



請以白色封面膠裝

行政院環境保護署

107 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

雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識 之研究

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：崑山科技大學／環境工程系
專案主持人：吳庭年 教授
專案執行期間：107 年 1 月 10 日起至
107 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 107 年 12 月 印製



書脊背請以標楷體 14pt 打印



專案名稱

雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

主持人

吳庭年

期末報告(初稿)



107 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申請書

一、專案基本資料表

申請編號：

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他				
申請機構系所	崑山科技大學環境工程系				
機構地址	71070 台南市永康區崑大路 195 號				
專案主持人	吳庭年	年	職等/職稱	教授	
協同主持人	-		職等/職稱	-	
專案名稱	中文	雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究			
	英文	The Study on Forensics of Fuel Leakage by Laser Induced Fluorescence Technology			
	關鍵字	fuel, forensics, LIF, groundwater contamination, site investigation			
執行期程	自民國 107 年 1 月 10 日起 至民國 107 年 11 月 30 日止				
專案主持人	姓名：吳庭年		E-mail： wutn@mail.ksu.edu.tw		專線：06-2050456 手機：0935399358
專任助理	姓名：		E-mail：		專線： 手機：
經費分析總表	專案預估總經費		第一年 申請金額	第二年 申請金額	編列說明
	1.	人事費用	402,400		(1~5 項相加之 50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	110,000		(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	283,720		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	54,060		(差旅與租賃費用)
	5.	雜項費用	31,820		(1~6 項相加之 5%為限)
	6.	行政管理費	88,000		(1~5 項相加之 10%為限)
	專案計畫申請總金額		970,000		總金額：970,000

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請時向本署專簽說明，俾利審查。
3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人：



(簽名及蓋章)

日期：

107/10/25

(請蓋上申請單位大小章)



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

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：107 年 10 月 25 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	崑山科技大學環境工程系	計畫主持人	吳庭年
專案名稱	雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。（僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數）

（一）學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文						
		(2)研討會論文	1		0	0		配合專利申請 時程投稿
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1		0	1		
		(2)研討會論文						
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告						
		(2)研究報告	1		1	1		
	4.專著 (本數)							
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會						
		(2)成果發表會						
		(3)論壇						
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術							
	(2)技術平台							
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士						
		(2)博士						
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1		1	1		
		(2)跨機構團隊						
		(3)形成研究中心						
		(4)形成實驗室						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



(二) 產業面

項目\目標達成程度				申請 預估數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智 慧 財 產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明	1		0	0		專利資料撰寫中
			新型/設計						
			合計						
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	4.技術移轉 (應用技術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
(2)品種/系(件數)									
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數							
		金額(仟元)							
	7.促成投資	件數							
		投資金額(仟元)							
	8.促成取得 業界科專	件數							
		業界投資金額(仟元)							
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							



(三) 政策面

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

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

本研究計畫擬利用各類油品內含的螢光特性物質，以雷射激發螢光系統建置本土化油品螢光特徵圖譜，以開發其應用於油品污染鑑識的功能。本研究計畫主要內容為建置台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫，包括台灣中油公司與台塑石化公司的市售油品，特別針對加油站污染型態建立混合油品的螢光特徵圖譜。圖譜辨識的方式藉助統計多變量分析的工具，發掘適用的螢光指標與辨識基準，並建立油品鑑識的標準作業程序。油品存在於土壤介質中螢光訊號會衰減，因現地風化作用油品內含部分螢光成分會降解消失，另可進行風化試驗測試其螢光特性隨時間受風化程度之影響。未來應用於國內加油站污染場址之油品鑑識技術，可針對爭議場址提供責任歸屬釐清的依據。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：吳庭年 NO：04	
計畫名稱	雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. LIF 適合測試油品 C 數？濃度？干擾？油品摻配合潤滑油？ 2. 國外已將 LIF 作為油品鑑識技術？ 3. 對複雜油品場址之適用性？土壤性質差異條件評估。 4. LIF 與其他鑑識技術之優缺點？及補充技		1. 一般受測試油品產生螢光光譜位於可見光區 320~700 nm 範圍，不同油品種類則有不同範圍光譜強度，運用此種特性則可辨別油品種類，這是螢光光譜法針對油品所特有的一種光學指紋特性。LIF 適合測試油品以 2 環以上之芳香烴化合物為佳，當油品摻配至土壤，螢光訊號會明顯減弱，但 1000 mg/kgTPH 污染土壤仍可被 LIF 偵測到。油品摻配的混合相油品，低環數化合物之 LIF 螢光特徵易受高環數化合物之 LIF 螢光特徵所遮蔽，形成干擾現象。本研究油品污染鑑識以釐清台灣中油油品與台塑油品為主要目的，油品摻配以汽、柴油為主，未包含潤滑油。 2. LIF 系統藉由監測 4 個獨特的光譜波段，來描述螢光激發的完整性，並利用科學的統計方法，歸納出各單一油品於 4 個不同光譜波段之區間分佈比例。國外 LIF 系統之探測技術應用已相當普遍，主要應用仍以污染場址調查作業為主，應用於油品鑑識技術仍不多見。 3. 對於污染場址的土壤特性與地質條件並無法選擇，各油品之 LIF 螢光特徵皆具有獨特性，混合油品之 LIF 螢光特徵或有些許變化，但仍持有高環數化合物成分之 LIF 螢光特徵，針對複雜油品場址之 LIF 應用，可透過洩漏物質之 LIF 螢光特徵比對原物料或產品化合物之 LIF 螢光特徵，輔以統計多變量分析數據解析 LIF 螢光特徵，進行場址污染來源追蹤溯源。 4. 雷射激發螢光分析可同時提供土壤中油	



<p>術缺口。</p> <p>5. 此計畫是強化以 LIF 適用在潤滑油鑑識？</p>	<p>品種類及含量之資訊，兼具光學指紋鑑識油品污染物的基礎。LIF 技術具有應用於油品污染鑑識的潛力，於現場調查採樣階段進行樣品初步鑑識，可提供具代表性的樣品，並提升實驗室油品鑑識分析結果之正確性。</p> <p>5. 計畫構想書規劃以中殼場址洩漏油品爭議案件為研究對象，屬於潤滑油污染鑑識。惟訪視中油高廠土水整治處後，得知現場浮油皆已清理，無法取得浮油樣品進行研究。本研究計畫擬針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，建置台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫，因此調整研究方向以汽、柴油污染鑑識為主。</p>
<p>委員二：</p> <p>1. 本計畫屬環境法醫鑑識研究。</p> <p>2. 激發螢光技術：國內已有相關實務應用案例（例如：地下水與地表水污染物之間的關聯性）。</p> <p>3. 建議評估：可信度與干擾排除。</p> <p>4. 鑑識結果的解讀原則與可信度之間的關係，建議評估（實務應用時不易建立共識的關鍵）。</p> <p>5. 長期風化條件是否列入評估？</p>	<p>1. 本計畫使用雷射激發螢光系統，利用各類油品內含的螢光特性物質，偵測環境介質中油品污染物的種類及含量，屬於光學指紋鑑識技術。</p> <p>2. 前期環保署土污基金模場試驗計畫已證實運用紫外光學雷射激發螢光(LIF)系統進行石化油品污染場址調查是可行的，LIF系統藉由洩漏污染物質的螢光特徵屬性與污染團空間傳輸分布狀況，得以專業判斷方式進行場址污染來源的溯源追蹤，追蹤場址中既存的持續洩漏源，或新發生洩漏情形之自由相源頭路徑。</p> <p>3. 可信度評估將以統計方法提供一致性法，干擾排除評估將依據風化試驗結果進行修正。</p> <p>4. 針對螢光特徵圖譜辨識將藉助統計多變量分析工具，以因子分析篩選可提供樣品鑑別的螢光指標參數，如波段螢光比值參數；以群集分析鑑別油品類別對應螢光指標參數，並建立各油品類別的螢光指標數值範圍；並以盲樣油品樣品，進行螢光指標之鑑別度測試。鑑識結果的解讀原則將以統計方法提供一致性法，以提升鑑識結果的可信度。</p> <p>5. 本研究擬比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經</p>



<p>6. 成果解讀的原則為何？</p>	<p>風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照之用。</p> <p>6. 成果解讀的原則將以統計方法提供一致性法，以提升鑑識結果的可信度。</p>
<p>委員三：</p> <p>1. 欲解決油品鑑識工作，本計畫方法與現行常採方法有何不同，可解決問題之缺口。</p> <p>2. 特性光譜是否會因油源或製程屬批次性質，而無法確立。</p> <p>3. 資料庫之完整性是否足夠協助鑑識。</p>	<p>1. 目前國內油品鑑識方法係以 GC/MS 鑑識油品污染技術為主，然而若現場採樣取得的樣品不具代表性，實驗室污染鑑識的工作仍然徒勞無功。LIF 技術具有應用於油品污染鑑識的潛力，於現場調查採樣階段進行樣品初步鑑識，可提供具代表性的樣品，並提升實驗室油品鑑識分析結果之正確性。</p> <p>2. LIF 技術不僅具有鑑別油品種類的功能，針對不同供油公司販售的油品因油源產地、煉製製程、摻配程序等因素，可能造成油品內含 PAHs 種類及成分的差異，因而各供油公司販售油品之 LIF 螢光特徵圖譜亦互有差異。本研究以建置台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫為首要工作。</p> <p>3. 實驗室 GC/MS 油品鑑識分析結果可進一步交叉比對現場 LIF 採樣鑑識結果，並完善證據保全的程序，同時提升油品鑑識分析結果之可信度。</p>
<p>委員四：</p> <p>1. 本計畫與前幾年度執行之計畫內容，差異性或創新點為何？建議應予以敘明。</p> <p>2. 螢光特徵圖譜之廣度、精確度如何確認？是否已於之前計畫中予以評估完成，請予以說明。</p>	<p>1. 前期環保署土污基金模場試驗計畫已證實運用紫外光學雷射激發螢光(LIF)系統進行石化油品污染場址調查是可行的，以往的應用以污染場址現地即時探測調查為主。針對油品類污染物 LIF 技術具有指紋鑑識的功能，本研究注重於開發 LIF 技術應用於環境指紋鑑識技術的用途。</p> <p>2. 本研究主題與前期計畫不同，執行內容不相同。本研究特別針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，依實務情況規劃油品的混合樣態。針對螢光特徵圖譜辨識將藉助統計多變量分析工具，以因子分析篩選可提供樣品鑑別的螢光指標參數，如波段螢光比值參數；以群集分析鑑別油品類別對應螢光指標參數，並建立各油品類別的螢光指標數</p>



<p>3. 有關風化試驗對污染物轉變及圖譜建立之具體作法為何？未來如何應用於現地土壤之判斷？另污染物轉變之驗證機制為何？</p>	<p>值範圍；並以盲樣油品樣品，進行螢光指標之鑑別度測試。</p> <p>3. 本研究擬比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照之用。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆
<p>1. 本研究與以往以 GC/MS 鑑識油品污染技術之差異為何？</p> <p>2. 不同特徵圖譜之油品混合，是否影響判斷之比值？</p>	<p>1. 國內 GC/MS 鑑識油品污染技術係應用於偵測來源特异性目標分析物，包括總碳氫化合物 (TPH)、未解析的混合物 (Unresolved Complex Mixture, UCM)、總飽和烴與總芳香烴等碳氫化合物群組、n-C8 至 n-C40 正烷烴、Pristane(Pr) 與 Phytane(Ph)、烷基取代多環芳香烴 (Alkylated PAHs)、生物標誌物類萜烷與類固烷，以及其它雜環碳氫化合物等。</p> <p>雷射激發螢光分析可同時提供土壤中油品種類及含量之資訊，兼具光學指紋鑑識油品污染物的基礎。依據不同油品種類具有不同範圍螢光光譜強度，因而形成油品所特有的光學指紋特性，運用此種特性即可辨別油品種類。</p> <p>2. 不同特徵圖譜之油品混合會有影響，多環數化合物螢光特徵易遮蔽低環數化合物螢光特徵。因此，螢光特徵圖譜辨識將藉助統計多變量分析工具，以因子分析篩選可提供樣品鑑別的螢光指標參數，如波段螢光比值參數；以群集分析鑑別油品類別對應螢光指標參數，並建立各油品類別的螢光指標數值範圍。</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☒修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：吳庭年 NO：04	
計畫名稱	雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 建議宜評估不同風化油品污染土壤進行相關試驗。 2. 本研究在國外已有成熟技術，因此相關設備與耗材偏高宜調降。		1. 本研究擬比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照之用。風化試驗已排入下半年執行期程。 2. 設備與耗材費用在核定經費額定內進行調整。	
委員二： 1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫。 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳。 3. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明。 4. 本專案預估之成果績效主要為論文發表(研討會或期刊論文)與技術開發。 5. 本研究計畫書撰寫具體。 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行。 7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體)(應用情境與排除條件，建議說明)(本計畫主要為既		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 本研究計畫以雷射激發螢光系統建置本土化油品螢光特徵圖譜，以開發其應用於油品污染鑑識的功能。未來應用於國內加油站污染場址之油品鑑識技術，預期可針對爭議場址提供責任歸屬釐清的依據。 4. 本研究計畫成果績效產出研討會及期刊論文，以符合計畫結案要求。另組成跨領域團隊，並申請發明專利，以提供未來油品鑑識案件之服務。 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。 7. 針對雷射激發螢光技術，前期計畫執行成果已建立國內 5 種常見油品與混合油品的雷射螢光特徵圖譜，做為油品鑑識之指紋資料庫。於石化廠製程區利用雷射誘發螢光系統探測，以雷射螢光訊號界定洩漏油品的分布範圍，以雷射螢光特徵圖譜辨識	



<p>有設備的應用試驗，成果的解讀與判識相對重要，建議討論)(延續性計畫：建議說明本年度的研究與前期計畫成果之間的關係?)</p> <p>8. 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解。</p> <p>9. 本研究專案執行期限合理。</p> <p>10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體(土污基金會對油品污染的鑑識已由中油煉研所研究多年，且已有成果，建議比對參考，並討論本計畫與該類鑑識的異同與適用性)。</p> <p>11. 本計畫為延續性計畫。</p> <p>12. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表與技術開發為主。</p> <p>13. 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正。</p>	<p>洩漏油品的種類，並進行現地污染溯源。前期計畫成果已展示雷射激發螢光系統應用於污染調查的成功案例，可明確鑑別洩漏油品的類別。然而針對不同製造商的同類油品，物化特性的差異甚小，雷射激發螢光系統是否得以鑑別台塑柴油與中油柴油的異同，仍有待本計畫執行成果驗證。</p> <p>8. 感謝委員肯定。</p> <p>9. 感謝委員肯定。</p> <p>10. 針對油品污染的鑑識中油煉研所已研究多年，係以實驗室 GC/MS 分析技術為基礎，本研究使用之雷射激發螢光系統係以現地調查資訊為基礎，具有即時性，可取得具代表性的土壤樣品，與中油煉研所建置之 GC/MS 鑑識油品污染技術具有相輔相成的效果。若有合適之油污樣品，本研究嘗試與中油煉研所的油品污染鑑識結果進行比對。</p> <p>11. 廣義上，本研究計畫可視為「以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究」與「運用紫外光學雷射誘發螢光系統於石化場址進行漏源追溯與組成特徵辨識」的延續性計畫。</p> <p>12. 本研究計畫成果績效產出研討會及期刊論文，以符合計畫結案要求。另組成跨領域團隊，並申請發明專利，以提供未來油品鑑識案件之服務。</p> <p>13. 感謝委員肯定。</p>
<p>委員三：</p> <p>1. 由於最主要設備 LIF 雷射激發螢光系統，係向民間廠商借(租)用，有關設備儀器之操作技巧與訓練應注意能達到計畫之目標需求。</p>	<p>1. 感謝委員提醒，本研究使用之雷射激發螢光系統為特殊設備，國內僅此一部，操作人員亦須經過專業訓練。計畫主持人曾會同儀器操作人員，遠赴美國原廠設備商接受專業訓練，本計畫執行期間預期達成人才培訓的功能，並與設備租借廠商組成跨領域團隊，以計畫執行成果申請發明專利，可提供未來油品鑑識案件之服務。</p>



<p>委員四：</p> <ol style="list-style-type: none"> 計畫書內僅針對風化裝置進行說明，然有關風化測試與監測評估項目，則並未具體規劃與說明。 模擬之風化條件係規劃好氧與厭氧環境條件分別進行，其與實際環境之風化反應差異性，以及物種轉變，如何將此鑑識技術應用於實場使用？如何克服實驗室與實場間之差異？建議應有相關之驗證機制或作業準則。 	<ol style="list-style-type: none"> 本研究擬比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜，初步規劃風化裝置的設置，下半年執行期程排入風化試驗，監測項目不同於 GC/MS 分析技術辨識化學成分物種的轉變，主要監測以物理性螢光訊號的變化為主。 本研究擬比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF- Fluorescence 圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照之用。因螢光檢測係以物理性特徵為基礎，不同於 GC/MS 分析技術，無法辨識化學成分物種的轉變。本研究嘗試以氣相層析儀分析結果，比對風化試驗前後的差異，對比含油品土壤經風化後 LIF- Fluorescence 圖譜的異同，作為驗證之參考。
本署審查意見	計畫單位回覆
<ol style="list-style-type: none"> 經費編列合理。 請將意見回覆表置於首頁後。 	<ol style="list-style-type: none"> 感謝委員肯定。 依審查意見辦理，修正於計畫書修訂稿。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	107 年度	計畫類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫類別	■ 調查 □ 整治 □ 其他		主持人：吳庭年
計畫名稱	雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 期中報告對計畫執行現況、流程及方法已具體說明。		1. 謝謝委員肯定。	
2. 本計畫無自籌款。		2. 本計畫經費新台幣玖拾柒萬元整，全數由土壤及地下水汙染整治基金補助。	
3. 期中報告對本計畫後續執行工作項目已說明 (p. 83 已簡述)。		3. 本計畫後續執行工作項目包括建立油污土壤樣本之螢光特徵圖譜資料庫，評估螢光指標套用於油污土壤的適用性，提出油污土壤鑑識的判別基準，並檢視風化過程對油污土壤鑑識結果的影響。	
4. 計畫執行進度與預定進度相符，並未落後。		4. 計畫執行進度如表 4.5 執行進度甘梯圖所示，目前較預定進度略微超前。	
5. 期中報告顯示計畫研究內容與原計畫目的相符。		5. 謝謝委員肯定，計畫研究內容與原計畫目的相符。	
6. 期中報告的初步成果顯示，依據原計畫設計與初步成果所提出之討論與建議合理。		6. 初步成果建立台灣中油及台塑石化各類純相油品之螢光特徵圖譜資料庫，利用主成分分析鑑別出 3 個螢光指標：「350 nm」、「450 nm/350 nm」、「350 nm/500 nm」，可應用於油品鑑識。	
(1)表 5.26 說明測試成果頗佳。		(1) 針對台灣中油公司探採研究所取得之 20 組油品樣本進行盲樣測試，油品鑑識流程正確度達 95%。	
(2)表 5.26 對無法鑑識 (極低的比例，5%) 的原因建議說明。		(2) 油品因油源產地、煉製製程、摻配程序等因素，可能造成油品內含 PAHs 種類及成分的差異。柴油是石油提煉後的油質產物之一，常含有較多雜質，因此各批次的成分特性互異，以致鑑識失準。	
(3)可能干擾因子與影響：建議以案例(或表 5.26)說明。		(3) 油品的混合樣態及風化後造成油品基本成分的改變，以致增添現場調查獲致 LIF 特徵圖譜之複雜化，且土壤質地與水分亦會產生 LIF 特徵圖譜之干擾。	



<p>7. 期中報告的初步成果顯示，目前的研究成果符合原計畫書所預期的成果。</p> <p>8. 期中報告的初步成果顯示，本計畫已有初步研究成果，報告中說明已有跨領域團隊參與試驗，培育土水整治相關人才。</p> <p>9. 期中報告已有初步成果，本成果是否可獲得專利或技術轉移，尚待未來期末報告中說明(已有研討會論文)(預估會有專利)。</p> <p>10. 期中報告已有初步成果，本研究可能可提升國內土壤與地下水污染整治技術與應用，符合政策。也可提升國內土水整治事業的發展，對社會經濟發展有助益。</p>	<p>7. 謝謝委員肯定，目前的研究成果符合原計畫書所預期的成果。</p> <p>8. 本計畫促成崑山科技大學與裕山環境工程公司組成跨領域團隊參與試驗，並規劃共同發表專利，培育土水整治相關人才。</p> <p>9. 本計畫執行成果建立之雷射激發螢光油品鑑識方法，將於期末前提出專利申請，申請內容於期末報告中詳細說明。</p> <p>10. 謝謝委員肯定，本研究成果預期可提升國內土壤與地下水污染整治技術與應用，同時促進國內土水整治事業的發展，企盼對社會經濟發展產生助益。</p>
<p>委員二</p> <p>1. 建議對於各種油品及其混合物之螢光特徵圖譜，除以圖示表示外，應有進一步地比較與說明，以利後續討論物種變化之說明。</p> <p>2. 計畫中，針對螢光指標建立分析樣品之群集特性，請說明群集特性之分析結果及其後續應用之可行性。</p> <p>3. 盲樣測試是否考量非柴油類油品之測試？另盲樣測試指標中 450nm/350nm 及 350nm/500nm 之指標數值，分屬不同廠家之油品來源，如何判定？</p>	<p>1. 雷射激發螢光技術鑑識油品係基於油品中具螢光特質的成分，如 PAHs，因此各類油品依其所含的 PAHs 成分，呈現獨特的 LIF 激發螢光圖譜。純相油品顯現各波段的螢光強度特徵可作為識別油品種類的基準，惟欲鑑別台灣中油油品與台塑石化油品之差異，必須藉助統計分析軟體，油品鑑識方法流程如圖 5.4 所示。</p> <p>2. 本研究以 67 個汽、柴油樣品之雷射激發螢光測定數據，進行群集分析可區分 3 個群集，第 1 群集屬於中油-台塑汽柴油混合類的油品，第 2 群集屬於台塑無鉛汽油類的油品，第 3 群集屬於台塑超級柴油類的油品。應用上，台塑無鉛汽油之螢光特徵與其他油品具有較明顯的差異，可於圖 5.2 主成分分析檢定圖中區隔出來。</p> <p>3. 因雷射激發螢光檢測對於輕質油品中某些特定成分之感度較低，且汽油成分易揮發散失，因此油品鑑識的對象以柴油類油品較合適。各類油品之 450nm/350nm 及 350nm/500nm 指標數值彙整於表 5.25，分別統計台灣中油及台塑石化汽、柴油品之基準範圍，盲樣測試樣品依指標大小，循圖 5.4 油品鑑識方法流程進行判識。</p>



<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 20 組盲樣油品樣本鑑識結果有 19 個樣本正確及 1 個樣本錯誤，油品鑑識流程正確度達 95%，表現良好，建議再針對樣品 SD161 鑑識不符合部分進行檢討，找出改善之道，以提高鑑識正確度。 2. 應用雷射激發螢光技術於油品污染鑑識在實務上尚有哪些挑戰或困難？又當如何克服？建議於期末報告中詳加分析論述。 3. 報告之錯別字仍多，宜加強校稿以提升品質，舉例而言，報告第 14 頁所列偽陰性 (False Positives) 與偽陽性 (False Negatives)，即為明顯錯誤。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定，針對台灣中油公司探採研究所取得之 20 組油品樣本進行盲樣測試，油品鑑識流程正確度達 95%。針對 SD161 樣品鑑識不符合部分，因 SD161 樣品雖為中油柴油樣品，因樣品非新鮮油品，原始來源已不可考，但諸多螢光指標 450nm/350nm 及 350nm/500nm 之數值皆與台塑柴油樣品相近，如 ED156。 2. 應用雷射激發螢光技術於油品污染鑑識的困難度，不僅油源產地、煉製製程、摻配程序等變因影響油品成分，現場環境油品揮發、溶解、菌蝕等風化因子之干擾，更加深辨識的困難度。本研究使用之雷射激發螢光技術具有現場篩測的功能，若遇無法正確辨識的情況，可取得具代表性的油污土壤樣品，逕送實驗室以 GC/MS 鑑識油品污染。 3. 謝謝委員指正，偽陰性與偽陽性之錯置已修正，期末報告會加強校稿。
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 目前結果 LIF 仍以現場作污染調查協助判斷汽油為可行，柴油之鑑識誤差較大。 2. 以統計方式作為可信度評估，若依目前試驗結果與數量是否具代表性？ 3. 對複雜污染油品種類不明場址如何選擇適合波長、干擾少，具初步判斷之代表性宜再強化其試驗設計。 4. 建議宜進一步對台塑油品作盲樣油品鑑識流程評估。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 依圖 5.4 油品鑑識方法流程，台灣中油汽油與台塑石化汽油之螢光特徵差異較為明顯，針對不同油源之柴油辨識利用多項螢光指標，分階進行油品鑑識。 2. 鑑識結果的解讀原則以統計方法提供一致性，以提升鑑識結果的可信度。一般統計分析要求的樣品數量以 30 個為佳，本研究蒐集油品之總樣品數量 67 個，其中 20 個樣品作為盲樣測試，符合統計方法之原則。 3. 本研究使用之 UVOST 雷射激發螢光系統為利用特定波長 308 nm 之氯化氬準分子雷射，適用於輕質及中質油品偵測，激發光源的波長為不可調。 4. 台灣中油公司探採研究所提供之 20 組油品樣本，包括台灣中油柴油與台塑石化柴油，盲樣測試已涵蓋台塑油品，圖 5.4 油品鑑識方法流程鑑識的對象包括中油汽油、台塑汽油、中油柴油、台塑柴油。



<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 為何表 4.4 風化試驗溫度需控於 37°C (高於現地情況)。 2. 圖 5.4①右側第二層路徑誤植 2 個「0.39 - 0.59」②盲樣鑑識中若螢光指標值介於二明顯路徑的切隔範圍間，該如何判定行徑方向？ 3. 進度符合規則。純油品鑑識成效良好。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 台灣室溫常達 35°C 以上，風化試驗溫度控制於 37°C 係以模擬現地環境為考量。 2. 謝謝委員指正，誤繕部分已修正。圖 5.4 右側第二層路徑 450nm/350nm 介於 0.28~0.39 的樣品，則進入第三層路徑以 350nm/500nm 螢光指標進行辨識。 3. 謝謝委員肯定，目前執行進度略微超前，盲樣測試油品鑑識流程正確度達 95%。
<p>委員六</p> <p>混合油品特徵圖譜如再分為北、中及南區域，是否會有不同圖譜判斷結果。又分 3 區域於研究上並無差異，可於計畫補充說明。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 北、中及南油品螢光特徵仍有細微差異，蒐集北、中及南油品係為擴增樣品數量，取得統計上意義。汽、柴油混合油品特徵圖譜依混合比例會逐步顯示柴油之螢光特徵，本研究重點聚焦於台灣中油柴油與台塑石化柴油之辨識。
<p>專案主持人： <u>吳廷年</u> (簽名及蓋章)</p>	



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 ☒修正計畫書 ☒期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	107 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：吳庭年	
計畫名稱	雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <p>1. 期末報告對研究計畫的執行現況、研究流程及方法說明具體完整。</p> <p>2. 計畫後續執行工作項目及內容已於報告書中 P. 125 說明，並已提出相關建議。</p> <p>3. 計畫執行進度與預定進度大致相符，計畫執行進度並無落後。</p> <p>4. 期末報告所說明的研究內容與原計畫目的大致相符。</p> <p>5. 根據期末報告內容所提出之討論與建議合理，但是否能具體的應用於整治工程實務上仍待進一步說明討論。例如：P. 124 說明油品污染土的鑑別度為 76%，其原因與可能的關鍵影響因子為何？建議討論。”風化速度”的主要機制是生物性的菌蝕或是其他物化因子？影響風化程度的物化或生物條件是否也影響本技術的鑑別度？建議討論。</p>		<p>11. 謝謝委員肯定。</p> <p>12. 本研究依建立之油品鑑識流程，盲樣測試之正確度達 95%，可明確鑑別中油汽、柴油與台塑汽、柴油樣本，後續宜擴充國內油品螢光特徵圖譜資料庫，可應用於各類型污染場址之洩漏油品鑑識。針對油污土壤樣本，依油污土壤鑑識流程鑑別中油柴油與台塑柴油污染場土樣本之正確度僅 76%，建議後續可嘗試工業區污染場址之鑑識案例應用。</p> <p>13. 期末實際執行進度已全數達成期末查核點進度要求，完成純相油污土壤螢光特徵圖譜試驗、混合油品污土螢光特徵圖譜試驗、篩選 LIF 螢光指標、建立油污土壤鑑識方法、風化實驗等工作項目。</p> <p>14. 謝謝委員肯定。</p> <p>15. 油污土壤樣本之 LIF 螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素影響，限制油污土壤樣本 LIF 螢光特徵之辨識度。依油污土壤鑑識流程鑑別中油柴油與台塑柴油污染場土樣本之正確度僅 76%，但對於 LIF 螢光特徵差異較大之油污土壤辨識仍具有實質之應用價值。 油品風化作用大致可分為揮發、溶解、分散、乳化、吸附、生物分解等相關反應機制，本研究風化實驗初步模擬油品揮發風化作用，主要強化油品風化因子之揮發作用與菌蝕降解作用。輕質油類的風化程度</p>	



<p>6. 期末報告所說明的整體研究成果符合預期，但工程實務的應用性(與應用對象)仍待說明討論。例如：汽油的鑑別度較佳，其主要的因子為何？建議說明。</p> <p>7. 本研究計畫的學術產出及活動、人才培育符合預期。</p> <p>8. 本計畫的研發成果在獲得專利、技術轉移…等仍待持續評估。</p> <p>9. 本計畫對國內土壤地下水污染領域的發展有所助益，對鑑識技術的發展亦有貢獻。</p>	<p>對於LIF分析之螢光檢測有較大的干擾作用，且好氧風化速度快於厭氧風化。汽、柴油風化歷程易顯現柴油之風化特徵，風化初期對LIF分析之螢光檢測產生一定程度之干擾，但中後期的干擾現象隨之變小，因而風化作用增加油污土壤樣本LIF螢光特徵辨識之困難度。</p> <p>16. 謝謝委員肯定。應用油污土壤螢光指標僅能鑑別汽油類油污砂土樣本與柴油類油污砂土樣本，並無法鑑別中油柴油與台塑柴油污染砂土樣本。油污土壤樣本之LIF螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素影響，限制油污土壤樣本LIF螢光特徵之辨識度。針對LIF螢光特徵差異較明顯的油污土壤，後續可嘗試工業區污染場址之鑑識案例應用。</p> <p>17. 謝謝委員肯定。</p> <p>18. 本計畫研發成果目前已完成論文投稿，依序規劃發明專利申請作業。</p> <p>19. 謝謝委員肯定。</p>
<p>委員二</p> <p>1. P15 所列雷射(excimer)是否為 excimer 之誤？</p> <p>2. 表 5.26 所列 20 組忙樣油品鑑識結果正確率達 95%，但表 5.43 顯示 38 組高濃度油污坩土樣本之正確鑑識率卻驟降為 76%，原因為何？既然是高濃度油污坩土樣品，為何其正確率相對偏低？如何改善？是否可搭配其他鑑識技術以提升正確鑑識率？宜提出具體建議或後續可行做法。</p> <p>3. 以雷射激發螢光技術應用於國內油品污染鑑識之可行性及限制為何？</p>	<p>1. 謝謝委員意見，excimer 係指激發雷射，如 XeCl，為原文翻譯。</p> <p>2. 油品鑑識之正確度達 95%，油污土壤樣本鑑別中油柴油與台塑柴油污染坩土樣本之正確度僅 76%，主要原因為油污土壤之LIF螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素之影響，限制油污土壤樣本LIF螢光特徵之辨識度，但對於LIF螢光特徵差異較大之油污土壤辨識仍具有實質之應用價值。</p> <p>3. 本研究依建立之油品鑑識流程，盲樣測試之正確度達 95%，可明確鑑別中油汽、柴油與台塑汽、柴油樣本，後續宜擴充國內油品螢光特徵圖譜資料庫，可應用於各類型污染場址之洩漏油品鑑識。</p>



<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 建議本計畫對於建立相關油污土壤樣本之正確度偏低的樣本，宜有進一步建議的改進作為，以期擴展本計畫之應用性。 2. 本計畫對於風化試驗對污染物轉變及圖譜建立，似未有明確的章節予以說明；此外，污染物轉變之機制與驗證，以及如何應用於現地土壤？建議主持人應予以釐清與說明。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 油污土壤樣本鑑別中油柴油與台塑柴油污染土樣本之正確度僅 76%，主要原因為油污土壤之 LIF 螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素之影響，限制油污土壤樣本 LIF 螢光特徵之辨識度，但對於 LIF 螢光特徵差異較大之油污土壤辨識仍具有實質之應用價值，後續可嘗試工業區污染場址之鑑識案例應用。 2. 油品風化作用大致可分為揮發、溶解、分散、乳化、吸附、生物分解等相關反應機制，本研究風化實驗初步模擬油品揮發風化作用，主要強化油品風化因子之揮發作用與菌蝕降解作用。輕質油類的風化程度對於 LIF 分析之螢光檢測有較大的干擾作用，且好氧風化速度快於厭氧風化。汽、柴油風化歷程易顯現柴油之風化特徵，風化初期對 LIF 分析之螢光檢測產生一定程度之干擾，但中後期的干擾現象隨之變小，因而風化作用增加油污土壤樣本 LIF 螢光特徵辨識之困難度。目前油污土壤鑑識流程鑑別中油柴油與台塑柴油污染土之正確度不理想，並無法再進一步釐清油品風化作用對油污土壤鑑識結果之影響。
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 建議對 LIF 油品場址質地可運性(或限用性)作相關論述。 2. 本技術在那些油品種類，場址地質，水文條件下可作半定性定量評估，以利現場篩測可作一流程簡易說明。 3. 建議可對運用之可信度、干擾、排除及實驗室鑑識關係作強化說明。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 油品鑑識之正確度達 95%，後續宜擴充國內油品螢光特徵圖譜資料庫，可應用於各類型污染場址之洩漏油品鑑識。 2. 前期 100 年度計畫已建立國內 5 種常見油品 LIF 螢光特徵圖譜資料庫，已順利鑑別油品種類。本研究計畫針對台灣中油與台塑石化汽、柴油純相污染土壤已可初步進行半定性定量評估，如圖 5.5 至圖 5.8 所示。現場篩測應用依 LIF 探測作業進行。 3. 油品鑑識之正確度達 95%，可明確鑑別中油與台塑汽、柴油樣本。油污土壤樣本鑑別中油柴油與台塑柴油污染土樣本之正確度僅 76%，油污土壤之 LIF 螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素之影響，限制油污土壤樣本 LIF 螢光特徵之辨識度。



<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 進度符合期末報告規劃。 2. 純油品鑑識成效量好，但對於不同油品之混雜、及不同土質等對判讀結果的影響，應做系統性的討論，以提升實場應用性。 3. 油品污染之流佈與分解、風化等均於地下發生，溫度低於地面氣溫（根據全國環境水質監測網，地下水溫度約為 25℃），請說明風化實驗溫度控於 37℃ 的根據及合理性。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定，期末實際執行進度已全數達成期末查核點進度要求。 2. 油品鑑識之正確度達 95%，後續宜擴充國內油品螢光特徵圖譜資料庫，可應用於各類型污染場址之洩漏油品鑑識。油污土壤樣本鑑別中油柴油與台塑柴油污染坵土樣本之正確度僅 76%，主要原因為油污土壤之 LIF 螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素之影響，限制油污土壤樣本 LIF 螢光特徵之辨識度。針對 LIF 螢光特徵差異較明顯的油污土壤，後續可嘗試工業區污染場址之鑑識案例應用。 3. 風化試驗溫度控制於 37℃ 雖高於地下水溫度 25℃，風化試驗溫度控制係參考一般微生物試驗之溫控條件。本研究風化實驗初步模擬油品揮發風化作用，主要強化油品風化因子之揮發作用與菌蝕降解作用。
<p>委員六</p> <p>混合油品的正確性為 76%，建議可再評析影響判斷結果之原因。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 針對油污土壤樣本，依油污土壤鑑識流程鑑別中油柴油與台塑柴油污染坵土樣本之正確度僅 76%。LIF 螢光強度強弱受樣品質地之影響，砂土結構具有光學散射效應，致使砂土樣品較坵土樣品具有較強之 LIF 螢光測值。油品中多環結構成分易被坵土吸附，環數愈多吸附性愈強，坵土之吸附特性會改變 LIF 螢光特徵。油污土壤 LIF 螢光強度強弱亦隨油品濃度高低而變化，混合相油品之 LIF 螢光特徵有基質干擾之影響，汽油污土之螢光特徵受到壓抑，顯現部分柴油污土之螢光特徵。綜上所述，油污土壤之 LIF 螢光特徵受樣品質地、土壤吸附特性、油品污染濃度、混合基質干擾等多重因素之影響，限制油污土壤樣本 LIF 螢光特徵之辨識度。對於中油柴油與台塑柴油污土之鑑識正確度稍差，但對於 LIF 螢光特徵差異較大之油污土壤辨識仍具有實質之應用價值。



行政院環境保護署「107 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」研究成果中英文摘要

- 一、中文計畫名稱：雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究
- 二、英文計畫名稱：The Study on Forensics of Fuel Leakage by Laser Induced Fluorescence Technology
- 三、計畫編號：
- 四、執行單位：崑山科技大學/環境工程系
- 五、計畫主持人(包括共同主持人)：吳庭年
- 六、執行開始時間：民國107年1月10日
- 七、執行結束時間：民國107年11月30日
- 八、報告完成時間：民國107年10月25日
- 九、報告總頁數：127頁
- 十、使用語文：中文
- 十一、報告電子檔名稱：雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識(期末)
- 十二、報告電子檔格式：PDF
- 十三、中文摘要關鍵詞：油品、鑑識、雷射激發螢光、地下水污染、場址調查
- 十四、英文摘要關鍵詞：*fuel, forensics, LIF, groundwater contamination, site investigation*

十五、中文摘要：

國內加油站發生油品洩漏污染時，常有台塑石化公司與台灣中油公司不同供應源的混合污染情況，目前用以區分台塑石化與台灣中油生產供應的市售柴(汽)油油品之作法，係利用混合國內兩大供油公司之柴油樣品進行化學指紋圖譜分析、診斷比值計算與統計分析，建立資料庫做為實際鑑識樣品的比對基礎。若現場採樣取得的樣品不具代表性，實驗室污染鑑識的工作仍然徒勞無功。因此配合現場即時探測技術是有需要的。

國內場址污染調查作業使用的雷射激發螢光(LIF)技術係以土壤介質中「自由相態」油品污染物為調查標的。油品中常含各類多環芳香烴(PAH)化合物，因 PAH 結構具有螢光特性，利用 LIF 技術可偵測環境介質中油品污染物的存在與否。本研究計畫利用各類油品內含的螢光特性物質，以雷射激發螢光系統建置本土化油品螢光特徵圖譜，以開發其應用於油品污染鑑識的功能。



本研究計畫主要內容為建置台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫，包括台灣中油公司與台塑石化公司的市售油品，特別針對加油站污染型態建立混合油品的螢光特徵圖譜。圖譜辨識的方式藉助統計多變量分析的工具，發掘適用的螢光指標與辨識基準，並建立油品鑑識的標準作業程序。油品存在於土壤介質中螢光訊號會衰減，因現地風化作用油品內含部分螢光成分會降消失，另可進行風化試驗測試其螢光特性隨時間受風化程度之影響。

十六、英文摘要：

Fuel leakages often contain the mixture of Formosa's fuel products and CPC's fuel products in many domestic gasoline station contaminated sites. The forensic scheme to differentiate Formosa's fuel products and CPC's fuel products is based on the chemical fingerprint analysis, the diagnostic ratio calculation and the statistical analysis of these two supplier's diesel samples. If the obtained field samples are not representative, laboratory work of contamination forensic is still in vain. Therefore, it is necessary to employ real-time investigation technology to upgrade environmental forensic scheme of fuel contamination

Laser induced fluorescence (LIF) technology is commonly used on site investigation, and its targeted contaminants are free products of fuel leakages during investigation. Fuels contain many PAH compounds, which possess fluorescence characteristics. LIF technology is able to detect the presence of fuel products in the surroundings according to fuels' fluorescence characteristics. This study is aimed at establishing domestic fuels' fluorescence spectrum databank by LIF detection, and its further application is to develop the environmental forensic scheme of fuel contamination.

The major research work is to establish domestic fuels' fluorescence spectrum databank, including Formosa's fuel products and CPC's fuel products. The fluorescence spectrum of fuel mixtures is especially built for the type of gasoline station contamination. The identification of fluorescence spectrum is conducted with statistical multivariate analysis tools, and the suitable fluorescence index and their thresholds were developed to complete the standard operation procedure (SOP) of environmental forensic scheme of fuel contamination. The strength of fluorescence became weak when fuels present in soil medium. The certain contents with fluorescence characteristics may decay or diminish due to in-situ weathering effect. Besides, the lab weathering



experiments are conducted to evaluate the influence of fluorescence characteristics by temporal weathering.





