

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效

應影響之研究

期末報告

主 辦 單 位：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位： 崑山科技大學／環境工程系所

計 畫 主 持 人： 吳庭年教授

計 畫 執 行 期 間： 100年11月26日起至

101年11月25日

中 華 民 國 101年10 月 印製

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要(簡要版)

〔 期末報告 〕

- 一、中文計畫名稱：以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究
- 二、英文計畫名稱：The study on characteristic spectrums of domestic petroleum products through laser-induced fluorescence system and their influence by weather effects
- 三、計畫編號：
- 四、執行單位：崑山科技大學/環境工程系
- 五、計畫主持人(包括共同主持人)：吳庭年
- 六、執行開始時間：民國 100 年 11 月 26 日
- 七、執行結束時間：民國 101 年 11 月 25 日
- 八、報告完成時間：民國 101 年 10 月 24 日
- 九、報告總頁數：125 頁(本文)+ 2 頁(附件)
- 十、使用語文：中文
- 十一、報告電子檔名稱：雷射激發螢光油品特性光譜
- 十二、報告電子檔格式：WORD
- 十三、中文摘要關鍵詞：雷射誘發螢光、光譜、石油、風化效應
- 十四、英文摘要關鍵詞：laser-induced fluorescence (LIF), petroleum spectrum, weather effect
- 十五、中文摘要(簡易版)：

自土污法公布施行後，環保署土污基管會的執行政策首先著重於調查地下環境之污染，經數年調查下來，已累計公告列管「加油站類」污染場址共 83 座，土壤及地下水均超過管制標準者有 50 處，僅地下水超過標準者有 18 處，僅土壤超過土壤污染管制標準者有 15 處。土壤污染項目則以總石油碳氫化合物(TPH)最普遍，苯、甲苯、乙苯次之；地下水污染項目則以苯最常見。

傳統調查多採分階段作業，從土壤氣體、土壤採樣、簡易井地下水採樣、監測井設置與地下水採樣檢測分析等，係屬於較剛性的定義採樣位置與數量，且由現場採樣至實驗室檢測結果取得，通常需等待數週的時間；因此，需要多階段的現場調查與採樣才能達成調查之目的。近年來新進檢測技術的發展已可提升場址評估的效率，美國環保署並將快速場址調查與評估技術更進一步推展到所謂的三合系統(Triad System)。三合系統是依環境整治效益決策所發展的系統，除了原快速場址評估的系統性規劃(Systematic Planning) 與現場測量技術(On Site Measurement Technologies)之

外，更加入動態工作計畫 (Dynamic Work Plan)，以強化現場決策的規劃方法，其主要的精神是在最短的時間內，以最經濟的方式，得到符合品質要求的資料。而目前國內的調查計畫亦逐漸發展至快速場址調查技術之方向，包含有地球物理、直接貫入法、土壤氣體、現場有機物/重金屬偵測技術、現場快速篩選試劑…等；而雷射激發螢光系統(LIF)技術為一新穎的即時場址調查技術，國外已有些許場址調查作業的應用案例，有鑑於國內尚未發展應用本項先進技術，故研提本計畫。

目前廣泛應用於國內調查作業的薄膜介面探測系統(MIP)調查技術主要針對「溶解相態」的有機污染物，而 LIF 技術的應用對象係針對非屬溶解相態的「自由相態」油品污染物。因油品中含 PAH 化合物具有螢光之特性，利用 LIF 技術可提供追蹤場址中持續洩漏源、或鑑別自由相源頭之洩漏路徑和洩漏物種種類。本研究計畫規劃針對台灣常見油品建置 LIF 之螢光特性光譜資料庫，並探討地下環境中油品以混合型態存在下其螢光特性圖譜之差異；另進行風化試驗以模擬不同油品因存在於地下環境中隨時間降解，鑑別其螢光特性是否受風化程度之影響。本項研究技術之發展，將可增加一新穎快速場址調查技術之選擇，以應用於不同特性之案場現地調查作業，提供污染場址後續整治規劃之參考依據。

十六、英文摘要：

Taiwan EPA implementation works have been focused on investigation of underground contamination since Soil and Groundwater Remediation Act passed. Based on years of investigation, 83 soil and groundwater pollution control sites belong to the type of gas station. Among these pollution control sites, 50 sites failed to meet both soil and groundwater regulated standards, 18 sites exceeded groundwater regulated standard and 15 sites exceeded soil regulated standard. A high level of TPH is the most common cause for soil pollution control sites, and the other causes are benzene, toluene, and ethylbenzene. Benzene is the major pollutant in most groundwater pollution control sites.

Traditional investigation procedures are soil gas sampling, soil sampling, groundwater sampling, establishment of monitoring wells, and groundwater monitoring. Sampling positions and number of samples are arranged in advance, and it often takes several weeks to obtain the result of lab analysis. Thus, it needs supplemental sampling and analysis to complete site investigation. The development of novel investigation technology can improve the efficiency of site assessment. Based on the decision-making of environmental remediation efficiency, US EPA has introduced the so-called triad system to integrate systematic planning, on-site measurement technologies, and dynamic work plan for rapid site assessment. The

new-developed investigation plans has employed several rapid site investigation technologies, including geophysical method, direct-push sampling, soil gas sampling, on-site organic or metal detection, rapid screening reagents, etc. Laser induced fluorescence (LIF) technology is developed for on-site real-time site investigation, and it has been successfully applied on several foreign cases of site investigation. LIF has not been widely used in Taiwan, so the initiative of this study is to introduce this novel investigation technology.

Membrane interface probe (MIP) system has been widely applied on site investigation in Taiwan recently, and the detection target for MIP is mainly dissolved-phase organic pollutants. The detection target for LIF is free-phase petroleum pollutants that are quite different from MIP detected. Petroleum products contain PAH compounds that possess fluorescence characteristics, and LIF can trace petroleum leakages, explore the pathway of leakage transport, and identify the species of petroleum leakages based on their fluorescence characteristics. This study plans to establish the petroleum databank of LIF fluorescence characteristic spectrums, and distinguish LIF fluorescence characteristic spectrums among mixed petroleum pollutants in underground environment. Petroleum leakages may be naturally degraded in underground environment, and weather experiments are employed to identify its influence on LIF fluorescence characteristic spectrums. The development of LIF application can provide another alternative of novel rapid site investigation technologies for various specific sites, and also present the reference information for planning the remediation of pollution sites.

報告大綱

本報告目前共分為五個章節，內容包含計畫緣起、文獻回顧、研究方法、結果與討論、結論與建議。在計畫緣起中包含計畫由來、研究目的、計畫構想、執行期程等事項說明；文獻回顧中包含應用技術說明與應用標的物介紹等兩大項在戲分幾小項介紹；而研究方法主要針對實驗設計與執行方式分成幾個主要執行項目進行內容說明；結果與討論則將研究所得綜合成果作整理並對於相關問題進行探討，最後於結論與建議中作出研究成果總結與相關應用建議事項說明。

第一章為「計畫緣起」

本章主要述明計畫由來、構想及目的、執行期程，各分成 4 個小章節加以說明計畫提出動機與執行計畫概念與執行期程的規劃及執行進程等。

第二章為「文獻回顧」

主要針對整體計畫之應用技術原理、技術運用方式、檢測設備特性與所針對應用標的物等進行相關說明包含雷射技術應用、雷射螢光原理、檢測設備特性、油品特性、油品成分、油品污染、油品風化等項目說明。

第三章為「研究方法」

針對 UVOST-LIF 技術於油品檢測之實際運用可能遇到的不確定性因素條件與預期可能產生之問題，進行相關的試驗方法與執行過程設計，建立相關基本背景資料與蒐集方法實驗數據，包含了均質土壤配置、純相油品螢光試、混合相油品螢光測試、干擾試驗、不同基質單種油品樣品螢光測試、不同基質混相油品樣品螢光測試、風化試驗等項目。

第四章為「結果與討論」

針對研究方法中各執行項目，均質土壤配置、純相油品螢光試、混合相油品螢光測試、干擾試驗、不同基質單種油品樣品螢光測試、不同基質混相油品樣品螢光測試、風化試驗等進行實驗後得到之數據結果與過程中異常數據確認後的各種原因探討與檢討。

第五章為「結論與建議」

綜合本計畫之成果說明結論，並就使用雷射激發螢光法進行油品污染樣品檢測與場址調查應用的工作提出建議。

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要(詳細版)

〔期末報告〕

計畫名稱：以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

計畫編號：

計畫執行單位：崑山科技大學/ 環境工程系

計畫主持人(包括協同主持人)：吳庭年

計畫期程：民國100年11月26日起民國101年11月25日止

計畫經費：NTD 1,000,000

摘要

自土污法公布施行後，環保署土污基管會的執行政策，首先著重於調查地下環境之污染。經數年調查統計土壤污染項目中，以總石油碳氫化合物 (TPH) 最普遍，苯、甲苯、乙苯次之，地下水污染則以苯較常見。傳統調查多採分階段作業，從土壤氣體、土壤採樣、簡易井地下水採樣、監測井設置與地下水採樣檢測分析等，係屬較剛性地定義採樣位置與數量，且由現場採樣至實驗室檢測結果取得，通常需等待數週的時間；因此，需要多階段的現場調查與採樣才能達成調查之目的。

近年來新進檢測技術的發展已可提升場址評估的效率，美國環保署並將快速場址調查與評估技術，更進一步推展到所謂的三合系統 (Triad System)。除了原快速場址評估的系統性規劃 (Systematic Planning) 與現場測量技術 (On Site Measurement Technologies) 外，更加入動態工作計畫 (Dynamic Work Plan)，以強化現場決策的規劃方法，其主要的精神是在最短的時間內，以最經濟的方式，得到符合品質要求的資料。而目前國內的調查計畫亦逐漸發展至快速場址調查技術之方向，包含有地球物理、直接貫入法、土壤氣體、現場有機物/重金屬偵測技術、現場快速篩選試劑等。而雷射激發螢光系統 (Laser Induced Fluorescence, LIF) 技術為一新穎的即時場址調查技術，目前廣泛應用於國內調查作業的薄膜介面探測系統 (Membrane Interface Probe, MIP) 調查技術主要針對「溶解相態」的有機污染物，而 LIF 技術的應用對象係針對非屬溶解相態的「自由相態」油品污染物。

因油品中含多環芳香烴 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) 化合物具有螢光之特性，利用 LIF 技術可提供追蹤場址中持續洩漏源、或鑑別自由相源頭之洩漏路徑和洩漏物種種類。本研究計畫規劃針對台灣常見的油品建置 LIF 之螢光特性圖譜資料庫，並探討地下環境中油品以混合型態存在下，其螢光特性圖譜之差異；另

進行風化試驗，以模擬不同油品因存在於地下環境中隨時間降解，鑑別其螢光特性是否受風化程度之影響。

以最常出現於國內污染場址之5種油品：無鉛汽油、超級柴油、漁業用油、航空燃油 (JP-8) 及低硫燃油等為試驗對象，分別以 LIF 偵測其單一純相狀態，以及由兩種、三種甚或不等比例之油品所組成之混合相態。結果發現，藉由螢光強度測值，可以推論PAH的含量，在柴油與漁業用油中居冠，而航空燃油可能僅含有微量的PAH。而較重質油品測得螢光特徵圖譜的分布型態及其波段比例特徵，顯著影響混合油品的偵測結果。

另一方面，將油品摻配土壤，以模擬實場污染狀況之 LIF 試驗結果發現，輕、中質類油品加入土壤後，螢光強度均會造成明顯的衰減。重質類油品，則隨土壤質地而產生相反的結果，加入粉質壤土後螢光強度同樣降低，但加入砂土卻增加。而砂土對於輕、中質類油品螢光圖譜之後半波段 (400~500 nm) 產生干擾使 %RE 值減弱。粉質壤土則對前半波段 (350 nm / 400 nm) 產生干擾使 %RE 值減弱，尤其是對輕質類油品如汽油有顯著影響。重質類油品特定波段比值對於不同土壤質地的干擾則較為一致，均造成後半波段 (450nm / 500 nm) 的 %RE 值減弱。

本計劃所規劃之風化試驗，於 4 月 27 日開始進行試驗，從起始日各油污土壤試驗組取樣之 LIF 偵測結果可以發現，各組間的總螢光強度值相當一致，應證標準均質化手法，確實可使油品均勻分布於欲配置之土壤基質中。而以 LIF 建構之油品於螢光特徵圖譜資料庫，無論純相或混合相油品，以及在不同土壤質地中之變異與消長，均能應用於油污滲漏之實場狀況評估，以期增加 LIF 使用普及性。

以最常出現於國內污染場址之5種油品：無鉛汽油、超級柴油、漁業用油、航空燃油 (JP-8) 及低硫燃油等為試驗對象，分別以 LIF 偵測其單一純相狀態，以及由兩種、三種甚或不等比例之油品所組成之混合相態。結果發現，藉由螢光強度測值，可以推論PAH的含量，在柴油與漁業用油中居冠，而航空燃油可能僅含有微量的PAH。而較重質油品測得螢光特徵圖譜的分布型態及其波段比例特徵，顯著影響混合油品的偵測結果。

綜合本計劃各項試驗結果，粉土質地對於螢光感應強度的衰減程度大於砂土質地；以輕質油類的汽油衰減最大，而重質油類的低硫燃油衰減較小。對於不同特徵波段影響程度也有所不同，在砂質土壤中汽油與柴油以350nm和400nm影響大於其他波段，而低硫燃油則以500nm之影響較大，由特徵圖譜可觀察到明顯變異。粉質土壤產生之特徵變異小於砂質土壤影響；土壤含水率對於螢光感應強度的影響會隨含水率增加而有下降趨勢。在土壤有機質干擾方面，於有機質可被激發波長範圍與濃

度符合條件下，部分有機質成分可能會產生干擾現象；若實際應用LIF於直接濃度檢測，濃度檢量線需區分為高、低兩個濃度檢量線，才會有較佳的準確性，且濃度線性檢測範圍也受限於一定範圍內。另外比對實際場址樣品LIF測試與TPH Test-Kit方法測試，在定性與定量方面皆呈現不錯的辨識結果，尤其在檢測效率、數據重複再現性與高度取樣率方面表現尤佳。

Abstract

Taiwan EPA implementation works have been focused on investigation of underground contamination since Soil and Groundwater Remediation Act passed. Based on years of investigation, 83 soil and groundwater pollution control sites belong to the type of gas station. Among these pollution control sites, 50 sites failed to meet both soil and groundwater regulated standards, 18 sites exceeded groundwater regulated standard and 15 sites exceeded soil regulated standard. A high level of TPH is the most common cause for soil pollution control sites, and the other causes are benzene, toluene, and ethylbenzene. Benzene is the major pollutant in most groundwater pollution control sites.

Traditional investigation procedures are soil gas sampling, soil sampling, groundwater sampling, establishment of monitoring wells, and groundwater monitoring. Sampling positions and number of samples are arranged in advance, and it often takes several weeks to obtain the result of lab analysis. Thus, it needs supplemental sampling and analysis to complete site investigation. The development of novel investigation technology can improve the efficiency of site assessment. Based on the decision-making of environmental remediation efficiency, US EPA has introduced the so-called triad system to integrate systematic planning, on-site measurement technologies, and dynamic work plan for rapid site assessment. The new-developed investigation plans has employed several rapid site investigation technologies, including geophysical method, direct-push sampling, soil gas sampling, on-site organic or metal detection, rapid screening reagents, etc. Laser induced fluorescence (LIF) technology is developed for on-site real-time site investigation, and it has been successfully applied on several foreign cases of site investigation. LIF has not been widely used in Taiwan, Membrane interface probe (MIP) system has been widely applied on site investigation in Taiwan recently, and the detection target for MIP is mainly dissolved-phase organic pollutants. The detection target for LIF is free-phase petroleum pollutants that are quite different from MIP

detected. Petroleum products contain PAH compounds that possess fluorescence characteristics, and LIF can trace petroleum leakages, explore the pathway of leakage transport, and identify the species of petroleum leakages based on their fluorescence characteristics.

This study plans to establish the petroleum databank of LIF fluorescence characteristic spectrums, and distinguish LIF fluorescence characteristic spectrums among mixed petroleum pollutants in underground environment. Petroleum leakages may be naturally degraded in underground environment, and weather experiments are employed to identify its influence on LIF fluorescence characteristic spectrums.

Most commonly appears on the domestic pollution of sites to 5 kinds of oil products: lead-free petrol, super diesel, marine fuel, aviation fuel (JP-8) and low sulfur fuel for test objects, respectively to LIF detection of single phase-pure state, and ranging from two, three, or even oil composition of mixed-phase. Results found through fluorescence intensity (%RE) measurement, follows the PAH content in diesel oil and marine fuel are high and aviation fuel may contain only trace of PAH. More measured specific-wavelength waveform of fluorescence characteristics of heavy oil distribution pattern and its features of specific-wavelength waveform ratio, significantly affect the detection result of mixing oil.

The other hand, oil product blending of soil, to imitate the real contamination of LIF results found, after light and oil quality classes by adding soil, are discernible fluorescence intensity attenuation. Heavy type of oil, you have the opposite results depending on soil texture, after blending the silty loam also reduce fluorescence intensity, but blending the sand has increased. To the class of light/middle oil's specific-wavelength waveform (400~500 nm), the sand interfere with the %RE value less. The specific-wavelength waveform (350 nm/400 nm) in interference %RE weakened by silty loam, particularly a significant influence on light types of oil products such as petrol. The interference of the class of heavy oil specific-wavelength waveform ratio is more consistent in different soil texture, caused the latter band (450nm/500 nm) %RE value diminished.

Weathering test of the planning of this project had began to experiment, from the start date of the oily soil contrasts sampling of LIF detection results can be found, total fluorescence intensity (%RE) values are fairly consistent among the various groups,

standards are qualitative methods can really make in uniform distribution of oil products in the configuration of the soil matrix. LIF detecting commonly oil in the specific-wavelength waveform of fluorescence characteristics of the building of databases, whether pure or mixed phases of oils, as well as in different soil texture variation and variation, can be applied to the evaluation of oil leakage of the real field, with a view to increase the LIF with popularity.

Based on the results of matrix effect experiments, the decay of LIF response strength in silt texture is greater than that in sand texture. Among tested fuel-contaminated soils, the decay of LIF response strength is the largest for gasoline and the smallest for low sulfur fuel. In the contamination cases of sandy soils, the decay of LIF response strength is significant at 350 nm and 400 nm waveforms for gasoline as well as diesel and at 500 nm waveforms for low sulfur fuel. The variance of specific-wavelength waveforms for silty soils is smaller than sandy soils. LIF response strength is lowering down with increasing soil water content. Certain soil organic contents might affect LIF detection under the range of their induced wavelength. For practical application of LIF detection, two regression lines for high and low concentrations is required for attaining better accuracy. The parallel comparison of LIF detection and TPH test kit method provided the satisfied results on qualitative and quantitative analysis, especially for detection efficiency, repeatability and sampling ratio.

前言

近年來針對污染調查面，經由國內、外的經驗體認到傳統的場址調查技術費用偏高，此外，目前亦已發展出許多逐漸成熟的場址評估工具，因此所謂「快速場址評估」(Expedited Site Assessment) 之作業程序儼然成形，而美國環保署近年更進一步將快速場址評估技術整合成為「三合系統」(Triad System)，是依環境整治效益決策所發展的系統，除了原快速場址評估的系統性規劃(Systematic Planning) 與現場測量技術(On Site Measurement Technologies) 之外，更加入動態工作計畫(Dynamic Work Plan)，以強化現場決策的規劃方法，目的在最短的時間內，利用最少的資源獲得最大效益之場址調查資訊。三合系統強調的是根據調查的目的與場址本身狀況之異同，對每一個場址有其專一性的調查策略，並非如傳統方法般要求每一場址均使用同樣的作業程序與標準流程。

本研究計畫則是針對前述三合系統中現場測量技術之擴展與應用，發展有助於

調查石化污染場址地下環境中非屬溶解相態的「自由相態」偵測技術—『雷射激發螢光 (Laser Induced Fluorescence, LIF) 系統』，有別於目前廣泛應用於國內調查作業的薄膜介面探測 (Membrane Interface Probe, MIP) 系統調查技術其屬於現地探測「溶解相態」的有機污染物。雖然油品類物質對於 LIF 分析技術有良好的反應強度，但由於各類油品因內含基本成分不同，於檢驗測定時有著其特定光譜強度特徵，在一般的污染場址常遇到的是油品的混合及風化後造成油品本身基本成分的改變，以致 LIF 系統於執行場址調查時所呈現之圖譜特徵變的較難以辨識油品的種類。

有鑑於國內尚未發展成熟應用本項先進技術之視野，本研究計畫擬建置屬於台灣常見油品之螢光特徵光譜資料庫；並探討地下環境中，油品以混合型態存在下，其螢光特徵圖譜之差異。此外進行油品風化試驗，以實際模擬不同油品因存在地下環境中，隨時間降解其螢光特徵，以及受風化程度影響等研究。

研究方法

歸納近年來國內污染案場中，最常見的 5 種致污油品為無鉛汽油、超級柴油、漁業用油、航空燃油 (JP-8) 及低硫燃油，並將其劃分為單一純相油品與兩種以上混合相油品的組合。

兩種油品混合的組別有：① 汽油+柴油、② 汽油+漁油、③ 汽油+航燃、④ 汽油+低硫、⑤ 柴油+漁油、⑥ 柴油+航燃、⑦ 柴油+低硫、⑧ 漁油+航燃、⑨ 漁油+低硫、⑩ 航燃+低硫。三種油品混合的組別有：① 汽+柴+漁、② 汽+柴+航、③ 汽+柴+低硫、④ 汽+漁+航、⑤ 汽+漁+低硫、⑥ 汽+航+低硫、⑦ 柴+漁+航、⑧ 柴+漁+低硫、⑨ 柴+航+低硫、⑩ 漁+航+低硫。取不同比重之油品以不同比例混合，依油品特性區分，輕質油品取無鉛汽油為代表，中質油品取超級柴油為代表，重質油品則取低硫燃油為代表。混合比例部分則取 1：2、1：3、1：4、1：5 等分別進行『輕質+中質』以及『中質+重質』的配置，如表 1. 所示：

表 1. 不同比重油品以不同比例混合之組別設計

不同比重油品以不同比例混合				
比例	輕質+中質		中質+重質	
1：2	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴
1：3	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴
1：4	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴
1：5	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴

混合均勻之油品，則將其分別盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等基礎資訊；為確保檢測數據品質，各油品樣本均進行隨機 4 點抽樣鑑定，確認樣品變異度與均質度。得到結果後，將比較各油品螢光強度 (RE%) 平均值的差異，計算標準偏差。收集並比較各油品產生螢光特徵圖譜之 4 組特定波段 (350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm及500±20 nm) 的比值，另製作比例特徵圖形，以作為快速判斷之依據。

完成上述油品鑑定後，則選取汽油、柴油、低硫燃油等輕、中、重質類油品，將其摻配於污染實場取得之砂土 (Sand) 與粉質壤土 (Silty loam) 等兩種不同質地之土壤中。為確保後續試驗中，將油品摻配於土壤基質後可均勻地分布，因此進行均質化土壤配置試驗，測試各樣參數及條件，包括添加方式、混樣順序、熱平衡時間與溫度、振盪時間與次數，以及儀器設備選用等，並進行 LIF 測定，藉由比較螢光反應強度及特徵圖譜，訂定最佳均質化之標準摻配操作流程。在摻配濃度之選用上，主要取決於下列兩者：(2.) 忠實模擬國內污染場址實際嚴重之情況。(1.) 以利於後續進行風化試驗時，能明顯觀察到因各種風化作用機制，而使油品發生削減的現象。本試驗以無鉛汽油摻配砂土的濃度設為 12.5 萬 ppm、無鉛汽油摻配粉質壤土的濃度設為 17.5 萬 ppm、無鉛汽油摻配砂土的濃度設為 12.5 萬 ppm、超級柴油摻配砂土的濃度設為 5 萬 ppm、超級柴油摻配粉質壤土的濃度設為 12.5 萬 ppm、低硫燃油摻配砂土的濃度設為 5 萬 ppm、低硫燃油摻配粉質壤土的濃度設為 5 萬 ppm。

完成上述各油品摻配土壤樣品之方法及濃度選擇後，將所訂定之各參數條件與標準作業流程，套用於風化試驗之組別，如表 2. 所示：

表 2. 風化試驗組別設計				
黑砂基質			粉土基質	
好氧環境	厭氧環境	對照組	好氧環境	對照組
汽油 (12.5 萬 ppm)			汽油 (17.5 萬 ppm)	
柴油 (5 萬 ppm)			柴油 (12.5 萬 ppm)	
低硫燃油 (5 萬 ppm)			低硫燃油 (5 萬 ppm)	
汽油+柴油 (12.5 萬 ppm)				
柴油+低硫燃油 (5 萬 ppm)			柴油+低硫燃油 (12.5 萬 ppm)	
汽油+柴油+低硫燃油 (12.5 萬 ppm)				

於風化試驗過程中，將控制環境溫度於 37 ±1 °C、pH值 7.5 ±2，並依比例調

配營養鹽液，以100%的含水量加入已摻配規劃濃度之各組土壤樣品中。LIF 測試時程規劃為起始日→第3日→第7日→第14日→第30日→第45日→第60日→第90日→第120日→第150日→第180日（試驗最終完成日），期間將視觀測結果調整各環境參數或增加 LIF 測試頻率。本計劃將以 LIF 建置含油污染土壤（好氧組 / 厭氧組）與未風化土壤（對照組）之螢光特徵圖譜、特定波段強度等基本資料。並藉由其他檢測方法，如氣象層析儀/火焰離子化偵測器法，探討並交叉比對風化效應之結果與變異，以建立具實用性、即時性的圖譜指標指紋源鑑定方法。

結果討論

單獨純相油品測試結果顯示，無鉛汽油的平均螢光強度為56.6 (%RE)，超級柴油的平均螢光強度為142 (%RE)，漁業用油的平均螢光強度為154.3 (%RE)，航空燃油 JP-8的平均螢光強度為26 (%RE)，低硫燃油的平均螢光強度為49.2 (%RE)。比較發現，超級柴油及漁業用油的 %RE 為最高。由於 LIF 偵測技術主要針對多環芳香烴激發產生的螢光，因此油品中多環芳香烴的含量與螢光強度成正比關係。由此可以推測，超級柴油及漁業用油的多環芳香烴含量相對較高，其次為無鉛汽油、低硫燃油，多環芳香烴含量最低的，推測為航空燃油。至於其他混合油品的檢測結果如下表 3~5. 所示：

表 3. 兩種油品等比例混合之 LIF 偵測結果總表

兩種油品等比例混合之 LIF 平均總螢光強度值 (%RE)	
86.52 ± 2.69 (汽油+柴油)	94.23 ± 1.50 (柴油+航燃)
104.27 ± 2.54 (汽油+漁油)	169.51 ± 1.21 (柴油+低硫)
60.61 ± 1.26 (汽油+航燃)	111.68 ± 2.36 (漁油+航燃)
98.74 ± 1.31 (汽油+低硫)	157.80 ± 3.86 (漁油+低硫)
156.86 ± 4.19 (柴油+漁油)	127.96 ± .098 (航燃+低硫)

表 4. 三種油品等比例混合之 LIF 偵測結果總表

三種油品等比例混合之 LIF 平均總螢光強度值 (%RE)	
125.44 ± 3.52 (汽+柴+漁)	93.98 ± 4.18 (汽+航+硫)
91.90 ± 1.48 (汽+柴+航)	125.30 ± 2.31 (柴+漁+航)
143.16 ± 4.21 (汽+柴+硫)	159.99 ± 12.66 (柴+漁+硫)
129.88 ± 1.39 (汽+漁+航)	137.25 ± 10.83 (柴+航+硫)
121.56 ± 8.95 (汽+漁+硫)	112.69 ± 1.18 (漁+航+硫)

表 5. 兩種油品調整混合比例之 LIF 偵測結果總表

兩種油品調整混合比例之 LIF 平均總螢光強度值 (%RE)				
比例	輕質(汽油) +中質(柴油)	中質(柴油) +輕質(汽油)	中質(柴油) +重質(低硫)	重質(低硫) +中質(柴油)
1 : 1	86.52 \pm 2.69		169.51 \pm 1.21	
1 : 2	124.01 \pm 8.77	82.16 \pm 3.97	124.41 \pm 1.41	163.26 \pm 2.51
1 : 3	159.26 \pm 12.03	80.18 \pm 4.20	85.60 \pm 1.76	181.49 \pm 1.69
1 : 4	130.42 \pm 6.67	86.41 \pm 2.60	101.60 \pm 3.98	200.89 \pm 6.05
1 : 5	128.77 \pm 6.10	71.20 \pm 1.71	84.71 \pm 1.68	225.54 \pm 2.07

混合相油品試驗結果發現，將多種油品以等比例或不同比例混合後，輕質類油品螢光特徵圖譜有遭重質類油品特徵圖譜覆蓋的現象。混合油品螢光特徵圖譜的分布型態，主要受到重質類油品的影響，各放射螢光波段分布比例較類似重質類油品特徵圖譜。

在最佳均質化與反應濃度試驗的結果，藉由比較各組測得平均螢光總強度值(%RE) 及其標準偏差之大小，代表最佳配比濃度與均質化程度，以及該方法所耗用之人力與時間等為選取原則。而使用上述訂定方法，進行油品實際摻配於土壤試驗之結果可以發現，輕、中質類之油品加入土壤後的整體螢光強度，無論質地均會對其造成明顯之衰減。重質類油品，則隨土壤質地而產生相反的結果，加入粉質壤土後，其整體螢光強度與前者同為降低，而加入砂土後則為增加趨勢較顯著。在砂土質地與粉土質地的土壤中，對於輕、中質類油品螢光圖譜之前半波段 (350與400 nm) 會產生較顯著干擾現象，而在感應螢光訊號上有所衰減。但在重質類油品，則對後半波段 (450 nm 與 500 nm) 產生較明顯干擾使感應螢光訊號衰減較大，但對比於輕質與中質類油品影響變化則相對較小，從各波長影響的不同產生特徵圖譜的變異(如表 6所示)，汽、柴油在砂質土壤中組成變異相對大於在粉質土壤中，而低硫燃油組成變異則為在粉質土壤中略大於在砂質土壤中。

其他干擾影響在土壤中含水率部分，就空白基質中含水率變化對於螢光感應強度影響方面(如圖 1與圖 2所示)，從砂質土壤與粉質土壤兩種基質來看當含水率增加時皆呈現遞減趨勢，其中以粉質土壤對螢光強度的衰減量較大約降低了68.4%，而砂質土壤對螢光強度的衰減量約39.9%，兩者間衰減量的比值約1.7倍(粉質土壤螢光強度/砂質土壤螢光強度) 各波段的螢光強度衰減方面，可看出在砂質土壤中對350nm波段影響最小衰減量約12.7%對於450nm波段影響較大約53.0%，就四個波段而言變化差距性較大，而在粉質土壤方面亦呈現與砂質土壤相同之趨勢在350nm波

段衰減量約22.5%在450nm波段衰減量約37.9%，對於摻配油品後的基質樣品試驗結果，在低硫燃油(重質油類)方面與空白基質之螢光強度衰減趨勢相同，在砂質土壤與粉質土壤中皆隨基質中含水量之增加而遞減，在汽油(輕質油類)與柴油(中質油類)方面與低硫燃油所呈現的趨勢較不相同，汽油在砂質土壤中呈現漸增之趨勢，在粉質土壤中呈現遞減之趨勢，柴油則在砂質土壤中與粉質土壤中皆呈現隨含水率增加，從空白基質含水率試驗結果顯示不論是砂質土壤或是粉質土壤對於350nm波段影響皆是最小的，所以大致可看出柴油呈現隨含水率增加變動較一致的原因。而土壤中有機質試驗結果呈現在土壤中有機質對於雷射偵測螢光系統需在特定條件下才會產生可能之干擾現象，至於條件為和可能須再作進一步研究。

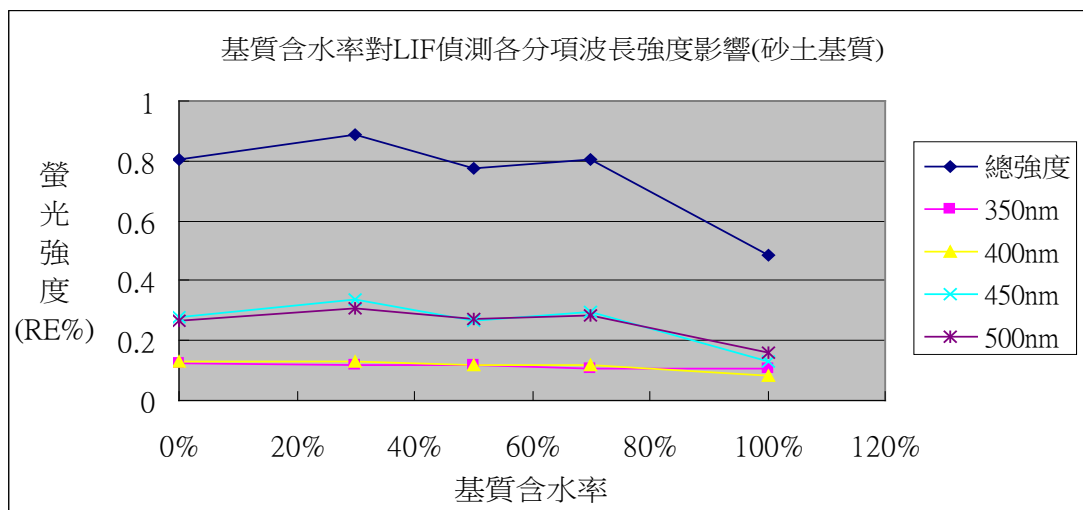


圖 1空白砂土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

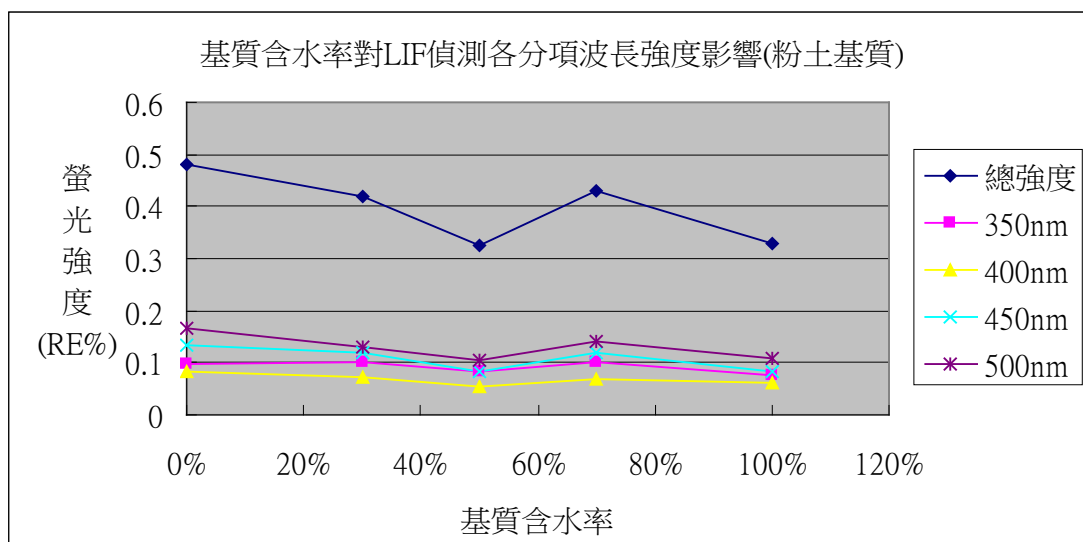
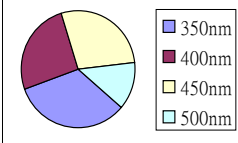
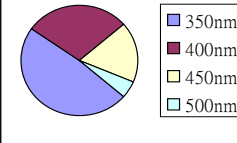
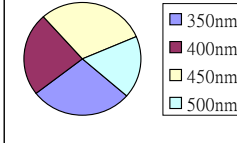
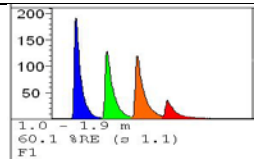
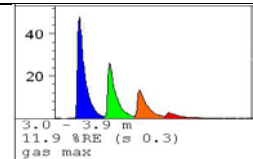
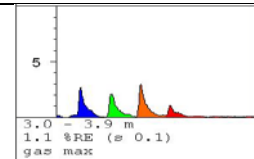
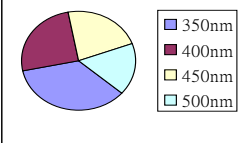
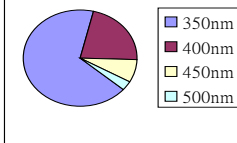
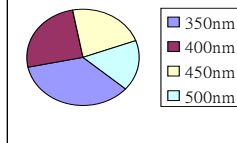
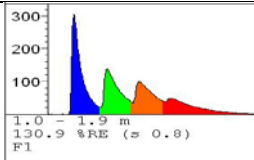
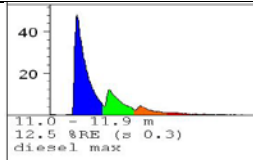
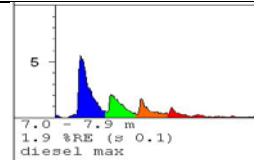
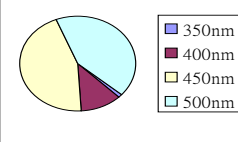
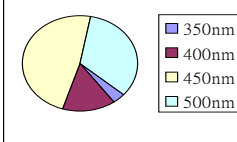
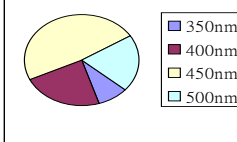
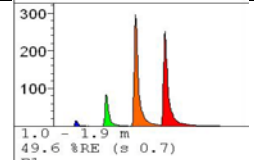
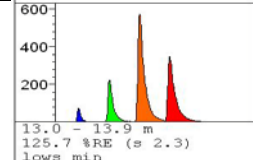
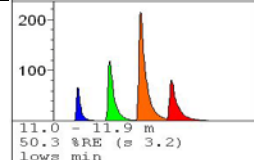


圖 2空白粉土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

表 6 油品摻配於砂土與粉土質地壤土中 LIF 偵測螢光強度各分段波長強度組成比例
變化比對表

油品種類	純油相	砂土質地	粉土質地
92 無鉛汽油	純相油品中波長組成變化 	砂土質地中波長組成變化 	粉土質地中波長組成變化 
	92 無鉛汽油各分段波長螢光強度組成比例圖		
			
	92 無鉛汽油螢光特徵圖譜		
超級柴油	純相油品波長組成變化 	砂土質地中波長組成變化 	純相油品波長組成變化 
	超級柴油各分段波長螢光強度組成比例圖		
			
	超級柴油螢光特徵圖譜		
低硫燃油	純相油品波長組成變化 	砂土質地中波長組成變化 	粉土質地中波長組成變化 
	低硫燃油各分段波長螢光強度組成比例圖		
			
	低硫燃油螢光特徵圖譜		

風化試驗已於 4 月 27 日起始，並已完成起始日各試驗組別之取樣，以及 LIF 測定。由結果可以發現，各組總平均螢光強度之均質度都在可接受變異範圍內。

本實驗設計之實驗結果表 7 與表 8 來看輕質油類的 92 無鉛汽油由好氧風化速度快於厭氧風化，至高度風化程度約耗時 28 天左右，油品中組成在風化過程中變動性較大；在中質油類的柴油風化方面呈現好氧風化與厭氧風化速度方面差異性不大，初期至試驗中期柴油風化組成有所變動，中期至試驗末期氣相層析圖譜呈現更為嚴重之風化現象，而雷射誘發螢光檢測定性特徵則未有明顯的變動，由此約略可看出柴油油品風化初期會對雷射誘發螢光檢測定性產生一定程度干擾但中後期的干擾現象隨之變小；在重質油類的低硫燃油方面，風化初期直至風化末期除螢光強度隨之降低外比例組成似乎未有明顯的變化，可能是屬重質油類的低硫燃油組成份比起輕質油類與中質油類較難風化之故；最後在混合油品風化情形方面基本上各類油品組成衰減情形與純油相的衰減情形差異不大，較不同處為油品風化衰變的時程變長了，因此對於雷射誘發螢光檢測定性特徵將會隨之變緩，綜何前述各項油品風化作用成效比對結果，對於雷射誘發螢光檢測的油品特徵定性以輕質油類的油品影響最大，其次為中質油類的油品，但變化影響似乎存在著規律，而重質類的油品影響為最輕微。

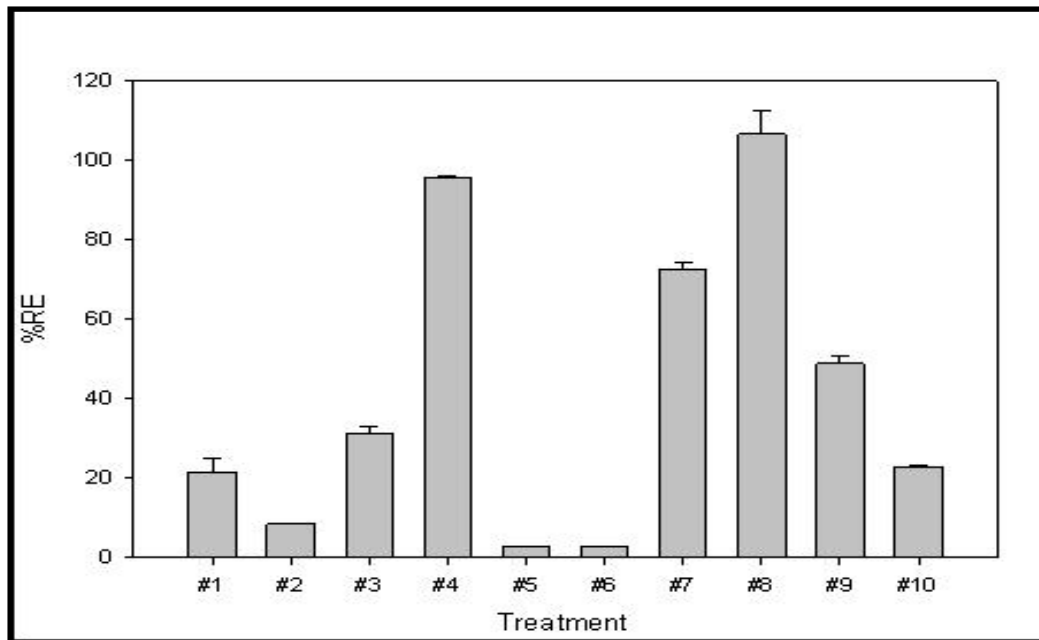
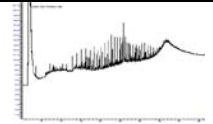
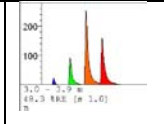
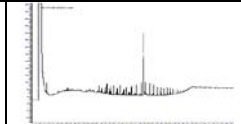
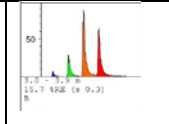
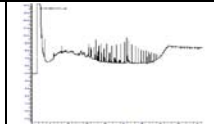
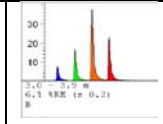
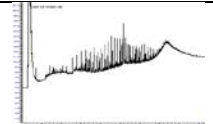
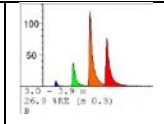
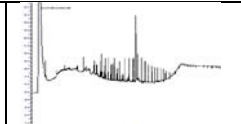
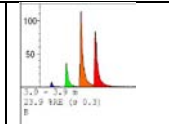
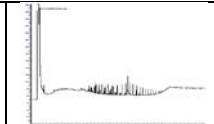
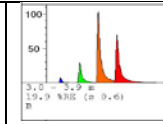
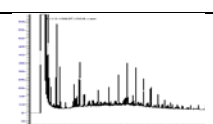
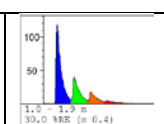

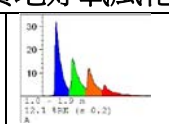
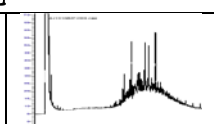
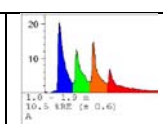
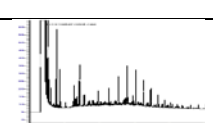
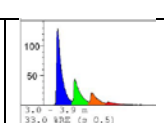
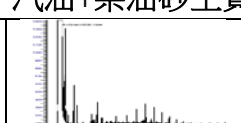
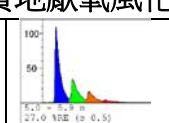
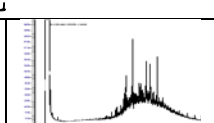
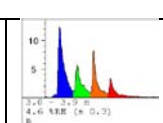
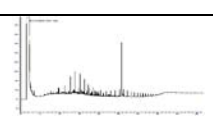
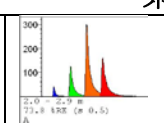
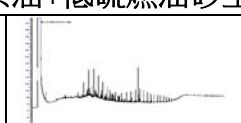
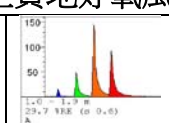
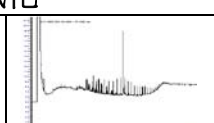
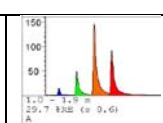
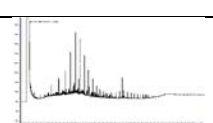
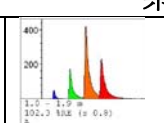

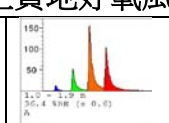
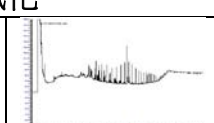
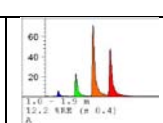
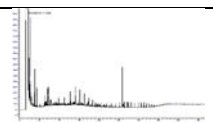
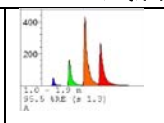
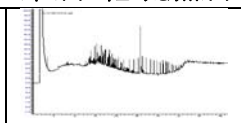
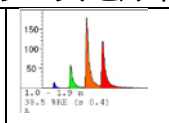
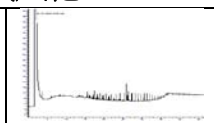
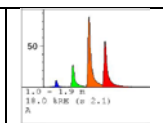
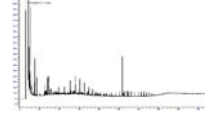
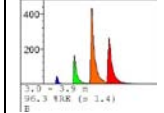
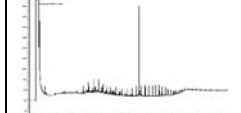
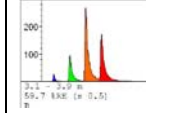
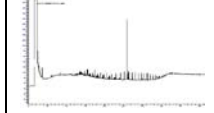
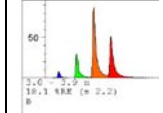


圖 3. 風化試驗起始日各組之螢光強度與標準偏差；#1~10 分別為 Gas-Sand、Gas-Silty loam、G+D-Sand、G+D+Ls-Sand、Diesel-Sand、Diesel-Silty loam、D+Ls-Sand、D+Ls-Silty loam、Low sulfur fuel oil-Sand、Low sulfur fuel oil-Silty loam

表 7 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表(1)

樣品抽樣分析時程					
第 0 天		第 28 天		第 125 天	
92 無鉛汽油砂土質地好氧風化					
92 無鉛汽油粉土質地好氧風化					
92 無鉛汽油砂土質地厭氧風化					
超級柴油砂土質地好氧風化					
超級柴油粉土質地好氧風化					
超級柴油砂土質地厭氧風化					
低硫燃油砂土質地好氧風化					
低硫燃油粉土質地好氧風化					

表 8 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表(2)

樣品抽樣分析時程					
第 0 天		第 28 天		第 125 天	
低硫燃油砂土質地厭氧風化					
					
低硫燃油粉土質地厭氧風化					
					
汽油+柴油砂土質地好氧風化					
					
汽油+柴油砂土質地厭氧風化					
					
柴油+低硫燃油砂土質地好氧風化					
					
柴油+低硫燃油粉土質地好氧風化					
					
汽油+柴油+低硫燃油砂土質地好氧風化					
					
汽油+柴油+低硫燃油砂土質地厭氧風化					
					

最後就雷射誘發螢光系統檢測方式實際運用於場址樣品偵測分析檢量方面，以配製粉土基質土壤標準品為例，各項油品標準品對應之螢光強度變化如圖 4所示，就各項油品高濃度所得參考檢量線來看，92無鉛汽油高濃度為從10000ppm ~ 100000ppm(如 5圖所示)所得線性方程式為 $y=0.00007x-0.5586$ 、 $R^2=0.9588$ ；超級柴油在粉質土壤中高濃度為從10000ppm ~ 100000ppm(如 6圖所示)所得線性方程式為 $y=0.0001x-0.657$ 、 $R^2=0.974$ ；低硫燃油在粉質土壤中高濃度為從10000ppm ~ 80000ppm(如 7圖所示)所得線性方程式為 $y=0.0013x+16.223$ 、 $R^2=0.9905$ 。準確性有從輕質類油品至重質類油品越佳之趨勢，粉土質地低濃度檢量線亦然只是準確性有微降之狀況，但在砂質土壤中所求得之參考檢量線則比粉土之參考檢量線準確性略差，主要原因可能為粉土對於油品的吸附力較強與對螢光特徵波長干擾變異較小(不包含感應強度影響)之故。

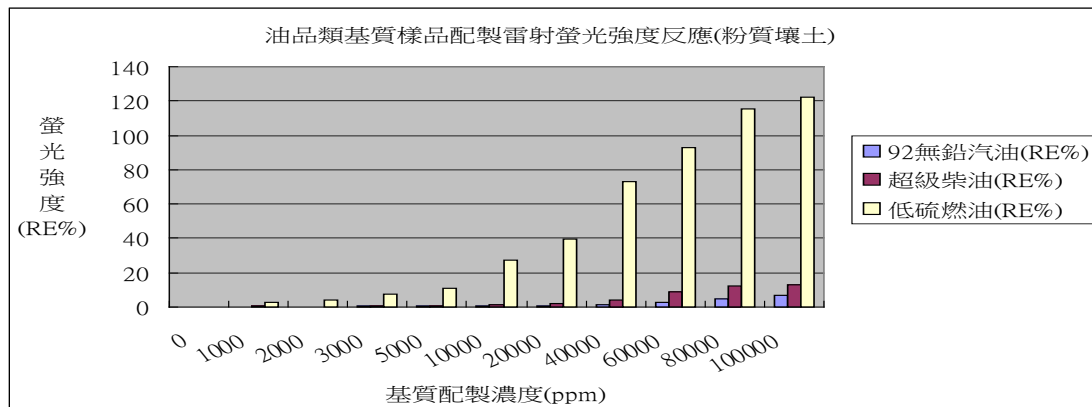


圖 4不同石化油品類物質配製於粉質土壤基質中各種配製濃度標準品螢光反應強度變化

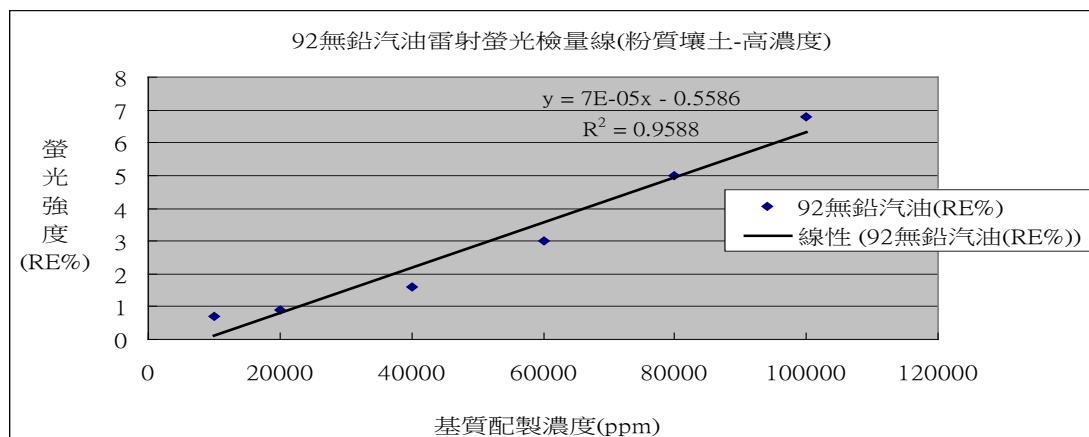


圖 5粉質土壤中92無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

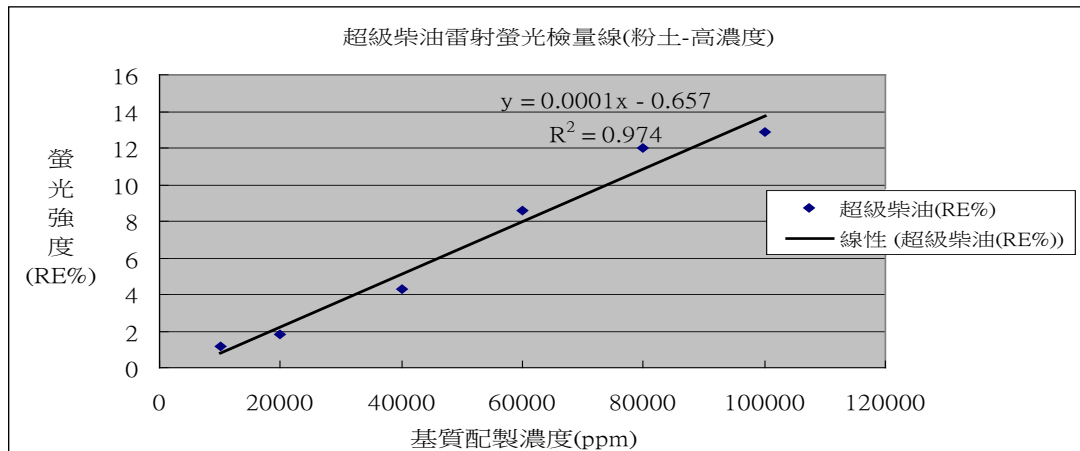


圖 6粉質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

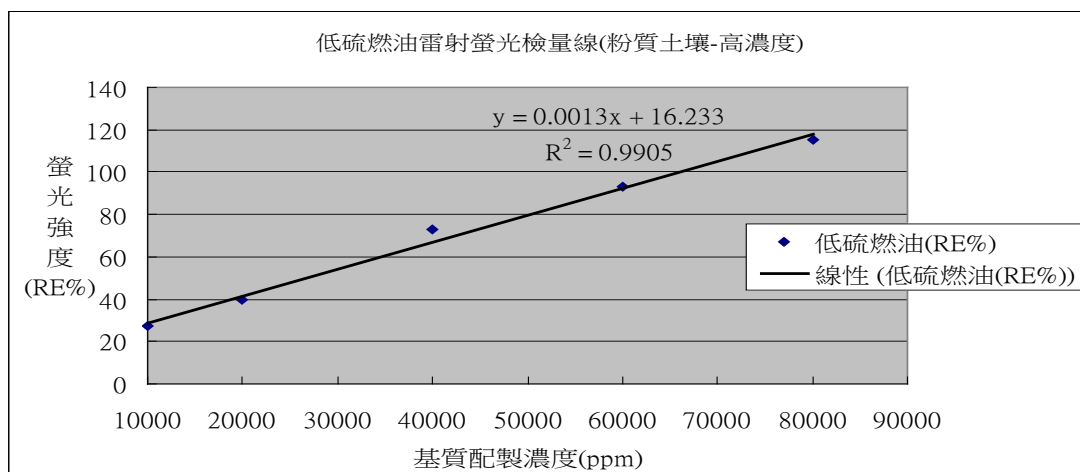


圖 7粉質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

結論

1. 由於油品紫外雷射誘發系統螢光系統(UVOST-LIF)偵測技術主要針對油品中所含多環芳香烴(PAH)成份行激發作用而產生放射螢光波長，在純油相測試從螢光感應強度比較以漁業用柴油的多環芳香烴含量可能相對較高，其次依序為超級柴油、低硫燃油、無鉛汽油，最末為航空燃油。
2. 在實際檢測定性方面各類油品經雷射激發後產生之螢光波段強度值各有其分布特性存在，因此可以容易從固定偵測波段產生之特徵圖譜進行定性辨識，但在此偵測系統目前有一小缺失及低濃度時特徵圖譜的直覺辨識會產生辨識較不易之狀況，但使用螢光特徵圖譜中的 4 組特定波段化為比例值形

式，並製成比例特徵圖形，可輔助快速辨識雷射誘發螢光測定之各波段螢光強度分布特徵結果。

3. 混合油品螢光特徵圖譜的特徵型態，主要受到較重質類油品的影響(輕質類油品受到中質類油品影響；中質類油品受到重質類油品影響)，使得螢光特徵圖譜之特徵型態及各放射螢光波段分布比例較類似於較重質類油品的特徵圖譜。
4. 兩種不同比重之油品，調整比例進行混合後，若過程無其他干擾，該結果與趨勢是可被預測的，藉由欲混合之油品純相平均總螢光強度值加以推算即可。
5. 汽油摻配於砂土之濃度梯度線性關係相較於粉質壤土的差，顯示汽油在砂土中可能較難達到配置均質之狀態。
6. 輕、中質類油品加入不同土壤質地後之整體螢光強度均會發生明顯衰減，重質類油品則隨土壤質地差異而產生較不同現象，砂土質地土壤對比粉土質地土壤有較高放射螢光訊號值。
7. 由試驗結果呈現雷射誘發螢光系統對於不同土壤質地中所含石化油品成份檢測其偵測感應強度有所不同，對於質地顆粒較細小之粉土中感應強度明顯略低於砂土質地，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低，在油品種類感應強度面影響以輕質油類之汽油最大、其次為中質油類之柴油、而重質油類之低硫燃油則相對最小。
8. 就各特徵波段感應強度衰減所造成螢光特徵圖譜之影響方面，汽油與柴油各波段強度所組成之螢光特徵圖譜比例變化，在砂質壤土中產生之變異相對較大，而在粉質壤土中螢光特徵圖譜比例則相對變異較小，較接近純油相的特徵圖譜比例，在低硫燃油部分反而以砂質壤土中產生之變異相對較小較接近純油相的特徵圖譜比例。
9. 就空白基質中含水率變化對於螢光感應強度影響方面，從砂質土壤與粉質土壤兩種基質來看當含水率增加時皆呈現遞減趨勢，其中以粉質土壤對螢光強度的衰減量較大約降低了 68.4%，而砂質土壤對螢光強度的衰減量約 39.9%，兩者間衰減量的比值約 1.7 倍(粉質土壤螢光強度/砂質土壤螢光強度)。
10. 對於摻配油品後的基質樣品試驗結果，在低硫燃油(重質油類)方面與空白基質之螢光強度衰減趨勢相同，在砂質土壤與粉質土壤中皆隨基質中含水量之增加而遞減，兩者間之衰減比值約 1.6 倍接近空白基質之衰減比值，在汽油(輕質油類)與柴油(中質油類)方面與低硫燃油所呈現的趨勢較不相同，汽油

