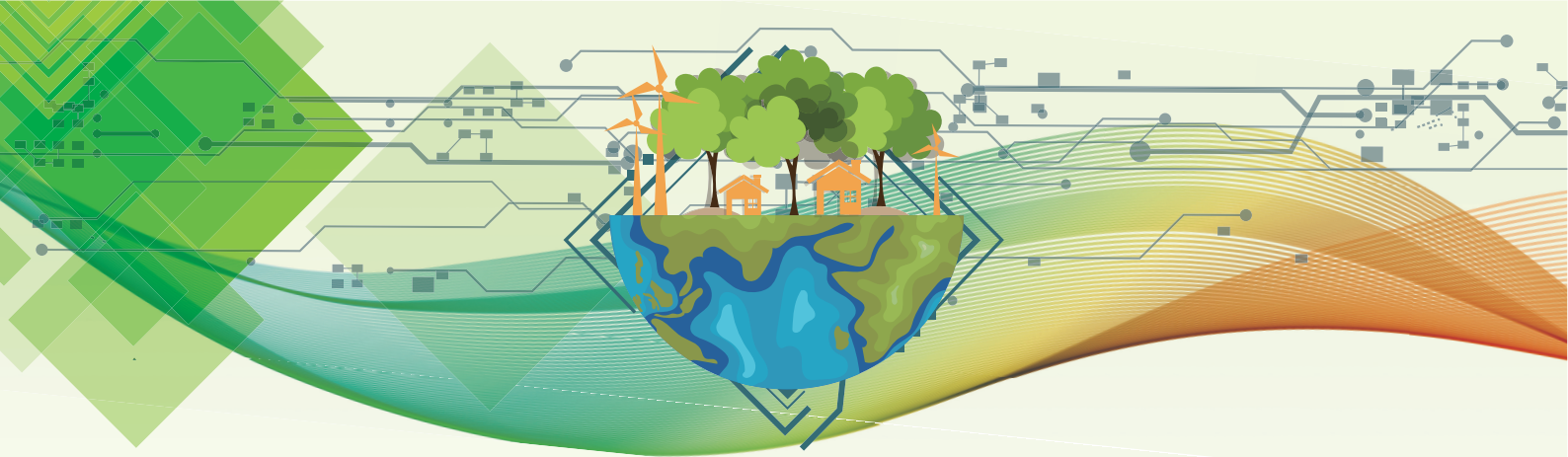




108年環境科技論壇 論文集

主辦單位： 行政院環境保護署

執行單位： 環資國際有限公司

日期：108年6月18日(二)

地點：國立臺灣科技大學，國際大樓2F

IB-202會議室

目錄

細懸浮微粒(PM _{2.5})特徵對民眾健康影響之研究.....	1
107 年度細懸浮微粒(PM _{2.5})化學成分監測及分析計畫	5
光污染管理及陳情案處理之研究.....	24
環境振動改善措施之研究專案研究計畫	37
偵測照相系統應用於使用中機動車輛噪音管制評估之研究	42
室內音量品質及環境噪音源防制技術之研究	49
碳與鉛同位素在台灣細懸浮微粒污染來源鑑定之應用研究	63
金屬同位素應用於環境鑑識之研究.....	76
以菌群分布作為鑑識污染源技術建立(2/2)	90
持久性有機污染物檢測技術開發.....	100
建立臺灣環境衛生病媒害蟲監測及防治技術計畫臺灣環境衛生病媒害蟲對殺蟲劑感受性之研究	118
碳足跡查證制度變革-關鍵性審查作業流程的研擬過程與案例分析	133
跨部會化學物質管理資訊系統（化學雲）運用科技輔助化學物質管理	139
提升政策推廣效益與民眾有感-「環境大小事」新媒體宣傳	145
即時線上水質監測技術開發	154
物聯網無線感測系統開發	164
飲用水新興污染物研究與水質管理.....	171
健康水庫永續水質雲端科技管理-107 年北區水庫水質永續管理計畫.....	178
全反射-X 射線螢光分析儀應用於河川水及底泥中重金屬快篩分析研究 2/2	187
半揮發性有機化合物初檢與穩定同位素比值鑑識技術建置及可行性評估	196
建立自動化大面積掃描顯微拉曼光譜技術解析水中塑膠微粒尺寸與組成	215
環境調查數據解析應用(2/4~3/4)	221
Application of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy to Tracking Cyanide and Hexavalent Chromium in Water.....	230

細懸浮微粒(PM_{2.5})特徵對民眾健康影響之研究

陳裕政¹ 陳啟信² 龍世俊³ 吳治達⁴ 王榮德⁵ 陳志傑⁶ 林嬪嬪¹ 郭育良⁶

¹國家衛生研究院國家環境醫學研究所

²臺大醫院環境及職業醫學部

³中央研究院環境變遷研究中心

⁴國立成功大學測量及空間資訊學系

⁵國立成功大學醫學院公共衛生學科暨研究所

⁶國立臺灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所

摘要

本研究為國家衛生研究院與環保署合作，進行四年的「細懸浮微粒(PM_{2.5})特徵對民眾健康影響之研究」，由環保署探討 PM_{2.5} 之國內暴露與其組成成份，國衛院的主要目標則在於：1. 建立 PM_{2.5} 對我國民眾健康影響之暴露評估、健康危害及劑量效應等技術，並完成 PM_{2.5} 對我國民眾健康影響評估與建立 PM_{2.5} 對國人健康影響資訊；2. 建立空污對國人健康之預警系統，提升民眾健康防護。國衛院與多所學研機構合作，完成了超過 30 篇的研究論文，均經過國際期刊專家評審通過發表，研究成果受到國際認同。

關鍵詞：細懸浮微粒、健康衝擊、污染源鑑定、空氣品質健康指標、健康成本效益、健康防護

一、前言及研究目的

世界衛生組織(WHO)指出，各國訂定空氣品質標準應考量當地空氣品質對於人體健康風險、確實可行技術、社會及經濟發展等相關因素。然而現行臺灣空氣品質之設立標準，係參考自 PM_{2.5} 低濃度(<25µg/m³)之歐美國家實證研究，非立足於本地國人健康實證基礎，且未考量臺灣特有污染源 PM_{2.5} 排放致國人健康危害。再者，現行空氣品質指標(AQI)對國人健康是否具有危害警示效力目前尚不清楚。本研究旨在建立 PM_{2.5} 對國人健康影響資訊，包括：建立 PM_{2.5} 對民眾健康影響之暴露評估、健康危害、健康-濃度效應評估等技術，及建立空污對國人健康影響資訊及預警系統，提升民眾健康防護。同時，利用環保署監測資料，探討 PM_{2.5} 主要貢獻源，以及分析 PM_{2.5} 減量後之健康成本效益，及口罩防護建議，提供全方位本土 PM_{2.5} 研究成果作為決策依據。

二、研究方法

以精確的暴露評估方法學評估國人 PM_{2.5} 暴露，從環保署空品測站→克利金(Kring)→土地利用迴歸(Land Use Regression, LUR)→個人暴露估計，降低暴露錯誤分類與估計誤差，再應用至國人各項健康資料，如：國家健康次級資料庫(全民健保資料庫)及建立之以醫院為基礎(hospital-based)的前瞻性老人世代追蹤研究(臺北市立聯合醫院、新北市雙和醫院、嘉義大林慈濟醫院、高雄小港醫院、花蓮慈濟醫院)，並同時彙整國內 PM_{2.5} 相關健康效應文獻，全盤探討 PM_{2.5} 對國人及易感族群(新生兒、懷孕婦女、老年人)之健康濃度-反應關係。

利用環保署 PM_{2.5} 成份監測資料，以受體模式(PMF)分析，探討臺灣 PM_{2.5} 的主要貢獻來源及各地區 PM_{2.5} 來源分配比例，作為污染源優先管控依據。

AQHI 發展參考加拿大方法學，以臺灣 65 歲以上全老年人口全死因(排除自殺、他殺)與環保署空品測站 6 種空氣污染物(PM_{2.5}、PM₁₀、NO₂、SO₂、CO 及 O₃)每小時移動平均或最大值，求得空氣品質健康指標，再以孩童呼吸道就診、成人呼吸道就診、全族群氣喘就診、全族群心血管呼吸道急診住院進行指標驗證，並與現行 AQI 比較健康警示效益。

PM_{2.5} 減量健康成本效益整合國人存活函數及生活品質函數、健保給付成本函數，估算急性心肌梗塞、肺癌、慢性阻塞性肺病與中風之預期健康餘命、終身預期健康餘命損失及終身健保醫療費用，提供 PM_{2.5} 法定標準制定之參考。

口罩防護建議之研究，將 CNS15980 認證合格的 8 款口罩(含 3 款 A 級防護、5 款 B 級防護)、GB/T 32610 認證合格的 8 款口罩(含 6 款 A 級防護、2 款 B 級防護)，與符合工業級標準的 N95 兩款口罩對照比較，評估其過濾效率以及阻抗是否確實符合標準規範。

三、結果與討論

在 2015 至 2018 年，國家衛生研究院與中央研究院、國立臺灣大學及臺大醫院、國立成功大學、國立陽明大學、國立嘉義大學、中國醫藥大學、臺北市立聯合醫院、衛生福利部雙和醫院、高雄市立小港醫院、佛教慈濟醫療財團法人大林慈濟醫院及花蓮慈濟醫院合作，完成了超過 30 篇的研究論文(如參考文獻列表[1-34])，均經過國際期刊專家評審通過發表，研究成果受到國際認可。綜合四年的研究成果如下：

1. 以暴露程度而言，我國之民眾的 $PM_{2.5}$ 暴露量在國際間屬中等暴露，高於西北歐，北美、澳洲，但低於大多數亞洲國家。
2. 周界或室外空氣品質與個人實際 $PM_{2.5}$ 暴露量息息相關，約可解釋 50-60%。個人活動、生活習慣與居家室內空氣品質亦是影響個人暴露重要因子。
3. 克利金空間推估方法(Kriging)提供了全臺灣鄉鎮里周界環境 $PM_{2.5}$ 濃度，高雄市、雲嘉南、中彰投為全臺灣空氣品質較差地區，應列為亟需管控地區。
4. 利用土地利用回歸模式(Land-use regression model)發現，除交通道路、工業區距離、綠地等為影響 $PM_{2.5}$ 濃度因子外，寺廟及中式餐廳為臺灣地區增加環境周界 $PM_{2.5}$ 濃度之特有污染源。
5. 臺灣 $PM_{2.5}$ 來源與貢獻比例依地區與季節有所不同，主要以本地排放源為主，除工業與電廠排放外，交通排放亦是重要來源，且生質燃燒(如稻草)、揚塵與海鹽貢獻亦不容忽視。
6. 環保署限香政策實施後有明顯成效，有限香寺廟之 $PM_{2.5}$ 濃度顯著低於無限香寺廟。對於進入寺廟民眾之減低暴露相當有貢獻。
7. 以國人孩童之暴露情形，兩個月平均若暴露於 $44 \mu g/m^3$ 的 $PM_{2.5}$ ，比起 $32 \mu g/m^3$ 的孩童肺活量會少約 4%。
8. 原有氣喘的兒童暴露於 $25 \mu g/m^3$ 以上的 $PM_{2.5}$ ，會增加因氣喘發作而至急診就醫的機會。
9. 在我國 22 個區的國中、國小學童調查中，2016 年的 $PM_{2.5}$ 的平均值為 $26.4 \mu g/m^3$ 比 2011 年的 $32.7 \mu g/m^3$ 為低，而 $PM_{2.5}$ 對於孩童氣喘之貢獻亦有下降，表示空氣污染改善，對健康效應亦會改善。
10. 同上，在 22 個區的國中、國小學童的肺功能檢測，2016 年的 $PM_{2.5}$ 的平均值比 2011 年為低，而同年齡學童之肺功能在 2016 年比 2011 年為佳，表示空氣污染改善，肺功能亦會改善。
11. 孕婦在孕程第三週至第八週，即胎兒心臟發育的重要時期，暴露到 $36 \mu g/m^3$ 的 $PM_{2.5}$ ，會比暴露到 $23 \mu g/m^3$ 的 $PM_{2.5}$ 的孕婦增加 21% 先天性心臟病的風險。
12. 65 歲以上長者， $PM_{2.5}$ 暴露與其血壓有關，尤其是收縮壓。
13. 65 歲以上長者， $PM_{2.5}$ 暴露會使其肺活量下降。
14. 原患有慢性阻塞性肺病(COPD)者， $PM_{2.5}$ 暴露會使其發作而必須至急診就醫的風險增加。
15. 糖尿病患者長期追蹤發現， $PM_{2.5}$ 暴露會使尿蛋白量增加，顯示對腎功能的影響。
16. 使用國際間 $PM_{2.5}$ 暴露致病模式進行推估，若全國可下降 $PM_{2.5}$ 至 $15 \mu g/m^3$ ，則每年可以比現行暴露情形節省約 30 億的健保經費。主要減少的疾病是慢性阻塞性肺病、肺癌、心肌梗塞、腦中風。
17. 降低 $PM_{2.5}$ 濃度除了改善工業與交通排放外，亦可從個人生活習慣做起，減少 $PM_{2.5}$ 暴露。如戒菸、減少拜香支數、烹調時開啟抽油煙機或增加室內通風、搭乘大眾運輸系統、減少近距離接觸污染源機會等。
18. 口罩使用為防護最後一道防線，當環保署發佈空氣品質不良，或自覺暴露於高濃度 $PM_{2.5}$ 環境時，無法避免或降低暴露，則建議配戴防 $PM_{2.5}$ 口罩。
19. 選用口罩時建議使用經過經濟部標準局 CNS-15980 認證的 $PM_{2.5}$ 防霾口罩，挑選較適合配戴者臉型，且具有較高舒適性的面體作為優先選擇條件。
20. 在臺灣一般室外環境裡，良好配帶符合 D 級認證以上防護等級的口罩，即可達到足夠防護效果，且在日常口罩的等級畫分下，臺灣防霾口罩的認證作業較中國佳，應為較安全的認購選擇。
21. 空氣品質指標(AQI)雖已開始使用，有學者及團體建議加入具健康意涵之空氣品質健康指標

(AQHI)，因此，本研究採用健康效應作驗證，並同時考量各項空氣污染監測資料，作初步之 AQHI 架構工作。分析結果顯示，除 PM_{2.5} 外，NO₂ 與 O₃ 亦是影響國人健康重要空氣污染物質。NO₂ 在低濃度時已有健康效應。同時考量 PM_{2.5}、NO₂ 與 O₃ 對於即時健康效應之推估，比考量單一種污染物推測力較佳。

22. 空氣品質健康指標(AQHI)較現行指標(AQI)更能反應國人健康危害之預警效力，但指標分級需要更多實證資料驗證。

四、結論

綜合以上之研究發現，國家衛生研究院建議

1. 優先推動改善高 PM_{2.5} 暴露區之空污情形，包括高雄、雲嘉南、中彰投地區。
2. 在國內之空氣品質標準之下，PM_{2.5} 仍可能造成健康影響，因此建議政府應對 PM_{2.5} 之標準值定期檢討並修訂，長程目標建議下降至日平均 25 µg/m³，年平均 10 µg/m³。
3. 現行空氣品質指標(AQI)需被定期檢視，並考慮是否宜加入具健康意涵之新指標，採用之前仍需更多健康效應驗證，並考量國家當時產業、社會與醫療狀況實施。

參考文獻

- [1] Chen Y-C, Hsu C-Y, Lin S-L, Chang-Chien G-P, Chen M-J, Fang G-C, et al. Characteristics of concentrations and metal compositions for PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Yunlin County, Taiwan during air quality deterioration. *Aerosol Air Qual. Res* 2015;15:2571-2583.
- [2] Chen Y-C, Hsu C-K, Wang CC, Tsai P-J, Wang C-Y, Chen M-R, et al. Particulate matter exposure in a police station located near a highway. *International journal of environmental research and public health* 2015;12(11):14541-14556.
- [3] Huang C, Wen H, Chen P, Chiang T, Lin S, Guo Y. Prenatal air pollutant exposure and occurrence of atopic dermatitis. *British Journal of Dermatology* 2015;173(4):981-988.
- [4] Lee H, Honda Y, Hashizume M, Guo YL, Wu C-F, Kan H, et al. Short-term exposure to fine and coarse particles and mortality: A multicity time-series study in East Asia. *Environmental Pollution* 2015;207:43-51.
- [5] Chen C-H, Chan C-C, Chen B-Y, Cheng T-J, Guo YL. Effects of particulate air pollution and ozone on lung function in non-asthmatic children. *Environmental research* 2015;137:40-48.
- [6] Chen BY, Chen CH, Chuang YC, Kim H, Honda Y, Chiang HC, et al. Schoolchildren's antioxidation genotypes are susceptible factors for reduced lung function and airway inflammation caused by air pollution. *Environ Res* 2016;149:145-150.
- [7] Wu T-J, Wu C-F, Chen B-Y, Lee YL, Guo YL. Age of asthma onset and vulnerability to ambient air pollution: an observational population-based study of adults from Southern Taiwan. *BMC pulmonary medicine* 2016;16(1):54.
- [8] Li Y-R, Feng L-T, Chen B-Y, Kim H, Yi S-M, Guo YL, et al. Association of urban particle numbers and sources with lung function among children with asthma or allergies. *Science of the Total Environment* 2016;542:841-844.
- [9] Hsu C-Y, Lin M-Y, Chiang H-C, Chen M-J, Lin T-Y, Chen Y-C. Using a mobile measurement to characterize number, surface area, and mass concentrations of ambient fine particles with spatial variability during and after a PM episode. *Aerosol and Air Quality Research* 2016;16(6):1416-1426.
- [10] Young L-H, Li C-H, Lin M-Y, Hwang B-F, Hsu H-T, Chen Y-C, et al. Field performance of a semi-continuous monitor for ambient PM_{2.5} water-soluble inorganic ions and gases at a suburban site. *Atmospheric Environment* 2016;144:376-388.
- [11] Hsu C-Y, Chiang H-C, Lin S-L, Chen M-J, Lin T-Y, Chen Y-C. Elemental characterization and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the western coastal area of central Taiwan. *Science of the Total Environment* 2016;541:1139-1150.
- [12] Chen Y-C, Chiang H-C, Hsu C-Y, Yang T-T, Lin T-Y, Chen M-J, et al. Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: Seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment. *Environmental pollution* 2016;218:372-382.

- [13] Chen I-C, Huang H-H, Chen P-F, Chiang H-C. Sirtuin 3 protects against urban particulate matter-induced autophagy in human bronchial epithelial cells. *Toxicological Sciences* 2016;152(1):113-127.
- [14] Luo Y-H, Kuo Y-C, Tsai M-H, Ho C-C, Tsai H-T, Hsu C-Y, et al. Interleukin-24 as a target cytokine of environmental aryl hydrocarbon receptor agonist exposure in the lung. *Toxicology and applied pharmacology* 2017;324:1-11.
- [15] Wu C-D, Chen Y-C, Pan W-C, Zeng Y-T, Chen M-J, Guo YL, et al. Land-use regression with long-term satellite-based greenness index and culture-specific sources to model PM_{2.5} spatial-temporal variability. *Environmental pollution* 2017;224:148-157.
- [16] Yang T-T, Hsu C-Y, Chen Y-C, Young L-H, Huang C-H, Ku C-H. Characteristics, sources, and health risks of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Hsinchu, Taiwan. *Aerosol Air Qual. Res* 2017;17:563-573.
- [17] Ding P-H, Wang G-S, Guo Y-L, Chang S-C, Wan G-H. Urban air pollution and meteorological factors affect emergency department visits of elderly patients with chronic obstructive pulmonary disease in Taiwan. *Environmental Pollution* 2017;224:751-758.
- [18] Pan S-C, Huang C-C, Lin S-J, Chen B-Y, Chang C-C, Guo Y-LL. Gestational diabetes mellitus was related to ambient air pollutant nitric oxide during early gestation. *Environmental research* 2017;158:318-323.
- [19] Yang Y-R, Chen Y-M, Chen S-Y, Chan C-C. Associations between long-term particulate matter exposure and adult renal function in the Taipei metropolis. *Environmental health perspectives* 2017;125(4):602.
- [20] Jung C-R, Young L-H, Hsu H-T, Lin M-Y, Chen Y-C, Hwang B-F, et al. PM_{2.5} components and outpatient visits for asthma: A time-stratified case-crossover study in a suburban area. *Environmental Pollution* 2017;231:1085-1092.
- [21] Hsu C-Y, Chiang H-C, Chen M-J, Chuang C-Y, Tsen C-M, Fang G-C, et al. Ambient PM_{2.5} in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact. *Science of the Total Environment* 2017;590:204-214.
- [22] Chou WC, Hsu CY, Ho CC, Hsieh JH, Chiang HC, Tsou TC, et al. Development of an in Vitro-Based Risk Assessment Framework for Predicting Ambient Particulate Matter-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Activated Toxicity Pathways. *Environ Sci Technol* 2017;51(24):14262-14272.
- [23] Tsui HC, Chen CH, Wu YH, Chiang HC, Chen BY, Guo YL. Lifetime exposure to particulate air pollutants is negatively associated with lung function in non-asthmatic children. *Environ Pollut* 2018;236:953-961.
- [24] Lin M-Y, Guo Y-X, Chen Y-C, Chen W-T, Young L-H, Lee K-J, et al. An instantaneous spatiotemporal model for predicting traffic-related ultrafine particle concentration through mobile noise measurements. *Science of The Total Environment* 2018;636:1139-1148.
- [25] Chin WS, Chang YK, Huang LF, Tsui HC, Hsu CC, Guo YL. Effects of long-term exposure to CO and PM_{2.5} on microalbuminuria in type 2 diabetes. *Int J Hyg Environ Health* 2018;221(4):602-608.
- [26] Wu C-D, Zeng Y-T, Lung S-CC. A hybrid kriging/land-use regression model to assess PM_{2.5} spatial-temporal variability. *Science of The Total Environment* 2018;645:1456-1464.
- [27] Huang CC, Chiang TL, Chen PC, Lin SJ, Wen HJ, Guo YL. Risk factors for asthma occurrence in children with early-onset atopic dermatitis: An 8-year follow-up study. *Pediatr Allergy Immunol* 2018;29(2):159-165.
- [28] Huang WH, Chen BY, Kim H, Honda Y, Guo YL. Significant effects of exposure to relatively low level ozone on daily mortality in 17 cities from three Eastern Asian Countries. *Environ Res* 2018;168:80-84.
- [29] Chen BY, Chen CH, Chuang YC, Wu YH, Pan SC, Guo YL. Changes in the relationship between childhood asthma and ambient air pollution in Taiwan: Results from a nationwide survey repeated 5 years apart. *Pediatr Allergy Immunol* 2018.
- [30] Huang CC, Chen BY, Pan SC, Ho YL, Guo YL. Prenatal exposure to PM_{2.5} and Congenital Heart Diseases in Taiwan. *Sci Total Environ* 2018;655:880-886.
- [31] Ho C-C, Wu W-T, Chen Y-C, Liou S-H, Yet S-F, Lee C-H, et al. Identification of osteopontin as a biomarker of human exposure to fine particulate matter. *Environmental Pollution* 2019;245:975-985.
- [32] Fang GC, Chen YC, Lo CT, Cho MH, Zhuang YJ, Tsai KH, et al. Concentrations and analysis of health risks of ambient air metallic elements at Longjing site in central Taiwan. *Environ Geochem Health* 2018;40(1):461-472.
- [33] Hsu C-Y, Wu C-D, Hsiao Y-P, Chen Y-C, Chen M-J, Lung S-C. Developing Land-Use Regression Models to Estimate PM_{2.5}-Bound Compound Concentrations. *Remote Sensing* 2018;10(12):1971.
- [34] 曾于庭、吳治達、龍世俊。應用土地利用迴歸模式推估北部空品區細懸浮微粒之時空分布。航測及遙測學刊 2018;23(3):191-204.

107 年度細懸浮微粒(PM_{2.5})化學成分監測及分析計畫

李崇德¹ 王家麟² 周崇光³ 張士昱⁴ 蕭大智⁵ 許文昌⁶ 王偉¹ 林乃芸¹ 黃秋華¹ 孫紹恩¹ 黃譯樺³

¹國立中央大學環境工程研究所

²國立中央大學化學系

³中央研究院環境變遷中心

⁴中山醫學大學公共衛生學系

⁵國立台灣大學環境工程研究所

⁶大漢技術學院

EPA-107-L101-02-A024

摘要

從 2017 年 1 月開始，環保署每 6 天在板橋、忠明、斗六、嘉義、小港、花蓮環保署空氣品質監測站同步進行一次細懸浮微粒(PM_{2.5})採樣及化學成分分析，本文彙整 2017 年 1 月至 2018 年 12 月相關成果，以呈現季節時間和空間分布變化，並進行比較。

結果顯示 PM_{2.5} 濃度由東而北而往南遞增，花蓮、板橋、忠明站在春季濃度最高，斗六、嘉義、小港站以冬季最高，夏季則為各測站 PM_{2.5} 濃度最低季節。各測站 PM_{2.5} 化學成分多以 SO₄²⁻與有機碳為主，但是斗六、嘉義及小港站的冬季以 NO₃⁻為主。金屬元素成分可分成高、中、低濃度群，高濃度元素群來源多為自然源，中、低濃度金屬元素群多來自人為活動。

解析採樣期間 PM_{2.5} 大於 35 µg m⁻³ 的事件日，NO₃⁻濃度占比在事件日有增大現象，與過去三年研究結果一致。PMF 受體模式解析以「硫酸鹽與燃燒排放」和「硝酸鹽與燃燒排放」為前二高貢獻因子，台中以北及花蓮地區以「硫酸鹽與燃燒排放」因子為主，雲林以南地區則以「硝酸鹽與燃燒排放」為最高占比因子。推估大氣消光係數(b_{ext})，以硫酸鹽對 b_{ext} 貢獻最為穩定而顯著，同樣地，SO₄²⁻是統計迴歸分析影響能見度最為穩定而顯著因子。

從污染成因和污染源管制角度來看，污染源燃燒排放及氣流停滯環境是污染主要成因，NO_x 的管制將有助於降低高 PM_{2.5} 事件。

關鍵字：PM_{2.5} 化學成分監測、PM_{2.5} 化學成分分布特徵、PM_{2.5} 污染來源推估、大氣能見度影響因子

一、前言及研究目的

細懸浮微粒(氣動粒徑小於或等於 2.5 µm 懸浮微粒，或稱為 PM_{2.5})對於大氣環境變遷和國民健康危害影響重大，自從 2012 年 5 月 14 日環保署正式發布細懸浮微粒空氣品質標準以來，各地 PM_{2.5} 質量濃度數值便引起全民重視。近年來，我國民眾對於 PM_{2.5} 空氣品質非常關注，人人期望各地 PM_{2.5} 能早日達到空氣品質標準。環保署為了在 2018 年各縣市轄內環保署測站發生紅色警戒日數(當日 PM_{2.5} 濃度大於 54 µg m⁻³)要減少 20%，4 年內減少 50%，於 2017 年推出 14 項空氣污染防治策略及民間可以再增加解決 N 策略，稱為「14+N」方案，希望降低民眾暴露在 PM_{2.5} 危害等級的機率，充分展現出改善空氣品質的決心與魄力。對於 PM_{2.5} 空氣品質改善，必須訂定有效的污染源管制策略，因此，PM_{2.5} 污染來源解析不可或缺。然而，大氣 PM_{2.5} 來源廣泛，每個地方都有不同來源匯集，使 PM_{2.5} 在不同的時間和地點有不同化學成分，因此，解析污染來源前必須精確分析 PM_{2.5} 化學成分。過去本文團隊對於監測大氣 PM_{2.5} 化學成分[1-6]，已經獲有相當成果，本年度每 6 天在 6 個地點同步進行例行性採樣一次，期能建構台灣 PM_{2.5} 化學成分監測網，有效評估大氣環境變遷、國民健康效應、污染源管制策略成效。

二、研究方法

2.1. 採樣地點與頻率

本文各採樣地點的地理位置如圖 1 所示。從民眾暴露 PM_{2.5} 人數密度來看，板橋、忠明、小港站位於我國三大都會區，考量 PM_{2.5} 空氣品質標準的建立主要是保護民眾健康，從民眾暴露 PM_{2.5}

人口密度及工業來源影響來看，板橋站為北部地區適當採樣站點。忠明站位於台中都會區內，可以反映出中部地區民眾暴露 $PM_{2.5}$ 濃度。小港站位於高雄市臨海重工業區，人口相當密集，可以同時反映民眾暴露於都市機動車輛和工業污染情形。斗六、嘉義地區的 $PM_{2.5}$ 質量濃度，近年來在秋、冬季常有高濃度且比我國空氣品質標準日平均值高，常態監測這兩個站點，可瞭解兩個地區高濃度時期 $PM_{2.5}$ 污染特性。花蓮縣 $PM_{2.5}$ 接近空品標準，納入監測可做為與西部都會區比對的背景測站。

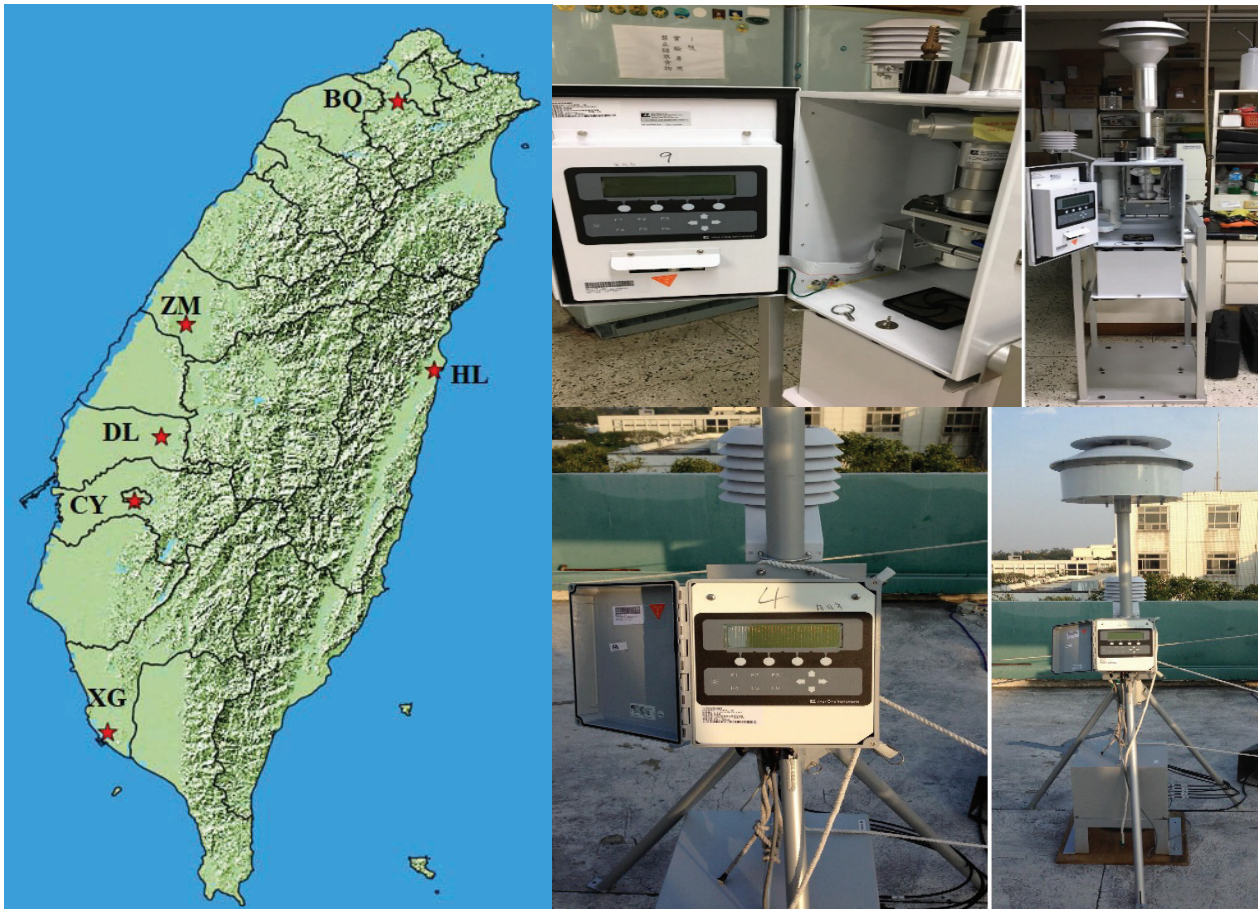


圖 1. 採樣監測站地理位置(★代表採樣地點) MetOne E-FRM $PM_{2.5}$ 質量濃度採樣器(上右)及 SASS $PM_{2.5}$ 成分採樣器(下右)的外觀與儀器操作面板

本文為避免水溶性離子因等待秤重而有揮發損失，每站以 $PM_{2.5}$ MetOne E-FRM 採樣器採集微粒在鐵氟龍濾紙上，經過環檢所 A205.11C 規定環境及程序調理後，進行秤重決定 $PM_{2.5}$ 質量濃度，隨後送去中研院進行金屬元素分析。 $PM_{2.5}$ 化學成分採集使用 MetOne SASS，第一個管道採樣器後端兩階的濾紙組，第一階放置 Gelman Science 公司出品(直徑 47 mm、孔徑 1 μm)的鐵氟龍(Teflon)薄膜濾紙以收集粒徑小於 2.5 μm 的細粒徑氣膠；第二階放置 Gelman Science 公司出品(直徑 47 mm、孔徑 1 μm)的耐隆(Nylon)薄膜濾紙，吸附第一階鐵氟龍濾紙上所收集的細粒徑氣膠因化學反應而揮發出的酸性氣體(以 HNO_3 為主)，收集的微粒將儘快進行水溶性離子實驗分析。

第二個管道放置 2 張 Pallflex 公司(2500 QAT-UP, Purtram, Conn, USA)出品(直徑 47 mm)的石英濾紙收集氣膠碳成分，採樣器入流口放置 $PM_{2.5}$ 篩選器，採樣氣流經過篩選器後，由第一階石英濾紙作為 $PM_{2.5}$ 氣膠的採集，第二階濾紙則作為 $PM_{2.5}$ 氣膠揮發碳成分的收集。由於石英濾紙會吸收空氣中揮發性有機氣體，假設空氣中這些氣體濃度充足，因此，第一階和第二階濾紙都會吸收空氣中揮發性有機氣體，本文另以現場放置石英濾紙，以矯正第一階和第二階濾紙吸收的空氣中揮發性有機氣體。

2.2. $PM_{2.5}$ 化學成分分析方法

$PM_{2.5}$ 水溶性離子是使用離子層析儀(陽離子使用 Dionex DX-120，陰離子使用 Dionex DX-100)

分析，離子層析儀是利用離子交換原理，當待測樣本通過分析管柱時，離子會與管柱中的樹脂產生交換作用，此時加入流洗液沖提，帶出不同導電度的離子，再使用導電度偵測器測定移動相中導電度的變化。

氣膠碳成分分析是使用美國 DRI 碳分析儀(Thermal/Optical Carbon Analyzer, Model 2001A, Atmoslytic Inc., Calabasas, CA)進行分析，碳分析儀是以電腦程式設定不同溫度來解析氣膠各種碳成分，得到不同揮發程度有機碳成分(Organic Carbon, OC)及不同耐火程度元素碳(Elemental Carbon, EC)，並且以雷射光矯正 OC 分解過程的裂解碳(Pyrolyzed OC, 簡稱 OP)，每個碳成分的加熱階段與溫度範圍如表 1 所示。

表 1. DRI 2001A 碳分析儀各加熱階段與溫度範圍

Fraction	Pyrolyzed fraction	Temperature range(°C)	Setup condition
OC ₁		Ambient to 140	100% He
OC ₂		141~280	
OC ₃		281~480	
OC ₄		481~580	
EC ₁	OP	580	98% He、2% O ₂
EC ₂		581~740	
EC ₃		741~840	

PM_{2.5} 金屬元素成分定量分析，是使用 Perkin-Elmer 公司出產型號為 NexIon 300X 感應耦合電漿質譜儀(Induced Couple Plasma Mass Spectrograph, ICP-MS)進行分析，本儀器具有可同時分析多元素濃度及靈敏度高的優點，NexIon 300X 具有動力反應腔，利用甲烷氣解除氫氣干擾，可將元素濃度解析度推至 ppt 等級。ICP-MS 的分析流程，係先以霧化器將待測消化液霧化處理，再以載送氣體輸送，將含待分析元素的霧珠輸送至電漿中，樣品受熱後，經由一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，使電漿中待分析元素形成單價正離子，再透過真空界面傳輸進入質譜儀，配合質量分析器將各特定質荷比的離子予以解析後，再以電子倍增器加以檢測，並進行多元素的定性及定量。

2.3. PM_{2.5} 化學成分污染來源解析

受體模式是以受體的角度，透過周界量測的污染物物理與化學特性追溯污染來源。利用化學物種的質量濃度與質量守恆的理論，識別及量化受體所在位置的空氣污染物來源。本文所使用的正矩陣因子法(Positive Matrix Factorization, PMF)是一個獨立的加權因子分析模式[7]，PMF 可估計因子和因子的數量，這些因子可以解釋 PM_{2.5} 化學成分數據的最大變異，根據質量守恆理論，可以將化學成分分解成貢獻矩陣、來源指紋(source profile)矩陣和殘差矩陣，由方程式(1)所示：

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

其中 X_{ij} ：第 i 個樣本中 j 成分濃度。

p ：為解析出的因子總數，也就是地區污染源總數。

g_{ik} ：第 k 個因子傳輸到第 i 個樣本的污染物濃度。

f_{kj} ：第 k 個因子矩陣中 j 成分所佔的指紋比例。

e_{ij} ：第 i 個樣本中 j 成分的殘差。

PMF 進行運算時需要兩個檔案，分別為濃度矩陣檔案及不確定性矩陣檔案。不確定性計算方式如表 2 所示。

表 2. PMF 濃度矩陣及不確定矩陣計算方法

項目	濃度矩陣	不確定性矩陣(uncertainty)
X>MDL	量測濃度值	$\sqrt{(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5\text{MDL})^2}$
X<MDL	$\frac{1}{2}$ MDL	Uncertainty = $\frac{5}{6}$ MDL
缺值	濃度平均值	

註：1.不確定性矩陣數值不得為 0 值或負值

2. X 代表某個成分濃度

3. MDL 為方法偵測極限

4. Error fraction = 變異係數

若模式模擬得好，殘差應該會很小，不確定性低，模式才是穩定的，所以 PMF 的目標函數為最小的 Q 值，如方程式(2)所示：

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{c_{ij}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

其中 u_{ij} ：第 i 個樣本中 j 成分的標準偏差，即為不確定性。

2.4. PM_{2.5} 成分及氣象因子與能見度推估

以統計分析技術結合 PM_{2.5} 化學成分及氣象因子推估地區能見度最廣被使用的方法是多元線性迴歸，例如：Lee and Shen (1995)和 Lee and Cheng (1996)以 PM_{2.5} 化學成分及氣象因子推估台北都會地區能見度，Chan et al. (1999)對於澳洲布里斯本地區能見度進行研究。目前氣象局有白天能見度人工觀測數據，每 3 個小時觀測 1 筆數據。環保署空品站則有能見度儀監測數據，每個小時 1 筆數據。

大氣氣膠各化學成分造成消光係數(Extinction Coefficient, b_{ext})差異， b_{ext} 結合大氣氣膠和氣體分子的消光效應，根據 Koschmieder 方程式：大氣能見度為 $3.912/b_{\text{ext}}$ [8]，顯然， b_{ext} 是影響大氣能見度最重要因子，本計畫以 revised IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 估算大氣氣膠各種成分(硫酸銨、硝酸銨、有機物、元素碳、土壤、海鹽、粗顆粒)的 b_{ext} 如下式(3)所示：

$$b_{\text{ext}} \approx 2.2 \times f_s(\text{RH}) \times [\text{Small Ammonium Sulfate}] + 4.8 \times f_L(\text{RH}) \times [\text{Large Ammonium Sulfate}] + 2.4 \times f_s(\text{RH}) \times [\text{Small Ammonium Nitrate}] + 5.1 \times f_L(\text{RH}) \times [\text{Large Ammonium Nitrate}] + 2.8 \times [\text{Small Organic Mass}] + 6.1 \times [\text{Large Organic Mass}] + 10 \times [\text{Elemental Carbon}] + 1 \times [\text{Fine Soil}] + 1.7 \times f_{\text{ss}}(\text{RH}) \times [\text{Sea Salt}] + 0.6 \times [\text{Coarse Mass}] + \text{Rayleigh Scattering (Site Specific)} + 0.33 \times [\text{NO}_2 \text{ (ppb)}] \quad (3)$$

其中 $f_x(\text{RH})$ 為氣膠主要吸濕化學成分(硫酸銨、硝酸銨)潮解成為水珠後，於各種相對濕度下相對於未潮解時散光係數的倍數。估算方式是藉由 AIM3 熱力學平衡模式模擬出氣膠化學成分在特定相對濕度的成長係數(亦即，在特定相對濕度的氣膠直徑/乾氣膠直徑)，藉由這個結果再個別測出不同相對濕度氣膠成分的散光係數。另外，剛從污染源排放的新鮮氣膠顆粒粒徑(幾何平均粒徑為 0.2 μm ，幾何標準差為 2.2)較小，老化或經過雲處理(cloud processing)氣膠顆粒粒徑(幾何平均粒徑為 0.5 μm ，幾何標準差為 1.5)較大，以米氏理論(Mie theory)計算 550 nm 光波波長及前述粒徑分布參數兩種模態的氣膠，可得到不同的氣膠成分質量散光效率分別成為 $f_x(\text{RH})$ 前面的係數。大、小顆粒氣膠化學成分濃度分配是依據：將某一個氣膠化學成分濃度除以 $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ，得到一個比例，再將該化學成分濃度乘上比例而得到大顆粒氣膠化學成分濃度；將該氣膠化學成分濃度減去大顆粒氣膠化學成分濃度就得到小顆粒氣膠化學成分濃度。如果該氣膠化學成分濃度大於 $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ，則該氣膠化學成分都在大顆粒模態。例如：OC 濃度是 $4 \mu\text{g m}^{-3}$ ，將 4 除以 20 得到 1/5，則大顆粒氣膠 OC 濃度是 $4 \times 1/5 = 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ，小顆粒氣膠 OC 濃度為 $3.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ，這個估算方式是依據美國 21 個 IMPROVE 監測站的氣膠散光係數和化學成分推算出來的經驗式[9]。

三、結果與討論

3.1. PM_{2.5} 化學成分特徵及引申意義

3.1.1 手動採樣 PM_{2.5} 質量濃度與環保署監測值比對

研究期間採樣頻率為 6 天一次，環保署監測站幾乎是不間斷，為了瞭解手動採樣的 PM_{2.5} 濃度變化趨勢與環保署自動監測 PM_{2.5} 濃度是否具有相同的季節變化特性？圖 2 比較 2017 年 12 月至 2018 年 11 月手動採樣量測 PM_{2.5} 濃度與環保署連續監測數據差異，圖中橫軸為季節代號，S1 指 2017 年 12 月~2018 年 2 月、S2 指 2018 年 3 月~2018 年 5 月、S3 指 2018 年 6 月~2018 年 8 月、S4 指 2018 年 9 月~2018 年 11 月，共計 12 個月。從圖左側可看出 6 個採樣站 PM_{2.5} 濃度季節變化趨勢與環保署自動監測濃度值相當一致，顯示本文手動量測雖非連續測定，但仍可代表大氣 PM_{2.5} 質量濃度連續變化趨勢。

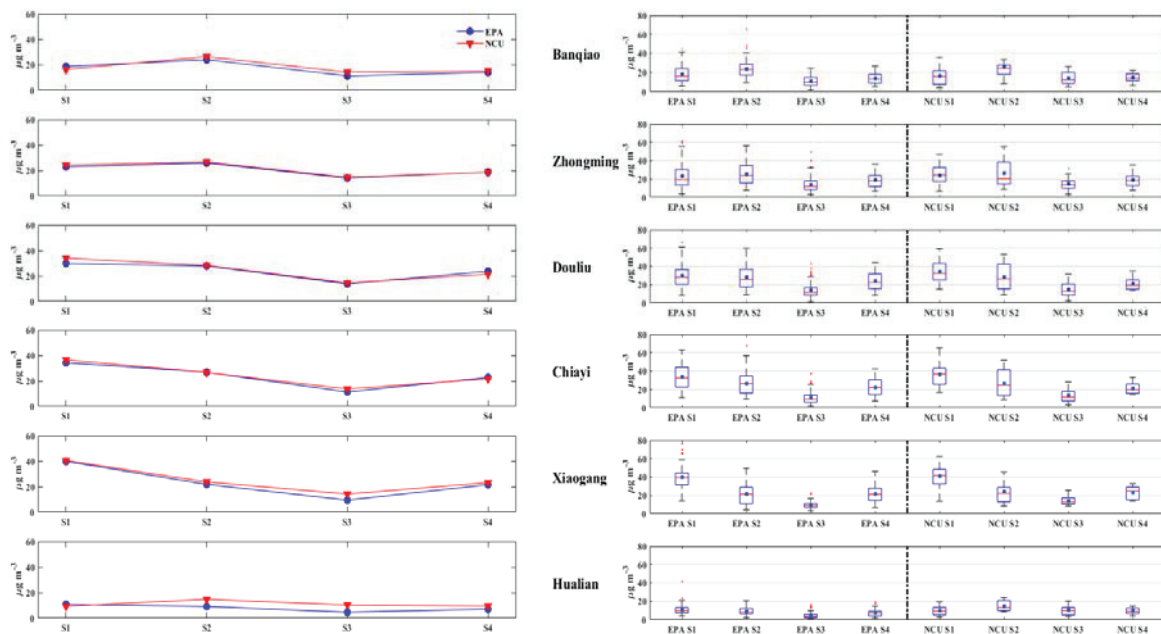


圖 2. 手動採樣數據(NCU)與環保署空氣品質監測站 PM_{2.5} 濃度(EPA)季節變化趨勢比較(左圖為季節平均濃度比較，右圖為各季節各樣本濃度頻率分布比較)

3.1.2 PM_{2.5} 質量濃度及主要化學成分地區及季節變化趨勢

表 3 顯示各測站 2017 年與 2018 年季節 PM_{2.5} 質量濃度與主要化學成分濃度值，台灣西部地區冬季 PM_{2.5} 質量濃度地理分布呈現由北向南增加 (16→40 $\mu\text{g m}^{-3}$)，小港站濃度最高，東部花蓮站為 6 站最低，近兩年度冬季 PM_{2.5} 濃度地理分布相似，但 2018 年低於 2017 年。春季 PM_{2.5} 質量濃度地理分布呈現由北向南增加，但小港站低於雲嘉地區的斗六及嘉義站 (26→27 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，小港：24 $\mu\text{g m}^{-3}$)，地理分布趨勢與 2017 年春季雷同，小港站濃度較低的原因初步判斷是進入春季風向轉為以西風為主，風速稍有增加，溫度又明顯上升，造成了與冬季不同的差異；夏季 PM_{2.5} 質量濃度地理分布呈現西部測站濃度相近，東部花蓮站也低於其他 5 站，近兩年呈現同樣趨勢；秋季 PM_{2.5} 質量濃度地理分布在 2017 年與 2018 年都是由北部板橋站至南部小港站增加，花蓮濃度還是 6 站中最低。比較兩個年度，2018 年各站 PM_{2.5} 質量濃度多比 2017 年低。

各站 PM_{2.5} 質量濃度季節分布呈現：花蓮站春季是濃度最高季節，近兩年春季平均濃度同為 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，冬季平均值約在 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ 上下，夏季與秋季則分別為 2017 年與 2018 年濃度最低季節。板橋站兩個年度都是以春季濃度最高 (2017：27 $\mu\text{g m}^{-3}$ ；2018：26 $\mu\text{g m}^{-3}$)，2017 年春季以外的三季濃度差異不大，2018 年夏季及秋季濃度最低；忠明站 2018 年濃度最高季節在春季 (27 $\mu\text{g m}^{-3}$)，但 2016 年冬季與 2017 年春季同為平均濃度最高季 (28 $\mu\text{g m}^{-3}$)，平均濃度最低季節於近兩年度都是夏季 (14 $\mu\text{g m}^{-3}$)；斗六站平均濃度最高季節都是冬季 (2016：38 $\mu\text{g m}^{-3}$ ；2017：34 $\mu\text{g m}^{-3}$)，兩年度的夏季都是平均濃度最低季節 (2017：13 $\mu\text{g m}^{-3}$ ；2018：15 $\mu\text{g m}^{-3}$)；嘉義站平均濃度最高季節都在冬季 (2016：

$41 \mu\text{g m}^{-3}$ ；2017： $36 \mu\text{g m}^{-3}$ ），濃度最低季節則在夏季（2017： $12 \mu\text{g m}^{-3}$ ；2018： $14 \mu\text{g m}^{-3}$ ）；小港站平均濃度最高季節都在冬季（2016： $52 \mu\text{g m}^{-3}$ ；2017： $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ），夏季為濃度最低季節兩個年度平均濃度都是 $14 \mu\text{g m}^{-3}$ 。

SO_4^{2-} 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分，在各站季節變化和 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度變化是一致的。 SO_4^{2-} 季節濃度地理分布呈現冬季由北向南遞增的現象，以小港站濃度最高，花蓮站濃度最低，這樣的現象近兩年一致，主因與冬季強勁東北季風，有利於污染物向南傳輸，並且與在地污染相疊加，因此南部有較高濃度。春季 SO_4^{2-} 濃度分布呈現由北、南變化各異，與春季受到強東北季風影響各地區受到傳輸污染影響程度多寡有關，但各站 SO_4^{2-} 濃度以春季最高；夏季 SO_4^{2-} 濃度分布呈現各站濃度相近，花蓮站濃度最低，大致呈現由北向南遞減；秋季濃度變化趨勢與冬季相似，大致呈現由北向南略增的現象，同時花蓮站濃度最低。

NO_3^- 季節濃度地理分布呈現冬季由北至南遞增，花蓮站濃度最低，冬季是各站濃度最高季節， NO_3^- 通常可視為在地排放污染物，主要來自移動排放源，冬季有較高濃度可能與環境溫度較低， NO_3^- 呈現氣膠狀態，加上冬季擴散條件差，因此污染物易於環境中累積；春季濃度呈現由北向南，先增後減的趨勢，板橋站至忠明站遞增，斗六站至小港站遞減，花蓮濃度最低，對比 2017 年，總濃度與地理分布特性都有不同，2018 年 NO_3^- 濃度明顯低於上一年度；夏季各觀測地區濃度差異不大，受環境溫度上升影響；秋季濃度地理分布呈現由北至南遞增，特性與冬季相似，從監測資料可發現，秋季以後開始出現擴散條件不佳的情況，部分測站出現夜間污染殘留，顯示秋季後在地污染排放的影響逐漸增加，但濃度比冬季與春季低。

OC 季節濃度地理分布呈現冬季由北至南遞增，但嘉義站於 2016 及 2017 年冬季皆略低於斗六站，濃度以小港站最高，整體趨勢與 SO_4^{2-} 相近，顯示受到盛行風向影響，污染物有向南累積的現象，另外，OC 濃度在兩個年度都是花蓮站最低；春季濃度地理分布呈現 2018 年斗六站最高、2017 年則為板橋站最高，西部各測站間差異不大，花蓮站濃度最低；夏季濃度地理分布呈現由北至南遞減，但嘉義略低於小港站，花蓮站濃度最低，2017 年夏季濃度變化趨勢與 2018 年相近，但高出少許；秋季濃度地理分布與春季相似，各測站濃度相近，斗六站濃度最高，花蓮站濃度最低。OC 也有揮發和吸附修正問題，因此和 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度變化不完全一致。

EC 冬季濃度地理分布呈現由北至南遞增，小港站濃度最高，花蓮站濃度最低；春季濃度地理分布呈現，小港站濃度最高，板橋至嘉義站由北向南遞減，花蓮站濃度最低；夏季濃度地理分布呈現由板橋至嘉義站逐漸遞減，小港站濃度最高；秋季濃度地理分布呈現西部各站濃度接近，並以小港站最高，板橋站次高，濃度最低測站則在東部花蓮站。EC 較穩定，大致隨著 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度變化而改變，但也不完全一致。

