

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」

臺灣地區油品之穩定性鉛同位素

鑑定技術發展與應用

期末報告

主 辦 單 位：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位： 臺灣大學／生物環境系統工程學系

計 畫 主 持 人： 張尊國教授

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

計畫成果中文摘要（簡要版）

「環境鑑識（Environmental forensics）」定義為以系統性及科學性評估物理、化學以及歷史信息等層面，目的為要針對污染物來源及排放至環境中之時序，展現具有科學效力之法律認定。

鉛（lead, Pb）原子序為 82，原子量為 207.2 u，廣泛用於建築、鉛蓄電池、彈藥、度量衡、合金冶煉等。流行病學研究顯示鉛會對人類神經系統造成危害，目前國際癌症組織將無機鉛化合物列為疑似人類致癌物。

鉛具有四種穩定性同位素，包含：分別衰變自²³⁸U、²³⁵U、²³²Th的放射性成因穩定性鉛同位素²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb與非放射性成因之²⁰⁴Pb。將過長時期的研究和發展，穩定性鉛同位素已於地質科學領域之中完善建構，近年來也開始廣受環境科學應用。環境污染鑑識領域遭遇到的難題在於：單單就污染物質鉛濃度與熱區（hotspot）的資訊，僅能協助瞭解污染規模並無法明確指向污染來源，而鉛同位素特徵作為環境化學指紋將能協助克服之。國際間穩定性鉛同位素於含鉛油品污染鑑定已行之有年，目的是為釐清油品環境污染事件的責任歸屬。

西元 1940 至 1980 年代，含鉛汽油的大量使用，導致全球性大規模的環境污染。1970 開始提倡與落實禁止使用含鉛汽油添加劑。由於各地鉛礦具有相異之鉛同位素特徵，因此，透過對汽油烷基鉛添加劑的鉛同位素瞭解，不僅能夠關鍵性地鑑識汽油來源，更可辨識汽油燃燒後對環境所造成的影響。1980 年後，汽油含鉛量大幅下降，今日無鉛汽油中所帶有的 ppb 等級鉛，係來自原油產地與精煉過程中之微量添加。國際經驗亦告訴我們，由汽油的鉛同位素也可窺視當地之經濟狀況，亦即，對鉛礦資源的仰賴度與掌握度。

由於設置高解析度儀器的昂貴成本與精細實驗技術的困難，在穩定性鉛同位素鑑定議題上臺灣起步落後。本團隊於參與環保署委託「營運中含鉛製程事業之土壤污染潛勢調查計畫」執行期間，已建立農地土壤與水稻植株之穩定性鉛同位素分析技術，並成功鑑別土壤之污染源。結合離子交換樹脂分離純化與運用多頻道感應耦合電漿質譜儀，建立了高精確度分析技術，且與國際各知名實驗室測量結果一致，有信心將此研究案順利推行並得到顯著結果。

臺灣地區自 1983 起開始將含鉛汽油之使用轉換至無鉛汽油，並於 2000 年起停止含鉛汽油之供應，主要油品供應商為中油公司與台塑石化公司，現售無鉛汽油中含鉛量低於 0.013 g L^{-1} 。為協助釐清臺灣地區加油站或自用儲油系統是否有漏油污染發生與增加污染來源鑑識之可行性，首要之務為建構一套適用於油品之穩定性鉛同位素分析技術。唯有瞭解並掌握臺灣市售 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油與柴油的鉛同位素組成特徵，方能夠為環境鑑識之研究與應用發展與油品洩漏鑑識帶來新曙光。

研究結果發現，臺灣油品之鉛濃度為 5 ng g^{-1} 至 50 ng g^{-1} 之間。各鉛同位素比值利用 T 檢定 (T-test) 分析數據得知，在不考慮油品類別之情況下，中油公司及台塑公司兩種廠牌市售各油品的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 鉛同位素特徵具鑑別度 ($p < 0.001$)。以油類銷售比例及廠牌市佔率加權，估算整體油品各鉛同位素比值， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分別為 2.4269、0.8710，與臺北地區氣膠之鉛同位素比值特徵 2.4270、0.8720 極為相似，顯示臺北地區氣膠中鉛來源受地域性之油品影響。

Abstract

“Environmental forensics” is defined as the systematic and scientific evaluation of physical, chemical and historical information for the purpose of developing defensible scientific and legal conclusions regarding the source or age of a contaminant release into the environment.

Lead is a transitional element with symbol Pb (Latin: *plumbum*). Lead has the atomic number 82, the standard atomic mass is 207.2 u. Metallic lead does occur in nature. Lead compounds exist naturally in the earth's crust, rocks and soil. Today, lead is used widely in many aspects, such as building construction, lead-acid batteries, bullets and shot, weights, and is part of solder, pewter, and fusible alloys. Unfortunately, lead poisoning has been actually linked to the fall of the Roman Empire. Several lines of

evidence demonstrate that both the central and peripheral nervous systems are principal targets for lead toxicity. The International Agency for Research on Cancer considered the overall evidence for the carcinogenicity of lead to human to be inadequate.

Lead has four stable isotopes: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb . The last three are radiogenic isotopes and are produced by the radioactive decay of ^{238}U , ^{235}U , and ^{232}Th , respectively (^{204}Pb is non-radiogenic). Investigative studies of lead isotope compositions are well-established in geochemistry and geochronology and are increasingly used in environmental science. Knowing only the total concentrations and chemical/mineralogy position of lead is not sufficient for a precise evaluation of contamination sources. Lead isotopes have thus been introduced as “fingerprints” of environmental pollution. Each source of lead can have distinct or sometimes overlapping isotopic ratio ranges. Lead isotopic analyses proved to be a very efficient tool for tracing the sources of local and global lead pollution. Furthermore, stable lead isotope fingerprints of gasoline have been carried out to identify/determine sources of lead contamination in developed countries for a couple years.

The former use of leaded gasoline had represented one of the main sources of global lead pollution in the period between the 1940s and the 1980s. Lead pollution has become a cause of major concern since the early 1970s, which led to the banning of lead additives in gasoline in the western world since the mid-1970s. The knowledge about the origin of gasoline, i.e. about the origin and age of lead ore used for alkyl-lead antiknock additives is vital for a precise identification of lead originating from leaded gasoline combustion. The isotopic composition of lead ores used thus reflects the composition of leaded gasoline. With the efforts to legislation that limits concentrations of lead in gasoline and the increased market penetration of unleaded gasoline, lead levels in gasolines have dropped significantly since the early 1980s; current part-per-billion levels are attributable to natural crude oil sources plus any minute

amount of lead added during the refining process. The isotopic composition of gasoline was to some extent dependent on economical factors, such as the availability and price of lead ores and has evolved due to the different lead ores used.

Due to the expensive set-up cost of the instruments and the high technology, there is no investigation or research on the lead isotope fingerprints in Taiwan before 2008. According to our former experiences from the project, “Soil pollution investing nearby the active factories with lead-containing processes,” authorized by Environmental Protection Administration (EPA), applying stable lead isotope ratios analysis to trace the possible sources of lead contamination in farmland soil is available. Moreover, we have built-up and improved the chemistry and instrumental methodology to approach a reliable procedure for subnanogram-quantity determination of lead isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb) on multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS, Thermo Electron NEPTUNE), equipped with a high efficiency desolvation nebulization system, Cetac ARIDUS, housed at the Department of Geosciences, National Taiwan University.

Chinese Petroleum Corporation, Taiwan (CPC) and Formosa Petrochemical Corporation (FPCC) are the major source of gasoline sold in Taiwan. Taiwanese government policy on phasing lead out of gasoline started from 1983; unleaded gasoline accounted for 100 percent of total local sales in 2000. The cord blood lead level was significantly decreased, with the averages of 7.48 ± 2.25 , 3.28 ± 1.52 , 2.35 ± 1.12 and 1.39 ± 0.06 $\mu\text{g/dL}$ obtained from the surveys conducted in 1985-1987, 1990-1992, 2001-2002 and 2004-2005, respectively. Nowadays, 92 unleaded gasoline, 95 unleaded gasoline, 98 unleaded gasoline, and super diesel (CPC)/environmental protection diesel (FPCC) are the most common products. The lead content of the unleaded gasoline are below 0.013 g L^{-1} . More recently, in the unleaded gasoline era, the lead isotopic variations of gasolines inherited from their crude oil sources and subsequent processing

make it possible to fingerprint different manufacturers' products. In order to gain insight into lead pollution of gasoline leaks in Taiwan, the most essential steps is to establish the lead isotope analytical method suitable for the gasoline sold in Taiwan, and thus the preliminary, reliable database can be constructed. Only when the acquired isotopic data for gasoline of different brands are presented, the candidate contamination sources can be identified and environmental liability at contaminated sites can be unraveled with the help of this state-of-art technology.

The lead concentrations in gasoline ranged from 5 ng g^{-1} to 50 ng g^{-1} . There is significant difference between two brands of gas products on its lead isotopic ratio, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($p < 0.001$). To estimate the lead isotope ratios of overall vehicle exhaust based on sales ratio and gas stations number, the recalculated lead isotope ratios, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, are 2.4269 and 0.8710, respectively. It's very similar to that of aerosols in Taipei area, 2.4270 and 0.8720, respectively. Represent that the lead in Taipei area aerosols mainly from local gasoline combustion.

計畫成果摘要 (詳細版)

計畫名稱：臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用

主管機關：行政院環境保護署

執行單位：臺灣大學生物環境系統工程學系

計畫主持人：張尊國

計畫期程：民國 100 年 11 月 26 日起至 101 年 11 月 25 日

計畫經費：新台幣壹佰貳拾萬元整

摘要

「環境鑑識 (Environmental forensics)」定義為以系統性及科學性評估物理、化學以及歷史信息等層面，目的為要針對污染物來源及排放至環境中之時序，展現具有科學效力之法律認定。

鉛 (lead, Pb) 原子序為 82，原子量為 207.2 u，廣泛用於建築、鉛蓄電池、彈藥、度量衡、合金冶煉等。流行病學研究顯示鉛會對人類神經系統造成危害，目前國際癌症組織將無機鉛化合物列為疑似人類致癌物。

鉛具有四種穩定性同位素，包含：分別衰變自²³⁸U、²³⁵U、²³²Th的放射性成因穩定性鉛同位素²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb與非放射性成因之²⁰⁴Pb。將過長時期的研究和發展，穩定性鉛同位素已於地質科學領域之中完善建構，近年來也開始廣受環境科學應用。環境污染鑑識領域遭遇到的難題在於：單單就污染物質鉛濃度與熱區 (hotspot) 的資訊，僅能協助瞭解污染規模並無法明確指向污染來源，而鉛同位素特徵作為環境化學指紋將能協助克服之。國際間穩定性鉛同位素於含鉛油品污染鑑定已行之有年，目的是為釐清油品環境污染事件的責任歸屬。

西元 1940 至 1980 年代，含鉛汽油的大量使用，導致全球性大規模的環境污染。1970 開始提倡與落實禁止使用含鉛汽油添加劑。由於各地鉛礦具有相異之鉛同位素特徵，因此，透過對汽油烷基鉛添加劑的鉛同位素瞭解，不僅能夠關鍵性地鑑識汽油來源，更可辨識汽油燃燒後對環境所造成的影響。1980 年後，汽油含鉛量大幅下降，今日無鉛汽油中所帶有的 ppb 等級鉛，係來自原油產地與精煉過程中之微量添加。國際經驗亦告訴我們，由汽油的鉛同位素也可窺視當地之經濟狀況，亦即，對鉛礦資源的仰賴度與掌握度。

由於設置高解析度儀器的昂貴成本與精細實驗技術的困難，在穩定性鉛同位素鑑定議題上臺灣起步落後。本團隊於參與環保署委託「營運中含鉛製程事業之土壤污染潛勢調查計畫」執行期間，已建立農地土壤與水稻植株之穩定性鉛同位素分析技術，並成功鑑別土壤之污染源。結合離子交換樹脂分離純化與運用多頻道感應耦合電漿質譜儀，建立了高精度度分析技術，且與國際各知名實驗室測量結果一致，有信心將此研究案順利推行並得到顯著結果。

臺灣地區自 1983 起開始將含鉛汽油之使用轉換至無鉛汽油，並於 2000 年起停止含鉛汽油之供應，主要油品供應商為中油公司與台塑石化公司，現售無鉛汽油中含鉛量低於 0.013 g L^{-1} 。為協助釐清臺灣地區加油站或自用儲油系統是否有漏油污染發生與增加污染來源鑑識之可行性，首要之務為建構一套適用於油品之穩定性鉛同位素分析技術。唯有瞭解並掌握臺灣市售 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油與柴油的鉛同位素組成特徵，方能夠為環境鑑識之研究與應用發展與油品洩漏鑑識帶來新曙光。

研究結果發現，臺灣油品之鉛濃度為 5 ng g^{-1} 至 50 ng g^{-1} 之間。各鉛同位素比值利用 T 檢定 (T-test) 分析數據得知，在不考慮油品類別之情況下，中油公司及台塑公司兩種廠牌市售各油品的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 鉛同位素特徵具鑑別度 ($p < 0.001$)。以油類銷售比例及廠牌市佔率加權，估算整體油品各鉛同位素比值， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分別為 2.4269、0.8710，與臺北地區氣膠之鉛同位素比值特徵 2.4270、0.8720 極為相似，顯示臺北地區氣膠中鉛來源受地域性之油品影響。

Abstract

“Environmental forensics” is defined as the systematic and scientific evaluation of physical, chemical and historical information for the purpose of developing defensible scientific and legal conclusions regarding the source or age of a contaminant release into the environment.

Lead is a transitional element with symbol Pb (Latin: *plumbum*). Lead has the atomic number 82, the standard atomic mass is 207.2 u. Metallic lead does occur in nature. Lead compounds exist naturally in the earth's crust, rocks and soil. Today, lead is used widely in many aspects, such as building construction, lead-acid batteries,

bullets and shot, weights, and is part of solder, pewter, and fusible alloys. Unfortunately, lead poisoning has been actually linked to the fall of the Roman Empire. Several lines of evidence demonstrate that both the central and peripheral nervous systems are principal targets for lead toxicity. The International Agency for Research on Cancer considered the overall evidence for the carcinogenicity of lead to human to be inadequate.

Lead has four stable isotopes: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb . The last three are radiogenic isotopes and are produced by the radioactive decay of ^{238}U , ^{235}U , and ^{232}Th , respectively (^{204}Pb is non-radiogenic). Investigative studies of lead isotope compositions are well-established in geochemistry and geochronology and are increasingly used in environmental science. Knowing only the total concentrations and chemical/mineralogy position of lead is not sufficient for a precise evaluation of contamination sources. Lead isotopes have thus been introduced as “fingerprints” of environmental pollution. Each source of lead can have distinct or sometimes overlapping isotopic ratio ranges. Lead isotopic analyses proved to be a very efficient tool for tracing the sources of local and global lead pollution. Furthermore, stable lead isotope fingerprints of gasoline have been carried out to identify/determine sources of lead contamination in developed countries for a couple years.

The former use of leaded gasoline had represented one of the main sources of global lead pollution in the period between the 1940s and the 1980s. Lead pollution has become a cause of major concern since the early 1970s, which led to the banning of lead additives in gasoline in the western world since the mid-1970s. The knowledge about the origin of gasoline, i.e. about the origin and age of lead ore used for alkyl-lead antiknock additives is vital for a precise identification of lead originating from leaded gasoline combustion. The isotopic composition of lead ores used thus reflects the composition of leaded gasoline. With the efforts to legislation that limits concentrations of lead in gasoline and the increased market penetration of unleaded gasoline, lead levels in gasolines have dropped significantly since the early 1980s; current part-per-billion levels are attributable to natural crude oil sources plus any minute amount of lead added during the refining process. The isotopic composition of gasoline

was to some extent dependent on economical factors, such as the availability and price of lead ores and has evolved due to the different lead ores used.

Due to the expensive set-up cost of the instruments and the high technology, there is no investigation or research on the lead isotope fingerprints in Taiwan before 2008. According to our former experiences from the project, “Soil pollution investing nearby the active factories with lead-containing processes,” authorized by Environmental Protection Administration (EPA), applying stable lead isotope ratios analysis to trace the possible sources of lead contamination in farmland soil is available. Moreover, we have built-up and improved the chemistry and instrumental methodology to approach a reliable procedure for subnanogram-quantity determination of lead isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb) on multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS, Thermo Electron NEPTUNE), equipped with a high efficiency desolvation nebulization system, Cetac ARIDUS, housed at the Department of Geosciences, National Taiwan University.

Chinese Petroleum Corporation, Taiwan (CPC) and Formosa Petrochemical Corporation (FPCC) are the major source of gasoline sold in Taiwan. Taiwanese government policy on phasing lead out of gasoline started from 1983; unleaded gasoline accounted for 100 percent of total local sales in 2000. The cord blood lead level was significantly decreased, with the averages of 7.48 ± 2.25 , 3.28 ± 1.52 , 2.35 ± 1.12 and 1.39 ± 0.06 $\mu\text{g/dL}$ obtained from the surveys conducted in 1985-1987, 1990-1992, 2001-2002 and 2004-2005, respectively. Nowadays, 92 unleaded gasoline, 95 unleaded gasoline, 98 unleaded gasoline, and super diesel (CPC)/environmental protection diesel (FPCC) are the most common products. The lead content of the unleaded gasoline are below 0.013 g L^{-1} . More recently, in the unleaded gasoline era, the lead isotopic variations of gasolines inherited from their crude oil sources and subsequent processing make it possible to fingerprint different manufacturers' products. In order to gain insight into lead pollution of gasoline leaks in Taiwan, the most essential steps is to establish the lead isotope analytical method suitable for the gasoline sold in Taiwan, and thus the preliminary, reliable database can be constructed. Only when the acquired isotopic data for gasoline of different brands are presented, the candidate contamination sources can

be identified and environmental liability at contaminated sites can be unraveled with the help of this state-of-art technology.

The lead concentrations in gasoline ranged from 5 ng g^{-1} to 50 ng g^{-1} . There is significant difference between two brands of gas products on its lead isotopic ratio, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($p < 0.001$). To estimate the lead isotope ratios of overall vehicle exhaust based on sales ratio and gas stations number, the recalculated lead isotope ratios, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, are 2.4269 and 0.8710, respectively. It's very similar to that of aerosols in Taipei area, 2.4270 and 0.8720, respectively. Represent that the lead in Taipei area aerosols mainly from local gasoline combustion.

前言

「環境鑑識」定義為以系統性及科學性評估物理、化學以及歷史信息等層面，目的為要針對污染物來源及排放至環境中之時序，展現具有科學效力之法律認定。西元 1980 年代為釐清、確認地下水油品污染行為責任而發展，試圖解答：是誰造成污染？污染何時發生？污染如何發生（意外洩漏或例行經營操作釋出）？污染程度與範圍？鑑識結果是否有效並足以作為環境訴訟證據？民眾暴露於污染的危害程度？是否能為整治復育成本有效分配提出建議…等問題。

油品是由碳氫化合物所組成的複雜有機化合物，油污染事件發生後，除了緊急應變、整治與復育，對污染油品進行鑑識分析亦為重要一環，而化學指紋、生物指標、多環芳香硫雜環化合物特性、穩定性同位素均為漏油污染源鑑定之廣用手段。臺灣現有兩千五百餘家加油站，油品洩漏污染事件亦時有耳聞。含鉛汽油雖已被禁止使用，但現售之無鉛汽油並非全然無鉛，仍含有 10 ppb 到 300 ppb 不等之鉛濃度，且足以為高精密鉛同位素鑑定技術應用。透過穩定性鉛同位素，將有助於鑑別環境鉛污染端成分與其貢獻量。本研究將打破無鉛汽油不含鉛的迷思，針對市售無鉛汽油與超級柴油，檢測其穩定性鉛同位素特徵，並將之延伸至環境鑑識應用，期盼日後能為油品污染、儲油系統漏油污染源鑑定與責任歸屬提供新契機與利基。

研究方法與過程

本計畫包含 3 部分：

(一) 國內外文獻彙整

1. 環境鑑識案例回顧
2. 油品穩定性鉛同位素特徵資訊
3. 油品穩定性鉛同位素鑑定技術
4. 油品穩定性鉛同位素特徵於環境鑑識之應用
5. 臺灣穩定性鉛同位素鑑定研究之學術發表彙整

(二) 油品穩定性鉛同位素鑑定技術建立

1. 油品儲存容器材質對實驗數據品質之影響
2. 樣品保存時效
3. 化學分析過程之干擾避免與困難克服
4. 儀器分析之參數設定
5. 實驗數據品質管程序檢核

(三) 環境鑑識應用研析探討

1. 釐清不同油品類別之鉛同位素特徵異同
2. 檢討不同市售廠牌之油品鉛同位素特徵差異
3. 研析油品鉛同位素特徵於環境鑑識應用適宜性

主要發現與結論

綜觀國際穩定性鉛同位素於環境鑑識研究可以肯定：只要配合得宜，穩定性鉛同位素能作為環境污染鑑識之利器，尤其是應用於具明顯污染源（如：鉛礦區或冶煉廠）之處。

透過繁複的萃取程序及消化方式，在高等級無塵環境中操作超微量分析技術，仍可以將所謂「無鉛汽油」中之微量鉛（300 ppb 以下）進行提取。因此後續在環境中鉛污染事件中，更能夠清楚且明確將污染狀況及影響情形，還原真相並釐清相關責任歸屬。

油品為複雜之有機化合物，欲得高精度之穩定性鉛同位素鑑定結果實屬不易。經由團隊過去所累積之研究背景及分析技術，並參考國際學術期刊有關消化方法，將過去鉛消化方式進行升溫改良及酸化試劑調整，已能有效將油品中微量濃度鉛進行萃取，同時以標準品進行確認，皆達到品管要求之水準。