在砂質土壤中呈現漸增之趨勢，在粉質土壤中呈現遞減之趨勢，柴油則在砂質土壤中與粉質土壤中皆呈現隨含水率增加其螢光強度遞增的趨勢。

11. 在土壤中有機質可能之影響方面，初步由試驗結果可了解，土壤中有機質對於雷射誘發螢光偵測系統需在特定條件下才會產生可能之干擾現象，至於條件為和可能須再作進一步研究。
12. 在實際檢測定量方面，運用各不同基質(砂質土壤、粉質土壤、正己烷)配製的標準樣品螢光感應強度(RE%)檢測測試，在直接以雷射誘發螢光系統進行樣品偵測時，以砂質土壤感應強度比粉質土壤的感應強度較好，輕質油類的汽油偵測極限比中質油類的柴油與重質油類的低硫燃油較差，其中又以低硫燃油偵測極限較低，若以萃取樣品後間接進行油品濃度偵測其偵測極限的趨勢與直接偵測差異不大，而在濃度檢量範圍方面使用正己烷作為萃取溶劑的方式可得到比直接樣品偵測方式更低的偵測極限，但高濃度的偵測則受到溶劑溶解度的限制。
13. 檢量線的配置最好至少分成有低濃度與高濃度 2 種以上區分。
14. 在油品風化作用產生之影響，對於雷射誘發螢光檢測的油品特徵定性干擾以輕質油類的油品影響最大，其次為中質油類的油品，但變化影響似乎存在著規律性，而重質類的油品影響為最輕微。由實驗結果大致可看出以紫外雷射誘發螢光檢測系統進行受油品污染檢測時，對於重質類油品分析其結果變異不大且適用。而中質類油品若能找出變異性規律，對於未來實場應用應可提高辨識的準確性。
15. 從實際場址樣品測試，其結果可以看出運用雷射誘發螢光系統檢測受油品污染土樣可以快速比對出油品類別，對於中質類油品的柴油在一定風化程度影響下組成比例未產生太大變異狀況時，檢測結果數值變異狀況在相關背景資料查比核對下對於樣品定性方面並未有太大的干擾情形。
16. 在與其他快速檢測方法比對方面，以 TPH Test-Kit 為比對範例就檢測數值結果變動性來看雷射誘發螢光測試變動差異較小，另外就樣品測試時間來比較，雷射誘發螢光測試約耗用 1~2 分鐘完成樣品測試而 TPH Test-Kit 需要約 10~20 分鐘才能完成測試結果，就總體而言雷射誘發螢光測試方式較優於 TPH Test-Kit 的測試方法。

建議事項

1. 以自訂標準均質化流程進行土壤摻配作業時，應留意汽油與柴油添加之過程，以防油品逸散之現象發生。本次風化試驗起始以 LIF 所測各組數值中，為柴油於

摻配後測得之 %RE 大幅減低，雖已克服土壤均質度之問題，但仍有極大改善空間。

2. 就不同基質質地對雷射誘發螢光光譜所產生干擾影響，造成基質中所測定之油品特徵光譜與純油相特徵光譜有所變異，目前雖可以建立背景資料庫比對方式克服特徵變異的定性辨識干擾，但由實驗結果中呈現相關變異具一定規律現象，未來可能經由更多數據統計結果執行干擾的修正。
3. 在風化干擾影響螢光特徵圖譜變異方面由試驗結果可藉由資料庫資料修正油品特徵辨識差異，但對於具有規律特徵的變異結果，未來亦可能經由更多數據統計結果執行干擾的修正。
4. 由本實驗過程之成果與此次取得實際場址樣品檢測後，場址樣品在火燄離子氣相層析圖譜呈現已風化之狀況，在雷射誘發螢光特徵圖譜方面呈現之變異比此次實驗結果差異較小，因此在實際檢測變異變化可藉由未來實場更多數據進行參考與修正相關成果。
5. 在有機質干擾方面會隨不同成分、濃度及特定條件下才會對紫外雷射誘發螢光檢測產生干擾狀況，未來可能要實際以場址背景了解實際場址中是否存在干擾物而進行干擾排除。
6. 於檢量線製作可視實際場址篩分析結果配製較接近場址基質組成的配製樣品，應可提高樣品檢量的準確性。
7. 實際場址的檢測運用可由實際場址土壤樣品狀況選擇直接土壤樣品測試或採用間接萃取樣品測試方式，唯以萃取方式需注意選用之萃取液對於油品的溶解度適用性方面。

第一章 計畫緣起

隨著科技及文明發展，人類使用石油越為廣泛。因石油貯槽洩漏、管線破裂、裝卸運送等意外常造成環境污染問題，如果不將受污染之土壤加以處理，除造成環境生態危害，更可能引發潛在的安全意外事故。一般在油品類污染物洩漏事件發生後，因重力作用而沿著土壤間孔隙向下移動，污染物會殘留在土壤孔隙形成殘留量(residual)，若油品類污染物移動至地下水位面附近，由於油的比重比水輕之特性，油污便會浮在水面形成自由移動相(free product)，隨著地下水流動進而擴大整個污染範圍。油品污染事件容易危及人體健康且造成嚴重的環境污染事件，除了緊急應變整治與復育外，最重要的是要對污染油品進行鑑識分析，以確認油品種類與物理、化學等相關性質，作為後續協助整治與復育工作之運行參考。

近年來針對污染調查面，經由國內、外的經驗體認到傳統的場址調查技術費用偏高，此外，目前亦已發展出許多逐漸成熟的場址評估工具，因此所謂「快速場址評估」(Expedited Site Assessment)之作業程序儼然成形，而美國環保署近年更進一步將快速場址評估技術整合成為「三合系統」(Triad System)，是依環境整治效益決策所發展的系統，除了原快速場址評估的系統性規劃(Systematic Planning)與現場測量技術(On Site Measurement Technologies)之外，更加入動態工作計畫(Dynamic Work Plan)，以強化現場決策的規劃方法，目的在最短的時間內，利用最少的資源獲得最大效益之場址調查資訊。三合系統強調的是根據調查的目的與場址本身狀況的不同，對每一個場址有其專一性的調查策略，並非如傳統方法般要求每一場址均使用同樣的作業程序與標準。

1.1 計畫由來

快速場址評估所使用的現場分析方法的選擇取決於許多因素，包括污染物種類、數據資料需求、使用的方便性、設備取得的難易度、費用以及取的分析結果的速度。一般而言，快速場址評估過程會使用不同精密程度的分析方法取得大量樣品數據，以提高污染團界定的解析度。目前針對污染場址之調查已發展出多種現地即時之調查或篩試方法，包含有地球物理、直接貫入法、土壤氣體、現場有機物/重金屬偵測技術、現場快速篩選試劑.....等；而環保署亦於民國 95 年發行「油品類儲槽系統快速場址調查及評估技術」參考手冊。

本研究計畫則是針對前述三合系統中現場測量技術之擴展與應用，發展有助於調查石化污染場址地下環境中非屬溶解相態的「自由相態」偵測技術－『雷射

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

激發螢光(Laser Induced Fluorescence, LIF)系統』，有別於目前廣泛應用於國內調查作業的薄膜介面探測(Membrane Interface Probe, MIP)系統調查技術其屬於現地探測「溶解相態」的有機污染物。表 1.1 比較了兩種現地測量技術之差異。LIF 系統的發展最早是由美國陸軍、海軍及空軍在貫入式場址調查及分析系統計畫(SCAPS Program)下合作發展之 SCAPS-LIF 系統，該系統僅由美國陸軍工兵署(U.S. Army Corps of Engineers, USACE)提供相關服務，另一個常見之LIF 系統係由美國 Dakota 公司發展之 ROST-LIF 系統，目前最新發展至 UVOST-LIF 系統。SCAPS-LIF 系統主要提供軍方、州及聯邦政府機構服務，並不提供給私人使用；UVOST-LIF 系統則已商業化應用。

表 1.1 MIP 與 LIF 系統應用比較

比較項目	薄膜介面探測系統 (Membrane Interface Probe, MIP)	雷射激發螢光系統 (Laser Induced Fluorescence, LIF)
1. 國外使用普遍性	普遍成熟之技術，應用已多年	新穎調查技術，應用於軍方和一般案場，已有多項調查案例
2. 國內使用普遍性	已普遍應用於調查作業	目前較少案例
3. 偵測物質類型	溶解相揮發性有機物 (VOCs)	自由相/ 浮油/ 殘留相 (含 PAHs 的 NAPL)
4. 調查施作方式	直接貫入式	直接貫入式
5. 反應機制	破壞型(採加熱揮發偵測)	非破壞型(採螢光放射偵測)

LIF於國外的應用案例：

(1) 美國 Hill 空軍基地

案例場址為飛機燃油 (JP-4)洩漏區域，所採用的 LIF 系統為多通道式 (multi-channel)的 LIF 鑽頭，此種鑽頭具有多個窗口與多光纖，可以同時利用不同波長進行篩選的工作，使用 LIF 主要目的為描繪污染團狀況，並測試在視窗放置濾鏡對提高石油碳氫化物偵測效能的影響。本案例除了顯示 LIF 系統設備穩定性以及系統事前準備的重要性外，其偵測結果雖然未能完成污染團的描繪，但指出在判斷圖譜時，辨別因土壤所造成的變異與實際由污染物造成的變異。

(2) 美國聖地牙哥海軍航空基地

案例場址位於美國加州聖地牙哥市的柯洛那多半島(Coronado Island)，整座基地為填海造地而成，其北邊的油料儲存場(North Island Fuel Farm)的地下水位約在地下 4.5 公尺。在初期的場址調查中已經發現石油碳氫化合物（包括飛機用油 JP-5 與船用柴油）污染存在於不飽和層與地下水中，並已有浮油與自由相。此案例中除了使用 LIF 貫入系統之外，亦採集土壤與地下水樣品以傳統方法分析，作為結果驗證的依據。所採集之土壤樣品均為砂質土壤。調查結果顯示不同雷射光源(氬氣雷射與 Nd:YAG)的 LIF 系統所測得之數據相當類似，均顯示污染團位於地下 3.6 至 4.2 公尺之處。污染的濃度由採樣點 1 至 6 逐漸降低，採樣點 2 與 5 由 LIF 測定為未受污染區域。另與利用傳統方法測定土壤的TPH 濃度所得結果亦與 LIF 所量測之結果類似，但有二項重要的解讀數據上應注意的現象：(1)不同方法所顯示之污染範圍相近，但未顯示 LIF 測得濃度與傳統方法之比例或濃度差異與(2)於污染團的邊緣，當污染在垂直濃度變化相當大時，傳統方法之分析結果與 LIF 之結果落差較大，但在未受污染區域即使土壤採樣點與 LIF 貫入點有差異，其結果之相關性仍很好。此案例也驗證了 LIF 系統的適用性與準確性。

(3) 美國伊麗莎白市海岸防衛隊駐站

案例場址位於北卡羅來納州的伊麗莎白市，目的是在示範 LIF 系統調查油料場污染的種類與程度的效能。在二週的工作時間內，總共完成 27 處的測點，並界定出污染團的邊緣。同時亦採集土壤樣品並以傳統方法檢測以作為驗證的數據。測試過程中，系統的穩定度相當好，每次貫入程序前後的校正偏差約在35%左右，部分的偏差可達二個幕次，其原因多為設備上的問題(光纖斷裂、光徑偏移)。以常態化總螢光強度(normalized summed fluorescence)相對於深度加以作圖，並繪製三維空間顯示污染團的分布 (圖 1.1)。與利用傳統方法分析土壤樣品進行比較時，顯示利用 JP-4 作為代表物時，與 LIF 的結果具可比較性，但要針對特定化合物加以比較時，受限於特定化合物螢光波長的差異以及基質干擾等問題，其比較上較為困難。

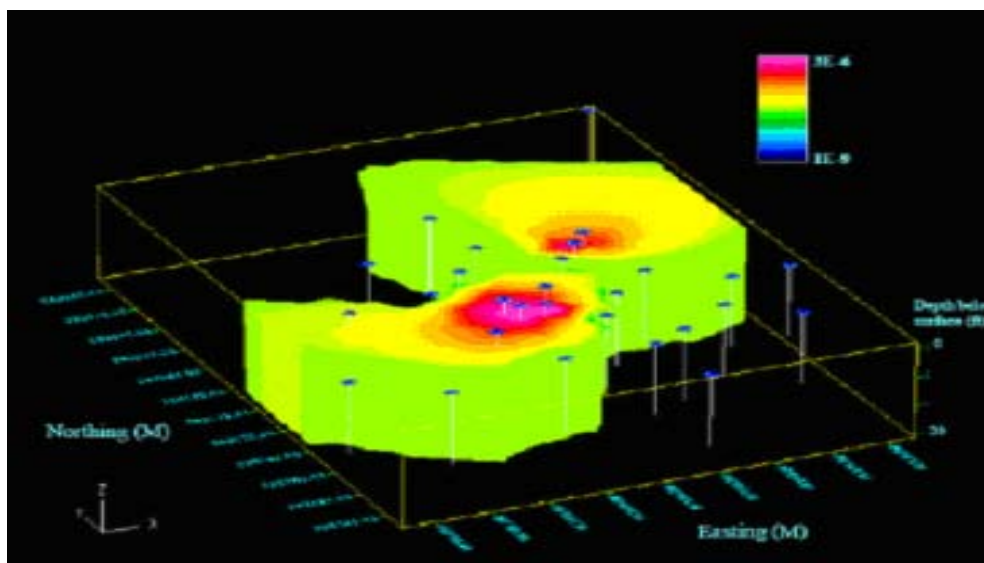


圖 1.1 以 LIF 所描繪之油料場污染團

LIF於國內的應用案例：

(1) 雲林縣某加油站

案例場址位於雲林縣某加油站，該場址同時以 MIP 和 LIF 系統進行探測比較，圖 1.2 可明顯看出兩種系統調查結果的差異性，自由相和溶解相的 hot spot 落於不同區塊。MIP 出現反應濃度區間介於地表下 2 至 6 公尺，污染範圍於泵島區至站屋之間，以溶解相為主；而 LIF 系統則明顯出現高反應濃度區間於地表下 2 至 3.3 公尺，位於場址地下水位豐枯水季的範圍，以自由相或殘留相為主；並可透過俯視圖追蹤浮油團自第二泵島的加油機處為起始點，併往西北方向移動擴散。透過兩系統的應用比較，可有效提供場址更精準、正確之污染分佈現況，協助該場址先進行目標區域範圍內浮油的回收處理，再針對已溶解至地下水位面下的溶解相污染物質規劃整治方案。

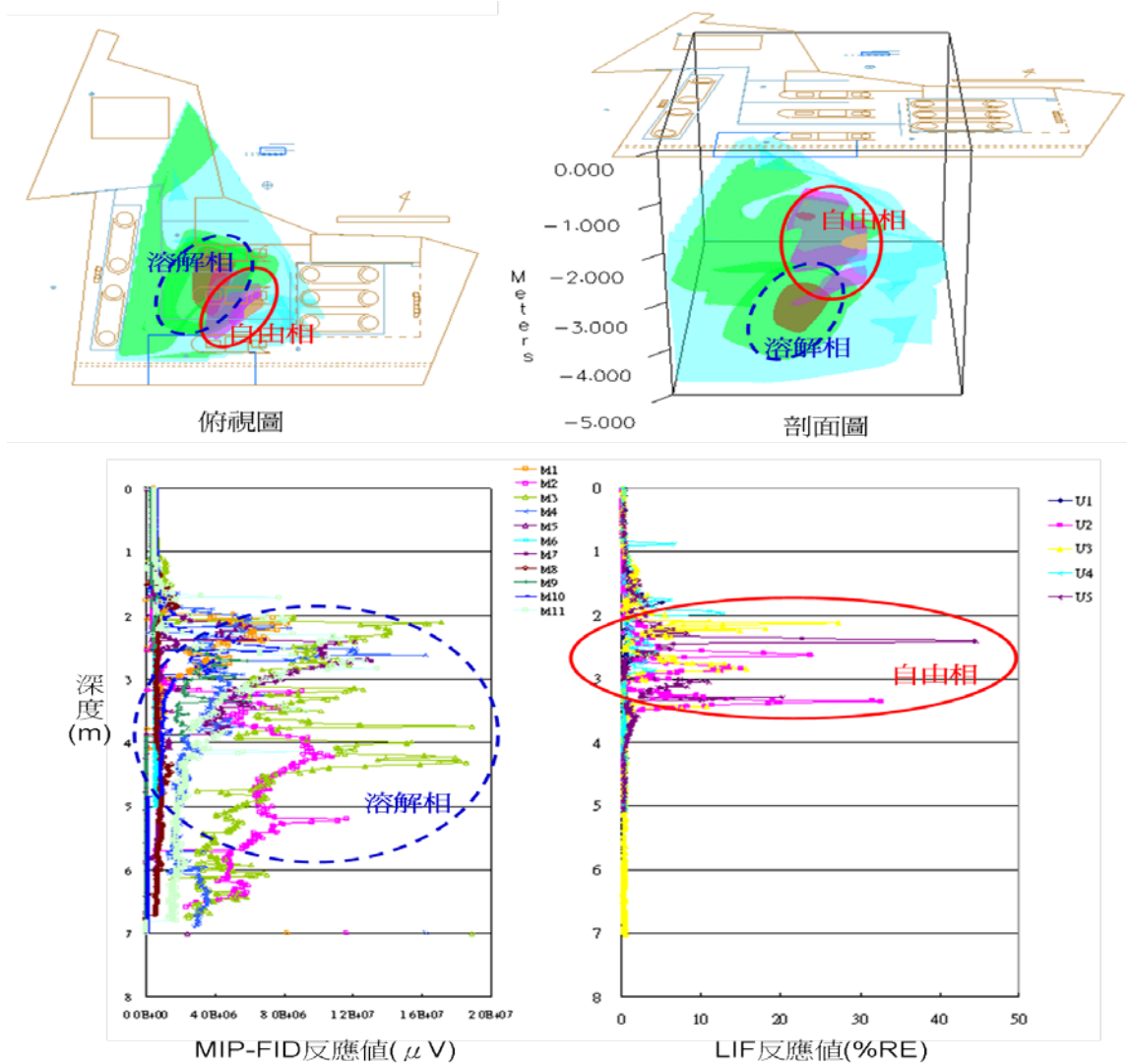


圖 1.2 以 MIP 和 LIF 系統調查所描繪之污染團

1.2 研究目的

由於 LIF 技術於油品檢測之實際運用乃近幾年才慢慢被推行，且案例多廣見於國外案場的調查作業。油品類物質雖然對於 LIF 分析技術有良好的反應強度，但由於各類油品因內含基本成分不同，於檢驗測定時有著其特定光譜強度特徵，在一般的污染場址常遇到的是油品的混合及風化後造成油品本身基本成分的改變，以致 LIF 系統於執行場址調查時所呈現之圖譜特徵變的較難以辨識油品的種類，有鑑於國內尚未發展成熟應用本項先進技術，因此本研究計畫擬建置屬於台灣常見油品之螢光特性光譜資料庫；並探討地下環境中油品以混合型態存在下其螢光特性圖譜之差異；另進行風化試驗以實際模擬不同油品因存在於地下環境中隨時間降解其螢光特性受風化程度影響等研究。下列提出各項研究目的並進行說明：

(1) 提供現地即時鑑識工具

近年來主要漏油鑑定的分析方法大致可分為兩大類，非特異性方法(Non-specific methods)與特異性方法(Specific methods)。前者包括一般的 GC-FID、GC-PID、TLC 和 HPLC 等等的分析技術。後者則包括具特異性、選擇性與高感度的 GC-FID、GC/MS 和其它技術。其中以 GC-FID 和 GC/MS 最為被廣泛使用，可作詳細組成成份分析，且其化學指紋可使用來鑑定油污染物的類型、來源確認等。

本研究計畫則應用雷射激發螢光(Laser Induced Fluorescence, LIF)調查技術，其為一即時現地之石油碳氫化合物調查篩試技術，可提供地下石油污染狀況高解析度之定性至半定量之訊息(圖 1.3)，亦可以快速及具經濟效益之方式區分受污染及未受污染之區域。LIF 技術常用於現地污染狀況之快速篩試作業，提供判斷地下環境是否存在石油碳氫化合物污染種類之依據(圖 4)，追蹤場址中仍有持續洩漏源或新發生洩漏情形之自由相源頭之路徑和種類之判別，進一步使場址調查可更謹慎的利用有限數量之採樣、鑽孔或監測井設置進行調查。

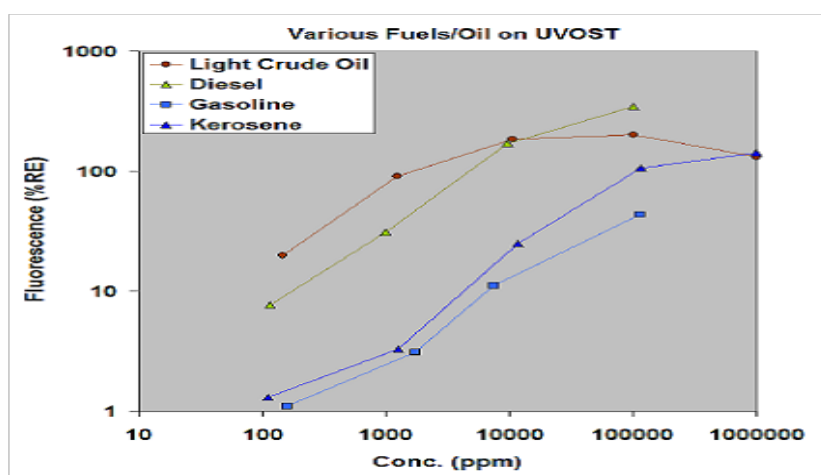


圖 1.3 LIF 對一般燃料典型的半定量結果

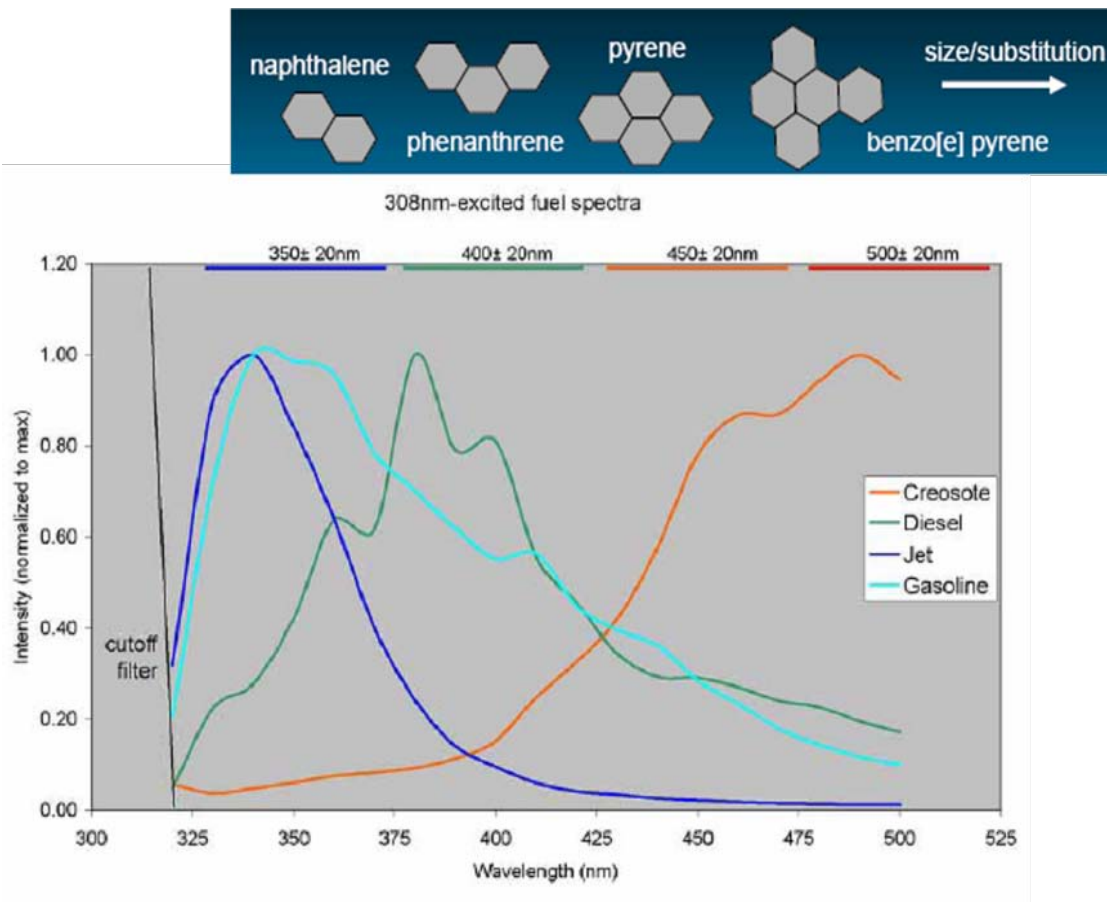


圖 1.4 LIF 對一般的燃料典型的激發光譜

(2) 建置國內油品特性光譜資料庫

依據歷年來國內石化污染場址地下環境之污染調查，可大致分區為加油站、油庫、煉製廠、工廠等關切場址；並由各關切場址彙整出常見的油品污染種類，分別為：

- I. 加油站：汽油、柴油；
- II. 油庫、煉製廠：汽油、柴油、漁船用油、航空燃油、低硫燃油；
- III. 工廠：發電機-柴油、鍋爐-低硫燃油。

本計畫預定建置上述國內常見油品之特性光譜資料庫，如圖 1.5 之示意，LIF 系統藉由監測 4 個獨特的光譜波段，來描述螢光激發的完整性，此紀錄形式以 wavelength-time matrix (WTM) 的方式呈現；並利用科學的統計方法，歸納出各單一油品於 4 個不同光譜波段之區間分佈比例。

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

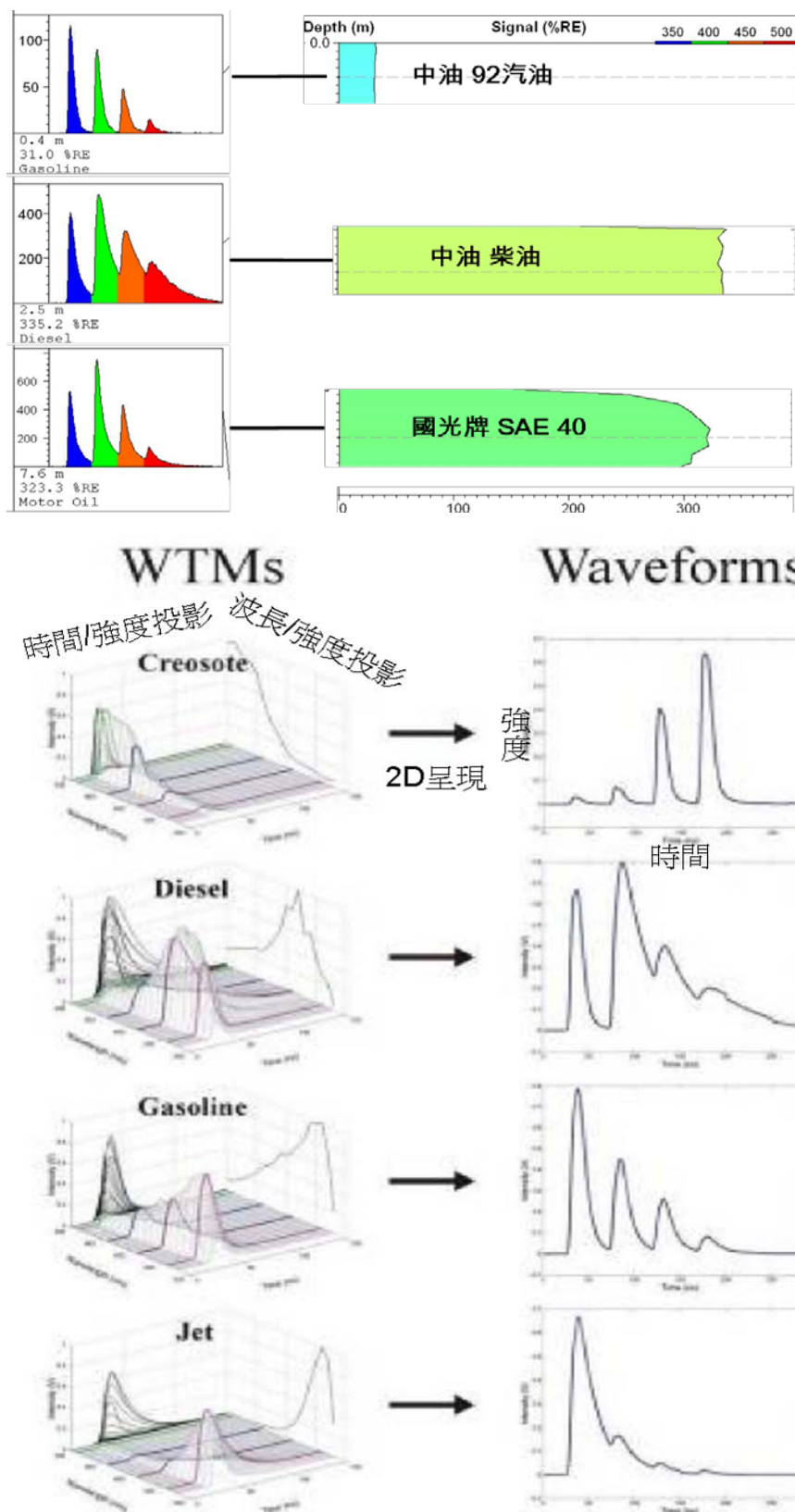


圖 1.5 建置國內常見油品之特性光譜資料庫

(3) 剖析混合油品污染型態

完成純相油品的資料庫建置後，擬進行混合油品的螢光特性光譜波段試驗。係因地下環境中往往非單一油品之洩漏，而是呈現以 2 種或 2 種以上的混合油品型態存在；一般於加油站中多可見汽柴油混存；於儲槽場址，則依照儲槽存放型態、管線分布、或是在油水分離池旁，可見到汽柴油、漁船用油、航空燃油、低硫燃油等混合油品。此時，LIF 鑑識的困難度即增加，因此本計畫同時將建置如圖 1.6 所示意之混合油品特性光譜資料庫。

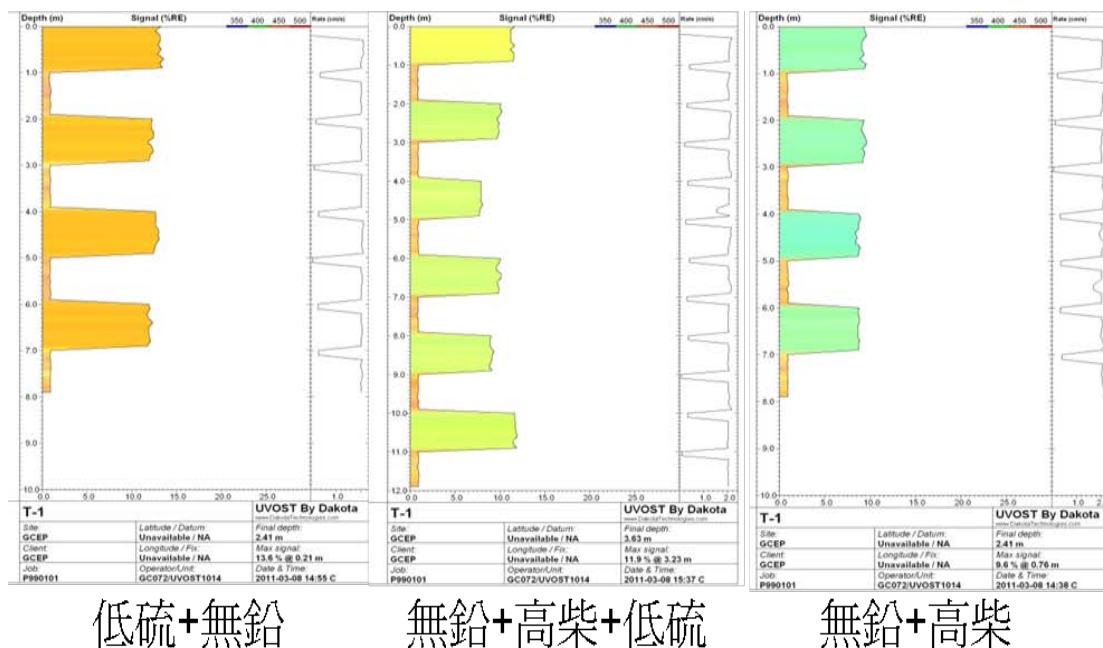


圖 1.6 建置國內常見混合油品之特性光譜資料庫示意圖

(4) 瞭解油品風化程度對雷射激發螢光系統檢測之影響

大部分低分子量的脂肪族、單環烷及單環芳香族比高分子量的脂肪族、多環烷及多環芳香族容易被風化降解。換句話說，在同類中的碳氫化合物的碳數越少越容易被分解，而不同類被風化分解的速度由易分解至難分解為正烷類、支鍊烷類、環烷類及芳香族類。

本計畫初步設定選擇影響油品風化作用因子，包括揮發、溫度、濕度、微生物、時間與土壤中油品濃度等因素的條件設定，比較新鮮油品在單一種類狀況、不同油品混合後、油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照之用。

(5) 探討土壤水分含量、土壤質地及有機質含量對雷射螢光系統檢測之干擾

地下環境中地層的狀態自地表下分為不飽和層 (或稱通氣層, vadose zone)、毛細上升區(capillary fringe)、飽和含水層(saturated zone), 各區間含水程度不一, 油品存在於其間的型態各有異, 本研究為模擬實場污染之可能性, 將進行土壤水分含量對雷射螢光系統檢測之干擾評估試驗。另探討土壤背景對於 LIF 檢測油品之干擾, 測試在不同土壤質地及有機質含量變化下的土壤其對雷射螢光系統檢測之影響。

(4) 瞭解油品風化程度對雷射激發螢光系統檢測之影響

大部分低分子量的脂肪族、單環烷及單環芳香族比高分子量的脂肪族、多環烷及多環芳香族容易被風化降解。換句話說, 在同類中的碳氫化合物的碳數越少越容易被分解, 而不同類被風化分解的速度由易分解至難分解為正烷類、支鍊烷類、環烷類及芳香族類。

本計畫初步設定選擇影響油品風化作用因子, 包括揮發、溫度、濕度、微生物、時間與土壤中油品濃度等因素的條件設定, 比較新鮮油品在單一種類狀況、不同油品混合後、油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜, 並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫, 以提供往後實場執行調查時對照之用。

(5) 探討土壤水分含量、土壤質地及有機質含量對雷射螢光系統檢測之干擾

地下環境中地層的狀態自地表下分為不飽和層 (或稱通氣層, vadose zone)、毛細上升區(capillary fringe)、飽和含水層(saturated zone), 各區間含水程度不一, 油品存在於其間的型態各有異, 本研究為模擬實場污染之可能性, 將進行土壤水分含量對雷射螢光系統檢測之干擾評估試驗。另探討土壤背景對於 LIF 檢測油品之干擾, 測試在不同土壤質地及有機質含量變化下的土壤其對雷射螢光系統檢測之影響。

1.3 計畫構想

以光學分析檢測技術鑑識污染土壤中油品種類及含量之技術運用發展, 此種技術特點是採用發射螢光光譜測量分析方法對原油或原油產生之製品, 如燃料油、潤滑油…等相關油品種類進行發射螢光特性研究。測試受油品污染之土壤中當受到紫外光輻射波段激發時都能夠發出很強的螢光現象, 實驗中證明了利用發射螢光光譜法對土壤中的石油污染物進行檢測分析是可行的。在一般受測試油品產生發射螢光光譜位於可見光區 320~700 nm 範圍, 不同油品種類則有不同範圍發

射光譜強度，運用此種特性則可辨別油品種類，這是發射螢光光譜法針對油品所特有的一種光學指紋特性。但由於世界各個國家的油品來源不同與油品煉製製程亦有所差別，因此其油品組成中之化合物成分含量也會因此有所差異，目前所得之資料庫大多引自國外所建置之系統，而無法符合國內現有使用中的油品種類，本研究即為發展並建立屬於台灣油品之特性光譜資料庫，透過 WTM 和統計方式完成本計畫目標。

(1) 純相油品之螢光特性光譜波段建置及統計：

依據近年來國內石化污染場址地下環境之污染調查結果，歸納常見之油品至少 5 種以上進行雷射激發螢光試驗。

- I. 油品種類：汽油、柴油、漁船用油、航空燃油、低硫燃油。
- II. 試驗方式 A：採用各單一種類之新鮮油品，分別盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立圖譜。
- III. 試驗方式 B：採用各單一種類之新鮮油品與基質混合，模擬純相與空白土壤共存情形，並以 LIF 進行試驗。
- IV. 統計：收集各試驗之四個光譜特徵波段(350 nm、400 nm、450 nm、500 nm)原始資料，由個別參考射極比率(RE%)進行迴歸分析及統計其相對濃度反應範圍。

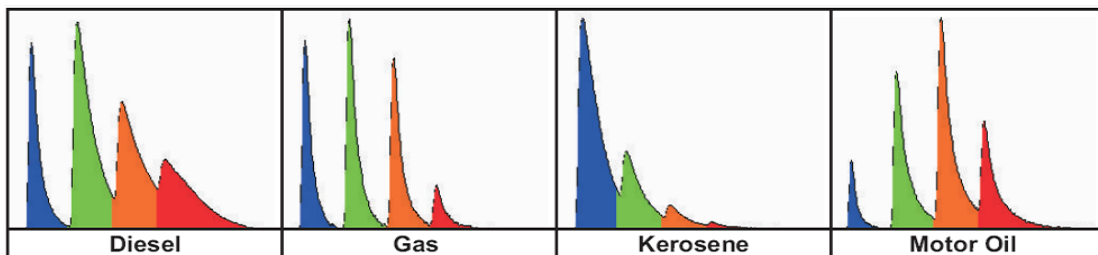


圖 1.7 DAKOTA 原廠提供之純相油品參考圖譜

(2) 混合油品之螢光特性光譜波段建置：

以模擬加油站、油庫、煉製廠、工廠其地下環境常見的油品污染種類方式，進行前述 5 種油品之混合配製，進行 3~5 種以上的雷射激發螢光試驗。

- I. 混合油品：汽油+柴油、汽油+漁船用油、汽油+航空燃油、航空燃油+低硫燃油、柴油+低硫燃油、汽油+柴油+漁船用油、汽油+柴油+漁船用油+航空燃油、汽油+柴油+漁船用油+航空燃油+低硫燃油…等。
- II. 試驗方式 A：採用各單一種類 1：1 或其他比例，分別盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立圖譜。
- III. 試驗方式 B：採用混合油品與基質混合，模擬混合油品與空白土壤共存情形，

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

並以 LIF 進行試驗。

IV. 統計：收集四個光譜特徵波段(350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm、 500 ± 20 nm)之原始資料，建置螢光光譜特徵波段(wavelength-time matrix, WTM)。

(3) 油品風化試驗、含水量干擾試驗、氣相層析質譜比對：

油品揮發風化作用初步模擬實驗，主要以強化油品風化作用因子中之揮發作用與菌蝕降解作用為本試驗加速風化之條件因子，搭配不同油品之單一種類及混合後之油品配製固定濃度的污染土壤及設定風化條件因子控制下進行本次的風化試驗及土壤水分含量之干擾試驗。

油品發射螢光光譜指紋建立則以純相油品、混合後的油品、配置高濃度的油品污染土壤及實驗用濃度的油品污染土壤先行建置發射螢光光譜指紋特徵因子比值，而後在進行風化實驗過程中陸續建置油污染土壤之光譜指紋特徵變化與未風化之樣品基本資料探討變化比對以建立最有效的螢光光譜指標指紋源鑑定方法。油品風化試驗的基本規劃流程如圖 1.8 所示。

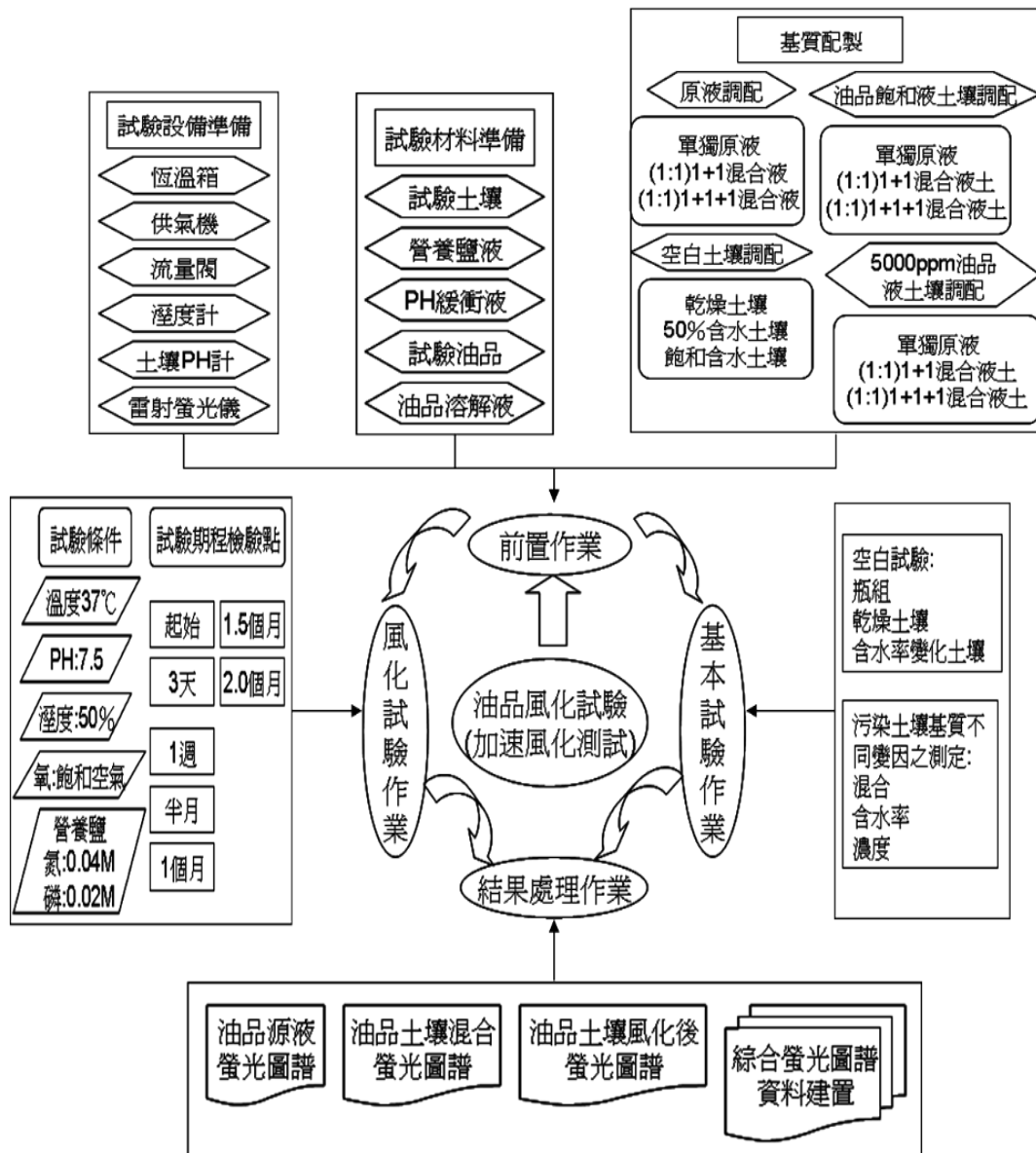


圖 1.8 油品風化試驗預定試驗流程

1.4 執行期程

依據合約規定本計畫執行期間自 2011 年 11 月 26 日起至 2012 年 11 月 25 日止完成計畫，共計 365 日曆天，工作進度預定排程詳見表 1.2。本計畫自計劃核定通過後開始執行日起至第 6 個月份需提交期中報告，預定繳交日期為 2012 年 5 月 24 日，於第 11 個月份須提交期末報告初稿，預定繳交日期為 2012 年 10 月 03 日，於計劃期間預定 4 個查核點為執行期程之第 4 個月份、期中、第 9 個月份與期末等，有關預定工作執行排程(表 1.2 中黑實線)與所完成之各項工作執行成果如表 1.2 中白中黑實線所示。計畫執行工作包括如下：

表 1.2 本計畫預定工作進度及查核點

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目				※		※			※			※	
文獻蒐集彙整													
油品螢光特性光譜試驗													
油品不同程度風化實驗													
特性光譜統計資料分析													
水分含量、土壤質地及有機質含量干擾試驗													
成效評估與修正													
報告撰寫													
工作進度估計百分比 (累積數)	16%	26%	33%	40%	47%	56%	65%	72%	79%	86%	93%	100%	
預定查核點	第 4 個月：			完成雷射激發螢光試驗裝置之組裝，完成純相油品和混合油品螢光特性光譜試驗、完成螢光特性光譜波段之統計資料、開始執行油品不同風化程度之試驗(初階段)、完成第 1 次成效評估與修正。									
	期中：			持續執行油品不同風化程度之試驗(中階段)、彙整第一季成果撰寫並提出期中報告。									
	第 9 個月：			完成油品不同風化程度之試驗、完成水分含量干擾試驗、完成土壤質地及有機質含量干擾試驗、執行特性光譜統計資料分析、完成第 2 次成效評估與修正。									
	期末：			完成特性光譜統計資料分析、彙整結果提出期末報告。									

第一章 計畫緣起	1
1.1 計畫由來	1
1.2 研究目的	5
1.3 計畫構想	10
1.4 執行期程	13
圖 1.1 以LIF 所描繪之油料場污染團	4
圖 1.2 以MIP和LIF系統調查所描繪之污染團	5
圖 1.3 LIF對一般燃料典型的半定量結果	6
圖 1.4 LIF對一般的燃料典型的激發光譜	7
圖 1.5 建置國內常見油品之特性光譜資料庫	8
圖 1.6 建置國內常見混合油品之特性光譜資料庫示意圖	9
圖 1.7 DAKOTA原廠提供之純相油品參考圖譜.....	11
圖 1.8 油品風化試驗預定試驗流程	13
表 1.1 MIP與LIF系統應用比較	2
表 1.2 本計畫預定工作進度及查核點	14

第二章 文獻回顧

國內外土壤污染已從早期對人體造成慢性危害影響的型態，逐漸轉變成具有危害急迫性的現象，場址調查的完整性就變的相當重要，一個具完整調查的場址能提供確切的汙染分布情形與反應實際地下環境條件外，更能讓參與決策者做出正確的應變策略與因應方案，以提升後續改善作業成效與經濟效益，一般傳統油品類場址調查主要是以土壤或地下水採樣配合 GC-MS 或 GC-FID 分析油品成份與濃度，另外在現場選擇檢送分析的樣品則是常以攜帶式 FID 或攜帶式 PID 進行樣品篩測後決定送測樣品，或者在進行場址採樣之前先以其他現地直壓式直接訊號呈現系統進行檢測(如薄膜介面偵測器系統-MIP)了解污染物 3D 空間分部情形，再決定後續採樣位置，不過並非所有油品類成份都具有揮發性成分，一般以輕質類油品所含揮發性成分較多，而中質或重質油品中揮發性成分則相對較少，因此以攜帶式氣體偵測器執行土壤篩測作業就顯得有些不恰當之處，為解決含少量揮發成份或不易揮發油品類污染土壤之篩測問題，另外有發展出所謂濁度法、免疫分析法或光學檢測技術....等等的快速檢測工具供現地樣品篩測之用，本計劃所使用之雷射誘發螢光(Laser Induced Fluorescence)檢測系統屬於快速場址評估(Expedited Site Assessment)的一種作業方式，主要調查標的物為不易揮發性油品類物質，可直接對土壤樣品進行測定而不需經過前處理作業，以雷射作為激發源的優點在於能提供較高之激發能量，比起一般光源激發系統可以得到更高之檢測靈敏度，使用 UV 波段範圍主要是油品中的部份成份可產生良好之螢光反應現象，唯以光纖作為傳導系統可能會有訊號衰減 (attenuation) 的狀況發生，以下就各項技術運用之原理與偵測標的物的成分特性分別進行說明。

2.1 應用技術說明

電磁輻射是一種不需要依靠介質傳播，由同相震盪且互相垂直的電場與磁場在空間中以波的形式移動，其傳播方向垂直於電場與磁場構成的平面，並以光速前進，有效的傳遞能量和動量。電磁輻射可以按照頻率分類，從低頻率到高頻率包括有無線電波、微波、紅外線、可見光、紫外光、X-射線和伽馬射線(Gamma ray)等等。人眼可接受到的電磁輻射，波長大約在 380~780 奈米之間，稱為可見光。

光譜光學分析一般可分成(1)吸收(2)放射(3)螢光三種，其主要來自於它們的電子能階，振動能階及轉動能階等作用。原子光譜為當原子內電子運動狀態發生變化時，會產生發射或吸收特定頻率的電磁頻譜。原子因其內部運動狀態的不同，

可以處於不同的定態，每一定態具有一定的能量，主要包括原子體系內部運動的動能，核與電子間的相互作用能以及電子間的相互作用能。能量最低的態叫做基態，能量高於基態的叫做激發態，它們構成原子的各能級。高能量激發態可以躍遷到較低能態而發射光子，反之，較低能態可以吸收光子躍遷到較高激發態，發射或吸收光子的各種頻率構成發射譜或吸收譜。

而分子光譜則是分子從一種能態改變到另一種能態時的吸收或發射光譜（可包括從紫外到遠紅外直至微波譜）。分子光譜來自於分子繞軸的轉動、分子內原子的振動和分子內電子的躍遷有關。分子能階之間躍遷形成的發射光譜和吸收光譜。一般分子光譜非常豐富，可分為純轉動光譜、振動-轉動光譜和電子光譜。分子的純轉動光譜由轉能階之間的躍遷產生，分佈在遠紅外波段，通常主要為吸收光譜。振動-轉動光譜由不同的振動能階上的各轉動能階之間躍遷產生，是一些密集的譜線，分佈在近紅外波段，通常也為吸收光譜。電子光譜由不同電子能階上不同振動及不同轉動能級之間的躍遷產生，可分成許多帶，分佈在可見或紫外波段，為發射光譜。非極性分子由於不存在電偶極矩，沒有轉動光譜和振動-轉動光譜，只有極性分子才有這類光譜帶。

發射螢光光譜主要是當分子吸收能量時(通常是光子或電子束)，分子內的電子就會受到激發而躍遷至高能激發態，此一躍遷若不涉及電子自旋狀態的改變，意即由基態單態(singlet state)，躍遷至激發態單態，則其躍遷機率較大。而當一個激發狀態的電子在單態到單態之間躍遷時(如 圖 2.1 所示)，因其躍遷機率較大因此所放出的光強度較大，但生命期較短(10-5 ~10-8 秒之間)，而將電子在此種狀態的躍遷所放出的光稱為放射螢光。

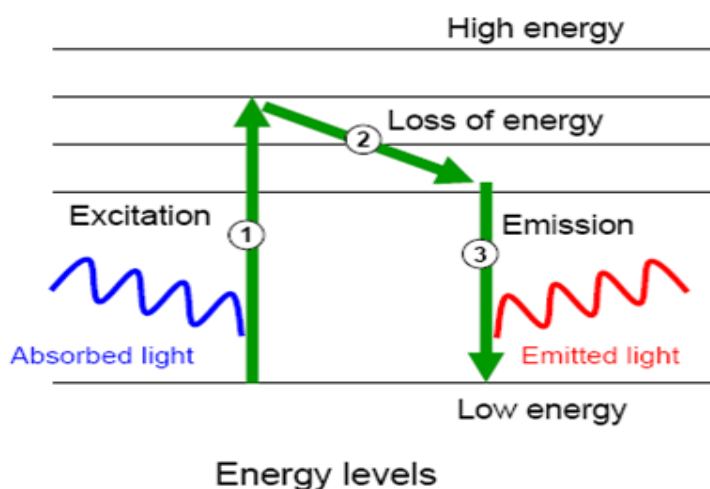


圖 2.1 分子激發螢光過程之能階變化圖

光譜分析主要是利用光與物質之間產生吸收、放射或散射的交互作用，而根據其產生之訊號加以分析物種。各種電磁輻射與物質之能階的作用可分為激發(excitation)、自然發射(spontaneous emission)、激發放射(stimulated emission)與輻射吸收(absorption)四種主要過程。根據所產生的訊號來分析物種。以本實驗方法來說，主要為運用分子吸收光能量後產生放射(Emission)之螢光光譜(Fluorescence Spectrum)。是利用光源感應物質，使物質達到較高能階的激發態(excited state)，在90度角偵測其發出的螢光(fluorescence)及磷光(phosphorescence)，主要優點是可以避免入射光源的干擾。因此靈敏度遠大於吸收光譜，但缺點是並非所有的物種皆可放光。

2.1.1 雷射技術應用

雷射是指藉由激勵放射進行光放大作用所產生的光線。一般來說，熱輻射的光源，沒有方向性，且光子間彼此沒有固定的關係。但雷射是一種光學振盪放大的光線，它輸出的所有光子具有相同的相位、方向與振幅，所以具有高強度、方向性、單光性與同調性等特質。

從原子構造方面來看，雷射產生的機制主要為電子藉由吸收或釋放能量從一個能階躍遷到另一個能階。當原子內所有電子處於可能的最低能階時，整個原子的能量最低，原子也最穩定，稱原子處於基態。若基態原子內的一個或多個電子被提升到較高的能階時，則稱原子處於激發態。雷射現象為一種能量轉移的作用，稱為激勵放射，此作用即為光子射入物質誘發電子從高能階躍遷到低能階，並釋放出與入射光子相同波長和相位的光子。而光子能量必須等於躍遷的兩能階差。一個光子誘發一個原子放射一個光子，最後就變成兩個相同的光子，連鎖激勵作用的結果，將造成大量相同的光子。為了使光達到激勵放大的效果，能態間的分布關係需達到所謂的居量反轉，即較高能階的居量必須大於光放射頻率下的較低能階居量，若居量反轉效率越大，所得雷射的增益效果越大。

雷射主要由三個部分組成：雷射介質、激發來源與共振腔，雷射產生的步驟中，先由激發來源光去激發雷射介質，使雷射介質中的活性粒子受到激發，達到某一激發態。藉此，有些電子會透過釋放光子，回到較低的能階。而釋放出的光子會被設於雷射介質兩端的鏡子來回反射，誘發更多的電子進行激勵放射，使雷射光的強度達到最高。

雷射光的特性運用，較常見者有光筆、測距(直線行進方向性)、醫療手術、鋼板切割、焊接(能量集中高亮度高能量)、探測信號(單一頻率單色性)、精密測

量、立體成像術(連續相位同調性)，使用種類很多，從固體、氣體、液體到體積較小的半導體雷射；所涵蓋的波長範圍也非常廣泛，可以從紫外光、可見光到紅外光。目前雷射運用在分析儀器上的偵測技術，主要有雷射誘發螢光法、雷射離化儀、雷射誘發爆裂光譜法與雷射剝蝕法等。一般樣品檢測不需要經過前置處理的步驟，而可以直接分析固態樣品，成功地突破傳統分析技術的限制。再者，由於雷射光可以聚焦到相當微小的面積，因此只要少量的樣品即可分析。藉著移動聚焦的位置，更可達到高度空間解析取樣的目的。

2.1.2 雷射螢光原理

螢光是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象，當入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當受激物質由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射，光激發螢光光譜對於檢測物質種類是一種不破壞成分組成的技術應用，藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵得知物質種類或從發光譜峰能量可以估算出化合物中的組成成分。

一般分子在室溫下處於基態，當分子吸收輻射能後被激發，電子躍遷到較高能階，常以 S_0 代表基態， S_1 代表第一電子激發單重態， S_2 代表第二電子激發單重態，當分子在吸收適當的輻射能後，它由一個基態(S_0)的最低振動能階躍遷到某一激發電子能階 S_1 (或 S_2)的某一振動能階，這一過程稱為激發(excitation)，歷時約 10^{-14} ~ 10^{-15} 秒。當此激發分子回到基態時，產生自發輻射，即螢光現象。螢光最常見於最低能階的躍遷，類型為鍵結 π 或未鍵結 n 電子到 π^* 反鍵結軌域，而這些所需之躍遷能量最小，波長範圍為 200~700nm 是一般紫外光及可見光的範圍。而螢光放射光譜是指某一激發波長引起物質放射不同波長螢光的相對強度。當固定激發光的波長與強度，可藉此測定所發射的不同波長的螢光強度，如此便得到特定的螢光放射光譜，一般常見螢光放射波長總是大於激發光的波長，主要是由於激發分子的內轉換等原因造成部分能量損失而造成。

常見到能夠發出較強螢光的分子幾乎都是通過 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷過程而產生的，因此含有多個共軛雙鍵，且具有高度共振穩定性的分子有利於發射螢光。 π 電子的共軛度越大，螢光量子產率越高。因此具有芳香族化合物及雜環化合物是產生螢光之基本條件，苯環愈多也愈增加螢光量子產率。大多數具有剛硬性平面結構的有機分子常具有較強烈的螢光反應，這是因為剛硬性結構的分子結構不易產生形變堅固不易振動，能夠保持較大 π 電子的共軛度關係。

