

2020.06

跬步集

不积跬步，
无以至千里。
-荀子



2020.06

跬步集

不积跬步，
无以至千里。
-荀子



Column

星辰.星尘



一大早醒来看了眼日历，猛然发觉这是个没有31日的6月，匆匆忙忙洗了把脸便背起电脑出了大门。照旧是不知道写点啥的专栏，照旧是拖到最后一天才对着屏幕愁眉苦脸的我。当然，还是有些新东西的，生活不能总是照旧，杂志亦然。

又是久违的“星光璀璨”的一期；有张老师和时真姐姐简明扼要的综述；有赵祯师姐深刻的科研感悟；还有新来博后，也是我的老乡李静师姐的全新方向，可谓篇篇精彩，字字珠玑。诚然，如此高质量的稿子也给到我十

足的压力，除了认认真真的再三校稿排版之外，这每期的专栏即使比不上这星光熠熠，也不能太“拉胯”了啊（笑）。

嗯，星星。转头看了眼还是照旧的“星爸爸”冰美式，无巧不成书，那就写写星星吧。

星辰语出《书·尧典》：“历象日月星辰。”古人眼中的星星可谓梦幻，距离产生美，甚至无知也带了一点浪漫的感觉。因为不了解，所以可以肆意地任想象遨游，托物言志，抑或遥寄情思。那遥远的漫天繁星，时明时暗的点点星光可以是“迟迟钟鼓初长

它不必如王侯将相般高高在上，却可以承担所有人最平凡的想象，和那些微小却有力的美好与梦想。

夜，耿耿星河欲曙天”的切切期待，可以是“天阶夜色凉如水，坐看牵牛织女星”的重重心事；亦可以是“星垂平野阔，月涌大江流”浩浩慨叹。虽说如路边的野花般不计其数，可没有了星辰的中国古代文学定会暗淡不少。即便是比不上太阳的万丈光芒和月亮的皎洁无暇，可这好像恰恰给了它一丝平易近人的“尘世”气质，谁人都抬首即见，甚至举手可摘：它不必如王侯将相般高高在上，却可以承担所有人最平凡的想象，和那些微小却有力的美好与梦想。

到了现代，从天文望远镜到火箭飞机，星星的距离仿佛被拉近了，人类变得更了解它们，甚至还有人造卫星——是的，人类竟然可以造出属于自己的星星。星星失去了其神秘的面纱，“沦为”星尘。跌到尘土里的星星仿佛坠入凡间的天使。随着研究的不断进步，我们甚至对于宇宙的起源都有了长足的认识，知晓了组成我们身体的主量元素其实在大爆炸后不久便被制造出来，不增不减，无尽循环。我们不过是原子排列组合的形式之一，元素的携带者和搬运工。长此以往，便有人指摘科学的进步坏掉了本有的浪漫，可真的如此么？自然不是。

你可能说这有什么浪漫的，我曾经也这样想。直到我读到了这句：“你身体里的每一粒原子，都来自一颗爆炸了的恒星。形成你左手的原子，可能和形成你右手的，来自不同的恒星。这是我所知的关于物理的、最有诗意的事情——我们都是星尘。”是啊，还有什么比这浪漫的么，我们不过此生生而为人，前世撒星光，未来亦是星辰。

康德说“世界上唯有两样东西能让我们的内心受到深深的震撼，一是我们头顶浩瀚灿烂的星空，一是我们心中崇高的道德法则”，而

我的校友温总理讲“仰望星空亦要脚踏实地”，就像本期三篇好文的作者一样，他们已是璀璨星芒，而我们可能尚属星尘，但只要积跬步，便定能至千里，放光亮。

Shooting for the moon, even if you miss, you will land yourself among stars.

可能不必了，因为我们本来就是星辰。

可能不必了，因为我们本来就是星辰。

主编伯龙

INVITED

持久性有机污染物长距离传输

张干 赵时真



持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是环境中最为典型的有毒有机污染物, 对生态环境和人体健康具潜在危害。2001年5月17日, 包括中国在内的127个国家和地区联合签署了旨在减少或消除 POPs 的《斯德哥尔摩公约》。2004年5月, 公约正式生效实施。POPs 具有毒性、难以降解、可产生生物蓄积, 往往通过空气、水和迁徙物种作跨越国际边界的迁移, 并沉积在远离其排放地点的地区, 随后在那

里的陆地生态系统和水域生态系统中蓄积。可见, 对人体健康和生态环境的危害, 以及长距离迁移和污染全球化属性, 是其成为全球环境问题、需人类社会共同应对的原因所在。大气长距离迁移是 POPs 全球扩散和生物地球化学过程的重要环节, 同其大气-地表交换过程密不可分, 因此, 相关研究事实上包括了对 POPs 的大气迁移和大气-地表交换 (源区排放、汇区沉降) 等两类环境过程的研究。目前主要通过固定站点连续观测、

目前主要通过固定站点连续观测、源区和受体区（每每为偏远地区）环境中POPs的观测和大气-地表交换（排放或沉降）、数值模式模拟等三条主要技术路线实现。

源区和受体区（每每为偏远地区）环境中POPs的观测和大气-地表交换（排放或沉降）、数值模式模拟等三条主要技术路线实现。由于青藏高原和亚洲季风的影响，我国POPs的大气长距离迁移的方向和季节变化，极大受控于东南季风和印度季风。因而，季风携带的POPs长距离大气迁移是包括我国在内的亚洲POPs大气传输的重要机制、区域特色。过去10年来，我国学者在POPs大气迁移方面的研究工作，主要围绕青藏高原、我国东部沿海地区开展，少量工作涉及南极地区。在基础理论、观测技术和数值模式方面亦有所贡献。