為確保在實驗消化操作過程中，樣品本身受到其他變因之干擾，分別進行容

器材質及儲存時間測試。結果顯示屬於惰性材質之鐵氟龍容器未有溶出鉛之干擾，同時在不同的時間存放下，亦並未發現鉛有逸散之情形。

與國際學術研究期刊進行比對，無論數據資料之精密度及準確度、品保品管之完整性與合理性，皆已達到其標準及範圍，未來亦可提供國內有關於同位素分析之參考依據。

研究結果發現，臺灣油品之鉛濃度為 5 ng g^{-1} 至 50 ng g^{-1} 之間。各鉛同位素比值利用T檢定 (T-test) 分析數據得知，中油公司及台塑公司兩種廠牌市售各油品類別間之鉛同位素比值特徵皆無顯著差異。另在不考慮油品類別之情況下，兩廠牌的鉛同位素特徵具鑑別度。以油類銷售比例及廠牌市佔率加權，估算整體油品各鉛同位素比值， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分別為 2.4269、0.8710，與臺北地區氣膠之鉛同位素比值特徵 2.4270、0.8720 極為相似，顯示臺北地區氣膠中鉛來源受地域性之油品影響。

第一章、計畫緣起與目的

1.1 計畫由來

「環境鑑識 (environmental forensics)」定義為以系統性及科學性評估物理、化學以及歷史信息等層面，目的為要針對污染物來源及排放至環境中之時序，展現具之科學效力之法律認定 (Morrison & Murphy, 2005)。西元 1980 年代為釐清、確認地下水油污染行為責任而發展，試圖解答：是誰造成污染？污染何時發生？污染如何發生（意外洩漏或例行經營操作釋出）？污染程度與範圍？鑑識結果是否有效並足以作為環境訴訟證據？民眾暴露於污染的危害程度？是否能為整治復育成本有效分配提出建議…等問題 (Murphy & Morrison, 2007)。換句話說，環境鑑識為一跨領域學門，結合化學指紋鑑定技術、環境化學、地球科學、環境中物質傳輸及擴散模型等綜合性工具，實務應用上亦搭配歷史資料或官方記載之各項數據作靈活的運用，達到污染源確認之目的，並作為環境訴訟之強而有力的科學依據 (Stout et al., 1998)。

油品是由碳氫化合物所組成的複雜有機化合物，油污染事件發生後，除了緊急應變、整治與復育，對污染油品進行鑑識分析亦為重要一環，而化學指紋 (chemical fingerprinting)、生物指標 (biomarker)、多環芳香硫雜環化合物特性 (polycyclic aromatic sulfur heterocycles, PASH)、穩定性同位素 (stable isotope ratios) 均為漏油污染源鑑定 (oil spill identification) 之廣用手段 (Wang & Stout, 2007; Wang et al., 1999)。就臺灣的情況而言，經濟部能源局於 2012 年 2 月統計資料顯示，國內共計 2598 間加油站，主要油品供應商為臺灣中油股份有限公司 (以下簡稱中油公司) 與台塑石化股份有限公司 (以下簡稱台塑公司)。臺灣將原本使用之含鉛汽油 (亦稱作高級汽油) 自 1990 年代起開始轉換為無鉛汽油，並於 2000 年起停止含鉛汽油之供應 (行政院環境保護署，2012)。根據統計，自西元 1955 年 6 月至西元 1997 年 7 月，汽油含鉛量已從 0.84 g L^{-1} 降至 0.026 g L^{-1} ，至西元 2000 年 1 月全面禁止使用含鉛汽油後，汽油中含鉛量更降至 0.013 g L^{-1} 以下 (連，2008)。

若僅測量鉛濃度雖能夠提供鉛富集之可能性之訊息，但鉛來源卻往往不夠明確且模糊不清 (Keinonen, 1990; Monna et al., 1997)。透過穩定性鉛同位素 (stable lead isotops)，將有助於鑑別環境鉛污染端成分 (end member) 與其貢獻量。環境

中不同的鉛同位素比值可以作為不同鉛源的辨識指標，因此國際間利用穩定性鉛同位素針對油品污染鑑定已行之有年。含鉛汽油雖已被禁止使用，但現售之無鉛汽油（unleaded gasoline）並非全然無鉛，仍含有 10 ppb 到 300 ppb 不等之鉛濃度，且足以為高精密鉛同位素鑑定技術（high-precision lead isotope ratio analyses）應用（Hurst et al., 2001）。Hurst 等人（1996）研究發現，原油經過提煉過程，無鉛汽油仍會保有原油（crude oil）的鉛同位素特徵。鉛同位素特徵鑑定除了結合詳盡之汽油添加劑的年表紀錄，並有助於釐清含鉛油品洩漏對環境污染之始末，同時也因無鉛汽油中仍會含有源自開採處之自然背景鉛，以及部分製程中所添加的微量鉛，亦可進行無鉛汽油的廠牌鑑定（Hurst et al., 1996）。

臺灣過去受限於精密儀器之昂貴成本以及實驗技術建立尚未成熟，因此將穩定性鉛同位素鑑定技術實際於環境議題應用上實屬落後。研究團隊自 2007 年起，在台大地質科學系已建立受國際肯定之高精準度鈾-釷定年技術之基礎下，開始建立並發展了一套包含離子交換樹脂分離純化及運用多頻道感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS）進行高精度鉛同位素組成量測的分析方法。新的離子交換樹脂分離方法可從各種樣本中萃取出 90% 以上的鉛，化學空白值僅 10 pg - 20 pg。利用乾式進樣系統（Aridus）與高效率銳角錐提高多頻道感應耦合電漿質譜儀的靈敏度並使用鉍同位素（ ^{203}Tl , ^{205}Tl ）校正質量分化效應，使用 8 個法拉第杯同時接收鉛、鉍、汞同位素進行質量分化校正與干擾修正。在樣本量僅有 2 ng - 10 ng 的條件下，仍可達成同位素比例測量精準度 0.01 % - 0.03 % (2σ) 的高精度分析。本技術之優勢在於低樣本量的高精度分析能力，可在樣本鉛含量有限的情況下得到高精度同位素比值，並適用於不同環境樣本。目前此分析技術於土壤、灌溉水等環境介質與植體有良好的研究結果，同時成功應用於關渡平原農地污染來源示蹤鑑定。期能透過本研究增加臺灣地區穩定性鉛同位素特徵資料庫，成為後續研究之基礎。

1.2 構想及目的

臺灣地區自 1990 年代起開始將含鉛汽油（亦稱作高級汽油）之使用轉換至無鉛汽油，並於 2000 年起停止含鉛汽油之供應（環保署，2011）。經濟部能源局 2011 年 9 月統計資料顯示，國內共設置有 2618 家汽車加油站，主要油品供應商為臺灣中油股份有限公司（CPC，以下簡稱中油公司）與台塑石化股份有限公司（FPCC，以下簡稱台塑公司）。自 1955 年 6 月至 1997 年 7 月，汽油含鉛量已從 0.84 g L^{-1}

降至 0.026 g L^{-1} ，至 2000 年 1 月全面禁止使用含鉛汽油，汽油中含鉛量更降至 0.013 g L^{-1} 以下（連，2008）。為釐清加油站或自用儲油系統漏油污染以及油品環境污染事件，國際間穩定性鉛同位素於含鉛油品污染鑑定已行之有年，反觀臺灣，過去受限於設置高解析度儀器的昂貴成本與精細實驗技術的困難，在此一議題上實屬落後。儘管含鉛汽油已被禁用，現售之無鉛汽油（unleaded gasoline）並非真的全然無鉛，而是帶有數十至數百 ppb 的等級（Chen et al., 2005；Hurst et al., 2001a），儘管經過精鍊過程，無鉛汽油仍會保有原油（crude oil）的鉛同位素特徵（Hurst et al., 1996）。

本團隊於參與行政院環境保護署（以下簡稱環保署）委託「營運中含鉛製程事業之土壤污染潛勢調查計畫」執行期間，已建立臺灣地區農地土壤與水稻植株之穩定性鉛同位素分析技術。實驗流程的化學空白鉛污染低於 20 pg ，針對奈克級（ $2 \text{ ng} - 10 \text{ ng}$ ）NIST SRM 981 標準品進行為期一年的儀器測量得知， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 長期再現性為 $\pm 0.02 \%$ （ 2σ ），與國際各知名實驗室測量結果一致。期透過本計畫之執行，建構適用於臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術。

依經濟部能源局 2011 年 9 月統計資料，國內共設置有 2618 家汽車加油站，以臺南市 252 家加油站為全台之冠，汽油油品供應以中油公司為大宗，台塑公司次之。以臺北市為例，目前有 76 家加油站，其中銷售油品品牌 75 % 為中油公司，25 % 銷售台塑公司產品（經濟部能源局，2012）。卸油口及卸油管線、油槽、輸油管線、泵島（亦作加油島）是加油站常見發生油品洩漏的環節。環保署自 91 年起迄今調查國道 27 座加油站，發現有 7 站土壤或地下水受污染，其土壤中總石油碳氫化合物（TPH）超過管制值（ 1000 mg kg^{-1} ）。除了加油站，各客運總站之自用儲油系統亦是油品洩漏污染可能發生之處。除了建立一套適用於油品之穩定性鉛同位素鑑定技術外，本研究亦將採集中油公司、台塑公司之市售油品，包含 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油，以及超級柴油，進行穩定性鉛同位素鑑定。期盼日後能為油品污染、儲油系統漏油污染源鑑定與責任歸屬提供新契機與利基。

1.3 計畫期程

本計畫預定工作時程如表 1.3-1 所示，執行期限為一年，工作項目共計 8 項，分屬國內外文獻彙整、油品穩定性鉛同位素鑑定技術建立、環境鑑識應用研析探討等 3 大工作標的。

表 1.3-1 計畫預定工作進度

工作項目	100 年		101 年										
	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
工作範疇界定	※												
1.回顧臺灣環境鑑識科學發展歷程與案例	■	■											
2.回顧文獻之油品穩定性鉛同位素分析方法	■	■	■	■									
3.測試並建立油品穩定性鉛同位素分析方法			■	■	■	■	■						
4.加油站污染場址資料蒐集及評析				■	■	■	■	■	■				
5.臺灣油品鉛同位素特徵鑑定							■	■	■	■			
6.臺灣油品鉛同位素特徵綜合研析									■	■	■	■	
7.期中報告撰寫						■	■	■	■				
8.期末報告撰寫與修正											■	■	■
工作進度估計百分比 (累 積 數)	3 %	8 %	16 %	25 %	35 %	40 %	50 %	60 %	70 %	75 %	80 %	95 %	100 %
預定查核點	期中：		1.初步完成穩定性鉛同位素之環境鑑識文獻回顧。 2.初步完成分析技術之建立、克服實驗過程所遭遇之困難。 3.初步完成臺灣油品污染案例場址資料蒐集。 4.於 101 年 5 月 24 日提交期中書面報告一式十五份。										
	期末：		1.完成穩定性鉛同位素之環境鑑識學相關文獻彙整。 2.完成油品之穩定性鉛同位素分析技術建立。 3.完成臺灣地區市售不同廠牌汽、柴油之穩定性鉛同位素資料庫。 4.完成穩定性鉛同位素鑑定於臺灣油污事件、環境污染議題之應用可行性與適宜性評估。 5.於 101 年 10 月 25 日提出期末報告書。										

1.4 經費

本計畫經費如表 1.4-1 所示，油品穩定性鉛同位素鑑定技術為高精度實驗，新建實驗方法之風險高因而必須投注費用亦高。

表 1.4-1 計畫經費表

計畫經費	金額	備註
人事費用	481,500	計畫主持人、協同主持人、研究員、兼任助理、臨時工
消耗性器材藥品費用	480,000	
其他研究有關費用	238,500	
合計	1,200,000	

第二章、研究方法與過程

2.1 研究範疇

研究範疇與流程如圖 2.1-1 所示：

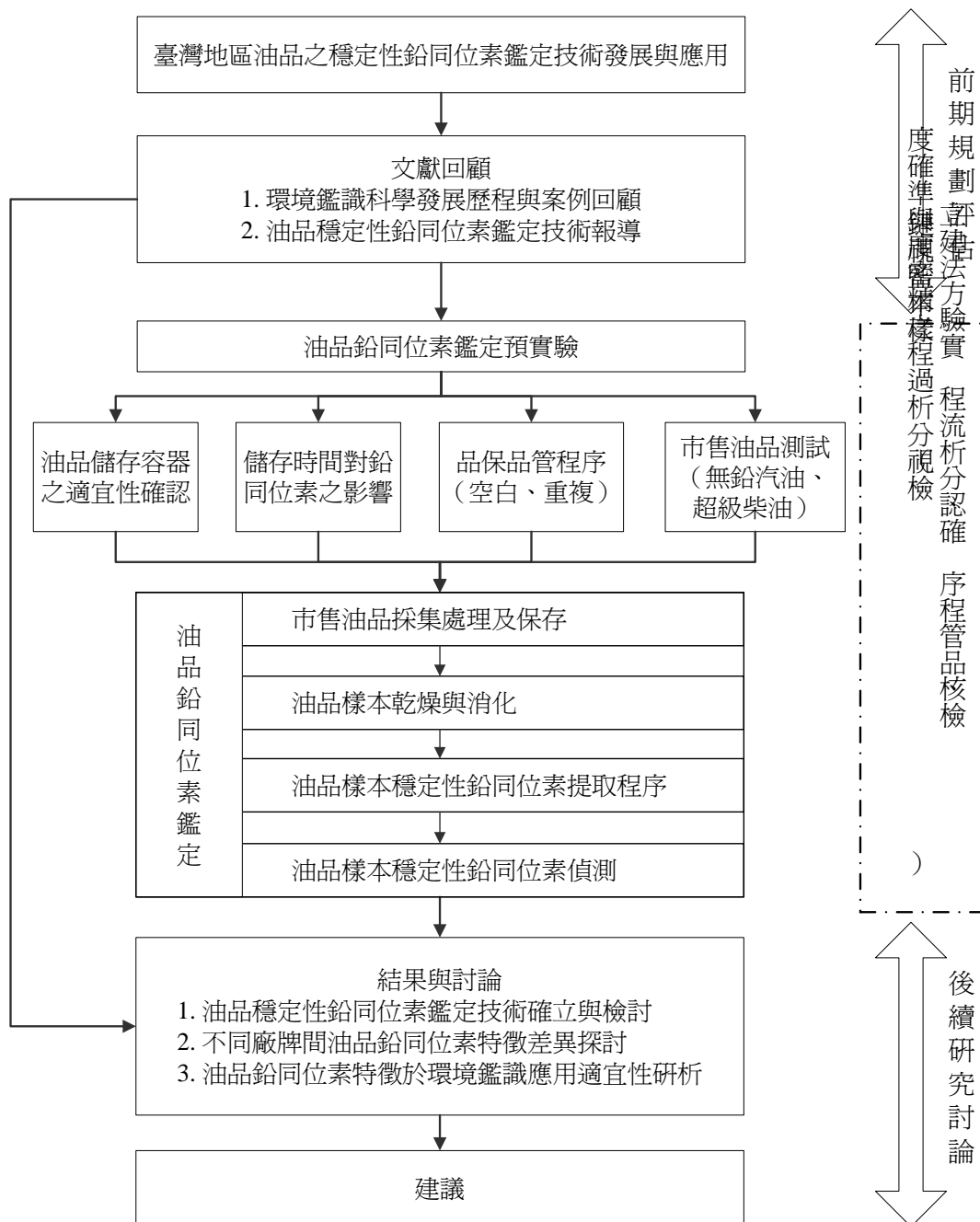


圖 2.1-1 研究範疇與流程

2.2 研究材料

依臺灣經濟部能源局於 2012 年 3 月統計資料顯示，國內共設置有 2598 家汽車加油站，主要油品供應商為臺灣中油股份有限公司（Chinese Petroleum Corporation, CPC，以下簡稱中油公司）與台塑石化股份有限公司（Formosa Petrochemical Corporation, FPCC，以下簡稱台塑公司）。臺灣原油供給情況以進口為大宗，2009 年的統計顯示國內自產原油為 16 千公秉（ 10^3 KL），而進口則高達 54800 千公秉。原油進口國以沙烏地阿拉伯的 117342 千桶（ 10^3 bbl）佔總數之 35 % 為最多，其次為科威特 69324 千桶。若按照部門進行石油產品之消費比例統計，其中國內工業部門使用量最大（48 %），第二多為運輸部門（29 %），車用汽油消費量佔所有油品別的 17%。以上資訊皆為中油公司於 2009 年油品燃料類規範報告書中發佈之內容。

世界各國油品皆有其特定之分級方式。目前臺灣市售汽油依研究法辛烷值（research octane number, RON）分成 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及超級柴油四種，高級含鉛汽油已於 2000 年 1 月 1 日元旦起停產停售。油品數字之主要區別在於辛烷值不同，辛烷值為決定汽油抗爆震性的重要指標，而引擎的壓縮比則決定需要使用多少辛烷值的汽油。若某一汽油在引擎中所產生之爆震程度，與 98 % 異辛烷及 2 % 正庚烷之混合油的爆震程度相同，即稱此汽油之辛烷值為 98 號。另外中國車用汽油按馬達法辛烷值（motor octane number, MON）分級，區分為 70、75、80 及 85 四種牌號。美國汽油等級則是依 RON 與 MON 之平均值區分為高級汽油、中級汽油及普通汽油。

汽油含鉛量之變化為自 1955 年 6 月 0.84 g L^{-1} 至 1982 年降為 0.56 g L^{-1} ，直到 1989 年鉛含量只剩 0.12 g L^{-1} ，接著 1997 年 7 月時再降為 0.026 g L^{-1} 逐年遞減，此時期無鉛汽油的普及率達 88%（中油公司，2007）。至 2000 年 1 月起環境保護署下令臺灣全面禁止使用含鉛汽油，汽油中含鉛量更降至 0.013 g L^{-1} 以下（環保署，2012）。另外 Hsu 等（2005）也指出臺灣於 1993 年正式引進無鉛汽油後，自 1991 年到 2002 年臺北市大氣鉛含量從 500 ng m^{-3} 降至 34 ng m^{-3} 。由此可見，汽油中之含鉛添加物為環境鉛量提高的主要來源之一（Duzgoren-Aydin, 2008）。

本計畫鎖定以臺灣地區市售油品為研究材料，包含中油公司、台塑公司販售之 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油，以及超級柴油。兩供應商為有效辨

識並管理各類油品，於各油品內添加不同油溶性色素造成油品呈色差異，實體照片如下圖 2.1-2 所示。

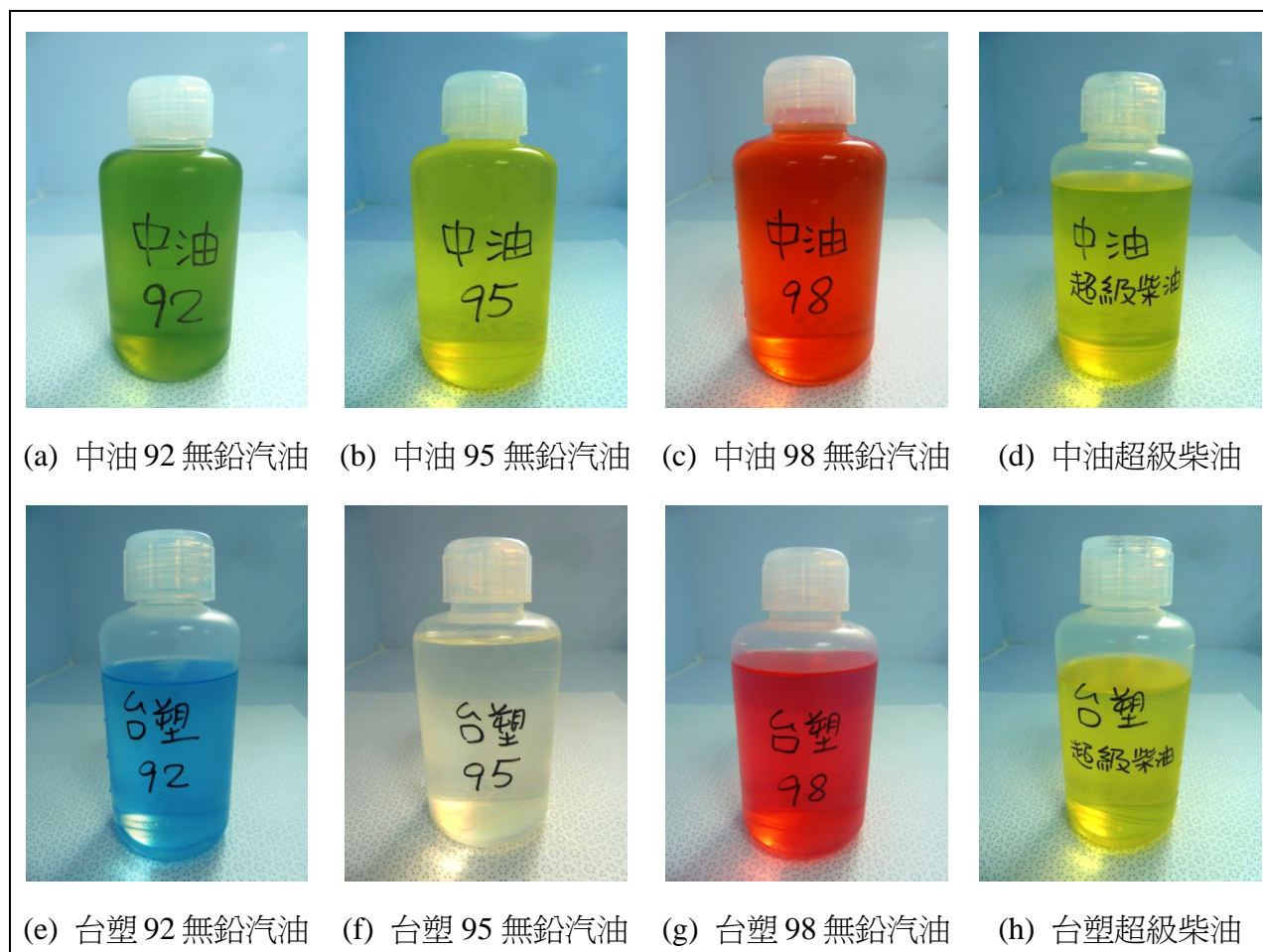


圖 2.1-2 中油公司及台塑公司市售油品

2.3 實驗設計

本計畫欲建立臺灣油品鉛同位素特徵鑑定技術，首先有三個待釐清問題：1. 油品存放器皿之適宜性、2. 油品存放天數是否影響鉛同位素組成、3. 分析方法如何改良以解決樣本特性與滿足檢測要求。為此，選擇中油公司龍安站，於 100 年 12 月 7 日採集 95 無鉛汽油進行預實驗分析，並安排於 101 年 1 月 27 日以多頻道感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS, Thermo Electron Neptune）進行穩定性鉛同位素 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 偵測。

