

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.265

冻融条件下溶解性有机物在冰-水-沉积物体系中的迁移

杨力, 陈忠礼, 邵迎, 吴思齐

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要:通过设置室内控制实验,测定冻融过程中冰水两相的三维荧光光谱(EEMs)、SUVA₂₅₄、TN、TP、DOC,并对三维荧光特征指数、SUVA₂₅₄、TN、TP、DOC进行相关性分析。结果表明,冻结过程中水相的三维荧光光谱中类色氨酸峰A、类酪氨酸峰B、类腐殖酸峰C的荧光强度增强,TN、TP质量浓度增加至原水样的1.47、1.13倍。说明在冻结过程中由于冷冻浓缩效应,类色氨酸、类酪氨酸、类腐殖酸三类溶解性有机物、TN、TP由冰相向水相迁移。随着冰相体积的增加,三类溶解性有机物、TN、TP向沉积物迁移,并在溶解过程中,由沉积物向水体释放。通过测定冻融条件下冰水两相中BPA、E2、EE2的质量浓度发现,在冻结过程中BPA、E2、EE2向水相中迁移,结合相关性分析结果说明芳香族物质更易向水相中迁移。

关键词:冻融交替;溶解性有机物;雌激素;迁移动态;三维荧光光谱

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2023)12-012-10

Migration of dissolved organic matter in an ice-water-sediment system under freeze-thaw alternating conditions

YANG Li, CHEN Zhongli, SHAO Ying, WU Siqu

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Controlled indoor experiments were conducted to measure the excitation emission matrix spectroscopy (EEMs), SUVA₂₅₄, TN, TP and DOC of both ice and water samples during the freeze-thaw process. The results showed an increase in the fluorescence intensity of tryptophan-like peak A, tyrosine-like peak B, and humic acid-like peak C in the aqueous phase during freezing. Additionally, the concentrations of TN and TP increased to 1.47 and 1.13 times the original water sample levels, indicating the migration of tryptophan-like, tyrosine-like and humic acid-like dissolved organic compounds, TN and TP from the ice phase to the aqueous phase due to the freeze concentration effect. As the volume of ice expanded, these substances migrated into the sediment and were released from the sediment into the water during the dissolution process. Correlation analysis results further showed that aromatic substances were more likely to migrate into the aqueous phase during freezing.

Keywords: freeze-thaw alternation; dissolved organic matter (DOM); estrogens; migration dynamics; excitation emission matrix spectroscopy(EEMs)

收稿日期:2022-03-22 网络出版日期:2022-07-11

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFD1100501)。

Supported by the National Key Research and Development Program of China(2019YFD1100501).

作者简介:杨力(1996—),女,硕士研究生,主要从事生态毒理学方向的研究,(E-mail)yangye@cqu.edu.cn。

通信作者:陈忠礼,男,副教授,(E-mail)zhongli.chen@cqu.edu.cn。

环境介质的冻融是指温度降到零度以下和升至零度以上,导致水土产生冻结和融化的一种物理现象,地球上中高纬度大部分地区都会经历季节性周期冻融过程。冻融过程会改变水体和土壤的理化性质。对于地表水,其影响主要包括冬季温度降低,形成冰层导致地表水冰封,水体流量减少;春季温度升高,冰层融化形成洪水(桃花汛)^[1]。在中国大部分地区的地表水均会经历不同时间的冰封期,尤其是北方地区每年12月以后,环境温度逐渐下降至零度以下,地表水开始结冰,将会形成长达4~6个月的冰封期^[2]。地表水冻融过程将改变物质迁移转化格局,造成不同物质组分在冰层、水体以及沉积物中的分布和浓度的巨大差异。冬季地表水形成冰层,冰下水体中重金属、总氮(TN)、总磷(TP)含量增加^[3,4]。春季温度升高后地表水冰层融化,在气温和外界扰动的影响下沉积物中污染物释放^[5,6],大量污染物在融冰初期从冰体中迅速释放^[2],地表水中污染物种类增加,污染物浓度升高。研究发现积雪融化会导致半挥发性有机污染物(SVOC)释放至陆地、水生生态系统中,此外在融雪实验中也发现融水中多环芳烃含量上升^[7]。因此,冻融驱动的水文过程改变,将可能对水生生态系统健康产生潜在风险。

目前关于地表水冰封的研究主要集中于冰封期重金属、营养盐在冰-水体系的分布特征^[8],以及浮游藻类群落结构特征^[9],细菌群落结构特征^[10]。室内模拟实验则侧重于研究冻融过程中污染物迁移的热力学和动力学,探究污染物在冰-水体系中的迁移规律及其影响因素^[11]。冻融条件下污染物在冰-水-沉积物体系中的迁移规律,尚未明了。有机物按照形成可以分为天然有机物和人工合成有机物,溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是指广泛存在于各类水体中能通过0.45 μm滤膜的天然有机物混合物^[12],有机微污染物(organic micro-pollutants, OMPs)是指在水环境中多以痕量水平存在的有机污染物,因具有毒性、持久性、生物可富集等特点,对水生生态系统健康构成威胁。冻融过程中,溶解性有机物不同组分在冰-水-沉积物的分布格局和变化情况如何?冻融过程下DOM的变化与其他环境因子的变化有何关联?这种变化是否会对生态系统产生潜在影响?针对这些问题,笔者以DOM为研究对象,通过三维荧光光谱和紫外可见吸收光谱,探究其在冰-水-沉积物中的分布变化规律,结合TN、TP等常规污染指标分析不同物质在冻融过程中的关联特征,以雌激素类非挥发性有机微污染物为特征污染物,剖析其在冰水相变过程中的质量浓度变化动态特征。本研究有助于揭示冻融过程下污染物在冰-水-沉积物体系的变化规律和潜在环境影响,为冻融地区水环境保护和生态风险防控提供客观的理论依据和数据支撑。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验所用冰样和沉积物样品于2021年1月采自辽宁省鞍山市岫岩满族自治县朝阳镇周边河流(40°28'33"N, 123°33'42"E)。现场采用多参数水质分析仪(Professional Plus, 美国YSI)测定地表水水温0.6℃,氧化还原电位(ORP)182.1 mV,溶解氧(DO)18.92 mg/L,酸碱度(pH)8.97,电导率(SPC)0.197 mS/cm。该采样点地表水常规指标总氮(TN)4.15 mg/L,总磷(TP)0.12 mg/L,总有机碳(TOC)11.25 mg/L^[13]。β-雌二醇(98%)、炔雌醇(≥98%)购自阿拉丁,双酚A(99.9%)购自Sigma。

