

## کاربرد ایزوتوپ های پایدار در ردیابی و کنترل آلودگی های نفتی در (محیط زیست) اکوسیستم های آبی

آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اراک، آزمایشگاه تحقیقاتی ایزوتوپ های پایدار

### چکیده

امروزه یکی از بزرگترین نگرانی های بشر آلودگی محیط زیست است و از جمله مهمترین علت این آلودگیها، آلاینده های نفتی می باشد. به طوری که معضل آلودگی نفتی اکوسیستم های آبی و مناطق اطراف پالایشگاهها و مراکز پتروشیمی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. به دلیل وجود تاسیسات پالایشی و پتروشیمی، مخازن متعدد نگهداری نفت خام، فرآورده های نفتی و پتروشیمی، خطوط لوله، احتمال نشت مواد آلاینده از مخازن و لوله ها به محیط زیست و از جمله اکوسیستم های آبی وجود دارد. از این رو، شناسایی منشأ آلاینده های مختلف محیط زیست بخصوص آلاینده های نفتی از اهمیت بسیاری برخوردار می باشد. به طوری که اخیراً، جرم شناسی<sup>1</sup> در زمینه محیط زیست به عنوان یک رشته به منظور بررسی و تعیین عوامل مسئول انتشار آلودگی در محیط زیست مطرح شده است. در بحث جرم شناسی، پاسخ به سوالاتی مانند ماهیت آلاینده نفتی، منشأ انتشار آن، مقدار هوازدگی<sup>2</sup> آلاینده و مدت زمان آن و نیز چگونگی تخریب آلاینده با گذشت زمان مهم می باشد. به هر حال، در سال های اخیر، آنالیز ایزوتوپ های پایدار با استفاده از طیف سنج جرمی نسبت ایزوتوپی - کروماتوگرافی گازی<sup>3</sup> (GC-IRMS) به عنوان یک ابزار مهم در جرم شناسی زیست محیطی به کار می رود. در واقع، ترکیب ایزوتوپی آلاینده ها را می توان به عنوان یک "امضا"<sup>4</sup> یا "اثر انگشت"<sup>5</sup> برای تعیین منابع آلودگی و پاسخ به سوالات جرم شناسی بکار گرفت. امضاهای ایزوتوپی هیدروکربن های نفتی بوسیله آنالیز ترکیب ایزوتوپی مواد آلی موجود در منبع نفت و بررسی جدایش های<sup>6</sup> ایزوتوپی که ضمن پیدایش نفت و یا بعد از آن ایجاد شده اند، تعیین می شوند.

