

不同光辐照强度下丰水期典型淡水养殖池塘溶解性有机质光化学特征*

郑京成^{1,2}, 陈丙法^{2**}, 顾鑫才^{1,2}, 刘宏^{1**}, 冯慕华³, 张程^{1,2}, 韩士群²

(1: 苏州科技大学, 环境科学与工程学院, 苏州 215009)

(2: 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所/农业部长江下游平原农业环境重点实验室, 南京 210014)

(3: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 南京 211135)

摘要: 淡水养殖池塘溶解性有机质(DOM)的光化学过程具有重要的环境效应,其具体过程尚不清楚。本文利用光谱和分子探针技术探究太湖流域2个典型淡水养殖池塘(中华绒螯蟹塘和克氏原螯虾塘)DOM在不同光辐照强度下的光化学行为。通过紫外吸收光谱和三维荧光光谱技术揭示了养殖池塘DOM组分性质随光辐照时间的变化过程,分子探针技术定量DOM光化学过程产生的光敏活性中间体(PPRIs)——³DOM*、¹O₂和·OH的生成速率、稳态浓度和量子产率。结果表明,淡水养殖池塘DOM可分离出2个类腐殖质组分(C1和C2)和1个类蛋白组分(C3),淡水养殖池塘DOM腐殖化程度低,强自生源特征明显,兼具陆源与内源属性。中华绒螯蟹塘溶解性有机碳浓度和富营养化程度以及DOM各荧光组分强度均高于克氏原螯虾塘。淡水养殖池塘DOM的组分性质在不同光辐照强度下的变化存在差异。低光辐照强度下,DOM各组分性质均无明显变化,但高光辐照强度下,淡水养殖池塘DOM的荧光强度、分子量、芳香性和疏水性随辐照时间的增加而下降。中华绒螯蟹塘DOM中C1、C2和C3荧光组分的光降解速率分别为0.014、0.007和0.021 h⁻¹,均高于克氏原螯虾塘DOM对应组分光降解速率(0.012、0.004和0.02 h⁻¹),C3组分占比小但表现出更强的光化学活性。PPRIs的生成潜能随着光辐照强度的增加而增加,中华绒螯蟹塘DOM在高光辐照强度下³DOM*、¹O₂和·OH生成速率分别为1.41×10⁻⁸、1.32×10⁻⁸和5.52×10⁻¹² mol/(L·s),高于克氏原螯虾塘DOM对应PPRIs的生成速率(9.77×10⁻⁹、6.34×10⁻⁹和2.50×10⁻¹² mol/(L·s))。本研究为丰富淡水养殖池塘DOM环境行为机制和防控养殖池塘有机污染物提供理论支撑。

关键词: 淡水养殖池塘;光辐照强度;溶解性有机质;光敏活性中间体;光化学行为

Photochemical characterization of dissolved organic matter in typical freshwater aquaculture ponds under different light irradiance intensities *

Zheng Jingcheng^{1,2}, Chen Bingfa^{2**}, Gu Xincan^{1,2}, Liu Hong^{1**}, Feng Muhua³, Zhang Cheng^{1,2} & Han Shiqun²

(1: School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, P.R. China)

(2: Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agricultural Environment in the Lower Yangtze Plain, Ministry of Agriculture, Nanjing 210014, P.R.China)

(3: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, P.R.China)

Abstract: The photochemical processes of dissolved organic matter (DOM) in freshwater aquaculture ponds have significant environmental effects, yet the specific mechanisms remain unknown. This study investigated the photochemical behaviors of DOM in two typical freshwater aquaculture ponds (*Eriocheir sinensis* pond and *Procambarus clarkii* pond) in the Taihu Basin under varying light

* 2024-04-01 收稿;2024-06-14 收修改稿。

国家自然科学基金项目(42307090)、国家环境保护长江中下游水生生态健康重点实验室开放课题(AEHKF2023008)和江苏省产学研合作项目(BY20230288)联合资助。

** 通信作者;E-mail:bfchen@jaas.ac.cn, hong.liu@usts.edu.cn。

irradiation intensities using spectroscopic and molecular probe techniques. UV absorption and three-dimensional fluorescence spectroscopy were employed to elucidate changes in the properties of DOM components derived from freshwater aquaculture ponds during light exposure, while molecular probe techniques quantified production rates, steady-state concentrations, and quantum yields of photochemically produced reactive intermediates (PPRIs) ($^3\text{DOM}^*$, $^1\text{O}_2$ and $\cdot\text{OH}$) generated by the photochemical processes of DOM. Results revealed that two humus-like fractions (C1 and C2) as well as one protein-like fraction (C3) could be modeled from DOM in freshwater aquaculture ponds, which exhibited low degrees of humification but distinct characteristics associated with strong autochthonous sources along with terrestrial and endogenous origins. Dissolved organic carbon concentration, eutrophication degree, and intensity of each fluorescent component were higher in *Eriocheir sinensis* pond compared to *Procambarus clarkii* pond. Furthermore, properties of DOM components varied under different light irradiance intensities; no significant changes occurred at low intensities, whereas fluorescence intensity, molecular weight, aromaticity, hydrophobicity declined with increasing irradiation time at high intensities. The photodegradation rates of C1, C2, and C3 of DOM from the *Eriocheir sinensis* pond were 0.014, 0.007 and 0.021 h^{-1} , respectively, higher than the corresponding components in DOM from *Procambarus clarkii* pond (0.012, 0.004 and 0.02 h^{-1}). Notably, the C3 component exhibited a relatively small proportion but displayed stronger photochemical activity. The production potential of PPRIs increased with the increment of light irradiation intensity. Moreover, the production rates of $^3\text{DOM}^*$, $^1\text{O}_2$, and $\cdot\text{OH}$ were measured as 1.41×10^{-8} , 1.32×10^{-8} , $5.52\times 10^{-12}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, respectively, at high light irradiation intensities in the *Eriocheir sinensis* pond, higher than the corresponding PPRIs production rates for DOM in *Procambarus clarkii* pond (9.77×10^{-9} , 6.34×10^{-9} , $2.50\times 10^{-12}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$). This study provided theoretical support for enriching the mechanisms of DOM environmental behavior in freshwater aquaculture ponds and preventing and controlling organic pollutants in aquaculture ponds.

Keywords: Freshwater aquaculture ponds; light irradiation intensities; dissolved organic matter; photochemically produced reactive intermediates; photochemical behavior

溶解性有机质(DOM)是指能够通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜,包含多种天然生物分子,如脂类、肽/蛋白质、氨基酸、糖类、木质素、单宁酸等十分复杂的有机质混合物^[1]。DOM可影响重金属、有机污染物的迁移转化、生物利用性及毒性^[2-3],同时也是全球重要的有机碳库^[4]。我国淡水养殖池塘总面积达 257 万 hm^2 ^[5],水产养殖产量居世界首位。由于高密度、集约化养殖,剩余饵料、水产品排泄物导致淡水养殖池塘 DOM 普遍偏高^[6]。DOM 在水环境中会发生一系列环境行为(吸附-解吸、络合、光转化和生物降解等)^[7-8],特别在水体表层,太阳光作用下 DOM 会发生光化学过程,此类过程可降低溶解性有机碳(DOC)含量、分子量和芳香性和腐殖化程度,从而改变 DOM 的生物可利用性,影响水环境中碳和营养物质循环^[9-11]。光降解产物中的小分子量 DOM 可以作为藻类的营养来源,刺激藻的生长,进而影响养殖水体中水生生物繁殖^[12]。此外,DOM 光化学过程中会产生光敏活性中间体(PPRIs),如三重激发态 $\text{DOM} (^3\text{DOM}^*)$ 、单线态氧($^1\text{O}_2$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等^[13]。这些活性物质虽瞬时产生且微量,但是氧化性很强^[14-15],可显著地影响养殖池塘中有机污染物迁移转化^[16-18],如养殖池塘抗生素在 PPRIs 的作用下会发生间接光解^[19]。PPRIs 还会对水生生物产生氧化刺激,如 PPRIs 会引起蓝藻中脂质氧化和 DNA 链断裂,甚至抑制光合作用蛋白质的重新合成,进而抑制蓝藻的生长^[20]。目前关于淡水养殖池塘 DOM 的研究不多,主要涉及其组分性质,如 Wang 等^[21]发现中国东部淡水养殖池塘 DOM 主要是由陆地输入的腐殖酸/黄腐酸以及来自饲料颗粒和鱼类活动的色氨酸/酪氨酸类蛋白组成;Ryan 等^[22]发现养殖尾水 DOM 富含色氨酸类蛋白荧光成分,其生物降解性增加了受纳水体异养性,但淡水养殖池塘 DOM 的光化学过程鲜有报道。

光谱技术是研究 DOM 光化学过程的重要手段,紫外可见光谱(UV-Vis)、三维荧光光谱结合平行因子分析法(EEMs-PARAFAC)因具备需要样品体积小、效率高、检出限低、不破坏样品结构、获取信息量大等优点,被广泛应用于 DOM 光化学过程研究^[23-24]。有研究者利用 UV-Vis 和 EEMs-PARAFAC 技术发现陆源类腐殖质和色氨酸类蛋白组分强烈促进 PPRIs 的光化学形成^[25]。PPRIs 检测方法主要包括顺磁共振法^[26]、荧光法^[27]、分子探针等,但顺磁共振法、荧光法耗时、灵敏度较低,无法反映 PPRIs 的实时生成,而分子探针具有快速、灵敏和低毒性的优点已广泛用于 PPRIs 的定量^[28-29],如 2,4,6-三甲基苯酚(TMP)和糠醇(FFA)可作检测 $^3\text{DOM}^*$ 和 $^1\text{O}_2$ 的分子探针,苯和对苯二甲酸(TPA)可用作检测 $\cdot\text{OH}$ 的分子探针^[15,30-31]。分子探针技术不仅可以对 PPRIs 定量,还可以利用所得结果与光谱指数的关系构建量子产率和稳态浓度预测模型^[31-32]。

