

跬步集

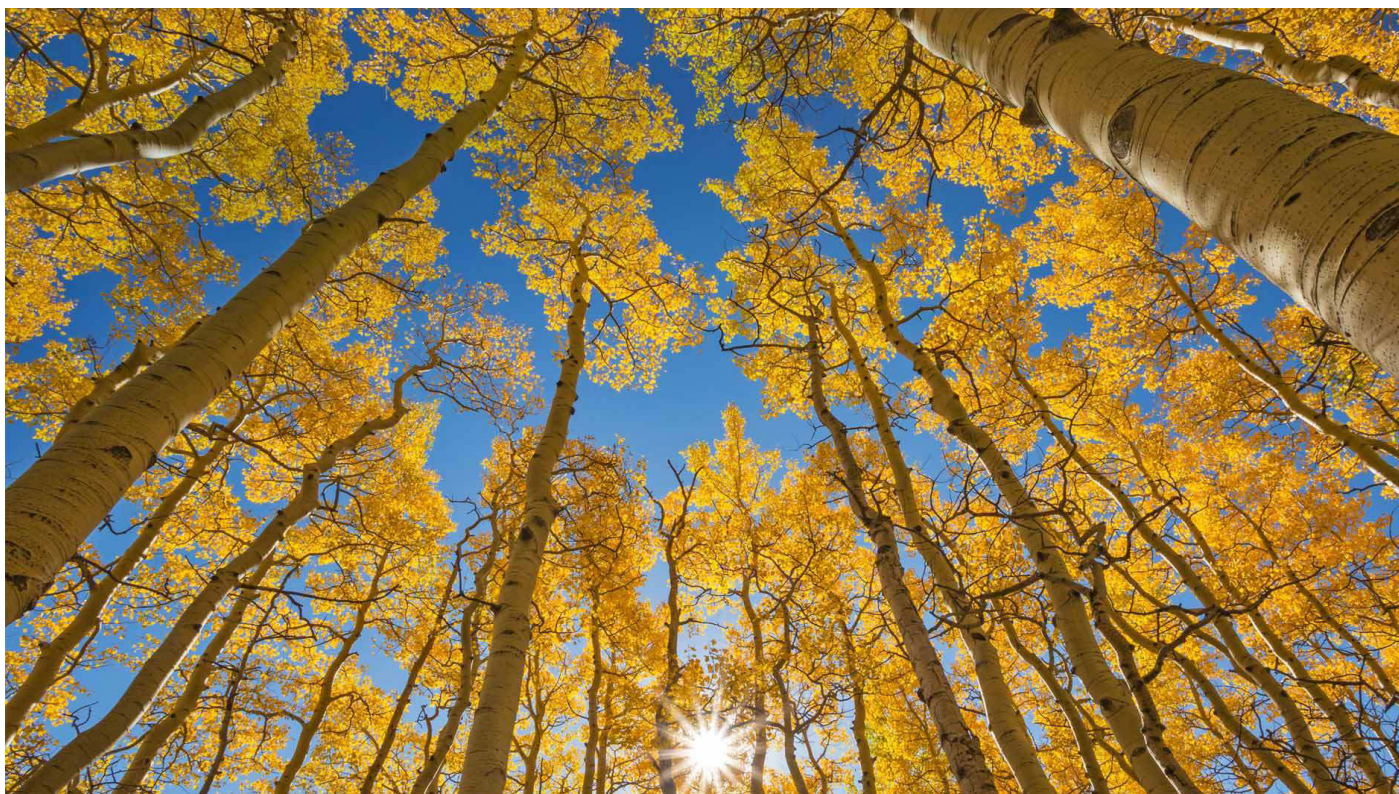
2022.10 & 11

第 48 期

封面：肖雨薇

COLUMN

来日大难，口燥唇干，
今日相乐，皆当喜欢



写下这段文字的时候，广州倏尔入秋，凉意提醒着我，唤醒人最好的东西不是闹钟，而是空气啊。我是个对季节转换极为敏感的人，敏锐地嗅到风中那一丝不同于夏季的气息。风把天空上的云吹的游走，明亮的星星在向我招手，我想，时间到了。

于是，我抓紧这广州这尚未被困住的日子，决定去野餐。说是“野餐”，不过是像小学生秋游那样，包里简单装上零食和水，再带上一块大大的野餐布，踩着单车前往。

那天我起了个大早，换上平时极少穿的运动套装，风提醒着我秋天的温度，就让它左右吹吧，抵达公园的时候，迎接我的是蓝的令人眩晕的一片天。孩子们在风中跳绳，黑发划出口哨般俏皮的弧线；“山明水净夜来霜，数树深红

出浅黄”。草坪上高而笔直的树仿佛一夜间被染成红色、染成黄色，薄薄地落在地上，像某种年轻式的献祭。那一刻我在心里无声尖叫：世界是自由的，未来是自由的，我是自由的。我贪婪地感受着，睁闭眼间想像相机快门般凝固住一切，天空像一片无垠的幕布，为我放映着这永不会结束的幻灯片。那些我曾以为只会散落在漫山遍野的自由，只有抵达才会拥有。现在看来，自由只是被关在我心里。

我闭上眼躺在草坪上，光、热、红，从四面八方向我涌来。心中想到毕赣的那首诗：

除了太阳高度

今晚的写作还取决于

天气状况、污染、悬浮颗粒物

孩子们睡得很好

孩子们还在密度蓝里游玩

以后我会教他们算术

一朵花加上一朵花等于一朵喇叭花

一只甲壳虫减去一只甲壳虫

等于一条毛毛虫

我写作的时候

心脏是热的

和想你的时候一样

所以我想，人类的爱

肯定保存在太阳的核心之中

用来维持着太阳系

——选自短片《破碎太阳之心》

我说清楚了亲爱的？生活的意义从来不在于是失眠，而是为之早早醒来，在每个清晨，你获得醒来的力量，风尘仆仆又清爽漓漓地进入新的一天，躺在世界里微垂的眼眸中。我邀请你，跟我一起看看这世界吧，再看看它吧，趁秋天还没过去，趁一切都还来得及。

主编雨薇

REVIEW

土壤有机质的来源与稳定机制： 历史和演变

徐步青



对土壤有机质的深入认识是提升土壤碳汇功能、缓解全球气候变化和粮食安全等问题的关键。近百年来，土壤学、生态学、地球化学、矿物学、植物学、微生物学等多领域的专家，都用各自领域所擅长的技术手段对土壤有机质的来源和稳定机制进行了解析。然而，面对土壤这样非生物-生物组分交融的复杂混合体系，不同的研究方法往往会导致对土壤有机质产生不同的认识。而随着技术和发展与学科体系间壁垒的打破，对土壤有机质的认识也在持续的批判和争议中向前发展。

一、经典土壤腐殖质学说及其存在的问题

经典土壤学将土壤有机质定义为土壤中的生命体及其死亡的生物质残留和腐殖质。传统腐殖质理论认为腐殖物质包含 3 个最基本和重要的组分：分子量较小而化学性质较活泼的富里酸，分子量较大且以杂环结构为特征的复杂胡敏酸，以及高度缩合、惰性的胡敏素等。这些组分是土壤有机质中数量较多、性质稳定的复杂有机物质，其分子量可介于数百到数十万道尔顿（Dalton），化学结构具有高度异质性。经典土壤腐殖质理论的核心是生物源有机物的腐殖化过程：新鲜有机质矿化—残余物聚合与缩合—腐殖质形成。土壤腐殖质理论认为土壤有机质持久留存的核心机制是腐殖质物质分子的化学稳定性。稳定的腐殖质分子难以被微生物矿化分解，在土壤中更长期保存下来成为老碳。

风起于青萍之末。21 世纪以来，腐殖质组分抗微生物分解的内在稳定性学说备受诟病。其一，腐殖质物质的分类是基于操作性定义的，因而腐殖质分子具有高度异质性，对腐殖质分子结构的认识至今依旧是抽象和模糊的。其二，许多研究表明，土壤组分的抗分解性不是由分子性质组成的，而是受到微生物可达性及酶反应动力学的制约。特定微生物区系对化学惰性明显的腐殖物质的分解可能比预想的快。腐殖质的化学稳定性不但在化学本质上受到质疑，在揭示土壤有机质稳定机制上也愈发显得苍白无力而难以为继。孤立地基于有机物的物理化学性质来解释土壤有机质过程可能误导对生态系统碳循环的理解。因此，需要从新的角度和技术方法来重构土壤有机质理论。这一点在国外权威教科书《The Nature and Properties of Soils》第 15 版的修正上已见端倪（图 1）。

