

行政院環境保護署

102 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

發展環境法醫技術於油品污染場址污染源鑑定

期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：國立高雄師範大學／生物科技系（所）

計畫主持人：陳士賢 教授

計畫執行期間：101年12月10日起至

102年12月09日

中 華 民 國 102 年 12 月 印製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表 ☐未發表之文稿 ☒撰寫中 ☐無

專利：☐已獲得 ☐申請中 ☐無

技轉：☐已技轉 ☐洽談中 ☐無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計畫針對評估風化過程對柴油化學指紋及鑑識之影響，探討土壤受市售柴油污染後(新近污染及老舊污染)，風化作用對碳氫化合物濃度及組成成份間的影響，配合具油品來源意義之特徵因子比值分析，從而建立柴油污染源鑑識技術。並將累積之風化鑑識技術應用於國內污染場址樣品之洩漏來源鑑別，而結果與實場樣品來源資訊相符，顯示本計畫評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，所建立的柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，以及所建立之指紋資料庫及鑑識分析技術，可作為國內柴油污染場址的鑑識參考，並將於學術期刊發表。整體而言本計畫具高度應用性，對於柴油等中等溫度之蒸餾產品所形成污染源的鑑定工作，宜搭配環境歷史背景調查、指紋圖譜、多環芳香烴異構物分析等資料綜合研判。對於樣品已經有嚴重生物分解，無法由指紋圖譜區別之污染源鑑定，必須再深入分析特徵化合物比值、多環芳香烴異構物指紋特性、生物指標化合物等，方能得到正確的結果。未來在應用上如結合污染場址環境調查、水文地質、歷史背景等資料綜合研判，將能得到較正確的環境法醫鑑識結果。

中文摘要

本計畫目的為發展環境法醫技術，應用於國內常見之柴油污染場址的污染源判釋，評估油品污染場址之相關環境法醫鑑識分析技術，並探討風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響。工作包括下列各項：(1)彙整柴油及航空燃油組成成分、物理及化學特性、層析圖譜基本資料庫之建立，(2)評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，(3)建立柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，(4)分析風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響，以及(5)評估柴油污染場址指紋及資料鑑識分析技術之適切性。

在建立柴油及航空燃油油品基本資料庫工作上，除了彙整過去油品相關資料外，並進行柴油(中油及台塑)及航空燃油(Jet A-1 及 JP-8)基本特性分析，進一步利用分布試驗，推估油品目標污染物在有機相及水相的分布係數(partition coefficients, K_{fw})，並比較目標污染物在航空燃油與其他油品分布行為的異同。由分布試驗結果顯示，依據拉午耳定律(Raoult's law)分別導出 Jet A-1 及 JP-8 目標污染物之分布係數與溶解度的理想關係式： $\log K_{fw} = -\log S + 0.689$ 與 $\log K_{fw} = -\log S + 0.724$ ，此航空燃油理想關係式可在短時間內估算出碳氫化合物從有機相分布到水體的行為，將有助於在航空燃油污染時作出適當且及時的評估，以提供適切的整治方法之參考依據。

針對評估風化過程對柴油化學指紋及鑑識之影響，探討土壤受市售柴油污染後(新近污染及老舊污染)，風化作用對碳氫化合物濃度及組成成份間的影響，配合具油品來源意義之特徵因子比值分析，從而建立柴油污染源鑑識技術。在模擬柴油風化及模擬柴油污染土壤風化試驗中，使用老舊柴油污染土壤及老舊柴油、及市售中油及台塑柴油進行模擬風化後，分析柴油中目標污染物包括多環芳香族碳氫化合物(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)、烷基化多環芳香烴(alkylated PAHs)、及總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)。老舊柴油污染土壤及老舊柴油試驗使用 2000 年、2002 年、2003 年及 2005 年於本實驗室所製備及保存的柴油污染土壤及 2005 年保存至今的柴油，從老舊柴油污染土壤的圖譜顯示，經過自然風化 8 至 10 年的柴油及柴油污染土壤其柴油成分中， C_9 以下之輕質烴類均已消失。自然風化 11 年的柴油污染土壤其柴油成分中， C_{10} 以

下之輕質烷類均已消失。而在自然風化 13 年的柴油污染土壤，柴油成分中 C_{11} 以下之輕質烷類均已消失。

在老舊柴油及柴油污染土壤的分析結果中顯示以 2000 年、2002 年、2003 年該年份購置柴油所製備的柴油污染土壤，其 pristane/phytane 比值均小於 1，於 2005 年購買的柴油以及實驗室製備的柴油污染土壤其 pristane/phytane 比值大於 1，此差異可作為來源指標判斷之依據之一。而在實驗室所置備新鮮柴油污染土壤，中油柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 1.09-1.18，開放系統之中油柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 1.08-1.18。台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 0.80-0.81，開放系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 0.77-0.81，本實驗發現柴油中直鏈烷損失較為明顯，而類異戊二烯(isoprenoids)尚未受到劇烈影響，因此風化條件主要為蒸發作用所主導，而風化程度僅屬於輕度風化。

以市售柴油進行模擬風化，結果顯示中油柴油經過 365 天自然風化後， C_9 以下之輕質烷類均已消失，而台塑柴油經過 365 天自然風化後，柴油成分中直鏈烷 C_{10} 以下之輕質烷類均已消失。柴油污染土壤分別以開放及密閉保存進行模擬風化，開放系統之中油柴油污染土壤其成分中 C_{12} 以下之輕質烷類均已消失;而台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，開放系統之柴油成分中 C_{12} 以下之輕質烷類均已消失。在密閉系統之兩種柴油污染土壤經過 365 天自然風化後 C_{10} 以下之輕質烷類均已消失，相較於純柴油的風化情形，當柴油存在於土壤系統中，其風化作用影響相對較大，可能因土壤孔隙導致通氣量提高，有利於蒸發作用的進行。

此外利用多種雙環類倍半萜烷(bicyclic sesquiterpanes)比值，鑑識其原油來源的差異，實驗結果發現 2000、2002、及 2003 年風化樣品未有明顯的來源特性差異，可推估三個時間點污染土壤之油品有相似的原油沉積環境，另外 2005 年柴油以及柴油污染土壤，由特徵因子比值比對顯示差異性極小，因此可推論為同一油源。比對中油柴油、台塑柴油、以及其柴油污染土壤之特徵因子比值顯示，中油及台塑有明顯的來源特性差異，且經過 365 天風化環境下，多種雙環類倍半萜烷比值幾乎不受影響。最後分析 naphthalenes 系列化合物以及 phenanthrenes 系列

指紋圖譜，將特徵因子進行一致性評估，並將老舊柴油及柴油污染土壤之特徵因子比值繪製出雙比值散佈圖，結果顯示中油柴油特徵因子比值與 2005 柴油及柴油污染土壤較相似，此部分結果與柴油油品來源資訊相符，並證明選用之特徵因子可做為鑑識工具。整體而言，實驗樣品主要受蒸發作用所影響之輕度風化，其特徵因子比值不易隨風化時間而改變。

最後將本計畫發展之風化鑑識技術應用於國內污染場址樣品之洩漏來源鑑別，將實場樣品所含類異戊二烯與中油、台塑柴油污染樣品進行比對可作為初步判定，並以 BS3/BS5 與 BS4/BS5 繪製雙比值散佈圖，探討實場樣品與中油、台塑柴油之群聚關係。由結果得知雙環類倍半萜烷抗風化能力佳，污染場址受風化之樣品所含雙環類倍半萜烷尚未受到劇烈影響而消失，與中油、台塑柴油污染土壤比對結果分為二群，此部分結果與實場樣品來源資訊相符，顯示本計畫評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，所建立的柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，以及所建立之指紋資料庫及鑑識分析技術，可作為國內柴油污染場址的鑑識參考，未來在應用上如結合污染場址環境調查、水文地質、歷史背景等資料綜合研判，將能得到較正確的環境法醫鑑識結果。

英文摘要

Soil and groundwater contamination by petroleum products released from underground or aboveground storage tanks is a serious and widespread environmental problem. Diesel and aviation fuels are among the most frequently spilled petroleum products and are the focus of this study. The objective of this project is to develop proper chemical analysis methodologies which are feasible to characterize and identify fuel-contaminated sites from environmental forensics prospect. In detail, the following tasks will be conducted: (1) to obtain generic features and chemical composition of diesel fuels, (2) to establish tiered analytical approach, (3) to develop the fingerprinting and data interpretation techniques including fuel spill identification protocol, (4) to evaluate effects of weathering on hydrocarbon fingerprinting, recognition of distribution patterns of petroleum hydrocarbons, fuel type screening and differentiation, and (5) to establish source-specific marker compounds, determination of diagnostic ratios of specific fuel constituents, application of various statistical and numerical analysis tools, and application of other analytical techniques.

By use of a two-phase liquid-liquid equilibrium model, fuel-water partition coefficients (K_{fw}) of major components were measured for civil and military aviation fuels (i.e., Jet A-1 and JP-8). Target compounds and physical and chemical properties of aviation fuels were determined. Partition behavior of target contaminants in aviation fuel was compared with other petroleum products such as gasoline and diesel. Raoult's law convention was employed to establish ideal relationship of fuel samples. The ideal-behavior model was as following: $\log K_{fw} = -\log S + 0.689$ (Jet A-1) and $\log K_{fw} = -\log S + 0.724$ (JP-8). The models derived using Raoult's law convention for activity coefficients and liquid solubility is presented.

Soils contaminated by diesel fuel produced in 2000, 2002, 2003, and 2005 were used for our weathering study. For weathering studies, change of chemical constituent and biodegradation effect of aging diesel contaminated soils are important factors to be considered, especially when there is a prolonged period of weathering processes. The slightly degraded oil is usually indicated by partial depletion of n-alkanes; a moderately degraded one is often indicated by heavy loss of n-alkanes and partial loss of lighter polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs); for highly degraded oil, the n-alkanes and

branched alkanes could be completely lost, and PAHs and their alkyl homologues could be highly degraded. The compositional analyses of four aging contaminated soil samples include the following: (1) total petroleum hydrocarbons, (2) distribution of n-alkanes and some selected isoprenoids (pristine and phytane), (3) PAH, and (4) biomarker compounds (bicyclic Sesquiterpanes). Chemical analysis of biomarkers (isoprenoids and bicyclic sesquiterpanes) will assist environmental forensic investigations in terms of determining the source of spilled diesel fuel. Pristane and phytane can be treated as characteristic compounds of fuel product, as these chemicals are minimally impacted by biodegradation. The ratio of C_{17} and pristane or the ratio of C_{18} and phytane can be applied to evaluate how long fuel product was in soil.

After the long term weathering processes of 8 and 10 years, compounds with molecular weight smaller than C_9 alkanes were disappeared in soils contaminated by diesel fuel in 2003 and 2005, respectively. Also it was found that fuel constituents with molecular weight smaller than C_{10} alkanes were disappeared in aging contaminated soil of 2002. For soil sample through 13 years of weathering processes, compounds with molecular weight smaller than C_{11} alkanes were degraded, furthermore, after the long term weathering processes of 365 days, compounds with molecular weight smaller than C_{12} alkanes were disappeared in soils contaminated by diesel fuel in CPC and FOR.

Isoprenoids, bicyclic sesquiterpanes and alkylated PAHs are less susceptible to the effects of biological indicators of biodegradation. The ratios of characteristic factors such as Pr/Ph, C_{15} sesquiterpane/ 8β (H)-drimane (BS3/BS5), C_{15} sesquiterpane/ 8β (H)-drimane (BS4/BS5), C_{15} sesquiterpane/ C_{15} sesquiterpane (BS4/BS6), C_{15} sesquiterpane/ 8β (H)-homodrimane (BS3/BS10) and 8β (H)-drimane/ 8β (H)-homodrimane (BS5/BS10), methylphenanthrene Indices(MPI), methylnaphthalene ratio(MNR), methylphenanthrene ratio(MPR) can be utilized as forensic indicators in diesel contaminated sites. The results demonstrated that characteristic ratio of diesel fuel in 2005 with soils contaminated by diesel fuel in 2005 were similar. Apparently results of characteristic ratio match the information sources.

Finally, source identification was attempted for samples collected from different fuel contaminated sites by using the unique pattern of sesquiterpanes. Furthermore, we demonstrated that diagnostic ratios of sesquiterpanes are largely unaffected by evaporatiopn. It is anticipated that the information generated from this study will be

adopted by decision makers to evaluate the liability of cleanup in diesel contaminated sites in Taiwan. The database, forensic criterion, and parameters established in this study should be coupled with other information such as hydrogeological condition, environmental condition of contaminated sites for better results of environmental forensics.

第一章、計畫緣起與目的

1.1 計畫緣起

油品污染 (contamination of fuel products) 之主要來源包括地下儲油槽 (underground storage tanks, USTs) 及地上儲槽 (aboveground storage tanks, ASTs) 洩漏、油管破裂、及地面油品意外洩漏等，土壤與地下水被汽油、柴油、航空燃油及其他油品所污染為台灣日趨嚴重且普遍的問題。其中造成石化污染事件的污染來源多以加油站之地下儲槽及地面上之大型儲槽為多，而油槽之洩漏對環境之衝擊以地面上之大型儲槽最直接及嚴重，因其造成之空氣、土壤甚至地下水之污染是直接快速的，故需立即反應並處理，否則後果及處理費用難以估計。另外在地下儲槽方面，例如加油站必須在地面下構築密閉油槽，然而台灣地區地震頻繁和地下管線鏽蝕等潛在問題，均可能在加油站油品儲存和輸送過程中污染土壤及地下水。

以工業化國家中的美國為例，有三百萬座以上的儲油槽，據估計有 35% 的儲油槽可能有洩漏發生 (Brar et al., 2006)。而台灣油品污染是主要的土壤及地下水污染來源之一，在污染潛勢方面以設置十年以上的加油站和超過百公秉的大型儲槽屬發生滲漏的高危險群，依據經濟部能源局統計資料顯示，截至 2013 年 2 月份底，全國公民營加油站共計 2,536 座，以台中市 315 座分布最多，其次為台南市 (293 座) 及高雄市 (268 座) (經濟部能源局，2013)。若以 1 個加油站平均有 4 座地下儲油槽估算，全國至少約有 10,100 餘座地下儲油槽，其數量相當可觀，倘該等地下儲槽系統發生油品滲漏導致土壤及地下水污染時，由於隱藏於地下環境，當發生污染時往往不易察覺，而任何污染持續與惡化，終將達到危害人類環境與破壞生態的程度。

1.1.1 石化污染於土壤地下水環境調查

加油站的普及化對經濟活動與人們生活帶來很大便利，但也因為趨於便民考量，台灣許多加油站設立於人口密集都會區，隨著環保意識高漲以及環保法規關注下，加油站是否會影響附近居民生活品質，逐漸受到關切。針對油品對土壤及地下水環境之污染，環保署自 2001 年至 2012 年陸續執行「地下水潛在污染源調

查」、「全國十年以上加油站及大型儲槽潛在污染源調查計畫」、「十年以上加油站潛在污染源調查計畫」、「10 年以下加油站 (82~86 年設立) 之土壤及地下水污染調查計畫」、「加油站土壤及地下水污染調查計畫」(第四期至第七期)等多項全國性計畫，依加油站站齡順序，由站齡大者開始進行土壤及地下水品質之普查。

加油站土壤及地下水污染調查計畫在 2001 年執行之初，即規劃為一全國性普查計畫，其計畫目標有二，一為完成建立全國加油站基線資料及污染潛勢資料庫，其二為完成建立污染調查技術及標準作業程序。環保署已完成共七期之污染普查，並完成建立全國加油站基線資料及污染潛勢資料庫。截至加油站土壤及地下水污染調查計畫第六期止，國內已完成 2,150 站之污染調查作業，再加上迄 2010 年底止「加油站防止污染地下水體設施與監測設備查核暨網路申報諮詢計畫」(以下簡稱「申報計畫」) 納入「加油站土壤及地下水污染調查計畫」進行查證之 103 站，合計共完成 2,253 站之污染調查作業。

2012 年底甫完成加油站土壤及地下水污染調查計畫第七期，共進行 331 站調查，其中包括 2011 年「加油站防止污染地下水體設施與監測設備查核暨網路申報諮詢計畫」納入「加油站土壤及地下水污染調查計畫」進行查證之 59 站，因此國內已完成 2,584 站加油站之土壤及地下水污染調查。

彙整歷年調查結果如表 1-1 顯示，在第一期至第七期之調查確認為污染場址者共 109 站，平均污染查證率約為 4.50% (109 站/2,422 站)，89 站污染場址者中有 10 站公告為整治場址、25 站公告為控制場址、34 站已完成污染改善作業並解除列管。

為加強加油站之污染預防，環保署並於 2006 至 2013 年間執行「加油站防止污染地下水體設施與監測設備查核暨網路申報諮詢計畫」(共五期)，針對監測紀錄申報異常者優先進行現場查核，查核結果顯示防止污染設施及監測設備之設置不符法令規定或有缺失者，則成地方環保機關於一年內完成追蹤與改善，改善成果並列為地方環保機關業務執行之考評指標，以督促及提升環保機關之查核效能。截至第五期計畫止，已完成 1,842 站之查核作業。

表 1-1. 「加油站土壤及地下水污染調查計畫」歷年成果彙整(不含申報計畫納入之調查站數)

年度	期別	調查站數	確認為污染場址數	污染場址百分比
		(A)	(B)	(C)=(B)/(A)
2001	先期調查	191	10	5.24
2002-2003	第一期	400	19	4.75
2004-2005	第二期	400	13	3.25
2006-2007	第三期	400	18	4.50
2008-2009	第四期	382	9	2.36
2009-2010	第五期	1〔註〕	0	0.00
2010-2011	第六期	376	20	5.32
2011-2012	第七期	272	20	7.35
合計		2422	109	4.50

註：表中第五期調查計畫之調查站數僅為 1 站，但因該期調查計畫之調查對象包括申報計畫納入之另 45 站(詳表 1-2)，故實際上該期調查計畫之調查對象共計為 46 站。

「申報計畫」受查對象之現場土壤氣體監測井油氣濃度檢測結果，經評估具高污染潛勢者，則移列「調查計畫」進行污染查證作業。針對查證結果顯示污染物濃度超過管制標準者，依土污法進行污染場址之列管，並要求事業進行污染改善作業，以阻絕污染擴大及降低對環境之危害。至於查核結果顯示污染潛勢較低者，將持續追蹤及監督其定期監測與申報情形，必要時亦進行污染調查，以及早發現及預防土壤及地下水污染事件之發生。

彙整歷年有查核缺失之比例如表 1-2 所示，第一至五期查核缺失之比例分別為 88.1%(260 站/295 站)、71.7%(165 站/230 站)、50.9%(216 站/424 站)、42%(207 站/493 站)及 35.3%(137 站/400 站)，其缺失比率有逐年下降之趨勢；另彙整查核

缺失之改善情形。統計第一至四期有缺失之站數共 848 站，已完成改善站數為 846 站，尚未完成改善站數為 2 站，尚未完成改善百分比約為 0.2%。

截至 2012 年止，國內已完成 2,584 站之污染調查作業，統計目前環保署以及地方環保局調查成果，累積發現 210 站加油站污染場址，其中已有 85 站已完成整治解除列管，現仍有 125 站仍列管持續整治。另計有 16 處大型儲槽場址發現污染，8 處完成整治，12 處持續列管中。由上述結果再加上國內航空站土壤及地下水污染調查及軍事基地及油庫調查結果，均顯示石化污染物在土壤及地下水環境中出現之普遍性。

表 1-2. 2006-2012 年環保署「加油站防止污染地下水體設施與監測設備查核暨網路申報諮詢計畫」之查核缺失及追蹤改善情形統計表

年度	期別	查核站數	查核缺失情形		追蹤改善情形			
			有缺失站數	有缺失比例(%)	已完成改善站數	已完成改善百分比(%)	尚未完成改善站數	尚未完成改善百分比(%)
		(A)	(B)	(B)/(A)	(C)	(C)/(B)	(E)=(B)-(C)	(E)/(B)
2006-2007	第一期	295	260	88.1	260	100	0	0
2008	第二期	230	165	71.7	163	98.7	2	1.3
2009	第三期	424	216	50.9	216	100	0	0
2010-2011	第四期	493	207	42	207	100	0	0
小計		1,442	848	58.8	846	99.8	2	0.2
2011-2012	第五期	400	137	35.5	-	-	-	-

註：表中已完成改善站數(C)，係為統計至 2013 年 3 月之數量。

1.1.2 油品組成

石油化學製品一般包括乙烯、丙烯、丁烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔及它們的同系列化合物等；一般的石油產品，實際上可以分成原油與天然氣，在地表以液態產出者稱為原油，氣態者稱為天然氣。石油是一種由地下開採而得的資源，其組成及產生狀態因地點、深度而有所不同。石油的成分主要由碳、氫兩種元素組成，此兩種元素佔石油產品組成的 95%~98%，含碳原子數從 C_1 到 C_{60} ，其構造包括複雜的直鏈、支鏈、及環狀結構，但也含有少量的硫、氮、氧等元素，石油與其所衍生的化合物通稱為碳氫化合物 (hydrocarbon)，簡稱「烴」，含碳愈多，分子愈大，化學結構也就愈複雜，碳氫化合物依其分子結構的不同可分成烷烴、烯烴、環烷烴與芳香烴四類(陳，2002)。

油品中之主要組成包括(1)總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)，其中包括直鏈烷、支鏈烷、環烷類、及烯類等、(2)芳香族碳氫化合物，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯(合稱 BTEX)及其他單苯環芳香族碳氫化合物(如 1,2,4-trimethylbenzene 及 1,3,5-trimethylbenzene)等揮發性組成物 (volatile organic components)、多環芳香族碳氫化合物(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)、及(3)油品添加劑，如甲基第三丁基醚(methyl tert butyl ether, MTBE)、ETBE(ethyl tert butyl ether)、或醇類三大類的形式。

石化產品根據原油中碳的來源及生產方式，使得原油的組成有很大的不同，而其在碳數 C_5 - C_{40} 的範圍中的成分有明顯的不同，煉製石油產品是將原油經過蒸餾、裂解、催化重整、異構化、烷基化和混合的過程。成品油(refined products)的一般化學成分特徵如下，可以用來區分成品油：

- (1) Light distillates 的產品是在 C_3 - C_{12} 的範圍，包含了航空汽油、石腦油和車用汽油。最常見的 light distillate 是汽油，具有大量的 BTEX 和烷基苯化合物。除此之外也有其他大量的化合物，包括支鏈烷烴和烯烴的碳氫化合物。
- (2) Mid-range distillates 的產物通常它的碳數是相當廣的範圍 (C_6 - C_{26})，包含煤油、航空燃油和柴油產品。航空燃油是類似 gross composition，由於加入添加劑，使其具有很多的差異，加入添加劑的目的是控制一些參數，像是燃料凍結和流動點等特性。

- (3) 典型的重油包含 5 號燃油和 6 號燃油（也稱為 C 級重油）或蒸餘油。重蒸餘油(*heavy residual fuels*)主要用在海運燃油和工業發電。C 級重油的化學成分根據生產的油田、生產年以及處理過程，會有很大的差異。目前許多用在海運及發電廠的重油，是依不同比例混和重蒸餘油和柴油或是其他輕油而成的。
- (4) 潤滑油是含有 C_{18} - C_{40} 且幾乎沒有 *alkanes* 的特殊產品。常見的潤滑油包含曲軸箱油、變速箱油、液壓油和切削油。在一些液壓油，和其他精煉產品做比較，多環芳香族碳氫化合物(*PAHs*)濃度可能會非常低，但 *biomarker* 的濃度可能會非常高。

當油品洩漏發生時，大部分洩漏之石油碳氫化合物會藉由吸附作用附著於油管或儲槽及附近之淺層土壤，直接污染土壤及附近水源，繼續洩漏時，污染物會向四周土壤擴散造成土壤及地下水之污染。石化污染物在地表下環境的傳輸包括以下機制:橫向擴散和縱向滲漏、土壤顆粒的吸附與脫附、揮發、溶解、及分解作用。

因多數石化污染物密度比水輕，在地下環境不飽和層有 5 種停滯型態：(1)污染物吸附在土壤礦質粒子上，(2)污染物吸附在土壤中有機碳上，(3)污染物經脫附溶解在土壤表面所吸附的水當中，(4)污染物吸附於土壤孔隙之氣-液相交界面，及(5)污染物停留於土壤孔隙中。其中油品中 *MTBE* 及 *BTEX* 及其他單苯環芳香族皆屬具有部分水溶性及對土壤吸附性低之特性，因此當其洩漏至土壤後，會迅速的滲漏至地下水中，影響附近飲用地下水的品質和安全，並形成一範圍廣大之污染團，進而增加整治上之困難，直接威脅人類健康。

1.2 研究目的

自加油站開放民營以來，因為國內油品市場競爭激烈，加油站經營主體更換頻繁，於經營主體轉換過程中，若發現地下環境污染時，儘管國內汽、柴油及航空燃油油品均來自中油及台塑兩大供應商，卻往往因污染源背景資訊之不足，造成污染責任無法釐清問題，並衍生許多法律訴訟之爭議案件。

隨著科技的進步與發展，油品鑑識所使用之分析技術與儀器設備也日趨成熟，但國內除少數單位如環境檢驗所與中油探採研究所外，對於應用環境法醫技術於鑑識石化產品造成之土壤與地下水污染案例經驗相對有限，同時對於環境法醫鑑識工作所需之基本資料庫及相關作業規範更是付之闕如。同時面對能源政策之推動，油品成分亦有更替，如 E3 酒精汽油在台北、高雄兩市之推動，並於 2012 年 6 月 13 日正式在台南市台糖虎山加油站開始販售，B2 柴油之全面使用取代 B1 柴油及傳統柴油，因此針對常見之加油站油品污染之環境法醫鑑識工作，並無可以依循之標準及可參考之資料庫，國內對於應用環境法醫指紋圖譜技術以判釋加油站、航空站及軍事基地洩漏油品污染來源之相關研究更為少見。

面對國內眾多之石化污染土壤及地下水污染場址，如何有效運用環境分析化學之指紋鑑定技術，提供符合環境正義及科學性的環境法醫技術，是值得研究發展之方向，為彌補此資訊缺口，本計畫研究團隊結合學術研究單位、長期執行加油站土壤及地下水調查計畫之工程顧問公司、及長期進行土壤及地下水分析的國內最大環境檢驗公司，優先針對國內常見之土壤及地下水污染之柴油油品污染，建立油品污染場址相關的環境法醫鑑識分析技術。本計畫目的為發展環境法醫技術，應用於國內常見之柴油污染場址的污染源判釋，評估油品污染場址之相關環境法醫鑑識分析技術，並探討風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響。本計畫各分項目的如下所述：

- (1) 油品組成成分、物理及化學特性、層析圖譜基本資料庫之建立。
- (2) 評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程。
- (3) 建立柴油油品污染鑑識指標化合物及參數。
- (4) 分析風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響。
- (5) 評估柴油污染場址指紋及資料鑑識分析技術之適切性。

1.3 執行進度

研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
建立柴油及航空燃油油品基本資料庫													
國內外油品指紋鑑定相關檢測技術資訊蒐集整理													
油品樣品 GC/FID 與 GC/MS 分析條件建立													
航空燃油分布行為研究													
評估柴油污染場址指紋及資料鑑識分析技術													
油 品 樣 品 GC/FID 與 GC/MS 分析條件建立													
樣品前處理技術建立													
國內油品成份分析及分析方法建立													
指標化合物比值分析													
評估風化過程對柴油化學指紋特性及鑑識之影響													
評估蒸發作用對油品及油品污染土壤之影響													
建立鑑識流程及鑑識指標化合物													
建立鑑識流程													
建立鑑識指標化合物													
第一次工作進度報告			◎										
期中報告						◎							
第二次期中報告									◎				
期末報告											◎		
工作進度估計百分比	10%	15%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	100%	

預定查核點	期中：	1.完成柴油及航空燃油基本成分及特徵化合物資料建立 2.航空燃油分布行為研究 3.完成評估油品污染場址指紋及資料鑑識分析技術 4.完成期中報告
	期末：	1.完成風化過程對柴油化學指紋特性及鑑識之影響 2.建立鑑識指標化合物及完成建制污染場址鑑識流程 3.完成期末報告
說明： 1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。		

第二章、計畫背景

目前國內公告之土壤及地下水污染控制場址或整治場址類型當中，除農地重金屬污染外，以加油站或儲槽污染場址數量最多，且大多屬於汽、柴油品類之污染場址，如何在發現油品污染初期，判斷洩漏來源並加以截斷；或是在調查的過程中，如何界定出污染油品種類與污染物組成，藉以選擇最佳之整治技術並規劃整治改善方案；亦或在污染整治完成之後，如何釐清污染責任歸屬與賠償問題，均與污染源之鑑定有著密不可分的關係。為判定污染源，需掌握國內石化產品油品之基本資訊，無法仰賴石化業者提供，同時面對能源政策之推動，油品成分迭有更替，如 E3 酒精汽油在北高兩市之推動，B2 柴油之全面使用，因此需建制環境法醫鑑識工作之基本資料庫，建立加油站油品污染之環境法醫鑑識工作的相關作業規範，建立油品污染鑑識指標化合物及參數，以供環境管理者執法之依循，此更凸顯本計畫之重要性。

2.1 國內外環境法醫鑑識工作執行情況

針對石化污染物之鑑定技術，許多研究多集中在原油洩漏議題上，主要原因在於原油因產地之不同，無論經歷風化程度，在選擇指標污染物時其區隔性及辨識度較佳。原油洩漏之鑑定技術大多仰賴化學層析方法如氣相層析儀火焰離子化偵測器(GC/FID)及氣相層析質譜儀(GC/MS)，挪威及美國在 2002 年曾發表了 Improved and Standard methodology for oil spill fingerprinting (Daling et al., 2002)，包括了四階段分析及資料處理 (如圖 2-1)，以茲判斷。原油洩漏之鑑定常使用以下所述之方法。

2.1.1 層級分析法

針對石化污染物之鑑定技術，過去國外之研究多集中在原油洩漏議題上，近年來常使用層級分析法 (tiered analytical approach)，層級分析法依照漏油界定需求、支援性之生物監測、監測因風化作用造成化學組成之改變、及來源區隔，而有不同之作法。一般而言層級分析法針對原油洩漏包括以下五項作法(Wang et al., 2003):

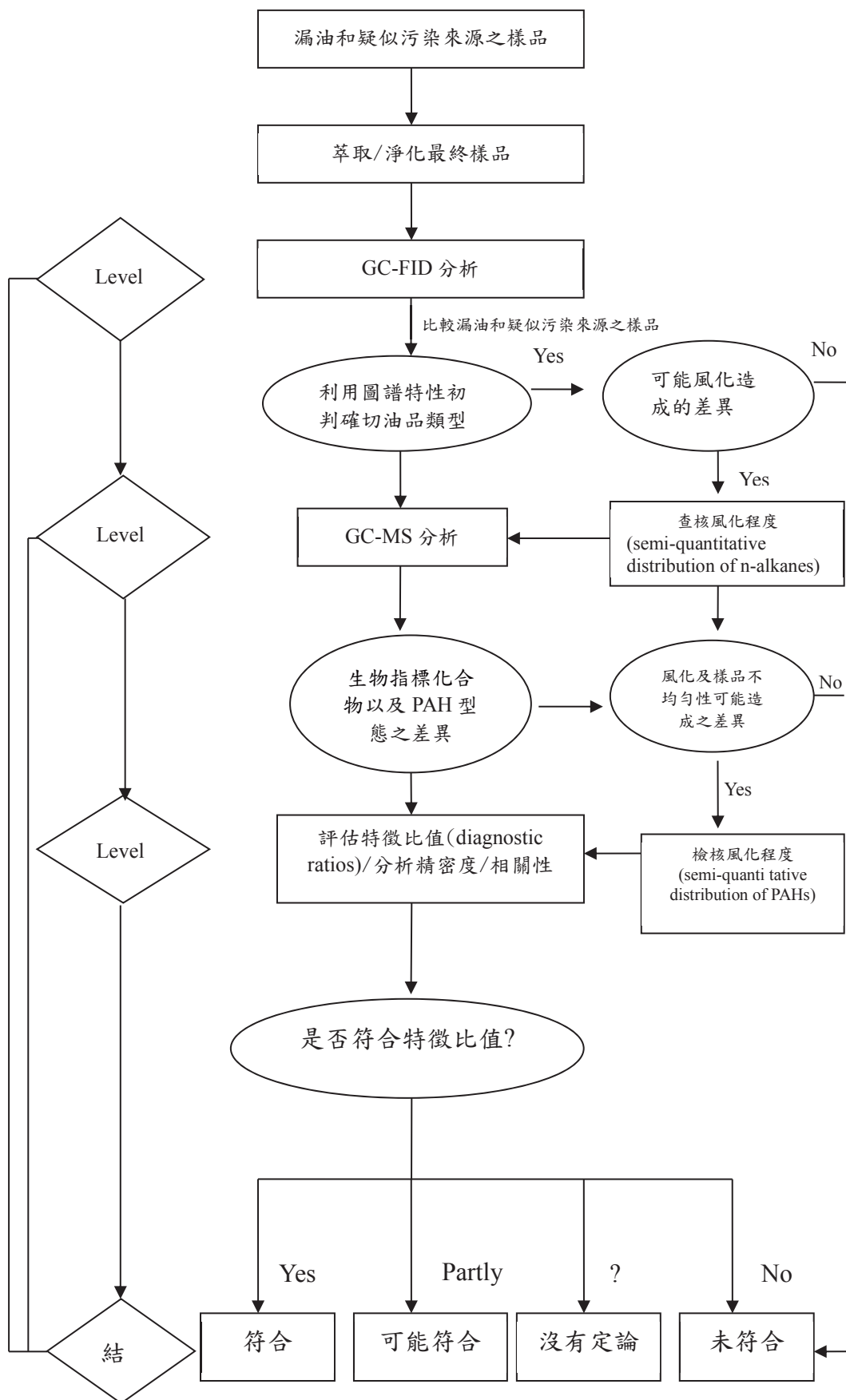


圖 2-1. 漏油鑑識流程決策圖(Daling et al., 2002)

第1層級:測定殘留態油中之碳氫化合物。

第2層級:篩選並測定產物之直鏈烷化合物 (n-alkanes)，以及土壤中總石油碳氫化合物 (Total petroleum hydrocarbon, TPH)。

第3層級:多環芳香烴 (polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)目標物和生物指標化合物組成之分布模式的確認 (有時亦包括揮發性碳氫化合物之監測)。

第4層級:把有特定來源標記(marker)的化合物，跟可能來源的油品或數據庫之數據進行比較以及決定。

第5層級:依殘餘油決定風化百分比。

層級分析法針對原油洩漏之鑑定提供系統性及邏輯性流程，但我國現階段急需建立為常見油品汽柴油洩漏之鑑識技術，以利環境法醫工作之推動。

2.1.2 風化作用對於油品碳氫化合物的指紋分析的影響

當原油或石油產品意外釋放到環境後，隨即會接受各式的風化過程 (Jordan and Payne, 1980)，這些風化過程在過去二十年有許多相關研究探討其機制。

- (1) 蒸發:是在洩漏後的短時間內主要的風化過程(數小時到幾天)，特別是對於輕質石油產品。過去研究顯示在洩漏後的前幾天，輕質原油(light crudes)和石油產品的損失分別可達到 70%和 40%的體積。而重油或蒸餘油則只損失約 5-10%的體積 (Fingas, 1995)。
- (2) 溶解:從浮油溶解到水相中的碳氫化合物有很大程度是取決於油成分的分子結構和極性，以及油品有機物成分在水相和在油相的相對溶解度。一般而言芳香族碳氫化合物比脂肪族更易於溶解。芳香族碳氫化合物因為烷基化程度或 PAHs 減少使溶解度增加。低分子量比高分子量的碳氫化合物易於溶解。
- (3) 微生物分解，碳氫化合物的生物分解是藉由自然界的微生物族群將石油和其他碳氫化合物排出環境的主要機制之一 (Leahy and Colwell, 1990; Prince, 1993)。在環境中的石油及其他碳氫化合物的生物分解是一個複雜的過程，其定量和定性方面取決於類型，油或碳氫化合物目前的性質和量，周圍環境及季節的條件（如溫度、氧氣、營養鹽、水活性、鹽度和 pH 值），以及當地的微生物群落組成。微生物會依對碳氫化合物的敏感性不同而去嘗試分解各類型化合物。

- (4) 一般情況下，碳氫化合物的分解是按照以下順序遞減敏感性： n -alkanes > branched alkanes > low-molecular-weight aromatics > high-molecular-weight aromatics and cyclic alkanes。
- (5) 其他機制，例如散佈、油水乳化、光氧化、懸浮微粒吸附及石油和礦物的聚合。光氧化被認為是原油及其產品釋放到海洋環境中進行的轉化作用的一個重要因素 (Garrett et al., 1998)。光化學降解會產生大量的氧化化合物，且高度溶於水，聚合產生油與礦物的聚合(oil-mineral aggregates, OMA；過去也被稱為 clay-oil flocs 或是 clay-oil aggregates)被發現是海岸線殘油(oil residues)的 natural cleansing 的速度的一個影響機制 (Bragg and Owens, 1994)。OMA 是由殘油、細顆粒的礦物和海水的交互作用所形成的，OMA 的形成有利於自然去除留在沿海沉積物上的油。

2.1.3 風化作用使油品化學組成產生變化

風化作用使洩漏油品的化學及物理性質產生很大的變化。風化的程度(輕、中等或是高度風化)及速率在各個洩漏場址有所不同，受到一些條件和自然過程所控制的，如洩漏的類型、漏油現場和環境條件及微生物的活動。

石化產品主要因風化而使化學組成產生變化，可以分為以下各項(Page et al., 1995; Wang et al., 1999a):

- (1) 對於輕度風化的油品，在低分子量的 n -alkanes 有明顯的損失，但是 n -C₁₇/pristane 和 n -C₁₈/phytane 的比例在從油源的測量中是不變的。因此，對於新鮮或輕度風化的石油產品，alkane 和 isoprenoid 分析可用於油源鑑定。在嚴重風化的油中， n -alkanes 和 isoprenoids 在某些情況下，可能會完全喪失。
- (2) 揮發性的 aromatic compounds 會快速喪失，包含 BTEX 和 C₃-benzenes。當油風化到一定程度（約 20-25%被風化）時，BTEX 和 C₃-benzenes 完全喪失。
- (3) Naphthalenes 比其他 alkylated PAH series 有明顯的減少。
- (4) 烷基化 PAH 分布顯示 C₀ < C₁ < C₂ < C₃，無烷基化 PAH 較易受到風化作用影響。

- (5) 在 PAH 系列中的 chrysenes 比例增加使得在 naphthalenes、phenanthrenes、dibenzothiophenes 和 fluorenes 等的相對總和顯著減少。
- (6) biomarker compounds 的相對豐度增加 (terpanes 和 steranes)，因為它們的高度耐生物降解，使濃度升高。

2.1.4 推估成品油的風化年齡

估計一處洩漏場址的風化年齡，是一個非常複雜的問題和困難的任務，在大多數情況下應依個別案例處理。例如在洩漏 25 年的 Nipisi 洩漏研究(Wang et al., 1998)，殘留油的風化程度在不同樣品中是截然不同：部分樣品被高度風化而其所含的 n-alkanes 和 isoprenoids 完全喪失，而有的樣品只有很輕微風化，即和標準油比較起來，大量的 BTEX 和 alkylbenzene compounds 及 n-alkane 的分布是幾乎沒有改變。