1.2 实验设计

取250 mL烧杯15个,分别加入20 mL沉积物样品,60 mL溶解后冰样,混匀后静置30 min。冻融过程控制为温度-20℃(0~16 h),温度室温(16~24 h),将烧杯放入冻融装置,分别在0、2、16、20、24 h时各取3个烧杯,各时间点测得烧杯中水相体积见表1,每个烧杯取30 mL水样,水体完全结冰时用冰锥将沉积物与冰体分离,待冰体完全溶解后取30 mL水样,待测。

取250 mL蓝盖瓶12个,分别加入100 mL无菌超纯水配制质量浓度均为7.5 μg/L的E2、EE2和BPA混合溶液。冻融过程控制为温度-20℃(0~16 h),随后持续停留在室温条件直至冻融周期结束(16~24 h)。将蓝盖瓶放入-20℃冰箱,分别在0、2、20、24 h时各取3个蓝盖瓶,各时间点测得蓝盖瓶中水相体积见表2,每个取60 mL水样通过固相萃取富集浓缩后检测雌激素质量浓度。

表1 水-沉积物体系冻融控制过程

Table 1 Freeze-thaw control process in the water-sediment system

状态	取样时间/h	水相体积/mL
未冻融	0	60
冻结中	2	30
完全冻结	16	0
溶解中	20	30
完全溶解	24	60

表2 雌激素溶液冻融控制过程

Table 2 Freeze-thaw control process of estrogen solution

状态	取样时间/h	水相体积/mL
未冻融	0	100
冻结中	2	60
溶解中	20	60
完全溶解	24	100

1.3 分析方法

1.3.1 三维荧光光谱的测定

样品经0.45 μm PES一次性过滤器过滤后,采用日立F-7000荧光分光光度计测定其三维荧光光谱,扫描范围设置为激发波长(E_x)220~450 nm,发射波长(E_m)250~550 nm,扫描速度为12 000 nm/min,激发和发射狭缝设置为5 nm^[14]。

计算三维荧光特征指数,荧光指数(FI)定义为激发波长370 nm时,发射波长450 nm和500 nm处的荧光强度比值;生物源指数(BIX)定义为激发波长310 nm时,发射波长380 nm处的荧光强度与发射波长在420~435 nm区间最大荧光强度的比值;腐殖化指数(HIX)定义为激发波长255 nm时,发射波长在438~480 nm区间荧光强度积分值与发射波长在300~345 nm区间荧光强度积分值的比值^[15,16]。

1.3.2 雌激素质量浓度的测定

水相中的雌激素采用固相萃取进行富集浓缩^[17],固相萃取柱为HLB(60 mg, 1 mL),用6 mL甲醇、6 mL超纯水依次活化固相萃取柱,上样速度为1~2 mL/min,然后用6 mL超纯水淋洗柱体,抽干30 min,最后用2×6 mL甲醇洗脱至玻璃样品瓶,氮吹至干,用甲醇(HPLC,诺尔施)定容至0.5 mL,经0.22 μm PES一次性过滤器过滤后,用高效液相色谱(HPLC)-荧光检测器(FLD)(Agilent 1260 InfinityII,安捷伦)测定雌激素质量浓度。3种雌激素类物质 β -雌二醇、炔雌醇、双酚A的加标回收率分别为106.6%、96.8%、95.8%。

高效液相色谱条件:采用高效液相色谱(HPLC)-荧光检测器(FLD)测定雌激素质量浓度,色谱柱为ZORBAX SB-C18(4.6 mm×250 mm, 5 μm),保护柱为SB-C18 Guard cartridges 4.6×12.5 4/PK。流动相为(A)乙腈(HPLC,诺尔施)和(B)超纯水,梯度洗脱,0~6 min,45% A;6~10 min,65% A;10~20 min,75% A;进样量为10 μL ,流量为1 mL/min;荧光检测器(FLD)设置为激发波长280 nm,发射波长310 nm^[18,19]。

1.3.3 其他指标的测定

用于测定溶解性有机碳(DOC)、总氮(TN)的水样经0.22 μm PES一次性过滤器过滤后用总有机碳分析仪(TOC-L CPH,岛津)测定,总磷(TP)的测定根据《GB/T 11893—1989》进行。用于测定UV₂₅₄水样经0.45 μm PES一次性过滤器过滤后用紫外可见分光光度计(UV2355型,尤尼柯)测定。

