

行政院環境保護署

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究

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

計畫主持人：高年信 助理教授

計畫執行期間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

計畫成果自評表

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

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐ 已發表____篇；☒ 未發表之文稿_1_篇；☐ 撰寫中____篇；☐ 無

專利：☐ 已獲得____件；☐ 申請中____件；☐ 無

技轉：☐ 已技轉；☐ 洽談中；☐ 無

其他：（100 字為限）

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

（1）調查分析國內漁港底泥之油品污染現況，可滿足環保主管機管對底泥管理政策規劃急迫性的基線調查所需，並且做為未來中長程管理政策原則規劃與研擬；（2）建立最適之底泥油品生物指標實驗方法，可提升檢測鑑定之效率；（3）建置底泥建置底泥油品生物指標篩選機制，可作為研擬具體底泥品質管理之工具

摘要

過去十年間如美國及加拿大等相關單位提出“底泥品質準則”(SQGs, Sediment Quality Guidelines)以瞭解並保護水生生物免於化學性之污染。然我國直至 100 年才有正式相關之底泥標準法規，但此種法規對目前台灣污染狀況之規範仍明顯不足，所以必須再依研究結果作為類似法規之研擬基礎。然而不論國、內外相關底泥監測污染物均以常見之 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 多環芳香族碳氫化合物)與重金屬為主，對於能鑑定污染物種之生物指標(biomarker)而且追溯至確切污染源之環境法醫鑑定程序方式並未建制並列入相關底泥法規，所以未來我國應該著重於此類研究。基於我國區域特性與東部海岸特有而且僅存、寶貴之環境品質，在整個環境改變之前必須儘速建置相關之環境基本資料庫以規劃未來趨勢。

因此，本研究目的為建構相關污染物之篩選機制，本計畫擬延續過往之長年監測研究，擬於東部二個最大且為代表性之二港口亦即花蓮縣花蓮漁港與台東縣成功漁港(或稱新港)進行港口底泥採樣並檢測出成功港與花蓮港底泥，要確切釐清污染源鑑識工作需在相對區域進行現況調查，在二個港口底泥中均發現到生物指標化合物 BSs、terpanes、steranes，而 terpanes、steranes 因化學結構穩定，不易受風化作用影響，在油品的化學指紋鑑定上，是最為廣泛使用的生物指標之一。依據本研究分析結果，鑑識港口底泥受油品污染其可能主要污染來源為 R68 及 CF 潤滑油，此兩種油品因用途廣泛及價格便宜，普遍被大眾使用，而因潤滑油生物指標有不同標準化之區別，可利用其期標準化之差異性辨識不同污染來源，作為污染源鑑識有效依據之一。本研究目的為建構環境法醫程序鑑定相關污染物之三類主要生物指標化合物類 (BSs, bicyclic sesquiterpanes, C_{14} 到 C_{16} 雙環倍半萜; terpanes, C_{18} 到 C_{36} 萜烷; steranes, C_{28} 到 C_{30} 甾烷)與美國環保署公告之 16 種代表性 PAHs 污染現況以利爾後相關港口底泥之污染物鑑定應用，期能以本研究生物指標研究結果提供國內其它漁港進行污染源鑑識上及提供未來我國底泥於政策規劃品質項目或進行風險評估之參考。

關鍵詞：港口底泥、多環芳香族碳氫化合物、生物指標化合物、環境法醫

ABSTRACT

In the past decades, several Sediment Quality Guidelines (SQGs) were popular adopted in the US and Canada to protect aquatic organisms. Basic concepts of “SQGs” are applying certain kinds of toxicology tests to evaluate the adverse effects to certain kinds of aquatic organisms. Before year 2011, Taiwan did not have the related sediment regulations. However, a more comprehensive laws and regulations are certainly needed for those high polluted area of Taiwan. Thus, basic researches are necessary to investigate and improve the polluted situations and being adopted into new regulations in the near future. However, PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and heavy metals are the only two major listed compounds in these SQGs or sediment regulations. Environmental forensics should be take part into these regulations and especially the investigation of biomarkers among sources of pollution, polluters and polluted sites. Unlike the western coast of Taiwan, harbors that are located in the eastern part are normally less polluted environment. Thus, establishing of biomarkers’ environmental forensics technology is necessary for the future generation. Therefore, our research objectives are focus on the investigating the biomarkers and establish a proper environmental forensics technology for the two major harbors in this area. Two fishing harbors in the eastern coast were investigated and environmental forensics technologies were applied. The biomarker compounds in the related oil products and in the sediments were studied. The studied biomarker compounds are bicyclic sesquiterpanes (BSs), terpanes, steranes and the listed major 16 PAHs by the USEPA. A series of environmental forensics procedures were conducted and the possible biomarkers in the samples were identified and quantified. The results of normalization and application of diagnostic ratios show that there are close statistic relations among studied lubricant oils and sediment samples and confirm the sources of pollution.

Keywords : Harbor sediment, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Biomarkers, environmental forensics

第一章 前言

水生生物為暴露底泥污染最直接之受體，並受累積於體內各種污染物之影響，所以在過去十年間，如美國及加拿大等相關單位提出所謂“底泥品質準則”(Sediment Quality Guidelines, SQGs)以瞭解並保護水生生物免於化學性之污染。然我國直至 100 年才有正式相關之底泥標準法規，亦即為「土壤底泥及地下水污染物檢驗測定品質管制準則」及「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」。此兩種法規對目前台灣污染狀況之規範仍然不足，所以必須再經由各種研究結果作為其它類似法規之研擬基礎。然而不論國、內外相關底泥監測污染物均以常見之 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 多環芳香族碳氫化合物)與重金屬為主，對於能鑑定污染物種之生物指標(biomarker)及追溯至確切污染源之環境法醫鑑定程序方式並未建制及列入相關底泥準則。

近年來國內正在積極地發展環境法醫技術(environmental forensic techniques)，其是由多種技術科學所整合而成之系統性調查方法，其最主要目的是用來判定污染物的來源、洩漏時間、分佈範圍等，做為法庭訴訟的一種客觀科學調查技術。環境法醫技術最初之應用是為了區分出各種不同的石油產品，直至現今已經成功發展出許多科學技術，例如化學指紋鑑定(chemical fingerprinting)、添加劑分析(additives analysis)，以及污染物於環境中的傳輸與宿命模式，可針對不同類型的環境污染問題做進一步分析，依據研究結果探討其解決方案，並做為底泥相關法規之建構基礎。未來我國法規應著重於此類相關研究並依區域特性建制適當之底泥污染濃度準則。基於我國區域特性與東部海岸特有而且僅存、寶貴之環境品質，在整個環境改變之前必須儘速建置相關之環境基本資料庫以規劃未來趨勢，以免西部污染狀況再次重現而無法挽回。

第二章 研究目的

本研究目的為依現場污染源與底泥中生物指標分析結果建構相關污染物之篩選機制，本計畫擬延續過往之長年監測研究，擬於東部二個最大且為代表性之二港口，亦即花蓮縣花蓮漁港與台東縣成功漁港(或稱新港)進行港口底泥採樣並建構環境法醫程序鑑定相關污染物之三類主要生物指標化合物類(BSs, bicyclic sesquiterpanes, C14 到 C16 雙環倍半萜; terpanes, C18 到 C36 萜烷; steranes, C28 到 C30 甾烷)與美國環保署公告之 16 種代表性 PAHs 污染現況以利爾後相關港口底泥之污染物鑑定應用。

目前台灣在探討石油產品的洩漏問題時，多是利用總石油碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbon, TPH)、支鏈碳氫化合物，以及多環芳香烴(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)來做為關切化合物，但是洩漏至環境中的油品，將隨著時間而逐漸開始揮發、溶解，和生物降解的現象，改變其原本的成份與特性，造成污染來源辨識的困難。然而油品中的生物指標化合物(biomarker)，並不容易受到環境因素的影響，且風化前後化合物彼此間的濃度比值仍會保持一定比率，因此可以有效的鑑定出各種油品之間的差異性與關聯性。由於我國東部港口並無類似西部之眾多污染源，故瞭解當地港口底泥內之有機污染物質與其生物指標對整體生態評估有其必要，且因污染源單純化更能得到確切之成果。概言船隻燃料用油與輪機潤滑用油脂等油品類，均為化石原油處理精煉後之中度與重度分餾後重多油品產品之一，但油品內眾多有機物並非都能長存在蓄積環境中，故欲鑑定污染源必須以生物指標做為為最重要判斷準則。

第三章 文獻探討

底泥污染在過去並不是非常受到關注的問題，但是近年來國內陸續發現不少水體底泥受到污染，其對環境生態或人體健康之可能危害，不免令人產生疑慮。以往判斷水體是否遭受污染，通常僅由水體水質標準來評估。但長久承受表水污染所累積之底泥，已成為污染物貯存庫，同時也衍生成為另一污染源。

3.1 底泥品質準則(Sediment Quality Guidelines, SQGs)

大量蓄積在底泥之有機或無機污染物，會藉由平衡分配之改變而釋出至水體，被水生生物所吸收。當水生生物體內蓄積污染物到一定程度時，即經由食物鏈對人體健康造成潛在威脅，因此世界各國皆已警覺到底泥污染研究之嚴重性，開始發展底泥評估之篩選方法。如底泥品質準則(Sediment Quality Guidelines, SQGs)，其中又以北美為發展底泥品質準則最完整的國家。過去二十年來，底泥品質準則為專家學者針對不同區域污染，訂定不同標準之集成，其發展的主要目的為協助監測底泥污染，從 1980 年代起，底泥品質準則也將污染對於生物影響列入評估標準，許多底泥質量準則已被不同國家政府機關採用作為確定優先污染場址之底泥整治的清除目標，如美國 USEPA 與 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)建議結合質量底泥準則之篩選作為污染評估方法之依據，而 NOAA 發展的 Effects range low (ERL)其準則之規定標準有些與 Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC)類似，Threshold effect level (TEL)其準則與 Canadian Freshwater Sediment Guidelines 相同(G. Allen Burton, Jr., 2002)。

而我國為健全底泥品質管理機制，於九十九年二月三日修正公布土壤及地下水污染整治法，納入底泥品質指標及管理等相关規定，雖然台灣底泥污染目前除了有法規限制，也公告了底泥品質指標其中也包括了 16 種代表性 PAH 與部份重金屬類，然尚未如國外有眾多的底泥品質準則規範其底泥污染，但不論國內外有關底泥的監測標準，均以常見之多環芳香族碳氫化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)與重金屬為主。然而能鑑定污染物種之生物指標(Biomarker)及追溯至確切污染源之環境法醫鑑定程序方式並未建制並列入相關底泥規範，未來我國應注重此類研究。國內與國外底泥污染相關規範如表 1 所示。

表 1 國內、外底泥相關規範

國外	Sediment quality guidelines (SQGs)
	Effects range low (ERL)
	Effect range median (ERM)
	Threshold effect level (TEL)
	Probable effects level (PEL)
	Threshold effect concentration (TEC)
	Probable effect concentration (PEC)
	Apparent effect threshold (AET)
國內	底泥相關法規
	土壤底泥及地下水污染物檢驗測定品質管制準則 (100.09.08 訂定)
	底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法 (101.01.04 訂定)
	土壤污染監測標準 (100.01.31 訂定)
	土壤污染管制標準 (100.01.31 修正)
	地下水污染監測標準 (102.12.18 修正)
	地下水污染管制標準 (102.12.18 修正)

資料來源：本研究自行整理

一般油品污染鑑定方法以初步油氣監測與使用氣相層析儀/火焰離子化偵測法(GC/FID)以非選擇性離子(TIC)掃描方式掃描樣本，檢測化合物為 C6 以上的總石油碳氫化合物作初步油品判斷。接著以選擇性離子掃描方式(SIM)，確認油品污染類型進行污染來源探討。然而污染環境風化條件影響因素下,此種方法已經無法確切判斷綜合性與長久性污染源，所以必須根據持久性污染物例如 PAHs 進行檢測，並由指紋圖譜結果瞭解化合物的風化程度變化，加以適當之化學指紋特徵值比值來輔證。但即使如此，對於長年性污染源仍無法作出明確判斷，所以必須進一步進行生物指標化合物鑑定。

3.2 油品來源鑑定程序

為有效地處理油品洩漏之環境問題，自 1991 年發展 Nordtest methodology 的洩漏油品之來源鑑定(oil spill identification)標準程序，以提供北歐、美國及加拿大等國家在進行洩漏油品的來源調查時，能有遵循的標準執行步驟。近年來，由於調查與分析技術之進步，於 2002 年經過修正使更能符合目前污染調查的需求(宋明一等人，2007)。此方法將不明油品之污染運用系統的方式，鑑定出油品的種類與來源，從樣本分析開始，共分成三種層級，依照來源辨識的複雜程度而逐漸往更高的層次進行分析，用多種方法來比對疑似

來源油品與環境污染樣本，最後視判定的結果，決定是否為該污染來源。油品來之的鑑定程序流程如圖 1 所示，以下即分別敘述各層級的評估要點。

- 採集樣本與前處理：

評估污染場址的環境狀況，與篩選適當的採樣地點，是進行未知油品污染鑑定的第一步，除了採集受到污染的樣本以外，還須採集周邊區域尚未受到污染的環境樣本，目的為排除環境背景之影響因素，確認採集的樣本確實是受到外在因素的污染所致。在此步驟一開始先根據污染樣本的外觀、味道，進行初步的辨別，並記錄各種特性，包括樣本的顏色、油品乳化程度等，提供對後續的來源辨識有更多的線索，另外對於附近可能造成的污染源，蒐集疑似油品樣本，和其它樣本一併經過必要之前處理過程(如萃取、淨化)後，開始儀器分析，進行層析圖譜的比對。

- 第一層級(Level 1)：

經過前處理後，所有樣本皆須經過「氣相層析火焰式離子偵測儀」(Gas Chromatograph-Flame Ionization detection, GC-FID)，檢測樣本中 C10~C40 直鏈正烷烴(n-alkanes)之分佈趨勢，是否與疑似油品的結果相近，若沒有較大的差異，將有可能會是該污染來源，須進行到第二層級之分析比較。然而當彼此圖譜有明顯差異時，便要考慮到環境背景與風化作用的影響因素，含豐富有機質的土壤會對圖譜造成干擾，同時長時間的風化作用會使長鏈碳氫化合物逐漸分解，這時可應用非環狀異物烷(acyclic isoprenoids)的比值作初步的評估，由於 pristane 與 phytane 化合物較不易被分解，在輕度風化作用之前也能夠用來探討油品來源的相關性。若有可能受到上述情形而導致圖譜的不同，則須進入到下一個層級分析比較，要是可以排除以上的可能性，將可以判定與該油品是屬於不一樣的來源。

- 第二層級(Level 2)：

此階段主要利用「氣相層析質譜儀」(Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) 測定疑似油品與污染樣本，應用「選擇性離子檢測法」(Selective Ion Monitoring, SIM) 針對多環芳香烴(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)以及生物指標化合物(biomarkers)進行掃描分析，比對彼此圖譜之分佈趨勢。同時根據圖譜顯示之結果可以建立 PAHs 與生物指標的特徵比值，更進一步確認樣本受到風化作用影響的程度，另外多種油品洩漏

混合的情況也會造成層析圖譜的複雜度，若無法從圖譜的分佈情形來辨認污染來源，就須要進入第三層級分析。

● 第三層級(Level 3)：

由於各種化合物能夠抵抗風化作用的程度不一，經過以上對於風化作用的評估後，可以篩選出適合的特徵比值，進行油品與污染樣本之相關性分析比較，並應用統計方法，例如主成分分析(principal components analysis)、相關分析(correlation analysis)等，檢定各種樣本之間的關聯性，最後根據彼此相符的程度來判定是否為該油品來源。

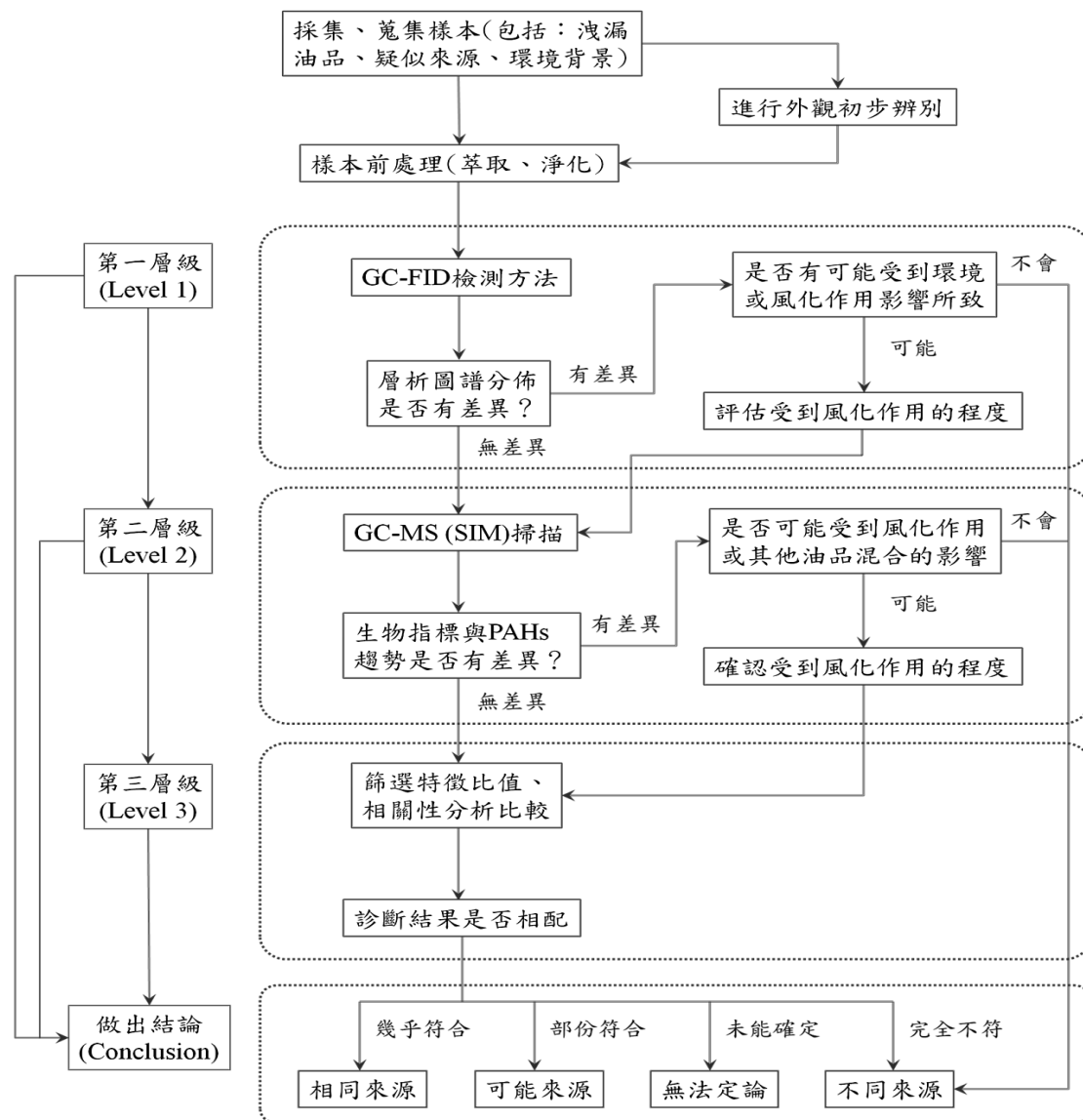


圖 1 油品來源鑑定程序

資料來源：修改自 Daling et al., 2002

3.3 油品成份分析

石油的成分相當複雜，早期動、植物死亡之後經過地質中經過高溫與高壓，以及漫長時間逐漸轉化形成的物質，以氣態、液態、固態等形式存在。其主要的成份為碳氫化合物，另外也含有少量的硫、氧、氮、磷，以及微量重金屬元素，而生物指標為具有特殊結構的碳氫化合物。石油在經過煉製過程後，可以分離出各種不同類型的石油產品，藉由其蒸餾溫度的不同，可將石油產品分成輕質蒸餾油(light distillate oil)、中質蒸餾油(middle distillate oil)，和高沸點的蒸餘油(residual oil)，圖 2 為石油樣本的 GC-FID 層析圖譜，並在底下標示出各種石油產品的層析範圍，同時各種生物指標也會因為沸點而具有特定的範圍。

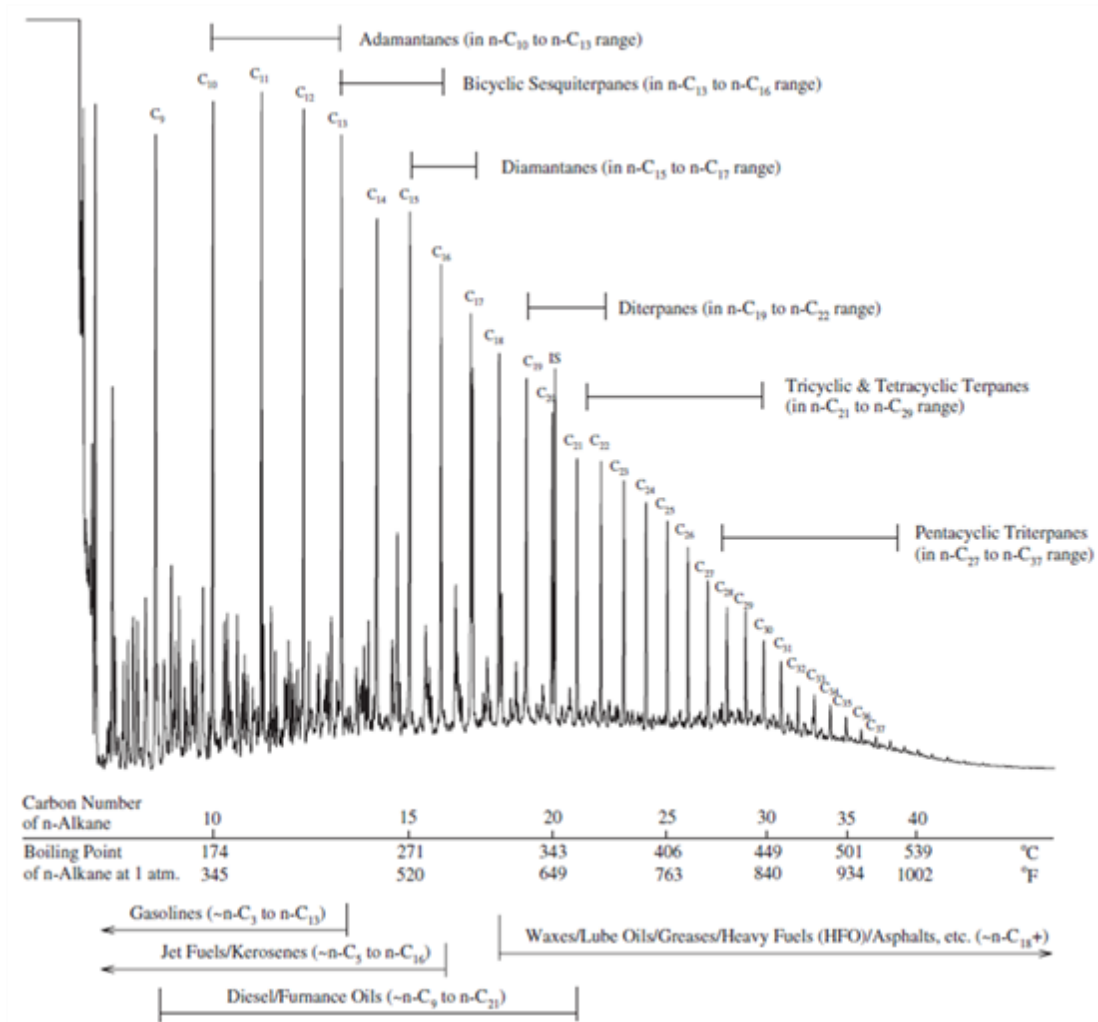


圖 2 石油之層析圖譜

資料來源：修改自 Wang et al., 2006

在圖 2 中，可以看出石油的碳數範圍相當廣泛，正烷烴(n-alkane)從小於 n-C9 直到 n-C40 左右，並隨著碳數的增加而波峰則緩慢下降，代表此石油經過長時間的地質變化，呈現出相當完整的組成成份。在眾多的石油產品中，輕質蒸餾油為分餾塔中上端分離出來的油品，主要為汽油、航空汽油、煤油等，其碳數小於 n-C15 者，其中會含有少量的低分子量生物指標化合物；中質蒸餾油則為餾塔中部分離出來的油品，例如柴油，碳數是介於 n-C10 到 n-C25 之間，此範圍的生物指標包括金剛烷類(diamondoids)、雙環倍半萜(bicyclic sesquiterpanes)等；而蒸餘油是從分餾塔底部流出的油品，像是石蠟、潤滑油、瀝青、重燃料油等，碳數大於 n-C20 以上，蒸餘油主要存在如類萜烷(terpanes)與類固醇(steranes)等高分子量的生物指標為主。各種油品的分類與溫度範圍，以及生物指標整理如表 2 所示。

