

## 冻融过程中抗生素环丙沙星的冰-水分布规律

葛林科<sup>1,2,3</sup>, 李璇艳<sup>2</sup>, 魏文斌<sup>2</sup>, 罗丽婷<sup>2</sup>, 张蓬<sup>2</sup>,  
张会强<sup>1</sup>, 贾佳<sup>1</sup>, 周弛<sup>1</sup>

(1.陕西省环境监测中心站 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室, 陕西 西安 710054; 2.陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3.Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, United Kingdom)

**摘要:** 抗生素由于广泛生产、使用和排放, 持续输入水环境中, 并作为新污染物在表层水体中被频繁检出。水体的季节性冻融是中、高纬度地区普遍存在的自然现象, 目前已在结冰的河流、水库中发现抗生素的存在。为揭示结冰水体中抗生素环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 的冰-水分布规律, 本研究模拟了静态水体自上而下的冻结过程, 发现 CIP 会在冰、水两相间进行再分配, 由于冷冻浓缩效应, 仅有少量 CIP 被捕获在冰体中, 而大部分会从冰中排出并迁移至冰下水, 使得 CIP 呈现出明显的冰-水分布规律。CIP 初始浓度、环境温度、冻结时间和盐度通过影响冰生长速率、溶质扩散速率和冰体结构, 从而改变 CIP 在冰-水体系中的分布, 其中盐度的增加会阻碍 CIP 向冰下水体迁移。融冰过程中, 在外界热量的作用下, 冰体紧密的结构被破坏, 冰裂隙增大使 CIP 出现早期洗脱现象。综上所述, CIP 的冰-水分布规律受环境因素影响较大, 冰下水中浓度明显高于冰中, 冰融化时 CIP 会优先释放。本研究结果有助于理解寒冷地区结冰水体中抗生素类新污染物的分布和迁移, 为准确评价冰下水中污染物的风险提供依据。

**关键词:** 新污染物; 抗生素; 环丙沙星; 冰-水体系; 分布

中图分类号: X131

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2024)06-0919-08

## Ice-water distribution pattern of the antibiotic ciprofloxacin during freeze-thaw process

GE Linke<sup>1,2,3</sup>, LI Xuanyan<sup>2</sup>, WEI Wenbin<sup>2</sup>, LUO Liting<sup>2</sup>, ZHANG Peng<sup>2</sup>,  
ZHANG Huiqiang<sup>1</sup>, JIA Jia<sup>1</sup>, ZHOU Chi<sup>1</sup>

(1.Shaanxi Key Laboratory for Environmental Monitoring and Forewarning of Trace Pollutants, Shaanxi Provincial Environmental Monitoring Center Station, Xi'an 710054, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3.Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, United Kingdom)

**Abstract:** Due to extensive production, use and discharge, antibiotics continue to be released into the aquatic environment and are frequently detected as emerging contaminants in surface waters. Seasonal freeze-thaw of water bodies is a common natural phenomenon in mid and high latitudes, and antibiotics have been detected in frozen rivers and reservoirs. To reveal the ice-water distribution of the antibiotic ciprofloxacin (CIP) in frozen water, the simulation experiments were conducted on the top-down natural freezing process of static water

收稿日期: 2024-07-09, 修订日期: 2024-08-19

基金项目: 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室开放基金项目 (SHJKFJJ202318); 陕西省重点研发计划资助项目 (2024SF-YBXM-567); 国家自然科学基金项目 (21976045, 22076112); 中国国家留学基金项目 (202308610123)

作者简介: 葛林科 (1980-), 男, 山东济宁人, 教授, 博士, 主要研究方向为新污染物环境行为, E-mail: gelinke@sust.edu.cn

通信作者: 张蓬, 教授, 主要研究方向为新污染物监测技术与环境行为, E-mail: zhangpeng4477@sust.edu.cn

bodies. It was found that CIP was redistributed between the ice and water phases. Due to the freezing-concentration effect, only a small amount of CIP was trapped in the ice, while the majority of CIP was released from the ice and migrated to the water under the ice, resulting in a clear ice-water distribution pattern of CIP. The initial CIP concentration, freezing temperature, freezing time and salinity affected the ice growth rate, solute diffusion rate and ice structure, thereby altering the distribution of CIP in the ice-water system. The increase in salinity hindered the migration of CIP to the water under the ice. During the ice melting process, the compact structure of the ice was destroyed under the external heat, and the ice cracks increased so that the CIP showed early elution. In conclusion, the ice-water distribution pattern of CIP is greatly influenced by environmental factors, and the concentration in water under ice is significantly higher than that in ice, and CIP will be preferentially released when ice melts. The results of this study contribute to understanding the distribution and migration of antibiotic pollutants in frozen water in cold regions, and provide a basis for accurately evaluating the risk of pollutants in subglacial waters.