二、土壤矿物结合保护学说诠释土壤有机质稳定化

意识到腐殖质内在化学稳定性这一经典学说的局限性后，越来越多的研究发现土壤有机质实际是投入土壤的有机物质经不同程度生物利用或降解的产物残留，只是被土壤不同程度地区隔和封闭，本质上仍是一系列分子量变化极大的植物源或微生物源有机物的集合。近年来对土壤固碳与生态系统功能的研究，逐渐倾向于是有机质的矿物—团聚体保护/稳定机制，而不是其复杂的化学转化，构建了土壤有机质的稳定固持。

土壤团聚体能将土壤有机质包裹起来，通过空间上的物理隔离保护作用，使土壤有机质免受微生物的分解利用。不同粒级的团聚体保护有机碳的效果各异，其中大团聚体对土壤有机碳的保护较弱，微团聚体对土壤有机碳的保护相对较强。除了土壤团聚体对有机质的物理保护作用外，土壤矿物也可以通过吸附

或者和有机质结合形成较难被微生物分解利用的有机-无机复合体来稳定土壤有机碳。土壤团聚体的形成和大小，土壤矿物的种类、组成、比表面积以及带电荷量都会影响其对微生物源有机碳的吸附能力。通常，铁、铝氧化物含量较高的土壤，对土壤有机质的吸附能力较强，其主要通过配体交换和静电作用来吸附土壤有机质。其次，黏土矿物含量高的土壤，土壤有机质的含量也相对较高。这与黏土矿物较大的比表面积有关。此外，水合铁/铝氧化物还可以与黏土矿物相互作用，结合有机质，三者形成复合体，使土壤有机质被稳定下来。

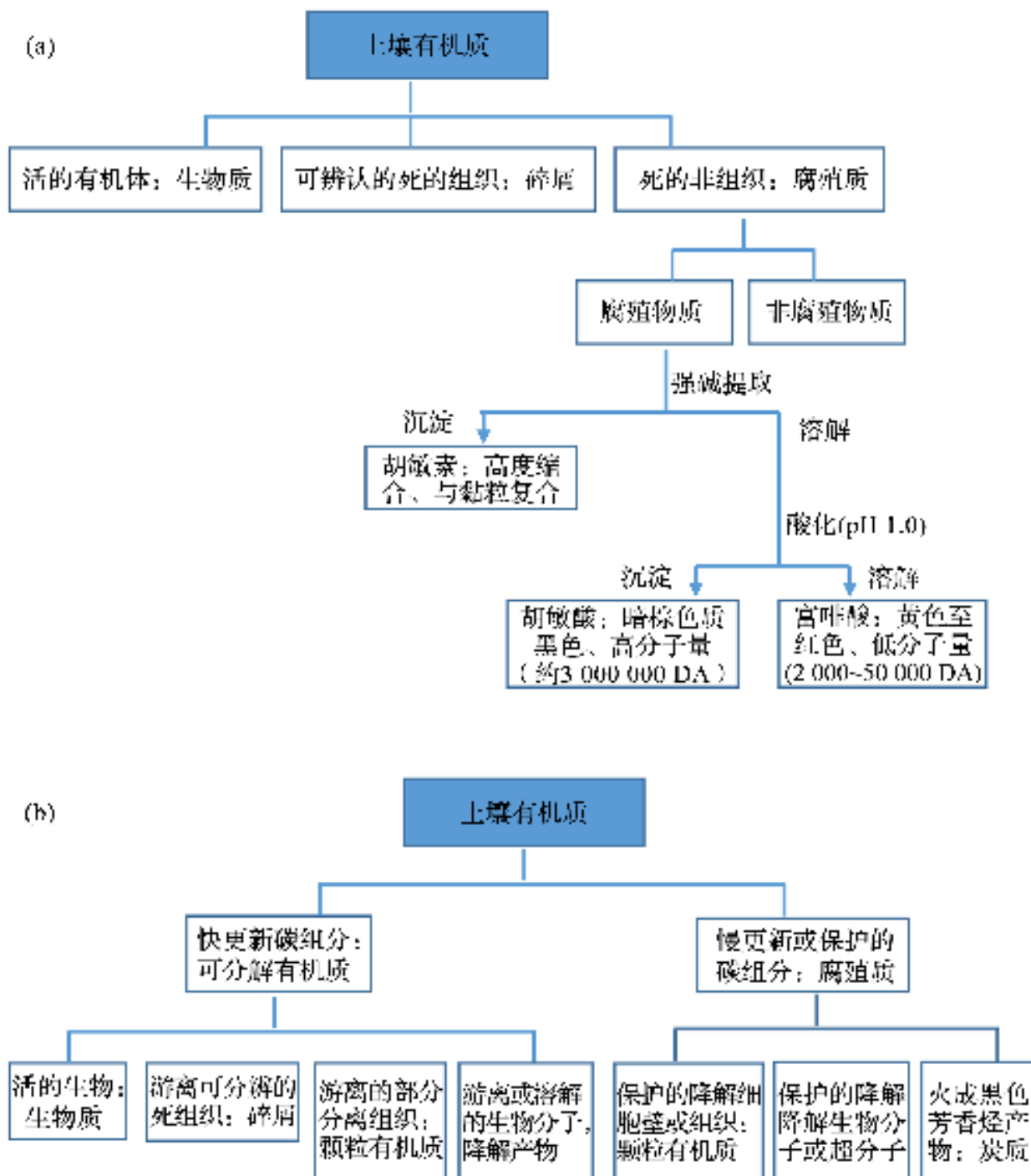


图 1 《The Nature and Properties of Soils》第 14 版 (a) 和第 15 版 (a) 对土壤有机质概念及其组成结构描述的演变。图片来源于 (潘根兴等, 2022)

以可溶性有机质为例，在经典土壤腐殖质理论中，可溶性组分是最活泼的有机组分，常被认为是有机质初级分解中释放的简单有机物，例如纤维素等植物源有机物质分解的有机酸。然而，采用分组结合 ^{13}C 核磁共振法对不同年代的夏威夷土壤有机质的研究表明，最具持久性的稳定有机质是来自含有植物源芳香烃化合物的可溶性有机质。这类有机质通过矿物表面的选择性吸附而被矿质结合固定。许多基于土壤矿物-有机复合体的研究均指出土壤有机质的较长时间固持的机制是由有机碳受到结合保护引起的，而与基质的易矿化性质无关。前述的复杂有机质组分有的抗分解性，实质上也是土壤（团聚体）中矿物、孔隙和微生物复杂组合结构对这些不同有机质分子组分的选择性保护。因此，一以贯之地用腐殖质理论将土壤有机质内部高度非均质性进行简化是不适宜的。探究土壤有机质的本质需要更多地针对土壤有机质分子组成和存在特点进行探究。

三、土壤有机质的植物、微生物来源之争

土壤矿物结合有机质的研究热点尚未退去，对微生物衍生的土壤有机质的关注已迅速升温，成为当前土壤学研究的热点领域。事实上，对土壤有机质近端来源的认识经历了漫长的历史演变。早期与腐殖质学说相交存的一种观点是，土壤有机质来源于植物输入有机物的残留物。这些未分解、部分分解和已分解转化的植物源有机物构成了瞬时土壤有机质的主体。然而，一些基于生物标志物（如木质素、氨基糖）和分子指纹识别（如核磁共振波谱）等手段的研究对这一观点提出了挑战。例如，对土壤生物标志物的研究发现，木质素酚类主要保存在植物残屑中，但是在矿质土壤中的含量很低。近二十年来，对土壤有机质来源和稳定机制的认识发生了巨大变革，逐渐从植物残体碳的选择性保存转为关注以微生物调控、积累土壤有机碳固存的新共识。

基于前人对微生物调控土壤有机质生成的研究基础，中科院沈阳应用生态所的梁超研究员于 2017 年在 *Nature Microbiology* 首次撰文提出了土壤微生物碳泵的概念模型。该模型将微生物驱动的，将活性有机质持续转化为土壤惰性有机质的过程形象地描述为土壤微生物碳泵，并系统性地概述了微生物通过双重转化途径（体内周转、体外修饰）和双重生态效应（激发效应、续埋效应）调控土壤有机碳的组成和储量的过程。如今，微生物对土壤有机质的重要贡献得到了广泛认可，越来越多的研究强调微生物对土壤惰性有机碳库的贡献居于首位。这一观点已经被纳入新一代的土壤有机质模型中。

