

DOI: 10.19741/j.issn.1673-4831.2020.0887

邵鹏飞,王曦,张世敏,等.六六六转化的同位素分馏效应及其环境应用研究进展[J].生态与农村环境学报,2022,38(1):1-9.

SHAO Peng-fei,WANG Xi,ZHANG Shi-min,*et al.*Research Progresses in Isotope Fractionation Effect of Hexachlorocyclohexane Transformation and Its Environmental Applications[J].Journal of Ecology and Rural Environment,2022,38(1):1-9.

六六六转化的同位素分馏效应及其环境应用研究进展

邵鹏飞^{1,2}, 王曦³, 张世敏², 曾军¹, 吴宇澄^{1①}, 林先贵¹ [1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 江苏南京 210008; 2. 河南农业大学生命科学院, 河南郑州 450046; 3. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 江苏南京 210008]

摘要: 有机污染物转化具有同位素分馏效应,此效应可用于揭示反应机理,并在环境污染的风险评价与治理修复中具有应用前景。六六六(六氯环己烷,HCH)曾长期用作杀虫剂,化学性质稳定,降解半衰期长,是典型的持久性有机污染物。近年来,在HCH不同转化途径的同位素分馏效应、环境中HCH的同位素分析等方面取得了许多进展,集中反映了污染物转化同位素分馏领域的理论成果和应用价值。该文在简要介绍同位素分馏现象及其分析方法——单体同位素分析(CSIA)技术的基础上,对以HCH为代表的有机污染物转化过程中的同位素分馏效应进行评述,着重介绍了新方法的运用,如双元素同位素分析、同位素-对映体分馏分析等。通过污染物溯源、食物链传递、土壤-植物体系转化和污染场地修复等方面的实例,展示了同位素分馏的潜在用途,以期对有机污染的风险评价与控制修复提供方法学参考。

关键词: 六六六(HCH); 污染物转化; 同位素分馏; 单体同位素分析

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2022)01-0001-09

Research Progresses in Isotope Fractionation Effect of Hexachlorocyclohexane Transformation and Its Environmental Applications. SHAO Peng-fei^{1,2}, WANG Xi³, ZHANG Shi-min², ZENG Jun¹, WU Yu-cheng^{1①}, LIN Xian-gui¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. College of Life Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450046, China; 3. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Isotope fractionation effect of organic pollutant transformation facilitates a deep understanding of reaction mechanism, and potentially contributes to risk assessment and remediation of contaminated environments. Hexachlorocyclohexanes (HCHs) had been used as pesticides for a long time. They have been classified as persistent organic pollutants (POPs) due to their stability in chemical properties and long half-life in the environment. In recent decades, significant advances were achieved in the isotope fractionation research of HCH transformation and in the isotopic analysis of environmental HCHs, reflecting the state-of-the-art theories and applications in this field. In this review, following a brief introduction to the phenomenon of isotopic fractionation and the compound specific isotope analysis (CSIA) technique, the isotopic effects of HCH transformation were discussed, with an emphasis on the applications of novel technologies, such as dual-element isotope analysis and enantioselectivity analysis. Subsequently, the uses of isotope fractionation in pollutant traceability, food chain transmission, transformation in soil-plant systems and natural attenuation assessment were presented. These progresses demonstrate the potential applications of isotope fractionation in risk assessment and clean-up of environmental organic pollutants.

Key words: hexachlorocyclohexane; pollutant transformation; isotope fractionation; compound specific isotope analysis

同位素分馏(isotopic fractionation)是指在一个系统中,某元素的各种同位素以不同的比值分配到各种物质或物相中的作用^[1],根据分馏的性质和原因可分为热力学同位素分馏和动力学同位素分馏两大类型,该文主要关注动力学同位素效应(kinetic

isotope effect, KIE)。动力学同位素分馏的原因在

收稿日期: 2020-11-05

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1804203)

① 通信作者 E-mail: ycwu@issas.ac.cn

于同一元素的同位素原子或分子由于相对质量不同,导致其零点势能和化学键键能的差异,进而引起物理、化学性质上的微小差异。在化学、生物反应中,轻、重同位素形成的化合物出现反应速度或运动速度的快慢不一,随着反应的进行,导致重同位素在剩余相中富集^[2]。同位素分馏效应可应用于多个领域,如用于修正¹⁴C测年中C含量,以及研究自然养分循环等^[3]。在环境科学领域,同位素分馏是有机污染物来源解析和转化途径研究的重要工具^[4]。

六氯环己烷(hexachlorohexane, HCH)俗称六六六,是一种人工合成的含氯有机化合物,主要用作杀虫剂^[5]。HCH性质稳定,不易降解,可在环境中长期存在,其大量使用导致在土壤和地下水中广泛检出,并通过食物链产生人体健康风险^[6]。由于HCH的潜在危害,《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)已将 α 、 β 、 γ -HCH列为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)。据估计,全世界已倾倒入400万到600万t各种HCH物质,与《斯德哥尔摩公约》界定的所有其他持久性有机污染物总的倾倒入规模相似^[7]。虽然我国已禁止生产HCH,但由于历史上曾大量使用,其残留污染仍存在长期影响。根据2014年《全国土壤污染调查公告》,我国土壤中HCH点位超标率为0.5%^[8]。

近年来,HCH的同位素分馏研究快速发展,通过与对映体分馏(enantiomer fractionation, EF)、自然衰减(natural attenuation)等技术结合,在污染物反应机理、污染风险评价和污染场地修复方面取得重要进展,集中体现了领域内的理论进展、技术进步和应用潜力。该文以典型持久性有机污染物HCH为例,通过对不同转化途径下HCH的同位素分馏现象及相关应用进行评述,旨在系统反映有机污染物同位素分馏研究的最新进展,为环境污染控制提供新方法和新思路。

1 同位素分馏现象及测定

1.1 同位素分馏现象

同位素是指具有相同质子数、不同中子数的同一元素的不同核素。就HCH的主要组成元素而言,自然界中氢以¹H(氕,H)、²H(氘,D)和³H(氚,T)3种形式存在,其中,³H具有放射性。碳元素有¹²C、¹³C和¹⁴C3种同位素,其中,¹⁴C具有放射性。氯元素有³⁵Cl和³⁷Cl两种稳定同位素^[9]。在有机污染物