**Key words:** emerging contaminants; antibiotics; ciprofloxacin; ice-water system; distribution

在中、高纬度地区的寒冷环境中,结冰是一种常见的自然现象。当地表水体经历冻融过程,污染物会在冰-水体系中发生迁移。结冰时,由于冷冻浓缩效应,绝大部分污染物会从冰层中排出,进而迁移到冰层下方的水体中,仅有少量污染物被保留在冰层中,导致冰、水两相中的污染物浓度存在显著差异。融冰时,如春季开河期,河流开始解冻,冰层中的污染物会随着冰的融化再次进入水体中。污染物的重新释放,可能对水生生态系统造成危害<sup>[1-4]</sup>。因此,有必要深入研究水体中污染物在冻融过程中的迁移释放规律,量化其冰-水分布行为。

近年来,国内外对有机物污染物在冻融过程的迁移释放规律的关注度持续增加。Belzile等<sup>[5]</sup>研究表明,加拿大北部河流和湖泊(46°N—80°N)的冰盖中仅保留了低浓度的结构简单且分子量较小的溶解性有机物,这一发现为理解寒冷地区水体在结冰期间的化学特性提供了重要依据。由于实验室内环境和野外自然环境的不同,人造冰和天然冰在晶粒生长速度和密度上存在差异<sup>[6]</sup>。李志军等<sup>[7]</sup>通过对比人造冰与天然冰的微观结构发现,人造冰几乎全为柱状冰晶,而天然冰上部为颗粒状冰,下部为柱状冰晶,但两者有相似的结构组成、粒径变化规律以及气泡分布特征,这为开展室内模拟冻融实验的可行性提供了理论依据。Zhang等<sup>[8-10]</sup>通过室内模拟自然条件下湖泊自上而下的结冰过程,发现在结冰过程中大量阿特拉津和马拉硫磷被冰体排出并迁移到水

中,从而导致其在冰下水中浓度的增加。同时,不同溶质在结冰过程中的理化特性会受到多种因素的影响,进一步影响溶质冰-水分布过程<sup>[11-13]</sup>。宋自为<sup>[14]</sup>通过模拟冰-水体系发现溶液冻结速率、溶质扩散速率和溶质溶解度对3种非甾体抗炎药——萘普生、双氯芬酸和对乙酰氨基酚的冰-水分布具有调控作用。Sun等<sup>[11]</sup>研究了氟苯尼考和诺氟沙星在结冰过程中的分布,探讨了其分子结构的影响,发现了氟取代基的双重效应。这些研究较好地阐明了结冰过程中溶质的冰-水迁移行为,但对于冻融过程中新污染物的分布规律与相关机制需要进一步研究,量化其冰-水分布行为,揭示影响因素的作用机制,解析新污染物的融出规律。并且,相对于淡水,海水含有较多的盐类物质,对结冰过程产生影响<sup>[15]</sup>,所以有必要揭示盐度对污染物冰-水分布规律的影响及作用机制。

抗生素由于广泛生产、使用和排放,持续输入水环境中,并在表层水体中被频繁检出。环境中残留的抗生素被界定为新污染物,并属于生态环境部等六部门发布的重点管控新污染物。目前,已在结冰的河流和水库中检测到磺胺类抗生素和氟喹诺酮类抗生素,其在天然冰中浓度分别高达27.5 ng/kg和156.5 ng/kg,其中环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)浓度为5.6 ng/kg<sup>[1]</sup>。冬季较其他季节河流水流慢、温度低、易结冰,此时抗生素最稳定,从而导致冬季此类污染物的浓度水平最高<sup>[16-18]</sup>。为揭示抗生素类新污染物在冰-水

体系中的分配规律与相关机制,本研究以 CIP 为模型化合物,通过室内模拟冻融实验,明确结冰过程中 CIP 在冰-水两相的分布规律以及初始浓度、环境温度、冻结时间和盐度对其在冰-水体系中分布规律的影响,解释捕获在冰体内的 CIP 的融出规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与装置

CIP 标准品购自北京百灵威有限公司,纯度均大于 98%。为模拟实际环境中静态水体自上而下的结冰过程,结冰装置(图 1)采用自行设计的单向冻结模拟器,溶液置于侧下方带水龙头的圆柱形有机玻璃容器(内径为 7 cm,高为 20 cm)中,容器的底部和周围用高密度橡塑海绵作为隔热层,确保冷气从上方进入,从而达到垂直冷冻效果。结冰过程在可设定温度的冰箱(海尔 BC/BD-320HED)中完成,温度波动不超过  $\pm 1$  °C。融冰装置(图 1)利用重力融冰,实验过程中,将冰样放置于配备滤网的漏斗中,随着冰的逐渐融化,融水将通过滤网滴落,收集至底部的烧杯中。结冰与融冰过程均在避光条件下完成。

