

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021041601

王万洁, 侯兴旺, 刘稷燕, 等. 传统稳定同位素技术在环境科学领域的应用及研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3640-3650.

WANG Wanjie, HOU Xingwang, LIU Jiyang, et al. Application and research progress of traditional stable isotope technology in environmental science[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3640-3650.

## 《环境化学》创刊40周年纪念专题

# 传统稳定同位素技术在环境科学领域的应用及研究进展\*

王万洁<sup>1,2</sup> 侯兴旺<sup>1,2</sup> 刘稷燕<sup>1,2,3</sup> \*\* 江桂斌<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085; 2. 中国科学院大学, 资源与环境学院, 北京, 100049; 3. 国科大杭州高等研究院, 杭州, 310000)

**摘要** 本文回顾了同位素技术的发展历史、简介了传统稳定同位素技术的应用原理与主要分析仪器。重点介绍了传统稳定同位素技术在污染物溯源、识别转化历程和指示反应程度, 以及重建古环境信息, 构建生态系统营养结构和探索生态物质循环等环境科学领域的应用与最新研究进展, 提出了当前传统稳定同位素技术面临的挑战并对未来的发展方向进行了展望。

**关键词** 传统稳定同位素技术, 污染物溯源, 示踪技术, 环境信息构建, 环境应用。

## Application and research progress of traditional stable isotope technology in environmental science

WANG Wanjie<sup>1,2</sup> HOU Xingwang<sup>1,2</sup> LIU Jiyang<sup>1,2,3</sup> \*\* JIANG Guibin<sup>1,2,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou, 310000, China)

**Abstract** This article reviewed the development, application principle and main analysis methods of traditional stable isotope technology. The application in the field of environmental science and the latest research progress are mainly introduced, including tracing sources of pollutants, identification of transformation pathways, indication of reaction extent, reconstruction of paleoenvironmental information, construction of ecosystem nutrient structure and exploration of ecological material cycle. The challenges for the traditional stable isotope technique are proposed and the future development is prospected.

**Keywords** traditional stable isotope technology, tracing source of pollutants, tracer technique, construction environmental information and structure, environmental applications.

在自然界中, 质子数相同而中子数不同的同一元素的不同核素间互称为同位素。依据放射性衰变能力, 同位素可分为放射性同位素和稳定性同位素<sup>[1]</sup>。稳定性同位素指不能进行核衰变的同位素, 于上世纪二十年代首次发现, 当时英国物理学家 J.J. 汤姆逊利用改进的磁分离器分离纯化氦气, 发现无论如

2021年4月16日收稿(Received: April 16, 2021).

\* 国家重点研发项目(2018YFC1800702), 国家自然科学基金(22006157, 22006155)和博士后特别资助项目(2019TQ0342)资助。

**Supported by** the National Key Research and Development Project (2018YFC1800702), the National Natural Science Foundation of China (22006157, 22006155) and Project Funded by China Postdoctoral Science Foundation (2019TQ0342).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 86-10-62849334, E-mail: liujy@rcees.ac.cn

何纯化, 屏幕上都会出现两条抛物线, 由此判定其为氦元素的两种同位素. 随着质谱仪的诞生, 至今为止共有 274 种稳定同位素被陆续发现. 放射性同位素指能自发进行核衰变, 发射出粒子或射线并释放一定能量的同位素. 1934 年, F.Joliot-Curie 和 I.Joliot-Curie 利用天然放射性元素发出的  $\alpha$  粒子轰击铝核 ( $^{27}_{13}\text{Al}$ ), 发现生成的磷同位素 ( $^{30}_{15}\text{P}$ ) 可自发地放出正电子形成稳定的硅 ( $^{30}_{14}\text{Si}$ ), 这是科学家首次发现天然放射性同位素. 而 E.D.Lawrence 在 1932 年研制出的划时代“原子击破器”——回旋加速器, 使得放射性同位素的人工生产成为可能<sup>[2]</sup>.

相对稳定性同位素而言, 放射性同位素在核衰变时释放的高能量使其具有更高的探测灵敏度. 放射性同位素技术早期多应用于军事领域, 比如建设核反应堆、制造原子弹和氢弹等, 第二次世界大战结束后逐渐转向民事应用, 在医学诊断和治疗<sup>[3]</sup>、工业过程控制和仪器检测<sup>[4-5]</sup>、农业辐射育种<sup>[6]</sup> 以及一些前沿科研领域都发挥了重要作用. 到上世纪 50 年代, 高灵敏检测方法的发展以及放射性同位素健康问题的日益凸显使更多研究聚焦于稳定同位素技术. 稳定性同位素与放射性同位素因具有相似的应用机理, 在某些方面具有可互换性<sup>[7]</sup>, 而稳定同位素没有放射性, 在分离、合成制备以及使用过程中均无需特殊防护, 操作过程更为安全, 除了作为放射性同位素的替代品, 还有望在更广泛的领域发挥潜能.

稳定性同位素研究最早源于地球化学领域, 1946 年, Harold Urey 在英国皇家学会上首次提出利用  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的氧同位素比值 ( $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ) 构建海洋古温度的理论. 随后, Alfred Nier 利用自行设计改进的 Nier 型质谱仪测定灰岩与海水的氧同位素组成, 得到与 Urey 理论计算一致的分析结果, 标志着一门基于理论、实验和质谱分析技术的新学科——稳定同位素地球化学的诞生. 不久后, 研究人员在 Nier 型质谱仪的基础上迅速发展出同位素比值质谱 (isotope ratio mass spectrometer, IRMS), 但由于分析精度有限, 早期质谱仪多用于 C、H、O、N 和 S 等较轻元素而较少用于重元素的同位素测定, 该 5 种元素也因此很长一段时间内被学界默认为传统稳定同位素, 需要指出, 传统稳定同位素与非传统稳定同位素之间并无严格的界定, 而是随质谱技术的发展而发展<sup>[8]</sup>. 上世纪中后期是传统稳定性同位素技术发展十分活跃的时期, 被广泛应用于地质学<sup>[9-11]</sup>、农学<sup>[12-13]</sup>、生命科学<sup>[14-15]</sup> 及医学<sup>[16-17]</sup> 等领域. 70 年代初, 一些学者开始探讨稳定同位素可能携带的环境信息, Farmer 首次利用植物中稳定碳同位素反演大气中  $\text{CO}_2$  浓度的变化<sup>[18]</sup>, Cicerone 探究了大气中氧气的光解速率与高度以及氧同位素之间的关系<sup>[19]</sup>, 开创性地将传统稳定性同位素应用于环境研究领域.

近年来, 随着质谱技术的迅速发展, 元素分析精度大幅提升, 使传统稳定同位素技术在环境研究领域中的应用快速发展. 本文综述了传统稳定同位素技术在现代环境科学研究中的应用及其进展, 对该技术所面临的挑战和未来发展也进行了讨论和思考.

