



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202303087 中图分类号 X522 文献标识码 A

张心怡, 肖峰, 晏明全, 等. 河道藻源胞内有机质光化学-生物降解机制[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1496-1503. [ZHANG Xinyi, XIAO Feng, YAN Mingquan, et al. Photochemical-biodegradation mechanism of intracellular dissolved organic matter from river algae[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1496-1503.]

河道藻源胞内有机质光化学-生物降解机制

张心怡¹, 肖峰¹, 晏明全^{2,✉}, 魏子卓^{3,4}, 郑磊¹, 莫山圣²

1. 华北电力大学水利与水电工程学院, 北京 102206; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871; 3. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004; 4. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 秦皇岛 066004

摘要 藻细胞破裂后会向水体释放大量的胞内有机质 (intracellular dissolved organic matter, I-DOM)。I-DOM 在河道中将经历复杂的光降解和生物降解过程, 影响其在河道中的迁移转化和环境效应。为了探明光照和微生物对 I-DOM 的降解机制, 开展了光降解、生物降解和光-生物降解实验。结果表明, I-DOM 经 7 d 光降解和生物降解后, 溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 的去除率分别为 70% 和 81%; 虽然光照 1 d 能去除 38% 的 DOC, 但后续生物降解 (光-生物降解) 与无光照生物降解对 DOC 的去除效率一致。进一步的研究表明, 生物降解过程中的呼吸商 (respiratory quotient, RQ) 低于光-生物降解过程, 说明相比于生物降解过程, 光-生物降解过程中经光照后生物呼吸时所利用 I-DOM 的性质发生了改变, 进而影响了生物呼吸时 O₂ 的消耗和 CO₂ 的产生。生物降解过程中微生物主要利用原始的 I-DOM 分子; 而在光-生物降解过程中, 生物降解过程的微生物主要利用经光降解转化后的 I-DOM 分子。光-生物降解过程中, 光照消耗了 I-DOM 中可生物降解的脂质、蛋白质和木质素类组分, 导致 I-DOM 的生物降解效率降低; 同时, 光照将 I-DOM 中的大分子物质分解成高 O/C 的小分子物质, 使微生物代谢需要的 O₂ 减少, 小分子物质则更易被生物降解矿化生成 CO₂, 导致 RQ 升高。本研究结果可为河道水质调控提供参考。

关键词 生物降解; 光降解; 胞内有机质; 傅里叶变换离子回旋共振质谱

河道藻类大量繁殖不仅会造成水华, 而且藻类会释放大量的胞内有机质 (intracellular dissolved organic matter, I-DOM), 导致水体化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 升高, 产生色、嗅、味等水质问题, 给水质净化带来挑战^[1-2]。I-DOM 在河道会参与一系列光化学过程和生物化学过程, 这些过程会加快 I-DOM 的降解, 有利于降低 I-DOM 对饮用水安全的不利影响^[3]; 同时, 这些过程也导致 I-DOM 的分子组分发生变化, 影响其在河道中的迁移转化和环境效应^[4-5]。因此, 有必要研究 I-DOM 的光降解和生物降解机制。

I-DOM 是水环境中溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 的重要来源之一, I-DOM 中各组分的丰度可能与总体 DOM 有所不同。分子特征不同的 DOM 在光照和生物作用下会表现出不同的降解特性^[6]。HANSEN 等^[7]研究表明, 低分子量、低氧化度以及脂肪族含量较高的 DOM 分子, 如蛋白质、碳水化合物和有机酸, 易被生物降解。微生物也能改变有机物的形态, 产生高分子量

收稿日期: 2023-03-15; 录用日期: 2023-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51578007, 52030003)

第一作者: 张心怡 (1998—), 女, 硕士研究生, xinyizhang2020@163.com; ✉通信作者: 晏明全 (1977—), 男, 博士, 研究员, yanmq@pku.edu.cn

的芳香物质，比如黄腐酸和腐殖酸；高分子量、高芳香性的 DOM 分子易被光照分解为低分子量有机化合物或完全氧化为无机物，如溶解无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC)、CO₂ 或 CO^[8]；此外，光照也会影响 DOM 的生物降解特性^[9]。BERTILSSON 等^[10]的研究发现，光照可以产生易被生物利用的低分子量酸或醛，促进生物降解；而 CORY 等^[11]的研究表明，光照将可生物降解的 DOM 直接矿化或将其转化为不可生物降解的 DOM，抑制生物降解。BITTAR 等^[12]通过培养铜绿微囊藻，并提取 I-DOM 探究其光-生物降解特性，结果表明铜绿微囊藻来源 I-DOM 的光降解和生物降解之间存在竞争关系。