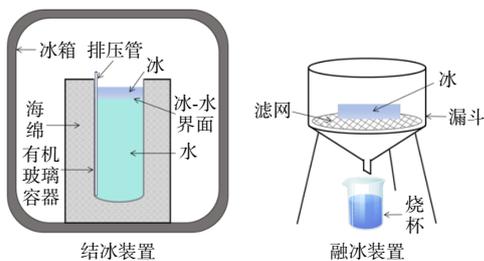


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

### 1.2 冻融实验与影响因素考察

#### 1.2.1 结冰实验

为研究静态水体结冰过程中 CIP 的冰-水分布规律,以及不同结冰条件对 CIP 迁移的影响,实验设计如下。冷冻前,溶液的初始体积为 500 mL 且置于 4 °C 条件下,存放 2.5 h,使溶液的初始温度保持 4 °C 达 1 h 以上。为探究不同初始浓度对 CIP 在结冰过程中冰-水分布规律的影响,制备了浓度分别为 5  $\mu\text{mol/L}$ 、10  $\mu\text{mol/L}$ 、20  $\mu\text{mol/L}$

和 40  $\mu\text{mol/L}$  的 CIP 溶液,冷冻温度为 -10 °C,冷冻 12 h。为探究不同环境温度对 CIP 在结冰过程中冰-水分布规律的影响,根据我国北方气候特征,环境温度设定为 -10 °C、-15 °C、-20 °C 和 -25 °C 进行探究,制备 4 份 20  $\mu\text{mol/L}$  的 CIP 溶液于提前预冷到设定温度的冰箱中进行模拟实验,冷冻 12 h。为探究不同冻结时间对 CIP 在结冰过程中冰-水分布规律的影响,制备 5 份 20  $\mu\text{mol/L}$  的 CIP 溶液于 -10 °C 分别冷冻 12 h、24 h、36 h、48 h 和 54 h。为探究盐度对 CIP 在结冰过程中冰-水分布规律的影响,加入系列浓度梯度 NaCl 溶液(0、0.1 mol/L、0.25 mol/L、0.5 mol/L、0.68 mol/L)的 CIP 溶液(20  $\mu\text{mol/L}$ ),于 -10 °C 条件下进行模拟实验,冷冻 12 h。

对于不同条件下的 CIP 冷冻溶液,冰下水由取样口倒出并记录体积和温度,冰样置于室温条件下避光融化,分别测定冰融水和冰下水中 CIP 的浓度,分别记为  $C_I$  和  $C_W$ 。通过公式(1)计算 CIP 在冰-水两相间的分配系数( $K_{IW}$ )<sup>[19]</sup>, $K_{IW}$ 反映了水体结冰过程中 CIP 在冰、水两相的分配情况。

$$K_{IW} = \frac{C_I}{C_W} \quad (1)$$

#### 1.2.2 融冰实验

为探究冰体中 CIP 融出规律,将 CIP 溶液(20  $\mu\text{mol/L}$ ,  $V=500$  mL)于 -10 °C 条件下冷冻 54 h 后取出,冰样置于融冰装置于室温条件下避光融化,融冰比例为 25%、50%、75% 和 100% 时,测定 CIP 浓度。融冰比例为冰体的融化体积与冰体初始体积(以相应融水体积计)之比。以上每组实验设置 3 个平行。

### 1.3 检测分析与质量控制

采用双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用,UV-vis, TU-1901)对样品中 CIP 浓度进行测定<sup>[20-21]</sup>,采用校准曲线法定量,检测波长为 276 nm,  $R^2$  大于 0.999,表明吸光度与 CIP 标准溶液的浓度具有良好的线性关系。经 Agilent 1260 HPLC 验证比较,UV-vis 的测定结果准确可靠。

结冰实验中,冰样采用静水恒温冻结,未加任何人为扰动。设置对照组考虑容器器壁吸附和单次冻融对 CIP 浓度的影响,将两组 CIP 溶液

(50  $\mu\text{mol/L}$ ,  $V = 500 \text{ mL}$ ) 分别转移至结冰装置中, 一组室温避光放置 12 h 后测定 CIP 浓度; 另一组于冰箱中  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下完全冻结 (83 h), 将冻结得到的冰样置于室温条件下避光融化, 搅拌均匀后测定 CIP 浓度。测定结果表明容器吸附和单次冻融导致的 CIP 损失量在 5% 以内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始浓度对冰-水分布的影响

通过探究不同初始浓度 (5  $\mu\text{mol/L}$ 、10  $\mu\text{mol/L}$ 、20  $\mu\text{mol/L}$  和 40  $\mu\text{mol/L}$ ) 对 CIP 在冰-水体系中分布规律的影响, 分析得到冰-水体系中 CIP 的分布规律, 如图 2 所示。溶液在  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下冻结 12 h, 水相中 CIP 的浓度明显高于冰相。随着 CIP 的初始浓度从 5  $\mu\text{mol/L}$  增加至 40  $\mu\text{mol/L}$ , CIP 在冰融水中的浓度增加了 1.77 倍, 但其占冻结前溶液中 CIP 浓度的比例从 30.21% 减小到 10.46%; 在冰下水中的浓度增加了 6.62 倍, 且明显大于初始浓度; CIP 的  $K_{\text{IW}}$  值减小了 63.67%。可以看出, 随着溶液初始浓度的增加, CIP 在冰和冰下水中的浓度均呈现增大趋势, 且冰中浓度占冻结前溶液中 CIP 浓度的比例随着初始浓度的增加而减小, 致使  $K_{\text{IW}}$  值呈现减小趋势。王效壮<sup>[22]</sup>发现在相同冷冻时间内溶液初始浓度越高, 冰下水中四环素类和磺胺类抗生素浓度越高, 与本研究结果一致。

