

行政院環境保護署環境檢驗所委託研究

「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」專
案計畫期末報告

計畫編號：EPA-107-E3S4-02-01

執行期間：中華民國107年3月1日至107年12月31日

受託單位：國立中央大學

印製年月：中華民國107年12月

行政院環境保護署環境檢驗所委託研究

「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」專
案計畫 期末報告

計畫編號：EPA-107-E3S4-02-01

執行期間：中華民國107年3月1日至107年12月31日

受託單位：國立中央大學

印製年月：中華民國107年12月

計畫經費：1,300,000元

計畫執行人員：張木彬、紀凱獻、練建國、阮維達、徐
晏貞

「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫期末報告基本資料表

| | | | |
|--|--|-----------|--------------------|
| 委辦單位 | 行政院環境保護署環境檢驗所(第四組) | | |
| 執行單位 | 國立中央大學 | | |
| 參與計畫人員姓名 | 張木彬、紀凱獻、練建國、阮維達、徐晏貞、張凱翔、楊欣瑜、楊郁萱、黃雯暄、吳亞璇 | | |
| 年度 | 107 | 計畫編號 | EPA-107-E3S4-02-01 |
| 研究性質 | <input type="checkbox"/> 基礎研究 <input type="checkbox"/> 應用研究 <input checked="" type="checkbox"/> 技術發展 | | |
| 研究領域 | 持久性有機污染物 | | |
| 計畫屬性 | <input checked="" type="checkbox"/> 科技類 <input type="checkbox"/> 非科技類 | | |
| 全程期間 | 106年3月1日至107年12月31日 | | |
| 本期期間 | 107年3月1日至107年12月31日 | | |
| 本期經費 | 1300千元 | | |
| | 資本支出 | 經常支出 | |
| | 土地建築 0千元 | 人事費 460千元 | |
| | 儀器設備 0千元 | 業務費 295千元 | |
| | 其他 0千元 | 材料費 350千元 | |
| | | 其他 195千元 | |
| 摘要關鍵詞(中英文各三則) | | | |
| 多氯萘、分析方法、飛灰 | | | |
| PCNs (Polychlorinated naphthalenes), pretreatment and analytical method, fly ash | | | |

計畫成果中英文摘要(簡要版)

- 一、中文計畫名稱：持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)
- 二、英文計畫名稱：Development of analytical method for PCNs project (2/2)
- 三、計畫編號：EPA-107-E3S4-02-01
- 四、執行單位：國立中央大學環境工程研究所、國立陽明大學環境與職業衛生研究所
- 五、計畫主持人：張木彬、紀凱獻
- 六、執行開始時間：2018/03/01
- 七、執行結束時間：2018/12/31
- 八、報告完成日期：2018/11/15
- 九、報告總頁數：164
- 十、使用語文：中文、英文
- 十一、報告電子檔案名稱：第二年期末報告定稿
- 十二、報告電子檔案格式：pdf.
- 十三、中文摘要關鍵詞：多氯萘、分析方法、飛灰
- 十四、英文摘要關鍵詞：PCNs (Polychlorinated naphthalenes), pretreatment and analytical method, fly ash
- 十五、中文摘要

本計畫完成多氯萘檢測方法開發，含前處理程序及儀器分析條件測試，並以此方法分析灰份中多氯萘濃度及物種分布。前處理程序分為萃取及淨化測試，分別測試極性及非極性物質作為吸附劑之影響，結果顯示分離效果受吸附劑之吸附力影響甚大，非極性吸附劑對多氯萘之吸附力較佳且具有去除高沸點雜質之優勢，但卻有高成本、耗時等缺點；氧化鋁及矽酸鎂測試結果指出矽酸鎂吸附力較佳，對多氯萘分離效果較佳；萃取方面則以二氯甲烷、正己烷/丙酮(1:1, v/v)及甲苯進行測試，測試結果顯示二氯甲烷對單氯萘至三氯萘效果較佳，甲苯對四氯萘至八氯萘效果較佳，且對高含碳量基質具萃取優勢。品保/品管測試結果指出本方法之多氯萘方法偵測極限濃度為0.1 ng/mL；精密度測試結果顯示待測物多氯萘回收率為99.4%-106%，而內標準品回收率為51%-90.7%。此外，高解析度氣相層析/高解析

度質譜儀及高解析度氣相層析串聯質譜儀之平行比對結果發現層析管柱之種類差異對多氯萘濃度及回收率影響甚大，多氯萘於60 m管柱之分離效果較40 m為佳，若分離效果不佳將進而導致異構物定量受雜質干擾，此外，由於四氯聯苯於串聯質譜儀中受雜質干擾導致正偏差，使單氯萘至四氯萘之內標準品回收率較低，定量較不準確。

十六、 英文摘要

The project for developing the method for the analysis of polychlorinated naphthalene (PCNs) in fly ash has been completed. The tests of pretreatments and instrument parameters have been carried out. The pretreatment tests were divided into extraction and clean-up process. The results of clean-up tests indicate that the effects of adsorbents on PCNs separation are significant and depend on the adsorption capability of adsorbent. Non-polar adsorbent such as activated carbon with a high specific area has the advantage of high adsorption capacity and can separate high boiling point interferences from analyte, however, it has the disadvantages of being costly and time-consuming. Additionally, in the test of the polar adsorbents, Aluminum exhibits a higher adsorption ability than Florisil. For the extraction test, dichloromethane (DCM), hexane/acetone (1:1, v/v) and toluene have been selected as solvents. The results show that DCM has a high extraction efficiency for Mono-CN to Tri-CN while higher extraction efficiencies can be achieved for Tetra-CN to Octa-CN as toluene is applied as solvent. Besides, toluene also can effectively extract aromatic compounds from the high-carbon matrix such as flyash and sediment. Thus, toluene is selected to extract samples in this study. The Quality Assurance and Quality Control (QAQC) have also been conducted. The method detection limit has been evaluated repeatedly with 0.1 ng/mL PCN following the methods of NIEA-PA107. Furthermore, the results of the precision test indicate that the recovery efficiencies PCNs analyte and internal standard are within the range of 99.4%-106% and 51%-90.7%, respectively. The control standards of PCN recovery efficiency for NIEA are suggested according to the results. Comparison of PCNs analysis between High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS) with 60 m column and Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS with 40 m) column has been made. The results point out that the properties of column are the critical to affect the

separation efficiency of PCNs compounds. From Mono-CN to Tri-CN patterns, MonoCNs and DiCNs exhibit higher resolution with HRMS than that with GC/MSMS. However, low resolution results may cause uncertainty of quantification. Besides, higher peak of RS (^{13}C -tetra-PCB) is attributed to low recovery efficiencies of Mono-CN to Tetra-CN as GC/MSMS is applied for the analysis.

目錄

| | |
|---|------------|
| 「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫期末報告基本資料表 | III |
| 計畫成果中英文摘要(簡要版) | IV |
| 圖目錄 | iii |
| 表目錄 | iv |
| 第一章 研究緣起及目標 | 1 |
| 1.1 研究緣起 | 1 |
| 1.2 計畫目標 | 2 |
| 1.3 計畫之工作內容 | 2 |
| 第二章 文獻回顧 | 3 |
| 2.1 多氯萘之特性 | 3 |
| 2.2 多氯萘之來源 | 7 |
| 2.3 環境樣品中多氯萘之濃度與分佈 | 10 |
| 2.4 多氯萘檢測方法 | 18 |
| 2.5 多氯萘之品保與品管 | 32 |
| 第三章 研究方法 | 36 |
| 3.1 灰份採樣規劃 | 37 |
| 3.2 多氯萘檢量線配置 | 38 |
| 3.3 多氯萘前處理程序測試 | 44 |
| 3.4 多氯萘上機分析程序 | 47 |
| 3.5 多氯萘數據品保/品管規範 | 50 |
| 第四章 多氯萘檢測方法測試結果 | 53 |
| 4.1 多氯萘同源物之定性 | 53 |
| 4.2 多氯萘同源物濃度定量 | 66 |
| 4.3 前處理測試 | 68 |
| 4.4 品保與品管 | 79 |
| 4.5 高解析質譜儀與串聯質譜儀之多氯萘濃度及物種比較 | 86 |
| 第五章 固定污染源多氯萘飛灰濃度 | 102 |
| 第六章 結論與建議 | 109 |
| 6.1 結論 | 109 |
| 6.2 建議 | 110 |
| 參考文獻 | 111 |
| 附件一 多氯萘檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀法 | 130 |
| 行政院環保署環境檢驗所 107 年度「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫 審查會議記錄意見回覆 | 154 |

| | |
|--|-----|
| 行政院環保署環境檢驗所 107 年度「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫 期中報告審查會議記錄意見回覆..... | 157 |
| 行政院環保署環境檢驗所 107 年度「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫 期末報告審查會議記錄意見回覆..... | 160 |

圖目錄

| | | |
|-------|---|-----|
| 圖 2-1 | PCNs 結構式..... | 3 |
| 圖 2-2 | 14 種待測物 PCNs 之結構圖..... | 4 |
| 圖 2-3 | 二次鋁冶煉廠不同基質樣品之 PCNs 物種分佈..... | 14 |
| 圖 2-4 | 五種不同溶劑對未加工(上)與加工(下)桉樹木片萃取不同 POPs 之回收率 20 | |
| 圖 2-5 | DBX-5 管柱 (a) Halowax 1014, (b) Halowax 1099 之 PentaCN 層析圖..... | 26 |
| 圖 3-1 | 研究流程..... | 36 |
| 圖 3-2 | (A)MWI 1(B) MWI 2(C) MWI 3 (D) CSP 1(E) CSP2 (F) WCB 之空氣污染 防制設備流程(★為灰份採樣點)..... | 38 |
| 圖 4-1 | HRMS 之 PCNs 檢量線層析圖..... | 60 |
| 圖 4-2 | MSMS 之 PCNs 檢量線層析圖..... | 65 |
| 圖 4-3 | 填充不同吸附劑下，不同沖提溶劑及體積對不同氯數 PCNs 回收率之影響 (A) . 矽酸鎂(B)氧化鋁(C)Cape column (D) Carbopack C/Celite 545 (18%) (E) ENVI-carb/Celite 545 (10%) (F) Carboxen 1000 (5%)..... | 75 |
| 圖 4-4 | 不同吸附劑對不同氯數 PCNs 之總回收率..... | 76 |
| 圖 4-5 | 不同萃取溶劑 PCNs 回收率之影響(N=1)..... | 78 |
| 圖 4-6 | 不同萃取溶劑 PCNs 濃度之影響(N=1)..... | 78 |
| 圖 4-7 | 樣品 16 HRMS 層析圖..... | 96 |
| 圖 4-8 | 樣品 16 MSMS 層析圖..... | 99 |
| 圖 4-9 | 以 25 m 管柱分離 MonoCN 之結果(上)水體(下)底泥..... | 100 |
| 圖 5-1 | (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠及(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集之灰份 的多氯萘濃度..... | 105 |
| 圖 5-2 | (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集之灰份 的多氯萘毒性當量濃度..... | 106 |
| 圖 5-3 | (A)焚化爐(A-C)(B)二次銅冶煉廠(D-E)(C)木屑鍋爐(F)不同空氣污染防制設 備收集灰份之多氯萘物質濃度種分布百分比..... | 107 |
| 圖 5-4 | (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集灰份之 多氯萘物毒性當量濃度種分布百分比..... | 108 |

表目錄

| | | |
|--------|--|-----|
| 表 2-1 | PCNs 之物化特性 | 6 |
| 表 2-2 | PCNs 之相對潛勢值 REP 及 TEF 值 | 7 |
| 表 2-3 | 中國不同工業活動之 PCNs 排放係數 | 9 |
| 表 2-4 | 世界各國土壤與底泥樣品中 PCNs 之濃度 | 11 |
| 表 2-5 | 世界各國與極地區域大氣中之 PCNs 濃度 | 12 |
| 表 2-6 | 二次鋁冶煉廠之 PCNs 濃度與排放係數 | 13 |
| 表 2-7 | 水體中 PCNs 之 homologue 濃度 | 14 |
| 表 2-8 | 水體中 PCNs 之 homologue 分佈比率(%) | 15 |
| 表 2-9 | 環境樣品中 PCNs 濃度及優勢物種文獻彙整 | 17 |
| 表 2-10 | 不同環境樣品之前處理方法彙整 | 22 |
| 表 2-11 | 四種溶劑應用於 POPs 萃取之優缺點 | 24 |
| 表 2-12 | 淨化管柱之用途 | 24 |
| 表 2-13 | LRMS PCNs 測定離子(m/z) | 27 |
| 表 2-14 | HRMS PCNs 測定離子(m/z) | 27 |
| 表 2-15 | MonoCN-OctaCN HRMS SIM 模式之設定參數 | 27 |
| 表 2-16 | MonoCN-OctaCN HRGC/MSMS 之設定參數 | 28 |
| 表 2-17 | 質譜儀儀器 PCN 分析參數設定整理 | 29 |
| 表 2-18 | 質譜儀儀器 PCN 分析參數設定整理(續) | 30 |
| 表 2-19 | 質譜儀儀器 PCN 分析參數設定整理(續) | 31 |
| 表 2-20 | 分析環境樣品中多氯萘之品保與品管 | 34 |
| 表 3-1 | PCNs 購置標準品 | 40 |
| 表 3-2 | 本計畫配置之 PCN 檢量線濃度 | 41 |
| 表 3-3 | 多氯萘檢量線配置流程 | 42 |
| 表 3-4 | 多氯萘檢量線配置流程(續) | 43 |
| 表 3-5 | 淨化實驗參數 | 46 |
| 表 4-1 | 高解析質譜儀(HRMS)及串聯質譜儀(MSMS)之檢量線停留時間 | 54 |
| 表 4-2 | MSMS 及 HRMS 檢量線相對感應因子及相對標準偏差 | 68 |
| 表 4-3 | 三種不同溶劑對 PCNs 萃取之優缺點 | 79 |
| 表 4-4 | PCNs 方法偵測極限(MDL) | 81 |
| 表 4-5 | PCNs 方法偵測極限之回收率 | 82 |
| 表 4-6 | 空白基質添加(MS)品管樣品之回收率結果 | 83 |
| 表 4-7 | 方法空白測試(MBK)及儀器偵測極限(MinDL)測試之結果 | 84 |
| 表 4-8 | 單一實驗室方法空白測試之內標準品回收率 | 85 |
| 表 4-9 | 樣品 1-3 之 HRMS 及 MSMS PCNs 濃度比較 | 87 |
| 表 4-10 | HRMS 及 MSMS 之比較 | 100 |
| 表 4-11 | 本計畫 PCNs 分析方法及參考標準方法之比較 | 101 |

報告大綱

本報告第一章分為研究緣起、計畫目標及工作內容，研究緣起中陳述檢測環境中多氯萘濃度及物種分布之重要性，本計畫重點為開發多氯萘之檢測方法，並配合計畫目標分析灰份樣品。

第二章彙整多氯萘之相關文獻，內容涵蓋多氯萘相關國內外文獻之檢測方法及測試結果、環境中多氯萘之檢測濃度及其物種分布特性、多氯萘之生成機制等，藉由文獻彙整可進一步了解目前多氯萘之研究現況，包括前處理方法、儀器分析方法及不同環境基質樣品中多氯萘濃度，此外，文獻提及之前處理參數及儀器分析參數亦可作為本研究開發檢測方法之基礎及研究結果比對。

第三章敘述本計畫之實驗規劃，含以高解析度氣相層析/高解析度質譜儀(HRMS)及高解析度氣相層析串聯質譜儀(MSMS)建立多氯萘檢量線，前處理方法測試，及品保品管測試項目與流程，並建立檢量線，本章節提供 HRMS 及 MSMS 之設定參數及標準品層析圖譜，以供環檢所未來建立檢量線之參考。

第四章為本計畫之實驗結果與討論，4.1 及 4.2 節呈現多氯萘檢量線標準品於 HRMS 及 MSMS 之定性/定量結果，及檢量線之適用性，4.3 節則呈現多氯萘之萃取及淨化測試結果，並討論其適用性，4.4 節說明品保品管項目測試之實驗結果，以供環檢所訂定公告標準方法之參考，4.5 節則討論以 HRMS 及 MSMS 之儀器分析結果並與文獻比較，探討影響因素。

第五章則針對研究結果提出結論及建議，並提出多氯萘公告檢測方法之參考依據，其後為參考文獻。評選會議及期中報告審查會議之委員意見與回覆則置於其後。

行政院環保署環境檢驗所委託研究計劃成果報告摘要(詳細版)

(1) 摘要

本計畫完成多氯萘之檢測方法開發，以分析一氯萘至八氯萘為目的，測試前處理程序及儀器分析條件，本檢測方法針對固體物基質開發，此外，並以此檢測方法分析三種不同固定污染源排放灰份之多氯萘濃度及物種分布。前處理程序測試分為萃取及淨化，本研究分別測試 2 種極性物質及 4 種非極性物質作為吸附劑對多氯萘與雜質分離之影響，以第一段正己烷收集液回收率判別，結果顯示其分離效果受吸附劑之吸附力影響甚大，非極性物質對多氯萘之吸附效率依序為 Cape column> Carboxen 1000> ENVI-carb/Celite 545> Carbopack C/Celite 545，一般而言，非極性吸附劑對多氯萘之吸附力較佳且具有去除高沸點雜質之優勢，然而卻有成本高、壓降大、流速慢、耗時等缺點；以氧化鋁及矽酸鎂測試結果指出矽酸鎂之吸附力亦佳，對多氯萘之分離效果較佳，故本計畫選用較低成本、操作時間短且容易操作之矽酸鎂淨化本計畫之所有樣品；針對萃取測試本計畫選用二氯甲烷、正己烷/丙酮(1:1, v/v)及甲苯進行測試，結果顯示二氯甲烷對單氯萘至三氯萘效果較佳，甲苯對四氯萘之八氯萘效果較佳，相較於正己烷/丙酮(1:1, v/v)，甲苯具有可萃取出高含碳量基質之優勢，然而二氯甲烷毒性高且為目前環保署管制藥品，取得不易，以多氯萘而言，四氯至八氯毒性較高，故本研究選擇甲苯作為萃取溶劑，對樣品進行前處理。針對品保/品管，本計畫亦測試方法偵測極限、儀器偵測極限、精密度(基質添加)及方法空白等，受於時間限制，本計畫測試方法偵測極限之多氯萘濃度為 0.1 ng/mL，其值低於文獻所發表之測值，然結果尚須根據公告方法進一步驗證，其精密度測試結果指出待測物 PCNs 之平均回收率為 99.4%-106%，其管制範圍為 50%-150%，而內標準品之回收率則為 51%-90.7%，且依其建議公告方法之回收率管制範圍，此外，方法空白之測試結果低於方法偵測極限 3 倍以上，故分析真實樣品不須考慮背景值之干擾。比較高解析度氣相層析/高解析度質譜儀及高解析度氣相層析串聯質譜儀之結果發現管柱選取對多氯萘濃度及回收率影響甚大，多氯萘於 60 m DB5MS 管柱之分離效果較 40 m TG-Dioxin 為佳，尤以單氯萘及二氯萘影響更為顯著，其相對差異百分比約 20%-40%，若分離效果不佳，可能導致異構物定量受雜質干擾，此外，由於四氯聯苯於串聯質譜儀中受雜質干擾導致正

偏差，使單氯萘至四氯萘之內標準品回收率較低，因此，隨著分析儀器之不同管柱之選擇及烘箱升溫條件之設定對多氯萘定性、定量影響甚大。

(2) 前言

多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)為氯取代萘的苯環上氫原子所形成之化合物總稱，共有 75 種同源物，有鑑於其對環境與健康之危害，斯德哥爾摩公約(Stockholm Convention)已於 2015 年將 PCNs(二氯萘(Di-CN)至八氯萘(Octa-CN))列為新管制之持久性有機污染物(Persistent organic pollutants, POPs)，國內環保署亦於 2015 年 12 月 31 日公告二氯萘至八氯萘為毒性化學物質。目前 PCNs 之主要污染源為熱處理程序及廢棄物焚化，國內 PCNs 潛在污染源包括垃圾焚化爐、垃圾掩埋場和其他熱處理程序，由於國內具有多樣性熱處理相關程序之行業，故 PCNs 之排放難以避免，加上國內尚無熱處理過程之 PCNs 排放文獻，因此調查 PCNs 之環境流佈乃當務之急。本計畫根據第一年使用低解析質譜儀(LRMS)建立之環境樣品 PCNs 檢測方法為基礎，嘗試建立高解析質譜儀(HRMS)及串聯質譜儀(MSMS)之 PCNs 檢測方法，並分析都市垃圾焚化廠、二次金屬冶煉廠及木屑鍋爐之飛灰及底渣中多氯萘濃度及物種分佈，並開發相關檢測方法以供未來相關檢測與研究之用。

(3) 研究方法

研究流程由 PCNs 相關文獻蒐集為起點，相關研究含 PCN 檢測方法開發、環境中 PCNs 濃度及其物種分布、PCNs 之生成機制等，藉由蒐集並整理文獻可了解目前 PCNs 研究現況，含前處理方法、儀器分析方法及不同環境樣品中 PCN 之濃度，而本計畫之文獻整理已詳述於第二章。接著，本研究建立分析一氯萘(MonoCN)至八氯萘(OctaCN)之 PCNs 檢量線，該檢量線配合係於第一年購置之 PCNs 標準品及最新商用 PCNs 標準品進行配置，並分別以 HRGC/HRMS 及 HRGC/MSMS 為分析儀器，比較儀器偵測極限及分析環境樣品，檢量線建置完畢後，本計畫選取三種不同固定污染排放源之灰份樣品(含廢棄物焚化爐、二次銅冶煉廠及木屑鍋爐)，並擇一進行前處理測試之測試，前處理測試可分為萃取及淨化測試，選用最適萃取溶劑及淨化管柱作為真實樣品之前處理方式，所得 PCNs 濃度及物種分布並與文獻 PCNs 濃度及物種分布進行比較。

(4) 結果

多氯萘檢量線配置(定性及定量)

本計畫依 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟稀釋法配置之檢量線，並分別以高解析度氣相層析/高解析度質譜儀(HRMS)及高解析度氣相層析串聯質譜儀(MS/MS)建立檢量線，檢量線溶液含 14 種多氯萘待測物，9 種 $^{13}\text{C}_{10}$ 多氯萘內標準品，及 4 種 $^{13}\text{C}_{12}$ 多氯聯苯回收標準品，檢量線之濃度範圍為 0.1-250 ng/mL，內標準品及回收標準品濃度皆為 50 ng/mL，其相對感應因子之相對標準偏差皆低於公告標準(15%)，故本檢量線可用於計算樣品濃度。結果顯示 HRMS 之停留時間皆大於 MS/MS 之停留時間，原因為 HRMS 使用 DB-5MS 管柱而 MS/MS 使用管柱為 TG Dioxin，由於 DB-5MS 之長度大於 TG Dioxin，故 PCNs 於 DB-5MS 管柱之分離時間較長，可得較佳之分離效果。

前處理程序測試

本研究分別測試 2 種極性物質及 4 種非極性物質作為吸附劑對多氯萘與雜質分離之影響，以第一段正己烷收集液回收率判別，結果顯示其分離效果受吸附劑之吸附力影響甚大，非極性物質對多氯萘之吸附效率依序為 Cape column > Carboxen 1000 > ENVI-carb/Celite 545 > Carboxen 1000 > ENVI-carb/Celite 545，一般而言，非極性吸附劑對多氯萘之吸附力較佳且具有去除高沸點雜質之優勢，然而卻成本高、壓降大、流速慢、耗時等缺點；以氧化鋁及矽酸鎂測試結果指出矽酸鎂之吸附力較佳，對多氯萘之分離效果較佳，故本計畫選用較低成本、操作時間短且操作容易之矽酸鎂淨化本計畫所有樣品；針對萃取測試本計畫選用二氯甲烷、正己烷/丙酮(1:1, v/v)及甲苯進行測試，結果顯示二氯甲烷對單氯萘至三氯萘效果較佳，甲苯對四氯萘之八氯萘效果較佳，相較於正己烷/丙酮(1:1, v/v)，甲苯具有可萃取高含碳量基質之優勢，然而二氯甲烷毒性高且為目前環保署管制藥品，取得不易，就多氯萘而言，四氯至八氯毒性較高，故本研究選擇甲苯作為萃取溶劑，對樣品進行前處理。

品保/品管規範

針對品保/品管，本計畫測試方法偵測極限、儀器偵測極限、精密度(基質添加)及方法空白等，受於時間限制，本計畫測試方法偵測極限之多氯萘濃度為 0.1 ng/mL，其值低於文獻所發表之測值，其精密度測試結果指出待測物 PCNs 之平均回收率為

99.4%-106.1%，管制範圍為 50%-150%，而內標準品之回收率則為 51%-90.7%，且依其建議公告方法之回收率管制範圍，此外，其方法空白之測試結果低於方法偵測極限 3 倍以上，故分析真實樣品不須考慮背景值之干擾。

HRMS/MSMS 結果比較

結果顯示管柱選擇對多氯萘濃度及回收率影響甚大，多氯萘於 HRMS 搭配 60 m DB5MS 管柱之分離效果較 MSMS 搭配 40 m TG-Dioxin 為佳，尤以單氯萘及二氯萘影響更為顯著，其相對差異百分比約 20%-40%，若分離效果不佳，可能導致異構物定量受雜質干擾，此外，由於四氯聯苯於串聯質譜儀中受雜質干擾導致正偏差，使單氯萘至四氯萘之內標準品回收率較低，因此，儀器選擇不同管柱及烘箱升溫條件對多氯萘定性、定量影響甚大。

(5) 結論

本計畫完成多氯萘之檢測方法開發，以分析一氯萘至八氯萘為目的，測試前處理程序及儀器分析條件，本檢測方法適用於固體物基質，此外，亦使用此檢測方法分析三種不同固定污染源排放飛灰之多氯萘濃度及物種分布，共 17 種灰份樣品。

本計畫依 ^{13}C -同位素標幟稀釋法建立檢量線，並分別以高解析度氣相層析/高解析度質譜儀及高解析度氣相層析串聯質譜儀建立檢量線，檢量線溶液含 14 種多氯萘待測物，9 種 $^{13}\text{C}_{10}$ 多氯萘內標準品，及 4 種 ^{13}C 多氯聯苯回收標準品，檢量線之濃度範圍為 0.1-250 ng/mL，其相對感應因子之相對標準偏差皆低於公告標準 (15%)，故本檢量線可用於計算樣品濃度。

前處理程序測試分為萃取及淨化，本研究分別測試 2 種極性物質(氧化鋁及矽酸鎂)及 4 種非極性物質(商用活性碳管柱(Cape column)、Carbopack C/Celite 545、ENVI-carb/Celite 545、Carboxen 1000)作為吸附劑對多氯萘與雜質分離之影響，以第一段正己烷收集液回收率判別，其結果顯示其分離效果受吸附劑之吸附力影響甚大，非極性物質對多氯萘之吸附效率依序為 Cape column > Carboxen 1000 > ENVI-carb/Celite 545 > Carbopack C/Celite 545，一般而言，非極性吸附劑對多氯萘之吸附力較佳且能去除高沸點雜質，然而其有成本高、壓降大、流速慢、耗時之缺點；以氧化鋁及矽酸鎂測試結果指出矽酸鎂之吸附力較佳，對多氯萘之分離效果

較佳，故本計畫選用成本低、操作時間短且操作容易之矽酸鎂淨化本計畫之所有樣品；針對萃取測試本計畫選用二氯甲烷、正己烷/丙酮(1:1, v/v)及甲苯進行測試，結果顯示二氯甲烷對單氯萘至三氯萘效果較佳，甲苯對四氯萘之八氯萘效果較佳，相較於正己烷/丙酮(1:1, v/v)，甲苯具有可萃取高含碳量基質之優勢，此外，由於二氯甲烷毒性高且為環保署管制藥品，取得不易，且危險性高，此外，以多氯萘而言四氯至八氯毒性較高，故本研究選擇甲苯作為萃取溶劑，對樣品進行前處理，而使用甲苯需有以下事項須注意，如回流次數需保持 4-6 次回流/小時，萃取完畢後須使用正己烷置換甲苯，避免甲苯進入淨化管柱使之影響淨化效果。

針對品保/品管，本計畫測試方法偵測極限、儀器偵測極限、精密度(基質添加)及方法空白等，受於時間限制，本計畫測試方法偵測極限之多氯萘濃度為 0.1 ng/mL，其值低於文獻所發表之測值，然而本部份尚未根據公告方法驗證，其精密度測試結果指出待測物 PCNs 之平均回收率為 99.4%-106%，其管制範圍為 50%-150%，而內標準品之回收率則為 51%-90.7%，且依其建議公告方法之回收率管制範圍，此外，其方法空白之測試結果低於方法偵測極限 3 倍以上，故分析真實樣品不須考慮背景值之干擾。

比較高解析度氣相層析/高解析度質譜儀及高解析度氣相層析串聯質譜儀之結果可發現管柱對多氯萘濃度及回收率影響甚大，多氯萘於 60 m DB5MS 管柱之分離效果較 40 m TG-Dioxin 為佳，尤以單氯萘及二氯萘影響更為顯著，其相對差異百分比約為 20%-40%，當分離效果不佳，可能導致異構物定量失真，此外，由於四氯聯苯於串聯質譜儀中受雜質干擾導致正偏差，使單氯萘至四氯萘之內標準品回收率較低，因此，不同儀器選擇管柱及烘箱升溫條件對多氯萘定性、定量影響甚大。

(6) 建議事項

1. 本計畫受限於標準品來源，配置之檢量線標準品濃度為 0.1-250 ng/mL，且多氯萘同位素物種尚無相同對應，因此，若未來多氯萘標準品來源充足，建議購置檢量線標準品之濃度範圍盡量放大，且可比對同組同位素物種對應待測物推估其回收率，將更為準確。

2. 萃取實驗結果顯示，二氯甲烷對單氯萘至三氯萘之萃取效率佳，四氯萘至八氯萘則以甲苯作為萃取溶劑效率較佳，此外，甲苯對於高含碳量物質之萃取效率高，因此，本研究建議以甲苯作為萃取溶劑。
3. 本計畫因成本及時間之考量，選擇吸附效果佳及沖提流速快之矽酸鎂作為吸附劑，非極性吸附劑受沖提液二氯甲烷之比例影響甚大，因此，建議可對活性碳淨化多氯萘最佳化條件進行測試。
4. 方法偵測極限測試部分，本計畫測試之濃度為 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ，且尚未對不同氯數之多氯萘進行驗證，因此，建議此部分需依環境檢驗方法偵測極限測定指引「(NIEA-PA107)進行驗證。
5. 本計畫之真實樣品待測物回收率範圍為 99.4%-106.1%，內標準品回收率則為 51%-90.7%，因此，建議多氯萘之回收率可參考多氯聯苯之回收率範圍，設定為 25%-150%。
6. 比較高解析度氣相層析/高解析度質譜儀及高解析度氣相層析串聯質譜儀之結果可知管柱選取對多氯萘影響甚大，尤以單氯萘及二氯萘影響甚大，此外，四氯聯苯回收標準品亦受影響，因此，建議管柱之選擇須配合分析時間及多氯萘分離效率進行考量。

第一章 研究緣起及目標

1.1 研究緣起

多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)為氯取代萘的苯環上氫原子所形成之化合物總稱，共 75 種同源物，因其對環境與健康之危害，斯德哥爾摩公約(Stockholm Convention)已於 2015 年將 PCNs(二氯萘(Di-CN)至八氯萘(Octa-CN))列為新管制之持久性有機污染物(Persistent organic pollutants, POPs)，國內環保署亦於 2015 年 12 月 31 日公告二氯萘至八氯萘為毒性化學物質。

PCNs 可從 3 種類型的排放來源進入環境中，分別為過去使用之多氯萘，過去及現今使用之多氯聯苯，及廢棄物焚化和其他熱處理程序。儘管技術性合成之多氯萘及多氯聯苯(副產物)商品已於 20 世紀末被全面禁止生產，但多氯萘仍可藉由熱處理程序及廢棄物焚化製程排放至環境，且此類型的排放源已被認為是目前環境中多氯萘的主要污染源。

國內多氯萘的潛在污染源包括垃圾焚化爐、垃圾掩埋場和其他熱處理程序，由於國內具有多樣性熱處理相關程序之行業，多氯萘之排放無法避免，加上國內尚無熱處理過程之多氯萘排放文獻，因此調查多氯萘之生成特性及環境流佈乃當務之急。

本計畫以第一年使用低解析質譜儀建立之環境樣品多氯萘檢測方法為基礎，建立高解析質譜儀及串聯質譜儀之多氯萘檢測方法，並分析都市垃圾焚化廠、二次金屬冶煉廠及木屑鍋爐之飛灰及底渣中多氯萘濃度及物種分佈，開發相關檢測方法以供未來相關檢測與研究之用。

1.2 計畫目標

根據環境檢驗所「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」專案工作計畫評選須知，本計畫目標如下：

- (一) 建置多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術；
- (二) 規劃多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析之品管規範；
- (三) 完成多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析標準檢測方法草案。

1.3 計畫之工作內容

本計畫主要開發多氯萘同位素標幟稀釋分析，透過底泥採樣與垃圾焚化廠灰渣採樣分析驗證其對於環境介質之適用性，並研擬標準檢測方法草案，以下列出本計畫詳細的工作內容：

- 一、蒐集國內、外多氯萘（PCNs）環境採樣方法、實驗室分析技術及分析品保/品管規範文獻至少 15 篇，評析檢測技術應用實務。
- 二、建置多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術（同源物 5 種以上）
 - 本計畫共針對 14 種 PCN 同源物進行分析。
- 三、規劃多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析法之品管規範（起始精密度與準確度、方法偵測極限等）
 - 針對內標準品回收率、方法空白、空白基質添加準確度等建立品管規範。
- 四、驗證多氯萘（PCNs）以同位素標幟稀釋法之分析技術於環境介質之適用性（真實樣品 15 件以上，10 件以高解析度氣相層析/高解析度質譜儀，至少 5 件以高解析度氣相層析串聯質譜儀完成樣品分析）
 - 垃圾焚化廠灰份樣品採樣：針對 3 座大型垃圾焚化廠進行樣品收集，共收集 6 個樣品。
 - 二次銅冶煉廠灰份樣品採樣：針對 2 座銅污泥冶煉廠進行樣品之收集，共收集 8 個樣品。
 - 木屑鍋爐灰份樣品採樣：針對 1 座木屑鍋爐之採樣點進行樣品之收集，共收集 3 個樣品。

第二章 文獻回顧

2.1 多氯萘之特性

多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)是由兩個緊連的苯環和具有 1-8 個位置由氯取代基組成的化合物(分子式: $C_{10}H_{8-(m+n)}Cl_{(m+n)}$), 同系物(Homologue)可分為一氯萘至八氯萘, 共有 75 種同源物(congener), 結構如圖 2-1 所示, 本研究使用之 14 種 PCNs 待測物結構式如圖 2-2。

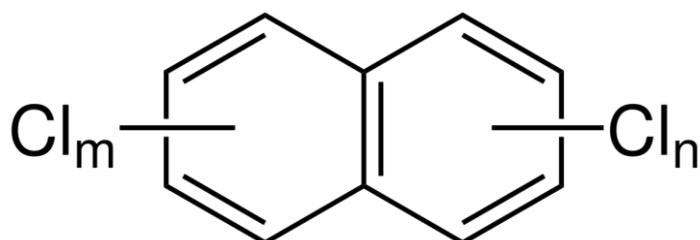


圖 2-1 PCNs 結構式

| Analyte | Structure | Analyte | Structure |
|-----------|-----------|--------------------|-----------|
| 2-Mono-CN | | 1,4,5,8-Tetra-CN | |
| 1,4-Di-CN | | 1,2,3,5,7-Penta-CN | |
| 1,5-Di-CN | | 1,2,3,5,8-Penta-CN | |

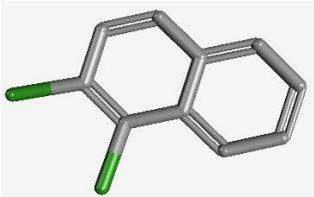
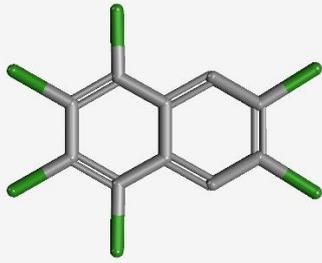
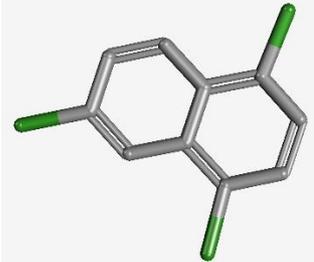
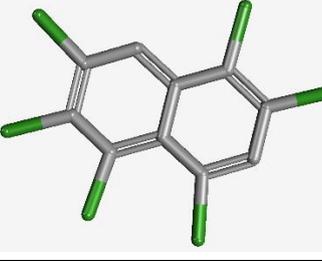
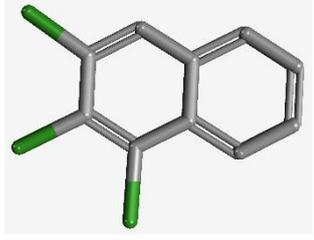
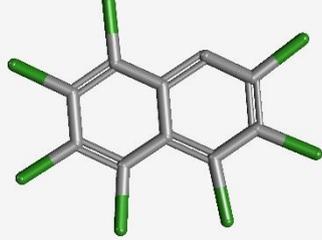
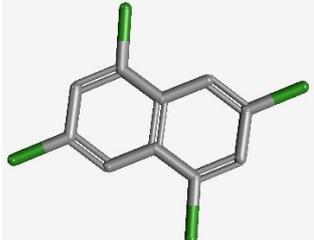
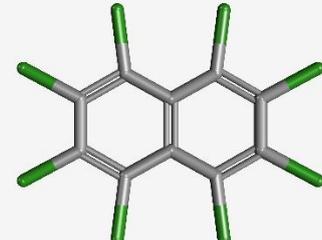
| | | | |
|------------------|---|------------------------|---|
| 1,2-Di-CN |  | 1,2,3,4,6,7-Hexa-CN |  |
| 1,4,6-Tri-CN |  | 1,2,3,5,6,8-Hexa-CN |  |
| 1,2,3-Tri-CN |  | 1,2,3,4,5,6,7-Hepta-CN |  |
| 1,3,5,7-Tetra-CN |  | Octa-CN |  |

圖 2- 2 14 種 PCNs 待測物之結構圖

PCNs 之結構與多氯聯苯(PCBs)相似(Falandysz, 1998; Jakobsson and Asplund, 2000; Van De Plassche and Schwegler, 2002)，物化特性則受氯鍵結數目不同而有所差異，其物理形態範圍變化從黏滯度較小之液體至硬度較高之石蠟類化合物(Van De Plassche and Schwegler, 2002,)，物化特性列於表 2-1(Puzyn and Falandysz, 2005; UNEP, 2017, Bidleman et al., 2010)，其中三氯萘至八氯萘具有親脂性($\log K_{ow} > 5$)，且水溶解度及蒸氣壓隨含氯量增加而下降，Falandysz et al.(2014)指出 PCNs 類似於戴奧辛化合物，具有以下 4 種特性：

A. 持久性

由於具有持久性，多氯萘在大氣中也有長程輸送的現象，因此，在背景和偏遠地區如極地均可檢測到多氯萘的存在，這些持久性有機污染物可快速的分布在

大氣中(Mackay and Wania, 1995)，大氣風場會將持久性有機污染物從溫暖地區傳輸至寒冷地區，如極地和高山地區，持久性有機污染物藉由冷凝作用沉積在冰雪、土壤和植被中，此過程被稱為“冷捕捉效應”(Wania and Mackay, 1993)。春天時，這些存在於冰雪中的持久性有機污染物隨冰雪融化會再次回到至生態系統(Pan et al., 2013)。

B. 生物累積性

辛醇-水分布係數($\log K_{ow}$)是探討生物累積現象的重要參數，可用以表示有機物被脂肪組織攝取的潛力，此參數可用來預測與模擬土壤和地下水中，疏水性有機化合物的遷移特性。通常， $\log K_{ow}$ 較高之污染物一般被認為具生物累積之特性。PCNs 具有較高的 $\log K_{ow}$ ，表示其具有較高的生物累積潛能，於土壤，污泥和沉積物中具有較強的吸附能力。如表 2-1 所示，PCNs (三氯至八氯同源物)之 $\log K_{ow}$ 從 5.14 至 6.68，隨著氯化程度增加其數值也明顯上升 (Bidleman et al., 2010)，由於 $\log K_{ow}$ 值大於 5，基本上屬親脂性，在食物鏈中具有生物累積的特性。

C. 毒性

PCNs 造成環境污染與人類健康風險不容忽視，文獻指出若長期暴露於受 PCNs 污染之工作環境，或食用遭受 PCNs 污染之食品，急性與慢性毒性試驗結果皆顯示多氯萘表現出的毒性類似於戴奧辛(Hanberg et al., 1990; Engwall et al., 1994)。此外，PCNs 同源物皆屬平面型化合物，結構類似於高毒性的 2,3,7,8-四氯戴奧辛(TCDD)，易導致芳烴(Ah)受體產生毒性機制，胚胎毒性，肝毒性，免疫毒性，皮膚損傷，致畸性和致癌性(Fernandes et al., 2009)等。氣瘡瘡和肝毒性被證實為暴露於多氯萘環境中最常被觀察到的健康影響。其中又以五氯與六氯之多氯萘同源物具有最高的毒性(Jakobsson and Asplund, 2000)，相關研究顯示在某些情況下多氯萘比多氯聯苯和戴奧辛與呔喃的貢獻比率更高(Kannan et al., 1998; Kannan et al., 2001)，目前僅有數篇文獻(Hanberg et al., 1990; Noma et al., 2012)提及 PCNs 之毒性當量因子(Toxic equivalent factors, TEF)，而世界衛生組織尚未公告其 TEF 值，PCNs 之毒性目前多以與 2,3,7,8-TCDD 之相對潛勢值(REP)值表示(ISO/TS 16780)，REP 為荷蘭 BDS (BioDetection Systems b.v)公司應用 DR CALUX (Chemical-Activated Luciferase Expression)快速篩檢法針對每一種戴奧辛同源物進行細胞毒性反應，並建立類似毒性當量因子之相對潛勢值來表示毒性之相對高低，同樣以 2,3,7,8-TCDD 的毒性最

高，其 CALUX REP 值為 1.0 (黃壬瑰等 2004；陳元武 2005；朱正明 2005)。表 2-2 分別陳列 PCNs 之 REP 及 TEF 值，因 Stockholm Convention 尚未正式公告 PCNs 之 TEF 值且學者所定義之值皆不盡相同，故此表僅供參考。

D. 半衰期長

化合物一般在水體中的半衰期若大於兩個月，在土壤或沉積物中的半衰期大於六個月，即可被認為在環境中具有持久性。現今 PCNs 個別同源物的半衰期數據尚顯不足，但研究顯示 PCNs 具有較長的半衰期。針對廢水中的污泥或河流中的沉積物進行檢測可觀察到一氯和二氯萘的降解。在污泥中，2-單氯萘的半衰期由 38 天至 104 天不等(Kincannon and Lin, 1985)。Jakobsson and Asplund (2000)之研究顯示六氯的多氯萘半衰期較長，與 2,3,7,8 氯鍵結的呔喃半衰期約略相當。

表 2- 1 PCNs 之物化特性

| Homologue | Melting Point (°C) | Boiling Point (°C) | Vapor pressure (Pa at 25°C) | Water solubility (µg/L) | Henry's Law constant (Pa m ³ /mol) | log K _{ow} | log K _{oa} |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|---|---------------------|---------------------|
| Mono-CN _s | -2.3-60 | 260 | 2.1 | 924-2870 | 36 | 3.93-3.97 | 5.93-6.02 |
| Di-CN _s | 37-138 | 285-298 | 0.17 | 137-862 | 3.7-29.2 | 4.20-4.63 | 6.55-7.02 |
| Tri-CN _s | 68-133 | Ca.274 | 0.13 | 16.7-65 | 1.11-51.2 | 5.49-5.50 | 7.19-7.94 |
| Tetra-CN _s | 115-198 | - | 0.048 | 3.7-8.2 | 0.9-40.7 | 5.14-6.10 | 7.88-8.79 |
| Penta-CN _s | 147-171 | Ca.313 | 4.3×10 ⁻³ | 7.3 | 0.5-12.5 | 5.67-6.49 | 8.79-9.40 |
| Hexa-CN _s | 194 | Ca.331 | 9.5×10 ⁻⁴ | 0.11 | 0.3-2.3 | 6.02-6.68 | 9.62-10.17 |
| Hepta-CN _s | 194 | Ca.348 | 3.7×10 ⁻⁴ | 0.04 | 0.1-0.2 | 6.48-6.57 | 10.68-10.81 |
| Octa-CN | 197 | 440 | 1.3×10 ⁻⁴ | 0.08 | 0.02 | 6.43 | 11.64 |

表 2-2 PCNs 之相對潛勢值 REP 及 TEF 值

| congeners | REP (ISO/TS 16780) | TEF (Noma et al., 2004) | TEF (Van de et al., 2002) | TEF (Jakobsson and Asplund, 2000) |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--|
| 1,2-DiCN | | | 3.5×10^{-8} | |
| 1,4-DiCN | | | | 2.01×10^{-7} |
| 2,4-DiCN | | | 2.0×10^{-8} | |
| 1,2,6,8-TetraCN | | | 1.7×10^{-5} | 1.6×10^{-5} |
| 1,2,3,6,7-PentaCN | | 1.7×10^{-4} | 1.7×10^{-4} | 1.69×10^{-4} |
| 1,2,3,7,8-PentaCN | | | 4.6×10^{-5} | |
| 1,2,4,5,6-PentaCN | | | 1.6×10^{-6} | |
| 1,2,3,4,6-PentaCN | 1×10^{-4} | 6.8×10^{-5} | | |
| 1,2,3,4,5,6-HexaCN | 1×10^{-3} | 2×10^{-3} | 2×10^{-3} | 2×10^{-3} |
| 1,2,3,4,5,7-HexaCN | | | 2.0×10^{-5} | 2.0×10^{-5} |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 1×10^{-2} | 4×10^{-3} | 4×10^{-3} | 3.85×10^{-3} |
| 1,2,3,5,6,7-HexaCN | | 4×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | | | 2×10^{-3} | 1.53×10^{-4} |
| 1,2,3,5,7,8-HexaCN | 1×10^{-3} | 2.0×10^{-3} | 2.0×10^{-3} | 2.0×10^{-3} |
| 1,2,3,6,7,8-HexaCN | 1×10^{-2} | 1.1×10^{-3} | 2.1×10^{-3} | |
| 1,2,4,5,6,8-HexaCN | 1×10^{-3} | 9.0×10^{-5} | 7.0×10^{-6} | 7.0×10^{-6} |
| 1,2,4,5,7,8-HexaCN | 1×10^{-3} | 9.0×10^{-5} | | |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 1×10^{-2} | 3.1×10^{-3} | 3.0×10^{-3} | 1.01×10^{-3} |
| 1,2,3,4,5,6,8-HeptaCN | 1×10^{-2} | 4.1×10^{-6} | | |
| OctaCN(75) | 1×10^{-1} | 1×10^{-5} | | |

2.2 多氯萘之來源

PCNs 過去被大量應用於各工業領域，尤其是電纜絕緣、木材防腐、機油添加劑、電鍍化合物、染料生產、染料載體及電容器等(WHO, 2001)。1910 至 1980 年 PCNs 被大規模製造且多以商品名稱如 Clonacire Wax、Halowax、Nibren Wax 和 Seekay Wax 等標示。歷年來世界各國總共生產約 15 萬噸的 PCNs (Falandysz et al., 1998)。在美國，PCNs 的生產量自 1977 年顯著下降，1980 年代起則因其毒性，生物累積性，半揮發性和在環境中的持久性，美國和歐洲國家終止 PCNs 的生產和應用(Crookes, 1993)。日本於 1940~1976 年間共生產 4000 多噸的多氯萘，而於 1979 年起禁止進口和製造(Noma et al., 2006)。英國於 1960 年代中期停止生產，然而先前文獻顯示 1970 年仍然有少量的多氯萘生產。由於社會大眾普遍了解到 PCNs 對環境及人體健康的風險，故 20 世紀末 PCNs 已全面停止生產。多氯萘現已不再被

刻意生產進行商業化使用(Meijer et al., 2001; Baek et al., 2008)。PCNs 可從 3 種類型的污染源形式進入環境中(Van De Plassche and Schwegler, 2002):

1. 過去使用之多氯萘
2. 過去和現在使用之多氯聯苯
3. 廢棄物焚化和其他熱處理程序

儘管 PCNs 生產已經終止，但過去使用含 PCNs 之產品依然是環境中 PCNs 可能來源。PCNs 可從使用過程揮發和從老舊電容器和電線釋出，而垃圾掩埋場中的廢棄電子設釋放也是環境中 PCNs 潛在來源。許多研究也證實一些 PCNs 之同源物在商業之多氯聯苯混合物中以副產物或不純物的形式存在(Falandysz et al., 1998; Ishaq et al., 2009; Bidleman et al., 2010)。Falandysz et al. (1998)指出 Arochlor 或 Clophen 系列的多氯聯苯混合物中可能含有 PCNs，其 PCNs 濃度占 0.0067%，最大為 0.087%。Liu et al.(2014)分析中國之多氯聯苯混合物中的多氯萘濃度並估算多氯聯苯副產物中 PCNs 產量約 120-169 噸。這個數量小於由 Falandysz et al.(1998)所提出的全球多氯萘總產量的 0.1%。熱處理過程所排放的 PCNs 被認為是目前主要的污染來源，估計有超過 80% 的 PCNs 係由此來源排放(Bidleman et al., 2010)。熱處理過程已被證實為 PCNs 排放的重要來源，包括廢棄物焚燒(Noma et al., 2006; Sakai et al., 2006; Hu et al., 2013)，金屬冶煉 (Nie et al., 2011)，焦化行業(Liu et al., 2010)及氯鹼行業等。表 2-3 顯示中國 14 個不同工業活動 PCNs 排放係數和 TEQ 值。

Imagawa et al. (2001)研究日本 12 座不同型式之焚化爐產生之飛灰，發現 PCNs 與戴奧辛及呔喃具有類似的生成機制，其中又以 de novo 合成反應為主要的生成途徑。Schneider et al. (1998)模擬飛灰中 PCNs 生成之條件，將其溫度固定於 300°C 且加熱 2 小時，並將其結果與 Halowax 產品之多氯萘物種分布進行比較，發現毒性較高之物種如 PeCN-54 及 HxCN-67 之濃度比 Halowax 產品中高出許多倍。Lion et al. (1993)發現多環芳香烴可能為 PCNs 之前驅物，以氯化銅為催化劑於 400°C 下加熱 2 小時，可使多環芳香烴生成 PCNs。Gullett et al. (2007)研究結果顯示低氯數之一、二氯萘以及高氯數之八氯萘與多環芳香烴的生成有顯著的關連性。由鄰位置

取代而生成之多氯萘物種彼此具有相關性，但其相關性隨著被取代之氯數增加而減少。

二次銅冶煉與都市垃圾焚化之 PCNs 排放量較其它工業熱處理過程來的高，原因可能為燃燒時銅與氧氣於燃燒時反應形成氧化銅，有利於 PCNs 生成；都市垃圾焚化排氣之 PCNs 濃度較高的原因推測是由於都市垃圾中含有大量水份，可能導致廢棄物燃燒不完全，造成較多 PCNs 產生。Falandysz et al. (1998)指出焚化爐於不同操作階段之 PCNs 排放濃度有明顯的差異，在啟爐及穩定操作期間收集的煙道氣中 PCNs 濃度分別為 15000 ng/m^3 和 4300 ng/m^3 ，停爐階段則為 13000 ng/m^3 (Takasuga et al., 2004)。Takasuga et al.(1994)在 MSWI 煙氣樣品中除量測到 2,3,6-Tri CN 和 1,2,3,6-Tri CN 外，也發現其他 PCNs 同源物的存在。Ba et al. (2010)研究中國二次銅，鋁，鉛和鋅回收工業包括 11 個工廠中的 33 種煙道氣體樣品 PCNs 的濃度，結果顯示低氯數之 PCNs 為主要的分佈物種，其中一氯至三氯萘呈現最高的濃度分布。Hu et al. (2013)也指出一氯至四氯萘是焚化爐煙道氣中 PCNs 的主要同源物。Noma et al. (2006)探討廢棄物熱裂解過程的 PCNs 分佈，結果證實廢棄物中的 PCNs 於熱處理過程可被破壞，但會形成副產物。相關研究也證實在一些熱處理過程中 PCNs 和呔喃之生成有顯著相關性(Iino et al., 2001; Oh et al., 2007)。

表 2-3 中國不同工業活動之 PCNs 排放係數

| Sources | Emission factor ($\mu\text{g t}^{-1}$) | Emission factor in TEQ (ng TEQ t^{-1}) |
|---|---|--|
| Iron ore sintering | 14–1749 | 0.5–41.5 |
| Electric arc furnace | 1970–4475 | 21.6–30.1 |
| Cement kiln | 242 | 3.7 |
| Secondary copper smelting | 141–9154 | 2.8–1989 |
| Secondary aluminum smelting | 575–13610 | 33.8–316 |
| Secondary zinc smelting | 3431 | 126 |
| Secondary lead smelting | 1336 | 20.1 |
| Primary copper smelting | 11.2–69.0 | 0.2–13.0 |
| Primary magnesium smelting | 3329 | 32.1 |
| Cooking process | 5.1–50.3 | 0.77–1.24 |
| Thermal wire reclamation | 2715–8650 | 90–100 |
| Municipal solid waste incineration | 71–53253 | 1.4–810 |
| Medical waste incineration | 981 | 17 |
| Hazardous waste incineration | 269–5763 | 5.4–27 |

2.3 環境樣品中多氯萘之濃度與分佈

本節整理不同環境基質中 PCNs 之濃度及物種分布，以下分(A)土壤與底泥 (B) 周界大氣 (C)煙道排氣 (D)飛灰及污泥論述。

(A)土壤與底泥

文獻顯示於工業區附近和偏遠地區之土壤皆可檢測到 PCNs (Nadal et al., 2007; Cetin., 2016; Terry et al., 2010)，與其他地區相比，工業區之土壤有較高之 PCNs 濃度其範圍從 N.D.至 4.6 $\mu\text{g/g}$ 。Li et al. (2016)調查中國遼河區域附近之土壤與其河川底泥 PCNs 之濃度分佈，結果顯示其濃度分別為 0.33 至 12.49 ng/g 與 0.61 至 6.60 ng/g(dw) ，並且以三氯與四氯之 PCNs 為主，其也利用 PMF 解析主要的污染來源，結果顯示 PCNs 主要來自工業活動。Pan et al. (2011)量測中國華北萊州灣沉積物中的 PCNs，總濃度為 0.12 至 5.1 ng/g(dw) ，中位數濃度為 1.1 ng/g(dw) ，物種分佈則以三至五氯萘為主，與文獻比較發現此地區海洋底泥中 PCNs 濃度相對較低，而與一些歐洲研究結果相近。