以預實驗所建立之油品處理方法，測定臺灣兩主要供油廠商之市售油品中所含之鉛濃度及鉛同位素比值，是為主實驗（表 2.3-1）。選擇中油公司萬隆站及台塑公司福華站，於 101 年 3 月 2 日採集 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及超級柴油進行研究分析，並於 101 年 4 月 14 日以多頻道感應耦合電漿質譜儀進行穩定性鉛同位素比值偵測，另以磁場式感應耦合電漿質譜儀（Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometer, ICP-SF-MS, Thermo-Fisher, Element 2）於 101 年 5 月 2 日進行油品鉛濃度測定。

鐵氟龍（polytetrafluoroethene, PTFE）為惰性材質，是本研究首選器皿材質。為完成實驗控制與對照，考量油品運送過程之干擾，預實驗統一以 2 L 鐵氟龍瓶盛裝購買之油品，待送回實驗室內方分裝至 250 mL 低密度聚乙烯（polyethylene, PE）瓶（三重複）與 250 mL 鐵氟龍瓶，進行容器試驗。同時，設計各於第 0 天（即購油日）、第 1 天（購油日隔日）、第 5 天、第 30 天 4 個時段別，由儲存瓶秤取酌量分析樣本至 7 mL 鐵氟龍消化瓶進行消化，共計樣本數為 16 組（表 2.3-2）。

表 2.3-1 實驗規劃

實驗性質	廠商	油品樣本種類	採集日期	油品來源
預實驗	中油公司	95 無鉛汽油	100 年 12 月 7 日	龍安站 （北市大安區和平東路 2 段 2 號）
主實驗	中油公司	92 無鉛汽油 95 無鉛汽油 98 無鉛汽油 超級柴油	101 年 3 月 2 日	萬隆站 （北市文山區興隆路 1 段 13 號）
主實驗	台塑公司	92 無鉛汽油 95 無鉛汽油 98 無鉛汽油 超級柴油	101 年 3 月 2 日	福華站 （北市文山區興隆路 2 段 244 巷 1 號）

表 2.3-2 油品鉛同位素預實驗編號說明

試驗編號	試驗說明	試驗編號	試驗說明
1	第 0 天，PE 瓶 1	9	第 5 天，PE 瓶 1
2	第 0 天，PE 瓶 2	10	第 5 天，PE 瓶 2
3	第 0 天，PE 瓶 3	11	第 5 天，PE 瓶 3
4	第 0 天，TFL 瓶	12	第 5 天，TFL 瓶
5	第 1 天，PE 瓶 1	13	第 30 天，PE 瓶 1
6	第 1 天，PE 瓶 2	14	第 30 天，PE 瓶 2
7	第 1 天，PE 瓶 3	15	第 30 天，PE 瓶 3
8	第 1 天，TFL 瓶	16	第 30 天，TFL 瓶

2.4 實驗方法

2.4.1 樣本採集與保存

採樣過程中為減少環境中落塵等其他物質可能對油類品質之影響，以拭鏡紙（kimwipes）擦拭油槍管口及其周圍，並以經過酸洗程序的鐵氟龍材質容器，上蓋密封後攜回進行後續處理。實驗室油品保存以鐵氟龍材質容器或聚乙烯材質容器盛裝，分析子樣則倒入 7 mL 鐵氟龍消化瓶等待消化程序。

2.4.2 樣本消化

為避免干擾，本研究所有與鉛同位素相關之化學實驗，於臺灣大學地質科學系高精度質譜儀與環境變化實驗室（High-precision Mass Spectrometry and Environment Change Laboratory, HISPEC）之 Class-10,000 地球化學無塵室、Class-100 無塵工作臺進行，並使用超純酸等級藥品與經王水熱清洗之鐵氟龍材質器皿。實驗方法修改自羅（2008）、張等（2010）、Chou 等（2011）、Monna 等（1997），取酌量消化樣本，參考 Gale（1996）使用 Eichrom 100-150-mesh Sr-Spec resin 進行鉛同位素提取，該樹脂之主要官能基為 1 M 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6（如圖 2.4-1 所示），配合儀器最佳偵測範圍，以及考量最小化學操作過程之干擾，化學消化程序設計在目標樣本鉛量為 10 ng - 100 ng，消化液將保存於不會釋放化

學物質之鐵氟龍器皿，待儀器分析時再經稀釋處理。擬定之實驗流程如下：

1. 秤取少量（2 g - 3 g）汽油樣品於經酸洗之鐵氟龍瓶，低溫（30 °C）蒸乾。
2. 以硝酸加熱溶解殘渣，反覆至得澄清液體，或再導入過氧化氫、王水等試劑。
3. 加熱澄清液，使樣品溶於 1N 硝酸，冷卻後待經交換樹脂提取鉛同位素。
4. 填入 200 μ L 鋇樹脂（Eichrom）於樹脂交換管柱。
5. 分別以 1N 溴酸、8N 鹽酸沖洗，以確保移除樹脂交換系統內之微量鉛干擾。
6. 以純水清洗樹脂交換系統。
7. 以 1N 硝酸流經樹脂交換系統做為環境調節控制。
8. 於樹脂交換系統內倒入樣品，進行鉛提取。
9. 使 1N 硝酸流經樹脂交換系統，以去除鈣與其他元素干擾。
10. 使 2N 鹽酸流經樹脂交換系統，以去除鋇元素干擾。
11. 以 8N 鹽酸蒐集純化後樹脂交換系統內抓取之樣品鉛元素。
12. 加入雙氧水，加熱至得乾物。
13. 加入 14N 硝酸，加熱至得乾物（重複本步驟至少 3 次以確保為硝酸型態且無有機物殘留）。
14. 使之溶於上機液（含微量氫氟酸之 1 % 硝酸），等待上機偵測。

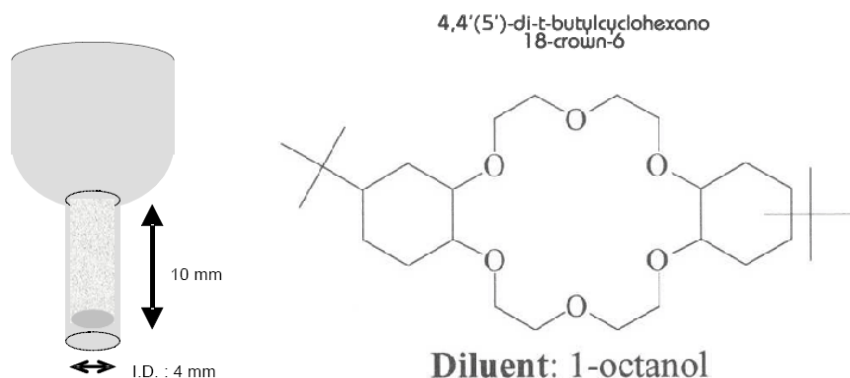


圖 2.4-1 樹脂交換系統與鋇樹脂的官能基（羅，2008；<http://www.eichrom.com>）

2.4.3 儀器分析

以多頻道感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS, Thermo Electron Neptune）進行穩定性鉛同位素²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb偵測，其主要架構有：1.乾式進樣系統（Cetac Adrius）和霧化器（ESI-20）、2.離子源、3. 由取樣錐（sampler cone）和消

減錐（skimmer cone）組成之接口介面、4.質量分析器、5.掛載二次電子倍增器（secondary electron multiplier, SEM）與 8 個法拉第杯（Faraday cup）之偵測器，共 5 個部份（圖 2.4-2）。於儀器偵測時添加酌量之鉍標準溶液於待測消化液中，使用鉍同位素（ ^{203}Tl , ^{205}Tl ）經指數方程來校正質量分化效應，MC-ICP-MS 本身配備有 8 個法拉第杯，能同時接收鉛、鉍、汞同位素，有利於質量分化校正與干擾修正，進而提升檢驗數值之可信度。由鉛同位素國際標準品（NIST SRM 981）經儀器長期再現性校正，其重複分析之訊號準度 $\pm 0.02\%$ （ 2σ ）。

表 2.4-1 多頻道感應耦合電漿質譜儀設定參數

參數項目	設定
RF power (W)	1050 - 1200
Cooling Ar flow (L min^{-1})	16
Auxiliary Ar flow (L min^{-1})	0.9 - 1.15
Nebulizer Ar flow (L min^{-1})	0.7 - 0.9
Cones (X-Skimmer and Sampler)	Ni
Fore Vacuum (mbar)	2.31 E-4
High Vacuum (mbar)	1.0 - 1.3 E-7
Ion Getter (mbar)	0.9 - 1.0 E-8
Introduction System	Aridus
Spray Chamber temperature	110 °C
Desolvator temperature	160 °C
Uptake rate ($\mu\text{L min}^{-1}$)	60
[Pb]	5 - 50 ppb
Acquisition time (min)	7 - 10
Solution consumption per run	0.3 - 0.5 mL
Intensity of Pb ion beam (per ppb Pb)	4 E-12 A
Sensitivity	1 - 1.5 %

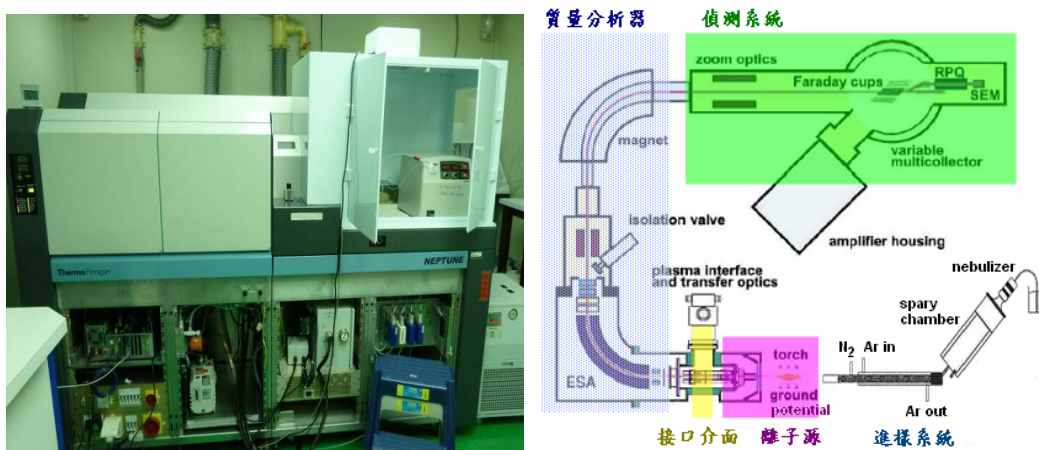


圖 2.4-2 多頻道感應耦合電漿質譜儀

2.5 統計分析

綜觀各式統計檢定方法，其中T檢定 (T-test) 即在於檢驗兩組之間是否有差異，若超過兩組，則必須使用ANOVA進行分析。因此，T檢定僅適用於自變項只有兩類的變項情形，與本研究之目的相符，因此選定使用T檢定進行數據分析。自變項設定為類別變數 (categorical variable)，依變項設定為等距 (interval scale) 時使用。若為連續變數，亦可設一標準，多少以上為佳，以下為差，以此來產生類別變數。本研究中之虛無假設 (H_0) 為中油公司 (CPC) 與台塑公司 (FPCC) 油品之穩定性鉛同位素比值特徵無差異；對立假設 (H_1) 則是兩廠牌之油品穩定性鉛同位素比值特徵具差異。

$$\text{即: } \begin{cases} H_0: X_{CPC} = X_{FPCC} \\ H_1: X_{CPC} \neq X_{FPCC} \end{cases} \quad (1)$$

其中， X_{CPC} 為中油公司油品鉛同位素特徵， X_{FPCC} 為台塑公司油品鉛同位素特徵。

T 檢定公式如下：

$$\text{自由度: } d.f. = N_1 + N_2 - 2 \quad (2)$$

$$\text{匯總變異數: } S_p^2 = \frac{(N_1 - 1)S_1^2 + (N_2 - 1)S_2^2}{N_1 + N_2 - 2} \quad (3)$$

$$\text{T 檢定值: } t = \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{\sqrt{\frac{S_p^2}{N_1} + \frac{S_p^2}{N_2}}} \quad (4)$$

各自由度下 T 值對照表如下表 2.5-1 所列。

表 2.5-1T 值對照表

單尾檢定		0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
雙尾檢定		0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.002	0.0010
自由 度	1	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	637
	2	1.886	2.92	4.303	6.965	9.925	22.33	31.6
	3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.21	12.92
	4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.61
	5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
	6	1.44	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
	7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408

第三章、主要發現與結論

3.1 穩定性鉛同位素之環境鑑識文獻回顧暨彙整

3.1.1 穩定性鉛同位素基本介紹

鉛 (Pb) 原子序為 82，原子量為 207.2 amu，晶體結構呈面心立方晶格體，具有氧化帶電價數分別為+2、+4。就其物理性質而言，鉛本色呈藍灰色，當溫度在 20℃ 以下時，密度為 11,340 kg/m³，熔點為 327.46 °C，沸點為 1749 °C，硬度為 1.5，屬於軟性且具高度延展性之金屬。鉛約佔地殼含量的 2×10⁻³ %，全球土壤平均鉛濃度為 25 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007)。自然界中高純度的鉛極為少見，現今主要是與其他重金屬如：鋅 (Zn)、銀 (Ag) 和銅 (Cu) 等一起冶煉和提取 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001)。世界上鉛礦之最主要來源為方鉛礦 (PbS)，含鉛量達 86.6%，其它常見的含鉛礦物還有白鉛礦 (PbCO₃) 和鉛礬 (PbSO₄) 等。

環境中的鉛來源主要是從地表上人類工業活動及汽機車內燃機所使用的鉛經由燃燒排放至大氣所造成。另外，金屬冶煉及工廠精煉過程、煤及石油等化石燃料燃燒、焚化爐燃燒廢棄物之廢氣排放、其他都市及工業活動等等，亦是造成環境鉛量提高之因素 (Sturges and Barrie, 1987; Settle and Patterson, 1991; 連, 2008)。鉛對人體之危害是具累積性的，當人類暴露於含鉛環境時，因其不同攝取程度而有慢性與急性中毒症狀之分，除少部分能經由排泄系統排出人體外，其餘被吸收後大多在血液中循環，並可能以穩定的不溶性磷酸鉛 (lead phosphate, Pb²⁺PbO₄²⁻) 型態存留於肝、脾、腎、肺、骨骼及腦細胞中，同時也隨之影響並破壞人體的造血系統、神經系統、消化系統及循環系統等等。對幼童（六歲以下）而言，當血液含鉛量達 10 µg dL⁻¹至 20 µg dL⁻¹時，將造成聽力損害與智力下降等症狀；而血液含鉛量達 100 µg dL⁻¹時，則對腎臟、末梢神經及腦部產生病變，若含鉛量超過 100 µg dL⁻¹時，將對人體產生昏睡、抽蓄甚至死亡等嚴重危害。美國環保署 (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA) 將鉛評價為「可能使人體致癌」的有毒元素 (Alexander, 1975; Centers for Disease Control, 1991; Watt et al., 1993; Pocock et al., 1994; Oliver, 1997; 徐與林, 2006)。

鉛同位素：²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb並稱為穩定性鉛同位素 (stable lead isotopes)，其天然相對豐度比分別佔 1.4%、24.1%、22.1%、52.4%。其中，²⁰⁴Pb

非經由放射性元素衰變而成的核素，具有穩定不變的天然豐度量；而 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 等放射性成因同位素（radiogenic isotopes）則分別由 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 等放射性元素衰變而成，半衰期各別為 4.47×10^9 年、 7.04×10^8 年和 1.4×10^{10} 年（Doe et al., 1974）。此外，尚有放射性同位素（radioactive isotopes）：半衰期（half-lives）為 22 年的 ^{210}Pb 、半衰期為 10 小時的 ^{212}Pb ，以及半衰期 26.8 分鐘的 ^{214}Pb （Komárek et al., 2008）。

穩定性鉛同位素研究議題包羅萬象，諸如岩漿演化發展過程、大氣傳輸路徑、海洋循環與水文演化、環境污染示蹤：工業污染對生物體的影響、空氣污染源示蹤、含鉛汽油使用對全球海洋的影響、冶煉廠對周界農地的影響、考古學研究：重建青銅器時代金屬貿易流向。此外，研究材料則有：火成岩、火山灰、岩芯、冰芯、土壤、湖泊底泥、燃煤、鉛礦、大氣懸浮顆粒、海水、河水、溫泉水、珊瑚、地衣、樹木（年輪）、農作物（蔬菜、稻米等）、牙齒、骨骼、糞便、顏料、汽油、污泥、焚化爐灰渣等。

3.1.2 環境鑑識應用案例

儘管測量鉛濃度能夠提供鉛富集之可能性之訊息，但鉛來源往往是模糊不清的（Keinonen, 1990；Monna et al., 1997）。透過非傳統之穩定性鉛同位素，將有助於鑑別鉛污染端成分與其貢獻量。工業過程中不會發生鉛同位素分化，且工業用鉛同位素變異來自於礦源中的保存。若只經過製程中的混合與平均，含鉛產品中的鉛同位素特徵之顯著差異仍可維持（Keinonen, 1990）。鉛會留滯於土壤中，且同位素比值不受環境變遷而分化（Hurst et al., 1996）。因此，環境中不同的鉛同位素比值可以作為不同鉛源的辨識指標。

Machemer（2007）進行住宅區及汽車電池製造廠附近未擾動土壤的鉛污染來源鑑識，針對鉛蓄電池廠的灰塵，以及其他元素如：銻（Sb）及錫（Sn）等成份佐證，推估結果顯示遠離鉛蓄電池廠 2.4 公里遠的馬路，其土壤含鉛量及特徵可能混合汽車排氣所含有之鉛成分，且住宅區及未攪動土地約 80% 的鉛皆來自附近的電池廠。Fakayode（2002）以富集因子（factors of accumulation）估算奈及利亞首都境內工業區的表土及天竺草（*Panicum maximum*）樣本，結果顯示受到鄰近塗料、油漆與紡織類等含鉛製程工廠之廢污影響，表層土壤之鉛濃度為 426 mg kg^{-1} 、富集因子高達 28.1。以綜合性環境污染暴露指標工具—新生兒臍帶血中重金屬濃度

來看，1985 年至 1987 年與 1990 年至 1992 年臺灣地區新生兒臍帶血中鉛濃度分別為 $7.48 \mu\text{g dL}^{-1}$ 與 $3.28 \mu\text{g dL}^{-1}$ ，2004 年至 2005 年測得 $1.39 \mu\text{g dL}^{-1}$ （劉等，2009），呈現逐年下降之趨勢，反應出環境中鉛暴露量的結構性改善。

利用汽油添加的氧化劑（oxygenates）來斷定汽油的年代為常用之方法（Hurst et al., 1996）。阮等（2011）回顧環境鑑識之發展時曾提及：全球各地不同地區產製的汽油，其碳、氫的同位素比之範圍分別為 8 ‰和 85 ‰，結合以上兩種同位素形成二維指紋，可有效區分不同來源之汽油（O' Sullivan, 2008）。美國許多州於 2000 年開始禁止在汽油中添加甲基第三丁基醚（methyl tertiary butyl ether, MTBE），而第三丁基醇（tertiary butyl alcohol, TBA）是 MTBE 之生物代謝物，若在土壤檢測出 TBA 或 MTBE，則表示汽油品是在 1980 年後被生產製造的（Petrisor, 2006）。Liu（2009）利用三維螢光光譜儀（3D fluorescence spectroscopy）及氣相層析質譜儀（GC-MS）分析 5 種油類（重柴油、柴油、原油、汽油、潤滑油），發現觀察 25 種主要之多環芳香烴（PAH）分布型態是鑑別每一種油類的最好方法。Boehm（2002）認為總有機碳（total organic carbon, TOC）為鑑定碳氫化合物指紋全方位方法中相當重要的工具。Schmidt（2002）指出油類常以風化程度、是否添加鉛及類似 MTBE 添加劑、配方改變等做為污染年代的辨識，但這些方法常遇限制而無法成功應用。