行政院環境保護署「107 年度土壤及地下水污染整治基金 補助研究與模場試驗專案」期中報告

目次

專案基本資料表

107 年度專案成果績效自評表

申請計畫書審查意見回覆表

研究成果中英文摘要

目次	I
圖次	III
表次	IV
第一章 前言	1
1.1 研究計畫背景	1
1.2 研究計畫構想	2
1.3 已掌握之關鍵技術	3
第二章 研究目的	7
2.1 目的說明	7
2.2 研究重要性	8
2.3 預期目標	10
第三章 文獻探討	12
3.1 雷射激發螢光檢測	12
3.2 油品污染特徵與污染鑑識	17
第四章 研究方法	26
4.1 雷射激發螢光系統裝置	26
4.2 油品之雷射激發螢光檢測	27
4.3 LIF 螢光指標與油品鑑識方法	30
4.4 油污土壤之雷射激發螢光檢測	34
4.5 LIF 螢光指標與油污土壤鑑識方法	36
4.6 風化實驗	37
4.7 執行進度	38
第五章 結果與討論	40
5.1 各類油品之雷射激發螢光特徵圖譜	40
5.1.1 純相油品螢光特徵圖譜	40
5.1.2 混合相油品螢光特徵圖譜	45
5.2 LIF 螢光指標與油品鑑識結果	62
5.2.1 油品 LIF 螢光資料庫主成分分析結果	62



5.2.2	油品 LIF 螢光資料庫群集分析結果.....	67
5.2.3	油品螢光指標檢核結果.....	72
5.2.4	盲樣鑑識	80
5.3	各類油污土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	83
5.3.1	純相油污土壤螢光特徵圖譜.....	83
5.3.2	混合油品污染土壤螢光特徵圖譜.....	90
5.4	LIF 螢光指標與油污土壤鑑識結果	98
5.4.1	油污土壤 LIF 螢光資料庫主成分分析結果.....	98
5.4.2	油污土壤 LIF 螢光資料庫群集分析結果.....	105
5.4.3	油污土壤 LIF 螢光指標檢核結果.....	107
5.4.4	油污土壤鑑識測試.....	112
5.4.5	模擬風化試驗結果.....	117
第六章	結論與建議.....	123
6.1	結論	123
6.2	建議	125
第七章	參考文獻.....	126



圖次

圖 1.1 國內常見汽油、柴油、機油油品之 LIF 螢光特徵圖譜	3
圖 1.2 美國伊麗莎白市海岸防衛隊駐站以 LIF 系統調查油料場污染團	4
圖 1.3 台灣中油林園廠以 MIP 系統與 LIF 系統調查場址污染團分布之差異情形	5
圖 2.1 一般燃料典型的 LIF 激發光譜	7
圖 3.1 分子激發螢光過程之能階變化圖	13
圖 3.2 雷射誘發螢光偵測污染源示意圖	15
圖 3.3 原油提煉油品沸點範圍與其碳數分布	18
圖 4.1 本研究使用之 UVOST 雷射激發螢光系統	27
圖 4.2 雷射激發螢光特徵圖譜說明示意圖	29
圖 4.3 主成份因子分析操作程序流程	31
圖 4.4 群集分析操作程序流程	32
圖 4.5 以主成分分析檢定特徵圖譜樣本辨識結果流程	33
圖 4.6 油污土壤配製流程	35
圖 5.1 汽、柴油樣本之 Ward' s 群集分析樹狀圖	69
圖 5.2 主成分分析檢定 PC1-PC2 圖	76
圖 5.3 主成分分析檢定 PC2-PC3 圖	77
圖 5.4 油品盲樣鑑識流程圖	79
圖 5.5 中油無鉛汽油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖	86
圖 5.6 台塑無鉛汽油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖	86
圖 5.7 中油超級柴油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖	89
圖 5.8 台塑超級柴油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖	89
圖 5.9 單一油品污染土壤套用 350 nm 螢光強度指標之比較圖	97
圖 5.10 單一油品污染土壤套用 450 nm/350 nm 比值螢光指標之比較圖	97
圖 5.11 單一油品污染土壤套用 350 nm/500 nm 比值螢光指標之比較圖	98
圖 5.12 油污土壤樣本之 Ward' s 群集分析樹狀圖	106
圖 5.13 油污土壤樣本鑑識流程圖	113
圖 5.14 中油汽油污染土壤好氧風化試驗結果	118
圖 5.15 中油汽油污染土壤厭氧風化試驗結果	118
圖 5.16 台塑汽油污染土壤好氧風化試驗結果	119
圖 5.17 台塑汽油污染土壤厭氧風化試驗結果	119
圖 5.18 中油柴油污染土壤好氧風化試驗結果	119



圖 5.19 中油柴油污染土壤厭氧風化試驗結果	119
圖 5.20 台塑柴油污染土壤好氧風化試驗結果	120
圖 5.21 台塑柴油污染土壤厭氧風化試驗結果	120
圖 5.22 中油汽柴油污土壤好氧風化試驗結果	120
圖 5.23 中油汽柴油污土壤厭氧風化試驗結果	120
圖 5.24 台塑汽柴油污土壤好氧風化試驗結果	121
圖 5.25 台塑汽柴油污土壤厭氧風化試驗結果	121
圖 5.26 中油柴油/台塑柴油 3:1 混合污土好氧風化試驗結果	121
圖 5.27 中油柴油/台塑柴油 3:1 混合污土厭氧風化試驗結果	121
圖 5.28 中油柴油/台塑柴油 1:1 混合污土好氧風化試驗結果	122
圖 5.29 中油柴油/台塑柴油 1:1 混合污土厭氧風化試驗結果	122
圖 5.30 中油柴油/台塑柴油 1:3 混合污土好氧風化試驗結果	122
圖 5.31 中油柴油/台塑柴油 1:3 混合污土厭氧風化試驗結果	122



表次

表 3.1 氣體雷射相關介紹	16
表 3.2 準分子雷射-XeCl 特徵.....	16
表 3.3 台灣中油公司無鉛汽油規範	19
表 3.4 台灣中油公司車用柴油規範	21
表 3.5 油品鑑識技術彙整表	23
表 3.6 國內油品鑑識技術之相關研究	24
表 4.1 UVOST 雷射激發螢光系統之裝置單元	26
表 4.2 本研究雷射激發螢光檢測之純油相油品樣本及混合相油品樣本.....	28
表 4.3 本研究雷射激發螢光檢測之純相油污土壤及混合相油污土壤.....	36
表 4.4 本研究風化試驗環境條件控制參數	38
表 4.5 研究實際執行進度及預定工作查核點	39
表 5.1 中油無鉛汽油之雷射激發螢光特徵圖譜	41
表 5.2 台塑無鉛汽油之雷射激發螢光特徵圖譜	42
表 5.3 中油超級柴油之雷射激發螢光特徵圖譜	43
表 5.4 台塑超級柴油之雷射激發螢光特徵圖譜	44
表 5.5 中油 92 與 95 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	46
表 5.6 中油 92 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	47
表 5.7 中油 95 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	48
表 5.8 中油 92 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	50
表 5.9 中油 95 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	51
表 5.10 中油 98 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	52
表 5.11 台塑 92 與 95 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	54
表 5.12 台塑 92 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	55
表 5.13 台塑 95 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	56
表 5.14 台塑 92 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	58
表 5.15 台塑 95 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	59
表 5.16 台塑 98 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	60
表 5.17 中油超級柴油與台塑超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜.....	61
表 5.18 LIF 螢光圖譜變數輸入代號說明	63
表 5.19 油品 LIF 螢光資料庫主成分分析結果	64
表 5.20 第一主成份之各純相油品螢光指標統計表	65
表 5.21 第二主成份之各純相油品螢光指標統計表	66



表 5.22 第三主成份之各純相油品螢光指標統計表	67
表 5.23 汽、柴油樣本之群集分析結果	70
表 5.24 油品樣本之因素負荷量表	73
表 5.25 各類油品樣本之螢光指標範圍	78
表 5.26 20 組盲樣油品樣本鑑識結果	81
表 5.27 中油無鉛汽油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	85
表 5.28 台塑無鉛汽油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	85
表 5.29 中油超級柴油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	88
表 5.30 台塑超級柴油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	88
表 5.31 中油汽油/柴油混合油品污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	92
表 5.32 台塑汽油/柴油混合油品污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	93
表 5.33 中油柴油/台塑柴油混合油品污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜.....	94
表 5.34 油污土壤 LIF 螢光圖譜變數輸入代號說明	99
表 5.35 油污土壤 LIF 螢光資料庫主成分分析結果	100
表 5.36 第一主成份之各油污土壤螢光指標統計表	102
表 5.37 第二主成份之各油污土壤螢光指標統計表	103
表 5.38 第三主成份之各油污土壤螢光指標統計表	104
表 5.39 第四主成份之各油污土壤螢光指標統計表	104
表 5.40 油污土壤樣本之因素負荷量表	108
表 5.41 各類油污坭土樣本之螢光指標範圍	110
表 5.42 各類油污砂土樣本之螢光指標範圍	111
表 5.43 38 組高濃度油污坭土樣本鑑識結果	114



第一章 前言

1.1 研究計畫背景

因石油貯槽洩漏、管線破裂、裝卸運送等意外常造成環境污染問題，如果不將受污染之土壤加以處理，除造成環境生態危害，更可能引發潛在的安全意外事故。自民國 91 年度起環保署開始進行全國加油站及大型儲槽之土壤及地下水污染調查，期能逐年掌握所有油品洩漏之污染潛勢。若發生油品類污染物洩漏事件後，因重力作用污染傳輸途徑沿著土壤孔隙向下移動，污染物會殘留在土壤孔隙形成殘留量(residual)，當油品類污染物移動至地下水位面附近，由於油品的比重比水輕之特性，油污便會浮在水面形成自由移動相(free product)，隨著地下水流動進而擴大整個污染範圍。油品污染事件容易危及人體健康且造成嚴重的環境污染事件，除了緊急應變整治與復育外，最重要的是要對污染油品進行鑑識分析，以確認油品種類與物理、化學等相關性質，作為後續污染責任釐清與整治改善規劃之參考依據。

民國 95 年環保署依調查作業階段分別發行「油品類儲槽系統污染調查及查證參考作業手冊」、「油品類儲槽系統污染範圍調查作業指引」、「油品類儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊」、「油品類儲槽系統污染改善完成驗證參考作業指引」等 4 冊技術資料。隨著土壤及地下水污染調查與整治技術的演進，歷年編撰污染調查及整治技術手冊的冊數逐年增加，遂於民國 104 年環保署針對歷年發表油品污染物調查技術彙整成「土壤及地下水油品類污染調查作業參考指引」。污染調查作業參考指引僅提供概念性作業原則，然而每一個場址有其專一性的調查策略，所使用的作業程序、採樣位置、佈點數量、分析項目與污染判識方式等，仍依各場址現場狀況與執行者專業判斷做決定。國內目前已有為數不少之油品類儲槽系統污染場址，但因加油站經營主體或使用油品供應源更換頻繁，往往洩漏污染事件發生時，其造成污染問題之責任歸屬難以釐清，產生許多爭議，因此汽、柴油污染調查與鑑識技術之建立具有實務上需求。

國內加油站發生油品洩漏污染時，常有台塑石化公司與台灣中油公司不同供應源的混合污染情況，目前用以區分台塑石化與台灣中油生產供應的市售柴(汽)油油品之作法，係利用混合國內兩大供油公司之柴油樣品進行化學



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

指紋圖譜分析、診斷比值計算與統計分析，建立資料庫做為實際鑑識樣品的比對基礎。然而柴油樣品之化學指紋圖譜分析需透過精密的氣相層析質譜分析，不僅分析程序繁複，須配合專業分析人員判識，分析結果等待的時間冗長。即使實驗室分析的結果正確無誤，若現場採樣取得的樣品不具代表性，污染鑑識的工作仍然徒勞無功。因此配合現場即時探測技術是有需要的，國內場址污染調查作業使用的即時探測方法包括薄膜介面探測(Membrane Interface Probe, MIP)系統及雷射激發螢光(Laser Induced Fluorescence, LIF)系統。MIP 調查技術結合直接貫入(Geoprobe)機具可獲致鑽孔「溶解相態」有機污染物的垂直分布，LIF 調查技術結合直接貫入(Geoprobe)機具可獲致鑽孔「自由相態」有機污染物的垂直分布。

國內油品市場中有二大供油業者，台灣中油股份有限公司與台塑石化股份有限公司，因其油品來源及煉化製程不同，即使同種類油品之各供油公司油品中化合物組成含量也會有所差異，且國內紫外光學雷射激發螢光系統檢測設備極為稀有，用於鑑識污染油品之案例甚少，因此本計畫以紫外光學雷射激發螢光系統應用於國內油品污染鑑識為研究主題，建立汽、柴油油品之螢光特徵圖譜資料庫，輔以統計分析方法協助辨識污染油品的來源及種類。

1.2 研究計畫構想

LIF 應用於污染場址調查作業的案例多廣見於國外案場，於國內近幾年才偶有 LIF 技術應用於油品檢測之實際案例。油品類物質雖然對於 LIF 分析技術有良好的反應強度，但由於各類油品因內含基本成分不同，於檢驗測定時有著其特定光譜強度特徵，在一般的污染場址常遇到的是油品的混合及風化後造成油品本身基本成分的改變，以致 LIF 系統於執行場址調查時所呈現之圖譜特徵變的較難以辨識油品的種類，有鑑於國內尚未發展成熟應用本項先進技術，因此本研究計畫擬依建置本土化汽、柴油油品螢光特徵圖譜，探討環境介質中油品以混合型態存在下之螢光特徵圖譜差異。

圖 1.1 呈現台灣常見油品之螢光特徵圖譜，明顯可識別汽油、柴油、機油等之 LIF 螢光特徵圖譜差異。LIF 技術不僅具有鑑別油品種類的功能，針對不同供油公司販售的油品因油源產地、煉製製程、摻配程序等因素，可能造成油品內含 PAHs 種類及成分的差異，因而各供油公司販售油品之 LIF 螢



第一章前言

光特徵圖譜亦互有差異。不同油品種類的 LIF 螢光特徵圖譜差異或許明顯，不同供油公司同類油品的 LIF 螢光特徵圖譜差異可能不大，若有足夠的 LIF 螢光特徵圖譜資料庫，藉由統計多變量分析應可識別此細微差異，因此雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之工具有開發的價值。

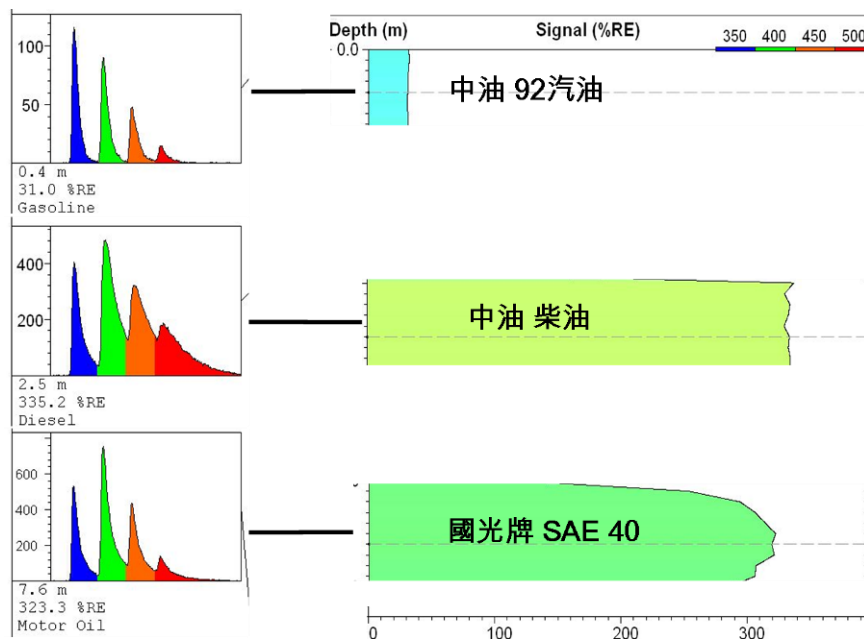


圖 1.1 國內常見汽油、柴油、機油油品之 LIF 螢光特徵圖譜

1.3 已掌握之關鍵技術

LIF 系統的發展最早是由美國陸軍、海軍及空軍在貫入式場址調查及分析系統計畫(SCAPS Program)下合作發展之 SCAPS-LIF 系統，該系統僅由美國陸軍工兵署(U.S. Army Corps of Engineers, USACE)提供相關服務，另一個常見之 LIF 系統係由美國 Dakota 公司發展之 ROST-LIF 系統，目前最新發展至 UVOST-LIF 系統。LIF 技術應用於油品污染調查國外已推行多年，以美國伊麗莎白市海岸防衛隊駐站為案例，案例場址位於北卡羅來納州的伊麗莎白市，目的是在示範 LIF 系統調查油料場污染的種類與程度的效能。在二週的工作時間內，總共完成 27 處的測點，並界定出污染團的邊緣。同時亦採集土壤樣品並以傳統方法檢測以作為驗證的數據。測試過程中，系統的穩定度相當好，每次貫入程序前後的校正偏差約在 35% 左右，部分的偏差



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

可達二個冪次，其原因多為設備上的問題(光纖斷裂、光徑偏移)。以常態化總螢光強度(normalized summed fluorescence)相對於深度加以作圖，並繪製三維空間顯示污染團的分布，如圖 1.2。利用傳統採樣方法分析土壤樣品，顯示利用 JP-4 作為代表物之污染分布，與 LIF 的調查結果具可比較性。

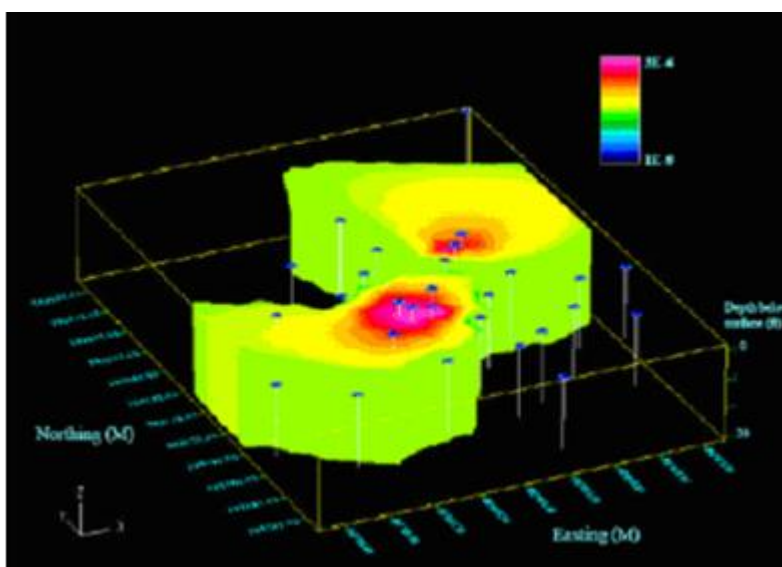


圖 1.2 美國伊麗莎白市海岸防衛隊駐站以 LIF 系統調查油料場污染團

國內近年來有數個使用 LIF 調查油品洩漏場址的案例，以 102 年度環保署土污基金模場試驗場址台灣中油林園廠為例，針對石油化學類污染成分調查使用 2 種現地即時偵測系統，包括薄膜介面探測器系統(Membrane Interface Probe, MIP)與紫外光學雷射激發螢光系統(Ultra Violet Optical Screen Tool-Laser Induced Fluorescence, UVOST-LIF)，兩套系統各有其不同的偵測特性，薄膜介面探測器系統主要應用熱揮發原理，加熱使土壤污染物揮發成為氣狀成分，透過半透膜傳遞，再利用傳輸管路收集進行污染物偵測。因此當污染物揮發性較低時，污染成分較難脫附與高濃度管路殘留現象易造成檢測誤差。紫外光學雷射激發螢光系統則運用紫外波段雷射光源激發油品類污染物內特定成分，以進行激發螢光測定，惟對於輕質油品中某些特定成分之感度較低，所以也會產生檢測誤差現象。此次 MIP 系統與 LIF 系統現地偵測結果比對，2 套系統呈現之污染物分布位置呈現出不盡相同的污染物流布狀態，如圖 1.3 所示。MIP 調查結果呈現污染分布位於場址中北方較淺層約 3 m 位置，開始往南方擴散至東西方位分布，並往深層移動的趨勢。



第一章前言

UVOST-LIF 調查結果污染團則位於較深層約 4.5m 之位置，由場址中南方向位往北與西方向分布的趨勢。綜合兩種不同污染團分布的情形，初步可看出試驗場址中至少存在 2 種不同污染物質類型的洩漏來源存在。

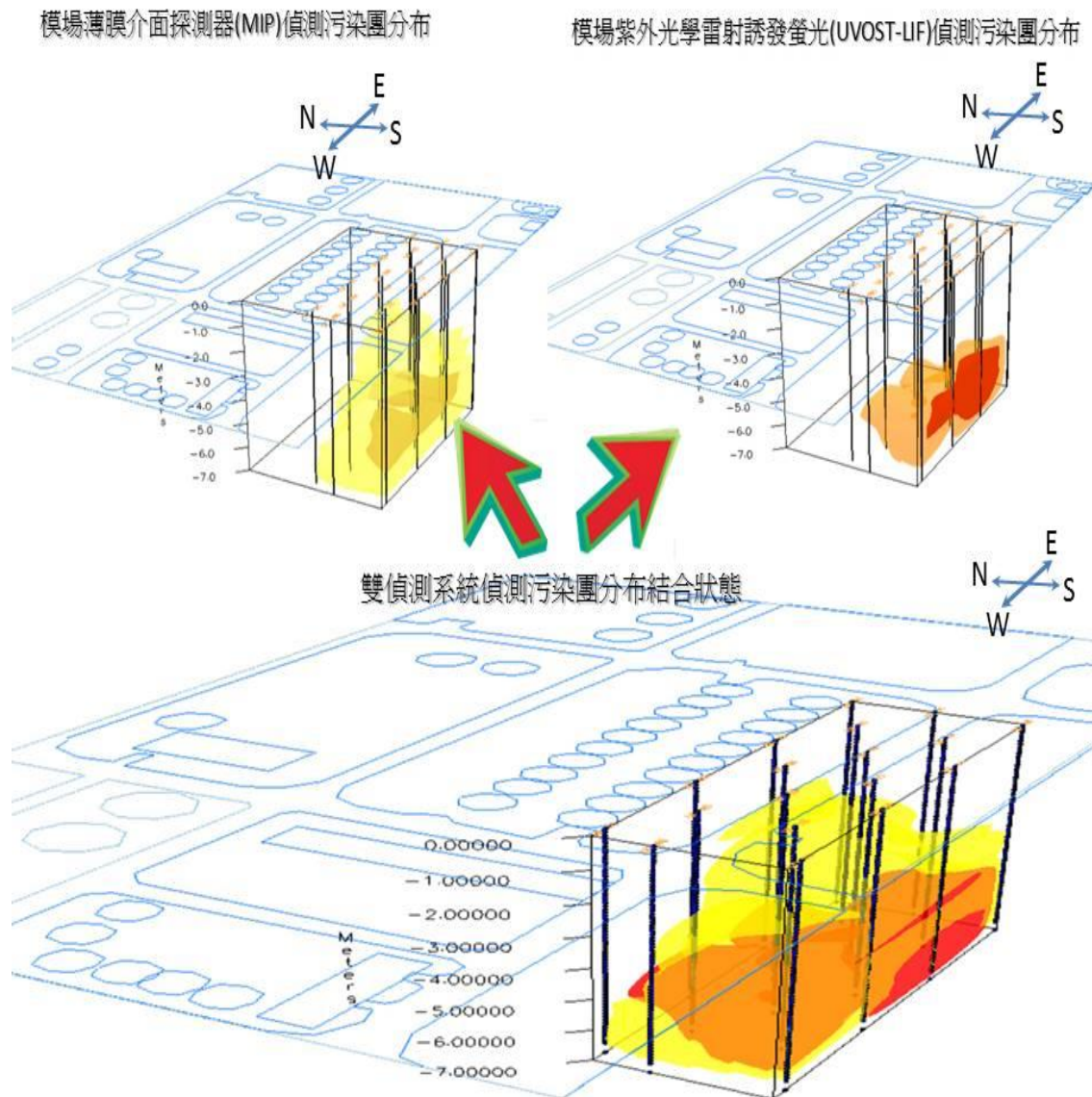


圖 1.3 台灣中油林園廠以 MIP 系統與 LIF 系統調查場址污染團分布之差異情形

MIP 系統與 LIF 系統間的主要特性差異為 MIP 系統無法進行污染成分的特徵辨識，而 UVOST-LIF 系統除可偵測污染成分濃度的變化外，同時可針對



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

污染成分組成進行特徵辨識作業。由於台灣中油林園廠試驗場址屬於多種油品洩漏之污染場址，洩漏油品包含多種混合物與複雜的化學物質成分，其中有 2 種系統都可偵測到物質，另存在著 MIP 系統偵測不到的難揮發化學物質，與 LIF 系統偵測不到的不具螢光特性物質。因此，模場試驗結果便呈現某些深度污染分布趨勢相近的調查結果，與部分污染分布趨勢出現差異之狀況。

前期環保署土污基金模場試驗計畫已證實運用紫外光學雷射激發螢光系統進行石化油品污染場址調查是可行的，LIF 系統藉由洩漏污染物質的螢光特徵屬性與污染團空間傳輸分布狀況，得以專業判斷方式進行場址污染來源的溯源追蹤，追蹤場址中既存的持續洩漏源，或新發生洩漏情形之自由相源頭路徑。基於油品中常含各類多環芳香烴(PAH)化合物，因 PAH 結構具有螢光特性，利用 LIF 技術可偵測環境介質中油品污染物的存在與否。油品類物質雖然對於 LIF 分析技術有良好的反應強度，但由於各類油品因內含基本成分不同，於檢驗測定時有著其特定光譜強度特徵，藉由特殊之螢光波長比例變化形成特定比值之螢光特徵圖譜，可提供現地即時污染種類辨識。因此，LIF 技術針對油品類污染物具有指紋鑑識的功能，目前較常使用於污染場址現地即時探測調查，對於其應用於環境指紋鑑識技術的用途尚有待開發。



第二章 研究目的

2.1 目的說明

油品中常含各類多環芳香烴(PAH)化合物，因 PAH 結構具有螢光特性，利用 LIF 技術可偵測環境介質中油品污染物的存在與否。另一方面，各類 PAHs 化合物的螢光特性互異，2 環結構的激發螢光波段約 350 nm，3 環結構的激發螢光波段約 400 nm，4 環結構的激發螢光波段約 450 nm，5 環結構的激發螢光波段約 500 nm，因此各類油品依其所含的 PAHs 化合物成分，呈現獨特的 LIF 激發螢光光譜，如圖 2.1 所示。

資料來源：【11】

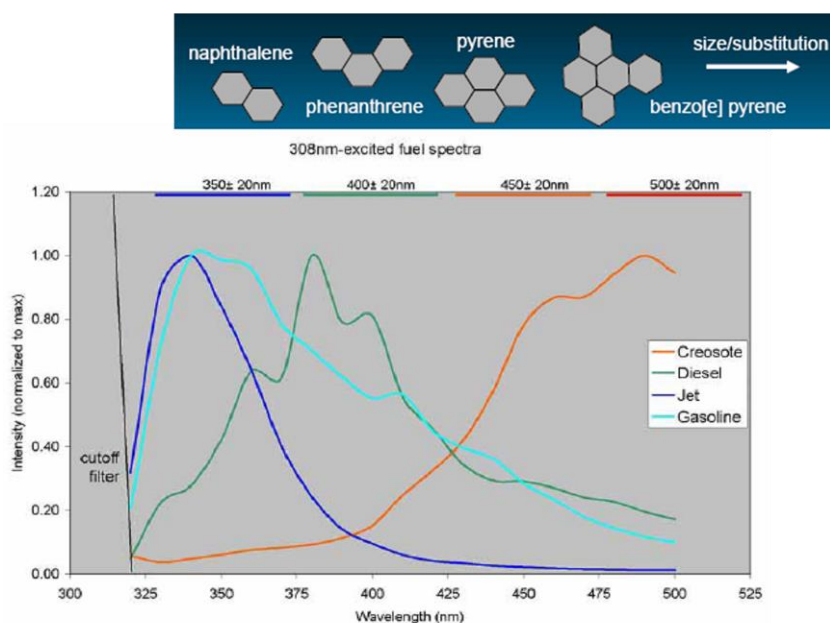


圖 2.2 一般燃料典型的 LIF 激發光譜

本研究計畫利用各類油品內含的螢光特性物質，以雷射激發螢光系統建置本土化油品螢光特徵圖譜，以開發其應用於油品污染鑑識的功能。在一般污染場址常遇到的是油品的混合樣態及風化後造成油品基本成分的改變，以致 LIF 系統於執行場址調查時所獲致之圖譜特徵複雜化，不容易直接比對圖譜來辨識油品的種類。有鑑於國內尚未發展現場採樣的之油品鑑識技術，尤



其針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，本研究計畫的首要目的擬建置台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫，包括台灣中油公司與台塑石化公司的市售油品，特別針對加油站污染型態建立混合油品的螢光特徵圖譜。圖譜辨識的方式藉助統計多變量分析的工具，發掘適用的螢光指標與辨識基準，建立油品鑑識的標準作業程序。油品存在於土壤介質中螢光訊號會衰減，因現地風化作用油品內含部分螢光成分會降解消失，可進行風化試驗測試其螢光特性隨時間受風化程度之影響。

2.2 研究重要性

1. 國內實驗室分析之油品鑑識技術發展已趨成熟：

近年來主要漏油鑑定的分析方法大致可分為兩大類，非特異性方法(Non-specific methods)與特異性方法(Specific methods)。非特異性方法包括一般的氣相層析火焰離子偵測器 GC-FID、氣相層析光離子化偵測器 GC-PID、薄層層析 TLC 和高效液相層析 HPLC 等分析技術，其所需的製備與分析時間較短，較便宜，但能提供的資訊有限。特異性方法包括具特異性、選擇性與高感度的氣相層析質譜儀 GC/MS 和氣相層析同位素比質譜儀 GC/IRMS 技術。其中以 GC/MS 最為被廣泛使用，可作詳細組成成份分析，且其化學指紋可被用來鑑定油污染物的類型與來源確認，以及瞭解油污染物的傳輸等。GC/MS 應用於來源特異性目標分析物，包括總碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)、未解析的混合物(Unresolved Complex Mixture, UCM)、總飽和烴與總芳香烴等碳氫化合物群組、n-C8 至 n-C40 正烷烴、Pristane(Pr)與 Phytane(Ph)、烷基取代多環芳香烴(Alkylated PAHs)、生物標誌物類萜烷與類固烷，以及其它雜環碳氫化合物等。其中烷基取代多環芳香烴分析主要包括：C0~C4 烷基化萘(Alkylated naphthalenes)、C0~C4 烷基化菲(Alkylated phenanthrenes)、C0~C3 烷基化二苯并噻吩(Alkylated dibenzothiophenes)、C0~C3 烷基化芴(Alkylated fluorenes)，以及 C0~C3 烷基化屈(Alkylated chrysenes)等族群化合物的分析。

加油站土壤污染大多以汽、柴油污染為主，台灣油品販售市場競爭激烈，常因加油站經營主體或使用油品供應源更換頻繁，因此洩漏污染問題之責任



歸屬難以釐清，產生許多爭議。有鑑於此，環保署陸續執行「應用環境法醫技術建立市售柴油指紋圖譜調查計畫」、「污染場址環境鑑識中心規劃與柴油污染衰變因子分析計畫」及「土壤及地下水污染鑑識技術發展與推估模式驗證計畫」，建立國內環境鑑識作業指引。

2. 國內現場採樣的之油品鑑識技術仍在發展中：

雷射激發螢光系統之探測技術在國內多應用於生化和醫療領域之技術，如細胞的篩選、DNA 分析、螢光顯微照射等。在化學工程領域方面，則常見應用於微量分析，如自由基偵測，具有較高靈敏度和鑑別率的偵測方法。在環境工程領域方面，目前使用於少數污染場址之現地污染調查工作，至於油品污染鑑識之應用，目前尚待開發。

雷射激發螢光技術採用螢光光譜測量分析原油或原油產生之製品，如燃料油、潤滑油…等相關油品種類進行螢光特性研究，測試油品污染土壤時，含苯環結構污染物受到紫外光激發皆能夠發出很強的螢光現象，測試實驗中證明利用螢光光譜法對土壤中油品污染物進行檢測分析是可行的。一般受測試油品產生螢光光譜位於可見光區 320~700 nm 範圍，不同油品種類則有不同範圍光譜強度，因而形成油品所特有的光學指紋特性，運用此種特性即可辨別油品種類。依據量測的螢光特性光譜可鑑別污染土壤中油品種類，依據量測的螢光強度可估算污染土壤中油品含量，雷射激發螢光分析可同時提供土壤中油品種類及含量之資訊，兼具光學指紋鑑識油品污染物的基礎。

針對雷射激發螢光系統探測技術之應用，行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案，包括「以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究」及「運用紫外光學雷射誘發螢光系統於石化場址進行漏源追溯與組成特徵辨識」，已建立國內污染場址最常出現之 5 種純相油品 LIF 特徵圖譜，包括無鉛汽油、超級柴油、漁業用油、航空燃油（JP-8）及低硫燃油等，並探討地下環境中油品以混合型態存在下，其螢光特性圖譜之差異。將油品摻配土壤，以模擬實場污染狀況之 LIF 試驗結果發現，輕、中質類油品加入土壤後，螢光強度均會造成明顯的衰減。於已發生洩漏狀況之場址進行地表下連續性雷射螢光檢測，利用現場雷射螢光特徵圖譜測定結果，鑑定洩漏源之污染物種類，並辨識地下環境中自由相態污染物的分布情形。由多重洩漏源調查案例經驗得知，藉由洩漏污染物質



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

之雷射誘發螢光特徵屬性與污染團空間傳輸分布狀況，來推估場址的污染來源是可行方式。

雷射激發螢光(LIF)調查技術為一即時現地之石油碳氫化合物調查篩試技術，可提供地下石油污染狀況高解析度之定性至半定量之訊息，亦可以快速及具經濟效益之方式區分受污染及未受污染之區域。LIF 技術常用於現地污染狀況之快速篩試作業，提供判斷地下環境是否存在石油碳氫化合物污染種類之依據。LIF 技術具有應用於油品污染鑑識的潛力，於現場調查採樣階段進行樣品初步鑑識，可提供具代表性的樣品，並提升實驗室油品鑑識分析結果之正確性。進一步交叉比對現場採樣鑑識結果與實驗室油品鑑識分析結果，可完善證據保全的程序，同時提升油品鑑識分析結果之可信度。

2.3 預期目標

本計畫研究目標以雷射激發螢光系統建置本土化氣、柴油油品螢光特徵圖譜，圖譜辨識的方式藉助統計多變量分析的工具，發掘適用的螢光指標與辨識基準，建立油品鑑識的標準作業程序。預期目標說明於下：

1. 建置台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫：分別建立台灣中油公司與台塑石化公司汽、柴油純相油品之螢光特徵光譜波段(wavelength-time matrix, WTM)之統計資料。
2. 建立汽柴油混合油品鑑識方法：針對加油站汽、柴油混存現象進行混合油品的螢光特徵圖譜分析，藉由統計多變量分析識別不同供油公司同類油品 LIF 螢光特徵圖譜之細微差異。導入因子分析方法發掘螢光指標(如波段螢光比值)，用以鑑別台灣中油公司油品與台塑石化公司油品，並建立螢光特徵圖譜之油品鑑識方法。
3. 建置台灣加油站類型油污土壤之螢光特徵圖譜與檢核油污土壤之識別：土壤介質之雷射激發螢光強度會比純油相的螢光強度衰減許多，本研究規劃選擇砂土及坵土製備油污土壤，比對土壤的 LIF 螢光特徵圖譜，測試螢光指標鑑別台灣中油公司油污土壤與台塑石化公司油污土壤的適用性。



第二章研究目的

4. 瞭解油品風化程度對雷射激發螢光系統檢測之影響：油品成分中低分子量的脂肪族、單環烷及單環芳香族比高分子量的脂肪族、多環烷及多環芳香族容易被風化降解。換句話說，在同類中的碳氫化合物的碳數越少越容易被分解，而不同類被風化分解的速度由易分解至難分解為正烷類、支鏈烷類、環烷類及芳香族類。本研究比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF 螢光特徵圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照使用。



第三章 文獻探討

3.1 雷射激發螢光檢測

光譜光學分析一般可分成(1)吸收(2)放射(3)螢光三種，其主要來自於它們的電子能階，振動能階及轉動能階等作用。原子光譜為當原子內電子運動狀態發生變化時，會產生發射或吸收特定頻率的電磁頻譜。原子因其內部運動狀態的不同，可以處於不同的定態，每一定態具有一定的能量，主要包括原子體系內部運動的動能，核與電子間的相互作用能以及電子間的相互作用能。能量最低的態叫做基態，能量高於基態的叫做激發態，它們構成原子的各能級。高能量激發態可以躍遷到較低能態而發射光子，反之，較低能態可以吸收光子躍遷到較高激發態，發射或吸收光子的各種頻率構成發射譜或吸收譜。

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

發射螢光光譜主要是當分子吸收能量時（通常是光子或電子束），分子內的電子就會受到激發而躍遷至高能激發態，此一躍遷若不涉及電子自旋狀態的改變，意即由基態單態(singlet state)，躍遷至激發態單態，則其躍遷機率較大。而當一個激發狀態的電子在單態到單態之間躍遷時（如圖 3.1 所示），因其躍遷機率較大因此所放出的光強度較大，但生命期較短（ $10^{-5} \sim 10^{-8}$ 秒之間），而將電子在此種狀態的躍遷所放出的光稱為放射螢光。

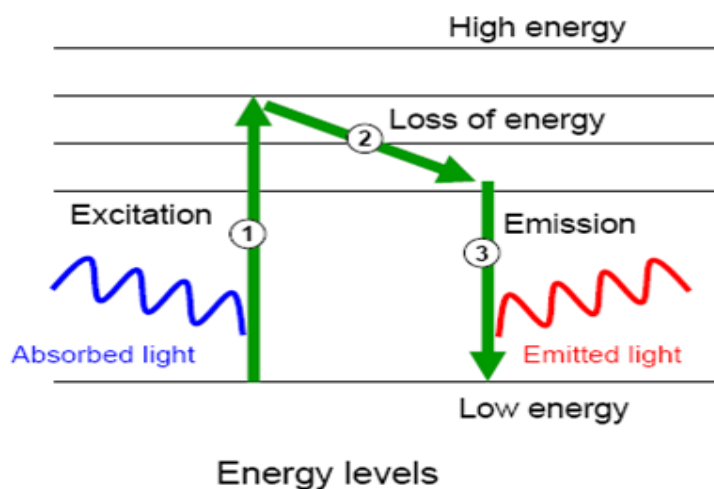


圖 3.3 分子激發螢光過程之能階變化圖

螢光最常見於最低能階的躍遷，類型為鍵結 π 或未鍵結 n 電子到 π^* 反鍵結軌域，而這些所需之躍遷能量最小，波長範圍為 200~700nm 是一般紫外光及可見光的範圍。而螢光放射光譜是指某一激發波長引起物質放射不同波長螢光的相對強度。當固定激發光的波長與強度，可藉此測定所發射的不同波長的螢光強度，如此便得到特定的螢光放射光譜，一般常見螢光放射波長總是大於激發光的波長，主要是由於激發分子的內轉換等原因造成部分能量損失而造成。

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

雷射主要由三個部分組成：雷射介質、激發來源與共振腔，雷射產生的步驟中，先由激發來源光去激發雷射介質，使雷射介質中的活性粒子受到激發，達到某一激發態。藉此，有些電子會透過釋放光子，回到較低的能階。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

而釋放出的光子會被設於雷射介質兩端的鏡子來回反射，誘發更多的電子進行激發放射，使雷射光的強度達到最高。

常見之雷射激發螢光探測系統主要有二種：由美國陸軍、海軍及空軍在貫入式場址調查及分析系統計畫（SCAPS Program）下合作發展之 SCAPS-LIF 系統，該系統僅由美國陸軍工兵署（U.S. Army Corps of Engineers, USACE）提供相關服務；另一系統係由美國空軍及 Dakota 公司合作發展之 ROST™/LIF 系統，目前由 Fugro Geosciences 公司提供美國及歐洲地區污染場址調查之服務。SCAPS-LIF 系統則主要提供軍方、州及聯邦政府等政府機構服務，並未開放供私人機構使用【10】。由美國 Dakota 公司發展之 ROST-LIF（Rapid Optical Screening Tool – Laser Induced Fluorescence）系統，目前最新發展至 UVOST-LIF（Ultra Violet Optical Screening Tool – Laser Induced Fluorescence）系統【11】。屬於光學篩測工具，主要針對非水相液體（Non Aqueous Phase Liquid, NAPL）污染物；絕大多數的燃料油品中含有不同濃度之多環芳香烴（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHS），因此可以運用光學篩測工具進行檢測【12】【13】【14】。此套雷射激發螢光探測系統使用已知標準品進行單點校正，同時利用特徵圖譜形狀進行螢光定性；該公司於 2008 年針對此系統進行定性及半定量試驗，結果可由特徵圖譜(定性)與色階圖譜(半定量)之變動趨勢得證。

雷射激發螢光探測調查技術應用，屬於快速場址評估（Expedited Site Assessment, ESA）方式，可即時於現地針對石油碳氫化合物調查及篩試之技術，且提供地下石油污染狀況高解析度之定性至半定量之訊息；常運用於石化類污染場址中「自由相態」之有機污染物檢測，針對污染物成分具有光激發螢光反應之特性，以高功率密度之雷射光源回饋較高強度之螢光反應，增加雷射誘發螢光檢測的靈敏度。目前雷射激發螢光可確實地針對汽油、柴油、煤油、機油、液壓油、原油及燃料油進行檢測【11】。針對部分物品具有偽陽性（False Positives）與偽陰性（False Negatives），如貝殼、方解石、樹根與紙張皆會有 1~10 %RE 之反應【13】，而溶解相之多環芳香烴及含氯溶劑等項目可能無法偵測。當執行雷射激發螢光檢測時，若待測物成分中不含多環芳香烴時，並不會產生任何螢光反應，待測物呈現為不均質狀