Tian et al. (2014)研究中國北方焚化爐附近土壤之 PCNs 含量，發現其 PCNs 的濃度介於 30.35 至 280.9 pg/g ，TEQ 濃度為 7.7 至 130.2 fg TEQ/g ，並以三氯萘為主，模式與主成分分析顯示 PCNs 主要的來源可能為都市垃圾焚化爐。Krauss et al.(2003)調查德國巴伐利亞北部城市與鄉村土壤中 35 種 PCNs 濃度，城市地區其濃度小於 0.1 至 15.4 ng/g ，鄉村地區濃度則小於 0.1 至 0.82 ng/g ，結果指出具低分子量高揮發性的物種比高分子量低揮發性之 PCNs 物種更易從城市傳輸至鄉村地區。

Kannan et al. (1998)在美國氯鹼工業區附近測得土壤的 PCNs 濃度高達 $\mu\text{g/g}$ 等級。Lundgren et al. (2003)發現波羅海北部表層的沉積物中 PCNs (四氯至七氯)濃度範圍為 0.3 至 2.8 ng/g(dw) ，與美國、日本等地區底泥樣品中的背景值相近，並根據其沉積速率推算此地區每年的 PCNs 沉積量大約為 91 kg 。

Jäernberg et al. (1993) 分析瑞典西部海岸底泥之 PCNs 濃度為 0.1 至 1.3 ng/g(dw) ，Yamashita et al. (2000)分析日本東京灣中沉積物 PCNs 的濃度為 1.8 ng/g(dw) 。Meijer et al. (2001)研究英國兩個土壤採樣點中 PCNs 的濃度與其隨時間的變化趨勢，結果顯示 Luddington 地區的土壤樣品中 PCNs 的濃度從 1968 年的 6000

pg/g(dw)降低至 1990 年的 420 pg/g(dw)；Broadbalk 兩處的土壤樣品中其濃度分別為 16000 與 15000 pg/g(dw)。

上述文獻顯示工業區土壤中的 PCNs 濃度明顯比偏遠地區高，原因可能為採樣點與污染源較近所致。河川底泥中 PCNs 濃度大致介於 ng/g 等級，並以三至五氯萘為主，除了一些地點之 PCNs 濃度可高達 $\mu\text{g/g}$ 等級主要因為採樣點係於氯鹼工業之下游所致，然而文獻也指出氯鹼工業排放大量的持久性有機污染物於環境中。表 2-4 為世界各國土壤與底泥樣品中 PCNs 濃度(郭等, 2009)。

表 2-4 世界各國土壤與底泥樣品中 PCNs 之濃度

| Sampling site | Concentration (ng/g , dw) |
|---------------|---------------------------|
| Poland | 0.36-1.1 |
| Spain | Nd-372 |
| Germany | <0.1-15.4 |
| UK | 0.32-16 |
| USA | 1.23-8200 |
| China | 0.2-1.2 |
| Italy | 0.03-1.51 |
| Sweden | 0.27-2.8 |
| Japan | 0.2-4.4 |

(B) 周界大氣

近幾年學者亦針對大氣中 PCNs 濃度及分佈進行探討，結果如表 2-5 所示(郭等, 2009)，學者們也針對全球及一些偏遠地區(極地)進行調查，發現大氣樣品中的 PCNs 以三氯萘及四氯萘為優勢物種，約占 80%-95%，且偏遠地區(極地)之 PCNs 濃度明顯低於其他工業區濃度。

Harner et al. (1998)探討北極地區大氣中 PCNs 濃度，結果顯示其平均濃度介於 $0.84\text{-}40.4\text{ pg/m}^3$ ，Helm et al. (2000)發現北極地區之 PCNs 濃度於冬季較高，說明 PCNs 可藉由長程傳輸進行傳遞。Helm et al. (2003)調查美國五大湖區大氣中多 PCNs 濃度，結果顯示市區採樣點之濃度較高達 51 pg/m^3 ，多倫多區域之採樣點濃度相對較低約為 28 pg/m^3 。Harner et al. (1997)發現芝加哥一個測站 PCNs 的總濃度為 68 pg/m^3 ，而在多倫多及安大略湖測站的濃度，分別為 12 pg/m^3 及 22 pg/m^3 ，此

濃度比 Lee et al. (2000)針對英國地區 PCNs 濃度調查結果(138-160 pg/m^3)低了許多。

表 2- 5 世界各國與極地區域大氣中之 PCNs 濃度

| Sampling site | Concentration (pg/m^3) |
|----------------|--|
| Sweden | 39 —56 |
| Germany | 24 —60 |
| Spain | 289 —622 |
| Arctic region | 0.84-40.4 |
| whole world | ND-32 |
| Canada | 7 —84 |
| United Kingdom | 22 —160 |

(C)煙道排氣

Odabasi et al. (2017)針對土耳其 5 座電弧爐煉鋼廠(1 座具有預熱系統)之煙氣中 PCNs 濃度與物種分佈特性進行探討，32 種 PCNs 平均濃度(氣相與固相總合)於無預熱系統中為 $189 \pm 157 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ ，但在有裝置預熱系統中之 PCNs 濃度高達 $1262 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ ，造成濃度顯著之差異原因可能為預熱系統之高溫條件可將廢鋼料中的 PCNs 釋放至煙氣中，以及搭配不同後燃燒室之設備所導致。

趙等(2015)調查中國華南地區，2 座都市垃圾焚化廠之煙氣中 PCNs 濃度與同源物之分佈，其濃度分別為 $58.1-71.7 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ (第一座)與 $15.8-17.8 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ (第二座)，造成濃度明顯差異之原因可能為兩廠之袋式集塵器對 PCNs 之去除效率顯著差異所致，兩廠排氣中多氯萘去除效率分別為 1.55% 及 27.6%，相對偏低。同源物分佈則以五氯萘為主，黃等(2015)研究中國垃圾焚化廠排氣之 PCNs 濃度與物種變異，發現其煙道氣 PCNs 濃度介於 $8.79-509 \text{ pg}/\text{Nm}^3$ ，並以低氯數之一、二氯萘為主。

(D)灰渣與污泥

Zhang et al. (2014)調查以京廣鐵路為東西分界之 30 座污水處理廠污泥中 PCNs 之濃度與物種分佈特性，其濃度為 $1.05-10.9 \text{ ng}/\text{g-dw}$ 且平均濃度為 $3.98 \text{ ng}/\text{g-dw}$ 比 Guo et al. (2008)之研究結果($1.48-28.2 \text{ ng}/\text{g-dw}$)低。

Liu et al. (2016)針對水泥窯與焚化爐共燃燒系統所產生之 PCNs 進行探討，飛灰濃度最高達 $280 \text{ ng}/\text{g}$ ，分別於懸掛式預熱鍋爐、洗滌塔以及袋式集塵器有較高之

濃度，分別為 23.0 ng/g、23.5 ng/g 及 84.7 ng/g；其濃度較高之原因可能為溫度不同所致，因其溫度介於 230°C-400°C 之間，有利於 de novo 低溫再合成反應生成 PCNs，袋式集塵器則是因為大部分的固相多氯萘可被有效捕捉造成其濃度較高。同源物分佈以低氯數之一、二氯萘為主。

趙等(2015)調查中國華南地區 2 座都市垃圾焚化廠飛灰中 PCNs 濃度與物種分佈，兩廠飛灰中多氯萘濃度分別為 0.18-0.20 ng/g 及 0.69-0.73 ng/g，與煙道氣濃度變化的趨勢明顯不同，推測原因可能由於較高溫之煙氣使得 PCNs 不易被飛灰及活性碳吸附所致，同源物以四氯及五氯萘為主。

Jiang et al. (2015)研究二次鋁冶煉廠之 PCNs 排放行為與特性，結果顯示飛灰樣品中 PCNs 的濃度高達 3769 ng/g，表 2-6 為二次鋁冶煉廠中不同介質樣品之 PCNs 濃度與毒性當量(Jiang et al., 2015)。同源物方面煙道氣及底渣部分趨勢相似，皆以低氯數為主(一至三氯萘)；但飛灰則相反，以高氯數為主(七、八氯萘)，此結果說明高氯數的物種較易存在於固相，反之低氯數則易存在於氣相。圖 2-2 為二次鋁冶煉廠中不同基質樣品之 PCNs 同源物之分佈(Jiang et al., 2015)。

表 2-6 二次鋁冶煉廠之 PCNs 濃度與排放係數

| Release route | Plant denotation | Annual output (10 ⁶ m ³ /year) | Mass concentration (ng/g or ng/m ³) | TEQ concentration (pg TEQ/g or pg TEQ/ m ³) | Mass emission factor (mg/t) | TEQ emission factor (μg TEQ/t) |
|----------------|------------------|--|---|---|-----------------------------|--------------------------------|
| Stack gas | AL1 | 1168 | 363 | 69.8 | 29.1 | 5.6 |
| | AL2 | 340 | 559 | 9.5 | 6.8 | 0.12 |
| | AL3 | 656 | 59.5 | 2.1 | 4.3 | 0.16 |
| | AL4 | 5424 | 635 | 6.5 | 20.5 | 0.30 |
| Fly ash | AL1 | 600 | 969 | 1087 | 4.4×10 ⁻⁵ | 4.9×10 ⁻⁵ |
| | AL2 | 1400 | 372 | 87.6 | 1.9×10 ⁻⁷ | 4.4×10 ⁻⁵ |
| | AL3 | 180 | 425 | 211 | 8.5×10 ⁻⁷ | 4.2×10 ⁻⁵ |
| | AL4 | 4680 | 3769 | 446 | 1.5×10 ⁻⁴ | 1.8×10 ⁻⁵ |
| Slag | AL1 | 228 | 11.8 | 1.8 | 1.8×10 ⁻⁷ | 2.8×10 ⁻⁸ |
| | AL2 | 314 | 6.3 | 0.53 | 7.1×10 ⁻⁸ | 5.9×10 ⁻⁸ |
| Secondary slag | AL1 | 730 | 16.5 | 4.1 | 8.3×10 ⁻⁷ | 2.1×10 ⁻⁷ |
| | AL2 | 980 | 4.5 | 0.24 | 1.6×10 ⁻⁷ | 8.6×10 ⁻⁸ |

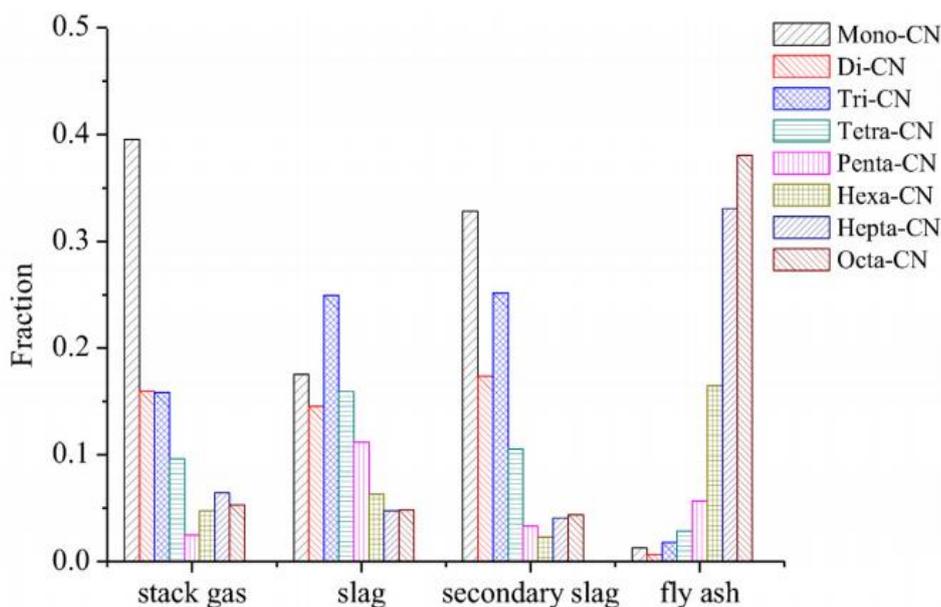


圖 2-3 二次鋁冶煉廠不同基質樣品之 PCNs 物種分佈

(E)水體

Rivera et al. (1997)研究西班牙東北部地區地下水與井水之 PCNs 濃度與同源物分布，且將其數據結果與 Halowax 系列產品之 PCNs 組成進行比對，以評估污染是否由技術型合成之 Halowax 工業產品所貢獻。結果顯示其濃度介於 0.003-72.8 µg/L，比 Järnberg et al. (1993)調查瑞士地區受污染之水源濃度來的高，同源物分佈方面以三氯及四氯萘為主，並發現水體中 PCNs 同源物分佈與 PCNs 於水中之溶解度相關，表 2-7 及 2-8 列出數個水體採樣點之多氯萘濃度與同源物之分佈(Rivera et al., 1997)。

表 2-7 水體中 PCNs 之 homologue 濃度

| Sampling site | concentration | Chloronaphthalene species | | | | | | | |
|---------------|---------------|---------------------------|----|------|-------|-------|------|-------|------|
| | | Mono | Di | Tri | Tetra | Penta | Hexa | Hepta | Octa |
| S1a | µg/L | - | - | 24.4 | 45.9 | 2.4 | 0.1 | - | - |
| S1b | µg/L | - | - | 10.0 | 13.6 | 0.8 | 0.1 | - | - |
| S4 | µg/L | - | - | 8.7 | 13.3 | 0.7 | - | - | - |
| S5 | µg/L | - | - | 0.6 | 0.8 | 0.6 | - | - | - |

| | | | | | | | | | |
|-----|------|-----|-----|-------|------|-----|-----|-----|-----|
| G3 | ng/L | 5.6 | 0.8 | 0.8 | 10.1 | - | - | - | - |
| G4 | ng/L | 0.5 | - | 0.8 | 1.2 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | - |
| G5 | ng/L | 1.1 | 0.6 | 542.4 | 50.6 | 6.4 | 7.0 | - | - |
| ET4 | ng/L | 0.3 | 0.5 | 2.6 | 2.2 | 0.3 | 0.1 | - | - |
| ET5 | ng/L | 8.0 | 3.0 | 136.5 | 14.5 | 2.9 | - | - | - |
| ET9 | ng/L | 0.3 | 0.6 | 3.6 | 3.4 | 0.4 | 0.1 | - | 0.1 |
| ETV | ng/L | 0.7 | 1.0 | 2.6 | 2.6 | 0.5 | 0.1 | - | 0.1 |
| T1 | ng/L | 0.1 | 0.2 | 1.3 | 1.3 | - | - | - | - |

表 2- 8 水體中 PCNs 之 homologue 分佈比率(%)

| Sampling site | Chloronaphthalene species | | | | | | | |
|---------------|---------------------------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| | Mono | Di | Tri | Tetra | Penta | Hexa | Hepta | Octa |
| S1a | - | - | 33.5 | 62.9 | 3.30 | 0.20 | 0.10 | - |
| S1b | - | - | 41.0 | 55.5 | 3.20 | 0.20 | - | - |
| S4 | - | - | 38.3 | 58.6 | 2.90 | 0.10 | - | - |
| S5 | 0.10 | 0.20 | 29.8 | 38.8 | 29.6 | 1.50 | - | - |
| G3 | 32.4 | 4.60 | 4.60 | 58.4 | - | - | - | - |
| G4 | 16.1 | - | 25.8 | 38.7 | 9.70 | 6.40 | 3.20 | - |
| G5 | 0.20 | 0.10 | 93.8 | 3.60 | 1.10 | 1.20 | - | - |
| ET4 | 5.20 | 8.70 | 42.3 | 36.1 | 5.60 | 1.60 | - | - |
| ET5 | 4.80 | 1.80 | 82.7 | 8.70 | 1.70 | - | - | - |
| ET9 | 4.10 | 6.70 | 42.7 | 39.6 | 5.30 | 0.70 | 0.10 | 0.80 |

| | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ETV | 9.20 | 13.7 | 34.1 | 34.8 | 6.10 | 0.90 | 0.30 | 0.80 |
| T1 | 3.10 | 6.50 | 45.6 | 44.9 | - | - | - | - |

本小節總結環境樣品中 PCNs 之濃度及優勢物種分布如表 2-9，土壤之 PCNs 濃度範圍為 0.03-4600 ng/g，以三氯及四氯萘為主要物種；底泥之 PCNs 濃度範圍為 0.12-8200 ng/g，以三至五氯萘為主；大氣及煙道排氣之 PCNs 濃度範圍分別為 ND-0.622 ng/Nm³ 及 3-8021 ng/Nm³，以低氯數之 PCNs 為主要物種，其中氣相以低氯數之一、二氯萘為主，固相則是以高氯數之七、八氯主導；而污泥與飛灰之 PCNs 濃度範圍分別為 1.05-28.2 ng/g 及 280-20830 ng/g，污泥之 PCNs 趨勢與煙道氣相似，以低氯數為主(一至三氯萘)，但飛灰則呈相反趨勢，以高氯數為主(七、八氯萘)，說明於高氯數物種較易存在於固相，反之低氯數物種則較易存在於氣相，此外，水體之 PCNs 濃度範圍為 0.003-72.8 µg/L，以三氯及四氯萘為主。

表 2-9 環境樣品中 PCNs 濃度及優勢物種文獻彙整

| Matrix | Concentration (ng/g, ng/m ³ , ng/Nm ³ , µg/L) | Dominant homologue |
|------------|--|---|
| Soil | 0.03-4600 | Tri-CNs and Tetra-CNs |
| Sediment | 0.12-8200 | Tri-CNs and Penta-CNs |
| Atmosphere | ND-0.622 | Mo-CNs and Di-CNs(gas phase) Hepta-CNs and Octa-CNs(solid phase) |
| Stack gas | 3-8021 | Mo-CNs to Tri-CNs(gas phase) |
| Sludge | 1.05-28.2 | Mo-CNs to Tetra-CNs |
| Fly ash | 280-20830 | Hepta-CNs and Octa-CNs |
| Water | 0.003-72.8 | Tri-CNs and Tetra-CNs |

2.4. 多氯萘檢測方法

為了符合分析方法的需求（或限制）、或降低樣品中可能存在的干擾物對待測物分析的影響，樣品分析前一般需進行適當的前處理程序。妥適的前處理程序可去除樣品中的基質干擾，並濃縮樣品至儀器偵測範圍，而不盡完善的前處理程序則可能影響分析的準確度、降低待測物濃度、或於處理程序中引入其他的污染，此外，為了增加定量的精密度與準確性，使用同位素標定內標準品(Isotopically labeled internal standards)可減少基質效應之影響，因待測物與其性質相似，於質譜游離化過程反應結果相同，故以同位素標幟之內標準品定量，可有效減少因基質效應導致的誤差，並利用標準添加程序與回收率之計算結果，評估前處理程序是否可有效降低基質之干擾(Chen et al., 2016)。

PCNs 檢測方法可分為前處理程序及儀器分析，其中前處理程序將預處理、萃取及淨化分別討論，表 2-10 為不同環境樣品之前處理方法彙整，結果顯示一般會對固相樣品進行預處理，如：無水硫酸鈉可去除樣品中水分；土壤樣品可使用銅粉末或銅顆粒去除硫分，而飛灰樣品則常藉由加入強酸消化的方式，破壞樣品中之有機質。萃取原理則為利用物質在不同溶劑中溶解度的差異，將混合物中的某一特定成分轉移到另一溶劑中，達到分離的目的，而索式萃取之原理為固體物質藉助於 Soxhlet（索氏萃取器），利用溶劑迴流及虹吸原理，使固體有機物連續多次被純溶劑萃取；管柱淨化則常用以分離樣品中之待測物，其原理為用化合物在靜相與流動相之間的分佈差異以分離混合物的方法。其中靜相可以是固體或者是吸附在惰性擔體（support）表面的液體，而動相可以為液體或者氣體，是一種高效率分離混合物的方法。管柱層析是在直立的玻璃管柱中，裝填已經用沖提劑潤濕的吸附性固態填充物，例如矽膠或礬土，作為靜相，要分離的混合物由管柱頂端載入，再以液態沖提劑（eluent）作為流動相，利用化合物與靜相之間的吸附力及化合物與沖提劑間溶解度的差異，造成各成分物被沖提的速率不同，而達到區帶分離的目的(台大網站)。以下詳述 PCNs 之 A. 萃取、B.淨化程序、C.儀器分析。

A. 萃取

環境樣品萃取 PCNs 前會添加 $^{13}\text{C}_{10}$ 同位素標幟之 PCNs 標準溶液(ECN-5102, $^{13}\text{C}_{10}$ -CN 27,42,52,67,73,75, 1.0 ng/mL)作為內標準品，以檢視萃取及淨化步驟之待

測物損失，通常以回收效率示之(Liu et al., 2016; Jin et al., 2016)。表 2-10 指出目前萃取 PCNs 之有機溶劑可分為單一溶劑及混合試劑，單一溶劑含甲苯、正己烷、二氯甲烷；混和試劑則可分為正己烷/二氯甲烷(1:1, v/v)、正己烷/丙酮(2:1, v/v)、正己烷/丙酮(1:1, v/v)。Gao et al. (2015)針對五種不同溶劑（正己烷，甲苯，二氯甲烷，丙酮和甲醇）和正己烷/甲苯(1:1, v/v)混合液對加工與未加工桉樹木片進行萃取，結果指出 5 種不同單一溶劑對加工與未加工桉樹木片之回收率高皆落在可接受範圍(50-130%)(如圖 2-3)，對所有待測物而言，甲苯具最適的回收率(66±9%)，而極性溶劑(如甲醇和丙酮)對極性較低之待測物(如 PCDD/Fs、PCN、PAHs 及 PCBs)回收率相對較差，加工桉樹木片尤為明顯，故極性溶劑不適合用以萃取基質中之 POPs，此外，文獻亦提及不同溶劑所萃取之共萃取物(co-extractives)對待測物之影響，此一共萃取物代表非待測物之極性或非極性雜質，共萃物於甲醇含量最高，而於二氯甲烷之含量最低，然而因二氯甲烷毒性相當高，並已列為管制藥品，故亦不適作為萃取溶劑。此外，亦發現使用正己烷/甲苯(1:1, v/v)混合液萃取桉樹木片中之 POPs，比使用最適單一溶劑甲苯更可提高回收效率(72-75%)且共萃取物之含量亦較低，為文獻中最適萃取溶劑。根據表 2-10 統計甲苯為最常使用萃取 PCNs 之溶劑，然而由於其蒸氣壓較低，於減壓濃縮所需時間較久，表 2-11 列出四種不同有機溶劑對於 POPs 萃取之優缺點(Gao et al., 2015)，本研究將測試不同有機溶劑(甲苯、二氯甲烷、正己烷/丙酮(1:1, v/v))對 PCNs 之萃取效率，並選擇最適萃取溶劑進行後續淨化。

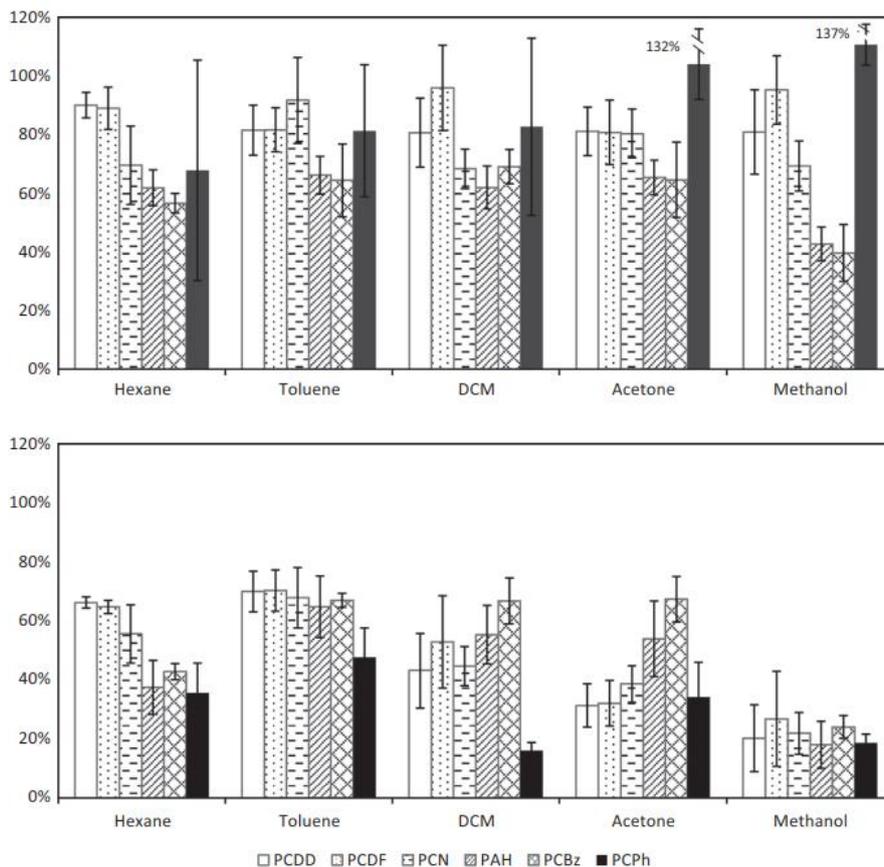


圖 2-4 五種不同溶劑對未加工(上)與加工(下)桉樹木片萃取不同 POPs 之回收率

B. 淨化

環境基質經索氏萃取及減壓濃縮後，需使用管柱淨化分離待測物。表 2-13 為環境樣品之淨化程序(黃等, 2015；Reiner et al., 2010；Eljarrat et al., 1998)，矽膠為極性高的材料，與極性化合物的吸附力較強，一般用以分離極性較大的化合物。因此使用低極性溶劑沖提時，高極性的化合物在管柱上的滯留時間較長，低極性的化合物在管柱上的滯留時間較短，故使用正己烷沖提時可將極性雜質留在矽膠管柱中，待測物(PCNs)則隨沖提液收集至瓶中繼續分離，此外，使用酸性矽膠作為淨化管柱可同時氧化(破壞)樣品中有機雜質。除了矽膠以外，管柱層析之吸附劑尚有矽酸鎂(Florisil)、氧化鋁及活性碳，其中矽酸鎂及氧化鋁為極性材料，而相較矽膠而言適用於分離極性較小之化合物，活性碳則為非極性材料，Oleszek-Kudlak et al. (2007)指出矽膠、矽酸鎂及氧化鋁為最常見之吸附劑，其吸附力大小為氧化鋁 > 矽酸鎂 > 矽膠，一般而言，填充吸附劑後會先以非極性之溶劑(如:正己烷)沖提，再增加沖提液之極性(如:正己烷/二氯甲烷之混和液)，因此，極性越大之待測物會

較慢流出，此外，文獻亦指出酸性/鹼性氧化鋁對分離 PCDD/Fs 與 PCNs 具有顯著的效果。Zeng et al. (2015)指出矽酸鎂及氧化鋁可去除氯化聯苯醚類雜質，日本環保署發表關於淨化方法之論文指出，吸附層析法適合用於分離非極性物質，此外，亦指出鹼性矽膠之吸附力最強，適用於鹼性/中性之待測物。除了管柱淨化以外，亦有文獻指出使用 HPLC 管柱分離 PCNs，Williams et al. (1993)使用 PYE 管柱利用 HPLC 將幾種異構物分離，Helm et al.(1999)則利用 Restek 公司的 Rt-tekt al 層析管柱成功將 PeCNs、HxCNs 和 Hopkins 中幾種較難分離的物質有效分離，甚至將最難分離的 CN-66 和 67 分離，但是所需的分離的時間較長，約 120 分鐘。根據表 2-10 指出矽膠、矽酸鎂、氧化鋁及活性碳皆可用來分離 PCNs，故本研究將針對這些常用吸附劑進行淨化測試，並擇最適吸附劑進行真實樣品前處理程序。

表 2- 10 不同環境樣品之前處理方法彙整

| 環境樣品基質 | 預處理 | 萃取溶劑 | 淨化方式(管柱淨化) | 文獻 |
|--------|-------|---------------|--------------------------|---------------------------|
| 周界 | | 甲苯 | 中性矽膠+中性氧化鋁 | (Dörr et al., 1996) |
| 周界 | | 正己烷 | 矽酸鎂 florisi | (Harner et al., 2000) |
| 周界 | | 石油醚及二氯甲烷 | 酸性矽膠+中性氧化鋁+ AX-21 活性碳 | (Helm and Bidleman, 2003) |
| 周界 | | 正己烷或二氯甲烷 | 酸性矽膠+中性氧化鋁+ AX-21 活性碳 | Helm et al., 2004 |
| 周界 | | 甲苯 | 鹼性矽膠+酸性矽膠+無水硫酸鈉+氧化鋁 | Mari et al., 2008 |
| 周界 | | 二氯甲烷 | 無水硫酸鈉+酸性/中性矽膠+中性氧化鋁 | Ali et al., 2016 |
| 周界 | | 二氯甲烷/正己烷(1:1) | 鹼性氧化鋁+活性碳 | Zhu et al., 2016 |
| 周界 | | 二氯甲烷 | 酸性矽膠+活性碳 | Dat et al., 2018) |
| 土壤 | 無水硫酸鈉 | 甲苯 | 酸性/中性矽膠 | Kannan et al., 1998 |
| 土壤 | | 二氯甲烷 | 矽膠+氧化鋁 | (Meijer et al., 2001) |
| 土壤 | | 正己烷/丙酮(2:1) | 氧化鋁+酸性/鹼性矽膠 | Krauss and Wilcke, 2003 |
| 土壤 | | 甲苯 | 酸性矽膠+氧化鋁 | Nadal et al., 2007 |
| 土壤 | 銅粉末 | 二氯甲烷 | 酸性/中性矽膠+矽酸鎂+中性氧化鋁 | Wang et al., 2012 |
| 土壤 | | 二氯甲烷/正己烷(1:1) | 酸性矽膠+鹼性氧化鋁 | Tian et al., 2014 |
| 土壤 | 銅粉末 | 二氯甲烷 | 酸性/中性矽膠+矽酸鎂+中性氧化鋁 | Xu et al. (2015) |
| 土壤 | | 正己烷/丙酮(1:1) | 酸性矽膠+氧化鋁 | Cetin, 2016 |
| 土壤 | | 正己烷/丙酮(1:1) | 酸性矽膠+氧化鋁 | Odabasi et al. (2017) |
| 底泥 | | 甲苯 | 無水硫酸鈉+酸性/鹼性矽膠+矽酸鎂 | Eljarrat et al., 1999 |
| 底泥 | | 甲苯 | 酸性/鹼性矽膠+鹼性氧化鋁+ PX-21 活性碳 | Marvin et al. 2002 |
| 底泥 | 無水硫酸鈉 | 甲苯 | 中性/酸性/鹼性矽膠+氧化鋁 | (Pan et al., 2007) |
| 底泥 | | 二氯甲烷/正己烷(1:1) | 矽酸鎂 | Castells et al., 2008 |
| 底泥 | | 甲苯 | 酸性/鹼性矽膠+HPLC 管柱 | Ishaq et al., 2009 |
| 底泥 | | 二氯甲烷 | 無水硫酸鈉+酸性矽膠 | Pan et al. 2011 |

表 2-10 不同環境樣品之前處理方法彙整(續)

| 環境樣品基質 | 預處理 | 萃取溶劑 | 淨化方式(管柱淨化) | 文獻 |
|--------|--------|---------------|----------------------|-------------------------|
| 底泥 | | 正己烷/丙酮(1:1) | 矽膠+氧化鋁 | Die et al., 2016 |
| 底泥 | | 二氯甲烷 | 矽酸鎂+中性/酸性矽膠+中性氧化鋁 | Li et al., 2017 |
| 煙道氣 | | 甲苯 | 矽膠+氧化鋁+ AX-21 活性碳 | Jansson et al., 2008 |
| 煙道氣 | | 甲苯 | 矽膠+鹼性氧化鋁 | Guo et al. (2008) |
| 煙道氣 | | 甲苯 | 矽膠+鹼性氧化鋁 | Guo et al. 2012 |
| 煙道氣 | | 甲苯 | 矽膠+氧化鋁 | Liu et al., 2012 |
| 煙道氣 | | 甲苯 | 酸性矽膠+鹼性氧化鋁 | Tian et al., 2014 |
| 煙道氣 | | 正己烷/丙酮 | 酸性/鹼性矽膠 | Yang et al., 2017 |
| 煙道氣 | | 二氯甲烷/正己烷(1:1) | 酸性矽膠+無水硫酸鈉+鹼性氧化鋁 | Die et al. (2016) |
| 煙道氣 | | 甲苯 | 酸性矽膠+鹼性氧化鋁 | 劉等, 2013 |
| 煙道氣/飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 無水硫酸鈉+酸性/鹼性矽膠+活性碳 | Jiang et al., 2015 |
| 煙道氣/飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 酸性/鹼性矽膠+無水硫酸鈉+鹼性氧化鋁. | Ba et al., 2010) |
| 飛灰 | | 甲苯或丙酮/正己烷 | HPLC 管柱 | Järnberg et al., 1997 |
| 飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 矽膠+氧化鋁 (或活性碳管柱) | Imagawa and Lee, 2001 |
| 飛灰 | | 甲苯 | 氧化鋁+無水硫酸鈉 | Helm and Bidleman, 2003 |
| 飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 矽膠+氧化鋁 (或活性碳管柱) | Imagawa et al. (2001) |
| 飛灰 | | 甲苯 | 矽膠+活性碳管柱 | Yamamoto et al., 2014 |
| 飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 酸性矽膠+鹼性氧化鋁 | Liu et al., 2015 |
| 飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 酸性矽膠+鹼性氧化鋁 | (Jiang et al., 2015) |
| 飛灰 | | 甲苯 | 矽膠+活性碳管柱 | Yamamoto et al., 2018 |
| 飛灰 | | 甲苯 | 酸性矽膠+鹼性氧化鋁 | Liu et al., 2016 |
| 飛灰 | HCl 消化 | 甲苯 | 矽膠+活性碳管柱 | Jin et al., 2016 |

表 2-11 四種溶劑應用於 POPs 萃取之優缺點

| | 二氯甲烷 | 甲苯 | 丙酮/正己烷 | 二氯甲烷/正己烷 |
|----|------------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| 優點 | 溶解力強 | 分子結構與 POPs 之化合物相近。 | 極性較高 | 與純二氯甲烷相比較不易揮發。 |
| 缺點 | 1. 毒性(管制之毒化物, 不易取得) 2. 沸點低, 易揮發 | 1. 毒性(低毒類) 2. 麻醉作用 | 1. 回收效率差 2. 產生較多干擾物質 | 1. 需使用有毒之二氯甲烷 |

表 2-12 淨化管柱之用途

| | 酸性矽膠管柱 | 氧化鋁管柱 | 鹼矽鎂管柱 | 活性碳管柱 |
|----|--------------------|------------|------------|-------------|
| 用途 | 去除有機質(如: 生物樣品中之脂質) | 分離待測物與其他物質 | 分離待測物與其他物質 | 分離非平面及平面化合物 |

C. 儀器分析

PCNs 的分析受儀器分析條件限制甚多, 過去研究大多採用氣相層析-電子捕獲偵測儀(GC-ECD) (Jaernberg et al., 1993; Harner et al., 2003)及氣相層析-低解析層析質譜儀(LRMS)(Falandysz et al., 1996; Järnberg et al., 1997; Kannan et al., 1998)測定, 而隨著分析儀器快速發展, PCNs 分析技術也大幅改進, 目前被廣泛用來分析 PCNs 之儀器包含氣相層析-低解析質譜儀(HRGC-LRMS)與氣相層析-高解析質譜儀(HRGC-HRMS) (Eljarrat et al., 1999; Yamashita et al., 2000; Pan et al., 2007)及氣相層析-串聯質譜儀(HRGC-MSMS)(Mari et al., 2008; Li et al., 2014; Xue et al., 2016)。一般質譜應用方面測定 PCNs 多使用之游離源為電子撞擊游離法(EI), 僅有少部分使用化學游離法(CI)中的電子捕獲陰離子源(ECNI)(Meijer et al., 2011; Helm and Bidleman, 2003; Pan et al., 2011)作為游離源, 為了有效分析 PCNs, 儀器參數(如: 管柱、注射口溫度、升溫速率)設定對 PCNs 分離皆有影響, 其質譜儀儀器參數設定整理如表 2-13。Järnberg et al., (1994)研究不同極性和結構的毛細管層析柱, 發現 5% 苯基-二甲基聚矽氧烷層析對 PCNs 之分離效果最佳, 並顯示此類型管柱之滯留時間相關數據, 但仍有一些性質相近的同源物無法被完全分離, 其中, 六氯萘化合物有 3 對未能分離, 分別為(CN-66/67、CN-64/68、CN-71/72), 然而 HxCNs-66/67 具有較高的生物累積性, 因此必須有效分離與定量其物種。

- 環境樣品中 PCNs 定性之方法:

利用全掃描模式(scan mode) 對 PCNs 標準品或 Halowax 之工業之混合物進行分析，可獲得多氯萘同源物之停留時間(retention time)及質荷比(m/z) (Järnberg et al.,1997 ; Kannan et al., 1998) , Espadaler et al. (1997)使用 PCNs 之混合物(Halowax 1014 及 1099)比對飲用水之 PCNs 濃度及物種分布，圖 2-4 顯示 DB-5 GC 管柱對 Halowax 1014 及 Halowax1099 中 PentaCN 之層析圖，其圖譜顯示 PentaCN 之同源物於 DB-5 GC 管柱之分離順序，藉此比對可定性環境基質之 PentaCN 同源物，此外，文獻指出過去沒有 ^{13}C PCNs 內標準品的情況下，多以 ^{13}C -labeled PCBs 作為內標準品，需要注意的 1,2,4,5,6,8-hexaCN (CN-71) and 1,2,4,5,7,8-hexaCN (CN-72) 會和 3,3',4,4',5-pentaCB (CB126)共流出，無法分離，其原因為自然界中 Cl 之質量數以 35 及 37 最多，HexaCN 之離子形式為(m/z 332; 334;336;338)，而 $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled CB-126(m/z 336)，在低解析質譜儀內會造成干擾，此一困境可以由改變 GC 管柱(使用理論平板數較高之管柱)，或改以 HRMS 分析解決問題，(Jakobsson and Asplund, 2000) ，

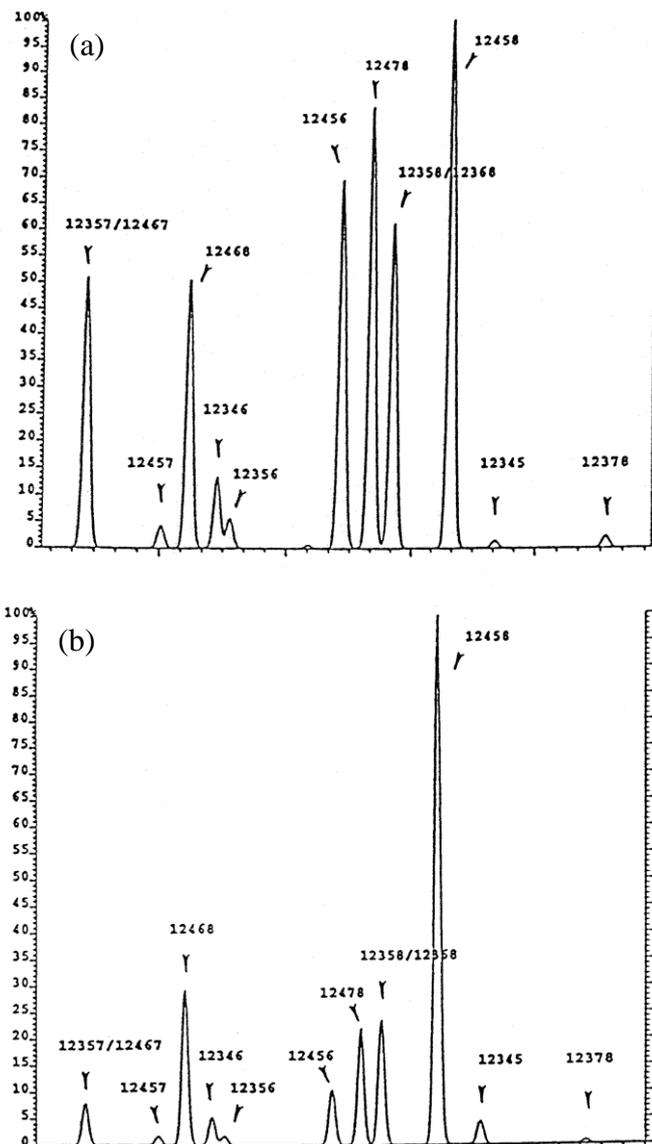


圖 2- 5 DBX-5 管柱 (a) Halowax 1014, (b) Halowax 1099 之 PentaCN 層析圖

● 環境樣品中 PCNs 濃度定量方法：

利用個別同源物的標準品為代表，建立檢量線，計算出 PCN 之對應同一氣數 PCNs 內標準品之平均 RF 值(Eljarrat et al., 1999)，可用以計算樣品中 PCNs 濃度，而 Lundgren et al., (2002)使用 ^{13}C -PCB 作為 PCN 之內標準品及回收標準品。表 2-13 為 LRMS 中 PCN 之測定離子(Falandysz et al., 1996; Harner et al., 2000; Imagawa and Lee., 2001; Krauss and Wilcke, 2003); 表 2-14 為 HRMS 中 PCN 之測定離子(Lundgren et al., 2003)，Espadaler et al. (1997)提出 MonoCN-OctaCN HRGC/HRMS 中 SIM 模式之設定參數，如表 2-15; Li et al. (2014) 提出分析 MonoCN-OctaCN 時 HRGC/MSMS 模式之設定參數

本計畫採用 HRGC-HRMS 搭配 DB5MS 及 HRGC-MSMS 儀器搭配 TG-Dioxin 管柱分別建立檢測方法及分析飛灰樣品中 PCNs 同源物物種及濃度分布。

表 2- 13 LRMS PCNs 測定離子(m/z)

| | M | M+2 |
|-----------|-----------|-----------|
| Mono-CNs | | |
| Di-CNs | 196 | 198 |
| Tri-CNs | 230 | 232 |
| Tetra-CN | 263.9/264 | 265.9/266 |
| Penta-CNs | 297.9/300 | 299.9/302 |
| Hexa-CNs | 331.8/334 | 333.8/336 |
| Hepta-CNs | 365.8 | 367.8 |
| Octa-CN | 402 | 404 |

表 2- 14 HRMS PCNs 測定離子(m/z)

| | M | M+2 |
|-----------|----------|----------|
| Mono-CNs | 162.0236 | 164.0207 |
| Di-CNs | 195.9847 | 197.9817 |
| Tri-CNs | 229.9457 | 231.9427 |
| Tetra-CN | 263.9067 | 265.9038 |
| Penta-CNs | 297.8677 | 299.8648 |
| Hexa-CNs | 333.8258 | 335.8229 |
| Hepta-CNs | 367.7868 | 369.7839 |
| Octa-CN | 401.7479 | 403.7449 |

表 2- 15 Mono-CN-Octa-CN HRMS SIM 模式之設定參數

| Substituted naphthalene | Ions [M]+ | Ions [M+2]+ | M/M+2 | Window (min.) | Lock mass (PFK) |
|-------------------------|-----------|-------------|-------|----------------|-----------------|
| Mono-CNs | 162.0236 | 164.0208 | 3.07 | 10:00 to 17:00 | 168.9888 |
| Di-CNs | 195.9847 | 197.9818 | 1.55 | 17:00 to 21:30 | 192.9888 |
| Tri-CNs | 229.9457 | 231.9428 | 1.04 | 21:30 to 26:10 | 242.9856 |

| | | | | | |
|-----------|----------|----------|------|----------------|----------|
| Tetra-CN | 263.9067 | 265.9038 | 0.78 | 26:10 to 32:00 | 268.9824 |
| Penta-CNs | 299.8648 | 301.8619 | 1.55 | 32:00 to 37:00 | 304.9824 |
| Hexa-CNs | 333.8258 | 335.8229 | 1.24 | 37:00 to 42:00 | 318.9792 |
| Hepta-CNs | 367.7869 | 369.7839 | 1.04 | 42:00 to 46:00 | 392.976 |
| Octa-CN | 401.7479 | 403.745 | 0.8 | 46:00 to 52:00 | 430.9728 |

表 2- 16 MonoCN-OctaCN HRGC/MSMS 之設定參數

| Segment start time (min) | PCN homologue group and isotope labeled standards | SRM, m/z, (CE, eV) | |
|--------------------------|---|--------------------|--------------------|
| | | Quantification | Identification |
| 0 | Mono-CNs | 162.0 → 127.0 (27) | 162.0 → 77.0 (31) |
| | ² D ₇ -mono-CNs | 169.0 → 134.0 (27) | 169.0 → 84.0 (31) |
| 14 | Di-CNs | 196 → 126.1(32) | 196 → 160.8(26) |
| 18 | Tri-CNs | 230 → 160.1(33) | 230 → 195.3(26) |
| 21 | Tetra-CNs | 265.9 → 196(29) | 265.9 → 231(27) |
| | ¹³ C ₁₀ -tetra-CNs | 275.9 → 206.0 (29) | 275.9 → 241.0 (27) |
| 26.8 | Penta-CNs | 299.8 → 228.2 (27) | 299.8 → 264.9 (27) |
| | ¹³ C ₁₀ -pentaCNs | 309.8 → 238.2(27) | 309.8 → 274.9(27) |
| 32.8 | Hexa-CNs | 333.8 → 262.0 (29) | 333.8 → 298.8(26) |
| | ¹³ C ₁₀ -hexa-CNs | 343.8 → 272.0 (29) | 343.8 → 308.8 (26) |
| | ¹³ C ₁₂ -pentaCBs | 338.0 → 266.2 (34) | 338.0 → 230.7 (34) |
| 40.8 | Hepta-CNs | 369.8 → 298.2(32) | 369.8 → 300(31) |
| | ¹³ C ₁₀ -heptaCNs | 379.8 → 308.2(32) | 379.8 → 310(32) |
| 45.8 | Octa-CNs | 403.8 → 331.9(35) | 403.8 → 333.9(28) |
| | ¹³ C ₁₀ -octa-CNs | 413.8 → 341.9(35) | 413.8 → 331.9(28) |

表 2- 17 質譜儀儀器 PCN 分析參數設定整理

| 儀器 | 管柱種類 | 管柱特徵 | 游離溫度 (°C) | 游離能量 (eV) | 注射口溫度(°C) | 升溫條件 | 文獻 |
|------|---------|--------------|-----------|-----------|-----------|---|-------------------------|
| LRMS | Rtx-5 | 60*0.32*0.25 | 250 | 70 | | 180°C for 2 min 180-200°C@20°C/min 200-300°C @4°C/min | Falandysz et al., 1996 |
| LRMS | DB-5 | 30*0.25*0.25 | | 70 | 280 | 160 -280°C@4°C/min | Harner et al., 2000 |
| LRMS | TC-1701 | 30*0.25 | | | 280 | - | Imagawa and Lee., 2001 |
| LRMS | HP 5-MS | | | 70 | 270 | 120°C for 2.7 min 120-190°C@10°C/min 190-250°C@9°C/min 250°C for 1 min 250-300°C@104°C/min 300°C for 15min | Krauss and Wilcke, 2003 |
| HRMS | DB-5 | 60*0.25*0.25 | | 38 | 280 | 60°C for 1 min 60-150°C@20°C/min 150°C for 1 min 150 -285°C@ 3°C/min 285°C for 15min | Eljarrat et al., 1999 |
| HRMS | SP-2331 | 60*0.25*0.2 | | | | 80°C for 1 min 80- 200°C@ 40°C/min 200-260°C@ 1.5°C/min 260-270°C @ 0.5 °C/min, 270°C for 10 min | Yamashita et al.,2000 |
| HRMS | Rtx-5 | 40*0.2*0.18 | | | 280 | 110°C for 1.5 min 110-180°C@ 15 °C/min 180-280°C@ 2 °C/min 280-300°C@ 10°C/min. | Marvin et al.,2002 |

表 2- 18 質譜儀儀器 PCN 分析參數設定整理(續)

| | | | | | | | |
|------|---------|--------------|-----|----|-----|---|---|
| HRMS | Rtx-5 | 60*0.32*0.35 | 250 | 35 | 250 | 180°C for 2 min 180-200°C@ 20°C/min 200-300°C@ 4°C/min 300°C for 15 min | Lundgren et al.,2003 |
| HRMS | DB-5MS | 30*0.25*0.25 | 280 | 35 | 280 | 180°C for 2 min 100-170°C@25°C/min 170-280°C@3°C/min 280-300°C@20°C/min 300°C for 10 min | Ishaq et al., 2003 |
| HRMS | Ultra 2 | 25*0.2*0.33 | | 38 | 200 | For mono-tetra-CN 70-250°C@8°C/min 250-320°C@20°C/min 320°C for 2 min For penta-octa-CNs 70-310°C@8°C/min 310°C for 8 min | Noma et al., 2004 |
| HRMS | DB-5 | 60*0.25*0.25 | 270 | 45 | 260 | 80°C for 2 min 80-180°C@20°C/min 180-280°C@2.5°C/min 280-290°C@10°C/min 290°C for 5 min | Liu et al., 2008 Ba et al., 2010 Jiang et al., 2015 Jin et al., 2016 Die et al., 2016 |
| HRMS | DB-5 | 60*0.25*0.25 | 250 | - | 280 | 180°C for 2 min 180-270°C@3°C/min 270-315°C@10°C/min | Gao et al., 2015 |
| HRMS | DB-5MS | 30*0.25*0.25 | - | - | 280 | 80°C for 2 min 80-180°C@20°C/min 180-280°C@2.5°C/min 280-330°C@10°C/min 330°C for 5 min | Xia et al., 2016 |

表 2- 19 質譜儀儀器 PCN 分析參數設定整理(續)

| | | | | | | | |
|------|--------|--------------|-----|----|-----|---|--|
| MSMS | Rtx-5 | 60*0.25*0.25 | 250 | 70 | 260 | 90°C for 2 min 90-200°C@10°C/min 200-280°C@2°C/min 280°C for 20 min | Li et al., 2014 |
| MSMS | DB-5MS | 60*0.25*0.25 | 230 | 70 | | 80°C for 2 min 80-180°C@20°C/min 180°C for 1 min 180-255°C@2°C/min 255-280°C@5°C/min 280°C for 9.5 min | Zhang et al., 2015 Xue et al., 2016 |

2.5 多氯萘之品保與品管

Nie et al.(2012)說明對 PCNs 偵測極限(limit of detection, LOD) 及定量極限(limit of quantification, LOQ)需分別大於訊號雜訊比 3 倍及 5 倍,針對 LOD 及 LOQ 之定義如下: LOD 為樣品中待測物可與分析儀器訊號值區別之最低量,但未必能定量出標的待測物之正確值; LOQ 為樣品中待測物可被定量測出的最低量,且測定結果具有適當的準確度與精密度。環境樣品中存在一氯萘至八氯萘,文獻多以 ECN5102 作為內標準品,而以 ECN5260 作為回收標準品,進行分析,分述如下:

(a)土壤及底泥

Lega et al. (2017)利用氣相層析/高解析質譜儀(GC-HRMS)開發同位素稀釋標幟多氯萘同源物分析方法,以測定多氯萘。底泥樣品部分採樣自安大略湖,並於樣品中添加標準品 PCN-MXA、PCN-MXC、CN-13(購自 Wellington Laboratories 公司)及 CN27,42,52,54,67,68,70,73,74,75(購自 Cambridge Isotope Laboratories 公司),方法偵測極限為 0.46-1.2 pg/g,準確度及相對標準偏差(RSD)分別為 104%及 12%,標準品回收率為 60-100% (平均值為 70%)。

Li et al. (2017)探討中國黃河下游底泥及懸浮微粒中多氯萘濃度及其組成分,於底泥樣品中添加 $^{13}\text{C}_{10}$ 同位素標幟之內標準品,方法偵測極限(MDL)為平均空白值加上 3 倍標準偏差,得標準品之回收率為 81.8-90.9%。

Li et al. (2016)研究遼河流域附近山地和水稻土壤中多氯萘之分佈特徵,以同位素稀釋法,添加 $^{13}\text{C}_{10}$ -isotopic PCN mixed 標準溶液($^{13}\text{C}_{10}$ -CN 27,42,52,67,73,75)進行多氯萘定量,層析儀之方法偵測極限(LOD)為多氯萘樣品最小濃度之 3 倍 S/N,定量極限(LOQ)為空白樣品之 10 倍 S/N, LOQ 為 0.10-1.75 pg/g-dw,並得擬似標準品回收率為 63-146%。

Xu et al. (2015) 調查中國山區森林土壤中多氯萘的含量,方法偵測極限為 0.03-0.40 pg/g-dw,添加擬似標準品 CN-42, 33/34/37, 36/45, 28/43, 27/30, 51, 49, 並測得其回收率為 $85.6 \pm 13.1\%$ 。

Tian et al. (2014)研究都市廢棄物焚化廠對周圍環境土壤中多氯萘濃度之影響,土壤樣品中添加 $^{13}\text{C}_{10}$ 同位素標記之多氯萘內標準品 EN-5102(CN27,42,52,67,73,75),購自美國 Cambridge Isotope Laboratories 公司,標準品回收率為 35-125%。

劉等(2013)以同位素標記之多氯萘同源物為內標準品，建立同位素稀釋氣相層析/三重四級桿串聯質譜儀技術，測定環境樣品中多氯萘同源物。環境樣品中底泥部分以河流沉積物為樣本，添加 ^{13}C 同位素標記多氯萘標準品 ECN-5102 及 ECN-5260，前述標準品均購自美國 Cambridge 公司(Cambridge Isotope Laboratories)。利用檢量線計算多氯萘同源物之相對感應因子(Relative response factor, RRF)所得平均相對標準偏差(Relative standard deviation, RSD)均小於 13%，界於 $0.5\text{-}200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之濃度範圍，具良好線性關係，標準溶液多氯萘之 LODs 為 $0.04\text{-}0.48\ \mu\text{g}/\text{L}$ ，LOQ 為 $0.13\text{-}1.60\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。樣品基質標準品部分以土壤樣品中多氯萘含量低者作為空白基質，再添加多氯萘標準溶液至 $1\ \text{ng}/\text{g}$ 及 $2\ \text{ng}/\text{g}$ 配置得之，其回收率為 45.2-87.9%，RSD 為 0.4-21.2%。

(b)大氣及煙道排氣

Zhu et al. (2016) 研究北京大氣中多氯萘之氣固相分佈情形，其多氯萘內標準品($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN27,42,52,67,73,75}$)回收率在 37% 至 117%之間，以 3:1 的訊噪比計算檢測極限(LOD)，多氯萘檢測極限結果為 $0.081\ \text{至}\ 3.12\ \text{fg}/\text{m}^3$ ，研究中僅有少數樣品 (<5%)的濃度低於 LOD。Yang et al. (2017)探討冶煉廠大氣週界中戴奧辛與呔喃、多氯聯苯及多氯萘的健康風險，其多氯萘內標準品($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN27,42,52,67,73,75}$)回收率在 34% 至 91%之間。

Xue et al. (2016)研究北京城市空氣中多氯萘的濃度，其在每個樣品萃取前皆加入已知量的 ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN27,42,52,67,73}$)標準品，以評估分析方法之重複性及準確性，回收率範圍為 31.5% 至 148%，平均值為 71%。檢測極限定義為訊噪比為 3 時檢測到多氯萘之濃度。檢測極限為 $0.014\text{-}0.858\ \text{mg}/\text{L}$ 。