I-DOM 具有复杂的化学和结构组成。孙伟等^[3]研究发现，太湖蓝藻 I-DOM 中主要含有类腐植酸和类色氨酸 2 种物质：类腐植酸物质在紫外光下可以快速降解，在可见光条件下降解很慢，而类色氨酸物质在紫外和可见光条件下均能快速降解。张巧颖等^[9]研究发现，太湖蓝藻 I-DOM 在生物降解过程中，类色氨酸组分的含量逐渐降低，类腐殖质组分变化趋势复杂，其先下降后增加，随后又下降。目前的研究主要应用三维荧光光谱来研究 I-DOM 的组成、来源和降解特性，缺乏新的表征方法从分子层面解释光降解、生物降解以及有无光照条件对生物降解过程的影响；此外，关于河道藻类来源 I-DOM 光-生物降解过程中光降解和生物降解间的协同/竞争机制需要进一步探究。

本研究拟通过光化学降解、生物降解以及光-生物降解实验，研究 I-DOM 在光照和微生物作用下的降解规律，使用傅里叶变换离子回旋共振质谱 (fourier transform ion cyclotron resonance mass, FT-ICR MS) 以期从分子层面探究 I-DOM 在光降解、生物降解以及二者协同/竞争作用机制，以期为河道水质调控提供参考。

1 材料与方法

1.1 I-DOM 提取

藻类样品采集于北京市海淀区清河 (40°0'49.716"N, 116°17'6.695"E)。使用 25 号浮游生物网采集河道中的藻类，置于 5 L 避光、无菌采样瓶中保存。水样以 10 000 r·min⁻¹ 的转速离心 10 min 分离藻细胞，将藻细胞用超纯水清洗 3 遍后置于常温或 -20 °C 冰箱内反复冻融 3 次。用孔径为 0.22 μm 的混合纤维素滤膜过滤得到 I-DOM 溶液^[12]。将上述 I-DOM 溶液稀释至约 5 mg·L⁻¹，保存于无菌玻璃瓶中。

1.2 胞内有机质的降解实验

光降解实验采用模拟太阳光源 (Sol 2A ABA, 美国 Newport 公司)，采用持续光照模式，使 I-DOM 被充分的光降解。辐照度设置为 1 000 W·m⁻²，此时近似地模拟北京夏季正午的太阳光照强度。取 1.68 L I-DOM 溶液放入 2 L 无菌透明玻璃瓶中，用橡胶塞密封后置于恒温水浴装置 (25±0.5 °C) 中持续光照 7 d，每天光照 24 h。生物降解实验采用恒温生物培养箱，取 1.68 L I-DOM 溶液放入 2 L 无菌透明玻璃瓶中，加入 1% 体积的微生物接种液 (经 1.2 μm 孔径滤膜过滤的清河水样^[13]) 和营养物质^[14] (NO₃NH₄, 50 μmol·L⁻¹ 和 KH₂PO₄, 5 μmol·L⁻¹)，并用橡胶塞密封。最后用锡箔纸包裹后在 25±0.5 °C 条件下培养 7 d。光-生物降解实验是将 I-DOM 溶液在上述光降解实验条件下光照 24 h 后用 0.22 μm 的滤膜过滤，再按照上述生物降解实验条件向 I-DOM 溶液中加入 1% 体积的微生物接种液和营养物质并用锡箔纸包裹后培养 7 d。光降解和生物降解实验均在第 0、1、3、5 和 7 d 取样。光-生物降解实验中，在光降解的第 0 和 1 d 以及生物降解的第 0、1、3、5 和 7 d 取样。样品经孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤后进行 DOC 浓度测定和 I-DOM 的固相萃取。

1.3 胞内有机质的浓度和生物呼吸测定

采用 TOC 分析仪 (TOC-L, Shimadzu, 日本) 测定样品的 DOC 浓度。采用便携式气体检测仪

(uSafe 2000/3 000, 山盾科技有限公司) 和便携式溶解氧检测仪 (JPB-607A, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 分别测定二氧化碳 (CO₂) 和溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 的浓度。用产生的 CO₂ 与消耗的 O₂ 摩尔比, 即呼吸商 (respiratory quotient, RQ) 评估微生物呼吸作用^[15]。

