

## 土壤中石油碳氫化合物PID/FID測值與檢驗分析濃度 之關係研究

劉敏信<sup>1\*</sup>、李銘展<sup>1</sup>、湯世亨<sup>1</sup>、簡鈺銘<sup>1</sup>、張家昌<sup>1</sup>、劉宏澤<sup>1</sup>

朝陽科技大學環境工程與管理系，台中 41349

### 摘要

加油站洩漏的污染物主要為石油碳氫化合物，屬於揮發性有機物質，為了更能瞭解與掌握污染範圍與濃度，一般會先在污染場址的現場初步檢測，之後送至實驗室藉由儀器分析來檢測其濃度。本研究乃將石油碳氫化合物污染土壤以現場的光離子偵測器/火焰離子偵測器(PID/FID)量測土壤氣體中揮發性有機物質濃度，以及與實驗室的氣相層析儀/火焰離子偵測器(GC/FID)量測土壤之污染物濃度，所得數據分為汽油類碳氫化合物以及柴油類碳氫化合物，並試著將數據進一步分析找出兩種方法互相之關連性。同時將數據進一步分類出土壤型態及分析吸附特性，試著將數據進一步分析找出相似的規律性，研究結果在砂粒的部分數據有呈線性的模式產生，並找出其相關性。

**關鍵詞：**光離子偵測器/火焰離子偵測器；氣相層析儀/火焰離子偵測器；揮發性有機物質；土壤型態

## **A study on the Relationship between PID/FID Measured Value and Analytical Concentration of Petroleum Hydrocarbons in Soil**

Min-Hsin Liu<sup>1\*</sup>, Ming-Chan Lee<sup>1</sup>, Shi-Han Tang<sup>1</sup>, Yu-Ming Chien<sup>1</sup>,  
Jhang-Jia Chang<sup>1</sup>, Hong-Ze Liu<sup>1</sup>

Department of Environmental Engineering and Management, Chaoyang  
University of Technology, Taichung 41349

### **Abstract**

The major pollution identified in the gas station is petroleum hydrocarbons, which is volatile organic substances. To understand and better control the contaminated zone (plume), investigation will be undertaken onsite and samples collected subsequently will be further analyzed in the reliable and qualified laboratory. Soil samples collected from every individual sampling location also by pre-defined depth interval will be screened onsite by using portable and handy Photo Ionization Detector/Flame Ionization Detection tool to measure headspace hydrocarbon vapor (HHV) concentration. This study is to investigate the correlation between results of field screening and analytical results obtained from laboratory both on gasoline hydrocarbons and diesel hydrocarbons. Also soil text and characteristic of adsorption will be taken into the matrix of cross investigation to establish this potential relevance of data collection from field screen and laboratory. For now, sand, as one of the soil text being analyzed, part of the data demonstrates linear relationship between field screening and laboratory analysis.

**Keywords:** Photo ionization detector/flame ionization detector, Gas chromatograph/ flame ionization detector, Volatile organic compounds, Soil types

## 一、研究緣起

現今科技的發達，加油站設置眾多，在其背後也持續產生許多環境安全問題日益嚴重，在所利用的化學物質不斷的釋放到環境後，經生物累積而間接或直接進入生物體內，而造成嚴重的病變、環境污染等問題。

尤其是揮發性有機物質(Volatile Organic Compounds, VOCs)對人體的危害性，因為其高揮發性，會藉由空氣傳輸的途徑而更容易影響人體的健康。根據美國賓州環境資源部的研究，埋設10年以上的儲油槽有46%會發生洩漏，而埋設15年以上者，其洩漏機率更高達71%；其中有污染的加油站因儲槽本身之洩漏佔49%，管路之洩漏佔39%，其他兩者皆洩漏者佔12%，可見加油站污染的潛勢極高。而加油站洩漏可能的污染物主要以石油碳氫化合物，也就是屬於揮發性有機物質VOCs，因此為了更能瞭解與掌握VOCs的範圍與污染濃度，一般會在污染場址的現場及實驗室藉由儀器分析中檢測VOCs濃度。