Liu et al. (2012) 研究鐵礦燒結過程中多氯萘排放濃度，其內標準品(ECN-5102, $^{13}\text{C}_{10}\text{-CN27,42,52,67,73}$)回收率在 35% 至 127%之間，多氯萘檢測極限為 $0.1\text{-}5.0\ \text{pg}/\text{m}^3$ 。此外其他研究也使用 ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN27,42,52,67,73}$)作為內標準品以評估分析方法之準確性。

Die et al. (2016)研究上海城市大氣中多氯萘之濃度，並添加已知量的 ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN27,42,52,67,73}$)標準品，回收率為 41-105%。

(c) 灰渣及污泥樣品

Liu et al. (2015) 調查飛灰樣品中多氯萘濃度與物種分佈，於飛灰樣品中添加 $^{13}\text{C}_{10}$ 標準品，得回收率為 40-98%。Zhang et al. (2014) 探討中國污水處理廠之污泥多氯萘濃度變異及空間分布概況，底泥樣品中添加 ECN-5102(四至八氯多氯萘混合物) 及 ECN-5260($^{13}\text{C}_{10}$ -CN64) 分別作為擬似標準品和回收標準品，(購自美國 Cambridge Isotope Laboratories 公司)，分析多氯萘之峰值停留時間與相對應標準品之 3 倍訊噪比為偵測極限，LOD 為 0.68-27.0 pg/g-dw，標準品 CN27,42,52,67,73,75 之回收率分別為 93.7%、90.5%、72.0%、55.5%、82.1% 和 67.1%。

Liu et al. (2016) 針對水泥窯與焚化爐共燃燒產生之多氯萘特性進行探討，在每個樣品萃取前皆加入已知量的 ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}$ -CN27,42,52,67,73) 標準品，以評估分析方法之重複性及準確性，回收率範圍為 35-130%，方法偵測極限為 0.03-5.3 pg/g。

趙等 (2015) 調查中國華南地區 2 座都市垃圾焚化廠飛灰中之多氯萘，添加 ^{13}C 標記的多氯萘內標準品，其回收率為 69.3%-94.3%。

表 2- 20 分析環境樣品中多氯萘之品保與品管

| 環境樣品 | 回收率 | 方法偵測極限 | 文獻 |
|--------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 底泥及土壤 | 60-100% (平均 70%) | 0.46-1.2 pg/g-dw | Lega et al., (2017) |
| | 82-91% | - | Li et al., (2017) |
| | 63-146% | - | Li et al., (2016) |
| | 86±13% | 0.03-0.40 pg/g-dw | Xu et al., (2015) |
| | 35-125% | - | Tian et al., (2014) |
| | 56-94% | 0.68-27.0 pg/g-dw | Zhang et al., (2014) |
| | 45-88% | - | 劉等(2013) |
| 大氣及煙道氣 | 37-117% | 0.08-3.12 fg/m ³ | Zhu et al., (2016) |
| | 34-91% | - | Yang et al., (2017) |
| | 32-148% (平均 71%) | 0.01-0.86 mg/L | Xue et al., (2016) |
| | 35-127% | 0.10-5.00 pg/m ³ | Liu et al., (2012) |
| 灰渣及污泥 | 67-94% | - | Wang et al., (2014) |
| | 40-98% | - | Liu et al., (2015) |

| | | | |
|--|---------|----------------|-----------------------|
| | 35-130% | 0.03-5.30 pg/g | Liu et al., (2016) |
|--|---------|----------------|-----------------------|

第三章 研究方法

本研究流程如圖 3-1 所示，由 PCNs 相關研究蒐集開始，研究內容包含 PCN 檢測方法開發、環境中 PCNs 濃度及其物種分布測定等，藉由整理文獻可知目前 PCNs 之研究現況，含前處理方法、儀器分析方法及不同環境樣品中 PCN 之濃度，而本計畫之文獻整理已詳述於第二章。此外，本研究之 PCNs 檢量線配置配合於第一年購置之 PCNs 標準品及最新商用 PCNs 標準品，配置可分析一氯萘至八氯萘之檢量線，並分別由 HRMS 及 MSMS 作為分析儀器建立檢量線，進而分析環境樣品，並比較其差異。

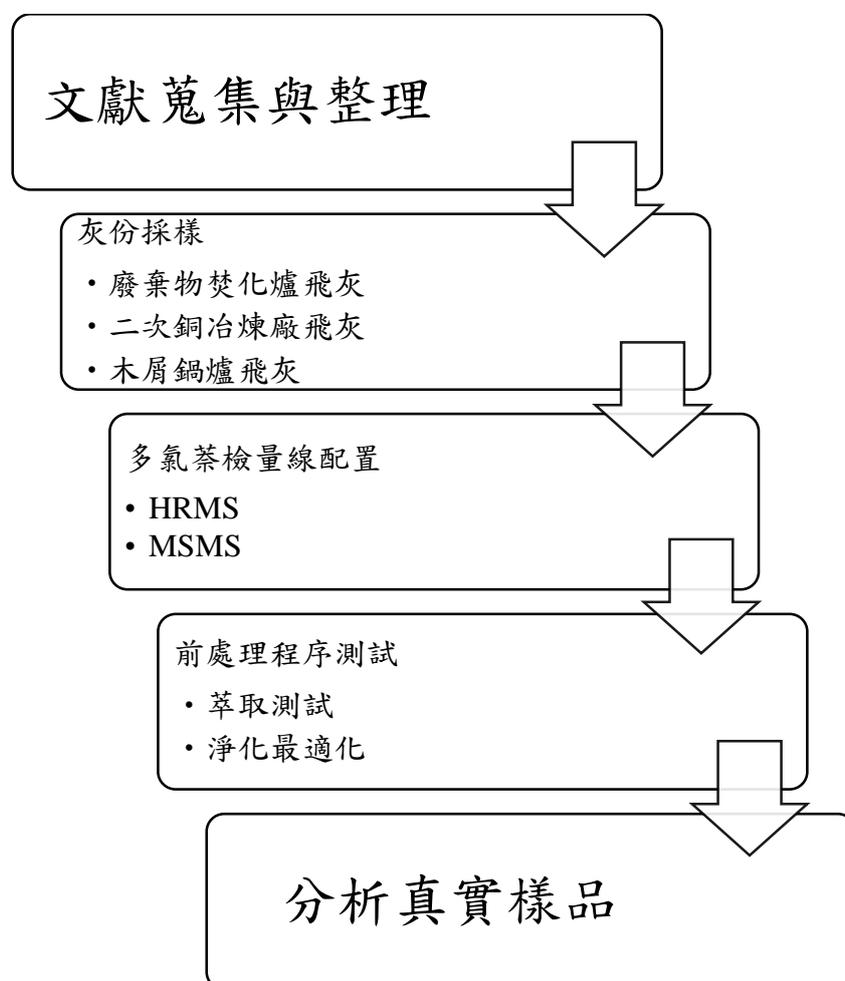


圖 3-1 研究流程

3.1 灰份採樣規劃

文獻指出熱處理過程是重要之 PCNs 排放源(Van De Plassche and Schwegler, 2002)，文獻推估超過 80%的 PCNs 係由此污染源排放 (Bidleman et al., 2102)，其中又以都市垃圾焚化廠及二次金屬冶煉廠之排放量較為顯著(Liu et al., 2014)，研究結果指出飛灰及底渣具有較高的 PCNs 濃度。因此本計畫針對三座大型垃圾焚化廠 (MWI)及兩座二次銅冶煉廠(Copper smelting plant, CSP)及一座木屑鍋爐(Wood chip boiler, WCB)，其中 A-C 廠為 MWI; D、E 廠為 CSP 及 F 廠為(WCB)進行採樣，其防制設備及灰份採樣點如圖 3-2，A 廠採集靜電集塵灰(Electrostatic Precipitator ash, ESP); B 廠分別採集節煤器飛灰(Econimizer ash, Eco)、旋風集塵器飛灰(Cyclone ash, Cyc)及袋式集塵灰(Bag Filter ash, BF)，C 廠採集半乾式洗滌塔飛灰(Semi-dry scrubber ash, Semi)及袋式集塵器飛灰(BF)，D 廠採集袋式集塵器飛灰(BF); E 廠分別採集旋窯底渣(Bottom ash)、旋風集塵器飛灰(Cyc)、尾氣燃燒室飛灰(Secondary combustion chamber ash, SCC)及袋式集塵灰(Bag Filter ash, BF); 而 F 廠採集半乾式洗滌塔飛灰(Semi-dry scrubber ash, Semi)、旋風集塵器飛灰(Cyc)及袋式集塵器飛灰(BF)，其中 E 廠依活性碳噴注量高低分兩次採樣，共 17 個樣品。

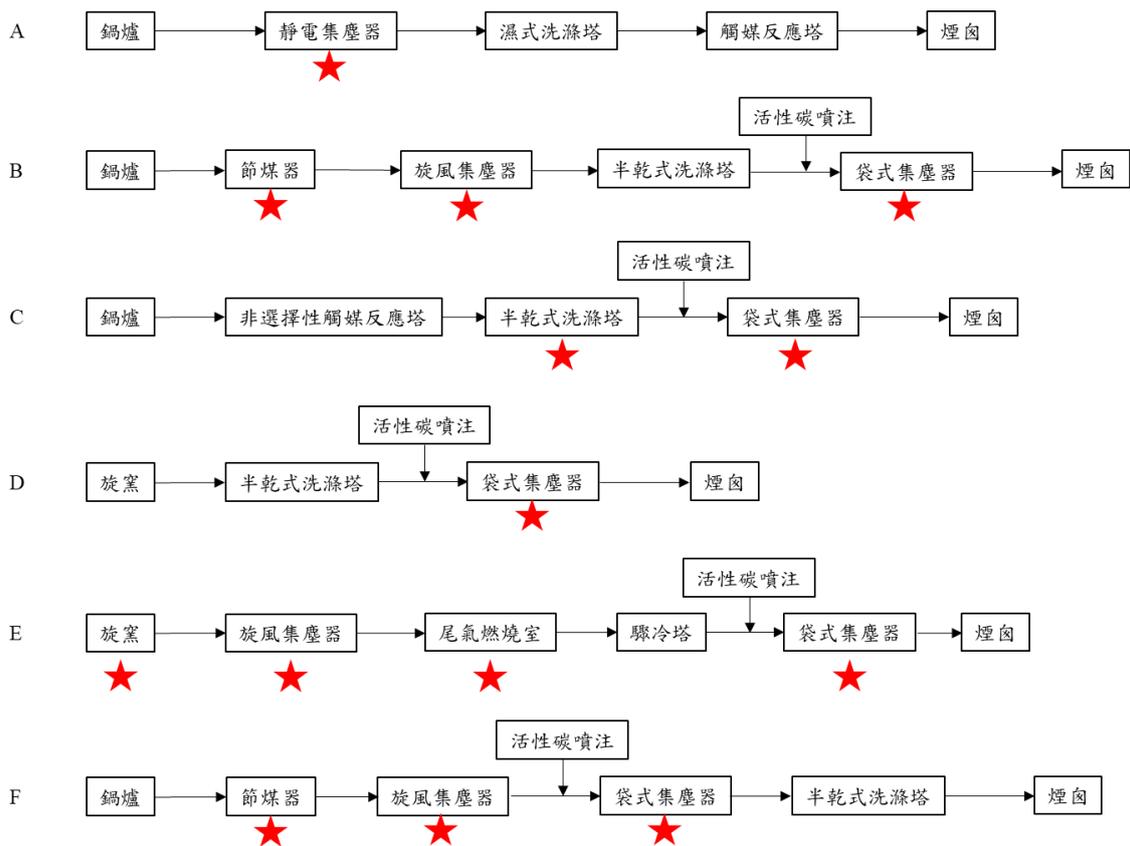


圖 3-2 (A)MWI 1(B) MWI 2(C) MWI 3 (D) CSP 1(E) CSP2 (F) WCB 之空氣污染防制設備流程(★為灰份採樣點)

本研究之採樣方法依據環檢所公告之「廢棄物焚化灰渣採樣方法」標準方法(NIEA R119.00C)，為了採集具代表性之樣品，每次採樣皆以三瓶內附鐵氟龍襯墊之廣口樣品瓶裝載，送回實驗室後再加以混合，然後取一瓶灰份保存備用，且為防止 PCNs 發生光降解或生成反應，應將樣品瓶置於陰暗處及室溫下保存，一般而言，採集的飛灰樣品必須於 30 天內完成萃取，45 天內分析完畢。

3.2 多氯萘檢量線配置

本計畫自行配置 PCNs 檢量線，購置之 PCNs 檢量線標準品溶液列如表 3-1，檢量線由待測物、內標準品及回收標準品組成，待測物標準品由 ECN5558 及 ECN2622 混合(含一氯萘至八氯萘)，內標準品混合液則由 13 碳同位素 PCN 標準品(ECN5102、ECN5520、ECN5217 及 ECN5260)配置，而 WP-ISS(13C PCB)作為本檢量線之回收標準品，過去文獻多分別以 ECN5102 及 ECN5260 作為內標準品及回收標準品，然而如表 3-1 所示，ECN5102 僅含四氯-八氯之 ¹³C PCNs，本計畫為

求準確性，將內標準品再混合 ^{13}C 一氯萘及二氯萘標準溶液，更能檢視一氯萘至八氯萘之前處理損失程度，此外，由於 PCBs 與 PCNs 結構相似，當 ^{13}C PCNs 標準品來源受限時，亦有文獻使用 PCB 作為 PCNs 檢量線之回收標準品，如 [Li et al., \(2014\)](#) 檢測周界環境 PCN 時，使用 ^{13}C -PCB 105 作為採樣標準品及 ^{13}C -PCB 126 作為檢測周界環境 PCN 之回收標準品，[ISTS \(2015\)](#) 檢測水體中 PCNs 之濃度，分析過程亦將 ^{13}C -PCB 114 及 ^{13}C -PCB 189 作為上機前添加之標準品，此外，Cambridge Isotope Laboratories (CIL) 之 2018 PCNs 之標準品 ECN5577 亦將 ^{13}C -PCB 9、 ^{13}C -PCB 52、 ^{13}C -PCB 101、 ^{13}C -PCB 138 及 ^{13}C -PCB 194 納入為回收標準品。

本計畫所配置之 PCNs 檢量線濃度如表 3-2 所示，為能同時符合 LRMS、HRMS 及 MSMS 之偵測極限需求，檢量線之濃度範圍設為 0.5-250 ng/mL，而內標準品及回收標準品之濃度則配為 50 ng/mL，以確保樣品回收率，檢量線配置方法如表 3-3 所示，其稀釋溶劑均為正壬烷(Nonane)。

表 3- 1 PCNs 購置標準品

| 待測物標準品 | | | 內標準品 | | | | 回收標準品 | | |
|---------------|---------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|--|
| 型號 | ECN5558 | | ECN2622 | ECN5102 | | ECN5520 | ECN5217 | ECN5260 | WP-ISS |
| 濃度 (pg/μL) | 1000 | | 100000 | 1000 | | 10000 | 10000 | 10000 | 1000 |
| 物種 | CN 2 | 2-MonoCN | CN 6 | ¹³ C-CN 27 | ¹³ C1,2,3,4-TetraCN | ¹³ C-CN 6 | ¹³ C-CN 2 | ¹³ C-CN 58 | ¹³ C-PCB 70 ¹³ C-PCB 111 ¹³ C-PCB 138 ¹³ C-PCB 170 |
| | CN 3 | 1,2-DiCN | | ¹³ C-CN 42 | | | | | |
| | CN 5 | 1,4-DiCN | | ¹³ C-CN 52 | ¹³ C1,3,5,7-TetraCN | | | | |
| | CN 13 | 1,2,3-TriCN | | ¹³ C-CN 67 | | | | | |
| | CN 24 | 1,4,6-TriCN | | ¹³ C-CN 73 | ¹³ C1,2,3,5,7-PentaCN | | | | |
| | CN 46 | 1,4,5,8-TetraCN | 1,5-DiCN | ¹³ C-CN 75 | | ¹³ C | ¹³ C | ¹³ C | ¹³ C 2,3,4,5-TetraCB ¹³ C 2,3,3',5,5' -PentaCB ¹³ C 2,2,3,4,4',5' -HexaCB ¹³ C 2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB |
| | CN 42 | 1,3,5,7-TetraCN | | | | 1,5-DiCN | 2-MonoCN | 1,2,3,4,5,7-HexaCN | |
| | CN 52 | 1,3,5,7-TetraCN | | | ¹³ C1,2,3,5,6,7-HexaCN | | | | |
| | CN 53 | 1,2,3,5,7-PentaCN | | | | ¹³ C1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | | | |
| | CN 66 | 1,2,3,5,8-PentaCN | | | ¹³ COctaCN | | | | |
| | CN 68 | 1,2,3,4,6,7-HexaCN | | | | | | | |
| | CN 73 | 1,2,3,5,6,8-HexaCN | | | | | | | |
| | CN 75 | 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | | | | | | | |
| | | OctaCN | | | | | | | |

表 3-2 本計畫配置之 PCN 檢量線濃度

| Compound(ng/mL) | CS1 | CS 2 | CS 3 | CS 4 | CS 5 |
|---------------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 2-MonoCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,4-DiCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,5-DiCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2-DiCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,4,6-TriCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3-TriCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| OctaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| IS | | | | | |
| ¹³ C-2-MonoCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-OctaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| RS | | | | | |
| ¹³ C-PCB 70 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-PCB 111 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-PCB 138 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-PCB 170 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

表 3-3 多氯萘檢量線配置流程

| 步驟一:分別配置待測物(Native)、內標準品(IS)及回收標準品(RS)儲備液 | | | | | | |
|--|---------------------|-----------------|-----------------|--------------|----------------|--------|
| Native (ECN5558+ECN2622=500、100、5 ng/mL) | | | | | | |
| 使用標準品名 | 使用濃度(pg/ μ L) | 使用量(μ L) | 溶劑添加量(μ L) | 總量(μ L) | 配置標準品 | 定量濃度 |
| ECN2622 | 100,000 | 10 | 90 | 100 | ECN2622-1 | 10,000 |
| ECN2622-1 | 10,000 | 10 | 90 | 100 | ECN2622-2 | 1,000 |
| ECN5558 | 1,000 | | | | | |
| ECN5558+ECN2622-2 | 1000+1000 | 50+50 | 0 | 100 | Native stock 1 | 500 |
| Native stock 1 | 500 | 20 | 80 | 100 | Native stock 2 | 100 |
| Native stock 2 | 100 | 5 | 95 | 100 | Native stock 3 | 5 |
| IS (ECN5102+ECN5520+ECN5217+ECN5260=250 ng/mL) | | | | | | |
| | 使用濃度(pg/ μ L) | 使用量(μ L) | 溶劑添加量(μ L) | 總量(μ L) | 配置標準品 | 定量濃度 |
| ECN5217 | 10,000 | 10 | 90 | 100 | ECN5217-1 | 1,000 |
| ECN5260 | 10,000 | 10 | 90 | 100 | ECN5260-1 | 1,000 |
| ECN5520 | 10,000 | 10 | 90 | 100 | ECN5520-1 | |
| ECN5102 | 1,000 | | | | | |
| ECN5217-1+ECN5260-1+ECN5520-1+ECN5102 | 1000+1000+1000+1000 | 250+250+250+250 | | 1000 | IS | 250 |
| RS (WP-ISS=250 ng/mL) | | | | | | |
| | 使用濃度(pg/ μ L) | 使用量(μ L) | 溶劑添加量(μ L) | 總量(μ L) | 配置標準品 | 定量濃度 |
| WP-ISS | 1000 | 250 | 750 | 1000 | RS | 250 |

表 3-4 多氯萘檢量線配置流程(續)

| 步驟二:依 CS1-CS5 之濃度需求混合 Native+IS+RS | | | | | | |
|--|-----------------------|---------------|-----------------|--------------|---------|------|
| 使用濃度(pg/ μ L) | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 | |
| Native | 5 | 5 | 100 | 100 | 500 | |
| IS | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | |
| RS | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | |
| | | | | | | |
| 使用量(μ L) | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 | |
| Native | 10 | 40 | 15 | 50 | 50 | |
| IS | 20 | 20 | 30 | 20 | 20 | |
| RS | 20 | 20 | 30 | 20 | 20 | |
| Nonane | 50 | 20 | 75 | 10 | 10 | |
| 總量 | 100 | 100 | 150 | 100 | 100 | |
| | | | | | | |
| 定量濃度(pg/ μ L) | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 | |
| Native | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 | |
| IS | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| RS | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| 步驟三:配置工作內標準品(IS Work = 50 pg/ μ L)及工作回收標準品(RS Work = 50 pg/ μ L) | | | | | | |
| | 使用濃度 (pg/ μ L) | 使用量(μ L) | 溶劑添加量(μ L) | 總量(μ L) | 配置標準品 | 定量濃度 |
| IS | 250 | 100 | 400 | 500 | IS Work | 50 |
| RS | 250 | 100 | 400 | 500 | RS Work | 50 |

3.3 多氯萘前處理程序測試

本計畫將前處理程序分為萃取及淨化測試，藉由不同萃取溶劑測試最適灰份 PCN 之萃取溶劑(二重複及一空白)，淨化實驗則藉由改變不同吸附劑以選取最適吸附劑，本計畫選擇之吸附劑可分為 2 種極性吸附劑及 4 種非極性吸附劑測試，對 PCNs 之分離效果及淨化效率(二重複及一空白)，淨化實驗參數列於表 3-5，本實驗選用三種不同溶劑及 5 種不同淨化管柱，而由於 PCNs 標準品有限，故本計畫首先使用內標準品確認淨化程序，後以相同內標準品確認萃取程序，索式萃取裝置於使用前，會用相同萃取溶劑進行預洗，預洗 4 小時，每小時至少回流 4 次，以下詳述淨化實驗及萃取實驗之程序。

● 淨化實驗程序:

- A. 將送至實驗室之灰份樣品，自然風乾，於樣品萃取前須依其樣品特性預先敲碎、絞碎、用 2 mm (10 mesh) 標準篩網過篩，再經過研磨使其通過 18 mesh (即孔徑 ≤ 1 mm) 標準篩，或分類處理以取得代表性樣品，
- B. 將 40 g 之灰份，分別使用精密二位數天秤精稱已預處理 10 g 之灰份樣品並加入 160 mL 之二氯甲烷，使用恆溫水浴槽(70°C)加熱萃取，確保每小時至少可回流 4 次，萃取 18-24 小時。
- C. 萃取後，取下索式萃取裝置後，盡量使二氯甲烷回流至圓底燒瓶，並將萃取管放置完全乾燥(二氯甲烷完全揮發)，取下含二氯甲烷之圓底燒瓶，裝上空圓底燒瓶。
- D. 將上述步驟之萃取裝置加入 160 mL 之甲苯進行二次萃取，確保每小時至少可回流 4 次，萃取 18-24 小時。
- E. 將步驟 C 及 D 之圓底燒瓶分開減壓濃縮，並用正己烷置換，後混合至試管。
- F. 添加內標準品 20 μ L 於試管內。
- G. 架設酸性矽膠管柱並串聯不同吸附劑管柱，使用正己烷沖提活化。
- H. 以正己烷轉移樣品後，換乾淨圓底燒瓶，使用不同溶劑及不同沖提量收集(沖提溶劑及體積如表 3-5 所示，沖提順序從左到右)。
- I. 減壓濃縮後，轉移置 via 瓶，添加回收標準品 20 μ L，加熱濃縮後

J. ，上機。

● 萃取實驗程序:

- A. 將送至實驗室之灰份樣品，自然風乾，於樣品萃取前須依其樣品特性預先敲碎、絞碎、以 2 mm (10 mesh) 標準篩網過篩，再經過研磨使其通過 18 mesh (即孔徑 ≤ 1 mm) 標準篩，或分類處理以取得代表性樣品，
- B. 精密二位數天秤精秤已預處理之 10 g 之灰份樣品並分別加入 160 mL 之二氯甲烷、甲苯、及丙酮/正己烷(1:1)及內標準品 20 μ L，甲苯部分使用加熱包萃取，僅萃取一次，二氯甲烷及酮/正己烷(1:1)部分則使用恆溫水浴槽(70°C)加熱萃取，確保每小時至少可回流 4 次，萃取 18-24 小時。
- C. 將圓底燒瓶減壓濃縮，並用正己烷置換。
- D. 架設酸性矽膠管柱並串聯最適吸附劑管柱，使用正己烷沖提活化。
- E. 以正己烷轉移樣品，並沖提正己烷 80 mL(棄置)。
- F. 換乾淨圓底燒瓶，沖提正己烷/二氯甲烷(1:1)，並收集。
- K. 減壓濃縮後，轉移置 via 瓶，添加回收標準品 20 μ L，加熱濃縮至 1 μ L，後上機。

表 3-5 淨化實驗參數

| 吸附劑 | 填充重量(g) | 沖提程序 | | | | |
|-----------------------------|---------|--------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------|
| 矽酸鎂 | 6 | 60 mL-Hexane | 10 mL-6%DCM/Hexane | 5 mL-6%DCM/Hexane | 5 mL-6%DCM/Hexane | 20 mL-60%DCM/Hexane |
| 氧化鋁 | 6 | 60 mL-Hexane | 10 mL-6%DCM/Hexane | 5 mL-6%DCM/Hexane | 5 mL-6%DCM/Hexane | 20 mL-60%DCM/Hexane |
| 商用活性炭 (Cape) | - | 20 mL-Hexane | | 10 mL-Hexane+50% Tol/Hexane | | 40 mL-Toluene |
| Carbopack C/Celite 545(18%) | 0.5 | 60 mL-Hexane | 10 mL-20%- DCM /Hexane | 5 mL-20%- DCM /Hexane | | 60 mL-Toluene |
| ENVI-carb/Celite 545(10%) | 0.5 | 60 mL-Hexane | 10 mL-20%- DCM /Hexane | 5 mL-20%- DCM /Hexane | | 60 mL-Toluene |
| Carboxen 1000(5%) | 0.3 | 60 mL-Hexane | 10 mL-20%-DCM/Hexane | 5 mL-20%- DCM /Hexane | 5 mL-20%- DCM /Hexane | 80 mL-Toluene |

3.4 多氯萘上機分析程序

本計畫之灰份樣品分別以 HRGC/HRMS 及 HRGC/MSMS 進行分析，其中 HRMS 以全掃描模式掃描 PCNs 檢量線之待測物、內標準品及回收標準品之質荷比及停留時間，所得結果輸入 SIM 模式，使 HRMS 僅偵測特定離子，以降低背景基質之干擾；MSMS 亦以全掃描模式掃描 PCNs 檢量線之待測物、內標準品及回收標準品之質荷比及停留時間，之後以 SRM 模式掃描其最適碰撞能量，最後將荷質比、停留時間及最適碰撞能量輸入 SRM 模式，建立低濃度至高濃度 PCNs 檢量線，詳細儀分條件分別說明如下：

● HRGC/HRMS

(a) GC 設定

- (1) Carrier gas: He
- (2) Column flow rate: 1.0 mL/min
- (3) GC column: DB-5MS (60 m×0.25 mm×0.25 μm)
- (4) Injection mode: splitless
- (5) Injection volume: 1μL
- (6) Injection port temperature: 280°C
- (7) Oven temperature program:

| Rate (°C/min) | Temperature (°C) | Hold time (min) |
|---------------|------------------|-----------------|
| - | 90 | 1 |
| 15 | 180 | 2 |
| 4 | 280 | 20 |

(b) MS 設定

- (1) Transfer line temperature: 280°C
- (2) Ion source temperature: 280°C
- (3) Selected ion monitoring (SIM)，選擇離子偵測模式
- (4) Ion mode: EI，電子游離法

(5) Resolution (5%): 10,000

(6) Electron energy: 38 eV

(c) PCNs 同源物之質荷比(m/z)

| Function group | Compound | Quantitation ions(m/z) |
|----------------|---|------------------------|
| 1 | MonoCNs | 162.0236,164.0208 |
| | ¹³ C ₁₀ - MonoCNs | 172.0572,174.0543 |
| | PFK Lock Mass | 180.9888 |
| | DiCNs | 195.9847,197.9818 |
| | ¹³ C ₁₀ - DiCNs | 206.0182,208.0153 |
| 2 | TriCNs | 229.9457,231.9428 |
| | PFK Lock Mass | 268.98244 |
| | TetraCNs | 263.9067,265.9038 |
| | ¹³ C ₁₀ - TetraCNs | 273.9402,275.9373 |
| 3 | PentaCNs | 297.8677,299.8648 |
| | ¹³ C ₁₀ - PentaCNs | 307.9013,309.8983 |
| | PFK Lock Mass | 292.9824 |
| | ¹³ C ₁₀ - Tetra-PCB | 301.9626,303.9597 |
| | ¹³ C ₁₀ - Penta-PCB | 335.9236,337.9207 |
| 4 | HexaCNs | 333.8258,335.8229 |
| | ¹³ C ₁₀ -HexaCNs | 343.8594,345.8564 |
| | PFK Lock Mass | 342.9792 |
| | ¹³ C ₁₀ - Hexa-PCB | 371.8818,373.8789 |
| 5 | HeptaCNs | 367.7868,369.7839 |
| | ¹³ C ₁₀ - HeptaCNs | 377.8204,379.8174 |
| | PFK Lock Mass | 380.9760 |
| | ¹³ C ₁₀ - Hepta-PCB | 405.8428,407.8398 |
| 6 | OctaCNs | 401.7479,403.7449 |
| | ¹³ C ₁₀ - OctaCNs | 411.7814,413.7785 |
| | PFK Lock Mass | 392.9760 |

● **HRGC/MSMS**

(a) GC 設定

- (1) Carrier gas: He
- (2) Column flow rate: 1.2 mL/min
- (3) GC column: TG Dioxin (40 m×0.25 mm×0.25 μm)
- (4) Injection mode: splitless
- (5) Injection volume: 1 μL
- (6) Injection port temperature: 250°C
- (7) Oven temperature program:

| Rate (°C/min) | Temperature (°C) | Hold time (min) |
|---------------|------------------|-----------------|
| | 120 | 1 |
| 25 | 200 | 3 |
| 2.5 | 235 | 3 |
| 3 | 245 | 0 |
| 15 | 320 | 3.5 |

(b) MSMS 設定

- (1) Transfer line temperature: 300°C
- (2) Ion source temperature: 320°C
- (3) Selected reaction monitoring (SRM)，選擇反應偵測模式
- (4) Ion mode: EI，電子游離法
- (5) Resolution : 0.7 amu

(c) PCNs 同源物之質荷比、滯留時間窗口及離子比

| Function group | Compound | Q1 (M/M+2) | Q3 (Product Mass) |
|----------------|---|-------------|-------------------|
| 1 | MonoCNs | 162.1/164.1 | 127.1/127.1 |
| | ¹³ C ₁₀ - MonoCNs | 172.1/174.1 | 137.1/137.2 |
| 2 | DiCNs | 196/198 | 126.1/126.1 |
| | ¹³ C ₁₀ - DiCNs | 206.1/208.1 | 136.1/136.1 |

| | | | |
|----|---|---------|---------|
| 3 | TriCNs | 230/232 | 160/162 |
| | ¹³ C ₁₀ - TetraCNs | 274/276 | 204/206 |
| 4 | TetraCNs | 264/266 | 194/196 |
| | ¹³ C ₁₀ - TetraCNs | 274/276 | 204/206 |
| 5 | PentaCNs | 300/302 | 228/230 |
| | ¹³ C ₁₀ - PentaCNs | 310/312 | 240/240 |
| 6 | HexaCNs | 334/336 | 264/266 |
| | ¹³ C ₁₀ -HexaCNs | 344/346 | 274/276 |
| 7 | HeptaCNs | 368/370 | 298/300 |
| | ¹³ C ₁₀ - HeptaCNs | 378/380 | 308/310 |
| 8 | OctaCNs | 402/404 | 332/334 |
| | ¹³ C ₁₀ - OctaCNs | 412/414 | 342/344 |
| 9 | ¹³ C -2,3',4',5'-Tetrachlorobiphenyl (¹³ C-PCB 70) | 302/304 | 232/234 |
| 10 | ¹³ C -2,3,3',5,5'-Pentachlorobiphenyl 1(¹³ C-PCB 111) | 336/338 | 266/268 |
| 11 | ¹³ C -2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (¹³ C-PCB 138) | 372/374 | 302/304 |
| 12 | ¹³ C -2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl (¹³ C-PCB 170) | 406/408 | 336/338 |

3.5 多氯萘數據品保/品管規範

由於目前世界各國尚未針對環境中 PCNs 建置標準檢測方法，故本計畫 PCNs 數據品保及品管相關規範係參考環保署環檢所公告之「**NIEA A810.10B**」戴奧辛檢測方法進行修正，嘗試建置本土 PCNs 以同位素標幟稀釋分析法之品管規範，針對 MSMS 建置之方法偵測極限(MDL)、儀器偵測極限(IDL)、精密度、方法空白等管制項目，做為未來檢驗 PCNs 分析結果之準確度，以及品質管制措施之依據，並提供 PCNs 檢測之建議回收率範圍，以下詳述其實驗步驟。

● 方法偵測極限(MDL)

- A. 取檢量線最低濃度之 S/N 比用以預估方法偵測極限值，本計畫以添加 0.1 pg/μL 之待測物標準品進行測試。
- B. 添加 20 μL 濃度為 0.1 pg/μL 之待測物標準品及 20 μL 濃度為 50 pg/μL 之內標準品於 5 g 石英砂(固體物空白基質)，並以前處理程序測試所得之最適條件進行萃取及淨化。

- C. 樣品濃縮後，添加回收標準品(50 pg/ μ L) 20 μ L，上機分析。
- D. 重複 7 個樣品，並將測得之結果依檢測方法規定之計算方法求得濃度。
- 儀器偵測極限(IDL)
根據 HRGC/MSMS 自動判別對環境樣品及空白樣品之 PCNs 之之偵測極限。
- 精密度與準確度(基質添加)
 - A. 本計畫以添加 5 pg/ μ L 之待測物標準品進行測試。
 - B. 添加 20 μ L 5 pg/ μ L 之待測物標準品及 20 μ L 50 pg/ μ L 之內標準品於 5 g 石英砂(固體物空白基質)，並以前處理程序測試所得之最適條件進行萃取及淨化。
 - C. 樣品濃縮後，添加回收標準品(50 pg/ μ L) 20 μ L，上機分析。
 - D. 重複 6 個樣品，並將測得之結果依檢測方法規定之計算方法求其回收率範圍。
- 方法空白
 - A. 未添加待測物標準品進行測試，直接添加 20 μ L 之 5 pg/ μ L 待測物標準品及 20 μ L 之 50 pg/ μ L 內標準品於圓筒濾紙中，並以前處理程序測試所得之最適條件進行萃取及淨化。
 - B. 樣品濃縮後，添加回收標準品(50 pg/ μ L) 20 μ L，定量體積為 20 μ L，上機分析。
 - C. 重複 7 個樣品，並將測得之結果依檢測方法規定之計算方法求得濃度。

第四章 多氯萘檢測方法測試結果

4.1 多氯萘同源物之定性

本研究根據先前之文獻建立 PCNs 之定性與定量方法，由於缺乏一對一同位素 PCNs 同源物分析之標準方法，意指並非所有待測物皆有其對應同位素同源物，因此利用停留時間與質荷比(m/z)來辨認 PCNs 同源物在圖譜上的峰值。本計畫使用 HRMS 及 MSMS 分別建立 PCNs 之檢量線(配置方法如 3.2 節)，其中 HRMS 及 MSMS 之停留時間，如表 4-1 所示，由表中可發現 HRMS 之停留時間皆大於 MSMS 之停留時間，原因為 HRMS 使用管柱為 DB-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μ m)而 MSMS 使用管柱為之 TG Dioxin (40 m×0.25 mm×0.25 μ m)，由於 DB-5MS 之長度大於 TG Dioxin，故 PCNs 於 DB-5MS 管柱之分離時間較長，亦可得較佳之分離效果，而圖 4-1 及圖 4-2 分別為 HRMS 及 MSMS 之 PCNs 檢量線層析圖，圖中顯示 1,4-DiCN 及 1,5-DiCN 在 HRMS 之層析圖中分離程度較 MSMS 佳，原因為 HRMS 搭配管柱長度較長，分離效果較佳，此外，使用 MSMS 層析圖之峰值有拖尾之現象。

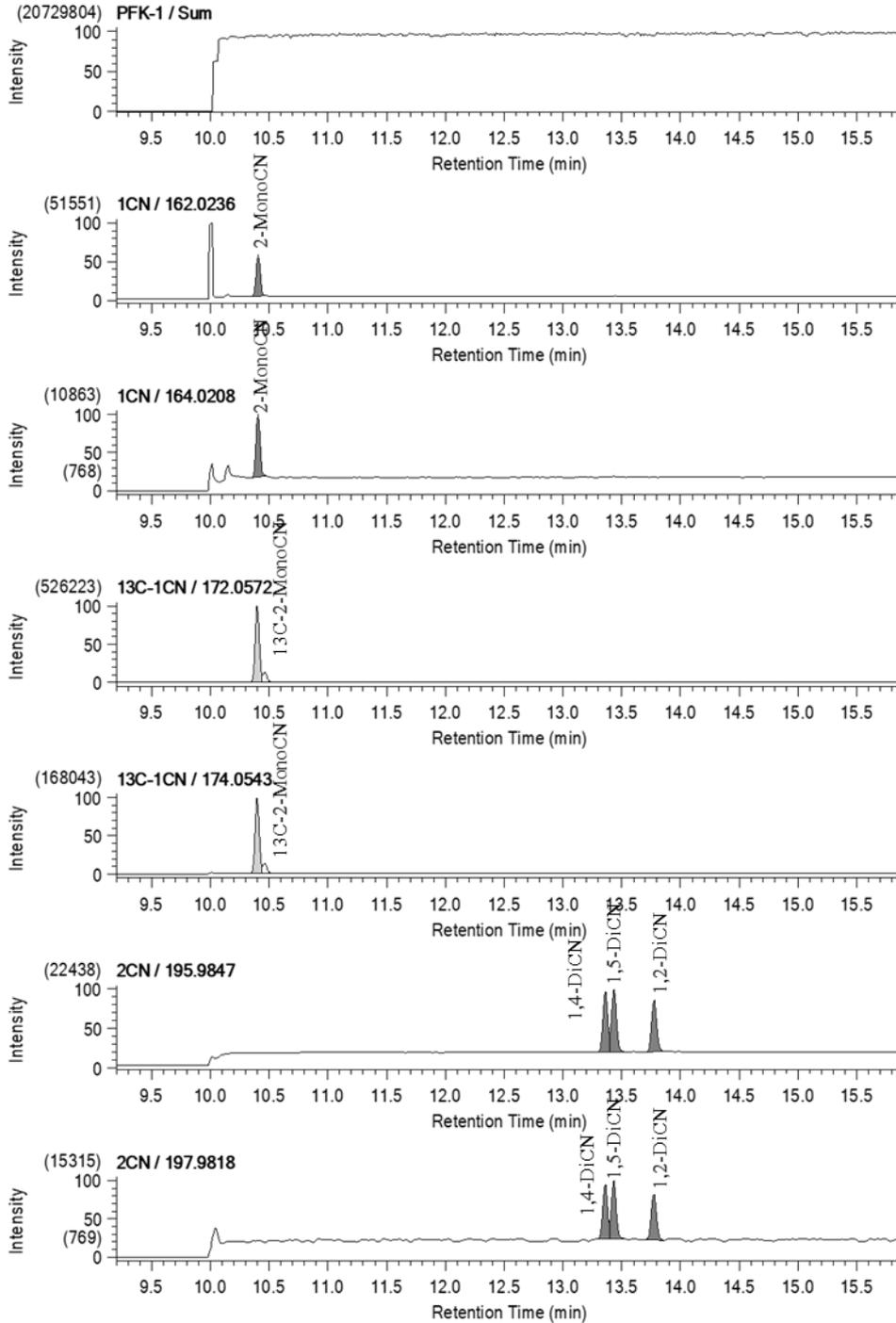
表 4-1 高解析質譜儀(HRMS)及串聯質譜儀(MSMS)之檢量線停留時間

| Compound(ng/mL) | 停留時間(RS) | |
|---------------------------|----------|-------|
| | HRMS | MSMS |
| 2-MonoCN | 10.412 | 5.655 |
| 1,4-DiCN | 13.360 | 7.44 |
| 1,5-DiCN | 13.436 | 7.5 |
| 1,2-DiCN | 13.771 | 7.7 |
| 1,4,6-TriCN | 16.719 | 10.13 |
| 1,2,3-TriCN | 17.748 | 11.16 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 19.379 | 12.73 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 23.323 | 17.53 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 24.238 | 18.62 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 26.410 | 21.66 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 29.016 | 26.06 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 29.641 | 27.18 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 34.309 | 31.84 |
| OctaCN | 39.450 | 34.26 |
| IS | | |
| 13C-2-MonoCN | 10.404 | 5.68 |
| 13C-1,5-DiCN | 13.425 | 7.5 |
| 13C-1,3,5,7-TetraCN | 19.366 | 12.73 |
| 13C-1,2,3,4-TetraCN | 21.644 | 15.31 |
| 13C-1,2,3,5,7-PentaCN | 24.226 | 18.62 |
| 13C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 29.032 | 26.06 |
| 13C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 29.622 | 27.18 |
| 13C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 34.297 | 31.84 |
| 13C-OctaCN | 39.437 | 34.26 |
| RS | | |
| 13C-PCB 70 | 23.725 | 17.76 |
| 13C-PCB 111 | 25.923 | 20.72 |
| 13C-PCB 138 | 29.770 | 26.75 |
| 13C-PCB 170 | 33.944 | 31.24 |

Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:49:23 Page 1

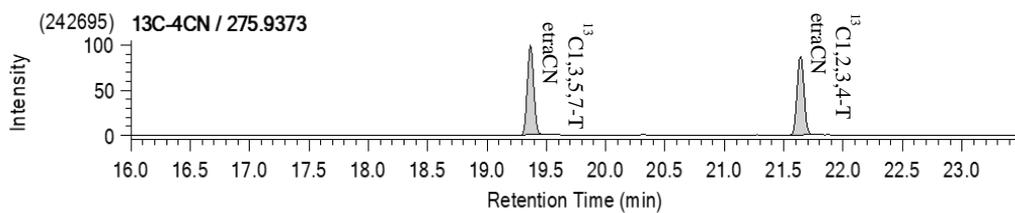
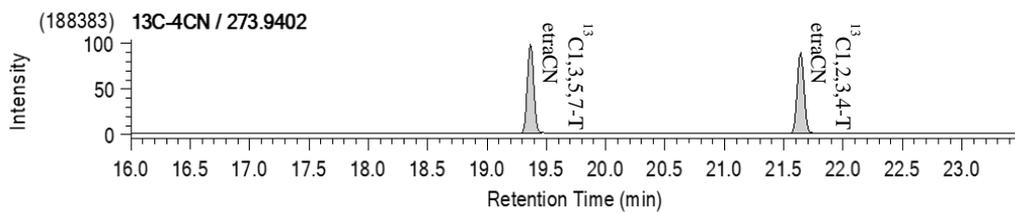
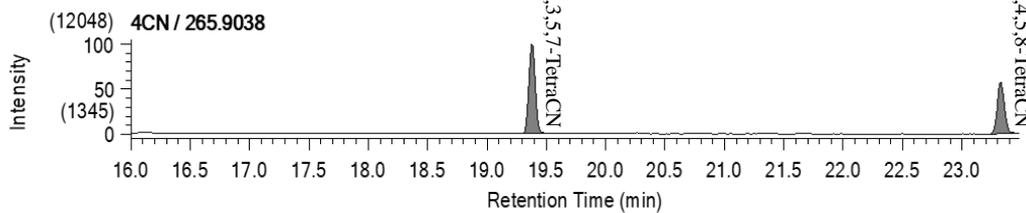
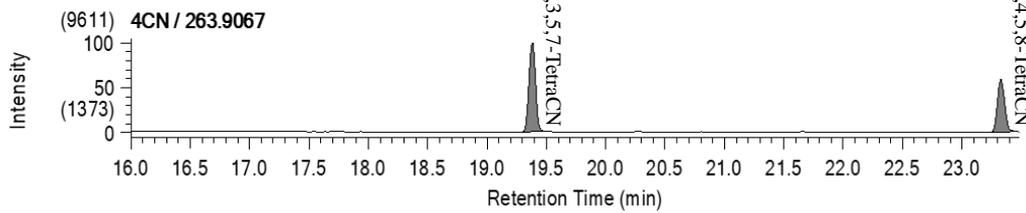
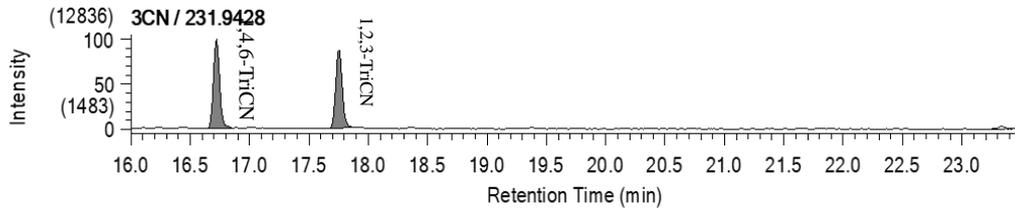
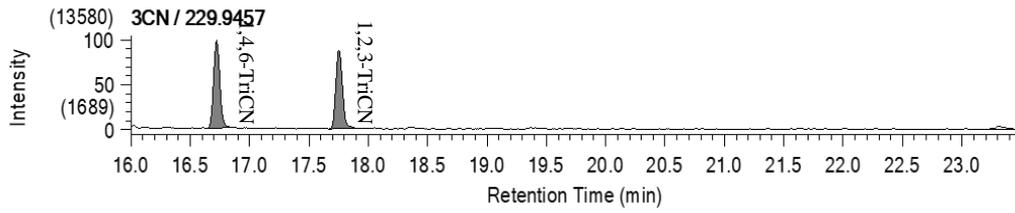
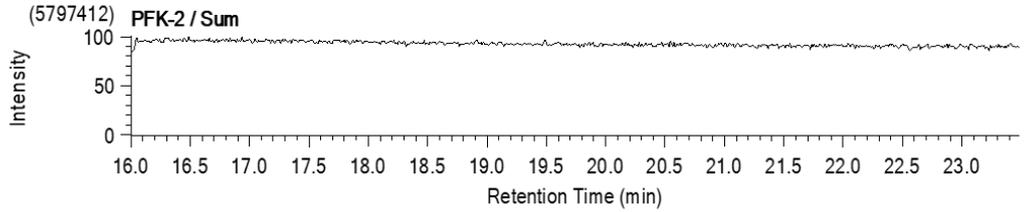
DqData: 1071118-CS (), Injection= CS2 (CAL)
 Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 1, Sample= , Date=



Compound View

JEOL Diok V4.02 2018/11/20 12:49:54 Page 1

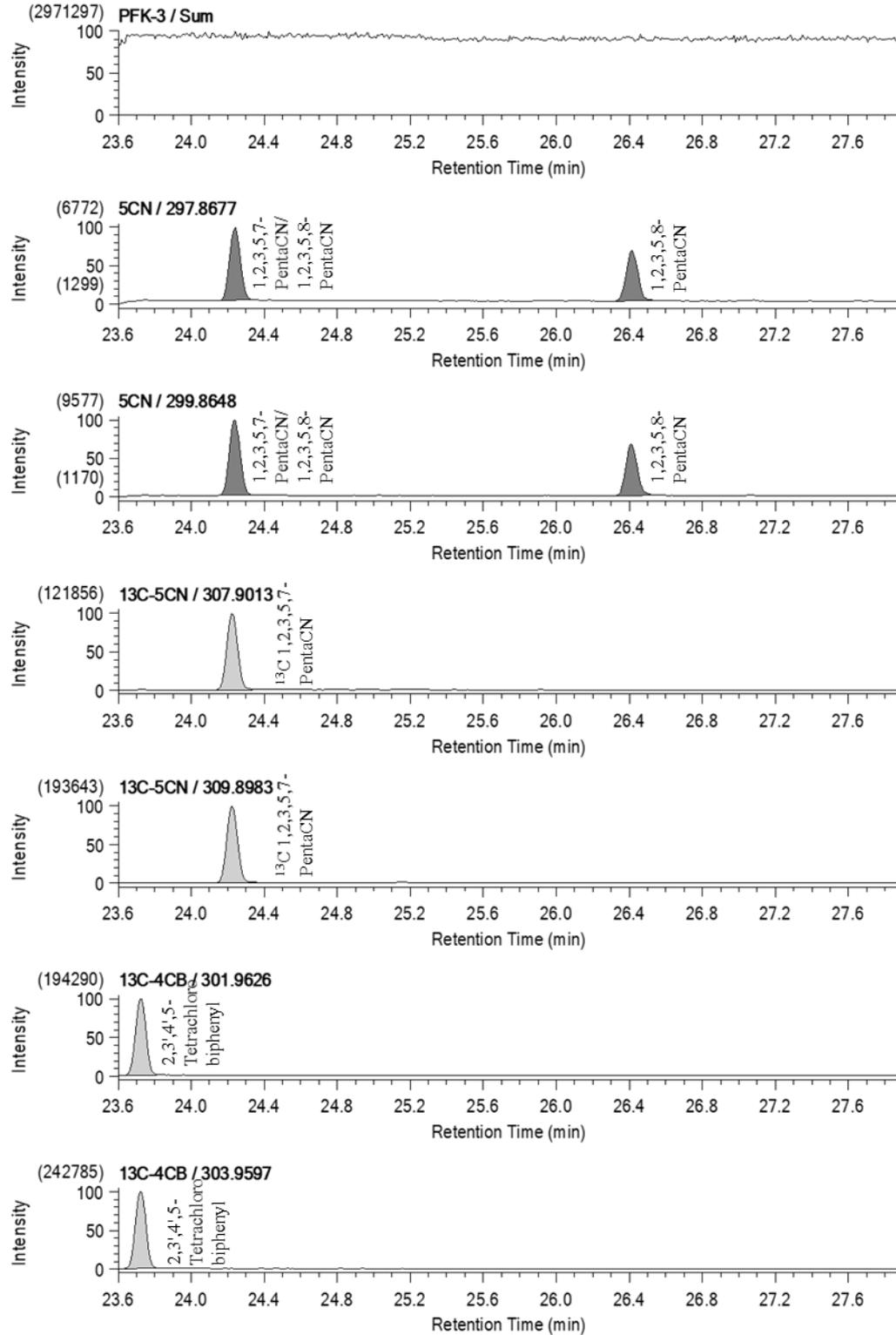
DqData: 1071118-CS (), Injection= CS2 (CAL)
 Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 1, Sample= , Date=



Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:50:26 Page 1

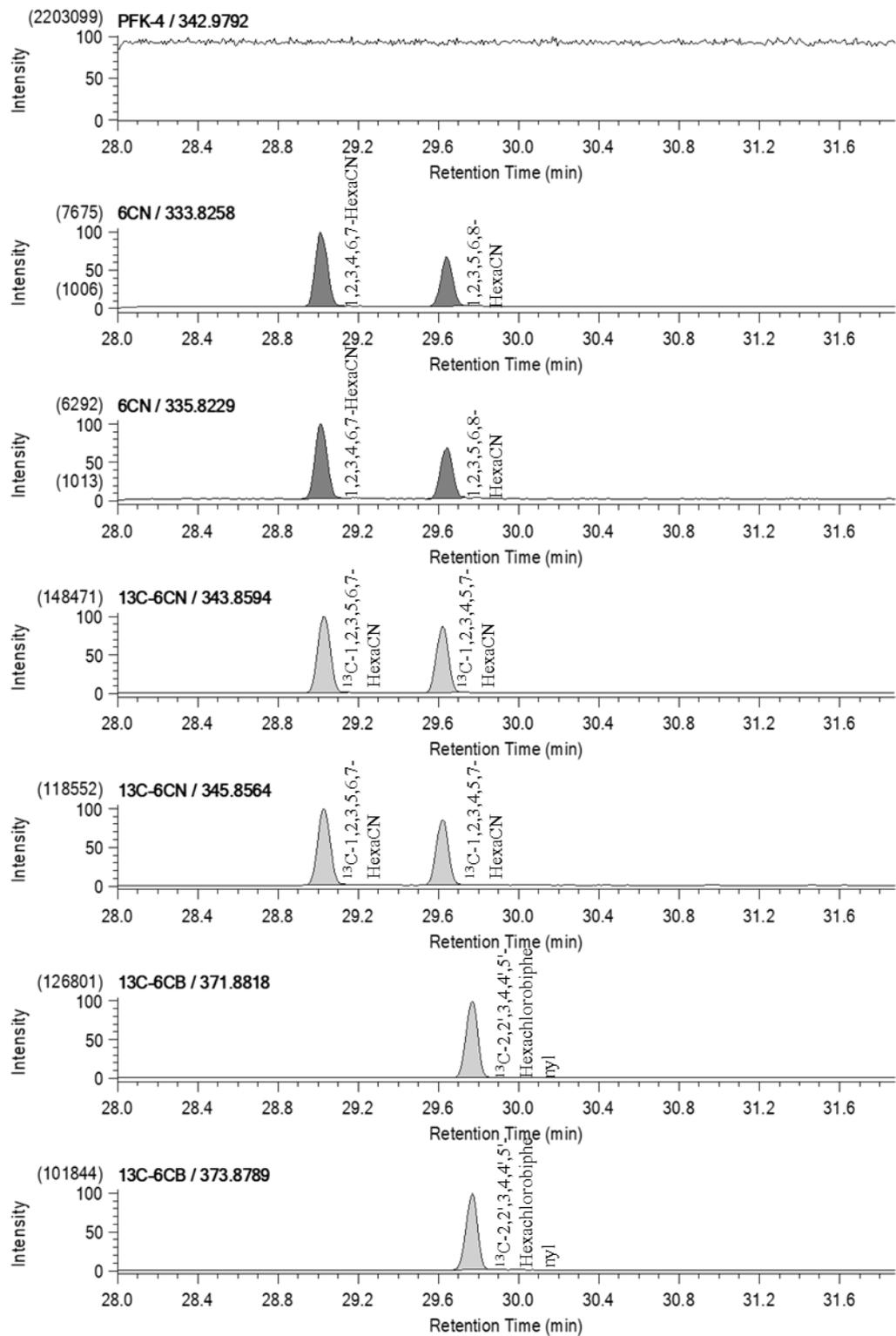
DqData: 1071118-CS (), Injection= CS2 (CAL)
 Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 1, Sample= , Date=



Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:53:52 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= CS2 (CAL)
 Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 1, Sample= , Date=