低挥发性POPs在大气中的气-粒分配及其长距离传输意义：

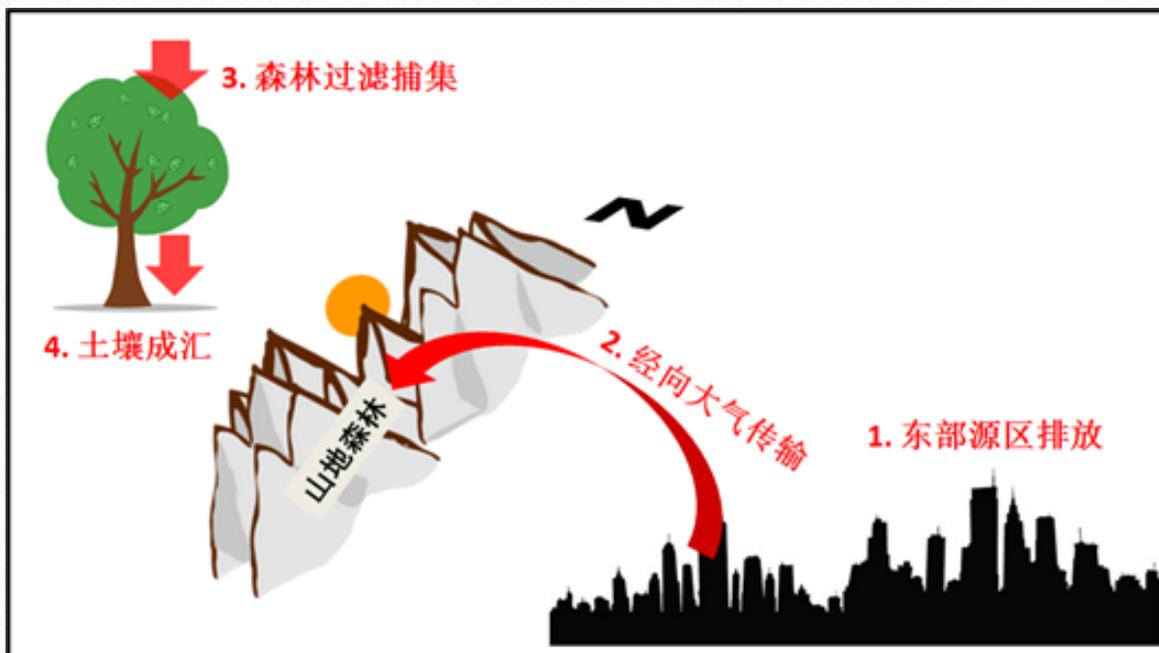
POPs在大气中的气-粒分配是影响POPs大气环境过程的重要机制。传统基于热平衡理论认为，POPs在气相和颗粒相间发生热平衡配分，可由正辛醇-空气分配系数（ LogK_{oa} ）等预测，依此，挥发性较差的POPs，如十溴二苯醚（BDE-209）将主要赋存在颗粒物上，并随颗粒物发生大气迁移。但是，哈尔滨工业大学李一凡等通过对我国及全球观测数据的分析，发现POPs的热平衡气-粒配分的只是真实环境中的特例，并提出以增加了干湿沉降过程的稳态模型来描述POPs的气-粒分配行为。在该模型中，POPs的气-粒分配系数不仅与 K_{oa} 有关，还是环境温度的函数。依该模型，对 $\text{LogK}_{\text{oa}} > 12.5$ 的化合物，其气-粒配分熵的对数值将恒定在-1.53，意味着即使是极低挥发性的POPs，也能以一定比例赋存于气相中，呈气态发生长距离大气迁移。由此他们认为，在偏远、低温的北极环境中观察到的BDE-209等的极低挥发性POPs，依然更多地来自气态迁移。该理论也被张庆华等在南极对PCBs的观测所进一步证实。

我国陆表大气POPs长距离迁移及其源-汇机制：

中国科学院广州地球化学研究所郑芊等对我国边远山地森林土壤中PCBs的采样观测发现，PCBs含量及其组成的空间分布在不同纬度带呈现出轻组分“南高北低”、重组分“北高南低”的特征，不支持理想的全球蒸馏与冷凝模型，而北方背景森林土壤中较高的重组分PCBs可能来自于境外对我国北方的大气传输。哈尔滨工业大学任南琪等对覆盖我国东部到西部的城市和背景土壤中PCBs的研究发现，我国环境中的PCBs组成呈现自东向西的“经向分馏”特征，表明PCBs存在自我国东部人口密集区向西部的扩散迁移。徐玥等通过数值模拟实验，发现自1948-2009年， α -HCH和 β -HCH在亚洲土壤中的残留区逐渐向我国中-西部和喜马拉雅南坡的山地森林生态系统转移，说明山地森林生态系统是我国POPs的长期“汇区”，且与季风边缘高度重合，显示季风是我国POPs经向迁移的重要营力指出POPs在季风携带下的大气迁移、降水、森林过滤和山地冷凝富集等作用，可能是造成POPs在森林土壤中累积成汇的综合原因。中国地质科学院刘咸德等观测到典型有机氯农药在青藏高原东缘山地剖面的冷凝富集规律，证实大气POPs在我国中西部地形急变带的大气沉降。刘昕等进一步对具良好植被垂直地带谱的贡嘎山不同海拔高度和植被带下土壤PCBs的分析，发现森林过滤作用—而非山地冷凝作用—是其主控机制，亦即，温度可能并非POPs在山地森林土壤中成汇的主控环境因子。郑芊等基于稳定同位素标记示踪的大气-地表交换现场实验新方法和装置，对海南尖峰岭热带雨林凋落物中PCBs的挥发与渗滤通量进行的为期一年的野外模拟实验，发现由于热带雨林中土壤腐殖层薄、降雨量大，PCBs向土壤中的渗滤通量显著高于向大气的挥发通量。以上在我国的数值模拟、野外观测和实验证据，均对“全球蒸馏假说”以地表温度差异为主要驱动力的观点提出了挑战。综合以上，我国陆表POPs的“源—汇”过程及相关机制，可能包括东部源区排放、大气经向传输、中西部山地森林过滤沉降、森林土壤残留成汇等四个重要环节，凸显山地森林生态系统在其中所扮演的关键角色，也表明我国中西部山地森林生态系统可能是我国陆表POPs长期归宿地和汇区。

印度季风和西风携带的POPs向青藏高原的迁移沉降：

中国科学院青藏高原研究所王小萍研究员等通过开展中低纬度的冰芯POPs历史记录的研究，明确了青藏高原的南部和北部的POPs分别来自南亚和欧洲的输出。中国科学院生态中



心江桂斌院士、王亚韡研究员等对青藏高原不同环境介质中的POPs观测研究，亦支持此结论。王小萍团队基于雅鲁藏布峡谷连续3年的高频观测，进一步发现印度季风是高原南部POPs跨境传输的驱动力，潜在来源贡献函数（PSCF）模型模拟表明POPs的季风传输路径主要为：1) 自印度东海岸经孟加拉湾北上输入高原南部；2) 自恒河平原随抬升气流跨越喜马拉雅山脉进入高原腹地。与高原南部不同，高原北部大气POPs的季节性波动与西风环流指数呈现较好的一致性，表明POPs自欧洲向青藏高原的输入主要是通过西风进行。近期，王小萍团队利用大气-雪冰POPs指纹特征确定了印度季风和西风对青藏高原的影响范围，分别为北纬33°和35°（化学边界），而33°-35°为季风和西风过渡区。其团队成员龚平等建立了适用于喜马拉雅山区的三级多介质逸度模型（Mountain-POP），量化了爬坡和山谷传输对有机氯农药（OCPs）和多氯联苯（PCBs）在青藏高原的总输入通量为2-100吨/年，山谷输送POPs的通量为高空翻越输入通量的5-10倍。

我国东部海岸带及邻近海区POPs的海-气平衡：

由于全球范围内POPs的禁用/限用，POPs的海—气交换方向可能发生倒转，使海洋由原先的大气POPs汇区，而成为大气POPs的（二次）源区，但该过程在全球海洋并非同步发生。依托我国科考航次，林田等对我国黄海、东海、南海的POPs海-气平衡动态进行了观测，发现我国海区的主要HCHs、DDTs化合物的海-气交换方向，已由沉降转为挥发，成为全球HCHs和DDTs的二次排放源。多项研究发现，我海岸带渔船防污漆中DDTs的非法使用，也可能是

形成海面DDTs挥发的重要原因。在北印度洋，黄玉妹等以 α -HCH的 (+/-) 手性比值作为判识指标，判识低层大气中的 α -HCH有约30%来自二次挥发，说明陆地气团的POPs输送是影响其海-气交换的重要因素，而该海区的PCBs、HCB均呈现由海向大气的挥发，并存在由南亚次大陆向开放海的大气迁移趋向。李军等在西印度洋海区观测到大气-海表界面上多溴联苯醚 (PBDEs) 的“昼挥发-夜沉降”循环现象，可能与水柱中浮游生物作用的趋光性有关，这也是继英国学者发现东大西洋海面大气多环芳烃 (PAHs) 存在此现象以来，再次在寡营养海域获实地验证，丰富了对POPs大气-海表交换的认识。