## 二、研究目的

本研究將現場PID/FID量測值與實驗室GC/FID分析石油碳氫化合物污染濃度數據作比較，發現其濃度落差很大，以下為本研究目的。

1. 將目前台灣各區域加油站所調查分析之數據進行比對。
2. 將現場PID/FID量測值與實驗室GC/FID分析濃度依不同濃度作比較。
3. 將數據依土壤成分與粒徑分類找出關連性。
4. 找出現場測值與實驗室分析數據的關連性。

## 三、研究架構

本研究初期先收集與揮發性有機物和總石油碳氫化合物研究論文以及檢驗相關文件，在進一步找尋PID/FID及GC/FID相關論文；整理污染廠址土壤分析數據，並試著將現場PID/FID量測數據及實驗室GC/FID分析數據依土壤及濃度分類；將土壤細分為砂粒、粉粒及黏粒，將濃度細分為小於100 ppm、100 ppm至500 ppm及大於500 ppm，試著在這些數據中比對現場測值與實驗室測值，找出並討論兩者之間的關聯性。

## 四、結果與討論

### 1. FID與TPH-g與TPH-d相關分析

FID與TPH-g與TPH-d濃度相關性檢定結果如表4-1。

以所有樣本進行相關性統計檢定結果發現，FID與TPH-g與TPH-d濃度間有顯著之相關性，FID與TPH-g之相關係數0.661為中度正相關，FID與TPH-d之相關係數0.341為低度正相關，將FID濃度進行分類後發現，與TPH-g之相關係數範圍為0.310-0.381屬低度正相關，而在TPH-d之相關性檢定中，僅在FID濃度小於100 ppm時發現顯著之低度正相關。

進一步排除未檢出樣本進行分析，FID與TPH-g濃度有顯著之中度正相關，與TPH-d有顯著之低度正相關，將FID濃度進行分類後發現，當FID濃度大於500 ppm時，FID與TPH-g間之濃度相關性達0.434中度正相關，而在TPH-d並沒有發現顯著之相關性。

分析結果顯示，當FID檢測出高濃度時，FID與TPH-g分析結果之相關性較

好。

以採樣形態之分類並排除未檢出樣本後進行探討，以「砂」為樣本，FID與TPH-g之濃度相關性為0.812屬高度正相關；以「黏土」為樣本，FID與TPH-g之濃度相關性為0.900屬高度正相關，但因統計分析樣本數過少，其結果可能有較高之偏誤。分析結果顯示，以「砂」為樣本時，FID與TPH-g之分析結果正相關現象良好。

