

有机污染物环境行为过程中的稳定同位素分馏效应研究进展

任明忠¹, 吴福源²

(1 国家环境保护总局 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655; 2 江苏石油勘探局 井下作业处 江苏 扬州 225009)

摘要: 稳定同位素技术是近来发展起来用于识别和评价环境有机污染物来源和降解的新方法。介绍了近年来在实验室和现场对包括含氯有机试剂、石油烃类、多氯联苯等多种有机污染物在生物和非生物降解、挥发和吸附等物理过程中的稳定同位素分馏效应研究中所取得的成果和可能存在的问题, 在此基础上, 对稳定同位素分馏效应在污染物环境研究中面临的困难以及应用前景进行了论述, 指出未来应拓展研究污染物种类, 加强环境因素对稳定同位素分馏效应影响的研究。

关键词: 有机污染物; 同位素; 分馏; 综述

中图分类号: X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)04-0422-07

Progress of Stable Isotopic Fractionation in Environmental Behaviors of Organic Contaminants

REN Ming-zhong¹, WU Fu-yuan²

(1 South China Institute of Environmental Sciences, SEPA, Guangzhou 510655, Guangdong, China;

2 Downhole Service Company of Jiangsu Oil Exploration Corporation, Yangzhou 225009, Jiangsu, China)

Abstract Stable isotope technique is a new, innovative approach to assess the source and natural attenuation of organic pollutants in environment. This review covers the recent laboratory and field development and achievements of application of stable isotope(C, H) technique on investigation of environmental behaviors of organic pollutants including chlorinated petroleum hydrocarbons, PCBs and so on. Based on the knowledge mentioned above, the existing problems and perspective of the application of stable isotopic fractionation in environmental research of organic pollutants are discussed. It is suggested that future research should expand the types of organic pollutants and better understand and take into account the various environmental factors that may influence the isotopic fractionation.

Key words: organic pollutant; isotope; fractionation; review

0 引言

同位素效应是指由于同位素质量差所引起的物理和化学性质上的差异, 其表现为同位素分馏现象, 即某元素的同位素以不同比值分配到两种物质或两相中的现象^[1]。有机污染物环境行为过程中

的动力学同位素分馏效应研究是20世纪90年代中期伴随同位素分析技术发展而兴起的一个新的研究领域。有机污染物中的元素主要指碳、氢、氮、硫、氧和卤素等元素, 由于碳和氢是有机物中最主要的两种元素, 因而当前主要集中对这两种元素的动力学同位素效应进行研究。目前国内在这个领

收稿日期: 2006-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40603018)

作者简介: 任明忠(1973-), 男, 四川宜宾人, 副研究员, 博士, 从事持久性有机污染物环境科学研究。E-mail: renmzh@scies.com.cn

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

域的研究尚处于初始阶段,笔者重点回顾了整个研究领域研究方法和手段、研究范围和深度,探讨了该技术现场实际应用可能存在的问题和在有机污染物环境研究中的前景和方向。

1 有机污染物中稳定同位素分析方法

1.1 样品制备

将样品用化学(或物理)手段转化为适合于质谱测定的形式,一般为纯的气体,比如碳同位素的测定转化为二氧化碳。

1.2 质谱测定

将该气体输入质谱仪进行同位素比值测定。根据进样方式的不同,目前用于有机污染物稳定同位素分析的方法有双路进样同位素比值质谱(Dual-inlet IRMS);元素分析同位素比值质谱(EA-IRMS);气相色谱同位素比值质谱(GC-C-IRMS或GC-TC-IRMS)。这3种方法中,Dual-inlet IRMS是离线的测定样品中同位素组成,也是应用最早的一种同位素比值测定方法,具有分析精度和准确度高,但需要样品量较大,只能测定样品总的同位素组成。EA-IRMS是在线测定样品的同位素组成,只能测定总同位素组成,需要样品量较小、能将样品完全转化成分析气体直接进入同位素比值质谱等优点。GC-C-IRMS能在线分析混合有机物中各单体(质量浓度为 10^{-6} g/mL级)的碳同位素组成。Merritt等比较系统地介绍了CSIA技术的仪器组成^[2-5]、仪器的稳定性和灵敏性^[2]、同位素数据校正方法^[4]、燃烧界面的性能和优化^[4]、数据的获得以及过程^[5]。GC-TC-IRMS是最近才发展起来的单体氢同位素分析技术^[6-8]。GC-C-IRMS和GC-TC-IRMS技术,被称为单体同位素分析技术(CSIA),是目前应用最广泛的环境有机污染物的稳定同位素(碳、氢)分析技术^[9]。