我国对南极和北极POPs污染的探索：

作为偏远极寒地区，南极和北极POPs大气迁移研究以及全球气候变化与POPs生物地球化学研究的热点地区。中国科学院生态环境中心张庆华等人在南极乔治王岛中国长城站进行了连续三年的大气POPs观测，证实该站PCBs和PBDEs (除BDE-209外) 主要受控于长距离大气迁移，而非来自长城站自身设施的污染。在北极，马建民等分析了1990年代以来大气POPs含量并与经模式模拟的气候变化对北极大气POPs影响的结果相比较，证实北极变暖已导致北极地表环境的POPs化合物重新释放进入大气中。

参考文献：

- 1.Li, Y. F.; Ma, W. L.; Yang, M., Prediction of gas/particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in global air: A theoretical study. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2015, 15 (4), 1669-1681.
- 2.Li, Y.-F.; Qiao, L.-N.; Ren, N.-Q.; Sverko, E.; Mackay, D.; Macdonald, R. W., Decabrominated Diphenyl Ethers (BDE-209) in Chinese and Global Air: Levels, Gas/Particle Partitioning, and Long-Range Transport: Is Long-Range Transport of BDE-209 Really Governed by the Movement of Particles? *Environmental Science & Technology* 2017, 51 (2), 1035-1042.
- 3.Wang, P.; Li, Y.; Zhang, Q.; Yang, Q.; Zhang, L.; Liu, F.; Fu, J.; Meng, W.; Wang, D.; Sun, H.; Zheng, S.; Hao, Y.; Liang, Y.; Jiang, G., Three-year monitoring of atmospheric PCBs and PBDEs at the Chinese Great Wall Station, West Antarctica: Levels, chiral signature, environmental behaviors and source implication. *Atmospheric Environment* 2017, 150, 407-416.
- 4.Zheng, Q.; Nizzetto, L.; Mulder, M. D.; Sanka, O.; Lammel, G.; Li, J.; Bing, H.; Liu, X.; Jiang, Y.; Luo, C.; Zhang, G., Does an analysis of polychlorinated biphenyl (PCB) distribution in mountain soils across China reveal a latitudinal fractionation paradox? *Environmental Pollution* 2014, 195, 115-122.
- 5.Ren, N.; Que, M.; Li, Y.-F.; Liu, Y.; Wan, X.; Xu, D.; Sverko, E.; Ma, J., Polychlorinated biphenyls in chinese surface soils. *Environmental Science & Technology* 2007, 41 (11), 3871-3876.

6. Xu, Y.; Tian, C.; Ma, J.; Zhang, G.; Li, Y.-F.; Ming, L.; Li, J.; Chen, Y.; Tang, J., Assessing Environmental Fate of β -HCH in Asian Soil and Association with Environmental Factors. *Environmental Science & Technology* 2012, 46 (17), 9525-9532.
7. Xu, Y.; Tian, C.; Zhang, G.; Ming, L.; Wang, Y.; Chen, Y.; Tang, J.; Li, J.; Luo, C., Influence of monsoon system on alpha-HCH fate in Asia: A model study from 1948 to 2008. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 2013, 118 (12), 6764-6770.
8. Chen, D.; Liu, W.; Liu, X.; Westgate, J. N.; Wania, F., Cold-Trapping of Persistent Organic Pollutants in the Mountain Soils of Western Sichuan, China. *Environmental Science & Technology* 2008, 42 (24), 9086-9091.
9. 刘咸德; 郑晓燕; 王宝盛; 江桂斌, 持久性有机污染物被动采样与区域大气传输 科学出版社 北京, 2015.
10. Liu, X.; Li, J.; Zheng, Q.; Bing, H. J.; Zhang, R. J.; Wang, Y.; Luo, C. L.; Wu, Y. H.; Pan, S. H.; Zhang, G., Forest Filter Effect versus Cold Trapping Effect on the Altitudinal Distribution of PCBs: A Case Study of Mt. Gongga, Eastern Tibetan Plateau. *Environmental Science & Technology* 2014, 48 (24), 14377-14385.
11. Liu, X.; Ming, L.-L.; Nizzetto, L.; Borga, K.; Larssen, T.; Zheng, Q.; Li, J.; Zhang, G., Critical evaluation of a new passive exchange-meter for assessing multimedia fate of persistent organic pollutants at the air-soil interface. *Environmental Pollution* 2013, 181, 144-150.
12. Zheng, Q.; Nizzetto, L.; Liu, X.; Borgå, K.; Starrfelt, J.; Li, J.; Jiang, Y.; Liu, X.; Jones, K. C.; Zhang, G., Elevated Mobility of Persistent Organic Pollutants in the Soil of a Tropical Rainforest. *Environmental Science & Technology* 2015, 49 (10), 4302-4309.
13. 张干; 李军; 田崇国, 持久性有机污染物的地球化学. 科学出版社: 北京, 2019.
14. Wang, X.; Halsall, C.; Codling, G.; Xie, Z.; Xu, B.; Zhao, Z.; Xue, Y.; Ebinghaus, R.; Jones, K. C., Accumulation of Perfluoroalkyl Compounds in Tibetan Mountain Snow: Temporal Patterns from 1980 to 2010. *Environmental Science & Technology* 2014, 48 (1), 173-181.
15. Wang, X. p.; Xu, B. q.; Kang, S. c.; Cong, Z. y.; Yao, T. d., The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas, China. *Atmospheric Environment* 2008, 42 (27), 6699-6709.
16. Wu, J.; Gao, W.; Liang, Y.; Fu, J.; Gao, Y.; Wang, Y.; Jiang, G., Spatiotemporal Distribution and Alpine Behavior of Short Chain Chlorinated Paraffins in Air at Shergyla Mountain and Lhasa on the Tibetan Plateau of China. *Environmental Science & Technology* 2017, 51 (19), 11136-11144.
17. Wu, J.; Gao, W.; Liang, Y.; Fu, J.; Shi, J.; Lu, Y.; Wang, Y.; Jiang, G., Short- and medium-chain chlorinated paraffins in multi-environmental matrices in the Tibetan Plateau environment of China: A regional scale study. *Environment International* 2020, 140, 105767.
18. Yang, R.; Wang, Y.; Li, A.; Zhang, Q.; Jing, C.; Wang, T.; Wang, P.; Li, Y.; Jiang, G., Organochlorine pesticides and PCBs in fish from lakes of the Tibetan Plateau and the implications. *Environmental Pollution* 2010, 158 (6), 2310-2316.
19. Sheng, J.; Wang, X.; Gong, P.; Joswiak, D. R.; Tian, L.; Yao, T.; Jones, K. C., Monsoon-Driven Transport of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls to the Tibetan Plateau: Three Year Atmospheric Monitoring Study. *Environmental Science & Technology* 2013, 47 (7), 3199-3208.