## 1 传统稳定同位素技术的应用原理及分析仪器 (Application principle and analytical instrument of traditional stable isotope technique)

### 1.1 应用原理

稳定同位素技术根据应用原理的不同可分为两种, 一种是利用富集同位素标记化合物开展研究的示踪技术, 称为富集同位素示踪技术; 另一种是稳定同位素自然丰度技术.

富集同位素示踪技术, 主要是以人为浓缩富集的方式提高化合物中某元素的特定同位素含量, 使化合物携带易于辨认的“记号”而成为具有示踪特性的稳定同位素示踪剂, 或称标记物质. 将这些人工制备的特异性富集了某同位素的物质加入到各种化学的、生物的研究体系中, 并检测含有特定同位素的化合物, 可以示踪该元素的转化过程, 反映其环境行为. 以碳元素为例, 其稳定同位素  $^{13}\text{C}$  的自然丰度值为 1.108%atom, 若将其丰度值增高到 5.108%atom 以上, 含此同位素的化合物即可作为  $^{13}\text{C}$  标记物, 将其加入到研究体系中, 通过检测含  $^{13}\text{C}$  的物质可了解该元素在各库中的迁移、转化过程.

稳定同位素自然丰度技术则是利用测定化合物中特定元素的天然稳定同位素组成的变化开展研究. 由于质子数相同、中子数不同的同位素原子或化合物之间存在物理化学性质上的差异, 在物理、化学及生物作用过程中同位素会以不同比例分配于不同物质中, 即发生同位素分馏效应. 基于以上特性, 将化合物元素的同位素组成作为一种指纹特征, 就可以获取化合物的环境行为信息.

化合物中元素 E 的稳定同位素比值通常以  $R$  表示, 为重同位素的原子数 ( $^{\text{H}}E$ ) 与轻同位素的原子数 ( $^{\text{L}}E$ ) 之比, 即

$$R = {}^hE/{}^lE \quad (1)$$

稳定同位素组成以  $\delta^hE$  表示, 作为评价同位素自然丰度变异的标量, 其计算公式为:

$$\delta^hE = \left( \frac{R - R_{\text{ref}}}{R_{\text{ref}}} \right) \times 1000\text{‰} \quad (2)$$

其中,  $R_{\text{ref}}$  为该元素的国际标准品的同位素比值<sup>[20]</sup>.  $\delta^hE$  的提出使各物质中的稳定同位素组成具有可比性, 同时可以放大其存在的微小差异, 以减少分析误差. 国际上给出了五种传统同位素常用的标准品及其绝对同位素比值, 见表 1.

表 1 传统同位素常用的国际标准品及绝对同位素比值<sup>[21]</sup>

Table 1 International standard and absolute isotope ratios of traditional isotopes

标准物质 Standard	比例来源 Source of ratio	接受值 ( $\times 10^{-6}$ ) Accepted value
VSMOW	${}^2\text{H}/\text{H}$	155.75 $\pm$ 0.08
	${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	2005.20 $\pm$ 0.45
	${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	379.9 $\pm$ 0.8
VPDB	${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$	11180.2 $\pm$ 2.8
	${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	2067.2 $\pm$ 0.8
	${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	386.0 $\pm$ 0.8
AIR-N <sub>2</sub>	${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$	3678.2 $\pm$ 1.5
VCDT	${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$	44150.9 $\pm$ 11.7

## 1.2 常用分析仪器

质谱是测定同位素比值的最佳技术<sup>[22]</sup>. 理论上, 所有类型的质谱都可用于测定同位素丰度, 但其精密度大多都比较低, 难以达到碳、氢、氧、氮和硫等元素在自然丰度水平的同位素测定要求<sup>[23]</sup>. 发展至今, 常用于传统稳定同位素分析的仪器有同位素比值质谱仪和热电离质谱仪.

### 1.2.1 同位素比值质谱仪

同位素比值质谱仪 (isotope ratio mass spectrometer, IRMS) 是最常见的稳定同位素质谱仪, 能够精准地测定质量数较小的稳定同位素 (原子序数  $Z < 20$ ,  $\Delta A/A \geq 10\%$ ,  $\Delta A$  为两同位素质量差) 的组成. IRMS 由进样系统、离子源、磁分析器、法拉第杯检测器和计算机控制的数据采集系统组成, 如图 1 所示. IRMS 工作的基本原理是: 首先将样品转化为二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、氮气 ( $\text{N}_2$ )、氢气 ( $\text{H}_2$ ) 和二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 等简单气体, 气体分子通过进样系统进入离子源, 以电子碰撞电离或热电离等方式离子化并在电场中加速, 随后在磁分析器中根据离子的质荷比与动能而分离, 最终进入法拉第杯检测器检测离子信息, 目前大多数同位素比值质谱仪设有 3—9 个法拉第杯以同时检测不同质量数的离子束<sup>[24]</sup>.

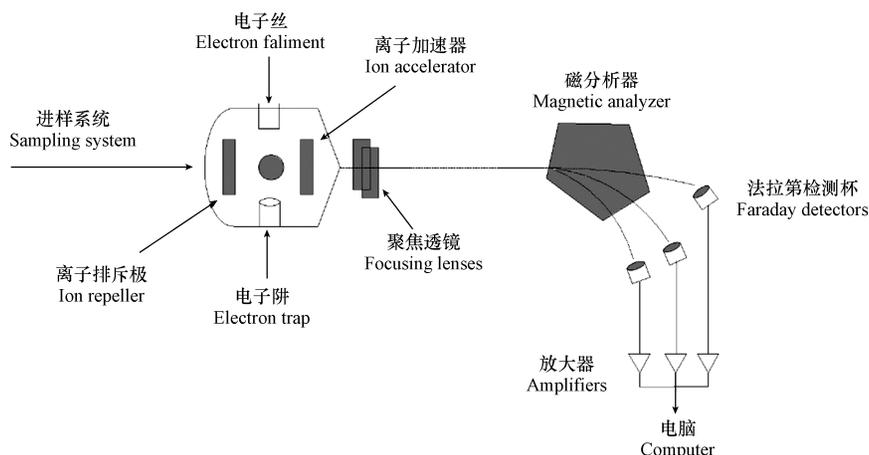


图 1 IRMS 系统的组成部分<sup>[25]</sup>

Fig.1 The components of IRMS<sup>[25]</sup>

根据进样模式, IRMS 可分为双通道同位素比值质谱仪 (dual inlet-isotope ratio mass spectrometer,

DI-IRMS)和连续流同位素比值质谱仪(continuous flow-isotope ratio mass spectrometer, CF-IRMS). DI-IRMS 是上世纪五十至八十年代使用最多的稳定同位素分析仪器,它采用双通道进样系统,测定前需要将分析样品离线制备成纯净的  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $N_2O$  等简单气体样品,主要用于对同位素比值差异较小的自然丰度样品的精密测量.由于其分析过程较为耗时,通常需要较大的样本量,且在处理的每一步都可能发生污染和同位素分馏,因此适用范围相对局限. CF-IRMS 的出现解决了以上缺陷.与前者工作原理不同,它将同位素比值质谱技术与气体在线制备、色谱分离等技术结合,并以氦气作为载气将纯化的待测气体连续流入进样管,一部分经毛细管漏孔进入质谱仪的离子源中,其余的作为废气排向大气,其设计原理示意图如图 2 所示<sup>[23,26]</sup>.相比于 DI-IRMS 来说,CF-IRMS 虽然精确度略差,但具有在线样品制备、样品体积小、分析速度快、成本效益高等优点,并且,该技术使 IRMS 与其他设备的联用成为可能,包括气相色谱(gas chromatography, GC)、元素分析(elemental analysis, EA)和液相色谱(liquid chromatography, LC)等.