2 动力学同位素效应

2.1 有机污染物非降解过程中的同位素分馏特征

有机污染物进入环境中会经历各种非降解性的环境行为,包括挥发、迁移、扩散、吸附、沉降等多种过程^[10],这些过程不会引起有机污染物的化学变化,只是污染物在介质中迁移,非降解性环境过程中污染物同位素分馏特征是否有特定的模式引起环境科学家们的广泛关注。

Slater等^[11]研究发现,全氯乙烯(PCE)、三氯

乙烯(TCE)、苯和甲苯有机挥发物(VOC)在吸附过程中碳同位素组成变化分析精度均在 0.5×10^{-3} 内,与另一研究组报道的单环芳烃在吸附过程中碳同位素分馏所得结论一致^[12]。实验室测定三氯乙烯和甲苯的溶解相与纯物质相挥发过程^[13]和单环芳烃(BTEX)蒸发过程^[9]中伴随的碳同位素组成变化分析误差均在 0.5×10^{-3} 内。Poulson等^[9]对三氯乙烯气化过程中稳定同位素(碳、氯、氢)分馏进行了测定,发现碳同位素组成基本没有变化,氯和氢元素均伴随着轻微的稳定同位素分馏。Wang和Huang^[14]报道了低碳数的正构烷烃在自然挥发过程中氢同位素具有轻微的同位素分馏现象。Huang等^[15]报道了纯三氯乙烯和二氯甲烷在室温(24 ± 1) °C下挥发过程中的碳同位素基本不分馏的研究结果。综上所述,有机污染物在非降解过程中稳定碳同位素分馏不明显,氢同位素具有较明显的分馏效应。

2.2 有机污染物降解中的同位素动力学分馏特征

环境中有机污染物浓度的降低是污染物的挥发、吸附和稀释等非降解与生物、化学等降解过程共同作用的结果,只有降解过程才能使环境有毒污染物转化消失。实验室和现场研究均表明某些有机污染物降解过程伴随着显著同位素分馏,应用这一特征可以辨识环境中污染物的降解行为。

2.2.1 有机氯溶剂

有机氯溶剂降解过程中碳同位素分馏特征是目前最为深入的研究领域,研究表明,有机氯溶剂生物降解过程有明显且可重复的碳同位素分馏效应。Hunkeler等^[16]实验测定微生物降解PCE的全过程(PCE首先被转化为TCE,TCE再被转化为二氯乙烯(DCE),DCE最后被转为最终产物氯乙烯(VC)和乙烯)中反应物和产物的碳同位素组成,结果表明随反应过程进行,反应物和产物持续富集重碳同位素,PCE从初始的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{initial}} = -26.5 \times 10^{-3}$ 到实验结束时的 -22.6×10^{-3} ;最终产物VC从生成时的 -37.0×10^{-3} 变为反应基本结束时的 -27.2×10^{-3} ,乙烯从 -60.2×10^{-3} 变到 -26.8×10^{-3} ,反应物转化成最终产物时,最终产物同位素组成与反应物初始同位素组成相似,整个过程中总的碳同位素组成保持平衡。污染物降解中的碳同位素分馏往往可以用瑞利分馏模型进行拟合计算分馏系数和富集系数^[16-22],同位素分馏系数或富集系数可用于比较不同环境和不同化合物降解过程

的同位素分馏效应,图 1 为 Elsner 等^[23]报道的四氯化碳还原降解中碳同位素组成的变化过程以及用瑞利模型拟合的研究实例,具有较好的典型性,比较好地说明了反应过程中同位素分馏过程,文献报道的有机氯溶剂微生物降解过程中碳同位素富集系数为 $(-2 \sim -28) \times 10^{-3}$ 。近期对于有机氯溶剂的研究突出关注同位素分馏效应与污染物生化反应过程之间的关联性,探索控制同位素动力学分馏的内在原因和机理^[23-25]。