表 3. 各站 2017~2018 年季節 PM_{2.5} 及主要化學成分濃度 (μg m⁻³)及 PM_{2.5} 占比 (括弧內數字)

測站	季節	PM _{2.5}	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	OC	EC
花蓮	2016 冬	12	3.41 (30%)	0.74 (6%)	1.38 (12%)	2.42 (21%)	0.52 (5%)
	2017 春	15	4.11 (28%)	1.38 (9%)	1.59 (11%)	2.26 (15%)	0.66 (4%)
	2017 夏	9	2.60 (30%)	0.42 (5%)	0.84 (10%)	1.76 (21%)	0.46 (5%)
	2017 秋	9	2.19 (25%)	0.79 (9%)	0.82 (9%)	1.75 (20%)	0.38 (4%)
	2017 冬	9	2.08 (22%)	0.76 (8%)	0.92 (10%)	2.07 (22%)	0.46 (5%)
	2018 春	15	4.21 (29%)	0.65 (4%)	1.40 (10%)	2.26 (15%)	0.48 (3%)
	2018 夏	10	3.34 (33%)	0.45 (4%)	1.14 (11%)	1.64 (16%)	0.28 (3%)
	2018 秋	9	2.28 (25%)	0.67 (7%)	0.93 (10%)	1.68 (18%)	0.32 (3%)
板橋	2016 冬	18	5.02 (28%)	1.81 (10%)	2.27 (13%)	3.51 (20%)	0.82 (5%)
	2017 春	27	6.62 (24%)	3.29 (12%)	2.96 (11%)	5.29 (19%)	1.40 (5%)
	2017 夏	18	4.48 (26%)	0.97 (6%)	1.58 (9%)	5.01 (29%)	1.20 (7%)
	2017 秋	17	4.33 (26%)	1.18 (7%)	1.72 (10%)	3.91 (23%)	0.95 (6%)
	2017 冬	16	3.73 (23%)	1.62 (10%)	1.69 (10%)	3.49 (22%)	0.76 (5%)
	2018 春	26	6.65 (25%)	2.77 (11%)	3.06 (12%)	4.81 (18%)	0.91 (3%)
	2018 夏	14	4.03 (29%)	0.70 (5%)	1.54 (11%)	3.34 (24%)	0.60 (4%)
	2018 秋	14	3.16 (22%)	0.98 (7%)	1.28 (9%)	3.79 (27%)	0.80 (6%)
忠明	2016 冬	28	6.08 (22%)	4.81 (17%)	3.22 (12%)	5.38 (19%)	1.26 (5%)
	2017 春	28	6.61 (23%)	5.06 (18%)	3.41 (12%)	4.67 (16%)	1.38 (5%)
	2017 夏	14	3.42 (24%)	1.11 (8%)	1.32 (9%)	3.20 (22%)	0.97 (7%)
	2017 秋	21	5.08 (24%)	2.51 (12%)	2.19 (10%)	4.52 (22%)	1.06 (5%)
	2017 冬	24	4.38 (18%)	4.02 (17%)	2.73 (11%)	5.33 (22%)	1.24 (5%)
	2018 春	27	6.30 (24%)	3.80 (14%)	3.36 (13%)	4.51 (17%)	1.03 (4%)
	2018 夏	14	4.06 (28%)	1.09 (8%)	1.71 (12%)	3.11 (21%)	0.51 (4%)
	2018 秋	20	4.38 (22%)	2.38 (12%)	2.09 (11%)	4.23 (21%)	0.71 (4%)
斗六	2016 冬	38	6.16 (16%)	8.52 (22%)	4.57 (12%)	6.65 (17%)	1.39 (4%)
	2017 春	36	6.73 (19%)	8.75 (24%)	4.46 (12%)	5.21 (14%)	1.28 (4%)
	2017 夏	13	3.32 (25%)	0.93 (7%)	1.28 (10%)	2.92 (22%)	0.67 (5%)
	2017 秋	26	5.26 (20%)	4.05 (16%)	2.80 (11%)	5.73 (22%)	1.03 (4%)
	2017 冬	34	4.82 (14%)	7.44 (22%)	3.86 (11%)	7.11 (21%)	1.24 (4%)
	2018 春	28	6.08 (21%)	5.05 (18%)	3.42 (12%)	5.06 (18%)	0.89 (3%)
	2018 夏	15	4.02 (28%)	1.35 (9%)	1.76 (12%)	3.00 (21%)	0.51 (3%)
	2018 秋	25	4.61 (18%)	4.30 (17%)	2.66 (11%)	5.59 (22%)	0.79 (3%)
嘉義	2016 冬	41	6.64 (16%)	10.38 (25%)	5.13 (12%)	6.56 (16%)	1.54 (4%)
	2017 春	36	6.86 (19%)	8.84 (25%)	4.43 (12%)	5.18 (15%)	1.17 (3%)
	2017 夏	12	3.23 (27%)	0.74 (6%)	1.18 (10%)	2.49 (20%)	0.66 (5%)
	2017 秋	26	5.51 (21%)	4.11 (16%)	2.87 (11%)	5.01 (19%)	0.93 (4%)
	2017 冬	36	5.06 (14%)	8.69 (24%)	4.45 (12%)	6.81 (19%)	1.25 (3%)
	2018 春	27	6.00 (23%)	4.85 (18%)	3.07 (12%)	4.14 (16%)	0.83 (3%)
	2018 夏	14	3.90 (29%)	1.03 (8%)	1.67 (12%)	2.43 (18%)	0.47 (3%)
	2018 秋	26	5.08 (20%)	4.74 (18%)	3.01 (12%)	5.13 (20%)	0.72 (3%)
小港	2016 冬	52	8.29 (16%)	13.87 (27%)	6.36 (12%)	7.85 (15%)	2.35 (5%)
	2017 春	31	6.21 (20%)	6.55 (21%)	3.49 (11%)	4.83 (16%)	1.60 (5%)
	2017 夏	14	3.84 (27%)	0.79 (5%)	1.31 (9%)	2.61 (18%)	1.08 (8%)
	2017 秋	27	6.04 (22%)	4.32 (16%)	3.08 (11%)	4.95 (18%)	1.32 (5%)
	2017 冬	40	5.78 (14%)	9.99 (25%)	4.79 (12%)	7.81 (19%)	1.57 (4%)
	2018 春	24	5.76 (24%)	3.15 (13%)	2.75 (12%)	4.11 (17%)	1.05 (4%)
	2018 夏	14	3.96 (28%)	0.75 (5%)	1.40 (10%)	2.56 (18%)	1.01 (7%)
	2018 秋	28	5.98 (21%)	5.16 (18%)	3.24 (11%)	5.25 (18%)	1.03 (4%)
六站	2016 冬	31	5.92 (19%)	6.63 (21%)	3.80 (12%)	5.38 (17%)	1.31 (4%)
	2017 春	29	6.19 (21%)	5.64 (20%)	3.39 (12%)	4.57 (16%)	1.25 (4%)
	2017 夏	13	3.48 (26%)	0.83 (6%)	1.25 (9%)	3.00 (22%)	0.84 (6%)
	2017 秋	21	4.74 (23%)	2.83 (13%)	2.25 (11%)	4.31 (21%)	0.94 (4%)
	2017 冬	27	4.31 (16%)	5.42 (20%)	3.07 (11%)	5.44 (20%)	1.09 (4%)
	2018 春	24	5.83 (24%)	3.38 (14%)	2.84 (12%)	4.15 (17%)	0.87 (4%)
	2018 夏	13	3.87 (29%)	0.89 (7%)	1.53 (11%)	2.66 (20%)	0.57 (4%)
	2018 秋	20	4.24 (21%)	3.01 (15%)	2.19 (11%)	4.27 (21%)	0.73 (4%)

註：2016 冬：2017 年 1 至 2 月，2017 冬：2017 年 12 至 2018 年 2 月。

3.1.3 PM_{2.5} 金屬元素成分濃度和富集因子地區及季節變化

圖 3 上半部為金屬元素濃度與富集因子(Enrichment Factor, ☆數值已經取 $\log_{10}$)，透過比較各季節及各監測站間的金屬元素濃度差異以及富集因子數值，配合不同指標元素可瞭解測站間可能污染源特性差異，可用以參考制定各空品區適合的管制策略。高濃度金屬元素群來源多數以自然源為主，僅有 Zn 的 EF 值大於 10，但其濃度為高濃度群中最低者，另外，較高的 EF 值代表受人為活動影響程度較高。中濃度金屬元素群 EF 值大於 10 的元素有 Ni、Cu、Mo、Pb、V 及 Cr，其中以 Pb 的 EF 值最高，這些元素主要來自燃油燃燒(Ni、V)、燃煤燃燒(Pb、Cr、Cu)、金屬冶煉(Cu、Mo、Cr)及交通排放(含車輛零件磨損)(Cu、Mo、Cr)。低濃度金屬元素群多數受人為活動影響，EF 值大於 10 的元素有 Cd、Sn、Sb、Ti、As、Se、Ge、Cs 及 Ga，以 Se 最高，其次為 Sb 及 Cd，這三種元素受人為活動影響程度最高，EF 值都大於 1000。另外，濃度則以 Sn 最高，低濃度元素群分析結果顯示，主要污染源為燃煤燃燒(Se、As、Cd)、金屬表面塗覆(Sb、Ti)、半導體製程(As、Ga)及剎車及輪圈磨損(Sb、Cd)等人為活動影響。

圖 3 右側顯示各站金屬元素季節平均總質量濃度在 $2 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下，2017 年稍高於 2018 年，各測站以小港站最高，或許與當地工業結構有關。圖 3 中間部分呈現各類金屬元素於不同測站各季節濃度。2017 年冬季高濃度元素群中的 Na、K 及 Fe 有較高的濃度。元素 Na 濃度較高可能來自於海鹽所貢獻，冬季盛行東北季風，因此較容易受到海鹽的影響；元素 K 區域分布均勻，冬季較高濃度的元素 K 可能與農廢燃燒、燃煤燃燒、或傳統節慶炮竹及煙火燃放有關。較高濃度的 Fe 及 Mn，推測可能與當地鋼鐵業有關。中濃度元素群以 Pb 濃度最高，Pb 主要來自燃煤燃燒、垃圾焚化及剎車磨損，小港和嘉義站較高，值得注意。低濃度元素群於小港站冬季有最高濃度的 Sr、Sn、As 及 Se，大多為燃煤燃燒指標元素，較高的 Sn 濃度與鋼鐵業有關，顯示與金屬製造、燃煤燃燒排放有關。

2018 年春季元素濃度在高濃度元素群與冬季相似，Na 及 K 為濃度最高元素，由於富集因子沒有大於 10，因此主要影響因子應為海鹽和塵土等自然來源。元素 K 濃度在斗六及嘉義地區較高，應屬於雲嘉地區的生質燃燒影響或是當地可能設有燃材鍋爐等設施影響；中濃度元素群濃度以 Pb、Mn 及 Ti 濃度較高，這些指標元素，除了可作為揚塵指標元素外，若同時有較高貢獻量，則可能與鋼鐵業有關，顯示春季因環境擴條件不佳，在地污染排放的影響變得較為顯著，另外，各地區元素 Pb 濃度相較於冬季有所減少，可能因春季受到污染傳輸比例降低，因此燃料燃燒指標元素 Pb 影響幅度降低。小港地區的元素 V 有較高的濃度，主要與燃油燃燒有關；低濃度元素群濃度以 Sn、Sr 較高，Sr 大多與燃煤燃燒有關，Sn 來源較為分歧，來源包含交通、金屬製造與燃煤燃燒。

2018 年夏季高濃度元素群在夏季同樣以元素 Na 為主要物種，K 濃度較其他季節為低，其他元素濃度不顯著。中濃度元素群濃度較高的元素同為 Mn、Pb，推測與鋼鐵工業有關。另外元素 V 及 Ni 在小港站有較高濃度，顯示小港地區夏季燃油燃燒的影響顯著。低濃度元素群元素 Sn 濃度高，特別是在板橋與小港兩站，透過指標元素分析來源，還可發現此二站在元素 Sr 也有較高濃度，推測為燃煤燃燒與非鐵金屬的製程或車輛零件磨損。

2018 年秋季金屬元素高濃度元素群還是以 Na 與 K 為主，對照 2017 年秋季也有相同的濃度分布趨勢。測站間斗六站以南 K 濃度較高，顯示受到生質燃燒影響大於北部地區，Na 則各站濃度都不低，代表各站受到海鹽影響程度較高。值得注意的是，2018 年秋季各站在中濃度元素群都可發現較高的元素 Ti。中濃度元素群濃度較高的元素為 Pb，其中又以嘉義站最為顯著，顯示這段時間嘉義站受到燃煤燃燒影響或是焚化爐排放影響大，另一方面，在小港站則可發現 V 具有較高濃度，顯示這兩個地區受到工業鍋爐與燃油燃燒的影響較多。低濃度元素群高濃度元素以 Sr 及 Sn 為主，燃煤指標元素 As 與 Se 仍有相當濃度，代表仍然受到燃煤燃燒交通排放影響。

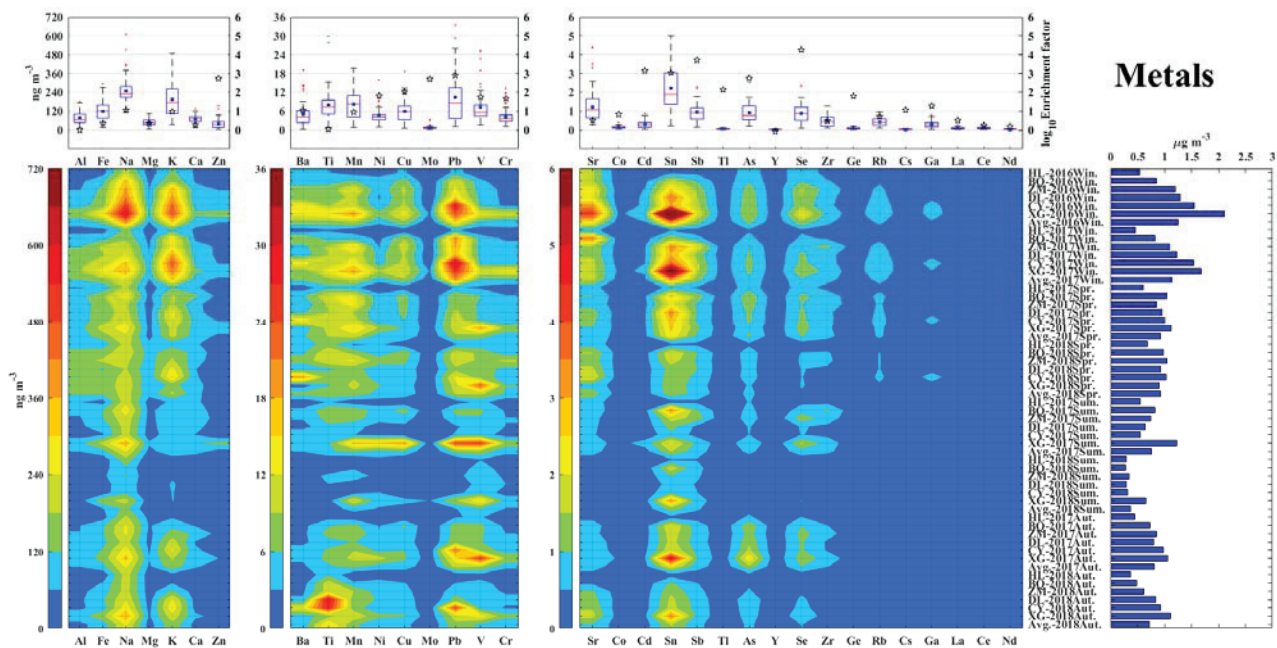


圖 3. 花蓮(HL)、板橋(BQ)、忠明(ZM)、斗六(DL)、嘉義(CY)、小港(XG)站 PM_{2.5} 採樣期間(上圖)各金屬元素每日濃度(ng m^{-3})頻率分布，(☆)為各金屬元素在 2017~2018 年採樣期間富集因子(Enrichment Factor, 數值已經取 $\log_{10}$)平均值，(中圖)各金屬元素在各測站季節平均濃度(ng m^{-3})，(右圖)各測站季節金屬元素總濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)。(Win.: 冬季, Spr.: 春季, Sum.: 夏季, Aut.: 秋季)(2016Win.: 2017 年 1 月至 2 月)

3.1.4 PM_{2.5} 低濃度和高濃度時期化學成分占比變化

在過去研究中，彙整採樣期間 PM_{2.5} 低濃度 ($<35 \mu\text{g m}^{-3}$) 和高濃度 ($\geq 35 \mu\text{g m}^{-3}$) 的樣本各化學成分占 PM_{2.5} 比例 (圖 4)，發現：PM_{2.5} 高濃度群比起低濃度群，有明顯 NO_3^- 增大現象，其餘化學成分占比大多為縮小或比例不變。2018 年低濃度群樣本有 304 筆，平均 PM_{2.5} 濃度為 $16 \mu\text{g m}^{-3}$ ；高濃度群樣本有 60 筆，平均濃度為 $45 \mu\text{g m}^{-3}$ ，兩者各項化學成分相比之下最大差異在於 NO_3^- 占比大幅增加 ($10\% \rightarrow 23\%$)、 NH_4^+ 為些微增加 ($11\% \rightarrow 12\%$)、 SO_4^{2-} 縮小 ($24\% \rightarrow 17\%$)、OC 縮小 ($21\% \rightarrow 17\%$)、EC 微幅縮小 ($4\% \rightarrow 3\%$)，與過去三年結果相似[4-6]。

圖 5 為修正後 NH_4^+ 濃度、 SO_4^{2-} 濃度以及 NO_3^- 濃度分別與 PM_{2.5} 濃度相關性，可以明顯看到 NO_3^- 在 PM_{2.5} 低濃度群的斜率比高濃度群小，但 SO_4^{2-} 則相反，在低濃度群斜率較大， NH_4^+ 沒有明顯差異，這表示在 PM_{2.5} 高濃度事件中， NO_3^- 不只是與 PM_{2.5} 等比例增加，而是更擴增其在 PM_{2.5} 的占比，進一步來看， NO_3^- 與 PM_{2.5} 的相關性在高濃度事件中也有提升 ($R^2: 0.59 \rightarrow 0.69$)，除了顯示兩者具有一定關聯性外，更確認高 PM_{2.5} 濃度與 NO_3^- 的相關性良好，因此， NO_3^- 前驅氮氧化物排放管制應該更加強。

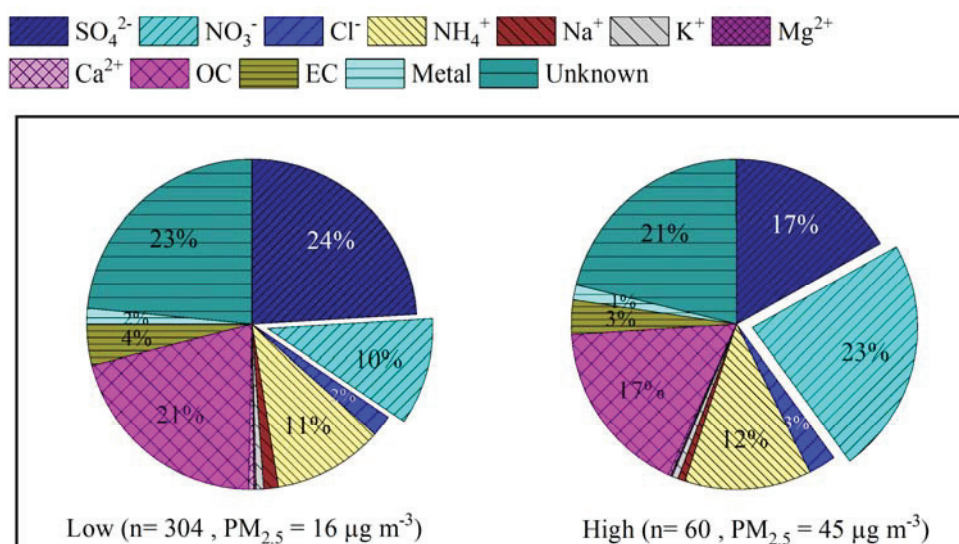


圖 4. 2018 年低濃度 $PM_{2.5}$ ($<35 \mu g m^{-3}$) (左圖) 和高濃度 ($\geq 35 \mu g m^{-3}$) (右圖) 樣本檢測的化學成分占 $PM_{2.5}$ 濃度比例。

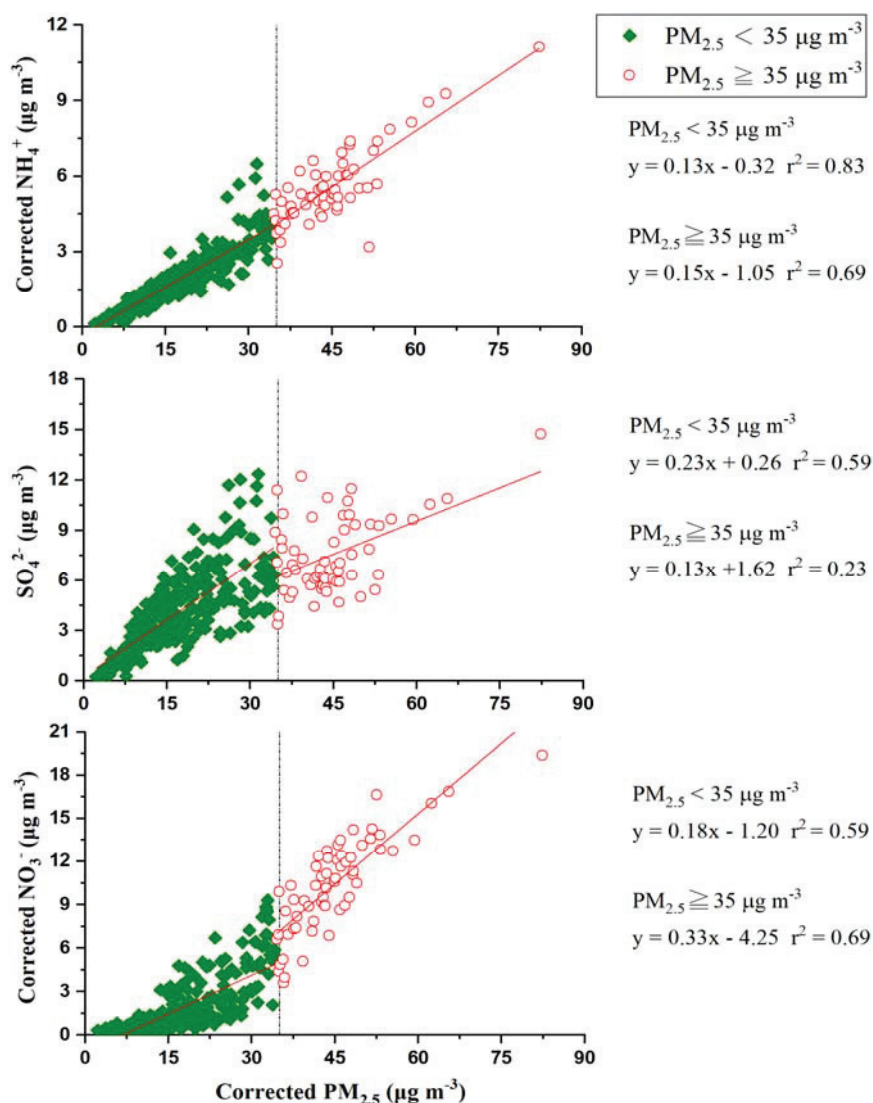


圖 5. 2018 年低濃度 $PM_{2.5}$ ($<35 \mu g m^{-3}$) (左圖) 和高濃度 ($\geq 35 \mu g m^{-3}$) (右圖) 樣本檢測的化學成分占 $PM_{2.5}$ 濃度比例。

3.2. 各觀測站污染來源與影響能見度的 PM_{2.5} 化學成分及氣象因子

3.2.1 PMF 受體模式推估結果

本文透過受體模式正矩陣因子法(Positive Matrix Factorization, PMF) 分析 2017 年 1 月至 2018 年 12 月北部(板橋)、中部(忠明)、雲嘉(斗六、嘉義)、高屏(小港)及花東(花蓮)等 6 個測站所代表地區 PM_{2.5} 污染源類別，各地污染源都出現硫酸鹽、硝酸鹽、生質燃燒、交通排放、地殼元素及海鹽等六類，除花蓮外，各觀測地區還有化石燃料鍋爐燃燒(工業鍋爐)或焚化爐燃燒的類別。將過去兩年度(相同測站及相同採樣器)的化學成分數據合併起來，分析觀測地區可能的污染源類別，並探討不同年度推估的污染源類別貢獻濃度和占比差異，有助於污染管制策略評估。

受體模式實際臨界參數 Q_{true} 與預期臨界參數 Q_{exp} 的比值可作為選取依據，當兩者比值變化幅度越小，所對應的因子數或其前、後即為可能的因子數[10]。因此各站除了花蓮站都選取 7 個因子。

1. 觀測站污染源類別命名

PMF 因子在實務上即為污染源類別，污染源類別命名原則係以因子內 PM_{2.5} 化學成分占比高(指標成分)的主要污染貢獻源作為命名依據，由於環境中污染源繁多，每項因子除了指標成分貢獻來源外，還可能包含其他占比較低成分的次要貢獻來源，為了進一步掌握可能污染源特性，金屬元素間比值可作為輔助判別污染源類別依據，各測站污染源類別編號及對應名稱如表 4 及圖 6 所示。主要污染源類別命名依據列舉如下：

- (1) 硫酸鹽：根據因子中高貢獻占比 SO_4^{2-} 與 NH_4^+ 而命名。
- (2) 硝酸鹽：根據因子中高貢獻占比 NO_3^- 與 NH_4^+ 而命名。
- (3) 生質燃燒：根據因子高貢獻占比 K^+ 而命名。
- (4) 交通排放：根據因子高貢獻占比 OC 與 EC 而命名。
- (5) 地殼元素：根據因子高貢獻占比 Al、Fe、Mn 等地殼元素而命名。
- (6) 海鹽：根據因子中高貢獻占比 Cl^- 與 Na^+ 而命名。
- (7) 燃料燃燒(燃煤)：根據因子中高貢獻占比 Pb、As 與 SO_4^{2-} 而命名。
- (8) 燃料燃燒(燃油)：根據因子中高貢獻占比 V 與 Ni 而命名。
- (9) 焚化爐排放：根據因子中富含 Cl^- 、 NO_3^- 與 Pb 等成分而命名。

表 4. 各觀測站受體模式推估因子編號及名稱對照表

測站 編號	板橋 Banqiao	忠明 Zhongming	斗六 Douliu	嘉義 Chiayi	小港 Xiaogang	花蓮 Hualien
F1	硫酸鹽	硫酸鹽	硫酸鹽	硫酸鹽	硫酸鹽	硫酸鹽
F2	硝酸鹽	硝酸鹽	硝酸鹽	硝酸鹽	硝酸鹽富含氯	硝酸鹽
F3	生質燃燒	生質燃燒	生質燃燒	生質燃燒	生質燃燒	生質燃燒與海鹽
F4	交通排放	交通排放	交通排放	交通排放	交通排放	交通排放
F5	地殼元素	地殼元素	地殼元素	地殼元素	地殼元素	地殼元素
F6	海鹽	燃料燃燒	海鹽	海鹽	海鹽	燃煤燃燒
F7	燃煤燃燒	焚化爐富含氯	燃煤燃燒	焚化爐富含氯	燃油燃燒	

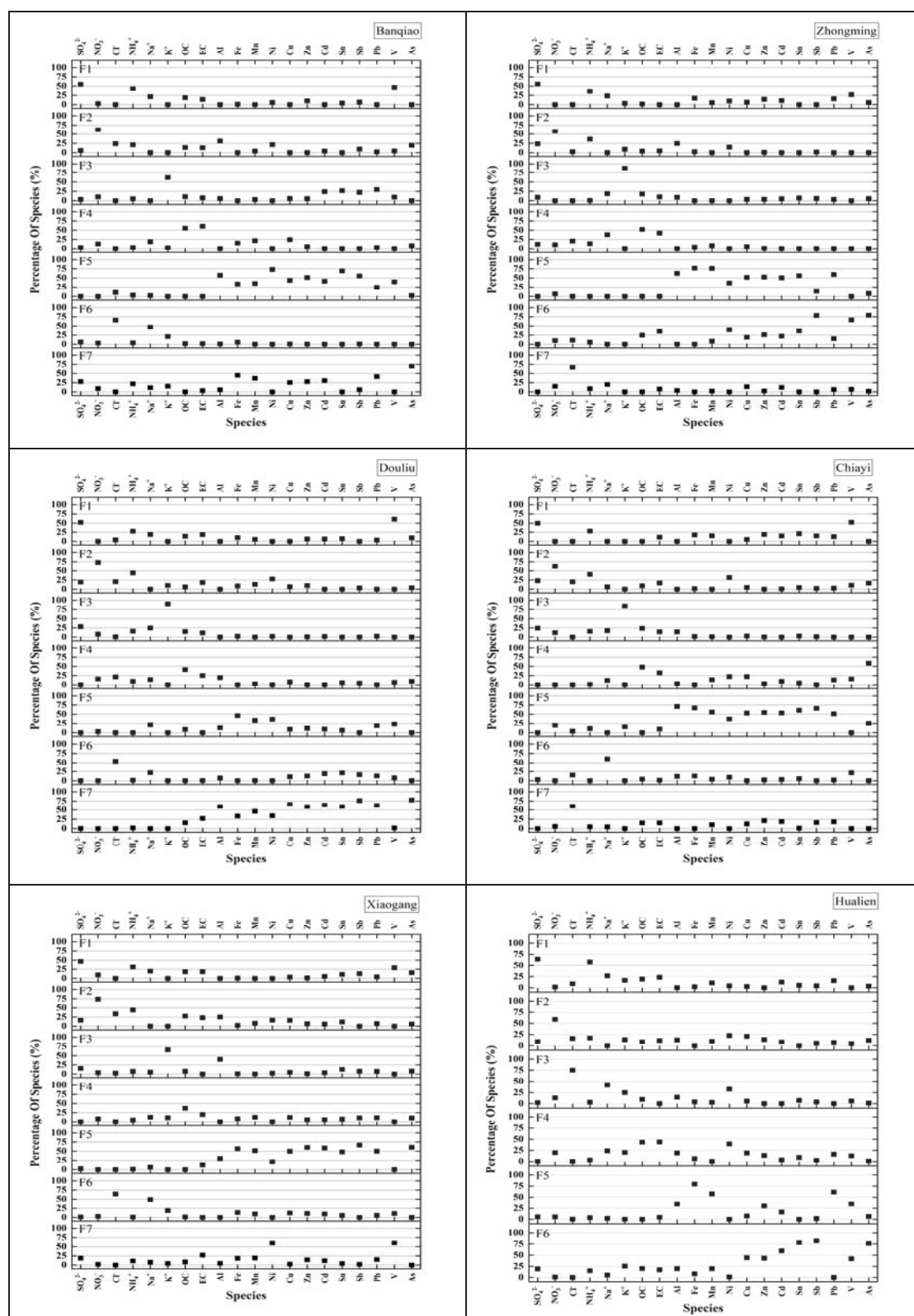


圖 6. 2017 年 1 月至 2018 年 12 月板橋(BQ)、忠明(ZM)、斗六(DL)、嘉義(CY)、小港(XG)、花蓮(HL)各觀測站 PMF 模式污染源類(F)推估因子指數

2. 觀測站推估污染源季節變化特徵

PMF 受體模式推估各地區污染源類別的季節貢獻濃度占比(表 5)。板橋站推估結果顯示 2017 年各類別在冬季與秋季最高占比為硫酸鹽(F1)，春季則為硝酸鹽(F2)，到了夏季則以交通排放污染(F4)為主；2018 年除了秋季最高貢獻占比為交通排放源，其餘季節都是硫酸鹽類。值得注意的是，板橋地區除了硫酸鹽類明顯較高外，具有燃煤燃燒特徵的類別(F7)在近兩年度各季節都有不低的貢獻占比，這可能是大台北地區外圍有較多工業區，零散的小型鍋爐排放受各季節盛行風向傳輸所造成。

忠明站 2017 年冬季與春季高貢獻占比類別為硝酸鹽類(F2)，到了夏季與秋季，受到環境均溫上升影響，特別是夏季，硝酸鹽類占比明顯降低，主要污染類別在這兩個季節轉為硫酸鹽類(F1)，值得注意的是，夏季除了較高的硫酸鹽外，交通排放類(F4)的影響與硫酸鹽類相近，兩類貢獻占比都是 32%。2018 年冬季硝酸鹽類(F2)占比最高，其次為交通排放類(F4)，但是春季硫酸鹽類貢獻占比比較 2017 年上升約 6%，硝酸鹽類則下降約 12%，硫酸鹽類、硝酸鹽類、交通排放類成為當季占比最高類別，夏季以硫酸鹽類(F1)為最高占比，秋季貢獻濃度最高類別則以交通排放(F4)為主，硝酸鹽類(F2)為當季次高。

斗六站推估結果顯示 2017 年冬季與春季主要污染類別為硝酸鹽(F2)，濃度貢獻占比高出第二高的硫酸鹽類(F1)二倍以上，顯示冬、春兩季受到硝酸鹽類影響相當嚴重，特別是春季，高達 50%，污染來源可能為移動排放源或固定排放源排放衍生污染物，春季環境擴散條件不佳，同時環境溫度未達到硝酸鹽揮發溫度，因此有利於污染物累積增加，惡化空氣品質。夏季環境溫度明顯上升，硝酸鹽因此貢獻比例下降，夏季主要污染物為硫酸鹽，其次是交通排放(F4)，秋季主要與次要污染則以生質燃燒類(F3)及硝酸鹽類為主，交通排放類也不低；2018 年度冬季以硝酸鹽類和交通排放類為主要，春季是硝酸鹽類和硫酸鹽類為主，夏季以硫酸鹽類(F1)特別高，秋季主要污染類別為硝酸鹽類(F2)與交通排放類(F4)，生質燃燒類(F3)貢獻也不低，但占比約較前一年度減少 7%。

嘉義站 2017 年度推估結果與斗六站相似，冬季與春季主要以硝酸鹽類(F2)為主，夏季是硫酸鹽類(F1)，秋季則為生質燃燒類(F3)，兩站不同處為嘉義站在冬季有較高的焚化爐類(F7)，雖然冬季盛行風向上風處並無焚化爐設施，但這個類別富含 NO_3^- 成分，可能包含工業排放影響，此結果顯示嘉義站在冬季受到工業排放影響；2018 年度解析結果與 2017 年相近，但是秋季生質燃燒類(F3)貢獻占比有些微降低，硝酸鹽類(F2)則有明顯提升，主要原因為 2018 年秋季嘉義站當時環境擴散條件不佳，受到在地排放污染影響多。

小港站 2017 年冬、春、秋季都以硝酸鹽(F2)為主，夏季則以燃料鍋爐類(F7)和硫酸鹽(F1)為主，因為環境溫度增加導致硝酸鹽明顯降低。2018 年冬季和秋季仍以硝酸鹽類(F2)為主，春季和夏季則以硫酸鹽類(F1)占比最高，2018 年春季 $\text{PM}_{2.5}$ 平均濃度 $24 \mu\text{g m}^{-3}$ ，明顯低於 2017 年的 $31 \mu\text{g m}^{-3}$ ， $\text{PM}_{2.5}$ 平均濃度差異顯然造成類別貢獻占比差異；另外，小港站在春季或夏季通常有較高的燃料鍋爐類(F7)貢獻占比，由於春季後期與夏季主要盛行風向多為西南風，可能受到港口船隻與工業排放影響。

花蓮站近兩年類別貢獻占比推估結果十分相近，四季主要類別都是硫酸鹽(F1)，同時各季節硫酸鹽類占比相當高，約占總污染濃度的三成，這顯示花蓮地區主要受到廣域污染物影響大，另一方面特別是冬季時，也可發現占比不低的燃料鍋爐類(F6)，由於花蓮在地較少重大工業排放，該類可能藉由冬季盛行風向透過傳輸影響花蓮地區。除了外地傳輸污染物外，花蓮站交通排放類(F4)貢獻占比也有相當分量，僅有春季占比略微降低，可能受到硝酸鹽類(F2)交互影響，由於硝酸鹽類屬於衍生污染物，因此在 2017 年春季擴散條件較差時，交通排放類(F4)可能在環境累積時轉化為硝酸鹽類(F2)。

表 5. 2017 與 2018 年度受體模式推估污染源類(F)季節貢獻濃度占比(%)

測站	年度	季節	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	F1	F2	F3	F4 (%)	F5	F6	F7
板橋	2017	冬	18	29	20	7	16	1	11	16
		春	27	23	29	6	18	1	3	21
		夏	18	34	6	5	38	2	2	14
		秋	17	35	11	8	26	2	6	13
	2018	冬	16	20	17	17	19	1	10	17
		春	26	41	27	4	14	2	3	9
		夏	14	37	5	8	28	1	5	16
		秋	15	28	15	7	32	1	9	8
忠明	2017	冬	28	17	26	16	16	2	10	14
		春	28	20	38	6	18	2	11	4
		夏	14	32	9	7	32	3	15	2
		秋	21	25	22	11	22	2	17	2
	2018	冬	24	11	27	12	26	3	11	10
		春	27	26	26	4	26	3	8	7
		夏	14	39	7	6	28	1	14	5
		秋	20	21	22	10	30	2	9	7
斗六	2017	冬	38	15	43	13	16	2	4	7
		春	36	21	50	9	9	2	1	6
		夏	13	46	6	14	23	6	0	4
		秋	26	19	22	29	21	3	1	6
	2018	冬	34	9	38	18	22	4	3	7
		春	28	30	33	11	13	5	2	5
		夏	15	44	12	18	17	3	1	6
		秋	26	15	26	22	24	5	2	5
嘉義	2017	冬	42	9	42	15	6	8	3	16
		春	36	17	48	9	12	8	1	4
		夏	12	39	9	18	24	3	6	2
		秋	26	19	15	32	13	10	3	7
	2018	冬	36	6	35	20	11	12	2	14
		春	27	26	33	14	12	7	4	6
		夏	14	41	9	15	21	6	5	3
		秋	27	12	31	24	14	7	4	9
小港	2017	冬	52	16	60	8	6	3	5	2
		春	31	23	45	6	7	3	3	13
		夏	14	31	2	4	16	2	8	37
		秋	27	27	29	15	14	2	3	12
	2018	冬	40	11	53	10	16	2	5	4
		春	24	39	22	3	13	2	4	18
		夏	14	45	5	6	18	4	7	16
		秋	32	24	39	11	14	2	4	7
花蓮	2017	冬	12	35	12	11	16	3	23	
		春	11	32	27	6	9	6	20	
		夏	7	48	7	5	23	4	14	
		秋	7	30	21	9	20	3	17	
	2018	冬	7	27	17	10	26	4	17	
		春	10	50	8	7	14	7	14	
		夏	8	54	7	7	12	3	17	
		秋	7	43	12	16	19	1	8	

備註：PM_{2.5}濃度為手動採樣結果，並經過微粒揮發修正。

3. 觀測站推估污染源時間和空間變化特徵

統整 2017 年與 2018 年受體模式各季節推估結果，由年度平均值來看，可發現除了斗六與嘉義兩個測站外，貢獻濃度占比前三高污染源類別主要為硫酸鹽、硝酸鹽與交通排放，斗六站及嘉義站生質燃燒，除了 2018 年斗六站略低於交通排放，其餘時期都大於交通排放，屬於當地第三高污染類(表 6)。

硫酸鹽類空間變化呈現由東部至北部增加，然後由北部向南部排逐漸降低，但小港站屬於重工業區，還是略高於忠明、斗六及嘉義站，不論 2017 年或 2018 年都是如此。

硝酸鹽類與硫酸鹽類空間變化趨勢相反，由北向南排逐漸增加，雖然 2017 年斗六站略高於嘉義站。硝酸鹽類與硫酸鹽類分布趨勢似乎顯示北部與東部地區受到污染傳輸影響較大，中部以南地區主要受到在地排放污染影響較大，同時較高硝酸鹽類通常與環境風速低所造成的污染擴散條件不佳有關。

生質燃燒與海鹽類於斗六站與嘉義站兩地區有較高的貢獻濃度占比，秋季為類別貢獻最高季節，可能與當地燃燒農業廢棄物或是廢材鍋爐有關，同時，由前述各類指紋(圖 6)可發現，嘉義與斗六站生質燃燒指紋富含 SO_4^{2-} ，顯示包含有老化生質燃燒氣膠，因而使污染濃度貢獻量相較於其他觀測地區有明顯的增加。海鹽類在各觀測地區屬於變化較小的類別，忠明與花蓮站因受體模式分離不佳導致與生質燃燒類混合，忠明站在海鹽傳輸路徑上可能與其他類別混合受到干擾外，整體而言，海鹽類貢獻占比約 2~6%，在各地區差異不大。

交通排放類的貢獻占比空間變化大略呈現由北向南遞減，除了都會區交通流量較高外，觀測地區的硝酸鹽類若有較高貢獻占比時，似乎交通排放類貢獻占比也有所降低，顯示硝酸鹽類有部分來源與交通排放有關，屬於交通排放衍生污染物。

地殼元素類在各地區各有高低，貢獻占比變化在 1~8%，造成落差的主因可能與枯水期河川揚塵或是受到建築揚塵影響。

燃料鍋爐類在各觀測站各有高低，主要原因與類別指紋特徵差異有關，在板橋站、斗六站與花蓮站燃料鍋爐類中，以燃煤燃燒特徵較為明顯，忠明站燃料鍋爐類具有燃煤與燃油燃燒兩種特徵(富含 As、Ni 及 V)，小港站呈現燃油燃燒特徵較為明顯。雖然各觀測地區有所差異，但仍可發現受到各種不同燃料鍋爐排放影響，這些污染物占 2017 年總推估污染濃度的 6~19%，2018 年則略微降低至 6~14%，燃料鍋爐類在 2018 年度貢獻量下降，似乎和硝酸鹽類貢獻濃度降低有關聯，可能硝酸鹽類有部分為燃料鍋爐類衍生污染物有關。

焚化爐類只有忠明和嘉義站因富含 Cl^- 、 NO_3^- 與 Pb 等成分因而命名，此因子在板橋和斗六站為燃煤鍋爐類，小港站則為燃油鍋爐類，各具有燃煤和燃油特徵，這個類別在冬季富含 NO_3^- 成分，可能包含工業排放影響。

比較各區域主要污染類於近兩年變化，可發現 2018 年較 2017 年在各觀測地區硝酸鹽類有明顯占比降低，降低幅度約在 1~8%，以斗六及花蓮站降幅較大。另一方面，硫酸鹽類在花蓮、忠明、板橋、忠明、小港站有增量，以花蓮站增幅 9% 最大，可能與受到外地污染傳輸有關。交通排放類在各觀測地區，除了板橋站外，大部分呈現增量趨勢，燃料鍋爐類在各觀測地區多呈現減量，但與焚化爐有關類別則呈現增量。綜合各類貢獻占比年度差異顯示，硝酸鹽類與燃料鍋爐類於各觀測地區大多呈現減量，而交通排放類雖然稍有增量，但比硝酸鹽類少，這樣的結果似乎顯示固定污染源 NO_x 排放管制有一些成效，但交通排放則尚可加強。

表 6. 2018 (2017)年度各觀測站受體模式推估各類污染源年度貢獻占比(%)

測站	硫酸鹽	硝酸鹽	生質燃燒	海鹽	交通排放	地殼元素	燃料鍋爐	焚化爐
板橋	32 (29)	17 (18)	8 (6)	6 (5)	23 (24)	1 (1)	11 (12)	—
忠明	23 (22)	22 (27)	8 (10)		28 (21)	2 (2)	10 (13)	7 (6)
斗六	21 (22)	29 (36)	18 (16)	2 (2)	20 (16)	4 (3)	6 (6)	—
嘉義	17 (18)	30 (33)	19 (18)	3 (3)	13 (12)	8 (8)	—	9 (8)
小港	25 (23)	36 (40)	8 (9)	4 (4)	15 (10)	2 (2)	9 (12)	—
花蓮	44 (35)	11 (19)	10 (7)		17 (15)	4 (4)	14 (19)	—

備註：燃料鍋爐為燃煤燃燒或燃油燃燒

3.2.2 PM_{2.5} 化學成分及氣象因子與能見度多元迴歸模式

本節使用兩種方式推估能見度，分別為使用對大氣能見度影響顯著的 PM_{2.5} 化學成分及天氣因子為自變數進行多元迴歸分析以及 Revised IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 建立能估算大氣能見度的多元迴歸模式。

1. 多元迴歸模式推估能見度

能見度多元迴歸模式所篩選的 PM_{2.5} 的化學成分包含：Mg²⁺、Cl⁻、修正 NH₄⁺、修正 NO₃⁻、Ca²⁺、SO₄²⁻、EC、修正 OC；天氣因子包括：風速、環境溫度、環境相對濕度。能見度監測數據選用中央氣象局在板橋、台中、嘉義、高雄、花蓮等觀測站所觀測的數據，這 6 站的能見度資料(斗六缺乏氣象站，使用嘉義站資料)5 個觀測站都是人工觀測站，根據觀測站點鄰近標的物(通常以山脈為主)作為能見度判別依據，因此各觀測站所能觀測到最遠能見度有所差異。

表 7 為各監測站數據經由多元迴歸分析，所選取的自變數及統計結果。各 PM_{2.5} 化學成分與天氣因子當中，以硫酸鹽、修正 OC、相對濕度、溫度、風速為影響能見度顯著的因子。板橋與花蓮站影響能見度最靈敏的因子為環境相對濕度，南部測站(斗六、嘉義、小港)都是修正 OC 影響能見度最靈敏，忠明站則是硫酸鹽對能見度造成的影響最靈敏。值得一提的是，硫酸鹽在每個測站都是影響能見度的重要因子(P < 0.05)。

表 7. 各觀測站大氣能見度(Km)迴歸模式及判定係數(R²)

站名	迴歸模式	R ²
板橋	Vis. = 35.58 - 0.56 SO ₄ ²⁻ + 0.37 T - 0.65 RH	0.81
忠明	Vis. = 13.99 - 0.48 SO ₄ ²⁻ + 0.38 WS + 0.37 T - 0.44 RH	0.64
斗六	Vis. = 67.21 - 0.45 SO ₄ ²⁻ - 0.41 WS - 0.44 RH - 0.53修正OC	0.64
嘉義	Vis. = 44.95 - 0.39 SO ₄ ²⁻ - 0.37 RH - 0.43修正OC	0.54
小港	Vis. = 21.9 - 0.21 SO ₄ ²⁻ - 0.49 RH - 0.86修正OC	0.77
花蓮	Vis. = 24.81 - 0.51 SO ₄ ²⁻ + 0.44 T - 0.67 RH	0.58

註：各測站檢測結果 p < 0.0000；各測項 p < 0.05；各項目單位：Vis. (km)，SO₄²⁻ (μg m⁻³)，RH (%)，WS (m s⁻¹)，修正 OC (μg m⁻³)，T (°C)

2. 修正 IMPROVE 方程式推估能見度

當 PM_{2.5} 質量濃度甚至化學成分相同，但相對濕度較高時，會有較大的 b_{ext}，因而降低能見度。因此，本計畫依據三種相對濕度群組 (△：RH < 65%，□：65% ≤ RH < 75%，○：RH > 75%) 將每天估算的能見度分類，用以比較相對濕度對能見度的影響 (圖 7)。

分析結果指出在 6 個觀測地區(板橋、忠明、斗六、嘉義、小港、花蓮站) 能見度與 PM_{2.5} 質量濃度在不同相對濕度條件下都有良好相關性，R² 最低為 0.82，從各站曲線變化可看出當濃度較低時，

能見度主要受到相對濕度影響(相對濕度越高,能見度越差),隨著 PM_{2.5} 質量濃度增加,相對濕度造成的響漸漸減少,在較高濃度區間三條曲線幾乎重疊 (RH: <65%、65%≤RH<75%、RH>75%)。

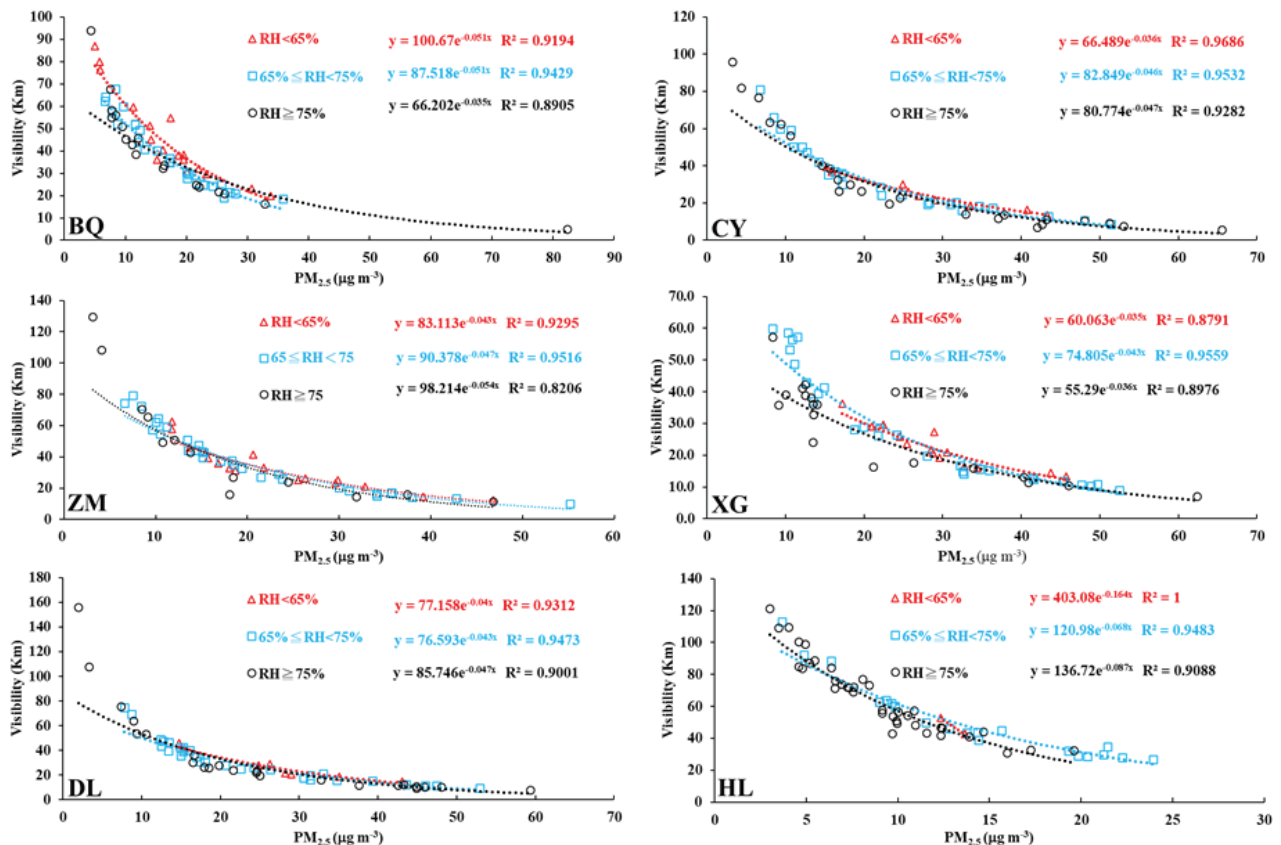
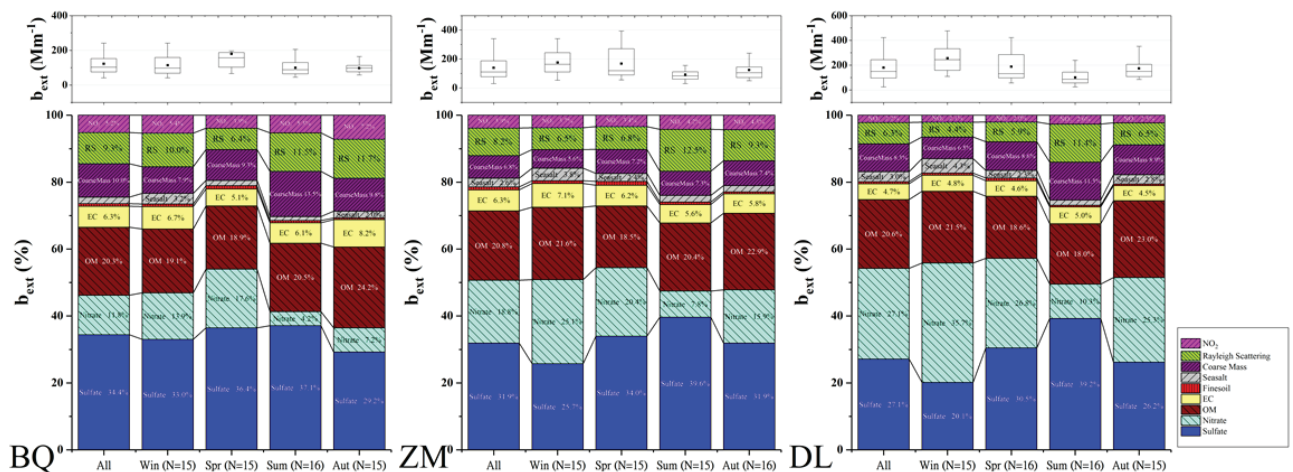