**واژگان کلیدی:** ایزوتوپ های پایدار، انگشت نگاری ایزوتوپی، آلودگی های نفتی، جرم شناسی زیست محیطی

<sup>1</sup> Environmental forensics

<sup>2</sup> Weathering

<sup>3</sup> Gas chromatography- Isotope ratio mass spectrometry

<sup>4</sup> Signature

<sup>5</sup> Fingerprint

<sup>6</sup> Fractionation

همواره نگرانی عمده در زمینه سلامت محیط زیست، مربوط به ورود آلاینده های حاصل از فعالیت های صنعتی به اکوسیستم های آبی بوده است. از جمله آلودگی ها می توان به آلودگیهای نفتی اشاره کرد که یکی از بزرگ ترین مشکلات بشر امروز به شمار می آیند. مراحل تولید و انتقال نفت در دریاها و حفاری چاه های دریایی با خطرات زیست محیطی بسیاری همراه است. مهمترین عوامل پخش آلودگی های نفتی در دریا مربوط به سکوهای نفتی داخل آب، عملیات تانکرها، تصادف نفت کش ها و ورود آب رودخانه های آلوده به دریا می باشند [1]. برای مثال، در سال ۱۹۸۹ تنگه یرنس ویلیام در آلاسکا شاهد نشت ۴۲ میلیون لیتر نفت خام توسط نفتکش اکسون والدرز بود. در سال ۲۰۰۲ نفتکش پرستیژ که حامل ۸۵/۵ میلیون لیتر نفت خام بود، در نزدیکی سواحل اسپانیا غرق شد. اگر چه بیشتر محموله این نفتکش در تانکرها بود، با این حال ۵/۷ میلیون لیتر آن وارد آب گردید. انتقال و پخش انواع ترکیبات سبک و سنگین نفت خام در محیطهای آبی موجب اثرات نامطلوب زیست محیطی بسیاری می شود. این اثرات عبارتند از: مرگ آبزیان، آلودگی منابع غذایی دریایی و مسمومیت حاصل از نفت، کاهش سرعت جذب اکسیژن هوا به وسیله آب موجود در زیر لکه های نفتی و کاهش دریافت نور که باعث ممانعت عمل فتوسنتز گیاهان آبی می شود [2]. علاوه بر این، سالانه مبالغ هنگفتی صرف بررسی و شناسایی آلاینده های نفتی و منشأ آن ها، پاکسازی<sup>۱</sup> آلودگی ها و نیز رسیدگی به دعوی های قضایی<sup>۲</sup> می شود. از این رو یافتن پاسخ سوالاتی مانند ماهیت آلاینده نفتی مورد نظر، زمان و مکان نشت یا انتشار آن به محیط زیست ( خاک یا اکوسیستم های آبی)، مقدار و مدت زمان هوازدهی و نحوه تخریب آلاینده (در صورت وجود) از اهمیت بسیاری برخوردار است. به هر حال، در سال های اخیر، روش های آنالیز ایزوتوپی، که عمدتاً با استفاده از طیف سنج جرمی نسبت ایزوتوپی - کروماتوگرافی گازی (GC-IRMS) انجام می شوند، به عنوان ابزار مهم در جرم شناسی زیست محیطی استفاده شده اند. آنالیز ایزوتوپ پایدار به ویژه در تشخیص منبع نشت نفت بسیار مفید می باشد، به طوری که بررسی نسبت های ایزوتوپی عناصر H، C، N، O و حتی S، در پاسخ به بسیاری از سوالات قانونی در زمینه آلودگی ناشی از نشت نفت و سایر آلودگی های محیط زیست اطلاعات ارزشمندی ارائه می دهد [3].

---

<sup>1</sup> Remediation

<sup>2</sup> Litigation

## - ایزوتوپ های پایدار

متداول ترین ایزوتوپ های پایدار مربوط به عناصر هیدروژن (H)، کربن (C)، نیتروژن (N)، اکسیژن (O) و سولفور (S) می باشد. جدول ۱ میانگین فراوانی برخی از ایزوتوپ های پایدار را نشان می دهد.

جدول ۱: فراوانی طبیعی متداول ترین ایزوتوپهای پایدار

| سولفور                    | اکسیژن                     | نیتروژن                   | کربن                      | هیدروژن                 |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| $^{32}\text{S} : 95.02\%$ | $^{16}\text{O} : 99.763\%$ | $^{14}\text{N} : 99.64\%$ | $^{12}\text{C} : 98.89\%$ | $^1\text{H} : 99.984\%$ |
| $^{34}\text{S} : 4.21\%$  | $^{18}\text{O} : 0.1995\%$ | $^{15}\text{N} : 0.36\%$  | $^{13}\text{C} : 1.11\%$  | $^2\text{H} : 0.0156\%$ |