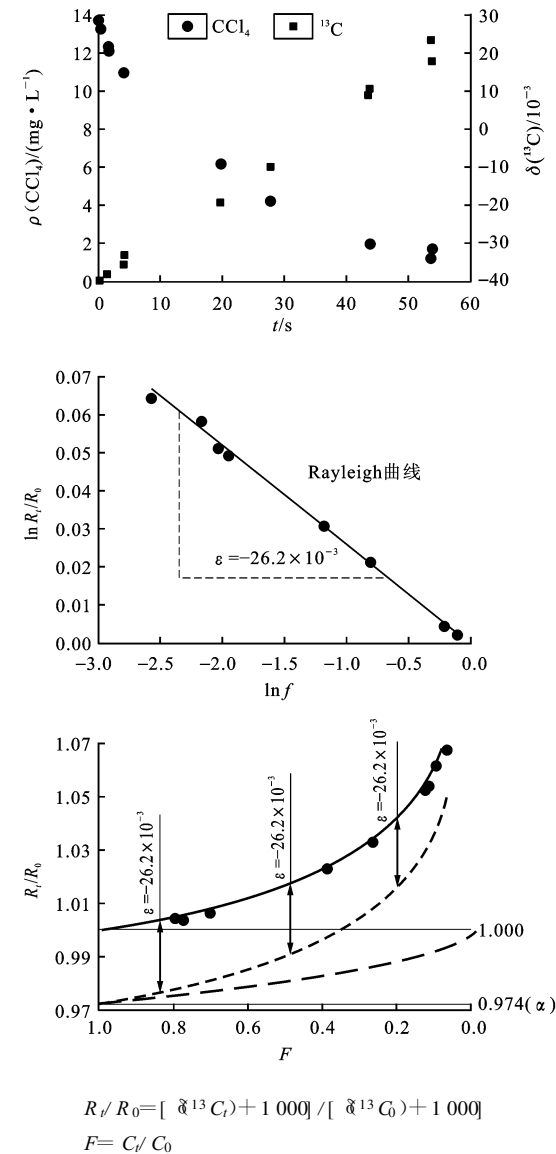


图 1 四氯化碳生物降解过程中碳同位素分馏
Fig. 1 Carbon Isotope Fractionation Measured
During Dehalogenation of Carbon Tetrachloride

对于非生物降解过程中的同位素分馏,已有大量研究。Dayan 等^[26]测定了零价铁还原含氯乙烯(TCE、PCE、c-DCE)脱氯反应的碳同位素分馏,

TCE、PCE 和 c-DCE 的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值变化分别达到 $(12、24、24) \times 10^{-3}$, 变化幅度略小于 Hunkeler 等^[16]在微生物降解的碳同位素变化,研究认为这一差异可用来区分生物降解和非生物降解。应用高锰酸盐氧化降解这 3 种物质时^[27],对应的 3 种物质的同位素分馏系数 α 分别为 0.978 6、0.983 0、0.978 9,高于微生物降解过程中的同位素分馏效应。Bill 等^[28]发现在三氧化二铝+钨+TCE 的反应体系中,也伴随着明显的碳同位素分馏。Zwank 等^[29]实验测定 CCl_4 在针铁矿、纤铁矿、赤铁矿等表面的脱氯反应过程中碳同位素富集系数为 $(25.6 \sim 32.0) \times 10^{-3}$,与理论计算值 $(29 \pm 3) \times 10^{-3}$ 一致,而在 FeS 反应体系中,同位素富集系数仅为 15.9×10^{-3} 左右,反应体系中同位素分馏效应差别很大,表明在应用同位素技术识别污染物在自然环境中的降解行为必须要考虑多种因素。

MTBE 作为燃料中的一种添加剂,在环境中非常常见。Hunkeler 等^[30]率先报道了 MTBE 被一种从水生环境中筛选出的好氧细菌降解过程中碳同位素效应,其同位素富集系数为 $(-1.52 \sim -1.97) \times 10^{-3}$ 。随后 Gray 等^[31]报道 MTBE 被一株好氧细菌和一组好氧混合细菌降解的同位素富集系数分别为 $(-2.0 \sim -2.4) \times 10^{-3}$ 和 $(-1.5 \sim -1.8) \times 10^{-3}$,同时报道了相同实验条件下氢同位素富集系数分别为 $(-33 \sim -37) \times 10^{-3}$ 和 $(-29 \sim -66) \times 10^{-3}$ 。相比好氧降解,厌氧过程中 MTBE 碳同位素分馏效应要大的多,Somsamak 等^[32]和 Kuder 等^[33]最近报道 MTBE 厌氧降解过程中伴随的碳同位素富集系数为 $(-11.9 \sim -15.6) \times 10^{-3}$ 。

