 释 Pi 过程

如图 4.a 所示，光照前圈头、藻杂淀和枣林庄的 DOM 样品中 Pi 浓度分别为 0.034±0.0017、0.038±0.0051 和(0.032±0.0010) mg/L。经光辐射后，各点位 Pi 浓度均有所升高。以光照前后 Pi 浓度差值计算浓度增加量（ΔPi）发现，圈头、藻杂淀和枣林庄样品的 ΔPi 依次升高，由(0.019±0.0011) mg/L 增加

至(0.032±0.0016) mg/L。为进一步区分微生物矿化过程对 DIP 释放的影响，本研究设置了相应的黑暗对照实验。结果表明，在无光条件下，各营养等级 DOM 样品中的有机磷组分未见显著降低，整体保持相对稳定（图 4.b）。且动力学分析表明，不同点位 DOM 的一级光解动力学常数 k 并未表现出明显的组间分异。

为进一步探究 RIs 对 DOM 光降解的影响，我们针对典型 RIs 开展了淬灭实验。加入不同淬灭剂后，有机磷组分的 k 均受到不同程度抑制（图 4.c）。其中，淬灭 $^{3}DOM^{*}$ 后对抑制作用最为显著，k 值由（4.90±0.17）$\times10^{-3}$ 降至（1.78±0.15）$\times10^{-3}$，Pi 释放量降低了约 60.17%；相比之下，·OH 和 $^{1}O_2$ 被淬灭后，Pi 释放量分别降低了 38.30%和 12.21%。

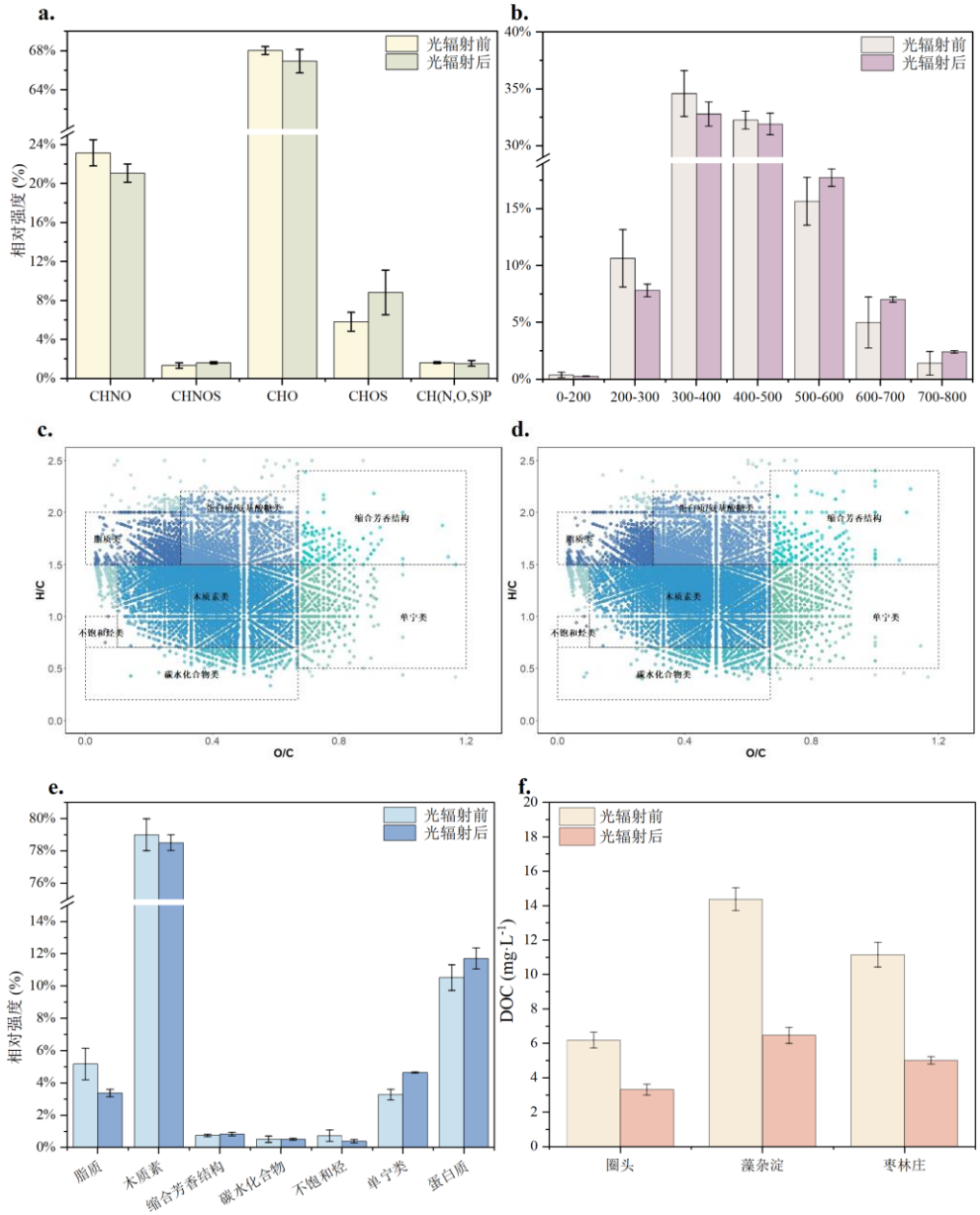

图 3 DOM 光照前后的 FT-ICR MS 组成变化: (a)光照对分子不同元素组成的影响对比; (b)分子量光照前后的占比变化; (c)~(d)DOM 光辐射前后的 VK 散点图; (e)VK 组分的光照前后差异; (f)圈头、藻杂淀和枣林庄点位光照前后的 DOC 浓度

Fig.3. Changes in FI-ICR MS composition of DOM before and after light irradiation: (a)Comparison of elemental composition changes induced by light; (b) Proportion shifts in molecular weight; (c)–(d)VK scatter plots pre- and post-irradiation; (e)Differences in VK components between pre- and post-irradiation; (f)DOC concentrations at Quantou, Zaozadian, and Zaolinzhuang before and after light irradiation