Christensen and Larsen (1993)從北歐的 12 個柴油洩漏點與已知的洩漏時間的數據，得到「從釋放經過的時間(年)」和「n-C₁₇/pristane 的平均比例」的線性關係。Kaplan et al. (1995) 從 Christensen 和 Larsen 中取得數據並繪點，然後發表了測定柴油風化年齡的線性相關方程式。但是他們的校準表是針對特定的洩漏點且在獨特的環境條件，因不同地點的細菌活性有很大不同，並造成不同的生物分解率，同時生物分解率也會經由其他環境因素來決定，如溫度、水位、鹽度以及許多其他重要的因素。Stout et al. (2002) 和 Philp (2002)詳細研究了許多變數，認為必須考慮年齡訂定方法，否則可能會將複雜的柴油或其他石油產品污染的年代訂定簡單化。

2.1.5 以 PAH 指紋分析法鑑定油品之來源以及相關性

很多時候漏油經過嚴重風化後，其化學成分會有顯著的改變，而造成定性上的誤差，可經由指紋分析了解 PAH 之降解以及生物指標化合物。幾種方式如下：

(1) 辨識 PAH 分布模式

原油和成品油的來源不同，導致 PAH 分布也有所差異。很多 PAH 化合物比飽和碳氫化合物 (n-alkanes 及 isoprenoids)以及揮發性 alkylbenzene 更耐風化，因而可利用 PAHs 當作分類碳氫化合物的指紋。而同種類的產物經由檢測後，PAH

之分布也會有所差異。在風化油品中 PAH 風化的 profile 非常明顯顯示 $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$ ，隨烷機取代基變化，PAH 無取代基其濃度明顯減少。

naphthalenes 系列化合物以及 phenanthrenes 系列化合物普遍存在於油品中，其異構物比值可作為成熟度之指標(Radke et al., 1982；Radke, 1987)。可應用下列指標參數作為鑑識依據：

Methylphenanthrene Indices(MPI)

$$\text{MPI 1} = \frac{1.5(2\text{-MP}+3\text{-MP})}{\text{P}+1\text{-MP}+9\text{-MP}} \quad (1)$$

$$\text{MPI 2} = \frac{3(2\text{-MP})}{\text{P}+1\text{-MP}+9\text{-MP}} \quad (2)$$

Methylnaphthalene ratio(MNR)

$$\text{MNR} = \frac{2\text{-MN}}{1\text{-MN}} \quad (3)$$

Methylphenanthrene ratio(MPR)

$$\text{MPR} = \frac{2\text{-MP}}{1\text{-MP}} \quad (4)$$

Dimethylphenanthrene ratio(DPR)

$$\text{DPR} = \frac{\text{DMP3}+\text{DMP4}}{\text{DMP5}+\text{DMP6}} \quad (5)$$

(2) 特定 PAH 化合物比例

有些方法是利用 alkylated PAH homologues 的雙比例圖及 $C_2\text{D}/C_2\text{P}$ 對比 $C_3\text{D}/C_3\text{P}$ 判別出石油產物來源之差異性。並有學者將 $C_3\text{D}/C_3\text{P}$ (C_3 -dibenzothiophenes/ C_3 -phenanthrenes)和 $C_3\text{D}/C_3\text{C}$ (C_3 -dibenzothiophenes/ C_3 -chrysenes)定義為 source ratios(對於同一化合物降解，其 source ratios 為常數)以及 weathering ratios(比例隨著風化及生物分解而有所變化)，分別應用於描述石油之來源。另有學者依 PAH 之耐熱指數選出兩個最耐熱之化合物的比值 (triaromatic steranes 及 methylchrysenes) 作為判別的方法。另有方法則是以生物指標化合物比對選擇出石油來源，並經由風化程度了解樣品表面以及內部因風化作用而產生生物降解的情況。

2.1.6 依據生物指標指紋分析對比油品污染來源之鑑定

生物指標化合物 (biomarkers) 長期以來被時由地質學家應用於界定礦源及石油探勘，生物指標化合物是從死亡後有機體化石所衍生的碳氫化合物，由於其在原油或是石油煉製品中無所不在且不易風化的特質，常作為風化作用後期鑑定的標記。化學分析的來源特徵和有關環境方面持續性的生物指標化合物提供了非常重要的信息在鑑定油品污染的來源、油品上的鑑別及監測降解過程中和風化狀態下的各種油品之條件。在過去的研究中，利用生物指標化合物及指紋圖譜分析方法來推測油品污染物相關來源的研究日益增多，而生物指標化合物的分析已經發揮了極大的功能作用於受油品污染的場址中。

一、生物指標化合物之分布

大部分對於生物指標化合物與特徵因子比值的知識來自於石油地球化學 (Peters and Moldowan, 1993)。各類生物指標化合物已被用於及鑑定原油及成油中包括三環、四環及五環 terpanes (m/z 191)、methylhopanes (m/z 205)、steranes (m/z 217/218)、methylsteranes (m/z 217/231)、及 diasteranes (m/z 217/259) 在不同油品間的分布情形。至於成品油，航空用油未檢測出生物指標化合物但在柴油中可發現微量的 C_{20} - C_{24} terpanes，而大多數的潤滑油和液壓油含有非常高量的生物指標化合物。顯然地，煉油過程中分離或濃縮有較高分子量的生物指標化合物。Bieger 等人 (1996) 研究證實受到潤滑油污染的底泥及浮游生物多為三環、四環的萜烷 (terpanes)。

二、獨特生物指標化合物

在生物指標化合物中 C_{19} - C_{35} 類萜烷 (terpanes) 和 C_{20} - C_{30} 類固烷 (steranes) 為原油常見的成分。而一些特殊的生物指標化合物，包括地質學上罕見的無環烷烴被發現只存在於某些油品中，因此可以作為 unique markers 解釋說明指紋圖譜，在分析油品滲漏油來源上提供更多的診斷訊息。例如 $18\alpha(H)$ -oleanane、 $17\alpha(H)$ 、 $18\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -28、30-bisnorhopane 之研究較具特殊意義。

雙環類倍半萜烷的研究及應用尚少，其來源目前並不十分肯定，但一般認為可能是高等植物中類二萜醇 (Diterpenols) 或五環三萜醇於成熟作用或低溫演化

(Diagenesis)過程中的產物。阿拉斯加、澳大利亞、紐西蘭及台灣的油樣均含有此類化合物，且分布甚類似。這些油樣大多為含陸相有機來源，顯見此類化合物與陸相有機物有關，其存在可做為陸相有機物的指標。類二萜烷的來源主要是陸相高等植物，尤其是松柏類的樹脂(Resin)，故其存在可做為陸相植物來源指標，一般海相有機來源的油樣中不含此類化合物。

類固醇主要是由藻類、浮游生物或高等植物中的前驅體經低溫演化產生。此類化合物主要包含規則性 (Regular Steranes)及重排性類固醇 (Rearranged Steranes, Diasteranes)、單芳香環類固醇及三單芳香環類固醇等。原油中，規則性及重排性類固醇主要在 C_{27} - C_{30} 範圍。 C_{27} 類固醇為海相有機物來源， C_{29} 為陸相有機物來源，故 C_{27}/C_{29} 的相對含量比值普通用於判別有機物的來源。此外， C_{30} 類固醇為海相有機物特徵，亦為判別有機物來源的重要指標。

金剛烷類化合物包含單金剛烷(adamantanes)與雙金剛烷(diamantanes)，是一組低沸點環烷類生物標記化合物，這些分子有很高的熱穩定性和抗生物降解能力，且已有許多文獻指出金剛烷類化合物能應用在柴油鑑識的應用上。

三、特徵因子比值

特徵比值表示油品中某些特定組成份之間的比值，它能夠表現不同油品各自的化學組成，用於判別兩個油品來源是否一致。一般而言，特徵比值要具有獨特性和差異性，並且不受或受風化影響較小，以下為常用的biomarker比值方法：

- (1) T_m/T_s : $17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -22,29、30-trisnorhopane/ $18\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -22,29,30-trisnorhopane
- (2) Triplet ratio: [C_{26} -tricyclic terpane (S)+ C_{26} -tricyclic terpane (R)]/ C_{24} -tetracyclic terpane
- (3) C_{23}/C_{24} : C_{23} -tricyclic terpane/ C_{24} -tricyclic terpane
- (4) C_{29}/C_{30} : $17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -norhopane/ $17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -hopane
- (5) C_{23}/C_{30} and C_{24}/C_{30} : 用於生物分解評估
- (6) $C_{31}S/(S+R)$ 、 $C_{32}S/(S+R)$ 、 $C_{33}S/(S+R)$: 這些alkylhopane epimer ratios參數用於石油地質化學評估
- (7) BTO: $17\alpha(H)$ 、 $18\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -28、30-bisnorhopane (B)、 $17\alpha(H)$ 、 $18\alpha(H)$ 、

21 β (H)-25,28,30-trisnorhopane (T) and oleanane (O) 、steranes
C27 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ 、C28 $\alpha\beta\beta$ =($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)、及C29 $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)

四、生物分解對生物指標化合物的影響

許多研究者進行很多關於生物分解對生物指標化合物的影響，研究顯示出 hopane及sterane化合物是非常耐生物降解的。常見的石油風化和生物分解的研究，特別是對於較嚴重退化或長期經風化殘留所剩的油和複雜的石油污染環境中的樣品，但也有學者提出應該著重的研究是在於嚴重風化或長期風化降解某些生物指標化合物的觀察與研究 (Williams et al., 1986; Seifert et al., 1984)。過去針對 Metula oil滲漏至海洋濕地環境之長時間的宿命傳輸和持續性的研究指出，難以分解之生物指標化合物表現出了一定的降解程度，而生物指標化合物分解趨勢為 diasterane>C₂₇steranes>tricyclic terpanes >pentacyclic terpanes >norhopanes及C₂₉ $\alpha\beta\beta$ -steranes (Wang et al., 2001)。

油品中所含的生物指標化合物如 terpanes 和 steranes 具有來源穩定、不易受生物降解及其他風化作用影響等特性，其指紋相對分布模式與特徵因子比值對比分析技術，廣為應用於油污染源的鑑別上。經由生物指標指紋與特徵因子比值分析對比方法，找出污染者或可能的污染者，為有效的來源鑑定方法之一。

2.1.7 煉製油品添加劑特性

提煉產品常含有添加劑可用於來源識別，如美國在 1996 年之前的汽油中添加烷基鉛(Stout et al., 2002)。Wang et al. (2002)在具有非常相似的化學成分三個未知油樣品和 GC/FID 層析圖譜中，確定了具有顯著重要性的未知化合物。這些化合物被確定為 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol，butylated hydroxytoluene 或是 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 及 N-phenyl-1-naphthalenamine。

所有這四種化合物被確定是抗氧化的化合物，它們被添加到會氧化的有機材料中（如潤滑油和汽油），以減緩自動氧化，延長物質的使用壽命，這些添加劑的確認和區別可以明確地支持從 PAH 和生物標記特徵所獲得的一般性結論。

2.1.8 以 petroporphyrin 分析及界定未解析的複雜混合物進行漏油鑑識

使用液相層析儀 HPLC 可分辨不同的 petroporphyrins 化合物，根據不同的烷基取代基連接到每個 porphyrin 環的差異 (Xu and Lesage, 1992)，因每個油樣品產生一個 petroporphyrin 指紋樣本和地理起源連結，透過比較這些指紋，從不同的起源的油可以被區別開來。類似生物標誌化合物，在環境 petroporphyrins 分解非常緩慢。這意味著漏油可與其來源對照甚至發生洩漏的數年後。也可應用 petroporphyrins 當作被原油污染土壤的化學指標(Xu et al., 1994)。

未解析的複雜混合物 (unresolved complex mixtures, UCM)，或碳氫化合物的 "hump"，是 GC 圖譜分析原油和某些提煉的產品，如潤滑油，它的風化和生物分解的油和油污染底泥中的一個共同的特點。但也許令人驚訝，幾乎很少有人知道 UCM 成分和分子結構，即使在油裡這些組成的濃度是顯著的。由幾位研究顯示由 GC 分離出 UCM 的氧化分解的產物，這些產物，被確定為酸，lactones 和酮，可能被作為有用的“指紋” (Gough and Rowland, 1990, 1991)。從燃料油污染底泥分離 UCM 的氧化產物已成功地用於確定來源的油(Howells et al., 1986)。對於了解 UCM 成分及宿命將成為未來需進行研究的重要領域(Wang et al., 2003)。

2.2 國內相關研究

計畫執行團隊長期以來進行石化污染物在環境中之宿命傳輸及復育研究，團隊於 2008 年至 2011 年執行國科會「酒精汽油與生質柴油在環境中宿命及傳輸研究」研究計畫，針對國內中油 (CPC) 及台塑 (FOR) 各等級汽油(辛烷值 92 至 98 及酒精汽油 E3)及柴油油品(包括傳統柴油及生質柴油 B1)，評估在平衡及非平衡狀態下，油品目標污染物溶解於地下水分配機制的探討，相關成果分別發表於國際期刊 *Environmental Pollution* 及 *Environmental Chemistry*，由該研究之執行對國內主要汽、柴油油品之物理及化學性質有充分之掌握，了解油品之碳數分布範圍、推估分子量及密度(表 2-1)，並建立國內兩大汽油供應商各等級汽油及柴油油品層析圖譜資訊(圖 2-2 及 2-3) (Chen et al., 2008a; 2008b)。

由表 2-1 可得出國內各汽油油品的平均分子量為 118-131g/mole，平均密度為 720-740g/L(Chen et al., 2008a)，將其與前人的研究結果作一比較，前人得出的汽油平均分子量分別為 100-105 g/mole(Cline et al., 1991)及 113-122 g/mole(曾，2005)。柴油油品的平均分子量為 240-242 g/mole，平均密度為 828-829 g/L，參照前人在其他油品的研究，柴油分子量為 227 g/mole(Lee et al., 1992)，新、舊機油分子量分別為 340 及 293 g/mole(Chen et al., 1994)，得出柴油相較於機油具有較小的分子量(Chen et al., 2008b)，顯見由於原油產地不同、製程、及不同供應商所造成之不同時期油品成分差異，造成數據上不同，這也說明本計畫需持續進行油品相關資訊蒐集的必要性，以提供建立本土指紋鑑定資料庫之內容。

表 2-1. 國內汽油及柴油油品碳數分布範圍、密度及分子量

I. 汽油油品

	CPC92	CPC95	CPC98	FOR92	FOR95	FOR98
Below C ₅	1.05%	1.31%	1.51%	1.59%	1.53%	1.41%
C ₅ -C ₇	18.42%	18.46%	17.13%	20.18%	19.20%	17.82%
C ₇ -C ₈	11.84%	11.15%	15.56%	15.87%	14.12%	16.12%
C ₈ -C ₁₀	32.47%	33.88%	33.70%	31.43%	34.54%	32.64%
C ₁₀ -C ₁₂	24.32%	23.56%	21.53%	25.52%	26.15%	26.66%
C ₁₂ -C ₁₄	9.66%	9.67%	7.25%	5.12%	4.15%	4.79%
C ₁₄ -C ₁₆	1.93%	1.63%	2.08%	0.20%	0.22%	0.32%
C ₁₆ -C ₁₈	0.21%	0.23%	0.80%	0.08%	0.09%	0.18%
C ₁₈ -C ₂₀	0.10%	0.12%	0.46%	0.01%	0.02%	0.06%
Molecular weight (g/mole)	131	130	123	118	119	120
Density(g/L)	730	730	740	720	730	740

II. 柴油油品

	CPC	FOR	B1
Below C ₈	0.26%	0.29%	0.13%
C ₈ -C ₁₀	1.62%	1.33%	1.38%
C ₁₀ -C ₁₂	6.92%	5.56%	4.52%
C ₁₂ -C ₁₄	14.98%	18.67%	12.28%
C ₁₄ -C ₁₆	20.44%	20.51%	20.11%
C ₁₆ -C ₁₈	17.95%	18.16%	19.26%
C ₁₈ -C ₂₀	13.47%	12.87%	16.13%
C ₂₀ -C ₂₂	10.53%	9.67%	12.07%
C ₂₂ -C ₂₄	6.86%	6.13%	7.05%
C ₂₄ -C ₂₆	3.96%	3.50%	3.68%
C ₂₆ -C ₂₈	1.78%	1.95%	1.78%
C ₂₈ -C ₃₀	0.80%	0.89%	0.89%
C ₃₀ -C ₃₂	0.34%	0.38%	0.49%
C ₃₂ -C ₃₃	0.08%	0.08%	0.24%
Molecular weight (g/mole)	242	240	249
Density(g/L)	829	828	829

資料來源: Chen et al., 2008a; 2008b.

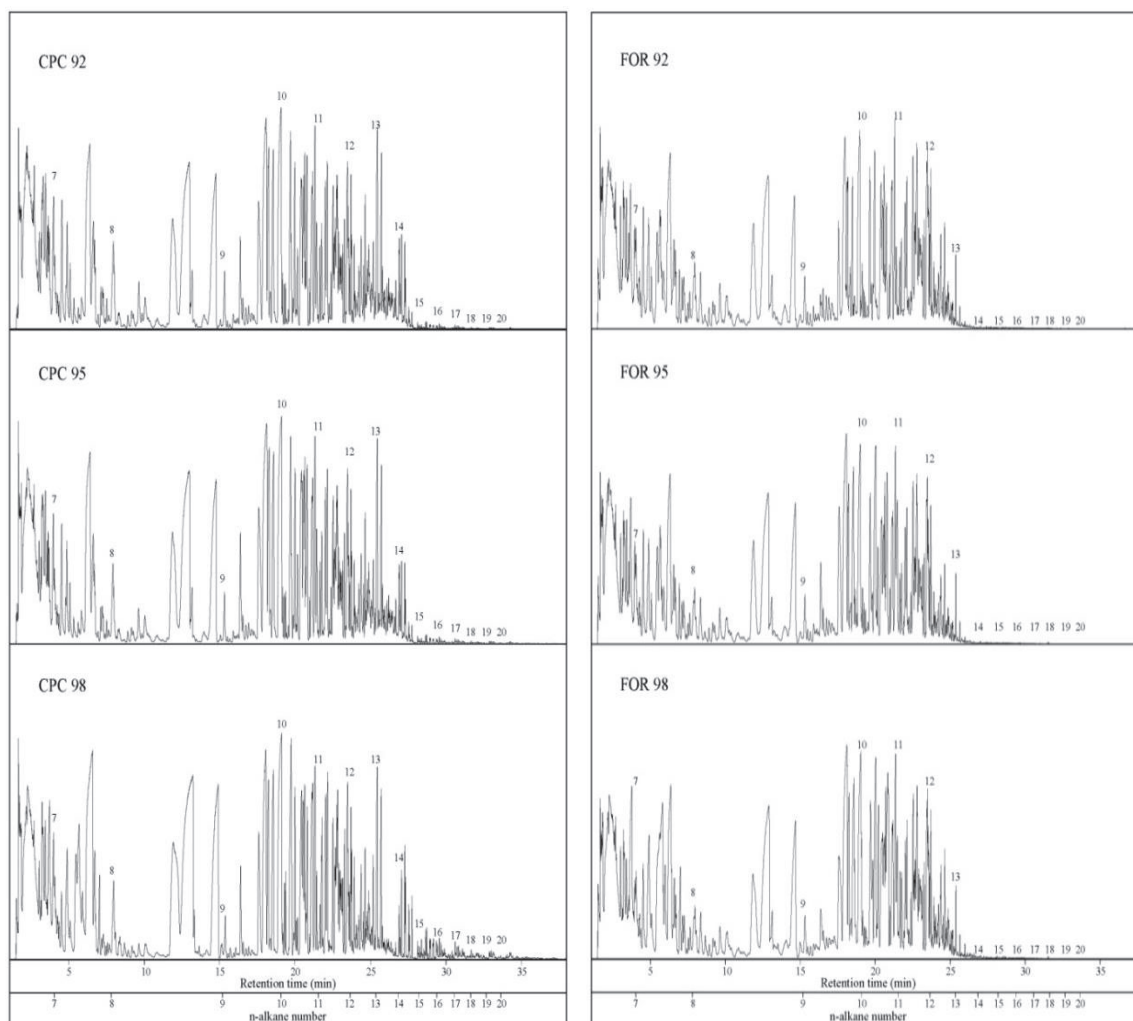


圖 2-2. 國內汽油樣品定性分析之層析圖譜，圖中波峰尖端數值代表直鏈烷標準品之滯留時間(Chen et al., 2008a)

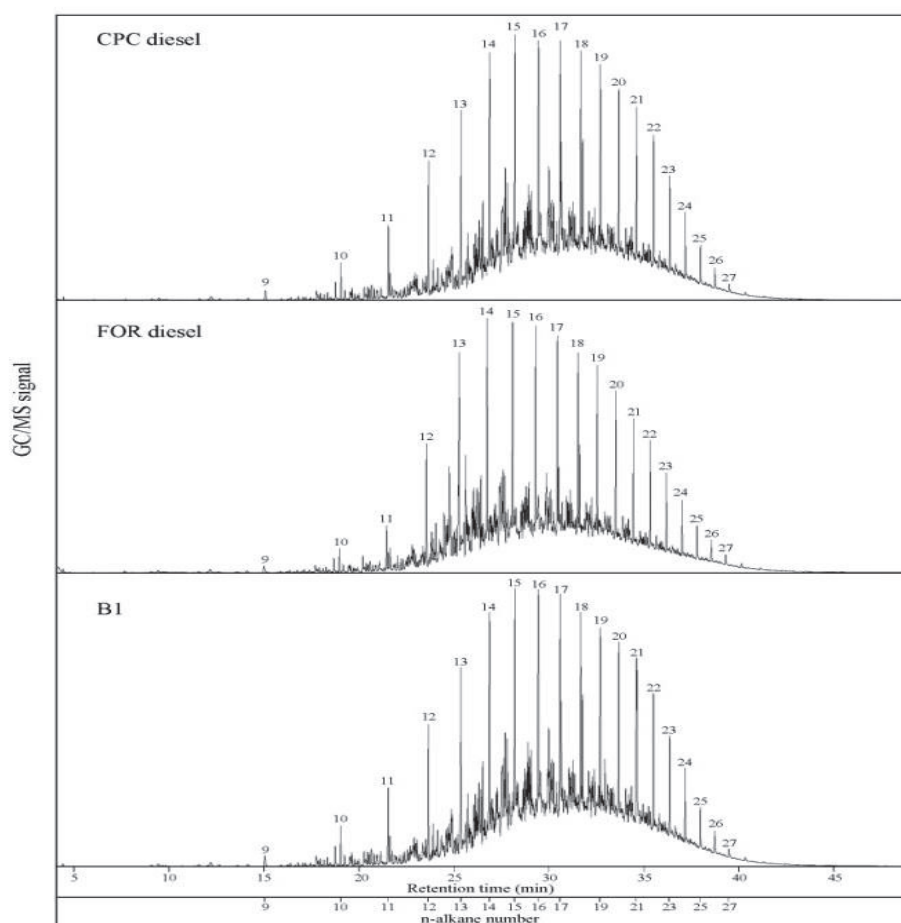


圖 2-3. 國內柴油樣品定性分析之層析圖譜，圖中波峰尖端數值代表直鏈烷標準品之滯留時間 (Chen et al., 2008b)

同時研究團隊並針對汽油之主要污染物 MTBE 及 BTEX 濃度進行分析，以了解汽油中主要污染物含量，由研究中可發現中油 CPC 各級汽油中以 toluene 含量最高(12.0-21.8%)，而 m,p-Xylene 次之佔 6.18-8.69%，其中 Total BTEX 佔汽油重量百分比為 28.3 至 43.8%，汽油含氧添加劑 MTBE 為 9.86-12.6%。而台塑 FOR 各級汽油中 Toluene 含量約為 CPC 一半(6.54-7.67%)，m,p-Xylene 次之佔 4.24%，Total BTEX 佔汽油重量百分比為 18 至 19.3%，約僅為中油之一半至三分之二，MTBE 含量為 4.65-12.2%。綜觀國內油品 Total BTEX 重量百分比佔汽油 17.2%至 46.2%，MTBE 佔 4.51 至 15.5%，如表 2-2，汽油油品中皆以 Toluene 所佔比例最大，m,p-Xylene 次之(Chen et al., 2008a)。

表 2-2. 目標污染物在六種汽油中的濃度

	Concentration (mg/L) [min-max, (average)]		
	CPC92	CPC95	CPC98
MTBE	67020-75640(71720)	73920-83040(79093)	91760-98620(95604)
Benzene	9400-12340(10503)	11220-13160(11929)	11400-14040(12703)
Toluene	80400-102860(87334)	96220-108680(100754)	155120-171000(160989)
Ethylbenzene	22400-29220(24423)	23520-28260(25146)	30960-33200(31834)
m,p-Xylene	42200-51920(44963)	45860-52720(48037)	62840-66640(64131)
o-Xylene	36000-44600(38414)	41000-47640(43149)	52800-56080(54040)
	FOR92	FOR95	FOR98
MTBE	32560-34420(33522)	100240-113000(106989)	83200-94480(90647)
Benzene	11560-18780(14629)	10360-14780(11606)	10000-10800(10477)
Toluene	49360-64420(55354)	43320-54700(47843)	45380-51480(48869)
Ethylbenzene	15560-20840(17297)	19020-22560(19777)	15400-16480(15926)
m,p-Xylene	28200-35400(30560)	30080-34420(31014)	30740-31940(31414)
o-Xylene	19780-25060(21409)	29300-33620(30234)	25600-26820(26311)

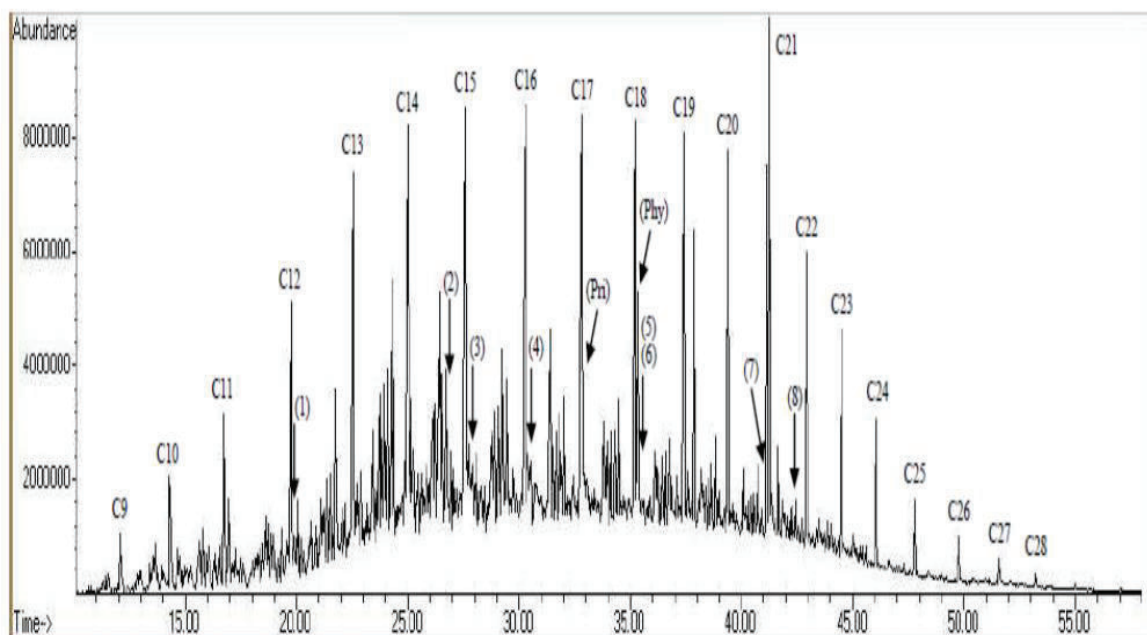
資料來源: Chen et al., 2008a.

國內兩大油品供應商中各柴油中之 PAHs 濃度詳列於表 2-3，表中可發現兩柴油廠商成分並不一致，中油以 Fluorene 最多，Naphthalene 次之，Phenanthrene 第三。台塑以 Naphthalene 含量最多，Phenanthrene 次之，Fluorene 第三。再將 PAHs 數據與國內外數據相比較發現，國內柴油中 PAHs 含量皆較國外明顯低 (Chen et al., 2008b)。針對國內柴油因添加生質柴油使柴油組成分改變，計畫主持人在 2012 年針對台塑 B2 柴油進行分析，辨識主要 PAH 成分及指標化合物，建立 B2 柴油油品層析圖譜資訊(圖 2-4)及指標化合物 pristane 及 phytane。

表 2-3. 目標污染物(PAHs)在柴油中的濃度

Concentration (mg/L)[min-max ,(average)]		
	CPC	FOR
Naphthalene	70.0-74.0(72.7)	116-117(116)
Acenaphthylene	8.00-12.0(10.0)	10.0-10.0(10.0)
Acenaphthene	5.00-6.00(5.30)	7.00-8.00(7.70)
Fluorene	70.0-77.5(74.2)	92.0-100(96.0)
Phenanthrene	65.0-70.0(68.3)	96.0-112(103)
Anthracene	22.5-25.0(24.2)	35.0-37.5(36.7)
Fluoranthene	N.D.	24.0-24.0(24.0)
Pyrene	45.0-52.5(49.2)	37.5-37.5(37.5)

資料來源: Chen et al., 2008b.



- (1) Naphthalene (19.89 min)
- (2) Acenaphthylene (26.90 min)
- (3) Acenaphthene (27.91 min)
- (4) Fluorene (30.55 min)
- (5) Phenanthrene (35.48 min)
- (6) Anthracene (35.61 min)
- (7) Fluoranthene (41.14 min)
- (8) Pyrene (42.37 min)
- (Pri) Pristane (32.857 min)
- (Phy) Phytane (35.330 min)

圖 2-4. 台塑 B2 柴油樣品定性分析之層析圖譜，圖中波峰尖端數值代表 PAH 及指標化合物之滯留時間

第三章、研究方法與過程

針對國內常見之土壤及地下水污染之油品污染，本計畫擬建立油品污染場址相關的環境法醫鑑識分析技術。本計畫工作架構包括(1)建立柴油及航空燃油油品基本資料庫(包含成分、物化特性、圖譜)，(2)評估風化過程對柴油油品化學指紋及鑑識影響建立環境法醫鑑識流程，(3)建立油品污染鑑識指標化合物及參數。本計畫整體的工作架構與作業流程如圖 3-1 所示。

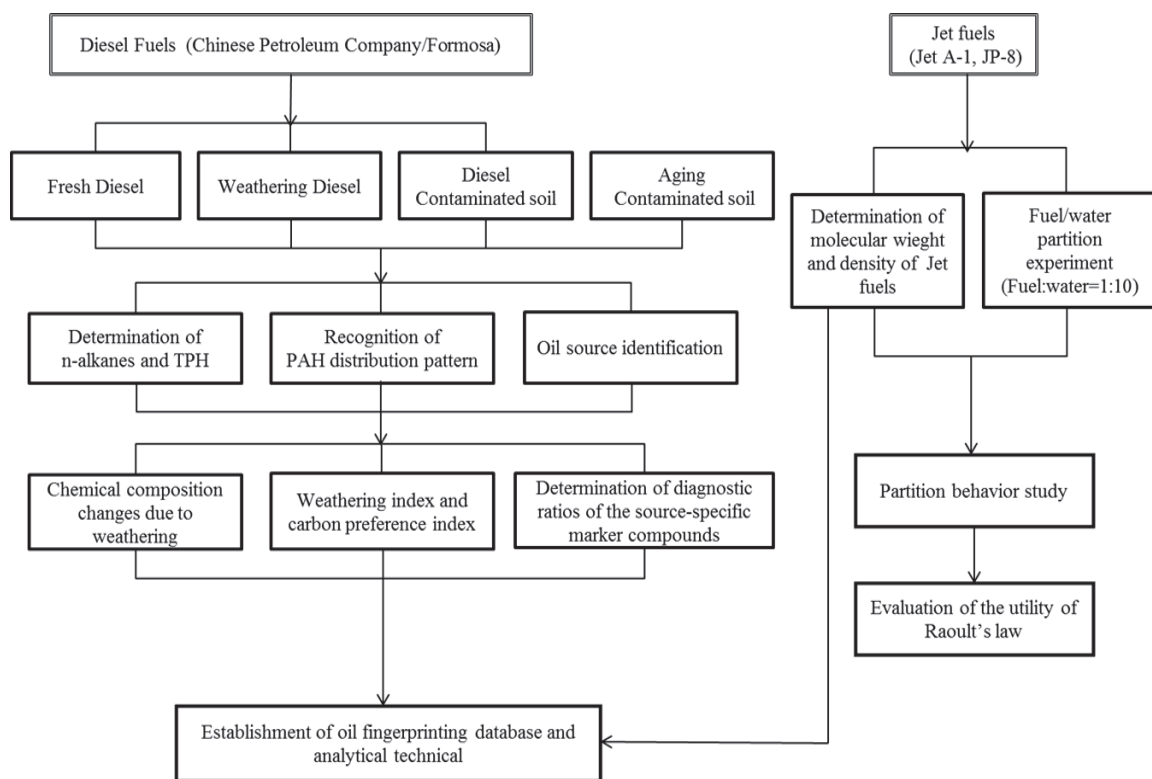


圖 3-1. 計畫研究架構與流程

3.1 蒐集彙整國外油品污染之環境法醫鑑識技術相關研究成果報告

在環境法醫鑑識技術相關技術建立部分，首推加拿大 Wang 等人（1997; 1999; 2003）之相關研究，內容包括石油碳氫化合物分析方法、飽和碳氫化合物、石油特有之 BTEX、PAHs 及其烷化同系物、碳氫化合物生物指標、漏油鑑定上的化學指紋圖譜技術之進展、石油碳氫化合物中區分生物碳氫化合物、石油碳氫化合物中區分氣相碳氫化合物、漏油鑑定、以及複雜的碳氫化合物從多種污染源的定位，皆予以一詳細介紹，同時將此技術應用於加拿大魁北省羅倫斯河流域與美國底特律河漏油污染調查案例上（Wang et al., 2001; 2004）此部分之研究資訊彙整對本計畫有相當大之助益。在歐洲技術建立與應用部分，則以廣為使用之「Nordtest 海面漏油鑑定方法」(Daling et al., 2002)為主。同時本計畫中亦將收集一些統計相關技術，如類神經網路之應用，使用已建立之油品指紋資料庫加以訓練模擬，從而將調校之模式進行未知油品鑑定工作。其他如主成分分析（PCA）與多重運算法則 PARFAC (parallel factor multiway analysis)等先進之統計方法，亦做一收集。因此本研究針對下列三個方向進行相關報告蒐集：

- (1) 國內外油品指紋鑑定相關檢測技術資訊蒐集整理
- (2) 樣品前處理技術建立
- (3) 油品樣品 GC/FID 與 GC/MS 分析條件建立

3.2 建立油品污染場址環境法醫鑑識技術相關的分析技術

由研究報告顯示，目前國內、外皆普遍使用氣相層析儀(gas chromatograph, GC)進行油品的鑑別分析，但隨著鑑別的目的需求與鑑別難易度不同，則會選用不同精密度的儀器進行分析。一般而言若僅需鑑別油品種類，多半使用氣相層析儀(GC)，並搭配分析成本較低但對油品較為靈敏的火焰離子偵測器(flame ionization detector, FID)進行分析；而若要進一步判斷油品供應來源，則必須選用氣相層析質譜儀 (Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, GC/MS) 或氣相層析同位素比質譜儀(Gas Chromatograph-Isotope Ratio Mass Spectrometer, GC/IRMS)，進行特定化合物質荷比圖譜或各類型化合物比值的判識比較。目前國內在油品類污染鑑識的技術，主要應用的儀器仍以 GC/FID 及 GC/MS 為主，少數單位 (如中油採採所) 則擁有更精密與更複雜之分析儀器設備 (如 GC/IRMS 等)，以因應業務執行上之需求。但分析技術的選擇需考量未來國內環境法醫鑑識技術執行者應用該技術的超作簡易性及儀器的廣泛性，以適應環境管理者的需求。

3.2.1 建立生物指標化合物及分析技術

依照國內現行公告方法進行油品分析，並無法將脂肪烴、芳香烴及 N、S、O 化合物分離，因此生物指標化合物並不易尋找，因此本研究參考「海域油污染生物指標檢測技術建立(1/2)」(吳，2008)的前處理方式，嘗試建立樣品前處理分離技術，將前述化合物分離，干擾應能降低，(圖 3-2)，針對柴油樣品進行分離。將分離的結果進行分析，以從分析結果中來挑選特徵指標化合物(表 3-1)，並彙整圖譜類型。常用生物指標多出現於原油中，因原油的碳數範圍完整，較容易偵測到及作後續之應用，汽油產品可能無法適用，本研究進行評估柴油中生物指標出現頻率及種類，以作為油品來源鑑識之用。

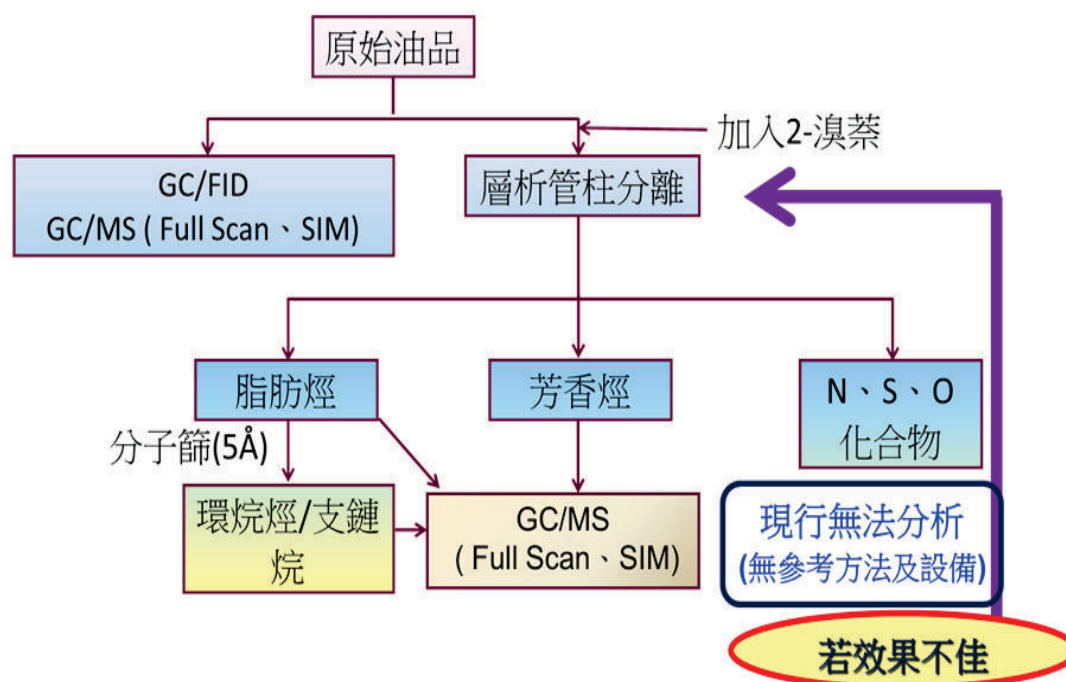


圖 3-2. 建立樣品前處理分離技術（資料來源：吳及高，2008）

表 3-1. 常用生物指標

Compound	Quantification Ion
芳香烴化合物	
alkyl-dibenzothiophene	m/z 212 、 226
alkyl- phenanthrenes	m/z 206 、 220
Methyl dibenzothiophene	m/z198
生物指標化合物	
雙環類倍半萜烷分析	m/z 123
類二萜烷	m/z 123
多環類倍半萜烷分析	m/z 191
規則性類固烷	m/z 217 、 218
重排性類固烷	m/z 217 、 259
單芳香環類固烷	m/z 253
三芳香環類固烷	m/z 231