尽管如此，微生物和植物对土壤有机质的重要性之争远未盖棺定论。

中科院植物所冯晓娟研究员团队于 2018 年在 *Nature Communications* 发表了研究性论文，指出微生物残体碳对草地土壤有机质的积累具有首要贡献。该工作已成为近年来论证微生物是土壤有机质形成的主要控制因素的关键性野外证据。然而，该研究团队最新发表在 *Soil Biology and Biochemistry* 上的工作提出了不同的观点，认为在森林生态系统，植物残体对土壤有机质的贡献占主导地位。类似地，Craig 等人今年在 *Nature Communications* 上的一项研究同样旗帜鲜明地指出，快速腐烂的植物凋落碳增强了温带森林土壤中的有机碳。相反，微生物残体对土壤有机碳固存的贡献并不显著。

鉴于植物、微生物对土壤有机质的相对重要性之争至今争论不休，Whalen 及其合作者在 *Global Change Biology* 上系统性地总结了过去的研究中对土壤有机质植物和微生物来源的定量估算结果，并指出了这些工作的局限性（表 1）。虽然越来越多的定性研究强调微生物残体是土壤有机质的主要来源，然而彼此之间差异巨大的一系列量化数据（表 1）依旧对这一模式框架提出了挑战。这些不一致的量化结果很大程度上都受到了方法学的限制。由于微生物、植物根系、和植物凋落物的胞外分解产生的化合物特征存在显著重叠（图 2），这使得微生物和植物衍生土壤有机质的生物标志物选择具有很大不确定性。总而言之，目前植物、微生物在土壤有机质形成和固存中扮演角色尚存在不少认知分歧，仍需要开发更多技术手段来共同解开这一挑战。

总体而言，对土壤有机质的认知是在争议中不断向前发展的。2015 年，Lehmann 等在 *Nature* 上发表了一篇观点性论文，首次提出了土壤连续体的概念。在土壤连续体概念模型中，土壤中有有机质是一系列既处于不同分解阶段又结合或保护于不同粒径团聚体中的有机分子集合。在土壤中，团聚体，土壤中有有机分子以及相应的微生物分布都是连续分布的整体。因此，要解开复杂的，动态变化的矿物质 - 有机质 - 微生物相互耦合的土壤团聚体颗粒集合，依旧有待技术方法的进一步突破，以及多学科间的交叉融合。而一旦解开土壤有机质的神秘面纱，必将使其成为服务人类可持续发展的重要支点。

以下表中整理的这些工作均存在以下几点局限性：（1）假设了特定的生物标志物会以和其在植物、微生物体内相同的比例在土壤中积累。并且假设了这些生物标志物可以代表植物、微生物对土壤有机质的贡献。（2）假设了整个化合物类别（如蛋白质）仅具有单一来源。（3）使用了不确定的转换因子或比率。（4）间接地将植物衍生的土壤有机质定义为总有机质减微生物衍生的有机质。表格翻译引用自（Whalen et al., 2022）。

表 1 土壤有机质中植物和微生物源的定量估算结果。

文献	微生物贡献比 (%)	植物贡献比 (%)	技术手段	局限性
Simpson et al. (2007)	52% (草地)	48% (草地)	核磁共振氢谱	1, 2, 4
	39% (草地)	61% (草地)		
	50% (Aspen 森林)	61% (Aspen 森林)		
	5% (Pine 森林)	95% (Pine 森林)		
Liang et al. (2011)	>80%	<20%	吸收马尔可夫链模型	3, 4
Miltner et al. (2012)	40%	60%	¹³ C 标记, 核磁, 生物标志物	1, 4
Ludwig et al. (2015)	50% (农田)	50% (农田)	热解电场质谱	1, 2, 3
Fan and Liang (2015)	47–80%	20–53%	数学建模	3, 4
Khan et al. (2016)	48% (草地)	52% (草地)	氨基糖	1, 3, 4
	48% (农田)	52% (农田)		
	30% (农田)	70% (农田)		
	30% (森林)	70% (森林)		
Liang et al. (2019)	62% (草地)	38% (草地)	氨基糖 (基于文献浓度)	1, 3, 4
	56% (农田)	44% (农田)		
	33% (森林)	67% (森林)		
Angst et al. (2021)	47.2% (大颗粒)	52.8% (大颗粒)	氨基糖 (基于文献浓度)	1, 3, 4
	49.7% (微团聚体)	50.3% (微团聚体)		
	38.6% (矿质土壤)	61.4% (矿质土壤)		
	44% (农田矿质土壤)	66% (农田矿质土壤)		
Wang et al. (2021)	15.2% (森林矿质土壤)	84.8% (森林矿质土壤)	氨基糖 (基于文献浓度)	1, 3, 4
	47% (草地)	53% (草地)		
	51% (农田)	49% (农田)		
	35% (森林)	65% (森林)		

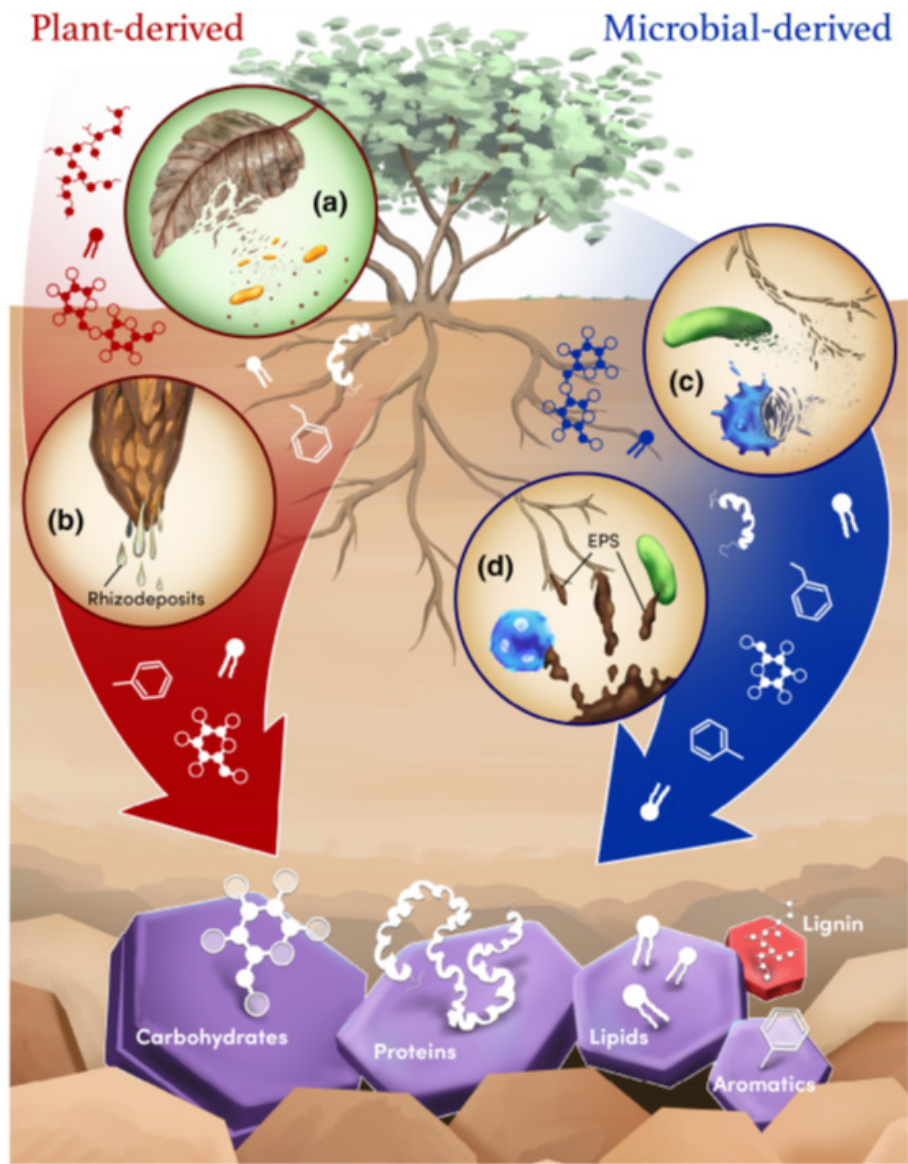


图 2. 植物和微生物贡献矿质土壤有机质的概念示意图。图片引用自 (Whalen et al., 2022)