時，螢光反應將隨多環芳香烴之分佈進行波動，當待測物內含有均質之多環芳香烴時，各深度螢光反應幾乎相同，呈現之方式如圖 3.2 所示【12】。

資料來源：【12】

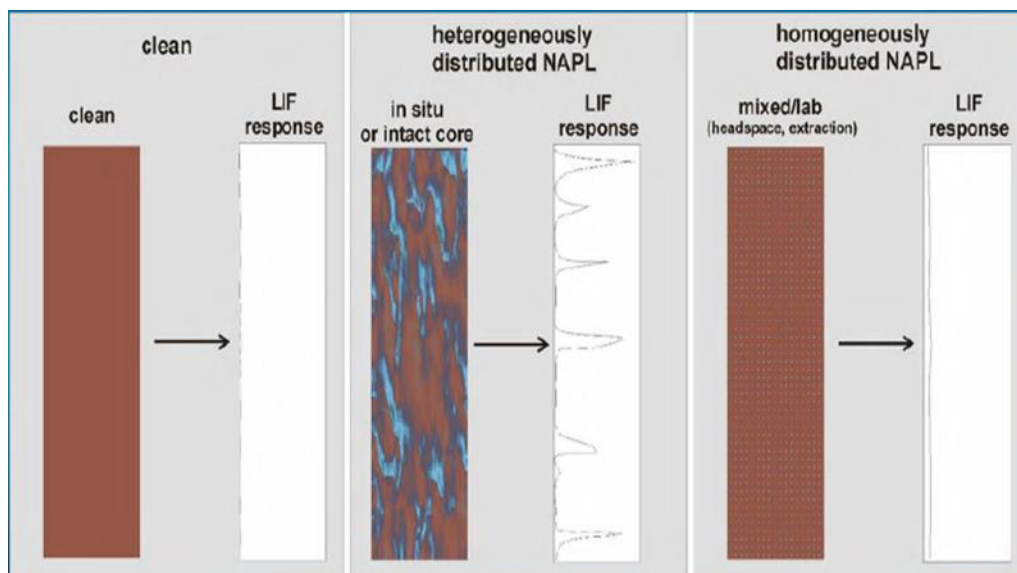


圖 3.2 雷射誘發螢光偵測污染源示意圖

雷射的種類繁多，大致可以分為：氣體雷射、液體雷射、固體雷射、半導體雷射，這四種。他們的共通點是光束高度平行、純色、同調、高強度；氣體雷射由於其增益介質有良好的均勻性，而且共振腔較長等特性，因此光束的指向性最強，其中又以氦氖雷射表現最優。固態雷射因為增益介質均勻性較差、共振腔較短，且容易有高階模態產生，所以固態光束的光束指向性次之。而半導體雷射以磊晶形成天然的鏡面當作反射鏡，且形成的共振腔非常短，所以半導體雷射的光束指向性最差【19】。

本研究雷射激發螢光之雷射型態為準分子雷射(Excimer)，其藉由放電過程進行誘發，即在氣體中通以大小適中之電流，當電流通過氣體後產生自由電子與離子，當電子受到電場作用後取得足夠動能，使其與中性原子或離子碰撞，並將動能轉送給受碰撞之粒子，作為激發能的能量，將其誘發至高能階中。而中性原子氣體雷射是利用惰性氣體(inert gas)如氦、氖、氬與氙以及氫作為介質，亦有使用金屬原子蒸氣、分子蒸氣作為介質的系統，其相關介紹如表 3.1 及表 3.2 所示【18】【19】。氯化氬屬於惰性氣體(Inert



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

Gas)的一種，利用特定波長(308 nm)之雷射光源誘發待測物內層的電子至外圍，為保持能量平衡，分子外圍電子將補入內層電子外移的空缺。因外圍電子能量較高，當電子進入內層軌域時，將放出特定的螢光能量，透過分析螢光之強度，可得到待測物質之相對濃度【10】。影響螢光強度大小主因為油品中所含多環芳香烴含量之多寡【15】【16】，若改變波長，則會改變整體光譜變化【17】。

表 3.1 氣體雷射相關介紹

雷射體系	活性介質	激發方式	典型的 長度(cm)	輸出功率(Watt)	
				連續波式	脈衝式(尖峰)
氣體雷射	惰性氣體	氣體放電 化學激發	50	$10^{-3} \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^5$
	分子氣體				
	金屬蒸氣				

資料來源：【18】

表 3.2 準分子雷射-XeCl 特徵

雷射型態	活性物質/型態	誘發型式	放波型式	震盪波長 nm	特性/特徵
準分子雷射	ArF	放電	脈衝波	193	高輸出 紫外線
	KrF			248	
	XeCl			308	
	XeF/氣體			351	

資料來源：【19】



3.2 油品特徵與污染鑑識

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

市面上的油品依內含成分可分為四大類碳氫化合物(一般又稱為烴類)，(1) 烷烴(alkanes)：又稱為飽和烴(paraffins)，其分子式為 C_nH_{2n+2}，可分為直鏈化合物 (n-alkanes)與支鏈化合物。(2) 烯烴(olefins)：其分子式為 C_nH_{2n}。(3) 環烷烴(naphthenes)：其分子式與烯烴相同為 C_nH_{2n}，但分子結構則大為不同，屬於 C-C 鍵組成之環狀結構，如環己烷 C₆H₁₂。(4) 芳香烴(aromatics)：芳香烴結構中均含苯環(C₆H₆)，包括苯及苯的衍生物，此類化合物大多具有特殊氣味，一般可分為單環的 BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)與多環芳香烴(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)。

原油經煉製製程後產出油品主要供作燃料和石化原料二種用途，燃料產品例如汽油、柴油、航空燃油等，強調應用性的綜合性能，屬於多成分摻配混合物，並呈沸點範圍分布，如圖 3.3 所示。石化原料產品如乙烯、丙烯、丁二烯和芳香烴等，則需再經由精煉化工處理程序產製合適分子量大小和構造，一般石化原料要求的純度很高，才符合產製成品規範的物性要求。

國內加油站供應油品有 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及車用柴油，其中 92、95、98 無鉛汽油之差異主要為辛烷值的大小標示。台灣中油公司與台塑石化公司因油源產地、煉製製程、摻配程序等因素，可能造成油品內含 PAHs 種類及成分的差異。以汽油為例，其摻配成分包括裂解汽油、烷化汽油、含氧汽油等，台塑石化公司原油煉製程序以產製石化原料為主，



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

因此台塑石化公司汽油中烯烴含量較高，而台灣中油公司汽油中苯及芳香烴含量相對較高。

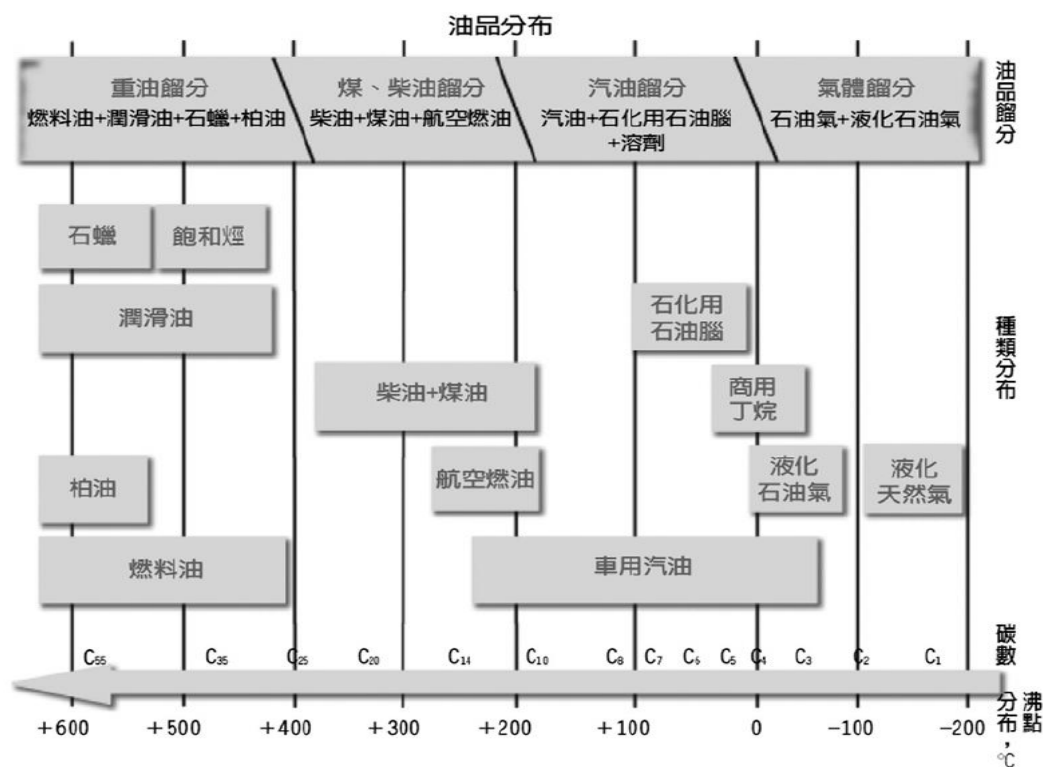


圖 3.3 原油提煉油品沸點範圍與其碳數分布

汽油為無色液體（為方便辨識不同辛烷值的汽油，有時會加入不同顏色），具特殊臭味、易揮發、易燃。主要成分為 C₄~C₁₂ 脂肪烴和環烴類，並含少量芳香烴和硫化物。汽油辛烷值是決定汽油抗爆震性（抵抗自燃能力）的重要指標，早期加入四乙基鉛，陸續衍生嚴重的空氣污染問題。近年以甲基第三丁基醚(Methyl Tertiary-Butyl Ether, MTBE)完全取代四乙基鉛，全面供應無鉛汽油。台灣中油公司無鉛汽油規範，如表 3.3 所示。

柴油是石油提煉後的一種油質產物。它由不同的碳氫化合物混合組成。柴油主要成分是含 9 到 18 個碳原子的鏈烷、環烷或芳烴，其物理化學特性介於汽油和重油之間，沸點在 170°C 至 390°C 之間、比重為 0.82~0.845kg/l、總芳香烴含量約 35wt%、含硫量約 50ppmw。因柴油含有較多雜質，也會產生較多煙塵，燃燒柴油的機器必須裝濾塵器才可使用，另一問題是硫氧化合物（SO_x）污染。台灣中油公司車用柴油規範，如表 3.4 所示。



表 3.3 台灣中油公司無鉛汽油規範

車用無鉛汽油規範

SPECIFICATION FOR MOTOR UNLEADED GASOLINE

(92UL、95UL、98UL、95E3) (註1)

版別：3.8

頁次：1/2

一、產品編號 (Product No.) : 92無鉛汽油 (92 Unleaded gasoline) : 113-F12092
 95無鉛汽油 (95 Unleaded gasoline) : 113-F12095
 酒精汽油 (95E3 Gasohol) : 113-F12295
 98無鉛汽油 (98 Unleaded gasoline) : 113-F12098

二、主要用途 (For Use) : 本規範適用於排氣閥座經硬化處理之點火式汽車引擎用燃料或已加裝廢氣觸媒轉化器之汽車引擎用燃料。

三、品質 (Quality) :

項目 Items		無鉛汽油				試驗方法 (Test Methods)	
		92UL	95UL	98UL	95E3	CNS	ASTM
密度：Density at 15°C, g/ml	Min.		0.720		0.720	12017	D1298
	Max.		0.775		0.775	14474	D4052(註7)
辛烷值(研究法)：Octane No., Research	Min.	92	95	98	95	12011	D2699
雷氏蒸氣壓(RVP)：Reid vapor pressure, at 37.8°C, kPa(註2)	Max.	60			66.9	12012	D323
					(註3)	14628	D4953
						14666	D5191(註7)
						14860	D5482
銅片腐蝕性：Copper strip corrosion, at 50°C for 3hr	Max.		No. 1		No. 1	1219	D130
氧化穩定性(誘導期法)：Oxidation stability, induction period, 100°C, minutes	Min.		240		240	12014	D525
膠含量(存在膠)：Existent gum, mg/100ml	Max.		4		4	3382	D381
氧含量：Oxygen content, %(m/m)(註2)	Max.	2.7			3.24	14297	D4815(註7)
					(註3)	14627	D5599
						15110	D6839
苯含量：Benzene content, %(v/v)(註2)	Max.	1.0			1.0	14561	D3606
						14560	-
						14298	D5580(註7)
						15110	D6839
芳香烴含量：Aromatics, %(v/v)(註2)	Max.	35			35	14560	-
						14298	D5580(註7)
						14831	D6293
						15110	D6839
烯烴含量：Olefins, %(v/v)(註2)	Max.	18			18	3577	D1319
						14831	D6293
						14861	D6296
						15112	D6550(註6)
						14949	D6730(註7)
						15110	D6839

修訂日期：101.09 [Top](#)



表 3.3 台灣中油公司無鉛汽油規範(續)

車用無鉛汽油規範 SPECIFICATION FOR MOTOR UNLEADED GASOLINE (92UL、95UL、98UL、95E3) (註1)						
項目 Items	無鉛汽油				試驗方法 (Test Methods)	
	92UL	95UL	98UL	95E3	CNS	ASTM
硫含量：Sulfur content, mg/kg(註2)	Max.	10		10	13877 14116 14505 14862 14745 15461	D2622 D3120 D5453(註7) D6334 D4045 D7039
鉛含量：Lead content, g/L	Max.	0.013		0.013	12013 12762	D3237(註7) D5059
燃料乙醇含量：Fuel grade ethanol, %(v/v) (註5)	Max.	-		3.0 (註4)	14297	D4815(註7)
水容限(相分離)溫度, °C	Max.	-		-7	15129	-
蒸餾溫度：Distillation temperature, °C					1218	D86
10%(v/v), evaporated	Max.	70		70		
50%(v/v), evaporated	Max.	121		121		
90%(v/v), evaporated	Max.	190		190		
End point	Max.	225		225		
蒸餾殘餘：Distillation residue, %(v/v)	Max.	2.0		2.0		

- 註：1. 本規範係依據CNS 12614車用無鉛汽油國家標準訂定。
2. 基於我國環境保護需求「苯含量」、「硫含量」、「雷氏蒸氣壓」、「氧含量」、「芳香烴含量」及「烯烴含量」等項目品質要求，另須符合行政院環境保護署發布之「車用汽柴油成分管制標準」最新規定。
3. 已添加燃料乙醇(含生質酒精)之車用無鉛汽油其「氧含量」、「雷氏蒸氣壓」等項目數值要求，依行政院環境保護署發布之「車用汽柴油成分管制標準」最新規定。
4. 所添加燃料乙醇(含生質酒精)含量(包含摻配比率實施期程範圍及方式)需符合我國石油管理法及其相關法規最新規定。
5. 所添加燃料乙醇之品質需符合CNS 15109(變性燃料乙醇(含生質酒精)-供汽油摻配作為汽車火花點火引擎燃料)規定。
6. 採用D6550檢測烯烴含量的結果為%(m/m)，可乘0.857轉成%(v/v)。
7. 檢驗結果有爭議時，以此檢驗方法為準。

修訂日期：101.09 [Too](#)

1-6(2)



表 3.4 台灣中油公司車用柴油規範

<div> <div>車 用 柴 油 規 範</div> <div>SPECIFICATION FOR AUTOMOTIVE DIESEL FUEL (SD/PD) (註1)</div> <div>版別：4.6 頁次：1/2</div> </div>				
一、產品名稱與編號 (Product No.)：超級柴油 (Super Diesel) / 高級柴油 (Premium Diesel)：113F 51001				
二、主要用途 (For Use)：本車用柴油產品適用於中、高速柴油引擎車輛用燃料。				
三、品質 (Quality)：				
項目 Items	超級柴油/高級柴油 SD PD		試驗方法 (Test Methods)	
			CNS	ASTM/EN/ISO
十六烷指數：Cetane index，	Min.	48	12016 12761	D976 D4737
密度：Density at 15°C，kg/m ³	Min.	820.0	12017	D1298
	Max.	852.0	14474	D4052
多環芳香烴含量：Polycyclic aromatic(註2) hydrocarbons，%(m/m)	Max.	11	15079	EN12916
			-	D5186
			-	D6591
含硫量：Sulfur，ppm(mg/kg)(註2)	Max.	10	13877 14505 14472 15461	D2622 D5453(註3) D6920 D7039
閃 點：Flash point PM，°C	Min.	55	3574	D93
殘碳量：在10%蒸餾殘渣之含碳量，%(m/m) Ramsbottom carbon residue on 10% distillation residue	Max.	0.3	3776 14477	D524 D4530
灰 份：Ash，%(m/m)	Max.	0.01	3576	D482
水份及沉澱物：Water and sediment，%(v/v)	Max.	0.05	14766	D2709
銅片腐蝕性：Copper strip corrosion，at 50°C for 3hr	Max.	No. 1	1219	D130
氧化穩定性：Oxidation stability，g/m ³	Max.	25	15078	ISO 12205
潤滑性，校正磨痕直徑：Lubricity，corrected wear scar diameter(wsd 1.4) at 60°C，μm	Max.	460	15074	ISO 12156-1
動力黏度：Kinematic viscosity，at 40°C，mm ² /s	Min.	2.0	3390	D445
	Max.	4.5		
蒸餾溫度：Distillation temperature，°C 95%(v/v) recovered temp.	Max.	360	1218	D86
流動點：Pour point，°C	Max.	-3	3484 14506 14667	D97 D5949 D5950

修訂日期：106.06 [Top](#)

I-13(1)



表 3.4 台灣中油公司車用柴油規範(續)

車 用 柴 油 規 範
SPECIFICATION FOR AUTOMOTIVE DIESEL FUEL (PD & SD) (註1)



版別：4.6
頁次：2/2

- 註：1. 本規範係依據CNS 1471車用柴油國家標準訂定。
2. 基於我國環境保護需求，硫含量等環保項目需求，另需符合行政院環境保護署發布之「車用汽柴油成分管制標準」最新之規定。
3. 硫含量檢驗結果若有爭議時以採用D5453方法為準。

柴油（含生質柴油）成份管制標準如下：

中華民國一百年七月一日起施行之柴油成分標準，如下表：

項 目	標 準 值
硫含量	10mg/kg, max
十六烷指數	48 min
多環芳香烴含量	11%(m/m), max
備註：	
1. 依據98年7月29日行政院環境保護署環署空字第0980065735號令修正發布全文五條；並修正法規名稱，原法規名稱為「車用汽柴油成分及性能管制標準」。	
2. 煉油廠出廠之柴油應於一百年七月一日起符合本標準值，油庫及加油站應於一百零一年一月一日前完成換儲作業以符合本標準值。	
3. 進口之柴油油品應於一百年七月一日起符合本標準值。	

修訂日期：106.06 [Top](#)

1-13(2)



第三章文獻探討

油品污染鑑識技術大致區分為層級分析法、指紋鑑定指標參數法、指標化合物比值分析法、煉製油品示蹤劑與添加劑特性分析法、石油特定化合物分析法等，如表 3.5 所示(環保署，2017)。國內油品鑑識技術之相關研究以環保署與科技部補助計畫之研究成果為主，包括油污染生物指標檢測、洩漏油品化學指紋分析、環境法醫技術、穩定性鉛同位素鑑定技術等，如表 3.6 所示。

表 3.5 油品鑑識技術彙整表

鑑識技術			說明
油 品	層級分析法		針對原油洩漏之鑑定提供系統性及邏輯性流程
	指 紋 鑑 定 之 指 標 參 數	指 紋 圖 譜 之 鑑 別	未解析的複雜混合物(unresolved complex mixture, UCM)之 指紋判別，UCM 成分與分子結構亦是未來環境鑑識發展之 重要領域
		碳數範圍	油品碳數範圍辨識污染種類及評估環境衝擊
		碳優指數	直鏈碳氫化合物奇數碳總合與偶數碳總合之比值，以鑑別 油品來源
		風化指標	利用特定偶數直鏈碳氫化合物總合比值作為判斷
	指 標 化 合 分 比 值 分 析	類異戊二烯	可依 Pr/Ph 比值分析風化環境或油品來源，或以 n-C ₁₇ /pristane、n-C ₁₈ /phytane 比值辨識風化程度
		芳香烴化合物 比值	可利用多環芳香烴分佈或特定多環芳香烴化合物比值判別 油品風化程度或來源
		生物標誌化合 物	生物標誌化合物具有來源特徵、生物穩定性及不議風化之 特性，可用於油品來源鑑識
	煉製油品示蹤劑與添加 劑特性		•依據政府油品添加物政策，作為洩漏年代判定之參考依據 •包括提高辛烷值、腐蝕抑制劑、抗氧化劑、抗生物劑、抗 發泡劑、生物成分等添加劑，油品可藉由特性(如：辛烷值、 密度、黏滯度、硫含量等)加以辨別
	石 油 卟 啉 (petroporphyrin)分析		•確定岩石原始有機質的類型，為區別成油、成煤環境提供 依據(因為原油中和煤中的卟啉類化合物不同) •查清原油的運移和追索油源的方法 •判斷成熟度，隨著有機質液化程度的升高，卟啉化合物和 結構也有一定規律性變化 •用於油源對比

資料來源：環保署，土壤及地下水污染鑑識技術發展與推估模式驗證計畫期末報告 EPA-105-GA03-03-A283，2017 年



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 3.6 國內油品鑑識技術之相關研究

年度	主辦單位	計畫名稱	計畫編號	執行單位	主持人
97	國科會	建立一快速鑑定石油碳氫化合物之生物可及性之方法及其與環境法醫生物指標之相關性研究	NSC97-2221-E273-003	中華醫事科技大學環境與安全工程系	劉保文 曾怡禎
98	環檢所	海域油污染生物指標檢測技術建立(2/2)	EPA-98-E3S4-02-04	台灣中油公司探採研究所	吳素慧
99	科技部	酒精汽油與生質柴油在環境中宿命及傳輸研究	NSC97-2313-B-017-001-MY3	國立高雄師範大學生物科技系	陳士賢
100	科技部	洩漏油品化學指紋之建立與風化效應之研究	NSC99-2221-E239-012-MY2	國立聯合大學環境與安全衛生工程學系	高振山
101	土基會	發展環境法醫技術於油品污染場址污染源之鑑定	-	國立高雄師範大學生物科技系	陳士賢
101	土基會	應用化學指紋與生物指標鑑定受柴油污染土壤與地下水污染源之研究	-	工業技術研究院	洪瑋濃
101	土基會	臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用計畫	-	國立台灣大學農業工程學系	張尊國 沈川洲
102	土基會	汽油污染場址之化學指紋鑑識研究	-	國立高雄師範大學生物科技系	陳士賢
102	環檢所	油污染鑑識新檢測技術建立及應用	EPA-102-1604-02-02	台灣中油公司探採研究所	吳素慧
102	土基會	應用環境法醫技術建立市售柴油指紋圖譜調查計畫	EPA-102-GA13-03-A318	台灣中油公司探採研究所	吳素慧
103	土基會	應用環境法醫技術建立市售柴油指紋圖譜調查計畫(第2期)	EPA-103-GA13-03-A230	台灣中油公司探採研究所	吳素慧
103	環檢所	油污染鑑識新檢測技術建立及應用(2/2)	EPA-103-1604-02-01	工業技術研究院	洪瑋濃
103	高雄市政府環境保護局	中油公司高雄煉油廠污染後續調查及污染改善監督工作計畫	-	艾奕康工程顧問股份有限公司	勇興台



表 3.6 國內油品鑑識技術之相關研究(續)

103	土基會	污染場址環境鑑識中心規劃與柴油污染衰變因子分析計畫	EPA-103-GA13-03-A257	業興環境科技股份有限公司	夏安宙
103	土基會	建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究	-	崑山科技大學環境工程系	高年信 蘇銘千
105	土基會	土壤及地下水污染鑑識技術發展與推估模式驗證計畫	EPA-105-GA03-03-A283	業興環境科技股份有限公司	夏安宙



第四章 研究方法

4.1 雷射激發螢光系統裝置

本研究計畫所採用的 LIF 設備為美國 DAKOTA 公司於 2008 年發展的 UVOST (Ultra-Violet Optical Screening Tool) 產品，其設備之裝置單元說明如表 4.1，其外觀如圖 4.1 所示。UVOST 雷射激發螢光系統為裕山環境工程(股)公司獨家擁有的設備，為順利建置汽、柴油及混合油品螢光特徵圖譜，特別情商裕山環境工程(股)公司以貴重儀器使用費的租借方式，使用 LIF 設備檢測本研究規劃的試驗樣品。本裝置係利用特定波長 308 nm 之氯化氙(Xenon Chloride, XeCl)準分子雷射，為惰性氣體原子和鹵素氣體原子結合成的準分子，運用紫外波段的短波長脈衝雷射，將高分子材料內部電子激發，造成瞬間的離子化；紫外光雷射光源激發待測物內層的電子至外圍，為保持能量平衡，分子外圍電子將補入內層電子外移的空缺。因外圍電子能量較高，當電子進入內層軌域時，將放出特定的螢光能量，透過分析螢光之強度，可得到待測樣品之相對濃度。藉由捕捉四個主要獨特的光譜特徵波段(350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm、500±20 nm)，來描述螢光激發的完整性，並以 wavelength-time matrix (WTM)作為其紀錄形式。

表 4.1 UVOST 雷射激發螢光系統之裝置單元

1. Control computer 控制電腦	7. Fiber I/O 光纖進出口
2. Oscilloscope 示波器	8. Launch Assembly 發射組合
3. Laser 雷射	9. Fiber-based Trigger 光纖基礎觸發器
4. Remote Display 移動式顯示器	10. E-Deck 電子傳輸機構
5. Emission/detection module 放射物偵測模組	11. Probe 探測桿
6. Breakout Box 設備線組連結拆裝盒	12. Reference Emitter (RE) Material 參考射極



第四章 研究方法



圖 4.1 本研究使用之 UVOST 雷射激發螢光系統

4.2 油品之雷射激發螢光檢測

加油站之汽油、柴油區分台灣中油公司油品與台塑石化公司油品，並依地域區分台灣北部、中部、南部盡可能收集加油站油品，進行雷射激發螢光分析，完善台灣本土化油品之螢光特徵圖譜資料庫的完整性。台灣中油公司油品包括 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及超級柴油，台塑石化公司油品包括 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及超級柴油。單一純相油品包括無鉛汽油類及超級柴油類油品，LIF 分析的純油相樣本共 8 種。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，依實務情況規劃油品的混合樣態。以台灣中油公司加油站為例，販售的油品包括 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及超級柴油，混合油品樣態以 2 種油品以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，模擬洩漏油品進行 LIF 螢光分析。台塑石化公司加油站的洩漏模擬案例，亦採相同的油品摻配方式。同一供油公司無鉛汽油類或汽、柴油類油品混合，以 75:25、50:50、25:75 比例混合，LIF 分析的混合相樣本共 36 種，其混合型態如表 4.2 所示。

表 4.2 本研究雷射激發螢光檢測之純油相油品樣本及混合相油品樣本

類型	供應商	數量	油品樣本說明
純油相	台灣中油公司	4	中油無鉛汽油(92、95、98) 中油超級柴油
	台塑石化公司	4	台塑無鉛汽油(92、95+、98) 台塑超級柴油
油品混合相	台灣中油公司	18	中油 92 無鉛汽油+ 95 無鉛汽油(3:1、1:1、1:3 摻配) 中油 92 無鉛汽油+98 無鉛汽油(3:1、1:1、1:3 摻配) 中油 95 無鉛汽油+98 無鉛汽油(3:1、1:1、1:3 摻配) 中油 92 無鉛汽油+超級柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 中油 95 無鉛汽油+超級柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 中油 98 無鉛汽油+超級柴油(3:1、1:1、1:3 摻配)
	台塑石化公司	18	台塑 92 無鉛汽油+95 無鉛汽油(3:1、1:1、1:3 摻配) 台塑 92 無鉛汽油+98 無鉛汽油(3:1、1:1、1:3 摻配) 台塑 95 無鉛汽油+98 無鉛汽油(3:1、1:1、1:3 摻配) 台塑 92 無鉛汽油+超級柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 台塑 95+無鉛汽油+超級柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 台塑 98 無鉛汽油+超級柴油(3:1、1:1、1:3 摻配)
供應商混合相	台灣中油 + 台塑石化	3	中油超級柴油+台塑超級柴油(75:25) 中油超級柴油+台塑超級柴油(50:50) 中油超級柴油+台塑超級柴油(25:75)



第四章 研究方法

針對台灣中油公司與台塑石化公司經營權易主的加油站案例，因汽油容易揮發，則以台灣中油公司柴油與台塑石化公司柴油，以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，模擬洩漏油品樣本共 3 種，進行 LIF 螢光分析。

各組依預定比例配製完成之油品樣本，將其分別盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以雷射激發螢光分析建立特徵圖譜及特定波段強度等相關資訊。經雷射激發螢光檢測後，收集之特徵波段分別為 350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 以及 500 ± 20 nm 之 4 個波段原始資料，藉此建置螢光光譜特徵波段(螢光強度-波長-時間)。LIF 特徵圖譜各部分名稱將以現地偵測到圖譜為例進行說明，如圖 4.2 所示。

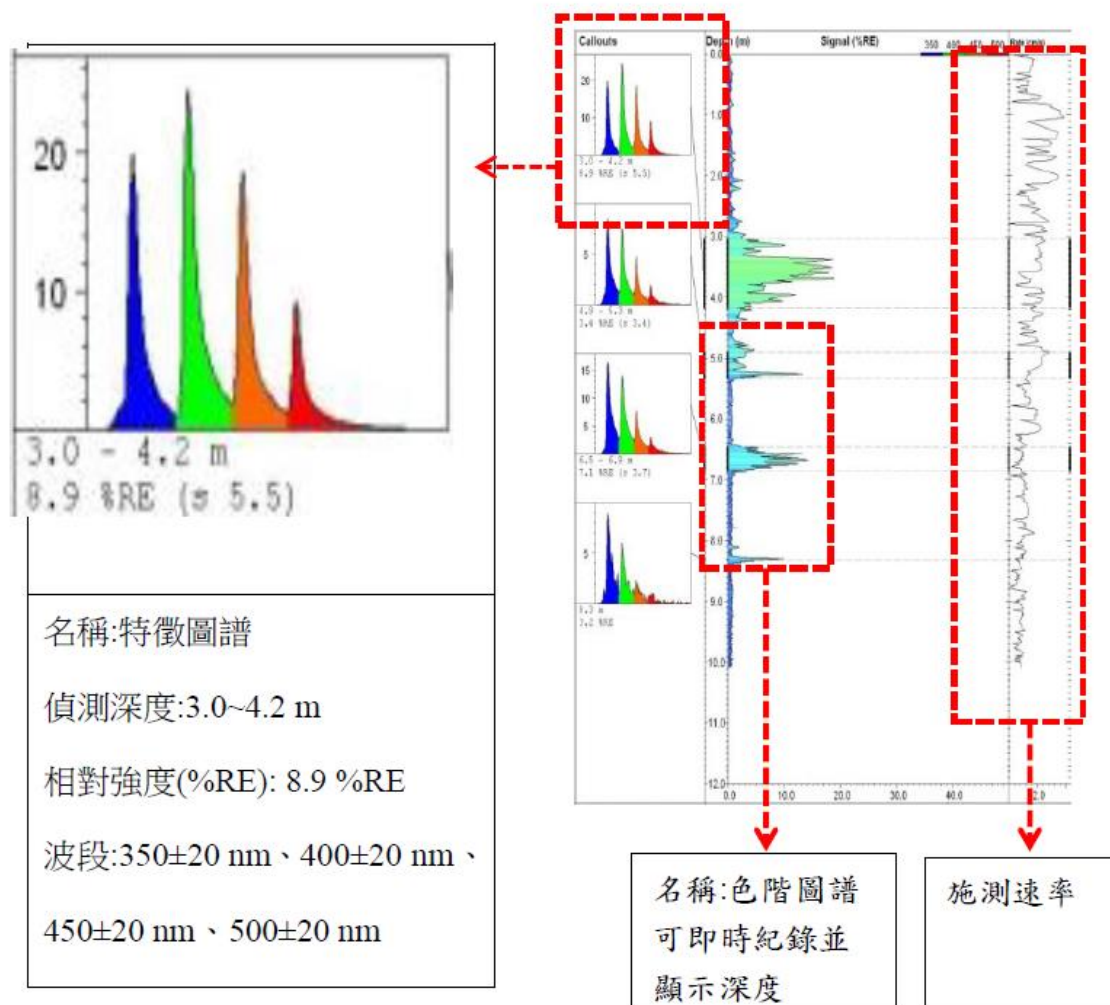


圖 4.2 雷射激發螢光特徵圖譜說明示意圖



為確保檢測數據品質，油品樣本皆以 10 重複進行分析，頻率為 1 次/秒，維持 10 秒，確認樣品變異度與均質度。獲得分析結果後，收集並比對各類油品產生螢光特徵圖譜特定波段之螢光相對百分強度（%RE）平均值的差異及標準偏差。

4.3 LIF 螢光指標與油品鑑識方法

不同油品種類的 LIF 螢光特徵圖譜差異或許明顯，不同供油公司同類油品的 LIF 螢光特徵圖譜差異可能不大，若有足夠的 LIF 螢光特徵圖譜資料庫，仍可藉由統計多變量分析識別此細微差異。導入因子分析方法發掘螢光指標(如波段螢光比值)，用以鑑別台灣中油公司油品與台塑石化公司油品，並建立螢光特徵圖譜之油品鑑識方法。

本研究利用多變量分析簡化資料，並著重於資料變項的使用，以 IBM SPSS 統計分析工具，針對純相油品及其混合相油品樣本 LIF 分析建置之特徵圖譜資料庫，進行數據解析。輸入變項包括 LIF 之 4 個特徵波段測值、相對百分比螢光強度、各特徵波段之螢光強度比值，應用主成分分析縮減資料矩陣維度及重組新變數，於新變數(主成分因子)中篩選代表性參數，作為油品鑑識之螢光指標，其操作流程圖繪製如圖 4.3。

透過群集分析之程序，將資料庫分成數個最大相異性的群組，而各群間的相似程度最高，以建立更詳盡指標資訊。於各群組間統計各螢光指標之數值範圍，以建立油品鑑識的判別基準，其操作流程圖繪製如圖 4.4。

將資料庫進行轉置，利用主成分分析針對各樣本之相似度進行檢核，將因素負荷依 PC1、PC2、PC3 相互作圖，檢視各類油品樣本是否明確區分出來，比對該分類樣本歸屬與群集分析結果是否一致，其操作流程圖繪製如圖 4.5。



第四章 研究方法

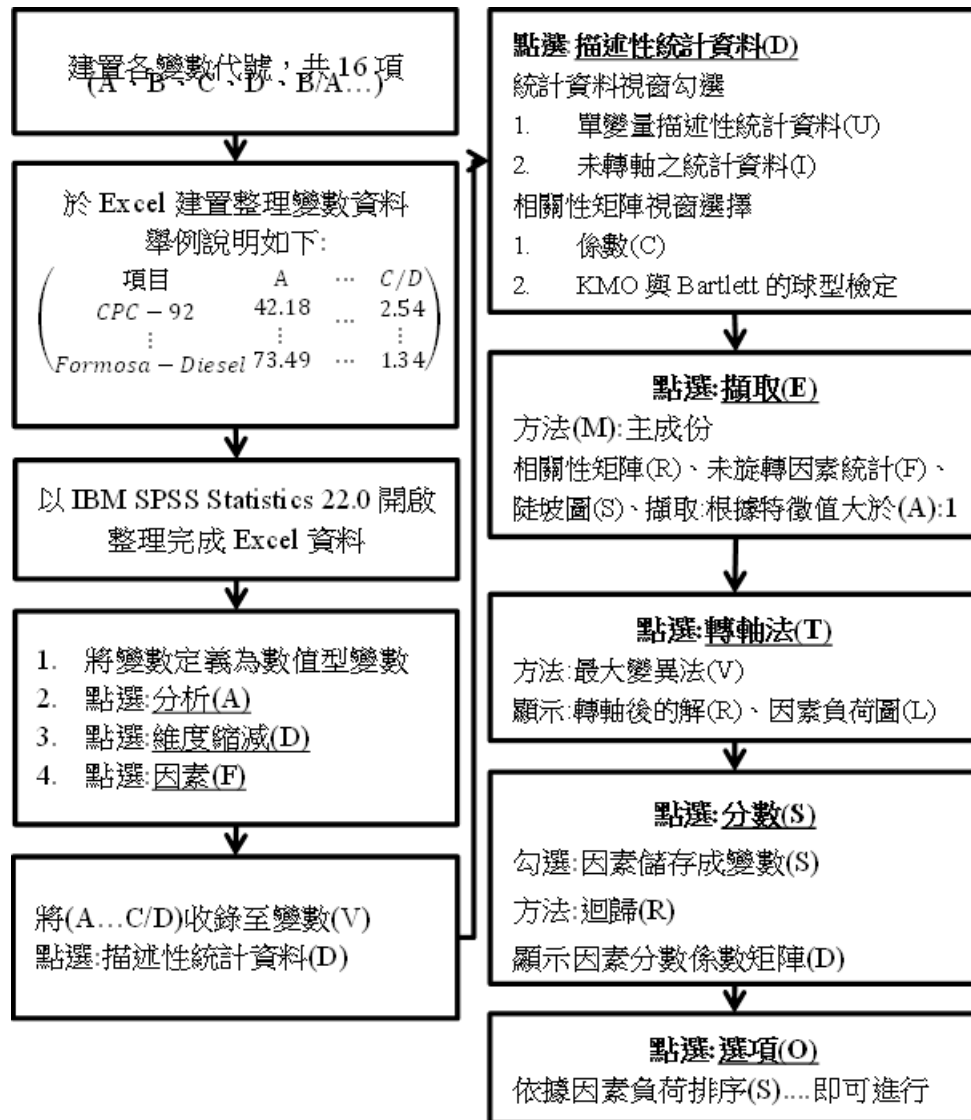


圖 4.3 主成份因子分析操作程序流程



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

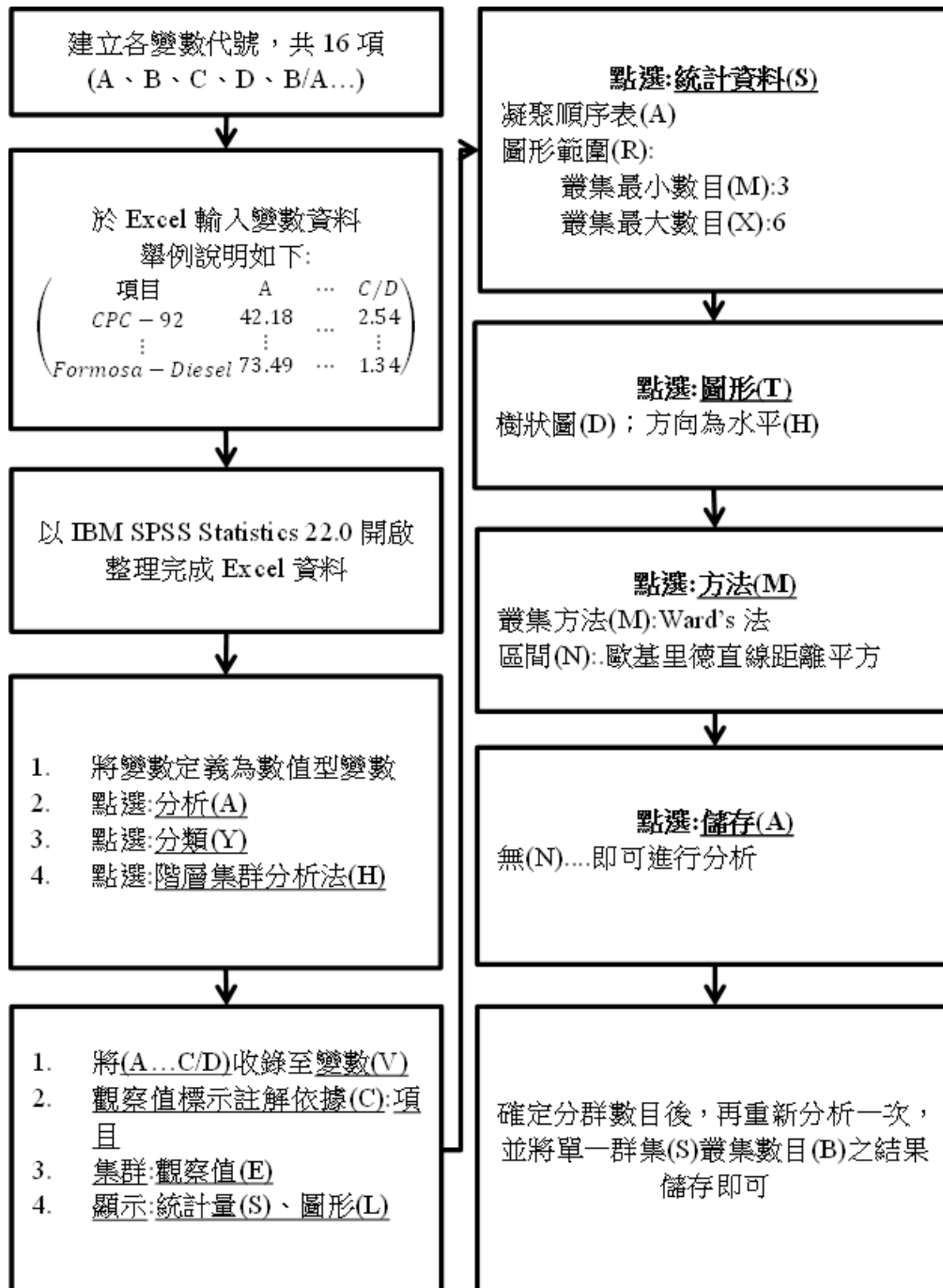


圖 4.4 群集分析操作程序流程

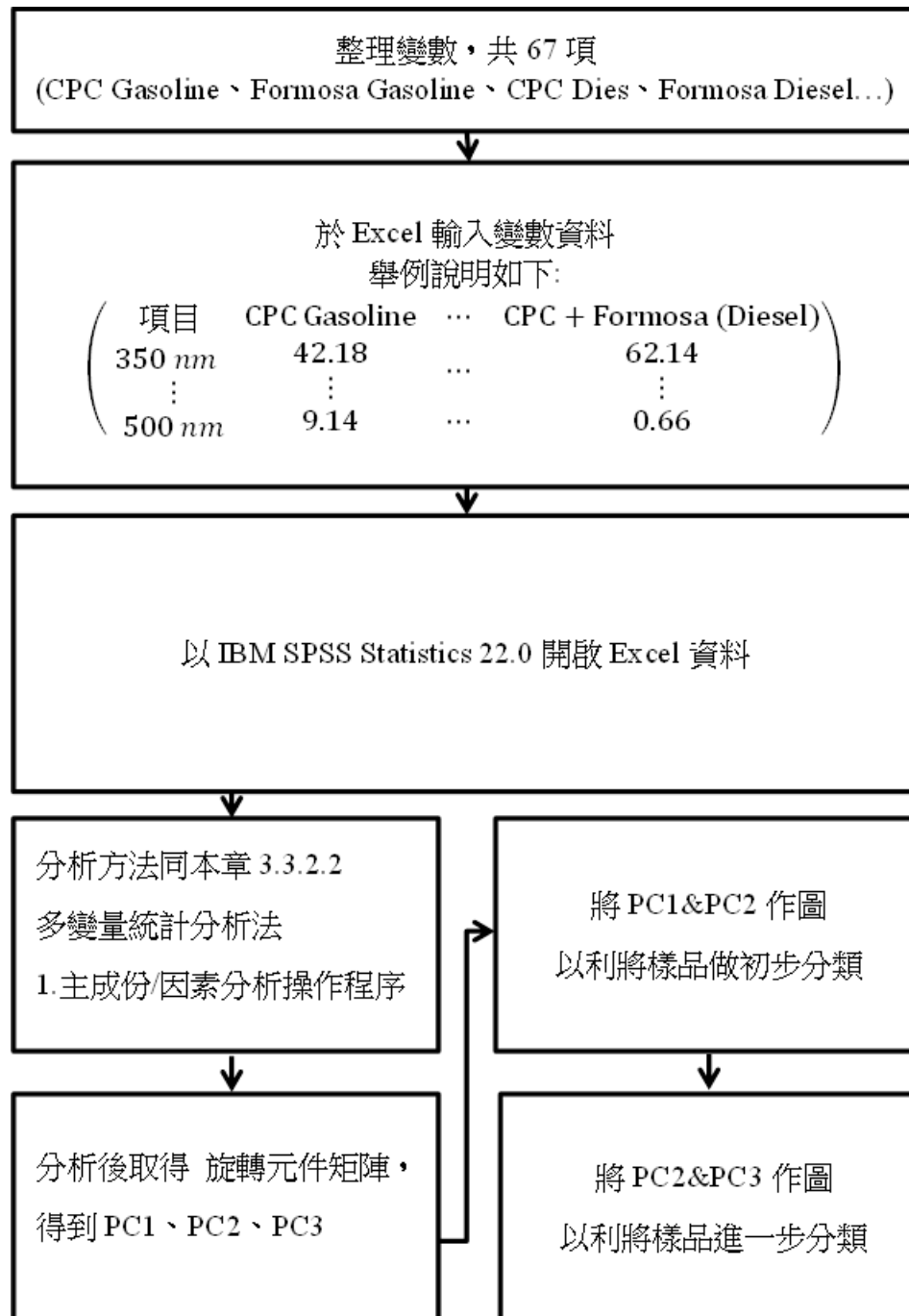


圖 4.5 以主成分分析檢定特徵圖譜樣本辨識結果流程



4.4 油污土壤之雷射激發螢光檢測

一般污染土壤中僅有少量殘留相存在，因此土壤介質之雷射激發螢光強度會比純油相的螢光強度衰減許多，本研究規劃選擇砂土及坩土分別製備油污土壤，比對土壤的 LIF 螢光特徵圖譜，測試螢光指標鑑別台灣中油公司油品與台塑石化公司油品的適用性。