Kaplan（2003）針對有機殘留物（可能為含氯溶劑、油品等）逸散至環境中的時間推估，提出兩種方法。一為同位素碳 14 方法，可推估到五萬年前；另一種為胺基酸外消旋作用速率（the rate of amino acid racemization），可用來推估蛋白質有機物至 10 萬年前。在使用含鉛汽油的年代中（西元 1964~1984 年間），則可經由 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值改變做推斷。Philp（2002）發現石化類污染土壤場址的土壤氣體監測，常出現有高濃度的甲烷。加拿大環境部 Wang（2006）用 GC-MS 定量石油中之生物標記（biomarkers），即存在於石油中非常重要的碳氫化合物群組，相對於石油中的烷烴或芳香族類化合物，生物標記在環境中較不易被分解，且在不同地質條件或年代形成之生物標記物質會有不同的生物標記指紋，也因此可藉由儀器分析化學組成判別油品種類和來源。Pearce（2002）利用多層氣相皮托管（multi-level vapor phase piezometer）作土壤氣體或地下水的長期監測，在加拿大一處曾為加油站的現址執行測試，量測不同深度（0.75、1.5、2.25、3.0 公尺）土壤氣體監測井的總石油濃度（TPH）、氧及二氧化碳濃度。Ghazi（2004）利用雷射剝離（laser ablation）串聯 ICP-MS 測定鉛濃度，配合鉛同位素（ ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb ）

及汞同位素測定 (^{202}Pb 、 ^{204}Pb) 做為干擾校正，可針對多種繪圖晶片中的放射性鉛來源做出推論 (阮等, 2011)。

利用穩定性鉛同位素作為土壤中鉛源之示踪劑，辨別鉛污染來源是屬於天然來源（經由風化基岩之背景鉛）或是人為活動貢獻。一般來說，未受污染之土壤鉛源為岩石母質風化而使其鉛同位素組成較具放射性成因，以 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 為例，該比值會落在 18.5 至 19.5 之間 (Komárek et al., 2008)。Monna 等 (1997) 以穩定性鉛同位素特徵進行英、法兩國之環境鑑識，結果發現，法國大氣中有 3 個主要鉛源：汽油、工業廢氣、自然背景，而英國氣膠則為汽油、自然背景 2 種端成分混合而成。無獨有偶，由穩定性鉛同位素特徵也可窺知，以色列大氣的鉛來源除本地，亦包含來自土耳其、埃及、東歐的貢獻 (Erel et al., 2002)。氣膠鉛同位素特徵快速改變的成因：鉛來源、距工業區距離、交通密度、盛行風向、降雨強度，以及其他因素。來自撒哈拉沙漠的塵土，其所含鉛會影響歐洲氣膠鉛同位素特徵 (Doucet & Carignan, 2001)。只要配合得宜，穩定性鉛同位素可作為環境污染鑑識之利器，尤其是應用於具明顯污染源（如：鉛礦區或冶煉廠）之處。

3.1.3 國際油品鉛同位素特徵

西元 1923 年起，四乙基鉛 (tetraethyl lead, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ，簡稱 TEL) 等含鉛之烷基化合物被添加於汽油中，以提高辛烷值，降低汽車內燃機之不正常震爆現象 (Hurst et al., 2001a)。統計至 1970 年止，約 90 % 的都市環境鉛來自於含鉛汽油燃燒後沉降所生成。1970 年至 1980 年間，人為鉛量排出源則以含鉛汽油之使用與工、礦業發展為主。有鑒於鉛之人體健康與環境危害，自 1970 年起，在美國、加拿大和歐洲等已發展國家引領下，國際間持續推動禁用汽油烷基鉛添加劑、含鉛汽油的限用法規與鉛製品回收再利用等減鉛政策。1996 年，國際間將近 80 % 市售汽油為無鉛汽油，以歐盟為例，1997 年汽油鉛添加量為 0.15 g L^{-1} 或更少，低於 1980 年代的 0.4 g L^{-1} 以及 1965 年至 1975 年的 0.65 g L^{-1} (Monna et al., 1997；OECD, 1999；Needleman, 2004；UNEP, 1999)。

汽油中添加之鉛化物會反應其鉛之礦源的同位素特徵，亦即鉛礦提供了鮮明的同位素特徵予添加劑以及汽油。結合詳盡之汽油添加劑的年表紀錄，鉛同位素特徵鑑定有助於釐清含鉛油品洩漏對環境污染之始末，同時也因為無鉛汽油中仍會有源自開採處之自然背景鉛，以及部分製程中所添加的微量鉛，亦可進行無鉛

汽油的廠牌鑑定 (Hurst et al., 1996)。Associated Octel 與 Octel Co.是英國與法國最主要汽油抗爆劑四乙基鉛、四甲基鉛 (tetramethyl lead) 的供應商 (Monna et al., 1997)，芬蘭汽油來源為 Neste Oy (Keinonen, 1990)。依據英國汽油添加劑製造公司 Associated Octel 所提供之資訊，英國、法國汽油中所添加的烷基鉛其鉛礦係源自澳洲、摩洛哥、加拿大與瑞典。製程中有時也會補充北美、南非與俄羅斯的鉛礦 (Monna et al., 1997; Véron et al., 1998)，茲將文獻所載汽油、汽油添加劑之穩定性鉛同位素比值彙整於表 3.1-1。

Ng和Patterson (1982) 調查美國加州洛杉磯都會沿海地區之底泥鉛同位素，其同位素比值變化結果可反應大量開採利用密西西比河谷的時段，是一環境指紋鑑定結果與歷史記載吻合的案例 (Hurst et al., 1996)。1965 年至 1980 年間，英國與法國汽油中鉛同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 有顯著下降，係因澳洲鉛礦的使用量增加 (Monna et al., 1997)。Chiaradia和Cupelin (2000) 以日內瓦為研究區，發現汽油、廢棄物焚化爐是當地主要大氣含鉛的來源，再來才是燃煤影響。結合鉛同位素比值與鉛濃度能有效鑑別上海大氣鉛來源特徵，1995 年後快速工業化，工業製程中燃煤取代含鉛汽油成為上海空氣污染主因 (Chen et al., 2005)。

Hurst 等 (1996) 指出：隨著汽油添加劑的演進與無鉛汽油的使用，汽油中鉛含量自 1980 年代早期起，有明顯下降，而目前存於無鉛汽油中 ppb 等級的鉛係來自於天然原油來源以及煉油過程中微量的鉛添加。Monna 等 (1997) 也提醒：現代都會區的大氣懸浮微粒具有較汽油本身更具放射性的鉛同位素特徵，因此，過去文獻使用大氣懸浮微粒代表汽油將存在有不確定性。由於無法排除其他貢獻源，使用非直接的樣品採集進行分析時，僅能代表汽油鉛同位素組成的上限值。儘管汽機車燃燒汽油產生之廢氣排放會對空氣品質造成影響，但隨著含鉛汽油的禁用，也使得都會區大氣鉛污染受工業與自然鉛源的影響顯著性提升。維持一定頻率之鉛同位素監測方能提供具有時間變異的資料庫，使鉛污染紀錄能更為全面，也更利於污染的改善與防治。

表 3.1-1 國際間汽油鉛同位素比值彙整

區域	項目	採集年代	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	出處
美國 (聖地牙哥)	含鉛汽油	1964	17.38-18.14	1.115-1.16	0.465-0.4771				Chow & Johnstone, 1965
法國	汽油	1995	16.564-17.068	1.069-1.094		15.499-15.597	36.41-37.09	2.1719-2.1980	Monna et al., 1997
英國	汽油	1994	16.50-16.72	1.059-1.079			36.39-36.65	1.189-2.197	Monna et al., 1997
芬蘭	汽油	1968-1987	16.676-18.33	1.077-1.177					Keinonen, 1990
以色列 (耶路撒冷)	91 汽油	1995		1.094-1.11				2.148-2.158	Erel, et al., 1997
	96 汽油	1995		1.108-1.119				2.142-2.147	
	無鉛汽油	1995		1.108-1.146				2.112-2.142	
	無鉛汽油		18.4-19.5	1.19-1.24					Hurst, 2002
	汽油添加劑		18.21-18.45	1.165-1.179	0.4749-0.4819				Chow, 1970
	Tetraethyl lead	1947	18.69	1.204	0.488				Chow & Johnstone, 1965

3.1.4 油品之穩定性鉛同位素分析方法

Monna 等 (1997) 所發表之汽油鉛同位素分析方法為：取 5 μL 汽油，以 20 $^{\circ}\text{C}$ 緩慢蒸發，將殘渣以氫氟酸、硝酸、鹽酸之混合液中，以 90 $^{\circ}\text{C}$ 經 1 週提取之。前述消化液加熱蒸乾後，加入 200 μL 5 N 溴酸。使用 Bio-Rad AG1-X4 陰離子交換樹脂技術作為鉛同位素分離，其步驟為將樣品以 0.5 N 溴酸導入後，以 1 mL 0.5 N 溴酸沖洗兩次，再以 0.5 mL 6 N 鹽酸脫除鉛，最終以熱游離質譜儀 (TIMS) 偵測之。

3.1.5 臺灣穩定性鉛同位素鑑定研究彙整

有鑑於穩定性鉛同位素鑑定技術發展不易，國內相關著作量有限，特於本節彙整之。

表 3.1-2 臺灣鉛同位素鑑定學術發表彙整

性質	校系	作者	年份	論文題目
SCI 論文	Atmospheric Environment	Hsu, S.C., Liu, S.C., Jeng, W.L., Chou, C.C.K., Hsu, R.T., Huang, Y.T., Chen, Y.W.	2006	Lead isotope ratios in ambient aerosols from Taipei, Taiwan: Identifying long-range transport of airborne Pb from the Yangtze Delta
EI 論文	農業工程學報	張尊國、沈川洲、陳聖堃、羅允杰、鄭百佑、徐貴新、林聖淇	2010	以鉛同位素組成特徵探討臺北關渡平原農地污染來源
研討會論文	土壤污染之調查、整治及復育研討會	陳聖堃、鄭百佑、林聖淇、徐貴新、沈川洲、張尊國	2009	鉛同位素示蹤法鑑識北投農地砷濃度異常之成因
國際研討會論文	AOGS 8th Annual General Meeting	Chou, Y.C., Lo, Y.C., Shen, C.C.	2011	Toward picogram quantities of Pb isotopes determination by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS).
	American Geophysical Union Fall Meeting	Chou, Y.C., Lo, Y.C., Shen, C.C., Chang, C.C.	2011	Monthly-resolved coral skeletal lead isotopic determination in picogram quantities by MC-ICP-MS.

表 3.1-3 臺灣鉛同位素鑑定學位論文彙整

性質	校系	作者	年份	論文題目
博士論文	國立成功大學 地球科學研究所	王博賢	2010	台灣及香港海域珊瑚骨骼季節至百年尺度氣候與環境記錄
	國立成功大學 地球科學研究所	鄭妙靜	2010	利用主要元素、微量元素與鋇鉛同位素探討大氣中水溶性元素組成之傳輸與來源
	國立臺灣大學 生物環境系統工程學研究所	姚佩萱	2012 撰寫中	穩定性鉛同位素分析應用於農地污染來源示蹤
碩士論文	國立臺灣大學 職業醫學與工業衛生研究所	曾琪婷	2000	鉛蓄電池廠鉛粉塵生物攝取率及血中鉛同位素之動物實驗研究
	國立中山大學 海洋地質及化學研究所	許峻嵐	2000	高屏海域沈積物重金屬之分佈與污染史
	國立臺灣大學 地質科學研究所	朱秋紅	2005	龜山島高鎂安山岩之岩漿成因
	國立臺灣大學 地質科學研究所	郭慈穎	2007	南中國海沉積物鋇、釷、鉛、鉛同位素對北呂宋島弧地函交代換質作用之制約
	國立成功大學 地球科學研究所	連明瑜	2008	利用水溶性離子鉛同位素變化探討彭佳嶼大氣懸浮微粒中鉛的來源
	國立臺灣大學 地質科學研究所	羅允杰	2008	多頻道感應耦合電漿質譜儀之高精度奈克級鉛同位素分析及關渡平原案例探討
	國立臺灣大學 生物環境系統工程學研究所	陳聖堃	2008	鉛同位素示蹤法鑑識關渡農地砷、鉛濃度異常之成因
	國立臺灣大學 地質科學研究所	周於蓁	2012	珊瑚骨骼中月解析度鉛同位素測量及其應用
	國立臺灣大學 生物環境系統工程學研究所	張映昉	2012	臺灣地區油品之鉛同位素特徵及其環境鑑識應用

3.2 實驗結果與分析方法檢討

3.2.1 油品盛裝容器材質與保存天數對鉛同位素比值之影響

油品為複雜之有機化合物，欲得高精度之穩定性鉛同位素鑑定結果實屬不易。圖 3.2-1 呈現油品鉛同位素預實驗試驗結果，分別標示 16 組油品樣本各鉛同位素比例之測值與 2 倍標準偏差之測量誤差範圍。經由團隊過去所累積之研究背景及分析技術，並參考國際學術期刊有關消化方法，將過去鉛消化方式進行升溫改良及酸化試劑調整，已能有效將油品中微量濃度鉛進行萃取，同時以標準品進行確認，皆達到品管要求之水準。透過繁複的萃取程序及消化方式，在高等級無塵環境中操作超微量分析技術，仍可由「無鉛汽油」中提取微量鉛。經預實驗發現此分析技術於後續執行時，有以下幾點改進建議：

1. 油品以鐵氟龍瓶存放為佳，無變質與污染干擾。
2. 應於油品添購後 5 天內分樣進行實驗。
3. 油品鉛含量極低，導致實驗干擾影響大，後續實驗應增加消化樣本量至 30 g。配合此項調整，消化瓶將由 7 mL 改為 30 mL，並須分兩次盛裝樣品。
4. 將油品低溫（30 °C）蒸乾，改為分段升溫蒸乾，溫度設定為 50 °C、80 °C、120 °C，各階段將歷時 3 小時到 5 小時不等。
5. 文獻中常以硝酸作為消化程序的主要藥劑，而過氧化氫（ H_2O_2 ）則是對於有機物之去除具顯著效果。處理樣品時，一開始若直接即以硝酸加過氧化氫進行消化效果不佳，原因為過氧化氫遇熱後氧氣會快速溢散，造成汽油樣本噴濺嚴重沾黏於消化瓶壁上造成樣本損失。經測試後，建議於第一次進行熱迴流時不加入過氧化氫，而先以 7 N 硝酸使樣本進入酸環境中，再有後續加酸消化動作。理想順序應為 7 N 硝酸→14 N 硝酸→14 N 硝酸+過氧化氫→王水，進行長時間多次熱迴流為佳。

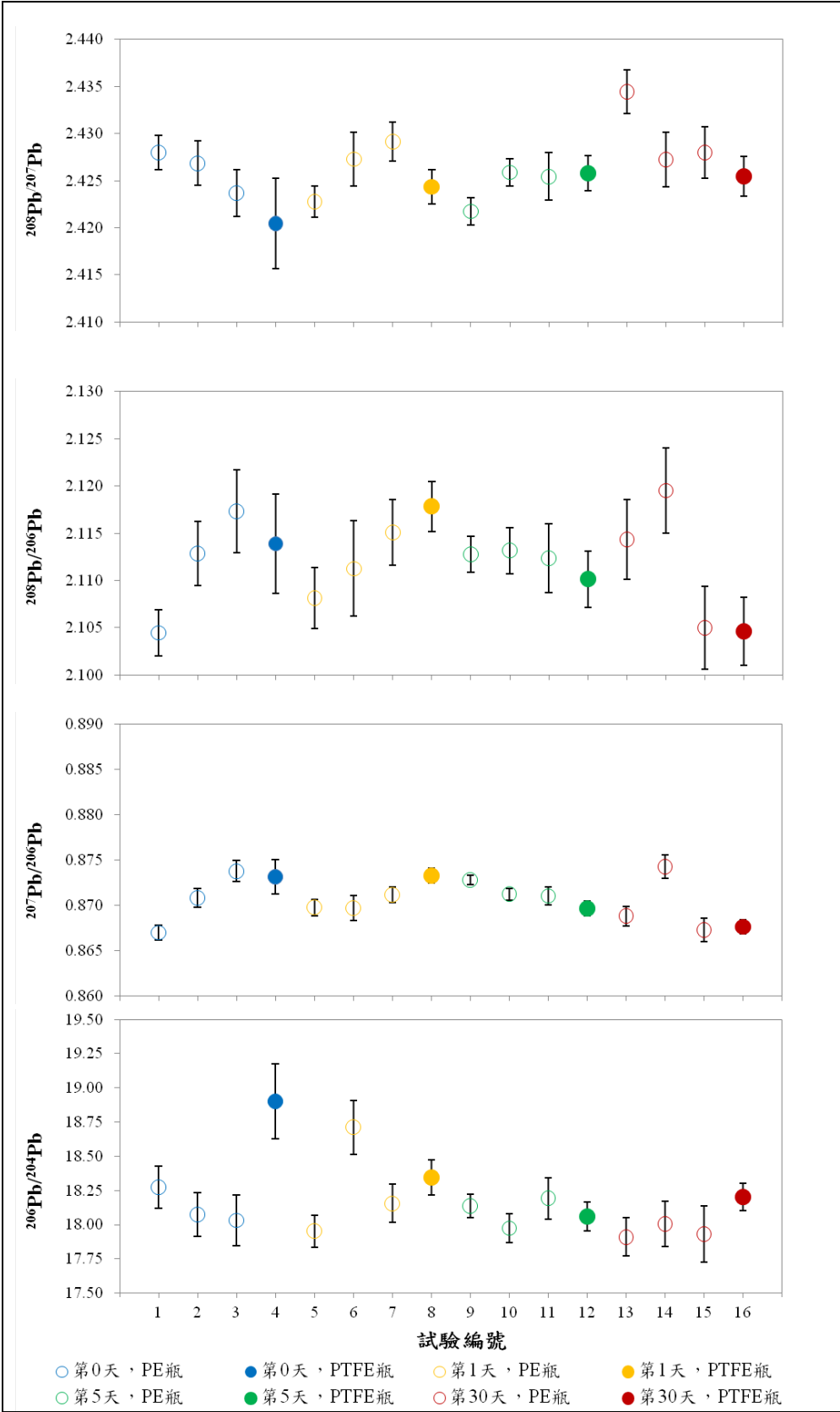


圖 3.2-1 油品鉛同位素預實驗試驗結果

3.2.2 臺灣市售油品鉛濃度

自臺北市大安區之中油加油站及台塑加油站收集的市售 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油以及超級柴油，經前處理乾燥及消化後，利用磁場式感應耦合電漿質譜儀 (ICP-SF-MS) 測得每秒訊號值 (cps)，再經由準確之檢量線 (圖 3.2-2) 換算油品樣本鉛濃度。本研究重點為鉛同位素定性研究，實驗過程中發現超級柴油處理不易，致使中途被迫減低樣本量，濃度資料僅供參考，不建議作過渡引用。倪 (2004) 進行感應耦合電漿質譜儀於汽油樣品中硫及鉛分析之應用，將中油油品樣本添加界面活性劑Triton X-100 並進行微波消化，接著利用動態反應管感應耦合電漿質譜儀 (ICP-DRC-MS) 搭配進樣系統ARIDUS測定其鉛濃度。吳 (2008) 針對中油公司油品樣本利用乳化法處理燃油樣品，並結合電熱式揮發感應耦合電漿質譜儀 (USS-ETV-ICPMS) 分析其中汞及鉛之含量。將本研究所得數值與上述兩篇文獻比較 (表 3.2-1)，結果顯示不同消化程序處理或測量儀器所測得油品鉛濃度差異不明顯，且皆在十億分之一的等級，遠低於產品規範值 (0.013 g L^{-1})，因此即使市售汽油名為「無鉛汽油」，但結果證明仍帶有微量的鉛濃度。

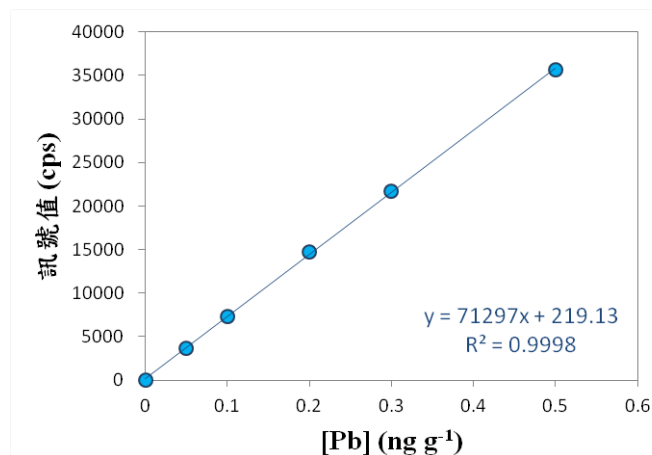


圖 3.2-2 鉛濃度分析檢量線

表 3.2-1 油品鉛濃度

廠牌	92 無鉛汽油	95 無鉛汽油	98 無鉛汽油	超級柴油	出處
中油公司	9.64 ± 3.2^a	17.91 ± 16.9^a	16.40 ± 2.6^a	44.76 ± 75.2^a	本研究
	15^b	23^b	$-^b$	N.D. ^b	倪，2004
	34^b	26.7^b	$-^b$	36.9^b	吳，2008
台塑公司	17.06 ± 3.5^a	14.62 ± 3.9^a	15.87 ± 2.4^a	29.41 ± 22.4^a	本研究

註：^a單位： ng g^{-1} ，mean $\pm 1\text{SD}$ ， $n=3$ ；^b單位： ng mL^{-1} ；-：未檢測；N.D.：低於偵測極限。

3.2.3 油品鉛同位素比值

以本研究建立之實驗方法，可有效處理油品樣本，去除有機物及雜質，得到純度極高且適合多頻道感應耦合電漿質譜儀（MC-IP-MC）測定之樣本，化學流程鉛空白為 103.5 pg。臺灣市售油品之鉛同位素比值如表 3.2-2、表 3.2-3 及圖 3.2-3 所示。儘管本團隊實驗技術精密，可準確研析微鉛含量（2-10 ng Pb）樣本之同位素特徵至 0.02 % 誤差以內，但受限於無鉛汽油、超級柴油本身基質特性干擾，有待精進取樣方法增加數據代表性。