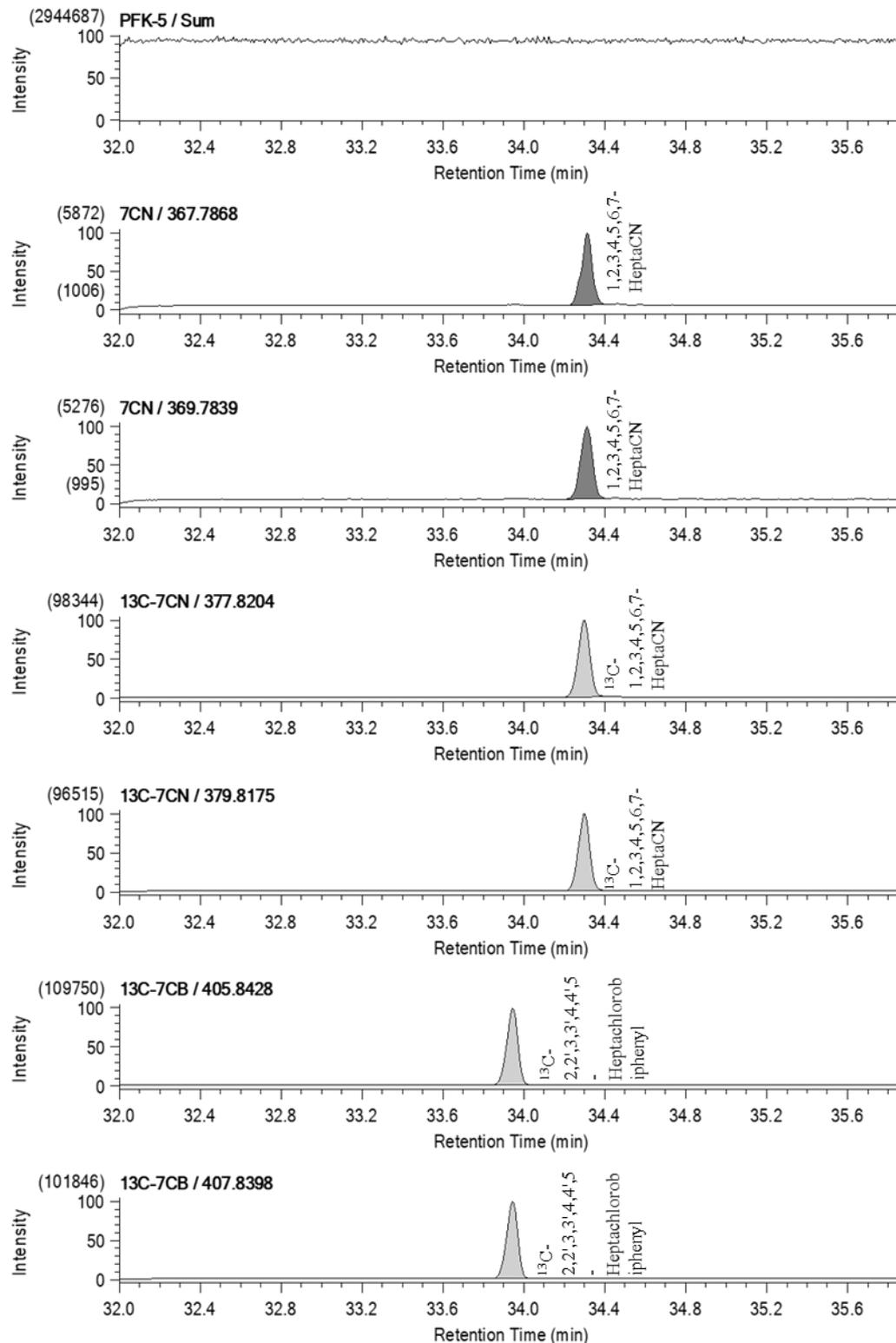


Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:58:41 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= CS2 (CAL)

Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 1, Sample= , Date=



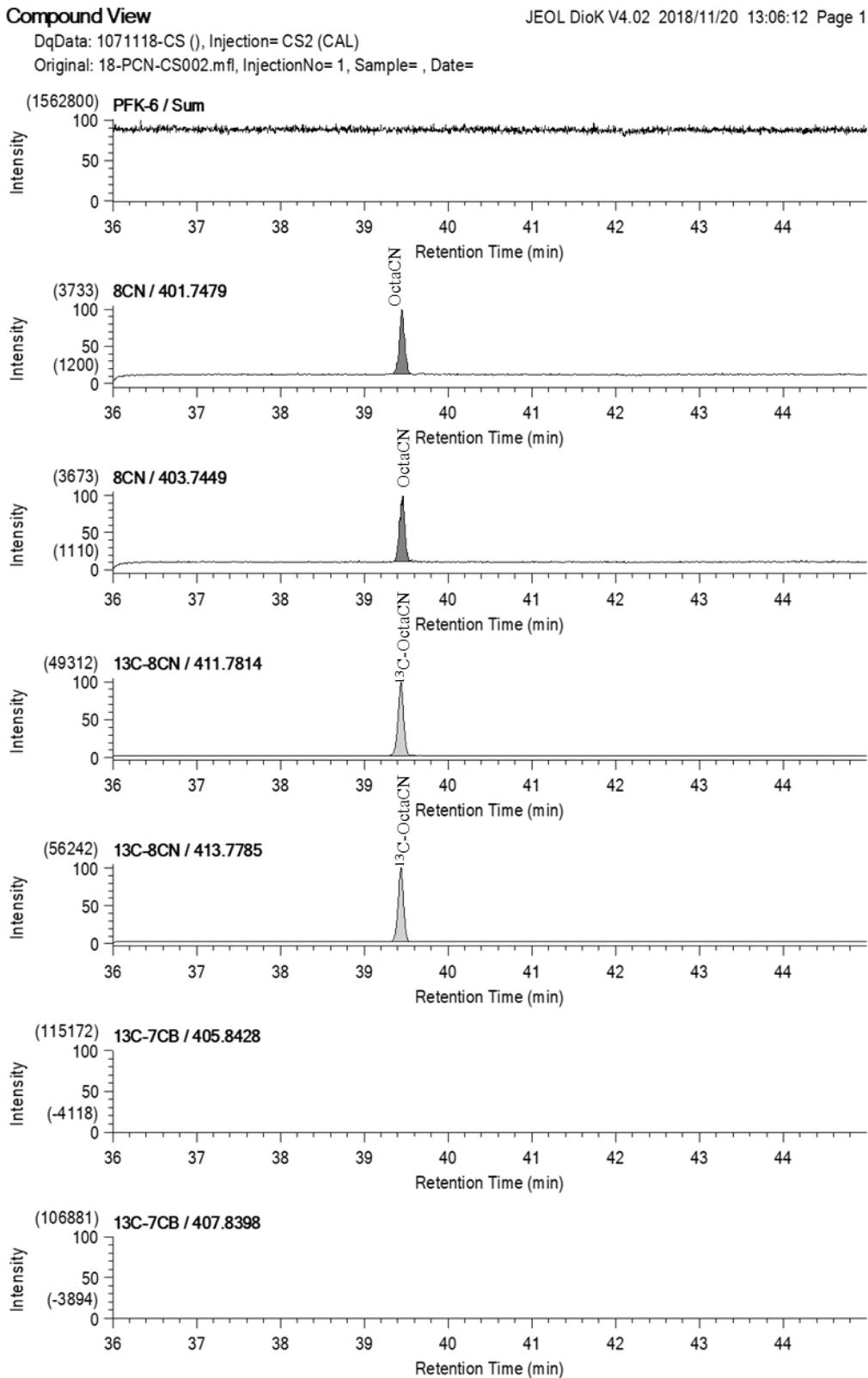
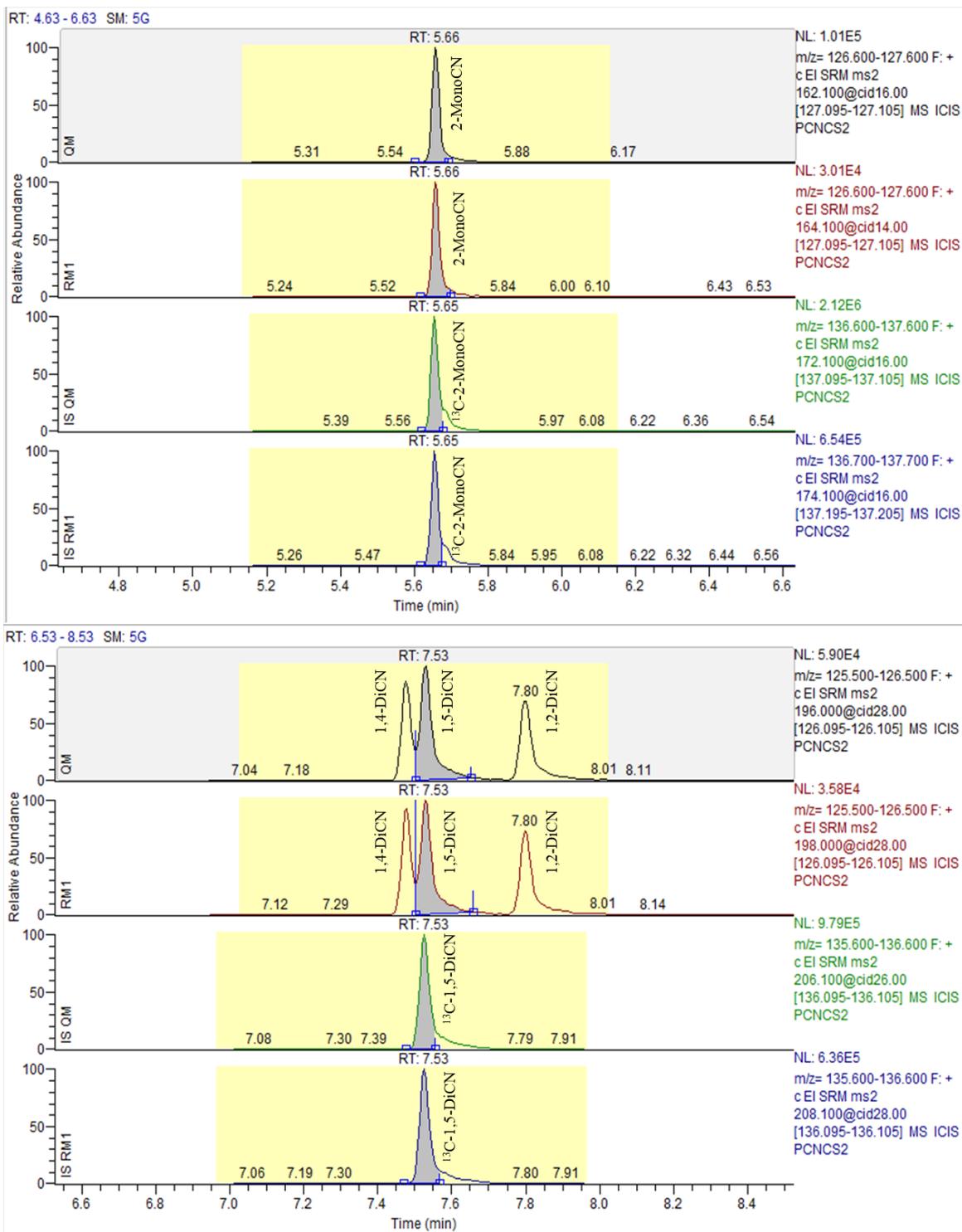
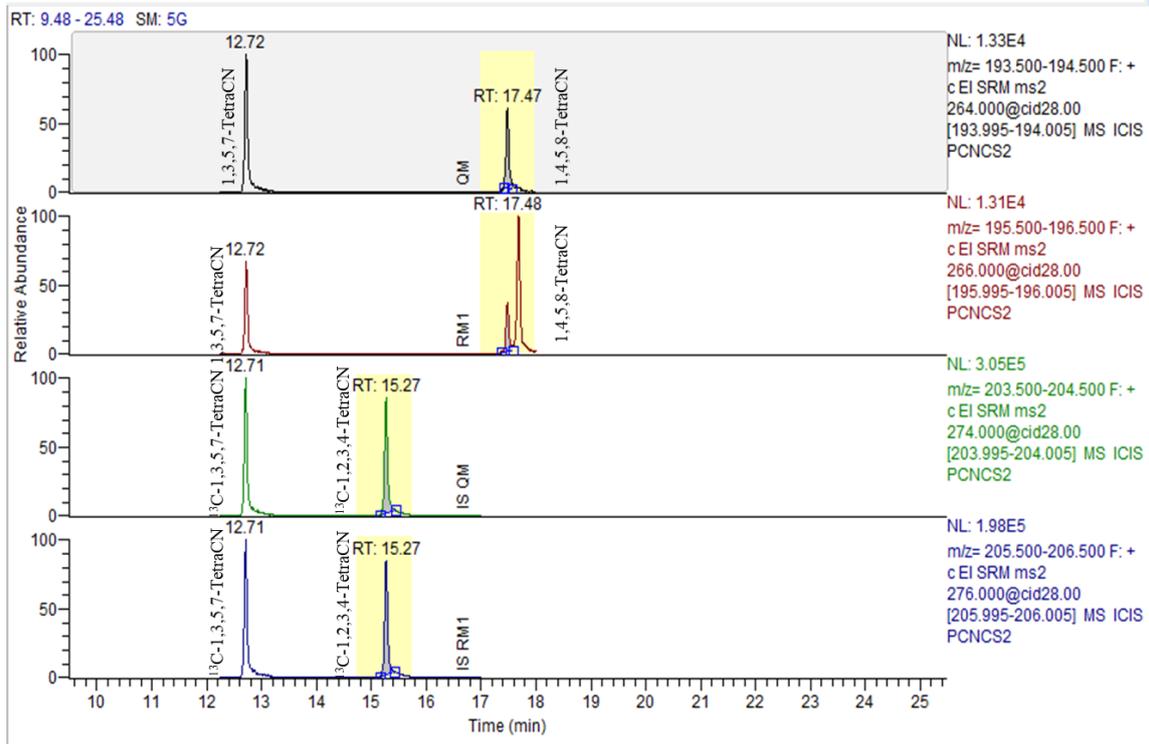
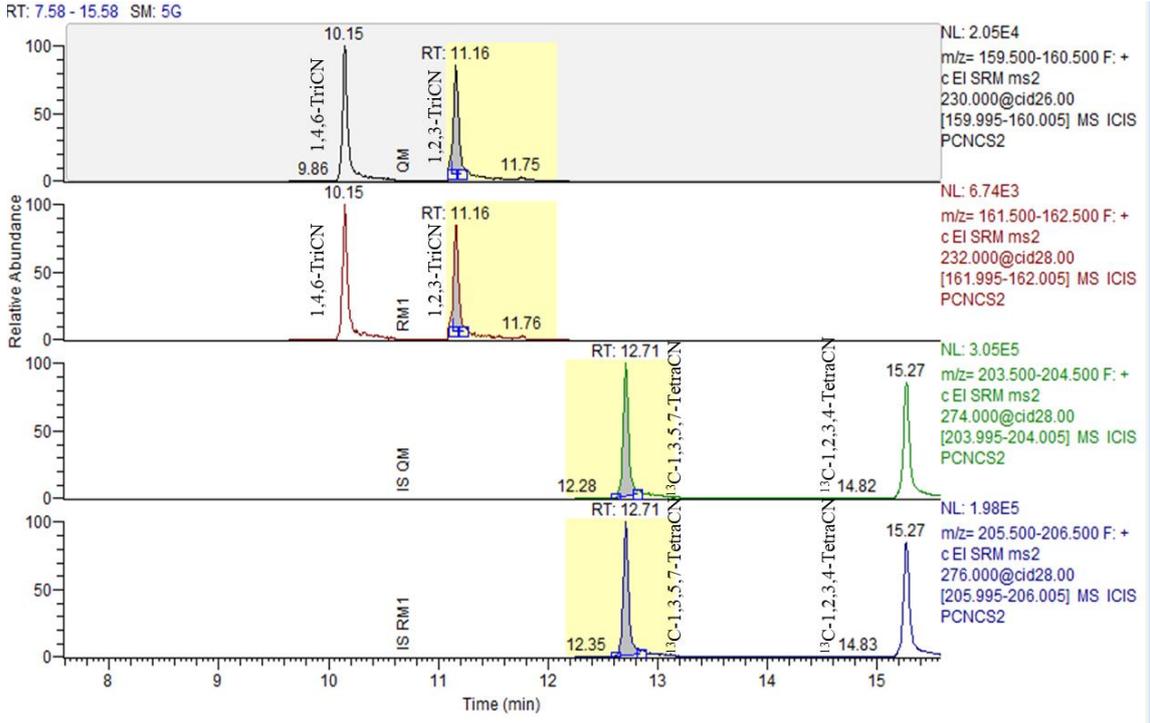
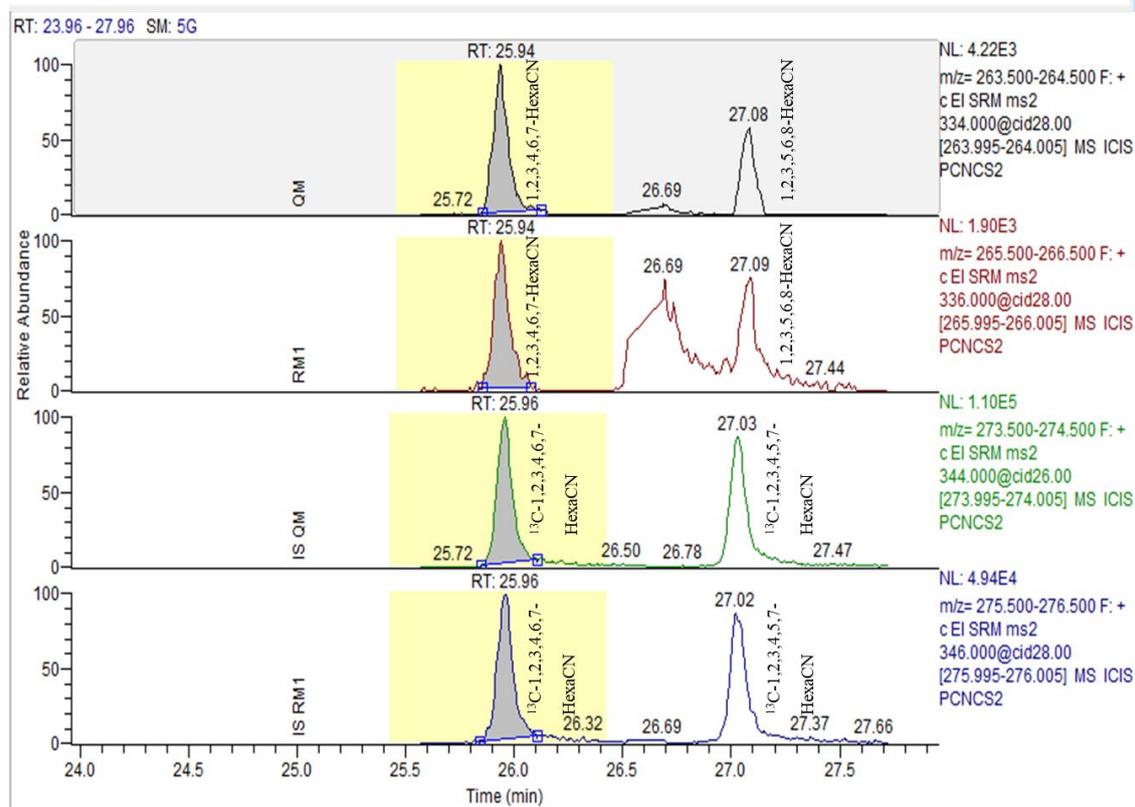
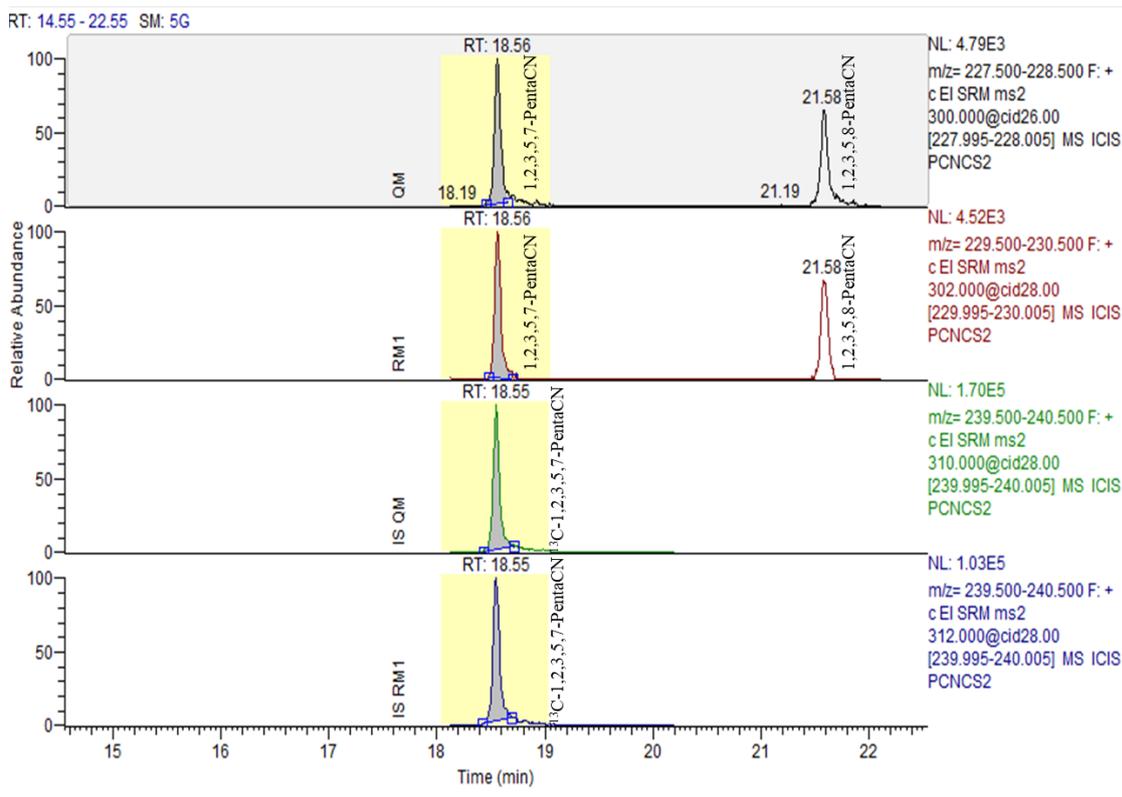


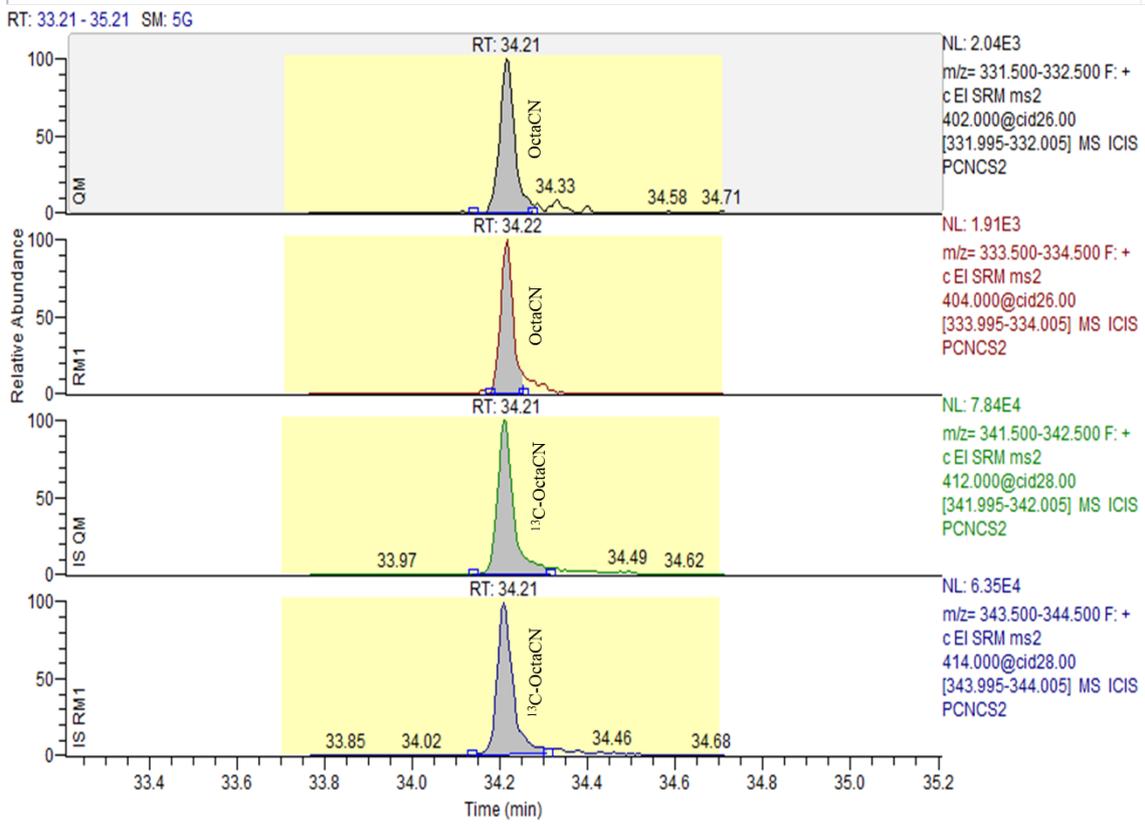
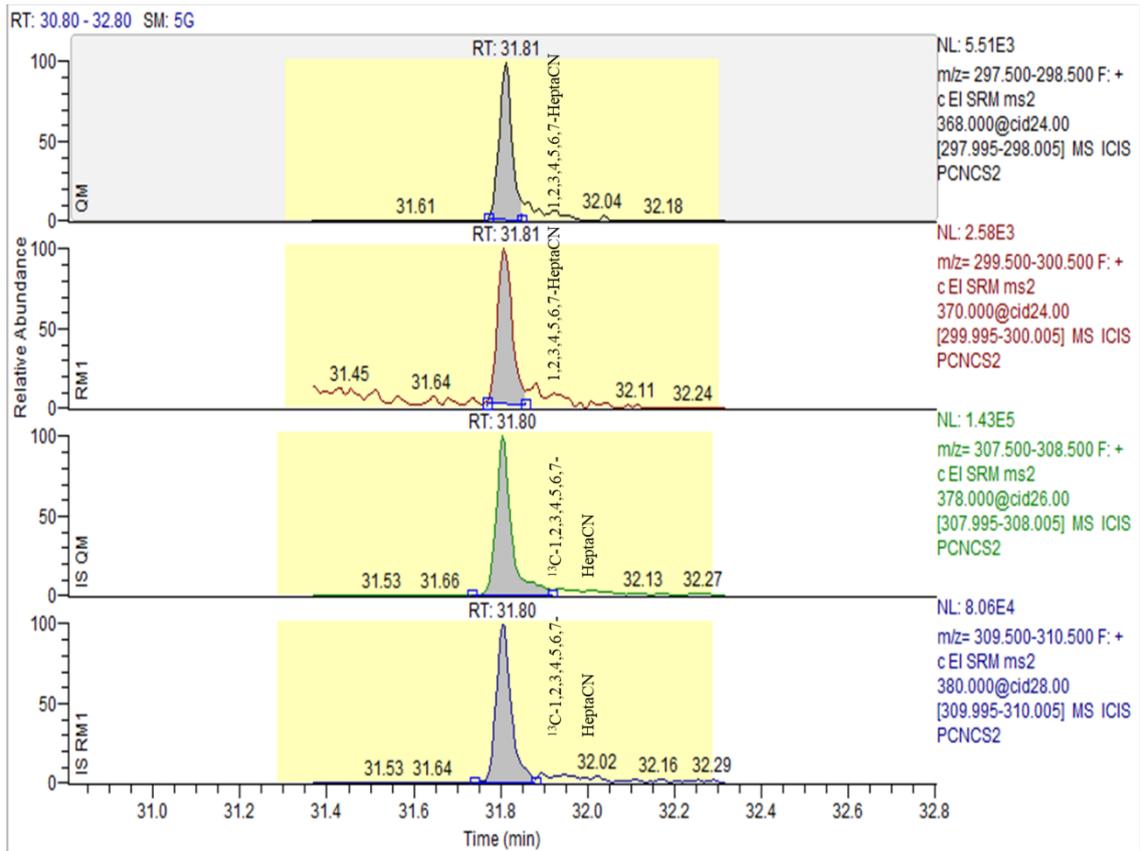
圖 4- 1 HRMS 之 PCNs 檢量線層析圖



持久性有機物檢測技術開發(2/2)







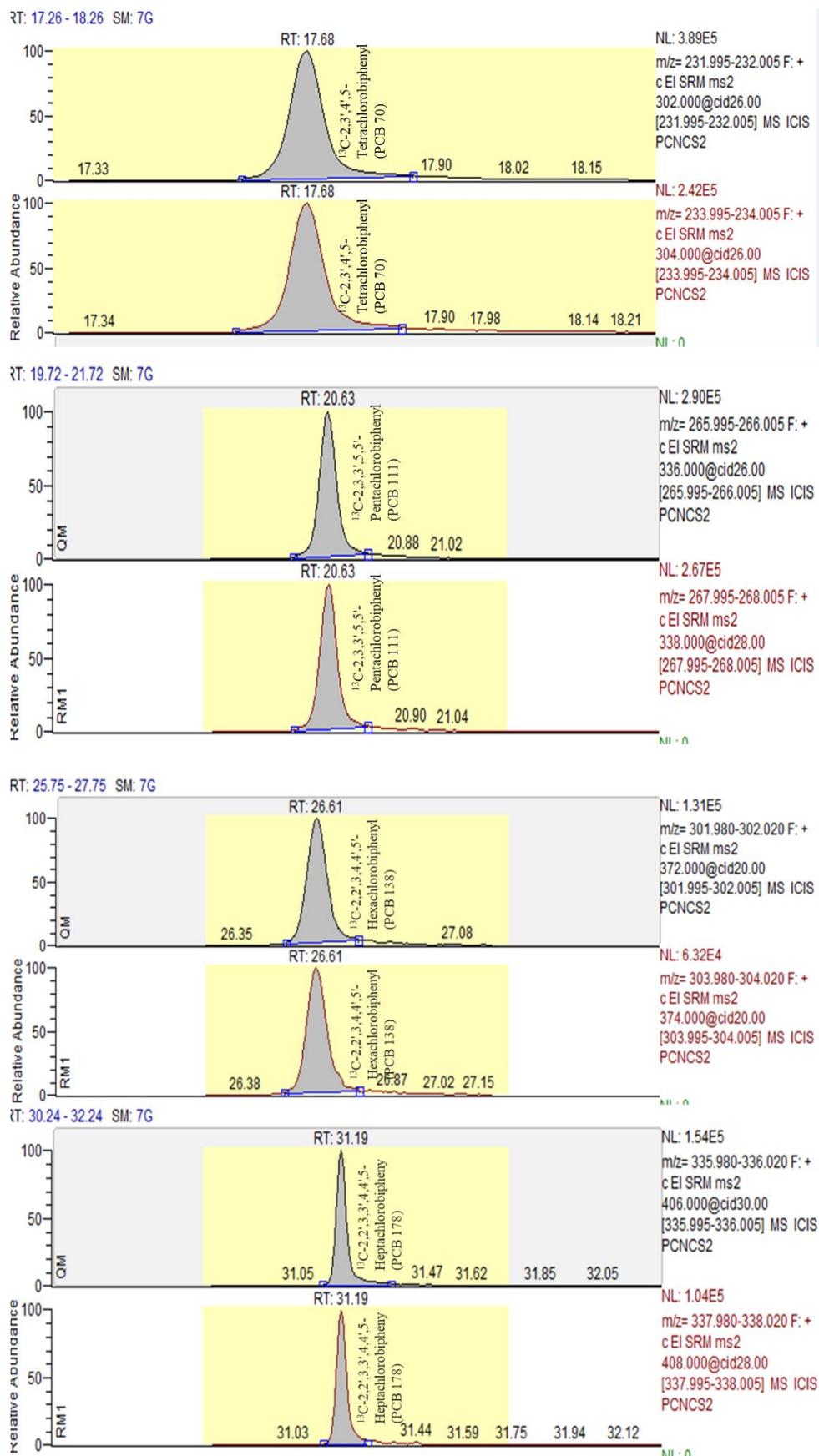


圖 4- 2 MSMS 之 PCNs 檢量線層析圖

4.2 多氯萘同源物濃度定量

定量部分主要是以個別同位素 PCNs 的標準品為代表，對應其待測物 PCNs 並計算相對感應因子值(RRF)，同氯數之同位素 PCNs 對應同氯數待測物 PCNs，然而本計畫配置之標準品並無 ^{13}C -Tri-PCN 故以 ^{13}C -TetraCN 對應 TriCN 並計算其 RRF 值，檢量線建立完成後，參考環檢所公告「戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀法」(NIEA M805.00B)，計算相對感應因子(RRF)、待測物濃度及回收率，其中使用式(4-1)計算內標準品相對於回收標準品之相對感應因子(RRF_{IS})及(式 4-4)計算檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子(RRF_i)，公式(4-2)及公式(4-3)為濃度與內標準品之回收率計算式，表 4-2 為以 MSMS 及 HRMS 建立檢量線之相對感應因子(RRF)及相對標準偏差(RSD)，結果顯示本次建立檢量線之 RSD 值皆小於 15%，符合公告標準(NIEA M805.00B)，故本套檢量線可用於計算樣品之 PCNs 濃度。

● 專有名詞:

A_i = 樣品中，待測物 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_i^* = 樣品中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{cij}^* = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{rs} = 回收標準品的兩監測離子的離子電流積分值之和。

M_i^* = 樣品中，內標準品 i 之添加量，(pg)。

M_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 之添加量，(pg)。

M_{rs} = 回收標準品注入儀器之質量，(pg)。

M_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 注入儀器的質量，(pg)。

RRF_i = 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

RRF_{IS} = 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

W = 樣品分析量(重量或體積)。

(一)內標準品相對於回收標準品之相對感應因子

$$RRF_{IS} = \frac{A^{*ci} M_{rs}}{A_{rs} M^{*ci}} \quad (\text{式 4-1})$$

(二)多氯萘之濃度

$$C_i = \frac{A_i M^{*i}}{A^{*i} RRF_i W} \quad (\text{式 4-2})$$

(三)內準品之回收率

$$R^* = \frac{A^{*i} M_{rs}}{A_{rs} RRF_{IS} M^{*i}} \times 100\% \quad (\text{公式 4-3})$$

(四)檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

$$RRF_i = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \frac{A_{cij} M^{*ci}}{A^{*cij} M_{cij}} \quad (\text{式 4-4})$$

表 4- 2 MSMS 及 HRMS 檢量線相對感應因子及相對標準偏差

| Compound | MSMS | | HRMS | |
|---------------------------|--------|--------|------|--------|
| | RRF | RSD(%) | RRF | RSD(%) |
| 2-MonoCN | 1.062 | 10.4% | 1.04 | 9.6% |
| 1,4-DiCN | 0.954 | 7.1% | 1.05 | 9.8% |
| 1,5-DiCN | 1.358 | 7.7% | 1.48 | 9.1% |
| 1,2-DiCN | 1.008 | 7.5% | 1.12 | 7.8% |
| 1,4,6-TriCN | 1.332 | 7.6% | 1.23 | 9.7% |
| 1,2,3-TriCN | 1.104 | 7.2% | 1.05 | 8.6% |
| 1,3,5,7-TetraCN | 1.094 | 8.3% | 1.08 | 5.3% |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.682 | 8.5% | 0.79 | 8.0% |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.848 | 8.7% | 0.86 | 9.1% |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.622 | 9.0% | 0.61 | 9.4% |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 0.972 | 8.5% | 0.99 | 9.2% |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.802 | 8.9% | 0.71 | 10.3% |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.816 | 8.9% | 0.86 | 8.2% |
| OctaCN | 0.5882 | 10.1% | 0.75 | 11.8% |
| IS | | | | |
| 13C-2-MonoCN | 2.184 | 4.8% | 1.69 | 6.4% |
| 13C-1,5-DiCN | 2.284 | 5.6% | 1.54 | 7.3% |
| 13C-1,3,5,7-TetraCN | 1.04 | 5.3% | 0.78 | 8.1% |
| 13C-1,2,3,4-TetraCN | 0.912 | 4.2% | 0.72 | 6.8% |
| 13C-1,2,3,5,7-PentaCN | 0.7 | 7.1% | 0.54 | 5.7% |
| 13C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 1.042 | 7.7% | 0.90 | 6.2% |
| 13C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 0.93 | 5.0% | 0.79 | 3.0% |
| 13C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 1.154 | 5.2% | 0.85 | 9.5% |
| 13C-OctaCN | 0.538 | 6.0% | 0.53 | 8.4% |

4.3 前處理測試

本計畫針對前處理程序分別對萃取及淨化進行探討，受限於 PCNs 之同位素標準品限制，需先確認淨化程序後探討萃取溶劑對 PCNs 之萃取效率，最後整合最適

萃取及淨化方式，作為分析真實灰份樣品、方法偵測極限及基質添加等之 PCNs 前處理方法。

本淨化實驗結果(N=3)為平均 2 個環境樣品及 1 個空白基質樣本之回收率而得，圖 4-3 顯示不同沖提溶劑及不同沖提體積對不同氯數 PCNs 之回收率影響(A)矽酸鎂(B)氧化鋁(C)Cape column (D) Carbopack C/Celite 545(18%) (E) ENVI-carb/Celite 545(10%) (F) Carboxen 1000(5%)，圖 4-3(A)指出以矽酸鎂(Florisil)為吸附劑，第一段正己烷(Hexane)收集液以低氯數之 PCNs 回收率較高，其 MonoCN 及 DiCN 回收率分別為 80% 及 72%，TriCN-OctaCN 之回收率僅 0-2%，指出矽酸鎂對低氯數 PCNs 之吸附效果不佳，易經由低極性之溶劑(Hexane)脫附，此外，部分可溶於 Hexane 且對矽酸鎂吸附力不高之雜質亦容易隨第一段 Hexane 被沖提而被收集，使精密儀器分析時呈現雜質較高現象，降低訊號雜訊比(S/N)，而加入 6% 二氯甲烷(DCM)沖提後，TetraCN-OctaCN 之回收率(5-9%)隨沖提體積增加而上升，當沖提溶劑之 DCM 比例大幅上升(60%)後，而 TriCN-OctaCN 之回收率則有顯著上升(44%-93%)，其原因為 DCM 對 PCNs 之溶解度較高，加入 20 mL 60%DCM/Hexane 後，溶解力較強及大體積之沖提溶劑可將高氯數之 PCNs 從矽酸鎂上脫附，亦指出矽酸鎂對 TetraCN-OctaCN 之吸附力較強，使 PCNs 與雜質分離程度較佳，確保回收效率，結果亦指出矽酸鎂對 PCNs 之總回收率範圍為 82%-101%。

圖 4-3(B)顯示以氧化鋁為吸附劑不同沖提液及沖提體積對不同氯數 PCNs 回收率影響，結果指出氧化鋁對 PCNs 之回收率範圍為 84-110%，而第一段 Hexane 之收集液主要以低氯數(MonoCN 及 DiCN)及中氯數(TetraCN 及 PentaCN)之 PCNs 為主，除了 ^{13}C -1,2,3,4-TetraCN 以外，低氯數 PCNs 及中氯數(^{13}C -1,3,5,7-TetraCN 及 ^{13}C -1,2,3,5,7-PentaCN)PCNs 之回收率範圍分別為 82%-85% 及 95%-99%，中高氯數 PCNs(^{13}C -1,2,3,4-TetraCN、HexCN、HeptaCN)僅為 5%-29%，OctaCN 之回收率則為 43%，結果亦指出 ^{13}C -1,2,3,4-TetraCN 及中高氯數 PCNs 則需使用對有機化合物溶解力較強之 DCM 將其從氧化鋁上脫附，當使用 15 mL 6%DCM/Hexane 之混合溶劑時，中高氯數 PCNs 之回收率範圍可達 68%-95% 且低氯數及中氯數之 PCNs 回收率亦有微幅上升，OctaCN 之回收率則為 39%，然而最後一段雖使用含

較高比例(60%)之 DCM 且大沖提體積之混合溶劑沖提，其回收率卻無上升之趨勢(0-7%)，此結果顯示 PCNs 於 6%DCM/Hexane 且沖提體積為 15 mL 時，PCNs 之回收率已達飽和，亦可發現 DCM 對氧化鋁之影響效果較矽酸鎂顯著，此外，由於第一段沖提液已將>95%之 ^{13}C -1,3,5,7-TetraCN 及 ^{13}C -1,2,3,5,7-PentaCN 脫附，根據前述所提，此段雜質甚多，導致 ^{13}C -1,3,5,7-TetraCN 及 ^{13}C -1,2,3,5,7-PentaCN 不易與雜質分離，而文獻亦指出 TetraCN-OctaCN 之毒性較高，故於儀器分析時可能造成誤判或高估之問題，相較於矽酸鎂而言，氧化鋁較不適用於 MonoCN-OctaCN 之淨化程序。

Cape column 為目前環檢所用於戴奧辛淨化之活性碳管柱，其表面積約 2300 m^2/g ，圖 4-3(C)顯示以商用 Cape column (不同配比之矽膠管柱+4%活性碳管柱)作為吸附劑於不同沖提液及沖提體積對不同氯數 PCNs 回收率之影響，結果顯示第一段 Hexane 無法使一氯萘至八氯萘從 Cape column 上脫附，參考戴奧辛淨化淨化方法，此處使用與 PCNs 具有相同苯環結構之甲苯(Toluene)作為沖提溶劑，將 PCNs 從活性碳上脫附，結果顯示沖提 10 mL 50% Tol/Hex 收集之 PCNs 以 MonoCN-PentaCN 為主，其回收率可達 84%-93%， ^{13}C -1,2,3,4,5,7-HexaCN 及 ^{13}C -OctaCN 之回收率分別為 68%及 63%，而 ^{13}C -1,2,3,5,6,7-HexaCN 及 ^{13}C -OctaCN 之回收率分別為 27%及 2%，而當沖提液全換為甲苯時，以 40 mL 之 Tol 沖提 HexaCN-OctaCN 之回收率可達 34%-95%，而 MonoCN-TetraCN 之回收率僅為 0%-2%，說明大部分之 MonoCN-TetraCN 皆已於前段混合溶劑中脫附，此外，由於所有 PCNs 皆未能於第一段沖提出，顯示 Cape column 對 PCNs 之吸附力甚強，然而若提升第二段甲苯之比例，易可能使 HexaCN-OctaCN 之回收率於此段增加，然而受限於計畫執行期限，本計畫尚未針對 Cape column 之回收率做最佳化測試，整體而言 Cape column 對 PCNs 之總回收率範圍為 94%-102%，此吸附劑之缺點為成本較高，壓降甚大，流速較慢，淨化程序操作耗時且費力。

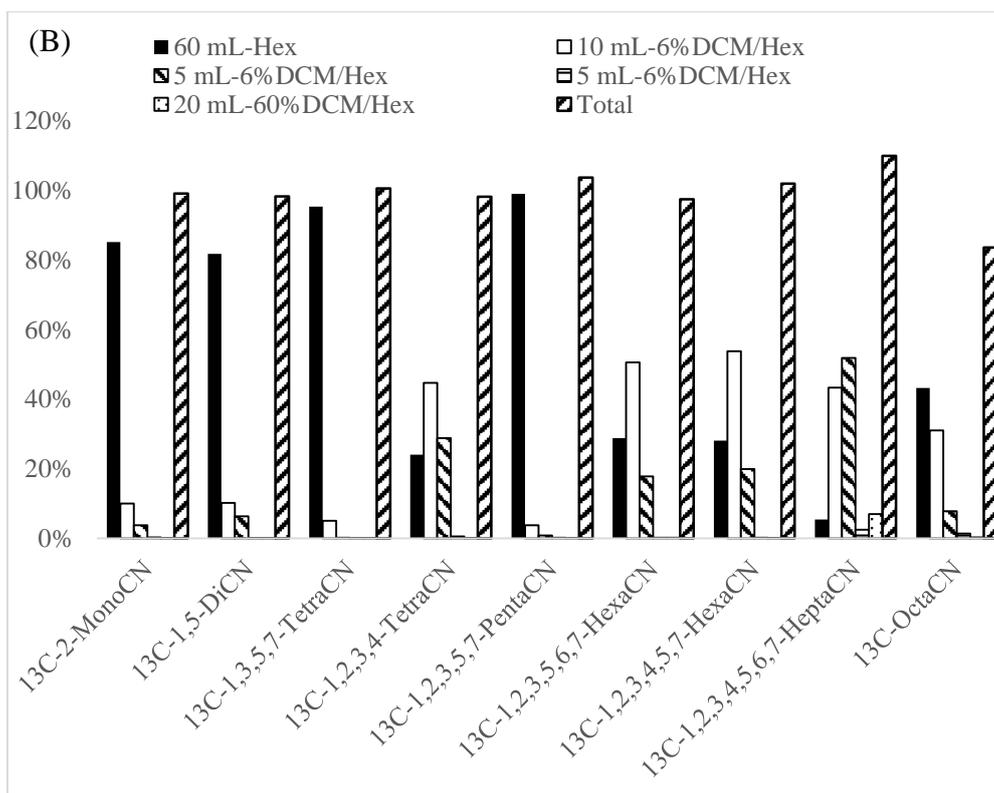
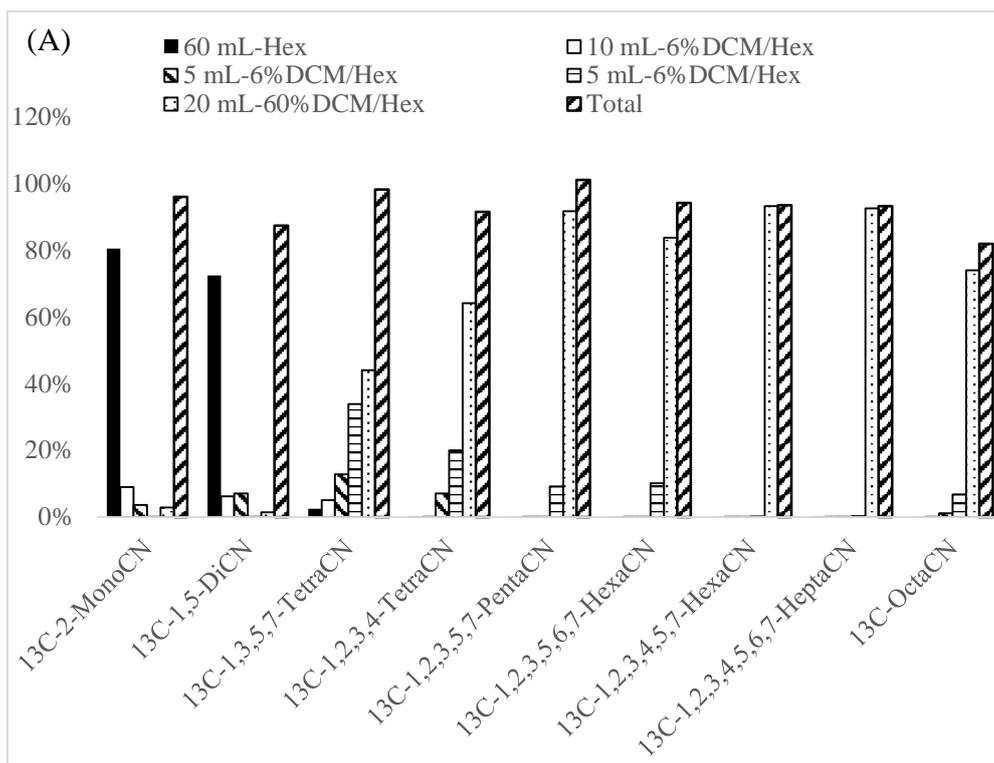
圖 4-3(D)(E)(F) 為填充不同活性碳 (Carbopack C/Celite 545(18%)、ENVI-carb/Celite 545(10%)及 Carboxen 1000(5%))作為吸附劑，其表面積分別為 10、100 及 1200 m^2/g ，使用不同溶劑及沖提量對 PCNs 吸附之影響，活性碳測試(D 及

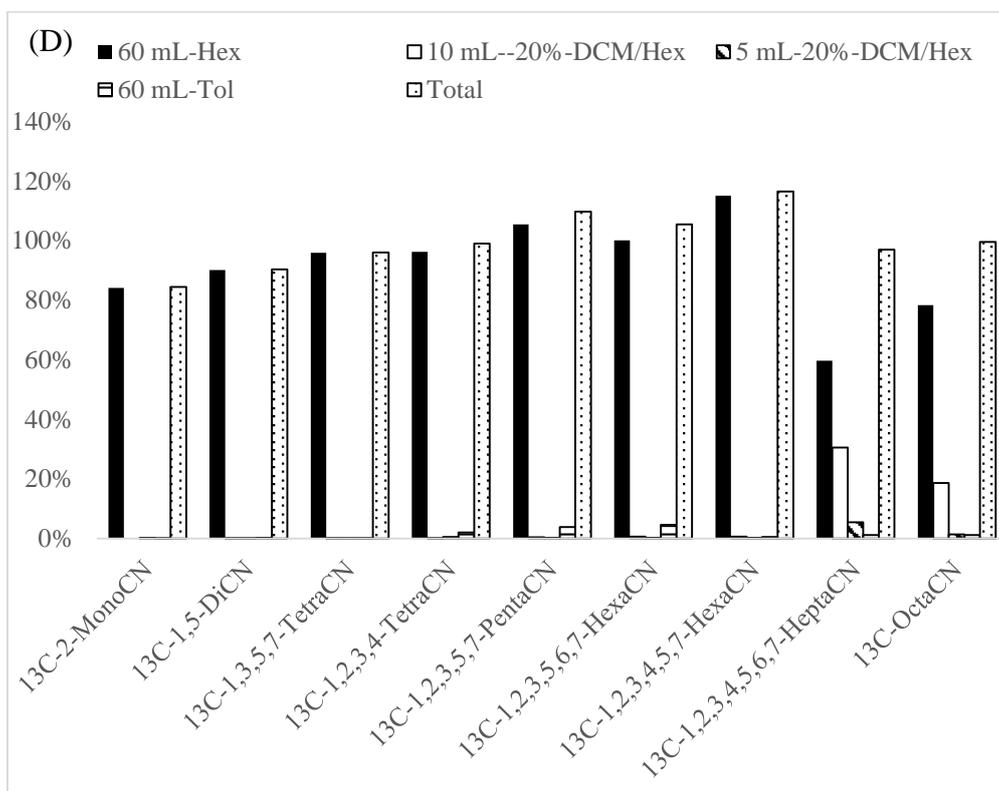
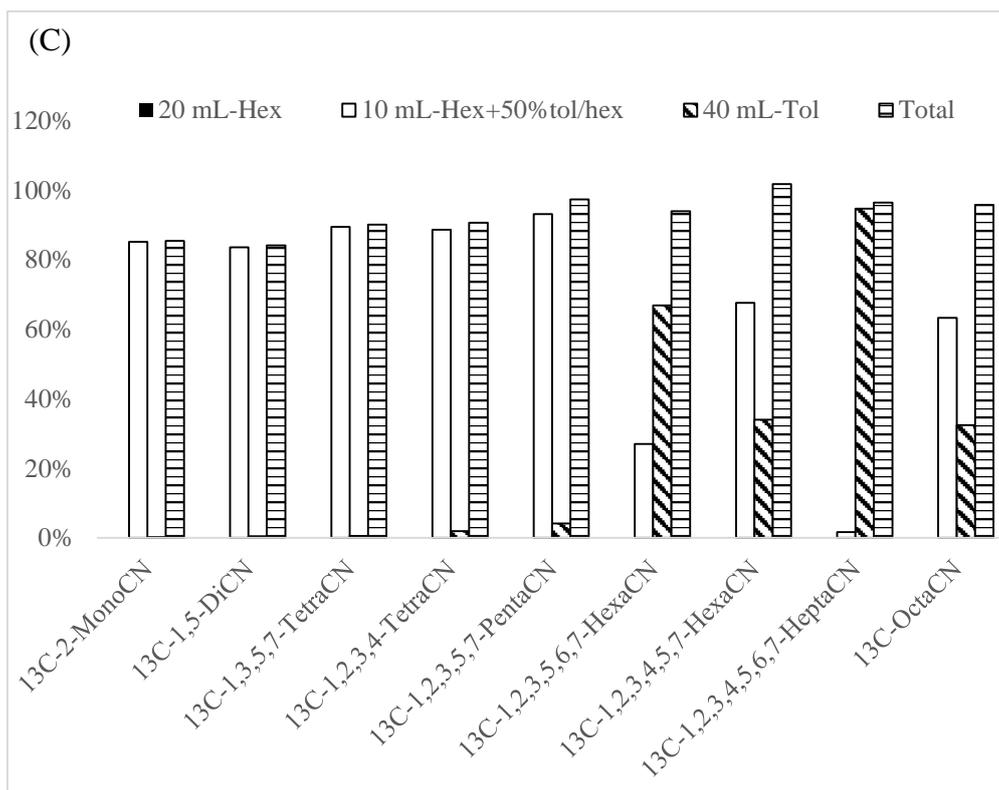
E)可分為四段沖提，第一段為 60 mL Hexane、第二段為 10 mL-20%-DCM/Hex、第三段為 5 mL-20%-DCM/Hex 及第四段為 60mL-Tol; 於活性碳測試(F)則可分為五段沖提，第一段為 60 mL Hexane、第二段為 10 mL-20%-DCM/Hex、第三段及第四段同為 5 mL-20%-DCM/Hex 及第五段為 80mL-Tol，圖 4-3(D)指出使用 Hexane 沖提可收集 MonoCN-OctaCN，其中 MonoCN-HexaCN 之回收率可達 84%-115%，HeptaCN 及 OctaCN 則分別為 60%及 78%，第二段沖提加大沖提溶劑之溶解力後，則主要收集 HeptaCN 及 OctaCN，其回收率分別為 31%及 19%，而 MonoCN-HexaCN 之回收率僅<2%，第三段及第四段 PCNs 之回收率更<5%，綜觀 Carboxen 1000(5%)對 PCNs 之回收率範圍為 84%-116%，平均回收率為 100%，相對標準偏差為 10%，結果亦指出 PCNs 主要由第一段及第二段沖提液收集，然而由於前段收集 PCNs，於淨化程序而言，此段亦為雜質沖提段，表示此活性碳吸附力不高，雜質會和待測物 PCNs 同時被收集，經上機分析後，背景值提高，S/N 比下降，增加定性及定量之不確定性，故 Carboxen 1000(5%)不適用於分析 PCNs。

圖 4-3(E)為 ENVI-carb/Celite 545(10%)活性碳，沖提不同溶劑及不同劑量對 PCNs 回收率之影響， ^{13}C -MonoCN 及 ^{13}C -DiCN 主要經由第一段 Hexane 收集，其回收率達 45%-53%，隨添加溶解力較大之沖提溶劑， ^{13}C -MonoCN- ^{13}C -OctaCN 之回收率可達 81%-108%，值得注意的是使用 60 mL Tol 沖提可大幅提升 ^{13}C -HeptaCN 之回收率，增加 23%，顯示甲苯對 PCNs 有較強溶解力，整體而言，ENVI-carb/Celite 545(10%)對 PCNs 之回收率範圍為 81%-119%，由於 ^{13}C -MonoCN 及 ^{13}C -DiCN 於第一段收集液之回收率較大，與雜質分離不易，故 ENVI-carb/Celite 545(10%)不適用於淨化 ^{13}C -MonoCN 及 ^{13}C -DiCN 之 PCNs，較適用於 ^{13}C -TetraCN- ^{13}C -OctaCN，相較於 Carboxen 1000(5%)，活性碳(ENVI-carb/Celite 545)淨化程序較佳。