圖 7. 2018 年各觀測板橋(BQ)、忠明(ZM)、斗六(DL)、嘉義(CY)、小港(XG)、花蓮(HL)不同相對濕度下推估 IMPROVE 能見度與 PM_{2.5} 濃度關係

分析 PM_{2.5} 化學成分與大氣消光係數(b_{ext})間的關係,可發現化學成分在冬季及春季兩季節有較高貢獻,特別是板橋站、忠明站以及東部花蓮站於春季時化學成分對於消光係數貢獻最高,雲嘉及南部小港站則在冬季受到化學成分影響較為明顯。另一方面,各化學成分對於消光係數的影響又以硫酸鹽、硝酸鹽以及有機物最為顯著,多數時期以硫酸鹽貢獻最為穩定(各站 27~37%),特別是在夏季貢獻占比在各觀測地區間高達約 40%上下,然而在各觀測地區污染時期特別是雲嘉至小港測站冬季則可發現硝酸鹽貢獻占比顯著提升,於嘉義站更高達 42%。有機物對於消光係數貢獻在 6 站間與硫酸鹽相似,同樣有較為穩定的貢獻(各站約 20%)(圖 8)。



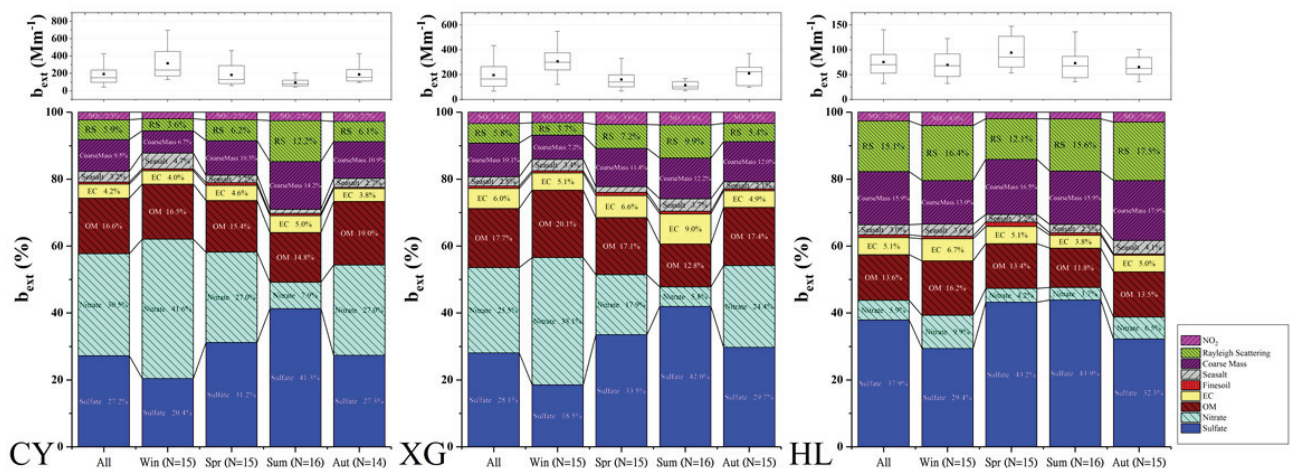


圖 8. 2018 年各觀測站板橋(BQ)、忠明(ZM)、斗六(DL)、嘉義(CY)、小港(XG)、花蓮(HL) 各季節 PM_{2.5} 化學成份對大氣消光係數貢獻占比

四、結論與建議

4.1. 結論

本文於 2018 年每 6 天在板橋、忠明、斗六、嘉義、小港、花蓮 6 站同步採樣一次。各樣本 PM_{2.5} 化學成分經分析後與 2017 年度成果比較，各項主要成果彙整如下：

1. PM_{2.5} 採樣期間濃度呈現由花蓮站而板橋站而小港站遞增。花蓮、板橋、忠明站春季 PM_{2.5} 濃度最高，斗六、嘉義、小港站以冬季 PM_{2.5} 濃度最高。
2. 各測站化學成分濃度時間分布是：板橋站 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC、EC 濃度最高季節是春季，中、南部各測站 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 濃度高低變化不定，但 OC、EC 在中部的忠明、南部的斗六、嘉義、小港測站都是冬季較高，花蓮站則是各季節各化學成分濃度穩定。季節各化學成分濃度空間分布是冬季 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC、EC 濃度多呈現從北往南部增高現象，春季雖大略如此，但小港站濃度如同 PM_{2.5}，低於斗六和嘉義站，夏季各站差異不大，秋季也多呈現從北往南部微幅增高現象，花蓮站濃度最低。
3. 各測站金屬元素總濃度，大致有從北往南增加的趨勢，不同地區呈現不同來源特徵。分析的金屬元素濃度可分成高、中、低三個群落，高濃度金屬元素群來源多數以自然源為主，中濃度金屬元素群較能反映各項人為污染源影響，如：燃油燃燒、燃煤燃燒、鋼鐵製造、非鐵金屬冶煉及交通排放；低濃度金屬元素群也反映了燃煤燃燒、金屬表面塗覆、半導體製程及剎車及輪圈磨損等人為活動影響。另外，生質燃燒、海鹽傳輸、炮竹煙火燃放也在特定採樣日呈現其影響。
4. PM_{2.5} 低濃度 (<35 µg m⁻³) 和高濃度 (≥35 µg m⁻³) 樣本各化學成分 PM_{2.5} 占比在 2018 年與過去 3 年所發現特徵一致，NO₃⁻ 濃度占比增量顯著(10%→23%)，其餘化學成分呈現持平或占比縮小；NO₃⁻ 雖然在夏季受到高溫影響而減少，但是高濃度時期不論濃度或季節占比都呈現增量；NO₃⁻ 於高濃度時與 PM_{2.5} 質量濃度相關性更好，顯示 NO_x 前驅物管控有助於污染減量。
5. PMF 受體模式解析有 6 大類因子，分別為「車輛排放」、「硫酸鹽與燃燒排放」、「硝酸鹽與燃燒排放」、「生質燃燒」、「海鹽」及「地殼元素」，是各測站普遍存在的，其中以「硫酸鹽與燃燒排放」、「硝酸鹽與燃燒排放」為前二高貢獻因子。板橋、忠明及花蓮站以「硫酸鹽與燃燒排放」因子為主，斗六、嘉義及小港站最高占比因子則是「硝酸鹽與燃燒排放」，顯示區域污染傳輸對於台中以北及花蓮地區影響程度大，雲嘉及高雄地區則當擴散不佳時，受在地污染衍生物影響程度大。
6. 以 PM_{2.5} 化學成分及氣體分子代入修正 IMPROVE 方程式估算大氣消光係數(b_{ext})，發現硫酸鹽與有機物對消光係數貢獻最為穩定並且以硫酸鹽最為顯著。硝酸鹽的貢獻量在冬季特別多，這個現象在斗六、嘉義、小港測站特別明顯。

7. 統計迴歸大氣能見度推估結果顯示各監測地區影響能見度因子包括： SO_4^{2-} 、修正 OC、相對濕度、溫度、風速，其中， SO_4^{2-} 是各地區都有的影響因子，與修正的 IMPROVE 方程式推估結果一致。

4.2. 建議

1. 排放 NO_x 污染源需要積極進行管制。這是基於過去 3 年均發現 $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度 ($\geq 35 \mu\text{g m}^{-3}$) 樣本 NO_3^- 濃度占比增量顯著，且除了夏季外，其他季節占比也都呈現增量。
2. 建議加嚴管制夜間有污染排放的公私場所。因為多數在地污染事件是受到環境擴散條件不佳影響，因此，公私場所在夜間作業將會增加污染累積殘存到次日。

參考文獻

- [1] 李崇德、吳義林、周崇光、張士昱，「細懸浮微粒($\text{PM}_{2.5}$)質量濃度與成分人工採樣分析先驅計畫(暨後續擴充)」，總結報告，環保署EPA-100-FA11-03-A088，台北，101年6月 (2012)
- [2] 李崇德、周崇光、張士昱，「細懸浮微粒($\text{PM}_{2.5}$)儀器比對及化學成分觀測網規劃作業計畫」，期末報告(定稿本)，環保署EPA-101-FA11-03-A262，台北，102年11月 (2013)
- [3] 李崇德、周崇光、張士昱、蕭大智，「細懸浮微粒($\text{PM}_{2.5}$)化學成分監測計畫」，期末報告(定稿本)，環保署EPA-103-FA11-03-A119，台北，104年3月 (2015)
- [4] 李崇德、周崇光、張士昱、蕭大智，「104-105年細懸浮微粒($\text{PM}_{2.5}$)化學成分監測專案工作計畫」，期末報告(定稿本)，環保署EPA-104-L102-02-103，台北，105年12月 (2016)。
- [5] 李崇德、周崇光、張士昱、蕭大智、許文昌，「細懸浮微粒($\text{PM}_{2.5}$)化學成分監測及分析計畫專案工作計畫」，期末報告(定稿本)，環保署EPA-105-U102-03-A284，台北，106年12月 (2017)。
- [6] 李崇德、王家麟、周崇光、張士昱、蕭大智、許文昌，「107年度細懸浮微粒($\text{PM}_{2.5}$)化學成分監測及分析計畫」，期末報告(定稿本)，環保署EPA-107-L101-02-A024，台北，107年12月 (2018)。
- [7] Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J., Foley, C. and Martin, L., "EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide," National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, EPA 600/R-14/108, Research Triangle Park, NC 27711, U.S.A. (2014).
- [8] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., "From air pollution to climate change," Atmospheric Chemistry and Physics, 1326 (1998).
- [9] Pitchford, M., Malm, W., Schichtel, B., Kumar, N., Lowenthal, D., Hand, J., "Revised algorithm for estimating light extinction from IMPROVE particle speciation data," Journal of the Air & Waste Management Association 57, 1326-1336 (2007).
- [10] Brown, S.G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G.A., "Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results," Sci Total Environ 518-519, 626-635 (2015).

光污染管理及陳情案處理之研究

彭保仁¹ 溫照華¹ 李宗憲¹ 洪紹棠¹ 謝仁碩² 林怡君²

¹ 中華民國計量工程學會

² 行政院環境保護署空氣品質保護及噪音管制處
EPA-107-U1F1-02-A141

摘要

本研究選定臺北市 4 處地點實地驗證並進行廣告招牌戶外量測方法之調查，並研析全臺光污染源陳情案件處理程序，實驗結果與分析發現重點如下：

1. 戶外量測包含 4 廣告招牌×3 時段×8 量測項目(最大亮度、最大垂直照度、平均垂直照度、最小垂直照度、最大水平照度、平均水平照度、最小水平照度、90th 閃爍頻率強度)，實驗總次數為 96 次。最大亮度可作為評估光源眩光之影響程度，最小垂直照度可作為評估量測地點之背景垂直照度，90th 閃爍頻率強度可作為評估 LED 看板閃爍之影響程度，其餘參數(平均垂直照度、最大水平照度、平均水平照度、最小水平照度)可列入評估環境光之參考。
2. 完成修訂廣告招牌及路燈之光污染量測方式，分別為亮度、垂直照度、眩光亮度、LED 多媒體閃爍、LED 組合燈閃爍等 5 種量測方式，其中垂直照度為路燈之光侵擾評估方式。
3. 陳情案件處理程序建議如下：處理受理案件時登錄陳情人資訊，紀錄陳情內容，時間地點(並包含光源影響的主要時段)。然後派員至陳情光源處勘查，並拍照紀錄。如未發現陳情光源，則需聯絡或發函給請陳情人請其詳細說明光源所在地點，然後另行安排勘查，或說明光源已不在現場，結案。如有發現陳情光源，而光源屬於管理單位之管轄，則發函給光源管理單位，由該單位處理後續事宜。如有發現陳情光源，可以當場或發函給被陳情人，建請被陳情人改善光污染影響。必要時，可以採取會勘的方式並將會勘情形建請被陳情人改善光污染影響，或是可透過村里代表進行協調。

關鍵詞：光污染、眩光、閃爍、LED 組合燈

一、前言及研究目的

光污染亦稱之為光害，根據中華民國國家標準 CNS 15015 戶外景觀照明燈具標準[1]，定義光害為「干擾性或過量的光輻射(含可見光、紫外光和紅外光輻射)對人體健康和人類生存環境造成的負面影響的總稱。室外照明的光污染主要是因建築物之立面照明、道路照明、廣場照明、廣告照明、標誌照明、體育場和停車場室外功能及景觀照明產生的干擾光對人、環境、天文觀測、交通運輸等造成負面影響的總稱」。

依據環保署歷年計畫[2][3][4][5][6][7][8][9][10]的調查發現，臺灣都會區閃爍光源所造成的光污染情況相當嚴重，對民眾感受認知的影響程度也尚待進一步的研究調查。歷年計畫的主要研究對象為民眾陳情案件比例較高的 LED 廣告看板(亦稱為多媒體看板)，於實驗室內進行人體舒適度感受實驗(人因實驗)及相關的光量量測，此外研究對象也包含可能造成閃爍影響的 LED 閃爍樣式組合燈、LED 字型燈、LED 跑馬燈等類型的 LED 廣告光源，另外戶外 LED 廣告看板搭配光環境監測的實地問卷方式來檢視眩光評價亮度建議表於戶外場所的適用性。綜合上述的背景與現況調查，閃爍光源所造成的光污染情況相當嚴重，對民眾感受認知的影響程度也尚待進一步的研究調查。

戶外 LED 組合燈人體感受實驗結果顯示，圖案樣式、亮度水準與觀測距離對於眩光及閃爍主觀評價均有顯著影響，且平均數值皆比室內實驗室人體感受實驗結果明顯提升，即不舒適程度降低。主要原因除了亮度水準與觀測距離的影響外，推測戶外環境的背景光同時降低了 LED 組合燈對人體眩光及閃爍感受程度之影響。針對 LED 組合燈之閃爍評價模型分析上，引入新的評價指標因子，包含閃爍指數 f_{FI} 及最大強度 FFT 頻率 f_{FFT} ，提出閃爍評價指數 FEI，同時提出閃爍舒適區域建議表。

綜上所述，環保署歷年來有關光污染管制規劃研究相關工作計畫，尚欠缺孔雀形 LED 組合燈閃爍評價模型及陳情案實地與改善建議。

二、研究方法與結果分析方法

本研究於戶外進行人體感受實驗，實驗架構如圖 1 所示，受測者位在離光源 10 m 的位置，分別進行八卦燈及孔雀燈兩種光源共 4 種圖案的人體感受實驗，分別針對兩種組合燈選取眩光與閃爍評分數較低，即眩光與閃爍感受較為嚴重之各 2 種動態圖案，每項因子改變 3 種操作條件，每項操作條件實際研究 20 人次，總實驗次數 2,160 筆資料。LED 八卦燈及 LED 孔雀燈人體感受實驗詳細步驟說明如下：

1. 受測者

本實驗招募 20 位受試者(男女各 10 位)參與實驗，受試者年齡層及人數為 18~40 歲（青壯年）16 位，平均年齡為 24.8 歲；40 歲~70 歲（中老年人）4 位，平均年齡為 58.5 歲，受試者為色視覺辨色力正常且視力矯正後達 0.8 以上。

2. 實驗裝置與設施

(1) LED 八卦燈人體感受實驗：

本實驗所選用的 LED 廣告招牌光污染源為 LED 八卦燈，依據外觀形狀為八角形，其燈光排列方式類似八卦形狀而稱之，經常被檳榔攤業者使用來吸引客人之用，為閃爍樣式之一種組合燈：八卦燈分別由 RGB 三種以上高飽和色 LED 以同心圓分區域點陣排列方式而成，如圖 2 左圖所示。

(2) LED 孔雀燈人體感受實驗：

本實驗所選用的 LED 廣告招牌光污染源為 LED 孔雀燈，依據 LED 排列方式類似孔雀開屏而稱之，多數被檳榔攤業者使用來吸引客人之用，歸類為閃爍樣式組合燈的一種。本研究實驗所採用的孔雀燈如圖 2 右圖所示。

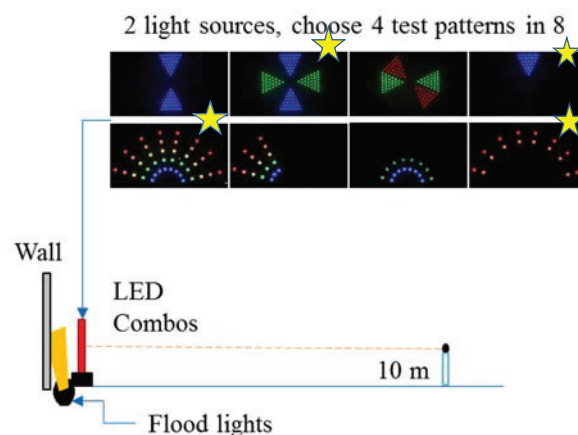


圖 1 LED 組合燈人體感受實驗的架構
由 8 個圖案中各挑選 2 個，共 4 個測試圖案(星號)

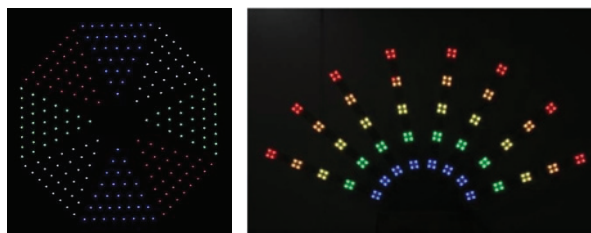


圖 2 LED 八卦燈播放示意圖、LED 孔雀燈播放示意圖

3. 實驗固定變項

為了能準確操控戶外的 LED 八卦燈(或孔雀燈)光污染現象，本實驗場所的空間與照明配置是以當民眾無法閃避光源時，人眼視網膜對色光敏感度最大的黃光區(視角 $<15^\circ$)為設計重點，背景亮度 $\leq 100 \text{ cd/m}^2$ 。

(1) LED 八卦燈人體感受實驗：

採用雙色跳變及單格旋轉 2 項播放圖案，每一實驗條件曝照時間約為 10 秒。

- A. 雙色跳變：將一週期拆分為四段變化，第一段為紅、白兩色 LED 光源同時點亮，第二段跳變為另外藍、綠兩色 LED 光源同時點亮，第三段為所有 LED 同時點亮，第四段為全暗畫面，依序重複播放。
- B. 單格旋轉：將八卦燈分為八個區域，依逆時鐘方向順序掃描點亮各區域，繞完一圈代表完成一個週期，依序重複播放。

(2) LED 孔雀燈人體感受實驗：

採用同步閃爍及放射堆疊 2 項播放圖案，每一實驗條件曝照時間約為 10 秒。

- A. 同步閃爍：所有 LED 單元同步發光，週期一半時即同步點滅，直到完成一個週期後再重新同步發光，依序重複播放。
- B. 放射堆疊：由孔雀燈內圈以放射方向依序向外圈堆疊發光，發光區域在完成一個週期後統一滅，依序重複播放。

4. 實驗操控變項

(1) LED 八卦燈人體感受實驗：

以下為人因實驗操控的自變項水準之詳細說明：

- A. 八卦燈亮度水準(因子 A)：固定亮度水準包含低亮度($6,151 \text{ cd/m}^2$ ，最大亮度水準之 25%)、中亮度($38,329 \text{ cd/m}^2$ ，最大亮度水準之 50%)與高亮度 ($201,595 \text{ cd/m}^2$ ，最大亮度水準之 90%)共 3 水準。
- B. 八卦燈圖案閃爍週期(因子 B)：根據圖案不同會有不同的圖案閃爍週期，實驗固定圖案閃爍週期水準區分為低頻(小於第 33 百分位數)、中頻(介於第 33 百分位數與第 67 百分位數間)與高頻(大於第 67 百分位數)共 3 水準。其中，雙色跳變設定之閃爍週期分別為 0.24 秒、0.40 秒、0.80 秒；單格旋轉設定之閃爍週期分別為 0.47 秒、0.80 秒、1.59 秒。
- C. 環境光亮度水準(因子 C)：環境光色溫為 6,000 K，亮度水準包含低亮度(1 cd/m^2)、中亮度(10 cd/m^2)與高亮度(100 cd/m^2)共 3 水準。

(2) LED 孔雀燈人體感受實驗：

以下為人因實驗操控的自變項水準之詳細說明：

- A. 孔雀燈亮度水準(因子 A)：固定亮度水準包含低亮度($8,594 \text{ cd/m}^2$ ，最大亮度水準之 25%)、中亮度($42,941 \text{ cd/m}^2$ ，最大亮度水準之 50%)與高亮度($83,813 \text{ cd/m}^2$ ，最大亮度水準之 90%)。
- B. 孔雀燈圖案閃爍週期水準(因子 B)：根據圖案不同會有不同的圖案閃爍週期，實驗固定圖案閃爍週期水準區分為低頻(小於第 33 百分位數)、中頻(介於第 33 百分位數與第 67 百分位數間)與高頻(大於第 67 百分位數)共 3 水準。其中，同步閃爍設定之閃爍週期分別為 0.1 秒、0.8 秒、1.6 秒；放射堆疊設定之閃爍週期分別為 1.45 秒、2.45 秒、3.45 秒。
- C. 環境光亮度水準(因子 C)：環境光色溫為 6,000K，亮度水準包含低亮度(1 cd/m^2)、中亮度(10 cd/m^2)與高亮度(100 cd/m^2)共 3 水準。

5. 實驗應變項

本實驗採用笛波爾 (De Boer) 9 分主觀量表[3]，收集受試者的主觀舒適界限評價。笛波爾 9 分主觀量表，分數由 1 到 9 分，代表意義如表 1 所示。量表的主要問卷內容包括眩光之主觀評價及閃爍之主觀評價 2 項。

表 1 笛波爾 9 分主觀量表

笛波爾評價分數	類別	說明
9	恰可辨識的(Just noticeable)	幾乎感覺不到不舒適
8	介於 7 分~9 分之間	
7	滿意的(Satisfactory)	可接受的不舒適
6	介於 5 分~7 分之間	
5	恰可接受的(Just acceptable)	恰可接受的不舒適
4	介於 3 分~5 分之間	
3	妨礙的 (Disturbing)	不可接受的不舒適
2	介於 1 分~3 分之間	
1	無法忍受的 (Unbearable)	完全不可接受的不舒適

註:笛波爾分數小於 5 分表示不舒適，分數愈低愈不舒適。

6. 結果分析方法

針對光污染源人體主觀感受研究的結果，本研究將利用 IBM® SPSS® Statistics 統計軟體分析收集來的數據，SPSS 是 Statistical Product and Service Solutions 的簡稱，被廣泛用於統計學分析運算、數據挖掘、預測分析和決策支持任務的軟體。利用進階統計程序，通用線性模型 (General Linear Model, GLM) 以變異數分析的方式找出並分析變數間複雜的關係，並據以分析眩光之主觀感受和閃爍之主觀感受。

於戶外針對 LED 組合燈(八卦燈及孔雀燈)完成 20 位青壯年之最大眩光和最大閃爍等 2 種光污染源人體感受與認知實驗，眩光與閃爍收集各 2,160 筆實驗數據。本研究實驗實景圖如圖 3 所示，受測者坐在離光源 10 m 的位置，分別進行八卦燈及孔雀燈兩種光源的人體感受實驗。

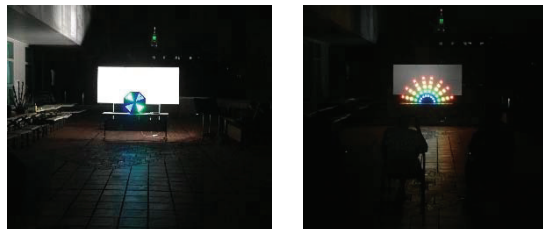


圖 3 人體感受實驗場域實景圖
(左為八卦燈，右為孔雀燈)

針對光源人眼感受舒適度研究結果，本研究使用 IBM SPSS 統計軟體分析問卷所收集到的數據，20 位受試者(男女各 10 位)參與實驗，受試者年齡層及人數為 18~40 歲 (青壯年) 16 位，平均年齡為 24.8 歲；40 歲~70 歲 (中老年人) 4 位，平均年齡為 58.5 歲；20 位受測者均以晝間活動為主。

針對 20 位受測者實驗收集到的數據進行統計分析，包含主要因子變項：亮度水準(因子 A)、圖案閃爍週期水準 (因子 B)、環境光亮度(因子 C)，依變項為眩光主觀評價和閃爍主觀評價。分析方式為 LED 光源八卦燈對人體感受舒適度評價個別作眩光主觀評價變異數分析及閃爍主觀評價變異數分析。

三、廣告招牌戶外人眼閃爍感受結果與分析

1. 閃爍評價模型研析

依據 106 年的研究成果[10]，以閃爍指數(Flicker Index, FI)為指標所計算之閃爍評價指標(Flicker evaluation index, FEI)，如公式 1，可以有效預測 LED 組合燈閃爍評價感受，其考量參數包含圖案樣式、閃爍頻率、亮度水準、觀測距離與背景光影響等。再者，實驗結果顯示眩光與閃爍評價呈現高度相關，此與 105 年度實驗室進行之無考慮背景環境光下的人體感受實驗[9]有相同結果，故本研究所提出之建議可以統一作為 LED 組合燈眩光與閃爍評價之不舒適指標。

$$FEI(FI) = FEI_{FI} = 3.607 - 0.956 \times \ln(f_{FFT}) - 0.601 \times \ln(f_{FI}) \dots \dots \text{公式 1}$$

其中 FEI 稱為閃爍評價指標(Flicker Evaluation Index)， f_{FFT} 為最大強度 FFT 頻率， f_{FI} 為閃爍指數。

依據前節廣告招牌人體感受實驗的條件，對於 LED 組合燈亮度、閃爍週期以及環境背景光亮度等光學參數進行量測，並與廣告招牌人體感受實驗的眩光及閃爍主觀問卷結果進行相關性分析，以驗證閃爍評價指標，即公式 1，在不同的環境背景光變化下，是否還能夠作為人體眩光與閃爍不舒適指標的預測模型，又或是需要進一步修正，相關分析如下：

本年度戶外 LED 組合燈人體感受實驗結果顯示，圖案樣式、亮度水準、閃爍程度以及今年度增加的環境背景光亮度條件，對於眩光及閃爍主觀評價均有顯著影響，當環境背景光亮度增加時，人體感受評價平均分數皆有所提升，即不舒適程度降低。從現象觀察來看，此結果代表環境背景光確實會弱化人體感受對廣告招牌眩光及閃爍感受程度之影響，證實引入閃爍指數 (f_{FI})，更加確立評價指標公式之正確性。

依據環保署研究成果，以最大強度 FFT 頻率 (f_{FFT}) 與閃爍指數 (f_{FI}) 為基礎所計算出之閃爍評價指標 (FEI)，已有效預測 LED 組合燈閃爍評價感受，加上歷年來實驗皆顯示眩光與閃爍評價呈現高度相關的結果，同樣可以作為 LED 組合燈眩光評價之不舒適度指標。 f_{FFT} 主要影響的因素包含圖案樣式、閃爍週期；而 f_{FI} 主要影響的因素則為亮度水準、環境背景光亮度與觀測距離等。本年度增加了環境背景光影響下的人體感受實驗，在其他實驗參數不變的條件下，此舉主要影響的是 f_{FI} 。

2. 閃爍量測

為了確認環境背景光亮度對 f_{FI} 的影響，我們使用高速照度計進行量測，如圖 4 所示。其中，照度計探頭與 LED 組合燈距離約 3 公尺，量測頻率為一秒 10,000 次，共量測 30 秒，因此每一個條件量測共有 30 萬筆數據資料。

圖 5 和圖 6 分別為八卦燈和孔雀燈在無環境背景光條件下，各自兩種圖騰在 30 秒量測時間內所測到的照度變化，每盞 LED 組合燈各有 18 種參數條件。在量完所有 LED 組合燈的參數條件後，在固定不變的量測方式下，將 LED 組合燈關閉，量測不同環境背景光亮度，包含 1 cd/m²、10 cd/m² 及 100 cd/m² 三個亮度水準，環境背景光亮度變化造成之照度變化其量測結果如圖 7 所示，顯示背景光亮度穩定不隨時間改變。

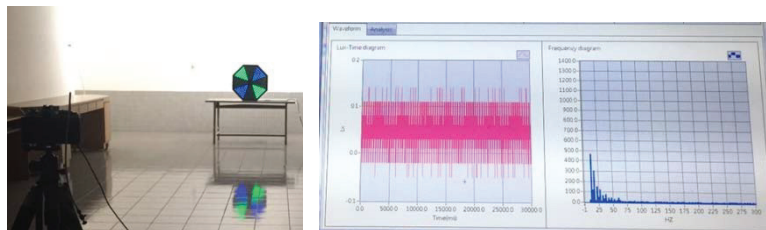


圖 4 LED 組合燈高速照度計量測實景圖

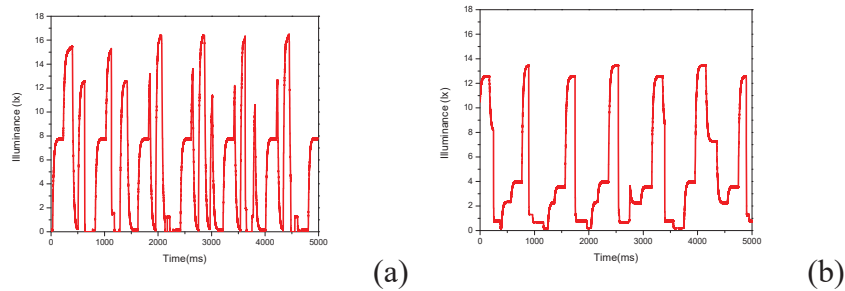


圖 5 八卦燈造成之照度變化

(a)雙色跳變；(b)單格旋轉

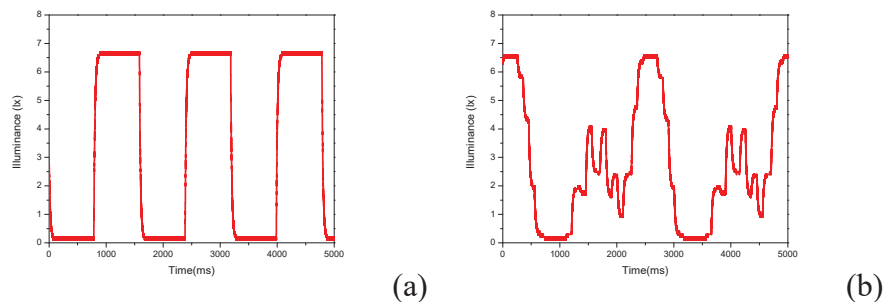


圖 6 孔雀燈造成之照度變化

(a)同步閃爍；(b)放射堆疊

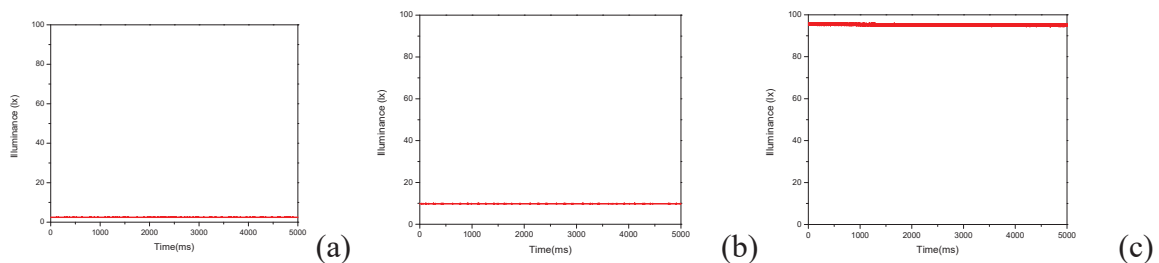


圖 7 環境背景光亮度變化造成之照度變化

(a)1 cd/m²；(b)10 cd/m²；(c)100 cd/m²

3. 閃爍評價模型確認及 LED 組合燈閃爍評價建議表更新

完成上述量測，我們依序將含環境背景光的實驗條件進行 LED 組合燈與背景光照度變化的疊加，以圖 8 為例，為八卦燈雙色跳變，在低頻高亮度條件下，疊加不同環境背景光亮度後的照度變化。根據這些照度變化，我們進行 f_{FFT} 和 f_{FI} 的運算，結果確認環境背景光並不會影響數值 f_{FFT} ，但 f_{FI} 則會因此有所變化。圖 9 分別是八卦燈圖 a 和孔雀燈圖 b 在加入環境背景光後，與未含環境背景光條件比較，所計算出來 f_{FI} 的衰減比例。圖中各點的 f_{FI} 是在未含環境背景光條件下有低至高進行排序，一般而言，隨著背景亮度越高，其 f_{FI} 數值衰減比例越高，即 f_{FI} 越趨近於 0，但衰減變化並未完全與背景亮度呈線性相關，代表 f_{FI} 仍會受 LED 組合燈其他條件因素影響。

根據所計算出來的 f_{FFT} 及 f_{FI} 代入公式 1 後即可計算出閃爍評價指標 FEI，並與今年度人體實驗閃爍感受程度進行比較，其八卦燈與孔雀燈作圖分佈分別如圖 10 所示。根據相關性分析結果顯示，無論八卦燈還是孔雀燈，依據公式 1 所計算出的 FEI 指標與閃爍主觀評價分數之相關係數皆達到 $R^2=0.80$ ，表示本研究所提出的閃爍預測模型(公式 1)，在具環境背景光的環境下，仍然可以準確預測其閃爍感受變化。

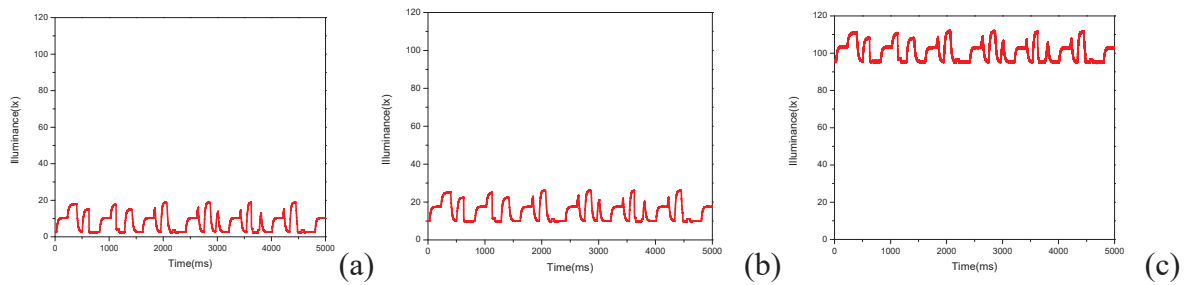


圖 8 LED 組合燈與不同環境背景光照度變化之疊加結果
(a)1 cd/m² ; (b)10 cd/m² ; (c)100 cd/m²

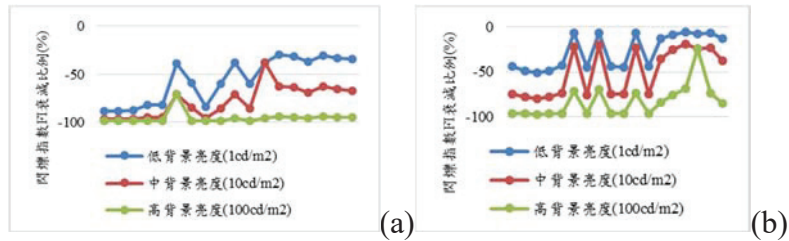


圖 9 考慮環境背景光後之 LED 組合燈 f_{FI} 衰減比例
(a) 八卦燈圖, (b) 孔雀燈圖

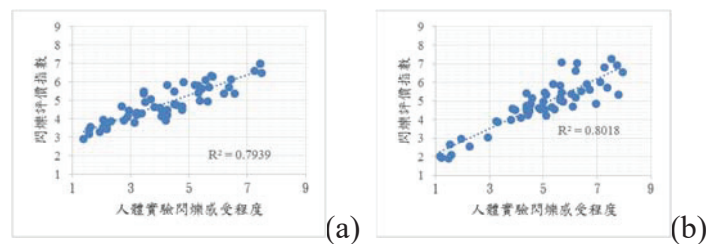


圖 10 LED 組合燈人體閃爍實驗與閃爍預測模型相關性分析
(a) 八卦燈 (b) 孔雀燈

透過所建立之閃爍預測模型 FEI，需要利用 f_{FFT} 及 f_{FI} 兩參數的組合才能有效評價人體閃爍感受，因此我們進一步利用預測公式整理出 LED 組合燈閃爍的建議範圍表，如表 2 所示。若以笛波爾分數 4.5 分為舒適界線之閃爍評價，其 f_{FFT} 必須要小於 2Hz 以下，而 f_{FI} 越低則允許有較高的 f_{FFT} ，例如當 $f_{FI} = 0.05$ 時，其 f_{FFT} 最高可允許到 2Hz；但當 $f_{FI} = 0.5$ 時，則 f_{FFT} 則只允許低於 0.6。

表 2 LED 組合燈閃爍評價建議表

頻率 Hz	閃爍評價平均數									
	FI=0.05	FI=0.1	FI=0.15	FI=0.2	FI=0.25	FI=0.3	FI=0.35	FI=0.4	FI=0.45	FI=0.5
0.1	7.61	7.19	6.95	6.78	6.64	6.53	6.44	6.36	6.29	6.22
0.2	6.95	6.53	6.29	6.11	5.98	5.87	5.78	5.7	5.63	5.56
0.3	6.56	6.14	5.9	5.73	5.59	5.48	5.39	5.31	5.24	5.17
0.4	6.28	5.87	5.62	5.45	5.32	5.21	5.11	5.03	4.96	4.9
0.5	6.07	5.65	5.41	5.24	5.1	4.99	4.9	4.82	4.75	4.69
0.6	5.9	5.48	5.24	5.06	4.93	4.82	4.73	4.65	4.58	4.51
0.7	5.75	5.33	5.09	4.92	4.78	4.67	4.58	4.5	4.43	4.36
0.8	5.62	5.2	4.96	4.79	4.65	4.54	4.45	4.37	4.3	4.24
0.9	5.51	5.09	4.85	4.67	4.54	4.43	4.34	4.26	4.19	4.12
1	5.41	4.99	4.75	4.57	4.44	4.33	4.24	4.16	4.09	4.02
2	4.74	4.33	4.08	3.91	3.78	3.67	3.58	3.5	3.42	3.36
3	4.36	3.94	3.7	3.52	3.39	3.28	3.19	3.11	3.04	2.97
4	4.08	3.67	3.42	3.25	3.11	3.01	2.91	2.83	2.76	2.7
5	3.87	3.45	3.21	3.04	2.9	2.79	2.7	2.62	2.55	2.48
6	3.69	3.28	3.03	2.86	2.73	2.62	2.53	2.44	2.37	2.31
7	3.55	3.13	2.89	2.71	2.58	2.47	2.38	2.3	2.23	2.16
8	3.42	3	2.76	2.59	2.45	2.34	2.25	2.17	2.1	2.04
9	3.31	2.89	2.65	2.47	2.34	2.23	2.14	2.06	1.99	1.92
10	3.21	2.79	2.55	2.37	2.24	2.13	2.04	1.96	1.89	1.82

白色區域：笛波爾分數大於 5 分；淺灰色區域：笛波爾分數介於 4.5~5 分；深灰色區域：笛波爾分數小於 4.5 分。笛波爾分數小於 5 分表示不舒適，分數愈低愈不舒適。

四、戶外廣告招牌之調查及驗證量測方法與光污染量測程序研提

1. 4 處 LED 看板量測結果

選定後的動態畫面廣告招牌的光源，進行光度量測，4 處光源量測實景如圖 11a~圖 101d，4 處光源之量測條件如表 3 所示，量測時段包含 19:00~20:30、20:31~22:00、及 22:01 以後三個時段，量測項目包含戶外廣告招牌的最大亮度及閃爍、量測地點的最大垂直照度、平均垂直照度、背景照度(最小垂直照度)，最大水平照度、平均水平照度、最小水平照度，量測結果如

表 4 4 處地點的光度統計資料

所示。戶外量測包含 4 廣告招牌×3 時段×8 量測項目(最大亮度、最大垂直照度、平均垂直照度、最小垂直照度、最大水平照度、平均水平照度、最小水平照度、90th閃爍頻率強度)，實驗總次數為 96 次。

最大亮度可作為評估光源眩光之影響程度，最小垂直照度可作為評估量測地點之背景垂直照度，90th閃爍頻率強度可作為評估 LED 看板閃爍之影響程度，其餘參數(平均垂直照度、最大水平照度、平均水平照度、最小水平照度)可列入評估環境光之參考。

實地量測時，由於個資法的規定通常不能取得陳情者的居處等相關資料，因此無法於陳情者之居處進行垂直照度量測，另本次的 4 處 LED 看板光源均位於交通要道，主要影響包含了用路人，因此垂直照度之影響為用路人。

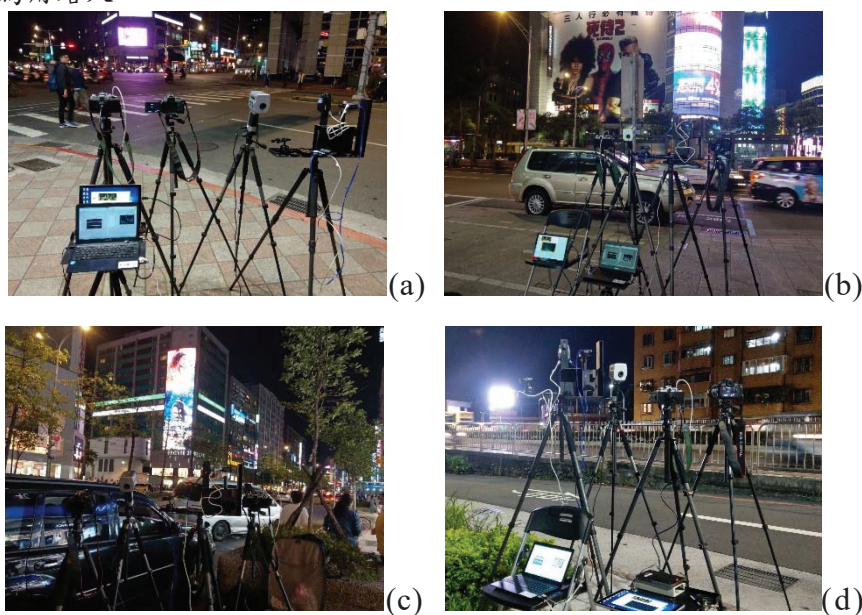


圖 11 量測實景

(a) 量測地點 1，(b) 量測地點 2，(c) 量測地點 3，(d) 量測地點 4

表 3 4 處光源 LED 看板之量測條件

光源	日期	尺寸 (m x m)	量測距離
LED 看板 1	107/4/18	8.86w x 5.54 h	92.8 m
LED 看板 2	107/4/25	14.17w x 24.00 h	72.99 m
LED 看板 3	107/5/2	7.55w x 27.2 h	距離看板底部/頂部 71.41m/78.7 m
LED 看板 4	107/6/7	3.6 w x .77 h	73.6 m

表 4 4 處地點的光度統計資料

編號	地點	時段	最大亮度	最大垂直照度	平均垂直照度	最小垂直照度	最大水平照度	平均水平照度	最小水平照度	90 th 閃爍頻率強度
			cd/m ²	lx						無單位
1	量測地點 1	19:00~20:30	7,171	89.5	55.1	29.1	404	388	362	31.27
		20:30:01~22:00	7,219	103.2	54.5	37.9	403	392	381	31.27
		22:00:01~	6,862	86.5	51.3	38.1	403	392	382	31.27
2	量測地點 2	19:00~20:30	2,081	104.6	49.0	25.8	80.4	61.9	52.7	31.25
		20:30:01~22:00	2,072	103.5	48.6	26.9	79.6	61.3	51.5	31.25
		22:00:01~	2,064	102.0	45.8	22.6	75.9	56.5	44.7	31.25
3	量測地點 3	19:00~20:30	1,315	91.7	53.0	39.7	45.6	36.9	30.1	28.97
		20:30:01~22:00	7,219	75.3	53.2	41.5	44.2	37.3	32.5	28.97
		22:00:01~	2,517	72.9	46.0	37.3	44.2	33.9	31.1	28.97
4	量測地點 4	19:00~20:30	2,324	19.4	10.8	7.5	39.9	33.7	33.0	29.67
		20:30:01~22:00	2,333	19.3	10.1	7.5	34.0	33.4	32.8	29.67
		22:00:01~	0.2	8.9	7.9	7.5	32.9	32.9	32.9	29.67

2. 量測程序草案更新

依據環保署歷年調查不同城市地區環境背景平均亮度或照度資訊，大致已釐清夜間環境背景亮度及照度對光污染源亮度量測結果之影響情形，于茲提出一套量測程序與其對應之量測方法草案，以做為法規訂定的參考依據。

- (1) 實地量測時，事前規畫與資訊蒐集的注意事項與地點選定原則。
- (2) 環境背景光度量測之作法與建議。
- (3) 光源亮度量測方式草案：利用光源亮度作為入夜後光污染管制手法時，主要針對陳情的光源目標進行測量即可，亦可避開環境場景平均亮度量測作業上的複雜與干擾等不確定性的議題。
- (4) 眩光亮度量測方式草案：廣告招牌的眩光影響評估，建議使用單點式亮度計或影像式亮度計，量測其最大亮度來評估眩光舒適度。
- (5) LED 多媒體閃爍量測方式草案：有關於 LED 多媒體看板的閃爍量測，建議使用動態影像亮度儀 (Dynamic Image Luminance Measurement Device, DILMD)，紀錄亮度影片，並運用色彩轉換及快速傅立葉轉換來計算 P90 閃爍頻率強度，藉以評估閃爍舒適度。
- (6) 組合燈閃爍量測方式草案：有關於 LED 組合燈的閃爍量測，建議使用聚光型波形計(focused wave form meter, FWFm)，運用快速傅立葉轉換(fast Fourier transformation, FFT)來計算閃爍評價指標 FEI，藉以評估閃爍舒適度。
- (7) 垂直照度量測方式草案：垂直照度量測方式上，一般以 CIE 150-2017[11]的建議為主要參考資料。對於侵擾光的光污染量測，因屬於光侵入居家環境時產生的不適感，亦或是非直視光源造成的困擾，CIE 150-2017 技術報告建議使用垂直照度或是光強度來評估。由於光強度量測在實地進行時有其困難度，而且該技術報告並未討論動態光源的影響，也無對應的量測方式。但是以民眾感受立場來思考，必須包括動態光源及靜態光源的干擾，因此本研究建議以

垂直照度量測的方法，並建立光侵擾光源之光污染量測程序，作為評估此種類型光污染的影響程度。

五、光污染管理對策及改善建議與光污染防制與管理指引草案

1. 光污染陳情案件分析更新

經統計全國 22 縣市 104 年至 106 年 12 月底光污染陳情案件，3 年間僅 1,383 件陳情案，其中 6 都陳情案件共 1,298 件，占 94 %，其中臺北市陳情案件達 709 件（占 51 %），新北市陳情案件達 540 件（占 39 %），除了新竹市、嘉義市外餘 14 個縣市光污染陳情件數皆少於 10 件。依陳情案件光污染源種類分析，可分為反射類、LED 類廣告物、非 LED 類廣告物及其他類等 4 類。民眾對廣告類光源陳情案件最多。依光污染不舒適度分析，光源過亮及閃爍是造成民眾不舒適之主要因素，光污染不舒適度陳情原因均以「過亮」項目占比較高，依據此不舒適之訴求，針對光污染應優先改善光污染源過亮問題，造成民眾困擾情境，其中光污染對住家環境造成影響最多，民眾甚至反應影響睡眠。

2. 光污染陳情案件處理程序建議

整理各縣市之光污染陳情處理程序，本研究建議的處理程序說明如下：

陳情案件建議的處理流程如圖 12 所示，受理案件時登錄陳情人資訊，紀錄陳情內容，時間地點(並包含光源影響的主要時段)。然後派員至陳情光源處勘查，並拍照紀錄。如未發現陳情光源，則需聯絡或發函給請陳情人請其詳細說明光源所在地點，然後另行安排勘查，或說明光源已不在現場，結案。如有發現陳情光源，而光源屬於管理單位之管轄，則發函給光源管理單位，由該單位處理後續事宜。如有發現陳情光源，可以當場或發函給被陳情人，建請被陳情人改善光污染影響。必要時，可以採取會勘的方式並將會勘情形建請被陳情人改善光污染影響，或是可透過村里代表進行協調。

陳情處理流程建議如下：

- (1) 立案：登錄陳情人資訊，紀錄陳情內容(時間、地點、光源種類)
- (2) 勘查：先派員至陳情光源處勘查，並拍照紀錄
- (3) 勘查後處理一：陳情光源屬於其他管理單位之管轄，則發函給光源管理單位，由該單位處理後續事宜。可以當場或發函給被陳情人，建請被陳情人改善光污染影響。
- (4) 勘查後處理二：發函給被陳情人，建請被陳情人改善光污染影響。必要時，可以採取會勘方式建請被陳情人改善光污染影響，或是可透過村里代表協調。
- (5) 勘查後處理三：未發現光源，則聯絡或發函給陳情人，說明未發現光源，請其詳細光源所在，然後另行安排勘查，或說明光源已不在現場，結案。
- (6) 重複陳情：依據上述(1)~(4)步驟執行之。

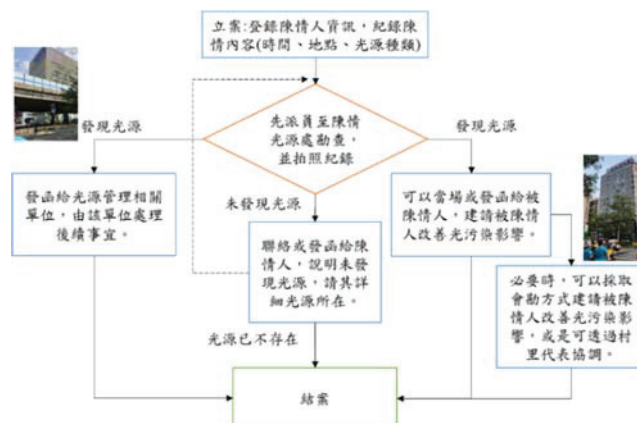


圖 12 光污染陳情案件處理方式之流程建議

六、結論

1. 完成 LED 組合燈(八卦燈及孔雀燈)戶外人體感受與認知實驗，募集 20 位受試者，眩光與閃爍各收集 2,160 筆資料。結果顯示，青壯年與中老年人在眩光及閃爍感受上沒有顯著差異，眩光與閃爍主觀評價的相關性高。圖案樣式、亮度、閃爍週期與環境背景亮度等 4 項因子對眩光和閃爍主觀感受均有顯著影響效果。
2. 環境背景亮度條件，對於眩光及閃爍主觀評價均有顯著影響。當環境背景亮度增加時，民眾感受平均評價分數偏向舒適級數。從此現象推論當環境背景亮度增加，使得目標廣告招牌與環境光的亮度對比下降，也降低民眾對廣告招牌眩光及閃爍感受程度。因此建議在環境背景亮度固定時，調降目標廣告招牌光源亮度，除改善其造成之不舒適性，也可以降低用電量，有節能減碳效果。
3. 針對 LED 組合燈之閃爍評價模型分析上，以最大強度 FFT 閃爍頻率及閃爍指數為參數所提出之閃爍評價指標 FEI，FEI 預測值與今年度人體感受實驗結果相比成高度相關，其相關係數 R^2 達 0.8，並依據實驗結果修訂閃爍舒適區域建議表。此結果表示在一般市區環境下本研究所提出的閃爍評價指標，仍然可以準確預測閃爍感受。
4. 完成共 4 處戶外廣告招牌光源亮度、閃爍與環境光實地量測，實驗次數共計 96 次。
5. 完成修訂廣告招牌及路燈之光污染量測方式，分別為亮度、垂直照度、眩光亮度、LED 多媒體閃爍、LED 組合燈閃爍等 5 種量測方式，其中垂直照度為路燈之光侵擾評估方式。
6. 新增蘇格蘭「公共衛生等法定妨害規定法之指引(2008)」及德國「光度學第 7 部分:照度計與亮度計分類」等國際間光污染管制規範解析，並更新國際法規分析表。

七、建議事項

1. 未來針對各式 LED 組合燈量測方法，建議應考量環境背景光影響，可透過高速光度計同時量測整體亮度或照度隨時間之變化，可得知最大亮度或照度時段，亦可計算最大強度頻率與閃爍指數，進而推算閃爍評價指標(FEI)作為閃爍與否之標準。以人體主觀評價分數判定，FEI 低於 5 分者，則代表有閃爍疑慮。
2. 實際的戶外背景環境光複雜，建議未來收集實際光環境變化，作為後續閃爍預測模型之參考，並同時驗證目前的閃爍評價指標。
3. 收集實際夜間光環境變化，可從陳情案件較多之縣市著手，並選定可能陳情熱點區域先進行背景光環境的監測量測方法研究，確認可行性後再擴大調查範圍。

參考文獻

- [1] CNS 15015 C4500，戶外景觀照明燈具（民 95.07.10 公佈）。
- [2] 鄭森皓、彭保仁，「新興物理性公害之調查及研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-100-U1F1-02-106 計畫期末報告（民 100）。
- [3] 鄭森皓、彭保仁、溫照華、賴鵬宇、陳怡君、謝品萱，「新興物理性公害之調查及研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-101-U1F1-02-106 計畫期末報告（民 101）。
- [4] 鄭森皓、彭保仁、溫照華、陳怡君、徐紹維、鍾宗穎、廖淑君，「光污染防治策略規劃及建置」，中華民國行政院環境保護署 EPA-101- F105-02-207 計畫期末報告（民 101）。
- [5] 鄭森皓、彭保仁、溫照華、陳建宇、徐紹維、鍾宗穎、洪紹棠，「光污染防治專案工作計畫」，中華民國行政院環境保護署 EPA-102-U1F1-02-106 計畫期末報告（民 102）。
- [6] 鄭森皓、彭保仁、溫照華、徐紹維、黃育信、王韻婷，「光污染影響及民眾感受認知研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-102- F105-02-207 計畫期末報告（民 102）。
- [7] 鄭森皓、彭保仁、溫照華，「光污染影響及民眾感受認知研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-103-U1F1-02-106 (民 103)。
- [8] 彭保仁、溫照華、徐紹維、洪紹棠、李宗憲、林雅俐、袁惟文，「光污染感受調查及量測指標與改善措施研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-104- U1F1-02-106(民 104)。
- [9] 彭保仁、溫照華、何展効、李宗憲、林雅俐、徐紹維、洪紹棠「光污染影響之感受調查及量測指標與改善措施研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-105- U1F1-02-A204(民 105)。
- [10] 溫照華、彭保仁、何展効、李宗憲、林彥輝、洪紹棠「光污染影響及主觀感受調查與管制方式之研究」，中華民國行政院環境保護署 EPA-106- U1F1-02-A206(民 106)。
- [11] CIE 150-2017 “Guide on the limitation of the effects of obtrusive light” (2017).