表 2 各種油品類型的基本特性與生物指標

油品類型	石油產品	碳數範圍	分餾溫度(°C)	生物指標
輕質蒸餾油	汽油、航空汽油、煤油 (Kerosene)	< C15	< 271°C	Adamantanes
中質蒸餾油	柴油、爐用燃油	C10~C25	174°C ~ 406°C	Adamantanes Bicyclic Sesquiterpanes
蒸餘油	石蠟、潤滑油、瀝青、重燃料油 (Bunker C Fuel)	> C20	> 343°C	Tricyclic Terpanes Pentacyclic Terpanes Steranes

資料來源：本研究自行整理

影響石油組成成份的因素有很多，主要是受當地的地質特性，以及形成的時間與溫度和壓力等物理條件，因此不同地區所產出的原油，其層析的圖譜並不會完全相同。每一種油品基本上雖然都有其特定的組成與分佈趨勢，但是如果能夠找出彼此的差異點便可以做出判斷，然而在面對不同種類的油品，進行化學指紋鑑定時所要探討的化合物也不盡相同，例如汽油、柴油等沸點相對較低的油品，其在煉製過程中就會去除掉萘烷與類固烷等高分子量的生物指標，因此可以藉由檢測各種的生物指標，分析其濃度範圍與特徵比值，可容易辨認出油品的污染來源(黃德坤等人，2005)。

3.4 生物指標(Biomarker)

生物指標(Biological markers or Biomarkers)，又可稱之為生物標記，是石油產品化學指紋鑑定中非常重要的碳氫化合物，其普遍存在於石油中，含量大約會是幾百個 ppm，或是更低至 ppb 的範圍。生物指標的化合物種類眾多，且化學結構也相當複雜，其主要是源自於動植物、微生物體內中的生物分子化合物所演變而成。

Otto Wallach 在 1887 年研究類萜烷化合物時，發現到此類的化學結構均是由異戊二烯(Isoprene)為單位所組成而成(Wang et al., 2006)。生物指標的生成反應機制如圖 3 所示，當有許多的異戊二烯鍵結在一起時，將會形成一個巨大的化學結構，之後便會開始進行一連串的重排反應(Rearrangement reaction)，同時再受到地底中高溫高壓的環境所影響後，即形成各種結構穩定的生物指標化合物。

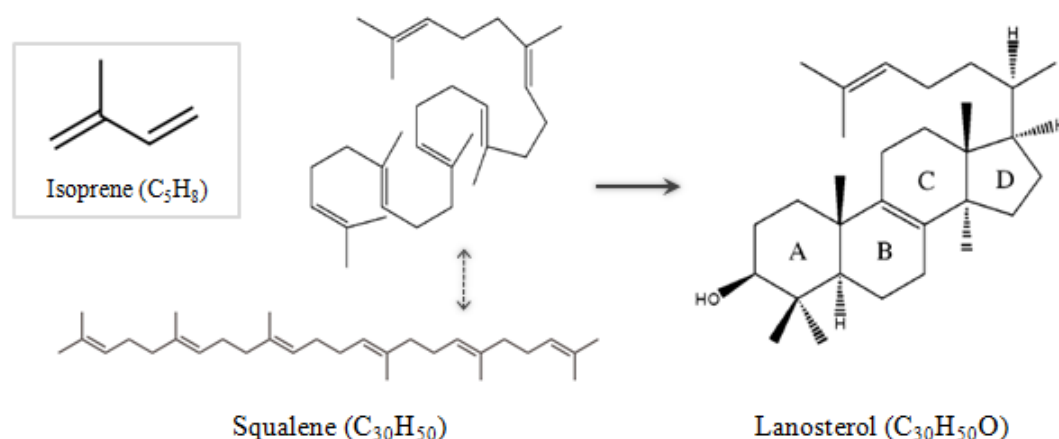


圖 3 生物指標的生成反應機制

資料來源：修改自 Hess, 2002

由於生物指標具有特殊的化學結構，與其他的石油碳氫化合物相比，生物指標較能夠抵抗環境風化作用(weathering)的影響。在一定程度的風化作用之下，油品中生物指標所呈現的分佈趨勢(distributions)，以及特徵比值(diagnostic ratios)並不容易受到環境影響而改變，因此可以做為油品長期洩漏之來源辨識的重要根據 (阮國棟等人，2010)。

3.4.1 雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes)

雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes，以下簡稱為 BSs)像是由兩個環己烷合併，呈現出十氫化萘(decalin)之碳架構，並接有多樣的甲烷基、乙烷基，其碳數多在 C14~C16 之間。目前在石油中可以發現到 eudesmane 與 drimane 兩種架構，其化學結構如圖 4 所示，其中普遍存在於石油之中的 drimane 其架構已被證實是由高分子量的生物指標(如藿烷)所演變成，也有部分是來自於微生物；而 eudesmane 架構則只會存在於特定的油品中，主要源自於一些陸域植物(Alexander et al., 1984)。

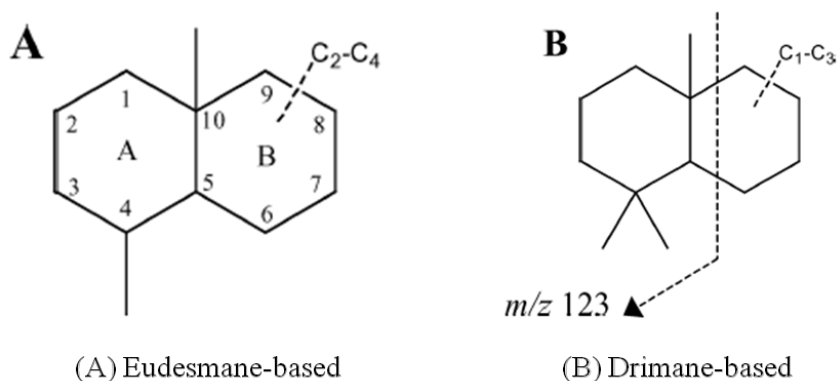


圖 4 兩種常見的 BSs 之化學結構

資料來源：Stout et al., 2005

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

油品樣本中 BSs 所呈現的層析圖譜如圖 6 所示，可以發現到 10 個 BSs 的波峰，整理於表 3，其中 peaks 1~2 之碳數為 C14；peaks 3~6 的碳數為 C15；而 peaks 7~10 則是 C16，各別化學結構如圖 5 所示。在層析圖譜中，BSs 的波峰出現於 n-C13 到 n-C16 之間，其沸點溫度約在 235°C~285°C，另外利用不同的質荷比(mass-to-charge ratio, m/z)做掃描，可以鑑別出各種不同的 BSs 化合物，當 m/z 為 123 時，10 個 BSs 的波峰都能夠被偵測到； m/z 為 179 時，能夠偵測到 BS1、BS2；而 m/z 為 193 時，BS3、BS4、BS5 會出現較大的波峰，同時 BS8、BS9 的波峰也會比 m/z 123 更為明顯；最後當 m/z 在 207 時，即可以清楚地看到 BS10 的波峰。因此可以運用不同地質荷比，確定每一個波峰所出現的時間點，將 BSs 化合物做定性的分析。

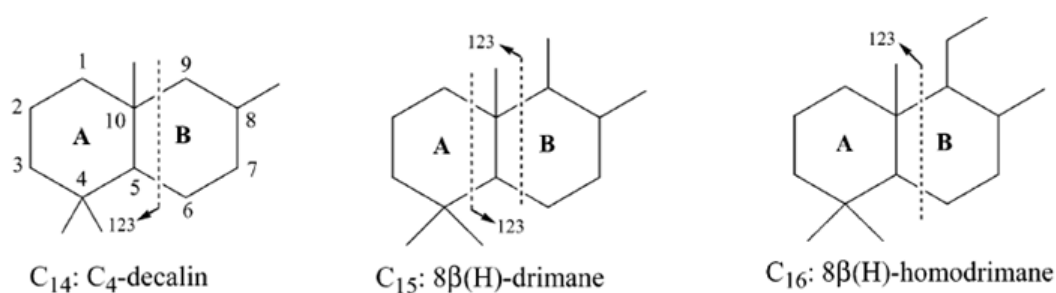


圖 5 雙環倍半萜的化學結構

資料來源：Wang et al., 2005

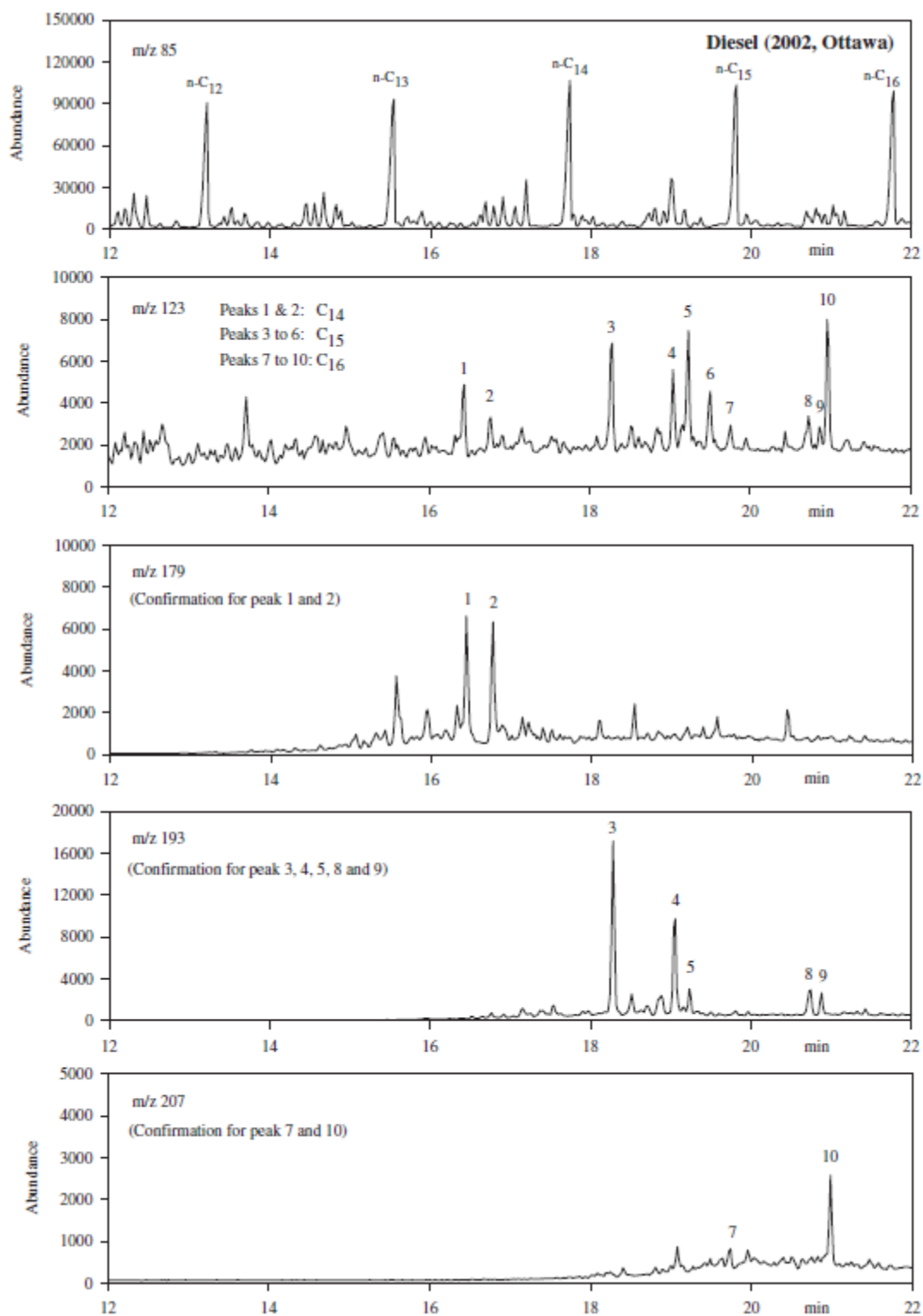


圖 6 柴油中雙環倍半萜的圖譜

資料來源：Wang et al., 2005

表 3 十種雙環倍半萜的化學式與 Base peak

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

資料來源：Yang et al, 2009

BSs 在石油與中質蒸餾油中的含量可以達到數千個 ppm 左右，但由於是屬於相較低分子量的生物指標，因此其能夠承受環境風化作用的程度，將不如五環類萜烷與類固烷等高分子量的生物指標。然而這些中質蒸餾油在煉製過程中，藹烷與類固烷等生物指標即會被去除掉，這時 BSs 反而會集中在中質蒸餾油之中。因此對於此類石油產品的油品污染時，雙環倍半萜也能夠做為來源鑑識的有效依據之一(Stout et al., 2005; Yang et al, 2009)。

3.4.2 類萜烷(Terpanes)與類固烷(Steranes)

在各種類型的生物指標化合物中，類萜烷(Terpanes)和類固烷(Steranes)在油品的化學指紋鑑定應用上，是最為廣泛使用的生物指標之一，其化合物的碳數範圍在 C₂₀ 以上，化學結構相當穩定，能夠抵抗嚴重的風化程度，而在波峰的分佈趨勢也不易受到改變。兩者生物指標主要存在於成熟的地質環境中，石油、高沸點之蒸餾油中有較高的含量，其濃度可達到數百至數千個 ppm，形成的來源包括動植物、藻類、浮游生物，以及其他微生物當中(Stout et al., 2001; Daling et al., 2002)。圖 7 為石油中類萜烷(上圖)和類固烷(下圖)的層析圖譜以及其波峰的化學結構圖。

類萜烷是由數個異戊二烯為單位，其頭尾相互連結而形成的化合物，可依照環數來分為雙環類、三環萜烷(tricyclic terpanes)、四環萜烷(tetracyclic terpanes)，和五環三萜烷(pentacyclic triterpenes)，另外化學結構的環數在三環以上時，可以藉由質荷比 191 m/z 來偵測這些化合物。在石油樣本中，可

發現到許多類萜烷的波峰，碳數範圍可從 C19 到 C35 左右，其中以 norhopane (C29)、hopane (C30) 的含量最為豐富，會形成很高的波峰，這些化合物的沸點高於 350°C 以上，因此在沸點較低的蒸餾油中，將難以檢測到這一類高沸點的生物指標。

在自然界中，類萜烷化合物廣泛存在於植物體中，具有重要的生理活性，同時也是樹脂的主要成份，而且在近期的底泥中，也能夠發現到許多的類萜烷，然而這些新形成的類萜烷中，其分子結構是較為不穩定的，因為氫原子的排列方式會影響到整個結構的穩定性。例如在天然的底泥中，藿烷(hopane)主要是以 17 β (H), 21 β (H)-hopane 的形式存在(β 代表鍵結方向朝上)；而成熟的岩層中，將會是以 17 α (H), 21 β (H)-hopane 的形式存在著(α 代表鍵結方向朝下)，此排列方式對於整個結構更為穩定。因此在石油成份中，只會出現 17 α (H), 21 β (H) 的化學結構，因此在環境中發現到大量的 17 α (H), 21 β (H)-hopane，將很有可能為石油產品的來源 (Peter, 2005)。

類固烷為一個四環的化合物，由動植物中固醇類(sterols)經過成岩作用(diagenesis)所形成，其碳數介於 C20~C30 之間，可使用質荷比 217, 218 m/z 來偵測這些化合物。在石油的層析圖譜中，可以發現到 C27, C28, C29-steranes 的波峰是呈現 V 型的樣貌，即表示該原油在地質中已經過很長的時間，各種化合物之間的比例已逐漸達到穩定成熟的階段(Wang et al., 2006)。類固烷的生物指標，與五環三萜烷一樣具有複雜的化學結構，因此在高碳數時會有對掌異構物(enantiomer)的存在，如 C27 $\beta\beta$ R 與 C27 $\beta\beta$ S (R 代表中心上的基團為順時針排列；S 則代表逆時針排列)，雖然對掌異構物在物理化學的特性幾乎完全相同，但在圖譜上仍然可以看到兩個波峰能夠被分離開來，並且若是同種來源的油品，彼此的波峰將會保持一定的比例，因此也可以做為化學指紋鑑定的判定依據。

石油產品中，潤滑油(lubricating oils)具有很高的沸點(>340°C)，碳數位於在 C20 到 C45 以上，是類萜烷與類固烷集中的範圍，然而其成份較為複雜，且正烷烴化合物多會在萃取過程中被移除，形成突起的圓丘(humps)。潤滑油最主要為防止機具的磨損，並且達到冷卻、防鏽的功能，不同的製程方式所呈現出的圖譜會有不一樣的分佈趨勢，生物指標的含量也會有差異，可用此來鑑別出不同的產品與種類。

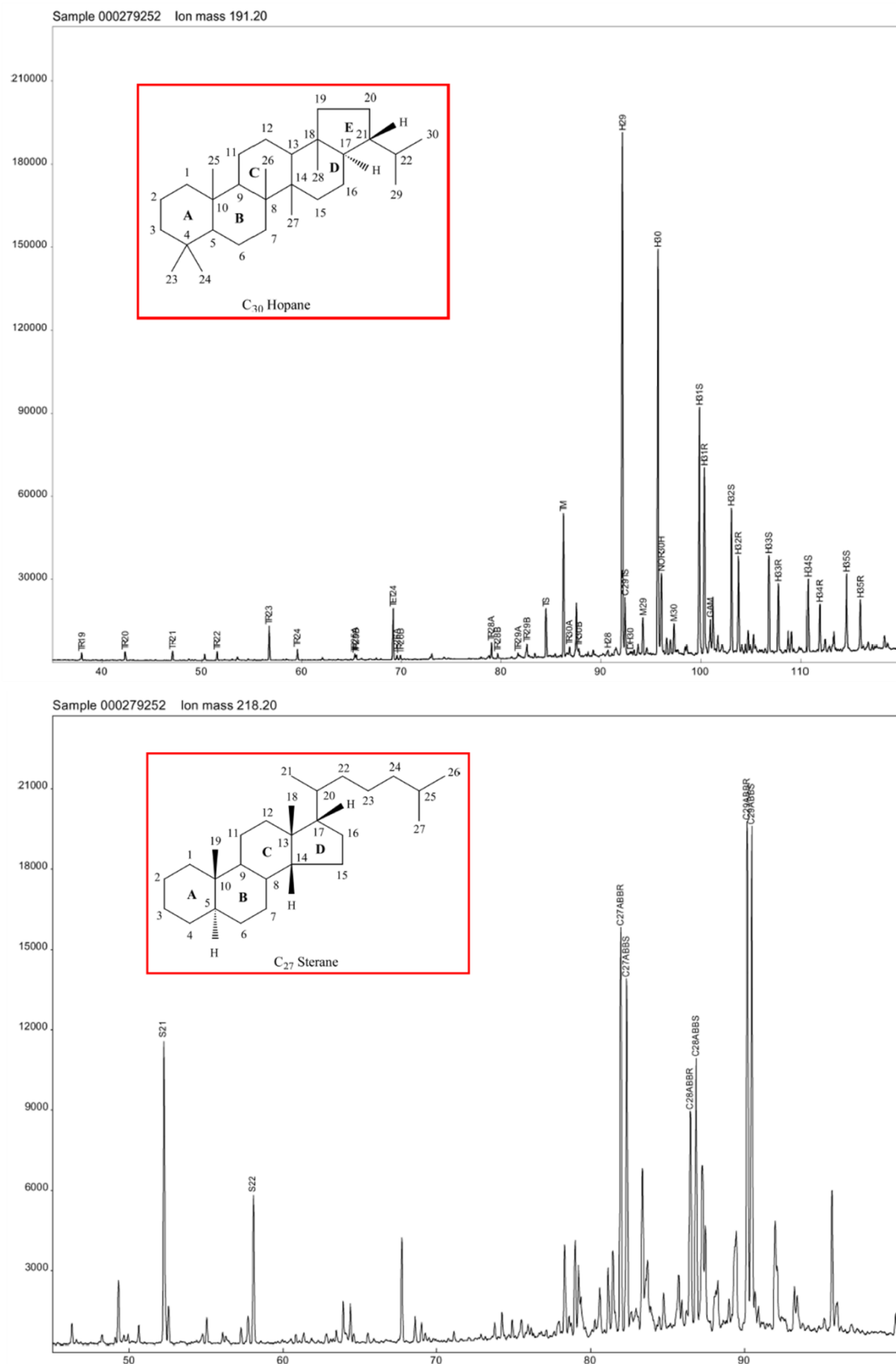


圖 7 石油中類萜烷(上圖)與類固醇(下圖)的圖譜

資料來源：修改自 Wang et al., 2006

表 4 各種類萜烷與類固烷的化學式與 Base peak

Peak no.	Compounds	Abbr.	Formula	Base peak
Terpanes				
1	C ₂₃ tricyclic terpane	TR23	C ₂₃ H ₄₂	191
2	C ₂₄ tricyclic terpane	TR24	C ₂₄ H ₄₄	191
3	18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Ts	C ₂₇ H ₄₆	191
4	17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Tm	C ₂₇ H ₄₆	191
5	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane	H29	C ₂₉ H ₅₀	191
6	18 α (H),21 β (H)-30-norneohopane	C29Ts	C ₂₉ H ₅₀	191
7	17 α (H),21 β (H)-hopane	H30	C ₃₀ H ₅₂	191
8	17 α (H)-30-nor-29-homohopane	NOR30H	C ₃₀ H ₅₂	191
9	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31S	C ₃₁ H ₅₄	191
10	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31R	C ₃₁ H ₅₄	191
11	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32S	C ₃₂ H ₅₆	191
12	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32R	C ₃₂ H ₅₆	191
13	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32- trishomohopane	H33S	C ₃₃ H ₅₈	191
14	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32- trishomohopane	H33R	C ₃₃ H ₅₈	191
15	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopane	H34S	C ₃₄ H ₆₀	191
16	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopane	H34R	C ₃₄ H ₆₀	191
17	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane	H35S	C ₃₅ H ₆₂	191
18	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane	H35R	C ₃₅ H ₆₂	191
Steranes				
19	C ₂₁ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S21	C ₂₁ H ₃₆	218
20	C ₂₂ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S22	C ₂₂ H ₃₈	218
21	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ R	C ₂₇ H ₄₈	218
22	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ S	C ₂₇ H ₄₈	218
23	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ R	C ₂₈ H ₅₀	218
24	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ S	C ₂₈ H ₅₀	218
25	20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ R	C ₂₉ H ₅₂	218
26	20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ S	C ₂₉ H ₅₂	218

資料來源：修改自 Wang et al., 2006

第四章 研究方法與過程

4.1.採樣地點介紹

花蓮港：

花蓮港為台灣東部國際商港，由防波堤合攏而成的人工港，東臨太平洋，西倚中央山脈，目前花蓮港主要以進出口原物料為主的商用漁港，主要是進出口原物料有砂石、水泥、煉鋼礦石、木片、煤等。近年來國人對休閒品質不斷提升，促使花蓮港從傳統漁業逐漸轉型為休閒觀光的複合式港口。表 5 是花蓮港 100 年至 102 年漁船的數目量和表 6 為花蓮港的地理特性，花蓮漁港地形與地質屬於海岸線平直，海底上層為擬似沉積層，下層為青灰色含礫泥層，氣候溫和，雨量充沛，海洋環境受黑潮影響，海洋資源豐富。