3.2.2 指標化合物比值分析

油品分析完後，解析化學指紋、生物指標指紋，以及應用半定量方式計算比值，篩選出試用之特徵因子比值。用於鑑定的診斷比值，主要是能夠反映出不同油品間的差異，並且在環境中較為穩定，且不受到微生物降解或風化反應。

3.3 建立柴油及航空燃油油品基本資料庫

剖析污染源成份及了解其污染物宿命及傳輸機制，對石化污染場址整治復育有相當助益，本計畫針對國內石化污染場址常見之污染源-航空燃料用油及柴油，進行成份分析，探討航空燃料用油中目標污染物成份，及柴油中目標污染物成份，以了解其對土壤及地下水環境可能造成的污染潛勢。因此本研究執行下列工作建立環境法醫鑑識技術相關的分析技術及資訊。

本階段工作除彙整過去油品組成成分、物理及化學特性、層析圖譜等相關研究，並進行實驗分析，分析國內兩種不同廠牌柴油及航空燃油(Jet A1 及 JP-8)油品的分子量及密度，此部分結果包含柴油及航空燃油組成成分、物理及化學特性、層析圖譜等特性資料均納入可參考之資料庫。

3.3.1 油品成分分析及分析方法建立

本研究使用台灣中油(CPC)及台塑台亞石油(FOR)兩家直營加油站的 B2 超級柴油，航空燃料用油 Jet A1 及 JP-8 來自台灣中油，油品以 1 公升附鐵氟龍墊片之暗色玻璃瓶盛裝，若未能立即分析，則先存放於 4°C 環境，於 48 小時完成分析，由冰箱取出之待分析物，皆須在室溫下回溫 30 分鐘。油品成份分析而取得下列參數：

A. 各油品碳數範圍、分子量及密度值測定

利用不同的石油化合物會因沸點不同而產生不同的滯留時間，依照化合物波峰出現的先後次序來判斷其為何種化合物。本研究使用氣相層析儀/質譜儀 (HP 6890/5973, Agilent, USA) 進行石油化合物定性及定量分析，所使用的分離管柱(HP-5ms, Agilent, USA)材質為 5% phenyl methylpolysiloxane，內徑 0.32mm，管柱壁厚度 0.25 μ m，60 公尺長，攜帶氣體為高純度氮氣。

以 GC/MS 樣品圖譜與烷類的 C₅-C₄₀ 之圖譜作比較，利用相同的滯留時間定性出相對的化合物碳數，以積分面積得出化合物所佔的面積百分比，藉由烷類通式 C_nH_{2n+2}，再以其所佔面積比例乘以通式所得出的分子量，逐步估計得出各油品的平均分子量，其實驗步驟如下：

- a. 製作稀釋五倍之各油品樣品，取 20 mL 油品，加入容量為 100mL 定量瓶中，再以二氯甲烷加至定量瓶中進行稀釋，直至標線為止，取出適量轉置 2 毫升樣品瓶中，加蓋以 GC/MS 進行分析，若未能立即分析，則存放於 4°C 的冰箱中保存。
 - b. 以 GC/MS 進行 C₅-C₄₀ 標準品分析，得出 C₅-C₄₀ 之所需滯留時間，其 GC/MS 設定如下：起始的溫度為 32°C 維持 5 分鐘，接著每分鐘上升 1°C 到達 40°C，於該溫度維持 1 分鐘，再以每分鐘上升 10°C 的升溫條件到達 100°C，於該溫度維持 1 分鐘，最後以每分鐘上升 10°C 的升溫條件到達 280°C，於該溫度維持 10 分鐘，依此升溫模式，樣品分析共需 49 分鐘。
 - c. 由以上步驟(b)所得出之 C₅-C₄₀ 標準品層析圖譜與稀釋五倍之各油品層析圖譜作一對照，個別算出碳數範圍為 C₃-C₅，C₅-C₇，C₇-C₈，C₈-C₁₀，C₁₀-C₁₂，C₁₂-C₁₄，C₁₄-C₁₆，C₁₆-C₁₈，C₁₈-C₂₀，C₂₀-C₂₂，C₂₂-C₂₄，C₂₄-C₂₆，C₂₆-C₂₈，C₂₈-C₃₀，C₃₀-C₃₂，及 C₃₃ 間所佔油品成分的波峰面積，求得各油品碳數範圍分布比例。
 - d. 將各個區塊間的波峰面積乘以各個區塊分子量，得出個別油品成份平均分子量。
 - e. 將所得出之個別油品成份分子量乘以所佔百分比及相加總，所得出數據即為各油品之分子量(MW)。
 - f. 以微量天平秤取容積 10mL 之各油品重量。
 - g. 將各油品重量除以體積，得出密度值 (ρ_0)。
- B. 柴油目標污染物濃度測定

製作稀釋 100 倍之柴油樣品，取 0.5mL 油品，加入至容量為 50mL 的定量瓶中，以二氯甲烷加至定量瓶中進行稀釋直至標線為止，再取出適量至 2mL 樣品瓶中，加蓋以 GC/MS 直接注射樣品分析，依照層析圖譜得出柴油油品中 PAHs 所佔濃度值。柴油分析中 GC/MS 的設定使用非分流進樣，管柱流速 1mL/min，注射口 250°C，掃描範圍 50-550 amu，倍增器電壓 2294eV。GC/MS 溫度設定，起始溫度 50°C 維持 2 分鐘，接著每分鐘上升 20°C 到達 130°C 維持 3 分鐘，再以每分鐘上升 12°C 的升溫條件到達

180°C，再以每分鐘上升 7°C 的升溫條件到達 275°C，最後以每分鐘上升 1°C 的升溫條件到達 280°C 並維持 10 分鐘，依此升溫模式，柴油樣品分析共需 42 分鐘。B2 柴油中目標污染物選擇包括多環芳香族氫化合物(PAHs) 及 biomarkers。

C. 航空燃油目標污染物濃度測定

製作稀釋 100 倍之航空燃油，取 0.5mL 油品，加入至容量為 50mL 的定量瓶中，以甲醇加至定量瓶中進行稀釋直至標線為止，再取出適量至 2mL 樣品瓶中，加蓋以 GC/MS 直接注射樣品分析，依照層析圖譜得出航空燃油中 VOCs 所佔濃度值。航空燃油分析中 GC/MS 的設定使用非分流進樣，管柱流速 1mL/min，注射口 200°C，掃描範圍 50-550 amu，倍增器電壓 2082eV。GC/MS 溫度設定，起始溫度 35°C 以每分鐘上升 2°C 到達 70°C，接著每分鐘上升 4°C 到達 100°C，再以每分鐘上升 8°C 的升溫條件到達 170°C，最後以每分鐘上升 6°C 的升溫條件到達 220°C 並維持 2 分鐘，依此升溫模式，樣品分析共需 44 分鐘。

3.3.2 航空燃油中目標污染物在水相中分布情形

本研究進行分布實驗，推論目標污染物在有機相及水相的分布係數(partition coefficients, K_{fw})，比較目標污染物在航空燃油與其他油品分布行為的異同，並建立油品組成成分、物理及化學特性、層析圖譜基本資料庫。

欲了解不同油品中目標污染物與水相之間的分布情形，本實驗先針對 Jet A-1 及 JP-8 進行 12 小時、24 小時批次實驗，求得目標污染物於水中之最佳平衡時間以利後續實驗參照。

1. 航空燃油中 VOCs 分布平衡時間探討

本實驗目的為評估航空燃油中 VOCs 分布至水相之平衡時間，實驗方法為將航空燃油與水以 1:10 比例裝入 25mL 樣品瓶中，以 100rpm 分別震盪 12 以及 24 小時後，將上層油相以玻璃吸管吸除，並取下層水相之樣品以適當稀釋倍數稀釋後，先使用吹氣捕捉方式處理後，進入氣相層析儀/質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometry, GC/MS)中分析其水相濃度，並選定適當平衡時間，以供後續實驗使用。

2. 航空燃油中 SVOCs 分布平衡時間探討

本實驗目的為評估航空燃油中 SVOCs 分布至水相之平衡時間，實驗方法為將航空燃油與水以 1:10 比例裝入 2000mL 玻璃製下口瓶內，以 100 rpm 分別震盪 12 以及 24 小時後，開啟下方取水閥取出其水相部分，依美國環保署 Method 625 方法進行萃取後，使用 GC/MS 分析其水相分布濃度，並選定適當平衡時間以供後續實驗使用。水相中 SVOCs 萃取步驟如下：

(1) 酸性萃取

- a. 量取 500 mL 水樣，加入適量的硫酸使 pH 值小於 2。
- b. 將 pH 值小於 2 的水樣倒入分液漏斗後，緩緩加入 60 mL 的萃取溶劑(二氯甲烷)，蓋上分液漏斗上方的磨砂玻璃瓶蓋。
- c. 以雙手連續劇烈搖晃分液漏斗兩分鐘，使水樣和萃取溶劑能充份混合，其主要目的為使水樣中石化污染物溶解至萃取溶劑中，而當連續劇烈搖晃分液漏斗時，必須約每隔 30 秒打開分液漏斗上方的磨砂玻璃瓶蓋，讓瓶內的萃取溶劑蒸氣釋放出來，以免蓄積過多萃取溶劑蒸氣造成分漏斗內部樣品不慎噴出瓶外。
- d. 連續劇烈搖晃分液漏斗兩分鐘，將分液漏斗於鐵架上靜置 15 分鐘，並須先打開分液漏斗上方的磨砂玻璃瓶塞，使不同比重的水和萃取溶劑分層。
- e. 靜置後打開分液漏斗下方的鐵氟龍開關，以三角錐瓶收集下層萃取液，再使用無水硫酸鈉過濾萃取液以達去水功能。
- f. 重複步驟 b 至 e 三次。
- g. 將三次反覆萃取所得的萃取液，以真空減壓濃縮裝置，將其體積濃縮至 5-10mL，再利用氮氣吹至 1mL 定量後移至樣品瓶內。

(2) 鹼性萃取

使用氫氧化鈉調整水樣 pH 值大於 12，其後步驟與酸性萃取方法相同。

3.3.3 分布行為實驗

探討物質分布行為可用來了解疏水性有機物於兩相液體(水相及非水相)之間的平衡分布情形。首先進行油品成分分析，可了解油品中目標污染物在有機相分布情形，再進行目標污染物於有機相與水相之分布實驗，可得知油品中目標污染物於水相分布情形，以下就實驗流程做詳細說明。

1. 航空燃油中 VOCs 濃度測定

本實驗分析民用航空航空燃油 Jet A-1 及軍用航空航空燃油 JP-8，為確保實驗數值符合品管要求，樣品將以分段方式稀釋油品，實驗流程為先取 1mL 油品，以甲醇定量至 100mL 的定量瓶中，配置成一百倍之稀釋航空燃油樣品，再取一百倍之稀釋航空燃油樣品 1mL，以甲醇定量至 20mL，配置完成後取適量樣品至 2mL 樣品瓶中，加蓋後以 GC/MS 直接注射方式分析，依照層析圖譜得出航空燃油中 VOCs 濃度值。

2. 航空燃油與水相之 VOCs 分布實驗

本實驗使用 Jet A-1 及 JP-8 油品進行分布行為實驗，實驗方法為航空燃油與水以 1:10 比例裝入 25mL 樣品瓶中，以 100rpm 震盪 12 小時後，將上層有機相以玻璃吸管吸除，並取下層水相之樣品以適當稀釋倍數稀釋後，先使用吹氣捕捉方式處理後進入 GC/MS 中分析水相中 VOCs 的濃度。

3. 航空燃油 SVOCs 濃度測定

本實驗分析 Jet A-1 及 JP-8，分析方法為取 1mL 油品，以二氯甲烷定量至 100mL 定量瓶中，配置成一百倍之稀釋航空燃油樣品，再取出適量至 2mL 樣品瓶，加蓋以 GC/MS 直接注射方式分析，依照層析圖譜得出航空燃油中 SVOCs 濃度值。

4. 航空燃油與水相之 SVOCs 分布實驗

本實驗使用航空燃油進行分布實驗，實驗方法為航空燃油與水以 1:10 比例裝入 2000mL 玻璃製下口瓶內，以 100rpm 震盪 12 小時後，開啟下方取水閥取出其水相部分，再依美國環保署 Method 625 方法進行萃取後，使用 GC/MS 分析水相中 SVOCs 的濃度。

3.3.4 污染物在有機相-水相兩相間的分布行為原理

物質分布行為(partitioning behavior)是說明非極性有機物質在兩個不同的相中會達到分布平衡的狀態。可以區分為物質在空氣和水中的分布、水中和自然界固體(例如：土壤、底泥、懸浮顆粒等)的分布，或者是兩種不互溶的液體如有機溶劑和水中的分布行為，以及物質在水中和生物兩相之間的分布。

本研究為探討非極性有機物質在有機相與水相中的分布行為研究，可用下列的公式表示(Schwarzenbach et al., 2003)：

$$K_d = C_{o,e} / C_{w,e} \text{ (mole/L}_{o,e} \times L_{w,e} / \text{mole)} \quad (1)$$

K_d ：溶質在兩相間的分布係數(partition coefficient)

$C_{o,e}$ ：平衡狀態下，化合物在有機相中的平衡濃度

$C_{w,e}$ ：平衡狀態下，化合物在水相中的平衡濃度

當一物質的 K_d 值越大表示該物質的水溶解度越低，疏水性越高，在兩不相溶的液態相中，不易由有機相分布到水相中。

從化學動力學的角度來看，所謂的化學平衡是指在水溶液與有機溶液中的化學位能(chemical potentials)是相等的，在此平衡狀態下，根據拉午耳定律，可以用下列方程式來表示有機溶質在水中與有機相中的情形(Schwarzenbach et al., 2003)：

$$\gamma_o X_o = \gamma_w X_w \quad (2)$$

X_o ：溶質在有機相中的莫耳分率

X_w ：溶質在水相中的莫耳分率

γ_o ：溶質在含有飽和水的有機相中的活性係數(activity coefficient)

γ_w ：溶質在含有飽和有機相水溶液中的活性係數

在理想的情況下，可以建立兩種假設：

1. 水相中其他種組成成分的存在彼此間是互不干擾的。
2. 溶質在有機相中形成理想溶液，即 $\gamma_o = 1$ 。

在此假設下，可將此公式化簡為：

$$X_w = X_o \times 1 / \gamma_w \quad (3)$$

假設溶質 X 在水相中的溶解度(S_x)約等於 $1 / \gamma_w$ ，即為 $1 / \gamma_w = S_x$ ，得出：

$$X_w = X_o S_x \quad (4)$$

藉由 $C_w^{\text{sat}} = S_x/V_w$ ，得出：

$$S_x = C_w^{\text{sat}} V_w \quad (5)$$

其中 C_w^{sat} 為化合物在水相中的飽和濃度， V_w 為溶質在水相中的體積，所以

可將公式(4)改為 $X_w = X_o C_w^{\text{sat}} V_w$ ，得出

$$X_w/V_w = X_o C_w^{\text{sat}} \quad (6)$$

此溶液充分地被稀釋，在平衡狀態下依據拉午耳定律可以得到：

$$C_{w,e} = X_o S_1 \quad (7)$$

X_o 為溶質在有機相的莫耳分率， S_1 為純液態溶質在水中的溶解度 (mole/L)

假設此溶液是在理想的情況之下，由公式(1)可以導出：

$$K_d = C_{o,e}/X_o S_1 = (\rho_o/MW_o) / S_1 \quad (8)$$

ρ_o 為有機溶劑的比重 (g/L)， MW_o 為有機溶劑的平均分子量 (g/mole)

取對數值可以得到：

$$\log K_d = -\log S_1 - \log(MW_o/\rho_o) \quad (9)$$

K_{fw} : 溶質在油品與水間的分布係數(分布實驗求出)

S : 溶質在水溶液中的溶解度(文獻資料中查出)

MW : 油品分子量(油品分析實驗求出)

ρ_o : 油品密度(油品量測獲得)

對於在常溫下非以液體形式而以結晶狀存在的化合物，可以熱力學來修正 S_1 得出：

$$\log S_1 = \log S_w + \Delta H_f (T_m - T) / 2.303RT_m T \quad (10)$$

其中 S_w 為溶質結晶狀在某一特定的溫度 $T(^{\circ}K)$ 下的水溶解度(mole/L)， ΔH_f 為熔化熱(Kcal/mole)， ΔT_m 為熔點 ($^{\circ}K$)， R 則為氣體常數(8.314J/mole · K)。

3.3.5 分布係數計算

1. 航空燃油與水相之 VOCs 分布係數

將油品分析中所得各 VOC 化合物濃度扣除分布實驗後該化合物在水相中濃度後，除以分布實驗後所得該 VOC 化合物在水相中濃度，便可計算出特定化合物在有機相與水相間之分布係數(K_{fw})數值。

2. 航空燃油與水相之 SVOCs 分布係數

將油品分析中所得各 SVOC 化合物濃度扣除分布實驗後該化合物在水相中濃度後，除以分布實驗後所得該 SVOC 化合物在水相中濃度，便可計算出該化合物在有機相與水相間之分布係數(K_{fw})。

3.4 油品受風化程度影響之研究

因油品洩漏至地下環境後，受到地下環境中微生物相、有機質含量、土壤質地、pH 值、CEC 值及含水率等因子之影響，而有不同的風化程度，其中以受微生物的影響最為顯著。本研究進行洩漏油品受風化程度，包括揮發、風化以及微生物分解作用等之影響研究，以評估不同作用對油品風化程度之影響與關鍵影響因子，並建立其風化之後的相關指紋圖譜資料庫。另外，由於國內主要的油品供應商即為中油與台塑兩家公司，如發生污染洩漏案件需要進行責任釐清時，受污染土壤可能已同時含有兩家油公司之油品，故針對兩種油品混合時受風化程度之影響，建立其風化之後的相關指紋圖譜資料庫。評估蒸發作用對油品及油品污染土壤之影響之研究工作如下所述。

蒸發作用是在油品洩漏後的短時間內主要的風化過程(數小時到幾天)，特別是對於輕質石油產品。本實驗以人為污染的方式製備柴油污染土壤，以 1000g 土壤搭配 20mL 柴油之方式，進行蒸發作用試驗。

實驗設計分別將油品及油品污染土壤置於自然狀態下(常溫及常壓)，變因參數為時間，風化期程 0 天、1 個月、3 個月、6 個月、及 12 個月後分析，另外將 2000、2002、2003、2005 年老舊柴油污染土壤進行分析。柴油中設定目標污染物包括多環芳香族氫化合物(PAHs)及 TPH_d。製作稀釋 100 倍之柴油樣品，取 0.5mL 油品，加入至容量為 50mL 的定量瓶中，以二氯甲烷加至定量瓶中進行稀釋，再取出適量至 2mL 樣品瓶中，加蓋以 GC/MS 直接注射樣品分析。土壤中 PAHs 含量測定，取 5 克土壤以 20 mL 1:1(v/v) 比例的二氯甲烷經水平震盪方式連續萃取 (sequential extraction) 三次，萃取液經離心分離及清除雜質程序後，以氣相層析質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)，分析目標污染物濃度。依據結果評估蒸發作用對油品及油品污染土壤之影響，分析油品的損失。

3.5 建立鑑識流程及鑑識指標化合物

3.5.1 建立油品污染場址鑑識流程

本研究綜合上述研究成果提出油品污染分析鑑定相關流程，初擬架構流程將分為三階段，第一階段鑑別的目的，主要是要判別場址是受何種型態的油品污染，或是分析的標的物屬於何種油品種類。因此藉由分析步驟中取得 GC/FID 層析圖譜、樣品中個別化合物濃度、總石油碳氫化合物濃度(TPH)與碳優指數(carbon preference index, CPI)等，便能初步研判分析樣品屬於何種油品類型，但倘若需要鑑別同一種油品在不同供應商之間的差異，則需進入下一階段判識。

在第一階段確認污染油品的類型後，便可對照國內油品的供應情形，進行第二階段油品供應來源之鑑別。第二階段建議採用 GC/MS 分析，利用質譜儀使分析物碎裂得到更多離子碎片波峰，因此對於分析物在結構的判定可以提供相當豐富的訊息，後續利用特定的生物指標化合物與芳香烴化合物進行質荷比的篩選，再研判是否能區分比對樣品與污染樣品間之差異性。倘若比對樣品與污染樣品在排除風化條件下仍無法鑑別，便需進入到第三階段鑑別之分析流程。

鑑別流程的第三階段，是根據第二階段特定化合物之質荷比圖譜中，計算出特定化合物的比值進行比較分析，藉此更明確的研判比對樣品與污染樣品的差異性。目前國內的市售油品，為應環境法規的要求將油品中的硫含量降低外，於 2007 年起添加乙醇汽油，2008 年 7 月 15 日起車用柴油全面添加 1%生質柴油(B1)，2010 年 7 月 1 日起車用柴油全面添加 2%生質柴油(B2)。另外四乙基鉛也是國內曾使用過添加劑，然而臺灣地區為降低鉛污染，自 1988 年開始要求降低汽油中含鉛量，並部分供應無鉛汽油，至 2000 年全面供應無鉛汽油。因分析上述添加物項目出現與否，亦可以提供做為在洩漏年代上判定的參考依據，本計畫依據上述原則建立鑑識流程。

3.5.2 建立污染源指紋鑑定之指標

鑑定油品污染物來源之依據，其可分成兩個部份為：主要指標及次要指標，主要指標包含圖譜鑑別及碳數範圍；次要指標則包括碳優指數(carbon preference index, CPI)、低分子量(Low molecular weight, LMW)/高分子量(High molecular

weight, HMW)、風化指標(Weathering Index, WI)及兩化合物間的比例。規畫之污染源指紋鑑定之指標參數如下。

1. 圖譜之鑑別

本研究利用不同的污染物會產生不同圖譜之原理，使用 GC/MS 對於分析污染場址之 core sample 進行定性分析。首先使用 USEPA Method 8270 作為初步的篩檢(Morel et al., 1991; Nadim et al., 2000; Wang and Fingas, 2003)，其包括三個部分：

(a) 圖譜位置(Presence)

不同的污染物會因沸點不同而產生不同的滯留時間，利用化合物 peak 出現的先後來判斷其為何種化合物。首先須要先觀察污染物是否存在，樣品使用 GC/MS 分析，假如層析圖譜顯示除溶劑 peak 外並無其它化合物之 peak 出現時，其結果顯示沒有化合物存在(Senn and Johnson, 1987)。

(b) 圖譜種類(Type)

建立一個分析方法同時使用於製作檢量線及樣品分析，以樣品圖譜與標準品圖譜做比較，利用相同的滯留時間定性出化合物種類，經由定性分析可以確認可能的化合物的種類及來源(Philp, 1994)。圖譜中所出現許多無法分離之重疊 peak 稱之為 UCM，UCM 所代表是在儀器尚無法分開的複雜物種，可能是石油中一些較難被生物降解的化合物，或是風化後的石化污染產物(Senn and Johnson, 1987)。

(c) 化合物濃度(Concentration)

化合物濃度測量藉由比較樣品與標準品中成份的 peak area，因標準品的濃度是已知的，所以利用積分面積定量出污染的濃度，因此樣品濃度可以經由 peak area 比例估算，利用濃度變化及擴散模式推估污染來源(Senn and Johnson, 1987)。

2. 碳數範圍

由於石化產品是經由沸點不同煉製而成，因此不同的石化物含有不同碳數範圍的化合物，例如：汽油為 C₄至 C₁₂及柴油為 C₈至 C₂₁，影響物化特性的因素主要為化合物中碳原子數目，例如：揮發性和溶解性與化合物的碳數和

沸點是呈現相反關係，因此了解污染物之碳數範圍有助於辨識污染種類及評估造成的環境衝擊(謝，1999; Ashley et al., 1994)。

3. 兩化合物比值

前人研究指出物種的比例可以用來決定地表石化污染可能的滲漏來源(Senn and Johnson, 1987; Ashley et al., 1994; Roques et al., 1994)，將 core sample 經定性及定量分析後，可以得知化合物種類和濃度，利用不同指標化合物的比例來作為污染源判斷方法之一，建立判定指標有助了解石化物的風化(weathered)機制(Roques et al., 1994; Vandermeulen et al., 1994; Wang et al., 1998)藉此判斷污染場址之地表可能的滲漏來源及所受污染為新或舊之污染來源。

4. 風化指標

利用特定偶數直鏈狀碳化合物總和比值來作為判斷之參考指標，由於 C_8 至 C_{14} 比 C_{22} 至 C_{28} 較易受風化影響而減少，因此可以用來判斷污染物受風化程度，做為判斷污染齡之用。當所得之值相較於其他受風化污染物低時，表示該污染物受到大範圍程度之風化，即為存在較長時間之老舊污染。其總和比值方程式如下：

$$WI = (n-C_8 + n-C_{10} + n-C_{12} + n-C_{14}) / (n-C_{22} + n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28})$$

5. 碳優指數

將直鏈狀碳氫化合物區分成奇數和偶數碳兩個部分，分別將其中所含之化合物相加求其總和，再換算求得兩碳數範圍之比值。主要用以鑑別石化物的來源，當環境受石油或其他油類污染時，分析結果會顯示奇數碳與偶數碳相等的趨勢($CPI \approx 1$)(Wang et al., 1994; Leal-Granadillo et al., 2000)。化合物相加總和方程式如下：

$$CPI = (\text{sum of odd n-alkanes}) / (\text{sum of even n-alkanes})$$

第四章、結果與討論

針對國內常見油品產生之土壤及地下水污染，本計畫擬建立柴油及航空燃油等油品基本資料庫(包含成分、物化特性、圖譜)，整合各式油品污染場址的相關環境法醫鑑識分析技術，並且建立柴油污染污染鑑識指標化合物及參數，評估風化過程對柴油油品化學指紋及鑑識影響，從而建立柴油污染場址環境法醫鑑識流程。

4.1 建立柴油及航空燃油油品基本資料庫

本階段工作除彙整過去油品組成成分、物理及化學特性、層析圖譜等相關研究，並進行實驗分析，分析國內兩種不同廠牌柴油及航空燃油(Jet A1 及 JP-8)油品之分子量及密度，此部分結果包含柴油及航空燃油組成成分、物理及化學特性、層析圖譜等特性資料均納入可參考之資料庫。此外由於國內航空站土壤及地下水污染調查及軍事基地及油庫調查結果，均顯示在土壤及地下水環境中可能出現航空燃油，本計畫針對航空燃油進行組成成分化合物在有機相與地下水相間的分布試驗，了解航空燃油洩漏時，目標污染物在地下水可能出現之濃度範圍，進而能有利於未來發生航空燃油洩漏時，有效推估污染濃度範圍及污染潛勢，以利選定整治方法，降低對環境之風險，也可彌補此資訊缺口。以下將分別就各油品之分析結果作一說明。

4.1.1 柴油油品分析

將台灣中油及台塑台亞石油兩家公司的 B2 柴油分別以 GC/MS 進行分析，由柴油圖譜可發現化合物滯留時間皆出現在 70 分鐘以前(圖 4-1)，且大多化合物出現在 C₂₈ 之前。利用層析圖譜積分各柴油的圖譜波峰面積，可得出各油品中所有化合物所佔面積百分比，參照已知一系列直鏈烷之滯留時間，可由各區段所佔面積百分比進行推估由一系列直鏈烷所分割之各區段重量百分比，歸納得出表 4-1，而由表中可發現柴油成分大多分布在 C₂₆ 之前，其中組成分面積百分比為 1% 以下忽略不計，得知台灣中油及台塑台亞石油兩家公司的 B2 柴油碳數分布範圍為 C₈-C₂₆。

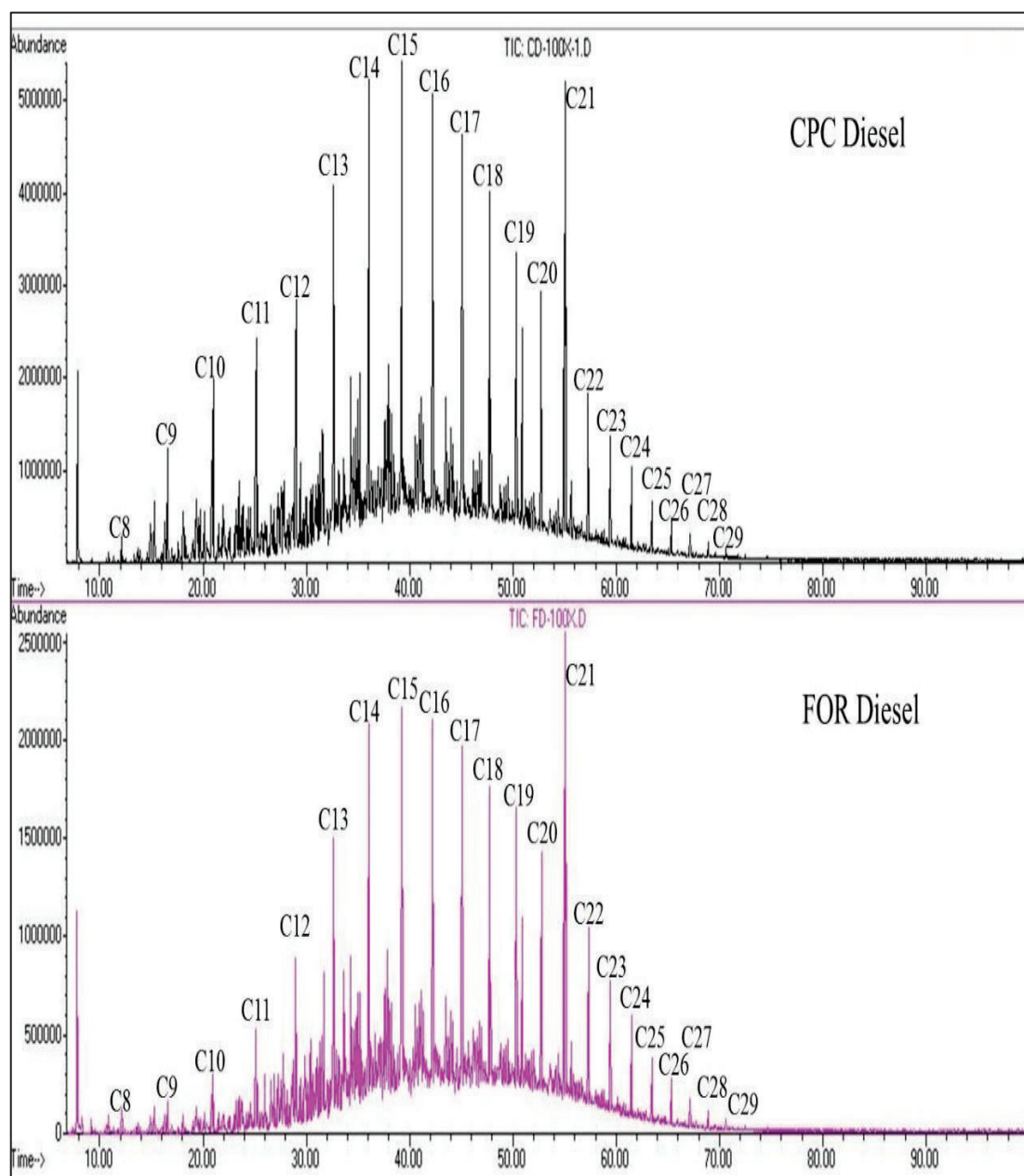


圖 4-1. 市售中油、台塑 B2 柴油樣品定性分析之層析圖譜

表 4-1. 市售柴油的碳數分布範圍及平均分子量

	Former Study- CPC ^a (fossil diesel)	Former Study- FOR ^a (fossil diesel)	CPC (B2 diesel)	FOR (B2 diesel)
碳數範圍	面積百分比(%)			
Below C ₈	0.26	0.29	0.62	0.28
C ₈₋₁₀	1.62	1.33	3.79	1.66
C ₁₀₋₁₂	6.92	5.56	8.64	5.60
C ₁₂₋₁₄	14.98	18.67	16.46	16.56
C ₁₄₋₁₆	20.44	20.51	22.15	22.19
C ₁₆₋₁₈	17.95	18.16	18.85	19.50
C ₁₈₋₂₀	13.47	12.87	14.24	16.45
C ₂₀₋₂₂	10.53	9.67	9.53	11.67
C ₂₂₋₂₄	6.86	6.13	4.25	4.82
C ₂₄₋₂₆	3.96	3.5	1.22	1.07
C ₂₆₋₂₈	1.78	1.95	0.21	0.19
C ₂₈₋₂₉	0.8	0.89	0.05	
C ₂₉₋₃₀	0.34	0.38		
C ₃₀₋₃₂	0.08	0.08		
Molecular weight (g/mole)	242	240	227	234

^a 賴，2008

國內的 B2 柴油碳數分布範圍為 C₈-C₂₆，此與前人得出柴油中組成為 C₈-C₂₁ 略不同(Potter and Simmons, 1998)，顯然目前國內使用之 B2 生質柴油，其重質烷類比例略多，造成碳數分布範圍較廣。比較 B2 生質柴油與 2008 年測定傳統柴油碳數分布範圍，發現傳統柴油其碳數分布範圍較廣為 C₈-C₂₈，傳統柴油添加生質柴油後其造成重質高碳數烷類比例相對降低。

前人得出的汽油平均分子量分別為 100-105 g/mole(Cline et al., 1991)，彙整過去推估汽油油品的平均分子量分別為 2005 年之 113-122 g/mole(曾，2005)，2008 年之測值為 118-131g/mole(Chen et al., 2008a)，同時由本研究顯示中油、台塑 B2 柴油平均分子量分別為 227 g/mole 及 234 g/mole，如表 4-1 所示，將其與過去研究所得出傳統柴油分子量為 240-242 g/mole、B1 柴油分子量為 249 g/mole、而 B5 柴油分子量為 251 g/mole 作一對照(Chen et al., 2008b)，可發現 2013 年 B2

柴油其平均分子量低於 2008 年傳統柴油及 B1 與 B5 生質柴油，其差異可能來自於因不同時間及不同原油來源煉製成柴油、及生質柴油成分差異所造成。

4.1.2 航空燃油分析

將 Jet A1 及 JP-8 分別以 GC/MS 進行分析，利用圖譜積分各油品的圖譜波峰面積，可得出油品中所有化合物所佔面積百分比，由圖 4-2 及 4-3 圖譜可發現化合物滯留時間皆在 40 分鐘以前，對照已知直鏈烷之滯留時間，可發現 Jet A-1 成分滯留時間大多在 C₁₈ 之前，將成分面積百分比為 1% 以下忽略不計，可得到 Jet A-1 民用航空燃油其碳數分布範圍為 C₇-C₁₈，而 JP-8 成分大多在 C₁₄ 直鏈烷之滯留時間之前出現，得到 JP-8 軍用航空燃油其碳數分布範圍為 C₇-C₁₄。由表 4-2 可得出 Jet A-1 及 JP-8 分子量分別為 161 及 147g/mole，將其與國外研究 JP-8 分子量為 180g/mole 作比較(McDougal et al., 2000)，可發現目前國內使用之軍用航空燃油 JP-8 其分子量較低。

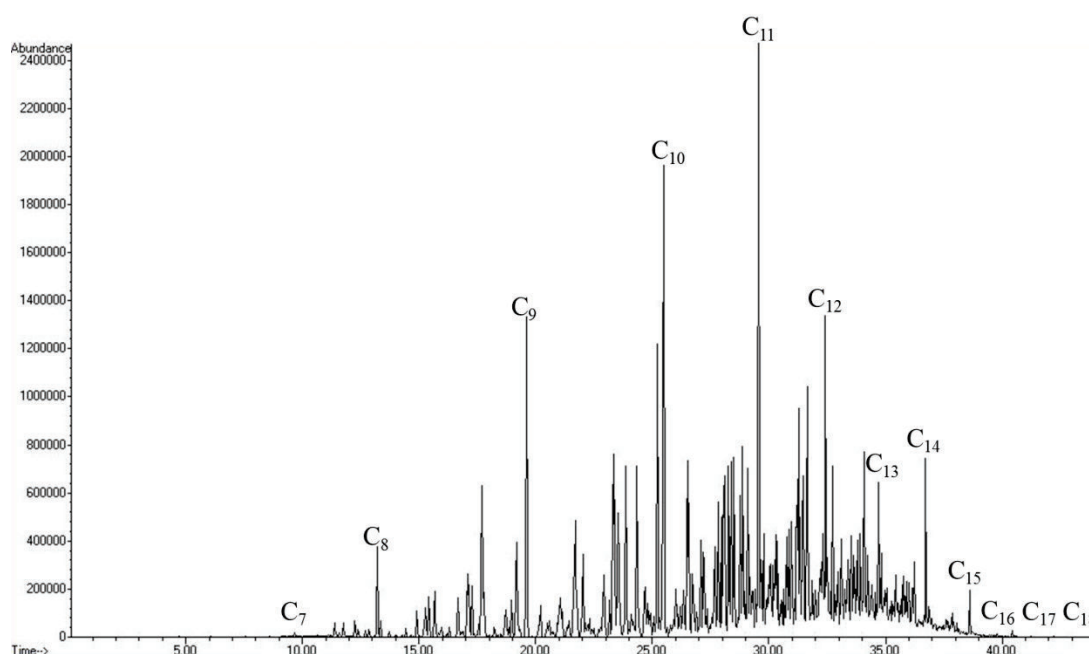


圖 4-2. Jet A-1 樣品定性分析之層析圖譜

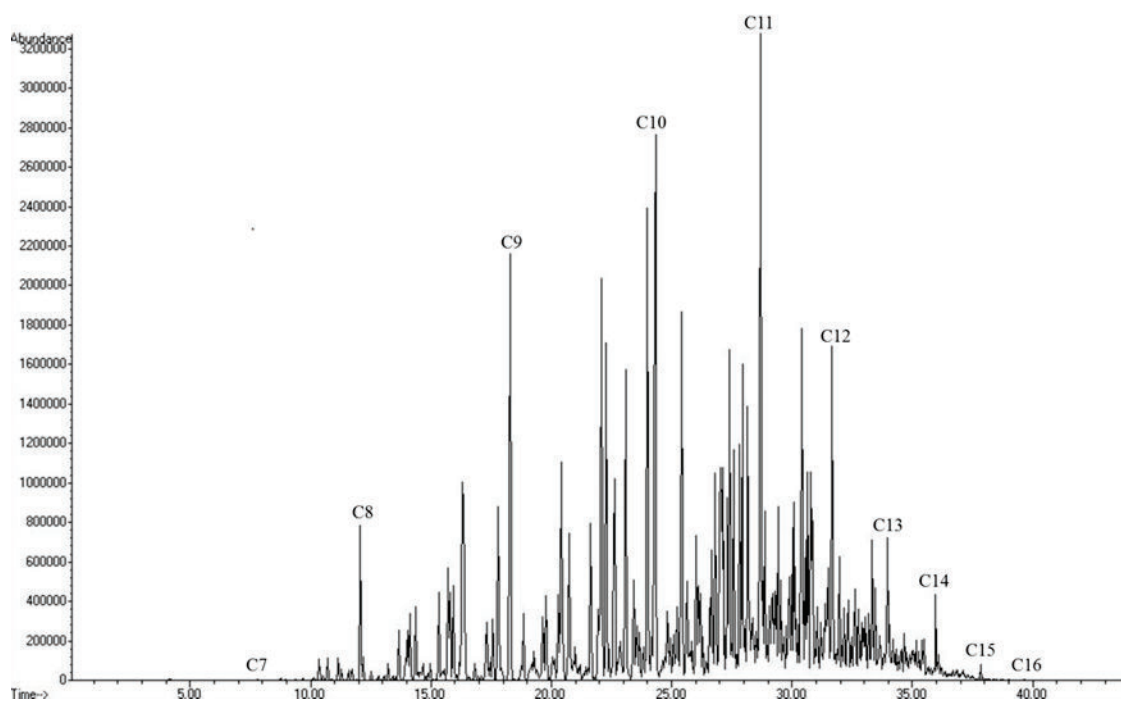


圖 4-3. JP-8 樣品定性分析之層析圖譜

表 4-2. Jet A-1 及 JP-8 的碳數分布範圍

Carbon range	Jet A-1(%)	JP-8 (%)
C ₇₋₈	2.78	0.86
C ₈₋₁₀	28.4	34.7
C ₁₀₋₁₂	32.8	52.8
C ₁₂₋₁₄	24.0	11.1
C ₁₄₋₁₆	10.4	0.44
C ₁₆₋₁₈	1.49	-
C ₁₈₋₂₀	0.21	-
C ₂₀₋₂₂	0.04	-
C ₂₂₋₂₄	0.01	-
Molecular weight(g/mole)	161	147
Density(g/L)	786	780