環境振動改善措施之研究專案研究計畫

陳建維¹ 劉詩云¹ 鄧雯仁¹ 謝仁碩² 林怡君²

¹凱鉅科技實業股份有限公司

²行政院環境保護署空氣品質保護及噪音管制處
EPA-107-U1F1-02-A166

摘要

本研究中就法規面蒐集國外與環境振動有關之法規內容、管制對象、管制標準及管制情形，作為未來管制之參考。參考我國民眾陳情振動案件，實地量測 20 點次環境振動量測，其中有 10 點次為室內及室外測量比較，以提供未來研提環境振動管理指引之參考。

關鍵詞：環境振動、振動、陳情、營建工程

一、前言及研究目的

由於噪音與振動均屬物理性環境問題，在民國 72 年公布「噪音管制法」後，主管機關也針對振動進行法制作業，於民國 77 年召開「振動管制法草案」研商會、公聽會等會議，收集各方意見，並經過部會研商後於民國 78 年提送振動管制法草案至行政院核備，當時草案管制範疇如同噪音管制，將工廠(場)、營業或娛樂場所、營建工程及其他場所、工程或設施、道路及鐵路所產生之振動皆納入。行政院核定後於 79 年 3 月送立法院審議，惟直到民國 86 年仍未排入會期審議，因此環保署考量配合當時國內環境保護現況及國土未來發展趨勢，乃由行政院函請立法院撤回該草案，由環保署再進一步評鑑研修。

本年度工作蒐集有關環境振動影響之國內外規範及研究文獻，並針對振動陳情案件所產生之環境振動進行室內外現場量測，亦參考各國文獻及歷年實際測量數據，以提供未來研提環境振動管理指引之參考。提出可供各縣市環保局解決振動陳情問題，並以源頭防制，減少未來振動問題的產生之環境振動管理指引。

二、研究方法

- (一)資料蒐集：蒐集國內外環境振動相關文獻、法規及規範，瞭解現行國際有關振動之現況。研析我國民眾陳情振動案件，瞭解實際影響現況。
- (二)實地量測：參考國內量測方法或相關國際規範，擬定量測調查程序及資料分析方法，完成 15 件實地環境振動調查，其中 5 件包含室內外振動值之比較。
 - 1. 測點選擇：依據民眾陳情案件類型及振動特性。
 - 2. 量測方法：參考我國環境振動測量方法執行振動量測調查作業。
 - 3. 量測指標：包含 L_{eq} 平均振動位準並同時記錄頻譜。
 - 4. 量測歷程：至少測量一小時，並包含環境背景振動量測，以作為振動特性分析之用。
 - 5. 儀器架設及量測注意事項：
 - (1) 拾振器是設置於平坦且堅硬水平的地面（例如：混凝土或瀝青鋪面等）。
 - (2) 以測量時的拾振器之受感軸方向為原則，配合垂直及相互成直角的水平兩個方向，將垂直方向作為 Z 軸，將水平兩個方向作為 X 軸和 Y 軸，並明確表示 X 和 Y 的方向，如圖 1。

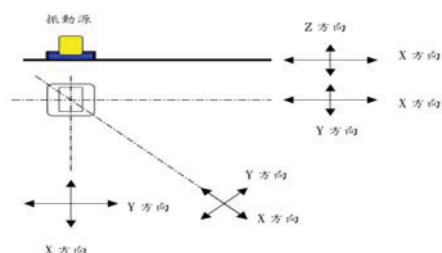


圖 1. 量測點中心之座標方向選取

- (3) 背景振動修正：僅測量某振動源所產生之振動時，對所測量之對象有振動和沒有振動時的振動計之指示值最好相差 10 dB 以上。惟背景振動如為經常性的振動時，儘管上述的指示未滿 10 dB 時，仍可依表 1 修正指示值以推算振動值。指示值的差未滿 3 dB 時，則需考量現場測量條件（位置等）的改變。

表 1. 對背景振動指示值的修正

對象振動源有振動 與無振動時指示值 之差	3	4	5	6	7	8	9
修正值	-3	-2		-1			

測試前儀器檢查：

- I. 頻率加權與範圍設定：頻率設定採未加權，量測頻率範圍設定為 1 Hz 至 80 Hz。
- II. 動特性設定：穩定性振動源測量以慢特性（Slow）設定；變化性大的振動源設定為快特性（Fast）。
- III. 振動計動態範圍（Dynamic range）設定需可涵蓋欲測量之振動源，以避免過載容量（Overload capacity）發生。
- IV. 檢查振動量測訊號收錄無誤。

(三)結果分析方式：

各國振動評估指標之頻率範圍，多以 1 Hz 至 80 Hz 為主，本研究將各測點 X、Y、Z 三軸測量結果，以 JIS Z 軸加權（以下簡稱 JIS）以及 ISO 2631-2:2003 W_m （以下簡稱 ISO）[2]加權振動量計算方式進行分析。其中 JIS[1]之計算係取 Z 軸之振動量，而 ISO 則係取三軸方向振動量最大之軸向。JIS 所使用之參考加速度為 $10^{-5}m/s^2$ ，ISO 則為 $10^{-6}m/s^2$ 。

1. 事件振動量與振動源距離比較
2. 事件振動量比較
3. 各測點噪音量與振動量比較分析
4. 室內及室外振動值比較

三、結果與討論

將所測量而得之 20 點次振動量及噪音量進行分析，分別就測點振動量與振動源距離、振動量及最大振動量與不同參考振動值分析比率及各測點噪音量等項目進行分析，噪音及振動總表如表 2 所示。

表 2 各測點振動量與噪音量總表

點次	ISO Wm(Ref.=10 ⁻⁶ m/s ²) 三軸加總振動量(dB)		噪音量(dB(A))		備註	振動源 距離(m)	振動源
	L _{veq}	L _{vmax}	L _{eq}	L _{max}			
1	70.2	77.7	70.7	90.9	-	50	400 型打樁機 2 台
2	85.2	95.5	86.8	94.4	-	30	460 型打樁機 1 台及地質改良機 2 台
3	85.7	94.6	86.2	98.8	-	30	650 型打樁機 2 台
4	74.8	84.6	82.3	97.8	-	40	710 型打樁機 2 台
5	71.0	77.9	66.9	85.8	室內	30	710 型打樁機 2 台
6	72.5/68.8	85.2/77.8	93.0/87.9	107.6/93.6	立樁/打樁	9/40	200 型打樁機 2 台
7	73.4	81.6	73.6	93.1	-	35	400 型打樁機 2 台
8	61.5	73.7	70.3	81.7	-	30	挖土機 1 台
9	47.4	59.9	77.6	81.9	-	20	50 型連續壁打樁機 2 台
10	66.0	77.2	72.8	82.0	拆除	10	200 型、300 型等不同施工機頭之挖土機 5 台~6 台
11	57.6	69.4	67.8	79.6	室內	10	200 型、300 型等不同施工機頭之挖土機 5 台~6 台
12	74.5	86.3	79.1	94.8	-	12	600 型打樁機 1 台
13	56.0	66.2	84.6	92.3	-	14/46	100 型打樁機 2 台及挖土機 1 台
14	64.8	75.4	81.3	88.3	-	40	460 型打樁機 1 台
15	66.9	71.9	69.8	78.1	-	43	410 型打樁機 1 台
16	60.5	66.9	45.5	55.5	室內	52	410 型打樁機 1 台
17	76.5	93.2	84.8	96.6	-	30	400 型及 100 型打樁機各一台
18	75.2	89.3	66.7	79.6	室內	16	400 型及 100 型打樁機各一台
19	54.2	64.3	72.7	88.1	-	17 m /46 m/75m	200 型打樁機+鑽掘機 (3 組)
20	48.4	55.7	47.0	53.7	室內	55	200 型打樁機+鑽掘機 (3 組)

(一) 振動量與振動源距離

將各測點事件振動量與振動源距離進行比較，如圖 2 所示，振動量並無法由測量結果判斷是否有相關趨勢，因許多條件並非一致，如機具功率、機具台數、使用工法、機具操作方法等等，但可由圖中結果知道若為基礎工程時，其以連續壁工法以及整地使用挖土機施工，其所產生的振動較打樁工程小。而施以打樁壓樁工程的基礎工程，距離振源較遠時，部分測點仍有較大之振動量。

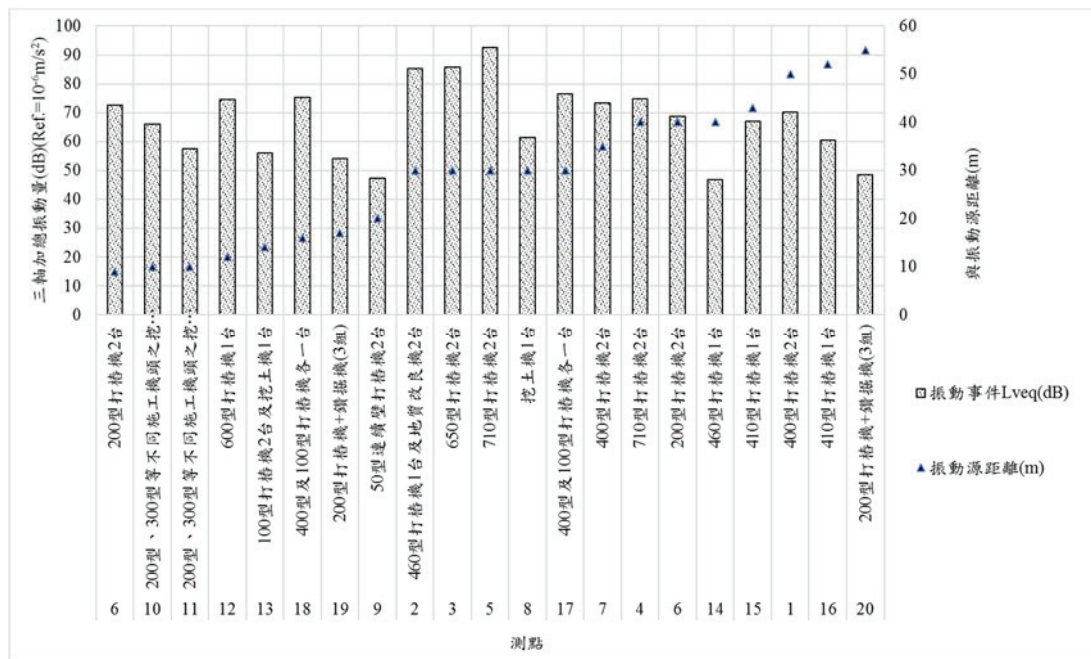


圖 2 振動量與振動源距離比較

(二) 振動量及最大振動量與不同參考振動值分析比率

將各測點事件振動量進行比較，如圖 3 所示，比較各測點分布百分比有 80 % 的測點小於 75 dB (三軸加總 L_{veq})，90 % 的測點小於 80 dB。另比較最大振動量約有 15 % 的測點最大振動量 (L_{vmax}) 超過 90 dB，該測點施工內容為打樁機 H 型鋼壓樁工程，現場感受確實為有感振動，且可見周遭民宅窗扇框架振動。

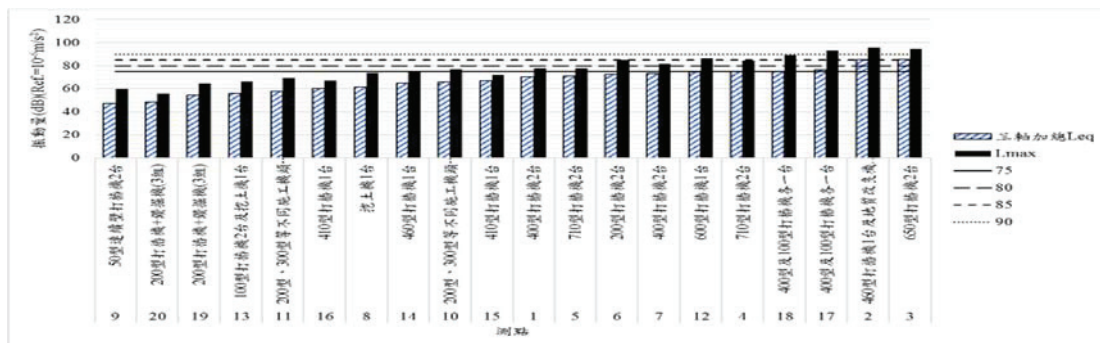


圖 3 振動量及最大振動量比較

(三) 各測點噪音量與振動量比較分析

將各測點事件噪音量與振動量進行比較，如圖 4，由圖 4 中可知噪音量與振動量較無相關趨勢。200 型鋼板樁打樁工程產生較高之噪音量，但其振動量並非所有測點中最高。振動量較高之測點，其噪音量不一定較高，且相同型號之打樁機所產生之振動亦不相同，可能因各種因素導致不同，如操作方式不同等等。基礎工程現場噪音及振動防制不易，因其須施力將基樁打入地面，即便以振動壓樁工法，仍難以避免擾民噪音產生，振動壓樁工法雖可稍減低噪音量，但可能造成振動量較高且持續時間長，現場僅能宣導業者做好敦親睦鄰，假日及休息時段盡量不打擾民眾休息時間等行為規範方式。

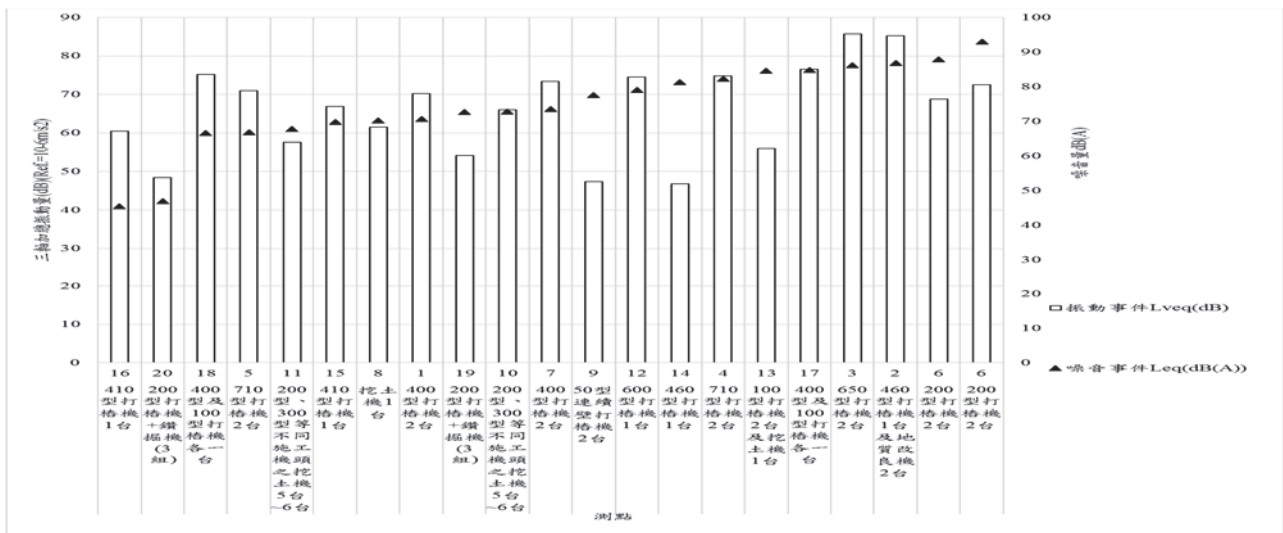


圖 4 各測點振動量與噪音量比較圖

(四) 各測點室內及室外測量結果比較分析

因本研究測量之 10 點次室內與室外測點，雖皆屬不同類型建築物、與振動源不同距離、不同類型振動源、室內外測點不同樓層等等，但所測得室內振動值皆較室外振動值低，結果如圖 5 所示。

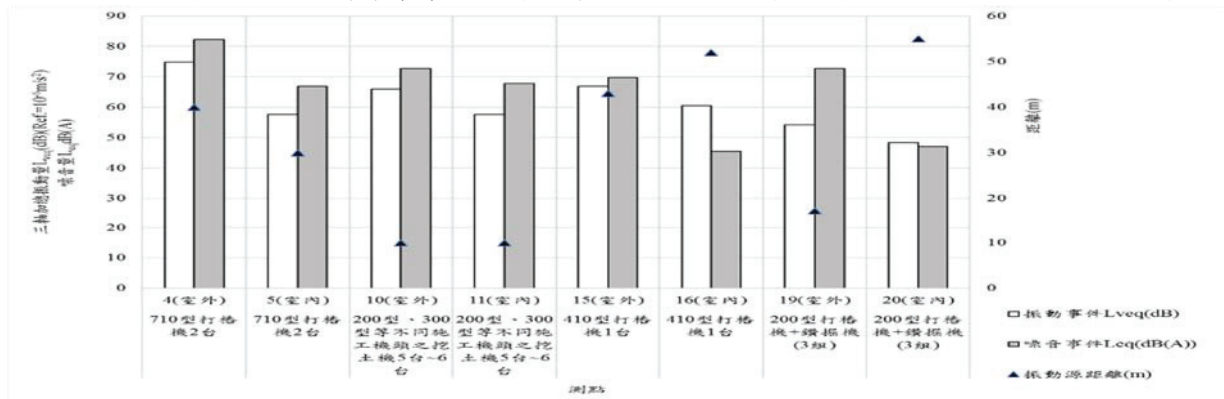


圖 5 室內與室外測量結果比較圖

四、結論與建議

經本研究 20 處測點量測結果，振動亦可能在水平方向較大，故考量人體對三軸向振動之感受，以及長時間振動感受，且 ISO 之加權計算係以陳情人所在處為考量，故為可朝向國際接軌的方向，建議採 ISO W_m 加權 (Ref. = 10^{-6}m/s^2) 計算方式，作為振動指標，至於建議標準值可再納入更多研究以獲得更多實測資料。

*本計畫係由環保署 107 年度科技發展預算補助(EPA-107-U1F1-02-A166)

參考文獻

- [1] 振動規制法，Japan(1976)
- [2] ISO 2631-2，Mechanical vibration and shock -- Evaluation of human exposure to whole-body vibration -- Part 2: Vibration in buildings (1 Hz to 80 Hz)，(2003)

偵測照相系統應用於使用中機動車輛噪音管制評估之研究

劉嘉俊 林得煒

環境永續工程顧問有限公司
EPA-107-U1F1-02-A198

摘要

透過「偵測照相系統」技術解決噪音車輛製造噪音卻採證困難的問題，可同步偵測車輛的速率及噪音量（未來加上車牌辨識系統）；超速車輛由警方逕行舉發，高噪音車輛由環保局進一步檢測，加強管制使用中機動車輛。可以採用麥克風陣列（Microphone Array），整合車牌辨識系統設備，建置機動車輛高噪音偵測照相測量系統。初擬之高噪音車輛稽查方式有二：(1)車速與噪音值同步記錄方式；(2)儀器設定觸發位準（Trigger Level）方式。建議後續可透過大數據概念，進行更多車型（含排氣管改裝與未改裝）之檢測，累積大量數據進行更詳細之評估與分析。

關鍵詞：偵測照相系統、麥克風陣列、車速、噪音值、觸發位準

一、前言及研究目的

近年來陳情案件中，其中有很多是汽機車改裝產生巨大噪音，在夜間嚴重妨害安寧、擾人清眠。許多年輕人趕流行，在裝修汽機車時，將消音器拆除，造成車子行經時「呼嘯而過」、發出巨響，不論是白天或夜晚，都製造惱人的噪音，半夜時更是擾人清夢，故有許多抱怨或陳情電話，控訴汽機車噪音過大；改裝車（拆除消音器或經過改裝）屢於夜間呼嘯來回，嚴重影響睡眠，故實有必要針對偵測照相系統應用於使用中機動車輛進行評估，以期透過「超音照像」科技執法提高篩選高噪音機動車輛，以供環保署未來擬訂使用中機動車輛噪音管制策略及管理措施參考。透過「超音照像」技術解決噪音車輛製造噪音卻採證困難的問題，可同步偵測車輛的時速及噪音分貝數，超速車輛由警方逕行舉發，噪音超標則函請環保局進一步檢測，加強管制使用中機動車輛噪音，以供未來擬訂使用中機動車輛噪音管制政策之參考。

為瞭解本研究配合儀器設備商所開發超音照相系統實務應用上的限制，擬透過2款不同的原地噪音管制標準之機動車輛進行測試，以瞭解不同款機動車輛於改裝排氣管前後及不同速率下，超音照相系統之偵測反應結果與觸發位準設定方法，期未來於實務應用上可達成高舉發率之目標。

二、研究方法

(一)器材

- 1.超音照相系統：測速結合同步測噪音，RS-V3 主機搭配 Class 1 麥克風（詳圖1）。
- 2.日本廠牌 Rion、型號 NL-32 積分噪音計（詳圖2）。
- 3.挪威 Nor848A 聲音照相機（詳圖3）。

(二)方法

- 1.地點：交通部高速公路局北區養護工程分局內湖工務段，臺北市內湖區民權東路六段206巷143弄93號。
- 2.場地布置：參考105年6月8日修訂公布中華民國國家標準 CNS 5799：2016 機動車輛噪音量試驗法，加速噪音試驗場地尺度（詳圖4）[1]。
- 3.氣象條件：試驗時氣溫應介於5℃至40℃範圍內。聲音量測時段內麥克風高度之風速（包含陣風）應不超過5 m/s。
- 4.試驗程序
 - (1)超音照相系統、麥克風位置：位於麥克風 PP' 線上之麥克風位置至與其垂直之試驗道 CC' 線（參照圖4）之距離應為 $7.5\text{ m} \pm 0.05\text{ m}$ 。麥克風應位於地面上方 $1.2\text{ m} \pm 0.02\text{ m}$ 處。麥克風自由音場之參考方向（參照 CNS7129 或 IEC 61672-1）應為水平並垂直指向車輛行駛路徑 CC'。

(2)試驗車輛

(a)新勁戰：第四期，測試轉速 4,250 rpm，噪音測值原地標準 86 dB(A)（詳圖 5）；

(b)高手 X'PRO 125R HM12V6 (124.6c.c.) CVT 速克達：第四期，測試轉速 3,750 rpm，噪音測值原地標準 85 dB(A)（詳圖 6）。

5.操作方式

(1)一般條件：自車輛接近 AA'線起至車輛後端通過 BB'線（參照圖 4）止之整個試驗過程，車輛中心線路徑應儘可能接近 CC'線。

(2)試驗車速：每種速率測試三筆。變速：試驗車速 V_{test} 區間分別為 30 km/h~40 km/h、40 km/h~50 km/h、50 km/h~60 km/h、60 km/h~70 km/h (± 1 km/h)，當車輛到達 PP'線時，車速應達到試驗車速。

6.前置量測（原地噪音檢測）

本次量測(107.08.30)規劃簡述如下，因現行機車之原地噪音值多介於 76 dB(A)~83 dB(A)，加 5 dB(A)後，即 81 dB(A)~88 dB(A)約為其檢測標準，其中以 85 dB(A)及 86 dB(A)為標準之車型占多數。故本研究以新勁戰（已進行排氣管改裝，屬第四期，原地噪音標準 86 dB(A)）及高手 X'PRO（分為排氣管改裝前與改裝後，屬第四期，原地噪音標準 85 dB(A)）車型為本次測量範例。以瞭解：

(1)排氣管改裝後可能超標車輛；

(2)排氣管改裝前符合標準車輛；

(3)排氣管改裝後未符合標準車輛。

於行駛狀態下之車速與噪音量之關係，俾作為判定是否通知到檢之參考。其原地噪音檢測值，詳如表 1 所示。新勁戰(已進行排氣管改裝)之原地噪音檢測值約 85.9 dB(A)，已瀕臨 86 dB(A)之管制標準；高手 X'PRO 排氣管改裝前之測值約 79.6 dB(A)，符合 85 dB(A)之管制標準，排氣管改裝後之測值約 91.7 dB(A)，超出標準值 6.7 dB(A)。

本研究分別以：

(1)日本廠牌 Rion、型號 NL-32 噪音計；

(2)超音照相系統（測速結合同步測噪音）；

(3)挪威 Nor848A 聲音照相機。

以上述三種儀器同步測量不同速率區間（30 km/h~40 km/h、40 km/h~50 km/h、50 km/h~60 km/h 及 60 km/h~70 km/h）之行駛噪音，三組儀器之麥克風皆離地約 1.2m 高，離車輛約 7.5m 遠。

表 1. 新勁戰及高手 X'PRO 車型之原地噪音檢測結果表

項目	新勁戰（第四期）		高手 X'PRO（第四期）	
	改裝後		改裝前	改裝後
測試轉速	4,250 rpm		3,750 rpm	
標準	原地 81 dB(A) + 5 dB(A) = 86 dB(A)		原地 80 dB(A) + 5 dB(A) = 85 dB(A)	
原地 噪音 測試 dB(A)	第一次	84.0	78.8	91.7
	第二次	85.9	79.6	91.4
	第三次	84.9	78.8	90.2
	結果	85.9（四捨五入至整數位 86）	79.6	91.7（整數位 92）



圖 1. 超音照相系統（測速+同步測噪音）示意圖



圖 2. 日本廠牌 Rion、型號 NL-32 噪音計示意圖



圖 3. 挪威 Nor848A 聲音照相機示意圖

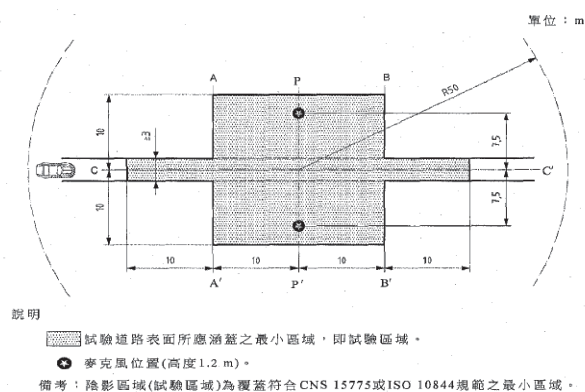


圖 4. 試驗場地尺度示意圖



圖 5. 新勁戰測量時已進行排氣管改裝完成



圖 6. 高手 X'PRO 分為排氣管改裝前與改裝後

三、結果與討論

(一)新勁戰車型（第四期，測量時已進行排氣管改裝完成）

初步測量結果請參閱圖 7 及表 2 並說明如後。

1. 車速 30 km/h~40 km/h，音量約 75.4 dB(A)~76.5 dB(A)，平均約 75.8 dB(A)；相較背景音量約高 10.4 dB(A)~11.5 dB(A)，平均約 10.8 dB(A)。
2. 車速 40 km/h~50 km/h，音量約 76.4 dB(A)~78.8 dB(A)，平均約 77.5 dB(A)；相較背景音量約高 11.4 dB(A)~13.8 dB(A)，平均約 12.5 dB(A)。
3. 車速 50 km/h~60 km/h，音量約 78.8 dB(A)~80.9 dB(A)，平均約 79.9 dB(A)；相較背景音量約高 13.8 dB(A)~15.9 dB(A)，平均約 14.9 dB(A)。
4. 車速 60 km/h~70 km/h，音量約 81.5 dB(A)~84.3 dB(A)，平均約 82.7 dB(A)；相較背景音量約高 16.5 dB(A)~19.3 dB(A)，平均約 17.7 dB(A)。

即若車輛行駛於該區間速率，其噪音量介於該區間範圍，則其原地噪音檢測將有超過標準之虞，合理懷疑其有改裝情事，故將通知該車主到場受檢；一般車輛行駛速率約 40 km/h~60 km/h，故此示

範地點及案例而言，儀器觸發位準（Trigger Level）若設定大於背景值約 12.5 dB(A)，應可檢測到可能有改裝排氣管之車輛。

(二)高手 X'PRO 車型（第四期，排氣管改裝前）

初步測量結果請參閱圖 8 及表 3 並說明如後。

- 1.車速 30 km/h~40 km/h，音量約 72.2 dB(A)~73.0 dB(A)，平均約 72.6 dB(A)；相較背景音量約高 7.2 dB(A)~8.0 dB(A)，平均約 7.6 dB(A)。
- 2.車速 40 km/h~50 km/h，音量約 73.3 dB(A)~74.9 dB(A)，平均約 73.9 dB(A)；相較背景音量約高 8.3 dB(A)~9.9 dB(A)，平均約 8.9 dB(A)。
- 3.車速 50 km/h~60 km/h，音量約 76.1 dB(A)~77.5 dB(A)，平均約 76.8 dB(A)；相較背景音量約高 11.1 dB(A)~12.5 dB(A)，平均約 11.8 dB(A)。
- 4.車速 60 km/h~70 km/h，音量約 77.6 dB(A)~79.0 dB(A)，平均約 78.3 dB(A)；相較背景音量約高 12.6 dB(A)~14.0 dB(A)，平均約 13.3 dB(A)。

即若車輛行駛於該區間速率，其噪音量介於該區間範圍，則其原地噪音檢測將無超過標準之虞；一般車輛行駛速率約 40 km/h~60 km/h，故此示範地點及案例而言，儀器觸發位準（Trigger Level）若設定大於背景值約 8.9 dB(A)，檢測應為未改裝排氣管之車輛。

(三)高手 X'PRO 車型（第四期，排氣管改裝後）

初步測量結果請參閱圖 9 及表 4 並說明如後。

- 1.車速 30 km/h~40 km/h，音量約 79.9 dB(A)~81.9 dB(A)，平均約 80.8 dB(A)；相較背景音量約高 14.9 dB(A)~16.9 dB(A)，平均約 15.8 dB(A)。
- 2.車速 40 km/h~50 km/h，音量約 80.9 dB(A)~82.3 dB(A)，平均約 81.5 dB(A)；相較背景音量約高 15.9 dB(A)~17.3 dB(A)，平均約 16.5 dB(A)。
- 3.車速 50 km/h~60 km/h，音量約 82.5 dB(A)~84.9 dB(A)，平均約 83.4 dB(A)；相較背景音量約高 17.5 dB(A)~19.9 dB(A)，平均約 18.4 dB(A)。
- 4.車速 60 km/h~70 km/h，音量約 84.9 dB(A)~87.7 dB(A)，平均約 86.4 dB(A)；相較背景音量約高 19.9 dB(A)~22.7 dB(A)，平均約 21.4 dB(A)。

即若車輛行駛於該區間速率，其噪音量介於該區間範圍，則其原地噪音檢測將有超過標準之虞，合理懷疑其有改裝情事，故將通知該車主到場受檢；一般車輛行駛速率約 40 km/h~60 km/h，故此示範地點及案例而言，儀器觸發位準（Trigger Level）若設定大於背景值約 16.5 dB(A)，應可檢測到有改裝排氣管之車輛。

(四)國外文獻與本研究實測結果之比較

- 1.本研究實測結果：將前述新勁戰車型（第四期）排氣管改裝後及高手 X'PRO 車型（第四期）排氣管改裝前後之原地噪音相對於行駛噪音之音量進行差異分析，其結果詳如表 5 所示。於車速約 30 km/h~50 km/h 左右，《無》改裝案例之音量差約 5.7 dB(A)~7.0 dB(A)，平均約 6.4 dB(A)；《疑似》改裝案例之音量差約 8.4 dB(A)~10.1 dB(A)，平均約 9.3 dB(A)；《有》改裝案例之音量差約 10.2 dB(A)~10.9 dB(A)，平均約 10.6 dB(A)。
- 2.國外文獻與本研究實測結果之比較：將國內外之研究結果進行比較，三者之音量差值相近，整理如表 6 及圖 10 所示。原地噪音與行駛中（30 km/h~50 km/h 左右）平均音量差：本研究（X'PRO 車型第四期，125 c.c.，排氣管未改裝）約 6.4 dB(A)；印度（40 輛車，所有 c.c.數）約 5.9 dB(A)[2]；德國（光陽 Kymco 14 輛、三陽 SYM 7 輛及山葉 Yamaha 13 輛，100 c.c./125 c.c.）約 6.9 dB(A)[3]。

表 2. 新勁戰車型（第四期）排氣管改裝後於不同速率區間之行駛噪音
（原地噪音測值 85.9 dB(A)，標準 86 dB(A)）

測值(dB(A)) 速率(km/h)	Rion NL-32		超音照相系統		聲音照相機		3 者算數平均值	
	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值
30~40	75.6	10.6	76.5	11.5	75.4	10.4	75.8	10.8
40~50	76.4	11.4	77.2	12.2	78.8	13.8	77.5	12.5
50~60	78.8	13.8	80.0	15.0	80.9	15.9	79.9	14.9
60~70	81.5	16.5	82.3	17.3	84.3	19.3	82.7	17.7

註：各儀器之測值為能量平均值，背景音量約 65 dB(A)。

表 3. 高手 X'PRO 車型（第四期）排氣管改裝前於不同速率區間之行駛噪音
（原地噪音測值 79.6 dB(A)，標準 85 dB(A)）

測值(dB(A)) 速率(km/h)	Rion NL-32		超音照相系統		聲音照相機		3 者算數平均值	
	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值
30~40	72.8	7.8	72.2	7.2	73.0	8.0	72.6	7.6
40~50	73.3	8.3	73.7	8.7	74.9	9.9	73.9	8.9
50~60	76.1	11.1	76.9	11.9	77.5	12.5	76.8	11.8
60~70	77.6	12.6	78.4	13.4	79.0	14.0	78.3	13.3

註：各儀器之測值為能量平均值，背景音量約 65 dB(A)。

表 4. 高手 X'PRO 車型（第四期）排氣管改裝後於不同速率區間之行駛噪音
（原地噪音測值 91.7 dB(A)，標準 85 dB(A)）

測值(dB(A)) 速率(km/h)	Rion NL-32		超音照相系統		聲音照相機		3 者算數平均值	
	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值	平均 音量	與背景 差值
30~40	81.9	16.9	80.5	15.5	79.9	14.9	80.8	15.8
40~50	82.3	17.3	81.2	16.2	80.9	15.9	81.5	16.5
50~60	84.9	19.9	82.8	17.8	82.5	17.5	83.4	18.4
60~70	87.7	22.7	86.6	21.6	84.9	19.9	86.4	21.4

註：各儀器之測值為能量平均值，背景音量約 65 dB(A)。

表 5. 新勁戰車型（第四期）排氣管改裝後及高手 X'PRO 車型（第四期）排氣管改裝前後
之原地噪音相對於行駛噪音之音量差異分析表

測值(dB(A)) 速率(km/h)	新勁戰車型（第四期） 排氣管改裝後（原地噪音 測值 85.9 dB(A)，標準 86 dB(A)）	高手 X'PRO 車型（第四期） 排氣管改裝前（原地噪音 測值 79.6 dB(A)，標準 85 dB(A)）	高手 X'PRO 車型（第四期） 排氣管改裝後（原地噪音 測值 91.7 dB(A)，標準 85 dB(A)）
	代表《疑似》改裝案例	代表《無》改裝案例	代表《有》改裝案例
30~40	10.1	7.0	10.9
40~50	8.4	5.7	10.2
50~60	6.0	2.8	8.3
60~70	3.2	1.3	5.3

註：行駛中音量請參閱表 2~表 4。原地噪音與行駛中平均音量之差值係（原地一行駛中）。

表 6. 國外研究文獻與本計畫實測之原地噪音相對於行駛噪音之音量差異分析表

測值(dB(A)) 速率(km/h)	本計畫高手 X'PRO 車型 (第四期 125 c.c.) 排氣 管未改裝	印度兩輪車 (所有 c.c.數)	德國聯邦機動車運輸管理 局 (100 c.c./125 c.c.)
30~50	6.4	5.9	6.9

註：印度之結果計有 40 輛車的平均值；德國之結果計有光陽 Kymco 14 輛、三陽 SYM 7 輛及山葉 Yamaha 13 輛的平均值。原地噪音與行駛中平均音量之差值係（原地一行駛中）。

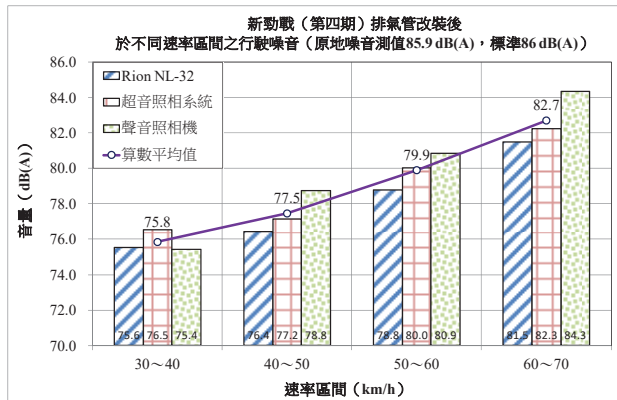


圖 7. 新勁戰車型（第四期）排氣管改裝後於不同速率區間之行駛噪音（原地噪音測值 85.9 dB(A)，標準 86 dB(A)）

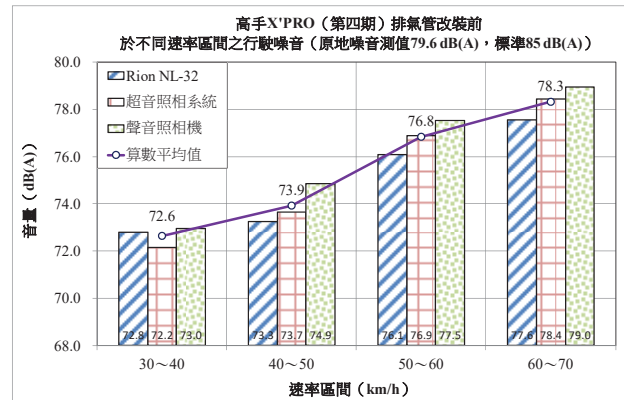


圖 8. 高手 X'PRO 車型（第四期）排氣管改裝前於不同速率區間之行駛噪音（原地噪音測值 79.6 dB(A)，標準 85 dB(A)）

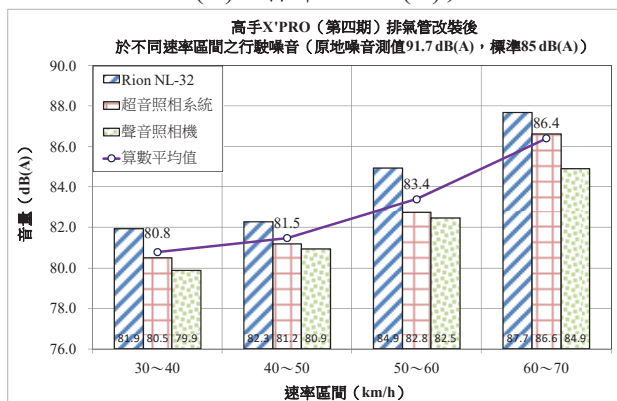


圖 9. 高手 X'PRO 車型（第四期）排氣管改裝後於不同速率區間之行駛噪音（原地噪音測值 91.7 dB(A)，標準 85 dB(A)）

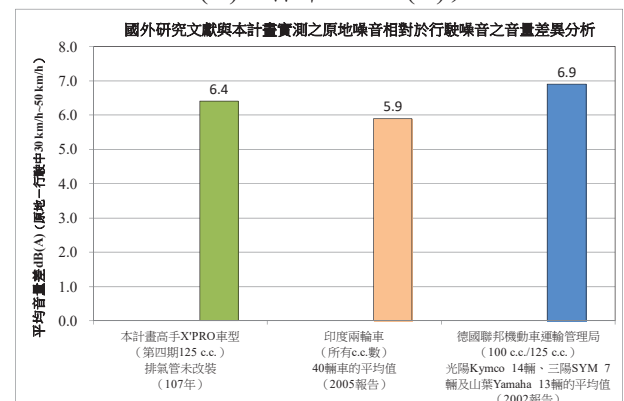


圖 10. 國外研究文獻與本研究實測之原地噪音相對於行駛噪音之音量差異分析

四、結論

綜上分析及說明，初擬之高噪音車輛稽查方式有二：

(一) 車速與噪音值同步記錄方式

藉由軟體篩選車速與音量之關係將可初步判定車輛是否有排氣管改裝之情形，即低車速且高噪音量，合理懷疑有改裝情形，將通知到檢；高車速且高噪音量可能僅是由於車速較快所造成，而無改裝情形。

(二) 儀器設定觸發位準 (Trigger Level) 方式

由現地背景音量之測值，設定高於背景值之方式抓取高噪音車輛，由本研究之示範地點及案例的初步測值，設定高於背景音量約 12.5 dB(A) 應可檢測到疑似改裝之高噪音車輛。

建議後續可透過大數據概念，進行更多車型（含排氣管改裝與未改裝）之檢測，累積大量數據進行更詳細之評估與分析。

參考文獻

- [1] 中華民國國家標準 CNS5799 : 2016 機動車輛噪音量試驗法，民國 105 年 6 月 8 日修訂公布。
- [2] S. RAJU. "CORRELATION OF STATIONARY AND PASS-BY NOISE LEVELS & DEVELOPMENT OF NOISE STANDARDS FOR IN-USE VEHICLES", Automotive Research Association of India, Pune, India, 2005.
- [3] Fuel Consumption and Emissions Type Approval Figures for Motor Vehicles with a National or EC Complete Vehicle Type Approval, Kraftfahrt-Bundesamt, 12th Edition Version: April 2002.