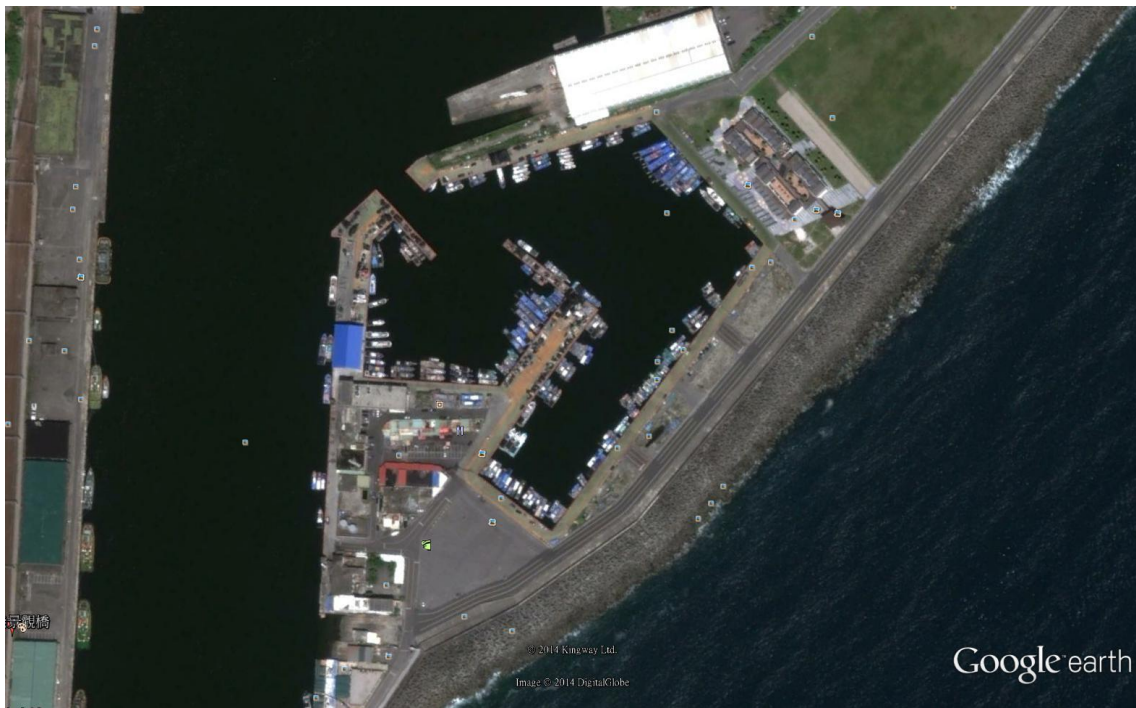


圖 8 花蓮港地圖

表 5 花蓮港各年漁船筏數

(單位：架)

年度	漁筏	無動力漁筏	動力舢舨	未滿五噸	五噸以上未滿十噸	十噸以上未滿二十噸	二十噸以上未滿五十噸	五十噸以上未滿一百噸	合計
100	139	0	21	19	26	32	17	0	254
101	132	0	22	18	26	32	18	0	248
102	128	0	25	17	26	31	18	0	245

資料來源:花蓮縣政府漁業科

表 6 花蓮港的特性

所屬港口	花蓮港
地形與地質	海岸線平直，海底上層為擬似沉積層，其下層為青灰色含礫泥層。
氣象	氣候溫和，雨量充沛。 夏颱風侵襲，冬東北風甚強，對船隻進出影響。
海洋環境	受黑潮影響，沿岸地區坡度大深度深，岩石散佈，流度較大，海洋資源豐富。
人口分佈與密度	花蓮市、吉安鄉，玉里鎮及新城鄉這四個鄉人口數最多。花蓮市人口密度達 3,638 人/平方公里為花蓮縣人口密度最高之城鎮。
產業概述	無毒農業:無毒體驗農場與生態休閒養生醫療產業發展 石製品為主工業、食品加工為二級產業 產業休閒觀光化 地區觀光旅遊服務產業

資料來源:本研究自行整理

成功漁港：

成功漁港又稱新港漁港，為二等漁港，同時也是東海岸最重要和最大的漁港，除提供漁船停泊外，並可供附近地區漁船拍賣漁獲，主要漁獲包含有鬼頭刀、黃鰭鮪、雨傘旗魚、正鰹等，為台東沿海最具規模、設備最完善之漁港。表 7 為成功港 100 年至 102 年漁船數目量與表 8 為成功漁港的地理特性，其台灣東部地區位處於菲律賓板塊和大陸板塊交接處之前簷，東部海岸以礫石灘、沙灘、岩岸珊瑚礁為主。台東氣候屬熱帶型氣候，富有生態多樣性。



圖 9 成功港地圖

表 7 成功港各年漁船筏數

(單位：架)

年度	漁筏	無動力漁筏	動力舢舨	未滿五噸	五噸以上未滿十噸	十噸以上未滿二十噸	二十噸以上未滿五十噸	五十噸以上未滿一百噸	合計
100	177	1	3	8	15	71	28	1	304
101	176	1	3	10	18	70	30	1	309
102	169	1	3	8	20	66	30	1	298

資料來源:台東縣政府漁業科

表 8 成功港的地理特性

所屬港口	成功漁港
地形與地質	東部海岸多屬山岩峭壁，砂岸間雜於岬角間，但底床多陡峭，砂灘狹窄，由於面臨太平洋，受深海巨浪直接衝擊，亦常有大量海水夾雜砂石溢淹
氣象	屬亞熱帶型氣候。受黑潮之影響，平均溫度較西部為高
海洋環境	易受到四種海流影響(黑潮、東北季風、西南季風、上升流)，海洋資源豐富
人口分佈與密度	臺東縣 103 年底人口數為 224,803 人，臺東市人口密度每平方公里 64 人
產業概述	1.典型農業市，全市耕地面積 6,096.68 公頃，農地使用以種稻米為最多，面積為 1,266.75 公頃，其次為雜糧面積 43.22 公頃，另園藝栽培面積為 142.97 公頃 2..休閒觀光業

資料來源:本研究自行整理

4.2 污染源研究樣本

依據現場調查，本計畫進行採集足以代表漁港船隻實際使用之油品進行污染源分析，包括甲種漁船用柴油（Fishing boat fuel A, 113-F52002）與三種潤滑油脂（圖 10: 超重 CF 車用機油超優、CG4 車用機油、特級循環機油 R）等四種。採集之油品基本資料如表 9 與表 10 所示。

表 9 甲種漁船用燃料油品質

項目	甲種(Fuel A)	
密度：Density at 15℃，g/ml	Max.	Report
外觀：Appearance	Max.	Dark
閃點：Flash point PM，℃	Max.	60
水分及沉澱物： Water and sediment，%(v/v)	Max.	0.1
	Max.	-
蒸餾溫度：Distillation temperature，℃ 90%(v/v) recovered temp.	Max.	385
動力黏度：Kinematic viscosity，at 40℃ cSt	Max.	6.0
灰分：Ash，%(m/m)	Max.	0.02
含硫量：Sulfur content，%(m/m)	Max.	1.0
腐蝕性：Copper strip Corrosion，3hr at 50℃	Max.	No.1
十六烷指數：Cetane index	Max.	40
流動點：Pour point，℃	Max.	3
殘碳量：Ramsbottom carbon residue on 10% distillation residue，%(m/m)	Max.	0.4

資料來源:台灣中油股份有限公司

柴油：

柴油樣本為船用柴油，顏色為黃褐色，含硫量約為 5600ppm。

潤滑油：



圖 10 潤滑油樣本(從左至右為超優 CG4、國光牌超種 CF、特級循環機油 R68)

表 10 潤滑油比較表

廠牌	國光牌		
油料名稱	超重 CF 車用機油	超優 CG4 車用機油	特級循環機油 R68
用途	供高度嚴重作業及一般作業下之柴油引擎潤滑用	用於各種車輛，工程機械之四行程柴油引擎，及渦輪增壓及機械式增壓之柴油引擎	R68 用於循環給油系統之齒結式蒸氣透平機及單缸立式或臥式之空氣壓縮機
SAE 級數	40	15W/40	-
比重	0.8972	0.8870	0.8838
黏度	114.7	119.2	67.83
流動點	-24	-27	-12
閃火點	244	234	264
顏色	3.5	L3.0	L1.0
總酸價	2.7	-	0.19
總鹼價	11.3	9.3	-
產品編號	LB54295	LB51940	LA60343

資料來源：台灣中油股份有限公司

4.3 儀器操作與實驗流程

有機萃取實驗步驟

土壤、底泥 PAHs 萃取方法是參考環境檢驗所中的底泥採樣方法(NIEA S104.31B)、自動索氏萃取法(NIEA M193.00C)、矽膠淨化法(NIEA M183.01C)、半揮發性有機物檢測方法-毛細管柱氣相層析質譜儀法(NIEA M731.01C)，實驗流程整理如圖 11 所示。

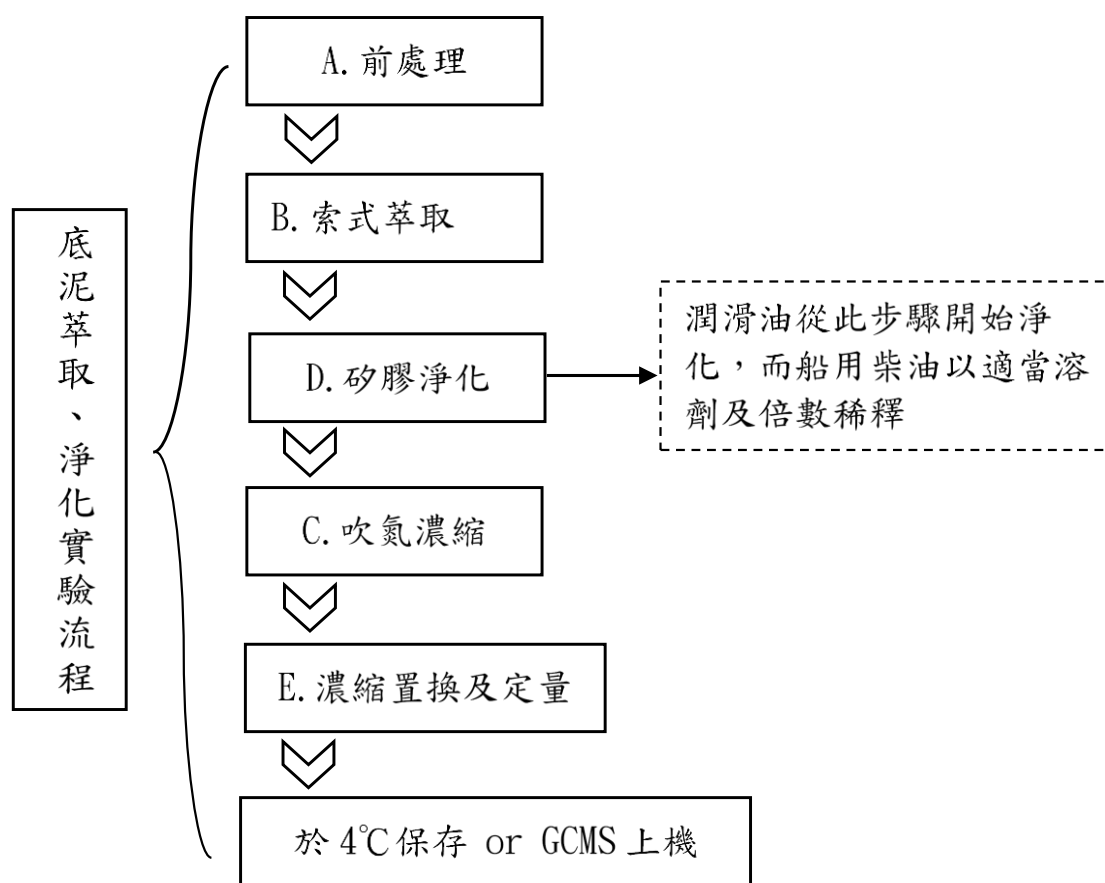


圖 11 PAHs 實驗流程圖

資料來源：本研究自行繪製

以上詳細之步驟分別敘述如下：

A. 前處理

a. 樣本乾燥

從港口採樣回來的採樣管，須等待 30 分鐘以上，使底泥沉澱於底部後，將底泥裝入密封袋內，壓除空氣後放入冷凍櫃冷凍。待底泥結塊後，放入冷凍乾燥機進行冷凍乾燥將水氣去除，乾燥時間視樣本含水量而定。待樣本去除水份之後，底泥須過篩，以去除石礫、貝殼，以及其他較大的物質，隨後即裝入褐色瓶中，置入冷凍櫃保存。

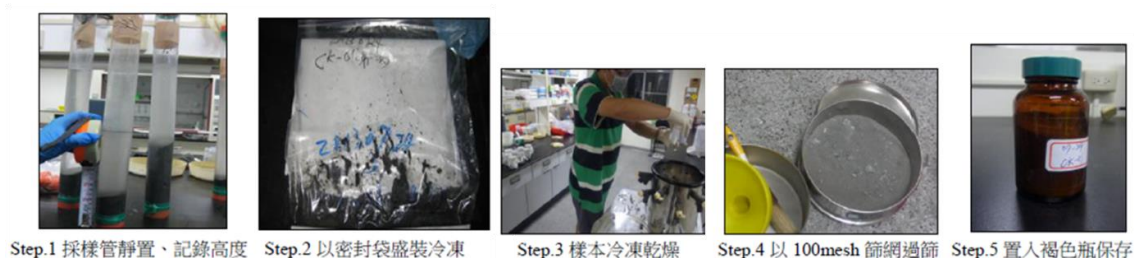


圖 12 樣本前處理過程

b. 實驗前置準備

將實驗所使用到的器材與藥品先進行純化及清洗的工作，包括濾筒、矽膠，以及無水硫酸鈉等。

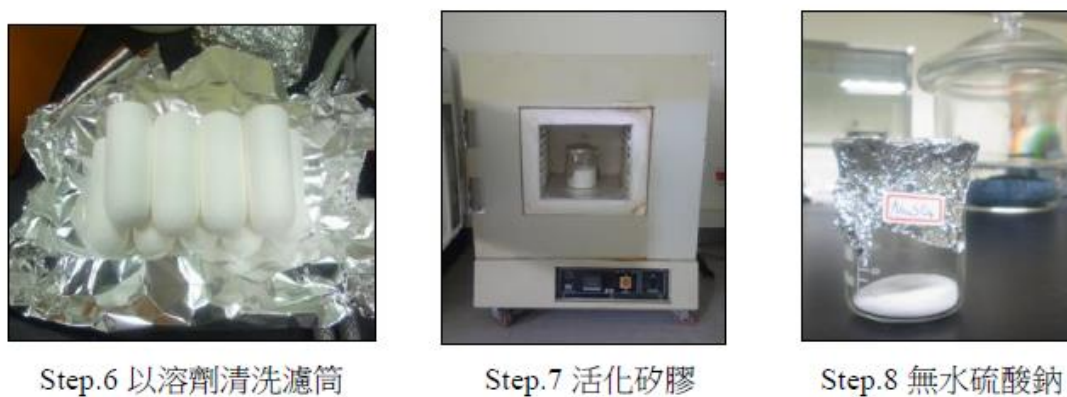


圖 13 實驗前置準備

B. 索氏萃取

使用 Gerhardt 六管式的全自動索氏萃取裝置，進行三階段的萃取方法。在第一階段是將底泥浸置於沸騰的萃取溶劑中，使樣本與溶劑間能夠劇烈接觸，將有機物由底泥中萃取出來，第二階段時濾筒會位於溶劑之上方，利用冷凝下來的溶劑淋洗樣本，第三階段是將萃取溶劑蒸發，可得到剩下的萃取液，以進行後續的步驟。

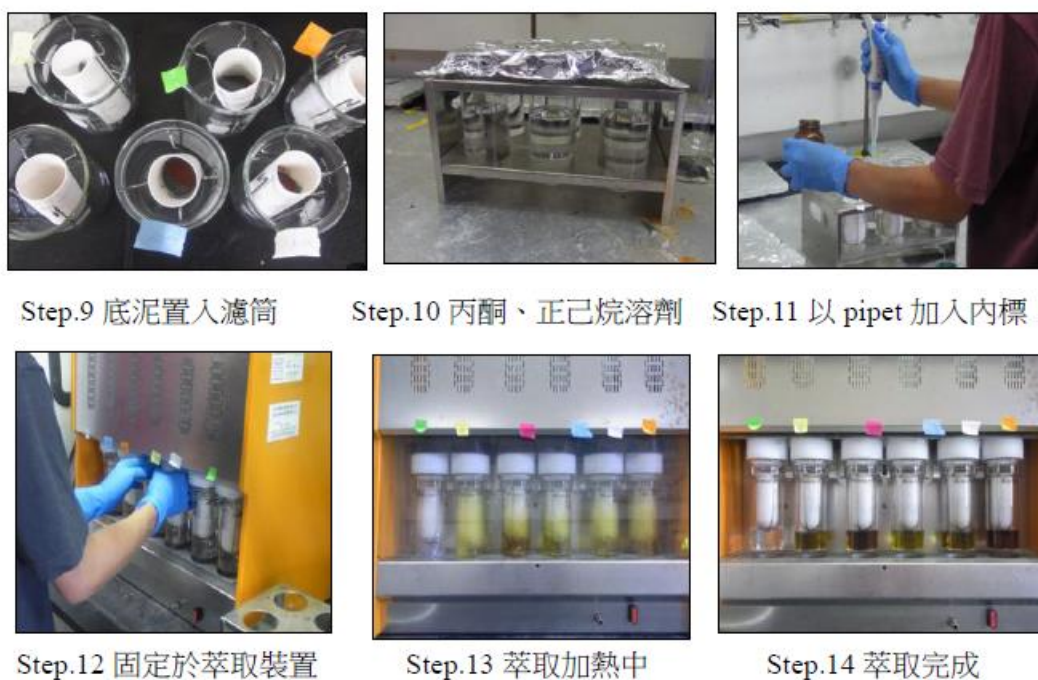


圖 14 索氏萃取流程

C. 吹氮濃縮

吹氮濃縮裝置是使用 Caliper 的 Turbovap II，利用氮氣快速地吹向萃取液表面，使溶液達到濃縮的效果。



圖 15 吹氮濃縮流程

D. 矽膠淨化

a. 淨化管柱填充

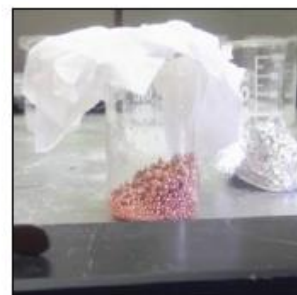
此步驟為進行矽膠淨化之前置準備，依序以玻璃棉、銅粒、矽膠、無水硫酸鈉填充。玻璃棉用途為防止其他填充物漏出，而乾淨的銅粒為去除濃縮液中含有的氧化物，矽膠則為高度極性的材料，具有吸附作用，能夠分離與待測物化學極性不同的物質，



Step.18 淨化管柱



Step.19 填充矽膠準備



Step.20 活化銅粒

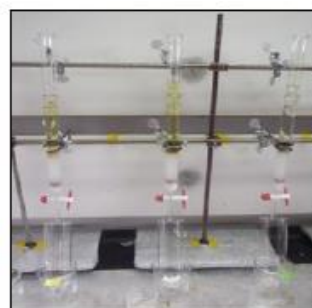
圖 16 淨化管柱填充

b. 以 Hexane, DCM 溶劑做三段沖提

層析淨化為使用極性之矽膠作為固定相，並運用不同極性程度的溶劑做為流動相，利用化合物與固定相之間的吸附力及化合物與流動相之間溶解度的差異，達到有效分離混合物的方法。在淨化過程中，若濃縮液中含有較多的氧化物質，會使銅粒變黑，另外淨化前之濃縮液為深黃色，流出之收集液則為透明無色或是微黃色，全部收集到的出流液體積約為 100mL~120mL。



Step.21 矽膠淨化管柱



Step.22 沖提淨化過程



Step.23 收集出流液

圖 17 矽膠淨化過程

E. 濃縮置換及定量

將矽膠淨化過程中所收集到的出流液到入吹氮濃縮裝置中，而最後所呈現的顏色應為淡黃色。隨後將濃縮液用少量的環己烷清洗並移入微量試管中，定量至 2mL，分別吸取 1mL 裝入 2mL 的樣本瓶中，保存於 4°C 中冷藏，或是上機進行 GCMS 施打分析樣本。



Step.24 淨化完之濃縮液



Step.25 裝入樣本瓶中保存

圖 18 樣本濃縮置換及定量

4.4 分析方法與品保品管

4.4.1 氣相層析質譜儀設定參數

GCMS 操作之設定參數：

本實驗所使用 GCMS 為 Thermo 的 TRACE GC Ultra Gas Chromatograph 及 DSQ II Mass Spectrometer。甲種船用柴油使用 column 型號為 SUPELCO 的 SPB-1701 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$) 測定 BSs，其他均用 Agilent 的 HP-5MS ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)，來分別來測定 PAHs、BSs、Terpanes 及 Steranes 之生物指標化合物，表 11 列出各種 GCMS 的操作參數。

表 11 GCMS 設定參數

分析項目	船用柴油 (SPB-1701)	潤滑油	底泥
	BSs	Terpanes、Steranes	PAHs、BSs、 Terpanes、Steranes
Column 型號	HP-5MS、SPB-1701		
游離方法	電子撞擊游離法(electron impact ionization, EI)		
游離能量	70eV		
注入口溫度	250°C		
分流/不分流	Splitless/Split(PAHs)		
Carrier gas	He (純度 99.999%)		
Carrier gas mode	Constant flow		
Carrier gas flow	1.0 mL/min		
MS Transfer Line 溫度	280°C		
Ion Source 溫度	250°C		
Sample 注入量	1.0 μ L		

資料來源：本研究自行建立

Oven Program 設定參數：

Column 為 HP-5MS 時，起始溫度 50°C 維持 2 min，再以 6°C/min 升溫至 300°C，之後維持 15min，總共花費時間為 58min，GC oven program 如圖 19 所示。

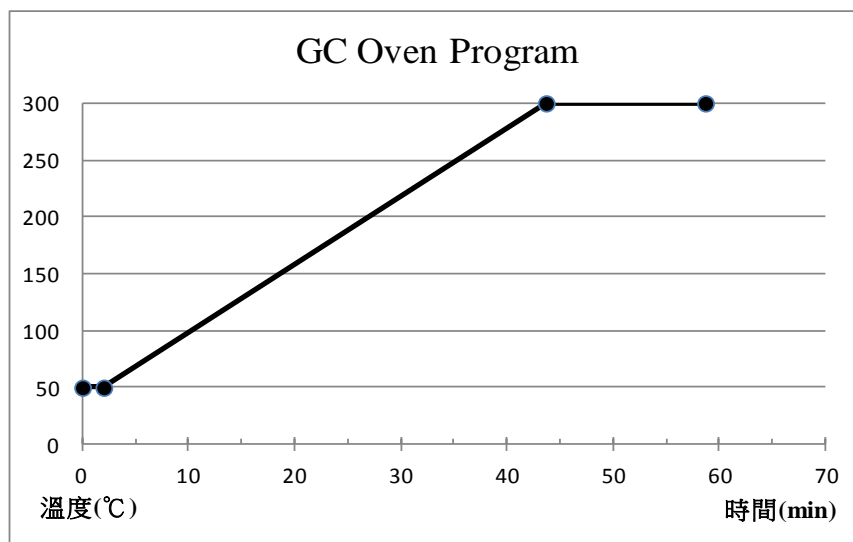


圖 19 HP-5MS GC 之升溫模式

資料來源：本研究自行繪製

Oven Program 設定參數：

Column 為 SPB-1701 時，起始溫度 60°C 維持 4 min，再以 5°C/min 升溫至 280°C，之後維持 15min，總共花費時間為 63min，GC oven program 如圖

20 所示。

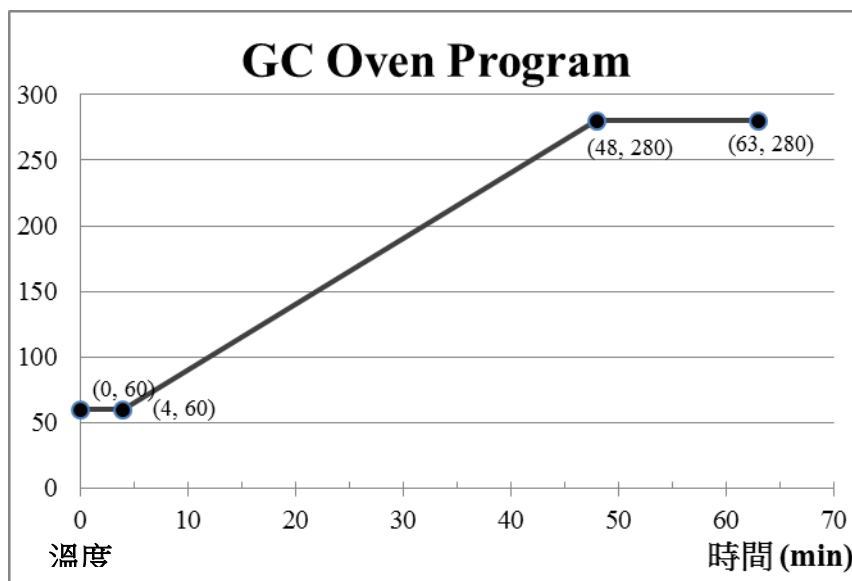


圖 20 SPB-1701 GC 之升溫模式

資料來源：本研究自行繪製

MS 掃描方式：

MS 所使用之掃描方法為選擇性離子檢測法(Selective Ion Monitoring, SIM)，根據要偵測的化合物不同，選用的質荷比也不相同，表 12 分別列出生物指標以及 PAHs 的 SIM 掃描方法。