先取得國內整治場址之砂土與坩質壤土，經清洗烘烤後將其置於雷射專用之螢光比色槽中，以 LIF 建立螢光特徵圖譜及特定波段強度等資訊；確認無螢光反應干擾，則代表此批土壤可作為後續油品摻配試驗之空白基質。砂土續以#10 篩網過篩取得 2 mm 均質砂土，坩土分別以#10 篩網與#270 篩網過篩取得 2 mm 與 0.053 mm 均質坩土，作為配製油污土壤之基質土壤。

計算配製油污土壤所需之油品重量，溶入正己烷溶劑，隨後摻入各基質土壤。使用溶劑量以充滿土壤孔隙為原則，以 50 g 基質土壤為例，2 mm 砂土需摻入 11 ml 正己烷，2 mm 坩土需摻入 21 ml 正己烷，0.053 mm 坩土需摻入 27 ml 正己烷。為使油品均勻分布於油污土壤，以藥杓充分攪拌配製土壤，持續攪拌使正己烷溶劑揮發，直至配製土壤表面略乾後，將油污土壤裝瓶密封備用。進行油污土壤 LIF 檢測前，將裝瓶之油污土壤以震盪器震盪 5 分鐘，使油品均勻分布於土壤。再挖取油污土樣樣本盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以雷射激發螢光分析建立特徵圖譜及特定波段強度等相關資訊。油污土壤配製流程，如圖 4.6 所示。

選取台灣中油公司與台塑石化公司 95 無鉛汽油及柴油，分別摻入 2 mm 砂土、2 mm 坩土與 0.053 mm 坩土，配製純相油污土壤，配製污土濃度包括 1000 mg/kg、2000mg/kg、4000mg/kg、8000mg/kg、12000mg/kg、24000mg/kg、30000 或 48000mg/kg。混合相油污土壤配製濃度則以 24000mg/kg 為主，選擇 95 無鉛汽油與超級柴油摻配，以模擬加油站油品洩漏情況，混合樣態包括中油 95 無鉛汽油+中油超級柴油、台塑 95+無鉛汽油+台塑超級柴油、中油 95 無鉛汽油+台塑超級柴油、台塑 95 無鉛汽油+中油超級柴油、中油超級柴油+台塑超級柴油，以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，油污土壤配置組合如表 4.3 所示。



第四章 研究方法

各組依摻配比例配製完成之油污土壤，暫置於密閉之樣品瓶中，進行 LIF 檢測前須注意進行震盪，使油品均勻分布於土壤，降低取樣誤差。油污土壤樣本取出後，盛裝於雷射專用之螢光比色槽中，以雷射激發螢光分析建立特徵圖譜及特定波段強度等相關資訊。經雷射激發螢光檢測後，收集之特徵波段分別為 350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 以及 500 ± 20 nm 之 4 個波段原始資料，藉此建置螢光光譜特徵波段(螢光強度-波長-時間)。

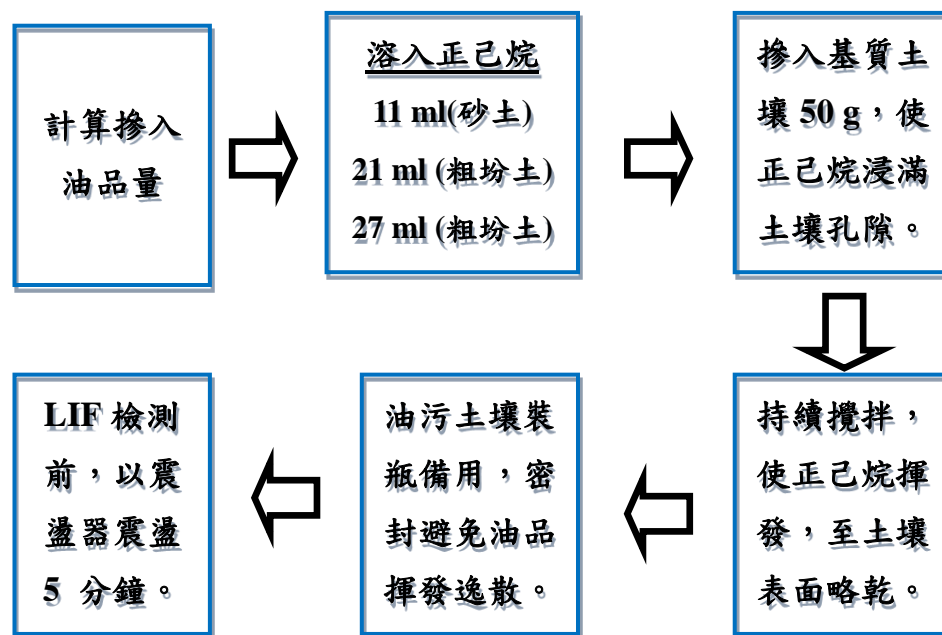


圖 4.6 油污土壤配製流程



表 4.3 本研究雷射激發螢光檢測之純相油污土壤及混合相油污土壤

類型	供應商	濃度	油污土壤說明
純相油污土壤	台灣中油公司	1000~30000 mg/kg	中油 95 無鉛汽油 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】 中油超級柴油 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】
	台塑石化公司	1000~30000 mg/kg	台塑 95 無鉛汽油 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】 台塑超級柴油 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】
混合相油污土壤	台灣中油公司	24000 mg/kg	中油 95 無鉛汽油+中油柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】
	台塑石化公司	24000 mg/kg	台塑 95+無鉛汽油+台塑柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】
供應商混合相油污土壤	台灣中油 + 台塑石化	24000 mg/kg	中油 95 無鉛汽油+台塑柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】 台塑 95 無鉛汽油+中油柴油(3:1、1:1、1:3 摻配) 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】 中油柴油+台塑柴油 (3:1、1:1、1:3 摻配) 【2 mm 砂土、2 mm 粉土、0.053 mm 粉土】

4.5 LIF 螢光指標與油污土壤鑑識方法

針對表 4.3 列舉之 53 種類油污土壤樣本 LIF 分析所建置之特徵圖譜資料庫，進行數據解析。輸入變項包括 LIF 之 4 個特徵波段測值、相對百分比螢光強度、各特徵波段之螢光強度比值，應用主成分分析縮減資料矩陣維度及重組新變數，於新變數(主成分因子)中篩選代表性參數，作為油污土壤鑑識之螢光指標。比對油品鑑識結果建立的螢光指標，評估螢光指標套用於油污土壤的適用性。



利用群集分析之程序，將油污土壤資料庫分成數個最大相異性的群組，於各群組間統計各螢光指標之數值範圍，重新建立油污土壤鑑識的判別基準。因土壤質地可能影響 LIF 分析之螢光強度，油污土壤鑑識的判別基準宜檢討土壤質地的影響，必要時依土壤質地分別建立油污土壤鑑識的判別基準。

針對油污土壤樣本相似度之檢核程序，參考油品樣本之作法，將資料庫進行轉置，利用主成分分析，將因素負荷依 PC1、PC2、PC3 相互作圖，檢視各類油污土壤樣本是否明確區分出來，比對該分類樣本歸屬與群集分析結果是否一致。

4.6 風化實驗

油品成分中多環烷及多環芳香族容易被風化降解，在同類中的碳氫化合物的碳數越少越容易被分解，而不同類被風化分解的速度由易分解至難分解為正烷類、支鏈烷類、環烷類及芳香族類。本研究擬比較台灣中油公司油品與台塑石化公司油品滲入土壤後及含油品土壤經風化後的 LIF 螢光特徵圖譜，並同時將不同階段風化之油品以氣相層析儀進行分析後建立參考比對之資料庫，以提供往後實場執行調查時對照之用。

油品揮發風化作用初步模擬實驗，主要以強化油品風化作用因子中之揮發作用與菌蝕降解作用，做為本試驗加速風化之條件因子。依表 4.3 選擇 9 個油品類型，包括中油 95 無鉛汽油、台塑 95 無鉛汽油、中油超級柴油、台塑超級柴油、中油 95 無鉛汽油+中油柴油(1:1 摻配)、台塑 95+無鉛汽油+台塑柴油(1:1 摻配)、中油 95 無鉛汽油+台塑柴油(1:1 摻配)、台塑 95 無鉛汽油+中油柴油(1:1 摻配)、中油柴油+台塑柴油 (1:1 摻配)，分別配製 24,000 mg/kg 油污土壤於砂土及坩土介質共 18 個樣本，在預設風化條件因子控制下，如表 4.4 所示，進行本研究的風化試驗。風化試驗時程規劃分別於起始日、第 7 日、第 14 日、第 30 日、第 45 日、第 60 日、第 90 日、第 120 日，進行 LIF 分析，建立風化過程中油污土壤的螢光特徵圖譜，比對 LIF 分析各特定波段螢光強度的變化。



表 4.4 本研究風化試驗環境條件控制參數

參數	環境條件
溫度	37 \pm 1 $^{\circ}$ C
pH	7.5 \pm 2
氧氣	『好氧組』：供給充足飽和空氣 『厭氧組』：處於半密閉狀態
營養鹽	<u>0.04 M</u> NH ₄ Cl + <u>0.02 M</u> KH ₂ PO ₄ (1：1 調配)
溼度	以 100% 的含水量加入污染土壤樣本

4.7 執行進度

本計畫執行期間自民國 107 年 1 月 10 日起至 107 年 11 月 30 日止，共計 365 日曆天，研究實際執行進度詳見表 4.5。本計畫自計畫核定通過後開始執行日起至第 5 個月份提交期中報告，預定繳交日期為民國 107 年 6 月 15 日，於第 10 個月份須提交期末報告初稿，預定繳交日期為民國 107 年 10 月 31 日。於計畫期間預定期末查核點為執行期程之第 10 個月份，期末報告實際執行進度已全數達成期末查核點進度要求，完成純相油污土壤螢光特徵圖譜試驗、混合油品污土螢光特徵圖譜試驗、篩選 LIF 螢光指標、建立油污土壤鑑識方法、風化實驗等工作項目。整體執行進度約 100%。



第四章 研究方法

表 4.5 研究實際執行進度及預定工作查核點

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6※	7	8	9	10	11※	12
文獻蒐集彙整												
油品材料取得與設備 建置準備												
純油相油品螢光特性 光譜試驗												
混合相油品螢光特性 光譜試驗												
特性光譜資料分析與 螢光指標建立												
油污土壤螢光特性光 譜試驗												
油品不同程度風化實 驗												
盲樣測試與成效評估												
報告撰寫												
工作進度累積百分比	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
預定查核點	期中											
	完成雷射激發螢光試驗裝置組裝，完成純相油品和混合油品螢光特性光譜試驗、完成螢光指標建立、彙整結果提出期中報告											
預定查核點	期末											
	完成油污土壤試驗螢光特性光譜試驗、完成油品不同風化程度之試驗、完成盲樣測試與成效評估、彙整結果提出期末報告。											

說明： 進度； 實際



第五章 結果與討論

5.1 各類油品之雷射激發螢光特徵圖譜

本研究收集台灣北部、中部、南部台灣中油公司與台塑石化公司加油站油品，包括針對 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及高級柴油，進行純相油品樣本 LIF 檢測，建立台灣中油公司與台塑石化公司加油站油品螢光特徵圖譜。針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，依實務情況規劃油品的混合樣態，以 2 種油品以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，模擬洩漏油品進行 LIF 螢光分析，共 39 個混合相油品樣本，擴充國內油品螢光特徵圖譜資料庫。

5.3.1 純相油品螢光特徵圖譜

本次實驗之油品經由雷射誘發螢光以頻率為 1 次/1 秒，偵測 10 秒取得之數據經整理如後。

1. 中油無鉛汽油 (CPC Unleaded Gasoline)

中油 92、95、98 無鉛汽油 3 種純相油品之螢光特徵圖譜彙整於表 5.1，中油 92、95、98 無鉛汽油之 4 個 LIF 特徵波段以 350 nm 及 400 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，平均各佔 35.6 % 及 36.8% 之整體螢光強度貢獻量，450nm 波峰約佔 20.0% 整體螢光強度貢獻量，而最低為 500 nm 的波峰訊號，僅貢獻 7.6% 之整體螢光強度。中油 92、95、98 無鉛汽油之 LIF 螢光強度略有差異，台灣北部、中部、南部汽油之 LIF 螢光強度亦不盡相同，LIF 螢光強度標準差(10.86 %RE)與整體螢光強度平均值(112.4%RE)的比值約 9.7%。

2. 台塑無鉛汽油 (Formosa Unleaded Gasoline)

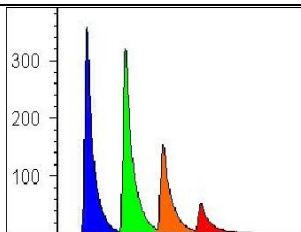
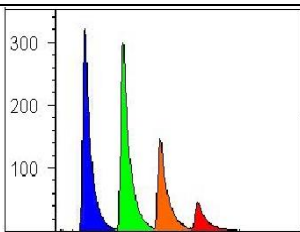
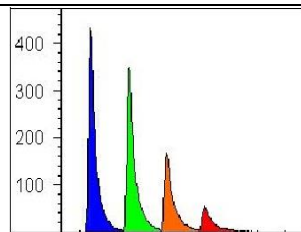
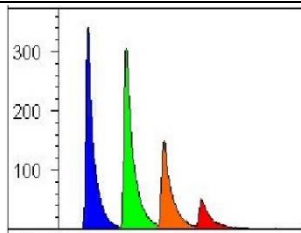
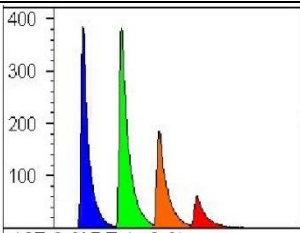
台塑 92、95、98 無鉛汽油 3 種純相油品之螢光特徵圖譜彙整於表 5.2，台塑 92、95、98 無鉛汽油之 4 個 LIF 特定波段以 350nm 放射螢光波長之波峰面積最大，達 65.8 % 之整體螢光強度貢獻量，400nm、450nm 及 500nm 波段平均波峰各佔整體螢光強度貢獻量的 21%、10% 及 3.2%。表 5.2 與中油無鉛汽油之螢光特徵圖譜有顯著不同，台塑 92、95、98 無鉛汽油各特定波段之螢光強度差距甚大。台塑 92、95、98 無鉛汽油之 LIF 螢光強度差異頗大，



第五章 結果與討論

台灣北部、中部、南部汽油之 LIF 螢光強度亦不盡相同，LIF 螢光強度標準差(5.85 %RE)與整體螢光強度平均值(23.7%RE)的比值約 24.6%。

表 5.1 中油無鉛汽油之雷射激發螢光特徵圖譜

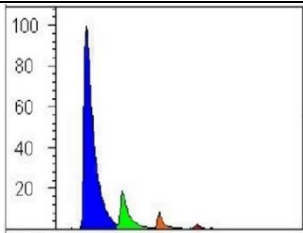
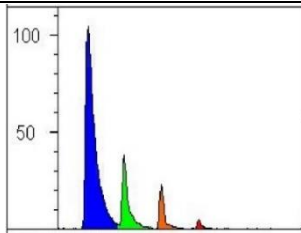
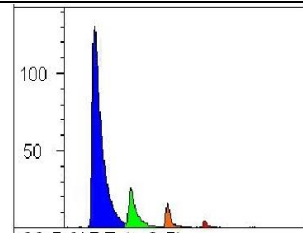
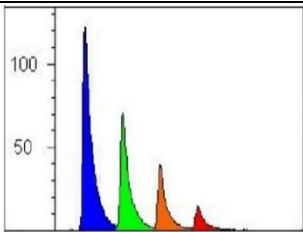
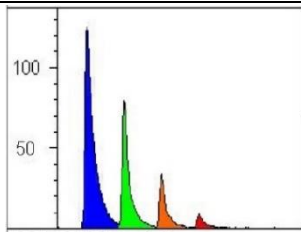
中油無鉛汽油					
樣品名稱	92 無鉛汽油(南部)		92 無鉛汽油(中部)		92 無鉛汽油(北部)
特徵圖譜					
樣品名稱	95 無鉛汽油		98 無鉛汽油		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92(南)	42.18	43.14	23.23	9.14	117.69
92(中)	35.78	37.17	19.94	7.01	99.89
92(北)	42.78	38.54	21.10	7.94	110.35
95	37.60	38.91	21.26	8.29	106.07
98	42.00	49.05	26.77	10.17	127.99
螢光強度變化	35.78~42.78	37.17~49.05	21.10~26.77	7.01~10.17	99.89~127.99
螢光強度平均	40.07	41.36	22.46	8.51	112.40
標準差	3.16	4.84	2.68	1.20	10.86

註:單位為相對百分強度(%RE)



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.2 台塑無鉛汽油之雷射激發螢光特徵圖譜

台 塑 無 鉛 汽 油					
樣品名稱	92 無鉛汽油(南部)		92 無鉛汽油(中部)		92 無鉛汽油(北部)
特徵圖譜					
樣品名稱	95 無鉛汽油		98 無鉛汽油		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92(南)	14.19	2.20	0.74	0.18	17.31
92(中)	14.06	3.34	1.60	0.32	19.32
92(北)	17.97	2.91	1.25	0.34	22.47
95 ⁺	15.63	8.61	4.82	1.97	31.02
98	16.10	7.86	3.35	1.04	28.36
螢光強度變化	14.06~17.97	2.20~8.61	0.74~4.82	0.18~1.97	17.31~28.36
螢光強度平均	15.59	4.98	2.35	0.77	23.70
標準差	1.60	3.01	1.69	0.75	5.85

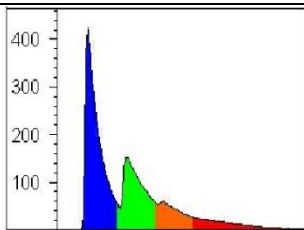
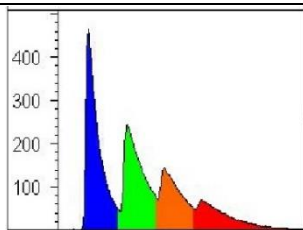
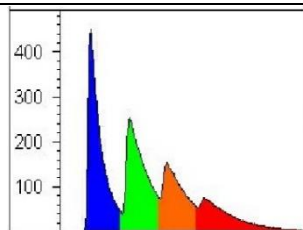
註:單位為相對百分強度(%RE)



3. 中油超級柴油 (CPC Super Diesel)

台灣北部、中部、南部中油超級柴油純相油品之螢光特徵圖譜彙整於表 5.3，中油超級柴油螢光特徵圖譜之 4 個 LIF 特定波段以 350nm 放射螢光波長之波峰面積最大，達 39.8 %之整體螢光強度貢獻量，400nm、450nm 及 500nm 波段平均波峰各佔整體螢光強度貢獻量的 29%、18%及 13.2%。台灣南部柴油螢光特徵圖譜與中、北部有明顯差異，其中 350nm 波段之螢光強度相近，但 400nm、450nm 及 500nm 波段之螢光強度明顯減弱許多。LIF 螢光強度標準差(36.67 %RE)與整體螢光強度平均值(206.49%RE)的比值約 17.8%。

表 5.3 中油超級柴油之雷射激發螢光特徵圖譜

中油超級柴油					
樣品名稱	超級柴油(南部)		超級柴油(中部)		超級柴油(北部)
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
超級柴油(南)	83.01	45.83	20.72	14.78	164.34
超級柴油(中)	83.13	65.84	43.75	31.38	224.09
超級柴油(北)	80.45	67.98	47.28	35.34	231.05
螢光強度變化	80.45~83.13	45.83~67.98	20.72~47.28	14.78~35.34	164.34~231.05
螢光強度平均	82.20	59.88	37.25	27.16	206.49
標準差	1.51	12.22	14.42	10.91	36.67

註:單位為相對百分強度(%RE)

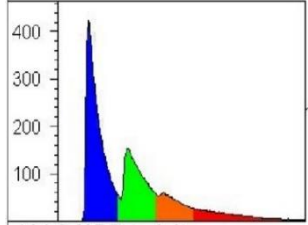
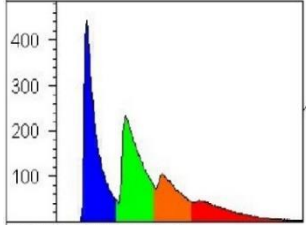
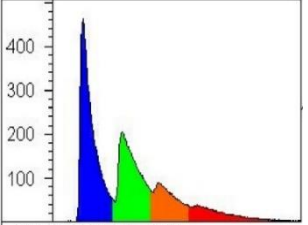


雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

4. 台塑超級柴油 (Formosa Super Diesel)

台灣北部、中部、南部台塑超級柴油純相油品之螢光特徵圖譜彙整於表 5.4，台塑超級柴油螢光特徵圖譜之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，平均各佔 38.2 % 及 32.0% 之整體螢光強度貢獻量，450nm 及 500 nm 波峰分別佔約 17.4% 及 12.5% 整體螢光強度貢獻量。台灣北部、中部、南部台塑超級柴油之 LIF 螢光強度差異不小，LIF 螢光強度標準差(14.70 %RE)與整體螢光強度平均值(204.68 %RE)的比值約 7.2% 。

表 5.4 台塑超級柴油之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑超級柴油					
樣品名稱	超級柴油(南部)		超級柴油(中部)		超級柴油(北部)
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
超級柴油(南)	73.49	72.31	43.12	32.11	221.02
超級柴油(中)	76.35	64.62	34.50	25.01	200.49
超級柴油(北)	84.94	59.31	29.43	18.86	192.54
螢光強度變化	73.49~84.94	59.31~72.31	29.43~43.12	18.86~32.11	192.54~221.02
螢光強度平均	78.26	65.41	35.68	25.33	204.68
標準差	5.96	6.54	6.92	6.63	14.70

註:單位為相對百分強度(%RE)



5.3.2 混合相油品螢光特徵圖譜

針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，依實務情況規劃油品的混合樣態。以台灣中油公司加油站洩漏情況為例，可能為 92、95、98 無鉛汽油混合油品洩漏，又可能為無鉛汽油及超級柴油混合油品洩漏。以台塑石化公司加油站洩漏情況為例，可能為 92、95、98 無鉛汽油混合油品洩漏，又可能為無鉛汽油及超級柴油混合油品洩漏。針對台灣中油公司與台塑石化公司經營權易主的加油站案例，因汽油容易揮發，可能為台灣中油公司柴油與台塑石化公司柴油併存的污染型態。混合油品樣態以 2 種油品以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，共配製 39 個不同組別混合油品，模擬洩漏油品進行 LIF 螢光分析，建立混合相油品螢光特徵圖譜資料庫。

1. 中油無鉛汽油類混合油品

(1) 92 無鉛汽油+95 無鉛汽油

中油 92 與 95 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.5，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度平均值皆介於中油 92 無鉛汽油 117.69%RE 和中油 95 無鉛汽油 106.07%RE 之間，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度隨 95 無鉛汽油摻配比例增加依序遞減，顯示混合情況良好，螢光強度差異變動範圍介於 $-1.53\sigma \sim 1.75\sigma$ 。

(2) 92 無鉛汽油+98 無鉛汽油

中油 92 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.6，混合油品螢光特徵圖譜總螢光強度平均值皆介於中油 92 無鉛汽油 117.69%RE 和中油 98 無鉛汽油 127.99%RE 之間，混合油品之 400 nm、450 nm 特定波段及整體螢光強度隨 98 無鉛汽油摻配比例增加依序遞增，螢光強度差異變動範圍介於 $-1.05\sigma \sim 1.58\sigma$ 。

(3) 95 無鉛汽油+98 無鉛汽油

中油 95 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.7，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度平均值皆介於中油 95 無鉛汽油 106.07 %RE 和中油 98 無鉛汽油 127.99%RE 之間，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度隨 95 無鉛汽油摻配比例增加依序遞減，顯示混合情況良好，螢光強度差異變動範圍介於 $-1.77\sigma \sim 1.34\sigma$ 。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.5 中油 92 與 95 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

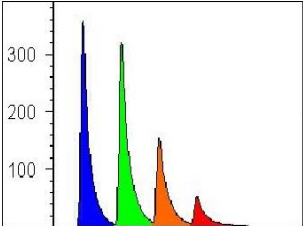
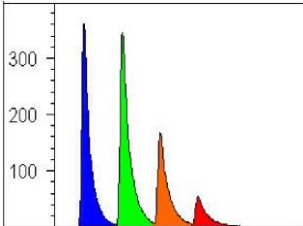
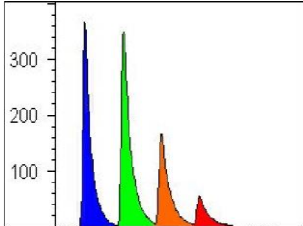
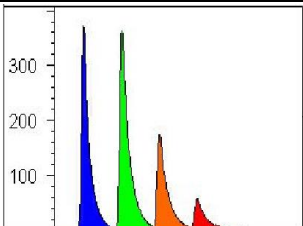
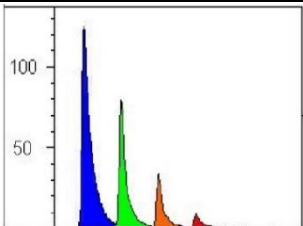
中油無鉛汽油類 (92:95)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92:95(100:0)	42.18	43.14	23.23	9.14	117.69
92:95 (75:25)	40.53	42.43	22.49	8.30	113.75
92:95 (50:50)	40.17	41.47	22.15	8.18	111.97
92:95 (25:75)	39.97	40.99	21.85	8.09	110.89
92:95 (0:100)	37.60	38.91	21.26	8.29	106.07
平均值	40.09	41.39	22.20	8.40	112.08
標準差	1.64	1.62	0.73	0.42	4.24
變動範圍	-1.52σ~1.28σ	-1.53σ~1.09σ	-1.28σ~1.41σ	-0.74σ~1.75σ	-1.42σ~1.33σ

註:單位為相對百分強度(%RE)



第五章 結果與討論

表 5.6 中油 92 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

中油無鉛汽油類 (92:98)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92:98 (100:0)	42.18	43.14	23.23	9.14	117.69
92:98 (75:25)	40.78	44.16	23.80	8.89	117.62
92:98 (50:50)	40.84	44.84	24.18	9.06	118.92
92:98 (25:75)	41.07	47.02	25.35	9.55	123.00
92:98 (0:100)	42.00	49.05	26.77	10.17	127.99
平均值	41.38	45.64	24.67	9.36	121.05
標準差	0.66	2.38	1.41	0.51	4.46
變動範圍	-0.89σ~1.22σ	-1.05σ~1.43σ	-1.02σ~1.49σ	-0.92σ~1.58σ	-0.77σ~1.56σ

註:單位為相對百分強度(%RE)



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.7 中油 95 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

中油無鉛汽油類 (95:98)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
95:98 (100:0)	37.60	38.91	21.26	8.29	106.07
95:98 (75:25)	41.22	45.05	24.17	9.07	119.51
95:98 (50:50)	41.52	45.91	24.85	9.27	121.55
95:98 (25:75)	41.38	47.57	25.71	9.49	124.16
95:98 (0:100)	42.00	49.05	26.77	10.17	127.99
平均值	40.75	45.30	24.55	9.26	119.86
標準差	1.78	3.89	2.08	0.68	8.33
變動範圍	-1.77σ~0.7σ	-1.64σ~0.97σ	-1.58σ~1.07σ	-1.42σ~1.34σ	-1.65σ~0.98σ

註:單位為相對百分強度(%RE)



2. 中油汽、柴油類混合油品

(1) 92 無鉛汽油+超級柴油

中油 92 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.8，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度皆介於中油 92 無鉛汽油 117.69%RE 和超級柴油 164.34 %RE 之間。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留無鉛汽油之螢光圖譜特徵，隨著超級柴油摻配比例增加，混合油品之 350 nm 螢光強度逐步攀升，整體螢光強度貢獻量佔比介於 47.5%~51.8% 之間。

(2) 95 無鉛汽油+超級柴油

中油 95 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.9，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度皆介於中油 95 無鉛汽油 106.07%RE 和超級柴油 164.34 %RE 之間。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留無鉛汽油之螢光圖譜特徵，隨著超級柴油摻配比例增加，混合油品之 350 nm 螢光強度逐步攀升，整體螢光強度貢獻量佔比介於 46.6%~52.0% 之間。

(3) 98 無鉛汽油+超級柴油

中油 98 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.10，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度皆介於中油 98 無鉛汽油 127.99 %RE 和超級柴油 164.34 %RE 之間。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留中油無鉛汽油之螢光圖譜特徵，隨著超級柴油摻配比例增加，混合油品之 350 nm 螢光強度逐步攀升，整體螢光強度貢獻量佔比介於 44.1%~50.0% 之間。

中油汽、柴油類混合油品之螢光特徵圖譜，受超級柴油螢光特徵之影響較大，以 350 nm 為主要之螢光特徵波段，350 nm 波段之螢光強度及整體螢光強度皆隨超級柴油摻配比例而遞增。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.8 中油 92 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

中油汽、柴油類(92:Diesel)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92:Diesel (100:0)	42.18	43.14	23.23	9.14	117.69
92:Diesel (75:25)	56.65	39.01	17.00	6.51	119.18
92:Diesel (50:50)	63.86	39.66	16.65	6.96	127.13
92:Diesel (25:75)	73.64	42.33	17.58	8.70	142.25
92:Diesel (0:100)	83.01	45.83	20.72	14.78	164.34

註:單位為相對百分強度(%RE)



表 5.9 中油 95 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

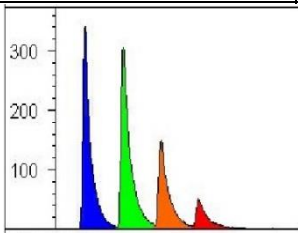
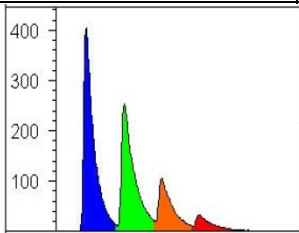
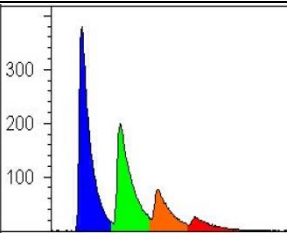
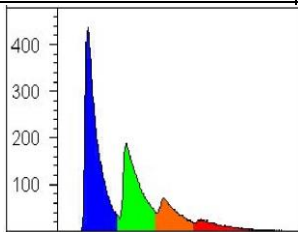
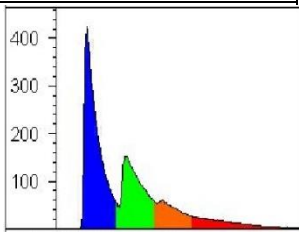
中油汽、柴油類(95:Diesel)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
95:Diesel (100:0)	37.60	38.91	21.26	8.29	106.07
95:Diesel (75:25)	55.39	39.68	17.49	6.43	118.98
95:Diesel (50:50)	66.11	40.04	16.15	6.74	129.03
95:Diesel (25:75)	74.95	42.58	17.46	9.13	144.11
95:Diesel (0:100)	83.01	45.83	20.72	14.78	164.34

註:單位為相對百分強度(%RE)



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.10 中油 98 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

中油汽、柴油類(98:Diesel)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
98:Diesel (100:0)	42.00	49.05	26.77	10.17	127.99
98:Diesel (75:25)	57.53	44.74	20.54	7.69	130.50
98:Diesel (50:50)	62.41	43.18	18.88	7.79	132.26
98:Diesel (25:75)	73.70	44.52	19.43	9.66	147.30
98:Diesel (0:100)	83.01	45.83	20.72	14.78	164.34

註:單位為相對百分強度(%RE)



3. 台塑無鉛汽油類混合油品

(1) 92 無鉛汽油+95 無鉛汽油

台塑 92 與 95 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.11，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度大多高於台塑 92 無鉛汽油 17.31%RE 及台塑 95 無鉛汽油 31.02%RE。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留台塑無鉛汽油之螢光圖譜特徵，其 4 個特定波段及整體螢光強度皆隨 95 無鉛汽油摻配比例增加依序遞增，螢光強度差異變動範圍介於 $-1.5\sigma \sim 1.21\sigma$ 。

(2) 92 無鉛汽油+98 無鉛汽油

台塑 92 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.12，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度大多高於台塑 92 無鉛汽油 17.31 %RE 及台塑 98 無鉛汽油 28.36 %RE。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留台塑無鉛汽油之螢光圖譜特徵，其 4 個特定波段及整體螢光強度並未隨 98 無鉛汽油摻配比例呈現規律變化，螢光強度差異變動範圍介於 $-1.76\sigma \sim 1.21\sigma$ 。

(3) 95 無鉛汽油+98 無鉛汽油

台塑 95 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.13，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度明顯高於台塑 95 無鉛汽油 31.02 %RE 及台塑 98 無鉛汽油 28.36 %RE。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留台塑無鉛汽油之螢光圖譜特徵，其 4 個特定波段及整體螢光強度並未隨 98 無鉛汽油摻配比例呈現規律變化，螢光強度差異變動範圍介於 $-1.64\sigma \sim 1.31\sigma$ 。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.11 台塑 92 與 95 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

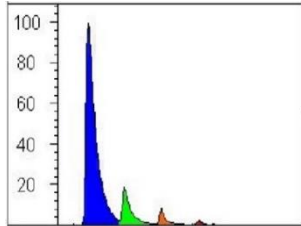
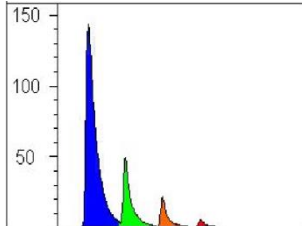
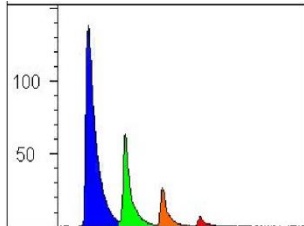
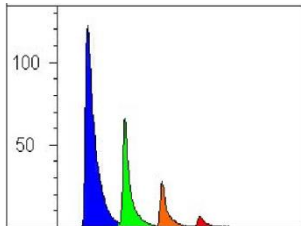
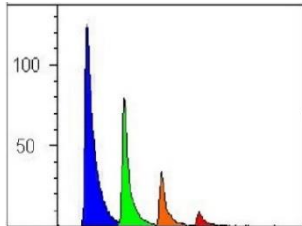
台塑無鉛汽油類 (92:95 ⁺)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92:95 ⁺ (100:0)	14.19	2.20	0.74	0.18	17.31
92:95 ⁺ (75:25)	19.60	6.18	2.91	1.00	29.70
92:95 ⁺ (50:50)	21.05	8.98	4.55	1.64	36.23
92:95 ⁺ (25:75)	22.61	11.77	6.21	2.18	42.77
92:95 ⁺ (0:100)	15.63	8.61	4.82	1.97	31.02
平均值	18.62	7.55	3.85	1.40	31.41
標準差	3.58	3.59	2.09	0.81	9.41
變動範圍	-1.23 σ~1.11 σ	-1.42 σ~1.18 σ	-1.48 σ~1.13 σ	-1.5 σ~0.97 σ	-1.5 σ~1.21 σ

註:單位為相對百分強度 (%RE)



第五章 結果與討論

表 5.12 台塑 92 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

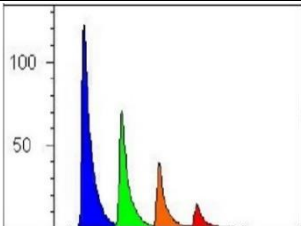
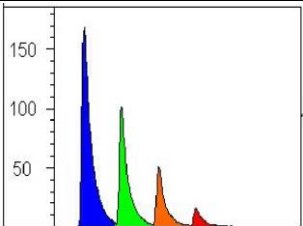
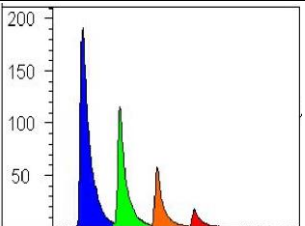
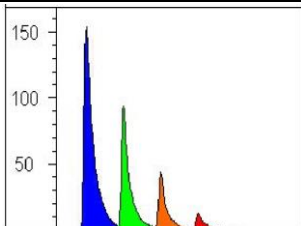
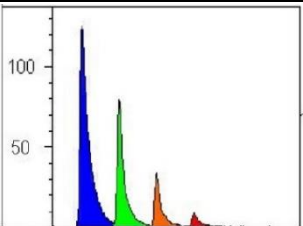
台塑無鉛汽油類 (92:98)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92:98 (100:0)	14.19	2.20	0.74	0.18	17.31
92:98 (75:25)	20.75	5.46	2.11	0.57	28.89
92:98 (50:50)	19.66	6.93	2.79	0.83	30.21
92:98 (25:75)	16.97	6.89	2.85	0.81	27.51
92:98 (0:100)	16.10	7.86	3.35	1.04	28.36
平均值	17.53	5.87	2.37	0.69	26.46
標準差	2.66	2.22	1.01	0.33	5.21
變動範圍	-1.26 σ~1.21 σ	-0.9 σ~1.65 σ	-0.97 σ~1.61 σ	-1.54 σ~1.08 σ	-1.76 σ~0.72 σ

註:單位為相對百分強度 (%RE)



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.13 台塑 95 與 98 無鉛汽油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑無鉛汽油類 (95 ⁺ :98)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
95 ⁺ :98 (100:0)	15.63	8.61	4.82	1.97	31.02
95 ⁺ :98 (75:25)	22.40	12.57	6.38	2.24	43.59
95 ⁺ :98 (50:50)	25.53	13.80	6.84	2.32	48.49
95 ⁺ :98 (25:75)	20.52	10.98	5.08	1.82	38.40
95 ⁺ :98 (0:100)	16.10	7.86	3.35	1.04	28.36
平均值	20.04	10.76	5.29	1.88	37.97
標準差	4.21	2.53	1.38	0.51	8.41
變動範圍	-1.05 σ~1.31 σ	-1.15 σ~1.2 σ	-1.41 σ~1.12 σ	-1.64 σ~0.87 σ	-1.14 σ~1.25 σ

註:單位為相對百分強度 (%RE)



