

行政院環境保護署

106 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

開發油品污染場址中土壤與底泥之生物 指標化合物之鑑定與量化應用技術

期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：崑山科技大學／環工系

專案主持人：高年信 教授

專案執行期間：106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

中華民國 106 年 12 月 印製

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
106 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

專案類型 ☒ 研究專案 ☐ 模場試驗			
專案主持人	高年信	專案主題	☐ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☒ 自訂
專案名稱	開發油品污染場址中土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術		
委員	審查意見	回覆說明	
委員一	1. 本專案預估之成果績效評估方式方是建議具體說明。 (1) 研究成果報告與論文指標之一，土污基金的模廠計畫建議能更著重該成果該如何應用於國內的土水或底泥的調查或整治工作。 (2) 部分的既有成果顯示(含計畫主持人的成果)潤滑油是漁港…等底泥的關鍵污染來源，本計畫是否較明確的研究標的(柴油、潤滑油或是…等等)。 (3) 五.工作項目(2)&(3) 指標化合物的分析建立，主持人似乎已經建立完成(103年度計畫)，是否重覆? 2. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體。 3. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。 4. 部分研究內容與已執行的計畫重覆。		謝謝委員意見與建議。 1. 本年度研究標的在於底泥及土壤中之油品污染物(特別針對柴油及潤滑油)。 2. 前103年度之計畫已成功發展高濃度生物指標化合物的鑑定，以此成果為基礎而規劃進階應用於本(106)年度開發針對低濃度生物指標化合物的定性與定量程序。特別對整治場址在整治過程中可應用本技術迅速判別整治的成效，更能提升整治經濟效率落實整治標的。 3. 本(106)年度的工作內容將開發生物指標化合物的純化技術，以期達到更多種低濃度生物指標化合物的定性定量分析方法。 4. 預期成果未來可應用於鑑定長期緩慢洩漏之不明污染場址或低濃度污染物之實場，此外也可應用於整治過程的判定，可協助提升整治成效，同時對整治完成後的持續追蹤監測達到快速及準確的鑑定。

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
106 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

委員二	1. 本計畫擬延續主持人於 103 年所作之計畫，利用石油中之生物指標化合物，作為判定土壤及底泥受油品之證據。環境法醫是協助釐清污染重要學科，本計畫屬於其中一種分析工具，預期計畫成果可以協助污染場址之污染源釐清工作。 2. 本計畫擬建立油品中生物指標化合物分析方法，再針對花蓮美崙溪底泥、花蓮溪底泥、港區底泥、及加油站及儲油槽土壤分析，探討污染源追蹤之可能性。預期可以建立相關基線資料。	謝謝委員意見與建議。 預期成果未來可應用於鑑定長期緩慢洩漏之不明污染場址或低濃度污染物之實場，此外也可應用於整治過程的判定，可協助提升整治成效，同時對整治完成後的持續追蹤監測達到快速及準確的鑑定，確實能協助建立相關基線資料，作為未來研擬污染場址整治評量辦法之參考依據。
委員三	1. 計畫目標具體明確。 2. 預期成果具應用性。	謝謝委員認同與意見。
委員四	1. 本計畫預期目標為鑑定出更多 C18~C36 和 C28~C30 低濃度之相關生物指標，惟現行土壤污染管制標準總石油碳氫化合物為 1,000 mg/kg，鑑定出更低濃度範圍是否低於此標準？其應用污染整治場址意義為何？ 2. 鑑定出低濃度污染物，除了建立油品指紋比對(來自船舶、底泥、都市或加油站)，對於土水污染整治之聯結性，建議加強描述。 3. 現行實地應用環保署公告之土壤中總石油碳氫化合物篩檢方法—免疫分析法(NIEA S701)，進行快篩後搭配實驗室分析，為廣泛應用技術；與此生物指標應用技術，是否會有競合或並不互相矛盾？	謝謝委員意見與建議。 1. 預期成果未來可應用於鑑定長期緩慢洩漏之不明污染場址或低濃度污染物之實場，此外也可應用於整治過程的判定，可協助提升整治成效，同時對整治完成後的持續追蹤監測達到快速及準確的鑑定，確實能協助建立相關基線資料，作為未來研擬污染場址整治評量辦法之參考依據。 2. 本研究為進階應用於開發針對低濃度生物指標化合物的定性與定量程序。特別對整治場址在整治過程中可應用本技術迅速判別整治的成效，更能提升整治經濟效率落實整治標的。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他	主持人：高年信 NO：	
計畫名稱	開發油品污染場址中土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： - 執行現況、流程及方法已具體說明。 - 計畫後續執行工作項目已於5.3節中說明。 - 本計畫的執行進度並無落後。 - 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。 - 研究內容與計畫目的相符。 - 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。 - 整體研究成果符合預期。 - 學術產出及活動、人才培育等符合預期（依據以往的成果研析）。 - 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。 - 本計畫的預期成果對社會經濟發展（土壤與地下水污染的產業）的效益，尚待期末報告中提出。 - 本計畫的討論有部分與前期計畫成果重複(?)，討論中建議說明。 - 環保署(土污基金會)有類似計畫進行中或已完成，若可能建議參考。 - 本報告較著重定量分析，分析結果的意義與應用建議討論(如何應用?)。 - 分析量化後與鑑定定性後的結果如何應用，代表甚麼？建議討論。		委員一：謝謝委員建議：以下回覆修訂於第五章前述 11-15：本年度(106)期中報告延續 103 年度「建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究」計劃的研究成果中，利用傳統的實驗分析方法僅能辨識出 17 種高濃度類萜烷(Terpanes)生物指標化合物，為克服辨識低濃度化合物的困難，本(106)年度研究建立新型萃取淨化層析方法，並探討前述之 F1 與 F3 淨化程序之差異，其目的為加強分離油品內複雜之化合物之定性分析並鑑定出另外 20 種低濃度 Terpane 化合物。研究流程為透過研發矽膠淨化實驗裝置，以分析本年度研究目標之類萜烷(Terpanes)與類固烷(Steranes)等類在基礎油品(CG4)所含之生物指標化合物濃度比例，以達到以往無法分析出之多種低濃度生物指標化合物。本研究生物指標化合物定性程序乃經由探討相關國際期刊文獻研究、我們長年之研究及藉由相關內部標準品與層析儀操作參數之建制等步驟進行。故本研究鑑定出之化合物種之種類、相關量化參數均極具有國際代表性而且可作為油品污染物之鑑識標準化合物。在定性程序上，茲因生物指標化合物種目前並無類似 US EPA 公告之 16 支 PAHs 之序列式商用標準品可以直接應用。另者因本研究鑑定出之生物指標化合物種繁多，故必須探討利用最適之內、外	

15. 圖19, F3較F1提高許多, 是一特定的個案? 或是一可持續觀察到的穩定結果? 建議討論。	部標品及應用相對響應因子(RRF)來進行定量。經由我們長年之研究本研究所找出之最適當之內部與外部標準品之生物指標化合物具有國際代表性並可作為鑑識後定量參考之標準品。在 F1 與 F3 淨化程序研究結果顯示以 F3 淨化方法可萃取出更高濃度的生物指標化合物亦即可以提高鑑定濃度, 藉以克服各相關環境或污染場址之風化因素導致之鑑定困難度並且強化了環境法醫技術。目前期中研究進度已完成油品中 37 種類萜烷(Terpanes) 生物指標化合物之鑑定及定量分析, 其原始數據均編製於附錄內, 未來依規劃分析類固醇(Steranes)生物指標化合物。期中後本研究將依據基礎油品之生物指標化合物鑑定結果及我們長年研究之其他生物指標化合物成果, 依規劃取樣至少 15 個環境樣本來進行驗證。本年度計劃之最終目的即以科學方法提出本研究結果確實可應用於實際污染場址及環境樣本之鑑識, 另者可藉由不同生物指標化合物耐風化之特性來判斷污染源及種類並作為生態風險評估之長期量化參數值。
委員二： 1. 實際進度符合預定進度, 審查意見回覆未附報告。 2. 由於美崙溪長期污染源是主要是都會區生活污水及畜牧業廢水排放, 未來於美崙溪上、中、下游底泥採樣時, 建議參考花蓮環保局歷年水質監測資料, 選擇採樣點。 3. 期末報告時、請將發表之學術論文附冊。	委員二：謝謝委員建議, 以下回覆 2. 美崙溪過去曾發生廢油偷排事件, 分析美崙溪底泥, 可瞭解是否有油品類生物指標化合物, 期中後預訂於美崙溪上、中及下游各採一點底泥樣本。 3. 發表之學術論文將獨立另列為期末報告參考附冊並提供電子檔。

委員三： 1. 書面報告P. 36圖17分離各鑑定物質所需GC/MS時間（RT滯留時間）約53分鐘，是否符合後續實地採樣分析之所需？實地採集污染場址之污染物樣品，常常含有不可預期物質或混雜背景濃度等因素干擾，建議後續研究方法中需注意，控制條件是否具有實場應用價值。	委員三：謝謝委員建議，以下回覆 1:採集之樣本均為實場或環境樣本，而且必須依程序前處理、冷凍乾燥、萃取及淨化後再上機分析依本研究制定行程之目標生物指標化合物種，故設定參數控制具有實場應用價值。
委員四： 1. 本計畫至期中報告為止，已建立低濃度37種類萜烷化合物分析技術，可提供後續實場污染土壤分析基礎。 2. 本計畫對於油品污染場址可以提供一個污染源判別法醫學上的基礎，建議說明此發展之技術在國內與國際上技術現況之比較。 3. 目前提出幾個應用情境，包括油品種類、工業與農漁牧污染源、及船用油污染等，是否可以考慮納入不同油公司油、及不同污染年限分析？	委員四：謝謝委員建議，以下回覆擬於期末報告闡述。 2-3: 污染鑑定技術為污染整治中非常重要的一環，近年來國內外發展環境法醫技術提高污染鑑定辨識技術提升對於環境污染之整治效率，判定污染物來源、洩漏時間、分布範圍等。目前國內外相關鑑定技術探討油品洩漏仍依據其現行法規，作為判定及整治標準，並未有生物指標化合物相關法規，然而此種技術於產油國極具重要性而且為國際間應用於污染源鑑定及法庭訴訟的客觀調查技術。我國未來應可逐漸建立法規外化合物之污染鑑定及並作為生態風險評估之長期量化參數值。本研究分析樣本含油庫土壤、不同加油站土壤、花蓮溪底泥、美崙溪底泥及花蓮港區底泥。分析生物指標化合物，包含類萜烷、類固烷、雙環倍半萜等化合物，探討其生物指標分布趨勢，追蹤其污染來源，並已經於多篇國際期刊中發表我國之油品及其公司產品特性。我們相關之學術論文將獨立另列為期末報告參考附冊並提供電子檔。另者污染年限分析可能需要龐大上資源與長期驗證程序發展，目前尚未有些類支援可進行，希望有機會再努力。

本署審查意見	計畫單位回覆

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
106 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

期末報告審查意見表

專案主持人	高年信 教授	NO：14
服務單位	崑山科技大學	
專案名稱	開發油品污染場址中土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術	
委員一： 1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明 2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 85 說明 3. 計畫執行進度與預定進度符合 4. 執行進度並未落後 5. 結案標準與原計畫相符 6. 研究內容與原計畫目的相符 7. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期 8. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期 9. 成果研發獲得專利、技術轉移：未說明 10. 本計畫的研究成果如何應用？建議說明。 5.4.5 & 5.5 節是否可以採情境模擬的方式說明本計畫成果的應用？ 11. 本計畫成果強調確實可達”鑑識”(p. 85)的目標，但是未說明其依據（5.4.5 節的討論並未確實說明本成果的依據為何？量化關係？指標物質間的關係？）		謝謝委指教： 9.：研發專利正在規劃中，本年度尚未提出，屆時依規定報備。 10, 11.：修正於第 5-5 節(以下簡列) 本研究技術成果均可應用於國際間，我國應該著重於油品污染後長期影響之探討。目前本研究建議之鑑識程序可依下述步驟進行： (1) 建立本國油品生物指標化合物資料庫。 (2) 建置現場鑑識程序。 (3) 強化低濃度之生物指標化合物之析。 (4) 生物指標化合物種類之初判。 (5) 污染場址油品類別之確判。
委員二： 1. 計畫執行工作項目及內容說明完整。 2. 計畫進度達成原訂目標。 3. 計畫成果發表第二篇國外期刊投稿中，後續請於定稿註明發表處，名稱等。 4. 期中審查意見回覆未附報告。 5. 甘特圖年度 103 年錯誤請修正。		謝謝委指教： 3.：屆時依規定報備。 4.：依規定辦理。 5.：已修正。

委員三： 1. 本計畫建立 37 種類萜烷化合物分析技術，並應用於汙染底泥、土壤等 28 個環境樣品檢測，實驗內容豐富；研究成果對土壤及底泥油品汙染判定，提供良好基礎。 2. 建議說明本計畫發展技術與國內、及國際上技術現況之優缺點比較。 3. 本計畫成果具實務應用性，如果要做為環境法醫工具時，建議說明其後續待研究的方向。例如是否需要建立資料庫以納入油品種類、汙染年限，以及結果解析時，如何才算是相同來源標準程序。	謝謝委指教： 2.3.:修正於第 5-5 節(以下簡列) 本研究技術成果均可應用於國際間，本研究鑑定出之化合物均可依其計算得之停留時間指數(kovats index)在國際間相互證驗，故應用這些基礎化合物之分析均可以擴及國際間之地域性產品之判讀。為精進本研究技術，未來希望能有更佳之設備與人力以期研發自動化程序並進一步培養人才。未來研究方向可著眼於生物指標化合物之細胞毒性探討與汙染場址內可能汙染汙染時程之同位素方法探討。目前本研究建議之鑑識程序可依下述步驟進行： (1) 建立本國油品生物指標化合物資料庫。 (2) 建置現場鑑識程序。 (3) 強化低濃度之生物指標化合物之析。 (4) 生物指標化合物種類之初判。 (5) 汙染場址油品類別之確判。
委員四： 1. 請修正自評表中結案達成率%。 2. 請補充先前審查結果 Q&A。 3. 同意修正後結案。	謝謝委指教： 1.:已修正 2.:修正於第 5-5 節(以下簡列) 本研究技術成果均可應用於國際間，我國應該著重於油品汙染後長期影響之探討。然而環境樣本土壤及底泥汙染物相當複雜，故除了現有的法規範疇內之目標物質外，未來我國應該建置環境法醫制度及對於可能油品汙染場址褐地(brown field)生態風險評估之長期量化參數值，未來研究方向可著眼於生物指標化合物之細胞毒性探討與汙染場址內可能汙染汙染時程之同位素方法探討。

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他					
申請機構系所		崑山科技大學／環工系					
機構地址		台南市永康區崑大路 195 號					
計畫主持人		高年信		職等／職稱		副教授	
協同主持人		蘇銘千		職等／職稱		教授	
專案名稱	中文	開發油品污染場址中土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術					
	英文	Development of identification and quantification technology for the biomarker compounds in the oil polluted soil and sediment					
	關鍵字						
執行期程		自 民 國 1 0 6 年 0 1 月 0 9 日 起 至 民 國 1 0 6 年 1 1 月 3 0 日 止					
計畫主持人		姓名：高年信 Email：專線：06-2050524 kaon@mail.ksu.edu.tw 手機：0922267290					
專任助理		姓名： Email：專線： 手機：					
經費分析總表		專案預估經費		金額		編列說明	
		1.	人事費用	304,800		(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	405,556		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用	10,000		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用	6,917		(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費	72,727		(1~5 項相加之 10%為限)	
		專案計畫申請總金額		800,000			

專案主持人（簽名及蓋章）：_____

日期： 106/12/13

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 11 月 30 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他		
申請機構系所	崑山科技大學／環工系	計畫主持人	高年信
專案名稱	開發油品污染場址中土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成 數	結案 達成 率(%)	備註 (說明未達成原因或學術產出發表 日期、發表處、發表名稱、影響指數 等)
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1		0	0	預定未來投稿
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	1	1	200	1.期中研究成果: Revealing minor terpane biomarkers in lubricants and soils using the customized cleanup method. Nien-HsinKao*, Ming-Chien Su, Chun-Chin Chang, Chih-Chun Yen. Journal of Soils and Sediments. doi: 10.1007/s11368-017-1723-3. (SCI, 2,522). Published on-line May, 2017 2.期末研究成果: (投稿中並依規定報備)
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	1		1	100	
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					

項目 目標達成程度			申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成 數	結案 達成 率(%)	備註 (說明未達成原因或學術產出發表 日期、發表處、發表名稱、影響指數 等)
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士					
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊	1	1	1	100	
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
	9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					

(二) 產業面

項目				目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明						
			新型/設計						
			合計						
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	4.技術移轉 (應用技術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
(2)品種/系(件數)									
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數							
		金額(仟元)							
	7.促成投資	件數							
		投資金額(仟元)							
	8.促成取得 業界科專	件數							
業界投資金額(仟元)									
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							

(三) 政策面

目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
項目							
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

本研究目的為開發生物指標化合物類污染物程序與提升鑑定與量化技術之精準度，建置有效之鑑定與量化技術。本計畫已經完成實驗系統設計及執行，建置了微量生物指標化合物淨化技術並依據 CG4 潤滑油為基礎樣本鑑定出 37 種 terpene 生物指標化合物及完成定性及定量。期中也依據我們研究團隊的期初研究成果發表了一篇論文(SCI 2.522/2017)，本期末也完成一篇論文並於投稿程序中。本研究依據進度進行河川底泥、溪口底泥、漁港區底泥、加油站土壤、大型儲槽區土壤等取得之現地樣本來進行應用與驗證並延續過往之長年研究成果，建立環境法醫程序以鑑定土壤及底泥是否受到油品污染物準確度的技術，並以現地樣本來驗證成果來鑑定出低濃度之油品生物指標化合物，此類生物指標化合物類為汽油、柴油、潤滑油等油品含有之 adamantanes (金剛烷類 C10 到 C12)、BSs (bicyclic sesquiterpanes, 雙環倍半萜類 C14 到 C16)、terpanes (萜烷類 C18 到 C36) 及 steranes (甾烷類 C28 到 C30) 等。本研究結果除了可用於未來研擬現行法規所規範之污染物種以外之政策參考，也可配合整治產業建置污染場址之整治效果評估。

研究成果中英文摘要

(一) 中文部分：

油品中生物指標化合物具有高度抗風化與污染源有直接連結性之原生物質，環境中含有之生物指標化合物因為年代久遠或因濃度太低導致非常難以鑑定而且大部份生物指標化合物並無商用化標準品使得定量技術更為複雜。本研究目的為開發生物指標化合物類污染物程序與提升鑑定與量化技術之精準度，建置有效之鑑定與量化技術。本年度計畫已經完成實驗系統設計及執行，建置了微量生物指標化合物淨化技術並依據 CG4 潤滑油為基礎樣本鑑定出 37 種 terpene 生物指標化合物及完成定性及定量。期中也依據我們研究團隊的期初研究成果發表了一篇論文(SCI 2.522/2017)，本期末也完成一篇論文並於投稿程序中。期末依據進度進行河川底泥、溪口底泥、漁港區底泥、加油站土壤、大型儲槽區土壤等取得之現地樣本來進行應用與驗證並擬延續過往之長年研究成果，建立環境法醫程序以鑑定土壤及底泥是否受到油品污染物準確度的技術，並以現地樣本來驗證成果來鑑定出低濃度之油品生物指標化合物，此類主要生物指標化合物類為汽油、柴油、潤滑油等油品含有之 adamantanes (金剛烷類 C10 到 C12)、BSs (bicyclic sesquiterpanes, 雙環倍半萜類 C14 到 C16)、terpanes (萜烷類 C18 到 C36) 及 steranes (甾烷類 C28 到 C30) 等。本研究成果除了可用於未來研擬現有法規所規範之污染物種以外之政策參考，也可配合整治產業建置污染場址之整治效果評估制度。

關鍵詞：油品、土壤、底泥、生物指標化合物

(二)英文部分：

Fossil oil products are the anthropogenic materials that containing various kinds of weathering resisting biomarker compounds. However, identification technologies are not easy due to the long history or low concentrations of the biomarkers in the environments. Mostly, there are no full scale of commercialized biomarker standards in the market and that makes difficulty in identification process. The objective of the study for the year is to establish an effective and an accurate biomarker identification technology. To date, we have planned, established and conducted a new cleanup process and identified those biomarkers with micro concentrations in the studied based CG4 lubricant sample. Based on our yearly research and the preliminarily study of the project, we had publish a SCI (IF 2.522/2017) paper and another written paper is in the process of submission. To date we have verified the midterm results by the taken environmental samples which includes sediments in the revivers and soils in the contaminated sites. In the final report, we identify those related biomarker compounds in the oil products, which include adamantanes (C10 to C12), BSs (bicyclic sesquiterpanes C14 to C16), terpanes (C18 to C36) and steranes (C28 to C30). In the future, the results of this study can be used as a reference of policy making to develop newer regulations other than the currents. The results can also be used to establish an evaluation system for a treatment efficiency in the contamination site.

Keywords: Oil products, Soil, Sediment, Biomarkers

目次

目次.....	1
圖次.....	4
表次.....	8
第一章 前言.....	9
第二章 研究目的	10
第三章 文獻回顧	11
3.1 油品洩漏鑑定方法	11
3.2 油品生物指標化合物分布	12
3.3 生物指標化合物(Biomarker compounds)	13
3.3.1 雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes).....	13
3.3.2 金剛烷類(Diamondoids)	16
3.3.3 類萜烷(Terpanes)	18
3.3.4 類固醇(Steranes)	21
第四章 研究方法與過程	24
4.1 基礎樣本選定	25
4.2 採樣地點介紹	25
4.3 實驗流程與儀器操作	26
4.3.1 油品與環境樣本萃取、淨化實驗.....	27
4.3.2 氣相層析質譜 GC/MS 分析	32
4.4 實驗品保&品管(QA&QC).....	35
4.5 研究進度及預期完成之工作項目 (甘特圖)	43
第五章 結果與討論	44
5.1 環境樣本採樣計畫	45

5.1 低濃度生物指標化合物定性分析	48
5.1.1 類萜烷 (Terpanes)與類固醇 (Steranes).....	48
5.1.2 雙環倍半萜 (Bicyclic Sesquiterpanes).....	54
5.1.3 金剛烷 (Admantanes)	54
5.2 油品生物指標化合物定量分析	55
5.3 環境樣本生物指標化合物定量分析	58
5.3.1 類萜烷 (Terpanes)與類固醇 (Steranes).....	58
5.3.2 雙環倍半萜 (Bicyclic Sesquiterpanes).....	63
5.3.3 金剛烷 (Admantanes)	65
5.3.4 各類生物指標化合物結果與微量濃度淨化程序結果探討	68
5.4 油品與環境生物指標趨勢標準化分析(Normalization)比較	69
5.4.1 類萜烷化合物標準化分析	69
5.4.2 類固醇化合物標準化分析	74
5.4.3 雙環倍半萜化合物標準化分析	77
5.4.4 金剛烷化合物標準化分析	80
5.4.5 生物指標化合物鑑定油品污染分析	84
5.5 土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術	84
第六章 參考文獻	87
附錄	
一、 CG4 樣本以不同淨化程序後分析定量之 Terpane 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表	
二、 CG4 樣本以不同淨化程序後分析定量之 Steranes 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表	
三、 環境樣本分析定量之 Terpane 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表	
四、 環境樣本分析定量之 Steranes 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表	
五、 環境樣本分析定量之 Bicyclic Sesquiterpanes 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表	

六、環境樣本分析定量之 Admantanes 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

圖次

圖 1	原油層析圖譜	12
圖 2	異戊二烯結構式.....	13
圖 3	兩種常見的 BSs 之化學結構.....	14
圖 4	四種柴油中的 BSs 圖譜	15
圖 5	金剛烷類的化學結構.....	17
圖 6	汽柴油中 17 種金剛烷類圖譜	17
圖 7	潤滑油及底泥樣本之 Terpanes 圖譜.....	21
圖 8	潤滑油及底泥樣本之 Steranes 圖譜.....	22
圖 9	研究流程圖.....	24
圖 10	環境樣本萃取淨化實驗流程圖	27
圖 11	油品萃取淨化實驗流程圖	28
圖 12	微波萃取升溫模式.....	29
圖 13	有機實驗操作儀器.....	31
圖 14	傳統淨化裝置(a.矽膠淨化管柱 b.沖提淨化 c.沖提液收集).....	31
圖 15	本研究設計客製化之真空壓力淨化裝置	31
圖 16	Biomarker 之 GC 升溫模式.....	32
圖 17	油品樣本 F1 之 Terpanes 相對差異百分比(%).....	40
圖 18	油品樣本 F1 之 Steranes 相對差異百分比(%).....	41
圖 19	油品樣本 F3 之 Terpanes 相對差異百分比(%).....	41
圖 20	油品樣本 F3 之 Steranes 相對差異百分比(%).....	42
圖 21	花蓮溪採樣點位.....	45
圖 22	美崙溪採樣點位.....	46
圖 23	花蓮港採樣點位.....	46

圖 24	類萜烷(Terpanes)鑑定圖譜	51
圖 25	類固醇(Steranes)鑑定圖譜	53
圖 26	油品樣本(20g 與 35g ; F1 與 F3)之類萜烷平均濃度	56
圖 27	F1(35g/20g)與 F3(35g/20g)類萜烷化合物濃度比例之比較	56
圖 28	油品樣本(20g 與 35g)之類固醇平均濃度	57
圖 29	20g 與 35g 類固醇化合物濃度比例之比較	58
圖 30	油庫及加油站土壤之類萜烷化合物濃度分析	59
圖 31	溪口及港區底泥之類萜烷化合物濃度分析	59
圖 32	油庫及加油站土壤之類固醇化合物濃度分析	60
圖 33	溪口及港區底泥之類固醇化合物濃度分析	60
圖 34	A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之類萜烷濃度比較	61
圖 35	美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之類萜烷濃度比較	62
圖 36	A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之類固醇濃度比較	62
圖 37	美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之類固醇濃度比較	63
圖 38	油庫及加油站之土壤雙環倍半萜化合物濃度分析	64
圖 39	溪口底泥之雙環倍半萜化合物濃度分析	64
圖 40	A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之雙環倍半萜濃度比較	65
圖 41	美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之雙環倍半萜濃度比較	65
圖 42	油庫及加油站土壤金剛烷類化合物濃度分析	66
圖 43	溪口底泥金剛烷類濃度分析	67
圖 44	A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之金剛烷濃度比較	67
圖 45	美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之金剛烷類濃度比較	68
圖 46	A 油庫土壤之類萜烷化合物標準化比值	70
圖 47	B 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值	71

圖 48	D 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值.....	71
圖 49	C 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值.....	72
圖 50	花蓮溪口底泥之類萜烷化合物標準化比值	73
圖 51	美崙溪口底泥之類萜烷化合物標準化比值	73
圖 52	花蓮港區底泥之類萜烷化合物標準化比值	74
圖 53	A 油庫土壤之類固烷化合物標準化比值.....	75
圖 54	花蓮港區底泥之類固烷化合物標準化比值	75
圖 55	B 加油站土壤之類固烷化合物標準化比值.....	76
圖 56	C 加油站土壤之類固烷化合物標準化比值.....	76
圖 57	美崙溪底泥之類固烷化合物標準化比值	77
圖 58	B 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值.....	78
圖 59	C 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值.....	78
圖 60	D 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值.....	78
圖 61	2 號油及各種柴油之雙環倍半萜化合物標準化比值	79
圖 62	美崙溪底泥之雙環倍半萜化合物標準化比值	79
圖 63	花蓮溪底泥之雙環倍半萜化合物標準化比值	79
圖 64	A 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值.....	80
圖 65	B 加油站土壤之金剛烷化合物標準化比值.....	81
圖 66	C 加油站土壤之金剛烷化合物標準化比值.....	81
圖 67	D 加油站土壤之金剛烷化合物標準化比值.....	82
圖 68	不同柴油之金剛烷化合物標準化比值	82
圖 69	不同汽油之金剛烷化合物標準化比值	82
圖 70	美崙溪底泥之金剛烷化合物標準化比值	83
圖 71	花蓮溪底泥之金剛烷化合物標準化比值	83

圖 72 A 油庫土壤之金鋼烷化合物標準化比值.....	83
------------------------------	----

表次

表 1	污染潛勢分級原則	11
表 2	十種雙環倍半萜的化學式與基峰	15
表 3	金剛烷化學式與基峰	18
表 4	類萜烷之化學式與基峰	20
表 5	類固烷之化學式與基峰	23
表 6	超優 CG4 車用機油特性表	25
表 7	操作儀器之廠牌與型號	30
表 8	GC/MS 的設定參數	32
表 9	生物指標 SIM 掃描方法	34
表 10	標準品檢量線之相關係數	36
表 11	油品之類萜烷相對差異度百分比	37
表 12	環境樣本之類萜烷相對差異度百分比	38
表 13	油品之類固烷相對差異度百分比	38
表 14	環境樣本之類固烷相對差異度百分比	39
表 15	環境樣本之雙環倍半萜相對差異度百分比	39
表 16	環境樣本之金剛烷類相對差異度百分比	39
表 17	環境樣本採樣點位、名稱、環境描述及分析之化合物	47
表 18	生物指標類萜烷 Terpanes 化合物質	49
表 19	生物指標類固烷 Steranes 化合物質	52
表 20	生物指標雙環倍半萜 Bicyclic Sesquiterpanes 化合物質	54
表 21	生物指標金剛烷類 Admantanes 化合物質	55

第一章 前言

油品為現代社會發展不可或缺的燃料源，台灣隨著經濟快速發展以及加油站開放民營後，加油站的數量隨交通工具的數量增長而快速增加，依據經濟部能源局 103 年報告統計資料，目前全台共有 2,525 座加油站，若以 1 個加油站平均有 4 個地下儲油槽估算，全台至少有 10,100 座地下油槽。油品在開採、運輸、儲存、利用的過程中常常伴隨著洩漏的風險進而導致土壤、地下水、底泥及環境污染，環保署於 90 年對於全國加油站及大型儲槽之土壤及地下水進行調查，由 95-103 年以查核加油站數共計 2,292 間，其中共有 272 家列為具有污染潛勢並建立加油站污染潛勢分級原則及污染潛勢名單，依土污法及「加油站防止污染地下水體設施及監測設備設置管理辦法」相關規定，提出相關管制措施。而截至民國 104 年 12 月底，尚有 97 處列管場址持續提出或執行污染改善計畫中，其中有半數場址整治時間超過五年以上。探究這些場址未能及時改善完成之原因，除龐大經費的籌措不易、場址水文地質條件等技術層面問題外，污染源種類、污染區域的精準判別尚待改善，因此提升強化污染鑑定、辨識技術是為提升整體整治計畫執行成效與經費運用效率以達到整治的目的之重要關鍵之一。

前述可知污染鑑定技術為污染整治中非常重要的一環，近年來國內外積極發展環境法醫技術(Environmental Forensic Techniques)以提高污染鑑定辨識技術提升對於環境污染之整治效率，環境法醫技術可以用來判定污染物來源、洩漏時間、分布範圍等，作為法庭訴訟的客觀調查技術。目前環境法醫技術應用於油品洩漏時已發展出許多不同的鑑定技術，包含化學指紋鑑定(Chemical Fingerprinting)、添加劑分析(Additives Analysis) 以及污染物於環境中的傳輸與宿命模式等，可針對不同的環境污染問題，提供具有科學性的解答。目前台灣使用相關鑑定技術探討油品洩漏問題時常依據現行法規分析總石油碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbon, TPH)、支鏈碳氫化合物，以及多環芳香烴(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs)作為鑑定之關切化合物，但油品洩漏到環境中常會受風化作用影響，包含揮發、溶解、菌蝕等因素，其會改變油品之原有成分及特性，增加污染鑑定上的困難。然而油品中的生物指標化合物(Biomarker compounds)具有高度抗風化且與污染源具有直接連結性，因此油品中的生物指標化合物可做為油品洩漏鑑定的一種關切化合物，透過油品中生物指標化合物的研究，能更有效鑑定各種油品間的差異與關聯，並提升污染辨識效率。

第二章 研究目的

本年度計畫擬續過往之長期監測及 103 年度研究成果，擬建構油品洩漏之環境法醫程序，並探討如何強化技術以了解鑑定土壤及底泥是否受到油品洩漏影響，油品洩漏鑑定時常會受幾項因素影響分析 1.油品中成分之複雜性、2.當油品樣本洩漏於環境中往往會受到風化作用影響，使油品的成分與特性產生改變、3.環境中的目標化合物濃度過低、4.目標化合物尚無商用標準品等問題，皆使油品洩漏污染之定性定量分析上的困難與複雜性提高。本研究以油品中的生物指標化合物(Biomarker compounds) 作為關切化合物，以生物指標化合物 (Terpanes, C18 到 C36 類萜烷及 Steranes, C28 到 C30 甾烷)兩類作為基礎，本研究也另外利用其他類生物指標化合物(Adamantane, C10 到 C13 金剛烷、Bicyclic Sesquiterpanes, C14 到 C16 雙環倍半萜)等來開發生物指標化合物油品類污染物鑑定程序與發展快速有效之環境中土壤或底泥鑑定與量化技術，以期鑑定出更多相關低濃度化合物並量化之。

目前傳統上相關單位多應用氣相層析質譜儀的油品洩漏與來源分析方法，但現有方法主要目的為分析油品中各指標化合物之分布及比例，對於實驗前處理及淨化程序並未進一步作探討，本研究改良過去傳統淨化方法，故在矽膠淨化的過程中利用矽膠增量與設計及建立客製化之真空壓力淨化裝置，來探討穩定且有效的高分子量生物指標化合物純化與提升濃度之方法，建立低濃度化合物萃取與純化方法，達到更多種低濃度生物指標化合物的定性定量分析方法。

本研究目的為建置新型之生物指標化合物類污染物之程序與有效的鑑定技術，預期可有效節省初期污染物種類與濃度鑑定時間、降低檢驗分析經費與提升準確度，未來對污染場址進行健康風險評估與生態風險評估可降低風險評估之不確定性，進一步應用於土壤與底泥中油品污染物的風險評估，作為後續整治目標設定之依據。未來也可應用生物指標化合物的鑑定作為整治的效益判別，確保整治計畫能達到既定目標。

第三章 文獻回顧

3.1 油品洩漏鑑定方法

目前油品污染土壤之檢驗項目主要分析有機化合物如苯、甲苯、二甲苯、總石油碳氫化合物(TPH)等，針對加油站或是大型儲槽調查工作可分為四步驟，第一步進行測漏管線油氣檢查，並進行採樣分析測漏管油氣或土壤氣體中 BTEX 之檢測數值與檢出量，同時考慮氣體中之 TPH 含量高低，依據各項數值含量高低分級以瞭解具污染潛勢加油站可能污染點，第三步驟進行土壤採樣確認污染場址，第四步即為查證工作，第二及第三步驟中對於污染潛勢之分析原則(「地下儲槽系統網路申報資料查核、諮詢及勾稽計畫」，102 年)如表 1 所示。在土壤分析時除利用土氣儀器測值分析(LEL>25%, PID>1,000ppm, FID>1,000ppm)，另再加上土氣圖譜定性分析，主要著重在輕質烴類、MTBE、BTEX 或是正癸烷等油氣污染物分析，雖能快速分析與發現新鮮油品污染，但是無法鑑定污染物受風化後的各項化合物與原油種類，因此本研究預計開發之生物指標鑑定方法，除改善現有方法面臨之問題，也透過對於生物指標化合物定性定量增加對於長期油品污染的鑑定能力，使得監測與污染潛勢鑑定上可以提升準確度且廣為應用，後續可運用於發展評估採用結合各類整治技術與自然衰減法(Natural Attenuation)的綜和整治應用模式得以簡化整治計畫與提升整治效益。

表 1 污染潛勢分級原則

污染潛勢分級	土氣儀器檢測分析		土氣圖譜鑑定分析
A 級	I	任 2 項或 2 點以上達標準或 2 支測漏管值超過法規警戒值	同時測得 2 項以上或甲烷定量值高於 2000 ppmv
B1 級	I	任 2 項或 2 點以上達標準或 2 支測漏管值超過法規警戒值	僅測得輕質烴類或 1 項
	II	任 1 項有 1 點達標準或僅 1 支測漏管值超過法規警戒值	同時測得 2 項以上或甲烷定量值高於 2000ppmv
B2 級	II	任 1 項有 1 點達標準或僅 1 支測漏管值超過法規警戒值	僅測得輕質烴類或 1 項
	III	測值低於標準或法規警戒值(PID 及 FID 測值介於 100-500 ppmv)	同時測得 2 項以上或甲烷定量值高於 2000 ppmv
B3 級	III	測值低於標準或法規警戒值(PID 及 FID 測值介於 50-100 ppmv)	僅測得輕質烴類或 1 項以上
C 級	IV	檢測值為 50 ppmv 以下或環境背景值	無須做土氣圖譜分級

資料來源: 102 年環保署「地下儲槽系統網路申報資料查核、諮詢及勾稽計畫」

3.2 油品生物指標化合物分布

石油是經由早期生物死亡後，在地質中經過長時間高溫高壓的作用下所形成的物質並以不同的形態存在於岩層中。石油為成分相當複雜的混和物，主要成分為碳氫化合物，同時含有少量的磷、硫、氮、氧與微量金屬等物質，而生物指標化合物為石油中具有特殊結構的碳氫化合物。石油在經過煉製的過程，以蒸餾溫度不同可分離出各種不同類型的石油產品，依據蒸餾溫度不同可分輕質蒸餾油(light distillate oil)、中質蒸餾油(middle distillate oil)及蒸餘油(residual oil)、蒸餾油為汽化後在凝結的餾分，如汽油、柴油等，蒸餘油是沸點較高且碳數較多留在蒸餾塔最下層的深色石油產品，如潤滑油、瀝青等。圖 1 為原油樣本之 GC-FID 層析圖譜，在下方標定了各種石油產品的層析範圍，從圖 1 顯示出原油的碳數範圍大，範圍從 n-C₉~n-C₄₀，且隨著碳數增加波峰逐漸下降，而在油品中的生物指標化合物也因沸點不同而分布在特定的範圍中，在蒸餾油中的柴油之正烷烴介於 n-C₉~n-C₁₈，而低分子量生物指標如雙環倍半萜(Bicyclic sesquiterpanes)碳數介於 n-C₁₀~n-C₁₆ 之間，而蒸餘油中的潤滑油主要存在高分子生物指標化合物，如類萜烷(Terpanes)及類固烷(Steranes)為主。

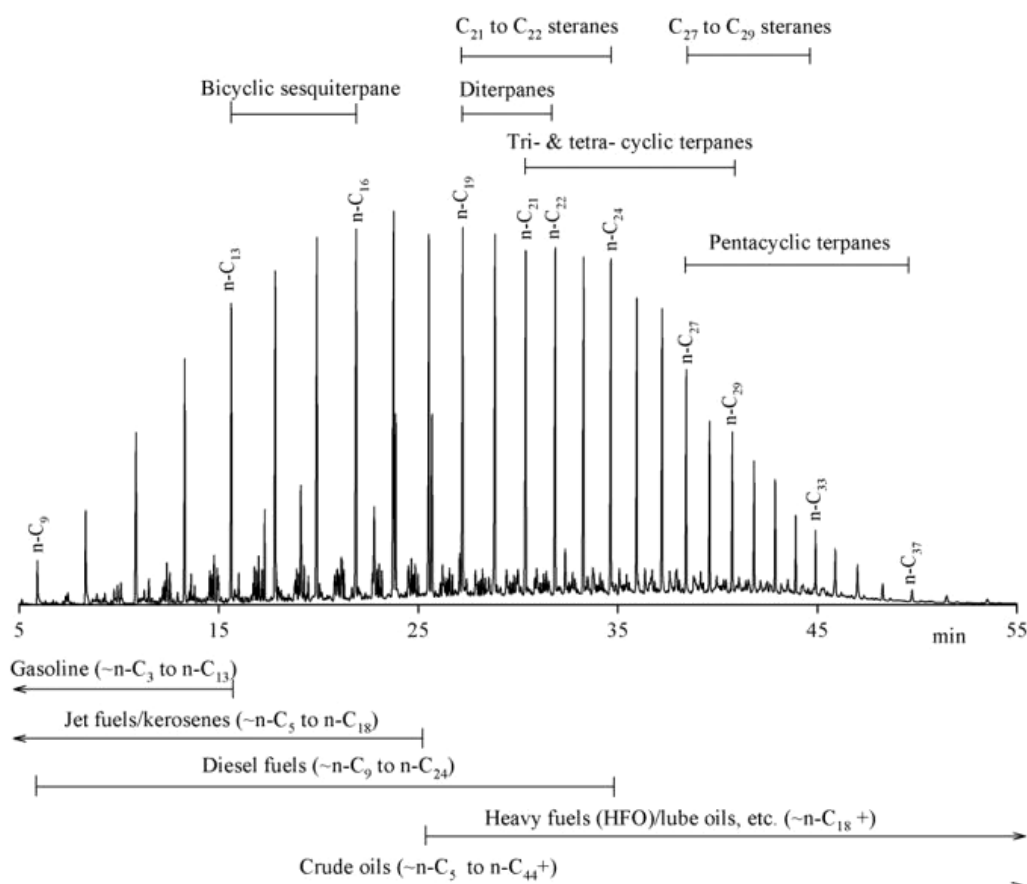


圖 1 原油層析圖譜

資料來源:修改自 Yang *et al*, 2009

3.3 生物指標化合物(Biomarker compounds)

生物指標(Biological markers or Biomarker compounds)，又可稱之為生物標記，為石油產品化學指紋鑑察技術中被定義為自然界中的生物體死亡後，其殘留之未被分解與氧化之有機質，生物指標的化合物種類眾多，且化學結構也相當複雜。

Otto Wallach 在 1887 年研究類萜烷化合物時，發現到此類的化學結構均是由異戊二烯(Isoprene)為單位所組成而成(Wang *et al.*, 2006)。生物指標的生成反應結構如圖 2 所示，當有許多的異戊二烯鍵結在一起時，將會形成一個巨大的化學結構，之後便會開始進行一連串的重排反應(Rearrangement reaction)，同時再受到地底中高溫高壓的環境所影響後，即形成各種結構穩定的生物指標化合物。由於生物指標具有特殊的化學結構，與其他的石油碳氫化合物相比，生物指標較能夠抵抗環境風化作用(weathering)的影響。在一定程度的風化作用之下，油品中生物指標所呈現的分佈趨勢(distributions)，以及特徵比值(diagnostic ratios)並不容易受到環境影響而改變，利用生物指標之穩定性，可作為鑑識洩漏油品來源之根據。因類萜烷(Terpanes)與類固醇(Steranes)化合物之正烷烴之範圍在 C₂₀ 以上，其化學結構穩定，因此能抵抗較為嚴重之風化作用，存在於油品樣本中含量也較為豐富，因此本研究主要分析此兩種生物指標。

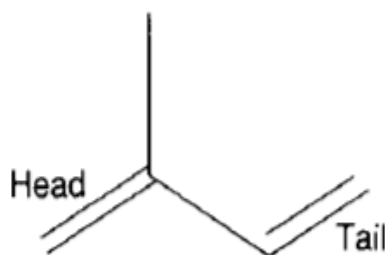


圖 2 異戊二烯結構式
資料來源：Peters *et al.*, 1993

3.3.1 雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)

雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes，以下簡稱為 BSs)由兩個環己烷合併，呈現出十氫化萘(decalin)之碳架構，可延伸接出甲烷基、乙烷基，其碳數多在 C₁₄~C₁₆ 之間。目前在石油中可以發現到 eudesmane 與 drimane 兩種架構，其化學結構如圖 3 所示，其中普遍存在於石油之中的 drimane 其架構已被證實是由高分子量的生物指標(如藿烷)所演變成；而 eudesmane 架構則只會存在於特定的油品中(Alexander *et al.*, 1984)。

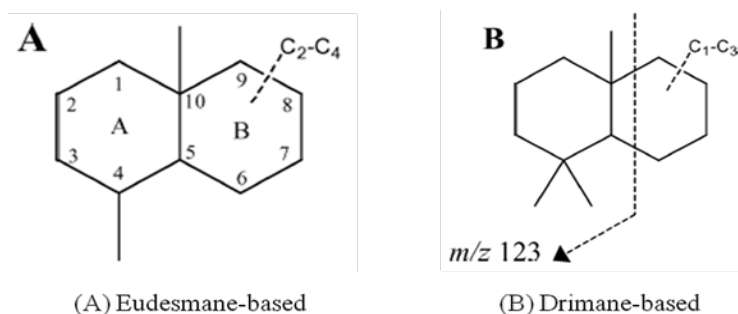


圖 3 兩種常見的 BSs 之化學結構

資料來源：Stout *et al.*, 2005

在不同地質條件下所生成的 drimane 架構 BSs，其各種碳數之化合物會呈現不一樣的百分比率。在尚未成熟的地質環境中，C14 擁有較高的含量，而隨著地質逐漸成熟穩定之後，C14 的比例將會下降，轉變成為 C15、C16 的結構，因此當油品中 C16 的含量較高於 C14，代表該油品之產地是屬於較為成熟的地質條件，或貯存的環境中已轉變成為穩定的狀態(Wang *et al.*, 2005)。

油品樣本中 BSs 所呈現之波峰如圖 4 所示，圖中油品包括：No.2 (2 號標準油)、B2D (中油 2%生質柴油)、B2D(FPC) (台塑石油 2%生質柴油)及 SD (中油船用柴油)。如圖可以發現 10 個 BSs 的波峰，BSs 化合物整理於表 2，在層析圖譜中，BSs 的波峰出現於 n-C13 到 n-C16 之間，其沸點溫度約在 235°C~285°C，另外利用不同的質荷比(mass-to-charge ratio, m/z)做掃描，可以鑑別出各種不同的 BSs 化合物，當 m/z 為 123 時，10 個 BSs 的波峰均可被偵測； m/z 為 179 時，能夠偵測到 BS1、BS2；而 m/z 為 193 時，BS3、BS4、BS5 會出現較大的波峰，同時 BS8、BS9 的波峰也會比 m/z 123 更為明顯；最後當 m/z 在 207 時，即可以清楚地看到 BS10 的波峰。因此可以運用不同地質荷比，確定每一個波峰所出現的時間點，將 BSs 化合物做定性的分析。

BSs 在石油與中質蒸餾油中的含量可以達到數千個 ppm 左右，但由於是屬於低分子量的生物指標，因此其能夠承受環境風化作用的程度較小。然而中質蒸餾油在煉製過程中，藹烷與類固烷等生物指標即會被去除掉，這時 BSs 反而會集中在中質蒸餾油之中。因此對於此類石油產品的油品污染時，雙環倍半萜也能夠做為來源鑑識的有效依據之一(Stout *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2009)。

表 2 十種雙環倍半萜的化學式與基峰

Peak no.	Compounds	Abbr.	Formula	Base peak
1	C ₄ -decalin	BS1	C ₁₄ H ₂₆	179
2	C ₁₄ sesquiterpane	BS2	C ₁₄ H ₂₆	179
3	C ₁₅ sesquiterpane	BS3	C ₁₅ H ₂₈	193
4	C ₁₅ sesquiterpane	BS4	C ₁₅ H ₂₈	193
5	8 β (H)-drimane	BS5	C ₁₅ H ₂₈	123
6	C ₁₅ sesquiterpane	BS6	C ₁₅ H ₂₈	123
7	C ₁₆ sesquiterpane	BS7	C ₁₆ H ₃₀	123
8	C ₁₆ sesquiterpane	BS8	C ₁₆ H ₃₀	193
9	C ₁₆ sesquiterpane	BS9	C ₁₆ H ₃₀	193
10	8 β (H)-homodrimane	BS10	C ₁₆ H ₃₀	123

資料來源：Yang *et al.*, 2009

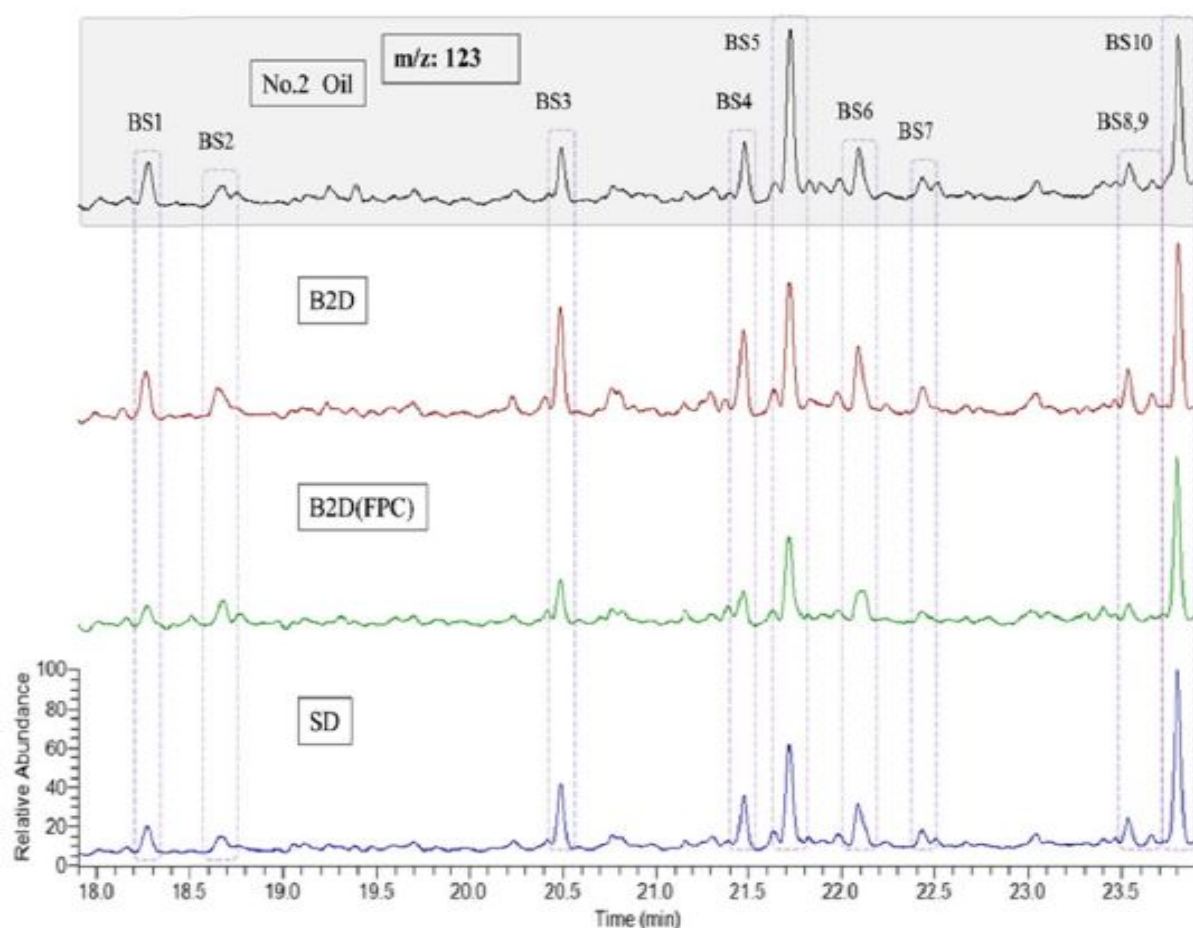


圖 4 四種柴油中的 BSs 圖譜

資料來源：Kao *et al.*, 2015(a)

3.3.2 金鋼烷類(Diamondoids)

金鋼烷類(diamondoids)的生物指標是由許多環己烷在三度空間下組合而成的堅固化合物，其化學結構如圖 5 所示，由於結構與鑽石類似，故被稱作金鋼烷類。金鋼烷(adamantane)為此類化合物中結構最簡單的化合物，其化學式為 $C_{10}H_{16}$ ，金鋼烷類化合物被認為是由其他生物指標(如藿烷、雙環倍半萜)在高溫高壓下重新排列組合形成，因此相對來說其穩定性會高於其他的生物指標(Wang *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006)。

在油品中金鋼烷(Adamantane)的含量最高可以達到幾百個 ppm，故以此類化合物為主進行探討，由於金鋼烷的架構易於鍵結各種形式之烷基(alkyl)，因此在油品中可以偵測到不同型態的金鋼烷化合物，其名稱與化學式整理如表 3 所示。共有 17 種 Adamantanes，不同型態的 Adamantanes 因具有不同的碳數結構，故需使用不同的質荷比進行掃描，例如 Adamantane 的結構中，氫原子可以被一至四個碳原子的烷基群取代，形成 C11、C12、C13、C14 的結構，可分別使用質荷比 m/z 135, 149, 163, 177 檢測分析。另外，在 Adamantanes 的分佈趨勢中，烷基是接在橋頭(bridgehead)上的波峰，會比其他化合物更早層析出來，如 1,3,5,7-TeMA ($C_{14}H_{24}$)的波峰比 2-MA ($C_{11}H_{18}$)更早出現，可能是因為 1,3,5,7-TeMA 的結構，較容易受到溫度的影響(Wang *et al.*, 2006)。利用不同質荷比在汽油及生質柴油中掃描金鋼烷(Adamantane)的圖譜如圖 6 所示，圖中油品包括：Gasoline(中油汽油)與 B2D(中油 2%生質柴油)。其分布範圍在 $n-C_{10} \sim n-C_{13}$ 之間，沸點溫度範圍在 $230^{\circ}C$ 以下，屬於低沸點的生物指標，因此主要存在於石油和輕質蒸餾油之中(Mansoori *et al.*, 2012)。

從研究中顯示金鋼烷化合物能夠抵抗一定的風化作用，在揮發實驗中發現重量損失在 22%以上對於較早被洗提出來之化合物如 2-MA 濃度會開始下降，但是後面出現的波峰則會有增加的趨勢，但也發現特定的幾個金鋼烷(Adamantane)特徵比值並無太多改變，而利用微生物進行生物降解實驗發現濃度也無太大變化(Wang *et al.*, 2006)。

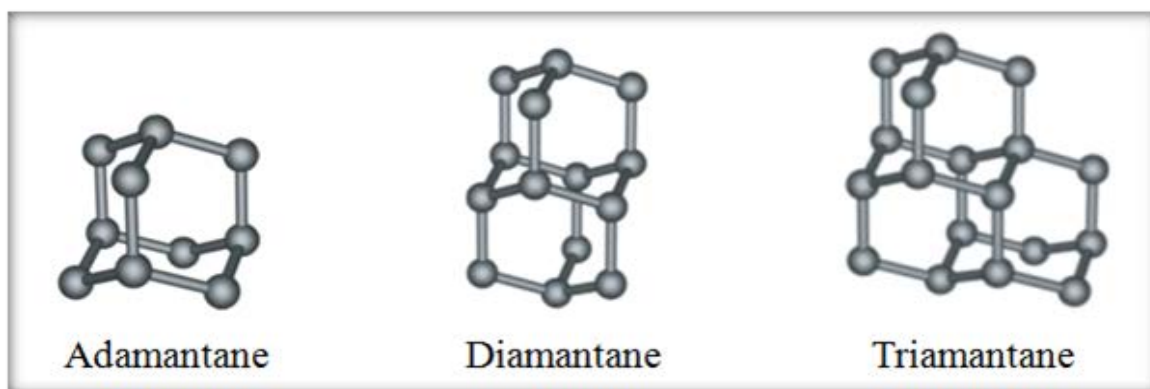


圖 5 金鋼烷類的化學結構
資料來源：修改自 Mansoori *et al.*, 2012

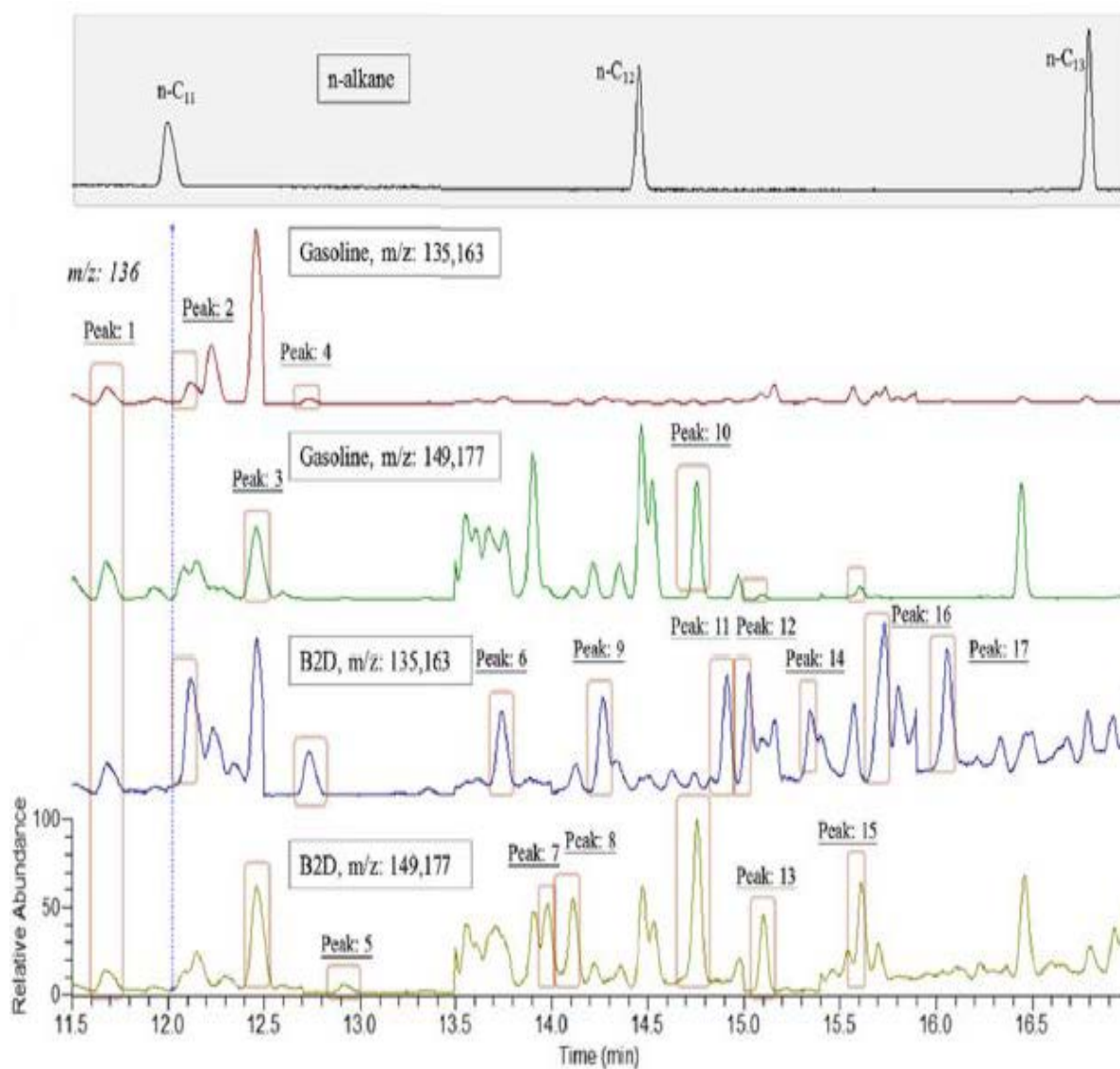


圖 6 汽柴油中 17 種金鋼烷類圖譜
資料來源：Kao *et al.*, 2015(a)

表 3 金剛烷化學式與基峰

Peak no.	Compounds	Abbr.	Formula	Base peak
Adamantanes				
1	Adamantane	A	C ₁₀ H ₁₆	136
2	1-Methyladamantane	1-MA	C ₁₁ H ₁₈	135
3	1,3-Dimethyladamantane	1,3-DMA	C ₁₂ H ₂₀	149
4	1,3,5-Trimethyladamantane	1,3,5-TMA	C ₁₃ H ₂₂	163
5	1,3,5,7-Tetramethyladamantane	1,3,5,7-TeMA	C ₁₄ H ₂₄	177
6	2-Methyladamantane	2-MA	C ₁₁ H ₁₈	135
7	1,4-Dimethyladamantane, cis-	1,4-DMA, cis	C ₁₂ H ₂₀	149
8	1,4-Dimethyladamantane, trans-	1,4-DMA, trans	C ₁₂ H ₂₀	149
9	1,3,6-Trimethyladamantane	1,3,6-TMA	C ₁₃ H ₂₂	163
10	1,2-Dimethyladamantane	1,2-DMA	C ₁₂ H ₂₀	149
11	1,3,4-Trimethyladamantane, cis-	1,3,4-TMA, cis	C ₁₃ H ₂₂	163
12	1,3,4-Trimethyladamantane, trans-	1,3,4-TMA, trans	C ₁₃ H ₂₂	163
13	1,2,5,7-Tetramethyladamantane	1,2,5,7-TeMA	C ₁₄ H ₂₄	177
14	1-Ethyladamantane	1-EA	C ₁₂ H ₂₀	135
15	1-Ethyl-3-methyladamantane	1-E-3-MA	C ₁₃ H ₂₂	149
16	1-Ethyl-3,5-dimethyladamantane	1-E-3,5-DMA	C ₁₄ H ₂₄	163
17	2-Ethyladamantane	2-EA	C ₁₂ H ₂₀	135

資料來源：Wang *et al.*, 2006

3.3.3 類萜烷(Terpanes)

類萜烷(Terpanes)其碳數範圍主要在 n-C₁₉~n-C₃₅ 之間，化學結構相當穩定，能抵禦嚴重的風化程度，而波峰的分布趨勢也不易受到改變，在油品化學指紋鑑定上的應用相當廣泛，主要存在於成熟的地質環境中，石油、高沸點之蒸餘油中有較高的含量，其濃度可達到數百至數千個 ppm，形成的來源包括動植物、藻類、浮游生物，以及其他微生物當中(Stout *et al.*, 2001; Daling *et al.*, 2002)。類萜烷可藉由質荷比(m/z:191)進行偵測，在不同種潤滑油品及底泥樣本中的分布如圖 7 所示，圖中油品包括：CF, CG4, R68 三種潤滑油及底泥樣本(sediment)。從圖 7 可發現其在不同介質中的分布趨勢相當一致，表示類萜烷不易受風化作用影響其趨勢

分布，類萜烷之化學式與基峰如表 4 所示，類萜烷包含雙環類、三環類萜烷 (Tricyclic terpanes)、四環類萜烷 (Tetracyclic terpanes)、五環類三萜烷 (Pentacyclic triterpanes) 等，因本年度研究以蒸餘油中的類萜烷為主，故分子量較高的三環類萜烷及五環類三萜烷進行探討。

1. 三環類萜烷 (Tricyclic Terpene)

三環類萜烷主要由藻類或微生物有機質所組成，而非陸地植物有機物所組成故此類化合物可指示油品樣本之來源。一般陸相植物衍生的油品不含此類化合物。三環類萜烷碳數之分佈 $n\text{-C}_{19}\sim n\text{-C}_{45}$ ，一般以 C_{23} 三環類萜烷含量最高，但視油品之生成環境而異。另 C_{25} 以上的三環類萜烷化合物，因具立體異構物 (stereoisomers)，故成雙出現(如 C_{30} , tricyclic terpene(a)、 C_{30} , tricyclic terpene(b))。目前已知的三環類萜烷分布，主要分布於 C_{19} 至 C_{45} ，但碳數高於 C_{27} 的三環類萜烷因在油品中含量低且經氣相層析分離後期波峰與五環類萜烷出現的位置相近，故往往被五環類萜烷覆蓋較不易辨識。

2. 五環類三萜烷 (Pentacyclic Triterpane)

五環類三萜烷可分類為霍烷類三萜烷(Hopane)與非霍烷類三萜烷(Non-hopane)，霍烷類三萜烷之前驅化合物，通常存在細菌、藍綠藻、高等植物及低等植物中，因此霍烷型類三萜烷在油品樣本或岩石萃取物中均可發現此類生物指標。而霍烷型類三萜烷分布於 C_{27} 至 C_{35} ，此類化合物具有複雜的立體同分異構物，其異構物之間的轉變與成熟度及低溫演化等作用有關，於不成熟的岩層中主要以 $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ 形式存在(α 表示羥基基團朝下； β 表示羥基基團朝上)，隨著岩層逐漸轉化成 $17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$ 之含量也會隨之增加，而最終成熟之岩層中則是以 $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ 形式存在，而 $\alpha\alpha$ 相較於 $\beta\beta$ 、 $\beta\alpha$ 、 $\alpha\beta$ 穩定性較差，被認為不存在於自然環境中，因此在石油產品中含量較低(Nytoft and Bojesen-Koefoed, 2001)，所以霍烷依照其穩定性由強至弱排序為 $\alpha\beta > \beta\alpha > \beta\beta > \alpha\alpha$ 。而非霍烷三萜烷之前驅化合物來源主要為高等植物，故可作為有機物來源之指標，在海相油樣中幾乎不含非霍烷三萜烷。而油品樣本中主要以 norhopane(H_{29})及 hopane(H_{30})含量最為豐富，其沸點高於 350°C ，因此煉製過程中沸點較高之蒸餘油則易偵測此類化合物。

表 4 類萜烷之化學式與基峰

Peak no.	Compounds	Abbr.	Formula	Base peak
Terpanes				
1	C ₂₃ tricyclic terpane	TR23	C ₂₃ H ₄₂	191
2	C ₂₄ tricyclic terpane	TR24	C ₂₄ H ₄₄	191
3	C ₂₄ tetracyclic terpane	TET24	C ₂₄ H ₄₂	191
4	18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Ts	C ₂₇ H ₄₆	191
5	17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Tm	C ₂₇ H ₄₆	191
6	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane	H29	C ₂₉ H ₅₀	191
7	18 α (H),21 β (H)-30-norneohopane	C29Ts	C ₂₉ H ₅₀	191
8	17 β (H),21 α (H)-30-nor-hopane	M29	C ₂₉ H ₅₀	191
9	17 α (H),21 β (H)-hopane	H30	C ₃₀ H ₅₂	191
10	17 α (H)-30-nor-29-homohopane	NOR30H	C ₃₀ H ₅₂	191
11	17 β (H),21 α (H)-hopane	M30	C ₃₀ H ₅₂	191
12	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31S	C ₃₁ H ₅₄	191
13	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31R	C ₃₁ H ₅₄	191
14	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32S	C ₃₂ H ₅₆	191
15	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32R	C ₃₂ H ₅₆	191
16	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane	H33S	C ₃₃ H ₅₈	191
17	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane	H33R	C ₃₃ H ₅₈	191

資料來源：修改自 Wang *et al.*, 2006

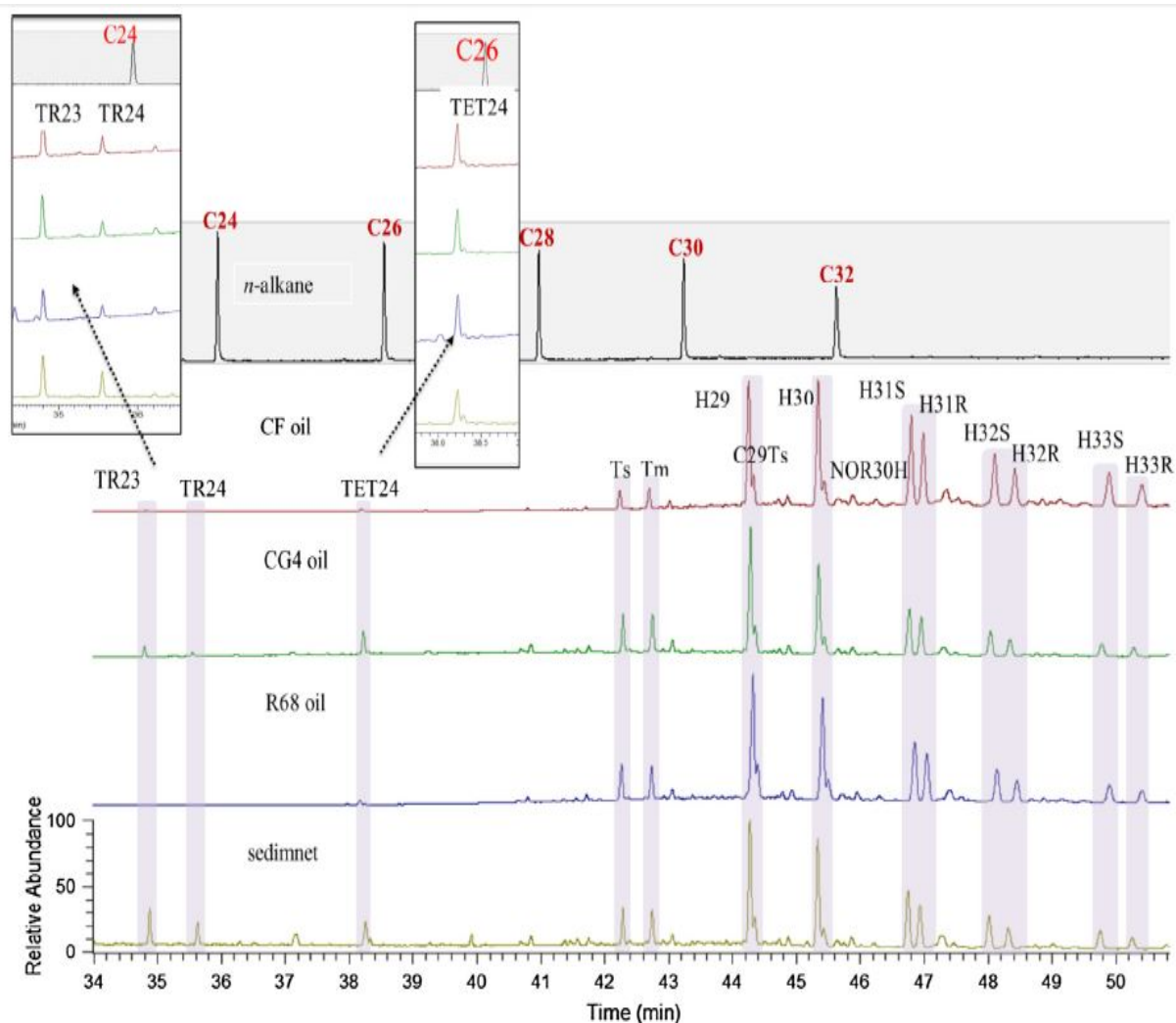


圖 7 潤滑油及底泥樣本之 Terpanes 圖譜

資料來源：Kao *et al.*, 2015(b)

3.3.4 類固烷(Steranes)

類固烷主要由藻類、浮游生物或高等植物中的前驅體經低溫演化形成，碳數介於 $n\text{-C}_{20}\sim n\text{-C}_{30}$ ，其化合物包含規則性(Regular steranes)及重排性類固烷(Rearranged steranes, Diasteranes)，依據芳香環數又可分成單芳香環類固烷(Monoaromatic Steranes)及三芳香環類固烷(Triaromatic Steranes)。原油中規則性及重排性類固烷主要介於 $\text{C}_{27}\sim\text{C}_{30}$ 之間， C_{27} 類固烷為海相有機物來源 C_{29} 為陸相有機物來源所示，故 $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$ 的相對含量比值普通用於判別有機物的來源，利用質荷比($m/z:218$)偵測此類化合物，於圖譜中可發現到 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} -steranes 的波峰呈現 V 字形如圖 8 所示，代表油品存在於地質中很長一段時間，各種化

合物之間的比例已逐漸達到穩定成熟的階段(Wang *et al.*, 2006)，類萜烷之化學式與基峰如表 5 所示。類固烷生物指標與五環三萜烷一樣具有複雜的化學結構，因此在高碳數時會有對掌異構物(enantiomer)的存在，如 C27 $\beta\beta$ R 與 C27 $\beta\beta$ S (R 代表中心上的基團為順時針排列；S 則代表逆時針排列)，雖對掌異構物在物理化學的特性幾乎完全相同，但在層析圖譜上仍可分離出兩個波峰，並且若是同種來源的油品，彼此的波峰將會保持一定的比例，因此也可以做為化學指紋鑑定的判定依據，在石油產品中，類萜烷與類固烷會集中在潤滑油((lubricating oils)中，潤滑油具有很高的沸點(>340°C)，碳數位於在 C20 到 C45 以上，然而其成份較為複雜，且正烷烴化合物多會在萃取過程中被移除，不同的製程方式的油品其所呈現出的層析圖譜會有不同的分佈趨勢，生物指標的含量也會有差異，可用此來鑑別出不同的產品與種類。

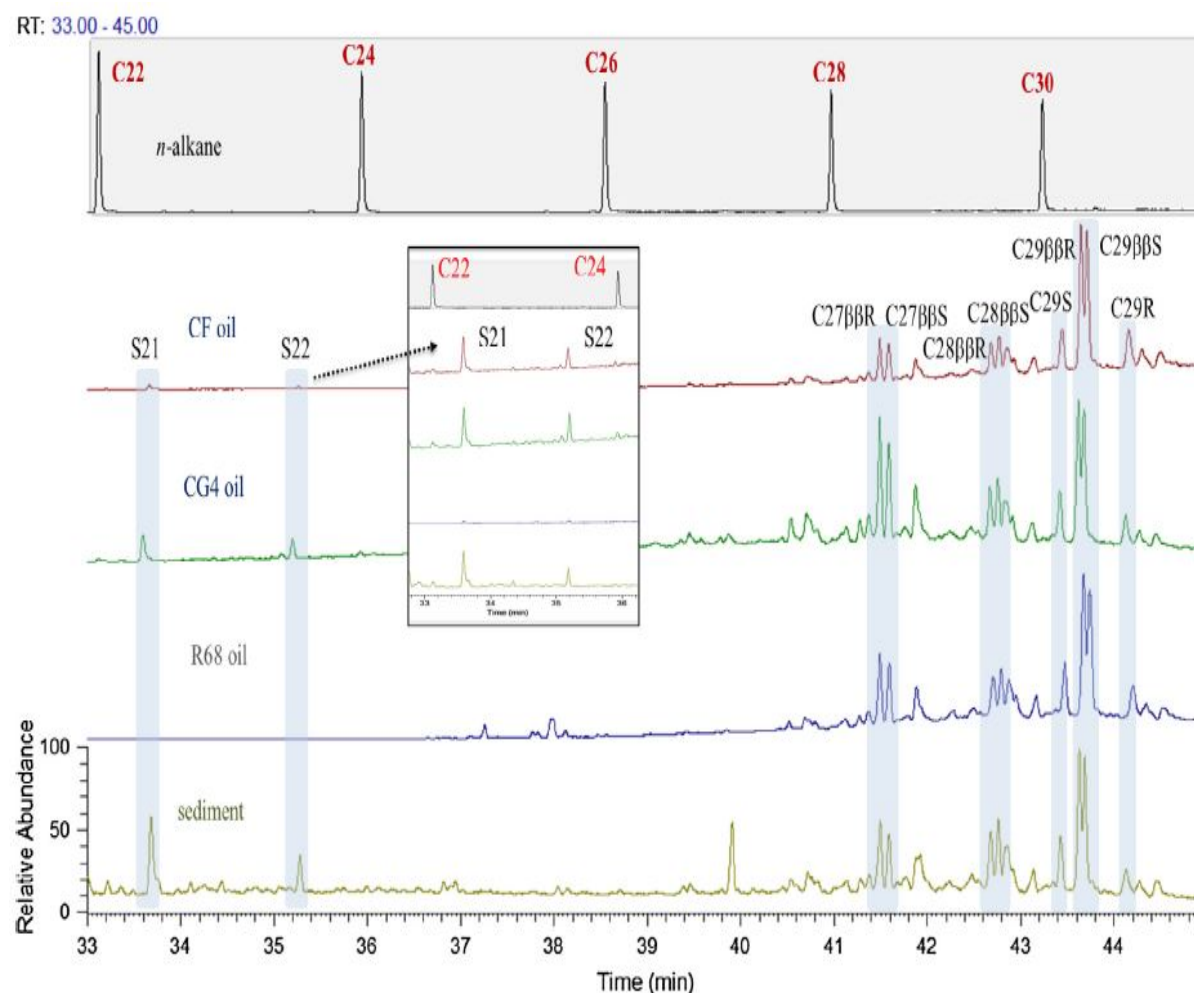


圖 8 潤滑油及底泥樣本之 Steranes 圖譜
資料來源：Kao *et al.*, 2015(b)

表 5 類固醇之化學式與基峰

Peak no.	Compounds	Abbr.	Formula	Base peak
Steranes				
1	C ₂₁ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S21	C ₂₁ H ₃₆	218
2	C ₂₂ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S22	C ₂₂ H ₃₈	218
3	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ R	C ₂₇ H ₄₈	218
4	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ S	C ₂₇ H ₄₈	218
5	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ R	C ₂₈ H ₅₀	218
6	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ S	C ₂₈ H ₅₀	218
7	20S-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane	C29S	C ₂₉ H ₅₂	218
8	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ R	C ₂₉ H ₅₂	218
9	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ S	C ₂₉ H ₅₂	218
10	20R-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane	C29R	C ₂₉ H ₅₂	218

資料來源：修改自 Wang *et al.*, 2006

第四章 研究方法與過程

目前環境中油品洩漏污染事件頻傳，對於油品污染中的生物指標化合物鑑定技術仍須依賴 GC/MS 分析，但生物指標化合物可能受風化作用或是濃度過低導致鑑定上的困難，因目前國內外並無以低濃度生物指標化合物之鑑定技術，本研究依近年完成之土壤、底泥等污染物生物指標化合物鑑定技術(Biomarker Identification)之成果與經驗，擬開發生物指標化合物類污染物鑑識程序與提升鑑定與量化技術之精準度。

如前言所述，本研究開始蒐集國內外分析油品中生物指標，探討生物指標分布趨勢以建置生物指標分析與鑑定方法，並依據往年的油品生物指標研究成果，進一步探討生物指標化合物純化與萃取之方式與各項參數之設定，進行定性並鑑定更多相關之低濃度化合物，最後提出結論與建議，本研究流程如圖 9 所示。

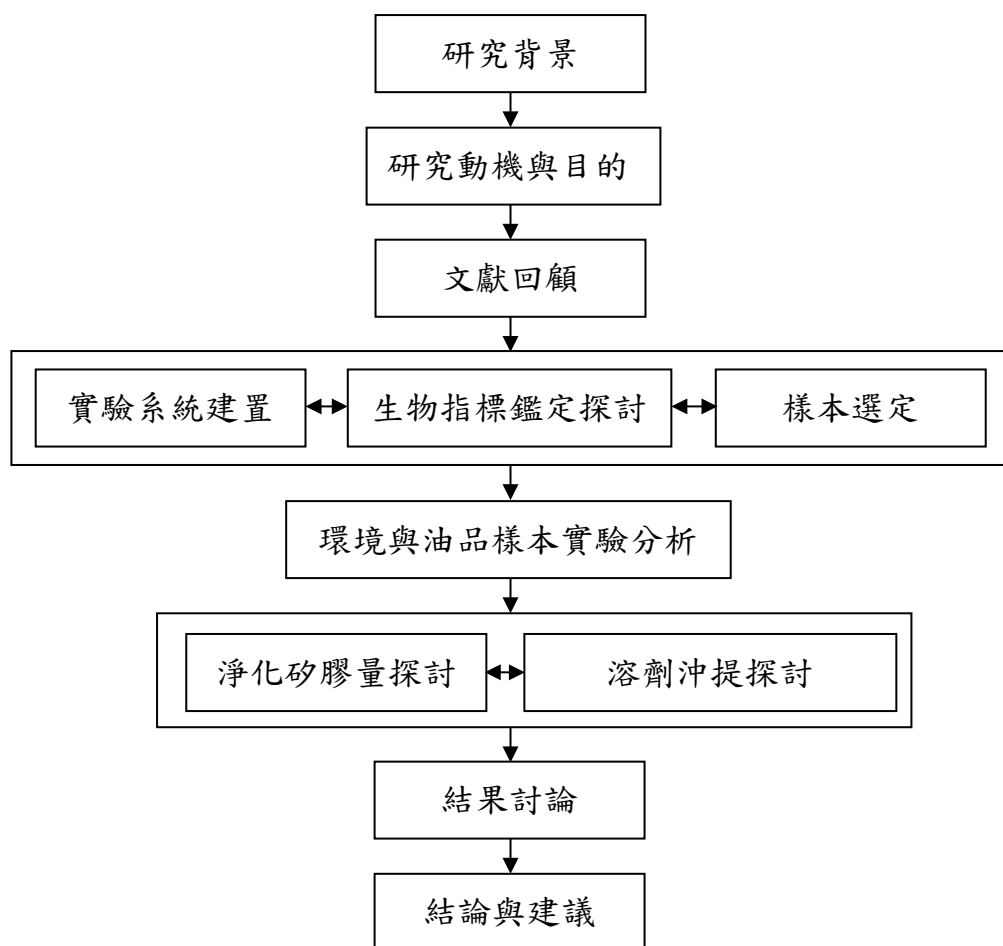


圖 9 研究流程圖

4.1 基礎樣本選定

本研究樣本根據先前研究成果中比較漁港常用潤滑油(分別為超重 CF 車用潤滑油、超優 CG4 車用機油、特級循環機油 R68)，先期研究結果顯示在漁港中常用三種潤滑油中，以超優 CG4 車用機油與港口底泥特徵比值為三種潤滑油中相關性最高之油品(Kao *et al.*, 2015(b))，其性質如表 6 所示，故利用超優 CG4 車用機油作為油品中高分子量生物指標之含量進行純化實驗之比較。最後依據其鑑定結果作為各環境樣本之鑑定基礎。

表 6 超優 CG4 車用機油特性表

廠牌	國光牌
油料名稱	超優 CG4 車用機油
用途	用於各種車輛，工程機械之四行程柴油引擎，及渦輪增壓及機械式增壓之柴油引擎
SAE 級數	15W/40
比重	0.8870
黏度	119.2
流動點	-27
閃火點	234
顏色	L3.0
總酸價	-
總鹼價	9.3
產品編號	LB51940

資料來源:台灣中油股份有限公司、Kao *et al.*, 2015(b)

4.2 採樣地點介紹

本研究依照進度規畫完成環境樣本採樣，因整治業者均已簽署保密合約，以下簡述各樣點之特性，無法描述樣點位置與業務資訊，相關場址以 A、B、C 及 D 代稱。包括:舊油庫 A 污染場址採集五個樣本(A1 至 A5)、加油站 B 採集三個樣本(B1 至 B3)、加油站 C 採集五個樣本(C1 至 C5)、加油站 D 採集四個樣本(D1 至 D4)、美崙溪採集三個樣本(MLR1 至 MLR3)、花蓮溪採集二個樣本(HLE1 至 HLE2)及花蓮港採集二個樣本(HL1 至 HL2)，共 24 個樣本，加上重複樣本共 28 個樣本，採樣點超出原計畫 15 個環境樣本。

1. 南部油庫與加油站土壤

舊油庫 A 污染場址，可能為重油、潤滑油等類蒸餘油及柴油污染點，應可檢測到類萜烷、類固烷及雙環倍半萜等生物指標化合物；加油站 B 已被公告為整

治污染場址，為混合之加油站地下污染土壤，已放置地表約一年的時間，主要為汽油與柴油污染點，應含有雙環倍半萜及金剛烷類等生物指標化合物；加油站 C 已被公告為整治污染場址，其整治時間約 8 個月，此加油站樣點主要為柴油污染點，應可檢測出雙環倍半萜，加油站 B 及 C 均為站齡至少 10 年以上而且目前已停業整治中之加油站。本研究藉由分析不同的環境樣本內所含的生物指標化合物應可呈現各不同樣點受到不同油品之特徵性。

2. 東部加油站土壤

東部加油站(D)為已歇業至少 5 年之加油站，不是公告之污染整治場址，本處取樣方式為土壤現地鑽洞，取樣深度為 0-4 公尺，目前在進行場址土壤背景調查。此加油站未受到油品嚴重洩漏導致之污染，故可作為環境樣本背景值之基礎與南部受到油品污染環境樣本比較生物指標化合物濃度。

3. 美崙溪與花蓮溪口底泥

美崙溪位於都市區域，其地表主要污染源為生活污水、點源事業廢水及逕流雨水等之典型都市河川。該溪於 2013 年曾發生偷排廢油事件，因此本研究擬採美崙溪上、中、下游底泥，分析生物指標化合物以瞭解都市河川是否有油品類生物指標化合物。為對映美崙溪之都市河川特性，本研究以花蓮溪選擇小區域感潮段，作為一般未受污染或是輕度污染之非都市排水系統之主要河川特性，本研究於花蓮溪感潮段採底泥樣本之採樣區段之主要地表污染源為單純工業廢水、農漁牧排廢水及逕流雨水等。

4. 花蓮港區底泥

花蓮港為台灣東部國際商港，由防波堤合攏而成的人工港，目前花蓮港主要以進出口原物料為主的商用漁港，主要是進出口原物料有砂石、水泥、煉鋼礦石、木片、煤等。近年來國人對休閒品質不斷提升，促使花蓮港從傳統漁業逐漸轉型為休閒觀光的複合式港口。一般漁船之正常維修、補給、加油等整備程序均在停泊區內進行，所以這些區域為首要污染物傳佈處故其底泥中含有之污染物極具代表性與累積性。另者停泊區內底泥疏浚不易，故於區域內邊、角處為常年底泥累積之處。

4.3 實驗流程與儀器操作

實驗分析法主要分為油品萃取淨化實驗及氣相層析質譜(GC/MS)分析，詳細實驗流程分述如下：

4.3.1 油品與環境樣本萃取、淨化實驗

萃取淨化實驗主要參考國內外文獻，包含油品矽膠淨化法(NIEA-M183.01C)、半揮發性有機物檢測方法-毛細管柱氣相層析質譜儀(NIEA-M731.01C)等，環境樣本萃取淨化實驗如圖 10 所示，而油品萃取淨化實驗流程如圖 11 所示，實驗步驟主要分為(1)樣本萃取、(2)吹氮濃縮、(3)不同矽膠量淨化及(4)濃縮置換與定量，最後將樣本上機分析或於保存於 4°C 中。分析儀器及設備如表 7 及圖 13 所示。