转化中,由于同位素分馏效应,产生了同位素比值的改变^[10]。因此,不同时间段同位素比值的变化可作为污染物转化的证据,并推断转化反应的机制,评价转化反应的进程,将其应用于实际环境修复。

1.2 同位素分馏效应的表征与瑞利方程

同位素比值指重同位素丰度与轻同位素丰度的比值,用 R 表示。由于重同位素丰度一般很小,导致 R 值很小,不利于比较,一般用 δ 标度表示同位素比率。 δ 值指样品的同位素比值相对于国际参考物质同位素比值的千分差,碳元素同位素比值的国际标准物质是维也纳美洲拟箭石(VPDB)^[11]。¹³C的 δ 值(‰)计算公式如式(1)所示,其中, R_{sample} 和 R_{standard} 分别为样品及国际标准参考物质中元素的同位素相对丰度比^[12]:

$$\delta(^{13}\text{C}) = (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} \times 1000. \quad (1)$$

瑞利方程(Rayleigh equation)将反应进程中污染物浓度变化与同位素比值联系起来,是进行同位素分馏定性定量分析计算的主要方法。碳同位素分馏的瑞利方程如式(2)所示,其中, $\delta_t(^{13}\text{C})$ 、 $\delta_0(^{13}\text{C})$ 是时间为 t 、0时的同位素比值, ε 为同位素富集因子, C_t 、 C_0 为 t 、0时的物质浓度^[13]。由瑞利方程可推算生物降解百分比 $B(\%)$,用其对转化程度进行评价,如式(3)所示。

$$\ln \{ [\delta_t(^{13}\text{C}) + 1] / [\delta_0(^{13}\text{C}) + 1] \} = \varepsilon \cdot \ln (C_t / C_0), \quad (2)$$

$$B = \{ [\delta_t(^{13}\text{C}) + 1] / [\delta_0(^{13}\text{C}) + 1] \}^{1/\varepsilon}. \quad (3)$$

同位素富集因子 ε 是表征同位素分馏的重要参数,即随着污染物浓度的下降,在剩余相中重同位素富集的速率。以式(2)中 $\ln \{ [\delta_t(^{13}\text{C}) + 1] / [\delta_0(^{13}\text{C}) + 1] \}$ 为纵坐标,以 $\ln (C_t / C_0)$ 为横坐标,在置信区间内作图,所得直线斜率即为反应过程的同位素富集因子(图1^[14])。一般在反应的决速步反应速度较慢,需要较高的活化能,而在非决速步反应速度快,需要的活化能低。同位素的富集发生在反应决速步,同位素富集因子是衡量同位素变化的指标,包含了反应化学键断裂的信息,因此,同位素富集因子对分析反应机理和反应路径有重要作用,可根据 ε 之间的差异是否显著来推测反应机理是否相同。生物或化学反应与动力学同位素分馏密切相关,即发生反应必有动力学同位素分馏,有动力学同位素分馏必定发生反应,同位素分馏越明显,反应进行得越快,所以可以通过 ε 这个反映同位素分馏的参数来判断反应是否进行以及进行的快慢。

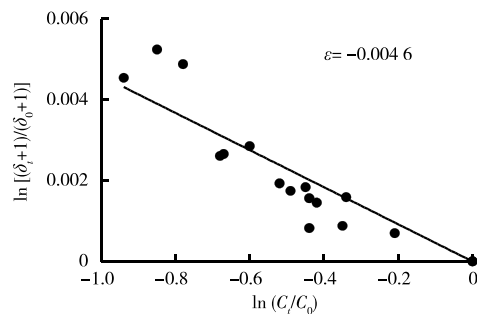


图 1 利用同位素富集因子量化评估同位素分馏

Fig. 1 Quantitative assessment of isotope fractionation by isotope enrichment factors

实际测定的同位素富集效应称为表观动力学同位素效应 (apparent kinetic isotope effect, AKIE)。AKIE 是共价键断裂和反应发生前各必要步骤 (如酶与底物的结合、分子传输等) 同位素选择效应的总和, 而不同于反应的理论 KIE 值。

1.3 单体同位素分析 (CSIA) 技术

单体同位素分析 (compound-specific isotope analysis, CSIA) 技术最初应用于地球化学领域, 现已成为地质微生物学、食品科学、考古学和环境科学等多个学科分支中最强大的同位素分析工具之一。CSIA 可对复杂基质中的化合物进行测定, 故能在分子层面上为各种应用提供更为详尽的信息和更加广阔的视角。CSIA 通过测定特定化合物的同位素

比值来推断环境中污染物的转化, 已经成为表征环境中有机污染物降解的有效工具, 主要应用于污染物来源判别、降解机制研究和判断场地是否存在自然衰减等^[15]。CSIA 使用的仪器设备主要有气相色谱仪、同位素比值质谱仪等 (GC-IRMS)。分析中, 先利用气相色谱仪分离目标化合物, 通过反应炉将化合物转化为易检测的小分子, 如 H_2 、 CO_2 等, 再与同位素质谱联用分析单一化合物的同位素组成^[16]。对同一反应过程不同时间样品的同位素比值进行比较, 即可确定是否发生同位素分馏现象。在环境科学领域, CSIA 已被用于分析多种污染物的转化, 包括有机农药、除草剂、增塑剂等^[10]。

2 HCH 的转化

2.1 HCH 的性质

HCH 共有 8 种异构体, 常见的异构体有 α 、 β 、 γ 和 δ -HCH^[17], 其中, γ -HCH (lindane, 中文名林丹) 的杀虫效果最好^[18], 而 α -HCH 为手性分子, 具有一对对映异构体。4 种 HCH 的性质见表 1。HCH 异构体的形成是由于氯原子在六元环的位置不同导致, 包括处在轴向的 (a 键) 氯原子和处在水平方向的 (e 键) 氯原子。水平方向氯原子比轴向氯原子更稳定, 水平方向氯原子越多, HCH 异构体越难降解^[5]。