2 结果与分析

2.1 三维荧光光谱分析

冻融条件下水体中溶解性有机物的荧光特性如图1所示。其中图1(a)为原样中水体DOM三维荧光光谱,峰A

($E_x=230\text{ nm}, E_m=340\text{ nm}$)为类色氨酸,峰B($E_x=280\text{ nm}, E_m=310\text{ nm}$)为类酪氨酸,峰C($E_x=260\text{ nm}, E_m=400\sim 460\text{ nm}$)为类腐殖酸^[20-22]。从图 1 可以看出,在冻结过程中,水体中类色氨酸峰 A、类酪氨酸峰 B 以及类腐殖酸峰 C 的荧光强度增强,完全冻结时,冰相中峰 A、峰 B、峰 C 的荧光强度均降低,在此过程中可能发生了溶解性有机物向沉积物中的迁移,而在溶解过程中,由于沉积物向水体中释放溶解性有机物,完全溶解时荧光强度增强,但小于原水样。

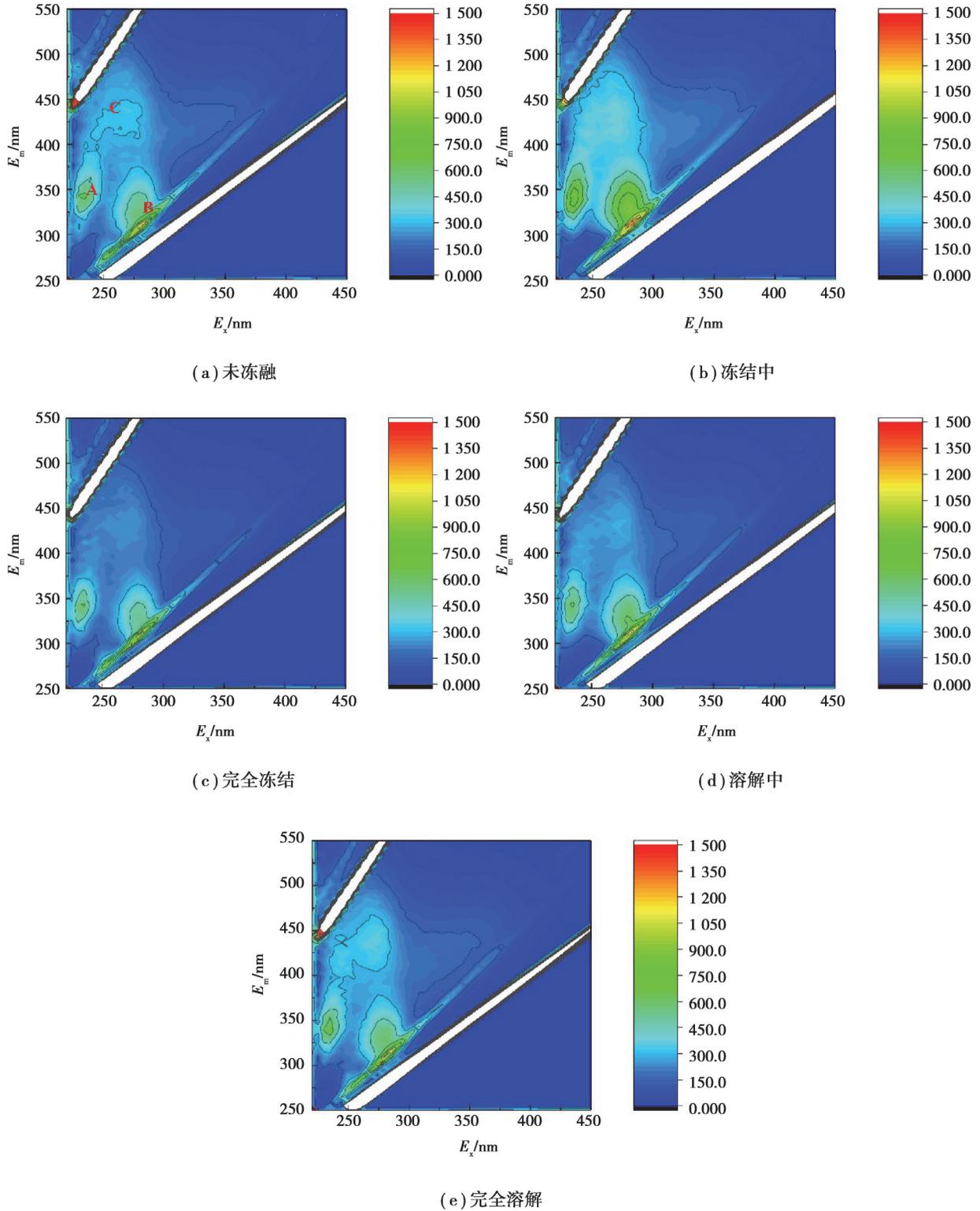


图 1 冻融过程中各时间点水/冰中 DOM 的三维荧光光谱

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in water and ice at various time points during freezing and thawing periods

在冻融过程中冰水两相DOM的BIX变化范围为0.792~0.869(图2(a)),溶解时水相的BIX显著大于未经冻结的原水样、完全冻结时的冰相以及完全溶解时的水相。BIX反映水体中DOM自生源相对贡献,当BIX值在0.6~0.8之间时,说明DOM自生源贡献相对较低;当BIX值在0.8~1.0之间时,说明样品中DOM存在较多新的自生源;当 $BIX > 1.0$ 时,说明DOM主要来源于新产生的自生源^[23]。冻融过程中冰水两相的DOM自生源比例较高,在溶解时水相BIX增加到0.869,说明沉积物释放出来的DOM自生源贡献较高;完全溶解后水相BIX减小至0.807,与原水样无显著差异。

荧光指数FI表征DOM中腐殖质的来源,FI>1.9说明是以微生物代谢为主要来源,FI<1.4说明是以陆源贡献为主。在冻融过程中FI未发生显著变化,范围在1.831~1.952之间(图2(b)),更接近内源特征值,说明水体腐殖质以微生物代谢为主要来源^[24]。