太阳光辐照强度是影响 DOM 光化学过程的关键因素之一,因此,本研究利用光谱(UV-Vis、EEMs-PARAFAC)和分子探针技术,探究不同光辐照强度下,典型淡水养殖池塘 DOM 的光化学过程中组分与性质的变化,同时利用分子探针技术量化 $^3\text{DOM}^*$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率(R_{DOM^*} 、 R_{O_2} 和 R_{OH})、量子产率(Φ_{DOM^*} 、 Φ_{O_2} 和 Φ_{OH})和稳态浓度($[^3\text{DOM}^*]_{\text{ss}}$ 、 $[^1\text{O}_2]_{\text{ss}}$ 和 $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$)。本研究可为深入理解淡水养殖池塘 DOM 光化学过程提供参考,并为淡水养殖池塘有机污染物防控提供理论支撑。

1 材料和方法

1.1 样品的采集与预处理

所用水样于 2023 年 6 月采自太湖流域常州市金坛区金城镇淡水水产养殖区,此区域水产养殖业发达,是江苏省重要的水产养殖区。分别采集 3 个位置相近的中华绒螯蟹塘(以下简称螃蟹塘;31°48'25.5"N, 119°32'43.8"E)和克氏原螯虾塘(以下简称龙虾塘;31°48'26.17"N, 119°33'4.79"E)表层水样后混合均匀,混合水样保存于酸洗的高密度聚乙烯瓶中,放入车载冰箱(4℃)4 h 内运输到实验室,随后用 0.45 μm 的水系聚醚砜滤膜抽滤,过滤后的水样置于 4℃ 冰箱中避光保存,待后续实验使用。螃蟹苗和龙虾苗放养时间为 3 月,螃蟹苗放养量为 800~1200 尾/666.67 m²,龙虾苗放养量为 6000~7000 尾/666.67 m²,采样时水产品活动频繁。

1.2 基本水化学指标测定

DOC 采用总有机碳分析仪(TOC-L, Shimadzu)测定,总磷(TP)、总氮(TN)消解后以及硝态氮(NO_3^- -N)和亚硝态氮(NO_2^- -N)浓度都采用流动分析仪(Skalar, San++)测定,溶解氧(DO)、pH、电导率采用水质多参数仪(U-50, Horriba)测定,钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})和总铁(Fe)浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(X-series, USA)检测,氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)浓度采用离子色谱仪(ICS1100, Thermo Fisher)测定。

1.3 DOM 光化学实验

DOM 光化学实验在光化学反应仪(HF-GHX-VI, 贺帆)中进行,用 290 nm 滤光片截取 290 nm 以下的波段,模拟 290~800 nm 波段。为区分不同光强对 DOM 光化学过程的影响,用 1000W 氙灯调节不同光强,分别设置低光强(6.67 mW/cm²)和高光强(33.6 mW/cm²)模拟不同太阳光强度,290~800 nm 波段低光强和高光强光谱图如附图 I 所示,高光强全波段光辐照强度接近真实太阳光光辐照强度^[33-34]。将 50 mL 的 DOM 溶液装入石英管中,使用循环冷却系统将温度控制在(25±0.5)℃,转速设为 25 r/min,分别在 0、2、4、6、8、12、16 和 24 h 取样,分别进行 DOC 测定和 UV-Vis、EEMs 扫描。实验均设置 3 个平行。

采用 TMP、FFA 和 TPA 作为分子探针分别量化 DOM 光化学过程中生成 $^3\text{DOM}^*$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的潜能。通过测定 TMP、FFA 的减少量量化 $^3\text{DOM}^*$ 、 $^1\text{O}_2$ 的生成速率、稳态浓度和量子产率,而 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率、稳态浓度和量子产率则是通过 2-羟基对苯二甲酸(hTPA)的生成来量化^[31, 35-36]。

1.4 光谱扫描及数据处理

UV-Vis 由配备有 1 cm 石英比色皿的紫外可见分光光度计(UV-2700, Shimadzu)扫描获得,波长范围为 200~800 nm,间隔为 1 nm,以超纯水作为空白,采用 700~800 nm 的吸光度均值进行光谱校正。EEMs 由激发光源为 450 W 氙灯,配备有 CCD 检测器的三维荧光光谱仪(Fluologic-3, HORIBA)扫描获得。以超纯水为空白,激发波长(Ex)范围为 250~450 nm(5 nm 间隔),发射波长(Em)范围为 250~550 nm(1 nm 间隔)。此外,由 UV-Vis 获得的光谱特征参数如相对分子质量比($E_2:E_3$)、芳香性指数(SUVA₂₅₄)和由 EEMs 获得的光谱特征参数如腐殖化指数(HIX)、自生源指数(BIX)、荧光指数(FI)、惰性质类腐殖质物质和不稳定类蛋白组分荧光强度比(Peak C/Peak T)可反映 DOM 光化学过程中性质的变化,对应的描述与计算方法如附表 I 所示。

1.5 PPRIs 的量化

1.5.1 探针化合物的检测 探针化合物 TMP、FFA 采用配备有紫外检测器的高效液相色谱仪(Agilent 1260)测定,hTPA 采用配备有荧光检测器的高效液相色谱仪(Agilent LC-6AD)测定。具体检测参数如附表 II 所示。

1.5.2 生成速率、量子产率和稳态浓度的计算 通过 TMP 的减少量对 $R_{\text{DOM}} \cdot [\text{DOM}^*]_{\text{ss}}$ 和 Φ_{DOM} 量化,通过 FFA 的减少量对 $R_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2]_{\text{ss}}$ 和 Φ_{O_2} 量化,通过 hTPA 的生成量对 $R_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]_{\text{ss}}$ 和 Φ_{OH} 量化。对应的计算公式如附件 I 所示。

1.6 数据处理

利用 Matlab R2012a 软件的 drEEM 工具箱消除瑞利散射峰和拉曼散射峰,通过 drEEM 和 N-way 工具箱对 EEMs 数据进行 PARAFAC 分析^[37],本研究 EEM 数据矩阵数量为 90 个,满足 PARAFAC 数据处理的要求^[38],用最大荧光强度 F_{max} (单位为 R.U.)^[39-40] 代表 DOM 光化学过程中荧光组分丰度变化。使用 IBM SPSS Statistics 20 对数据进行独立样本 t 检验分析, $P < 0.05$ 、 $P < 0.01$ 和 $P > 0.05$ 分别表示差异显著、极显著和不显著。

2 结果

2.1 基本水化学参数

DOC 浓度可以评估水体中 DOM 浓度^[41],由表 1 可知,螃蟹塘和龙虾塘的 DOC 浓度分别为 11.35 和 4.73 mg/L,与龙虾塘相比,螃蟹塘具有更高的 DOC 浓度。螃蟹塘和龙虾塘 pH 值均大于 9。与龙虾塘相比,螃蟹塘 TN 和 TP 浓度均远高于龙虾塘。养殖池塘 DO 浓度较高(约 9 mg/L),满足虾蟹氧耗需求(4~5 mg/L)。螃蟹塘和龙虾塘水样主要阳离子均为 Ca^{2+} ,浓度分别为 27.26、27.38 mg/L,主要阴离子均为 Cl^- ,浓度分别为 65.11、56.54 mg/L(表 1)。

表 1 淡水养殖池塘基本水质指标
Tab.1 Basic water quality indicators of freshwater aquaculture ponds

池塘	DOC/ (mg/L)	pH	TN/ (mg/L)	TP/ (mg/L)	DO/ (mg/L)	NO_2^- -N/ ($\mu\text{g/L}$)	NO_3^- -N/ (mg/L)	Mg^{2+} / (mg/L)	Ca^{2+} / (mg/L)	Fe/ ($\mu\text{g/L}$)	F^- / (mg/L)	Cl^- / (mg/L)	Br^- / (mg/L)
螃蟹塘	11.35±1.41	9.45	2.34	0.33	9.59	2.00	1.28	16.12	27.26	3.88	0.63±0.02	65.11±0.33	0.27±0.03
龙虾塘	4.73±0.47	9.16	0.85	0.03	8.81	1.00	0.48	8.81	27.38	14.26	0.37±0.00	56.54±0.28	0.24±0.03

2.2 养殖池塘 DOM 光化学过程中光谱特征

2.2.1 EEMs-PARAFAC 特征 利用 PARAFAC 解析养殖池塘 DOM 的 EEMs 数据,得到 3 个荧光组分,并与 Open Flour 数据库(网址 <http://openfluor.lablicate.com>)进行比对,结果如图 1 所示。其中 C1 组分($\text{Ex}/\text{Em} = 250(305)/409 \text{ nm}$)与传统 M 峰相似,为微生物源类腐殖质荧光团,与微生物降解有关,广泛存在于淡水水体中^[42-44]。C2 组分($\text{Ex}/\text{Em} = 255(360)/473 \text{ nm}$)与传统 A 峰相似,是具有较高芳香性和分子量大小的陆源类腐殖质物质^[44-46]。C3 组分($\text{Ex}/\text{Em} = 280/330 \text{ nm}$)与传统 T 峰(色氨酸)相似,为类蛋白质,并具有较高的生物利用度^[47-49]。