4. 台塑汽、柴油類混合油品

(1) 92 無鉛汽油+超級柴油

台塑 92 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.14，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度皆介於台塑 92 無鉛汽油 17.3%RE 和台塑超級柴油 221.02%RE 之間，隨著超級柴油摻配比例增加，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度皆隨之大幅攀升。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，350 nm 及 400 nm 之整體螢光強度貢獻量佔比分別介於 38.2%~52.1%與 31.2%~33.8%之間，保留台塑超級柴油之螢光圖譜特徵 (350 nm: 33.3%；400 nm: 32.7%)。

(2) 95 無鉛汽油+超級柴油

台塑 95 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.15，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度皆介於台塑 95 無鉛汽油 31.02 %RE 和台塑超級柴油 221.02 %RE 之間，隨著超級柴油摻配比例增加，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度皆隨之大幅攀升。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，350 nm 及 400 nm 之整體螢光強度貢獻量佔比分別介於 38.4%~51.5%與 31.7%~34.0%之間，保留台塑超級柴油之螢光圖譜特徵 (350 nm: 33.3%；400 nm: 32.7%)。

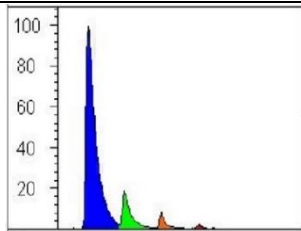
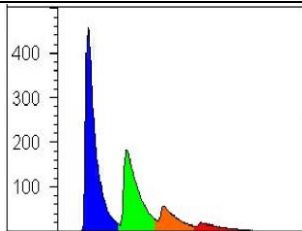
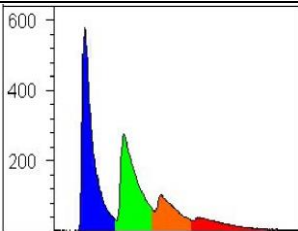
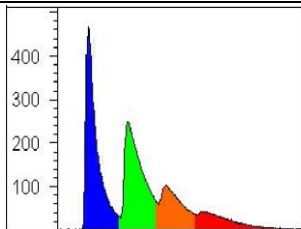
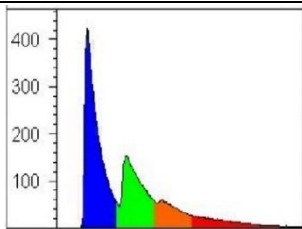
(3) 98 無鉛汽油+超級柴油

台塑 98 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.16，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度皆介於台塑 98 無鉛汽油 28.36 %RE 和台塑超級柴油 221.02 %RE 之間，隨著超級柴油摻配比例增加，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度皆隨之大幅攀升。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，350 nm 及 400 nm 之整體螢光強度貢獻量佔比分別介於 38.8%~53.7%與 30.9%~33.8%之間，保留台塑超級柴油之螢光圖譜特徵 (350 nm: 33.3%；400 nm: 32.7%)。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.14 台塑 92 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

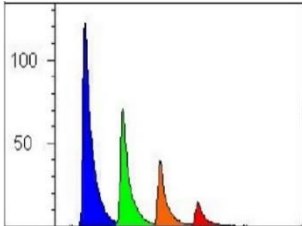
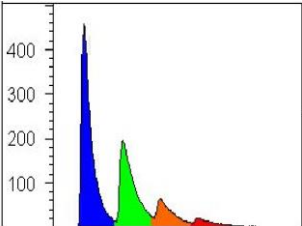
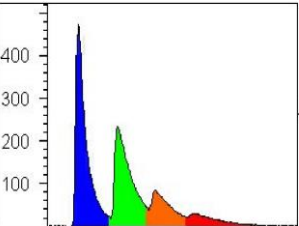
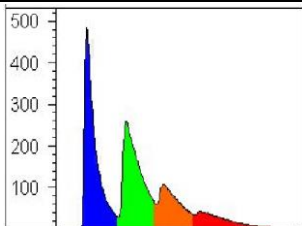
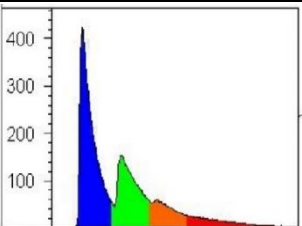
台塑汽、柴油類 (92:Diesel)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
螢光波長 項目	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
92:Diesel (100:0)	14.19	2.20	0.74	0.18	17.31
92:Diesel (75:25)	66.71	40.02	14.49	6.91	128.14
92:Diesel (50:50)	89.88	68.07	30.85	18.99	207.79
92:Diesel (25:75)	74.35	65.99	33.16	21.30	194.80
92:Diesel (0:100)	73.49	72.31	43.12	32.11	221.02

註:單位為相對百分強度 (%RE)



第五章 結果與討論

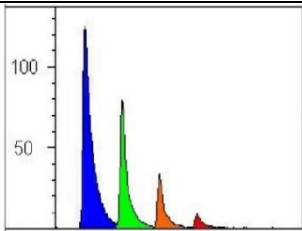
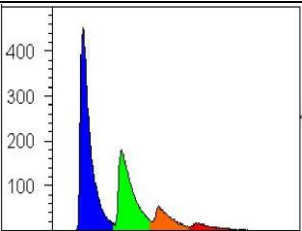
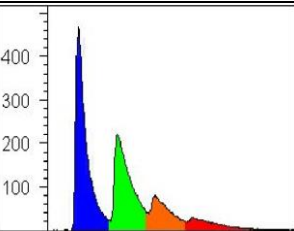
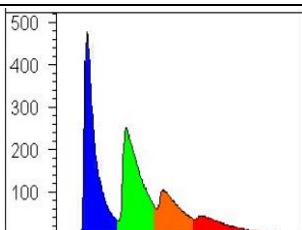
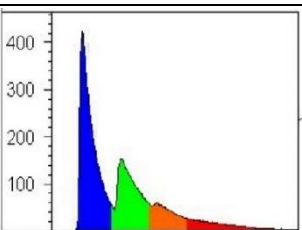
表 5.15 台塑 95 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑汽、柴油類 (95 ⁺ :Diesel)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
95 ⁺ :Diesel (100:0)	15.63	8.61	4.82	1.97	31.02
95 ⁺ :Diesel (75:25)	64.98	40.09	14.92	6.31	126.29
95 ⁺ :Diesel (50:50)	69.04	53.95	23.66	12.57	159.22
95 ⁺ :Diesel (25:75)	74.13	65.57	33.03	20.19	192.92
95 ⁺ :Diesel (0:100)	73.49	72.31	43.12	32.11	221.02

註:單位為相對百分強度 (%RE)



表 5.16 台塑 98 無鉛汽油與超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑汽、柴油類 (98:Diesel)					
樣品名稱	100:0		75:25		50:50
特徵圖譜					
樣品名稱	25:75		0:100		
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
98:Diesel (100:0)	16.10	7.86	3.35	1.04	28.36
98:Diesel (75:25)	63.92	36.80	12.70	5.53	118.94
98:Diesel (50:50)	69.35	51.76	22.38	11.97	155.47
98:Diesel (25:75)	74.25	64.57	32.31	20.17	191.29
98:Diesel (0:100)	73.49	72.31	43.12	32.11	221.02

註:單位為相對百分強度 (%RE)

5. 柴油類混合油品

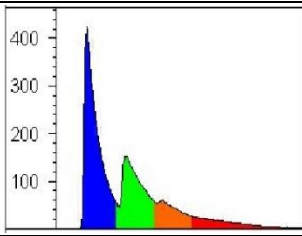
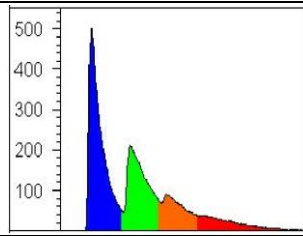
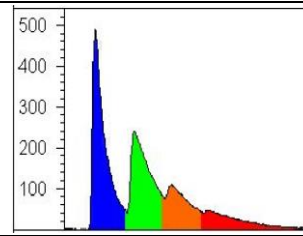
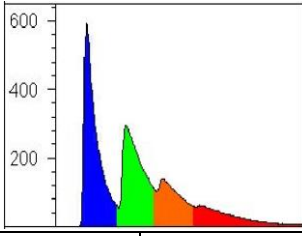
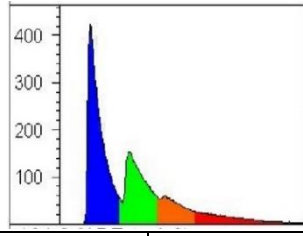
中油超級柴油與台塑超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜彙整於表 5.17，混合油品螢光特徵圖譜之總螢光強度大多介於中油超級柴油 164.34 %RE 和台塑超級柴油 221.02 %RE 之間，隨著台塑超級柴油摻配比例



第五章 結果與討論

增加，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度呈現上升趨勢。混合油品之 4 個 LIF 特定波段以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，顯現超級柴油之螢光圖譜特徵。

表 5.17 中油超級柴油與台塑超級柴油混合油品之雷射激發螢光特徵圖譜

柴油類 (Diesel-CPC:Formosa)											
樣品名稱		100:0		75:25		50:50					
特徵圖譜											
樣品名稱		25:75		0:100							
特徵圖譜											
螢光波長		350 nm		400 nm		450 nm		500 nm		Total RE	
項目		350 nm		400 nm		450 nm		500 nm		Total RE	
CPC:Formosa (100:0)		83.01		45.83		20.72		14.78		164.34	
CPC:Formosa (75:25)		94.08		62.14		30.59		20.50		207.31	
CPC:Formosa (50:50)		88.15		69.35		36.60		24.93		219.03	
CPC:Formosa (25:75)		106.24		85.34		47.02		34.29		272.89	
CPC:Formosa (0:100)		73.49		72.31		43.12		32.11		221.02	

註:單位為相對百分強度 (%RE)



5.2 LIF 螢光指標與油品鑑識結果

針對台灣中油公司與台塑石化公司加油站純相油品與摻配之混合相油品，進行雷射激發螢光檢測，建立國內汽、柴油類油品螢光特徵圖譜資料庫。本研究利用主成分分析進行油品螢光特徵圖譜資料庫之資料維度縮減，重組新變數(主成分因子)，並篩選代表性參數作為油品鑑識之螢光指標。利用群集分析自油品螢光特徵圖譜資料庫區分相似度最高的數個群組，於各群組間統計各螢光指標之數值範圍，以建立油品鑑識的判別基準。將資料庫進行轉置，利用主成分分析針對各樣本之相似度進行檢核，將因素負荷依 PC1、PC2、PC3 相互作圖，檢視各類油品樣本是否明確區分出來，比對該分類樣本歸屬與群集分析結果是否一致。另自台灣中油公司採採研究所取得 20 個油品樣本，進行盲樣測試以檢核汽、柴油類油品鑑識方法之正確性。

5.2.1 油品 LIF 螢光資料庫主成分分析結果

油品樣本經雷射激發螢光檢測後，收集到之原始資料包括 350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm 之 4 個特定波段之螢光強度，及 4 波段加總之螢光強度。各類油品所含的 PAHs 化合物成分不一，參考 2 環結構的激發螢光波段約 350 nm，3 環結構的激發螢光波段約 400 nm，4 環結構的激發螢光波段約 450 nm，5 環結構的激發螢光波段約 500 nm，因此各類油品獨特的 LIF 激發螢光圖譜，可利用統計多變量分析工具區隔各類油品所含 PAHs 化合物成分之差異。

主成分分析輸入之變數由 LIF 螢光圖譜 4 個波段之螢光強度，加入各波段間螢光強度比值，衍生出 16 個變數，如表 5.18 所示。主成分分析結果將 16 個變數重組，以最大變異法直交旋轉後產出 3 個主成分因子，累積變異量達 93.45%，顯示捨棄之原始資料變異量極低，如表 5.19 所示。

第一主成份中有 8 個變數，包括 500 nm/450 nm、500 nm、500 nm/400 nm、350 nm、400 nm、450 nm、400 nm/500 nm，其代表原始資料之變異量達 63.97%。其中 450 nm/500 nm 及 400 nm/500 nm 變數之負荷係數分別為 -0.934 與 -0.775，表示與其他變數呈現負相關。8 種純相油品依第一主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.20。其中以 350 nm 數值較大，可



第五章 結果與討論

明確區分台灣中油公司與台塑石化公司加油站之純相油品，因此選定「350 nm」為代表性螢光指標。

第二主成份中有 5 個變數，包括 450 nm/400 nm、450 nm/350 nm、400 nm/350 nm、500 nm/350 nm，其代表原始資料之變異量達 22.16%。其中、400 nm/450 nm 變數之負荷係數為-0.890，表示與其他變數呈現負相關。8 種純相油品依第二主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.21。因 450 nm/400 nm 及 400 nm/450 nm 無法順利區分台灣中油公司與台塑石化公司汽油產品，因此選定「450 nm/350 nm」為代表性螢光指標。

第三主成份中有 3 個變數，包括 350 nm/400 nm、350 nm/500 nm、350 nm/450 nm，其代表原始資料之變異量達 7.33%。8 種純相油品依第三主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.22。其中以 350 nm/500 nm 數值較大，可明確區分台灣中油公司與台塑石化公司加油站之純相油品，因此選定「350 nm/500 nm」為代表性螢光指標。

表 5.18LIF 螢光圖譜變數輸入代號說明

變數項目	代號	變數項目	代號
350 nm	A	450 nm/400 nm	C/B
400 nm	B	500 nm/400 nm	D/B
450 nm	C	350 nm/450 nm	A/C
500 nm	D	400 nm/450 nm	B/C
400 nm/350 nm	B/A	500 nm/450 nm	D/C
450 nm/350 nm	C/A	350 nm/500 nm	A/D
500 nm/350 nm	D/A	400 nm/500 nm	B/D
350 nm/400 nm	A/B	450 nm/500 nm	C/D



表 5.19 油品 LIF 螢光資料庫主成分分析結果

	成份		
	1	2	3
D/C	.976	.058	-.083
D	.936	.311	-.059
C/D	-.934	-.002	.302
D/B	.893	.395	-.066
A	.889	-.302	-.193
B	.879	.170	-.316
C	.841	.397	-.251
B/D	-.775	-.349	.450
C/B	.150	.927	-.193
B/C	-.168	-.890	.246
C/A	.045	.855	-.417
B/A	.044	.742	-.533
D/A	.607	.726	-.231
A/B	-.247	-.423	.867
A/D	-.387	-.280	.854
A/C	-.247	-.469	.833
特徵值總和	10.235	3.545	1.172
變異量 %	63.967	22.156	7.327
累積變異量 %	63.967	86.123	93.450

擷取方法：主成份分析。

旋轉方法：具有 Kaiser 正規化的最大變異法。

粗黑體字為負荷係數值大於 0.6 以上。



第五章 結果與討論

表 5.20 第一主成份之各純相油品螢光指標統計表

油品 純相螢光指標	CPC -92	CPC -95	CPC -98	CPC -Diesel	Formosa -92	Formosa -95	Formosa -98	Formosa- Diesel
500nm/450 nm 代號:D/C	0.39**	0.39**	0.38**	0.71**	0.24**	0.41**	0.31**	0.74**
500 nm 代號:D	9.14*	8.29*	10.17*	14.78*	0.18*	1.97*	1.04*	32.11*
450nm/500 nm 代號:C/D	2.54**	2.56**	2.63**	1.40**	4.10**	2.45**	3.22**	1.34**
500nm/350 nm 代號:D/B	0.22**	0.22**	0.24**	0.18**	0.01**	0.13**	0.06**	0.44**
350 nm 代號:A	42.18*	37.60*	42.00*	83.01*	14.19*	15.63*	16.10*	73.49*
400 nm 代號:B	43.14*	38.91*	49.05*	45.83*	2.20*	8.61*	7.86*	72.31*
450 nm 代號:C	23.23*	21.26*	26.77*	20.72*	0.74*	4.82*	3.35*	43.12*
350nm/500 nm 代號:B/D	4.72**	4.69**	4.82**	3.10**	12.21**	4.37**	7.54**	2.25**

註:*單位為%RE；**無單位



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.21 第二主成份之各純相油品螢光指標統計表

<div> <div>油品</div> <div>純相螢光指標</div> </div>	CPC -92	CPC -95	CPC -98	CPC -Diesel	Formosa -92	Formosa -95	Formosa -98	Formosa -Diesel
450 nm/400 nm 代號:C/B	0.54**	0.55**	0.55**	0.45**	0.34**	0.56**	0.43**	0.60**
400 nm/450 nm 代號:B/C	1.86**	1.83**	1.83**	2.21**	2.98**	1.79**	2.34**	1.68**
450 nm/350 nm 代號:C/A	0.55**	0.57**	0.64**	0.25**	0.05**	0.31**	0.21**	0.59**
400 nm/350 nm 代號:B/A	1.02**	1.03**	1.17**	0.55**	0.15**	0.55**	0.49**	0.98**
500 nm/350 nm 代號:D/A	0.22**	0.22**	0.24**	0.18**	0.01**	0.13**	0.06**	0.44**

註: *單位為%RE ; **無單位



表 5.22 第三主成份之各純相油品螢光指標統計表

油 品 純相螢光指標	CPC -92	CPC -95	CPC -98	CPC -Diesel	Formosa- 92	Formosa -95	Formosa -98	Formosa -Diesel
350 nm/400 nm 代號:A/B	0.98**	0.97**	0.86**	1.81**	6.46**	1.82**	2.05**	1.02**
350 nm/500 nm 代號:A/D	4.62**	4.53**	4.13**	5.62**	78.83**	7.93**	15.45**	2.29**
350 nm/450 nm 代號:A/C	1.82**	1.77**	1.57**	4.01**	19.21**	3.24**	4.80**	1.70**

註:*單位為%RE；**無單位

5.2.2 油品 LIF 螢光資料庫群集分析結果

針對純相油品及混合相油品建立之油品螢光特徵圖譜資料庫，外加自台灣中油公司採採研究所取得之 20 組盲樣油品，本研究以 67 組螢光測值數據進行群集分析，依據樣本觀察值屬性相似程度高者分為同一群組。採用兩階段分群法作為群集合併的原則，並以歐幾里得距離平方 (Square Euclidean Distant) 作為群間距離衡量，利用最小變異數法 (Minimum Variance Method) 又稱為華氏法 (Ward's Method) 作為群集合併之準則。

群集分析輸入之變數與主成分分析相同，由 LIF 螢光圖譜 4 個波段之螢光強度，加入各波段間螢光強度比值，衍生出 16 個變數，如表 5.18 所示。群集分析輸入之樣本數為 67 個，群集分析的結果以樹狀圖呈現如圖 5.1 所示，自歐幾里得距離為 5 的位置截斷，輸入之樣本大致上可區分 3 個群集，各群集的樣本數量與包含的油品種類彙整於表 5.23。

1. 第一群集



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

第一群集共有 27 個樣本，純相油品包含中油 92 無鉛汽油、中油 95 無鉛汽油、中油 98 無鉛汽油及中油超級柴油；混合油品包含：中油 92 無鉛汽油+中油 95 無鉛汽油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、中油 92 無鉛汽油+中油 98 無鉛汽油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、中油 95 無鉛汽油+中油 98 無鉛汽油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、中油 92 無鉛汽油+中油超級柴油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、中油 95 無鉛汽油+中油超級柴油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、中油 98 無鉛汽油+中油超級柴油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、台塑 92 無鉛汽油+台塑超級柴油(75:25)、台塑 95 無鉛汽油+台塑超級柴油【2 種摻配比例：50:50、75:25】及台塑 98 無鉛汽油+台塑超級柴油【2 種摻配比例：50:50、75:25】，顯示此群集屬於中油-台塑汽柴油混合類的油品。

2. 第二群集

第二群集共有 12 個樣本，純相油品有台塑 92 無鉛汽油、台塑 95 無鉛汽油、台塑 98 無鉛汽油；混合油品包含台塑 92 無鉛汽油+台塑 95 無鉛汽油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、台塑 92 無鉛汽油+台塑 98 無鉛汽油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】、台塑 95 無鉛汽油+台塑 98 無鉛汽油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】，顯示此群集屬於台塑無鉛汽油類的油品。

3. 第三群集

第三群集共有 28 個樣品，其中有 20 個為自台灣中油公司採採研究所取得之盲樣。已知樣品部分，純相油品有台塑超級柴油；混合油品包含台塑 92 無鉛汽油+台塑超級柴油【2 種摻配比例：25:75、50:50】、台塑 95 無鉛汽油+台塑超級柴油(25:75)、台塑 98 無鉛汽油+台塑超級柴油(25:75)、中油+台塑超級柴油【3 種摻配比例：25:75、50:50、75:25】，顯示此群集屬於台塑超級柴油類的油品。



第五章 結果與討論

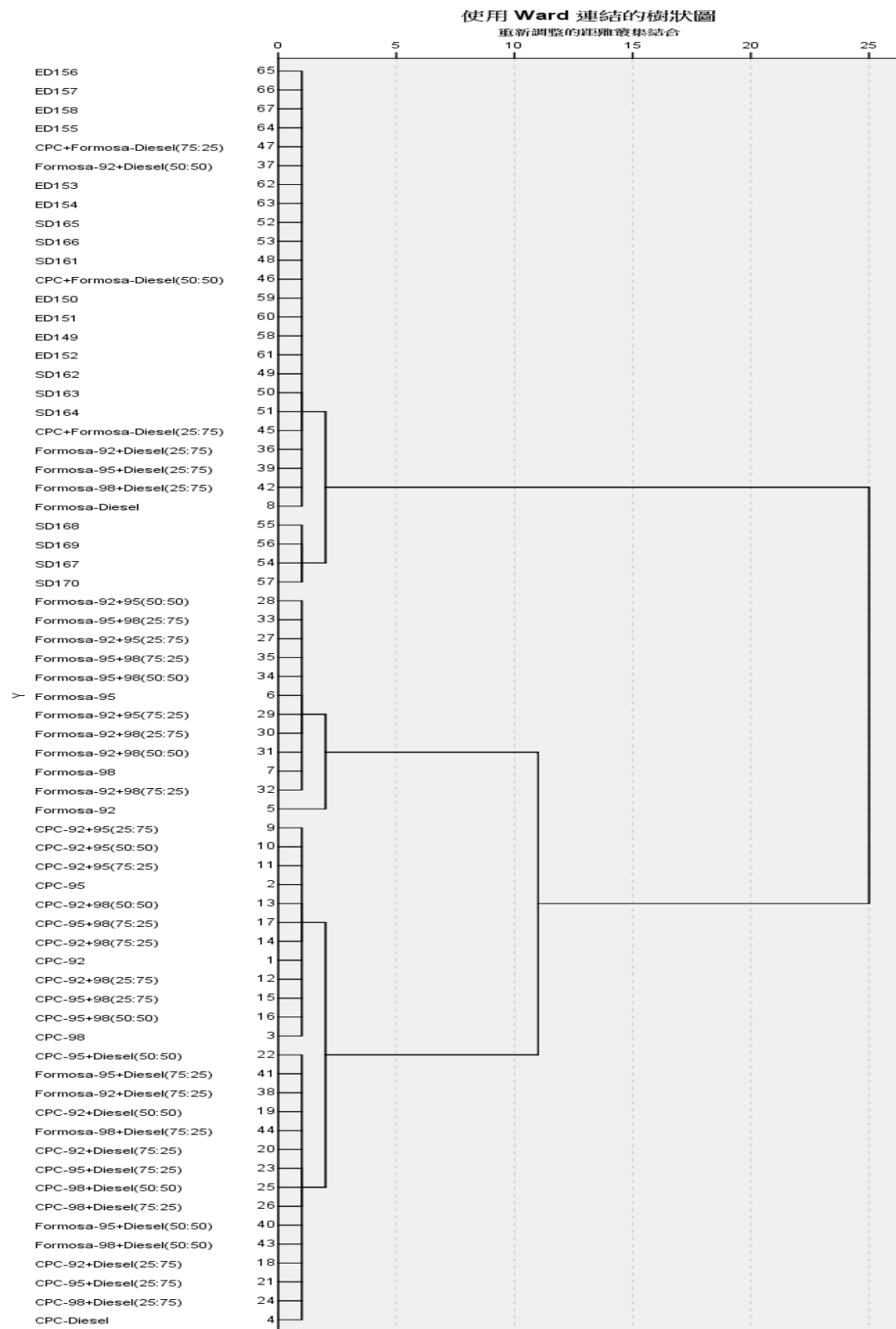


圖 5.1 汽、柴油樣本之 Ward's 群集分析樹狀圖



表 5.23 汽、柴油樣本之群集分析結果

樣品名稱 群集	各群集樣品名稱總表 (N=67)		
第一群集 (共 27 個)	1:CPC-92	14:CPC-92+ 98(75:25)	23:CPC-95+ Diesel(75:25)
	2:CPC-95	15:CPC-95+ 98(25:75)	24:CPC-98+ Diesel(25:75)
	3:CPC-98	16:CPC-95+ 98(50:50)	25:CPC-98+ Diesel(50:50)
	4:CPC-Diesel	17:CPC-95+ 98(75:25)	26:CPC-98+ Diesel(75:25)
	9:CPC-92+ 95(25:75)	18:CPC-92+ Diesel(25:75)	38:Formosa-92+ Diesel(75:25)
	10:CPC-92+ 95(50:50)	19:CPC-92+ Diesel(50:50)	40:Formosa-95+ Diesel(50:50)
	11:CPC-92+ 95(75:25)	20:CPC-92+ Diesel(75:25)	41:Formosa-95+ Diesel(75:25)
	12:CPC-92+ 98(25:75)	21:CPC-95+ Diesel(25:75)	43:Formosa-98+ Diesel(50:50)
	13:CPC-92+ 98(50:50)	22:CPC-95+ Diesel(50:50)	44:Formosa-98+ Diesel(75:25)
第二群集 (共 12 個)	5:Formosa-92	28:Formosa-92+ 95(50:50)	32:Formosa-92+ 98(75:25)
	6:Formosa-95	29:Formosa-92+ 95(75:25)	33:Formosa-95+ 98(25:75)
	7:Formosa-98	30:Formosa-92+ 98(25:75)	34:Formosa-95+ 98(50:50)
	27:Formosa-92+ 95(25:75)	31:Formosa-92+ 98(50:50)	35:Formosa-95+ 98(75:25)



表 5.23 汽、柴油樣本之群集分析結果(續)

樣品名稱 群集	各群集樣品名稱總表 (N=67)		
第三群集 (共 28 個)	8:Formosa-Diesel	50:SD163	60:ED151
	36:Formosa-92+ Diesel(25:75)	51:SD164	61:ED152
	37:Formosa-92+ Diesel(50:50)	52:SD165	62:ED153
	39:Formosa-95+ Diesel(25:75)	53:SD166	63:ED154
	42:Formosa-98+ Diesel(25:75)	54:SD167	64:ED155
	45:CPC+Formosa-D iesel(25:75)	55:SD168	65:ED156
	46:CPC+Formosa-D iesel(50:50)	56:SD169	66:ED157
	47:CPC+Formosa- Diesel(75:25)	57:SD170	67:ED158
	48:SD161	58:ED149	
	49:SD162	60:ED151	



5.2.3 油品螢光指標檢核結果

針對油品螢光特徵圖譜資料庫及盲樣油品之 67 個樣本，將資料庫進行轉置，利用主成分分析針對各樣本之相似度進行檢核，主成分分析結果將 67 個樣本以最大變異法直交旋轉後產出 3 個主成分因子，第一主成分(PC 1) 包含 58 個樣本，第二主成分(PC 2) 包含 7 個樣本，第三主成分(PC 1) 包含 2 個樣本，各樣本之因素負荷量如表 5.24 所示。

依表 5.24 呈現之各樣本之因素負荷量繪製於 PC1 vs PC2 圖，圖中 PC 1 因素負荷小於 0.8 及 PC 2 因素負荷大於 0.5 的樣本，皆屬於台塑無鉛汽油樣本，如圖 5.2 所示。依表 5.24 呈現之各樣本之因素負荷量繪製於 PC 2 vs PC 3 圖，圖中大致可區分中油無鉛汽油樣本、中油超級柴油樣本、台塑超級柴油樣本、超級柴油混合樣本等 4 個群集聚落，如圖 5.3 所示。因此，利用轉置矩陣主成分分析檢核螢光指標可順利將汽油類與柴油類樣本區分出來，並可進一步辨識台灣中油油品與台塑石化油品。

依據建立之螢光指標：「350 nm」、「450 nm/350 nm」、「350 nm/500 nm」，分別計算各油品樣本之螢光指標數值，統計各類油品樣本之螢光指標範圍，藉此用來輔佐判定油品之鑑別依據，如表 5.25 所示。無鉛汽油類樣本之「350 nm」指標介於 14.19~69.35，超級柴油類樣本之「350 nm」指標介於 73.49~114.05，依此「350 nm」螢光指標可應用於鑑別無鉛汽油類樣本與超級柴油類樣本。

中油無鉛汽油類樣本之「450 nm/350 nm」指標介於 0.05~0.23，台塑無鉛汽油類樣本之「450 nm/350 nm」指標介於 0.36~0.64，依此「450 nm/350 nm」螢光指標可應用於鑑別中油無鉛汽油類樣本與台塑無鉛汽油類樣本。

中油超級柴油類樣本之「350 nm/500 nm」指標介於 3.54~4.59，台塑超級柴油類樣本之「350 nm/500 nm」指標介於 4.62~5.99，依此「450 nm/350 nm」螢光指標可應用於鑑別中油超級柴油類樣本與台塑超級柴油類樣本。



表 5.24 油品樣本之因素負荷量表

	成份		
	1	2	3
Formosa-Diesel	.980	.168	.068
CPC-98	.972	.217	.032
CPC-92	.971	.233	.022
CPC-95	.968	.242	.027
CPC-92+98(25:75)	.962	.236	.096
CPC+Formosa-Diesel(25:75)	.962	.198	.181
CPC-Diesel	.962	.237	.078
CPC-92+95(25:75)	.960	.257	.081
CPC-92+95(50:50)	.960	.257	.088
CPC-92+98(50:50)	.959	.245	.106
CPC-92+95(75:25)	.958	.259	.094
Formosa-92+Diesel(25:75)	.958	.213	.186
CPC-95+98(25:75)	.957	.241	.123
CPC-92+98(75:25)	.956	.251	.122
Formosa-92+Diesel(50:50)	.955	.230	.187
CPC-95+98(50:50)	.955	.247	.133
Formosa-95+Diesel(25:75)	.954	.219	.200
CPC-95+98(75:25)	.952	.252	.142
CPC+Formosa-Diesel(50:50)	.951	.216	.215
Formosa-98+Diesel(25:75)	.950	.222	.215
SD165	.943	.227	.239
SD161	.943	.238	.231
CPC+Formosa-Diesel(75:25)	.942	.237	.234
SD166	.942	.228	.244
CPC-92+Diesel(25:75)	.936	.304	.154



表 5.24 油品樣本之因素負荷量表(續 1)

	成份		
	1	2	3
Formosa-95+Diesel(50:50)	.935	.263	.235
CPC-95+Diesel(25:75)	.933	.302	.173
SD162	.933	.259	.243
SD164	.932	.255	.250
SD163	.932	.259	.246
CPC-98+Diesel(25:75)	.931	.296	.203
Formosa-98+Diesel(50:50)	.927	.272	.256
CPC-92+Diesel(50:50)	.927	.332	.162
CPC-92+Diesel(75:25)	.925	.336	.171
ED155	.924	.245	.291
CPC-98+Diesel(50:50)	.924	.316	.214
CPC-98+Diesel(75:25)	.923	.311	.224
ED153	.922	.247	.296
ED156	.921	.248	.299
ED154	.921	.249	.299
ED149	.921	.263	.288
ED157	.920	.248	.302
ED158	.920	.246	.305
CPC-95+Diesel(50:50)	.920	.342	.179
ED150	.918	.265	.292
CPC-95+Diesel(75:25)	.918	.340	.204
ED151	.917	.265	.296
ED152	.916	.265	.301
SD167	.906	.306	.276
Formosa-92+Diesel(75:25)	.898	.352	.258



表 5.24 油品樣本之因素負荷量表(續 2)

	成份		
	1	2	3
SD169	.893	.332	.283
SD170	.889	.342	.278
SD168	.889	.345	.278
Formosa-95+Diesel(75:25)	.888	.366	.274
Formosa-98+Diesel(75:25)	.864	.398	.302
Formosa-95	.761	.639	.061
Formosa-92+95(25:75)	.631	.616	.468
Formosa-95+98(50:50)	.577	.575	.575
Formosa-92+98(75:25)	.093	.988	.111
Formosa-92	-.151	.944	-.262
Formosa-92+98(50:50)	.257	.941	.218
Formosa-92+98(25:75)	.260	.937	.227
Formosa-92+95(75:25)	.336	.907	.251
Formosa-98	.467	.879	-.038
Formosa-92+95(50:50)	.634	.750	.169
Formosa-95+98(25:75)	.469	.624	.618
Formosa-95+98(75:25)	.532	.564	.623

擷取方法：主體元件分析。

旋轉方法：具有 Kaiser 正規化的最大變異法。

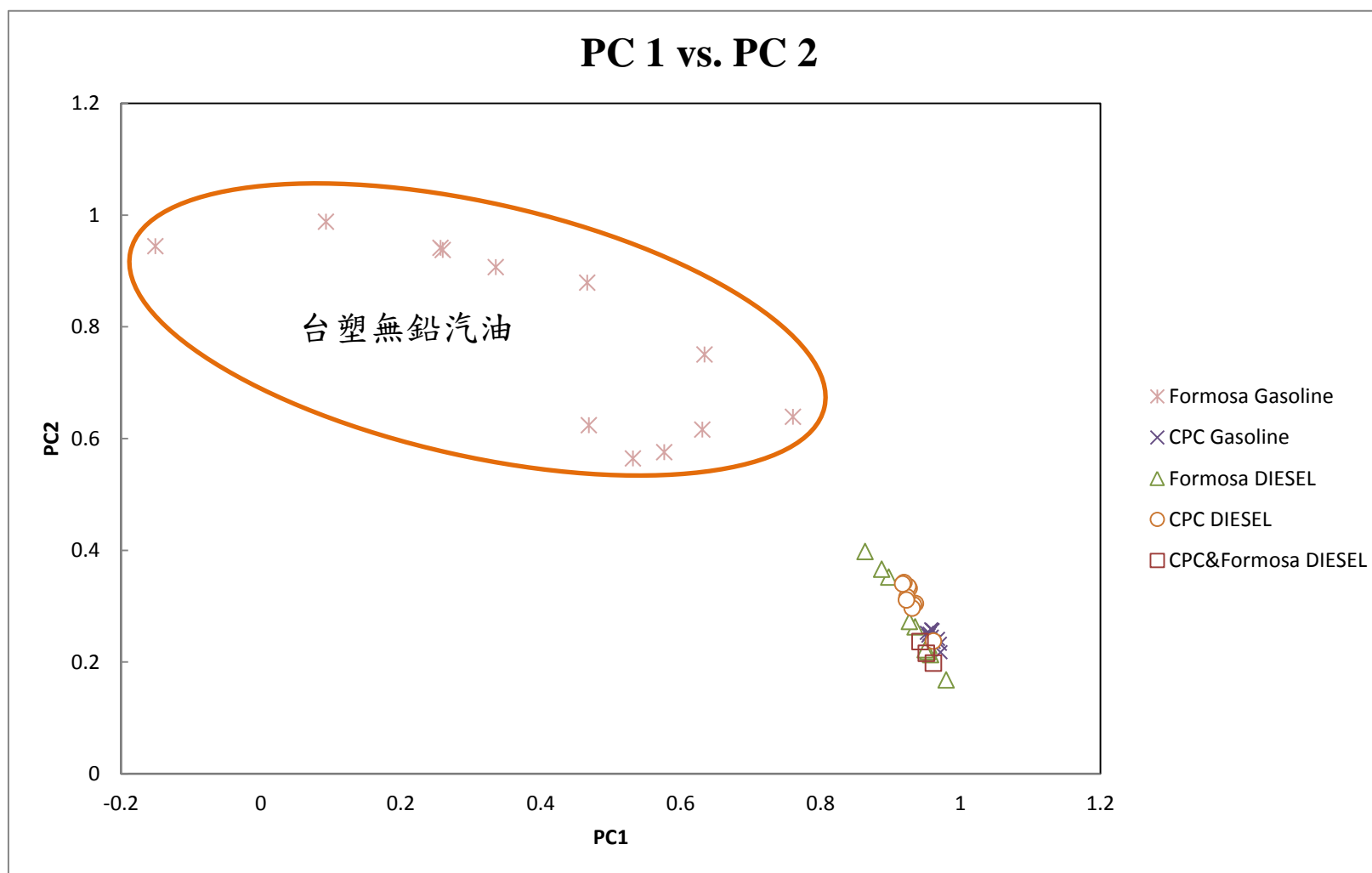


圖 5.2 主成分分析檢定 PC1-PC2 圖

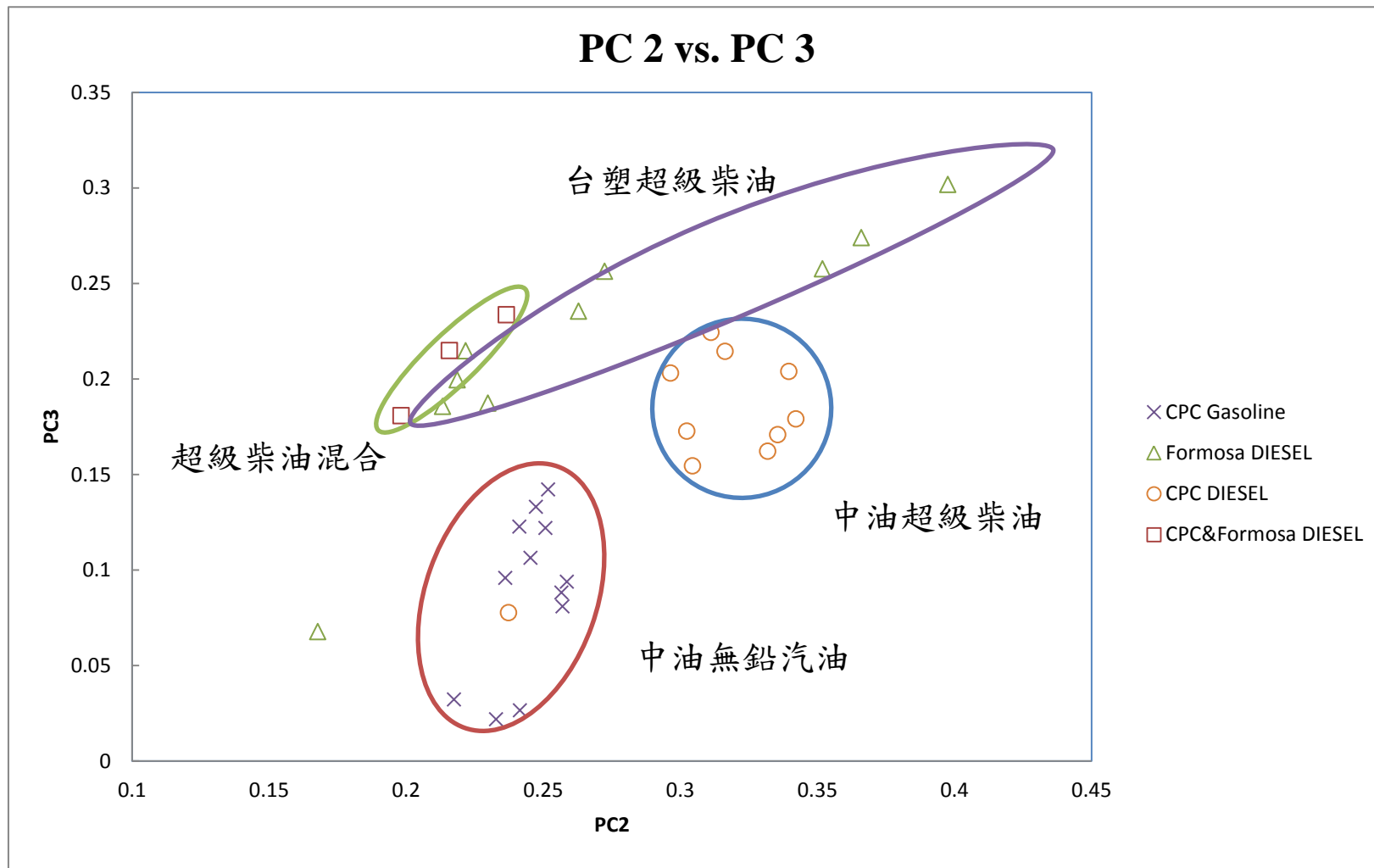


圖 5.3 主成分分析檢定 PC2-PC3 圖



表 5.25 各類油品樣本之螢光指標範圍

螢光指標(FRI)	油 品 類 別	螢光指標參考值
350 nm	超級柴油	73.49~114.05
	無鉛汽油	14.19~69.35
450 nm/350 nm	中油無鉛汽油	0.05~0.23
	台塑無鉛汽油	0.36~0.64
	中油超級柴油	0.17~0.28
	台塑超級柴油	0.39~0.59
350 nm/500 nm	中油無鉛汽油	4.13~7.48
	台塑無鉛汽油	7.93~78.83
	中油超級柴油	3.54~4.59
	台塑超級柴油	4.62~5.99