1.4 胞内有机质的固相萃取

采用固相萃取装置 (Agilent Vac Elut SPS 24, 安捷伦科技 (上海) 有限公司) 和安捷伦 Bond Elut PPL 固相萃取柱 (200 mg、3 mL) 对样品进行固相萃取以富集 I-DOM^[16]。具体操作步骤为: 1) 用盐酸调节 I-DOM 样品 pH 至 2.0; 2) 在固相萃取装置上安装好 PPL 柱, 先后用 6 mL 甲醇 (色谱纯) 和 6 mL 盐酸水溶液 (pH = 2) 淋洗活化柱子; 3) 向 PPL 柱缓慢加入样品, 样品以 20 mL·min⁻¹ 的流速通过固相萃取柱以富集 I-DOM; 4) 样品流完后加入 6 mL 盐酸水溶液 (pH = 2) 淋洗柱子, 以除去盐分; 5) 氮吹干燥柱子, 然后用 6 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液; 6) 在真空条件下干燥洗脱液至甲醇完全挥发, FT-ICR MS 测定前用 1 mL 甲醇溶解。

1.5 傅里叶变换离子回旋共振质谱分析

采用 Bruker 公司的 Solarix XR 型 FT-ICR MS 对 I-DOM 的分子组成进行分析, 其磁场强度为 15.0 T; 离子源采用电喷雾 (ESI) 离子源, 进样方式采用直接连续进样, 进样流速为 120 μL·h⁻¹; 离子源喷针电压设置为 4.0 kV, 样品采用负离子宽谱扫描模式进行分析, 离子在碰撞池中储存时间为 0.06 s, 每个样品采集 300 次扫描并叠加 (每个样品重复测定 3 次) 以提高信噪比; 质量扫描范围 (m/z) 200~1 000。仪器测定样品前, 采用 10 mmol·L⁻¹ 甲酸钠 (50% 异丙醇水溶液) 校准液进行外标校准。质谱数据采用 Data Analysis 软件 (Bruker Daltonics, version 4.2) 进行分析。

根据 H/C 和 O/C 的范围将所得分子式分子划分为 7 类^[17], 包括: 脂质 (H/C = 1.5~2.0; O/C = 0~0.3); 蛋白质 (H/C = 1.5~2.2; O/C = 0.3~0.67); 木质素 (H/C = 0.7~1.5; O/C = 0.1~0.67); 碳水化合物 (H/C = 1.5~2.0; O/C = 0.67~1.2); 不饱和烃 (H/C = 0.7~1.0; O/C = 0~0.1); 稠环芳烃 (H/C = 0.2~0.7; O/C = 0~0.67); 单宁 (H/C = 0.5~1.5; O/C = 0.67~1.2)。修正的芳香指数 (modified aromaticity index, AI_{mod})、等效双键数 (double bond equivalent, DBE)、DBE-O 和碳的平均氧化状态 (nominal oxidation state of carbon, NOSC) 具体计算方法如式 (1)~式 (4) 所示。

$$AI_{\text{mod}} = \sum \left[\left(\frac{1 + C - 0.5 \times O - S - 0.5 \times H}{C - 0.5 \times O - S - N - P} \right)_i \times M_i \right] \quad (1)$$

$$DBE = \sum [(C - 0.5 \times H + 0.5 \times N + 0.5 \times P + 1)_i \times M_i] \quad (2)$$

$$DBE - O = \sum [(C - 0.5 \times H + 0.5 \times N + 0.5 \times P + 1 - O)_i \times M_i] \quad (3)$$

$$NOSC = \sum \left[\left(4 - \frac{4C + H - 2O - 3N - 2S + 5P}{C} \right)_i \times M_i \right] \quad (4)$$

式中: C、H、O、N、S、P 分别是相应原子的个数; M_i 为各分子的相对丰度。

2 结果与讨论

2.1 I-DOM 的降解特性

在光降解、生物降解和光-生物降解实验中 DOC 浓度随时间变化如图 1 所示。I-DOM 经 7 d 光降解和生物降解后, DOC 的去除率分别为 70% 和 81%。而在光-生物降解实验中, I-DOM 经 1 d 光降解, DOC 浓度由 5.5±0.08 mg·L⁻¹ 降低至 3.4±0.12 mg·L⁻¹, 随后经 7 d 生物降解, DOC 浓度由 3.4±0.12 mg·L⁻¹ 降低至 1.0±0.04 mg·L⁻¹, DOC 的总去除率为 81%。光降解和生物降解均能有效地去除 DOC, DOC 的生物降解去除率略高于光降解, 这是由于藻类的初级生产含有较多的碳水化合物和氨基酸类物质, 而具有芳香性的化合物含量较低, 因此 I-DOM 更易被生物降解^[18]。而光-生物降