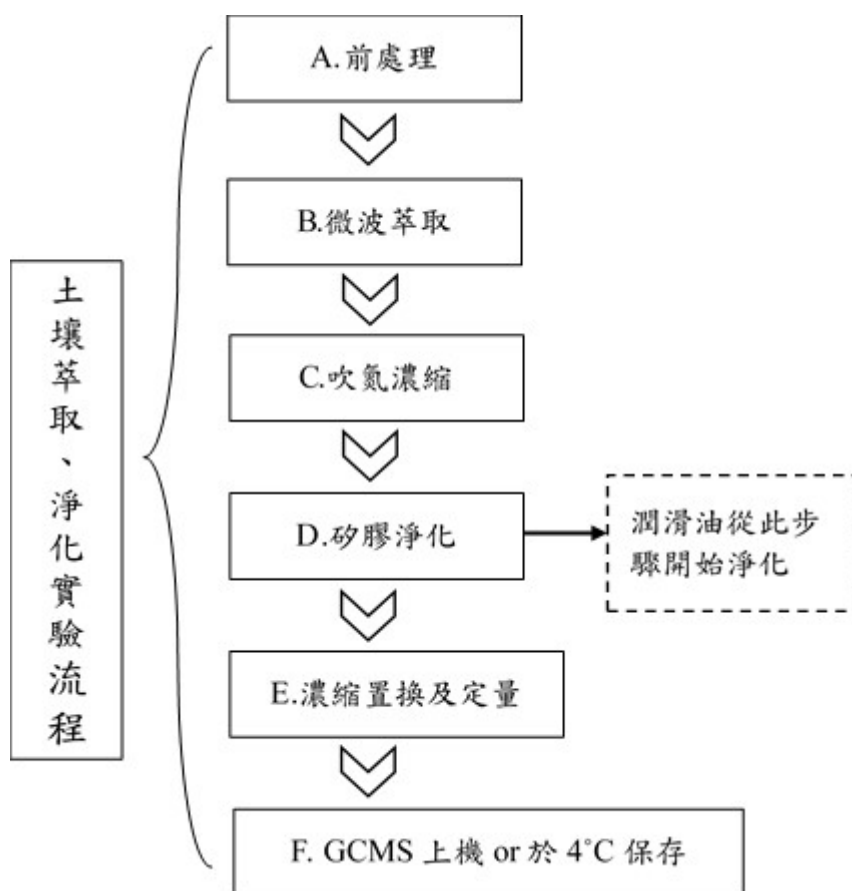


圖 10 環境樣本萃取淨化實驗流程圖

環境樣本於萃取淨化前須先進行前處理，從樣區採回之土壤樣本需先使用密封袋保存並盡速帶回實驗室，再置入冷凍乾燥機進行冷凍乾燥(約-50°C, 50mmTorr)將水分去除。待樣本乾燥後確認無水分殘留，並利用 No. 10 mesh 之篩網過篩以去除體積較大之物質，隨後裝入褐色瓶中，置入冷凍櫃保存。

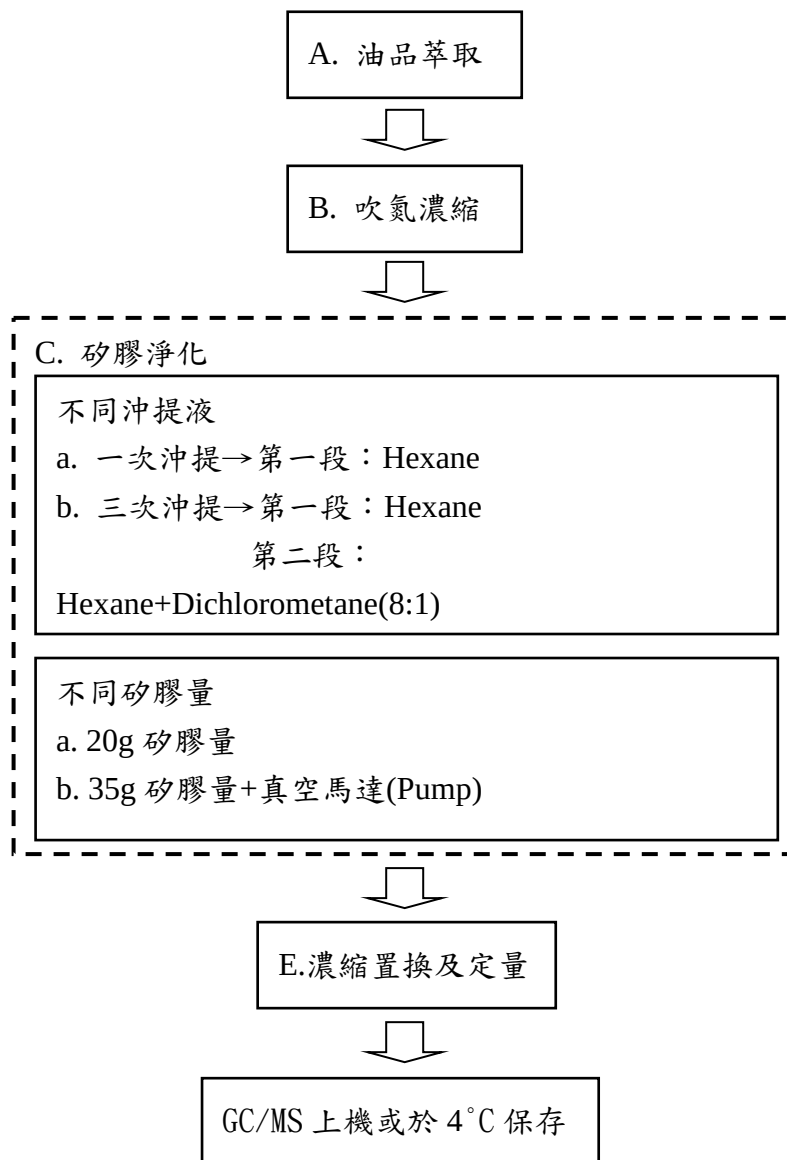


圖 11 油品萃取淨化實驗流程圖

(1) 樣本萃取

A. 油品樣本萃取

秤取固定重量之油品樣本，將油品樣本溶入正己烷(Hexane)，再加入已知濃度之內標，置入褐色瓶中利用超聲波震盪，以確保油品樣本、內標及溶劑均勻混和。

B. 環境樣本萃取

微波萃取裝置使用 CEM-MAR 6，並參考 USEPA 之 Method 3546 進行微波萃

取。秤取固定重量土壤樣本置於反應瓶內，再加入內標及萃取液(1:1 hexane:acetone)，隨後放入微波萃取裝置開始進行萃取，升溫模式如圖 12 所示。

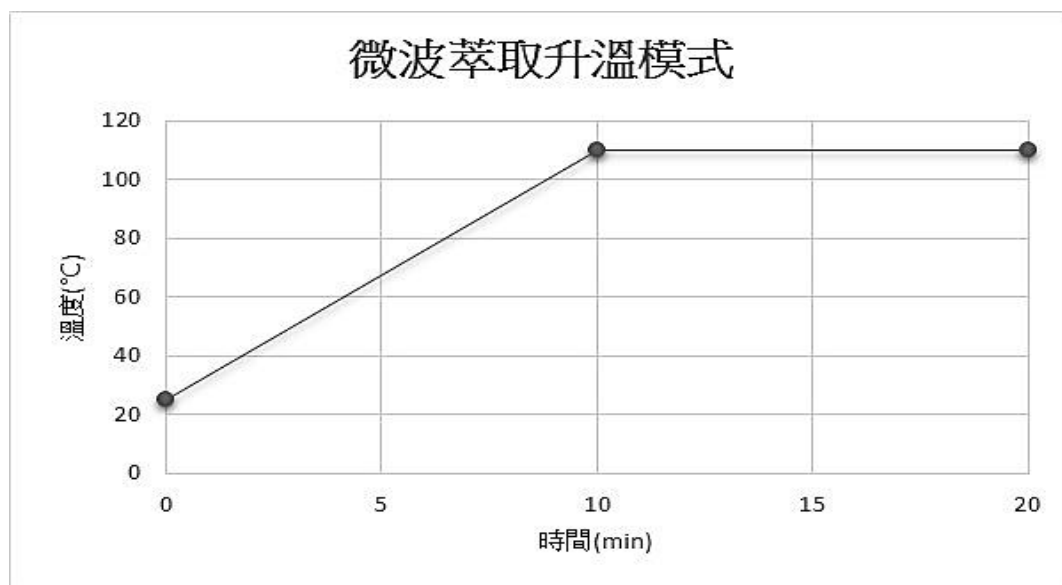


圖 12 微波萃取升溫模式

(2) 吹氮濃縮

吹氮濃縮裝置是使用 Caliper 的 Turbovap II 及純度 99.9% 之氮氣，將均勻混合後的油品樣本置入 50°C 水浴槽，利用氮氣迅速地吹向萃取液表面，使溶液達到濃縮的效果，將樣本濃縮至 1mL。

(3) 矽膠淨化

本研究依據環保署環檢所之方法進行矽膠淨化實驗，利用層析淨化原理，使混合物中不同成分之化合物對管柱中靜相(Stationary phase)之作用力不同，導致混合物被動相(Mobile phase)推動時產生移動速度之差異，造成吸附與分離之作用。本研究實驗之靜相使用具有高極性之矽膠(Silica gel 70~230mesh)，而動相之沖提(Elution)分成一段沖提 F1 (40mL 正己烷) 及三段沖提 F3 (40mL 正己烷、45mL 正己烷混合二氯甲烷(v:v; 8:1)、40mL 二氯甲烷)。淨化管柱裝設依序填入玻璃棉、銅粒、矽膠、無水硫酸鈉，接著將濃縮後之樣本置入後加入動相開始淨化，實驗過程如圖 14 所示。本研究欲改良過去傳統淨化方法，故在矽膠淨化的過程中利用矽膠增量與設計及建立客製化之真空壓力淨化裝置，來探討穩定且有效的高分子量生物指標化合物純化與提升濃度之方法，經過本研究過程得到在矽膠增量由 CG4 油品適用的矽膠的量從 20g 增量至最終之 35g 用量，真空壓力之裝置壓力值為 800hpa，確保可完整收集沖提液，實驗裝置如圖 15 所示。

故本研究淨化流程應用設計之客製化真空壓力淨化裝置可統合成下述兩點：

1. 藉由增加矽膠淨化過程中矽膠量，比較不同矽膠量中的生物指標化合物類(Terpanes, C18 到 C36 萜烷與 Steranes, C28 到 C30 甾烷)濃度是否提升以及是否能鑑定出更多低濃度之生物指標化合物。
2. 比較 F1(以正己烷進行一次沖提)與 F3 沖提實驗(使用正己烷與二氯甲烷進行三次沖提)中之生物指標化合物類萜烷(Terpanes)與類固烷(Steranes)濃度差異，是否能鑑定出更多低濃度之生物指標化合物。

(4) 濃縮至換與定量

將淨化後之沖提液，利用吹氮濃縮裝置濃縮至 1mL，因 F1 與 F3 之最終溶劑不相同，故兩者有不同之濃縮置換程序，F1 最終沖提液為正己烷，因此只需利用水浴溫度 50°C 將樣本濃縮至 1mL，但是在 F3 最終溶劑為二氯甲烷為極性較高之溶劑，需置換成環己烷，第一次水浴溫度設定為 50°C 將樣本濃縮置 1 mL 後再加入 10 mL 之環己烷(Cyclohexane)進行第二次濃縮至 1 mL。濃縮後的樣本會將其定量至 2 mL，並分裝至 2 mL 樣本瓶中直接上機分析或保存於 4°C 中。

表 7 操作儀器之廠牌與型號

儀器名稱	廠牌	型號
超音波震盪器(Ultrasonic Cleaner)	Branson	3510
吹氮濃縮機(Concentration workstation)	Caliper	Turbovap II
自動注射器(Auto-Injector)	Thermo	AI3000
氣相層析儀(Gas Chromatograph)	Thermo	TRACE GC Ultra
質譜儀(Mass Spectrometer)	Thermo	DSQ II

資料來源:本研究自行彙整



超音波震盪器



吹氮濃縮機



自動注射器



氣相層析儀



質譜儀

圖 13 有機實驗操作儀器

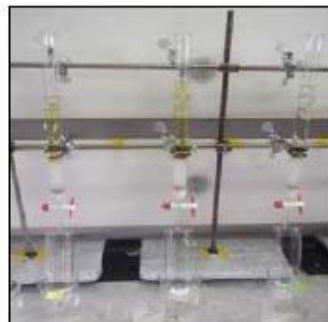
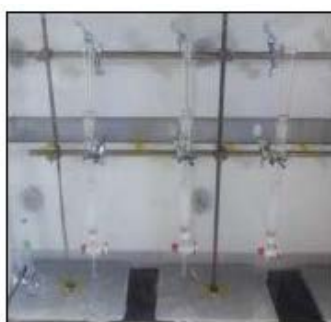


圖 14 傳統淨化裝置(a.矽膠淨化管柱 b.沖提淨化 c.沖提液收集)

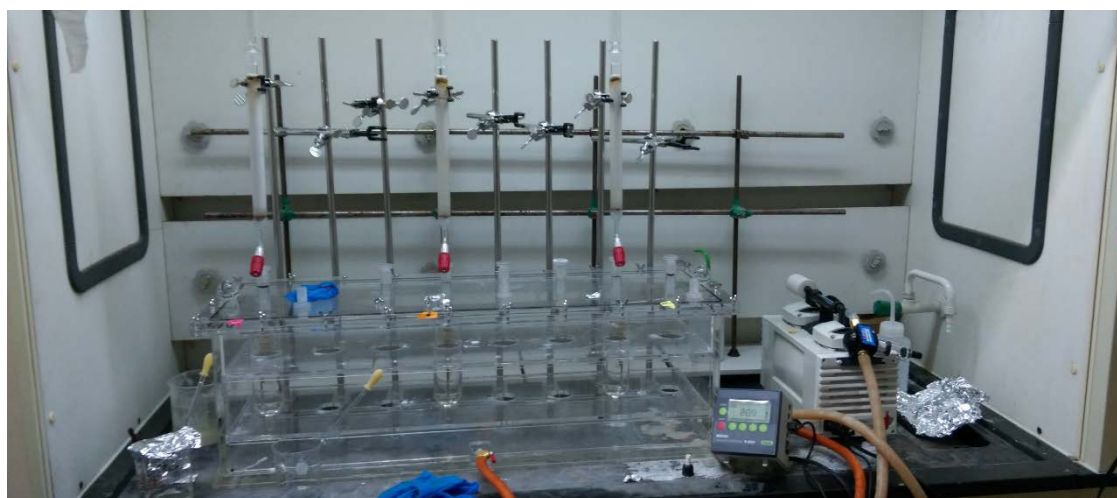


圖 15 本研究設計客製化之真空壓力淨化裝置

4.3.2 氣相層析質譜 GC/MS 分析

氣相層析質譜儀設定參數

本實驗所使用 GC/MS 為 Thermo 的 TRACE GC Ultra Gas Chromatograph 及 DSQ II Mass Spectrometer 與 Agilent 的 HP-5MS (30m × 0.25mm × 0.25 μ m) column，測定類萜烷(Terpanes)、類固醇(Steranes)、雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)及金剛烷(Adamantanes)等生物指標，表 8 列出各種 GC/MS 的設定操作參數。

表 8 GC/MS 的設定參數

分析項目	Terpanes、Steranes
Column 型號	HP-5MS
游離方法	電子撞擊游離法(electron impact ionization, EI)
游離能量	70eV
注入口溫度	250°C
分流/不分流	Splitless/Split(PAHs)
Carrier gas	He (純度 99.999%)
Carrier gas mode	Constant flow
Carrier gas flow	1.0 mL/min
MS Transfer Line 溫度	280°C
Ion Source 溫度	250°C
Sample 注入量	1.0 μ L

資料來源：本研究自行彙整

Oven Program 設定參數：

Column 為 HP-5MS，起始溫度 50°C 維持 2 min，再以 6°C/min 升溫至 300°C，之後維持 15min，總共花費時間為 58min，GC oven program 如圖 16 所示。

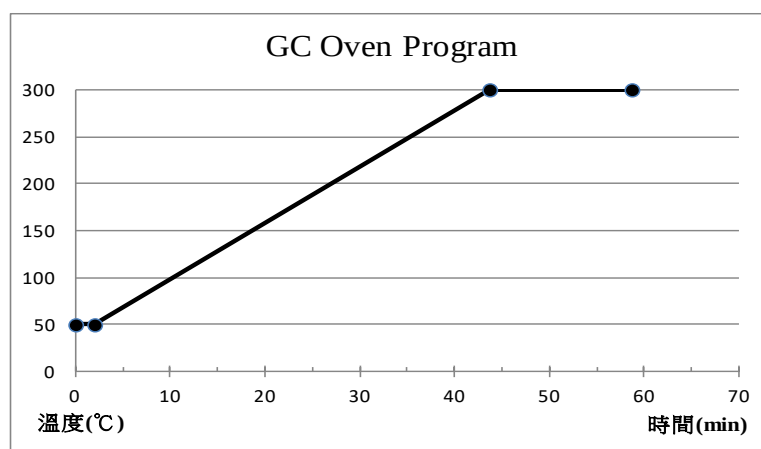


圖 16 Biomarker 之 GC 升溫模式

資料來源：本研究自行繪製

1. 生物指標化合物定性

本研究高分子量生物指標化合物主要探討類萜烷(Terpanes)與類固醇(Steranes)，及低分子量生物指標化合物雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)與金剛烷(Adamantanes)，上述生物指標化合物通常無商用標準品，且油品樣本中成分複雜，經 GC/MS 分析其層析圖譜會有較多複雜波峰出現，本研究主要利用 Kovats retention index 方法鑑定生物指標化合物之基峰。

(1) Kovats retention index

GC/MS 在固定的升溫模式與使用相同類型層析管柱的條件下，各化合物其層析圖譜之波峰出現順序並不會改變，而滯留時間(RT)會因樣本類型、管柱長度、載流氣體而出現些微的不同，因此施打樣本之前須先利用內部標準品(Internal standards)及正烷類(n-alkane)進行標定，並參考文獻中可鑑別之生物指標之波峰，不同類型生物指標會出現在特定的正烷類(n-alkane)碳數範圍內，如低分子量生物指標出現範圍在正烷類 C10~C25；而高分子量生物指標出現範圍在正烷類 C16~C44，可預先了解各個生物指標化合物之滯留時間，並應用鄰近正烷類的滯留時間，計算各生物指標化合物之 Kovats index，作為該化合物定性分析之依據。計算公式如公式 1 所示。

$$K = 100 * [n + (N - n) * \frac{t_{bc} - t_n}{t_N - t_n}] \quad \text{公式 1}$$

K = kovats index 值

n = 鄰近未知化合物較小之正烷類碳數

N = 鄰近未知化合物較大之正烷類碳數

t_{bc} = 生物指標之滯留時間

t_n = 鄰近未知化合物較小之正烷類滯留時間

t_N = 鄰近未知化合物較大之正烷類滯留時間

(2) 生物指標使用之 SIM 掃描方法

本研究定性生物指標使用之 SIM 掃描方法如表 9 所示，先使用正烷類(Normal-alkane)進行標定，並將表 9 描述之內標配合掃描不同的目標化合物依序加入樣本中上機施打，並以質荷比 m/z:191 掃描類萜烷(Terpanes)、質荷比 m/z: 218 掃描類固醇(Steranes)、質荷比 m/z:123 掃描雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)及質荷比 m/z: 136、135、149、163、177 掃描金剛烷(Adamantanes)掃描將圖譜與文獻比對後辨認該生物指標之波峰，並計算 kovats index 值成為定性之資料。

表 9 生物指標 SIM 掃描方法

類別	化合物	m/z
外部標準品	正烷烴(n-alkane)	85
	17β(H), 21α(H)-30-norhopane	191
	Cis-decalin	138
內部標準品	17β(H),21α(H)-(22RS)-Pentakishomohopane	191
	Acenaphthene-d10	164
	Adamantane	136
	1-Methyladamantane	135
	1,3-Dimethyladamantane	149
	2-Methyladamantane	135
	2-Ethyladamantane	135
目標化合物	類萜烷(Terpanes)	191
	類固醇(Steranes)	218
	雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)	123
	金剛烷(Adamantanes)	136、135、149、 163、177

資料來源：本研究自行彙整

2. 生物指標化合物定量

從 GC/MS 分析出來之層析圖譜，經定性確認關切化合物之波峰同時也可得其波峰之面積，利用波峰面積在換算可得樣本中生物指標濃度，本研究關切之生物指標類萜烷與類固醇，在市面上無販售完整之標準品，因此在定量分析採用環檢所「環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)」中所提供之感應因子校正法，即是先求得內部標準品以及關切生物指標標準品之校正因子(Calibration factor; CF)，再以兩者之比值求出相對響應因子(Relative Response Factor, RRF)，再將樣本所測得之關切生物指標面積進行濃度之換算，其計算如公式 2 與公式 3 所示。

$$RRF_{BC/IS} = \frac{RF_{BC}}{RF_{IS}} = \frac{A_{BC}/C_{BC}}{A_{IS}/C_{IS}} = \frac{A_{BC} \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_{BC}} \quad \text{公式 2}$$

$$C_{BC} = \frac{A_{BC}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS}}{RRF_{BC/IS}} \quad \text{公式 3}$$

其中：

A_{BC} 表示生物指標之面積；

A_{IS} 表示內標標準品之面積；

C_{BC} 表示生物指標之濃度；

C_{IS} 表示內標標準品之濃度；

RF_{BC} 表示生物指標之響應因子；

RF_{IS} 表示內標標準品之響應因子；

$RRF_{BC/IS}$ 表示生物指標對內標標準品之相對響應因子。

感應因子校正法為使用內標準品校正之方法，應用於測定多種性質相似的化合物，其優點是可以減少操作條件變化所導致的誤差，例如樣本注入量的多寡，或是儀器敏感度的誤差，因為能夠同時反應在內標準品與樣本的面積上面，因此可以抵消誤差進而得到較為準確的定量分析結果。在使用此方法時內標準品的選擇相當重要，該化合物必須能夠完全溶於樣本中，且不能與待測物發生化學反應，因此標準品通常都是在樣本中不存在的純物質，但其化學結構、性質需與待測物的成份相近，並且在經過層析分離後，會與其它的波峰完全分開，才能夠精確的測量面積值。進行類萜烷及類固烷定量分析時，使用 $17\beta(H), 21\alpha(H)-(22RS)$ -Pentakishomohopane 作為內標以及 $17\beta(H), 21\alpha(H)-30$ -Norhopane 作為生物指標之標準品，而進行雙環倍半萜及金剛烷類定量分析時，使用 Acenaphthene-d10 作為內標及 Cis-decalin 與部分的 Adamantane 化合物作為生物指標之標準品，以進行相對響應因子之計算，先將兩種已知濃度之標準品分別進行五次序列稀釋後將相同量之標準品上機分析，求得檢量線並計算各點之校正因子(CF)並將五點之校正因子平均後獲得平均校正因子，再應用相對響應因子(RRF)計算出類萜烷以及類固烷、雙環倍半萜及金剛烷類之濃度。

4.4 實驗品保&品管(QA&QC)

本研究品保與品管共分為四個部分：(1)樣本保存、(2)實驗玻璃器皿清洗及藥品選定、(3)實驗操作、(4)檢量線配置及(5)空白樣本與重複性分析，目的為減少實驗過程中樣本遭受污染可能性及確保實驗一致性。

1. 樣本保存

本實驗之油品樣本在過程中均保存於褐色樣本瓶，並密封保存於 4°C 下，確保樣本在保存過程中不會變質，並在容器上標示採樣的日期、地點、樣本類型，及樣本編號，同時確認是否有標記清楚以確保樣本準確性。

2. 實驗玻璃器皿清洗及藥品之選定

本實驗依據環檢所(NIEA-PA106)，在分析實驗過程中所使用玻璃器具均先用清水、去離子水、丙酮、正己烷淋洗後放入烘箱中以 105°C 烘乾 12 小時，去除有機物後方可使用。本研究實驗與分析使用之化學藥品，皆使用 99.35% HPLC 高純度試劑，各項實驗用藥品皆經過空白實驗以及氣相層析儀分析後，皆確定各項藥品內未含有待測物存在。

3. 實驗操作與檢量線配製

本研究依照「環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)」之方法製作檢量線，依照樣本之濃度範圍配置五個濃度，所得之檢量線經迴歸分析後，其線性相關係數 R^2 須在 0.995 以上。本研究在製作檢量線前，已確認過標準品原始濃度以及其使用溶劑，將原始標準品稀釋成儲備溶液，再序列稀釋成五種濃度進行檢量線施打，而本實驗使用之標準品其相關係數如表 10 所示。

表 10 標準品檢量線之相關係數

化合物名稱	相關係數 R^2
17 β (H), 21 α (H)-30-norhopane	0.9994
17 β (H), 21 α (H)-(22R)-Pentakishomohopane	0.9970
17 β (H), 21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane	0.9980
Cis-decalin	0.9955
Acenaphthene-d10	0.9991
Adamantane	0.9989
1-Methyladamantane	0.9981
1,3-Dimethyladamantane	0.9981
2-Methyladamantane	0.9993
2-Ethyladamantane	0.9988

資料來源：本研究自行彙整

4. 空白樣本與重複性分析

根據環檢所「環境檢驗品管分析執行指引(NIEA-104)」，在分析一批的樣本時，必須要包含空白樣本分析，並且每十個樣本應執行一個重複樣本分析。重複樣本為同一樣本依相同的分析方法進行實驗，並使用相對差異度百分(Relative Percent Difference)來確認實驗之精密度如公式 4 所示。每次實驗會至少進行 3 重複，以確認實驗方法之穩定性及誤差，油品樣本中類萜烷之相對差異百分比結果如表 11 所示；環境樣本中類萜烷之相對差異百分比結果如表 12 所示；油品樣本中類固

烷之相對差異百分比結果如表 13 所示；環境樣本中類固烷之相對差異百分比結果如表 14 所示及環境樣本中雙環倍半萜與金剛烷類之相對差異百分比結果如表 15 及表 16 所示。

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad \text{公式 4}$$

其中：

RPD(%)表示相對差異百分比(Relative Percent Difference)；

X₁表示原先樣本測得生物指標之濃度；

X₂表示重複樣本測得生物指標之濃度。

表 11 油品之類萜烷相對差異度百分比

類萜烷 (Terpanes)	RPD (%)		類萜烷 (Terpanes)	RPD (%)	
	F1	F3		F1	F3
TR19	19.35	7.19	H29	17.19	3.57
TR20	19.47	3.53	C29Ts	16.01	4.11
TR21	19.58	8.55	M29	22.73	8.89
TR22	19.26	5.23	H30	25.46	5.23
TR23	19.02	6.61	NOR30H	61.70	7.47
TR24	17.87	6.50	M30	18.52	9.43
TR25A	7.82	5.68	H31S	15.06	8.77
TR25B			H31R	16.62	8.36
TET24	13.20	4.74	ββH	10.20	6.60
TR26A	X	X	GAM	13.28	6.15
TR26B	26.39	4.28	H32S	13.04	8.93
TR28A	9.89	18.25	H32R	12.31	9.68
TR28B	11.85	27.82	H33S	15.55	10.88
TR29A	3.34	1.49	H33R	24.63	11.80
TR29B	18.34	4.89	H34S	13.99	12.16
Ts	17.19	3.92	H34R	12.50	16.17
Tm	16.38	2.68	H35S	9.18	10.50
TR30A	16.91	2.56	H35R	9.79	10.55
TR30B	16.35	10.79			

資料來源:本研究自行彙

表 12 環境樣本之類萜烷相對差異度百分比

類萜烷 (Terpanes)	RPD (%)			類萜烷 (Terpanes)	RPD (%)		
	A02	C04	MLR-01		A02	C04	MLR-01
TR19	5.8	19.5	X	H29	7.8	2.0	3.3
TR20	5.7	6.4	29.9	C29Ts	X	7.5	8.0
TR21	0.2	17.4	10.7	M29	X	5.2	16.6
TR22	7.5	11.7	22.5	H30	0.9	2.2	1.8
TR23	5.3	3.3	9.6	NOR30H	X	3.9	36.8
TR24	1.2	1.2	9.4	M30	X	2.2	24.9
TR25A	21.9	11.7	2.4	H31S	37.4	3.3	0.3
TR25B				H31R	33.7	1.2	2.9
TET24	7.0	1.5	8.5	ββH	X	7.4	85.4
TR26A	X	X	X	GAM	X	1.5	16.5
TR26B	12.2	4.2	33.6	H32S	X	1.4	1.5
TR28A	X	1.6	27.7	H32R	X	0.2	8.2
TR28B	X	2.4	17.2	H33S	X	1.6	1.8
TR29A	X	5.6	10.8	H33R	X	8.1	7.1
TR29B	X	15.4	26.8	H34S	X	2.9	9.7
Ts	5.7	0.8	1.3	H34R	12.50	2.6	23.3
Tm	11.6	4.4	9.7	H35S	9.18	7.8	X
TR30A	21.3	6.7	12.7	H35R	9.79	66.5	X
TR30B	X	3.0	12.2				

資料來源:本研究自行彙

表 13 油品之類固烷相對差異度百分比

類固烷 (Steranes)	RPD (%)		類固烷 (Steranes)	RPD (%)	
	F1	F3		F1	F3
S21	10.48	8.3	C28ββS	10.26	6.25
S22	13.26	6.42	C29S	9.03	2.33
C27ββR	10.96	7.52	C29ββR	11.99	3.85
C27ββS	9.42	7.25	C29ββS	7.59	6.90
C28ββR	11.4	6.09	C29R	13.09	5.54

資料來源:本研究自行彙

表 14 環境樣本之類固醇相對差異度百分比

類固醇 (Steranes)	RPD (%)			類固醇 (Steranes)	RPD (%)		
	A02	C04	MLR-01		A02	C04	MLR-01
S21	8.6	9.1	9.8	C27R	X	4.0	7.9
S22	8.4	3.6	11.8	C28 $\beta\beta$ R	25.5	9.5	2.9
DIA27S	X	5.0	23.8	C28 $\beta\beta$ S	X	10.0	0.2
DIA27R	X	4.5	X	C28R	X	23	0.3
DIA27S2	X	9.1	X	C29S	X	10.9	17.2
DIA27R2	X	5.9	X	C29 $\beta\beta$ R	28.5	11.0	7.8
C27S	X	12.2	8.2	C29 $\beta\beta$ S	23.2	7.9	4.6
C27 $\beta\beta$ R	X	8.3	11.8	C29R	X	18.4	7.4
C27 $\beta\beta$ S	11.1	8.8	19.7				

資料來源:本研究自行彙

表 15 環境樣本之雙環倍半萜相對差異度百分比

雙環倍半萜 (BSs)	RPD (%)		
	A02	C04	MLR-01
BS1	0.8	0.0	45.7
BS2	15.3	0.0	0.0
BS3	6.5	18.2	41.8
BS4	3.5	15.5	77.1
BS5	0.0	19.0	31.3
BS6	2.2	4.4	0.0
BS7	5.4	10.7	0.0
BS8	2.6	10.6	0.0
BS9	2.8	11.7	5.6
BS10	4.3	14	35.6

資料來源:本研究自行彙

表 16 環境樣本之金剛烷類相對差異度百分比

金剛烷類 (Adamantane)	RPD (%)			金剛烷類 (Adamantane)	RPD (%)		
	A02	C04	MLR-01		A02	C04	MLR-01
A	0.0	0.0	0.0	1,2-DMA	28.9	2.8	0.0
1-MA	200	0.0	0.0	1,3,4-TMA, cis	31.9	8.4	0.0
1,3-DMA	53.8	0.0	0.0	1,3,4-TMA, trans	38.2	5.3	0.0
1,3,5-TMA	200	0.0	0.0	1,2,5,7-TeMA	18.0	0.0	0.0
1,3,5,7-TeMA	0.0	0.0	0.0	1-EA	3.4	7.4	0.0
2-MA	0.0	0.0	0.0	1-E-3-MA	27.1	6.6	0.0
1,4-DMA, cis	37.5	0.0	0.0	1-E-3,5-DMA	51.0	0.0	0.0
1,4-DMA, trans	54.7	200	0.0	2-EA	9.5	7.9	0.0
1,3,6-TMA	29.8	0.0	0.0				

資料來源:本研究自行彙整

依據環檢署公告「環境檢驗品質管制圖建立指引(NIEA-PA105)」，針對相同檢測項目進行不同樣品分析時，即可利用品質管制圖作為品質控制的方法，判斷實驗過程是否均符合管制限制，以確保實驗分析品質。主要利用重複樣品相對差異百分比之平均值(%)及標準偏差分別計算出警告上限值(UWL)、管制上限值(UCL)及管制下限值(LCL)如公式5、6、7所示。

$$UWL = \text{averaged RPD} + 2 \times \text{standard deviation} \quad \text{公式 5}$$

$$UCL = \text{averaged RPD} + 3 \times \text{standard deviation} \quad \text{公式 6}$$

$$LCL = 0 \quad \text{公式 7}$$

油品樣本類萆烷與類固烷 F1 相對差異百分比如圖 17 及圖 18 所示，及 F3 相對差異百分比如圖 19 及圖 20 所示，從分析結果顯示本研究之 RPD 值均低於 UCL 值及 UWL 值，符合環保署品質控制標準。

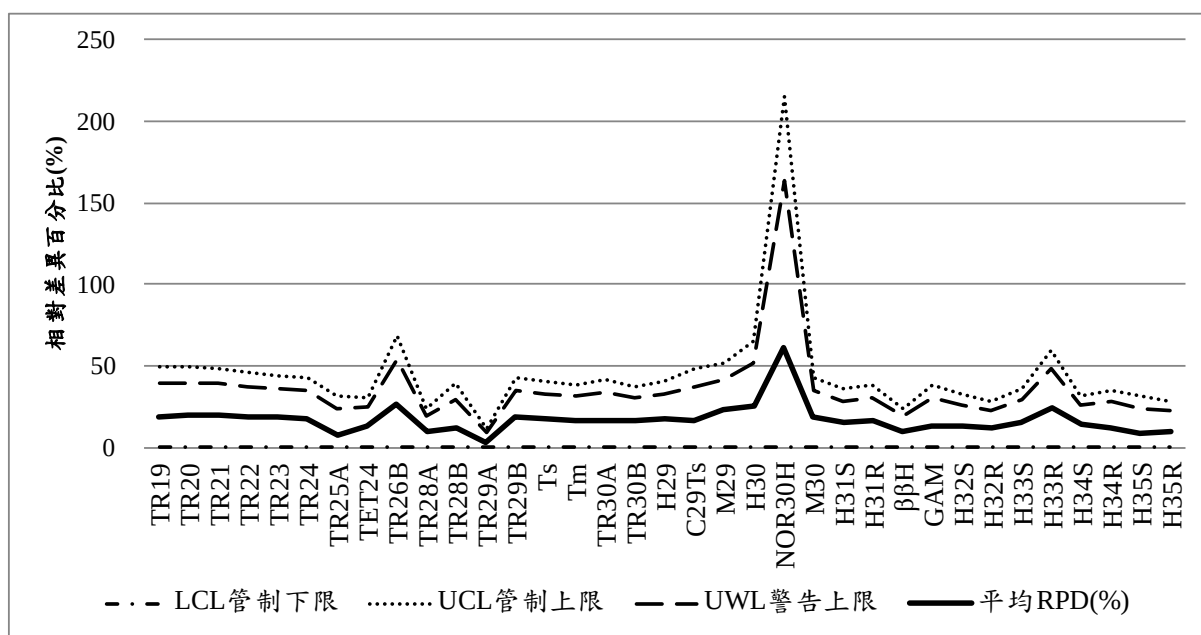


圖 17 油品樣本 F1 之 Terpanes 相對差異百分比(%)

資料來源:本研究自行繪製

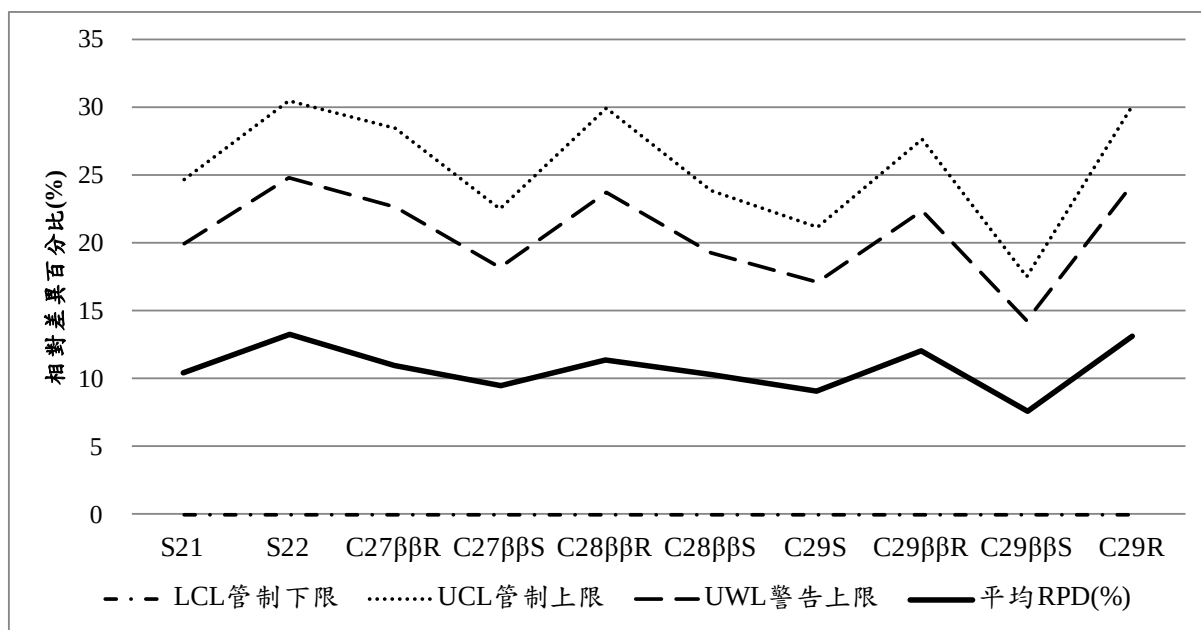


圖 18 油品樣本 F1 之 Steranes 相對差異百分比(%)

資料來源:本研究自行繪製

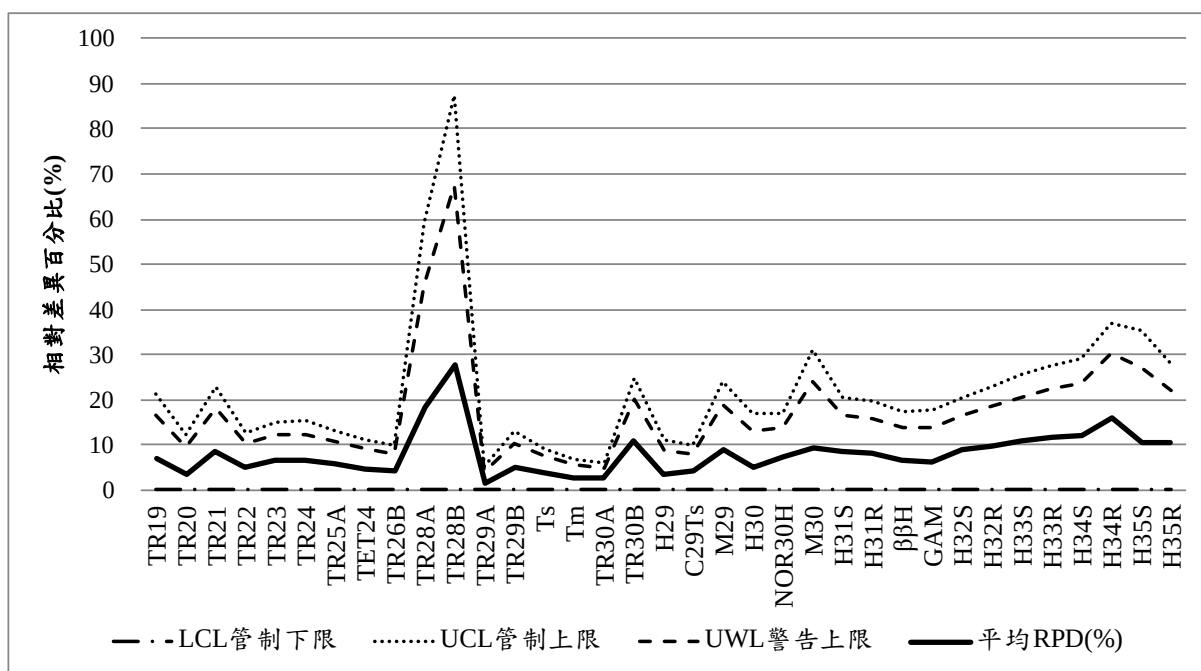


圖 19 油品樣本 F3 之 Terpanes 相對差異百分比(%)

資料來源:本研究自行繪製

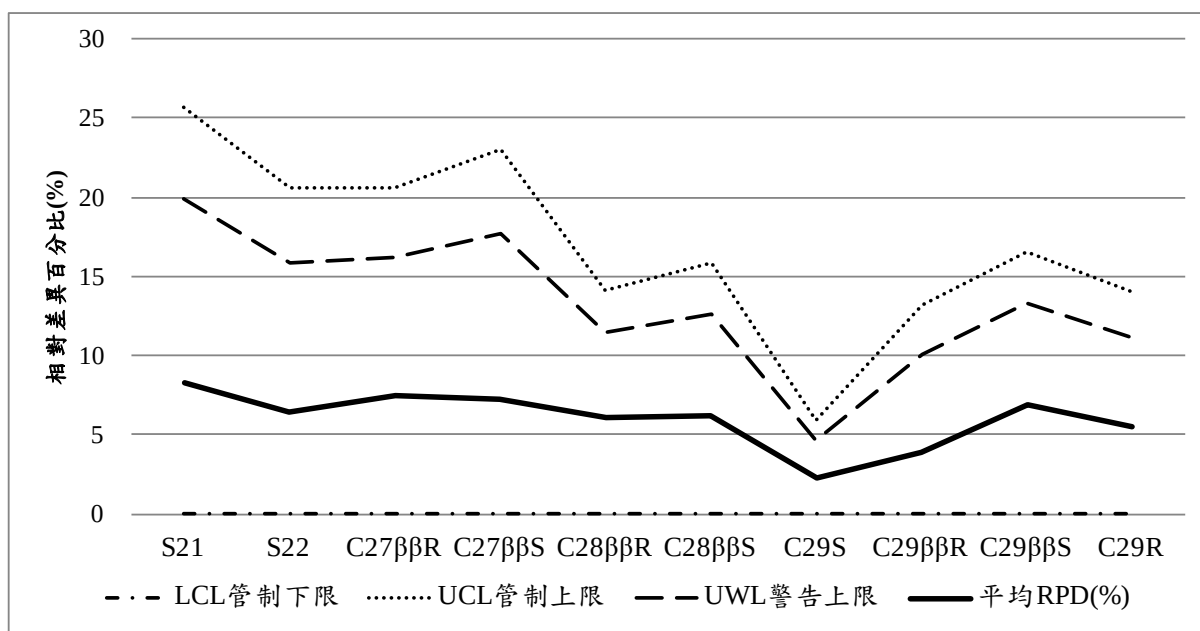


圖 20 油品樣本 F3 之 Steranes 相對差異百分比(%)

資料來源:本研究自行繪製

4.5 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備註(計畫期程: 106 年 01 月 09 日至 11 月 30 日)
蒐集國內外油品生物指標鑑定相關純化技術(20%)												期末達成率 (20%)
油品生物指標化合物純化與萃取技術開發(15%)												(15%)
油品生物指標化合物定量(15%)						※						(15%)
規劃樣區調查及採樣計畫(20%)												(20 %)
建置土壤與底泥之鑑定與追蹤技術(30%)											※※	(30 %)
工作進度估計百分比（累積數）	8%	16%	24%	32%	40%	50%	58%	66%	74%	82%	100%	
預定查核點	期中 ※				(1) 規劃分析與實驗計畫 (2) 建立最適實驗方法流程 (3) 完成生物指標化合物純化、萃取及分析 (4) 期中報告							
	期末 ※※				(1) 完成兩類低濃度生物指標化合物鑑定 (2) 進行現地環境採樣建置土壤與底泥之鑑定與追蹤技術 (3) 期末報告							
	說明：（圖示： 表示預計完成期程； ■ 表示實際完成期程） 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。											