表 3.2-2 中油公司油品鉛同位素比值

油品類別	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
92 無鉛汽油*	2.4215 \pm 0.0024	2.1110 \pm 0.0018	0.8717 \pm 0.0016	17.8636 \pm 0.0231
95 無鉛汽油*	2.4290 \pm 0.0029	2.1100 \pm 0.0051	0.8687 \pm 0.0011	17.9442 \pm 0.0191
98 無鉛汽油*	2.4167 \pm 0.0026	2.1066 \pm 0.0039	0.8717 \pm 0.0025	17.8709 \pm 0.0542
超級柴油*	2.4308 \pm 0.0043	2.1150 \pm 0.0087	0.8701 \pm 0.0049	17.8911 \pm 0.0821

註：* mean \pm 1SD，n=3。

表 3.2-3 台塑公司油品鉛同位素比值

油品類別	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
92 無鉛汽油*	2.4288 \pm 0.0009	2.1204 \pm 0.0004	0.8730 \pm 0.0003	17.8357 \pm 0.0045
95 無鉛汽油*	2.4247 \pm 0.0012	2.1247 \pm 0.0038	0.8762 \pm 0.0018	17.7841 \pm 0.0494
98 無鉛汽油*	2.4278 \pm 0.0009	2.1192 \pm 0.0008	0.8729 \pm 0.0001	17.8474 \pm 0.0078
超級柴油*	2.4328 \pm 0.0029	2.1185 \pm 0.0047	0.8708 \pm 0.0026	17.8942 \pm 0.0487

註：* mean \pm 1SD，n=3。

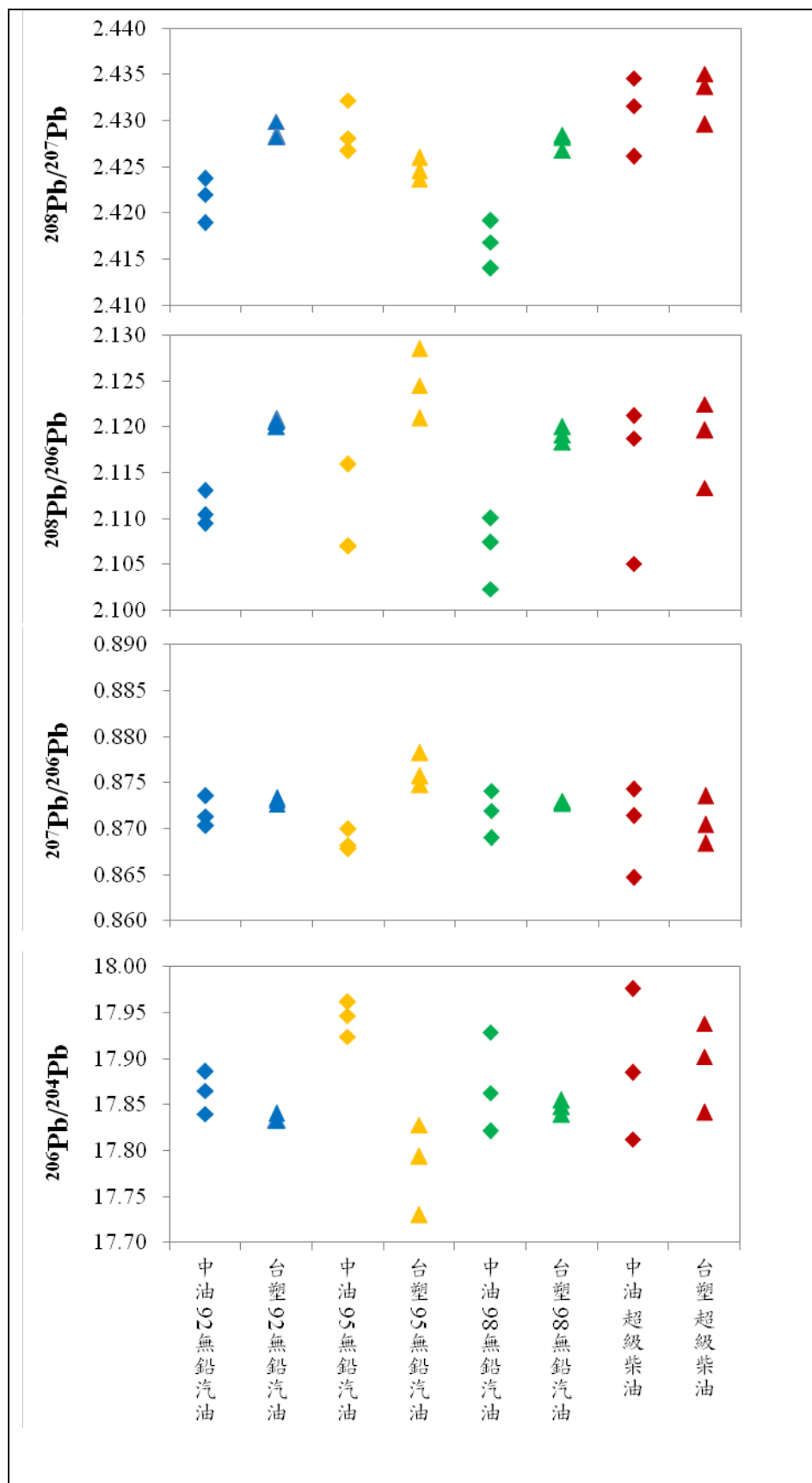


圖 3.2-3 中油及台塑公司市售油品鉛同位素比值

3.3 油品鉛同位素特徵探討

3.3.1 油品鉛濃度與鉛同位素特徵之關聯性比較

國際文獻中常見由同位素特徵與濃度倒數進行探討，本研究將中油公司及台塑公司各 4 種市售油品進行鉛濃度倒數（ $1/[Pb]$ ）與 4 種鉛同位素比值之相關性作圖比較，結果如圖 3.3-1 所見，無法歸納油品鉛濃度與鉛同位素特徵的關係。

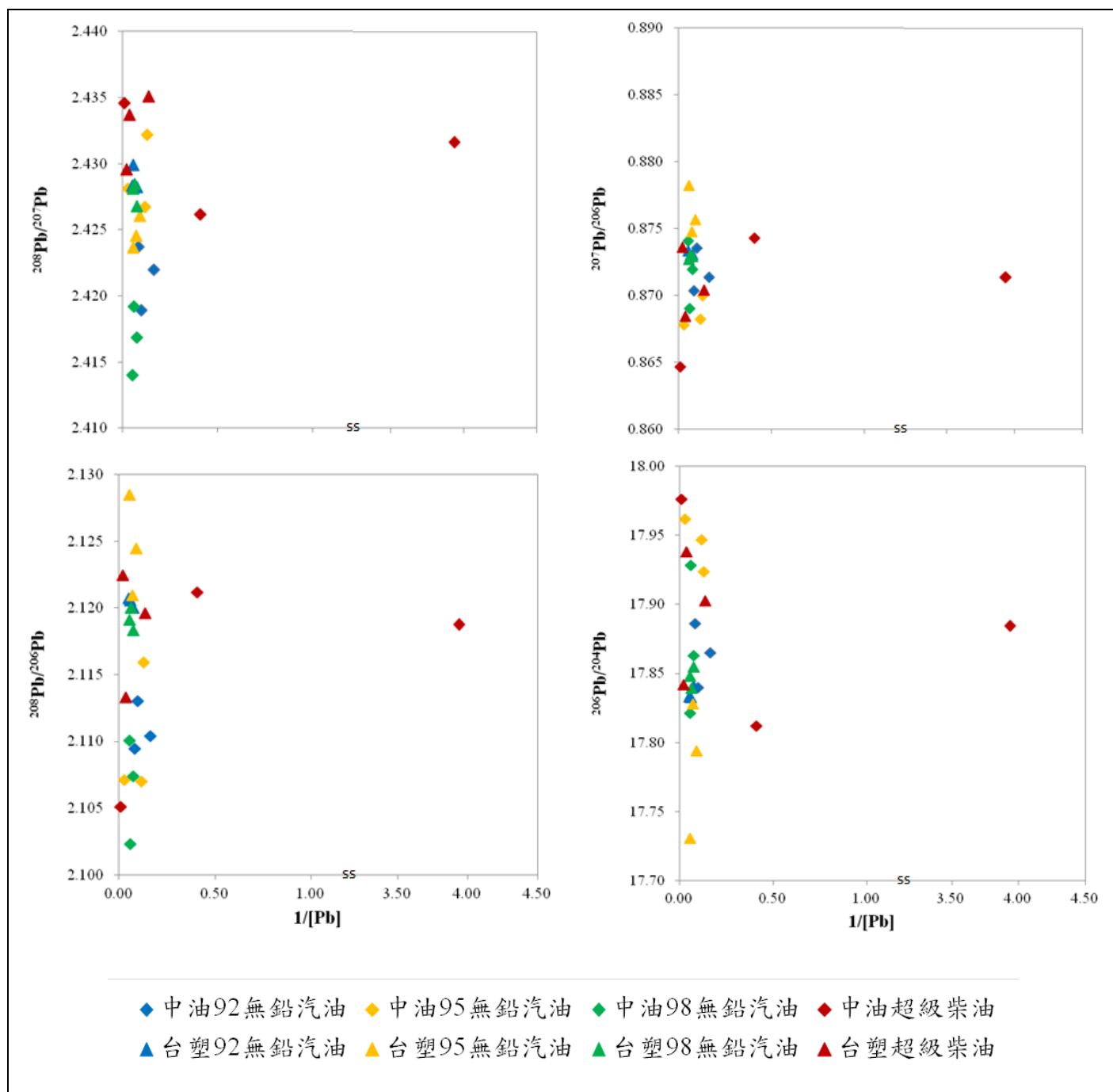


圖 3.3-1 油品鉛濃度倒數與鉛同位素比值相關性作圖

3.3.2 中油公司及台塑公司油品之鉛同位素比值特徵比較

爲了解臺灣主要供油廠商，中油公司（CPC）及台塑公司（FPCC）之各種油品之鉛同位素比值特徵是否有差異，因此，將來自中油公司與台塑公司各 4 種市售油之鉛同位素比值（圖 3.3-2），進行T檢定（T-test）。其中虛無假設（ H_0 ）爲中油公司與台塑公司油品之穩定性鉛同位素比值特徵無差異；對立假設（ H_1 ）則是兩廠牌之油品穩定性鉛同位素比值特徵具顯著差異。結果顯示（表 3.3-1）來自兩廠牌之市售油品，若個別比較 92 無鉛汽油與 98 無鉛汽油之 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值具顯著差異；超級柴油 4 種鉛同位素比值差異較不顯著；而 95 無鉛汽油於 3 種測定之鉛同位素（ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ）皆具顯著差異。但經綜合比較，T檢定結果顯示其同位素比值（ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ）可區分出中油公司及台塑公司兩廠牌之不同，因此利用鉛同位素比值之特徵對於兩廠牌的油品具有一定的鑑別度。

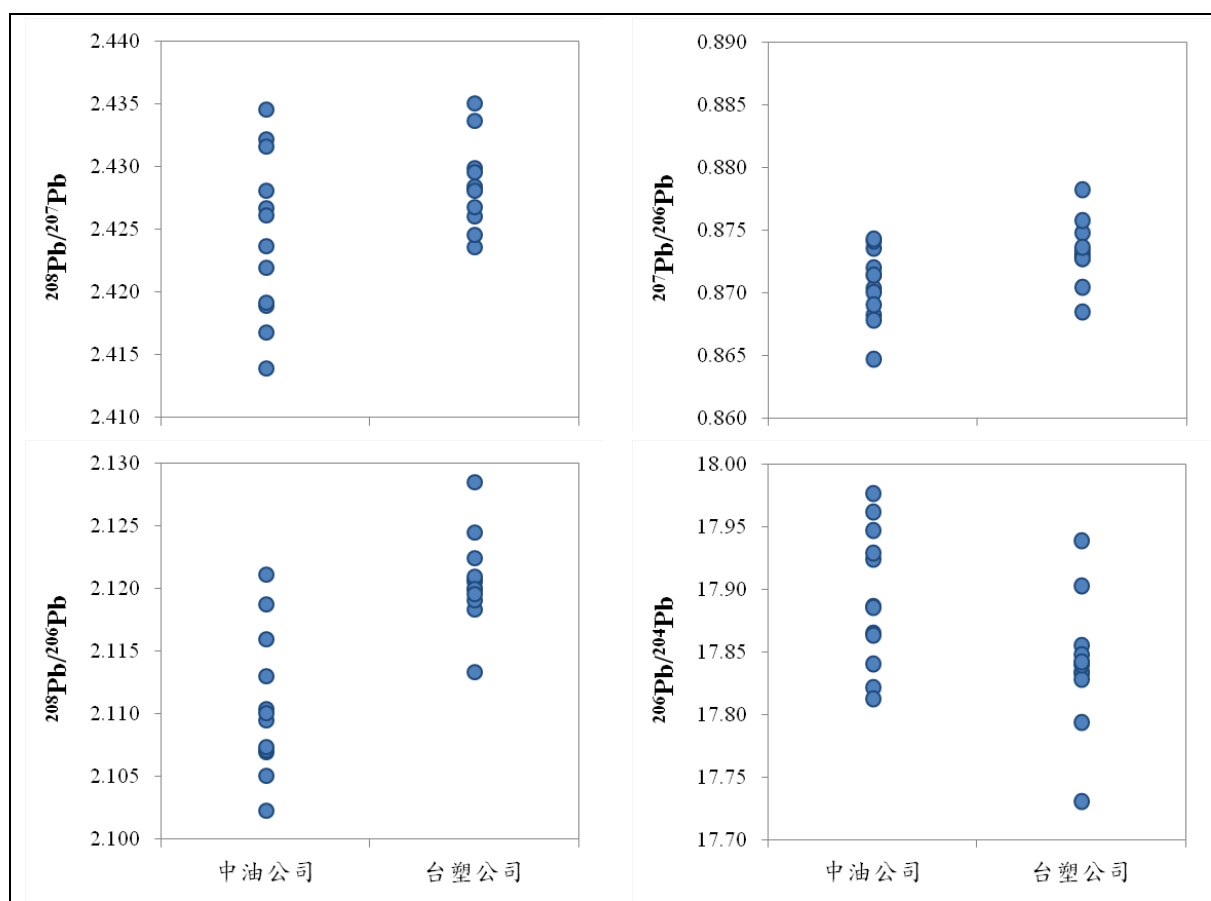


圖 3.3-2 臺灣油品鉛同位素特徵廠牌差異研究

表 3.3-1 兩廠牌油品鉛同位素比值 T 檢定結果

油品類別	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
92 無鉛汽油 ^a	4.859*	8.760**	1.337	2.058
95 無鉛汽油 ^a	2.388	3.973**	6.157**	5.236 *
98 無鉛汽油 ^a	7.016**	5.409 *	0.814	0.741
超級柴油 ^a	0.674	0.608	0.216	1.731
不分類 ^b	1.913	5.195 ***	2.482 *	2.419 *

註：*：P<0.05，**：P<0.01，***：P<0.001。

^a自由度為 4 且信賴區間為 95%（即 α 為 0.05，雙尾檢定）T 值對照值為 2.776。

^b自由度為 22 且信賴區間為 95%（即 α 為 0.05，雙尾檢定）T 值對照值為 2.074。

3.3.3 市售油品間相互之鉛同位素比值特徵比較

欲探討中油公司及台塑公司各油品間有無因添加劑不同或油槽存放是否有污染干擾因而造成差異，因此將來自中油公司（圖 3.3-3）與台塑公司（圖 3.3-4）各 4 種市售油品之鉛同位素比值，進行兩兩相互之 T 檢定（T-test）比較。其中虛無假設（ H_0 ）為各油品兩兩間之穩定性鉛同位素比值特徵無差異；對立假設（ H_1 ）則是各油品兩兩間之穩定性鉛同位素比值特徵具顯著差異。結果顯示（表 3.3-2）來自中油公司之各種市售油品其鉛同位素比值 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 有較顯著之差異，台塑公司之各種市售油品其鉛同位素比值 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 及 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 較具顯著差異，其餘兩兩相比結果皆不顯著。

表 3.3-2 廠牌內鉛同位素比值 T 檢定結果

廠牌	類別	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
中油公司	92 無鉛汽油對 95 無鉛汽油	3.451*	0.320	2.676	4.658**
	92 無鉛汽油對 98 無鉛汽油	2.350	1.774	0.000	0.215
	92 無鉛汽油對超級柴油	3.271*	0.780	0.538	0.558
	95 無鉛汽油對 98 無鉛汽油	5.470**	0.917	1.902	2.209
	95 無鉛汽油對超級柴油	0.601	0.859	0.483	1.091
	98 無鉛汽油對超級柴油	4.860*	1.526	0.504	0.356
台塑公司	92 無鉛汽油對 95 無鉛汽油	4.734**	1.949	3.037	1.802
	92 無鉛汽油對 98 無鉛汽油	1.361	2.324	0.548	2.250
	92 無鉛汽油對超級柴油	2.282*	0.698	1.456	2.072
	95 無鉛汽油對 98 無鉛汽油	3.580*	2.453	3.171	2.192
	95 無鉛汽油對超級柴油	4.470	1.777	2.958	2.749
	98 無鉛汽油對超級柴油	2.852	0.254	1.398	1.644

註：*：P<0.05，**：P<0.01，***：P<0.001。自由度為 4 且信賴區間為 95%（即 α 為 0.05，雙尾檢定）下 T 值對照值為 2.776。