REVIEW

大气 $\Delta^{14}\text{CO}_2$ 日变化：研究目的、原理和范式

李平阳

气候变化是当今世界前沿科学问题和影响人类生存的最大挑战之一，主要归因是以 CO_2 为首的温室气体向空气中持续大量排放。 CO_2 排放来源有人为源和自然源。人为源主要包括化石源碳排放和土地利用变化，自然源包括生物质燃烧、动植物呼吸和腐烂等。前者以化石源排放为主，后者以生物源排放为主。

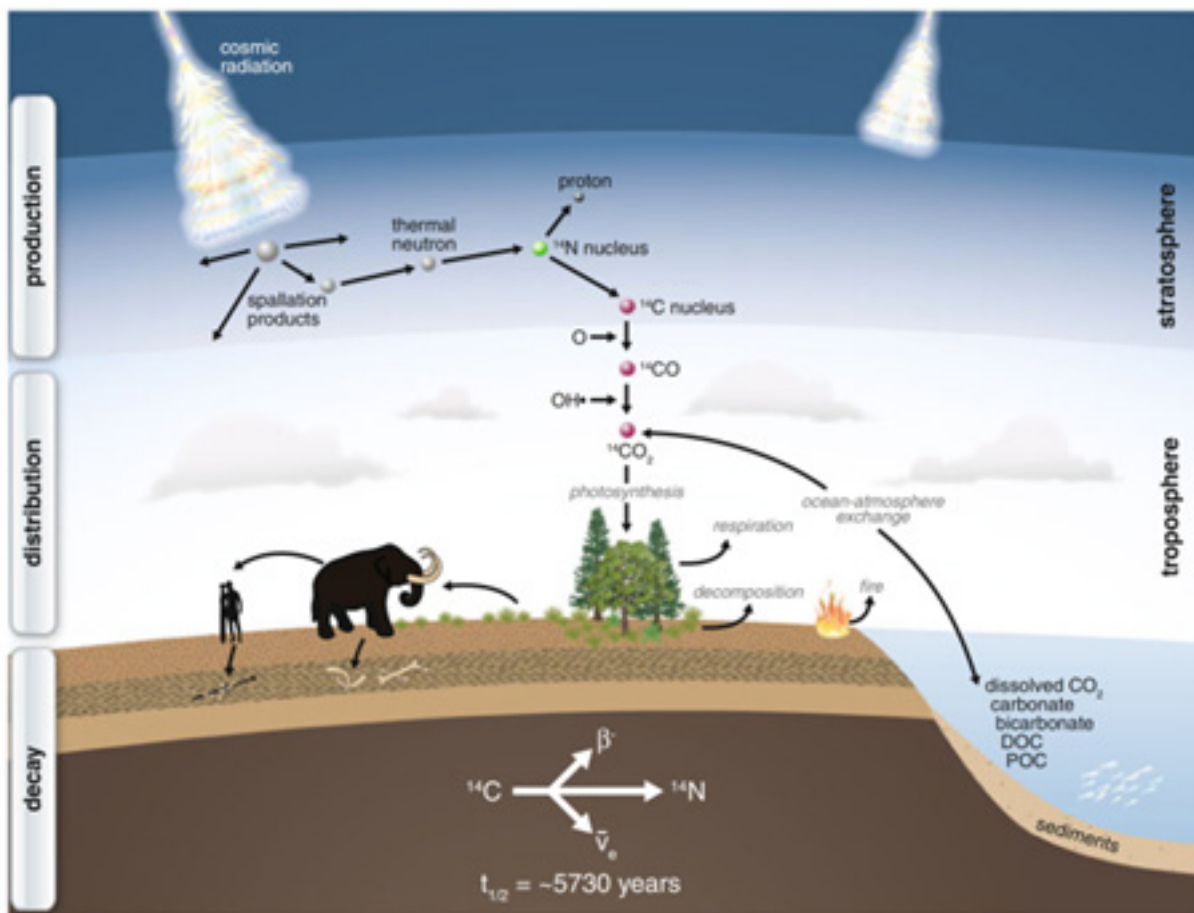


图 1. 当宇宙射线与地球大气层相互作用时，放射性碳作为散裂产物在平流层中产生。在产生和衰变之间，它被氧化成 $^{14}\text{CO}_2$ ，通过大气混合，进入地球碳循环 (Schuur et al., 2016)。

放射性碳同位素（即碳十四， ^{14}C ）可为厘定化石源（无 ^{14}C ）和现代生物质来源（有 ^{14}C ）两大端元贡献提供“终极”判据。自然界 ^{14}C 主要由高能宇宙射线产生的中子轰击氮原子生成，一旦形成， ^{14}C 原子很快被氧化成 $^{14}\text{CO}_2$ ，随即参与到自然界碳循环中（图1）。 ^{14}C 的半衰期为 5730 ± 40 年，形成于千百万年前的化石燃料 ^{14}C 早已衰变殆尽，即化石源产生的 CO_2 不含 ^{14}C 。由此， ^{14}C 可作为一种可靠的示踪剂实现对化石源 CO_2 排放的精确定量。根据质量守恒原理，亦可将 CO_2 二分为化石源和生物源排放。

基于 ^{14}C 的功用，通常进行大气 $^{14}\text{CO}_2$ 日观测有以下几种研究范式。

首先，以日观测为目的，基于源/受体站点、城市/郊区/农村/背景/森林站点等，研究大气 $^{14}\text{CO}_2$ 的日变化、化石源和生物源 CO_2 的日变化、 CO_2 的源识别和时间变化等。Takahashi et al. (2002)对大气 CO_2 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}$ 进行了垂向日观测，并估算了城市森林在垂向上的人为源和生物源 CO_2 贡献。Newman et al. (2013)基于源-受体站点计算了洛杉矶超大城市的人为 CO_2 排放，重点讨论了大气边界层高度对人为 CO_2 排放估算的影响。Niu et al. (2016; 2020)调查了中国城市站点和背景站点化石源和生物源 CO_2 在夏季和冬季的日变化，并讨论了影响日变化的因素：交通早晚高峰、本地源排放、远距离传输、气象条件、大气边界层高度、光合作用吸收和呼吸作用排放等。

其次，以日观测为手段，由 ^{14}C 计算化石源 CO_2 排放的精确方法探索其他替代示踪物质估算化石源 CO_2 排放的适用性。这些示踪物质包括但不限于 CO 、 NO_x 、AQI（空气污染指数）等 (Lopez et al., 2013; Niu et al., 2018)。其中， CO 适用性最好， CO 来源于不完全燃烧，受燃烧方式和燃烧效率的影响。相较于 ^{14}C 的测试昂贵和离散数据，其优势在于以更廉价的方式获取连续在线观测数据来估算化石源 CO_2 排放。已有研究通过各种方法计算 CO/FFCO_2 比值，以期找到基于 CO 估算化石源 CO_2 排放的最佳方法 (Vogel et al., 2010)。除 CO 外，Lopez et al. (2013)首次探讨了 NO_x 作为 FFCO_2 替代示踪气体的可用性。

再次，以日观测为手段，估算生态系统碳的停留时间。宏观上讲， CO_2 排放的年际变化由化石源 CO_2 排放主导，而其季节变化和日变化主要由生物源 CO_2 排放控制 (Miller et al., 2020)。大气 $^{14}\text{CO}_2$ 通过光合作用进入植物体内，通过呼吸作用排出体外。在光合作用之后和呼吸作用之前，停留在植物体的时间为平均年龄或生态系统碳的停留时间。Phillips et al. (2015)通过观测生态系统呼吸 $\Delta^{14}\text{CO}_2$ 变化，估算了温带阔叶林活性循环碳的停留时间。

参考文献

[1] Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S.J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., Bousquet, P., 2013. CO, NO_x and ¹³CO₂ as tracers for fossil fuel CO₂: results from a pilot study in Paris during winter 2010. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 7343-7358.

[2] Miller, J.B., Lehman, S.J., Verhulst, K.R., Miller, C.E., Duren, R.M., Yadav, V., Newman, S., Sloop, C.D., 2020. Large and seasonally varying biospheric CO₂ fluxes in the Los Angeles megacity revealed by atmospheric radiocarbon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*.