解过程中光照并没有提高 DOC 的去除率，光照抑制了 I-DOM 的生物降解效率，这与 OBERNOSTERER 和 BENNER^[19] 的研究结果一致。

RQ 为表征生物呼吸时所利用底物的性质和氧气供应状态的一种重要指标。经计算，I-DOM 生物降解过程的 RQ 为 1.1；光-生物降解过程中，光照后生物降解过程的 RQ 为 2.0。I-DOM 光-生物降解过程的 RQ 高于生物降解过程，表明光照后生物呼吸时所利用 I-DOM 的性质发生了改变^[15]，进而影响了生物呼吸时 O₂ 的消耗和 CO₂ 的产生。

2.2 I-DOM 的分子组分分析

光降解、生物降解及光-生物降解前后 I-DOM 的分子组分的变化如图 2 和表 1 所示。经光降解，I-DOM 的分子总数减少了 63%，平均分子量从 431 Da 下降到 374 Da，表明光照能够将 I-DOM 中的大分子物质分解成小分子物质^[5]。这是由于 I-DOM 中的木质素、腐殖质等物质具有共轭结构及苯环等光敏基团，光照能够破坏这类高分子聚合结构，使其裂解形成小分子量的化合物或者分解为无机物，如 CO₂、CO 等^[20]；同时，H/C 降低、O/C 和 AI_{mod} 升高，表明光照使 I-DOM 的芳香性增加，且引入了含氧官能团，这与 TRANVIK 等^[21] 研究一致，光照能将 I-DOM 氧化成不易被生物降解的芳香性 I-DOM。这是由于光照产生的自由基能产生交联反应。简单化合物，特别是脂质，经过交联反应能逐渐转化为具有芳香性和异质结构的腐殖质类物质^[22]。经生物降解，I-DOM 的分子总数增加了 29%、平均分子量下降 18 Da 以及 AI_{mod} 略微升高，这些结果共同表明生物降解产生了具有芳香性的大分子物质补充原有 I-DOM 体系。这与 LECHTENFELD 等^[23] 研究一致，微生物能利用简单的底物产生化学性质复杂的分子；此外，H/C 降低和 O/C 升高，这同样表明 I-DOM 经生物降解后引入了含氧官能团。相比较而言，光氧化过程略弱于生物氧化过程^[24]。光-生物降解后分子总数增加了 24%，平均分子量下降了 24 Da，其分子组成特征与生物降解后差异不大。光-生物降解过程中的光降解对 I-DOM 分子特征的改变与单独光降解基本一致。在光-生物降解过程中，I-DOM 经光照后，微生物呼吸过程的 RQ 值明显升高，可能是因为光照将 I-DOM 中的大分子物质分解成高 O/C 比的小分子物质^[15]，微生物代谢时消耗 O₂ 减少；同时，小分子物质更易被生物降解矿化生成 CO₂。

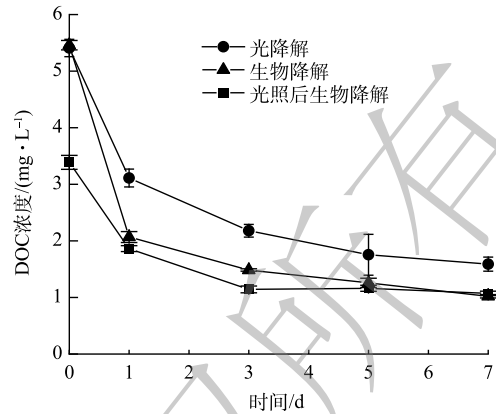


图 1 I-DOM 降解过程 DOC 浓度变化

Fig. 1 Change in DOC concentration images of I-DOM degradation

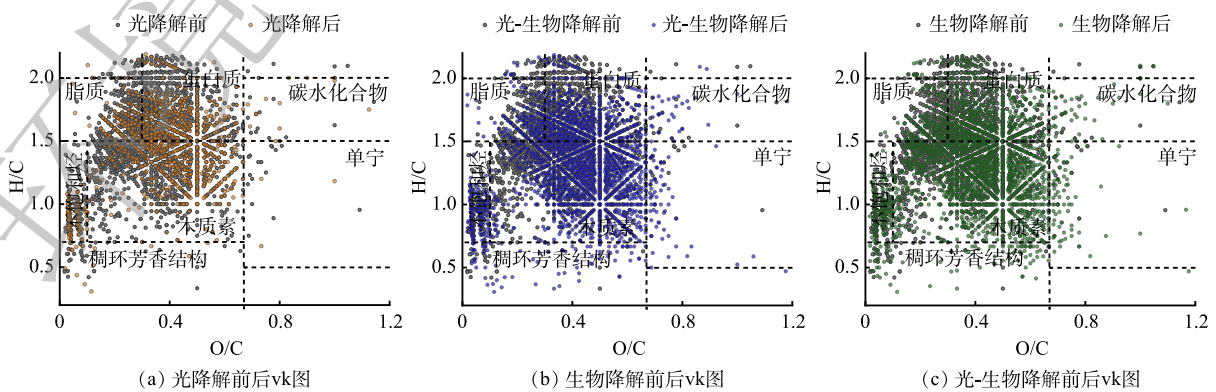


图 2 光降解前后、生物降解前后和光-生物降解前后 van Krevelen (VK) 图

Fig. 2 Van Krevelen (VK) diagrams before and after photodegradation, before and after biodegradation, and before and after photo-biodegradation