以雷射為激發光源的靈敏度較高，因為雷射具有高強度，帶寬窄及同調性的特點，所以容易以透鏡聚焦，其單位面積上的強大能量，能有效提高靈敏度，另外由於雷射光之高聚焦特性，對於檢測樣品的需求量極少，因此只需微量樣品便可達到分析目的。藉著移動聚焦的位置，更可達到高度空間解析取樣的目的。

2.1.3 檢測設備特性

本次實驗系統(如 圖 2.2 與表 2.1 所示)雷射源系統主要為準分子雷射(excimer laser)系統，其特性為擁有較大能量輸出功率，準分子雷射名稱的由來是由'excited'+'dimer'兩個字而來，意即受激發的兩個離子結合成準分子狀態，當不穩定的分子解離後釋放出的能量便是雷射光。用來激發產生雷射的介質通常是兩種氣體，一為稀有氣體(rare gas)，一為鹵素氣體(halide gas)，因此只要不同的氣體組合，便可得到不同的雷射光波長輸出，並且以脈衝(pulse)的方式釋放出來。相較於其他各種雷射，準分子雷射有著一些獨特優點，激發雷射用介質所需密度相當低(95%為緩衝氣體)、容易達成大體積及大功率設計、紫外光範圍的雷射光輸出、貧乏的時間(spatial)及空間(temporal)同調性在成像時可降低光斑(speckle)及干涉條紋(fringe)的產生、相較其他紫外光雷射有最高脈衝能量的輸出；相對的準分子雷射在使用上也有某些缺點，低空間同調性限制了高聚焦(tight focusing)能力、相對較大的擴散角(2-10mrad)、短脈衝長度(<50ns)及高脈衝功率(>1MW)限制了光學鏡片的選用、使用腐蝕及具傷害性氣體(氟、氯)、使用昂貴的稀有氣體(Xe、Ne、Kr)，並且壽命壽命短等。

雷射光源與光輻射訊號傳遞則是採用光導纖維，光纖是一種達致光在玻璃或塑料製成的纖維中的全反射原理傳輸的光傳導工具。微細的光纖封裝在塑料護套中，使得它能夠彎曲而不至於斷裂。光纖的一端的發射裝置使用雷射束將光脈衝傳送至光纖，光纖的另一端的接收裝置使用光敏元件檢測脈衝，光導纖維是雙重構造，核心部分是高折射率玻璃，表層部分是低折射率的玻璃或塑料，光在核心部分傳輸，並在表層交界處不斷進行全反射，在介質內光纖的衰減(attenuation)，一般又稱為傳輸損失，隨著傳輸距離的增加，光束（或訊號）強度會減低主要是由出光散射(light scattering)和吸收造成之現象，光散射狀況主要是由於粗糙、不規則的表面，甚至在分子層次，使光線往隨機方向反射之現象，而光吸收則是光纖材料會選擇性地吸收某些特定波長的光波，造成衰減或訊號損失，在電子層次，光纖材料的每種組成原子，其不同的電子軌域的能級差值，決定了光纖材料能否吸收某特定頻率或頻率帶的光子，這些特定頻率或

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

頻率帶的光子，大多屬於紫外線或可見光的頻區。

檢測系統採用固定波段之 308nm 波段為激發源，並且以固定式 4 通道 (channels)帶通濾波器(bandpass filter)訊號偵測系統，只讓特定光譜波長波段通過，並偵測其波段從 350nm-500nm 之間強度訊號變化，組合成特定之光譜特徵，另搭配以以色光三原色 RGB 為基礎結合 $Y+R=O$ (橙)二次的衍生色色相，自定義出各主波長(Dominant Wavelength)之顏色色相，由各光譜色按一定比例相混合而匹配出顏色變化的色階圖，以直觀之判斷了解偵測物種組成變化情形。

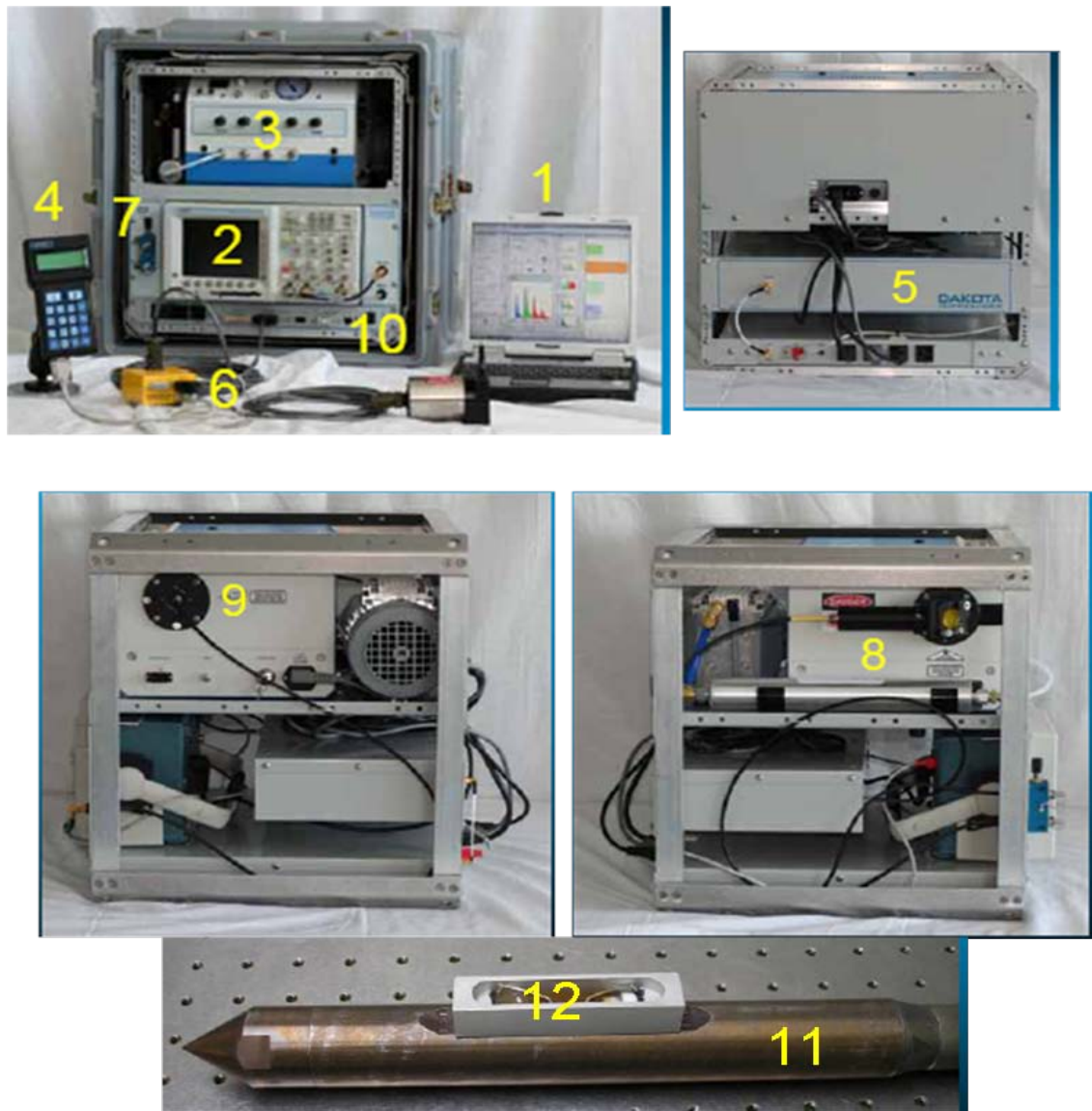


圖 2.2 本研究所使用之 UVOST 之雷射激發螢光系統

表 2.1 UVOST 之雷射激發螢光系統裝置單元

1. Control computer 控制電腦	7. Fiber I/O 光纖進出口
2. Oscilloscope 示波器	8. Launch Assembly 發射組合
3. Laser 雷射	9. Fiber-based Trigger 光纖基礎觸發器
4. Remote Display 移動式顯示器	10. E-Deck 電子傳輸機構
5. Emission/detection module 放射物偵測模組	11. Probe 探測桿

2.2 應用標的物

一般油品種類，諸如汽油、柴油、機油、各類燃料油...等等因與水不相混溶，所以油品類有機液體統稱為非水相液體(Non-Aqueous Phase Liquid, NAPL)，因其密度較水為輕故又稱為 LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquid)，大部分的 NAPL 污染物在水中的溶解度甚低，因而形成多相流，這些不互溶的流體之流動行為及性質與可溶性污染物大不相同，在發生 LNAPL 污染時其流布特性為常浮於水面上或被嵌在孔隙介質中而形成油滴，當油滴聚積數量夠多時則形成油池(pool)狀況，另外油滴於土壤孔隙間因吸附飽和狀況發生而造成四處流竄或隨水流移動之現象，則稱該移動之油相為浮油或自由相(free product)。

2.2.1 油品特性

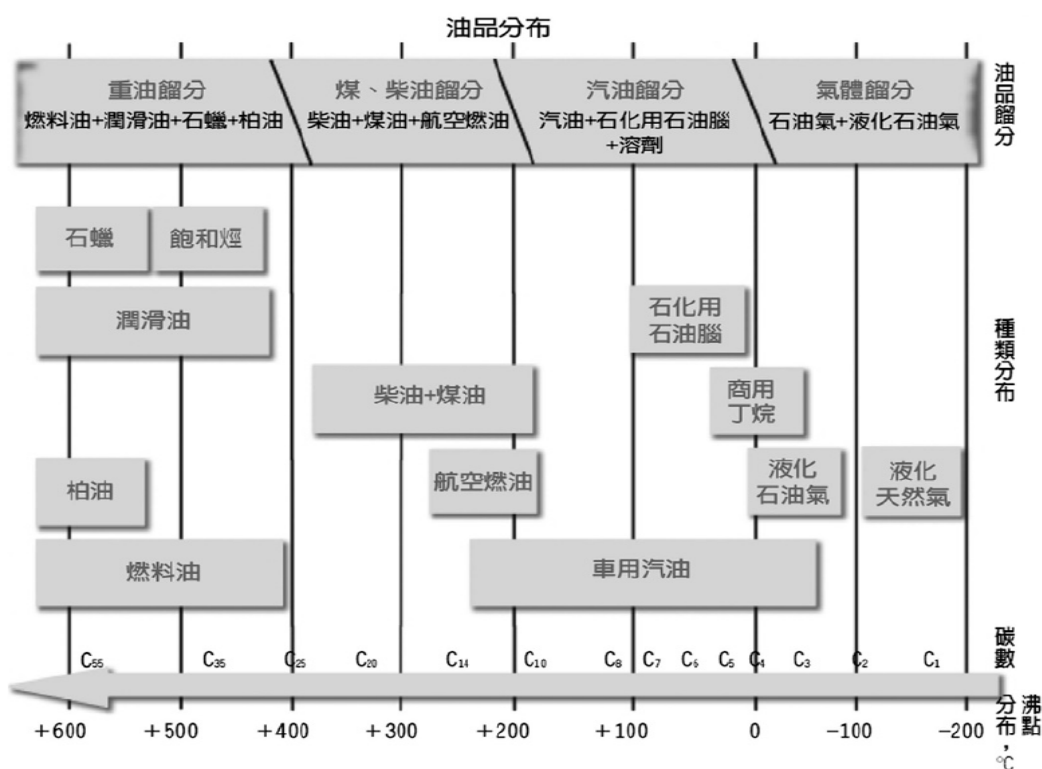
石油的成分為較複雜之多種類有機化合物組成，對一般原油而言，其成分大致可以分為飽和烴、芳香烴、asphaltenes 及 resins 等，飽和烴又可以分為直鏈化合物、支鏈化合物、環烷類化合物及 isoprenoids 等。直鏈化合物含量較多的是 C4~C40 的部份，一般分析實務上約略可區分為以下二大類，其一為揮發性成分，其二為半揮發性及重質成分。揮發性碳氫化合物主要包括 C4~C12 的 paraffins、isoparaffins、aromatics、cycloalkanes (naphthenes)、alkenes (olefins)、thiophenes、MTBE、DIPE、TAME 及 TBA 等，半揮發性及重質成分的部份主要是涵蓋 C8 到 C40 的碳氫化合物，此部份最重要的是多環芳香烴、烷基取代多環芳香烴。

將目前市面上的油品將其內含成分作一歸類，可分為四大類碳氫化合物(一般又稱為烴類)，(1) 烷烴(alkanes)：又稱為飽和烴(paraffins)，其分子式為 C_nH_{2n+2} ，又分為直鏈化合物 (n-alkanes)與支鏈化合物。(2) 烯烴(olefins)：其分子式為 C_nH_{2n} 。(3) 環烷烴(naphthenes)：其分子式為 C_nH_{2n} ，與烯烴相同，但結構式則大為不同，為由 C-C 鍵組成之環狀結構，如環己烷 C_6H_{12} 。(4) 芳香烴(aromatics)：芳香烴結構中均含苯環(C_6H_6)，包括苯以及苯的衍生物，此類化合

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

物大多具有特殊氣味，一般可分為單環的 BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)與多環芳香烴(polycyclic aromatic hydrocarbons,PAHs)。

原油經煉製製程後衍生油品主要供作燃料和石化原料二種用途，燃料方面例如汽油、柴油、航空燃油等，強調應用性的綜合性能，屬於多成分摻配混合物，並呈沸點範圍分布(如圖 2.3 所示)。另外再石化原料如乙烯、丙烯、丁二烯和芳香烴等，則是需再經由嚴格化學處理程序製成合適分子量大小和構造，一般要求的原料的純度要要高，才符合製成品多方面的物性要求。



資料來源:「台灣的石油工業與油品煉製」，科學發展，第382期

圖 2.3 原油提煉油品沸點範圍與其碳數分布

2.2.2 油品成分

本實驗主要以較常使用與近來較多污染事件之油品作為試驗標的物，共有 5 種油品，包含汽油、柴油、漁船用油、航空燃油與低硫燃油等，依其比重特性又可歸類為輕質油品(汽油)、中質油品(柴油、漁船用油)與重質油品(低硫燃油)等 3 大類屬，至於航空燃油則介於輕質與重質特性之間，針對各油品之性質茲說明如下：

(1) 汽油

汽油為無色液體（為方便辨識不同辛烷值的汽油，有時會加入不同顏色），具特殊臭味。易揮發。易燃。主要成分為 C4~C12 脂肪烴和環烴類，並含少量芳香烴和硫化物。汽油辛烷值是決定汽油抗爆震性（抵抗自燃能力）的重要指標，的其中一種方法為加入四乙基鉛，但是對人體有害，且會損壞控制排氣污染的觸媒轉換器，在全面供應無鉛汽油後，甲基第三丁基醚(Methyl Tertiary-Butyl Ether, MTBE)完全取代四乙基鉛，因此無鉛汽油逐漸取代有鉛汽油（又稱「高級汽油」）。

(2) 柴油

是石油提煉後的一種油質的產物。它由不同的碳氫化合物混合組成。它的主要成分是含 9 到 18 個碳原子的鏈烷、環烷或芳烴。它的化學和物理特性位於汽油和重油之間，沸點在 170℃ 至 390℃ 間、比重為 0.82~0.845kg/l、總芳香烴含量:Total aromatics content, 約 35wt%、含硫量:Sulfur 約 50ppmw。因柴油含有較多雜質，也產生較多煙灰。為了減少因為煙灰所造成的污染，燃燒柴油的機器必須裝濾塵器才可使用，而其硫氧化合物（SO_x）污染也是一個問題。

(3) 漁船用油

漁船動力用柴油分為供漁船柴油機使用之甲種漁船動力用柴油(fishing boat fuel, grade A)及供漁船柴油機或半柴油機使用之燃料油與柴油混合之乙種漁船動力用柴油(grade B)，除了含有較高含硫量外，不互溶（immiscible）和多組分物質（multi-component matters）諸如：灰份、碳殘留物、水及沉澱物等含量皆高於一般路用超級柴油，密度:Density at 15℃，約 0.9719g/mL、閃點:Flash point PM，60℃、含硫量:Sulfur content，1~4.5Wt.%

(4) 航空燃油

航空燃油分為兩大類，一為航空汽油(Aviation Gasoline, Avgas)，用於往復式發動機的飛機上。另一為用於飛機上噴射式飛機用之燃油，通稱為『航空燃油』(aircraft turbine fuel)，航空燃油可分為煤油型 (kerosene type) 與汽油煤油型，航空汽油是石油的直餾產品和二次加工產品與各種添加劑混合而成的。其主要性能指標是辛烷值和品度值。

(5) 低硫燃油

主要用於加熱爐當燃料用的油料，因為這種油料主要來自原油中，蒸餾汽油、煤油及柴油之後餾份，而存在於鍋底下所剩餘之殘留重質可燃油份，又為重油，常溫下黏度高，可加入少量柴油，以改善其流動性，物性方面其密度：Density at 15℃，約 0.9855Kg/l、閃點：Flash point PM，60℃、含硫量：Sulfur content，約

0.5~1.0wt%。

2.2.3 油品污染

油品系列污染主要來源來自地表或地表下的管線/儲槽因腐蝕產生洩漏事件，導致地下水以及土壤承受高度的油污濃度，這些污染物進入生物體後，經過代謝過程可能提高致癌的機率，危害生物體的健康狀況，油品中脂肪族碳氫化合物進入人體之主要路徑為肺及皮膚等，其造成頭痛、反胃、過敏及神經系統受損等病狀，而 BTEX 等芳香族溶劑類常由人體呼吸系統吸入或經由皮膚接觸而攝取，其為脂溶性且不易經代謝而排出體外，累積於脂肪中長期對人體傷害，而造成骨骼細胞損傷、貧血、白血球減少等並被證實為具致癌性物質，油品因洩漏進入土壤最常造成的三種形態污染為土壤、地下水及浮油污染。而吸附作用會將油品吸附於土壤中，一般輕質油品多含高濃度揮發性氣體，而土壤的吸附作用會使得這些高濃度揮發性氣體在土壤中的空隙傳播，並且將污染擴大。

當中質或重質油品類污染物洩漏後，因重力作用或毛細作用而沿著土壤間的孔隙向下移動，部分污染物會吸附在土壤表面，部分會卡鎖在土壤孔隙形成殘留量(residual)，部分會溶解於土壤中的水分，其餘則繼續向下移動，當油品類污染物移動至地下水位面附近，由於其比重比水輕的特性，便會浮於地下水位面上，形成一自由移動相(free product)，雖然油品類污染物不易溶解，但也會慢慢釋出，而污染地下水，在污染物移動的過程中，接觸了土壤、空氣、水、微生物等物質，產生了吸附、揮發、溶解、降解…等作用，使得污染物的質量、物理、化學性質也發生改變。

一般受油品污染土壤污染物含量多寡之判定與整治清除基準之界定，主要以 BTEX 與總石油碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbon,TPH)當作判定之依據，另外一種油品中毒性較強之化合物多環芳香碳氫化合物 (PAHs)，雖然未被列為判定基準，還是受到相當多關注與研究，且近來也被列為健康風險評估指標範圍之中，多環芳香碳氫化合物係由兩個以上之苯環所構成的線狀、角型或一團狀的化學結構物，在室溫下蒸氣壓介於 10^{-12} ~ 10^{-11} atm，屬於半揮發性有機物。PAHs 為非極性物質，不易溶於水，具有高溶點及高沸點。超過 30 種 PAHs 及好幾百種 PAHs 衍生物被證實具有致癌性，相關研究中指出土壤中含 PAHs 主要來自於空氣中之 PAHs（空氣燃燒及車輛廢氣排放等）沉降或是油品洩漏於地下水及土壤中，而一般污染場址中含 PAHs 成份者多來自於儲槽（地上或地下）、運輸、製程、使用及處置之油品。

2.2.4 油品風化

石油碳氫化合物的風化作用主要包含揮發、吸附、延散稀釋、溶解、氧化及生物降解等過程，這些不同方式的作用，綜合起來就是風化作用。風化作用一方面會消耗污染物的質量，另一方面也會影響污染物的化學組成，通常碳氫化合物的分子量愈低或沸點愈低就愈容易揮發，芳香烴隨著分子量增加其蒸氣壓迅速降低，在正烷烴亦有相同的趨勢，據相關研究資料指出當汽油揮發達原始總量的 25%時，大部份分子量低於 125 的化合物都會揮發(如表 2.2 所示無鉛汽油不同揮發程度圖譜與各碳氫化合物比例的變化)。C0-C4 alkyl-naphthalene 在原油中含量最豐富，但也是最容易受風化效應影響的一群，溶解的機制基本上是個別碳氫化合物在油和水兩相間的傳遞平衡，它與個別化合物在混合物(油品)中的莫爾濃度有關，也與它在水中及油中的相對溶解度有關。一般來說，芳香烴在水中的溶解度較脂肪烴大；同系物中烷化程度愈高者溶解度愈小；同系物中低分子量的碳氫化合物有較高的溶解度；極性的含氧化合物，由於可以和水形成氫鍵作用，因此溶解度遠大於一般碳氫化合物。微生物的降解作用在石油風化過程中可說是極為普遍的，它常與含氧量、土壤及地下水的溫度與pH 值、微生物的特性、碳氫化合物的濃度及碳氫化合物的化學結構與性質均有極密切的關係。如果碳氫化合物的濃度過高，對微生物將產生毒化現象，而其生長將會受到抑制，因此當碳氫化合物降到合適的濃度時則可以加速微生物的降解作用。研究指出低碳數的化合物較易產生菌蝕，烷類較芳香烴容易降解，取代基愈多者愈難分解。

表 2.2 無鉛汽油不同揮發程度圖譜與各碳氫化合物比例的變化比對表(1/2)

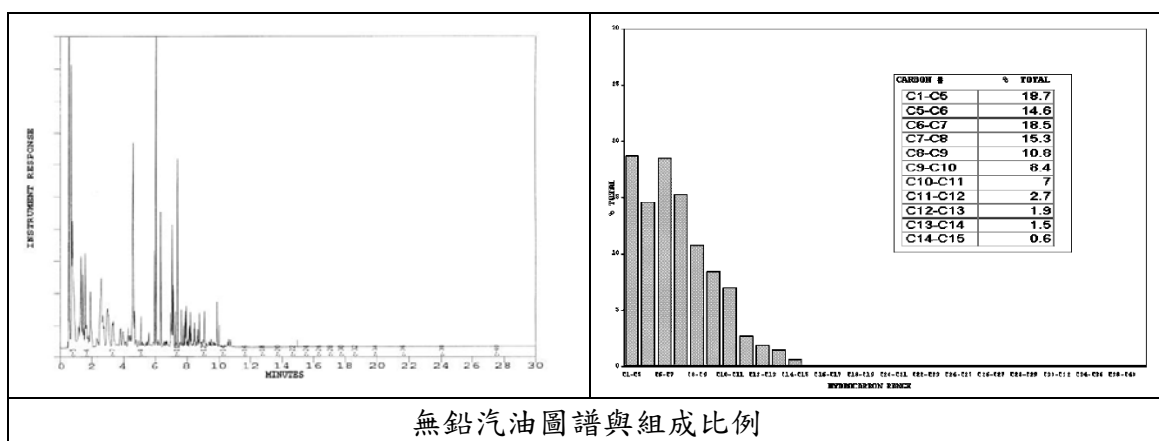
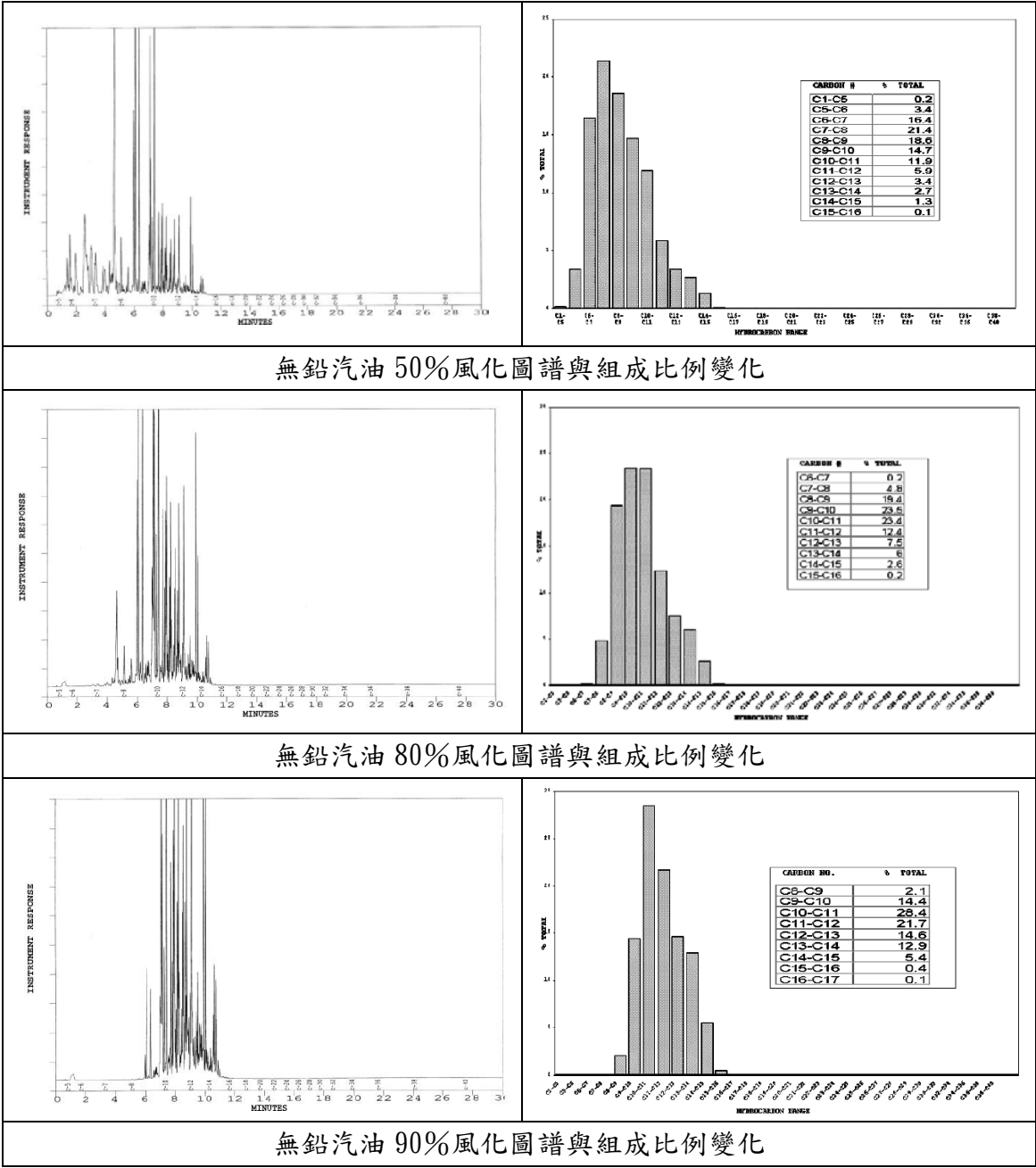


表 2.2 無鉛汽油不同揮發程度圖譜與各碳氫化合物比例的變化比對表(2/2)



資料來源: ENERGY LABORATORIES, INC. - FINGERPRINT ANALYSIS OF VARIOUS HYDROCARBONS 2005

第二章 文獻回顧	15
2.1 應用技術說明	15
2.1.1 雷射技術應用	17
2.1.2 雷射螢光原理	18
2.1.3 檢測設備特性	19
2.2 應用標的物	21
2.2.1 油品特性	21
2.2.2 油品成分	22
2.2.3 油品污染	24
2.2.4 油品風化	25
圖 2.1 分子激發螢光過程之能階變化圖	16
圖 2.2 本研究所使用之UVOST之雷射激發螢光系統.....	20
圖 2.3 原油提煉油品沸點範圍與其碳數分布	22
表 2.1 UVOST之雷射激發螢光系統裝置單元.....	21
表 2.2 無鉛汽油不同揮發程度圖譜與各碳氫化合物比例的變化比對表 (1/2)	25
表 2.2 無鉛汽油不同揮發程度圖譜與各碳氫化合物比例的變化比對表 (2/2)	26

第三章 研究方法

本實驗之執行方式為先取得試驗用油品污染場址之土壤經乾燥後，利用乾燥土壤、50%含水土壤及飽和的土壤裝進試驗用容器(雷射專用測試槽)進行空白試驗，初步以雷射螢光分析儀檢測分析後，做為未受風化影響之油品發射螢光圖譜與風化實驗後產生之圖譜之基本比對的基礎圖鑑，試驗用設備如圖 3.1 所示。

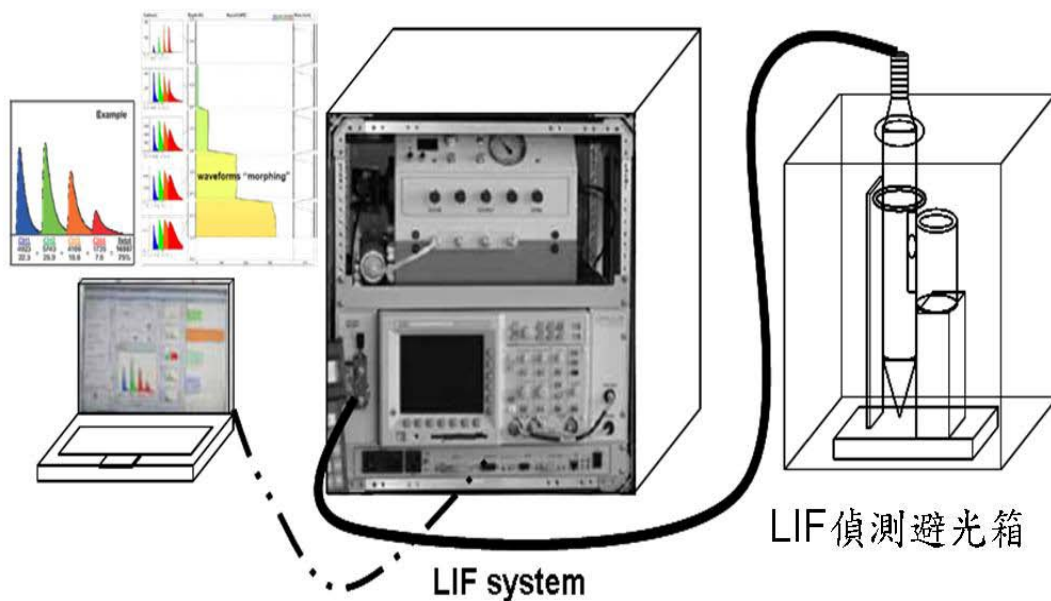


圖 3.1 雷射激發螢光系統測試設備構件圖

試驗主要分為數個階段分段執行，初步階段為試驗前材料製備階段，將試驗用的 5 種油品及試驗用的砂質地土壤與粉質地土壤進行雷射激發螢光鑑定，建立基礎發射螢光圖譜。接續階段有 5 種油品進行分類測試，分別為輕質油品、中質油品、重質油品，再將三種不同分類油品分別以單獨純相油品、1:1 添加的 2 種類混合油品配置及 1:1:1 的 3 種類混合油品配置，進行雷射激發螢光鑑定，建立測試後發射螢光圖譜。後續階段則將固定比例油份加上 30%~50% 含水率重量比污染濃度土壤與飽和油份加上同土壤重之水份量污染濃度土壤以及不含水土壤之 50 % 油份及飽和油份濃度土壤，進行雷射激發螢光鑑定，並建立發射螢光圖譜。最後階段為風化油污染土壤試驗，將各不同油品以土壤均質試驗後所得之最佳反應值與濃度均質度，進行各測試用油污染土樣品濃度調配成測試用之土壤(砂質土壤與

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

粉土質土壤)，配置完成之各種油污染土壤(單獨純相油品與混合相油品)再分別進行好氧環境加速風化(控制環境溫度 37°C、pH7、飽和氧氣、以氮、磷作為營養鹽及控制溼度含水率)和厭氧環境加速風化(控制環境溫度 37°C、pH7、以氮、磷作為營養鹽及控制溼度含水率)兩種試驗進行。試驗時間預估進行 90~180 天(視樣品風化程度進行調整)，從起始日開始計算預計於第三天、第七天、第十四天、第三十天、第四十五天、第六十天、第九十天、第一百二十天……等取樣做雷射激發螢光鑑定，並配合取樣進行氣相層析(GC)/火焰離子偵測器(GC-FID)檢測分析，以進行結果對照。期間視風化程度試驗結果調整環境參數及增減觀測頻率。

最後將所有雷射激發螢光分析的圖譜，進行資料解析與研判，找出運用邏輯及其他影響與干擾，以建立初步油品光譜分析之基礎資料庫，供未來實場測試或進一步研究之用。以下就各試驗階段做一內容說明：

3.1 純相油品之雷射誘發螢光測試

依據近年來國內石化污染場址地下環境之污染調查結果，歸納常見之油品至少 5 種以上，進行雷射誘發螢光測試，建置螢光特徵圖譜及特定波段比值的基礎資料庫。

(1) 油品種類：

純相油品組別				
無鉛汽油	超級柴油	漁業用油	航空燃油(JP8)	低硫燃油

(2) 執行方式：採用各單一種類之新鮮油品，分別盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等基礎資訊；為確保檢測數據品質，各油品樣本均進行隨機 4 點抽樣鑑定，確認樣品變異度與均質度。

(3) 數據分析：

- 比較各油品螢光強度 (RE%) 平均值的差異，並計算標準偏差。
- 收集各油品產生螢光特徵圖譜之 4 組特定波段 (350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm 及 500±20 nm) 原始資料，化為比值以製作比例特徵圖形作為快速判斷之依據。

3.2 混合相油品之雷射誘發螢光測試：

為模擬加油站、油庫、煉製廠、工廠等其地下環境中常見之油品污染種類，由前述 5 種油品，以各種不同混合型態或比例，進行配製；並以雷射誘發螢光鑑定之，建置螢光特徵圖譜及特定波段比值的資料庫。

(1) 混合油品組合：

兩種油品混合				
汽+柴	汽+漁	汽+航	汽+硫	柴+漁
柴+航	柴+硫	漁+航	漁+硫	航+硫
三種油品混合				
汽+柴+漁	汽+柴+航	汽+柴+硫	汽+漁+航	汽+漁+硫
汽+航+硫	柴+漁+航	柴+漁+硫	柴+航+硫	漁+航+硫
不同比重以不同比例混合				
比例	輕質+中質		中質+重質	
1：2	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴
1：3	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴
1：4	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴
1：5	汽+柴	柴+汽	柴+硫	硫+柴

(2) 執行方式：

- 取兩種油品以等體積混合的方式進行配置，所有可能組合共 10 組，如上表所示。
- 取三種油品以等體積混合的方式進行配置，所有可能組合共 10 組，如上表所示。
- 取不同比重之油品以不同比例混合，依油品特性區分，輕質油品取無鉛汽油為代表，中質油品取超級柴油為代表，重質油品則取低硫燃油為代表。混合比例部分取 1：2、1：3、1：4、1：5 等分別進行『輕質+中質』以及『中質+重質』的配置，如上表所示。

各組配置完成後，將油品盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等資訊；為確保檢測數據品質，將混合完成後之油品樣本進行隨機 4 點抽樣鑑定，確認樣品變異度與均質度。

(3) 數據分析：

- 比較各混合油品螢光強度 (RE%) 平均值的差異，並計算標準偏差。
- 收集各油品產生螢光特徵圖譜之 4 組特定波段 (350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm 及 500±20 nm) 原始資料，化為比值以製作比例特徵圖形作為快速判斷之依據。

3.3 均質化土壤配置試驗：

為確保後續試驗中，將油品摻配於土壤基質後可得較均勻地分布狀態，因此進行此一前置試驗，測試各樣操作參數及均質化手法，包括添加方式、混攪順序、熱平衡時間與溫度、振盪時間與次數，以及儀器設備選用等，並進行雷射誘發螢光測定，藉由比較螢光反應強度及特徵圖譜，試圖尋找最佳均質化之摻配操作手法。

(1) 均質化試驗方法執行：

配製均質化土壤試驗方式，主要由不同藥品添加方式添加至待測土壤基質中，藉由設定不同震盪設備、震盪時間設定及輔助平衡方法(熱平衡)等參數設定進行樣品配置，各種條件下配置完成後之樣品預計於各個不同位置進行隨機取樣再以雷射誘發螢光儀測定其發射螢光強度，以了解摻配之油品是否均布於土壤基質中及平均濃度變異情形提供後續檢測參考，再藉由數據統計計算決定最後決定樣品配製方法與使用油品濃度，配置流程與數值統計之方式如圖 3.2 所示。

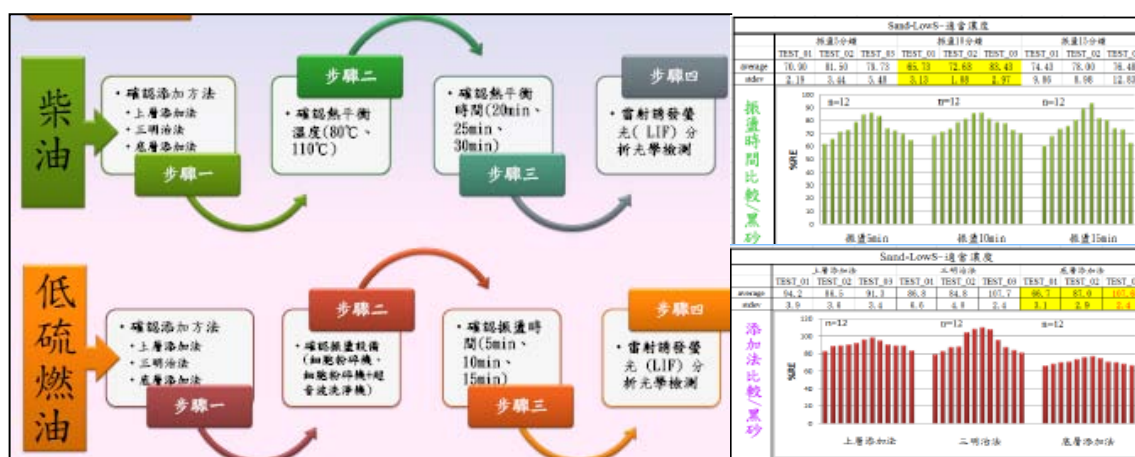


圖 3.2 均質油品污染土壤樣品配製流程與數值統計示意圖

(2) 執行方式：

- 本實驗先取得國內整治場址之土壤，經清洗烘烤後將其置於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜及特定波段強度等資訊；確認無螢光反應干擾，則代表此土壤可作為後續油品摻配試驗之空白基質。
- 將上述各條件參數逐條進行操作後，將摻油土樣盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等資訊；為確保檢測數據品質，將預期已混合均勻之摻油土樣進行隨機四點

抽樣鑑定，確認樣品變異度與均質度。

- c. 每一階段於各組別中皆選取最佳操作方法後，方進入下一階段測試其他條件參數或實驗設備。

(3) 數據分析：

- a. 完成雷射誘發螢光測試之摻油土樣，藉由比較所得到結果之螢光強度 (RE%) 平均值 (較高) 及標準偏差 (較低)，做為選取最佳操作方法之依據。
- b. 收集各組摻油土樣產生螢光特徵圖譜之 4 組特定波段 (350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm) 原始資料，化為比值以製作比例特徵圖形作為快速判斷之依據。

3.4 油品摻配土壤試驗：

完成上述油品鑑定與土壤均質化操作參數的試驗，則進入風化試驗前置作業，模擬各油品與空白土壤共存之情形；以國內實場調查較常遇到之土壤質地，及普遍發生滲漏之油品種類，分別進行摻配後，使用雷射誘發螢光偵測技術試驗之。

(1) 摻配組別設計：

油品	濃度	摻配土壤質地	配製體積	抽測點數
無鉛汽油	12.5 萬 ppm	黑砂	300mL	每組 5 點
	17.5 萬 ppm	砵土		
超級柴油	5 萬 ppm	黑砂		
	12.5 萬 ppm	砵土		
低硫燃油	5 萬 ppm	黑砂		
	5 萬 ppm	砵土		

備註：本試驗所使用之黑砂與砵土，均為實場所取得，除清洗乾燥外，尚未加以過篩區分粒徑。

(2) 執行方式：

- a. 將符合預設濃度之無鉛汽油、超級柴油及低硫燃油等，分別摻配於體積約 300 mL 的黑砂與砵土中。
- b. 將前一部分試驗所得均質化參數套用於各組操作，使欲摻配之油品能夠均勻分布於土壤基質。
- c. 完成均質步驟後，隨機選取整體摻油土壤樣品中的 5 個位置，將樣品盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等資訊；此外仍為確保檢測數據品質，每組已選取的

摻油土樣進行隨機 4 點抽樣鑑定。上述步驟均為確認所摻配樣品之變異度與均質度控制於一定範圍之內。

(3) 數據分析：

- a. 完成 LIF 測試後，擷取各組摻油土樣的螢光特徵圖譜及其色階圖，比較螢光強度 (RE%) 平均值的差異，並計算標準偏差。
- b. 收集各組摻油土樣產生螢光特徵圖譜之 4 組特定波段 (350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm) 原始資料，化為比值以製作比例特徵圖形作為快速判斷之依據。

3.5 干擾試驗：

實場調查經常遇到油品滲漏或殘留於地下水層中，為模擬地下水與油品共存之情形，了解水份含量、粒徑大小以及土壤色澤等，對於雷射誘發螢光偵測技術之干擾與影響，本研究亦進行相關干擾試驗，以期釐清結果判讀與圖譜辨識上的混淆情形。

(1) 試驗組別設計：

水分含量干擾測試：

組別	含水率	含油率
(1)	0%	
(2)	30%	
(3)	50%	
(4)	50%	50%
(5)	70%	
(6)	100%	
(7)	100%	100%(先添加)

備註：此部分試驗所使用之水源為自來水，所使用之油品為柴油，所始用之土壤基質為黑砂與砂土。

(2) 執行方式：

水分含量干擾測試：

- a. 首先須計算出待測土壤基質之飽和含水量及飽和含油量，並實際配置至於所需體積的土壤基質中，以驗證並調整飽和態之狀況。
- b. 將欲試驗用的水份或油品，按所設計之比例添加於各土壤基質中。
- c. 在 (4) 組中，水份與油品的混合毋須依照順序；而在 (7) 組中，則須先添加試驗油品於土壤基質中，並均勻混合至飽和狀態後，再行添加水份。

各組完成均質步驟後，隨機選取整體摻水/油土壤樣品中的 5 個位置，將其盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等資訊；此外仍為確保檢測數據品質，每組已選取的摻水/油土樣進行隨機 4 點抽樣鑑定。上述步驟均為確認所摻配樣品之變異度與均質度控制於一定範圍之內。

(3) 數據分析：

- a. 完成 LIF 測試後，擷取各組摻水/油土樣的螢光特徵圖譜及其色階圖，比較螢光強度 (RE%) 平均值的差異，並計算標準偏差。
- b. 收集各組摻水/油土樣產生螢光特徵圖譜之 4 組特定波段 (350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm) 原始資料，化為比值以製作比例特徵圖形作為快速判斷之依據。

3.6 風化試驗

油品揮發風化作用初步模擬實驗，主要以強化油品風化作用因子中之揮發作用與菌蝕降解作用，做為本試驗加速風化之條件因子。搭配不同油品之單一種類和混合後之油品，配製相當濃度的摻油/水土壤樣品，以及在預設風化條件因子控制下，進行本次的風化試驗。

於試驗進行過程中，則陸續以 LIF 建置含油污染土壤與未風化土壤(對照組)之螢光特徵圖譜、特定波段強度等基本資料；藉由探討並交叉比對相關變異，以建立具實用性、即時性的圖譜指標指紋源鑑定方法。

(1) 風化試驗組別設計：

黑砂基質			砂土基質	
好氧環境	厭氧環境	對照組	好氧環境	對照組
汽油 (12.5 萬 ppm)			汽油 (17.5 萬 ppm)	
柴油 (5 萬 ppm)			柴油 (12.5 萬 ppm)	
低硫燃油 (5 萬 ppm)			低硫燃油 (5 萬 ppm)	
汽油+柴油 (12.5 萬 ppm)				
柴油+低硫燃油 (5 萬 ppm)			柴油+低硫燃油 (12.5 萬 ppm)	
汽油+柴油+低硫燃油 (12.5 萬 ppm)				

備註：本試驗所進行之油品混合均為等體積 1：1 的比例。

(2) 風化試驗環境條件控制參數：

- ◆ 環境溫度： 37 ± 1 °C
- ◆ pH 值： 7.5 ± 2
- ◆ 氧氣含量：飽和空氣 (於好氧環境下)

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

- ◆ 營養鹽配製：0.04 M NH_4Cl + 0.02 M KH_2PO_4 (以等重量 1：1 比例調配為營養鹽液)
- ◆ 溼度控制：將配製完成之營養鹽液，以 100% 的含水量加入已摻配規劃濃度之各組土壤樣品中。

(3) 風化試驗 LIF 測試時程規劃：

起始日 → 第 3 日 → 第 7 日 → 第 14 日 → 第 30 日 → 第 45 日 → 第 60 日 → 第 90 日 → 第 120 日 → 第 150 日 → 第 180 日 (試驗最終完成日)

備註：風化試驗期間，將視觀測結果調整各環境參數或增加 LIF 測試頻率。

(4) 執行方式：

- a. 依照各油品規劃之濃度，使用最佳均質化手法摻配於各分組的土壤基質中。
- b. 將配製完成之營養鹽液，以 100% 的含水量加入油品摻配完成之『好氧組』與『厭氧組』土壤樣品中，『對照組』則保持乾燥無水之狀態。
- c. 各組完成均質步驟後，隨機選取整體摻水/油土壤樣品中的 1 個位置，將其盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜，及特定波段強度等資訊。
- d. 所有組別進行 LIF 測試時，同時秤取適量摻水/油土壤，以備進行其他檢測方法的比對試驗。
- e. 以完成上述摻水/油土樣配製及其取樣測試之時間點，做為風化試驗起始日，並且啟動風化試驗。
- f. 『好氧組』與『厭氧組』均置於試驗規劃之環境條件控制參數下，唯『好氧組』將供給充足飽和空氣，『厭氧組』處於半密閉狀態；『對照組』則以膠膜緊密封存，置於 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 環境中靜置儲存。
- g. 後續相關測試時程依照規劃進行。

(5) 數據分析：

- a. 完成 LIF 測試後，擷取各組摻水/油土樣的螢光特徵圖譜及其色階圖，以相同油品相同土壤基質為劃分依據，依序將好氧、厭氧、對照 (砂土基質則為好氧、對照) 所測得螢光強度 (RE%) 加以統整。
- b. 以風化反應之天數為單位，分別進行量化，探討於好氧環境、厭氧環境及對照環境下，摻水/油土樣螢光反應總強度 (RE%) 的衰減或變異，以及特徵圖譜中各特定波段 ($350 \pm 20\text{ nm}$ 、 $400 \pm 20\text{ nm}$ 、 $450 \pm 20\text{ nm}$ 及 $500 \pm 20\text{ nm}$) 比例與強度的變化或消長情形。

3.7 其他檢測方法比對：

3.7.1 氣象層析儀/火焰離子化偵測器法

為確認油品摻配於土壤後的實際濃度含量，以及與 LIF 測試結果相互對照，本研究規劃將摻水/油的土壤樣品，進行氣象層析儀/火焰離子化偵測器法的檢測分析，期望能藉由其他檢測方法，測得經過風化試驗後的各組純相或混合油品，在濃度含量與組成特徵上發生消長或變異。

(1) 層析試驗組別設計：

同『風化試驗組別設計』。

(2) 執行方式：

A. 取樣與前處理萃取：

(此部分實驗之操作流程均依循我國環檢所公告標準方法：超音波萃取法 NIEA M167.00C)

1. 將大約 2 g (記錄樣品之淨重準確至 0.1 g) 的樣品放入 15 mL 錐形離心管內。用紙巾將瓶口處沾著的樣品拭去，秤量並記錄樣品之淨重，蓋上瓶蓋後，再進行下一個樣品的盛裝，以免交互污染。
2. 加入 2 g 無水硫酸鈉於秤好之樣品中，充份混合之。
3. 加入適量體積之溶劑，使各個樣品之最終體積皆為 10.0 mL，將瓶蓋旋緊後，放入超音波振盪水槽中，連續振盪至少 5 分鐘。本試驗所適用萃取溶劑為正己烷。
4. 於可丟棄式之巴斯德移液管內，填充 2 至 3 公分高之玻璃綿，將萃液移入其中過濾之，收集濾液於適當容器中。
5. 為便於濃縮後之體積計算，建議收集定量濾液，如 10 mL 萃液通常收集 5.0 mL 的濾液被濃縮成 1.0 mL 或更少。
6. 氮氣吹除濃縮技術：

將濾液至濃縮試管後，置於一穩定加熱裝置中 (約 35 °C)，使用乾淨且乾燥之氮氣以和緩流量吹除溶劑，使溶劑蒸發至所需的體積。操作過程中，濃縮試管內壁必須以適當溶劑淋洗數次。在正常操作條件下，樣品萃取液不應完全被蒸乾。

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

7. 完成上述步驟之定容萃取液，則移至自動進樣儀用之樣品小瓶中，以微量注射針吸取、注入氣象層析儀管柱中，並以火焰離子化偵測器分析樣品中待測油品之濃度含量。
8. 若萃取液不馬上進行分析，則將濃縮管加蓋並冷藏。若須冷藏萃取液超過 2 天，則須將其轉至附有鐵氟龍襯底之小瓶中，並適當標記。

B. 氣象層析條件設置：

(此部分分析之條件設定均依循我國環檢所公告標準方法：土壤中總石油碳氫化合物檢測方法—氣象層析儀/火焰離子化偵測器法 NIEA S703.61B)

載流氣體 (He) 流速：3 mL / min

注射埠溫度：350 °C

偵測器溫度：350 °C

起始溫度：50 °C，持續 5 分鐘

升溫速度：50 °C 以每分鐘 10 °C 升溫至 350 °C

最終溫度：350 °C，持續 10 分鐘

氫氣流速：30 mL / min

空氣流速：300 mL / min

注射方式：split (2:1)

C. 檢量線建立與查核：

(此部分檢量線之配製與確認均依循我國環檢所公告標準方法：環境檢測檢量線製備及查核指引 NIEA-PA103)

- a. 本試驗檢測之無鉛汽油、超級柴油及低硫燃油均以正己烷為溶劑，分別配製至少五種濃度之檢量線標準溶液建立起始檢量線，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘的濃度須涵蓋實際樣品的預測濃度，或在偵測器之工作範圍內。
- b. 採用與注入真實樣品之相同方式，將配製好檢量線標準溶液注入氣相層析儀，並依標準溶液待測物的濃度對應測得的尖峰面積，製成檢量線。
- c. 檢量線製作方式，是從該油品層析圖中對應碳數起始至結束的滯留時窗內，基線以上之所有尖峰面積與待測物標準溶液的濃度，作線

性回歸圖，並計算校正因子。

$$\text{校正因子 (CF)} = \frac{\text{尖峰面積總和}}{\text{所注入之總量 (ng)}}$$

$$\text{平均校正因子 (CF}_{\text{avg}}\text{)} = \frac{\sum \text{CF}}{n}$$

- d. 若校正因子在檢量範圍內之相對標準偏差 (RSD) 小於或等於 20 %，則可假設檢量線為通過原點之直線，以平均校正因子進行定量分析。若相對標準偏差 (RSD) 大於 20%，則必須矯正系統或重新製作新檢量線。
- e. 檢量線製作之同時，須配製第二來源之檢量線中間濃度標準品，進行檢量線分析確認，若計算待測物濃度之相對誤差在 $\pm 15\%$ 以內，則此檢量線有效，若相對誤差大於 $\pm 15\%$ 時，則必須矯正系統或重新製作新檢量線。
- f. 檢量線查核：

在進行樣品分析時，須配製檢量線中間濃度的標準品，來做檢量線之查核。分析過程中，每 12 小時亦須作一次檢量線查核。若在檢量線查核時計算待測物濃度之相對誤差在 $\pm 15\%$ 以內，則此檢量線有效，若相對誤差大於 $\pm 15\%$ 時，則必須矯正系統或重新製作新檢量線。

D. 含水率測定：

取適當樣品量，依循我國環檢所公告標準方法：土壤水分含量測定方法—重量法 (NIEA S208) 測定乾重量為基礎水分含量百分比 (W_{H_2O} (m / m, %))。

(3) 數據分析：

(此部分數據之結果處理均依循我國環檢所公告標準方法：土壤中總石油碳氫化合物檢測方法—氣象層析儀/火焰離子化偵測器法 NIEA S703.61B)

A. 計算：

本試驗檢測之無鉛汽油、超級柴油及低硫燃油定量方式，是從該油品層析圖中對應碳數起始至結束的滯留時窗範圍內，基線以上之所有尖峰面積加總，相對於由該油品檢量線求得之平均 CF 值計算而得。

B. 外標準品校正法：

樣品中待測物之濃度，可依據上述檢量線建立之平均校正因子及待測物之尖峰面積總合計算之。計算方式如下：

$$\text{土壤樣品濃度 (mg / kg)} = (A_x \times V_t \times D) / (CF_{avg} \times V_i \times W_{dry})$$

$$W_{dry} = W_{wet} \times (100 / (100 + W_{H_2O}))$$

A_x ：樣品中待測物之尖峰面積總合。

V_t ：樣品之總體積 (mL)。

D ：樣品之稀釋倍數 (樣品萃液在分析前之稀釋倍數)。

CF_{avg} ：待測物之平均校正因子 (面積 / ng)。

V_i ：樣品注入量 (μ L)。

W_{dry} ：樣品乾基重量 (g，秤至小數點第三位 (含) 以下)。

W_{wet} ：樣品濕基重量 (g，秤至小數點第三位 (含) 以下)。

W_{H_2O} ：乾重量為基礎之水分含量百分比 (m / m, %)。

(4) 品保品管：

此部分結果之品質管制均依循我國環檢所公告標準方法：土壤檢測方法總則 (NIEA S103.61C) 規定，每批樣品或同批中每隔 20 個樣品，至少要做 1 組空白樣品分析、重複樣品分析、添加樣品分析、查核樣品分析。空白樣品分析值應小於方法偵測極限值之二倍。

第三章 研究方法	27
3.1 純相油品之雷射誘發螢光測試	28
3.2 混合相油品之雷射誘發螢光測試：	28
3.3 均質化土壤配置試驗：	30
3.4 油品摻配土壤試驗：	31
3.5 干擾試驗：	32
3.6 風化試驗	33
3.7 其他檢測方法比對：	35
3.7.1 氣象層析儀/火焰離子化偵測器法	35
圖 3.1 雷射激發螢光系統測試設備構件圖	27
圖 3.2 均質油品污染土壤樣品配製流程與數值統計示意圖	30

第四章 結果與討論

4.1 純相與混合相油品的雷射誘發螢光試驗結果

油品的純相與混合相測試，主要是為了解當 2 種或 2 種以上之油品混合後，對於螢光強度、特徵圖譜以及特定波段比例，產生怎樣的變化或影響。對於存放較多物質的場址，若洩漏源或洩漏成分不止單一油品時，藉由實驗測試將可協助了解實場調查結果的判視。試驗油品包括無鉛汽油、超級柴油、漁業用油、航空燃油 (JP-8) 及低硫燃油等 5 種。試驗執行分別進行單獨純相油品測試，接續以 2 種純相油品各取 1:1 等體積比例混合測試，以及取 3 種油品以 1:1:1 等體積比例混合測試。油品的分類如圖 4.1 所示，而以氣象層析法亦可精確驗證油品中各碳數之分布，如圖 4.2 所示。其後將油品分類為輕質油品、中質油品與重質油品，分別以無鉛汽油、超級柴油與低硫燃油為代表；以『輕質+中質』、『中質+重質』的組合形式，調配 1:2、1:3、1:4、1:5 等不同體積比例相互混合之。測定結果經整理後如圖 4.3-6 所示，並且分述如下。

C_3	light	C_{12}	middle	C_{24}	heavy	C_{40}
	Gasoline		Diesel #2		lubricating oil	
	Kerosene		light lubricating oil		Transmission oil	
	Stoddard solvent		heating oil (fuel oil)		Bunker C oil	
			Jet fuel			
			light diesel #1			

圖 4.1 煉製油品種類與碳數分布關係圖(Wang, 2002)

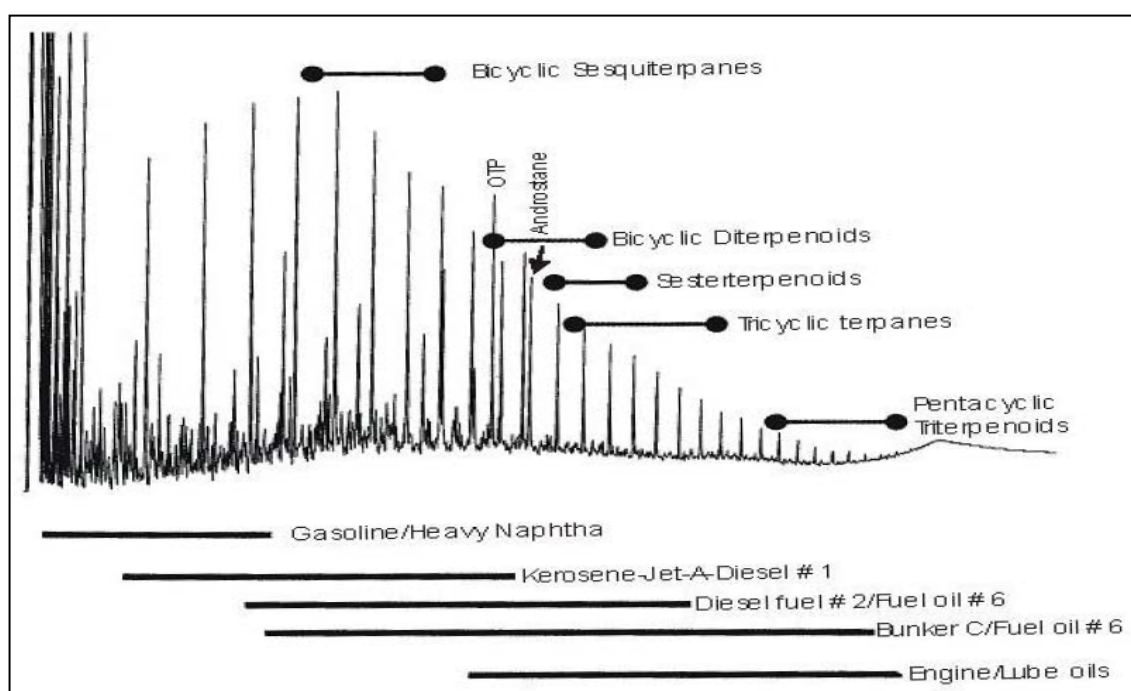


圖 4.2 煉製油品種類在氣象層析圖譜中之相對位置與分布關係圖(Wang, 2002)