2.2.2 苯系物和苯酚

对于苯系物(BTEX)生物降解过程中的碳同位素动力学分馏,不同的研究报道同位素分馏效应不尽一致。Sherwood 等^[34]发现甲苯在好氧生物降解过程中基本没有同位素分馏;而 Ahad 等^[35]应用厌氧的甲烷菌和硫酸盐还原菌降解甲苯,转化率为 90% 左右时,反应物中富集重碳同位素分别为 $(2.0、2.4) \times 10^{-3}$,表明存在较轻微的同位素分馏效应。而在硫酸盐还原菌降解原油中烷基苯的实验中,大约 70% 邻二甲苯转化时,反应物碳同位素组成变化了 4×10^{-3} ;邻乙基甲苯转化率为 80% 时,剩余反应物中的 $\delta(^{13}\text{C})$ 富集了 6×10^{-3} ,表明有较明显的碳同位素分馏^[36]。生物降解 BTEX 伴随的碳同位素分馏效应的差异可能受微生物种类和

群落结构、环境介质等因素的影响,还需进一步深入研究。Hall等^[37]用传统的离线方法——双路进样同位素比值质谱法测定了苯酚微生物降解过程中生成的二氧化碳和微生物体的碳同位素组成,二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 比苯酚的碳同位素比值低 $(3\sim6)\times 10^{-3}$,拓展了该领域的研究范围。

相对于碳同位素分馏研究,氢同位素分馏的报道比较少。Ward等^[38]发现甲苯在无氧生物降解转化95%时, δD 值富集了 60×10^{-3} 以上,显然氢同位素分馏较碳同位素分馏大得多。

2.2.3 氯联苯系列

PCBs是一系列含氯联苯的总称,在工业中应用非常广泛,对人体和环境危害很大。Jarman等^[39]测定4种PCBs分子中碳同位素组成,发现含氯高的同系物富集重同位素。90%的2,3,4,5-四氯联苯(2,3,4,5-CB)被微生物还原转化生成2,3,5-三氯联苯(2,3,5-CB)时,反应物和生成物的碳同位素组成基本一样且保持恒定,表明降解过程没有碳同位素分馏^[40]。

2.2.4 原油与石油烃类

原油及石油烃类是水环境和空气中广泛存在的一大类污染物。Mansuy等^[41]和Mazeas等^[42]分别报道了生物降解过程中各碳数的正构烷烃和多环芳烃的碳同位素组成变化分析误差均在 0.5×10^{-3} ,表明原油生物降解过程中的碳同位素分馏很小或没有分馏。相对于碳同位素来说,生物降解过程伴随着较大的氢同位素分馏效应,Pond等^[43]报道 $n-\text{C}_{15}\sim n-\text{C}_{18}$ 在生物降解过程氢同位素分馏系数为 $0.9811\sim 0.9962$ 。

3 稳定同位素分析在有机污染物环境研究中的应用

大量含氯有机物和石油烃类被释放到环境中对土壤和水体造成污染,对环境和人体健康造成威胁。鉴定这些污染物来源,确定污染物在环境中迁移以及归属,区分污染物的降解和非降解环境行为,评价污染物生物和化学降解的有效性,为环境污染自然或人工修复评价提供必要的信息具有非常重要的意义。传统的地球化学方法包括测定污染物在环境中的浓度变化;监测微生物出现的间接证据,如污染物和电子受体含量的降低、溶解无机碳或甲烷的产生^[44];监测环境中细菌数量的变化等^[45]以及对比实验室微生物学实验结果与现场测

试结果和采用已知模型模拟结果^[17]。然而,这些方法的难点在于,很难在庞杂的地下水系统中获得有机污染物、电子供体和最终产物之间精确的质量平衡结果;很难区分生物降解效应和诸如吸附、挥发和稀释等物理过程所引起的污染物含量减少;很难将基于实验室条件下的微生物学实验结果推广到现场条件^[46]。