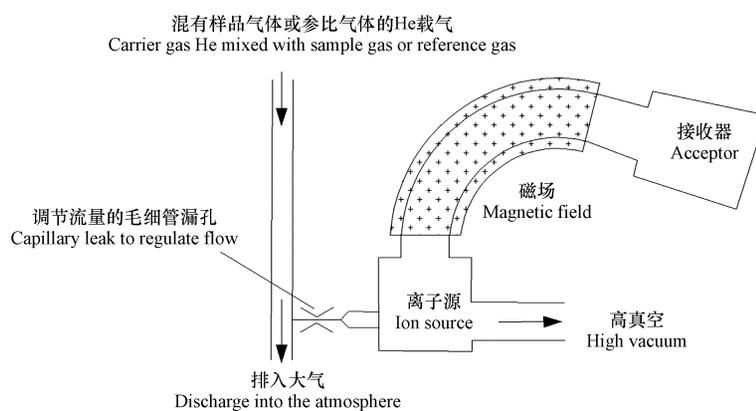


图 2 CF-IRMS 设计原理<sup>[26]</sup>

Fig.2 Design principle of CF-IRMS<sup>[26]</sup>

### 1.2.2 热电离质谱仪

热电离质谱仪(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)是另一种较为常用的稳定同位素质谱分析仪器,工作原理是通过高温加热涂敷在灯丝表面的样品,使样品的原子电离后引入质谱分析.仪器中的灯丝既有气化作用,也有电离作用,为此一些 TIMS 设有双灯丝,一根作为气化丝用于蒸发所涂敷的样品,另一根作为电离丝,如此既可控制样品的气化速率,也可使电离丝处于高温以提高原子的电离率,该仪器在有机物的研究中常用于 S、Cl、Br 等原子序数相对较大的元素分析.相对其他技术而言, TIMS 易于操作,电离过程的稳定性保证了测试的高精度,且其中所产生离子的传输效率接近 100%.然而,该技术也存在一些不足之处:电离不能对所有元素起等效作用,电离率较低,一些元素难以电离,因而限制了它的应用范围;此外,在热电离过程中较轻的同位素会优先电离,可能导致测量期间同位素比例呈现连续性的变化,从而直接影响数据精度.

## 2 传统稳定同位素技术在环境研究领域的应用 (Application of traditional stable isotope technology in the field of environmental research)

传统稳定同位素技术在环境领域已有五十多年的发展史,期间研究人员不断开拓、创新,其应用范畴已呈现多元化、多维度的趋势.

### 2.1 污染物溯源

进入到环境中的污染物往往有着不同的生产者(来源)、合成方式及合成原料,因此通常具有特异性的同位素组成.当这些化合物发生的环境过程同位素分馏程度较小,例如迁移(扩散)或者相转化(吸附、挥发)等过程,可基于同位素组成进行溯源<sup>[27]</sup>.该技术应用最多的是对空气中  $PM_{2.5}$  的来源进行识别,雾霾天气期间,含氮气溶胶是形成  $PM_{2.5}$  的重要成分,在探究我国贵阳地区含 N 气溶胶的排放源时,采集了该地区 2017 年 9 月至 2018 年 8 月的  $PM_{2.5}$  样品并进行 N 同位素分析,发现  $\delta^{15}N$  的值在

-5.90‰—25.30‰之间. 结合已报道的城市 7 种常见氮源(汽车尾气、煤炭燃烧、生物质燃烧产生的  $\text{NO}_x$ , 煤炭燃烧、汽车尾气、动物废气、生物质燃烧产生的  $\text{NH}_3$ )的  $\delta^{15}\text{N}$  值, 利用 SIAR 模型计算各源对  $\text{PM}_{2.5}$  的氮贡献比例, 结果显示煤炭燃烧、汽车尾气和生物质燃烧导致的氮排放分别占贵阳市冬季  $\text{PM}_{2.5}$  中总氮的 29%、21% 和 40%<sup>[28]</sup>. 在分析室内烹饪对于  $\text{PM}_{2.5}$  的影响时, 有研究分析了翻炒、油炸及火锅等 5 种不同烹饪方式排放的  $\text{PM}_{2.5}$  中的 C 和 N 同位素特征, 发现  $\text{PM}_{2.5}$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值在烹饪期显著低于非烹饪期, 且各种烹饪方式的  $\delta^{13}\text{C}$  值也不一致, 表明  $\delta^{13}\text{C}$  值可作为区分烹饪方式对  $\text{PM}_{2.5}$  影响的指标之一, 也为室内  $\text{PM}_{2.5}$  的污染源识别提供了新思路<sup>[29]</sup>.

除空气外, 诸如地表水、土壤等各种环境介质中的污染物溯源均可运用稳定同位素技术. Guo 等分析了北京市 18 条河流表层沉积物中有机质的碳、氮同位素组成, 结合北京市已报道的土壤有机质、碳三植物和大气沉积物等 6 种有机质源的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$  值, 并利用 Bayesian 同位素混合模型计算各有机质源的贡献值, 发现污水和碳三植物是河流表层沉积物中有机物的主要来源<sup>[30]</sup>. 北京首都钢铁厂所在地由于早期的冶炼及其他工业活动而受到严重污染, 分析该地区土壤中有机碳浓度的空间分布, 发现厂区土壤的有机碳浓度与土壤剖面深度呈正相关性, 且浓度值远高于非工业区的土壤, 而在未受人为影响的自然土壤中有机碳浓度已被证明与深度一般呈负相关性, 表明该厂区土壤的有机碳主要来自工业活动. 同时, 该研究分析有机碳的同位素组成, 发现厂区中心的有机碳  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  值基本保持在 -23.60‰—-25.10‰之间不变, 与我国燃煤中碳同位素组成的平均值十分接近, 而厂区周围的有机碳  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  值则具有规律显著的变化, 结合周围的碳三植物和碳四植物生长情况, 可认为厂区中心的有机碳主要来自早期的煤及其燃烧产物, 而厂区周围的有机碳则受到早期工业过程及近期自然过程的共同影响<sup>[31]</sup>.