表 1 4 种 HCH 异构体的性质

Table 1 Properties of four HCH isomers

HCH 异构体	蒸汽压/ kPa	熔点/ °C	溶解性	工业级 HCH 异构体组成 w/%	稳定性	杀虫效力
α	3.3×10^{-6}	159~160	不溶于水, 溶于乙醇、苯和氯仿	60~70	2 个轴向氯原子, 不稳定	弱于 γ
β	3.7×10^{-7}	309~310	不溶于水, 溶于乙醇、苯和氯仿	5~12	无轴向氯原子, 最稳定	最弱
γ	2.1×10^{-5}	112~113	不溶于水, 溶于丙酮、苯和氯仿	10~12	3 个轴向氯原子, 最不稳定	最强
δ	2.3×10^{-6}	138~139	不溶于水, 易溶于苯和丙酮, 溶于乙醇和氯仿	6~10	1 个轴向氯原子, 较稳定	弱于 α

2.2 HCH 的转化途径

HCH 能以多种方式降解, 如直接光解、间接光解 (UV/ H_2O_2)、碱水解、电化学还原、零价铁还原和微生物降解等^[19], 降解机制主要包括抽氢反应、脱氯反应、脱氯化氢反应和二氯消除反应。直接光解是在紫外线照射下六元环脱氯^[20], 间接光解是由 UV/ H_2O_2 产生的强氧化性羟基自由基, 以抽氢反应机制形成自由基^[21]; 碱性环境下的水解 (碱水解) 速率远大于酸性和中性条件下的水解, 以脱氯化氢反应机制脱去一个 HCl 形成双键^[22]; 电化学还原和零价铁还原都是向反应体系中添加电子^[23], 电化学还原通过脱氯机制, 而零价铁还原以二氯消除的机

制脱去两个氯原子形成双键。HCH 的化学转化途径如图 2^[24] 所示。

根据反应体系是否有氧可将微生物降解分为厌氧降解和好氧降解^[25]。厌氧降解大多发生在沉积物和地下水等无氧环境, 目前已观察到 α 、 β 、 γ 和 δ -HCH 的厌氧降解, 且 α 和 γ -HCH 的降解速率快于 δ 和 β -HCH。如图 3 所示, HCH 厌氧降解通过二氯消除反应生成中间产物四氯环己烯 (TCCH) 和 1,3-二氯环己二烯 (1,3-DCDN)^[26], 再进行脱氯化氢反应或二氯消除形成终产物氯苯和苯^[19]。目前, 还不清楚何种微生物基因或酶参与 HCH 厌氧降解^[27]。

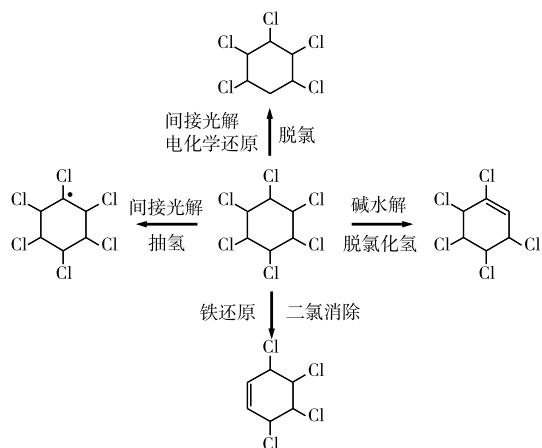


图2 HCH 的化学转化途径^[24]

Fig. 2 Transformation pathway of HCH^[24]

HCH 的好氧降解过程见图3。HCH 经脱氯化氢反应形成中间产物五氯环己烯(PCCH)和四氯环己二烯(TCDN)。TCDN 可以进行脱氯化氢反应形成三氯苯(TCB),也可进行脱氯反应形成三氯环己二烯醇(DNOL),DNOL 再进行脱氯化氢反应生成二氯苯酚(DCP)。 β -HCH 与其他异构体的转化路径不同,由于没有轴向氯原子而不易发生脱氯化氢反应,却更容易发生水解脱氯反应^[28]。目前,所了解的微生物好氧降解 HCH 基因主要是 *lin* 基因簇^[29],其编码的酶通过多步反应^[30],将 HCH 转化为中间产物进入三羧酸循环^[31]。

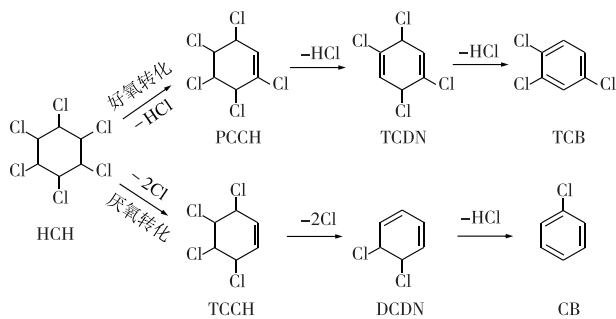


图3 HCH 的微生物好氧和厌氧降解途径

Fig. 3 Aerobic and anaerobic degradation of HCH

3 HCH 转化的同位素分馏效应

3.1 碳同位素分馏

HCH 的不同化学与生物转化反应存在明显的碳同位素分馏差异。已知较重元素共价键的断裂具有更大的同位素效应,即 HCH 分子中 C—Cl 键断裂比 C—H 键断裂引起更强的同位素分馏。实验测定显示, α -HCH 间接光解抽氢反应导致的 C—H 键

断裂,同位素分馏因子 ϵ_c 为 $(-1.9 \pm 0.2)\%$ 。直接光解和电化学还原引发脱氯反应,C—Cl 键断裂的 ϵ_c 分别为 $(-2.8 \pm 0.2)\%$ 和 $(-3.8 \pm 0.4)\%$ 。零价铁引起的二氯消除反应中,两个 C—Cl 键发生断裂, ϵ_c 为 $(-4.9 \pm 0.1)\%$ 。碱水解脱氯化氢反应中,同时发生 C—H 和 C—Cl 键的断裂,产生的同位素分馏效应最大 [$\epsilon_c = (-7.6 \pm 0.4)\%$]^[24]。