[3] Newman, S., Jeong, S., Fischer, M.L., Xu, X., Haman, C.L., Lefer, B., Alvarez, S., Rappenglueck, B., Kort, E.A., Andrews, A.E., Peischl, J., Gurney, K.R., Miller, C.E., Yung, Y.L., 2013. Diurnal tracking of anthropogenic CO₂ emissions in the Los Angeles basin megacity during spring 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 4359-4372.

[4] Niu, Z., Zhou, W., Feng, X., Feng, T., Wu, S., Cheng, P., Lu, X., Du, H., Xiong, X., Fu, Y., 2018. Atmospheric fossil fuel CO₂ traced by ¹⁴CO₂ and air quality index pollutant observations in Beijing and Xiamen, China. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 17109-17117.

[5] Niu, Z., Zhou, W., Feng, X., Hou, Y., Chen, N., Du, H., Wu, S., Fu, Y., Lu, X., Cheng, P., Xiong, X., Wang, P., Wang, J., Yao, J., Zhou, J., Li, M., 2020. Determining diurnal fossil fuel CO₂ and biological CO₂ by $\Delta^{14}\text{CO}_2$ observation on certain summer and winter days at Chinese background sites. *Science of The Total Environment* 718, 136864.

[6] Niu, Z., Zhou, W., Wu, S., Cheng, P., Lu, X., Xiong, X., Du, H., Fu, Y., Wang, G., 2016. Atmospheric fossil fuel CO₂ traced by $\Delta^{14}\text{C}$ in Beijing and Xiamen, China: temporal variations, inland/coastal differences and influencing factors. *Environmental Science & Technology* 50, 5474–5480.

[7]Phillips, C.L., McFarlane, K.J., LaFranchi, B., Desai, A.R., Miller, J.B., Lehman, S.J., 2015. Observations of $^{14}\text{CO}_2$ in ecosystem respiration from a temperate deciduous forest in Northern Wisconsin. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 120, 600-616.

[8]Schuur, E.A., Druffel, E.R., Trumbore, S.E., 2016. Radiocarbon and climate change. Switzerland: Springer International Publishing Switzerland.

[9]Takahashi, H.A., Konohira, E., Hiyama, T., Minami, M., Nakamura, T., Yoshida, N., 2002. Diurnal variation of CO_2 concentration, $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in an urban forest: estimate of the anthropogenic and biogenic CO_2 contributions. *Tellus B* 54, 97-109.

[10]Vogel, F., Hamme, S., Steinhof, A., Kromer, B., Levin, I., 2010. Implication of weekly and diurnal ^{14}C calibration on hourly estimates of CO-based fossil fuel CO_2 at a moderately polluted site in southwestern Germany. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 62, 512-520.

REVIEW

内标法定量微塑料

何坤



一、介绍

塑料因其低廉的造价以及广泛的应用，在人类的生活中扮演着重要的角色。小到塑料袋、食品包装袋，大到家电及交通工具等等，都是跟人类的衣食住行息息相关的，塑料的存在带给了人类的生活巨大的便利。但是与此同时，科学家们也开始担心这种如此普遍而又重要的物品是否会对人类的身体有危害？早在十多年前就有人开始了对海洋中的微塑料进行检测以及研究，从 2019-2020 年开始有更多的研究投入到了大气中的微塑料，从 2015 年到 2021 年大气中微塑料污染相关文献的发表趋势大致如图 1 截取自 "Airborne microplastics: A review of current perspectives and environmental implications")。可见最近两年对大气中的微塑料的研究大幅增加，其检测和定量微塑料的方法也各有说法。

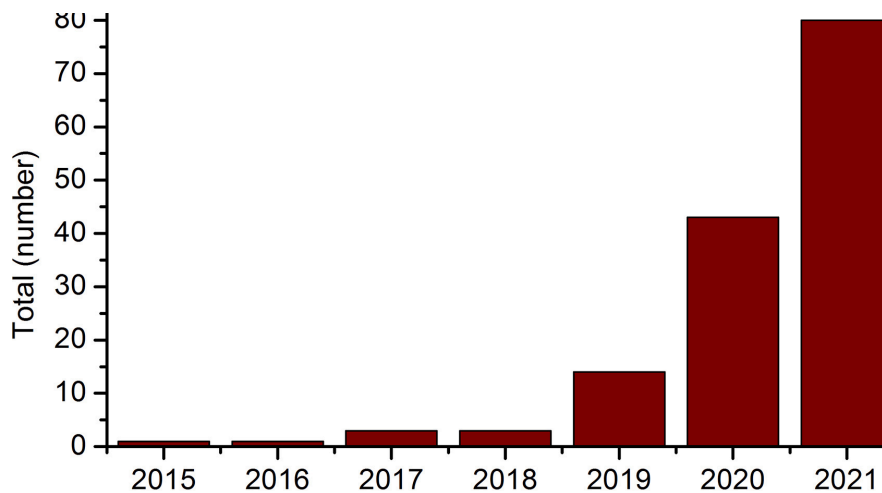


图 1. 大气中微塑料污染相关文献的发表趋势图

对环境样品中尺寸小于 5mm 的微塑料进行定量是一项十分具有挑战性的工作，目前的定量方法缺乏统一性和标准化，热分析技术是目前被公认的最稳定和最有前景的定量方法，如热裂解 - 气相色谱和质谱联用技术 (Py-GCMS) 或热萃取 - 热脱附 - 气相色谱质谱联用技术 (TED-GCMS)。除了合适的仪器外，定量也需要正确的方法，大部分的文献会同时使用内标法和外标法来进行定量，对比之下使用内标法来定量可以获得更精准和可信的结果。这样一来选择合适的内标显得尤为重要，一般来说合适的内标需要有以下特征：不会和样品以及基质发生反应；不存在于样品中；与被分析物在物理和化学性质上相似。

二、目前主要微塑料的特征标志物

在一些期刊上（主要是 *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*），见图 2，近几年来有很多文献研究了用于定量微塑料的热裂解的内标物质。Fischer 和 Scholz-Böttche 使用几种标准物质的混合物来模拟不同聚合物的热裂解，包括雄甾烷、9- 十二烷基 -1,2,3,4,5,6,7,8- 八氢蒎 (DOHA)、9- 十四烷基 -1,2,3,4,5,6,7,8- 八氢蒎 (TOHA)、蒎 -d10 和甾烷酸 [1]；Matsui 等人使用氘代蒎作为内标物 [2]；Fabbri 等人使用 1,3,5- 三叔丁基苯做为内标进行聚苯乙烯 (PS) 定量 [3]；Funck 等人使用苯乙烯 -d8 作为内标物 [4]；David 等人使用 DL-Cysteine 作为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的 TGA 测量的内标物 [5]；Windt 等人使用蒎作为内标为聚丙烯 (PP) 进行定量 [6]。

另外还可以使用稳定同位素标记的合成聚合物作为内标物，其优势在于它们与分析物的相似性，特别是在它们的溶剂化和热裂解行为。Unice 等人使用氘代聚合物（聚（异戊二烯 -d8）、聚（丁二烯 -d6）和聚（苯乙烯 -d8））做内标定量轮胎胎面颗粒中的橡胶 [7]；Scherer 等人使用聚（苯乙烯 -d5）(PSd5)

作为微塑料定量的内标 [8]；但是这种定量方法也有不足，氘代聚合物会受到氘 (D) 和氢 (H) 原子之间的潜在交换的影响，而且已被证实在其热裂解过程中会发生 [9]。Lauschke 等人研究了 PSd5 在热裂解过程中的 H-D 交换行为，使用聚(4-氟苯乙烯) (PFS) 作为内标物以优化使用 PSd5 为内标时出现的问题 [10]。现在暂时还未有文献使用其他稳定同位素 (^{13}C) 标记的聚合物作为内标进行定量分析。

The image shows the homepage of the Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. At the top left is the journal logo with the text 'ANALYTICAL and APPLIED PYROLYSIS'. The main header area is red and contains the journal title 'Journal of Analytical and Applied Pyrolysis' and the text 'Supports open access'. To the right of the title, the CiteScore is 9.1 and the Impact Factor is 6.437. Below the header is a navigation bar with links for 'Articles & Issues', 'About', 'Publish', a search bar 'Search in this journal', 'Submit your article', and 'Guide for authors'. The main content area is divided into two columns. The left column features 'Latest issue' information: 'Volume 168', 'In progress', and 'November 2022'. The right column is titled 'About the journal' and contains a paragraph describing the journal's focus on innovative applications of pyrolysis processes, along with a link to 'View full aims & scope'. At the bottom of the page, there are four metrics: '4 weeks Time to First Decision', '7.7 weeks Review Time', '1.2 weeks Publication Time', and a 'View all insights' button.

