

2019.06

# 跬步集

不积跬步，  
无以至千里。  
-荀子



# 2019.06

## 跬步集

不积跬步，  
无以至千里。  
-荀子



# Column

## 博士之后



这期的选题定为“博士之后”，有两个意思：一方面是找了组内的三位优秀博后约稿，在我们这些刚入行的硕士博士“小打小闹”了两期之后，给大家看看相对独立的研究者是如何开展工作的，以及体会一下饱经多年“科研风霜”之后锻炼出的文笔笔力，找找差距；另一方面是个小彩蛋，在上期张老师关于PFCs文章的inspire下，文中所述“可能是我国最早做PFCs的学生”、一直跟各种PFCs较劲儿”的赵祯师姐也发来一篇稿子，掐指算来师姐当然也属于博后之后的更进一

阶段了，如此也恰巧合了“博士之后”的题目，美哉妙哉。

因了各位科研大神的鼎力相助，本期内容可谓是数量与质量再创新高：首先当然照旧是我们组的“头号”博士张老师，博士毕业24年之后（据可靠资料考证）来教大家如何写一本书，并勉励大家，这个世界已经是我们的了，不愧是组内最早的博士，我们还在焦头烂额的投文章时，这厢已经开始著书立传了（笑）；之后是时真师姐“铺天盖地”的被动采样器（甚至包括我家楼顶，不过因为形状

转眼间这已是我操办的第三期跬步集了，而每个月底的专栏和约稿似乎也成了如呼吸一般自然而然的习惯。

酷似锅盖，其中之二分之一不知被谁家阿姨拿走蒸馒头了)；之后是继兵师兄关于构建功能菌群以修复PAHs污染土壤的思考以及文文师姐和金彪老师对于饮用水中亚硝胺的精彩论述，原谅我对于这俩领域都几乎是一窍不通，便只能是将题目粘贴于此，但我还是要说，虽然看不懂，还是很精彩很厉害的样子；最后的压轴自然是来自于赵祯师姐的彩蛋，将对儿子的钢琴教育和PFCs结合在一起，虽说配图又让我重回到了儿时被那几本拜厄车尔尼等一系列“小红书”支配的深深恐惧，但不得不承认，文章实在创意满满，有趣至极。

从古至今，王侯将相到匹夫走卒，文人骚客到平头百姓，最爱感叹的内容之一便是时间过得飞快，而我亦不能免俗。转眼间这已是我操办的第三期跬步集了，而每个月底的专栏和约稿似乎也成了如呼吸一般自然而然的习惯。

劳累当然会有，文思也不会一直泉涌，但看到桌上放着老师给的奖品小盘儿，以及喝酒时聊到隔壁课题组老板向学生传阅跬步集，甚至小小表扬了下小编的文笔时，还是挺开心，也感觉一切都值了。

又是一年夏季，又是一个毕业季。

After the PhD, to be a postdoctor or something else?

That's a question.

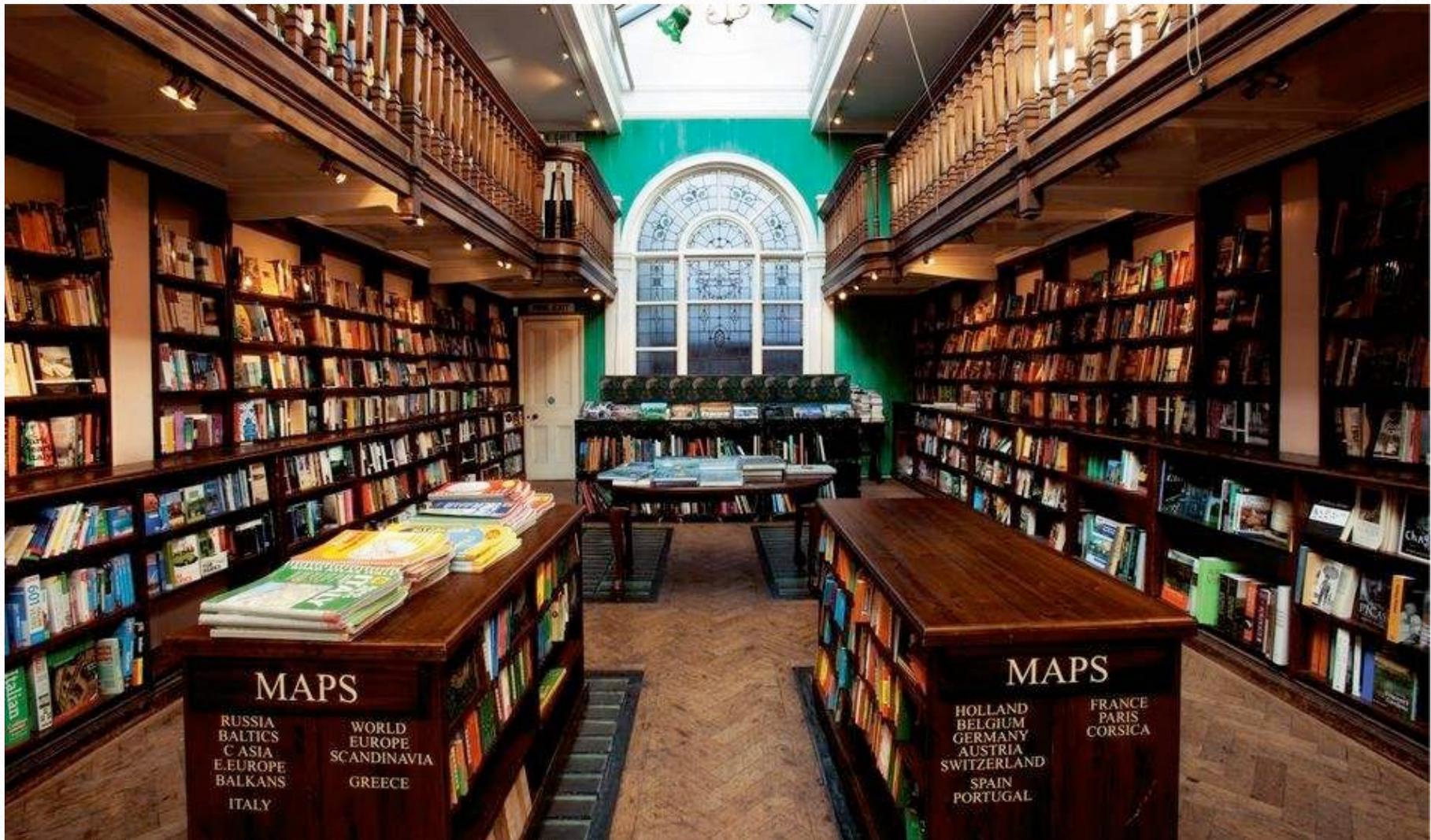
主编伯龙

2019.6.30

# Preface

## 写一本书

张干



【写一本书-01】记得是2015年5月某日，我应DY之邀，去给她负责的一个国家基础调研项目当“砖家”。茶歇时，我一个人到室外吸烟，正用一株翠柏做前景，对着樱红海蓝拍照时，J老师出现了。这是我第二次在烟台见到他，而第一次，是在2008年，烟台所创建伊始，我代表S所去机场接他。在车里，他谈到自己每有空，就买张不报销的机票，从北京到烟台家乡，看他的老母亲。这也算是他的小秘密吧，但让我由衷钦佩。这

次，他却没说其它小秘密，夸了我几句后，说他要主编一套POPs丛书，可能能申请到科学出版社的专项，要我也写一本。坏坏地，我想起潘石屹在一则电视广告中说过的：“没事别惹事，事来了不怕事”，就应承：POPs的地球化学。但谁知，这还真不是个省油的事儿。

【写一本书-02】我知道世界真的不大，时间过得也真的不慢。随后是前期的申请评

估，和丛书获科学出版基金作为重点项目正式立项。越明年。笑盈盈坐在我办公桌对面，也不怕被我烟熏着的，是来自科学出版社的高级编辑Julie同学，整一知性美女。她甜蜜地告诉我：麦老师也写一本，你可以比她先写出来，也可以安排在比她晚些。“晚些，晚些，把我们安排在第二阶段”，我知道我永远是不烧眉不动弹。Julie是烟台人，J老师的小老乡。