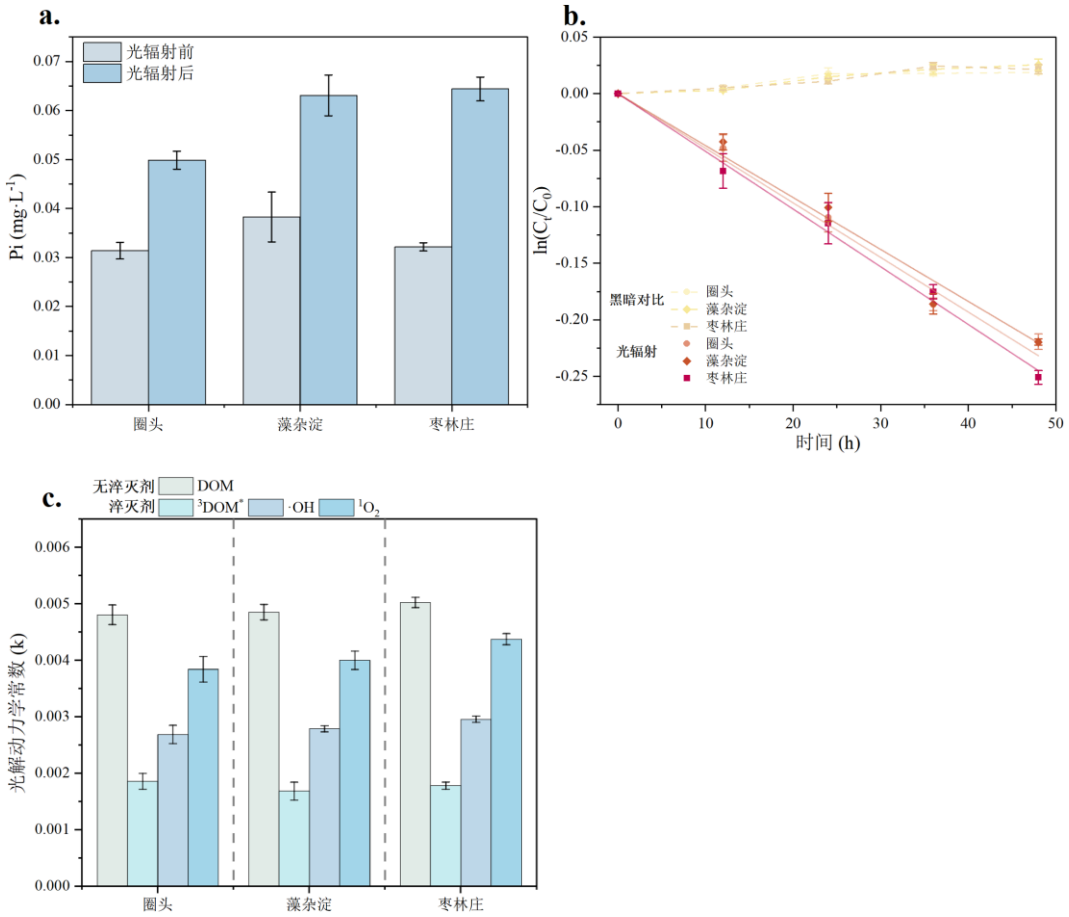

图 4 光诱导的 DOP 光解与 Pi 释放: (a)光辐射前后不同点位的 Pi 含量; (b)不同点位样品光照和黑暗条件下 DOP 的降解曲线; (c)添加淬灭剂后 DOP 光解动力学常数 k 的变化

Fig. 4. Light-induced DOP photodegradation and Pi release: (a)Pi concentrations at different sampling sites pre- and post-irradiation; (b)DOP degradation curves under light versus dark conditions; (c)Changes in photodegradation kinetic constant (k) after quencher addition

2.4 光解过程中 DOP 的组成转化特征

DOM 中含磷分子统称为 DOP，根据元素组成，DOP 可分为 CHNOP、CHNOSP、CHOSP 和 CHOP，优势组分为 CHNOP，光照前占 52.31%±5.53%（图 5.a）。光辐射驱动了 DOP 组分的重分配，其中 CHNOSP 组分占比降低（从分别从 13.02%±1.87%降至 9.09%±0.20%），而 CHOP 和 CHOSP 组分占比均小幅度上升，分别从 10.00%±2.50%和 10.53%±3.15%增至 10.53%±3.15%和 28.30%±5.17%。

DOP 的分子量总体分布于 400~800 Da 范围，集中在 400-500 Da 区间的分子占比最多（占比超过 33%）。与 DOM 的变化趋势一致，光辐射后中低分子量（400-600 Da）组分的相对占比有所下降，其中 500-600 Da 区间从 26.01%±5.78%降至 22.10%±5.02%；与之相反，高分子量区间（600~800 Da）的占比则呈现上升态势，其中 700~800 Da 的分子从 10.38%±5.48%升至 14.86%±6.94%。

基于 VK 分类，DOP 散点主要分布在脂质、木质素、蛋白质、碳水化合物和不饱和烃区域，其中高分子量的分子多聚集于蛋白质分区，为 DOP 中占比最高的 VK 组分，而中低分子量分子则更多分布于脂质和碳水化合物区（图 5.c-d）。经光辐射后，脂质相对占比明显下降（从 16.98%±1.82%降至 10.42%±1.22%）。相反，蛋白质占比大幅上升，由 38.82%±1.94%增至 46.22%±3.64%（图 5.e）。