图 2. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 的基本信息

三、特征离子峰总结

以下表 1 是总结的是部分大气中比较热门的微塑料热裂解产生的特征产物选择。

在总结过程中，发现文献中对于同一类聚合物只选择定量一种微塑料，比如说含苯乙烯的烯类聚合物有 PS，ABS 和 AS，大部分文献在定量混标的时候只会选择 ABS 进行定量。同时发现 PS 的定量特征离子 SS 和 SSS 同时也是 ABS 和 AS 的裂解产物，这样的选择是否会影响真实环境样品的定量结果我们不得而知。部分同类型的聚合物的热裂解产物是一样的，比如说 ABS 和 AS，都有高响应的 SAS 和 ASA，使用如此方法定量出来的有可能是该种微塑料聚合物的总量，而不是单一某种微塑料的量。

表 1.13 种微塑料热裂解的特征产物及其特征

聚合物种类	聚合物	特征分解产物	保留指数	m/z
聚烯烃	PE 聚乙烯	1-十一烯 (C11)	1092	41, 55, 70, 83, 97, 111,126
		1-十四烯 (C14)	1392	41, 55, 69, 83, 97, 111, 125
		1-二十烯 (C20)	1993	43, 55, 69, 83, 97, 111, 125
	PP 聚丙烯	2, 4-二甲基-1-庚烯 (C9)	844	29, 43, 55, 70, 83, 126
		2, 4, 6-三甲基-1-壬烯 (C12)	1083	29, 41, 55, 69, 83, 112
		2, 4, 6, 8-四甲基-1-十一烯 (C15)	1329	29, 43, 55, 69, 85, 111
含苯乙烯的烯 类聚合物	PS 聚苯乙烯	1, 3-二苯基-3-丁烯 (SS)	1749	65, 91, 104, 130, 193, 208
		1, 3, 5-三苯基-5-己烯 (SSS)	2488	65, 91, 117, 194, 194, 207
	ABS 丙烯腈-丁 二烯-苯乙 烯	2-亚甲基-4-苯基庚二腈 (ASA)	1843	91, 104, 128, 144, 182, 210
		2-苯乙基-4-苯基-4-戊烯腈 (SAS)	2200	91, 105, 115, 118, 156, 170
含氯的烯类聚 合物	PVC 聚氯乙烯	苯 (B)	651	39, 52, 74, 78
丙烯酸酯类聚 合物	PMMA 聚甲基丙烯 酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯 (M)	710	29, 41, 59, 69, 85, 100
聚酯	PET 聚对苯二甲 酸乙二酯	对苯二甲酸二甲酯 (C)	1577	50, 76, 104, 135, 147, 175
	PBT 聚对苯二甲 酸丁二醇酯	对苯二甲酸二 3-丁烯酯 (C)	2045	54, 104, 121, 149, 203

四、内标物的选择

(1) 氘代蒽, Anthracene-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-d₁₀。分子式 C₁₄H₁₀, 分子量: 188.29, CAS 号: 1719-06-8, 详细分子结构见图 3。选择其的理由是在文献 [2] 中分析仪器跟目前实验室所拥有条件相似, 详细见图 4, 应该更容易使用内标法初步定量样品中的微塑料。

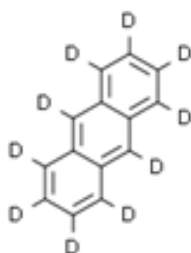


图 3. 氘代蒽分子结构

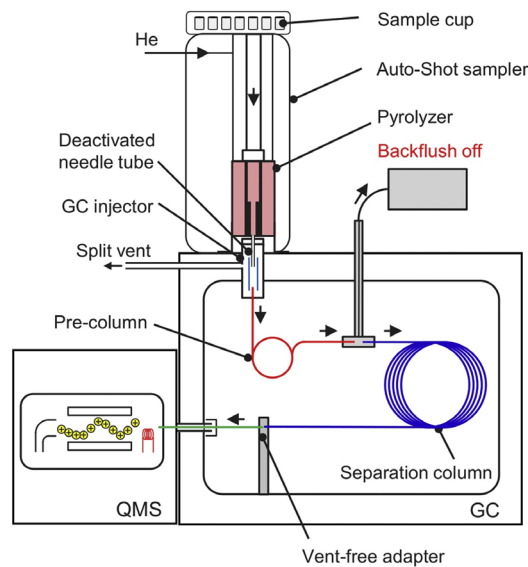


图 4. 文献 [2] 中 Py-GC/MS 仪器分析流程

(2) 聚(4-氟苯乙烯) (PFS) 属于聚卤代苯乙烯，其单体分子结构如图 5 所示。选择其的理由是在文献 [10] 中证明了其做为内标物质定量时的可靠性，比氘代聚合物更有优势。

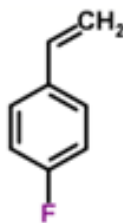


图 5.4 氟苯乙烯分子结构

(3) 硬脂酸甲酯，又名 18 酸甲酯，英文名：Methyl stearate，分子式： $C_{19}H_{38}O_2$ ，分子量：298.5，CAS 号：112-61-8，详细分子结构图见图 6。选择其的理由是这种物质作为热裂解仪器校正物质，用其作为内标定量 PS，误差小于百分之 5 才认为热裂解进样器合格。

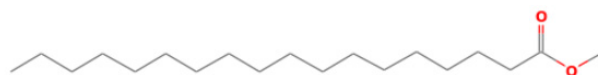


图 6. 硬脂酸甲酯分子结构

(4) 六甲基苯（见图 7），鉴于已经使用六甲基苯作为内标物质定量 PVC，效果并不理想，内标和目标物都有可能裂解产生苯和甲苯，这使得特征离子定量失去意义。对于此的思考产生一个初步的想法，将已购买的微塑料分为带苯环结构和碳链结构的两组，使用六甲基苯定量长碳链结构的微塑料，

使用氘代蒽去定量带苯环结构的微塑料。目前已尝试使用六甲基苯定量 0.1 mg 的 PE, PMMA 取得较好结果, 定量 PVC, ABS 和 AS 的结果待分析。

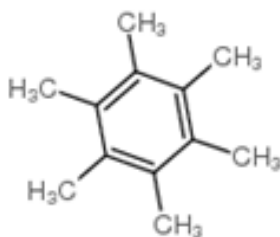


图 7. 六甲基苯分子结构

五、定量方法

(1) 计算校正因子 F:

$$F=(A_s/M_s)/(A_r/M_r)$$

其中 A_s 和 A_r 分别为内标物 and 对照品的峰面积, M_s 和 M_r 分别为加入内标物和对照品的量。

(2) 取含有内标物的待测组分进样后提取色谱图, 根据含内标物和目标组分的色谱峰面积值, 计算目标组分的含量 M_i :

$$M_i=F \times A_i/(A_s/M_s)$$

其中 A_i 和 A_s 分别为目标组分和内标物的峰面积, M_s 为加入内标物的量。

参考文献

[1] Fischer M, Scholz-Böttcher B M. Microplastics analysis in environmental samples—recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data[J]. Analytical methods, 2019, 11(18): 2489-2497.

[2] Matsui K, Ishimura T, Mattonai M, et al. Identification algorithm for polymer mixtures based on Py-GC/MS and its application for microplastic analysis in environmental samples[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 149: 104834.