註:油品類別包含純相油品及該類比例大於 50% 之混合相油品

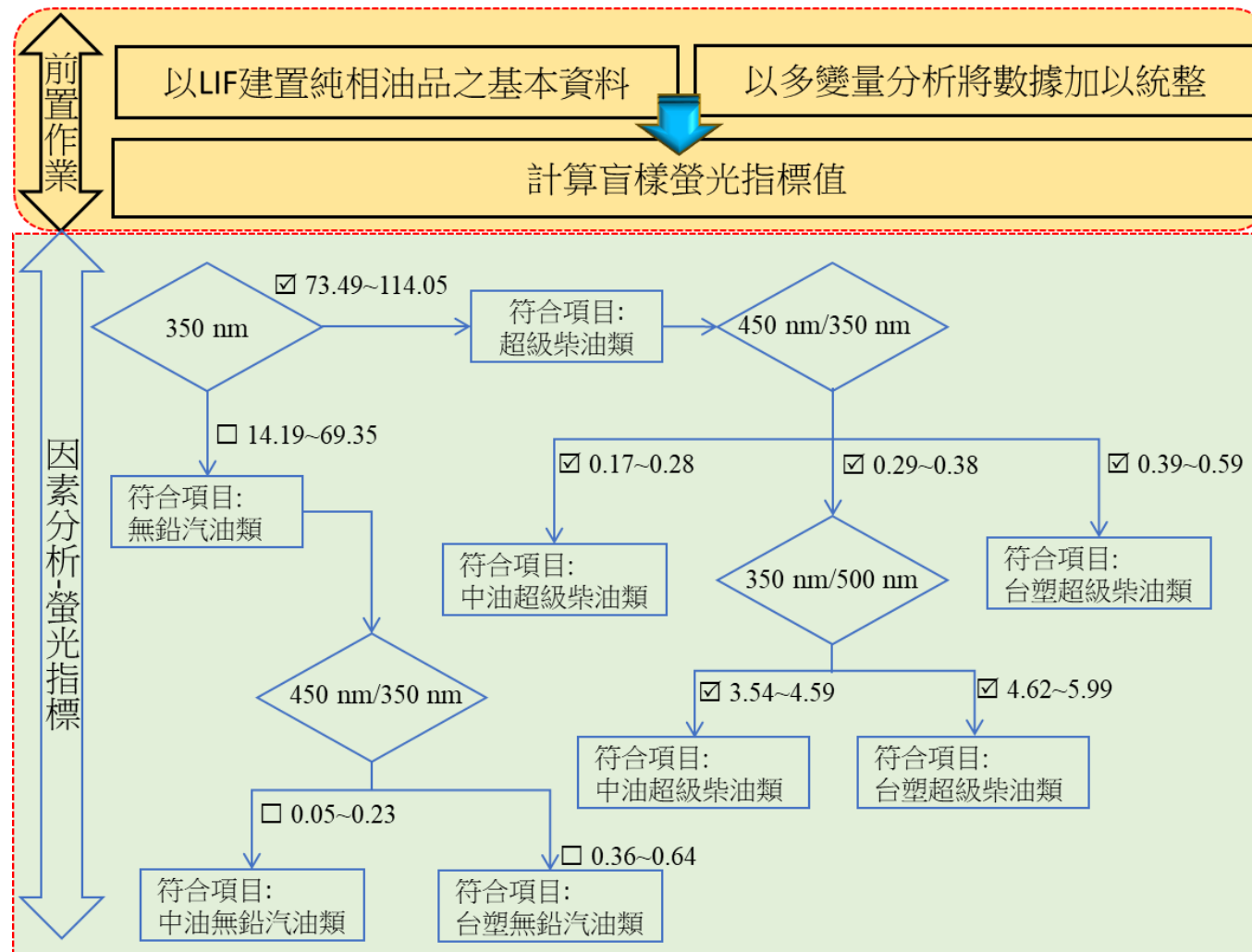


圖 5.4 油品盲樣鑑識流程圖



5.2.4 盲樣鑑識

參考表 5.25 彙整之各類油品樣本螢光指標範圍，建立油品鑑識作業流程如圖 5.4 所示。利用「350 nm」螢光指標進行第一道辨識，指標數值小於 70 之樣本歸屬於無鉛汽油類，指標數值大於 70 之樣本歸屬於超級柴油類。針對無鉛汽油類樣本，以「450 nm/350 nm」螢光指標進行第二道辨識，指標數值小於 0.3 之樣本歸屬於中油無鉛汽油類，指標數值大於 0.3 之樣本歸屬於台塑無鉛汽油類。針對超級柴油類樣本，以「450 nm/350 nm」螢光指標進行第二道辨識，指標數值小於 0.28 之樣本歸屬於中油超級柴油類。其餘樣本以「450 nm/350 nm」螢光指標進行第三道辨識，指標數值小於 4.6 之樣本歸屬於中油超級柴油類，指標數值大於 4.6 之樣本歸屬於台塑超級柴油類。

本研究以台灣中油公司探採研究所取得之 20 組油品樣本，依圖 5.4 之鑑識流程進行盲樣測試，第一道「350 nm」螢光指標之辨識結果為 20 組樣本皆歸屬於超級柴油類。第二道「450 nm/350 nm」螢光指標之辨識結果篩檢出 7 個中油超級柴油類樣本。第三道「450 nm/350 nm」螢光指標之辨識結果篩檢出 2 個中油超級柴油類樣本及 11 個台塑超級柴油類樣本。油品鑑識結果有 19 個樣本正確及 1 個樣本錯誤，油品鑑識流程正確度達 95%。



第五章 結果與討論

表 5.26 20 組盲樣油品樣本鑑識結果

編號	螢光指標 樣品名稱	350 nm	450 nm/350 nm	350 nm/500 nm	歸類	符合
1	SD161	99.00	0.33	4.90	台塑 柴油	×
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴		
2	SD162	103.15	0.27	6.33	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
3	SD163	104.02	0.27	6.26	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
4	SD164	102.24	0.28	5.86	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
5	SD165	96.61	0.38	4.03	中油 柴油	○
		超級柴油類	無法歸類	中油柴		
6	SD166	95.96	0.38	4.04	中油 柴油	○
		超級柴油類	無法歸類	中油柴		
7	SD167	105.42	0.20	9.68	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
8	SD168	107.84	0.17	13.14	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
9	SD169	108.21	0.18	11.92	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
10	SD170	114.05	0.17	13.50	中油 柴油	○
		超級柴油類	中油柴	-		
11	ED149	93.02	0.29	5.81	台塑 柴油	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴		
12	ED150	93.30	0.29	5.99	台塑 柴油	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴		

註：○：屬於該類、×：不屬於該類



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.26 20 組盲樣油品樣本鑑識結果(續)

編號	螢光指標 樣品名稱	350 nm	450 nm/350 nm	350 nm/500 nm	歸類	符合
13	ED151	93.43	0.29	5.88	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
14	ED152	92.18	0.29	5.79	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
15	ED153	88.80	0.34	4.62	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
16	ED154	89.24	0.34	4.75	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
17	ED155	94.52	0.34	4.76	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
18	ED156	93.16	0.34	4.80	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
19	ED157	93.14	0.34	4.77	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	
20	ED158	93.28	0.34	4.62	台塑	○
		超級柴油類	無法歸類	台塑柴	柴油	

註：○:屬於該類、×:不屬於該類



5.3 各類油污土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

本研究選取台灣中油公司與台塑石化公司 95 無鉛汽油及柴油，分別摻入 2 mm 砂土、2 mm 坩土與 0.053 mm 坩土，配製純相油污土壤，進行純相油污土壤樣本 LIF 檢測，建立台灣中油公司與台塑石化公司加油站油污土壤螢光特徵圖譜。混合相油污土壤配製濃度則以 24,000mg/kg 為主，選擇 95 無鉛汽油與超級柴油摻配，以模擬加油站油品洩漏情況，依實務情況規劃中油汽/柴油、台塑汽/柴油、中油柴油/台塑柴油等混合油污土壤的樣態，以 2 種油品以 3:1、1:1、1:3 比例摻配油污土壤，進行混合油污土壤樣本 LIF 檢測，擴充國內油污土壤螢光特徵圖譜資料庫。

5.3.1 純相油污土壤螢光特徵圖譜

配製污土濃度包括 1000 mg/kg、2000 mg/kg、4000mg/kg、8000mg/kg、12000mg/kg、24000mg/kg、30000 或 48000 mg/kg，油污土壤樣品經由雷射誘發螢光以頻率為 1 次/1 秒，偵測 10 秒取得之數據經整理如後。

1. 中油無鉛汽油污土

中油無鉛汽油之 4 個 LIF 特徵波段以 350 nm 及 400 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，整體螢光強度為 106 %RE。配製中油無鉛汽油 24,000 mg/kg 油污土壤之測試結果顯示，油污土壤之 LIF 整體螢光強度遽降至 0.9~1.7 %RE，砂土之 LIF 螢光強度略大於坩土，如表 5.27 所示。比較 4 個 LIF 特徵波段，油污砂土以 350 nm 及 400 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，保留原有中油無鉛汽油之 LIF 螢光特徵；油污坩土之 350 nm 放射螢光波峰有明顯衰減，而 450 nm 及 500 nm 放射螢光波峰卻反向增長，因此與原有中油無鉛汽油之 LIF 螢光特徵有明顯迥異。LIF 螢光特徵的改變與坩土之吸附特性有關，油品中多環結構成分易被坩土吸附，環數愈多吸附性愈強，因而增加 450 nm 及 500 nm 波段之螢光強度；汽油中低環數分子易於揮發散失，因而大幅降低 350 nm 波段之螢光強度。

中油無鉛汽油配製之污染土壤樣品經雷射誘發螢光系統檢測後螢光感應強度(%RE)變化呈現如圖 5.5 所示，0.053 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=2E-05x+0.6074$ (迴歸係數 $R^2=0.942$)，2 mm 坩土樣品之線性方程式為



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

$y=1E-05x+0.6562$ (迴歸係數 $R^2=0.980$)，2 mm 砂土樣品之線性方程式為 $y=1E-04x-0.6049$ (迴歸係數 $R^2=0.978$)。砂土樣品之線性斜率明顯大於坩土樣品，顯示砂土樣品之 LIF 螢光強度較強；0.053 mm 坩土樣品之線性斜率與 2 mm 坩土樣品相近，顯示 LIF 螢光強度強弱受樣品質地之影響，受同質地樣品顆粒粒徑之影響輕微。中油無鉛汽油坩土樣品之配製濃度自 1,000 mg/kg 至 36,000 mg/kg，大致呈現良好的線性反應；中油無鉛汽油砂土之配製濃度自 8,000 mg/kg 至 48,000 mg/kg 的範圍略呈線性反應。

2. 台塑無鉛汽油污土

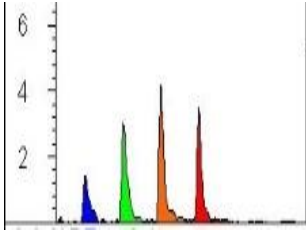
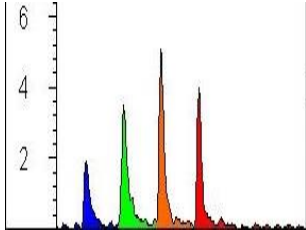
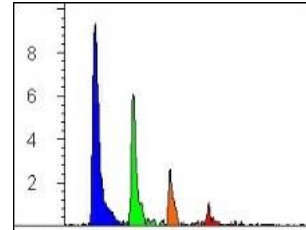
台塑無鉛汽油之 4 個 LIF 特定波段以 350nm 放射螢光波長之波峰面積最大，400 nm 次之，整體螢光強度為 31 %RE。配製台塑無鉛汽油 24,000 mg/kg 油污土壤之測試結果顯示，油污土壤之 LIF 整體螢光強度遽降至 0.6~1.8 %RE，砂土之 LIF 螢光強度略大於坩土，如表 5.28 所示。比較 4 個 LIF 特徵波段，油污砂土以 350 nm 及 400 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，保留原有台塑無鉛汽油之 LIF 螢光特徵；油污坩土之 350 nm 放射螢光波峰有明顯衰減，而 450 nm 及 500 nm 放射螢光波峰卻反向增長。台塑無鉛汽油污土與中油無鉛汽油污土類似，亦受坩土之吸附特性影響產生 LIF 螢光特徵的改變。

台塑無鉛汽油配製之污染土壤樣品經雷射誘發螢光系統檢測後螢光感應強度(%RE)變化呈現如圖 5.6 所示，0.053 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=5E-06x+0.5$ (迴歸係數 $R^2=0.6$)，2 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=2E-05x+0.658$ (迴歸係數 $R^2=0.835$)，2 mm 砂土樣品之線性方程式為 $y=5E-05x+0.041$ (迴歸係數 $R^2=0.915$)。砂土樣品之線性斜率明顯大於坩土樣品，顯示砂土樣品之 LIF 螢光強度較強；2 mm 坩土樣品之線性斜率略大於 0.053 mm 坩土樣品，而 0.053 mm 坩土樣品 LIF 測值未隨污土配質濃度有明顯變化。台塑無鉛汽油坩土樣品之配製濃度自 1,000 mg/kg 至 36,000 mg/kg，0.053 mm 坩土樣品的線性反應不佳，2 mm 坩土樣品略呈線性反應；台塑無鉛汽油砂土之配製濃度自 8,000 mg/kg 至 48,000 mg/kg 的範圍略呈線性反應。LIF 螢光強度強弱受樣品質地之影響，砂土樣品較坩土樣品具有較強之 LIF 螢光測值，尤其在 > 12,000 mg/kg 之高濃度樣品，中油無鉛汽油與台塑無鉛汽油皆具有相同的趨勢。



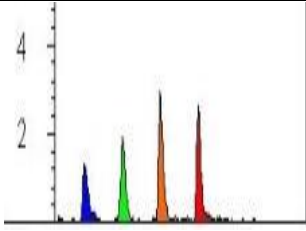
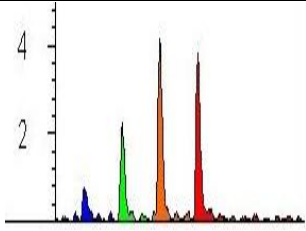
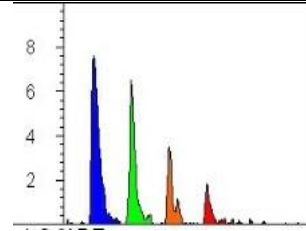
第五章 結果與討論

表 5.27 中油無鉛汽油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

中油 95 無鉛汽油污染土壤(24,000 mg/kg)					
土壤介質	0.053 mm 粉土		2 mm 粉土		2 mm 砂土
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
0.053 mm 粉土	0.12	0.25	0.32	0.24	0.90
2 mm 粉土	0.20	0.35	0.42	0.36	1.34
2 mm 砂土	0.65	0.35	0.17	0.10	1.70
中油 95 無鉛汽油	37.60	38.91	21.26	8.29	106.07

註:單位為相對百分強度(%RE)

表 5.28 台塑無鉛汽油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑 95 無鉛汽油污染土壤(24,000 mg/kg)					
土壤介質	0.053 mm 粉土		2 mm 粉土		2 mm 砂土
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
0.053 mm 粉土	0.11	0.13	0.19	0.19	0.60
2 mm 粉土	0.09	0.16	0.29	0.32	0.86
2 mm 砂土	0.72	0.39	0.30	0.16	1.80
台塑 95 無鉛汽油	15.63	8.61	4.82	1.97	31.02

註:單位為相對百分強度(%RE)



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

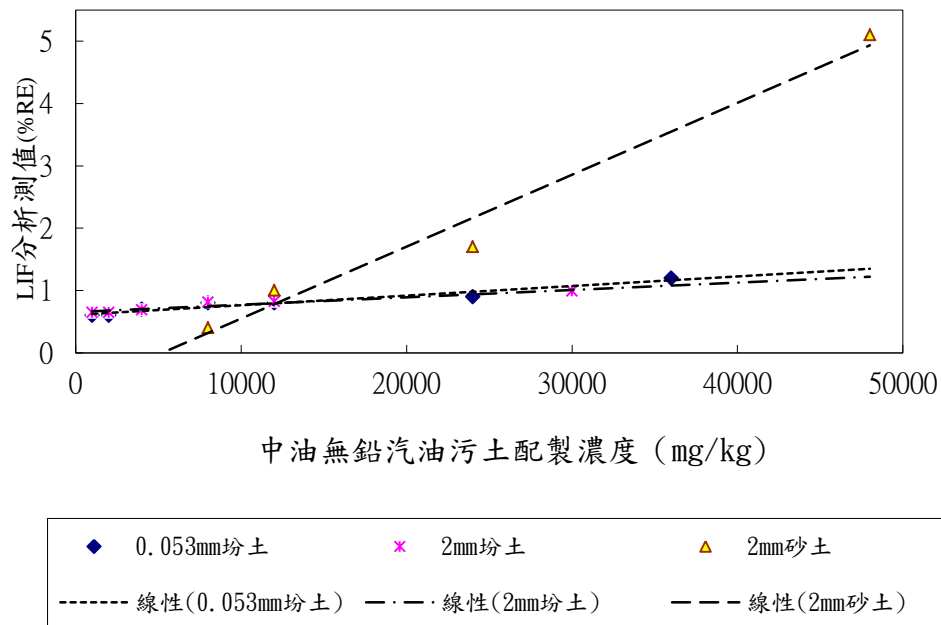


圖 5.5 中油無鉛汽油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖

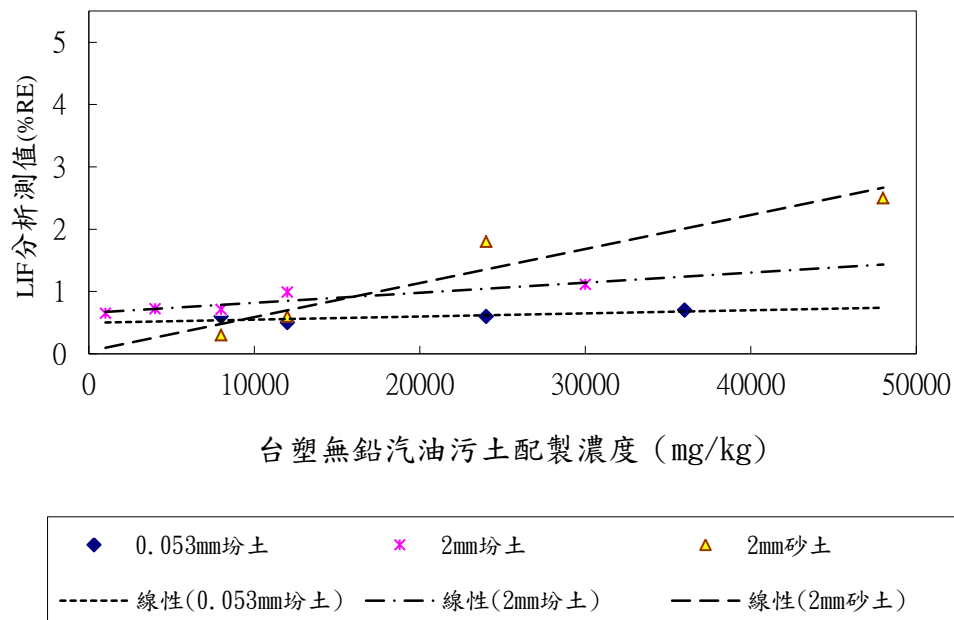


圖 5.6 台塑無鉛汽油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖



3. 中油超級柴油汚土

中油超級柴油之 4 個 LIF 特徵波段之波峰面積大小依序為 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm，整體螢光強度為 206 %RE。配製中油超級柴油 24,000 mg/kg 油污土壤之測試結果顯示，油污土壤之 LIF 整體螢光強度遽降至 1.7~5.7 %RE，砂土之 LIF 螢光強度略大於坩土，如表 5.29 所示。比較 4 個 LIF 特徵波段，油污土壤之波峰面積大小排序皆為 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm，油污砂土與原有中油超級柴油之 LIF 螢光特徵相近；油污坩土之 350 nm 放射螢光波峰有較大的衰減，而 450 nm 及 500 nm 放射螢光波峰因土壤吸附作用略有增長，因此與原有中油超級柴油之 LIF 螢光特徵略有差異。

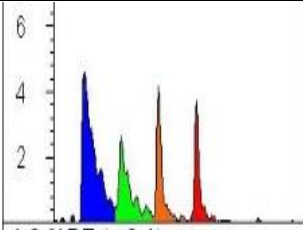
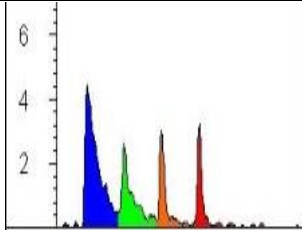
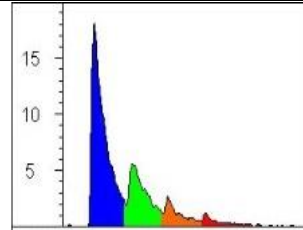
中油超級柴油配製之污染土壤樣品經雷射誘發螢光系統檢測後螢光感應強度(%RE)變化呈現如圖 5.7 所示，0.053 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=6E-05x+0.433$ (迴歸係數 $R^2=0.990$)，2 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=5E-05x+0.448$ (迴歸係數 $R^2=0.975$)，2 mm 砂土樣品之線性方程式為 $y=2.4E-04x+0.038$ (迴歸係數 $R^2=0.990$)。砂土樣品之線性斜率明顯大於坩土樣品，顯示砂土樣品之 LIF 螢光強度較強；0.053 mm 坩土樣品之線性斜率與 2 mm 坩土樣品幾乎相同，顯示 LIF 螢光強度強弱受樣品質地之影響，受同質地樣品顆粒粒徑之影響輕微。中油超級柴油坩土樣品之配製濃度自 1,000 mg/kg 至 30,000 mg/kg，呈現極佳的線性反應；中油超級柴油砂土樣品之配製濃度自 1,000 mg/kg 至 30,000 mg/kg，亦呈現極佳的線性反應，低濃度樣品的線性斜率與高濃度樣品存在些微差異。

4. 台塑超級柴油汚土

台塑超級柴油之 4 個 LIF 特徵波段之波峰面積大小依序為 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm，整體螢光強度為 205 %RE。配製台塑超級柴油 24,000 mg/kg 油污土壤之測試結果顯示，油污土壤之 LIF 整體螢光強度遽降至 3.7~8.6 %RE，砂土之 LIF 螢光強度略大於坩土，如表 5.30 所示。比較 4 個 LIF 特徵波段，油污土壤之波峰面積大小排序皆為 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm，油污砂土與原有台塑超級柴油之 LIF 螢光特徵相近；油污坩土之 450 nm 及 500 nm 放射螢光波峰因土壤吸附作用略有增長，因此與原有台塑超級柴油之 LIF 螢光特徵略有差異。

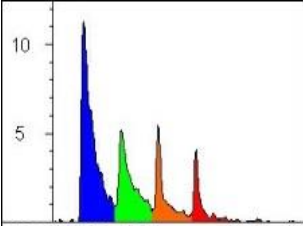
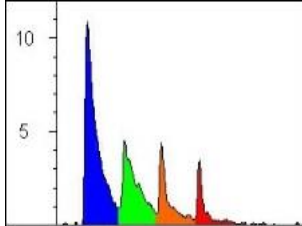
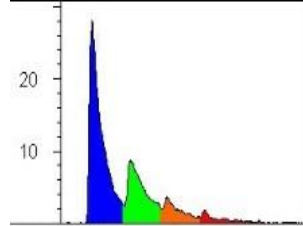


表 5.29 中油超級柴油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

中油超級柴油污染土壤(24,000 mg/kg)					
土壤介質	0.053 mm 粉土		2 mm 粉土		2 mm 砂土
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
0.053 mm 粉土	0.81	0.40	0.32	0.25	1.80
2 mm 粉土	0.82	0.39	0.28	0.22	1.70
2 mm 砂土	3.45	1.43	0.55	0.30	5.70
中油超級柴油	82.20	59.88	37.25	27.16	206.49

註:單位為相對百分強度(%RE)

表 5.30 台塑超級柴油污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑超級柴油污染土壤(24,000 mg/kg)					
土壤介質	0.053 mm 粉土		2 mm 粉土		2 mm 砂土
特徵圖譜					
項目 \ 螢光波長	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	Total RE
0.053 mm 粉土	1.82	0.99	0.60	0.38	3.80
2 mm 粉土	1.81	0.95	0.56	0.35	3.70
2 mm 砂土	5.03	2.28	0.87	0.47	8.60
台塑超級柴油	78.26	65.41	35.68	25.33	204.68

註:單位為相對百分強度(%RE)



第五章 結果與討論

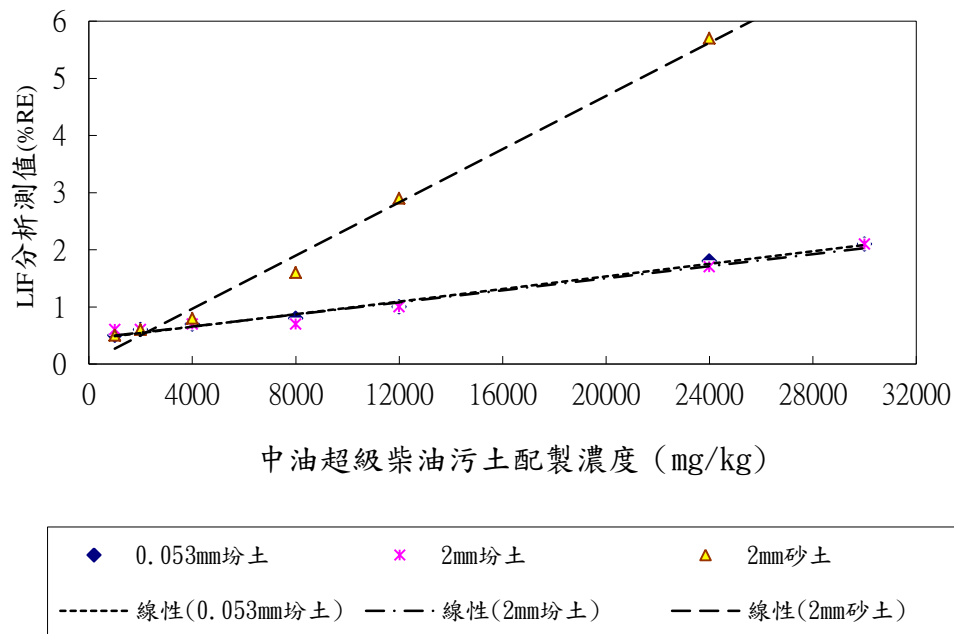


圖 5.7 中油超級柴油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖

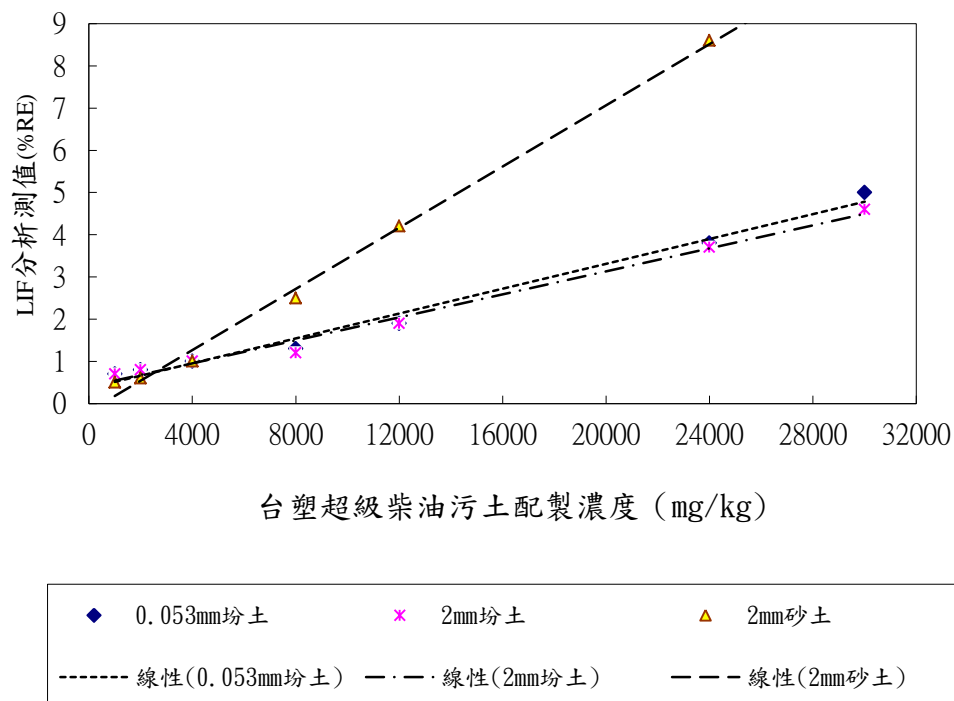


圖 5.8 台塑超級柴油污染土壤配製濃度與 LIF 分析測值之線性關係圖



台塑超級柴油配製之污染土壤樣品經雷射誘發螢光系統檢測後螢光感應強度(RE%)變化呈現如圖 5.8 所示，0.053 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=1.5E-04x+0.433$ (迴歸係數 $R^2=0.986$)，2 mm 坩土樣品之線性方程式為 $y=1.4E-04x+0.408$ (迴歸係數 $R^2=0.988$)，2 mm 砂土樣品之線性方程式為 $y=3.7E-04x-0.179$ (迴歸係數 $R^2=0.995$)。砂土樣品之線性斜率明顯大於坩土樣品，顯示砂土樣品之 LIF 螢光強度較強；0.053 mm 坩土樣品之線性斜率與 2 mm 坩土樣品極微相近，顯示 LIF 螢光強度強弱受樣品質地之影響，受同質地樣品顆粒粒徑之影響輕微。台塑超級柴油坩土樣品之配製濃度自 1,000 mg/kg 至 30,000 mg/kg，呈現極佳的線性反應；中油超級柴油砂土樣品之配製濃度自 1,000 mg/kg 至 24,000 mg/kg，大致呈現良好的線性反應，低濃度樣品的線性斜率與高濃度樣品存在些微差異。

5.3.2 混合油品污染土壤螢光特徵圖譜

混合樣態包括中油 95 無鉛汽油+中油超級柴油、台塑 95 無鉛汽油+台塑超級柴油、中油超級柴油+台塑超級柴油，以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，配製混合油品污染土壤。配製污土濃度為 24,000mg/kg，油污土壤樣品經由雷射誘發螢光以頻率為 1 次/1 秒，偵測 10 秒取得之數據經整理如後。

1. 中油 95 無鉛汽油+中油超級柴油混合污土

中油 95 無鉛汽油污土之 LIF 螢光特徵圖譜受土壤質地之影響，汽油坩土以 400 nm、450 nm 及 500 nm 為主要之螢光特徵波段，不同於汽油砂土以 350 nm 及 400 nm 為主要之螢光特徵波段。中油超級柴油污土之 LIF 螢光特徵圖譜亦呈現坩土與砂土有別，柴油坩土之螢光特徵為 4 個 LIF 特徵波段皆具有相當的螢光貢獻，以 350 nm 放射螢光波峰稍大；柴油砂土則以 350 nm 為主要之螢光特徵波段，400 nm 次之。

中油無鉛汽油與中油超級柴油混合污土之 LIF 螢光特徵圖譜，依 0.053 mm 坩土、2 mm 坩土、2 mm 砂土類別及油品混合比例彙整於表 5.31。由於汽油污土之螢光強度低於柴油污土，隨著汽柴油混合污土之柴油比例增加，雖增強混合污土之整體放射螢光強度，但並未與放射螢光訊號測值呈正比增大。對照實驗結果，0.053 mm 與 2 mm 坩土之最大螢光強度發生於汽柴比



50:50，而 2mm 砂土之最大螢光強度發生於汽柴比為 25:75。汽柴油混合污土之 LIF 螢光特徵為以 350 nm 放射螢光波峰為主，顯現部分柴油污土之螢光特徵。汽油污土之螢光特徵受到壓抑的原因，可能為汽油易於揮發散失，或與汽油污土之螢光強度較弱有關。對於不同土壤質地汽柴油污土之 LIF 測值有所差異，質地顆粒較細小之汽柴油污染坩土中整體螢光強度明顯低於汽柴油污染砂土，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低。不同土壤質地汽柴油污土顯現之 4 個 LIF 特徵波段亦有不同，汽柴油污染砂土中 450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光衰減至幾乎消失。

2. 台塑 95 無鉛汽油+台塑超級柴油混合污土

台塑 95 無鉛汽油污土之 LIF 螢光特徵圖譜受土壤質地之影響，汽油坩土以 400 nm、450 nm 及 500 nm 為主要之螢光特徵波段，不同於汽油砂土以 350 nm 及 400 nm 為主要之螢光特徵波段。台塑超級柴油污土之 LIF 螢光特徵圖譜亦呈現坩土與砂土有別，柴油坩土之螢光特徵為 4 個 LIF 特徵波段皆具有相當的螢光貢獻，以 350 nm 放射螢光波峰稍大；柴油砂土則以 350 nm 為主要之螢光特徵波段，400 nm 次之。

台塑無鉛汽油與台塑超級柴油混合污土之 LIF 螢光特徵圖譜，依 0.053 mm 坩土、2 mm 坩土、2 mm 砂土類別及油品混合比例彙整於表 5.32。由於汽油污土之螢光強度低於柴油污土，隨著汽柴油混合污土之柴油比例增加，雖增強混合污土之整體放射螢光強度，但並未與放射螢光訊號測值呈正比增大。對照實驗結果，0.053 mm 坩土之最大螢光強度發生於汽柴比 25:75，2 mm 坩土之最大螢光強度發生於汽柴比 50:50，而 2mm 砂土之最大螢光強度發生於汽柴比為 75:25。汽柴油混合污土之 LIF 螢光特徵為以 350 nm 放射螢光波峰為主，顯現部分柴油污土之螢光特徵。汽油污土之螢光特徵受到壓抑的原因，可能為汽油易於揮發散失，或與汽油污土之螢光強度較弱有關。對於不同土壤質地汽柴油污土之 LIF 測值有所差異，質地顆粒較細小之汽柴油污染坩土中整體螢光強度明顯低於汽柴油污染砂土，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低。不同土壤質地汽柴油污土顯現之 4 個 LIF 特徵波段亦有不同，汽柴油污染砂土中 450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光衰減至幾乎消失。



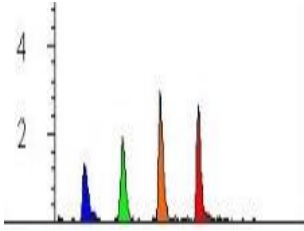
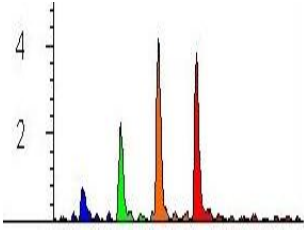
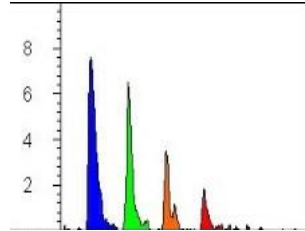
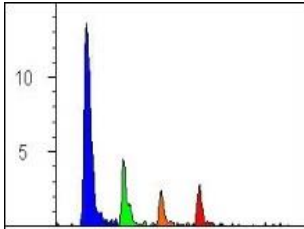
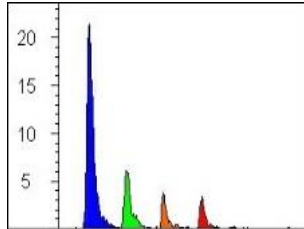
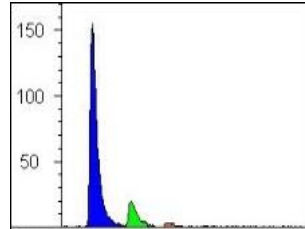
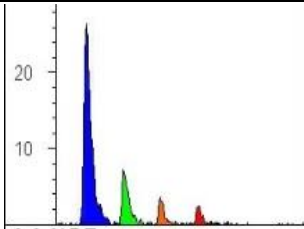
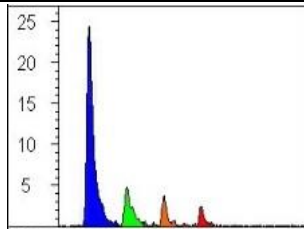
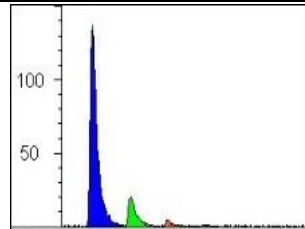
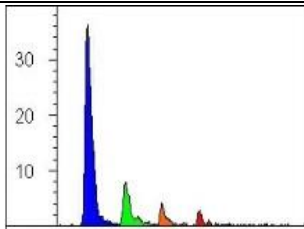
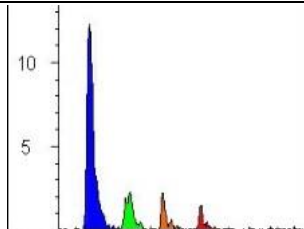
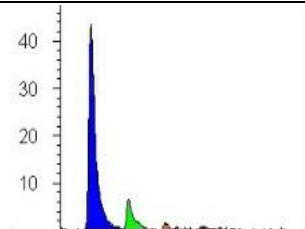
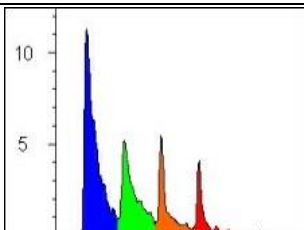
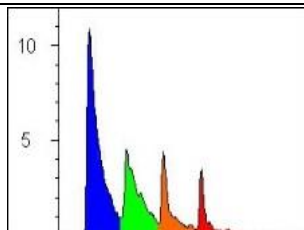
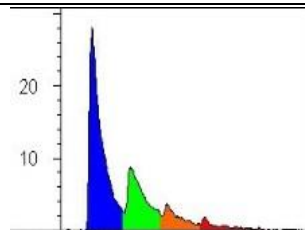
表 5.31 中油汽油/柴油混合油品污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

中油汽油/柴油混合油品污染土壤(24,000 mg/kg)			
混合比例	0.053 mm 坩土	2 mm 坩土	2 mm 砂土
中油無鉛汽油 100 : 0 中油超級柴油			
LIF 螢光強度	0.90	1.34	1.70
中油無鉛汽油 75 : 25 中油超級柴油			
LIF 螢光強度	3.40	2.40	4.60
中油無鉛汽油 50 : 50 中油超級柴油			
LIF 螢光強度	4.00	5.60	9.00
中油無鉛汽油 25 : 75 中油超級柴油			
LIF 螢光強度	1.70	3.40	14.70
中油無鉛汽油 0 : 100 中油超級柴油			
LIF 螢光強度	1.80	1.70	5.70

註:單位為相對百分強度(%RE)



表 5.32 台塑汽油/柴油混合油品污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

台塑汽油/柴油混合油品污染土壤(24,000 mg/kg)			
混合比例	0.053 mm 坩土	2 mm 坩土	2 mm 砂土
台塑無鉛汽油 100 : 0 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	0.60	0.86	1.80
台塑無鉛汽油 75 : 25 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	2.20	3.30	19.10
台塑無鉛汽油 50 : 50 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	3.90	3.60	16.60
台塑無鉛汽油 25 : 75 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	5.20	1.90	5.20
台塑無鉛汽油 0 : 100 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	3.80	3.70	8.60

註:單位為相對百分強度(%RE)



表 5.33 中油柴油/台塑柴油混合油品污染土壤之雷射激發螢光特徵圖譜

中油柴油/台塑柴油混合油品污染土壤(24,000 mg/kg)			
混合比例	0.053 mm 坩土	2 mm 坩土	2 mm 砂土
中油超級柴油 100 : 0 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	1.80	1.70	5.70
中油超級柴油 75 : 25 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	2.30	3.40	9.40
中油超級柴油 50 : 50 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	3.60	4.10	9.60
中油超級柴油 25 : 75 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	3.90	4.10	10.90
中油超級柴油 0 : 100 台塑超級柴油			
LIF 螢光強度	3.80	3.70	8.60

註:單位為相對百分強度(%RE)



3. 中油超級柴油+台塑超級柴油混合污土

中油超級柴油污土之 LIF 螢光特徵圖譜亦呈現坩土與砂土有別，中油柴油坩土之螢光特徵為 4 個 LIF 特徵波段皆具有相當的螢光貢獻，以 350 nm 放射螢光波峰稍大；中油柴油砂土則以 350 nm 為主要之螢光特徵波段，400 nm 次之。台塑超級柴油污土與中油超級柴油污土呈現類似之 LIF 螢光特徵，台塑柴油污土之 350 nm 放射螢光特徵特別明顯，其 LIF 螢光特徵圖譜亦呈現坩土與砂土有別，而台塑超級柴油污土之 LIF 整體螢光強度明顯大於中油超級柴油污土。

中油超級柴油與台塑超級柴油混合污土之 LIF 螢光特徵圖譜，依 0.053 mm 坩土、2 mm 坩土、2 mm 砂土類別及油品混合比例彙整於表 5.33。由於中油超級柴油污土之螢光強度低於台塑超級柴油污土，隨著柴油混合污土之台塑超級柴油比例增加，大致上依序增強柴油混合污土之整體放射螢光強度。中油超級柴油污土與台塑超級柴油污土呈現類似之 LIF 螢光特徵，因此柴油混合污土之 LIF 螢光特徵以 350 nm 放射螢光波峰為主，顯現原有柴油污土之螢光特徵。質地顆粒較細小之柴油污染坩土中整體螢光強度明顯低於柴油污染砂土，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低。不同土壤質地柴油污土顯現之 4 個 LIF 特徵波段亦有不同，混合污土仍維持原有柴油污土之螢光特徵，混合柴油污染坩土中 400 nm、450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光強度相近，但略小於 350 nm 之螢光強度；混合柴油污染砂土中 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光強度依序遞減。

5.3.3 油品污染土壤螢光指標檢核

依據汽柴油品 LIF 螢光特徵圖譜資料庫，建立之螢光指標有「350 nm」、「450 nm/350 nm」、「350 nm/500 nm」，分別計算各油污土壤樣本之螢光指標數值，統計各類油污土壤樣本之螢光指標範圍，用以檢核油品螢光指標是否適用於輔佐判定油污土壤樣品之鑑別依據。「350 nm」螢光指標依 0.053 mm 坩土、2 mm 坩土、2 mm 砂土之土壤質地類別，比較中油汽油污土、台塑汽油污土、中油柴油污土及台塑柴油污土之檢核結果，如圖 5.9 所示。汽油污土之 350 nm 平均螢光強度遠低於柴油污土，污染坩土之 350 nm 平均