来也终须来，更何况是贵阳。

【写一本书-03】及至2017年4月，Julie来信问进展情况时，我可真是傻了眼。几次Email来往后，我才明白，她所说的第二阶段，是2017年4月交稿，而我认为的，是2018年4月交稿，因为我自以为一个阶段是一年，不及细问。还好Julie大将风度，慨然允许我推、推、推。我知道厚厚一本书的工作量，恐怕不到退休，是难以一个人静心完成的。而2017年，其实是我负责的一个重点研发项目、一个院“一带一路”国合重点项目的申请年、启动年，相关工作已经榨取了我大部分的精力，还有，后叙。

【写一本书-04】来也终须来，更何况是贵阳。7月26日，一行人悄悄地来到贵阳地化所，“打枪的不要”，会还是要开的。林田、徐玥、崇国、王琰、郑芊、赵祯、广财、时真... 组里做过POPs的，几具入席。我们在办公室里现找了几本专著，分析字数篇幅、章节结构，发现多数“急就”的专著，都是一章总论，加上若干章的case studies，也就释然。分工呗！

【写一本书-05】虽说是悄悄地来，XB和XW还是知道了，一个是徐玥的“老板”，一个是我们重点研发的骨干。饭堂二楼，两个大组，我真不记得是多少人了，反正，后果还是挺严重，因为

已几年没唱K的我，却同林一朵们，一起唱到深夜！（书的）心结似解，当然放纵。

【写一本书-06】但K歌放纵是不够的，正能量更重要。我们决定去遵义—G党迷之所在、转折与奋进的新起点。“每临大事有静气，不信今时无古贤”的句子，这是清朝帝师



翁同龢所言。我发现，ZG领导人在重大决策之时，总会在新闻联播里出现在红色根据地，韶山、井冈山、莆田、遵义、延安、西柏坡、深圳.. 各届领导人，虽各有独钟，但无一例外。我想，那里发生的重大历史事件、伟大思想创造、高维度的决断指挥，及因之取得的伟大胜利，在如斯简陋的院落村居，已镕铸成一种宏大的气场。置身于其中，有缘/当事人定会更加坚韧、冷静、联通，因定而生慧，而无往不利、行稳致远。这不，前不久，就有大人到了赣南红军反围剿根据地，然后，顺便考察了稀土加工企业。

【写一本书-07】一本书却无此重要。我们只是想generally吸取能量。虽然已来过一次，但在长征的历史展馆，面对满墙的新中国开国将帅，我真正感受到他们的坚定信念和无比意志—虽然当时他们正被打得满地找牙。刚同Dilanka探讨了一上午的佛学，说到佛教经典“大藏八千卷，一言以蔽之，曰无私”。我想，正是他们不以自身、而以天下安危和穷苦后代的未来为念，他们才能有如此无畏吧！主席“乌濛磅礴走泥丸”印刻的，正是那里的足迹。

【写一本书-08】同学们都按时完成了各自分工的章节，而我的那章总论，就成了书稿最后的累赘，连着各种惭愧。现在回想起来，2017年对我，确是艰难一年。可能因为戒烟，几乎失眠了一整年，精力和工作状态大受影响；在为自己健康焦虑之时，12月18日，突然永远失

去了亲爱的父亲。虽然很想动笔，写写父亲，一位28年军龄的共产党人，但到现在，都不敢动笔。非不能也，怕失之哀伤。

【写一本书-09】今天却刚好是父亲节。在去年父亲节，我还没有能从悲伤中恢复过来，早上迷迷糊糊醒，写了几行诗句，发到朋友圈不久，旋即将之隐去。好的文字，要哀而不伤，而当时的我，是绝做不到的。请容我些空间，借此把它录进《跬步集》，是我对父亲的思念：

只能是在梦中了啊，  
好想跟你倾诉。  
如往常那样，  
隔着车站的玻璃墙幕，  
我是怎样的恋恋不舍，  
你蹒跚的脚步。

只能是在梦中了啊，  
好想触摸你的温度。  
如往常那样，  
你推门而入，  
轻呼我的名字，  
满心疼爱如初。

只能是在梦中了啊，  
好想跟你倾诉。  
如往常那样，  
隔着车站的玻璃墙幕，  
我是怎样的恋恋不舍，  
你蹒跚的脚步。

只能是在梦中了啊。

【写一本书-10】我在2003年曾写过一章书稿—“POPs的地球化学”，发表于张本仁、傅家谟两位先生主编的《地球化学进展》中，由科学出版社出版。卢老师具体张罗写书事宜，傅、盛二位老师把活儿派给了我。记得当时是在香港理工大学访问，正值 POPs研究在我国快速兴起之时，我有些初步的心得体会，还“后生”无畏，用两个通宵，即完成书稿—再不受卢老师的催

逼。傅、盛老师一读，击节表扬，如一直以来，我写的东西他们不改，直接publish了。可能是根出南大，当时的章节，下意识地呈现南大“经典学院派”风格，简言之，“从化学到地球化学，以微观看宏观”。留在南大的JF师兄，“老杰青”，一直是南大环境地球化学的主讲教师，后来告诉我，那个章节一直是系里讲授POPs课程的指定“教材”。

【写一本书-11】到这次写书时，我有个心愿，是将以前写的内容，根据过去15以来的新发展，作一个较全面的更新。我们先调出了2003年的原稿文件，又加上我2009年受陶澍老师所托为《环境科学发展战略研究》写作的“区域环境地球化学发展态势”章节（其中有李军、刘向、徐玥、崇国等的贡献），拟定了需要更新、甚或重写/增加的内容。事情看起来很简单，但却远不是想象的那么容易，更何况我磨叽的习惯。

【写一本书-12】我迟迟不愿动笔，自己也推不动。Julie同我要好、喜欢我的文字，也不好意思催我，到后来，恰巧社里对她另有更重要的任命，就对我说：反正不急，您慢慢来。我想，她是直接对我绝望了。而其时，我们先把同学们已完成的章节送她编辑，她已经有不少工作量。但无论如何，这更增加了我的懈怠、侥幸之心。

【写一本书-13】时光荏苒，我想我是逃不掉了，但还是需要一些来自同学们的帮助。也算是找机会聚聚，交流一下对POPs领域的心得，一起进步一下下吧，2019年3月，一行8人，出现在从化逸泉宾馆，现场对一些内容进行了最后的讨论，甚至现场编写。大家均觉得有所裨益。又时光荏苒。在时真“姐姐”不停的push下，我不得不终于对自己狠一点，6月初，完成了章节的最后写作、编辑。虽不满意，但妥协之下，也终于能赶上今年8月的“环境化学大会”这一时间节点，由出版社进行可能的宣传、征订了。

【写一本书-14】教训是不能没有的，英文说，lessons learned。至少：1. 以我目前的工作性质和精力，暂时不宜承担写大部头书稿的任务，所以，我拒绝了J院士将该书再出英文版的邀请。可悲的是，我负责的重点研发项目中，还有一部书稿的任务；2. 过去种种，在现在看来，都存在很大的不足和遗憾，如果可以重来，有些工作我可能不会做，或不那么做，但，这就是成长的代价；3. 同学们的创造力、精力，远远超出我的预计，更多时候，我大可不必杞人忧天。毕竟，虽当“老骥”千里，但这个世界，已经是同学们的了。

【写一本书-15】 Julie，在微博上看到这段真实而散乱的文字时，可能牙咬得恨恨的，也可能是松了一口气，随你呗。而我希望更可能的是：走，咱喝一杯，凭栏面圃，不为这本书，也不为别的！我仿佛看到这妮子面露笑容，而那笑容，当是如她家乡烟台早夏如洗碧空下的樱花一样绚烂吧！嘻嘻。是为记。

(2019年6月14日-16日（父亲节），写于五山。)