利用 HCH 的同位素分馏还可以判断生物降解的机制。微生物好氧降解 γ -HCH 的 ϵ 值低于厌氧生物降解的 ϵ 值,印证好氧和厌氧降解过程有不同的酶催化过程^[29]。而对两株降解细菌 *Sphingobium indicum* B90A 和 *S. japonicum* UT26 的研究表明,它们对 γ -HCH 的碳同位素富集因子分别为 $(-1.5 \pm 0.1)\%$ 和 $(-1.7 \pm 0.2)\%$,因无显著差异而推测两种降解菌有相似的 γ -HCH 降解机理^[32]。

利用碳元素的同位素富集因子,可以推断环境中 HCH 的降解途径。对某污染土壤中 4 种主要 HCH 异构体的浓度和同位素比值进行测定,得到 α 、 β 、 γ 和 δ -HCH 的同位素富集因子分别为 -2.0% 、 -1.5% 、 -3.2% 和 -1.4% 。因此,可以推测 β 和 δ -HCH 可能有相同的降解路径,而 α 和 γ 异构体以不同机制降解。文献报道中 α -HCH 有氧降解 ϵ 值的范围为 -1.7% ~ -1.0% ,无氧降解 ϵ 值为 -3.7% 。 γ -HCH 有氧降解 ϵ 值范围为 -1.7% ~ -1.5% ,无氧降解 ϵ 值范围为 -3.9% ~ -3.4% 。由于 α 和 γ -HCH 的 ϵ 值低于好氧降解而高于厌氧降解,提示可能存在有氧和无氧降解协同作用过程。这些认识有助于对污染土壤中 HCH 的原位生物降解进行更科学的评估^[33]。

3.2 双元素同位素分析

除碳元素外,还可以用氯、氢等元素的同位素特征来表征 HCH 的转化。在同位素分析研究中,以碳元素为研究对象较为常见,氯同位素分析过程中高温将有机氯还原为氯化氢气体,对探测器具有腐蚀性,而氢同位素 ^2H 的自然丰度很低,因此,氯和氢同位素比值的测定更为复杂。最近,双进样(DI-IRMS)离线转换法优化了氯同位素分析方法,为 HCH 提供了准确可重复的氯同位素比值数据,同时也建立了氢同位素的分析方法,采用一种基于铬的连续流动转换方法测定了 HCH 的氢同位素比值^[34]。双元素同位素分析能更好地表征与环境中有有机污染物的来源、沉降、降解过程和化学键断裂有关的转化路径,得到的同位素分馏数据可提供更详细准确的过渡态化合键断裂信息,避免单同位素研究的局限性,减少实验误差,实验结果更可信^[35]。

双元素同位素分馏以 λ 值来表征。如图 4 所示, $\Delta(^{13}\text{C})$ 和 $\Delta(^{37}\text{Cl})$ 为某时间点碳、氯同位素比值与初始碳、氯同位素比值的差值, 将 λ 定义为转化过程中两种元素同位素分馏的回归线的斜率。 λ 值反映了两种元素同位素分馏的相关性, 可用于区分复杂系统中的不同转化机制。

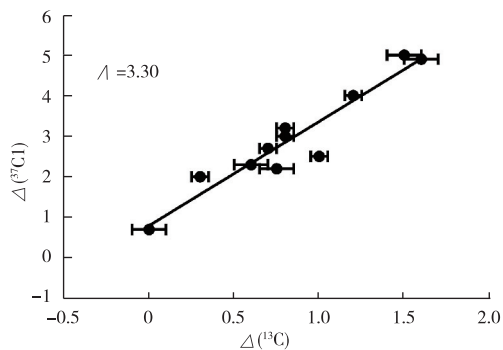


图 4 利用 λ 值对双元素同位素分馏进行表征的结果

Fig. 4 Characterization of dual-element isotope fractionation by λ value

碳、氯双元素同位素分析能更好地表征碳氯键断裂的转化机理。在用碳、氯双元素同位素分析表征污染地下水 HCH 厌氧转化的研究中, 测定了 α 、 β 、 γ 、 δ -HCH 4 种异构体在二氯消除过程中的浓度变化和碳、氯同位素比值, 用于计算同位素富集因子 (ϵ) 和表观动力学同位素效应 (AKIE, E_{AKI})。以 $\epsilon_{\text{C}}/\epsilon_{\text{Cl}}$ 和 $E_{\text{AKI,C}}/E_{\text{AKI,Cl}}$ 来表征 HCH 异构体 C—Cl 键的断裂, 分析两个碳氯键是同时断裂还是分步断裂以及断裂键的方向 (水平或轴向)。研究结果表明, α 、 β 、 γ -HCH 有相似的 $\epsilon_{\text{C}}/\epsilon_{\text{Cl}}$ 与 $E_{\text{AKI,C}}/E_{\text{AKI,Cl}}$, 由于 β -HCH 所有氯原子都在水平方向, 推测 β -HCH 的氯原子在二氯消除过程中发生旋转, 从水平方向转变为轴向, 这一过程可能由酶催化。 δ -HCH 的 $\epsilon_{\text{C}}/\epsilon_{\text{Cl}}$ 和 $E_{\text{AKI,C}}/E_{\text{AKI,Cl}}$ 与其他异构体不同, 说明 δ -HCH 碳氯键断裂与其他异构体不同, 可能断裂一个轴向碳氯键和一个水平方向碳氯键^[36]。

因为 ^2H 和 ^1H 之间的相对原子质量差较大, 氢同位素分馏通常比其他元素更明显。大多数样品 $\delta(^2\text{H})$ 值范围为 $-102\text{‰} \sim -52\text{‰}$, 在精度小于或等于 $\pm 5\text{‰}$ 情况下, 氢同位素比值可以作为确认 HCH 来源的证据^[37]。碳、氢双元素同位素分析已经被用于推断微生物降解酶的催化机理。HCH 有氧降解是由 *lin* 基因编码的酶催化的, 包括 LinA 和 LinB 等, 分别催化不同反应。不同降解微生物的 LinA 可分为 LinA1 和 LinA2^[38], 目前其催化机制仍不清楚。