نسبت ایزوتوپی یک نمونه (R) بصورت نسبت تعداد اتم های یک ایزوتوپ (سنگین تر) به تعداد اتم های ایزوتوپ دیگر (سبکتر) همان عنصر شیمیایی (مثلا  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) تعریف می شود [4]. نسبت این ایزوتوپ ها از زمان پیدایش زمین تاکنون تغییر نکرده است ولی تغییرات محلی به دلیل بسیاری از فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ایجاد می شود. برای ثبت یک اثر انگشت ایزوتوپی نیاز به اندازه گیری بسیار دقیق نسبت ایزوتوپی (مثلا  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) در نمونه مورد نظر می باشد. نسبت های ایزوتوپ های پایدار (R) ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) بصورت دقیق و صحیحی توسط تکنیک های اختصاصی مانند IR-MASS قابل اندازه گیری هستند. شکل پذیرفته شده برای گزارش ترکیب ایزوتوپی یک نمونه، نماد دلتا ( $\delta$ ) می باشد. در واقع تفاوت در نسبت های ایزوتوپی اغلب با نماد دلتا نشان داده شده و نسبت به یک استاندارد بین المللی محاسبه می شود. برای مثال، مقدار دلتا ( $\delta$ ) برای ترکیب ایزوتوپی کربن در یک نمونه بصورت زیر نشان داده می شود [5]:

$$\delta^{13}\text{C} (\%) = \left( \frac{R_{\text{نمونه}} - R_{\text{استاندارد}}}{R_{\text{استاندارد}}} \right) \times 1000$$

تغییرات فراوانی ایزوتوپها (نسبت های ایزوتوپی) برای اغلب عناصر مورد مطالعه معمولا کوچک هستند و مقادیر به صورت قسمت درصد (% یا percent)، قسمت در هزار (‰ یا per mil) یا قسمت در میلیون (ppm) گزارش شده است.

## کاربرد ایزوتوپ های پایدار در تعیین منشا آلودگی های نفتی

متداولترین آلاینده های نفتی شامل نفت خام، گازوئیل، حلال های کلردار، ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بن زن، زایلین (BTEX)، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای<sup>1</sup> (PAHs) و ... می باشد.

تا کنون مطالعات زیادی در زمینه اکتشاف منابع هیدروکربن ها<sup>2</sup> و جرم شناسی محیط زیست انجام شده است. اگرچه ممکن است این دو موضوع ظاهرا غیر مرتبط باشند، اما از بسیاری جهات با یکدیگر مرتبط هستند. تکنیک هایی که در صنعت اکتشاف و استخراج هیدروکربن ها توسعه یافته اند، اخیرا در حل مسایل قانونی و جرم شناسی محیط زیست مورد استفاده قرار می گیرند. در حالیکه اکتشافات هیدروکربنی در پی یافتن منابع جدید برای هیدروکربن ها است، جرم شناسی محیط زیست به بررسی اینکه چه اتفاقی برای این منابع رخ می دهد، که ترکیبات هیدروکربنی یا محصولات حاصل از آنها، به محیط زیست منتقل می شود، می پردازد. در اکتشافات هیدروکربنی از تکنیک های پیشرفته برای بررسی ارتباط نفت ها و یا گاز ها با منابع مشکوک آنها استفاده می شود، در حالی که جرم شناسی محیط زیست تلاش می کند که محصول نشت شده را با منبع مشکوک آن مرتبط سازد. منبع مورد نظر ممکن است یک تانکر، خط لوله، مخزن ذخیره سازی زیرزمینی یا شبیه آن ها باشد [6, 7].

تکنیک هایی که تا کنون به طور گسترده ای در هر دو زمینه اکتشاف منابع هیدروکربن ها و جرم شناسی محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته اند، کروماتوگرافی گازی (GC) و طیف سنجی جرمی- کروماتوگرافی گازی<sup>3</sup> (GC-MS) می باشند، اما در سال های اخیر افزایش چشمگیری در استفاده از آنالیز ایزوتوپ های پایدار با استفاده از طیف سنجی جرمی نسبت ایزوتوپی-کروماتوگرافی گازی (GC-IRMS) دیده می شود. امروزه، کلبردهای قانونی آنالیز ایزوتوپ پایدار شامل شناسایی سنگ منبع نفت خام، بررسی منابع نشت نفت و کنترل صادرات یا واردات نفت می باشد [6, 7].