第五章 結果與討論

本年度研究計畫延續 103 年度「建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究」計劃的研究成果中，利用傳統的實驗分析方法僅能辨識出 17 種高濃度類萜烷(Terpanes)生物指標化合物，為克服辨識低濃度化合物的困難，本(106)年度研究建立新型萃取淨化層析方法，並探討前述之 F1 與 F3 淨化程序之差異，其目的為加強分離油品內複雜之化合物之定性分析並鑑定出另外 20 種低濃度 Terpanes 化合物。研究流程為透過研發矽膠淨化實驗裝置，以分析本年度研究目標之類萜烷(Terpanes)與類固醇(Steranes)等類在基礎油品(CG4)所含之生物指標化合物濃度比例，以達到以往無法分析出之多種低濃度生物指標化合物。

本研究生物指標化合物定性程序乃經由探討相關國際期刊文獻研究、我們長年之研究及藉由相關內部標準品與層析儀操作參數之建制等步驟進行。故本研究鑑定出之化合物種之種類、相關量化參數均極具有國際代表性而且可作為油品污染物之鑑識標準化合物。在定性程序上，茲因生物指標化合物種目前並無類似 US EPA 公告之 16 支 PAHs 之序列式商用標準品可以直接應用。另者因本研究鑑定出之生物指標化合物種繁多，故必須探討利用最適之內、外部標品及應用相對響應因子(RRF)來進行定量。經由我們長年之研究本研究所找出之最適當之內部與外部標準品之生物指標化合物具有國際代表性並可作為鑑識後定量參考之標準品。在 F1 與 F3 淨化程序研究結果顯示以 F3 淨化方法可萃取出更高濃度的生物指標化合物亦即可以提高鑑定濃度，藉以克服各相關環境或污染場址之風化因素導致之鑑定困難度並且強化了環境法醫技術，以上研究成果已發表於 SCI 國際期刊上(Kao *et al.*,2017)。

本研究依照進度規畫完成環境樣本採樣，因整治業者均已簽署保密合約，以下簡述各樣點之特性，無法描述樣點位置與業務資訊，相關場址以 A、B、C 及 D 代稱。包括:舊油庫 A 污染場址採集五個樣本(A1 至 A5)、加油站 B 採集三個樣本(B1 至 B3)、加油站 C 採集五個樣本(C1 至 C5)、加油站 D 採集四個樣本(D1 至 D4)、美崙溪採集三個樣本(MLR1 至 MLR3)、花蓮溪採集二個樣本(HLE1 至 HLE2)及花蓮港採集二個樣本(HL1 至 HL2)，合計 24 個樣本，加上重複樣本共 28 個樣本，採樣點超出原計畫 15 個環境樣本。本研究依據實驗分析結果，已經完成油品及環境樣本之生物指標化合物辨識工作背景基礎，並進一步探討生物指標化合物純化與萃取之方式與各項參數之設定，分析並鑑定更多相關之低濃度化合物。另者除了本年度目標化合物類萜烷(Terpanes)與類固醇(Steranes)外，本研究也分析了雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)及金剛烷(Adamantanes)等油品污染物之其它類別之生物指標化合物。本年度計劃之最終目的即以科學方法提出本研究結果確

實可應用於實際污染場址及環境樣本之鑑識，另者可藉由不同生物指標化合物耐風化之特性來判斷污染源及種類並作為生態風險評估之長期量化參數值。

5.1 環境樣本採樣計畫

依據常年現場基線調查，本計畫環境樣本採樣計畫選擇南部污染整治場址、東部加油站、美崙溪口及花蓮港口，其中南部污染整治場址為油庫及加油站地區土壤，可能為柴油、柴油及重油等污染點，可檢測到類萜烷、類固醇、雙環倍半萜及金剛烷類等生物指標化合物，而東部加油站土壤未受到油品嚴重洩漏導致之污染，故可作為環境樣本背景值之基礎與南部受到油品污染環境樣本比較生物指標化合物濃度，表 17 為各環境樣本採樣點位座標及環境描述。以下圖 21 為花蓮溪溪口採樣位置，為上游紙漿廠舊排放河道口，採取表面底泥，而圖 22 美崙溪採樣位置，分別位於美崙溪上、中、下游，其底泥呈現黑色泥狀。美崙溪過去曾發生廢油偷排事件，分析美崙溪底泥，可瞭解是否有油品類生物指標化合物，並比較分析花蓮溪口感潮段底泥以驗證都市河川及非都市河川特性。圖 23 為花蓮港採樣位置，而港區底泥採樣點為均位於港灣內角處，易累積污染物且為清淤不易到達之處，港區底泥長期遭受船用油品洩漏之污染，污染物成分相當複雜，應含有豐富生物指標化合物，故本港區樣本可代表船用油品之生物指標化合物指紋鑑定。上述環境樣本之生物指標化合物辨識之背景基礎，可作為未來環境法醫辨識技術之參考依據。



圖 21 花蓮溪與採樣點位

圖片來源：Google Earth (HLE1：121°35'52.52"E, 23°55'48.45"N、HLE2：121°35'53.07"E, 23°55'48.80" N)

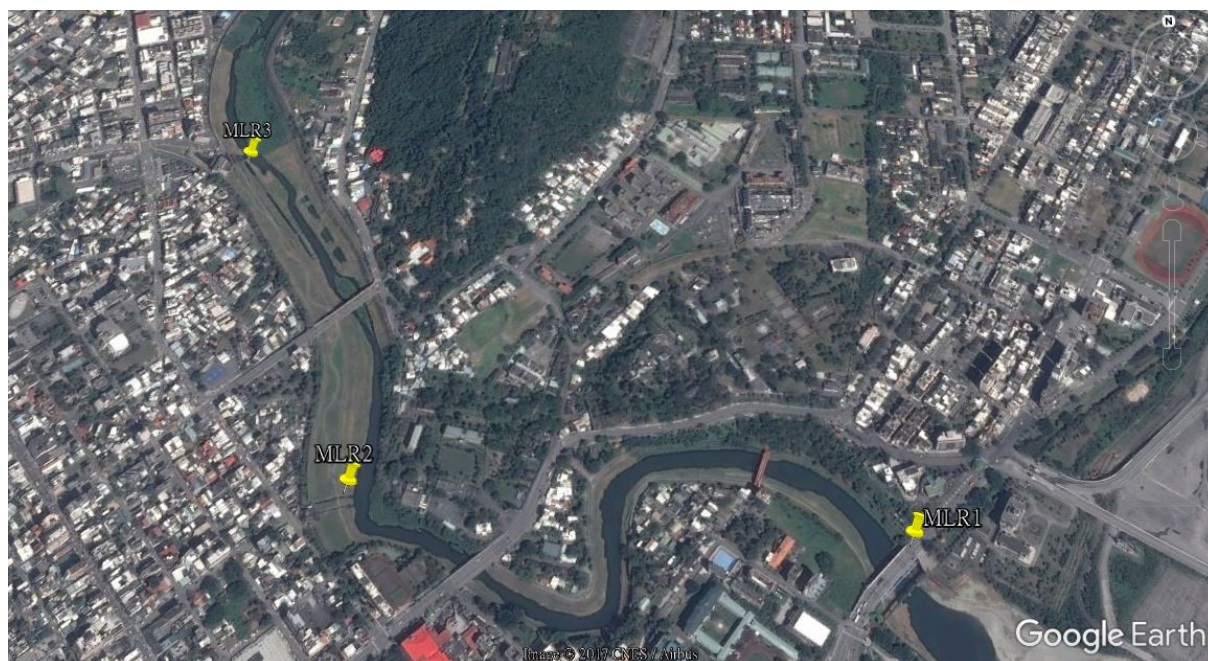


圖 22 美崙溪採樣點位

圖片來源：Google Earth (MLR1：121°37'6.27"E, 23°58'48.31"N、MLR2：
121°36'36.17"E, 23°58'53.44"N、MLR3：121°36'28.94"E, 23°59'15.21"N)



圖 23 花蓮港與採樣點位

圖片來源：Google Earth (HL1：121°38'23.42"E, 23°59'55.76"N、HL2：
121°38'22.81"E, 121°38'22.81"N)

表 17 環境樣本採樣點位、名稱、環境描述及分析之化合物

採樣點位	樣本名稱	環境描述	Terpanes	Steranes	BSs	Admantanes
油庫污染場址 A	A1	已遷廠之舊油庫，可能為重油、潤滑油等類蒸餘油及柴油污染點。	V	V	V	V
	A2		V	V	V	V
	A3		V	V	V	V
	A4		V	V	V	V
	A5		V	V	V	V
加油站 B	B1	站齡十年以上，且已停業整治中之加油站，已被公告為整治污染場址，為混合之加油站地下污染土壤，已放置地表約一年的時間。	V	V	V	V
	B2		V	V	V	V
	B3		V	V	V	V
加油站 C	C1	站齡十年以上，已被公告為整治污染場址，其整治時間約 8 個月。C1 及 C2 現場鑽取、C3、C4 及 C5 剛挖掘至地面，尚未開始整治	V	V	V	V
	C2				V	V
	C3		V	V		V
	C4		V	V		V
	C5		V	V		V
東部加油站 D	D1	樣區為已歇業 5 年之加油站，土壤現地鑽洞採樣，取樣深度為 0-4 公尺。	V	V	V	V
	D2		V	V	V	V
	D3				V	V
	D4				V	V
美崙溪	MLR1	位於美崙溪口曙光橋下，樣本呈黑色泥狀。	V	V	V	V
	MLR2	位於美崙溪大抽水站，樣本呈黑色泥狀。	V	V	V	V
	MLR3	位於美崙溪小抽水站，樣本呈黑色泥狀。	V	V	V	V
花蓮溪口	HLE1	紙漿廠舊排放口河道，採集深度為 0~1 公分。			V	V
	HLE2	紙漿廠舊排放口河道，採集深度為 0~1 公分。	V	V	V	V
花蓮港	HL1	位於造船廠東南方、白色房子的西方。	V	V		
	HL2	位於花蓮漁會的東方、廣場的東北方。	V	V		

資料來源:本研究自行彙整

5.1 低濃度生物指標化合物定性分析

本研究依據實驗分析並鑑定更多相關之低濃度化合物，除了本年度目標化合物類萜烷(Terpanes)與類固醇(Steranes)以外，另外也分析雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)及金剛烷(Adamantanes)等油品污染物之低沸點生物指標化合物。

5.1.1 類萜烷 (Terpanes)與類固醇 (Steranes)

我們的過去研究成果中，利用傳統的實驗分析方法僅能辨識出 17 種高濃度類萜烷(Terpanes)生物指標化合物，為克服辨識低濃度化合物的困難，本研究建立新型萃取淨化層析方法。為加強分離油品內複雜之化合物之定性分析，在長久研究過程中由我們原用之矽膠量 20g 逐階段增加並分析其生物指標化合物，最終得到本研究之最適配置量 35g，配合設計之真空壓力淨化裝置提升鑑定技術並辨識出 20 種低濃度類萜烷(Terpanes)生物指標化合物。本研究階段共有之 37 種類萜烷生物指標化合物如表 18 所示，本研究階段辨識出潤滑油之 20 種低濃度類萜烷化合物在基礎油品(CG4)所含濃度比例(個別/加總)均低於 1%。其定性方法利用正烷類 (n-alkane) 碳數 C16~C44 與內部標準品 (17 β (H),21 α (H)-(22SR)-Pentakishomohopane)定性，並利用類萜烷質荷比 m/z:191 掃描，鑑別 37 種類萜烷化合物個別出現之 RT 時間，計算個別化合物之 Kovats retention index 作為定性之依據，從表 18 顯示大部分類萜烷化合物基峰(Base peak)質荷比為 m/z:191，如 triterpanes 化合物(peak1~18)有較高質荷比比值(m/z ratios of 191/177)，而另外有些化合物如 18 α (H),21 β (H)-30-norneuhothane(Peak20) 及 17 β (H),21 α (H)-30-norhothane(peak 21)其 m/z 191/177 質荷比比值則小於 1，代表此兩種化合物擁有較豐富的 m/z:177 波峰之特徵。本研究階段另有潤滑油 17 種類固醇生物指標化合物如表 19 所示，比過去研究辨識出另外 7 種低濃度類固醇化合物在基礎油品(CG4)所含濃度比例(個別/加總)介於 2~8%之間，其定性方法與步驟如辨識低濃度類萜烷化合物相同，而大部份的萜固化合物基峰質荷比為 m/z:218，某些低濃度類固醇化合物如 C27 20S-13 β (H),17 α (H)-diasterane(DIA27S)等含有較低質荷比比值(m/z ratios of 218/217)，代表低濃度類固醇化合物含有較豐富的 m/z:217 波峰之特徵。由上述顯示符合文獻研究結果之不同環狀化合物具有不同衍生特徵片段離子(Morrison and Murphy, 2010)，本研究鑑識的 37 種類萜烷化合物層析圖譜如圖 24 所示，圖譜中最後層析出的 2 個波峰為內標 17 β (H),21 α (H)-(22SR)-Pentakishomohopane，而 17 種類固醇化合物層析圖譜如圖 25 所示。

表 18 生物指標類萜烷 Terpanes 化合物質

類萜烷 Terpanes					
Peak no.	化合物名稱	縮寫	化學式	Kovats retention index	Ratios
1	C19 tricyclic terpane	TR19	C ₁₉ H ₃₄	1957	0.09
2	C20 tricyclic terpane	TR20	C ₂₀ H ₃₆	2041	0.26
3	C21 tricyclic terpane	TR21	C ₂₁ H ₃₈	2129	0.34
4	C22 tricyclic terpane	TR22	C ₂₂ H ₄₀	2213	0.51
5	C ₂₃ tricyclic terpane	TR23*	C ₂₃ H ₄₂	2315	2.9
6	C ₂₄ tricyclic terpane	TR24*	C ₂₄ H ₄₄	2369	1.11
7	C25 tricyclic terpane (a)	TR25A	C ₂₅ H ₄₆	2485	1.25
8	C25 tricyclic terpane (b)	TR25B	C ₂₅ H ₄₆	2488	0
9	C24 tetracyclic terpane	TET24*	C ₂₄ H ₄₂	2570	5.65
10	C26 (S + R) tricyclic terpanes	TR26A	C ₂₆ H ₄₈	2578	0.49
		TR26B	C ₂₆ H ₄₈		
11	C28 tricyclic terpane (a)	TR28A	C ₂₈ H ₅₂	2774	1.09
12	C28 tricyclic terpane (b)	TR28B	C ₂₈ H ₅₂	2783	1.27
13	C29 tricyclic terpane (a)	TR29A	C ₂₉ H ₅₄	2821	0.54
14	C29 tricyclic terpane (b)	TR29B	C ₂₉ H ₅₄	2863	1.34
15	18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Ts*	C ₂₇ H ₄₆	2909	6.61
16	17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Tm*	C ₂₇ H ₄₆	2950	6.22
17	C30 tricyclic terpane 1	TR30A	C ₃₀ H ₅₂	2978	2.47
18	C30 tricyclic terpane 2	TR30B	C ₃₀ H ₅₂	3005	0.49
19	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane	H29*	C ₂₉ H ₅₀	3085	20.61
20	18 α (H),21 β (H)-30-norneohopane	C29Ts*	C ₂₉ H ₅₀	3091	4.27
21	17 β (H),21 α (H)-30-nor-hopane	M29*	C ₂₉ H ₅₀	3122	0.89
22	17 α (H),21 β (H)-hopane	H30*	C ₃₀ H ₅₂	3171	13.62
23	17 α (H)-30-nor-29-homohopane	NOR30H*	C ₃₀ H ₅₂	3179	1.7
24	17 α ,21 α (H)-hopanes	$\alpha\alpha$ 30	C ₃₀ H ₅₂	3187	0.76
25	17 β (H),21 α (H)-hopane	M30*	C ₃₀ H ₅₂	3214	0.99
26	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31S*	C ₃₁ H ₅₄	3255	7.2
27	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31R*	C ₃₁ H ₅₄	3264	5.39
28	17 β (H), 21 β (H)-hopane	$\beta\beta$ 30	C ₃₀ H ₅₂	3282	1.26
29	Gammacerane	GAM	C ₃₀ H ₅₂	3299	0.53
30	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32S*	C ₃₂ H ₅₆	3320	2.38
31	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32R*	C ₃₂ H ₅₆	3336	1.37

表 19 生物指標類萜烷 Terpanes 化合物質(續)

類萜烷 Terpanes					
Peak no.	化合物名稱	縮寫	化學式	Kovats retention index	Ratios
32	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane	H33S*	C ₃₃ H ₅₈	3410	1.77
33	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane	H33R*	C ₃₃ H ₅₈	3435	1.03
34	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-tetrakishomohopane	H34S	C ₃₄ H ₆₀	3520	0.62
35	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-tetrakishomohopane	H34R	C ₃₄ H ₆₀	3558	0.42
36	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane	H35S	C ₃₅ H ₆₂		0.42
37	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane	H35R	C ₃₅ H ₆₂		0.23
1. Ratios：油品個別類萜烷濃度(35g, F3)與總濃度(35g, F3)之比值(%) 2. 化合物*：表示使用傳統萃取淨化鑑識 17 支主要類萜烷化合物					

資料來源：本研究自行彙整

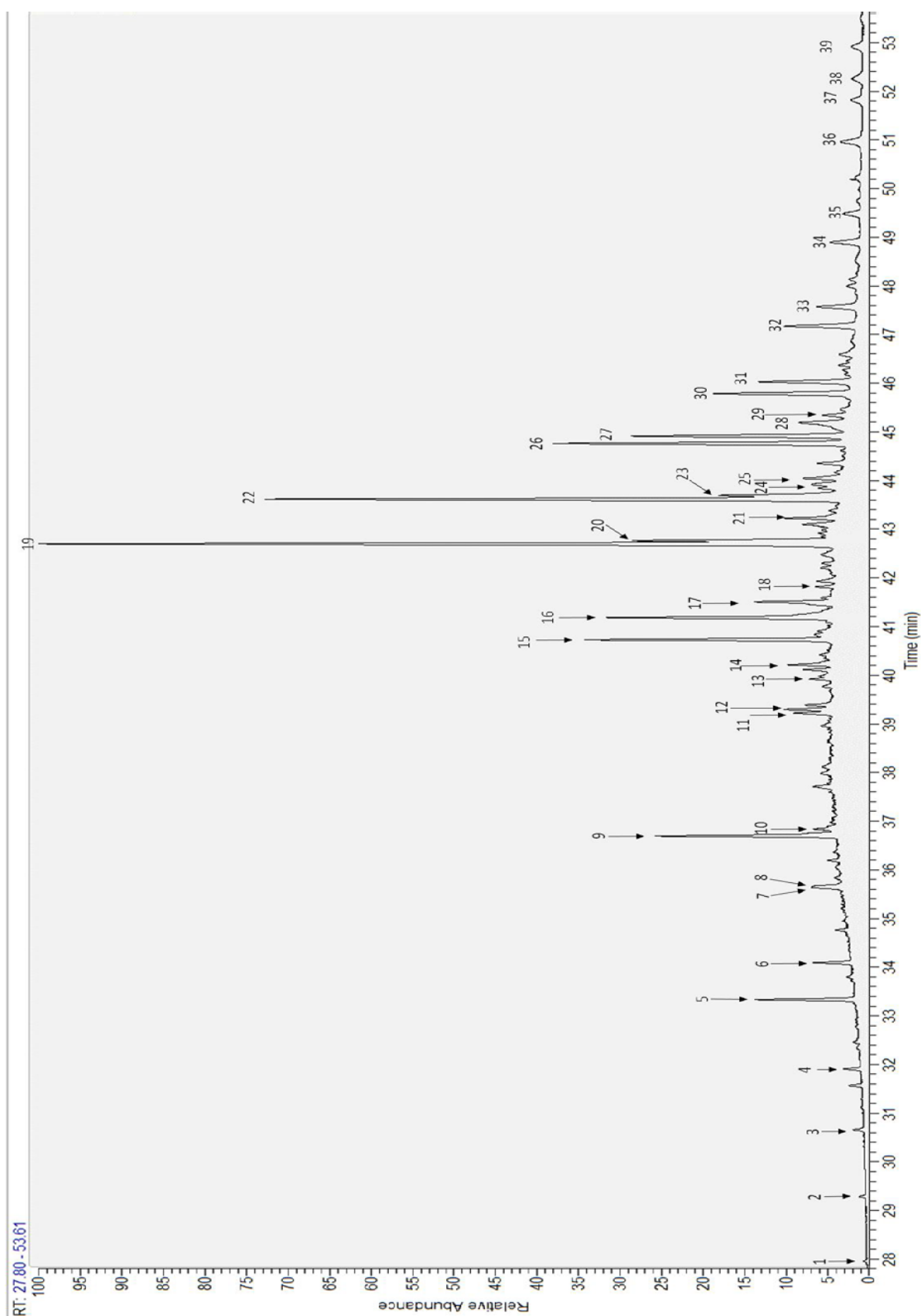


圖 24 類萜烷(Terpanes)鑑定圖譜
資料來源：本研究自行繪製

表 20 生物指標類固醇 Steranes 化合物質

類固醇 Steranes					
Peak no.	化合物名稱	縮寫	化學式	Kovats retention index	Ratios
1	C21 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S21*	C ₂₁ H ₃₆	2220	4.19
2	C22 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S22*	C ₂₂ H ₃₈	2333	2.78
3	C27 20S-13 β (H),17 α (H)-diasterane	DIA27S	C ₂₇ H ₄₈	2661	2.4
4	C27 20R-13 β (H),17 α (H)-diasterane	DIA27R	C ₂₇ H ₄₈	2697	1.35
5	C27 20S-13 α (H),17 β (H)-diasterane	DIA27S2	C ₂₇ H ₄₈	2723	0.75
6	C27 20R-13 α (H),17 β (H)-diasterane	DIA27R2	C ₂₇ H ₄₈	2742	0.69
7	C27 20S-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane	C27S	C ₂₇ H ₄₈	2820	3.33
8	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ R*	C ₂₇ H ₄₈	2830	14.01
9	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ S*	C ₂₇ H ₄₈	2839	11.36
10	C27 20R-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane	C27R	C ₂₇ H ₄₈	2863	7.52
11	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ R*	C ₂₈ H ₅₀	2934	5.8
12	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ S*	C ₂₈ H ₅₀	2942	5.96
13	C28 20R-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-ergostane	C28R	C ₂₈ H ₅₀	2974	2.97
14	20S-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane	C29S*	C ₂₉ H ₅₂	3001	5.8
15	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ R*	C ₂₉ H ₅₂	3019	15.13
16	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ S*	C ₂₉ H ₅₂	3025	12.18
17	20R-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane	C29R*	C ₂₉ H ₅₂	3063	3.77
1. Ratios：油品個別類固醇濃度(35g, F3)與總濃度(35g, F3)之比值(%)					
2. 類固醇化合物*：表示使用傳統萃取淨化鑑識 10 支高濃度類固醇化合物					

資料來源：本研究自行彙

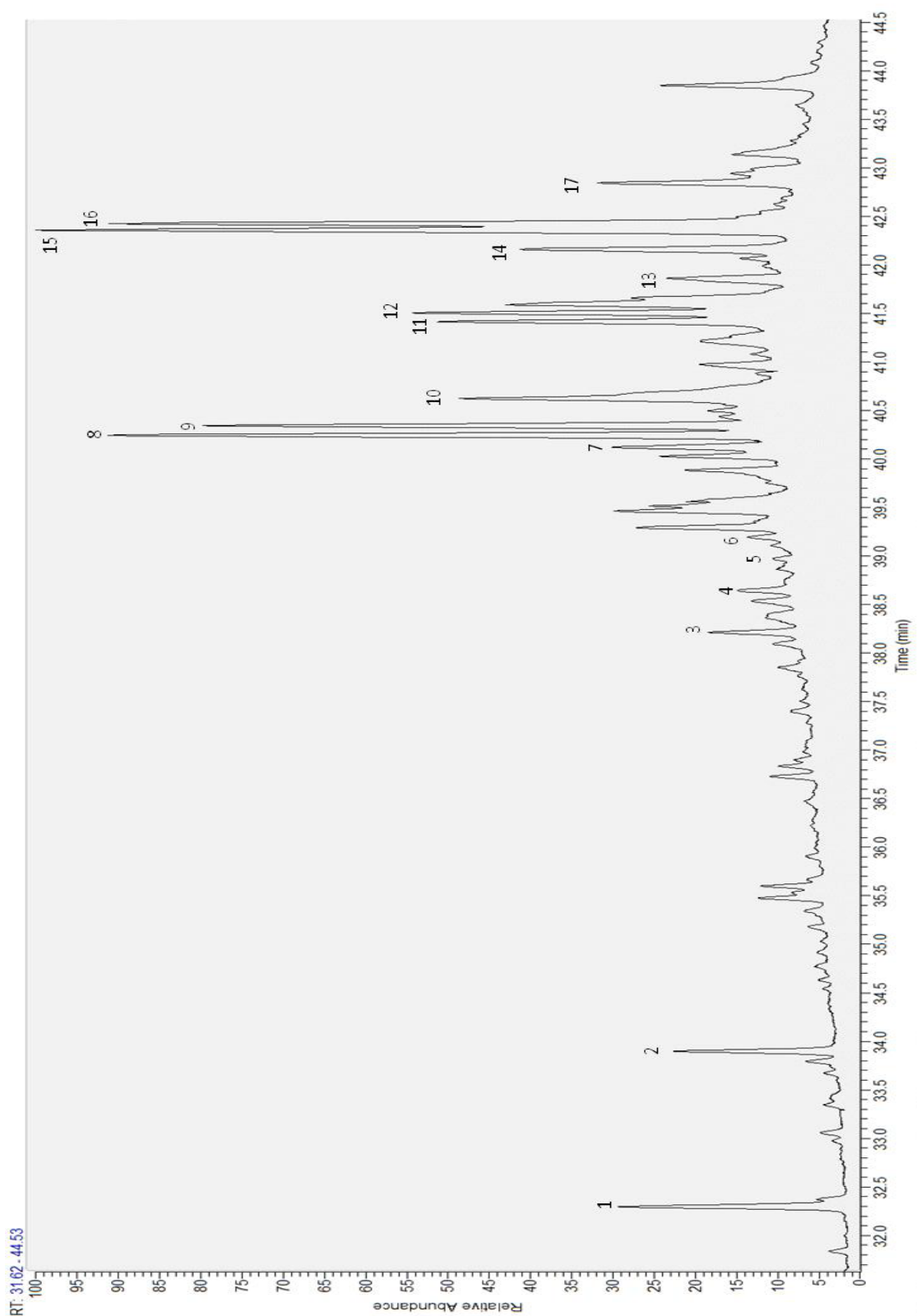


圖 25 類固醇(Steranes)鑑定圖譜
資料來源：本研究自行繪製

5.1.2 雙環倍半萜 (Bicyclic Sesquiterpanes)

本研究探討環境樣本中的 BSs 生物指標化合物含量，可以用 m/z 123 來分析出 10 種化合物的波峰，在 $n-C_{13}$ 到 $n-C_{16}$ 的範圍內被層析出來，其定性方法除了使用正烷類來標定之外，利用 m/z 179, 193, 207 掃描，更能夠清楚的鑑別出彼此 BSs 的波峰，並利用 Acenaphthene-d10 作為內部標準品定性，並利用雙環倍半萜質荷比 m/z :123 掃描，鑑識 10 種雙環倍半萜類化合物個別出現之 RT 時間，計算個別化合物之 Kovats retention index 作為定性之依據，如表 20 所示。

表 21 生物指標雙環倍半萜 Bicyclic Sesquiterpanes 化合物質

Peak no.	化合物名稱	縮寫	化學式	Kovats retention index
1	C ₄ -decalin	BS1	C ₁₄ H ₂₆	1332
2	C ₁₄ sesquiterpane	BS2	C ₁₄ H ₂₆	1344
3	C ₁₅ sesquiterpane	BS3	C ₁₅ H ₂₈	1400
4	C ₁₅ sesquiterpane	BS4	C ₁₅ H ₂₈	1436
5	8 β (H)-drimane	BS5	C ₁₅ H ₂₈	1445
6	C ₁₅ sesquiterpane	BS6	C ₁₅ H ₂₈	1458
7	C ₁₆ sesquiterpane	BS7	C ₁₆ H ₃₀	1470
8	C ₁₆ sesquiterpane	BS8	C ₁₆ H ₃₀	1510
9	C ₁₆ sesquiterpane	BS9	C ₁₆ H ₃₀	1526
10	8 β (H)-homodrimane	BS10	C ₁₆ H ₃₀	1530

資料來源：本研究自行彙整

5.1.3 金鋼烷 (Admantanes)

本研究分析環境樣本中 17 種金鋼烷類化合物，此生物指標主要出現在正烷類 $n-C_{10}$ 到 $n-C_{13}$ 之間，其偵測的 m/z 質荷比為 136, 135, 149, 163, 177，。從過去研究結果發現汽油與柴油的碳數範圍皆包含 adamantanes，但只有柴油能夠找到全部的化合物，並使用 Acenaphthene-d10 作為內部標準品定性，利用不同金鋼烷類化合物之質荷比掃描，鑑識 17 種金鋼烷類化合物個別出現之 RT 時間，計算個別化合物之 Kovats retention index 作為定性之依據，如表 21 所示。由於金鋼烷在一般環境中並不會自行生成，因此不會存在於乾淨的土壤中，因此若分析到此類化合物時，即代表該環境可能受到石油產品的污染。

表 22 生物指標金鋼烷類 Admantanes 化合物質

Peak no.	化合物名稱	縮寫	化學式	Kovats retention index
1	Adamantane	A	C ₁₀ H ₁₆	1082
2	1-Methyladamantane	1-MA	C ₁₁ H ₁₈	1099
3	1,3-Dimethyladamantane	1,3-DMA	C ₁₂ H ₂₀	1114
4	1,3,5-Trimethyladamantane	1,3,5-TMA	C ₁₃ H ₂₂	1123
5	1,3,5,7-Tetramethyladamantane	1,3,5,7-TeMA	C ₁₄ H ₂₄	1132
6	2-Methyladamantane	2-MA	C ₁₁ H ₁₈	1164
7	1,4-Dimethyladamantane, cis-	1,4-DMA, cis	C ₁₂ H ₂₀	1175
8	1,4-Dimethyladamantane, trans-	1,4-DMA, trans	C ₁₂ H ₂₀	1180
9	1,3,6-Trimethyladamantane	1,3,6-TMA	C ₁₃ H ₂₂	1186
10	1,2-Dimethyladamantane	1,2-DMA	C ₁₂ H ₂₀	1206
11	1,3,4-Trimethyladamantane, cis-	1,3,4-TMA, cis	C ₁₃ H ₂₂	1213
12	1,3,4-Trimethyladamantane, trans-	1,3,4-TMA, trans	C ₁₃ H ₂₂	1217
13	1,2,5,7-Tetramethyladamantane	1,2,5,7-TeMA	C ₁₄ H ₂₄	1221
14	1-Ethyladamantane	1-EA	C ₁₂ H ₂₀	1231
15	1-Ethyl-3-methyladamantane	1-E-3-MA	C ₁₃ H ₂₂	1244
16	1-Ethyl-3,5-dimethyladamantane	1-E-3,5-DMA	C ₁₄ H ₂₄	1252
17	2-Ethyladamantane	2-EA	C ₁₂ H ₂₀	1262

資料來源：本研究自行彙整

5.2 油品生物指標化合物定量分析

生物指標化合物定量分析均依照環檢所「環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)」，計算各標準品校正因子或感應因子之相對標準偏差(Relative standard deviations, RSD)，從實驗開始至結束整個過程均須確認相對標準偏差，所求得之相對標準偏差值須 $\leq 20\%$ ，同時也計算重複樣本的相對誤差百分比(Relative percentage differences, RPD)，均需低於管制上限(UCL)及警告上限(UWL)，實驗中油品樣本均做過至少 3 次以上之實驗，其中 F1(一次沖提)20g 實驗進行 3 次；35g 實驗進行 8 次，而 F3(三段沖提)20g 實驗進行 3 次；35g 實驗進行 6 次。比較油品樣本利用 20g 與 35g 矽膠量及 F1 與 F3 不同沖提量，其類萜烷濃度分析平均結果如圖 26 所示，利用 17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane(S) 及 17 β (H),21 α (H)-(22R)-Pentakishomohopane(R)分別定量，從分析結果顯示利用 F1 及 F3 不同分析方法，其生物指標具有相似的分布趨勢。一般而言，17 α (H),21 β

(H)-30-norhopane (H29, Peak 19)為類萜烷濃度分布最高之化合物，平均濃度超過 2000 mg/kg，而低濃度化合物濃度低至個位數。

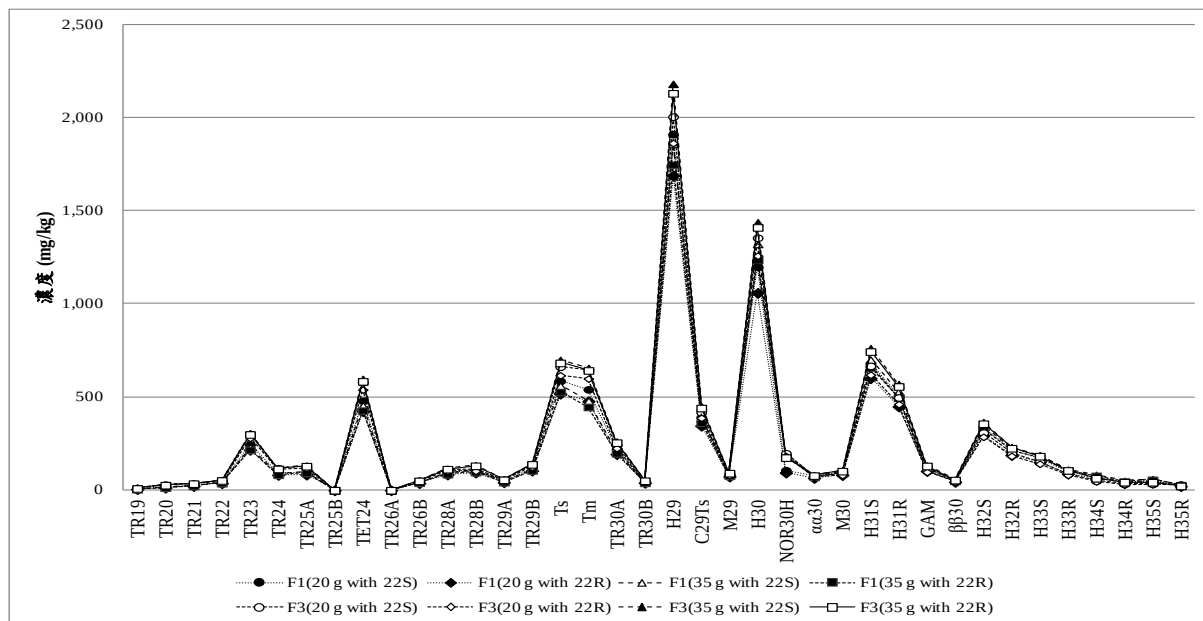


圖 26 油品樣本(20g 與 35g；F1 與 F3)之類萜烷平均濃度
資料來源：本研究自行繪製

而進一步分析 F1 與 F3 利用不同矽膠量(20g 與 35g)濃度比例比較如圖 27 所示，從分析結果可明顯看出本研究建立新型的實驗方法(35g)其 F3 可萃取出更多的生物指標化合物濃度，其濃度比例提高約 140%，而 F1 的萃取出生物指標化合物濃度比例則在 100%附近波動。

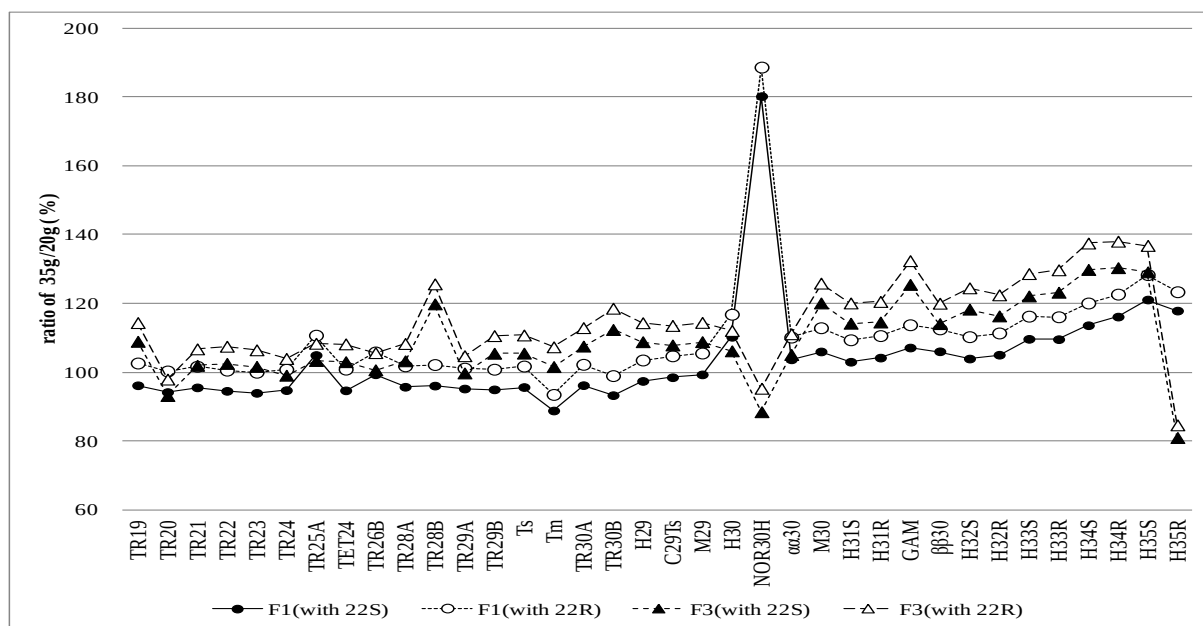


圖 27 F1(35g/20g)與 F3(35g/20g)類萜烷化合物濃度比例之比較
資料來源：本研究自行繪製

另比較油品樣本利用 20g 與 35g 矽膠量之類固烷化合物濃度，因過去研究類萜烷(Terpanes)內標定量均使用 22S 及 22R，但其定量的化合物均一樣且從定量結果顯示出兩者具有相同的比例，因此從油品中類固烷化合物至環境樣本的生物指標化合物均只利用 22S 定量結果作為分析之依據，其類固烷濃度分析平均結果如圖 28 所示，並利用 17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane(S)定量，從分析結果顯示利用 20g 與 35g 不同矽膠量，其類固烷具有相似的分布趨勢，而 35g 矽膠量比 20g 矽膠量可明顯沖提出較多的類固烷化合物。一般而言，20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane (C29 $\beta\beta$ R, Peak 15)為類固烷濃度分布最高之化合物，平均濃度約 300~400 mg/kg 之間。另進一步分析利用不同矽膠量(20g 與 35g)濃度比例比較如圖 29 所示，從分析結果可明顯看出本研究建立新型的實驗方法(35g)其 F3 可萃取出更多的生物指標化合物濃度，其濃度比例提高約 120%，由上述類萜烷及類固烷生物指標化合物結果顯示，本研究建立新型的實驗方法可辨識出更多的生物指標化合物並且提高鑑定濃度，藉以克服各相關環境或污染場址之風化因素導致之鑑定困難度並且強化了環境法醫技術。

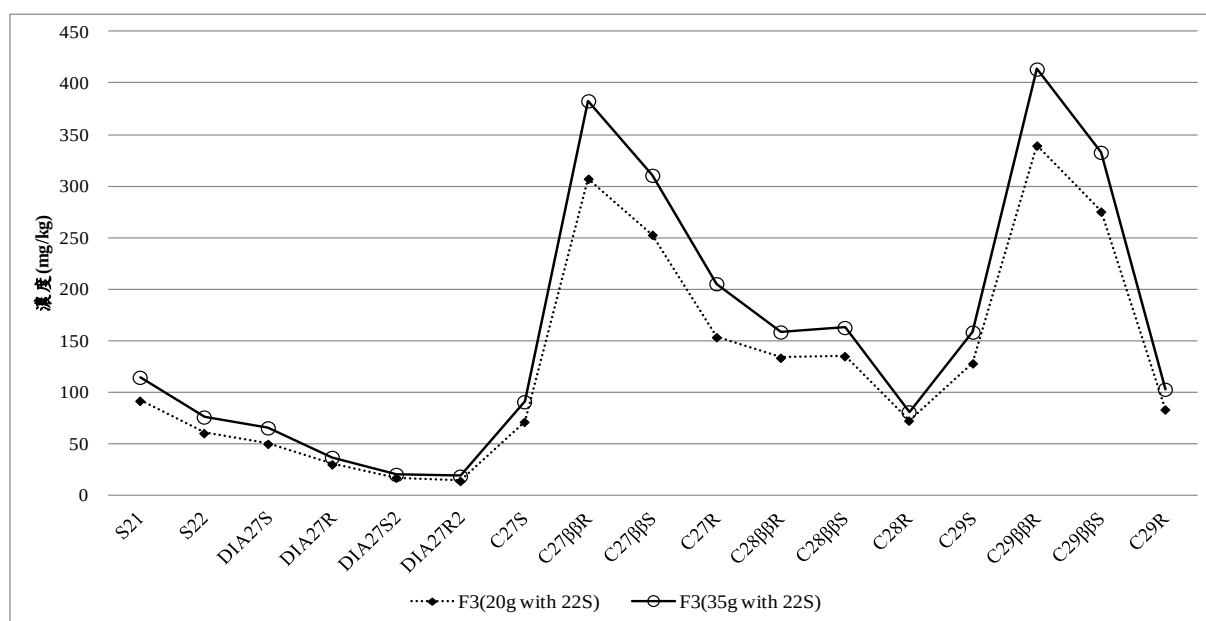


圖 28 油品樣本(20g 與 35g)之類固烷平均濃度
資料來源：本研究自行繪製

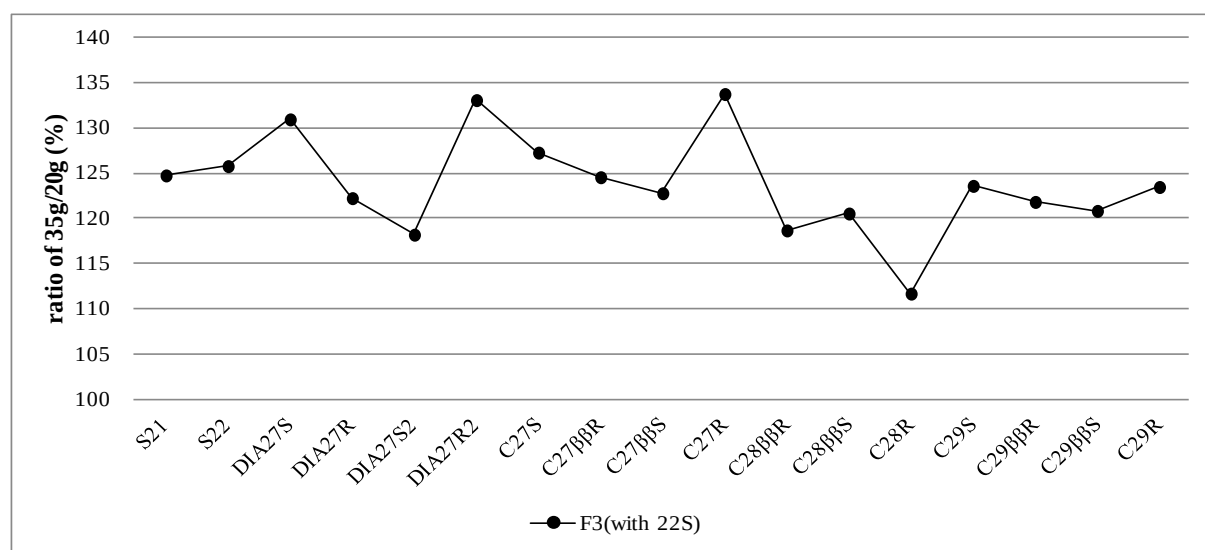


圖 29 20g 與 35g 類固醇化合物濃度比例之比較
資料來源：本研究自行繪製

5.3 環境樣本生物指標化合物定量分析

本研究分析 A 油庫土壤樣本、B 加油站土壤、C 加油站土壤、D 東部加油站土壤、花蓮溪底泥、美崙溪底泥及花蓮港區底泥，合計 24 個環境樣本。分析生物指標化合物，包含類萜烷、類固醇、雙環倍半萜及金剛烷類等化合物，探討其生物指標分布趨勢，追蹤其可能污染來源，各樣點其污染來源均不同，本研究無全部檢測所有樣點的生物指標化合物，僅針對該樣本污染來源進行目標化合物鑑識，各樣點檢測目標化合物項目如表 17 所示。