4.1.3 探討目標污染物在航空燃油與水中的分布行為

1. 推估航空燃油中目標污染物分布至水相之平衡時間

當航空燃油與水相接觸時，航空燃油中的目標污染物會分布至水中，在未平衡狀態下接觸時間長短會影響目標污染物在水相中的濃度，但是當達到平衡狀態時濃度不會有劇烈變化，因此於平衡時間推估實驗中發現當接觸時間為 12 小時，水中目標污染物濃度改變逐漸趨緩，當接觸時間拉長其濃度並未有明顯的差異，另外針對本實驗中之目標污染物多為揮發性化合物，若增加接觸時間可能增加目標污染物的逸散情形，因此在分布實驗中選定 12 小時為最佳平衡時間，作為後續實驗參照。

2. 目標污染物在航空燃油與水中的分布行為

在分布實驗中主要 VOCs 及 SVOCs 在航空燃油中與水相經平衡分布作用之層析圖譜分別如圖 4-4 及 4-5 所示，由圖譜顯示航空燃油中疏水性有機物分布至水相之種類，由於其疏水性因此較有機相為少，其在有機相及水相之濃度列於表 4-3 及 4-4，由表中顯示 Jet A-1 民用航空燃油其目標污染物中主要以 1,2,4-Trimethylbenzene、xylenes (包括 m,p-Xylene 及 o-xylene)、ethylbenzene、1,3,5-Trimethylbenzene 及 n-butylbenzene 所佔濃度較高。至於 JP-8 軍用航空燃油其目標污染物中主要以 1,2,4-Trimethylbenzene、xylenes (包括 m,p-Xylene 及 o-xylene)、ethylbenzene、1,3,5-Trimethylbenzene、n-propylbenzene 及 n-butylbenzene 所佔濃度較高。就兩種航空燃油其目標污染物多數相同，但 Isopropylbenzene、p-isopropyltoluene 及 sec-butylbenzene 僅出現在 JP-8 軍用航空燃油。

本實驗結果可能因不同時段供應商生產之油品原油來源或煉製過程而略有所改變，但以整體環境監測的觀點而言，獲得油品中 VOCs 及 SVOCs 濃度範圍，將有助於掌握航空燃油洩漏時，油品中目標污染物對空氣、土壤及水等各環境介質中之宿命與流布，進而可推估污染物質在各環境介質中污染程度及污染潛勢，以利監測數據之解讀及未來場址整治方法的選定。

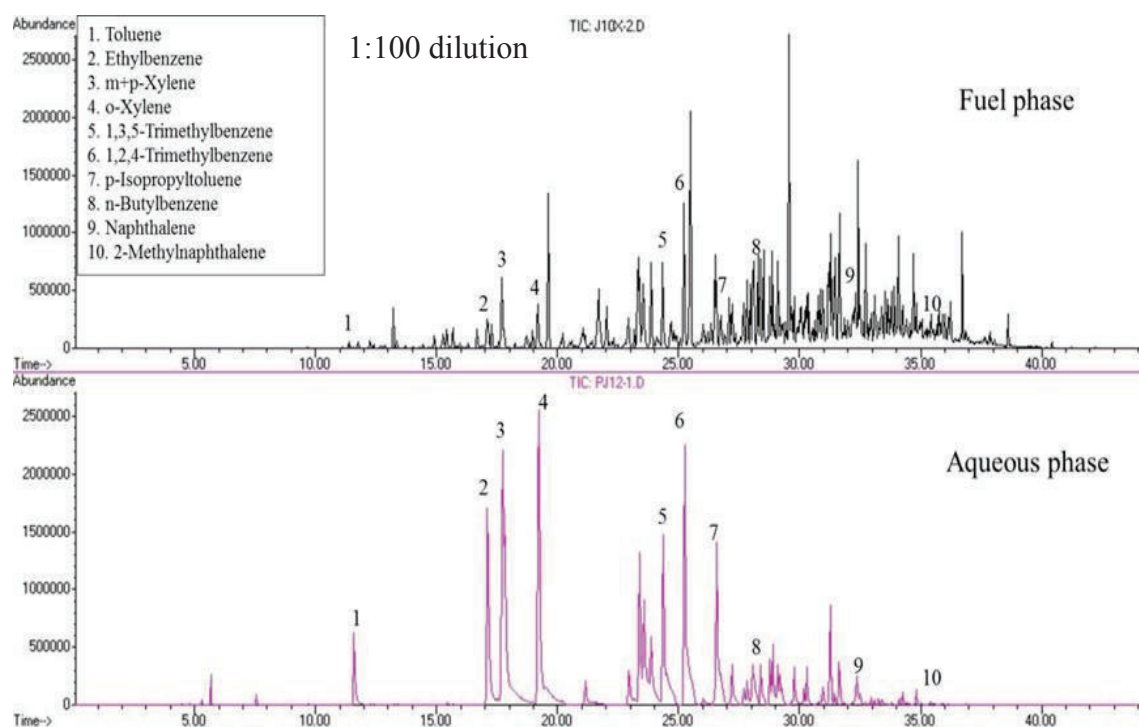


圖 4-4. Jet A-1 目標污染物在平衡分布作用後在有機相及水相之層析圖譜

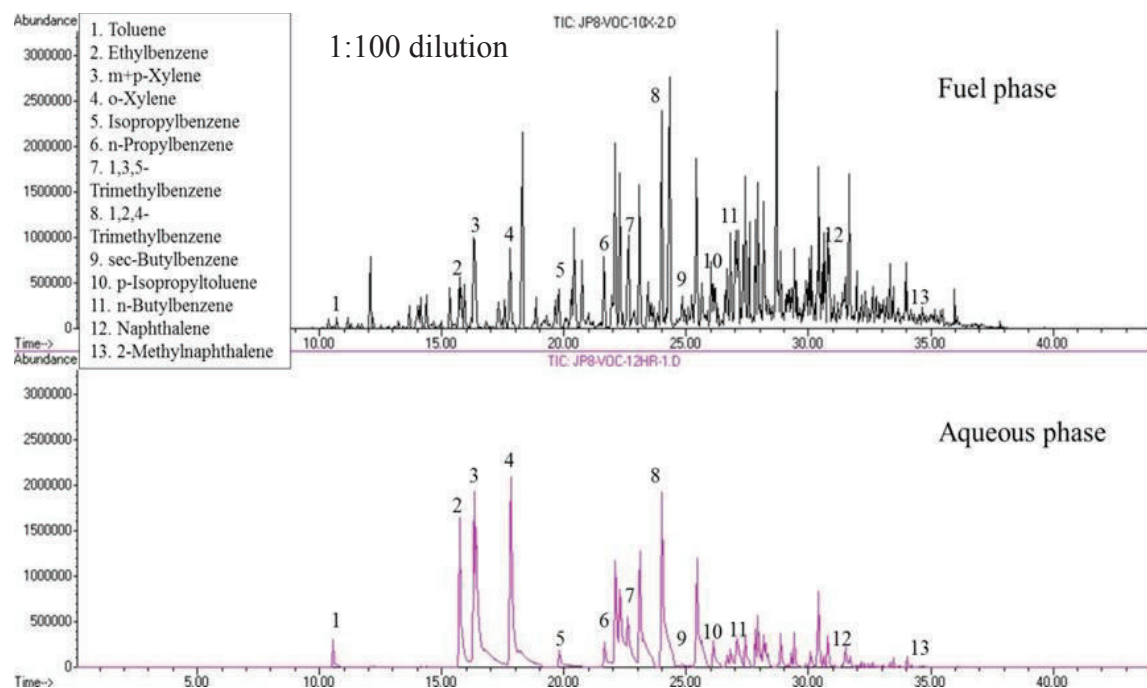


圖 4-5. JP-8 目標污染物在平衡分布作用後在有機相及水相之層析圖譜

表 4-3. Jet A-1 目標污染物在有機相及分布至水相中的濃度範圍

Compound	Jet A-1	
	Neat Jet A-1	Aqueous phase
Toluene	246(183–289)	0.536(0.466–0.571)
Ethylbenzene	2906(2153–3297)	2.168(1.900–2.302)
m+p-Xylene	6788(5123–7726)	6.459(5.749–6.907)
o-Xylene	3872(2926–4393)	3.270(3.003–3.461)
1,3,5-Trimethylbenzene	2388(1822–2676)	0.764(0.498–0.847)
1,2,4-Trimethylbenzene	9958(7631–11250)	2.114(1.955–2.247)
p-Isopropyltoluene	1068(977.0–1120)	0.086(0.071–0.107)
n-Butylbenzene	1954(1531–2199)	0.086(0.080–0.093)
Naphthalene	295(275–315)	0.035(0.029–0.040)
2-Methylnaphthalene	130(105–155)	0.005(0.004–0.007)

表 4-4. JP-8 目標污染物在有機相及分布至水相中的濃度範圍

Compound	JP-8	
	Neat JP-8	Aqueous phase
Toluene	110.6(96.50–135.9)	0.103(0.071–0.121)
Ethylbenzene	2891(3414–2711)	0.854(0.840–0.864)
m+p-Xylene	6862(4262–5681)	1.993(1.912–2.056)
o-Xylene	4500(3977–5303)	1.436(1.398–1.458)
Isopropylbenzene	1150(1001–1370)	0.117(0.114–0.120)
n-Propylbenzene	2503(2206–2987)	0.183(0.170–0.198)
1,3,5-Trimethylbenzene	2746(2408–3285)	0.226(0.203–0.249)
1,2,4-Trimethylbenzene	11271(10053–13265)	1.082(1.056–1.110)
sec-Butylbenzene	1011(896.1–1204)	0.021(0.013–0.025)
p-Isopropyltoluene	1316(1173–1571)	0.063(0.061–0.065)
n-Butylbenzene	2135(1907–2554)	0.037(0.027–0.056)
Naphthalene	312.7(292.0–332.0)	0.013(0.012–0.015)
2-Methylnaphthalene	95.33(84.00–106.0)	0.004(0.004–0.004)

3. 目標污染物在有機相與水相之分布係數

航空燃油中目標污染物在有機相(航空燃料油)與水相之分布係數(partition coefficients, K_{fw})，如 3.3.4 節中公式(1)所示，是利用 $K_{fw} = C_o/C_w$ 方程式計算而得，本研究利用物質分布行為了解當地下水受油品污染時，目標污染物在水相中的分布情形。根據分布實驗分析結果得知目標污染物在有機相及水相中濃度後，再將有機相與水相中濃度數值相除，即獲得物質分布係數。而依照 K_{fw} 值的大小可看出該化合物在有機相-水相間的分布情形，舉例來說當 K_{fw} 值愈大時，表示該化合物為疏水性物質，不易分布至水相中；當 K_{fw} 值愈小時，表示該化合物為親水性物質，易分布至水相中。

航空燃油與水之分布實驗所得 K_{fw} 列於表 4-5，比較相同的化合物如 toluene、ethylbenzene、m/p-xylene 及 o-xylene 在有機相(航空燃料油)與水相之分布係數，相較於汽油中目標污染物在有機相與水相之分布係數，Jet A-1 分布係數均較低，而 JP-8 則與汽油中目標污染物之分布係數相近。

表 4-5. Jet A-1 及 JP-8 中目標污染物的分布係數(K_{fw})

K_{fw}	Jet A-1	JP-8
Toluene	449.52	1060.7
Ethylbenzene	1330.6	3375.8
m+p-Xylene	1040.9	3432.8
o-Xylene	1173.9	3122.8
Isopropylbenzene	-	9809.5
n-Propylbenzene	-	13644
1,3,5-Trimethylbenzene	3116.2	12152
1,2,4-Trimethylbenzene	4700.6	10411
sec-Butylbenzene	-	49050
p-Isopropyltoluene	12407	20767
n-Butylbenzene	25607	58050
Naphthalene	8511.1	23605
2-Methylnaphthalene	24518	21461

4. 拉午耳定律在污染物分布行為上之應用

依據3.3.4節中公式(9)之關係式 $\log K_{fw} = -\log S - \log(MW_o/\rho_o)$ ，油品中特定化合物之 $\log K_{fw}$ 值與該化合物之水溶解度 $\log S$ 呈負相關，而該油品之分子量及密度則影響該線性關係式之截距。因此針對由實驗獲得之目標污染物從有機相分布至水相所得的分布係數 K_{fw} 值，及航空燃油的分子量以及實驗所得油品密度代入公式，則可建立航空燃油分布係數與溶解度之對數理想關係式如表4-6。該關係式可應用於推估某特定化合物之分布係數，以了解其在地下水之分布潛勢，對於了解航空燃油在地下環境之整體污染潛勢可提供許多底線資訊。

探討油品理想方程式之有效性，可將各理想方程式與本研究中各分布行為實驗中分布係數數值做一對比，以了解本研究所提出理想關係式應用在分布行為推估上之成效，結果如圖4-6所示。圖中所示，Jet A-1及JP-8數值皆接近理想關係式，因此將有助於未來評估Jet A-1及JP-8油品中目標污染物在地下水體濃度之可靠性。對理想方程式之有效性方面做比較，JP-8數值較接近理想關係式，可能因Jet A-1成分特性較為疏水，導致在實驗進行中容易造成誤差，因而形成分布行為與溶解度數值上的差異，進而降低水體濃度估算之準確性。

表 4-6. Jet A-1 及 JP-8 之平均分子量、密度與 $\log K_{fw}$ 對應 $\log S$ 理想關係式

	MW(g/mole)	Density(g/L)	Ideal relationship
Jet A-1	161	786	$\log K_{fw} = -\log S + 0.689$
JP-8	147	780	$\log K_{fw} = -\log S + 0.724$

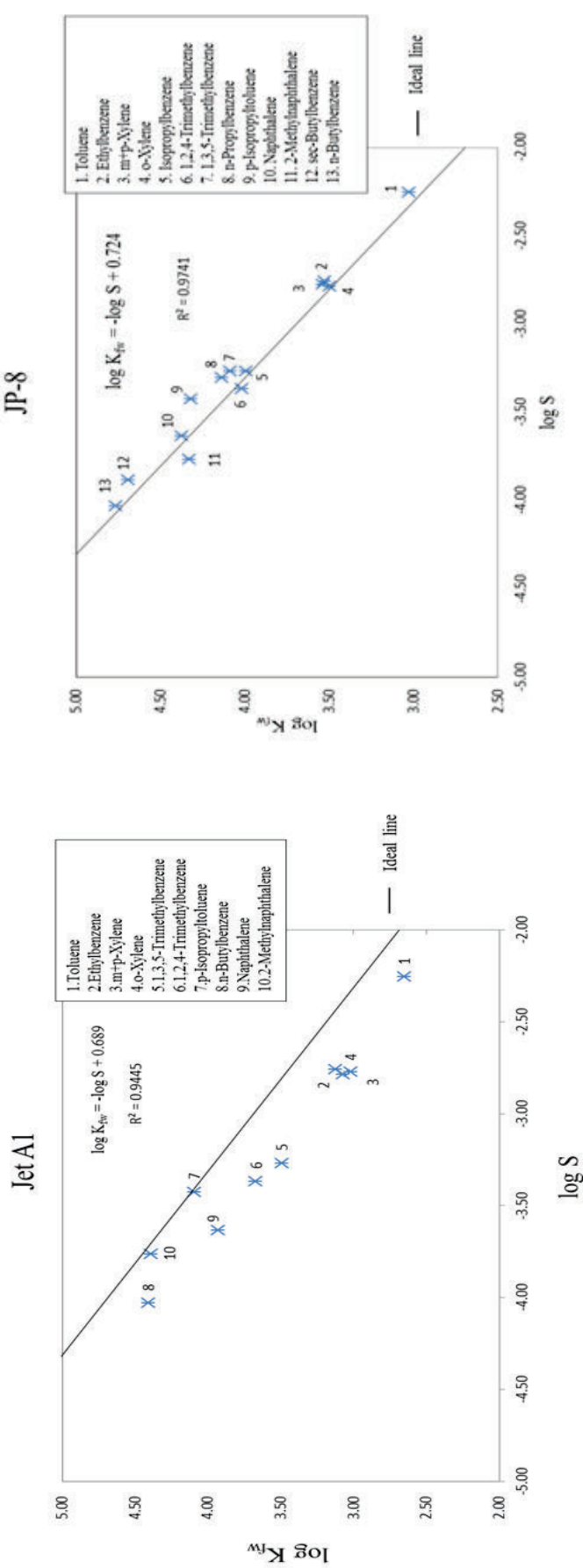


圖 4-6 Jet A-1(左)及 JP-8(右)油品中目標污染物 $\log K_{ow}$ 與 $\log S$ 實驗值與理想關係式

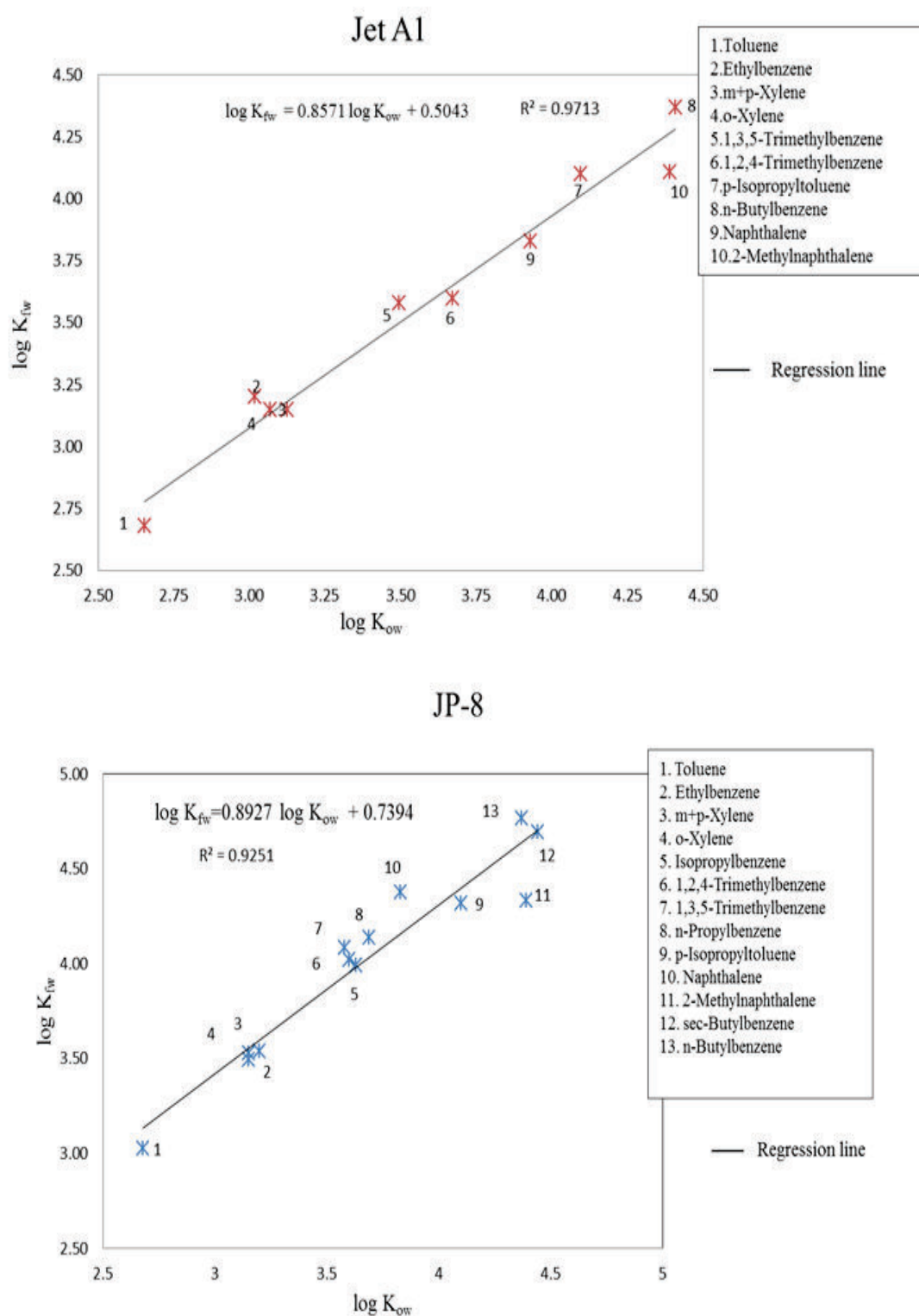
5. 污染物在有機相與水相之分布係數與辛醇-水分布係數關聯性

辛醇-水分布係數(K_{ow})是屬於分布係數的一種，常用來模擬生物體內的脂肪等有機物，而當污染物之辛醇-水分布係數越大，表示此污染物越容易被生物體內的脂肪所吸收而累積在體內，對環境傷害也越大。所以許多研究已經將一些有機物的 K_{ow} 值求出，以了解其在環境中分布情形(Miller et al., 1985)。本研究利用 K_{ow} 值與油品中目標污染物在水中的分布係數進行回歸分析，Jet A-1 及 JP-8 油品中目標污染物的 $\log K_{fw}$ 與 $\log K_{ow}$ 回歸關係如圖 4-7，其理想關係式分別為：

$$\log K_{fw} = 0.8571 \log K_{ow} + 0.5043 \quad R^2 = 0.971$$

$$\log K_{fw} = 0.8927 \log K_{ow} + 0.7394 \quad R^2 = 0.925$$

此油品理想關係式可在短時間內估算出航空燃油中碳氫化合物從有機相分布到水體的情形，將有助於在航空燃油洩漏時作出適當且及時的評估以提供適切的整治方法之參考依據。由圖 4-6 及圖 4-7 可發現 $\log K_{fw}$ 與 $\log S$ 及 $\log K_{ow}$ 之間皆有很高的相關性，而針對此油品理想關係式之選用時機上，由特定化合物之 K_{ow} 數值可推演出 K_{fw} 及在土壤中之吸附值 K_{oc} ，對於了解油品中特定化合物在地下環境之吸附、溶解、及分布現象提供必要之資訊。

圖 4-7. Jet A-1(上)及 JP-8(下)油品中目標污染物的 $\log K_{fw}$ 與 $\log K_{ow}$ 線性關係式

1.2 評估風化過程對柴油化學指紋及鑑識影響

風化過程主要以蒸發的形式進行，藉由分層式的指紋鑑定，能了解污染源背景以及其洩漏油源。然而為了以指紋辨識方法判別油源，可利用不易被降解之指標性化合物，評估風化狀態則可藉由飽和烴、芳香烴組成以及各種風化指數 (Yim et al., 2011)。本研究分別將 2000 年、2002 年、2003 年及 2005 年於實驗室製備的柴油污染土壤以及 2005 年柴油進行分析，柴油中目標污染物包括多環芳香族氫化合物(PAHs)及 TPH。本次研究所模擬之污染環境未牽涉有關地下水流布及飽和水層等因素，而類似於表土環境，因此溶解及水洗之風化作用可予以排除。

4.2.1 老舊柴油及柴油污染土壤

當油品受到風化作用時，分子量或沸點越低的碳氫化合物越容易揮發，導致輕質成分遞減，當時間增加，重質成分也會開始受影響。由圖 4-8 得知，分別經過 8、10、11 及 13 年之自然風化後，柴油成分中低分子量的直鏈烷有明顯的損失，從這些老舊柴油污染土壤的圖譜顯示，自然風化 8 至 10 年的污染土壤(為 2003 年及 2005 年柴油污染土壤)，其柴油成分中 C_9 以下之輕質烷類均已消失，自然風化 11 年的污染土壤(為 2002 年柴油污染土壤)，柴油成分中 C_{10} 以下之輕質烷類均已消失，而在自然風化 13 年的污染土壤(為 2000 年柴油污染土壤)，柴油成分中 C_{11} 以下之輕質烷類均已消失。風化過程包括生物分解，此作用發生時微生物將優先分解直鏈烷(如 $n-C_{17}$ 與 $n-C_{18}$)，而類異戊二烯(pristine 與 phytane)屬於多支鏈的飽和烴，微生物較難分解，導致 pristine 與 phytane 含量相對提高，因此 $n-C_{17}$ /pristane、 $n-C_{18}$ /phytane 及 pristane/phytane 這些特徵因子比值可作為評估輕度風化之指標，亦可由碳優指數(CPI) 及風化指標(WI)判斷污染類型及污染齡。pristane、phytane 為植醇於好氧或厭氧環境中沉積而來，如為陸相環境中沉積，因氧氣較多，20 個碳的植醇會因氧化而形成 19 個碳的 pristane，若為海相環境中沉積，因為氧氣較少，植醇有可進行還原反應而形成含 20 個碳的 phytane，所以當 pristane 的量大於 phytane，可判斷為陸相沉積的油，當 phytane 的量大於 pristane，可判斷為海相沉積的油(Peters et al., 1993)，表 4-7 結果顯示 2000 年、2002 年、2003 年於實驗室製備的柴油污染土壤其 pristane/phytane 小於 1，可推估油源於低氧環境中生成，為海相沉積而成的油。於 2005 年購買的柴

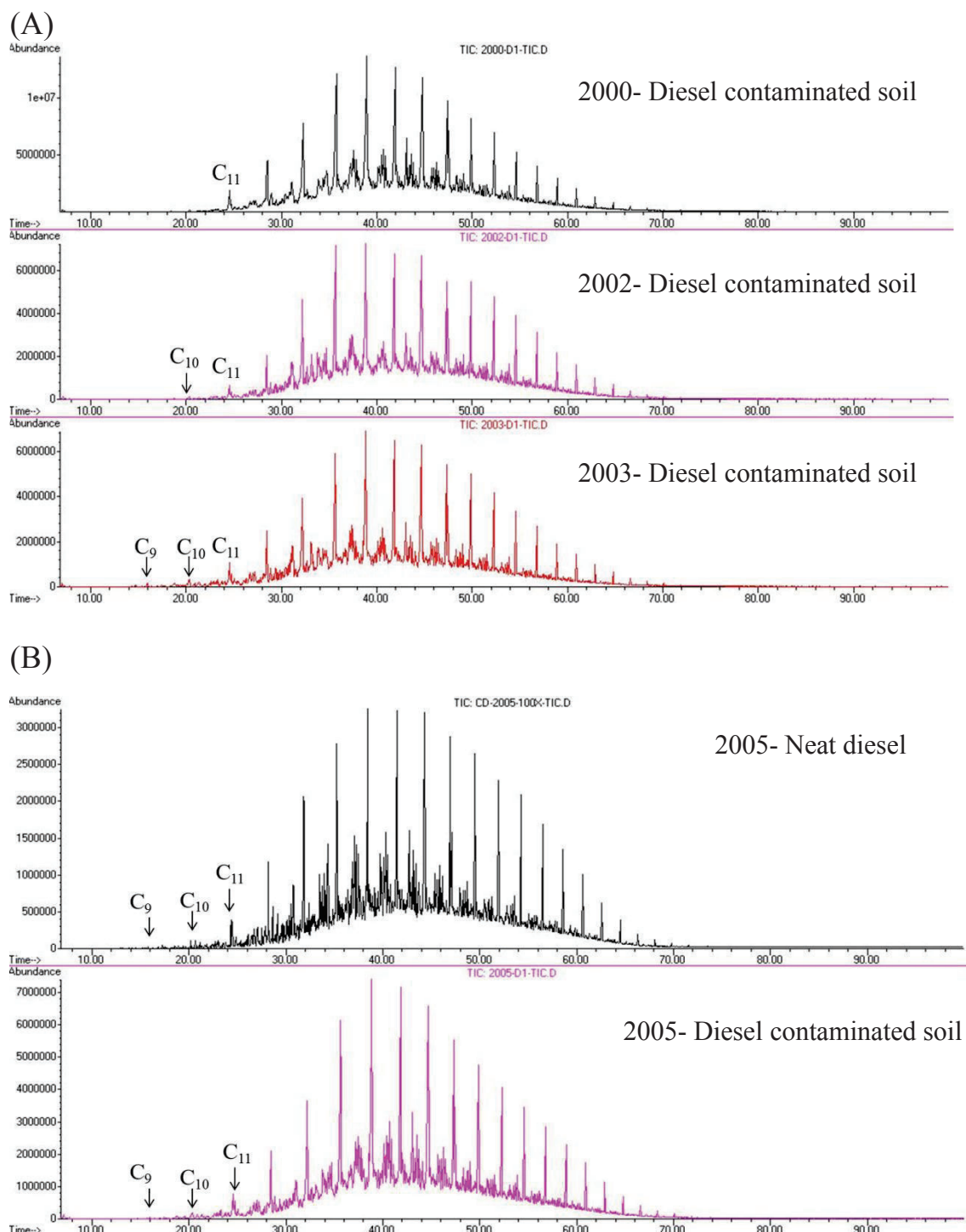


圖 4-8. 層析圖譜(A)2000 年至 2003 年柴油污染土壤(B) 2005 年柴油及柴油污染土壤

表 4-7. 2000 年至 2005 年柴油污染土壤及 2005 年柴油特徵參數

(A)

Diesel contaminated soil	2000	2002	2003
TPH (mg/kg)	8163	7261	5437
n-alkanes (mg/kg)	3300	2183	1979
Isoprenoids (mg/kg)	594.8	559.3	526.9
Pristane/Phytane	0.81	0.81	0.81
C ₁₇ /Pristane	3.35	2.41	2.28
C ₁₈ /Phytane	2.01	1.88	1.78
CPI ^a	1.04	1.08	1.04
WI ^b	2.91	3.12	3.03

(B)

2005		
	Neat diesel (mg/L)	Diesel contaminated soil (mg/kg)
TPH	205966	4812
n-alkanes	50169	1848
Isoprenoids	10191	384.8
Pristane/Phytane	1.30	1.31
C ₁₇ /Pristane	3.39	3.40
C ₁₈ /Phytane	3.07	3.15
CPI ^a	1.04	1.05
WI ^b	3.91	3.64

^a CPI = (sum of odd n-alkanes) / (sum of even n-alkanes)^b WI = (n-C₈+ n-C₁₀+ n-C₁₂+ n-C₁₄) / (n-C₂₂+ n-C₂₄+ n-C₂₆+ n-C₂₈)

油以及實驗室製備的柴油污染土壤其 pristane/phytane 大於 1，可推估油源於好氧環境中生成，為陸相沉積而成的油。

觀察表 4-8 中特徵參數，各年污染土壤其碳優指數結果顯示奇數碳與偶數碳相等的趨勢(CPI $\approx$ 1)，可提供當作判斷此土壤污染是受油品污染的依據。實驗結果顯示當風化作用加劇，風化指數(WI)有相對較小的情形，以 2005 年柴油及柴油污染土壤為例，其 WI 值由 3.91 降為 3.64，表示柴油於土壤環境中，其低碳數化合物較易受風化作用影響而有減少的現象。而兩者之 pristane/phytane、C₁₇/pristane 及 C₁₈/phytane 並未因風化程度不同而有明顯差異，可判斷出樣品所承受之風化程度尚未影響至 C₁₇、C₁₈、pristane 以及 phytane 豐富度的改變，但若只依此四項比值判斷風化程度，證據較為薄弱，需整合後續更多資訊方能做出更準確的判斷。2000、2002 及 2003 實驗結果中 pristane/phytane 比值極為相近，由於 pristane 與 phytane 會受油源的沉積環境影響，因此可作為判斷油源之依據。

在一般風化作用下，抗風化能力 4 環和 3 環 PAH 明顯大於單環和雙環的芳香烴，其變化會依風化程度導致較難風化 chrysenes (四環)的量相對增加，因此 naphthalenes/chrysenes、phenanthrenes/chrysenes、dibenzothiophenes/chrysenes 及 fluorenes/chrysenes 的比值會隨著風化程度增加而遞減(Wang et al., 1998)。由上述得知同一柴油於土壤環境較容易受風化作用影響，表 4-8 所示 2005 年柴油以及柴油污染土壤之 naphthalenes/chrysenes(N/C)由 88.6 降為 57.5、phenanthrenes/chrysenes(P/C)由 35.5 降為 4.36、naphthalenes/total PAHs(N/Total PAHs)則由 0.18 降為 0.16，結果顯示當受風化影響程度越大其特徵因子比值越小，原因為雙環芳香烴較易受風化作用影響，亦能作為土壤環境較易受風化作用影響之佐證，而 fluorenes/chrysenes(F/C)比值卻無明顯變化，由此可得知雙環與三環芳香烴受風化作用影響之差異。另外，表 4-8 中 2002 年以及 2003 年之 N/C、P/C 及 F/C 三者比值並不適用，原因為分析結果中未測得 chrysene 含量，此現象與不同時期油品成分的差異性有關，且因為 chrysene 分布於 C₂₅-C₂₆ 區間，豐富度相對較低，可能因過煉製過程造成 chrysene 含量的不同。

表 4-8. 2000 年至 2005 年柴油污染土壤及 2005 年柴油 PAHs 組成及特徵因子比值

Compounds	Diesel contaminated soil				Neat diesel
	2000	2002	2003	2005	2005
	Average concentration (mg/kg)				Average concentration (mg/L)
Naphthalene	0.73	0.70	0.88	1.01	45.2
Acenaphthylene	0.93	1.22	1.11	0.44	66.1
Acenaphthene	1.21	1.19	1.14	0.95	53.2
Fluorene	0.81	1.65	1.51	1.31	18.1
Phenanthrene	1.37	0.82	0.70	1.21	31.2
Anthracene	1.42	0.39	0.37	1.14	20.1
Fluoranthene	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	9.34
Pyrene	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	8.76
Benzo[a]anthracene	<0.09	-	-	<0.09	2.21
Chrysene	<0.13	-	-	<0.13	0.51
Total PAHs	6.55	6.07	5.86	6.33	255
Ratio					
N/C ^a	39.2	-	-	57.5	88.6
P/C ^b	73.1	-	-	4.36	35.5
F/C ^c	1.23	-	-	69.4	61.2
N/Total PAHs ^d	0.11	0.12	0.15	0.16	0.18

^a N/C = naphthalene/chrysene^b P /C = phenanthrene/chrysene^c F /C = fluorene/chrysene^d N/Total PAHs = naphthalene/ total PAHs

Michel et al. (1999)指出由多環芳香烴觀點可將風化分為 4 個階段：(1)第一階段(初始風化)：此階段多環芳香烴的減少主要是受揮發作用影響，此階段特點為雙環芳香烴 (di-aromatic hydrocarbons)有損失的現象，因實驗結果得知老舊污染土壤中仍有雙環芳香烴的存在僅有部分損失，因此評估本研究中 2000、2002、2003、2005 年柴油污染土壤以及 2005 柴油樣品主要是受揮發作用影響，此風化程度應屬於 Michel 所歸類之第一階段之風化；(2)第二階段(中度風化)：表示無烷基化、C₁-烷基化及 C₂-烷基化；(2)第二階段(中度風化)：表示無烷基化、C₁-烷基化及 C₂-烷基化之雙環及三環之多環芳香烴已少部分消失；(3)第三階段(高度風化)：表示 naphthalene、fluorene 以及 phenanthrene alkyl-homologues 皆有嚴重損失；(4)第四階段(極度風化)：表示雙環及三環之多環芳香烴已完全消失，而 pyrene、chrysenes 相對豐富度增加。由上述結果皆可看出 5 個老舊柴油及柴油污染土壤皆受揮發作用所影響屬於輕度風化，Wang et al. (2005)提出基本上風化作用達 25%，類倍半萜烷(Sesquiterpanes)診斷比值仍不受影響，因此可進一步以類倍半萜烷診斷比值，探討其油源差異性。

由於柴油介於中間之蒸餾產物含有豐富的類倍半萜烷，有明顯的分布模式及濃度差異，較易研判(Stout et al., 2005)，其沸點在柴油範圍內且不易受菌蝕作用影響。而輕度到中度風化作用對於高沸點範圍之類倍半萜烷影響不大，且於油品當中的豐富度與風化程度成正比。然而，在高度風化作用下，較輕的 C₁₄ 倍半萜烷會優先消失(Wang et al., 2005)。可利用其中雙環類倍半萜烷(bicyclic sesquiterpanes)比值(BS5/BS10)，做為鑑識其原油來源的差異。雙環類倍半萜烷的來源一般認為可能是高等植物中類二萜醇 (diterpenols)或五環三萜醇於成熟作用或低溫演化(diagenesis)過程中的產物。這些油樣大多為含陸相有機來源，顯見此類化合物與陸相有機物有關，其存在可做為陸相有機物的指標。類二萜烷的來源主要是陸相高等植物，尤其是松柏類的樹脂(Resin)，故其存在可做為陸相植物來源指標，一般海相有機來源的油樣中不含此類化合物(吳等，2009)。

在總離子層析圖譜(total ion chromatogram, TIC)中倍半萜烷濃度相對較低，無法被識別，因此需使用選擇離子片段模式，針對 m/z 123 做篩選。大多數的柴油中，其類倍半萜烷主要為 8 β (H)-drimane 及 8 β (H)-homodrimane，依原油不同環境的沉積條件以及產品不同的蒸餾混合過程下，依不同比例存在。結合其他特定比

值的分析觀察，目的是探討油品來源是否為不同來源，這將會使類倍半萜烷有不同的分布情形。屬於中端蒸餾的柴油，其倍半萜烷的豐富度為 C_{15} 、 C_{16} 較高，而 C_{14} 含量相對較少，如燃料屬於低端蒸餾的產品(例如:Jet A、JP-5)，則可能有 C_{14} 最高，其次為 C_{15} ，而 C_{16} 含量最少的現象(Stout et al., 2005)。