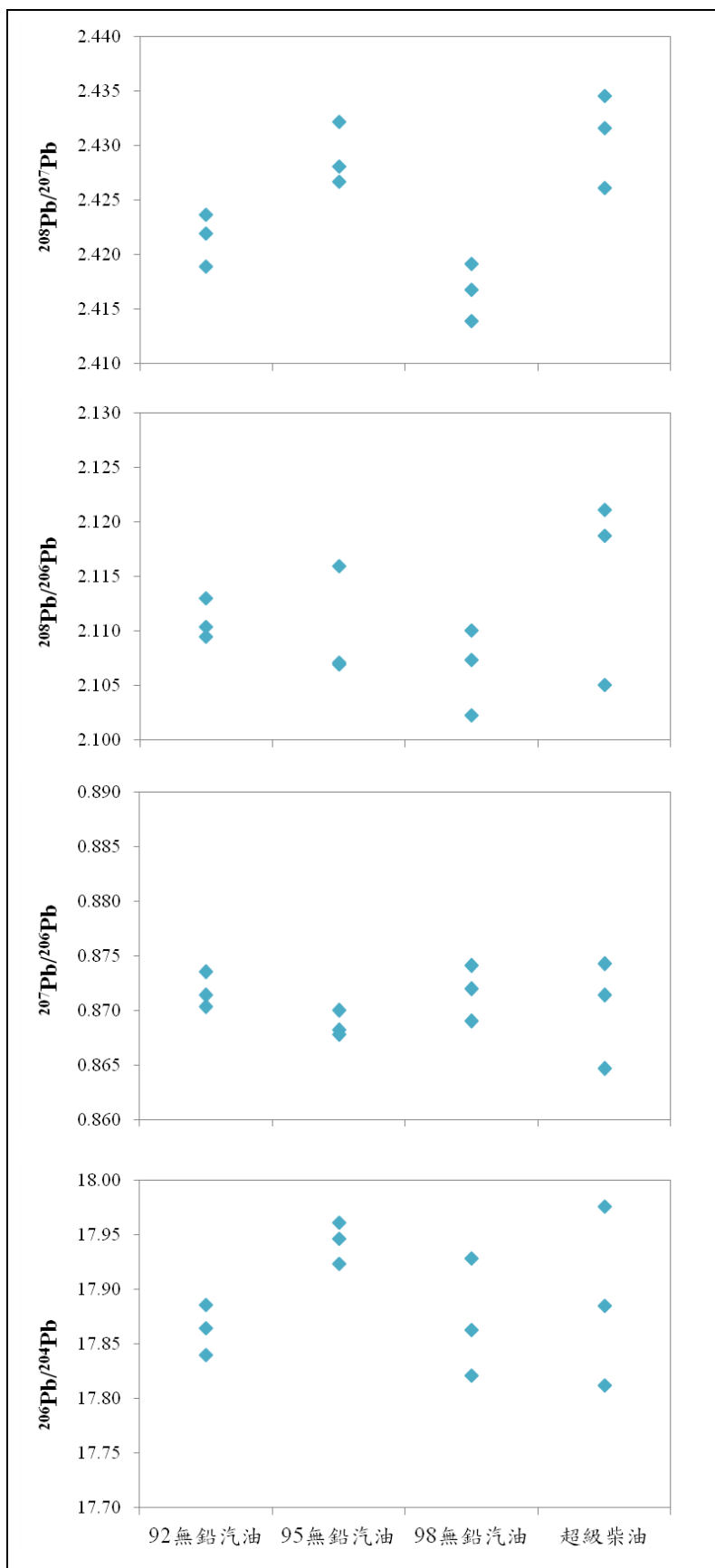


圖 3.3-3 中油公司油品鉛同位素特徵

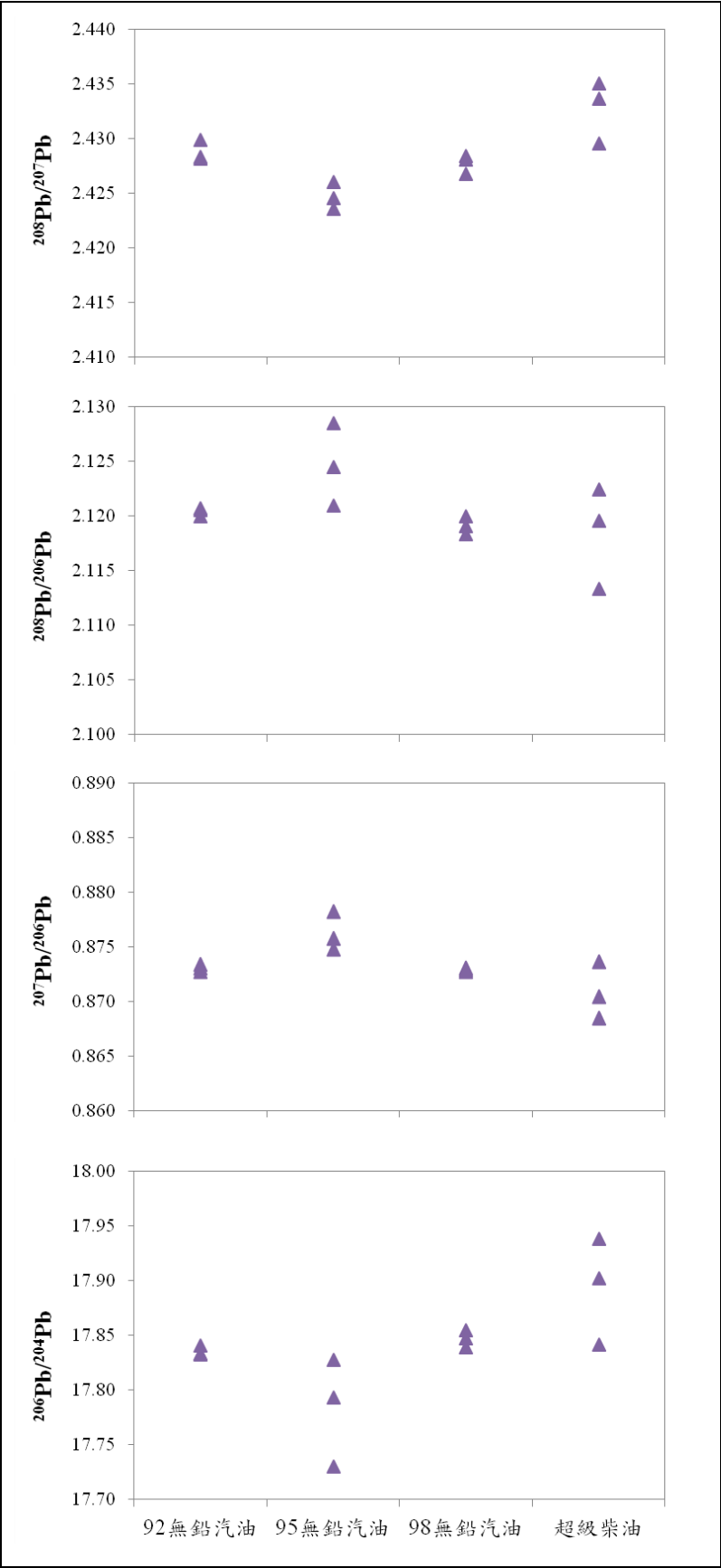


圖 3.3-4 台塑公司鉛同位素特徵

3.3.4 臺灣油品鉛同位素特徵

透過鉛同位素特徵雙軸作圖（圖 3.3-5）解析中油公司及台塑公司之油品鉛同位素比值之異同趨勢。

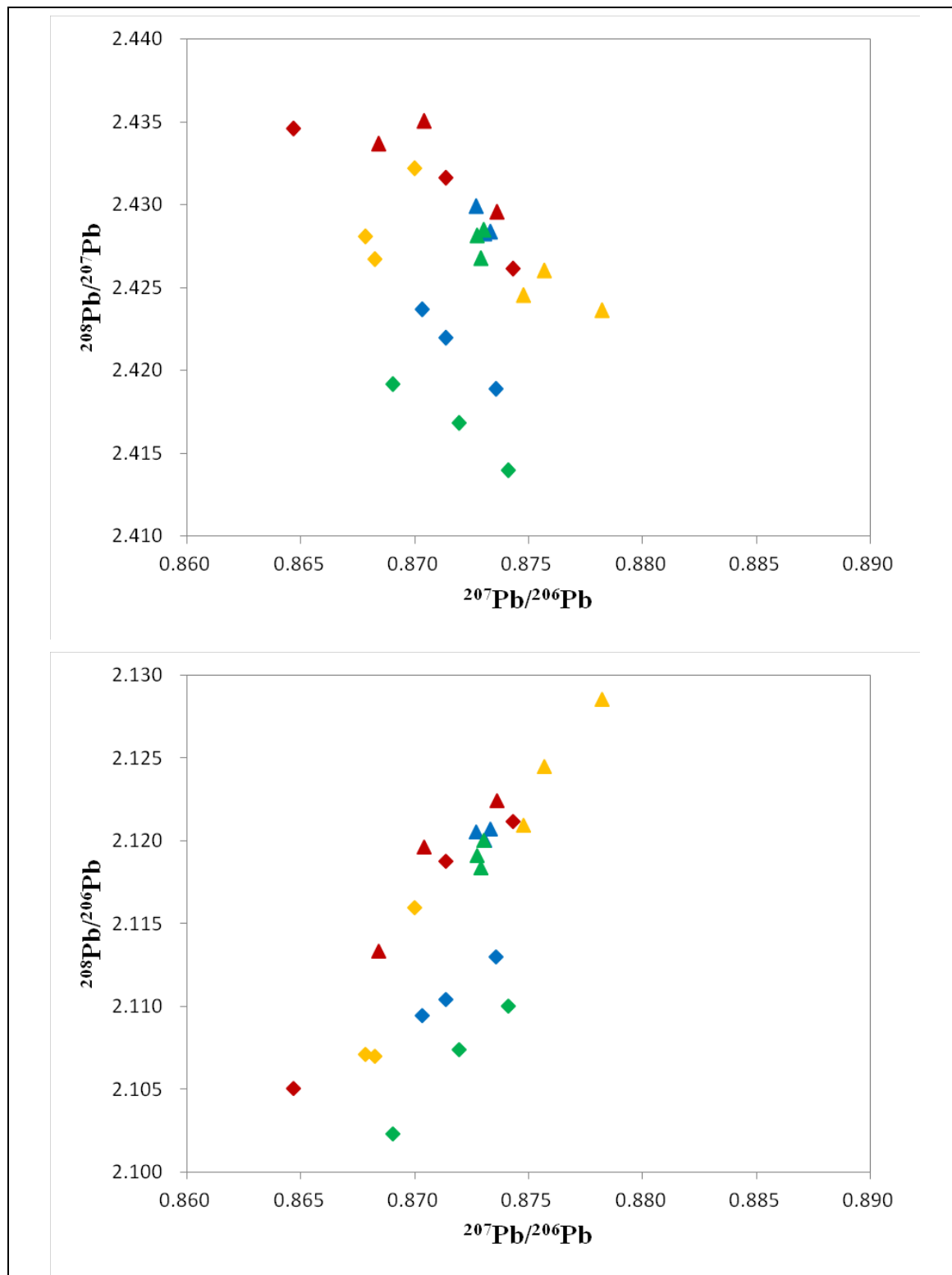


圖 3.3-5 油品鉛同位素比值

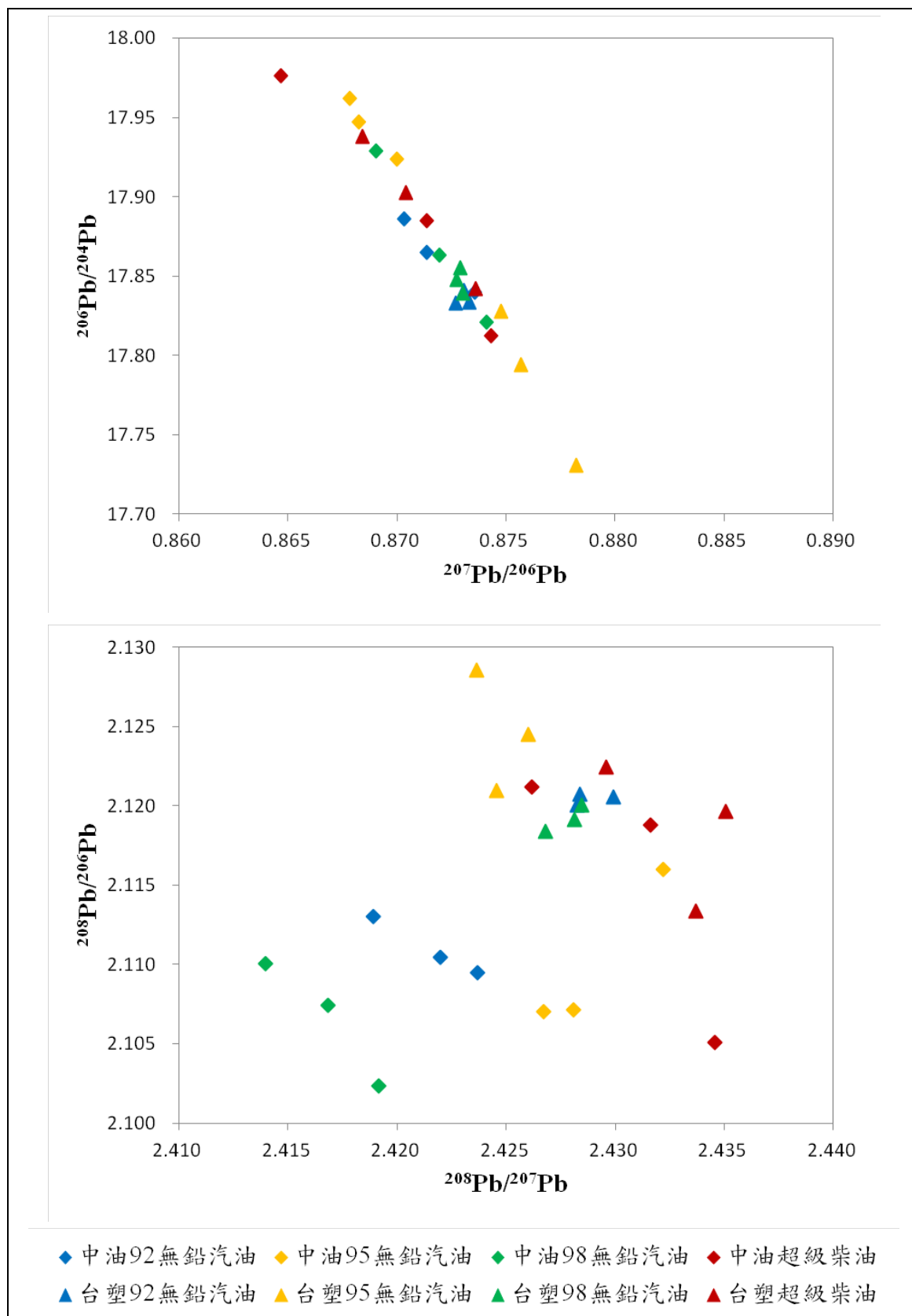


圖 3.3-5 (續) 油品鉛同位素比值

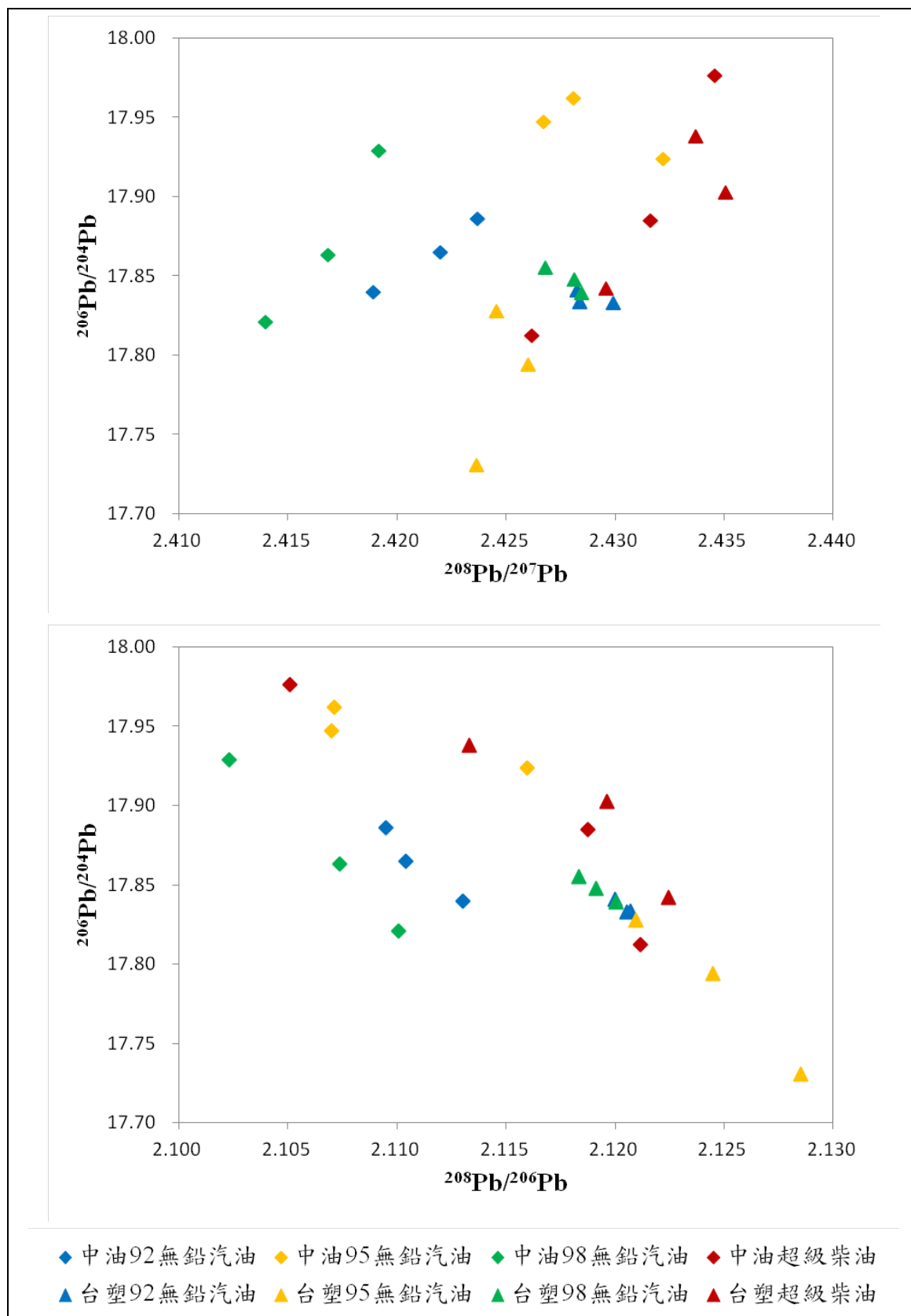


圖 3.3-5 (續) 油品鉛同位素比值

3.3.5 臺灣油品與國際油品之鉛同位素比值特徵比較

汽油中添加之鉛化物會反應其鉛之礦源的同位素特徵，亦即鉛礦提供了鮮明的同位素特徵予添加劑以及汽油。結合詳盡之汽油添加劑的年表記錄，鉛同位素特徵鑑定有助於釐清含鉛油品洩漏對環境污染之始末，同時也因為無鉛汽油中仍會有源自開採處之自然背景鉛，以及部分製程中所添加的微量鉛，亦可進行無鉛汽油的廠牌鑑定(Hurst et al., 1996)。依據英國汽油添加劑製造公司 Associated Octel 所提供之資訊，英國、法國汽油中所添加的烷基鉛其鉛礦係源自澳洲、摩洛哥、加拿大與瑞典。製程中有時也會補充北美、南非與俄羅斯的鉛礦(Monna et al., 1997; Véron et al., 1998)，茲將本研究油品樣本及文獻所載汽油、汽油添加劑之穩定性鉛同位素比值彙整於表 3.3-3。

表 3.3-3 本研究與國際間油品穩定性鉛同位素比值彙整

區域	項目	年代	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	出處
美國 (聖地牙哥)	含鉛汽油	1964	2.172-2.198	1.115-1.160	17.38-18.14	Chow & Johnstone, 1965
法國	汽油	1995	1.189-2.197	1.069-1.094	16.56-17.07	Monna et al., 1997
英國	汽油	1994	-	1.059-1.079	16.50-16.72	Monna et al., 1997
芬蘭	汽油	1968	2.148-2.158	1.077-1.177	16.68-18.33	Keinonen, 1990
以色列	91 汽油	1995	2.142-2.147	1.094-1.110	-	Erel et al., 1997
	96 汽油	1995	2.112-2.142	1.108-1.119	-	
	無鉛汽油	1995	-	1.108-1.146	-	
-	無鉛汽油	-	-	1.190-1.240	18.40-19.50	Hurst, 2002
-	汽油添加劑	-	-	1.165-1.179	18.21-18.45	Chow, 1970
臺灣	無鉛汽油	2012	2.102-2.129	1.139-1.152	17.73-17.96	本研究
	超級柴油	2012	2.105-2.122	1.144-1.157	17.81-17.98	本研究

註：-未說明。

3.4 油品鉛同位素特徵於環境鑑識應用

3.4.1 臺灣油品鉛同位素特徵

臺灣在使用無鉛汽油的推動時間與國際一致，圖 3.4-1 顯示臺灣無鉛汽油的銷售歷程，在西元 2000 年（民國 89 年）全面禁止使用有鉛汽油，汽油鉛含量不得高於 0.013 g L^{-1} ，95 無鉛汽油位居銷售之冠，而臺北市中油公司加油站站數約為台塑公司之 3 倍。由文獻得知不同礦區有不同的鉛同位素特徵，而人為鉛源若採用來自不同礦區的鉛礦會造成鉛同位素比值特徵的改變。本研究試圖由各種油品鉛同位素特徵指出臺灣油品鉛同位素代表特徵，參考二元混合模式，以油品銷售量（表 3.4-1）、品牌市佔率（表 3.4-2）加權，計算所得之數值代表臺灣油品鉛同位素之綜合性影響特徵（表 3.4-3），亦可視為臺灣北部地區之車尾氣鉛同位素特徵，可作為環境鑑識案例應用之參考值。

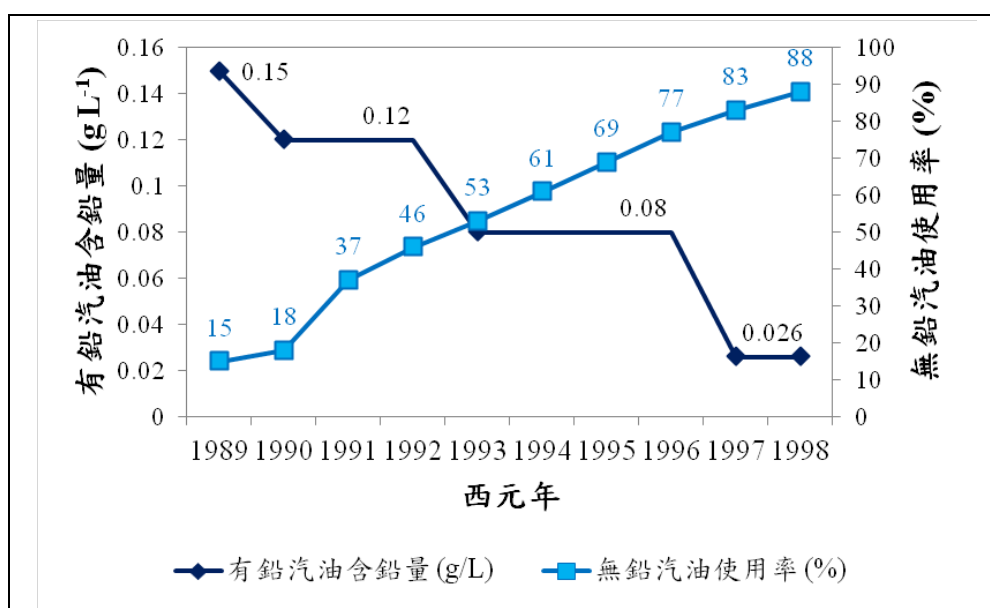


圖 3.4-1 臺灣油品歷年鉛濃度變化

表 3.4-1 兩廠牌之油品平均銷售比例

油品類別	銷售比例 (%)
92 無鉛汽油	25
95 無鉛汽油	35
98 無鉛汽油	10
超級柴油	30

資料來源：中油公司油品行銷事業部臺北營業處，2012

表 3.4-2 兩廠牌臺北市加油站之市佔比例

臺北市行政區	中油公司		台塑公司	
	站數	市佔率 (%)	站數	市佔率 (%)
中正區	3	100	0	0
大同區	1	100	0	0
中山區	7	88	1	13
松山區	5	71	2	29
大安區	7	100	0	0
萬華區	4	100	0	0
信義區	2	100	0	0
士林區	5	50	5	50
北投區	6	86	1	14
內湖區	12	67	6	33
南港區	2	67	1	33
文山區	3	50	3	50
合計	57	75	19	25

資料來源：經濟部能源局油價資訊管理與分析系統油品經銷體系 2012.03 統計

表 3.4-3 兩廠牌油品鉛同位素比值加權結果

項目	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$
中油公司 ^a	2.4264	2.1114	0.8702	1.1492	17.9008
台塑公司 ^a	2.4285	2.1212	0.8735	1.1449	17.8363
油品鉛同位素代表特徵 ^b	2.4269	2.1139	0.8710	1.1481	17.8847

註：^a計算式： $92 \text{ 無鉛汽油特徵} \times 0.25 + 95 \text{ 無鉛汽油特徵} \times 0.35 + 98 \text{ 無鉛汽油特徵} \times 0.10 +$