表 12 SIM 掃描方法

類別	化合物	m/z
正烷烴(Normal-alkane)		85
雙環倍半萜(BSs)	BS1, BS2	123, 179
	BS3, BS4, BS5	123, 193
	BS6, BS7	123
	BS8, BS9	123, 193
	BS10	123, 207
類萜烷(Terpanes)		191
類固醇(Steranes)		218
內標準品(IS)	2-fluoro-1,1'-Biphenyl	172
	Naphthalene-d8	136
	Acenaphthene-d10	164
	Cis-Decalin	138
	17 β (H), 21 β (H)-Hopane	191

資料來源：本研究自行建立

4.4.2 品保品管(QA&QC)

採集樣本之保存：

本研究的實驗樣本包括油品與底泥。從漁港加油站取得柴油樣本，均使用合適大小之褐色瓶盛裝，避免陽光的直接照射造成油品變質，另外在運送過程中，將樣本放置保持低溫冰桶中，並在規定的時間內送回實驗室保存，或是直接進行分析。而從環境現場採樣的土壤、底泥樣本，將以密封帶保存後，再帶回實驗室中做進一步的處理，若無法立即地進行實驗分析，則全部的樣本皆要保存在冷凍櫃中，並且要在容器上標示採樣的日期與地點、樣本類型，以及樣本編號，同時確認是否有標記清楚。

實驗玻璃器皿清洗：

本實驗為萃取樣本中的有機化合物，因此為避免使用任何的塑膠製品，均使用玻璃器皿盛裝溶液，實驗時皆使用事先清洗完畢的器材，而在實驗結束後也須將器材清洗乾淨。依照環檢所(NIEA-106)，清洗玻璃器皿時，取適量之中性清潔劑加入水盆中，攪拌至泡沫產生後，使用適合的毛刷清洗，然而索氏萃取杯與濃縮揮發管在實驗過後，會有物質殘留於杯壁上，不易清除，因此在使用過後加入少量丙酮浸泡，再用中性清潔劑清洗之。之後使用清水將泡沫洗去，放入流動清水槽中靜置，讓殘留於器皿上的微量清潔劑可被流水去除，再來即可使用去離子水潤洗，置入烘箱中用 105℃ 烘約 12 個小時，等冷卻至室溫後收入器材櫃中存放待使用。

實驗操作與檢量線配製：

依照環檢所檢驗方法上所規定之方法製作，按照樣本濃度範圍須求配製五個濃度以上，得到的檢量線並進行回歸分析，其線性相關係數 R^2 值必須在 0.995 以上。本研究在製做檢量線之前，以確認過標準品的原始濃度以及溶劑，先稀釋成儲備溶液後，再配製五種濃度來施打檢量線，各種標準品之相關係數如表 13 所示。

表 13 標準品檢量線之相關係數

化合物名稱	相關係數 R2
cis-decalin	0.9975
17β(H), 21β(H)-Hopane	0.9960
Acenaphthene-d10	0.9991

資料來源：本研究自行建立

在進行實驗分析時，將記錄實驗時間、分析項目、使用之樣本標號與數量，以及在過程中觀察到的各種現象，以便日後做為追蹤上的重要依據。根據環檢所「環境檢驗品管分析執行指引(NIEA-104)」，在分析一批的樣本時，必須要包含空白樣本分析，並且每十個樣本應執行一個重複樣本分析。空白樣本是避免在實驗過程中受到器材的污染，應隨每一批次的樣本來執行，以瞭解分析過程是否遭到污染。而重複樣本為同一樣本依相同的分析方法進行實驗，並使用以下公式計算出化合物的相對物差百分比，可以確定結果的精密度。

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad \text{公式 5}$$

其中：

RPD(%)表示相對差異度百分比(Relative Percent Difference)；

X_1 表示原先樣本測得生物指標之濃度；

X_2 表示重複樣本測得生物指標之濃度。

下表為底泥樣本中生物指標分析的相對差異百分比結果，其中 BS1 與 BS2 由於是屬於分子量較低的生物指標，容易受風化作用影響，在底泥中濃度低於偵測極限而無法檢測出來，因此沒有濃度可以計算相對差異。另外 BS10 的波峰跟其他化合物相比是相對較高的，其他濃度則相對較低，大部分的雙環倍半萜 RPD 皆在 10% 以下。

表 14 各生物指標之相對差異度百分比

雙環倍半萜	RPD (%)	類萜烷	RPD (%)	類固醇	RPD (%)
BS1	NA	TR23	1.64	S21	3.76
BS2	NA	TR24	2.82	S22	2.03
BS3	6.62	TET24	5.54	C27 $\beta\beta$ R	1.55
BS4	17.11	Ts	8.89	C27 $\beta\beta$ S	1.85
BS5	0.84	Tm	6.9	C28 $\beta\beta$ R	3.03
BS6	10.02	H29	8.06	C28 $\beta\beta$ S	1.87
BS7	3.97	C29Ts	9.13	C29S	2.97
BS8	6.90	H30	3.69	C29 $\beta\beta$ R	0.83
BS9	1.14	NOR30H	1.07	C29 $\beta\beta$ S	3.33
BS10	1.62	H31S	6.39	C29R	12.09
		H31R	9.26		
		H32S	5.67		
		H32R	9.85		
		H33S	10.89		
		H33R	12.00		

※NA 表示 Not available，沒有濃度可做計算。

資料來源：本研究自行建立

4.5 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	備註 (計畫期程: 103 年 4 月 25 日至 11 月 24 日)
蒐集國內外油品生物指標鑑定相關技術 (20%)								期末達成率 (20 %)
擬定研究樣區之污染源與種類 (15%)								(15 %)
現勘、規劃樣區調查及採樣計畫 (10%)								(10 %)
建立最適實驗方法及完成樣本分析實驗 (30%)								(30 %)
建置底泥油品生物指標篩選機制 (25 %)								(25 %)
工作進度估計百分比 (累積數)	14%	28%	50%	64%	78%	92%	100%	
預定查核點	期中 ※	1. 規劃樣區調查及採樣計畫 2. 建立最適實驗方法流程 3. 完成二處港區底泥採樣與前處理 4. 期中報告						
	期末 ※※	1. 國內外油品生物指標鑑定相關技術之比較探討 2. 共完成二處漁港底泥採樣分析 3. 建置底泥油品生物指標篩選機制 4. 期末報告						
說明： (圖示: 表示預計完成期程； 表示實際完成期程)								
1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。								
2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。								
3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。								

第五章 結果與討論

大氣中的污染物質會經過外部負荷，如降水，使污染物質進入水體中，再經傳流、延散、吸附及溶解而分布在水體內，經過長時間的沉降及再懸浮，水體中的污染物質會慢慢沉降形成底泥。而港口底泥污染源多為船隻停泊區域，船隻整備程序可能造成污染之來源，經由水底傳輸至底泥。隨著各種可能油品污染物在環境中的時間越長，其所受到風化作用的影響也越嚴重，而油品的成分也會逐漸改變，然而油品中之生物指標化合物為各項原生污染物之特徵代表化合物，且能夠抵抗一定程度的風化作用，因此本研究依據各項可能油品污染源建置生物指標化合物，建置總結果分述如下。

5.1 港口採樣計畫

依據常年現場基線調查，本計畫採樣點位於兩港口漁船之停泊區，一般漁船之正常維修、補給、加油等整備程序均在停泊區內進行，所以這些區域為首要污染物傳佈處，故其底泥中含有之污染物極具代表性與累積性。另者停泊區內底泥疏浚不易，故於區域內邊、角處為常年底泥累積之處。在一般航道上各港口均會定期疏浚，故一般泥量極少也無累積性污泥，故難以重力方式採泥。目前已完成底泥採樣，成功港採樣八個樣本，花蓮港採樣六個樣本，共十四個樣本，加上重複樣本共二十個樣本，所以採樣點超出原計畫的每個樣區至少五個採樣點，本研究依據實驗分析結果，已經完成預定生物指標化合物建置工作。花蓮港與成功港採樣位置分別如圖 21、圖 22 所示，表 15 則彙整兩港口採樣點位座標及環境描述。

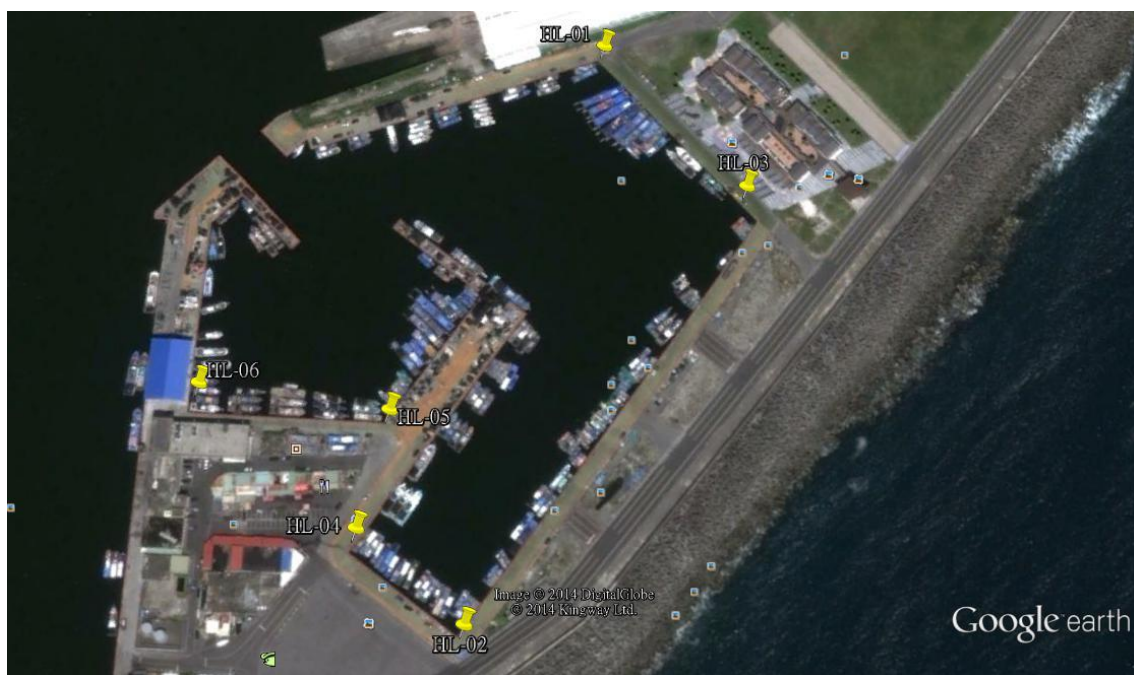


圖 21 花蓮港採樣點位



圖 22 成功港採樣點位

表 15 成功港、花蓮港樣本清單(採樣日期：2013.5.23~24)

採樣點位	GPS 座標	環境特性描述
CK-13-01	N : 23° 5' 46.44" E : 121° 22' 59.84"	位於漁港最南方轉角處、水面上有明顯油污及垃圾
CK-13-02	N : 23° 5' 51.47" E : 121° 23' 4.24"	位於漁會的西南方、泊船區，鄰近加工廠、製冰廠，水面上有明顯油污及垃圾
CK-13-03	N : 23° 5' 55.15" E : 121° 23' 1.90"	位於漁港製冰廠西方、水面有明顯油污、垃圾
CK-13-04	N : 23° 5' 51.39" E : 121° 22' 58.94"	位於賞鯨船的碼頭、並設有浮筒之碼頭
CK-13-05	N : 23° 5' 57.72" E : 121° 22' 47.50"	最近於魚市場，鄰近鐵工廠、保麗龍商店，海面上浮油明顯且多
CK-13-06	N : 23° 5' 56.11" E : 121° 22' 42.86"	泊船區中央、臨近住宅區、海面上浮油垃圾多
CK-13-07	N : 23° 5' 54.46" E : 121° 22' 38.46"	位於中油加油站東南方、海面上浮油垃圾多
CK-13-08	N : 23° 5' 52.49" E : 121° 22' 33.95"	鄰近地表逕流流入港口處、於漁船上採樣
HL-13-01	N : 23° 59' 55.76" E : 121° 38' 23.42"	位於造船廠東南方、白色房子的西方，有食物包裝垃圾在水面上
HL-13-02	N : 23° 59' 45.51" E : 121° 38' 22.81"	位於花蓮漁會的東方、廣場的東北方，有保麗龍及許多死河豚在水面上漂浮
HL-13-03	N : 23° 59' 53.62" E : 121° 38' 26.57"	位於造船廠東南方、白色房子的南方，有大面積的垃圾在水面上
HL-13-04	N : 23° 59' 46.72" E : 121° 38' 20.59"	海面上有油污、垃圾、寶特瓶，東邊鄰近魚市、漁會及攤販，為車子常出入的位置
HL-13-05	N : 23° 59' 48.73" E : 121° 38' 20.74"	鄰近魚市場，漁船停泊區，海面上有油污及垃圾
HL-13-06	N : 23° 59' 48.62" E : 121° 38' 17.17"	一層厚浮油及大量面積的垃圾漂浮在海面上，此樣點底泥厭氣化，底泥發酵味非常重

5.2 油品與港口底泥生物指標篩選機制建置

本計畫後期工作進度為進行底泥中 PAHs、生物指標物質分析、辨識及定量，並與目標污染源(油品類)之生物指標物質比較分析，藉此建議適當分析及鑑識方法。另者，也期能依據最終結果提供國內其它漁港進行污染源鑑識與未來我國底泥於政策規劃品質項目或進行風險評估之參考。

5.2.1 港口底泥 PAHs 與XPS分析

5.2.1.1港口底泥 PAHs分析

本研究利用外部16支PAHs標準品輔助定性、定量花蓮港與成功港底泥中之PAHs濃度，各港口各個採樣點分析結果如附錄四所示，本研究整理成功港、花蓮港底泥PAHs濃度與苯環之分析結果，繪製如圖23及圖24所示。結果顯示花蓮港底泥PAHs總濃度平均介於417~656 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，而HL-05及HL-06兩樣點濃度高達7,000 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，相較於其他樣點明顯高出16倍，此兩處樣點因位於港灣船舶停泊區角落處，可能因長久沒有疏濬或為疏濬無法到達之處，且漁船停泊區整備地區旁之人為活動較多，另外在採樣時有明顯的厭氣味道飄散，所以此兩處樣點底泥中的污染物極具有長久累積性及持續性特徵，因此檢測分析結果之PAHs濃度明顯高於其他樣點。

成功港PAHs濃度大約介於1,758~3,318 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，而CK-07此樣點濃度也高達約7,000 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，明顯比成功港其他樣點高出許多，此樣點區域為成功港內陸港灣的漁船停泊整備區，是主要的漁船停泊處，且鄰近加油站可能為造成此點PAHs濃度較高之原因。依據本研究分析PAHs濃度結果，由圖23、圖24可看出成功港底泥PAHs濃度普遍高於花蓮港底泥，由表5及表7所彙整之歷年漁船筏數，顯示成功港漁筏數及動力舢舨數均比花蓮港多，說明成功港之漁業活動較為頻繁，可能為其污染物濃度較高之原因；另比較兩處或環境地理因素，花蓮港海岸較為平直，而成功港則因開發較早及其海岸蜿蜒多屬山岩峭壁及底床陡峭，導致污染物易於沉積。進一步探討成功港、花蓮港底泥PAHs苯環組成，顯示PAHs以3環之phenanthrene與4環之fluoranthene組成最為豐富，該兩者屬柴油燃料來源的特性，由此推測港口底泥PAHs的主要來源應以船用柴油污染為主。

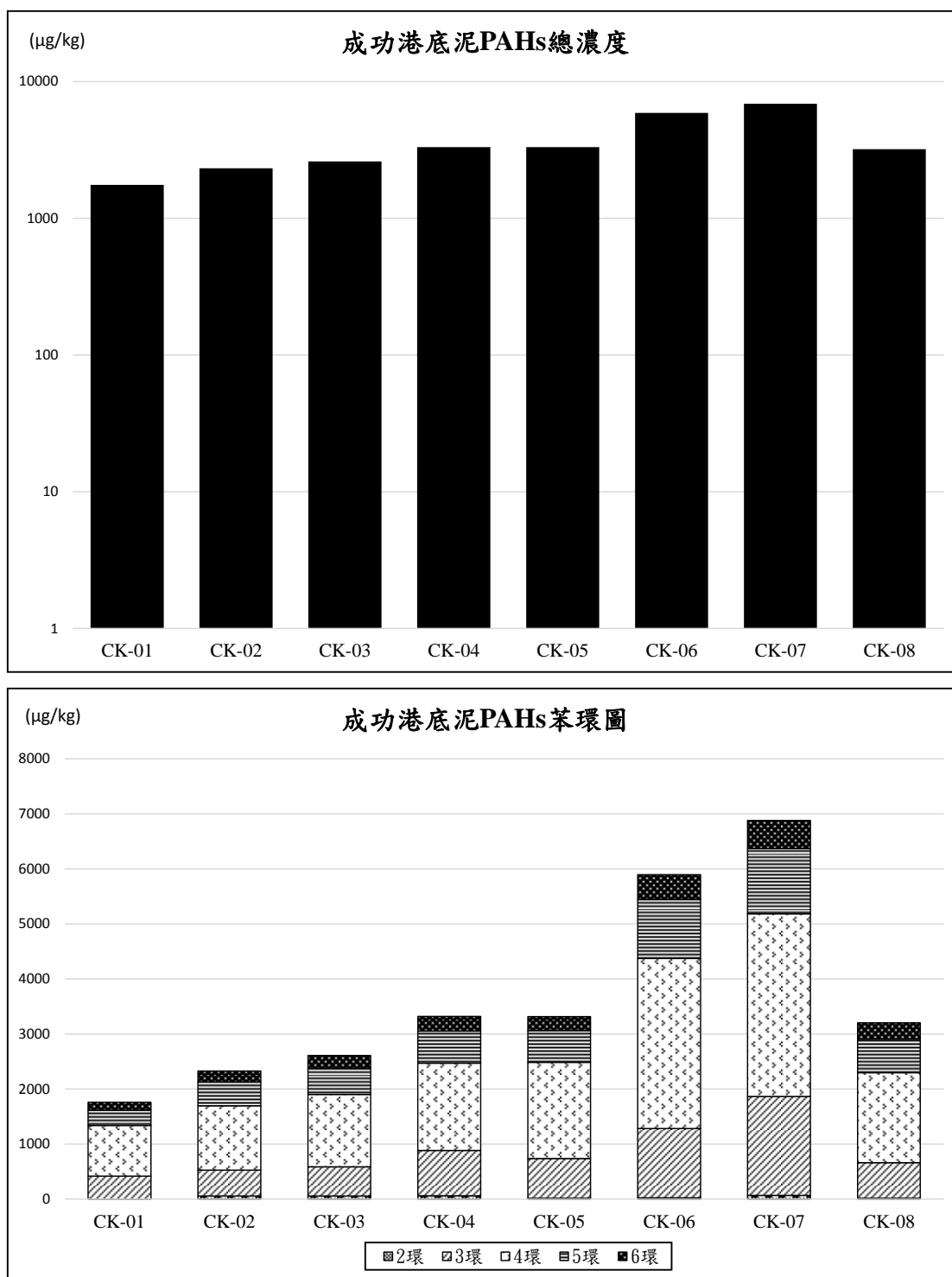


圖 23 成功港底泥中 PAHs 濃度及苯環圖

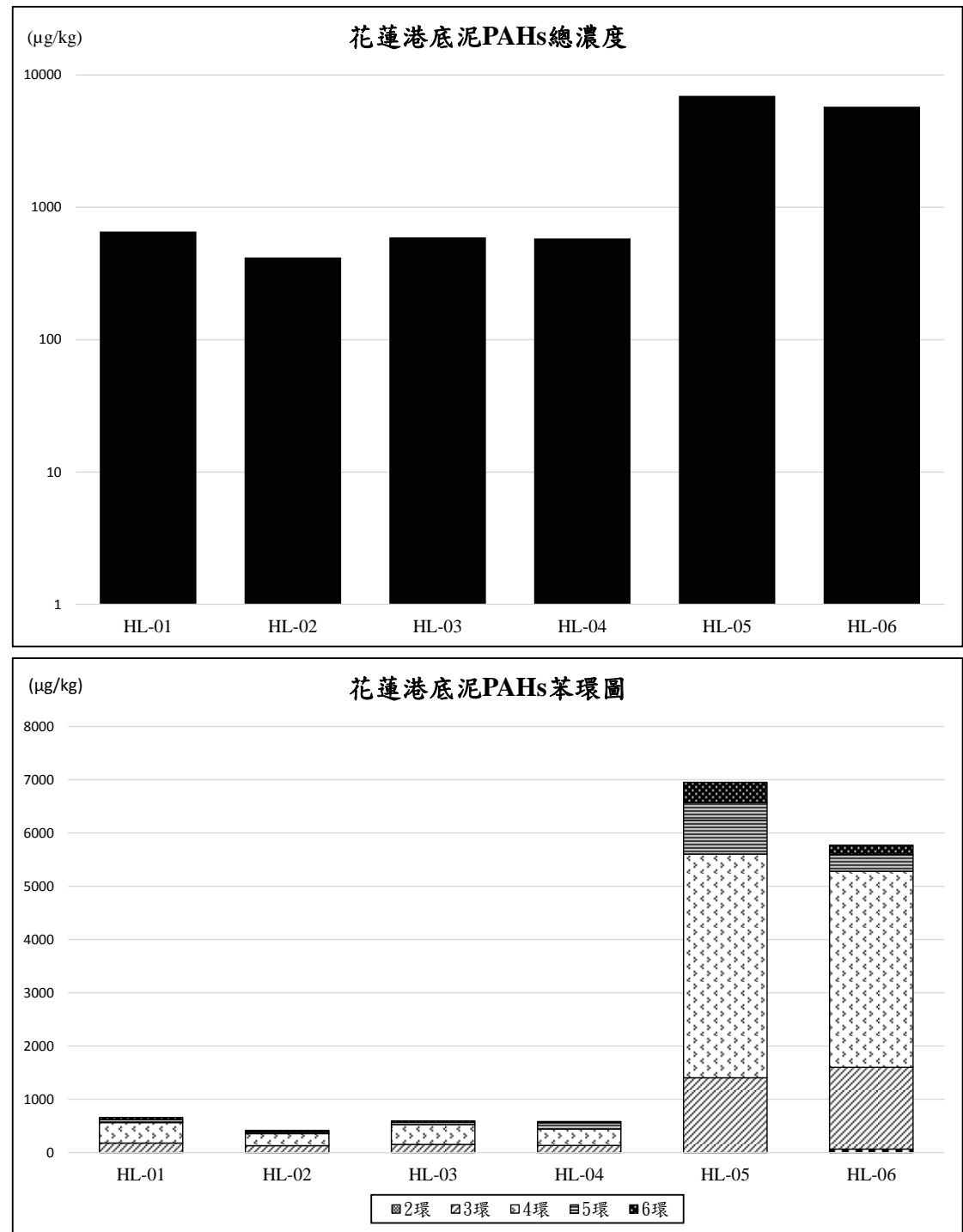


圖 24 花蓮港底泥中 PAHs 濃度及苯環圖

資料來源：本研究自行建立

本研究藉化學指紋鑑定兩港口之PAHs污染來源，化學指紋鑑定為環境法醫進行科學調查分析重要指標，藉由各污染物不同成分的特性與化學指紋特徵比值，區分不同來源之PAHs，本研究運用3環Anthracene與178(AN/178)

之特徵比值進行比對，當AN/178比值小於0.1時，屬於石油來源；反之當特徵比值大於0.1時，則屬於燃燒來源，此特徵比值亦可以從石油污染來源中再辨別是否為石油燃燒來源，此時則必須再加入另一組特徵比值做為比對，即高分子量4~6環之化合物fluoranthene與(fluoranthene+pyrene)之特徵比值FLA/(FLA+Py)小於0.4時屬於石油來源；比值介於0.4~0.5時，屬於石化燃料之燃燒來源；比值大於0.5時，則屬草、木材以及煤炭燃燒所產生的來源(Yunker *et al.*,2002;Pies *et al.*,2008)。再藉由這兩種特徵比值做X：AN/178與Y：FLA/(FLA+Py)之點位分布圖，分析成功港與花蓮港底泥PAH指紋鑑定結果如圖25所示，可以看出花蓮港與成港的特徵比值有明顯的差異性，花蓮港口底泥PAHs之特徵比值AN/178的分布皆大於0.1，可能為燃燒來源，而在特徵比值FLA/(FLA+Py)的分布則是小於0.4，可能為石油來源；成功港口底泥PAHs之特徵比值AN/178的分布皆大於0.1，可能為燃燒來源，而在特徵比值FLA/(FLA+Py)的分布則是介於0.4~0.5時，屬於石化燃料之燃燒來源，比值大於0.5，可能為草、木材以及煤炭燃燒來源，其中花蓮港HL-06此處樣點因特徵比值為4.36，其值過高則未顯示於圖中。