5.3.1 類萜烷 (Terpanes)與類固醇 (Steranes)

油庫及加油站土壤類萜烷化合物總濃度分析結果如圖 30 所示；顯示油庫 A 的類萜烷化合物總濃度最高，其濃度範圍約 80,751~196,894 $\mu\text{g/Kg}$ 之間，B 加油站類萜烷化合物最高濃度則為 2,455 $\mu\text{g/Kg}$ ，C 加油站類萜烷化合物最高濃度也含有 2,844 $\mu\text{g/Kg}$ ，而 D 加油站類萜烷化合物濃度為加油站土壤濃度最低，最高濃度僅有 281 $\mu\text{g/Kg}$ 。另比較溪口及港區底泥類萜烷化合物，其濃度分析結果如圖 31 所示，花蓮港區類萜烷化合物濃度最高，HL1 濃度最高為 103,455 $\mu\text{g/Kg}$ ，美崙溪次之，MLR2 濃度最高為 12,058 $\mu\text{g/Kg}$ ，而花蓮溪濃度為最低，HLE2 濃度僅有 159 $\mu\text{g/Kg}$ 。

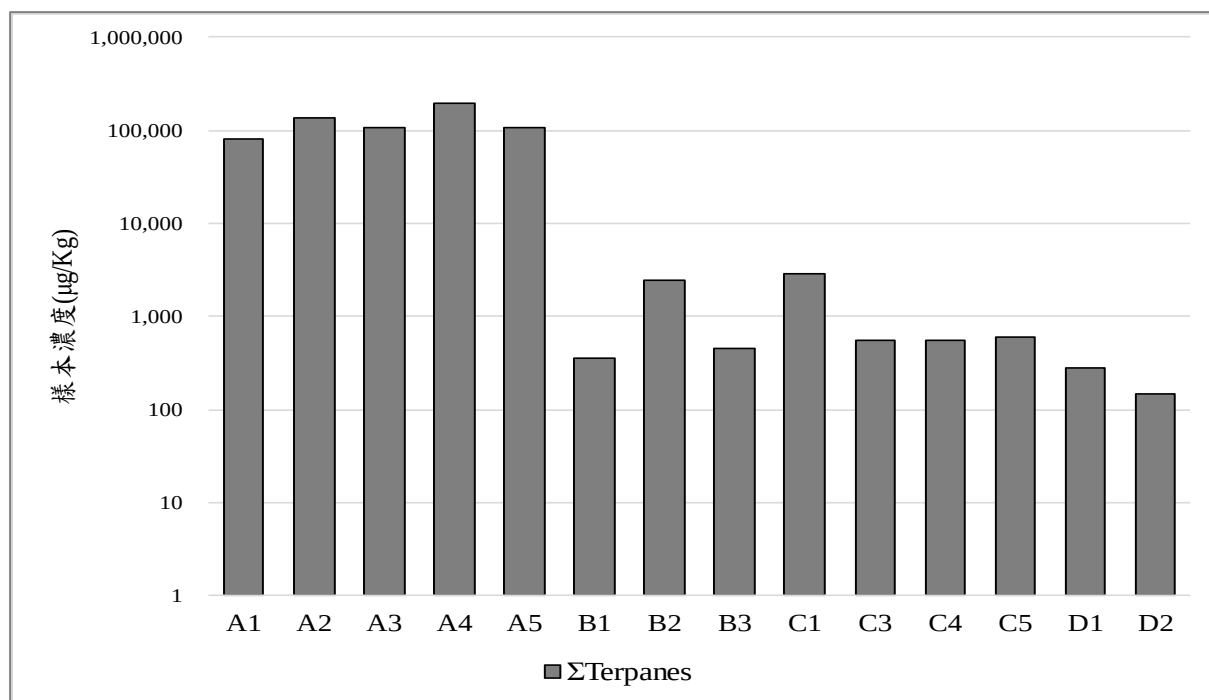


圖 30 油庫及加油站土壤之類萜烷化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

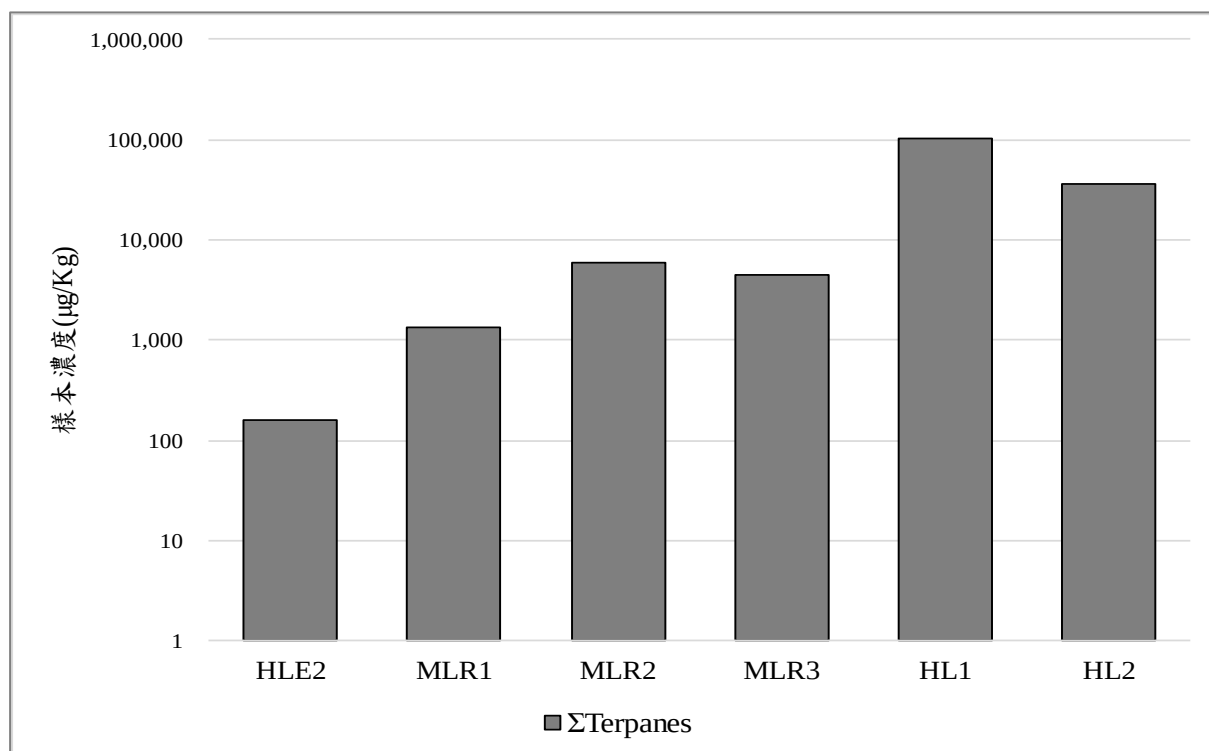


圖 31 溪口及港區底泥之類萜烷化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

另分析環境樣本中類固烷化合物濃度，其類固烷化合物濃度分布趨勢與類萜烷濃度一致，油庫及加油站土壤類固烷化合物濃度分析結果如圖 32 所示，A 油

庫類固烷濃度最高，A4 最高濃度為 34,322 $\mu\text{g/Kg}$ ，而 D 加油站類固烷濃度最低，D1 及 D2 均無檢測類固烷化合物濃度。比較溪口及港區底泥類萜烷化合物，其濃度分析結果如圖 33 所示，花蓮港區類固烷化合物濃度最高，HL1 濃度最高為 13,841 $\mu\text{g/Kg}$ ，美崙溪次之，MLR2 濃度最高為 5,887 $\mu\text{g/Kg}$ ，而花蓮溪濃度為最低，HLE2 則無檢測到類固烷化合物。

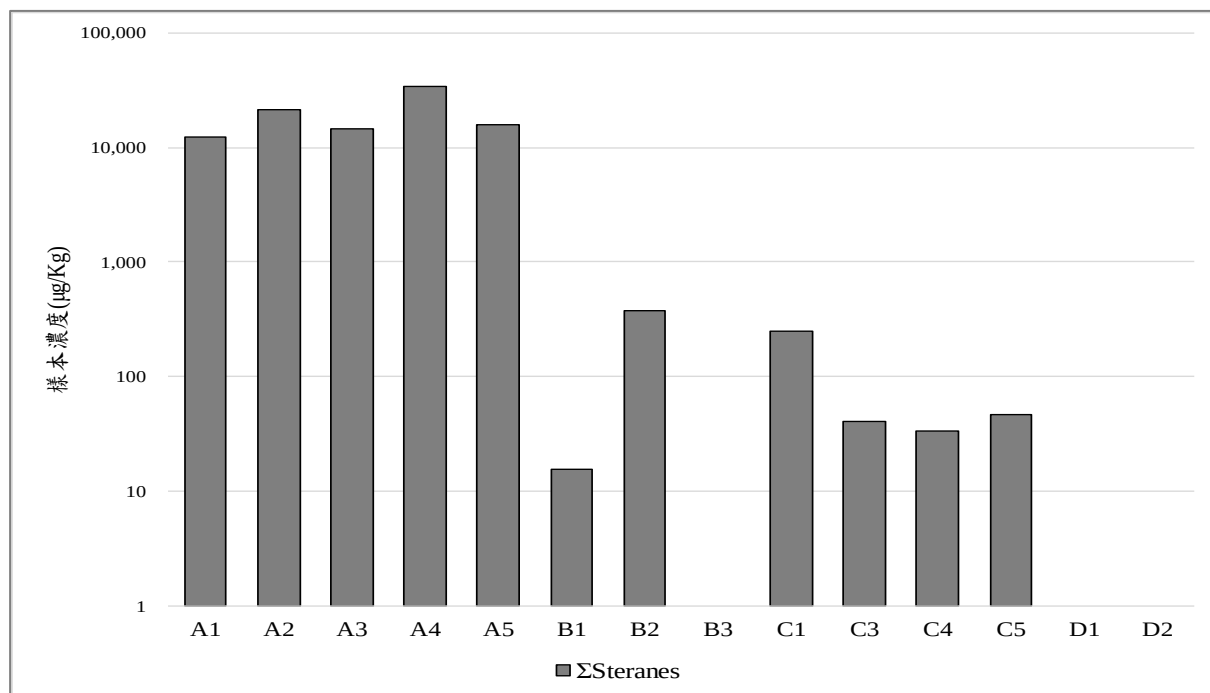


圖 32 油庫及加油站土壤之類固烷化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

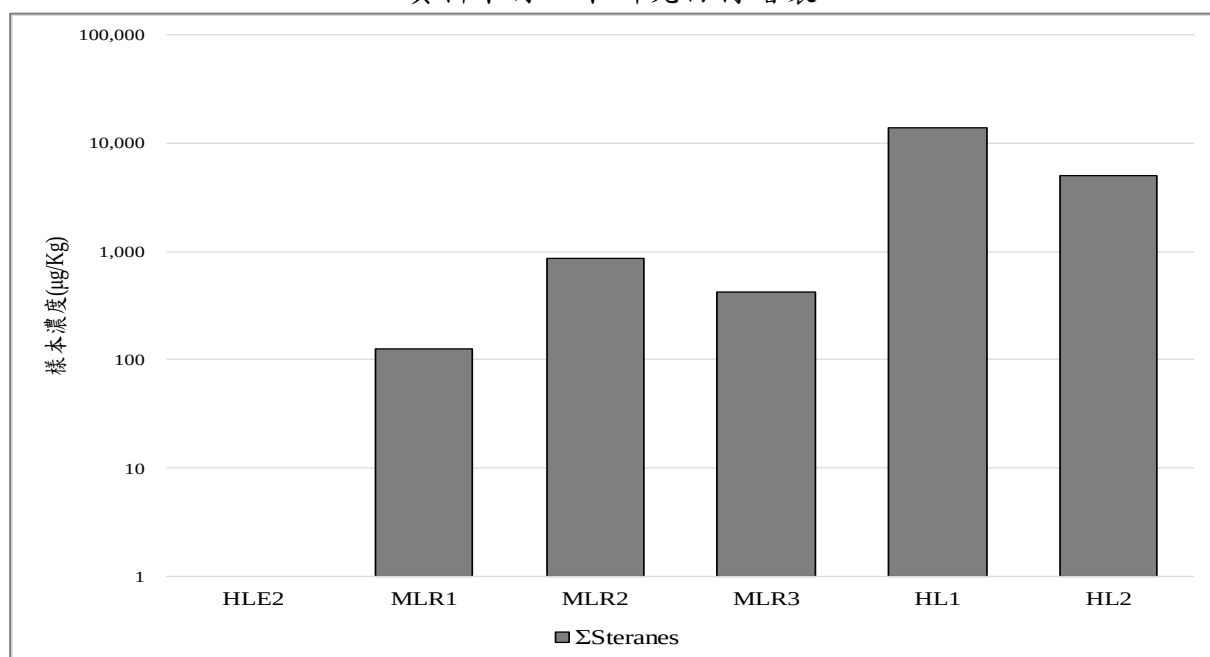


圖 33 溪口及港區底泥之類固烷化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

本研究也應用了期中成果研發之微量濃度淨化程序於相關環境樣本。一般我們研究針對環境樣本的純化程序均是使用 12g 的矽膠量，本研究應用 35g 矽膠量的微量濃度淨化程序來增加純化之濃度。結果如圖 34 所示之 A1(一般純化程序)及 A1P(微量濃度淨化程序)加油站土壤類萜烷濃度比較，可明顯看出不管是低濃度或高濃度的類萜烷化合物，研發之微量濃度淨化程序淨化沖提出的濃度均比以往我們一般使用 12g 矽膠量約高出 200~400%之間，而美崙溪底泥 MLR1~MLR3(一般純化程序)至 MLR1P~MLR3P(微量濃度淨化程序)類萜烷濃度比較如圖 35 所示，研發之微量濃度淨化程序淨化沖提出的濃度比過去的淨化程序高出 80~300%，其結果與 A1 加油站樣本相同。另比較 A1(一般純化程序)及 A1P(微量濃度淨化程序)加油站類固烷之濃度如圖 36 所示，微量濃度淨化程序沖提出的濃度比例均比過去一般淨化程序高出 150~300%之間，再比較美崙溪底泥 MLR1~MLR3(一般純化程序)至 MLR1P~MLR3P(微量濃度淨化程序)類固烷濃度如圖 37 所示，微量濃度淨化程序比一般淨化程序沖提之濃度比例約高出 70~400%。

從上述環境樣本中類萜烷及類固烷化合物濃度，利用過去一般純化程序與新研發微量濃度淨化程序矽膠量的結果，顯示增加矽膠量可純化出更多生物指標化合物濃度，且環境樣本污染源多元成分較為複雜且收到風化作用之影響濃度改變，利用微量濃度淨化程序其純化效果比油品樣本更為明顯，意即本研究成果可應用於實際污染場址中提高鑑識濃度，因為風化作用常導致污染目標物濃度過低難以鑑別。

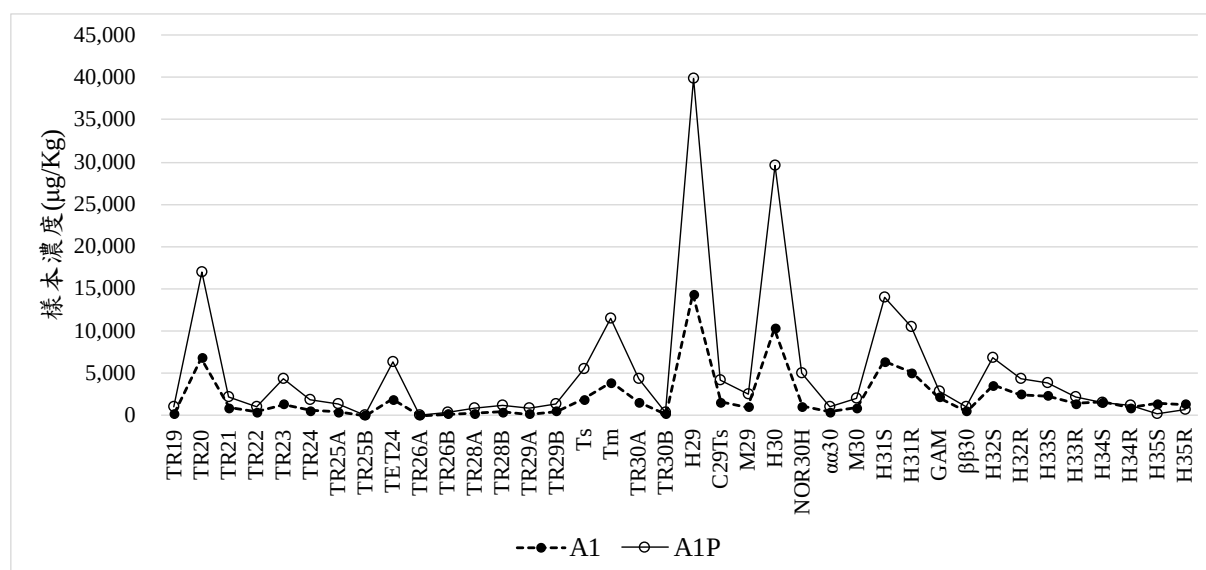


圖 34 A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之類萜烷濃度比較

資料來源：本研究自行繪製

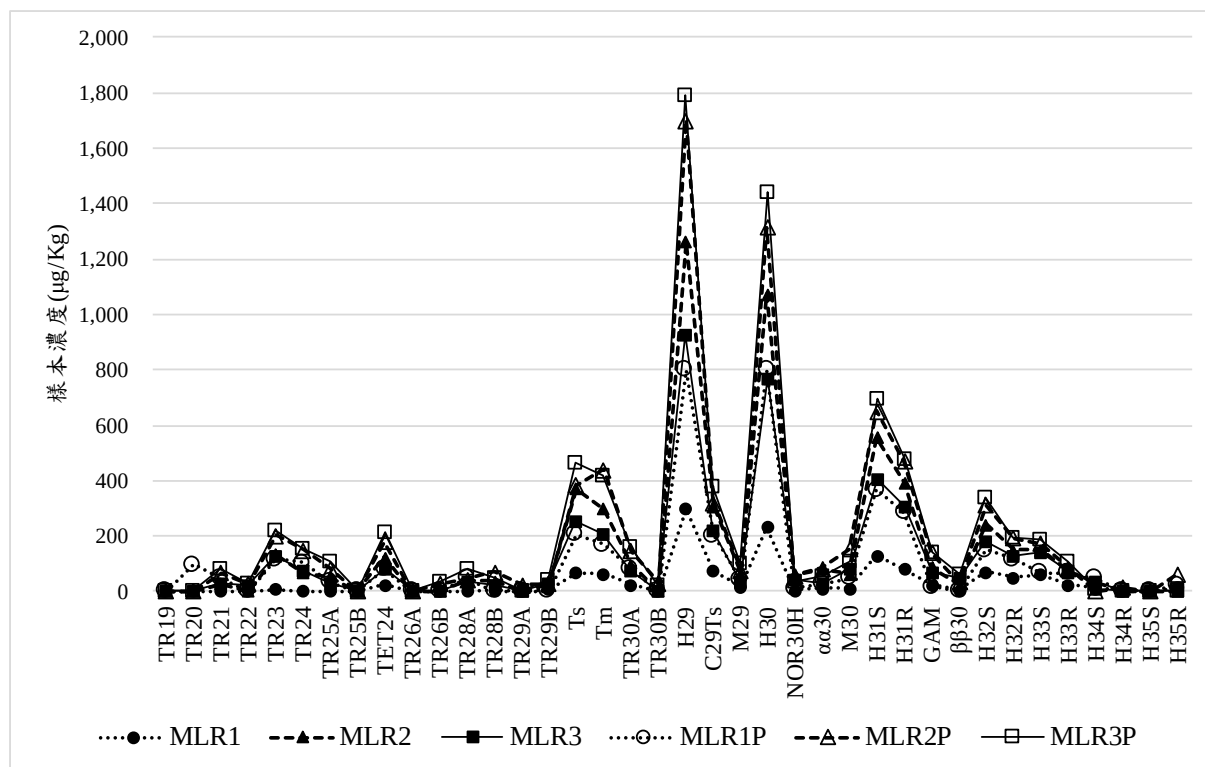


圖 35 美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之類萆烷濃度比較
資料來源：本研究自行繪製

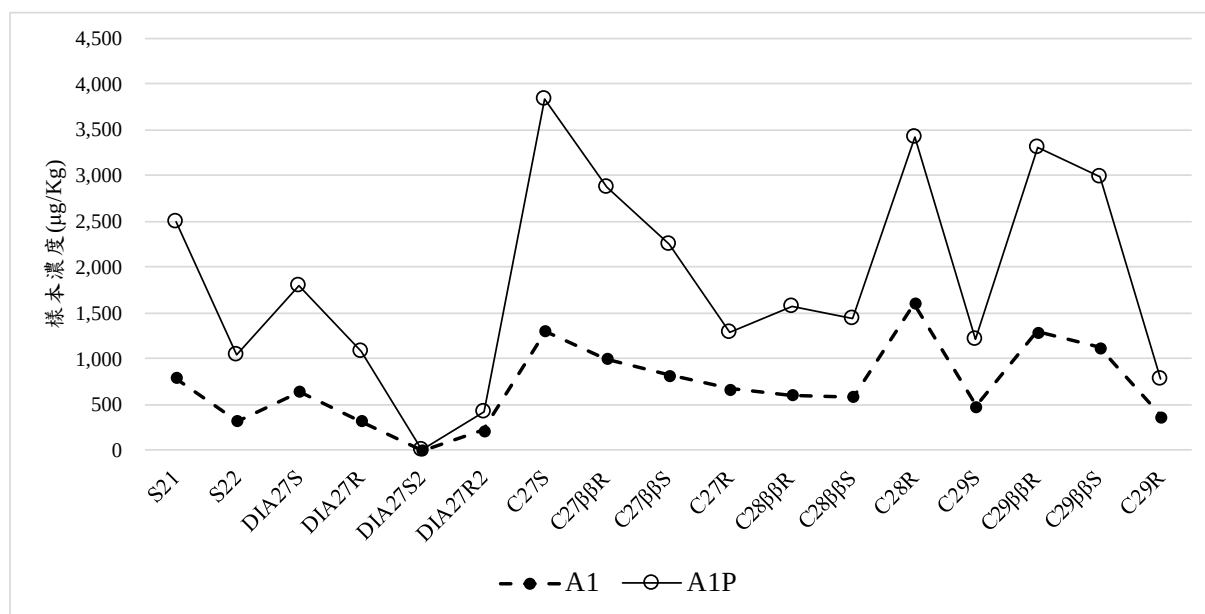


圖 36 A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之類固烷濃度比較
資料來源：本研究自行繪製

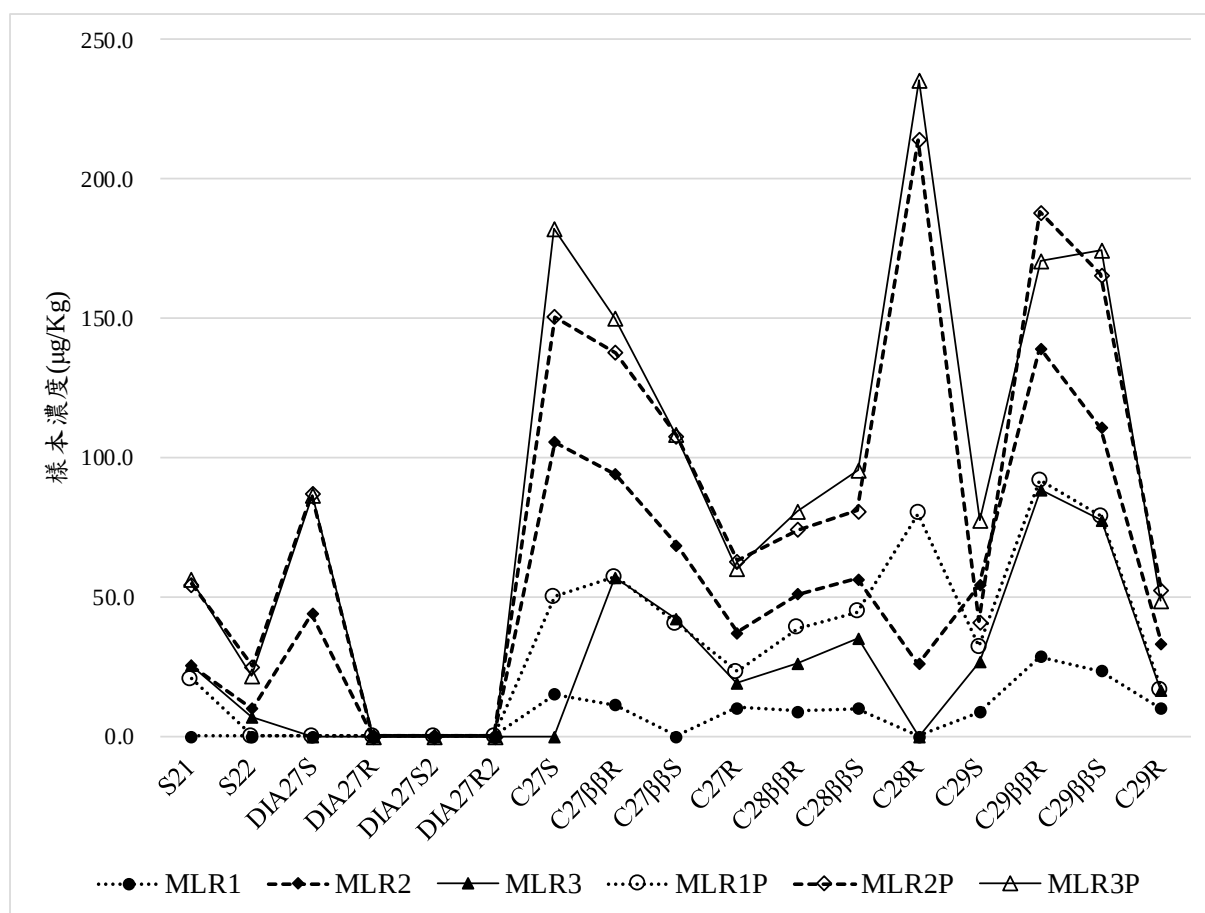


圖 37 美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之類固烔濃度比較
資料來源：本研究自行繪製

5.3.2 雙環倍半萜 (Bicyclic Sesquiterpanes)

進一步分析環境樣本中低沸點生物指標化合物總濃度，油庫及加油站土壤雙環倍半萜化合物總濃度分析結果如圖 38 所示，分析結果顯示 B 加油站雙環倍半萜化合物濃度最高，B2 最高濃度為 15,862 $\mu\text{g/Kg}$ ，C 加油站濃度次之，C1 最高濃度為 1,911 $\mu\text{g/Kg}$ ，A 油庫濃度為第三，A4 最高濃度為 1388 $\mu\text{g/Kg}$ ，D 加油站濃度為最低，濃度範圍介於 19~145 $\mu\text{g/Kg}$ ，D4 為 D 加油站最高濃度之樣點。而溪口底泥雙環倍半萜化合物總濃度分析結果如圖 39 所示，美崙溪底泥雙環倍半萜化合物總濃度較高，MLR1 最高濃度為 123 $\mu\text{g/Kg}$ ，而花蓮溪底泥雙環倍半萜化合物總濃度較低，其濃度範圍僅介於 19~21 $\mu\text{g/Kg}$ 。

本研究另應用 35g 矽膠量的微量濃度淨化程序來探討低沸點生物指標化合物純化之濃度與高沸點生物指標互相比較。A1(一般純化程序)及 A1P(微量濃度淨化程序)加油站土壤雙環倍半萜濃度比較結果如圖 40 所示，除 BS9 化合物外，微量濃度淨化程序沖提出的濃度比例比一般純化程序約高出 100%，BS9 為 10 個化合物中最微量濃度之化合物，其濃度可能為機器偵測之誤差。而美崙溪底泥 MLR1~

MLR3 (一般純化程序)至 MLR1P~ MLR3P (微量濃度淨化程序) 雙環倍半萜濃度比較如圖 41 所示，研發之微量濃度淨化程序淨化沖提出的濃度比例比一般純化程序高出 200~1000%，其中 MLR3P 中的 BS4 化合物濃度比例提升高達約 2000%。從上述環境樣本中，雙環倍半萜濃度相比於類萜烷及類固烷化合物濃度，利用過去一般純化程序與新研發微量濃度淨化程序矽膠量的結果，顯示增加矽膠量可純化出更多生物指標化合物濃度，且利用微量濃度淨化程序沖提出的低沸點生物指標化合物其純化效果比高沸點生物指標化合物更為顯著。

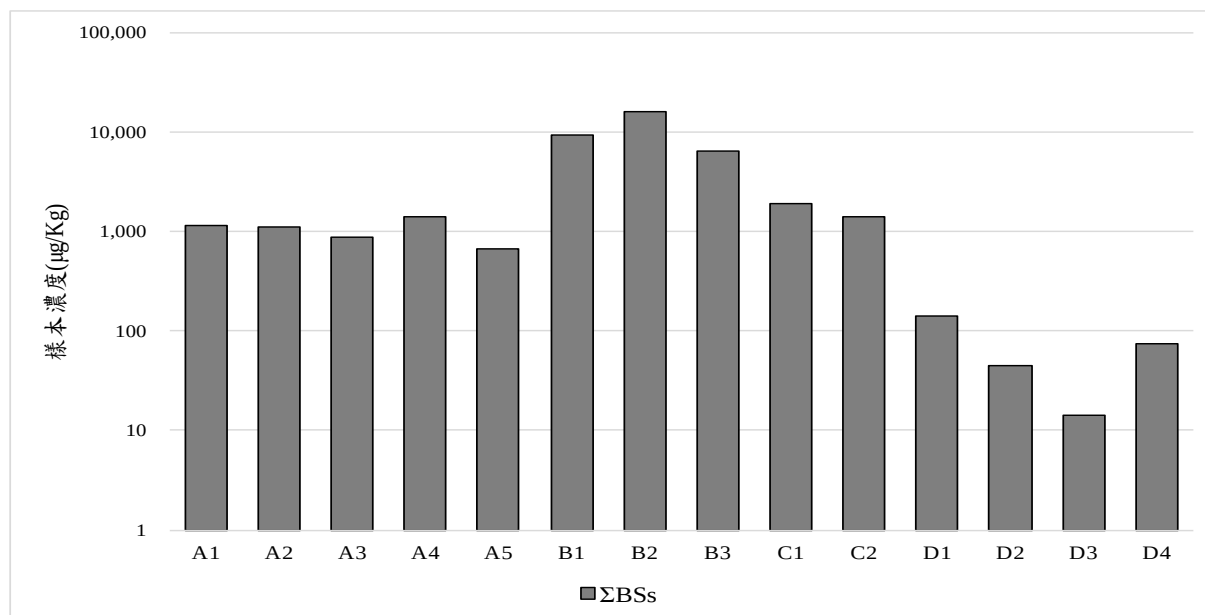


圖 38 油庫及加油站之土壤雙環倍半萜化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

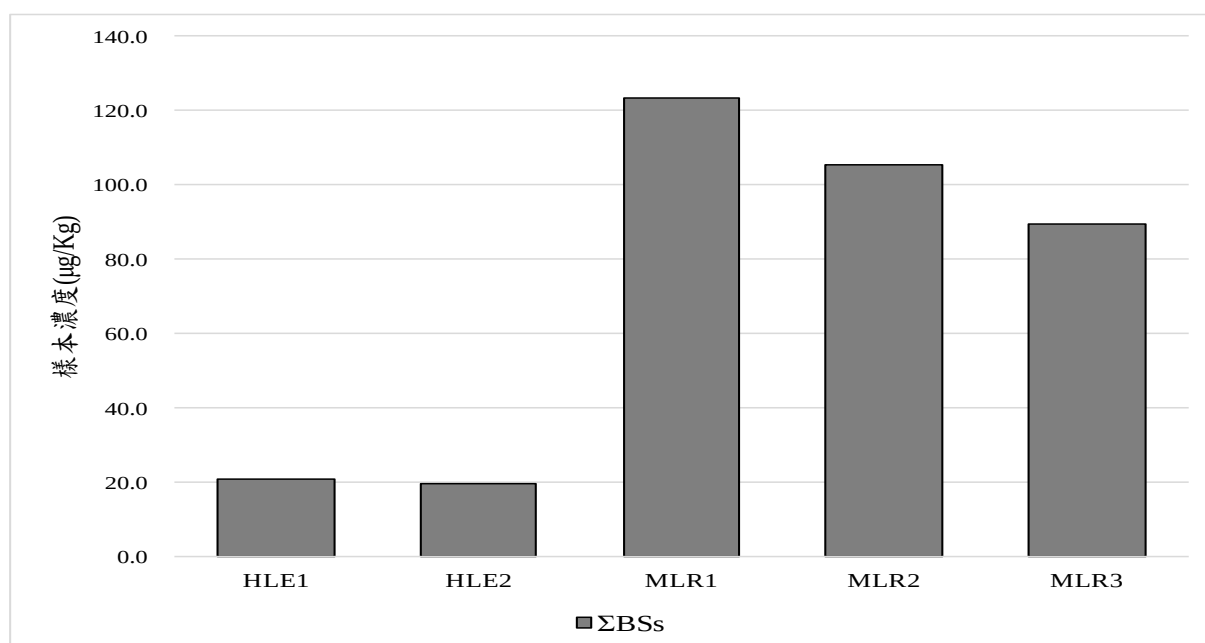


圖 39 溪口底泥之雙環倍半萜化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

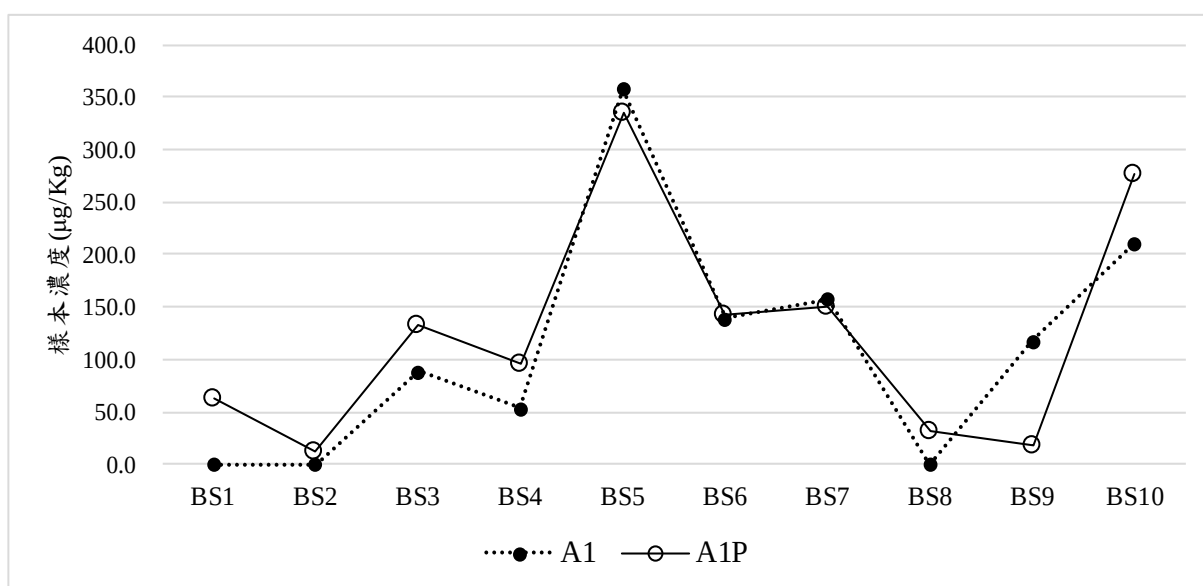


圖 40 A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之雙環倍半萜濃度比較
資料來源：本研究自行繪製

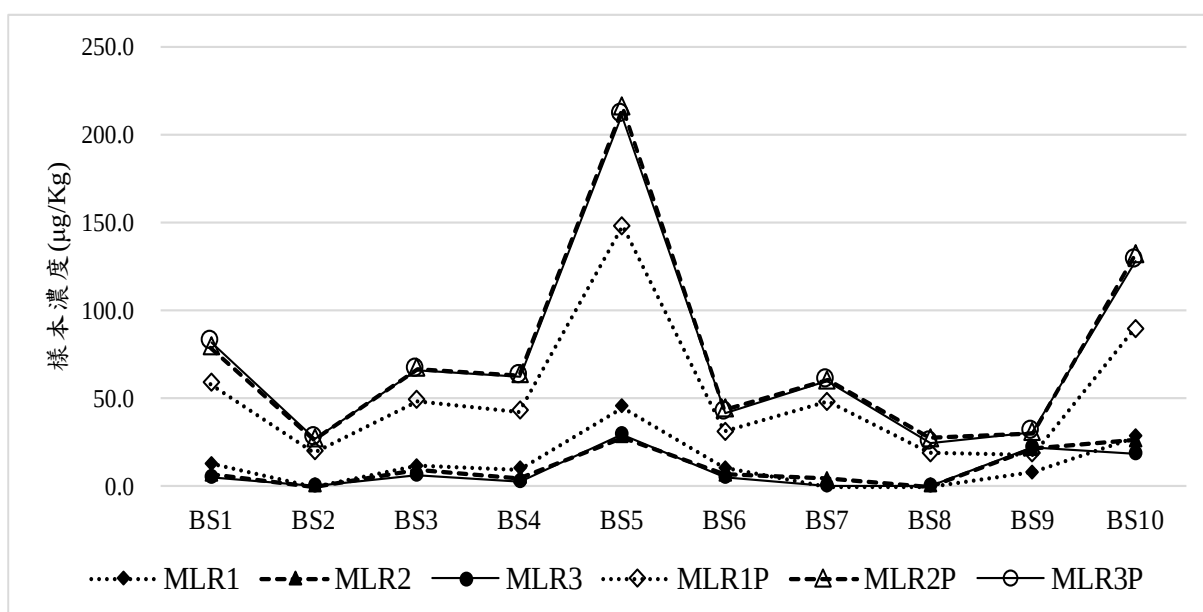


圖 41 美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之雙環倍半萜濃度比較
資料來源：本研究自行繪製

5.3.3 金鋼烷 (Admantanes)

另分析環境樣本中的金鋼烷類化合物，油庫及加油站土壤金鋼烷類化合物總濃度分析結果如圖 42 所示，從圖 42 可看出各油庫與加油站金鋼烷類化合物總濃度分布較不一致且濃度偏低，分析結果顯示 C 加油站金鋼烷類化合物濃度最高，C5 最高濃度為 79.56 µg/Kg，B 加油站濃度次之，B2 最高濃度為 34.88 µg/Kg，A

油庫濃度為第三，A4 最高濃度為 33.65 $\mu\text{g/Kg}$ ，且在 D 加油站也可檢測到非常微量的金鋼烷類化合物，濃度範圍約 0.45~3.71 $\mu\text{g/Kg}$ ，而分析溪口底泥金鋼烷類化合物總濃度，其分析結果如圖 43 所示，可明顯看出金鋼烷總濃度趨勢分布與雙環倍半萜相反，反而為花蓮溪金鋼烷類濃度較高，HLE1 有檢測出 18 $\mu\text{g/Kg}$ ，而美崙溪底泥三個點則無檢測出金鋼烷類化合物。

本研究另應用 35g 矽膠量的微量濃度淨化程序持續探討低沸點生物指標化合物純化之濃度。A1(一般純化程序)及 A1P(微量濃度淨化程序)加油站土壤金鋼烷濃度比較結果如圖 44 所示，微量濃度淨化程序沖提出的濃度比例比一般純化程序約高出 100~200%。而美崙溪底泥 MLR1~ MLR3 (一般純化程序)至 MLR1P~MLR3P(微量濃度淨化程序) 金鋼烷濃度比較如圖 45 所示，原先利用一般純化程序沖提美崙溪 3 樣點，均無檢測到金鋼烷類化合物，然而，利用新研發之微量濃度淨化程序沖提美崙溪 3 樣點，均檢測出微量的金鋼烷類化合物濃度，總濃度範圍約為 48.83~73.04 $\mu\text{g/Kg}$ 。經由此實驗結果，可進一步證實原先一般純化程序無法充提出低濃度的生物指標化合物，改用微量濃度淨化程序可大幅提升純化之效果。