20. Wang, X.; Ren, J.; Gong, P.; Wang, C.; Xue, Y.; Yao, T.; Lohmann, R., Spatial distribution of the persistent organic pollutants across the Tibetan Plateau and its linkage with the climate systems: a 5-year air monitoring study. *Atmos. Chem. Phys.* 2016, 16 (11), 6901-6911.
21. Wang, X.; Chen, M.; Gong, P.; Wang, C., Perfluorinated alkyl substances in snow as an atmospheric tracer for tracking the interactions between westerly winds and the Indian Monsoon over western China. *Environment International* 2019, 124, 294-301.
22. Gong, P.; Wang, X.; Pokhrel, B.; Wang, H.; Liu, X.; Liu, X.; Wania, F., Trans-Himalayan Transport of Organochlorine Compounds: Three-Year Observations and Model-Based Flux Estimation. *Environmental Science & Technology* 2019, 53 (12), 6773-6783.
23. Lin, T.; Li, J.; Xu, Y.; Liu, X.; Luo, C.; Cheng, H.; Chen, Y.; Zhang, G., Organochlorine pesticides in seawater and the surrounding atmosphere of the marginal seas of China: Spatial distribution, sources and air-water exchange. *The Science of the total environment* 2012, 435-436, 244-52.
24. Huang, Y.; Li, J.; Xu, Y.; Xu, W.; Cheng, Z.; Liu, J.; Wang, Y.; Tian, C.; Luo, C.; Zhang, G., Polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the equatorial Indian Ocean: Temporal trend, continental outflow and air-water exchange. *Marine Pollution Bulletin* 2014, 80 (1-2), 194-199.
25. Li, J.; Li, Q.; Gioia, R.; Zhang, Y.; Zhang, G.; Li, X.; Spiro, B.; Bhatia, R. S.; Jones, K. C., PBDEs in the atmosphere over the Asian marginal seas, and the Indian and Atlantic oceans. *Atmospheric Environment* 2011, 45 (37), 6622-6628.
26. Ma, J.; Hung, H.; Tian, C.; Kallenborn, R., Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change. *Nature Climate Change* 2011, 1 (5), 255-260.

THOUGHTS

一篇《Science》文章的读后感

赵祯



6月10日一整天，我都在震惊、疑惑、窃喜和恐慌中度过。

John W. Washington的*Nontargeted mass-spectral detection of chloroperfluoropolyether carboxylates in New Jersey soils*, 6月9日在《Science》发表，是正刊啊。

作为POPs家族的一员，在我看来，PFAS（全氟/多氟烷基化合物）向来是不受待见的一类。它们没有自然源，是纯粹的工

业化产物，为了满足人类所谓精致生活的美好追求。它们不像PAH，可以阐述地球演化的大问题，表征出数百年前的燃烧事件，它们与同位素的交叉点很弱，无法讲述文明之前的神秘故事。PFAS就好比解放后的一个老物件，可以放进博物馆，说一说近代史，但绝不比柳宗元的随手一笔值钱，它们太年轻太简单了。

如果有人说PFAS能发Science，我一定回复

所以，看到题目，我的眼睛直接大了一圈，效果堪比美瞳，脑袋上一个大大的感叹号，我去！

一个“呵呵”。按照我的理论，样品量基本上是影响因子的100倍，或许从分子生物学角度可以试试，地学调查，不大可能吧。看完题目，我去，这么local，这也可以？普适性何来？不大符合地学研究的基本认知啊。Nontarget? 或许能让工作量上去。然而J. Field早就在ES&T搞出40类，麦吉尔大学100多种也只上了Total。而且非靶向有些玄幻啊，这也是为什么小清河的工作要去做红外和NMR靶定，毕竟要给嫌疑人定罪，必须要收集多方面的证据。所以，看到题目，我的眼睛直接大了一圈，效果堪比美瞳，脑袋上一个大大的感叹号，我去！

迫不及待地赶紧看正文。哎呦，《Science》真是给我自信了，生词太少了，嗖嗖地一会儿就看完了。文章很生动啊，真的是个故事，一个story，完全打破了paper的大三段，前言、方法和讨论都分散交融在故事里。读着文章，仿佛与作者一起，进行了一次时空旅行，好奇心产生，触发问题，动手解决，提出假设，找证据，解决问题。这个套路好熟悉，小朋友就是这么探索生活的啊。我喜欢和谐号，但妈妈不给我买，我用铅笔、尺子和卡纸自己画了一个，用剪刀剪下来后，发现只画了一个面，又动手画了其他三个面，用胶水粘起来。更有意思的是，文章的每一段的最后一句话，都是高度凝练的结论，如果你不是特别感兴趣作者的探索过程，完全可以通过只读每段的最后一句话，了解他们的贡献。

我给文笔打99分，保留1分是出于我的羡慕嫉妒恨：不是说好科研论文不允许优美吗？

它绝不是第一眼美女，多看几眼，慢慢研究它的“美”如何让它成为“世界小姐”。

样品来自于工厂附近，抓住工业源头。了解PFAS的一定知道两大制造商：3M和Dupont。他俩已经被USEPA盯了很久，迫于压力“自愿”停产C8，又研发出短链的、含醚的、支链的等一系列所谓人畜无害的替代品，继续维持资本家和环保工作者对立统一的平衡。然而这篇文章，似乎是意料之外又情理之中地盯上了Solvay，有技术、有产量，又似乎没那么引人注目。在外（国）人看来，这家公司似乎没什么存在感。按照这个套路，国内好多公司要上榜了。然而小清河从不指名道姓，细河随着科学家的意外离世也过气了，常熟的问题似乎没人愿意深究...对比一下中美PFAS的科研导向，还是挺有意思的。

利用高分辨质谱，发现新物质。非靶向最近好像有点火，特别是在PFAS，因为它们简单。C-F键很难断掉，尤其是单纯的物理和化学过程，所以要断C-C，C-O，C-S，C-N等等。F很乖，没有稳定同位素，这是多么难能可贵的本领啊，减少了同位素推断的巨大工作量。这就好比你嫁了个老公，天生没有任何不良嗜好，一门心思就只知道给你赚钱买包。而且，作为纯的不能再纯的工业妈妈的儿子，所谓的suspect，其实是源头可追溯的。这一点，文中也交代了，作者参考了Solvay公司的产品（或许是专利？）清单。这似乎有点投机，但确实是一把锐利的剪刀。即使拉出1000种suspected compounds 清单又有什么意义呢？讲不出故事的单纯炫技很容易让人审美疲劳。

CIPFECA是一类 $C \geq 8$ 的长链（细心的不要喷，只有一个是C7）。这就新鲜了。大家都在关注短链，都认为长链已经被禁了，折腾了半天，原来它们偷偷摸摸改头换面重新上阵了。这也呼应了文章开始的一个单词“confidential”。太有意思了，千万不要惹做环境的，用我的铅笔尺子和剪刀，真能扒得你红果果。

数据分析是重中之重。如果科研也有阶层，那就看你会不会分析数据了。你相信吗？24+2个样品，可以发《Science》。PCA、Pearson、t-test，稍有点基础的研究生都能倒腾出来。可是我不会说啊，这些数据给我，我可能就会说一句话，某某和某某同源。这一部分让我佩服的是作者做了 $(C_{11} + C_{13}) - (C_{10} + C_{12})$ 和距离的相关性。这四个长链，往往是被忽视的，原因见上一段，而且单体与距离的相关性也不强，哪知道经过“复杂的数学运算”之后，结果突然有意思了。 $(C_{11} + C_{13}) - (C_{10} + C_{12})$ 可能以后要用作检验间接源的工具了。我想

起了很久很久以前，张老师说，要找到一些比值（数学工具），识别源头和行为。当时只是记住了，完全没有感觉，现在，稍微理解了一点，数学不仅仅是工具，还是归趋，我们要利用这个工具，让它成为归趋。要实锤这个数学工具，也不是件简单地事情，Table 1倒数第二行就是个失败的例子，在没有发表出来的暗处，可能更多吧。

重视间接源和大气迁移。半挥发性的前体物还是挺有意思的，有一些大气传输过程，（大气和生物的）降解转化机制可以说一说。可主流好像不怎么关心，或许是因为总量的贡献太少了，对人体健康的威胁小。本文大概有一半的篇幅是在说间接源和大气迁移的事情，CIPFPECA单体的近“重”远“轻”，与距离的相关性。表层土壤中检出了降解产物，考虑大气迁移是很自然的事情，但是难在你怎么下结论说，只有大气迁移（或者说大气迁移主导）。这里又要推荐一篇很不错的文章，Young等在加拿大冰帽的工作，它比本文更加斩钉截铁：前体物大气迁移是唯一源。作者也利用了FTOH（氟调醇）这个工具，巧了，Solvay在DuPont旁边，Dupont就生产这个。这又是作者一个看似无意却故意的彩蛋。DuPont的调聚工艺只生产偶数碳物质，但是FTOH（可认为是中间体）在大气和生物体内可降解出奇数碳单体。这或许就是(C11 + C13) - (C10 + C12)的灵感来源。

在EPA请大家去关心水成泡沫灭火剂（AFFF）的时候，这篇文章又给大伙找来了新的粮食。这是好事啊，说明一直有人重视PFAS，有一帮不甘心的人要顶起PFAS，以后我们作报告也可以说《Science》说了...