采用碳、氢双元素同位素分析方法来分析降解酶 LinA2 和 LinB 的催化机制, 测定的 LinA2 催化反应 ^{13}C -AKIE 和 ^2H -AKIE 分别为 1.029 ± 0.001 和 6.7 ± 2.9 , 而 LinB 催化反应的 ^{13}C -AKIE 和 ^2H -AKIE 分别为 1.073 ± 0.006 和 1.41 ± 0.04 。LinB 碳同位素分馏效应大于 LinA2, 氢同位素分馏效应小于 LinA2。推测催化机制为 LinA2 进行脱氯化氢的双分子消除反应, LinB 进行水解脱氯的亲核取代反应。脱氯化氢反应断裂 C—Cl 键和 C—H 键, 有显著的 C 和 H 同位素分馏; 水解脱氯断裂 C—Cl 键, 只有 C 同位素分馏, 而 H 同位素分馏不显著。LinB 催化反应氢同位素分馏效应较小, 可能是由二级同位素效应引起的^[39]。

3.3 同位素与对映体分馏

α -HCH 具有手性, 由 (+) α -HCH 和 (-) α -HCH 两个对映异构体组成。非生物降解过程中对映异构体组成不变, 而在生物降解途径中, 由于微生物酶蛋白空间结构的特异性, 某一种特定的对映体降解效率高, 另一种对映体降解速率低, 导致对映体组成的变化, 发生对映体分馏现象。对映体分馏现象是研究手性有机污染物转化的关键方法, 也可通过是否发生对映体分馏现象来区分生物降解途径和非生物降解途径^[32]。

在 α -HCH 有氧生物降解实验中, 以手性色谱柱将 (+) α -HCH 和 (-) α -HCH 分离并分别测定降解前后浓度和碳同位素比值, 通过瑞利方程作图发现 (+) α -HCH 和 (-) α -HCH 的碳同位素富集因子有显著差异, 表明两种 α -HCH 对映体以不同路径降解。基于对映体特异性同位素分析的原位生物降解可用于更精细地评估手性污染物的转化^[40]。

采用对映体特异性稳定同位素分析 (ESIA) 方法, 评估从有机氯污染场地采集的样品中 α -HCH 的去向。发现所有样品较纯品均有显著的碳同位素分馏, 表明都发生了转化。3 个样品中, 样品 1 和 3 产生对映体选择性分馏, 表明存在生物降解; 样品 2 的对映体分馏与纯品 α -HCH 接近, 同时伴有显著的同位素分馏, 表明该样品主要经历的是非生物转化^[40]。

4 HCH 同位素分馏的环境应用

4.1 污染物溯源

由于工艺、原料等不同, 不同来源工业级 HCH 的 $\delta(^{13}\text{C})$ 有显著差异, 而同种工业级 HCH 异构体间 $\delta(^{13}\text{C})$ 没有显著区别^[41]。根据这一原理, 如污染场地同位素特征指纹受环境条件影响较小, 可利用

CSIA 方法来区分不同 HCH 来源。

案例 1: 基于同位素签名的不同来源 HCH 环境法医学调查。根据来自 15 个国家 77 个 HCH 样品的碳、氢、氯同位素组成, 将这些样品分为 5 大类; 第 1 类包括 73% 的样品; 第 2 类包括 2 个来自同一公司的 α 和 β -HCH 分析标准品, 可能与合成纯化工工艺有关; 第 3 类是 2 个来自不同公司的 δ -HCH, 可能来自共同的合成原料(苯); 第 4 类是来自亚洲国家(中国、印度、日本)的 4 个分析纯 γ -HCH, 体现区域来源特征; 第 5 类是 3 个从医药产品中提炼的 γ -HCH 样品, 可能与多步纯化过程有关^[37]。

4.2 HCH 随食物链(网)的传递与富集

HCH 可以从环境进入食物链(网)。为了评价 HCH 污染的风险, 必须深入了解污染物在食物链(网)中的传输和转化行为。若测定单一的动植物体内 HCH 浓度, 则无法判断食物链(网)中 HCH 的来源和转化程度。同位素分馏证据则可以帮助确定食物网中 HCH 暴露水平及其积累趋势。WU 等^[42]发现食物链中不同类型样品 HCH 的提取和净化具有明显的同位素效应, 为将 CSIA 应用于食物链(网)分析奠定了技术基础。

案例 2: 采用 CSIA 研究食物链(网)中 HCH 的传输过程。印度勒克瑙(Lucknow)的一家农药厂向环境中排放含 HCH 废弃物。为了研究 HCH 在食物链中的转移过程, 在生产区和废料堆场两个区域分别采集土壤、河水、沉积物、植物和动物等不同类型样品。对 HCH 含量和碳同位素比值的分析发现: 土壤、沉积物中虽然存在明显的 HCH 污染, 但 β -HCH 的碳同位素富集程度低, 即缺乏生物降解; α -HCH 的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值有所增加, 提示污染物在传输过程中发生降解。植物体内 β -HCH 的 ^{13}C 出现富集, 表明存在与植物相关的降解。牛奶样品中 α -HCH、 β -HCH 都发生强烈的碳同位素分馏现象, 参考现有的 HCH 生物降解同位素富集因子, 根据瑞利方程计算后可以推断大部分进入动物体内的 HCH 已被降解, 提示动物的 HCH 实际暴露水平远远高于浓度测定值。这一研究表明, CSIA 方法可以用于监测食物链中 HCH, 描述食物链中 HCH 的降解特征, 在风险评估和公共卫生研究中具有潜在的应用前景^[43]。

4.3 HCH 的植物修复机制

植物吸收是 HCH 进入食物网的第一步, 而植物及相关微生物的协同降解作用是利用植物修复污染环境的基础。仅根据植物不同部位的浓度还不足以确认 HCH 的转化, 将同位素分馏原理用于植物转化研究, 可以揭示植物对 HCH 的降解机制, 为持

久性有机物污染土壤的植物修复提供科学依据。

案例 3: 以双元素同位素和对映体分馏表征土壤-小麦盆栽系统中 HCH 的转化规律。LIU 等^[44]采用双元素 CSIA 和对映体分馏方法研究 HCH 在水培和盆栽小麦中的生物转化, 为研究植物修复提供了新的工具^[45], 也将同位素分馏和对映体分馏的应用领域扩展到植物修复。比较两组实验的 C、Cl 同位素分馏发现, 水培和土壤盆栽的 Λ 值明显不同, 说明在水培和土壤盆栽两种条件下 HCH 的转化路径不同。转化过程发生对映体分馏, 在不同生长期 α -HCH 的不同对映体优先转化。 ^{13}C 和 ^{37}Cl 分馏的相关性揭示了整个转化过程可用因子 Λ 来表征, 依此判断碳氯键是否以相似的模式断裂, 为探索 HCH 在植物中的转化机制提供证据。