腐殖化指数HIX表征腐殖化程度,HIX>10说明DOM有显著腐殖质特征,HIX<4说明DOM弱腐殖质特征^[25],水体DOM的HIX范围为0.825~0.960(图2(c)),在冻融过程中冰水两相均表现为弱腐殖质。溶解时水相DOM的HIX降低至0.825,显著小于原水样,说明在此过程中腐殖质发生了由水体向沉积物的迁移,导致水体中腐殖质减少。而完全溶解后,腐殖化指数HIX增加至0.912,与原水样无显著差异,说明腐殖质由沉积物向水体迁移。

UV_{254} 表征DOM中具有碳碳或碳氧双键的芳香族物质含量, $SUVA_{254}$ 是 UV_{254} 与DOC浓度的比值,用来表征DOM中芳香族物质的组成^[26]。由图2(d),原水样的平均 $SUVA_{254}$ 为1.068 L/(mg·m),冻结过程中水相的 $SUVA_{254}$ 为1.185 L/(mg·m),完全冻结时冰相的 $SUVA_{254}$ 减小至0.344 L/(mg·m),溶解过程中水相的 $SUVA_{254}$ 为0.292 L/(mg·m)。说明在冻结过程中,水体DOM中芳香族物质的比例增加,而随着冰相体积的增加芳香族物质的比例降低。在完全溶解后水体的 $SUVA_{254}$ 为0.448 L/(mg·m),说明冻融过程发生后,芳香族有机物可能滞留在沉积物中。

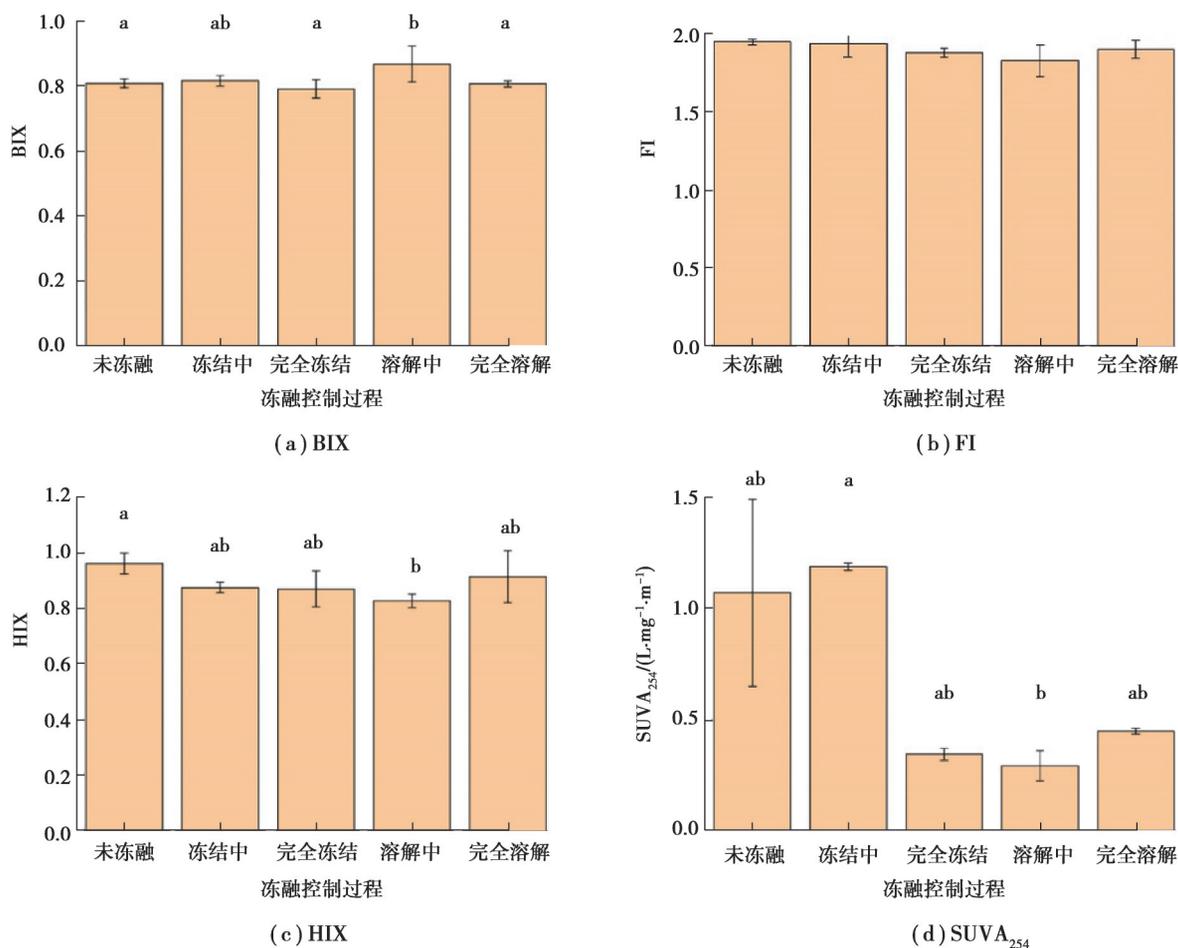


图2 冻融条件下冰水两相DOM的BIX、FI、HIX和 $SUVA_{254}$

Fig. 2 BIX, FI, HIX and $SUVA_{254}$ of DOM in ice and water phases under freeze-thaw conditions