欣喜之余，还是有些恐慌的，做梦梦到它被diss，被撤稿。

研究区域太local了，换个地方又是另一个故事。样品量着实的少啊，而且还历史久远（2017）。非靶向部分，作者自己也说了，他们找出的单体是level 2b和level c，存在一定的可否决性。半定量是否考虑了仪器的稳定性？作者没有说，貌似QAQC部分消失了？我学会了区分间接源和大气迁移又能怎样呢？科学的初心不止要养活科学家哪。

不论如何，这都是一篇我做不出来的好文章。我可能止步于非靶向，止步于半定量，止步于相关性分析，止步于间接源的论证，止步于诚惶诚恐的不自信：我爬不了太高。

最近，一位好友跟我说，要成长！要成长！学习新的知识，接触新的领域，结交新的朋友。CIPFPECA或许是个契机：CI同位素。

空中楼阁梦里建，风筝
高飞线易断，高楼大厦
深处起，一砖一瓦皆可
见。

最后，作为一名合格的中年人，还是要说一下我家的娃。去年到杭州西湖，风景真是太好了，一步一画，一眼一诗，亭阁时蒙烟雨，山水处处醉人心。然而，身在山清水秀之中，我家的小崽子，却只关心西湖边上那只网红松鼠能不能吃上夏威夷果。转年过来，恶补200多首唐诗。某天，路过乡下一小水沟，小崽子突然来了一句：妈你看，竹外桃花三两枝，春江水暖鸭先知！

空中楼阁梦里建，风筝高飞线易断，高楼大厦深处起，一砖一瓦皆可见。别人发了《Science》，却不是轻易可以复制的。没看过200篇文章，莫怪自己下笔无词，没做过200个样品，莫怨自己论不成文，没栽过200个跟头，莫称自己是前浪。继续努力吧！

(本文仅代表个人观点，欢迎批评指正！)

REVIEW

有机污染物环境多介质模型研究与应用

李静



1.引言

应用数学模型和计算机编程对污染物在环境系统中的分布与归趋进行模拟是环境模拟技术中的热点之一。各种各样的“相”，如空气、水、土壤等，构成了整体的自然环境。这些相的性质和组成随着时间和空间的改变而改变。环境具有令人难以置信的复杂性，即使是一个很小的环境系统或者微宇宙，比如说一个池塘，如果想要使用一些环境参数

(如温度，压力和组成)全面详细的描述它，是很困难的。因此，必须对环境进行大量简单化的假设和描述，即在模型中强调一切认为重要的性质而忽略所有不必要的性质。近年来，在众多研究污染物环境行为的多介质环境模型中，应用较多的多介质模型是加拿大多伦多大学环境模型研究中心的Donald Macka教授提出的逸度模型，目前已被北美、欧洲等国家广泛应用于全球、地区与局部环境。基于质量平衡原理，环境多

应用较多的多介质模型是加拿大多伦多大学环境模型研究中心的Donald Macka教授提出的逸度模型，目前已被北美、欧洲等国家广泛应用于全球、地区与局部环境。

介质模型可分为I级、II级、III级和IV级模型四类。在介绍这四种模型时，需要明确稳态和平衡的概念。稳态意味着各个相中浓度不随时间变化，即 $dc/dt=0$ ，对时间的微分值是0。平衡表示“随着时间变化系统状态不发生变化”（即各相中浓度比恒定）。以下对各级模型原理进行了阐述。

1.1 I级模型 (Level)

I级模型描述的是封闭稳态平衡系统。如图1所示，在封闭系统中，苯在水相和空气相中浓度保持不变（稳态），且在两相间达到分配平衡（空气/水中的分配比为1:4）。其质量平衡方程为：

总质量(mol)=各项中的物质的量的和(mol)

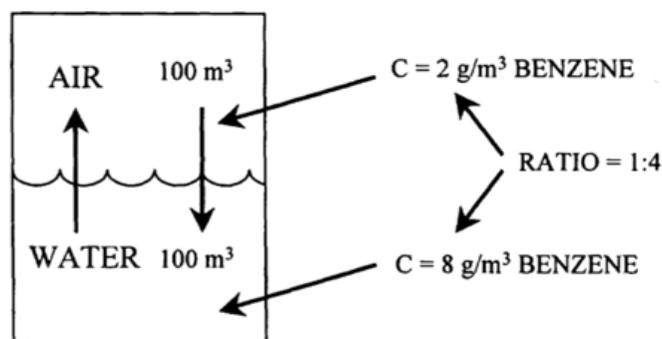


图 1：封闭稳态平衡系统

1.2 II级模型 (Level II)

II级模型描述的是开放稳态平衡系统。如图2所示，系统是开放的，有流入 (in flow) 和流出 (outflow)。在该系统中，

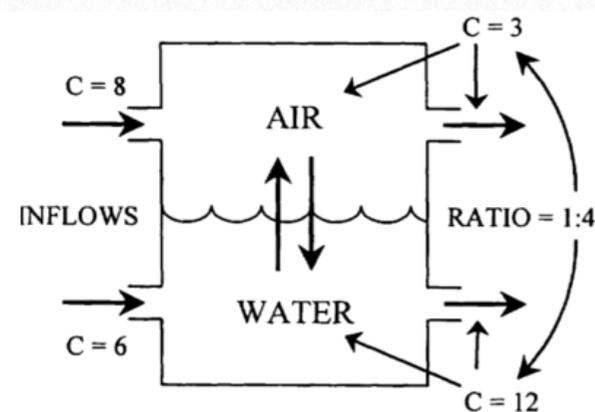


图 2：开放稳态平衡系统

苯在各相中的浓度保持恒定（稳态），且达到相间的分配平衡。其质量平衡方程为：

$$\text{总输入速率(mol/h)} = \text{总输出速率(mol/h)}$$

1.3 III 级模型 (Level III)

III级模型描述的是开放稳态非平衡系统。如图3所示，系统是开放的，有流入和流出。在该系统中，苯在各相中的浓度保持恒定（稳态），但在相间未达到平衡状态（空气/水中的分配比 $\neq 1:4$ ）。其质量平衡方程和II级模型相同：