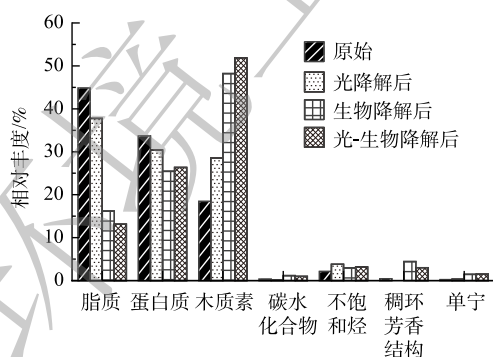
光降解和生物降解后 I-DOM 的 DBE 升高, 表明光降解和生物降解均能使 I-DOM 的不饱和度增加^[25], 但生物降解导致的 DBE 增加要强于光降解, 这可能由于生物降解能够生成富含苯环的芳香性物质。DBE-O 通过减去 C=O (如, 羰基) 对不饱和度的贡献, 来更好的反应反映 C=C 对不饱和度的贡献。结果表明, I-DOM 中 C=O 对不饱和度的贡献远大于烯烃、芳香环以及环烯烃等含 C=C 结构的物质^[26]。I-DOM 的 NOSC 为负值, 表明其还原状态较强^[27]。经光降解和生物降解后 NOSC 升高, 说明光化学和生物过程均对 I-DOM 有氧化作用, 且生物氧化大于光氧化, 这与 I-DOM 经光降解和生物降解后 O/C 升高的结果一致。

I-DOM 原始样品和不同降解过程后样品各组分的相对丰度如图 3(a) 所示。原始 I-DOM 中脂质类组分相对丰度最高 (44.8%), 其次是蛋白质类组分 (33.7%) 和木质素类组分 (18.4%)。这与 LEE 等^[28] 通过三维荧光光谱分析 I-DOM 组成的结果相似, 即 I-DOM 主要由类似色氨酸的荧光团组成, 这一荧光团与蛋白质类化合物有关。这是由于 I-DOM 中含有许多功能性和结构性的细胞成分, 如蛋白质、核酸和叶绿素^[2]。光降解后, 脂质和蛋白质类组分的相对丰度分别降低了 7% 和 3%, 生物降解使脂质和蛋白质类化合物的相对丰度分别降低了 29% 和 8%。木质素类化合物在光降解和生物降解后相对丰度分别增加了 10% 和 30%, 这表明与脂质和蛋白质类组分相比, 木质素的光化学活性或生物活性较低或者结构转化不完全^[24]。此外, 由图 2 可以看出 I-DOM 经生物降解后生成了木质素类物质。这与张巧颖等^[9] 研究结果相似, 生物降解能产生不易被生物降解的类腐殖质, 其可能发生沉降而埋藏在河道沉积物中^[29]。光-生物降解与生物降解后, I-DOM 各组分的相对丰度的差异不大。

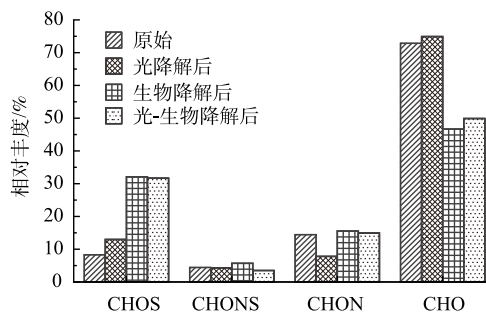
I-DOM 原始样品和不同降解过程后样品由不同元素组成化合物的相对丰度如图 3(b) 所示。原始 I-DOM 中仅由 CHO 元素组成的物质相对丰度最高 (73%), 其次是由 CHON 元素组成的物质 (14%) 和由 CHOS 元素组成的物质 (8%)。含 N 元素物质的相对丰度高于含 S 物质, 这是由于 I-

表 1 I-DOM 原始样品和降解后的 FT-ICR MS 表征
Table 1 I-DOM FT-ICR MS characterization of initial and after degradation samples