当研究对象为某些特定化合物时, 可运用特定化合物稳定同位素分析(compound-specific stable isotope analysis, CSIA)技术, 以得到目标化合物的同位素信息并对其进行溯源, 因此该技术常用于环境污染事件的污染物溯源. 在探究意大利 Ferrara 地区地下水中的污染物来源时, Nijenhuis 等分析了各污染羽中氯化脂肪族碳氢化合物(chlorinated aliphatics hydrocarbons, CAH)的碳同位素组成, 发现 CAH 可按  $\delta^{13}\text{C}$  值分为两类: 第一类的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -23.30‰—-37.20‰之间, 与商用氯乙烯的  $\delta^{13}\text{C}$  值相近; 另一类的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -48.50‰—-99.50‰之间, 而该地区某石油化工厂以  $^{13}\text{C}$  贫化的甲烷所合成的 CAH 的  $\delta^{13}\text{C}$  值也在这一范围. 此结果表明, 利用 CSIA 技术分析碳同位素特征, 可为该地区的 CAH 溯源提供有效手段<sup>[32]</sup>. 为提高污染物溯源的准确性, 也可利用多元素的同位素信息进行分析. 在探究我国江苏省沿海地区的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)来源时, 采集了多个沿海地区的表层沉积物并分析了 PAHs 的 C、H 同位素组成, 结合 PAHs 潜在源的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  并利用 Bayesian 模型进行预测, 得出煤燃烧、液化化石燃料燃烧、岩源和生物质燃烧占该地区 PAHs 贡献源的平均值分别为 39%、27%、19% 和 15%<sup>[33]</sup>. 可以预见, 稳定同位素技术将会用于更多污染物的精确溯源.

## 2.2 识别转化历程

识别有机污染物的转化历程, 对于深入理解其环境行为及制定相应的污染防控措施均具有重要意义. 传统的研究方法常基于中间产物的鉴定推测可能的反应途径. 然而, 在某些反应体系中, 中间产物不易测定, 而有时同一反应产物可能会通过不同的反应历程产生<sup>[34]</sup>, 因此仅以能检测到的产物来探讨反应机理存在很大的不确定性. 而如果利用有机物在不同的反应历程中会产生特定的同位素分馏效应这一特性, 可以更准确地探究反应历程.

在同位素分馏中, 常用  $\varepsilon_{\text{E}}$  表示同位素的富集程度, 其计算公式(3)基于修正的瑞利公式<sup>[35]</sup>, 如下:

$$\varepsilon_{\text{E}} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{\delta^{\text{h}}\text{E} + 1}{\delta^{\text{h}}\text{E}_0 + 1}\right) \quad (3)$$

其中,  $C_0$ 、 $\delta^{\text{h}}\text{E}_0$ 、 $C$ 、 $\delta^{\text{h}}\text{E}$  分别为反应初和反应中底物的浓度及目标元素 E 的同位素组成. 表观动力学同位素效应  $\text{AKIE}_{\text{E}}$  的计算见公式如 4 所示<sup>[36]</sup>, 其中  $\lambda$  为表示分子内反应位点数及竞争等的校正因子.

$$\text{AKIE}_{\text{E}} = \frac{1}{1 + \lambda \cdot \varepsilon_{\text{E}}/1000} \quad (4)$$

Hofstetter 等<sup>[36]</sup> 在研究硝基芳香化合物(nitroaromatic compounds, NACs)的还原反应机理时, 将硝基甲苯、氯硝基苯和二硝基苯等一系列 NACs 置于含铁蒙脱石悬浮液中, 使其还原为相应的芳香胺, 并计算该过程的<sup>15</sup>N 富集因子  $\epsilon_N$  及表观动力学同位素效应. 分析结果显示, 反应活性最小的 4-硝基甲苯(4-CH<sub>3</sub>-NB)和最大的 1,4-二硝基苯(1,4-DNB)的反应速率均在 1 小时后显著降低, 而整个过程二者的  $\epsilon_N$  值分别保持为  $-38.70\% \pm 1.50\%$  和  $-17.30\% \pm 0.90\%$  不变, 表明导致分馏的基本过程并未改变, 且后者的  $\epsilon_N$  值近似为前者的 1/2, 可以推测 1,4-DNB 的两个 NO<sub>2</sub> 基团具有同等反应性, 即 1,4-DNB 的重同位素体(含一个<sup>15</sup>N 和一个<sup>14</sup>N)与轻同位素体(<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-DNB)分馏效应相近, 因而导致其整体分馏因子相对 4-CH<sub>3</sub>-NB 弱化一半. 此外, 几种硝基甲苯和氯硝基苯的 AKIE<sub>N</sub> 值均在 1.040±0.001 范围内, 两种二硝基苯的 AKIE<sub>N</sub> 值为 1.036±0.002, 各 NACs 间较小的 AKIE<sub>N</sub> 值差异表明其在反应中的 N 同位素分馏与苯环上的另一取代基位置及种类并无显著关系, 即不存在取代基效应. 综上可以推断, NACs 在含铁蒙脱石悬浮液中的还原过程中发生了 N—O 键断裂, 进而导致 N 同位素分馏. 基于以上猜想, 该研究对 NACs 的 N—O 键断裂步骤进行密度泛函计算, 得到与实验结果相近的固有 KIE<sub>Ns</sub> 值, 再次印证了 NACs 的还原机理.

同位素分馏也被用于污染场地 PAHs 的生物降解机理研究. 由于污染场地化学组成复杂, 反应物可能在同位素分馏前发生理论上不分馏的过程(比如底物的结合或运输等), 致使部分元素的表观动力学同位素效应小于对应分子的固有 KIEs, 产生同位素分馏效应掩蔽现象, 此时可利用二维化合物特定稳定同位素分析(two-dimensional compound specific stable isotope analysis, 2D-CSIA)抵消这一现象的影响. Kümmel 等<sup>[37]</sup> 分析了萘和 2-甲基萘在需氧及厌氧生物降解中碳和氢的同位素分馏情况. 结果显示, 化合物的碳同位素分馏效应较弱, 萘和 2-甲基萘在需氧生物降解中的 AKIE<sub>C</sub> 值范围在 1.007±0.001 至 1.014±0.002 之间, 厌氧条件下碳同位素没有分馏效应; 而氢同位素的分馏效应则比较显著, 两种化合物在需氧生物降解中的 AKIE<sub>H</sub> 值范围在 0.813±0.057 至 0.924±0.010 之间, 厌氧条件下的值在 1.539±0.127 至 1.573±0.082 之间. 该结果表明, 稳定氢同位素分馏可作为分析低分子量 PAHs 特定生物降解途径的有效工具, 对了解环境中 PAHs 的归趋及其场地污染治理均有重要作用.