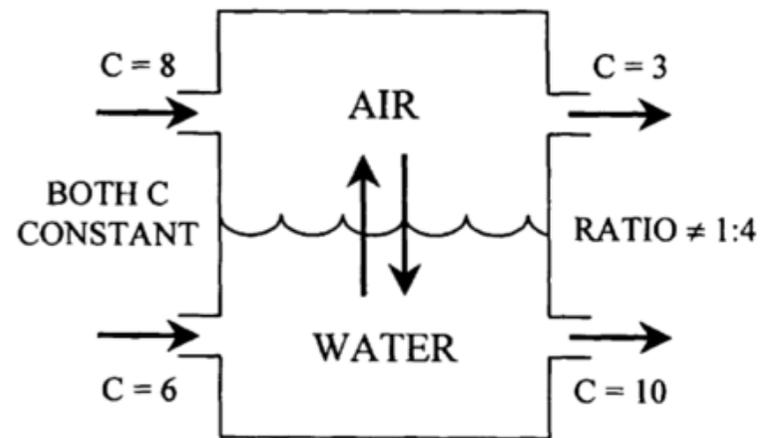


图 3：开放稳态非平衡系统

$$\text{总输入速率(mol/h)} = \text{总输出速率(mol/h)}$$

1.4 IV 级模型 (Level IV)

IV级模型描述的是开放非稳态非平衡系统。如图4所示，系统是开放的，有流入和流出。在该系统中，苯在各相中的浓度是随时间变化的，且在相间未达到平衡状态（空气/水中的分配比 $\neq 1:4$ ）。不像前三种模型，其质量平衡方程可以使用简单的代数方程形式。非稳态条件对应了以时间为自变量的微分方程。最简单的微分方程如下：

$$d(\text{含量(mol)})/dt(\text{h}) = \text{总的输入速率(mol/h)} - \text{总的输出速率(mol/h)}$$

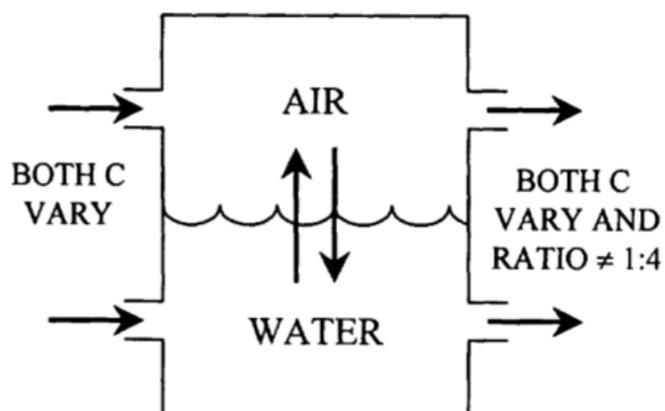


图 4：开放非稳态非平衡系统

2.环境多介质模型分类

根据模型机理的不同，环境多介质模型可分为环境多介质质量平衡空间区划模型和大气化学传输模型两类。

2.1 环境多介质质量平衡空间区划模型

环境多介质质量平衡空间区划模型(以下简称为质量平衡模型)主要基于逸度模型的概念和计算方法，由多介质质量平衡箱式模型发展而来，如Global-POP模型、BETR-North America、BETR-Global模型，CliMoChem模型等。在这类模型中，通常假设环境介质是均质的，介质中的污染物浓度依据平均浓度、介质间的对流和扩散交换(湿沉降、干沉降和蒸发等)、区域间的对流和大尺度扩散以及降解作用来计算。

模型所针对的研究区域可以是全球，也可以是局部地区。区块划分上，在目前的研究中主要有两种划分方式，即基于流域和基于栅格的划分。基于流域的划分通常考虑淡水流域的分布和走向，这种划分方法可以使每个区块的河流数目变得最少，而且区域间的水流方向通常为单向，因此可以大大简化划分后区块内及区块间河流流量及流向计算，如在BETR-North America模型中的应用。但这种方法在进行区块划分时考虑因素较多，且对宏观模拟结果的表现并不直观形象。相较而言，基于栅格的划分方法在进行区块划分时只需简单地将所研究区域划分为大小合适的栅格单元如BETR-Global，而将复杂的河流流量及其他计算可以借助地理信息系统(GIS)分析工具来完成。

2.2 大气化学传输模型

大气化学传输模型的计算方法主要基于空气动力学原理，在大气传输模型的基础上引入土壤和海水等模块来描述大气与其他介质之间的界面过程，从而达到模拟POPs类污染物在环境多介质中迁移转化过程的目的，如CanMETOP模型，DEHM-POP模型等。

从概念上来说，大气传输模型与质量平衡模型完全不同，质量平衡模型关注点为某种特定的化学品，求解化学品在各种介质中的质量平衡方程，而很少考虑各种介质本身的质量平衡与

循环。大气传输模型是基于大气质量平衡和动态循环的描述，在此基础上加入化学品随大气的循环流动以及在此过程中的迁移，因此大气传输模型能够达到描述和模拟化学品环境行为的目的。在空间区块的划分方面，由于大气化学传输模型中所关注的主要环境相为大气，因此在划分时一般采用栅格单元的划分方式。从环境相的划分来说，大气化学传输模型是在原有普通大气模型的基础上加入土壤和海洋等环境相构建而成，这也使得这类模型在模拟污染物的环境归趋时更加偏向于细致描述污染物在大气中的传输过程。此外，由于大气传输模型可以更加精细地描述污染物在环境中的动态迁移行为，因此此类模型要求更加高精度的排放数据、环境介质属性和动态过程以及不同环境状况下化学品的物理化学特性。

综上，大气传输模型与质量平衡模型相比，空间分辨率更高，能够更加真实地描述化学品在环境中的动态迁移行为。然而，从所需数据来看，大气传输模型对输入参数的要求也更高，在可获得的参数无法达到高精度模型的要求时，此类模型无法显示出其优势。因此，在选择模型时，应该根据所研究区域的实际情况和所能获得的参数情况选择合适的模型类型和模拟精度，而非盲目追求模型的复杂性和高空间精度。目前几种常用环境多介质模型主要参数的比较如表 1 所示。

表 1：常用环境多介质模型

	模型类型	主要输入数据	研究区域	区域划分方法	环境相划分
Global-POP	质量平衡模型	排放数据、化学品属性、环境数据	全球	基于纬度将全球划分为 9 个纬度带	9 个：大气层垂直分为 4 层，陆地划分为淡水、淡水沉积物、表层海水、农业土壤、天然土壤
BETR-Global	质量平衡模型	排放数据、化学品属性、环境数据	全球	栅格	7 个：上层大气、下层大气、海水、淡水、沉积物、土壤、植被
CanMETOP	大气传输模型	排放数据、化学品属性、气象数据、环境数据	全球	栅格	15 个：12 层大气、海水、土壤、冰雪
DEHM-POP	大气传输模型	气象数据、排放数据、地理信息、土壤和植被属性、洋流数据、化学品属性	北半球	栅格	3 个：大气、土壤、海洋

3.模型应用案例

3.1 Small world 模拟

我们将整个地球空间看作一个区间，该区间内包含空气、土壤、水。地球面积为5.1亿平方米，其中陆地面积占21%，海洋面积占71%，空气高度设置为6000米，土壤深度设置为0.1米，海洋深度设置为100米。在这样一个区间内，模拟有机污染物TCPP（磷酸三(2-氯丙基)酯，一类重要的有机磷酸酯）的环境归趋。所需的TCPP的物化性质见表2。当使用一级模型时，模拟结果见表3，可以看出平衡状态下，TCPP主要分布在水体中（>99%），空气中占比非常小（0.02%）。当使用三级模型时，即模拟TCPP的排放（假设排放全部来源于空气），当排放量为7000mol/h（20kt/y）时，模拟出的空气中TCPP浓度为11pg/m³，空气中含量占比为2.3%。具体介质间的迁移和分配的具体情况见图5。如果我们知道该区间大气中TCPP的实际浓度，则可以反演出相应的排放量。