- [3] Fabbri D, Rombolà A G, Vassura I, et al. Off-line analytical pyrolysis GC–MS to study the accumulation of polystyrene microparticles in exposed mussels[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 149: 104836.
- [4] Funck M, Yildirim A, Nickel C, et al. Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC–MS[J]. *MethodsX*, 2020, 7: 100778.
- [5] David J, Steinmetz Z, Kučerík J, et al. Quantitative analysis of poly (ethylene terephthalate) microplastics in soil via thermogravimetry–mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(15): 8793-8799.
- [6] Windt M, Meier D, Lehnen R. Quantification of polypropylene (PP) in wood plastic composites (WPCs) by analytical pyrolysis (Py) and differential scanning calorimetry (DSC)[J]. 2011.
- [7] Unice K M, Kreider M L, Panko J M. Use of a deuterated internal standard with pyrolysis-GC/MS dimeric marker analysis to quantify tire tread particles in the environment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, 9(11): 4033-4055.
- [8] Scherer C, Weber A, Stock F, et al. Microplastics in the water and sediment phase of the Elbe river, Germany[J]. *Sci Total Environ*, 2020.
- [9] Kosnik K G, Benson S W. Deuterium-hydrogen exchange and scrambling reactions in the pyrolysis of labeled cyclopentene. A radical mechanism[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(15): 2790-2795.
- [10] Lauschke T, Dierkes G, Schweyen P, et al. Evaluation of poly (styrene-d5) and poly (4-fluorostyrene) as internal standards for microplastics quantification by thermoanalytical methods[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 159: 105310.

LIVING

《猛新广州生存指南》

王惟儒

猛新生存指南总纲——生命在于运动，休闲多靠登山！

在一众学术知识分享里发表这篇略不着调的旅游经验让我有一点紧张哈哈。万一写得再好被大众点评网责编看见后出高薪把我挖走怎么办！我还想拿到我的博士文凭呢（羞涩）。

今天要分享的一日游线路是科学院地化所 - 白云山 - 太古仓码头 - 珠江夜游 - 科学院地化所。白云山是新“羊城八景”之首、国家 5A 级景区和国家重点风景名胜区。现在正值秋季，是观赏“菊湖云影”、“白云晚望”、“蒲见濂泉”和“景泰僧归”的好季节。在官方公众号上选好路线、预约购票后就可以整装出发，搭乘 B18 路至广外公交站，再步行约 300 米（5 分钟）抵达白云山西门。



白云山西门

进入西门的左手边有一家纪念商超，店里有些贺卡、明信片、书签、围巾（在31°C的广州谁会买围巾啊商家们!!!）、泥塑和冰淇淋。都是些各旅游景点换汤不换药的寻常玩意。我和室友在里面转了一圈，蹭了会空调就出来了。隔壁的零食店铺倒是可以转转，兜售白云山特供矿泉水、坚果薯片和凉茶。早就听说老广的凉茶百闻不如一尝，我图新鲜买了瓶畅快茶，15元，获得了“生不如死”的健康体验。



15元的畅快茶，内含苦菊、蒲公英、决明子和茉莉等

从西门开始的登山路线有着十分平缓的第一阶段——约2.5km长的公路缓坡，坡度角目测没有超过20°，很适合久坐不运动的办公一族在周末循序渐进地锻炼身体。路两侧是疏密有致的小树林，时不时有清风拂过，非常舒适。沿途有3个小卖店供馋嘴的旅人安抚饥饿的肚皮，其间售卖的冰豆花甜滋滋、滑溜溜，十分爽口。农家养蜂场也在道路两边，可以体验蜂蜜采摘、品尝奶茶蛋糕和蜂蜜蛋挞。



树荫大道非常好走，冰豆花很适合汗津津的时候来一口，蛋挞过甜一般般

2.5km 的公路登山路段不仅仅有广阔的草地和宁静的湖面，还有些别致的书屋、画室和庭院。我和室友没赶上书屋画室开张的时间，不知道那里教起课来会是怎样一副光景，会不会也有小学生在里面摇头晃脑地读书，或是悬腕写字作画？

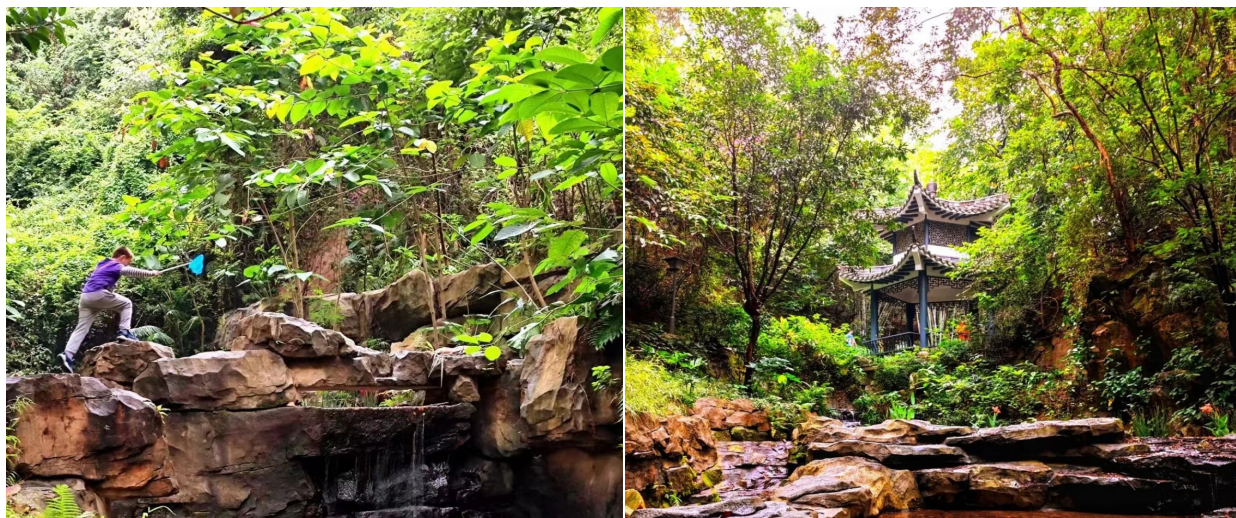


很适合穿汉服拍照

约莫一小时的平缓路段的终点是黄婆洞水库，过了水库可以选择继续走盘山公路前往摩星岭或是向右顺着林间石板路上山。人形哈士奇王维尼女士自然是拉着好闺蜜冲向崎岖的山间小路。头天刚下了雨，林里空气湿漉漉的，垂下来的树藤上有晶莹剔透的雨滴将落未落。偶尔能看见一两个挂在树间的睡床，虽然没有行人躺在上面，但也能想象到在林间小憩是何等的惬意。山路很陡但趣味性很强，若隐若现的竹溪和清脆的小鸟鸣啼，路程不长，10 来分钟就能走到一处停车场。至此，白云山已经完成了 3/4 的上坡路了。