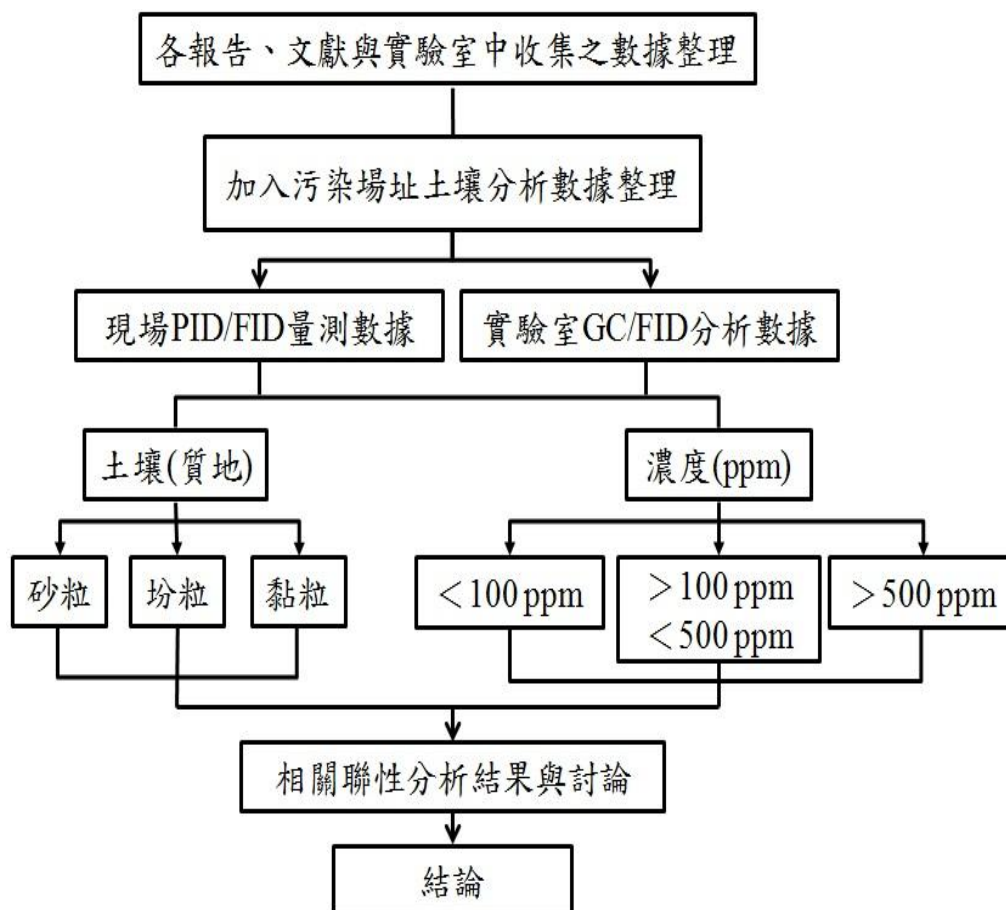


圖 3-1 研究架構圖

表 4-1 FID 與 TPH-g 與 TPH-d 濃度相關性檢定

FID	TPH-g		TPH-d	
	樣本數	相關係數	樣本數	相關係數
<b>所有樣本</b>	505	0.661**	504	0.341**
< 100ppm	287	0.363**	286	0.233**
≥ 100-< 500ppm	99	0.310**	98	0.101
≥ 500ppm	119	0.381**	120	0.115
<b>排除未檢出樣本</b>	183	0.500**	244	0.133*
< 100ppm	36	-0.140	106	0.164
≥ 100-< 500ppm	49	0.253	54	-0.222
≥ 500ppm	98	0.434**	84	-0.067
<b>採樣型態</b>				
砂				
所有樣本	63	0.600**	63	0.164
排除未檢出樣本	47	0.812**	45	0.101
黏土				
所有樣本	8	0.571	8	0.512
排除未檢出樣本	4	0.400	5	0.900*
坩土				
所有樣本	23	0.435*	23	0.151
排除未檢出樣本	8	-0.262	9	-0.217