4.1.1 單一油品LIF檢測

超級柴油的平均螢光強度為 142 (%RE)，漁業用油的平均螢光強度為 154.3 (%RE)，航空燃油 JP-8 的平均螢光強度為 26 (%RE)，低硫燃油的螢光強度為 49.2 (%RE)，上述結果如圖 4.3-4 所示。

比較此 5 種油品的平均螢光強度 (%RE)，以超級柴油及漁業用油為最高。由於 LIF 偵測技術主要針對多環芳香烴激發產生的螢光，因此油品中多環芳香烴的含量與螢光強度成正比關係。由此可以推測，超級柴油及漁業用油的多環芳香烴含量相對較高，其次為無鉛汽油、低硫燃油，多環芳香烴含量最低的，推測為航空燃油。

此外，從各單一純相油品的螢光特徵圖譜可以發現，無鉛汽油純相以 350 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，佔整體面積的 34%，而 400nm 與 450nm 的強度次之，500nm 的放射螢光訊號則最低，僅貢獻全部的 10.4%。超級柴油純相亦以 350 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，佔整體面積的 35.5%，而 400 nm、450 nm 與 500 nm 的強度則呈現較平均且遞減的現像。漁業用油純相則分別以 400 nm 與 450 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，佔整體面積的 35.1%與 42.4%，首尾兩端 350 nm 與 500 nm 波段的放射螢光訊號則偏低。航空燃油 JP-8 純相較為特殊，以 350 nm 放射螢光波長之波峰貢獻占最大比例，高達 84.1 %，其餘三組波段加總亦未達整體強度的 1/6。屬於最重質油品的純相低硫燃油，螢光強度集

中由最後兩組波段 450nm 及 500nm 波長之波峰所貢獻，佔整體面積的 45.2 % 及 42.2 %，其餘波長較短的兩組放射螢光波段，該訊號強度則相對較低。

本研究將各單一純相油品螢光特徵圖譜中的 4 組特定波段 (350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm 及 500±20 nm)，化為比值並製作比例特徵圖形，目的為藉由量化特定波段的特徵，輔助作為快速判斷油品種類之依據。所顯示圖形中的四處頂點與軸線，分別代表 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm 的特定波長，及其相對於最短波長 350 nm 的比例讀值。

無鉛汽油的比例特徵圖形，呈現重心偏向 350 nm、400 nm、450 nm 等三處端點的四邊形，顯示汽油的螢光強度，是由此三組特定波段所貢獻，而其中以 350 nm 所佔比例較高。超級柴油的比例特徵圖形，呈現偏向 350 nm 端點的四邊形，顯示柴油的螢光強度主要以 350 nm 波段的放射訊號所貢獻。漁業用油及低硫燃油的比例特徵圖形，均呈現梯形狀而差別在於最長下底邊的位向，漁業用油偏向 400 nm 與 450 nm 的端點，顯示螢光強度主要以 400 nm 與 450 nm 波段的放射訊號所貢獻，低硫燃油偏向 450 nm 與 500 nm 的端點，顯示螢光強度主要以 450 nm 與 500 nm 波段的放射訊號所貢獻。航空燃油 JP-8 的比例特徵圖形，則呈現近似銳角三角形，顯示該螢光強度以 350 nm 放射螢光波長之波峰貢獻占最大比例。由上述結果可以發現，從比例特徵圖形確實能即時判讀不同油品所呈現特定波段比值的特徵分佈，並且與解析螢光特徵圖譜的結果相符。

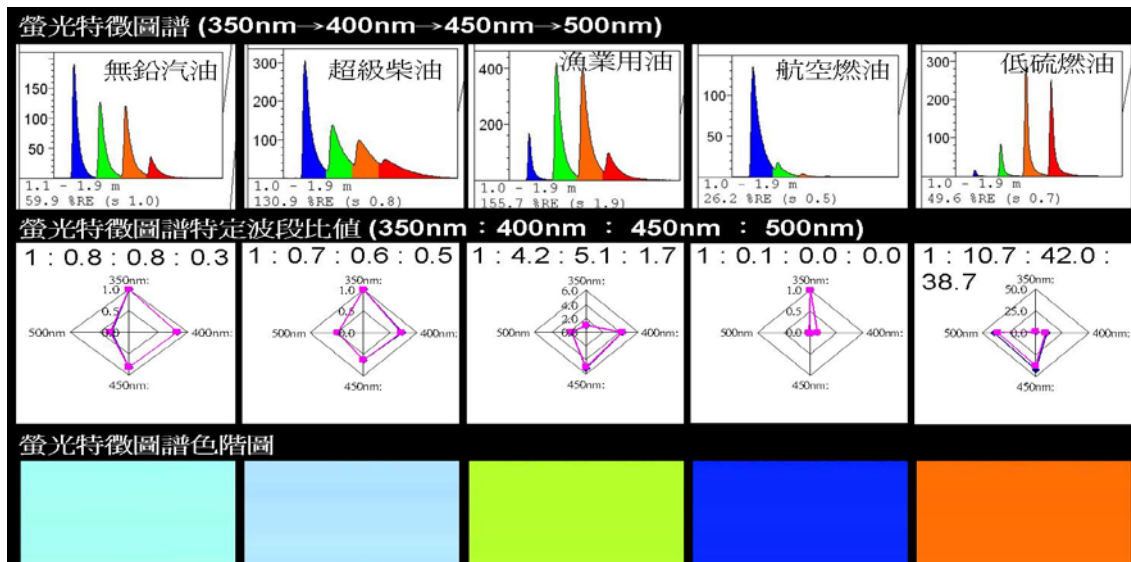


圖 4.3 單一油品 LIF 之螢光特徵圖譜、特定波段比值轉化之比例特徵圖形及螢光特徵圖譜色階圖

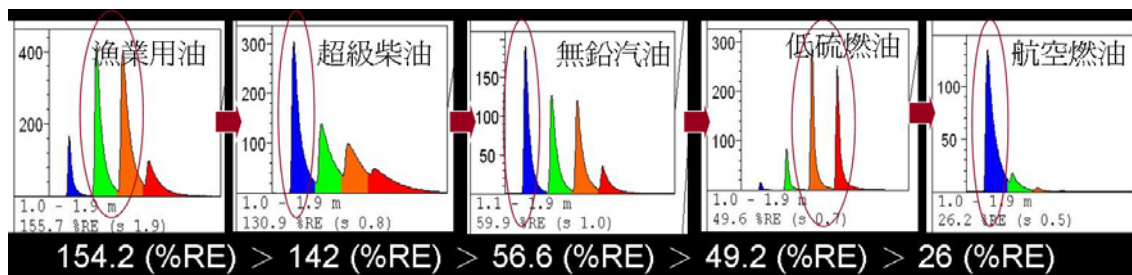


圖 4.4 單一油品 LIF 螢光特徵圖譜與總螢光強度之大小關係圖

4.1.2 兩種油品等比例的混合

將兩種油品以等比例混合後，總共得到 10 個不同組別。各組的螢光強度如表 4.1 所示，而本研究為便於解釋混合油品間的相互關係，並探討螢光特徵圖譜及 4 組特定波段 (350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm) 的消長與變異，將整理成矩陣圖樣，如圖 4.5 所示。此矩陣圖的 X 軸與 Y 軸均為欲混合之 5 種油品純相，經由矩陣對應的關係得到組合如下：汽油+柴油、汽油+漁油、汽油+航燃、汽油+低硫、柴油+漁油、柴油+航燃、柴油+低硫、漁油+航燃、漁油+低硫、航燃+低硫等。

1. 汽油+柴油：

使用無鉛汽油與超級柴油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 86.5 (%RE)，介於純相汽油 (56.6%RE) 和純相柴油 (142.0%RE) 之間。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽油+柴油的 4 組特定波段比值為 1.0 : 0.7 : 0.5 : 0.3、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均受到超級柴油純相油品特徵的影響，呈現類似的數值結果與比例分佈。

2. 汽油+漁油：

使用無鉛汽油與漁業用油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 104.3 (%RE)，介於純相汽油 (56.6%RE) 和純相漁油 (154.3%RE) 之間。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽油+漁油的 4 組特定波段比值為 1.0 : 3.1 : 3.3 : 0.9、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到漁業用油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

3. 汽油+航燃：

使用無鉛汽油與航空燃油 JP-8 以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 60.6 (%RE)，均高於純相汽油 (56.6%RE) 和純相航燃 JP-8 (26.0%RE)。從汽油+航燃的 4 組特定波段比值為 1.0 : 0.6 : 0.6 : 0.2，以及比例特徵圖形可以發現，並

無明顯受何者所影響；僅從圖譜中之波峰型態發現，呈現與無鉛汽油純相油品類似之比例分佈特徵。

4. 汽油+低硫：

使用無鉛汽油與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 98.7 (%RE)，均高於純相汽油 (56.6%RE) 和低硫燃油 (49.2%RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽油+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 6.1 : 22.8 : 19.0、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

5. 柴油+漁油：

使用超級柴油與漁業用油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 156.9 (%RE)，均接近並略高於純相柴油 (142.0 %RE) 和純相漁油 (154.3 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，柴油+漁油的 4 組特定波段比值為 1.0 : 2.6 : 2.8 : 1.1、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均受到漁業用油純相油品特徵的影響，呈現類似的數值結果與比例分佈。

6. 柴油+航燃：

使用超級柴油與航空燃油 JP-8 以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 94.2 (%RE)，介於純相柴油 (142.0 %RE) 和純相航燃 JP-8 (26.0%RE) 之間。從柴油+航燃的 4 組特定波段比值為 1.0 : 0.5 : 0.3 : 0.2，以及比例特徵圖形可以發現，並無明顯受何者所影響；僅從圖譜中之波峰型態發現，呈現與超級柴油純相油品類似之比例分佈特徵。

7. 柴油+低硫：

使用超級柴油與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 169.5 (%RE)，均高於純相柴油 (142.0%RE) 和低硫燃油 (49.2%RE)，為所有混合油品組合中 %RE 值最高者。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，柴油+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 4.3 : 12.2 : 9.6、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

8. 漁油+航燃：

使用漁業用油與航空燃油 JP-8 以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 111.7 (%RE)，介於純相漁油 (154.3 %RE) 和純相航燃 JP-8 (26.0%RE) 之間。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，漁油+航燃的 4 組

特定波段比值為 1.0 : 2.7 : 2.9 : 0.9、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，主要受到漁業用油純相油品特徵的影響，呈現類似的數值結果與比例分佈；而從 350nm 波段亦可以發現有摻混到航燃 JP-8 的跡象，使在放射螢光強度上略有提升。

9. 漁油+低硫：

使用漁業用油與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 157.8 (%RE)，接近純相漁油 (154.3 %RE)，高於低硫燃油 (49.2%RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，漁油+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.1 : 13.1 : 9.5、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

10. 航燃+低硫：

使用航空燃油 JP-8 與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 128.0 (%RE)，均高於純相航燃 JP-8 (26.0%RE) 和低硫燃油 (49.2%RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，漁油+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.8 : 19.8 : 16.0、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

表 4.1 兩種油品等比例混合之 LIF 偵測結果總表

兩種油品等比例混合之 LIF 平均總螢光強度值 (%RE)	
86.52 ± 2.69 (汽油+柴油)	94.23 ± 1.50 (柴油+航燃)
104.27 ± 2.54 (汽油+漁油)	169.51 ± 1.21 (柴油+低硫)
60.61 ± 1.26 (汽油+航燃)	111.68 ± 2.36 (漁油+航燃)
98.74 ± 1.31 (汽油+低硫)	157.80 ± 3.86 (漁油+低硫)
156.86 ± 4.19 (柴油+漁油)	127.96 ± .098 (航燃+低硫)

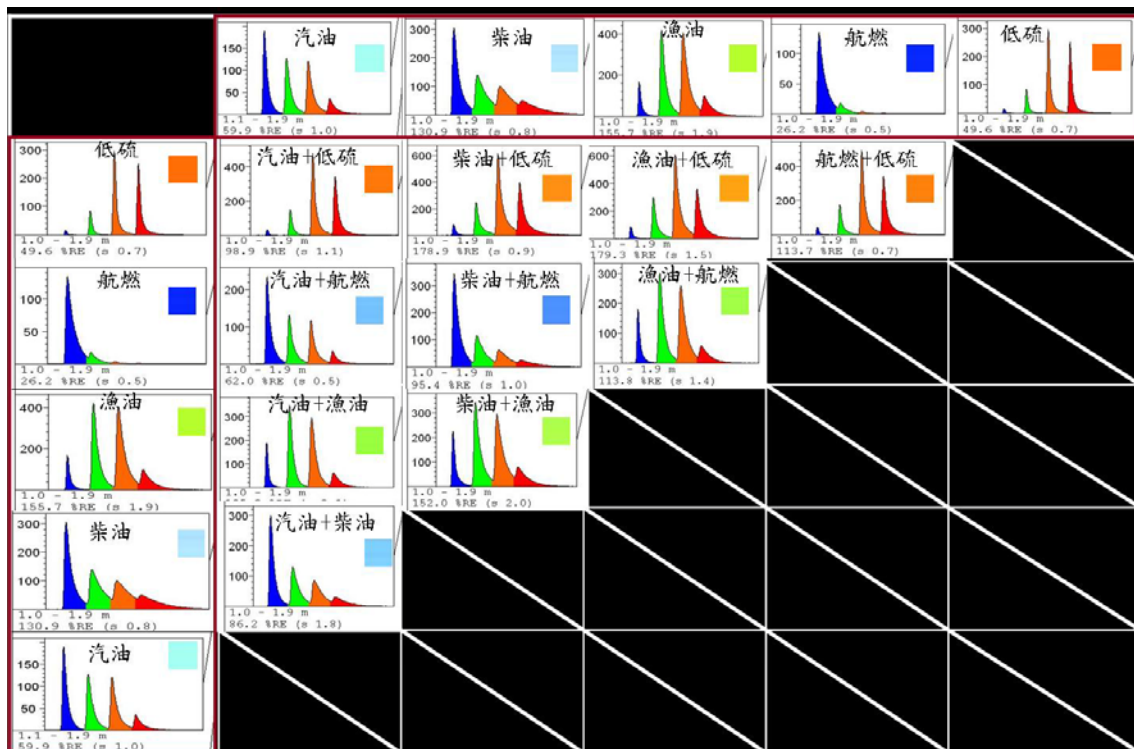


圖 4.5 兩種油品等比例混合之螢光特徵圖譜矩陣圖

4.1.3 三種油品等比例的混合

將三種油品以等比例混合後，總共得到 10 個不同組別。各組的螢光強度如表 4.2 所示，而本研究為便於解釋混合油品間的相互關係，並探討螢光特徵圖譜及 4 組特定波段 (350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm) 的消長與變異，將整理成矩陣圖樣，如圖 4.6 所示。此矩陣圖的 X 軸、Y 軸與 Z 軸均為欲混合之 5 種油品純相，經由矩陣對應的關係得到組合如下：汽+柴+漁、汽+柴+航、汽+柴+低硫、汽+漁+航、汽+漁+低硫、汽+航+低硫、柴+漁+航、柴+漁+低硫、柴+航+低硫、漁+航+低硫等。

1. 汽+柴+漁：

使用無鉛汽油、超級柴油與漁業用油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 125.4 (%RE)，高於純相汽油 (56.6 %RE)，低於純相柴油 (142.0 %RE) 與純相漁油 (154.3 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽+柴+漁的 4 組特定波段比值為 1.0 : 2.5 : 2.6 : 1.0、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，主要受到漁業用油純相油品特徵的影響，呈現類似的數值結果與比例分佈；而從 350nm 波段亦可以發現有摻混到汽油與柴油的跡象，使在放射螢光強度上有所提升。

2. 汽+柴+航：

使用無鉛汽油、超級柴油與航空燃油 JP-8 以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 91.9 (%RE)，高於純相汽油 (56.6 %RE) 與純相航燃 JP-8 (26.0 %RE)，低於純相柴油 (142.0 %RE)。從汽+柴+航的 4 組特定波段比值為 1.0 : 0.5 : 0.4 : 0.2，以及比例特徵圖形可以發現，並無明顯受何者所影響；僅從圖譜中之波峰型態發現，呈現與超級柴油純相油品類似之比例分佈特徵。

3. 汽+柴+低硫：

使用無鉛汽油、超級柴油與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 143.2 (%RE)，高於純相汽油 (56.6 %RE) 與低硫燃油 (49.2 %RE)，接近純相柴油 (142.0 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽+柴+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.2 : 16.3 : 12.4、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

4. 汽+漁+航：

使用無鉛汽油、漁業用油與航空燃油 JP-8 以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 129.9 (%RE)，高於純相汽油 (56.6 %RE) 與純相航燃 JP-8 (26.0 %RE)，低於純相漁油 (154.3 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽+漁+航的 4 組特定波段比值為 1.0 : 2.5 : 2.5 : 0.8、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，主要受到漁業用油純相油品特徵的影響，呈現類似的數值結果與比例分佈；而從 350nm 波段亦可以發現有摻混到汽油與航燃 JP-8 的跡象，使在放射螢光強度上有所提升。

5. 汽+漁+低硫：

使用無鉛汽油、漁業用油與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 121.6 (%RE)，高於純相汽油 (56.6 %RE) 與低硫燃油 (49.2 %RE)，低於純相漁油 (154.3 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽+漁+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.8 : 18.3 : 14.0、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

6. 汽+航+低硫：

使用無鉛汽油、航空燃油 JP-8 與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 94.0 (%RE)，均高於純相汽油 (56.6 %RE)、純相航燃 JP-8 (26.0 %RE)

和低硫燃油 (49.2 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，汽+航+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.7 : 19.4 : 14.6、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

7. 柴+漁+航：

使用超級柴油、漁業用油與航空燃油 JP-8 以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 125.3 (%RE)，高於純相航燃 JP-8 (26.0 %RE)，低於純相柴油 (142.0 %RE) 和純相漁油 (154.3 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，柴+漁+航的 4 組特定波段比值為 1.0 : 2.2 : 2.3 : 0.8、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，主要受到漁業用油純相油品特徵的影響，呈現類似的數值結果與比例分佈；而從 350nm 波段亦可以發現有摻混到柴油與航燃 JP-8 的跡象，使在放射螢光強度上有所提升。

8. 柴+漁+低硫：

使用超級柴油、漁業用油與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 160.0 (%RE)，均高於純相柴油 (142.0 %RE)、純相漁油 (154.3 %RE) 和低硫燃油 (49.2 %RE)，為此部分混合油品組合中 %RE 值最高者。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，柴+漁+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.1 : 14.5 : 11.5、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

9. 柴+航+低硫：

使用超級柴油、航空燃油 JP-8 與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 137.3 (%RE)，高於純相航燃 JP-8 (26.0 %RE) 和低硫燃油 (49.2 %RE)，略低於純相柴油 (142.0 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，柴+航+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.1 : 15.6 : 12.1、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

10. 漁+航+低硫：

使用漁業用油、航空燃油 JP-8 與低硫燃油以等體積比例混合後，總螢光強度平均值為 112.7 (%RE)，高於純相航燃 JP-8 (26.0 %RE) 和低硫燃油 (49.2 %RE)，低於純相漁油 (154.3 %RE)。而由混合油相的螢光特徵圖譜與經轉換的比例特徵圖形可以發現，漁+航+低硫的 4 組特定波段比值為 1.0 : 5.8 : 18.1 : 14.2、圖譜中之波峰型態以及比例特徵圖形等，均顯著受到低硫燃油純相油品特徵的

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

影響，呈現極為相似的數值結果與比例分佈。

表 4.2 三種油品等比例混合之 LIF 偵測結果總表

三種油品等比例混合之 LIF 平均總螢光強度值 (%RE)	
125.44 ± 3.52 (汽+柴+漁)	93.98 ± 4.18 (汽+航+硫)
91.90 ± 1.48 (汽+柴+航)	125.30 ± 2.31 (柴+漁+航)
143.16 ± 4.21 (汽+柴+硫)	159.99 ± 12.66 (柴+漁+硫)
129.88 ± 1.39 (汽+漁+航)	137.25 ± 10.83 (柴+航+硫)
121.56 ± 8.95 (汽+漁+硫)	112.69 ± 1.18 (漁+航+硫)

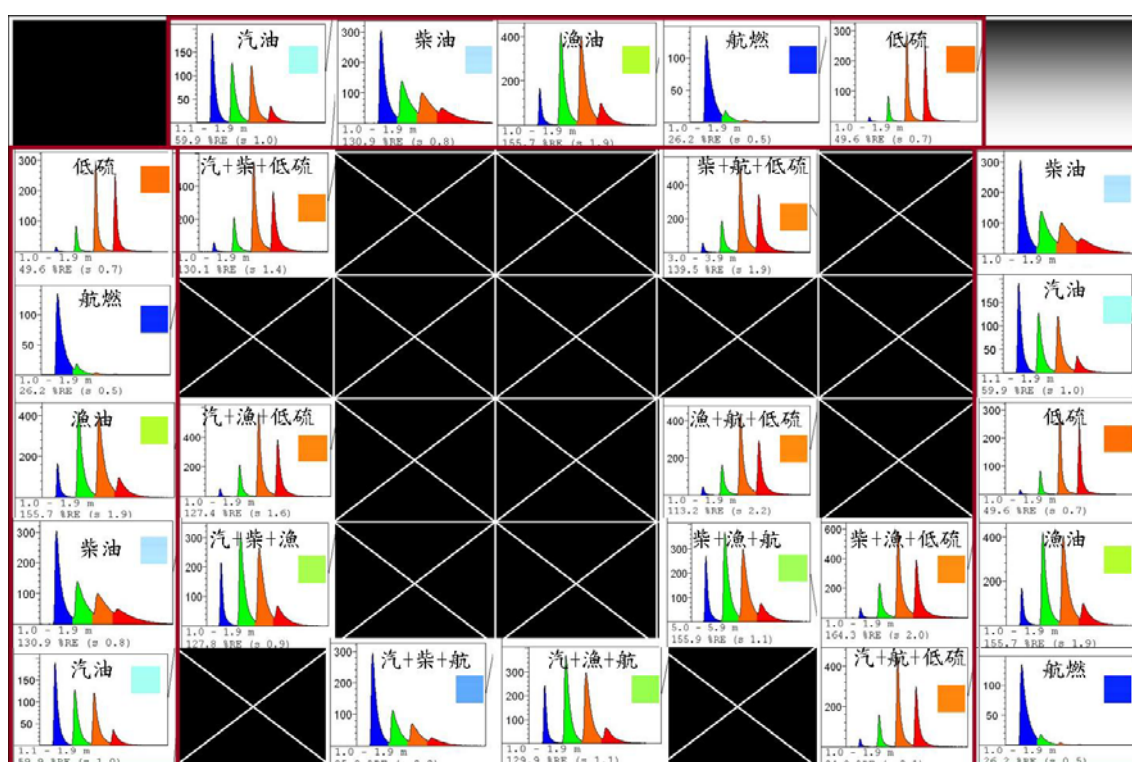


圖 4.6 三種油品等比例混合之螢光特徵圖譜矩陣圖

4.1.4 兩種油品調整比例的混合

本研究選取無鉛汽油作為輕質類油品，超級柴油作為中質類油品，低硫燃油作為重質類油品後，劃分為『輕質+中質』混合組，以及『中質+重質』混合組。『輕質+中質』混合組中，分別以無鉛汽油為基底（1 倍），混以 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍等配比體積的超級柴油，以及互換為超級柴油基底（1 倍），混以 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍等配比體積的無鉛汽油；『中質+重質』混合組亦同，分別以超級柴油為基底（1 倍），混以 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍等配比體積的低硫燃油，以

及互換為低硫燃油基底 (1 倍)，混以 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍等配比體積的超級柴油。

將上述混合油品均勻調配後，以 LIF 進行試驗，探討螢光特徵圖譜及 4 組特定波段 (350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm) 的消長與變異；各組調整配比之油品體積測得總螢光強度平均值的變化整理如圖 4.7-10 以及表 4.3 所示，而螢光特徵圖譜的變化則如圖 4.11 與 4.12 所示。

1. 以無鉛汽油為基底，遞增超級柴油配比體積試驗組：

以添加固定含量的無鉛汽油，並陸續遞增添加超級柴油的比例為 1：2、1：3、1：4、1：5 兩者混合後，其總螢光強度平均值依序為 124.0、159.3、130.4、128.8 (%RE)。由於純相汽油之螢光強度低於純相柴油 ($56.6 < 142.0$ %RE)，因此若定量汽油而增加柴油配比，將可預期在放射螢光訊號測值上，有遞增現象發生。對照本試驗結果，並加入先前試驗之汽油+柴油等體積混合測值為 86.5 (%RE) 進行綜合比較，由圖 4.7 可以發現，螢光強度在 1：3 的比例達到最大值，其前與後分別呈現遞增與遞減之現象。整體趨勢雖未與上述預期相符，但單獨比較混合比例差異最大之兩者，發現預期最大值汽柴比為 1：5 的 128.8 (%RE)，顯著高於預期最小值汽柴比 1：1 的 86.5 (%RE)。因此除了異常測值外，整體趨勢大致認定與預期結果相符，隨著柴油配比增加，而整體放射螢光訊號測值呈正比增大。於中間比例出現異常增高的值，推測可能與油品混合均勻度有關，因該測值之標準偏差亦為全組最高 (汽柴比 1：3 測值為 159.3 ± 12.1 %RE)。此外，於油品添加或混合摻配過程中，若室溫偏高或未及時封蓋，亦有可能造成輕質相汽油的逸散，導致汽柴配比差異較大 (1：4、1：5) 的螢光強度削弱而偏低，使整體趨勢發生異常的結果。而從螢光特徵圖譜可以發現，不同汽油+柴油混合比例測得之 4 組特定波段比值均為 1.0：0.7：0.6：0.4，圖譜中之波峰型態及比例特徵圖形亦無明顯變異，呈現與超級柴油純相油品類似之比例分佈特徵。

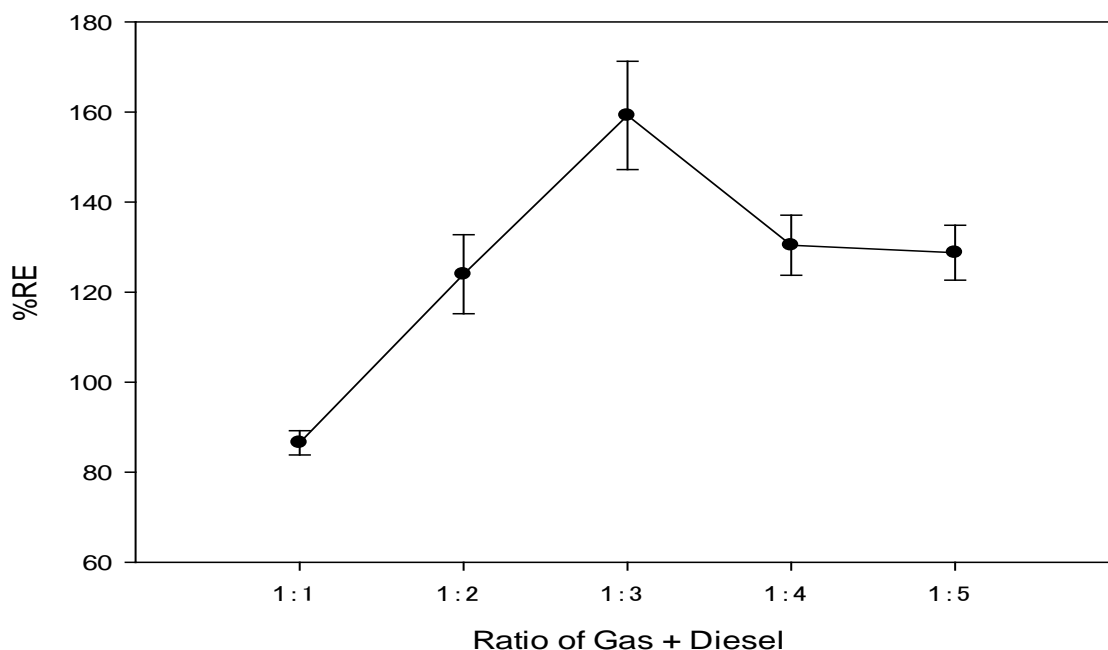


圖 4.7 不同汽柴比例混合之 LIF 偵測結果

2. 以超級柴油為基底，遞增無鉛汽油配比體積試驗組：

以添加固定含量的超級柴油，並陸續遞增添加無鉛汽油的比例為 1：2、1：3、1：4、1：5 兩者混合後，其總螢光強度平均值依序為 82.2、80.2、86.3、71.2 (%RE)。由於純相柴油之螢光强度高於純相汽油 ($142.0 > 56.6$ %RE)，因此若定量柴油而增加汽油配比，將可預期在放射螢光訊號測值上，有遞減現象發生。對照本試驗結果，並加入先前試驗之汽油+柴油等體積混合測值為 86.5 (%RE) 進行綜合比較，由圖 4.8 可以發現，螢光強度在 1：4 的比例有異常增高之現象，其餘各數值則呈現遞減之趨勢。單獨比較後發現，異常增高的 1：4 柴汽比測得螢光強度值為 86.3 (%RE)，並未超過預期最大值 (柴汽比為 1：1) 的 86.5 (%RE)，而預期最小值的 1：5 柴汽比螢光強度值為 71.2 (%RE)，亦明顯低於本試驗各配比的結果。因此除了異常測值外，整體趨勢與預期結果相符，隨著汽油配比增加，而整體放射螢光訊號測值呈反比削弱。於中間比例同樣出現異常增高的值，推測可能與油品揮發有關，添加過程的室溫偏高或參配過程未及時封蓋等，均可能造成輕質相汽油的逸散，導致數據異常。而從螢光特徵圖譜可以發現，不同汽油+柴油混合比例測得之 4 組特定波段比值均為 1.0：0.6：0.5：

0.2，圖譜中之波峰型態及比例特徵圖形亦無明顯變異，呈現與超級柴油純相油品類似之比例分佈特徵。

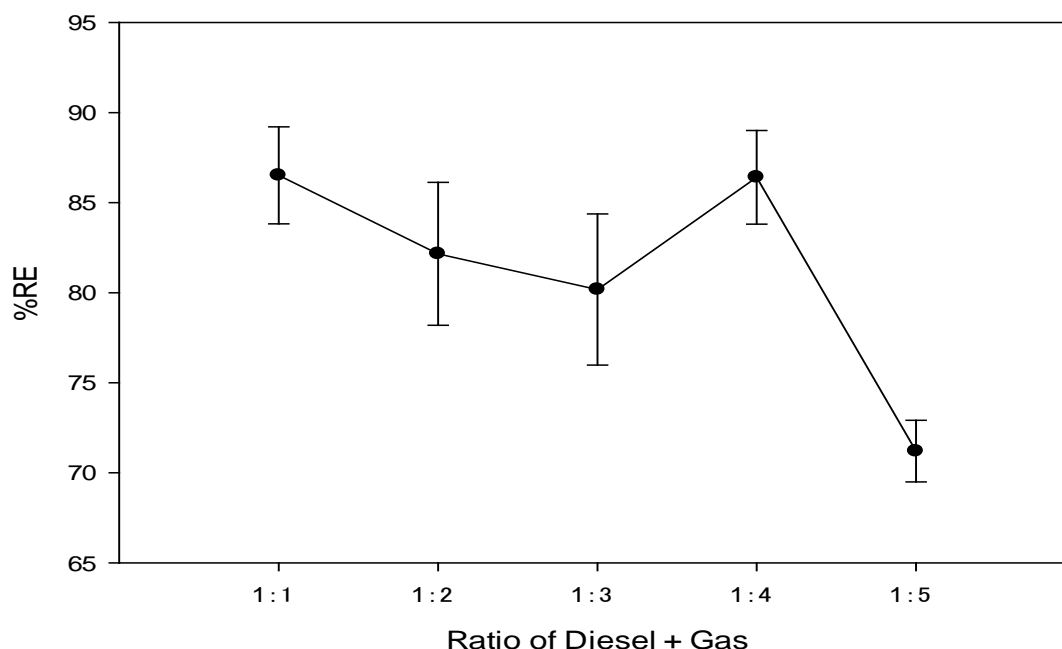


圖 4.8 不同柴汽比例混合之 LIF 偵測結果

3. 以超級柴油為基底，遞增低硫燃油配比體積試驗組：

以添加固定含量的超級柴油，並陸續遞增添加低硫燃油的比例為 1:2、1:3、1:4、1:5 兩者混合後，其總螢光強度平均值依序為 124.4、85.6、101.6、84.7 (%RE)。由於超級柴油之螢光強度高於低硫燃油 ($142.0 > 49.2$ %RE)，因此若定量柴油而增加低硫燃油配比，將可預期在放射螢光訊號測值上，有遞減現象發生。對照本試驗結果，並加入先前試驗之柴油+低硫等體積混合測值為 169.5 (%RE) 進行綜合比較，由圖 4.9 可以發現，螢光強度在 1:4 的比例有略微增高之現象，其餘各數值則呈現遞減之趨勢。單獨比較後發現，略微增高的 1:4 柴硫比測得螢光強度值為 101.6 (%RE)，顯著低於預期最大值 (柴汽比為 1:1) 的 169.5 (%RE)，而預期最小值的 1:5 柴硫比螢光強度值為 84.7 (%RE)，亦顯著低於本試驗各配比的結果。因此除了略高測值外，整體趨勢與預期結果相符，隨著低硫燃油配比增加，而整體放射螢光訊號測值呈反比削弱。於中間比例同樣出現略高的值，推測可能與油品混合均勻度有關，因該測值之標準偏差亦為全組最高 (柴硫比 1:4 測值為 101.6 ± 4.1 %RE)。而從不同柴油+低硫燃油混合

比例測得之 4 組特定波段比值變動較大，尚無特定規律可循；但觀察螢光特徵圖譜中之波峰型態及比例特徵圖形，發現整體上並無明顯消長，變異均維持一定範圍之內，並且呈現與低硫燃油純相油品極為相似的圖譜特徵與比例圖形。

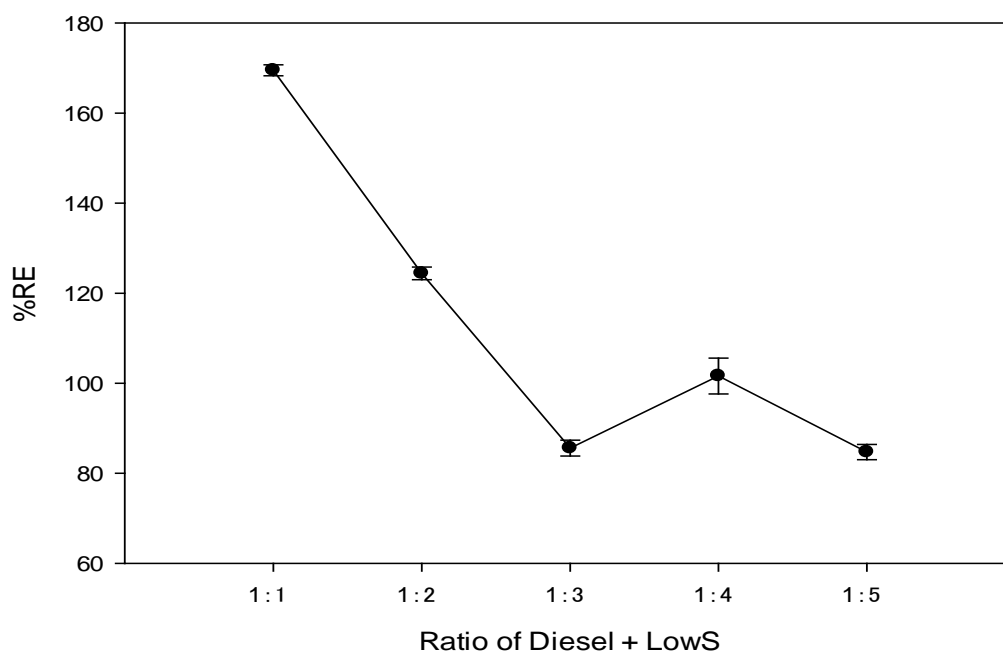


圖 4.9 不同柴硫比例混合之 LIF 偵測結果

4. 以低硫燃油為基底，遞增超級柴油配比體積試驗組：

以添加固定含量的低硫燃油，並陸續遞增添加超級柴油的比例為 1：2、1：3、1：4、1：5 兩者混合後，其總螢光強度平均值依序為 163.3、181.5、200.9、225.5 (%RE)。由於低硫燃油之螢光強度低於超級柴油 ($49.2 < 142.0$ %RE)，因此若定量低硫燃油而增加柴油配比，將可預期在放射螢光訊號測值上，有遞增現象發生。對照本試驗結果，並加入先前試驗之柴油+低硫等體積混合測值為 169.5 (%RE) 進行綜合比較，由圖 4.10 可以發現，整體趨勢與預期結果相符，隨著柴油配比增加，而整體放射螢光訊號測值呈正比放大。些許異常出現硫柴比 1：2 的螢光強度上僅有微量削弱，尚在可接受之誤差範圍內。而從不同柴油+低硫燃油混合比例測得之 4 組特定波段比值變動較大，尚無特定規律可循。但觀察螢光特徵圖譜中之波峰型態，可以發現有摻混到柴油的跡象，使各段波峰在面積的寬度上有放大變胖的相同特徵；在比例特徵圖形方面，亦發現整體上並無明顯消長，變異均維持一定範圍之內，呈現與低硫燃油純相油品類似的現象。

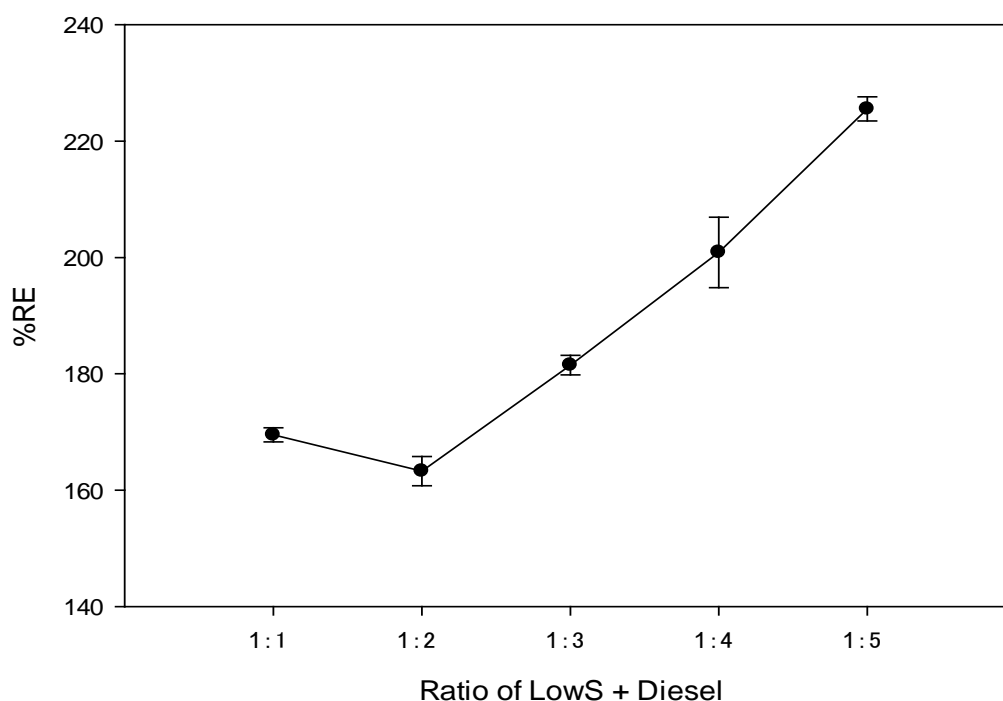


圖 4.10 不同硫柴比例混合之 LIF 偵測結果

表 4.3 兩種油品調整混合比例之 LIF 偵測結果總表

兩種油品調整混合比例之 LIF 平均總螢光強度值 (%RE)				
比例	輕質(汽油) +中質(柴油)	中質(柴油) +輕質(汽油)	中質(柴油) +重質(低硫)	重質(低硫) +中質(柴油)
1 : 1	86.52 ± 2.69		169.51 ± 1.21	
1 : 2	124.01 ± 8.77	82.16 ± 3.97	124.41 ± 1.41	163.26 ± 2.51
1 : 3	159.26 ± 12.03	80.18 ± 4.20	85.60 ± 1.76	181.49 ± 1.69
1 : 4	130.42 ± 6.67	86.41 ± 2.60	101.60 ± 3.98	200.89 ± 6.05
1 : 5	128.77 ± 6.10	71.20 ± 1.71	84.71 ± 1.68	225.54 ± 2.07

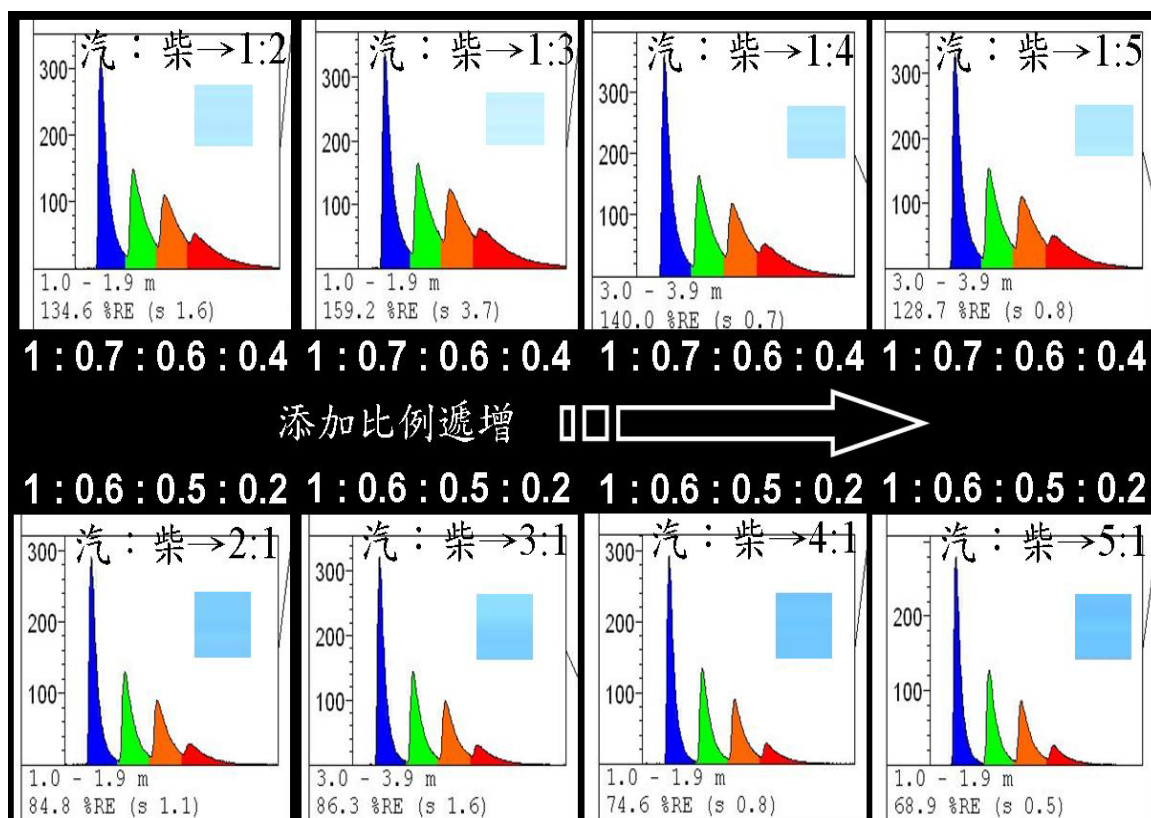


圖 4.11 汽油 / 柴油調整混合比例之螢光特徵圖譜

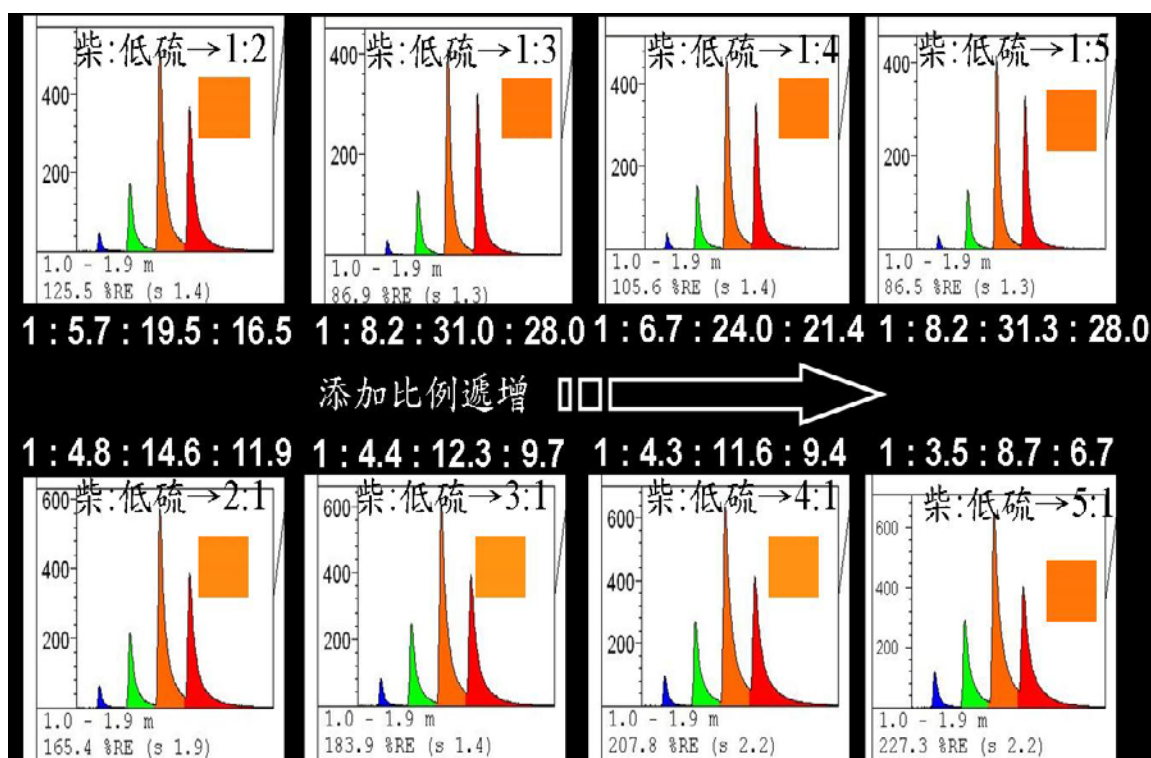


圖 4.12 柴油 / 低硫燃油調整混合比例之螢光特徵圖譜

4.2 摻配油污土壤的雷射誘發螢光試驗結果

將試驗油品摻配於土壤中之測試，主要是為了模擬污染場址進行整治時，實際遭遇油污與土壤並存之狀況。此外，本研究主要探討油品風化程度對 LIF 偵測技術之影響，以及現地土壤中存在其他物質如水份、營養鹽、腐植有機質，包括土壤本身之質地等，在與油污共存之情況下對 LIF 偵測的干擾，此部分試驗將於後續階段加以驗證。因此本試驗延續先前之分類，選取無鉛汽油代表輕質類油品，超級柴油代表中質類油品，低硫燃油代表重質類油品，並將其摻配於污染實場取得之砂土 (Sand) 與粉質壤土 (Silty loam) 兩種不同質地之土壤，分別以 LIF 偵測技術進行混合均質度驗證，以及風化試驗油污土樣查核等兩部分的試驗，分述如下。

4.2.1 中、重質類油品摻配於土壤的均質度驗證

為確保後續試驗中，將油品摻配於土壤基質後可均勻地分布，因此進行此一混合均質度驗證的前置實驗，從各階段方法流程之不同條件或參數中，選取可達成最佳均質化之摻配操作手法，測定結果經整理後如圖 4.13-18 所示。

1. 超級柴油摻配於砂土 (Sand) 的均質化試驗：

結果如表 4.4 與圖 4.13 所示，在所測試之 8 種方法中，藉由比較標準偏差之大小，代表均質化的程度，以及該方法所耗用之人力與時間等。以上述兩者為考量依據下，本試驗選取方法 #6 作為接續油污土壤樣品配製時，將超級柴油均勻摻配於砂土的標準操作流程。

表 4.4 柴油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)

Concentration (ppm)	Method	Average (%RE)	S.D.
50000*	#1	15.63	2.42
	#2	14.46	2.87
	#3	18.43	1.68
	#4	15.58	3.70
	#5	7.67	0.45
	#6*	8.42	0.55
	#7	12.03	0.29
	#8	9.92	0.48

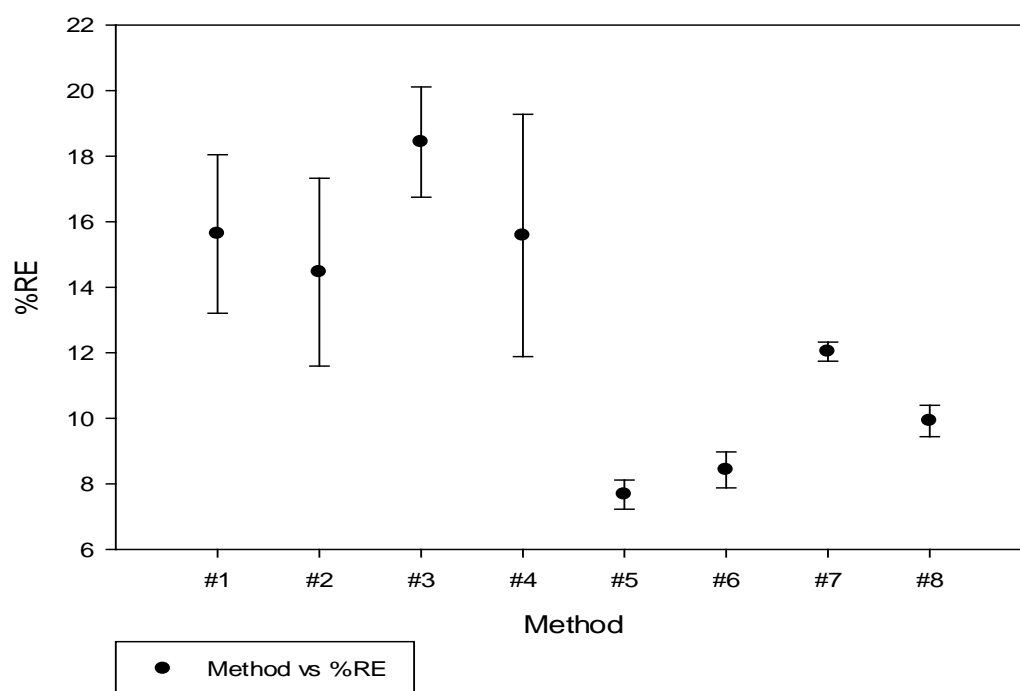


圖 4.13 柴油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差

2. 超級柴油摻配於粉質壤土 (Silty loam) 的均質化試驗：

結果如表 4.5 與圖 4.14 所示，在所測試之 7 種方法中，藉由比較標準偏差之大小，代表均質化的程度，以及該方法所耗用之人力與時間等。以上述兩者為考量依據下，本試驗選取方法 #2 作為接續油污土壤樣品配製時，將超級柴油均勻摻配於粉質壤土的標準操作流程。

表 4.5 柴油摻配於粉質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)

Concentration (ppm)	Method	Average (%RE)	S.D.
125000	#1	2.57	0.27
	#2*	3.06	0.17
	#3	3.78	0.28
	#4	2.46	0.16
	#5	5.76	0.44
	#6	6.17	0.55
	#7	6.73	0.53

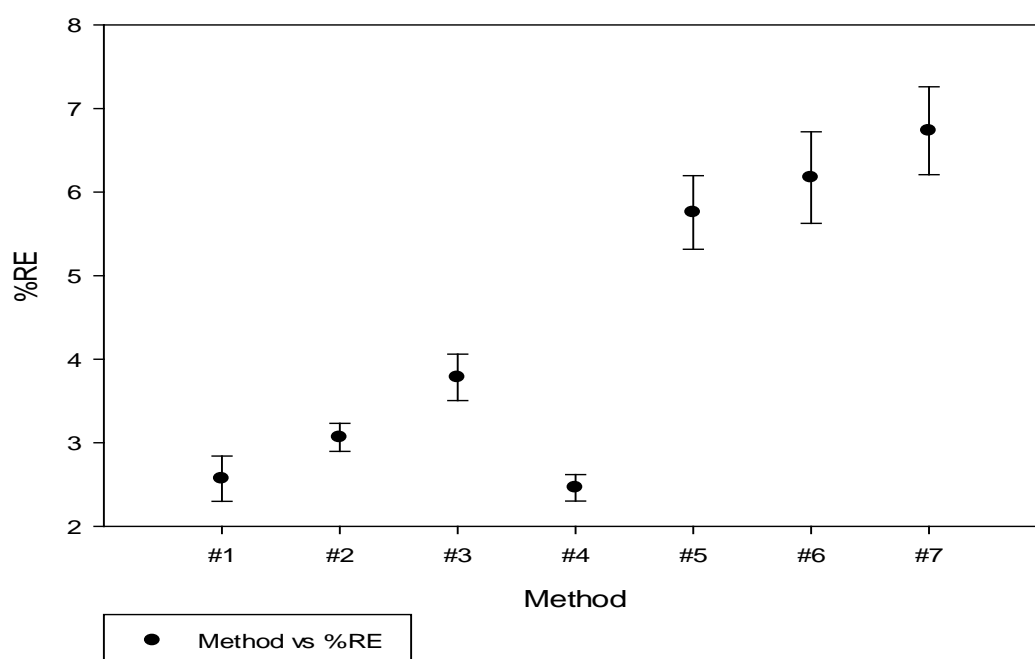


圖 4.14 柴油摻配於坩質壤土之摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差

3. 低硫燃油摻配於砂土 (Sand) 的均質化試驗：

結果如表 4.6 與圖 4.15 所示，在所測試之 6 種方法中，藉由比較標準偏差之大小，代表均質化的程度，以及該方法所耗用之人力與時間等。以上述兩者為考量依據下，本試驗選取方法 #6 作為接續油污土壤樣品配製時，將低硫燃油摻配於砂土的標準操作流程。

表 4.6 低硫燃油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)

Concentration (ppm)	Method	Average (%RE)	S.D.
50000	#1	81.92	10.90
	#2	93.11	11.60
	#3	79.82	11.18
	#4	77.38	5.67
	#5	73.94	3.07
	#6*	76.30	1.79

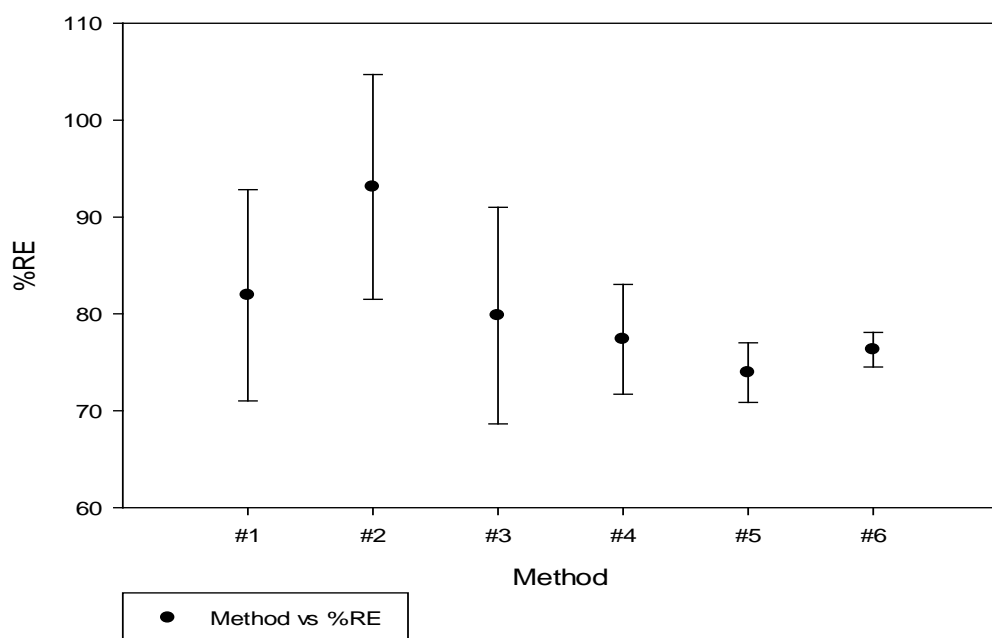


圖 4.15 低硫燃油摻配於砂土之摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差

4. 低硫燃油摻配於粉質壤土 (Silty loam) 的均質化試驗：

結果如表 4.7 與圖 4.16 所示，在所測試之 6 種方法中，藉由比較標準偏差之大小，代表均質化的程度，以及該方法所耗用之人力與時間等。以上述兩者為考量依據下，本試驗選取方法 #4 作為接續油污土壤樣品配製時，將低硫燃油摻配於砂土的標準操作流程。