$超級柴油特徵 \times 0.3$ ，^b計算式： $中油公司特徵 \times 0.75 + 台塑公司特徵 \times 0.25$ 。

3.4.2 油品與臺北地區氣膠之鉛同位素比值特徵比較

Hsu 等 (2006) 針對臺北都會區之氣膠鉛同位素特徵測定研究中，提出受中國各季節季風吹拂，臺灣北部地區的氣膠鉛同位素特徵呈現來自長程運輸帶來之影響。圖 3.4-2 為臺灣油品與臺北地區氣膠鉛同位素套疊比較，黑點表中油公司及台塑公司各 4 種市售油品之鉛同位素比值，黃點表本研究加權後之油品代表性鉛同位素特徵。結果顯示臺北的氣膠鉛同位素特徵與當地汽油燃燒車尾氣排放後測得之特徵具更接近的情形，因此，中國沿岸地區的氣膠可能只是影響臺北氣膠鉛同位素比值的端成分之一。圖 3.4-3 顯示本研究針對油品測定之鉛同位素比值，可視為臺灣北部地區之車尾氣鉛同位素特徵，但與文獻中 Hsu 採集辛亥隧道、自強隧道及八堵隧道內之懸浮微粒（氣膠）進行鉛同位素比值測定結果仍有差異，推論隧道內之氣膠，無法完全代表車尾氣之鉛同位素特徵，可能受到氣體流通量、風向、風力等因素影響，此外，數據亦有時間差異。

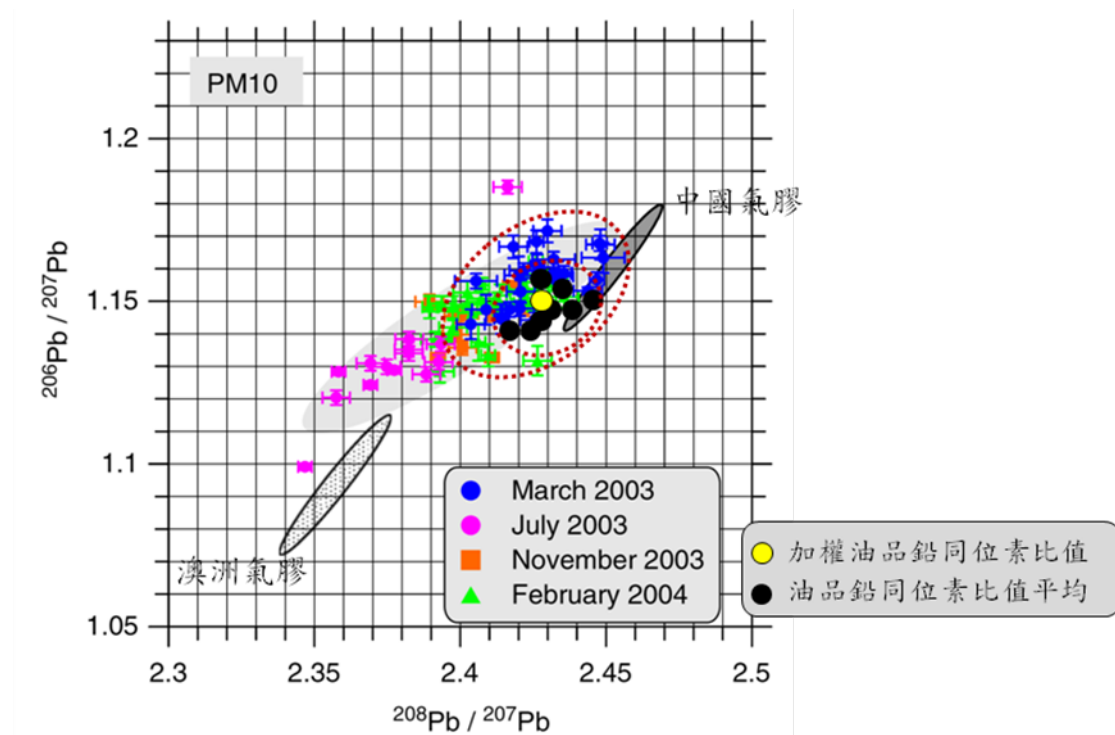


圖 3.4-2 臺灣油品與臺北地區氣膠鉛同位素特徵（本研究，2012；Hsu et al., 2006）

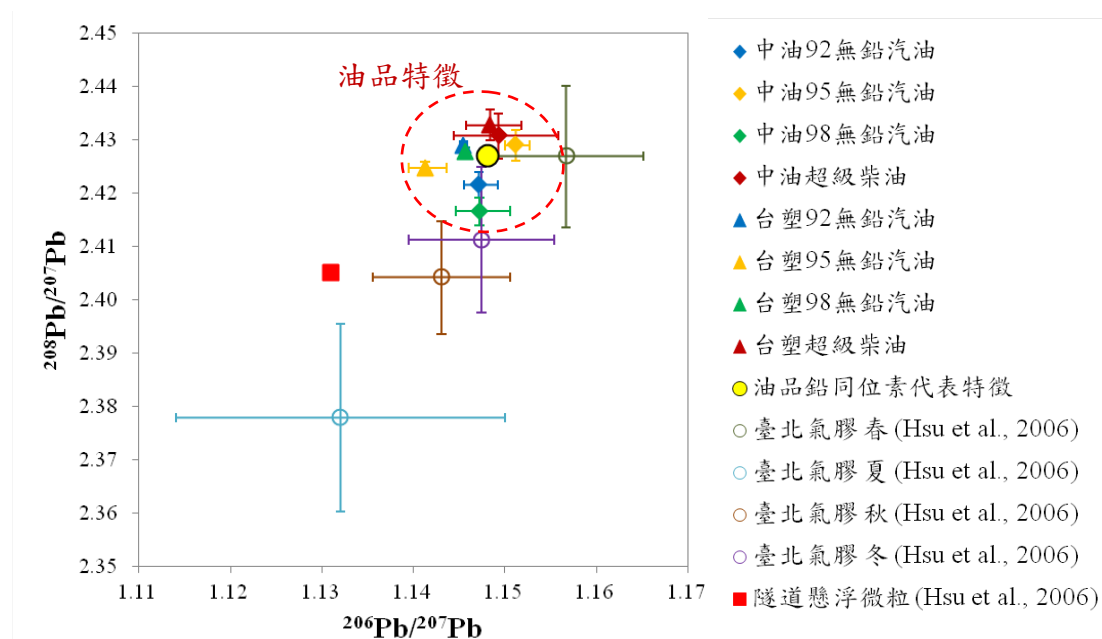


圖 3.4-3 臺灣油品與臺北地區氣膠、隧道懸浮微粒之鉛同位素特徵

3.4.3 油品與彭佳嶼及中國氣膠之鉛同位素比值特徵比較

連（2008）對於臺灣北方彭佳嶼氣膠之鉛同位素比值研究，為另一與都市地區情況不同的例子。彭佳嶼又名草萊嶼、大峙山嶼，是臺灣的附屬島嶼之一。為臺灣的最北點，位於北緯 $25^{\circ}37'46''$ 、東經 $122^{\circ}04'17''$ 。距離臺灣北部的基隆港約 56 公里，航程約 2.5 小時。在行政上則隸屬於基隆市中正區管轄，目前彭佳嶼仍然是軍事管制區。島總周長約 4,300 公尺，面積約 114 公頃（1.14 平方公里），最高海拔 168 公尺。冬天島上東北季風強勁，陣風達 11 級風，颱風時島上風力最高紀錄每秒 80 公尺，超過 17 級風。目前島上少有居民居住，只剩燈塔和氣象站作業人員、海巡署人員，平均不到 40 人，因此彭佳嶼少有人為活動、工業污染，其鉛同位素特徵就會非常容易受周遭季風之影響，而呈現與鄰近已發展地區很相似的結果。

季節劃分以 3 月至 5 月為春季；6 月至 8 月為夏季；9 月至 11 月為秋季；12 月至隔年 2 月為冬季，分析結果顯示大氣懸浮微粒傳輸的路徑可影響大氣中元素濃度。當傳輸路徑主要由臺灣及其附近海域，大氣中的地殼及污染源元素之濃度較低，若氣流傳輸路徑經過中國大陸時，地殼源和污染源元素濃度即提高（連，2008；Lee et al., 2007）。由圖 3.4-4 及圖 3.4-5，可明顯發現當彭佳嶼夏季受太平洋副熱帶高壓西南氣流（紅箭頭）吹拂，將臺灣及其週遭海域與南海附近東南亞地

區工業活動影響（紅虛線範圍）帶至島上沉降；反之，當季節交換時，秋冬春等3個季節則因東北季風（綠箭頭）將夏季西南氣流（較東北季風為弱，對大氣懸浮微粒運送能力較弱），在中國大陸特別是沿海城市，如北京、上海…等未吹散殘留之污染物質帶到彭佳嶼，或沿西北太平洋島弧上的日本傳輸而來。



圖 3.4-4 彭佳嶼地理位置（⊙：彭佳嶼；紅箭頭：西南季風；綠箭頭：東北季風）

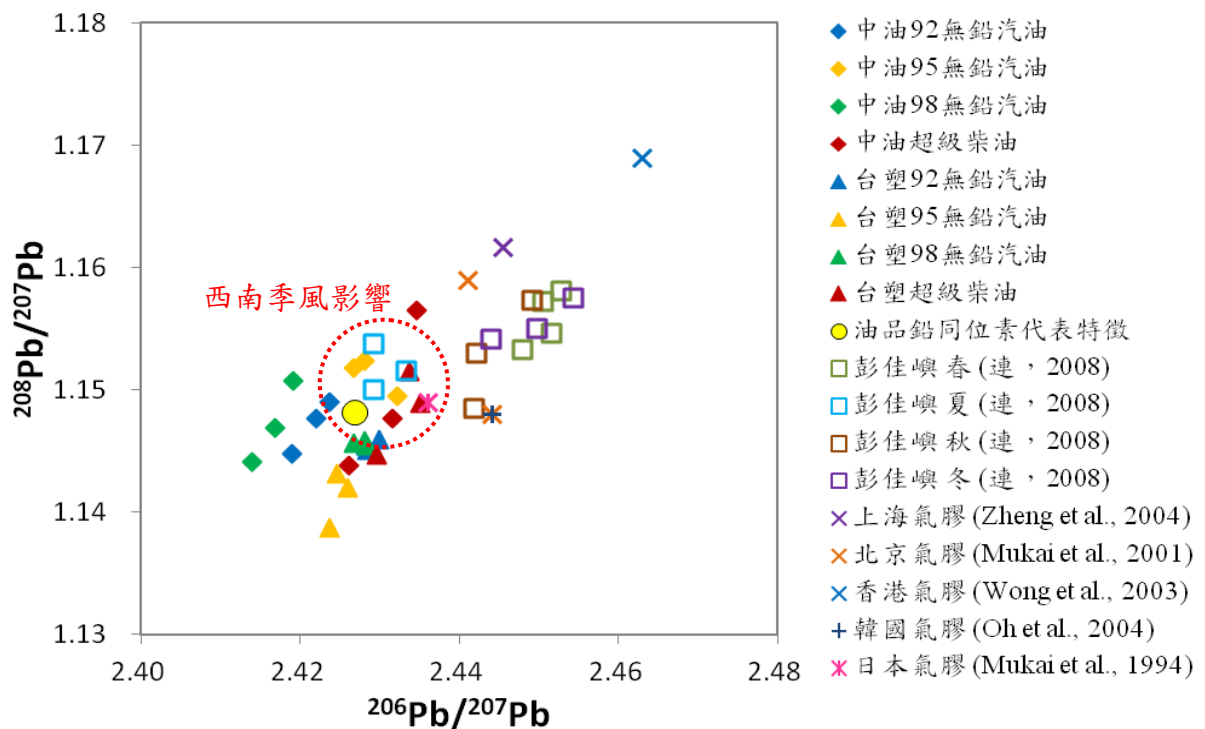


圖 3.4-5 臺灣油品與彭佳嶼及中國氣膠鉛同位素特徵

3.4.4 油污場址環境鑑識

本研究額外針對臺灣北部油污場址實際採集漏油（圖 3.4-6），欲分析其鉛濃度與同位素特徵。油污之鉛濃度為 $16.3 \pm 3.3 \mu\text{g g}^{-1}$ （ $n=4$ ），遠高於現售油品濃度，推測此漏油事件應發生在禁用含鉛汽油之前（民國 89 年之前）。



圖 3.4-6 油污場址採樣照片

3.5 建議事項

本研究執行時，第一個必然遭遇的困難點為實驗分析技術的建立，國際間提及汽油鉛同位素分析方法之文獻有限，分歧之外亦並未詳盡報導實驗細節，需經研究人員不斷測試，方能掌握合乎分析實驗室條件、滿足分析數據品保品管所需之實驗參數。不可避免地，必須投注高額の實驗建置初期成本。此外，研究中所使用之 MC-ICP-MS 為國內唯二之貴重儀器，除了可進行鉛同位素偵測，亦為地質學領域進行鈾-釷定年不可或缺的重要分析利器，本研究案執行需配合可使用儀器之時間。為確保在實驗消化操作過程中，樣品本身受到其他變因之干擾，分別進行容器材質及儲存時間測試。結果顯示屬於惰性材質之鐵氟龍容器未有溶出鉛之干擾，同時在不同的時間存放下，亦並未發現鉛有逸散之情形。與國際學術研究期刊進行比對，無論數據資料之精密度及準確度、品保品管之完整性與合理性，皆已達到其標準及範圍，未來亦可提供國內有關於同位素油品分析之參考依據。就截至目前之結果來看，已充分克服此項預期困難。

綜觀文獻土壤鉛污染來源複雜，並非所有案例皆能成功辨識污染源，文獻蒐集時亦發現油品鉛同位素特徵與大氣鉛同位素特徵息息相關，應用於空氣污染。由於我國無油礦可開採，石油製品需仰賴國際原油進口，以 2010 年為例，沙烏地阿拉伯（33.4%）為最主要之原油進口對象，科威特（22.5%）次之（經濟部能源局，2011）。臺灣地區的石油製品流通可簡述為國外油井開採、取得原油、油輪進口、儲備與精鍊、運送至加油站販售。由於無法掌握原油供應商之油品來源，在禁用含鉛汽油後，油品之含鉛量由原來之數百 ppm 降至目前之數十 ppb，僅及原來之萬分之一等級，加上漏油事件油品與土壤接觸後，來自於受體背景之濃度可能已經超越油品之濃度，因此鉛同位素之特徵值已無法反映油品來源之特徵，故已不適用作為土壤及地下水污染事件油品來源之鑑識。但大氣中受體背景鉛濃度極低，而即便是無鉛汽油之使用，油品依然是大氣中鉛主要來源，因此可做為區域性空氣污染源之鑑識工具。

3.6 工作效益

本計畫完成之工作項目包含：

1. 彙整穩定性鉛同位素之環境鑑識學相關文獻。
2. 實際執行油品之穩定性鉛同位素鑑定技術於臺灣地區市售不同廠牌無鉛汽油、超級柴油。
3. 評比臺灣地區市售不同廠牌無鉛汽油、超級柴油之穩定性鉛同位素特徵差異。
4. 評估穩定性鉛同位素鑑定於臺灣油污事件、環境污染議題之應用可行性與適宜性。

本計畫執行成果之貢獻及成果效益：

1. 增加臺灣地區本土穩定性鉛同位素特徵資料庫。
2. 可增援作為一油品污染鑑識技術。
3. 其他污染事件污染源鑑定之應用。

參考文獻

- 阮國棟、顏春蘭、蘇國澤、嚴已曉、李孝軍、吳婉怡，2011。環境鑑識科學及其應用：回顧與展望。工業污染防治，第 117 期：第 81-109 頁。
- 連明瑜，2008。利用水溶性離子鉛同位素變化探討彭佳嶼大氣懸浮微粒中鉛的來源，國立成功大學地球科學研究所碩士論文。
- 張尊國、沈川洲、陳聖堃、羅允杰、鄭百佑、徐貴新、林聖淇，2010。以鉛同位素組成特徵探討臺北關渡平原農地污染來源。農業工程學報，第 56 卷第 4 期：第 1-10 頁。
- 經濟部能源局，2011。油價資訊管理與分析系統，網址：<http://210.69.152.10/oil102/>
- 劉俊宏、吳惠琤、陳保中、郭育良、黃耀輝，2009。臺灣地區新生兒臍帶血中元素濃度分佈初探。臺灣衛誌，28(5): 420-434。
- 環保署，2011。移動污染源管制網，網址：
http://mobile.epa.gov.tw/oilimprovement_1.aspx
- 羅允杰，2008。多頻道感應耦合電漿質譜儀之高精度奈克級鉛同位素分析及關渡平原案例探討，臺灣大學地質科學研究所碩士論文。
- Alexander, F.W., 1975. Increased lead absorption and lead-poisoning in young children. The Journal of pediatrics, 87: 824-830.
- Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G., Li, Y., 2005. A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. Atmospheric Environment, 39:1245-1253.
- Centers for Disease Control, 1991. Preventing lead poisoning in young children. A statement by the Center for Disease Control. 4th Rev Atlanta Ga Centers for Disease Control : US Department of Health and Human Services/Public Health Services, October, 1991.
- Chiaradia, M., Cupelin, F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): Comparison of anthropogenic versus natural processes. Atmospheric Environment, 34: 959-971.
- Chou, Y.C., Lo, Y.C., Shen, C.C., 2011. Toward picogram quantities of Pb isotopes

- determination by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). AOGS 8th Annual General Meeting, Taiwan (R.O.C.), August, 8-12th, 2011.
- Chow, T.J., 1970. Lead accumulation in roadside soil and grass. *Nature*, 225: 295-296.
- Chow, T.J., Johnstone, M.S., 1965. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California. *Science*, 147: 502-503.
- Doe, B.R., Stacey, J.S., 1974. Application of lead isotopes to problems of ore genesis and ore prospect evaluation-review. *Economic geology*, 69(6): 757-776.
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4495-4505.
- Fakayode, S.O., Onianwa, P.C., 2002. Heavy metal contamination of soil, and bioaccumulation in Guinea grass (*Panicum maximum*) around Ikeja Industrial Estate, Lagos, Nigeria. *Environmental Geology*, 43: 145-150.
- Gale, N.H., 1996. A new method for extracting and purifying lead from difficult matrices for isotopic analysis, *Analytica Chimica Acta*, 332: 15-21.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Jeng, W.L., Chou, C.C.K., Hsu, R.T., Huang, Y.T., Chen, Y.W., 2006. Lead isotope ratios in ambient aerosols from Taipei, Taiwan: Identifying long-range transport of airborne Pb from the Yangtze Delta. *Atmospheric Environment*, 40: 5393-5404.
- Hurst, R.W., Davis, T.E., Chinn, B.D., 1996. The lead fingerprints of gasoline contamination. *Environmental Science & Technology*, 30 (7): 304A-307A.
- Hurst, R.W., Barron, D., Washington, M., Bowring, S.A., 2001. Lead isotopes as age-sensitive, genetic markers in hydrocarbons: 1. Copartitioning of lead with MTBE into Water and implications for MTBE—Source correlations. *Environmental Geosciences*, 8(4): 242-250.
- Hurst, R.W., 2002. Lead isotopes as age-sensitive, genetic markers in hydrocarbons: 2. Kerogens, crude oils, and unleaded gasoline. *Environmental Geosciences*, 9(1): 1-7.
- Kabata-Pendias, A., and Mukherjee, A. B., 2007. Trace Elements from Soils to Human, New York: Springer.

- Keinonen, M., 1990. The isotopic composition of lead in man and the environment in Finland 1966-1987: Isotope ratios of lead as indicators of pollutant source. *The Science of the Total Environment*, 113: 251-268.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34: 562-577.
- Lee, H.S., Cho, Y.H., Park, S.O., Kye, S.H., Kim, B.H., Hahm, T.S., Kim, M., Lee, J. O., Kim, C.I., 2006. Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium, lead and mercury. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: S31-S37.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology*, 31: 2277-2286.
- Murphy, B.L., Morrison, R. D., 2002. *Introduction to Environmental Forensics*, Academic Press.
- OECD, 1999. Phasing lead out of gasoline: An examination of policy approaches in different countries.
- Oliver, M.A, 1997. Soil and human health: A review. *European journal of soil science*, 48: 573-592.
- Pocock, S.J., Smith, M., Baghurst, P., 1994. Environmental lead and children's intelligence: A systematic review of the epidemiological evidence. *British medical journal*, 309: 1189-1197.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., Naymik, T.G, McCarthy, K.J., 1998. Environmental forensics: Unraveling site liability. *Environmental Science & Technology*, 32(11): 260A-264A.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegel, R., Hamelin, B., 1998. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33: 3377-3388.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Review—Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843: 369-411.
- Watt, J., Thornton, I., Cotter-Howells, J., 1993. Physical evidence suggesting the transfer of Pb into young children via hand-to-mouth activity. *Applied geochemistry*,

2: 269-272.

Yang, J.E., Hur, J.H., Ok, Y.S., Kim, D.J., Park, Y.H., 2010. Monitoring and management strategies of agricultural land contamination in Korea. 2010 Taipei International Conference on the Investigation, Remediation and Management of Soil and Groundwater Contaminated Sites, Taipei City, Taiwan (R.O.C.), October, 27th, 2010, pp. 15-18.