ارتباط (همبستگی)<sup>4</sup> بین نفت خام و محصولات هیدروکربنی پالایش شده<sup>5</sup> آن که به داخل محیط زیست نشت کرده اند با منابع مربوطه آنها معمولا با استفاده از تکنیک هایی مانند گاز کروماتوگرافی (GC)، طیف سنجی جرمی-کروماتوگرافی گازی (GC-MS) یا پارامترهای مربوط به توده نمونه مانند بررسی ترکیب ایزوتوپی اجزای آلیفاتیک و یا

<sup>1</sup> Polycyclic aromatic hydrocarbons

<sup>2</sup> Hydrocarbon exploration

<sup>3</sup> Gas chromatography- mass spectrometry

<sup>4</sup> Correlation

<sup>5</sup> Refined

آروماتیک انجام می شود. شرایط خاص، مانند هوازُدگی<sup>۱</sup> شدید نمونه ها، از طریق تبخیر، شست و با آب<sup>۲</sup> و یا تجزیه زیستی<sup>۳</sup>، ممکن است بررسی و یافتن این ارتباط ها را دشوار سازد، به طوری که نتایج حاصل تا حدی نامناسب باشد. بنابراین استفاده از GC-IRMS به عنوان یک روش تکمیلی تکنیک های GC و GC-MS، به ویژه برای نمونه هایی که تحت هوازُدگی گسترده قرار گرفته اند، بسیار کمک کننده می باشد. به عنوان مثال، در یک مطالعه، انواع نفت و محصولات هیدروکربن تصفیه شده، که به صورت مصنوعی و یا به طور طبیعی دچار هوازُدگی شده بودند، با GC-MS و GC-IRMS آنالیز شدند. در مواردی که نمونه ها، بیشتر n-آلکان های فرار خود را به دلیل هوازُدگی از دست داده بودند، نتایج آنالیز GC-IRMS نشان داد که ترکیب ایزوتوپی اجزای نمونه به طور گسترده ای تحت تاثیر قرار نگرفته اند. از این رو GC-IRMS می تواند برای یافتن ارتباط محصولات پالایش شده مانند n-آلکان های C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> مورد استفاده قرار گیرد. برای نمونه نفت خام که ممکن است در اثر هوازُدگی شدید همه n-آلکان های خود را از دست داده باشد، نشان داده شده است که جداسازی<sup>۴</sup> و پیرولیز<sup>۵</sup> آسفالتن ها<sup>۶</sup> و آنالیز محصولات مجزای پیرولیز با GC-IRMS می تواند به منظور یافتن ارتباط بین نمونه های هوادیده با نمونه های همتای تغییر نیافته آنها مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین، GC-IRMS به عنوان یک ابزار مفید، در کنار تکنیک های موجود مانند GC و GC-MS مخصوصاً در مواردی که تکنیک های موجود نمی توانند ارتباطات واضحی را ارائه دهند، پیشنهاد می شود. در موارد خاص، به ویژه با محصولات پالایش شده سبکتر، GC-IRMS می تواند داده های همبستگی ارزشمندی را در صورت عدم وجود داده های بیومارکرها<sup>۷</sup> ارائه دهد. بنابراین، مشخصه یابی<sup>۸</sup> محصولات پیرولیز آسفالتن با استفاده از GC-IRMS به عنوان یک روش جایگزین و مفید برای بررسی ارتباط بین نمونه های شدیداً تخریب شده با منابع تخریب شده آنها قابل استفاده می باشد [8].