表 4.7 低硫燃油摻配於粉質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)

Concentration (ppm)	Method	Average (%RE)	S.D.
50000	#1	87.09	17.61
	#2	34.38	9.19
	#3	59.25	8.05
	#4*	25.88	2.97
	#5	44.86	3.22
	#6	64.47	11.97

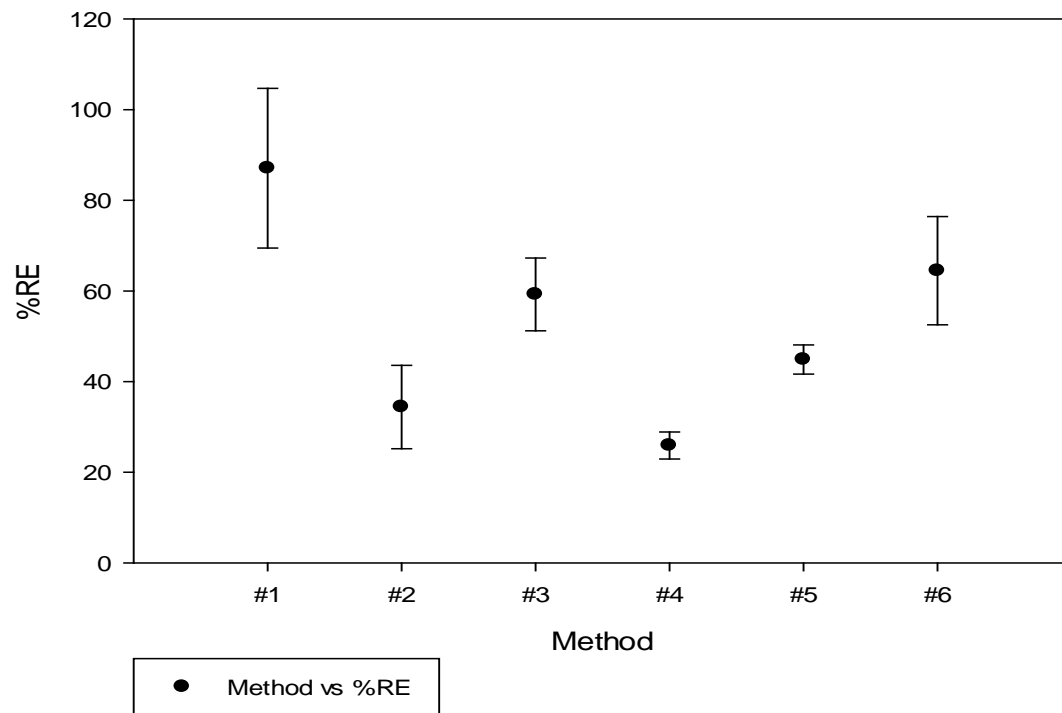


圖 4.16 低硫燃油摻配於粉質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差

4.2.2 輕質類油品摻配於土壤的反應濃度驗證

無鉛汽油摻配土壤的部分較為特殊，僅使用同一種操作流程。由於汽油屬輕質性油品，本身即易於偏高室溫中逸散，故對於添加汽油後的土壤均質作業，以導致揮發可能性最低之條件參數為選取依據。

然而，若與其他中質、重質油品 摻配相同的濃度後以LIF 測試，所得放射螢光訊號的強度明顯發生削減，因此無鉛汽油部分在所摻配的濃度含量上，以及不同濃度呈現的均質化程度上，仍須加以測試。本試驗分別配製 5~6 組汽油濃度梯度，進行不同土壤質地樣品的混合，除了尋找最佳配比濃度與均質度外；此結果並以多項式線性迴歸模式 (Polynomial-linear regression model) 進行分析，評估輕質類油品如汽油，摻配於土壤後的穩定情形，以及比較不同土壤質地反映出實際狀況的差異。

1. 無鉛汽油摻配於砂土 (Sand) 的最佳配比濃度與均質化試驗：

結果如表 4.8 與圖 4.17 所示，在所測試之 5 種濃度梯度中，藉由比較平均螢光測值 (%RE) 及其標準偏差之大小，代表反應強度與均質化程度。本試驗選取 12.5 萬 ppm，作為接續油污土壤樣品配製時，無鉛汽油添加於砂土的固定摻配濃度。多項式線性迴歸模式(Polynomial-linear regression model)分析部份($R^2 = 0.96$)。

表 4.8 汽油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)

Concentration (ppm)	Method	Average (%RE)	S.D.
5	#1*	0.71	0.24
7.5		1.43	0.23
10		3.56	1.22
12.5*		6.51	0.54
20		17.98	2.39

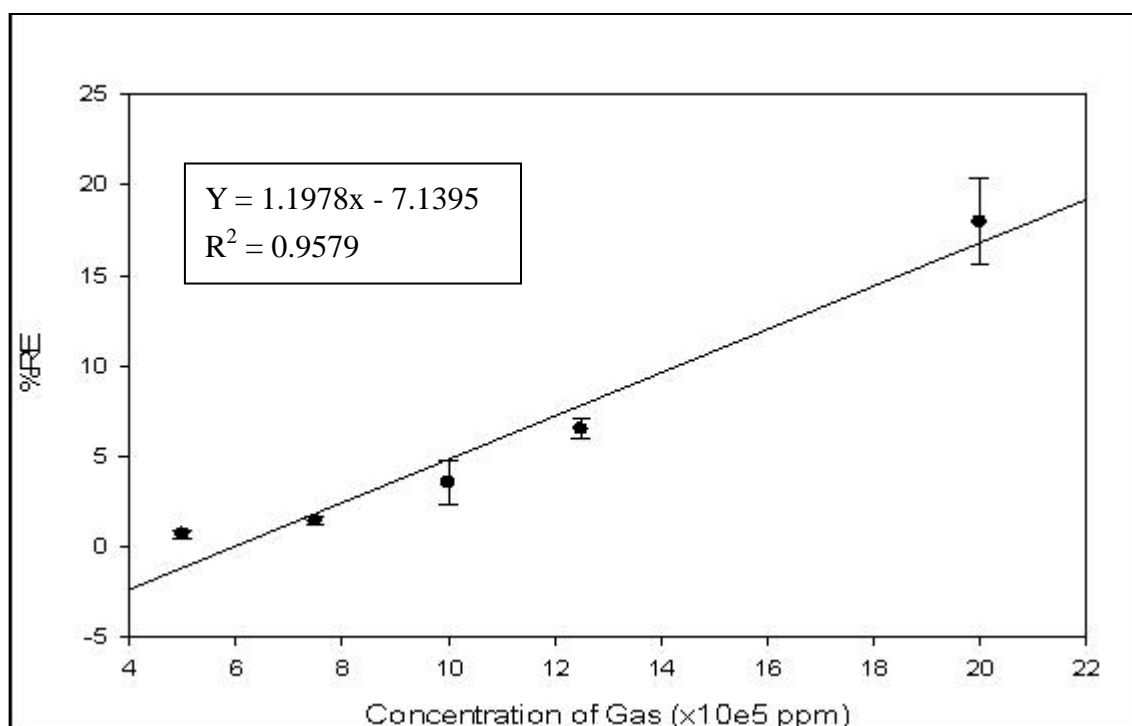


圖 4.17 汽油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差

2. 無鉛汽油摻配於坩質壤土 (Silty loam) 的最佳配比濃度與均質化試驗：

結果如表 4.9 與圖 4.18 所示，在所測試之 6 種濃度梯度中，藉由比較平均螢光測值 (%RE) 及其標準偏差之大小，代表反應強度與均質化程度。本試驗選取 17.5 萬 ppm，作為接續油污土壤樣品配製時，無鉛汽油添加於坩質壤土的固定摻配濃度。多項式線性迴歸模式 (Polynomial-linear regression model) 分析部份，結果參閱【附件__】($R^2 = 0.98$)。

表 4.9 汽油摻配於坩質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)

Concentration (x10e5 ppm)	Method	Average (%RE)	S.D.
3	#1*	0.63	0.05
5		0.84	0.07
7.5		1.38	0.24
10		1.77	0.33
17.5*		3.96	0.19
25		6.67	0.78

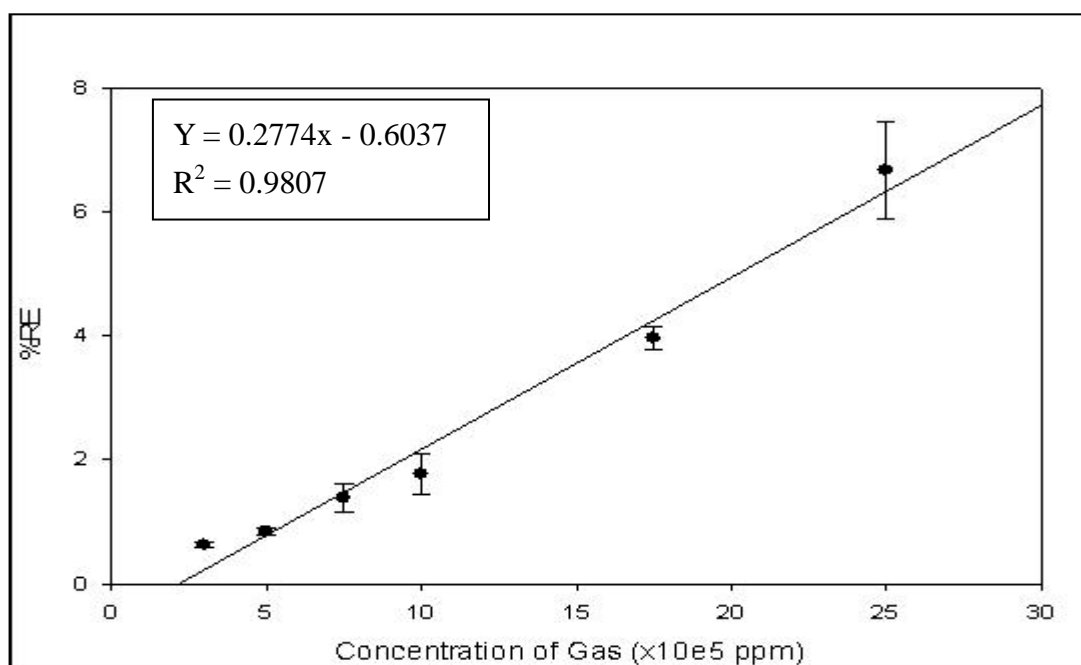


圖 4.18 汽油摻配於坩質壤土之摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差

4.2.3 油品摻配於土壤的濃度含量

關於本試驗欲摻配油品濃度含量的選擇，主要取決於下列兩者：

- 1.以利於後續進行風化試驗時，能明顯觀察到因各種風化作用機制，而使油品發生削減的現象。
- 2.忠實模擬國內污染場址實際嚴重之情況。根據資料統計，許多發生油品滲漏或廢棄物棄置傾倒的案件，調查後屬於高濃度、大範圍的污染型態，甚或擴散至地表下數米深，土壤中油污含量仍為過飽和的狀態。

有鑑於以上考量，本試驗以無鉛汽油摻配砂土的濃度設為 12.5 萬 ppm、無鉛汽油摻配粉質壤土的濃度設為 17.5 萬 ppm、無鉛汽油摻配砂土的濃度設為 12.5 萬 ppm、超級柴油摻配砂土的濃度設為 5 萬 ppm、超級柴油摻配粉質壤土的濃度設為 12.5 萬 ppm、低硫燃油摻配砂土的濃度設為 5 萬 ppm、低硫燃油摻配粉質壤土的濃度設為 5 萬 ppm。上述濃度均未達飽和狀態，以期後續應用於風化試驗，對於各項試驗機制，均能有效反映出油品濃度的變化；以及藉此可同時建立高濃度至低濃度油污土壤之 LIF 螢光特徵圖譜資料庫，達到即時偵測以判斷實場污染狀況與範圍，以利後續整治作為的實用技術工具。

4.2.4 比較摻配油品後土壤LIF的差異

油品類中含有可被激發而產生螢光反應之成分，由於原油主成分不同或油品分餾製程不同，以致油品類所含可致螢光成分之含量亦有所不同。藉由特定激發光波長及固定差值之發射光波長，各類油品則呈現特定波長含量的組合，可依此特異性辨識油品種類。然而現地調查遭遇不同土壤質地，可能造成污染油品鑑定上之困難；另一方面，完成欲摻配油品之最佳均質度與反應濃度驗證後，則將對應參數套用於調配風化試驗用之油污土樣，已確認選取條件之適用情形。

因此，以 LIF 技術偵測無鉛汽油、超級柴油及低硫燃油，摻配於砂土 (Sand) 及粉質壤土 (Silty loam) 中之放射螢光強度 (RE%)、螢光特徵圖譜、特定波段比值以及製作比例特徵圖形，為了解不同土壤質地對於各單一油品特徵波長組合之影響，是否會干擾油品辨識及其變異之徵狀，以及查核風化試驗油污土樣配製成效，即為本部分試驗之目的。

依循既定油品分類特性，選取無鉛汽油代表輕質類油品，超級柴油代表中

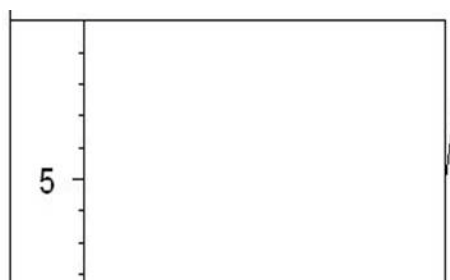
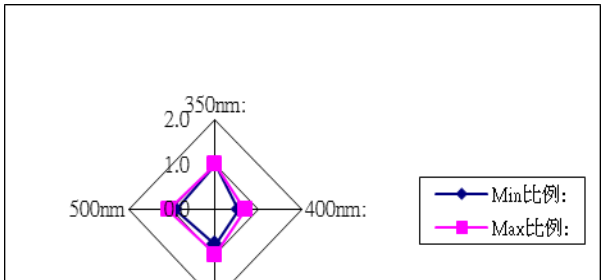
質類油品，低硫燃油代表重質類油品，並將其參配於污染實場取得之砂土與粉質壤土兩種不同質地之土壤。參配組別設計詳見『第三章 研究方法』，各組測定結果參閱【附件二】所示。

1. 空白砂土 (Sand) / 粉質壤土 (Silty loam)

本試驗自整治案場取得未遭受污染之砂土與粉質壤土後，加以清洗、烘乾，作為風化試驗參配土壤之基質。為確保該土壤基質對本試驗中各項檢測分析，並未存在可能干擾或污染之相關物質，因此將處理完成之砂土與粉質壤土，以 LIF 進行偵測，用以查核空白基質之純淨程度。此外，亦以『氣象層析儀/火焰離子化偵測器法』進行檢測分析，以相互驗證 LIF 測定之結果。

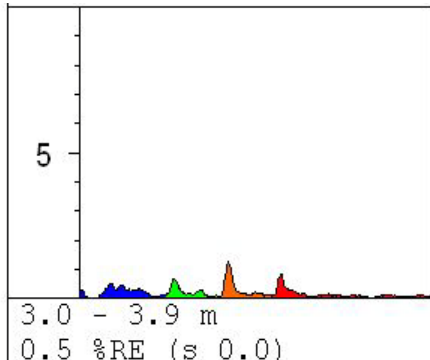
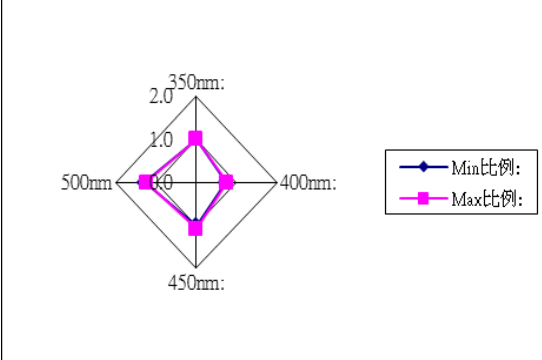
由表 4.10-11 可以發現，在總螢光強度平均值的部份，砂土與粉質壤土分別為 0.45 與 0.48 (%RE)，幾近乎於背景噪訊值之範圍。由此可以得到驗證，此批經處理過之砂土與粉質壤土，可作為後續各油品參配試驗之空白基質，而未有造成干擾影響之虞。(『氣象層析儀/火焰離子化偵測器法』檢測結果則於後續詳述之。)

表 4.10 空白砂土基質 (乾) LIF 試驗結果表格

油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化	
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)			
空白砂土 基質 (乾)	350nm:	0.13	0.13		0.43 ~0.49	
	400nm:	0.07	0.09		平均 RE%	
	450nm:	0.10	0.13		0.45	
	500nm:	0.12	0.14			
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差	
	Min 比例:	1.0	0.5	0.8	0.9	0.03
	Max 比例:	1.0	0.7	1.0	1.1	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形				
						

--	--

表 4.11 空白坩質壤土基質 (乾) LIF 試驗結果表格

油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化	
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)			
空白坩質壤土 基質 (乾)	350nm:	0.11	0.13		0.45 ~0.51	
	400nm:	0.08	0.10		平均 RE%	
	450nm:	0.11	0.14		0.48	
	500nm:	0.14	0.16			
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差	
	Min 比例:	1.0	0.7	1.0	1.3	0.03
	Max 比例:	1.0	0.8	1.1	1.2	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形				
						

2. 無鉛汽油摻配於砂土 / 坩質壤土

將無鉛汽油分別以 12.5 萬與 17.5 萬 ppm 摻配於砂土與坩質壤土後，其總螢光強度平均值分別為 8.1 與 4.2 (%RE)。對照先前試驗汽油純相為 56.6 (%RE) 進行比較，由表 4.12-13 可以發現，由純相進入土壤中之螢光強度，無論於砂土或坩質壤土之測值均顯著降低，顯示土壤確實會對 LIF 偵測油品反射螢光訊號，產生削弱的影響。

而從螢光特徵圖譜可以發現，汽油無論於砂土或坩質壤土之 4 組特定波段比值，相較於汽油純相比值均產生明顯之變異。觀察螢光特徵圖譜中之波峰型態及比例特徵圖形，發現無鉛汽油進入砂土質地後，除了整體強度降低外，尤其在 400 nm、450 nm 與 500 nm 之波段發生不同程度地削弱；而無鉛汽油進入坩質壤土質地後，除了整體亦強度降低，卻在主要貢獻螢光強度的 350 nm 與

400 nm 波段發生大幅度地削弱。此外，由特定波段比值轉化的比例特徵圖形上，汽油純相及其摻配於砂土與坩質壤土，三者間亦有極大的變異。此結果顯示，土壤確實會對 LIF 偵測油品之螢光特徵圖譜中，各波段強度值及其比例分布產生消長與干擾的效果。(『氣象層析儀/火焰離子化偵測器法』檢測結果則於後續詳述之。)

表 4.12 汽油摻配於砂土之 LIF 試驗結果表格

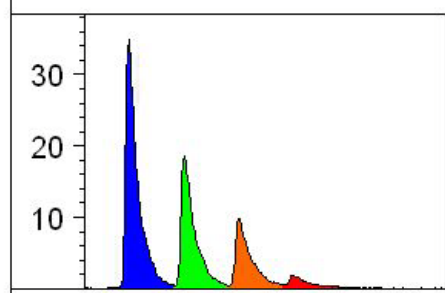
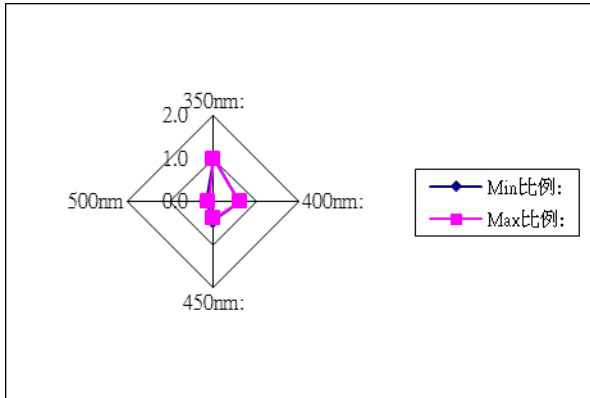
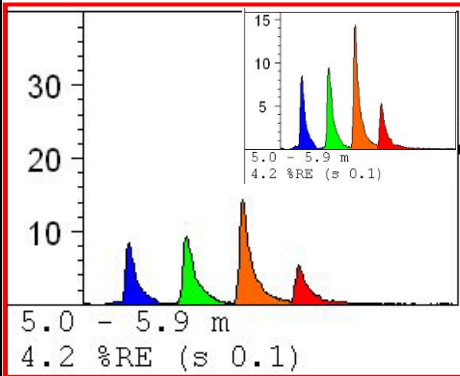
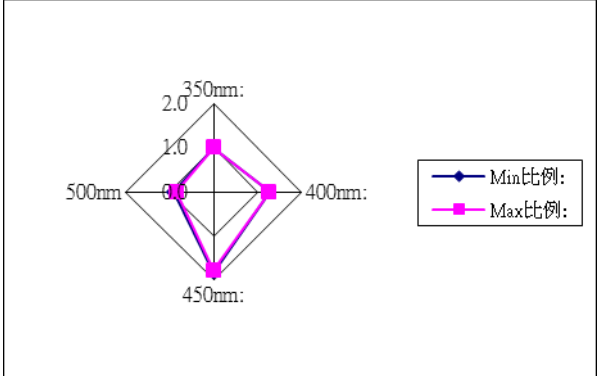
油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化	
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)			
12.5 萬 ppm (已確認)- 砂土-汽油 -抽測 5 點 (大體積確認 15min)	350nm:	1.86	5.43		4.09 ~11.53	
	400nm:	1.15	3.33		平均 RE%	
	450nm:	0.80	2.13		8.05	
	500nm:	0.28	0.63			
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差	
	Min 比例:	1.0	0.6	0.4	0.2	2.97
	Max 比例:	1.0	0.6	0.4	0.1	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形				
						

表 4.13 汽油摻配於坩質壤土之 LIF 試驗結果表格

油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化	
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)			
17.5 萬 ppm (新確認)- 坩質壤土-汽油 -抽測 5 點 (大體積確認 15min)	350nm:	0.69	1.04		3.45 ~5.07	
	400nm:	0.88	1.32		平均 RE%	
	450nm:	1.26	1.85		4.23	
	500nm:	0.62	0.87			
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差	
	Min 比例:	1.0	1.3	1.8	0.9	0.67
	Max 比例:	1.0	1.3	1.8	0.8	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形				
						

3. 超級柴油摻配於砂土 / 坩質壤土

將超級油分別以 5 萬與 12.5 萬 ppm 摻配於砂土與坩質壤土後，其總螢光強度平均值分別為 8.9 與 3.0 (%RE)。對照先前試驗汽油純相為 142.0 (%RE) 進行比較，由表 4.14-15 可以發現，由純相進入土壤中之螢光強度，無論於砂土或坩質壤土之測值均顯著降低，顯示土壤確實會對 LIF 偵測油品反射螢光訊號，產生削弱的影響。

而從螢光特徵圖譜可以發現，柴油於砂土中之 4 組特定波段比值，相較純相比值產生明顯之變異；而於坩質壤土中則與純相比值較為接近。觀察螢光特徵圖譜中之波峰型態及比例特徵圖形，發現超及柴油進入砂土質地後，除了整體強度降低外，尤其在 400 nm、450 nm 與 500 nm 之波段發生程度不一地削弱；而超級柴油進入坩質壤土質地後，僅於整體強度上發生明顯大幅度地削減。在特定波段比值轉化的比例特徵圖形上，柴油純相與摻配於坩質壤土的結果較為類似，相較摻配於砂土的則有極大的變異。此結果顯示，土壤確實會對 LIF

偵測油品之螢光特徵圖譜中，各波段強度值及其比例分布產生消長與干擾的效果。(『氣象層析儀/火焰離子化偵測器法』檢測結果則於後續詳述之。)

表 4.14 柴油摻配於砂土之 LIF 試驗結果表格

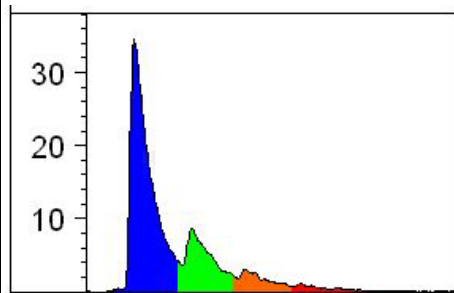
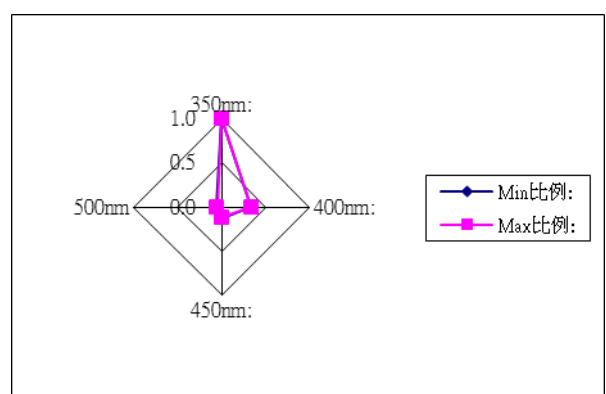
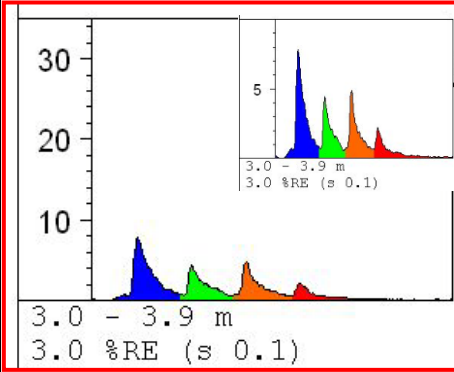
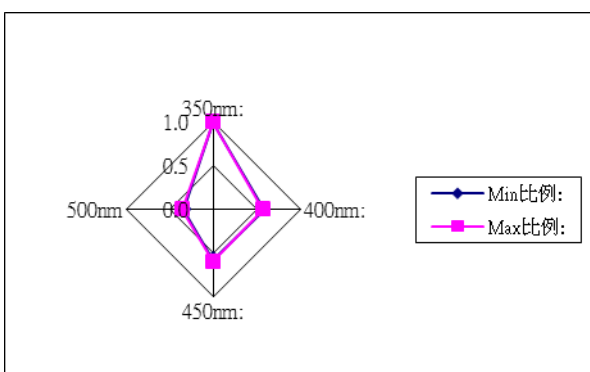
油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)		
5 萬 ppm- 砂土-柴油 -抽測 5 點 (大體積確認 20min)	350nm:	4.95	6.95		7.54 ~10.49
	400nm:	1.66	2.32		平均 RE%
	450nm:	0.63	0.85		8.89
	500nm:	0.29	0.36		
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差
	Min 比例:	1.0	0.3	0.1	1.19
	Max 比例:	1.0	0.3	0.1	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形			
 <p>9.0 - 9.9 m 8.6 %RE (s 0.2)</p>		 <p>Min比例: Max比例:</p>			

表 4.15 柴油摻配於坩質壤土之 LIF 試驗結果表格

油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化	
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)			
12.5 萬 ppm- 粉質壤土-柴油 -抽測 5 點 (大體積確認 20min)	350nm:	1.14	1.30	2.85 ~3.23		
	400nm:	0.66	0.75	平均 RE%		
	450nm:	0.65	0.77	3.03		
	500nm:	0.39	0.46			
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差	
	Min 比例:	1.0	0.6	0.6	0.3	0.15
	Max 比例:	1.0	0.6	0.6	0.4	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形				
						

4. 低硫燃油摻配於砂土 / 坩質壤土

將低硫燃油以 5 萬 ppm 摻配於砂土與坩質壤土後，其總螢光強度平均值分別為 84.0 與 28.4 (%RE)。對照先前試驗汽油純相為 49.2 (%RE) 進行比較，由表 4.16-17 可以發現，由純相進入砂土之螢光強度增高，進入坩質壤土則降低，顯示土壤質地的差異，確實會對 LIF 偵測油品反射螢光訊號，產生不同甚或相反結果的影響。

而從螢光特徵圖譜可以發現，低硫燃油無論於砂土或坩質壤土之 4 組特定波段比值，均產生類似之變化。觀察螢光特徵圖譜中之波峰型態及比例特徵圖形，發現低硫燃油無論進入砂土或坩質壤土，在後半波段 450 nm 與 500 nm 的比值均發生減弱泰半以上之現象，相較於前半波段則無太大之變異。因此，在特定波段比值轉化的比例特徵圖形上，呈現較純相油品圖形 450 nm 與 500 nm 端點縮短的分佈情形。此結果顯示，土壤確實會對 LIF 偵測油品之螢光特徵圖譜

產生干擾的效果，各波段強度值及其比例分布於不同土壤質地則有一致的影響趨勢。(『氣象層析儀/火焰離子化偵測器法』檢測結果則於後續詳述之。)

表 4.16 低硫燃油摻配於砂土之 LIF 試驗結果表格

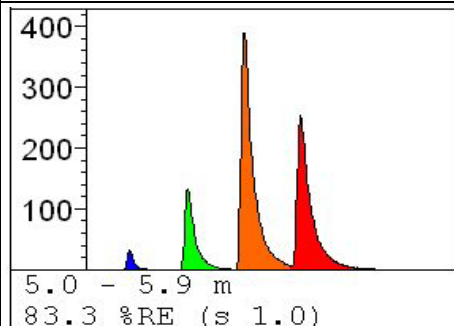
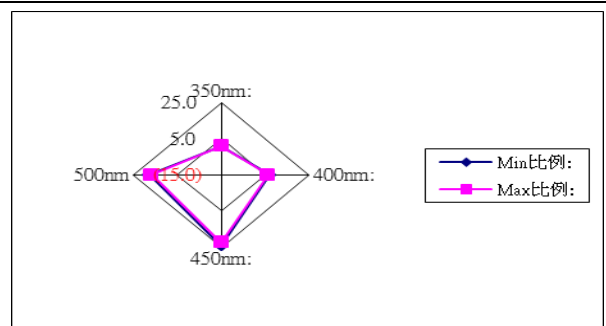
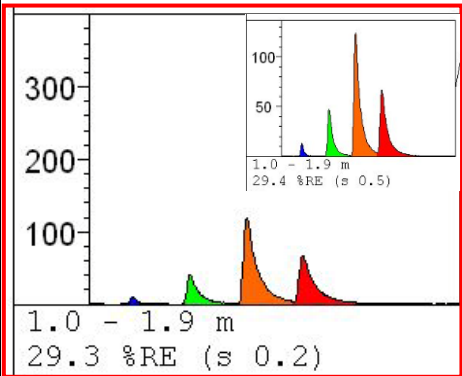
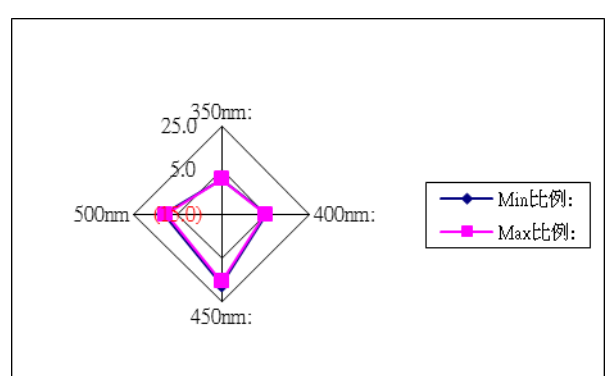
油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化	
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)			
5 萬 ppm- 砂土-低硫燃油 -抽測 5 點 (大體積確認 10min)	350nm:	1.53	1.91		75.55 ~89.07	
	400nm:	10.41	12.29		平均 RE%	
	450nm:	36.96	43.19		83.96	
	500nm:	26.65	31.68			
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差	
	Min 比例:	1.0	6.8	24.2	17.4	7.34
	Max 比例:	1.0	6.4	22.6	16.6	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形				
						

表 4.17 低硫燃油摻配於坩質壤土之 LIF 試驗結果表格

油品類型/ 型態	各波長值變化				RE%變化
	螢光波長	最小值(Min)	最大值(Max)		
5 萬 ppm- 粉質壤土-低硫 燃油-抽測 5 點 (大體積確認 10min)	350nm:	0.82	0.92		28.24 ~28.83
	400nm:	4.24	4.45		平均 RE%
	450nm:	14.09	14.24		28.46
	500nm:	9.09	9.49		
	350nm : 400nm : 450nm : 500nm				標準偏差
	Min 比例:	1.0	5.2	17.2	0.32
	Max 比例:	1.0	4.8	15.5	
螢光特徵圖譜		螢光波長 (350nm, 400nm, 450nm, 500nm) 比例特徵圖形			
 <p>1.0 - 1.9 m 29.3 %RE (s 0.2)</p>		 <p>350nm: 25.0 400nm: 5.0 450nm: 5.0 500nm: 5.0</p> <p>Min比例: (blue line) Max比例: (pink line)</p>			

根據目前上述之結果可以推測，輕、中質類之油品加入土壤後的整體螢光強度，無論質地均會對其造成明顯之衰減。重質類油品，則隨土壤質地而產生相反的結果，加入坩質壤土後，其整體螢光強度與前者同為降低，而加入砂土後則為增加。並且砂土質地的土壤，對於輕、中質類油品螢光圖譜之後半波段 (400~500 nm) 產生干擾，而在反射螢光訊號上有所削弱。坩質壤土質地的土壤，則對後半波段 (350 nm / 400 nm) 產生干擾使削弱反射螢光訊號，而對輕質類油品如汽油之影響尤為顯著。重質類油品則對不同土壤質地，於特定波段比值之干擾上較為一致。

4.3 干擾試驗結果

4.3.1 油品於不同基質中干擾情形:

試驗用基質主要以砂質壤土與粉質壤土作為樣品配製基質，以相同之濃度條件分別配製出試驗用樣品，油品種類主要選用 3 種類別，分別為汽油(輕質類油品)、柴油(中質類油品)與低硫燃油(重質類油品)等，配製完成之土壤樣品經取樣後裝入樣品測試槽中直接以 UVOST 系統檢測，分別觀察各分段波長與總螢光波長強度反應變化情形，在汽油測試結果中(如圖 4.19 所示)粉土質地壤土與砂質地壤土比較各分段波長強度變化，350nm 波段強度降低了 94.5%、400nm 波段強度降低了 91.8%、450nm 波段強度降低了 83.5%、500nm 波段強度降低了 66.4%，總螢光強度(RE%)下降約 90.3%；在柴油測試結果中(如圖 4.20 所示)粉土質地壤土與砂質地壤土比較各分段波長強度變化，350nm 波段強度降低了 88.4%、400nm 波段強度降低了 84.0%、450nm 波段強度低降了 71.1%、500nm 波段強度降低了 44.3%，總螢光強度(RE%)下降約 84.8%；在低硫燃油測試結果中(如圖 4.21 所示)粉土質地壤土與砂質地壤土比較各分段波長強度變化，350nm 波段強度增加了 3.0%、400nm 波段強度降低了 34.3%、450nm 波段強度低降了 56.6%、500nm 波段強度降低了 73.7%，總螢光強度(RE%)下降約 56.8%。

由試驗結果呈現雷射誘發螢光系統對於不同土壤質地中所含石化油品成份檢測其偵測感應強度有所不同，對於質地顆粒較細小之粉土中感應強度明顯略低於砂土質地，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低，在油品種類感應強度面影響以輕質油類之汽油最大、其次為中質油類之柴油、而重質油類之低硫燃油則相對最小，另從各不同特徵波段的感應強度來看汽油(輕質油類)與柴油(中質油類)其波段衰減有相同之趨勢，主要以 350nm 和 400nm 之感應強度衰減相對較大於其他兩個波段，而低硫燃油(重質油類)則與前兩項油品之趨勢不同，其感度衰減相對較大的波段為 500nm，而 350nm 和 400nm 波段則較小。

就各特徵波段感應強度衰減所造成螢光特徵圖譜之影響方面(如表 4.18 所示)，汽油與柴油各波段強度所組成之螢光特徵圖譜比例變化，在砂質壤土中產生之變異相對較大，而在粉質壤土中螢光特徵圖譜比例則相對變異較小，較接近純油相的特徵圖譜比例，在低硫燃油部分反而以砂質壤土中產生之變異相對較小較接近純油相的特徵圖譜比例，從表 4.18 中的各特徵比對圖來看當感應強度較低的情形下，特徵圖譜的直接特徵辨識似乎顯得有些不易，但將各波段感應強度數值轉成組成比例圖則可明顯辨識出組成特徵，所以當土壤中存在之油

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

品含量較少而使得螢光感應強度較低較成特徵圖譜直接辨識不異時，則可應用其他組成比例圖進行資料解析提高低濃度感應下的特徵辨識。

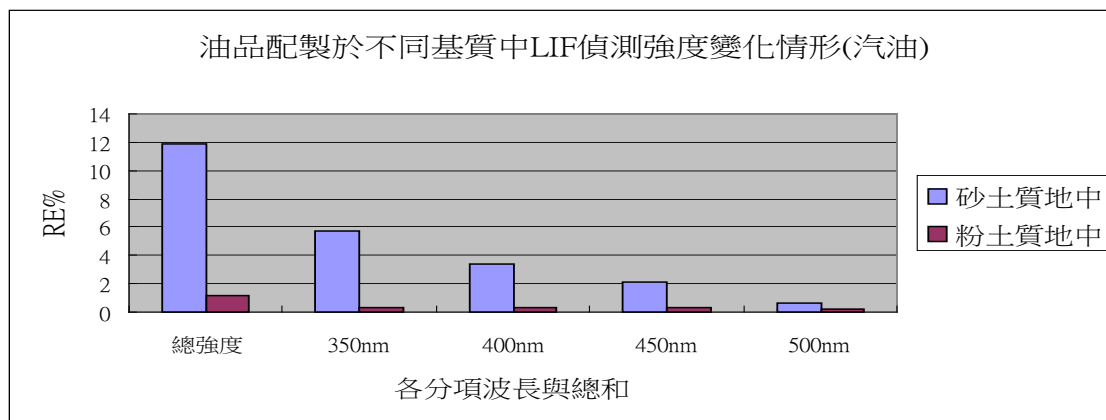


圖 4.19 汽油摻配於砂土與粉土質地壤土中 LIF 偵測螢光強度變化情形

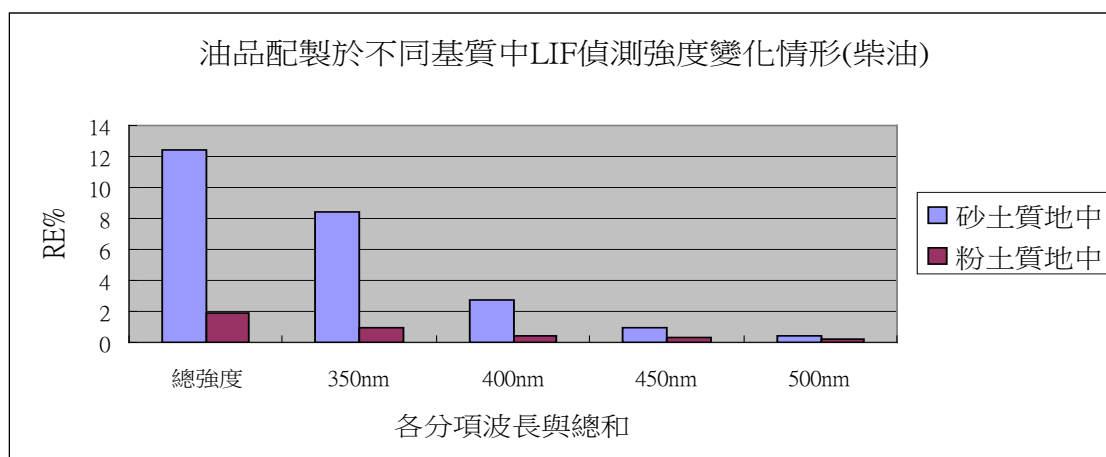


圖 4.20 柴油摻配於砂土與粉土質地壤土中 LIF 偵測螢光強度變化情形

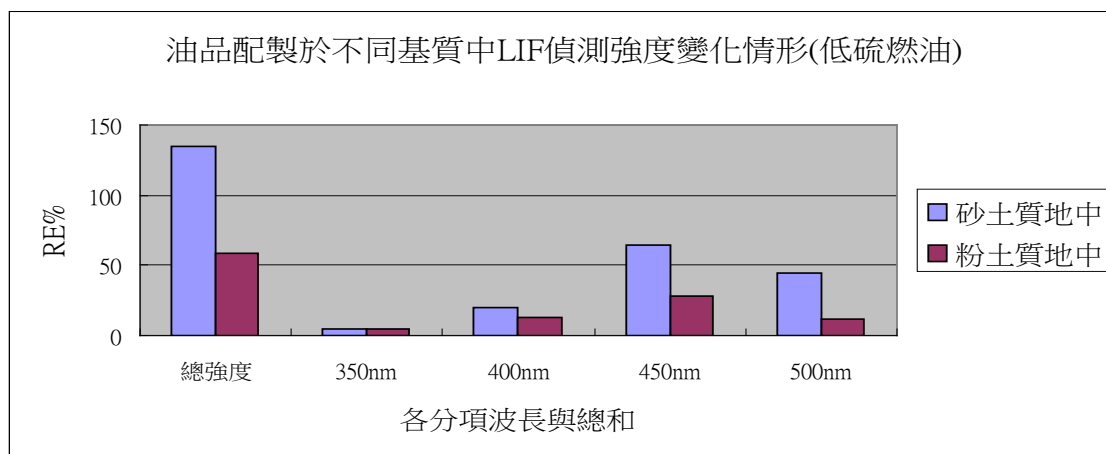
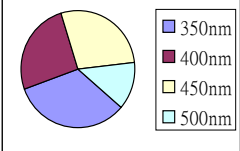
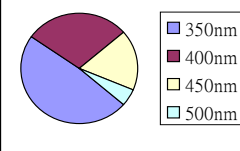
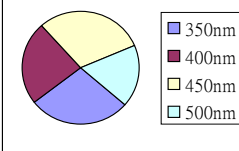
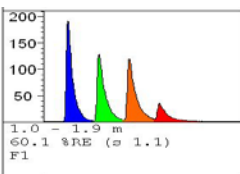
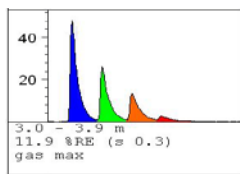
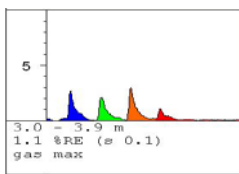
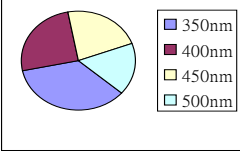
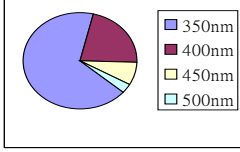
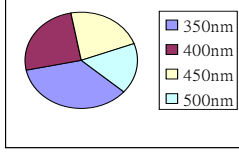
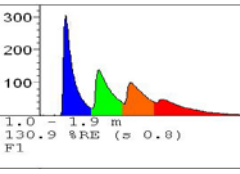
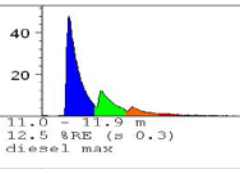
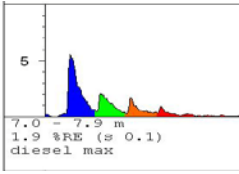
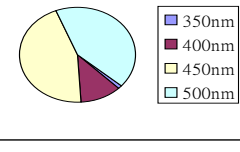
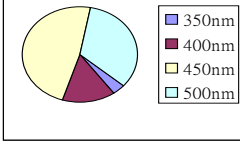
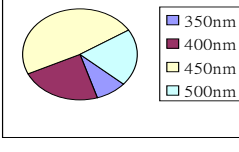
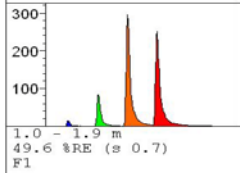
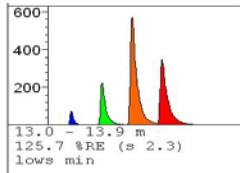
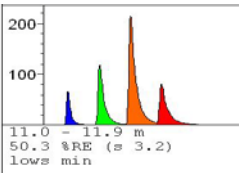


圖 4.21 低硫燃油摻配於砂土與粉土質地壤土中 LIF 偵測螢光強度變化情形

表 4.18 油品摻配於砂土與粉土質地壤土中 LIF 偵測螢光強度各分段波長強度組成比例變化比對表

油品種類	純油相	砂土質地	粉土質地
92 無鉛汽油	純相油品中波長組成變化 	砂土質地中波長組成變化 	粉土質地中波長組成變化 
	92 無鉛汽油各分段波長螢光強度組成比例圖		
			
	92 無鉛汽油螢光特徵圖譜		
超級柴油	純相油品波長組成變化 	砂土質地中波長組成變化 	純相油品波長組成變化 
	超級柴油各分段波長螢光強度組成比例圖		
			
	超級柴油螢光特徵圖譜		
	純相油品波長組成變化 	砂土質地中波長組成變化 	粉土質地中波長組成變化 
低硫燃油	低硫燃油各分段波長螢光強度組成比例圖		
			
	低硫燃油螢光特徵圖譜		

4.3.2 土壤基質中粒徑組成影響:

試驗主要目的是了解當土壤中粒徑含量由小粒徑增加較多大粒徑含量顆粒時對螢光強度之影響變化，小粒徑顆粒主要是以直徑小於 0.074mm 均質粉土質地壤土為主，添加之大粒徑顆粒尺寸則以小於 2.0mm 大於 0.425mm 直徑的中砂質地壤土，實驗樣品配製以粉土質地為基質並以 0%+100%、30%+70%、50%+50%、70%+30%、100%+0%重量百分比方式將中砂質地壤土摻配至粉土質地均勻混合，再將油品添加至各配製基質中混合後進行雷射誘發螢光測試。測試結果顯示，輕質油類的汽油與中質油類的柴油在粉土基質中，當較大粒徑之中砂土壤比例增加時螢光強度並未有明顯伴隨漸增之情形，直到完全為中砂土壤時螢光強度才增高(如圖 4.22 與圖 4.23 所示)，而重質油品的低硫燃油則隨著中砂土壤比例增加時螢光強度有緩慢漸升之趨勢(如圖 4.24 所示)。

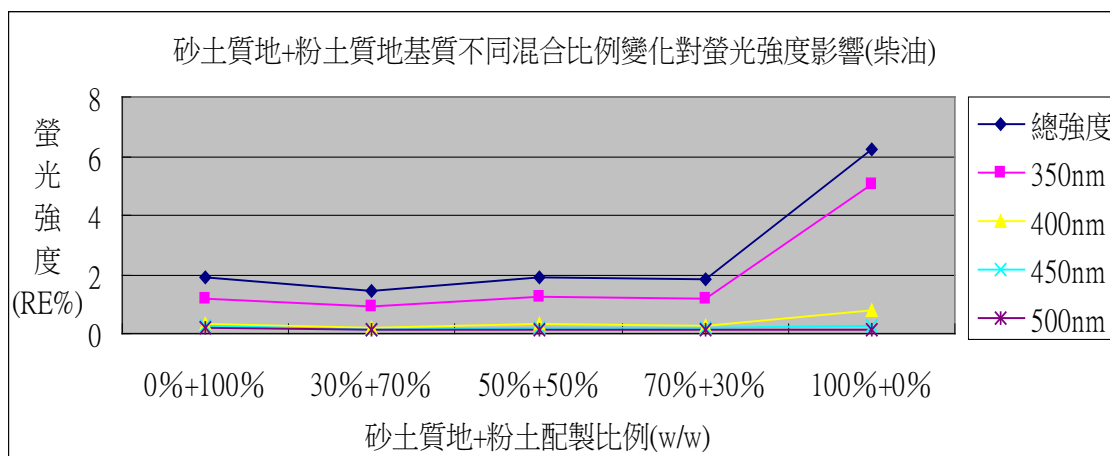


圖 4.22 汽油配製於不同粒徑分布比例土壤質地中雷射螢光強度變化情形

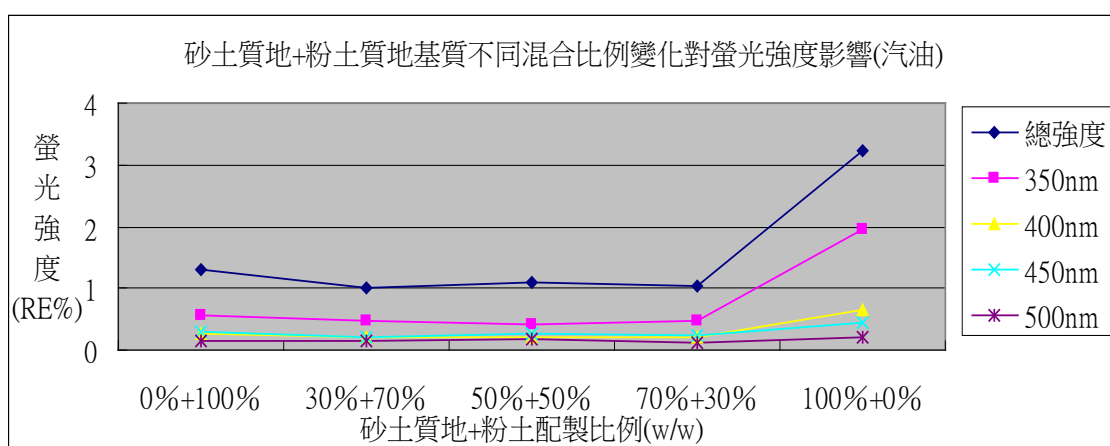


圖 4.23 柴油配製於不同粒徑分布比例土壤質地中雷射螢光強度變化情形

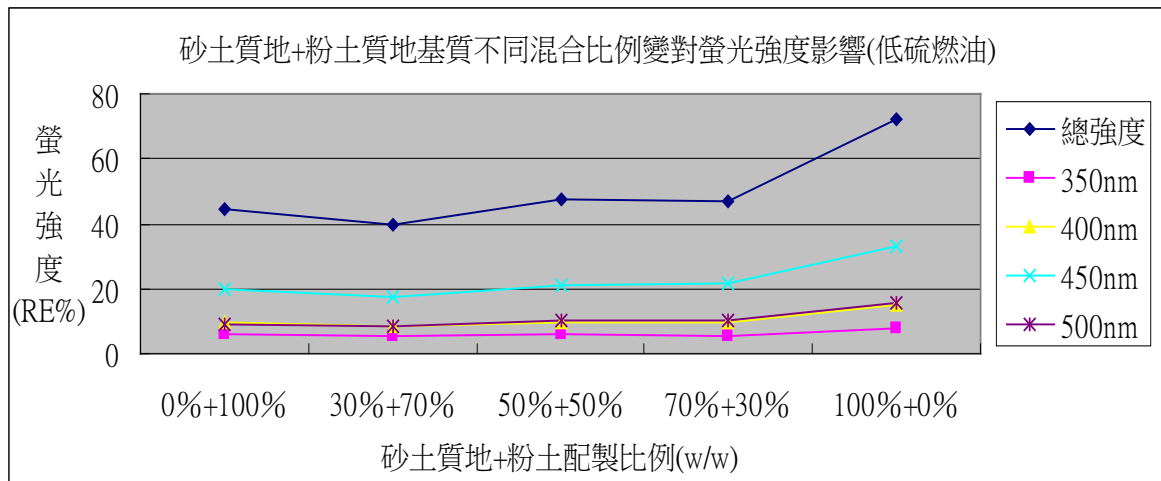


圖 4.24 低硫燃油配製於不同粒徑分布比例土壤質地中雷射螢光強度變化情形

4.3.3 土壤基質含水率影響:

試驗主要目的是了解空白基質與當土壤中摻配油品後，因含水率的變化情形對於雷射誘發螢光系統的螢光強度影響的狀況，試驗用基質主要為砂土與粉土兩種土壤，添加於基質中之試驗油品分別為汽油(輕質類油品)、柴油(中質類油品)與低硫燃油(重質類油品)等 3 種，基質中含水率配製方式分別為 0%、30%、50%、70%、100%等 5 種，試驗樣品配製先將油品摻配入基質中混合均勻後再將水分添加入基質內混勻，完成後分別取出測試樣品裝入測試槽中進行雷射誘發螢光測試，試驗結果如圖 4.25 與圖 4.26 中就空白基質中含水率變化對於螢光感應強度影響方面，從砂質土壤與粉質土壤兩種基質來看當含水率增加時皆呈現遞減趨勢，其中以粉質土壤對螢光強度的衰減量較大約降低了 68.4%，而砂質土壤對螢光強度的衰減量約 39.9%，兩者間衰減量的比值約 1.7 倍(粉質土壤螢光強度/砂質土壤螢光強度)，從 350nm、400nm、450nm、500nm 各波段的螢光強度衰減方面，可看出在砂質土壤中對 350nm 波段影響最小衰減量約 12.7%對於 450nm 波段影響較大約 53.0%，就四個波段而言變化差距性較大，而在粉質土壤方面亦呈現與砂質土壤相同之趨勢在 350nm 波段衰減量約 22.5%在 450nm 波段衰減量約 37.9%，較不同處為對於 350nm 波段影響大於砂質土壤且四個波段變化差距性較小。

對於摻配油品後的基質樣品試驗結果，在低硫燃油(重質油類)方面(如圖 4.28 所示)與空白基質之螢光強度衰減趨勢相同，在砂質土壤與粉質土壤中皆隨基質中含水量之增加而遞減，最終衰減量分別為 51.7%(砂質土壤)與 82.7%(粉質

土壤)，兩者間之衰減比值約 1.6 倍接近空白基質之衰減比值，基本上由於低硫燃油本身的螢光光波特徵主要為 450nm 與 500nm 有較強反應強度，從空白基質含水率對於四個螢光波段的影響又以 450nm(最大)與 500nm(次之)較顯著，由此大致可瞭解其影響趨勢相同之原因，另外在汽油(輕質油類)與柴油(中質油類)方面(如圖 4.27 所示)與低硫燃油所呈現的趨勢較不相同，汽油在砂質土壤中呈現漸增之趨勢，在粉質土壤中呈現遞減之趨勢，柴油則在砂質土壤中與粉質土壤中皆呈現隨含水率增加其螢光強度遞增的趨勢，從汽油特徵螢光波段組成來看較顯著的波段為 350nm、400nm 與 450nm，以空白基質含水率試驗所提供訊息 400nm 與 450nm 為次要影響的波段，所以含水率影響變化則呈現變動率較不一致的現象，但在柴油方面特徵螢光波段組成較顯著的波段為 350nm，而空白基質含水率試驗結果顯示不論是砂質土壤或是粉質土壤對於 350nm 波段影響皆是最小的，所以大致可看出柴油呈現隨含水率增加變動較一致的原因。