淡水养殖池塘 DOM 光转化过程中,最大荧光强度变化如图 2 所示,螃蟹塘 DOM 三种荧光组分的初始 F_{max} 值均大于龙虾塘。低光辐照强度下,除螃蟹塘 C1 组分 F_{max} 值光辐照 24 h 后下降了 0.34 R.U.外,螃蟹塘与龙虾塘 DOM 其余各荧光组分随辐照时间变化均不大,而高光辐照强度下,淡水养殖池塘 DOM 中 C1、C2 和 C3 组分的 F_{max} 值均随时间增加呈显著下降趋势($P < 0.01$),其中螃蟹塘 DOM 中 C1、C2 和 C3 组分的 F_{max} 值分别由 5.42、2.81 和 1.86 R.U.降为 3.84、2.36 和 1.10 R.U.,龙虾塘 DOM 中 C1、C2 和 C3 组分的 F_{max} 值分别由 1.29、0.77 和 0.75 R.U.降为 0.95、0.69 和 0.46 R.U.。

DOM 荧光组分 C1、C2、C3 降解符合一级动力学,具体见附件 II,荧光强度光化学降解一级动力学表明,螃蟹塘 DOM 中 C1、C2 和 C3 组分光化学降解速率分别为 0.014、0.007 和 0.021 h^{-1} ,龙虾塘 DOM 中 C1、C2 和 C3 组分光化学降解速率分别为 0.012、0.004 和 0.020 h^{-1} ,尽管 C3 组分荧光强度最低,但光化学降解速率均最大(图 3a, b)。DOM 荧光组分光降解前后相对丰度变化如图 3c 所示,光降解前,螃蟹塘和龙虾塘 DOM 类腐殖质物质(C1+C2)占总荧光强度的比例分别为 82% 和 73%,此外,两个养殖池塘 DOM 中 C1 组分相对丰度均最大,其占总荧光强度的比例分别为 54% 和 46%。淡水养殖池塘 DOM 经过低光强光辐照 24 h 后,各

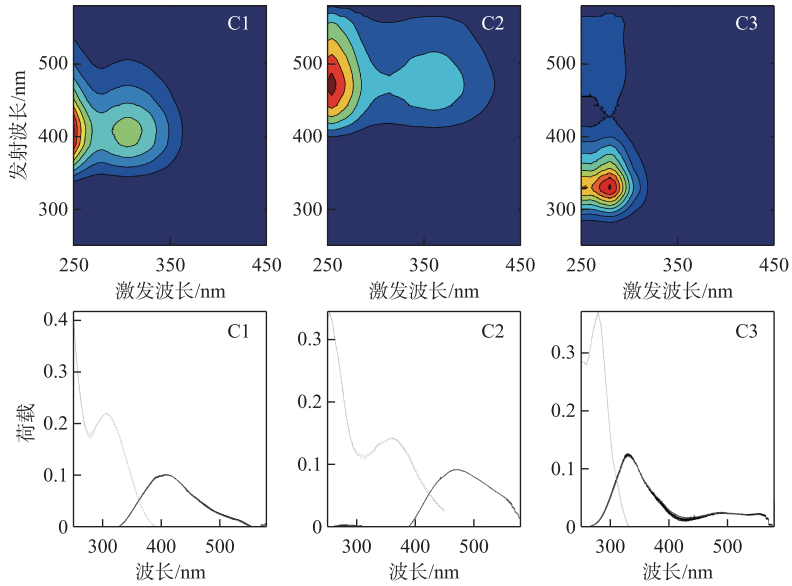


图1 由 PARAFAC 解析养殖池塘 DOM EEMs 所得荧光组分及对应荷载
 Fig.1 Analysis of fluorescence fractions and corresponding loads obtained from DOM EEMs in aquaculture ponds by PARAFAC

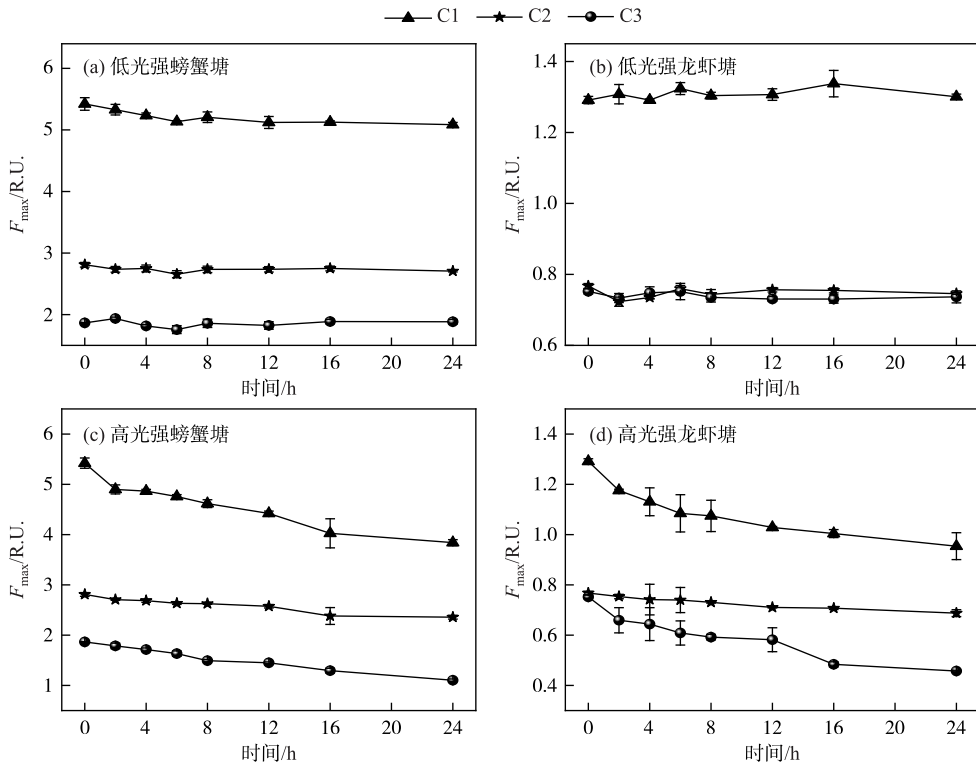


图2 淡水养殖池塘 DOM 光转化过程中最大荧光强度变化
 Fig.2 Changes in maximum fluorescence intensity during photoconversion of DOM in freshwater aquaculture ponds

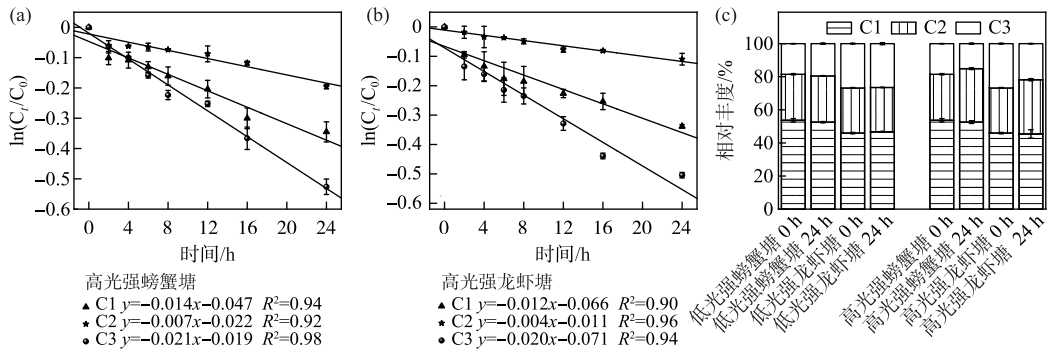


图3 淡水养殖池塘 DOM 光化学过程中荧光强度光化学降解一级动力学(a 和 b)和荧光强度相对丰度变化(c)

Fig.3 First-order kinetics of photochemical degradation of fluorescence intensity (a and b) and changes in relative abundance of fluorescence intensity(c) during photoconversion of DOM in freshwater aquaculture ponds

荧光组分相对丰度无显著变化($P>0.05$),而淡水养殖池塘 DOM 经过高光强光辐照 24 h 后,螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的类腐殖物质相对丰度增加,而类蛋白 C3 组分相对丰度则分别由 18%、27% 降为 15%、22%。

2.2.2 淡水养殖池塘 DOC 浓度与 DOM 光谱参数特征变化 2 个淡水养殖池塘光化学过程中 DOC 浓度与 DOM 光谱参数的变化如图 4 所示。光辐照过程中,淡水养殖池塘 DOC 浓度在一定范围内波动。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 $E_2:E_3$ 值分别为 8.71 ± 0.27 和 9.34 ± 0.22 ,与螃蟹塘 DOM 相比,龙虾塘 DOM 具有更小的相对分子量。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 $E_2:E_3$ 值在高光辐照强度下随时间不断增加。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值分别为 (6.9 ± 0.57) 和 (5.8 ± 0.25) $L/(mg\cdot m)$,高光辐照过程中,螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值随辐照时间增加而下降。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 HIX 值分别为 3.49 ± 0.39 和 2.87 ± 0.09 ,HIX 值在低光辐照强度下变化不明显,而高光辐照强度过程中,2 个淡水养殖池塘 DOM 的 HIX 值均随辐照时间增加呈现上升趋势。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 BIX 值分别为 0.9 ± 0.01 和 0.87 ± 0.01 ,高光辐照强度下,淡水养殖池塘 DOM 的 BIX 值随辐照时间增加均下降。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 FI 值分别为 1.63 ± 0.01 和 1.61 ± 0.01 。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 的 Peak C/Peak T 值分别为 1.45 ± 0.02 和 1.21 ± 0.05 ,高光辐照强度过程中,2 个淡水养殖池塘 DOM Peak C/Peak T 值均不断上升。