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

螢光強度遠低於污染砂土，因此污染土壤之鑑別宜依污染粉土及污染砂土分類建立基準。350 nm 螢光強度指標之強弱受油污土壤濃度影響，本研究配製汽油污土濃度 1,000 ~48,000 mg/kg，中油汽油污染粉土之 350 nm 螢光強度介於 0.036~0.174 %RE，台塑汽油污染粉土之 350 nm 螢光強度介於 0.054~0.156 %RE；中油汽油污染砂土之 350 nm 螢光強度介於 0.146~2.12 %RE，台塑汽油污染砂土之 350 nm 螢光強度介於 0.082~0.86 %RE。本研究配製柴油污土濃度 1,000 ~48,000 mg/kg，中油柴油污染粉土之 350 nm 螢光強度介於 0.023~1.059 %RE，台塑柴油污染粉土之 350 nm 螢光強度介於 0.089~2.53 %RE；中油柴油污染砂土之 350 nm 螢光強度介於 0.064~10.86 %RE，台塑柴油污染砂土之 350 nm 螢光強度介於 0.085~13.25 %RE。圖 5.9 顯示汽油污土之 350 nm 平均螢光強度遠低於柴油污土，但高濃度汽油污土之 350 nm 螢光強度可能大於低濃度柴油污土，針對油污土壤以「350 nm」螢光指標鑑別汽油污土樣本與柴油污土樣本並不適用。

「450 nm/350 nm」螢光指標依 0.053 mm 粉土、2 mm 粉土、2 mm 砂土之土壤質地類別，比較中油汽油污土、台塑汽油污土、中油柴油污土及台塑柴油污土之之檢核結果，如圖 5.10 所示。汽油污土之 450 nm/350 nm 比值略高於柴油污土，污染粉土之 450 nm/350 nm 比值遠高於污染砂土。450 nm/350 nm 比值大小亦受油污土壤濃度影響，中油汽油污染粉土介於 1.56~6.58、台塑汽油污染粉土介於 1.17~4.78、中油汽油污染砂土介於 0.26~0.44、台塑汽油污染砂土介於 0.21~0.79、中油柴油污染粉土介於 0.33~9.17、台塑柴油污染粉土介於 0.28~2.81、中油柴油污染砂土介於 0.15~2.52、台塑柴油污染砂土介於 0.17~1.48。圖 5.10 顯示中油柴油污土之 450 nm/350 nm 平均比值高於台塑柴油污土，但中油柴油污土之 450 nm/350 nm 比值範圍與台塑柴油污土範圍彼此重疊，針對油污土壤以「450 nm/350 nm」螢光指標鑑別中油柴油污土樣本與台塑柴油污土樣本並不適用。

「350 nm/500 nm」螢光指標依 0.053 mm 粉土、2 mm 粉土、2 mm 砂土之土壤質地類別，比較中油汽油污土、台塑汽油污土、中油柴油污土及台塑柴油污土之之檢核結果，如圖 5.11 所示。汽油污土之 350 nm/500 nm 比值遠低於柴油污土，污染粉土之 450 nm/350 nm 比值遠低於污染砂土。350 nm/500 nm 比值大小亦受油污土壤濃度影響，中油汽油污染粉土介於



第五章 結果與討論

0.15~0.68、台塑汽油污染粉土介於 0.20~0.88、中油汽油污染砂土介於 2.20~10.96、台塑汽油污染砂土介於 1.31~7.33、中油柴油污染粉土介於 0.11~4.10、台塑柴油污染粉土介於 0.33~5.88、中油柴油污染砂土介於 0.40~14.70、台塑柴油污染砂土介於 0.56~11.08。圖 5.11 顯示中油柴油污土之 350 nm/500 nm 平均比值低於台塑柴油污土，但中油柴油污土之 350 nm/500 nm 比值範圍與台塑柴油污土範圍彼此重疊，針對油污土壤以「350 nm/500 nm」螢光指標鑑別中油柴油污土樣本與台塑柴油污土樣本並不適用。

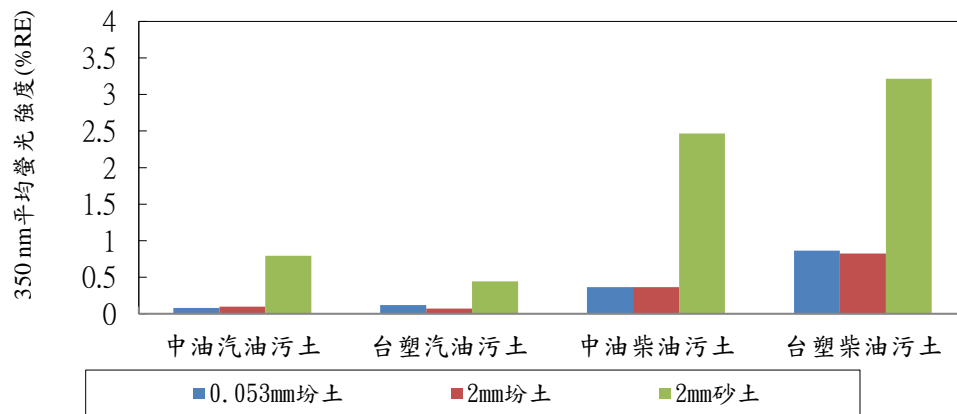


圖 5.9 單一油品污染土壤套用 350 nm 螢光強度指標之比較圖

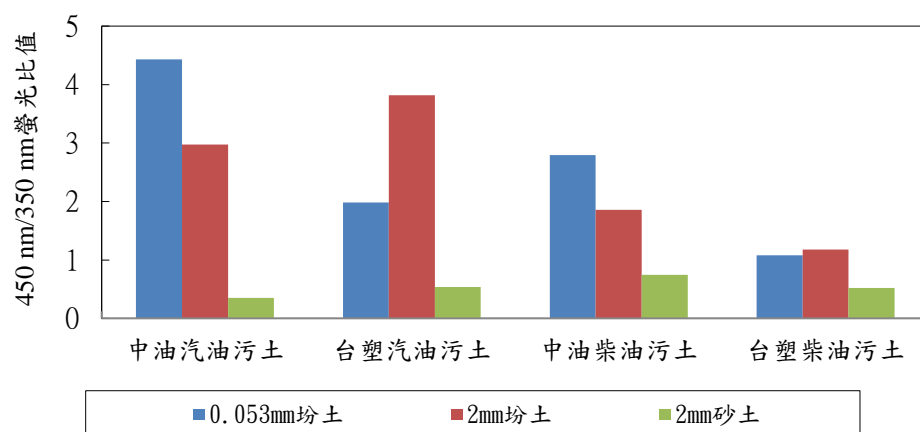


圖 5.10 單一油品污染土壤套用 450 nm/350 nm 比值螢光指標之比較圖



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

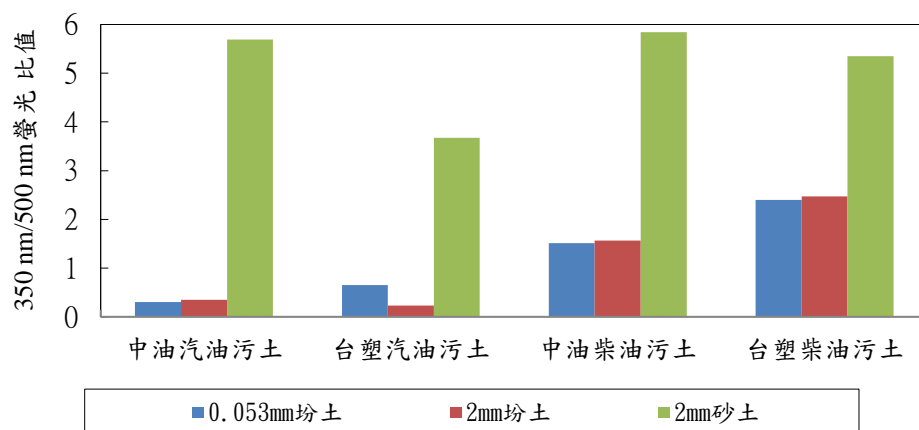


圖 5.11 單一油品污染土壤套用 350 nm/500 nm 比值螢光指標之比較圖

5.4 LIF 螢光指標與油污土壤鑑識結果

針對台灣中油公司與台塑石化公司汽油汚土、柴油汚土與混合油污土壤樣本，進行雷射激發螢光檢測，建立國內汽、柴油類油污土壤螢光特徵圖譜資料庫。本研究利用主成分分析進行油污土壤螢光特徵圖譜資料庫之資料維度縮減，重組新變數(主成分因子)，並篩選代表性參數作為油污土壤鑑識之螢光指標。利用群集分析自油污土壤螢光特徵圖譜資料庫區分相似度最高的數個群組，於各群組間統計各螢光指標之數值範圍，以建立油污土壤鑑識的判別基準。將資料庫進行轉置，利用主成分分析針對各樣本之相似度進行檢核，將因素負荷依 PC1、PC2、PC3 相互作圖，檢視各類油污土壤樣本是否明確區分出來，比對該分類樣本歸屬與群集分析結果是否一致。

5.4.1 油污土壤 LIF 螢光資料庫主成分分析結果

油污土壤樣本經雷射激發螢光檢測後，收集到之原始資料包括 350 ± 20 nm、 400 ± 20 nm、 450 ± 20 nm 及 500 ± 20 nm 之 4 個特定波段之螢光強度，及 4 波段加總之螢光強度。主成分分析輸入之變數由 LIF 螢光圖譜 4 個波段之螢光強度，加入各波段間螢光強度比值，衍生出 34 個變數，如表 5.34 所示。主成分分析結果將 34 個變數重組，以最大變異法直交旋轉後產出 4 個主成分因子，累積變異量達 96.49%，顯示捨棄之原始資料變異量極低，如表 5.35 所示。



表 5.34 油污土壤 LIF 螢光圖譜變數輸入代號說明

變數項目	代號	變數項目	代號
350 nm	A	(350 nm+450 nm)/500 nm	(A+C)/D
400 nm	B	(350 nm+500 nm)/350 nm	(A+D)/A
450 nm	C	(350 nm+500 nm)/400 nm	(A+D)/B
500 nm	D	(350 nm+500 nm)/450 nm	(A+D)/C
350 nm/400 nm	A/B	(350 nm+500 nm)/500 nm	(A+D)/D
350 nm/450 nm	A/C	(400 nm+450 nm)/350 nm	(B+C)/A
350 nm/500 nm	A/D	(400 nm+450 nm)/400 nm	(B+C)/B
400 nm/450 nm	B/C	(400 nm+450 nm)/450 nm	(B+C)/C
400 nm/500 nm	B/D	(400 nm+450 nm)/500 nm	(B+C)/D
450 nm/500 nm	C/D	(400 nm+500 nm)/350 nm	(B+D)/A
(350 nm+400 nm)/350 nm	(A+B)/A	(400 nm+500 nm)/400 nm	(B+D)/B
(350 nm+400 nm)/400 nm	(A+B)/B	(400 nm+500 nm)/450 nm	(B+D)/C
(350 nm+400 nm)/450 nm	(A+B)/C	(400 nm+500 nm)/500 nm	(B+D)/D
(350 nm+400 nm)/500 nm	(A+B)/D	(450 nm+500 nm)/350 nm	(C+D)/A
(350 nm+450 nm)/350 nm	(A+C)/A	(450 nm+500 nm)/400 nm	(C+D)/B
(350 nm+450 nm)/400 nm	(A+C)/B	(450 nm+500 nm)/450 nm	(C+D)/C
(350 nm+450 nm)/450 nm	(A+C)/C	(450 nm+500 nm)/500 nm	(C+D)/D



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.35 油污土壤 LIF 螢光資料庫主成分分析結果

變數	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
C/D	0.957	-0.220	0.032	0.081
(C+D)/D	0.957	-0.220	0.032	0.081
(B+C)/D	0.940	-0.171	0.269	0.091
B/D	0.929	-0.162	0.306	0.092
(B+D)/D	0.929	-0.162	0.306	0.092
(A+B)/D	0.875	-0.127	0.449	-0.012
(A+C)/D	0.866	-0.123	0.462	-0.029
(A+D)/D	0.859	-0.119	0.474	-0.033
A/D	0.859	-0.119	0.474	-0.033
(C+D)/C	-0.837	0.436	0.063	-0.117
(B+C)/C	0.737	-0.296	0.552	0.152
B/C	0.737	-0.296	0.552	0.152
A	0.682	-0.172	0.303	0.561
(B+D)/C	0.671	-0.250	0.636	0.149
(A+D)/A	-0.134	0.976	-0.110	-0.023
(C+D)/A	-0.131	0.975	-0.150	-0.027
(A+C)/A	-0.126	0.967	-0.188	-0.030
(B+D)/A	-0.128	0.966	-0.202	0.003
(B+C)/A	-0.121	0.949	-0.247	-0.001
(A+B)/A	-0.111	0.899	-0.336	0.044
(B+D)/B	-0.443	0.823	-0.193	-0.143
(C+D)/B	-0.441	0.800	-0.281	-0.164
(B+C)/B	-0.432	0.762	-0.371	-0.185
(A+D)/B	0.176	-0.300	0.877	-0.249
(A+C)/B	0.192	-0.339	0.851	-0.261
(A+B)/B	0.260	-0.460	0.810	-0.182
A/B	0.260	-0.460	0.810	-0.182
(A+D)/C	0.600	-0.213	0.761	-0.045
(A+C)/C	0.615	-0.222	0.748	-0.041
A/C	0.615	-0.222	0.748	-0.041
(A+B)/C	0.636	-0.234	0.725	-0.014
C	0.204	-0.109	-0.284	0.918
D	-0.230	0.062	-0.367	0.851
B	0.537	-0.180	0.025	0.796
特徵值總和	21.746	5.423	4.313	1.325
變異量 %	63.958	15.949	12.684	3.897
累積變異量 %	63.958	79.908	92.591	96.488

擷取方法：主成份分析。旋轉方法：具有 Kaiser 正規化的最大變異法。



第五章 結果與討論

第一主成份中有 14 個變數，包括 $450\text{ nm}/500\text{ nm}$ 、 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/500\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+450\text{ nm})/500\text{ nm}$ 、 $400\text{ nm}/500\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+500\text{ nm})/500\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+450\text{ nm})/500\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+500\text{ nm})/500\text{ nm}$ 、 $350\text{ nm}/500\text{ nm}$ 、 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/450\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+450\text{ nm})/450\text{ nm}$ 、 $400\text{ nm}/450\text{ nm}$ 、 350 nm 、 $(400\text{ nm}+500\text{ nm})/450\text{ nm}$ ，其代表原始資料之變異量達 63.96%。其中 350 nm 非為無因次指標，易受油污土壤濃度之影響，不適合做為油污土壤辨識之螢光指標。中油汽油、台塑汽油、中油柴油、台塑柴油配製之純相油污坭土與油污砂土依第一主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.36。其中以「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」數值較大，可明確區分台灣中油公司與台塑石化公司加油站之純相油污土壤，因此選定「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」為代表性螢光指標。

第二主成份中有 9 個變數，包括 $(350\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 、 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+450\text{ nm})/350\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+450\text{ nm})/350\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/350\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+500\text{ nm})/400\text{ nm}$ 、 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/400\text{ nm}$ 、 $(400\text{ nm}+450\text{ nm})/400\text{ nm}$ ，其代表原始資料之變異量達 15.95%。中油汽油、台塑汽油、中油柴油、台塑柴油配製之純相油污坭土與油污砂土依第二主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.37。所有螢光指標皆為無因次項，其中以「 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 」數值較大，易於區分汽油污土與柴油污土，因此選定「 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 」為代表性螢光指標。

第三主成份中有 8 個變數，包括 $(350\text{ nm}+500\text{ nm})/400\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+450\text{ nm})/400\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/400\text{ nm}$ 、 $350\text{ nm}/400\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+500\text{ nm})/450\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+450\text{ nm})/450\text{ nm}$ 、 $350\text{ nm}/450\text{ nm}$ 、 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/450\text{ nm}$ ，其代表原始資料之變異量達 12.68%。中油汽油、台塑汽油、中油柴油、台塑柴油配製之純相油污坭土與油污砂土依第三主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.38。其中以「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/450\text{ nm}$ 」數值較大，易於區分台灣中油公司與台塑石化公司加油站之純相油污土壤，因此選定「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/450\text{ nm}$ 」為代表性螢光指標。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.36 第一主成份之各油污土壤螢光指標統計表

油污土壤 污土螢光指標	CPC95 +2mm silt	FPC95 +2 mm silt	CPC- Diesel +2mm silt	FPC- Diesel +2mm silt	CPC95 +2 mmsan d	FPC95 +2 mmsan d	CPC- Diesel +2 mmsan d	FPC- Diesel +2 mmsan d
C/D	1.12	0.90	1.23	1.59	1.75	1.85	1.86	1.86
(C+D)/D	2.12	1.90	2.23	2.59	2.75	2.85	2.86	2.86
(B+C)/D	2.09	1.40	2.98	4.30	5.29	4.30	6.71	6.72
B/D	0.97	0.50	1.74	2.71	3.54	2.46	4.85	4.86
(B+D)/D	1.97	1.50	2.74	3.71	4.54	3.46	5.85	5.86
(A+B)/D	1.50	0.77	5.42	7.87	10.06	6.94	16.5	15.57
(A+C)/D	1.65	1.17	4.91	6.75	8.27	6.33	13.52	12.57
(A+D)/D	1.53	1.26	4.67	6.16	7.52	5.49	12.66	11.71
A/D	0.53	0.26	3.67	5.16	6.52	4.49	11.66	10.71
(C+D)/C	1.90	2.11	1.81	1.63	1.57	1.54	1.54	1.54
(B+C)/C	1.87	1.56	2.41	2.71	3.03	2.33	3.60	3.62
B/C	0.87	0.56	1.41	1.71	2.02	1.33	2.60	2.61
A*	0.17	0.09	0.82	1.81	0.65	0.72	3.45	5.02
(B+D)/C	1.76	1.67	2.22	2.34	2.60	1.87	3.14	3.16

註:*單位為%RE；其他為無因次



第五章 結果與討論

表 5.37 第二主成份之各油污土壤螢光指標統計表

油污土壤 污土螢光指標	CPC95 +2mm silt	FPC95 +2 mm silt	CPC-D iesel +2 mm silt	FPC-Di esel +2 mm silt	CPC95 +2 mm sand	FPC95 +2 mm sand	CPC- Diesel +2 mm sand	FPC- Diesel +2 mm sand
(A+D)/A	2.88	4.79	1.27	1.19	1.15	1.22	1.09	1.09
(C+D)/A	3.97	7.20	0.61	0.50	0.42	0.63	0.25	0.27
(A+C)/A	3.10	4.41	1.34	1.31	1.27	1.41	1.16	1.17
(B+D)/A	3.69	5.69	0.75	0.72	0.70	0.77	0.50	0.55
(B+C)/A	3.91	5.32	0.81	0.83	0.81	0.96	0.58	0.63
(A+B)/A	2.82	2.90	1.47	1.53	1.54	1.55	1.42	1.45
(B+D)/B	2.03	2.99	1.57	1.37	1.28	1.41	1.21	1.21
(C+D)/B	2.19	3.79	1.28	0.95	0.78	1.16	0.59	0.59
(B+C)/B	2.15	2.80	1.71	1.58	1.49	1.75	1.38	1.38

註:單位為無因次



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.38 第三主成份之各油污土壤螢光指標統計表

油污土壤 污土螢光指標	CPC95 +2mm silt	FPC95 +2 mm silt	CPC-D iesel +2 mm silt	FPC-Di esel +2 mm silt	CPC95 +2 mm sand	FPC95 +2 mm sand	CPC- Diesel +2 mm sand	FPC- Diesel +2 mm sand
(A+D)/B	1.58	2.52	2.68	2.27	2.12	2.24	2.61	2.41
(A+C)/B	1.70	2.32	2.82	2.49	2.34	2.58	2.79	2.58
(A+B)/B	1.55	1.53	3.11	2.90	2.84	2.83	3.41	3.20
A/B	0.55	0.53	2.11	1.90	1.84	1.83	2.41	2.20
(A+D)/C	1.37	1.40	3.79	3.89	4.30	2.97	6.80	6.31
(A+C)/C	1.48	1.29	3.98	4.26	4.73	3.43	7.27	6.77
A/C	0.48	0.29	2.98	3.26	3.73	2.43	6.27	5.77
(A+B)/C	1.34	0.85	4.39	4.97	5.76	3.76	8.87	8.39

註:單位為無因次

表 5.39 第四主成份之各油污土壤螢光指標統計表

油污土壤 污土螢光指標	CPC95 +2mm silt	FPC95 +2 mm silt	CPC-D iesel +2 mm silt	FPC-Di esel +2 mm silt	CPC95 +2 mm sand	FPC95 +2 mm sand	CPC- Diesel +2 mm sand	FPC- Diesel +2 mm sand
C	0.36	0.29	0.28	0.56	0.17	0.30	0.55	0.87
D	0.32	0.32	0.22	0.35	0.10	0.16	0.30	0.47
B	0.31	0.16	0.39	0.95	0.35	0.39	1.43	2.28

註:單位為%RE



第四主成份中有 3 個變數，包括 450 nm、500 nm、400 nm，其代表原始資料之變異量達 3.90%。中油汽油、台塑汽油、中油柴油、台塑柴油配製之純相油污坭土與油污砂土依第四主成份變數的項目，分別計算其數值彙整於表 5.39。450 nm、500 nm、400 nm 皆非為無因次指標，易受油污土壤濃度之影響，不適合做為油污土壤辨識之螢光指標。

5.4.2 油污土壤 LIF 螢光資料庫群集分析結果

針對純相油污土壤及混合相油污土壤建立之油污土壤螢光特徵圖譜資料庫，本研究以 57 組螢光測值數據進行群集分析，依據樣本觀察值屬性相似程度高者分為同一群組。採用兩階段分群法作為群集合併的原則，並以歐幾里得距離平方 (Square Euclidean Distant) 作為群間距離衡量，利用最小變異數法 (Minimum Variance Method) 又稱為華氏法 (Ward's Method) 作為群集合併之準則。

群集分析輸入之變數與主成分分析相同，由 LIF 螢光圖譜 4 個波段之螢光強度，加入各波段間螢光強度比值，衍生出 34 個變數，如表 5.34 所示。群集分析輸入之樣本數為 57 個，群集分析的結果以樹狀圖呈現如圖 5.12 所示，自歐幾里得距離為 5 的位置截斷，輸入之樣本大致上可區分 2 個群集。第一群集共有 49 個樣本，包含所有油污坭土樣本、純相油污砂土樣本、部分混合相油污砂土樣本；第二群集共有 8 個樣本，主要為汽、柴油混合相油污砂土樣本。

油污土壤螢光特徵圖譜特徵受土壤質地的影響極大，油污砂土因光學散射效應之影響，不僅 LIF 螢光強度增強，4 個波段之 LIF 螢光特徵與油污坭土有明顯差異。群集分析結果顯示出油污砂土樣本與油污坭土樣本之識別性，但台灣中油公司與台塑石化公司油污土壤樣本之螢光特徵差異並無法藉由群集分析進行區別。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

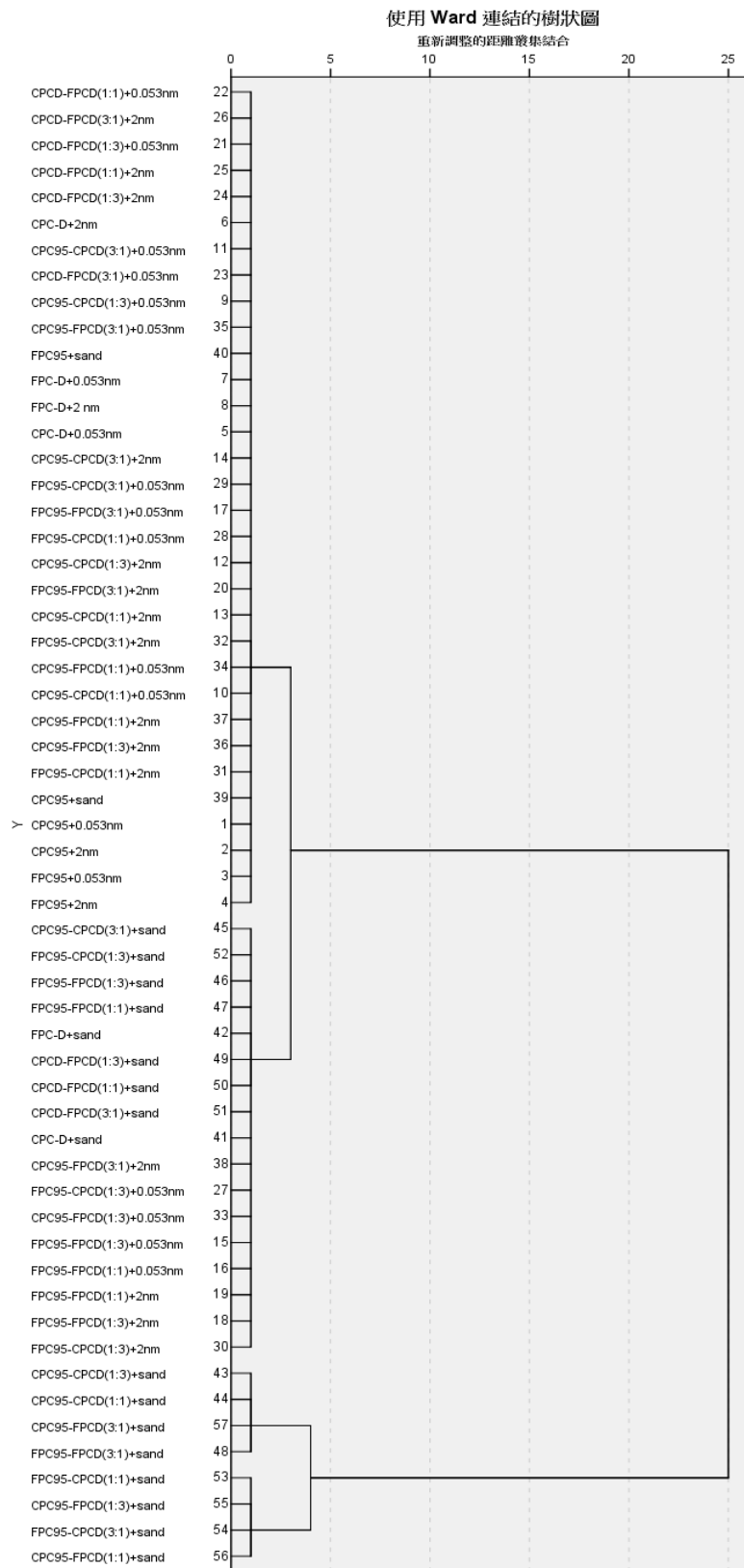


圖 5.12 油污土壤樣本之 Ward's 群集分析樹狀圖



5.4.3 油污土壤 LIF 螢光指標檢核結果

針對油污土壤螢光特徵圖譜資料庫之 57 個樣本，將資料庫進行轉置，利用主成分分析針對各樣本之相似度進行檢核，主成分分析結果將 57 個樣本以最大變異法直交旋轉後產出 3 個主成分因子，第一主成分(PC 1)包含 35 個樣本，第二主成分(PC 2)包含 18 個樣本，第三主成分(PC 3)包含 4 個樣本，各樣本之因素負荷量如表 5.40 所示。

因此，利用轉置矩陣主成分分析檢核螢光指標可順利將油污土壤區分為 3 類，PC 1 屬於汽、柴油類混合污染坭土樣本，PC 2 屬於汽、柴油類混合污染砂土樣本，PC 3 屬於汽油類污染坭土樣本。依據建立之螢光指標：「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」、「 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 」、「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/450\text{ nm}$ 」，分別計算各油污土壤樣本之螢光指標數值，統計各類油污土壤樣本之螢光指標範圍，藉此用來輔佐辨識台灣中油與台塑石化油污土壤之鑑別依據。

LIF 螢光特徵的改變與坭土之吸附特性有關，油品中多環結構成分易被坭土吸附，環數愈多吸附性愈強，因而增加 450 nm 及 500 nm 波段之螢光強度；汽油中低環數分子易於揮發散失，因而大幅降低 350 nm 波段之螢光強度。因此，汽油與柴油混合污染土壤之螢光特徵易顯現柴油污土之特徵，汽、柴油混合污染土壤樣本則歸類為柴油污染土壤，針對各類油污坭土樣本之螢光指標範圍彙整於表 5.41。汽油類油污坭土樣本之「 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 」指標介於 3.28~7.20，柴油類油污坭土樣本之「 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 」指標介於 0.18~0.63，依此「 $(450\text{ nm}+500\text{ nm})/350\text{ nm}$ 」螢光指標可應用於鑑別汽油類油污坭土樣本與柴油類油污坭土樣本。

比較「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」指標，中油汽油污染坭土樣本介於 1.50~1.55，台塑汽油污染坭土樣本介於 0.77~1.34，依此「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」螢光指標可應用於鑑別中油汽油與台塑汽油污染坭土樣本。中油柴油污染坭土樣本介於 4.92~10.65，台塑柴油污染坭土樣本介於 6.18~16.84，兩者之「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」螢光指標範圍有部分重疊，但台塑柴油污染坭土樣本之「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」指標值略大，嘗試應用「 $(350\text{ nm}+400\text{ nm})/500\text{ nm}$ 」螢光指標於鑑別中油柴油與台塑柴油污染坭土樣本。



表 5.40 油污土壤樣本之因素負荷量表

油污土壤樣本	PC 1	PC 2	PC 3
FPC95-CPCD(3:1)+0.053 mm	.947	.273	.025
CPCD-FPCD(3:1)+0.053 mm	.903	.396	.109
CPC-D+0.053 mm	.889	.443	-.002
CPC-D+2 mm	.884	.459	.044
CPC95-CPCD(1:3)+0.053 mm	.881	.462	.074
FPC95-CPCD(1:1)+0.053 mm	.852	.481	.151
CPC95-CPCD(3:1)+0.053 mm	.850	.516	.060
CPC95-CPCD(3:1)+2mm	.848	.472	-.072
FPC95-CPCD(1:1)+2 mm	.847	.498	.104
FPC95-FPCD(3:1)+0.053 mm	.835	.509	.163
FPC95-FPCD(3:1)+2 mm	.823	.519	.176
CPCD-FPCD(1:1)+0.053 mm	.814	.552	.117
CPC95-CPCD(1:1)+0.053 mm	.810	.569	.139
CPCD-FPCD(3:1)+2 mm	.807	.564	.104
CPC95-CPCD(1:3)+2 mm	.804	.550	.183
CPCD-FPCD(1:1)+2 mm	.792	.570	.118
CPCD-FPCD(1:3)+0.053 mm	.792	.577	.125
CPC95-FPCD(1:1)+0.053 mm	.781	.610	.124
CPC95-FPCD(3:1)+0.053 mm	.765	.610	-.003
CPC95-CPCD(1:1)+2 mm	.764	.623	.158
CPC95-FPCD(1:1)+2 mm	.758	.636	.127
CPCD-FPCD(1:3)+2 mm	.758	.622	.121
FPC95-FPCD(1:3)+2 mm	.756	.580	.208
CPC95-FPCD(1:3)+2 mm	.755	.635	.117
FPC95-FPCD(1:3)+0.053 mm	.753	.614	.188
FPC95-FPCD(1:3)+sand	.747	.551	.202
FPC95-CPCD(3:1)+2 mm	.744	.649	.111



表 5.40 油污土壤樣本之因素負荷量表(續 1)

油污土壤樣本	PC 1	PC 2	PC 3
FPC95-FPCD(1:1)+2 mm	.741	.612	.206
FPC-D+0.053 mm	.722	.660	.104
FPC-D+2 mm	.716	.669	.109
FPC95+sand	.715	.650	-.011
FPC95-FPCD(1:1)+0.053 mm	.714	.664	.181
CPC95-FPCD(1:3)+0.053 mm	.707	.683	.160
FPC95-CPCD(1:3)+0.053 mm	.698	.693	.157
FPC95-FPCD(1:1)+sand	.691	.666	.174
CPC95-FPCD(3:1)+sand	.425	.885	.160
CPC95-FPCD(1:1)+sand	.443	.884	.084
CPC95-FPCD(1:3)+sand	.456	.878	.105
FPC95-CPCD(1:1)+sand	.467	.868	.118
FPC95-CPCD(3:1)+sand	.479	.862	.095
CPC95-CPCD(1:3)+sand	.517	.841	.143
CPC95-CPCD(1:1)+sand	.520	.841	.131
CPCD-FPCD(3:1)+sand	.546	.806	.187
CPC95-CPCD(3:1)+sand	.584	.800	.125
CPCD-FPCD(1:1)+sand	.554	.799	.195
CPCD-FPCD(1:3)+sand	.554	.783	.227
FPC-D+sand	.573	.783	.195
CPC-D+sand	.608	.772	.160
CPC95-FPCD(3:1)+2 mm	.631	.760	.119
FPC95-CPCD(1:3)+sand	.650	.733	.140
FPC95-FPCD(3:1)+sand	.638	.724	.171
FPC95-CPCD(1:3)+2 mm	.673	.708	.175
CPC95+sand	.680	.700	.063



表 5.40 油污土壤樣本之因素負荷量表(續 2)

油污土壤樣本	PC 1	PC 2	PC 3
CPC95+2 mm	-.083	-.091	-.983
CPC95+0.053 mm	-.150	-.045	-.973
FPC95+0.053 mm	.133	-.219	-.951
FPC95+2 mm	-.231	-.182	-.919

擷取方法：主體元件分析。

旋轉方法：具有 Kaiser 正規化的最大變異法。

表 5.41 各類油污坭土樣本之螢光指標範圍

螢光指標(FRI)	油品類別	螢光指標參考值
(450 nm+500 nm)	汽油污染坭土	3.28~7.20
/350 nm	柴油污染坭土	0.18~0.63
(350 nm+400 nm)	中油汽油污染坭土	1.50~1.55
	台塑汽油污染坭土	0.77~1.34
	中油柴油污染坭土	4.92~10.65
	台塑柴油污染坭土	6.18~16.84
(350 nm+400 nm)	中油汽油污染坭土	1.17~1.34
	台塑汽油污染坭土	0.85~1.31
	中油柴油污染坭土	3.15~8.39
	台塑柴油污染坭土	4.63~13.68

註:油污土壤樣本濃度 24,000 mg/kg，汽、柴油混合污染土壤樣本歸類為柴油污染土壤樣本。



表 5.42 各類油污砂土樣本之螢光指標範圍

螢光指標(FRI)	油品類別	螢光指標參考值
(450 nm+500 nm) /350 nm	汽油污染砂土	0.42~0.63
	柴油污染砂土	0.05~0.27
(350 nm+400 nm) /500 nm	中油汽油污染砂土	10.06
	台塑汽油污染砂土	6.94
	中油柴油污染砂土	16.50~53.76
	台塑柴油污染砂土	14.95~40.72
(350 nm+400 nm) /450 nm	中油汽油污染砂土	5.76
	台塑汽油污染砂土	3.76
	中油柴油污染砂土	7.93~22.09
	台塑柴油污染砂土	8.06~26.08

註:油污土壤樣本濃度 24,000 mg/kg，汽、柴油混合污染土壤樣本歸類為柴油污染土壤樣本。

針對各類油污砂土樣本之螢光指標範圍彙整於表 5.42。汽油類油污砂土樣本之「(450 nm+500 nm)/350 nm」指標介於 0.42~0.63，柴油類油污砂土樣本之「(450 nm+500 nm)/350 nm」指標介於 0.05~0.27，依此「(450 nm+500 nm)/350 nm」螢光指標可應用於鑑別汽油類油污砂土樣本與柴油類油污砂土樣本。

比較「(350 nm+400 nm)/500 nm」指標，中油汽油污染砂土樣本為 10.06，台塑汽油污染砂土樣本為 6.94，依此「(350 nm+400 nm)/500 nm」螢光指標可應用於鑑別中油汽油與台塑汽油污染砂土樣本。中油柴油污染砂土樣本介於 16.50~53.76，台塑柴油污染砂土樣本介於 14.95~40.72，兩者之「(350



nm+400 nm)/500 nm」螢光指標範圍有高度重疊，無法以「(350 nm+400 nm)/500 nm」螢光指標鑑別中油柴油與台塑柴油污染砂土樣本。

比較「(350 nm+400 nm)/450 nm」指標，中油柴油污染砂土樣本介於 7.93~22.09，台塑柴油污染砂土樣本介於 8.06~26.08，兩者之「(350 nm+400 nm)/450 nm」螢光指標範圍有高度重疊，亦無法以「(350 nm+400 nm)/450 nm」螢光指標鑑別中油柴油與台塑柴油污染砂土樣本。

5.4.4 油污土壤鑑識測試

針對油污砂土類樣本，僅能以「(450 nm+500 nm)/350 nm」螢光指標鑑別汽油類油污砂土樣本與柴油類油污砂土樣本，續以「(350 nm+400 nm)/500 nm」螢光指標鑑別中油汽油與台塑汽油污染砂土樣本。然而並無法應用螢光指標鑑別中油柴油與台塑柴油污染砂土樣本，實務上單純砂質地之場址並不多見，因此本研究僅針對油污坩土類樣本進行探討。

參考表 5.41 彙整之各類油污坩土樣本螢光指標範圍，建立油品鑑識作業流程如圖 5.13 所示。利用「(450 nm+500 nm)/350 nm」螢光指標進行第一道辨識，指標數值大於 3 之樣本歸類為汽油類油污坩土，指標數值小於 3 之樣本歸類為柴油類油污坩土。針對為汽油類油污坩土樣本，以「(350 nm+400 nm)/500 nm」螢光指標進行第二道辨識，指標數值大於 1.5 之樣本歸屬於中油汽油污染坩土，指標數值小於 1.5 之樣本歸屬於台塑汽油污染坩土。針對超級柴油類油污坩土樣本，以「(350 nm+400 nm)/500 nm」螢光指標進行第二道辨識，指標數值小於 6.5 之樣本歸屬於中油柴油污染坩土，指標數值大於 6.5 之樣本歸屬於台塑柴油污染坩土。

本研究以 LIF 油污土壤螢光圖譜資料庫蒐集之 38 組 24,000 mg/kg 油污坩土樣本，依圖 5.13 之鑑識流程進行鑑識結果正確性測試，第一道「(450 nm+500 nm)/350 nm」螢光指標之辨識結果為 4 組樣本歸類為汽油類油污坩土，34 組樣本歸類為柴油類油污坩土。第二道「(350 nm+400 nm)/500 nm」螢光指標之辨識結果篩檢出 2 個中油汽油污染坩土樣本及 2 個台塑汽油污染坩土樣本，與 11 個中油柴油污染坩土樣本及 23 個台塑柴油污染坩土樣本。表 5.43 高濃度油污坩土樣本鑑識結果有 29 個樣本正確及 9 個樣本錯誤，油污土壤鑑識流程正確度僅 76%。

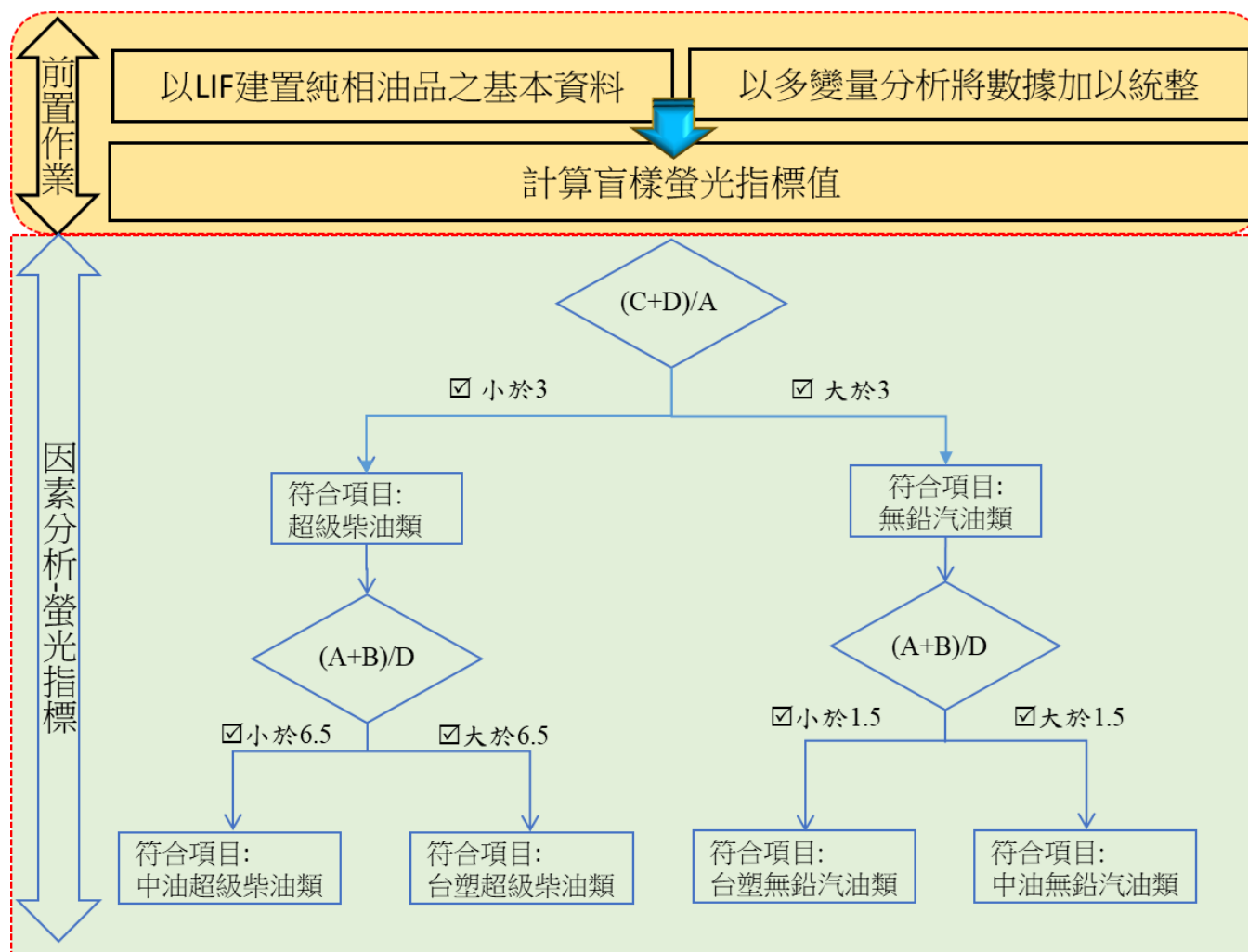


圖 5.13 油污土壤樣本鑑識流程圖



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.43 38 組高濃度油污坭土樣本鑑識結果

編號	螢光指標 樣品名稱	(450 nm+500 nm) /350 nm	(350 nm+400 nm) /500 nm	歸類	符合
1	CPC95+0.053mm	4.63	1.55	中油汽油 污染坭土	○
		汽油類油污坭土	中油汽油污染坭土		
2	CPC95+2mm	3.97	1.50	中油汽油 污染坭土	○
		汽油類油污坭土	中油汽油污染坭土		
3	FPC95+0.053mm	3.28	1.34	台塑汽油 污染坭土	○
		汽油類油污坭土	台塑汽油污染坭土		
4	FPC95+2mm	7.20	0.77	台塑汽油 污染坭土	○
		汽油類油污坭土	台塑汽油污染坭土		
5	CPC-D+0.053mm	0.70	4.92	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
6	CPC-D+2mm	0.61	5.42	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
7	FPC-D+0.053mm	0.54	7.35	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
8	FPC-D+2mm	0.50	7.87	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
9	CPC95-CPCD(1:3) +0.053mm	0.51	6.18	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
10	CPC95-CPCD(1:1) +0.053mm	0.39	8.30	台塑柴油 污染坭土	×
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
11	CPC95-CPCD(3:1) +0.053mm	0.57	6.00	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
12	CPC95-CPCD(1:3) +2mm	0.27	10.47	台塑柴油 污染坭土	×
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
13	CPC95-CPCD(1:1) +2mm	0.30	10.65	台塑柴油 污染坭土	×
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		



