



ارزیابی تجزیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی در خاک با استفاده از روش شیمیومتری

محسن سلیمانی¹، محسن حمیدپور²، جان کریستنسن³

1- استادیار علوم خاک گروه علوم خاک دانشگاه گیلان

2- استادیار علوم خاک گروه علوم خاک دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان

3- دانشیار شیمی آنالیز گروه شیمی محیط زیست، دانشگاه کپنهاگ دانمارک

آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده: (soleimani57@yahoo.com)

چکیده

انگشت‌نگاری هیدروکربن‌های نفتی یکی از مهمترین روش‌های نوین مورد استفاده پژوهشگران محیط زیست برای تخمین منبع و منشأ آلودگی‌های نفتی، پایش تغییرات ترکیب نفت مخازن نسبت به زمان، بررسی فرآیندهای هوازدگی شیمیایی، فیزیکی و زیستی هیدروکربن‌ها و ارزیابی اثر آنها بر محیط است. شیمیومتری به استفاده از روش‌های آماری (مانند تجزیه‌ی مولفه‌های اصلی) و ریاضی گفته می‌شود که کارکردن با داده‌های به‌دست آمده از ترکیبات پیچیده‌ی شیمیایی را تسهیل می‌کند. این پژوهش با هدف بررسی و مقایسه جزئیات تجزیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی در تیمارهای مختلف (شامل اضافه کردن باکتری‌های تجزیه‌کننده‌ی نفت، آب اکسیژنه، ملاس، سورفکتانت، نیتروژن و فسفر و نیز کشت گیاه) با در نظر گرفتن داده‌های به‌دست آمده از دستگاه کروماتوگراف گازی و نیز نتایج حاصل از آنالیز مولفه‌های اصلی (به عنوان یکی از روش‌های شیمیومتری) انجام شده است. مقایسه‌ی الگوی نشانگرهای زیستی شامل ترین‌ها، استیرین‌ها، دی‌استیرین‌ها و استیرین‌های 3 حلقه‌ای (دارای نسبت جرم به بار 191، 217، 218 و 231) در نمونه خاک‌های مورد مطالعه بیانگر وجود 3 منشأ متفاوت آلودگی بود. نتایج تجزیه‌ی مولفه‌های اصلی بیانگر تاثیر بیشتر اضافه کردن باکتری‌های تجزیه‌ی آلاینده‌های نفتی نسبت به سایر تیمارها بر افزایش تجزیه‌ی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک بود.

واژه‌های کلیدی: شیمیومتری، انگشت‌نگاری هیدروکربن‌های نفتی، آلودگی خاک، تجزیه‌ی مولفه‌های اصلی

مقدمه

انگشت‌نگاری هیدروکربن‌های نفتی¹ یکی از مهمترین روش‌های نوین مورد استفاده پژوهشگران محیط زیست برای تخمین منبع و منشأ آلودگی‌های نفتی، پایش تغییرات ترکیب نفت مخازن نسبت به زمان، بررسی فرآیندهای هوازدگی شیمیایی، فیزیکی و زیستی هیدروکربن‌ها و ارزیابی اثر آنها بر محیط است (1). استفاده از این روش نیازمند بازیابی اطلاعات مناسب از داده‌های اندازه‌گیری‌های شیمیایی مطابق با هدف و با استفاده از روش‌های استاندارد می‌باشد. به طور معمول تجزیه و تحلیل داده‌ها در روش انگشت‌نگاری هیدروکربن‌های نفتی با مقایسه‌ی ظاهری کروماتوگرام‌های حاصل از دستگاه کروماتوگراف گازی، بررسی توزیع آلکان‌های خطی، غلظت و نسبت غلظت‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای و آنالیز همبستگی تک متغیره‌ی نمونه‌های مختلف صورت می‌گیرد (1 و 2). ولی آنالیز شیمیایی کمی همه هیدروکربن‌های نفتی وقت‌گیر و پرهزینه است و علاوه بر آن مقایسه نمونه‌های نفت که بسیار به هم شبیه باشند با استفاده از روش‌های ساده آماری امکان‌پذیر نیست. شیمیومتری² به استفاده از روش‌های