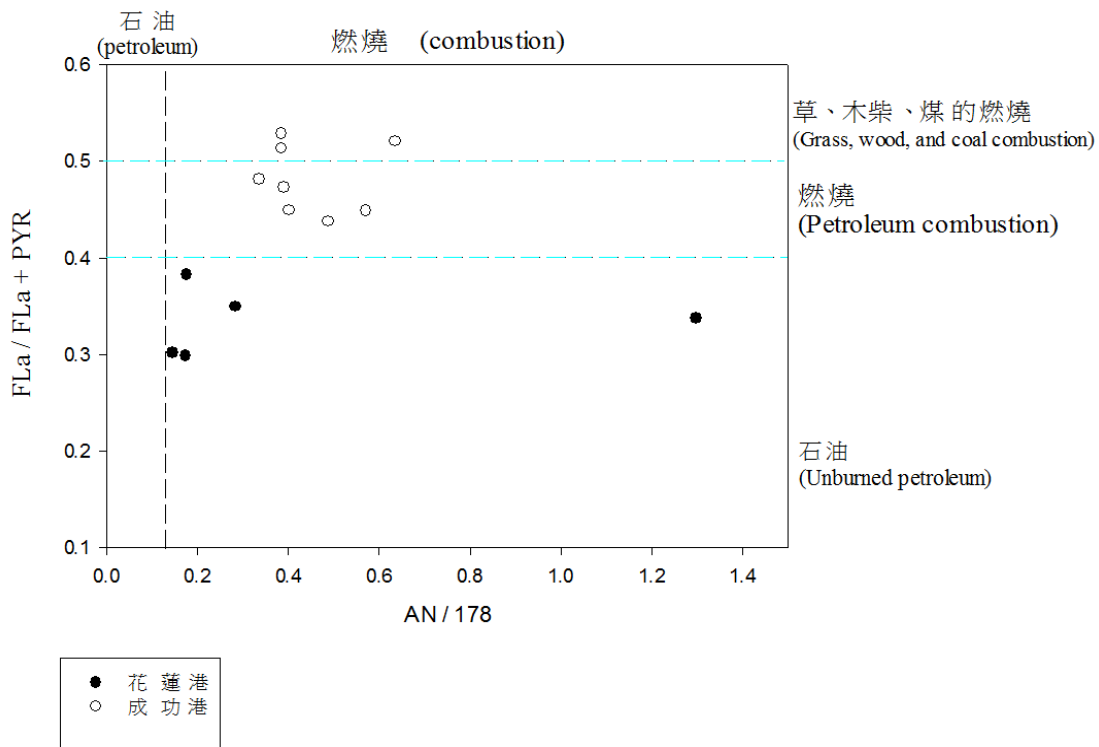


圖 25 成功港與花蓮港底泥 PAH 指紋鑑定圖

資料來源：本研究自行建立

5.2.1.2 港口底泥X電子能譜(XPS)分析結果

本研究將底泥樣本送往國立東華大學奈米科技研究中心，利用X光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectrometer，簡稱XPS)，檢測底泥之元素原子分佈狀況，其原理是透過X光光電子分析材料表面的電子結構及化學組成成分，本研究XPS分析結果如表16所示，成功港及花蓮港各個樣點的原子分佈具有一定的比例，而HL-05及HL-06此兩樣點位於花蓮港口角落處，長期沒有疏浚，且採樣時也有聞到明顯的厭氣味道，依據上述檢測PAHs結果顯示其濃度過高，所以由表16的分析結果可以明顯看出此兩樣點氧元素原子分配百分率低於其他樣點，而碳元素原子分配百分率則高於其他樣點，可推測HL-05及HL-06兩樣點長期為厭氣狀態，而且長期受油品污染。由於XPS是分析各元素其電子收激發產生的能譜與實際成分比例，有一靈敏度常數的影響，而該靈敏度常數為經實驗經驗所修正的常數，此外元素含量相近的樣品也會因為本身結晶性的優劣，對X光的吸收產生差異，1%~0.1%的量測極限為本研究送測機台的實測結果。備註：該XPS分析儀各個元素靈敏度因子K(1.30)、O(0.711)、Mg(0.252)、Si(0.283)、C(0.296)、Al(0.193)、Na(1.665)、Cl(0.770)、Ca(1.634)、N(0.477)、Fe(2.686)。

表 16 成功港、花蓮港 2014 年 5 月份各元素原子百分比

Name	CK-01	CK-02	CK-03	CK-04	CK-05	CK-06	CK-07	CK-08
K	N/D	0.6	0.61	0.81	0.83	N/D	0.84	N/D
O	45.11	47.31	45.6	45.87	45.18	46.07	45.64	44.25
Mg	2.73	3.56	3.95	3.67	3.04	3.51	3.22	3.05
Si	15.32	15.58	15.79	15.99	15.29	16.27	16.09	15.76
C	22.56	20.16	19.09	18.52	21.18	19.07	19.85	21.35
Al	6.13	6.28	6.5	6.79	6.5	6.8	6.78	7.45
Na	1.87	1.73	1.87	1.99	1.74	1.41	1.57	1.88
N	1.3	1.36	1.96	1.6	1.68	1.97	1.69	1.69
Ca	2.01	2.08	1.97	1.93	1.67	1.79	1.67	1.57
Fe	1.4	1.34	1.39	1.61	1.62	1.81	1.49	1.54
Cl	1.57	N/D	1.28	1.22	1.28	1.31	1.15	1.46
Ti	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Name	HL-01	HL-02	HL-03	HL-04	HL-05	HL-06		
K	0.91	0.8	1.02	1.2	0.69	N/D		
O	42.16	42.82	42.01	48.57	40.13	36.81		
Mg	3.34	3.41	4.54	3.36	2.42	2.28		
Si	15.39	15.23	15.23	17.43	14.72	14.21		
C	23.53	23.75	22.1	15.15	30.16	33.51		
Al	5.9	5.92	6.2	7.39	6.02	5.53		
Na	1.4	1.48	1.38	1.07	1.04	1.25		
N	2.09	1.83	2.19	1.22	1.92	1.49		
Ca	1.54	1.44	1.37	1.46	1.53	1.64		
Fe	1.44	1.35	1.63	1.6	1.38	1.13		
Cl	2.28	1.97	2.33	1.55	N/D	N/D		
Ti	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	2.15		

5.2.2 國內外生物指標鑑定技術探討

在國內外的許多油品污染案例中，多使用化學指紋鑑定技術來做為油品追溯來源鑑定的主要方式，根據層析圖譜的分析比較，可追溯出不明油品的類型。由於洩漏油品會受到環境風化作用之影響，其來源鑑定的困難度將會隨著時間而逐漸增加。為有效鑑定洩漏油品之污染可依照Nordtest methodology 標準程序進行調查，同時也促進油品來源鑑定的技術。回顧目前國內外相關

的化學指紋鑑定技術，除了應用TPH和PAHs做為鑑定工具之外，生物指標已經被證明可以有效的抵抗風化作用，是非常有用的指標性化合物之一。而許多案例研究中會同時使用GC/FID分析方法來探討污染油品之類型，然後再藉由GC/MS分析方法來確認油污染之來源。

利用 GC/FID 檢測 TPH 之正烷類，可直接探討漏油污染程度與污染分布範圍，然而對於已長時間洩漏之油品，將不適合分析目標污染物，許多 TPH 之正烷類已受到嚴重的風化作用，若要與原油之化學指紋圖譜進行比對，將會看不出結果，更不能確定油品污染之來源。應用 GC/MS 對生物指標進行分析，此可以針對化合物做定性與定量的圖譜比較，使用選擇性離子方法、以及特定質荷比可提高分析之準確性與精確度，並且能夠有效分離複雜之層析圖譜，將有效去除其他干擾物質與訊號，因此可清楚進一步瞭解不明油品之特性與來源。

在國外的案例中，Wang *et al.* (1994)有效應用生物指標化合物來做為鑑定工具，其探討一件加拿大的油輪洩漏事件，於經過22年後的底泥樣本中，發現TPH、n-alkanes、PAHs等，有部份之樣本已經無法被檢測出，同時PAHs的特徵比值也受到較大的改變，然而類萜烷與類固烷的圖譜還清晰可見，其比值也沒有明顯的變化，顯示生物指標能夠長時間存在於環境中抵抗風化作用。Alimi *et al.* (2003)參考了其他學者對於生物指標風化作用的研究，將風化的層級分成尚未風化、輕度風化、中度風化，以及嚴重風化，分別表示n-alkanes、PAHs，與生物指標開始逐步受到風化影響，其中可分為10種等級。Yang *et al.* (2011)分析各種原油中的PAHs與各種生物指標，同時使用GC/FID與GC/MS進行量化分析，顯示不同種類的油品，其PAHs與生物指標的含量及特徵比值均有很大的差異，同時與其他生物指標相比，類萜烷與類固烷最能抵抗風化作用。另外各種石油產品中會含有不同類型的生物指標，高沸點的燃料油、潤滑油將會有高濃度的類萜烷和類固烷，然而在低沸點的汽油及柴油中，這些生物指標將會被去除。Stout *et al.* (2005)應用低分子量生物指標進行油品鑑識，蒐集20多種汽油與柴油並分析其雙環倍半萜的圖譜分佈趨勢，同時建立出該特徵比值，最後成功利用雙環倍半萜來判定環境是否遭到其他油品的污染。

對於在海域所發生的油品洩漏事件，由於受到風化作用及海潮的嚴重影響，將會增加來源鑑定的困難度，這些區域包括了河口、港口、沿岸等，以及漁船、油輪等的漏油事故，一旦發生事件將會需要花費長時間的調查與整

治，同時也對海洋生態造成嚴重的為害。Zakaria *et al.* (2000)探討馬來西亞沿海地區的漏油事件，並採集底泥、貝類與瀝青球(tar-balls)做類萜烷的含量與特徵比值分析，與兩種主要來源的原油進行比較。研究結果使用norhopane(C₂₉)/hopane(C₃₀)之比值來做圖以區分出此兩種來源的油有明顯的差異，接著再與環境樣本做比對，顯示其污染來源主要是來自於其中一種所致。另外Chandru *et al.* (2008)也針對馬來西亞沿海地區的瀝青球進行正烷類、類萜烷、PAHs的特徵比值分析，利用PAHs的狀態可以瞭解油品受到風化作用的程度，並且應用類萜烷的特徵比值做圖，跟過去的實驗結果比較，有助於釐清此瀝青球中生物指標所受到風化作用的影響。

近年來國內的油品污染案例中，使用生物指標做為鑑定化合物的研究也逐漸增加。宋明一等人(2007)整理各種油品污染的鑑定方式，包括指紋圖譜的比對、添加劑分析、同位素分析等，在案例研究中，檢測土壤中TPH之方式來確認污染場址的油品洩漏範圍，並藉由層析圖譜的比對，來鑑別出土壤是受到柴油或燃料油污染的差別。陸瑩等人(2002)的研究中，蒐集了各種石油產品的GC/FID標準層析圖譜，並整理生物指標分析的標準方法，作為將來油品污染事件之參考資料。在漁港區域的漏油案例中，黃德坤等人(2004)調查一處漁船加油站的洩漏事件，採集原油樣本與附近多處井水的浮油進行多項的分析。從BTEX、TPH中確認油品為柴油類污染，再檢測pristane/phytane、PAHs、含硫量與同位素分析，最後證實是屬於漁船用油的漏油。而在吳素慧等人(2009)的研究案例中，將採集到的樣品使用GC/FID及GC/MS進行分析，並設定值荷比123、191、217、218，以建立不同生物指標的特徵比值，比較各種比值的穩定性，以及受到風化作用的影響，篩選出具有鑑別性的特徵比值，可適用於海域漏油污染源之追蹤與鑑識等工作。

5.2.3 本研究生物指標定性辨識步驟

綜合以上探討國內外研究大部分在於原油及廣大海域之污染，對於區域性污染源與污染物傳輸及分布後之探討並無相關報導，本研究深覺要確切釐清污染源之鑑識工作必須在相對區域進行，因此本研究在兩港口進行現況調查，並建置污染源傳輸分布後底泥環境中之生物指標化合物建置工作。本研究生物指標化合物為雙環倍半萜(Bicyclic Sesquiterpanes, BSs)、類萜烷(Terpanes)、類固醇(Steranes)三類。其中生物指標 BSs 定性步驟以

Normal-alkane 碳數 $C_{10} \sim C_{25}$ ；而生物指標 Terpanes 及 Steranes 定性步驟則是以碳數 $C_{16} \sim C_{44}$ 做為背景校正值，並根據文獻探討及圖譜波峰辨識各個可能的生物指標化合物。處理過的樣本經過 GCMS 上機分析後，可得到該樣本的層析圖譜，尋找關切的待測化合物，並計算濃度後做後續進一步的分析，然而油品樣本中的物質往往相當複雜，在層析圖譜中會出現許多複雜的波峰，因此在做定量的分析之前，要先確認關切化合物的停留時間，並且確定是哪一個波峰。本研究圖譜上在辨識生物指標與不明之波峰時，主要利用以下各種方法來鑑定出是何種化合物。

5.2.3.1 應用標準品建立 Kovats retention index：

GCMS 在相同升溫模式與一樣層析管柱的條件下，每一種化合物在圖譜上層析出來的順序不會有所改變，但停留時間(RT)會因為管柱長度、載流氣體及保養前後會有些微許的變化，因此必須應用內標或正烷類做標定，與文獻做比較後也可鑑別出關切化合物之波峰。在不同類型之生物指標，會出現在特定的 n-alkane 碳數範圍中，先施打正烷類標準品後可以預先瞭解生物指標會出現的時間，之後利用鄰近正烷類的 RT 來計算未知波峰的 Kovats index，計算如公式 1 所示，做為該化合物的定性數值資料。另外有些生物指標可以用多種質荷比做掃描，例如雙環倍半萜類的 BS10，其在 m/z: 123 中所形成的波峰最高，且在在 m/z: 207 中也有波峰出現，即可做為判定的依據之一。

$$I = 100 \times \left[n + (N - n) \times \frac{t_{BC} - t_n}{t_N - t_n} \right] \quad \text{公式 1}$$

其中：

I 表示 Kovats index；

n 表示較小正烷類之碳數；

N 表示較大正烷類之碳數；

t_{BC} 表示生物指標之停留時間；

t_n 表示較小正烷類之停留時間；

t_N 表示較大正烷類之停留時間。

5.2.3.2 軟體 library search 搜尋：

GCMS 為將化合物破碎成小塊碎片，可藉由各種碎片的大小與百分比來推測是何種化合物，針對一些不明確的波峰，可以利用軟體之 library search 來尋找可能的化合物。在樣本的層析圖譜中，並不會與文獻中的圖譜一樣，有時還會出現一些明顯、且未知的波峰，這時就可運用 library search 來搜尋，但對於未知化合物，必須經過長時間研究，並尋找其內部標準品，才能確切其定性結果。

5.2.3.3 本研究生物指標定性結果

辨識碳數原則為應用 Normal-alkane 之目的，並藉由計算 Kovats index 及 library search 進一步確認目標化合物質表，以提供作為本化合物之鑑識基礎，本研究定性結果 BSs 化合物質如表 17 所示，使用 m/z : 138 之 cis-decalin 與 m/z : 164 之 Acenaphthene-d10 為內部標準品作為定量 BSs 濃度使用，而 Normal-alkane 碳數 $C_{10}\sim C_{25}$ 則是作為尋找 BSs 的出現時間，計算出 10 個 BSs 的 Kovats index，作為定性使用。

表 17 生物指標鑑定研究 BSs 化合物質

Chemical compound	abbr.	Formula	MW	RT	Kovats	m/z
Decane	C10	C ₁₀ H ₂₂	142.3	8.77	1000	85
Undecane	C11	C ₁₁ H ₂₄	156.3	11.28	1101	85
<i>cis</i> -Decalin	deca	C ₁₀ H ₁₈	138.2	11.30	1101	138
Dodecane	C12	C ₁₂ H ₂₆	170.3	13.73	1203	85
Tridecane	C13	C ₁₃ H ₂₈	184.4	16.06	1302	85
C ₄ -decalin	BS1	C ₁₄ H ₂₆	194.4	17.04	1344	123,179
C ₁₄ sesquiterpane	BS2	C ₁₄ H ₂₆	194.4	17.37	1359	123,179
2-fluoro-1,1'-Biphenyl	2F	C ₁₂ H ₉ F	172.2	18.28	1400	172
Tetradecane	C14	C ₁₄ H ₃₀	198.4	18.28	1403	85
C ₁₅ sesquiterpane	BS3	C ₁₅ H ₂₈	208.4	18.90	1430	123,193
C ₁₅ sesquiterpane	BS4	C ₁₅ H ₂₈	208.4	19.67	1466	123,193
8β(H)-drimane	BS5	C ₁₅ H ₂₈	208.4	19.87	1476	123,193
Acenaphthene-d10	d10	C ₁₂ D ₁₀	164.3	20.03	1483	164
C ₁₅ sesquiterpane	BS6	C ₁₅ H ₂₈	208.4	20.15	1489	123
Pentadecane	C15	C ₁₅ H ₃₂	212.4	20.38	1503	85
C ₁₆ sesquiterpane	BS7	C ₁₆ H ₃₀	222.4	20.40	1501	123
C ₁₆ sesquiterpane	BS8	C ₁₆ H ₃₀	222.4	21.39	1551	123,193
C ₁₆ sesquiterpane	BS9	C ₁₆ H ₃₀	222.4	21.52	1558	123,193
8β(H)-homodrimane	BS10	C ₁₆ H ₃₀	222.4	21.62	1563	123,207
Hexadecane	C16	C ₁₆ H ₃₄	226.4	22.36	1602	85
Heptadecane	C17	C ₁₇ H ₃₆	240.5	24.25	1702	85
Octadecane	C18	C ₁₈ H ₃₈	254.5	26.05	1803	85
Nonadecane	C19	C ₁₉ H ₄₀	268.5	27.76	1902	85
Eicosane	C20	C ₂₀ H ₄₂	282.5	29.39	2002	85
Heneicosane	C21	C ₂₁ H ₄₄	296.6	30.96	2103	85
Docosane	C22	C ₂₂ H ₄₆	310.6	32.45	2202	85
Tricosane	C23	C ₂₃ H ₄₈	324.6	33.89	2302	85
Tetracosane	C24	C ₂₄ H ₅₀	338.7	35.27	2402	85
Pentacosane	C25	C ₂₅ H ₅₂	352.7	36.60	2500	85

資料來源：本研究自行建立

所以依據上述本研究鑑識底泥樣本中生物指標 BSs 層析圖譜如圖 26 所示，可以找到 10 個 BSs 波峰出現於 C_{13} ~ C_{16} 之間，利用 $m/z:123$ 可以偵測到 10 個 BSs 化合物的 RT 時間，BS1 及 BS2 碳數為 C_{14} ；BS3、BS4、BS5 及 BS6 碳數為 C_{15} ；而 BS7、BS8、BS9 及 BS10 碳數為 C_{17} 。

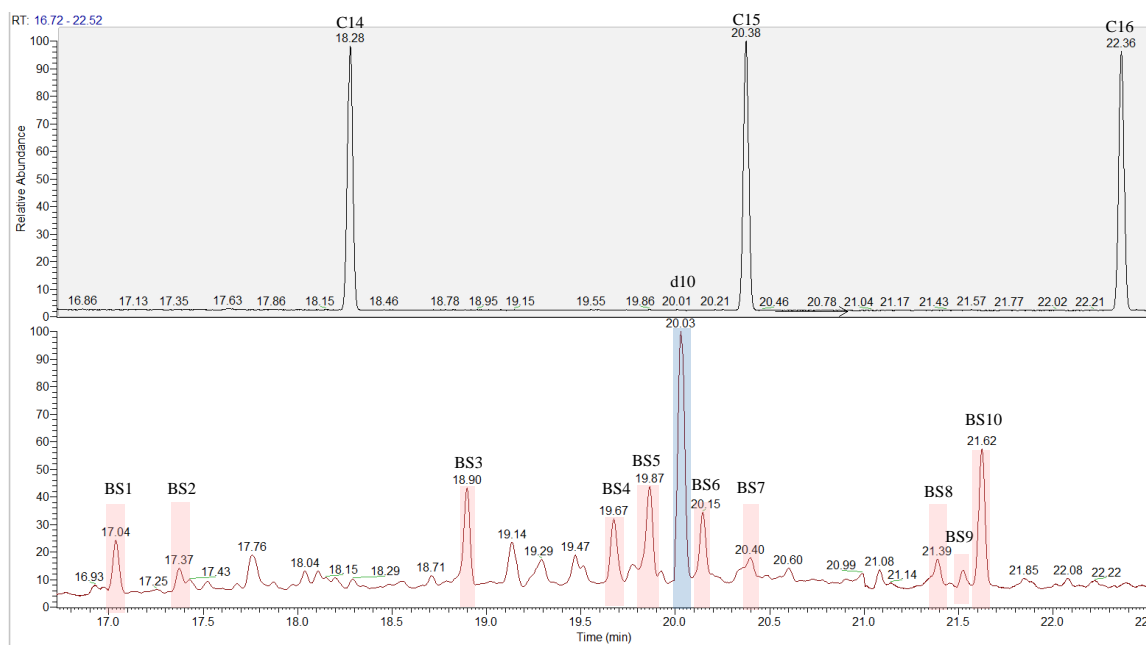


圖 26 生物指標 BSs 鑑定圖

本研究生物指標 Terpanes 與 Steranes 化合物定性結果如表 18 及表 19 所示，以 $m/z:164$ 之 Acenaphthene-d10 與 $m/z:191$ 之 $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -Hopane 為內部標準品，作為 Terpanes 與 Steranes 化合物定量使用，並利用 n-alkane 碳數 C_{16} ~ C_{44} 尋找 15 個 Terpanes 及 10 個 Steranes 個別出現的 RT 時間，並計算出 Terpanes 與 Steranes 化合物的 Kovats index，作為定性使用。

表 18 生物指標鑑定研究 Terpanes 化合物質

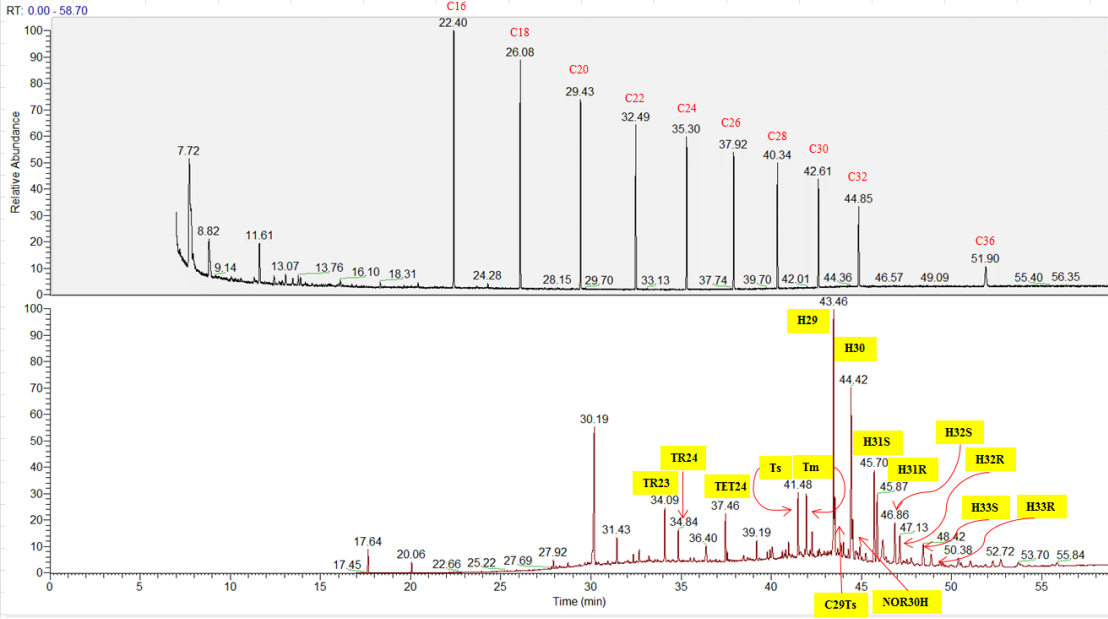
.	abbr.	Formula	MW	RT	Kovats	m/z
Tridecane	C13	C ₁₃ H ₂₈	184.4	16.09	1300	85
Tetradecane	C14	C ₁₄ H ₃₀	198.4	18.31	1403	85
Acenaphthene-d10	d10	C ₁₂ D ₁₀	164.3	20.05	1483	164
Pentadecane	C15	C ₁₅ H ₃₂	212.4	20.41	1503	85
Hexadecane	C16	C ₁₆ H ₃₄	226.4	22.39	1605	85
Octadecane	C18	C ₁₈ H ₃₈	254.5	26.08	1810	85
Eicosane	C20	C ₂₀ H ₄₂	282.6	29.42	2008	85
Docosane	C22	C ₂₂ H ₄₆	310.6	32.49	2209	85
C ₂₃ tricyclic terpane	TR23	C ₂₃ H ₄₂	318.6	34.10	2315	191
C ₂₄ tricyclic terpane	TR24	C ₂₄ H ₄₄	332.6	34.86	2369	191
Tetracosane	C24	C ₂₄ H ₅₀	338.7	35.30	2407	85
C ₂₄ tetracyclic terpane	TET24	C ₂₄ H ₄₂	330.6	37.47	2566	191
Hexacosane	C26	C ₂₆ H ₅₄	366.7	37.92	2608	85
Octacosane	C28	C ₂₈ H ₅₈	394.8	40.34	2806	85
18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Ts	C ₂₇ H ₄₆	370.7	41.49	2901	191
17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	Tm	C ₂₇ H ₄₆	370.7	41.95	2942	191
Triacontane	C30	C ₃₀ H ₆₂	422.8	42.61	3001	85
17 α (H),21 β (H)-30-norhopane	H29	C ₂₉ H ₅₀	398.7	43.47	3077	191
18 α (H),21 β (H)-30-norneohopane	C29Ts	C ₂₉ H ₅₀	398.7	43.53	3082	191
17 α (H),21 β (H)-hopane	H30	C ₃₀ H ₅₂	412.7	44.43	3163	191
17 α (H)-30-nor-29-homohopane	NOR30H	C ₃₀ H ₅₂	412.7	44.52	3171	191
Dotriacontane	C32	C ₃₂ H ₆₆	450.9	44.85	3145	85
22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31S	C ₃₁ H ₅₄	426.8	45.71	3249	191
22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	H31R	C ₃₁ H ₅₄	426.8	45.88	3258	191
17 β (H), 21 β (H)-hopane	IS	C ₃₀ H ₅₂	412.7	46.31	3283	191
22S-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32S	C ₃₂ H ₅₆	440.8	46.86	3314	191
22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane	H32R	C ₃₂ H ₅₆	440.8	47.13	3329	191
22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane	H33S	C ₃₃ H ₅₈	454.8	48.42	3403	191
22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane	H33R	C ₃₃ H ₅₈	454.8	48.87	3428	191
Hexatriacontane	C36	C ₃₆ H ₇₄	581.4	51.90	3600	85