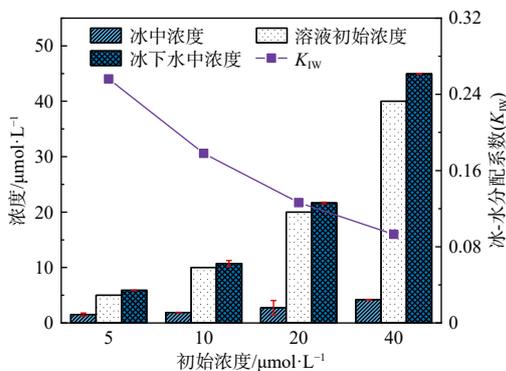


图 2 冰-水体系中不同初始浓度环丙沙星 (CIP) 的分布  
Fig. 2 Ice-water distribution of ciprofloxacin (CIP) at different initial concentrations

溶液结冰是一个复杂且受多因素调控的物理过程。结冰温度、溶液浓度及溶质种类、受冷面积、溶解氧以及体系内共存物质 (如溶解性有

机质) 均对结冰过程产生显著影响; 这些影响因素通过不同机制作用于结冰过程, 包括改变冷冻浓缩比例、调控冻结速率、影响冰核形成能力或冰体内部结构等<sup>[11-13]</sup>。对于溶液浓度的影响, 溶质初始浓度的增加易于形成更多的粒状冰晶, 并增加了冰晶间相互碰撞的概率, 使得冰生长过程中, 更多的溶质从冰晶边缘释放出来, 迁移到冰下水, 使得  $K_{\text{IW}}$  值减小 (图 2)。前人研究也发现, 结冰初期, 总锰 (TMn) 初始浓度增大, 引起了  $K_{\text{IW}}$  值的降低<sup>[23]</sup>。除初始浓度外, 目标化合物的分子结构也会影响其冰-水分布规律, 例如, Sun 等<sup>[11]</sup>发现氟取代基通过影响诺氟沙星的溶解度及其与冰之间的结合能来调控诺氟沙星的冰-水分布, 所以可采用与结构类似物比较和量子化学计算的方法探究 CIP 特性对其冰-水分布的影响。

### 2.2 环境温度对冰-水分布的影响

当冻结时间为 12 h 时, 不同环境温度对 CIP 冰-水分布规律的影响如图 3 所示。可以看出, 随着温度的升高, 冰中 CIP 的浓度逐渐增大, 冰下水中 CIP 浓度逐渐降低,  $K_{\text{IW}}$  值逐渐增大, 这一现象表明 CIP 向冰下水中迁移的能力减弱。在温度为  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  时, CIP 在冰融水中的浓度最低, 占冻结前溶液中 CIP 浓度的比例为 8.88%; 在冰下水中的浓度最高, 较  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下增加了 0.51 倍; CIP 的  $K_{\text{IW}}$  值为 0.05。

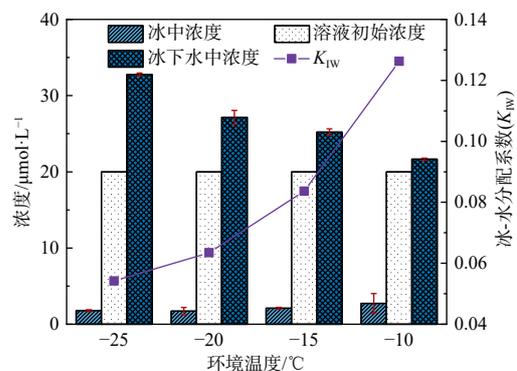


图 3 不同环境温度下冰-水体系中环丙沙星 (CIP) 的分布  
Fig. 3 Ice-water distribution of ciprofloxacin (CIP) at different freezing temperatures