2.3 不同光辐照强度下淡水养殖池塘 DOM PPRI 的光化学形成

2.3.1 PPRI 的生成速率 TMP 和 FFA 在水中的光降解遵循着伪一级动力学,具体见附件 II,而 hTPA 生成与光辐照时间呈线性关系(图 5a, b, c)。低光辐照强度下,螃蟹塘 DOM 的 R_{DOM} 、 R_{O_2} 和 R_{OH} 分别为 3.87×10^{-9} 、 4.78×10^{-9} 和 4.19×10^{-12} $mol/(L\cdot s)$,龙虾塘 DOM 的 R_{DOM} 、 R_{O_2} 和 R_{OH} 分别为 1.11×10^{-9} 、 1.26×10^{-9} 和 1.76×10^{-12} $mol/(L\cdot s)$ 。高光辐照强度下,螃蟹塘 DOM 的 R_{DOM} 、 R_{O_2} 和 R_{OH} 分别为 1.41×10^{-8} 、 1.32×10^{-8} 和 5.52×10^{-12} $mol/(L\cdot s)$,龙虾塘 DOM 的 R_{DOM} 、 R_{O_2} 和 R_{OH} 分别为 9.77×10^{-9} 、 6.34×10^{-9} 和 2.50×10^{-12} $mol/(L\cdot s)$ 。不同淡水养殖池塘 DOM 的 PPRI 生成速率存在差异,在相同光辐照强度下,螃蟹塘 DOM 3 种 PPRI 的生成速率均大于龙虾塘 DOM ($P<0.05$)。

2.3.2 PPRI 的稳态浓度 淡水养殖池塘 DOM 的 PPRI 稳态浓度如表 2 所示。本研究中,低光辐照强度下,螃蟹塘 DOM 的 $[^3DOM^*]_{ss}$ 、 $[^1O_2]_{ss}$ 和 $[^{\cdot}OH]_{ss}$ 分别为 7.31×10^{-16} 、 1.17×10^{-14} 和 6.34×10^{-18} mol/L ,龙虾塘 DOM 的 $[^3DOM^*]_{ss}$ 、 $[^1O_2]_{ss}$ 和 $[^{\cdot}OH]_{ss}$ 分别为 2.09×10^{-16} 、 0.31×10^{-14} 和 2.67×10^{-18} mol/L 。高光辐照强度下,螃蟹塘 DOM 的 $[^3DOM^*]_{ss}$ 、 $[^1O_2]_{ss}$ 和 $[^{\cdot}OH]_{ss}$ 分别为 26.69×10^{-16} 、 4.89×10^{-14} 和 8.36×10^{-18} mol/L ,龙虾塘 DOM 的 $[^3DOM^*]_{ss}$ 、 $[^1O_2]_{ss}$ 和 $[^{\cdot}OH]_{ss}$ 分别为 18.44×10^{-16} 、 2.35×10^{-14} 和 3.79×10^{-18} mol/L 。光辐照强度越高,淡水养殖池塘 DOM 的 PPRI 稳态浓度越高。同一光辐照强度下,PPRI 的稳态浓度存在异质性,螃蟹塘 DOM 3 种 PPRI 的稳态浓度均高于龙虾塘 DOM 的 PPRI 稳态浓度。

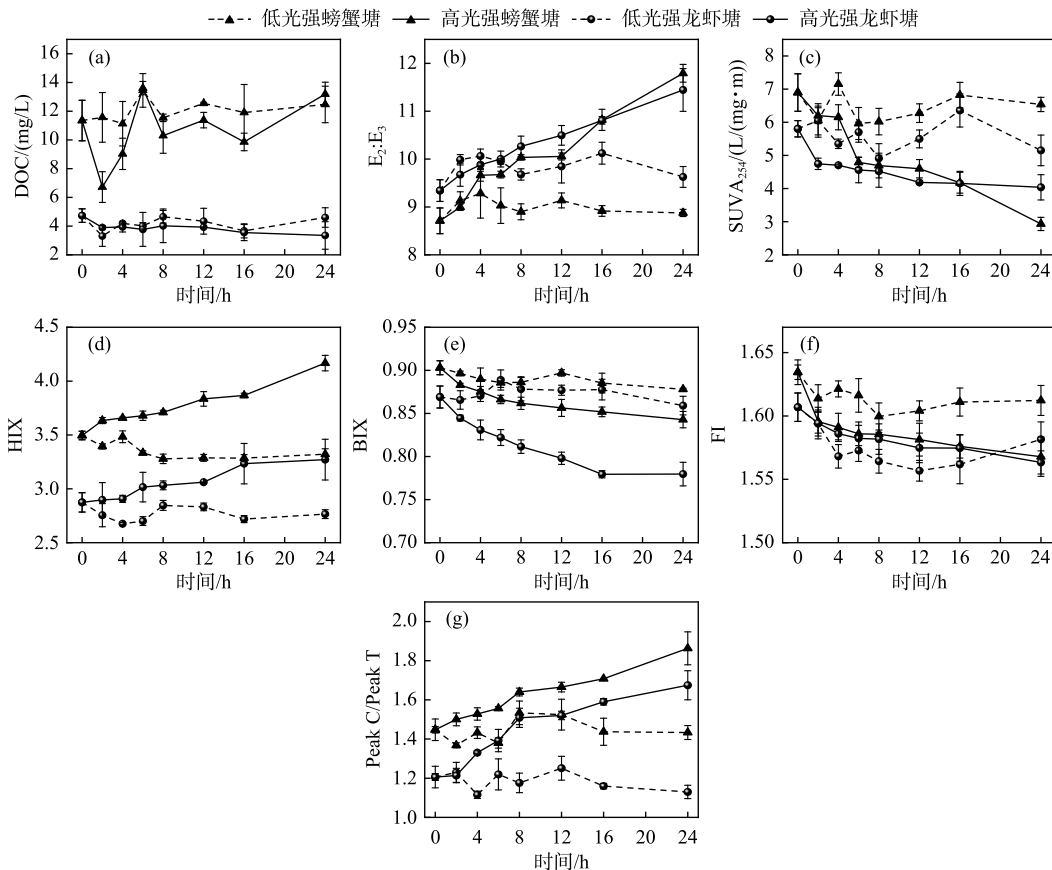


图4 淡水养殖池塘光化学过程中 DOC 浓度和 DOM 光谱特征参数变化

Fig.4 Variation of DOC concentration and DOM spectral characterization parameters during photochemical processes in freshwater aquaculture ponds

- ▲ 低光强螃蟹塘 $R_{3DOM}=3.87 \times 10^{-9}$ mol/(L·s) ▲ 低光强螃蟹塘 $R_{1O_2}=4.78 \times 10^{-9}$ mol/(L·s) ▲ 低光强螃蟹塘 $R_{\cdot OH}=4.19 \times 10^{-12}$ mol/(L·s)
- 低光强龙虾塘 $R_{3DOM}=1.11 \times 10^{-9}$ mol/(L·s) ● 低光强龙虾塘 $R_{1O_2}=1.26 \times 10^{-9}$ mol/(L·s) ● 低光强龙虾塘 $R_{\cdot OH}=1.76 \times 10^{-12}$ mol/(L·s)
- ★ 高光强螃蟹塘 $R_{3DOM}=1.41 \times 10^{-8}$ mol/(L·s) ★ 高光强螃蟹塘 $R_{1O_2}=1.32 \times 10^{-8}$ mol/(L·s) ★ 高光强螃蟹塘 $R_{\cdot OH}=5.52 \times 10^{-12}$ mol/(L·s)
- 高光强龙虾塘 $R_{3DOM}=9.77 \times 10^{-9}$ mol/(L·s) ● 高光强龙虾塘 $R_{1O_2}=6.34 \times 10^{-9}$ mol/(L·s) ● 高光强龙虾塘 $R_{\cdot OH}=2.50 \times 10^{-12}$ mol/(L·s)

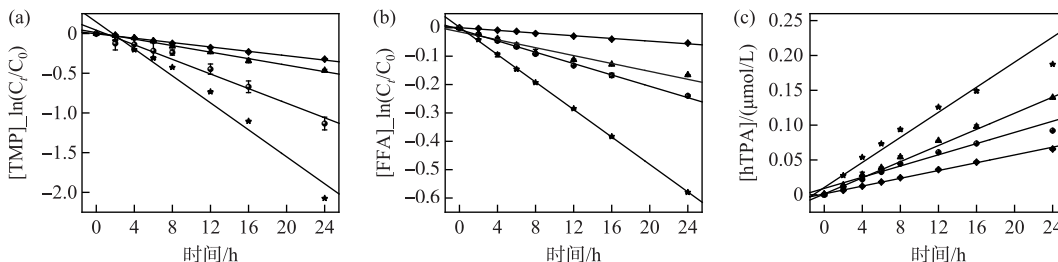


图5 淡水养殖池塘 DOM 光化学过程中分子探针变化

Fig.5 Changes in molecular probes during photochemistry of DOM in freshwater aquaculture ponds