室內音量品質及環境噪音源防制技術之研究

劉嘉俊 李岳謙 鄭博仁

環境永續工程顧問有限公司
EPA-107-U1F1-02-A209

摘要

本研究係針對交通系統沿線住宅區之噪音現況進行測量，其結果摘要如後：關（門）窗之室內與室外平均隔音量（音量差異）約近 20 dB(A)，開（門）窗則約有 10 dB(A)。關（門）窗之音量差異，受透射過門窗的途徑介質（門窗框及玻璃）影響較大；開（門）窗之音量差異，主要與室內空間大小、吸音能力及門窗的打開位置等有關。開（門）窗：全頻音及低頻音之室內與室外隔音量並無一定之規律性；關（門）窗：全頻隔音量幾乎皆高於低頻，即全頻隔音較佳。依據德國 DIN 45680 之純音判定條件做為找出室內低頻噪音之主要頻率方法，於低於 200 Hz 的低頻部分，室內/室外音頻之線型變化有較大的差異，特別於室內之音頻線型有較大的起伏，顯示於室內有低頻噪音源之干擾。

由外界音源傳入室內的傳聲損失而言，隔音窗經常是建築物中最容易穿透的部分。針對此點，許多研究人員採取主動噪音控制方法，來改善通風窗的傳聲損失，包括在通風窗開口處設置一陣列揚聲器、在窗玻璃上裝設振動致動器（vibration actuators）和在靜壓式通風窗（plenum windows）的間隙內裝設揚聲器。本文的焦點在於探討近年來透過自然通風窗實施主動聲傳播控制的進展。文中首先概述和比較八個國家或地區在過去五年間的進展，接著針對當前的研究局限、實施問題和未來方向等議題提出討論。

關鍵詞：交通系統沿線住宅區、室內與室外平均隔音量、全頻音、低頻音、主動控制、通風窗、聲傳播

一、前言及研究目的

臺灣地區由於地狹人稠、都市土地的密集使用與生活方式之改變，故新住宅之建設越來越靠近交通噪音源，而已建成的住宅可能會有新的噪音影響，故交通噪音常成為社會關注、重視與陳抗之議題。因此，為有助於噪音改善及防制工作之推動，瞭解噪音源特性、住宅室內/室外的音量差、門窗的噪音衰減及建築隔音特性等越顯得重要。本研究著重於建築物室內/室外音量之差異，主要係以交通系統（道路及軌道）沿線住宅區為例，進行室內/室外之開關（門）窗隔音量及頻譜特性之測量及分析，包括：不同室內位置、開（門）窗及關（門）窗、門窗種類、門窗開口大小及噪音源種類等，期許相關研究結果可作為如何減少交通運輸系統衍生之噪音影響的參考。

隨著環境噪音問題的日益嚴重，降低噪音的方法顯得越來越重要，噪音可以採用兩種基本方法予以降低：被動式（Passive）噪音控制與主動式（Active）噪音控制。近來民眾對生活品質要求提高，寧適健康的住宅生活空間成為普遍需求，為改善居住環境品質，實有必要針對環境噪音源防制技術進行研究，研提可行改善技術，以供環保署未來擬訂管制策略及管理措施之參考。本文主要係彙整國際上採用自然通風窗實施主動聲音傳播控制的技術規範與施行作法（共 8 個國家或地區），並進行優劣比較與研析事宜，以作為未來改善居住環境品質並針對控制式通風隔音窗防制技術進行研究及示範觀摩等之參考。

二、研究方法

● 室內音量品質之研究

（一）住宅區室內/室外噪音測量分析

本項研究工作為進行交通系統沿線住宅區環境噪音測量，包括：開（門）窗與關（門）窗條件及衰減狀況等不同室外及室內測量工作。以下就測量前之規劃進行說明，包括：(1)測量目的及狀況；(2)測點篩選；(3)測量方法；(4)測量時間及指標；及(5)測量儀器。

1.測量目的及狀況

擬定之測量狀況如圖 1 之示意，主要在於瞭解建築物於「開（門）窗及關（門）窗」之

隔音量（即穿透損失）及室內/室外音量衰減等情形。

- (1)瞭解建築物「窗戶（門）打開」之穿透損失及對室外噪音的衰減狀況。
- (2)瞭解建築物「窗戶（門）關閉」之穿透損失及對室外噪音的衰減狀況。

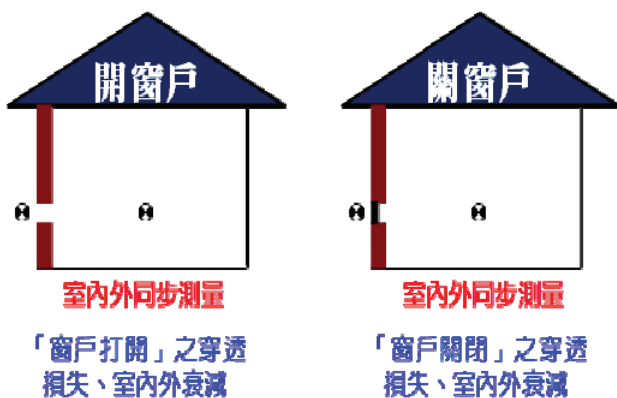


圖 1. 住宅區室內/室外噪音及頻譜資料測量狀況示意圖 註：⊗表「室內/室外同步測量」之受音點

2.測點篩選

考量住宅區之室外噪音來源眾多，為縮小研究範圍以利測量對象能更為明確，故本研究係採先篩選後測量之方式辦理，篩選原則如下所列。

- (1)位置：曾發生噪音陳情之地點、路段或車流繁忙路段，俾具代表性。
- (2)對象：一般道路或陸上運輸之「道路系統或軌道系統」。
- (3)數量：共 26 點次（106 年度 20 點次；107 年度 6 點次）並統計分析其結果。

3.測量方法

參考下述研究案及既有之測量方法規範：

(1)住宅區室內

- (a)環保署 96 年、97 年圖書館及醫院等公共場所室內音量研究工作[1]。
- (b)環保署 98 年至 101 年陸上運輸系統場站室內音量研究工作[2]。
- (c)環保署 106 年度「室內場所噪音檢測作業程序暨量測規範驗證研究」專案研究計畫[3]。

(2)住宅區室外

- (a)《陸上運輸系統噪音測量方法 NIEA P206.90B》：民國 103 年 12 月 8 日環署檢字第 1030103428 號公告。自民國 104 年 3 月 15 日生效[4]。
- (b)《環境噪音測量方法 NIEA P201.96C》：民國 105 年 11 月 25 日環署檢字第 1050095238 號公告。自民國 106 年 3 月 15 日生效[5]。

4.測量時間及指標

參考環保署 106 年度「室內場所噪音檢測作業程序暨量測規範驗證研究」專案研究計畫，故本研究採之測量時間及指標如下。

- (1)一般道路及陸上運輸道路系統：5 分鐘之均能音量 L_{Aeq} 及最大音量 L_{Amax} ，快特性。應判斷噪音變動情況而決定最適擷取時距，惟須注意其至少包含一個代表性週期噪音發生。
- (2)陸上運輸軌道系統：噪音事件之均能音量 $L_{Aeq(事件)}$ 及最大音量 $L_{Amax(事件)}$ ，慢特性。將各班列車之數據採能量平均處理，其音量擷取方式係依《陸上運輸系統噪音管制標準》等相關規定辦理[6]。

5.測量儀器

採用日本廠牌 RION，型號 NL-32(52)噪音計。

(二)住宅區室內/室外噪音頻譜（含低頻）測量分析

本研究之噪音頻譜調查分析的規劃雷同於「住宅區室內/室外噪音測量分析」，茲簡述如下。

- 1.於計畫執行期間選定之住宅區「室內/室外之測點同步」進行。
- 2.採用日本廠牌 RION，型號 NL-32(52)噪音計。
- 3.以不加權測量 1/3 八音階頻譜，以利若欲做不同加權之分析需求。

4.時間：以逐秒值記錄方式，每測點皆持續 5 分鐘（或至少 3 筆噪音事件）之頻譜測量。

由於低頻噪音很多是來自於轉動機械的噪音源，例如：冷卻水塔、空調機等，這類轉動機械的噪音音量會集中在某些主要頻率上，尤其在夜深人靜、背景噪音較低時，由於噪音音量會集中在主要頻率，聽起來更加清晰，更容易讓人感受到它的存在。這類轉動機械主要頻率 Hz 數與機械轉速以及風扇葉片數有關。

德國 DIN 45680 (Measurement and assessment of low-frequency noise immissions in the neighbourhood) 提出若某一個 1/3 八音階頻率之音量較前後相鄰頻率的音量高出 5 dB，則噪音源有純音之特性[7]，其判定條件如圖 2 之示意。依據德國 DIN 45680 之純音判定條件做為找出室內低頻噪音之主要頻率方法，本研究將各測點之 1/3 八音階各頻率音量和前後頻率音量比較，檢視是否有高出 5 分貝的主要頻率存在。

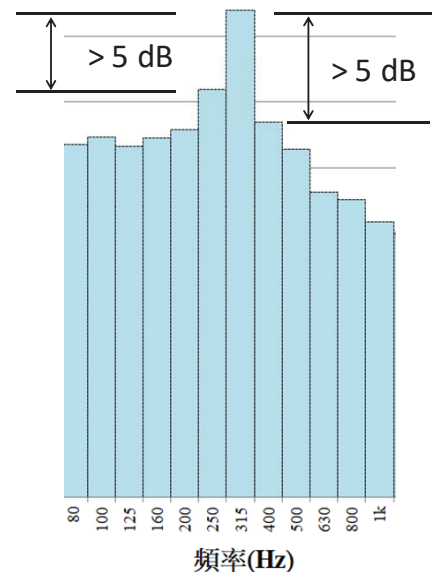


圖 2. 純音判定條件示意圖

● 環境噪音源防制技術之研究

針對通風窗噪音控制的問題，學界與業界做過許多嘗試，希望能發展出一種既具良好降噪性能，又能充分通風提供新鮮空氣的適宜通風窗系統。早在 1973 年，Ford 和 Kerry 便針對通風窗開口對隔音量的影響做了研究。他們發現，雙層玻璃部分開啟時，隔音效果比同樣部分開啟的單層玻璃好 10 dB(A)，且雙層玻璃即使開啟 100 mm，其隔音能力仍與單層玻璃關閉時差不多[8]。1998 年，Field 和 Fricke 證明，不同長度的 1/4 波長諧振器可用於建築外部的通風開口，以減少廣泛頻率範圍的噪音傳進建築物。在某些 1/3 八音度頻帶，此一方法的降噪效果約為 7 dB [9]。

2005 年，Kang 和 Brocklesby 研發出一種交錯式窗系統 (staggered window system)。在這套窗系統中，間隔式雙層玻璃窗的窗扇開啟呈交錯狀，以建立自然通風路徑和防止直接聲傳播，同時沿著通風路徑裝設透明微孔吸音板，以降低外部噪音[10]。他們發現，此一方法可有效降低頻率 500 Hz 至 8,000 Hz 的外部噪音。然而在低頻範圍，交錯式窗系統的降噪性能便不甚令人滿意。2009 年，Yuya 等人藉由最佳化輸入/輸出開口位置和輸入範圍，提出一種隔音平開窗 (casement windows) 模型[11]。

2013 年，Tong 和 Tang 在半消聲室中，利用 1:4 縮小比例模型，研究建築牆面裝設靜壓式通風窗對非平行線性聲源之插入損失 (insertion losses)。他們發現，此一方法的插入損失約為 5 dB~18 dB，實際數值則視不同的取向狀況而定[12]。二年後，他們又在香港一條交通繁忙的幹道附近，利用與香港一般公共住宅同尺寸的兩間同式模型試驗室，進行全尺寸現場測量。其中一間裝設靜壓式通風窗，另一間則裝設傳統的側吊式平開窗，他們並比較了四種不同的房間內部擺設情況。試驗結果顯示，以靜壓式通風窗取代側吊平開窗所達成的隔音效益約為 7.1 dB(A)~9.5 dB(A) [13]。

在低頻範圍，被動式通風窗的隔音性能通常很差。為解決此一問題，學界提出主動式噪音控制 (ANC) 技術。2002 年，Zhang 等人提出檢驗參考信號 (reference signals) 與誤差信號 (error signals) 之相干性的模型[14]。2005 年，Ise 在一個開敞的通風窗上設置 16 個獨立的單通道 ANC 系統，以反射傳入的外部噪音。在 200 Hz 至 700 Hz 的範圍內，此一方法在誤差傳感器上達到超過 10 dB 的減噪效果[15]。2011 年，Qiu 等人報告了當時 ANC 自然通風窗的研究進展[16]。本文概述過去五年間的進展，並討論當前的研究局限和未來方向。

三、結果與討論

● 室內音量品質之研究

(一)住宅區室內/室外噪音測量分析

106 年度 (20 點次) 及 107 年度 (6 點次) 之住宅區室內/室外的各點次噪音測量結果彙整，詳如圖 3~圖 18 所示並將結果說明如後。由於道路音源或軌道音源都屬中高頻率為主的噪音，因此，分析上不區分音源類別。

1.關（門）窗隔音量

經實際測量，隔音量超過 20 dB(A)（圖 3 及圖 7）主要為：(1)金屬門窗框架材料；及(2)採用隔音等級更高之玻璃樣式；一般住家當門窗關閉時，多數之隔音量不足 20 dB(A)，因大多採用厚度約 3 mm~5 mm 的單層玻璃居多，加上施工門窗縫隙的密度大小等之影響，故隔音量小於實驗室之 STC（Sound Transmission Class）隔音等級。進一步回歸分析同步測得之室內音量及室外音量（圖 13 及圖 15），相關係數不足 0.5，表示兩變數（室內/室外音量）之間具有低度的線性相關，即受透射過門窗的途徑介質（門窗框及玻璃）影響較大。由上述初步結果顯示，影響室內/室外關（門）窗音量差異之因素，主要與門窗戶框架材料及玻璃樣式等有關。依據測量之初步結果，關（門）窗之平均隔音量約近 20 dB(A)。

聲音透過空氣作為傳遞介質，良好的隔音氣密窗及好的施工品質，應可充分阻隔聲音傳遞至室內，惟低頻音亦會透過窗戶以外的其他建築結構傳遞至室內或室外，且低頻音之波長較長，故需要面密度較大之結構體才能有效阻隔其傳遞。基於上述可能影響原因，由 106 年及 107 年測值分析於關（門）窗條件之下（圖 11），全頻音之隔音量幾乎皆高於低頻隔音量，即對於全頻音的隔音效果較佳。

2.開（門）窗隔音量

經實際測量，隔音量超過 10 dB(A)（圖 4 及圖 8）主要為：(1)室內空間大；(2)雜物多（衣物堆疊）；(3)柔性物質多（如：編號 15 遊戲房），因較大房間內部具有較低的聲級及因室內吸音而音量較低，而導致室內/室外之音量差異較大；一般住家當門打開時，多數之隔音量不足 10 dB(A)，因大多客廳玻璃門為左右拉開或前後推開（相較一般窗戶僅能拉一側有所不同），其開口部較大，故其隔音量較低。若屬空屋（無人居住），則空屋的迴音（多重反射）可能造成室內音量較大，而導致開（門）窗之隔音量較低，一般空屋開（門）窗之隔音量約 5 dB(A)。

進一步回歸分析同步測得之室內音量及室外音量（圖 14 及圖 16），相關係數接近 0.9，表示兩變數（室內/室外音量）之間具有高度的線性相關，即受透射過門窗的途徑介質（門窗框及玻璃）影響較小。由上述初步結果顯示，影響室內/室外開（門）窗音量差異之因素，主要與室內空間大小、吸音能力及門窗的打開位置等有關。依據測量之初步結果，關（門）窗之平均隔音量約近 10 dB(A)。

因都會區易產生低頻噪音設備（如：冷卻水塔、空調系統、抽排風機、抽水馬達等）數量較多，加上過度開發，使得緊臨交通要道、高架橋旁的居家環境增加，因此，這些機械動力設備在運轉時，或交通工具所發出的共振聲響，都會沿著房屋的梁、柱、樓板、牆面等建築物本體結構傳遞至民眾居所。另外，若建物的結構體材質過薄、水泥灌漿不實或牆面存有裂縫…等，也都是造成低頻聲響加劇或隔音效果不佳的可能原因。基於上述可能之影響因素，由 106 年及 107 年測值分析於開窗條件之下（圖 12），全頻音及低頻音之室內/室外隔音量並無一定之規律性，故門窗僅是影響隔音效果的因素之一。

(二)住宅區室內/室外噪音頻譜（含低頻）測量分析

住宅區室內/室外之「開（門）窗室內/室外同步」的 1/3 八音階不加權頻譜比較，其中部分測點之結果如圖 19 所示。由圖示可看出室外噪音源通過「開（門）窗」傳遞至室內時，不論是軌道系統或道路系統，約 200 Hz 以上之室內/室外音頻線型相似；而低於 200 Hz 的低頻部分，室內/室外音頻之線型變化有較大的差異，特別於室內之音頻線型有較大的起伏，顯示於室內有低頻噪音源之干擾。

雖於測量過程已關閉室內噪音源（如：風扇、冷氣機…等）並已儘量排除背景噪音之干擾，惟一般居家的室內環境，容易存在有牆面或其他窗戶所傳入之音源；此外，室內的迴音與其他發音體亦會使室內有出現音源干擾之情形。統計 106 年分析測量之 20 點次，於 20 Hz~200 Hz 之低頻範圍出現純音之比例計有 30.0%（6 點次/20 點次），特別是於有民眾居住之測點，室內低頻音出現純音的比例更高。統計 107 年所測量之 6 點次，有 3 點次於低頻範圍出現純音之現象（比例 50%）。

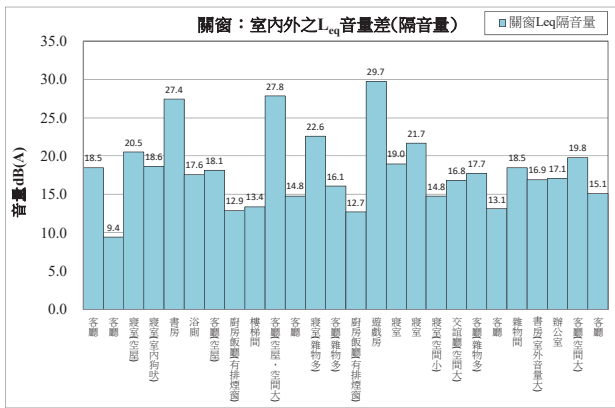


圖 3. 不同室內位置於「關（門）窗」之室內/室外 L_{eq} 音量差（隔音量）

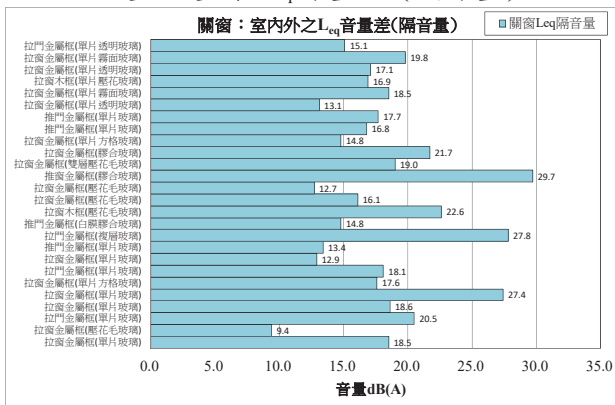


圖 5. 不同窗戶（門）樣式於「關（門）窗」之室內/室外 L_{eq} 音量差（隔音量）

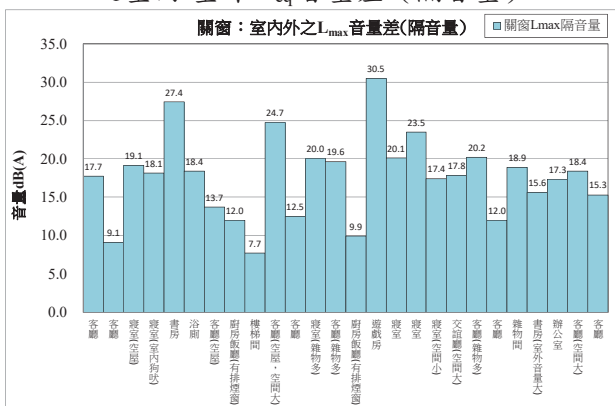


圖 7. 不同室內位置於「關（門）窗」之室內/室外 L_{max} 音量差（隔音量）

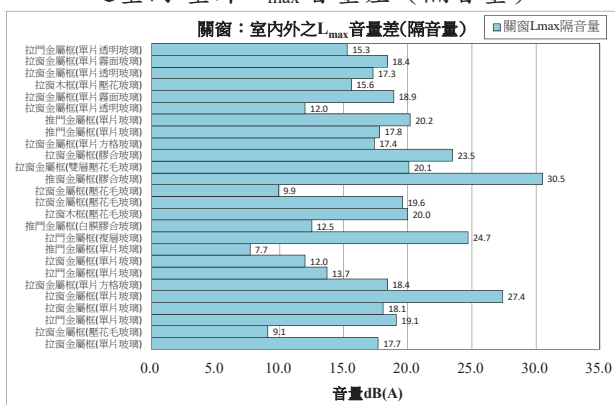


圖 9. 不同窗戶（門）樣式於「關（門）窗」之室內/室外 L_{max} 音量差（隔音量）

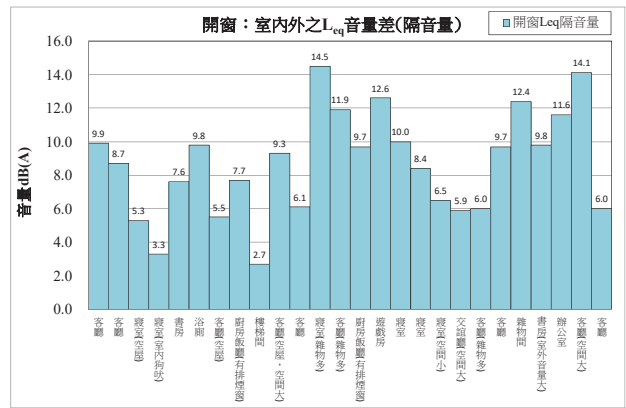


圖 4. 不同室內位置於「開（門）窗」之室內/室外 L_{eq} 音量差（隔音量）

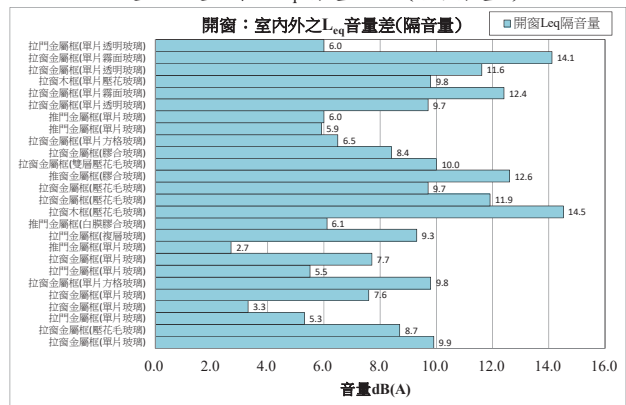


圖 6. 不同窗戶（門）樣式於「開（門）窗」之室內/室外 L_{eq} 音量差（隔音量）

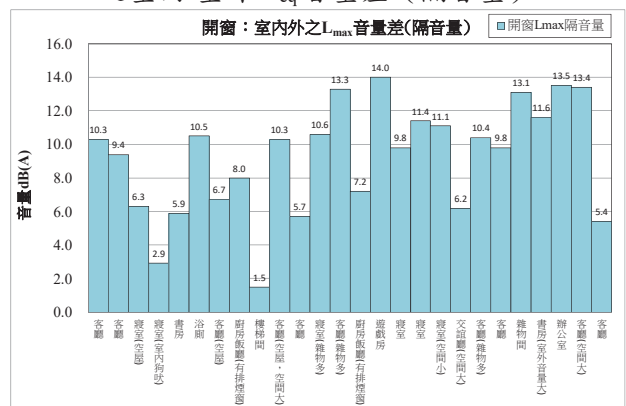


圖 8. 不同室內位置於「開（門）窗」之室內/室外 L_{max} 音量差（隔音量）

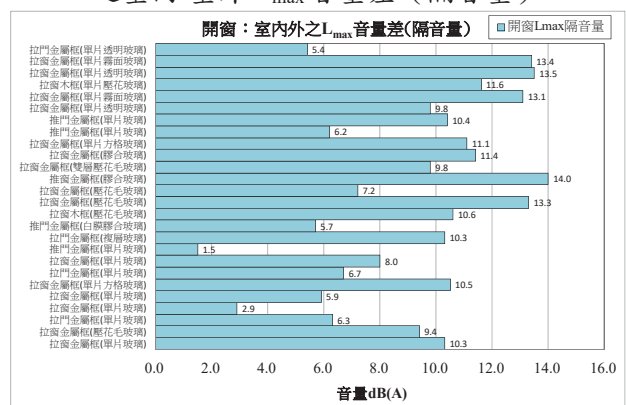


圖 10. 不同窗戶（門）樣式於「開（門）窗」之室內/室外 L_{max} 音量差（隔音量）

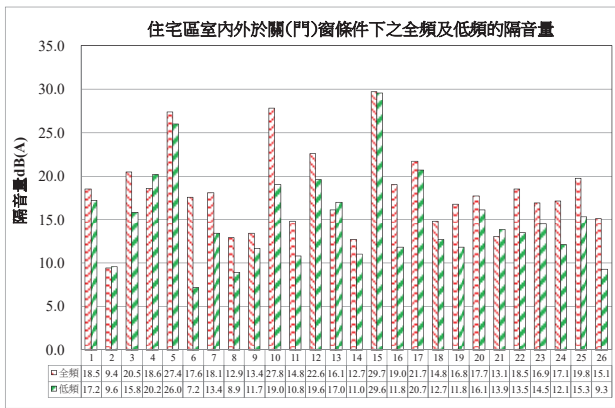


圖 11. 「關(門)窗」之室內/室外 L_{eq}
全頻及低頻音量差(隔音量)

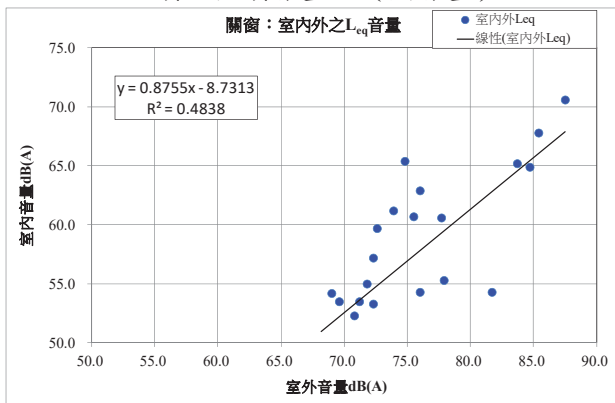


圖 13. 「關(門)窗」之室內/室外 L_{eq} 音量線性
回歸 註：不納入空屋測值及室內狗吠之測值

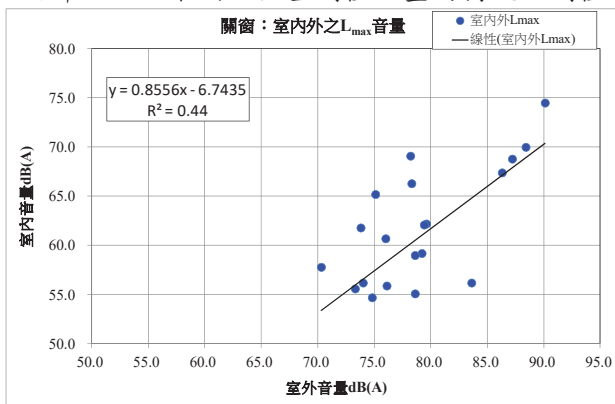


圖 15. 「關(門)窗」之室內/室外 $L_{\max}$ 音量線性
回歸 註：不納入空屋測值及室內狗吠之測值

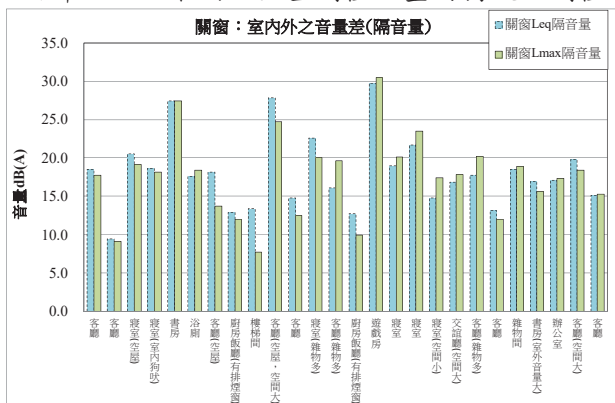


圖 17. 不同室內位置於「關(門)窗」之室內/室外 L_{eq} 及 L_{max} 音量差(隔音量)

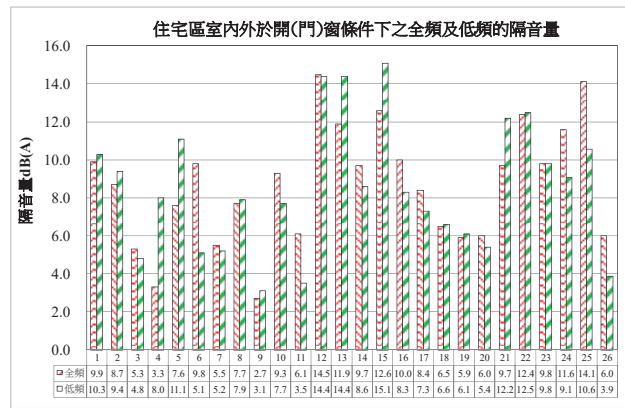


圖 12. 「開(門)窗」之室內/室外 L_{eq}
全頻及低頻音量差(隔音量)

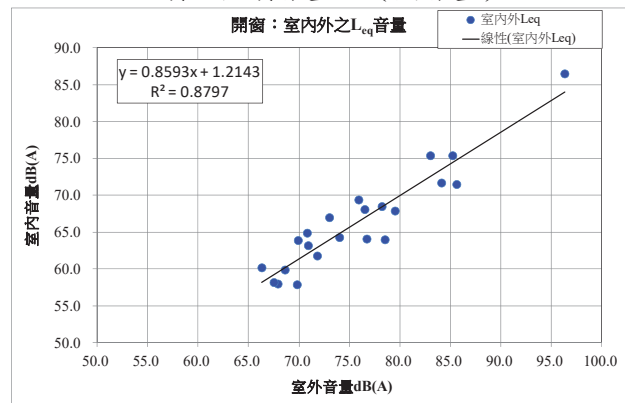


圖 14. 「開(門)窗」之室內/室外 L_{eq} 音量線性
回歸 註：不納入空屋測值及室內狗吠之測值

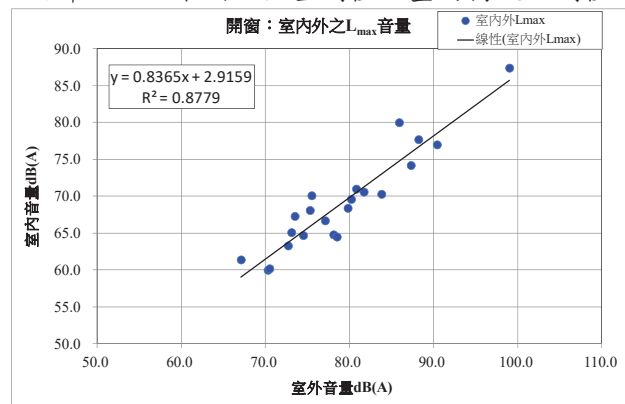


圖 16. 「開(門)窗」之室內/室外 $L_{\max}$ 音量線性
回歸 註：不納入空屋測值及室內狗吠之測值

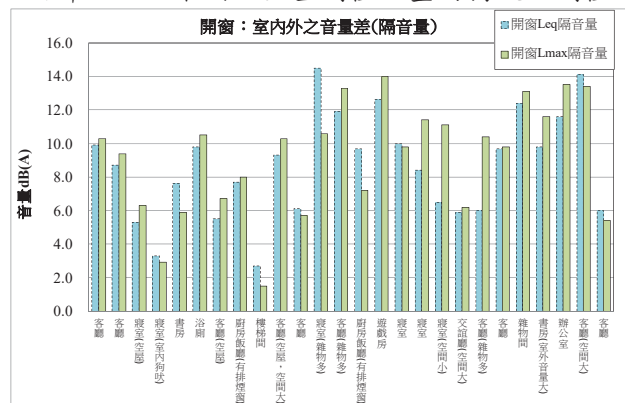


圖 18. 不同室內位置於「開(門)窗」之室內/室外 L_{eq} 及 L_{max} 音量差 (隔音量)

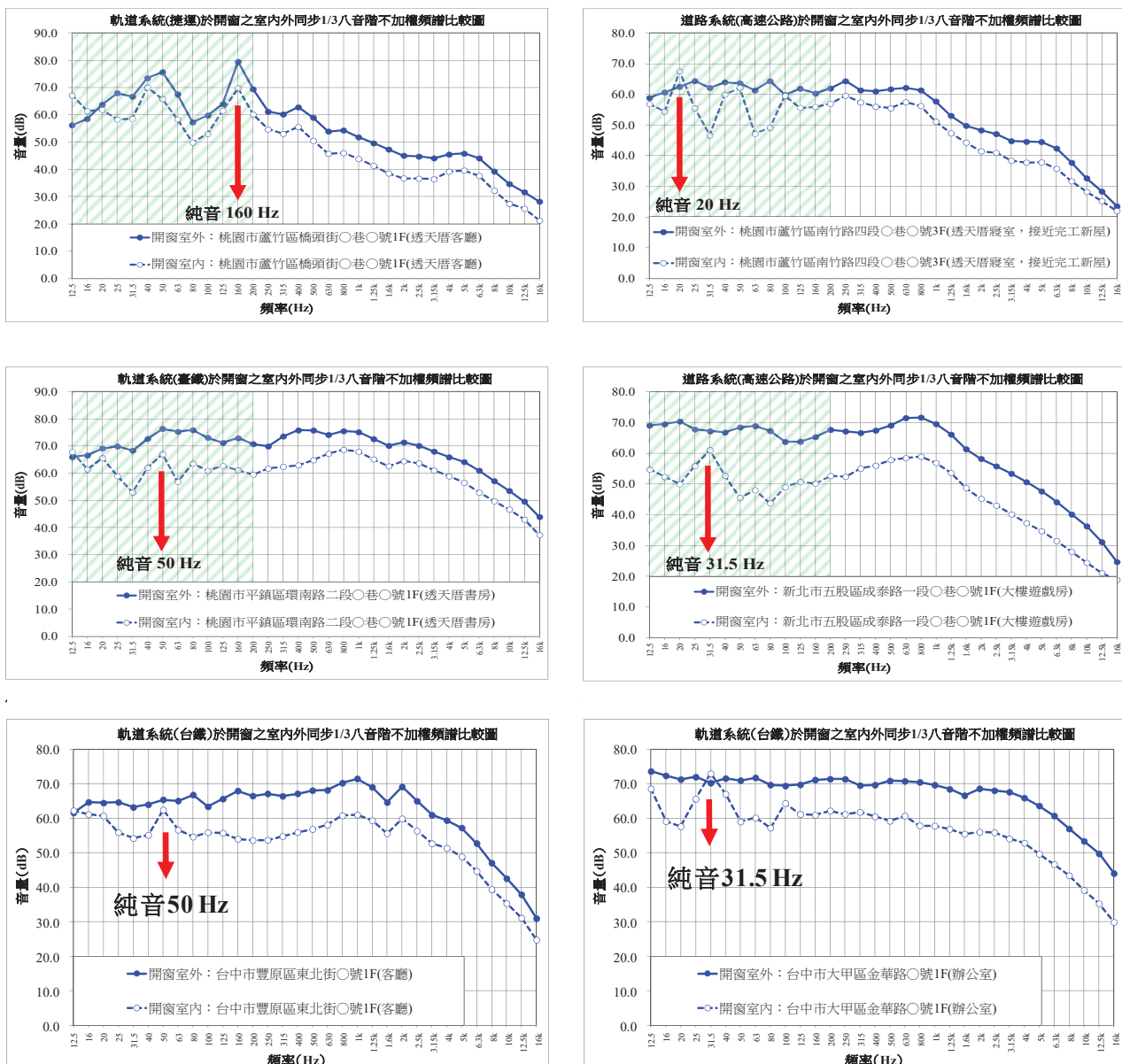


圖 19. 住宅區開（門）窗的室內/室外同步 1/3 八音階不加權頻譜比較圖

● 環境噪音源防制技術之研究

全世界許多研究人員都曾做過或正在從事相關領域的研究。下文概述八個國家或地區近年來的相關研究，以說明當前的進展方向。

(一)日本

過去近十年裡，日本鳥取大學（Tottori University）Masaharu Nishimura 教授和他的團隊一直在研發主動聲屏蔽（AAS）系統。2008 年起，他們幾乎每年都在國際噪音控制工程會議（Internoise Conferences）報告研究進展[17]。AAS 系統包含許多排成陣列的同式 AAS 單元。圖 20 顯示 AAS 應用於開啟通風窗以控制聲傳播的基本概念和 AAS 單元示意圖。

每個 AAS 單元都是一個簡單的前饋式主動控制系統，在儘可能接近次級聲源的前方，都設有一個參考麥克風（reference microphone）。控制濾波器（control filter） $H(\omega)$ 為離線設計，作用為消除 AAS 單位前方的聲波，嘈雜聲補償濾波器（howling compensation filter） $F(\omega)$ 的作用則在降低從次級聲源回傳至參考麥克風的聲反饋（acoustical feedback）。由於參考麥克風和次級聲源近於並列，同一控制濾波器應可控制來自不同方向的入射聲[18]。研究團隊將一個包含 4 個 AAS 單元的小型 AAS 通風窗（250mm × 250mm）裝設於消聲室的門上。測量結果顯示，AAS 通風窗可有效降低 500 Hz 至 2,000 Hz 範圍內的隨機入射噪音傳播。這項研究的挑戰是，面對實務上的大型通風窗，將需要裝設大量 AAS 單元，因此，需要發展新的分散式控制器及相關演算法[19]。

目前研究團隊正利用 FPGA 來發展控制硬體，以縮短系統延遲時間。

(二)新加坡

新加坡有兩個團隊正在進行通風窗實施主動聲傳播控制的相關研究，其經費來源分別為新加坡國家發展部（MND）和國家研究基金會（NRF）。一個團隊由新加坡南洋理工大學（NTU）的 Woon Seng Gan 博士領導，專注於開啟通風窗多通道 ANC 系統的發展。另一個團隊則由新加坡科技研究局（A*STAR）所屬材料及工程研究院（IMRE）的 Kui Yao 博士領導，專注於針對 ANC 及被動噪音緩解，發展透明壓電膜揚聲器（piezoelectric film speakers）和高性能多孔材料[20~24]。圖 21 顯示根據聲類別選擇的開啟通風窗 ANC 系統、在 NTU 建造的 8 AAS 單位開啟通風窗 ANC 系統和 IMRE 針對 ANC 研發的透明壓電膜揚聲器。NTU 團隊與日本的 Masaharu Nishimura 教授和英國的 Steven Elliott 教授合作，在 AAS 系統之分散式多通道前饋 ANC 演算法方面，投入相當多的心力[20~24]。

根據目前最新進展報導，南洋理工大學研發噪音消除設備，未來只需安裝在窗戶上，無需開窗就能把噪音減半，讓住戶享有寧靜又通風的室內空間，從而減少使用冷氣。上述噪音消除設備採用「主動噪音控制（Active Noise Control）」科技，產生與噪音頻率相同，但相位卻是相反的聲波，借由兩種聲波產生抵消噪音的作用。目前這種科技也使用在一些品牌的轎車音箱和抗噪耳機，研究團隊加以改造，讓它適用於規模更大的空間。這個設備目前還處於原型階段，相信是全球首個在完全打開窗戶的情況下也能減低噪音的設備[32]。

根據初步設計，該設備體積像一個迷你藍牙音箱，一般房屋單位的窗戶，安裝 24 個噪音消除設備就能有效地減少 50% 的外部噪音進入室內。目前，製造一個噪音消除設備的費用需要新加坡幣 15 元至 20 元，不過負責這項研究的南大電機與電子工程學院以及資訊通訊科技中心主任顏允聖說，日後大批生產將會降低成本價。這個四人研究團隊花了三年時間才成功研發出原型，目前已花了 50 萬元，主要是花在聘用研究員方面。研究團隊接下來也會與政府機構合作，繼續改進設備，有望兩三年後在商業和住宅區展開測試。除了力求讓設備更輕巧和更符合經濟效益，團隊日後也會與窗戶製造商合作，把噪音消除設備融入窗戶，讓窗口更美觀[32]。

此外，該設備未來也能識別不同的噪音，確保不是所有聲音都被消除，例如：警報聲。同時，設備日後也可能連接到手機應用，讓住戶隨意選擇想消除的反覆性噪音，如：繁忙的街道、地鐵軌道以及附近建築工地發出的噪音。此項目是與英國南安普敦大學（University of Southampton）和日本鳥取大學（Tottori University）共同研發，由土地與宜居國家創新挑戰計畫（Land and Liveability National Innovation Challenge，簡稱 L2NIC）資助。L2NIC 是由國家發展部與國立研究基金會於 2013 年推出，為獲選的科研項目提供資助，以助新加坡更好地應對人口增長及土地有限的挑戰，協助打造更宜居的生活環境[32]。

(三)香港

香港理工大學（HKPU）Shiu-Keung Tang 教授針對近年為承受嚴重交通噪音之城市高樓研發自然通風噪音控制裝置的進展，進行了檢討。研究發現，由於城市混響現象，突出設計（如：陽台、窗楣和鰭片）通常效果不大[25]。靜壓式通風窗和其他有利交錯空氣進出的類似雙壁靜壓結構，是很有用的自然通風致能噪音控制設計。他們採用 ANC 來改善靜壓式通風窗的降噪效果[26]。研究團隊並進行一系列試驗，以瞭解建置 ANC 系統將如何影響靜壓式通風窗的聲傳播。在他們進行的 3 通道 ANC 試驗中，主聲源是放置於聲源室地板上的 6 吋揚聲器，次級噪音控制揚聲器則被固定於接近通風窗室外開口處。研究團隊並探討了次級噪音控制揚聲器相對於靜壓箱的取向與位置；和接收室內混響對主動噪音控制性能的影響。圖 22 顯示在配置傢俱的試驗室內進行靜壓式通風窗現場全尺寸聲傳播試驗的照片和試驗設置。

(四)中國

中國南京大學的研究團隊 2010 年開始研究應用 ANC 技術於靜壓式通風窗的可行性[16]。圖 23 顯示研究團隊在現場試驗時的設置和原型窗[27]。原型窗安裝於一個玻璃房（2.0m 長/2.5m 寬/2.5m 高）。玻璃房的內牆鋪有吸音材料，以降低房間內部的混響現象。整個原型平開窗（1.1m 寬/0.6m 高）分為左、中和右三部分。原型窗有兩層玻璃，間隔 0.1m。中間部分無法開啟，左右兩部分則可交錯開啟，以建立自然通風路徑。中間窗分為上下兩個部分，每個部分可被視為分離

的通風道。原型窗採用兩個分離的單通道 ANC 系統，每個通風道的參考麥克風設在通道入口處，控制揚聲器則設在通道出口處。誤差麥克風設在原型窗的右邊牆壁上。圖 23(c)顯示開啟或關閉 ANC 時誤差麥克風處的聲壓位準。圖中顯示所獲得的寬帶控制超過 12 dB，有效頻率高達 800 Hz。

(五)法國

法國的 TechnoFirst 公司與法國環境暨能源管理署 (EEMA) 合作 (2011 年開始)，研發一種自然通風主動雙層玻璃窗[28]。研究團隊針對兩種配置進行研究。在第一種配置中，他們將揚聲器整合於窗框內，藉由通風窗開口直接消除入射聲。此種配置的噪音控制有效頻率範圍為 500 Hz 以下。第二種配置是一套 ANC 靜壓式通風窗系統，其有效噪音消減頻率範圍高達 1,700 Hz。圖 24 顯示主動通風窗 (Active Window) 及主動通風窗配置的試驗台照片。

(六)韓國

韓國科學技術院 (KAIST) Youngjin Park 教授的研究團隊針對建築物內部空間未裝設傳感器和控制聲源的開啟通風窗，建議一套 ANC 系統[29]。研究團隊在一個比例模型房間 (1.45m×1.2m×1.2m) 內裝設開啟通風窗(0.3m×0.3m)，進行比例模型試驗。模型外部設置 8 個揚聲器，柱形通風道從揚聲器延伸至控制聲源的位置。如圖 25(a)所示，控制聲源均勻分布於通風窗的邊緣。圖 25(b)顯示主動噪音控制系統略圖。這套系統採取一種前饋控制機制，無需為實用性裝設誤差傳感器。噪音控制器的控制系數係運用 Rayleigh 積分方程和格林函數 (Green's function) 離線理論計算得出。

主動通風窗系統的降噪性能藉由方向性外部噪音得到驗證。驗證過程中，入射聲的方向係利用參考傳感器的接收信號估算得出。試驗結果顯示，所建議的系統在 400 Hz 至 1,000 Hz 頻率範圍內，平均噪音消減可達到 10 dB。

(七)德國

德國漢堡聯邦國防軍大學 (Helmut Schmidt University of Germany) Delf Sachau 教授和他的團隊執行一項由德意志銀行 (DBU) 出資的產學聯合計畫，運用適應式噪音阻隔器，改善居家及工作環境的品質[30]。如圖 26 所示，一套多通道前饋 ANC 系統 (包含 1 個參考傳感器、8 個次級聲源、和 14 個誤差傳感器) 被用來阻隔噪音經由開啟斜窗傳入室內。

在消聲室中，通風窗的尺寸為 0.91m × 0.91m，主聲源是一個設置於距離窗戶約 3m 的揚聲器。研究團隊針對不同的系統元件配置做試驗。結果發現，誤差傳感器位置對於噪音控制表現非常重要。在 100 Hz 至 1,000 Hz 的頻率範圍內，這套系統的平均寬頻降噪可達 13 dB。

(八)西班牙

西班牙加泰羅尼亞理工大學 (Universitat Politècnica de Catalunya) Romeu 教授和他的團隊於 2014 年對有限開啟底鉸鏈窗實施主動聲傳播控制進行試驗[31]。研究團隊利用單入單出系統 (single-input single-output system) 來消滅飛機越過機場附近一棟民宅時，經由外牆部分開啟通風窗開口傳入的聲傳播。他們發現，在低頻範圍內 (100 Hz 至 125 Hz 1/3 八音度頻帶)，運用主動消音可有效降低噪音 (約 3 dB)。

此一設計可大幅恢復因通風窗部分開啟而造成的隔音效果損失。在某些頻率上，誤差信號與參考信號的相干性不佳，加上折疊鉸鏈窗開口處的複雜幾何關係，限制了這套系統的性能。圖 27 顯示民宅中試驗通風窗和房間的位置，以及主動通風窗和 ANC 系統的略圖。

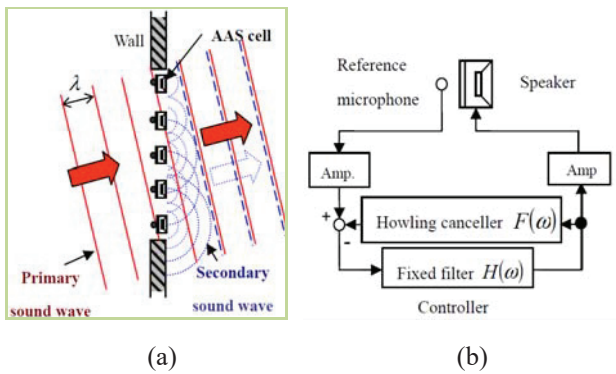


圖 20. 日本：(a) AAS 基本概念；
(b) AAS 單元示意圖[17]

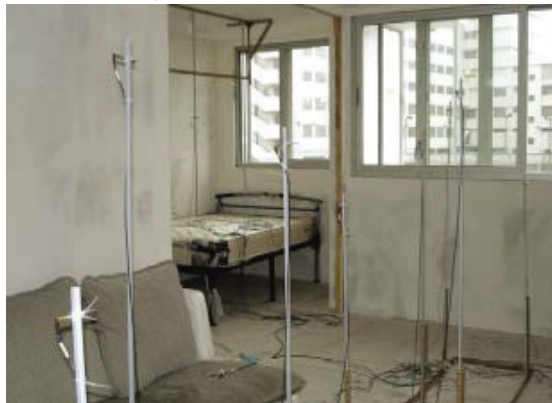


圖 22. 香港：配置傢俱試驗室照片[26]

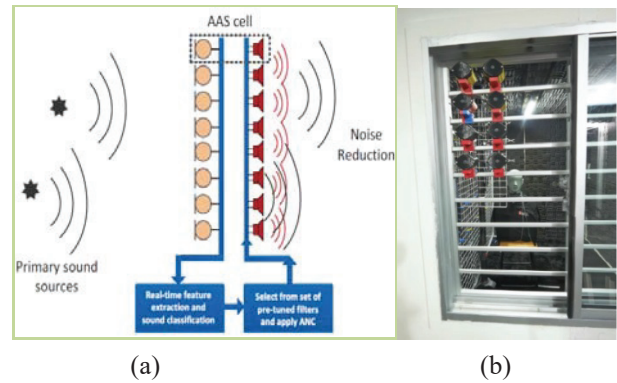


圖 21. 新加坡：(a)開敞通風窗 ANC 系統示意圖
[13]；(b) 8 AAS 單元開敞通風窗 ANC 系統[24]

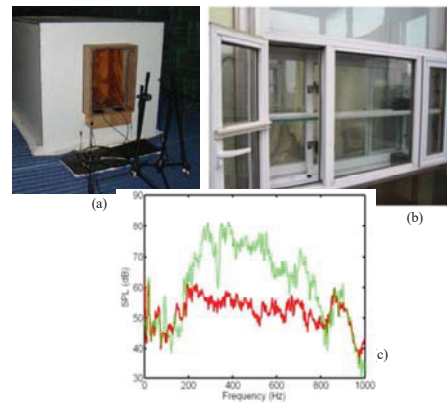


圖 23. 中國：(a)試驗設置照片[27]；(b)原型自然
通風 ANC 窗；(c) ANC 啟動（紅色實線）或關閉
（綠色虛線）時誤差麥克風處的聲壓位準[16]

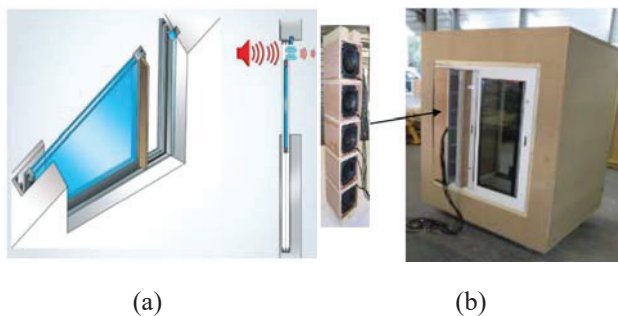


圖 24. 法國：(a)主動通風窗配置示意圖；
(b)主動通風窗配置試驗台照片[28]

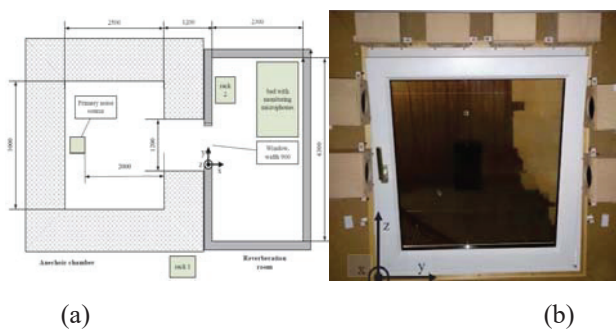


圖 26. 德國：(a)聲傳播試驗室平面圖；
(b)斜窗搭配適應式噪音阻隔器配置照片[30]

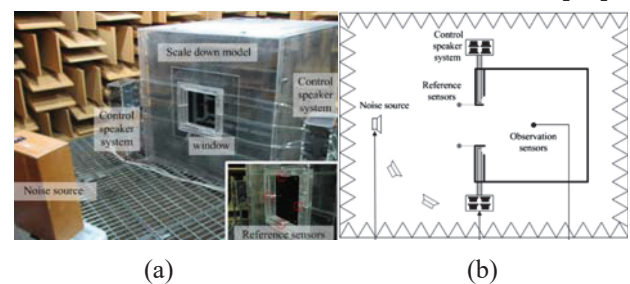


圖 25. 韓國：主動通風窗系統試驗設置：
(a)試驗設置照片；(b)主動噪音控制系統略圖[29]

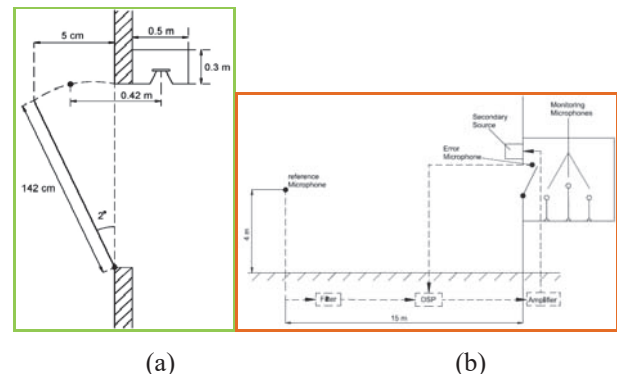


圖 27. 西班牙：(a)主動通風窗略圖；
(b)主動噪音控制系統略圖[31]

圖 28 顯示目前正在研究之聲傳播問題的組態。圖 28(a)中之矩形孔隙的尺寸為 $2a \times 2b$ ，位於一個無限大硬牆上，其有限厚度為 d 。主要音源位於孔隙外面。利用入射波、反射波和散射波的疊加，可計算出孔隙入射面的總音壓[33]。利用雷利整合 (Rayleigh integration)，可以得出經由孔隙輻射進入無限牆後方淨空間的音壓。兩端開放之剛性空腔的模式加成作用，可用來表示孔隙內部的音場。利用末端表面處孔隙兩側之常態粒子速度與壓力持續性條件，以及模態功能之正交性質，便可得出所有孔隙模式的模態量級。進一步利用模態量級，便可得出傳播聲。

關於孔隙內的第二音源，雖然孔隙內的音壓具有額外的音源條件，該音源所產生之所有孔隙模式的模態量級，均可用同樣方法計算出來，以得出傳至牆壁之輻射側的傳播聲[34]。主動式控制下的總音壓是主噪音和控制音的一個迷思 (superstition)。控制音之目的在於降低從孔隙到輻射側的總輻射功率。採用不同的成本函數，可得出第二音源的最佳強度，進而得出可使成本函數變得最小的最佳控制音源強度[35]。關於圖 28(b)所顯示之傳播至房間的噪音或圖 28(c)所顯示之從密閉空間經由開口輻射出去的噪音，可利用密閉空間模式解構密閉空間內的音場，以相同的方式計算出傳播聲功率[36、37]。至於圖 28(d)所顯示之夾層窗內的主動式噪音，則可將此系統建模為一套五腔耦合系統，來利用類似的模態展開。

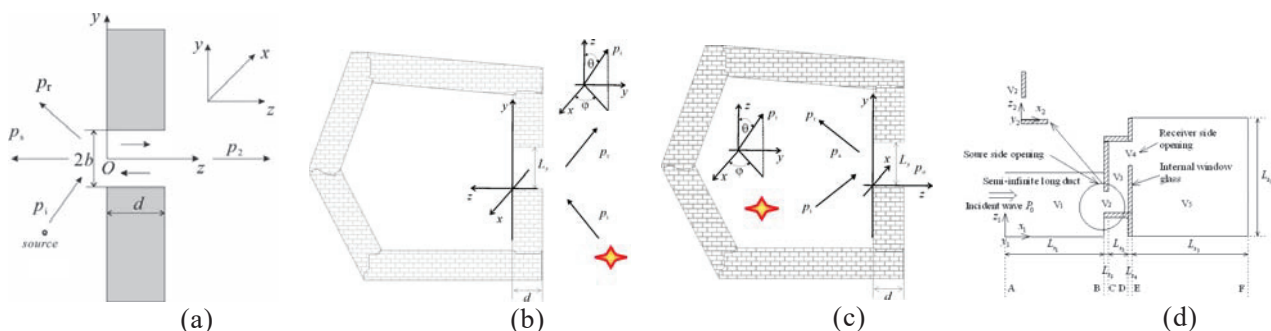


圖 28. 開啟窗之聲傳播組態：(a)淨空間內部；(b)由室外到室內之噪音入射；
(c)由密閉空間到室外之噪音輻射；(d)經由夾層窗進入室內之噪音入射[33]

近年來自然通風窗實施主動聲傳播控制研究的進展大致可分為兩類。第一類為直接控制通風窗開口聲傳播，亦即在通風窗開口處或其邊緣裝設次級聲源，以控制開口處的聲傳播。日本及新加坡研發的 AAS 通風窗、法國的主動通風窗配置和韓國、德國及西班牙的相關研究，都屬於這一類。AAS 通風窗將次級聲源裝設在開啟式通風窗 (opening windows) 的通風路徑上，以大型通風窗為適用目標。其他研究則是將次級聲源裝設在通風窗開口處或其邊緣，以小型開口為適用目標，譬如小型通風窗的開口或部分開啟的通風窗。這類系統的優點為安裝簡易和高通風率。然而，這類系統在中至高頻範圍性能不佳，且潛在成本偏高。

第二類則是 ANC 靜壓式通風窗。這類系統在開啟式通風窗改裝的靜壓式結構上採用 ANC。香港及中國的相關研究和法國的主動迷宮結構，都屬於這一類。ANC 靜壓式通風窗在系統中同時採用被動和主動噪音控制方法。其中，靜壓箱 (plenum chambers) 在中頻至高頻範圍發揮降噪效果，同時提供相當程度的自然通風。ANC 元件可以衰減經由靜壓箱傳播的低頻噪音元素。靜壓箱將原來的三維自由空間聲場問題轉化為單維聲通道問題或低階聲腔問題。因此，ANC 應用不僅更能有效降噪，成本也較低。然而，這類系統的缺點為結構複雜，且換氣率略有減損。

目前為止，針對良好隔音自然通風窗的問題，業界尚無成熟而實用的解決方案。許多問題仍有待解決，才能推出可望成功商品化的 ANC 自然通風窗產品。首先，控制聲源的尺寸需要縮小，且需要具合理良好低頻響應性能的輕巧而有效的揚聲器系統。其次，主動控制系統的堅固性和性能需要提升，以使得系統在各種情況下（例如：強風、豪雨和雷陣雨），均能發揮良好的降噪性能。最後，控制聲源和系統的成本需要降低，以利量產市場和建築業的接受度。由於因果性的要求，前述兩類系統都必須做到短延遲 AD/DAs 和強大 DSP 或 FPGA。為達降低成本要求，可能需要特殊設計的晶片。