# Sampling

## 关于大气被动采样的那些事

赵时真



记忆拉回到三年前的一个早晨，刚出门就接到张老师的电话，这是进组之后他第一次给我电话。电话这头我紧张地有点结巴，张老师在电话那头以为我出什么事情了。我赶紧说没事，张老师让李老师、书端和我去他办公室开会讨论。于是，20分钟后抵达他办公室，开始了第一次关于非故意产生的持久性有机污染（UP-POPs）的讨论，也拉开了此次全国大气被动采样的序幕。

想起来还是有点前奏的，我在博士论文中简单探讨了非故意产生的多氯联苯（UP-PCBs）对总PCBs的贡献，当时就想了解现在到底是什么源在主导着大气中PCBs的浓度？于是，从模型的角度模拟了几个典型热工业源产生的UP-PCBs、电子垃圾产生的PCBs（e-PCBs）和历史生产和使用遗留的PCBs（IP-PCBs），探讨这些不同来源的PCBs在不同场景下对总PCBs相对贡献，模拟的结果是在不久的将来UP-PCBs很有可

能成为PCBs的主要来源。

于是乎，此次全国采样的目的就是探明目前我国大气中的PCBs是

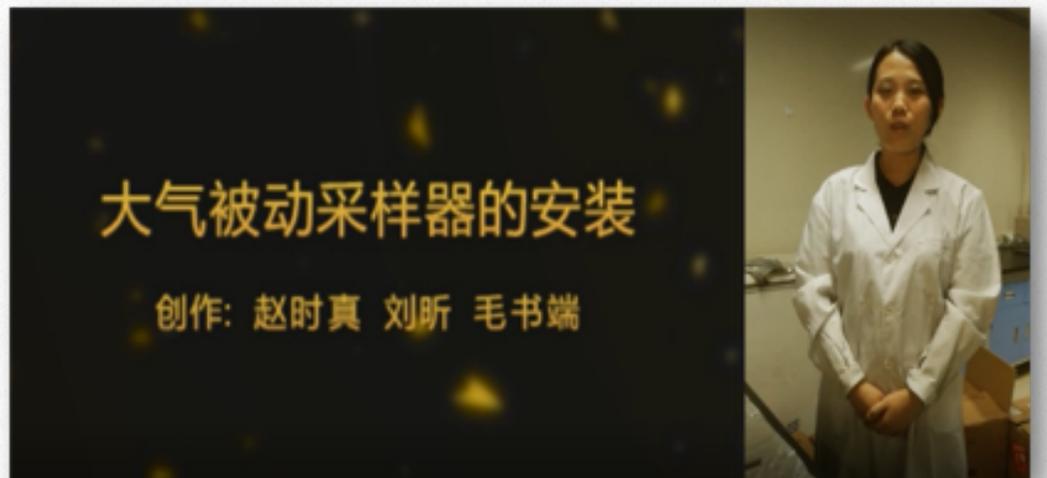
由IP -

PCBs还是UP-PCBs主导，也算是博士工作的延续。

接下来，开始了紧锣密鼓的采样前期准备阶段。作为一个博士阶段从来没有进过实验室的小白，我都佩服张老师居然放心把这么重大又艰巨的任务交给我。首先，要感谢的是美丽又温柔的刘昕小姐姐，一边云淡风轻地跟我说这些实验都很easy，一边教导我如何抽提PUF、应该找谁定制采样器等等。在准备采样说明的过程中，我们仨（作者见图1）还录制了一个大气被动采样器的组装说明，主要是为了方便志愿者们参照安装，顺便造福以后的

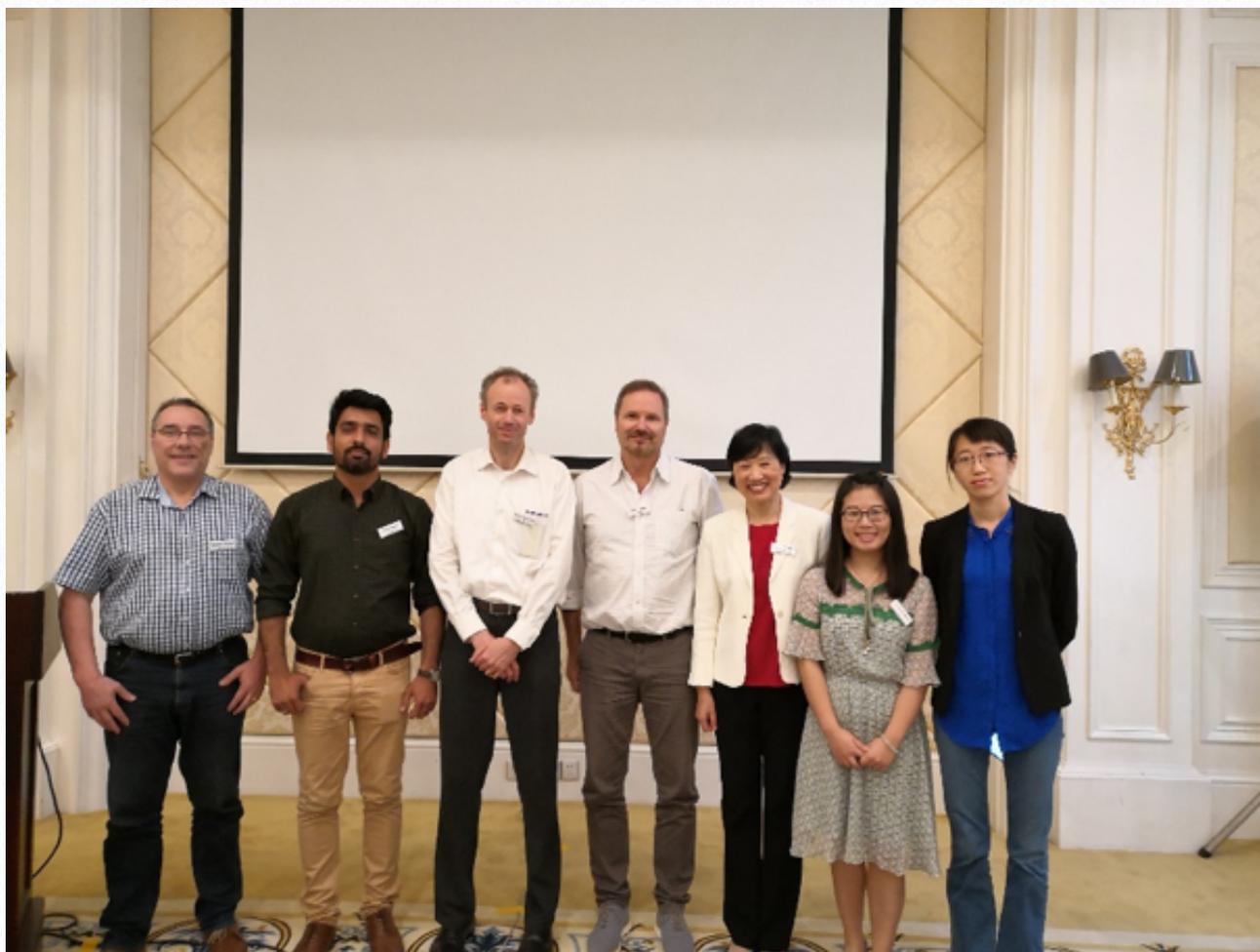
的师弟师妹。但在实操过程中，发现其实图文并茂的采

样说明纸质版更实用些。为了赶在气象条件比较稳定的9月份启动采样，我没日没夜的加班加点准备采样材料，这是和常年坐在计算机面前跑模型完全不同的体验，身体会疲惫，斗志却昂扬。



于是乎，此次全国采样的目的就是探明目前我国大气中的PCBs是由IP-PCBs还是UP-PCBs主导，也算是博士工作的延续。

关于采样地点的选择和设计，是让人很纠结的事情，人总会陷入贪多求全的怪圈。好在野外经验丰富的张老师和李老师提点，最后确定了三类采样点，城市点、乡村点和不同类型的源区点，总共约60个采样点。借助老师们强大的朋友圈，征集到了一批人美心善的志愿者。最终寄出的采样器有一面墙