2.3.3 PPRI 的量子产率 淡水养殖池塘 DOM 的 PPRI 量子产率如表 2 所示。低光辐照强度下,螃蟹塘

DOM 的 Φ_{DOM^*} 、 Φ_{O_2} 和 $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ 分别为 8.11×10^{-3} 、 1×10^{-2} 和 8.76×10^{-6} , 龙虾塘 DOM 的 Φ_{DOM^*} 、 Φ_{O_2} 和 $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ 分别为 5.20×10^{-3} 、 5.89×10^{-3} 和 8.27×10^{-6} 。高光辐照强度下, 螃蟹塘 DOM 的 Φ_{DOM^*} 、 Φ_{O_2} 和 $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ 分别为 5.55×10^{-3} 、 5.18×10^{-3} 和 2.16×10^{-6} , 龙虾塘 DOM 的 Φ_{DOM^*} 、 Φ_{O_2} 和 $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ 分别为 8.20×10^{-3} 、 5.32×10^{-3} 和 2.10×10^{-6} 。

表 2 不同光辐照强度下淡水养殖池塘 DOM 的 PPRI 稳态浓度和量子产率
Tab.2 Steady-state concentration and quantum yield of PPRI in DOM of freshwater
aquaculture ponds under different light irradiation intensities

淡水 养殖池塘	$[\text{}^3\text{DOM}^*]_{\text{ss}} /$ ($\times 10^{-16}$ mol/L)	$\Phi_{\text{DOM}^*} /$ ($\times 10^{-3}$)	$[\text{}^1\text{O}_2]_{\text{ss}} /$ ($\times 10^{-14}$ mol/L)	$\Phi_{\text{O}_2} /$ ($\times 10^{-3}$)	$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} /$ ($\times 10^{-18}$ mol/L)	$\Phi_{\cdot\text{OH}} /$ ($\times 10^{-6}$)
低光强螃蟹塘	7.31±0.06	8.11±0.01	1.17±0.02	10.00±0.11	6.34±0.13	8.76±0.18
低光强龙虾塘	2.09±0.04	5.20±0.12	0.31±0.01	5.89±0.01	2.67±0.04	8.27±0.14
高光强螃蟹塘	26.69±0.05	5.55±0.09	4.89±0.04	5.18±0.06	8.36±0.05	2.16±0.01
高光强龙虾塘	18.44±0.12	8.20±0.51	2.35±0.06	5.32±0.19	3.79±0.06	2.10±0.01

3 讨论

本研究中螃蟹塘和龙虾塘基本水质指标存在一定的差异, 螃蟹塘的 DOC 浓度和富营养化程度更高, 但两者 pH 值相差不大(均为 9), 这与淡水虾蟹类更适应碱性较强的水环境有关^[50]。由 EEMs-PARAFAC 所得的 F_{max} 值可以揭示 DOM 光化学过程荧光强度随时间的变化。对于淡水养殖池塘 DOM 的荧光组分, 螃蟹塘 DOM 的荧光强度大于龙虾塘 DOM, 这与 DOC 结果一致。螃蟹塘和龙虾塘 DOM 主要成分均为类腐殖质 (C1+C2)。由于残余饵料沉积及水产品代谢产物极易被微生物利用^[51], 所以本研究中微生物代谢的 DOM 源 (C1) 贡献较大。光辐照强度是养殖池塘 DOM 荧光组分光降解的重要影响因素, 低光辐照强度下, 只有螃蟹塘 DOM 中 C1 组分下降, 其余组分均没有变化, 这主要是由于 DOM 在低辐照强度下获得的能量不足以破坏 DOM 的结构。而在高光辐照强度下, 淡水养殖池塘 DOM 各组分的荧光强度均呈现出明显下降趋势, 其中类蛋白组分占比最小但光降解潜力最高, 这与大型水生植物源和藻源 DOM 中类蛋白组分表现出更高的降解率结果相一致^[52]。

由 UV-Vis 和 EEMs 获得的光谱特征参数是表征 DOM 性质的重要指标。E₂:E₃ 值可以评估 DOM 的相对分子量大小, 其值与相对分子量大小呈反比^[53], 高光辐照强度下, 淡水养殖池塘 DOM 相对分子量随辐照时间不断减小。有文献报道 DOM 分子量越小, 其生物可利用性越高^[54], 这说明光辐照使得 DOM 光化学产物具有更高的生物可利用性。SUVA₂₅₄ 值可描述 DOM 的亲水性和芳香性水平, 其值越大, DOM 的疏水性和芳香性越高, 一般认为 SUVA₂₅₄ 值大于 4 L/(mg·m), 则 DOM 属于高芳香性和疏水性物质^[55]。淡水养殖池塘 DOM 的疏水性和芳香性较高且螃蟹塘 DOM 的疏水性和芳香性更高。高光辐照强度下, 淡水养殖池塘 DOM 疏水性和芳香性随光辐照时间均降低。HIX 值可以表征 DOM 样品的腐殖化程度, HIX 值越高, DOM 腐殖化程度越高, 结构越复杂, 一般认为 HIX<4 时, DOM 主要为低腐殖化的生物来源^[56]。本文低 HIX 值反映了淡水养殖池塘 DOM 腐殖化程度较低, 与 Wang 等^[21]报道的我国盐城市淡水养殖池塘 DOM 腐殖化程度相当 (0.40~4.36)。高光强辐照提高了淡水养殖池塘 DOM 腐殖化程度, 这可能是由于类蛋白组分比类腐殖质组分的光降解速率更高 (图 3), 类腐殖质组分光辐照后相对丰度上升, 这与 Gu^[10] 等研究发现水热炭 DOM 中类蛋白组分光降解速率最高, 且腐殖化程度随辐照时间增加而升高的结果一致。一般来说, BIX 值用来表征微生物来源 DOM 的相对贡献程度, 其中 BIX 值在 0.8~1.0 范围内, 则表示 DOM 属于强自生源组分, BIX 值大于 1 则表示 DOM 为生物来源组分^[57]。淡水养殖池塘 DOM 属于强自生源组分, DOM 的强自生源属性随高光强辐照时间增加而下降。FI 值用来表征 DOM 的来源, 当 FI<1.4 时, DOM 以陆源输入为主; 当 FI>1.9 时, DOM 以内源输入为主^[58]。本研究淡水养殖池塘 DOM 的 FI 值 (1.61~1.63), 与吴峰等^[59]报道的我国东营市近海养殖水体 DOM 的 FI 值 (1.63~1.73) 和 Wang 等^[21]报道的我国盐城市淡水养殖池塘 DOM 的 FI 值 (1.58~1.94) 相当, 表明养殖池塘 DOM 兼具陆源与内源属性。本研究采样时间为 6 月份, 采样池塘处于丰水期, 降雨和地表径流为淡水养殖池塘 DOM 的陆源输入源, 而浮游生物和藻类的活动、剩余饲料颗

粒的浸出以及水产品排泄物属于内源输入,这可能是 DOM 兼具陆源和内源的主要原因^[6]。Peak C/Peak T 值表示惰性类腐殖质物质与不稳定类蛋白组分荧光强度比值,其值越大,表明 DOM 惰性组分占比越高^[60],螃蟹塘 DOM 与龙虾塘 DOM 的 Peak C/Peak T 值均大于 1,说明类腐殖质物质占比高于类蛋白质,与三维荧光数据表明的 C1 和 C2 组分占比一致,其值随高光强辐照时间的增加而上升,表明高强度辐照有效地促进了 DOM 易光解组分的降解。

除了荧光组分的变化,淡水养殖水体 DOM 光化学过程还伴随着 PPRI 的产生。TMP 和 FFA 浓度随着辐照时间的增加而降低,hTPA 浓度随着辐照时间的增加而增加,这表明在太阳光辐照过程中,³DOM*、¹O₂ 和 ·OH 有效形成。陆源类腐殖质和类蛋白组分可有效促进 PPRI 的光化学形成^[25],本研究中螃蟹塘 DOM 3 种 PPRI 的生成速率均高于龙虾塘 DOM,与螃蟹塘 DOM 的 C2 和 C3 组分相对丰度均大于龙虾塘 DOM 相吻合。Grandbois 等^[61]研究发现微生物源 DOM 的 R₀ 低于陆源 DOM 的 R₀,这说明 PPRI 生成速率与 DOM 的来源有关^[36,62]。高光辐照强度下,2 种养殖池塘 DOM 的 R_{DOM} 均高于我国南海市区和河口下游 DOM 的 ³DOM* 生成速率(0.76×10⁻⁹~7.19×10⁻⁹ mol/(L·s))^[32],R_{OH} 高于我国莱州湾海水养殖区 DOM 的 ·OH 生成速率约 1 个数量级^[30],Qian 等^[63]研究也发现淡水 R_{OH} 大于海水 R_{OH},这说明淡水养殖池塘 DOM 的 ·OH 生成能力大于海水 DOM,可能与海水中 DOC 浓度较低有关^[64]。先前的研究表明³DOM*、¹O₂ 和 ·OH 在天然水体中的稳态浓度分别为 10⁻¹⁵~10⁻¹³、10⁻¹⁵~10⁻¹³ 和 10⁻¹⁸~10⁻¹⁶ mol/L 量级^[29,65-67],本研究也有类似的量级(10⁻¹⁵、10⁻¹⁴ 和 10⁻¹⁸ mol/L)。无论光强如何,[¹O₂]_{ss} 比 [³DOM*]_{ss} 均高一个数量级,这是因为基态 DOM 会吸收光子能量,经系间窜越形成³DOM*,³DOM* 可以通过能量转移敏化水中的溶解氧生成¹O₂,而在³DOM* 定量实验中,只能捕获到还原电位足以氧化 TMP 的³DOM*^[66-67]。Parker 等^[68]报道了 [³DOM*]_{ss} 随着卤素离子强度的增加而增加,螃蟹塘 F⁻(0.63 mg/L)、Cl⁻(65.11 mg/L) 和 Br⁻(0.27 mg/L) 浓度均高于龙虾塘 F⁻(0.37 mg/L)、Cl⁻(56.54 mg/L) 和 Br⁻(0.24 mg/L) 浓度,这可能是螃蟹塘 DOM 的 [³DOM*]_{ss} 高于龙虾塘 DOM 的重要原因。抗生素是养殖水体典型的污染物,藻毒素在蓝藻水华暴发期间浓度偏高,PPRI 虽瞬时产生,但是氧化性很强,其对养殖水体中抗生素和藻毒素具有光降解作用^[16,19,69-70],因而通过 DOM 光化学反应量化 PPRI 的稳态浓度对阐明养殖池塘有机污染物归趋具有重要意义。本研究中,淡水养殖池塘 DOM 的 Φ_{DOM}、Φ_{O₂} 略低于 Wasswa 等^[71]报道的纽约 Adirondack 地区湖泊对应的量子产率(1.3×10⁻²~4.7×10⁻² 和 1.5×10⁻²~3.3×10⁻²),但 Φ_{OH} 处于同一量级(1.4×10⁻⁶~12.9×10⁻⁶)。Maizel 等^[62]研究了不同营养状态湖泊中 DOM 组成与光化学之间的关系,发现淡水 DOM 中的高芳香族结构与³DOM* 形成速率呈正相关,但与³DOM* 量子产率呈负相关,本研究也有类似的现象,高光辐照强度下,尽管螃蟹塘 DOM 的 R_{DOM} 大于龙虾塘 DOM 的 R_{DOM},但是螃蟹塘 DOM 的 Φ_{DOM} 却小于龙虾塘 DOM 的 Φ_{DOM},这可能是由于 DOM 芳香性结构越多会导致其溶液吸收系数更高(图 6)。