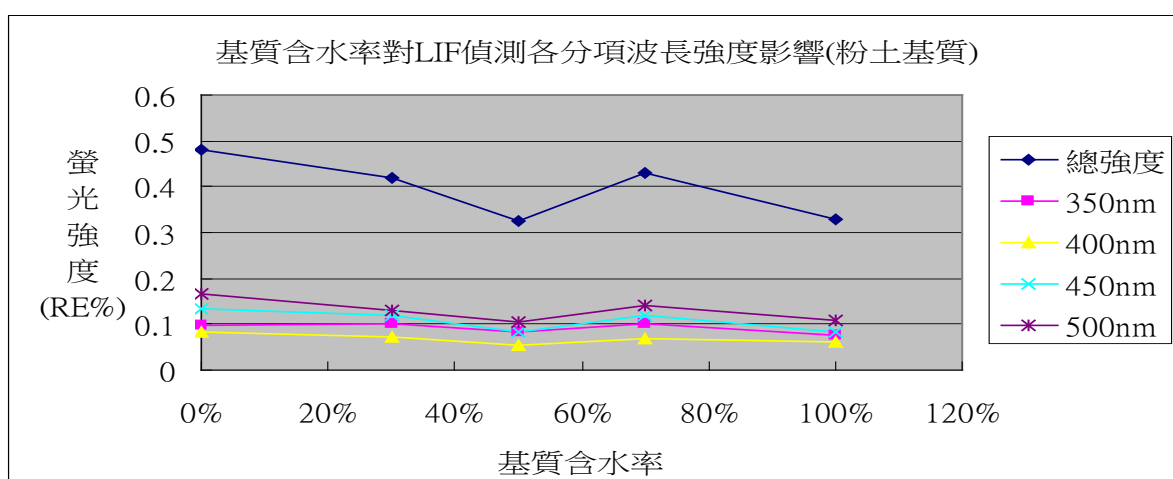


圖 4.25 空白砂土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

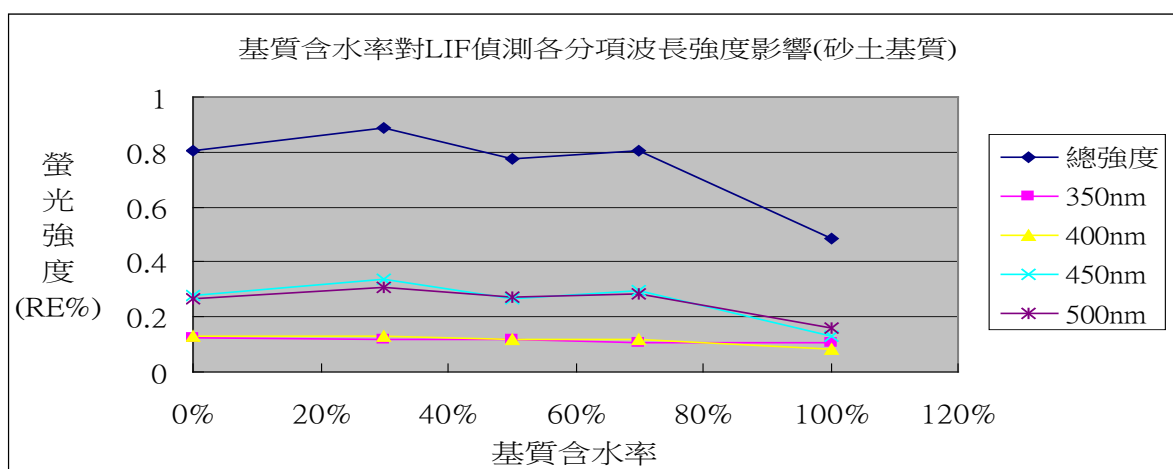


圖 4.26 空白粉土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

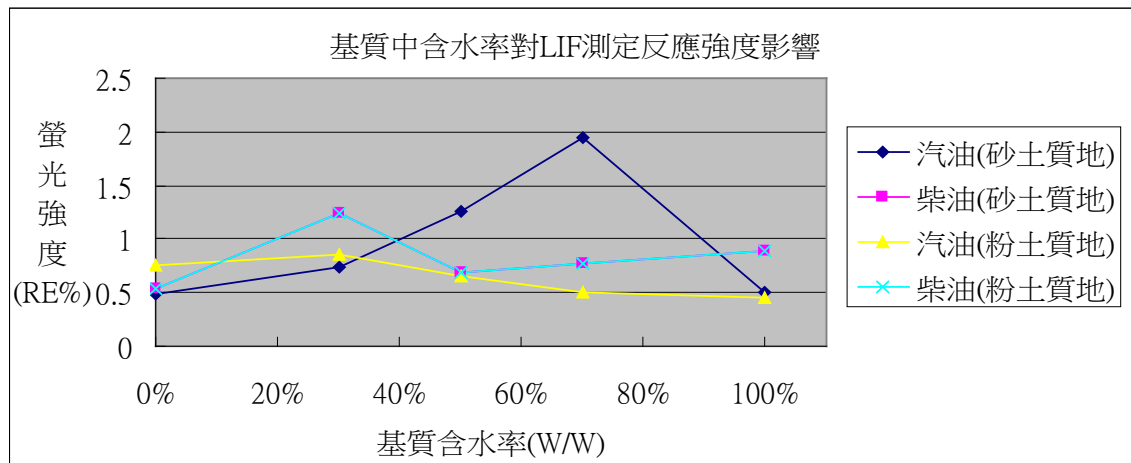


圖 4.27 汽油與柴油摻配於基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

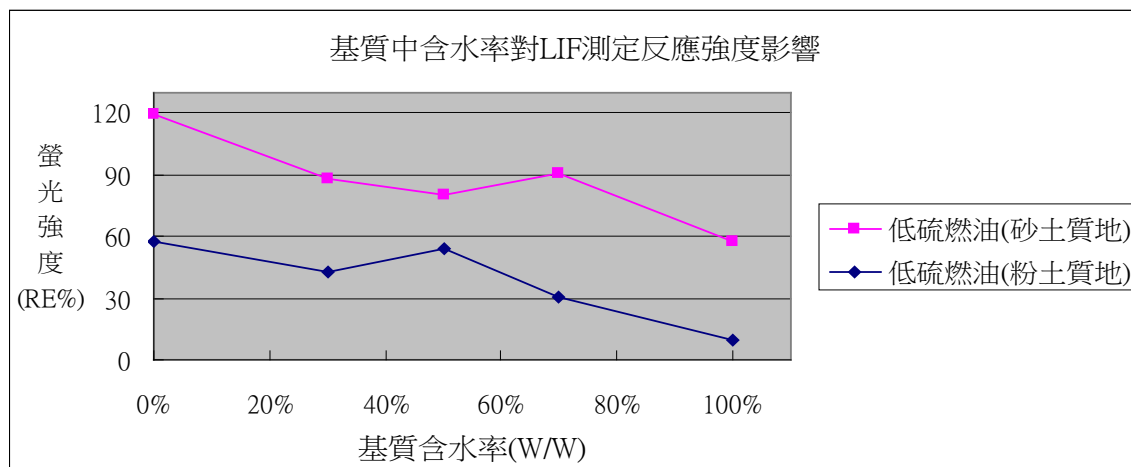


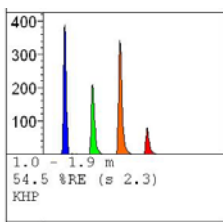
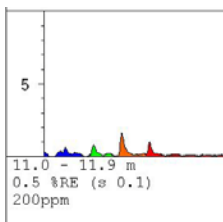
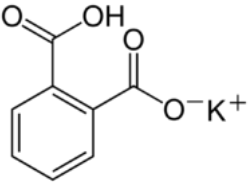
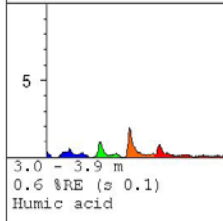
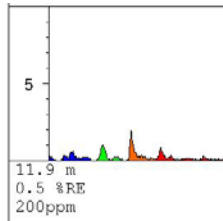
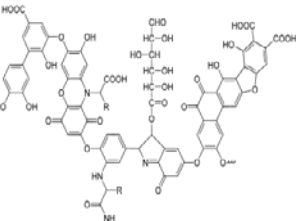
圖 4.28 低硫燃油摻配於基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

4.3.4 土壤中有機質可能之影響:

試驗主要目的是了解土壤中存在之有機質成分是否對於使用雷射誘發螢光檢測可能產生之干擾狀況，一般土壤有機質可分為「有機殘體」(organic residues)與「腐植質」(humus)兩部份，前者包括植物及動物已死部份、動物排洩物等與分解出來呈游離狀態未被「聚合」的有機化合物（如醣類、氨基酸、脂肪、蛋白質、核酸等物質）。腐植質呈暗棕色至黑色的非結晶膠體聚合物質，其生成乃由原植物組織經過某些改變，及由各種土壤生物所合成。這些有機聚合物一般依萃取溶解的特性可分為：依序溶解的「腐植酸（胡敏酸）」、「黃酸（富里酸）」、「吉馬多芙朗酸」等及不溶解的「腐植膠體（胡敏素）」，腐植質的化學組成有碳、氫、氧、氮、硫等元素，官能基有羧基、酚羥基、醇羥基、醯基、酮基、甲基氧等，分子大小和形狀是由一系列構造單元相似而分子大小不同的化學構造所組成的一種高

度分散的體系，腐植質分子量可小到幾百亦可大到幾百萬（但不表示腐植質的個體很大）。實驗中選用市售鄰苯二甲酸氫鉀(KHP, Panreac 試藥)與腐植酸(Humic Acid, 日本試藥, Extra Pure Reagent)作為模擬土壤中有機質成分，除取用純相固體直接進行雷射螢光測試，並配置一定濃度之土壤樣品進行測試，測試結果如表 4.19 中所示鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)因分子中俱備雙鍵結構所以具有可備雷射激發螢光條件，受系統激發後之雷射特徵圖譜如表 中所示，溶解至水相配製到土壤中並未偵測到螢光波長，然而在腐植酸方面雖也俱備雙鍵之結構，但受系統激發後卻未偵測到螢光波長，經查相關資料可能由於本系統激發光源之波段(308nm)並不適合於所購置之腐植酸激發範圍，以至於未能將腐植酸激發而產生螢光狀況，因此初步由試驗結果可了解，土壤中有機質對於雷射誘發螢光偵測系統需在特定條件下才會產生可能之干擾現象，至於條件為和可能須再作進一步研究。

表 4.19 鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)與腐植酸(Humic Acid)雷射螢光測試比對表

品項名稱	純相固體 螢光特徵圖譜	土壤中(200ppm) 螢光特徵圖譜	分子式
鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP)			
腐植酸(Humic Acid)			

4.4 雷射誘發螢光濃度定量適用範圍試驗：

本試驗目的主要為了解雷射誘發螢光系統進行實際檢測時，對於不同種類之石化油品類物質，如輕質油品(汽油)、中質油品(柴油)、重質油品(低硫燃油)與可能存在不同基質中如砂質土壤、粉質土壤內進行濃度定量時，在一定準確性下可能之濃度檢量適用範圍，另亦增加如以溶劑(正己烷)萃取樣品中油品成份方式進行濃度定量時可能之濃度檢量適用範圍，測試用標準品配置濃度在土壤基質方面分為 0ppm、800ppm、1000ppm、2000ppm、3000ppm、5000ppm、10000ppm、20000ppm、

40000ppm、60000ppm、80000ppm、100000ppm 等 12 個濃度標準品；在正己烷溶劑方面則配製 0ppm、0.1ppm、1ppm、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm、150ppm、250ppm、500ppm、1000ppm、2500ppm、5000ppm、10000ppm、20000ppm、50000ppm、100000ppm、200000ppm 等 18 個濃度標準品，各配製樣品經雷射誘發螢光系統檢測後螢光感應強度(RE%)變化在砂質土壤中如圖 4.29 所示 92 無鉛汽油方面約從 3000ppm 至配製最高濃度的 100000ppm 呈現較佳的線性反應，超級柴油方面為從 1000ppm 至配製最高濃度的 100000ppm 呈現較佳的線性反應，低硫燃油則從 0ppm 至 40000ppm 濃度間呈現較佳的線性反應，高於 40000ppm 之濃度其螢光感應強度呈現下降趨勢；在粉質土壤中如圖 4.30 所示 92 無鉛汽油方面約從 5000ppm 至配製最高濃度的 100000ppm 呈現較佳的線性反應，超級柴油方面從 1000ppm 至配製最高濃度的 100000ppm 呈現較佳的線性反應，低硫燃油則從 0ppm 至 80000ppm 濃度間呈現較佳的線性反應；在以溶劑(正己烷)配製標準品測試方面如圖 4.31 所示，92 無鉛汽油方面約從 10ppm 至 20000ppm 呈現較佳的線性反應，雖然 20000ppm 至 100000ppm 之間能仍呈線性的準確性則有下降之趨勢，超級柴油方面從 0ppm 至 500ppm 有良好的線性反應，但 500 至 10000ppm 濃度區間略差且 10000ppm 以上至 100000ppm 就無良好線性關係，低硫燃油則從 0ppm 至 250ppm 間線性反應較良好，但 250ppm 以上至 100000ppm 就無良好線性關係，由上述結果來看若採用正己烷作為樣品萃取溶劑，對於輕質油類的汽油有較佳的萃取效果，對於中質類油品柴油濃度限制範圍從 0~10000ppm 之間，至於重質油品類的低硫燃油最差油濃度限制範圍只能從 0~250ppm，如更改溶解性較佳的萃取液應可提升偵測範圍與線性準確性。

綜合前述各不同基質配製的標準樣品螢光感應強度(RE%)檢測測試，在直接以雷射誘發螢光系統進行樣品偵測時，以砂質土壤感應強度比粉質土壤的感應強度較好，輕質油類的汽油偵測極限比中質油類的柴油與重質油類的低硫燃油較差，其中又以低硫燃油偵測極限較低，若以萃取樣品後間接進行油品濃度偵測其偵測極限的趨勢與直接偵測差異不大，而在濃度檢量範圍方面使用正己烷作為萃取溶劑的方式可得到比直接樣品偵測方式更低的偵測極限，但高濃度的偵測則受到溶劑溶解度的限制，在以配製標準品濃度進行含油品基質樣品感應螢光強度檢量方面，92 無鉛汽油與高級柴油需分成低濃度與高濃度 2 種檢量線才能有較佳的線性準確性(註 92 無鉛汽油砂質土壤中低濃度檢量線準確性較差)，而低硫燃油則在砂質土壤與正己烷溶劑中只能使用於固定濃度範圍內準確性較佳的檢量線，經由本試驗所求得的檢量線以 92 無鉛汽油在砂質土壤中低濃度為從 0ppm~10000ppm(如圖 4.32 所示)所得線性方程式為 $y=0.00005x+0.4333$ 、

$R^2=0.7905$ ，高濃度為從 10000ppm~100000ppm(如圖 4.33 所示)所得線性方程式為 $y=0.0002x-3.2647$ 、 $R^2=0.9063$ ；超級柴油在砂質土壤中低濃度為從 0ppm~10000ppm(如圖 4.34 所示)所得線性方程式為 $y=0.0002x+0.3481$ 、 $R^2=0.9845$ ，高濃度為從 10000ppm~100000ppm(如圖 4.35 所示)所得線性方程式為 $y=0.0004x-2.9159$ 、 $R^2=0.9796$ ；低硫燃油在砂質土壤中固定範圍內濃度為從 0ppm~10000ppm(如圖 4.36 所示)所得線性方程式為 $y=0.00065x+3.3625$ 、 $R^2=0.9829$ 較佳，高濃度則較差(如圖 4.37 所示)。在粉質土壤中 92 無鉛汽油低濃度檢量線從 0ppm~10000ppm(如圖 4.38 所示)所得線性方程式為 $y=0.00004x+0.2557$ 、 $R^2=0.9275$ ，高濃度為從 10000ppm~100000ppm(如圖 4.39 所示)所得線性方程式為 $y=0.00007x-0.5586$ 、 $R^2=0.9588$ ；超級柴油在粉質土壤中低濃度檢量線從 0ppm~10000ppm(如圖 4.40 所示)所得線性方程式為 $y=0.00009x+0.3288$ 、 $R^2=0.9663$ ，高濃度為從 10000ppm~100000ppm(如圖 4.41 所示)所得線性方程式為 $y=0.0001x-0.657$ 、 $R^2=0.974$ ；低硫燃油在粉質土壤中低濃度檢量線從 0ppm~10000ppm(如圖 4.42 所示)所得線性方程式為 $y=0.0027x-0.6684$ 、 $R^2=0.985$ ，高濃度為從 10000ppm~80000ppm(如圖 4.43 所示)所得線性方程式為 $y=0.0013x+16.223$ 、 $R^2=0.9905$ 。在正己烷溶劑中 92 無鉛汽油低濃度檢量線從 10ppm~2500ppm(如圖 4.44 所示)所得線性方程式為 $y=0.0043x+1.1625$ 、 $R^2=0.9808$ ，高濃度為從 1000ppm~20000ppm(如圖 4.45 所示)所得線性方程式為 $y=0.0019x+6.7458$ 、 $R^2=0.9821$ ；超級柴油在正己烷溶劑中低濃度檢量線從 0~1000ppm(如圖 4.46 所示)所得線性方程式為 $y=0.02x+0.7862$ 、 $R^2=0.9888$ ，高濃度為從 500ppm~10000ppm(如圖 4.47 所示)所得線性方程式為 $y=0.0035x+17.141$ 、 $R^2=0.8635$ ；低硫燃油在正己烷溶劑中固定濃度檢量線從 0ppm~250ppm(如圖 4.48 所示)所得線性方程式為 $y=0.4399x+7.4317$ 、 $R^2=0.9429$ 。

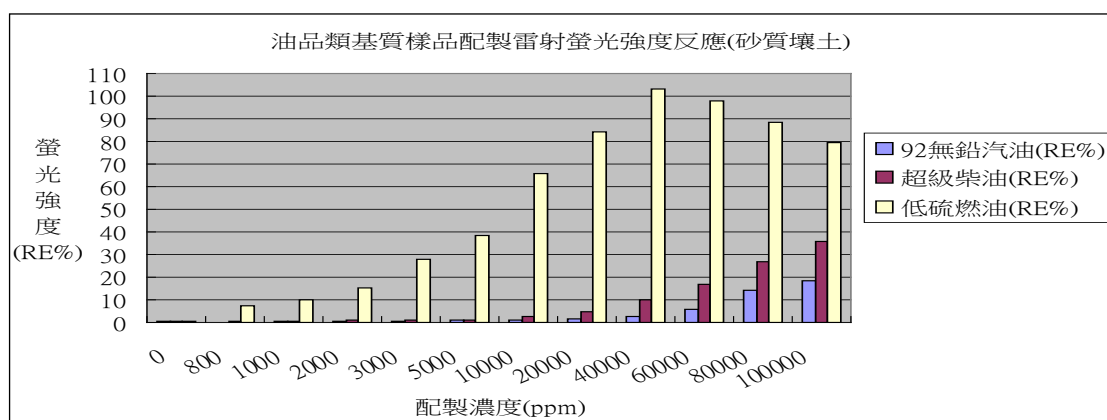


圖 4.29 不同石化油品類物質配製於砂質土壤基質中各種配製濃度標準品螢光反應強度變化

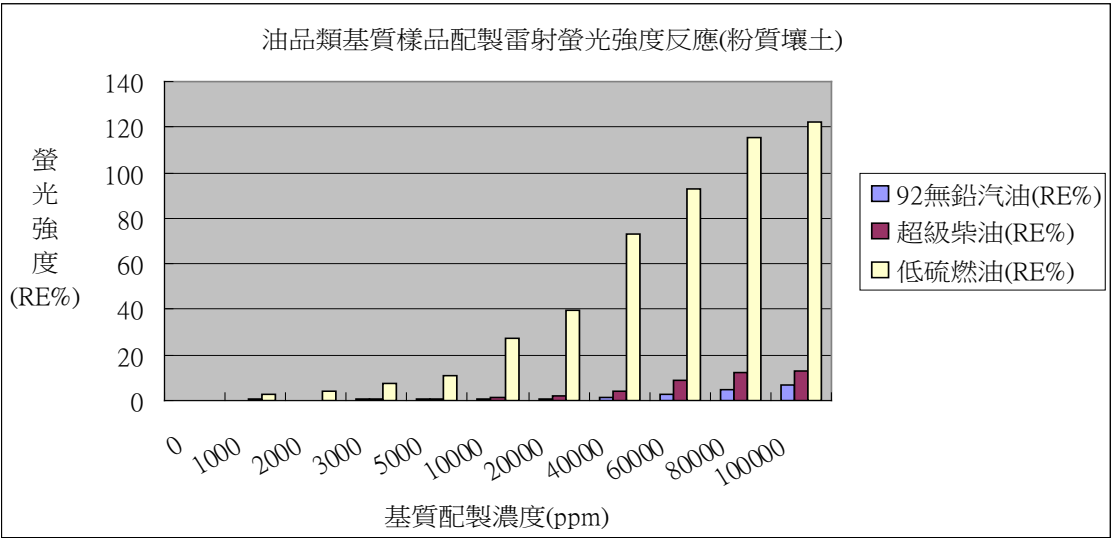


圖 4.30 不同石化油品類物質配製於粉質土壤基質中各種配製濃度標準品螢光反應強度變化

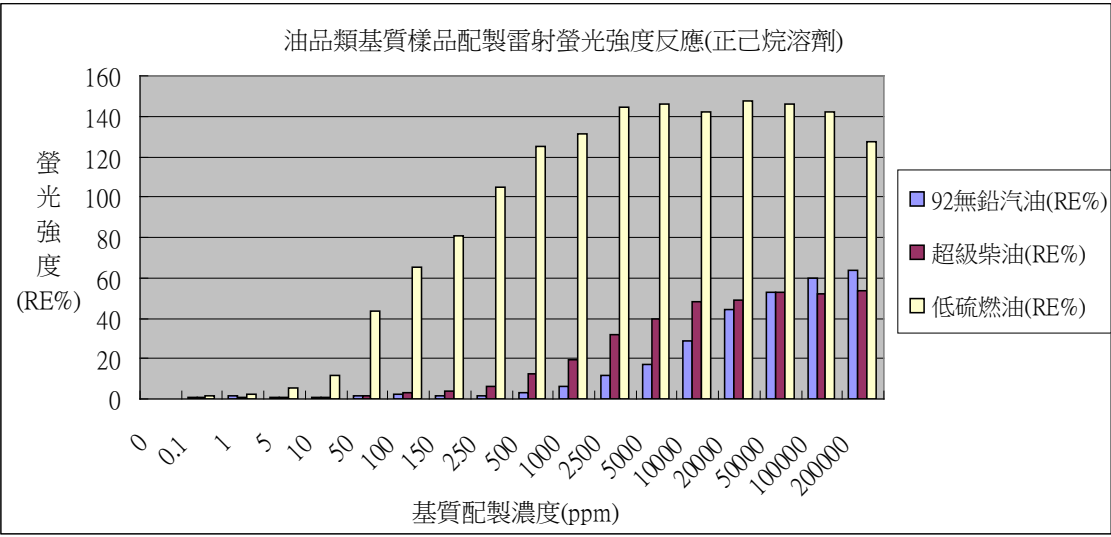


圖 4.31 不同石化油品類物質配製於正己烷基質中各種配製濃度標準品螢光反應強度變化

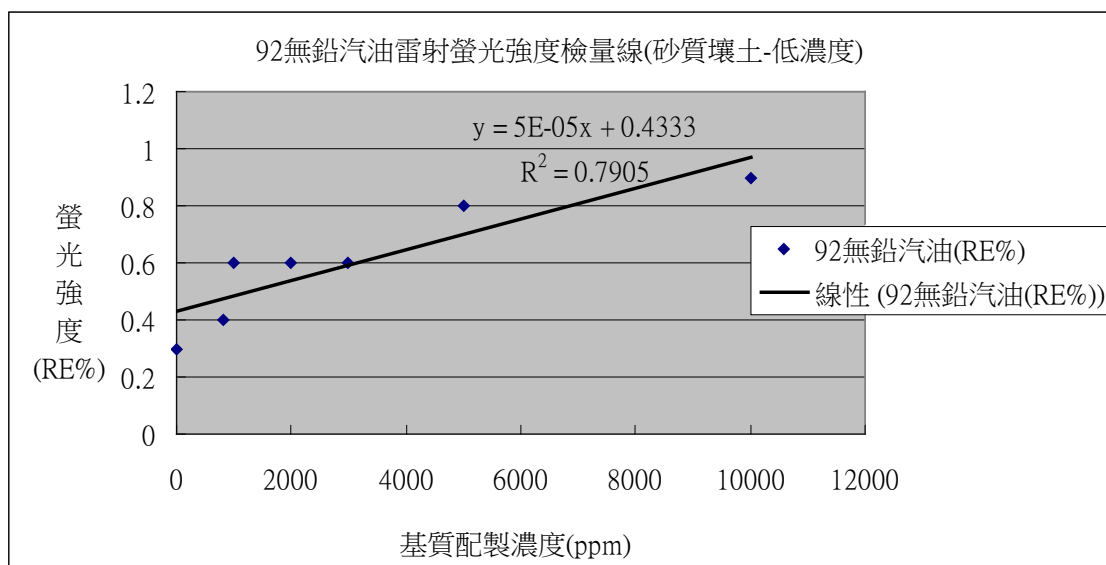


圖 4.32 砂質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

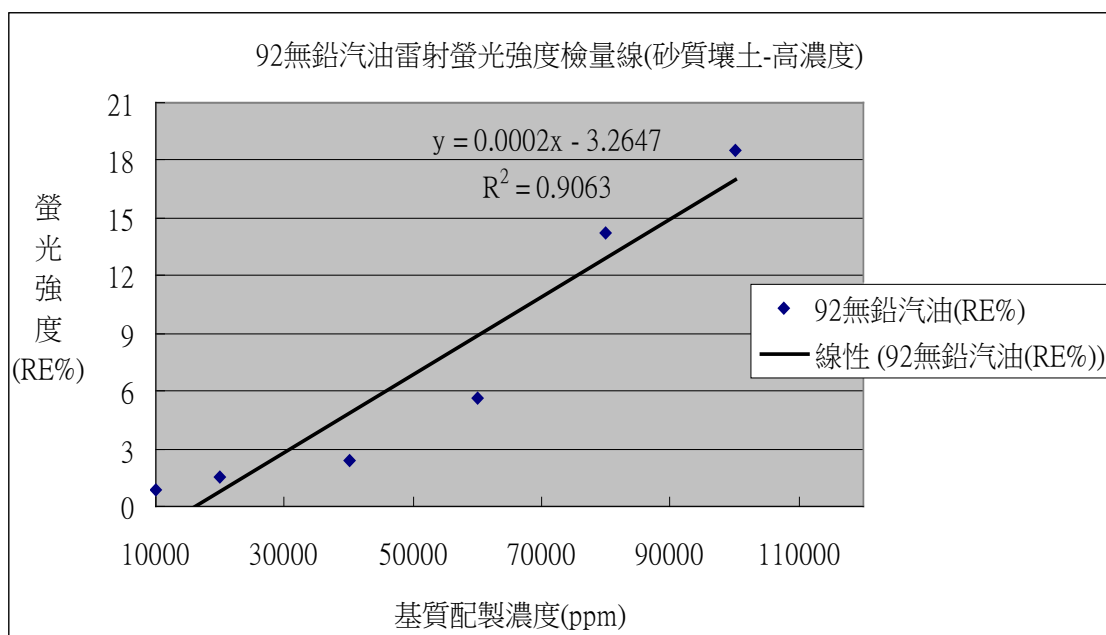


圖 4.33 砂質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

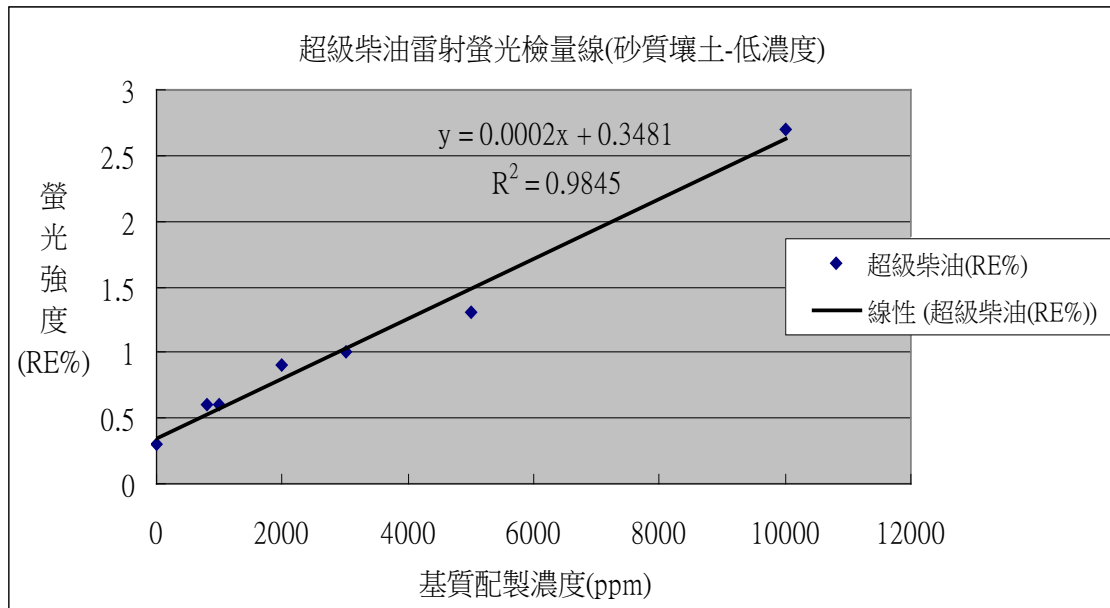


圖 4.34 砂質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

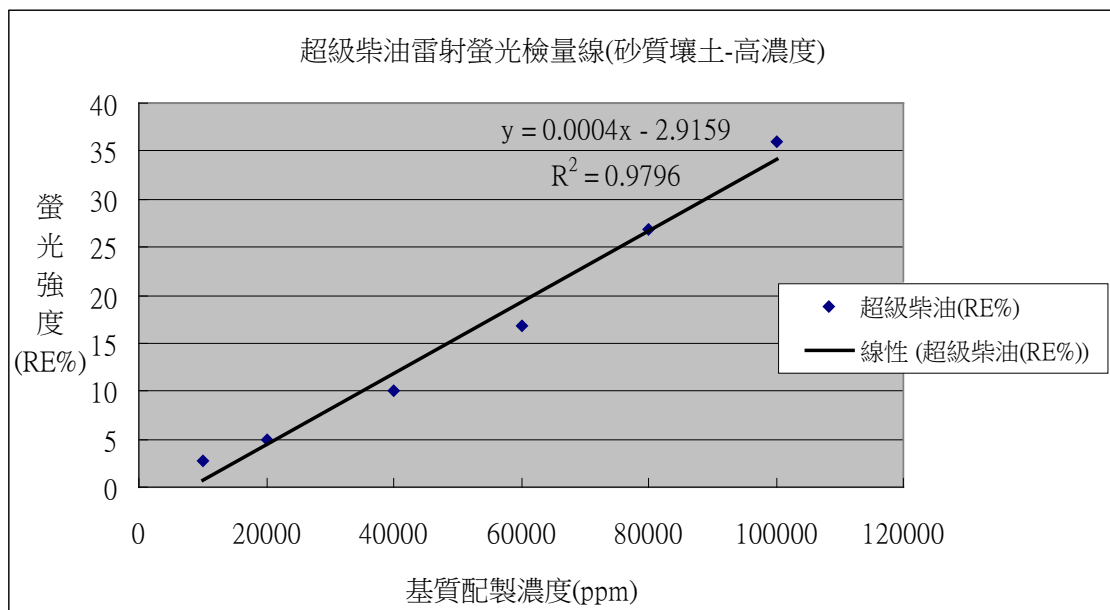


圖 4.35 砂質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

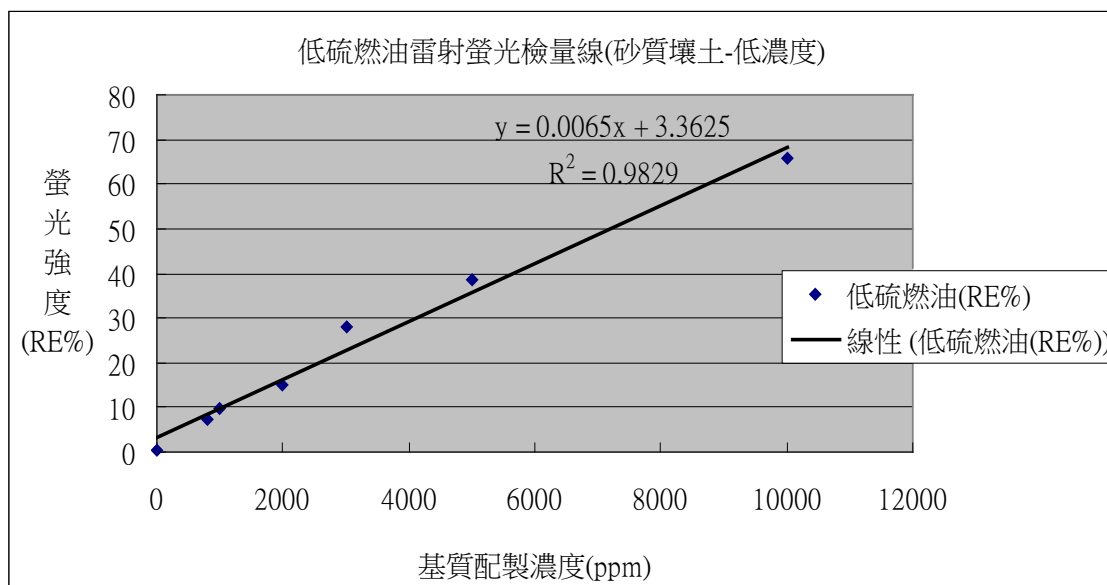


圖 4.36 砂質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

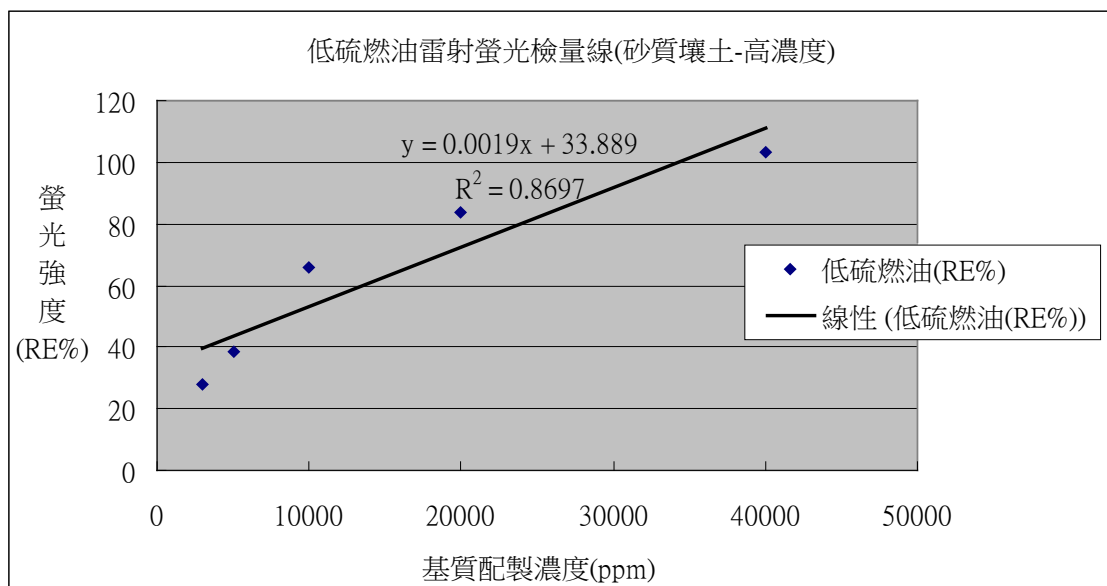


圖 4.37 砂質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

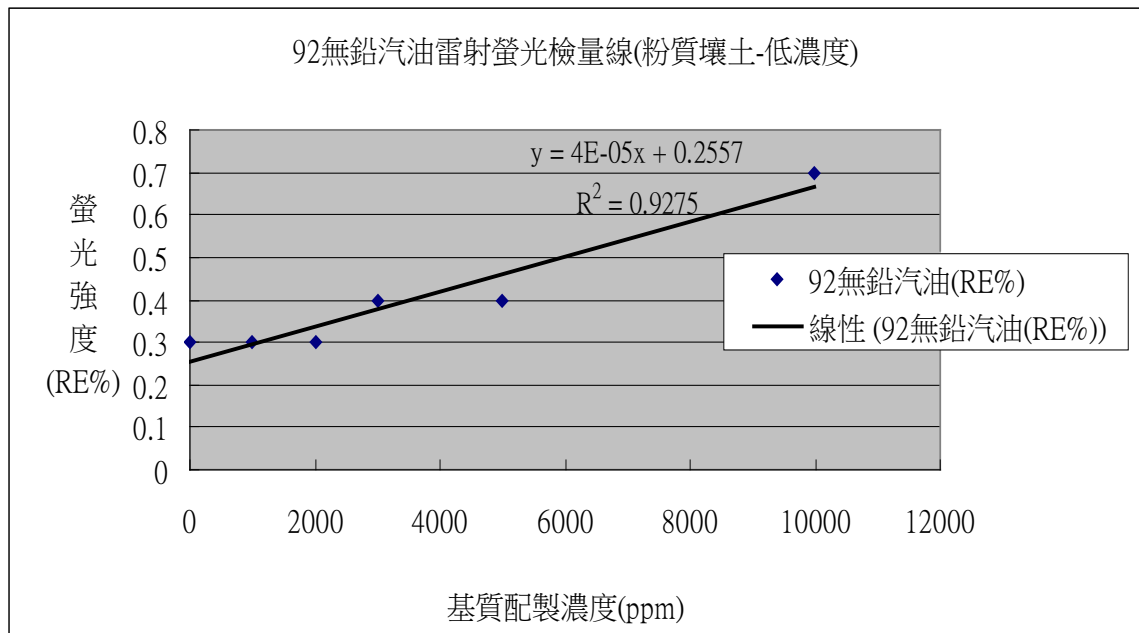


圖 4.38 粉質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

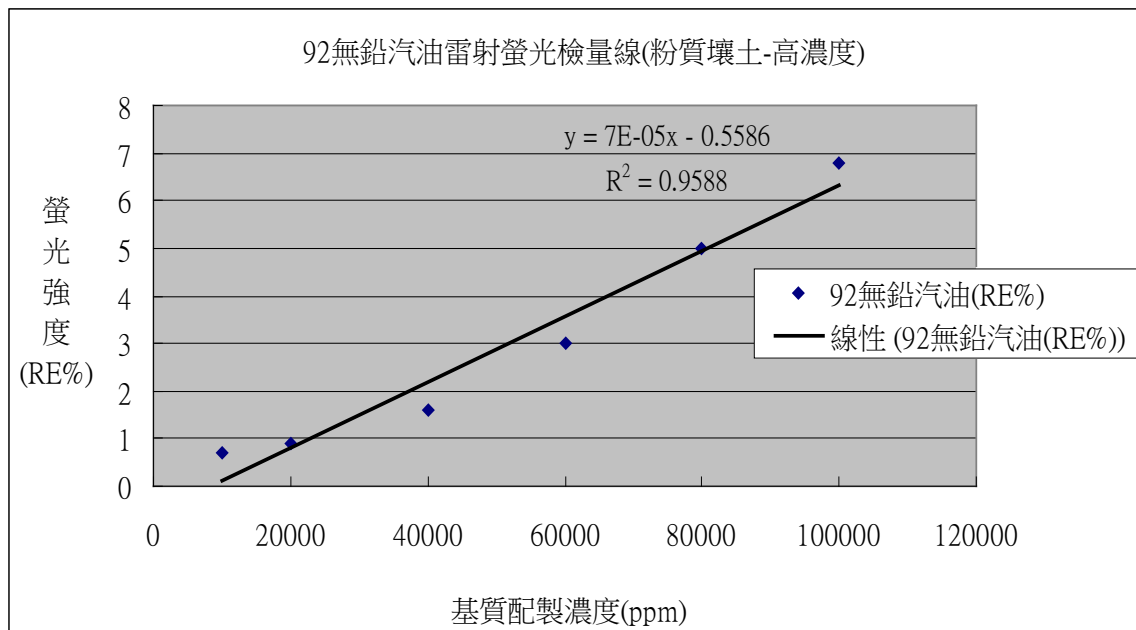


圖 4.39 粉質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

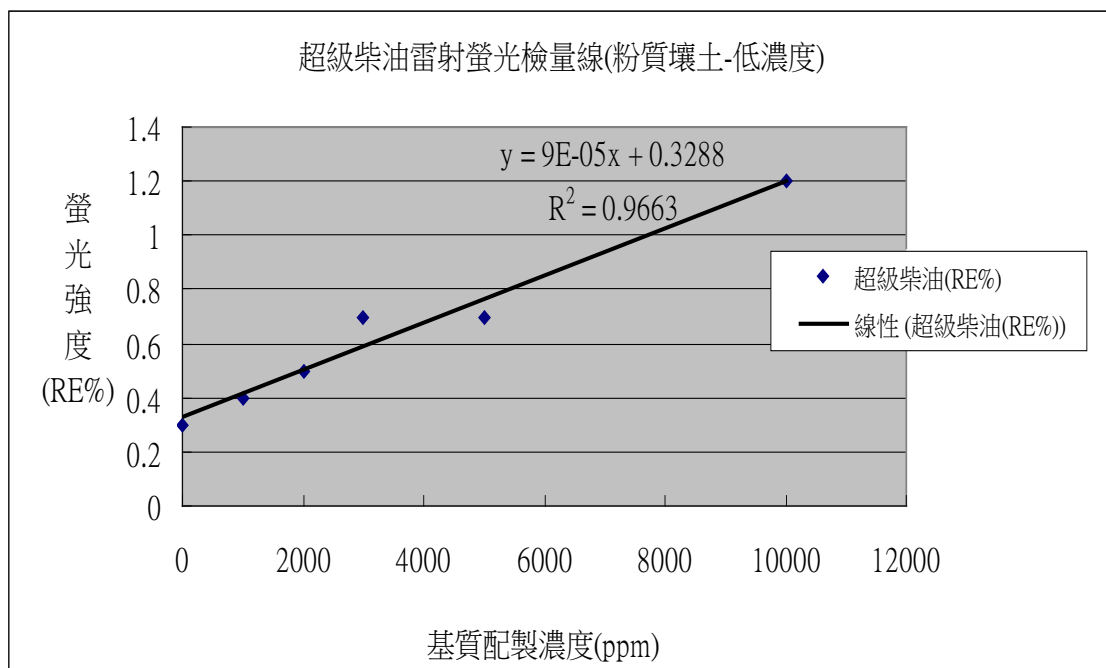


圖 4.40 粉質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

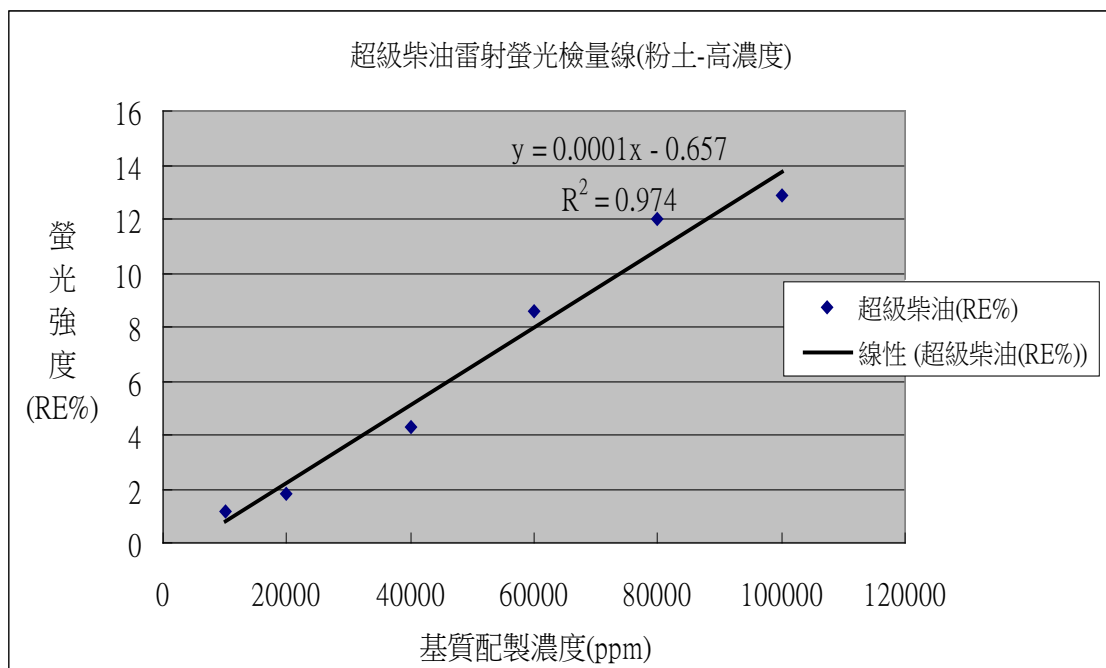


圖 4.41 粉質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

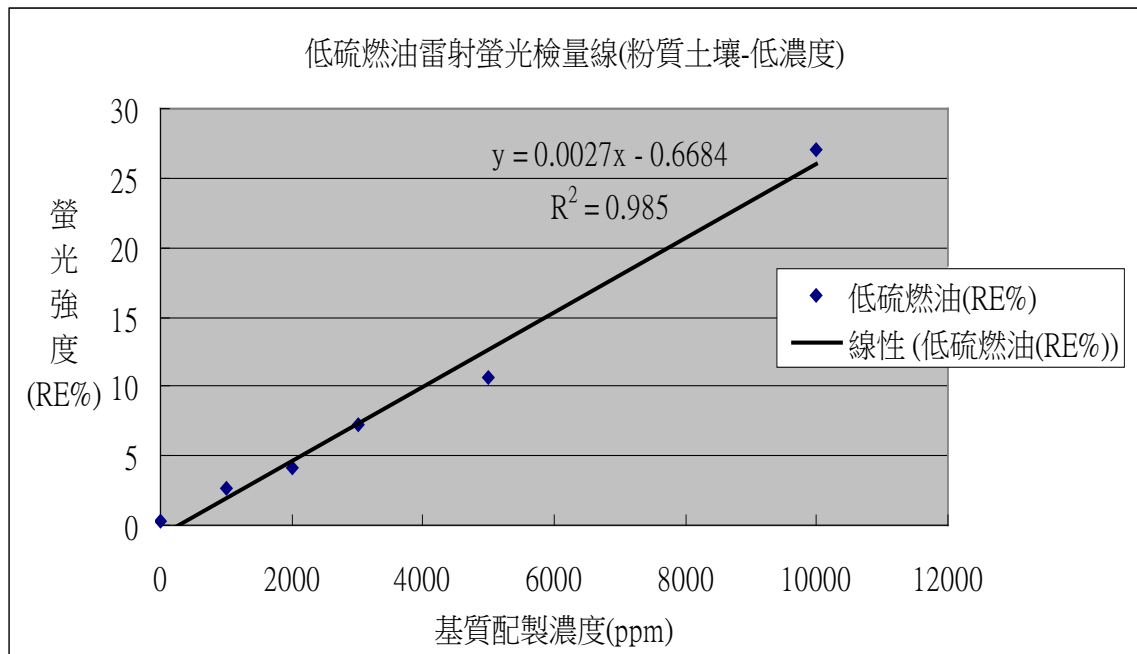


圖 4.42 粉質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

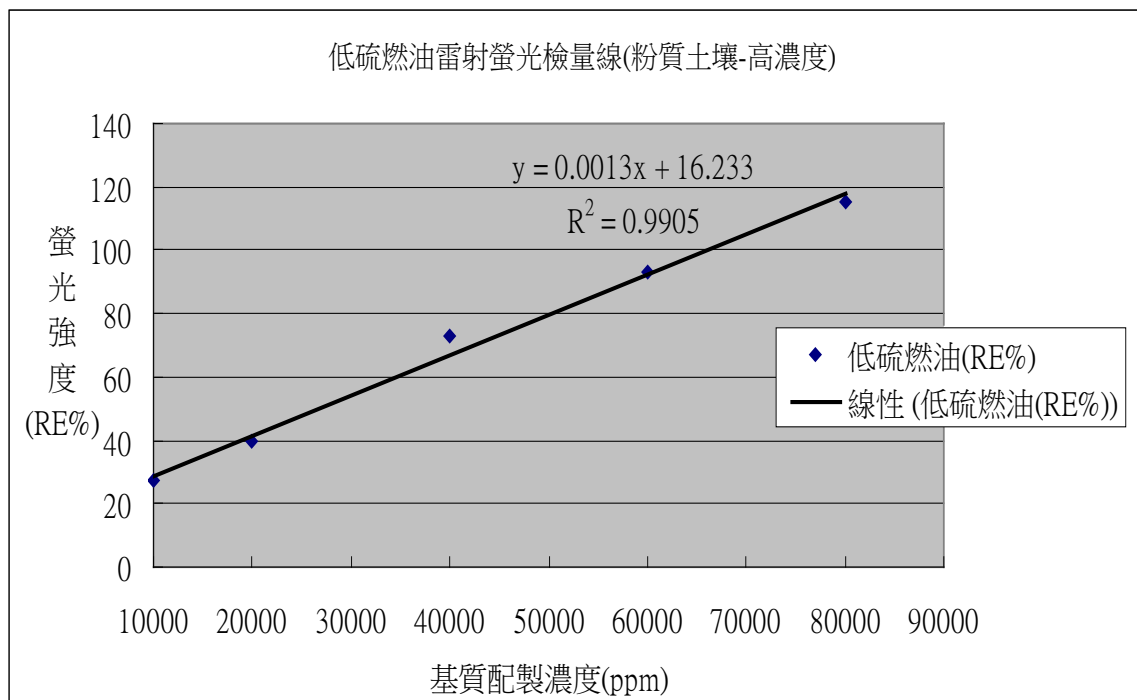


圖 4.43 粉質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

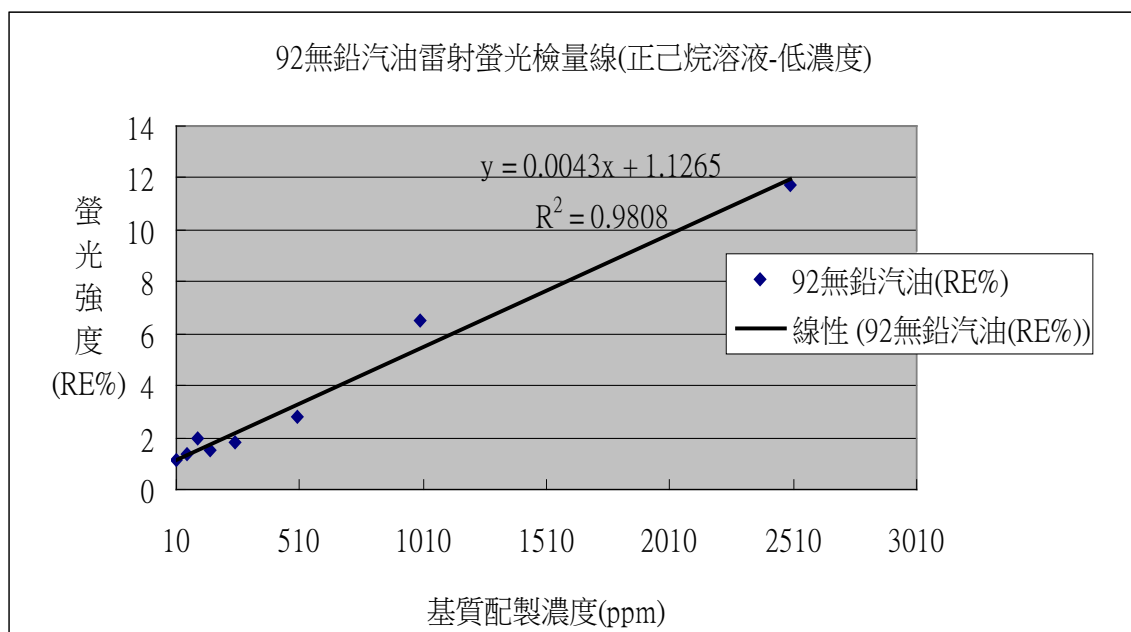


圖 4.44 正己烷溶劑中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

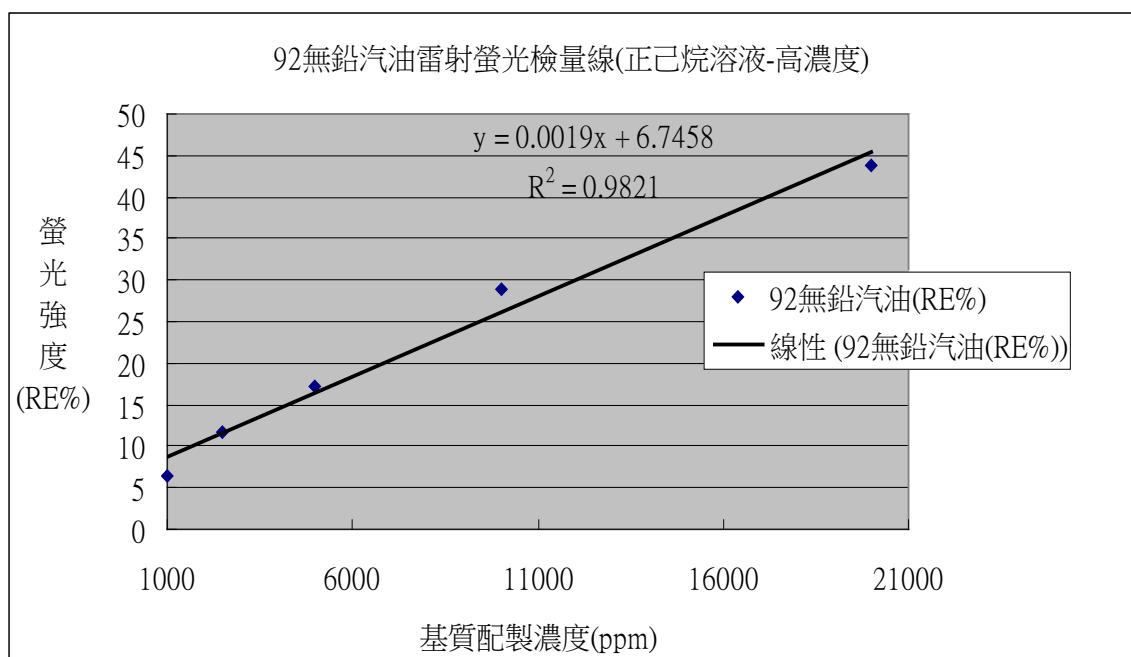


圖 4.45 正己烷溶劑中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

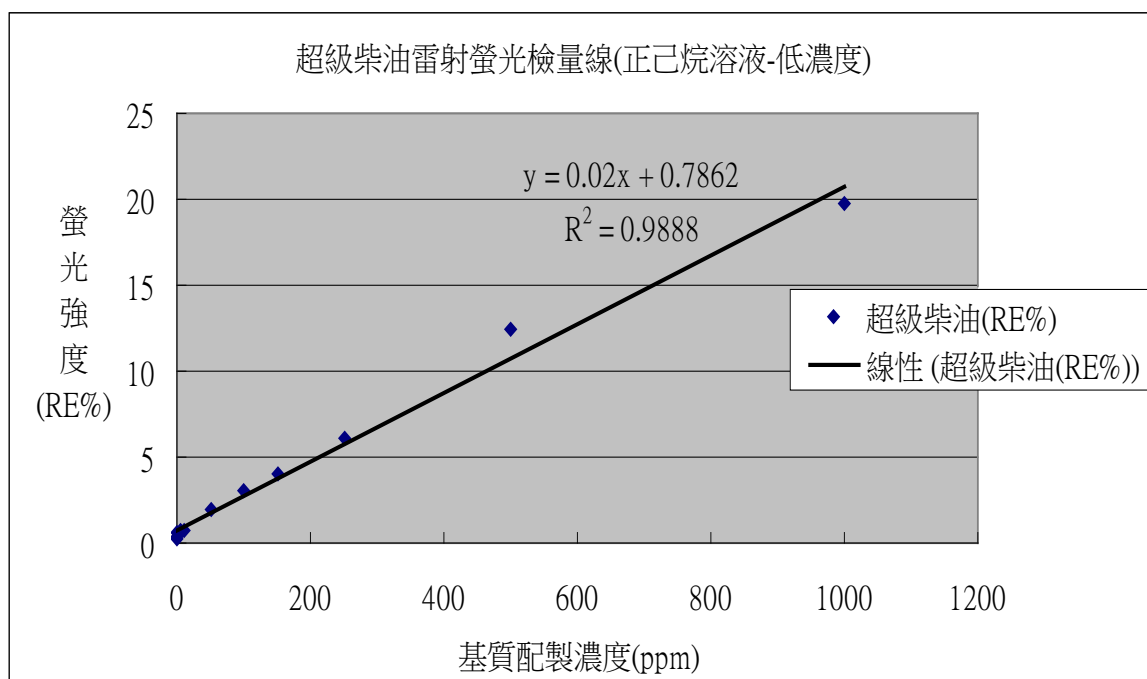


圖 4.46 正己烷溶劑中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢量線

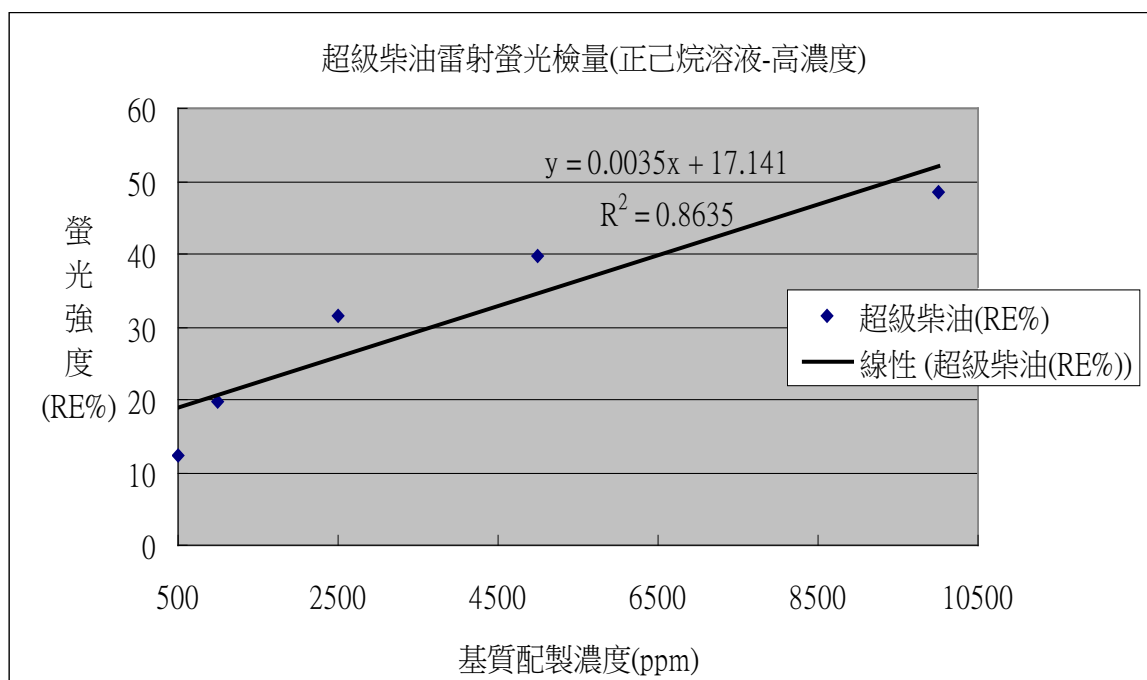


圖 4.47 正己烷溶劑中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

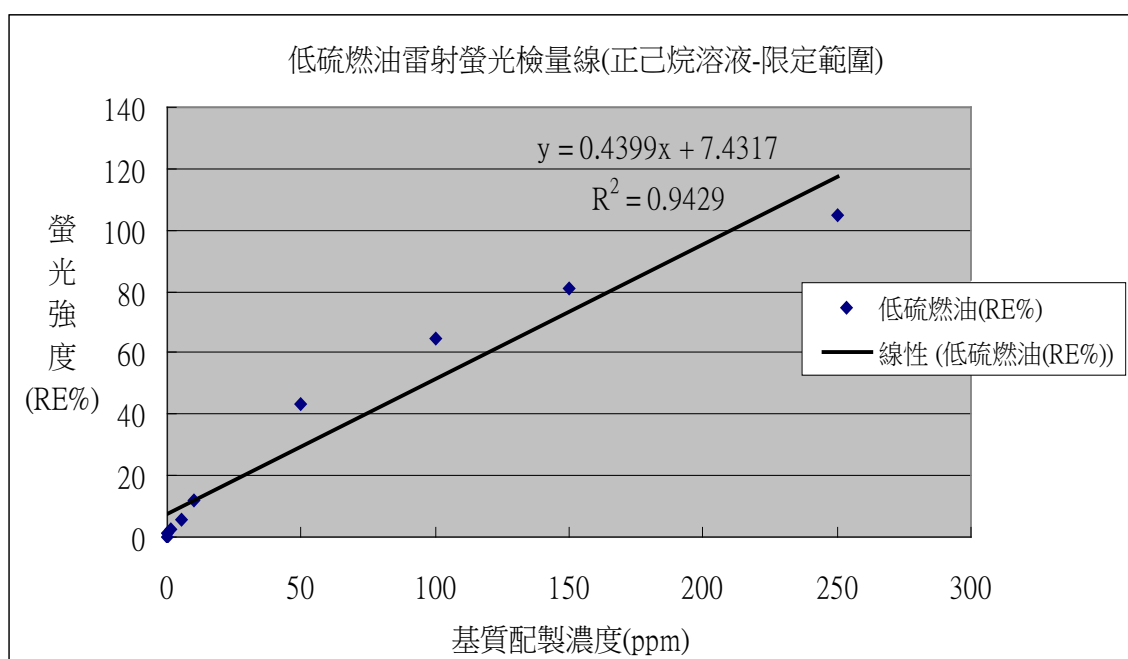


圖 4.48 正己烷溶劑中低硫燃油製標準品濃度值與螢光反應強度固定濃度檢量線

4.5 模擬風化試驗結果

一般油品風化作用(Weathering)大至可分為揮發、溶解、分散、乳化、吸附、生物分解等相關反應機制，通常蒸氣壓愈大者表示愈容易揮發，碳氫化合物的分子量愈低或沸點愈低就愈容易揮發，以芳香烴化合物而言隨著分子量增加其蒸氣壓會迅速降低，在正烷烴化合物亦有相同的趨勢，在溶解效應方面同系物中低分子量的碳氫化合物有較高的溶解度，極性的含氧化合物由於可以和水形成氫鍵，因此溶解度遠大於一般碳氫化合物，在生物降解方面低碳數的化合物較易產生菌蝕作用，通常烷類化合物較芳香烴化合物更容易降解，另取代基愈多的化合物則愈難被分解。本計劃風化實驗設計初期以配置高濃度油污染樣品進行揮發、溶解與分散等反應模擬機制去除不易被吸附於土壤中之成份擬達到速度較快之風化作用現象，中、後期則著重於生物降解方面的風化作用機制，以營養鹽的添加與溫度條件的調控擬加速生物反應過程以達短時程內可以有一定程度的油品風化作用。