由氣相層析質譜分析選定離子掃描(m/z 123)觀察到雙環類倍半萜烷指紋比對，如表 4-9 所示各波峰之化合物以及其縮寫代表並可對照圖 4-9，而在柴油中含量最豐富為特徵波峰 10 其次為波峰 5 和波峰 3 (Wang et al., 2005)，波峰 10(8β (H)-homodrimane, BS10)、波峰 5(8β (H)-drimane, BS5)、及波峰 3(C_{15} sesquiterpane, BS3)，經由指紋比對圖譜結果與此論點相符合，亦可作為油品類型之佐證。表 4-10 分別顯示 1 個柴油樣品以及 4 個老舊污染土壤的各指紋分布圖與特徵因子比值分析結果，由特徵因子比值比對顯示，2000、2002、2003 年風化樣品未有明顯的來源特性差異，其中 BS1/BS2、BS6/BS5、BS8/BS10 之相對標準偏差(RSD)大於 5%，可將此三個特徵因子比值去除，另外雖然 BS1/BS3 之相對標準偏差小於 5%，但由於波峰解析度不佳，容易造成極大的誤差，因此也將此特徵因子比值去除。

表 4-9. 雙環類倍半萜烷化合物 (m/z 123)

Peak	Compounds	Code
1	C_{14} -decalin	BS1
2	C_{14} sesquiterpane	BS2
3	C_{15} sesquiterpane	BS3
4	C_{15} sesquiterpane	BS4
5	8β (H)-drimane	BS5
6	C_{15} sesquiterpane	BS6
7	C_{16} sesquiterpane	BS7
8	$C_{16}H_{30}$ -sesquiterpane	BS8
9	$C_{16}H_{30}$ -sesquiterpane	BS9
10	8β (H)-homodrimane	BS10

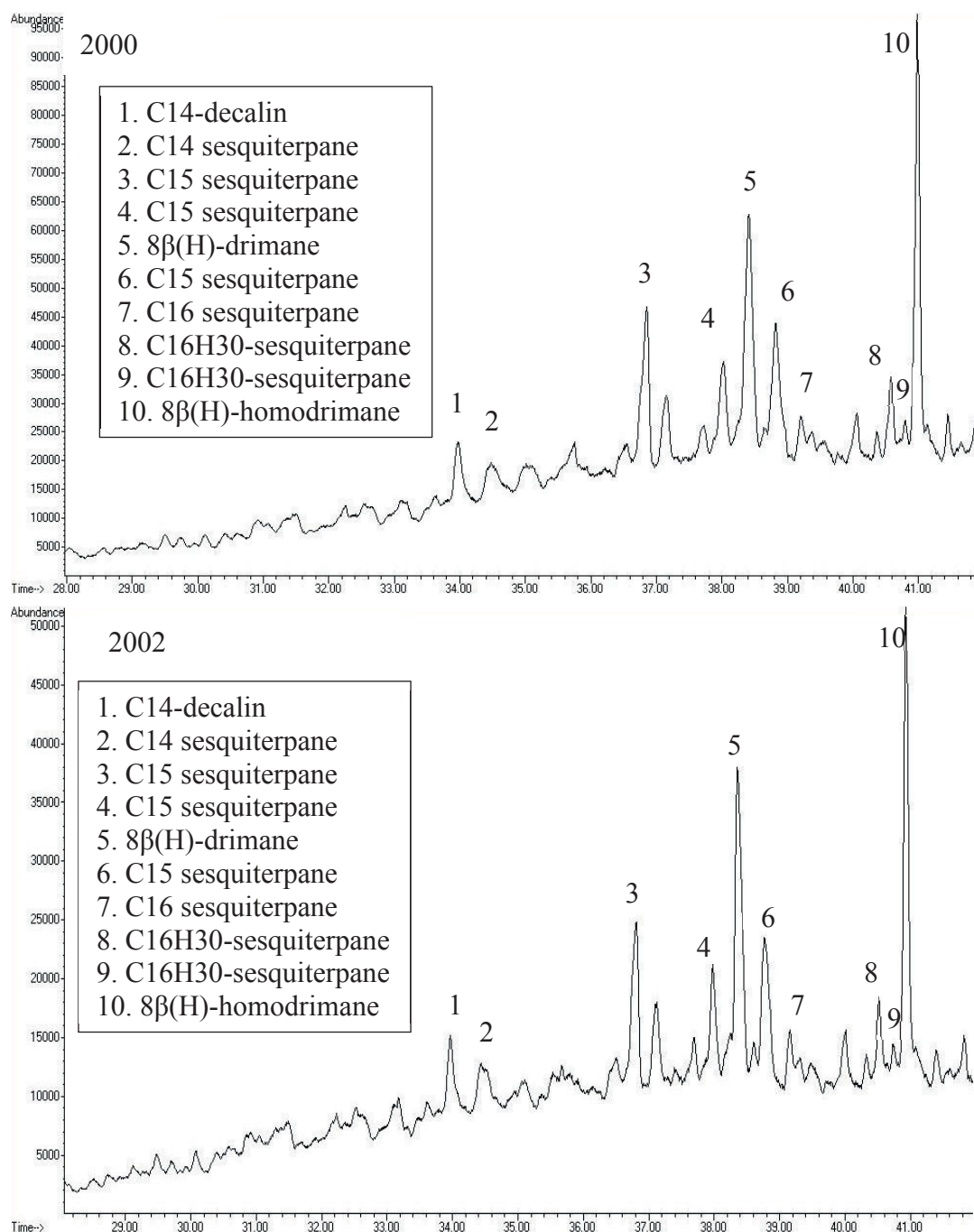


圖 4-9. 2000 年至 2005 年柴油污染土壤及 2005 年柴油以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

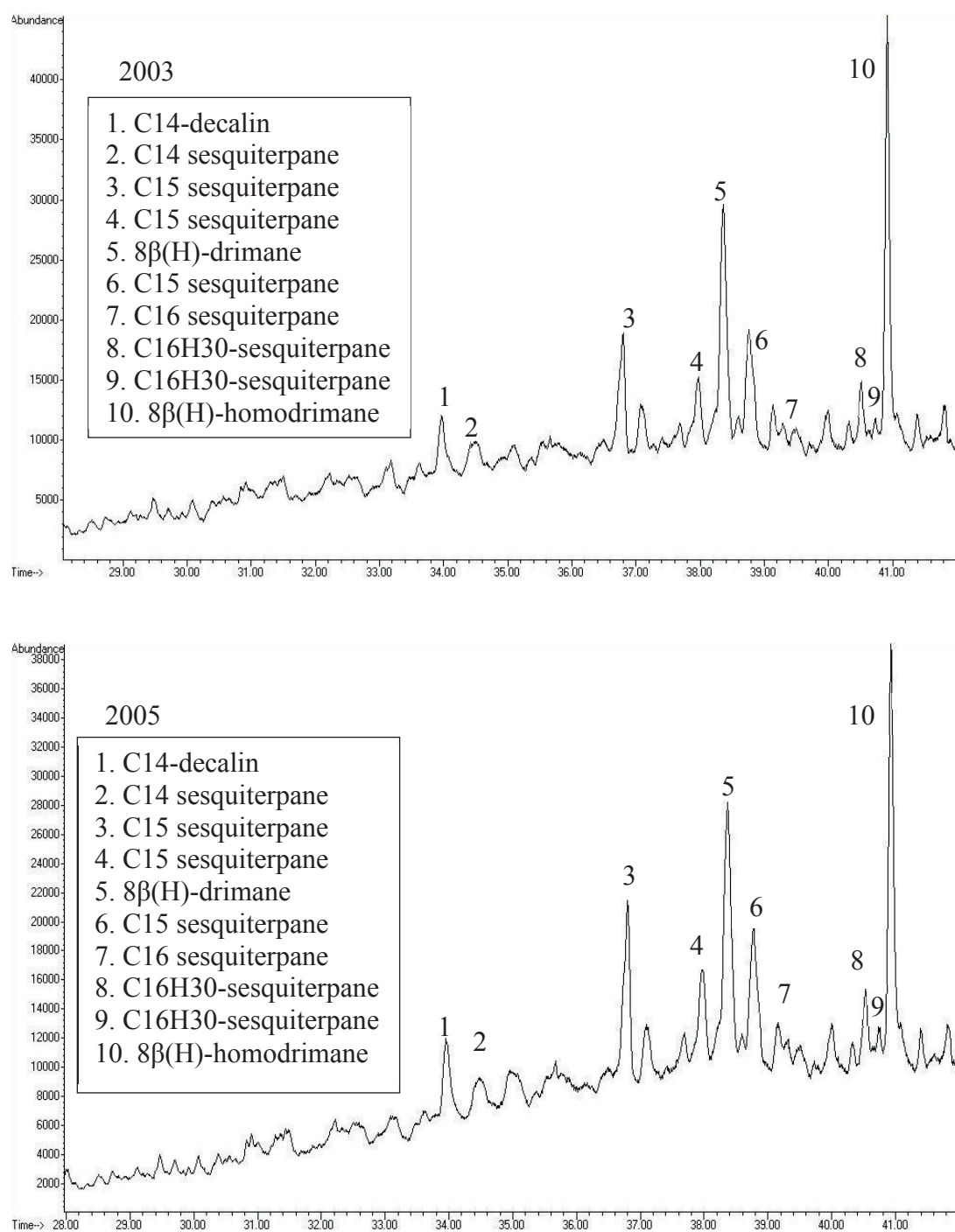


圖 4-9. (續)

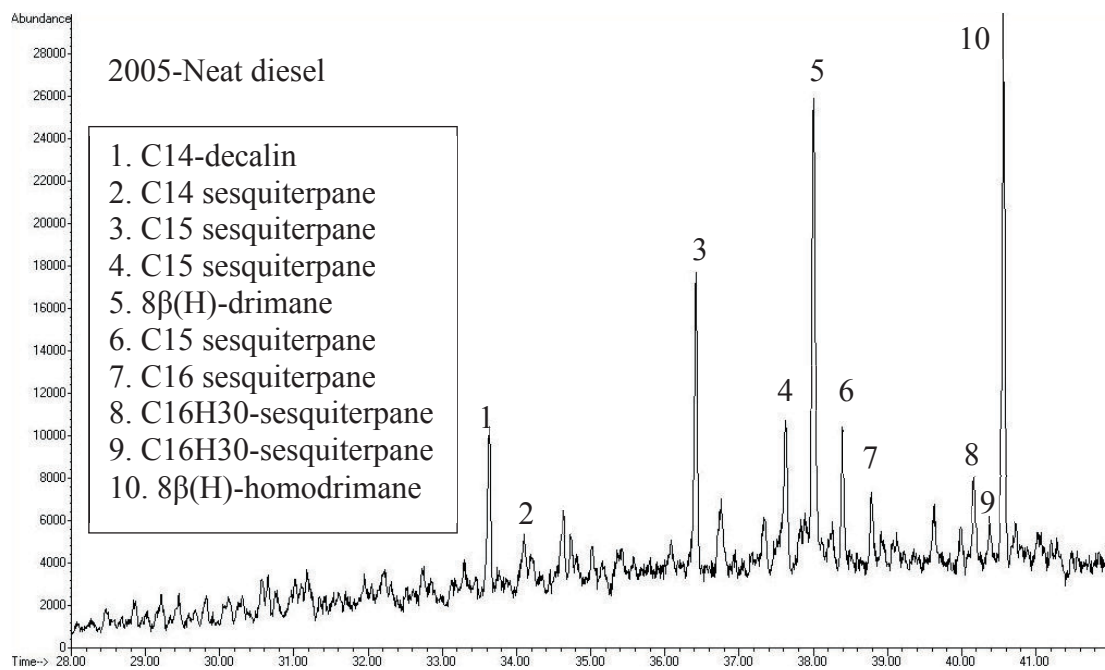


圖 4-9. (續)

表 4-10. 2000 年至 2005 年柴油污染土壤及 2005 年柴油生物指標特徵因子比值
(A)

Diagnostic ratio	Diesel contaminated soil			RSD(%)
	2000	2002	2003	
C ₁₄ group				
BS1/BS2	1.06	0.89	0.95	8.92
C ₁₅ group				
BS3/BS5	0.50	0.50	0.53	3.40
BS4/BS5	0.37	0.34	0.36	4.28
BS4/BS6	0.68	0.64	0.65	3.17
BS6/BS5	0.55	0.48	0.51	6.84
C ₁₆ group				
BS8:BS10	0.20	0.16	0.14	18.3
intergroup				
BS1/BS3	0.39	0.38	0.40	2.56
BS3/BS10	0.58	0.55	0.57	2.70
BS5/BS10	1.15	1.10	1.09	2.89
%C ₁₄ of Total	10	11	11	5.41
%C ₁₅ of Total	62	60	60	1.90
%C ₁₆ of Total	29	30	29	1.97

表 4-10. (續)

(B)

Diagnostic ratio	2005	
	Neat diesel	Diesel contaminated soil
C₁₄ group		
BS1/BS2	1.29	1.31
C₁₅ group		
BS3/BS5	0.95	0.93
BS4/BS5	0.63	0.72
BS4/BS6	1.36	1.41
BS6/BS5	0.25	0.28
C₁₆ group		
BS8/BS10	0.18	0.14
intergroup		
BS1/BS3	0.58	0.48
BS3/BS10	0.57	0.61
BS5/BS10	1.03	0.97
%C ₁₄ of Total	14	10
%C ₁₅ of Total	53	60
%C ₁₆ of Total	33	30

於風化作用的研究中，化學成分變化以及生物分解作用都是重要的考慮因子，輕度降解(*lightly degraded*) 通常是表示直鏈烷已有部分消失的現象，中度降解(*moderately degraded*) 表示直鏈烷以及部分較低沸點的多環芳香族碳氫化合物有急劇減少或消失，重度降解(*highly degraded*) 則表示直鏈烷和支鏈烷已完全消失，而多環芳香族碳氫化合物及其烷基同系物也有大量減少的趨勢。因此利用直鏈烷及多環芳香族碳氫化合物用在重度降解情況下做鑑識判別是相當困難的，所以生物標誌化合物的分析是相當重要的，因為這些化合物有高度抗降解的特性，及使在長時間風化的情形下，仍可提供油源的化學指紋訊息、特點及其風化程度 (Wang et al., 1994b; Bieger et al., 1996)。因此可推估此 5 種樣品屬於輕度降解，僅發生直鏈烷以及多環芳香族碳氫化合物有部分消失的現象，其原因可能與樣品保存方式有關，樣品儲存於實驗室恆溫密閉且避光的環境下，僅受輕微揮發作用影響，此部分結果適用於通氣量以及日照影響較小的深層污染土壤中，其污染源之法醫鑑識，此部分污染土壤較表層土不易受風化因子影響，因此風化程度較輕微。

由於 *naphthalenes* 系列化合物以及 *phenanthrenes* 系列化合物普遍存在於油品中，其異構物比值可作為成熟度之指標(Radke et al., 1982；Radke, 1987)，進一步分析兩系列指紋圖譜(圖附錄 1、2)，並將 2005 年柴油及柴油污染土壤之比值結果做一致性的評估(如表 4-11)，可觀察到兩樣品比對結果皆為一致，表示兩者柴油成份及特性非常相似。

表 4-11. 2005 年柴油及柴油污染土壤之重覆性限分析結果

2005						
Diagnostic ratio	Neat diesel	Diesel contaminated soil	$\bar{X}$	CD	AD	Match
BS3/BS5	0.95	0.93	0.94	0.13	0.02	Match
BS4/BS5	0.63	0.72	0.67	0.09	0.08	Match
BS4/BS6	1.36	1.41	1.38	0.19	0.06	Match
BS3/BS10	0.57	0.61	0.59	0.08	0.04	Match
BS5/BS10	1.03	0.97	1.00	0.14	0.06	Match
C17/Pr	3.39	3.40	3.40	0.48	0.01	Match
C18/Ph	3.07	3.15	3.11	0.43	0.08	Match
Pr/Ph	1.30	1.31	1.31	0.18	0.01	Match
MNR	0.72	0.82	0.77	0.11	0.10	Match
MPR	1.46	1.62	1.54	0.22	0.16	Match
MPI 1	0.99	0.97	0.98	0.14	0.02	Match
MPI 2	1.14	1.10	1.12	0.16	0.03	Match

綜合以上分析結果，1 個柴油樣品及 4 個柴油污染土壤雖受風化作用的影響卻皆屬於輕度風化，對鑑識度影響較低。由本研究發現如欲單純藉由柴油中 pristane/phytane 做為特徵因子比值，可能較無法準確且合理的分辨或鑑識出不同來源的柴油，因此必須再深入分析多種生物指標化合物，依賴更多的資訊，方能得到正確的結果。進一步比對類倍半萜烷以及烷基化多環芳香烴等特徵因子比值 2000、2002 及 2003 年較為相近，而 2005 年柴油以及 2005 年柴油污染土壤比值極為近似，由表 4-12 所示之結果顯示，樣品未因風化時間不同而有極大的差異，可推估三個時間點污染土壤之油品，有相似的原油沉積環境，且因柴油屬煉製油品，而不同的煉製方法所得之油品會有些許差異，因此推估其油品來源可能一致。另外 2005 年柴油以及柴油污染土壤，由特徵因子比值比對顯示差異性極小，因此可能為同一油源。但兩群聚差異性大，因此可判定兩群聚不同油源可能性極大，而相同群聚中不同年代油品有極為相近的油源及煉製過程。為取得較精確之診斷比值關係，因此選擇相對標準偏差小於 5% 之特徵因子比值，且豐度相對較高以及解析度較佳之波峰，選定比值如下：BS3/BS5、BS4/BS5、BS4/BS6、BS3/BS10 以及 BS5/BS10，這些診斷比值可作為後續鑑定之參考依據。

Michel et al. (1999)指出由 PAHs 觀點可將風化分為 4 個階段：(1)第一階段(初始風化)：PAHs 的減少主要是受蒸發作用影響，此階段特點為雙環芳香烴 (diaromatic hydrocarbons)有損失的現象，因實驗結果得知老舊污染土壤中仍有雙環芳香烴的存在僅有部分損失，因此評估 4 個樣品風化程度屬於這個階段；(2)第二階段(中度風化)：表示 C₀-、C₁ 及 C₂-烷基化之雙環及三環 PAHs 已少部分消失；(3)第三階段(高度風化)：表示 naphthalene、fluorene 以及 phenanthrene alkyl homologues 皆有嚴重損失；(4)第四階段(極度風化)：表示雙環及三環 PAHs 已完全消失，而 pyrene、chrysenes 相對豐富度增加。由上述結果皆可看出 4 個老舊柴油污染土壤皆屬於輕度風化，Wang et al. (2005)提出基本上風化作用達 25%，sesquiterpanes 診斷比值仍不受影響，因此可進一步以 sesquiterpanes 診斷比值，探討其油源差異性。

表 4-12. 2000 年至 2005 年柴油污染土壤及 2005 年柴油生物指標特徵因子比值

(A)

Diagnostic ratio	Diesel contaminated soil			RSD(%)
	2000	2002	2003	
C ₁₄ group				
BS1/BS2	1.06	0.89	0.95	8.92
C ₁₅ group				
BS3/BS5	0.50	0.50	0.53	3.40
BS4/BS5	0.37	0.34	0.36	4.28
BS4/BS6	0.68	0.64	0.65	3.17
BS6/BS5	0.55	0.48	0.51	6.84
C ₁₆ group				
BS8:BS10	0.20	0.16	0.14	18.3
intergroup				
BS1/BS3	0.39	0.38	0.40	2.56
BS3/BS10	0.58	0.55	0.57	2.70
BS5/BS10	1.15	1.10	1.09	2.89
%C ₁₄ of Total	10	11	11	5.41
%C ₁₅ of Total	62	60	60	1.90
%C ₁₆ of Total	29	30	29	1.97

表 4-12. (續)

(B)

Diagnostic ratio	2005	
	Neat diesel	Diesel contaminated soil
C₁₄ group		
BS1/BS2	1.29	1.31
C₁₅ group		
BS3/BS5	0.95	0.93
BS4/BS5	0.63	0.72
BS4/BS6	1.36	1.41
BS6/BS5	0.25	0.28
C₁₆ group		
BS8/BS10	0.18	0.14
intergroup		
BS1/BS3	0.58	0.48
BS3/BS10	0.57	0.61
BS5/BS10	1.03	0.97
%C ₁₄ of Total	14	10
%C ₁₅ of Total	53	60
%C ₁₆ of Total	33	30

由於柴油介於中間之蒸餾產物含有豐富的類倍半萜烷(Sesquiterpanes)，有明顯得分布模式及濃度差異，較易研判(Stout et al., 2007)，其沸點在柴油範圍內且不易受菌蝕作用影響。可利用其中雙環類倍半萜烷(Bicyclic Sesquiterpanes)比值(BS5/BS10)，做為鑑識其原油來源的差異。雙環類倍半萜烷的來源一般認為可能是高等植物中類二萜醇 (Diterpenols) 或五環三萜醇於成熟作用或低溫演化 (Diagenesis) 過程中的產物。這些油樣大多為含陸相有機來源，顯見此類化合物與陸相有機物有關，其存在可做為陸相有機物的指標。類二萜烷的來源主要是陸相高等植物，尤其是松柏類的樹脂(Resin)，故其存在可做為陸相植物來源指標，一般海相有機來源的油樣中不含此類化合物(吳等，2009)。

由氣相層析質譜分析選定離子掃描(m/z 123)觀察到雙環類倍半萜烷指紋比對(圖 4-10)，而在柴油中含量最豐富為特徵波峰 10 其次為波峰 5 和波峰 3 (Wang et al., 2005)，如表 4-9 所示，波峰 10(8β (H)-homodrimane, BS10)、波峰 5(8β (H)-drimane, BS5)、及波峰 3(C_{15} sesquiterpane, BS3)，經由指紋比對圖譜結果與此論點相符合，亦可作為油品類型之佐證。表 4-10 分別顯示 4 個老舊污染土壤的各指紋分布圖與特徵因子比值分析結果，由特徵因子比值比對顯示，4 個風化樣品未有明顯的來源特性差異，且未因風化時間不同而產生極大的差異，可推估四個時間點污染土壤之油品，有相似的原油沉積環境，且因柴油屬煉製油品，而不同的煉製方法所得之油品會有些許差異，因此推估其油品來源可能一致。為取得較精確之診斷比值關係，因此選擇豐度相對較高以及解析度較佳之波峰，選定比值如下：BS3：BS5、BS4：BS5、BS4：BS6、BS3：BS10 以及 BS5：BS10，以上診斷比值可做為後續鑑定之參考依據。其中 BS5/BS10 比值與風化時間成正比關係，過去文獻提出在油層演化過程中，隨著有機質成熟 C_{14} 類倍半萜烷相對增加，在未成熟階段 C_{14} 類倍半萜烷濃度較高，而 C_{15} drimanes (和 C_{16} homodrimanes) 較低。由於高分子量前驅物脫羥基(OH 基)的作用，drimanes 和 homodrimanes 的濃度逐漸增加而 C_{14} 類倍半萜烷的濃度則下降 (Cheng et al., 1991)，因此由比值可發現 BS5 有逐漸增加的趨勢。

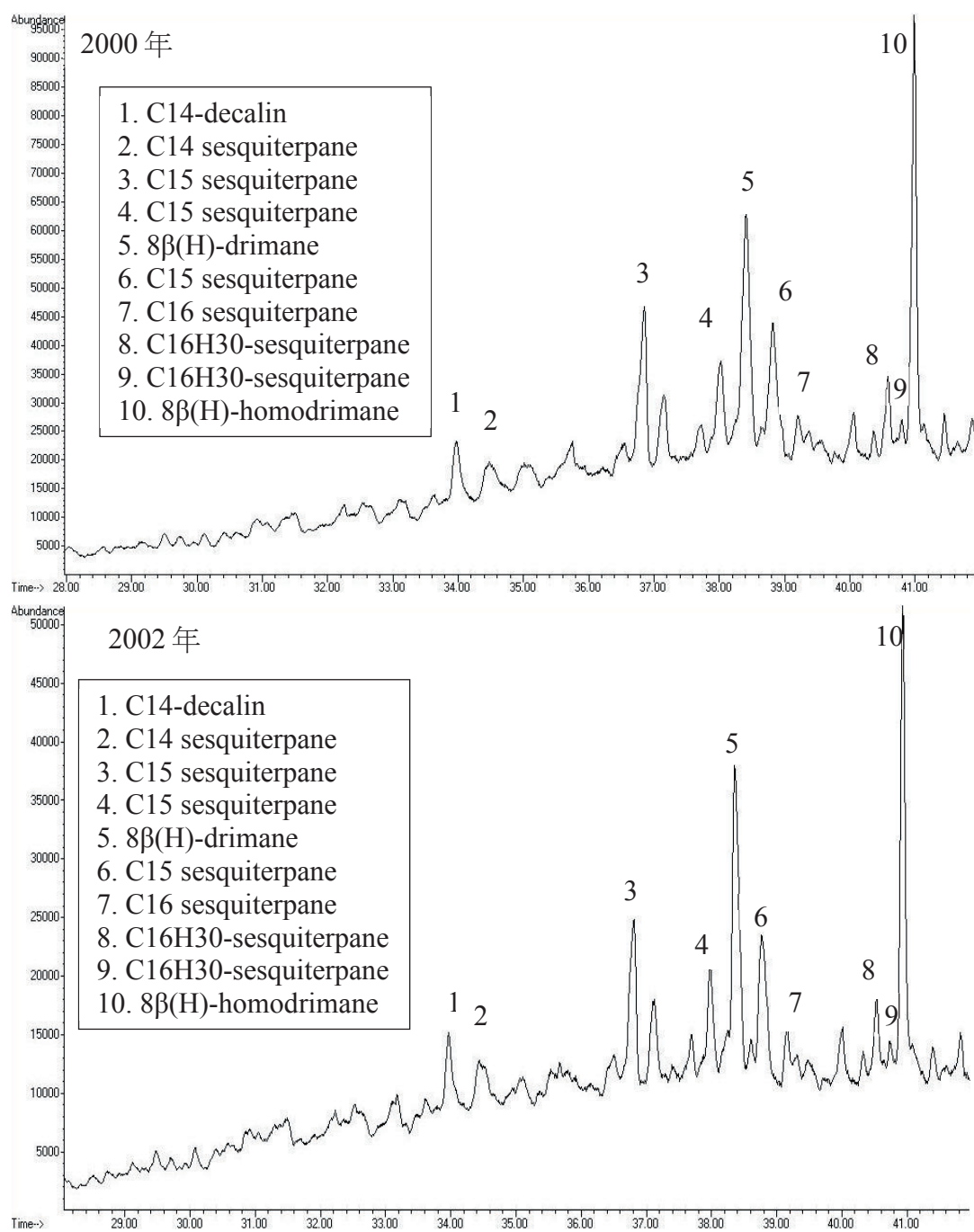


圖 4-10. 2000 年至 2005 年柴油污染土壤以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

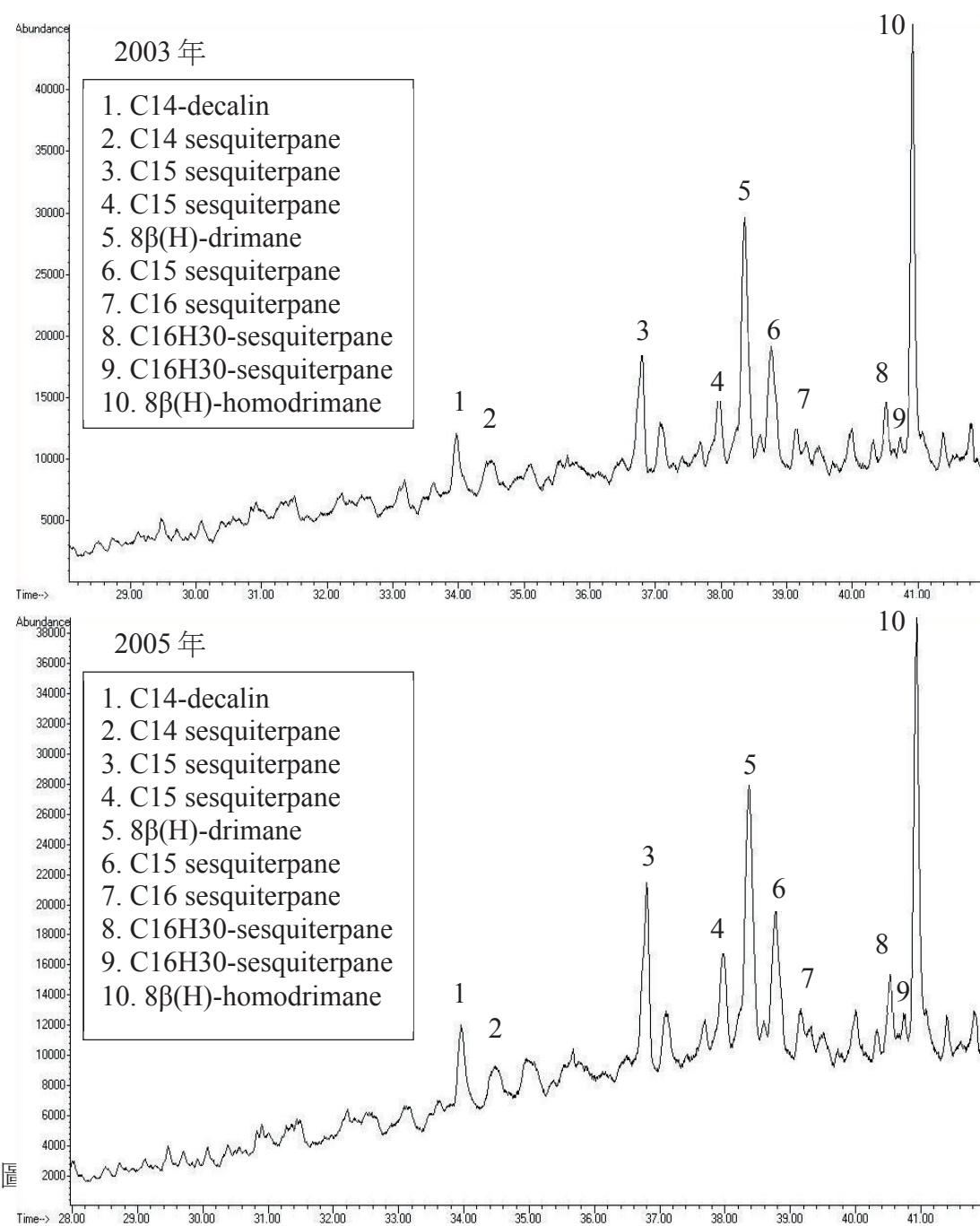


圖 4-10. (續)

於風化作用的研究中，化學成分變化以及生物分解作用都是重要的考慮因子，輕度降解(*lightly degraded*) 通常是表示直鏈烷(*n-alkanes*)已有部分消失的現象，中度降解(*moderately degraded*) 表示直鏈烷以及部分較低沸點的多環芳香族碳氫化合物有急劇減少或消失，重度降解(*highly degraded*) 則表示直鏈烷和支鏈烷已完全消失，而多環芳香族碳氫化合物及其烷基同系物也有大量減少的趨勢。因此利用直鏈烷及多環芳香族碳氫化合物用在重度降解情況下做鑑識判別是相當困難的，所以生物標誌化合物的分析是相當重要的，因為這些化合物有高度抗降解的特性，及使在長時間風化的情形下，仍可提供油源的化學指紋訊息、特點及其風化程度(Wang et al., 1994b; Bieger et al., 1996)。因此可推估此 4 種樣品屬於輕度降解，僅發生直鏈烷以及多環芳香族碳氫化合物有部分消失的現象，其原因可能與樣品保存方式有關，樣品儲存於密閉且避光的環境下，受生物降解的影響較多，蒸發作用則較少，此部分結果可應用於長時間深層污染之法醫鑑識。

綜合以上分析結果，4 個柴油污染土壤雖受風化作用的影響卻皆屬於輕度風化，對鑑識度影響較低，其特徵因子比值極為近似，由本研究發現如欲單純藉由柴油中 *pristane/phytane* 做為特徵因子比值，可能較無法準確且合理的分辨或鑑識出不同來源的柴油，因此必須再深入分析多種生物指標化合物，依賴更多的資訊，方能得到正確的結果。

4.2.2 模擬柴油及柴油污染土壤之風化作用

於模擬柴油及柴油污染土壤風化實驗當中，其油品受到風化作用時，分子量或沸點越低的碳氫化合物越容易揮發，導致輕質成分遞減，當時間增加，則漸漸影響重質成分。由圖 4-11 及 4-12 所示，中油及台塑兩間不同來源的柴油，其直鏈烷受風化作用影響不盡相同，中油柴油經過 365 天自然風化後，柴油成分中直鏈烷由 C₈ 降解至 C₉ 以下之輕質烷類均已消失，而台塑柴油經過 365 天自然風化後，柴油成分中直鏈烷由 C₈ 降解至 C₁₀ 以下之輕質烷類均已消失。由於油品來源不同，柴油成分中直鏈烷原本就不一致，因此即使在相同環境下風化，分析結果仍可看出差異性。

由圖 4-13 及 4-14 所示，中油及台塑兩間不同來源的柴油污染土壤，其直鏈烷受風化作用影響亦不同，中油柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中直鏈烷由 C₈ 降解至 C₁₀ 以下之輕質烷類均已消失；開放系統之柴油成分中直鏈烷由 C₈ 降解至 C₁₂ 以下之輕質烷類均已消失；相較於上述純柴油風化情形，當柴油存在於土壤系統中，其風化作用影響相對較大，可能因土壤孔隙導致通氣量提高，有利於揮發以及生物分解的進行。而台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中直鏈烷由 C₈ 降解至 C₁₀ 以下之輕質烷類均已消失；開放系統之柴油成分中直鏈烷由 C₈ 降解至 C₁₂ 以下之輕質烷類均已消失。風化情形於兩種條件之土壤系統中，皆為開放系統風化作用較為劇烈，因密閉系統中生物分解為主要降解因子，而開放系統有利於揮發作用的進行，此結果與 Fingas(1995)提出揮發為油品洩漏後短時間內主要的風化過程結果相符。

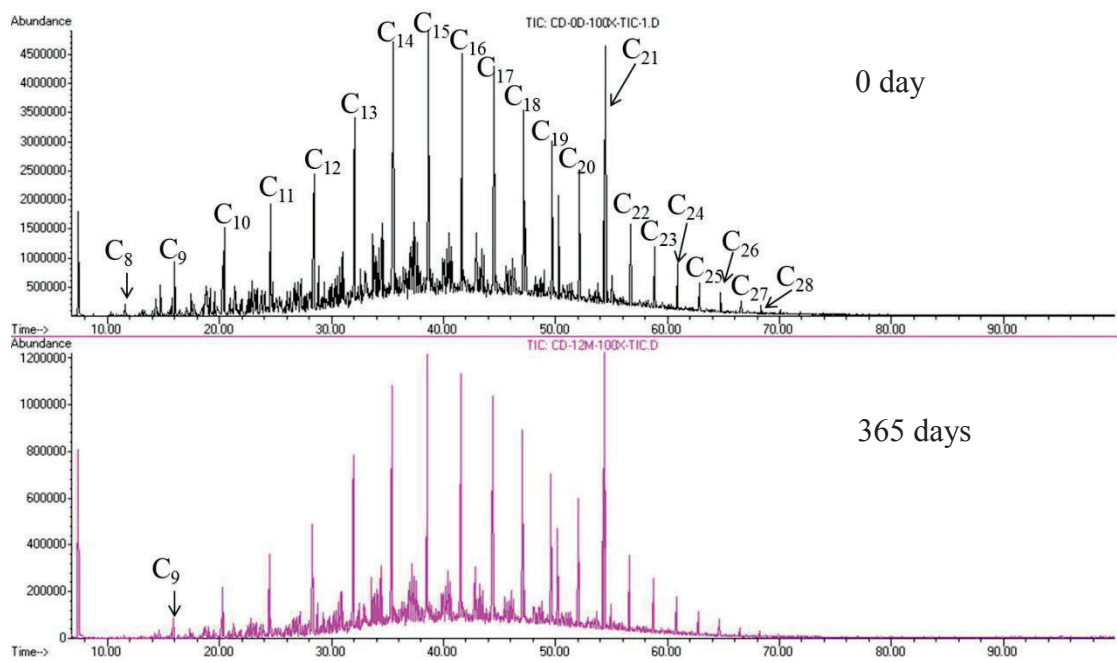


圖 4-11. 中油柴油風化 0 天及 365 天之層析圖譜

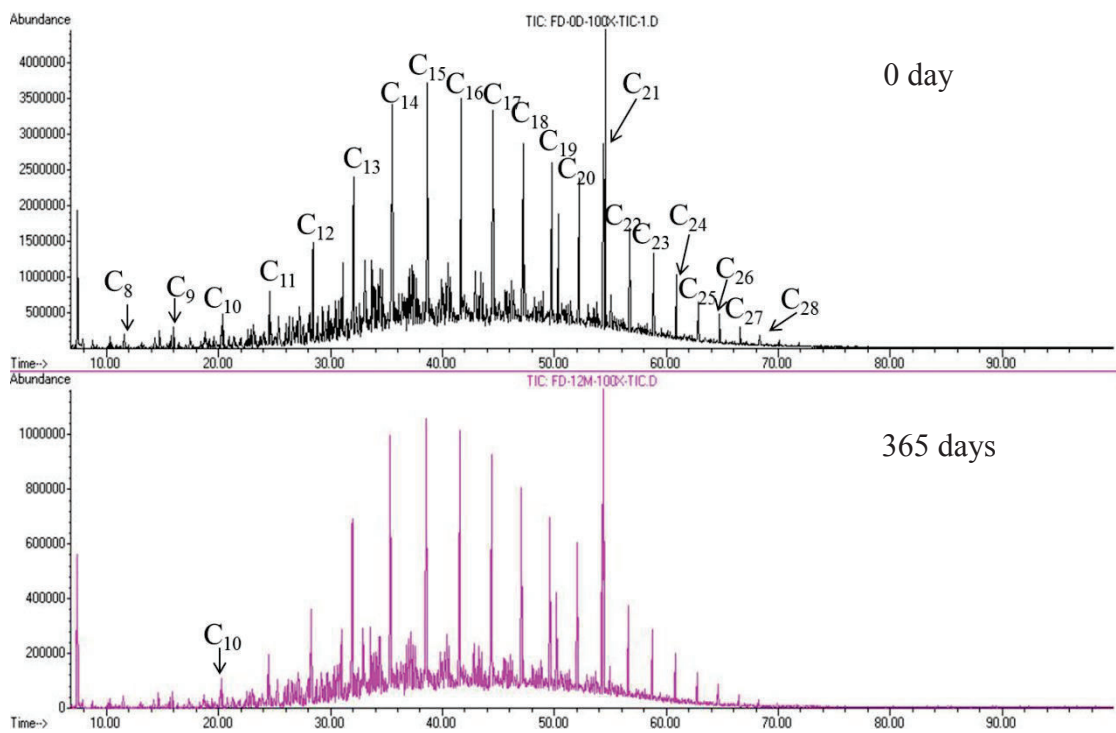


圖 4-12. 台塑柴油風化 0 天及 365 天之層析圖譜

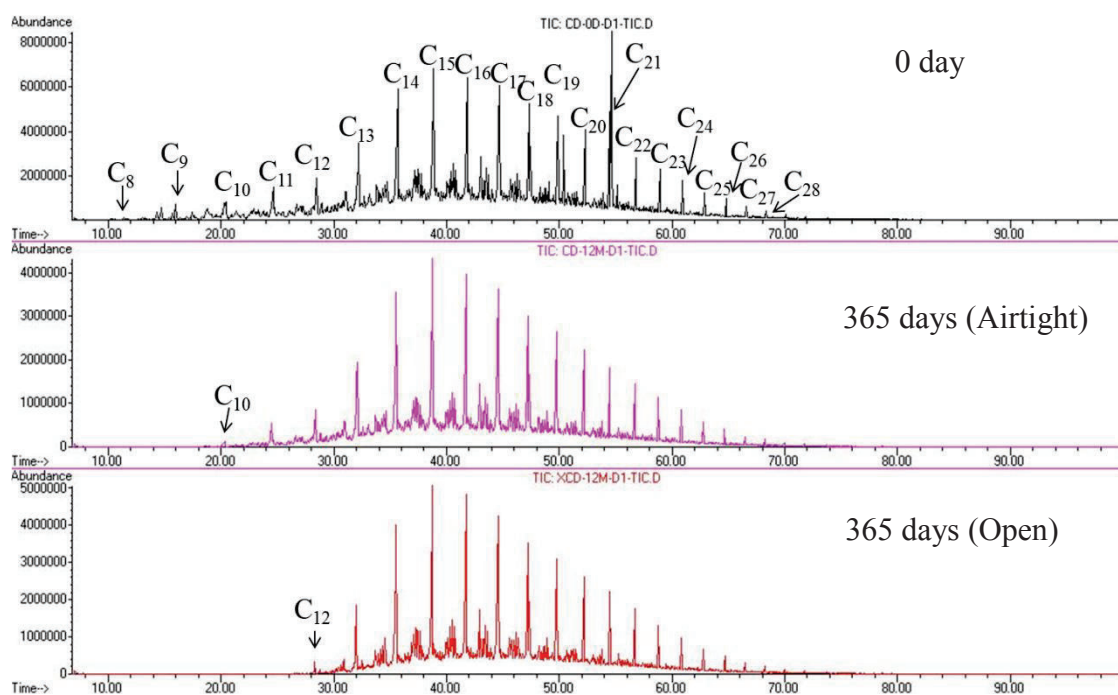


圖 4-13. 中油柴油污染土壤風化 0 天及 365 天之層析圖譜

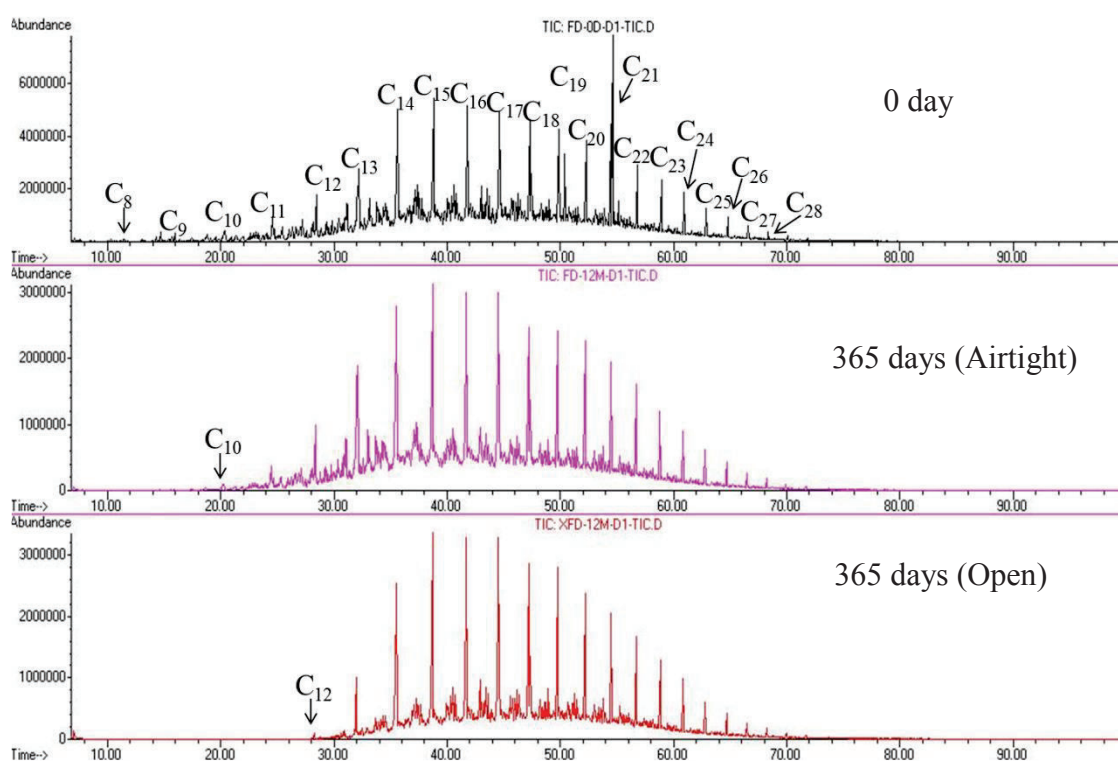


圖 4-14. 台塑柴油污染土壤風化 0 天及 365 天之層析圖譜

當風化作用發生時微生物將優先分解直鏈烷，因此發生輕度風化作用時，需針對較不易受影響之 pristane 與 phytane 進行分析，由於微生物較難分解，當直鏈烷豐富度降低，則 pristane 與 phytane 含量相對提高，表 4-13、4-14 結果顯示中油及台塑兩間不同來源的柴油其 pristane 與 phytane 各比值亦不同。中油柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 1.09-1.18; $C_{17}/pristane$ 比值由 3.16 遞減至 3.01 $C_{18}/phytane$ 比值範圍介於 2.77-2.93，開放系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 1.08-1.18； $C_{17}/pristane$ 比值由 3.16 遞減至 3.05 $C_{18}/phytane$ 比值範圍介於 2.81-2.93，其 pristane/phytane 大於 1。