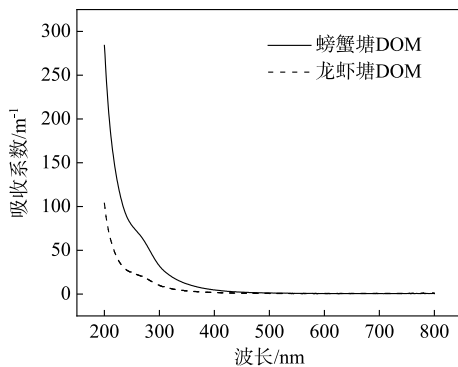


图 6 淡水养殖池塘 DOM 溶液吸收系数
Fig.6 Absorption coefficient of loose DOM solution in freshwater aquaculture ponds

4 结论

1) 淡水养殖池塘 DOM 可分离出 3 个荧光组分,包括微生物源类腐殖质组分 C1、陆源类腐殖质组分 C2 和类蛋白组分 C3,其中类腐殖质组分的荧光强度占比高(均大于 73%),但类蛋白组分具有较高的光化学反应活性。

2) 淡水养殖池塘 DOM 的相对分子量较小、芳香性较高、腐殖化程度较低,其来源受陆源和内源共同影响。辐照强度对 DOM 的光化学过程具有重要影响,高光辐照强度下,DOM 的荧光组分含量、分子量、芳香性均呈现降低的趋势,而低光辐照强度下 DOM 自身组分和性质变化不显著。

3)淡水养殖池塘 DOM 的光化学过程中产生了大量的 PPRI_s,且 PPRI_s 的生成潜能随着光辐照强度的升高而升高。高光辐照强度下,淡水养殖池塘 DOM 光化学过程中³DOM^{*}、¹O₂和·OH生成速率分别为 $9.77 \times 10^{-9} \sim 1.41 \times 10^{-8}$ 、 $6.34 \times 10^{-9} \sim 1.32 \times 10^{-8}$ 和 $2.5 \times 10^{-12} \sim 5.52 \times 10^{-12}$ mol/(L·s)。中华绒螯蟹塘 DOM 具有更高的 PPRI_s生成潜能。

致谢:采样过程中得到张秀梅老师的帮助,灯源光谱检测得到杜瑛珣和苏雅玲两位老师的支持,在此表示诚挚的谢意!

5 附录

附图 I、附表 I ~ II、附件 I ~ II 见电子版(DOI: 10.18307/2025.0222)。

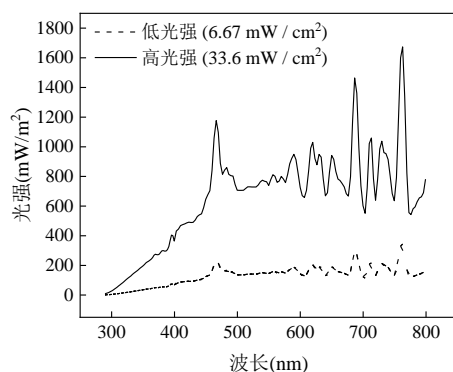
6 参考文献

- [1] He C, He D, Chen CM *et al.* Application of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry in the composition analysis of dissolved organic matter. *Scientia Sinica Terrae*, 2022, **52**(12): 2323-2341. DOI: 10.1360/SSTe-2021-0390. [何晨, 何丁, 陈春茂等. 傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质组成分析中的应用. 中国科学:地球科学, 2022, **52**(12): 2323-2341.]
- [2] Artifon V, Zanardi-Lamardo E, Fillmann G. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 1620-1635. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.385.
- [3] Yamada N, Katoh M. Feature of lead complexed with dissolved organic matter on lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions and soils. *Chemosphere*, 2020, **249**: 126122. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126122.
- [4] Minor EC, Swenson MM, Mattson BM *et al.* Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, **16**(9): 2064-2079. DOI: 10.1039/c4em00062e.
- [5] Ma YC, Sun LY, Liu CY *et al.* A comparison of methane and nitrous oxide emissions from inland mixed-fish and crab aquaculture ponds. *Science of the Total Environment*, 2018, **637/638**: 517-523. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.040.
- [6] Holmer M. Environmental issues of fish farming in offshore waters: Perspectives, concerns and research needs. *Aquaculture Environment Interactions*, 2010, **1**(1): 57-70. DOI: 10.3354/aei00007.
- [7] Dutta Majumdar R, Blumkin L, Lane D *et al.* Analysis of DOM phototransformation using a looped NMR system integrated with a sunlight simulator. *Water Research*, 2017, **120**: 64-76. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.067.
- [8] Engel M, Chefetz B. Removal of triazine-based pollutants from water by carbon nanotubes; Impact of dissolved organic matter (DOM) and solution chemistry. *Water Research*, 2016, **106**: 146-154. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.051.
- [9] 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.
- [10] Gu XC, Chen BF, Liu H *et al.* Photochemical behavior of dissolved organic matter derived from *Alternanthera philoxeroides* hydrochar: Insights from molecular transformation and photochemically reactive intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, **461**: 132591. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132591.
- [11] Obermosterer I, Reitner B, Herndl GJ. Contrasting effects of solar radiation on dissolved organic matter and its bioavailability to marine bacterioplankton. *Limnology and Oceanography*, 1999, **44**(7): 1645-1654. DOI: 10.4319/lo.1999.44.7.1645.
- [12] Neilen AD, Hawker DW, O'Brien KR *et al.* Phytotoxic effects of terrestrial dissolved organic matter on a freshwater cyanobacteria and green algae species is affected by plant source and DOM chemical composition. *Chemosphere*, 2017, **184**: 969-980. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.063.
- [13] Haag WR, Hoigné J. Photo-sensitized oxidation in natural water via ·OH radicals. *Chemosphere*, 1985, **14**(11/12): 1659-1671. DOI: 10.1016/0045-6535(85)90107-9.
- [14] Page SE, Logan JR, Cory RM *et al.* Evidence for dissolved organic matter as the primary source and sink of photochemically produced hydroxyl radical in Arctic surface waters. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, **16**(4): 807-822. DOI: 10.1039/c3em00596h.
- [15] Song N, Wu DG, Xu HC *et al.* Integrated evaluation of the reactive oxygen species (ROS) production characteristics in one large lake under alternating flood and drought conditions. *Water Research*, 2022, **225**: 119136. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119136.
- [16] Wang JQ, Chen JW, Qiao XL *et al.* DOM from mariculture ponds exhibits higher reactivity on photodegradation of sulfonamide antibiotics than from offshore seawaters. *Water Research*, 2018, **144**: 365-372. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.043.
- [17] Guerard JJ, Chin YP, Mash H *et al.* Photochemical fate of sulfadimethoxine in aquaculture waters. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(22): 8587-8592. DOI: 10.1021/es9020537.
- [18] Guerard JJ, Chin YP. Photodegradation of ormetoprim in aquaculture and stream-derived dissolved organic matter. *Journal of Agricultural*