相關性檢定統計方法：Spearman's rank correlation

排除未檢出樣本：排除 TPH-g 或 TPH-d 之未檢出樣本後進行統計分析

\*：p value < 0.05

\*\*：p value < 0.01

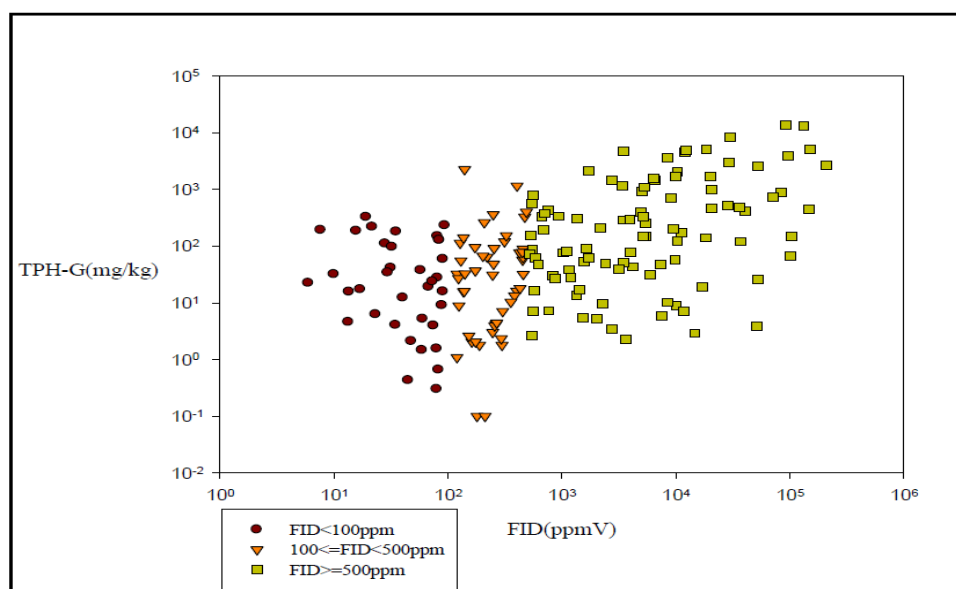


圖 4-1 FID 與 TPH-g 濃度分佈圖

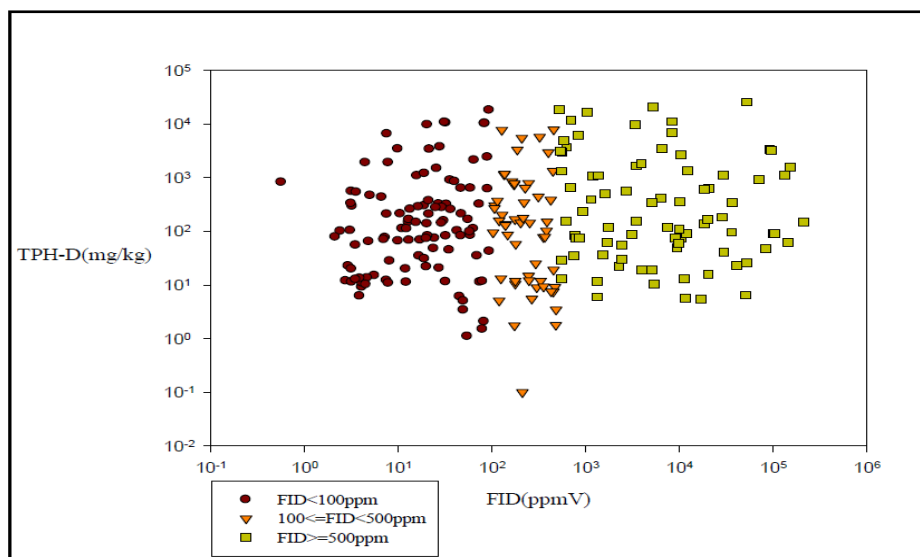


圖 4-2 FID 與 TPH-d 濃度分佈圖

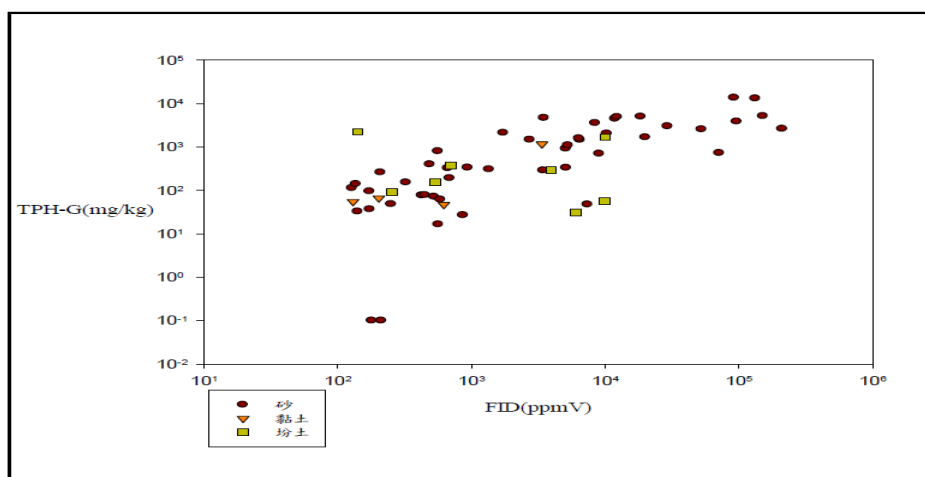


圖 4-3 依不同探討土壤形態 FID 與 TPH-g 濃度分佈圖

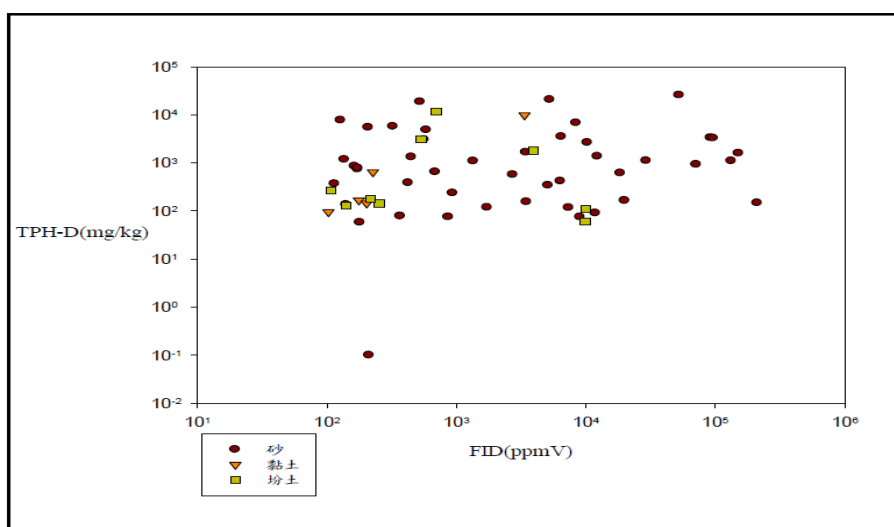


圖 4-4 依不同探討土壤形態 FID 與 TPH-d 濃度分佈圖

## 2. PID與TPH-g與TPH-d相關性分析

PID與TPH-g與TPH-d濃度相關性檢定結果如表4-2。

以所有樣本進行相關性統計檢定結果發現，PID與TPH-g與TPH-d濃度間有顯著之相關性，PID與TPH-g之相關係數0.674為中度正相關，PID與TPH-d之相關係數0.386為低度正相關。將PID濃度進行分類後發現，PID與TPH-g之濃度相關性當PID濃度小於100 ppm時，相關係數為0.435屬中度正相關，而PID濃度範圍在100 ppm至未滿500 ppm時，相關係數為0.277屬低度正相關，而PID濃度為500 ppm以上時，相關係數為-0.278屬低度負相關；PID與TPH-d之濃度相關性當PID濃度小於100 ppm時，相關係數為0.329屬低度正相關，而PID濃度500 ppm以上時，相關係數為-0.327屬低度負相關。