那么高，颇有淘宝卖家的既视感。为了保证样品质量，重要的点位我都尽量自己亲自去安装采样器，虽然奔波，却乐在其中，热心的人儿和怡人的风景总让你心里甜甜的。此处特别感谢一下娇娇哥，陪我跑遍了珠三角的点位，从香港鹤嘴到南岭天井山再到清远农家，都留下了我们的足迹；还有课题组的同窗们，好多人的家都成为了此次观测点。

其实大气被动采样装置的历史也不短了，从早期的半渗透膜被动采样装置（SPMD），到现在广泛使用的聚氨酯泡沫（PUF）作为采样介质。不管哪种被动采样装置，总绕不开我的博士导师Kevin和他的曾经的博士后Tom，他俩双剑合璧琢磨出了这种性价比高、操作简便的大气被动采样装置，让全球范围的大气持久性有机污染物观测得以实现。从2004年到现在，Tom的全球大气被动观测网（Global Atmospheric Passive Sampling network, GAPS）一直在稳定运行，可谓将一件事做到了极致。

此次，SETAC A/P会议上，有幸见到了Tom和Rainer，分别是大气和水体被动采样的骨灰级玩家。虽然我们中间隔了N届，但好歹曾经同拜一个师傅Kevin门下，两位学长对我也是格外照顾，此次会议作Presenter的机会坚持要让给我们这些年轻人。Tom更是贴心地一字一句地



迅速积累了丰富的野外采样和仪器分析经验，也越来越明白“纸上得来终觉浅，绝知此事要躬行”的含义。

叮嘱我每一个要点应该从哪几个方面去陈述，迅速被他圈粉了。我们此次讨论小组的名号GPS，兼有Global Passive Sampling和Global Positioning System的含义，是我提议的，得到了大家的一致赞同，不禁有点小得意。

本来计划一个季度的全国大气被动采样，在我的各种纠结下进行了3个季度，因为想看看季节变化，怕留有遗憾。结果采样周期的拖沓，导致了样品分析和成果产出整体的滞后。直至最近，才开始处理和分析数据。当然中间也没闲着，参与采集了一带一路沿线国家十余个国家的两百多个大气被动样品、全国28个站点两个季度的上千个主动大气样品，还有斯里兰卡的沉积柱样品等等，同时跟着重点研发项目把所有POPs类化合物都

测了一遍，迅速积累了丰富的野外采样和仪器分析经验，也越来越明白“纸上得来终觉浅，绝知此事要躬行”的含义。

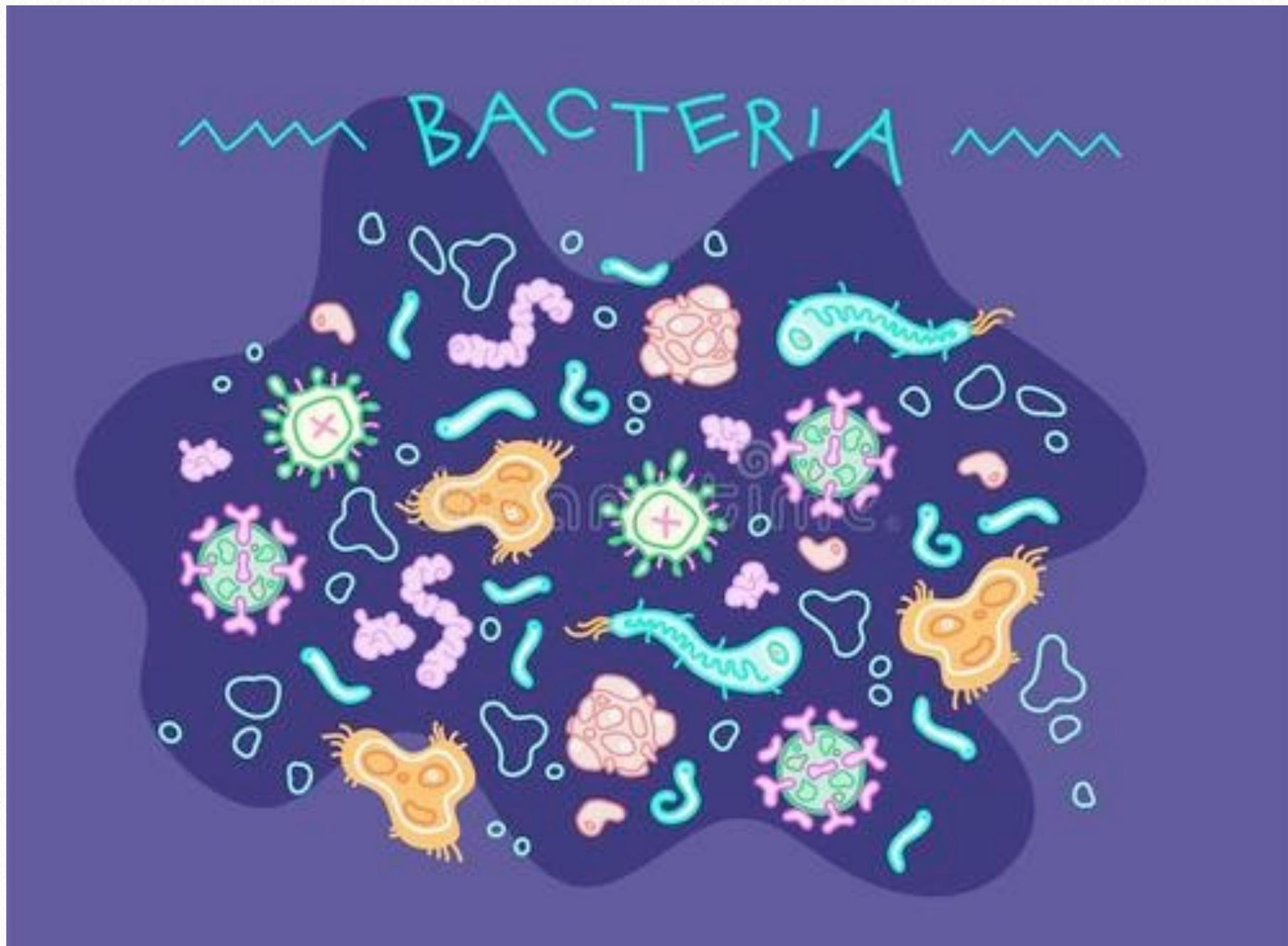
三年又三年，感觉又读了一个博士。希望接下来能不忘初心，先搞清楚我国大气中PCBs的主导源的问题。