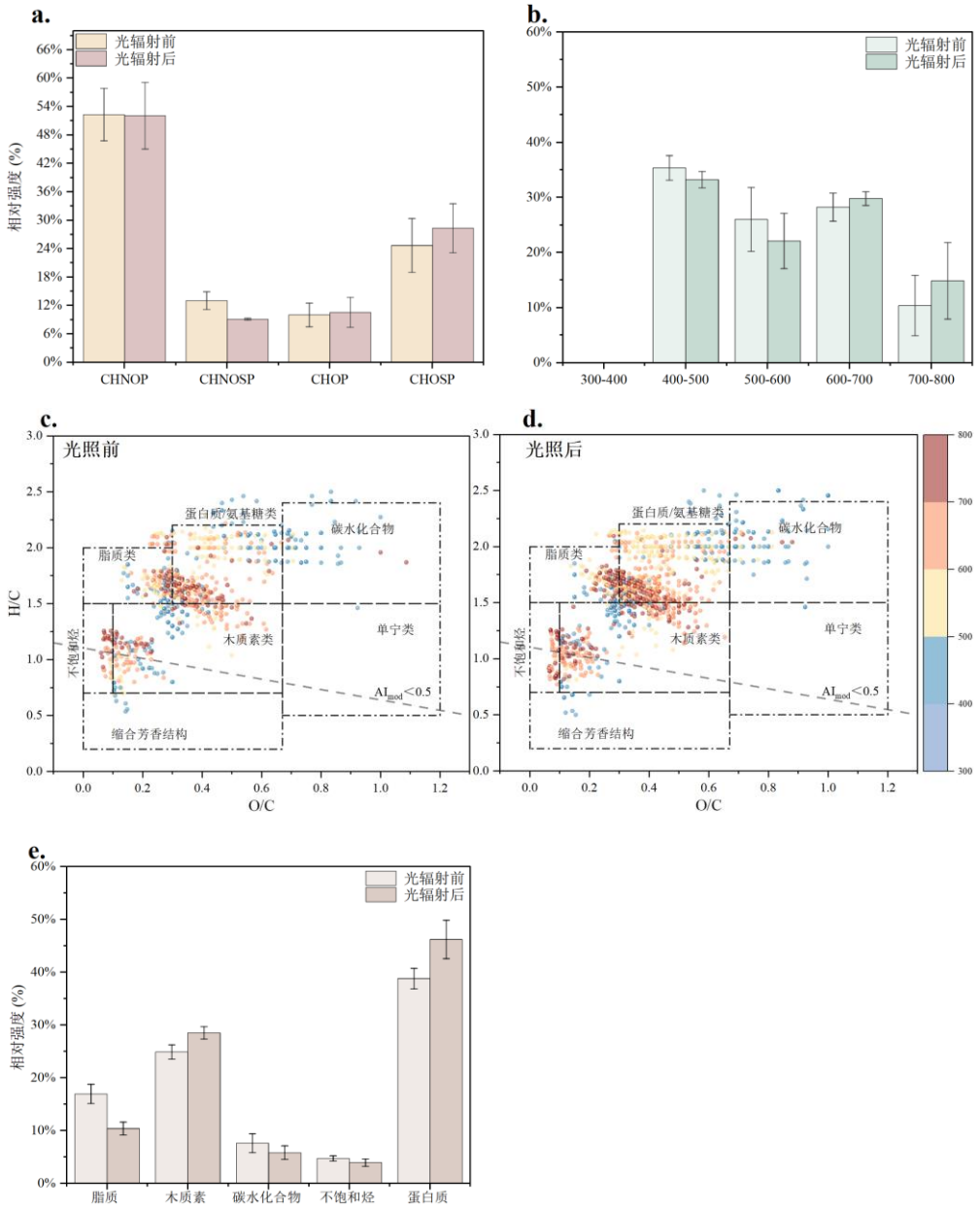

图 5 光辐射下 DOP 分子组成的变化: (a)DOP 分子式占比变化; (b)分子量光照前后的分布变化; (c)~(d)光辐射下 DOP 的 VK 分区散点对比; (e)光照前后 DOP 的 VK 组分占比差异

Fig.5. Light-induced changes in DOP molecular composition: (a)Proportion shifts in DOP molecular formulas. ; (b)Molecular weight distribution pre- and post-irradiation. ; (c)–(d)VK partition scatter plots of DOP (pre- vs. post-irradiation) ; (e)Differences in VK component proportions

2.5 光辐射对分子特性与氧化还原状态的影响

为了更深入地理解溶解性有机物的光化学转化，本研究通过分子丰度加权平均值 $AI_{mod,W}$、DBE_W、H/C_W，O/C_W 和 M_W 表征 DOM 分子特性的整体变化（图 6.a）。经光照处理后，样品的 $AI_{mod,W}$、DBE_W、H/C_W 均降低，其中 DBE_W 和 M_W 下降明显分别从 8.53±0.13 下降至 8.29±0.18 和 430.09±10.57 降至 419.03±13.86。而 O/C_W 呈现小幅度上升，从 0.43±0.01 升至 0.47±0.01。

图 6b 展示了 DOM 各元素组分的 NOSC—(DBE-O)/C 变化，结果显示，光辐射后各组分(DBE-O)/C 降低、NOSC 升高。CHO、CHNO 和 CH(N,O,S)P 的(DBE-O)/C 值相似，处于 0 附近，而 CH(N,O)S 的(DBE-O)/C 值相对较低。DOM 整体的 MLBL%值与 CHO 类似（图 6c），均处于 20%附近。在经过光照后 CHO 的 MLBL%整体下降从 21.61%降至 18.39%，而 CHNO 和 CH(N,O)S 呈现小幅度上升。

进一步对 DOP 的分子特征进行分析，如图 6d 所示，DOP 分子在 NOSC–(DBE-O)/C 图上呈上下分区：上半部为高不饱和/缩合偏还原组分，下半部为高饱和偏氧化类脂肪组分。光照过程中，DOP 不饱和度下降、氧化性增强，同时稳定性亦受影响，表现为 MLB_L%总体降低（图 6e）。其中，CHNOP 的 MLB_L%初始值最高，经光辐射后由 82.57%降至 75.28%，而 CHOP 的 MLB_L%降幅最大，由 52.82%降至 41.07%。CHOSP 和 CHNOSP 组分 MLB_L%在光照后变化幅度相对较小。另外，DOM 在光解释放 Pi 释放速率的阶段性差异。由图 6f 可见，DOM 光解释放 Pi 在初始阶段（0~12 h）速率较高，而后期（36~48 h）明显降低，加入不同 RIs 淬灭剂后，这一变化趋势仍未发生明显改变。

3 讨论

3.1 光作用下 DOM 光学特征的演变与指示意义

光化学性质反映了 DOM 分子结构中发色基团（如芳香环、共轭体系等）对光子的捕获效率及其引发光敏反应的活性水平，进而决定了 DOM 在光辐射条件下的稳定性和转化途径[23]。本研究表明，光辐射对 DOM 的光学特征产生了显著改变，具体表现为荧光信号强度和相关荧光参数值的下降，提示光化学作用在 DOM 分子组成重塑与化学行为调控中扮演重要角色。