此外, 富集同位素示踪也可用于有机反应的机理探究, 具有稳定同位素富集特征的化合物进入反应体系后, 通过仪器筛查并追踪符合该特征的转化产物, 可以获取相应的反应信息. 例如, 在探索 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>催化体系中丙烯酸与 2,5-二甲基咪唑的反应时, 以同位素标记丙烯酸的羧基碳(<sup>13</sup>COOH), 发现质谱检测中产物 CO<sub>2</sub> 的母离子 m/z 分别有 45、29 和 16, 表明产物 CO<sub>2</sub> 是由丙烯酸中标记的羧基形成, 进而可得出反应机理<sup>[38]</sup>. 在有机物的生物代谢研究中, 当同位素富集的物质作为母体化合物加入体系时, 则可追踪其代谢转化历程, 比如在细胞的三羧酸循环体系中加入<sup>13</sup>C 标记的葡萄糖, 可根据<sup>13</sup>C 富集信号追踪碳循环过程<sup>[39]</sup>; 当同位素富集的物质作为化合物的合成前体时, 则可追踪目标化合物的合成历程, 比如在小球藻光合膜脂的合成研究中向培养液加入 NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>, 并在不同时间获取<sup>13</sup>C 标记的化合物, 即可得出该类脂质的合成过程<sup>[40]</sup>. 值得一提的是, 富集同位素示踪还可表征物质的溶解、吸附和分配等环境行为, 比较典型的应用即为同位素内标法在各种化学分析中的回收率表征.

### 2.3 指示反应程度

传统上多以微生物活性相关的指标评估有机物的生物降解过程和程度, 比如污染物和电子受体的浓度、微生物量以及生物降解副产物的含量等, 但这些指标易受化合物的挥发、体系对化合物的吸附和稀释等物理过程的影响, 因而难以提供准确、真实的生物降解信息, 而且实际场地中难以获得污染物、电子受体和降解产物的精确质量平衡<sup>[41]</sup>, 也对污染物降解程度的评估带来了巨大的挑战. 利用稳定同位素技术则可较大程度上避免这些问题的影响. 如前所述, 化合物的同位素组成是其反应程度的函数. 因此, 在确定化学反应的基本类型及同位素富集因子后, 可利用同位素特征值  $\delta$  评价反应进行的程度, 其中应用最多的是对场地有机污染物的生物降解过程进行评价.

Liang 等<sup>[42]</sup> 将二氯苯(dichlorobenzene, DCB)的三种异构体 1,2-DCB、1,3-DCB 和 1,4-DCB 置于厌氧条件下进行还原脱氯降解, 并结合不同反应时间二氯苯的浓度及  $\delta^{13}C$  值进行分析, 得到 1,2-DCB、1,3-DCB 和 1,4-DCB 的  $\epsilon_C$  值分别为  $-0.80\% \pm 0.10\%$ 、 $-5.50\% \pm 0.40\%$  和  $-6.30\% \pm 0.20\%$ , 且 3 种异构体的碳同位素分馏均可拟合瑞利模型. 该研究表明 1,3-DCB 和 1,4-DCB 在还原脱氯时发生较强的同位素

分馏,反映了碳同位素特征在定性或定量评价地下水中二者的厌氧生物降解的潜在应用价值.有研究测定了多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)在土壤微生物降解过程中的同位素分馏效应,发现初始浓度为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的 BDE-153 在 45 d 培养后,  $\delta^{13}\text{C}$  值分别由  $-29.40\%$  增长到  $-26.70\%$  和  $-27.20\%$ , 并利用瑞利方程拟合得出 BDE-153 的  $\epsilon_{\text{C}}$  值为  $-7.58\%$ . 基于  $\epsilon_{\text{C}}$  的计算值, 该研究将各  $\delta^{13}\text{C}$  值代入方程预测 BDE-153 的降解程度, 发现所有时间点的预测值与实际值十分接近, 印证了同位素组成的反应程度指示功能. 此外, 该研究基于实验构建了培养时间-降解程度和  $\delta^{13}\text{C}$ -降解程度两种函数关系模型, 发现培养时间和  $\delta^{13}\text{C}$  均可较准确地评估降解程度. 在实际污染场地中污染物进入体系的时间通常难以确定, 因此可用稳定同位素特征评价污染物的降解过程, 可以排除挥发扩散等物理过程、作用时间等多种不确定因素, 具有更好的准确性<sup>[43]</sup>.

目前评估原位生物降解的常规方法为单元素碳稳定同位素分析<sup>[44]</sup>, 然而, 环境因素的变化也可能造成碳同位素分馏的掩蔽现象, 此时同样可利用二维化合物特定稳定同位素分析(2D-CSIA)更好地定量污染物的生物降解. Mancini 等首次分析了地下水中苯和甲苯生物降解过程中的 C、H 同位素分馏效应, 随着苯和甲苯浓度的降低, 二者的  $\delta^{13}\text{C}$  值有微弱但可分辨的提高, 而  $\delta^2\text{H}$  值则有相对较大的提高, 同时研究人员在实验室进行苯和甲苯的厌氧降解模拟实验, 得到相似的同位素分馏特征, 从而确定了二者同位素组成与生物降解的对应关系<sup>[41, 45]</sup>. Knoller 等发现了一系列苯系物在硫酸盐还原细菌的厌氧降解中存在的 O、S 同位素分馏效应, 评估了两元素的同位素特征对于含水层污染物降解研究的意义<sup>[46]</sup>.

目前应用动力学同位素效应评估污染物的降解程度仍具有一定的局限性. 首先是因为该方法的应用需以相同的降解类型进行实验模拟并计算其同位素富集因子, 而模拟实验中必须保证系统中仅存在目标降解反应的同位素分馏过程<sup>[47]</sup>. 其次, 虽然通常认为实际污染场地中存在的稀释、溶解、挥发及吸附等环境行为引起的同位素分馏效应十分微弱, 然而已有多项研究表明, 这些环境行为也可能降低瑞利方程的可靠性<sup>[48-52]</sup>. 最后, 同位素富集因子仅代表目标污染物在特定降解途径中的特征, 而实际场地污染中可能存在多种降解途径. 因此在实际降解评估中, 需综合考虑场地的异质性、多种环境行为对同位素分馏的掩蔽性以及降解途径的多样性, 以进一步提高评估结果的可靠性<sup>[35, 53]</sup>.

#### 2.4 环境科学交叉领域的应用

除以上 3 种典型的应用, 传统稳定同位素技术在与环境科学交叉的研究领域也具有广泛的应用价值, 比如重建古环境信息、构建生态系统营养结构和探索生态物质循环等.