圖 4-3(F)為使用 Carboxen 1000(5%)作為活性碳經不同溶劑及沖提體積沖提後對 PCNs 回收率之影響，結果顯示 Carboxen 1000(5%)對 PCNs 之回收率範圍為 89%-109%，而第一段 Hexane 對 PCNs 收集效率低，除了 MonoCN 及 DiCN 之回收率分別為 17%及 12%外，TetraCN-OctaCN 之回收率皆<2%，此現象顯示 PCNs 較不易隨雜質一起被收集，而同上述吸附劑之測試，以溶解力較大之溶劑沖提後，

該段可成為收集 PCNs 之主要部分，第二段沖提 10mL-20%-DCM/Hex 後，除了 HeptaCN 回收率(9%)較低以外，對 MonoCN-OctaCN 之回收率皆>40%，且隨沖提劑量增加，回收率亦有顯著提升，故沖提 20 mL -20%-DCM/Hex 後，MonoCN-OctaCN 之回收率範圍可達 72%-109%，最後再以 80 mL 之 Tol 沖提，HeptaCN 更增加 20%，此結果與圖 4-3(C)(E)一致，可推測 HeptaCN 對活性碳之吸附力較強，需使用與萘結構相似之甲苯才可將其脫附，其原因與萘之化學結構相關，相較於苯具有相同長度之碳碳鍵(1.4 Å)而言，萘部分的碳-碳鍵結較短(1.364 Å)，部分較長(C2-C3)為(1.415 Å)，此原因為在碳 C1 及碳 C2 高電子密度之分子內 p-電子分布不均。萘為平面型結構，1,8 位置及 4,5 位置之取代物其距離小於 1,2 位置取代物之距離，因此，萘分子會因空間作用而造成扭曲(Jakobsson and Asplund, 2000)，如 1,4,5,8-tetraCN(CN64)之氯原子較上但低於萘之平面環，此外，OctaCN 之芳香環更有明顯的扭曲行為，此一扭曲行為由 p-電子分布不均所致，且可能會影響其物化特性及改善物種之代謝活性，此一扭曲行為使 OctaCN 不易受吸附劑吸附，相較於 HeptaCN 更易從沖提液流出。相較於 ENVI-carb/Celite 545 而言，本活性碳需使用 20%-DCM/Hex 較大沖提量方可使 PCNs 從活性碳上脫附，顯示本活性碳 Carboxen 1000(5%)之測試結果較佳，此外本活性碳亦為目前日本最常用之 PCNs 淨化管柱。





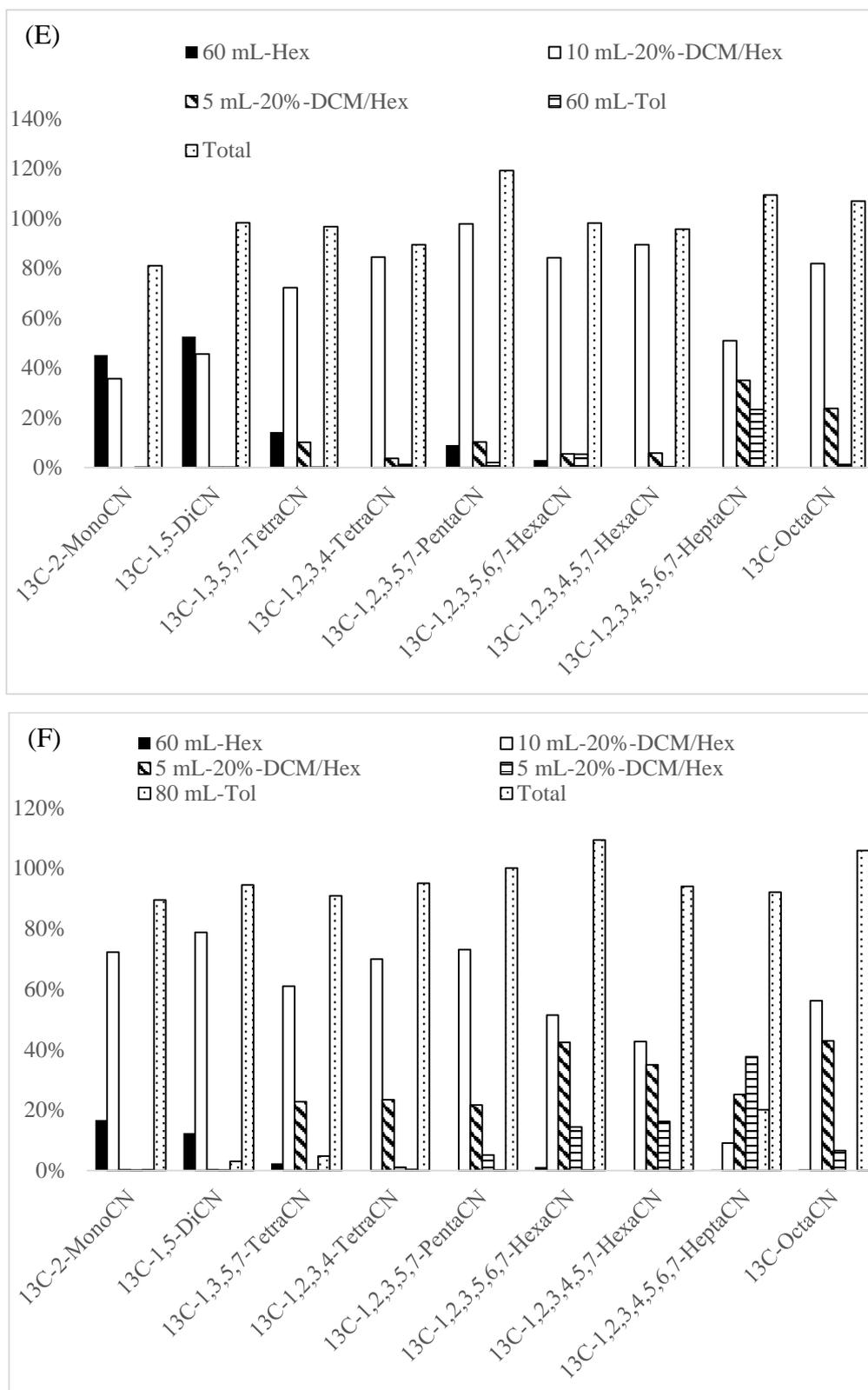


圖 4- 3 填充不同吸附劑下，不同沖提溶劑及體積對不同氯數 PCNs 回收率之影響 (A) 矽酸鎂 (B) 氧化鋁 (C) Cape column (D) Carbopack C/Celite 545 (18%) (E) ENVI-carb/Celite 545 (10%) (F) Carboxen 1000 (5%)

本部分探討不同吸附劑對不同氯數 PCNs 之總回收率，如圖 4-4 所示，結果顯示本計畫選擇之吸附劑對 PCNs 回收率皆>80%，針對不同氯數探討其結果差異甚大，就三種不同活性碳而言，Carboxen 1000(5%, 0.3g)對低氯數之 PCNs 分離效果較佳，ENVI-carb/Celite 545(10%)，Carbopack C/Celite 545 (18%) 則對一氯至八氯 PCNs 之分離效果皆差，而商用活性碳管柱(Cape column)對待測物及雜質分離效果佳，然而由於活性碳壓降大，其沖提液流速為氧化鋁之 3 倍、矽酸鎂之 6 倍，故本計畫後續不使用活性碳作為淨化管柱之吸附劑。比較矽酸鎂及氧化鋁，由於氧化鋁對 PCNs 之吸附力不佳，TetraCN-OctaCN 皆可由第一段與雜質一併收集，故矽酸鎂對 PCNs 之分離效果較佳，此外，沖提液於矽酸鎂之流速最快，由於成本及方便性之考量，本計畫選擇矽酸鎂作為淨化吸附劑，供後續真實樣品淨化及品保品管樣品之測試。

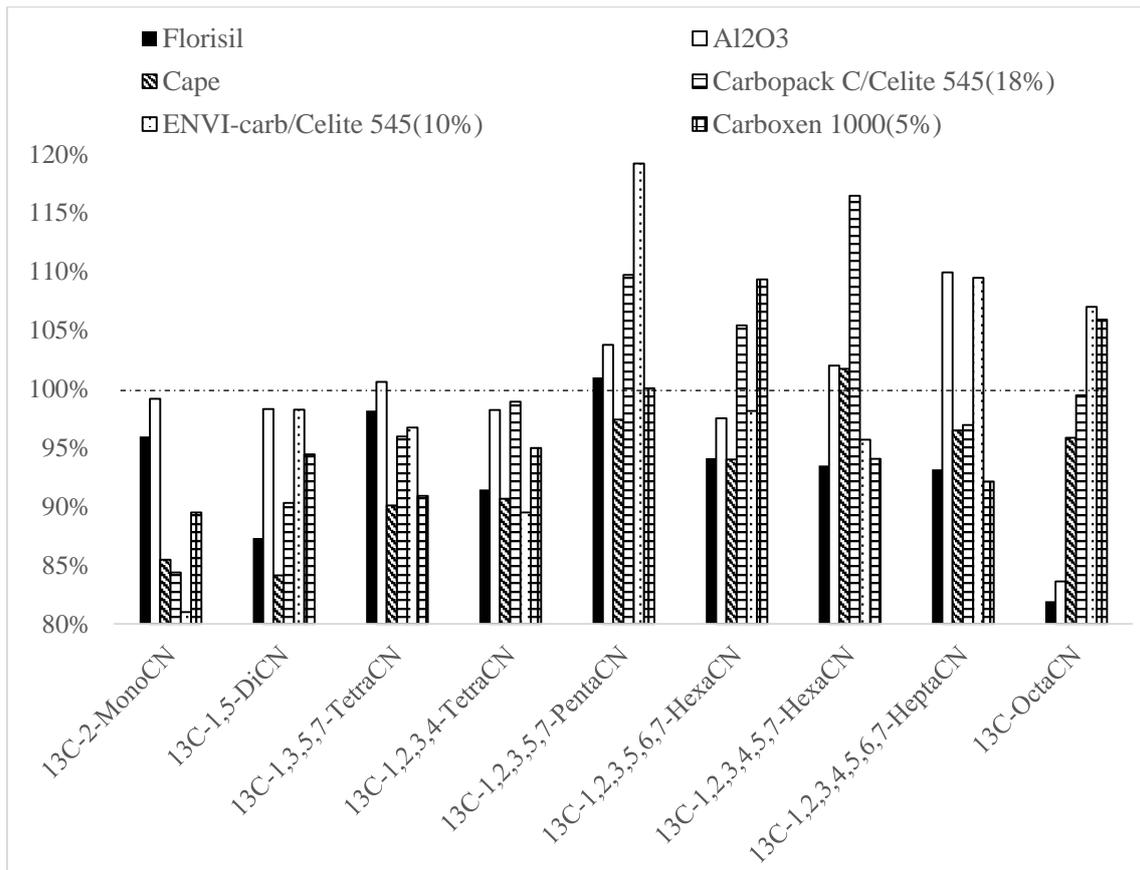


圖 4-4 不同吸附劑對不同氯數 PCNs 之總回收率

本實驗之萃取測試(N=1)結果如圖 4-6，使用焚化爐之袋式集塵灰並萃取相同重量(5 g)，探討二氯甲烷(DCM)、正己烷/丙酮(1:1)混合液(Hex/Ace)及甲苯(Tol)對¹³C PCNs 之回收率影響，結果顯示 DCM、Hex/Ace 及 Tol 對¹³C PCNs 之回收率範圍分別為 49.8%-110%、46.7%-125%及 38.3%-120%，此外，結果亦指出三種溶劑之低氯萘(MonoCN 及 DiCN)回收率較差，DCM、Hex/Ace 及 Tol 對 MonoCN 之回收率分別為 50%、47%及 38%，推測原因為低氯萘之蒸氣壓較高，沸點較低，於前處理過程易揮發損失，而 Tol 對 MonoCN 之回收率較低，原因為 MonoCN 之蒸氣壓與 Tol 接近，故較難萃取，此外，圖 4-6 亦顯示 DCM 對中高氯數(TetraCN-OctaCN)之 PCNs 回收率(77.6%-110%)相較於 Hex/Ace (90.2%-124.6%)及 Tol(89.2%-120.4%)為低，原因為 DCM 為脂肪族相較於甲苯芳香族而言，對 PCNs 芳香族結構之溶解力差，此外，由於袋式集塵灰主要收集活性炭吸附後之灰份，故此灰份含碳量甚高，Jakobsson and Asplund (2000)指出 PCNs 因為平面型結構故容易吸附於碳顆粒中，其溶劑選擇需要可有效萃取平面型之有機鹵化物，表 2-10 文獻顯示萃取 PCNs 之溶劑多半選擇 Tol，尤其是含碳量較高之飛灰及底泥，而含碳量較低之基質如周氣空及煙道氣，則可使用 DCM 或 Hex/Ace 萃取即可，此外，由於 DCM 沸點較低，於樣品前處理、轉移過程，溶於 DCM 之 PCNs 易隨之揮發，導致其回收率較低，DCM 溶劑毒性甚高，故亦有操作危險之虞，表 4-3 整理三種不同溶劑對 PCNs 萃取之優缺點，因此，針對萃取溶劑之選擇，本計畫選擇萃取效率高，且易從高含碳量基質萃取芳香族化合物之甲苯作為萃取溶劑並針對灰份真實樣品及品保品管樣品進行前處理，使用甲苯萃取時須注意之事項如下：由於甲苯蒸氣壓於三者中最低，故在減壓濃縮步驟期間較耗時，此外，根據日本對 PCNs 之前處理方法指出 PCNs 萃取溶劑為甲苯，然而需控制其回流次數為 4-6 循環/小時，因過高之回流次數容易使低氯數之 PCNs 揮發、使其回收率較低，此外，於樣品淨化前須置換為正己烷溶劑，甲苯不可進入淨化管柱，若甲苯進入淨化管柱，可能使 PCNs 溶於甲苯中，無法被管柱吸附劑有效吸附，導致分離效果降低。

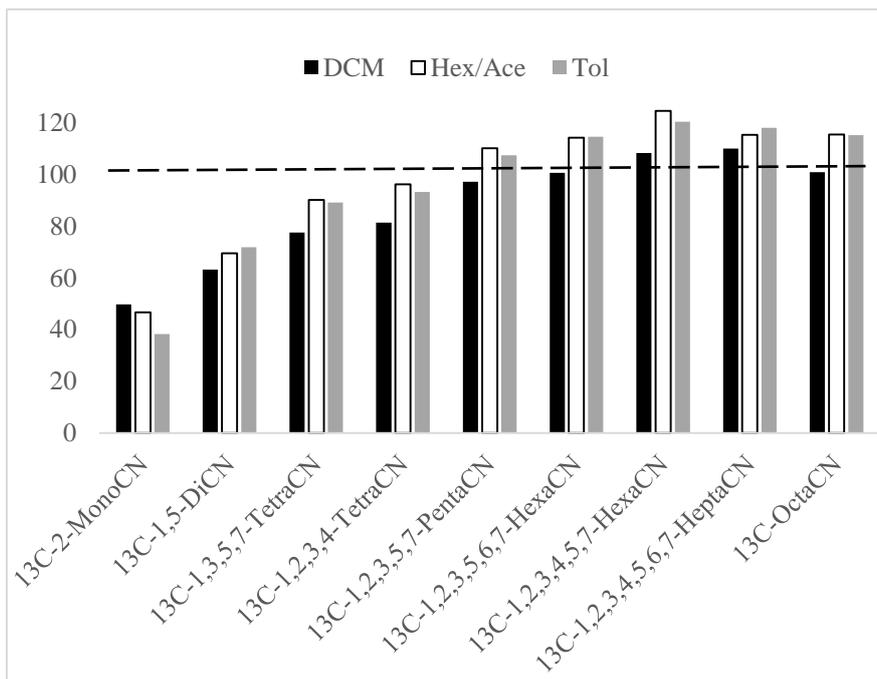


圖 4-5 不同萃取溶劑 PCNs 回收率之影響(N=1)

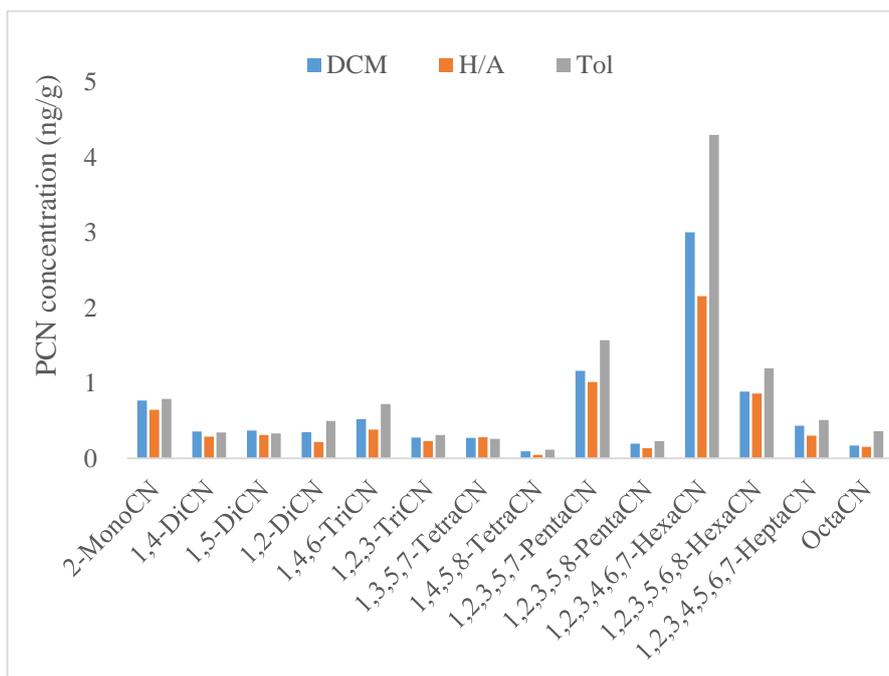


圖 4-6 不同萃取溶劑 PCNs 濃度之影響(N=1)

表 4-3 三種不同溶劑對 PCNs 萃取之優缺點

| | DCM | Hexane/Acetone (1:1) | Toluene |
|----|--|--|--|
| 優點 | 1. 減壓濃縮時間較短 2. TetraCN-Octa 萃取效率差 | 1. 萃取效率高 2. 對不同氯數 PCNs 回收率較穩定 3. 毒性較低 4. 減壓濃縮時間較短 | 1. 萃取效率高 2. 對不同氯數 PCNs 回收率較穩定，尤對 TetraCN-Octa 萃取效率效果佳 3. 加熱包萃取即可 |
| 缺點 | 1. 易揮發，萃取效率差 2. 高毒性，廢液處理不易，操作人員暴露在安全環境。 3. 需使用水浴萃取 | 1. 需使用水浴萃取 | 1. 毒性較低 2. 需控制回流次數 3. 減壓濃縮時間較長 |

4.4 品保與品管

本計畫測試方法偵測極限(Method detection limits, MDL)係根據「環境檢驗方法偵測極限測定指引」(NIEA-PA107)之精神進行測試，以 7 重覆樣品進行前處理並分析 14 種 PCNs 待測物之結果，取其 3 倍標準偏差(SD)為 MDL(MDL=3*SD)，然而本計畫尚未依照標準方法驗證。表 4-4 列出 MSMS 之方法偵測極限檢測結果，其回收率列於表 4-5，結果顯示本研究之 MDL 範圍為 0.057-0.170 pg/g，平均回收率範圍為 47.2%-96.8%，而不同氯數 PCNs 之方法偵測極限並不相同，低氯萘之 PCNs 之 MDL 較高氯萘之 MDL 低，此一原因為質譜儀本身對高質量數之物質感度較低，故於測試 MDL 應針對不同氯數配置不同濃度，然而受限於計畫時間，本計畫僅用同一濃度測試其 MDL，此外，根據環檢所公告之標準方法(NIEA-PA107)，經第一次實驗結果後應需重覆第二次 MDL 實驗求得 F 值(本次 MDL 之 S^2 值與前次 MDL 之 S^2)，若 $F < 3.05$ ，則求共同標準偏差(Pooled standard deviation, S_{pooled})，若 $F > 3.05$ ，則重新添加相當於本次測得之 MDL 濃度之待測物於樣品基質中，重複執行 MDL 之測定至 $F < 3.05$ 為止，其 $MDL = 2.681 * S_{pooled}$ 。

Hogarth et al. (2012)以 HRGC/HRMS 分析周界樣品並使用 PUF 做為吸附劑之 MDL，結果指出 24 種 PCNs 同源物之方法空白範圍為 0.001-0.03 pg/sample，平均值為 0.01 pg/sample，標準偏差為 0.008 pg/sample，此外，Helm and Bidleman (2003)分析周界大氣樣品之 PCNs 且分別對 PUF 即 Filter 作 MDL 實驗，結果可知 PUF 之

PCN MDLs 範圍為 1.3 to 70 fg/m³ 而 Filter MDL 則範圍為 0.8-38 fg/m³ 與表 4-5 比較，可發現空氣樣品之 PCNs MDL 較低且使用 HRMS 分析亦可達較低之 MDL，而 Zhang et al. (2015) 指出使用 HRGC/MSMS 分析 PCNs 之 LOD 及 LOQ 範圍分別為 0.48 - 12 pg/g 及 1.62 - 40 pg/g，而 Nadal et al. (2007) 分析 Tetra-CN、PentaCN、HexaCN、HeptaCN 及 OctaCN 使用 HRMS 之偵測極限分別為 15 pg/g、7.5 pg/g、7.5 pg/g、2.5 pg/g 及 1.3 pg/g，相較於本計畫之 MDL 範圍顯示本計畫之偵測極限較低。

表 4-6 為單一實驗室飛灰空白基質添加品管樣品的精密度測試結果，本實驗以空白基質(海砂)加入 PCNs 待測物 5 pg/μL，進行前處理後分析，其結果顯示待測物 PCNs 之平均回收率為 99.4%-106.1%，其管制範圍為 50%-150%，而內標準品之回收率則為 51.1%-90.7%，Zhang et al. (2015) 對底泥樣品進行基質添加證實其再現性及精密度，其管制範圍為 30%-140%，結果指出 TriCN-OctaCN 之回收率範圍為 29.5%-125%，根據本計畫依環保署公告之「戴奧辛類多氯聯苯檢測方法—氣相層析/高解析質譜法」(NIEA M803.00B) 結果建議對真實樣品之 PCNs 內標準品之回收率須落在 25~150% 範圍，空白基質之 PCNs 待測物之回收率須落在 50~150% 範圍內; PCNs 內標準品之回收率須落在 30~140% 範圍內。

表 4-7 為方法空白測試(MBK)及儀器偵測極限(MinDL)測試之結果，方法空白測試目的為檢驗背景值影響樣品濃度之程度，若背景值過高，則分析時需測定其方法空白之濃度值，並於真實樣品濃度時扣除，而本實驗之結果顯示方法空白測試之 PCNs 濃度小於方法偵測極限 MDL 3 倍以上，表示方法空白之 PCNs 濃度值極低，故於真實樣品測試時，應不須扣除其背景值即可計算真實 PCNs 濃度，此外，表 4-7 亦顯示儀器偵測極限值(MinDL)，然而由於此值係直接由分析儀器所得，並會隨樣品濃度而改變，故其參考價值不高。

表 4-4 PCNs 方法偵測極限(MDL)

| Compounds | spike | MDL-1 | MDL-2 | MDL-3 | MDL-4 | MDL-5 | MDL-6 | MDL-7 | AVG | SD | 3SD | MDL |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------|
| | pg/ μ L | | pg/ μ L | pg/g |
| 2-MonoCN | 0.1 | 0.104 | 0.097 | 0.102 | 0.112 | 0.103 | 0.099 | 0.102 | 0.1027 | 0.005 | 0.014 | 0.057 |
| 1,4-DiCN | 0.1 | 0.102 | 0.099 | 0.105 | 0.101 | 0.115 | 0.100 | 0.118 | 0.1057 | 0.008 | 0.023 | 0.092 |
| 1,5-DiCN | 0.1 | 0.103 | 0.104 | 0.113 | 0.102 | 0.094 | 0.099 | 0.091 | 0.1009 | 0.007 | 0.022 | 0.086 |
| 1,2-DiCN | 0.1 | 0.117 | 0.109 | 0.102 | 0.115 | 0.109 | 0.102 | 0.096 | 0.1071 | 0.008 | 0.023 | 0.091 |
| 1,4,6-TriCN | 0.1 | 0.111 | 0.111 | 0.091 | 0.113 | 0.116 | 0.108 | 0.107 | 0.1081 | 0.008 | 0.024 | 0.098 |
| 1,2,3-TriCN | 0.1 | 0.096 | 0.126 | 0.100 | 0.095 | 0.094 | 0.089 | 0.091 | 0.0987 | 0.013 | 0.038 | 0.150 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.1 | 0.119 | 0.111 | 0.108 | 0.089 | 0.111 | 0.109 | 0.116 | 0.1090 | 0.010 | 0.029 | 0.116 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.1 | 0.104 | 0.096 | 0.097 | 0.116 | 0.121 | 0.099 | 0.098 | 0.1044 | 0.010 | 0.030 | 0.121 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.1 | 0.119 | 0.091 | 0.092 | 0.099 | 0.095 | 0.096 | 0.098 | 0.0986 | 0.009 | 0.028 | 0.114 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.1 | 0.112 | 0.094 | 0.108 | 0.095 | 0.125 | 0.089 | 0.094 | 0.1024 | 0.013 | 0.039 | 0.156 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 0.1 | 0.106 | 0.095 | 0.098 | 0.121 | 0.110 | 0.104 | 0.087 | 0.1030 | 0.011 | 0.033 | 0.132 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.1 | 0.098 | 0.113 | 0.114 | 0.129 | 0.121 | 0.089 | 0.101 | 0.1093 | 0.014 | 0.042 | 0.168 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaC N | 0.1 | 0.119 | 0.121 | 0.103 | 0.099 | 0.127 | 0.090 | 0.097 | 0.1080 | 0.014 | 0.042 | 0.170 |
| OctaCN | 0.1 | 0.102 | 0.100 | 0.103 | 0.091 | 0.118 | 0.087 | 0.095 | 0.0994 | 0.010 | 0.030 | 0.121 |

表 4- 5 PCNs 方法偵測極限之回收率

| 內標回收率(%) | MDL-1 | MDL-2 | MDL3- | MDL-4 | MDL-5 | MDL-6 | MDL-7 | Average MDL | SD |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|------|
| 13C-2-MonoCN | 54.5 | 51.3 | 39.2 | 42.0 | 43.6 | 48.1 | 42.6 | 45.9 | 5.5 |
| 13C-1,5-DiCN | 79.5 | 67.0 | 64.7 | 71.2 | 71.5 | 80.4 | 80.5 | 73.5 | 6.6 |
| 13C-1,3,5,7-TetraCN | 92.1 | 71.0 | 84.8 | 96.3 | 94.3 | 97.1 | 100.7 | 90.9 | 10.1 |
| 13C-1,2,3,4-TetraCN | 94.6 | 71.0 | 86.7 | 99.6 | 97.4 | 100.0 | 104.0 | 93.3 | 11.2 |
| 13C-1,2,3,5,7-PentaCN | 87.0 | 66.9 | 77.1 | 95.0 | 89.5 | 94.7 | 90.0 | 85.7 | 10.2 |
| 13C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 92.1 | 68.5 | 81.3 | 98.2 | 93.3 | 96.6 | 88.4 | 88.3 | 10.4 |
| 13C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 96.4 | 72.8 | 84.7 | 107.3 | 101.6 | 107.9 | 98.2 | 95.6 | 12.7 |
| 13C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 94.2 | 72.1 | 83.1 | 100.6 | 98.7 | 105.8 | 95.3 | 92.8 | 11.5 |
| 13C-OctaCN | 96.4 | 61.8 | 71.7 | 92.2 | 110.6 | 102.5 | 103.2 | 91.2 | 17.9 |

表 4-6 空白基質添加(MS)品管樣品之回收率結果

| | Spike (pg/ μ L) | MS-1(%) | MS-2(%) | MS-3(%) | MS-4(%) | MS-5(%) | MS-6(%) | 管制範圍(%) |
|---------------------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 2-MonoCN | 5 | 95.4 | 94.9 | 93.7 | 95.9 | 94.7 | 92.0 | 50-150 |
| 1,4-DiCN | 5 | 105.0 | 88.5 | 100.4 | 89.6 | 98.2 | 88.8 | 50-150 |
| 1,5-DiCN | 5 | 102.7 | 108.2 | 102.1 | 95.8 | 100.2 | 89.0 | 50-150 |
| 1,2-DiCN | 5 | 93.6 | 101.3 | 106.5 | 91.9 | 98.2 | 92.6 | 50-150 |
| 1,4,6-TriCN | 5 | 110.0 | 113.6 | 112.3 | 93.7 | 103.2 | 97.8 | 50-150 |
| 1,2,3-TriCN | 5 | 108.4 | 106.5 | 103.8 | 88.8 | 98.6 | 99.7 | 50-150 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 5 | 105.8 | 98.8 | 96.3 | 86.8 | 96.3 | 104.6 | 50-150 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 5 | 109.3 | 103.2 | 99.3 | 98.3 | 98.5 | 97.5 | 50-150 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 5 | 110.4 | 102.8 | 101.2 | 88.6 | 97.8 | 94.6 | 50-150 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 5 | 116.4 | 112.8 | 113.7 | 94.3 | 102.8 | 96.4 | 50-150 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 5 | 103.1 | 105.3 | 106.0 | 90.1 | 98.3 | 97.4 | 50-150 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 5 | 114.1 | 111.6 | 110.5 | 91.6 | 100.8 | 88.9 | 50-150 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 5 | 114.8 | 114.0 | 88.8 | 92.7 | 102.6 | 90.3 | 50-150 |
| OctaCN | 5 | 106.9 | 111.5 | 109.8 | 91.7 | 101.3 | 96.4 | 50-150 |
| 內標回收率(%) | | | | | | | | |
| 13C-2-MonoCN | 50 | 46.5 | 49.4 | 67.8 | 58.9 | 44.4 | 39.7 | 30-140 |
| 13C-1,5-DiCN | 50 | 66.5 | 54.5 | 59 | 53.6 | 47 | 49.2 | 30-140 |
| 13C-1,3,5,7-TetraCN | 50 | 89.4 | 83.1 | 90.8 | 82.1 | 82.9 | 80 | 30-140 |
| 13C-1,2,3,4-TetraCN | 50 | 75.6 | 75.1 | 75.5 | 74.9 | 73.3 | 78.9 | 30-140 |
| 13C-1,2,3,5,7-PentaCN | 50 | 85.9 | 84.3 | 79.8 | 83 | 72.4 | 89.5 | 30-140 |
| 13C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 50 | 82.4 | 95.6 | 96 | 85.5 | 93.2 | 91.6 | 30-140 |
| 13C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 50 | 93.4 | 89.9 | 88.4 | 81.3 | 88.7 | 91 | 30-140 |
| 13C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 50 | 75.5 | 71.9 | 75 | 67.3 | 72.9 | 74.1 | 30-140 |
| 13C-OctaCN | 50 | 86 | 76.7 | 87.3 | 73.2 | 86 | 82 | 30-140 |

表 4-7 方法空白測試(MBK)及儀器偵測極限(MinDL)測試之結果

| 單位：pg/μL | MBK_1 | MinDL | MBK_2 | MinDL | MBK_3 | MinDL | MBK_4 | MinDL | MBK_5 | MinDL | MBK_6 | MinDL | Average MBK |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| 2-MonoCN | 0.193 | 0.042 | 0.417 | 0.044 | 0.360 | 0.040 | 0.193 | 0.040 | 0.469 | 0.034 | 0.210 | 0.051 | 0.3068 |
| 1,4-DiCN | N.D. | 0.026 | 0.054 | 0.027 | N.D. | 0.026 | N.D. | 0.026 | N.D. | 0.023 | N.D. | 0.030 | 0.0538 |
| 1,5-DiCN | 0.023 | 0.036 | 0.114 | 0.039 | 0.435 | 0.039 | N.D. | 0.039 | 0.067 | 0.032 | N.D. | 0.040 | 0.1597 |
| 1,2-DiCN | 0.105 | 0.046 | N.D. | 0.047 | N.D. | 0.046 | 0.105 | 0.045 | N.D. | 0.045 | 0.366 | 0.046 | 0.192 |
| 1,4,6-TriCN | N.D. | 0.035 | N.D. | 0.038 | N.D. | 0.035 | N.D. | 0.035 | N.D. | 0.029 | N.D. | 0.042 | N.D. |
| 1,2,3-TriCN | N.D. | 0.031 | N.D. | 0.033 | N.D. | 0.030 | N.D. | 0.030 | N.D. | 0.029 | N.D. | 0.039 | N.D. |
| 1,3,5,7-TetraCN | N.D. | 0.024 | 0.061 | 0.027 | 0.108 | 0.025 | N.D. | 0.024 | 0.145 | 0.021 | N.D. | 0.027 | 0.1045 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.217 | 0.017 | 0.060 | 0.017 | 0.098 | 0.016 | 0.117 | 0.016 | 0.069 | 0.047 | N.D. | 0.017 | 0.1118 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.186 | 0.055 | 0.125 | 0.026 | 0.152 | 0.062 | 0.086 | 0.028 | 0.091 | 0.025 | 0.128 | 0.026 | 0.1279 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.129 | 0.021 | 0.043 | 0.022 | N.D. | 0.021 | 0.079 | 0.021 | N.D. | 0.052 | 0.111 | 0.025 | 0.0904 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 0.043 | 0.026 | 0.161 | 0.027 | 0.057 | 0.024 | N.D. | 0.024 | 0.091 | 0.053 | N.D. | 0.031 | 0.0883 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | N.D. | 0.063 | N.D. | 0.045 | N.D. | 0.042 | N.D. | 0.062 | N.D. | 0.057 | 0.437 | 0.049 | 0.4371 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.540 | 0.031 | 0.430 | 0.033 | 0.189 | 0.030 | 0.140 | 0.030 | 0.451 | 0.029 | N.D. | 0.039 | 0.3499 |
| OctaCN | 0.252 | 0.034 | N.D. | 0.035 | N.D. | 0.034 | 0.052 | 0.034 | N.D. | 0.034 | 0.256 | 0.035 | 0.1865 |

表 4-8 單一實驗室方法空白測試之內標準品回收率

| 內標回收率(%) | MBK_1 | MBK_2 | MBK_3 | MBK_4 | MBK_5 | MBK_6 | 管制範圍(%) |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 13C-2-MonoCN | 60.5 | 47.4 | 65.1 | 60.3 | 34.5 | 56.7 | 25-150 |
| 13C-1,5-DiCN | 57.3 | 55.1 | 57.8 | 66.9 | 46.9 | 66.2 | 25-150 |
| 13C-1,3,5,7-TetraC N | 85.2 | 86.6 | 91.7 | 97.9 | 84.1 | 92.2 | 25-150 |
| 13C-1,2,3,4-TetraC N | 78.8 | 83.2 | 77.1 | 84.4 | 76.9 | 77.3 | 25-150 |
| 13C-1,2,3,5,7-Pent aCN | 76.6 | 71.9 | 79.5 | 60.8 | 85.4 | 87.8 | 25-150 |
| 13C-1,2,3,5,6,7-He xaCN | 86.4 | 69.0 | 91.7 | 84.2 | 90.9 | 90.5 | 25-150 |
| 13C-1,2,3,4,5,7-He xaCN | 86.0 | 78.3 | 86.9 | 95.1 | 91.4 | 93.0 | 25-150 |
| 13C-1,2,3,4,5,6,7- HeptaCN | 71.0 | 68.9 | 74.6 | 82.4 | 77.0 | 77.1 | 25-150 |
| 13C-OctaCN | 76.4 | 81.2 | 86.0 | 87.3 | 82.6 | 86.9 | 25-150 |

4.5 高解析質譜儀(HRMS)與串聯質譜儀(MSMS)之多氯萘濃度及物種比較

本計畫使用 11 種樣品比較 HRMS 及 MSMS 之 PCNs 濃度及回收率差異，其差異性以相對差異百分比(Relative percent difference, RPD)表示之，計算公式如式 4-5 所示，**圖 4-6** 為樣品 1 之 HRMS 層析圖，**表 4-9** 為樣品 1-11 PCNs 濃度 HRMS 及 MSMS 之比較，結果顯示 HRMS 及 MSMS 對 MonoCN 及 DiCN 之分析結果具有顯著性差異，原因可能為 MonoCN 及 DiCN 於 HRMS 及 MSMS 之分離效果差，HRMS 之管柱為 60 m 長，MSMS 之管柱僅 40 m 長，故樣品進入 HRMS 可獲得較佳之分離效率，根據環檢所公告方法「戴奧辛及呔喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀法」(NIEA M805.00B)指出層析管柱解析度查核為每批次樣品上機分析前應進行層析管柱解析度查核，分析異構物解析度需低於 25%，而解析度(Resolution)之定義為兩相鄰層析峰間之波谷高度須不超過其層析峰高度之 25% 以上，**圖 4-6** 顯示 HRMS 之 MonoCN-異構物之分離效果不佳，其管柱解析度 >50%，故 MSMS 以較短管柱分離，其管柱解析度會更高，**圖 4-7** 為日本文獻使用 25 m 管柱分離 PCNs 之層析圖，結果指出 MonoCN 之分離效果甚差，若 CN1 峰值較大可能會影響 CN2 之定量，使 CN2 濃度失真，Schneider et al. (1998)研究飛灰中 PCNs 濃度，其分析圖譜顯示一氯萘同源物不易分離，此外，根據**表 4-9** 結果顯示 HRMS 之 MonoCN-TetraCN 回收率較 MSMS 之 MonoCN-TetraCN 回收率高，可能原因為 MSMS 中四氯聯苯(回收標準品)因受干擾而導致正偏差，使內標準品回收率偏低，樣品之真實 PCNs 濃度計算可能產生偏差，故 PCNs 濃度以 HRMS 及 MSMS 之差異可能會受管柱特性及烘箱升溫條件等影響樣品之定量。

$$|RPD| = \left| \frac{\text{HRMS 濃度} - \text{MSMS 濃度}}{\text{HRMS 濃度}} \right| \cdots \cdots (\text{式 4-5})$$

表 4-9 樣品 1-3 之 HRMS 及 MSMS PCNs 濃度比較

| ng/g | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
|---------------------------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|------|------|------------|
| 2-MonoCN | 1.37 | 1.05 | 23% | 2.10 | 1.74 | 17% | 0.20 | 0.12 | 38% |
| 1,4-DiCN | 0.27 | 0.23 | 14% | 0.09 | 0.07 | 25% | 0.04 | 0.04 | 11% |
| 1,5-DiCN | 0.48 | 0.40 | 16% | 0.14 | 0.11 | 25% | 0.04 | 0.03 | 23% |
| 1,2-DiCN | 6.09 | 5.68 | 7% | 1.60 | 1.31 | 19% | 0.08 | 0.06 | 23% |
| 1,4,6-TriCN | 2.04 | 2.03 | 0% | 0.45 | 0.45 | 1% | 0.06 | 0.06 | 8% |
| 1,2,3-TriCN | 9.65 | 10.49 | 9% | 2.47 | 2.85 | 15% | 0.17 | 0.18 | 6% |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.08 | 0.08 | 1% | 0.01 | 0.01 | 2% | 0.01 | 0.01 | 1% |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.03 | 0.04 | 25% | 0.01 | 0.01 | 16% | 0.00 | 0.00 | 0% |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.92 | 0.90 | 1% | 0.30 | 0.31 | 4% | 0.05 | 0.05 | 10% |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.09 | 0.10 | 12% | 0.02 | 0.02 | 3% | 0.00 | 0.01 | 16% |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 1.33 | 1.43 | 7% | 0.69 | 0.70 | 2% | 0.06 | 0.06 | 0% |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.47 | 0.52 | 11% | 0.11 | 0.14 | 21% | 0.02 | 0.02 | 5% |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 1.34 | 1.41 | 6% | 0.08 | 0.10 | 26% | 0.02 | 0.01 | 18% |
| OctaCN | 0.39 | 0.49 | 26% | 0.00 | 0.01 | 3% | 0.00 | 0.01 | 12% |
| 回收率(%) | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
| 13C-2-MonoCN | 59.8 | 39.8 | 33% | 53.6 | 49.0 | 9% | 46 | 44.9 | 2% |
| 13C-1,5-DiCN | 71.7 | 54.9 | 23% | 84.1 | 85.7 | 2% | 47 | 49.9 | 6% |
| 13C-1,3,5,7-TetraCN | 80.1 | 75.1 | 6% | 105.2 | 99.1 | 6% | 46.9 | 47.7 | 2% |
| 13C-1,2,3,4-TetraCN | 79.1 | 83.6 | 6% | 108.8 | 103.8 | 5% | 45.3 | 44.5 | 2% |
| 13C-1,2,3,5,7-PentaCN | 84.8 | 109.6 | 29% | 110.8 | 130.1 | 17% | 43 | 48.5 | 13% |
| 13C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 92.5 | 108.9 | 18% | 119.7 | 135.6 | 13% | 44.3 | 46.9 | 6% |
| 13C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 91.7 | 124.8 | 36% | 124.4 | 142.3 | 14% | 46.3 | 51.3 | 11% |
| 13C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 110.5 | 109.6 | 1% | 121.1 | 141.0 | 16% | 44.1 | 52.6 | 19% |
| 13C-OctaCN | 119.1 | 82.7 | 31% | 148.2 | 108.4 | 27% | 56.4 | 41.2 | 27% |

表 4-9 樣品 4-6 之 HRMS 及 MSMS PCNs 濃度比較(續)

| ng/g | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
|---------------------------------------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|
| 2-MonoCN | 1.22 | 0.92 | 24% | 0.37 | 0.11 | 70% | 0.09 | 0.05 | 39% |
| 1,4-DiCN | 0.06 | 0.06 | 2% | 0.07 | 0.06 | 13% | 0.02 | 0.02 | 20% |
| 1,5-DiCN | 0.16 | 0.11 | 32% | 0.04 | 0.03 | 12% | 0.02 | 0.02 | 23% |
| 1,2-DiCN | 2.30 | 1.80 | 22% | 0.08 | 0.06 | 29% | 0.09 | 0.07 | 21% |
| 1,4,6-TriCN | 0.43 | 0.46 | 7% | 0.08 | 0.10 | 21% | 0.11 | 0.13 | 11% |
| 1,2,3-TriCN | 3.04 | 3.41 | 12% | 0.08 | 0.04 | 44% | 0.20 | 0.18 | 6% |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.02 | 0.02 | 1% | 0.03 | 0.03 | 9% | 0.02 | 0.02 | 1% |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.02 | 0.02 | 7% | 0.01 | 0.01 | 2% | 0.00 | 0.00 | 9% |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.51 | 0.53 | 4% | 0.12 | 0.13 | 6% | 0.25 | 0.26 | 4% |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.05 | 0.05 | 3% | 0.01 | 0.01 | 13% | 0.06 | 0.07 | 3% |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 1.31 | 1.37 | 5% | 0.09 | 0.10 | 2% | 0.85 | 0.88 | 3% |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.22 | 0.26 | 17% | 0.04 | 0.04 | 17% | 0.35 | 0.39 | 10% |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.24 | 0.33 | 36% | 0.04 | 0.03 | 11% | 1.17 | 1.06 | 9% |
| OctaCN | 0.05 | 0.05 | 18% | 0.01 | 0.01 | 18% | 0.33 | 0.35 | 4% |
| 內標準品回收率(%) | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
| ¹³ C-2-MonoCN | 30.9 | 31.0 | 0% | 34.6 | 48.9 | 41% | 35.5 | 46.8 | 32% |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 61.9 | 64.6 | 4% | 55.7 | 73.9 | 33% | 65.5 | 80.0 | 22% |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 92.1 | 91.6 | 1% | 85.6 | 85.5 | 0% | 86.2 | 93.2 | 8% |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 95.5 | 96.5 | 1% | 88.1 | 86.9 | 1% | 90.5 | 95.2 | 5% |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 94 | 110.7 | 18% | 92.8 | 105.0 | 13% | 93.7 | 108.8 | 16% |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 103 | 116.4 | 13% | 99.6 | 102.5 | 3% | 101.2 | 109.8 | 8% |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 103.3 | 122.1 | 18% | 104.5 | 119.9 | 15% | 104.4 | 124.2 | 19% |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 115.7 | 103.4 | 11% | 110.9 | 111.7 | 1% | 97.3 | 132.9 | 37% |
| ¹³ C-OctaCN | 116.6 | 78.9 | 32% | 134.8 | 86.2 | 36% | 135.6 | 109.8 | 19% |

表 4-9 樣品 7-9 之 HRMS 及 MSMS PCNs 濃度比較(續)

| ng/g | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
|---------------------------------------|-------|-------|-------------|-------|------|------------|-------|-------|------------|
| 2-MonoCN | 0.11 | 0.09 | 13% | 2.83 | 2.48 | 12% | 0.90 | 0.69 | 24% |
| 1,4-DiCN | 0.00 | 0.00 | 8% | 0.12 | 0.11 | 11% | 0.15 | 0.13 | 17% |
| 1,5-DiCN | 0.01 | 0.01 | 29% | 0.26 | 0.18 | 31% | 0.25 | 0.18 | 30% |
| 1,2-DiCN | 0.08 | 0.06 | 24% | 3.33 | 2.73 | 18% | 0.92 | 0.70 | 24% |
| 1,4,6-TriCN | 0.03 | 0.03 | 18% | 0.58 | 0.63 | 9% | 0.22 | 0.26 | 17% |
| 1,2,3-TriCN | 0.10 | 0.10 | 6% | 2.91 | 3.27 | 13% | 1.07 | 1.02 | 4% |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.01 | 0.01 | 3% | 0.02 | 0.02 | 9% | 0.02 | 0.02 | 4% |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.00 | 0.00 | 26% | 0.01 | 0.02 | 12% | 0.00 | 0.00 | 13% |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.07 | 0.07 | 7% | 0.26 | 0.28 | 9% | 0.13 | 0.14 | 5% |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.00 | 0.00 | 10% | 0.02 | 0.02 | 10% | 0.01 | 0.01 | 7% |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 0.06 | 0.05 | 13% | 0.27 | 0.28 | 5% | 0.12 | 0.13 | 11% |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.01 | 0.01 | 9% | 0.05 | 0.06 | 9% | 0.02 | 0.02 | 11% |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.02 | 0.01 | 69% | 0.05 | 0.04 | 5% | 0.02 | 0.02 | 14% |
| OctaCN | 0.00 | 0.00 | 76% | 0.01 | 0.01 | 13% | 0.01 | 0.00 | 15% |
| 內標準品回收率(%) | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
| ¹³ C-2-MonoCN | 34 | 30.6 | 10% | 38.1 | 34.6 | 9% | 28.1 | 27.7 | 1% |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 74 | 72.4 | 2% | 55.3 | 60.4 | 9% | 57 | 58.4 | 2% |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 95.1 | 86.9 | 9% | 81.8 | 80.5 | 2% | 94.3 | 94.1 | 0% |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 98 | 96.3 | 2% | 87 | 90.2 | 4% | 94.8 | 93.6 | 1% |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 90.5 | 104.9 | 16% | 73.5 | 91.3 | 24% | 88.4 | 104.0 | 18% |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 77.2 | 86.7 | 12% | 59.7 | 65.3 | 9% | 63.7 | 62.1 | 3% |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 89.8 | 106.9 | 19% | 71.3 | 84.4 | 18% | 73.2 | 77.4 | 6% |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 79.3 | 163.2 | 106% | 50.8 | 43.3 | 15% | 48.6 | 36.9 | 24% |
| ¹³ C-OctaCN | 119.4 | 79.0 | 34% | 121.7 | 92.9 | 24% | 120.9 | 69.6 | 42% |

表 4-9 樣品 10-11 之 HRMS 及 MSMS PCNs 濃度比較(續)

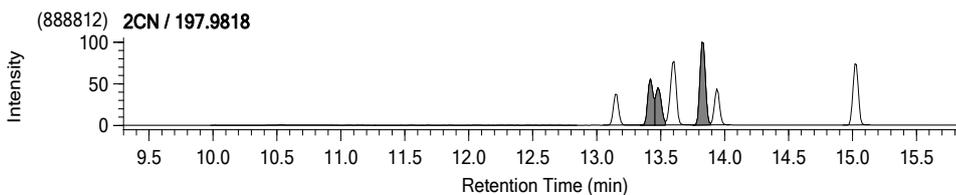
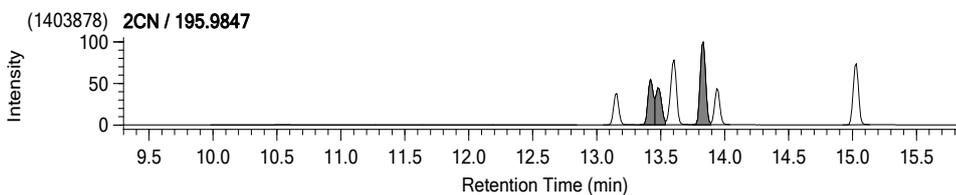
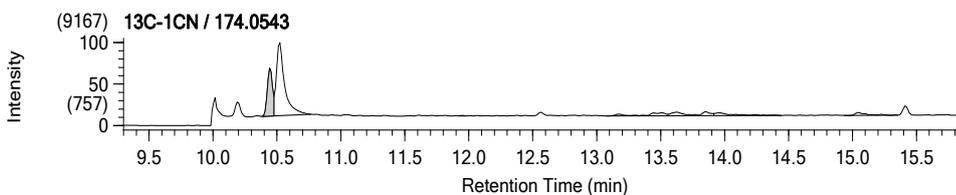
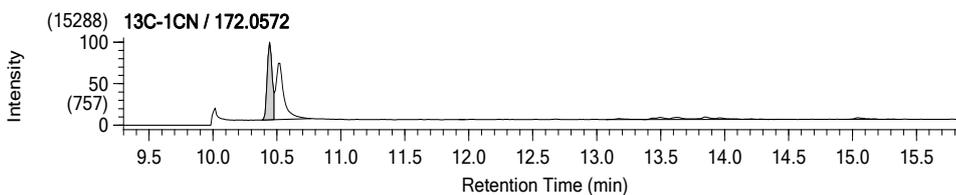
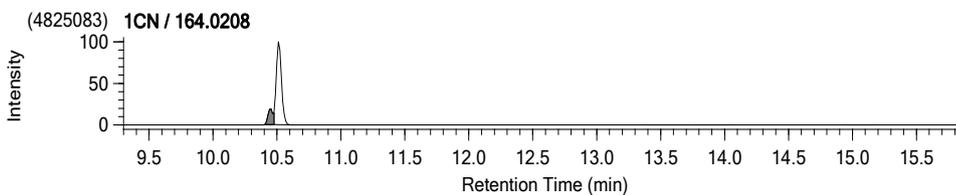
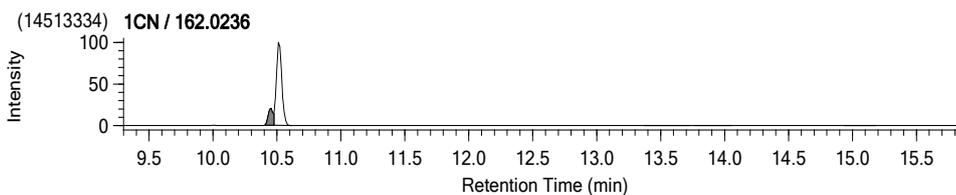
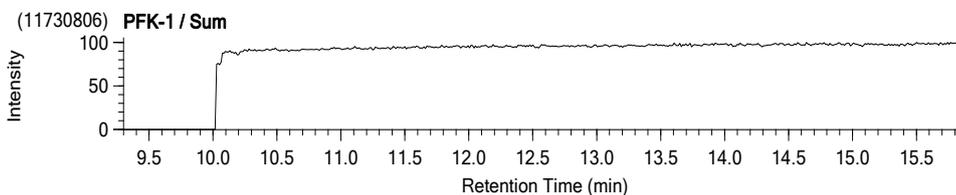
| ng/g | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
|---------------------------------------|-------|------|-------------|-------|-------|------------|
| 2-MonoCN | 3.75 | 3.22 | 14% | 29.92 | 30.31 | 1% |
| 1,4-DiCN | 0.89 | 0.69 | 23% | 10.29 | 10.21 | 1% |
| 1,5-DiCN | 0.74 | 0.62 | 16% | 8.53 | 8.35 | 2% |
| 1,2-DiCN | 2.65 | 2.03 | 23% | 20.29 | 19.94 | 2% |
| 1,4,6-TriCN | 1.49 | 1.61 | 8% | 13.96 | 13.11 | 6% |
| 1,2,3-TriCN | 2.66 | 1.93 | 28% | 22.26 | 12.93 | 42% |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.46 | 0.51 | 11% | 3.09 | 2.95 | 5% |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.06 | 0.06 | 9% | 0.26 | 0.28 | 9% |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 3.72 | 4.04 | 9% | 13.22 | 13.93 | 5% |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.21 | 0.47 | 122% | 0.80 | 0.91 | 13% |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 2.65 | 2.72 | 2% | 6.00 | 6.93 | 15% |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.70 | 0.84 | 21% | 1.85 | 2.29 | 23% |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.33 | 0.32 | 4% | 0.63 | 0.62 | 2% |
| OctaCN | 0.05 | 0.07 | 32% | 0.12 | 0.12 | 3% |
| 內標準品回收率(%) | HRMS | MSMS | RPD | HRMS | MSMS | RPD |
| ¹³ C-2-MonoCN | 65.6 | 60.9 | 7% | 81.9 | 63.5 | 22% |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 72.6 | 80.1 | 10% | 90.7 | 80.1 | 12% |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 81.5 | 84.3 | 3% | 82.8 | 102.1 | 23% |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 84.9 | 89.6 | 6% | 87.1 | 105.4 | 21% |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 79.9 | 98.0 | 23% | 87.2 | 113.5 | 30% |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 74.4 | 90.4 | 22% | 78.5 | 93.4 | 19% |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 79.4 | 97.9 | 23% | 81.3 | 106.9 | 31% |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 76.2 | 81.4 | 7% | 77.4 | 84.9 | 10% |
| ¹³ C-OctaCN | 111.2 | 68.0 | 39% | 118.2 | 92.1 | 22% |

Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:44:29 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= 16 (UNK)

Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 19, Sample= , Date=

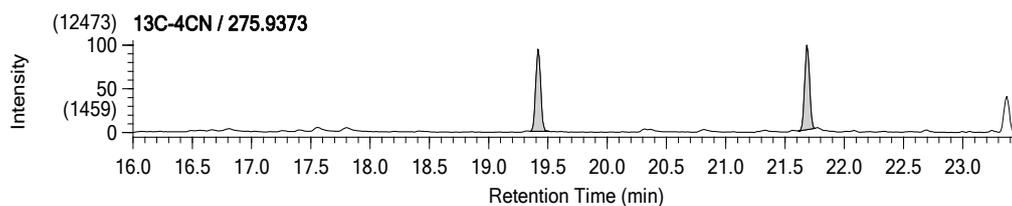
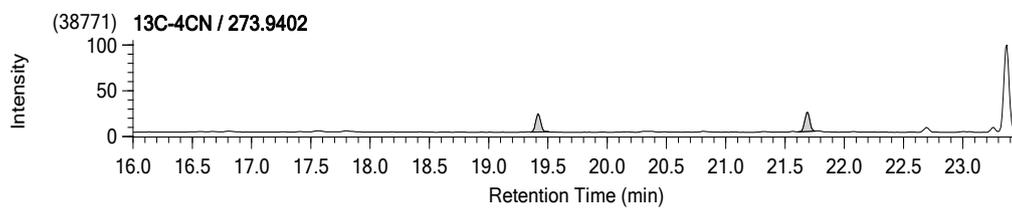
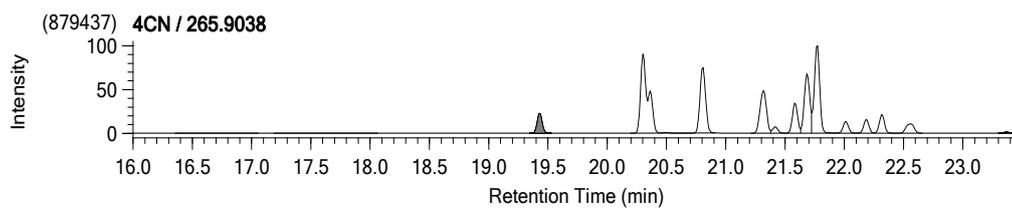
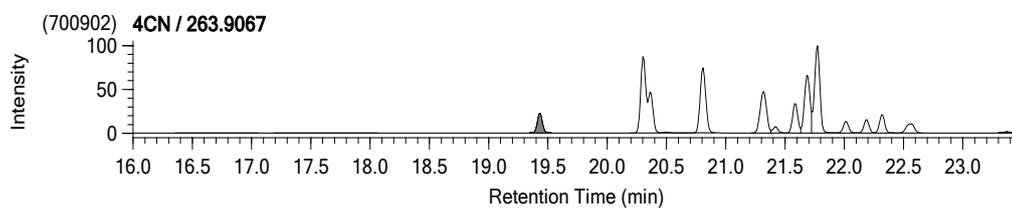
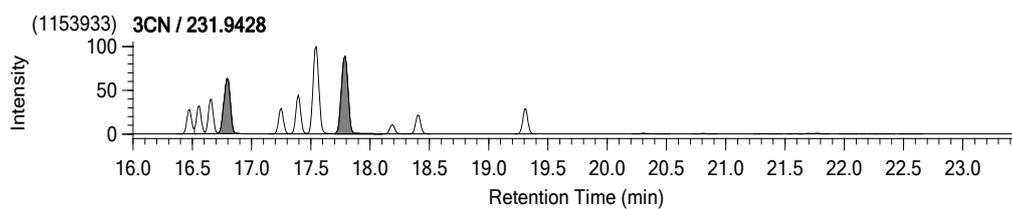
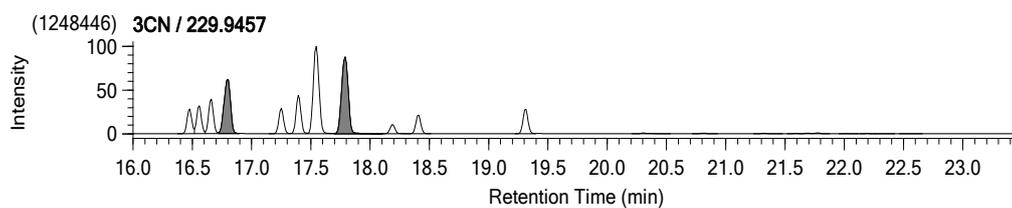
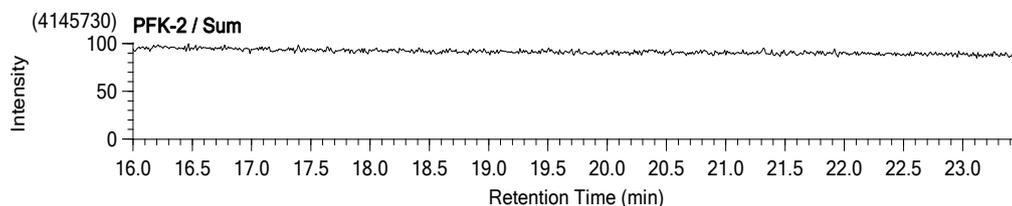


Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:47:25 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= 16 (UNK)

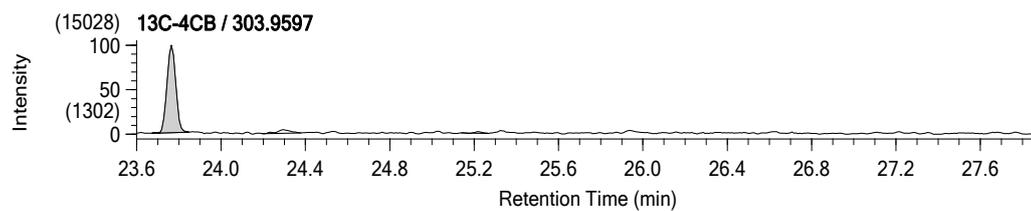
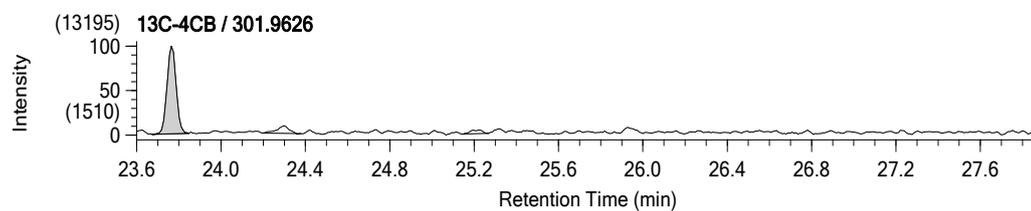
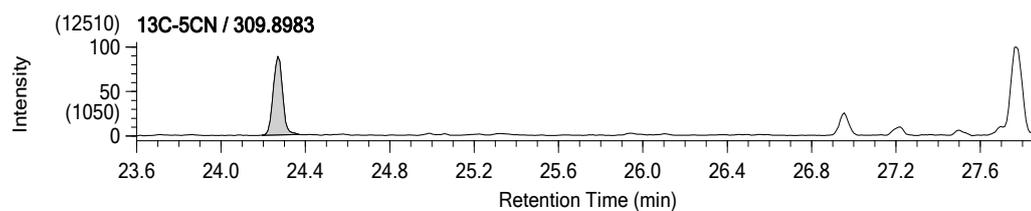
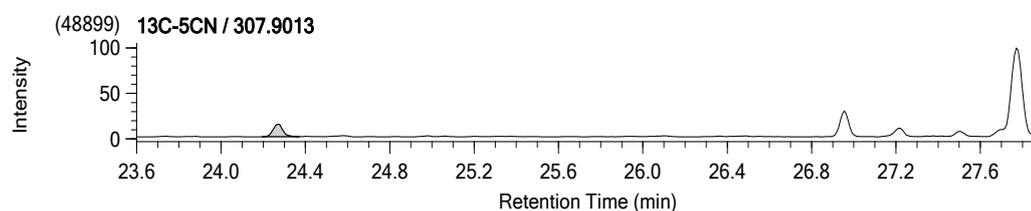
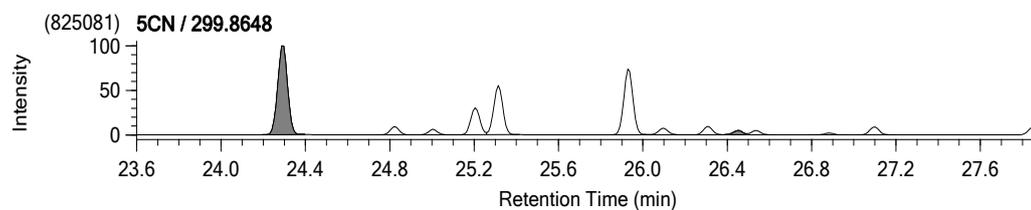
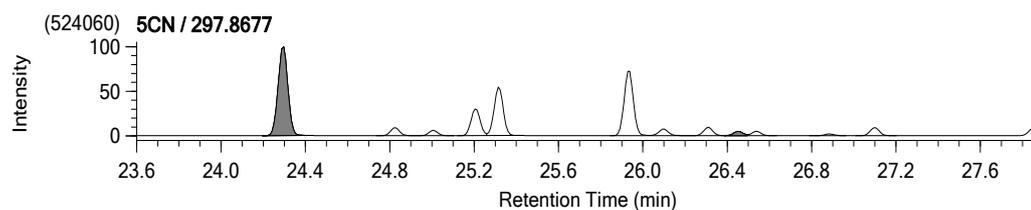
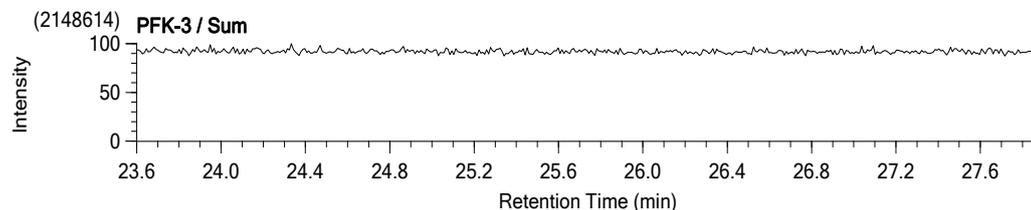
Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 19, Sample=, Date=



Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:53:09 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= 16 (UNK)
 Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 19, Sample= , Date=

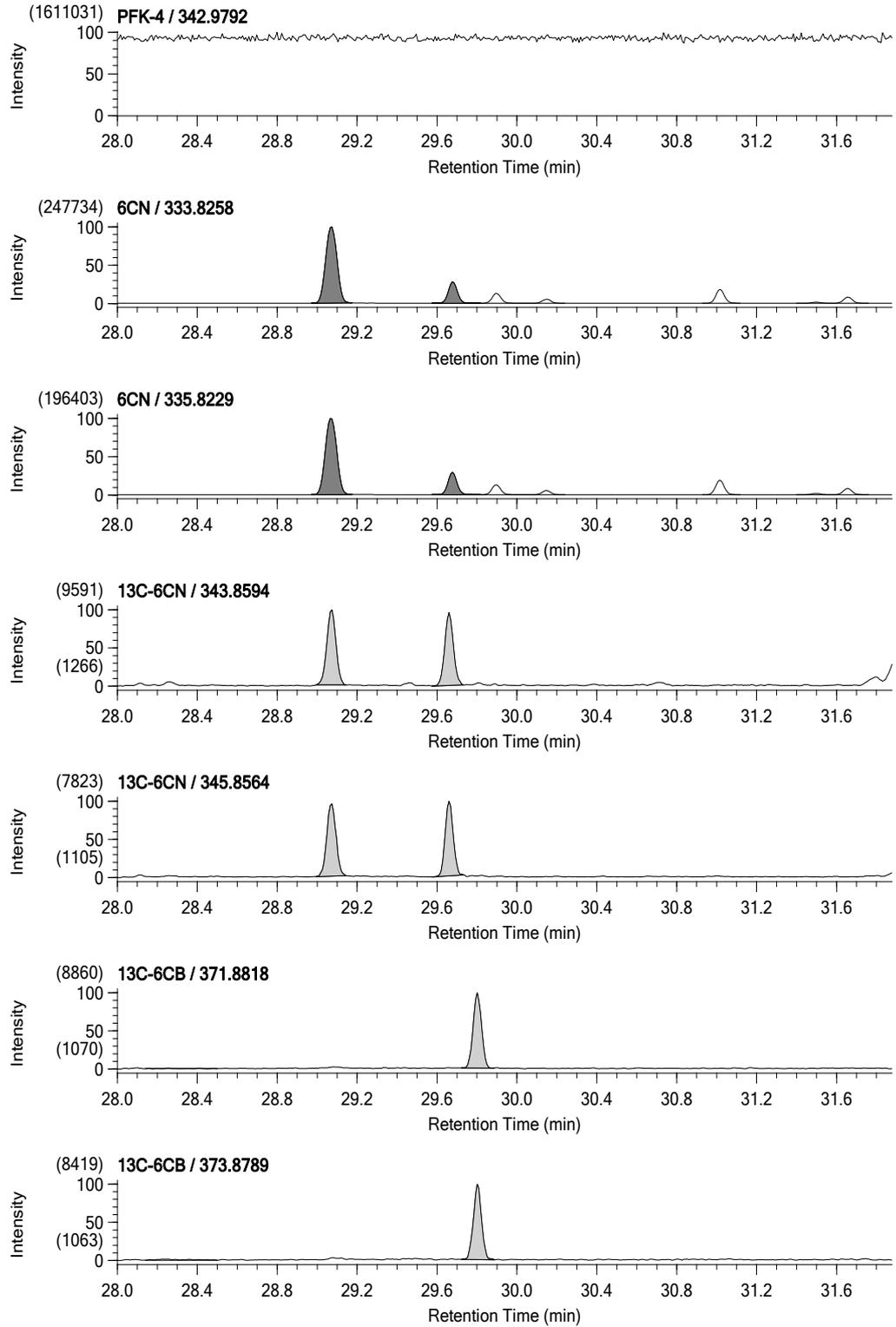


Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 12:58:00 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= 16 (UNK)

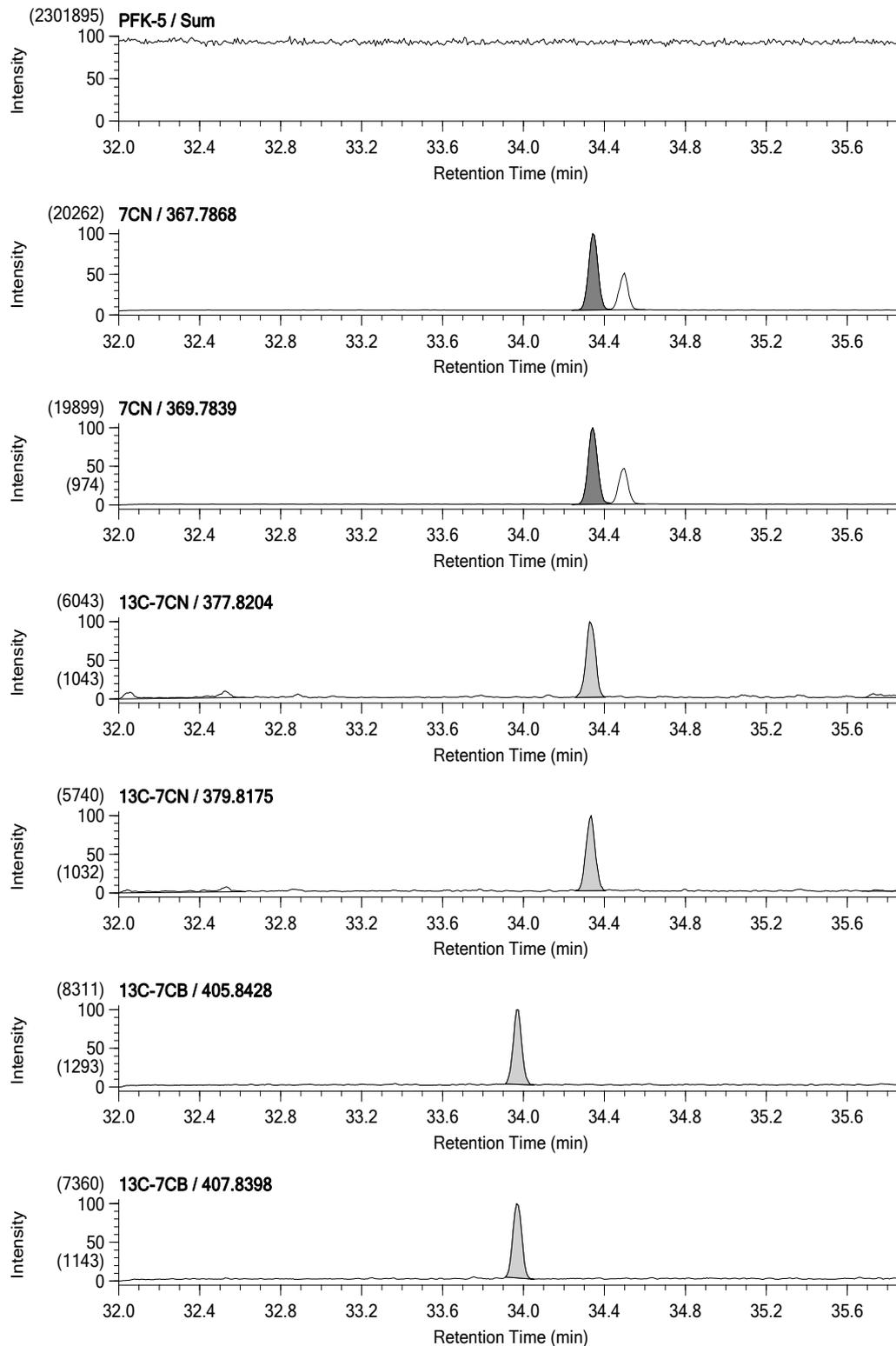
Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 19, Sample= , Date=



Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 13:05:27 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= 16 (UNK)
 Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 19, Sample= , Date=



Compound View

JEOL DioK V4.02 2018/11/20 13:09:06 Page 1

DqData: 1071118-CS (), Injection= 16 (UNK)
Original: 18-PCN-CS002.mfl, InjectionNo= 19, Sample= , Date=

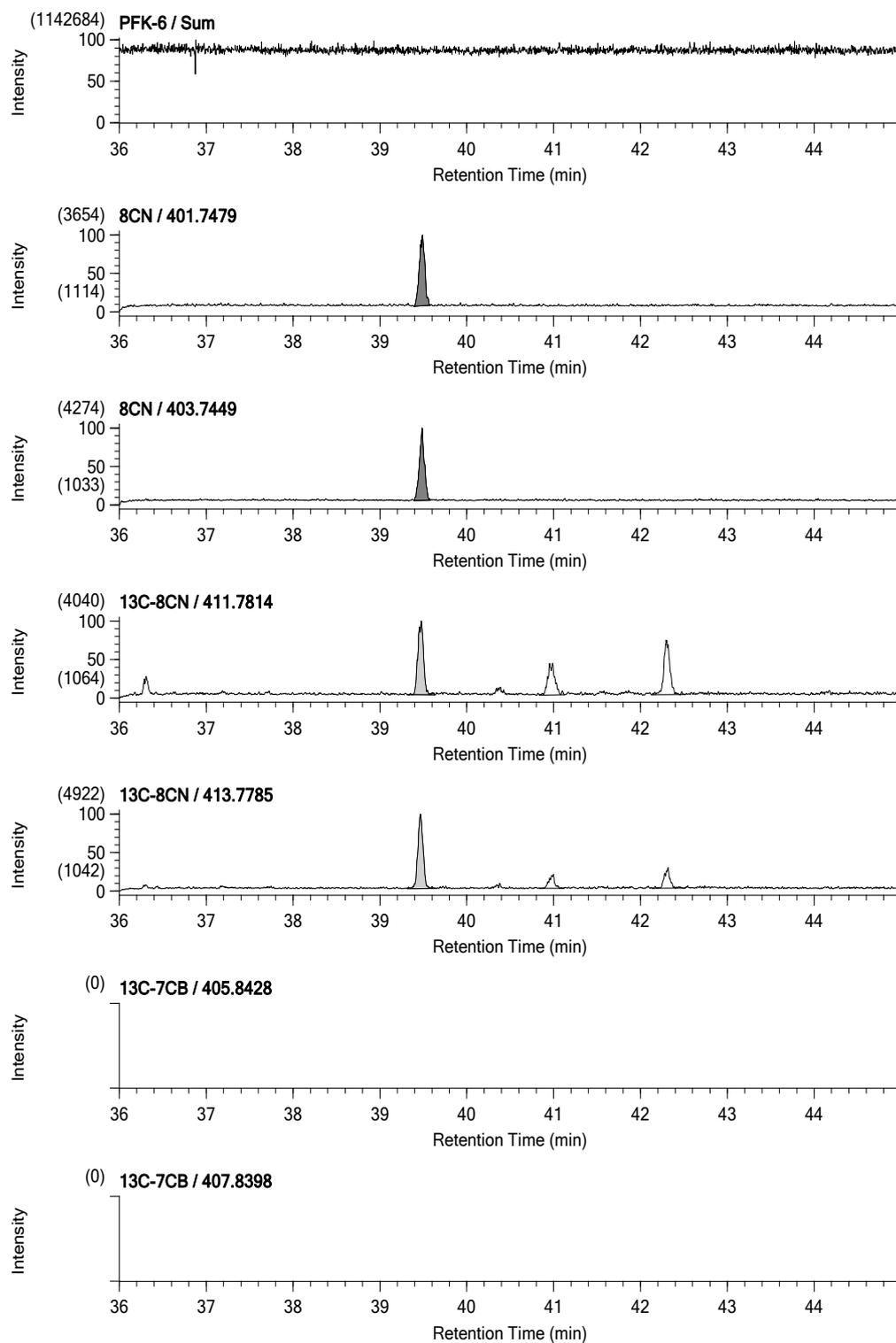
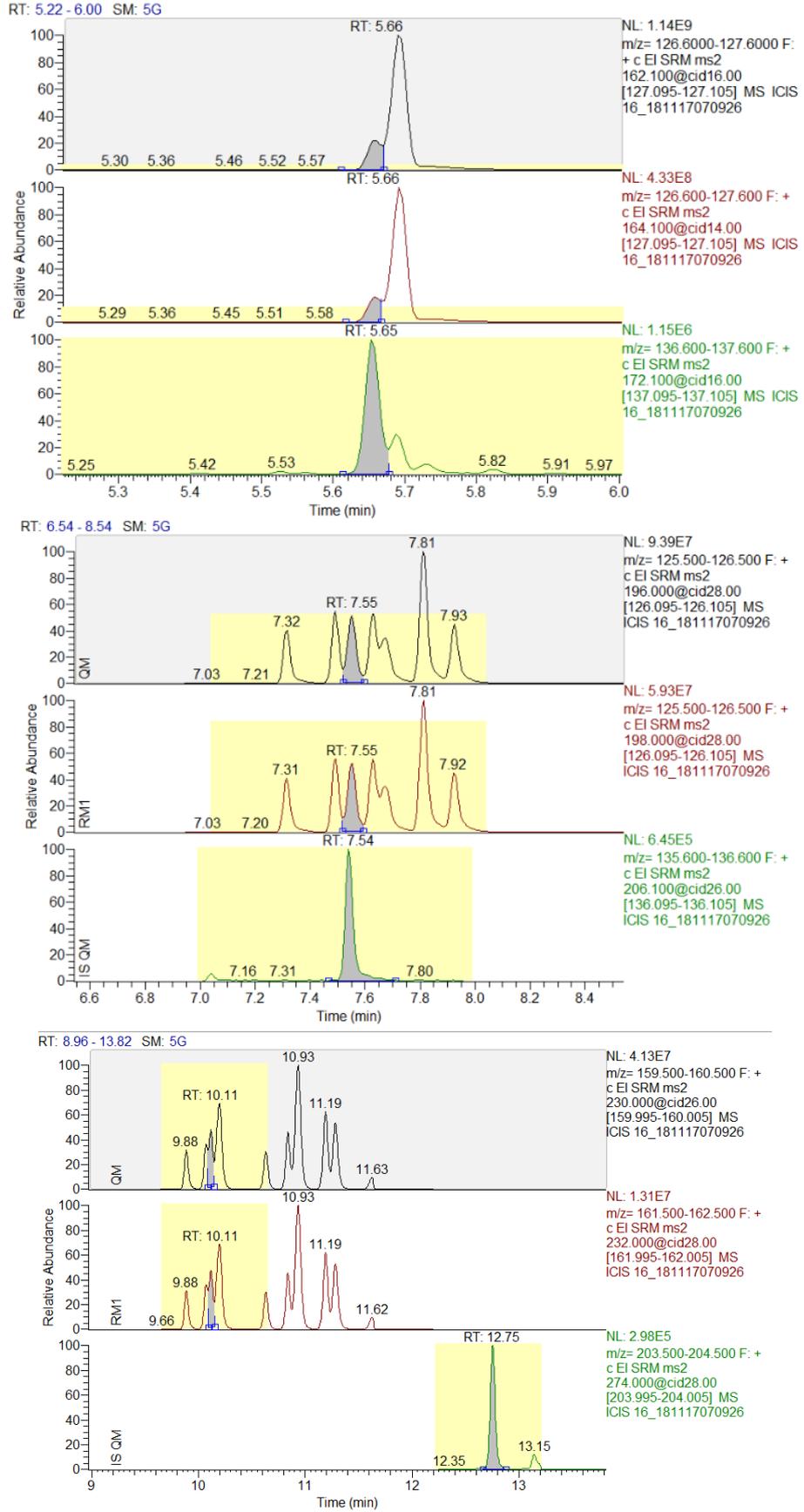
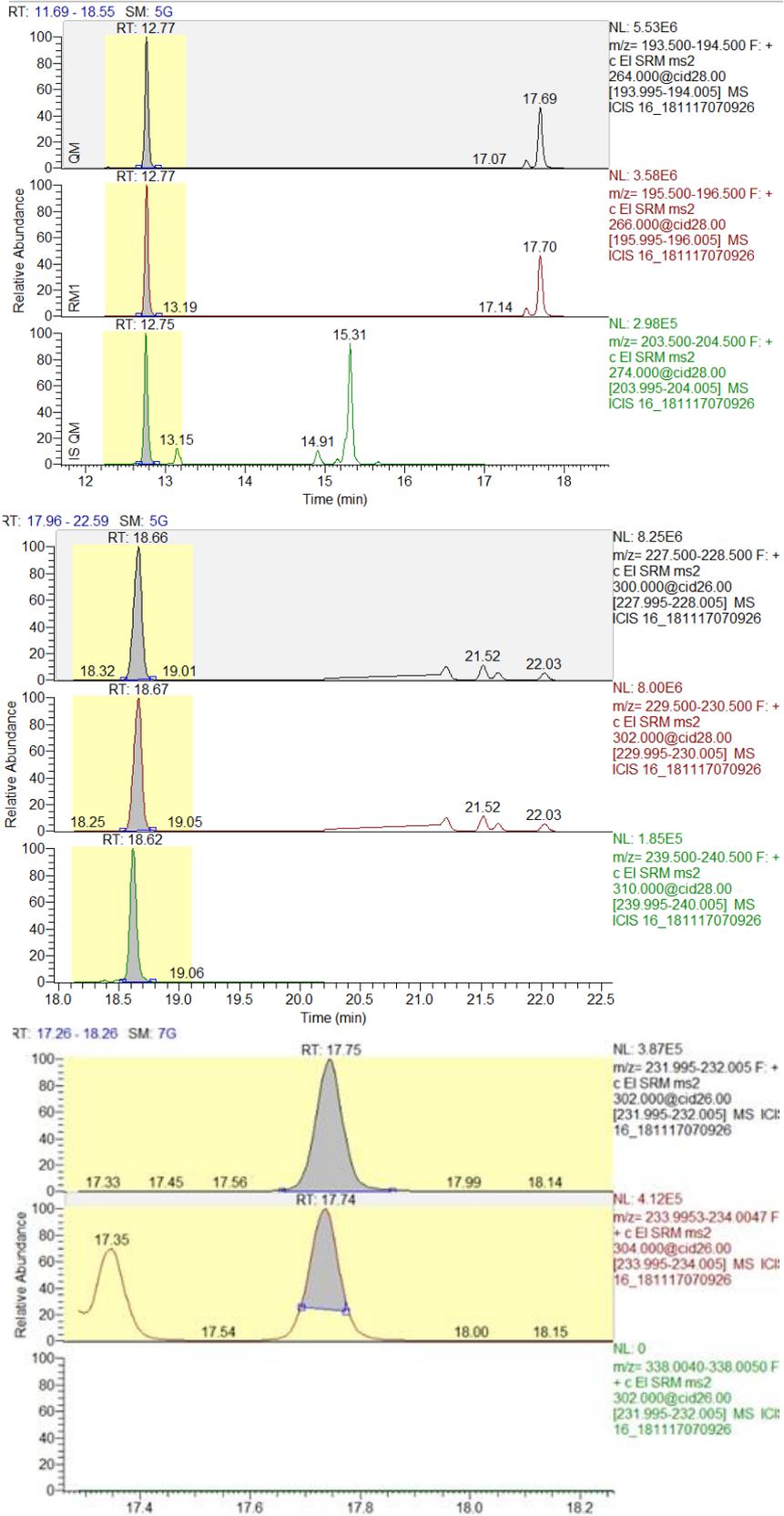


圖 4-7 樣品 16 HRMS 層析圖

第四章 多氯萘檢測方法測試結果





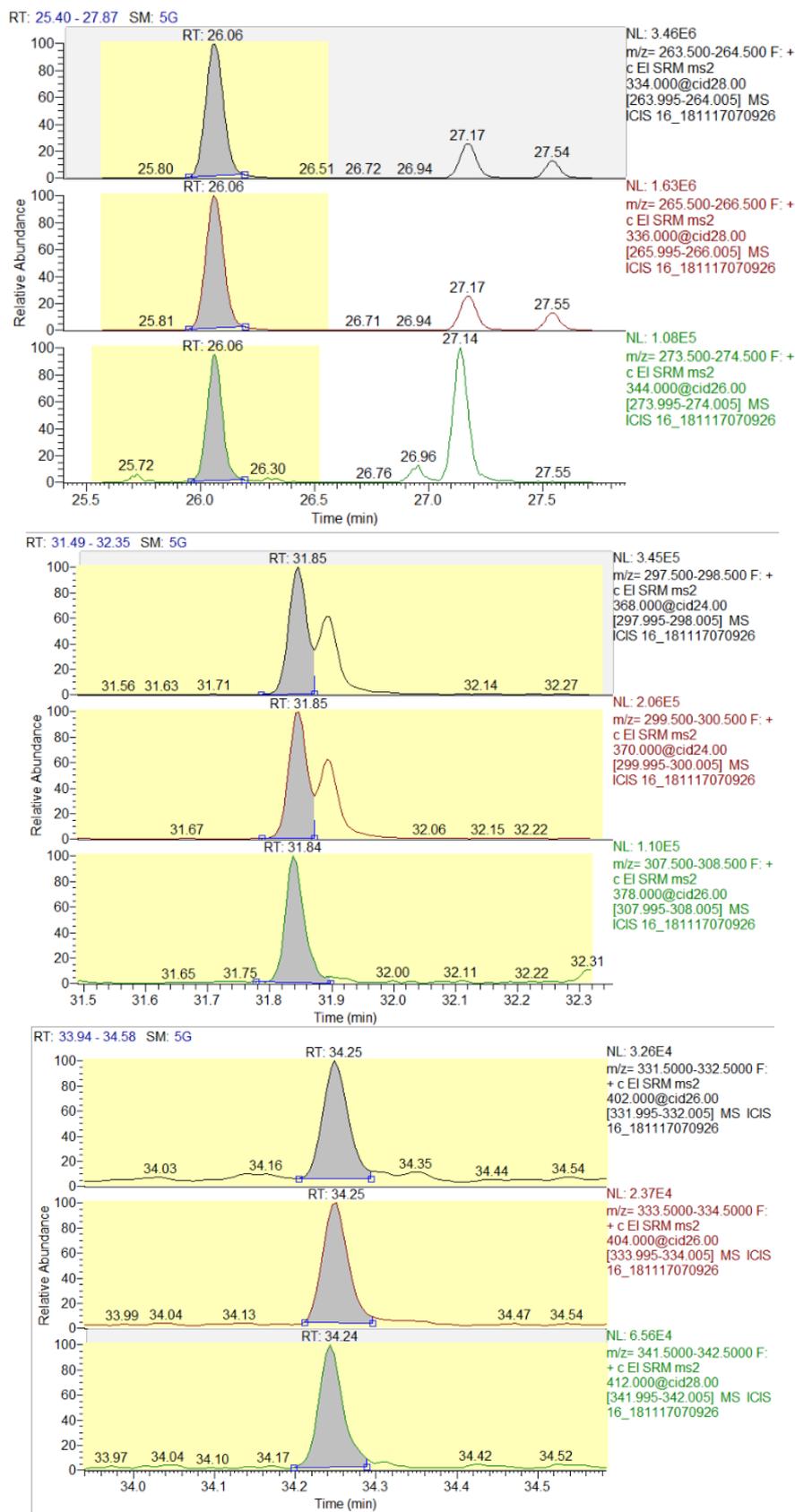


圖 4-8 樣品 16 MSMS 層析圖

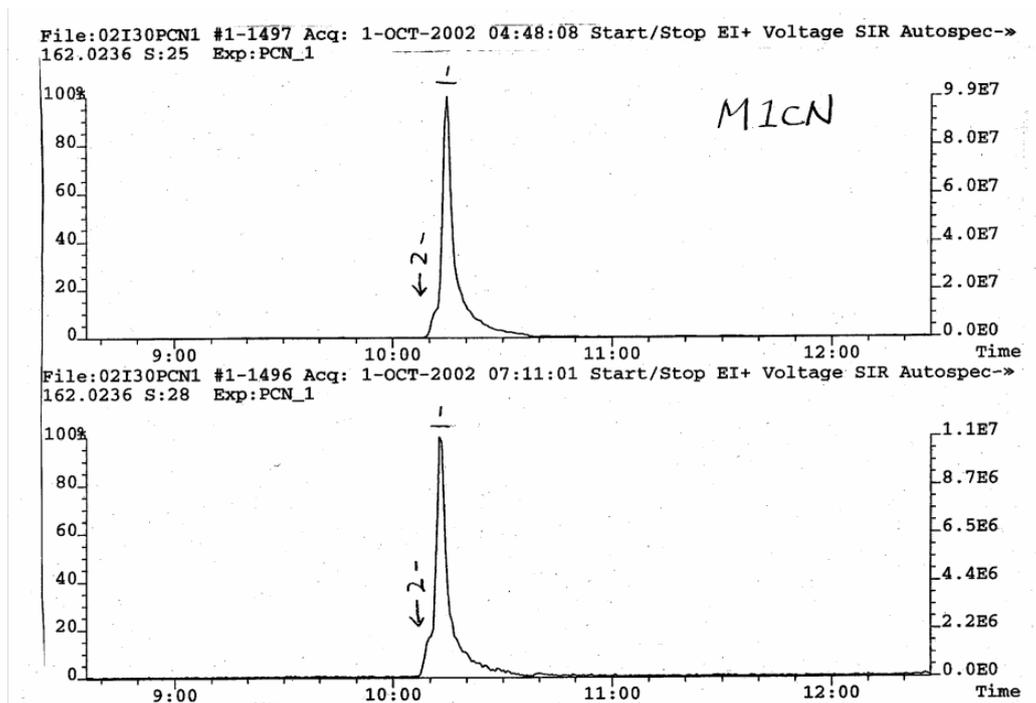


圖 4-9 以 25 m 管柱分離 MonoCN 之結果(上)水體(下)底泥

表 4-10 HRMS 及 MSMS 之比較

| | HRMS | MSMS |
|----|---|-----------------------------|
| 優點 | 對 MonoCN-OctaCN 具有較佳分離效果，較不受背景值干擾，可精準定量 | 設備成本較低，TetraCN-OctaCN 分離效果佳 |
| 缺點 | 高設備成本、維護成本 | 分離效果較 HRMS 差，較易受背景值干擾 |

表 4-11 本計畫 PCNs 分析方法及參考標準方法之比較

| | This study | ISO/TS 16780 |
|-------------------|--|---|
| Extraction | Toluene | Toluene |
| Clean-up | Acid silica, Alumina, Florisil, Carbon | Acid, neutral, and basic silica, Florisil, Carbon, |
| Instrument | HRGC - HRMS, HRGC - MSMS | HRGC - HRMS |
| QA/QC | Initial precision and recovery(IPR): The recovery range of analyte and internal standard is between 99.4%-106.1% and 51.1%-90.7%, respectively. | Initial precision and recovery(IPR): compare the coefficient of variation (CV) with the corresponding limits for IPR which are <20 % for CV and ± 20 % of test concentration for that analyte. If the CV for all compounds meet the acceptance criteria, system performance is acceptable and analysis of blanks and samples may begin. |
| Analyte | Fourteen MonoCN-OctaCN | Twenty-seven MonoCN-OctaCN |
| Internal standard | ¹³ C-2-MonoCN ¹³ C-1,5-DiCN ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN ¹³ C-OctaCN | ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TetraCN (27) ¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TetraCN (42) ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PentaCN (52) ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,7-HexaCN (64) ¹³ C ₁₀ -octa CN (75) |
| Recovery standard | ¹³ C-PCB 70 ¹³ C-PCB 111 ¹³ C-PCB 138 ¹³ C-PCB 170 | ¹³ C ₁₀ - PCB 114 ¹³ C ₁₀ -PCB189 |

第五章 固定污染源多氯萘飛灰濃度

由於文獻指出廢棄物焚化爐及熱處理程序皆為 PCNs 排放之污染源，本研究調查廢棄物焚化爐、二次銅冶煉廠及木屑鍋爐飛灰之 PCNs 含量，圖 4-8 為不同固定污染源不同空氣污染防制設備收集灰份之 PCNs 質量濃度，圖 4-8 (A)指出三座(A、B 及 C)不同廢棄物焚化爐(Municipal waste incinerator)之 PCNs (MonoCN-OctaCN)濃度範圍為 0.67-24.87 ng/g，其中 Esp 為靜電集塵器;Eco 為節煤器;Cyc 為旋風集塵器;BF 為袋式集塵器;Semi dry 為半乾式洗滌塔，而 Helm and Bidleman (2003) 研究不同固定污染源飛灰之 PCNs 濃度，結果顯示 MWI 飛灰之 PCNs (Tri-CN-Octa-CN)濃度為 1.82 ng/g，質量濃度主要物種以 Tetra-CN 為主(占 53.5%)，低於由其他文獻調查 MWI 之 PCNs 濃度，Schneider et al.(1998)指出 PCNs(Mono-CN-Octa-CN，共 75 種)濃度為 324.4 ng/g，Jaörnberg et al (1997) 顯示 MWI 之 PCNs (Tetra-CN-Hepta-CN)濃度為 28 ng/g，針對比較 PCNs 質量濃度，Jin et al. (2015)調查水泥廠共燃燒廢棄物過程中不同空氣污染防制設備收集之飛灰 PCNs (Mono-CN-Octa-CN)濃度，該廠之飛灰 PCNs 濃度範圍為 0.5-19 ng/g，其毒性當量濃度範圍為 30.4-54. pg TEQ/kg，結果亦顯示旋風集塵灰及袋式集塵灰 PCNs 濃度較高，操作溫度/時間及進料組成皆會影響 PCNs 濃度變化，此外，Yamamoto et al(2016)指出袋式集塵灰之 PCNs (Di-CN-Octa-CN)濃度(0.69 ng/g)低於底渣(10 ng/g)，其中底渣主要以 Mono-CN 及 Di-CN 為主，而袋式集塵灰則主要以 Penta-CN 為主，Weidemann and Lundin (2015)調查三座廢棄物焚化爐之持久性有機污染物濃度，結果指出飛灰 PCNs 主要以 TetraCN 為主，就分析角度而言，比較 PCNs 質量濃度時，其分析物種數量甚為重要，分物物種越多，總質量濃度越大。

本計畫分別針對兩座(D 及 E)二次銅冶煉廠(Secondary copper smelting plant)之不同空氣污染防制設備之飛灰進行採集，其中 E 廠又分為低活性碳注入量(low AC)及高活性碳注入量(high AC)，空氣污染防制設備代稱：BF 為袋式集塵器; SCC 為二次燃燒室;Cyc 圖 4-8(B)顯示二次銅冶煉廠之 PCNs 濃度範圍為 0.45-26.22 ng/g，結果指出經過活性炭吸附於 BF 收集飛灰之 PCNs 濃度會增加，其原因可能為活性炭吸附煙道氣之 PCNs 後被袋式集塵器收集，故 BF 之 PCNs 濃度皆為最高，而 SCC 因其操作溫度最高，燃燒較完全，故生成之 PCNs 較低，故 SCC 飛灰之 PCNs 濃

度最低，Ba et al (2010)調查中國非鐵金屬冶煉廠之 PCNs(MonoCN-OctaCN，共 75 種)濃度，結果指出其銅冶煉廠之 PCNs 濃度範圍為 9.5-20830 ng/g，毒性當量濃度為 0.15-3211 ng TEQ/g，其排放濃度遠高於本計畫之銅冶煉廠，此外，PCNs 於該文獻於銅冶煉廠主要以 TriCN-HexaCN 為主，而 Jiang et al. (2015)指出二次銅冶煉廠之飛灰 PCNs 濃度為 708 ng/g，且於 250-400°C，PCNs 濃度隨溫度增加而上升，尤以 Octa-CN 增加幅度最為顯著，顯示氯化反應可能發生，並指出 De novo 反應對 PCNs 生成影響甚大。

圖 4-8(C)顯示木屑鍋爐之 PCNs 濃度範圍為 19.13-1140.13 ng/g，然而目前尚未有文獻針對木屑鍋爐調查其 PCNs 濃度，根據本計畫結果指出木屑鍋爐收集飛灰之 PCNs 濃度較廢棄物焚化爐及二次銅冶煉廠之飛灰濃度高，尤以節煤器(Eco)之飛灰濃度最高，其可能原因為熱交換器溫度範圍為 200-280°C，該溫度介於 de novo 再合成反應之溫度，故戴奧辛於熱交換器生成之可能性大；而經旋風集塵器排出之氣相戴奧辛因受活性碳吸附至固相，故袋式集塵器所收集之飛灰濃度亦較旋風集塵器收集之飛灰高，本次採樣亦分析戴奧辛(PCDD/Fs)濃度，結果顯示戴奧辛(PCDD/Fs)於節煤器濃度(1,435 ng/g)遠高於袋式集塵器(439 ng/g)及旋風集塵器(327.23 ng/g)，結果顯示 PCDD/Fs 與 PCNs 之趨勢一致，推測 PCNs 生成與 PCDD/Fs 具有顯著相關性。

圖 4-9 為不同固定污染源不同空氣污染防制設備收集灰份之 PCNs 毒性當量濃度，結果顯示廢棄物焚化爐飛灰 PCNs 濃度範圍為 0.33-11.01 pg TEQ/g；二次銅冶煉飛灰 PCNs 濃度範圍為 0.25-2.83 pg TEQ/g；木屑鍋爐飛灰 PCNs 濃度範圍為 13.52-523.39 pg TEQ/g，相較於質量濃度，結果顯示質量濃度越高，毒性當量濃度亦越高，此結果與質量濃度趨勢一致。

圖 4- 10 (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集灰份之多氯萘物質質量濃度種分布百分比，結果顯示本計畫所收集之飛灰 PCNs 質量濃度，除了 C 廠 Cyc 飛灰以外，主要以 Mono-CN-Tri-CN 為主，而經過袋式集塵器後之 Mono-CN-Tri-CN 有顯著的增加，其可能原因為活性碳主要吸附氣相污染物(PCNs)，而氣相持久性有機污染物，以低氯數為主要物種，經活性炭吸附後受袋式集塵器所收集之飛灰主要亦以 MonoCN-TriCN 為主要物種，然而根據圖 4-11 以毒性當量濃度(TEQ)表示時，於物種分布上有顯著差異，於 TEQ 百分比而言，不

同固定污染源之 PCNs 物種皆以 1,2,3,4,6,7-Hexa-CN、1,2,3,5,6,8-Hexa-CN 及 1,2,3,4,5,6,7-Hepta-CN 為主要物種，其原因為此三種 PCNs 之毒性當量因子較其他物種大(Van de et al.,2002)，故儘管 PCNs 質量濃度以低氯數為主要物種，然而由於其毒性當量因子較低，整體之毒性當量較低，反之，雖然 Hexa-CN 及 Hepta-CN 之質量濃度較低，其毒性當量濃度卻相對較高，故 Hexa-CN 及 Hepta-CN 需加以關注，此外，受限於本計畫之標準品，於樣品中對 Hexa-CN 僅分析 2 種(1,2,3,4,6,7-Hexa-CN 及 1,2,3,5,6,8-Hexa-CN)，就其毒性而言，應於配置檢量線待測物時添加 Hexa-CN 之數量，更能表示 PCNs 對毒性之貢獻程度。

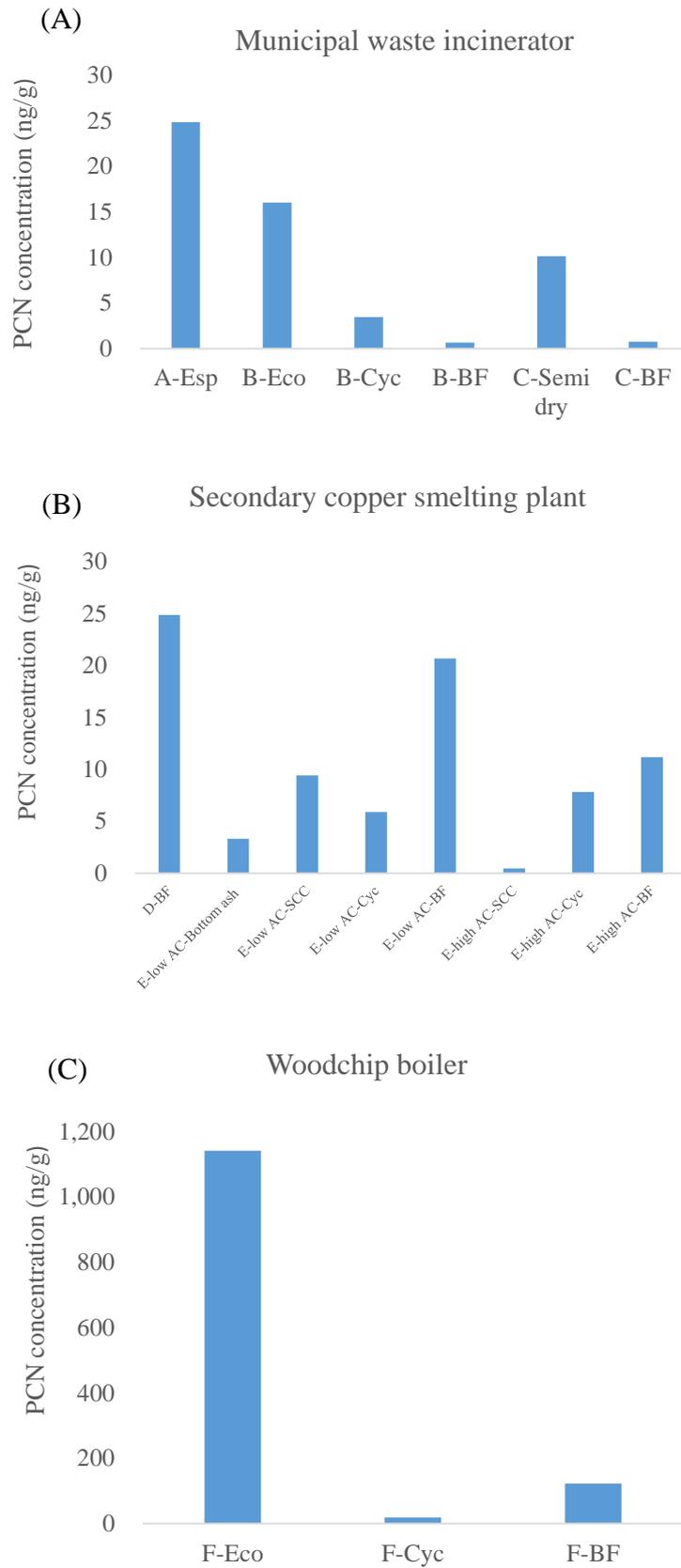


圖 5-1 (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠及(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集之灰份的多氯萘濃度

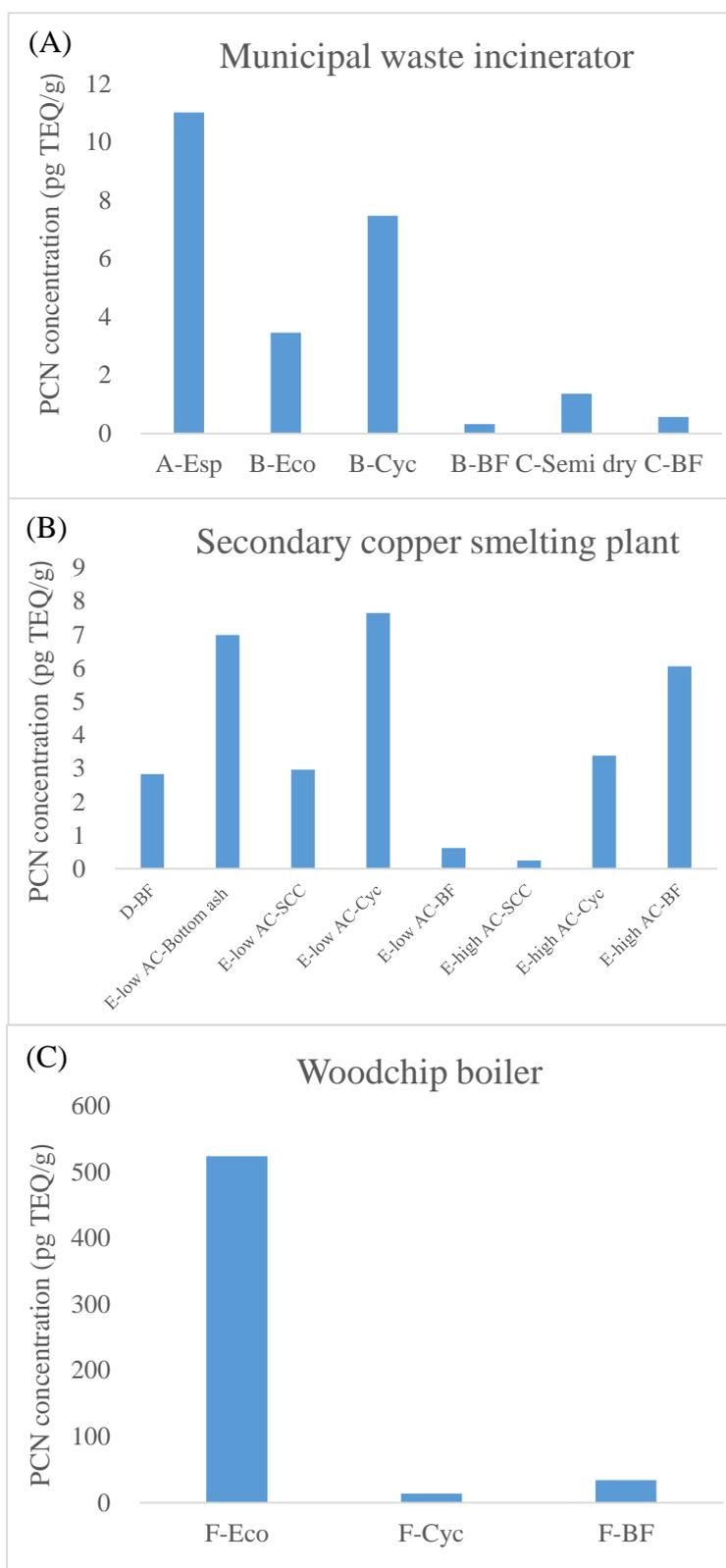


圖 5-2 (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集之灰份的多氯萘毒性當量濃度

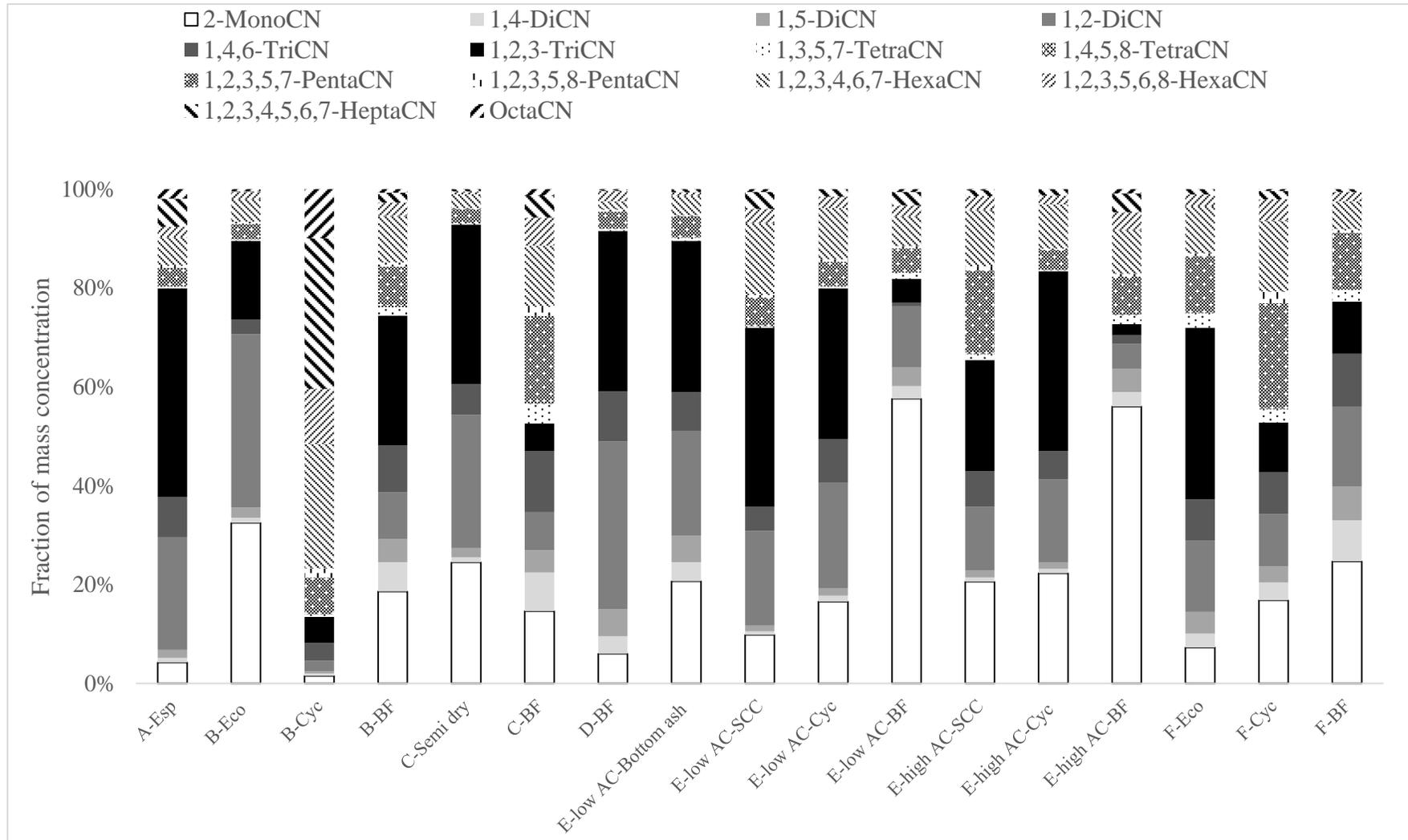


圖 5- 3 (A)焚化爐(A-C)(B)二次銅冶煉廠(D-E)(C)木屑鍋爐(F)不同空氣污染防制設備收集灰份之多氯萘物質質量濃度種分布百分比

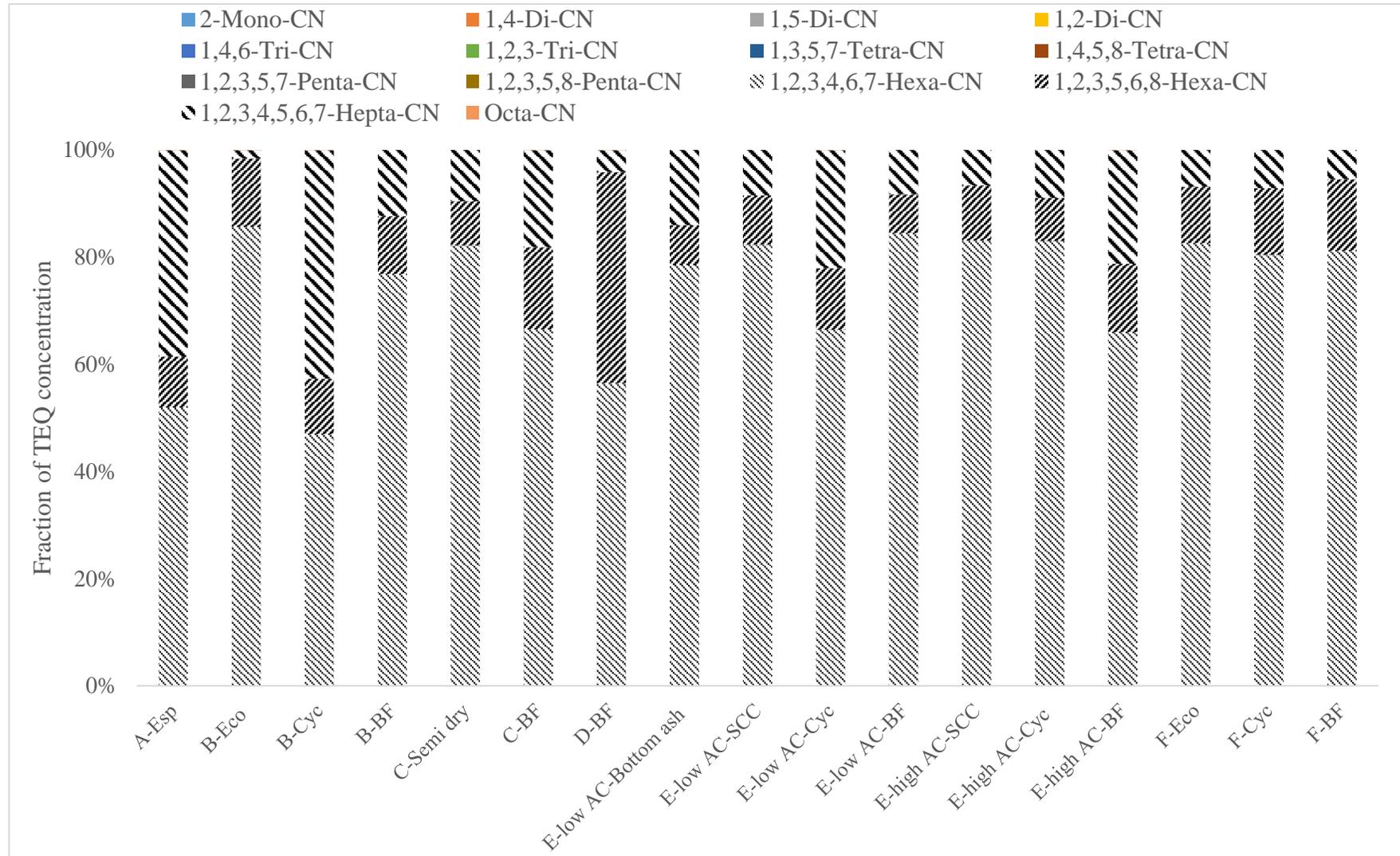


圖 5-4 (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集灰份之多氯萘物毒性當量濃度種分布百分比

第六章 結論與建議

6.1 結論

1. 本計畫已完成多氯萘檢測方法開發，以分析一氯萘至八氯萘為目標，測試前處理程序及儀器分析條件，並使用此檢測方法分析三種不同固定污染源排放飛灰之多氯萘濃度及物種分布，共 17 種灰份樣品。
2. 本計畫依 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟稀釋法配置檢量線，並分別以高解析度氣相層析/高解析度質譜儀(HRMS)及高解析度氣相層析串聯質譜儀(MSMS)建立檢量線，檢量線溶液含 14 種待測物，9 種 $^{13}\text{C}_{10}$ 內標準品，及 4 種 $^{13}\text{C}_{12}$ 多氯聯苯回收標準品，本檢量線之濃度範圍為 0.1-250 ng/mL，相對感應因子之相對標準偏差皆低於公告標準(15%)，故本檢量線可用以計算樣品濃度。
3. 前處理程序測試分為萃取及淨化，本研究分別測試 2 種極性物質及 4 種非極性物質(活性碳管柱)作為吸附劑對多氯萘與雜質分離之影響，結果顯示非極性吸附劑對多氯萘之吸附力較佳且能去除高沸點雜質，然而其有成本高、壓降大、流速慢、耗時之缺點；以極性吸附劑測試結果指出矽酸鎂之吸附力較佳，對多氯萘之分離效果較佳，故本計畫選用成本低、操作時間短且操作容易之矽酸鎂淨化本計畫之所有樣品；針對萃取測試本計畫選用二氯甲烷、正己烷/丙酮(1:1, v/v)及甲苯進行測試，結果顯示二氯甲烷對單氯萘至三氯萘效果較佳，甲苯對四氯萘之八氯萘效果較佳，相較於正己烷/丙酮(1:1, v/v)，甲苯具有可萃取高含碳量基質之優勢，故本研究選擇甲苯作為萃取溶劑。
4. 針對品保/品管，本計畫測試方法偵測極限、儀器偵測極限、精密度(基質添加)及方法空白等，其精密度測試結果指出待測物 PCNs 之平均回收率為 99.4%-106.1%，其管制範圍為 50%-150%，而內標準品之回收率則為 51%-90.7%，且依其建議公告方法之回收率管制範圍。
5. 比較 HRMS 及 MSMS 之結果可發現管柱選擇對多氯萘濃度及回收率影響甚大，多氯萘於 60 m 管柱之分離效果較 40 m 管柱佳，尤以單、二氯萘影響更為顯著，其相對差異百分比約 20%-40%，若分離效果不佳，可能導致異構物定量受雜質干擾，此外，由於四氯聯苯(回收標準品)於串聯質譜儀中受雜質干擾導致正偏