2.2 冻融条件下水体中 DOC、TN、TP 的变化

对在冻融条件下水相或冰相中 TN、DOC、TP 的含量进行检测,结果如图 3 所示。在水体冻结过程中,水相中 TN 的含量升高,未经冻融的原水样中 TN 含量为 2.53 mg/L,冻结过程中水相 TN 的含量为 3.72 mg/L,完全冻结时冰相中 TN 的含量为 1.93 mg/L。在冻结过程中水相 TN 的含量显著大于完全冻结时冰相中 TN 的含量,水体中 TN 含量降低,说明在此过程中发生了 TN 向沉积物的迁移。在冰相溶解过程中和完全溶解后,水相中 TN 的含量与原水样无显著差异,说明 TN 再由沉积物向水相中迁移。完全溶解时水体中 DOC 的含量增加至 9.61 mg/L,显著大于未经冻融的原水样中 DOC 的含量 6.08 mg/L,说明该冻融过程导致水体中 DOC 增加,DOC 由沉积物向水体中迁移。在冻结过程中水相 TP 的含量由原水样的 0.039 mg/L 增加至 0.044 mg/L,完全冻结时冰相中 TP 的含量为 0.034 mg/L,冰体完全溶解时降低至 0.022 mg/L。因此,在冻融过程下水体中含 P 可溶性物质由冰相向水相,再到沉积物的迁移趋势较为明显,这与含 N 可溶性物质迁移方向不同,说明含 P 可溶性物质在冻融条件的影响下,更易在沉积物中停留富集。

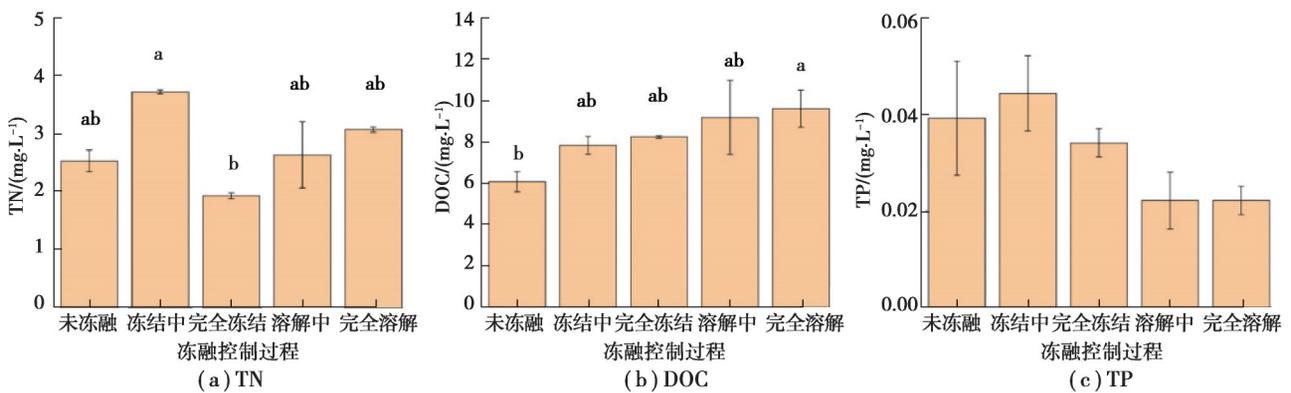


图 3 冻融条件下冰水两相中 TN、DOC 和 TP 的含量

Fig. 3 Concentrations of TN, DOC and TP in ice and water under freeze-thaw conditions

根据相关性分析结果(表 3),在冻融过程中 $SUVA_{254}$ 和 TP 显著正相关,在冻融的影响下,芳香族物质和 TP 具有相似的迁移方向。 $SUVA_{254}$ 和 DOC 具有显著负相关性,说明芳香族物质在水体 DOC 的比例较小。FI 反应了芳香族氨基酸与非芳香族物质对 DOM 荧光强度的相对贡献率^[27],在冻融过程中 $SUVA_{254}$ 和 FI 为显著正相关。

表 3 冻融条件下 DOM 特征指数、水质指标的相关性分析

Table 3 Correlation analysis of DOM characteristic indexes and water quality indexes under freeze-thaw conditions

参数	$SUVA_{254}$	TP	TN	DOC	FI	BIX	HIX
$SUVA_{254}$	1	0.807**	0.514	-0.604*	0.521*	-0.116	0.408
TP		1	0.164	-0.589*	0.456	-0.223	0.342
TN			1	0.249	0.160	-0.032	-0.002
DOC				1	-0.496	-0.004	-0.373
FI					1	-0.466	0.235
BIX						1	-0.198
HIX							1

注:**代表 $p < 0.01$, *代表 $p < 0.05$

2.3 冻融条件下水体中雌激素质量浓度的变化

天然水体(尤其是大型水体)的冻融过程,部分物质可能仅在冰水两相中发生迁移。因此,为进一步探究冻融条件下非挥发性有机微污染物的变化规律,本研究在排除沉积物影响的前提下对冻融条件下雌激素类

物质的迁移进行研究,发现仅存在冰水两相时, β -雌二醇(E2)、炔雌醇(EE2)、双酚A(BPA)的迁移速率存在差异。在冻结过程中水相E2的质量浓度显著大于完全溶解后水体中E2的质量浓度(图4(b)),在冻结过程中和溶解过程中水相EE2、BPA的质量浓度均显著大于未经冻融和完全溶解时的质量浓度(图4(a)(c))。说明在冻融的影响下,E2、EE2、BPA均发生了由冰相向水相的迁移,再从冰体中释放,但迁移速率有所不同。