重建古环境信息, 了解环境变化史, 对于正确评价现时环境健康的状况及产生原因, 有效采取相应的环境控制措施均具有重要意义. 第二次世界大战之后, 大量缴获的化学战争试剂被倾倒入海洋体系, 对海洋环境和人类健康造成巨大威胁. Brzeziński<sup>[54]</sup> 等分析了水蚤 *D.magna* 暴露于典型的化学战争神经剂——二氯苯肼(Clark I)时的碳、氮同位素变化特征, 发现水蚤组织中的  $\delta^{13}\text{C}$  值基本不受影响, 而  $\delta^{15}\text{N}$  值与 Clark I 的暴露浓度存在正相关关系. 结合水蚤繁殖力、个体大小及体细胞生长率等生长参数, 研究人员推测在暴露于毒性 Clark I 时, 水蚤会加快体内蛋白质等含氮化合物的代谢进程以降低毒性, 从而导致氮同位素分馏, 该研究表明同位素特征对于重建环境污染史的潜在指示作用. 在重建胶州湾近 80 年有机质的来源及浮游植物的演替研究中, Wang 等<sup>[55]</sup> 利用碳同位素特征分析了不同深度沉积岩中有机质的来源组成, 发现沉积岩的陆地有机质比例在 1945—1958 年期间较低, 进入 21 世纪后有显著提升, 表明胶州湾陆地有机质输入的持续增加. 该研究将填海、污水排放和肥料使用等人类活动数据与自然因素(比如降雨量)的变化结合分析, 得到了与沉积岩有机质变化一致的结论, 反映了胶州湾地区有机质的多种来源. 此外, 古环境气候研究也可应用稳定同位素技术, 比如通过测定青藏高原某深钻孔中地表冰的氧同位素组成, 结合同位素分馏的行为特征(即高温蒸发易导致  $\delta^{18}\text{O}$  的富集, 而降水以及水源的混合可导致  $\delta^{18}\text{O}$  的贫化), 可分析得到各个深度地表冰形成时期的水源组成及气候特征<sup>[56]</sup>. 深层冻土、树木和岩石等的同位素信息均可用于分析其所处时期的环境气候特征.

食物链和食物网是环境中有机污染物传递的重要途径, 一定程度上决定了污染物的生态风险和高等生物及人体的最终暴露量, 因此, 构建生态系统营养结构对于污染物的风险评估具有重要意义. 相比早期采用的胃含物分析法, 应用稳定同位素技术进行营养结构研究不仅能提供更准确的信息, 也能避免传统方法存在的生物需求量大、种群资料不详细等问题.  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  是营养结构研究的两个重要指标,

其中  $\delta^{13}\text{C}$  可提供生物的食物来源信息,  $\delta^{15}\text{N}$  则可用于区分营养等级<sup>[57]</sup>, 且营养级的计算公式如下<sup>[58]</sup>:

$$\text{trophic position} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{secondary consumer}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{baseline}}}{\Delta_n} + \lambda \quad (5)$$

其中,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{secondary consumer}}$  为消费者的氮同位素组成,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{baseline}}$  为系统基准生物的氮同位素组成,  $\Delta_n$  为相邻营养级间  $\delta^{15}\text{N}$  的富集度,  $\lambda$  是基准生物的营养级. 在探究大西洋蓝鳍金枪鱼 *Thunnus thynnus* 和条纹海豚 *Stenella coeruleoalba* 的营养关系时, 分析了二者的肌肉和肝脏组织以及被二者捕食的多种生物的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$ , 利用 MixSIAR 软件的 Bayesian 混合模型进行预测, 认为鱿鱼和虾分别是 *Thunnus thynnus* 和 *Stenella coeruleoalba* 的主要食物, 且 *Thunnus thynnus* 且的营养级高于 *Stenella coeruleoalba*<sup>[57]</sup>. Chen 等<sup>[59]</sup> 分析了澳门湿地有机颗粒物、浮游动物和浮游植物等各组分的 C、N 同位素特征, 依据  $\delta^{15}\text{N}$  值将生物分为 3 个营养级, 并结合  $\delta^{13}\text{C}$  分析了各消费者的饮食习惯及食物来源组成, 初步构建了澳门湿地的食物网结构.

此外, 稳定同位素技术凭借快速、准确的信息指示功能, 也被用于研究生态系统中生物要素的循环及其与环境的关系, 揭示生态系统功能的变化规律. 在探究树木生长与周围环境作用关系时, Schook 等<sup>[60]</sup> 分析了生长于某河岸的棉白杨的年轮径向生长、 $\delta^{13}\text{C}$ 、树冠活力及树木死亡率间的关系, 发现在生长期间河流改道导致的干旱可引起  $\delta^{13}\text{C}$  的持续富集, 并由于碳赤字的增加最终导致树木死亡. 该研究表明,  $\delta^{13}\text{C}$  的升高是树木死亡的早期预警, 以树干中的  $\delta^{13}\text{C}$  作为干旱程度的即时指标, 相比年轮宽度及死亡率可提前几十年提供指示信息, 对于植物生长状况预测及生态系统的质量评价具有重要意义. Szymczak 等<sup>[61]</sup> 根据松树的树轮纤维素、针叶水、茎水、河水以及降水中的氧同位素组成对树种的水源进行识别, 发现松树使用的水源在一年生长周期内会有季节性变化, 且松树所处的海拔、方位因素均会产生一定影响. 该研究结果反映了松树在不同环境条件下对各水源的吸收能力, 对于植物的种植布局具有重要的参考价值, 也体现出稳定同位素技术在探究生物与周围环境作用关系的功能. 另外, 研究发现水在蒸发过程中同样存在同位素分馏效应, 对该现象的深入探究有望加深对大气中云层形成过程的理解<sup>[62]</sup>.

### 3 结论与展望 (Conclusion and prospect)

传统稳定同位素技术在环境科学领域的应用不断拓展, 在污染物溯源、化学反应机理探究、反应程度评价, 古环境信息重建、生态系统营养结构构建和生物地球循环等众多领域均发挥了重要作用. 研究表明, 相对放射性同位素技术及非传统稳定同位素技术, 传统稳定同位素仍是主流的研究对象, 且凭借其含量高、分子量小的特点, 在未来的环境科学研究中具有更广阔的应用前景. 尽管传统稳定同位素技术已有较成熟的理论体系和实践经验, 但仍存在以下几大挑战:

首先是样品制备方法. 稳定同位素分析通常具有相对较高的检测限, 柱内分析物的注入量要求较高, 因此, 在保证环境样品提取、净化和浓缩效率的同时, 还应控制其每一个过程可能引起的同位素分馏效应. 为此, 可以事先进行预实验, 或使用已知同位素特征的标准物作为参照, 用以排除预处理过程引起的同位素分馏干扰, 使样品的制备方法得以完善.

其次是分析技术的选择与发展. 作为传统稳定同位素的常用分析仪器, IRMS 分析的准确性仍有待进一步提高. 以常见的 EA-IRMS 为例, 其在分析样品时需要先通过高温热解将目标化合物转化为特定的气体, 然而当该仪器应用于卤代化合物的氢同位素分析时, 热解产物除了用于分析的  $\text{H}_2$  外可能还会产生影响结果准确性的 HCl、HF 和 HBr 等副产物, 此时为减小误差需结合一些特定的辅助技术, 比如铬基反应器的应用<sup>[63]</sup>. 已有研究发现, 质谱分析中卤代有机物的电离过程存在电离能不同导致的同位素分馏效应<sup>[64]</sup>, 表明仪器分析中色谱分离和电离等步骤可能导致的同位素分馏均有待研究.