分子水平参数	原始	光降解	生物降解	光-生物降解
分子数	2 167	809	2 790	2 677
H/C	1.61	1.47	1.39	1.38
O/C	0.31	0.35	0.37	0.38
Almod	0.10	0.16	0.19	0.19
平均分子量	431	374	418	407
DBE	5.24	6.18	7.28	7.10
DBE-O	-0.56	-0.04	0.49	0.18
NOSC	-1.00	-0.77	-0.64	-0.61



(a) I-DOM 原始和降解后样品不同组分的相对丰度



(b) I-DOM 原始和降解后样品不同元素组成化合物的相对丰度

图 3 I-DOM 原始和降解后样品不同组分和不同元素组成化合物的相对丰度

Fig. 3 Relative abundances (%) of different components and different element composition compounds of I-DOM original and after degradation samples

DOM 中含有许多功能性和结构性的细胞成分，这些成分会使 I-DOM 具有较高的 N/C^[2, 30]。由 CHO 元素组成的物质经光降解后相对丰度略微增加，经生物降解后其相对丰度降低了 26%。在生物降解后含有杂原子的物质相对丰度有所增加，表明不含杂原子的简单 DOM 易被生物利用，可能对应脂质和蛋白质类组分；而一些含有杂原子的物质易被微生物代谢释放^[29]，可能对应木质素和一些不易被生物利用的物质。这与 JIAO 等^[31] 研究结果一致，即 DOM 通过生物代谢后具有更高的化学复杂性。光降解和生物降解在消耗由不同元素组成的组分时，也会产生这些组分，这也导致了在转化过程中，各组分的变化是比较复杂的，观测到的各组分变化是其消耗和产生的净结果。

光照可以通过消耗可生物降解的分子从而抑制 DOM 的生物降解过程^[13]。本研究将光-生物降解过程中，光降解和生物降解的共同的分子定义为竞争分子。I-DOM 光-生物降解过程中的光降解分子、生物降解分子和竞争分子的 van Krevelen 图以及竞争分子对应的各组分比例如图 4 所示。由图 4(a) 可看出，在光-生物降解过程中，光降解和生物降解存在竞争关系，竞争分子的个数占可生物降解分子个数的 47%。由图 4(b) 可看出，在竞争分子中，木质素类组分的占比最高 (43.1%)，其次是蛋白质 (31.1%) 和脂质 (17.5%)。AMADO 等^[14] 研究证明光降解与生物降解竞争氨基酸，其是光降解和生物降解之间相互作用的核心物质，而氨基酸正是构成蛋白质的基本单位。结合 I-DOM 不同组分相对丰度的变化过程，上述结果说明光-生物降解过程中，光降解与生物降解主要竞争脂质、蛋白质和木质素类组分，而且这些组分大部分含有 CHO 和 N 元素^[2]。先前的研究表明，光照抑制 DOM 的生物降解过程可主要归因于：1) 光照产生不易被生物降解的物质^[32]；2) 光降解和生物降解竞争相同的底物^[2]。综合可知，在 I-DOM 光-生物降解过程中光照对生物降解有抑制作用主要是因为光降解和生物降解竞争相同的底物。

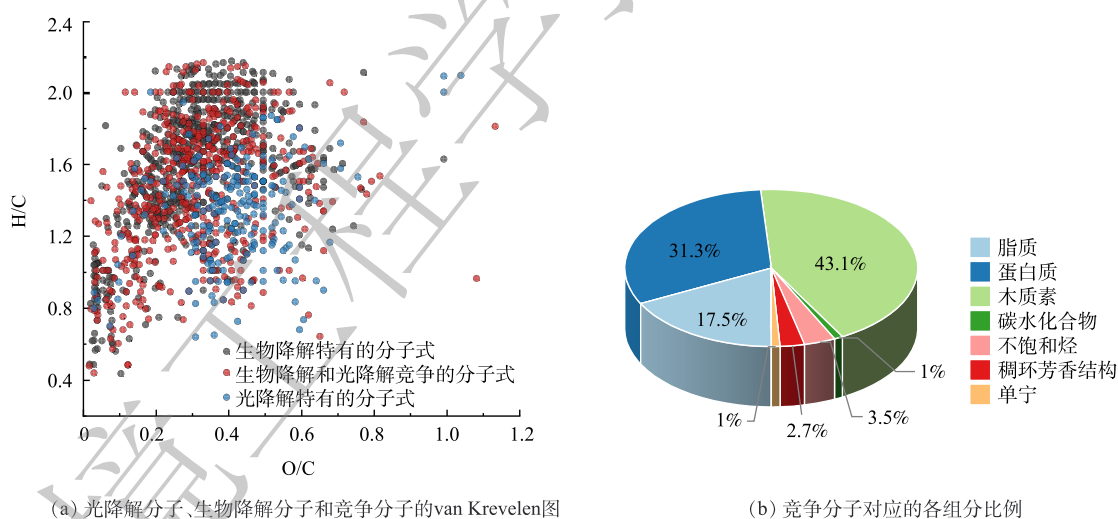


图 4 光降解分子、生物降解分子和竞争分子的 van Krevelen 图以及竞争分子对应的各组分比例的饼状图

Fig. 4. Van Krevelen diagram of photodegradable molecules, biodegradable molecules and competing molecules and pie chart of the proportion of components of competing molecules.