4.4 污染场地监测自然衰减的修复评价

监测自然衰减(monitored natural attenuation, MNA)是一种利用自然发生的物理、化学和生物作用来降低场地内污染物总量、浓度、毒性、移动性的修复方式^[46]。MNA 的核心在于确认场地内污染物是否存在自然衰减, 但由于复杂的水文地质条件和地球化学过程, 仅通过浓度测定往往无法准确反映污染物的降解信息。CSIA 技术可以通过测定同位素分馏, 解决在实际场地土壤修复中污染物的降解程度与速率难以测定的问题, 已被美国国家环境保护局等环境管理部门采纳成为 MNA 的关键评价技术之一^[47]。

利用 CSIA 方法, 逐年监测污染物的 $\delta(^{13}\text{C})$, 比较同位素比值变化。若发生 ^{13}C 富集, 则说明有自然衰减作用, 随着时间的推移, 污染场地污染物减少, 只需依靠自然衰减即可进行场地修复。若未发生 ^{13}C 富集, 说明自然衰减作用不明显, 需采取其他方法, 如物理化学等方法来进行场地修复。CSIA 为污染场地的修复方法选择提供依据^[48]。

案例 4: 采用 CSIA 对污染场地含水层 HCH 生物降解进行评估。某农药剂型加工厂场地含水层被 HCH 污染。为确定地下含水层是否进行自然衰减, 沿污染羽中心线的地下水流向设置 A~F 6 个采样井, 并于 2008、2009 和 2010 年连续 3 年采集地下水样品。采用 CSIA 技术分析地下水样品中 δ -HCH 浓度和碳同位素比值(图 5^[49])。测定结果显示, A 取样井污染物浓度随取样年份逐渐降低, 但 $\delta(^{13}\text{C})$ 值未发生明显变化, 推测污染物浓度下降的主要原因是物理过程, 而非生物降解。B 取样井 $\delta(^{13}\text{C})$ 值在 2009 年明显增加, 提供了生物降解的证据; 但 2008、2010 年样品 $\delta(^{13}\text{C})$ 值与上游的 A 取样井类

似,表明这两个年份生物降解可以忽略不计。C、D 和 E 取样井污染物浓度随取样年份下降, $\delta(^{13}\text{C})$ 值随取样年份增加,提示生物降解的存在。F 取样井污染物浓度变化不明显,但出现显著的同位素分馏,也表明发生降解。该案例利用碳同位素的 CSIA 技术,展示了同位素分馏方法在场地地下含水层污染物降解趋势评价中的应用潜力^[49]。

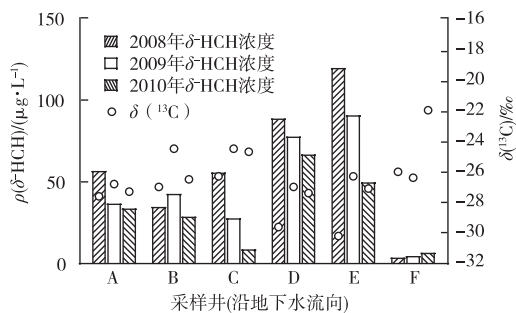


图 5 某农药厂地下含水层中 $\delta\text{-HCH}$ 浓度和碳同位素比值 [$\delta(^{13}\text{C})$]^[49]

Fig. 5 Concentration of $\delta\text{-HCH}$ in the aquifer of a pesticide plant site and carbon isotope^[49]

5 展望

同位素分馏的理论进展和 CSIA 技术的进步可为包括 HCH 在内的有机污染物的反应机理研究和修复评价提供有力的支撑。在理论方面,计算化学^[10]、量子力学/分子力学 (QM/MM) 方法已用于计算或预测碳、氢、氯等元素的动力学同位素效应,与同位素分馏的实验观测相印证,可以更精确地解析 HCH 转化的分子机制,表征生物降解的反应机理^[50]。另一方面,对污染物转化过程的理解可以帮助解释同位素分馏现象。例如,低浓度污染物通过细胞膜时可能存在质量传递限制,底物吸收不足,从而掩盖酶促反应同位素分馏^[51],需要进一步的工作来阐明 HCH 吸收和迁移对同位素分馏的影响^[52]。

在分析技术方面,近期的发展包括样品的净化 and 富集,如分子印迹聚合物 (MIPs) 在复杂环境样品处理中的运用等^[53]; CSIA 可分析元素不断拓展^[36],除了碳、氢、氯等元素外,目前已经实现对溴^[54]、氮^[55]等元素的测定;CSIA 与其他方法,如对映体分馏^[56]、分子生物学方法的联用等。这些技术进步可以进一步促进 HCH 研究,更深入揭示污染物反应机理。

在环境应用方面,同位素分馏是不依赖于浓度

测定的一种独立评价方法,目前已经有许多实际案例。例如,在流域尺度,CSIA 能用于估算污染物的迁移转化,为杀虫剂环境残留管理提供依据^[57];在场地修复中,同位素分馏可用作土壤和地下水中 HCH 自然衰减的关键评价手段。尽管 CSIA 技术也存在一定的局限,如可分析的物质多是小分子,测定结果可能受仪器、分析方法和实验环境等因素影响等,但随着技术进步和仪器精度的提高,同位素分馏及其分析技术有望在土壤、地下水环境治理与评价中获得更为广泛的应用。

参考文献:

- [1] SCHAUBLE E A. Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2004, 55(1): 65-111.
- [2] MECKENSTOCK R U, MORASCH B, GRIEBLER C, et al. Stable Isotope Fractionation Analysis as a Tool to Monitor Biodegradation in Contaminated Aquifers[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 75(3/4): 215-255.
- [3] FRIEDLI H, LÖTSCHER H, OESCHGER H, et al. Ice Core Record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratio of Atmospheric CO_2 in the Past Two Centuries[J]. Nature, 1986, 324(6094): 237-238.
- [4] 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.
- [5] BADEA S L, VOGT C, WEBER S, et al. Stable Isotope Fractionation of Gamma-hexachlorocyclohexane (Lindane) during Reductive Dechlorination by Two Strains of Sulfate-reducing Bacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3155-3161.
- [6] 王雪莉, 高宏. 持久性有机污染物在陆生食物链中的生物积累放大模拟研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(4): 531-538. [WANG Xue-li, GAO Hong. A Review of Study on Bioaccumulation and Biomagnification of Persistent Organic Pollutants in Terrestrial Food Chain Using Modeling Method[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2016, 32(4): 531-538.]
- [7] WEBER R, GAUS C, TYSKLIND M, et al. Dioxin- and POP-contaminated Sites: Contemporary and Future Relevance and Challenges [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2008, 15(5): 363-393.
- [8] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R/OL]. (2014-04-17) [2020-11-05]. https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670_wh.htm.
- [9] BERGLUND M, WIESER M E. Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2011, 83(2): 397-410.
- [10] 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.
- [11] COPLEN T B, BOHLKE J K, DE BIEVRE P, *et al.* Isotope-abundance Variations of Selected Elements (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2002, 74(10):1987–2017.
- [12] COPLEN T B. Guidelines and Recommended Terms for Expression of Stable-isotope-ratio and Gas-ratio Measurement Results [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(17):2538–2560.
- [13] MARIOTTI A, GERMON J C, HUBERT P, *et al.* Experimental Determination of Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation; Some Principles, Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes [J]. Plant and Soil, 1981, 62(3):413–430.
- [14] ELSNER M, MCKELVIE J, COULOUME G L, *et al.* Insight into Methyl Tert-butyl Ether (MTBE) Stable Isotope Fractionation from Abiotic Reference Experiments [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(16):5693–5700.
- [15] HOFSTETTER T B, BERG M. Assessing Transformation Processes of Organic Contaminants by Compound-specific Stable Isotope Analysis [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(4):618–627.
- [16] RICHNOW H H, ANNWEILER E, MICHAELIS W, *et al.* Microbial *in Situ* Degradation of Aromatic Hydrocarbons in a Contaminated Aquifer Monitored by Carbon Isotope Fractionation [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 65(1/2):101–120.
- [17] LI Y F, MACDONALD R W. Sources and Pathways of Selected Organochlorine Pesticides to the Arctic and the Effect of Pathway Divergence on HCH Trends in Biota; A Review [J]. Science of the Total Environment, 2005, 342(1/2/3):87–106.
- [18] WILLETT K L, ULRICH E M, HITES R A. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(15):2197–2207.
- [19] BOYLE A W, HÄGGBLÖM M M, YOUNG L Y. Dehalogenation of Lindane (γ -hexachlorocyclohexane) by Anaerobic Bacteria from Marine Sediments and by Sulfate-reducing Bacteria [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1999, 29(4):379–387.
- [20] HAMADA M, KAWANO E, KAWAMURA S, *et al.* A New Isomer of 1,2,3,4,5-pentachlorocyclohexane from UV Irradiation Products of Alpha-isomers, Beta-isomers and Delta-isomers of 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1982, 46(1):153–157.
- [21] ZALESKA A, HUPKA J, WIERGOWSKI M, *et al.* Photocatalytic Degradation of Lindane, *p*, *p'*-DDT and Methoxychlor in an Aqueous Environment [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 135(2/3):213–220.
- [22] LIU X M, PENG P A, FU J M, *et al.* Effects of FeS on the Transformation Kinetics of γ -hexachlorocyclohexane [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(9):1822–1828.
- [23] WANG Z Y, PENG P A, HUANG W L. Dechlorination of Γ -Hexachlorocyclohexane by Zero-valent Metallic Iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3):992–997.
- [24] ZHANG N, BASHIR S, QIN J Y, *et al.* Compound Specific Stable Isotope Analysis (CSIA) to Characterize Transformation Mechanisms of α -hexachlorocyclohexane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280:750–757.
- [25] SUAR M, HAUSER A, POIGER T, *et al.* Enantioselective Transformation of Alpha-hexachlorocyclohexane by the Dehydrochlorinases LinA1 and LinA2 from the Soil Bacterium *Sphingomonas paucimobilis* B90A [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(12):8514–8518.
- [26] LAL R, DADHWAL M, KUMARI K, *et al.* *Pseudomonas* sp. to *Sphingobium indicum*: A Journey of Microbial Degradation and Bioremediation of Hexachlorocyclohexane [J]. Indian Journal of Microbiology, 2008, 48(1):3–18.
- [27] PHILLIPS T M, SEECH A G, LEE H, *et al.* Biodegradation of Hexachlorocyclohexane (HCH) by Microorganisms [J]. Biodegradation, 2005, 16(4):363–392.
- [28] ITO M, PROKOP Z, KLVANA M, *et al.* Degradation of Beta-hexachlorocyclohexane by Haloalkane Dehalogenase LinB from Gamma-hexachlorocyclohexane-utilizing Bacterium *Sphingobium* sp. MH1205 [J]. Archives of Microbiology, 2007, 188(4):313–325.
- [29] LAL R, PANDEY G, SHARMA P, *et al.* Biochemistry of Microbial Degradation of Hexachlorocyclohexane and Prospects for Bioremediation [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2010, 74(1):58–80.
- [30] ENDO R, KAMAKURA M, MIYAUCHI K, *et al.* Identification and Characterization of Genes Involved in the Downstream Degradation Pathway of Gamma-hexachlorocyclohexane in *Sphingomonas paucimobilis* UT26 [J]. Journal of Bacteriology, 2005, 187(3):847–853.
- [31] NAGATA Y, ENDO R, ITO M, *et al.* Aerobic Degradation of Lindane (Gamma-hexachlorocyclohexane) in Bacteria and Its Biochemical and Molecular Basis [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 76(4):741–752.
- [32] BASHIR S, FISCHER A, NIJENHUIS I, *et al.* Enantioselective Carbon Stable Isotope Fractionation of Hexachlorocyclohexane during Aerobic Biodegradation by *Sphingobium* spp [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20):11432–11439.
- [33] QIAN Y G, CHEN K, LIU Y Q, *et al.* Assessment of Hexachlorocyclohexane Biodegradation in Contaminated Soil by Compound-specific Stable Isotope Analysis [J]. Environmental Pollution, 2019, 254:113008.
- [34] 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.
- [35] RENPENNING J, HITZFELD K L, GILEVSKA T, *et al.* Development and Validation of an Universal Interface for Compound-specific Stable Isotope Analysis of Chlorine ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) by GC-high-temperature Conversion (HTC)-MS/IRMS [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(5):2832–2839.
- [36] LIU Y Q, KÜMMEL S, YAO J, *et al.* Dual C—Cl Isotope Analysis for Characterizing the Anaerobic Transformation of α , β , γ , and δ -hexachlorocyclohexane in Contaminated Aquifers [J]. Water Research, 2020, 184:116128.
- [37] IVDRA N, FISCHER A, HERRERO-MARTIN S, *et al.* Carbon, Hydrogen and Chlorine Stable Isotope Fingerprinting for Forensic In-