4.5.1 試驗起始日雷射誘發螢光檢測測試結果

風化試驗已於 4 月 27 日起始，並且完成起始日各試驗組別 摻油水土壤樣品之取樣，及其以 LIF 偵測技術進行測定之結果，如圖 4.19-28 所示，整體結果整理則如表 4.18 及圖 4.29 所示。

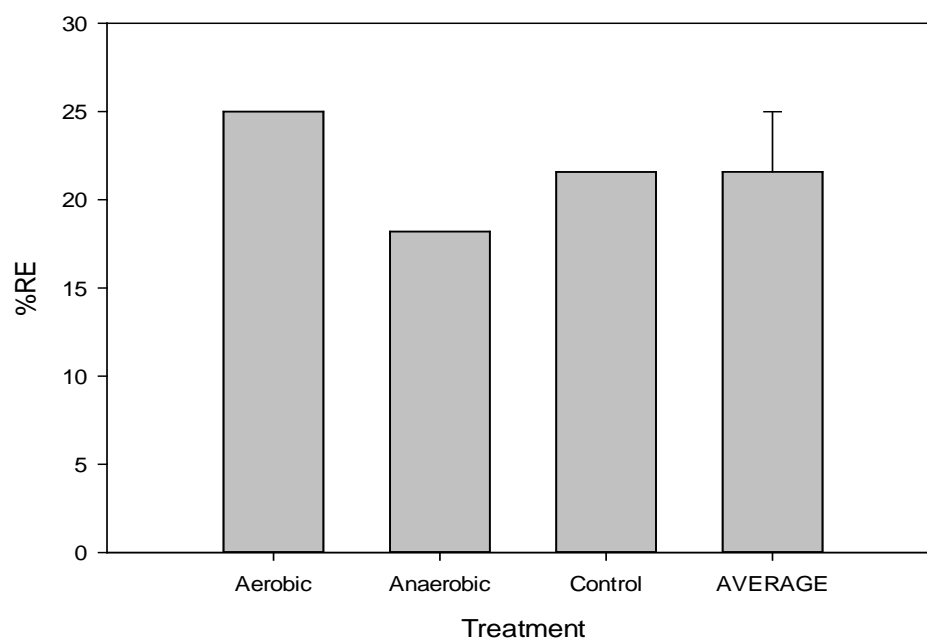


圖 4.49 風化試驗起始日取樣汽油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差

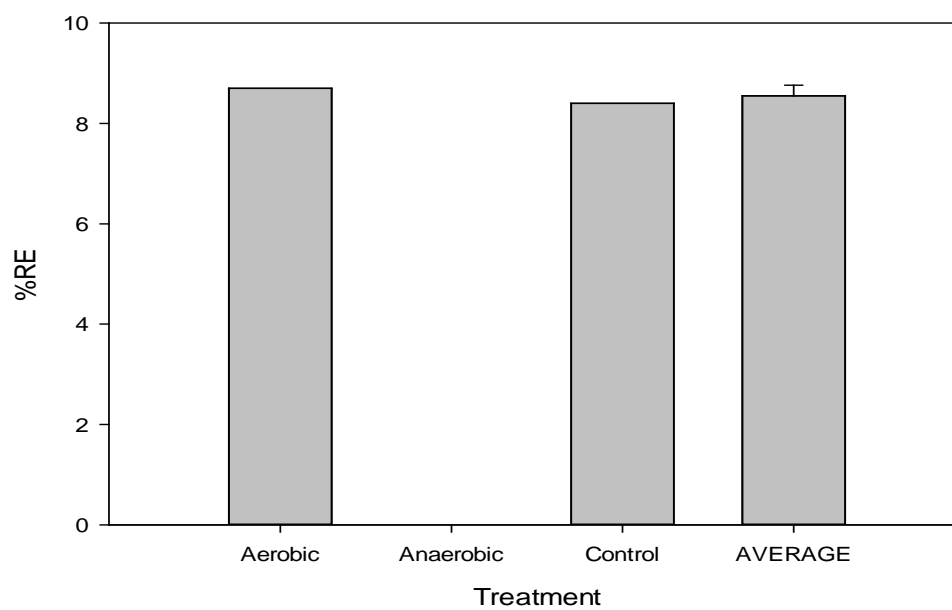


圖 4.50 風化試驗起始日取樣汽油摻配於粉質壤土之螢光強度與標準偏差

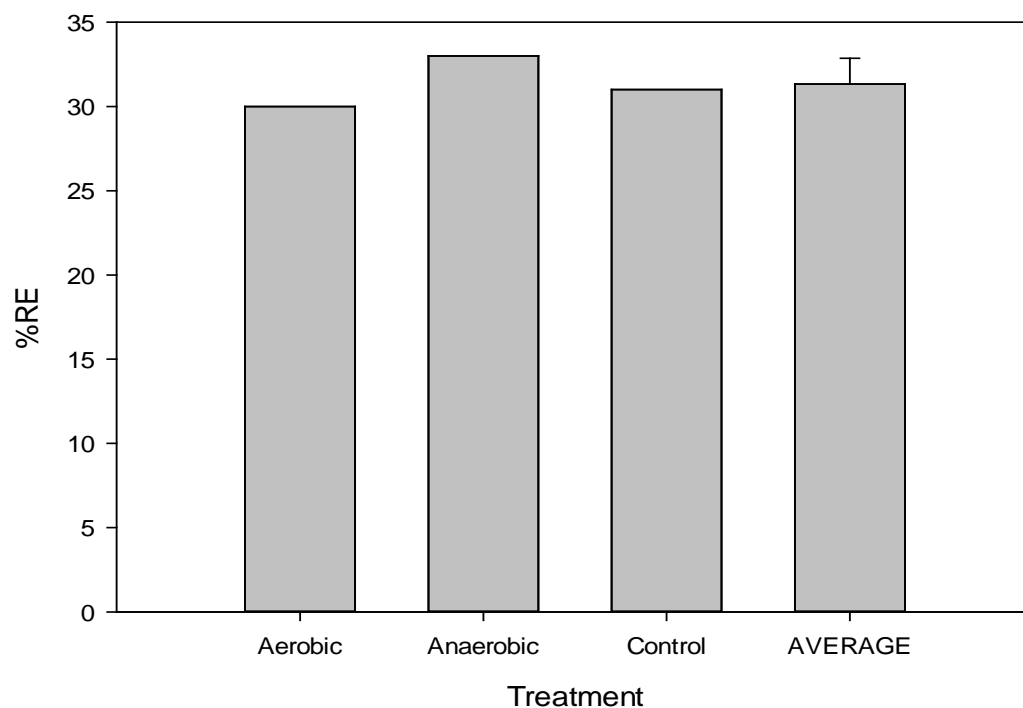


圖 4.51 風化試驗起始日取樣汽油+柴油摻配於砂土螢光強度與標準偏差

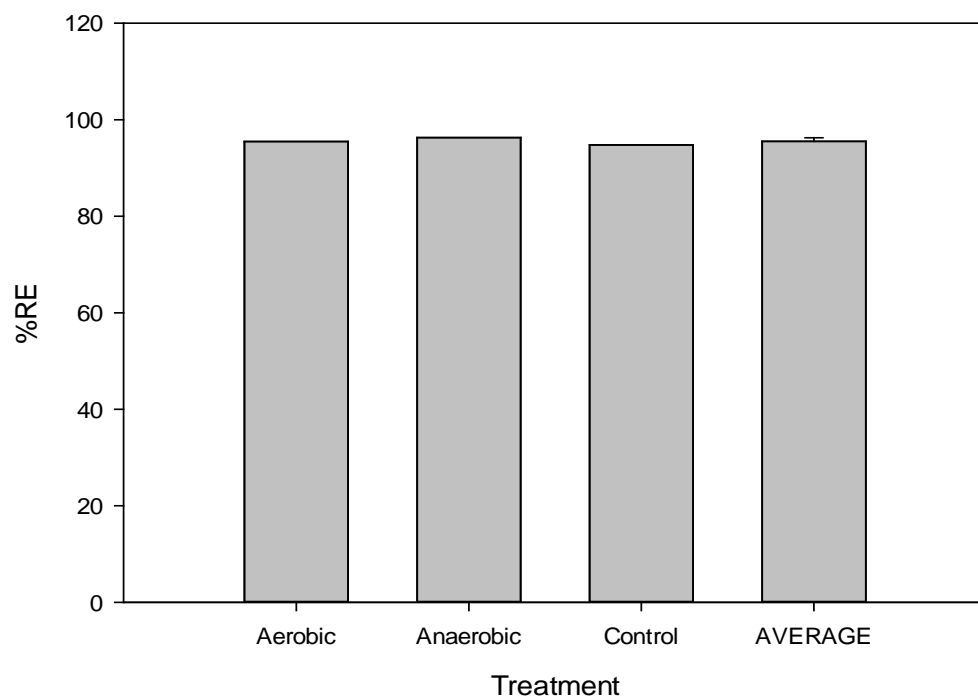


圖 4.52 風化試驗起始日取樣汽油+柴油+低硫燃油摻配於砂土螢光強度與標準偏差

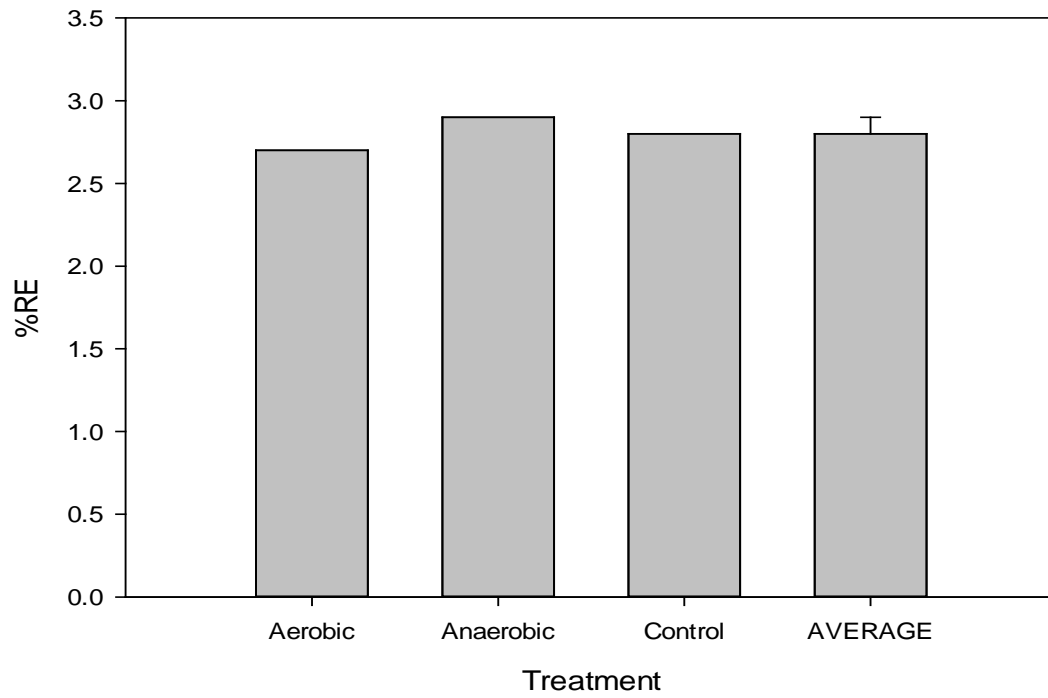


圖 4.53 風化試驗起始日取樣柴油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差

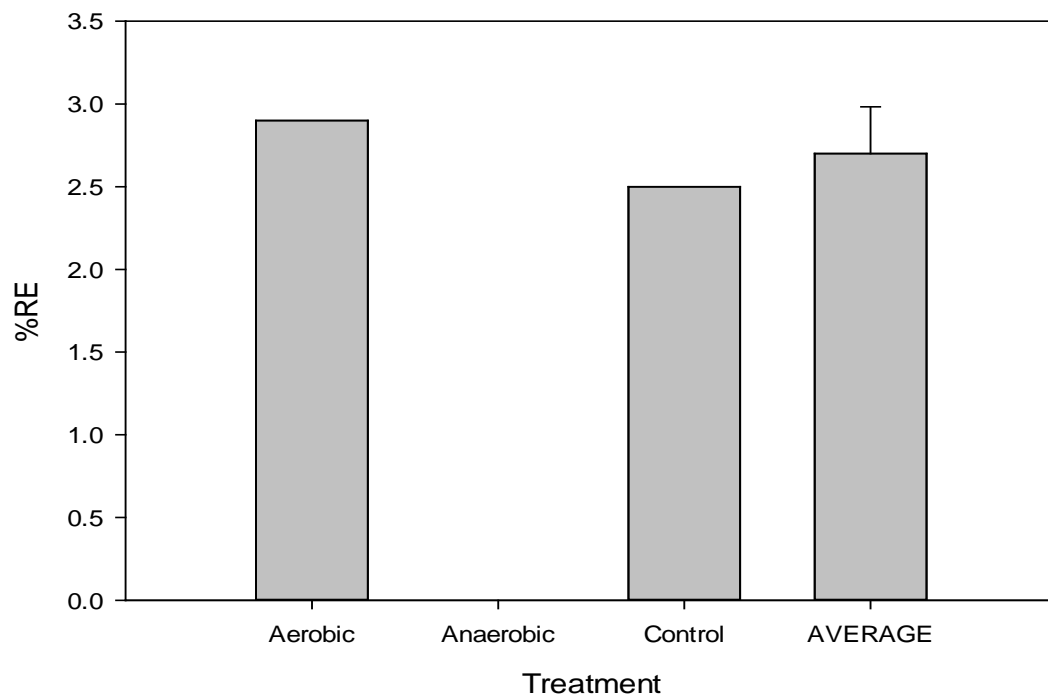


圖 4.54 風化試驗起始日取樣柴油摻配於粉質壤土之螢光強度與標準偏差

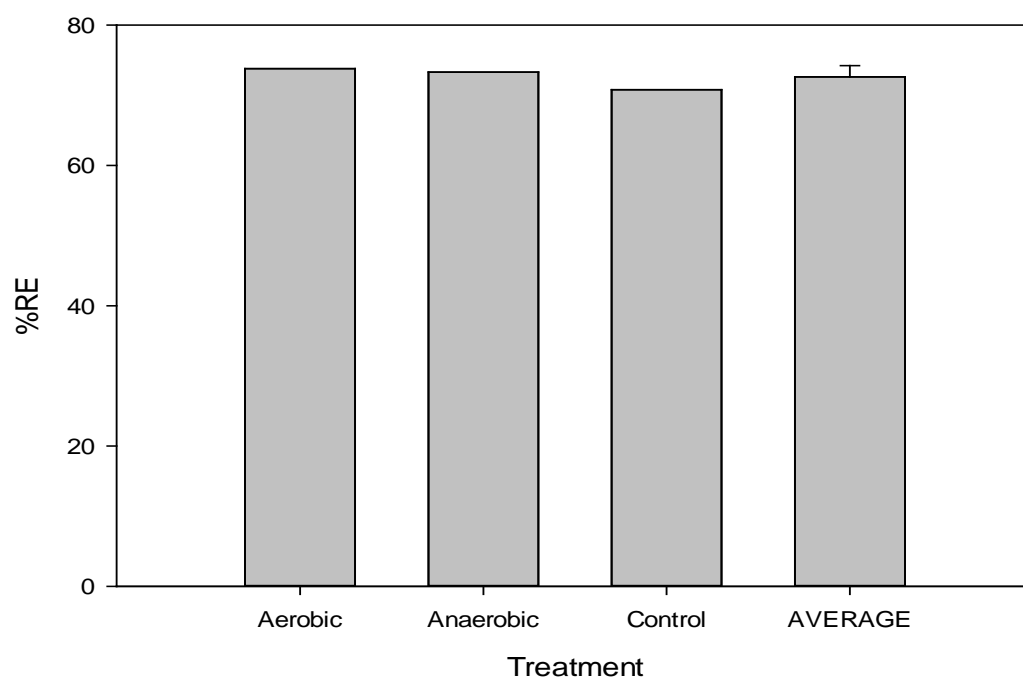


圖 4.55 風化試驗起始日取樣柴油+低硫燃油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差

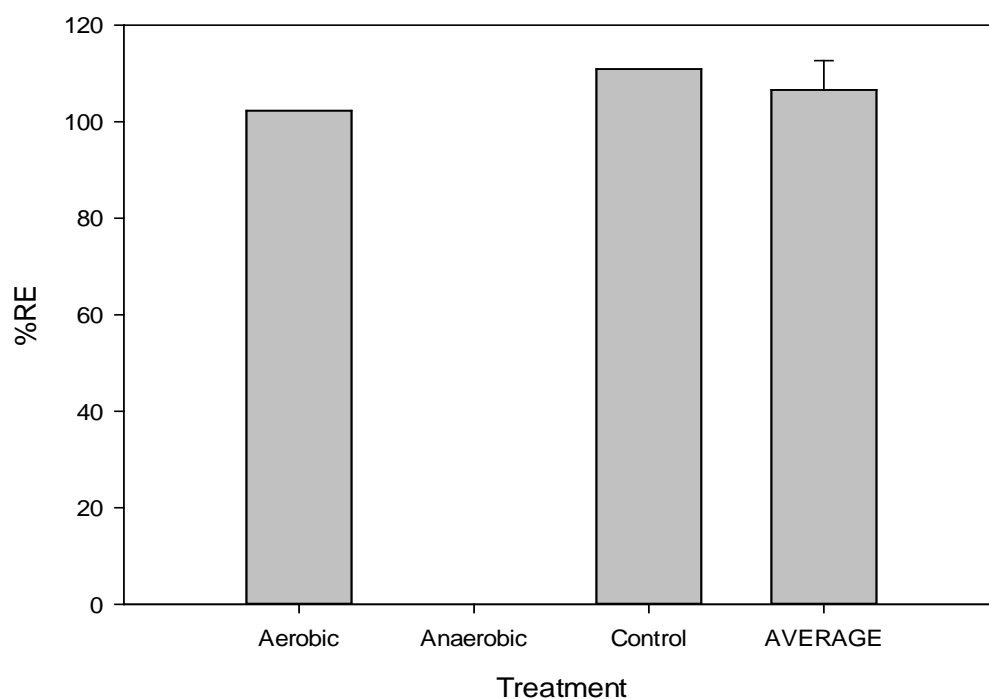


圖 4.56 風化試驗起始日取樣柴油+低硫燃油摻配於粉質壤土螢光強度與標準偏差

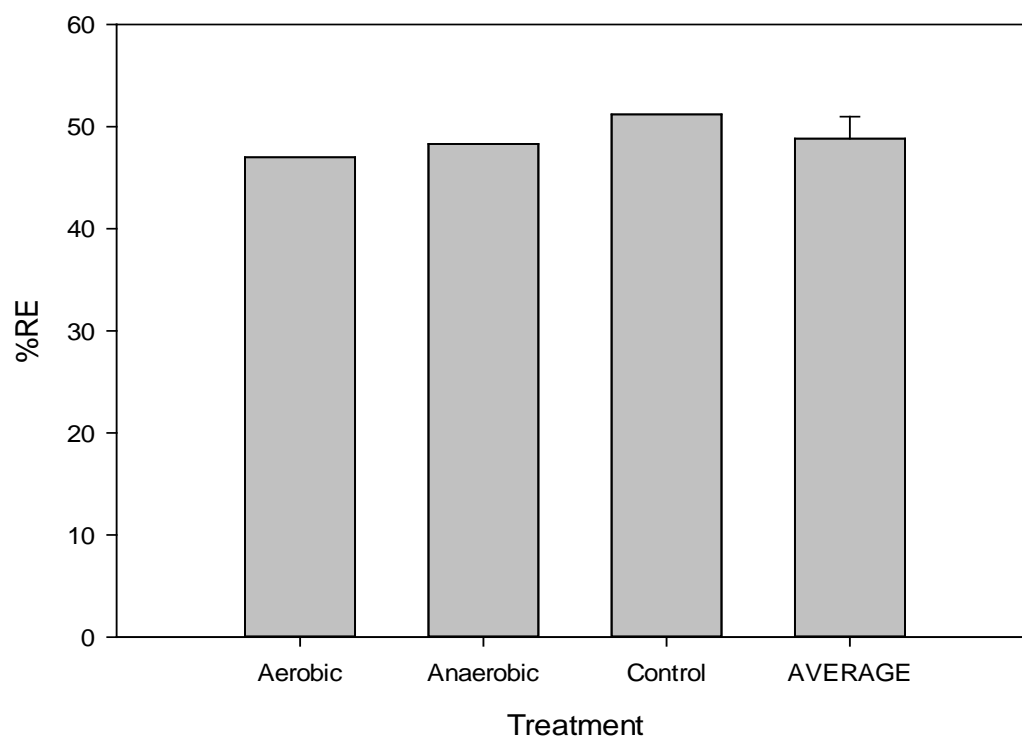


圖 4.57 風化試驗起始日取樣低硫燃油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差

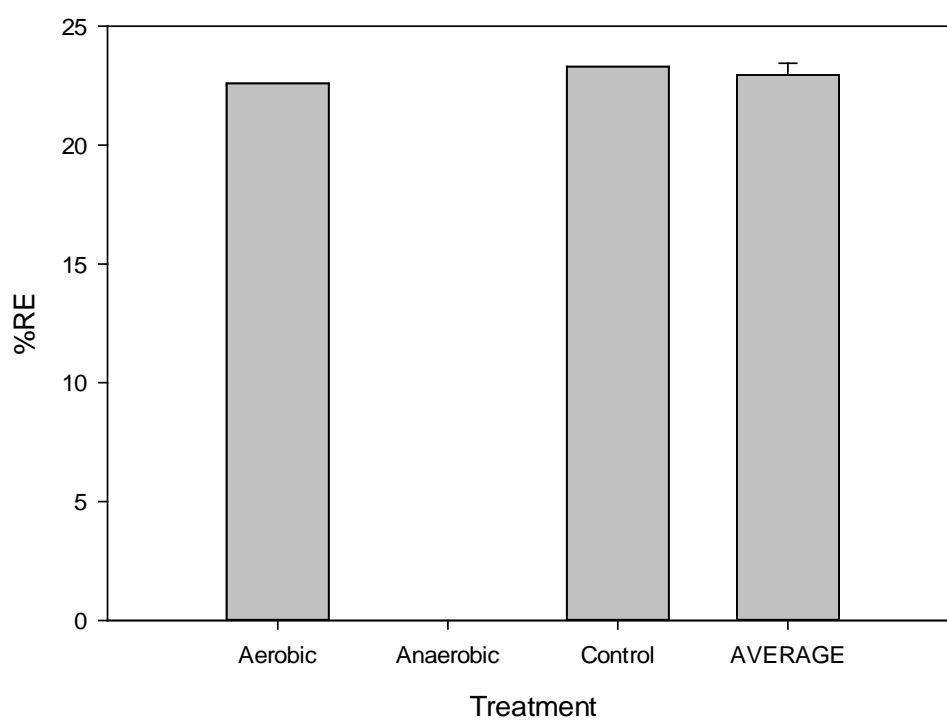


圖 4.58 風化試驗起始日取樣低硫燃油摻配於粉質壤土之螢光強度與標準偏差

表 4.20 風化試驗起始日各組螢光強度與標準偏差總表

No.	Weathering group	Aerobic treatment	Anaerobic treatment	Control treatment	Average	S.D.
#1	Gas-Sand	25.00	18.20	21.58	21.59	3.40
#2	Gas-Silty loam	8.70		8.40	8.55	0.21
#3	G+D-Sand	30.00	33.00	31.00	31.33	1.53
#4	G+D+Ls-Sand	95.50	96.30	94.80	95.53	0.75
#5	Diesel-Sand	2.70	2.90	2.80	2.80	0.10
#6	Diesel-Silty loam	2.90		2.50	2.70	0.28
#7	D+Ls-Sand	73.80	73.30	70.80	72.63	1.61
#8	D+Ls-Silty loam	102.30		110.90	106.60	6.08
#9	Low sulfur fuel oil-Sand	47.00	48.30	51.20	48.83	2.15
#10	Low sulfur fuel oil-Silty loam	22.60		23.30	22.95	0.49

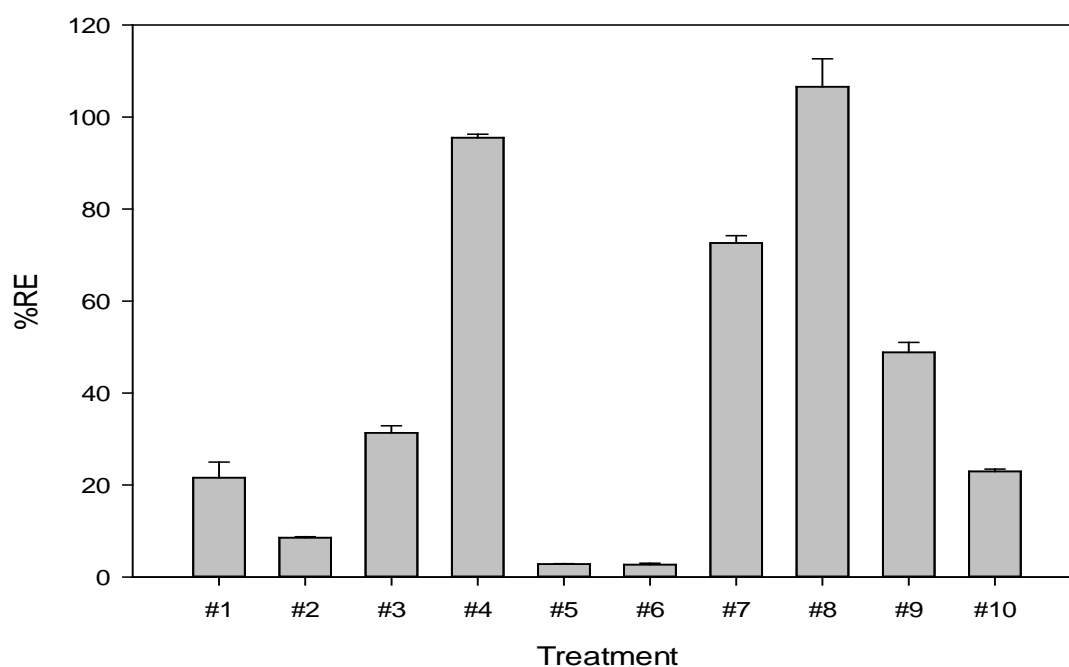


圖 4.59 風化試驗起始日各組之螢光強度與標準偏差

4.5.2 油品模擬風化試驗風化歷程結果

在油品風化作用過程使用雷射誘發螢光檢測測試，並搭配氣相層析分析方法以了解油品污染土壤在風化作用下，油品中各種組成比例化合物因風化所造成各成分降解衰變，其組成比例變化程度對於雷射誘發螢光檢測是否會造成一定程度的干擾作用，本實驗設計之實驗結果以輕質油類的 92 無鉛汽油由表 4.21 來看好氧風化速度快於厭氧風化，至高度風化程度約耗時 28 天左右，油品中組成在風化過程中變動性較大，由表 4.27 中氣相層析圖亦可看油品組成變動情況，由此可看出輕質油類的風化程度對於雷射誘發螢光檢測測試定性方面有較大的干擾作用；在中質油類的柴油風化方面從表 4.22 中呈現好氧風化與厭氧風化速度方面差異性不大，另從表 4.27 中氣相層析圖譜看油品組成變動情況，對於實驗初期至試驗中期柴油風化組成有所變動，雷射誘發螢光檢測測試定性特徵方面亦呈現變動趨勢，但試驗中期至試驗末期氣相層析圖譜呈現更為嚴重之風化現象，而雷射誘發螢光檢測定性特徵則未有明顯的變動，由此約略可看出柴油油品風化初期會對雷射誘發螢光檢測定性產生一定程度干擾但中後期的干擾現象隨之變小；在重質油類的低硫燃油方面，從表 4.23 中特徵圖譜變化來比較從實驗風化初期直至風化末期除螢光強度隨之降低外比例組成似乎未有明顯的變化，另從表 4.27 與表 4.28 看火燄離子氣相層析圖譜比較基本組成亦呈現濃度下降與極少的組成改變之現象，可能是屬重質油類的低硫燃油組成份比起輕質油類與中質油類較難風化之故；最後在混合油品風化情形方面從各比對表(表 4.24、表 4.25、表 4.26 與表 4.28)來看，基本上各類油品組成衰減情形與純油相的衰減情形差異不大，較不同處為油品風化衰變的時程變長了，因此對於雷射誘發螢光檢測定性特徵將會隨之變緩，綜合前述各項油品風化作用成效比對結果，對於雷射誘發螢光檢測的油品特徵定性干擾以輕質油類的油品影響最大，其次為中質油類的油品，但變化影響似乎存在著規律性，而重質類的油品影響為最輕微。

表 4.21 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表(92
無鉛汽油風化組)

風化作用歷程查核日期						
第 0 天	第 14 天	第 28 天	第 55 天	第 70 天	第 113 天	第 125 天
汽油好氧風化組(1)(砂質土壤)						
汽油好氧風化組(2)(粉質土壤)						
汽油厭氧風化組(砂質土壤)						
汽油風化對照組(1)(砂質土壤)						
汽油風化對照組(2)(粉質土壤)						
土壤基質中汽油風化作用歷程雷射誘發螢光強度變化狀況趨勢						
<p>土壤基質中油品風化作用歷程螢光強度變化-92無鉛汽油</p> <p>風化作用查核時程(日期)</p>						

表 4.22 壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表(超級柴油風化組)

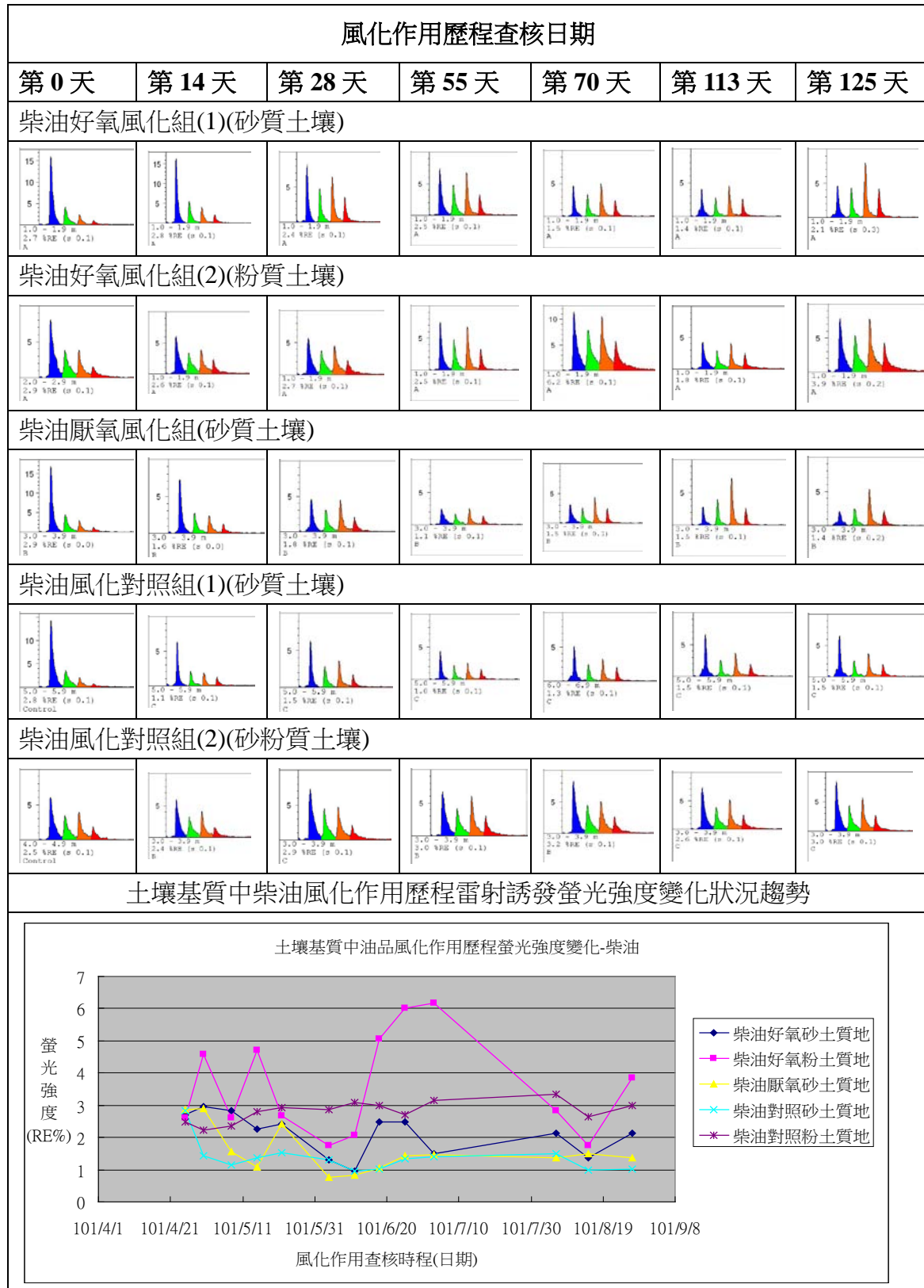


表 4.23 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表(低硫燃油風化組)

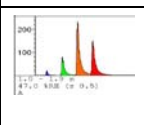
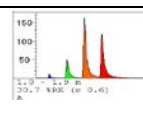
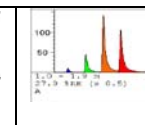
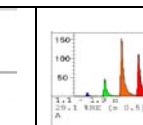
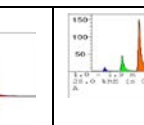
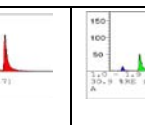
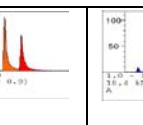
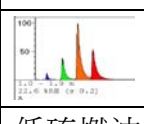
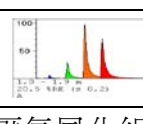
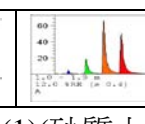
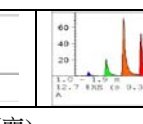
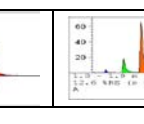
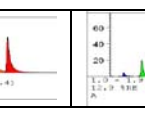
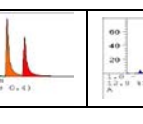
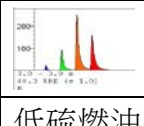
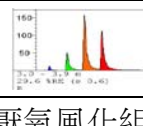
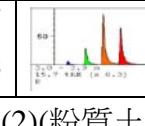
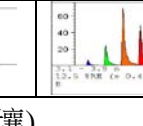
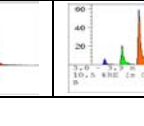
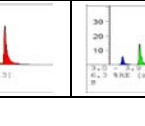
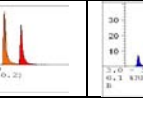
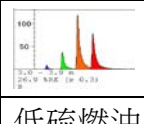
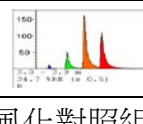
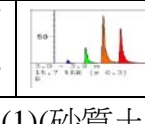
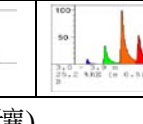
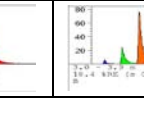
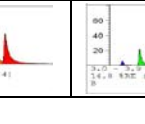
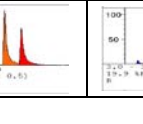
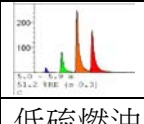
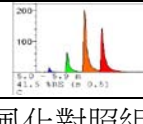
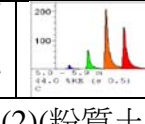
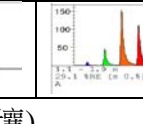
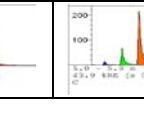
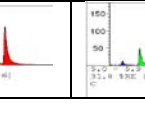
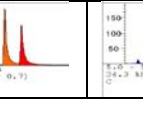
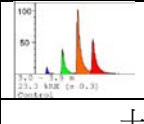
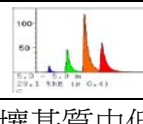
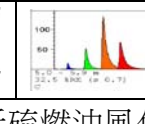
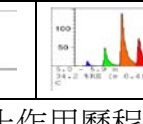
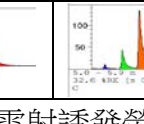
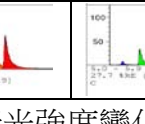
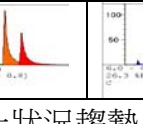
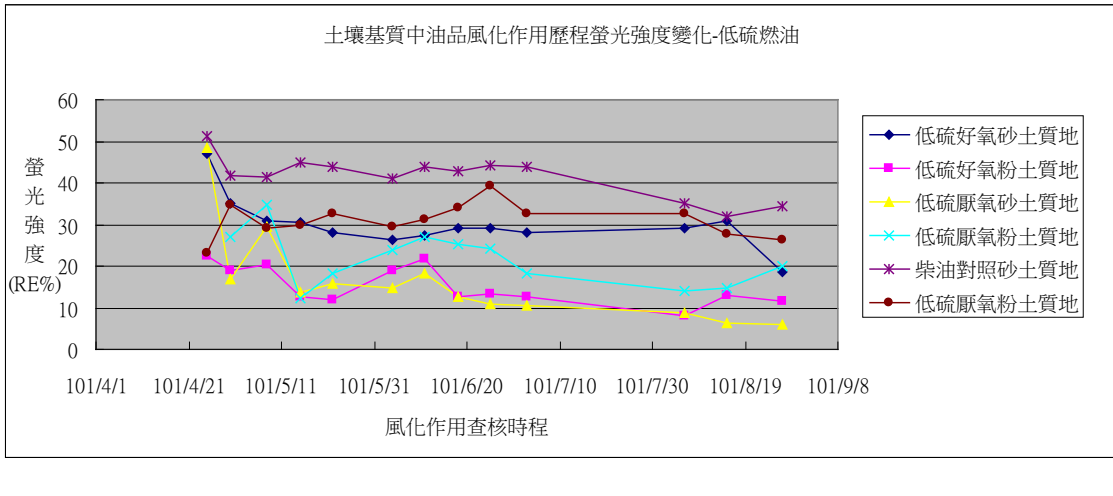
風化作用歷程查核日期						
第 0 天	第 14 天	第 28 天	第 55 天	第 70 天	第 113 天	第 125 天
低硫燃油好氧風化組(1)(砂質土壤)						
						
低硫燃油好氧風化組(2)(粉質土壤)						
						
低硫燃油厭氧風化組(1)(砂質土壤)						
						
低硫燃油厭氧風化組(2)(粉質土壤)						
						
低硫燃油風化對照組(1)(砂質土壤)						
						
低硫燃油風化對照組(2)(粉質土壤)						
						
土壤基質中低硫燃油風化作用歷程雷射誘發螢光強度變化狀況趨勢						
<p>土壤基質中油品風化作用歷程螢光強度變化-低硫燃油</p>  <p>螢光強度 (RE%)</p> <p>風化作用查核時程</p> <p>101/4/1 101/4/21 101/5/11 101/5/31 101/6/20 101/7/10 101/7/30 101/8/19 101/9/8</p> <p> ◆ 低硫好氧砂土質地 ■ 低硫好氧粉土質地 ▲ 低硫厭氧砂土質地 × 低硫厭氧粉土質地 * 柴油對照砂土質地 ● 低硫厭氧粉土質地 </p>						

表 4.24 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表(汽油+柴油混合風化組)

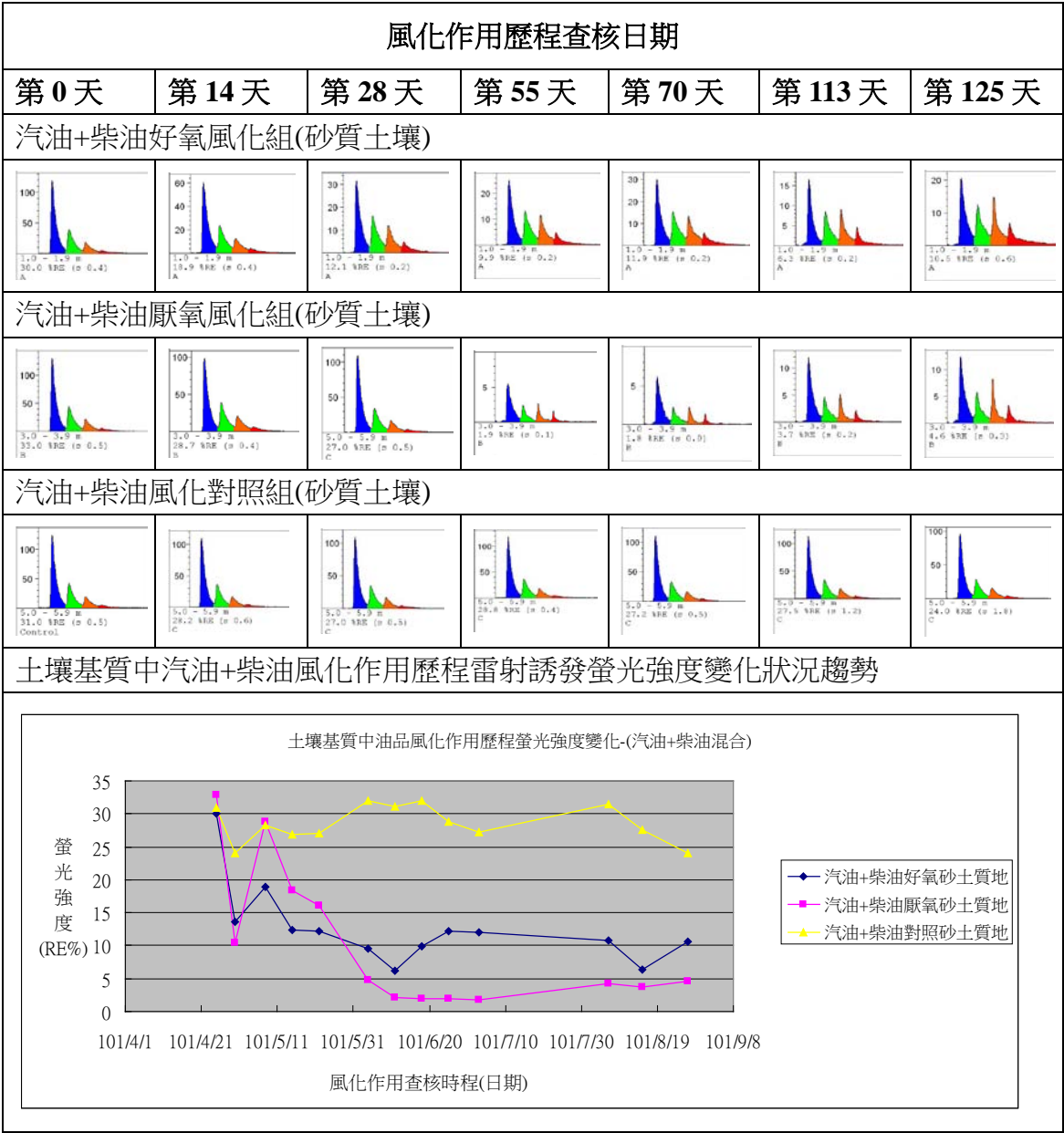


表 4.25 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表(柴油+低硫燃油混合風化組)

風化作用歷程查核日期						
第 0 天	第 14 天	第 28 天	第 55 天	第 70 天	第 113 天	第 125 天
柴油+低硫燃油好氧風化組(砂質土壤)						
柴油+低硫燃油好氧風化組(粉質土壤)						
柴油+低硫燃油厭氧風化組(砂質土壤)						
柴油+低硫燃油厭氧風化組(粉質土壤)						
柴油+低硫燃油風化對照組(砂質土壤)						
柴油+低硫燃油風化對照組(粉質土壤)						
土壤基質中柴油+低硫燃油風化作用歷程雷射誘發螢光強度變化狀況趨勢						
<p>土壤基質中油品風化作用歷程螢光強度變化-(汽油+柴油)</p> <p>螢光強度 (RE%)</p> <p>101/4/1 101/4/21 101/5/11 101/5/31 101/6/20 101/7/10 101/7/30 101/8/19 101/9/8</p> <p>風化作用查核時程(日期)</p> <p> ◆ 柴油+低硫燃油好氧砂土質地 ■ 柴油+低硫燃油好氧粉土質地 ▲ 柴油+低硫燃油厭氧砂土質地 × 柴油+低硫燃油厭氧粉土質地 * 柴油+低硫燃油對照砂土質地 ● 柴油+低硫燃油對照粉土質地 </p>						

表 4.26 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表(汽油+柴油+低硫燃油混合風化組)

風化作用歷程查核日期						
第 0 天	第 14 天	第 28 天	第 55 天	第 70 天	第 113 天	第 125 天
汽油+柴油+低硫燃油好氧風化組(砂質土壤)						
汽油+柴油+低硫燃油厭氧風化組(砂質土壤)						
汽油+柴油+低硫燃油風化對照組(砂質土壤)						
土壤基質中汽油+柴油+低硫燃油風化作用歷程雷射誘發螢光強度變化狀況趨勢						
<p>土壤基質中油品風化作用歷程螢光強度變化-(汽油+柴油+低硫燃油)</p> <p>101/4/1 101/4/21 101/5/11 101/5/31 101/6/20 101/7/10 101/7/30 101/8/19 101/9/8</p> <p>風化作用查核時程(日期)</p>						

表 4.27 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表(1)

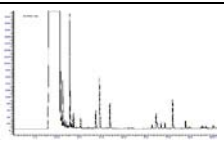
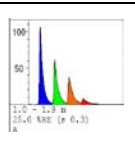
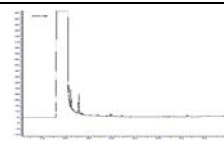
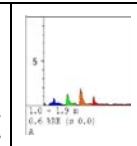
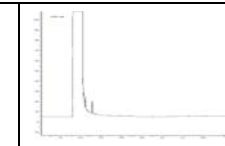
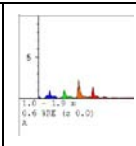
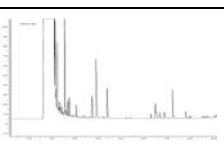
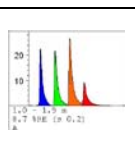
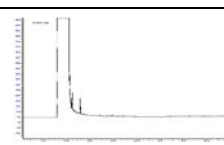
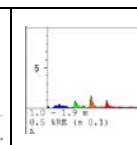
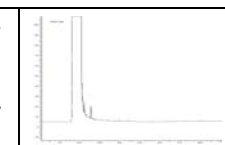
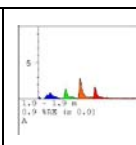
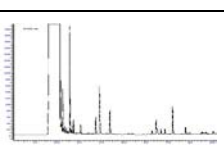
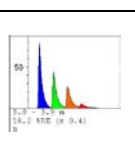
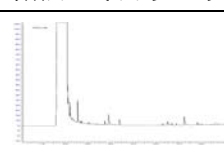
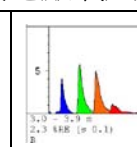
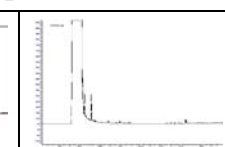
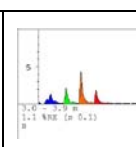
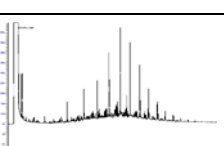
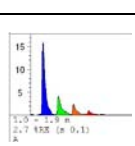
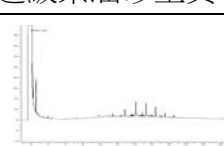
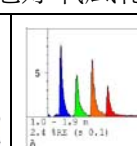
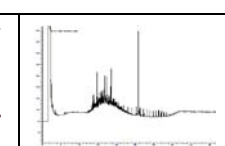
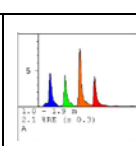
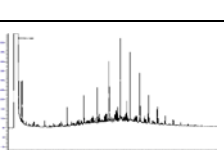
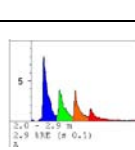
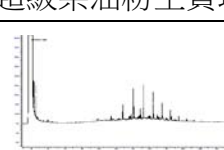
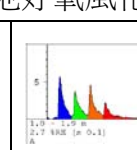
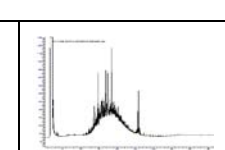
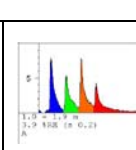
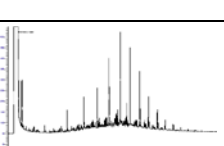
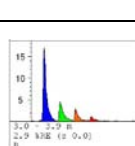
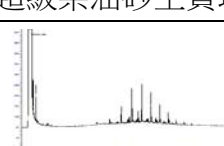
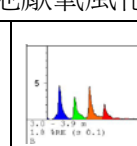
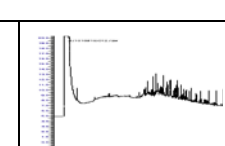
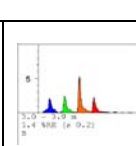
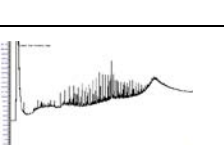
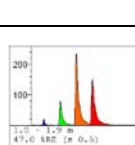
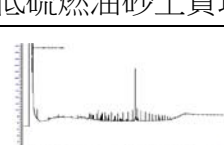
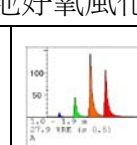
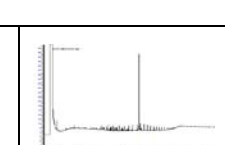
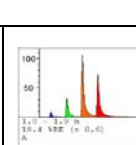
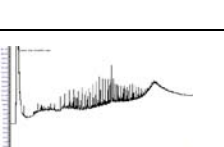
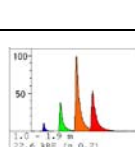
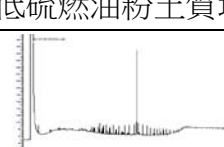
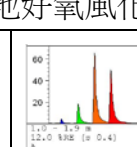
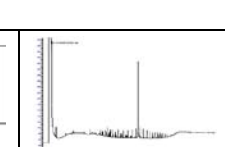
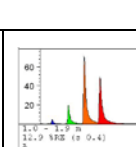
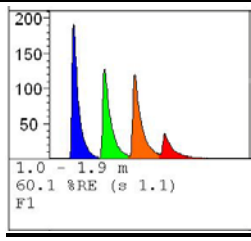
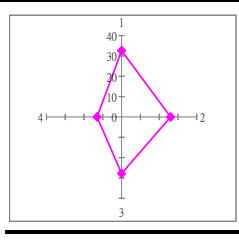
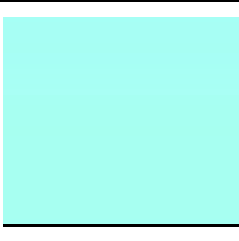
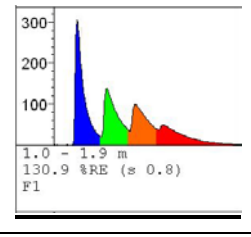
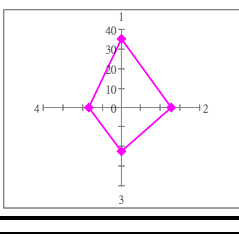
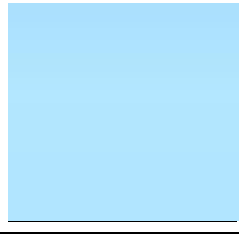
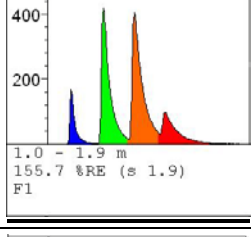
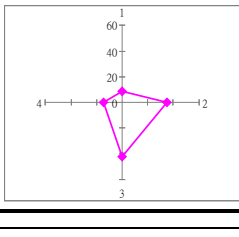
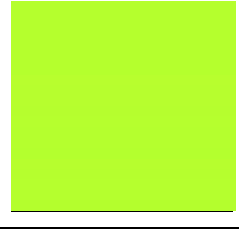
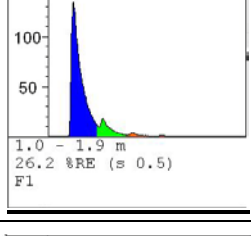
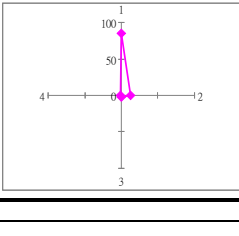
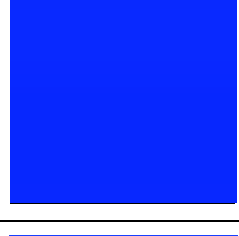
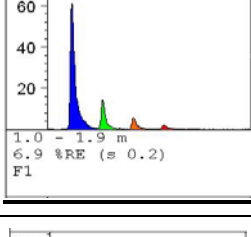
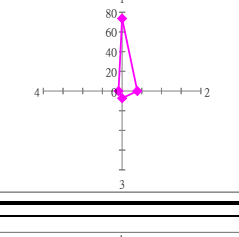

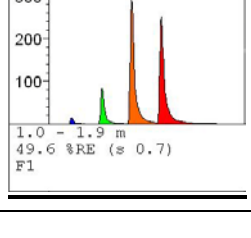
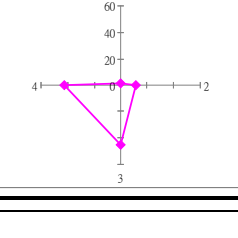

樣品抽樣分析時程					
第 0 天		第 28 天		第 125 天	
92 無鉛汽油砂土質地好氧風化					
					
92 無鉛汽油粉土質地好氧風化					
					
92 無鉛汽油砂土質地厭氧風化					
					
超級柴油砂土質地好氧風化					
					
超級柴油粉土質地好氧風化					
					
超級柴油砂土質地厭氧風化					
					
低硫燃油砂土質地好氧風化					
					
低硫燃油粉土質地好氧風化					
					

表 4.28 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表(2)

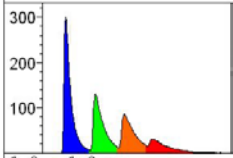
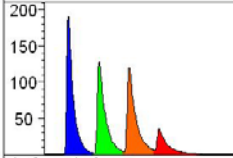
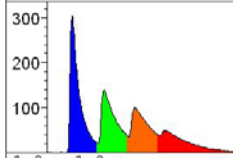
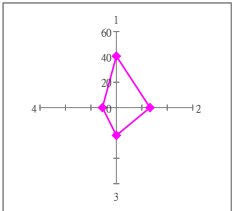
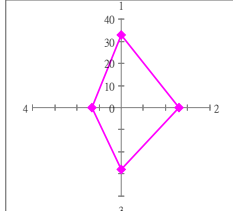
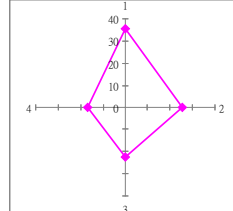

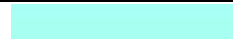
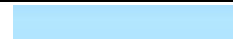
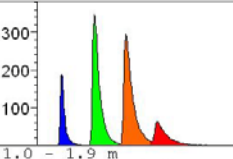
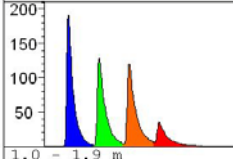
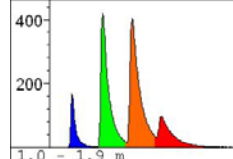
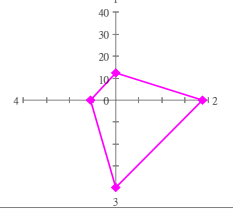
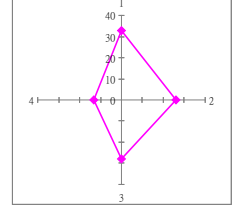
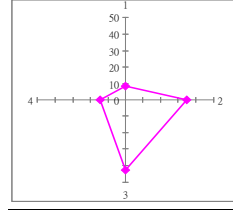