台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 0.80-0.81; $C_{17}/pristane$ 比值由 3.82 遞減至 3.47; $C_{18}/phytane$ 比值範圍介於 2.08-2.05，開放系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 0.77-0.81; $C_{17}/pristane$ 比值由 3.82 遞減至 3.46； $C_{18}/phytane$ 比值範圍則介於 2.08-2.06，降解情形與上述中油柴油污染土壤相似，而其 pristane/phytane 小於 1。由實驗結果得知，本實驗模擬風化條件仍屬於輕度風化，導致兩種土壤系統經過一年風化後尚未劇烈影響類異戊二烯。

實驗結果顯示直鏈烷較類異戊二烯易降解，而 $n-C_{17}$ 比 $n-C_{18}$ 更容易受風化作用影響，亦證實油源不同 pristane/phytane 比值可能有差異之論點。由圖附錄 3 及 4 表明不同來源之柴油污染土壤於兩種風化環境中其 $C_{17}/pristane$ 、 $C_{18}/phytane$ 以及 pristane/phytane 的比值，三者比值中 $C_{17}/pristane$ 比值受風化影響較明顯，皆有下降趨勢，其中台塑柴油污染土壤於開放系統中比值於風化初期(約 30 天)就有明顯下降趨勢，而中油柴油污染土壤於開放系統中比值僅緩慢下降，可推論不同來源之柴油成份中相同化合物對風化作用抵抗力可能有所差異。而風化指數(WI)隨著時間也有遞減的現象，中油柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之 WI 由 4.94 遞減至 3.92; 開放系統之 WI 由 4.94 遞減至 1.25，太塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之 WI 由 4.12 遞減至 2.25; 開放系統之 WI 由 4.12 遞減至 1.42，此結果表明低碳數化合物容易因風化作用而有明顯減少的現象。各污染土壤之碳優指數結果顯示奇數碳與偶數碳相等的趨勢($CPI \approx 1$)，可提供當作判斷此土壤污染是受油品污染的依據。

表 4-13. 中油柴油污染土壤特徵參數

	CPC-Diesel contaminated soil									
	Airtight system					Open system				
	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days
TPH(mg/kg)	7335	7093	5179	3802	3160	7335	7267	4899	3197	2276
n-alkanes(mg/kg)	4950	4687	4116	3192	2114	4950	4779	3701	2446	1938
Isoprenoids(mg/kg)	465.7	458.6	422.2	423.1	416.2	465.7	452	419.4	408.1	384.9
Pristane/Phytane	1.18	1.18	1.13	1.10	1.09	1.18	1.15	1.15	1.16	1.08
C ₁₇ /Pristane	3.16	3.16	3.13	3.08	3.01	3.16	3.16	3.13	3.11	3.05
C ₁₈ /Phytane	2.93	2.77	2.89	2.88	2.92	2.93	2.91	2.87	2.88	2.81
CPI ^a	1.03	1.09	1.04	0.97	0.99	1.03	1.03	0.97	0.98	0.99
WI ^b	4.94	4.87	4.47	4.00	3.92	4.94	4.88	4.08	3.68	1.25

^a CPI = (sum of odd n-alkanes) / (sum of even n-alkanes)

^b WI = $(n-C_8 + n-C_{10} + n-C_{12} + n-C_{14}) / (n-C_{22} + n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28})$

表 4-14. 台塑柴油污染土壤特徵參數

	FOR-Diesel contaminated soil									
	Airtight system					Open system				
	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days
TPH(mg/kg)	10787	8635	4913	3798	2527	10787	10690	5048	3670	2021
n-alkanes(mg/kg)	5003	4126	3077	2678	2210	5003	4477	3183	2381	1638
Isoprenoids(mg/kg)	349.5	341.7	327.6	336.9	338.3	349.5	338.5	334.9	325.2	301.8
Pristane/Phytane	0.81	0.80	0.80	0.80	0.81	0.81	0.80	0.79	0.77	0.81
C ₁₇ /Pristane	3.82	3.81	3.77	3.60	3.47	3.82	3.59	3.59	3.54	3.46
C ₁₈ /Phytane	2.08	2.05	2.09	2.09	2.06	2.08	2.09	2.08	2.08	2.06
CPI ^a	1.08	1.03	0.98	0.97	0.98	1.08	1.04	0.96	0.98	0.94
WI ^b	4.12	3.95	3.85	3.72	2.25	4.12	4.01	3.84	3.45	1.42

^a CPI = (sum of odd n-alkanes) / (sum of even n-alkanes)

^b WI = $(n-C_8 + n-C_{10} + n-C_{12} + n-C_{14}) / (n-C_{22} + n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28})$

於前述 2000-2005 柴油污染土壤結果所示，4 環和 3 環 PAH 抗風化能力明顯大於單環和雙環的芳香烴，其變化會依風化程度導致較難風化 chrysenes (四環)的豐富度相對增加，表 4-15 以及 4-16 所示 naphthalenes/ total PAHs (N/Total PAHs) 當受風化影響程度越大其特徵因子比值越小，原因為雙環芳香烴較易受風化作用影響。中油柴油經過 365 天自然風化後，柴油成分中 naphthalene 值由 75.3 mg/kg 遞減至 17 mg/kg，N/Total PAHs 比值由 0.4 遞減至 0.27，而 total PAHs 則由 188 mg/kg 遞減至 64 mg/kg，降解率為 66 %;台塑柴油經過 365 天自然風化後，柴油成分中 naphthalene 值由 198 mg/kg 遞減至 35 mg/kg，N/Total PAHs 比值由 0.31 遞減至 0.16，而 total PAHs 則由 633 mg/kg 遞減至 218 mg/kg，降解率為 65.6%。表 4-17 以及 4-18 所示，中油柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 naphthalene 值由 3.14 mg/kg 遞減至 0.53 mg/kg，N/Total PAHs 比值由 0.42 遞減至 0.38，而 total PAHs 則由 7.14 mg/kg 遞減至 1.41 mg/kg，降解率為 81 %;開放系統之柴油成分中 naphthalene 值由 3.14 mg/kg 遞減至小於 0.24 mg/kg，N/Total PAHs 比值由 0.42 遞減至 0.02，而 total PAHs 則由 7.14 mg/kg 遞減至 1.07 mg/kg，降解率為 81.6 %。

台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 naphthalene 值由 7.49 mg/kg 遞減至 2.1 mg/kg，N/Total PAHs 比值由 0.31 遞減至 0.29，而 total PAHs 則由 24.39 mg/kg 遞減至 7.36 mg/kg，降解率為 69.8 %;開放系統之柴油成分中 naphthalene 值由 7.49 mg/kg 遞減至小於 0.24 mg/kg，N/Total PAHs 比值由 0.31 遞減至 0.09，而 total PAHs 則由 24.39 mg/kg 遞減至 4.45 mg/kg，降解率為 81.6 %。結果顯示 PAHs 降解亦受風化條件所影響，風化作用中如有揮發作用與生物分解同時進行，其降解情形皆比僅有生物分解之降解情形強烈，由 Michel (1999)提出 PAHs 之觀點，本實驗皆屬於輕度風化之範圍。

表 4-15. 中油柴油 PAHs 組成及特徵因子比值

CPC-Diesel					
Compounds	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days
	Average concentration (mg/kg)				
Naphthalene	75.3	53	44	43	17
Acenaphthylene	27.7	10	22	23	13
Acenaphthene	28.3	19	18	26	13
Fluorene	33.0	31	14	16	5
Phenanthrene	5.7	5	4	4	4
Anthracene	5.7	6	5	5	3
Fluoranthene	4.0	4	2	1	2
Pyrene	8.7	8	7	6	7
Total PAHs	188	135	116	124	64
Ratio					
N/Total PAHs ^a	0.40	0.39	0.38	0.34	0.27

^a N/Total PAHs = naphthalene/ total PAHs

表 4-16. 台塑柴油 PAHs 組成及特徵因子比值

Compounds	FOR-Diesel				
	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days
	Average concentration (mg/kg)				
Naphthalene	198	153	92	74	35
Acenaphthylene	16.3	16	15	6	15
Acenaphthene	46.3	33	36	36	24
Fluorene	86.3	86	46	41	39
Phenanthrene	105	98	53	52	49
Anthracene	109	35	22	23	21
Fluoranthene	22.7	17	9	9	10
Pyrene	49.0	49	29	24	25
Total PAHs	633	487	302	265	218
Ratio					
N/Total PAHs ^a	0.31	0.31	0.30	0.28	0.16

^a N/Total PAHs = naphthalene/ total PAHs

表 4-17. 中油柴油污染土壤 PAHs 組成及特徵因子比值

CPC-Diesel contaminated soil										
Compounds	Airtight system					Open system				
	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days
	Average concentration (mg/kg)					Average concentration (mg/kg)				
Naphthalene	3.14	3.07	1.68	1.98	0.53	3.14	2.61	1.08	0.53	<0.24
Acenaphthylene	0.47	0.37	0.98	0.47	0.22	0.47	0.40	0.96	1.04	0.24
Acenaphthene	1.34	0.38	0.35	0.55	0.28	1.34	1.03	1.25	0.46	0.22
Fluorene	1.36	1.02	0.50	0.50	<0.16	1.36	1.01	0.52	0.22	0.35
Phenanthrene	0.31	0.30	0.17	<0.16	<0.16	0.31	<0.16	<0.16	<0.16	<0.16
Anthracene	0.16	0.17	<0.16	<0.16	<0.16	0.16	<0.16	0.20	<0.16	<0.16
Fluoranthene	0.15	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	0.15	0.13	<0.13	<0.13	<0.13
Pyrene	0.48	0.39	0.20	0.25	<0.13	0.48	0.24	0.26	<0.13	0.43
Total PAHs	7.41	5.77	3.98	4.01	1.41	7.41	5.91	4.49	2.72	1.05
Ratio										
N/Total PAHs ^a	0.42	0.53	0.42	0.49	0.38	0.42	0.44	0.24	0.19	0.02

^a N/Total PAHs = naphthalene/ total PAHs

表 4-18. 台塑柴油污染土壤 PAHs 組成及特徵因子比值

FOR-Diesel contaminated soil										
Compounds	Airtight system					Open system				
	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days	0 day	30 days	90 days	180 days	365 days
	Average concentration (mg/kg)					Average concentration (mg/kg)				
Naphthalene	7.49	5.93	3.74	3.47	2.1	7.49	7.23	1.73	0.95	<0.24
Acenaphthylene	0.79	0.69	0.84	0.72	0.86	0.79	0.75	0.73	0.67	0.64
Acenaphthene	1.85	0.66	1.69	1.61	0.81	1.85	1.68	1.62	1.66	0.85
Fluorene	3.72	2.41	0.95	0.86	1.09	3.72	2.29	0.76	0.76	0.36
Phenanthrene	5.73	4.72	2.39	2.49	1.23	5.73	6.13	2.53	2.60	1.41
Anthracene	1.72	1.18	1.00	0.96	0.53	1.72	1.11	1.25	1.00	0.50
Fluoranthene	0.73	0.46	0.50	0.52	0.20	0.73	0.70	0.51	0.55	<0.13
Pyrene	2.36	0.63	1.13	1.21	0.54	2.36	2.64	1.19	1.18	0.53
Total PAHs	24.39	16.68	12.24	11.84	7.36	24.39	22.53	10.32	9.37	4.45
Ratio										
N/Total PAHs ^a	0.31	0.36	0.31	0.29	0.29	0.31	0.32	0.17	0.10	0.02

^a N/Total PAHs = naphthalene/ total PAHs

由實驗結果推論風化影響屬於輕度，其 sesquiterpanes 診斷比值不受影響，因此可進一步以 sesquiterpanes 診斷比值，探討其油源差異性。由氣相層析質譜分析選定離子掃描(m/z 123)觀察到雙環類倍半萜烷指紋比對(圖 4-15、4-16、4-17、4-18)，而此部分實驗與前述 2000-2005 年柴油污染土壤實驗相同，柴油中含量最豐富為特徵波峰 10 其次為波峰 5 和波峰 3，經由指紋比對圖譜結果與 Wang 等人(2005)論點相符合，亦可作為油品類型之佐證。並依據前述 2000-2005 年柴油污染土壤實驗之選定比值：BS3/BS5、BS4/BS5、BS4/BS6、BS3/BS10 以及 BS5/BS10 進行比對。

如表 4-19、4-20、4-21、4-22 所示，分別顯示中油柴油、台塑柴油、中油柴油污染土壤以及台塑柴油污染土壤的各指紋分布圖與特徵因子比值分析結果，由特徵因子比值比對顯示，中油及台塑有明顯的來源特性差異，中油柴油及柴油污染土壤經過 365 天自然風化情況下，BS3/BS5 比值範圍介於 0.92-1.01; BS4/BS5 比值範圍介於 0.58-0.79; BS4/BS6 比值範圍介於 0.94-1.02; BS3/BS10 比值範圍介於 0.47-0.54 以及 BS5/BS10 比值範圍介於 0.68-0.77，台塑柴油及柴油污染土壤經過 365 天自然風化情況下，BS3/BS5 比值範圍介於 0.47-0.6; BS4/BS5 比值範圍介於 0.46-0.54; BS4/BS6 比值範圍介於 0.83-1.1; BS3/BS10 比值範圍介於 0.38-0.42 以及 BS5/BS10 比值範圍介於 0.58-0.63。

最後分析 naphthalenes 系列化合物以及 phenanthrenes 系列指紋圖譜(圖附錄 5、6、7、8、9、10)，並將中油、台塑柴油以及中油、台塑柴油污染土壤風化前及風化後特徵因子比值結果做一致性的評估(如表 4-19、4-20、4-21、4-22)，可觀察到兩樣品比對結果皆為一致，表示兩者柴油成份及特性非常相似，尚未受風化作用而產生成份及特性上劇烈的改變。於 phenanthrenes 系列指紋圖譜中亦發現脂肪酸甲酯(fatty acid methyl ester, FAME)降解與風化時間的關係。經濟部能源局繼 2008 年 7 月 15 日全面實施國內銷售車用柴油全面均添加 1 %生質柴油(簡稱 B1)措施，後續於 2010 年 6 月 15 日起將生質柴油添加比率提高至 2 %(簡稱 B2)。生質柴油本身成份為脂肪酸甲酯，由動植物(如大豆、油菜、向日葵、棕櫚等)以及回收食用油提煉油脂後再經酯化而成。生質柴油原料目前大多使用低凝固點中性油(如菜子油、豆油、芥末子油、煎炸廢油等得到的油品)及低凝固點酸性油(如酸

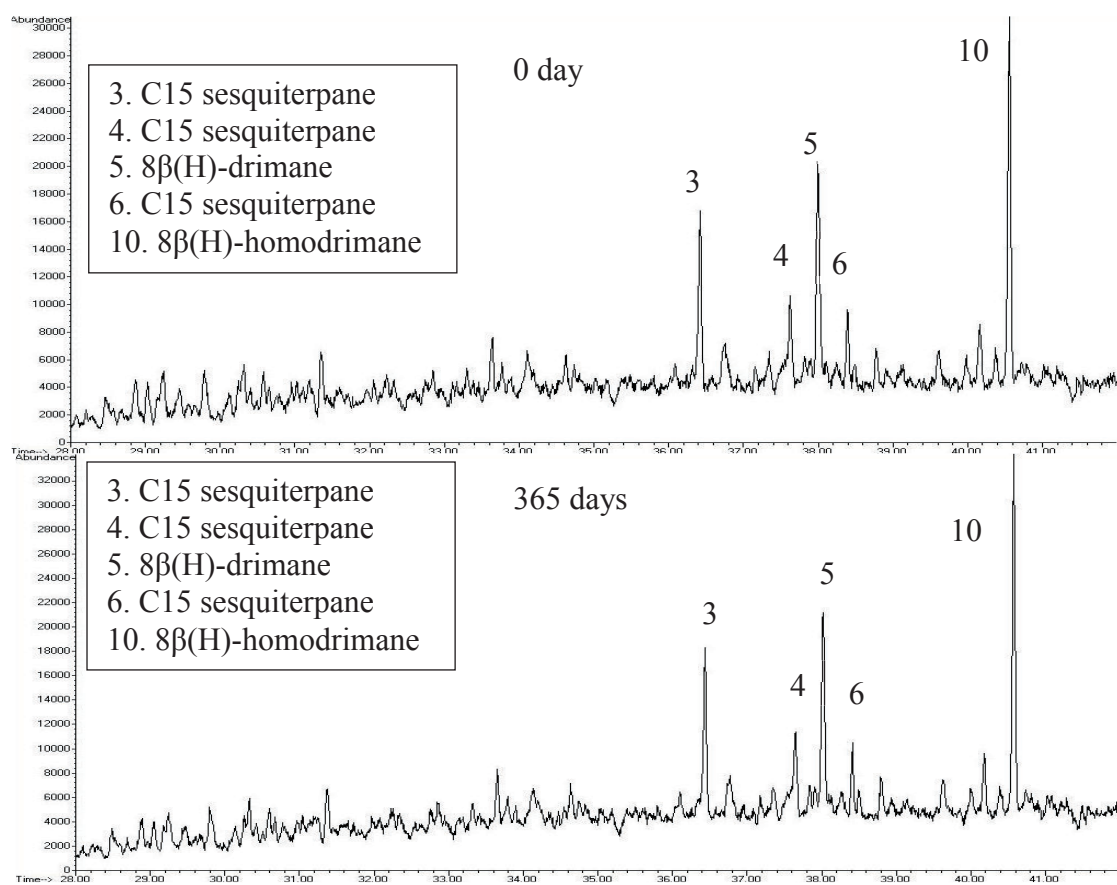


圖 4-15. 中油柴油以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

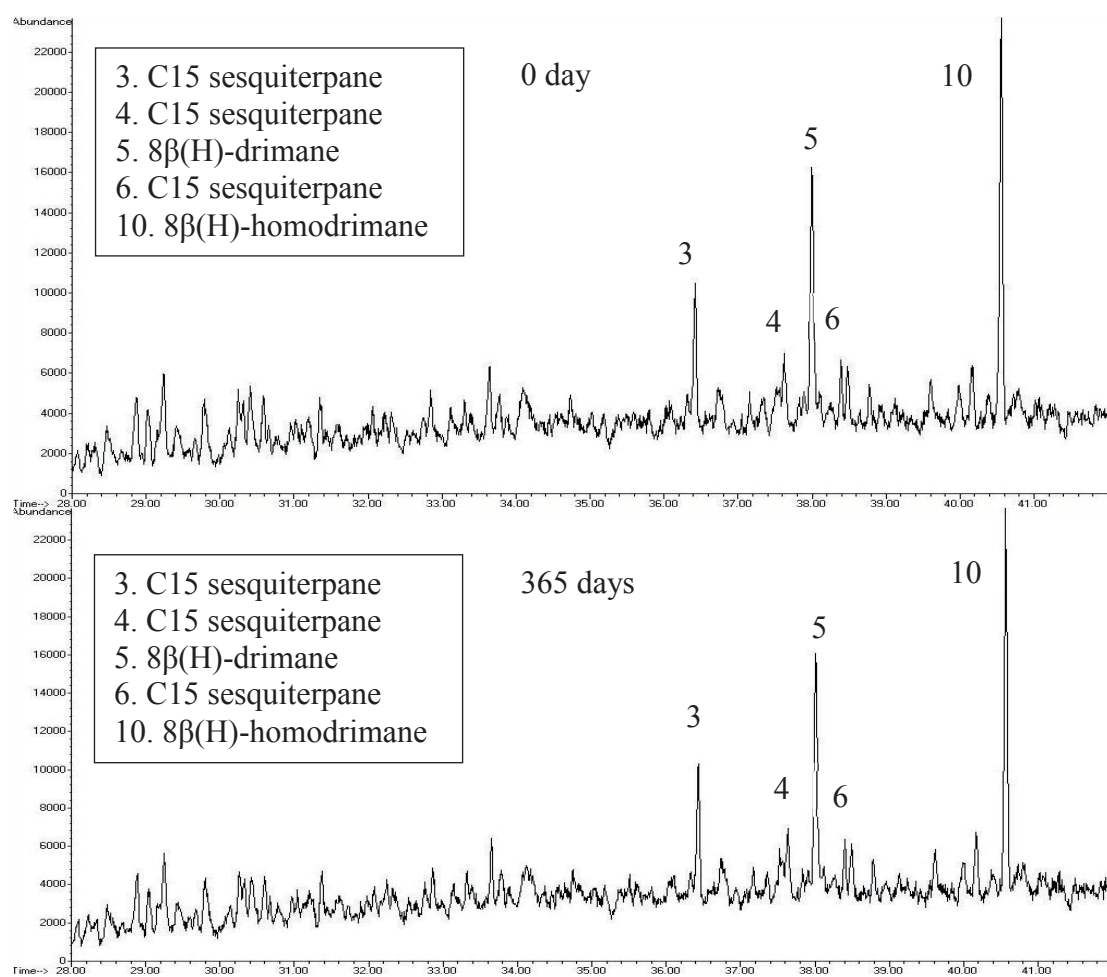


圖 4-16. 台塑柴油以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

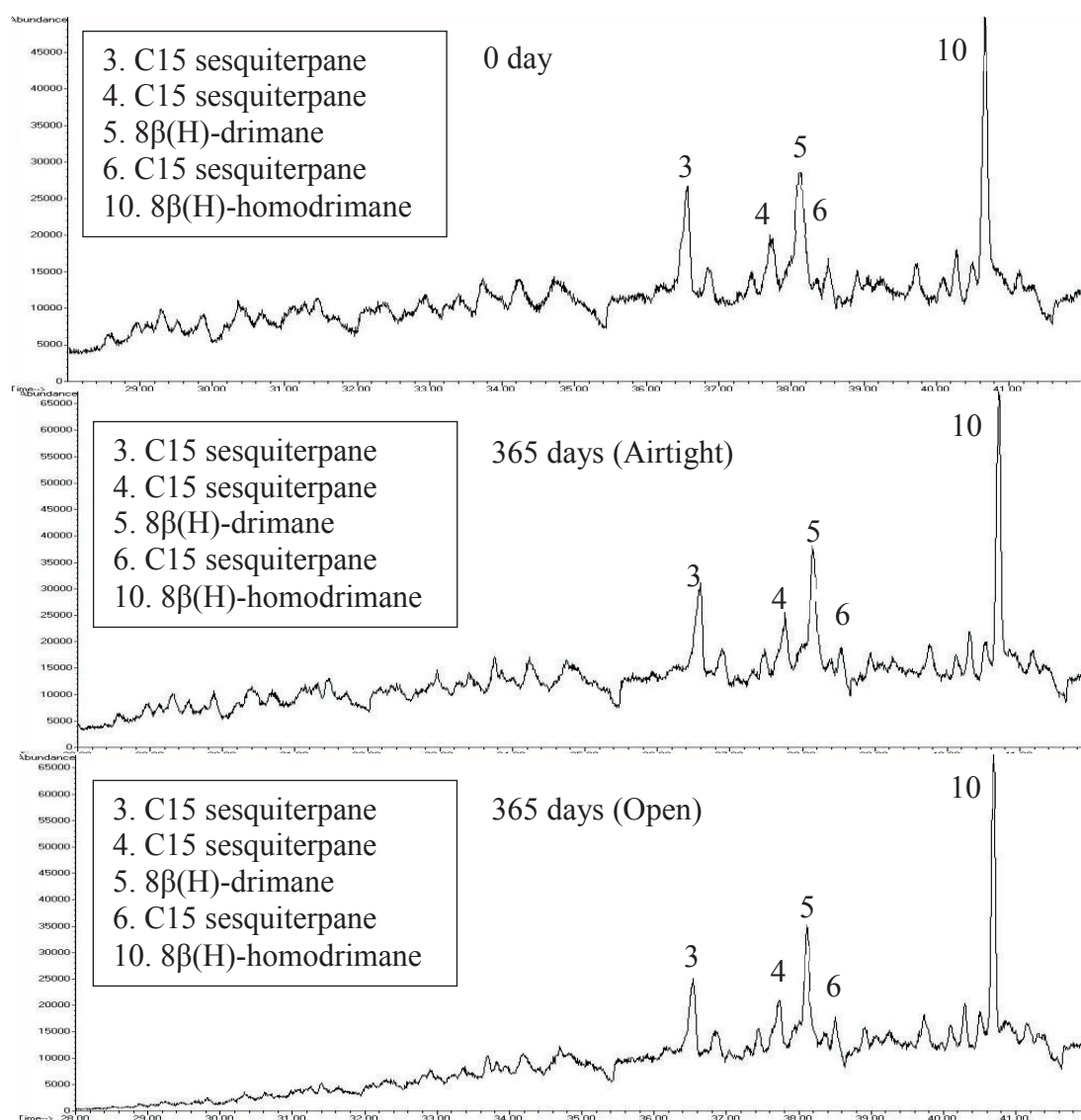


圖 4-17. 中油柴油污染土壤以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

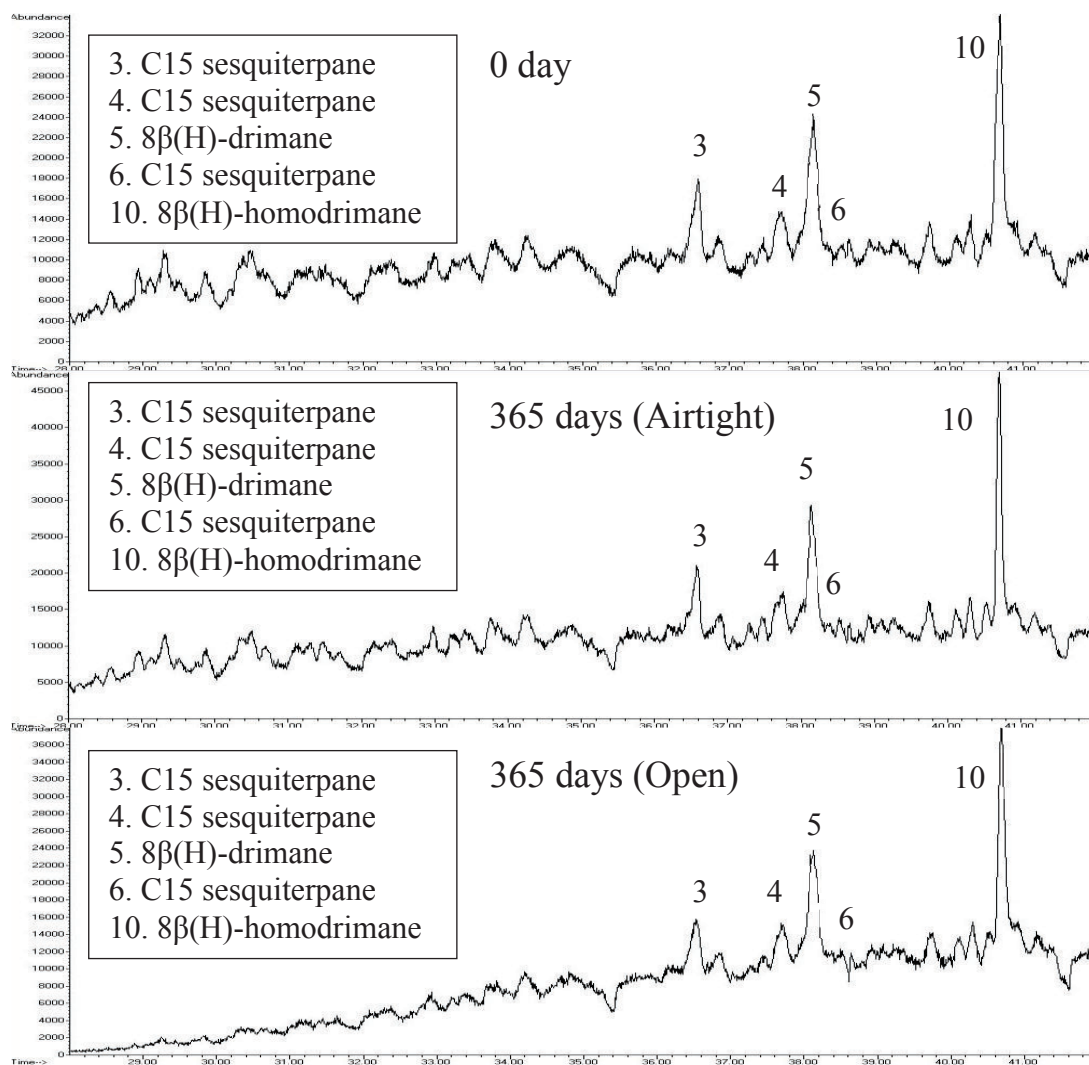


圖 4-18. 台塑柴油污染土壤以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

表 4-19. 中油柴油風化 0 天與 365 天之重覆性限分析結果

CPC-Diesel						
Diagnostic ratio	0 day	365 days	$\bar{X}$	CD	AD	Match
BS3/BS5	1.01	0.92	0.97	0.14	0.09	Match
BS4/BS5	0.77	0.79	0.78	0.11	0.02	Match
BS4/BS6	0.94	1.02	0.98	0.14	0.09	Match
BS3/BS10	0.51	0.47	0.49	0.07	0.03	Match
BS5/BS10	0.77	0.74	0.75	0.11	0.03	Match
C17/Pr	3.69	3.23	3.46	0.48	0.47	Match
C18/Ph	3.50	3.35	3.43	0.48	0.15	Match
Pr/Ph	1.13	1.07	1.10	0.15	0.05	Match
MNR	1.32	1.26	1.29	0.18	0.05	Match
MPR	1.28	1.40	1.34	0.19	0.12	Match
MPI 1	1.09	1.06	1.08	0.15	0.02	Match
MPI 2	1.23	1.11	1.17	0.16	0.13	Match

表 4-20. 台塑柴油風化 0 天與 365 天之重覆性限分析結果

FOR-Diesel						
Diagnostic ratio	0 day	365 days	$\bar{X}$	CD	AD	Match
BS3/BS5	0.57	0.60	0.59	0.08	0.03	Match
BS4/BS5	0.54	0.48	0.51	0.07	0.05	Match
BS4/BS6	0.99	1.10	1.04	0.15	0.12	Match
BS3/BS10	0.35	0.39	0.37	0.05	0.04	Match
BS5/BS10	0.61	0.61	0.61	0.08	0.00	Match
C17/Pr	5.59	5.29	5.44	0.76	0.30	Match
C18/Ph	3.24	3.18	3.21	0.45	0.07	Match
Pr/Ph	0.81	0.81	0.81	0.11	0.00	Match
MNR	1.63	1.64	1.63	0.23	0.01	Match
MPR	2.70	2.52	2.61	0.37	0.18	Match
MPI 1	1.78	1.76	1.77	0.25	0.02	Match
MPI 2	1.82	1.92	1.87	0.26	0.09	Match

表 4-21. 中油柴油污染土壤風化 0 天與 365 天之重覆性限分析結果

Diagnostic ratio	CPC-Diesel contaminated soil											
	0 day	365 days (Airtight)	$\bar{X}$	CD	AD	Match	0 day	365 days (Open)	$\bar{X}$	CD	AD	Match
BS3/BS5	0.99	0.93	0.96	0.13	0.06	Match	0.99	0.99	0.99	0.14	0.01	Match
BS4/BS5	0.68	0.62	0.65	0.09	0.05	Match	0.68	0.64	0.66	0.09	0.04	Match
BS4/BS6	0.94	1.06	1.00	0.14	0.11	Match	0.94	1.01	0.98	0.14	0.06	Match
BS3/BS10	0.52	0.48	0.50	0.07	0.03	Match	0.52	0.50	0.51	0.07	0.01	Match
BS5/BS10	0.69	0.68	0.69	0.10	0.01	Match	0.69	0.77	0.73	0.10	0.08	Match
C17/Pr	3.16	3.01	3.08	0.43	0.15	Match	3.16	3.05	3.10	0.43	0.11	Match
C18/Ph	2.93	2.92	2.92	0.41	0.01	Match	2.93	2.81	2.87	0.40	0.12	Match
Pr/Ph	1.18	1.09	1.13	0.16	0.09	Match	1.18	1.08	1.13	0.16	0.10	Match
MNR	1.26	1.32	1.29	0.18	0.06	Match	1.26	1.28	1.27	0.18	0.03	Match
MPR	1.26	1.34	1.30	0.18	0.07	Match	1.26	1.32	1.29	0.18	0.06	Match
MPI 1	1.09	1.11	1.10	0.15	0.02	Match	1.09	1.21	1.15	0.16	0.12	Match
MPI 2	1.22	1.09	1.15	0.16	0.13	Match	1.22	1.08	1.15	0.16	0.13	Match

表 4-22. 台塑柴油污染土壤風化 0 天與 365 天之重覆性限分析結果

Diagnostic ratio	FOR-Diesel contaminated soil									
	0 day	365 days (Airtight)	$\bar{X}$	CD	AD	Match	0 day	365 days (Open)	$\bar{X}$	Match
BS3/BS5	0.51	0.49	0.50	0.07	0.01	Match	0.51	0.47	0.49	Match
BS4/BS5	0.48	0.52	0.49	0.07	0.06	Match	0.48	0.46	0.47	Match
BS4/BS6	0.83	0.92	0.88	0.12	0.09	Match	0.83	0.95	0.89	Match
BS3/BS10	0.42	0.40	0.41	0.06	0.02	Match	0.42	0.38	0.40	Match
BS5/BS10	0.63	0.59	0.61	0.09	0.03	Match	0.63	0.62	0.62	Match
C17/Pr	3.82	3.47	3.65	0.51	0.34	Match	3.82	3.46	3.64	Match
C18/Ph	2.08	2.06	2.07	0.29	0.02	Match	2.08	2.06	2.07	Match
Pr/Ph	0.81	0.81	0.81	0.11	0.01	Match	0.81	0.77	0.79	Match
MNR	1.62	1.69	1.66	0.23	0.07	Match	1.62	1.75	1.68	Match
MPR	2.50	2.82	2.66	0.37	0.33	Match	2.50	2.41	2.46	Match
MPI 1	1.84	1.95	1.90	0.27	0.12	Match	1.84	1.93	1.89	Match
MPI 2	1.86	2.06	1.96	0.27	0.20	Match	1.86	1.72	1.79	Match