¹ Oil Hydrocarbon Fingerprinting

² Chemometrics



آمار (مانند تجزیه‌ی مولفه‌های اصلی) و ریاضی گفته می‌شود که کارکردن با داده‌های به‌دست آمده از ترکیبات پیچیده‌ی شیمیایی را تسهیل می‌کند (1). می‌توان از روش‌های مدل‌سازی چندمتغیره برای بررسی همبستگی دسته‌های بزرگ داده‌ها به منظور به‌دست آوردن اطلاعات بیشتر و جزئی‌تر از داده‌های شیمیایی استفاده کرد (3). همچنین از این روش‌ها می‌توان برای جستجوی الگوهای ناشناخته در داده‌ها، مربوط به ریشه‌ی پدیده‌های شیمیایی مانند تجزیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی در حضور باکتری‌های تجزیه‌کننده (زیست‌سالم‌سازی) و نوع مواد تجزیه شده استفاده کرد. روش آنالیز مولفه‌های اصلی (PCA)³ که از سال 1980 در زمینه ژئوشیمی برای انگشت‌نگاری هیدروکربن‌های نفتی استفاده شده یکی از روش‌های شیمیومتری است که می‌تواند در بررسی فرآیند زیست‌سالم‌سازی خاک‌های آلوده به نفت مورد استفاده قرار گیرد (1). این پژوهش با هدف بررسی و مقایسه جزئیات تجزیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی در تیمارهای مختلف با در نظر گرفتن داده‌های به‌دست آمده از دستگاه کروماتوگراف گازی و نیز نتایج حاصل از آنالیز مولفه‌های اصلی (به عنوان یکی از روش‌های شیمیومتری) انجام شده است.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی تجزیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی تیمارهای مختلف در 3 خاک آلوده از پالایشگاه‌های تهران، اصفهان و اراک در یک دوره 2 ماهه اعمال شد که عبارت بودند از: شاهد (بدون اضافه کردن هیچ نوع افزودنی به غیر از آب و اختلاط خاک)، اضافه کردن ملاس به خاک (به میزان 5% حجم وزنی)، کشت گیاه فسکیوی بلند (*Festuca arundinacea*)، اضافه کردن آب اکسیژنه به خاک (به میزان 10/1% حجم وزنی)، اضافه کردن سورفکتانت Tween (به میزان 5% حجم وزنی)، اضافه کردن ازت و نیتروژن به خاک (به نسبت C:N:P، 1:10:100) و اضافه کردن باکتری‌های تجزیه‌کننده‌ی نفت که در تحقیقات قبلی در خاک‌های مورد مطالعه شناسایی و جداسازی شده بودند (4). پس از آن مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی شامل آلکان‌های خطی با زنجیره‌های 10 تا 25 کربن، 25 تا 35 کربن و بیشتر از 35 کربن با استفاده از دستگاه GC-FID و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با استفاده از دستگاه GC-MS در دانشگاه کپنهاگ دانمارک اندازه‌گیری شد.

داده‌های مورد استفاده برای آنالیز مولفه‌های اصلی مربوط به کروماتوگرام‌های 55 گروه از هیدروکربن‌های نفتی (دارای نسبت جرم به بار مختلف) با زمان‌های ابقای⁴ متفاوت بود. این داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار ChemStation به یک فایل دارای پسوند AIA منتقل شدند. برای بازیابی اطلاعات دلخواه مانند شدت سیگنال‌ها، نام و مشخصات نمونه از NetCDF در محیط نرم‌افزار MATLAB استفاده گردید. الگوریتم‌های مورد نیاز نیز از سایت اینترنتی www.models.life.ku.dk گرفته شد. کروماتوگرام‌های مورد استفاده دارای 344 تا 8710 نقاط داده بودند که قبل از انجام عملیات بر روی داده‌ها با بررسی ظاهری (بر اساس تجربه) و حذف قسمت‌های فاقد اطلاعات دلخواه کاهش داده شدند. قسمت‌های حذف شده، کروماتوگرام‌های با نسبت پایین سیگنال به نویز⁵ و نیز قسمت‌هایی که ترکیبات هدف در آنجا مورد انتظار نبود را شامل می‌شد. عملیات صورت گرفته بر روی داده‌ها بر اساس روش‌های پیشنهاد شده توسط کریستنسن و همکاران (4) شامل 3 مرحله بود. در ابتدا خط مبنای⁶ با مشتق‌گیری اول از داده‌های کروماتوگرافیک حذف شد. سپس زمان‌های ابقا با استفاده از الگوریتم COW تنظیم و هم‌تراز گردید. در این الگوریتم کروماتوگرام هدف به اجزای مختلف تقسیم می‌گردد و موقعیت‌های مرزی مناسب هر یک از اجزا محاسبه می‌گردد. مرحله سوم عملیات داده‌ها نرمال کردن آنها را شامل شد. داده‌های خروجی در یک ماتریکس دوطرفه (X) شامل تعداد نمونه‌ها (I) و