附錄三、數據品保報告書

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

臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用

數據品保報告書

一、前言

環境數據 (environmental data) 是環保決策的重要參考依據，正確的決策必須依據正確的環境數據。因此，如何獲得正確的環境數據，以避免決策之錯誤，是極為重要的事。本數據品保報告書係臺灣大學生物環境系統工程學系針對行政院環境保護署「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫：臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用」之數據品質要求而編訂。內容包含前言、計畫內容、數據品保目標、執执行程序、儀器設備校正及維護保養。

二、計畫內容

2.1 計畫目標說明及數據之用途

本數據品保報告書係臺灣大學生物環境系統工程學系，執行行政院環境保護署「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫：臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用」的品質保證作業依據。其目標在於確保檢測工作之品保及品管作業，俾使檢測數據結果可用為計畫委託單位決策之依據。

2.2 計畫期程

自民國 100 年 11 月 26 日起至 101 年 11 月 25 日，為期一年。

2.3 計畫工作內容

依本計畫修正計畫書所述之工作內容，進行臺灣地區市售油品之穩定性鉛同位素特徵檢測。

三、數據品保目標

穩定性鉛同位素分析為一新興精密檢測技術，環檢所尚未對此進行規範，為追求高品質檢測數據，所有分樣、化學、檢測程序一律於無塵環境內進行。本方法可偵測ppb等級之樣本，樣本鉛含量為 2~10 奈克 (ng) 時之重複分析差異百分比 (精密度) 低於 1 %，所得數據為鉛同位素比值 (無因次)： $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 。

分析類別	檢驗項目	檢驗方法	單位	MDL	精密度(%)	準確度(%)	完整性(≥%)
穩定性鉛同位素	汽油	多頻道感應耦合電漿質譜儀(MC-ICP-MS)	-	-	<10	95~105	95

四、取樣程序

為確保環境檢測數據品質，除了在樣品檢測分析過程中執行品保品管作業外，更應注意樣品之採集、輸送及保存作業中所有步驟是否依據標準作業程序進行，惟有採集正確且不受污染或變質之樣品，其檢測結果方能代表受測環境的真實值。為達上述目的，採樣作業流程提供採樣人員從採樣作業開始至樣品送達實驗室接收為止之採樣標準作業程序。

採樣作業執行、採樣現場了解、採樣計畫擬定實驗室受理的環境檢體來源均不相同，所以若每一件採樣工作進行前訂有周詳的規劃，對分析所得數據之研判將有莫大助益。採樣前工作規劃與準備包括：

1. 瞭解計畫目的。
2. 現場資料蒐集。
3. 現場初勘。
4. 擬定採樣計畫。
 - (1) 工作名稱
 - (2) 採樣日期與工作時程
 - (3) 採樣地區與採樣點分佈位置
 - (4) 樣品種類與分析項目
 - (5) 採樣器具及保存試劑
 - (6) 樣品前處理步驟
 - (7) 樣品保存容器與樣品保存時限
 - (8) 人員調派
 - (9) 交通工具
 - (10) 聯絡工作（人員、實驗室、交通）
 - (11) 記錄
 - (12) 其他

五、樣品管制

樣品管制應自樣品採集、保存、運送、接收再到樣品之處理分析，乃至於檢測後樣品之棄置，因此為了取得代表性之樣品，避免採集後樣品受污染，增加實

驗分析之可信賴度，那麼確實做好樣品管制工作便是一重要之程序。以下詳述各階段之管制要求。

5.1 樣品採樣

採樣時依據現場狀況及各類採樣需求詳細填寫採樣紀錄，記錄項目一般要求如下。如計畫有特別要求時，則須將特別項目列入；

（一）、一般項目

1. 日期及天候狀況。
2. 採樣人員。
3. 採樣位置簡圖及佈點位置、採樣地點/編號、及相關之資料。

（二）、採樣紀錄

1. 樣品編號。
2. 採樣器材及/或方法。
3. 採樣深度及/或採樣點高程（或相對高程）。
4. 樣品特性描述。
5. 現場篩選測試位置與結果。

5.2 樣品保存

針對油品樣品，採樣人員於樣品採集後，應立即密封填妥樣品編號，同時填寫樣品監管紀錄表。並以最迅速的方式送至實驗室進行樣品的預處理程序，而後依各檢測方法進行檢測。採樣人員於採集樣品後，清點採樣器材及所採之樣品數量是否足夠。樣品採集後以最迅速的方式送至實驗室進行檢驗分析，才能得到具代表性之檢測結果，故採樣與檢驗分析的間隔時間愈短，所得結果愈具代表性。

5.3 樣品運送

1. 樣品運送時須保存於合適容器中，儘可能於當日整批運回實驗室，並使傳遞人員應減至最少。
2. 樣品採樣完成後，在運送前採樣人員應與運送人員再次清點樣品數量，並檢查是否密封？包裝是否完善？
3. 採樣紀錄表及檢測報告相關紀錄表等文件，均應隨樣品同時送回實驗室。
4. 採樣人員或委託單位自行採樣後將樣品轉送至運送人員時，運送人員應清點樣品數量是否正確。
5. 如遇樣品保存期限緣故，在運送過程中則需委外至相關實驗室分析，運送人員應將外包樣品數量詳細登錄。
6. 樣品送至實驗室，清點樣品確認無誤後，簽認及記錄收樣時間，並完成樣品接收之後續動作。

5.4 樣品接收

樣品運送回實驗室後，採樣人員必需連同紀錄表及相關紀錄表等文件交付收樣人員，收樣人員會檢查各式表格紀錄是否完整、樣品數量是否相符、樣品體積是否足夠及檢查樣品前處理藥劑添加情形、查對採樣記錄是否完整及包裝是否破損，在點收無誤後，將樣品資料登錄並進行樣品分發檢測分析作業。接收樣品時，為避免樣品破損洩漏造成危險，收樣人員在收樣時必須穿戴實驗衣、手套及口罩，非必要時不得隨意將樣品打開。

5.5 樣品登錄

收樣人員於收到樣品後會檢查樣品：

1. 包裝是否完整
2. 數量及體積足夠與否
3. 保存容器是否符合規定
4. 添加藥劑是否適當
5. 保存方式是否符合規定
6. 樣品是否超過保存期限
7. 紀錄是否完整

六、執执行程序

完整之執执行程序依序為：樣品採集、運送保存、收樣登錄、分樣備查、樣本消化、鉛同位素提取、鉛同位素特徵檢測、分析報表檢核、數據處理與研析。

七、數據演算及驗證

7.1 檢驗數據紀錄管理

1. 數據紀錄包括了工作日誌本、儀器、樣品使用紀錄本及各檢測項目數據紀錄本等，數據的記載必須用原子筆或鋼筆，絕對不可以用鉛筆。記錄錯誤時在錯誤處用原子筆劃一條線表示錯誤然後記錄正確的數據，不得用立可白塗改，並以簽名或蓋章確認。遇上空白頁或頁上有空白處都必須註上一個大 X 號。檢驗紀錄本上的記載都必須有記載人的簽名及日期。品保人員每週定期查閱工作人員的檢驗紀錄。數據之保存由部門統一保存。本實驗室數據保管時間為三年。
2. 檢驗完之數據若須計算，皆以Excel軟體自動化處理，此軟體除了輸入的資料外，所有的計算程式皆被設定密碼，除了品保人員外，其餘人員皆無法自行更改。檢測人員依各項紀錄表所列項目輸入資料，再將此紀錄

表印出，黏貼於裝訂成冊並編有流水號碼之空白樣品檢驗紀錄本。

3. 為維護此軟體計算結果之正確性，必須計算之檢測項目皆有一組以電子計算機驗證之數據，此組數據作為驗算之標準值，品保人員不定時將此組數據輸入軟體，並保存紀錄，以確認自動化處理數據之正確性。
4. 所有自動化處理資料除了儲存在網路上之外，品保人員同時備有一份資料。
5. 若有儀器紀錄之列印數據，檢測人員須註明分析項目、分析日期並簽名，再由品保人員將此數據歸檔並編流水號碼，檢測人員須於工作日誌上註明原始數據歸為第幾本之第幾頁。
6. 填寫工作日誌本時應包括：測試分析項目，測試日期，分析方法及流程，使用之試劑編號及檢測結果。

7.2 檢測數據審核

1. 檢驗人員完成分析工作並確認檢測數據無誤後，將工作日誌本及檢驗紀錄表交付品保人員查驗各項檢測項目紀錄本，標準格式內各欄位填寫是否完整，數據計算是否正確，品管分析是否執行，數據紀錄方式是否合乎規定等。
2. 遇有疑問不妥之處時，應和檢驗人員討論，並作適當修正或重新檢測。
3. 數據追查發現疑問時，將由品管人員會同檢驗人員查視原樣品，前處理後之樣品（如蒸餾、萃取或過濾等）及分析樣品狀況，並進行問題討論，做異常追蹤至找出原因解決問題。
4. 每週召開內部會議，對實驗室內部紀錄作查核追蹤及品保品管問題討論，若有缺失則改善修正，並討論追蹤改善情形。

7.3 報告製作說明

（一）、數據表示

所有原始數據填寫及檢驗紀錄表上之計算都以有效數字表示，並依歸整法進位。檢驗員分析所得之各種數據，運算分析必須採用四則運算，若多組數據時，採 T 檢定取捨數據。

（二）、有效數字

在物理、化學之測量中，測值與真實值間多少都有些不同，此差異稱之為誤差，對每一觀測值所得之最大誤差即稱為此量測之不準度或絕對不準度。通常為方便計算，將不準度略去，而以一個正確數字後加一位未確定數字之組成來表示觀測值，此種表示法稱之為有效數字法。

（三）、數據處理及確認

當檢驗員完成檢驗後，填寫檢驗紀錄表連同工作日誌本交給品保人員，品保人員完成數據查核無誤後，整理成檢驗報告初稿。

1. 當檢驗人員將各種檢驗紀錄交給品保人員，製作檢驗報告初稿；並審核

檢驗紀錄是否詳實及有效數字是否正確外，最重要的是檢驗數據是否在實驗室訂定的管制範圍內。若超出範圍，和檢驗員檢討原因視情況需要決定是否重驗。

2. 有效數字表示位數是根據分析偵測極限及一般有效數字的觀念而訂出。審核無誤，即可簽名並核章。

7.4 數據結果報告表示

實驗室出具報告時考慮數據值之大小，必須對報告表示位數具意義性。若污染物濃度很低時，則表示無法被偵測（ND），且其運算過程中，為避免數字取捨所造成的誤差（rounding error），應保留至少比欲表示之有效數字多一位之安全數字。

八、內部品質管制檢查及頻率

由於環境分析樣品的種類繁多，且各種分析狀況不一，儘管實驗室進行樣品檢測分析時，均依照相關檢測方法，以滿足檢測之需要。然而僅使用確認的方法尚不足以保證結果之正確性。誤差可能由許多原因造成，包括不可預期的干擾效應、儀器異常或分析者的失誤等等...，皆會造成數據的誤差。因此實驗室之品管程序是不可或缺的，藉此以測知數據之誤差為實驗方法的既存偏差或是操作過程中所發生的系統誤差和隨機誤差。誤差之評估方式可藉由求取精密度和準確度以了解誤差之大小。實驗室為獲得高品質的數據，應正確執行品管程序，評估誤差，找出原因並校正之。分析品管之內容與分析之批次有關；所有品管數據及紀錄應由實驗室品保人員保管。

九、績效查核與系統查核及頻率

為確保樣品及數據都在正常之品保系統下，依照規定逐步進行，實驗室設立了一套查證制度，用以評估所有檢驗員之狀況。

9.1 紀錄查核

紀錄查核區分為經常性及週期性兩類。

（一）、經常性查核

1. 所有表格皆由品保人員逐一核對。
2. 所有表格之整理亦由品保人員統一集中核對。

（二）、週期性之查核

1. 由品保人員負責執行。
2. 個人工作日誌本每週由品保人員查閱。
3. 每半年度舉行一次實驗室內部系統查核及人員系統查核，由品保人員執

行。

9.2 口頭查核

品保人員除平時協助檢測人員進行例行分析及處理異常分析工作外，在品管會議中或不定時對實驗室人員做口頭查核，討論分析過程、步驟及數據取得之各項細節，以加強分析數據之正確性。

9.3 現場操作確認

當記錄查核及口頭查核仍有疑議時，由品保人員負責安排檢測員及有關人員進行現場操作確認。

十、儀器設備校正及維護保養

爲了保證儀器設備能保持在最好狀況，一套有效的預防性維護程序規劃是必需品，並且可以提高監測設備之精確度。本規劃依據廠商提供之服務手冊及品質管制計畫之規定，訂定名稱、測試項目、測試頻率、一般程序或注意事項及備註，除每工作日校正及維護由當日檢驗室巡查人員負責外，另有責任區域負責人每週維護，其餘均由各該儀器保管負責人按期確實測試，並將各測試結果，詳實紀錄在各校正及維護記錄本上，以確保儀器正常使用，記錄本由品保人員定期審查，以保證其符合各校正及維護程序需要。

多頻道感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS）使用前均會以標準調機溶液進行儀器調校。此外，亦由鉛同位素國際標準品（NIST SRM 981）經儀器長期再現性校正，其重複分析之訊號準度 $\pm 0.02\%$ （如圖 1 所示），每年由儀器商進行維修保養。

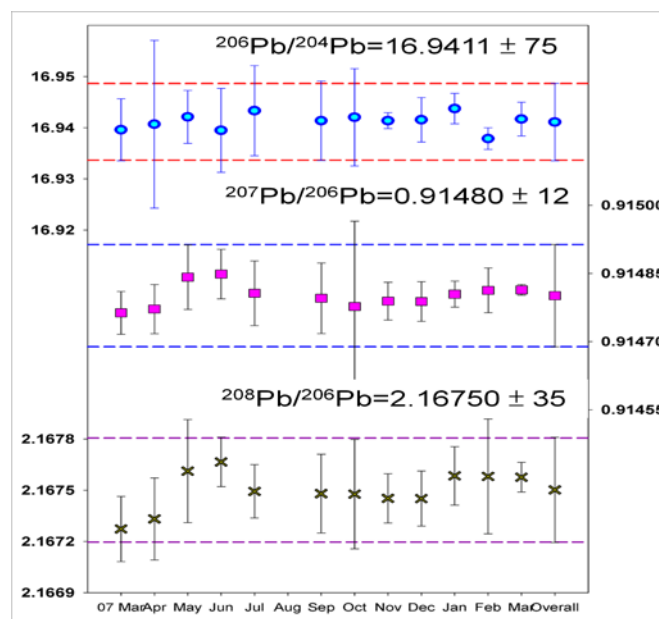


圖 1 儀器長期再現性結果（鉛同位素國際標準品參考值）

十一、改正措施之依據及步驟

爲確保檢驗數據合乎品質管制要求，當檢驗數據超出可接受誤差範圍、超過管制限值、與現場背景條件差異過大，則必須由提報人填寫檢驗數據異常提報表，由品保人員和相關人員共同檢討誤差來源。

附錄四、採樣紀錄表

採樣記錄表

採樣日期：民國 100 年 12 月 7 日

採樣人員：張映昉

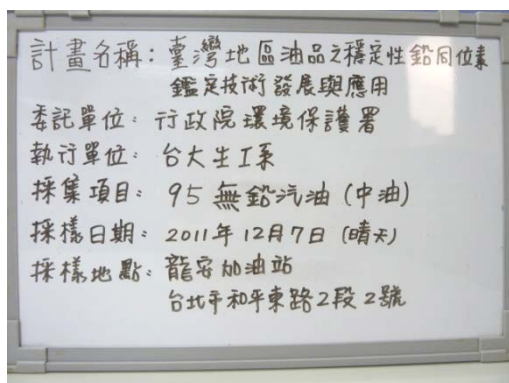
採樣地點：中油公司龍安加油站

現場記錄：

天候狀況：☒晴天 ☐陰天 ☐雨天

記錄人員：姚佩萱

採樣項目：95 無鉛汽油



1. 採樣記錄板



2. 中油公司龍安站外觀



3. 擦拭紙準備



4. 油槍清潔



5. 95 無鉛汽油灌裝



6. 保鮮膜封瓶



7. 放入乾淨夾鏈袋



8. 密封帶回無塵室

現場作業查核：☒油槍清潔 ☒樣品盛裝 ☒封口 ☒加強保存 ☒記錄查核 ☒運送

採樣日期：民國 101 年 3 月 2 日

天候狀況：☒晴天 ☐陰天 ☐雨天

採樣人員：張映昉

記錄人員：姚佩萱

採樣地點：中油公司萬隆加油站、台塑公司福華加油站

採樣項目：92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油、超級柴油

現場記錄：



1. 中油公司萬隆加油站外觀



2. 台塑公司福華加油站外觀



3. 油槍清潔



4. 油品罐裝

5. 保鮮膜封瓶

6. 放入乾淨夾鏈袋

7. 密封帶回無塵室

現場作業查核：☒油槍清潔 ☒樣品盛裝 ☒封口 ☒加強保存 ☒記錄查核 ☒運送

附錄五、原始分析報告

原始分析報告

計畫名稱：臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用

採樣單位：臺灣大學生物環境系統工程學系

採樣日期：100 年 12 月 7 日

採樣地點：中油公司龍安加油站

樣品基質：油品（95 無鉛汽油）

檢測日期：101 年 1 月 27 日

檢測項目：穩定性鉛同位素

儀器型號：MC-ICP-MS, Thermo Electron Neptune

檢測人員：張映昉

驗算人員：姚佩萱

審核人員：張尊國

NIST SRM 981	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1.0 ppb	2.16780 ± 0.00008	0.91487 ± 0.00002	16.94796 ± 0.00181
驗證值	2.16750 ± 0.00035	0.91480 ± 0.00012	16.94110 ± 0.00760

ID	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	
	測值	2 Std. Err	測值	2 Std. Err	測值	2 Std. Err	測值	2 Std. Err
1	2.42802	0.00183	2.10446	0.00244	0.86700	0.00084	18.27253	0.15390
2	2.42686	0.00235	2.11284	0.00339	0.87082	0.00105	18.07481	0.16165
3	2.42369	0.00246	2.11731	0.00438	0.87376	0.00115	18.03167	0.18528
4	2.42277	0.00477	2.10815	0.00524	0.86976	0.00187	17.95395	0.27471
5	2.42728	0.00168	2.11125	0.00324	0.86971	0.00093	18.71205	0.11742
6	2.42914	0.00287	2.11508	0.00504	0.87116	0.00135	18.15516	0.19791
7	2.42174	0.00206	2.11279	0.00347	0.87280	0.00088	18.13832	0.13888
8	2.42588	0.00180	2.11316	0.00266	0.87123	0.00082	17.97383	0.12919
9	2.42545	0.00148	2.11237	0.00193	0.87104	0.00056	18.19264	0.08695
10	2.43445	0.00147	2.11435	0.00243	0.86882	0.00066	17.90986	0.10571
11	2.42724	0.00252	2.11952	0.00367	0.87427	0.00100	18.00640	0.15227
12	2.42799	0.00188	2.10497	0.00298	0.86732	0.00081	17.93209	0.10622
13	2.42045	0.00230	2.11390	0.00419	0.87316	0.00106	18.90288	0.13901
14	2.42435	0.00290	2.11786	0.00452	0.87328	0.00131	18.34661	0.16385
15	2.42582	0.00270	2.11014	0.00438	0.86968	0.00129	18.06143	0.20641
16	2.42544	0.00210	2.10462	0.00357	0.86764	0.00078	18.20147	0.09985

計畫名稱：臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用

採樣單位：臺灣大學生物環境系統工程學系

採樣日期：101 年 3 月 2 日

採樣地點：中油公司萬隆加油站、台塑公司福華加油站

樣品基質：油品（92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油、超級柴油）

檢測日期：101 年 4 月 14 日

檢測項目：穩定性鉛同位素

儀器型號：MC-ICP-MS, Thermo Electron Neptune

檢測人員：張映昉

驗算人員：姚佩萱

審核人員：張尊國

ID	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	
	測值	2 Std. Err	測值	2 Std. Err	測值	2 Std. Err	測值	2 Std. Err
C1	2.4189	0.0001	2.1130	0.0001	0.8735	0.0000	17.8398	0.0044
C2	2.4237	0.0001	2.1095	0.0001	0.8703	0.0000	17.8860	0.0036
C3	2.4220	0.0001	2.1104	0.0001	0.8714	0.0000	17.8651	0.0034
C4	2.4267	0.0001	2.1070	0.0001	0.8682	0.0000	17.9469	0.0064
C5	2.4281	0.0001	2.1071	0.0002	0.8678	0.0001	17.9617	0.0057
C6	2.4322	0.0001	2.1160	0.0001	0.8700	0.0000	17.9239	0.0042
C7	2.4140	0.0001	2.1101	0.0001	0.8741	0.0000	17.8211	0.0051
C8	2.4192	0.0001	2.1023	0.0001	0.8690	0.0000	17.9286	0.0042
C9	2.4168	0.0001	2.1074	0.0001	0.8719	0.0000	17.8629	0.0035
C10	2.4316	0.0003	2.1188	0.0004	0.8714	0.0001	17.8849	0.0236
C11	2.4262	0.0003	2.1212	0.0004	0.8743	0.0001	17.8123	0.0165
C12	2.4346	0.0001	2.1051	0.0002	0.8647	0.0000	17.9762	0.0064
F1	2.4284	0.0001	2.1207	0.0001	0.8733	0.0000	17.8333	0.0026
F2	2.4299	0.0001	2.1205	0.0001	0.8727	0.0000	17.8329	0.0029
F3	2.4282	0.0001	2.1200	0.0001	0.8731	0.0000	17.8409	0.0027
F4	2.4236	0.0001	2.1285	0.0001	0.8782	0.0000	17.7305	0.0025
F5	2.4246	0.0001	2.1210	0.0001	0.8748	0.0000	17.8279	0.0025
F6	2.4260	0.0001	2.1245	0.0001	0.8757	0.0000	17.7938	0.0026
F7	2.4285	0.0001	2.1200	0.0001	0.8730	0.0000	17.8394	0.0037
F8	2.4268	0.0001	2.1184	0.0001	0.8729	0.0000	17.8550	0.0029
F9	2.4281	0.0001	2.1191	0.0001	0.8727	0.0000	17.8479	0.0035
F10	2.4337	0.0003	2.1133	0.0003	0.8684	0.0001	17.9382	0.0168
F11	2.4351	0.0002	2.1196	0.0002	0.8704	0.0001	17.9025	0.0190
F12	2.4296	0.0003	2.1224	0.0003	0.8736	0.0001	17.8418	0.0126