3 结论

1) I-DOM 较易被光照和微生物降解，经 7 d 光降解和生物降解后，DOC 的去除率分别为 70% 和 81%。虽然在光-生物降解过程中光照 1 d 能去除 38% 的 DOC，但后续生物降解 (光-生物降解) 与无光照生物降解对 DOC 的去除效率一致。

2) 通过 FT-ICR MS 分析光-生物降解过程中分子组分的变化，发现光降解过程消耗了 I-DOM 中可生物降解的脂质、蛋白质和木质素类组分，导致后续生物降解效率降低。

3) 在生物降解过程中微生物主要利用原始的 I-DOM 分子, 而在光-生物降解过程中, 生物降解过程中微生物主要利用经光降解转化后的 I-DOM 分子。光-生物降解过程中, 光照将 I-DOM 中的大分子物质分解成高 O/C 比的小分子物质, 使微生物代谢需要的 O_2 减少, 小分子物质则更易被生物降解矿化生成 CO_2 , 导致 RQ 升高。

参考文献

- [1] 叶琳琳, 史小丽, 吴晓东, 等. 西太湖秋季蓝藻水华过后细胞裂解对溶解性有机碳影响[J]. 中国环境科学, 2011, 31(1): 131-136.
- [2] BITTAR T B, VIEIRA A A H, STUBBINS A, et al. Competition between photochemical and biological degradation of dissolved organic matter from the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*[J]. *Limnology and Oceanography*, 2015, 60(4): 1172-1194.
- [3] 孙伟, 巩小丽, 陈煜, 等. 太湖藻源溶解性有机质光化学降解研究[J]. 湖泊科学, 2018, 30(1): 91-101.
- [4] YIN H, WANG Y, HUANG J. Photodegradation-induced biological degradation of treated wastewater effluent organic matter in receiving waters[J]. *Water Research*, 2021, 204: 117567.
- [5] ZHANG H, ZHENG Y, WANG X C, et al. Characterization and biogeochemical implications of dissolved organic matter in aquatic environments[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 294: 113041.
- [6] CORY R M, KLING G W. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum[J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, 3(3): 102-116.
- [7] HANSEN A M, KRAUS T E, PELLERIN B A, et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(3): 1015-1032.
- [8] GOLDSTONE J, PULLIN M, BERTILSSON S, et al. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3): 364-372.
- [9] 张巧颖, 孙伟, 杜瑛珣, 等. 太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1870-1878.
- [10] BERTILSSON S, STEFAN L. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998: 885-895.
- [11] BOWEN J C, KAPLAN L A, CORY R M. Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams[J]. *Limnology and Oceanography*, 2020, 65(1): 13-26.
- [12] LI L, GAO N, DENG Y, et al. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds[J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1233-1240.
- [13] WARD C P, NALVEN S G, CRUMP B C, et al. Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 772.
- [14] AMADO A M, COTNER J B, CORY R M, et al. Disentangling the interactions between photochemical and bacterial degradation of dissolved organic matter: amino acids play a central role[J]. *Microbial Ecology*, 2015, 69(3): 554-566.
- [15] ALLESSON L, STRÖM L, BERGGREN M. Impact of photochemical processing of DOC on the bacterioplankton respiratory quotient in aquatic ecosystems[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(14): 7538-7545.
- [16] HAN R, LV J, LUO L, et al. Molecular-scale investigation of soil fulvic acid and water-extractable organic matter by high-resolution mass spectrometry and 1H NMR spectroscopy[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 16(2): 92-100.
- [17] HOCKADAY W C, PURCELL J M, MARSHALL A G, et al. Electrospray and photoionization mass spectrometry for the characterization of organic matter in natural waters: a qualitative assessment[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2009, 7(1): 81-95.
- [18] 王新科, 金红, 梁生康, 等. 长江口不同来源溶解有机质光化学/微生物降解作用及机制研究[J]. 中国海洋大学学报, 2020, 50(12): 88-97.
- [19] OBERNOSTERER I, BENNER R. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(1): 117-124.
- [20] ZHANG Y, LIU X, OSBURN C L, et al. Photobleaching response of different sources of chromophoric dissolved organic matter exposed to natural solar radiation using absorption and excitation-emission matrix spectra[J]. *PLoS ONE*, 2013, 8(10): e77515.
- [21] TRANVIK L, OLOFSSON H, BERTILSSON S. Photochemical effects on bacterial degradation of dissolved organic matter in lake water[A]. In *Microbial Biosystems: New Frontiers, Proceedings of the 10th International Symposium on Microbial Ecology*. Atlantic Canada Society for Microbial Ecology Halifax, 1999:193-200.
- [22] KIEBER R J, HYDRO L H, SEATON P J. Photooxidation of triglycerides and fatty acids in seawater: Implication toward the formation of marine humic substances[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(6): 1454-1462.
- [23] LECHTENFELD O J, HERTKORN N, SHEN Y, et al. Marine sequestration of carbon in bacterial metabolites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6711.
- [24] LIU Y F, WANG M L, YIN S J, et al. Comparing photoactivities of dissolved organic matter released from rice straw-pyrolyzed biochar and composted rice straw[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4): 2803-2815.
- [25] RIVAS-UBACH A, LIU Y, BIANCHI T S, et al. Moving beyond the van Krevelen diagram: A new stoichiometric approach for compound classification in organisms[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(10): 6152-6160.
- [26] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, et al. Changes in dissolved organic matter composition and disinfection byproduct precursors in advanced drinking water treatment processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3392-3401.