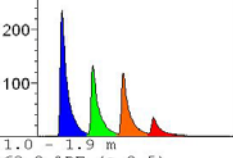
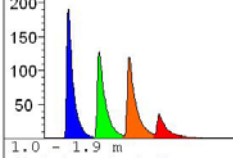
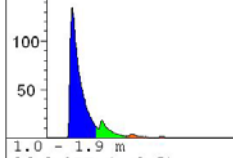
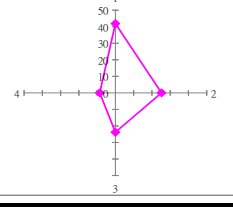
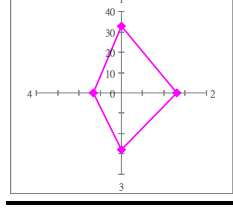
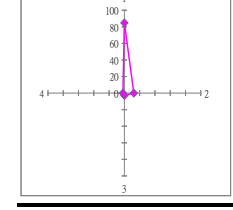



樣品抽樣分析時程					
第 0 天	第 28 天		第 125 天		
低硫燃油砂土質地厭氧風化					
低硫燃油粉土質地厭氧風化					
汽油+柴油砂土質地好氧風化					
汽油+柴油砂土質地厭氧風化					
柴油+低硫燃油砂土質地好氧風化					
柴油+低硫燃油粉土質地好氧風化					
汽油+柴油+低硫燃油砂土質地好氧風化					
汽油+柴油+低硫燃油砂土質地厭氧風化					

4.6 石化類油品紫外光學雷射發射特徵光譜比對資料庫

4.6.1 單種類別油品

油品種類	螢光特徵圖譜	百分比特性圖	螢光色階圖
92 無鉛汽油 (中油)			
超級柴油 (中油)			
漁用柴油 (中油)			
JP-8 航空燃油 (中油)			
92 無鉛汽油 (台塑)			
低硫燃油 (中油)			

4.6.2 二種油品混合型態-(1)

油品混合種類	混合後特徵	類型 I 特徵	類型 II 特徵
92 無鉛汽油(I) (中油) + 超級柴油(II) (中油) (1:1)	 <p>1.0 - 1.9 m 86.2 %RE (± 1.8) F1</p>	 <p>1.0 - 1.9 m 60.1 %RE (± 1.1) F1</p>	 <p>1.0 - 1.9 m 130.9 %RE (± 0.8) F1</p>
			
			
92 無鉛汽油(I) (中油) + 漁用柴油(II) (中油) (1:1)	 <p>1.0 - 1.9 m 105.3 %RE (± 2.1) F1</p>	 <p>1.0 - 1.9 m 60.1 %RE (± 1.1) F1</p>	 <p>1.0 - 1.9 m 155.7 %RE (± 1.9) F1</p>
			
			
92 無鉛汽油(I) (中油) + JP-8 航空燃油(II) (中油) (1:1)	 <p>1.0 - 1.9 m 62.0 %RE (± 0.5) F1</p>	 <p>1.0 - 1.9 m 60.1 %RE (± 1.1) F1</p>	 <p>1.0 - 1.9 m 26.2 %RE (± 0.5) F1</p>
			
			

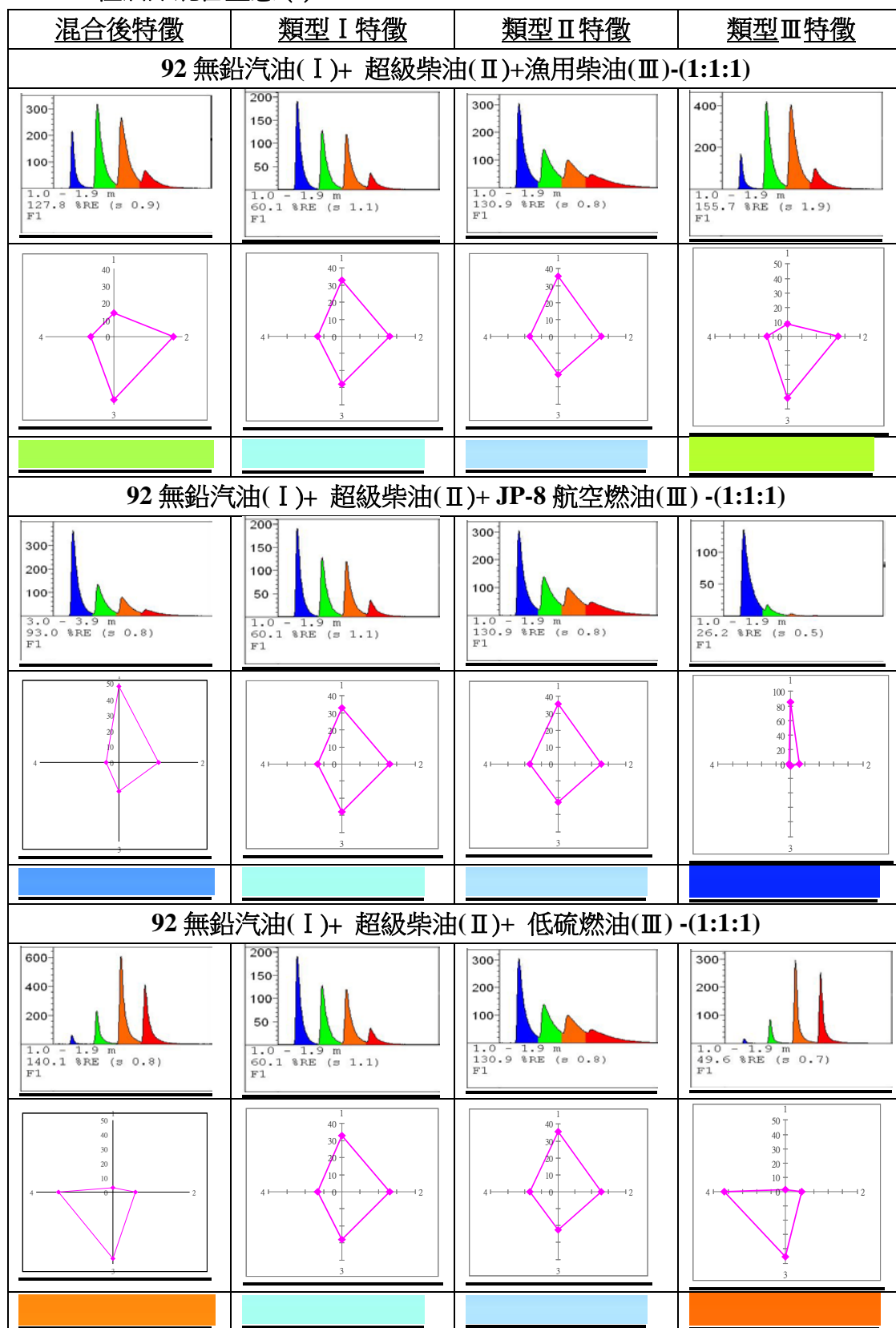
4.6.3 二種油品混合型態-(2)

油品混合種類	混合後特徵	類型 I 特徵	類型 II 特徵
92 無鉛汽油 (I) (中油) + 低硫燃油 (II) (中油) (1:1)	 1.0 - 1.9 m 98.9 %RE (± 1.1) F1	 1.0 - 1.9 m 60.1 %RE (± 1.1) F1	 1.0 - 1.9 m 49.6 %RE (± 0.7) F1
	 4 1 2 3	 4 1 2 3	 4 1 2 3
超級柴油 (I) (中油) + 漁用柴油 (II) (中油) (1:1)	 1.0 - 1.9 m 152.0 %RE (± 2.0) F1	 1.0 - 1.9 m 130.9 %RE (± 0.8) F1	 1.0 - 1.9 m 155.7 %RE (± 1.9) F1
	 4 1 2 3	 4 1 2 3	 4 1 2 3
超級柴油 (I) (中油) + JP-8 航空燃油 (II) (中油) (1:1)	 1.0 - 1.9 m 95.4 %RE (± 1.0) F1	 1.0 - 1.9 m 130.9 %RE (± 0.8) F1	 1.0 - 1.9 m 26.2 %RE (± 0.5) F1
	 4 1 2 3	 4 1 2 3	 4 1 2 3

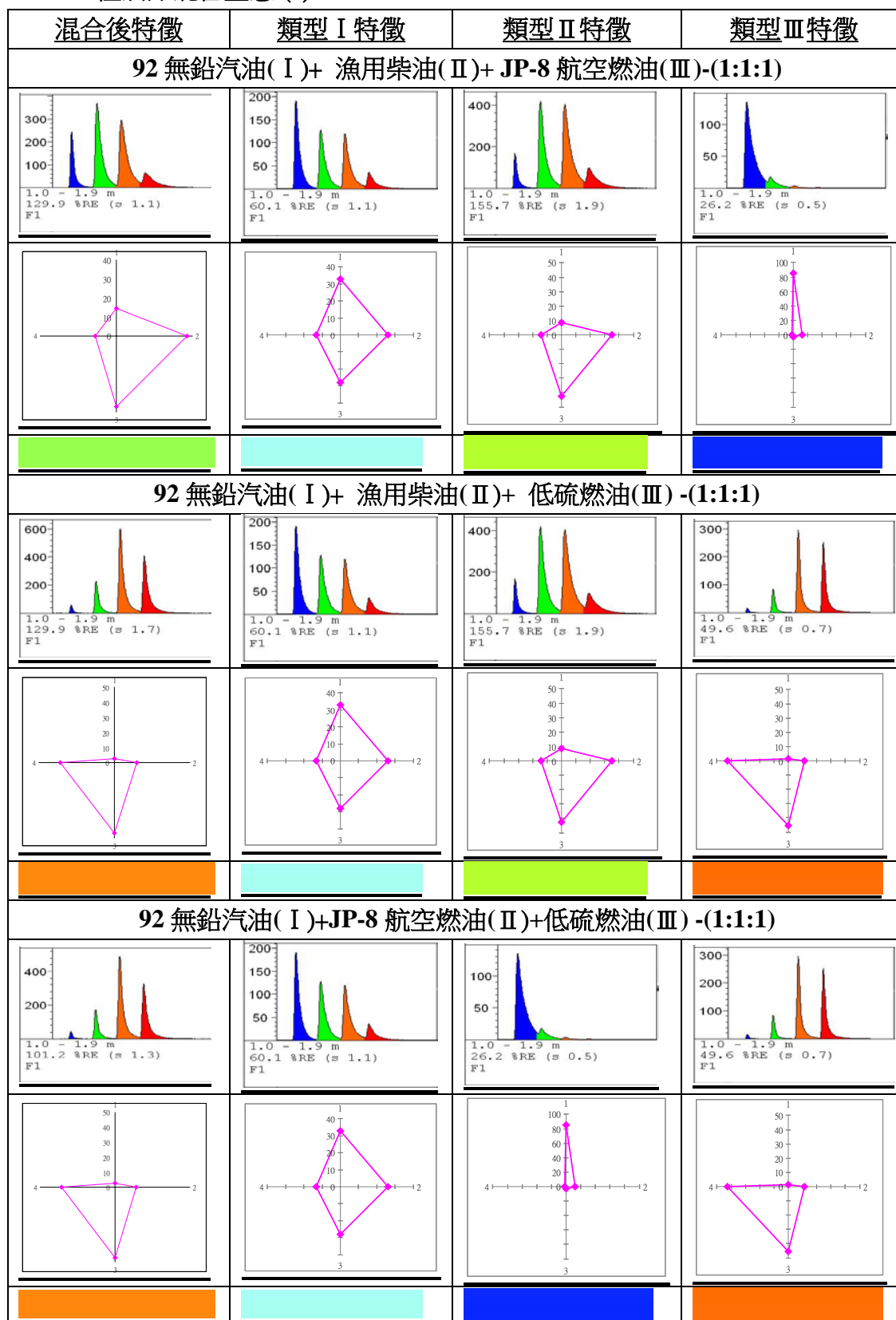
4.6.4 二種油品混合型態-(3)

油品混合種類	混合後特徵	類型 I 特徵	類型 II 特徵
超級柴油(I) (中油) + 低硫燃油(II) (中油) (1:1)	 	 	
漁用柴油(I) (中油) + JP-8 航空燃油(II) (中油) (1:1)	 	 	
漁用柴油(I) (中油) + 低硫燃油(II) (中油) (1:1)	 	 	

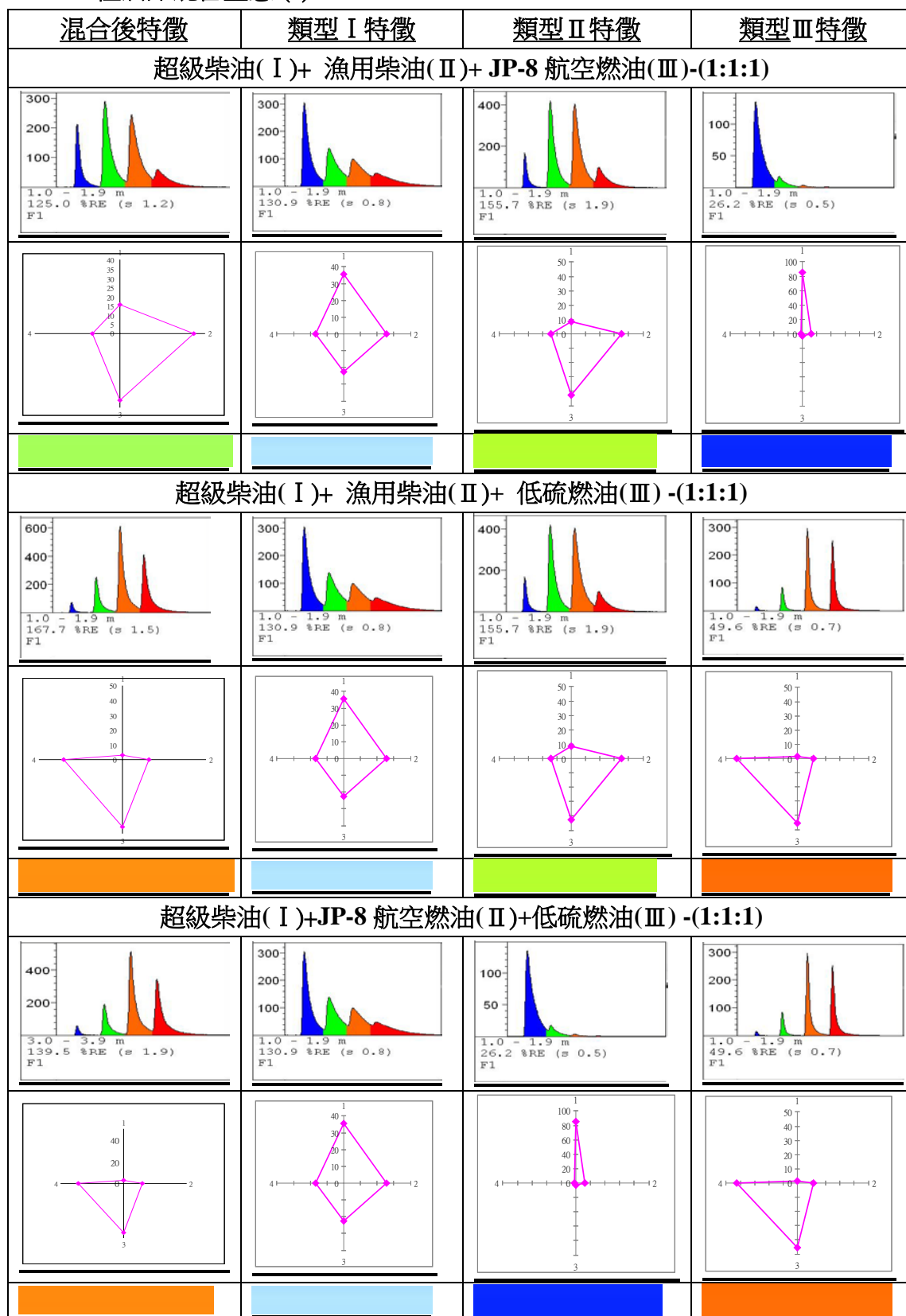
4.6.5 三種油品混合型態-(1)



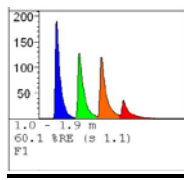
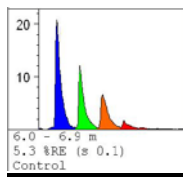
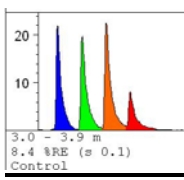
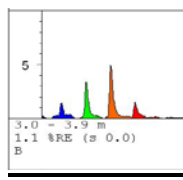




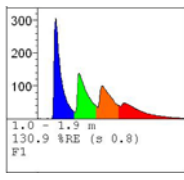
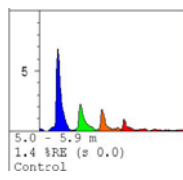
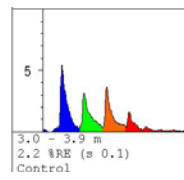
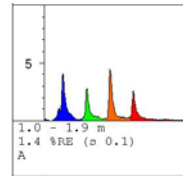
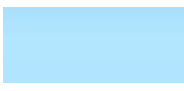



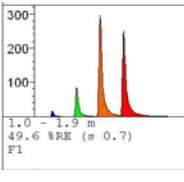
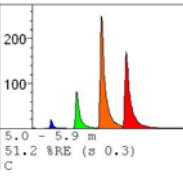
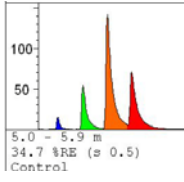
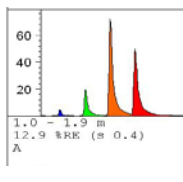




4.6.6三種油品混合型態-(2)



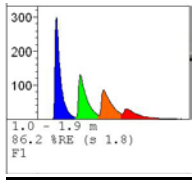
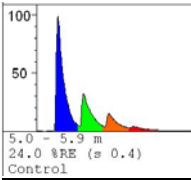

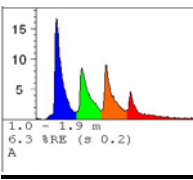





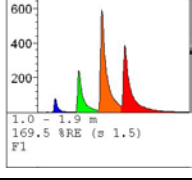
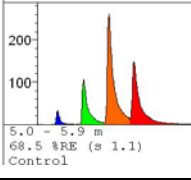
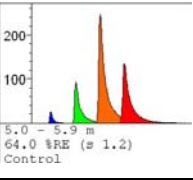
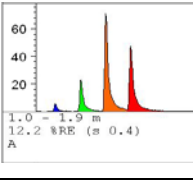




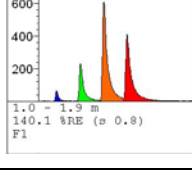
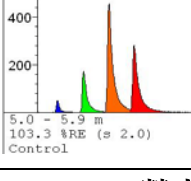

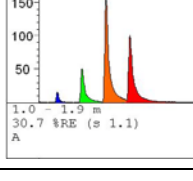





4.6.7 三種油品混合型態-(3)



4.6.8 配製於基質中與風化作用特徵變化-(1)

油品種類	純油相 特徵圖譜	砂質地 特徵圖譜	粉土質地 特徵圖譜	風化狀況 特徵圖譜
92 無鉛汽油 (中油)				
	螢光色階圖			
				
	螢光強度百分比值(350nm:400nm:450nm:500nm)			
	32.7:26.2:28.0:13.2	44.5:28.8:20.0:6.7	19.5:26.1:36.9:17.6	20.5:17.0:33.7:28.9
超級柴油 (中油)				
	螢光色階圖			
				
	螢光強度百分比值(350nm:400nm:450nm:500nm)			
	35.4:25.4:22.4:16.8	51.3:20.6:15.0:13.2	35.5:23.9:24.5:16.0	31.6:19.0:28.6:20.7
低硫燃油 (中油)				
	螢光色階圖			
				
	螢光強度百分比值(350nm:400nm:450nm:500nm)			
	1.2:11.3:45.1:42.5	2.5:13.3:47.0:37.2	2.9:15.7:49.7:31.6	3.2:13.8:46.9:36.1

4.6.9 配製於基質中與風化作用特徵變化-(2)

油品種類	純油相 特徵圖譜	砂質地 特徵圖譜	粉土質地 特徵圖譜	風化狀況 特徵圖譜
92 無鉛汽油+ 超級柴油 (1:1)				
	螢光色階圖			
				
	螢光強度百分比值(350nm:400nm:450nm:500nm)			
	40.4:26.6:21.9:11.1	57.7:24.3:12.8:5.2		37.3:25.1:23.9:13.7
超級柴油+ 低硫燃油 (1:1)				
	螢光色階圖			
				
	螢光強度百分比值(350nm:400nm:450nm:500nm)			
	3.8:16.0:44.8:35.4	3.6:17.1:47.5:31.9	2.4:16.0:50.0:32.2	3.5:14.2:46.2:36.1
92 無鉛汽油+ 超級柴油+ 低硫燃油 (1:1:1)				
	螢光色階圖			
				
	螢光強度百分比值(350nm:400nm:450nm:500nm)			
	2.9:14.9:46.6:35.6	0.3:15.6:50.0:33.2		3.5:14.2:46.6:35.6

4.7 實際場址樣品測試：

為瞭解雷射誘發螢光系統於實際受油品污染場址土樣測試情形與本計劃實驗所得成果之差異，經選定一實際已發生受油品污染的污染場址，並取得該場址的污染土樣進行雷射誘發螢光系統測試，結合樣品氣相層析分析結果以了解油污染樣品的情形，以下就本試驗用樣品場址特性進行說明，場址地質組成多為導電度較低的砂質土層，僅少數土層中含有粉土與黏土成分。由薄膜介面探測儀搭配導電度儀系統(MIP-EC)測得之場址地質空間分布與地質剖面情形如圖 4.60 所示，另外污染情形由薄膜介面探測儀搭配火焰離子偵測器系統(MIP-FID)進行污染分布調查，污染物分布情形如圖 4.61 所示主要污染物分布範圍為地表下 6 至 11 公尺間，經配合土壤採樣分析作業後得到污染物成份含總石油碳氫化合物組成的 C10~C40 含量約介於 1530 至 6240 mg/kg 之間。

本次取得場址之樣品分別為兩次不同時段定期監測所檢送土壤分析樣品進行同段分樣後之樣品，第 1 次樣品取得為場址監測測點 S3 與 S5，由 GC-FID 分析結果測得總石油碳氫化合物-柴油(TPH-D(C10~C40))分別為 4820ppm 與 3380ppm；第 2 次樣品取得為場址監測測點 S3 與 S2，分析結果測得總石油碳氫化合物-柴油(TPH-D(C10~C40))分別為 556ppm 與 2070ppm，從二次取樣檢驗分析之氣相層析分析結果圖譜比較(表 4.30 所示)顯示該場址主要污染成分柴油污染物，且已經有相當程度的風化現象，利用資料庫資料中查找油品特徵資料整理出表 4.29 柴油在不同狀況下各種特徵圖進行主要特徵比對，4 個樣品雷射誘發螢光結果的螢光特徵圖譜接近柴油在砂質土壤中之特徵，但在感應強度較低下螢光特徵圖辨識較不易，另以螢光強度百分比比例圖可以更清晰對比出前述之結果。

從實際場址樣品測試，其結果可以看出運用雷射誘發螢光系統檢測受油品污染土樣可以快速比對出油品類別，對於中質類油品的柴油在一定風化程度影響下組成比例未產生太大變異狀況時，檢測結果數值變異狀況在相關背景資料查比核對下對於樣品定性方面並未有太大的干擾情形。

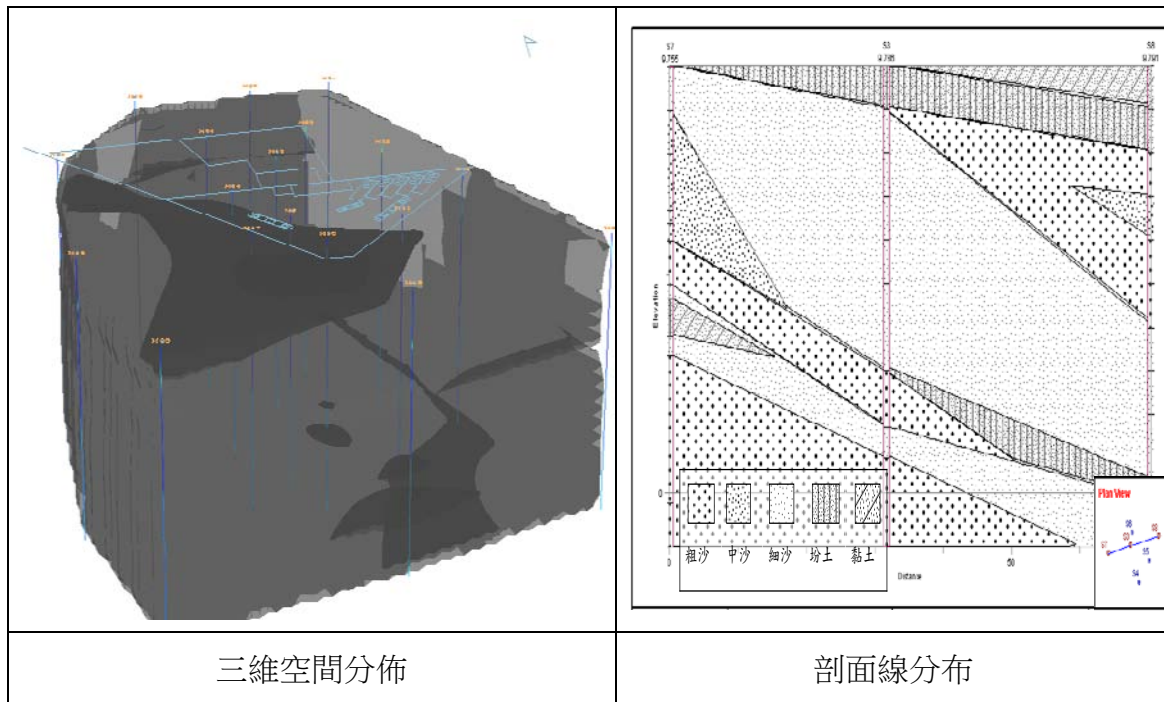


圖 4.60 計畫樣品取得場址地質剖面與地質空間分布情形

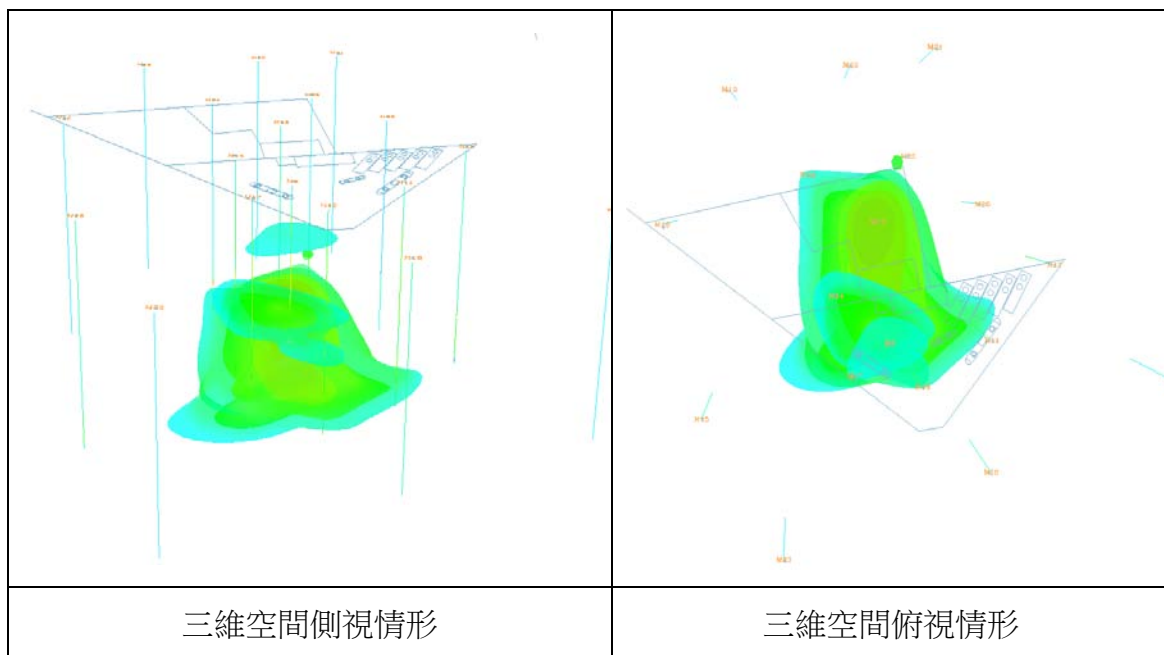


圖 4.61 計畫樣品取得場址污染物分布平面與地下空間分布情形

表 4.29 柴油油品在不同條件下螢光圖譜特徵特徵比對表

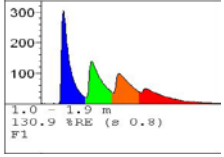
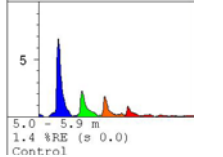
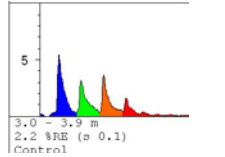
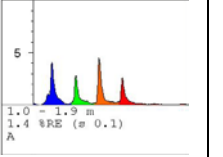




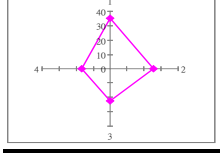
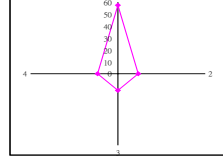
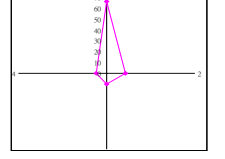
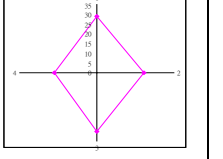




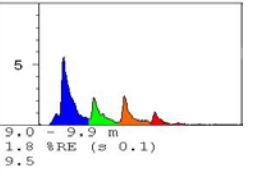
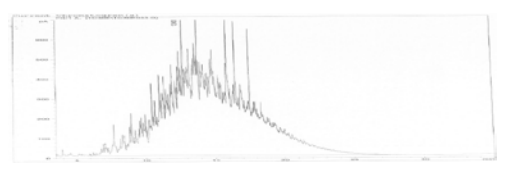
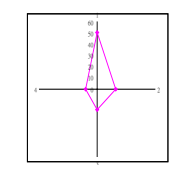

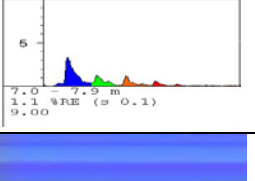
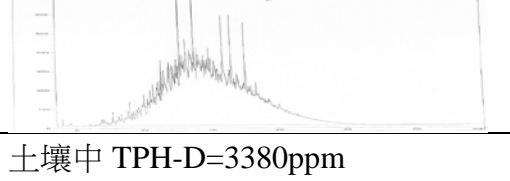
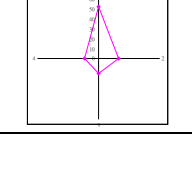

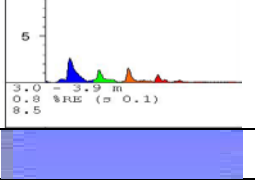
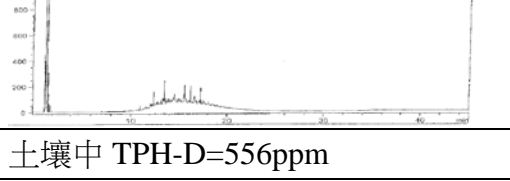
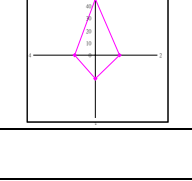

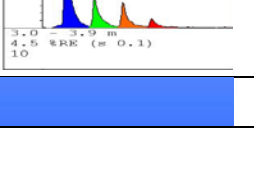
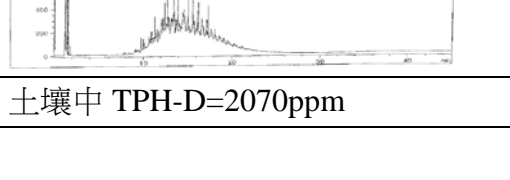
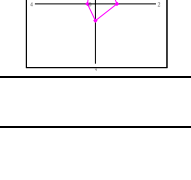

成份類型	超級柴油純相	砂質地中柴油	粉土質地中柴油	風化後柴油
螢光特徵圖 譜				
				
螢光百分比 例圖譜				
				

表 4.30 實際受油品污染場址污染土樣分析結果特徵比對表

測點樣 品	螢光圖譜特徵	GC-FID 分析圖譜	螢光百分比例
第 1 次取得場址樣品			
場址 S3 測點樣 品			
		土壤中 TPH-D=4820ppm	
場址 S5 測點樣 品			
		土壤中 TPH-D=3380ppm	
第 2 次取得場址樣品			
場址 S3 測點樣 品			
		土壤中 TPH-D=556ppm	
場址 S2 測點樣 品			
		土壤中 TPH-D=2070ppm	

4.8 UVOST-LIF檢測與TPH-KIT濁度篩測法比對試驗：

TPH-KIT 濁度快速檢測法主要為依據 USEPA 9074 所設立的一種檢測土壤中總石油碳氫化合物的方式，主要適用對象為 TPH-d 即中質類油品的柴油成份，利用甲醇溶劑作為萃取液，作為土壤的萃取溶劑萃取土壤中 TPH(總石油碳氫化合物)成分的方法，一般做法為將萃取液過濾後，注入含乳化劑之玻璃瓶內均勻混合 10 秒鐘以上，靜置約 10 分鐘左右等乳化平衡後再以濁度計測試溶液濁度，與經由配置標準品的檢量線比對換算出土壤中 TPH(總石油碳氫化合物)成分含量，本實驗主要比較不同快速樣品檢測方式，對於相同檢測標的下可能存在的差異之處，實驗乃利用一 H₂O₂ 對含柴油土壤的管柱沖排試驗後各個不同階段沖排土壤樣品進行測試，以比對兩種不同檢測方式的差異，初步土壤配置濃度為約 18000ppm 經 4 次沖排體積後，取出之樣品檢測結果如表 4.31 所示，就初始配置濃度來比較兩種快速檢測方法，初步結果呈現雷射誘發螢光測試略低於配製值而 TPH Test-Kit 則略高於配製值，後續各沖排體積後樣品濃度檢測亦呈現兩端發展趨勢，就數值變動性來看雷射誘發螢光測試變動差異較小，另外就樣品測試時間來比較，雷射誘發螢光測試約耗用 1~2 分鐘完成樣品測試而 TPH Test-Kit 需要約 10~20 分鐘才能完成測試結果，就總體而言雷射誘發螢光測試方式較優於 TPH Test-Kit 的測試方法。

表 4.31 沖排試驗土壤中 TPH 成分快速檢測含量變化與濃度值比較表

管柱沖排次數	螢光強度 (RE%)	換算後濃度 (RE%→ppm)	濁度值(NTU)	換算後濃度 (NTU→ppm)
第 0 次沖排	3.5	16040	1694	20823
第 1 次沖排	1.07	3616	664	8253
第 2 次沖排	0.93	2930	592	6605
第 3 次沖排	0.91	2786	290	3688
第 4 次沖排	0.84	2473	277	3530
註:1.雷射誘發螢光檢量線(砂土質地中-柴油) 高濃度: $y=0.0004x-0.3481$ 低濃度: $y=0.0002x+0.3481$ 2.TPH-KIT 濁度法檢量線(柴油配置標準品) $y=0.4097x-12.22*(10/\text{樣品萃取量})*(2/\text{萃取液注入量})$				

第四章 結果與討論	39
4.1 純相與混合相油品的雷射誘發螢光試驗結果	39
4.1.1 單一油品LIF檢測	40
4.1.2 兩種油品等比例的混合	42
4.1.3 三種油品等比例的混合	45
4.1.4 兩種油品調整比例的混合	48
4.2 摻配油污土壤的雷射誘發螢光試驗結果	55
4.2.1 中、重質類油品摻配於土壤的均質度驗證	55
4.2.2 輕質類油品摻配於土壤的反應濃度驗證	59
4.2.3 油品摻配於土壤的濃度含量	62
4.2.4 比較摻配油品後土壤LIF的差異	62
4.3 干擾試驗結果	71
4.3.1 油品於不同基質中干擾情形:	71
4.3.2 土壤基質中粒徑組成影響:	74
4.3.3 土壤基質含水率影響:	75
4.3.4 土壤中有機質可能之影響:	77
4.4 雷射誘發螢光濃度定量適用範圍試驗:	78
4.5 模擬風化試驗結果	90
4.5.1 試驗起始日雷射誘發螢光檢測測試結果	90
4.5.2 油品模擬風化試驗風化歷程結果	97
4.6 石化類油品紫外光學雷射發射特徵光譜比對資料庫	106
4.6.1 單種類別油品	106
4.6.2 二種油品混合型態-(1)	107
4.6.3 二種油品混合型態-(2)	108
4.6.4 二種油品混合型態-(3)	109
4.6.5 三種油品混合型態-(1)	110
4.6.6 三種油品混合型態-(2)	111
4.6.7 三種油品混合型態-(3)	112
4.6.8 配製於基質中與風化作用特徵變化-(1)	113
4.6.9 配製於基質中與風化作用特徵變化-(2)	114
4.7 實際場址樣品測試:	115
4.8 UVOST-LIF檢測與TPH-KIT濁度篩測法比對試驗:	118
圖 4.1 煉製油品種類與碳數分布關係圖(Wang, 2002)	39
圖 4.2 煉製油品種類在氣象層析圖譜中之相對位置與分布關係圖 (Wang, 2002)	40
圖 4.3 單一油品 LIF 之螢光特徵圖譜、特定波段比值轉化之比例特徵圖	

形及螢光特徵圖譜色階圖	41
圖 4.4 單一油品 LIF 螢光特徵圖譜與總螢光強度之大小關係圖	42
圖 4.5 兩種油品等比例混合之螢光特徵圖譜矩陣圖	45
圖 4.6 三種油品等比例混合之螢光特徵圖譜矩陣圖	48
圖 4.7 不同汽柴比例混合之 LIF 偵測結果	50
圖 4.8 不同柴汽比例混合之 LIF 偵測結果	51
圖 4.9 不同柴硫比例混合之 LIF 偵測結果	52
圖 4.10 不同硫柴比例混合之 LIF 偵測結果	53
圖 4.11 汽油 / 柴油調整混合比例之螢光特徵圖譜	54
圖 4.12 柴油 / 低硫燃油調整混合比例之螢光特徵圖譜	54
圖 4.13 柴油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差	56
圖 4.14 柴油摻配於坩質壤土之摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差	57
圖 4.15 低硫燃油摻配於砂土之摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差	58
圖 4.16 低硫燃油摻配於坩質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差	59
圖 4.17 汽油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差	60
圖 4.18 汽油摻配於坩質壤土之摻配方法以 LIF 偵測結果之螢光強度與標準偏差	61
圖 4.19 汽油摻配於砂土與粉土質地壤土中LIF偵測螢光強度變化情形	72
圖 4.20 柴油摻配於砂土與粉土質地壤土中LIF偵測螢光強度變化情形	72
圖 4.21 低硫燃油摻配於砂土與粉土質地壤土中LIF偵測螢光強度變化情形	72
圖 4.22 汽油配製於不同粒徑分布比例土壤質地中雷射螢光強度變化情形	74
圖 4.23 柴油配製於不同粒徑分布比例土壤質地中雷射螢光強度變化情形	74
圖表 4.24 低硫燃油配製於不同粒徑分布比例土壤質地中雷射螢光強度變化情形	75
圖 4.25 空白砂土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形	76
圖 4.26 空白粉土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形	76
圖 4.27 汽油與柴油摻配於基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形	77
圖 4.28 低硫燃油摻配於基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形	

.....	77
圖 4.29 不同石化油品類物質配製於砂質土壤基質中各種配製濃度標準品 螢光反應	80
圖 4.30 不同石化油品類物質配製於粉質土壤基質中各種配製濃度標準品 螢光反應強度變化	81
圖 4.31 不同石化油品類物質配製於正己烷基質中各種配製濃度標準品螢 光反應強度變化	81
圖 4.32 砂質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃 度檢量線	82
圖 4.33 砂質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃 度檢量線	82
圖 4.34 砂質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢 量線	83
圖 4.35 砂質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢 量線	83
圖 4.36 砂質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢 量線	84
圖 4.37 砂質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢 量線	84
圖 4.38 粉質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃 度檢量線	85
圖 4.39 粉質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃 度檢量線	85
圖 4.40 粉質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢 量線	86
圖 4.41 粉質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢 量線	86
圖 4.42 粉質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度檢 量線	87
圖 4.43 粉質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢 量線	87
圖 4.44 正己烷溶劑中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度低 濃度檢量線	88
圖 4.45 正己烷溶劑中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高 濃度檢量線	88
圖 4.46 正己烷溶劑中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度低濃度 檢量線	89

圖 4.47 正己烷溶劑中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線	89
圖 4.48 正己烷溶劑中低硫燃油製標準品濃度值與螢光反應強度固定濃度檢量線	90
圖 4.49 風化試驗起始日取樣汽油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差..	91
圖 4.50 風化試驗起始日取樣汽油摻配於坩質壤土之螢光強度與標準偏差	91
圖 4.51 風化試驗起始日取樣汽油+柴油摻配於砂土螢光強度與標準偏差	92
圖 4.52 風化試驗起始日取樣汽油+柴油+低硫燃油摻配於砂土螢光強度與標準偏差	92
圖 4.53 風化試驗起始日取樣柴油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差..	93
圖 4.54 風化試驗起始日取樣柴油摻配於坩質壤土之螢光強度與標準偏差	93
圖表 4.55 風化試驗起始日取樣柴油+低硫燃油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差	94
圖 4.56 風化試驗起始日取樣柴油+低硫燃油摻配於坩質壤土螢光強度與標準偏差	94
圖 4.57 風化試驗起始日取樣低硫燃油摻配於砂土之螢光強度與標準偏差	95
圖 4.58 風化試驗起始日取樣低硫燃油摻配於坩質壤土之螢光強度與標準偏差	95
圖 4.59 風化試驗起始日各組之螢光強度與標準偏差	96
圖 4.60 計畫樣品取得場址地質剖面與地質空間分布情形	116
圖 4.61 計畫樣品取得場址污染物分布平面與地下空間分布情形	116
表 4.1 兩種油品等比例混合之 LIF 偵測結果總表.....	44
表 4.2 三種油品等比例混合之 LIF 偵測結果總表.....	48
表 4.3 兩種油品調整混合比例之 LIF 偵測結果總表.....	53
表 4.4 柴油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法).....	55
表 4.5 柴油摻配於坩質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法).....	56
表 4.6 低硫燃油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法).....	57
表 4.7 低硫燃油摻配於坩質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法)	58

表 4.8 汽油摻配於砂土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法).....	60
表 4.9 汽油摻配於坩質壤土之各摻配方法以 LIF 偵測結果總表 (* - 表示本試驗所選取之摻配方法).....	61
表 4.10 空白砂土基質 (乾) LIF 試驗結果表格.....	63
表 4.11 空白坩質壤土基質 (乾) LIF 試驗結果表格.....	64
表 4.12 汽油摻配於砂土之 LIF 試驗結果表格.....	65
表 4.13 汽油摻配於坩質壤土之 LIF 試驗結果表格.....	66
表 4.14 柴油摻配於砂土之 LIF 試驗結果表格.....	67
表 4.15 柴油摻配於坩質壤土之 LIF 試驗結果表格.....	68
表 4.16 低硫燃油摻配於砂土之 LIF 試驗結果表格.....	69
表 4.17 低硫燃油摻配於坩質壤土之 LIF 試驗結果表格.....	70
表 4.18 油品摻配於砂土與粉土質地壤土中LIF偵測螢光強度各分段波長強度組成比例變化比對表.....	73
表 4.19 鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)與腐植酸(Humic Acid)雷射螢光測試比對表.....	78
表 4.20 風化試驗起始日各組螢光強度與標準偏差總表.....	96
表 4.21 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表 (92 無鉛汽油風化組).....	98
表 4.22 壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表 (超級柴油風化組).....	99
表 4.23 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表 (低硫燃油風化組).....	100
表 4.24 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表 (汽油+柴油混合風化組).....	101
表 4.25 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表 (柴油+低硫燃油混合風化組).....	102
表 4.26 土壤基質中油品風化作用歷程雷射誘發螢光特徵圖譜變化對照表 (汽油+柴油+低硫燃油混合風化組).....	103
表 4.27 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表(1).....	104
表 4.28 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表(2).....	105
表 4.29 柴油油品在不同條件下螢光圖譜特徵特徵比對表.....	117
表 4.30 實際受油品污染場址污染土樣分析結果特徵比對表.....	117
表 4.31 沖排試驗土壤中TPH成分快速檢測含量變化與濃度值比較表.....	118

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 由於油品紫外雷射誘發系統螢光系統(UVOST-LIF)偵測技術主要針對油品中所含多環芳香烴(PAH)成份行激發作用而產生放射螢光波長，在純油相測試從螢光感應強度比較以漁業用柴油的多環芳香烴含量可能相對較高，其次依序為超級柴油、低硫燃油、無鉛汽油，最末為航空燃油。
2. 在實際檢測定性方面各類油品經雷射激發後產生之螢光波段強度值各有其分布特性存在，因此可以容易從固定偵測波段產生之特徵圖譜進行定性辨識，但在此偵測系統目前有一小缺失及低濃度時特徵圖譜的直覺辨識會產生辨識較不易之狀況，但使用螢光特徵圖譜中的 4 組特定波段化為比例值形式，並製成比例特徵圖形，可輔助快速辨識雷射誘發螢光測定之各波段螢光強度分布特徵結果。
3. 混合油品螢光特徵圖譜的特徵型態，主要受到較重質類油品的影響(輕質類油品受到中質類油品影響；中質類油品受到重質類油品影響)，使得螢光特徵圖譜之特徵型態及各放射螢光波段分布比例較類似於較重質類油品之特徵圖譜。
4. 兩種不同比重之油品，調整比例進行混合後，若過程無其他干擾，該結果與趨勢是可被預測的，藉由欲混合之油品純相平均總螢光強度值加以推算即可。
5. 汽油摻配於砂土之濃度梯度線性關係相較於粉質壤土的差，顯示汽油在砂土中可能較難達到配置均質之狀態。
6. 輕、中質類油品加入不同土壤質地後之整體螢光強度均會發生明顯衰減，重質類油品則隨土壤質地差異而產生較不同現象，砂土質地土壤對比粉土質地土壤有較高放射螢光訊號值。
7. 由試驗結果呈現雷射誘發螢光系統對於不同土壤質地中所含石化油品成份檢測其偵測感應強度有所不同，對於質地顆粒較細小之粉土中感應強度明顯略低於砂土質地，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低，在油品種類感應強度面影響以輕質油類之汽油最大、其次為中質油類之柴油、而重質油類之低硫燃油則相對最小。
8. 就各特徵波段感應強度衰減所造成螢光特徵圖譜之影響方面，汽油與柴油各波段強度所組成之螢光特徵圖譜比例變化，在砂質壤土中產生之變異相

對較大，而在粉質壤土中螢光特徵圖譜比例則相對變異較小，較接近純油相的特徵圖譜比例，在低硫燃油部分反而以砂質壤土中產生之變異相對較小較接近純油相的特徵圖譜比例。

9. 就空白基質中含水率變化對於螢光感應強度影響方面，從砂質土壤與粉質土壤兩種基質來看當含水率增加時皆呈現遞減趨勢，其中以粉質土壤對螢光強度的衰減量較大約降低了 68.4%，而砂質土壤對螢光強度的衰減量約 39.9%，兩者間衰減量的比值約 1.7 倍(粉質土壤螢光強度/砂質土壤螢光強度)。
10. 對於摻配油品後的基質樣品試驗結果，在低硫燃油(重質油類)方面與空白基質之螢光強度衰減趨勢相同，在砂質土壤與粉質土壤中皆隨基質中含水量之增加而遞減，兩者間之衰減比值約 1.6 倍接近空白基質之衰減比值，在汽油(輕質油類)與柴油(中質油類)方面與低硫燃油所呈現的趨勢較不相同，汽油在砂質土壤中呈現漸增之趨勢，在粉質土壤中呈現遞減之趨勢，柴油則在砂質土壤中與粉質土壤中皆呈現隨含水率增加其螢光強度遞增的趨勢。
11. 在土壤中有機質可能之影響方面，初步由試驗結果可了解，土壤中有機質對於雷射誘發螢光偵測系統需在特定條件下才會產生可能之干擾現象，至於條件為和可能須再作進一步研究。
12. 在實際檢測定量方面，運用各不同基質(砂質土壤、粉質土壤、正己烷)配製的標準樣品螢光感應強度(RE%)檢測測試，在直接以雷射誘發螢光系統進行樣品偵測時，以砂質土壤感應強度比粉質土壤的感應強度較好，輕質油類的汽油偵測極限比中質油類的柴油與重質油類的低硫燃油較差，其中又以低硫燃油偵測極限較低，若以萃取樣品後間接進行油品濃度偵測其偵測極限的趨勢與直接偵測差異不大，而在濃度檢量範圍方面使用正己烷作為萃取溶劑的方式可得到比直接樣品偵測方式更低的偵測極限，但高濃度的偵測則受到溶劑溶解度的限制。
13. 檢量線的配置最好至少分成有低濃度與高濃度 2 種以上區分。
14. 在油品風化作用產生之影響，對於雷射誘發螢光檢測的油品特徵定性干擾以輕質油類的油品影響最大，其次為中質油類的油品，但變化影響似乎存在著規律性，而重質類的油品影響為最輕微。由實驗結果大致可看出以紫外雷射誘發螢光檢測系統進行受油品污染檢測時，對於重質類油品分析其結果變異不大且適用。而中質類油品若能找出變異性規律，對於未來實場應用應可提高辨識的準確性。

15. 從實際場址樣品測試，其結果可以看出運用雷射誘發螢光系統檢測受油品污染土樣可以快速比對出油品類別，對於中質類油品的柴油在一定風化程度影響下組成比例未產生太大變異狀況時，檢測結果數值變異狀況在相關背景資料查比核對下對於樣品定性方面並未有太大的干擾情形。
16. 在與其他快速檢測方法比對方面，以 TPH Test-Kit 為比對範例就檢測數值結果變動性來看雷射誘發螢光測試變動差異較小，另外就樣品測試時間來比較，雷射誘發螢光測試約耗用 1~2 分鐘完成樣品測試而 TPH Test-Kit 需要約 10~20 分鐘才能完成測試結果，就總體而言雷射誘發螢光測試方式較優於 TPH Test-Kit 的測試方法。

5.2 建議

1. 以自訂標準均質化流程進行土壤摻配作業時，應留意汽油與柴油添加之過程，以防油品逸散之現象發生。本次風化試驗起始以 LIF 所測各組數值中，為柴油於摻配後測得之 %RE 大幅減低，雖已克服土壤均質度之問題，但仍有極大改善空間。
2. 經多方討論後發現，油品摻配土壤後之靜置時間，部分油品配製後之樣品可能影響雷射誘發螢光之檢測結果變異，後續可將此條件參數，以配製後天數為單位納入均質化條件參數之一。
3. 就不同基質質地對雷射誘發螢光光譜所產生干擾影響，造成基質中所測定之油品特徵光譜與純油相特徵光譜有所變異，目前雖可以建立背景資料庫比對方式克服特徵變異的定性辨識干擾，但由實驗結果中呈現相關變異具一定規律現象，未來可能經由更多數據統計結果執行干擾的修正。
4. 在風化干擾影響螢光特徵圖譜變異方面由試驗結果可藉由資料庫資料修正油品特徵辨識差異，但對於具有規律特徵的變異結果，未來亦可能經由更多數據統計結果執行干擾的修正。
5. 由本實驗過程之成果與此次取得實際場址樣品檢測後，場址樣品在火燄離子氣相層析圖譜呈現已風化之狀況，在雷射誘發螢光特徵圖譜方面呈現之變異比此次實驗結果差異較小，因此在實際檢測變異變化可藉由未來實場更多數據進行參考與修正相關成果。
6. 在有機質干擾方面會隨不同成分、濃度及特定條件下才會對紫外雷射誘發螢光檢測產生干擾狀況，未來可能要實際以場址背景了解實際場址中是否存在干擾物而進行干擾排除。
7. 於檢量線製作可視實際場址篩分析結果配製較接近場址基質組成的配製

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

樣品，應可提高樣品檢量的準確性。

8. 實際場址的檢測運用可由實際場址土壤樣品狀況選擇直接土壤樣品測試或採用間接萃取樣品測試方式，唯以萃取方式需注意選用之萃取液對於油品的溶解度適用性方面。

第五章 結論與建議	119
5.1 結論	119
5.2 建議	121

參考文獻

高俊璿、鄭幸雄，高濃度石化油品污染土壤之不同微生物降解三類石油碳氫化合物研究，九十七 年 六 月

蔡威呈、方鴻源，以本土菌運用生物通氣法於現地復育油污染土壤之研究，九十二年六月

王夢熊、朱振坤、江山鑫，以生物方法處理受TPH污染土壤之效率評估分析，98年9月

行政院環境保護署，油品類儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊，95年9月

吳素慧、高振山、吳姿燕、莊福森、沈冠宇、林彥甫、楊宗翰、唐偉峰、黃怡菁，海域油污染生物指標檢測技術建立，九十七年十二月

黃富昌、陳慶和、邱英嘉、吳承恩、陳淳圓、林諒昭、賴允偉、蕭博瑞、劉彥君，評析環境法醫技術在環境工程上之應用

ENERGY LABORATORIES, INC., FINGERPRINT ANALYSIS OF VARIOUS HYDROCARBONS, (2005)

ULF ÖSTERBERG, Signal Processing in Optical Fibers, (2003)

J. E. Lewis, Ph.D., P.Eng., C. A. Robichaud, B.Sc.E., OPTICAL FIBER COMMUNICATION LABORATORY MANUAL(Revised 2003)

.Falla Sotelo, Araujo Pantoja, López-Gejo, A. C. Le Roux,H. Quina, A. O.Nascimento, APPLICATION OF FLUORESCENCE SPECTROSCOPY FOR SPECTRAL DISCRIMINATION OF CRUDE OIL SAMPLES*

Dr. Hans-Wilhelm Trissl, University of Osnabrück, Theory of Fluorescence Induction

S. Patsayeva, V. Yuzhakov, V. Varlamov, R. Barbini, R. Fantoni, C. Frassanito and A. Palucci, LASER SPECTROSCOPY OF MINERAL OILS ON THE WATER SURFACE, (June 2000)

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

R.H. Schultze, M. Lemke and H.-G. Löhmansröben , Laser-induced fluorescence (LIF) spectroscopy for the in situ analysis of petroleum product-contaminated soils

ADAM STELMASZEWSKI Gdynia Maritime Academy, Department of Physics, ul. Morska 83–87, 81-225 Gdynia, Poland Fluorescence method for the determination of oil identity(2004)

Jonathan E. Kenny Tufts University, Chemistry Department Medford, MA, 02155 , LASER FLUORESCENCE EEM PROBE FOR CONE PENETROMETER POLLUTION ANALYSIS

Grace Bujewski Brian Rutherford , Sandia National Laboratories , The Rapid Optical Screening Tool (ROST)Laser-Induced Fluorescence (LIF) System for Screening of Petroleum Hydrocarbons in Subsurface Soils

L. V. MARKOVA, N.K.MYSHKIN, C.V. OSSIA, H. KONG , Fluorescence Sensor for Characterization of Hydraulic Oil Degradation , (2007)

Mr. Jarle Skeidsvoll, ProAnalysis AS , DEVELOPMENT OF ON-LINE OIL-IN-WATER MONITORS USING LASER-INDUCED FLUORESCENCE TECHNOLOGY , (May 2003)

E. Hegazi, A. Hamdan, and J. Mastromarino , REMOTE FINGERPRINTING OF CRUDE OIL USING TIME-RESOLVED FLUORESCENCE SPECTRA , (April 2005)*

*E. Hegazi *, A. Hamdan , Estimation of crude oil grade using time-resolved fluorescence spectra , (October 2001)*

Juliana Steffens & Eduardo Landulfo & Lilia Coronato Courrol & Roberto Guardani , Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum , (December 2009)

Alan G. Ryder , Thomas J. Glynn a, and Martin Feely . Influence of chemical composition on the fluorescence lifetimes of crude petroleum oils.

Matthias Lemke, Rebeca Fernández-Trujillo and Hans-Gerd Löhmansröben , In-situ LIF Analysis of Biological and Petroleum-based Hydraulic Oils on Soil(2005)

Tetra Tech EM Inc. , Chicago, Illinois , Field Measurement Technologies for Total Petroleum Hydrocarbons in Soil , (June 2000)

Tetra Tech EM Inc. , Dexsil® Corporation PetroFLAG™ System , (September 2001)

Chandra W. Angle , Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review

Rizzo, A.C. L., Cunha, C. D., Raimundo, R. S., Magalhães, M. H., Lemos, J.L.S., Millioli, V.S., Leite, S. G. F., Santos, R. L. C., Soriano, A. U. , IDENTIFICATION OF THE BIOREMEDIATION LIMITING FACTORS OF A CLAY BEARING SOIL CONTAMINATED WITH CRUDE OIL

Adriano Pinto Mariano; Daniel Marcos Bonotto; Dejanira de Franceschi de Angelis; Maria Paula Santos Pirôllo; Jonas Contiero , BIODEGRADABILITY OF COMMERCIAL AND WEATHERED DIESEL OILS(2008)

T. T. Tsai; C. M. Kao; Rao Y. Surampalli; and H. Y. Chien , Enhanced Bioremediation of Fuel-Oil Contaminated Soils: Laboratory Feasibility Study(SEPTEMBER 2009)

Kameleh Aghajanloo, Moharam Dolatshahi Pirooz , The Simulation of the Oil Weathering Processes in Marine Environment (2011)