- and Food Chemistry, 2012, **60**(39): 9801-9806. DOI: 10.1021/jf302564d.
- [19] An JQ, Jiang YC, Cao HF *et al.* Photodegradation of glyphosate in water and stimulation of by-products on algae growth. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, **263**: 115211. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2023.115211.
- [20] He YY, Häder DP. UV-B-induced formation of reactive oxygen species and oxidative damage of the cyanobacterium *Anabaena* sp.: Protective effects of ascorbic acid and N-acetyl-L-cysteine. *Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology*, 2002, **66**(2): 115-124. DOI: 10.1016/s1011-1344(02)00231-2.
- [21] Wang DD, Song CT, Zhang BL *et al.* Deciphering dissolved organic matter from freshwater aquaculture ponds in eastern China based on optical and molecular signatures. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, **155**: 122-130. DOI: 10.1016/j.psep.2021.09.025.
- [22] Ryan KA, Palacios LC, Encina F *et al.* Assessing inputs of aquaculture-derived nutrients to streams using dissolved organic matter fluorescence. *Science of the Total Environment*, 2022, **807**(Pt 2): 150785. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150785.
- [23] Xu HC, Zou L, Guan DX *et al.* Molecular weight-dependent spectral and metal binding properties of sediment dissolved organic matter from different origins. *Science of the Total Environment*, 2019, **665**: 828-835. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.186.
- [24] Huguet A, Vacher L, Relexans S *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.03.002.
- [25] Ayeni TT, Iwamoto Y, Takeda K *et al.* Optical properties of dissolved organic matter in Japanese rivers and contributions to photoformation of reactive oxygen species. *Science of the Total Environment*, 2022, **826**: 153671. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153671.
- [26] Nosaka Y, Takahashi S, Sakamoto H *et al.* Reaction mechanism of Cu(II)-grafted visible-light responsive TiO₂ and WO₃ photocatalysts studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(43): 21283-21290. DOI: 10.1021/jp2070634.
- [27] Chen TT, Hu YH, Cen Y *et al.* A dual-emission fluorescent nano complex of gold-cluster-decorated silica particles for live cell imaging of highly reactive oxygen species. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(31): 11595-11602. DOI: 10.1021/ja4035939.
- [28] 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.
- [29] Vione D, Minella M, Maurino V *et al.* Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species. *Chemistry*, 2014, **20**(34): 10590-10606. DOI: 10.1002/chem.201400413.
- [30] Liu Y, Qiao XL, Chen YB *et al.* Photochemical activity of dissolved organic matter in the effluent from mariculture areas. *Environmental Chemistry*. 2016, **35**(8): 1611-1618. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108. [刘远, 乔显亮, 陈一波等. 海水养殖区排水中溶解性有机质的光化学研究. 环境化学, 2016, **35**(8): 1611-1618.]
- [31] Wang X, Yuan L, Chen Y. Research on the structure-activity relationship of photochemical activity of dissolved organic matter in lake waters. *Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2023, **51**(7): 1-8. DOI: 10.13245/j.hust.240276. [王兴, 员乐, 陈勇. 湖泊水体溶解性有机物光化学活性构效关系研究. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2023, **51**(7): 1-8.]
- [32] Liao ZY, Wang Y, Xie KT *et al.* Photochemistry of dissolved organic matter in water from the Pearl River (China): Seasonal patterns and predictive modelling. *Water Research*, 2022, **208**: 117875. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117875.
- [33] Jiang HY, Zhao MZ, Hong WJ *et al.* Mechanistic and kinetic consideration of the photochemically generated oxidative organic radicals in dissolved black carbon solutions under simulated solar irradiation. *Environmental Science & Technology*, 2024, **58**(1): 760-770. DOI: 10.1021/acs.est.3c07216.
- [34] Hou JY, Zhang RC, Ge JF *et al.* Molecular and optical signatures of photochemical transformation of dissolved organic matter: Nonnegligible role of suspended particulate matter in urban river. *Science of the Total Environment*, 2023, **903**: 166842. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.166842.
- [35] Page SE, Arnold WA, McNeill K. Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2010, **12**(9): 1658-1665. DOI: 10.1039/c0em00160k.
- [36] Timko SA, Romera-Castillo C, Jaffé R *et al.* Photo-reactivity of natural dissolved organic matter from fresh to marine waters in the Florida Everglades, USA. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(4): 866-878. DOI: 10.1039/C3EM00591G.
- [37] Murphy KR, Stedmon CA, Graeber D *et al.* Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods*, 2013, **5**(23): 6557-6566. DOI: 10.1039/C3AY41160E.
- [38] Stedmon CA, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(11): 572-579. DOI: 10.4319/lom.2008.6.572.
- [39] Ge MT, Wang BY, Chen BF *et al.* Hydrochar and its dissolved organic matter aged in a 30-month rice-wheat rotation system: Do primary aging factors alter at different stages? *Environmental Science & Technology*, 2024, **58**(6): 3019-3030. DOI: 10.1021/acs.est.3c08044.
- [40] Batista-Andrade JA, Diaz E, Iglesias Vega D *et al.* Spatiotemporal analysis of fluorescent dissolved organic matter to identify the impacts of failing sewer infrastructure in urban streams. *Water Research*, 2023, **229**: 119521. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119521.

- [41] Tran NH, Ngo HH, Urase T *et al.* A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes. *Bioresource Technology*, 2015, **193**: 523-533. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.091.
- [42] Yamashita Y, Boyer JN, Jaffé R. Evaluating the distribution of terrestrial dissolved organic matter in a complex coastal ecosystem using fluorescence spectroscopy. *Continental Shelf Research*, 2013, **66**: 136-144. DOI: 10.1016/j.csr.2013.06.010.
- [43] Gao ZY, Guéguen C. Size distribution of absorbing and fluorescing DOM in Beaufort Sea, Canada Basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, **121**: 30-37. DOI: 10.1016/j.dsr.2016.12.014.
- [44] Vines M, Terry LG. Evaluation of the biodegradability of fluorescent dissolved organic matter via biological filtration. *AWWA Water Science*, 2020, **2**(5): e1201. DOI: 10.1002/aws2.1201.
- [45] Yamashita Y, Panton A, Mahaffey C *et al.* Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dynamics*, 2011, **61**(5): 569-579. DOI: 10.1007/s10236-010-0365-4.
- [46] Shakil S, Tank SE, Kokelj SV *et al.* Particulate dominance of organic carbon mobilization from thaw slumps on the Peel Plateau, NT: Quantification and implications for stream systems and permafrost carbon release. *Environmental Research Letters*, 2020, **15**(11): 114019. DOI: 10.1088/1748-9326/abac36.
- [47] Kim J, Kim Y, Park SE *et al.* Impact of aquaculture on distribution of dissolved organic matter in coastal Jeju Island, Korea, based on absorption and fluorescence spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(1): 553-563. DOI: 10.1007/s11356-021-15553-3.
- [48] Zhou YL, Martin P, Müller M. Composition and cycling of dissolved organic matter from tropical peatlands of coastal Sarawak, Borneo, revealed by fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Biogeosciences*, 2019, **16**(13): 2733-2749. DOI: 10.5194/bg-16-2733-2019.
- [49] Berggren M, Gudasz C, Guillemette F *et al.* Systematic microbial production of optically active dissolved organic matter in subarctic lake water. *Limnology and Oceanography*, 2020, **65**(5): 951-961. DOI: 10.1002/lno.11362.
- [50] Figueiró CSM, Bastos de Oliveira D, Russo MR *et al.* Fish farming water quality monitored by optical analysis: The potential application of UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. *Aquaculture*, 2018, **490**: 91-97. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2018.02.027.
- [51] Brisco S, Ziegler S. Effects of solar radiation on the utilization of dissolved organic matter (DOM) from two headwater streams. *Aquatic Microbial Ecology*, 2004, **37**: 197-208. DOI: 10.3354/ame037197.
- [52] Fu XW, Du HY, Xu HC. Comparison in UV-induced photodegradation properties of dissolved organic matters with different origins. *Chemosphere*, 2021, **280**: 130633. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130633.
- [53] Helms JR, Stubbins A, Ritchie JD *et al.* Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(3): 955-969. DOI: 10.4319/lo.2008.53.3.0955.
- [54] Nalven SG, Ward CP, Payet JP *et al.* Experimental metatranscriptomics reveals the costs and benefits of dissolved organic matter photo-alteration for freshwater microbes. *Environmental Microbiology*, 2020, **22**(8): 3505-3521. DOI: 10.1111/1462-2920.15121.
- [55] Du YX, Zhang YY, Chen FZ *et al.* Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: An insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change. *Science of the Total Environment*, 2016, **568**: 216-225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.036.
- [56] Liu RD, Gu XC, Chen J *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter in typical heavy polluted water during dry season and its relationship with water quality. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2023, **39**(7): 1510-1518. DOI: 10.3969/j.issn.1000-4440. [刘润东, 顾鑫才, 陈重军等. 典型重污染水体枯水期溶解性有机质光谱特征及其与水质的相关性. 江苏农业学报, 2023, **39**(7): 1510-1518.]
- [57] Li YZ, Zhang YB, Li Z *et al.* Characterization of colored dissolved organic matter in the northeastern South China Sea using EEMs-PARAFAC and absorption spectroscopy. *Journal of Sea Research*, 2022, **180**: 102159. DOI: 10.1016/j.seares.2021.102159.
- [58] Chen ML, Price RM, Yamashita Y *et al.* Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(6): 872-880. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.03.005.
- [59] Wu F, Song XX, Chi LB *et al.* Fluorescence characteristics and environmental indicators of dissolved organic matter in offshore aquaculture waters. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2022, **53**(3): 597-606. DOI: 10.11693/hyhz20211100272. [吴峰, 宋秀贤, 池连宝等. 近海养殖水体溶解性有机质的荧光特征及环境指示意义. 海洋与湖沼, 2022, **53**(3): 597-606.]
- [60] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(5): 948-953. DOI: 10.1021/es000177t.
- [61] Grandbois M, Latch DE, McNeill K. Microheterogeneous concentrations of singlet oxygen in natural organic matter isolate solutions. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9184-9190. DOI: 10.1021/es8017094.