差，使單氯萘至四氯萘之內標準品回收率較低，因此，不同儀器選擇管柱及烘箱升溫條件對多氯萘定性、定量影響甚大。

6.2 建議

1. 本計畫受限於標準品來源，配置之檢量線標準品濃度為 0.1-250 ng/mL，且多氯萘同位素物種尚無相同對應，因此，若未來多氯萘標準品來源充足，建議購置檢量顯濃度範圍大，且可相同同位素物種對應待測物推估其回收率，則可使定量更為準確。
2. 經萃取實驗結果可得二氯甲烷對單氯萘至三氯萘之萃取效率佳，四氯萘至八氯萘則以甲苯作為萃取溶劑效率較佳，此外，甲苯對於高含碳量物質之有機待測物萃取效率較高，因此，建議以甲苯作為萃取溶劑。
3. 本計畫因成本及時間之考量，選擇吸附效果佳及沖提流速快之矽酸鎂作為吸附劑，非極性吸附劑受沖提液二氯甲烷之比例影響甚大，因此，建議可對活性炭淨化多氯萘建議最佳化測試。
4. 方法偵測極限測試部分，本計畫測試之濃度為 0.1 ng/mL，且尚未對不同氯數之氯萘進行驗證，因此，建議此部分需依環境檢驗方法偵測極限測定指引「(NIEA-PA107)進行驗證。
5. 本計畫之真實樣品待測物回收率範圍為 99.4%-106%，內標準品之回收率則為 51%-90.7%，因此，建議多氯萘之回收率可參考多氯聯苯之回收率範圍定為 25%-150%。
6. 比較高解析度氣相層析/高解析度質譜儀及高解析度氣相層析串聯質譜儀之結果可知管柱對多氯萘影響甚大，尤以單氯萘及二氯萘影響甚大，此外，四氯聯苯回收標準品亦受影響，因此，建議管柱之選擇須配合分析時間及多氯萘分離效率進行考量。

參考文獻

- Abad E., Caixach J., Rivera J. (1999). Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 38, 109-120.
- Ali, U., Sánchez-García, L., Rehman, M.Y.A., Syed, J.H., Mahmood, A., Li, J., Zhang, G., Jones, K.C., Malik, R.N., 2016. Tracking the fingerprints and combined TOC - black carbon mediated soil - air partitioning of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the Indus River Basin of Pakistan. *Environmental Pollution* 208, 850-858.
- Auger P., Malalyandl M., Wightman R.H. (1993). Improved syntheses and complete characterization of some polychloronaphthalenes. *Environmental Science & Technology*, 27,1673-1680.
- Ba T., Zheng M., Zhang B., Liu W., Su G., Liu G., Xiao K. (2010). Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China. *Environmental Science & Technology*, 44, 2441-2446.
- Baek S.Y., Choi S.D., Lee S.J., Chang Y.S. (2008). Assessment of the spatial distribution of coplanar PCBs, PCNs, and PBDEs in a multi-industry region of South Korea using passive air samplers. *Environmental Science & Technology*, 42, 7336-7340.
- Bidleman T.F., Helm P.A., Braune B.M., Gabrielsen G.W. (2010). Polychlorinated naphthalenes in polar environments - a review. *Science of the Total Environment*, 408, 2919-2935.

- Brinkman U.A.T., De Vries G., De Kok A., De Jonge A.L. (1978). Discrimination between polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 152, 97-104.
- Brinkman U.A.T., Reymer H.G.M., De Vries G., De Kok A. (1976). Analysis of polychlorinated naphthalenes by high-performance liquid and thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*, 129, 193 -209.
- Castells, P., Parera, J., Santos, F.J., Galceran, M.T., 2008. Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere* 70, 1552-1562.
- Cetin B. (2016) Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey: concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 560-561, 160-169.
- Chen Y.H., Chang C.Y., Ding W.H. (2016) Vortex-homogenized matrix solid-phase dispersion for the extraction of short chain chlorinated paraffins from indoor dust samples. *Journal of chromatography A*, 1472, 129-133.
- Crookes H. (1993) Halogenated naphthalenes, Department of Environment, London, UK.
- Dat, N.D., Chang, K.S., Chang, M.B., (2018). Characteristics of atmospheric polychlorinated naphthalenes (PCNs) collected at different sites in northern Taiwan. *Environmental Pollution* 237, 186-195

- Die Q., Nie Z., Fang Y., Yang Y., Gao X., Tian Y., Tian S. (2016) Seasonal and spatial distributions of atmospheric polychlorinated naphthalenes in Shanghai, China. *Chemosphere*, 144, 2134-2141.
- Dörr, G., Hippelein, M., Hutzinger, O., (1996). Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany. Part V: Analysis and seasonal/regional variability of ambient air concentrations of polychlorinated naphthalenes (PCN), *Chemosphere*, 33, 1563-1568
- Eljarrat E., Caixach J., Jiménez B., González M.J., Rivera J. (1999) Polychlorinated naphthalenes in sediments from the Venice and Orbetello Lagoons, Italy. *Chemosphere*, 38, 1901 -1912.
- Engwall M., Brunstrom B., Jakobsson E. (1994) Ethoxyresorufin O-deethylase (EROD) and aryl hydrocarbon hydroxylase (AHH)-inducing potency and lethality of chlorinated naphthalenes in chicken (*Gallus domesticus*) and elder duck (*Somateriamollissima*) embryos. *Archives of Toxicology*, 68, 37-42.
- Espadaler, I., Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., Marti, I., Ventura, F., (1997). Assessment of polychlorinated naphthalenes in aquifer samples for drinking water purposes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11, 410-414.
- Falandysz J. (1998) Polychlorinated naphthalenes: an environmental update. *Environmental Pollution*, 101, 77-90.
- Falandysz J., Fernandes A., Gregoraszczyk E., Rose M. (2014) The toxicological effects of halogenated naphthalenes: a review of aryl hydrocarbon receptor-mediated (dioxin-like) relative potency factors. *Journal of*

Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews, 32, 239-272.

Falandysz J., Rappe C. (1996) Spatial distribution in plankton and bioaccumulation features of polychlorinated naphthalenes in a pelagic food chain in southern Part of the Baltic proper. Environmental Science & Technology, 30, 3362-3370.

Falandysz J., Strandberg L., Bergqvist P A., Kulp S E., Strandberg B., Rappe C. (1996) Polychlorinated naphthalenes in sediment and biota from the Gdańsk Basin, Baltic sea. Environmental Science & Technology, 30, 3266-3274.

Fernandes A., Smith F., Petch R., Brereton N., Bradley E., Panton S., Carr M., Rose M. (2009) Investigation into the levels of environmental contaminants in Scottish marine and freshwater Fin fish and Shellfish. Food Standards Agency Scotland.

Frank W., Mackay D. (1993). Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. Ambio, 22, 10-18.

Gao Q., Haglund P., Pommer L., Jansson S. (2015) Evaluation of solvent for pressurized liquid extraction of PCDD, PCDF, PCN, PCBz, PCPh and PAH in torrefied woody biomass. Fuel, 154, 52-58.

Gevao B., Harner T., Jones K C. (2000) Sedimentary record of polychlorinated naphthalene concentrations and deposition fluxes in a dated lake core. Environmental Science & Technology, 34, 33-38.

Guo L., Zhang B., Xiao K., Zhang Q., Zheng M. (2008) Levels and distributions of polychlorinated naphthalenes in sewage sludge of urban wastewater treatment plants. Chinese Science Bulletin, 53, 508-513.

- Guruge K.S., Seike N., Yamanaka N., Miyazaki S.J . (2004) Accumulation of polychlorinated naphthalenes in domestic animal related samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 753-757.
- Hanberg A., Wærn F., Asplund L., Haglund E., Safe S. (1990) Proceedings of the ninth international symposium swedish dioxin survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for some polychlorinated biphenyls and naphthalenes using biological tests. *Chemosphere*, 20, 1161-1164.
- Harner T., Bidleman T.F. (1997) Polychlorinated naphthalenes in urban air. *Atmospheric Environment*, 31, 4009-4016.
- Harner T., Kucklick J . (2003) Interlaboratory study for the polychlorinated naphthalenes (PCNs): phase 1 results. *Chemosphere*, 51, 555-562.
- Harner, T., Lee, R.G.M., Jones, K.C., (2000). Polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of the United Kingdom. *Environmental Science & Technology*, 34, 3137-3142.
- Helm P.A ., Bidleman T.F., Stern G.A., Koczanski K. (2002) Polychlorinated naphthalenes and coplanar polychlorinated biphenyls in beluga whale (*Delphinapterus leucas*) and ringed seal (*Phoca hispida*) from the eastern Canadian arctic. *Environmental Pollution*, 119, 69-78.
- Helm P.A. (1999) Complete separation of isomeric penta- and hexachloronaphthalenes by capillary gas chromatography. *Journal of Separation Science*, 22, 639-643.
- Helm, P.A., Bidleman, T.F., (2003). Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and

- profiles in air in Toronto, Canada. *Environmental Science & Technology*, 37, 1075-1082.
- Helm, P.A., Bidleman, T.F., Li, H.H., Fellin, P., (2004). Seasonal and spatial variation of polychlorinated naphthalenes and non-/mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air. *Environmental Science & Technology*, 38, 5514-5521
- Hogarh, J.N., Seike N., Kobara Y., Habib A., Nam J.J., Lee J.S., Masunaga, S. (2012) Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization. *Chemosphere*, 86, 718-726.
- Hogarh, J.N., Seike, N., Kobara, Y., Masunaga, S., (2012). Atmospheric polychlorinated naphthalenes in Ghana. *Environmental Science & Technology*, 46, 2600-2606.
- Horii Y., Kannan K., Petrick G., Gamo T., Falandysz J., Yamashita N. (2005) Congener-specific carbon isotopic analysis of technical PCB and PCN mixtures using two-dimensional gas chromatography – isotope ratio mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 39, 4206-4212.
- Hu J., Zheng M., Liu W., Li C., Nie Z., Liu G., Zhang B., Xiao K., Gao L. (2013) Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2905-2911.
- Iino F., Tsuchiya K., Imagawa T., Gullett B.K.(2001) An isomer prediction model for PCNs, PCDD/Fs, and PCBs from municipal waste incinerators. *Environmental Science & Technology*, 35, 3175-3181.

- Imagawa, T., Lee, C.W., (2001). Correlation of polychlorinated naphthalenes with polychlorinated dibenzofurans formed from waste incineration. *Chemosphere*, 44, 1511-1520.
- IPCS. (2000) Concise international chemical assessment document (CICAD) chlorinated naphthalenes No.34. Geneva, World Health Organization, International Program on Chemical Safety.
- Ishaq R., Persson N.J., Zebühr Y., Broman D., Næs K. (2009) PCNs, PCDD/Fs, and non-orthoPCBs, in water and bottom sediments from the industrialized Norwegian Grenlands fjords. *Environmental Science & Technology*, 43, 3442-3447.
- ISO/TS 1670. (2015) Water quality-determination of polychlorinated naphthalenes (PCN)-method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS).
- Jaernberg, U., Asplund, L., de Wit, C., Grafstroem, A.K., Haglund, P., Jansson, B., Lexen, K., Strandell, M., Olsson, M., Jonsson, B., (1993). Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediment and biota: levels, patterns, and time trends. *Environmental Science & Technology*, 27, 1364-1374
- Jakobsson, E., Asplund, L., (2000). Polychlorinated Naphthalenes (PCNs). in: Hutzinger, O., Paasivirta, J. (Eds.). Volume 3 Anthropogenic Compounds Part K. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 97-126.
- Jansson, S., Fick, J., Marklund, S., (2008). Formation and chlorination of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the post-combustion zone during MSW combustion. *Chemosphere*, 72, 1138-1144.

- Järnberg U., Asplund L., deWit C., Egeback A.L., Wideqvist U., Jakobsson E. (1997) Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and source-related samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32, 232-245.
- Järnberg U., Asplund L., deWit C., Grafström A.K., Haglund P., Jansson B. (1993) Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediment and biota: levels, patterns and time trends. *Environmental Science & Technology*, 27, 1364-74.
- Järnberg U., Asplund L., Jakobsson E.J. (1994). Gas chromatographic retention behaviour of polychlorinated naphthalenes on non-polar, polarizable, polar and smectic capillary columns. *Journal of Chromatography A*, 683, 385-396.
- Jiang, X.X., Liu, G.R., Wang, M., Zheng, M.H., (2015). Fly ash-mediated formation of polychlorinated naphthalenes during secondary copper smelting and mechanistic aspects. *Chemosphere*, 119, 1091-1098
- Jin R., Zhan J., Liu G., Zhao Y., & Zheng M. (2016). Variations and factors that influence the formation of polychlorinated naphthalenes in cement kilns co-processing solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 315, 117-125.
- Kannan K., Imagawa T., Blankenship A.L., Giesy J.P. (1998). Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant. *Environmental Science & Technology*, 32, 2507-2514.
- Kannan K., Imagawa T., Yamashita N. (2000). Polychlorinated naphthalenes in sediment, fishes and fish-eating waterbirds from michigan waters of the great lakes. *Organohalogen Compounds*, 47, 13-16.

- Kannan K., Imagawa T., Yamashita N. (2001). Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in double-crested cormorants and herring gulls from michigan waters of great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 35, 441-447.
- Kannan K., Kober J.L., Kang Y.S., Masunaga S., Nakanishi J., Ostaszewski A., John P.G. (2001). Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 1878-1889.
- Kannan, K., Imagawa, T., Blankenship, A.L., Giesy, J.P., (1998). Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant. *Environmental Science & Technology*, 32, 2507-2514.
- Kincannon D.F., Lin Y.S. (1985). Microbial degradation of hazardous wastes by land treatment. *Proceedings of the 40th Industrial Waste*, 14.
- Krauss M., Wilcke W. (2003). Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 122, 75-89.
- Kucklick J.R., Harner T. (2006). Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 819-836.
- Lee R.G.M., Thomas G.O., Jones K.C. (2005). Detailed study of factors controlling atmospheric concentrations of PCNs. *Environmental Science & Technology*, 39, 4729-4738.

- Lee R.G.M., Victoria B., Harner T., Kevin C. J. (2000). Short-term temperature-dependent air-surface exchange and atmospheric concentrations of polychlorinated naphthalenes and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 34, 393-398.
- Lega R., Megson D., Hartley C., Crozier P., MacPherson K., Kolic, T., Reiner E. J. (2017) Congener specific determination of polychlorinated naphthalenes in sediment and biota by gas chromatography high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1479, 169-176.
- Li F., Jin J., Gao Y., Geng N., Tan D., Zhang H., Ni Y., Chen J. (2016) Occurrence, distribution and source apportionment of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in sediments and soils from the Liaohe River Basin, China. *Environmental Pollution*, 211, 226-232.
- Li F., Jin J., Sun X., Wang X., Li Y., Shah S. M., & Chen J. (2014) Gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry for the determination of atmospheric polychlorinated naphthalenes. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 111-117.
- Li, Q., Cheng, X., Wang, Y., Cheng, Z., Guo, L., Li, K., Zhang, G. (2017) Impacts of human activities on the spatial distribution and sources of polychlorinated naphthalenes in the middle and lower reaches of the Yellow River. *Chemosphere*, 176, 369-377.
- Liu G., Cai Z., Zheng M. (2014) Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes, *Chemosphere*, 94, 1-12.

- Liu G., Jiang X., Wang M., & Zheng M. (2015) Fly ash-mediated formation of polychlorinated naphthalenes during secondary copper smelting and mechanistic aspects. *Chemosphere*, 119,1091-1098.
- Liu G., Lv P., Jiang X., Nie Z., and Zheng M. (2014) Identifying iron foundries as a new source of unintentional polychlorinated naphthalenes and characterizing their emission profiles” . *Environmental Science & Technology*, 48, 13165-13172.
- Liu G., Zheng M., Du B., Nie Z., Zhang B., Liu W. Hu J. (2012) Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes. *Chemosphere*, 89, 467-472.
- Liu G., Zheng M., Lv P., Liu W., Wang C., Zhang B., and Xiao K. (2010) Estimation and characterization of polychlorinated naphthalene emission from coking industries. *Environmental Science &Technology*, 44, 8156-8161.
- Liu, G.R., Lv, P., Jiang, X.X., Nie, Z.Q., Liu, W.B., Zheng, M.H., (2015). Identification and preliminary evaluation of polychlorinated naphthalene emissions from hot dip galvanizing plants. *Chemosphere* 118, 112-116.
- Lundgren K., Tysklind M., Ishaq R., Broman D., van Bavel B. (2002) Polychlorinated naphthalene levels, distribution, and biomagnification in a benthic food chain in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*, 36, 5005-5013.
- Lundgren K., Tysklind M., Ishaq R., Broman D., van Bavel B. (2003) Flux estimates and sedimentation of polychlorinated naphthalenes in the northern part of the Baltic Sea. *Environmental Pollution*, 126, 93-105.
- Mackay D., Wania F. (1995) Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *Science of the Total Environment*, 160 – 161, 25-38.

- Mahmooda A., Malik R.N., Li J., Zhang G. (2014) Congener specific analysis, spatial distribution and screening-level risk assessment of polychlorinated naphthalenes in water and sediments from two tributaries of the River Chenab, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 485-486, 693-700.
- Malavia J., Santos F.J., Galceran MT. (2004) Gas chromatography – ion trap tandem mass spectrometry versus GC – high-resolution mass spectrometry for the determination of non-*ortho*-polychlorinated biphenyls in fish. *Journal of Chromatography A*, 1056, 171-178.
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., Domingo, J.L., (2008). Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70, 1637-1643.
- Marvin, C., Alae, M., Painter, S., Charlton, M., Kauss, P., Kolic, T., MacPherson, K., Takeuchi, D., Reiner, E., (2002). Persistent organic pollutants in Detroit River suspended sediments: polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 49, 111-120.
- Meijer S.N., Harner T., Helm P.A., Halsall C.J., Johnston A.E., Jones J.C. (2001) Polychlorinated naphthalenes in U.K. soils: time trends, markers of source, and equilibrium status. *Environmental Science & Technology*, 35, 4205-4213.
- Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L. (2007) Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend. *Chemosphere*, 66, 267 – 276.

- Nie Z., Zheng M., Liu W., Zhang B., Liu G., Su G., Xiao K. (2011) Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China. *Chemosphere*, 85, 1707-1712.
- Nie, Z.Q., Liu, G.R., Liu, W.B., Zhang, B., Zheng, M.H., (2012). Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China. *Atmospheric Environment*, 57, 109-115
- Noma Y., Yamamoto T., Sakai S.I. (2004). Congener-specific composition of Polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in the Halowax series. *Environmental Science & Technology*, 38, 1675-1680.
- Odabasi M., Dumanoglu Y., Kara M., Altiok H., Elbir T., Bayram A. (2017) Polychlorinated naphthalene(PCNs) emissions from scrap processing steel plants with electric-arc furnaces. *Science of the Total Environment*, 574, 1305-1312.
- Oh J.E., Gullett B., Ryan S., Touati A. (2007) Mechanistic relationships among PCDDs/Fs, PCNs, PAHs, ClPhs, and ClBz in municipal waste incineration. *Environmental Science & Technology*, 41, 4705-4710.
- Oleszek-Kudlak, S., Shibata, E., Nakamura, T., Li, X.W., Yu, Y.M., Dong, X.D., (2007). Review of the sampling and pretreatment methods for dioxins determination in solids, liquids and gases. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54, 245-262.
- Paasivirta, J., 1999. *New types of persistent halogenated compounds*. Springer Science & Business Media.
- Pan J., Yang Y., Zhu X., Yin Yeung L.W., Taniyasu S., Miyake Y., Falandysz J., Yamashita N. (2013) Altitudinal distributions of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and

- PCNs in soil and yak samples from Wolong high mountain area, eastern Tibet-Qinghai Plateau, China. *Science of the Total Environment*, 444, 102-109.
- Pan X., Tang J., Chen Y., Li J., Zhang, G. (2011) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China. *Environmental Pollution*, 159, 3515-3521.
- Pan, J., Yang, Y.-L., Xu, Q., Chen, D.-Z., Xi, D.-L., (2007). PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge. *Chemosphere*, 66, 1971-1982
- Puzyn, T., Falandysz, J., (2005) Computational estimation of logarithm of n-octanol/air partition coefficient and subcooled vapor pressures of 75 chloronaphthalene congeners. *Atmospheric Environment*, 39, 1439-1446.
- Rivera J., Espadaler I., Eljarrat E., Caixach J., Martí I., and Ventura F. (1997) Assessment of Polychlorinated Naphthalenes in aquifer samples for drinking water purposes. *Journal of Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11, 410-414.
- Sakai S. I., Yamamoto T., Noma Y., Giraud R. (2006) Formation and control of toxic polychlorinated compounds during incineration of wastes containing polychlorinated naphthalenes. *Environmental Science & Technology*, 40, 2247-2253.
- Schneider M., Stieglitz L., Will R., Zwick G. (1998). Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash. *Chemosphere* , 37, 2055-2070.
- Schuhmacher M., Nadal M., Domingo J.L. (2004) Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries. *Environmental Science & Technology*, 38, 1960-1969.

- Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Ireland, P. (1994) Development of an all congener specific, HRGC/HRMS analytical method for polychlorinated naphthalenes in environmental samples. *Organohalogen Compounds*, 19, 177-182.
- Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Kumar K.S. (2004) Formation of polychlorinated naphthalenes, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and organochlorine pesticides in thermal processes and their occurrence in ambient air. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 419-431.
- Terry F., Bidleman P.A., Helm B.M., Braune G., Wing G. (2010) Polychlorinated naphthalenes in polar environments - A review. *Science of the Total Environment*, 408, 2919-2935.
- Tian Z., Li H., Xie H., Tang C., Han Y., Liu W. (2014) Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator. *Science of the Total Environment*, 491-492, 75-79.
- UNEP, (2017) Draft guidance on preparing inventories of polychlorinated naphthalenes (PCN) listed under the Stockholm Convention on POPs. Conference of the parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
- Van de Plassche E, Schwegler A (2002) Polychlorinated Naphthalenes, Royal Haskoning, The Netherlands, Ministry of VROM/DGM, August 2002.
- Van de Plassche E., Schwegler A.M.G. (2002) Polychlorinated naphthalenes. In Dossier prepared for the third meeting of the UN-ECE Ad-hoc Expert Group meeting on POPs. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Directorate-General for Environmental Protection , 16.

- Wang M., Liu W., Hou M., Li Q., Han Y., Liu G., Li H., Liao X., Chen X., Zheng M. (2016). Removal of polychlorinated naphthalenes by desulfurization and emissions of polychlorinated naphthalenes from sintering plant. *Journal of Scientific Report*, 6, 26444.
- Wang, Y., Cheng, Z., Li, J., Luo, C., Xu, Y., Li, Q., Liu, X., Zhang, G., (2012). Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the surface soils of the Pearl River Delta, South China: Distribution, sources, and air-soil exchange. *Environmental Pollution*, 170, 1-7
- Wania F., Mackay D. (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22, 10-189.
- Weidemann, E., Lundin, L., (2015). Behavior of PCDF, PCDD, PCN and PCB during low temperature thermal treatment of MSW incineration fly ash. *Chemical Engineering Journal* 279, 180-187.
- WHO. (2001) Chlorinated naphthalenes. Concise international chemical assessment document 34. Geneva, Switzerland.
- Williams D.T., Kennedy B., Lebel G.L. (1993) Chlorinated naphthalenes in human adipose tissue from Ontario municipalities. *Chemosphere*, 27, 795-806.
- Xu Y., Li J., Zheng Q., Pan S., Luo C., Zhu H., Zhang G. (2015) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Chinese forest soil: Will combustion become a major source? *Environmental Pollution*, 204, 124-132.
- Yamamoto, T., Kai, Y., Nakauchi, H., Abuku, T., Noma, Y., (2014). Destruction of polychlorinated naphthalenes by a high-temperature melting treatment (GeoMelt process). *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 7557-7566

- Yamamoto, T., Noma, Y., Sakai, S.-i., (2016). Thermal destruction of wastes containing polychlorinated naphthalenes in an industrial waste incinerator. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 31819-31827.
- Yamashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D. L., Hashimoto S., Miyazaki A., Giesy J.P. (2000) Vertical profiles of dioxin-like and estrogenic activities associated with a sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science & Technology*, 34, 3560-3657.
- Yang L., Liu G., Zheng M., Jin R., Zhu Q., Zhao Y., Xu Y. (2017) Atmospheric occurrence and health risks of PCDD/Fs, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes by air inhalation in metallurgical plants. *Science of the Total Environment*, 580,1146-1154.
- Yang S., Reiner E.J., Harrison RO., Kolic T., MacPherson K. (2010) Determination of dioxin/furans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in clean water using the cape technologies cleanup technique. *Organohalogen Compounds*, 72,1788.
- Zeng, E. Y. (EDT) (2015) *Persistent organic pollutants pops: analytical techniques, environmental fate and biological effects*, Elsevier Science Ltd, Volume 67,1st Edition
- Zhang H., Xiao K., Liu J., Wang T., Liu G., Wang Y., Jiang G. (2014) Polychlorinated naphthalenes in sewage sludge from wastewater treatment plants in China. *Science of the Total Environment*, 490,555-560.

Zhang, L., Zhang, L., Dong, L., Huang, Y., Li, X., (2015) Concentrations and patterns of polychlorinated naphthalenes in surface sediment samples from Wuxi, Suzhou, and Nantong, in East China. *Chemosphere*, 138, 668-674.

Zhenyu T., Haifeng L., Huiting X., Chen T., Ying H., Wenbin Liu. (2014) Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator. *Science of the Total Environment*, 491 - 492, 75 - 79.

Zhu Q., Zhang X., Dong S., Gao L., Liu G., Zheng, M. (2016) Gas and particle size distributions of polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of Beijing, China. *Environmental Pollution*, 212,128-134.

劉芷彤, 張兵, 王雯雯, 劉國瑞, 高麗榮, 鄭明輝. (2013) 同位素稀釋氣相色譜/三重四級杆串聯質譜法分析環境樣品中的多氯萘。 *Chinese Journal of Chromatography*, 31,878-884.

郭麗, 巴特, 鄭明輝. (2009) 多氯萘的研究。 *PROGRESS IN CHEMISTRY*, 377-388.

黃壬瑰, 楊喜男, 李以彬, 魏佩玉, 許永華, 陳元武, 許元正, 翁英明. (2004) 戴奧辛生物快速篩選檢測技術建立。行政院環境保護署環境檢驗所

黃蓉, 張素坤, 任明忠, 馬飛攀, 馮桂賢, 杜國勇, 付建平, 青寔. (2015) 高分辨率氣相色譜/高分辨率質譜同位素內標法測定煙氣樣品中的多氯萘。 *Environmental Chemistry*, 34(3),529-535.

趙曦, 李娟, 陸克定, 黃曉英. (2015) 華南某垃圾焚燒廠排放 PCBs 和 PCNs 的固氣分佈、同系物分佈及毒性當量特徵。 *Environmental Chemistry*, 34(7),1268-12.

廢棄物焚化灰渣採樣方法, NIEA R119.00C, 台灣環保署環檢所, 2004 年 4 月 29 公告

國立臺灣大學化學系，有機化學基礎實驗技能，

<https://www.ch.ntu.edu.tw/~genchem99/labtech-organic.html>

日本環保署，III Analytical Methods，

<https://www.env.go.jp/en/chemi/pops/Appendix/04-GuideLine/04Chapter3.pdf>

附件一 多氯萘檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀 法

一、方法概要

本方法使用氣相層析/串聯式質譜儀法(Gas chromatograph/tandem mass spectrometer, GC/MS-MS)分析環境基質及其他基質樣品中多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)，樣品經由萃取、濃縮、淨化等程序，利用 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟稀釋法(Isotope dilution method)，測定十四種多氯萘同源物之濃度。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於測定一般環境基質之底泥、廢棄物(如灰渣、底渣、集塵灰)中一氯萘(2-MonoCN)、二氯萘(1,4-DiCN、1,5-DiCN、1,2-DiCN)、三氯萘(1,4,6-TriCN、1,2,3-TriCN)、四氯萘(1,3,5,7-TetraCN、1,4,5,8-TetraCN)、五氯萘(1,2,3,5,7-PentaCN、1,2,3,5,8-PentaCN)、六氯萘(1,2,3,4,6,7-HexaCN、1,2,3,5,6,8-HexaCN)、七氯萘(1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN)及八氯萘(OctaCN)，其名稱如表一所示。
- (二) 每一實驗室在使用本方法時皆須遵行第九節所述品質管制規範，以證明其具有能力產生可接受之檢測報告。
- (三) 依效能基準(Performance-based)，對於特殊或不同類別基質之樣品，分析人員可適當修改本方法第七節之樣品前處理程序，以克服干擾物質對分析結果的影響，惟修改後之方法其執行檢測之所有步驟及程序應符合第九節所述品質管制規範。

三、干擾

分析過程所使用之玻璃器皿、溶劑及試劑等可能導入未知污染，干擾分析結果。若溶劑純度不夠，對於樣品之淨化效率影響極大，所以溶劑應使用殘量級，或經適當蒸餾後再使用。玻璃器皿浸入清潔液後以超音波震盪洗淨，再以熱水沖洗，依序再以試劑水、丙酮及二氯甲烷等溶劑淋洗晾乾後，使用鋁箔封口備用；分液漏斗之鐵氟龍栓拆解後同玻璃器皿步驟清洗。器皿使用前以丙酮、二氯甲烷、甲苯、二氯甲烷淋洗。索氏萃取裝置在使用前需再以萃取之溶劑預先迴流至少 3 小時以上。

重複使用之玻璃器皿勿經高溫烘烤，以免增加玻璃表面活性而易吸附 PCNs 化合物。對於特殊或不同類別基質樣品所使用之玻璃器皿，應適當區別(註 5)，俾便追溯個別樣品可能之干擾來源，尤其對高污染之樣品其玻璃器皿更需額外清洗或考慮直接丟棄，以避免樣品間之交叉污染。

四、設備與材料

- (一) 玻璃棉：使用前依序以二氯甲烷及正己烷浸泡淋洗，以氮氣吹乾後置於

棕色瓶內備用，亦可使用市售清洗過之玻璃棉。

- (二) 廣口玻璃瓶：褐色，容量 100 mL、250 mL、500 mL，附螺旋蓋鐵氟龍內墊。
- (三) 樣品瓶：褐色玻璃 2~5 L，附鐵氟龍內墊之螺旋蓋。
- (四) 丟棄式玻璃移液管：Pyrex 材質，10 mL、5 mL 和 1 mL。
- (五) 洗瓶：鐵氟龍材質，500 mL。
- (六) pH 計：付玻璃電極
- (七) pH 試紙：pH 值 1~14。
- (八) 量筒：1 L。
- (九) 圓（平）底燒瓶：Pyrex 材質，1000 mL、500 mL、250 mL，24/40 或同級品。
- (十) 梨形瓶：Pyrex 材質，50 mL，24/40 或同級品。
- (十一) 鐵氟龍沸石。
- (十二) 玻璃移液管切割刀。
- (十三) 索氏萃尿管：Pyrex 材質，下端規格 24/40，上端規格 50/50 或同級品。
- (十四) 索氏/Dean-Stark (SDS)萃取器：索氏迴流並且可同時除去樣品中水分裝置參考圖(如圖一)。
- (十五) 矽膠軟管：8 × 12 mm。
- (十六) 藥勺：不銹鋼材質。
- (十七) 玻璃血清瓶：附鐵氟龍內墊之螺旋蓋。
- (十八) 丟棄式玻璃滴管：9 英吋長。
- (十九) 矽膠帽：1~2 mL。
- (二十) 乾燥器(Desiccator)。
- (二十一) 分液漏斗：250 mL、500 mL、2000 mL 玻璃或鐵氟龍製，附鐵氟龍栓。
- (二十二) 玻璃漏斗：125 mL、250 mL。
- (二十三) 錐形瓶：2 L
- (二十四) 濾筒：43 × 123 mm、25 × 90 mm 玻璃纖維、纖維素材質或同級品。
- (二十五) 玻璃纖維濾紙：Whatman GF/D 或同級品。
- (二十六) 玻璃纖維濾膜：Advantec GC-50，直徑 142 mm、0.5 μm 孔徑或同級品。
- (二十七) 分析天平：1.可精秤至 0.1mg。2.可精秤至 10 mg。
- (二十八) 氮氣吹除裝置：附流量調整閥。
- (二十九) 減壓濃縮機：具控溫、控壓之功能者。
- (三十) 烘箱：溫度可達 400°C，並可維持工作溫度 110 ± 5°C。
- (三十一) 均質機(Tissue homogenizer)
- (三十二) 研磨機(grinder)：3~5 mm 孔徑。

- (三十三) 切碎機：Ropot coupt R-5 plus 5 L 或同級品。
- (三十四) 磁子攪拌裝置。
- (三十五) 水浴槽：可加熱至 90°C，溫度可控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內者。
- (三十六) 冷凍乾燥機。
- (三十七) 氣相層析儀：須包含下列部分：
 - 1. 烘箱：能維持分離管柱所需操作溫度，提供至少 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 之昇溫條件。
 - 2. 溫度顯示：監測管柱烘箱、偵測器和注射口溫度至 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。
 - 3. 流量系統：氣體計量系統用以測定樣品、氣體及載流氣體流速。
 - 4. 毛細管層析分離管柱：
 - (1) 40 m (長度) \times 0.18 mm (內徑) \times 0.18 μm (膜厚) TG-Dioxin 管柱或同級品。
 - (2) 60 m (長度) \times 0.25 mm (內徑) \times 0.25 μm (膜厚) DB-5MS 管柱或同級品。

五、試劑

- (一) 正己烷：殘量級。
- (二) 甲苯：殘量級。
- (三) 己烷：殘量級。
- (四) 二氯甲烷：殘量級。
- (五) 甲醇：殘量級。
- (六) 正壬烷：殘量級。
- (七) 丙酮：殘量級。
- (八) 試劑水：不含有機物質之去離子水。
- (九) 硫酸：試藥級。
- (十) 無水硫酸鈉(Sodium sulfate, anhydrous)：粒狀，試藥級。使用前以二氯甲烷淋洗或以二氯甲烷淋洗並烘乾後，儲存於附螺旋蓋鐵氟龍內墊之乾淨玻璃瓶容器備用。
- (十一) 矽藻土：Celite 545-AW，Supelco 2-0199；或同級品。
- (十二) 活性碳：Carbopak C，supelco 1-0258；或 AX-21；或同級品。
- (十三) 矽膠：Fisher，100-200 mesh；或同級品。必要時使用前以 180°C 至少加熱 1 小時活化之，置乾燥皿冷卻至室溫後儲存於附螺旋蓋鐵氟龍內襯之玻璃瓶備用。
- (十四) 氧化鋁 (Acidic alumina)：Lancaster synthesis，Brockmann grade I，50-200 mesh；或同級品。使用前於 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 至少活化 16 小時。
- (十五) 酸性矽膠(Acid silica gel)：混合 30 g 經活化後之矽膠與 20 g 之濃硫酸於附螺旋蓋鐵氟龍內墊之玻璃瓶內，充分震盪攪拌，使其完全混合（如有硬塊利用攪拌棒攪散）。儲存於附螺旋蓋鐵氟龍內墊之玻璃瓶內。

(十六) 活性碳／矽藻土(Carbon/Celite): 下述二種配製方法, 可擇一使用。

1. 配方 CC: Carbopack C/Celite 545 (18%, w/w)。混合 9.0 g 之 Carbopack C 活性碳與 41 g 之 Celite 545 於附螺旋蓋鐵氟龍內墊之 250 mL 玻璃瓶中混合均勻, 使用前於 130°C 至少活化 6 小時, 儲於乾燥箱內備用。

2. 配方 AX: AX-21/Celite 545 (8%, w/w)。混合 10.7 g 之 AX-21 活性碳與 124 g 之 Celite 545 於附螺旋蓋鐵氟龍內墊之 250 mL 玻璃瓶中, 充分震盪攪拌, 使其完全混合, 使用前於 130°C 至少活化 6 小時, 儲於乾燥箱內備用。

(十七) 參考基質(Reference matrices) 樣品: 使用於本方法之參考基質, 依樣品性質大致區分如下所述

1. 水相樣品: 以試劑水為參考基質。

2. 多固相樣品: 以操場沙質(Playground sand)為參考基質, 使用前以二氯甲烷預先萃取除去雜質。

3. 紙質樣品: 以玻璃纖維濾紙(Gelman type A)或同級品為參考基質。

上述參考基質或其他依本方法進行完整前處理分析程序之參考基質經檢測若未含 PCNs 時亦可適用, 如果背景值有檢測出 PCNs, 則依九、(二)節所述, 其待測物之添加量與背景值比(Spike to background ratio), 可酌量增加一至五倍之範圍, 以進行起始精密度與回收率測試。

(十八) 氮氣(N₂): 純度 99.99% 以上。

(十九) 氦氣(He): 純度 99.9995% 以上。

(二十) 氬氣(Ar): 純度 99.9995% 以上。

(二十一) 同位素標幟標準溶液(註 6):

1. 內標準溶液 (Internal standard solution): 以正壬烷配製內含如表三所示參考濃度之(PCNs)共九種 ¹³C₁₂-同位素標幟內標準工作溶液。亦可使用市售已製備好之內標準工作溶液。

2. 回收標準溶液(Recovery standard solution): 以正壬烷配製內含如表三所示參考濃度之 PCBs 共四種 ¹³C₁₂-同位素標幟回收標準工作溶液。亦可使用市售已製備好之回收標準工作溶液。

(二十二) 精密度與回收率儲備標準溶液 (Precision and recovery stock standard solution): 以正壬烷配製內含表三所示參考濃度之所有待測物儲備標準品之 PCNs。亦可使用市售已製備好之儲備標準溶液。

(二十三) 精密度與回收率工作標準溶液 (Precision and recovery working standard solution): 以正壬烷配製內含表三所示參考濃度之所有待測物工作標準品之 PCNs。亦可使用市售已製備好之工作標準溶液。

(二十四) 檢量校正標準溶液(註 7): 以正壬烷配製內含表四所示參考濃度之

所有待測物及同位素標幟標準品之 PCNs。亦可使用市售已製備好之檢量校正標準溶液。

(二十五) 確認管柱解析度標準品(Isomer specificity test standard)，如表五所列。

六、採樣與保存

- (一) 土壤、底泥、廢棄物、灰渣、底渣、集塵灰及水體可參考本署公告「土壤採樣方法 NIEA S102」、「事業廢棄物採樣方法 NIEAR118」、「底泥採樣方法 NIEA S104」、「廢棄物焚化灰渣採樣方法 NIEA R119」及「水中戴奧辛及呋喃採樣方法 NIEA W790」等其他相關採樣方法採樣(註 8)，採得之樣品裝入褐色玻璃樣品瓶內，保存在 10°C 以下運送至實驗室。
- (二) 環境用藥原物料及產品：依包裝直接採集，同製造批次(號)採樣三件，以原包裝在室溫下保存，保存期限依廠商建議時間為原則。
- (三) 實驗室於收樣後，儘可能在 30 天內完成萃取，萃取後 45 天內完成分析，萃取後至完成分析期間，應將萃取液存放安全無虞之區域，避免遭撞擊而破損。
- (四) 雖無數據證明最長之樣品保存期限，如果將水質樣品存於暗處 0 ~ 4 °C，其它基質樣品如經乾燥、研磨、過篩後存於室溫暗處，則保存期限可達一年以上。

七、步驟

在樣品萃取前，須依其樣品特性預先敲碎、絞碎、研磨、過篩或分類處理以取得代表性樣品，茲分述如下：

(一) 樣品前處理

土壤、底泥、廢棄物、灰渣、底渣及集塵灰等樣品放置於乾淨的玻璃器皿中或鋁箔紙上置於乾淨區域，先剔除石礫、樹枝等雜物後，自然風乾(註 10)(約需 7 至 10 天)或冷凍乾燥。風乾過程需偶爾將團粒(如粒徑大於 15 mm)剝散，並有利於乾燥速度。風乾完成後，以木鎚或適當工具敲碎，用 2mm (10 mesh) 標準篩網過篩，再經過研磨使其通過 18mesh (即孔徑 ≤ 1 mm) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶，待進行萃取處理程序。

(二) 樣品萃取：樣品進行萃取時應先添加 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟內標準品(註 13) 如表三添加 50 ng/mL 20 μL 。

索氏萃取

依樣品量選用適當容積之索氏萃取裝置，將加有鐵氟龍沸石之乾淨燒瓶，承接索氏萃管進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時迴流四至六次，萃取至少 18 小時以上後冷卻至室溫，詳述如下：

經預處理之飛灰等固體相樣品：稱取約 10 g (或適量) 研磨好的樣品置入纖維濾筒，移入索氏萃取裝置中段後，添加 20 μL $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟內標

準品 50 ng/mL，以甲苯進行索氏萃取，待萃取完畢後靜置至室溫，以減壓濃縮至近乾，再加入 30 mL 正己烷，減壓濃縮至直徑 1 cm 大小之溶液。

(三) 樣品淨化及分離：樣品之淨化及分離可依下述方式或參考附錄一淨化步驟進行之。

1. 酸性矽膠管柱淨化：

(1) 淨化管柱製備：

- A. 酸性矽膠管柱：取 20 mm(ID) x 230 mm(H)之玻璃管，尖端塞緊玻璃棉，依序填入 6-8 cm 酸性矽膠
- B. 預洗：以 50 mL 正己烷流洗酸性矽膠並棄去洗液

(2) 酸性矽膠管柱淨化：

將前述七、(二)經萃取後之正己烷溶液直接轉移至酸性矽膠管柱，並以圓底燒瓶收集，全部轉移完成後，再以每次 10 mL，共五次之正己烷流洗淨化管柱，收集於同一圓底燒瓶，減壓濃縮至 1 mL 左右，移去酸性矽膠管柱並編號儲存，待進行後續矽酸鎂管柱淨化程序。

2. 矽酸鎂管柱淨化：

(1) 淨化管柱製備：

- A. 取 20 mm(ID) x 230 mm(H)之玻璃管，尖端塞緊玻璃棉，依序填入 6-8 cm 矽酸鎂。
- B. 預洗：以 50 mL 正己烷流洗矽酸鎂並棄去洗液

(2) 矽酸鎂管柱淨化：

將前述七、(三)1 節之濃縮液以正己烷直接轉移至矽酸鎂管柱，全部轉移完成後，並依下列順序流洗管柱。再以每次 10 mL，共兩次之正己烷流洗淨化管柱(本段主要收集一氯萘至二氯萘，亦為雜質較高之收集液，若僅要分析四氯萘至八氯萘此段棄置)，再以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(6/94, v/v)流洗，並以減壓至 0.5 mL，以少量二氯甲烷溶洗容器上部內壁，在約 37°C 下以氮氣吹除濃縮至近乾，待進行七、(四)節之儀器分析。

3. 氧化鋁管柱淨化

(1) 淨化管柱製備：

- A. 取 20 mm(ID) x 230 mm(H)之玻璃管，尖端塞緊玻璃棉，依序填入 6-8 cm 矽酸鎂。
- B. 預洗：以 50 mL 正己烷流洗矽酸鎂並棄去洗液

(2) 矽酸鎂管柱淨化：

將前述七、(三)1 節之濃縮液以正己烷直接轉移至矽酸鎂管柱，全部轉移完成後，並依下列順序流洗管柱。再以每次 10 mL，共兩次之正己烷流洗淨化管柱(本段主要收集一氯萘至二氯萘，亦為雜

質較高之收集液，若僅要分析四氯萘至八氯萘此段棄置)，再以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(6/94, v/v)流洗，並以減壓至 0.5 mL，以少量二氯甲烷溶洗容器上部內壁，在約 37°C 下以氮氣吹除濃縮至近乾，待進行七、(四)節之儀器分析。

(四) 分析

使用氣相層析/串聯式質譜儀(GC/MS-MS)分析樣品。分析條件如七、(四)1.節及七、(四)2.節所述。分析前每件樣品加入 20 μ L 如表三所示之回收標準溶液。抽取 1~2 μ L 之濃縮萃取液注入氣相層析儀進行分析，測定 14 項 PCNs 之一至八氯異構物含量。

1. 氣相層析操作條件，可視實際需要適當調整：

注射口：接毛細層析管柱，非分流模式，約 250°C。

載流氣體：氮氣，約 1.2 mL/min。

管柱溫度：120°C(1 min)以 20°C/min 升溫至 200°C(3 min)，然後以 2.5°C/min 升溫至 235°C(3 min)，再以 3°C/min 升溫至 245°C，後以 15°C/min 升溫至 320°C(3. min)。

2. 串聯式質譜儀

碰撞氣體：氬氣(Ar)。

離子化模式：電子撞擊式(EI)。

離子源溫度：約 320°C。

監測模式：選擇性反應監測(Selected reaction monitoring)，前驅/產物離子對(Precursor/Product ion)如表六所列。

3. 定性準則：下列定性準則係用於鑑定 PCNs。

- (1) 離子強度比要在檢量線標準品測值平均值 \pm 15%以內。
- (2) 待測物之滯留時間須落在相對應之 $^{13}\text{C}_{10}$ -內標準品及回收標準品等之滯留時間 3 秒範圍內。
- (3) 表六所列待測物之兩監測母子離子對達最大強度值時之滯留時間差在 2 秒範圍內。
- (4) 若無相對應 $^{13}\text{C}_{12}$ -標幟之待測物時，該待測物與其滯留時間最接近之內標準品的相對滯留時間(RRT)，落在連續檢量校正(continue calibration)時所得之相對滯留時間的 0.005 RRT 內，則可鑑定其存在。
- (5) 表六所列待測物之兩監測離子對訊噪比(S/N)須為 2.5 以上；在檢量校正曲線時必須為 10 以上。

4. 定量準則：以待測物之兩監測離子對之面積和用以定量該待測物的含量。內標準品定量同一含氯數同源物之 PCNs，如用 $^{13}\text{C}_{10}$ -1,5-DiCN 定量其他 TeCDDs。用 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 70 計算一氯至四氯內標準品之回收率。用

$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 111 計算五氯之回收率， $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 138 計算六氯內標準品之回收率， $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 170 計算七氯及八氯內標準品之回收率，其定量對應關係如表二。

- (1) 當樣品待測物濃度超過檢量校正曲線時，可先考慮再添加適量之正壬烷溶液，重新上機分析，使其待測物之兩監測離子對之面積(或強度)，在檢量校正曲線範圍內，否則應再稱取較少量樣品，重新進行萃取分析或另秤足量之樣品先行萃取，再取部分萃液添加 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟內標準品(如表三)50 ng/mL 20 μL 後，依步驟七、(三)節進行後續分析，並於報告中備註說明。

八、結果處理

(一)專用名詞：

A_{ai} = 待測物滯留時間出現之雜訊的離子電流積分值。

A_c = 樣品中，淨化標準品的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_{cc} = 檢量校正標準溶液中，淨化標準品的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_i = 樣品中，待測物 i 的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_{rs} = 回收標準品的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_{cij}^* = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

A_i^* = 樣品中，內標準品 i 的兩監測離子對的離子電流積分值之和。

C_i = 樣品中 PCNs 的濃度。

C_T = 樣品中 PCNs 或 PCNs 的濃度總和。

H_{is} = 樣品中，內標準品 i 的兩監測離子對高度之和。

M_c = 樣品中，淨化標準品之添加量，pg。

M_{cc} = 檢量校正標準溶液中，淨化標準品注入儀器的質量，pg。

M_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 注入儀器的質量，pg。

M_{rs} = 回收標準品注入儀器的質量，pg。

M_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 注入儀器的質量，pg。

M_i^* = 樣品中，內標準品 i 之添加量，pg。

N_x = 待測物滯留時間附近出現之背景雜訊高度。

R_c = 淨化標準品回收率。

R^* = 內標準品回收率。

RRF_c = 淨化標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

RRF_i = 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

RRF_{IS} = 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

W = 樣品分析量(重量或體積)。

(二) 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

$$RRF_i = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \frac{A_{cij} M_{ci}^*}{A_{*cij} M_{cij}}$$

(三) PCNs 之濃度

$$C_i = \frac{A_i M_i^*}{A_{*i} RRF_i W}$$

(四) 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子

$$RRF_{IS} = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \frac{A_{*ci} M_{rs}}{A_{rs} M_{ci}^*}$$

(五) 內標準品之回收率

$$R^* = \frac{A_i^* M_{rs}}{A_{rs} M_{ci}^*}$$

(六) 最低可偵測極限(Minimum detectable limit, MinDL)

$$M_{in DL} = 2.5 \frac{A_{ai} M_i^*}{A_{*ci} RRF_i}$$

或

$$M_{in DL} = 2.5 \frac{N_x M_i^*}{H_{is} RRF_i}$$

(七) 樣品中 PCNs 的濃度總和

$$C_T = \sum_{i=1}^n C_i$$

任何 PCNs 其結果或為未檢出時(低於 MinDL)，則將其結果以零計算(或依相關規定採 MinDL 或二分之一 MinDL 計算)，以便計算樣品中 PCNs 的總濃度值。另當 MinDL 為 0 時，則以實驗室方法偵測極限之值替代。