進一步排除未檢出樣本進行分析，PID與TPH-g濃度有顯著之中度正相關，與TPH-d有顯著之低度正相關，將PID濃度進行分類後發現，PID與TPH-g並未發現顯著之相關性；PID濃度小於100 ppm時，與TPH-D濃度達統計上顯著之低度正相關，當PID濃度為500 ppm以上時，與TPH-D濃度達統計上顯著之低度負相關。

分析結果顯示，當PID檢測濃度達500 ppm以上時與TPH-g以及TPH-d之檢測結果可能不具正相關之情形。以採樣形態之分類並排除未檢出樣本後進行探討，以「砂」為樣本，PID與TPH-g之濃度相關性為0.84屬高度正相關。分析結果顯示，以「砂」為樣本時，PID與TPH-g之分析結果正相關現象良好。

表 4-2 PID 與 TPH-g 與 TPH-d 相關性檢定

PID	TPH-g		TPH-d	
	樣本數	相關係數	樣本數	相關係數
<b>所有樣本</b>	490	0.674**	489	0.386
< 100ppm	339	0.435**	337	0.329**
≥ 100-< 500ppm	74	0.277*	75	0.067
≥ 500ppm	77	-0.278*	77	-0.327**
<b>排除未檢出樣本</b>	178	0.404**	235	0.134*
< 100ppm	59	-0.060	128	0.235**
≥ 100-< 500ppm	49	0.166	47	0.010
≥ 500ppm	70	-0.168	60	-0.288*
<b>採樣形態</b>				
砂				
所有樣本	63	0.648**	63	0.210
排除未檢出樣本	47	0.804**	45	-0.060
黏土				
所有樣本	8	0.862**	8	0.146
排除未檢出樣本	4	0.400	5	0.100
坩土				
所有樣本	23	0.548**	23	0.203
排除未檢出樣本	8	-0.167	9	-0.383