就第一類的 AAS 系統而言，所面臨的挑戰是大型通風窗需要許多通道，導致實際應用的可行性降低。未來的研究方向可以聚焦於發展密實的分散式多適應性 ANC 控制器，以及瞭解多向入射聲系統的機制和物理性。在某些應用中，將次級聲源裝在通風窗開口中央，執行上可能會有困難，因此，僅在通風窗開口邊緣裝設次級聲源，似乎是較為務實的做法。研究發現，當次級聲源裝設於開口邊緣

時，全面有效控制噪音會面臨有頻率上限的問題，因此，可能有必要為 ANC 通風窗裝設窗格，將大型通風窗分割為若干較小的窗格，如此便可將次級聲源裝設在窗格的邊框上。目前，ANC 靜壓式通風窗似乎是最實用的解決方案。它們的性能已得到驗證，多套原型系統已成功示範。儘管仍需要更多試驗才能做出更成熟的產品，但這套系統的真正挑戰仍在於行銷和成本。

四、結論

● 室內音量品質之研究

(一)住宅區室內/室外噪音測量分析

- 1.實測及回歸分析所得之室內/室外關（門）窗音量差約 20 dB(A)；室內/室外開（門）窗音量差約 10 dB(A)，即開與關大約相差 10 dB(A)。
- 2.關（門）窗之音量差異，受透射過門窗的途徑介質（門窗框及玻璃）影響較大；開（門）窗之音量差異，主要與室內空間大小、吸音能力及門窗的打開位置等有關。
- 3.現地實測之門窗隔音量小於實驗室之 STC（Sound Transmission Class）隔音等級。另門窗對於全頻（20 Hz~20,000 Hz）隔音效果較佳，低頻（20 Hz~200 Hz）隔音相對較差。

(二)住宅區室內/室外噪音頻譜（含低頻）測量分析

依據德國 DIN 45680 之純音判定條件做為找出室內低頻噪音之主要頻率方法。於低於 200 Hz 的低頻部分，室內/室外音頻之線型變化有較大的差異，特別於室內之音頻線型有較大的起伏，顯示於室內有低頻噪音源之干擾。

● 環境噪音源防制技術之研究

本文說明近五年來自然通風窗實施主動聲傳播控制的進展。ANC 靜壓式通風窗能以合理的成本提供寬頻噪音控制，是最接近需求的應用。將 ANC 直接應用於通風窗或其開口雖仍需要進一步研究，但在這類通風窗上設計窗格或許是個解決方案。

參考文獻

- [1] 行政院環境保護署 96 年度「公共場所音量品質量測規範及評估指標之建立研究案」；97 年度「醫院及圖書館音量品質量測規範及評估指標之建立研究案」。
- [2] 行政院環境保護署 98 年度「公共場所（陸上道路運輸系統場站）音量品質量測及環境建議值之建立計畫」；99 年度「公共場所（陸上運輸系統場站）音量品質量測及環境建議值之建立計畫」；100 年度「公共場所（陸上運輸系統場站）音量品質量測及環境建議值之建立計畫」；101 年度「公共場所（陸上運輸系統場站）音量品質量測及環境建議值之建立計畫」。
- [3] 行政院環境保護署 106 年度「室內場所噪音檢測作業程序暨量測規範驗證研究」專案研究計畫。
- [4] 《陸上運輸系統噪音測量方法（NIEA P206.90B）》，中華民國 103 年 12 月 8 日行政院環境保護署環署檢字第 1030103428 號公告訂定發布，並自 104 年 3 月 15 日生效。
- [5] 《環境噪音測量方法（NIEA P201.96C）》，中華民國 105 年 11 月 25 日行政院環境保護署環署檢字第 1050095238 號公告訂定發布，並自 106 年 3 月 15 日生效。
- [6] 《陸上運輸系統噪音管制標準》，中華民國 102 年 9 月 11 日行政院環境保護署環署空字第 1020077145 號、交通部交路字第 10200265061 號令修正發布第 2 條、第 3 條條文。
- [7] DIN 45680 (1997), Measurement and Assessment of Low-frequency Noise Immissions in the Neighbourhood [in German], Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- [8] Ford, R. D. and Kerry, G. The sound insulation of partially open double glazing, Applied Acoustics, 6 (1), 57-72, (1973).
- [9] Field, C. D. and Fricke, F. R. Theory and applications of quarter-wave resonators: a prelude to their use for attenuating noise entering buildings through openings, Applied Acoustics, 53 (1), 117-132, (1998).
- [10] Kang, J. and Brocklesby, M. W. Feasibility of applying micro-perforated absorbers in acoustic window systems, Applied Acoustics, 66 (6), 669-689, (2005).
- [11] Yuya, N., Sohei, N., Tsuyoshi, N., et al. Sound propagation in soundproofing casement windows, Applied Acoustics, 70 (9), 1160-1167, (2009).
- [12] Tong, Y. G. and Tang, S. K. Plenum window insertion loss in the presence of a line source — A scale model study, The Journal of the Acoustical Society of America, 133 (3), 1458-1467, (2013).
- [13] Tong, Y. G., Tang, S. K., Kang, J., Fung, A. and Yeung, M. K. L. Full scale field study of sound

- transmission across plenum windows, *Applied Acoustics*, 89 (3), 244–253, (2015).
- [14] Zhang, J., Jiang, W. and Li, N. Theoretical and experimental investigations on coherence of traffic noise transmission through an open window into a rectangular room in high-rise buildings, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 112 (4), 1482–1495, (2002).
 - [15] Ise, S. The boundary surface control principle and its applications, *IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics Communications and Computer Sciences*, E88-A, 1656–1664 (2005).
 - [16] Qiu, X., Huang, H. and Lin, Z. Progress in research on natural ventilation ANC windows, *Proceedings of the 40th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2011)*, Osaka, Japan, 4–7 September, (2011).
 - [17] Murao, T., Nishimura, M. and Sakurama, K. Basic study on active acoustic shielding: phase 4 improving noise reducing performance in low frequency-2, *Proceedings of the 41th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2012)*, New York, The U.S., 19–22, August, (2012).
 - [18] Murao, T., Nishimura, M., Sakurama, K. and Nishida, S. Basic study on active acoustic shielding: phase 6 improving the method to enlarge AAS window-2, *Proceedings of the 43th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2014)*, Melbourne, Australia, 16–19, November, (2014).
 - [19] Murao, T., Nishimura, M., He, J., Lam, B., Ranjan R., Shi, C. and Gan, W. S. Feasibility study on decentralized control system for active acoustic shielding, *Proceedings of the 45th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2016)*, Hamburg, Germany, 21–24 August, (2016).
 - [20] Ranjan, R., He, J. Murao, T., Lam, B. and Gan, W. S. Selective active noise control system for open windows using sound classification, *Proceedings of the 45th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2016)*, Hamburg, Germany, 21–24 August, (2016).
 - [21] He, J., Lam, B., Murao, T., Ranjan, R. and Gan, W. S. Symmetric design of multiple-channel active noise control systems for open windows, *Proceedings of the 45th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2016)*, Hamburg, Germany, 21–24 August, (2016).
 - [22] Lam, B., He, J. Murao, T., Shi, C., Gan, W. S. and Elliott, S. Feasibility of the full-rank fixed-filter approach in the active control of noise through open windows, *Proceedings of the 45th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2016)*, Hamburg, Germany, 21–24 August, (2016).
 - [23] Shi, D. Y., Shi, C. and Gan, W. S. A systolic FxLMS structure for implementation of feedforward active noise control on FPGA, *Proceedings of the Asia-Pacific Signal and Information Processing Association Annual Summit and Conference*, Jeju, Korea, 13–16, December, (2016).
 - [24] Sharifzadeh Mirshekarloo, S., Tan, C. Y., Zhang, L., Chen, S., Lai, S. C., Guo, S. and Yao, K. Transparent piezoelectric film speakers for active noise mitigation, *Proceedings of the 45th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2016)*, Hamburg, Germany, 21–24 August, (2016).
 - [25] Tang, S. K. A review on natural ventilation-enabling façade noise control devices for congested high-rise cities, *Applied Sciences*, 7(175), 1–16, (2017).
 - [26] Tang, S. K., Tong, Y. G. and Tsui, K. L. Sound transmission across a plenum window with an active noise cancellation system, *Noise Control Engineering Journal*, 64 (4), 423–443, (2016).
 - [27] Huang, H., Qiu, X. and Kang, J. Active noise attenuation in ventilation windows, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 130 (1), 176–188, (2011).
 - [28] Carme, C., Schevin, O., Romerowski, C. and Clavard, J. Active opening windows, *Proceedings of the 23rd International Congress on Sound and Vibration (ICSV23)*, Athens, Greece, 10–14, July, (2016).
 - [29] Kwon, J. and Park, Y. Interior noise control with an active window system, *Applied Acoustics*, 74 (5), 647–652, (2013).
 - [30] Hanselka, J., Jukkert, S. and Sachau, D. Experimental study on the influence of the sensor and actuator arrangement on the performance of an active noise blocker for a tilted window, *Proceedings of the 45th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering (INTER-NOISE 2016)*, Hamburg, Germany, 21–24 August, (2016).
 - [31] Pàmies T., Romeu J., Genescà M., and Arcos, R. Active control of aircraft fly-over sound transmission through an open window, *Applied Acoustics*, 84 (5), 116–121, (2014).
 - [32] 南大新研發窗花添裝置噪音可減半，*LIANHE ZAOBAO*, TUESDAY, 1 MAY 2018, PAGE 8
 - [33] Sgard, F, Nelisse, H, Atalla, N. On the modeling of the diffuse field sound transmission loss of finite thickness apertures, *Journal of the Acoustical Society of America*, 122(1), 302–313, 2007.
 - [34] Qiu, X, Qin, M, Zou, H. Active control of sound transmission through a hole in a large thick wall, *Proceedings of ACOUSTICS*, 19, 2017.

- [35] Hansen, CH, Snyder, SD, Qiu, X, Brooks, L, Moreau, D. Active Control of Noise and Vibration, 2nd ed. CRC Press, 2013.
- [36] Wang, S, Tao, J, Qiu, X. Performance of a planar virtual sound barrier at the baffled opening of a rectangular cavity, Journal of the Acoustical Society of America, 138(5), 2836-2847, 2015.
- [37] Lam, B, Elliott, S, Cheer, J, Gan, WS. Physical limits on the performance of active noise control through open windows, Applied Acoustics, 137, 9-17, 2018.

碳與鉛同位素在台灣細懸浮微粒污染來源鑑定之應用研究

榮建誠^{1,2} 周崇光² 張士昱³ 李崇德⁴ 黃譯棡² 陳美君² 黃淑惠² 黃萱如² 張凱茵²

謝伯杰² 蔡朝陽²

¹ 成功大學環境微量毒物研究中心

² 中央研究院環境變遷研究中心

³ 中山醫學大學公共衛生學系

⁴ 中央大學環境工程研究所

EPA-107-L102-02-A038

摘要

本研究共完成台中與彰化重要污染源及大氣 PM_{2.5} 的傳統化學組成和碳與鉛同位素的分析，並結合前期研究成果，評估台灣中南部地區（台中、彰化、南投、雲林和嘉義）的 PM_{2.5} 污染來源，和比較同位素與受體模式在污染源推估的差異。本研究於 2018 年期間共完成台中與彰化的燃煤發電廠、煉鋼廠燒結爐和都市垃圾焚化爐排放之 PM_{2.5} 的採樣和化學組成分析，分析結果顯示：1.) 煉鋼廠燒結爐、燃煤發電廠和都市垃圾焚化爐排放之 PM_{2.5} 的鉛含量均顯著高於大氣微粒，是重要的鉛微粒污染源；2.) 煉鋼廠燒結爐、燃煤發電廠和都市垃圾焚化爐排放之鉛具有顯著的同位素特徵比值，可應用於鑑識各污染源對環境的影響。大氣 PM_{2.5} 傳統化學組成分析結果顯示硫酸鹽、硝酸鹽、銨鹽和碳是重要的組成，並有顯著的季節差異；大氣 PM_{2.5} 的鉛同位素比值有明顯的季節與空間差異，反映不同污染源對環境鉛微粒濃度影響程度的變異；反之，大氣 PM_{2.5} 的碳同位素特徵無顯著的季節與空間差異，顯示碳微粒污染源的普遍性。針對大氣 PM_{2.5} 的 ¹⁴C 分析發現：現代生質燃料與化石燃料燃燒對 PM_{2.5} 中的碳具有相近的貢獻度，進一步比較碳同位素分析和以多種微粒化學組成元素為基礎之受體模式在污染源推估的結果，證實結合 ¹⁴C 和受體模式可增加對碳污染源的鑑定能力。

關鍵詞：細懸浮微粒、碳、鉛、同位素、污染來源鑑識

一、前言及研究目的

細懸浮微粒為粒徑小於 2.5 μm (PM_{2.5}) 且懸浮在空氣中的固態或液態污染物，過去許多流行病學研究均已證實，心血管疾病與呼吸道疾病的就診率或死亡率和 PM_{2.5} 的暴露有密切關係 [1,2]。有鑑於此，世界衛生組織提出 PM_{2.5} 濃度建議值，我國也於 2012 年 5 月 14 日立法完成大氣的 PM_{2.5} 法規標準。然而，儘管 PM_{2.5} 已被納入空氣品質標準中，且在各級環保機關的努力下，各縣市 PM_{2.5} 濃度逐年減低，但環保署發布的空污統計年報卻顯示近 3 年台中市、雲林縣、南投縣及彰化縣及鄰近的嘉義縣市境內 PM_{2.5} 污染情形依舊嚴重，故調查 PM_{2.5} 污染來源，成為降低 PM_{2.5} 濃度的首要手段。

前期研究 [3] 已針對彰化、雲林、南投和嘉義等地進行污染源與大氣 PM_{2.5} 的採集和化學組成分析。然而，過去研究曾利用傳統的微粒化學組成和受體模式分析發現，台中境內的污染源也是下風區域的重要貢獻源之一 [4-8]，但此方法在污染源的定義上有較高的不確定性。同位素特徵分析為目前歐美國家應用在懸浮微粒污染來源鑑識的重要工具之一 [9-11]。因此，本期研究將調查台中地區重要污染源排放的 PM_{2.5} 同位素特徵，並架設大氣 PM_{2.5} 採樣站於台中和彰化地區，以了解台中地區污染源排放之 PM_{2.5} 對南下區域空氣品質的影響，同時，結合前期在彰化、南投、雲林和嘉義的研究成果，探討中南部地區（台中、彰化、南投、雲林和嘉義）的 PM_{2.5} 污染來源，並比較同位素和受體模式在污染源鑑定的差異。

二、研究方法

2.1 大氣 PM_{2.5} 的採樣

2018 年大氣 PM_{2.5} 的採樣分別在 3 月和 7 月完成，架設的採樣點包含豐原、大里、沙鹿、彰化 and 線西等 5 站，所有測站的採樣均同步進行，每一個測站在每一個季節的採樣天數最少 7 天，每個樣本均採集 22 小時。本研究採用的採樣器包含採用鐵氟龍濾紙的 PQ-200 採樣器、同時採用鐵氟龍濾紙和

石英濾紙的多通道 Super-SASS 採樣器、和採用石英濾紙的高量採樣器；PQ-200 採集下來的樣本是用於分析 $PM_{2.5}$ 中的金屬元素和鉛同位素，Super-SASS 採集的樣本用於分析 $PM_{2.5}$ 中的碳成分和水溶性陰陽離子，高量採樣器採集的樣本被用於分析 $PM_{2.5}$ 中的左旋葡萄糖、甘露聚糖和碳同位素， $PM_{2.5}$ 質量濃度以 PQ-200 採集的樣本進行計算。

2.2 重要污染源排放之 $PM_{2.5}$ 的採樣

特定污染源的採樣對象包含燃煤發電廠、鋼鐵廠燒結爐和都會垃圾焚化爐，並均以 NIEA A212.10B 公告方法採集，採樣次數各為 2 次 (春季與夏季)，每次 3 重複，所分析之特定污染源的化學組成和大氣 $PM_{2.5}$ 的分析指標相同 (不包含左旋葡萄糖和甘露聚糖)。煙道採樣現場實況如圖 1 所示。

2.3 化學組成分析

2.3.1 水溶性陰陽離子、碳成分和金屬元素

離子層析儀 (Ion Chromatograph, IC) 被用於分析石英濾紙中的水溶性陰陽離子，分析項目包含 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。碳分析儀 (Thermo-Optical Reflection, TOR) 被用於分析石英濾紙中的碳成分，分析種類包含有機碳 (organic carbon, OC)、元素碳 (elemental carbon, EC) 和總碳 (total carbon, TC)。鐵氟龍濾紙經微波消化後，以感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS) 分析金屬元素，分析項目包含 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、Cr、As、Se、Y、Zr、Rb、Ga、Ge、Cs、La、Ce、Nd 和 U。

2.3.2 左旋葡萄糖和甘露聚糖

本研究以濾紙切割器取下直徑為 17 mm 的圓形濾紙，並加入去離子水和以超音波震盪器震盪 60 分鐘，震盪後的溶液以注射針筒過濾，再以離子層析儀 (ICS-5000, Thermo SCIENTIFIC) 分析左旋葡萄糖 (Levoglucosan) 和甘露聚糖 (Mannosan)。

2.3.3 同位素

本研究以 Cavity Ringdown Spectroscopy (CRDS) 分析 $PM_{2.5}$ 中的 ^{12}C 和 ^{13}C 含量，並以方程式 1 計算 $\delta^{13}C$ 數值。Accelerator Mass Spectrometer (AMS) 被用於分析 ^{12}C 和 ^{14}C 含量，再以方程式 2 計算現代碳 (percent of modern carbon, pMC) 的比例。方程式 1 和方程式 2 的標準品分別為美國國家標準技術研究所公告的 IAEA-CO-8\$8543NBS18 和 SRM 4900C OXII。



圖 1. 煙道採樣實況圖

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\text{pMC} (\%) = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{0.749 \times (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} \times 100 \quad (2)$$

鉛同位素的樣本來自前述經微波消化後的溶液，並以 Sr-Spec 樹脂和鹽酸純化出鉛，再以 ICP-MS 分析 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 的含量和計算 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值，最後以 SRM987 標準品進行校正。

2.4 污染源鑑定

本研究以 Positive Matrix Factorization (PMF 5.0) 受體模式推估 $\text{PM}_{2.5}$ 污染來源，並進一步計算不同污染源對碳與鉛的貢獻比例（方程式 3），再和碳與鉛同位素以多端源混合模型（方程式 4）推估不同污染源對碳與鉛的貢獻比例進行比較。

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^n g_{ik} f_{kj} / X_{ij} \quad \dots(3)$$

方程式 (3) 中的 R_{ij} 為某樣本（如冬季樣本）中某化學物種（如鉛）在某污染源因子（如交通排放）中的貢獻比例， X_{ij} 為第 j 個樣本中第 i 個化學物種的量測濃度， g_{ik} 為第 k 個污染源對第 i 個樣本的貢獻， f_{kj} 為第 k 個污染源中第 j 個化學物種濃度。

$$R_{\text{atm}} = \sum_{i=1}^k f_i R_i \quad (4)$$

方程式 (4) 中的 R_{atm} 與 R_i 分別為大氣與污染源微粒之同位素數值（如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ），而 f_i 即為污染源 i 所貢獻之比例。

三、結果與討論

3.1 大氣傳統化學組成

2018 年台中與彰化的大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 採樣結果顯示（表 1 和表 2），春季密集採樣期間的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染情形較夏季嚴重。5 個測站 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要化學組成均為硫酸鹽、硝酸鹽、銨鹽和有機碳，其質量濃度分別佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 30% (20~44%)、11% (3~24%)、12% (8~17%) 和 26% (12~54%)；以現代碳比例換算的現代碳和化石碳濃度也分別佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 15% (7~31%) 和 16% (9~30%)，顯示現代碳和化石碳對當地碳的污染貢獻相當。本研究發現無論春季或夏季，當以 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度標準將樣本劃分為 $\text{PM}_{2.5}$ 事件日和非事件日時發現（夏季量測結果均無超過國家標準，故以夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的中位數劃分），相較於非事件日，事件日期間的硫酸鹽、硝酸鹽和銨鹽濃度加總的上升比例最大 (34~73%之間)，現代碳和化石碳的上升比例也在 3~23%之間，顯示當地或長程傳輸所貢獻的光化反應產物或特定污染源直接排放的鹽類（如煉油廠排放的硫酸鹽）和燃燒行為是造成當地高 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度的主因之一。此外，整合本研究和前期研究 [3] 的 Levoglucosan 和 Mannosan 濃度比值（本研究：平均 9.4，範圍 3.6~18.8；前期研究：平均 10.0，範圍 0.8~20.5），發現其比值接近木材燃燒 [12]，反映木材燃燒可能是當地碳的重要貢獻源之一。

3.2 大氣碳與鉛同位素

大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 之碳與鉛同位素的分析結果指出，春季和夏季的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值及其範圍分別為 -25.7‰ (-28.2 至 -23.6‰) 和 -25.5‰ (-28.7 至 -20.7‰)。 ^{14}C 的分析結果發現春季和夏季的現代碳平均比例與範圍分別為 47% (38~57%) 和 48% (42~61%)，無顯著的季節差異，代表就整個區域而言，化石燃料和非化石燃料燃燒所貢獻的碳相當。鉛同位素分析結果顯示，春季和夏季的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之平均比值分別為 1.1522 (1.1415~1.1638) 和 1.1427 (1.1243~1.1638)， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之平均比值分別為 2.4335 (2.4145~2.4507) 和 2.4167 (2.3863~2.4374)，春季量測到的鉛同位素比值均較夏季高，反映春季與夏季的鉛污染源不同。

表 1. 春季大氣 PM_{2.5} 及化學組成濃度統計表(mean ± SD, µg/m³)

	所有測站	豐原站	沙鹿站	大里站	彰化站	線西站
PM_{2.5}	34.8 ± 5.8	31.2 ± 6.5	35.4 ± 6.6	35.6 ± 5.6	37.0 ± 4.7	34.5 ± 5.6
硫酸鹽	9.2 ± 1.5	9.2 ± 1.6	9.3 ± 1.8	9.0 ± 1.3	8.9 ± 1.1	9.5 ± 2.0
硝酸鹽	5.0 ± 2.1	4.0 ± 2.2	5.6 ± 2.6	3.7 ± 1.8	5.2 ± 1.2	6.4 ± 1.8
銨鹽	4.0 ± 1.0	3.7 ± 1.2	4.4 ± 1.2	3.5 ± 0.7	3.7 ± 0.5	4.7 ± 1.0
氯鹽	0.6 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.3	0.7 ± 0.3	0.8 ± 0.2
有機碳	8.2 ± 2.0	6.7 ± 0.9	10.4 ± 1.5	9.1 ± 0.8	8.6 ± 1.8	6.1 ± 1.3
元素碳	1.9 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.9 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.3	2.0 ± 0.3
現代碳^{&}	4.8 ± 1.1	4.2 ± 0.8	5.9 ± 0.8	5.1 ± 0.7	5.1 ± 1.2	3.7 ± 0.9
化石碳[#]	5.3 ± 1.2	4.2 ± 0.5	6.5 ± 1.1	6.0 ± 0.8	5.3 ± 0.7	4.5 ± 0.7
其他組成[^]	1.0 ± 0.3	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2	1.0 ± 0.3	1.4 ± 0.3	1.1 ± 0.2

[&]總碳濃度乘上現代碳比例 (%)[#]總碳濃度乘上(100-現代碳比例 (%))[^]其他組成為地殼元素和其他元素之濃度總和

表 2. 夏季大氣 PM_{2.5} 及化學組成濃度統計表(mean ± SD, µg/m³)

	所有測站	豐原站	沙鹿站	大里站	彰化站	線西站
PM _{2.5}	14.1 ± 3.1	15.0 ± 2.3	13.5 ± 3.6	14.4 ± 2.6	14.0 ± 3.2	13.9 ± 4.1
硫酸鹽	4.7 ± 0.8	4.9 ± 0.6	4.6 ± 0.8	4.8 ± 1.0	4.6 ± 0.9	4.6 ± 0.9
硝酸鹽	1.1 ± 0.6	1.1 ± 0.6	0.9 ± 0.6	1.0 ± 0.4	0.9 ± 0.5	1.5 ± 0.8
銨鹽	1.8 ± 0.3	1.8 ± 0.3	1.7 ± 0.3	1.8 ± 0.3	1.8 ± 0.4	2.0 ± 0.5
氯鹽	0.3 ± 0.2	0.4 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2
有機碳	4.0 ± 1.5	5.0 ± 1.8	3.9 ± 2.2	4.2 ± 0.8	3.9 ± 0.8	3.0 ± 1.3
元素碳	0.7 ± 0.3	1.1 ± 0.3	0.8 ± 0.2	0.5 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.3 ± 0.1
現代碳 ^{&}	2.3 ± 0.9	3.0 ± 0.9	2.2 ± 1.3	2.3 ± 0.4	2.4 ± 0.4	1.6 ± 0.7
化石碳 [#]	2.4 ± 0.9	3.2 ± 1.1	2.4 ± 1.1	2.4 ± 0.5	2.3 ± 0.5	1.8 ± 0.7
其他組成 [^]	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.2	0.4 ± 0.3	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.2	0.4 ± 0.3

[&]總碳濃度乘上現代碳比例 (%)[#]總碳濃度乘上(100-現代碳比例 (%))[^]其他組成為地殼元素和其他元素之濃度總和

3.3 重要污染源之 PM_{2.5} 化學組成特徵

本研究共完成台中境內 3 個重要微粒污染源的採樣和同位素及傳統化學組成的分析，結果顯示：

1.) 燃煤發電廠排放的 PM_{2.5} 主要成分為金屬元素，佔 PM_{2.5} 排放質量濃度的 24%，主要的元素包括地殼元素 (Al、Fe、Na、Mg、K、Ca) 之外，主要的特徵金屬元素 (含量>1000 ppm) 包括 Sr、Ba、Ti、Se、Zn 等，硫酸離子約佔總質量 6%，其他無機鹽類 (硝酸鹽、銨鹽和氯鹽) 和總碳各佔 1%。電廠排放原生微粒的鉛含量為 806 ± 968 ppm， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值範圍為 1.1521 ± 0.0237 ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值範圍為 2.4206 ± 0.0038 。

2.) 鋼鐵廠燒結爐排放的 PM_{2.5} 主要成分為金屬元素，佔 PM_{2.5} 排放質量的 41%，主要的元素包括地殼元素 (Al、Fe、Na、Mg、K、Ca) 之外，主要的特徵金屬元素 (含量>1000 ppm) 包括 Ni、Zn、Pb、Cr、Se、Ce 等。硫酸離子貢獻質量 17%，總碳佔總質量的 8%。燒結爐排放原生微粒的鉛含量高達 19800 ppm，是非常重要的單一鉛污染源， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值範圍為 1.1409 ± 0.0106 ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值範圍為 2.4124 ± 0.0186 。

3.) 都市垃圾焚化爐排放的 PM_{2.5} 之主要成分為金屬元素，佔 PM_{2.5} 排放質量的 43%，主要的元素包括地殼元素 (Al、Fe、Na、Mg、K、Ca) 之外，主要的特徵金屬元素 (含量>1000 ppm) 包括 Ti、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Cr 等。焚化爐排放原生微粒的鉛含量高達 7400 ppm，是非常重要的鉛污染源， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值範圍為 1.1466 ± 0.0120 ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值範圍為 2.4194 ± 0.0157 。

本研究採集的三種污染源排放之 PM_{2.5} 金屬元素特徵和過去的研究結果一致 [13-16]；燃煤電廠的鉛同位素比值和國際上的研究結果有差異，推測應和不同地區/國家的煤礦來源與混和比例的不同有關 [17]。

3.4 污染源鑑定

本研究整合前期[3]共 2 年的大氣 (13 個測站，前期研究的測站包含彰化、二林、竹山、斗六、嘉義、新港、麥寮、崙背和臺西站) 及污染源 (7 種污染源，前期研究調查的污染源包含煉油廠、燃煤電廠、交通排放和稻梗燃燒) 排放微粒的化學組成調查結果，探討中南部地區 (台中、彰化、雲林、南投和嘉義) 的污染來源。春季的分析結果顯示 (圖 2) 沙鹿站、彰化站和線西站的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值和煉油廠、交通源與二次氣膠前趨物 (Xylene) 之 $\delta^{13}\text{C}$ 數值相當，且此 3 個站的平均現代碳比例都在 50% 以下，反映化石燃料的燃燒是重要的碳污染源。然而，豐原站的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值雖然和煉油廠與交通排放的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值將近，但平均現代碳比例為 50%，且在春季的 7 個採樣日中，有 57% 的樣本之現代碳比例大於或等於 50%，推測應是還有其他尚未分析的污染源或非屬生質燃燒的生物源貢獻所致，例如過去有研究指出氣流在傳輸過程中可能因挾待其他污染源排放的碳 [18]，進而使得研究地區出現的碳同位素特徵和當地活動產生的碳同位素特徵不同。在大里站部分，圖 2 顯示大里站的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值並無和現有的污染源排放之 $\delta^{13}\text{C}$ 數值一致，顯示仍有其他未被量測出的碳污染源。在夏季密集觀測期間，除了彰化站外，其他 4 個測站的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值都和煉油廠、交通排放和二次氣膠前驅物的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值重疊，且夏季密集觀測期間測得的平均現代碳比例為 49%，超過 50% 的樣本數僅佔 37%，因此，夏季密集觀測期間測得的 $\delta^{13}\text{C}$ 數值，反映主要的碳以化石燃料的貢獻為主。近年有研究直接分析有機碳和元素碳中的同位素 [19, 20]，或分析 PM_{2.5} 以下之不同粒徑的碳同位素特徵 [21]，以提供較完整的碳污染源資訊。因此，未來分析有機碳和元素碳或不同粒徑下之微粒的同位素特徵，相信有助於增加碳污染源的釐清。

本研究以鉛同位素分析 13 個測站的鉛污染源 (未顯示資料)，分析結果顯示：(1) 沙鹿站、大里站、竹山站、斗六站、臺西站、嘉義站和新港站的鉛同位素比值幾乎落在“鋼鐵廠+交通排放+火力發電廠+焚化爐”排放的鉛同位素比值範圍內，和(2) 豐原站、彰化站、線西站、二林站、麥寮站和崙背站有部分樣本的鉛同位素比值落在“燃煤電廠+煉油廠”的範圍內，但多數樣本的鉛同位素比值落在“鋼鐵廠+交通排放+火力發電廠+焚化爐”的鉛同位素比值範圍內，因此上述測站的鉛主要來自鋼鐵廠-交通排放-火力發電廠-焚化爐的貢獻，但仍需其他技術的補助，提高鉛污染源的鑑定。此外，本研究發現整合前期與本研究新增的鋼鐵廠、火力發電廠和焚化爐三種污染源的鉛同位素比值資料後，污染源的鉛同位素比值涵蓋多數大氣樣本的鉛同位素比值，顯示就中南部地區而言，本研究已掌握多數的鉛污染源範圍。

PMF 推估出 2 年共 13 個測站的 PM_{2.5} 濃度變異度的相對貢獻量如圖 3 所示。PMF 的推估結果顯

示，竹山站和斗六站的優勢污染源為生質燃燒，二林站和彰化站的優勢污染源為交通排放，工業污染源則是其他測站的重要貢獻源，其中，沙鹿站、大里站和豐原站的污染源受各式工業污染源混合的影響。整合同位素和 PMF 推估結果，本研究發現生質燃燒（可能是木材燃燒）對竹山和斗六的影響較顯著，臺西和麥寮地區的污染以工業排放為主，彰化和二林地區有較高的交通排放貢獻量，整體而言，台灣中南部的大部分地區普遍受工業與交通污染源之混合影響。

本研究進一步比較碳與鉛同位素比值和 PMF 推估之污染源的結果，相關資料呈現於圖 4 和圖 5。首先，由圖 4(a)可發現， ^{14}C 推估的現代碳含量均較 PMF 分析出的生質燃燒貢獻量高，主要是因無將二次氣膠和海鹽飛沫納入計算，因二次氣膠同時包含現代碳與化石碳，海鹽飛沫又無法被單獨劃分出來，故本研究並無將其納入計算；此外，根據前期和本期研究的煙道採樣結果可知，燃煤電廠或煉油廠等污染排放的碳以化石碳為主，但仍含有部分的現代碳，而本研究在進行現代碳與化石碳的分組時，將工業排放的碳都視為化石碳，造成 PMF 分析出的現代碳貢獻較 pMC 的分析結果低。在化石碳部分(圖 4(b))，PMF 分析出的化石碳貢獻量較現代碳結果高，主要是因工業排放生成的碳也可能包含現代碳。上述結果顯示，PMF 無法區別出不同污染源， ^{14}C 的分析雖然無法區別污染源的種類，但對化石碳和現代碳之貢獻具有較佳的鑑別能力，若能結合此兩種方法，相信可提高碳污染源的鑑別能力。在鉛同位素比值部分，圖 5 顯示鉛同位素和 PMF 推估出的鉛污染源之相對貢獻量均有明顯差異，此兩種方法都無法有效區隔各種污染源的貢獻。因此，當以鉛同位素比值進行污染源的鑑定時，兩種方法提供的鑑定能力較弱。然而，因本研究調查的污染源排放之鉛同位素比值涵蓋大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 樣本之鉛同位素比值範圍，因此就中南部地區而言，鉛污染源應集中在燃煤電廠、煉油廠、交通排放、焚化爐和鋼鐵廠，但個別污染源對大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 的貢獻量為何，需透過更完整的資料才能進一步釐清。

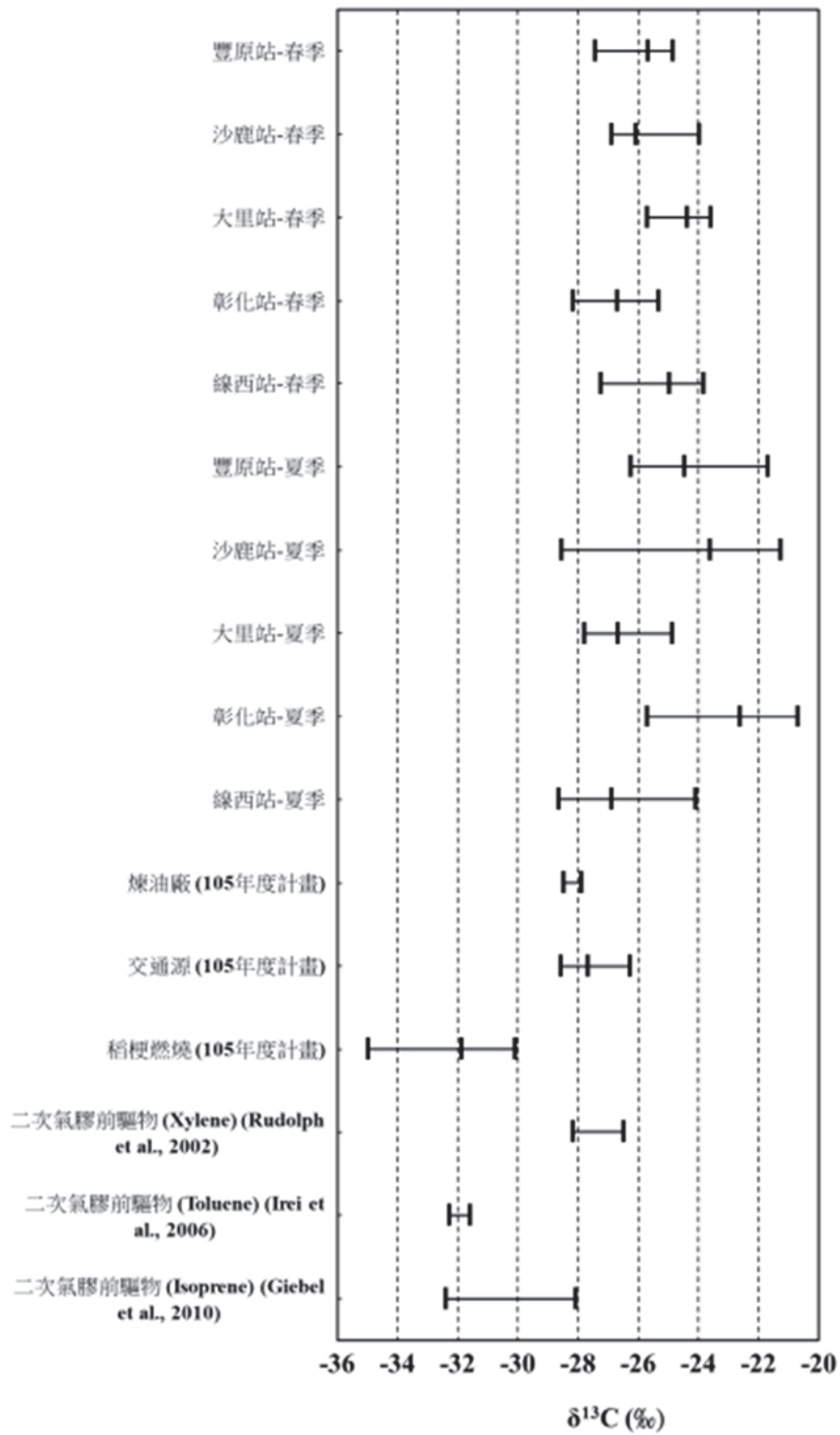


圖 2. 各測站的 $\delta^{13}\text{C}$ 污染源鑑定資料

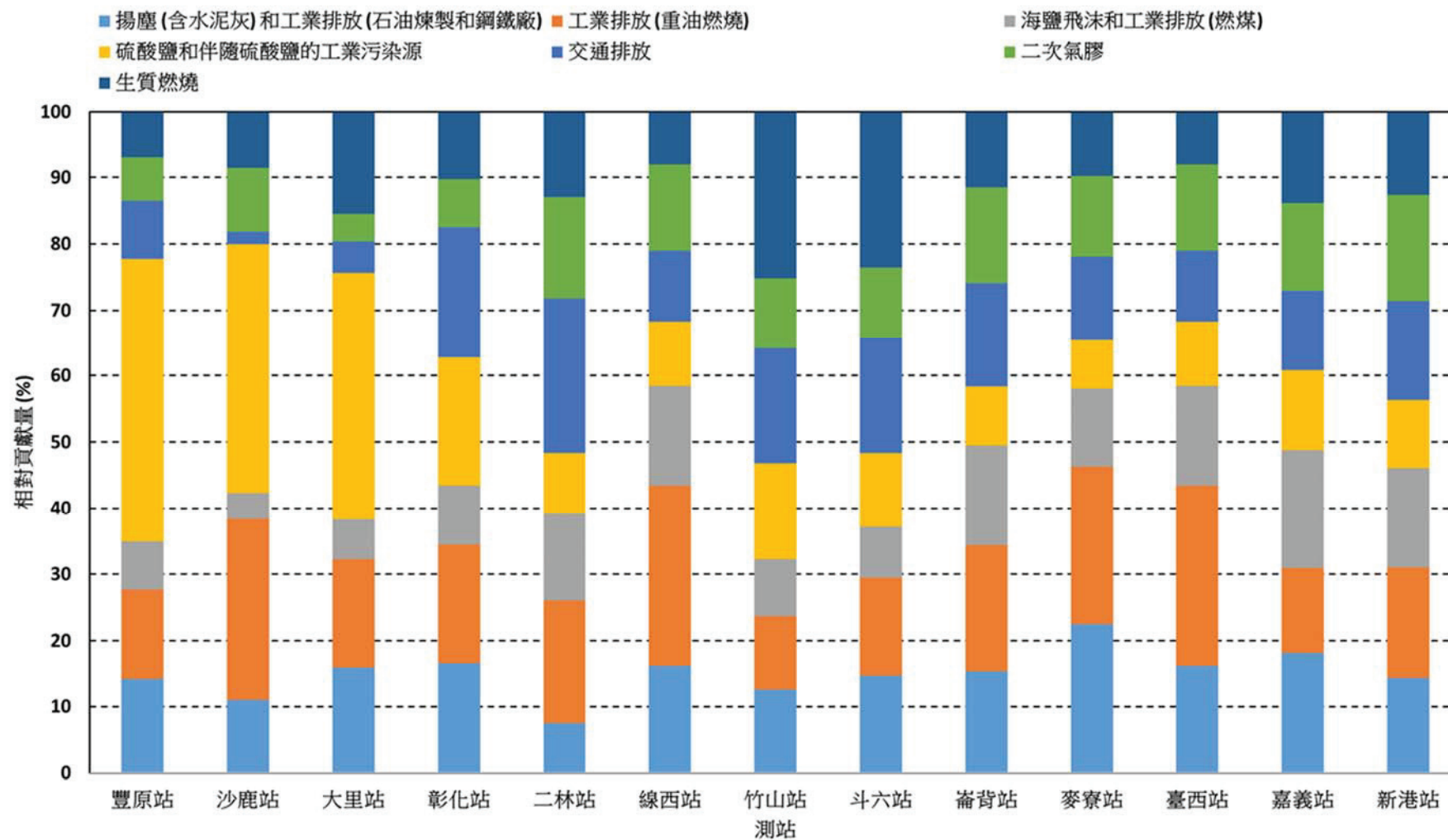
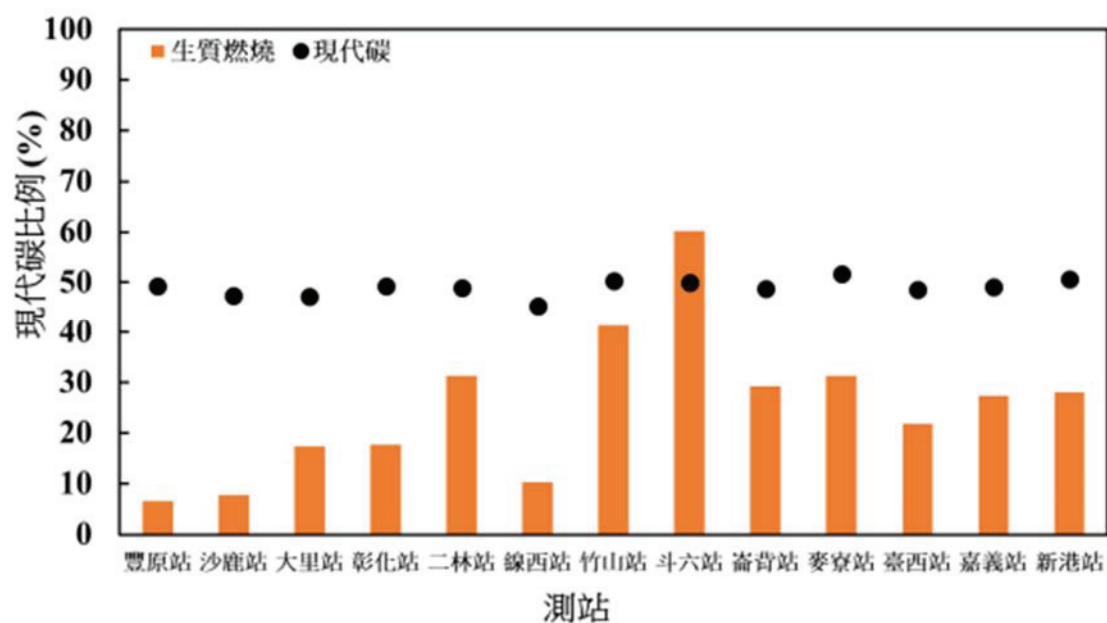
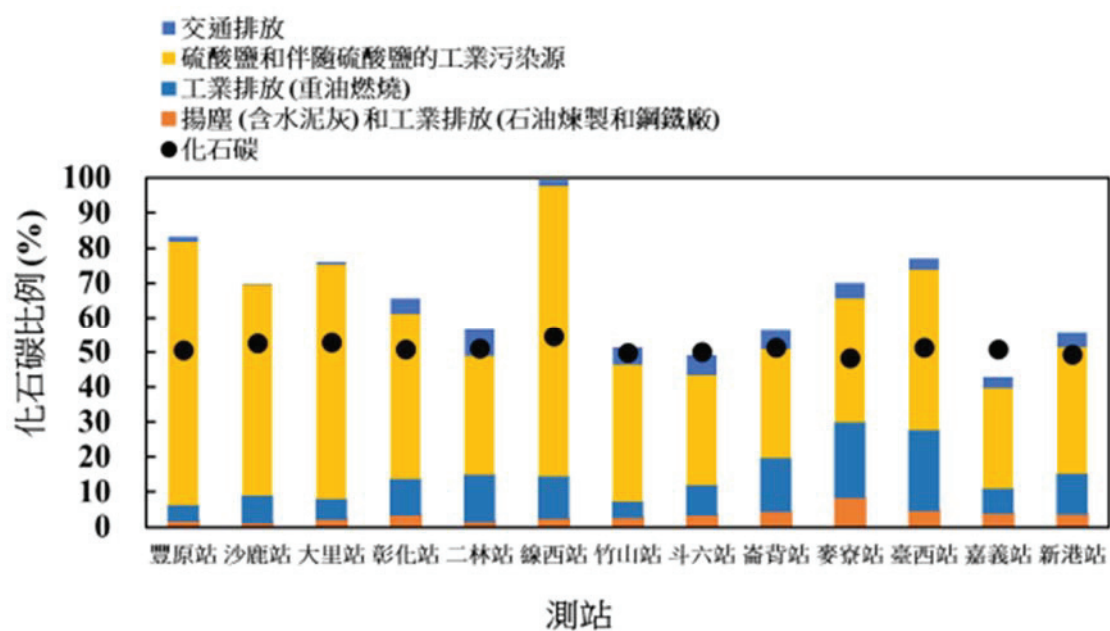


圖 3. PMF 污染源推估因子對不同測站 $PM_{2.5}$ 變異度的相對貢獻量

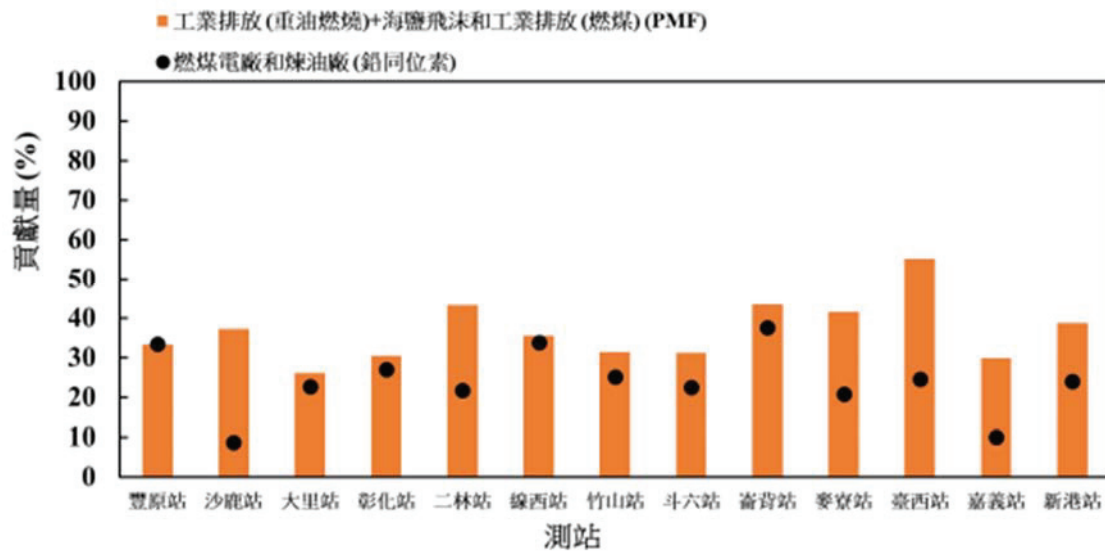


(a) 現代碳貢獻

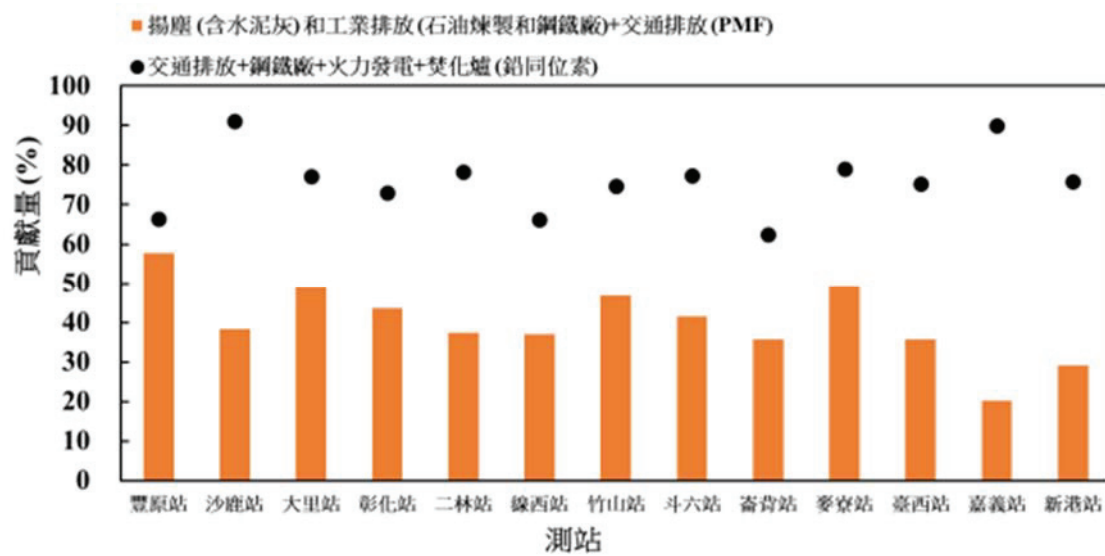


(b) 化石碳貢獻

圖 4. PMF 和 pMC 推估之現代碳與化石碳貢獻比例比較圖



(a) PMF 和鉛同位素比值推估燃煤與燃油的鉛貢獻



(b) PMF 和鉛同位素比值推估之交通排放、鋼鐵廠、火力發電和焚化爐排放之鉛的貢獻

圖 5. PMF 和鉛同位素比值推估之鉛污染源貢獻比較圖

3.5 PM_{2.5} 污染改善策略建議

本研究依據台中、彰化、雲林、南投和嘉義的 PM_{2.5} 調查研究結果，建議以下改善策略：

1. 竹山站和斗六站：木材燃燒是重要的生質燃燒貢獻源，因此加強當地木材燃燒工廠的稽查和管制，應可有助於降低當地的 PM_{2.5} 濃度。
2. 彰化站和二林站：配合管制汽機車等策略的推動，應有助於降低當地的 PM_{2.5} 污染問題。
3. 麥寮站和臺西站：加強六輕工業區的污染管制，包含提高鍋爐燃燒效率和加強空控設備的效率等。
4. 沙鹿站、大里站和豐原站：此三站位於台中港區的下風處，因此改善台中港區(包括電廠及工業源)的污染源排放，應有助於降低此三站的 PM_{2.5} 濃度。
5. 線西站：PMF 和鉛同位素分析結果顯示工業排放是污染源之一，且和北方的臺中港污染源重疊；碳同位素顯示交通排放是重要的污染源。改善台中港區的污染源排放和管制汽機車，應有助於降低當地的微粒濃度。
6. 嘉義站、新港站和崙背站：污染源分析結果不明確，須透過更多的採樣資料，以利探討造成當地高 PM_{2.5} 濃度的主要因素。

本研究結合同位素和受體模式的分析結果，解析中南部地區的 PM_{2.5} 污染源與成因，並提出污染管制建議，希望有助於降低中南部的 PM_{2.5} 污染問題。

四、結論

1. 光化反應產物和木材燃燒是造成高 PM_{2.5} 濃度的主因之一。
2. 木材燃燒、工業排放（煉油廠、鋼鐵廠、燃煤電廠與都會垃圾焚化爐）和交通排放是中南部的重要污染源。
3. ¹⁴C 和 PMF 分析技術的結合，可提高碳污染源的鑑識能力；目前已掌握中南部的鉛污染源，但尚難以整合鉛同位素和 PMF 進行污染源鑑識。

參考文獻

- [1] C.A. Pope III, R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G.D. Thurston, Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *Jama* 287(9) (2002) 1132-1141.
- [2] J.G. Wilson, S. Kingham, J. Pearce, A.P. Sturman, A review of intraurban variations in particulate air pollution: Implications for epidemiological research, *Atmospheric Environment* 39(34) (2005) 6444-6462.
- [3] 周崇光, 細懸浮微粒碳及鉛同位素分析技術發展與應用計畫, 行政院環境保護署, 台北市, 2017.
- [4] C.-P. Chio, M.-T. Cheng, C.-F. Wang, Source apportionment to PM 10 in different air quality conditions for Taichung urban and coastal areas, Taiwan, *Atmospheric Environment* 38(39) (2004) 6893-6905.
- [5] C.-P. Chio, T.-H. Yuan, R.-H. Shie, C.-C. Chan, Assessing vanadium and arsenic exposure of people living near a petrochemical complex with two-stage dispersion models, *Journal of hazardous materials* 271 (2014) 98-107.
- [6] B.-J. Tsuang, Quantification on the source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosols by a Gaussian plume trajectory model: Part I—theory, *Atmospheric Environment* 37(28) (2003) 3981-3991.
- [7] 廖崇園, 應用 CMB 受體模式和 ISC 模式評估 PM10 污染來源及減量效益, 環境工程學系, 國立中興大學, 台中, 台灣, 2000.
- [8] 鄭曼婷, 中部地區空氣污染總量管制技術資料建立與應用, 行政院環保署, 台北, 台灣, 2000.
- [9] S. Gioia, M. Babinski, D. Weiss, B. Spiro, A. Kerr, T. Verissimo, I. Ruiz, J. Prates, An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline, *Atmospheric Environment* 149 (2017) 70-83.
- [10] D. Widory, X. Liu, S. Dong, Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM 2.5) in Beijing, *Atmospheric environment* 44(30) (2010) 3679-3687.
- [11] Z. Zong, X. Wang, C. Tian, Y. Chen, L. Qu, L. Ji, G. Zhi, J. Li, G. Zhang, Source apportionment of PM 2.5 at a regional background site in North China using PMF linked with radiocarbon analysis: insight into the contribution of biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics* 16(17) (2016) 11249-11265.
- [12] G. Engling, J.J. Lee, Y.-W. Tsai, S.-C.C. Lung, C.C.-K. Chou, C.-Y. Chan, Size-resolved anhydrosugar composition in smoke aerosol from controlled field burning of rice straw, *Aerosol Science and Technology* 43(7) (2009) 662-672.
- [13] C.-W. Hu, M.-R. Chao, K.-Y. Wu, G.-P. Chang-Chien, W.-J. Lee, L.W. Chang, W.-S. Lee, Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan, *Atmospheric Environment* 37(20) (2003) 2845-2852.
- [14] T. Okuda, M. Katsuno, D. Naoi, S. Nakao, S. Tanaka, K. He, Y. Ma, Y. Lei, Y. Jia, Trends in hazardous trace metal concentrations in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006, *Chemosphere* 72(6) (2008) 917-924.
- [15] J.-S. Park, J.J. Schauer, M.M. Shafer, Z. Chowdhury, G.R. Cass, D. Wagner, A.F. Sarofim, J. Lighty, Analysis of source apportionment tracers in fine particulate matter emitted from the combustion of coal, *Abstr Papers Am Chem Soc*, 2001.
- [16] J.-H. Tsai, K.-H. Lin, C.-Y. Chen, J.-Y. Ding, C.-G. Choa, H.-L. Chiang, Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, *Journal of Hazardous Materials* 147(1) (2007) 111-119.
- [17] M. Komárek, V. Ettler, V. Chrastný, M. Mihaljevič, Lead isotopes in environmental sciences: a review, *Environment International* 34(4) (2008) 562-577.
- [18] W. Chen, D. Tong, S. Zhang, M. Dan, X. Zhang, H. Zhao, Temporal variability of atmospheric particulate matter and chemical composition during a growing season at an agricultural site in northeastern China, *Journal of Environmental Sciences* 38 (2015) 133-141.
- [19] U. Dusek, R. Hitzenberger, A. Kasper-Giebl, M. Kistler, H.A. Meijer, S. Szidat, L. Wacker, R. Holzinger, T. Röckmann, Sources and formation mechanisms of carbonaceous aerosol at a regional background site in the Netherlands: insights from a year-long radiocarbon study, *Atmospheric chemistry and physics* 17(5) (2017) 3233-3251.
- [20] I. Salma, Z. Németh, T. Weidinger, W. Maenhaut, M. Claeys, M. Molnár, I. Major, T. Ajtai, N. Utry, Z. Bozóki, Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radiocarbon-levoglucosan marker method, *Atmospheric Chemistry and Physics* 17(22) (2017) 13767-13781.
- [21] A. Masalaite, R. Holzinger, D. Ceburnis, V. Remeikis, V. Ulevičius, T. Röckmann, U. Dusek, Sources and atmospheric processing of size segregated aerosol particles revealed by stable carbon isotope ratios and chemical speciation, *Environmental Pollution* 240 (2018) 286-296.