表 2: TCPP 性质及模型环境参数

Chemical Properties	
Chemical Name	TCPP
Log Kaw	-5.4
Log Kow	2.7
Degradation half-life in air (h)	12
Degradation half-life in water (h)	3600
Degradation half-life in soil (h)	7200
Bulk Environmental Properties	
Temperature (°C)	25
Total Surface Area (m ²)	5.1E+14
Fraction of area covered by water	0.71
Fraction of area covered by soil	0.29
Height of the air compartment (m)	6000
Depth of water compartment (m)	100
Depth of soil compartment (m)	0.1

表 3: 一级模型模拟结果

Bulk Compartment Fugacity Capacities (mol/Pa m ³)	
Z bulk air	0.0004
Z bulk water	101.3
Z bulk soil	457.0
Equilibrium (Level I) Distribution	
Equilibrium Fraction in Air	0.03%
Equilibrium Fraction in Water	99.78%
Equilibrium Fraction in Soil	0.18%

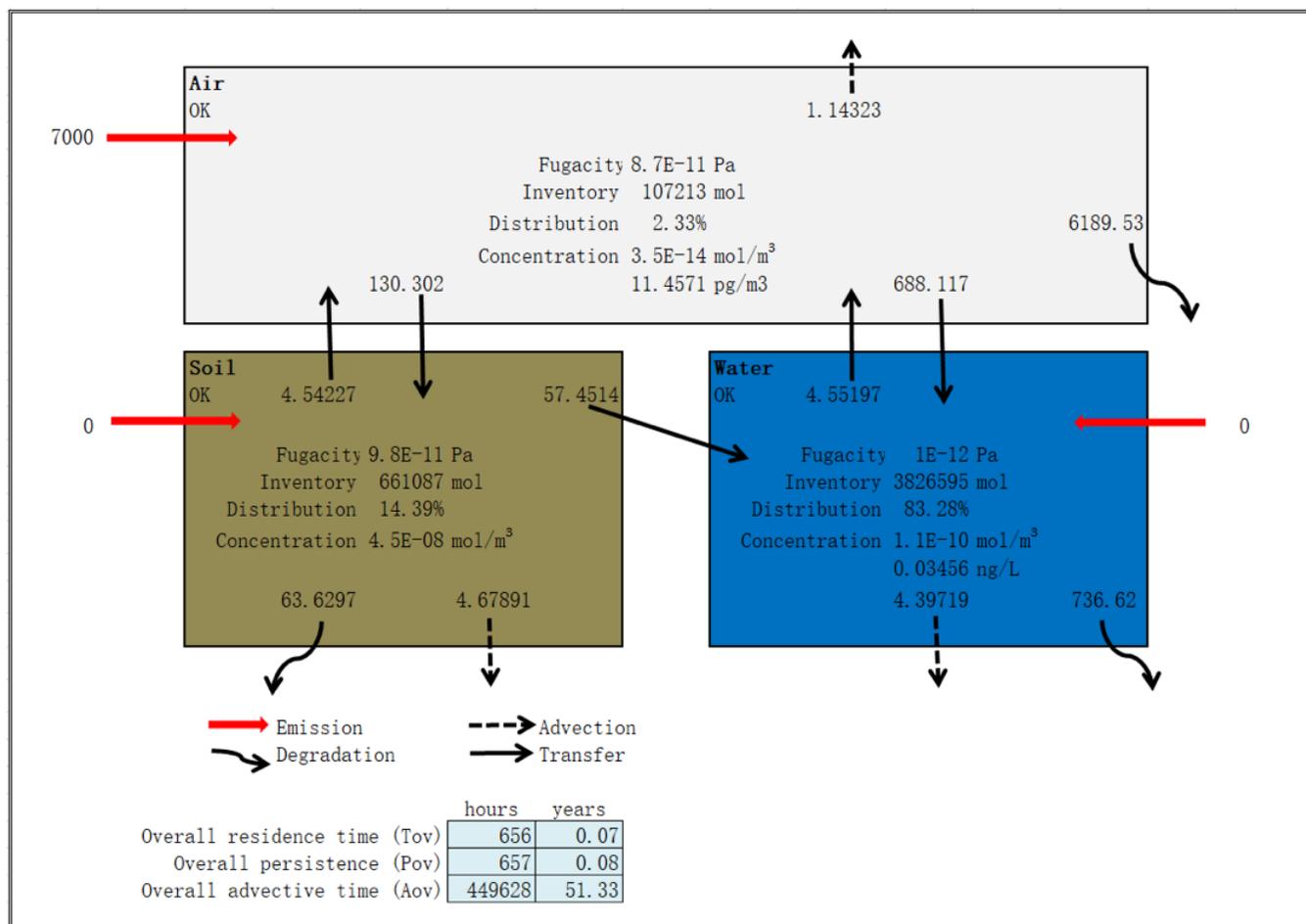


图 5: 三级模型模拟结果 (各相间污染物传输单位为 mol/h)

3.2 网格化的TCPP全球排放量估算

笔者在博士期间应用有机污染物的多介质环境模型 (BETR-Global模型), 根据TCPP在空气和海洋中的测量浓度 (偏远和极地地区), 反演出了TCPP的大气排放量 (原理图见图6), 并探究了排放源对极地地区的影响。

研究结果简述: 反演出的全球大气中TCPP的总排放量为78.6 kt/y, 其空间分布见图7。经统计, TCPP的主要排放源为欧洲, 北美及东亚, 占比分别为38%, 24%和13%。当已知了全球的TCPP排放量, 我们就可以做进一步的研究, 如全球污染物浓度分布情况, 南北半球污染对比, 极地污染水平、污染来源、污染途径及归趋, 污染物传输的季节性特征等等。以极地研究为例, 我们发现极地的TCPP主要

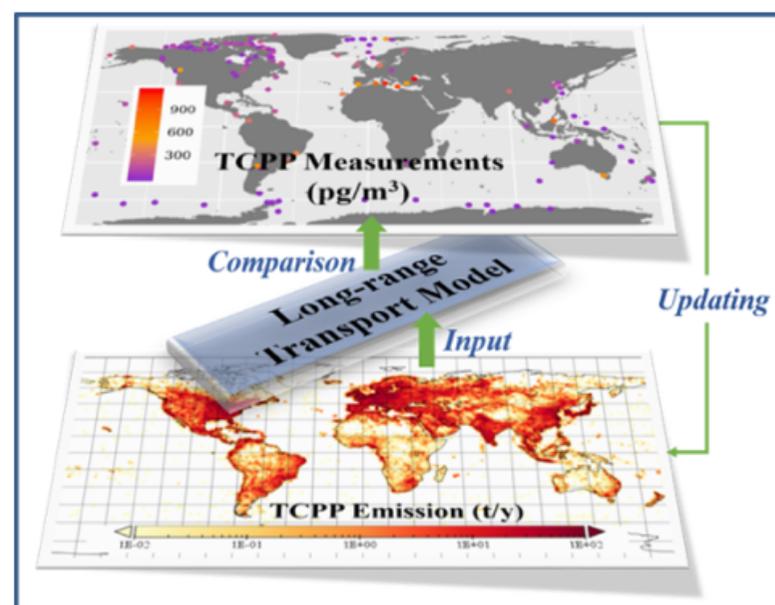


图 6 排放量反演示意图

分布在水体中 (>90%)，这与其亲水性质有关。北极污染水平远高于南极(图8)，北极水体中的TCPP主要来自洋流传输和湿沉降，干沉降及水气交换影响较小。极地空气中TCPP浓度呈现明显的季节性特征(冬季>夏季)，主要影响因素为OH浓度水平(冬季极夜无光照)及温度。