化油腳、腐敗的植物油)，而生質柴油來源的多變性，也使得每批所生產的生質柴油在特性可能會有部分差異，且脂肪酸甲酯的生物降解性高，有利於環境保護。Fuller 等人(2013)以 FAME 鑑別風化後的生質柴油及柴油與生質柴油混和物，可由圖附錄 6、8 及 10 可發現柴油以及柴油污染土壤中於未風化(0 天)以及風化第 365 天其 FAME 的差異性極大，隨著時間增加 FAME 則有遞減的現象，說明如在洩漏場址仍發現有 FAME 存在代表此洩漏屬於短期洩漏。

最後可由指紋圖譜、特徵因子比值分析以及一致性評估作為鑑識方法，另外可經由雙比值散布圖得到不同油源其群聚之關係。將 2000、2002、2003、2005 年柴油污染土壤以及 2005 年柴油繪製雙比值散佈圖，由圖 4-19 所示 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 與 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 散佈圖，可大致分為二群，1、2 聚集成一群以及 3、4、5 聚集成一群，另外以 $2\text{MN}/1\text{MN}$ 與 $(3+2)\text{MP}/(9+1)\text{MP}$ 散佈圖亦可區分出二群，1、2 聚集成一群以及 3、4、5 聚集成一群，綜合以上結果，證明 3、4 之樣品差異性及小，極可能為同一來源，此部分結果與柴油油品來源資訊相符，並確認選用特徵因子之可用性，即使樣品經過 8 年風化作用後仍可應用此特徵因子比值做為鑑識工具。

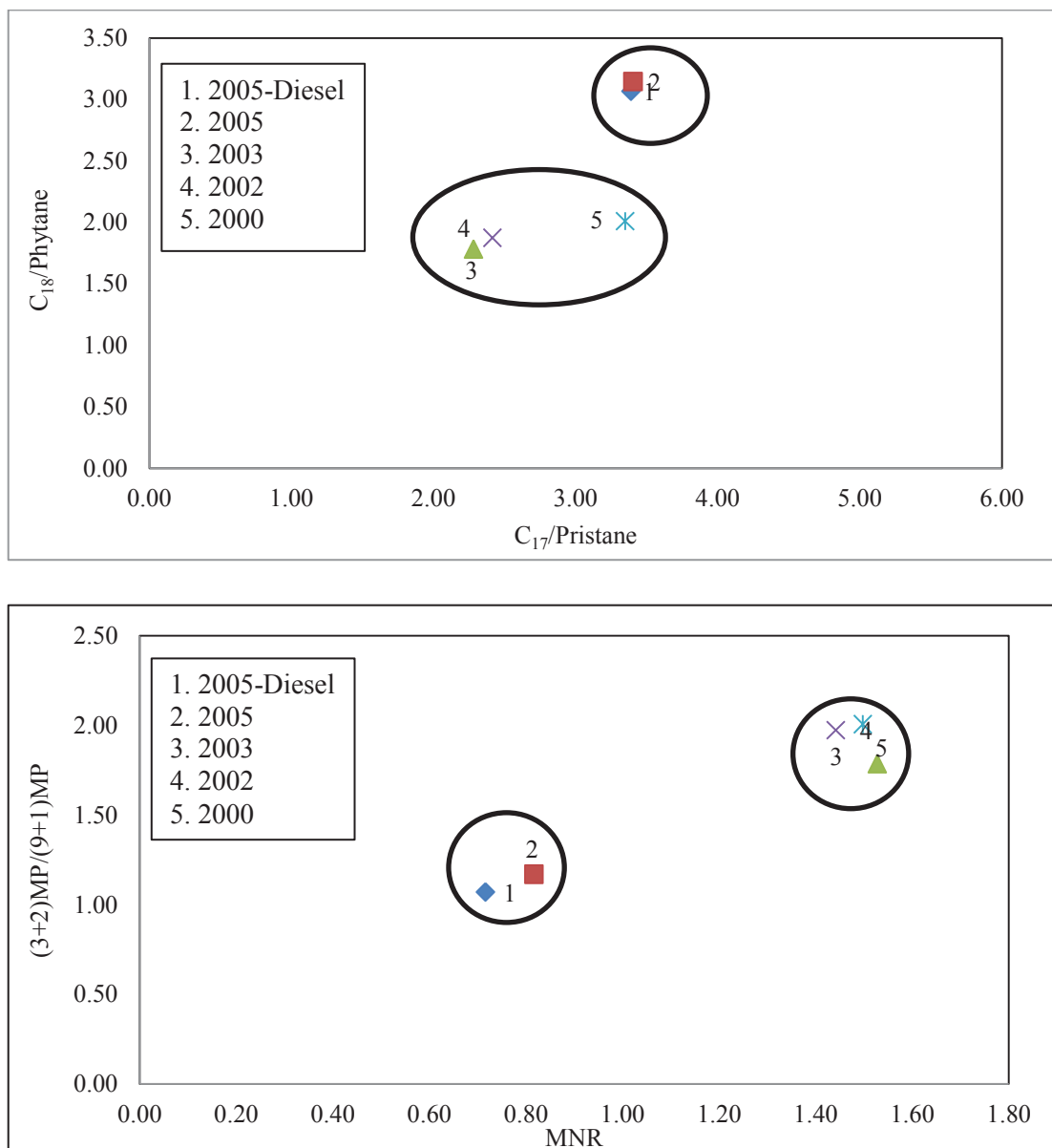


圖 4-19. 雙比值散佈圖比對

4.2.3 風化鑑識技術應用於實場樣品

本階段工作收集不同年份以及不同污染場址的樣品，以前述法醫鑑識分析技術加以分析統計，評估及驗證此鑑識分析技術之實用性。由於不同場址其風化程度是截然不同的，部分樣品被高度風化而其所含的直鏈烷和類戊物二烯完全喪失，而有的樣品只有輕微風化，此現象和新鮮油品比較起來，仍有差異性存在。由 2011 年至 2012 年所收集油品污染土壤之樣品，其中包含中油、台亞加油站的汽油、柴油及航空燃油，分別以 S01、S02、S03、S04、S05、S06、S07、S08、S09、及 S10 標示，各污染場址樣品如表 4-23 所示。

表 4-23. 實場樣品基本資料

代號	採樣地點	採樣時間	疑似污染物	樣品來源
S01	新竹縣(台亞加油站)	2011 年 5 月 31 日	汽油、柴油	檢驗公司
S02	桃園縣(台亞加油站)	2011 年 7 月 11 日	汽油、柴油	檢驗公司
S03	南投縣(中油加油站)	2012 年 4 月 9 日	柴油	檢驗公司
S04	彰化縣(中油加油站)	2012 年 5 月 21 日	柴油	檢驗公司
S05	台中縣	2012 年 7 月 23 日	航空燃油、柴油	檢驗公司
S06	台中縣	2012 年 7 月 23 日	航空燃油、柴油	檢驗公司
S07	台中縣	2012 年 7 月 23 日	柴油	檢驗公司
S08	嘉義縣	2012 年 7 月 9 日	柴油	檢驗公司
S09	桃園縣(中油加油站)	2012 年 10 月 11 日	汽油、柴油	環境檢測公司

將上述樣品進行特徵化合物分析，分析結果如表 4-24 所示。特徵因子比值中顯示，經過風化作用之樣品欲比對出各項特徵因子比值較為困難，必須考量實際風化因素，可能因風化程度較為嚴重，導致相對抗風化能力較弱的特徵化合物容易消失。由結果顯示，多數樣品所含的直鏈烷、類異戊二烯、烷基化 naphthalenes 系列化合物(C_0 以及 C_1)及烷基化 phenanthrenes 系列化合物(C_0 以及 C_1)，相較於雙環類倍半萜烷，這些較易分解之特徵化合物皆有明顯損失的情形，反之雙環類倍半萜烷由於抗風化能力強，因此仍可由此項特徵因子比值進行比對分析。其中 S02、S04、S05、S08、S09 樣品中仍有雙環類倍半萜烷存在，其 pristane/phytane 比值分別為 0.90、1.14、1.62、1.57、1.56，由於台塑柴油污染土壤 pristane/phytane 比值多為 <1 ，而中油柴油污染土壤 pristane/phytane 比值可能因地區油品煉製方式不同而有影響，此結果與前述結果相似。

進一步由氣相層析質譜分析選定離子掃描(m/z 123)觀察到雙環類倍半萜烷指紋比對(圖 4-20)，而在柴油中含量最豐富為特徵波峰 10 其次為波峰 5 和波峰 3，經由指紋比對圖譜結果與前述論點相符合，亦可作為污染土壤之油品類型之佐證。最後將 S01、S02、S03、S04、S05、S06、S07、S08、S09 油品污染土壤以及中油、台塑柴油污染土壤繪製雙比值散佈圖，由圖 4-21 所示 BS3/BS5 與 BS4/BS5 散佈圖，可大致分為二群，1、2 及 11 聚集成一群以及 3、4、5、6、7、8、9 及 10 聚集成一群，綜合以上結果，證明 S01、S02 樣品與台塑柴油污染土壤樣品差異性較小，可能為同一來源或相同煉製過程，此部分結果與實場樣品來源資訊相符，另外 S03、S04、S05、S06、S07、S08、及 S09 樣品與中油柴油污染土壤樣品指紋較為相似。此比對結果可確認由本計畫發展及選用特徵因子之應用性，即使樣品經過風化作用後，仍可應用此特徵因子比值作為鑑識工具以判定污染油品來源。

表 4-24. 土壤樣品組成及特徵因子比值

污染土壤	S01	S02	S03	S04	S05	S06	S07	S08	S09
TPH (mg/kg)	831.79	18283	2908.5	16636	73509	3640.3	15703	58343	6394.3
C ₁₇ /Pristane	-	0.26	-	0.36	2.17	-	-	0.05	0.84
C ₁₈ /Phytane	-	1.18	-	0.40	3.15	-	-	0.04	2.56
Pristane/Phytane	-	0.90	-	1.14	1.62	-	-	1.57	1.56
BS3/BS5	0.62	0.63	1.20	0.89	0.99	1.08	0.97	0.89	1.07
BS4/BS5	0.47	0.53	0.88	0.73	0.79	0.81	0.75	0.79	0.73
BS4/BS6	0.62	0.76	2.13	1.24	1.54	1.36	0.79	1.68	1.48
BS3/BS10	0.51	0.57	0.94	0.58	1.43	0.71	0.40	0.89	1.09
BS5/BS10	0.63	0.68	0.78	0.73	1.45	0.66	0.72	1.11	0.74
MNR	-	1.55	-	-	1.01	-	-	-	-
MPR	-	1.99	-	-	-	-	-	1.08	-
MPI 1	-	1.71	-	-	-	-	-	-	-
MPI 2	-	1.78	-	-	-	-	-	-	-

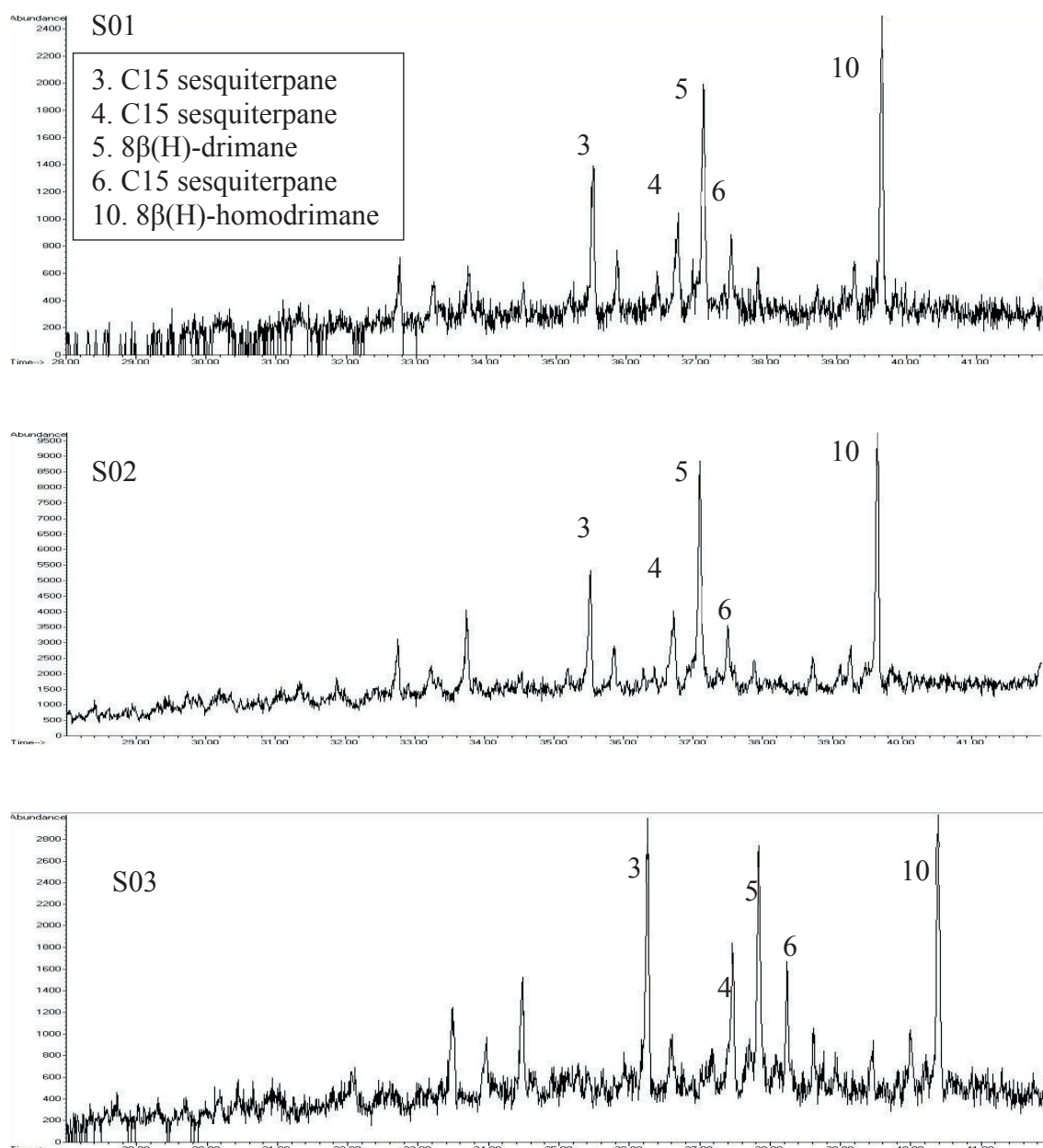


圖 4-20. 污染土壤以特徵離子 m/z 123 篩選出 bicyclic sesquiterpanes 之圖譜比對

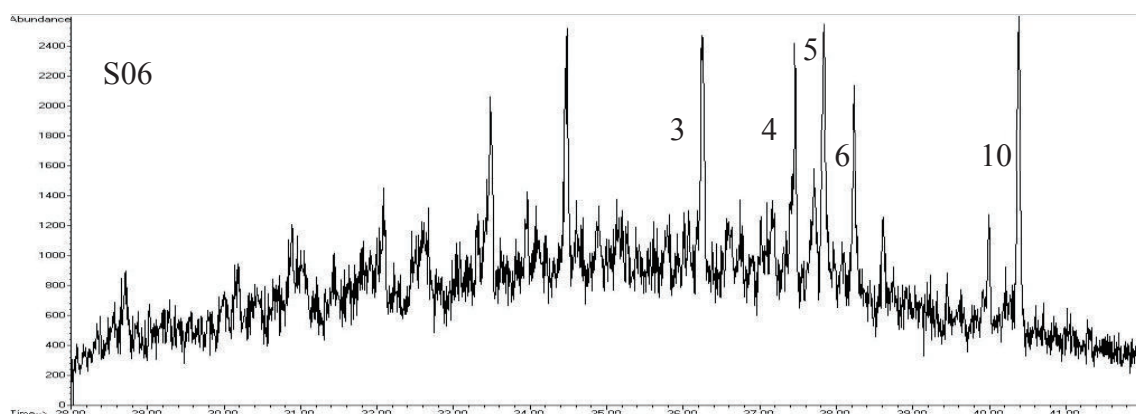
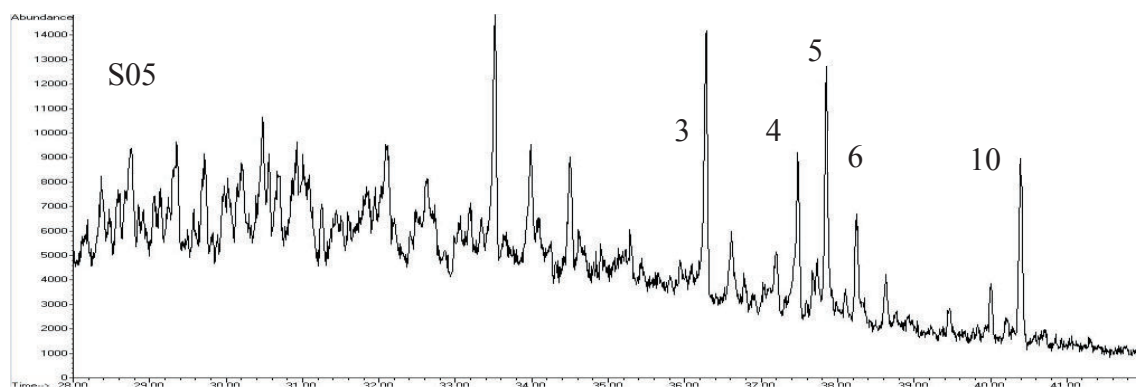
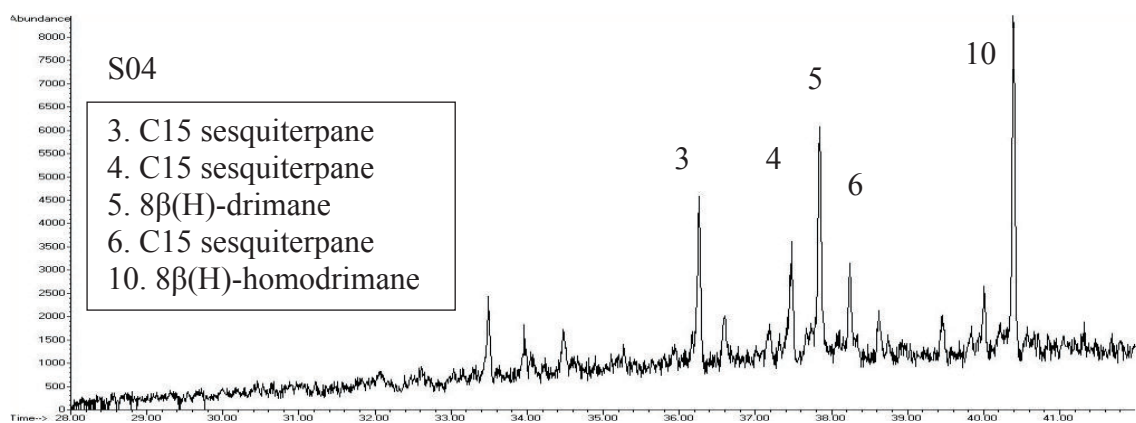


圖 4-20. (續)

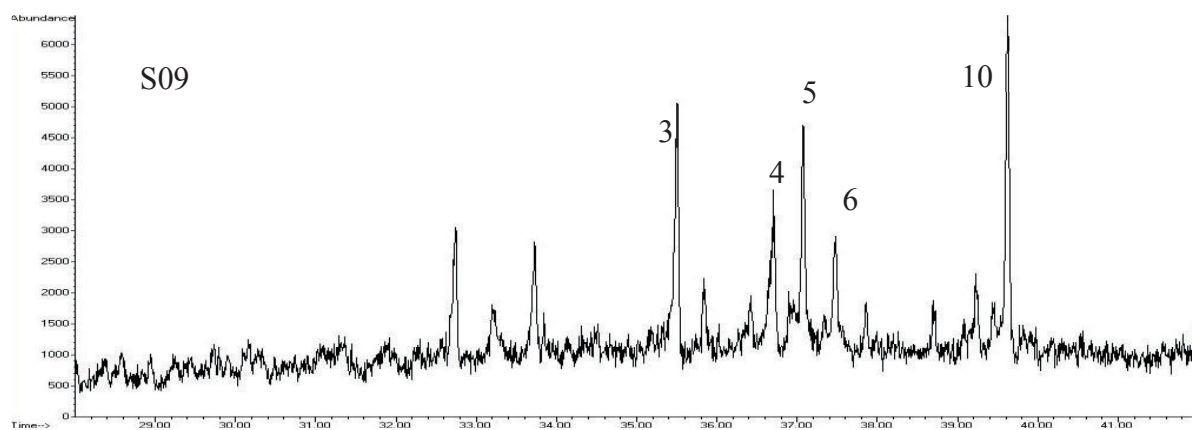
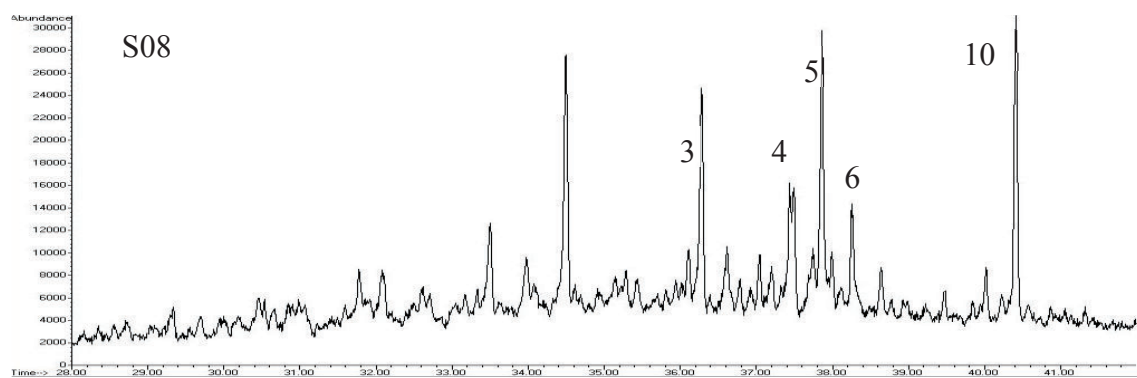
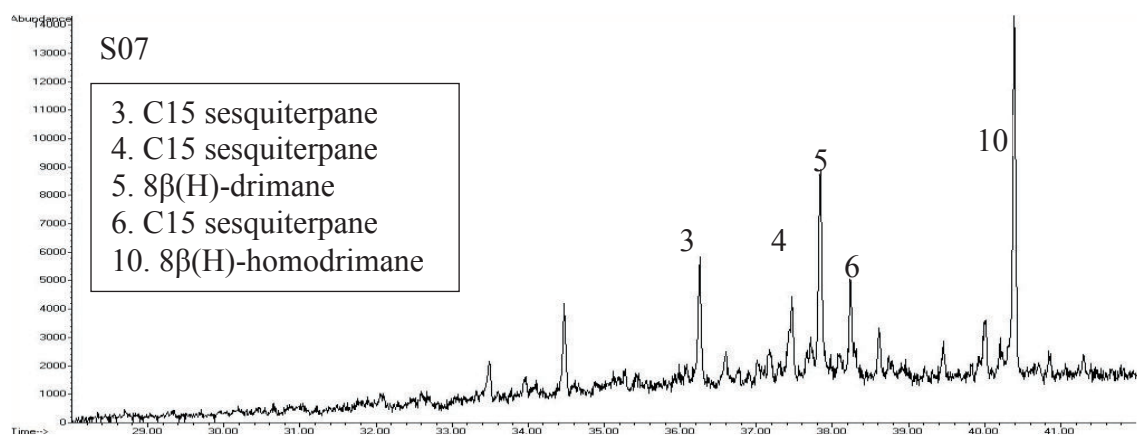


圖 4-20. (續)

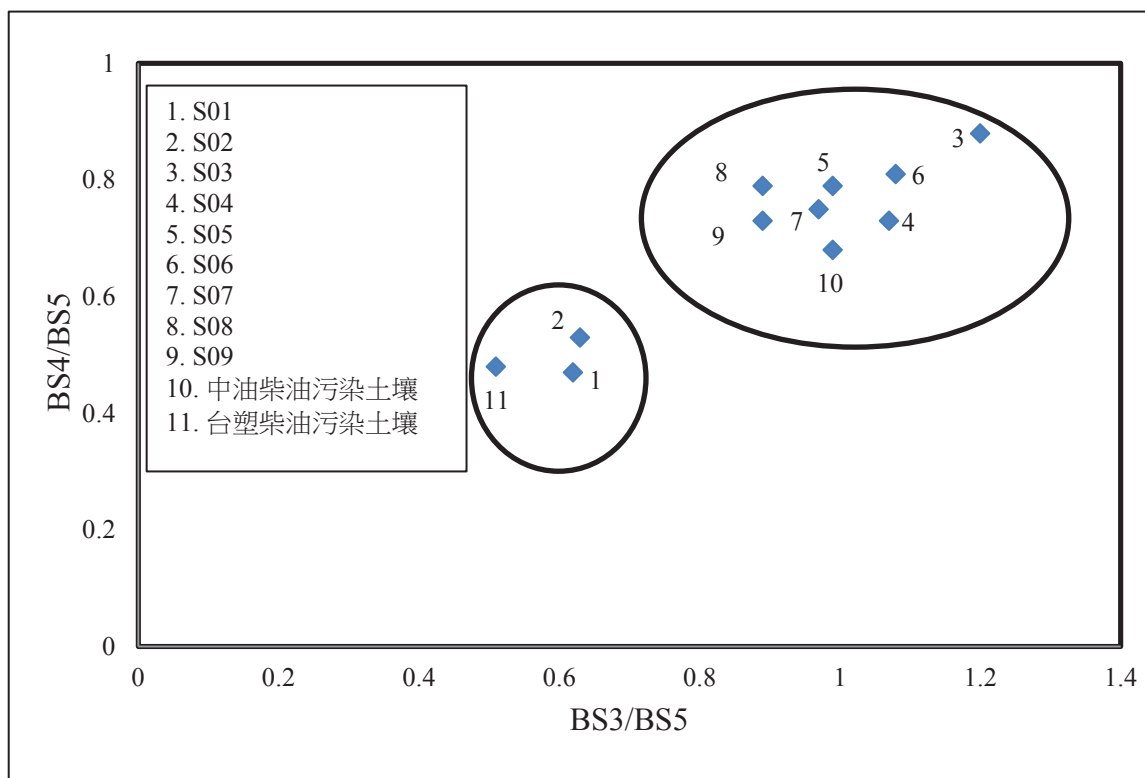


圖 4-21. 污染土壤樣品雙比值散佈圖比對

第五章、結論

1. 航空燃油目標污染物及 NAPL 與水分布方程式

了解航空燃油洩漏時，目標污染物在地下水可能出現之濃度範圍，進而能有利於未來發生航空燃油洩漏時，有效推估污染濃度範圍及污染潛勢，同時根據本計畫研究所得航空燃油中目標污染物的分布係數 $\log K_{fw}$ 值、水溶解度 $\log S$ 值和辛醇-水中的分布係數 $\log K_{ow}$ ，分別歸納出 Jet A-1 及 JP-8 分布係數與溶解度之經驗方程式：

$$\log K_{fw} = -\log S + 0.689$$

$$\log K_{fw} = 0.8571\log K_{ow} + 0.5043 \quad R^2 = 0.971$$

$$\log K_{fw} = -\log S + 0.724$$

$$\log K_{fw} = 0.8927\log K_{ow} + 0.7394 \quad R^2 = 0.925$$

此油品理想關係式可在場址調查或整治階段，當航空燃油發生洩漏時於短時間內估算出航空燃油中碳氫化合物從有機相分布到水體(地下水)的情形，可作為風險評估及擬定整治策略參考之用。

2. 老舊柴油以及柴油污染土壤風化作用

研究結果顯示，雖受風化作用的影響卻皆屬於輕度風化，對鑑識度影響較低。選定柴油中 pristane/phytane、類倍半萜烷以及烷基化多環芳香烴等做為特徵因子比值，結果顯示 2005 年柴油以及 2005 年柴油污染土壤比值關係極為近似，與 2000、2002、2003 年柴油污染土壤之兩群聚差異性大，因此可判定兩群聚不同油源可能性極大，此結果與油品來源之底線資料相符，並確認樣品受到 8 年風化過程之揮發作用後，此特徵因子比值仍可做為鑑識工具。

3. 柴油以及模擬柴油污染土壤風化作用

本實驗模擬風化作用皆屬於輕度風化，因此可針對輕度風化適用之特徵因子比值進行比對分析，進而建立鑑識流程。其中 pristane/phytane、類倍半萜烷以及烷基化多環芳香烴等特徵因子比值兩間供應商皆有差異。另外生質柴油中 FAME 可做為洩漏時間不超過一年之短期洩漏之鑑識因子。以上鑑別結果皆可作為日後比對資料庫之依據。

4. 將本計畫累積之風化鑑識技術應用於國內污染場址樣品之洩漏來源鑑別，將實場樣品所含類異戊二烯與中油、台塑柴油污染樣品進行比對可作為初步判定，並以 BS3/BS5 與 BS4/BS5 繪製雙比值散佈圖，探討實場樣品與中油、台塑柴油之群聚關係。由結果得知雙環類倍半萜烷抗風化能力佳，污染場址受風化之樣品所含雙環類倍半萜烷尚未受到劇烈影響而消失，與中油、台塑柴油污染土壤比對結果分為二群，此部分結果與實場樣品來源資訊相符，顯示本計畫評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，所建立的柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，以及所建立之指紋資料庫及鑑識分析技術，可作為國內柴油污染場址的鑑識參考。
5. 整體而言，對於柴油等中等溫度之蒸餾產品所形成污染源的鑑定工作，宜搭配環境歷史背景調查、指紋圖譜、多環芳香烴異構物分析等資料綜合研判。對於樣品已經有嚴重生物分解，無法由指紋圖譜區別之污染源鑑定，必須再深入分析特徵化合物比值、多環芳香烴異構物指紋特性、生物指標化合物等，方能得到正確的結果。未來在應用上如結合污染場址環境調查、水文地質、歷史背景等資料綜合研判，將能得到較正確的環境法醫鑑識結果。

參考文獻

- 王正雄，2002，環境法醫學與化學指紋追蹤技術之探討。環檢通訊雜誌，41，行政院環保署環境檢驗所。
- 吳素慧、高振山，2008，海域油污染生物指標檢測技術建立(1/2)，97 年度行政院環保署環境檢驗所委辦專案研究計畫報告，桃園。
- 吳素慧、高振山、吳姿燕，2009，海域油污染生物指標檢測技術建立(2/2)，98 年度行政院環保署環境檢驗所委辦專案研究計畫報告，桃園。
- 許昭英，2002，後勁地區土壤與地下水中石化污染物初探。國立高雄師範大學生物科學研究所碩士論文，7-13，高雄。
- 張小萍，2004，環境污染物指紋資料庫在環境管理上之應用，環境檢驗，第 50 期，22-26。
- 陳大麟，2002，石油、天然氣的特性。科學發展雜誌，356，60-63，。
- 黃德坤、陳大麟、林舜隆、羅文杰，2004，環境法醫技術應用在油污染源之鑑定，工業污染防治，第 91 期，23-41。
- 曾元珪，2005，汽油中甲基第三丁基醚及芳香族化合物於有機相水相分佈行為研究，國立高雄師範大學生物科技系碩士論文，高雄。
- 經濟部能源局，2013，<http://web3.moeaboe.gov.tw/ECW/business/content>
- 黎建文，1996，油污染場址現場土壤樣品分析方法之建立及相關因子之探討。國立屏東科技大學環境工程與科學所碩士論文，屏東。
- 謝明村，1999，台灣高雄港區及其鄰近海域沉積物中石油衍生性化合物含量分佈之研究。國立中山大學海洋環境及工程學系研究所碩士論文，高雄。
- 賴允偉，2008，酒精汽油及生質柴油在地下水分佈行為探討，國立高雄師範大學生物科技系碩士論文，高雄。
- Bieger, T., Hello, J., Abrajano Jr., T.A., 1996. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination, *Marine Pollution Bulletin*, 32, 270-274.
- Bragg, J.R. Owens, E.H., 1994. Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spill: Part 1-studies of shoreline sediments and residues from past spills, In: Proceedings of the 17th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, 1-25, Environment Canada, Ottawa, Ontario.

- Brar, S.K., Verma, M.R., Surampalli, Y., Misra, K., Tyagi, R.D., Meunier, N., Blais, J.F., 2006. Bioremediation of hazardous wastes-a review, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10, 59-72.
- Chen, C.S., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1994. Partitioning of organic and inorganic components from motor oil into water, *Chemosphere*, 28, 1385-1400.
- Chen, C.S., Lai, Y.-W., Tien, C.-J., 2008a. Partitioning of aromatic and oxygenated constituents into water from regular and ethanol-blended gasolines, *Environmental Pollution*, 156, 988-996.
- Chen, C.S., Lai, Y.-W., Tien, C.-J., 2008b. Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons into water from biodiesel fuel mixtures, *Environmental Chemistry*, 5, 435-444.
- Cheng, K., Jin, W., He, Z., Chen, J., 1991. Application of sesquiterpanes to the study of oil-gas source: the gas-rock correlation in the Qingdongnan Basin, *J. Southeast Asian Earth Science*, 5: 189-195.
- Christensen, L.B., Larsen, T.H., 1993. Method for determining the age of diesel oil spills in the soil, *Ground Water Monitoring Remediation*, Fall, 142-149.
- Cline, P.V., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1991. Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixture, *Environmental Science & Technology*, 25, 914-920.
- Daling, P.S., Faksness, L.G., Hansen, A.B., Stout, S.A., 2002. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. In: Proceedings of the 25th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Environment Canada, Ottawa, 429-454.
- Fingas, M., 1995. A literature review of the physics and predictive modeling of oil spill evaporation, *Journal of Hazardous Materials*, 42, 157-175.
- Garrett, P.M., Pickering, I.J., Haith, C.E., Prince, R.C., 1998. Photo-oxidation of crude oils, *Environmental Science & Technology*, 32, 3719-3723.
- Gough, M.A., Rowland, S.J., 1990. Characterization of unresolved complex mixture of hydrocarbons in petroleum, *Nature*, 344, 648-650.
- Gough, M.A., Rowland, S.J., 1991. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons from lubricating oil feedstocks, *Energy & Fuels*, 5, 869-874.

- Howells, S., Patey, J., Turner, C., Dodd, N.M., 1986. Oil Pollution Research Unit Report 27. Field Studies Council, Angle, Dyfed, Wales, UK.
- Jordan, R.E., Payne, J.R., 1980. *Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literature Review and Synopsis*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, USA.
- Leahy, J.G., Colwell, R.R., 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment, *Microbiological Reviews*, 54, 305-315.
- Lee, L.S., Hagwall, M., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1992. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water, *Environmental Science & Technology*, 26, 2104-2109.
- Leal-Granadillo, I.A., Alonso, J.I.G., Sanz-Medel, A., 2000. Determination of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate and vapour phases in Oviedo, Spain, by GC/MS, *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 218-222.
- McDougall, J.N., Pollard, D.L., Weisman, W., Garrett, C.M., Miller, T.E., 2000. Assessment of skin absorption and penetration of JP-8 jet fuel and its components, *Society of Toxicology*, 55, 247-255.
- Michel J., Hayes, M.O., 1999. Weathering Patterns of Oil Residues Eight Years after the Exxon Valdez Oil Spill, *Marine Pollution Bulletin*, 38, 855-863.
- Morel, G., Samhan, O., Literathy, P., Hashash, H.A., Moulin, L., Saeed, T., Matrouk, K.A., Bouyer, M.M., Saber, A., Paturel, L., Jarosz, J., Vial, M., Combet, E., Fachinger, C., Suptil, J., 1991. Evaluation of chromatographic and spectroscopic methods for the analysis of petroleum-derived compounds in the environment, *Analytical Chemistry*, 339, 699-715.
- Nadim, F., Hoag, G.E., Liu, S., Carley, R.J., Zack, P., 2000. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26, 169-178.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., 1995. Identification of hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska following the Exxon Valdez spill, In: P.G. Wells, J.N. Butler, and J.S. Hughes (eds.), *Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters*, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, 41-83.

- Philp, R.P., 2002. Application of stable isotopes and radioisotopes in environmental forensics, In: Murphy, B.L., Morrison, R.D. (Eds.), Chapter 5, *Introduction to Environmental Forensics*. Academic Press, London, 99–136.
- Potter, T.L., Simmons, K.E., 1998, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 2: *Composition of Petroleum Mixtures*. Amherst Scientific, Amherst, MA, USA.
- Prince, R.C., 1993. Petroleum spill bioremediation in marine environment, *Critical Review of Microbiology*, 36, 724–728.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D. (1982) Aromatic components of coal : relation of distribution pattern to rank, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1831–1848.
- Radke, M. (1987) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils, *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224–236.
- Roques, D.E., Overton, E.B., Henry, C.B., 1994. Using gas chromatography/mass spectroscopy fingerprint analyses to document process and progress of oil degradation, *Journal of Environmental Quality*, 23, 851–855.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., Emsbo-Mattingly, S., 2002. Chemical fingerprinting of hydrocarbons. In: Murphy, B.L., Morrison, R.D. (Eds.), Chapter 6, *Introduction to Environmental Forensics*. Academic Press, London, 137–260.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., 2007, Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes, *Environmental Forensics*, 6, 241–251.
- Vandermeulen, J.H., Thorpe, J.W., and Hellenbrand, K.E., 1994. Short-Term Weathering Rates of Oils in Experimental Sand Columns over North-Temperate Temperature Range, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 53, 46–53.
- Wang, Z.D., Fingas, M., Li, K., 1994a. Fractionation of ASMB oil, identification and quantitation of aliphatic aromatic and biomarker compounds by GC/FID and GC/MSD, *Journal of Chromatography Science*, 32, 361–366 (Part I) and 367–382 (Part II).
- Wang, Z.D., Fingas, M., Sergy, G., 1994b. Study of 22-year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS, *Environmental Science & Technology*, 28, 1733–1746.

- Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Feng, Y., Mullin, J., 1997. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of unknown oil on contaminated birds, *Journal of Chromatography*, 775, 251–265.
- Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, S. Sergy, G., Landriault, M. Sigouin, L. Lambert, P., 1998. Study of the 25-year-old Nipisi oil spill: Persistence of oil residues and comparisons between surface and subsurface sediments, *Environmental Science & Technology*, 32, 2222–2232.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D., 1999. Oil spill identification, *Journal of Chromatography*, 843, 369–411.
- Wang, Z.D., Fingas, M., Owens, E.H., Sigouin, L., Brown, C.E., 2001. Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment: degradation of petroleum biomarkers, *Journal of Chromatography*, 926, 190–275.
- Wang, Z., Fingas, M., 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques, *Marine Pollution Bulletin*, 47, 423–452.
- Xu, H., Lesage, S., 1992. Separation of vanadyl and nickel petroporphyrins on an aminopropyl column by HPLC, *Journal of Chromatography*, 607, 139–144.
- Xu, H., Lesage, S., Brown, S., 1994. Petroporphyrins as chemical indicators of soil contamination by crude oil, *Chemosphere*, 28, 1599–1609.
- Yim, U.H., Ha, S.Y., An, J.G., Shim, W.J., 2011. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill, *Journal of Hazardous Materials*, 197, 60–69.
- Young, D.W., Stacey, M.J. (1978) Petroleum fuel additives: A case for recognition, *Applied Energy*, 4(1) :51- 73.