金屬同位素應用於環境鑑識之研究

吳栢兆¹²³ 黃國芳¹ 李德春¹

¹ 中央研究院地球科學研究所

² 中央研究院地球系統科學國際研究生學程

³ 國立中央大學地球科學院

EPA-107-E3S3-02-01

摘要

本研究發展並建立鋁-銩-鉛同位素比值分析之方法，應用於三間煉鋼廠(LC、LD、CS)之爐渣來源追蹤，以掌握鋁-銩-鉛同位素訊號之變化及來源。為達成此目標，對爐渣進行時間序列(107年6月及10月)採樣與同位素分析，如此可以掌握三間工廠之鋁-銩-鉛同位素比值隨時間的變化。此外，也對煉鋼過程中所添加的副料(如：石灰、矽鐵、錳鐵、矽錳鐵、氧化鎂以及螢石)進行採樣與分析，以找出爐渣中鋁、銩、鉛之可能來源。

爐渣之分析結果顯示爐渣在不同時期之同位素比值有顯著差異，以鋁-銩-鉛同位素比值可區分三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣，達到辨別不同工廠之目的。然而對於時間序列樣品(102年、107年6月)，各廠之同位素比值隨時間有顯著差異，推測應與各電弧爐廠進料產地會隨時間改變有關，造成同位素比值改變。副料之同位素分析結果證實了爐渣中之鋁、銩同位素比值主要受控於石灰與矽鐵，鉛同位素比值則反映爐渣中的鉛主要受控於矽鐵/錳鐵，這些外觀看似相同之副料，因產地不同而具有不同的鋁-銩-鉛同位素比值(受控於生成時之初始元素比及形成時間)，成為區別不同廠所產生爐渣之關鍵。

綜合本研究分析結果，利用鋁-銩-鉛同位素系統來追蹤爐渣之來源是可行的，也突顯出使用多重同位素系統之重要性。然而，未來仍須建立各工廠之同位素特徵，並且掌握各工廠副料來源之變化，方能真正達到追本溯源之目的。

關鍵詞：廢棄物、環境鑑識、來源追蹤、鋁-銩-鉛同位素

一、前言及研究目的

有害事業廢棄物之污染為台灣目前所面臨嚴重環境問題之一。不當棄置、掩埋有害廢事業棄物，會造成人類及生物暴露於高濃度之有害廢棄物中。爐渣即含有高濃度之重金屬，若不當處置會造成重金屬污染，暴露於過量的重金屬會對人們產生疾病之威脅。為了鑑別並且追蹤污染來源，必須找出適當之示蹤劑來追蹤這些污染源，鋁、銩、鉛同位素訊號即為非常有潛力之示蹤劑。鋁、銩、鉛同位素訊號可以反映出煉鋼業所產生之爐渣，因為不同煉鋼廠使用不同地區的礦料(鐵礦、廢鋼)、造渣劑(石灰石、白雲石)而產生的爐渣具有不同的同位素訊號。其基本原理為，不同地區出產的礦物會因為(一)礦物的年紀與(二)礦物形成時的元素比值不同，而具有不同的鋁、銩、鉛同位素訊號，而且此訊號不會因為工業提煉過程而改變[1]。

鋁、銩、鉛同位素之高精準質譜分析技術已發展成熟，並已廣泛的應用於地球及海洋科學研究領域上，如探討自然界風化過程，河流、湖泊及海洋沉積物之來源示蹤及環境變遷等訊息。近年來，有科學家將其應用於環境化學與大氣科學，用來探討污染來源如大氣中氣溶膠污染源之追蹤[1-5]。Geagea 等人(2008)發現鋁、銩、鉛同位素訊號可追蹤大氣中氣溶膠之污染來源，並建議使用多重同位素系統更能有效追蹤污染源[3]。同位素質譜分析技術上，隨著多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICP-MS)與化學純化方法的發展，提高了樣本的分析精準度及效率，對於未來資料庫之建立提供正面之幫助。

本研究以爐渣作為主要研究對象，進行金屬穩定同位素追蹤環境廢棄物來源之評估，主要內容為樣品消化方法、化學純化技術及質譜分析技術之建立並探討其可行性。若此技術順利建立完成，不僅可找出可能的污染元凶，在應用於其他廢棄物來源追蹤上也極具潛力。

二、研究方法

電弧爐煉鋼廠以回收之廢鐵為原料進行冶煉，過程中會加入石灰、碳粉等副料進行造渣並且清潔鋼液。此外，提煉過程中會依造成品或客戶之需求加入矽鐵、錳鐵、矽錳鐵、焦炭調整鋼水之比例。氧化鎂則通常作為耐火材料而添加，這些副料的添加皆可能是爐渣之鋁、鈦、鉛同位素訊號的來源。因此，為詳細瞭解爐渣之訊號變化以及探討副料對爐渣同位素比值之影響，本研究挑選三間電弧爐工廠（LC、LD、CS）進行時間序列採樣，於 107 年 6 月進行煉鋼廠之爐渣、副料採樣，並於 107 年 10 月對 LC 廠進行第二次採樣，以探討短時間內爐渣、副料之訊號變化。爐渣之分析結果將與 102 年所採集此三間煉鋼廠的還原渣與氧化渣進行比較，詳細分析樣品列表於表 1。

本研究之樣品分析方法可分為三個部分：樣本前處理、化學純化以及樣品測量。以三間電弧爐煉鋼廠（LC、LD、CS）所產生之爐渣進行方法建立與測試，每間工廠各有還原渣與氧化渣兩種爐渣廢棄物。純化過程使用與爐渣組成較為接近之岩石標準品 BHVO-2 進行純化方法之驗證。實驗過程中所有使用的酸（硝酸、鹽酸及氫氟酸）及試劑，皆為超純淨等級之試劑。所有 PFA 瓶及容器，先以 8M 硝酸（低溫蒸餾製備）加熱（150°C）清洗一天，再以 6M 鹽酸（低溫蒸餾製備）加熱（150°C）清洗一天，最後再以 16 M 硝酸與微量氫氟酸，閉蓋蒸煮一天，酸洗結束後以超純水洗淨 6 次後晾乾。所有的清洗及化學純化步驟皆於中研院地球所無塵室（Class 1000）內之超純淨工作台（Class 10）中進行。

1. 樣本前處理

收集之樣品經破碎後均勻混合，取適量（約 30 克）樣品以球磨機研磨後過篩（150 μ m），裝入保存瓶中確認均勻混合後保存。將樣本秤重後（~50 毫克）置入高溫耐壓微波消化管（iPrep digestion vessel）內，加入 9 毫升濃硝酸與 3 毫升濃氫氟酸，待其無劇烈反應後蓋上蓋子，放置於微波消化裝置（MARS6 with iWave system）內以攝氏 250 度反應，以此條件進行升溫反應二次。待冷卻後，將消化液倒入 15 毫升 PFA 瓶並放置於加熱板上將酸液蒸乾。加入 10 毫升濃鹽酸將樣品溶解後倒回消化管以攝氏 250 度加熱反應，以此條件進行升溫反應二次。待冷卻後，將消化液倒入 PFA 瓶將酸液蒸乾。蒸乾後加入 1 毫升濃硝酸溶解樣品（超音波震盪輔助），再加入超純水 9 毫升，待上機測量時依需要量稀釋。若有未溶解之固體，將液體離心分離未溶解物質。消化方式參考與修改自 Bigalke 等人（2010）之方法[6]。

2. 化學純化

此步驟之目的為去除可能干擾同位素比值量測之同重素干擾，不僅可大幅提高同位素訊號之穩定性，更可使同位素比值量測上更精準，同時也降低儀器被污染之風險。本研究使用管柱搭配不同樹脂進行目標元素之純化，其中樹脂包含 Sr spec、Ln 樹脂，鋁與鉛純化步驟參考 Pin 等人（2014）之方法[7]，純化步驟示意圖如圖 1。詳細流程見如表 2。過程中所收集之樣本部分（sample loading），經過蒸乾，並重新溶於 0.2 M 鹽酸後，依照表 3 之流程純化並收集鈹元素，鈹之純化步驟參考 Huang 等人（2012）之方法[8]。

3. 樣本之儀器測量

樣本消化後之元素濃度由四極桿-感應耦合電漿質譜儀（Q-ICP-MS）搭配標準添加法測量以得到準確之元素濃度，RSD < 5 %。樣本純化後之元素濃度以高解析感應耦合電漿質譜儀（HR-ICP-MS）測量，確認純化結果及回收率。鋁、鈹、鉛同位素比值以多接收器感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS）分析。鋁同位素比值以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 表示，鉛同位素比值以 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 表示，鈹同位素訊號以 ϵ_{Nd} 表示（式 1），其中 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ 之值為 0.51264，代表整體太陽系平均之鈹同位素比值。

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 10000 \quad (1)$$

表 1. 三間煉鋼廠之樣品表

項目	LC			LD		CS	
採樣時間	102	107-06	107-10	102	107-06	102	107-06
氧化矽	1	1	1	1	1	1	1
還原矽	1	1	1	1	1	1	2
石灰		1	1		1		1
鎂球		-	-		1		-
氧化鎂		-	-		-		1
螢石		-	-		1		-
矽鐵		1	1		1		1
錳鐵		1	1		-		1
矽錳鐵		1	1		1		1

註：表中”1“代表採樣一批，”2“代表採樣二批，”-“號代表該煉鋼廠沒有使用之副料。

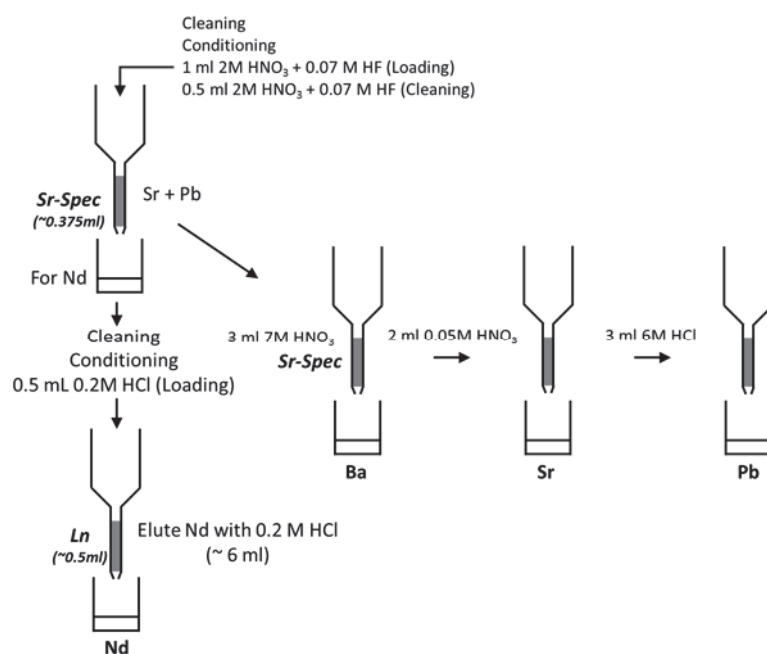
圖 1. 鋇-鉍-鉛之化學純化示意圖(修改自 Pin *et al*[7])

表 2. 鋇、鉛之化學純化流程表

	Reagents	Volume (mL)
Pre-cleaning	6M HCl	10
	0.05M HNO ₃	10
	6M HCl	10
	0.05M HNO ₃	10
Pre-conditioning	2M HNO ₃ + 0.07M HF	0.75
Sample loading	2M HNO ₃ + 0.07M HF	2 × 0.5
Beaker and pipette tip rinse	2M HNO ₃ + 0.07M HF	0.25
Reservoir rinse	2M HNO ₃ + 0.07M HF	0.25
Elution of Ba	7M HNO ₃	3
Rinse	2M HNO ₃	2 × 0.375
Elution of Sr	0.05M HNO ₃	2 × 1
Rinse	3M HCl	2 × 1.5
Elution of Pb	6M HCl	2 × 1.5

表 3. 釷之化學純化流程表

	Reagents	Volume (mL)
Cleaning	6 M HCl	3 × 0.5
Cleaning	DIW	Full column
Pre-condition	0.2M HCl	6 × 0.3
Sample loading	0.2M HCl	0.5
Elute major divalent elements	0.2M HCl	0.5
Elute LREEs	0.2M HCl	0.5
Collect Nd	0.2M HCl	12 × 0.5
Cleaning (Sm elution)	6 M HCl	2 × 0.5
Cleaning	6 M HCl	Full column
Cleaning	DIW	Full column

三、結果與討論

1. 同位素標準品之分析

進行同位素比值分析時，每種元素皆使用國際標準品來確認儀器之精度、穩定度以及純化過程是否正確。在鋇標準品分析上，使用國際標準品 NBS SRM 987、海水標準品 IAPSO 以及岩石標準品 BHVO-2 及 BCR-2，量測的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分別為 0.710262 ± 0.000020 (2 s.d., n= 20)、 0.709176 ± 0.000010 (2 s.d., n = 25)、 0.703530 ± 0.000020 (2 s.d., n = 10)及 0.705015 ± 0.000023 (2 s.d., n = 13)，與已發表之建議值一致。在釷同位素質譜分析技術建立方面，分析國際標準品 La Jolla、JNdi-1 以及岩石標準品 BCR-2，量測的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 分別為 0.511835 ± 0.000010 (2 s.d., n= 55)、 0.512105 ± 0.000010 (2 s.d., n = 55)及 0.512641 ± 0.000011 (2 s.d., n = 17)，與已發表之建議值一致。在鉛同位素質譜分析技術建立上，分析國際標準品 NBS SRM 981 以及岩石標準品 BCR-2 及 BHVO-2，量測的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 皆與已發表之建議值一致，表示此技術已成功發展。

2. 爐渣樣本分析結果

爐渣樣本之分析結果列於表 4、表 5。表 4 中顯示氧化渣有較高之鋁(427~880 mg/kg)及鈦(27.3~57.1 mg/kg)，還原渣之鋁、鈦濃度變化範圍分別為 239~682 mg/kg、11.8~38.91 mg/kg。表 5 中顯示鉛濃度之變化範圍較大，有時在氧化渣之濃度較高(5.47~128 mg/kg)，有時在還原渣之濃度較高(1.65~174 mg/kg)，較無明顯趨勢。表 4、表 5 顯示還原渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708269~0.709838， ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -14.2~-16.0， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4284~2.4375， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1540~1.1736。氧化渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708192~0.709292， ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -15.7~-16.7， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4257~2.4385， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1491~1.1727。整體來說，還原渣與氧化渣之鋁、鉛同位素比值變化範圍相似，而氧化渣具有較低之鈦同位素比值。

由鋁-鈦-鉛同位素比值圖顯示(圖 2、圖 3)三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣在鋁-鈦-鉛同位素比值上是可區別的，各自有不同同位素特徵值範圍，可以達到辨別不同工廠之目的。然而，由圖 2、3 可見 102 年與 107 年 6 月樣本之同位素比值差異大，目前推測與煉鋼廠進料產地會隨時間而改變有關，造成同位素比值有較大之改變。此外，在還原渣分析之中，對 CS 廠進行了重複採樣，其採樣來自兩堆不同之還原渣，目的為釐清同一次採樣不同堆爐渣之變化。由元素分析結果可見不同堆還原渣之主要元素濃度變化很大(not shown here)，表示爐渣組成不均勻，特別是鈣、鎂元素。而同位素分析結果顯示這兩堆還原渣具有相近之鋁、鈦同位素特徵值(表 4)，在鋁-鈦-鉛同位素比值上為相近之特徵範圍(圖 2)，表示還原渣組成雖不均勻分布，但同位素比值仍受控於特定之端源。

3. 電弧爐煉鋼廠副料之分析結果

為了探明副料在電弧爐煉鋼業中，對爐渣同位素比值之影響，本研究亦對三間煉鋼廠之副料進行分析。由表 6 來看，鋁元素在石灰中之濃度最高(206~1695 mg/kg)，矽鐵、螢石次之(108~192 mg/kg)，而錳鐵、矽錳鐵中濃度最低(0.02~14.14 mg/kg)。鈦元素在矽鐵中濃度最高(11.86~19.74 mg/kg)，鎂球、氧化鎂次之(2.22~4.33 mg/kg)，而錳鐵、矽錳鐵以及螢石中最低(<0.14 mg/kg)。鉛元素在錳鐵、矽錳鐵、鎂球中之濃度較高(3.03~179 mg/kg)，其餘副料鉛濃度則較低(<7.45 mg/kg)。由表 7 所示，三間煉鋼廠所使用之原料具有不同之鋁-鈦同位素比值，以石灰來說，LC 石灰 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.707723， ϵ_{Nd} = -6.4， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 2.4353， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1.2486，LD 石灰 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.707779， ϵ_{Nd} = -1.1， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 2.4357， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1.5078，CS 石灰 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.707812， ϵ_{Nd} = -10.2， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 2.4356， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1.5439，可見三間工廠商石灰有相似之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 同位素比值，而 ϵ_{Nd} 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 有很大的差異。其餘副料如矽鐵、矽錳鐵、錳鐵等，於同位素比值上也隨不同工廠有不同的同位素比值，反映出此三間工廠所使用的副料產地不盡相同。在同一間工廠來說，同樣的副料也會因採樣時間不同而有變化(2018 年 6 月與 10 月)，如 LC 石灰($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.707723~0.708313， ϵ_{Nd} = -6.4~-7.6， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 2.4238~2.4353， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1.2486~1.5757)、LC 矽鐵($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.710213~0.710693， ϵ_{Nd} = -19.2~-19.9， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 2.4286~2.4550， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1.1540~1.1901)等。

圖 4 畫出 LC 廠、LD 廠、CS 廠副料之鋁-鈦同位素比值圖，圖中也畫出石灰與矽鐵混合之同位素變化曲線。以 LC 廠來說(圖 4a)，可見爐渣之鋁、鈦同位素落在石灰與矽鐵之混合線附近，若考慮石灰與矽鐵隨時間之改變(虛線範圍)，則幾乎能夠確認爐渣之鋁、鈦同位素比值是由這兩者所控制。而偏離這個範圍則可能是由於副料(石灰、矽鐵)本身之同位素比值改變或者有額外的鋁、鈦來源(如廢鋼)。LD 廠爐渣之鋁-鈦同位素比值(圖 4b)偏離石灰與矽鐵混合線。LD 廠在副料使用上，除加入石灰、矽鐵之外，也會使用螢石與鎂球，其鋁含量分別為次高及第三高之副料。圖 4b 中也畫出石灰、矽鐵、鎂球三個端源混合之範圍，圖中顯示爐渣訊號落在石灰與鎂球之混合線上，表示 LD 廠爐渣除受石灰與矽鐵影響之外，亦受鎂球、螢石之混合所影響。CS 廠之結果(圖 4c)顯示爐渣之訊號落在石灰與矽鐵之混合線上，再次說明了石灰與矽鐵對爐渣鋁、鈦同位素之重要性。

在鉛同位素比值方面，圖 5(數值列於表 8)顯示 LC、LD、CS 廠爐渣與副料之鉛同位素比值圖($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)。由鉛同位素比值圖可見不同副料之鉛同位素比值差異甚大，然而，三間工廠爐渣之鉛同位素皆接近矽鐵或錳鐵(見 CS 廠，圖 5c)之鉛同位素比值，由此可以推測矽鐵/錳鐵在電弧爐煉鋼業之中為重要之副料，且應為爐渣中鉛之主要來源。

由副料之鋁、鈦、鉛同位素分析可見爐渣之鋁、鈦、鉛同位素比值與副料關係非常密切，特別是石灰與矽鐵，此外鎂球與螢石也是影響鋁、鈦同位素比值變化之因素(LD 廠)。本研究之分析結果顯示鋁-鈦-鉛同位素可用來做為爐渣之示蹤劑，若煉鋼廠進口使用不同地區生產之副料，便可利用副料具

有的同位素特徵，對爐渣之同位素比值加以區分並找出它們的來源。然而，這些煉鋼廠因進口副料之廠商或產地會有批次上的不同而不固定，造成爐渣同位素比值改變，增加來源追蹤的困難度。

表 4. 爐渣樣本之鋇、釷濃度與其同位素比值表

樣本	採樣時間	Sr (mg/kg)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Nd (mg/kg)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}
LC	102 年	239.1	0.708906	11.76	0.511876	-14.9
還原渣	107 年 6 月	636.4	0.708269	31.55	0.511820	-16.0
	107 年 10 月	682.1	0.708270	38.91	0.511837	-15.6
LD	102 年	489.6	0.708413	13.48	0.511846	-15.4
還原渣	107 年 6 月	473.3	0.708411	20.17	0.511883	-14.7
CS	102 年	308.7	0.709838	14.95	0.511912	-14.2
還原渣	107 年 6 月	268.5	0.708860	15.53	0.511839	-15.6
	107 年 6 月(重複採樣)	324.3	0.708699	16.23	0.511846	-15.5
LC	102 年	427.3	0.708474	27.29	0.511832	-15.7
氧化渣	107 年 6 月	879.8	0.708190	46.56	0.511788	-16.6
	107 年 10 月	559.7	0.708498	57.11	0.511798	-16.4
LD	102 年	663.2	0.708524	36.22	0.511813	-16.1
氧化渣	107 年 6 月	568.0	0.708715	40.67	0.511814	-16.1
CS	102 年	450.4	0.709292	38.45	0.511814	-16.1
氧化渣	107 年 6 月	561.4	0.708485	45.35	0.511780	-16.7

表 5. 爐碴之鉛濃度與同位素比值表

樣本	採樣時間	Pb (mg/kg)	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
LC	102 年	173.8	2.4375	1.1736
還原碴	107 年 6 月	40.00	2.4354	1.1691
	107 年 10 月	65.88	2.4335	1.1673
LD	102 年	8.624	2.4292	1.1574
還原碴	107 年 6 月	59.53	2.4284	1.1540
CS	102 年	1.645	2.4319	1.1602
還原碴	107 年 6 月	72.40	2.4324	1.1667
	107 年 6 月(重複採樣)	49.85	2.4363	1.1730
LC	102 年	14.15	2.4385	1.1727
氧化碴	107 年 6 月	29.53	2.4297	1.1568
	107 年 10 月	5.467	2.4366	1.1725
LD	102 年	127.9	2.4325	1.1627
氧化碴	107 年 6 月	46.56	2.4257	1.1491
CS	102 年	37.91	2.4335	1.1643
氧化碴	107 年 6 月	31.78	2.4355	1.1722

表 6. 電弧爐煉鋼廠使用副料之鋇、釷、鉛元素濃度 (單位：mg/kg)

LC 廠	採樣時間	Sr	Nd	Pb
矽鐵	107 年 6 月	157.2	14.38	0.585
	107 年 10 月	108.1	11.86	4.831
錳鐵	107 年 6 月	0.019	0.004	58.38
	107 年 10 月	1.912	0.118	179.1
矽錳鐵	107 年 6 月	0.078	0.012	27.49
	107 年 10 月	0.198	0.020	19.83
石灰	107 年 6 月	1695	0.231	7.449
	107 年 10 月	475.2	1.005	1.066

LD 廠	採樣時間	Sr	Nd	Pb
矽鐵	107 年 6 月	188.4	18.12	3.866
矽錳鐵	107 年 6 月	4.540	0.064	3.034
鎂球	107 年 6 月	35.01	2.224	38.88
螢石	107 年 6 月	192.0	0.040	3.727
石灰	107 年 6 月	1081	0.504	0.439

CS 廠	採樣時間	Sr	Nd	Pb
氧化鎂	107 年 6 月	60.48	4.331	10.40
矽鐵	107 年 6 月	122.4	19.74	4.765
錳鐵	107 年 6 月	0.570	0.020	18.31
矽錳鐵	107 年 6 月	14.14	0.140	20.36
石灰	107 年 6 月	589.6	0.289	0.907
	107 年 10 月	260.2	0.798	6.228

表 7. 電弧爐煉鋼廠使用副料之鋇、釷同位素比值表

LC 廠	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	0.710693	0.000012	0.511653	0.000016	-19.2	0.3
	107 年 10 月	0.710213	0.000014	0.511617	0.000013	-19.9	0.3
錳鐵	107 年 6 月	-	-	-	-	-	-
	107 年 10 月	-	-	-	-	-	-
矽錳鐵	107 年 6 月	-	-	-	-	-	-
	107 年 10 月	-	-	-	-	-	-
石灰	107 年 6 月	0.707723	0.000012	0.512311	0.000048	-6.4	0.3
	107 年 10 月	0.708313	0.000014	0.512250	0.000025	-7.6	0.3
LD 廠	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	0.710742	0.000014	0.511566	0.000016	-20.9	0.3
矽錳鐵	107 年 6 月	0.709704	0.000011	-	-	-	-
鎂球	107 年 6 月	0.716390	0.000011	0.511777	0.000019	-16.8	0.3
螢石	107 年 6 月	0.708410	0.000011	-	-	-	-
石灰	107 年 6 月	0.707779	0.000012	0.512580	0.000034	-1.1	0.3
CS 廠	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	0.713181	0.000014	0.511823	0.000019	-15.9	0.3
錳鐵	107 年 6 月	-	-	-	-	-	-
矽錳鐵	107 年 6 月	0.709573	0.000015	-	-	-	-
氧化鎂	107 年 6 月	0.716629	0.000016	0.512042	0.000024	-11.6	0.3
石灰	107 年 6 月	0.707812	0.000010	0.512117	0.000042	-10.2	0.3
	107 年 10 月	0.708103	0.000013	0.512139	0.000025	-9.7	0.3

註：表中 2 s.e. 為儀器分析 56 次之 internal error ($= 2 \text{ s.d.}/\sqrt{n}$)。

表 8. 電弧爐煉鋼廠使用副料之鉛同位素比值表

LC 廠	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	2.4550	0.00030	1.1901	0.00013
	107 年 10 月	2.4286	0.00027	1.1540	0.00011
錳鐵	107 年 6 月	2.3341	0.00028	1.0685	0.00012
	107 年 10 月	2.3244	0.00032	1.0566	0.00013
矽錳鐵	107 年 6 月	2.3251	0.00029	1.0559	0.00011
	107 年 10 月	2.3222	0.00022	1.0541	0.00009
石灰	107 年 6 月	2.4353	0.00031	1.2486	0.00015
	107 年 10 月	2.4238	0.00034	1.5757	0.00020
LD 廠	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	2.4241	0.00031	1.1472	0.00014
矽錳鐵	107 年 6 月	2.4374	0.00027	1.1619	0.00012
鎂球	107 年 6 月	2.3783	0.00029	1.4359	0.00016
螢石	107 年 6 月	2.4920	0.00030	1.2858	0.00014
石灰	107 年 6 月	2.4357	0.00030	1.5078	0.00017
CS 廠	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	2.4372	0.00025	1.1515	0.00011
錳鐵	107 年 6 月	2.4344	0.00031	1.1585	0.00014
矽錳鐵	107 年 6 月	2.4407	0.00027	1.1584	0.00011
氧化鎂	107 年 6 月	2.4260	0.00030	1.2860	0.00014
石灰	107 年 6 月	2.4356	0.00024	1.5439	0.00014
	107 年 10 月	2.4270	0.00023	1.1812	0.00011

註：表中 2 s.e. 為儀器分析 56 次之 internal error ($= 2 \text{ s.d.}/\sqrt{n}$)。

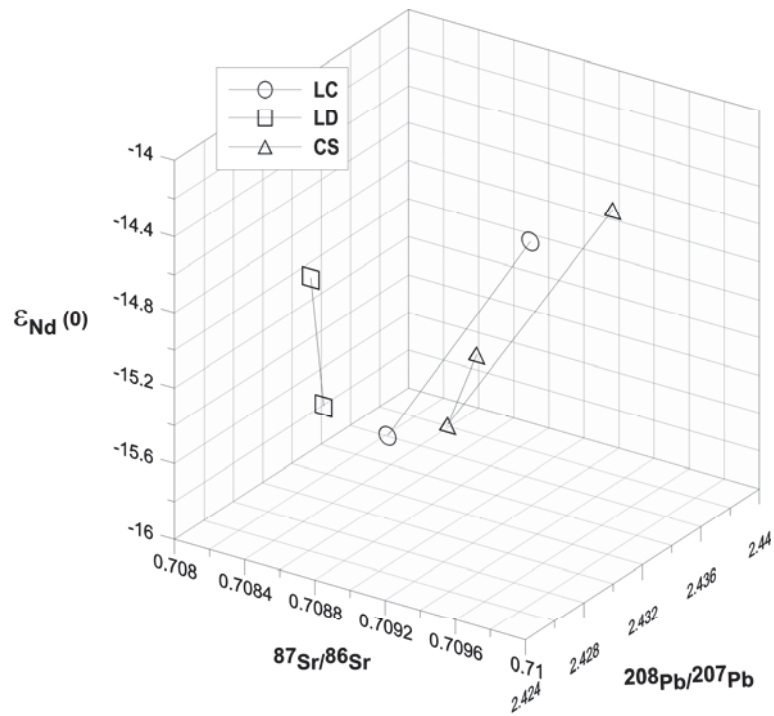


圖 2 煉鋼廠還原渣之鋇-釷-鉛同位素組成圖

圖為 LC、LD、CS 廠還原渣樣本在 102 年、107 年 6 月之同位素比值分布圖，其中 CS 廠於 107 年 6 月進行重複採樣，故有三個樣本資料。

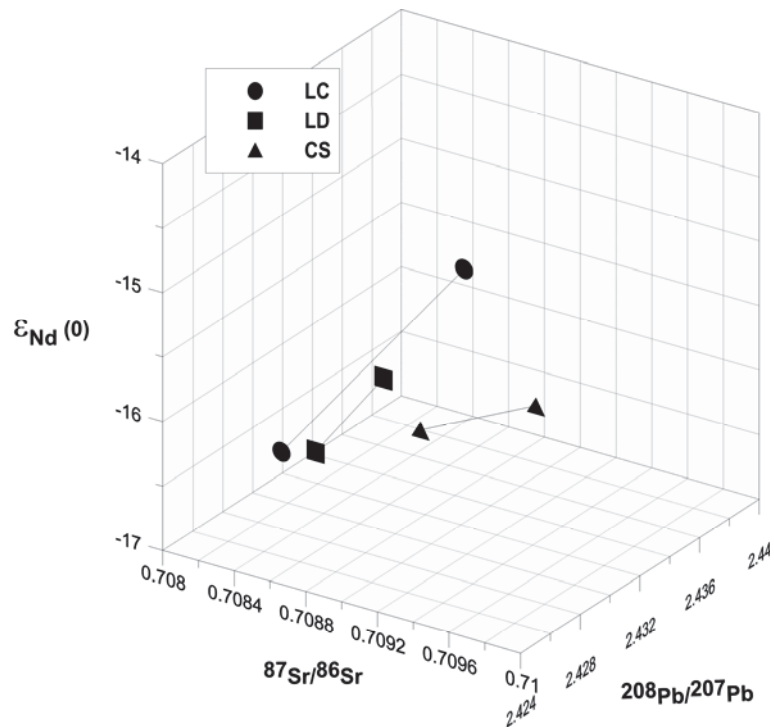


圖 3 煉鋼廠氧化渣之鋇-釷-鉛同位素組成圖

圖為 LC、LD、CS 廠氧化渣樣本在 102 年、107 年 6 月之同位素比值分布圖。

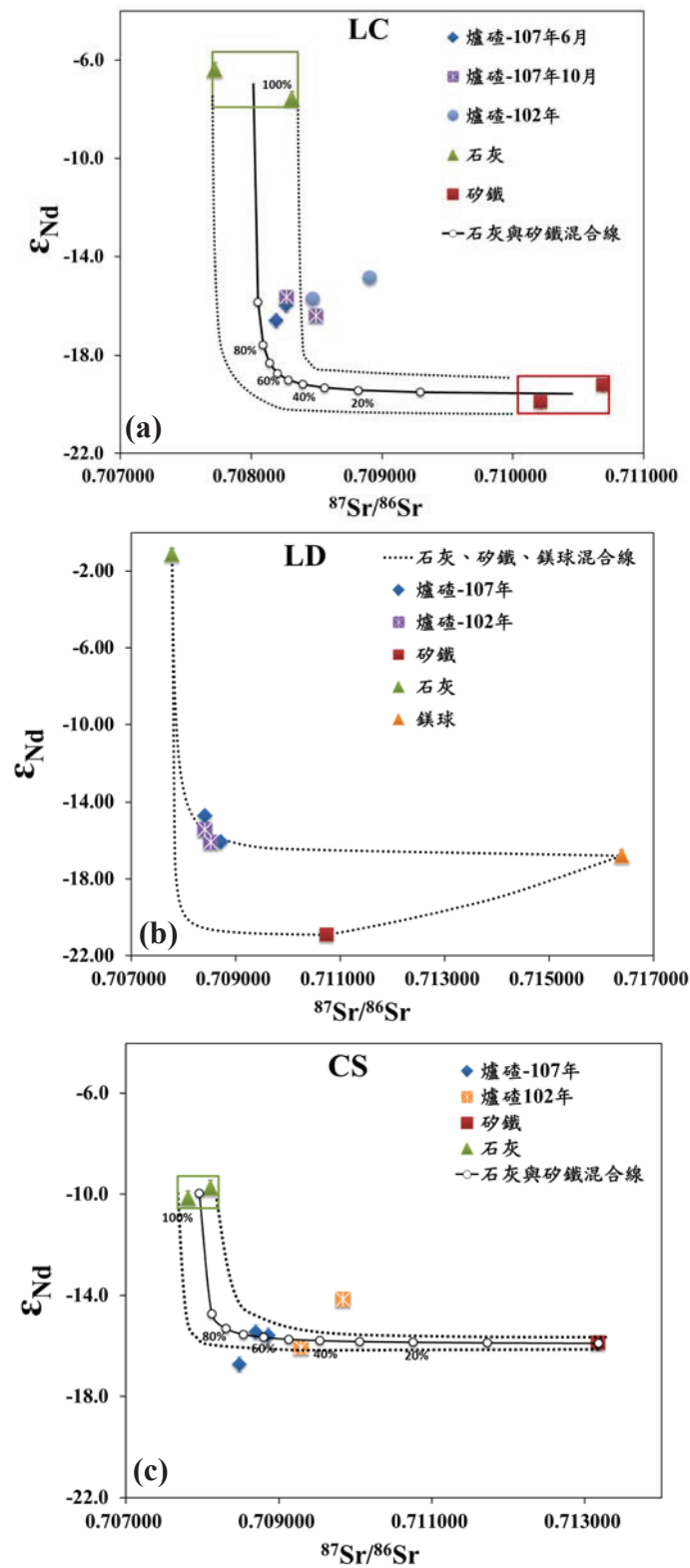


圖 4. (a)LC、(b)LD、(c)CS 廠之爐渣、副料鋇-釷同位素組成圖。

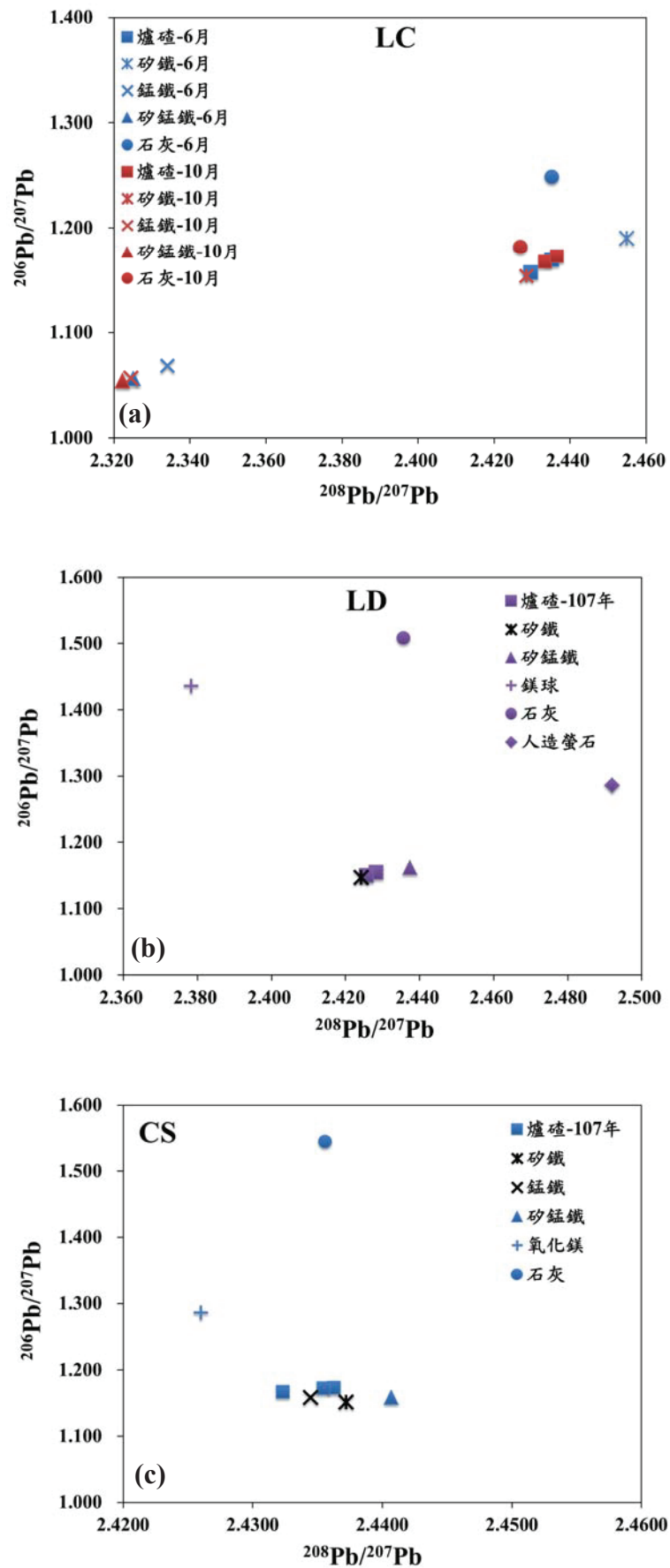


圖 5. (a)LC、(b)LD、(c)CS 廠之爐渣、副料鉛同位素組成圖

四、結論

根據爐渣之分析結果，由鋁-鈹同位素比值搭配鉛同位素比值，三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣在鋁-鈹-鉛同位素比值上是可區別的，各自有不同同位素特徵值範圍，可達到辨別不同工廠之目的。時間序列分析顯示，102 年與 107 年 6 月樣本之同位素比值差異較大，此結果顯示爐渣同位素比值因不同時期使用不同產地之副料所造成。而同一年之內之爐渣分析結果顯示同位素比值變化較小(以 LC-107 年 6 月、10 月分析為例)，表示短時間內爐渣之同位素比值變化較小。

經由副料之同位素分析結果顯示了爐渣中之鋁、鈹同位素比值主要受控於石灰與矽鐵，鉛同位素比值則反映出鉛主要由矽鐵/錳鐵所貢獻。這些副料外觀看似相同，因其產地而具有不同的鋁-鈹-鉛同位素比值(受控於生成時之初始元素比與礦物形成時間)，可成為區別不同工廠爐渣之重要關鍵。本研究於分析過程中瞭解到電弧爐煉鋼業之煉鋼過程有許多複雜因素會影響同位素比值特徵，嘗試從中找出不同工廠之同位素比值特徵及變化範圍，分析爐渣以及副料之同位素比值，進行完整的調查。根據本研究之結果，以鋁-鈹-鉛同位素系統來追蹤爐渣之來源是可行的，分析結果也突顯出使用多重同位素系統之重要性。然而，未來仍須建立台灣地區各工廠之同位素指紋資料庫，並掌握換料時間與副料來源之變化，才能真正達到追本溯源之目的。

參考文獻

- [1] Lahd Geagea, M. and Stille, P. "REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions." *Science of The Total Environment*, 373(1), 404-419 (2007).
- [2] Carignan, J. and Libourel, G. "Lead Isotopic Composition of Fly Ash and Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors in France: Implications for Atmospheric Lead Source Tracing." *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2018-2024 (2005).
- [3] Lahd Geagea, M. and Stille, P. "Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes." *Environmental Science & Technology*, 42(3), 692-698 (2008).
- [4] Guéguen, F. and Stille, P. "Chemical and isotopic properties and origin of coarse airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments." *Atmospheric Environment*, 62, 631-645 (2012).
- [5] Hoàng-Hòa, T. B., Stille, P. "Pb, Sr and Nd isotopic composition and trace element characteristics of coarse airborne particles collected with passive samplers." *Comptes Rendus Geoscience*, 347(5), 267-276 (2015).
- [6] Bigalke, M. and Weyer, S. "Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23), 6801-6813 (2010).
- [7] Pin, C., Gannoun, A. and Dupont, A. "Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(10), 1858-1870 (2014).
- [8] Huang, K.-F. and Blusztajn, J. "High-precision and accurate determinations of neodymium isotopic compositions at nanogram levels in natural materials by MC-ICP-MS." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27, 1560-1567 (2012).