本研究的模拟的为静止水体, 如池塘或湖泊, 冰的自然生长过程是自上而下单向进行的, 溶液

结冰过程中冰体会捕获部分溶质, 溶质被冰体捕获的过程受到冰生长速率和溶质扩散速率的共同影响。环境温度的降低会加快溶液的冻结速率, 当冰生长速率大于溶质的扩散速率时, 冰体为了更好地散热产生了树枝状冰, 更细更密的枝状冰的生长使溶质来不及逃离而被困, 并积聚在冰体中(图4)<sup>[11, 24-25]</sup>。然而在相同的冻结时间下, 溶液结冰厚度随温度的降低而增加, 减少了冰与大气之间的热交换, 从而导致冰生长速率减小, 因此冰体捕获 CIP 的能力也会有所减弱。此外, 由于冰内部迁移通道的存在和重力作用, 被捕获在冰体中的 CIP 会向冰下水中迁移, 环境温度越低, 这种迁移作用越明显。前人多是在冰厚度相同时取样, 探讨环境温度对污染物冰-水分布的影响<sup>[8-10, 22, 26-27]</sup>, 而本研究是在冻结时间相同时取样, 这就导致本研究在不同环境温度下得到的冰厚度不一致, 得到的规律也与前人有所不同。

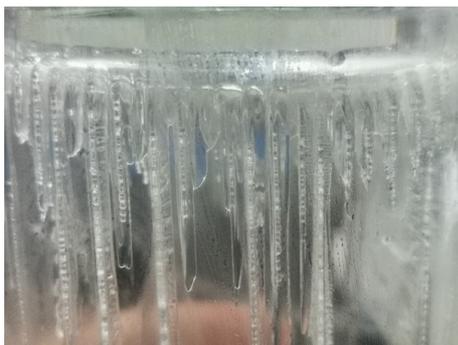


图4 温度-25 °C 冻结 12 h 时形成的树枝状冰

Fig. 4 Dendritic ice formed when frozen at -25 °C for 12 h

### 2.3 冻结时间对冰-水分布的影响

如图5所示, 不同冻结时间 CIP 在冰-水体系中的分布规律研究结果表明, 随着冻结时间从 12 h 增至 54 h, 冰下水中 CIP 的浓度增加了 4.59 倍; CIP 的  $K_{IW}$  值减小了 84.72%; 冰融水中 CIP 的浓度在冻结 36 h 时占冻结前溶液中 CIP 浓度的比例最高(25.50%), 表明此时 CIP 向冰下水中迁移能力最弱。由此可知, 在恒温环境下, 冰中 CIP 的浓度受冻结时间的变化影响较大, 整体呈减小趋势。冰下水中 CIP 的浓度随冻结时间变长而显著增加。 $K_{IW}$  值的变化趋势有一定波折, 总体而言是呈减小的趋势;  $K_{IW}$  值在 36 h

突然增大的现象, 可能是冰的生长速率大于溶质扩散速率造成的。

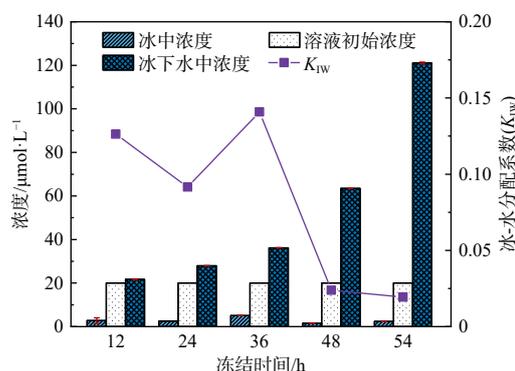


图5 不同冻结时间下冰-水体系中环丙沙星(CIP)的分布

Fig. 5 Ice-water distribution of ciprofloxacin (CIP) at different freezing times

在一定温度下, 溶液结冰初期, 水分子在氢键作用下缔结析出, 而多余的溶质进入冰-水界面未冻结的溶液中, 界面附近开始形成浓度差, 水分子在浓度差作用下不断向冰-水界面扩散, 溶质不停地从冰中被挤出, 然后不断地重复, 当界面推进的速度超过溶质的扩散速度时, 部分溶质因来不及逃逸而被滞留在冰中。这可以解释某一冻结时间下冰中 CIP 浓度突然增加或降低的现象。然而, 随着冰-水界面向前推移, 溶质会不断被排出至冰晶表面并在冰下水中汇集, 表现为冷冻浓缩效应<sup>[28]</sup>。这可以很好地解释为什么冻结时间越长, 冰下水中 CIP 浓度越高。已有研究表明, 结冰过程中污染物的迁移是一个持续的过程, 随着结冰时间的增加, 冰下水中的污染物浓度越来越大<sup>[22]</sup>。

### 2.4 盐度对冰-水分布的影响

通过加入 NaCl 调节溶液盐度, 考察了盐度对 CIP 冰-水分布浓度和分配系数的影响, 如图6所示。溶液加入 NaCl 后, 进入冰相中 CIP 的浓度增加了 2.19 ~ 4.17 倍, 其在水相中的浓度减少了 3.29% ~ 9.92%,  $K_{IW}$  值增加了 2.30 ~ 4.74 倍。这表明 NaCl 的加入会使 CIP 在冰、水两相中的浓度发生不同程度的改变, 冰中 CIP 的浓度随着 NaCl 浓度的增加而增大, 冰下水中则相反,  $K_{IW}$  值随着 NaCl 浓度的增加而增大。