鉴于有机污染物经历各环境过程中伴随着不同特征的同位素分馏效应,随着分析技术的发展,应用GC-C-IRMS测定环境中污染物的同位素组成既快速又便宜,稳定同位素分析技术监测有机污染物的环境行为将是一项非常有前景的研究方法。早期的研究集中于分析不同来源有机污染物的同位素组成(碳、氢、氯)特征,建立特定污染物同位素组成分布范围,并逐渐建立有机污染物稳定同位素分析方法体系^[44-45, 47-50]。随后开展了大量的有机污染物在非降解过程和降解过程的稳定同位素分馏效应研究,以期建立起污染物在各环境行为过程中的同位素动力学分馏模型。近年来,除了不断拓展污染物的研究范围,深入研究影响因素和分馏机理,同时已将同位素分析技术应用到现场环境分析中。稳定同位素分析技术在有机污染物环境研究应用在区分有机污染物的降解性和非降解性的环境行为、确定污染物的来源、估算污染物的降解程度、为污染物的转化途径提供有用信息4方面。对于含氯有机溶剂来说,既然非降解性过程不会引起这些化合物碳同位素组成的明显变化,而降解过程一般伴随着明显的碳同位素分馏,应用同位素分析可以直接证实环境中这类物质是否被降解,并通过反应的碳同位素组成变化与污染物转化率之间的关系估算降解的程度。Hunkeler等^[16]、Kirtland等^[51]、Lollar等^[19]分别报道了加拿大和美国的3个有机氯溶剂污染源区和迁移方向上污染物以及可能的降解产物的碳同位素组成变化,现场污染物同位素组成的变化趋势与实验室研究结果相吻合,同位素分析直接证实了在这些地区存在着微生物降解。Lollar等^[19]还估算了研究区内TCE的生物降解量,Kuder等^[33]报道了MTBE污染场地同位素分析技术的应用情况。Song等^[52]和Vanstone等^[53]应用碳同位素组成监测证实TCE微生物修复技术的有效性。对于石油烃类(包括烷烃^[41]、烷基苯^[44-54]和多环芳烃^[54-55]),由于在降解和非降解过程中碳同位素组成都非常稳定,因此可以应用碳同位

素分析来鉴别污染物的来源。氢同位素组成由于对降解过程非常敏感,可直接用来指示污染物的降解过程^[35, 43, 56]。Abe 和 Hunkeler^[57]总结了同位素分析技术在污染物水文地质学现场研究中的应用经验,并探索性地建立数学模型,考虑非均质环境条件对该技术应用的影响。

4 研究面临的困难和展望

4.1 面临的困难

稳定同位素分析技术在有机污染物的环境行为(来源、迁移、转换等)研究方面有很好地应用前景^[44],但还面临着较多困难。

(1)尽管近年来发展起来的 GC-C-IRMS 技术可以分析($10^{-6} \sim 10^{-9}$) g/L 质量浓度的污染物同位素组成^[58],但其精确度和重复性还难以令人满意,而且由于环境中有机污染物多痕质量污染物($10^{-9} \sim 10^{-14}$) g/mL,限制了该技术的广泛应用^[44]。

(2)一些稳定同位素分析技术还不够成熟,如还不能用单体同位素分析技术测定含氯有机物中氢与氯同位素组成,同时也缺乏同位素分析的标准样品^[58]。

(3)应用有机污染物稳定同位素分析确定污染物来源并不一定准确, Van Warmerdam 等^[45]观察到来自不同厂家生产的含氯乙烯具有特定碳和氯同位素组成,假设这些有机物中稳定同位素组成在环境中保持恒定,则可应用该技术确定这些污染物的来源,但降解过程往往是影响同位素组成的一个重要原因。O'malley 等^[54]也通过测定 Newfoundland St. John's 海港沉积物中多环芳烃的碳同位素组成来确定该类物质的来源,但他们同时还结合了污染物浓度来共同考虑。

(4)目前报道较多的是应用同位素分馏效应判断污染物在环境中的降解行为及降解程度^[15-18]。但污染物同位素组成可能受分析方法和实验环境等因素的影响。环境中的生物活动和介质条件对污染物同位素组成的影响也很大。据报道的 TCE、PCE 生物降解过程中碳同位素分馏效应(同位素组成变化大小、趋势以及产物同位素组成变化)不尽相同,同位素富集系数值变化范围很大,很难形成一个严格而统一的判定标准,因此该技术在现场应用之前,必须在室内进行模拟实验研究提供污染物降解的同位素动力学分馏模型,充分考虑环境的非均质条件对同位素分馏的影响^[10, 13]。

