

凡走過必留痕跡：同位素比值質譜(IRMS)應用

王世冠

環境鑑識是環境保護政策施行上，重要的一環。只有精準快速的鑑識，才能嚇阻污染環境者僥倖的意圖。同位素比值質譜儀是少數能夠利用污染物的鑑別性指紋特徵，快速比對出污染來源的一種利器。本篇以數年前所進行高雄港海港沉積底泥中的多環芳香烴污染調查為例，來說明如何以這項精密儀器抽絲剝繭，找到污染的元凶。

鑑別性指紋特徵的要件

環境樣品通常因為暴露在風吹雨打的環境下，經過一段時間後，已經和原先的樣貌有了很大的變化。要從採集回來的少許樣品中，理出有鑑識價值的線索，絕對不是一件簡單的任務。從事海域油污染事件調查多年，曾參與阿拉斯加油輪漏油等重大案件鑑識，國際知名的加拿大環境部環境法醫專家 Zendi Wang 根據以往之經驗，認為要作為具有鑑別性指紋特徵，須符合以下幾個要件：

- (1)高度特異性(high degree of specificity)
- (2)普遍存在於該類廢棄物中(relative widespread occurrence)
- (3)可自複雜混合物與基質中辨識量測出(ability to be precisely measured)
- (4)不受氣候化影響(relative resistance to environmental weathering)
- (5)獨特存在之成分(a “unique” compound)

化學分析方法應用在污染物來源判定上由來已久。配合製程、產品特性等資訊，通常是有可能提供若干污染場址污染物與污染源關聯之蛛絲馬跡。然而一旦污染物從污染源釋出，經過長時間在環境中流佈變遷，會受到各種理化或生物因子影響，氣候化影響嚴重，使得採集樣本之組成與原污染物產生相當差

異，在判定污染來源及舉證污染責任上往往有所困難。而且很多化學成份各個疑似污染源可能都有，並沒有獨特性的證據，無法斷定究竟是來自哪一個來源。

藏在原料中的線索 --- 安定同位素比值 (Stable Isotopes Ratio)

所有的元素都有同位素，各種同位素的比值會隨著所在的地理位置而有所不同。以化合物之平均同位素比值來作比較，藉以找出污染物的來源與貢獻度 (apportionment)，或判定該化合物所經歷之生化(biochemical)轉換或非生物(abiotic)過程，是近年發展較成熟的技術。

以目前工業界使用大量的石化產品為例，石油煉製產品中各個成分或總體的碳同位素值與其形成過程之生物降解、沉積、成熟度、移棲等因素都有關，但由於整個原油形成過程歷經數百萬年，因此同位素值已極為穩定，通常其大小僅與來源密切相關，與後天之風化效應關係較小。以石油煉製而成不同來源之化學產品及其廢棄後形成之污染物質通常因原料來源而有其特定之同位素比值，即使經過氣候變化或在不同介質遷移，其同位素比值仍有特徵性，如果能掌握此一如同DNA般的指紋特徵，在追蹤污染源或進行疑似污染源比對方面，可作為傳統化學指紋之補強證據，強化分析結果在鑑定污染的責任歸屬方面之功能。

從傳統中創新-氣相層析安定同位素比值分析(GC-C-IRMS)原理

氣相層析儀是環境實驗室中常見的設備，可以把複雜的有機化合物混合樣品有效的分離開來，再一一加以辨識或進行定量。環境檢驗所利用傳統的氣相層析儀設備搭配能夠分析同位素比值的質譜儀，建立了氣相層析-碳-同位素比質譜儀 (GC-C-IRMS)的檢驗技術，可同時針對多個特定的有機化合物進行安定性同位素分析，稱之為特定化合物同位素分析(Compound specific Isotopes Analysis, CSIA)。儀器構造包括氣相層析儀、燃燒管及同位素比值分析質譜儀三大部份。分析原理是先利用氣相層析儀將混合污染物中的各個碳氫化合物加以分離，再將各成分經過內壁塗有氧化銅/鉑之中空石英管在攝氏 820 度下高溫燃燒成二氧化碳 CO₂ 及水 H₂O，經過 Nafion tube 半透膜去除掉會干擾分析的水氣後，將 CO₂

導入同位素質譜儀的質量篩選腔室中，藉由質量上的微小差異，同位素比質譜儀可精確定出 $^{13}\text{CO}_2$ 及 $^{12}\text{CO}_2$ 的含量及比值。樣品進量僅需 0.3nmol 左右，精準度可達 0.1~0.3‰，誤差值只有約 0.01‰。即使是非常微小的同位素比值差異也可以偵測出來。測試結果是以安定同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 來表示。真實環境樣品的安定同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 比值差異非常小，通常以千分比(‰)單位來表示。爲了讓不同儀器或實驗室間測試分析的結果能夠相比較，儀器所讀到的 $^{13}\text{CO}_2$ 及 $^{12}\text{CO}_2$ 比值 R_{sample} 還要藉由國際統一公認的 PDB(Pee Dee Belemnite)內標準品來校正過，如下面的公式所表示，如果有氧同位素正偏差干擾也要加以正規化修正。