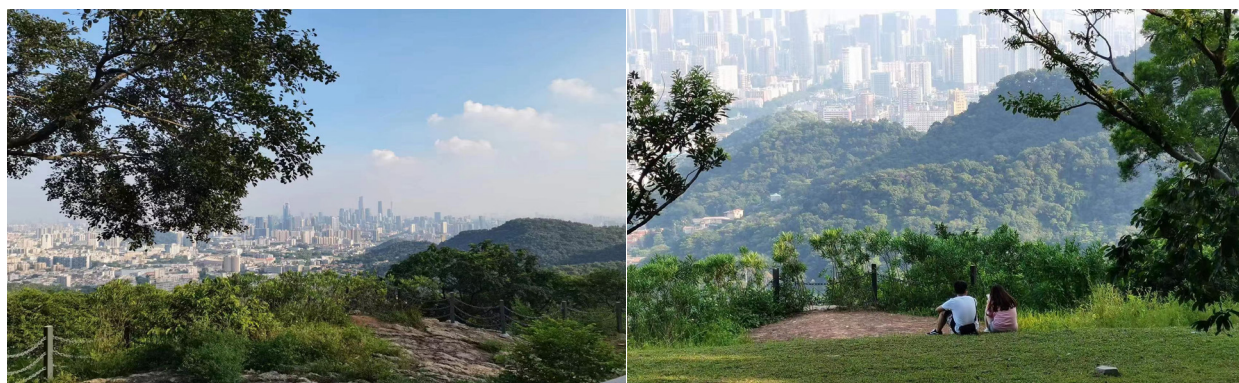


黄婆洞水库，夏天来会有环水库鲜花，风景更好

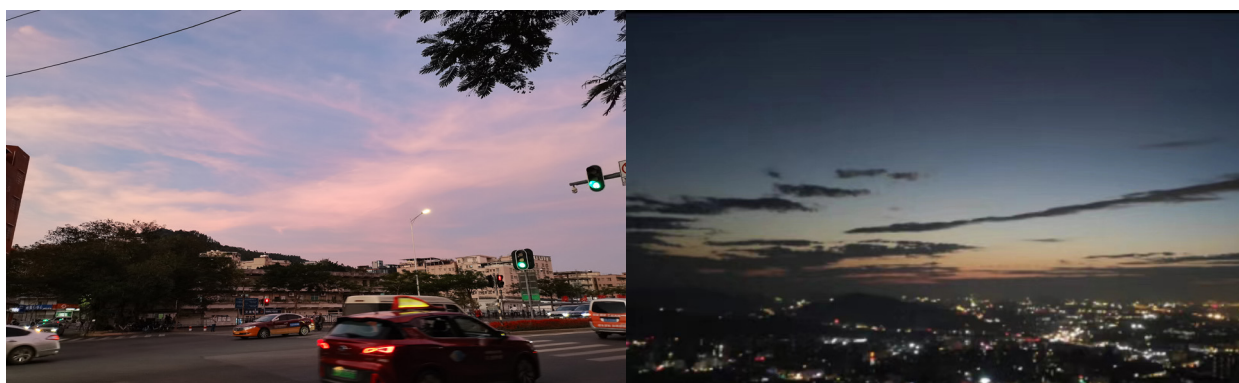


林间小路，趣味横生

一直顺着大路往上走，就能抵达眺望最佳处——摩星岭。从这里可以看见广州小蛮腰，但是看不见地化所哈哈，真心希望地化所的 logo 可以稍微放高一点！登高的时候能看见自己的归处是一件非常有安全感的事情。如果想要看日落的话可以选择 15 点上山，17 点左右抵达摩星岭，刚刚好赶上日落。在山顶看灯火通明的繁华市区，会有一种难以名状的出世感。山顶还有 711 便利店作为补给，完全不会出现饿得走不动道儿的情况。

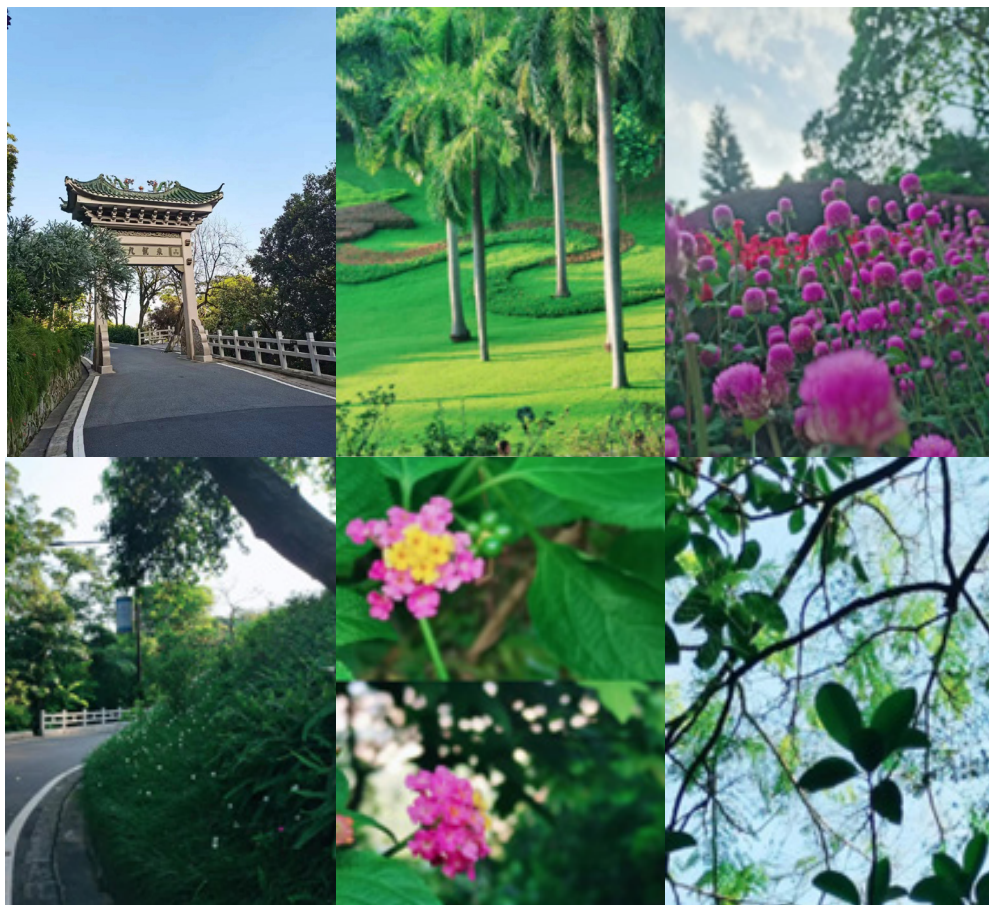


没有酸的意思！祝小情侣百年好合 ^_^



傍晚的彤云和夜晚的灯火都很美

下山沿途也有很多漂亮景点，如九龙泉、能仁寺、天南第一峰和山顶广场等，但鉴于我和闺蜜已然饥肠辘辘，所以只是走马观花拍了些照片。出山口是南门，有麦当劳和兜售龟苓膏、特色麦芽奶、冰豆花和烤肠的铺子，也可以在大草坪上晒着太阳野营。



从白云山出来后，我和室友打车前往太古仓码头解决晚饭，千挑万选看中了新派川菜餐厅木生火时光。不得不说他家的藤椒金汤牛蛙真的非常地道，上汤娃娃菜更是将皮蛋的咸鲜与娃娃菜的清甜完美融合，成功俘获湖南室友的胃和成都吃货的心。相较之下，碳烤对虾和豆角等烧烤就稍显逊色了。他们家的小龙虾也是特色菜，啤酒是一桶一桶自带龙头呈上来的，如果有乐于享受啤酒小龙虾的同志也可以尝试一下。（提醒：喝酒不开车，开车不喝酒~）

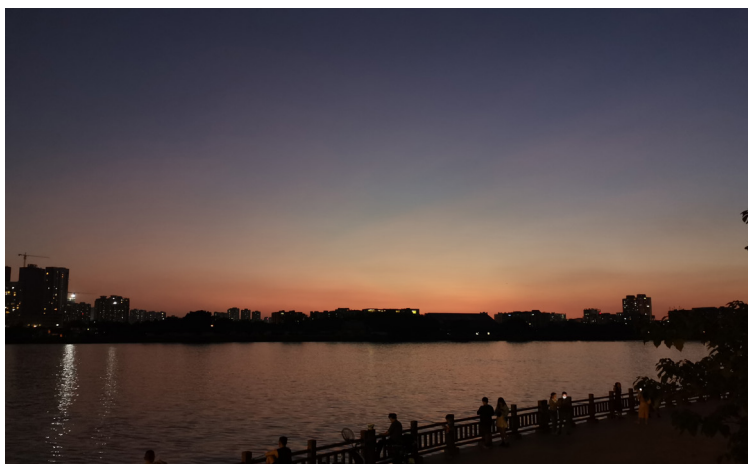




把我自己看饿了

饭后，我和闺蜜选择沿珠江骑行回家，悠哉游哉地迎着风，好不自在。但是不得不说，广州或许不是一个适合城市骑行的地方，缺少专用的自行车道、电瓶车急速横行、交通路况复杂、道路拥挤、路线弯弯绕绕，所以安全起见，建议大家坐地铁或打车回来。（PS：从所里去火炉山森林公园那一段路倒是十分适合骑行，全场 7.8km，35min，安全又舒适）





太古仓夜景和珠江傍晚

夜观天象、掐指一算，（如果一切顺利的话）我还有三年零 10 个月的研究生生活，而《生存指南》也将持续更新。大家有私藏已久的登山路线和玩法一定要毫不吝啬地砸向我，或者直接带上我解锁聒噪旅游体验——毕竟天桥相声表演艺术团在逃单口相声表演家偷偷藏匿在地化所里也是个不为人知的小秘密（嘘）

一点后记：

不是没有纠结过应不应该写这么纯娱乐的随笔，但是后来想了想生活不仅仅有紧锣密鼓的工作也应该有怡然自得的休闲。既然是为了自己而学习，那节奏缓慢的尺还是应该把握在自己手里。我一向是个很容易满足且能接受自己的平凡与能力上限的人，所以大家如果看见我微信步数又破 2w 了一定不要惊讶，我指定是在哪个城市公园和大爷大妈侃大山呢。祝大家工作顺利、万事顺心！