2019-6-23 23:06@GIG

# Discussion

## PAHs污染的土著微生物强化修复：关于构建功能菌群的思考

李继兵



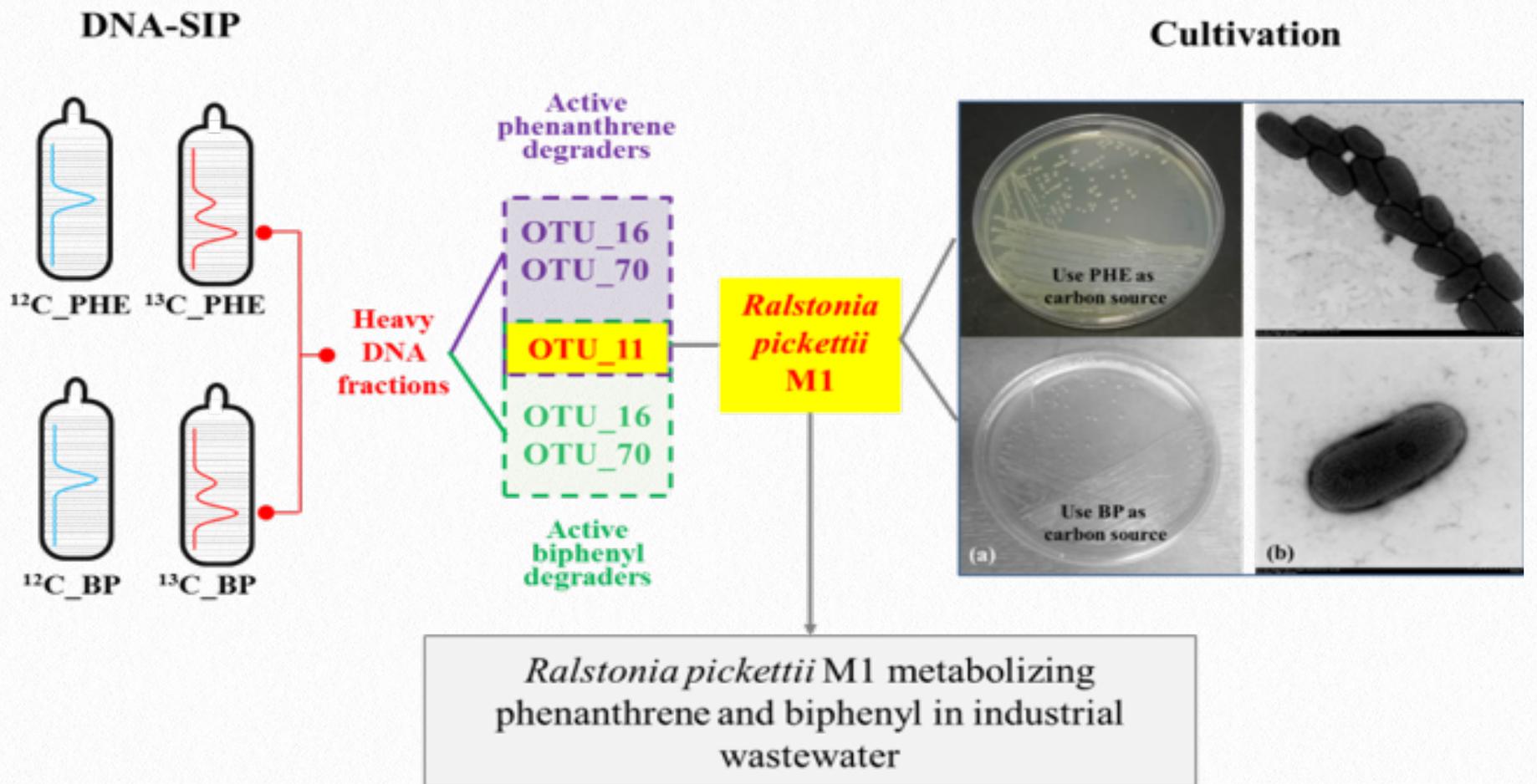
微生物降解是去除环境中PAHs最有效的途径 (Bento et al., 2005)。在受污染的环境中，PAHs可以被土著微生物降解而自然衰减。当污染环境中的土著微生物降解能力不足时，可通过从该环境中分离具有较强污染

物降解能力的土著微生物，经过扩大培养，再接种到原环境，以提高污染物降解效率 (Li et al., 2018; Ueno et al., 2007)。这就是土著微生物强化技术，在环境修复方面具有巨大的应用潜力 (Nikolopoulou et al.,

2013)。研究表明，土著微生物强化技术能够显著提高PAHs的矿化速率，同时改变原体系中微生物的群落结构。然而，尽管通过引入土著功能微生物能够显著增强生物修复的效果，但目前对所引入的土著微生物在生物修复过程中作用机理尚不了解，有待于进一步研究。

目前对所引入的土著微生物在生物修复过程中作用机理尚不了解，有待于进一步研究。

在前期研究中，我们通过DNA稳定同位素探针（DNA-SIP）和高通量测序技术，对石油污染水体中参与菲降解过程功能微生物种群进行原位探查，并将探查结果与室内培养分离实验结果相对照，成功确认、分离出一株在污染水体中原位降解菲的高效菌株—*Acinetobacter tandoii* LJ-5 (Li et al., 2017)。紧接着，我们将这株菌株加入到石油污染水体中，构建土著微生物强化实验体系，借助DNA-SIP和高通量测序技术，研究了该体系中LJ-5的菲降解能力和其对土著菲降解微生物群落多样性的影响。实验结果表明，LJ-5的土著微生物强化技术能够显著提高菲的生物降解效率。但是让我们感到意外的是，LJ-5并没有直接参与污水中菲的降解，它的主要作用是改变了原体系中的菲降解功能微生物的群落结构，增加了功能微生物群落的多样性 (Li et al., 2018)。由于这个结果和我预期的不一样，我们后面又补做了几个实验。我们将一株分离于电子垃圾处理厂污水的菲和联苯降解菌株M1 (Li et al., 2019) 添加到污染水体中，构建了相应的实验体系，研究了菌株M1的菲（PHE）和联苯（BP）降解能力和其对土著降解功能微生物群落多样性的影响。这次的结果和我预期的一样，在M1的土著微生物强化实验中，M1不仅能够通过改变原体系中的降解功能微生物群落的结构和多样性，还可以直接参与有机污染物降解过程，提高污染物的生物



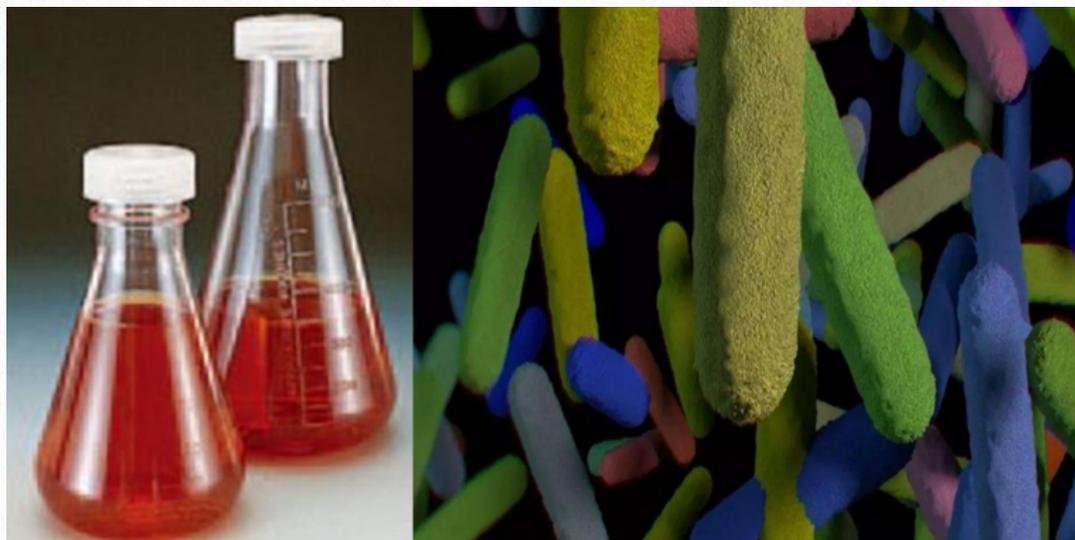
DNA-SIP和富集分离纯培养技术鉴定分离功能微生物示意图

该结果有助于加深对污水处理中土著微生物强化技术作用机制的理解，为污染水体的生物修复提供了理论指导。

降解效率。该结果有助于加深对污水处理中土著微生物强化技术作用机制的理解，为污染水体的生物修复提供了理论指导。

考虑到在实际环境条件下，一些具有原位降解功能的微生物可能不具有异位降解能力，在纯培养条件下对污染物未表现出降解能力。我开展了以下实验，采用SIP、高通量测序、qPCR等技术，对石油污染水体中参与原位联苯降解的功能微生物菌群进行探查，并将探查的功能微生物与室内培养筛选菌株结果对照，获得一株在污染水体中参与原位联苯降解的菌株LJ-33。让人惊讶的是该菌株却不能在室内纯培养条件下对联苯进行降解，尽管我设置了多种培养基和多种培养条件，得到的都是这个结果。鉴于此，我将这株菌称之为参与了污染物降解的非降解菌。为了进一步验证该非降解菌在原位条件下是否参与联苯的生物降解，将LJ-33加入到原石油污染水体中进行土著微生物