光照处理后，F_{max} 和 HIX 均出现下降，说明水体中部分腐殖质样、类木质素结构组分发生了光漂白与降解。此类组分中通常富含芳香环、共轭体系及木质素衍生物对紫外-可见光的强吸收能力，作为重要的光敏化载体，在吸收光能后通过激发态能量转移或电子转移途径诱导 RIs 生成，进而引发分子骨架的氧化断裂与矿化[24]。但本研究中 F_{max} 降幅约为 21.8%，说明光照造成的是中等程度的光漂白，这可能与 290 nm 滤光片削弱短波紫外辐射以及样品 DOM 腐殖化程度较低、光敏性腐殖质组分占比有限有关[25-26]。这与既往研究所揭示的“光辐射优先削减长波段类腐殖质成分”的现象相符[27]。

相较而言，BIX 与 FluI 的同步下降则反映出光辐射在削弱 DOM 整体稳定特征的同时，也加速了源自生物活动的“新鲜”组分（如蛋白质）的消耗，意味着在强光暴露的表层水体中，光化学老化过程会在一定程度上遮蔽 DOM 的新鲜生物源组分的特征信号[23,28]。值得关注的是，部分湖泊中，大分子腐殖质光解聚会释放原被包埋的蛋白类碎片，导致降解初期蛋白质信号短暂维持甚至局部增强，但在持续光辐照下，该信号最终仍呈衰减趋势[29]。这一定程度上解释了图 3.e 中蛋白质组分的升高现象。

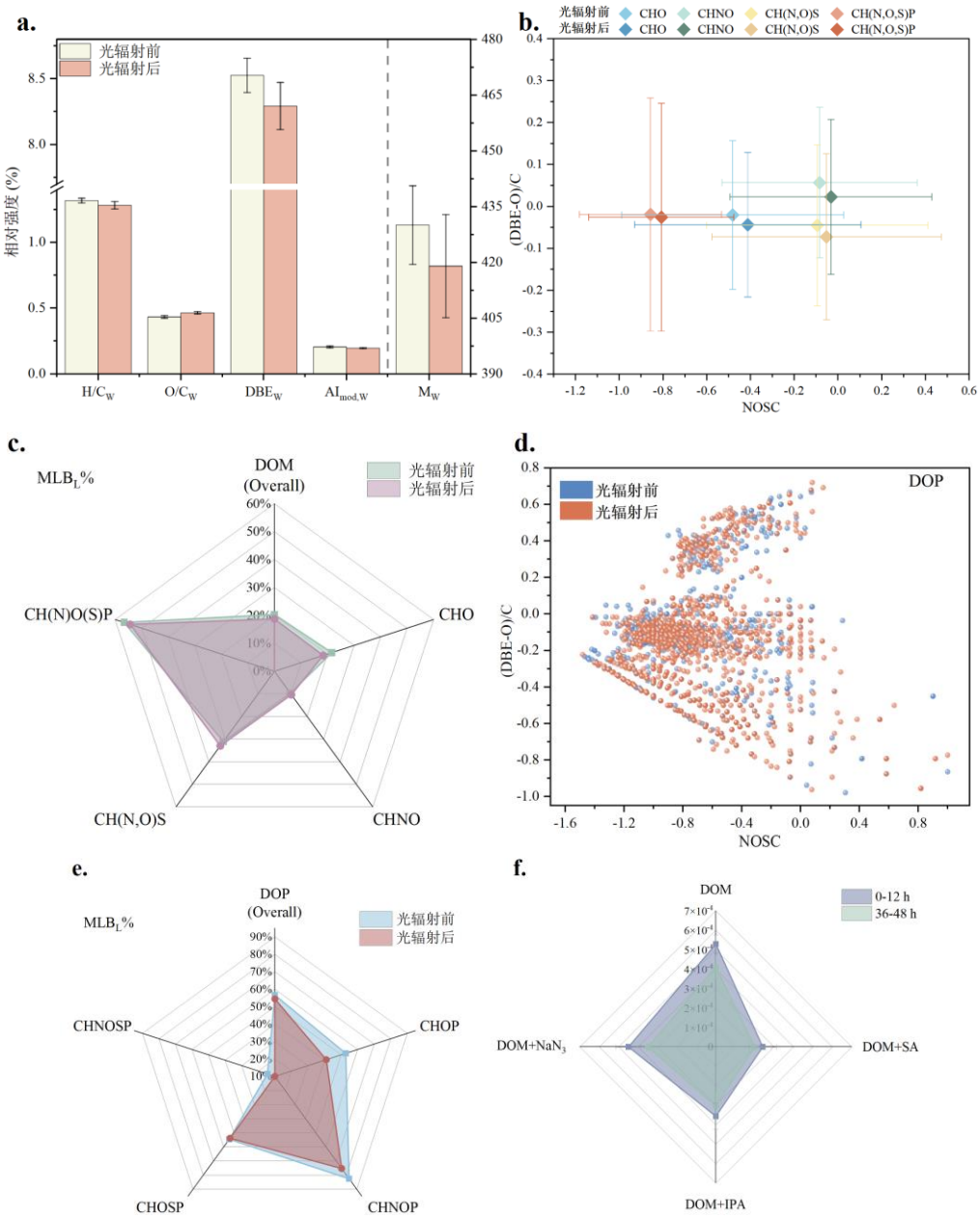

图 6 光辐射下 DOM 和 DOP 的分子特性变化: (a)光照前后 DOM 分子特性均值（左坐标轴：O/C$_W$、H/C$_W$、DBE$_W$、AI$_{mod,W}$；右坐标轴：M$_W$）对比; (b)光辐射下 DOM 不同分子式组分的 NOSC 和(DBE-O)/C 的均值对比; (c)不同 DOM 组分光照前后的 MLB$_L$%对比; (d)DOP 及组分光辐射下饱和度和氧化还原状态变化; (e)不同 DOP 组分的 MLB$_L$%光照前后对比; (f)样品光辐射释放 Pi 的初始与后期速率对比