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad R = ^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$$

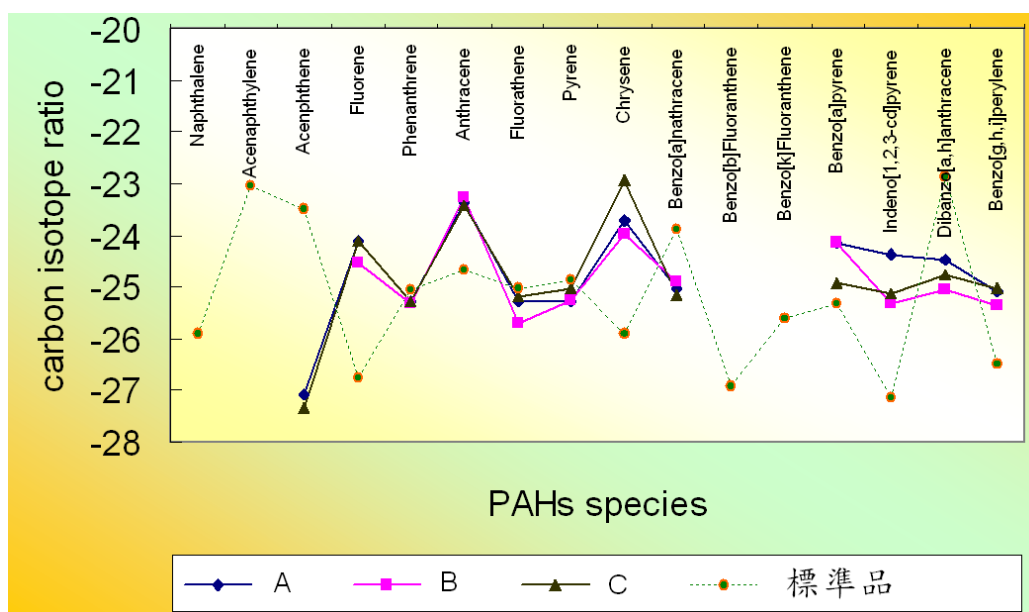
凡走過必留下痕跡-海港底泥中藏著的秘密線索

台灣四面環海，周圍水域生命力豐盛，孕育著眾多台灣特有的海洋生物，爲維護海洋生態，海洋污染防治爲當務之急。在諸多海水污染之來源，以工業放流水，上游河川攜帶，船運輸入，近海的污泥及工業廢棄物海拋，港口疏濬污泥，石油探採，意外洩漏，雨水帶下落塵及溶解氣體，地下水滲入，暴雨逕流等影響較爲顯著。民國八十九年十一月一日政府公告了「海洋污染防治法」，針對防治海洋污染，保護海洋環境，維護海洋生態，確保國民健康及永續利用海洋資源作了明確之規範。海港接收河川帶來的污泥，加上港區周邊旺盛工業活動與船舶進出，藉由環境擴散和生物累積的特性，對海洋生態往往造成嚴重威脅，除了危及水生物外，藉著食物鏈累積更會直接危害人類。其中尤以對人類具致癌及致突變性由兩個或以上的苯環所構成的多環芳香烴化合物(PAHs)特別被重視。當含碳氫之有機物燃燒伴生的熱分解反應及不完全燃燒及碳化過程包括家庭烹飪、工業燃料使用、垃圾焚化及交通工具排放等都可能生成。多環芳香烴化合物具有穩定化學結構，不易在自然界中自行分解。含有多環芳香烴化合物的工業廢水有可能直接排放至河水，或是由大氣與表水的交換進入河川湖泊水體。由於 PAHs 具疏水性，易因沉澱或吸附作用而污染到底泥。

在底泥中找到有害的多環芳香烴化合物是一回事，要去鑑定 PAHs 污染的來源，就不是那容易的一回事。必需要找到具有鑑別性(diagnostic)之指紋特徵，才能夠讓肇禍的原凶俯首認罪。為找出產生 PAHs 之來源，防止污染危害海洋生態環境，環境科學家也一直在尋找有效的污染源追蹤方式。碳安定性同位素特性值因為不會隨著石化加工製程或暴露環境風化的影響而變化，而且 PAHs 屬半揮發性有機物，在環境中留置時間較長，在污染現場較易被採集到足夠分析的樣品量，作為環境指紋證物。因此，藉由分析海港底泥 PAHs 碳安定性同位素特性值的比對，是有可能被用來作為污染來源鑑識之有力佐證。

高雄港底泥的PAHs成分之碳穩定同位素比值

在高雄港渠道中所發現的污染底泥，十六種PAHs成分之碳穩定同位素比值如下圖所示，看出ABC三個採樣點所得到的數值都十分接近，顯示極可能來自同一個污染來源，和作為比較用的合成標準品就有明顯的差異，這種專一性高的鑑識指標，是難得的多線證據(multiline evidence)的例子，在污染源鑑識應用上，證實具有高度可行性。



高雄港三處渠道底泥中16種PAHs碳同位素比值間之比較，數值相近表示可能來自同一個來源