- [27] BROOKER M R, LONGNECKER K, KUJAWINSKI E B, et al. Discrete organic phosphorus signatures are evident in pollutant sources within a lake erie tributary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 6771-6779.
- [28] LEE D, KWON M, AHN Y, et al. Characteristics of intracellular algogenic organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2018, 144: 13-25.
- [29] JIAO N, HERNDL G J, HANSELL D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(8): 593-599.
- [30] FANG J, YANG X, MA J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination[J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 5897-5906.
- [31] JIAO N, CAI R, ZHENG Q, et al. Unveiling the enigma of refractory carbon in the ocean[J]. *National Science Review*, 2018, 5(4): 459-463.
- [32] TRANVIK L J, BERTILSSON S. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth[J]. *Ecology Letters*, 2001, 4(5): 458-463.
- (责任编辑: 金曙光)

Photochemical-biodegradation mechanism of intracellular dissolved organic matter from river algae

ZHANG Xinyi¹, XIAO Feng¹, YAN Mingquan^{2*}, WEI Zizhuo^{3,4}, ZHENG Lei¹, MO Shansheng²

1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 4. School of Resources and Material, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China

*Corresponding author, E-mail: yanmq@pku.edu.cn

Abstract The rupture of algal cells leads to the release of a significant amount of intracellular dissolved organic matter (I-DOM) into the aquatic environment. I-DOM undergo complex photodegradation and biodegradation processes in river, affecting its migration, transformation and environmental effects. To investigate the degradation mechanism of I-DOM by irradiation and microorganisms, photodegradation, biodegradation, and photo-biodegradation experiments were conducted. The results showed that after 7 days of photodegradation and biodegradation, the removal rates of dissolved organic carbon (DOC) of I-DOM were 70% and 81%, respectively. Although irradiation for one day can remove 38% of DOC, the subsequent biodegradation (photo-biodegradation) removal efficiency of DOC was the same as that of non-irradiation biodegradation. Further research showed that the respiratory quotient (RQ) during biodegradation process was lower than during photo-biodegradation process, indicating that compared with the biodegradation process, the properties of I-DOM used by microbial respiratory after irradiation in the photo-biodegradation process changed, further affecting the consumption of O₂ and the production of CO₂ during biological respiration. In the process of biodegradation, microorganisms mainly used the original I-DOM molecules, while in the process of photo-biodegradation, microorganisms mainly used the I-DOM molecules transformed by photodegradation. In the process of photo-biodegradation, irradiation consumed the biodegradable lipid, protein and lignin components in I-DOM, resulting in a decrease in the biodegradation efficiency of I-DOM. At the same time, irradiation decomposes high molecular weight I-DOM into low molecular weight I-DOM with high O/C, reducing the O₂ required for microbial metabolism. The low molecular weight substances were more likely to be biodegraded and mineralized to produce CO₂, resulting in a significant increase in RQ. This study contributes to our understanding of the migration and transformation of I-DOM in rivers and provides reference for water quality control.

Keywords biodegradation; photodegradation; intracellular dissolved organic matter (I-DOM); fourier transform ion cyclotron resonance mass (FT-ICR MS)