强化实验。实验结果表明，添加该菌株不仅可以提高污染物的生物降解效率，其自身也能够参与联苯的生物降解。



鉴于以上的几种结果，我们能够为PAHs降解功能菌群的构建提供哪些有用的建议呢？当前研究者大多

是通过富集分离出多种优势或关键降解菌（一般为5个左右），然后将这些菌混合在一起构建成菌群再接入到实验体系中，以达到修复污染环境的目的。根据我们的结果，我觉得在构建功能菌群的时候，不仅仅需要有高效的降解菌株（如上述的LJ-5和M1），还需要添加非降解菌（如LJ-33）。在整个功能菌群中，降解菌在实验体系中可能并不参与污染物的生物降解；而非降解菌却可能通过直接降解或间接促进菌群降解，在污染物原位矿化过程中发挥重要功能，提高修复效率 (Xu et al., 2018)。该思路可为污染水体中PAHs降解功能菌群的构建提供全新的认识，同时也给石油污染水体生物修复提供技术支持和理论依据。

我分离到了很多菌株，既有降解菌，也有非降解菌。但最近的精力都需要放在生物炭、重金属有机物复合污染、肠道功能微生物、单细胞上，等有时间了，我也想构建个功能菌群，选用一些降解菌和非降解菌，借助DNA-SIP、宏基因组、转录组、蛋白组等手段，深入探究功能菌群的生物强化修复机制，为污染场地的微生物修复提供有价值的参考数据和技术支撑。

#### 参考文献：

Bento, F.M., Camargo, F.A., Okeke, B.C. and Frankenberger, W.T., 2005. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresour. Technol.* 96(9), 1049-1055.

Li, J., Luo, C., Song, M., Dai, Q., Jiang, L., Zhang, D. and Zhang, G., 2017. Biodegradation of Phenanthrene in Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Wastewater Revealed by Coupling Cultivation-Dependent and -Independent Approaches. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3391-3401.

Li, J., Luo, C., Zhang, D., Cai, X., Jiang, L. and Zhang, G., 2019. Stable-isotope probing enabled cultivation of the indigenous strain *Ralstonia* sp. M1 capable of degrading phenanthrene and biphenyl in industrial wastewater. *Appl. Environ. Microbiol.*, AEM.00511-00519.

Li, J., Luo, C., Zhang, D., Song, M., Cai, X., Jiang, L. and Zhang, G., 2018. Autochthonous bioaugmentation modified bacterial diversity of phenanthrene degraders in PAH-contaminated wastewater as revealed by DNA-stable isotope probing. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2934-2944.

Nikolopoulou, M., Pasadakis, N. and Kalogerakis, N., 2013. Evaluation of autochthonous bioaugmentation and biostimulation during microcosm-simulated oil spills. *Mar. Pollut. Bull.* 72(1), 165-173.

Ueno, A., Ito, Y., Yumoto, I. and Okuyama, H., 2007. Isolation and characterization of bacteria from soil contaminated with diesel oil and the possible use of these in autochthonous bioaugmentation. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 23(12), 1739-1745.

Xu, X., Zarecki, R., Medina, S., Ofaim, S., Liu, X., Chen, C., Hu, S., Brom, D., Gat, D., Porob, S., Eizenberg, H., Ronen, Z., Jiang, J. and Freilich, S., 2018. Modeling microbial communities from atrazine contaminated soils promotes the development of biostimulation solutions. *The ISME journal*.

# Discussion

## 饮用水中的亚硝胺及关于这类化合物的一点思考

陈文文 金彪



亚硝胺是一类新型污染物，结构通式为 $R_1(R_2)N-NO$ 。这类化合物具有亚硝基结构，因此也被称为N-亚硝基化合物。动物实验证明，亚硝胺对于几乎所有的啮齿动物都具有毒性和致癌性，致癌机理为烷基基团使DNA烷基化。由于烷基基团的结构不同，不同的亚硝胺可对不同的动物器官具有靶向性致癌作用。尽管没有确切的人类致癌证据，但是已有职业接触或非故意接触而导致人类

致癌或死亡的实例发现。因此，这是一类危险的应给与足够关注的污染物。

人类对于亚硝胺的认识始于上世纪五十年代。由于检测水平的限制，在这一时期对于这类化合物的研究较少。1980年，在火箭发射场地的地下水发现了高达 $\mu\text{g/L}$ 的亚硝基二甲胺（NDMA），且NDMA的出现与火箭燃料的使用有关。因此，NDMA开始被认为是一类与工业生产活动相关的非故意排放化

由于很多国家是直饮水系统，一旦饮用水末端出现亚硝酸胺，这类化合物会直接影响人类的饮水安全，因此，这引起了公众的广泛关注。

合物。亚硝酸胺真正引起研究人员的重视是在20年代初，主要研究的团队为斯坦福大学的Mitch教授的课题组。他们发现在饮用水的消毒过程中会产生不同种类和浓度的亚硝酸胺。由于很多国家是直饮水系统，一旦饮用水末端出现亚硝酸胺，这类化合物会直接影响人类的饮水安全，因此，这引起了公众的广泛关注。消毒是杀灭水体中的致病微生物、防止以水为介质的传染病的传播的重要工艺和不可缺少的措施。目前最常见的饮用水消毒方式为氯消毒，其次为氯胺消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒和紫外消毒等。

氯气消毒始于19世纪初，是应用时间最长，应用范围最广的消毒方式，目前我国有超过90%的自来水厂都是采用氯气发生器产生的氯进行水消毒作为饮用水消毒的最后一道工艺。氯气消毒的机理是，当氯气加入水中会生成次氯酸（HOCl），HOCl分子小，呈电中性，易扩散到细胞内部从而杀死细菌。氯消毒具有持久性，消毒后能维持一段时间的余氯浓度；尽管投加方便，成本低。但是这种消毒方式也具有很大的缺陷。第一个缺陷是水处理消毒后的余氯有可能会排入自然水体，而余氯的存在对水生生物具有未知的破坏性。第二个缺陷是，余氯会与水体中残存的有机物发生反应，生成消毒副产物（DBPs, disinfection byproducts）。自上世纪七十年代起，美国环保局调查发现经过氯消毒后饮用水普遍形成了三卤甲烷（THM, trihalomethanes）。自氯气消毒普及以来，已检出有超过700余种的消毒副产物。该消毒方式的安全性收到了质疑。这也催生了其他消毒技术的发展与应用。

氯胺消毒的使用是为了遏制饮用水中三卤甲烷等消毒副产物的浓度而逐渐发展起来的。氯胺包括一氯胺、二氯胺和三氯胺，

消毒机理主要是穿透细胞膜，是致病菌细胞内核酸变性，阻止蛋白质的合成从而杀灭微生物，具有稳定性好，可以在供水管路中持续较长时间的优点；且这类消毒所产生的挥发性消毒副产物要少于氯消毒。但是，近年来的研究发现，氯胺消毒可能会生成致癌性更高的含氮消毒副产物，比如亚硝胺。其他的较为常用的消毒方式如二氧化氯消毒，由于反应的半衰期短，因此主要作为预氧化剂出现在饮用水消毒的前期，以避免其消毒副产物 $\text{ClO}_2$ -和 $\text{ClO}_3$ -对饮水人群的伤害，其应用具有特异性和选择性；紫外线和臭氧消毒则无法在输水管网中持久存在，因此无法满足饮水安全的基本要求而较少使用。