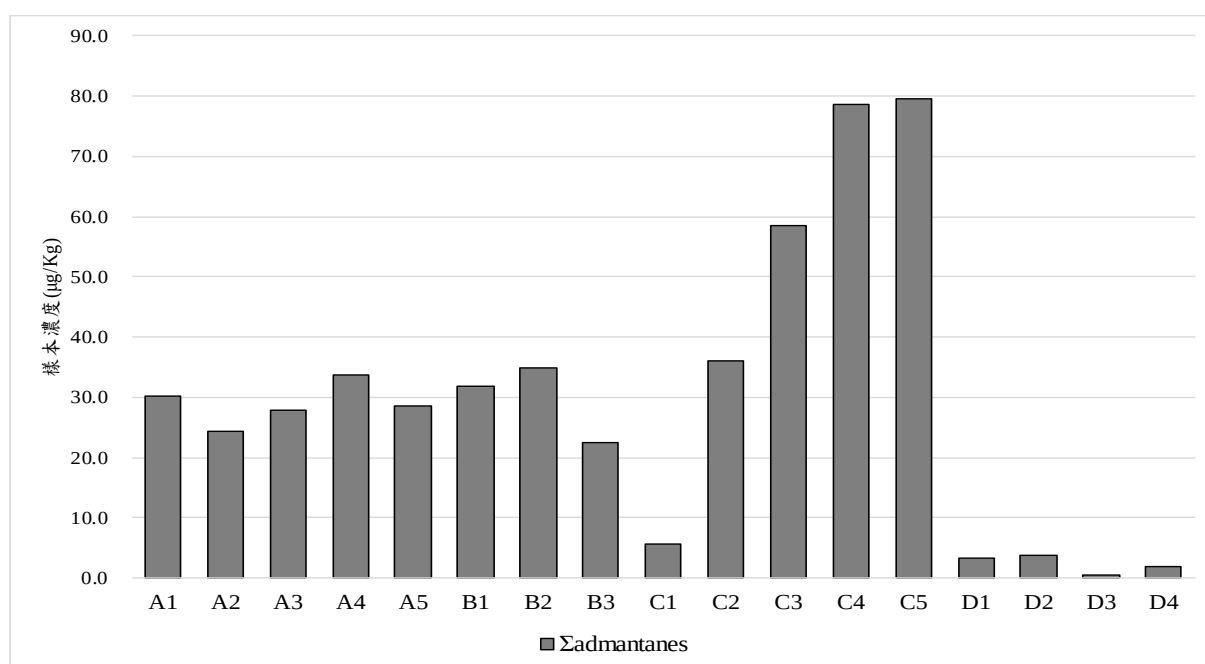


圖 42 油庫及加油站土壤金鋼烷類化合物濃度分析
資料來源：本研究自行繪製

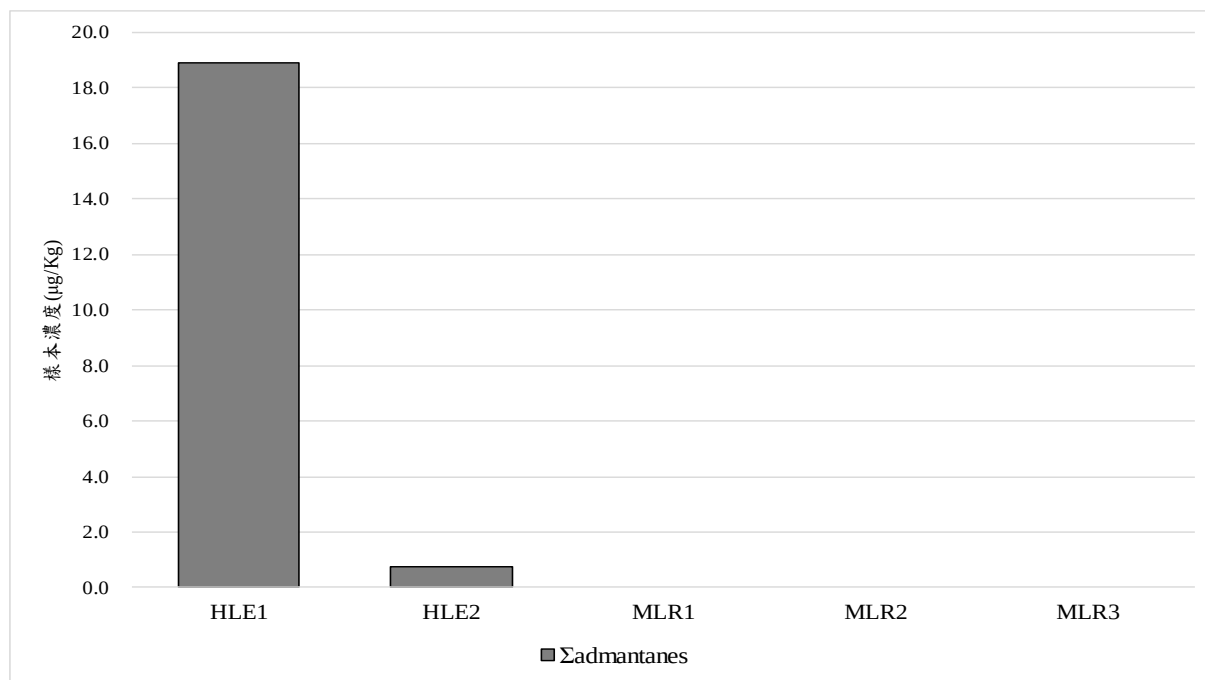


圖 43 溪口底泥金鋼烷類濃度分析

資料來源：本研究自行繪製

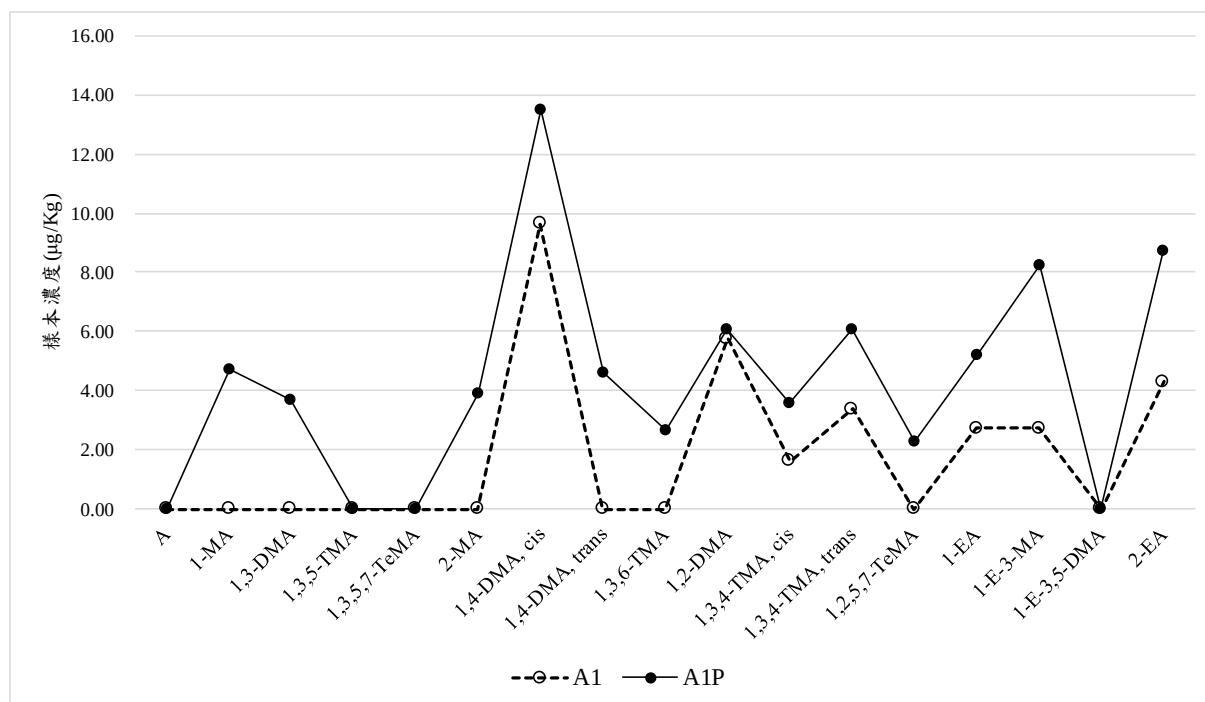


圖 44 A1 加油站土壤一般純化與微量濃度淨化程序之金鋼烷濃度比較

資料來源：本研究自行繪製

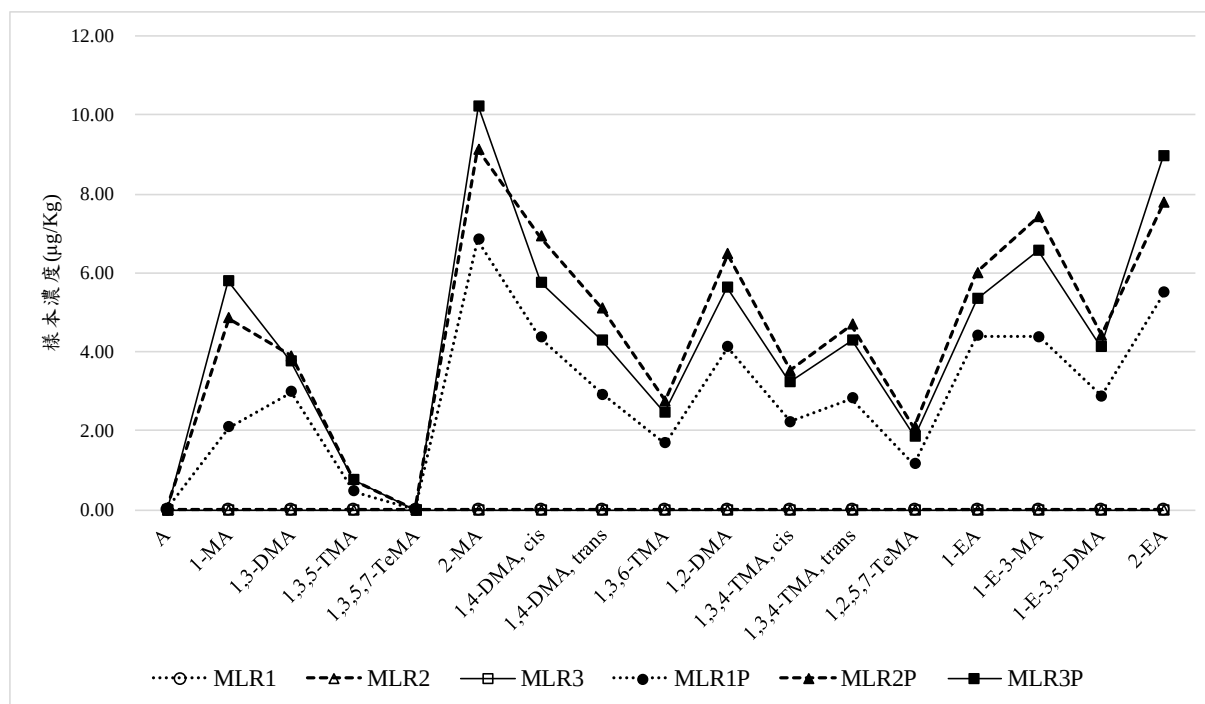


圖 45 美崙溪底泥一般純化與微量濃度淨化程序之金鋼烷類濃度比較

資料來源：本研究自行繪製

5.3.4 各類生物指標化合物結果與微量濃度淨化程序結果探討

由上述各類生物指標化合物結果，可小結出 A 油庫污染成分較為複雜，均檢測出低沸點生物指標及高沸點生物指標，其含量主要以高沸點生物指標中的類萜烷及類固烷化合物為主，其污染來源主要為重油、潤滑油等類蒸餘油，而 B 加油站也同為檢測出低沸點生物指標及高沸點生物指標，但其含量主要以低沸點生物指標中雙環倍半萜及金鋼烷類化合物為主，其污染來源汽油與柴油污染點；C 加油站同樣均檢測出低沸點生物指標及高沸點生物指標，代表此污染點包含汽油、柴油及重油污染點，雖生物指標濃度均不高，但此樣區以整治 8 個月，應持續分析 C 加油站土壤生物指標化合物濃度，繼續追蹤其整治成效。而花蓮溪檢測到的生物指標濃度均偏低，僅有金鋼烷類有較明顯分布趨勢，其污染來源為單純工業廢水、農漁牧排廢水及逕流雨水等，美崙溪則檢測出類萜烷、類固烷等油品生物指標化合物，證實都市河川遭受油品污染，佐證 2013 年美崙溪上油遭偷排廢油事件，而從分析結果也顯示出上游生物指標化合物濃度最高，依序為中游及下游。各樣區污染來源需利用各生物指標化合物與油品生物指標分布趨勢並進一步利用標準化分析(Normalization)相互比對。

利用過去一般純化程序與新研發微量濃度淨化程序矽膠量的結果，由上述油品樣本及環境樣本比較結果顯示，新研發微量濃度淨化程序利用增加矽膠量可純化出更多類萜烷、類固烷、雙環倍半萜及金鋼烷等生物指標化合物濃度，且環境

樣本污染源多元成分較為複雜且收到風化作用之影響濃度改變，利用微量濃度淨化程序其純化效果比油品樣本更為明顯，而從上述環境樣本中雙環倍半萜濃度相比於類萜烷及類固醇化合物濃度利用微量濃度淨化程序沖提出的低沸點生物指標化合物其純化效果比高沸點生物指標化合物更為顯著，且原先利用一般純化程序沖提美崙溪底泥，均無檢測到金剛烷類化合物，然而，利用新研發之微量濃度淨化程序沖提，則可檢測出微量的金剛烷類化合物濃度，意即本研究可應用於實際污染場址中提高鑑識濃度，因為風化作用常導致污染目標物濃度過低難以鑑別。

5.4 油品與環境生物指標趨勢標準化分析(Normalization)比較

環境樣本中污染物成分相當複雜，不易分離各種特定污染源，本研究目的為應用標準化(Normalization)方法，進一步探討存在於原生污染油品中生物指標化合物與土壤環境中被檢測出的生物指標化合物之關聯性，利用不同分佈百分率區別彼此間的差異性，可更容易辨識不同的污染來源，作為判斷污染源之依據。標準化方法應用定量後的雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)、金剛烷(Adamantanes)、類萜烷(Terpanes)及類固醇(Steranes)等各類的生物指標化合物濃度，作為濃度標準化之基準。標準化之計算以各類生物指標化合物濃度之總濃度做為分母的數值，其他各別化合物濃度作為分子的數值，其計算結果以分佈百分率表示。標準化計算公式如下所示。

$$\text{Normalization} = \frac{\text{Each } C_{\text{HBC}}}{\text{Total } C_{\text{HBC}}} \quad \text{公式 8}$$

其中：

Normalization=標準化比值(%)；

Each C_{HBC} =生物指標化合物樣本濃度 ($\mu\text{g/kg}$)；

Total C_{HBC} =生物指標化合物樣本總濃度 ($\mu\text{g/kg}$)；

5.4.1 類萜烷化合物標準化分析

A 油庫土壤之類萜烷化合物標準化比值如圖 46 所示，根據標準化結果顯示 A 油庫其土壤之高分子量生物指標化合物與圖 26 中 CG4 油品之高分子量生物指標化合物濃度百分率趨勢相似，A 油庫土壤可能遭受潤滑油等重油污染，從圖 46 可看出 A 油庫含有較高含量分布的 TR20 化合物，其可能代表同時也伴隨著少量的柴油污染，而 A 油庫及 CG4 潤滑油其類萜烷化合物於 TR22 化合物之前其分布趨勢較具有差異性，可利用其差異性作為辨識 A 油庫及 CG4 潤滑油之主要依據，

另 Ts 化合物分布於 A 油庫及 CG4 潤滑油中也有明顯差異，也可做為另一種辨識
油品污染來源的主要依據。

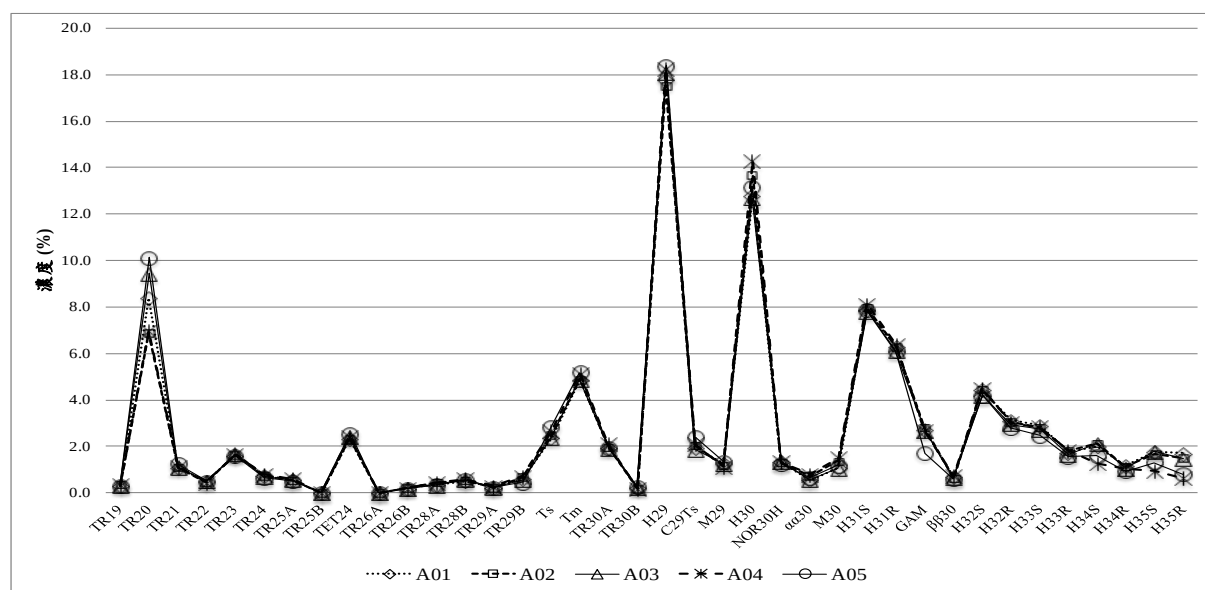


圖 46 A 油庫土壤之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

B 加油站土壤為長期暴露混合的土壤樣本，已放置地表約一年的時間，此三個土壤之類萜烷化合物標準化比值如圖 47 所示，其標準化結果顯示 B 加油站其土壤之高分子量生物指標低濃度化合物呈現出不同百分率趨勢不一，需進一步分析雙環倍半萜及金鋼烷類以進行驗證。而 D 加油站的土壤則是從地底下 4 公尺採集低污染的新鮮土壤，D 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值如圖 48 所示，此二個樣本其低濃度的類萜烷化合物也呈現出不同的分布趨勢，也需進一步分析雙環倍半萜及金鋼烷類以進行驗證。另 C 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值如圖 49 所示，結果顯示 C 加油站 4 個樣本其具有相似的百分率趨勢，其類萜烷化合物濃度均較低另顯示出其主要污染源可能來自柴油，也需進一步分析雙環倍半萜及金鋼烷類以進行驗證。

雖 B 加油站、D 加油站及 C 加油站其三個樣區的生物指標化合物百分率呈現出不同的趨勢，然後從分析結果均可看出此三個樣區均有較高的 TR20 化合物分布，其結果顯示出 TR20 化合物可能為柴油生物指標中為主要的類萜烷化合物。

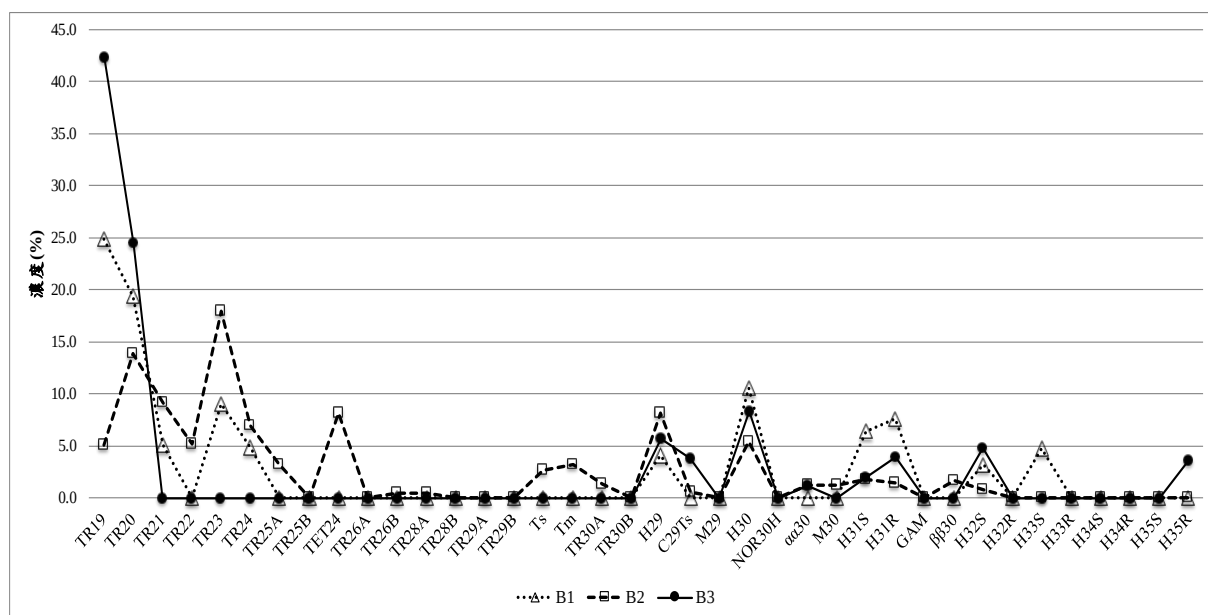


圖 47 B 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

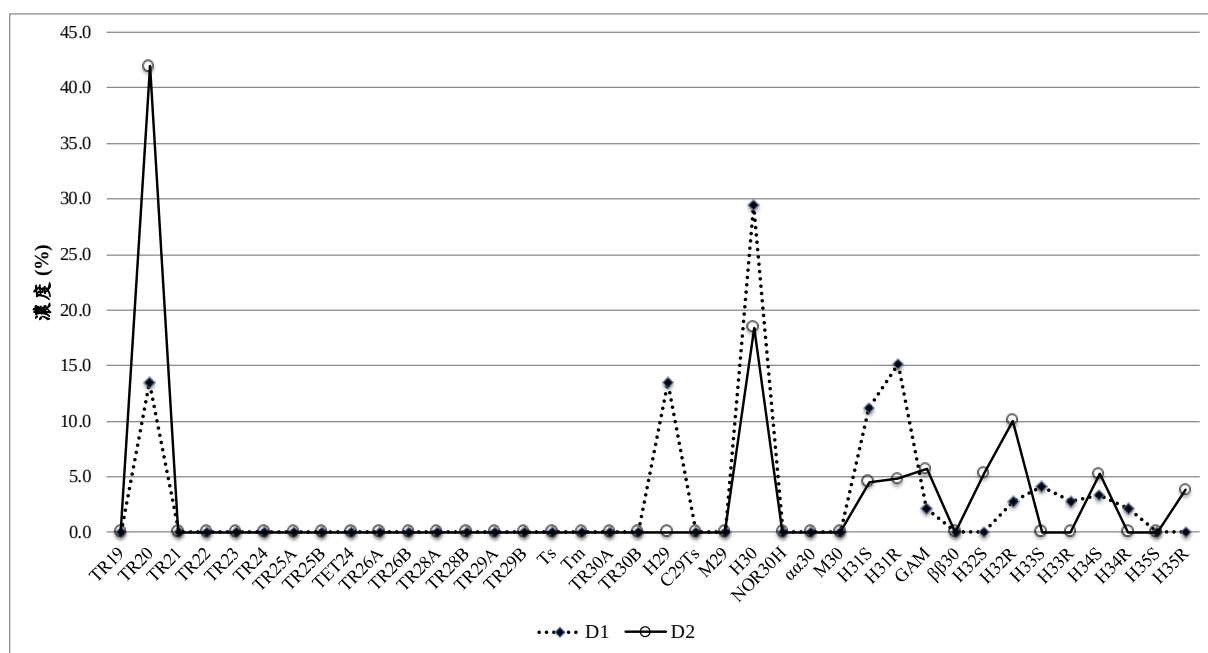


圖 48 D 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

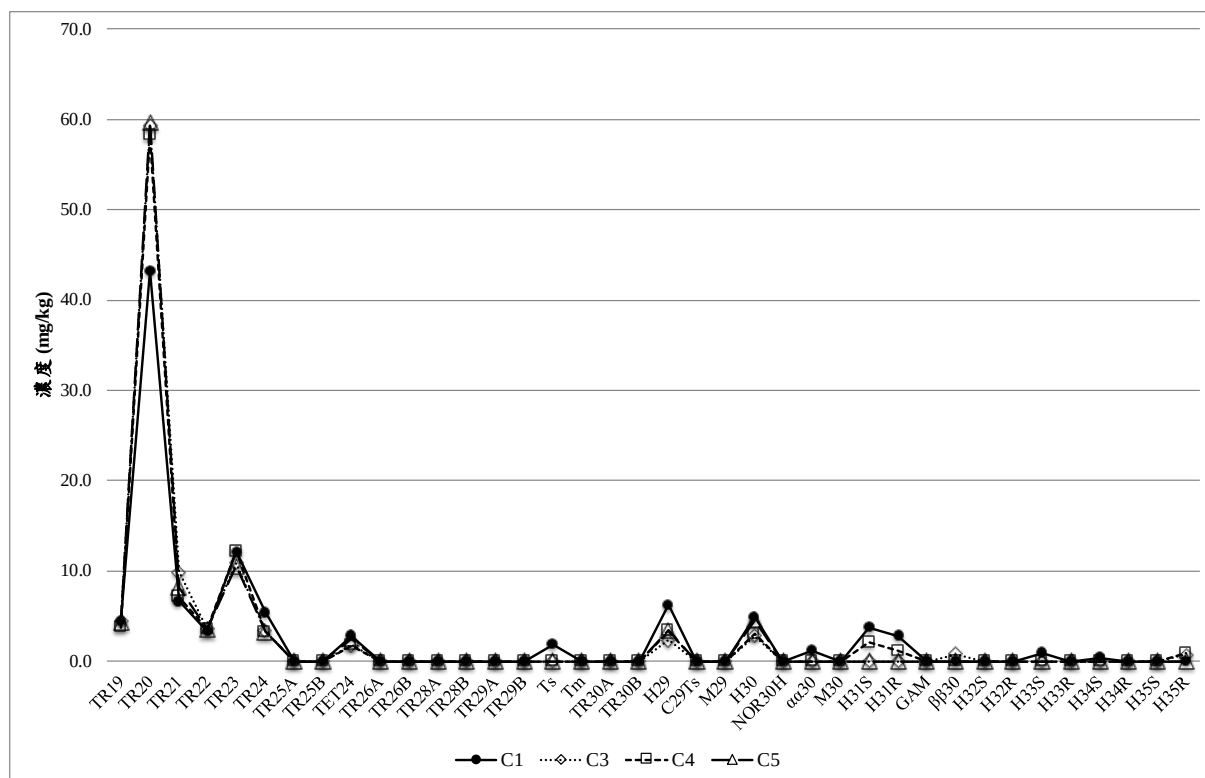


圖 49 C 加油站土壤之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

花蓮溪口底泥之類萜烷化合物標準化比值如圖 50 所示，由分析結果顯示花蓮溪口除檢測出較高分子量的類萜烷化合物，其餘大部分的類萜烷化合物均未被檢出，代表花蓮溪口尚未遭受油品之污染，而美崙溪口底泥之類萜烷化合物標準化比值如圖 51 所示，美崙溪底泥類萜烷百分率其分布趨勢與圖 26 所示之潤滑油分布趨勢相似，顯示出美崙溪底泥可能長期遭受油品污染，也代表城市廢水的排放會將可能遭受油品污染的廢水帶入河口生態系統中，而花蓮港區底泥之類萜烷化合物標準化比值如圖 52 所示，花蓮港區底泥類萜烷百分率其分布趨勢與潤滑油分布趨勢相似，而花蓮港為漁船整備處，常有漁船用油洩漏之可能且採樣點均位於港灣內角處，易累積污染物且為清淤不易到達之處，為典型長期污染沉積處。

另從圖 51 及圖 52 比較美崙溪底泥及港區底泥，顯示於 TR28B 之後的類萜烷化合物具有相似的分布趨勢，也顯示出美崙溪遭受油品污染的廢水中具有複雜混合物，其都市廢、污水及地面逕流導致底泥中可能之柴油及潤滑油等污染。

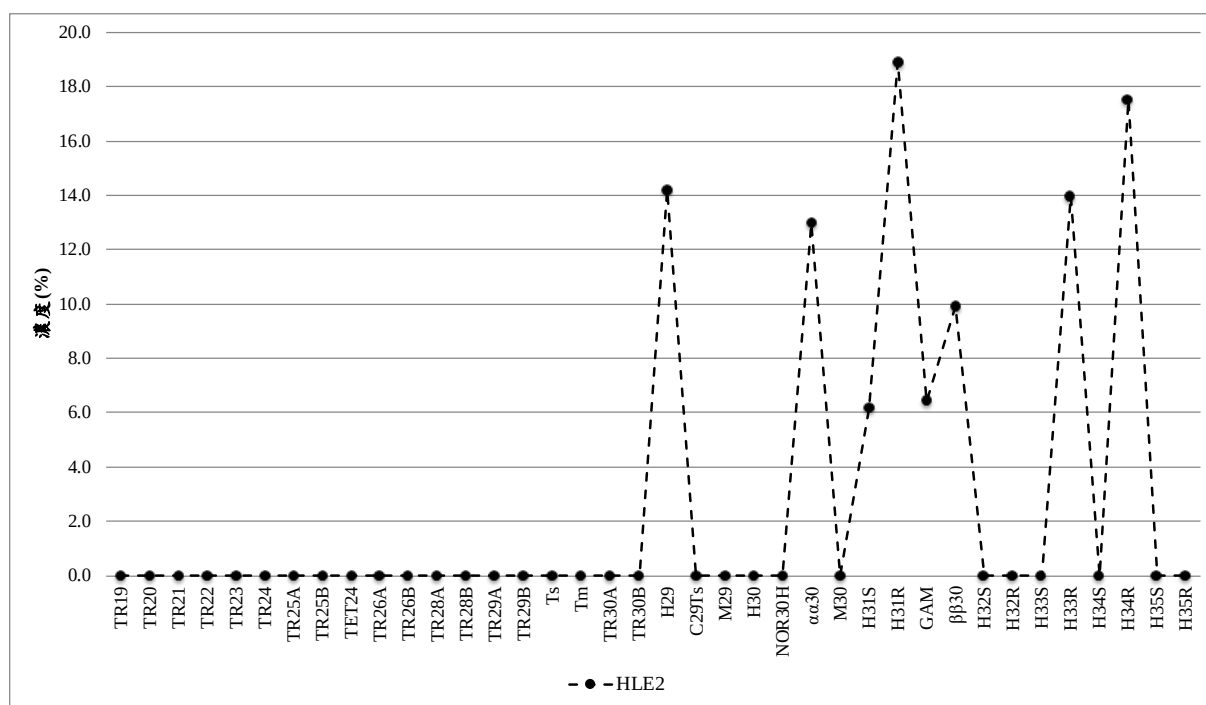


圖 50 花蓮溪口底泥之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

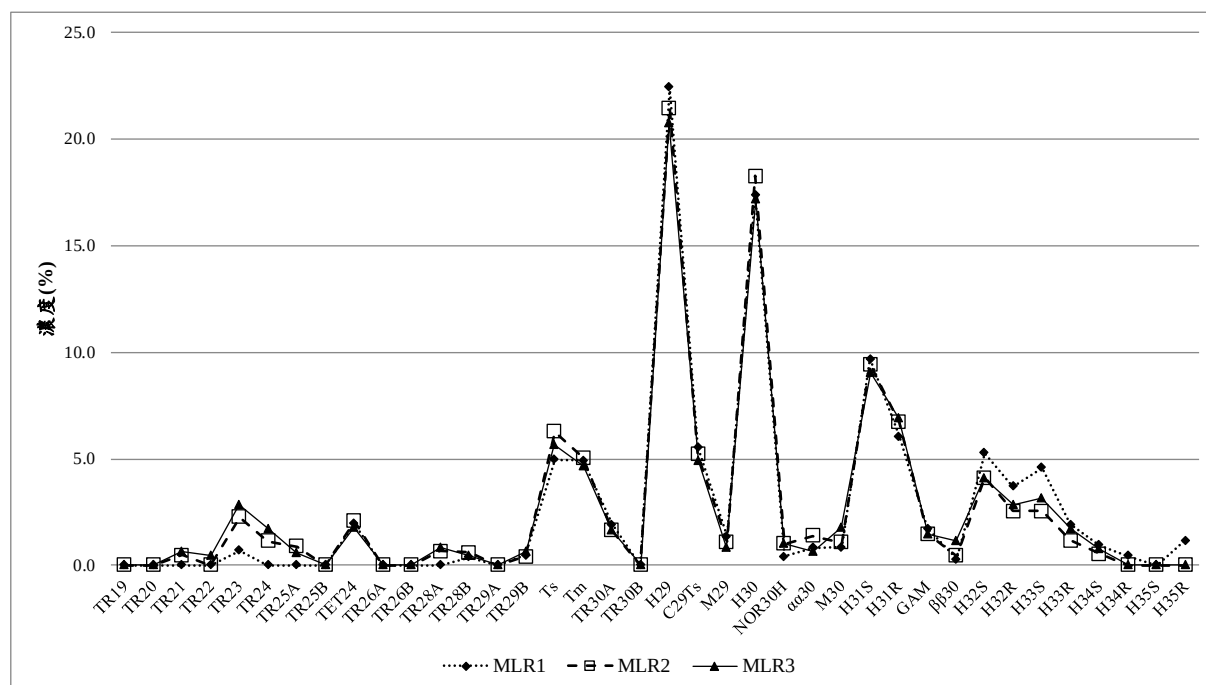


圖 51 美崙溪口底泥之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

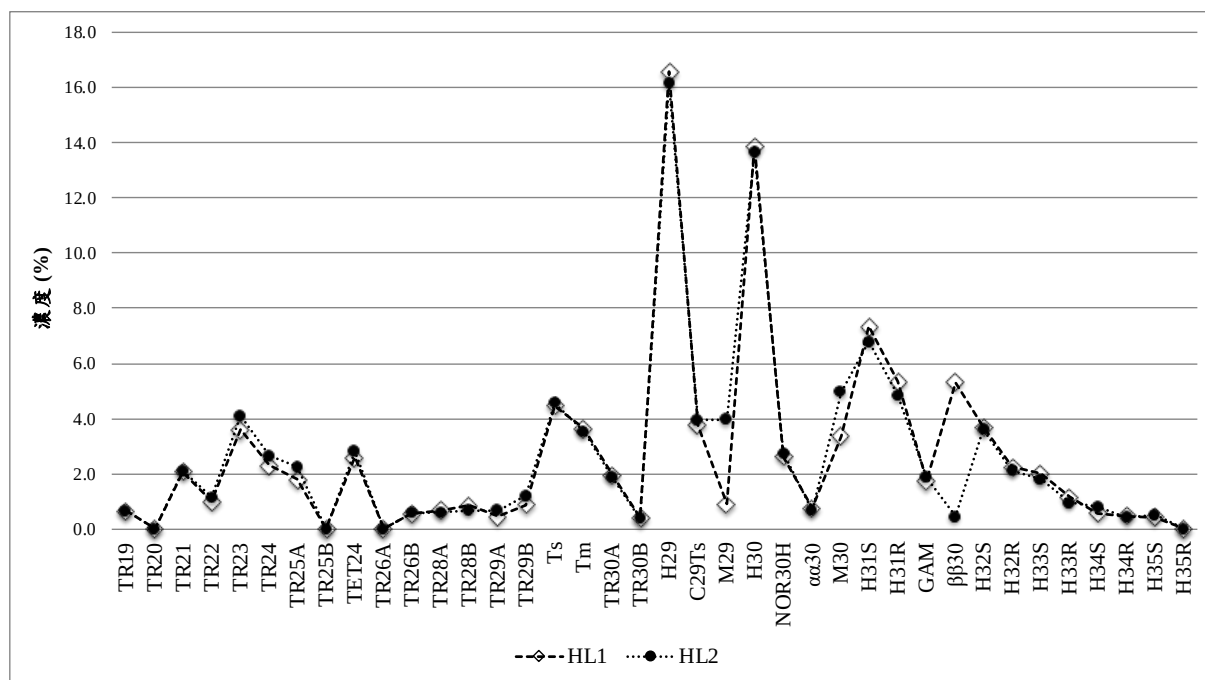


圖 52 花蓮港區底泥之類萜烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

5.4.2 類固烷化合物標準化分析

A 油庫土壤之類固烷化合物標準化比值如圖 53 所示，在高濃度的類固烷化合物其百分比率分布趨勢較為一致，如 C28 β β R 及 C28 β β S 等化合物，而低濃度類固烷化合物其百分比率分布趨勢則較具有差異性，如 C27R 及 C28R 等化合物。而花蓮港區底泥之類固烷化合物標準化比值如圖 54 所示，從圖 53 及圖 54 比較結果顯示，A 油庫及花蓮港區底泥的類固烷化合物其百分比率分布具有相同的趨勢，也表示出此兩樣區均含有潤滑油污染源，且其類固烷(Steranes)百分比率比類萜烷(Terpanes)百分比率更為相符。另 CG4 潤滑油、A 油庫土壤及花蓮港區底泥其類固烷(Steranes)百分率明顯的分布差異，並無同樣顯示於類萜烷(Terpanes) 百分比率上，未來也可進一步探討高沸點生物指標化合物百分率分布趨勢差異性。

B 加油站及 C 加油站土壤之類固烷化合物標準化比值如圖 55 及圖 56 所示，兩加油站樣區其類固烷化合物百分比率僅有 S21 及 S22 化合物較明顯的趨勢，由此推論 S21 及 S22 化合物可能為柴油主要的類固烷生物指標化合物，而美崙溪底泥之類固烷化合物標準化比值如圖 57 所示，其 C27S 之後的類固烷化合物百分率分布具有較相似分布趨勢，因無檢出 DIA27S、DIA27R、DIA27S2、DIA27R2 此四個低濃度類固烷化合物，代表此四個化合物較不具有抗風化能力。