此外, 多元稳定同位素分析也是未来的重要发展方向. 增加同位素的因子个数, 可以减小某些元素因化合物的吸收、转运以及与酶的结合等引起的掩蔽效应, 从而放大同位素特征所携带的信息. 随之而来的是分析的复杂性, 因此还需建立和完善更多的数学模型, 对同位素组成进行深度解析, 以减少各种不确定因素.

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] ZACHLEDER V, VÍTOVÁ M, HLAVOVÁ M, et al. Stable isotope compounds - production, detection, and application [J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(3): 784-797.
- [ 2 ] 肖伦. 放射性同位素技术 [M] 第2版. 北京: 原子能出版社, 2005.  
XIAO L. Radioisotope technique [M]. Second Edition. Beijing: Atomic Energy Press, 2005(in Chinese).
- [ 3 ] BANERJEE S, PILLAI M R A, KNAPP F F. Lutetium-177 therapeutic radiopharmaceuticals: Linking chemistry, radiochemistry, and practical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(8): 2934-2974.
- [ 4 ] MOHD YUNOS M A S, HUSSAIN S A, SIPAUN S M. Industrial radiotracer application in flow rate measurement and flowmeter calibration using  $^{99m}\text{Tc}$  and  $^{198}\text{Au}$  nanoparticles radioisotope [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, 143: 24-28.
- [ 5 ] KAZIMIERSKI P, HERCEL P, KARDAŠ D. Determining the bed settling rate in down-draft biomass gasifier using the radioisotope X-ray fluorescence - Measurement methodology [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 127: 105285.
- [ 6 ] MAGDY A M, FAHMY E M, AL-ANSARY A E R M F, et al. Improvement of 6-gingerol production in ginger rhizomes (*Zingiber officinale* Roscoe) plants by mutation breeding using gamma irradiation [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2020, 162: 109193.
- [ 7 ] BATISTA SILVA W, DALOSO D M, FERNIE A R, et al. Can stable isotope mass spectrometry replace radiolabelled approaches in metabolic studies? [J]. *Plant Science*, 2016, 249: 59-69.
- [ 8 ] IRRGEHER J, PROHASKA T. Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS - A critical review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(2): 369-385.
- [ 9 ] KOLODNY Y, EPSTEIN S. Stable isotope geochemistry of deep sea cherts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(10): 1195-1209.
- [ 10 ] CRAIG H. The geochemistry of the stable carbon isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, 3(2/3): 53-92.
- [ 11 ] CHACKO T, COLE D R, HORITA J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 43(1): 1-81.
- [ 12 ] HEBERT C E, WASSENAAR L I. Stable nitrogen isotopes in waterfowl feathers reflect agricultural land use in western Canada [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17): 3482-3487.
- [ 13 ] BATEMAN A S, KELLY S D. Fertilizer nitrogen isotope signatures [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2007, 43(3): 237-247.
- [ 14 ] LEHMANN W D. A timeline of stable isotopes and mass spectrometry in the life sciences [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2017, 36(1): 58-85.
- [ 15 ] LYON T D B, BAXTER M S. Stable carbon isotopes in human tissues [J]. *Nature*, 1978, 273(5665): 750-751.
- [ 16 ] BROWNE T R, EVANS J E, SZABO G K, et al. Studies with stable isotopes II: Phenobarbital pharmacokinetics during monotherapy [J]. *The Journal of Clinical Pharmacology*, 1985, 25(1): 51-58.
- [ 17 ] KRUMBIEGEL P, GÜNTHER K, FAUST H, et al. Nuclear medicine liver function tests for pregnant women and children I. Breath tests with  $^{14}\text{C}$ -methacetin and  $^{13}\text{C}$ -methacetin [J]. *European Journal of Nuclear Medicine*, 1985, 10(3/4): 129-133.
- [ 18 ] FARMER J G, BAXTER M S. Atmospheric carbon dioxide levels as indicated by the stable isotope record in wood [J]. *Nature*, 1974, 247(5439): 273-275.
- [ 19 ] CICERONE R J, MCCRUMB J L. Photodissociation of isotopically heavy  $\text{O}_2$  as a source of atmospheric  $\text{O}_3$  [J]. *Geophysical Research Letters*, 1980, 7(4): 251-254.
- [ 20 ] ELSNER M, ZWANK L, HUNKELER D, et al. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6896-6916.
- [ 21 ] WERNER R A, BRAND W A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(7): 501-519.
- [ 22 ] GODIN J P, FAY L B, HOPFGARTNER G. Liquid chromatography combined with mass spectrometry for  $^{13}\text{C}$  isotopic analysis in life science research [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, 26(6): 751-774.
- [ 23 ] BRENNAN J T, CORSO T N, TOBIAS H J, et al. High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 1997, 16(5): 227-258.
- [ 24 ] WIESER M E, BRAND W A. *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2019: 421-436.
- [ 25 ] GEORGIU C A, DANEZIS G P. Elemental and isotopic mass spectrometry [J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2015, 68: 131-243.
- [ 26 ] 曹亚澄, 张金波, 温腾, 等. 稳定同位素示踪技术与质谱分析——在土壤、生态、环境中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2018: 15-16.  
CAO Y C, ZHANG J B, WEN T, et al. Stable isotope tracer technique and mass spectrometry: Application in soil, ecology and environment [M]. Beijing: Science Press, 2018: 15-16(in Chinese).
- [ 27 ] GILEVSKA T, GEHRE M, RICHNOW H H. Multidimensional isotope analysis of carbon, hydrogen and oxygen as tool for