---

<sup>1</sup> Weathering

<sup>2</sup> Water-washing

<sup>3</sup> Biodegradation

<sup>4</sup> Isolation

<sup>5</sup> Pyrolysis

<sup>6</sup> Asphaltenes

<sup>7</sup> Biomarker

<sup>8</sup> Characterization

در مطالعات مشابهی، در تلاش برای تجزیه و تحلیل ویژگی های شیمیایی پسماندهای نفتی<sup>۱</sup> و بررسی مناسب بودن روش های اثر انگشت شیمیایی در تحقیقات در مورد نشت نفت، چند پارامتر تشخیصی مرتبط با مواردی مانند منبع نفت و درجه هوازگی آن برای مشخص کردن منبع پسماندهای نفتی حاصل از نشت نفت دالیان<sup>۲</sup> چین به کار گرفته شد. پسماندهای نفتی ۹۰ تا ۱۲۰ روز پس از نشت نفت جمع آوری شدند. الگوی هوازگی نشان داد که مقدار قابل توجهی از آلکان های نرمال با وزن مولکولی کم تا متوسط تهی شده اند. شاخص های تشخیصی آلکان های نرمال (به عنوان مثال  $\text{Pr/Ph}^3$ ,  $\text{LMW/HMW}$ ,  $\text{n-C}_{18}/\text{Ph}$ ,  $\text{n-C}_{17}/\text{Pr}$ )، تغییرات آشکاری را نسبت به زمان هوازگی نشان داد. بنابراین، این پارامترها برای شناسایی منابع نفت مناسب نیستند. اندازه گیری مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  در n-آلکان های موجود در پسماندهای نفتی نشان داد که ترکیب ایزوتوپی کربن n-آلکان ها می تواند یک ابزار مفید برای ردیابی منبع نشت نفت باشد [1].

با توجه به شواهد موجود، ترسیب گلوله های نفتی<sup>۴</sup> در سواحل Goa، در هند پدیده ای شایع است. به منظور بررسی و تأیید منبع این گلوله های نفتی، چندین نمونه گلوله ی نفتی از سواحل مختلف Goa و یک نمونه نفت خام از میدان نفتی Bombay High جمع آوری شد. نمونه ها با استفاده از روش های آنالیز مرتبط شامل تعیین نسبت های تشخیصی n-آلکان ها، استفاده از بیومارکرهای مناسب و آنالیز ایزوتوپی یک جزء یا ترکیب خاص در نمونه<sup>۵</sup> (CSIA) بررسی شدند. نتایج با داده های منتشر شده از نفت خاورمیانه (MECO) و نفت خام آسیای شرقی (SEACO) مقایسه شد. نتایج نشان داد که گلوله های نفتی مشتق شده از تانکرهای شسته شده<sup>۶</sup> بودند. این مطالعه همچنین تأیید کرد که منبع گلوله های نفتی، میدان نفتی Bombay High نیست، بلکه SEACO می باشد. مطالعات نشان داد که استفاده از بیومارکرهای آلکان ها و هوپان ها<sup>۷</sup> همراه با آنالیز ایزوتوپ کربن پایدار یک ابزار قدرتمند برای ردیابی منبع گلوله های نفتی می باشد، به ویژه هنگامی که بیومارکرها منبع اصلی را نمی توانند تشخیص دهند، آنالیز ایزوتوپ کربن پایدار قابل راه گشا می باشد [9].

---

<sup>1</sup> Oil residues

<sup>2</sup> Dalian oil spill

<sup>3</sup> Pristane to phytane ratio (Pr/Ph)

<sup>4</sup> Tanker-wash

<sup>5</sup> Compound-specific isotope analysis (CSIA)

<sup>6</sup> Dalian oil spill

<sup>7</sup> Hopanes

همچنین برای بررسی منابع آلودگی بنزن و کلروبنزن در سفره آب<sup>۱</sup> کم عمق و عمیق از نتایج روش CSIA، داده های هیدروژنولوزیکی، بررسی غلظت آلاینده و تاریخچه سایت استفاده شده است. برای بنزن، با توجه به مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  و  $\delta^2\text{H}$  دو ناحیه به عنوان منبع در بخش شمال شرقی و جنوب شرقی آبخوان<sup>۲</sup> کم عمق پیشنهاد شده است و امکان انتقال آلودگی از آبخوان کم عمق به آبخوان عمیق مطابق با شیب هیدرولیک محلی وجود دارد. برعکس، مقادیر نسبتا یکسان  $\delta^{13}\text{C}$  کلروبنزن در بخش شرقی آبخوان کم عمق، تنها یک منبع بالقوه را برای این ترکیب در این منطقه از سایت پیشنهاد می کند. همچنین آنالیز ایزوتوپی نشان می دهد که زیست تخریب پذیری<sup>۳</sup> تاثیر عمده ای بر امضاهای ایزوتوپ در این سایت ندارد [10, 11].