4.2 展望

最近 10 年来对稳定同位素分析在环境科学中的应用研究积累大量的基本资料,而且研究深度和广度还在很快地扩展^[24]。目前研究的有机污染物已经包括含氯有机溶剂、MTBE、单环芳烃类物质、多环芳烃、多氯联苯、石油以及烷烃、苯酚等,研究最为充分的是一些碳数较低的低分子污染物。对于一些环境中常见较高碳数的污染物,如有机氯农药、二恶英类物质的同位素组成以及环境行为过程中伴随的稳定同位素分馏特征鲜有报道,对一些环境因素,如温度、pH 值、微生物菌落种属等对同位素动力学分馏效应影响的研究还比较薄弱,这些复杂因素的研究有助于对污染物环境过程中同位素分馏效应的理解并有助于将同位素分析技术应用到复杂的环境中。

参考文献:

- [1] 郑飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] Merritt D A, Hayes J M. Factors Controlling Precision and Accuracy in Isotope-Ratio-Monitoring Mass Spectrometry[J]. Anal Chem, 1994, 66: 2336-2347.
- [3] Merritt D A, Brand W A, Hayes J M. Isotope-Ratio-Monitoring Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Methods for Isotopic Calibration[J]. Organic Geochem, 1994, 21: 573-583.
- [4] Merritt D A, Freeman K H, Ricci M P, et al. Performance and Optimization of A Combustion Interface for Isotope Ratio Monitoring Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Anal Chem, 1995, 67: 2461-2473.
- [5] Ricci M P, Merritt D A, Freeman K H, et al. Acquisition and Processing of Data for Isotope-Ratio-Monitoring Mass Spectrometry[J]. Organic Geochem, 1994, 21: 561-571.
- [6] Burgoyne T W, Hayes J M. Quantitative Production of H₂ by Pyrolysis of Gas Chromatographic Effluents[J]. Anal Chem, 1998, 70: 5136-5141.
- [7] Sessions A L, Burgoyne T W, Hayes J M. Correction of H₃⁺ Contributions in Hydrogen Isotope Ratio Monitoring Mass Spectrometry[J]. Anal Chem, 2001, 73: 192-199.
- [8] Sessions A L, Burgoyne T W, Hayes J M. Determination of the H₃ Factor in Hydrogen Isotope Ratio Monitoring Mass Spectrometry[J]. Anal Chem, 2001, 73: 200-207.
- [9] Poulson S R, Drever J I. Stable Isotope (C, Cl, and H) Fractionation during Vaporization of Trichloroethylene[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 3689-3694.
- [10] 何燧源, 金云云, 何方. 环境化学[M]. 第 3 版. 上海: 华东理工大学出版社, 2000.
- [11] Slater G F, Ahad J M E, Sherwood L B, et al. Carbon Iso-