- [62] Maizel AC, Li J, Remucal CK. Relationships between dissolved organic matter composition and photochemistry in lakes of diverse trophic status. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(17): 9624-9632. DOI: 10.1021/acs.est.7b01270.
- [63] Qian JG, Mopper K, Kieber DJ. Photochemical production of the hydroxyl radical in Antarctic waters. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2001, **48**(3): 741-759. DOI: 10.1016/s0967-0637(00)00068-6.
- [64] Xu HC, Guo LD. Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters. *Water Research*, 2017, **117**: 115-126. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.006.
- [65] Zepp RG, Schlotzhauer PF, Sink RM. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1985, **19**(1): 74-81. DOI: 10.1021/es00131a008.
- [66] Ossola R, Jönsson OM, Moor K *et al.* Singlet oxygen quantum yields in environmental waters. *Chemical Reviews*, 2021, **121**(7): 4100-4146. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00781.
- [67] Zeng Y, Fang GD, Fu QL *et al.* Photochemical characterization of paddy water during rice cultivation: Formation of reactive intermediates for As(III) oxidation. *Water Research*, 2021, **206**: 117721. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117721.
- [68] Parker KM, Pignatello JJ, Mitch WA. Influence of ionic strength on triplet-state natural organic matter loss by energy transfer and electron transfer pathways. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(19): 10987-10994. DOI: 10.1021/es401900j.
- [69] Liu SK, Cui ZG, Ding DS *et al.* Effect of the molecular weight of DOM on the indirect photodegradation of fluoroquinolone antibiotics. *Journal of Environmental Management*, 2023, **348**: 119192. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119192.
- [70] Sun QY, Zhang TF, Wang FF *et al.* Ultraviolet photosensitized transformation mechanism of microcystin-LR by natural organic matter in raw water. *Chemosphere*, 2018, **209**: 96-103. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.091.
- [71] Wasswa J, Driscoll CT, Zeng T. Photochemical characterization of surface waters from lakes in the adirondack region of New York. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(17): 10654-10667. DOI: 10.1021/acs.est.0c02811.



附图 I 290~800 nm 波段低光强、高光强光谱辐照

Attached Fig.I Spectral irradiance of low light intensity and high light intensity in the 290-800 nm band

附表 I DOM 光谱特征参数的描述与计算

Attached Tab.I Characterization and calculation of DOM spectral characterization parameters

光谱特征参数	描述	计算方法	参考文献
$a(\lambda)$	λ 波长下, DOM 溶液吸收系数	波长为 λ 的吸光度值乘 2.303 与光程路径(m^{-1})的比值	[1]
$E_2:E_3$	与 DOM 相对分子量大小呈负相关	$a(250)$ 与 $a(365)$ 的比值	[2]
$SUVA_{254}$	$SUVA_{254} > 4 L/(mg \cdot m)$, DOM 芳香性和疏水性较强; $SUVA_{254} < 3 L/(mg \cdot m)$, DOM 为低芳香性与亲水性物质	$a(254)$ 与溶解性有机碳含量的比值	[3]
HIX	HIX 值越大, DOM 的腐殖化程度越高	激发波长 255 nm, 发射波长 435~480 nm 荧光强度和与发射波长 300~345 nm 荧光强度和的比值	[4]
BIX	$BIX < 0.8$, 自生源程度较低; $BIX > 1.0$, 主要是以自生源为主	激发波长 310 nm, 发射波长 380 nm 荧光强度与 430 nm 荧光强度的比值	[5]
FI	$FI < 1.4$, 以陆源(动、植物残体)输入为主; $FI > 1.9$, 以内源(微生物、藻类活动)输入为主	激发波长 370 nm, 发射波长 470 nm 荧光强度与 520 nm 荧光强度的比值	[6]
Peak C/Peak T	类腐殖质(顽固)荧光强度与新鲜的(不稳定)荧光强度比	激发波长 320~340 nm, 发射波长 410~430 nm 范围内荧光强度最大值与激发波长 275 nm, 发射波长 350 nm 荧光强度的比值	[7]

附表 II 探针化合物液相色谱参数

Attached Tab.II Probe compound liquid chromatography parameters

探针化合物	流动相	流速 (mL/min)	检测波长/ nm	出峰时间 (min)
TMP	0.1% 三氟乙酸(40%) 乙腈 (60%)	1	278	6.5
FFA	0.1% 三氟乙酸(80%) 乙腈 (20%)	1	230	5.2
hTPA	0.05 mol/L KH_2PO_4 ($pH=3$)(65%) 甲醇 (35%)	0.5	激发波长 250 发射波长 425	4.7

附件 I PPRI_s 生成潜能的量化

(1)通过 TMP 的减少量对 $R_{^3\text{DOM}^*}$ 、 $[^3\text{DOM}^*]_{\text{ss}}$ 和 $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$ 量化, 对应的计算公式如下:

$$R_{^3\text{DOM}^*} = (R_{\text{TMP}} - R_0) \frac{k_{\text{d1}} + k_{\text{TMP}, ^3\text{DOM}^*} [\text{TMP}]}{k_{\text{TMP}, ^3\text{DOM}^*} [\text{TMP}]} \quad (1)$$

$$[^3\text{DOM}^*]_{\text{ss}} = \frac{R_{^3\text{DOM}^*}}{k_{\text{TMP}, ^3\text{DOM}^*} [\text{TMP}] + k_{\text{d1}}} \quad (2)$$

$$\Phi_{^3\text{DOM}^*} = \frac{R_{^3\text{DOM}^*}}{R_a} \quad (3)$$

$$R_a = \sum_{\lambda} \frac{E_{p,\lambda}^0 (1 - 10^{-\alpha_{\lambda} z})}{z} \quad (4)$$

式中, R_0 为 TMP 与超纯水的反应速率(mol/(L·s)); R_{TMP} 为 TMP 的降解速率(mol/(L·s)), 可以由 TMP 的浓度(mol/L)和时间(s)线性拟合获得; $k_{\text{TMP}, ^3\text{DOM}^*}$ 是 TMP 与 $^3\text{DOM}^*$ 反应的二级速率常数(3.0×10^9 L/(mol·s)); $[\text{TMP}]$ 为 TMP 的初始浓度(mol/L); k_{d1} 为 $^3\text{DOM}^*$ 的猝灭速率常数(5.0×10^5 s⁻¹); $E_{p,\lambda}^0$ 是样品表面光子辐照度(Ein/(cm² s)); α_{λ} 是 DOM 样品的溶液吸收系数(cm⁻¹), λ 范围为 290~550 nm^[8]; z 是溶液的光程长度(cm)^[9-10]。

(2)通过 FFA 的减少量对 $R_{^1\text{O}_2}$ 、 $[^1\text{O}_2]_{\text{ss}}$ 和 $\Phi_{^1\text{O}_2}$ 量化, 对应的计算公式如下:

$$R_{^1\text{O}_2} = (R_{\text{FFA}} - R_0) \frac{k_{\text{d2}} + k_{\text{FFA}, ^1\text{O}_2} [\text{FFA}]}{k_{\text{FFA}, ^1\text{O}_2} [\text{FFA}]} \quad (5)$$

$$[^1\text{O}_2]_{\text{ss}} = \frac{R_{^1\text{O}_2}}{k_{\text{FFA}, ^1\text{O}_2} [\text{FFA}] + k_{\text{d2}}} \quad (6)$$

$$\Phi_{^1\text{O}_2} = \frac{R_{^1\text{O}_2}}{R_a} \quad (7)$$

式中, R_0 为 FFA 与超纯水的反应速率(mol/(L·s)); R_{FFA} 为 FFA 的降解速率(mol/(L·s)), 可以由 FFA 的浓度(mol/L)和时间(s)线性拟合获得; $k_{\text{FFA}, ^1\text{O}_2}$ 是 FFA 与 $^1\text{O}_2$ 反应的二级速率常数(1.2×10^8 L/(mol·s)); $[\text{FFA}]$ 为 FFA 的初始浓度(mol/L); k_{d2} 为 $^1\text{O}_2$ 的猝灭速率常数(2.5×10^5 s⁻¹)^[10-11]。

(3)通过 hTPA 的生成量对 $R_{\bullet\text{OH}}$ 、 $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ 和 $\Phi_{\bullet\text{OH}}$ 量化, 对应的计算公式如下:



$$R_{\bullet\text{OH}} = \frac{R_{\text{hTPA}}}{Y} \quad (9)$$

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{R_{\bullet\text{OH}}}{k_{\text{TPA}, \bullet\text{OH}} [\text{TPA}]} \quad (10)$$

$$\Phi_{\bullet\text{OH}} = \frac{R_{\bullet\text{OH}}}{R_a} \quad (11)$$

式中, R_{hTPA} 为 hTPA 的生成速率(mol/(L·s)), 可以由 hTPA 的浓度 mol/L)和时间(s)线性拟合获得; Y 为羟基化产率, 通常取 0.35; $k_{\text{TPA}, \bullet\text{OH}}$ 为 TPA 与 $\bullet\text{OH}$ 反应的二级速率常数(3.3×10^9 L/(mol·s)); $[\text{TPA}]$ 为 TPA 的初始浓度(mol/L)^[12-13]。

附件II

DOM 荧光组分 C1、C2、C3，TMP 和 FFA 降解符合一级动力学，方程为

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-kt} \quad (12)$$

式中 C_t 指 C1、C2、C3 在 t 时刻荧光强度值， C_0 指 C1、C2、C3 初始荧光强度值，或 C_t 指 TMP、FFA 在 t 时刻的浓度， C_0 指 TMP、FFA 初始浓度， k 指降解速率