資料來源：本研究自行建立

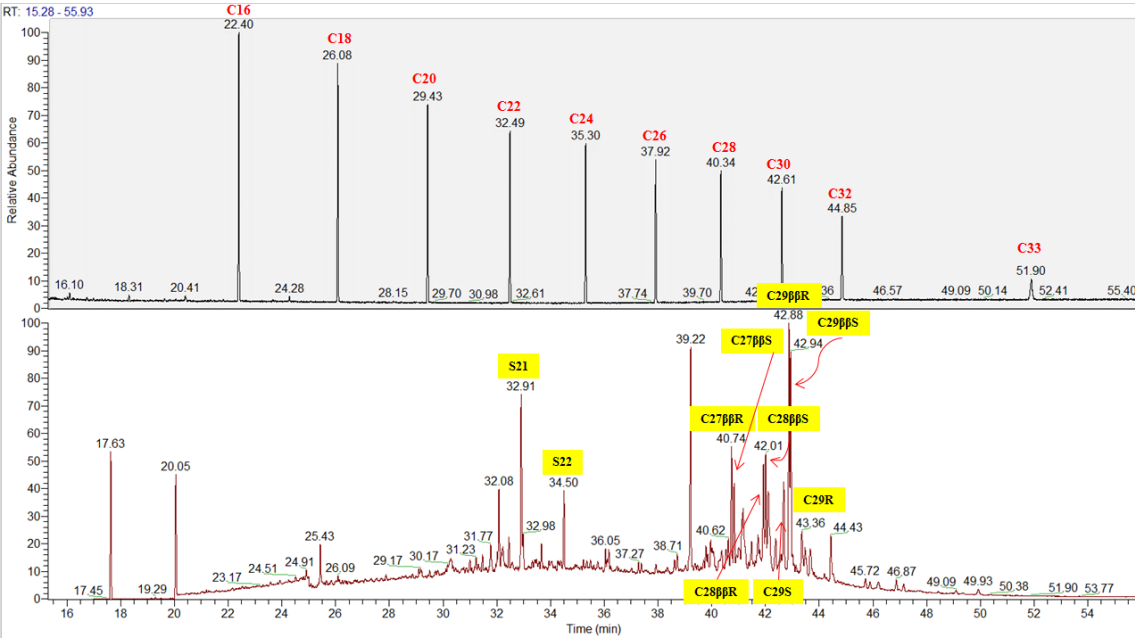
表 19 生物指標鑑定研究 Steranes 化合物質

Chemical compound	abbr.	Formula	MW	RT	Kovats	m/z
Tridecane	C13	C ₁₃ H ₂₈	184.4	16.09	1300	85
Tetradecane	C14	C ₁₄ H ₃₀	198.4	18.31	1403	85
Acenaphthene-d10	d10	C ₁₂ D ₁₀	164.3	20.05	1483	164
Pentadecane	C15	C ₁₅ H ₃₂	212.4	20.41	1503	85
Hexadecane	C16	C ₁₆ H ₃₄	226.4	22.39	1605	85
Octadecane	C18	C ₁₈ H ₃₈	254.5	26.08	1810	85
Eicosane	C20	C ₂₀ H ₄₂	282.6	29.42	2008	85
Docosane	C22	C ₂₂ H ₄₆	310.6	32.49	2209	85
C ₂₁ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S21	C ₂₁ H ₃₆	288.5	32.91	2230	218
C ₂₂ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-sterane	S22	C ₂₂ H ₃₈	302.5	34.48	2342	218
Tetracosane	C24	C ₂₄ H ₅₀	338.7	35.30	2407	85
Hexacosane	C26	C ₂₆ H ₅₄	366.7	37.92	2608	85
Octacosane	C28	C ₂₈ H ₅₈	394.8	40.34	2806	85
20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ R	C ₂₇ H ₄₈	372.7	40.74	2835	218
20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane	C27 $\beta\beta$ S	C ₂₇ H ₄₈	372.7	40.84	2844	218
20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ R	C ₂₈ H ₅₀	386.7	41.92	2939	218
20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane	C28 $\beta\beta$ S	C ₂₈ H ₅₀	386.7	42.00	2946	218
Triacontane	C30	C ₃₀ H ₆₂	422.8	42.61	3001	85
20S-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane	C29S	C ₂₉ H ₅₂	400.7	42.68	3006	218
20R-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ R	C ₂₉ H ₅₂	400.7	42.88	3024	218
20S-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane	C29 $\beta\beta$ S	C ₂₉ H ₅₂	400.7	42.94	3029	218
20R-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane	C29R	C ₂₉ H ₅₂	400.7	43.36	3067	218
Dotriacontane	C32	C ₃₂ H ₆₆	450.9	44.85	3145	85
<u>17β(H), 21β(H)-hopane</u>	IS	C ₃₀ H ₅₂	412.7	46.31	3283	191
Hexatriacontane	C36	C ₃₆ H ₇₄	581.4	51.90	3600	85

依據上述本研究鑑識底泥樣本中生物指標化合物 Terpanes 與 Steranes 層析圖譜如圖 27 所示，15 個 Terpanes 波峰出現於 C₂₂~C₃₆ 之間，波峰最高為 H29；10 個 Steranes 波峰則是出現於 C₂₁~C₂₉，波峰最高為 C29 $\beta\beta$ R。



Terpanes



Steranes

圖 27 生物指標 Terpanes 與 Steranes 鑑定圖

資料來源：本研究自行繪製

5.2.4. 本研究生物指標定量步驟

從 GCMS 分析出來的圖譜面積，尚需要進行濃度的換算，然而目前市面上並沒有完整的生物指標標準品，因此本研究採用環檢所「環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)」中所提供之感應因子校正法，先利用內標標準品來求得出相對響應因子(Relative Response Factor, RRF)後，再計算出各別化合物的濃度，其計算公式如下所示：

$$\text{RRF}_{\text{BC/IS}} = \frac{\text{RF}_{\text{BC}}}{\text{RF}_{\text{IS}}} = \frac{\frac{A_{\text{BC}}}{C_{\text{BC}}}}{\frac{A_{\text{IS}}}{C_{\text{IS}}}} = \frac{A_{\text{BC}} \times C_{\text{IS}}}{A_{\text{IS}} \times C_{\text{BC}}} \quad \text{公式 2}$$

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

其中：

A_{BC} 表示生物指標之面積；

A_{IS} 表示內標標準品之面積；

C_{BC} 表示生物指標之濃度；

C_{IS} 表示內標標準品之濃度；

RF_{BC} 表示生物指標之響應因子；

RF_{IS} 表示內標標準品之響應因子；

$\text{RRF}_{\text{BC/IS}}$ 表示生物指標對內標標準品之相對響應因子。

感應因子校正法為使用內標準品校正之方法，應用於測定多種性質相似的化合物，其優點是可以減少操作條件變化所導致的誤差，例如樣本注入量的多寡，或是儀器敏感度的誤差，因為能夠同時反應在內標準品與樣本的面積上面，因此可以抵消誤差進而得到較為準確的定量分析結果。在使用此方法時內標準品的選擇相當重要，該化合物必須能夠完全溶於樣本中，且不能與待測物發生化學反應，因此標準品通常都是在樣本中不存在的純物質，但其化學結構、性質需與待測物的成份相近，並且在經過層析分離後，會與其它的波峰完全分開，才能夠精確的測量面積值。

在進行雙環倍半萜的濃度計算時，使用具有相似結構的順-十氫化萜(cis-decalin)，以及 acenaphthene-d10 做為內標，配製五種濃度計算出平均響應因子(Response Factor, RF)，應用相對響應因子來計算出每一個雙環倍半萜的濃度。在測定高分子量生物指標(類萜烷、類固烷)之濃度，使用標準品

17 β (H), 21 β (H)-Hopane 來配製檢量線，並與 acenaphthene-d10 計算出相對響應因子後，再各別計算出每一個生物指標化合物的濃度。

以上在計算出上機溶液的生物指標濃度之後，還要再換算成樣本的原始濃度，由於柴油是直接用溶劑稀釋後就進行施打，因此將上機濃度乘以稀釋倍數後即是原始濃度，而底泥樣本的換算公式如下所示：

$$Conc_{BC} = \frac{C_{BC} \times V \times 10^{-6}}{W \times 10^{-6}} \quad \text{公式 4}$$

其中：

C_{BC} 表示生物指標之上機濃度($\mu\text{g/L}$)；

V 表示萃取實驗中最終定量之體積(mL)；

W 表示萃取實驗中使用樣本之乾重(g)；

$Conc_{BC}$ 表示生物指標之原始濃度($\mu\text{g/Kg}$)。

依據上述定量公式，計算甲種船用柴油與五月份成功港及花蓮港底泥 BSs 濃度如附錄五所示，繪製分析結果如圖 28 及圖 29 所示，可看出二個港口底泥中的 BS1 與 BS2 濃度相當稀少甚至是低於檢測值，所以此兩種化合物易受風化作用影響，與柴油原樣作比較，原本 C_{14} 大約占全部 BSs 的 14%，而經過海洋的風化作用後(如生物降解、潮汐作用等)，因此就只有少許的 C_{14} 殘留在底泥中(小於 1%)。而成功港底泥 BSs 濃度普遍高於於花蓮港底泥 BSs 濃度(除 HL-05、HL-06 之外)，可能因為成功港之漁業活動較頻繁，或是地理環境因素所致，濃度最高為 CK-08，這一樣點剛好位在內角處，所以具有較高的 BSs 濃度。而花蓮港 HL-06 此樣點為長期為厭氣狀態，而且長期受油品污染，可能也是導致 BSs 濃度較高的原因，而最不易受風化影響 BS10 濃度也明顯特高。

本研究分析五月份成功港及花蓮港 Terpanes 濃度如附錄六所示，分析結果繪製如圖 30 及圖 31 所示，二個港口 Terpanes 濃度中均以 H29 濃度最高、TR24 次之，Terpanes 化合物其化學結構穩定，不易受到海洋風化作用的影響，每個樣點均可以檢測出 15 個 Terpanes 化合物，而成功港其 Terpanes 濃度也高於花蓮港 Terpanes 濃度(除 HL-05、HL-06 之外)，其結果以 BSs 濃度呈現一致。本研究分析五月份成功港及花蓮港 Steranes 濃度如附錄七所示，分析結果如圖 32 及圖 33 所示，二個港口 Steranes 濃度中均以 C29 $\beta\beta$ R 濃度最高、C29 $\beta\beta$ S 次之，Steranes 化學結構穩定，不易受到海洋風化作用的影響，每個樣點均可以檢測出 10 個 Steranes 化合物，而成功港其 Steranes 濃度也