Fig.6 Light-induced changes in DOM molecular characteristics: (a)Mean molecular characteristics of DOM pre- and post-irradiation (left y-axis: O/C$_W$, H/C$_W$, DBE$_W$, AI$_{mod,W}$; right y-axis: M$_W$) ; (b) Mean NOSC and (DBE-O)/C of different DOM molecular components under light irradiation; (c)Comparison of MLB$_L$% among different DOM components; (d)Saturation and redox state changes of DOP and its components under light irradiation; (e) MLB$_L$% of different DOP components pre- and post-irradiation; (f)Initial versus later stage Pi release rates from irradiated samples

3.2 DOM 光转化的分子重塑与氧化还原演变

图 6 显示，经光辐射后 DOM 分子特性发生明显的重塑，正如前文所讲，芳香结构作为主要生色团，是参与光化学转化的关键组分，DOM 中具有高芳香性和高不饱和度的组分易被优先降解，导致 DOM 体系芳香性与不饱和度下降（$AI_{mod,W}$ 和 DBE_W 下降）[26]。图 3.e 显示，光照后脂质类组分占比减少，而单宁类组分占比增加，表明芳香性分子并非简单转化为饱和脂肪族组分。此过程中，脱芳构化与加氧裂解持续引入含氧官能团（O/C_W 升高），使降解产物以高氧碎片富集于单宁类区域[30]。DOM 分子量分布亦体现光转化的多路径特征：光辐射导致整体 M_W 下降，但低分子量组分占比降低而高分子量组分占比升高，表明 DOM 在光降解主导下仍伴随有限聚合反应，使部分低分子量物质向更高分子量产物转化。

图 6b、c 展示了 DOM 各元素组分在光辐射前后的氧化还原状态、分子不饱和程度以及稳定性的变化。结果显示，分子由富芳香低氧化态向贫芳香高氧化态转变，进一步印证脱芳构化与加氧裂解为 DOM 光转化的核心途径。其中，CHO 作为 DOM 主导组分，涵盖了大量木质素衍生分子和腐殖质组分，其 (DBE-O)/C 和 NOSC 的分布区间与变化趋势代表了 DOM 整体的相应特征。CHNO 组分富含蛋白质、肽类等生物源分子，其在发生光降解的同时，可通过自由基诱导与水体无机氮（如铵根、硝酸根）进行光化学缩合或氮掺入，生成新的含氮脂肪族分子，从而表现为 MLB_L%的上升[31]。含硫组分 CH(N)OS 的氧化还原状态居中，不饱和度相对较低，并非 RIs 的主要作用位点[32]。在光反应过程中，其少量芳香结构易被优先去除，致使剩余组分脂肪族特征增强、MLB_L%升高。同时，由于 CH(NO)S 反应前后均以惰性脂肪族结构为主而降解缓慢，更易被选择性保留，这也解释了光照后 CH(N)OS 相对占比在图 3.a 中反而上升的现象[32]。含磷组分 CH(N)O(S)P（即 DOP）具有最高的 MLB_L%（图 6d），属于还原态的杂原子组分，极易成为光化学反应的活性位点，在光解过程中主要遵循自由基介导的氧化裂解机理，分子更易受到光产生的 RIs 攻击，从而诱发光化学降解[33]。

值得注意的是，DOM 的光化学转化并非简单的分解与重组，其反应活性随组分演化呈动态变化。反应初期，芳香度高、不饱和程度大的组分（如木质素类）构成主要底物；随着芳香发色团的不断损耗（表现为 HIX 下降及木质素类丰度降低），体系光化学活性相应衰减[34]。另一方面，光转化后高饱和组分比例提升，这类结构自身激发产 RIs 的效能较弱，加之光氧化过程引入的羧基、羟基等含氧极性基团加剧了分子氧化程度，导致后续光氧化反应受到抑制[35]。由此，DOM 逐渐进入稳定状态，其光解速率随时间推移而持续降低。

3.3 光辐射驱动 DOP 分子重构与 Pi 释放机制

DOP 具有最高 MLB_L%，通常被认为是 DOM 为稳定性差异的重要来源之一[36]。尽管其在 DOM 中占比较低，但因携带高反应性位点而更易发生光化学反应，从而对 DOM 的整体稳定性产生不成比例的结构性影响[37]。同时，脱磷过程再生的 Pi 可进一步增强初级生产力与微生物过程，间接提升 DOM 的整体周转强度，因此，DOP 作为 DOM 中的含磷组分，是认识 DOM 碳组分变化及磷释放过程的重要分子载体[38]。

光照前后 DOP 的 MLB_L%明显降低（图 6e）。CHOP 的 MLB_L%的下降最明显，且作为磷酸单酯主要载体，其相对占比在光照后下降最为显著（图 5a），因而是 DOP 中参与光化学反应并释放 Pi 的主要组分[11]。CH(N)OP 的同样具有较高的 MLB_L%，在光辐射后的 MLB_L%降幅相对有限，其组分主要富集了磷酸二酯类物质（如核酸和磷脂），同样是参与光化学反应的重要组分[39]。CHOSP 和 CHNOSP 组分 MLB_L%在光照后变化不明显，说明含硫的 DOP 组分表观稳定性在光辐射下影响较小[40]。

DOP 光化学转化是由复杂有机态向无机或简单有机态演变的分子重构过程，光辐射驱动分子重排或裂解，促使 Pi 释放[11]。该过程主要受间接光解机制主导，RIs（包括 $^3DOM^*$、·OH 和 $^1O_2$ 等）可通过电子转移、氢抽提及加成氧化等途径改变有机磷分子的电子结构和反应活性，诱导有机骨架氧化和磷酸单酯键活化，并进一步促进后续水解、重排及 Pi 释放[9]。从贡献程度来看，$^3DOM^*$对 DOP 光降解的驱动作用最为显著，其不仅可直接与 DOP 发生反应，亦作为能量供体诱导生成 $^1O_2$，形成协同氧化路径[10]。相较之下，·OH 具有极强的非选择性氧化能力，对特定 DOP 组分仍具有不可忽视的贡献，其主要源自水体中 NO_3^-、NO_2^-及 Fe(III)等光敏物种的光解[41]。