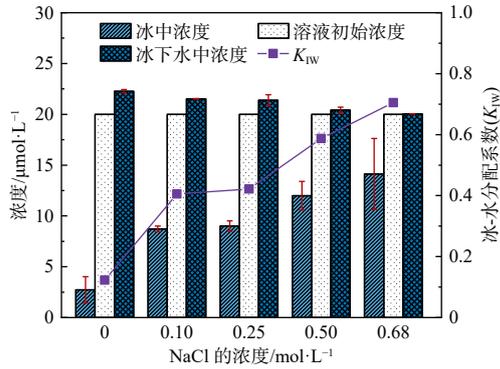


图6 不同 NaCl 浓度下冰-水体系中环丙沙星(CIP)的分布

Fig. 6 Ice-water distribution of ciprofloxacin (CIP) with different NaCl concentrations

在结冰过程中, NaCl 的加入会抑制冰晶成核, 减缓冰的生成<sup>[29]</sup>。这是由于水的冰点会受到 NaCl 浓度的影响, 其随着 NaCl 浓度的增大而下降<sup>[30]</sup>。在环境温度和放置时间保持一致的情况下, 不同浓度 NaCl 溶液冰点不同, 其实际冻结时间也不同, 影响了冰中氢键的键长从而导致冰体结构松散程度不一致。因此, CIP 被保留的程度不同, NaCl 浓度越高冰体对其保留能力越强, 向冰下水中的迁移能力越弱。另外, NaCl 和 CIP 均为溶质, 在结冰析出过程中, 两者之间的竞争作用导致 CIP 进入水中的量减少。

此外, 溶液盐度的不同, 冷冻得到的冰体结构有所不同; 在结冰过程中冰体内部产生的气泡也会影响冰对污染物的保留能力。当 NaCl 浓度较低时, 冰体通透且仅有少数气泡; 但冰体内卤水泡数量会随 NaCl 浓度升高而增加, 导致冻结的冰体透明度降低, 逐渐变为乳白色<sup>[15, 31]</sup>。吕宏洲<sup>[32]</sup>研究表明, 当 NaCl 浓度为 10 g/L 时, 冰的结构较疏松且不通透, 有 NaCl 存留在冰体中。在实验中, 也观察到加入 NaCl 的冰体结构较不含 NaCl 的对照组松散, 这可能是冰中 CIP 浓度增加的原因。前人研究还表明, 当盐度升高时, 冰体内卤水泡或卤水通道数量会增加, 冰体内包裹的氮、磷营养盐浓度也会随之增加<sup>[15]</sup>; 将冰体切割分层可以发现,  $KMnO_4$  集中分布在间隙与气泡中<sup>[33]</sup>。这些研究表明, 相对于淡水冰, 海水冰中可能封存的污染物比例更多, 因为海水体系中含有 3% 以上的 NaCl, 相应的海冰结构复杂,

可能保留更多的污染物。

## 2.5 冰中 CIP 的融出规律

冰中 CIP 的融出规律如图 7 所示。融冰初期 CIP 优先释放, 随着融冰比例的增加, 冰融水中 CIP 的浓度呈降低的趋势。当融冰比例为 25%、50%、75% 和 100% 时, 冰融水中 CIP 的平均浓度分别为 3.89  $\mu\text{mol/L}$ 、2.19  $\mu\text{mol/L}$ 、2.49  $\mu\text{mol/L}$  和 1.64  $\mu\text{mol/L}$ 。融冰进程中 CIP 的优先释放可以通过冰的融化机理进行解释。融冰初期溶质的优先释放是由于冰晶间的溶质附着在融化界面的液滴上<sup>[34-35]</sup>。冰融化过程中在融化界面会形成液滴, 液滴的生长是一个连续的过程, 溶质可以附着在生长的液滴上, 被定义为“溶质洗脱”(图 8)<sup>[36]</sup>。冰的融化速率相当于融化界面上液滴的生长速率, 液滴生长速率会影响“溶质洗脱”。因此, 液滴生长速率和溶质扩散速率之间的动态平衡决定了融冰过程中溶质的释放浓度。当 CIP 在冰融水中的扩散系数足够大时, 液滴的生长速率将影响融冰的浓度变化。换言之, 缓慢的液滴生长速率有利于溶质的高浓度洗脱<sup>[37]</sup>。