高於花蓮港 Steranes 濃度(除 HL-05、HL-06 之外)，其結果與 BSs、Terpanes 濃度均呈現一致。

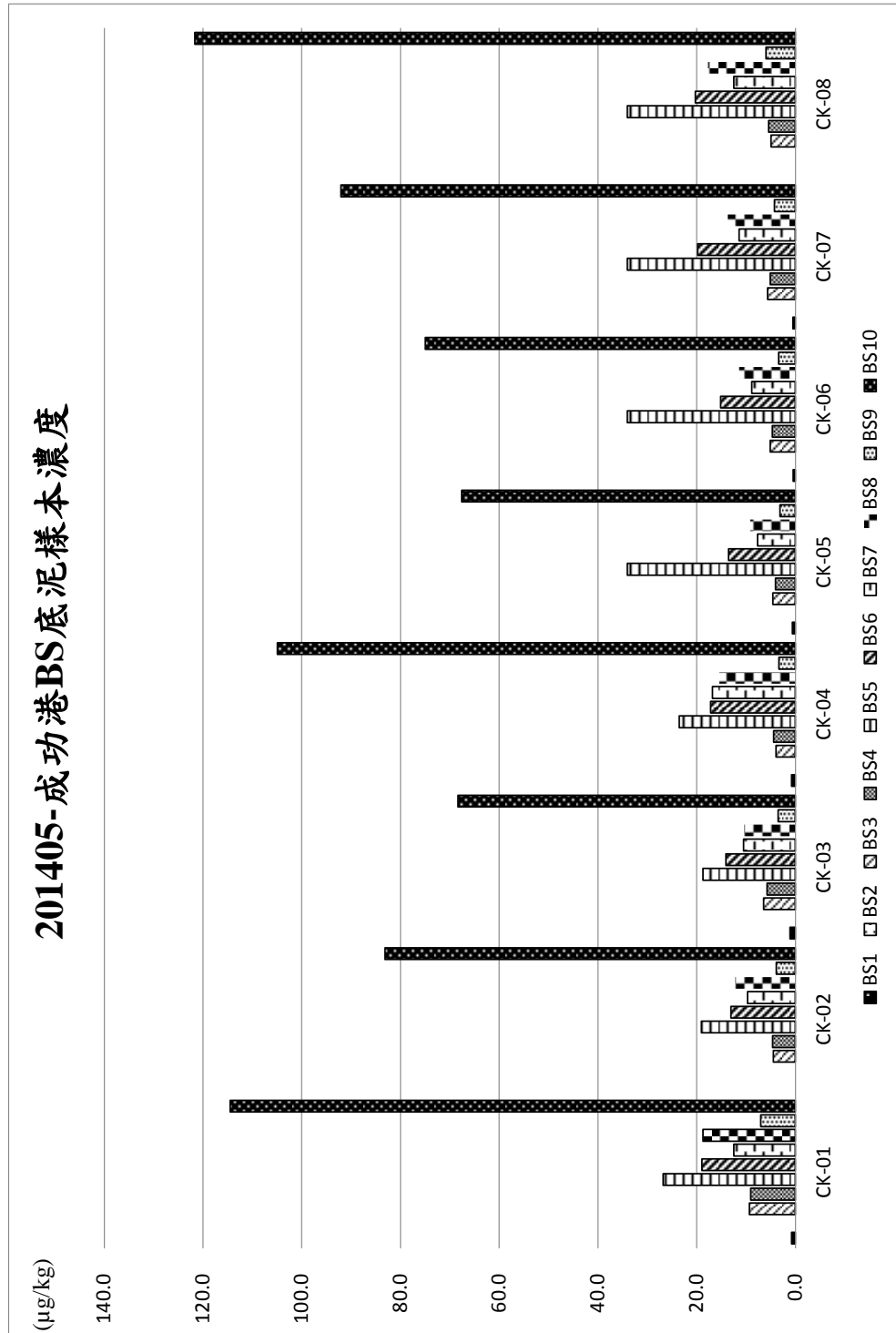


圖 28 成功港底泥中之 BSs 濃度

資料來源：本研究自行繪製

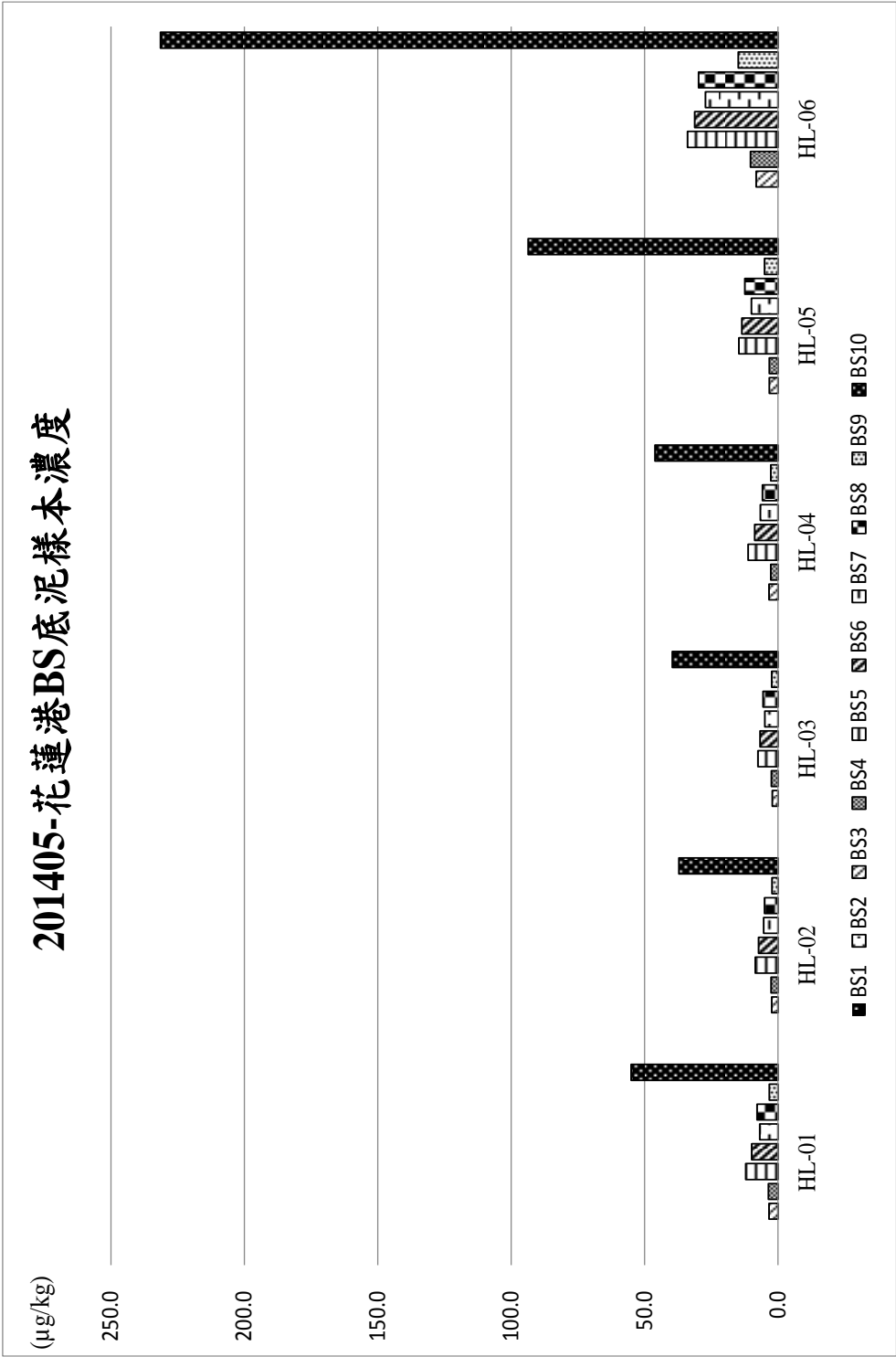


圖 29 花蓮港底泥中之 BSSs 濃度

資料來源：本研究自行繪製

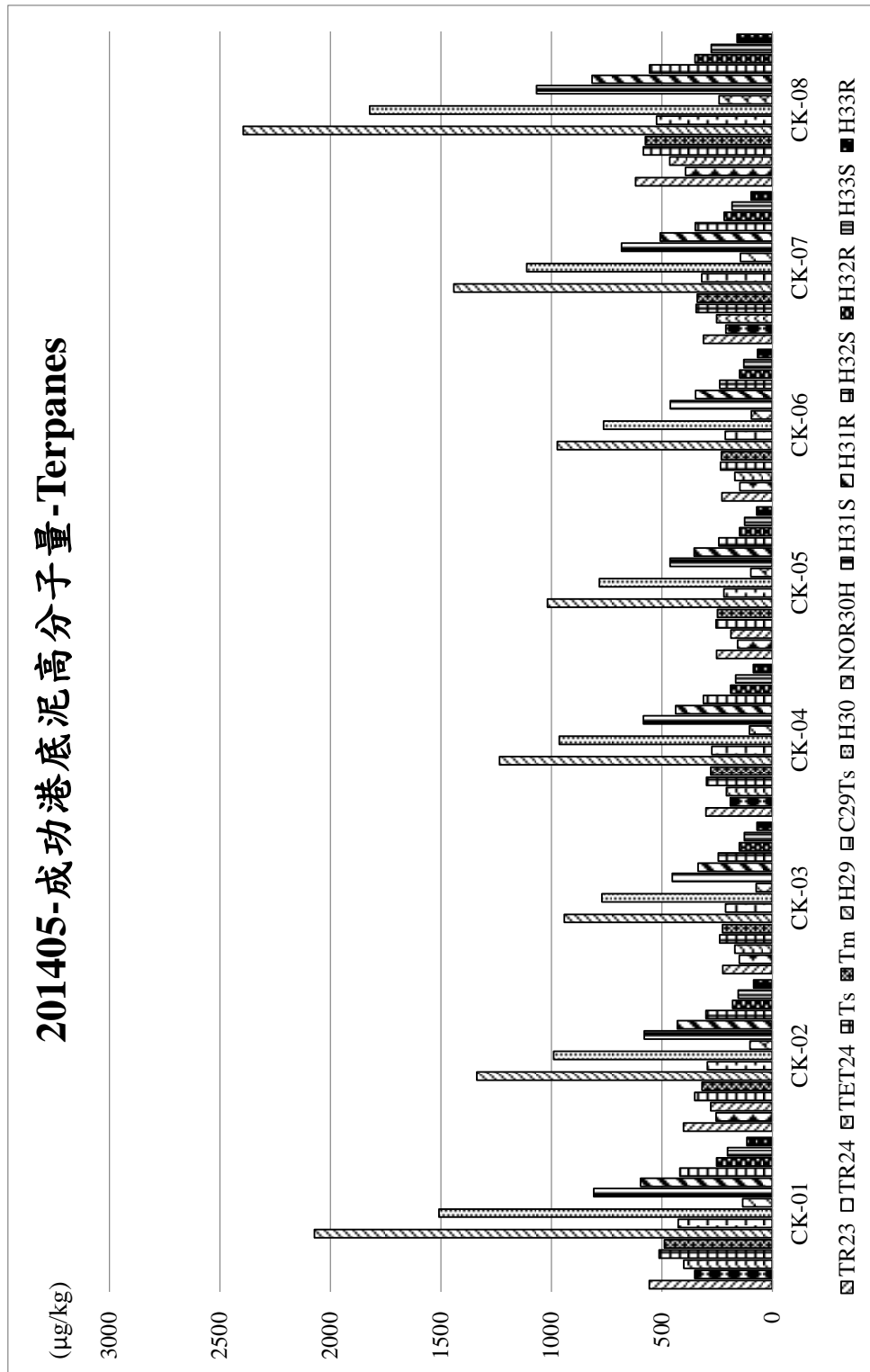


圖 30 成功港底泥中之 Terpanes 濃度

資料來源：本研究自行繪製

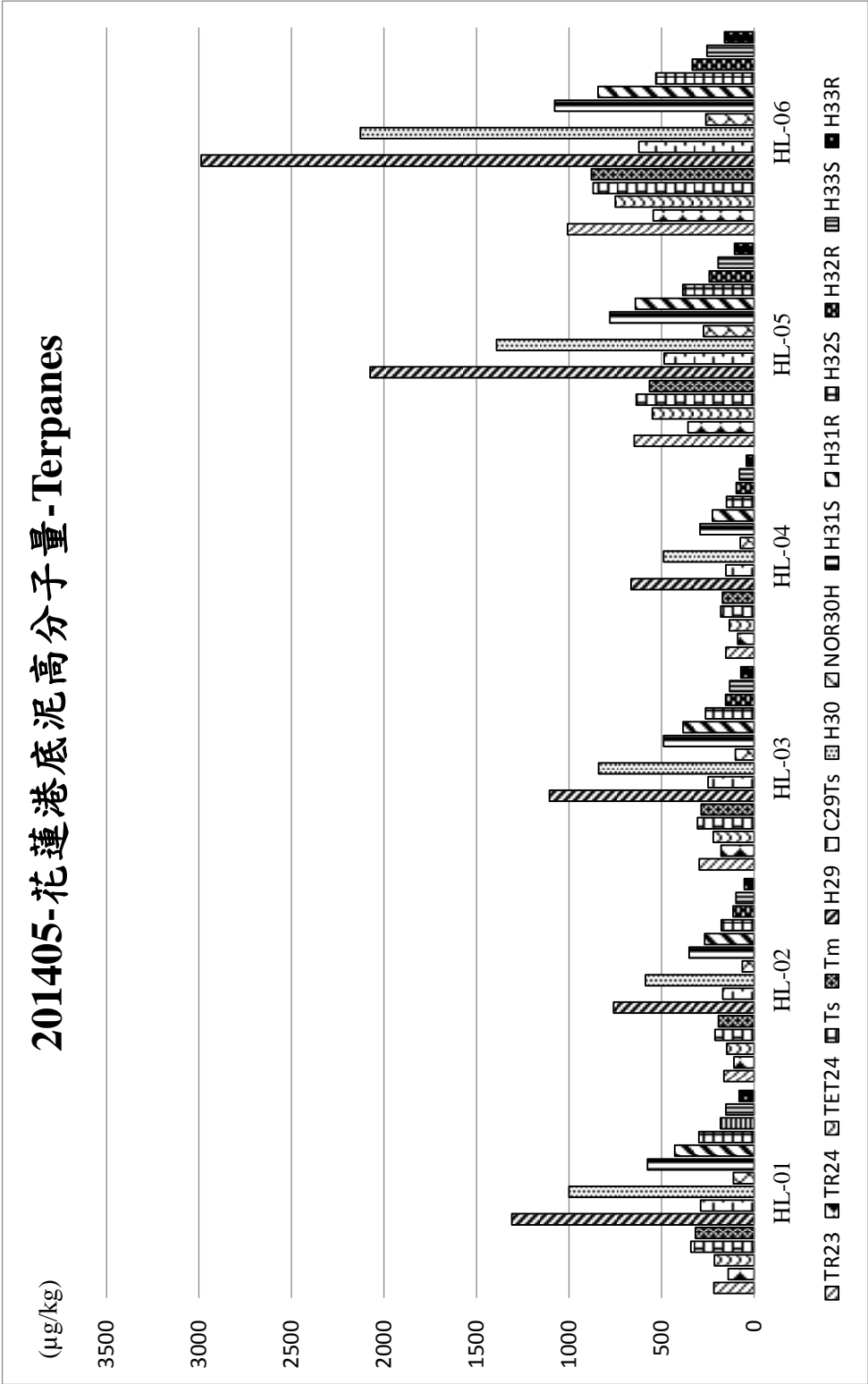


圖 31 花蓮港底泥中之 Terpanes 濃度

資料來源：本研究自行繪製

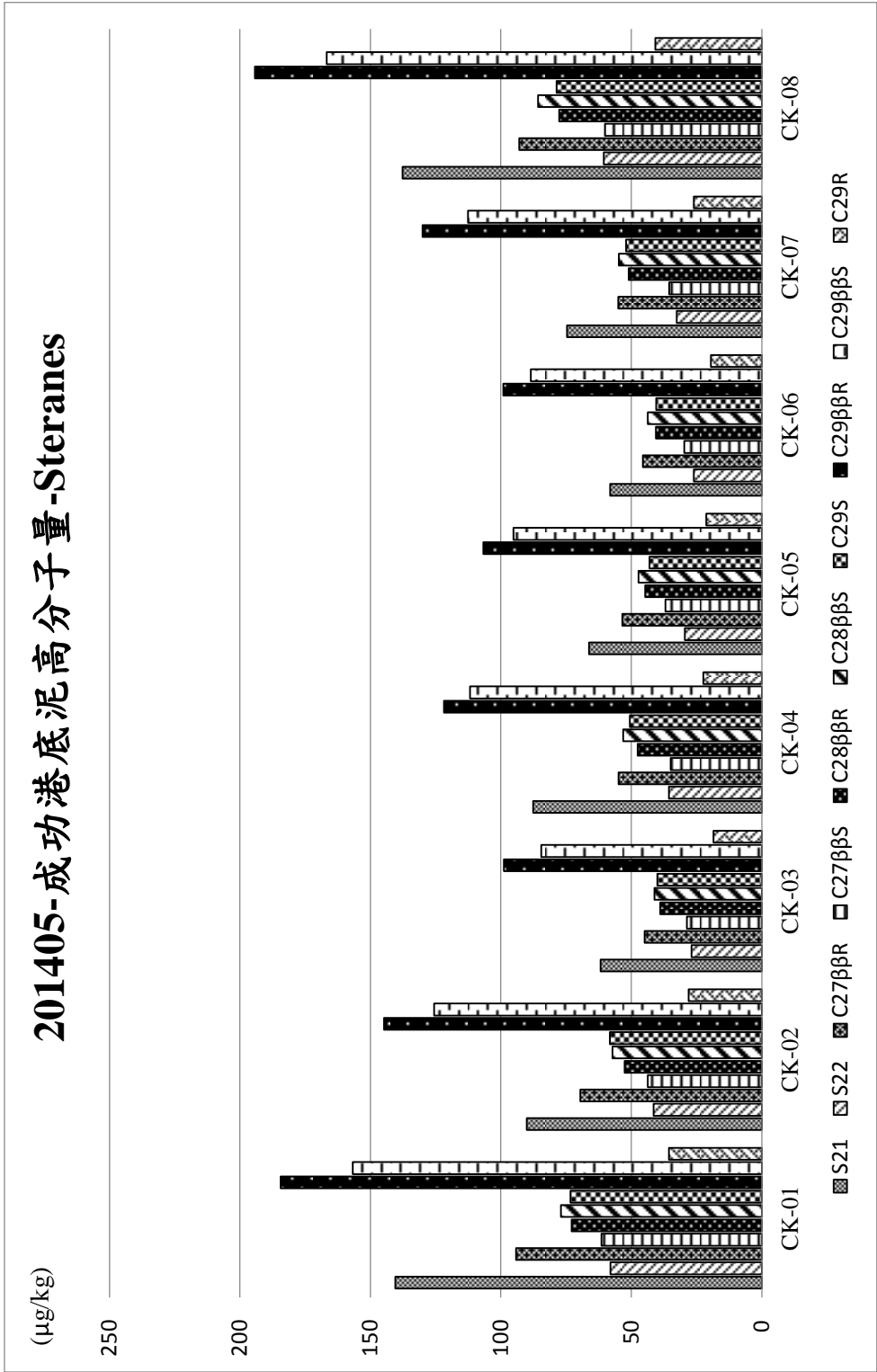


圖 32 成功港底泥中之 Steranes 濃度

資料來源：本研究自行繪製

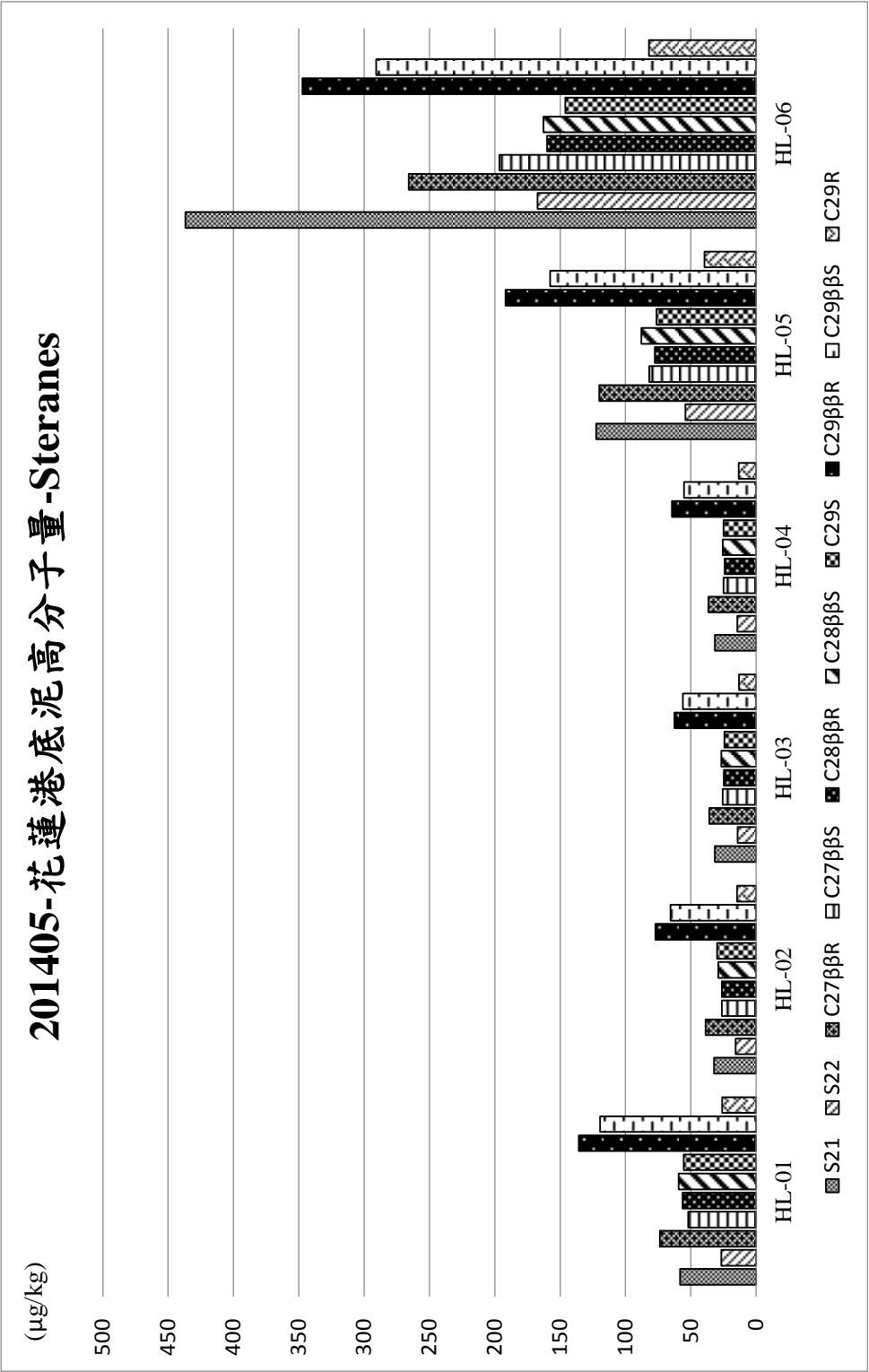


圖 33 花蓮港底泥中之 Steranes 濃度

資料來源：本研究自行繪製

5.2.5 污染源鑑定結果

港口底泥環境中污染物相當複雜，無法分離出各個特定污染源，本研究應用標準化(Normalization)原則，以建置 16 種特徵比值來進一步探討原生污染油品與底泥環境中檢測到生物指標化合物之關聯性。

依據標準化原則，港口底泥與潤滑油濃度之標準化比值如圖 34 所示，標準化為應用 Terpanes 中濃度最高的 H29 及 Steranes 中濃度最高 C29 β R 作為濃度標準化的基準，以濃度最高之化合物做為分母的數值，其餘化合物最為分子的數值，其結果以分佈百分率表示，顯示在花蓮港與成功港其底泥之高分子量生物指標化合物濃度百分率趨勢一致，尤其又以 Terpanes 的濃度百分率趨勢幾近重疊，Terpanes 以 H30 化合物分佈百分率最高：NOR30H 化合物分佈百分率最低，Steranes 則是以 C29 β S 化合物分佈百分率最高：S22 化合物分佈百分率最低。再與三種潤滑油 CF、CG4、R68 標準化做比較，其結果顯示，港口底泥高分子量生物指標化合物其濃度百分率與原生潤滑油 CF、CG4、R68 濃度百分率其分佈趨勢相似。由圖 34 可另外看出 Terpanes 中碳數較少的 TR23 與 TR24 在潤滑油中其百分比率低於 20%，但經分析後在港口底泥中卻高於 20%，而在 Steranes 碳數較少的 S21 與 S22 化合物其分佈百分率也與上述有同樣趨勢，S21 化合物在港口底泥中甚至高於 60%，此結果代表高分子量生物指標 Terpanes 與 Steranes 具有一定程度的抗風化作用，其化合物的碳數範圍都 C₂₀ 以上，化學結構相當穩定，可被廣泛作為化學指紋鑑定上重要依據。另外潤滑油 CF、CG4、R6 生物指標濃度因有不同標準化的區別，潤滑油比例由高至低排序為 CF>R68>CG4，可利用潤滑油不同分佈百分率區別彼此間的差異性，可更容易辨識不同的污染來源。

本研究根據建置 16 特徵比值鑑定不同，其 16 種特徵比值如表 20 所示，依據特徵比值利用線性迴歸，來探討底泥中生物指標化合物與潤滑油之相關性，其分析結果如圖 35 與圖 36 所示，圖中 X 軸為每一港口底泥中 16 種特徵比值之誤差圖(Error bar)，相對 Y 軸之三種潤滑油 CF、CG4、R68 16 種特徵比值。依據線性回歸結果顯示出兩港口的底泥中之生物指標關聯性，成功港之相關係數分別從大到小為 R68(R²=0.87)>CF(R²=0.86)>CG4(0.70)，而花蓮港之相關係數分別從大到小為 R68(R²=0.86)>CF(R²=0.85)>CG4(0.81)，由上述結果可以確定底泥中均有三種潤滑油之遺跡，但依相關係數排列依序為 R68 與 CF 及 CG4，但三者之相關性皆達到 0.7 以上，再依據潤滑油用途調查結果，R68 用於循環給油系統之齒結式蒸氣透平機及單缸立式或臥式之空氣壓縮機，CF 潤滑油則供高度嚴重作業及一般作業下之柴油引擎潤滑用，

另外再依據販賣單價(以 4 公升為單位)由低到高排列為 R68(418 元)、CF(450 元)、CG4(535 元)，按照此結果也可推估大眾在購買潤滑油時除了會考量用途外，其價格可能也是影響大眾考量購買潤滑油種類的原因之一，價格越便宜的潤滑油，相對地港口底泥中測得潤滑油污染相關性越高。

本研究項目之一包括 PAHs，但是其來源不止於油品污染物本身，也包括了其它非原生與原生污染源，所以若單以 PAHs 分析結果只能大略釐清不同港口初步特性無法確切判斷污染源。然而不同油品含有不同之生物指標化合物，而且依本研究作現場原生油品與底泥分析結果兩者之生物指標物種聯結顯示極強之證據性判斷，所以生物指標鑑定是極為可信之方法。另者雖然本研究現場雖為東部二漁港，但實際上此四種油品亦即甲種船柴與三種潤滑油使用於全國漁港而且為必定之燃料與油品，故適合作為我國法規單位爾後進一建置底泥品質或污染物鑑定之基礎。

綜合以上結果與討論，因港口底泥環境中污染物相當複雜，利用標準化原則及特徵比值來辨識港口底泥污染，本研究清楚確認各港口底泥 PAHs 之特徵比值，並以生物指標定性及定量的結果探討目標污染源(油品類)與底泥中污染物關係，由於油品中的生物指標化合物(biomarker)，並不容易受到環境因素的影響，且風化前後化合物彼此間的濃度比值仍會保持一定比率，其中又以高分子量生物指標化合物 Terpanes 與 Steranes 明顯具有抗風化作用，因其化學結構相當穩定，不易受風化作用影響，可有效的鑑定出各種油品之間的差異性與關聯性，以作為鑑識港口底泥污染來源準則之一，期能以本研究分析之最終結果作為往後國內做為污染源鑑識研究工作之基礎，及提供我國底泥相關法規規劃品質項目或進行風險評估之參考。本年度研究為初步階段結果，因高分子之潤滑油品成份極為複雜，未來我們團隊仍將持續進行研究，以期為我國污染源鑑定提供更多基礎資料。

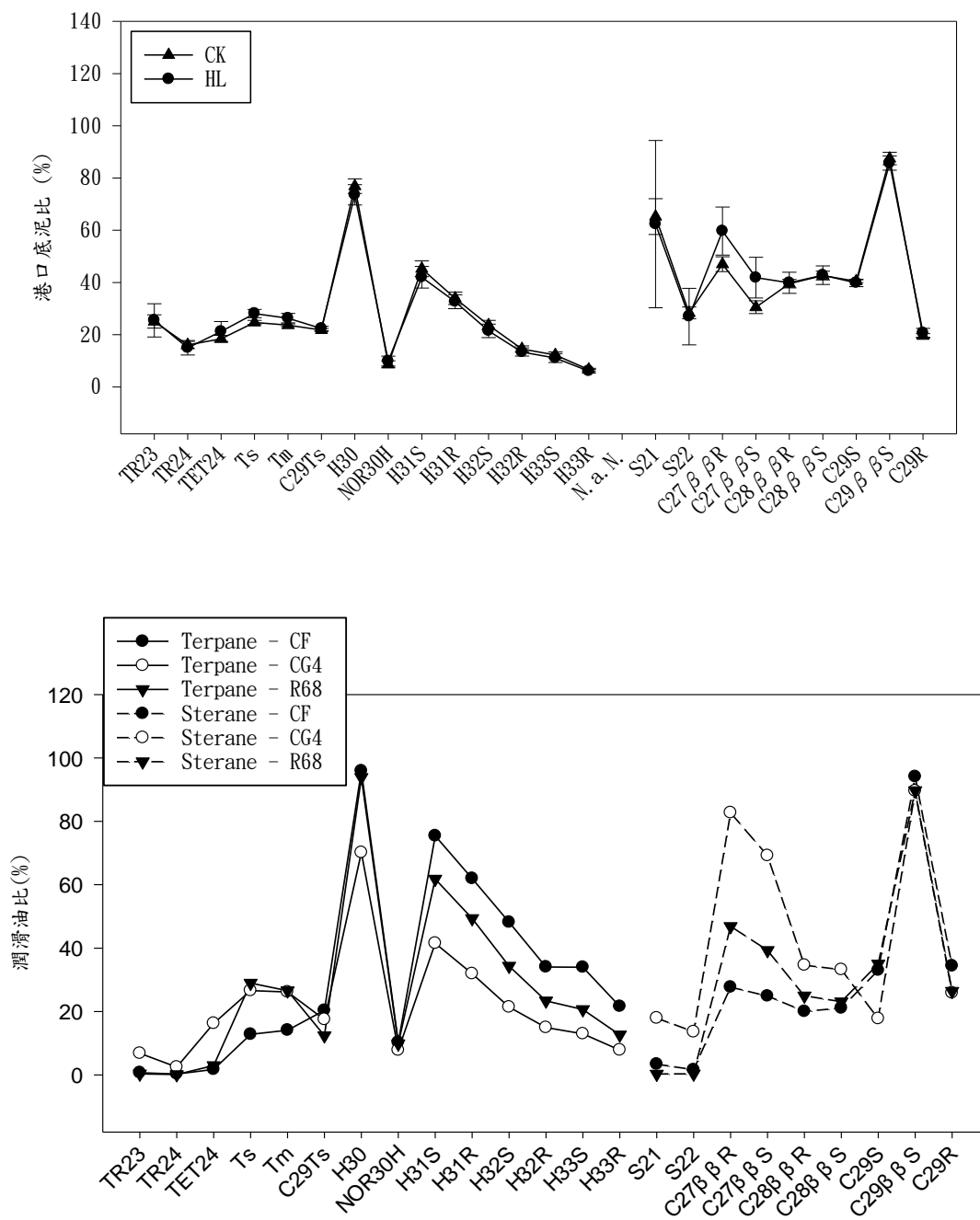


圖 34 港口底泥與潤滑油濃度標準化比值

資料來源：本研究自行繪製

表 20 港口底泥與潤滑油之生物指標特徵比值

	CF	CG4	R68	CK-01	CK-02	CK-03	CK-04	CK-05	CK-06	CK-07	CK-08	HL-01	HL-02	HL-03	HL-04	HL-05	HL-06
TR24/TR23	41.2	36.6	39.5	63.2	63.3	66.5	63.0	62.3	64.5	67.5	63.4	64.2	66.2	60.2	58.3	55.2	54.1
Ts/(Tm+Ts)	47.6	50.4	52.2	51.2	52.5	51.4	51.6	50.6	50.4	50.3	50.4	51.8	52.4	51.7	51.2	52.9	49.7
C29Ts/H29	20.2	17.5	12.4	20.5	22.0	22.4	22.2	21.5	21.8	22.1	21.9	22.1	22.4	22.4	22.8	23.5	20.9
NOR30H/H30	10.4	15.6	10.5	8.9	10.2	9.4	10.8	12.3	12.3	12.9	13.2	11.2	11.0	12.0	15.2	19.7	12.3
H30/H29	94.6	70.2	93.9	72.8	73.9	81.9	78.0	76.9	78.4	77.2	76.1	76.5	77.2	76.0	73.4	67.1	71.2
H31R/H31S	81.5	71.9	79.9	73.8	74.1	74.3	74.9	76.4	75.2	74.3	76.4	74.4	76.2	78.6	77.3	82.3	78.3
H32R/H32S	69.2	87.2	68.1	60.4	59.8	61.0	60.5	61.3	62.2	62.5	62.9	60.8	64.0	58.9	64.6	62.9	62.8
H33R/H33S	30.6	60.5	61.2	56.7	54.8	54.1	51.9	55.9	51.4	52.9	57.4	53.1	53.1	53.9	53.6	54.1	62.6
C27 β /(C27+C28+C29) β	17.9	37.1	26.6	24.1	23.0	21.8	21.2	23.5	21.7	20.6	22.6	25.3	24.7	26.5	26.6	28.2	32.5
C28 β /(C27+C28+C29) β	14.0	16.6	14.8	23.2	22.3	23.8	23.8	23.9	24.3	24.1	24.1	23.3	21.0	22.3	21.6	23.1	22.7
C29 β /(C27+C28+C29) β	68.1	46.3	58.6	52.7	54.8	54.4	55.1	52.5	54.0	55.3	53.3	51.4	54.3	51.2	51.8	48.7	44.8
C27 β (S+R)/C29 β (S+R)	26.3	80.1	45.4	45.6	41.9	40.2	38.5	44.8	40.2	37.3	42.4	49.2	45.6	51.9	51.5	57.8	72.5
C28 β (S+R)/C29 β (S+R)	20.6	35.8	25.3	44.0	40.6	43.7	43.1	45.6	44.9	43.6	45.3	45.3	38.7	43.5	41.6	47.4	50.6
C27 β /H30	2.4	28.5	8.5	10.3	11.5	9.6	9.3	11.6	9.9	8.2	8.4	12.6	11.1	7.3	12.6	14.5	21.7
C28 β /H30	1.9	12.7	4.7	9.9	11.1	10.4	10.5	11.8	11.1	9.5	9.0	11.6	9.4	6.2	10.2	11.9	15.2
C29 β /H30	9.0	35.5	18.7	22.6	27.4	23.8	24.3	25.8	24.6	21.8	19.8	25.5	24.3	14.1	24.5	25.1	30.0