³ Principle Component Analysis

⁴ Retention Time

⁵ Signal to Noise

⁶ Baseline



فراوانی کروماتوگرامها (J) جمع آوری و به وسیله PCA به فاکتورهای $t(I \times 1)$ ، $p^T(1 \times J)$ (که T معرف ترانواده یا وارون ماتریس p است) و $E(I \times J)$ تجزیه گردید. تجزیه دوسویه با مولفه اصلی k در فرمول 1 نشان داده شده است.

$$\text{فرمول 1} \quad X = \left(\sum_{k=1}^K t_k \times p_k^T \right) + E$$

انحراف معیار نسبی پس از عملیات داده‌ها و نرمال کردن آنها از کروماتوگرامهای مشخص و به هم پیوسته 9 تکرار آنالیز یک نمونه مخلوط محاسبه گردید. این معیار برای انتخاب متغیرهای مطمئن برای نرمال کردن و نیز وزن دار کردن PCA استفاده گردید. همه عملیات صورت گرفته بر روی داده‌ها در محیط نرم افزار MATLAB انجام شد.

نتایج و بحث

مقایسه‌ی الگوی نشانگرهای زیستی⁷ شامل ترین‌ها، استیرین‌ها، دی‌استیرین‌ها و استیرین‌های 3 حلقه‌ای (دارای نسبت جرم به بار 191، 217، 218 و 231) در نمونه خاک‌های مناطق تهران، اصفهان و اراک که برای دسته‌بندی نمونه‌ها استفاده شده بود، بیانگر وجود 3 منشا متفاوت آلودگی بود که نتایج PCA آنها در شکل 1 نشان داده شده است. با این وجود شباهتهایی در منشا آلودگی خاک‌های مناطق تهران و اراک مشاهده گردید که نسبت به آلودگی خاک‌های منطقه‌ی اصفهان کاملاً متمایز بود. نتایج PC1 در صورت مثبت بودن بیانگر منبع Pyrogenic و در صورت منفی بودن بیانگر 3 منبع Petrogenic بود. لذا نمونه خاک‌های اصفهان (با مقادیر PC1 مثبت)، Pyrogenic و یا به عبارت دیگر دارای آلودگی‌های ترکیبات نفتی حاصل از فرآیند پالایش بوده‌اند. نتایج PC2 به هوازُدگی، تبخیر و تجزیه‌ی زیستی آلاینده‌های نفتی در خاک اشاره داشت. ترکیبات آروماتیک 2 و 3 حلقه‌ای دارای PC2 مثبت (هوازُدگی و تجزیه‌ی بیشتر) و ترکیبات دارای 4 و 5 حلقه دارای PC2 منفی (هوازُدگی و تجزیه‌ی کمتر) بودند. همچنین نمونه‌های دارای مقادیر مثبت‌تر PC1، هوازُدگی و تجزیه‌ی کمتری نسبت به نمونه‌های دارای مقادیر منفی داشتند (شکل 1). در بین تیمارها، اضافه کردن باکتری‌های تجزیه‌کننده‌ی آلاینده‌های نفتی (نمونه‌های دارای برچسب E) با مقادیر منفی PC1، بهینه‌ترین تیمار افزایش تجزیه‌ی آلاینده‌ها در خاک را نشان داد. از طرفی برخلاف نتایج حاصل از GC-FID که بیانگر تاثیر معنی‌دار تیمار NP (اضافه کردن نیتروژن و فسفر) بر تجزیه‌ی کل هیدروکربن‌های نفتی در خاک در مقایسه با سایر تیمارها و تقریباً هم‌ردیف تیمار اضافه کردن باکتری‌ها به خاک بود، نتایج PCA در مورد این دو تیمار یکسان نبود. دلیل این امر می‌تواند تاثیر باکتری‌ها بر افزایش تجزیه‌ی هیدروکربن‌های آروماتیک باشد که در روش PCA بررسی شده‌اند، در حالی که نتایج GC-FID بیشتر تجزیه‌ی آلکان‌های خطی که عمده‌ترین هیدروکربن‌های نفتی را شامل می‌شوند را بازگو می‌کند.