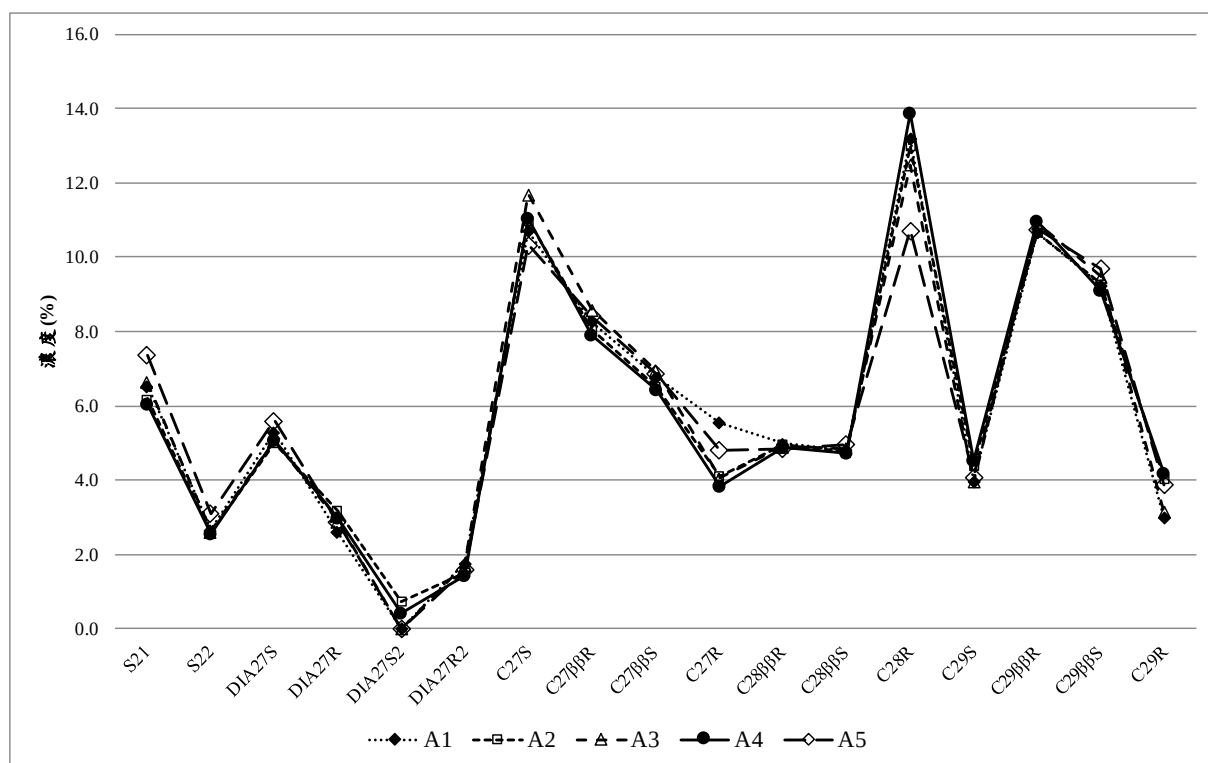


圖 53 A 油庫土壤之類固烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

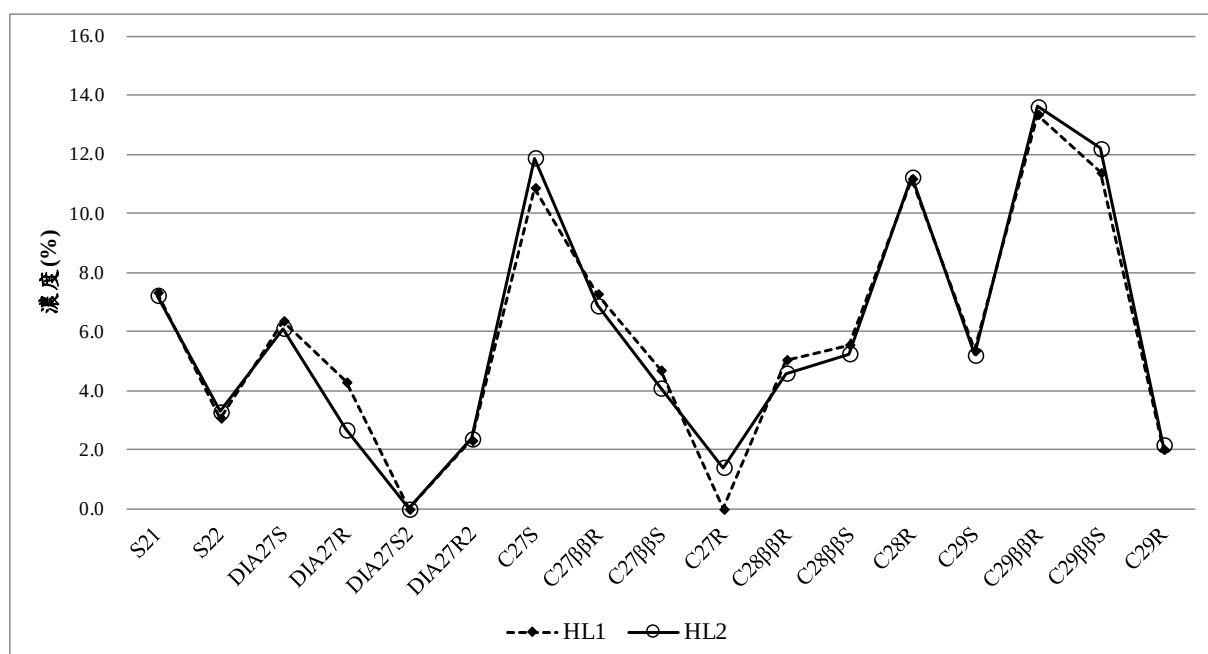


圖 54 花蓮港區底泥之類固烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

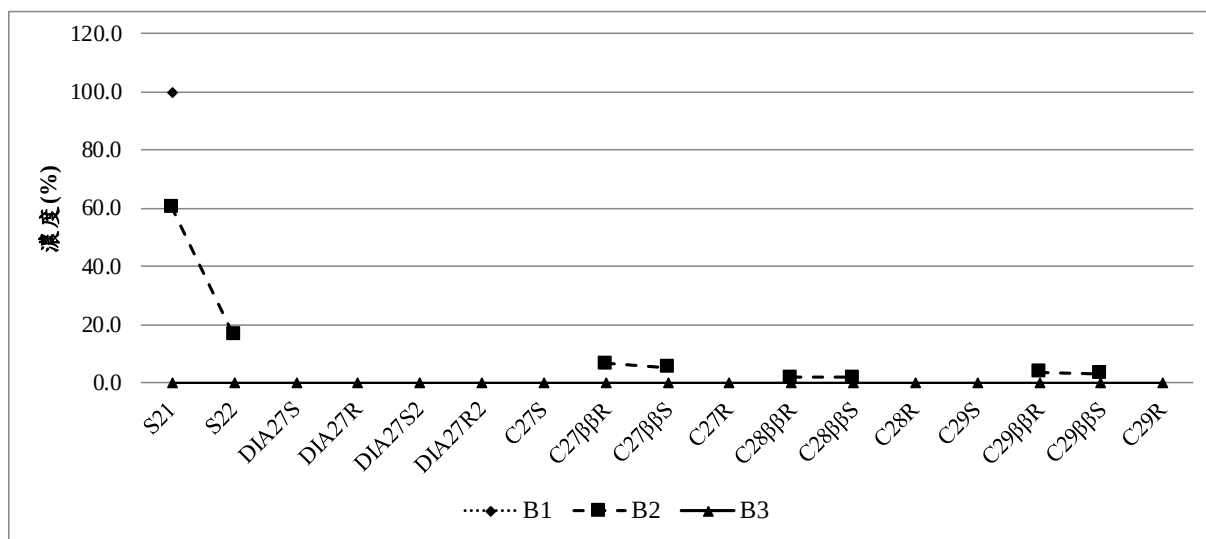


圖 55 B 加油站土壤之類固烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

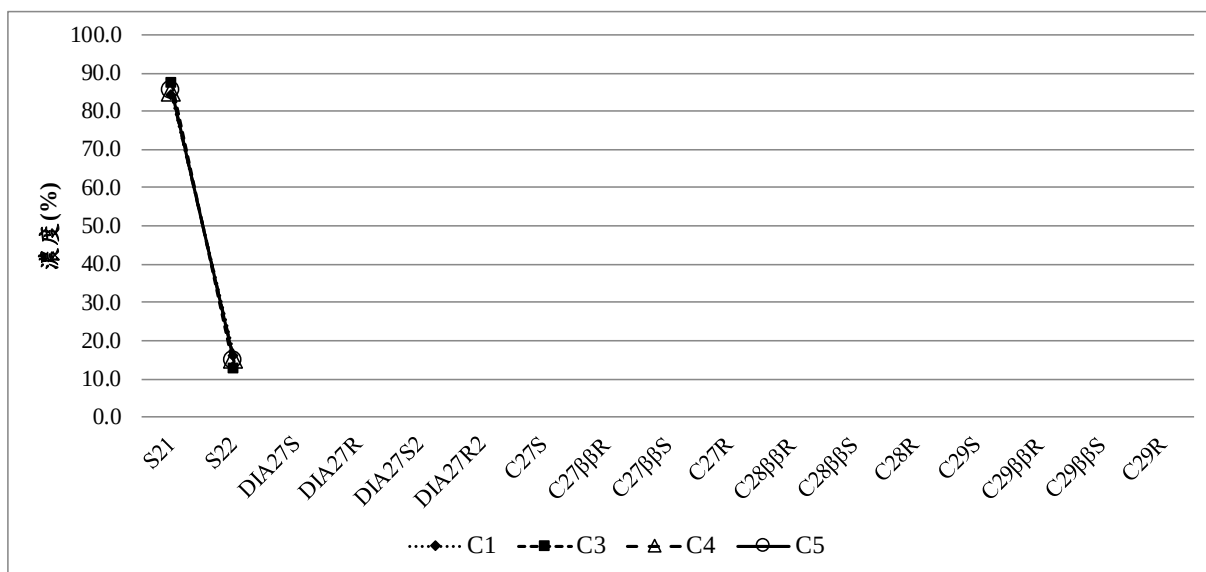


圖 56 C 加油站土壤之類固烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

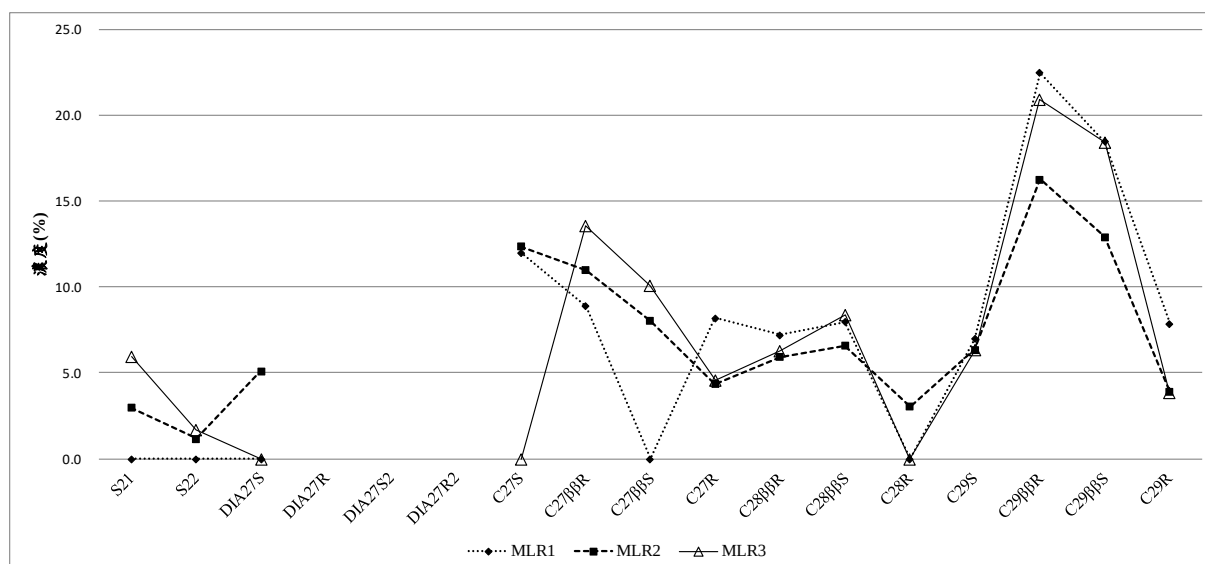


圖 57 美崙溪底泥之類固烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

5.4.3 雙環倍半萜化合物標準化分析

B 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值如圖 58 所示，可明顯看出 BS6 化合物其百分比率分布趨勢則較具有差異性，而 C 加油站土壤及 D 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值則如圖 59 及圖 60 所示，此兩加油站則為 BS5 化合物其百分比率分布趨勢則較具有差異性，除 BS5 及 BS6 化合物外，B、C 及 D 加油站其他雙環倍半萜化合物分布趨勢與柴油的雙環倍半萜化合物標準化比值分布趨勢較為一致如圖 61 所示，圖 61 顯示了 No.2 (2 號標準油)、B2D (中油 2% 生質柴油)、B2D(FPC) (台塑石油 2% 生質柴油) 及 SD (中油船用柴油)。如圖可以發現 10 個 BSs 的波峰之差異性。依此比較顯示出此三樣區(B、C、D)均含有柴油污染源。

美崙溪底泥之雙環倍半萜化合物標準化比值如圖 62 所示，其 10 種雙環倍半萜化合物分部趨勢皆具有差異性，尤其以 BS5 及 BS7 化合物其差異性最為明顯，可能為不同潤滑油污染所造成，應可作為判斷潤滑油種類之依據，而花蓮溪底泥雙環倍半萜化合物標準化比值如圖 63 所示，僅有 BS5 具有較高的比值且兩樣點標準化比值分布趨勢幾乎重疊，相比較柴油的標準化比值較不具有相似的比值，代表花蓮溪尚未遭受柴油之污染。而 A 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值如圖 64 所示，其標準化比值分布趨勢則與美崙溪相似，應為潤滑油、蒸餘油或其他重油污染所造成。

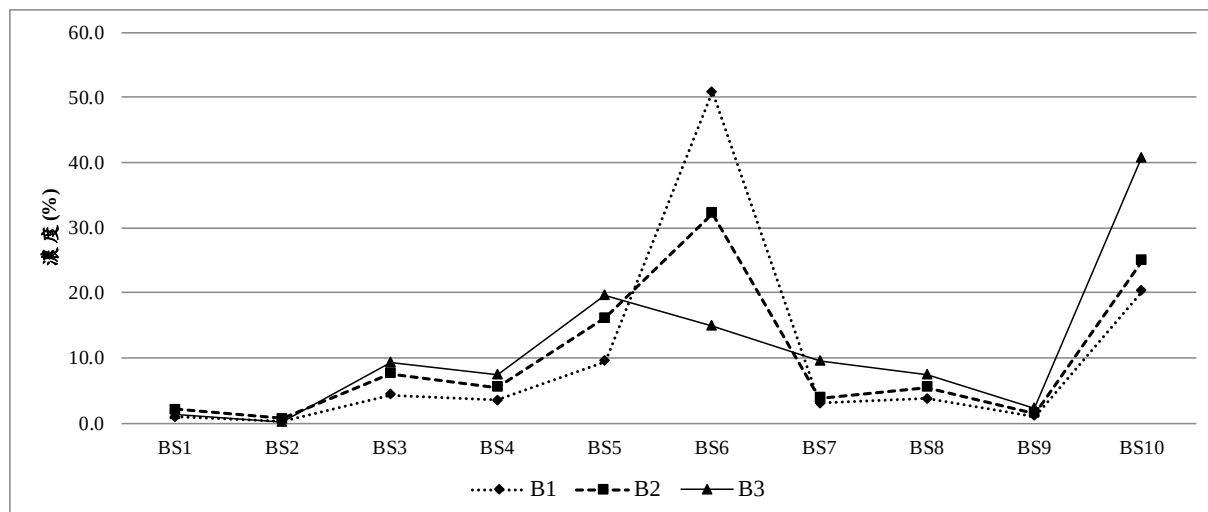


圖 58 B 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

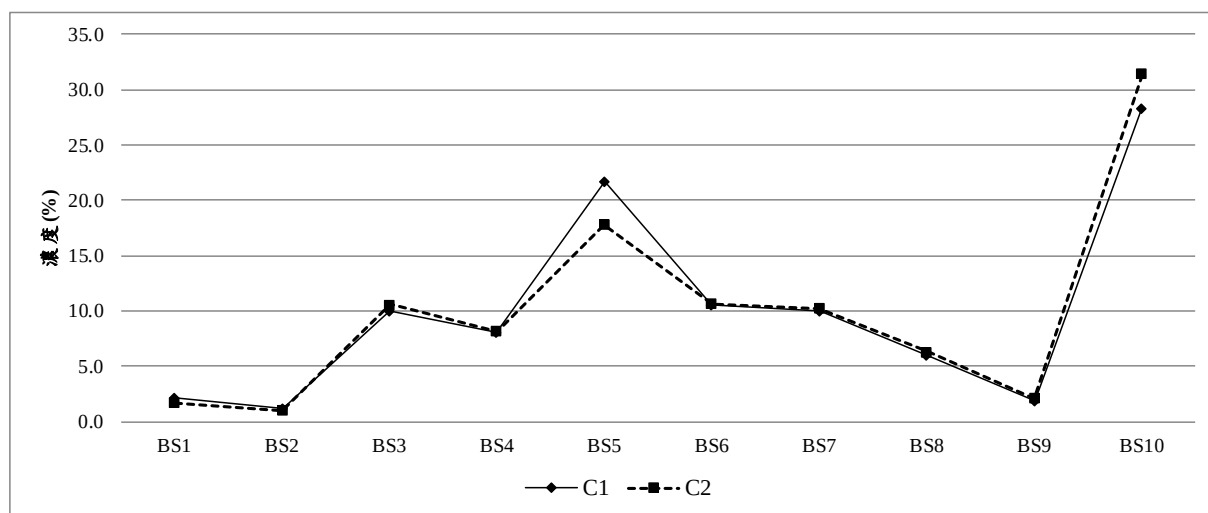


圖 59 C 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

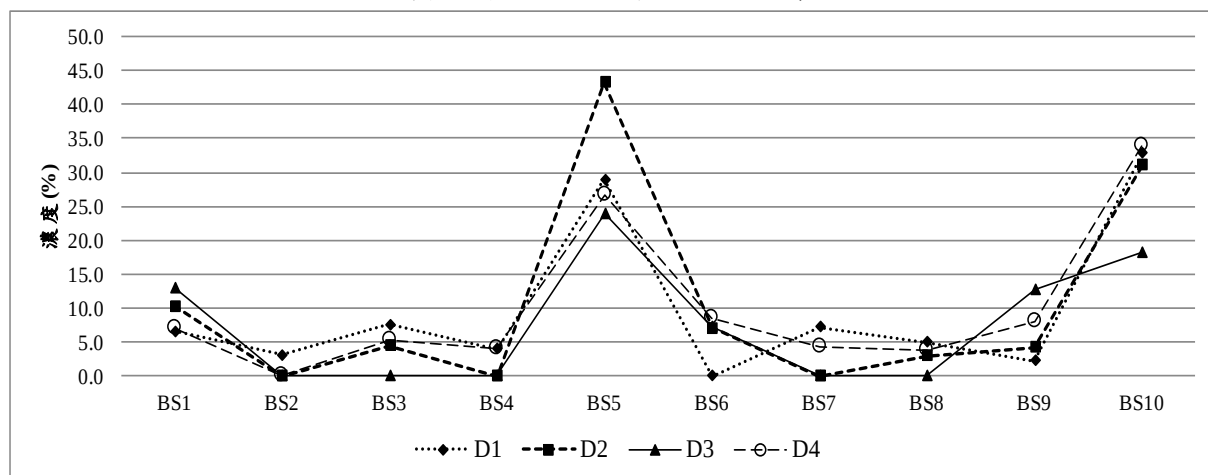


圖 60 D 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

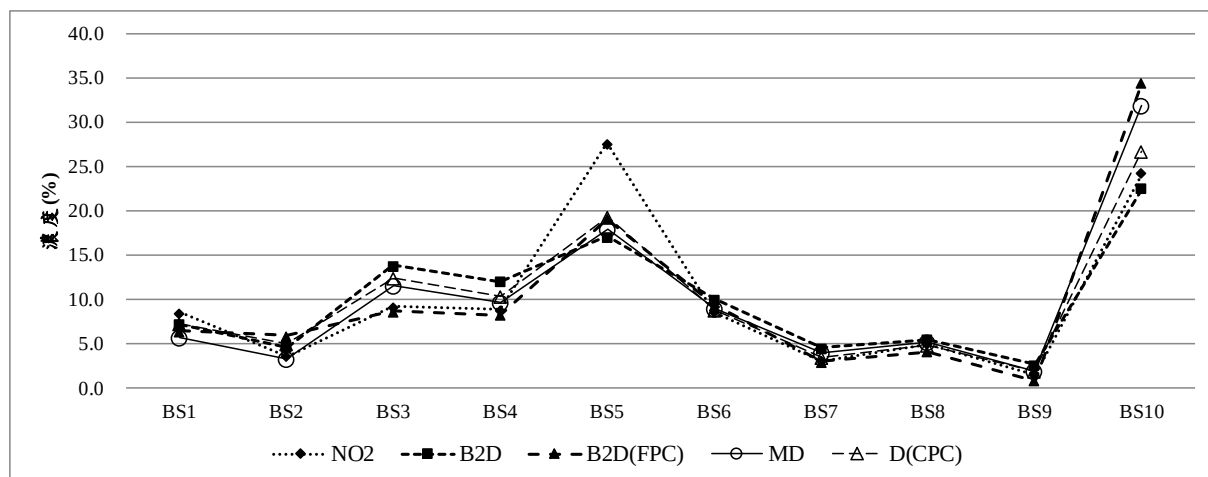


圖 61 2 號油及各種柴油之雙環倍半萜化合物標準化比值
資料來源：本研究自行繪製

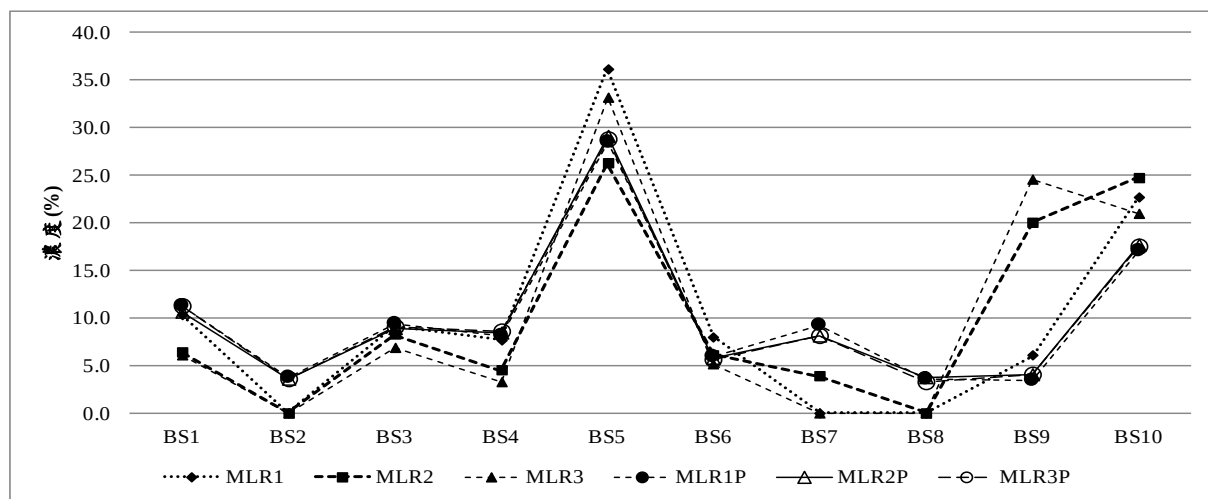


圖 62 美崙溪底泥之雙環倍半萜化合物標準化比值
資料來源：本研究自行繪製

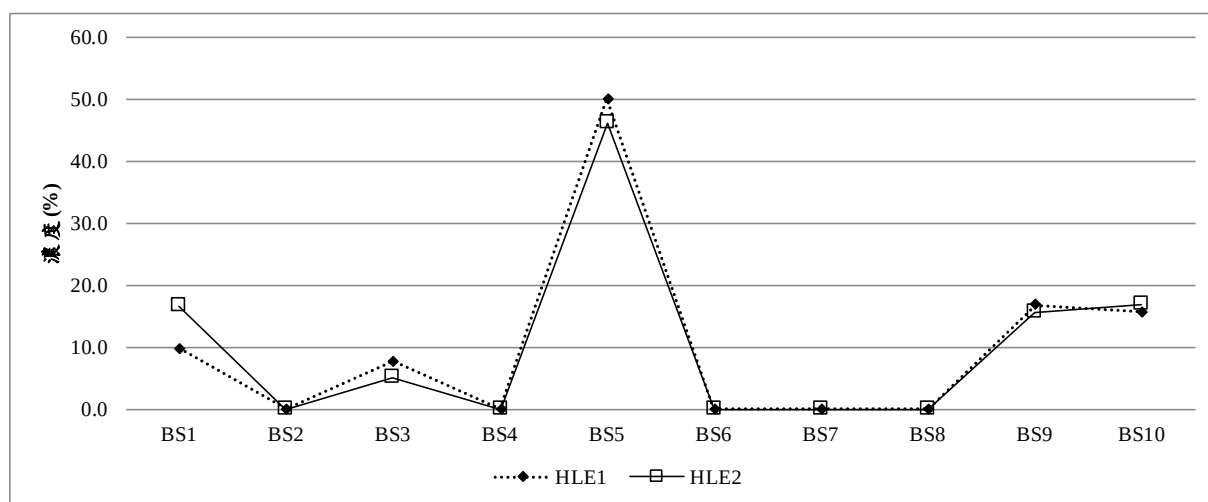


圖 63 花蓮溪底泥之雙環倍半萜化合物標準化比值
資料來源：本研究自行繪製

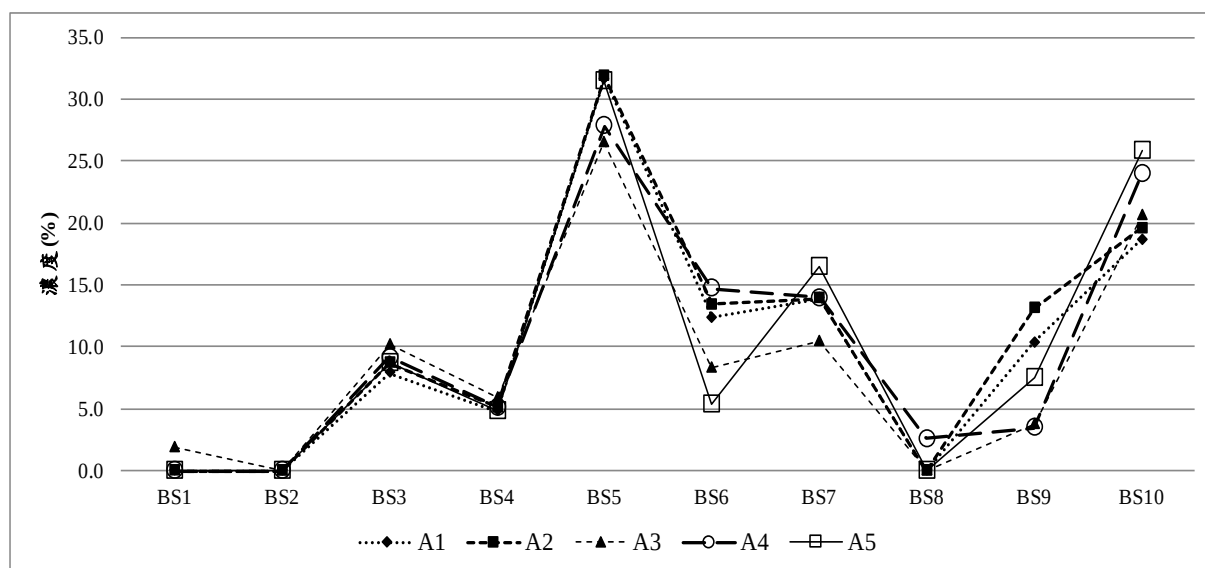


圖 64 A 加油站土壤之雙環倍半萜化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

5.4.4 金鋼烷化合物標準化分析

B 加油站土壤之金鋼烷類化合物標準化比值如圖 65 所示，可明顯看出 1,4-DMA, cis、1-E-3-MA 及 1-E-3,5-DMA 化合物其百分比率分布趨勢則較具有差異性，而 C 加油站土壤之金鋼烷類化合物標準化比值則如圖 66 所示，除 C2 有檢測出較高比值的 1-MA 化合物，其餘金鋼烷類化合物比值均較低，有些化合物則尚未檢出，而 D 加油站土壤之金鋼烷類化合物標準化比值如圖 67 所示，從 1,3,4-TMA, trans 化合物之後其比值才具有明顯差異，再比對過去研究不同柴油及汽油之金鋼烷化合物標準化比值如圖 68 及圖 69 所示，圖 68 顯示高級柴油、船用柴油及台塑柴油，而圖 69 顯示 92 汽油、95 汽油及 98 汽油，B、C 加油站土壤的比值與柴油的比值較為相似，而 C、D 加油站土壤比值部分與汽油的比值些微相似，但汽油中具有部分的金鋼烷化合物，以金鋼烷化合物較難以直接判斷為汽油污染點，所以由上述結果推斷 B、C 加油站土壤主要為柴油污染點，而 D 加油站為輕微汽油污染點。。

原以 12g 矽膠量淨化程序之美崙溪底泥，但為未檢出任何金鋼烷化合物含量，本次研究利用微量濃度淨化程序最適配置量 35g 矽膠量並配合設計之真空壓力淨化裝置，則可檢測出微量金鋼烷化合物濃度，美崙溪底泥之金鋼烷化合物標準化比值如圖 70 所示，可看出其比值趨勢與柴油及汽油的比值趨勢均不同，可能污染源為潤滑油所造成之差異，而花蓮溪底泥之金鋼烷化合物標準化比值如圖 71 所示，花蓮溪底泥之金鋼烷化合物標準化比值反而則與 C 加油站的比值分布趨勢較為一致，其污染源可能含有上游沖刷下的柴油污染。而 A 油庫土壤之金鋼烷化合

物標準化比值如圖 72 所示，由上述高沸點生物指標化合物分析比較結果判斷 A 油庫土壤主要為潤滑油污染點，由此可看出 A 油庫金鋼烷化合物比值與柴油與汽油之比值不相符，分布趨勢也不具有一致性，但與美崙溪底泥之比值相互比較其比值分部較為相似，可做為未來判斷潤滑油污染源之依據。

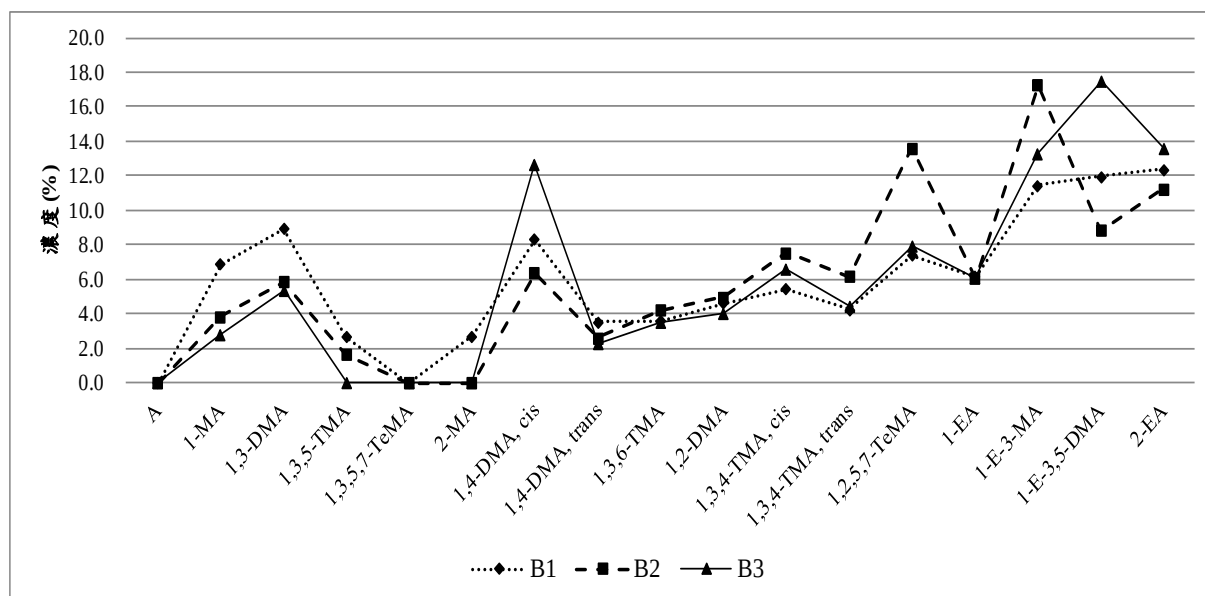


圖 65 B 加油站土壤之金鋼烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

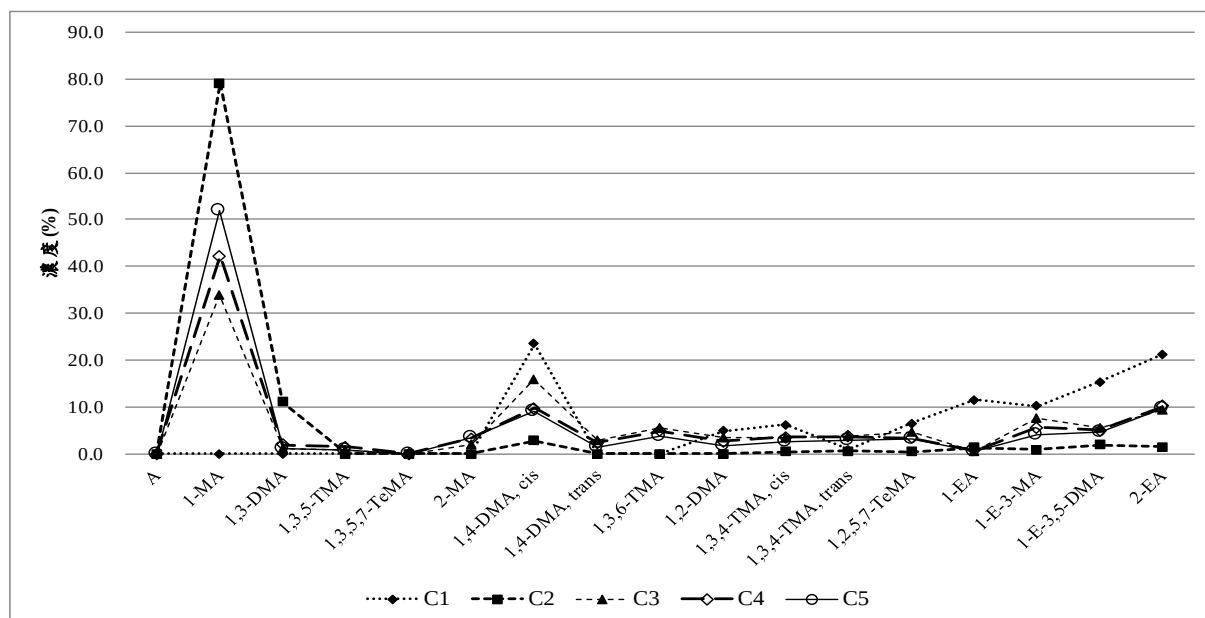


圖 66 C 加油站土壤之金鋼烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

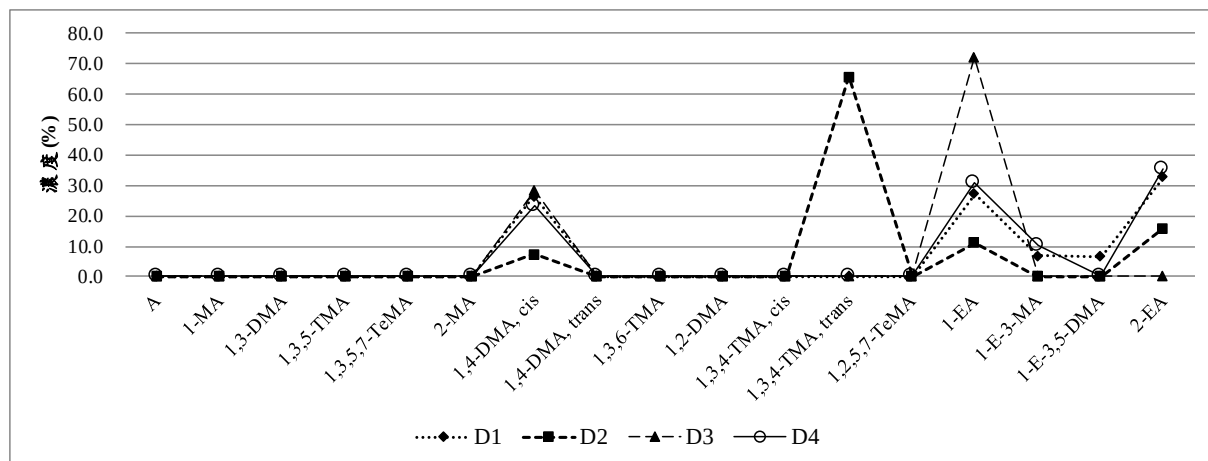


圖 67 D 加油站土壤之金鋼烷化合物標準化比值
資料來源：本研究自行繪製

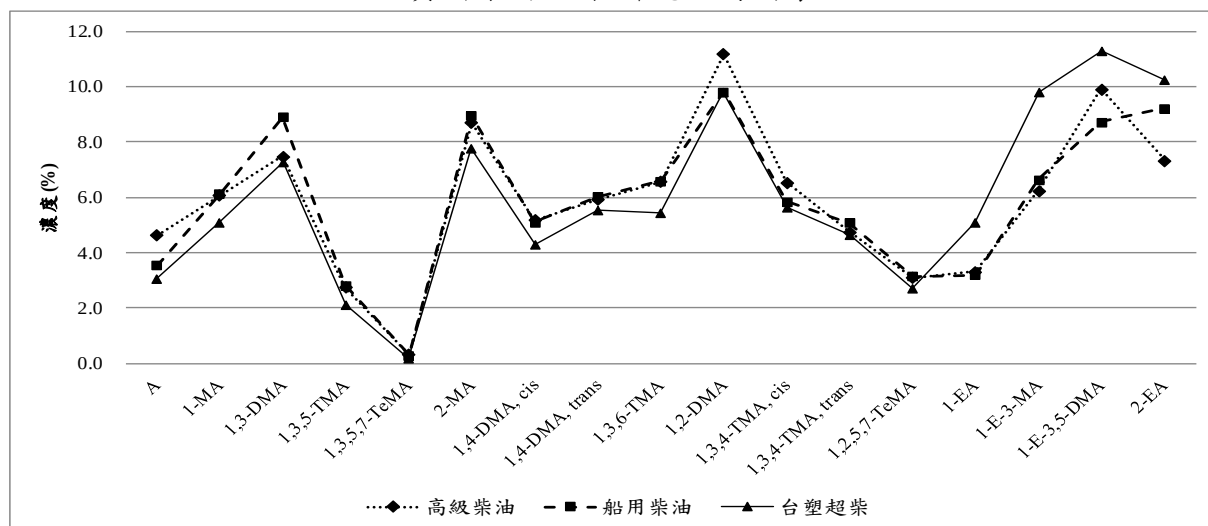


圖 68 不同柴油之金鋼烷化合物標準化比值
資料來源：本研究自行繪製

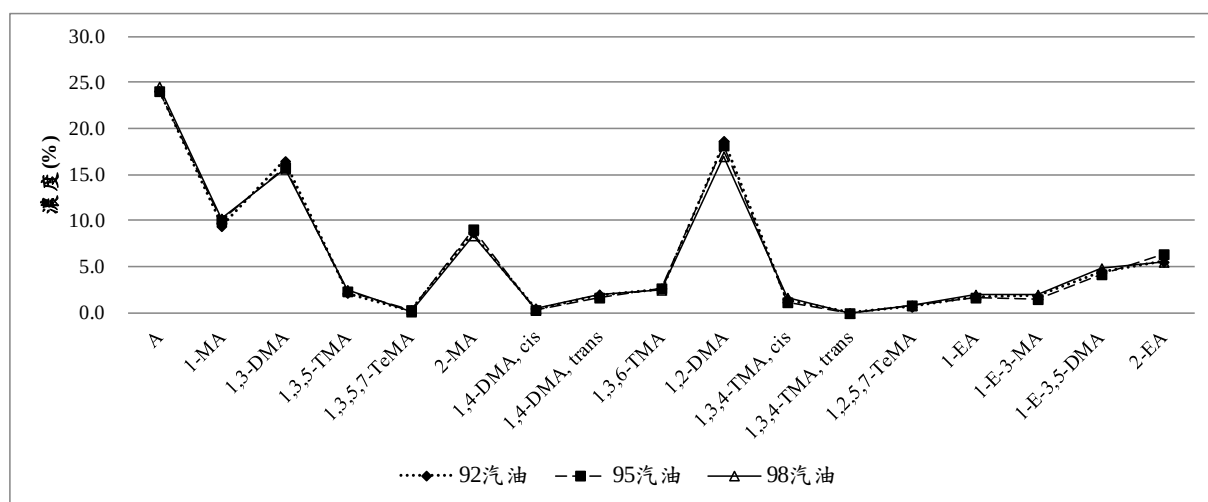


圖 69 不同汽油之金鋼烷化合物標準化比值
資料來源：本研究自行繪製

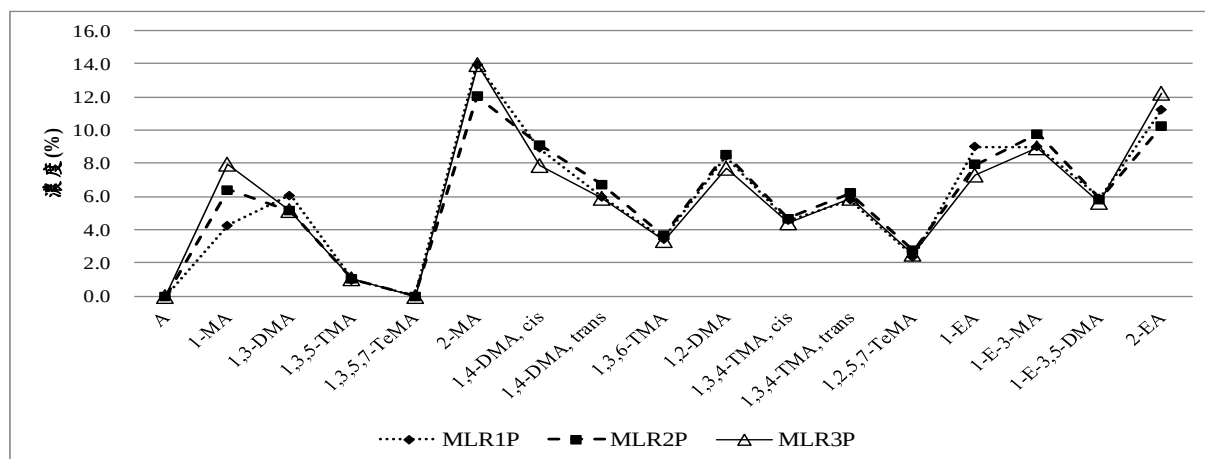


圖 70 美崙溪底泥之金鋼烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

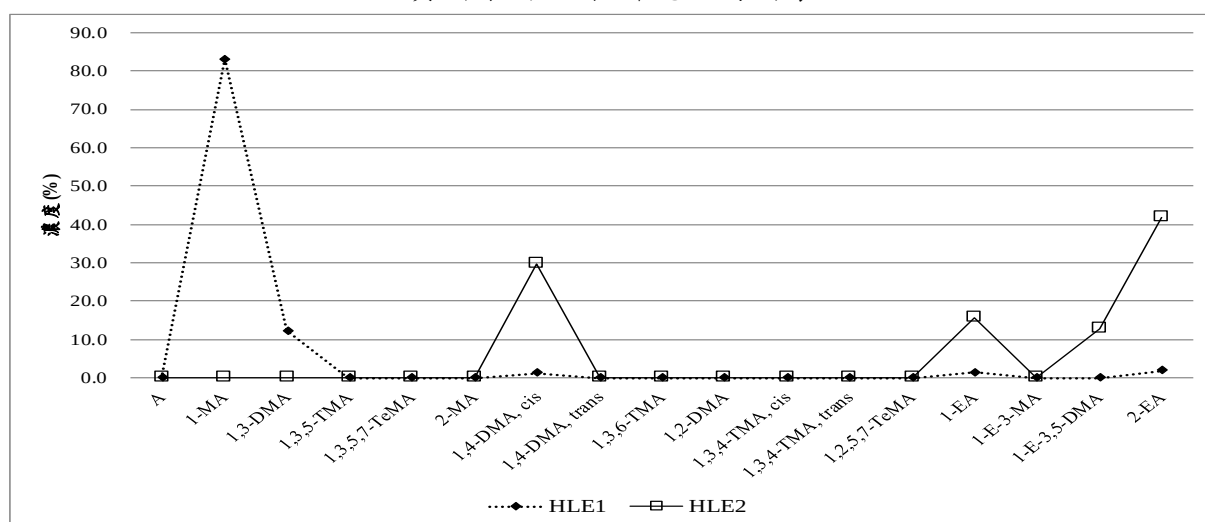


圖 71 花蓮溪底泥之金鋼烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

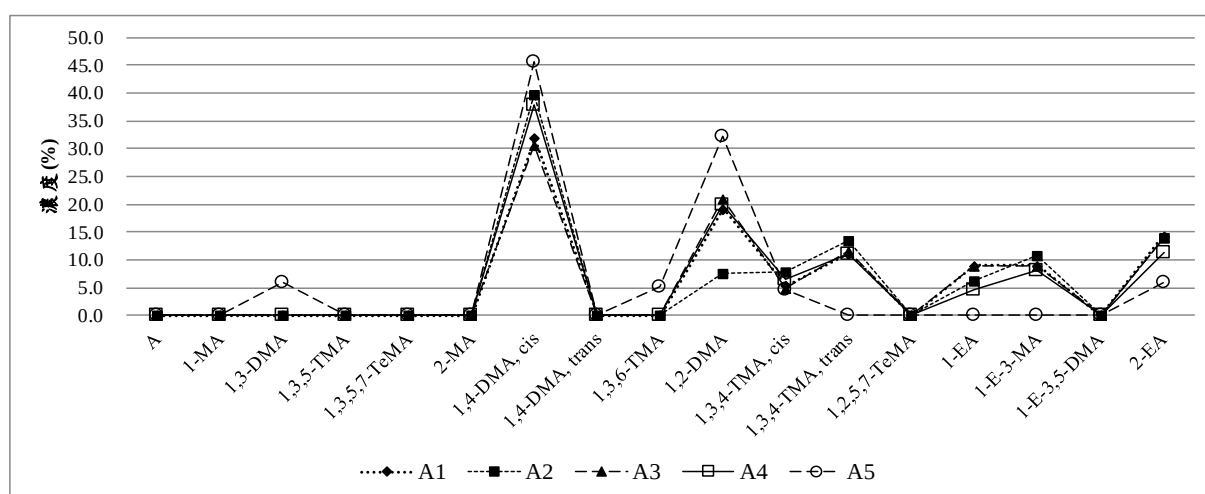


圖 72 A 油庫土壤之金鋼烷化合物標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

5.4.5 生物指標化合物鑑定油品污染分析

由上述的分析結果顯示 A 油庫土壤之類萜烷化合物標準化比值與 CG4 油品之高分子量生物指標化合物濃度百分率趨勢相似，A 油庫土壤可能遭受潤滑油、重油等蒸餘油類之污染，而 A 油庫及 CG4 潤滑油其類萜烷化合物於 TR22 化合物之前其分布趨勢較具有差異性，可利用其差異性作為辨識 A 油庫及 CG4 潤滑油之主要依據，另 Ts 化合物分布於 A 油庫及 CG4 潤滑油中也有明顯差異，也可做為另一種辨識油品污染來源的主要依據，而美崙溪及花蓮港其類萜烷化合物標準化比值也與 CG4 油品之高分子量生物指標化合物濃度百分率趨勢相似，美崙溪曾經發生偷排廢油事件及花蓮港區為漁船整備處有少許潤滑油可能洩漏，本研究之實驗結果均加以驗證，可判斷美崙溪及花蓮港均遭受潤滑油等重油污染。B 加油站及 C 加油站土壤其類固烷化合物百分比率僅有 S21 及 S22 化合物較明顯的趨勢，由此推論 S21 及 S22 化合物可能為柴油主要的類固烷生物指標化合物，而美崙溪底泥之類固烷化合物，因無檢出 DIA27S、DIA27R、DIA27S2、DIA27R2 此四個低濃度類固烷化合物，代表此四個化合物較可能較不具有抗風化能力。而 B、C 及 D 加油站其他雙環倍半萜化合物分布趨勢與柴油的雙環倍半萜化合物標準化比值分布趨勢較為一致，代表 B、C 加油站均含有柴油污染源，D 加油站則為輕微汽油污染源，而花蓮溪其生物指標百分率趨勢均與其他環境樣本差異較大，代表未明顯遭受石油產品之污染，微量柴油污染應是從上游降雨沖刷而下，雖 C 加油站土壤比值部分與汽油的比值些微相似，但因汽油中具有部分的金剛烷化合物，難以準確判斷為汽油污染點，只能推斷疑似含有汽油污染源，由於金剛烷在一般環境中並不會自行生成，因此不會存在於乾淨的土壤中，因此若分析到此類化合物時，即代表該環境可能受到石油產品的污染，未來可利用生物指標特徵比值進一步鑑識其污染來源。