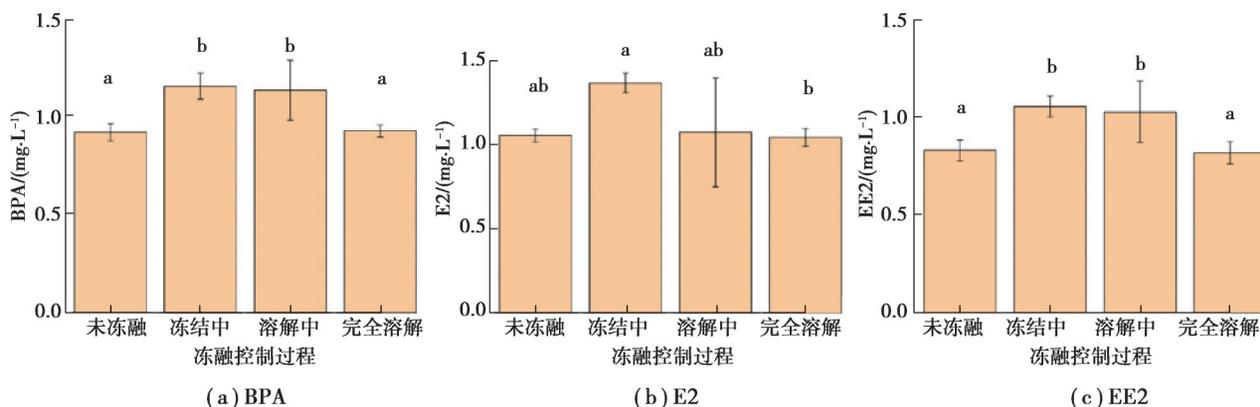


图4 冻融条件下水相中BPA、E2和EE2的质量浓度

Fig. 4 Concentrations of BPA, E2 and EE2 in aqueous phase under freeze-thaw conditions

3 讨论

本研究发现冻融过程中存在物质向不同环境介质迁移的现象。水体冻结过程中,水相中TN、TP的含量升高,即存在冷冻浓缩效应。因此,冰冻过程对于可溶性N和P物质组分而言,会随着结冰过程而迁移停留在水相中。冻结过程中水相TN的含量是原水样TN含量的1.47倍,是完全冻结时冰相中TN含量的1.93倍,即冰相中有近半的含N可溶性物质组分迁移到水相。本研究同样发现含P可溶性物质组分由冰相向水相迁移,冻结过程中水相TP的含量是原水样的1.13倍,是完全冻结时冰相的1.30倍。本研究结果与其他研究较为一致^[8,28]。在冻结过程中,冰相中TN、TP向水相迁移,随着冰相体积的增加,水相中含N、P可溶性物质组分可能进一步向沉积物迁移。冻结过程中水体DOC的含量增加,水体完全溶解后,DOC的含量显著大于对照样品(未经冻融原水样)的DOC含量,是原水样的1.58倍。溶解过程中,温度的升高和外界扰动的增加可能导致沉积物中溶解性有机物向水体迁移。

通过分析DOM组分在冻融过程的动态变化,发现在冻结过程中,水相中三类溶解性有机物类色氨酸、类酪氨酸、类腐殖酸的荧光强度由774.10、1 253.33、20 628.03 a. u.增强至938.03、1 416.67、24 178.37 a. u.。当完全冻结时,其荧光强度降低至691.83、1 149.00、14 810.70 a. u.。在溶解过程中,其荧光强度逐渐增强,完全溶解时荧光强度增强至732.53、1 207.33、19 382.67 a. u.。即冻融过程水体中的类色氨酸、类酪氨酸、类腐殖酸三类溶解性有机物在冰相中的含量降低,向水相迁移,再由水相向沉积物中迁移,最后在溶解过程中由沉积物再次释放至水体中,但释放的量少于吸附量,意味着部分DOM在此过程中富集在沉积物中。

以雌激素类物质在冻融过程的迁移为代表,进行有机微污染物的冻融迁移定量化分析。研究结果发现,在冻结过程中,E2、EE2、BPA三种雌激素在水相中质量浓度升高。这三种雌激素均属于芳香族物质,通过检测冰水两相的SUVA₂₅₄发现,冻结过程中水相的平均SUVA₂₅₄是原水样的1.11倍,DOM说明芳香族物质在冻融过程中,会由冰相向水相中迁移。相关性分析(表3)发现,SUVA₂₅₄和DOC具有显著负相关性。在冻结过程中水相的DOC含量和SUVA₂₅₄均增加,而完全冻结时冰相的DOC含量增加,SUVA₂₅₄减小,DOM中芳香族物质比例降低。可能原因是冰体俘获污染物受到冰体生长速率、污染物浓度、污染物性质等因素的影响,随着冰冻时间的增加,冰-水固液界面处DOM含量增加的速度大于DOM向水相中扩散的速度,使冰体中DOM含量增加^[29],而尺寸较大、形状规则的污染物不容易被冰体俘获^[2]。因此在冰体生长速率、污染物性质等因素的影响下,完全冻结时冰相中DOC含量增加,但芳香族物质向沉积物中迁移,使DOM中芳香族物质

的比例降低。SUVA₂₅₄和FI为显著正相关性,在水相中DOM含量增加时,芳香族物质比例增加,同样说明了在水体冻结过程中,芳香族物质更易向水相中迁移。这与目前研究发现的在冻结过程中,芳香性较强的物质更难停留在冰相中的结论相符^[30]。地表水冰封可能导致芳香族物质由冰相迁移入水相,进而富集在沉积物中,由此可能会导致沉积物潜在生态风险的提高。