圖附錄

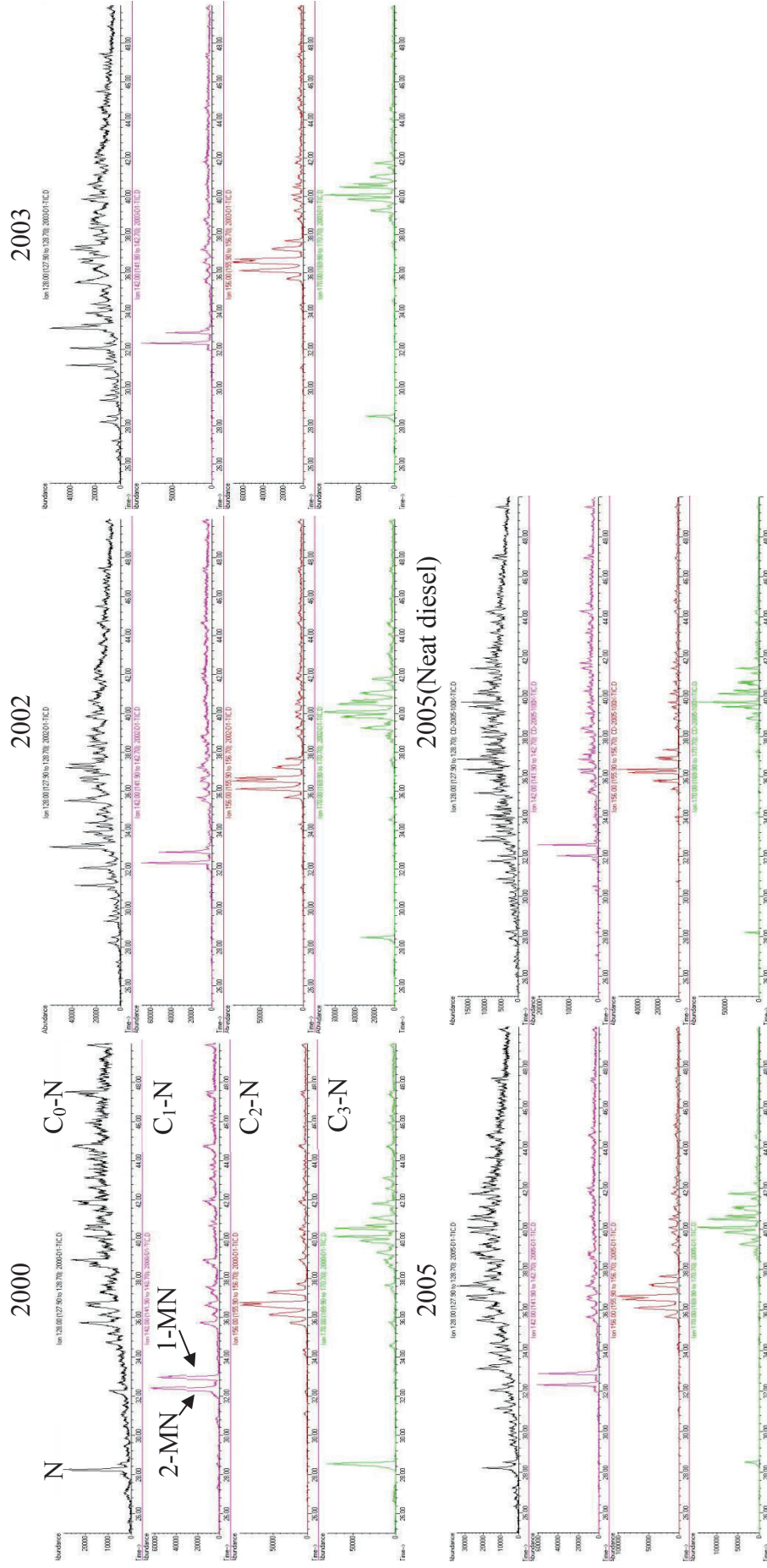
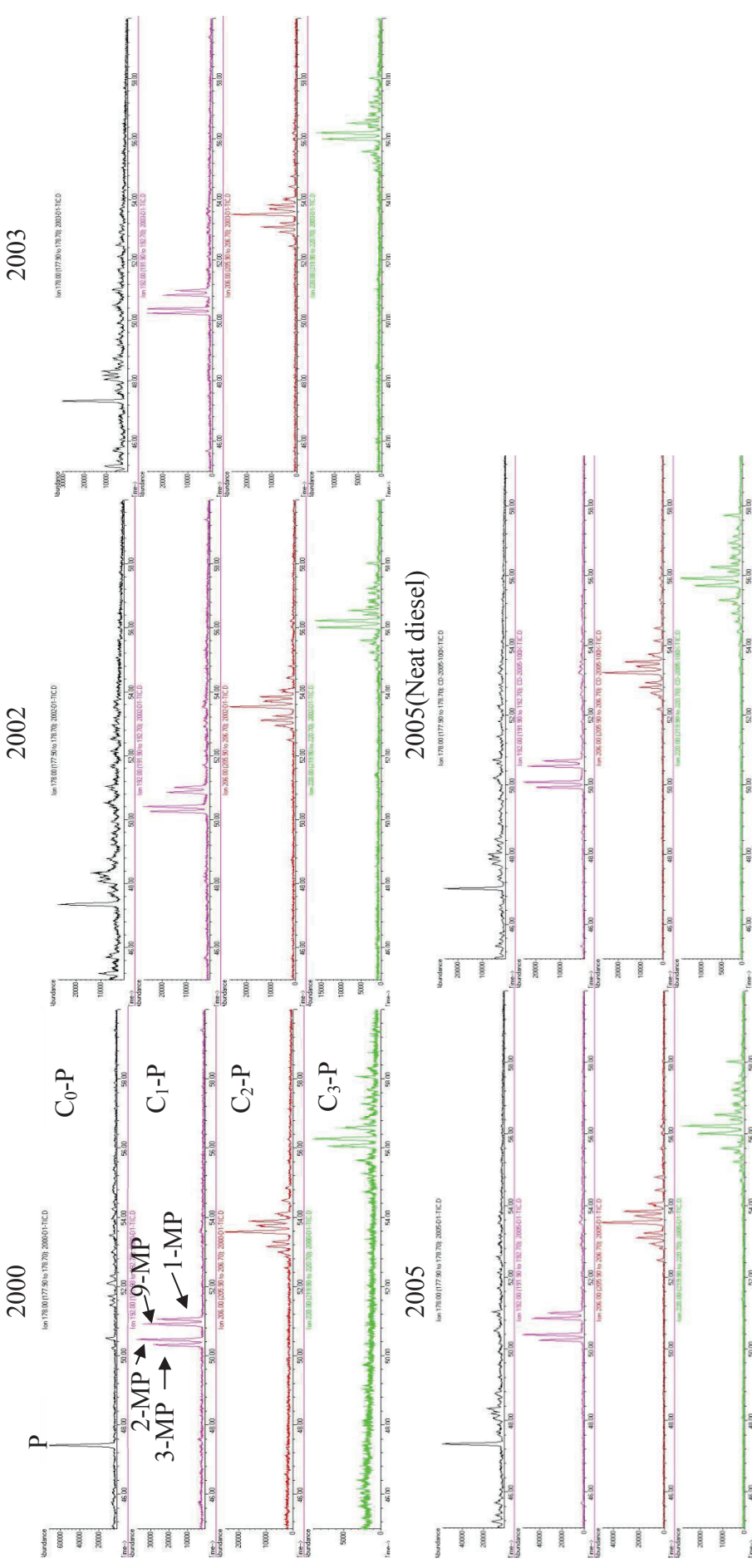


圖 1 2000-2005 年柴油污染土壤及 2005 年柴油之 naphthalene 系列指紋對比圖(25-50 min)



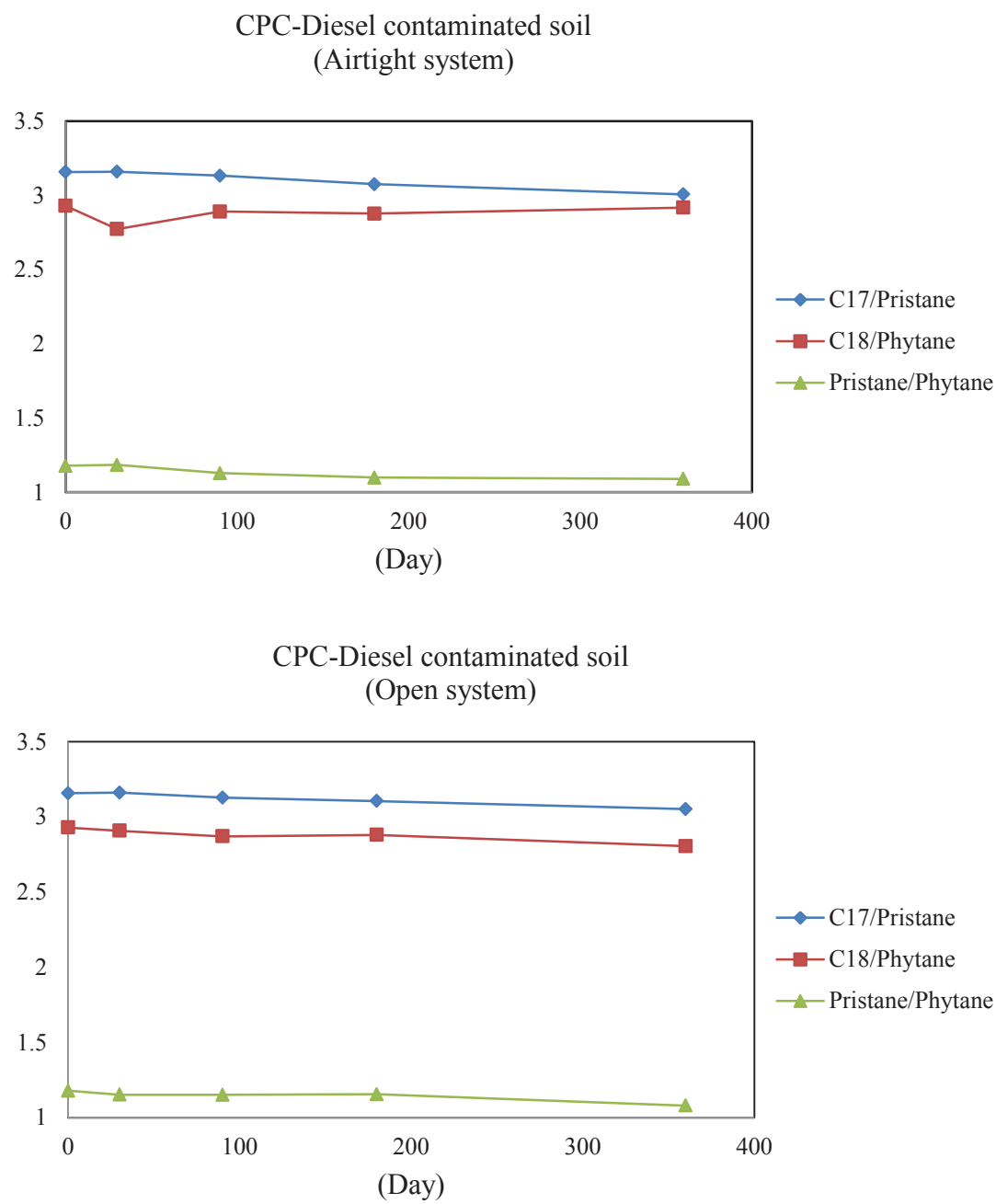


圖 3 中油柴油污染土壤風化過程 pristane 及 phytane 比值趨勢

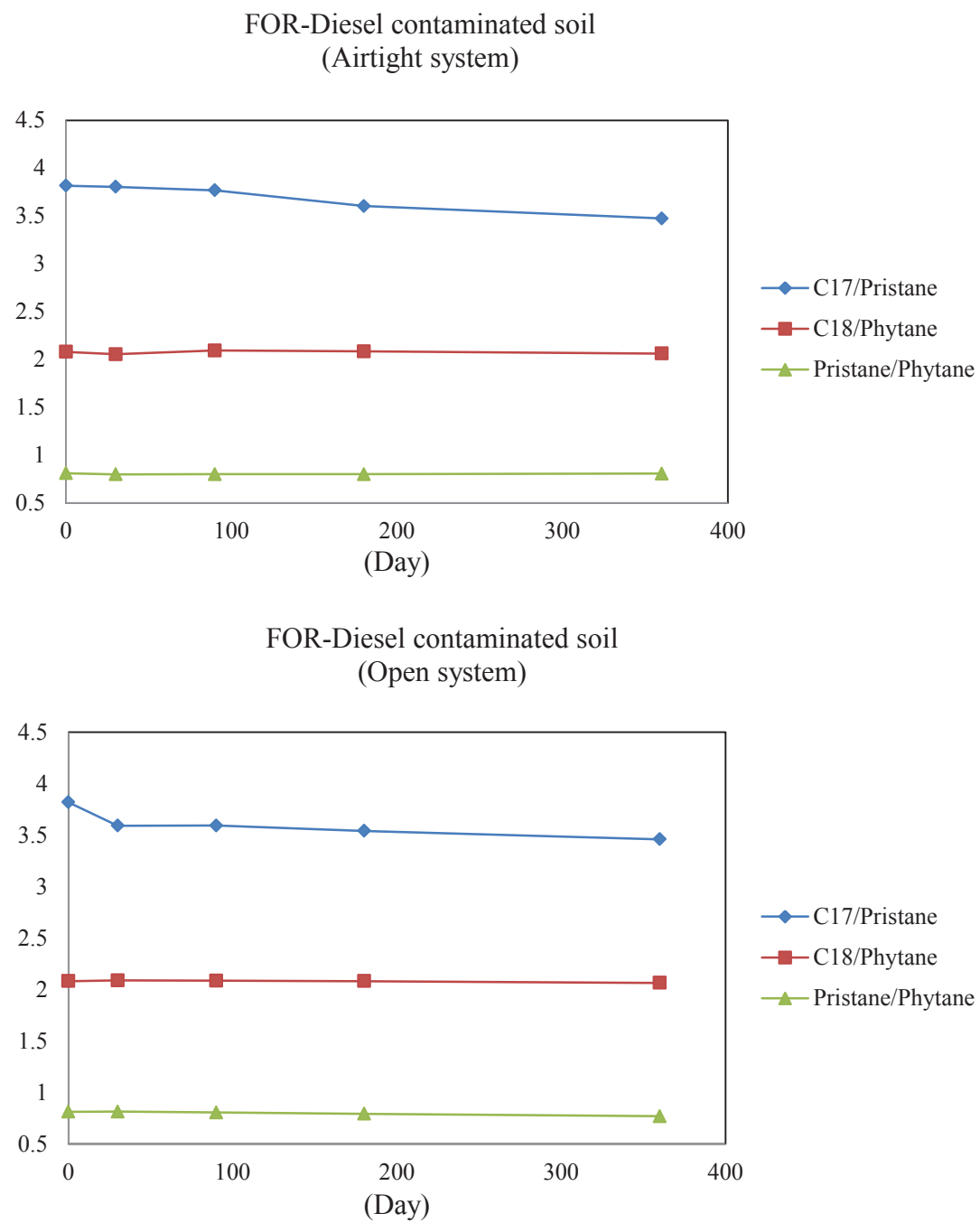


圖 4 台塑柴油污染土壤風化過程 pristane、phytane 比值趨勢

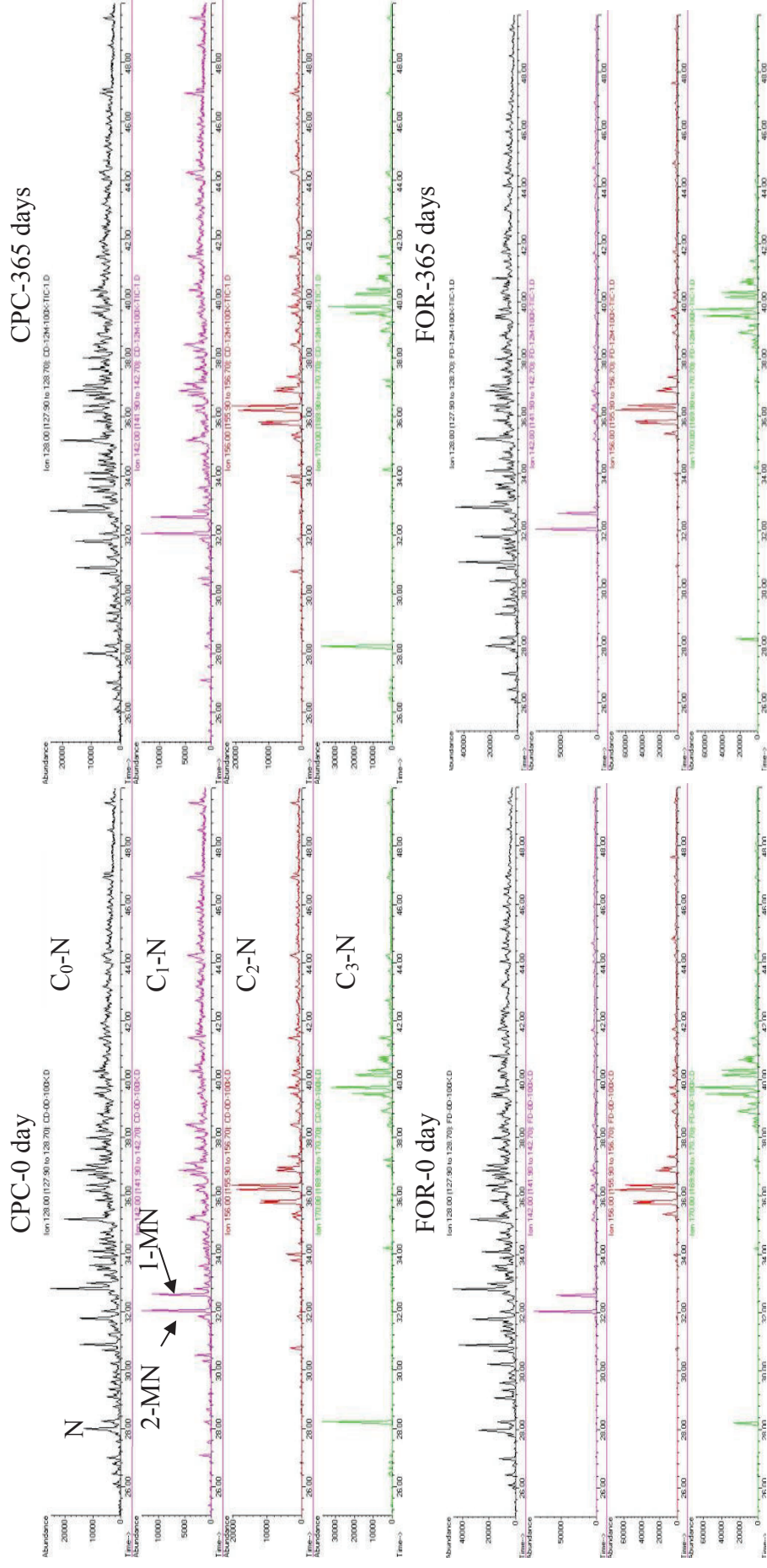


圖 5 中油及台塑柴油之 naphthalene 系列指紋對比圖(25-50 min)

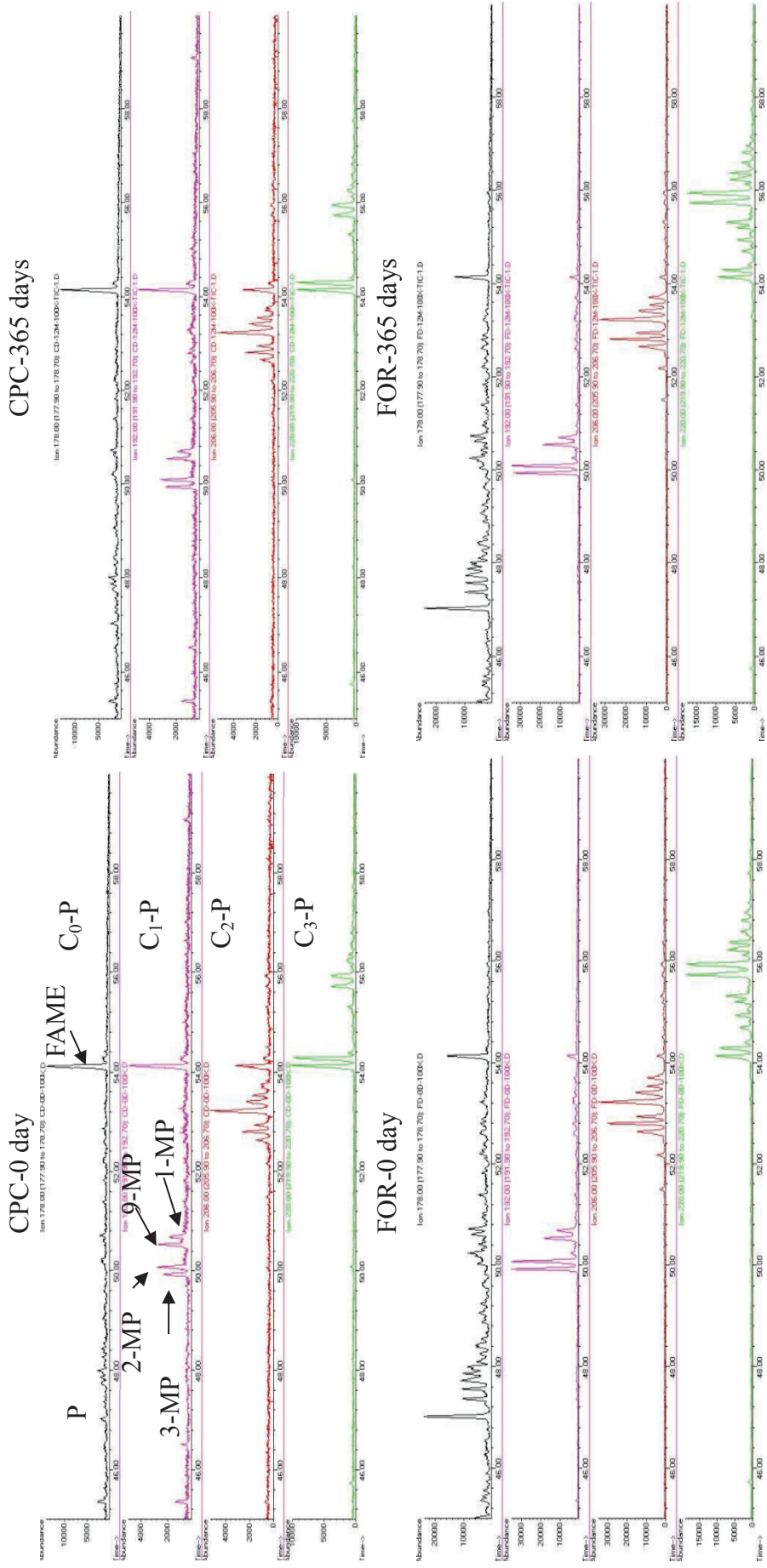


圖 6 中油及台塑柴油之 phenanthrene 系列指紋對比圖 (45-60 min)

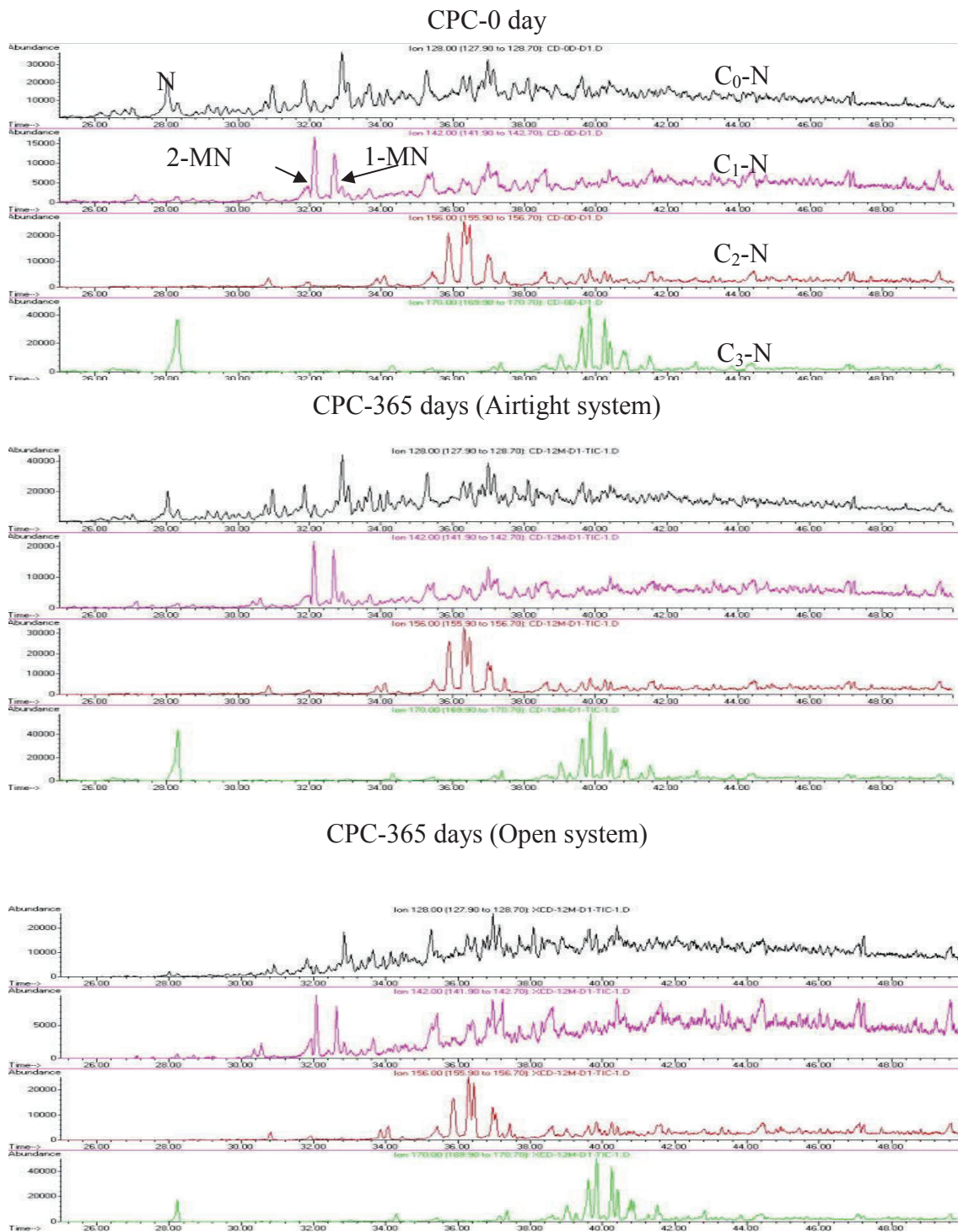


圖 7 中油柴油污染土壤之 naphthalene 系列指紋對比圖(25-50 min)

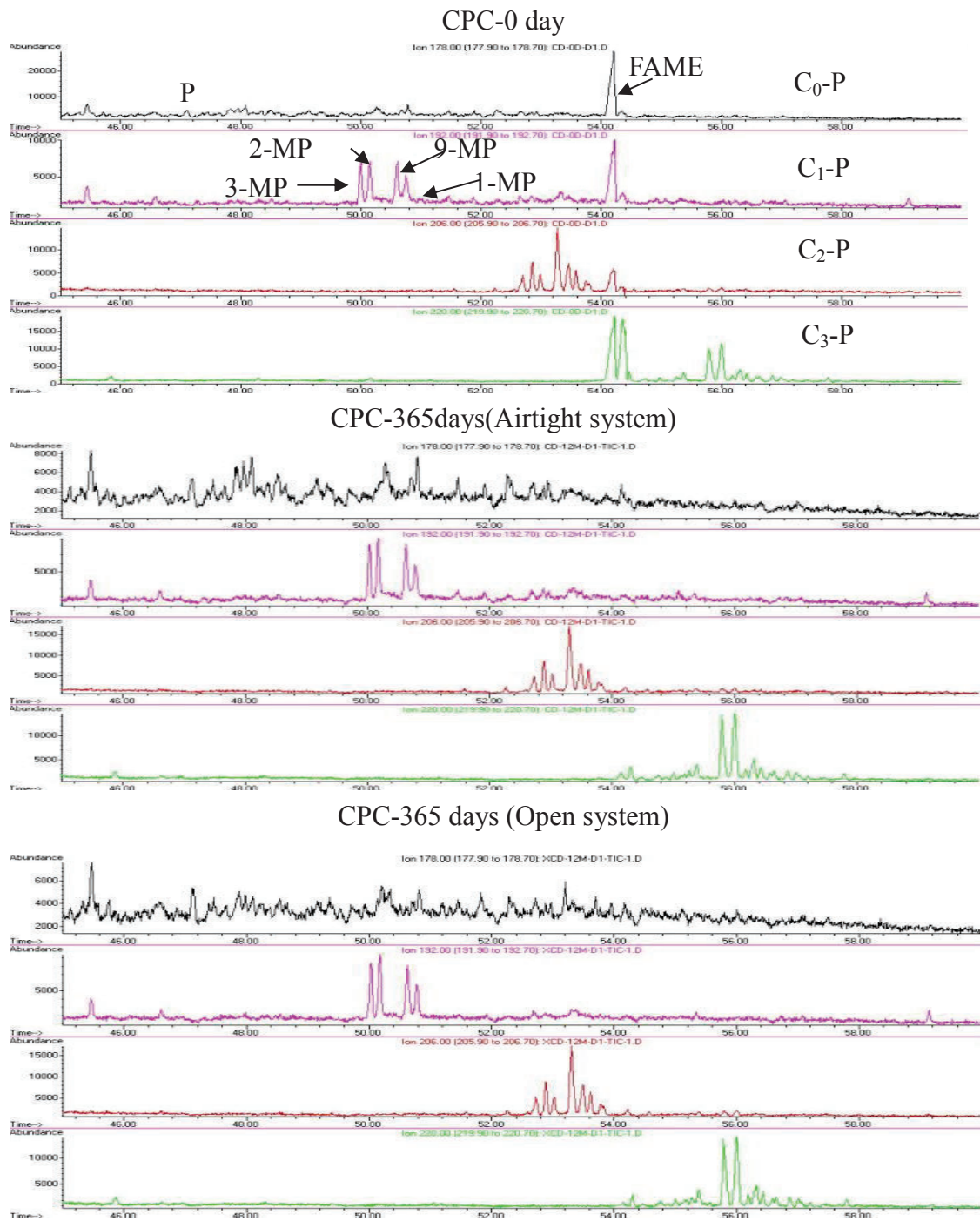
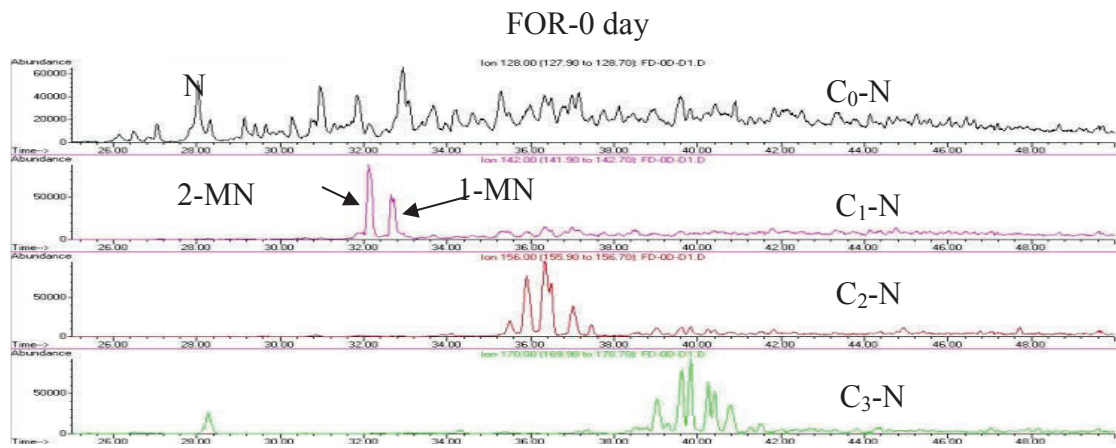
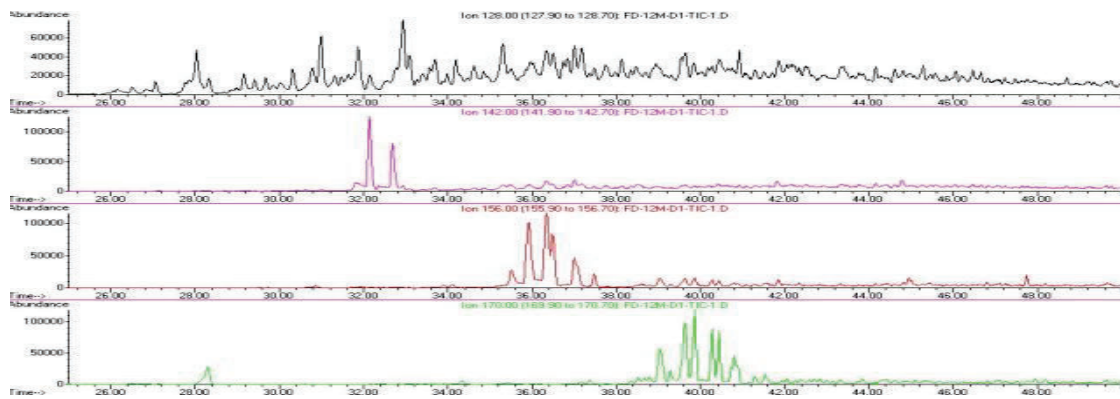


圖 8 中油柴油污染土壤之 phenanthrene 系列指紋對比圖(45-60 min)



FOR-365 days (Airtight system)



FOR-365 days (Open system)

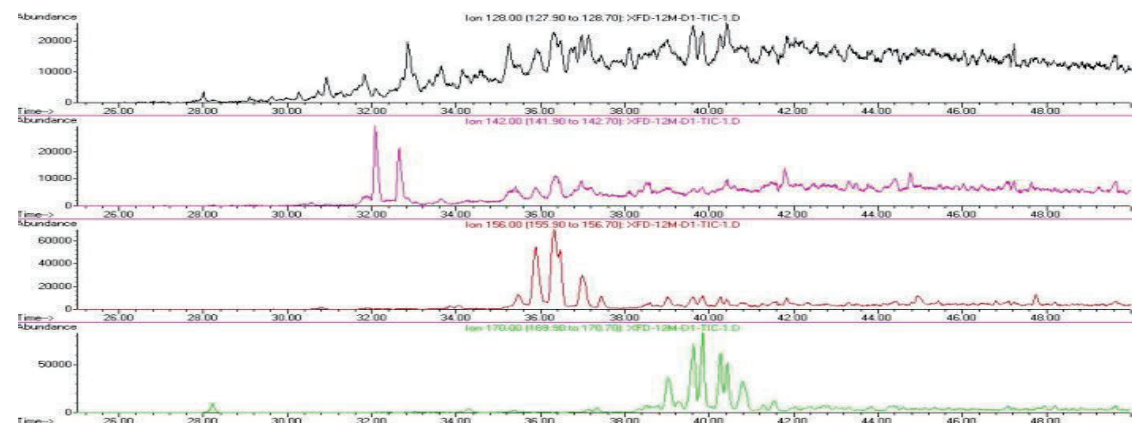


圖 9 台塑柴油污染土壤之 naphthalene 系列指紋對比圖(25-50 min)

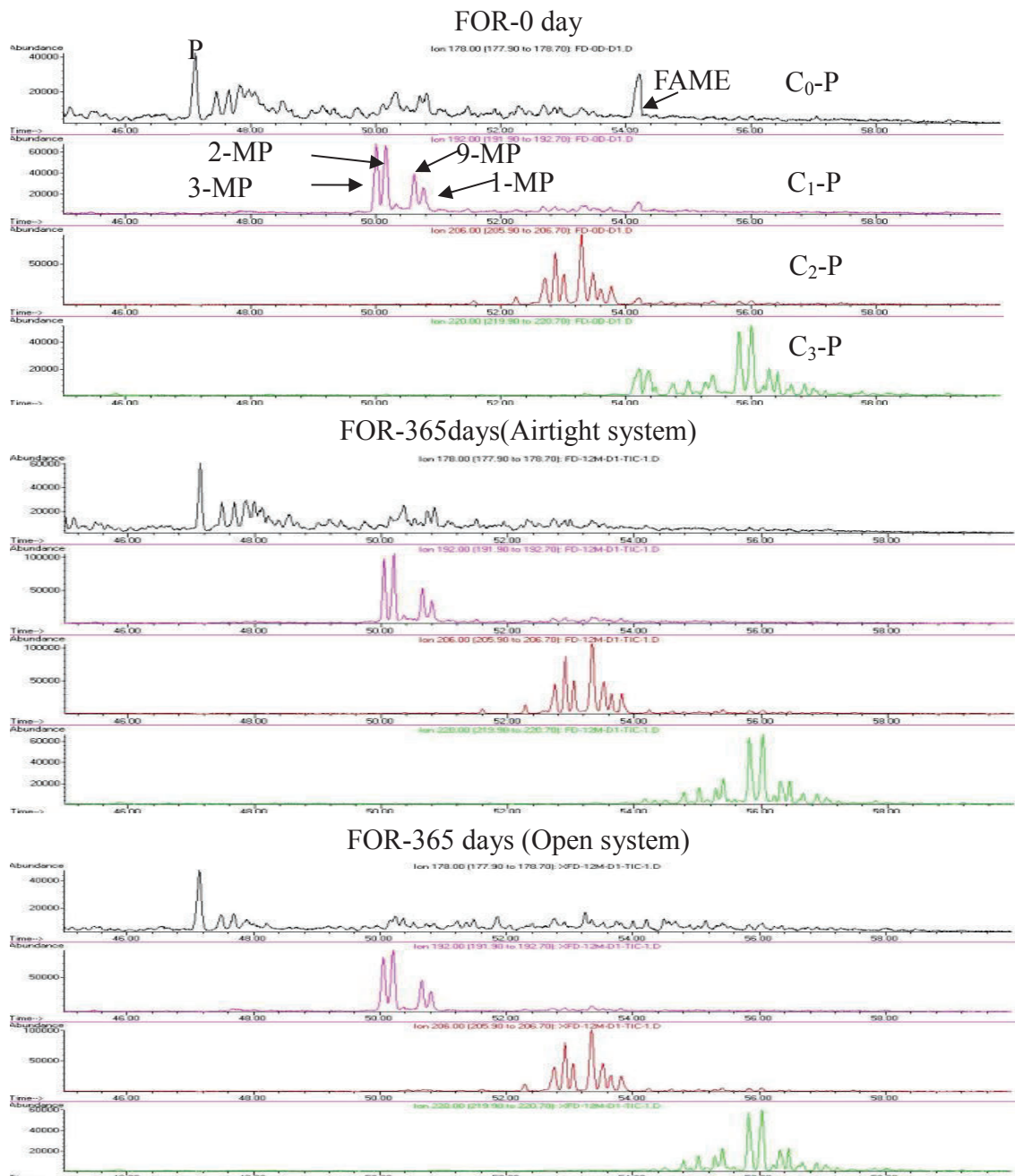


圖 10 台塑柴油污染土壤之 phenanthrene 系列指紋對比圖(45-60 min)