第五章 結果與討論

表 5.43 38 組高濃度油污坭土樣本鑑識結果(續 1)

編號	螢光指標 樣品名稱	(450 nm+500 nm) /350 nm	(350 nm+400 nm) /500 nm	歸類	符合
14	CPC95-CPCD(3:1) +2mm	0.82	4.61	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
15	FPC95-FPCD(1:3) +0.053mm	0.21	14.11	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
16	FPC95-FPCD(1:1) +0.053mm	0.18	16.84	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
17	FPC95-FPCD(3:1) +0.053mm	0.31	9.19	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
18	FPC95-FPCD(1:3) +2mm	0.16	16.48	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
19	FPC95-FPCD(1:1) +2mm	0.18	16.10	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
20	FPC95-FPCD(3:1) +2mm	0.29	9.80	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
21	CPCD -FPCD(1:3) +0.053mm	0.58	6.18	中油柴油 污染坭土	×
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
22	CPCD -FPCD(1:1) +0.053mm	0.58	6.01	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
23	CPCD -FPCD(3:1) +0.053mm	0.55	5.39	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
24	CPCD -FPCD(1:3) +2mm	0.55	6.78	台塑柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
25	CPCD -FPCD(1:1) +2mm	0.61	5.90	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
26	CPCD -FPCD(3:1) +2mm	0.58	6.12	中油柴油 污染坭土	○
		柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

表 5.43 38 組高濃度油污坭土樣本鑑識結果(續 2)

編號	螢光指標 樣品名稱	(450 nm+500 nm) /350 nm	(350 nm+400 nm) /500 nm	歸類	符合
27	FPC95-CPCD(1:3)	0.21	16.11	台塑柴油 污染坭土	×
	+0.053mm	柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
28	FPC95-CPCD(1:1)	0.34	8.49	台塑柴油 污染坭土	×
	+0.053mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
29	FPC95-CPCD(3:1)	0.63	4.64	中油柴油 污染坭土	○
	+0.053mm	柴油類油污坭土	中油柴油污染坭土		
30	FPC95-CPCD(1:3)	0.16	20.73	台塑柴油 污染坭土	×
	+2mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
31	FPC95-CPCD(1:1)	0.42	7.56	台塑柴油 污染坭土	×
	+2mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
32	FPC95-CPCD(3:1)	0.37	9.81	台塑柴油 污染坭土	×
	+2mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
33	CPC95-FPCD(1:3)	0.21	15.69	台塑柴油 污染坭土	○
	+0.053mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
34	CPC95-FPCD(1:1)	0.36	9.31	台塑柴油 污染坭土	○
	+0.053mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
35	CPC95-FPCD(3:1)	0.61	6.64	台塑柴油 污染坭土	○
	+0.053mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
36	CPC95-FPCD(1:3)	0.42	8.58	台塑柴油 污染坭土	○
	+2mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
37	CPC95-FPCD(1:1)	0.40	8.83	台塑柴油 污染坭土	○
	+2mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		
38	CPC95-FPCD(3:1)	0.32	13.42	台塑柴油 污染坭土	○
	+2mm	柴油類油污坭土	台塑柴油污染坭土		

註：○：屬於該類、×：不屬於該類



5.5 模擬風化試驗結果

一般油品風化作用(Weathering)大至可分為揮發、溶解、分散、乳化、吸附、生物分解等相關反應機制，通常蒸氣壓愈大者表示愈容易揮發，碳氫化合物的分子量愈低或沸點愈低就愈容易揮發。在溶解效應方面同族系中低分子量的碳氫化合物有較高的溶解度，極性的含氧化合物由於可以和水形成氫鍵，因此溶解度遠大於一般碳氫化合物。在生物降解方面低碳數的化合物較易產生菌蝕作用，通常烷類化合物較芳香烴化合物更容易降解，另取代基愈多的化合物則愈難被分解。本研究風化實驗初步模擬油品揮發風化作用，主要強化油品風化因子之揮發作用與菌蝕降解作用，以營養鹽的添加與溫度條件的調控加速風化作用機制。依中油 95 無鉛汽油、台塑 95 無鉛汽油、中油超級柴油、台塑超級柴油、中油 95 無鉛汽油+中油柴油(1:1 摻配)、台塑 95 無鉛汽油+台塑柴油(1:1 摻配)、中油柴油+台塑柴油 (1:3 摻配)、中油柴油+台塑柴油 (1:1 摻配)、中油柴油+台塑柴油 (3:1 摻配)，分別配製 24,000 mg/kg 油污土壤於砂土及坩土介質共 18 個樣本，依控制條件分為好氧風化及厭氧風化進行試驗。

風化試驗於 7 月 14 日啟動，分別於起始日、第 7 日、第 14 日、第 28 日、第 42 日、第 56 日、第 91 日，進行 LIF 分析，建立風化過程中油污土壤的螢光特徵圖譜，比對 LIF 分析各特定波段螢光強度的變化。各試驗組風化試驗歷程中 LIF 分析螢光強度變化彙整於圖 5.14 至圖 5.31。

比對圖 5.14 與圖 5.15，中油無鉛汽油好氧風化速度快於厭氧風化，至高度風化程度約耗時 56 天左右，坩土與砂土質地的風化結果具有類似的趨勢。比對圖 5.16 與圖 5.17，台塑無鉛汽油之風化現象並不明顯，好氧風化速度與厭氧風化速度未有明顯差異，在風化過程中 LIF 螢光測值變動性較大，由此推估輕質油類的風化程度對於 LIF 分析之螢光檢測有較大的干擾作用，尤其是砂土質地的試驗組。

比對圖 5.18 與圖 5.19，中油柴油於好氧條件下可看出風化趨勢，在厭氧條件下幾乎未觀察到風化現象。比對圖 5.20 與圖 5.21，台塑柴油亦有類似的情況，顯現好氧風化的表徵，但沒有厭氧風化的表徵。中質油類的柴油



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

風化於實驗初期至試驗中期柴油風化組成有所變動，LIF 分析螢光檢測之定性特徵亦呈現變動趨勢，但試驗中期至試驗末期呈現嚴重之風化現象。

比對圖 5.22 與圖 5.23，中油汽、柴油於好氧條件下顯現明顯的風化現象，好氧風化速度快於厭氧風化，在厭氧條件下 LIF 螢光測值變動性較大。比對圖 5.24 與圖 5.25，台塑汽、柴油亦有類似的情況，顯現好氧風化的表徵，厭氧風化過程中 LIF 螢光測值變動性較大。汽、柴油風化歷程易顯現柴油之風化特徵，風化初期對 LIF 分析之螢光檢測產生一定程度之干擾，但中後期的干擾現象隨之變小。

比對圖 5.26 至與圖 5.31，中油柴油與台塑柴油混合油污土壤好氧風化速度快於厭氧風化，各摻配比例皆於好氧條件下顯現明顯的風化現象，在厭氧條件下 LIF 螢光測值變動性較大。對於 LIF 螢光檢測的油品特徵定性干擾以輕質油類的油品影響最大，其次為中質油類的油品。

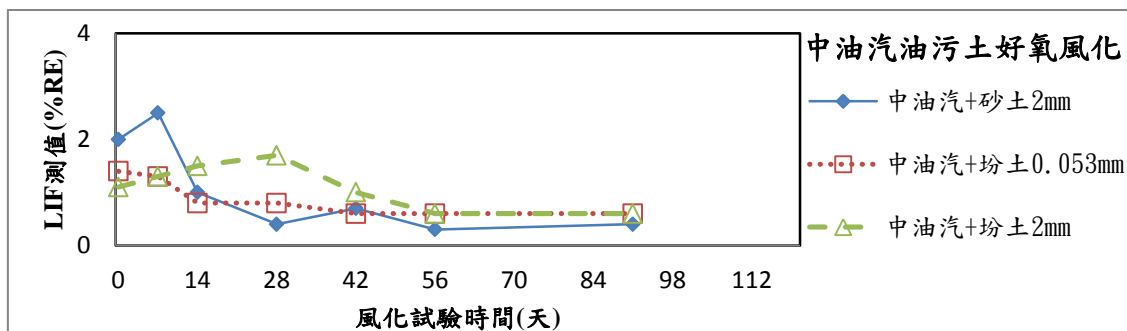


圖 5.14 中油汽油污染土壤好氧風化試驗結果

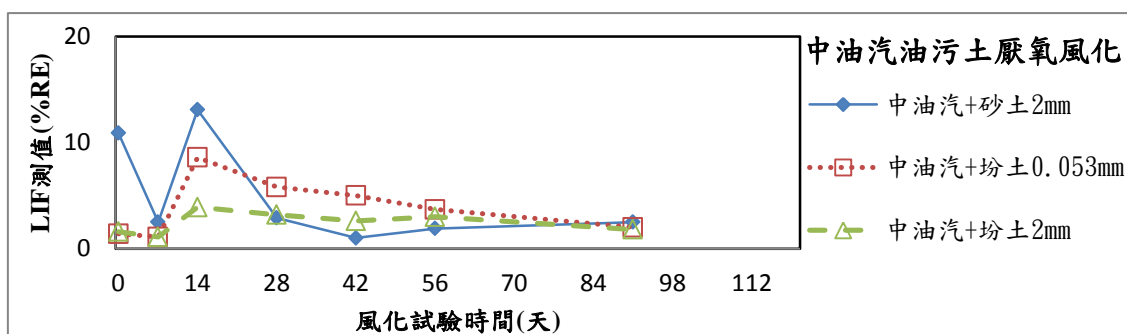


圖 5.15 中油汽油污染土壤厭氧風化試驗結果



第五章 結果與討論

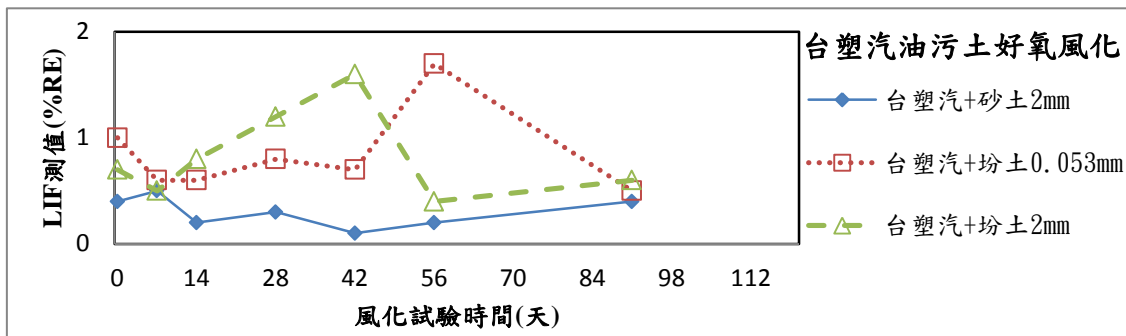


圖 5.16 台塑汽油污染土壤好氧風化試驗結果

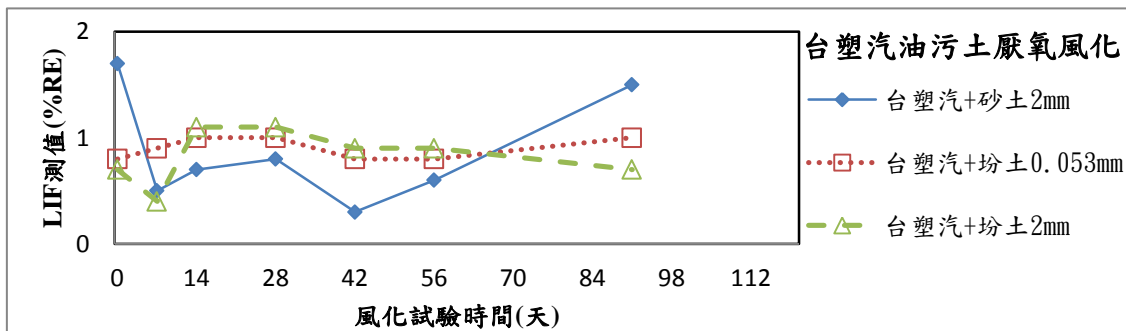


圖 5.17 台塑汽油污染土壤厭氧風化試驗結果

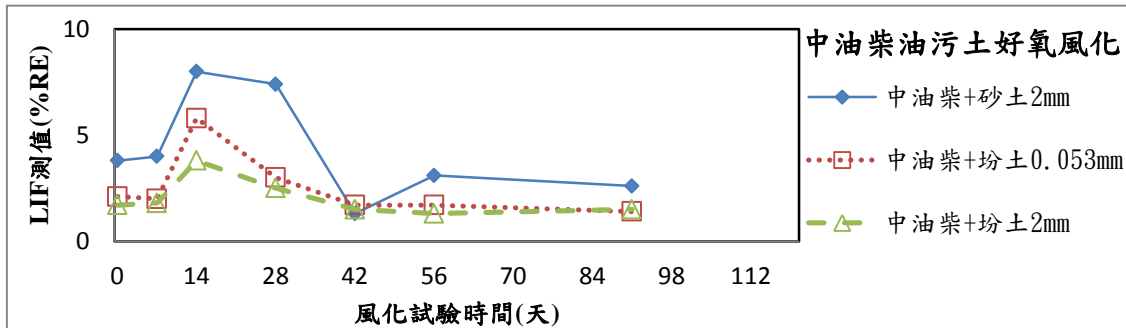


圖 5.18 中油柴油污染土壤好氧風化試驗結果

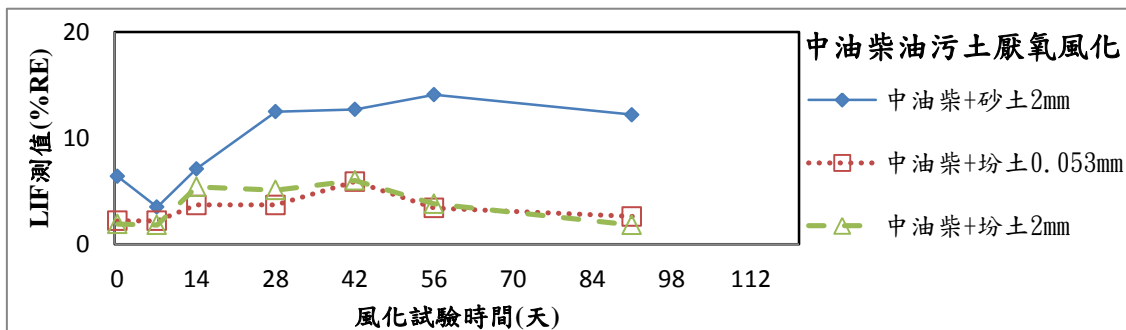


圖 5.19 中油柴油污染土壤厭氧風化試驗結果



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

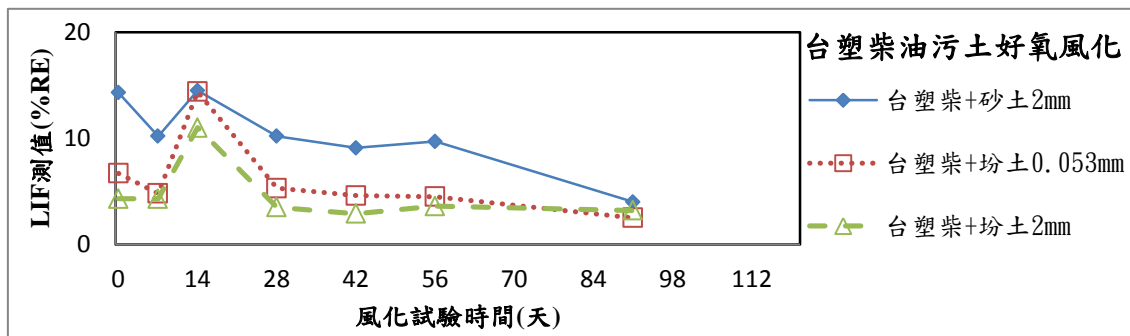


圖 5.20 台塑柴油污染土壤好氧風化試驗結果

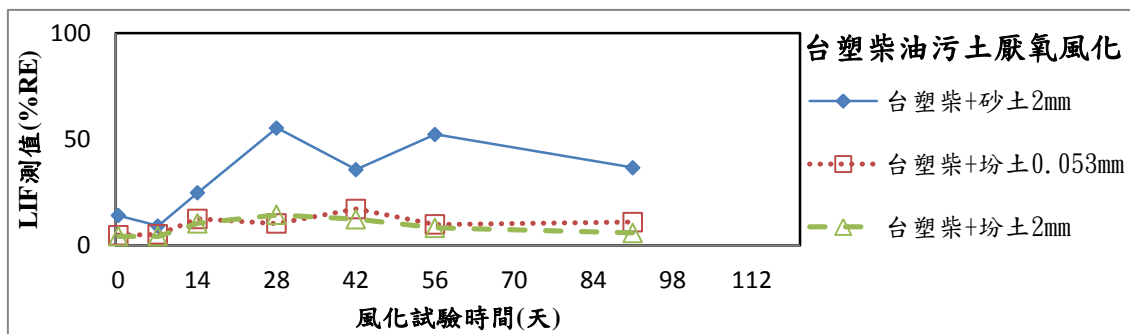


圖 5.21 台塑柴油污染土壤厭氧風化試驗結果

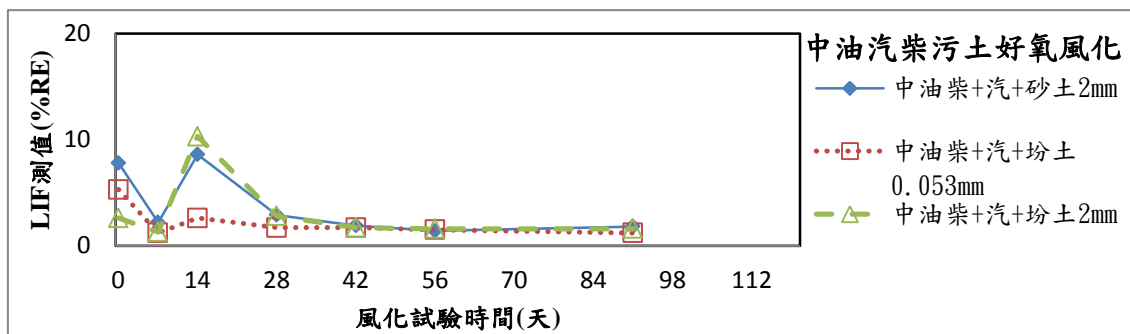


圖 5.22 中油汽柴油污染土壤好氧風化試驗結果

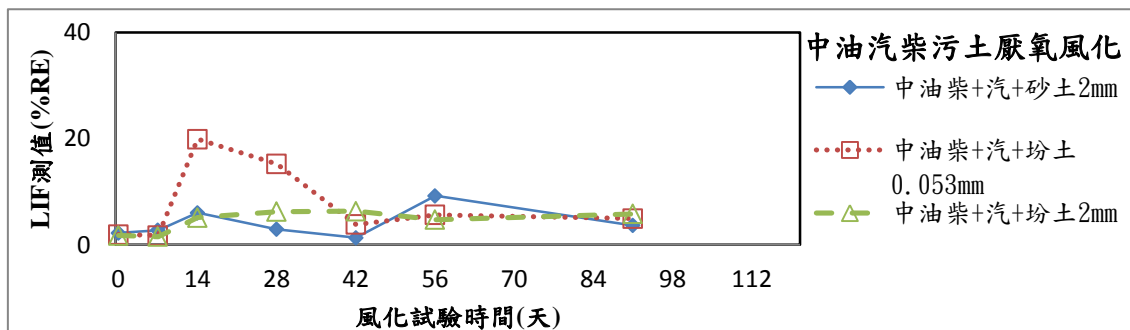


圖 5.23 中油汽柴油污染土壤厭氧風化試驗結果



第五章 結果與討論

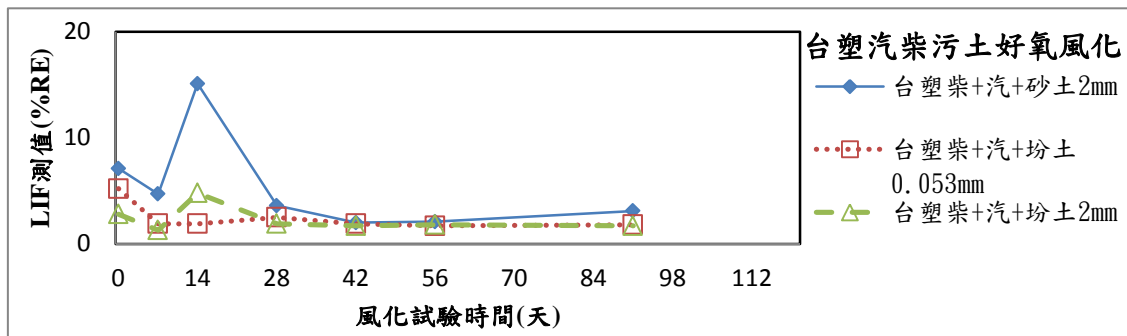


圖 5.24 台塑汽柴油污土壤好氧風化試驗結果

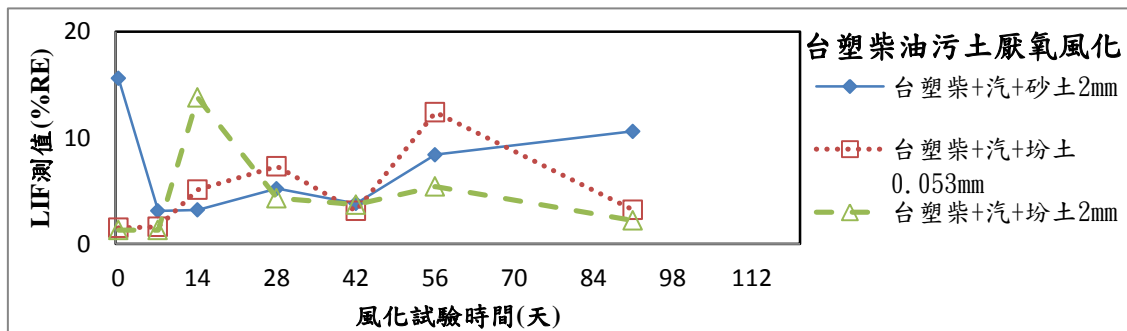


圖 5.25 台塑汽柴油污土壤厭氧風化試驗結果

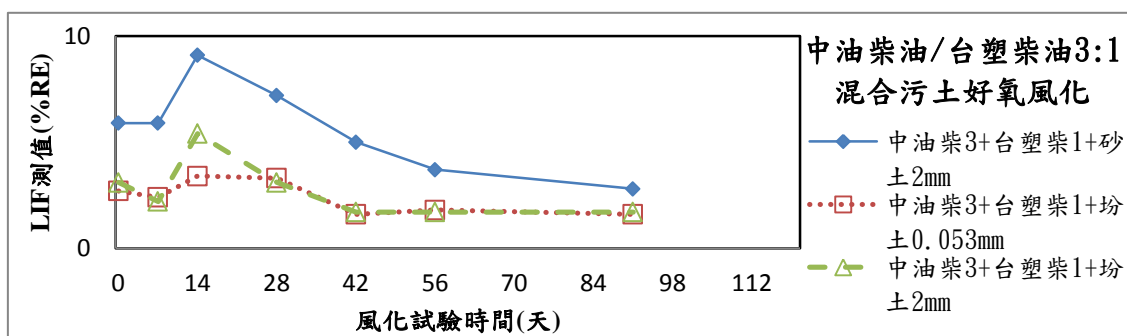


圖 5.26 中油柴油/台塑柴油 3:1 混合污土好氧風化試驗結果

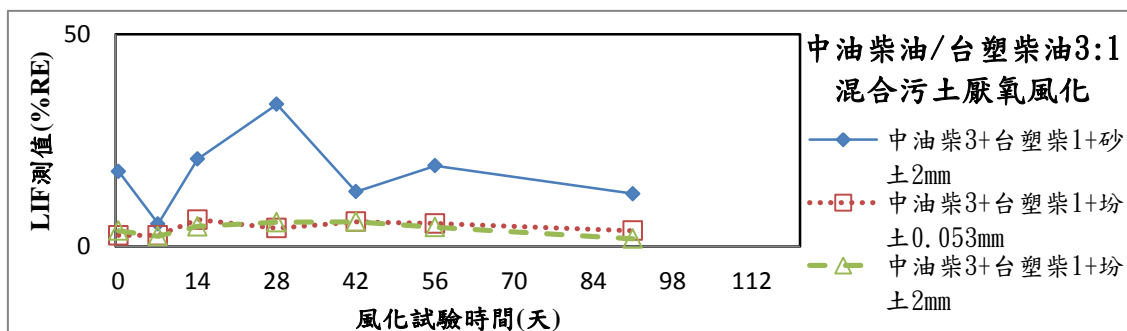


圖 5.27 中油柴油/台塑柴油 3:1 混合污土厭氧風化試驗結果



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

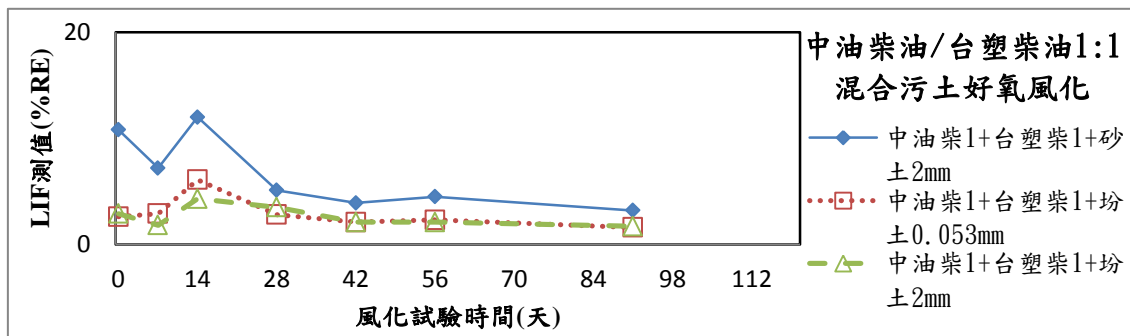


圖 5.28 中油柴油/台塑柴油 1:1 混合污土好氧風化試驗結果

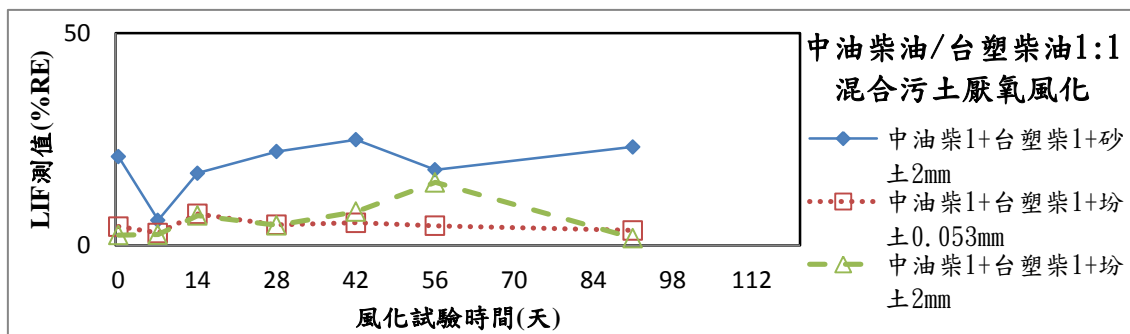


圖 5.29 中油柴油/台塑柴油 1:1 混合污土厭氧風化試驗結果

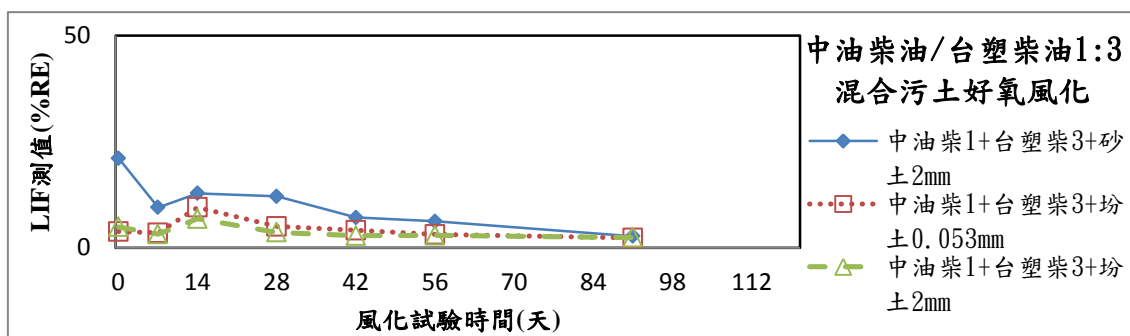


圖 5.30 中油柴油/台塑柴油 1:3 混合污土好氧風化試驗結果

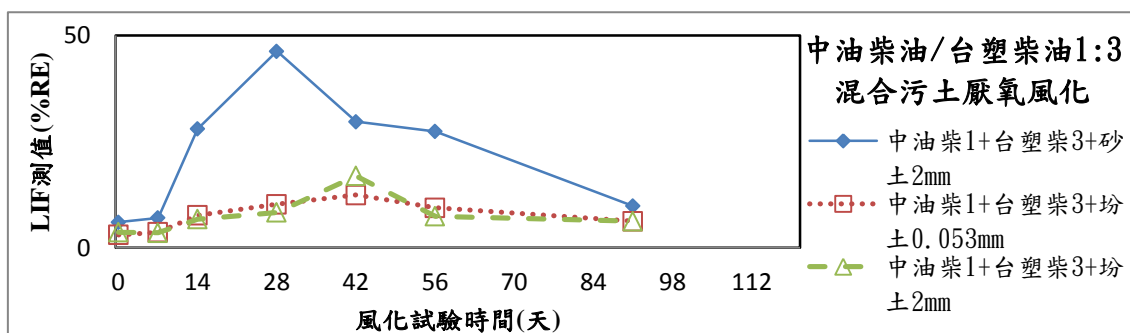


圖 5.31 中油柴油/台塑柴油 1:3 混合污土厭氧風化試驗結果



第六章 結論與建議

6.1 結論

期末報告全數達成期末查核點進度要求，完成純油相油品螢光特性光譜試驗、完成混合相油品螢光特性光譜試驗、完成特性光譜資料分析與油品螢光指標建立、完成油品盲樣測試與成效評估、完成油污土壤螢光特性光譜試驗、完成油品不同程度風化實驗等工作項目。

本研究利用雷射激發螢光系統，建立台灣中油公司及台塑石化公司汽、柴油純相油品之 LIF 螢光特徵圖譜，4 個 LIF 特定波段特徵：中油無鉛汽油以 350 nm 及 400 nm 波峰貢獻 35.6 % 及 36.8% 之整體螢光強度；台塑無鉛汽油以 350 nm 波峰主要貢獻達 65.8 % 之整體螢光強度；中油超級柴油以 350 nm 波峰貢獻 39.8 % 之整體螢光強度；台塑超級柴油以 350 nm 及 400 nm 波峰貢獻 38.2 % 及 32.0% 之整體螢光強度。2 大供油商油品之 LIF 螢光特徵圖譜互異，各類純相油品之螢光圖譜特徵可應用於油品鑑識之基礎。

中油汽、柴油類混合油品之螢光特徵圖譜，受超級柴油螢光特徵之影響較大，以 350 nm 為主要之螢光特徵波段，350 nm 波段之螢光強度及整體螢光強度皆隨超級柴油摻配比例而遞增。台塑汽、柴油類混合油品之螢光特徵圖譜，亦受超級柴油螢光特徵之影響較大，以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，保留台塑超級柴油之螢光圖譜特徵。中油與台塑混合柴油以 350 nm 及 400 nm 為主要螢光強度之貢獻者，隨著台塑超級柴油摻配比例增加，混合油品之 4 個 LIF 特定波段及整體螢光強度呈現上升趨勢。

針對本研究之油品螢光特徵圖譜資料庫，利用主成分分析鑑別出 3 個螢光指標：「350 nm」、「450 nm/350 nm」、「350 nm/500 nm」，可應用於油品鑑識。利用資料庫轉置以主成分分析檢核螢光指標，可順利以主成分因素負荷圖示區分「台塑無鉛汽油類」、「中油無鉛汽油類」、「中油超級柴油類」、「台塑超級柴油類」及「超級柴油混合類」樣本。

本研究依「350 nm」、「450 nm/350 nm」、「350 nm/500 nm」等 3 個螢光指標，建立油品鑑識流程與判別基準。以台灣中油公司探採研究所取得之 20 組油品樣本進行盲樣測試，油品鑑識流程正確度達 95%。



雷射激發螢光技術應用於油品污染鑑識之研究

台塑無鉛汽油汚土與中油無鉛汽油汚土類似，中油及台塑汽油污染砂土皆以 350 nm 及 400 nm 放射螢光波長之波峰為主要貢獻，保留原有無鉛汽油之 LIF 螢光特徵；汽油污染坩土之 350 nm 放射螢光波峰有明顯衰減，而 450 nm 及 500 nm 放射螢光波峰卻反向增長，因此與原有無鉛汽油之 LIF 螢光特徵有明顯迥異。台塑超級柴油汚土與中油超級柴油汚土類似，柴油污染砂土之 LIF 螢光波峰面積大小排序皆為 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm，油污砂土與原有超級柴油之 LIF 螢光特徵相近；柴油污染坩土之 350 nm 放射螢光波峰有較大的衰減，而 450 nm 及 500 nm 放射螢光波峰因土壤吸附作用略有增長，因此與原有超級柴油之 LIF 螢光特徵略有差異。

汽柴油混合汚土之 LIF 螢光特徵為以 350 nm 放射螢光波峰為主，汽油汚土之螢光特徵受到壓抑，顯現部分柴油汚土之螢光特徵。質地顆粒較細小之汽柴油污染坩土中整體螢光強度明顯低於汽柴油污染砂土，不同土壤質地汽柴油汚土顯現之 4 個 LIF 特徵波段亦有不同，汽柴油污染砂土中 450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光衰減至幾乎消失。中油超級柴油汚土與台塑超級柴油汚土呈現類似之 LIF 螢光特徵，質地顆粒較細小之柴油污染坩土中整體螢光強度明顯低於柴油污染砂土，混合汚土仍維持原有柴油汚土之螢光特徵，混合柴油污染坩土中 400 nm、450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光強度相近，但略小於 350 nm 之螢光強度；混合柴油污染砂土中 350 nm、400 nm、450 nm 及 500 nm 特徵波段之螢光強度依序遞減。

檢核油品螢光指標「350 nm」、「450 nm/350 nm」、「350 nm/500 nm」，並不適用於判定油污土壤樣品之鑑別依據，汽油汚土之 350 nm 平均螢光強度遠低於柴油汚土，污染坩土之 350 nm 平均螢光強度遠低於污染砂土，因此污染土壤之鑑別宜依污染坩土及污染砂土分類建立基準。針對本研究之油污土壤螢光特徵圖譜資料庫，利用主成分分析選定出 3 個代表性油污土壤螢光指標：「(350 nm+400 nm)/500 nm」、「(450 nm+500 nm)/350 nm」、「(350 nm+400 nm)/450 nm」，以 38 組 24,000 mg/kg 油污坩土樣本進行鑑識流程測試，油污土壤鑑識流程鑑別中油柴油與台塑柴油污染坩土樣本之正確度僅 76%。針對油污砂土樣本，應用油污土壤螢光指標僅能鑑別汽油類油污砂土樣本與柴油類油污砂土樣本，並無法鑑別中油柴油與台塑柴油污染砂土樣本。



無鉛汽油好氧風化速度快於厭氧風化，輕質油類的風化程度對於 LIF 分析之螢光檢測有較大的干擾作用，尤其是砂土質地的試驗組。超級柴油於好氧條件下可看出風化趨勢，在厭氧條件下幾乎未觀察到風化現象，中質油類的柴油風化於實驗初期至試驗中期柴油風化組成有所變動，LIF 分析螢光檢測之定性特徵亦呈現變動趨勢，但試驗中期至試驗末期呈現嚴重之風化現象。

6.2 建議

本研究收集台灣北部、中部、南部台灣中油公司與台塑石化公司加油站油品，包括針對 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及高級柴油，進行純相油品樣本 LIF 檢測，建立台灣中油公司與台塑石化公司加油站油品螢光特徵圖譜。針對台灣中油公司與台塑石化公司的油品混合樣態的鑑識需求，依實務情況規劃油品的混合樣態，以 2 種油品以 3:1、1:1、1:3 比例摻配，模擬洩漏油品進行 LIF 螢光分析，共 39 個混合相油品樣本，後續宜擴充國內油品螢光特徵圖譜資料庫，應用於各類型污染場址之洩漏油品鑑識。

本研究以台灣中油公司與台塑石化公司加油站油品，依 3:1、1:1、1:3 比例配製混合油品污染土壤，包括中油 95 無鉛汽油+中油超級柴油、台塑 95 無鉛汽油+台塑超級柴油、中油超級柴油+台塑超級柴油等混合樣態，共 57 個混合相油污土壤樣本，建立之油污土壤鑑識流程，鑑別中油柴油與台塑柴油污染土樣本之正確度僅 76%，建議後續可嘗試工業區污染場址之鑑識案例應用。



第七章 參考文獻

1. U.S. EPA, 1997, The Site Characterization and Analysis Penetrometer System (SCAPS) Laser-Induced Fluorescence (LIF) Sensor and Support System.
2. U.S. EPA, 1999, Laser Fluorescence EEM Probe for Cone Penetrometer Pollution Analysis, EPA/600/R-99/041.
3. U.S. DOD, 1997, ESTCP Cost and Performance Report: POL Sensor Validation of SCAPS.
4. 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網，
<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp>。
5. 行政院環境保護署，2006 年，油品類儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊。
6. 行政院環境保護署，2015 年，土壤及地下水油品類污染調查作業參考指引。
7. 行政院環境保護署，2015 年，「應用環境法醫技術建立市售柴油指紋圖譜調查計畫」期末報告。
8. 行政院環境保護署，2016 年，「污染場址環境鑑識中心規劃與柴油污染衰變因子分析計畫」末報告。
9. 行政院環境保護署，2016 年，「土壤及地下水污染鑑識技術發展與推估模式驗證計畫」期中報告。行政院環保署。2008。土壤及地下水受比水重非水相液體污染場址整治技術選取、系統設計要點與注意事項參考手冊。台北。
10. Bujewski, G., Rutherford, B. “The Site Characterization and Analysis Penetrometer System (SCAPS) Laser-Induced Fluorescence (LIF) Sensor and Support System”, Innovative Technology Verification Report, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico.
11. USEPA, “Laser Fluorescence EEM Probe for Cone Penetrometer Pollution Analysis”, USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-99/041, 1999.
12. Travis Martin, St. Germain, R., “Direct Push Site Characterization of NAPL with Laser-Induced Fluorescence (LIF)”, LIF Workshop, 2008.
13. 楊國輝，黃宏彥，「雷射原理與量測概論」，五南圖書，2006。



14. 賴宜欣，「雷射誘發螢光（Laser Induced Fluorescence, LIF）技術應用於石油碳氫化合物污染場址調查介紹」，經濟部工業局環境技術 e 報，第 34 期，2006 年。
15. 中央研究院總務組，「輻射作業意外事故處理程序-雷射安全」，中央研究院原子分子科學研究所安全委員會，99 年。
16. 謝嘉民，賴一凡，林永昌，枋志堯，「光激發螢光量測的原理、架構及應用」，奈米通訊，第十二卷第二期，2005 年。
17. Estracanhalli, E.S., Nicolodelli, G., Pratavieira, S., Kurachi, C., Bagnato, V.S. “Mathematical Methods to Analyze Spectroscopic Data – New Applications”, Advanced Aspects of Spectroscopy, Chapter 17, 2012.
18. 環保署，，2017 年，「土壤及地下水污染鑑識技術發展與推估模式驗證計畫」期末報告 EPA-105-GA03-03-A283。