已有研究发现由于冰层的形成,水体中总氮(TN)、总磷(TP)、叶绿素a、重金属以及硝基苯污染物浓度上升^[31-33]。冬季地表水形成冰层,冰下水体中污染物浓度升高。一方面是由于冷冻浓缩效应^[34],在水体结冰过程中固液界面上水分子在氢键的作用下析出,固液界面附近存在水分子浓度远低于液相中水分子浓度,污染物浓度则远高于液相中污染物浓度,因此污染物向冰下水体迁移^[11]。此外,冻结过程中水体温度降低,使得污染物溶解度降低,随着冰层体积的增加,污染物进一步向沉积物迁移。另一方面则是由于冰层的形成导致污染物挥发减少,温度的下降以及太阳辐射量的减少使污染物的生物、光降解等过程受到影响^[35]。因此在地表水形成冰层的过程中,冰下水体中的污染物浓度升高。春季冰层溶解,积聚在冰体中的污染物在冰层融化的过程中释放至水体,导致水体污染物浓度增加^[35]。同时,春季冰雪融化形成的洪水使水-沉积物界面扰动增加,污染物由沉积物向水体中转移。因此,季节性冻融过程影响污染物迁移转化,将可能对水生态环境健康造成潜在威胁。目前对于TN、TP、重金属在冻融过程中的迁移方向研究较多,但关于有机微污染物的研究较少,尤其是冻融过程有机微污染物在“冰-水-沉积物”体系中的迁移、富集和释放的影响机理鲜有报道。因此,通过研究阐明其迁移方向与影响因素,将为冻融地区冬季地表水有机污染防治提供理论依据。

4 结 论

1)通过比较分析冻融条件下冰水两相中溶解性有机物、TN、TP、芳香族物质含量的变化发现,由于冷冻浓缩效应,在冰体形成过程中类色氨酸、类酪氨酸、类腐殖酸三类溶解性有机物、TN、TP、芳香族物质均发生了从冰相至水相的迁移。随着冰体体积的增加,这些物质进一步向沉积物迁移,随后在冰体溶解过程中再由沉积物向水体释放。溶解过程中沉积物向水体释放的三类溶解性有机物、TP、芳香族物质的量少于冻结过程中迁移的量,意味着部分污染物在此过程中富集在沉积物中。

2)通过对比分析冻融过程中冰水两相BPA、E2、EE2质量浓度发现,在冻结过程中,3种雌激素由冰相向水相迁移。相关性分析说明,在水体冻结过程中芳香族物质与含P可溶性物质迁移趋势的关联较为紧密。

3)在地表水冰层形成过程中,污染物尤其是芳香类污染物向沉积物迁移并富集在沉积物中。冰层融化时,在温度、外界扰动的影响下污染物由沉积物向水体释放,也是导致春季地表水中污染物浓度升高的重要原因之一,可能对水生生态系统健康构成潜在风险。

参考文献

- [1] Prowse T D. River-ice ecology. I: hydrologic, geomorphic, and water-quality aspects[J]. *Journal of Cold Regions Engineering*, 2001, 15(1): 1-16.
- [2] 高宁. 水体结冰和融冰过程中典型污染物的迁移规律研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2018.
Gao N. Study on the migration of typical pollutants during freezing and melting[D]. Yantai: Yantai University, 2018. (in Chinese)
- [3] 杨芳. 乌梁素海冰盖特征及其对营养盐运移过程的影响研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2016.
Yang F. Ice cover characteristics and its impact on nutrient transport process in ulansuhai lake in Inner Mongolia[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2016. (in Chinese)
- [4] 吕宏洲. 乌梁素海污染物在冰-水体系中的分配研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2015.
Lyu H Z. Studies on pollutant distribution in ice-water system of ulansuhai lake[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2015. (in Chinese)
- [5] 杜丹丹, 李畅游, 史小红, 等. 乌梁素海水体营养状态季节性变化特征研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, 33(12): 186-192.
Du D D, Li C Y, Shi X H, et al. Seasonal changes of nutritional status of lake Wuliangshuhai[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, 33(12): 186-192.(in Chinese)
- [6] He S N, Dong D M, Sun C, et al. Contaminants of emerging concern in a freeze-thaw river during the spring flood[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 576-584.
- [7] Liu S S, Wang Z C, Xu X Y. Melting scenario affects the dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons released from