另外，DOP 作为 DOM 的含磷组分，其光解动力学常数 k 主要反映了 DOM 在光照条件下的整体光化学响应，受 DOM 总量、整体吸光性质及可光化学反应底物比例等因素影响。尽管图 3 和图 4 显示不同点位 DOM 和 DOP 组分仍存在一定差异（尤其是 DOP 组分），但 DOP 在 DOM 中占比较小，这些差异并未显著改变整体 DOM 光吸收与活性中间体生成过程。由此，不同点位 DOM 未展现出光解动力学常数 k 的显著分异。

DOM 光辐射释放 Pi 的一级动力学常数 k 主要表征 DOM 含磷组分在光照下向 Pi 转化的整体响应，受 DOM 吸光性质、含磷底物比例及活性中间体生成能力共同控制[42]。尽管不同点位 DOM 及 DOP 组成存在差异，尤其是 DOP 组分差异较为明显（图 3 和图 4），但由于 DOP 在 DOM 中占比较低，其组分变化可能不足以显著改变 DOM 整体光吸收特征及活性中间体生成过程，因此未进一步表现为 Pi 释放动力学常数 k 的显著分异。另外，从光解过程本身来看，伴随 DOM 发生光漂白效应，其光吸收能力与 $^3DOM^*$ 量子产率同步下降，同时 RIs 的稳态浓度亦因前体物的消耗及光淬灭路径的增强而逐步衰减[34,43]。使 Pi 释放呈初期快速、后期减缓的动态特征（图 6f），反映 DOP 光降解由高效氧化驱动向反应物限制阶段的转变。

3.4 光辐射下 DOM 碳组分与磷组分的响应特征

湖泊 DOM 经历持续的光化学转化，其本质为光诱导的分子结构的选择性重组与元素循环路径的重构[44]，使 DOM 由复杂向简化转变。本研究结果显示，光照后，DOM 碳组分的芳香性和不饱和度降低、氧化程度升高，同时 DOP 分子组成发生重分配并伴随 Pi 释放，表明光化学过程可同时引起 DOM 碳组分与磷组分的变化。就碳循环而言，光降解促使部分有机碳直接矿化为 CO_2 等无机形式，削弱了 DOM 作为碳汇的潜力；同时，光生成的小分子有机物可作为微生物的易利用底物，进一步激发生物矿化作用，从而加速碳由溶解态向气态或颗粒态的输出[44-45]。而对于磷循环，光辐射并不仅可能直接作用于 DOP 分子，而且通过重塑 DOM 的结构状态与反应微环境，改变有机磷的分子结合方式与稳定性（光诱导碳骨架断裂引发的“结构暴露效应”，使高 DBE 骨架中嵌入的磷酸酯基团暴露而反应性增强；同时，NOSC 升高提升了分子整体电子受体能力，促进 RIs 生成，进而加速含磷官能团的氧化及磷键的断裂[46]），部分 DOP 被转化为更易光解或生物利用的中间形态，从而加速有机磷向无机磷的周转，并改变水体中溶解态有机磷的分子组成与持久性[11]。

需要指出的是，本文观察到 DOM 碳组分变化、DOP 降解和 Pi 释放在同一光照过程中同时发生，但二者之间的定量联系仍需结合更高时间分辨率的实验、分子配对及相关分析进一步验证。同时，本研究样点仅限于白洋淀，代表性仍存在一定局限。白洋淀作为典型浅水湖泊，受外源营养盐输入、水生植被和藻类生长共同影响，DOM 来源复杂；且不同营养状态的湖区差异也可能造成 DOM 分子组成及 DOP 光反应性的空间异质性，从而影响 Pi 释放潜力。已有研究也观察到光照后 DOP 分子组成变化及 Pi 释放，这与本研究所观察到的磷组分光化学响应基本一致。Li 等的研究中，证实光照导致高分子量、高 DBE 的 DOP 分子优先降解，类脂类组分增加而类含氧芳香类组分减少[11]；而 Guo 针对颗粒态有机质（POM）的光降解研究同样发现，不饱和含磷分子优先降解，碳骨架的解聚与磷的释放呈现同步演变[47]。因此，本研究表征了光辐射下 DOM 碳组分与磷组分的并行变化特征。后续研究仍需纳入不同湖泊和环境条件下的样品，并结合连续时间序列、分子配对及相关分析，进一步检验 DOM 碳组分变化与磷组分转化之间的定量关系。

4 结论

综上分析表明，脱芳构化与加氧裂解是光辐射驱动下湖泊 DOM 光化学转化的核心机制。分子结构重组过程直接导致了 DOM 光学性质的显著变化，其中 HIX 由 0.71±0.06 下降至 0.64±0.07。碳骨架的氧化开环促使 DOP 发生矿化释放 Pi，$^3DOM^*$是驱动该过程的主要 RIs，Pi 释放量为(0.019±0.0011) mg/L 至 (0.032±0.0016) mg/L。进一步分析显示，DOP 组分的光化学响应具有显著异质性，其中 CHOP 为释 Pi 过程的主要贡献者。值得注意的是，释放 Pi 过程呈现出前期快速、后期渐缓的非线性动力学特征，反映出

反应体系经历了从氧化驱动向底物限制的阶段转换。因此，光辐射同时引起 DOM 碳组分变化、DOP 组成重分配和 Pi 释放，反映了这些过程对光照的并行响应。

声 明：（1）作者贡献：卞宏辰负责实验实施、数据处理及论文初稿撰写；张殿伟协助图表制作；张文强承担研究构思、论文审阅与修改及经费支持；单保庆提供研究构思。所有作者均已阅读并同意论文最终版本。（2）作者在本论文的写作和修改过程中未使用生成式人工智能或人工智能辅助技术。论文全部内容均由署名作者独立完成、审阅并最终确认，所有署名作者对论文内容承担完整的学术责任。（3）本研究所使用的数据均来源于作者开展的实验研究，具体实验材料、实验方法、数据处理流程及分析方法详见论文正文和补充材料。支持本文研究结果和结论的相关原始数据及处理后数据，可在合理请求下向通讯作者获取。