在以上的消毒过程中，氯胺消毒是生成亚硝胺的最主要消毒方式，其次为氯化消毒。所有消毒剂生成亚硝胺的过程中都需要前体化合物的存在。饮用水处理包括四个主要的过程（图1

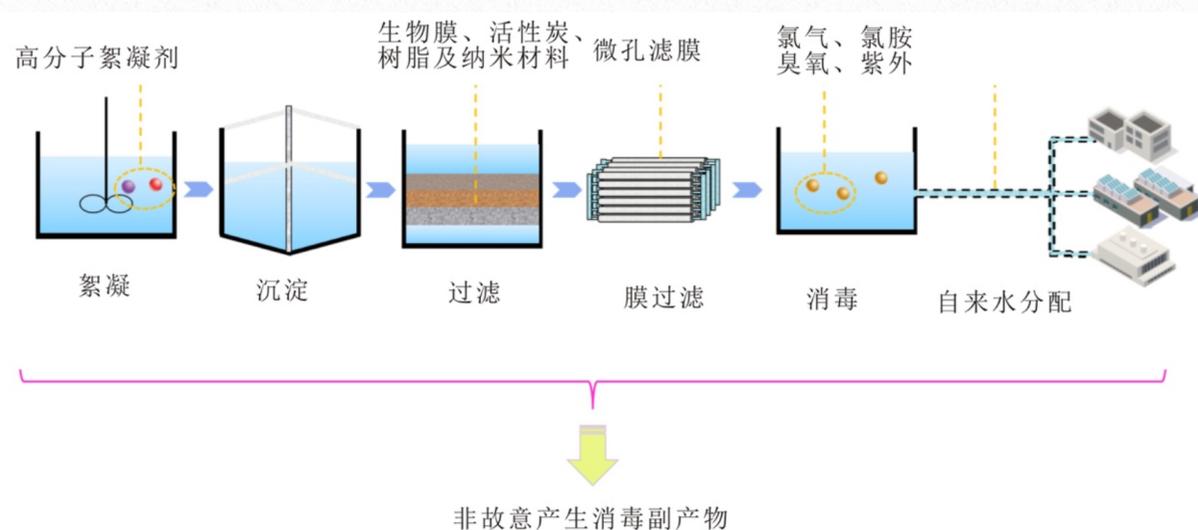


图1 饮用水处理过程图示(Ding et al., 2019)

所示)，絮凝、沉淀、过滤和消毒。在絮凝过程中加入的絮凝剂以及过滤过程中的离子交换树脂，都有可能是DBPs的前体化合物；此外，源水是否清洁、有无受到污水排放的影响、源水中含有的溶解性有机质的种类和含量，也会对消毒副产物生成的类别和含量造成影响。研究人员还发现，在自来水分配的过程中，距离饮用水厂最远距离的饮用水末端中亚硝胺的含量最高，表明饮用水的输送本身也会影响DBPs的生成(Zeng and Mitch, 2016)。

迄今为止，尚无一种既有效又安全的消毒方式，能同时杀灭微生物和控制消毒副产物的产生。考虑到具体的地区来看，我们在前期的研究中发现珠三角地区的河水饮用水源普遍污染严重，且多受到上游城市污水排放的影响，影响程度则与饮用水源的保护力度、所处位置有关。同样的情况也出现在长江流域。从前期调查的珠三角地区主要城市的饮用水中亚硝胺的含量情况来看，不同的城市略有差别，但均值也多高于 $10 \text{ ng/L}$ 。而美国EPA的报告指出，当饮用水中NDMA的含量在 $7 \text{ ng/L}$ 时，其对饮水人群的终身致癌风险为 $10^{-5}$ 。饮用水源本身就

含有亚硝胺，以及NDMA的高水溶性、极低吸附性所导致的饮用水处理过程无法有效去除、甚至有可能生成，是可能的主要原因。这也使得NDMA具有了持久性可迁移性有机物（PMOCs）的特性(Reemtsma et al., 2016)。我国上海市已经开始将NDMA纳入到饮用水污染控制指标中的一项，所给出的含量阈值为200ng/L。如何保障饮水安全，可能是未来数年水科学和水工程研究人员的一项重要挑战。

人类参与的水循环有几个步骤，包括自来水-水消费-污水处理-排入自然水环境。当自来水中产生了亚硝胺时，一方面会对水消费者产生未知的健康风险，另一方面也可能随着水循环排入污水厂，在污水处理过程中消除/生成，随后进入自然环境。研究发现，不同的污水处理厂中亚硝胺的种类、含量差异较大(Krauss et al., 2009)。有部分研究和少量不确切证据证明工业活动也可能是造成污水处理厂中亚硝胺高异常的主要原因。但是关于亚硝胺的来源尚缺乏研究。张干研究员在指导我们的工作提出，在不同的工业过程，尤其是涉及到高含氮化合物的工业过程中，可能会涉及亚硝胺的生成。如果能将生活污水、不同种类工业废水中亚硝胺的源成分谱进行研究，同时将排放与环境进行对比，可能对亚硝胺的行为研究具有重要意义。在这个思路的指导下，我们进行了研究的设计与数据的分析整理。结果发现，亚硝胺也属于一类特定情况下非故意排放的化合物。因此，除了是消毒副产物这一身份外，亚硝胺可能还存在更多的排放可能。由于这类化合物的环境行为的研究还十分缺乏，关于这类化合物的环境命运的研究还应更加深入。亚硝胺的生成和降级机理复杂。在未来，单体稳定同位素技术有望成为研究亚硝胺环境命运的重要手段。这也是最开始张老师给我们提出来的研究设想，是我们主攻的方向之一。关于亚硝胺的单体稳定同位素技术已有成熟的方法，该方法由瑞士联邦水产科学技术研究所的Thomas B. Hofstetter教授的课题组开发，他们首先建立了基于GC-C-IRMS技术检测NDMA、NDEA、NPYR等7种亚硝胺化合物中C、H、N三种单体稳定同位素的分析测试方法，并将该方法应用于纯水的室内实验中，以研究在前体化合物存在情况下亚硝胺的氯胺化生成过程中的同位素分馏效应(Spahr et al., 2017a, 2017b, 2015)。从结果上来看，亚硝胺的生成主要发生氮的同位素分馏，而未发现碳和氢的同位素分馏效应。因此我们推测，关于亚硝胺的单体稳定同位素的研究，还应着重发展多维稳定同位素技术。

## 参考文献:

- Ding, S., Deng, Y., Bond, T., Fang, C., Cao, Z., Chu, W., 2019. Disinfection byproduct formation during drinking water treatment and distribution: A review of unintended effects of engineering agents and materials. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.024>
- Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J., 2009. Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Water Research* 43, 4381–4391. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.048>
- Reemtsma, T., Berger, U., Arp, H.P.H., Gallard, H., Knepper, T.P., Neumann, M., Quintana, J.B., Voogt, P. de, 2016. Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds—Water Contaminants That Slip Through. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10308–10315. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03338>
- Spahr, S., Bolotin, J., Schleucher, J., Ehlers, I., von Gunten, U., Hofstetter, T.B., 2015. Compound-Specific Carbon, Nitrogen, and Hydrogen Isotope Analysis of N-Nitrosodimethylamine in Aqueous Solutions. *Analytical Chemistry* 87, 2916–2924. <https://doi.org/10.1021/ac5044169>
- Spahr, S., Cirpka, O.A., von Gunten, U., Hofstetter, T.B., 2017a. Formation of N-Nitrosodimethylamine during Chloramination of Secondary and Tertiary Amines: Role of Molecular Oxygen and Radical Intermediates. *Environ. Sci. Technol.* 51, 280–290. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04780>
- Spahr, S., von Gunten, U., Hofstetter, T.B., 2017b. Carbon, Hydrogen, and Nitrogen Isotope Fractionation Trends in N-Nitrosodimethylamine Reflect the Formation Pathway during Chloramination of Tertiary Amines. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13170–13179. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03919>
- Zeng, T., Mitch, W.A., 2016. Impact of Nitrification on the Formation of N-Nitrosamines and Halogenated Disinfection Byproducts within Distribution System Storage Facilities. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2964–2973. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05668>

# Specially Invited

## 全氟与钢琴

赵祯



我已经四天没有下楼了。要不是大顺子幼儿园的儿童节活动，我可能真的要在电脑前长毛了。一周以来，每天天一亮就醒，晚上很晚也睡不着，焦虑……

去年春天，李琦路老师的学生程相会，被借来做了一个我自己都害怕的工作：海水中全氟有机物的非靶向定性。我找不到方便的QTOF，联系不上空闲的Orbitrap，了解到娘家有机室有一台FT-ICR，硬着头皮赌了一

把，把程送到广州去做高分辨。全氟有机物的非靶向定性，是近几年的热门，已有不少ES&T发表，生态中心一众大牛追得很紧，尤其机场和全氟化工区是热点地区。去年与中海油一位好友聊天，偶然了解到全氟的重要应用领域---水成泡沫灭火剂（AFFF），在海上钻井平台及海岸带石油化工区均有储备，猜想近海特别是半封闭渤海多少应该能检出点东西。利用在唐建辉和田崇国两位老