- tope Effects Resulting from Equilibrium Sorption of Dissolved VOCs[J]. *Anal Chem*, 2000, 72: 5669-5672.
- [12] Harrington R R, Poulson S R, Drever J I, et al. Carbon Isotope Systematics of Monoaromatic Hydrocarbons: Vaporization and Adsorption Experiments [J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 765-775.
- [13] Slater G F, Dempster H D, Sherwood L B, et al. Headspace Analysis: A New Application for Isotopic Characterization of Dissolved Organic Contaminants[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 190-194.
- [14] Wang Y, Huang Y. Hydrogen Isotope Fractionation of Low Molecular Weight N-Alkanes during Progressive Vaporization[J]. *Organic Geochem*, 2001, 32: 991-998.
- [15] Huang L, Sturchio N C, Abrajano J T, et al. Carbon and Chlorine Isotope Fractionation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons by Evaporation[J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 777-785.
- [16] Hunkeler D, Aravena R, Butler B J. Monitoring Microbial Dechlorination of Tetrachloroethene (PCE) in Groundwater Using Compound-Specific Stable Carbon Isotope Ratios: Microcosm and Field Studies[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2733-2738.
- [17] Slater G F, Sherwood L B, Sleep B E, et al. Variability in Carbon Isotopic Fractionation during Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Implications for Field Applications[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 901-907.
- [18] Bloom Y, Aravena R, Hunkeler D, et al. Carbon Isotope Fractionation during Microbial Dechlorination of Trichloroethene, Cis-1, 2-Dichloroethene, and Vinyl Chloride: Implications for Assessment of Natural Attenuation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2768-2772.
- [19] Sherwood L B, Slater G F. Stable Carbon Isotope Evidence for Intrinsic Bioremediation of Tetrachloroethene and Trichloroethene and Trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 261-269.
- [20] Sturchio N C, Clausen J L, Heraty L J, et al. Chlorine Isotope Investigation of Nature Attenuation of Trichloroethene in Aerobic Aquifer[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 32: 3037-3042.
- [21] Aggarwal P K, Fuller M E, Gurgas M M, et al. Use of Stable Oxygen and Carbon Isotope Analyses for Monitoring the Pathways and Rates of Intrinsic and Enhanced in Situ Biodegradation[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 31: 590-596.
- [22] Hunkeler D, Aravena R, Cox E. Carbon Isotopes As A Tool to Evaluate the Origin and Fate of Vinyl Chloride: Laboratory Experiments and Modeling of Isotope Evolution [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3378-3384.
- [23] Elsner M, Zwank L, Hunkeler D, et al. A New Concept Linking Observable Stable Isotope Fractionation to Transformation Pathways of Organic Pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6896-6916.
- [24] Chartrand M M G, Waller A, Mattes T, et al. Carbon Isotopic Fractionation during Aerobic Vinyl Chloride Degradation[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1064-1070.
- [25] Hirschorn S, Dinglasan M J, Elsner M, et al. Pathway Dependent Isotopic Fractionation during Aerobic Biodegradation of 1, 2-dichloroethane[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4775-4781.
- [26] Dayan H, Abrajano T, Sturchio N C, et al. Carbon Isotopic Fractionation during Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes by Metallic Iron[J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 755-763.
- [27] Poulson S M, Naraoka H. Carbon Isotope Fractionation during Permanganate Oxidation of Chlorinated Ethylenes (cDCE, TCE, PCE)[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3270-3274.
- [28] Bill M, Schüth C, Barth J A C, et al. Carbon Isotope Fractionation during Abiotic Reductive Dehalogenation of Trichloroethene (TCE)[J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 1281-1286.
- [29] Zwank L, Elsner M, Aebischer A, et al. Carbon Isotope Fractionation in the Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride at Iron (Hydr)Oxide and Iron Sulfide Minerals [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5634-5641.
- [30] Hunkeler D, Butler B J, Aravena R, et al. Monitoring Biodegradation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) Using Compound-Specific Carbon Isotope Analysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 676-681.
- [31] Gray J R, Lacrampe-Couloume G, Gandhi D, et al. Carbon and Hydrogen Isotopic Fractionation during Biodegradation of Methyl Tert-Butyl Ether[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1931-1938.
- [32] Somsamak P, Richnow H H, Häggblom M M. Carbon Isotopic Fractionation during Anaerobic Biotransformation of Methyl Tert-Butyl Ether and Tert-Amyl Methyl Ether[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 103-109.
- [33] Kuder T, Wilson J T, Kaiser P, et al. Enrichment of Stable Carbon and Hydrogen Isotopes during Anaerobic Biodegradation of MTBE: Microcosm and Field Evidence[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 213-220.
- [34] Sherwood L B, Slater G F, Ahad J, et al. Contrasting Carbon Isotope Fractionation during Biodegradation of Trichloroethylene and Toluene: Implications for Intrinsic Bioremediation[J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 813-820.
- [35] Ahad J M E, Sherwood L B, Edwards E A, et al. Carbon Isotope Fractionation during Anaerobic Biodegradation of Toluene: Implications for Intrinsic Biodegradation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 892-896.
- [36] Wilkes H, Boreham C, Harms G, et al. Anaerobic Degradation and Carbon Isotopic Fractionation of Alkylbenzenes in Crude Oil by Sulphate-Reducing Bacteria[J]. *Organic Geochem*, 2000, 31: 101-115.
- [37] Hall J A, Kalin R M, Larkin M J, et al. Variation in Stable