5.5 土壤與底泥之生物指標化合物之鑑定與量化應用技術

本研究研發的微量濃度淨化程序依據上述的研究結果與一般純化程序比較，此技術確實可以提升純化的效果，改善低濃度生物指標化合物量化分析的困難度，環境樣本污染源多元成分較為複雜且收到風化作用之影響濃度改變，利用微量濃度淨化程序其純化效果比油品樣本更為明顯，而從上述環境樣本中雙環倍半萜濃度相比於類萜烷及類固烷化合物濃度利用微量濃度淨化程序沖提出的低沸點生物指標化合物其純化效果比高沸點生物指標化合物更為顯著，且原先利用一般純化程序沖提污染較低的環境樣本，均無檢測到金剛烷類化合物，然而，利用新研

發之微量濃度淨化程序沖提，則可檢測出微量的金鋼烷類化合物濃度，意即本研究成果確實可應用於實際污染場址中提高鑑識濃度。

本研究也利用標準化(Normalization)方法分析原生污染油品中生物指標化合物與土壤環境中被檢測出的生物指標化合物之關聯性，利用不同分佈百分率區別彼此間的差異性，可更容易辨識不同的污染來源，作為判斷污染源之依據。由上述各環境樣本及各類生物指標化合物鑑定結果，可總結出 A 油庫均檢測出低沸點生物指標及高沸點生物指標，其含量主要以高沸點生物指標中的類萜烷及類固烷化合物為主，其污染來源主要為重油、潤滑油等類蒸餘油，而 B 加油站也同為檢測出低沸點生物指標及高沸點生物指標，但其含量主要以低沸點生物指標中雙環倍半萜及金鋼烷類化合物為主，其污染來源主要為柴油污染點；C 加油站同樣均檢測出低沸點生物指標及高沸點生物指標，代表此污染點主要為柴油污染點，及疑似汽油污染點，雖生物指標濃度均不高，但此樣區已整治 8 個月，應持續分析 C 加油站土壤生物指標化合物濃度，繼續追蹤其整治成效。D 加油站雖檢測出低沸點生物指標，但其濃度均不高，此加油站為非污染整治場址，由此辨識 B、C 加油站均為柴油污染點，D 加油站則為輕微汽油污染點，而美崙溪及花蓮港均測得高分子量生物指標化合物，且類萜烷及類固烷百分率分布趨勢與 CG4 油品之百分率趨勢相似，因美崙溪曾經發生偷排廢油事件及花蓮港區為漁船整備處有少許潤滑油可能洩漏，本研究之實驗結果均加以驗證，可判斷美崙溪及花蓮港均遭受潤滑油等重油污染。而花蓮溪其生物指標百分率趨勢均與其他環境樣本差異較大，代表未明顯遭受石油產品之污染，微量柴油污染應是從上游降雨沖刷而下。綜合以上結果與討論，本研究技術成果均可應用於國際間，唯我國並非產油國，且人口密集土地資源寶貴，石化產品為整體之必須耗品，所以應該著重於油品污染後長期影響之探討。本研究技術鑑定出之化合物均可依其計算得之停留時間指數(kovats index)在國際間相互證驗，故應用這些基礎化合物之分析均可以擴及國際間之地域性產品之判讀。為精進本研究技術，未來希望能有更佳之設備與人力以期研發自動化程序並進一步培養人才。

環境樣本土壤及底泥污染物相當複雜，故除了現有法規範疇內之目標物質外，未來我國應該建置環境法醫制度及對於可能油品污染場址褐地(brown field)生態風險評估之長期量化參數值，未來研究方向可著眼於生物指標化合物之細胞毒性探討與污染場址內可能污染污染時程之同位素方法探討。目前本研究建議之鑑識程序可依下述步驟進行：

- (1) 建立本國油品生物指標化合物資料庫，包括中油與台塑兩家供油之一般油品(例如汽油、柴油、一般潤滑油)、其它專業油品(例如燃料重油、船用

重油、船用柴油、煉製餘油)等。在現有環保法規範疇內之目標物質外，此項應列為基礎程序，以備為經常或偶發性污染之判斷。

- (2) 建置現場鑑識程序，依水文分析結果採樣，由於不同油品中所含的生物指標化合物成分不儘相同，且大部分的生物指標較不易受到風化作用的影響，故只要採樣分析即可確認是否有油品污染，本研究結果顯示油品操作場所(油庫及加油站)及環境樣本(河川底泥)均能應用，此項對於加油站易主前之污染鑑識應該非常實用。
- (3) 強化低濃度之生物指標化合物之析，對於可能是未知、長久之污染場址，因為風化作用或低濃度之生物指標化合物之判斷，本研究建立新型之真空壓力淨化裝置微量濃度淨化程序，提升鑑定技術並辨識出更多的生物指標化合物並且提高鑑定濃度，藉以克服各相關環境或污染場址之風化因素導致之鑑定困難度並且強化了環境法醫技術。
- (4) 生物指標化合物種類之初判，經確認有油品污染場址後則可依第三章所述之生物指標化合物種類進行我國常見之油品(汽油、柴油、潤滑油)之初判探討與目標污染源(油品類)的關聯性。
- (5) 污染場址油品類別之確判，可以依據建立之油品資料庫配合分析後之生物指標化合物種類與濃度之分佈趨勢、進一步的標準化分析(normalization)及建置相關診斷比率(diagnostic ratio)結果判斷，本研究也已經發表上述內容於國際期刊。

第六章 參考文獻

- Daling, P. S., Faksness, L.G., Hansen, A. B., & Stout, S. A. (2002). Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environmental Forensics*, 3(3-4), 263-278.
- Kao, N. H., Su, M. C., Chang, C. C., & Yen, C. C. (2017). Revealing minor terpane biomarkers in lubricants and soils using the customized cleanup method. *Journal of Soils and Sediments*, 1-12.
- Kao, N. H., Su, M. C., Fan, J. R., & Chung, Y. Y. (2015 a). Identification and quantification of biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged mixed contaminated site: from source to soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7529-7546.
- Kao, N. H., Su, M. C., Fan, J. R., & Yen, C. C. (2015 b). Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and cyclic terpenoid biomarkers in the sediments of fishing harbors in Taiwan. *Marine pollution bulletin*, 97(1), 319-332.
- Kao N. H. & Su M. C. (2013) Preliminary Study of Screening-Level of Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Harbors. 106th Annual Conference and Exhibition Air and Waste Management Association's (A&WMA) Conference & Exposition, June 25-28, 2013, Hyatt Regency Chicago in Chicago, USA
- Kao N. H. & Su M. C. and Li S. Y. (2010). A Preliminary Study of Ecological Risk Assessment of Polycyclic aromatic hydrocarbons in Hoping Harbor, Taiwan. 5th International Conference on Environmental Science and Technology, July 12-16, 2010, Hilton Houston North Hotel, Houston, USA.
- Liu, L. Y., Wang, J. Z., Wei, G. L., Guan, Y. F., & Zeng, E. Y. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. *Environmental pollution*, 167, 155-162.
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental management*, 19(1), 81-97.
- Mansoori, G. A., De Araujo, P. L. B., & De Araujo, E. S. (2012). *Diamondoid*

molecules: with applications in biomedicine, materials science, nanotechnology & petroleum science: World Scientific.

- Orecchio, S. (2010). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine)(Italy) located in front of a plant for the production of cement. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 358-368.
- Stout, S. A., Uhler, A. D., & McCarthy, K. J. (2001). A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates. *Environmental Forensics*, 2(1), 87-98.
- Stout, S. A., Uhler, A. D., & McCarthy, K. J. (2005). Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes. *Environmental Forensics*, 6(3), 241-251.
- Wang, H. S., Cheng, Z., Liang, P., Shao, D. D., Kang, Y., Wu, S. C., Wong, C. K., & Wong, M. H. (2010). Characterization of PAHs in surface sediments of aquaculture farms around the Pearl River Delta. *Ecotoxicology and environmental safety*, 73(5), 900-906.
- Wang, Z., Fingas, M., & Sergy, G. (1994). Study of 22-year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environmental science & technology*, 28(9), 1733-1746.
- Wang, Z., Yang, C., Fingas, M., Hollebone, B., Peng, X., Hansen, A. B., & Christensen, J. H. (2005). Characterization, weathering, and application of sesquiterpanes to source identification of spilled lighter petroleum products. *Environmental science & technology*, 39(22), 8700-8707.
- Weinstein, J. E., Crawford, K. D., Garner, T. R., & Flemming, A. J. (2010). Screening-level ecological and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater detention pond sediments of Coastal South Carolina, USA. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 906-916.
- Wisconsin EPA. (2003). Consensus-Based Sediment Quality Guidelines (CBSQG). Recommendations for Use & Application Interim Guidance. Department of natural resources Board, Wisconsin. WT-732-2003.
- Yang, C., Wang, Z., Hollebone, B., Brown, C., Landriault, M., Fieldhouse, B., & Yang, Z. (2012). Application of light petroleum biomarkers for forensic

- characterization and source identification of spilled light refined oils. *Environmental Forensics*, 13(4), 298-311.
- Yang, C., Wang, Z., Hollebone, B., Peng, X., Fingas, M., & Landriault, M. (2006). GC/MS quantitation of diamondoid compounds in crude oils and petroleum products. *Environmental Forensics*, 7(4), 377-390.
- Yang, C., Wang, Z., Hollebone, B. P., Brown, C. E., & Landriault, M. (2009). Characteristics of bicyclic sesquiterpanes in crude oils and petroleum products. *Journal of Chromatography A*, 1216(20), 4475-4484.
- 蘇銘千、吳海音及高年信「和平工業區專用港陸域及海域生態環境監測與管理計畫期末報告」，(2008 - 2010)。
- 黃東緯、高年信、蘇銘千，2009。東部海岸主要三大港口水體與底泥中多環芳香烴化合物(PAHs)之研究。2009 環境規劃與管理研討會，2009 年 11 月 6~7 日，雲林，台灣。
- 莊宏仁「花蓮港與成功港水體及底泥油品有機物污染分佈之研究」，碩士論文，崑山科技大學環境工程研究所，(2008)。
- 張書榮，「港區底泥內多環芳香烴(PAHs)生態風險評估探討」碩士論文，崑山科技大學環境工程研究所，(2012)。
- 高年信、蘇銘千「北埔油庫污染場址風險評估準則之規劃期末報告」，台灣中油公司東區營業處，(2013)。
- 行政院環境保護署環境檢驗所，「海域油污染生物指標檢測技術建立(2/2)計畫」，期末報告，2010。
- 環保署「地下儲槽系統網路申報資料查核、諮詢及勾稽計畫」，期末報告，2013。
- 張駿之，「油品中高分子量生物指標之判定和純化技術之研究」碩士論文，東華大學自然資源與環境學系，(2016)。

附錄

一、 CG4 樣本以不同淨化程序後分析定量之 Terpanes 濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

附表 1-1 CG4樣本以F1淨化程序後以17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μ g/Kg)

	TR19	TR20	TR21	TR22	TR23	TR24	TR25A	TR25B	TET24	TR26A	TR26B	TR28A
F1-20g-1	8381	17426	27971	46234	267702	102653	74303	0	531208	0	47075	103699
F1-20g-2	6283	15065	24778	40352	231574	87444	105247	0	456911	0	40925	92435
F1-20g-3	6207	14351	24483	41459	237858	90251	102652	0	453989	0	41981	90418
F1-35g-1	7314	16454	27955	46297	256422	100910	109567	0	520817	0	45787	103813
F1-35g-2	6360	15582	25507	42611	245145	92510	105341	0	466442	0	47016	94602
F1-35g-3	6540	13406	22859	37212	217635	82906	92362	0	421386	0	36898	90033
F1-35g-4	6083	13643	22645	37001	213795	84076	91577	0	413998	0	39361	86385
F1-35g-5	6633	14349	24259	38802	225341	86761	97135	0	447257	0	43925	89904
F1-35g-6	6800	14198	24213	40617	227242	87440	95475	0	450125	0	40971	88871
F1-35g-7	6681	14858	23848	39030	225685	84460	96242	0	432598	0	40045	87732
F1-35g-8	7087	15118	25423	41124	234980	88991	101916	0	487429	0	50251	89898
	TR28B	TR29A	TR29B	Ts	Tm	TR30A	TR30B	H29	C29Ts	M29	H30	NOR30H
F1-20g-1	119087	52808	123362	650330	597954	242887	46306	2082458	437699	87241	1315394	121185
F1-20g-2	103846	46577	116240	555052	508197	207700	44657	1826995	374661	84017	1138479	105845
F1-20g-3	99921	45933	117958	556060	519502	208622	45090	1827710	365333	78451	1146392	94853
F1-35g-1	112088	47525	129379	612722	56824	220898	45791	1982751	415799	89906	1253273	111915
F1-35g-2	104926	43376	106365	572026	507148	207219	41862	1834022	381912	83402	1328151	226716
F1-35g-3	111331	40755	105308	506125	506108	193492	35356	1620784	339509	72474	1036170	97293
F1-35g-4	94809	44478	105930	518362	479679	203835	42854	1770718	371092	82683	1332081	223768
F1-35g-5	99572	47098	111186	568779	597349	222624	42355	1929092	411507	82226	1481932	266391
F1-35g-6	101471	49550	119296	575408	550145	217489	43083	1959060	398606	80844	1457676	267368
F1-35g-7	97413	45141	109377	551474	569692	204197	43192	1862715	382730	79948	1439723	241585
F1-35g-8	105149	50898	118353	586273	582118	220633	43837	1940458	391093	89672	1252548	111711

附表 1-2 CG4樣本以F1淨化程序後以17β(H),21α(H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μg/Kg)

	αα30	M30	H31S	H31R	GAM	ββ30	H32S	H32R	H33S	H33R	H34S	H34R
F1-20g-1	82110	104801	742658	551658	130234	56446	366115	227659	183735	109621	76311	44439
F1-20g-2	70953	83396	646648	486302	110806	48889	321962	202785	163847	94718	71161	41334
F1-20g-3	70851	88705	654281	488210	110144	47347	315647	211069	164300	98065	70861	43722
F1-35g-1	78120	93035	710803	535991	118603	53697	340882	218262	183097	105213	74021	42586
F1-35g-2	71670	86822	655239	490145	126193	47592	316659	207348	164853	96675	69576	37336
F1-35g-3	65250	76564	573591	445976	104424	43949	282984	180648	143700	83139	57046	36903
F1-35g-4	77238	92603	693546	519674	122733	54971	354263	223292	192573	111530	90950	56337
F1-35g-5	82095	100354	756694	574584	140514	59867	375505	251656	211023	125750	95076	62894
F1-35g-6	81826	97948	747363	571552	130099	59805	377599	246642	208260	128882	97901	58772
F1-35g-7	80494	137504	733180	549381	133528	53159	365087	232812	199518	118308	92580	54617
F1-35g-8	82311	97571	740712	552158	126857	58565	367836	235769	193413	113776	84158	51450
F1-20g-1	H35S	H35R	ΣTerpanes									
F1-20g-2	51603	26867	9857619									
F1-20g-3	45973	23433	8625488									
F1-35g-1	50882	24610	8648169									
F1-35g-2	56173	3183	8927872									
F1-35g-3	50379	22987	9021712									
F1-35g-4	34265	21474	7835854									
F1-35g-5	67887	38695	8975145									
F1-35g-6	71151	43950	9885591									
F1-35g-7	66469	38617	9807684									
F1-35g-8	66311	35577	9530419									
	66598	30902	9437035									

附表 2-1 CG4樣本以F1淨化程序後以17 β (H),21 α (H)-(22R)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)

	TR19	TR20	TR21	TR22	TR23	TR24	TR25A	TR25B	TET24	TR26A	TR26B
F1-20g-1	6992	14540	23339	38576	223362	85651	61996	0	443224	0	39278
F1-20g-2	5796	13899	22859	37227	213637	80671	97095	0	421520	0	37755
F1-20g-3	5592	12929	22056	37349	214280	81305	92476	0	408987	0	37820
F1-35g-1	7442	16742	28444	47107	260909	102676	111485	0	529932	0	46588
F1-35g-2	5875	14393	23560	39359	226439	85451	97303	0	430850	0	43428
F1-35g-3	6095	12496	21306	34684	202850	77274	86087	0	392760	0	34392
F1-35g-4	5522	12383	20554	33585	194055	76313	83121	0	375773	0	35727
F1-35g-5	6216	13446	22732	36360	211158	81300	91022	0	419107	0	41160
F1-35g-6	5516	11517	19641	32947	184331	70928	77446	0	365126	0	33234
F1-35g-7	6440	14321	22986	37620	217528	81408	92763	0	416962	0	38598
F1-35g-8	7183	15322	25766	41679	238151	90192	103292	0	494006	0	50930
	TR28A	TR28B	TR29A	TR29B	Ts	Tm	TR30A	TR30B	H29	C29Ts	M29
F1-20g-1	86523	99363	44061	102929	542616	498915	202658	38637	1737541	365203	72792
F1-20g-2	85275	95803	42969	107237	512060	468834	191612	41198	1685483	345641	77509
F1-20g-3	81455	90016	41380	106265	500940	468006	187942	40621	1646537	329119	70674
F1-35g-1	105629	114050	48357	131643	623445	57819	224764	46592	2017450	423076	91479
F1-35g-2	87384	96920	40066	98249	528378	468450	191407	38668	1694078	352771	77038
F1-35g-3	83916	103768	37986	98154	471742	471726	180347	32954	1510676	316445	67550
F1-35g-4	78409	86055	40371	96149	470501	435389	185015	38897	1607224	336829	75048
F1-35g-5	84246	93305	44134	104188	532980	559752	208612	39689	1807676	385607	77051
F1-35g-6	72089	82310	40193	96768	466751	446259	176419	34948	1589121	323335	65578
F1-35g-7	84561	93892	43509	105424	531542	549101	196817	41631	1795389	368896	77058
F1-35g-8	91111	106568	51585	119950	594184	589973	223610	44428	1966644	396371	90883

附表 2-2 CG4樣本以F1淨化程序後以17 β (H),21 α (H)-(22R)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)

	H30	NOR30H	$\alpha\alpha$ 30	M30	H31S	H31R	GAM	$\beta\beta$ 30	H32S	H32R	H33S
F1-20g-1	1097525	101113	68510	87443	619651	460287	108664	47097	305476	189952	153303
F1-20g-2	1050297	97647	65458	76936	596561	448635	102224	45102	297024	187078	151156
F1-20g-3	1032754	85451	63828	79912	589425	439816	99226	42654	284359	190147	148013
F1-35g-1	1275206	113874	79487	94663	723242	545371	120679	54637	346847	222081	186301
F1-35g-2	1226808	209417	66201	80197	605241	452745	116564	43961	292496	191527	152274
F1-35g-3	965778	90683	60817	71363	534624	415679	97330	40963	263759	168375	133938
F1-35g-4	1209087	203107	70107	84053	629509	471692	111401	49895	321553	202675	174792
F1-35g-5	1388659	249625	76928	94037	709068	538420	131670	56099	351871	235817	197741
F1-35g-6	1182416	216880	66375	79452	606235	463623	105532	48512	306295	200067	168933
F1-35g-7	1387685	232853	77585	132534	706680	529524	128701	51237	351891	224397	192306
F1-35g-8	1269451	113219	83422	98888	750707	559609	128569	59355	372800	238950	196023
	H33R	H34S	H34R	H35S	H35R	Σ Terpanes					
F1-20g-1	91465	63672	37078	43056	22417	8224901					
F1-20g-2	87382	65649	38133	42412	21618	7957392					
F1-20g-3	88345	63837	39388	45838	22171	7790909					
F1-35g-1	107054	75316	43331	57157	3239	9084113					
F1-35g-2	89299	64267	34487	46535	21233	8333318					
F1-35g-3	77491	53170	34396	31937	20015	7303526					
F1-35g-4	101232	82552	51136	61619	35122	8146453					
F1-35g-5	117836	89092	58935	66673	41184	9263395					
F1-35g-6	104544	79414	47674	53917	31325	7955652					
F1-35g-7	114032	89234	52643	63914	34291	9185952					
F1-35g-8	115311	85294	52144	67497	31319	9564385					

附表 3-1 CG4樣本以F3淨化程序後以17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μ g/Kg)

	TR19	TR20	TR21	TR22	TR23	TR24	TR25A	TR25B	TET24	TR26A	TR26B
F3-20g-1	8291	27800	35349	50824	302140	115109	116047	0	527142	0	46915
F3-20g-2	8751	29754	34845	53248	297998	118055	133390	0	624233	0	55485
F3-20g-3	9723	32355	36305	52796	305117	121386	135379	0	590505	0	50745
F3-35g-1	9511	28268	36067	52298	299277	118256	123453	0	590588	0	52703
F3-35g-2	10066	27523	38823	57201	319579	120026	142302	0	602207	0	52529
F3-35g-3	10018	31105	39035	57513	322491	125788	142732	0	621841	0	54550
F3-35g-4	10111	28593	36259	52128	309648	117083	135871	0	617550	0	52178
F3-35g-5	9595	27069	34636	51733	294597	110816	130684	0	587290	0	49810
F3-35g-6	8994	24934	32282	50643	293899	110395	120215	0	568324	0	46441
	TR28A	TR28B	TR29A	TR29B	Ts	Tm	TR30A	TR30B	H29	C29Ts	M29
F3-20g-1	105191	105191	57731	123229	608925	532628	223878	41535	1769870	371698	77101
F3-20g-2	118970	118970	55899	132517	681103	655547	245817	47329	2099190	434487	92379
F3-20g-3	112168	112168	58225	150067	700746	752091	260493	50130	2149554	448966	88976
F3-35g-1	111953	127844	56543	129543	684250	637644	254320	53065	2115457	451657	94568
F3-35g-2	122623	142436	58402	143700	719805	684754	273700	50169	2222627	462772	92794
F3-35g-3	117373	142331	60340	155761	738026	676448	268185	56592	2292936	458742	91732
F3-35g-4	117530	134894	55697	154227	719320	651985	263864	51292	2279962	463225	98890
F3-35g-5	115187	133174	56271	138469	685194	697076	246069	51569	2155822	465534	93299
F3-35g-6	109773	125105	55456	134072	652783	593174	263996	49593	2029007	405357	91162

附表 3-2 CG4樣本以F3淨化程序後以17β(H),21α(H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μg/Kg)

	H30	NOR30H	αα30	M30	H31S	H31R					
F3-20g-1	1249798	211669	64963	76631	574254	419708	GAM	ββ30	H32S	H32R	H33S
F3-20g-2	1275455	103855	78763	90933	699776	525972	91587	39841	251680	161493	119392
F3-20g-3	1542257	280635	85393	95755	729668	548871	101741	54224	332528	211930	167746
F3-35g-1	1574525	283429	68837	99853	754178	566836	125267	53132	343975	222321	173516
F3-35g-2	1383440	130591	84735	110858	761667	577826	137234	55100	356450	230059	187203
F3-35g-3	1434878	124392	92924	109940	808034	608678	138350	57722	365811	226838	181195
F3-35g-4	1425300	131645	72339	115322	804745	593900	128927	58410	387247	250818	200201
F3-35g-5	1344626	120015	87620	105068	745554	559026	137528	58113	389483	247029	207418
F3-35g-6	1471594	264353	75030	91206	701081	516607	137979	54531	359115	225338	188361
							119353	51897	337216	205530	160464
	H33R	H34S	H34R	H35S	H35R	ΣTerpanes					
F3-20g-1	68916	33212	24698	21148	21080	8676663					
F3-20g-2	97451	57820	38394	41264	33794	9949616					
F3-20g-3	99646	61339	38695	39752	34589	10692709					
F3-35g-1	110097	66286	46391	40264	23891	10627897					
F3-35g-2	104950	64137	40876	40469	25698	10639198					
F3-35g-3	116951	66713	46909	50102	25448	10974109					
F3-35g-4	120797	70689	45527	47820	29287	10847249					
F3-35g-5	107059	67216	43350	47184	22349	10348283					
F3-35g-6	95497	60500	42244	37956	18129	10014264					

附表 4-1 CG4樣本以F3淨化程序後以17β(H),21α(H)-(22R)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (µg/Kg)

	TR19	TR20	TR21	TR22	TR23	TR24	TR25A	TR25B	TET24	TR26A	TR26B	TR28A
F3-20g-1	8142	27299	34713	49910	296702	113038	113958	0	517656	0	46070	103298
F3-20g-2	8157	27736	32481	49636	277784	110047	124342	0	581890	0	51722	110900
F3-20g-3	8592	28591	32081	46653	269615	107262	119627	0	521797	0	44841	99117
F3-35g-1	10189	30283	38637	56024	320600	126681	132249	0	632668	0	56458	119930
F3-35g-2	8499	23237	32777	48293	269812	101334	120141	0	508427	0	44349	103527
F3-35g-3	9852	30589	38387	56558	317140	123700	140364	0	611522	0	53644	115425
F3-35g-4	8052	22770	28875	41512	246587	93239	108200	0	491785	0	41552	93595
F3-35g-5	11005	31048	39727	59337	337894	127103	149890	0	673606	0	57130	132116
F3-35g-6	9329	25862	33483	52527	304832	114502	124688	0	589466	0	48168	113857

	TR28B	TR29A	TR29B	Ts	Tm	TR30A	TR30B	H29	C29Ts	M29	H30	NOR30H
F3-20g-1	103298	56692	121012	597967	523043	219849	40787	1738021	365009	75713	1227307	207860
F3-20g-2	110900	52108	123529	634902	611080	229143	44119	1956797	405015	86112	1188938	96810
F3-20g-3	99117	51451	132605	619211	664581	230184	44297	1899442	396726	78623	1362807	247982
F3-35g-1	136952	60572	138773	733003	683076	272440	56846	2266183	483838	101306	1686710	303623
F3-35g-2	120254	49308	121322	607711	578119	231077	42356	1876502	390705	78344	1168000	110254
F3-35g-3	139969	59339	153177	725780	665224	263735	55653	2254890	451130	90210	1411069	122328
F3-35g-4	107422	44354	122819	572829	519207	210128	40846	1815643	368888	78751	1135035	104835
F3-35g-5	152747	64542	158820	785899	799527	282234	59148	2472668	533955	107012	1542249	137654
F3-35g-6	129759	57519	139059	677066	615240	273817	51438	2104487	420437	94553	1526337	274187

附表 4-2 CG4樣本以F3淨化程序後以17 β (H),21 α (H)-(22R)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)

	$\alpha\alpha 30$	M30	H31S	H31R	GAM	$\beta\beta 30$	H32S	H32R	H33S	H33R	H34S	H34R
F3-20g-1	63794	75252	563920	412156	89939	39124	247151	158586	117244	67676	32614	24254
F3-20g-2	73420	84764	652309	490294	94840	50546	309972	197555	156368	90841	53898	35789
F3-20g-3	75457	84614	644768	485007	110692	46949	303951	196453	153326	88052	54202	34193
F3-35g-1	73742	106968	807913	607223	147012	59025	381847	246451	200541	117941	71009	49696
F3-35g-2	71539	93594	643054	487843	116805	48733	308844	191513	152978	88606	54149	34510
F3-35g-3	91382	108115	794627	598579	126788	57441	380821	246657	196879	115010	65606	46130
F3-35g-4	57607	91837	640857	472951	109520	46278	310164	196721	165177	96197	56293	36255
F3-35g-5	100497	120510	855130	641188	158259	62546	411895	258456	216045	122794	77095	49721
F3-35g-6	77821	94599	727161	535825	123793	53827	349760	213175	166433	99050	62750	43815

	H35S	H35R	Σ Terpanes
F3-20g-1	20767	20700	8520521
F3-20g-2	38465	31502	9274710
F3-20g-3	35127	30564	9448554
F3-35g-1	43133	25594	11385135
F3-35g-2	34167	21696	8982379
F3-35g-3	49271	25025	10792016
F3-35g-4	38081	23323	8638183
F3-35g-5	54118	25633	11869198
F3-35g-6	39368	18803	10386795

附錄

二、 CG4 樣本以不同淨化程序後分析定量之 Steranes 濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

附表 5-1 CG4樣本以F3淨化程序後以17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Sterane濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)

	S21	S22	DIA27S	DIA27R	DIA27S2	DIA27R2	C27S	C27 $\beta\beta$ R	C27 $\beta\beta$ S	C27R	C28 $\beta\beta$ R	C28 $\beta\beta$ S	C28R
F3-20g-1	94470	61968	49692	29579	18438	13633	70125	313873	261334	153393	135744	138529	70283
F3-20g-2	89327	59073	50557	30941	16206	14618	72799	300912	244559	153866	131584	131847	75017
F3-35g-1	107984	73421	60024	34506	17155	16784	89584	370385	302839	189137	147280	156545	85954
F3-35g-2	121363	78863	71276	39495	23807	20819	92361	395544	318488	221889	170061	169460	76387
	C29S	C29 $\beta\beta$ R	C29 $\beta\beta$ S	C29R	Σ Steranes								
F3-20g-1	130990	346073	282787	88705	2259616								
F3-20g-2	125492	333030	268161	78249	2176239								
F3-35g-1	138828	393996	320858	101173	2606455								
F3-35g-2	178261	433541	345044	105025	2861683								

附錄

三、 環境樣本分析定量之 Terpane 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

附表 6-1 環境樣本以17β(H),21α(H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μg/Kg)

	TR19	TR20	TR21	TR22	TR23	TR24	TR25A	TR25B	TET24	TR26A	TR26B	TR28A	TR28B
A1	248	6780	885	404	1303	578	429	0	1878	0	156	288	407
A2	504	9312	1467	622	2240	1015	746	0	3169	0	280	607	742
A3	320	9874	1164	521	1751	730	585	0	2552	0	208	353	573
A4	675	13712	2257	933	3216	1549	1170	0	4783	0	387	869	1169
A5	317	10774	1335	549	1716	694	526	0	2706	0	201	403	601
B1	88	69	18	0	32	17	0	0	0	0	0	0	0
B2	126	340	223	127	441	172	77	0	199	0	12	12	0
B3	188	109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C1	127	1230	188	94	346	153	0	0	80	0	0	0	0
C3	25	330	55	20	60	19	0	0	10	0	0	0	0
C4	20	317	39	19	66	18	0	0	9	0	0	0	0
C5	26	357	49	21	63	19	0	0	15	0	0	0	0
D1	0	38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D2	0	61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HLE2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MLR1	0	0	0	0	9	0	0	0	26	0	0	0	5
MLR2	0	0	28	0	133	67	53	0	123	0	0	39	36
MLR3	0	0	28	20	126	76	28	0	79	0	0	36	22
HL1	680	0	2145	1025	3729	2364	1853	0	2684	0	565	696	871
HL2	231	0	746	410	1454	943	802	0	1004	0	202	218	243
MLR1P	0	96	49	0	116	102	35	0	80	0	0	49	0
MLR2P	0	0	68	27	204	149	83	0	181	0	26	45	71
MLR3P	0	0	83	29	224	152	110	0	211	0	37	79	47
A1P	1110	16904	2227	1051	4398	1829	1440	0	6371	0	458	835	1230

附表 6-2環境樣本以17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μg/Kg)

	TR29A	TR29B	Ts	Tm	TR30A	TR30B	H29	C29Ts	M29	H30	NOR30H	$\alpha\alpha$ 30	M30
A1	198	482	1923	3942	1597	171	14375	1585	1015	10334	1062	442	889
A2	315	921	3370	6634	2671	241	23750	2791	1577	18531	1786	997	1876
A3	245	571	2485	5127	2000	230	18904	1967	1300	13282	1395	567	1100
A4	560	1384	5297	10082	4151	315	35933	4090	2257	28146	2561	1564	2940
A5	251	503	3015	5508	2089	280	19534	2572	1424	14001	1332	690	1257
B1	0	0	0	0	0	0	15	0	0	38	0	0	0
B2	0	0	65	78	33	0	200	13	0	133	0	31	31
B3	0	0	0	0	0	0	26	17	0	37	0	5	0
C1	0	0	53	0	0	0	177	0	0	140	0	33	0
C3	0	0	0	0	0	0	13	0	0	16	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0	18	0	0	16	0	0	0
C5	0	0	0	0	0	0	20	0	0	27	0	0	0
D1	0	0	0	0	0	0	38	0	0	83	0	0	0
D2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27	0	0	0
HLE2	0	0	0	0	0	0	23	0	0	0	0	21	0
MLR1	0	6	66	66	25	0	298	74	18	231	5	11	12
MLR2	0	25	369	297	97	0	1262	307	65	1075	59	81	63
MLR3	0	30	253	208	73	0	930	220	37	770	45	28	81
HL1	472	900	4609	3776	2025	419	17137	3908	939	14361	2700	787	3482
HL2	240	426	1624	1261	667	136	5751	1405	1418	4863	975	243	1768
MLR1P	0	0	207	171	80	0	801	204	42	801	11	29	48
MLR2P	24	26	383	439	146	32	1700	321	76	1314	57	83	153
MLR3P	0	43	462	418	164	23	1791	381	103	1439	33	55	106
A1P	824	1415	5571	11568	4394	434	39822	4158	2498	29519	5050	962	2027

附表 6-3環境樣本以17β(H),21α(H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Terpane濃度 (μg/Kg)

	H31S	H31R	GAM	ββ30	H32S	H32R	H33S	H33R	H34S	H34R	H35S	H35R	ΣTerpanes
A1	6363	5078	2194	537	3570	2520	2331	1413	1610	952	1438	1375	80752
A2	10823	8518	3842	851	6040	4117	3843	2478	2911	1533	2273	2021	135415
A3	8182	6374	2827	687	4412	3083	2869	1719	2191	1094	1876	1520	104638
A4	16031	12567	5301	1396	8838	5897	5589	3567	2499	2072	1904	1236	196895
A5	8369	6503	1827	644	4449	2963	2623	1650	1694	1002	1385	853	106236
B1	23	27	0	0	12	0	17	0	0	0	0	0	356
B2	44	35	0	40	20	0	0	0	0	0	0	0	2455
B3	8	18	0	0	21	0	0	0	0	0	0	16	446
C1	107	80	0	0	0	0	26	0	11	0	0	0	2844
C3	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	4	556
C4	11	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	544
C5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	597
D1	31	42	6	0	0	8	12	8	10	6	0	0	281
D2	7	7	8	0	8	15	0	0	8	0	0	6	146
HLE2	10	30	10	16	0	0	0	22	0	28	0	0	159
MLR1	129	81	23	4	70	49	61	26	13	6	0	16	1330
MLR2	556	395	87	26	242	150	149	69	32	0	0	0	5887
MLR3	406	309	67	51	183	128	141	77	34	0	0	0	4486
HL1	7580	5528	1805	5505	3809	2333	2057	1186	594	493	437	0	103455
HL2	2419	1723	665	158	1290	754	637	338	282	151	175	0	35621
MLR1P	368	284	19	0	150	117	68	66	48	0	0	23	4064
MLR2P	652	470	141	35	311	193	174	85	0	15	0	64	7748
MLR3P	693	477	141	65	339	197	186	112	9	0	0	0	8211
A1P	14033	10452	2946	1007	6795	4441	3894	2125	1563	1165	196	676	195388

附錄

四、 環境樣本分析定量之 Sterane 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

附表 7-1 環境樣本以17 β (H),21 α (H)-(22S)-Pentakishomohopane定量之Sterane濃度 (μg/Kg)

	S21	S22	DIA27S	DIA27R	DIA27S2	DIA27R2	C27S	C27 $\beta\beta$ R	C27 $\beta\beta$ S	C27R	C28 $\beta\beta$ R	C28 $\beta\beta$ S	C28R
A1	792	322	641	316	0	214	1298	1001	820	673	605	584	1599
A2	1301	543	1049	668	155	320	2307	1696	1367	863	1042	998	2727
A3	962	381	734	418	0	252	1696	1246	1007	587	711	704	1811
A4	2068	878	1741	1026	150	496	3793	2711	2212	1316	1676	1617	4764
A5	1174	496	895	459	0	255	1645	1342	1095	768	774	791	1710
B1	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B2	229	62	0	0	0	0	0	25	20	0	7	7	0
B3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C1	211	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	35	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4	29	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5	40	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HLE2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MLR1	0	0	0	0	0	0	15	11	0	10	9	10	0
MLR2	26	10	44	0	0	0	106	94	69	37	51	56	26
MLR3	25	7	0	0	0	0	0	57	43	19	26	35	0
HL1	1013	424	879	595	0	323	1501	1003	649	0	698	768	1544
HL2	357	162	302	133	0	117	587	340	203	69	227	260	556
MLR1P	21	0	0	0	0	0	50	57	41	23	39	45	80
MLR2P	55	25	87	0	0	0	151	138	108	63	74	81	214
MLR3P	57	22	86	0	0	0	182	150	109	60	81	95	236
A1P	2485	1047	1793	1071	0	412	3829	2879	2243	1278	1561	1436	3408

附表 7-2 環境樣本以 $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})-(22\text{S})$ -Pentakishomohopane定量之Sterane濃度 ($\mu\text{g/Kg}$)

	C29S	C29 $\beta\beta$ R	C29 $\beta\beta$ S	C29R	Σ Steranes
A1	483	1294	1122	362	12125
A2	925	2241	1949	853	21003
A3	575	1581	1375	455	14495
A4	1554	3757	3124	1440	34322
A5	653	1716	1544	619	15935
B1	0	0	0	0	16
B2	0	14	12	0	377
B3	0	0	0	0	0
C1	0	0	0	0	251
C3	0	0	0	0	41
C4	0	0	0	0	34
C5	0	0	0	0	47
D1	0	0	0	0	0
D2	0	0	0	0	0
HLE2	0	0	0	0	0
MLR1	9	29	24	10	128
MLR2	54	139	111	33	857
MLR3	27	88	78	16	423
HL1	741	1846	1576	280	13841
HL2	258	674	604	106	4956
MLR1P	32	92	79	17	575
MLR2P	41	188	166	53	1443
MLR3P	77	171	175	49	1550
A1P	1220	3296	2986	782	31726

附錄

五、 環境樣本分析定量之 Bicyclic Sesquiterpanes 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

附表 8-1 環境樣本以Acenaphthene-d10定量之Bicyclic Sesquiterpanes濃度 (µg/Kg)

	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10	ΣBSs
A1	0	0	89	54	358	140	157	0	117	211	1127
A2	0	0	91	54	336	142	147	0	138	206	1114
A3	18	0	100	58	261	82	103	0	37	203	864
A4	0	0	127	71	386	204	194	35	48	333	1400
A5	0	0	58	32	212	36	111	0	50	174	674
B1	85	34	415	342	910	4905	288	360	102	1960	9401
B2	333	117	1206	874	2555	5108	604	878	234	3953	15863
B3	74	4	528	424	1124	863	547	433	130	2342	6467
C1	42	23	192	155	416	203	191	115	35	540	1912
C2	24	14	150	116	252	151	145	89	30	446	1418
D1	10	5	11	6	42	0	11	7	3	48	143
D2	4	0	2	0	18	3	0	1	2	13	44
D3	2	0	0	0	5	1	0	0	2	3	14
D4	5	0	4	3	19	6	3	3	6	25	74
HLE1	2	0	2	0	11	0	0	0	4	3	21
HLE2	3	0	1	0	9	0	0	0	3	3	20
MLR1	13	0	11	10	45	10	0	0	7	28	123
MLR2	7	0	9	5	28	6	4	0	21	26	105
MLR3	5	0	6	3	30	5	0	0	22	19	90
MLR1P	58	19	48	42	148	31	48	19	18	89	520
MLR2P	79	26	67	63	215	43	60	27	30	131	742
MLR3P	82	27	66	62	210	42	60	24	30	128	730
A1P	63	13	132	96	335	143	150	32	19	276	1260

附錄

六、 環境樣本分析定量之 Admantanes 濃度($\mu\text{g/Kg}$)原始數據表

附表 9-1 環境樣本以Acenaphthene-d10定量之Admantanes濃度 (µg/Kg)

	A	1-MA	1,3-DMA	1,3,5-TMA	1,3,5,7-TeMA	2-MA	1,4-DMA, cis	1,4-DMA, trans	1,3,6-TMA	1,2-DMA
A1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.63	0.00	0.00	5.77
A2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.70	0.00	0.00	1.88
A3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.49	0.00	0.00	5.81
A4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.72	0.00	0.00	6.72
A5	0.00	0.00	1.72	0.00	0.00	0.00	13.08	0.00	1.47	9.23
B1	0.00	2.18	2.83	0.84	0.00	0.86	2.64	1.12	1.13	1.46
B2	0.00	1.33	2.04	0.56	0.00	0.00	2.21	0.91	1.46	1.74
B3	0.00	0.63	1.21	0.00	0.00	0.00	2.85	0.50	0.79	0.89
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.32	0.00	0.00	0.28
C2	0.00	28.61	4.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	19.77	0.67	0.50	0.00	1.18	9.22	1.66	3.18	2.00
C4	0.00	33.24	1.43	1.12	0.00	2.49	7.68	1.78	3.79	2.07
C5	0.00	41.24	0.78	0.53	0.00	2.80	7.15	1.06	2.89	1.36
D1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00
D2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00
D3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
D4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00
HLE1	0.00	15.67	2.33	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00
HLE2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00
MLR1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MLR2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MLR3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MLR1P	0.00	2.09	2.97	0.48	0.00	6.83	4.35	2.93	1.68	4.11
MLR2P	0.00	4.85	3.90	0.76	0.00	9.13	6.91	5.10	2.76	6.48
MLR3P	0.00	5.79	3.75	0.76	0.00	10.19	5.76	4.31	2.47	5.64
A1P	0.00	4.73	3.71	0.00	0.00	3.90	13.51	4.62	2.66	6.05

附表 9-2 環境樣本以Acenaphthene-d10定量之Admantanes濃度 (µg/Kg)

	1,3,4-TMA, cis	1,3,4-TMA, trans	1,2,5,7-TeMA	1-EA	1-E-3-MA	1-E-3,5-DMA	2-EA	ΣAdmantanes
A1	1.62	3.38	0.00	2.72	2.72	0.00	4.31	30.16
A2	1.94	3.33	0.00	1.53	2.63	0.00	3.44	24.45
A3	1.40	3.21	0.00	2.48	2.51	0.00	3.86	27.77
A4	2.22	3.77	0.00	1.61	2.75	0.00	3.86	33.65
A5	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.74	28.61
B1	1.72	1.34	2.36	1.96	3.64	3.80	3.94	31.84
B2	2.63	2.14	4.75	2.10	6.02	3.07	3.92	34.88
B3	1.47	1.00	1.78	1.37	2.98	3.92	3.05	22.44
C1	0.35	0.05	0.36	0.65	0.58	0.86	1.20	5.64
C2	0.16	0.20	0.15	0.46	0.28	0.69	0.54	36.11
C3	2.08	2.25	2.72	0.25	4.41	3.27	5.43	58.59
C4	2.79	2.87	2.64	0.51	4.36	3.91	8.03	78.70
C5	2.12	2.21	2.56	0.28	3.30	3.69	7.61	79.56
D1	0.00	0.00	0.00	0.89	0.23	0.22	1.07	3.26
D2	0.00	2.43	0.00	0.41	0.00	0.00	0.59	3.71
D3	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.45
D4	0.00	0.00	0.00	0.59	0.20	0.00	0.68	1.91
HLE1	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.35	18.88
HLE2	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.10	0.32	0.78
MLR1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MLR2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MLR3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MLR1P	2.23	2.82	1.16	4.40	4.39	2.89	5.50	48.83
MLR2P	3.54	4.69	2.10	6.01	7.41	4.43	7.79	75.86
MLR3P	3.25	4.28	1.87	5.34	6.55	4.15	8.94	73.04
A1P	3.59	6.08	2.30	5.23	8.26	0.00	8.75	73.39