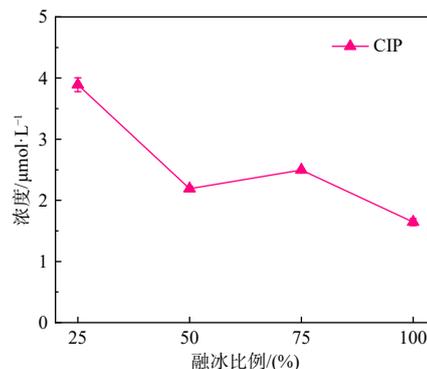


图7 冰中环丙沙星(CIP)的融出规律

Fig. 7 The melting pattern of ciprofloxacin (CIP) in ice

融冰初期, 当受到外界热量作用时冰逐渐融化, 分子间氢键受到破坏, 导致其结构逐渐变得疏松, 进而使得孔隙度明显增大, 融水沿着冰间隙下渗扩大冰裂隙导致冰体更加疏松, 此时在冰孔隙和气泡中的 CIP 就会随冰融水沿着排水通道被释放<sup>[33]</sup>。随着冰层的融化, 大多数 CIP 会沿通道逃离, 仅有少量留在冰层中。在融冰的中、后期, CIP 的释放量呈现减小的趋势。此外, 溶质在冰中的分布与其水溶性有关, 水溶性较高的

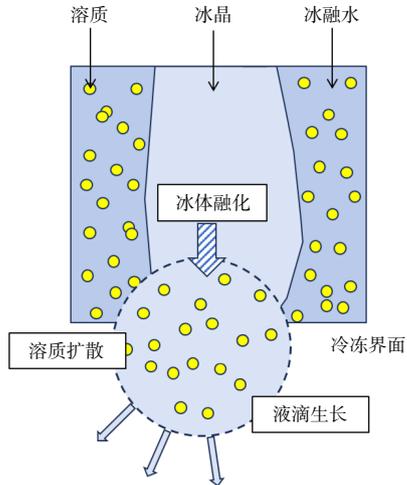


图 8 融冰过程中的溶质洗脱现象

Fig. 8 Solute elution phenomenon during ice thawing

溶质倾向于集中在冰的中、下部<sup>[11, 38]</sup>, 冰中浓度分布不均匀也使得 CIP 早期融出现象明显。这与 Xue 等<sup>[39]</sup>对融冰过程中溶解性有机物(DOM)融出行为的研究结果一致。

### 3 结论

(1) 在结冰过程中, CIP 会在冰、水两相间进行再分配, 冰下水浓度显著高于冰中浓度。溶液初始浓度、环境温度、冻结时间和盐度均会影响 CIP 在冰-水体系中的分布规律, 影响程度存在差异。这几种因素对 CIP 冰-水分布的影响主要通过干预冰生长速率、溶质扩散速率以及改变冰体结构来实现。比较特别的是盐度的影响, 在保持其他条件相同的情况下, 盐度的增加会阻碍 CIP 向冰下水体迁移, 留在冰内的 CIP 增加, 使得冰下水体由于结冰造成的 CIP 富集情况得到缓解。

(2) 在融冰过程中, 在外界热量的作用下, 冰体紧密的结构被破坏, 冰裂隙增大使 CIP 表现出早期洗脱现象, 即融冰初期 CIP 释放, 随着冰融化的进行, 释放浓度逐渐降低。由于冰晶间的溶质附着在融化界面的液滴上, 影响了液滴生长速率和溶质扩散速率之间的动态平衡, 进而调节 CIP 的融出浓度。

(3) 本研究结果有助于理解寒冷地区结冰水体中抗生素类新污染物的分布和迁移, 可为准确评价冰下水中污染物的风险提供依据。河流、

湖泊、近海等水体表层冰的形成、密封和破裂会影响污染物在冰-水体系中的分布。初冬, 随着温度降低和冰的生成, 冰下水中污染物的浓度增大; 当春季冰破裂融化时, 储存在冰层中的污染物会优先释放到水体中。相对于淡水冰, 海水冰中封存的污染物更多。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] CHO H, SHEPSON P B, BARRIE L A, et al. NMR investigation of the quasi-brine layer in ice/brine mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(43): 11226-11232.
- [3] ROKKAN IVERSEN K, PRIMICERIO R, LARSEN A, et al. Effects of small-scale turbulence on lower trophic levels under different nutrient conditions[J]. *Journal of Plankton Research*, 2010, 32(2): 197-208.
- [4] 裴国霞, 张琦, 李汗青, 等. 黄河包头段冻融期水体中 PAHs 的生态风险评价[J]. *干旱区研究*, 2018, 35(01): 20-26.
- [5] BELZILE C, GIBSON J A, VINCENT W F. Colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon exclusion from lake ice: Implications for irradiance transmission and carbon cycling[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(5): 1283-1293.
- [6] FAN S, PRIOR D J, POOLEY B, et al. Grain growth of natural and synthetic ice at 0°C[J]. *The Cryosphere*, 2023, 17(8): 3443-3459.
- [7] 李志军, 贾青, 黄文峰, 等. 水库淡水冰的晶体和气泡及密度特征分析[J]. *水利学报*, 2009, 40(11): 1333-1338.
- [8] ZHANG Y, ZHAO C, YU A X, et al. The migration pattern of atrazine during the processes of water freezing and thawing[J]. *Toxics*, 2022, 10(10): 603.
- [9] ZHANG Y, WANG X Z, ZHAO W L, et al. The migration rules of malathion during indoor simulated lake freezing[J]. *Toxics*, 2023, 11(3): 222.
- [10] ZHANG Y, LIN H, YU A, et al. Migration mechanism of atrazine in the simulated lake icing process at different freezing temperatures based on density function theory[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 144: 45-54.
- [11] SUN H Y, CHEN T Y, ZHANG L W, et al. Distribution of florfenicol and norfloxacin in ice during water freezing process: Dual effects by fluorine substituents[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 311: 119921.
- [12] LIU T S, ZHANG Y, TANG Y Q, et al. Application of progressive freeze concentration in the removal of  $\text{Ca}^{2+}$  from

- wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102619.
- [13] XUE S, WEN Y, HUI X J, et al. The migration and transformation of dissolved organic matter during the freezing processes of water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 27: 168-178.
- [14] 宋自为. 典型非甾体抗炎药在冰-水体系中的分配和光降解特征研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [15] 张程, 黄文峰, 李瑞, 等. 盐度对湖冰冻结过程中氮磷营养盐排出效应的影响[J]. *湖泊科学*, 2022, 34(04): 1186-1196.
- [16] CAO S, ZHANG P, HALSALL C, et al. Occurrence and seasonal variations of antibiotic micro-pollutants in the Wei River, China[J]. *Environmental Research*, 2024, 252: 118863.
- [17] AN W, DUAN L, ZHANG Y, et al. Pollution characterization of pharmaceutically active compounds (PhACs) in the north-west of Tai Lake Basin, China: Occurrence, temporal changes, riverine flux and risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126889.
- [18] GE L, WEI W, CAO S, et al. Occurrence, spatiotemporal distribution and risks of macrolide antibiotics in the Weihe River and its tributaries, North-central China[J]. *Emerging Contaminants*, 2024, 10(4): 100353.
- [19] WANG Y, SONG Z, ZHANG L, et al. Distribution and photodegradation of typical nonsteroidal anti-inflammatory drugs in an ice-water system: Simulation of surface waters with an ice cover[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 402: 136823.
- [20] 刘文光, 李云芝, 石瑞常, 等. 紫外可见分光光度法在蚕药分析中的应用[J]. *现代农业科学*, 2008(10): 38-39.
- [21] 曹加, 夏培源. 盐酸环丙沙星片溶出度考察[J]. *中国新药杂志*, 1994(03): 51-54.
- [22] 王效壮. 冻-融过程中四环素类抗生素和磺胺类抗生素的迁移规律研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2023.
- [23] ZHANG Y, TANG Y Q, YU A X, et al. Research on the migration of the total manganese during the process of water icing[J]. *Water*, 2019, 11(8): 1626.
- [24] TANG Y Q, ZHANG Y, ZHAO W L, et al. The migration law of iron during the process of water icing[J]. *Water*, 2020, 12(2): 441.
- [25] RODRIGUES M A, MILLER M A, GLASS M A, et al. Effect of freezing rate and dendritic ice formation on concentration profiles of proteins frozen in cylindrical vessels[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 100(4): 1316-1329.
- [26] 于爱鑫, 张岩, 高宁, 等. 水体结冰过程中物质的迁移规律[J]. *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 2020, 33(03): 365-372.
- [27] 赵万里. 结冰和融冰过程中马拉硫磷的迁移规律研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2021.
- [28] CHOI Y, YOON H-I, LEE C, et al. Activation of periodate by freezing for the degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5378-5385.
- [29] 吴琴琴, 陈拥军, 董祥雷, 等. 表面能对冰晶形貌的影响[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(04): 446-453.
- [30] 梁昌. 氯化钠对水冰点及冰融化速率的影响和实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [31] 邓光洲, 胡站伟, 李明, 等. 冰黏附力受温度及盐度影响研究[J/OL]. *航空动力学报*: 1-10 [2024-08-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2297.V.20231007.1554.002.html>.
- [32] 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.
- [33] 张岩, 任方云, 唐元庆, 等. 融冰过程中铁离子和锰离子的迁移规律[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(05): 2391-2398.
- [34] NAKAGAWA K, MAEBASHI S, MAEDA K. Freeze-thawing as a path to concentrate aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 73(3): 403-408.
- [35] NAKAGAWA K, MAEBASHI S, MAEDA K. Concentration of aqueous dye solution by freezing and thawing[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2009, 87(5): 779-787.
- [36] SHAFIQUE U, ANWAR J, REHMAN R, et al. Forced migration of soluble and suspended materials by freezing front in aqueous systems[J]. *Journal of Hydro-environment Research*, 2012, 6(3): 221-226.
- [37] BADAWY S M. Laboratory freezing desalination of seawater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(24): 11040-11047.
- [38] BARMA M C, PENG Z, MOGHTADERI B, et al. Freeze desalination of drops of saline solutions[J]. *Desalination*, 2021, 517: 115265.
- [39] XUE S, CHEN J, TIE M. Release of dissolved organic matter from melting ice[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 35(5): 1458-1467.

(本文编辑: 胡莹莹)