5 附件

附图见电子版（DOI 10.18307/2027.0413）。

6 参考文献

[1] Jiang HC, Wang BC. Microbial role in carbon and nitrogen cycling in lakes on the Qinghai-Xizang Plateau. *Earth Science*, 2025, **50**(3): 877-886 DOI: 10.3799/dqkx.2024.138. [蒋宏忱, 王北辰. 青藏高原湖泊碳氮循环微生物作用. 地球科学, 2025, **50**(3): 877-886]

[2] Jiang T, Ma T, Peng ZQ *et al*. Occurrence characteristics and adsorption capacities of phosphorus speciation in sediments of land reclamation and lake areas: A study of Lake Chenhu Wetland in Jianghan Plain, China. *J Lake Sci*, 2025, **37**(2): 446-456. DOI：10.18307/2025.0220. [姜婷, 马腾, 彭子琪等. 围垦区与湖区沉积物磷形态赋存特征及吸附能力的对比研究——以江汉平原沉湖湿地为例. 湖泊科学, 2025, **37**(2): 446-456]

[3] Elser JJ, Andersen T, Baron JS *et al*. Shifts in lake N: P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition. *Science*, 2009, **326**(5954): 835-837. DOI: 10.1126/science.1176199.

[4] Elser JJ, Bracken MES, Cleland EE *et al*. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, 2007, **10**(12): 1135-1142. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x.

[5] Liu ZZ, Ni ZK, Liu SR *et al*. Kinetic release characteristics of organic phosphorus of sediment-water and water quality risks. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 3058-3065. DOI: 10.13227/j.hjkx.202110121. [刘哲哲, 倪兆奎, 刘思儒等. 湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险. 环境科学, 2022, **43**(6): 3058-3065.]

[6] Ni ZK, Huang DL, Wu Y *et al*. Intrinsic linkage mechanisms of DOM properties to organic phosphorus in lake sediments: Evidence from coupled molecular weight ultrafiltration and spectral analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **459**: 141496 DOI: 10.1016/j.cej.2023.141496

[7] King SSE, Frost PC, Watson SB *et al*. Transitions in dissolved organic phosphorus and dissolved organic carbon across a freshwater estuary gradient. *Journal of Geophysical Research*: *Biogeosciences*, 2023, **128**(11): e2023JG007601. DOI: 10.1029/2023JG007601.

[8] Xu YC, Zhang YT, Qiu LL *et al*. Photochemical behavior of dissolved organic matter in environmental surface waters: A review. *Eco-Environment & Health*, 2024, **3**(4): 529-542. DOI: 10.1016/j.eehl.2024.06002.

[9] Ren D, Yang BW, Wang YH *et al*. Molecular-level insight into the role of soil-derived dissolved organic matter composition in regulating photochemical reactivity. *Water Research*, 2025, **268**(Pt B): 122765. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122765.

[10] Bian HC, Zhang WQ, Sun XY *et al*. A preliminary study on the photolysis mechanism of organophosphorus compounds driven by dissolved organic matter and reactive intermediate species in aquatic environments. *Chemical Engineering Journal*, 2026, **534**: 175015. DOI: 10.1016/j.cej.2026175015.

[11] Li XL, Guo ML, Wang Y *et al*. Molecular insight into the release of phosphate from dissolved organic phosphorus photo-mineralization in shallow lakes based on FT-ICR MS analysis. *Water Research*, 2022, **222**: 118859. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118859.

[12] Yao XL, Zhang Q, Zhao ZH *et al*. Photochemical mineralization of sedimentary organic matter potentially contributes to internal nutrient loadings in lakes of northwestern China. *Environmental Pollution*, 2025, **383**: 126743. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126743.

[13] Li LL, Zhang R, Miao FH *et al*. The evolution characteristics and influencing factors of water quality in Lake Baiyangdian during 1992-2023. *J Lake Sci*, 2025, **37**(6): 1996-2008. DOI: 10.18307/2025.0621. [李琳琳, 张瑞, 苗飞虎等. 1992—2023 年白洋淀水质变化特征及影响因素分析. 湖泊科学, 2025, **37**(6): 1996-2008.]

[14] Fonvielle JA, Felgate SL, Tanentzap AJ *et al*. Assessment of sample freezing as a preservation technique for analysing the molecular composition of dissolved organic matter in aquatic systems. *RSC Advances*, 2023, **13**(35): 24594-24603. DOI: 10.1039/d3ra01349a.

[15] Li Q, Zhang C, Shan BQ. Stability of sedimentary organic matter: Insights from molecular and redox analyses. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2024, **22**: 100470. DOI: 10.1016/j.ese.2024.100470.

[16] Smith DF, Podgorski DC, Rodgers RP *et al*. 21 tesla FT-ICR mass spectrometer for ultrahigh-resolution analysis of complex organic mixtures. *Analytical Chemistry*, 2018, **90**(3): 2041-2047. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04159.

[17] Fu QL, Fujii M, Watanabe A *et al*. Formula assignment algorithm for deuterium-labeled ultrahigh-resolution mass spectrometry: Implications of the formation mechanism of halogenated disinfection byproducts. *Analytical Chemistry*, 2022, **94**(3): 1717-1725. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c04298.

[18] Caño-Carrillo I, Gilbert-López B, Moreno-González D *et al*. Efficient and wide chemical-space ionization of organic contaminants using LC-MS with a miniaturized plasma source applying different discharge gases. *Analytical Chemistry*, 2025, **97**(38): 20962-20972. DOI: 10.1021/acs.analchem.5c03745.

[19] Duan ZS, Liu FY, Shen X *et al*. Residual characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in Baiyangdian water environment. *Safety and Environmental Engineering*, 2021, **28**(5): 161-175. [段哲珊, 刘府延, 沈翔等. 白洋淀水体中有机氯农药的残留特征及其健康风险评估. 安全与环境工程, 2021, **28**(5): 161-175.]

[20] Zhang T, Ma H, Hong ZC *et al*. Photo-reactivity and photo-transformation of algal dissolved organic matter unraveled by optical spectroscopy and high-resolution mass spectrometry analysis. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(18): 13439-13448. DOI: 10.1021/acs.est.2c03524.