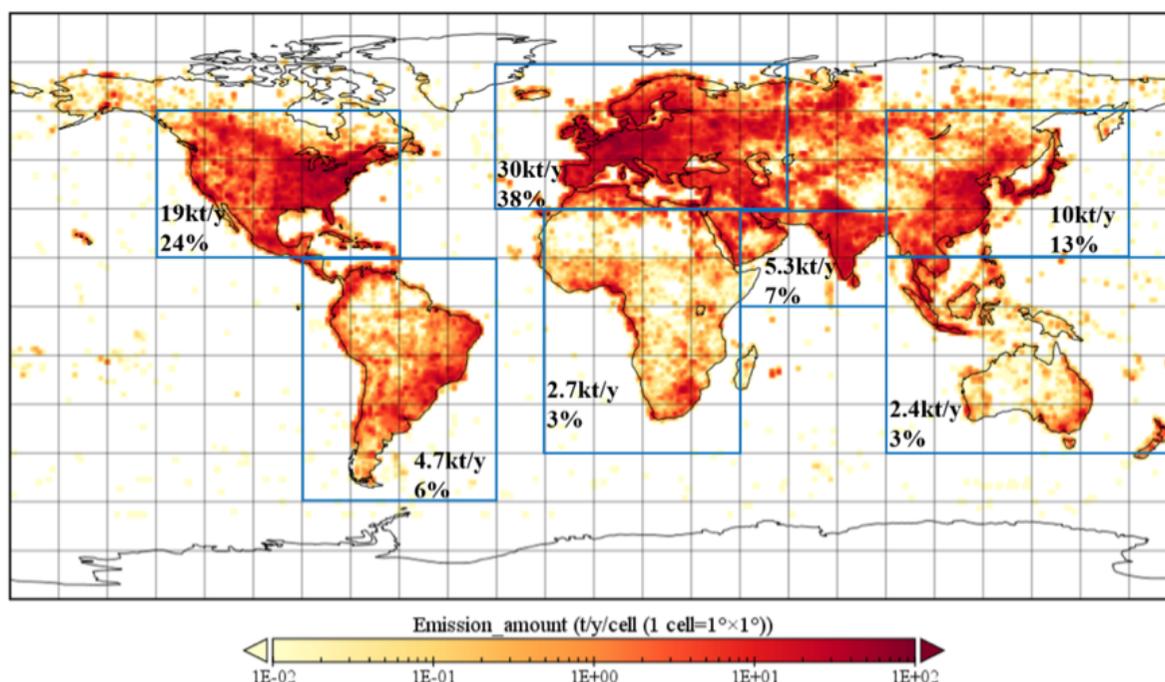


图 7: 全球 TCPP 排放量分布

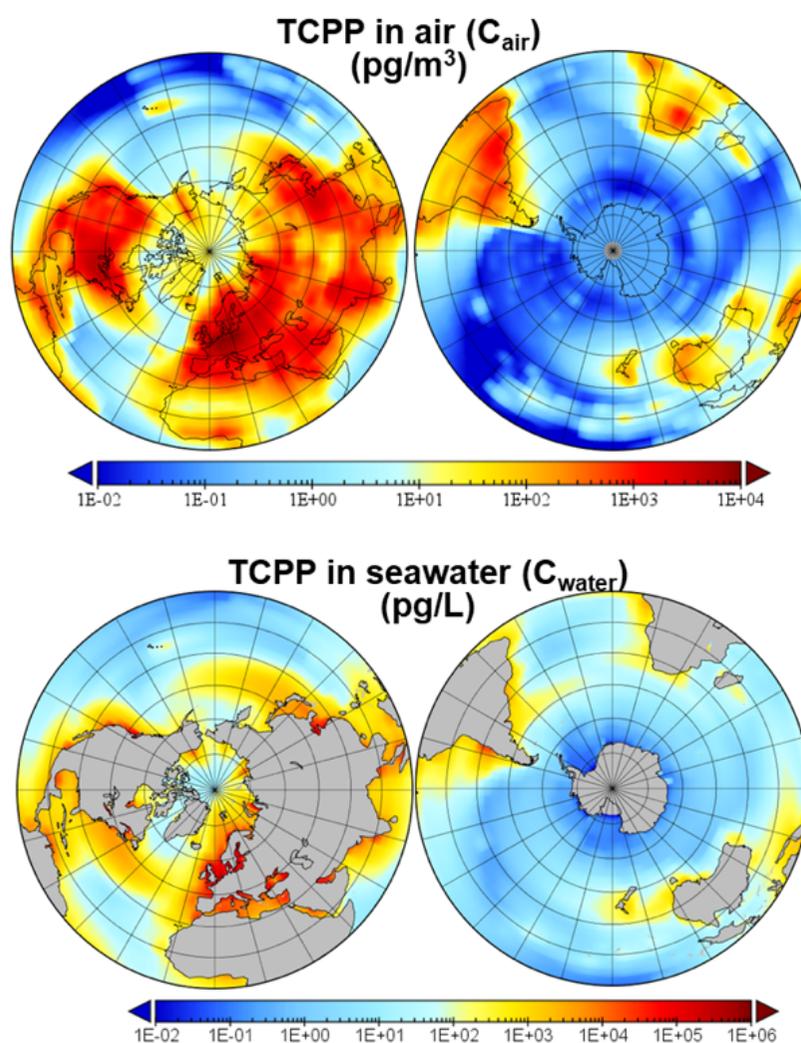


图 8 北极和南极大气及水体中 TCPP 浓度

4.小结

从原理上说，大气化学传输模型与基于质量平衡的空间多介质模型相比，不仅具有更高的空间和时间精度，也更加接近于真实的迁移过程。然而现实情况并非如此，许多研究结果表明，模型结果的准确性并不仅仅取决于模型结构的复杂性和空间分辨率，也需要输入数据和参数达到相应的精度和准确性要求。在这种情况下，如何选择适当的模型复杂性和空间精度，而不是盲目追求高复杂性和大计算量，是模型的开发和应用人员所要考虑的重要问题。

目前对于全球大尺度的多介质模型的研究已经较为成熟，无论是质量平衡模型还是大气传输模型，都已经有一定的针对性研究。专门针对局部地区的多介质模型虽对有机污染物生态风险评估来说具有更重要的意义，但此类针对性的模型仍然较少。

笔者在博后期间，将对区域和城市环境的多介质模型进行研究和应用。如果大家在该方面有兴趣，欢迎进一步探讨。

参考文献：

Mackay D. 环境多介质模型：逸度方法[M].北京：化学工业出版社，2007

MacLeod, M.; von Waldow, H.; Tay, P.; Armitage, J. M.; Wöhrnschimmel, H.; Riley, W. J.; McKone, T. E.; Hungerbühler, K., BETR global-A geographically-explicit global-scale multimedia contaminant fate model. Environ. Pollut. 2011, 159, (5), 1442-1445.

Ma, J. M.; Hung, H. L.; Tian, C.; Kallenborn, R., Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change. Nat. Clim. Change 2011, 1, (5), 255-260.

刘世杰, 吕永龙, 史雅娟. 持久性有机污染物环境多介质空间分异模型研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2011, 6(2): 129-137.

Wania F, Mackay D, Li Y F, et al. Global chemical fate of α -hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(7): 1390-1399.

Webster E, Mackay D; Di Guardo A, et al. Regional differences in chemical fate model outcome [J]. Chemosphere, 2004, 55 (10): 1361-1376.

Malanichev, A; Mantseva, E; Shatalov, V. Numerical evaluation of the PCBs transport over the Northern Hemisphere. Environ. Pollut, 2004, 128: 1-2