相關性檢定統計方法：Spearman's rank correlation

排除未檢出樣本：排除PID、TPH-g、TPH-d之未檢出樣本後進行統計分析

\*: p value < 0.05

\*\* : p value < 0.01

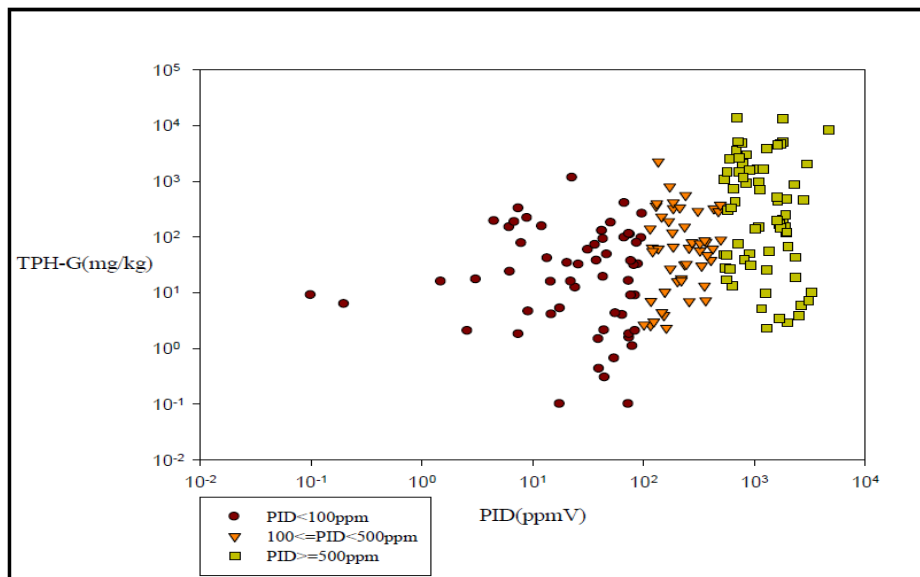


圖 4-5 PID 與 TPH-g 濃度分佈圖

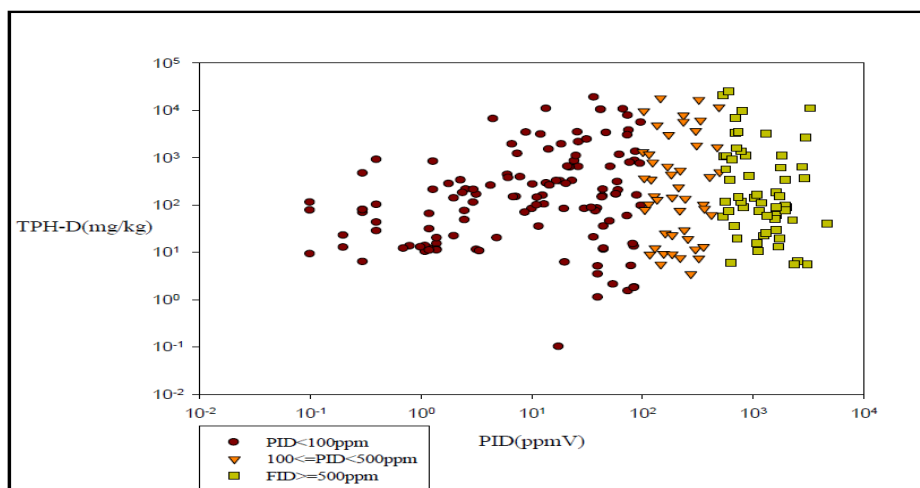


圖 4-6 PID 與 TPH-d 濃度分佈圖

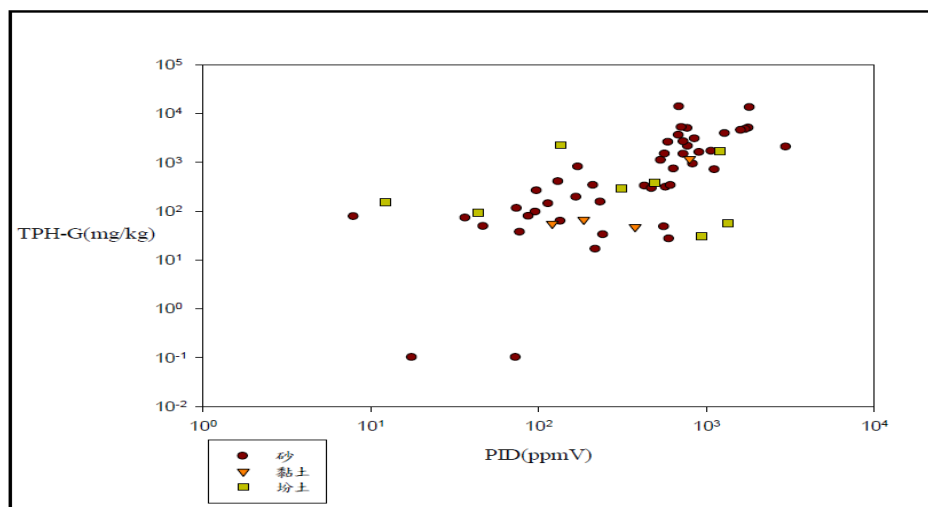


圖 4-7 依不同探討土壤形態 PID 與 TPH-g 濃度分佈圖



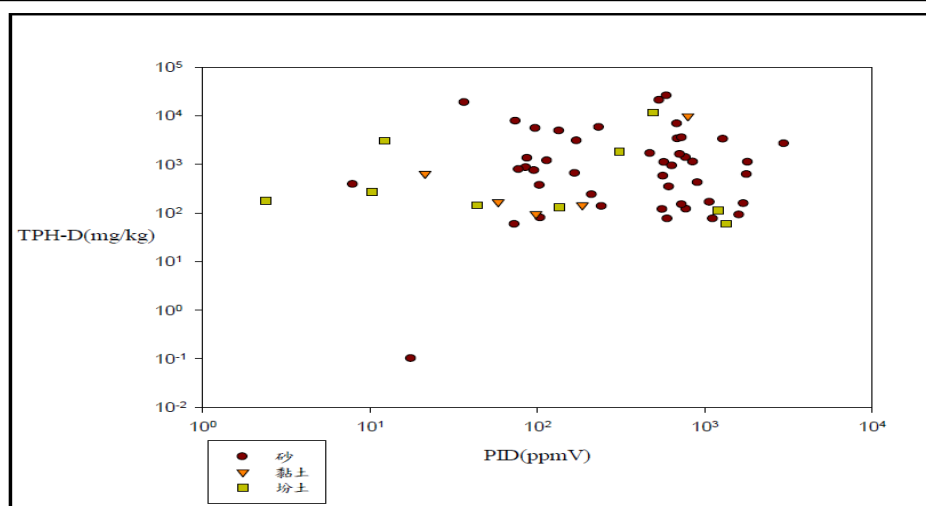


圖 4-8 依不同探討土壤形態 PID 與 TPH-d 濃度分佈圖

## 五、結論

- (1) 砂粒比起粉粒、黏粒更容易脫附石油碳氫化合物，在 FID 中也更容易被檢出。
- (2) 當 FID 濃度小於 500 ppm 時，與 TPH-g 以及 TPH-d 為低度正相關性。
- (3) 當 FID 濃度大於 500 ppm 時，FID 與 TPH-g 間之濃度相關性為中度正相關性，
- (4) 而在 TPH-d 並沒有發現顯著之相關性。
- (5) 當 PID 濃度小於 500 ppm 時，與 TPH-g 以及 TPH-d 之相關係數為低度正相關性。
- (6) 當 PID 檢測濃度大於 500 ppm 時，與 TPH-g 以及 TPH-d 之檢測結果不具正相關性。

## 參考文獻

- [1] 王一雄、陳尊賢、李達源，“土壤污染學”，國立空中大學，台北，(1997)。