- identification of the origin of ibuprofen [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2015, 115: 410-417.
- [28] TIAN J, GUAN H, ZHOU Y H, et al. Isotopic source analysis of nitrogen-containing aerosol: A study of PM<sub>2.5</sub> in Guiyang (SW, China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143935.
- [29] JUNG C C, SU H J. Chemical and stable isotopic characteristics of PM<sub>2.5</sub> emitted from Chinese cooking [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115577.
- [30] GUO Q J, WANG C Y, WEI R F, et al. Qualitative and quantitative analysis of source for organic carbon and nitrogen in sediments of rivers and lakes based on stable isotopes [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 195: 110436.
- [31] GUO Q J, ZHU G X, CHEN T B, et al. Spatial variation and environmental assessment of soil organic carbon isotopes for tracing sources in a typical contaminated site [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 175: 11-17.
- [32] NIJENHUIS I, SCHMIDT M, PELLEGGATTI E, et al. A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethene plumes at a complex multi-contamination events urban site [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 153: 92-105.
- [33] WANG Y P, ZHANG R, SONG Y H, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon at the western coastal areas of the Yellow Sea based on isotopic signatures [J]. *Ecological Indicators*, 2021, 127: 107725.
- [34] ZWANK L, BERG M, ELSNER M, et al. New evaluation scheme for two-dimensional isotope analysis to decipher biodegradation processes: Application to groundwater contamination by MTBE [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 1018-1029.
- [35] HOFSTETTER T B, SCHWARZENBACH R P, BERNASCONI S M. Assessing transformation processes of organic compounds using stable isotope fractionation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7737-7743.
- [36] HOFSTETTER T B, NEUMANN A, ARNOLD W A, et al. Substituent effects on nitrogen isotope fractionation during abiotic reduction of nitroaromatic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 1997-2003.
- [37] KÜMMEL S, STARKE R, CHEN G, et al. Hydrogen isotope fractionation as a tool to identify aerobic and anaerobic PAH biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3091-3100.
- [38] NI L L, XIN J Y, JIANG K, et al. One-step conversion of biomass-derived furanics into aromatics by brønsted acid ionic liquids at room temperature [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 2541-2551.
- [39] DONG W T, MOON S J, KELLEHER J K, et al. Dissecting mammalian cell metabolism through <sup>13</sup>C- and <sup>2</sup>H-isotope tracing: Interpretations at the molecular and systems levels [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(6): 2593-2610.
- [40] 李双, 洪梦蓉, 王春芳, 等. <sup>13</sup>C稳定同位素示踪技术在小硅藻光合膜脂合成途径中的应用 [J]. *分析化学*, 2020, 48(6): 786-793.
- LI S, HONG M R, WANG C F, et al. Investigation of synthetic pathway of photosynthetic membrane lipids in *Nitzschia closterium f. Minutissima* based on <sup>13</sup>C stable-isotope-tracer technique [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(6): 786-793 (in Chinese).
- [41] MANCINI S A, LACRAMPE-COULOUME G, JONKER H, et al. Hydrogen isotopic enrichment: an indicator of biodegradation at a petroleum hydrocarbon contaminated field site [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(11): 2464-2470.
- [42] LIANG X M, MUNDLE S O C, NELSON J L, et al. Distinct carbon isotope fractionation during anaerobic degradation of dichlorobenzene isomers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 4844-4851.
- [43] WANG G G, LIU Y, TAO W, et al. Assessing microbial degradation degree and bioavailability of BDE-153 in natural wetland soils: Implication by compound-specific stable isotope analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114014.
- [44] HUNKELER D, MECKENSTOCK R U, LOLLAR B, et al. A guide for assessing biodegradation and source identification of organic groundwater contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA) [R]. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., EPA/600/R-08/148, 2009.
- [45] MANCINI S A, ULRICH A C, LACRAMPE-COULOUME G, et al. Carbon and hydrogen isotopic fractionation during anaerobic biodegradation of benzene [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(1): 191-198.
- [46] KNÖLLER K, VOGT C, RICHTOW H H, et al. Sulfur and oxygen isotope fractionation during benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene degradation by sulfate-reducing bacteria [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3879-3885.
- [47] BREUKELLEN B M V, PROMMER H. Beyond the Rayleigh equation: Reactive transport modeling of isotope fractionation effects to improve quantification of biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2457-2463.
- [48] KOPINKE F D, GEORGI A, VOSKAMP M, et al. Carbon isotope fractionation of organic contaminants due to retardation on humic substances: Implications for natural attenuation studies in aquifers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6052-6062.
- [49] LABOLLE E M, FOGG G E, EWEIS J B, et al. Isotopic fractionation by diffusion in groundwater [J]. *Water Resources Research*, 2008, 44(7): W07405.
- [50] KUDER T, PHILIP P, ALLEN J. Effects of volatilization on carbon and hydrogen isotope ratios of MTBE [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1763-1768.
- [51] HÖHENER P, ATTEIA O. Multidimensional analytical models for isotope ratios in groundwater pollutant plumes of organic

- contaminants undergoing different biodegradation kinetics [J]. *Advances in Water Resources*, 2010, 33(7): 740-751.
- [52] ROLLE M, CHIOGNA G, BAUER R, et al. Isotopic fractionation by transverse dispersion: Flow-through microcosms and reactive transport modeling study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6167-6173.
- [53] THULLNER M, CENTLER F, RICHNOW H H, et al. Quantification of organic pollutant degradation in contaminated aquifers using compound specific stable isotope analysis - Review of recent developments [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 42(12): 1440-1460.
- [54] BRZEZIŃSKI T, CZUB M, NAWAŁA J, et al. The effects of chemical warfare agent Clark I on the life histories and stable isotopes composition of *Daphnia magna* [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115142.
- [55] WANG Y Q, SONG J M, DUAN L Q, et al. Historical reconstructions of sedimentary organic matter sources and phytoplankton evolution in the Jiaozhou Bay based on sterols and carbon isotope [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 165: 112109.
- [56] YANG Y Z, WU Q B, JIANG G L, et al. Ground ice at depths in the Tianshuihai Lake basin on the western Qinghai-Tibet Plateau: An indication of permafrost evolution [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 729: 138966.
- [57] VARELA J L, ROJO-NIETO E, SORELL J M, et al. Using stable isotope analysis to assess trophic relationships between Atlantic bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) and striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) in the Strait of Gibraltar [J]. *Marine Environmental Research*, 2018, 139: 57-63.
- [58] POST D M. Using stable isotopes to estimate trophic position: Models, methods, and assumptions [J]. *Ecology*, 2002, 83(3): 703-718.
- [59] CHEN Q, LIU Y, HO W T, et al. Use of stable isotopes to understand food webs in Macao wetlands [J]. *Wetlands Ecology and Management*, 2017, 25(1): 59-66.
- [60] SCHOOK D M, FRIEDMAN J M, STRICKER C A, et al. Short- and long-term responses of riparian cottonwoods (*Populus* spp.) to flow diversion: Analysis of tree-ring radial growth and stable carbon isotopes [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735: 139523.
- [61] SZYMCAK S, BARTH J, BENDIX J, et al. First indications of seasonal and spatial variations of water sources in pine trees along an elevation gradient in a Mediterranean ecosystem derived from  $\delta^{18}\text{O}$  [J]. *Chemical Geology*, 2020, 549: 119695.
- [62] CAPP A C D, DRISDELL W S, SMITH J D, et al. Isotope fractionation of water during evaporation without condensation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(51): 24391-24400.
- [63] GEHRE M, RENPENNING J, GILEVSKA T, et al. On-line hydrogen-isotope measurements of organic samples using elemental chromium: an extension for high temperature elemental-analyzer techniques [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(10): 5198-5205.
- [64] TANG C M, TAN J H, SHI Z Q, et al. Chlorine and bromine isotope fractionations of halogenated organic compounds in fragmentation by gas chromatography-electron ionization high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1603: 278-287.