- Carbon Isotope Fractionation during Aerobic Degradation of Phenol and Benzoate by Contaminant Degrading Bacteria[J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 801-811.
- [38] Ward J A M, Ahad J M E, Lacrampe-Couloume G. Hydrogen Isotope Fraction during Methanogenic Degradation of Toluene: Potential for Direct Verification of Bioremediation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4577-4581.
- [39] Jaman W M, Hilkert A, Bacon C W, et al. Compound-Specific Carbon Isotopic Analysis of Aroclors, Clophens, Kanedlors, and Phenoclors[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 833-836.
- [40] Drenzek N J, Eglinton T I, Wirsén C O, et al. The Absence and Application of Stable Carbon Isotopic Fractionation during the Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 3310-3313.
- [41] Mansuy L, Philp R P, Allen J. Source Identification of Oil Spills Based on the Isotopic Composition of Individual Components in Weathered Oil Samples[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 3417-3425.
- [42] Mazeas L, Budzinski H, Raymond N. Absence of Stable Carbon Isotope Fractionation of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Aerobic Bacterial Biodegradation[J]. *Organic Geochem*, 2002, 33: 1259-1272.
- [43] Pond K, Huang Y, Wang Y, et al. Hydrogen Isotopic Composition of Individual *n*-Alkanes As Intrinsic Tracer for Bioremediation and Source Identification of Petroleum Contamination[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 724-728.
- [44] Dempster H, Sherwood L B, Eenstra S. Tracing Organic Contaminants in Groundwater: A New Methodology Using Compound-Specific Isotopic Analysis[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 3193-3197.
- [45] Van Warmerdam E M, Frapce S K, Aravena R, et al. Stable Chlorine and Carbon Isotope Measurements of Selected Chlorinated Organic Solvents[J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 547-552.
- [46] Sucker J K. Isotope Applications in Environmental Investigations: Theory and Use in Chlorinated Solvent and Petroleum Hydrocarbon Studies[J]. *Remediation*, 2001, 35: 5-24.
- [47] Kaufmann R, Long A, Bentley H, et al. Nature Chlorine Isotope Variations[J]. *Nature*, 1984, 309: 338-340.
- [48] Long A, Eastoe C, Kaufmann R S, et al. High-Precision Measurement of Chlorine Stable Isotope Ratios[J]. *Geochim Acta*, 1993, 57: 2907-2912.
- [49] Jendrzewski N, Eggenkamp H G M, Coleman M L. Characterisation of Chlorinated Hydrocarbons from Chlorine and Carbon Isotopic Compositions: Scope of Application to Environmental Problems[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1021-1031.
- [50] BenetEAU K M, Aravena R, Frapce S K. Isotopic Characterization of Chlorinated Solvents-Laboratory and Field Results[J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 739-753.
- [51] Kirtland B C, Aelion C M, Stone P A, et al. Isotopic and Geochemical Assessment of in Situ Biodegradation of Chlorinated Hydrocarbons[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4205-4212.
- [52] Song D L, Conrad M E, Sorenson K S, et al. Stable Carbon Isotope Fractionation during Enhanced in Situ Bioremediation of Trichloroethene[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2262-2268.
- [53] Vandtone N, Przepiora A, Vogan J, et al. Monitoring Trichloroethene Remediation at An Iron Permeable Reactive Barrier Using Stable Carbon Isotopic Analysis[J]. *J Contamin Hydrol*, 2005, 78: 313-325.
- [54] O'Malley V F, Abrajano T A, Jr, Hellou J. Stable Carbon Isotopic Apportionment of Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 634-639.
- [55] McRae C, Sun C, Snape C E, et al. $\delta^{13}\text{C}$ Values of Coal-Derived PAHs from Different Processes and Their Application to Source Apportionment[J]. *Organic Geochem*, 1999, 30: 881-889.
- [56] 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]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2464-2470.
- [57] Abe Y, Hunkeler D. Does the Rayleigh Equation Apply to Evaluate Field Isotope Data in Contaminant Hydrogeology[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1588-1596.
- [58] Dias R F, Freeman K H. Carbon Isotope Analyses of Semivolatile Organic Compounds in Aqueous Media Using Solid-Phase Microextraction and Isotope Ratio Monitoring GC/MS[J]. *Anal Chem*, 1997, 69: 944-950.