- vestigations of Hexachlorocyclohexanes [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(1): 446-454.
- [38] SCHILLING I E, HESS R, BOLOTIN J, *et al.* Kinetic Isotope Effects of the Enzymatic Transformation of γ -hexachlorocyclohexane by the Lindane Dehydrochlorinase Variants LinA1 and LinA2 [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(5): 2353-2363.
- [39] SCHILLING I E, BOPP C E, LAL R, *et al.* Assessing Aerobic Biotransformation of Hexachlorocyclohexane Isomers by Compound-specific Isotope Analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7419-7431.
- [40] BADEA S L, VOGT C, GEHRE M, *et al.* Development of an Enantiomer-specific Stable Carbon Isotope Analysis (ESIA) Method for Assessing the Fate of α -hexachlorocyclohexane in the Environment [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(10): 1363-1372.
- [41] CHARTRAND M, PASSEPORT E, ROSE C, *et al.* Compound Specific Isotope Analysis of Hexachlorocyclohexane Isomers: A Method for Source Fingerprinting and Field Investigation of *in Situ* Biodegradation [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2015, 29(6): 505-514.
- [42] WU L P, MOSES S, LIU Y Q, *et al.* A Concept for Studying the Transformation Reaction of Hexachlorocyclohexanes in Food Webs Using Multi-element Compound-specific Isotope Analysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1064: 56-64.
- [43] WU L P, LIU Y Q, LIU X, *et al.* Isotope Fractionation Approach to Characterize the Reactive Transport Processes Governing the Fate of Hexachlorocyclohexanes at a Contaminated Site in India [J]. Environment International, 2019, 132: 105036.
- [44] LIU X, WU L P, KÜMMEL S, *et al.* Compound-specific Isotope Analysis and Enantiomer Fractionation to Characterize the Transformation of Hexachlorocyclohexane Isomers in a Soil-wheat Pot System [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(14): 8690-8698.
- [45] LIU X, WU L P, KÜMMEL S, *et al.* Characterizing the Biotransformation of Hexachlorocyclohexanes in Wheat Using Compound-specific Stable Isotope Analysis and Enantiomer Fraction Analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124301.
- [46] BOMBACH P, RICHNOW H H, KÄSTNER M, *et al.* Current Approaches for the Assessment of *in Situ* Biodegradation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 86(3): 839-852.
- [47] HUNKELER D, MECKENSTOCK R U, LOLLAR B S, *et al.* A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) [J]. USEPA Publication, 2008, EPA 600/R-(December): 1-82.
- [48] OTTOSEN C B, MURRAY A M, BROHOLM M M, *et al.* *In Situ* Quantification of Degradation Is Needed for Reliable Risk Assessments and Site-specific Monitored Natural Attenuation [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(1): 1-3.
- [49] BASHIR S, HITZFELD K L, GEHRE M, *et al.* Evaluating Degradation of Hexachlorocyclohexane (HCH) Isomers within a Contaminated Aquifer Using Compound-specific Stable Carbon Isotope Analysis (CSIA) [J]. Water Research, 2015, 71: 187-196.
- [50] NIJENHUIS I, RICHNOW H H. Stable Isotope Fractionation Concepts for Characterizing Biotransformation of Organohalides [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 41: 108-113.
- [51] RENPENNING J, RAPP I, NIJENHUIS I. Substrate Hydrophobicity and Cell Composition Influence the Extent of Rate Limitation and Masking of Isotope Fractionation during Microbial Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(7): 4293-4301.
- [52] GHARASOO M, EHRL B N, CIRPKA O A, *et al.* Modeling of Contaminant Biodegradation and Compound-specific Isotope Fractionation in Chemostats at Low Dilution Rates [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(3): 1186-1196.
- [53] BAKKOUR R, BOLOTIN J, SELLENGREN B, *et al.* Molecularly Imprinted Polymers for Compound-specific Isotope Analysis of Polar Organic Micropollutants in Aquatic Environments [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(12): 7292-7301.
- [54] SHOUAKAR-STASH O, FRAPE S K, DRIMMIE R J. Determination of Bromine Stable Isotopes Using Continuous-flow Isotope Ratio Mass Spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(13): 4027-4033.
- [55] MOGUSU E O, WOLBERT J B, KUJAWINSKI D M, *et al.* Dual Element ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) Isotope Analysis of Glyphosate and AMPA by Derivatization-gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC/IRMS) Combined with LC/IRMS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(18): 5249-5260.
- [56] JIN B, ROLLE M. Joint Interpretation of Enantiomer and Stable Isotope Fractionation for Chiral Pesticides Degradation [J]. Water Research, 2016, 105: 178-186.
- [57] ALVAREZ-ZALDÍVAR P, PAYRAUDEAU S, MEITE F, *et al.* Pesticide Degradation and Export Losses at the Catchment Scale: Insights from Compound-specific Isotope Analysis (CSIA) [J]. Water Research, 2018, 139: 198-207.

作者简介: 邵鹏飞(1995—),男,河南永城人,研究方向为有机污染物微生物降解的同位素分馏效应。E-mail: 835988584@qq.com

(责任编辑:李祥敏)