电脑里的这些数据，从不说话，却总是那么烫手，不忍直视。

师的帮助下，收集到的渤海和沿岸河流的一些表层水样品，我把这项艰巨，重大，可能毫无结果的工作压在了一个弱不禁风，和我一样瘦的小姑娘身上。

曾经，程必然也和我一样痛苦。大家都用QTOF或者Orbitrap做，我们却用了FT-ICR。周围所有人不懂这台仪器，不了解前处理方法，不会分析结果，没有人可以咨询请教，蒙着双眼缝扣子，想不扎手都很难。被扎了无数次手的程在拿到结果后，又被一块巨石砸晕了：这是什么呀？海量的数据，任性的软件，不可靠的结果！仪器分析完成后的一年，程经历了毕业，就业，我进行了工作的调动，天津和上海无数次的奔波。电脑里的这些数据，从不说话，却总是那么烫手，不忍直视。

终于，我有时间，也不得不去面对它了。

这TM都是些什么玩意儿？

峰，峰，全是峰，没有我要的峰。

这一周，我无数次地想，我输了。

还有一个人，也很痛苦，那就是一天一哭地大顺子。

每天下午回家，他都很不开心，因为妈妈会逼他练琴。他尽量拖延时间，到七点，到八点，到九点。“顺顺，练琴！”“顺顺，练琴！”“顺顺，练琴！”“第四编了，去练琴！”……在我忍无可忍把他的屁股逼到琴凳上之后，他开始仰起脖子，放声大哭。然而紧接着是我劈头盖脸，软硬兼施的批评和辱骂。“我再也不要你了！”“我再也不练琴了！”一双小手猛地砸向琴键，琴却一

声不吭。“闭嘴，不准再哭了！你不哭了，妈妈就抱你。”这个又黑又瘦又小的身躯突然冲过来，世界瞬间安静了。

要练的只有两首曲子，《粉刷匠》和《兔子乖乖》。大顺子可能不知道，这两个所有中国小朋友美好的童年记忆，在他这里却是铭记一生的噩梦。我也没有想到，这两首破儿歌，怎么这么难啊！《粉刷匠》，整首的跳音，结尾的和弦，小朋友的手还够不到。《兔子乖乖》，跨了四个音区，指法和音不固定，两只手要在琴键上跑来跑去，两段对话，左手的伴奏还不一样。

我把自己的焦虑或多或少发泄在了这个不满五岁的小朋友身上。

打印了四篇ES&T，一篇蔡亚歧的小清河，一篇Alice Field的机场，一篇刘锦霞的石油泄露区，一篇Jonathan Martin的长江鱼。原本以为，大家找的物质应该大差不差吧，事实上各有特色，而且动不动就30, 40 classes, more than 100 compounds。全氟的有机物，碳原子数在0-40之间，氟原子数在0-40之间，氢原子数在0-40之间，氧原子数在0-10之间，硫原子数在0-4之间，氮原子数在0-4之间，还有一些含氯的物质。起初不了解Bruker的软件，直接设置原子上限为C40F40H40，我的妈呀，一堆氮氮氮氮，没有氟。回头看文章，有的不含氮，有的不含氢，有的只含硫氧，于是，在设置原子上限时，标记N0或H0，又是一堆，无从下手。再看文献，找规律，氟原子与氢原子数相加是两倍的碳原子或者碳原子加2（脂肪族取代）。在软件给出的物质里找，一个，又一个，这么多，翻出文献SI对比，不是，不是，都不是。这一类F都是奇数，而我找的氟都是偶数，这一类是NO<sub>2</sub>，我找的是N<sub>2</sub>O，给不出合理的结构式和出现过程。我也想两只手砸在键盘上。又回到文献，把每一类物质的原子规律写下来，一类一类地找，这下很好，没有那么多东西了，结果一栏，一片空白。

书到用时方恨少！想起本科时候，听说有机化学的老师一个班要挂三分之二，而且过了的同学基本在60分左右徘徊。庆幸自己不是化院的，可以不学。听说生物化学笔记比书还厚，老师不划重点，不认真上课，挂科百分之百。庆幸自己不是生命的，不用去学。真应了那句话：出来混，欠的迟早是要还的。真是活该，少壮不努力，老大徒伤悲！没有鉴定物质的知识储备和经验，我只能看到一个物质回头翻一遍文献，看到一个物质，回头翻一遍文献。再

加上自己头脑不够灵光，在得知夸克之父盖尔曼去世之后，真想跟妈妈说，你怎么生我这么早，让我与伟大物理学家的转世失之交臂。

大顺子，也生早了。

已经九点了，还没有练琴！“快，棒棒冰已经从冰箱里拿出来了，练完正好吃！”“练完了我在网上给你买最爱吃的糖！”《粉刷匠》勉强通过。《兔子乖乖》，第一小节，还行，第二小节没接上，咧嘴，哼唧，第三小节，弹错了，第四小节，左顾右盼认不清了，第五小节，找不着键了。“看准快弹，把手指头立起来！”一句话还没说完，大顺子仰起脖子，扒着琴键，大哭起来！此情此景，又急又气的我突然想起一句诗：曲项向天歌。“小顺顺，你哭什么？！不就是弹错了吗，改了不就完了！”“啊~”哭得更凶了！“小顺顺是不是不能犯错？”满脸泪水的小朋友点点头。“怎么可能有不犯错的小朋友？！谁都会犯错。”哭声小了。“来，妈妈抱抱。”安静了。“不犯错就学不到新东西。弹错了就赶紧改过来。妈妈也会犯错，你不是也批评妈妈嘛？我们都是在犯错中成长。调整一下，咱把它弹完。”磕磕绊绊练了两遍，我说，“宝宝先睡觉吧，我再干会儿活”。他一句话不说，把玩具和睡前故事搬到写字台边的床上。

我抱着比正文还厚的SI，一个物质一个物质地找，可算是找到了一个。反思，FT-ICR可能不大适合做全氟鉴定，没有色谱柱做洗脱和纯化，打出来的东西实在太多，抬高了基线。只做了负离子，含氮氧的正离子没有出来。仅仅靠全扫去鉴定，跟大海捞针也没啥区别了。然而，还得硬着头皮往下做。科研，从来不是简单的。广州的大热天，一个屋的朋友们，在黑暗中互相倾诉，把自己和同伴从精神崩溃的边缘拉回来。在德国的冰天雪地，数着回家的日子，最放松的是周五晚上，一帮狗友，一醉方休。天津拥堵的外环线上，绿灯亮了，我还在发呆，忍无可忍的后车烦躁地狂按喇叭。去年六月，我带着大顺子去上钢琴的试听课，对老师说，这孩子没什么天赋，手指头还短，我对他没有太大的期望，就是想让他吃点苦，能坚持做一件事，不管遇到什么的困难。四个月后，大顺子完成了菲伯尔1，他的老师一见到他就很开心。渐渐地，菲伯尔2没啥难度了，被用来增强自信，加了哈农，拜厄和趣味儿歌。去琴房上课，遇到别的家长，这就是那个小朋友啊！后来搬家，重新找老师，试听了四个，

都说，慢下来，慢下来，打好基本功，不要着急考级。真的慢下来了，《粉刷匠》练了四周，《兔子乖乖》，练了三周。

坚持坚持坚持!不管遇到什么困难!

这一辈子，哪有什么容易的事情，越成长，越困难! 本以为打掉一个怪，哪知背

后还有大boss，本想庆祝翻过一座山，抬头看，又是一座山。

大顺子的启蒙老师不舍得他，说只要在天津，时间和地点你定，一定让孩子坚持下来。

最后，附上一张照片，大顺子的《拜厄钢琴基本教程》，被我撕过，补好了，爸爸又撕了一次，没法用了。我们的生活也像这本拜厄，千疮百孔中暗藏着美妙的旋律。



2019年6月1日于电脑和大顺子旁边