[21] Phungsai P, Kurisu F, Kasuga I *et al*. Molecular characterization of low molecular weight dissolved organic matter in water reclamation processes using Orbitrap mass spectrometry. *Water Research*, 2016, **100**: 526-536 DOI: 10.1016/j.watres.201605.047.

[22] Koch BP, Dittmar T. From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, **20**(5): 926-932. DOI: 10.1002/rcm.2386

[23] Kang R(W/Y), An SL, Huang XL *et al*. Effect mechanism of photochemical transformation on microbial transformation of algal dissolved organic matter. *J Lake Sci*, 2025, **37**(4): 1198-1210. DOI: 10.18307/2025.0412. [康入蕴, 安世林, 黄秀琳等. 光化学转化对藻源溶解性有机质微生物转化的影响机制. 湖泊科学, 2025, **37**(4): 1198-1210.]

[24] McNeill K, Canonica S. 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.

[25] Zhuang WE, Chen W, Yang LY. Effects of photodegradation on the optical indices of chromophoric dissolved organic matter from typical sources. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, **19**(21): 14268. DOI: 10.3390/ijerph192114268.

[26] Wilske C, Herzsprung P, Lechtenfeld OJ *et al*. Photochemically induced changes of dissolved organic matter in a humic-rich and forested stream. *Water*, 2020, **12**(2): 331. DOI: 10.3390/w12020331.

[27] Buckley S, McKay G, Leresche F *et al*. Inferring the molecular basis for dissolved organic matter photochemical and optical properties. *Environmental Science & Technology*, 2024, **58**(21): 9040-9050. DOI: 10.1021/acs.est.3c10881.

[28] Qi LM, Xie HX, Gagné JP *et al*. Photoreactivities of two distinct dissolved organic matter pools in groundwater of a subarctic island. *Marine Chemistry*, 2018, **202**: 97-120. DOI: 10.1016/j.marchem.2018.03.003.

[29] Grzybowski W, Szewczun A, Tarasiewicz P. Dark recovery of photodegraded dissolved organic matter as a source of a protein-like fluorophore in natural waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: *Chemistry*, 2019, **371**: 182-187. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.11.015.

[30] Zhang KT, Zheng RQ, Li LH *et al*. Decoding periodate-driven phototransformation of dissolved organic matter in sunlit waters: Multidimensional property shifts and molecular network reconfiguration. *Water Research*, 2025, **287**: 124331. DOI: 10.1016/j.watres.2025.124331.

[31] Thorn KA, Cox LG. Ultraviolet irradiation effects incorporation of nitrate and nitrite nitrogen into aquatic natural organic matter. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**(3): 865-881. DOI: 10.2134/jeq2011.0335.

[32] Stubbins A, Dittmar T. Illuminating the deep: Molecular signatures of photochemical alteration of dissolved organic matter from North Atlantic Deep Water. *Marine Chemistry*, 2015, **177**: 318-324. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.06020.

[33] Liang JL, Wu JK, Gan PF *et al*. The synergistic effect of radical and non-radical processes on the dephosphorization of dimethoate by vacuum ultraviolet: The overlooked roles of singlet oxygen atom and high-energy excited state. *Water Research*, 2023, **247**: 120775. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120775.

[34] Niu XZ, Liu C, Gutierrez L *et al*. Photobleaching-induced changes in photosensitizing properties of dissolved organic matter. *Water Research*, 2014, **66**: 140-148. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.017.

[35] Berg SM, Whiting QT, Herrli JA *et al*. The role of dissolved organic matter composition in determining photochemical reactivity at the molecular level. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(20): 11725-11734. DOI: 10.1021/acs.est.9b03007.

[36] Zhou YJ, Yang LY, Fang FT *et al*. Unveiling the molecular composition of dissolved organic phosphorus in the freshwater-estuarine continuum using ultrahigh-resolution FT-ICR-MS. *Environmental Research*, 2026, **289**: 123352. DOI: 10.1016/j.envres.2025.123352.

[37] Oyetunji O, Jones OAH, Subashchandrabose S *et al*. Birnessite-mediated phosphorus transformation and speciation in dissolved and soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2025, **59**(29): 15192-15202. DOI: 10.1021/acs.est.5c05105.

[38] Porcal P, Kopáček J. Photochemical degradation of dissolved organic matter reduces the availability of phosphorus for aquatic primary producers. *Chemosphere*, 2018, **193**: 1018-1026 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.140.

[39] Bell DW, Pellechia PJ, Ingall ED *et al*. Resolving marine dissolved organic phosphorus (DOP) composition in a coastal estuary. *Limnology and Oceanography*, 2020, **65**(11): 2787-2799. DOI: 10.1002/lno.11552.

[40] Zheng YX, Yang Y, Wang YL *et al*. Construction of a novel concentrated sunlight/PDS system for efficient remediation of methyl parathion-polluted water: Synergistic photothermal activation and phosphorus fate mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **525**: 170219. DOI: 10.1016/j.cej.2025.170219.

[41] Norris KE, Leresche F *et al*. Mechanisms of HydroxylatingSpecies production by dissolved OrganicMatterModel photosensitizers. *Environmental Science &\nTechnology*, 2025, **59**(41): 22122-22132. DOI: 10.1021/acs.est.5c04743.

[42] Berg SM, Wammer KH, Remucal CK. 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.

[43] Du PH, Tang KX, Yang BW *et al*. Reassessing the quantum yield and reactivity of triplet-state dissolved organic matter *via* global kinetic modeling. *Environmental Science & Technology*, 2024, **58**(13): 5856-5865. DOI: 10.1021/acs.est.4c00214.

[44] Moran MA, Zepp RG. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(6): 1307-1316 DOI: 10.4319/lo.1997.42.61307.

[45] Allesson L, Koehler B, Thrane JE *et al*. The role of photomineralization for CO_2 emissions in boreal lakes along a gradient of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 2021, **66**(1): 158-170. DOI: 10.1002/lno.11594.

[46] Rosario-Ortiz FL, Canonica S. Probe compounds to assess the photochemical activity of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(23): 12532-12547. DOI: 10.1021/acs.est.6b02776

[47] Guo ML, Li XL, Wang Y *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.