- [2] 李育輯，“土壤吸附非離子性介面活性劑對土壤／水系統中有機污染物分佈行為之影響”，碩士論文，中央大學環境工程研究所，(1999)。
- [3] 黃富昌，“土壤結構及化性對有機污染物吸/脫附特性之研究”，博士論文，國立中央大學環境工程研究所，(2004)。
- [4] Chiou, C. T., and T. D. Shoup, “Soil Sorption of Organic Vapors and Effects of Humidity on Sorptive Mechanism and Capacity,” *Environmental Science & Technology*, 19, pp.1196-1200(1985b).
- [5] Chiou, C.T., Lee, J.-F., and Boyd, S.A., 1990, The surface area of soil organic matter: *Environmental Science and Technology*, v. 24, p. 1164-1166.
- [6] 中華民國行政院環境保護署，「土壤中總石油碳氫化合物(TPHs)檢測之研究」，中華民國行政院環境保護署環境檢驗所研究報告(2003)。
- [7] 睿普工程股份有限公司，「揮發性有機氣體偵測儀器教育訓練中文手冊」，台北(2011)。
- [8] 行政院環境保護署，油品类儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊(2006)。
- [9] 中華民國行政院環境保護署，“土壤中總石油碳氫化合物檢測方法—氣相層析儀/火焰離子化偵測器法”，(2007)。