資料來源：本研究自行建立

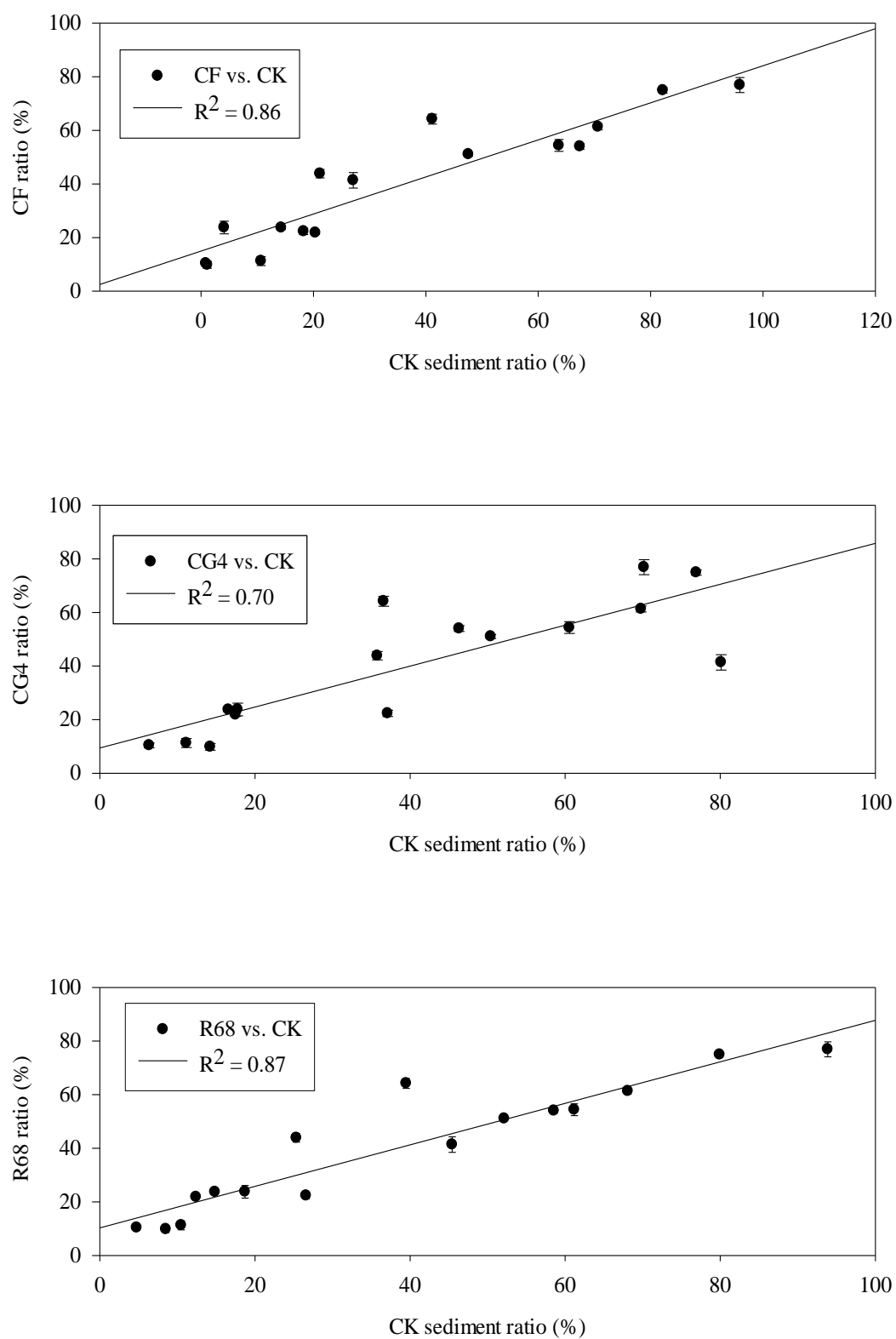


圖 35 成功港底泥與潤滑油生物指標特徵比值關係

資料來源：本研究自行繪製

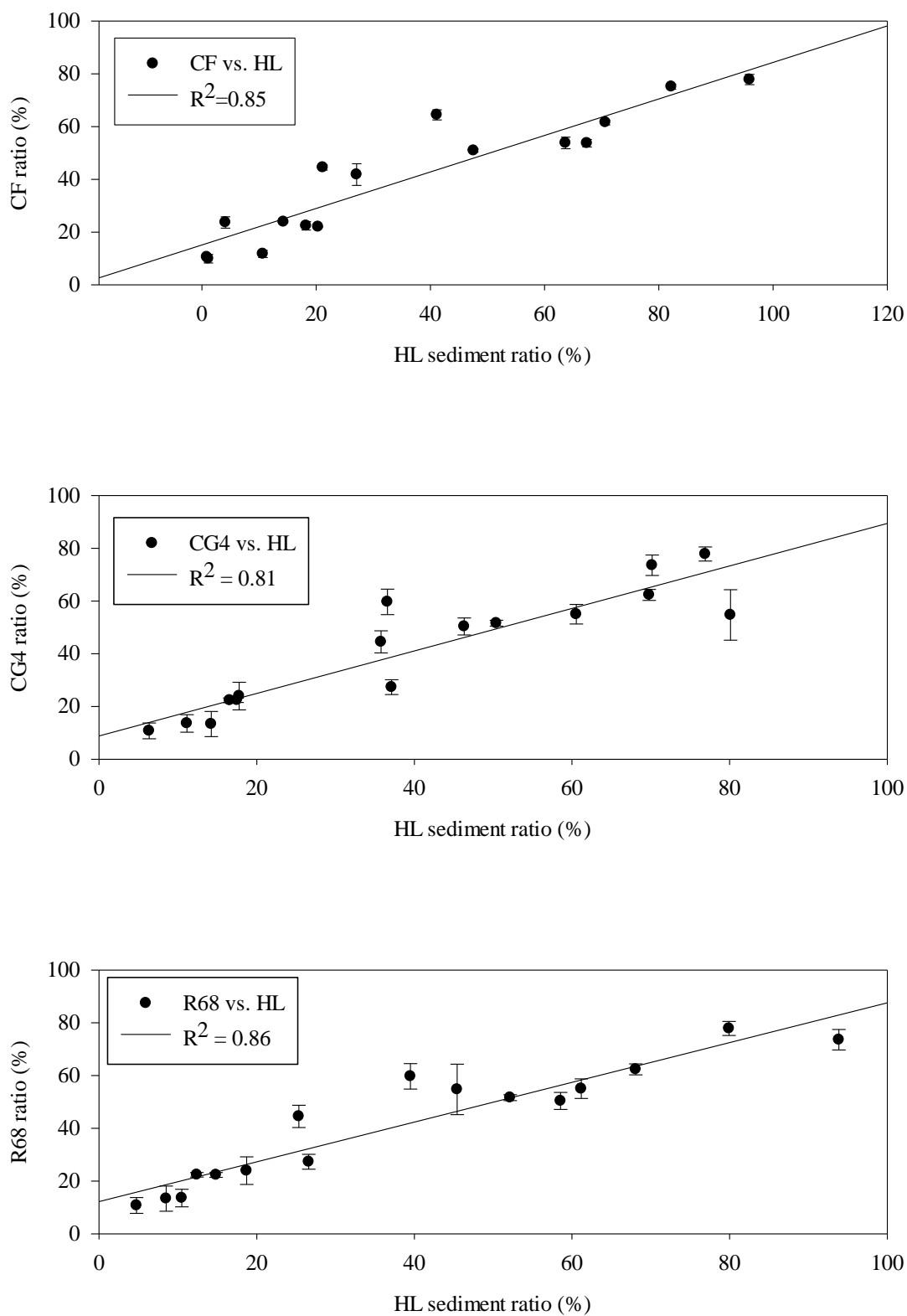


圖 36 花蓮港底泥與潤滑油生物指標特徵比值關係

資料來源：本研究自行繪製

第六章 參考文獻

1. 英文部分：

- Alexander, R., et al. (1984). "Identification of some bicyclic alkanes in petroleum." *Organic geochemistry* 6: 63-72.
- Alimi, H., et al. (2003). "Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: Literature review." *Environmental Forensics* 4(1): 25-38.
- Björgesæter, A. and J. S. Gray (2008). "Setting sediment quality guidelines: a simple yet effective method." *Marine pollution bulletin* 57(6): 221-235.
- Burton Jr, G. A. (2002). "Sediment quality criteria in use around the world." *Limnology* 3(2): 65-76.
- Chandru, K., et al. (2008). "Characterization of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar-balls collected from the East Coast of Peninsular Malaysia." *Marine pollution bulletin* 56(5): 950-962.
- Daling, P. S., et al. (2002). "Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting." *Environmental Forensics* 3(3-4): 263-278.
- H., K. N. and S. M. C. (2013). Preliminary Study of Screening-Level of Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Harbors. 106th Annual Conference and Exhibition Air and Waste Management Association's (A&WMA) Conference & Exposition. Hyatt Regency Chicago in Chicago, USA.
- H., K. N., et al. (2010). A Preliminary Study of Ecological Risk Assessment of Polycyclic aromatic hydrocarbons in Hoping Harbor, Taiwan. 5th International Conference on Environmental Science and Technology. Hilton Houston North Hotel, Houston, USA.
- Hess, B. A. (2002). "Concomitant C-ring expansion and D-ring formation in lanosterol biosynthesis from squalene without violation of Markovnikov's rule." *Journal of the American Chemical Society* 124(35): 10286-10287.
- Peters, K., et al. (2004). *The biomarker guide: Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history*, Cambridge university press.
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T. A., & Hofmann, T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72(10), 1594-1601.

- Stout, S. A., et al. (2001). "A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates." *Environmental Forensics* 2(1): 87-98.
- Stout, S. A., et al. (2005). "Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes." *Environmental Forensics* 6(3): 241-251.
- Wang, Z., et al. (1994). "Study of 22-year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS." *Environmental science & technology* 28(9): 1733-1746.
- Wang, Z., et al. (2006). "Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification." *Environmental Forensics* 7(2): 105-146.
- Yang, C., et al. (2009). "Characteristics of bicyclic sesquiterpanes in crude oils and petroleum products." *Journal of Chromatography A* 1216(20): 4475-4484.
- Yang, C., et al. (2011). "Chemical fingerprints of Alberta oil sands and related petroleum products." *Environmental Forensics* 12(2): 173-188.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S.(2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), 489-515.
- Zakaria, M. P., et al. (2000). "Oil pollution in the Straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification." *Environmental science & technology* 34(7): 1189-1196.

2. 中文部分：

- 宋明一、劉文堯、范康登，環境法醫技術應用於土壤及地下水污染源鑑定及案例初探，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第二十六期。
- 吳素瑩，2009。海域油污染生物指標檢測技術建立，行政院環境保護署委託研究。
- 阮國棟、顏春蘭、蘇國澤等人，2010。環境鑑識科學及其應用：回顧與展望，環境檢驗所第3次技術路徑規劃論壇。
- 高年信、蘇銘千，2013。「北埔油庫污染場址風險評估準則之規劃期末報告」，台灣中油公司東區營業處。

- 莊宏仁，2008。「花蓮港與成功港水體及底泥油品有機物污染分佈之研究」，碩士論文，崑山科技大學環境工程研究所。
- 張書榮，2012。「港區底泥內多環芳香烴(PAHs)生態風險評估探討」碩士論文，崑山科技大學環境工程研究所。
- 黃東緯、高年信、蘇銘千，2009。東部海岸主要三大港口水體與底泥中多環芳香烴化合物(PAHs)之研究。2009 環境規劃與管理研討會，2009 年 11 月 6~7 日，雲林，台灣。
- 黃德坤、陳大麟、林舜隆等人，2004。環境法醫技術應用在油污染源之鑑定，工業污染防治，第 91 期。
- 陸瑩，2002。永續發展與國際環保合作-環境法醫技術應用研究分析計畫，行政院環境保護署委託研究。
- 蘇銘千、吳海音及高年信，2008－2010。「和平工業區專用港陸域及海域生態環境監測與管理計畫期末報告」。

附錄

- 一、2014 年 5 月 23 日 成功港採樣紀錄表
- 二、2014 年 5 月 24 日 花蓮港採樣紀錄表
- 三、2014 年 5 月 23、24 日成功港、花蓮港採樣照片
- 四、花蓮港、台東港底泥 PAHs 各環濃度表
- 五、甲種船用柴油及成功港、花蓮港底泥中之生物指標 BSs 濃度表
- 六、成功港花蓮港底泥中之生物指標 Terpanes 濃度表
- 七、成功港花蓮港底泥中之生物指標 Steranes 濃度表

附錄一、2014 年 5 月 23 日 成功港採樣紀錄表

底泥採樣紀錄單				採樣日期：2014/05/23				採樣區域：成功港		天氣：陰天	參與人員：英湧、琮源、羿孜、之君
										紀錄者：之君	採樣器材：重力式底泥採樣器
樣區	GPS	海拔 高程 (m)	氣溫 (°C)	風速 (m/s)	水深 (m)	採樣 時間	樣本靜置 時間 (hr)	靜置後高度 (cm)	環境描述		
CK-14-01	N: 23° 5'46.44"	21	30.3	0.5	3.9	11:51	5	20	海面上漂浮著少許油汙及垃圾(塑膠袋、酒瓶、鋁箔包、寶特瓶)，附近有小型垃圾燃燒，採樣點有明顯的油味。Two core 混樣		
	E:121° 22'59.84"										
CK-14-01-02	N: 23° 5'48.2"	22				12:29					
	E:121° 23'01.07"										
CK-14-02	N: 23° 5'51.47"	21	21	1.2	3	12:00	5	8	鄰近加工廠、製冰廠、中油加油站，海面有浮油及鋁箔包，採取次數多但樣本量少，此樣點有海水涵洞，所以較少底泥沉積，釣魚人士指出去年年底有做過清淤。Two core		
CK-14-02-02	E:121° 23'4.24"							6			
CK-14-03	N: 23° 5'55.15"	20	28.3	1.3	3.9	12:08	5	17	西邊有整補場，東邊有製冰廠，海面漂浮著油污、垃圾袋、冰塊。 One core		
	E:121° 23'1.90"										
CK-14-04	N: 23° 5'51.39"	18	31.4	0.4	3.8	12:17	5	30	西邊為海洋環境教室，停放一艘賞鯨船及許多船隻，海面上漂浮油汙及垃圾(塑膠袋)，一旁有許多大型廢棄物及小型垃圾。One core		
	E:121° 22'58.94"										
CK-14-05	N: 23° 5'57.72"	20	32.3	0	3.1	11:13	7	8	北邊鐵工廠、保麗龍商店，東邊漁市場，漁市場正在進行道路施工，海面有魚群聚集，但也有較多死魚及少許油污浮在海面上，此樣點位於漁市場排水口，，防碰撞輪胎有許多貝類附著。Two core 混樣		
CK-14-05-02	E:121° 22'47.5"							22			
CK-14-06	N: 23° 5'56.11"	18	29.6	0.5	3.5	10:40	7	35	北邊五福宮，海面漂浮油汙較少，此樣點停放船隻較大型，此處正在施工(鋪水泥)，油煙味較重，車子常出入，在轉角處採樣。		
	E:121° 22'42.86"										
CK-14-07	N: 23° 5'54.46"	16	30	0	2	10:33	7	21	西北中油加油站，加油站後方有台東醫院成功分院，海面漂浮油汙		
	E:121° 22'38.46"										
CK-14-08	N: 23° 5'52.49"	21	27.5	0.9	2.6	10:12	7	22	海面漂浮油汙，鄰近排水口，停靠大量漁船， two core 混樣		
	E:121° 22'33.95"										

附錄二、2014 年 5 月 24 日花蓮港採樣紀錄表

註：

底泥採樣紀錄單			採樣日期：2014/05/24					採樣區域：花蓮港		天氣：晴天	參與人員：莊英勇、王琮源、羿孜
										紀錄者：之君	採樣器材：重力式底泥採樣器
樣區	二度分帶座標	GPS	海拔高度(m)	氣溫(℃)	風速(m/s)	水深(m)	採樣時間	樣本靜置時間(hr)	靜置後高度(cm)	環境描述	
HL-14-01	N：305852	N: 23° 59'55.76"	-2	27.4	1.5	4.9	08:29	2	24	海面清澈，有小魚群聚，船邊有一點油汙及塑膠袋浮在海面上，沿岸多貝類附著，造船廠在西北邊。	
	E：2643651	E:121° 38'23.42"									
HL-14-02-1	N：315084	N: 23° 59'45.51"	9	28.7	1.6	3.5	08:53	2	21	海面上有 11 隻死河豚，無垃圾有油汙漂浮在海面上，南邊 8 公尺處有回收油桶及 CPC-R68 油桶(大)，一旁有大量漁網堆疊。	
HL-14-02-2	E：2654725	E:121° 38'22.81"							15		
HL-14-03-1	N：315189	N:23° 59'53.62"	9	27.8	1.4	4.4	08:41	2	14	海面上有寶特瓶、垃圾漂浮，因有海水涵洞，可能造成底泥量不多，所以採樣許多次，商店在西北邊，瞭望台及廁所約在北邊，一旁有回收油桶。 Three cores	
HL-14-03-2	E：2654975	E:121° 38'26.57"							9		
									10		
HL-14-04	N：315021	N: 23° 59'46.72"	9	28.5	1.1	4	09:02	2	37	海面上有油汙、垃圾、寶特瓶，東邊鄰近魚市、漁會及攤販，為車子 常出入的位置，此樣點附近停了三艘賞鯨船。One core	
	E：2654762	E:121° 38'20.59"									
HL-14-05-1	N：315025	N: 23° 59'48.73"	9	29.8	1.9	3.5	09:14	2	23	魚市場在西南邊，亞泥在西北邊，此樣點有許多漁船停靠，海面上有油汙及垃圾，小魚苗群聚，沿岸多貝類附著，在一旁有找到潤滑油空罐(YAMAHA 馬達)，此樣點也採樣很多次。Two cores	
HL-14-05-2	E：2654824	E:121° 38'20.74"							22		
HL-14-06	N：314924	N: 23° 59'48.62"	7	30.8	0.4	2.5	09:46	2	28	此樣點海面有一層厚浮油，一隻死河豚，大量的垃圾，北邊有大型冷凍櫃，南邊為漁會，此樣點底泥厭氣化，底泥發酵味非常重，代表此樣點底泥累積時間長久(一打就有泥)。One core	
	E：2654820	E:121° 38'17.17"									

註

附錄三 台東港、花蓮港採樣照片



附錄四 花蓮港、台東港底泥 PAHs 各環濃度表

	樣點	2 環	3 環	4 環	5 環	6 環	總濃度
花蓮港 ($\mu\text{g/kg}$)	HL-01	0.00	179.40	384.86	57.88	34.38	656.51
	HL-02	0.00	129.02	227.33	31.41	30.01	417.77
	HL-03	0.00	153.59	372.29	40.23	27.36	593.47
	HL-04	0.00	132.51	308.24	119.31	22.31	582.36
	HL-05	0.00	1405.95	4200.31	964.59	382.71	6953.55
	HL-06	66.82	1533.40	3681.11	312.44	176.19	5769.95
成功港 ($\mu\text{g/kg}$)	CK-01	0.00	415.66	922.40	276.81	143.31	1758.18
	CK-02	57.64	468.54	1169.40	430.46	199.22	2325.26
	CK-03	56.91	528.07	1315.78	474.63	233.42	2608.81
	CK-04	60.54	822.22	1586.91	580.92	268.02	3318.61
	CK-05	14.75	722.51	1749.05	577.03	250.78	3314.12
	CK-06	21.84	1258.74	3092.38	1071.75	451.12	5895.84
	CK-07	68.55	1795.68	3318.34	1187.08	509.54	6879.19
	CK-08	13.36	646.54	1635.24	612.29	293.74	3201.16

附錄五 甲種船用柴油及成功港、花蓮港底泥之生物指標 BSs 濃度表

		BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10	Sum
船用柴油(mg/kg)		358.7	203.2	723	601.5	1112.5	555.6	252.3	323.3	113.9	1990.4	6234.5
成功港 (ug/kg)	CK-01	0.8	0.0	9.3	9.0	26.8	18.9	12.4	18.7	7.0	114.5	217.4
	CK-02	0.0	0.0	4.4	4.6	19.0	13.0	9.7	12.2	3.8	83.1	149.9
	CK-03	1.1	0.0	6.4	5.7	18.7	14.0	10.5	10.4	3.5	68.3	138.5
	CK-04	0.8	0.0	3.9	4.4	23.5	17.2	16.8	15.4	3.3	104.9	190.1
	CK--05	0.6	0.0	4.5	4.0	34.0	13.5	7.6	9.2	3.1	67.6	144.2
	CK-06	0.4	0.0	5.1	4.7	34.0	15.1	8.8	11.4	3.4	75.0	157.7
	CK-07	0.5	0.0	5.6	5.1	34.0	19.8	11.4	13.7	4.2	92.0	186.3
	CK-08	0.0	0.0	4.9	5.4	34.0	20.3	12.5	17.7	5.9	121.6	222.3
花蓮港 (ug/kg)	HL-01	0.0	0.0	3.4	3.6	12.1	9.8	6.9	7.9	3.3	55.1	102.0
	HL-02	0.0	0.0	2.4	2.6	8.5	7.3	5.5	5.1	2.3	37.2	70.8
	HL-03	0.0	0.0	2.2	2.5	7.5	6.8	4.9	5.6	2.4	39.6	71.6
	HL-04	0.0	0.0	3.4	2.8	11.2	8.8	6.6	5.9	2.7	46.1	87.5
	HL-05	0.0	0.0	3.3	3.3	14.7	13.6	10.0	12.4	5.1	93.7	156.1
	HL-06	0.0	0.0	8.2	10.3	34.0	31.2	27.2	29.8	14.9	231.5	387.0

附錄六 成功港、花蓮港底泥中之 Terpanes 濃度表

Terpanes																	
	ID	TR23	TR24	TET24	Ts	Tm	H29	C29Ts	H30	NOR30H	H31S	H31R	H32S	H32R	H33S	H33R	sum
潤滑油 (mg/kg)	CF	14	6	36	258	284	2017	411	1934	207	1521	1250	972	687	685	436	10717
	CG4	74	27	175	287	282	1078	188	756	84	448	344	231	161	140	85	4359
	R68	5	2	41	401	368	1385	172	1300	136	855	684	476	324	286	175	6609
成功港 (ug/kg)	CK-01	556	351	401	511	488	2071	425	1508	134	808	596	417	252	202	115	8834
	CK-02	401	254	279	350	317	1337	294	988	100	578	429	300	180	154	84	6046
	CK-03	224	149	169	237	225	941	210	770	73	452	336	244	149	126	68	4373
	CK-04	300	189	207	297	279	1234	274	963	104	582	436	311	189	165	85	5614
	CK-05	252	157	187	254	248	1017	219	782	96	462	353	241	148	125	70	4611
	CK-06	227	146	169	234	230	972	212	763	94	460	346	238	148	128	66	4434
	CK-07	311	210	252	344	340	1440	318	1111	144	681	506	348	218	182	96	6502
	CK-08	618	392	463	583	573	2394	523	1822	241	1066	815	554	349	276	158	10828
花蓮港 (ug/kg)	HL-01	218	140	215	342	318	1309	290	1001	112	577	429	299	182	152	80	5665
	HL-02	163	108	148	212	193	760	170	587	64	352	268	178	114	99	52	3468
	HL-03	297	178	220	307	286	1106	248	841	101	489	384	262	155	133	72	5078
	HL-04	153	89	133	180	172	666	152	489	74	292	226	149	96	79	42	2992
	HL-05	648	358	550	636	566	2075	487	1392	274	780	642	385	242	194	105	9334
	HL-06	1008	545	751	870	880	2988	623	2129	262	1077	844	531	334	255	160	13256

附錄七 成功港花蓮港底泥中之 Steranes 濃度

Steranes												
	ID	S21	S22	C27 $\beta\beta$ R	C27 $\beta\beta$ S	C28 $\beta\beta$ R	C28 $\beta\beta$ S	C29S	C29 $\beta\beta$ R	C29 $\beta\beta$ S	C29R	sum
潤滑油 (mg/kg)	CF	1	1	11	10	8	9	14	41	39	14	148
	CG4	13	10	59	49	25	24	13	71	63	18	343
	R68	0	0	60	50	32	30	45	128	115	34	495
成功港 (ug/kg)	CK-01	556	351	401	511	488	2071	425	1508	134	808	596
	CK-02	401	254	279	350	317	1337	294	988	100	578	429
	CK-03	224	149	169	237	225	941	210	770	73	452	336
	CK-04	300	189	207	297	279	1234	274	963	104	582	436
	CK-05	252	157	187	254	248	1017	219	782	96	462	353
	CK-06	227	146	169	234	230	972	212	763	94	460	346
	CK-07	311	210	252	344	340	1440	318	1111	144	681	506
	CK-08	618	392	463	583	573	2394	523	1822	241	1066	815
花蓮港 (ug/kg)	HL-01	218	140	215	342	318	1309	290	1001	112	577	429
	HL-02	163	108	148	212	193	760	170	587	64	352	268
	HL-03	297	178	220	307	286	1106	248	841	101	489	384
	HL-04	153	89	133	180	172	666	152	489	74	292	226
	HL-05	648	358	550	636	566	2075	487	1392	274	780	642
	HL-06	1008	545	751	870	880	2988	623	2129	262	1077	844