### نتیجه گیری

شناسایی منشأ آلاینده های نفتی، پاسخ بسیاری از سوالات جرم شناسی در زمینه محیط زیست می باشد تا بتوان روش های مناسب را به منظور کاهش خطر ناشی از ورود آلاینده های نفتی به محیط زیست به کار گرفت. در حالیکه پارامترهای تشخیصی و تکنیک های کروماتوگرافی گازی مفیدی برای تعیین توزیع ترکیبات موجود در نفت خام وجود دارد، ولی آنالیز ایزوتوپی نفت و اجزای پالایش شده آن می تواند اطلاعات ارزشمند بیشتری را برای مشخص کردن نفت های خاص و منبع نشت نفت در محیط زیست ارائه دهد. طیف سنجی جرمی نسبت ایزوتوپی (IRMS) امکان آنالیز ایزوتوپ های پایدار ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ،  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ،  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) را در ساختار آلاینده های نفتی موجود در نمونه های محیطی شامل آب های سطحی و زیرزمینی، خاک و رسوبات فراهم کرده است. به طوری که ترکیب ایزوتوپی آلاینده های نفتی می تواند به عنوان اثر انگشت برای تعیین منابع آلودگی و میزان هوازگی آلاینده ها استفاده شود.

---

<sup>1</sup> Aquifer

<sup>2</sup> Aquifer

<sup>3</sup> Biodegradation

## منابع

- [1] C Wang, B Chen, B Zhang, S He, M Zhao, Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China, *Marine Pollution Bulletin*, 71 (1–2) (2013) 64-68
- [2] M. Blessing, T.C. R. Schmidt, Dinkel, S.B. Haderlein, Delineation of Multiple Chlorinated Ethene Sources in an Industrialized Area-A Forensic Field Study Using Compound-Specific Isotope Analysis: *Environmental Science & Technology*, 43(2009) 2701-2707.
- [3] R.D. Morrison, B.L. Murphy, *Environmental Forensics: Contaminant-Specific Guide*, New York, Academic Press/Elsevier, 2006.
- [4] LA Chesson, BJ Tipple, and JD Howa, GJ Bowen, JE Barnette, TE Cerling, JR Ehleringer, *Stable Isotopes in Forensics Applications*, Elsevier, 2014.
- [5] M Elsner, G Imfeld, Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment — current developments and future challenges, *Current Opinion in Biotechnology* 41(2016) 60–72
- [6] R. Paul Philp, G Lo Monaco, Applications of Stable Isotopes in Hydrocarbon Exploration and Environmental Forensics, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* ,639-677
- [7] M. Blessing, T.C. Schmidt, R., Dinkel, and Haderlein, S.B., Delineation of Multiple Chlorinated Ethene Sources in an Industrialized Area-A Forensic Field Study Using Compound-Specific Isotope Analysis: *Environmental Science & Technology*, 43(2009) 2701-2707.
- [8] L Mansuy, R. Paul Philp, J Allen, Source Identification of Oil Spills Based on the Isotopic Composition of Individual Components in Weathered Oil Samples, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31 (12) 3417–3425
- [9] V. Suneel P. Vethamony M. P. Zakaria B. G. Naik K.V.S.R. Prasad, Identification of sources of tar balls deposited along the Goa coast, India, using fingerprinting techniques, *Mar. Pollut. Bull.*, 70; (2013) 81-89



[10] S.A. Mancini, G. Lacrampe-Couloume, B.S. Lollar, Source Differentiation for Benzene and Chlorobenzene Groundwater Contamination: A Field Application of Stable Carbon and Hydrogen Isotope Analyses: *Environmental Forensics*, 9. (2008) 177-186.

[11] R.P Philp, An overview of environmental forensics, *Geologica Acta*, 12 (4) 363-374 (2014)