- snowpack[J]. *Environmental Research Letters*, 2020, 15(6): 064025.
- [8] 李卫平, 滕飞, 杨文焕, 等. 乌梁素海冰封期冰—水中污染物空间分布特征及污染评价[J]. *灌溉排水学报*, 2020, 39(2): 122-128, 144.
Li W P, Teng F, Yang W H, et al. Spatial distribution characteristics and pollution assessment of ice-water pollutants during the ice-sealing period in wuliangsuhai[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2020, 39(2): 122-128, 144.(in Chinese)
- [9] 李佳, 侯俊青, 赵子闻, 等. 乌梁素海冰封期浮游藻类分布特征研究及水质评价[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(9): 61-67.
Li J, Hou J Q, Zhao Z W, et al. Distribution characteristics of phytoplankton and water quality evaluation in the ice-sealing period of lake ulansuhai[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(9): 61-67.(in Chinese)
- [10] 杨旭. 冰封期达里诺尔湖菌群结构特征与环境因子响应研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2018.
Yang X. Response of bacterial community structure and environmental factors in Dali-nor Lake during the freezing season[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2018. (in Chinese)
- [11] 王赫伟. 冰封期河流污染物变化规律及机理研究: 以太子河本溪城区段为例[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2021.
Wang H W. Study on the variation law and mechanism of pollutants in river during freezing period: taking Benxi urban section of taizi river as an example[D]. Shenyang: Liaoning University, 2021. (in Chinese)
- [12] 张天芳, 王晶晶, 吴春山, 等. 水体中溶解性有机质对有机污染物降解机制的研究进展[J]. *海峡科学*, 2017(10): 10-12.
Zhang T F, Wang J J, Wu C S, et al. Research progress on the degradation mechanism of organic pollutants by dissolved organic matter in water[J]. *Straits Science*, 2017(10): 10-12.(in Chinese)
- [13] Shao Y, Fan Y T, Yang Y J, et al. How much do the conventional parameters contribute to the biological toxicity of surface water in different types of villages? [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, 33: 76.
- [14] Chen Z L, Zhu Z H, Song J Y, et al. Linking biological toxicity and the spectral characteristics of contamination in seriously polluted urban rivers[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2019, 31: 84.
- [15] 杨颖, 刘吉宝, 魏源送, 等. 北运河沉积物中氮磷营养盐及荧光溶解性有机物的污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(3): 40-50.
Yang Y, Liu J B, Wei Y S, et al. Pollution characteristics of nutrients and fluorescent dissolved organic matter in the sediments of the North Canal Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(3): 40-50.(in Chinese)
- [16] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [17] Li Y J, Yang L Y, Zhen H J, et al. Determination of estrogens and estrogen mimics by solid-phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2021, 1168: 122559.
- [18] de Liz M V, do Amaral B, Stets S, et al. Sensitive estrogens determination in wastewater samples by HPLC and fluorescence detection[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, 28(8): 1453-1460.
- [19] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon[J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3530-3537.
- [20] 张紫薇, 周石磊, 张甜娜, 等. 岗南水库沉积物溶解性有机物光谱时空分布特征及环境意义[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3598-3611.
Zhang Z W, Zhou S L, Zhang T N, et al. Spatiotemporal evolution and environmental significance of dissolved organic matter (DOM) in sediments of Gangnan reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(9): 3598-3611.(in Chinese)
- [21] Lu K T, Gao H J, Yu H B, et al. Insight into variations of DOM fractions in different latitudinal rural black-odor waterbodies of Eastern China using fluorescence spectroscopy coupled with structure equation model[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 816: 151531.
- [22] Chen X F, Chuai X M, Yang L Y, et al. Climatic warming and overgrazing induced the high concentration of organic matter in Lake Hulun, a large shallow eutrophic steppe lake in Northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 431: 332-338.
- [23] 孙玉恒, 弓晓峰, 李远航, 等. 不同溶解氧水平下沉积物 DOM 的释放及光谱特性[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(3): 110-119.
Sun Y H, Gong X F, Li Y H, et al. Release and spectral characteristics of DOM in sediments under different dissolved oxygen concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(3): 110-119.(in Chinese)
- [24] 何杰, 朱学惠, 魏彬, 等. 基于 EEMs 与 UV-vis 分析苏州汛期景观河道中 DOM 光谱特性与来源[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1889-1900.
He J, Zhu X H, Wei B, et al. Spectral characteristics and sources of dissolved organic matter from landscape river during flood season in Suzhou based on EEMs and UV-vis[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1889-1900.(in Chinese)
- [25] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 195-203.

- Chen Z Y, Li S Y. Seasonal variation of DOM spectral characteristics of rivers with different urbanization levels in the Three Gorges reservoir area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 195-203.(in Chinese)
- [26] 刘纪阳, 薛爽, 张莹, 等. 水相和冰相中不同 pH 条件下溶解性有机质对蒈光降解的影响[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(5): 1930-1939.
- Liu J Y, Xue S, Zhang Y, et al. Effect of dissolved organic matter on photodegradation of acenaphthene under different pH conditions in water and ice[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(5): 1930-1939.(in Chinese)
- [27] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 151-162.
- Gao J, Jiang T, Li L L, et al. Ultraviolet-visible(UV-vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges reservoir region[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 151-162.(in Chinese)
- [28] 许冬雪, 李兴, 王勇, 等. 冰封期乌梁素海不同形态氮、磷和叶绿素 a 的空间分布特征及其响应关系[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(9): 1855-1864.
- Xu D X, Li X, Wang Y, et al. Spatial distribution characteristics and the response of different forms of nitrogen, phosphorus and chlorophyll-a in lake ulansuhai during the frozen period[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(9): 1855-1864. (in Chinese)
- [29] 张翼鹏, 文杨, 薛爽, 等. 水体冻结过程中荧光物质的迁移转化研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(6): 1710-1720.
- Zhang Y P, Wen Y, Xue S, et al. Migration and transformation of fluorescent materials during water freezing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(6): 1710-1720.(in Chinese)
- [30] 陈静. 水体冻结—融化过程中溶解性有机物的变化[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2015.
- Chen J. The diversification of dissolved organic matter during the freezing and thawing processes of water[D]. Shenyang: Liaoning University, 2015. (in Chinese)
- [31] 王晓云, 于玲红, 王非, 等. 包头南海子湿地冰封期污染物迁移特征分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(4): 867-874.
- Wang X Y, Yu L H, Wang F, et al. Analysis on the characteristics of contaminant migration in period of ice sealed in Baotou Nanhaizi[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4): 867-874.(in Chinese)
- [32] 孙驰. 基于第一性原理的乌梁素海冰、水介质中重金属迁移特征研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2019.
- Sun C. Transport characteristics of heavy metals based on first principle in ice and water medium in the lake ulansuhai[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2019. (in Chinese)
- [33] 孙少晨, 肖伟华, 于翔, 等. 寒区河流冰体中污染物融出对水质的影响[J]. *南水北调与水利科技*, 2015, 13(4): 664-666, 680.
- Sun S C, Xiao W H, Yu X, et al. Effects of polluted ice thawing on water quality in cold area[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2015, 13(4): 664-666, 680.(in Chinese)
- [34] Choi Y, Yoon H I, Lee C H, et al. Activation of periodate by freezing for the degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5378-5385.
- [35] Zhang L W, Du S Y, Zhang X, et al. Occurrence, distribution, and ecological risk of pharmaceuticals in a seasonally ice-sealed river: from ice formation to melting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122083.

(编辑 郑洁)