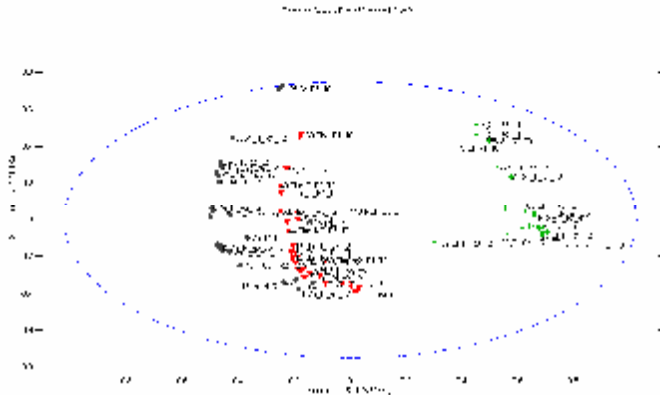
شکل 2 (A, B) نشان‌دهنده‌ی پلات‌های PCA در نمونه خاک‌های اراک است که تفسیر تجزیه‌ی ایزومرهای هیدروکربن‌های آروماتیک را با توجه به نسبت‌های مختلف جرم به بار ممکن می‌سازد. مقادیر منفی PC1 و PC2 بیانگر تجزیه و یا هوازُدگی بیشتر هیدروکربن‌ها می‌باشند. به نظر می‌رسد تجزیه‌ی هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم و نیز برخی از ترکیبات با وزن مولکولی بالا در نمونه‌ها نسبت به سایر ترکیبات بیشتر بوده است. غلظت پایین‌تر ترکیبات با وزن مولکولی کم می‌تواند ناشی از تبخیر و یا تجزیه‌ی نوری این ترکیبات باشد.

⁷ Biomarkers

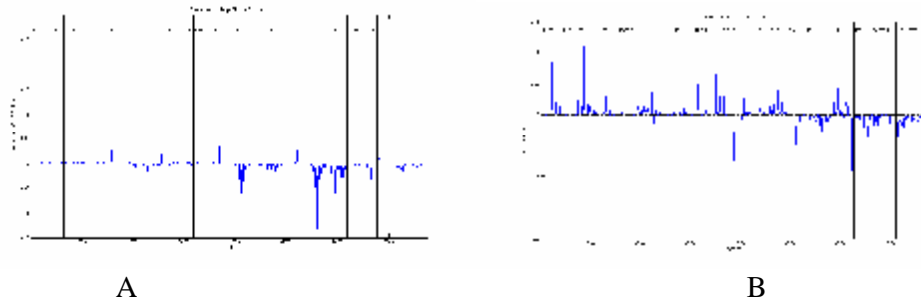


نتیجه گیری

نتایج تجزیه مولفه های اصلی به عنوان یکی از روش های شیمیومتری بیانگر تاثیر بیشتر اضافه کردن باکتری های تجزیه آلاینده های نفتی نسبت به سایر تیمارها بر تجزیه هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای در خاک بود.



شکل 1- آنالیز PCA بر اساس نوع نمونه خاک آلوده (شکل های دایره، مثلث و لوزی به ترتیب نشانگر خاک های اراک (Ar)، تهران (The) و اصفهان (SI) است. تیمارهای اعمال شده عبارتند از شاهد در زمان صفر (T0)، شاهد پس از 2 ماه (Con)، افزودن باکتری (E)، افزودن نیتروژن و فسفر (NP)، افزودن آب اکسیژنه (H)، افزودن ملاس (M)، افزودن سورفکتانت (T) و کشت گیاه (P)



شکل 2- پلات های PC1 و PC2 (A و B) برای ایزومرهای هیدروکربن های نفتی (با نسبت های متفاوت جرم به بار) در نمونه خاک های اراک (مقادیر مثبت تجزیه ی کمتر و مقادیر منفی تجزیه ی بیشتر را نشان می دهند).

منابع

- 1- Christensen, J.H., Tomasi, G. 2007. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting. J. Chromat. A, 1169, 1-22.
- 2- Malmquist LMV., Olsen RR., Hansen AB., Andersen O., and Christensen JH. 2007. Assessment of oil weathering by gas chromatography-mass spectrometry, time warping and principal component analysis. J. Chromat. A, 1164: 262-270.
- 3- Christensen JH., Tomasi G., Scofield AL., and Meniconi MFG. 2010. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Microbiol. 80: 91-118. Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Environ. Pollut. 158: 3290-3297.



دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران
تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390
(فن آوری های نوین در علوم خاک)

- 4- Christensen JH., Mortensena J., Hansen AB., and Andersen O., and. 2005. Chromatographic preprocessing of GC-MS data for analysis of complex chemical mixtures. *J. Chromat. A*, 1062: 113-123.