九、品質管制

(一) 依本方法執行多氯萘檢測之實驗室，必須有完整之品保品管程序，包括同位素標幟物添加分析、實驗室空白分析、待測物添加分析等實驗室能力建立資料，據以持續評估實驗室之效能，以期確實執行樣品分析時能符合各項品管指標之規範。

1. 檢驗員依本方法執行戴奧辛檢測時，須建立最初分析之起始精密度與回收率資料。
2. 為克服樣品基質干擾及有效率執行本方法之檢測，檢驗人員可適當變更樣品萃取、濃縮、淨化等程序，唯檢測結果之數據品質不能低於本方法之品管規範。

(1) 如樣品偵測極限(Detection limit)因檢驗程序變更而有影響時，實驗室必須證明其樣品偵測極限低於相關法規管制值之三分之一。

- (2) 變更之檢測方法，實驗室必須保留相關之檢測品保品管數據資料，編頁碼裝訂成冊，包括
 - A. 執行方法變更之原因說明。
 - B. 執行方法變更後之檢測品管數據資料，包括
 - (A) 檢量校正標準溶液之相對感應因子、相對標準偏差或日績效查核結果。
 - (B) 起始精密度與回收率資料。
 - (C) 同位素標幟化合物回收率。
 - (D) 空白分析。
 - (E) 準確度評估。
 - C. 樣品最終結果之數據確認具可追溯性，包括
 - (A) 樣品編號
 - (B) 樣品經萃取、濃縮、淨化等前處理分析程序紀錄。
 - (C) 分析日期、時間。
 - (D) 樣品上機分析序列表。
 - (E) 樣品執行淨化前之萃液取用量。
 - (F) 上機前之樣品最終定量體積(即添加回收工作標準溶液體積)。
 - (G) 樣品稀釋因子。
 - (H) 儀器操作條件。
 - (I) 層析管柱解析度資料。
 - (J) 原始數據及層析圖譜積分資料。
 - (K) 數據表及樣品最終分析結果。
4. 實驗室須執行方法空白以證明分析程序是否遭受污染。
5. 實驗室須執行所有分析樣品之同位素標幟物添加以監測方法之效能。
6. 實驗室必須維持基本持續性之檢量校正曲線檢核及精密度與回收率資料，以證明其執行實物分析時之品管指標皆確實可行，並提供可追溯性之紀錄供確認。

(二) 起始精密度與回收率：

實驗室在建立戴奧辛之分析技術及能力並產生可接受精密度與回收率數據時，檢驗員須執行四重複之參考基質樣品分析，並添加待測物及同位素標幟物內標準品，依步驟七、(二)節包含前處理、萃取、濃縮、淨化等樣品分析程序，計算其最終定量體積之平均濃度 \bar{x} (ng/mL)、標準偏差 s (ng/mL) 是否符合表八之起始精密度與回收率規範。

1. 如果待測物及同位素標幟物皆符合表八之起始精密度與回收率品管規範，則可開始進行空白及實際樣品分析。

2. 如果四重複分析之 x 及 s 超出表八起始精密度與回收率品管規範，則須執行修正動作解決問題後，再重複此測試步驟。

(三) 真實樣品分析：

每一特性基質樣品於前處理過程中均應添加同位素標幟之內標準品、淨化標準品以評估分析方法對基質效應之影響。

1. 依步驟七、(二)節包含前處理、萃取、濃縮、淨化等樣品分析程
2. 對於每一類特性基質樣品之分析，其同位素標幟物之回收率若符合第九、(七)節之品管規範，則依序採計五組數據計算同位素標幟物之平均回收率(R)及標準偏差(SR)，以建立檢驗員對每一特性基質樣品之品管指標($R \pm 2SR$)，作為其檢測能力持續維持之參考。

(四) 方法空白分析：製備參考基質模擬樣品以確認方法之分析程序未受污染。

1. 在每一批次(註 27)分析之方法空白，依步驟七、(二)節所述，製備參考基質模擬樣品，其分析程序包含前處理、萃取、濃縮、淨化等均與真實樣品相同，以確認分析系統是否受污染。
2. 如果方法空白分析之測值大於 2 倍方法偵測極限之值或大於法規管制值之三分之一，即可能有未知之污染物存在，此時批次樣品分析應暫停，並進行修正動作，直到確定無污染之虞後始可進行樣品分析。
3. 用於法規管制用途之檢測報告，均應附上該批次方法空白分析之數據，以供數據之有效性評估參考。

(五) 查核樣品分析：定期執行查核樣品分析，以評估所有分析程序之可靠性。

(六) 檢量校正

1. 在建立多氯萘分析儀器操作條件時，其 PCNs 待測物所對應定量之 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟物參考如表二。
2. 起始檢量校正：採用表四之 5 組標準品溶液進行起始檢量校正，每一待測物、內標準品及淨化標準品之平均感應因子的相對標準偏差都應小於或等於表九所列限值。離子強度比值應符合七、(四) 3. (1) 節所述。
3. 日績效查核

批次上機分析之日績效查核(註 28)，包括每日檢量校正查核及層析管柱解析度查核等，說明如下：

- (1) 每日檢量校正查核：先行分析表四之中間濃度標準溶液(1~ 2 μL)，計算每項待測物之相對感應因子，並與起始檢量校正之相對應的平均感應因子比較，須符合表九所列之規範。此外，離子強度比必須符合七、(四) 3. (1) 節所述。
- (2) 層析管柱解析度查核：每批次樣品上機分析前應進行層析管柱解析度查核，分析如表五所示 PCNs 混合溶液，確認 1,5 DiCN 及其他

DiCN 異構物解析度。解析度(Resolution)之定義為與 1,5 DiCN 相鄰層析峰間之波谷高度須不超過其層析峰高度之 25% 以上，如圖二所示。

- (3) 若上機分析時間超過 24 小時，則需於批次分析結束前再執行檢量校正查核一次，計算每項待測物之相對感應因子並與起始檢量校正之相對應的平均感應因子比較，須符合表九所列之規範。此外，離子強度比必須符合七、(四) 3. (1) 節所述。

(七) 品管規範

1. 內標準品回收百分率：表三所列 9 種 $^{13}\text{C}_{10}$ -標幟之 PCNs 由一到八氯等族群之內標準品係於萃取前加入每一樣品中，其目的是用以定量計算存在樣品中 PCNs 之含量，同時監測整個萃取、淨化及分析過程之效率。一到八氯內標準品之回收率須落在 20 ~ 150% 範圍內。
2. 空白基質添加待測物標準品回收率：待測物添加之回收率須落在 70 ~ 130% 範圍內。
3. 每一批次或每 10 個樣品至少要做一次方法空白分析及空白添加待測物分析或查核樣品分析。

十、精密度與準確度

- (一) 精密度：單一實驗室依樣品基質之精密度數據結果(如表九之一)，來源係以空白基質添加待測物標準品及 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟標準品

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀法 NIEA M805.00B，中華民國 102 年。

表一 多氯萘待測物與同位素標幟物一覽表

| 多氯萘待測物 ¹ | CAS 登錄碼 | 同位素標幟物 | CAS 登錄碼 | 多氯聯苯同位素標幟物 | CAS 登錄碼 |
|------------------------|----------------------------|---|-------------|---|-------------|
| 2-MCN | 91-58-7 | ¹³ C ₁₀ -2-MCN | 91-58-7 | - | - |
| 1,2-DiCN | 2050-69-3 | - | - | - | - |
| 1,4-DiCN | 1825-31-6 | - | - | - | - |
| 1,5-DiCN | 1825-30-5 | ¹³ C ₁₀ -1,5-DiCN | 1825-30-5 | - | - |
| 1,2,3-TrCN | 50402-52-3 | - | - | - | - |
| 1,4,6-TrCN | - | - | - | - | - |
| 1,4,5,8-TeCN | 3432-57-3 | ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN | 20020-02-4 | ¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-T eCB(PCB70) | 208263-81-4 |
| 1,3,5,7-TeCN | - | ¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN | 53555-64-9 | - | - |
| 1,2,3,5,7-PeCN | 53555-65-0 | ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN | 53555-65-0 | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'- PeCB(PCB111) | 235416-29-2 |
| 1,2,3,5,8-PeCN | 150224-24-1 | - | - | - | - |
| 1,2,3,4,6,7-HxC N | 103426-96-6 | ¹³ C ₁₀ - 1,2,3,4,5,7-HxC N | 67922-27-4 | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4', 5'-HxCB(PCB1 38) | 208263-66-5 |
| 1,2,3,5,6,8-HxC N | 103426-95-5 (Unlabeled) | ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7 -HxCN | 103426-97-7 | - | - |
| 1,2,3,4,5,6,7-Hp CN | 58863-14-2 | ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6 ,7-HpCN | 58863-14-2 | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4, 4',5'-HpCB(PCB 170) | 35065-30-6 |
| OCN | 2234-13-1 | ¹³ C ₁₀ -OCN | 2234-13-1 | - | - |

¹ : Chlorinated dibenzo-para-dioxins and chlorinated dibenzofurans

MCN = Monochloronaphthalene

DiCN = Dichloronaphthalene

TrCN = Trichloronaphthalene

TeCDD = Tetrachloronaphthalene

PeCDD = Pentachloronaphthalene

HxCDD = Hexachloronaphthalene

HpCDD = Heptachloronaphthalene

OCDD = Octachloronaphthalene

TeCB = Tetrachlorobiphenyl

PeCB = Pentachlorobiphenyl

HxCB = Hexachlorobiphenyl

HpCB = Heptachlorobiphenyl

表二 多氯萘待測物與對應同位素標幟物定性(定量)基準及方法偵測極限

| 待測物及同位素標幟物 | 對應同位素標幟物 定性(定量)基準 | 方法偵測極限 (pg/ μ L) |
|--|---|-------------------------|
| 2-MonoCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -2-MonoCN | 0.057 |
| 1,4-DiCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,5-DiCN | 0.092 |
| 1,5-DiCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,5-DiCN | 0.086 |
| 1,2-DiCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,5-DiCN | 0.091 |
| 1,4,6-TriCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,3,5,7-TetraCN | 0.098 |
| 1,2,3-TriCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,3,5,7-TetraCN | 0.150 |
| 1,3,5,7-TetraCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,3,5,7-TetraCN | 0.116 |
| 1,4,5,8-TetraCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,4-TetraCN | 0.121 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,5,7-PentaCN | 0.114 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,5,7-PentaCN | 0.156 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,4,5,7-HexaCN | 0.132 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,5,6,7-HexaCN | 0.168 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.170 |
| OctaCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -OctaCN | 0.121 |
| ^{13}C -2-MonoCN | $^{13}\text{C}_{10}$ -PCB 70 | |
| ^{13}C -1,5-DiCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 70 | |
| ^{13}C -1,3,5,7-TetraCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 70 | |
| ^{13}C -1,2,3,4-TetraCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 70 | |
| ^{13}C -1,2,3,5,7-PentaCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 111 | |
| ^{13}C -1,2,3,5,6,7-HexaCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 138 | |
| ^{13}C -1,2,3,4,5,7-HexaCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 138 | |
| ^{13}C -1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 170 | |
| ^{13}C -OctaCN | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 170 | |

表三 起始檢量校正標準溶液

| Compound(ng/mL) | CS1 | CS 2 | CS 3 | CS 4 | CS 5 |
|---------------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 2-MonoCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,4-DiCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,5-DiCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2-DiCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,4,6-TriCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3-TriCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| OctaCN | 0.5 | 2 | 10 | 50 | 250 |
| IS | | | | | |
| ¹³ C-2-MonoCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C-OctaCN | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| RS | | | | | |
| 13C-PCB 70 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 13C-PCB 111 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 13C-PCB 138 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 13C-PCB 170 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

表四 層析管柱解析度標準品及流出順序(TG-Dioxin 管柱)

| 層析管柱解析度標準品 | 異構物流出順序 |
|------------|---------------------------------------|
| DiCN | 1,4-DiCN→1,5-DiCN→1,2-DiCN |
| TriCN | 1,4,6-TriCN→1,2,3-TriCN |
| TetraCN | 1,3,5,7-TetraCN→1,4,5,8-TetraCN |
| PentaCN | 1,2,3,5,7-PentaCN→1,2,3,5,8-PentaCN |
| HexaCN | 1,2,3,4,6,7-HexaCN→1,2,3,5,6,8-HexaCN |

表五 多氯萘待測物和同位素標幟物之監測母子離子對

| 化合物名稱 | RT (min) | Precursor ion(m/z) | Product ion(m/z) | Collision Energy(eV) |
|---|----------|--------------------|------------------|----------------------|
| 2-MonoCN | 5.655 | 162.1 | 127.1 | 16 |
| 2-MonoCN | 5.655 | 164.1 | 127.1 | 14 |
| 1,4-DiCN | 7.44 | 196 | 126.1 | 28 |
| 1,4-DiCN | 7.44 | 198 | 126.1 | 28 |
| 1,5-DiCN | 7.5 | 196 | 126.1 | 28 |
| 1,5-DiCN | 7.5 | 198 | 126.1 | 28 |
| 1,2-DiCN | 7.7 | 196 | 126.1 | 28 |
| 1,2-DiCN | 7.7 | 198 | 126.1 | 28 |
| 1,4,6-TriCN | 10.13 | 230 | 160 | 26 |
| 1,4,6-TriCN | 10.13 | 232 | 162 | 28 |
| 1,2,3-TriCN | 11.16 | 230 | 160 | 26 |
| 1,2,3-TriCN | 11.16 | 232 | 162 | 28 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 12.73 | 264 | 194 | 28 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 12.73 | 266 | 196 | 28 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 17.53 | 264 | 194 | 28 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 17.53 | 266 | 196 | 28 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 18.62 | 300 | 228 | 26 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 18.62 | 302 | 230 | 28 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 21.66 | 300 | 228 | 26 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 21.66 | 302 | 230 | 28 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 26.06 | 334 | 264 | 28 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 26.06 | 336 | 266 | 28 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 27.18 | 334 | 264 | 28 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 27.18 | 336 | 266 | 28 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 31.84 | 368 | 298 | 24 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 31.84 | 370 | 300 | 24 |
| OctaCN | 34.26 | 412 | 342 | 28 |
| OctaCN | 34.26 | 414 | 344 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -2-MonoCN | 5.68 | 172.1 | 137.1 | 16 |
| ¹³ C ₁₀ -2-MonoCN | 5.68 | 174.1 | 137.2 | 16 |
| ¹³ C ₁₀ -1,5-DiCN | 7.5 | 206.1 | 136.1 | 26 |
| ¹³ C ₁₀ -1,5-DiCN | 7.5 | 208.1 | 136.1 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TetraCN | 12.73 | 274 | 204 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TetraCN | 12.73 | 276 | 206 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TetraCN | 15.31 | 274 | 204 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TetraCN | 15.31 | 276 | 206 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PentaCN | 18.62 | 310 | 240 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PentaCN | 18.62 | 312 | 240 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HexaCN | 26.06 | 344 | 274 | 26 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HexaCN | 26.06 | 346 | 276 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,7-HexaCN | 27.18 | 344 | 274 | 26 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,7-HexaCN | 27.18 | 346 | 276 | 28 |

持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)

| | | | | |
|--|-------|------|------|----|
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 31.84 | 378 | 308 | 26 |
| ¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 31.84 | 380 | 310 | 28 |
| ¹³ C ₁₀ -OctaCN | 34.26 | 412 | 342 | 26 |
| ¹³ C ₁₀ -OctaCN | 34.26 | 414 | 344 | 26 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 70 | 17.76 | 302/ | 232/ | 26 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 70 | 17.76 | 304 | 234 | 26 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 111 | 20.72 | 336 | 266 | 26 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 111 | 20.72 | 338 | 268 | 28 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 138 | 26.75 | 372 | 302 | 20 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 138 | 26.75 | 374 | 304 | 20 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 170 | 31.24 | 406 | 336 | 30 |
| ¹³ C ₁₂ -PCB 170 | 31.24 | 408 | 338 | 28 |

表六 起始精密度與回收率

| 化合物名稱 | | IPR | |
|---------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| | 添加濃度 ng/mL | 測值範圍 ng/mL | 標準偏差 S ng/mL |
| 待測物 | | | |
| 2-MonoCN | 5 | 4.6-4.8 | 0.1 |
| 1,4-DiCN | 5 | 4.4-5.2 | 0.4 |
| 1,5-DiCN | 5 | 4.5-5.4 | 0.3 |
| 1,2-DiCN | 5 | 4.6-5.3 | 0.3 |
| 1,4,6-TriCN | 5 | 4.7-5.7 | 0.4 |
| 1,2,3-TriCN | 5 | 4.4-5.4 | 0.4 |
| 1,3,5,7-TetraCN | 5 | 4.3-5.3 | 0.3 |
| 1,4,5,8-TetraCN | 5 | 4.9-5.5 | 0.2 |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 5 | 4.4-5.5 | 0.4 |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 5 | 4.7-5.8 | 0.5 |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 5 | 4.5-5.3 | 0.3 |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 5 | 4.4-5.7 | 0.5 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 5 | 4.4-5.7 | 0.6 |
| OctaCN | 5 | 4.6-5.6 | 0.4 |
| 內標準品 | | | |
| ¹³ C-2-MonoCN | 50 | 19.9-33.9 | 5.2 |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 50 | 23.5-33.3 | 3.5 |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 50 | 40.0-45.4 | 2.2 |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 50 | 36.7-39.5 | 0.9 |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 50 | 36.2-44.8 | 2.9 |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 50 | 41.2-48.0 | 2.8 |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 50 | 40.7-46.7 | 2.0 |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 50 | 33.7-37.8 | 1.5 |
| ¹³ C-OctaCN | 50 | 36.6-43.7 | 2.9 |

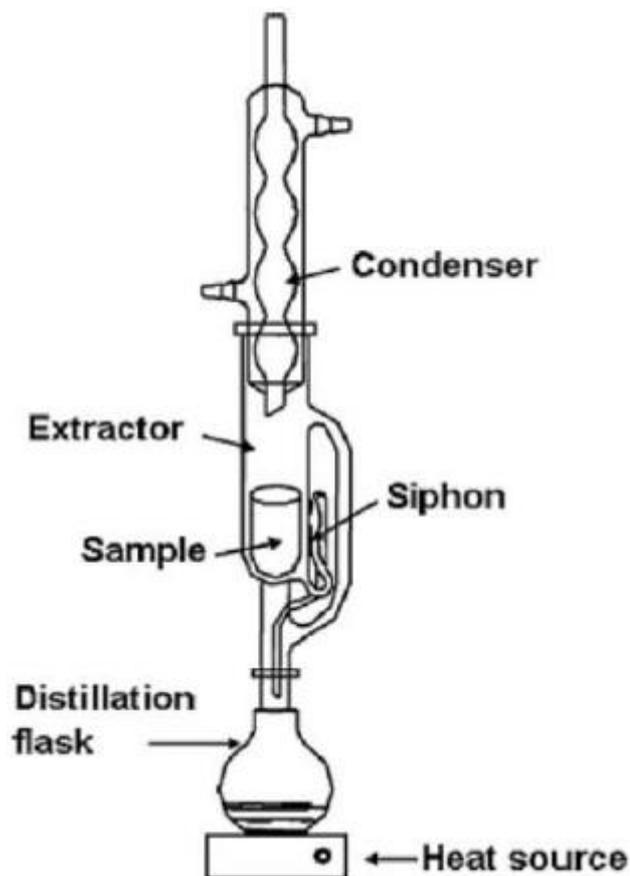
a : IPR(Initial precision recovery) : 所有化合物於上機分析時之濃度。

表七 檢量校正相對感應因子品管限值

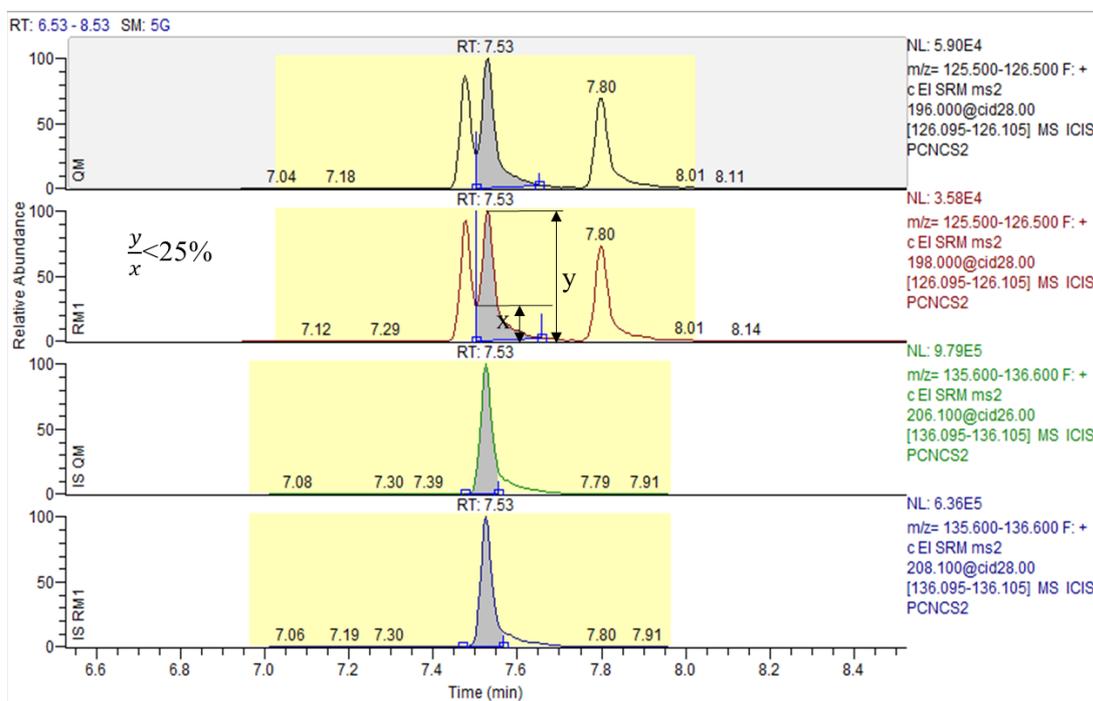
| 化合物名稱 | 起始檢量校正 RSD(%) | 相對感應因子 每日(批次)檢量校正 %差異度 |
|---------------------------------------|------------------|------------------------------|
| 待測物 | | |
| 2-MonoCN | 10.4% | |
| 1,4-DiCN | 7.1% | |
| 1,5-DiCN | 7.5% | |
| 1,2-DiCN | 7.7% | |
| 1,4,6-TriCN | 7.6% | |
| 1,2,3-TriCN | 7.2% | |
| 1,3,5,7-TetraCN | 8.3% | |
| 1,4,5,8-TetraCN | 8.5% | |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 8.7% | |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 9.0% | |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 8.5% | |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 8.9% | |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 8.9% | |
| OctaCN | 10.1% | |
| 內標準品 | | |
| ¹³ C-2-MonoCN | 4.8% | |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 5.6% | |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 5.3% | |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 4.2% | |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 7.1% | |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 7.7% | |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 5.0% | |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 5.2% | |
| ¹³ C-OctaCN | 6.0% | |

表八 單一實驗室飛灰、土壤、底泥空白基質添加品管樣品的精確度及回收率

| 化合物名稱 | 起始檢量校正 RSD(%) | 每日(批次)檢量校正 %差異度 |
|---------------------------------------|------------------|--------------------|
| 待測物 | | |
| 2-MonoCN | 10.4% | |
| 1,4-DiCN | 7.1% | |
| 1,5-DiCN | 7.5% | |
| 1,2-DiCN | 7.7% | |
| 1,4,6-TriCN | 7.6% | |
| 1,2,3-TriCN | 7.2% | |
| 1,3,5,7-TetraCN | 8.3% | |
| 1,4,5,8-TetraCN | 8.5% | |
| 1,2,3,5,7-PentaCN | 8.7% | |
| 1,2,3,5,8-PentaCN | 9.0% | |
| 1,2,3,4,6,7-HexaCN | 8.5% | |
| 1,2,3,5,6,8-HexaCN | 8.9% | |
| 1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 8.9% | |
| OctaCN | 10.1% | |
| 內標準品 | | |
| ¹³ C-2-MonoCN | 4.8% | |
| ¹³ C-1,5-DiCN | 5.6% | |
| ¹³ C-1,3,5,7-TetraCN | 5.3% | |
| ¹³ C-1,2,3,4-TetraCN | 4.2% | |
| ¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN | 7.1% | |
| ¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN | 7.7% | |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN | 5.0% | |
| ¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN | 5.2% | |
| ¹³ C-OctaCN | 6.0% | |



圖一、索氏萃取器參考圖



圖二、1,5-DCN 在 TG-Dioxin 層析管柱之解析度

附錄一：參考淨化程序

淨化方式：

(一) 酸性矽膠管柱

20 mm(ID) x 230 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，依序填入 7g 酸性矽膠，以 30 mL 正己烷流洗管柱並棄去洗液。將樣品萃取濃縮液溶於 5 mL 之正己烷中移置入管柱，再以二次 5 mL 正己烷流洗原容器後加入矽膠管柱。最後取 90 mL 正己烷流洗管柱，並保留全部之流洗液，以減壓濃縮至 1 mL。

(二) 矽酸鎂管柱

20 mm(ID) x 150 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，依序填入 7g 活化矽酸鎂，以 30 mL 正己烷流洗管柱並棄去洗液。將前述(一)部分之濃縮液移置入矽酸鎂管柱，並依下列順序流洗管柱。先以 60 mL 正己烷流洗(本段主要收集一氯萘至二氯萘，亦為雜質較高之收集液，若僅要分析四氯萘至八氯萘此段棄置)，再以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(0.6/99.4, v/v)流洗，最後以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(60/40, v/v)流洗，共收集 100 mL 流洗液，並以氮氣濃縮吹除(加熱)至 0.5 mL，再轉移至注射樣品瓶，用少量二氯甲烷淋洗注射樣品瓶內壁，再以氮氣吹除濃縮至淨乾，儲存於室溫，避免光照。待進行本文七、(四)節之儀器分析。

(三) 氧化鋁管柱

20 mm(ID) x 150 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，依序填入 7g 活化矽酸鎂，以 30 mL 正己烷流洗管柱並棄去洗液。將前述(一)部分之濃縮液移置入矽酸鎂管柱，並依下列順序流洗管柱。先以 60 mL 正己烷流洗(本段主要收集一氯萘至二氯萘，亦為雜質較高之收集液，若僅要分析四氯萘至八氯萘此段棄置)，再以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(0.6/99.4, v/v)流洗，最後以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(60/40, v/v)流洗，共收集 100 mL 流洗液，並以氮氣濃縮吹除至 0.5 mL，再轉移至注射樣品瓶，用少量二氯甲烷淋洗注射樣品瓶內壁，再以氮氣吹除(加熱)濃縮至淨乾，儲存於室溫，避免光照。待進行本文七、(四)節之儀器分析。

(四) 活性碳管柱

20 mm(ID) x 150 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，依序填入 0.5g 活性碳，以 30 mL 正己烷流洗管柱並棄去洗液。將前述(一)部分之濃縮液移置入活性碳管柱，並依下列順序流洗管柱。先以 60 mL 正己烷流洗(本段主要收集一氯萘至二氯萘，亦為雜質較高之收集液，若僅要分析四氯萘至八氯萘此段棄置)，再以 15 mL 二氯甲烷/正己烷(20/80, v/v)流洗，最後以 60 mL 甲苯流洗，共收集 75 mL 流洗液，並以氮氣濃縮吹除至 0.5 mL，再轉移至注射樣品瓶，用少量二氯甲烷淋洗注射樣品瓶內壁，再以氮氣吹除(加熱)濃縮至淨乾，儲存於室溫，避免光照。待進行本文七、(四)節之儀器分析。

行政院環保署環境檢驗所 107 年度「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫審查會議記錄暨意見回覆

| 委員意見 | 回覆意見(中央大學) |
|--|---|
| 林柏雄委員意見 | |
| 1. 請針對本計畫之人力配置及分工再予以補充相關之檢測工作，例如:GC/MS/MS，GC/HRMS 之分析如何進行。 | 謝謝委員意見，相關人力配置及工作分工將呈於期中報告內容，GC/MS/MS 將藉由環檢所儀器並由計畫執行人員進行分析，HRMS 將由中央大學儀器及人員進行分析。 |
| 2. 未來有關台灣多氯萘之污染源或潛在之污染源再多予以敘述，尤其以熱處理之行業潛在之污染源多予著墨。 | 謝謝委員意見，多氯萘固定污染源之排放濃度及物種分布已於期中報告第三章詳細陳述。 |
| 3.建議表列同源物 PCNs 於未來報告中。 | 謝謝委員意見，PCNs 分析同源物已詳列於期末報告。 |
| 4.第 27 頁前處理與淨化之流程是否重複(第 28 頁)，請說明? | 謝謝委員意見，重複部分已檢視並刪除。 |
| 5.是否有欲進行盲樣測試。 | 謝謝委員意見，由於計畫樣品數量多，將計畫樣品數檢測完，尚有充裕時間及標準品可對盲樣進行測試。 |
| 6.第 43 頁 USEPA 是否有標準方法 | 謝謝委員意見，USEPA 尚未對 PCNs 建立標準方法。 |
| 7.未來亦請納入其他 chlorinated PAHs 之文獻於報告中。 | 謝謝委員意見。 |
| 凌永健委員意見 | |
| 1.宜說明擬開發之方法與 NIEA 現有方法異同性，以利後續推廣應用。後續彙整各同源物的毒性資料，以釐清毒性較高者的淨化要求目標。 | 謝謝委員意見，目前開發之 PCNs 檢測方法，以 NIEA 公告之「戴奧辛類多氯聯苯檢測方法—氣相層析／高解析質譜法」(NIEA M803.00B)為精神建立其檢測方法。PCNs 之毒性資料已列於期中報告及期末報告內容中。 |
| 2.垃圾焚化廠之飛灰和底渣宜有時、空一致性規劃，及操作條件、進料資料之收集，已取得具代表性樣品。 | 謝謝委員意見，本計畫之飛灰及底渣採樣方法符合「廢棄物焚化灰渣採樣方法」(NIEA R119.00C)，取得代表性樣品。 |
| 3.二次銅冶煉灰渣樣品，以銅污泥廠為採樣對象，且應用底泥採樣方法，宜統一用詞並參考上一點之意見。 | 謝謝委員意見，期中及期末報告已經用詞統一，本計畫之飛灰及底渣採樣方法符合「廢棄物焚化灰渣採樣方法」(NIEA R119.00C)，取得代表性樣品。 |
| 4.p39 工作內容四，真實樣品 15 件以 HRGC/HRMS 及 HRGC/MS/MS 完成樣品分析。P43 將以 Thermo HRGC/HRMS 進行分析，部分樣品以 GC/MS/MS 分 | 謝謝委員意見，相關人力配置及工作分工將呈於期中報告內容，GC/MS/MS 將藉由環檢所儀器並由計畫執行人員進行分析，HRMS 將由中央大學儀器及人 |

| | |
|--|--|
| 析。宜釐清對應之樣品數借用 HRGC/MS/MS 事項。 | 員進行分析。 |
| 5.請增列標準品及樣品之原始圖譜，另參考文獻再與本文所列之文獻比對確認。 | 謝謝委員意見，標準品及樣品原始圖譜已呈現於期末報告。 |
| 郭安甫委員意見 | |
| 1.延續前一年計畫初步成果，執行單位再精進作為提供環檢所對 PCNs 之調查分析之基礎資料供政策研析。 | 謝謝委員意見，期末報告已整合 PCNs 之前處理及儀器分析參數，並測試其適用性，以供環檢所參考。 |
| 2.建議再持續強化焚化或熱處理之基質及 PCNs 實務探討。 | 謝謝委員意見，焚化及熱處理之基質探討已呈現於期中報告。 |
| 3.建議採用不同型式之分析儀器如高解析質譜儀(HRGC/HRMS)，氣相層積串聯質譜儀(GC/MS/MS)，或氣相層析質譜儀/化學游離模式(GC/ECNI-MS)評估適用範圍及可行性。 | 謝謝委員意見，HRGC/HRMS 及 GC/MS/MS 之分析儀器對 PCNs 之適用範圍及可行性已於期末報告中呈現，受限於計畫時間，將不探討 GC/ECNI-MS 對 PCNs 分析之影響。 |
| 翁英明委員意見 | |
| 1.p32 表 1-11 不同基質之淨化程序有關淨化管柱之材料請補充 | 謝謝委員意見，不同基質之淨化程序彙整於期末報告表 2-10。 |
| 2.請確認 p39 在本計畫 15 件以上之樣品分析，進行 HRGC/HRMS 與 GC/MS/MS 比較之樣品量。 | 謝謝委員意見，期中及期末報告之計畫工作內容已陳述計畫需求：真實樣品 15 件以上，10 件 HRGC/HRMS，至少 5 件以 GC/MS/MS 完成樣品分析。 |
| 3.3.1.2 多氯萘樣品分析之前處理所使用之內標準品與表 3-1 是否一致。 | 謝謝委員意見，其錯誤內容已於期中及期末報告修正。 |
| 4.本計畫在不同分析系統上之儀器靈敏度測試之條件為何？ | 謝謝委員意見，本計畫之品保品管實驗將針對不同項目測試，其測試方法如期末報告 3.5 節所示。 |
| 5.建議比較去年土壤或底泥樣品淨化程序與第二年樣品是否能比較其差異。 | 謝謝委員意見，本年計畫之前處理方法依環檢所需求進行修正及改善，淨化方法於期末報告已重新測定，相較第一年淨化方法有顯著差異。 |
| 李書安委員意見 | |
| 1.多氯萘半衰期是否能在表 1-1 條例。 | 謝謝委員意見。 |
| 2.文中是否能就定量描述後，再加以說明。 | 謝謝委員意見，灰份之定量濃度已呈現於期末報告表 4-9。 |
| 3.p15 固體物描述建議改為飛灰及底渣。 | 謝謝委員意見，已修正描述內容。 |
| 4.表 1-7 建議重製，與文中的敘述。 | 謝謝委員意見，已修正表格及文中敘述。 |
| 5.請說明不同管柱、不同流洗液、儀器、管柱、物種的目的，優缺點比較，與效 | 謝謝委員意見，期末報告內容有測試前處理方法及儀器參數對 PCNs 分析之 |

| | |
|--|---|
| <p>能的比較來確定支持本研究所使用的方法，因為並沒有說明會做實驗確認。</p> | <p>影響，且結果說明不同儀器及管柱對 PCNs 之影響，前處理方法之優缺點亦列於表 4-3。</p> |
| <p>6.R² 建議改為 R 相關係數</p> | <p>謝謝委員意見，已修正相關係數為 R。</p> |
| <p>7.說明 p45 回收率的依據，不同氣數為何不同回收率。</p> | <p>謝謝委員意見，由於不同氣數吸附力不同，對淨化管柱之層析效果亦不同，八氯萘因吸附力強，較不易從管柱脫附，故不同氣數之回收率並不相同，此外，層析管柱對 PCNs 之分離效果亦不相同，回收率亦會受影響。</p> |
| <p>8.排版建議能加強。</p> | <p>謝謝委員意見，排版會於定稿修訂完整。</p> |

行政院環保署環境檢驗所 107 年度「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫期中報告審查會議記錄暨意見回覆

| 李書安委員意見 | 意見回覆 |
|--|--|
| 1.多氯萘有無排放標準或健康暴露標準 | 謝謝委員意見，目前尚未公告多氯萘之排放標準及健康暴露標準。 |
| 2.PCN是14種物種分析或15種? | 謝謝委員意見，本計畫建立之檢量線待測物共14種，其標準品購置及配置已於期末報告3.2節陳述。 |
| 3.有無實驗(或文獻)說明其保存期限30天內萃取或45天內分析 | 根據環檢所戴奧辛及呔喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀法(NIEA M805.00B)指出實驗室於收樣後，儘可能在 30 天內完成萃取，萃取後 45 天內完成分析，萃取後至完成分析期間，應將萃取液存放安全無虞之區域，避免遭撞擊而破損。 |
| 4.p7添加1 ng回收標準品在分析前算回收率，程序是否正確? | 謝謝委員意見，期末報告內容更正回收標準品於上機前添加，回收標準品濃度為50 ng/mL，添加量為20 μ L，總量添加為1000 ng。 |
| 5.p11空白基質如何取得?準確度實驗如何進行? | 謝謝委員意見，空白基質本計畫購置石英砂模擬灰份樣品。 |
| 6.p21多氯萘的三相分佈，結論須再精煉一些。 | 謝謝委員意見。 |
| 7.p25在本研究中有多少同源物可有效分離?因六氯多氯萘化合物有較高的毒性和生物累積，為何只選2種?品保品管是否能再期末報告比較。 | 謝謝委員意見，本計畫配置之14種待測物標準品可以HRMS及MSMS中有效分離。受限於標準品來源，本計畫僅分析2種六氯萘，此外，品保品管部分已詳述於期末報告。 |
| 8.表4-12淨化管柱之用途，其他物質指的是哪一些? | 謝謝委員意見，其他物質其他常用於淨化之吸附劑。 |
| 9.p24三與四氯多氯萘能加以分離嗎?文獻比較為何? | 謝謝委員意見，三氯萘與四氯萘之分離效果以HRMS及MSMS效果佳，其圖譜已呈現於期末報告中。 |
| 林柏雄委員意見 | |
| 1.期中報告之撰寫格式及內容，以及執行進度大致符合計畫合約之要求。 | 謝謝委員意見。 |
| 2.建議於第五章初步結果之前，另外增加一章節將實驗方法宜及材料予以敘述，包括如藥品：標準品、同位素內標準品等。設備：型式、廠商、管柱、前處理流程、萃取等。Fullscan、SIM設定條件(第三章與第四章對第調)。 | 謝謝委員意見，本計畫之實驗方法、及參數設定條件已陳述於期末報告第三章。 |

| | |
|---|--|
| 3.表5-1攻式1-4，表5-3可以移到上述實驗方法章節。 | 謝謝委員意見，期末報告已修正排版。 |
| 4.第五章建議納入PCN其中一同源物之標準品full scan圖譜。另外加入袋濾式集塵灰之樣本圖譜。 | 謝謝委員意見，袋濾式集塵灰之樣本圖譜已呈現於期末報告圖4-6。 |
| 5.部分待測物無同位素內標準品，是否有判定問題。另外檢量線濃度選定為2、4、8、16、20 pg/ μ L，選定原則請於報告中加以敘述。 | 謝謝委員意見，受限於標準品來源，無同位素內標準品之待測物，已相同氣數之內標準品定量，此外，檢量線濃度範圍已重新配置為0.1-250 pg/ μ L。 |
| 6.標準品、內標準品是否有第二來源。 | 謝謝委員意見，標準品及內標準品購置於Cambridge廠商。 |
| 7.圖5-2應標記為例如HexaCNs \rightarrow ¹³ C ₁₀ -HexaCNs。 | 謝謝委員意見，已修正。 |
| 8.表5-1亦請加註PFK lock Mass之功能，另外標題中有(Jacobsson et al. 2000)，請說明。 | 謝謝委員意見，具有選擇離子檢測功能之HRMS，使用鎖定質量模式(Lock mass)進行質量校正。 |
| 9.第三章第6頁請加註參考文獻於3.2前處理以及預處理。另外請確認溶劑為甲苯或二氯甲烷。 | 謝謝委員意見，已加註參考文獻，期末報告測試溶劑萃取之影響，並由甲苯萃取樣品。 |
| 10.第三章3.3請加註質譜儀之廠牌、full scan range等設定條件。 | 謝謝委員意見。 |
| 11.請加註第10頁Vender之來源。 | 謝謝委員意見。 |
| 趙煥平委員意見 | |
| 1.除專有名詞外，建議能以中文表示的內容盡量以中文表示，例p9分析程序。 | 謝謝委員意見，已修正。 |
| 2.圖4-2所引用之文獻Jiang et al. (2015)未再後方參考文獻發現，建議確認參考文獻。 | 謝謝委員意見，已修正。 |
| 3.圖5-3建議增加解釋HRMS與LRMS檢測差異所代表的意義。 | 謝謝委員意見，HRMS可分析低濃度之PCNs，受限於成本，LRMS可分析濃度較高之樣品。 |
| 4.建議在期末報告中可以討論燃燒物特性或操作條件生成多氯苯的相關性。 | 謝謝委員意見。 |
| 郭安甫委員意見 | |
| 1.期末報告格式請依契約書相關規定撰寫。 | 謝謝委員意見，期末報告格式已依契約書相關規定撰寫。 |
| 2.p40表5-5HRMS及LRMS比較，可增列一欄相對差異(%)，利於閱讀和評析。 | 謝謝委員意見，已修正於期中報告定稿。 |
| 3.3-3節(p9)列HRGC/HRMS之條件，另請補充HRGC/LRMS之儀器條件。 | 謝謝委員意見，已修於期中報告定稿正。 |
| 4.建議補充多氯苯之TIC圖譜標示其滯留時間供參。 | 謝謝委員意見，TIC圖譜已呈現於期末報告。 |

| | |
|---|--|
| <p>5.p25第一行和最後一段第一行有誤，請修正。</p> | <p>謝謝委員意見，已於期中報告定稿修正。</p> |
| <p>6.計畫工作內容四，請執行單位加快進行，期末報告可以對於國內真實樣品現況做一評析。</p> | <p>謝謝委員意見。</p> |
| <p>翁英明委員意見</p> | |
| <p>1.請增列標準品配置程序，檢量線建立後期確認及查核之批次分析結果如何?</p> | <p>謝謝委員意見，檢量線標準品配置程序已詳列於期末報告3.2節。</p> |
| <p>2.建議提供實際樣品批次分析之¹³C分佈及回收率進行比較，方法空白分析之圖譜。</p> | <p>謝謝委員意見，比較結果呈現於期末報告4.4節。</p> |
| <p>3.待測物在沒有¹³C內標時，其定量方式為內標準或同位素法，請補充。</p> | <p>謝謝委員意見，受限於標準品來源，無同位素內標準品之待測物，暫以相同氣數之內標準品定量。</p> |
| <p>4.建議提供實驗室之擦拭試驗結果供參。</p> | <p>謝謝委員意見。</p> |
| <p>5.建議提供批次分析時之數據擷取圖譜，待測物與內標之對應、Lock Mass圖譜。</p> | <p>謝謝委員意見，HRMS及MSMS之檢量線圖譜已列於期末報告4.1節。</p> |

行政院環保署環境檢驗所 107 年度「持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)」計畫期末報告審查會議記錄暨意見回覆

| 林伯雄委員意見 | 意見回覆 |
|---|--|
| 1.持久性有機污染物檢測技術開發(2/2)專案計畫期末報告書撰寫格式及內容，以及計畫執行進度大致符合合約之要求。 | 謝謝委員肯定。 |
| 2.計畫成果中英文摘要部份：“...異構物定量失真...”之文字敘述建議予以更正（例如受雜訊干擾）。 | 謝謝委員意見，“失真”一詞已於摘要及期末報告文中修正。 |
| 3.第四章實驗結果與討論：p77 內標準品回收率空白基質為 51-90.7%，以及不同含氯數 PCN 標準品之回收率差異較大（30-125%），是否能提出改善之建議。本計畫是否已進行樣品添加之測試。 | 謝謝委員意見，根據表 4-6 結果顯示低氯數內標準品 (¹³ C-2-MonoCN 及 ¹³ C-1,5-DiCN) 平均回收率為 51.1% 及 55%，中高氯數之內標準品 (¹³ C-TriCN- ¹³ C-OctaCN) 平均回收率為 72.8%-90.7%，結果顯示影響內標準品回收率之主要物種為 ¹³ C-2-MonoCN 及 ¹³ C-1,5-DiCN，然而若欲提高低氯數 PCNs 回收率可於萃取程序分為兩步驟，第一步可先以二氯甲烷萃取後以甲苯重覆萃取，提高低氯數之回收率，然而考量二氯甲烷毒性、環檢所公告之 PCNs 物種(DiCN-OctaCN)及前處理之便利性，本計畫建議以甲苯為萃取溶劑。此外，本計畫未進行樣品添加之品保品管測試。 |
| 4.p76 有關 14 種 PCN 取 3 倍 SD 為 MDL，其中有關“未依照標準方法驗證”請再補充說明；另外表 4-4 列出之 MDL 計算方式為何？ | 謝謝委員意見，本計畫 MDL 之計算方法為以預估 MDL 添加待測物至空白基質前處理後測試結果之 3 倍標準偏差，根據標準方法需重覆此測試至少 2 次，根據第一次實驗結果及第二次實驗結果求得 F 值(F 為本次 MDL 之 S ² 值與前次 MDL 之 S ² 之比值)，若 F < 3.05，則求共同標準偏差 (Pooled standard deviation, Spooled)，若 F > 3.05，則重新添加相當於本次測得之 MDL 濃度之待測物於樣品基質中，重複執行 MDL 之測定至 F < 3.05 為止，其 MDL=2.681* Spooled。 |
| 5.同上，不同氯數之 MDL 差異較大，建議將測試之 MDL 所需之配製濃度，針對不同含氯數敘述於本文中。 | 謝謝委員意見， |

| | |
|--|--|
| <p>6.圖 4-5，PCN 回收率不同萃取液之趨勢約略相當，甲苯對低氯數萃取回收率仍略偏低（約<40%）。</p> | <p>謝謝委員意見，根據圖 4-6 結果可知甲苯可從飛灰中萃取較高濃度之 PCNs，尤以 PentaCN-OctaCN 影響更為顯著，顯示甲苯對高含碳量基質之萃取效率較佳，故建議甲苯為萃取溶劑。</p> |
| <p>7.HRMS 與 MS/MS 所使用之 column 不同，分離效果差異性比較不易作結論。</p> | <p>謝謝委員意見。</p> |
| <p>8.第三張文獻回顧建議加入木屑鍋爐之文獻，因其 PCN 濃度偏高，較焚化爐及金屬冶煉廠為高。</p> | <p>謝謝委員意見，目前文獻尚無對木屑鍋爐排放之 PCNs 之調查，故本報告僅呈現焚化爐及金屬冶煉廠之 PCNs 調查結果。</p> |
| <p>李書安委員意見</p> | |
| <p>1.垃圾焚化廠、二次銅冶煉廠與木屑鍋爐灰份樣品是否可以討論與比較其結果。</p> | <p>謝謝委員意見，比較不同污染源飛灰 PCNs 濃度及物種以陳述於本期末報告修正稿第五章。</p> |
| <p>2.要比較分析 PCN 的差別，為何 HRMS 與 MS/MS 使用的管柱不一樣?MS/MS 層析圖為何會呈現拖尾的現象（p83）</p> | <p>謝謝委員意見，鑒於本計畫第一年以 DB5MS 搭配 LRMS 建立方法，故於 HRMS 之部分選擇 DB5MS，且 HRMS 為高成本分析儀器，故目前定位為低濃度樣本分析儀器，然而低濃度樣品易受雜質干擾，故本計畫針對 HRMS 選擇較長之管柱對樣品進行分析，而 MSMS 目前為篩選式分析儀器亦可精準定量，為達到快速分析之目的，故本計畫選用長度較短之 TG-Dioxin 管柱進行分析。</p> |
| <p>3.說明淨化實驗為何使用 2 個環境樣品及 1 個空白基質的樣品?環境樣品為何?空白樣品如何而得?</p> | <p>謝謝委員意見，本計畫選用飛灰為環境樣品，藉由環境樣本可了解環境基質之背景干擾與空白樣品基質之背景干擾之差異性。</p> |
| <p>4.圖 4-3 建議加入標準偏差；為何 total 不用相同符號表示？</p> | <p>謝謝委員意見，圖 4-3 total 符號已於修正稿中修正。</p> |
| <p>5.p67 OctaCN 回收率不只 39%?</p> | <p>謝謝委員意見，p67 OctaCN 回收率為 39%係指當 15 mL 6% DCM/Hexane 之混合溶劑沖提段之回收率，Octa-CN 總回收率為 84%。</p> |
| <p>6.圖 4-3 沖提液的種類、百分比與體積都不同，如何比較，請說明。</p> | <p>謝謝委員意見，本計畫比較吸附劑可分為極性及非極性，其參數設計參考 ISO/TS 16780，以測試吸附劑之分離效果為目的，極性吸附劑選擇之沖提液種類、百分比及體積設為一致，非極性吸附劑之沖提液中 Cape column 係參考戴</p> |

| | |
|---|---|
| | 與辛檢測方法, Carboxen 1000 則考慮其吸附力作調整。 |
| 7. p74 說明待測物蒸氣壓與萃取溶液蒸氣壓如何影響回收率 (文獻)? | 謝謝委員意見, |
| 8. 表 4-3 優缺點比較要再確認, 似乎選擇使用甲苯為萃取液的理由不足? | 謝謝委員意見, 根據圖 4-6 結果可知甲苯可從飛灰中萃取較高濃度之 PCNs, 尤以 PentaCN-OctaCN 萃取效率更為顯著, 顯示甲苯對高含碳量基質之萃取效率較佳, 故建議甲苯為萃取溶劑。 |
| 9. MDL 是否要補作 (受限計畫時間)? 沒 follow 方法。 | 謝謝委員意見, 本計畫以參考環檢所 (NIEA-PA107) 之精神進行測試, 以預估 MDL 進行前處理測試, 所得結果之三倍標準偏差為 MDL, 然而以標準方法需針對不同氣數物種進行測試, 本計畫受限計畫時間及標準品來源則無作此驗證。 |
| 10. p77 MDL 文獻單位不同, 要如何比較。 | 謝謝委員意見, 比較 MDL 時, 氣相基質 (周界) 以 pg/sample 及 pg/Nm ³ 為單位, 當樣品為固相基質則以 pg/g 為單位, 故可參照比較。 |
| 11. 表 4-7 方法空白試驗結果並未小於 3 倍 MDL? | 謝謝委員意見, 內容已更正, 方法空白測試 (MBK) 結果顯示除了 MonoCN 以外, 其餘待測物之 MBK 皆小於 3 倍 MDL, 且將 MBK 與真實樣品之 PCNs 濃度相比, 相差數個數量及, 故當樣品 PCNs 濃度較高則不需考慮背景值干擾。 |
| 12. p78 表 4-4 concentration 改為 spike, 表 4-5 建議加上 SD。 | 謝謝委員意見, 已於期末報告修訂稿內文修正。 |
| 13. 圖表中所有縮寫要在圖表中說明, 如表 4-7 MBK_1016, MinDL。 | 謝謝委員意見, 已於期末報告修訂稿內文修正。 |
| 14. 表 4-10 建議改為內標回收率 | 謝謝委員意見, 已於期末報告修訂稿內文修正。 |
| 15. p97 OctPCN 與 HptaPCN 也是不佳? 請說明 | 謝謝委員意見, HeptaCN 及 OctaCN |
| 16. 建議再檢查錯字與標點符號增加可讀性。如 p67 是 tetraCN 不是 triCN, p74 是圖 4-5 不是圖 4-6。 | 謝謝委員意見, 已於期末報告修訂稿內文修正。 |
| 17. 回收率差別是否可以畫出 PCN 結構圖。 | 謝謝委員意見, 待測物 PCNs 之結構式如圖 2-2, 結果顯示 OctaCN 之氯原子平均分布於環上, 然而 HeptaCN 之氯原子則僅分布於環上 7 個碳的位置, 而導致 |

| | |
|--|---|
| | PCNs 結構彎曲，吸附力不如 OctaCN 佳，故回收率較低。 |
| 凌永健委員意見 | |
| 1.完程合約工作內容，唯請在定稿本中加入檢測方法草案。 | 謝謝委員意見，方法草案已於會議前交予環檢所承辦人員，並以放入期末報告修正稿以供參考。 |
| 2.宜參考待測物之沸點、結構、毒性特性和生成機制，補充說明檢測結果和建議事項，如待測物種類、關注樣品、MDL 不同。 | 謝謝委員意見，已於期末報告修訂稿內文補充修正。 |
| 3.對 HRMS 和 MS/MS 的方法差異處，列表比較，本方法和參考標準方法的同異處，包括前處理、儀器條件、品管規範、內標的選擇、PCB 和之外的其他建議替代品。積分的方式宜一致 | 謝謝委員意見，HRMS 和 MS/MS 的方法差異處已列於期末報告修正稿表 4-10 及表 4-11。 |
| 4.宜將聯合國 POPs 網站上有關 PCNs 文件列入參考文獻，共同性的工作如來源清單、排放量和減量等，宜納入未來工作建議內容。 | 謝謝委員意見，已將 UNEP 對 PCNs 之 drift guideline 列入文獻。 |
| 郭安甫委員意見 | |
| 1.期末報告本文宜有和計畫目標和計畫工作內容對應或標示之處，以利查閱。 | 謝謝委員意見。 |
| 2.本期末報告初稿未見 PCN 標準方法草案，宜補充以符合計畫目標。 | 謝謝委員意見，方法草案已於會議前交予環檢所承辦人員，並以放入期末報告修正稿以供參考。 |
| 3.p83 4.5 節 HRMS 和 MS/MS PCN 及物種之比較，宜考量濃度或特異性，對於極低濃度比較，可能會偏差甚大，造成誤導（如表 4-9） | 謝謝委員意見。 |
| 4.計畫工作內容有關本土實測樣品部分，建議有一章節單獨探討。 | 謝謝委員意見，有關本土實測樣品 PCNs 探討已增列於期末報告修正稿第五章。 |
| 翁英明委員意見 | |
| 1.p27 表 2-15 isotopic ratio 建議修改為 M/M+2 理論比值。 | 謝謝委員意見，已於期末報告修訂稿內文補充修正。 |
| 2.表 3-1 待測物標品 ECN2622 之 CN6 未列入表 3-2 配置檢量線之原因為何？ | 謝謝委員意見，CN6 為 1,5-DiCN 有列於檢量線。 |
| 3.表 3-4 檢量線 CS4 配製請確認。 | 謝謝委員意見，已於期末報告修訂稿內文修正。 |
| 4.公式 4-5 之 RPD 分母建議以 HRMS 值為基準較適當。 | 謝謝委員意見，已於期末報告修訂稿內文修正。 |
| 5.請補充樣品 1 之 MS/MS 圖俾利與 | 謝謝委員意見，圖 4-7 及圖 4-8 已列 |

| | |
|------------------|---|
| HRMS 圖比較。 | HRMS 及 MSMS 之樣品圖譜。 |
| 6.計畫內容單位請再確認修正。 | 謝謝委員意見，已於期末報告修訂稿內文補充修正。 |
| 7.樣品檢測結果建議列入第五章。 | 謝謝委員意見，比較不同污染源飛灰 PCNs 濃度及物種以陳述於本期末報告修正稿第五章。 |

| |
|------|
| 統一編號 |
|------|

| |
|--------------|
| EPA154107017 |
|--------------|

*「本報告係受託單位或計畫主持人個人之意見，僅供本所施政之參考，不代表本所立場」

*「本報告知著作財產權屬(委辦者)所有，非經(委辦者)同意，任何人均不得重製、仿製或其他之侵害」