以菌群分布作為鑑識污染源技術建立(2/2)

于昌平¹ 郭獻文² 蔡孟勳³ 童心欣^{1*}

¹ 台灣大學環境工程研究所

² 東海大學環境科學與工程系

³ 台灣大學生物科技研究所

EPA-107-E3S5-02-01

摘要

本研究探討以微生物菌群變化作為污染源鑑識之可行性。本計畫接續第一年所研究之菌群變化成果，在實驗室以添加硫酸銅批次培養純菌方式，並以高通量次世代定序技術獲得菌株受硫酸銅污染下之基因轉錄組變化。另外，現地樣品部分，於老街溪工廠放流口上下游共5個點位進行水質與底泥採樣，共取得5個水樣與5個底泥樣本。萃取底泥樣本中總DNA，並以MiSeq次世代定序分析16S-rRNA gene amplicon獲得菌群組成資訊。菌群分析結果除篩選出主要差異菌群外，並以PICRUSt運算模式評估菌群基因表現。另外，也同步利用illumina shotgun sequencing分析各底泥樣品總基因體，取得與銅污染相關的基因表現。

關鍵詞：硫酸銅、底泥、微生物菌群分布、次世代定序

一、前言及研究目的

由於污染物排放可能為非連續性，水域中能直接即時連續偵測的方法在現實狀況下並不適用，例如工廠夜間或雨季偷排等，多半發生在非環保單位採樣時日，無法以放流水樣化學分析直接追蹤或作為污染來源證據。水域中的重金屬污染由於重金屬其毒性、持久性、及生物累積性而被認為是一嚴重的污染議題[1]。然而隨著工業技術的進步及人口發展，許多生活污水及工業廢水在未經妥善處理的情況下便被排放，導致大量重金屬及有機污染物進入自然水體中，並經由沉澱、吸附與錯合作用累積於底泥中[2]。重金屬中的一些微量元素(trace element)如銅、鎳、鋅、鐵等對生物來說是必須的，然而當累積過多達到高濃度時便會造成危害[3]。當重金屬被排放於河川中累積於底泥時，底泥中的重金屬會對底棲生物族群造成影響，且重金屬會經由水域中的食物鏈造成生物放大效應而導致危害[4-5]。

由於環境毒理、生態研究日漸盛行，許多研究也朝向以微生物的角度追蹤污染源，或是以不同指標物種辨識水域污染程度或毒性，而在污染水域中底泥中的微生物仍可能存在。許多污染物在底泥中可能累積或者接觸底泥微生物造成微生物生態變化甚至基因表現變化，即使污染物短暫消失，微生物族群的變化仍可代表長期受到污染的可能性。

本計畫擬接續第一年所研究之菌群變化成果，在實驗室以添加硫酸銅批次培養純菌方式，並以高通量次世代定序技術(Next Generation Sequencing)獲得菌株受硫酸銅污染下之基因體變化。針對重金屬(硫酸銅)污染之底泥環境中微生物族群進行分析，探討硫酸銅對土壤環境中微生物結構變化之影響，瞭解菌群分佈的差異性；另外，以菌群分析結果篩選出主要差異菌群，並建立菌群變化與污染物之相關性，再以現地樣品驗證，評估以菌群變化分析作為污染鑑識之可能性。

二、研究方法

1. 延續第一年之菌群分布結果，以總轉錄體學方法分析污染物所造成微生物功能性基因變化，並評估可利用於污染源鑑識之主要功能性基因。依第一年研究結果顯示，甲基氧化菌類(methylotrophs)在反應槽中受硫酸銅影響較顯著，因此選取 *Methylobacterium aquaticum* 此一菌屬進行培養繪製其生長曲線。培養至吸光值在0.3~0.5之間後，將菌液以離心方式取得菌體後，以去核酸水回溶倒入研鉢中，加入液態氮研磨後以TRIZOL萃取RNA。得到的RNA進行菌株功能性基因分析：(一)RNA Library基因庫製備和定序(transcriptome)、(二)Metatranscriptome高通量定序、組裝及分析。

2. 選取一主要污染河川，並於可能之污染源排放口上、下游區段採取底泥樣品，分別以菌群及功能性基因分析污染造成之變化結果，評估標的菌株及功能性基因作為污染源鑑識之可能性。在2018年5

月 26 日於老街溪 5 個點位(圖 1 M1~M5)進行水質與底泥採樣，共取得 5 個水樣與 5 個底泥樣本(樣本名稱 Street1~Street5)。分析點位集中於老街溪下游，以直接接收工廠放流水匯入的 Street3 點位為中心，往上游及下游各採集 2 個點位，藉由較密集的點位選擇，以比較老街溪水質與底泥受工業區放流水(Street3)排入前後的影響。其中除了 Street1 外，其餘 4 點附近皆有觀察到老街溪沿岸設有民生或工業污水排放口。



圖 1.老街溪採樣點分佈(採樣點 M1~5 對應樣本名稱 Street1~5)

3. 水樣分析項目有溫度、pH、導電度、溶氧量、葉綠素 a、COD、總有機碳、氨氮、水中陰離子、重金屬、微生物族群。底泥分析項目則有 pH、粒徑、CNSH 元素比例、重金屬濃度、微生物族群等。

4. 底泥樣品微生物分析：將底泥檢體利用 QIAGEN 提供之 DNeasy PowerSoil Kit 試劑盒進行細菌脫氧核糖核酸(DNA)提取。接續進行 PCR 擴增，利用聚合酵素鍊鎖反應(PCR)放大出 V3-V4 片段，長度約 550bp，放大後產物使用 GeneHlow Gel / PCR 純化試劑盒純化(Geneaid)，由於放大後的序列尾端皆設計有 Illumina 突出轉接子(overhang adapters)，因此可以藉此突出轉轉接子序列(overhang adapters)，以 Illumina 提供之 Nextera XT Index 試劑盒，利用內含條碼 barcodes 與 Illumina 定序接頭序列(P5,P7)的正反引子將，上述純化過後的產物進一步以 PCR 反應放大並利用 AMPure XP 磁珠純化成約 630bp 大小的文庫(library)。使用 Agilent bioanalyzer 2100 測量待測文庫之大小及使用螢光定量法(Qubit)測量待測文庫濃度，調整待測文庫濃度後，將樣本加入表面帶有互補轉接子序列的定序晶片上，並利用次世代定序儀(MiSeq)之橋式聚合酶連鎖反應(bridge amplification)將樣本擴增以放大螢光檢測的訊號，藉由定序過程中不同鹼基的螢光標記擁有不同的螢光顏色來辯認互補的鹼基對，經重覆進行螢光標記移除與偵測，即可偵測眾多環境菌種的基因序列 (雙邊定序長度 2*300bp)。

5. PICRUST 的分析流程部分，首先對測序獲得的 16S rRNA 基因序列，進行封閉式參考 OTU 劃分 (Closed-reference OTU picking)，通過與 Greengenes 資料庫比對，尋找每一條測序序列的“參考序列最臨近鄰居”，並歸為參考 OTU；再來根據“參考序列最臨近鄰居”的 rRNA 基因數量，對獲得的 OTU 豐度矩陣進行校正；最後根據“參考序列最近鄰居”對應的 KEGG 等基因功能譜資料，換算預測菌群的整體代謝功能。

6. Shotgun metagenomics 定序及分析首先進行 DNA Library 基因庫製備和定序 (shotgun sequencing)，之後總基因體學分析方法分為序列品質控管、計算菌種豐富度、基因預測分群及豐富度及基因功能註解、豐富度及功能蛋白序列比對。

三、結果與討論

2018年5月26日於老街溪5個點位進行水質與底泥採樣，共取得5個水樣與5個底泥樣本，主要重金屬濃度如下表1、表2所示。

表 1.河川水樣重金屬濃度 (單位：mg/L)

樣本名	銀(Ag)	鎘(Cd)	鈷(Co)	鉻(Cr)	鋁(Al)	銦(Sr)	錳(Mn)	鐵(Fe)
Street1	ND	ND	ND	ND	0.214	ND	0.024	0.319
Street2	ND	ND	ND	ND	0.076	ND	0.025	0.129
Street3	ND	ND	ND	ND	0.034	0.013	0.062	0.079
Street4	ND	ND	ND	ND	0.055	0.017	0.028	0.138
Street5	ND	ND	ND	ND	0.014	0.014	0.056	0.128
平均數	-	-	-	-	0.078	0.013	0.039	0.159
標準差	-	-	-	-	0.07	0.003	0.017	0.083
最小值	-	-	-	-	0.014	ND	0.024	0.079
最大值	-	-	-	-	0.214	0.017	0.062	0.319
基準值	0.05	0.01	-	-	-	-	0.05	-

註：基準值參照「地面水體分類及水質標準」；測值加底框者為個別金屬最高濃度出現點位。

續表 1.河川水樣重金屬濃度 (單位：mg/L)

樣本名	硼(B)	鋇(Ba)	銅(Cu)	鎳(Ga)	銦(In)	鉛(Pd)	鋅(Zn)
Street1	0.203	ND	ND	0.049	0.045	0.016	0.017
Street2	0.102	ND	ND	0.022	0.018	0.016	ND
Street3	0.13	ND	0.054	0.019	ND	0.01	ND
Street4	0.108	ND	ND	0.02	0.014	ND	ND
Street5	0.079	ND	ND	0.017	ND	0.012	0.19
平均數	0.124	-	0.015	0.026	0.022	0.012	0.044
標準差	0.042	-	0.020	0.012	0.014	0.003	0.073
最小值	0.079	-	ND	0.017	ND	ND	ND
最大值	0.203	-	0.054	0.049	0.045	0.016	0.19
基準值	-	-	0.03	-	-	0.1	0.5

註：基準值參照「地面水體分類及水質標準」；測值加底框者為個別金屬最高濃度出現點位。

表 2.底泥重金屬含量(單位：mg/kg)

樣本名	銀 (Ag)	鎘 (Cd)	鈷 (Co)	鉻 (Cr)	鋁 (Al)	銦 (Sr)	錳 (Mn)	鐵 (Fe)
Street1	ND	ND	71.4	78.6	2.89E+04	11.9	134.5	2.13E+04
Street2	ND	ND	59.9	70	2.31E+04	16.7	139.7	1.74E+04
Street3	ND	ND	119	247.2	5.47E+04	33.4	551.4	3.9E+04
Street4	ND	ND	140	415.4	5.23E+04	57.1	574.8	3.17E+04
Street5	ND	ND	76.6	78.5	3.13E+04	14.6	142.6	1.75E+04
平均數	-	-	93.4	177.9	3.81E+04	26.7	308.6	2.54E+04
標準差	-	-	30.7	136.1	1.29E+04	16.9	207.9	8.55E+03
最小值	ND	ND	59.9	70	2.31E+04	11.9	134.5	1.74E+04
最大值	ND	ND	140	415.4	5.47E+04	57.1	574.8	3.89E+04
上限值	2.49		233					
下限值	0.65		76.0					

註：標有 ND 值者為消化液測得之金屬濃度小於 0.01 mg/L；測值加底框者為個別金屬最高濃度出現點位；底泥重金屬項目銀(Ag)與鎘(Cd)之 MDL 分別為 20.1 mg/kg 與 44.8 mg/kg。

續表 2.底泥重金屬含量(單位：mg/kg)

樣本名	硼(B)	鋇(Ba)	銅(Cu)	鎳(Ga)	銦(In)	鉛(Pd)	鋅(Zn)
Street1	183.6	128	83.10	362.5	259.6	240.4	114.4
Street2	167.5	112.8	47.30	365.1	145.9	207.9	35.8
Street3	193.7	249.4	326.9	366.2	282.3	225.2	699.5
Street4	183.5	299	1002	386.5	250.6	291.8	823.7
Street5	148.2	128.2	9.300	352.5	240.6	192.9	281.2
平均數	175.3	183.5	293.7	366.6	235.8	308.6	390.9
標準差	15.9	75.9	371.2	11.1	47.0	34.0	315.3
最小值	148.2	112.8	9.300	352.5	145.9	192.9	35.8
最大值	183.6	249.4	1002	386.5	282.3	291.8	823.7
上限值			2157		1161		1384
下限值			50.0		248.0		2140

註：標有 ND 值者為消化液測得之金屬濃度小於 0.01 mg/L；測值加底框者為個別金屬最高濃度出現點位。

純菌暴露硫酸銅批次實驗及 RNA 抽取部分測定出的生長曲線(圖 2)表示 100 ppm 銅濃度過高使得 *Methylobacterium aquaticum* 無法在培養液中生長。而銅濃度 50 ppm 的培養液也和空白組曲線上有落差，代表硫酸銅對其生長造成影響。至於添加劑量 3 ppm 及 10 ppm 的實驗組則和空白組在生長曲線上無明顯的差異。以此生長曲線結果為基準，後續對空白組、3 ppm、10 ppm 及 50 ppm 這四組進行 RNA 萃取。萃取完 RNA 進行 Metatranscriptome 高通量定序、組裝及分析，得到的結果再以 Trinity 程式進行轉錄組組裝，得到不同 gene 功能片段在不同銅濃度實驗組的豐度。總共有 3261 種功能基因片段出現在四個不同銅濃度培養下的樣本中，而其中只在 blank 出現但沒在添加銅暴露培養實驗組出現的有 810 種，而沒在 blank 出現但在其他有添加銅暴露培養下皆有出現的有 23 種，這些功能基因片

段可能跟銅的添加有直接的關係。之後更進一步對不同濃度下功能基因片段的豐度與添加的銅濃度進行了皮爾森相關係數分析，分析結果發現有 746 種功能基因片段與添加的銅濃度具有高度以上的正相關性(0.7~1)，而同時也有 1578 種功能基因片段與添加的銅濃度具有高度以上的負相關性(-1~-0.7)。更進一步來看，接近完全正相關性(0.99~1)的功能基因片段仍有 61 種，而接近完全負相關性(-1~-0.99) 的功能基因片段也仍有 16 種。這些具有明顯相關的功能基因片段之後再與資料庫進行比對，便能得對銅濃度具明顯相關性的基因功能。

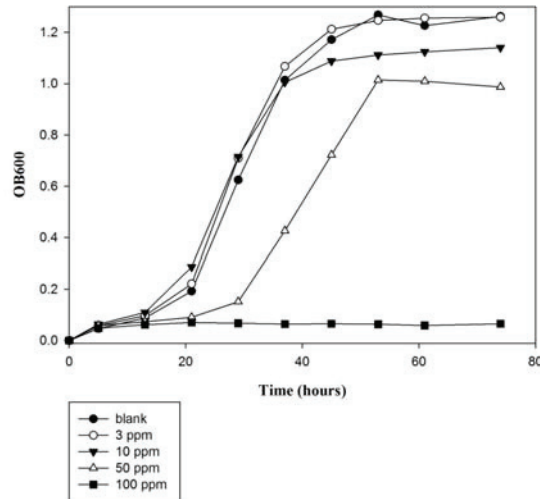


圖 2.純菌暴露硫酸銅批次實驗生長曲線測定結果

現地樣本微生物族群分析部分，從各樣品的菌門組成比例圖來看，放流口下游 street4 的底泥微生物組成和 street1 至 street3 的組成有所差異，而 street5 的微生物組成則是和其上游四採樣點的微生物組成有明顯的不同。之後以各個採樣點所辨別出的菌門比例對各個採樣點進行了 UPGMA 集群分析，從分析結果(圖 3)來看，street2 及 street3 的微生物組成最為接近，而最上游採樣點 street1 與 street2、street3 雖接近但為不同組，可能和現場觀測到除了 street1 外，其餘 4 點附近皆有觀察到老街溪沿岸設有民生或工業污水排放口有所關係。而下游兩採樣點則和 street1 至 street3 組別之 Height 值有一定落差，表示 street4 及 street5 採樣點底泥微生物組成和上游及選定放流口差異甚大。接著同樣進行 PCoA 主座標分析，其結果圖 4 和 UPGMA 相似，street2 及 street3 採樣點的底泥微生物組成最為接近，而 street1 與這兩組較為接近，而下游兩採樣點和這三組距離較遠表示放流口下游的底泥菌群組成相較於上游及放流口有不小的差異在。熱圖分析結果(圖 5)顯示出下游 street4 採樣點及 street5 採樣點分別有不少菌門異於其他採樣點且有明顯增加的趨勢在，而此下游兩個採樣點皆有明顯增加趨勢的菌門有兩個，分別為 *Microscillaceae* 及 *Geobacteraceae*。而在上游包含出流口採樣點趨勢較高的菌門則有 *Sulfuricellaceae*、*Anaerolineaceae* 及 *Hydrogenophilaceae*。

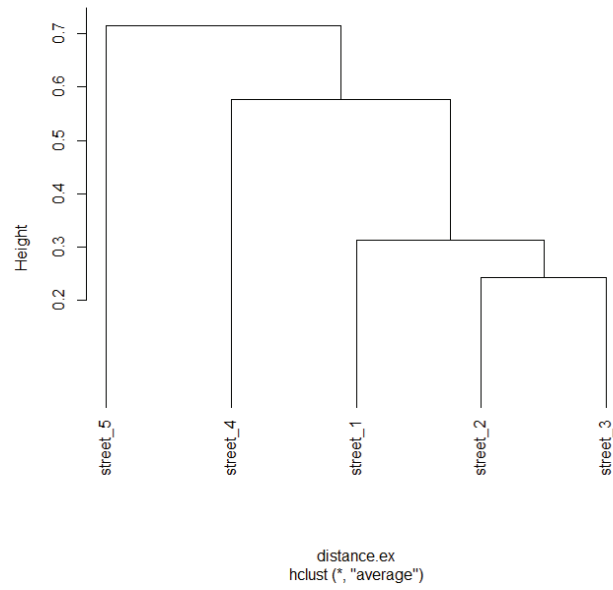


圖 3.採樣點 UPGMA 集群分析圖

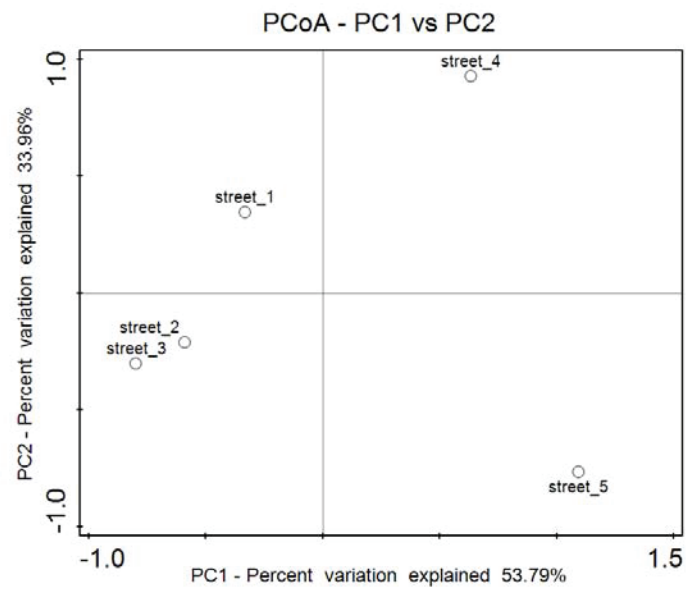


圖 4.採樣點 PCoA 主座標分析圖

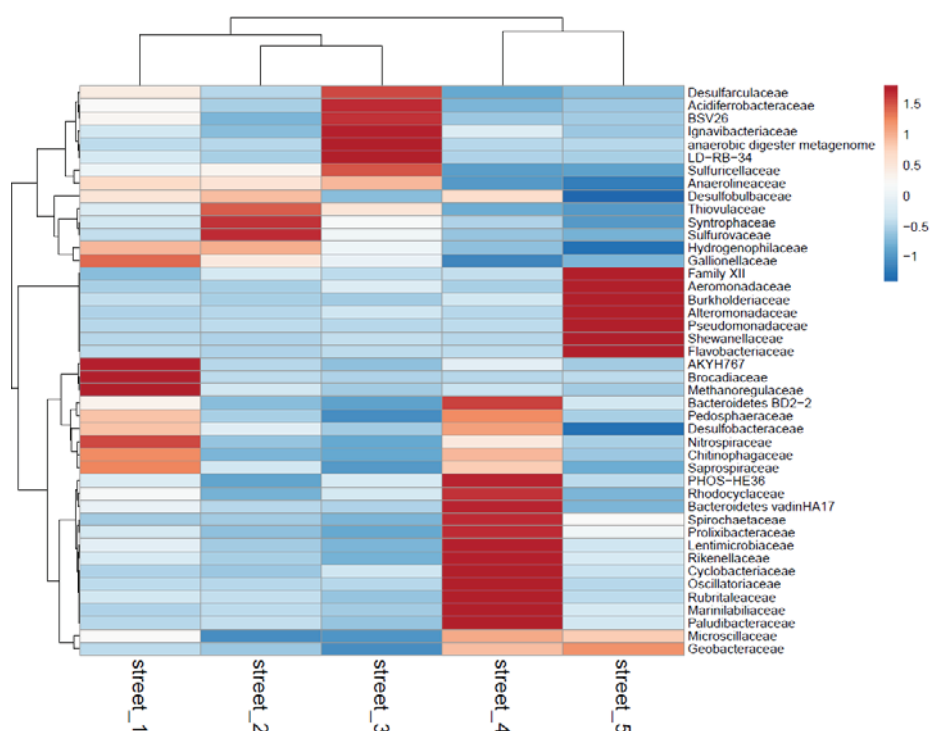


圖 5.採樣點底泥菌門組成熱圖

利用熱圖(heat map)分析了 PICRUSt 得到的預測基因功能豐度，分析結果發現以整體代謝功能來說，最上游的 street1 採樣點其預測代謝相關基因豐度在五個樣品中較高，可能是由於其採樣點附近皆沒有民生或工業污水排放口的關係。而與之相反選定放流口採樣點 street3 的基因預測代謝相關基因豐度在五個樣品中整體偏低。之後根據整體預測基因功能豐度熱圖結果找出了上游至下游豐度呈現下降趨勢的預測基因功能，共有 44 種預測基因功能其相關基因數量隨著上游至下游有降低的趨勢。根據其預測基因功能進行分類，共分類出細胞生化反應(Cellular Processes)、遺傳信息處理(Genetic Information Processing) 及代謝(Metabolism)，從熱圖(圖 6)趨勢變化來看上游至下游相關基因數量的確有下降的趨勢，其中這 44 種預測基因功能大半部分皆和代謝功能有關係，次要則屬於細胞生化反應及遺傳信息處理，這些預測基因功能表現的相關基因數量之變化表示排放口的汙染排放可能會主要導致底泥微生物族群的代謝變化、影響微生物細胞生長甚至導致遺傳表現的變化。

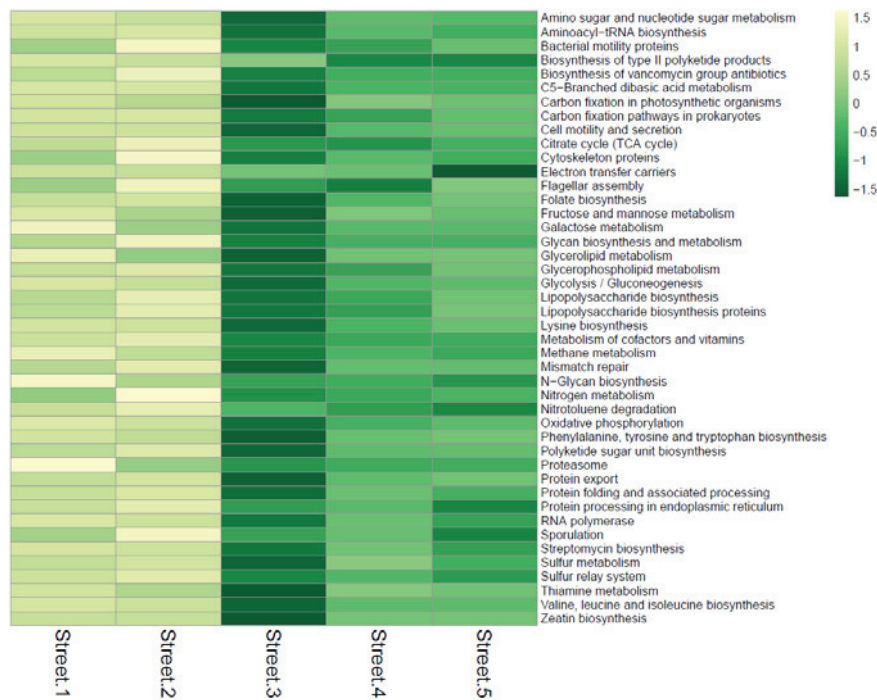


圖 6.選定 44 種預測基因功能豐度熱圖

針對底泥樣品 street1 所進行的高通量宏基因定序結果，利用基因功能分類 GO (Gene Ontology) 的資料庫進行基因的屬性比對分析，結果顯示約有 100 多個基因與金屬和重金屬代謝、傳輸、分解、儲存等有關，並且分屬於分子功能型(molecular function)和生物途徑型(biological process)的兩項基因分類群中，屬於生物途徑相關的基因中，分別比對到與鐵(Fe)、銅(Cu)、鋅(Zn)、及鎘(Cd)等重金屬有關聯的相關基因，主要包括與金屬傳輸相關的部份(如 ion transport 和 transmembrane 等)。其中與銅有關的基因多達 11 種。此外，也有比對到與砷(As)和汞(Hg)等毒性重金屬相關的基因，還有一部份與鉀、鈣、鎂等金屬離子相關的基因，其功能也多與 transport 及 transmembrane 有關為主。屬於分子功能(molecular function)相關的基因中，也與重金屬有關聯，其中多與氧化還原酶(oxidoreductase)、去氫酶(dehydrogenase)、及 transmembrane transporter activity 等有關之基因。其中與銅有關的基因有 3 種。上述結果顯示 street1 樣品中的微生物確實含有一些與重金屬反應及轉運相關之功能基因或生物途徑基因，當相關微生物面臨存在環境中的重金屬誘導表現後，方可有機會存活在含有重金屬污染的土壤、水體、或底泥環境中。

而比較 5 個底泥樣品後發現上游樣品 Street1 與金屬或重金屬相關基因比例與數量均略少於其它下游、放流口之數值。5 個樣品之間與重金屬相關基因種類的差異較小，多數重金屬相關基因在 5 個樣品中皆有出現，僅有少數基因在下游樣品豐度較高。下游 Street4 與 Street5 的區域，多發現銅、鋅、鎘與 ATPase activity (transporting or exporting)，可以將溶質或溶質從膜的一側轉移到另一側[ATP + H₂O + Cu²⁺ (in) → ADP + 磷酸鹽 + Cu²⁺ (out)]，顯示出當長時間受到重金屬污染時，河川中的微生物會對重金屬反應，產生功能基因的轉變進而適應變化的環境。重金屬相關的基因在下游地區較 Street1 上游(背景值)只發現少數不同的差異，說明此河川上下游地區長時間受到重金屬污染的程度差異並不非常顯著。

四、結論

1. 工業放流口下游點位(Street3、Street4、Street5)其測得水中銅濃度值均明顯高於放流口上游的點位(Street1 及 Street2)，而水中銅濃度最高值測得於放流口下方的 Street3 點位，顯示工廠放流水影響河川水質。

2. 現地底泥部分，Street3 及 Street4 點位底泥中銅濃度明顯高於上游 Street1 及 Street2 點位。惟許厝港一號橋(Street5)點位銅濃度僅 9.300 mg/kg 較為異常，推測可能因採樣點附近正進行大規模的河川工程施工，使得底泥組成改變，導致銅濃度測值劇烈變化。
3. *Methylobacterium aquaticum* 此一菌屬於高濃度之硫酸銅暴露下會對其生長產生影響，甚至於銅濃度 100 ppm 時會使得其完全不能生長，表示高濃度的硫酸銅確實會對 *Methylobacterium aquaticum* 產生毒性。而低濃度的硫酸銅以生長曲線來看並未對 *Methylobacterium aquaticum* 造成毒性影響。
4. 以生長曲線結果為基準，後續萃取完 RNA 得到不同 gene 功能片段在不同銅濃度實驗組的豐度。總共有 3261 種功能基因片段出現在四個不同銅濃度培養下的樣本中，而其中只在 blank 出現但沒在有添加銅暴露培養皆未出現的有 810 種，而沒在 blank 出現但在其他有添加銅暴露培養下皆有出現的有 23 種，這些功能基因片段可能跟銅的添加有直接的關係。
5. 將第 4 點結果進行了皮爾森相關係數分析，有 746 種功能基因片段與添加的銅濃度具有高度以上的正相關性，而同時也有 1578 種功能基因片段與添加的銅濃度具有高度以上的負相關性。接近完全正相關性的功能基因片段仍有 61 種，而接近完全負相關性的功能基因片段也仍有 16 種。這些具有明顯相關的功能基因片段之後再與資料庫進行比對，便能得到對銅濃度具明顯相關性的基因功能。
6. 藉由次世代定序得到的現地樣品微生物組成比例進行分析。street2 及 street3 的微生物組成最為接近，可能和放流口污染物的排放及下游工程干擾有關。
7. 下游有不少菌門異於其他採樣點且有明顯增加的趨勢在，明顯增加趨勢的菌門有兩個，分別為 *Microscillaceae* 及 *Geobacteraceae*。而在上游包含出流口採樣點趨勢較高的菌門則有 *Sulfuricellaceae*、*Anaerolineaceae* 及 *Hydrogenophilaceae*。
8. 根據 PICRUSt 發現找出了 44 種預測基因功能其相關基因數量隨著上游至下游有降低的趨勢。大部分皆和代謝功能有關係，次要則屬於細胞生化反應及遺傳信息處理，這些預測基因功能表現的相關基因數量之變化表示排放口的污染排放可能會主要導致底泥微生物族群的代謝變化、影響微生物細胞生長甚至導致遺傳表現的變化。
9. 針對底泥樣品 street1 所進行的高通量宏基因定序結果，約有 100 多個基因與金屬和重金屬代謝、傳輸、分解、儲存等有關，當相關微生物面臨存在環境中的重金屬誘導表現後，方可有機會存活在含有重金屬污染的土壤、水體、或底泥環境中。
10. 5 個樣品比對到個別與重金屬相關基因種類的差異較小，多數重金屬相關基因在 5 個樣品中皆有出現。僅有少數基因在下游樣品豐度較高。
11. 下游 Street4 與 Street5 的區域，多發現銅、鋅、鎘與 ATPase activity (transporting or exporting)，可以將溶質或溶質從膜的一側轉移到另一側[$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+} (\text{in}) \rightarrow \text{ADP} + \text{磷酸鹽} + \text{Cu}^{2+} (\text{out})$]，顯示出當長時間受到重金屬污染時，河川中的微生物會對重金屬反應，產生功能基因的轉變進而適應變化的環境。
12. 重金屬相關的基因在下游地區較 Street1 上游(背景值)只發現少數不同的差異，說明此河川上下游地區長時間受到重金屬污染的程度差異並不非常顯著。

參考文獻

- [1] Barlas. N., Akbulut. N., Aydogan. M., "Assessment of Heavy Metal Residues in the Sediment and Water Samples of Uluabat Lake, Turkey." *Bull Environ Contam Toxicol*, 74, 286-293 (2005)
- [2] Barlas. N., "Histopathological examination of gill, liver and kidney tissues of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) fish in the upper Sakarya River Basin." *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 23: 277-284 (1999)
- [3] Merian. E., "Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis, and biological relevance." VCH New York, ISBN 0-89573-562-8 (1991)
- [4] Yi. YJ., Yang. ZF., Zhang SH., "Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin." *Environ. Pollut*, 159, 2575-2585 (2011)
- [5] Fu. J., Zhao. C., Luo. Y., Liu. C., Kyzas. GZ., Luo. Y., Zhao. D., An. S., Zhu. H., "Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors." *Journal of Hazardous Materials*, Volume 270, 102-109 (2014)

持久性有機污染物檢測技術開發

張木彬¹、紀凱獻²、練建國²、阮維達¹、徐晏貞¹、張凱翔¹

¹國立中央大學環境工程研究所

²國立陽明大學環境與職業衛生研究所

EPA-107-E3S4-02-01

摘要

本研究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，並以此方法分析灰分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，甲苯對四氯萘之八氯萘效果較佳，且具有可萃取高含碳量基質之優勢。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，此外，精密度測試結果顯示待測物多氯萘回收率為99.4%-106.1%，而內標準品回收率為51%-90.7%。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，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，定量較不準確。

關鍵字：多氯萘、分析方法開發、飛灰、前處理方法

一、前言及研究目的

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)s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，多氯萘排放實無法避免，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。

本研究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布，開發相關檢測方法以供未來相關檢測與研究之用。

本研究目標如下：

- (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。

二、研究方法

2.1 灰份採樣規劃

文獻指出超過80%的PCNs係由熱處理過程排放(Bidleman et al)[1]，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) [2]，研究結果指出飛灰及底渣具有較高的PCNs濃度。因此本研究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1，其中E廠依活性碳噴注量高低分兩次採樣，共17個樣品。

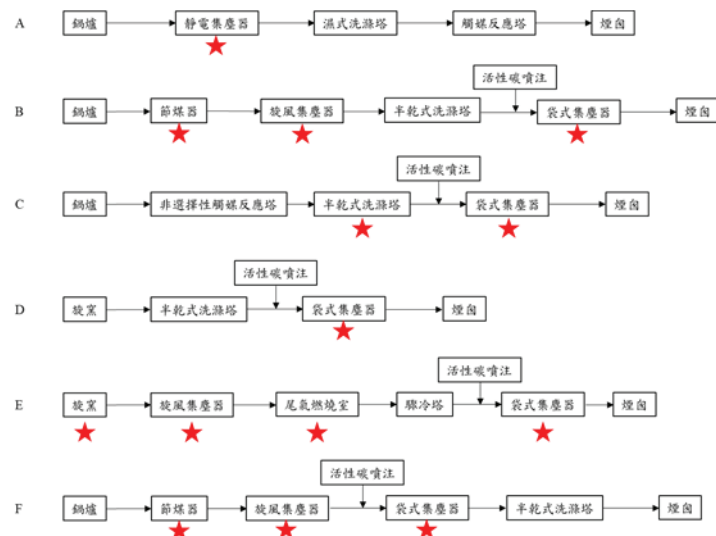


圖 1 (A)MWI 1(B) MWI 2(C) MWI 3 (D) CSP 1(E) CSP2 (F) WCB 之空氣污染防制設備流程 (★為灰份採樣點)

2.2 多氯萘前處理程序測試

本研究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，本研究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1，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，故本研究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。

2.3 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，故本研究PCNs數據品保及品管相關規範係參考環保署環檢所公告之「NIEAA810.10B」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。

表 1 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		4 0mL-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

三、結果與討論

3.1 前處理測試

本研究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2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) Carboxen 1000(5%) (E) ENVI-carb/Celite 545(10%) (F) Carboxen 1000(5%)，圖2(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2(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。

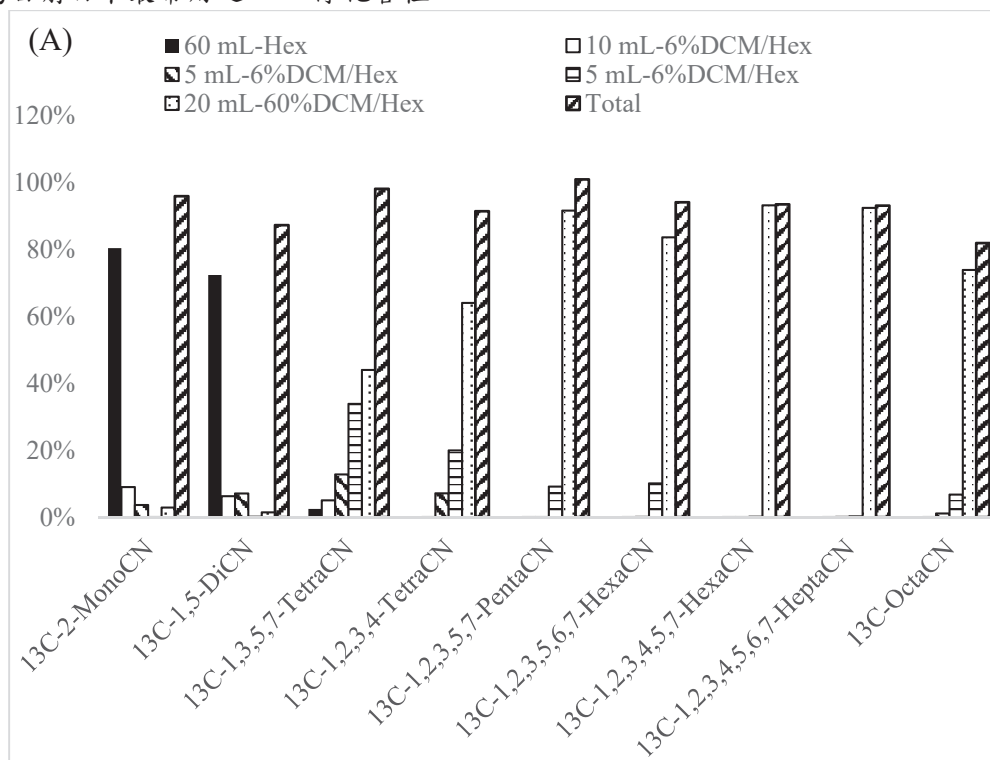
Cape column為目前環檢所用於戴奧辛淨化之活性碳管柱，其表面積約2300 m^2/g ，圖2(C)顯示以商用Cape column (不同配比之矽膠管柱+4%活性碳管柱)作為吸附劑於不同沖提液及沖提體積對不同氯數PCNs回收率之影響，結果顯示第一段Hexane無法使一氯萘至八氯萘從Cape column上脫附，參考戴奧辛淨化淨化方法，此處使用與PCNs具有相同苯環結構之甲苯(Toluene)作為沖提溶劑，將PCNs從活性碳上脫附，結果顯示沖提10 mL 50% Tol/Hex 收集之PCNs以MonoCN-PentaCN為主，其回收率可達84%-93%， ^{13}C -1,2,3,4,5,7-HexaCN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，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。

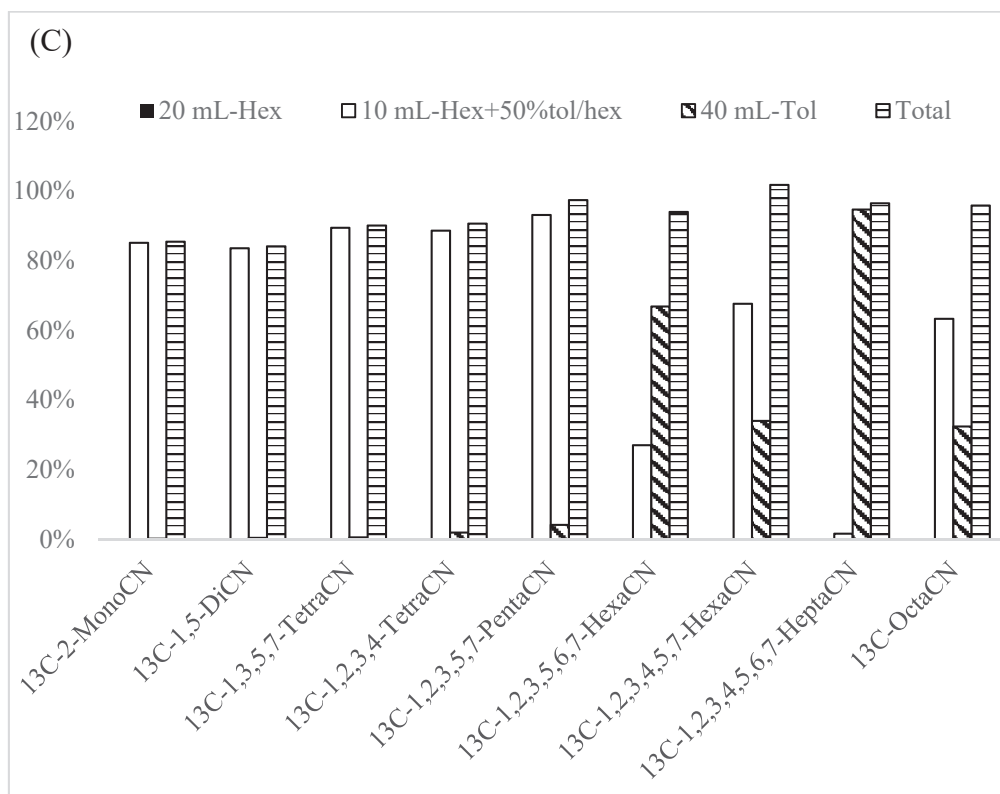
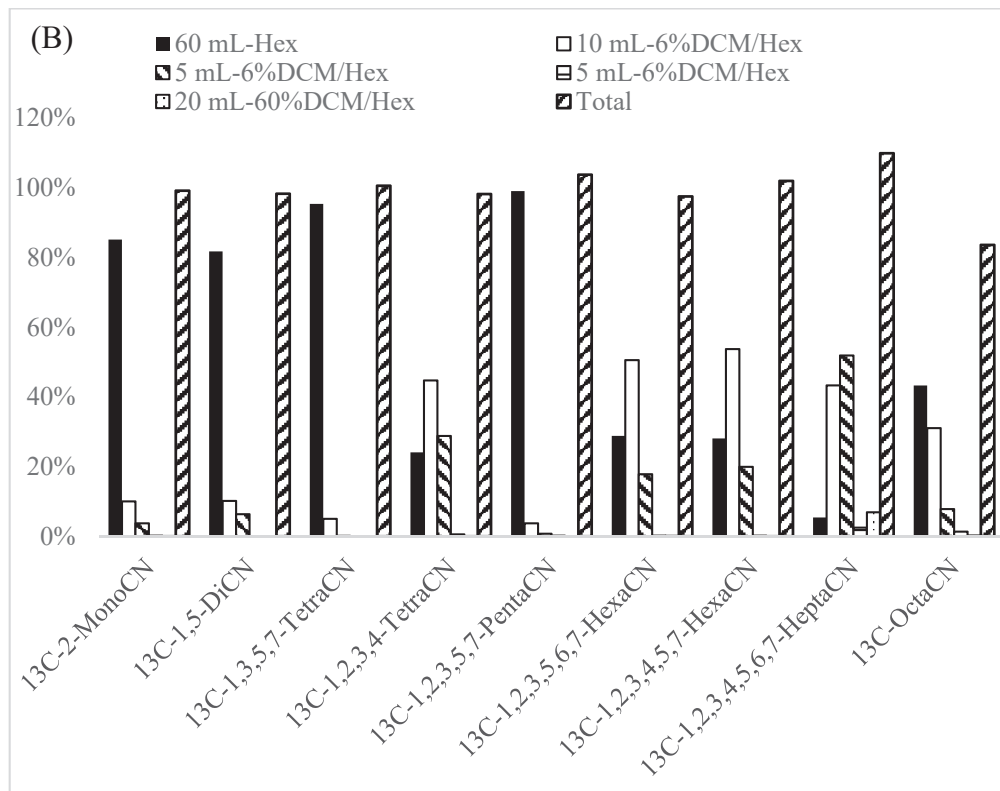
圖2 (D)(E)(F)為填充不同活性碳(Carboxen 1000(5%)、ENVI-carb/Celite 545(10%)及Carboxen 1000(5%))作為吸附劑，其表面積分別為10、100及1200 m^2/g ，使用不同溶劑及沖提量對PCNs吸附之影響，活性碳測試(D及E)可分為四段沖提，第一段為60 mL Hexane、第二段為10 mL-20%-DCM/Hex、第三段為5 mL-20%-DCM/Hex及第四段為60mL-Tol；於活性碳測試(F)則可分為五段沖提，第一段為60 mL Hexane、第二段為10 mL-20%-DCM/Hex、第三段及第四段同為5 mL-20%-DCM/Hex及第五段為80mL-Tol，圖2(D)指出使用Hexane沖提可收集MonoCN-OctaCN，其中MonoCN-HexaCN之回

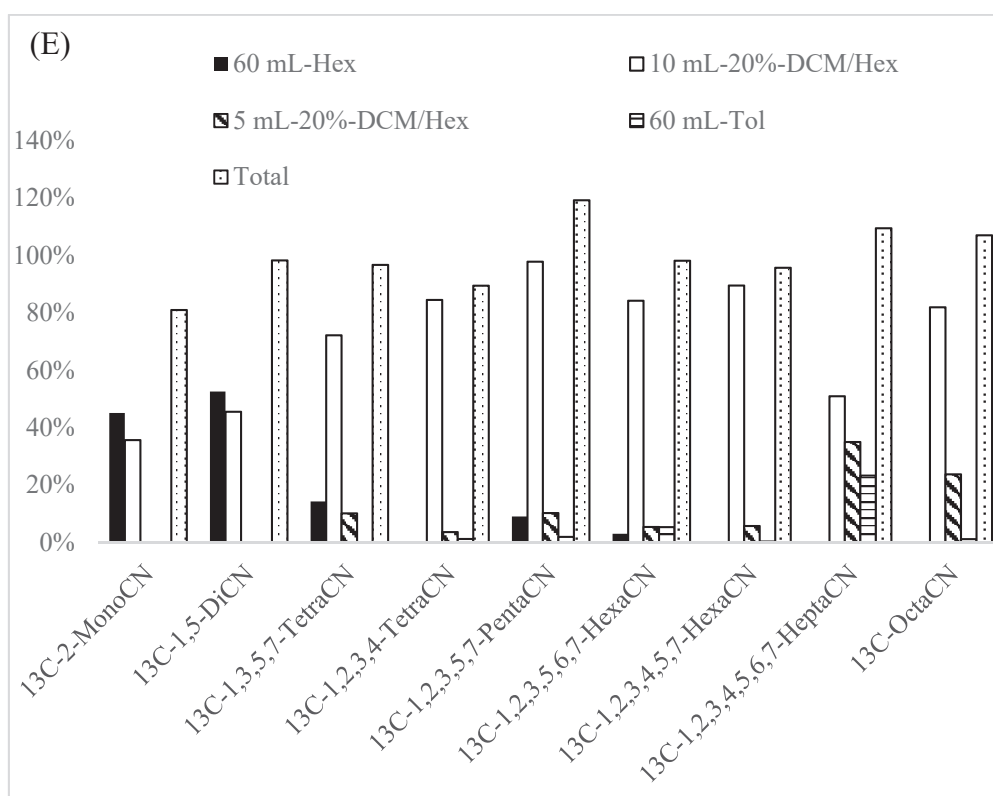
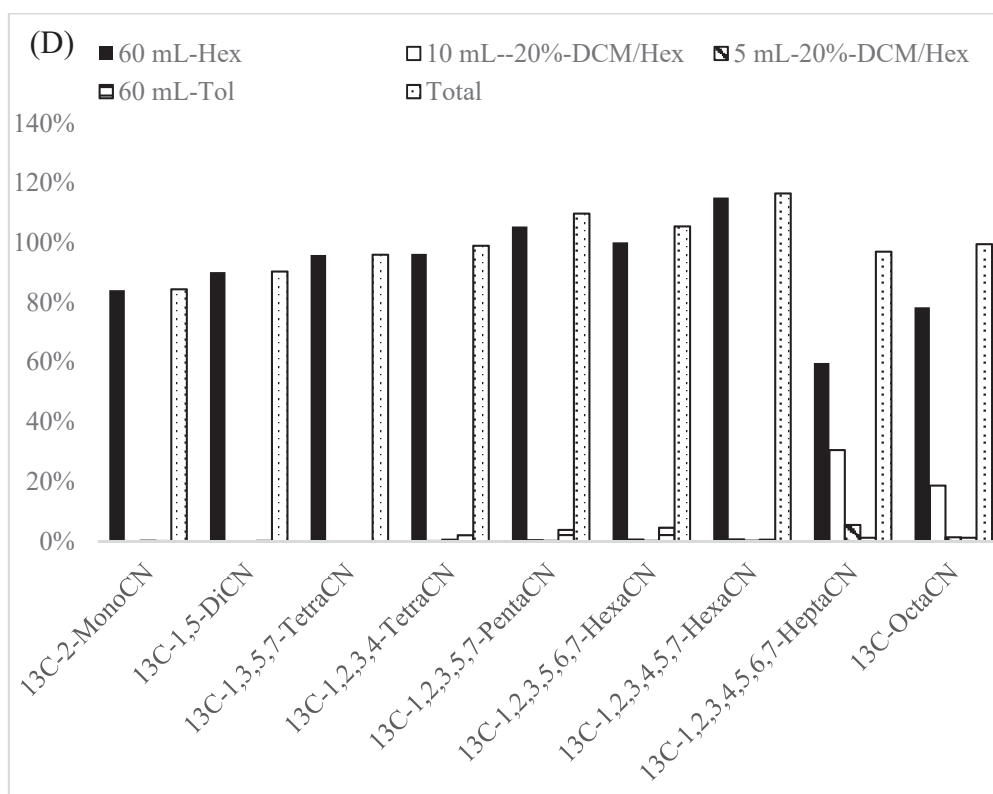
收率可達84%-115%，HeptaCN及OctaCN則分別為60%及78%，第二段沖提加大沖提溶劑之溶解力後，則主要收集HeptaCN及OctaCN，其回收率分別為31%及19%，而MonoCN-HexaCN之回收率僅<2%，第三段及第四段PCNs之回收率更<5%，綜觀Carbopack C/Celite 545(18%)對PCNs之回收率範圍為84%-116%，平均回收率為100%，相對標準偏差為10%，結果亦指出PCNs主要由第一段及第二段沖提液收集，然而由於前段收集PCNs，於淨化程序而言，此段亦為雜質沖提段，表示此活性碳吸附力不高，雜質會和待測物PCNs同時被收集，經上機分析後，背景值提高，S/N比下降，增加定性及定量之不確定性，故Carbopack C/Celite 545(18%)不適用於分析PCNs。

圖2(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Carbopack C/Celite 545，本活性碳(ENVI-carb/Celite 545)淨化程序較佳。

圖2(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2(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) [3]，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。







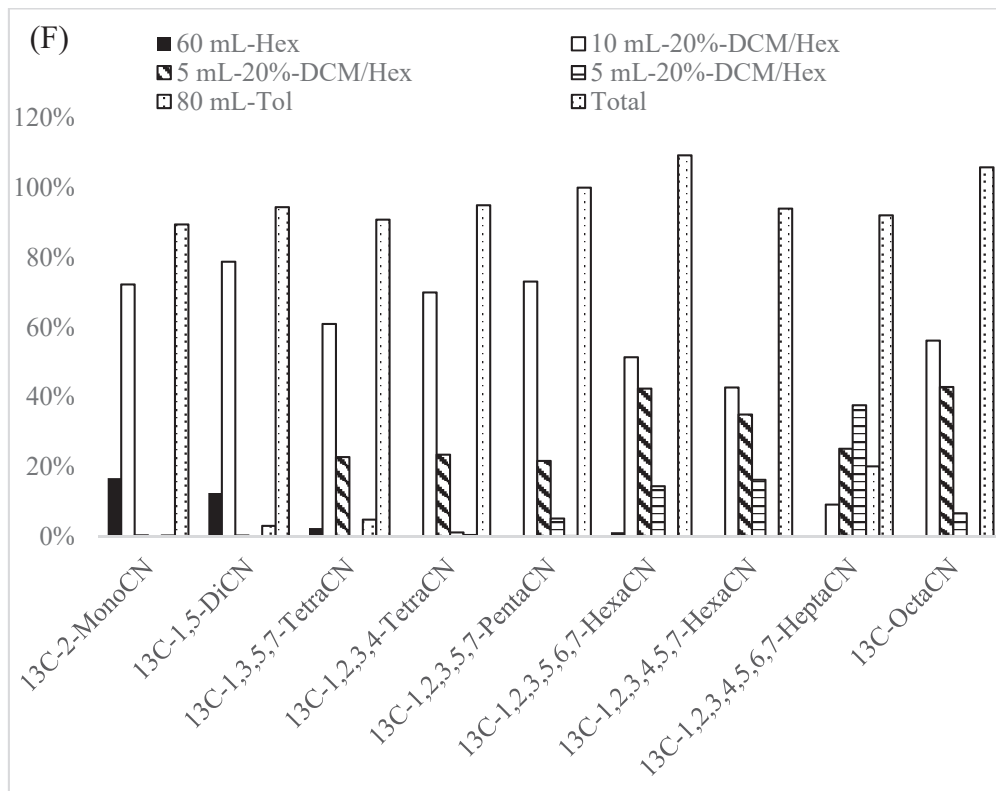


圖 2 填充不同吸附劑下，不同沖提溶劑及體積對不同氯數 PCNs 回收率之影響(A)矽酸鎂(B)氧化鋁(C)Cape column (D) Carboxen 1000 (5%) (E) ENVI-carb/Celite 545 (10%) (F) Carboxen 1000 (5%)

本部分探討不同吸附劑對不同氯數PCNs之總回收率，如圖3所示，結果顯示本研究選擇之吸附劑對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%)，Carboxen 1000(5%, 0.3g)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，故本研究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，本研究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。

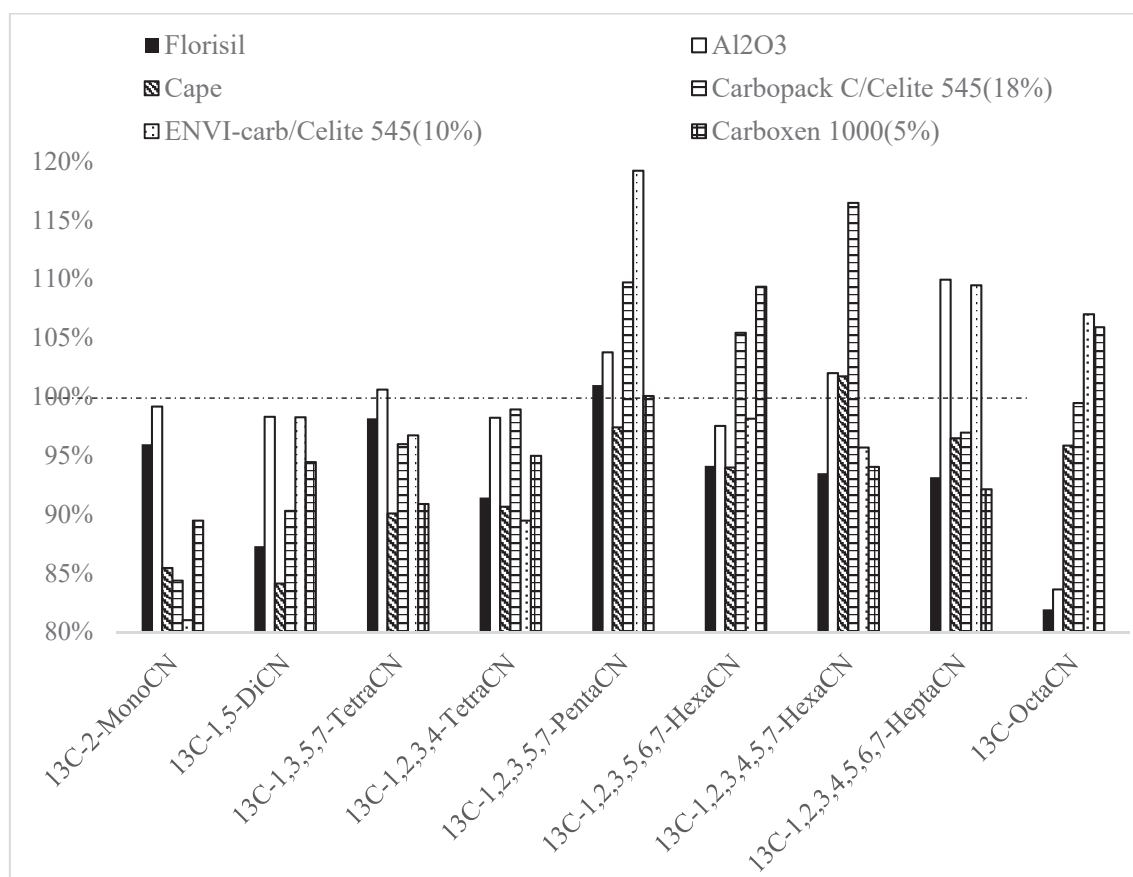


圖 3 不同吸附劑對不同氯數 PCNs 之總回收率

本實驗之萃取測試(N=1)結果如圖4，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%-110.1%、46.7%-124.6%及38.3%-120.4%，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6亦顯示DCM對中高氯數(TetraCN-OctaCN)之PCNs回收率(77.6%-110.1%)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 [3]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，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，因此，針對萃取溶劑之選擇，本研究選擇萃取效率高，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分真實樣品及品保品管實驗進行前處理，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。

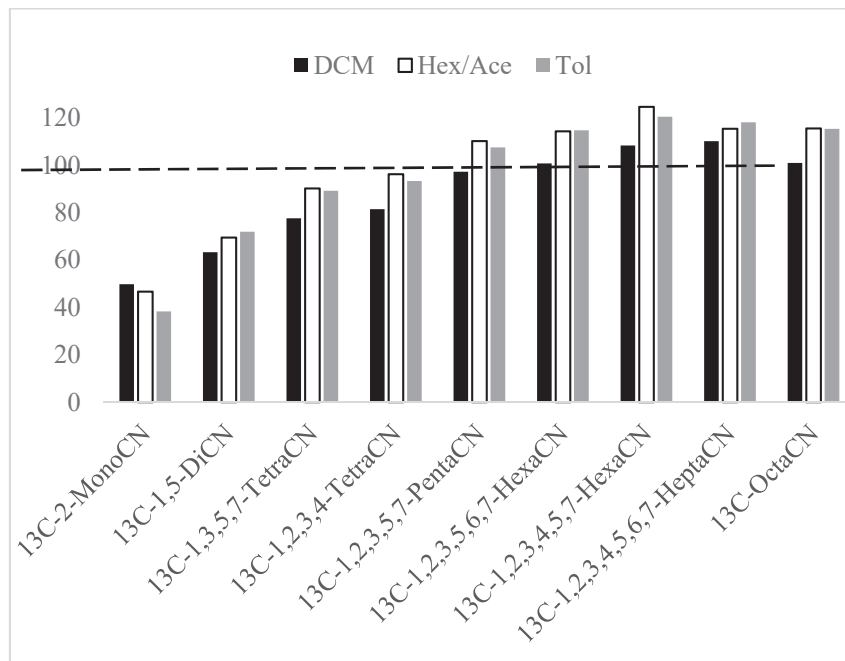


圖 4 不同萃取溶劑 PCNs 回收率之影響(N=1)

3.2 品保與品管

本研究測試方法偵測極限(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($MDL=3*SD$)，然而本研究尚未依照標準方法驗證。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，然而受限於研究時間，本研究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 $MDL=2.681 * S_{pooled}$ 。

Hogarh et al [4]以HRGC/HRMMS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 [5]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，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 [6]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 [7]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，相較於本研究之MDL範圍顯示本研究之偵測極限較低。

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 [6]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%，根據本研究依環保署公告之「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。

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MDL3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。

3.3 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

本研究使用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，表2為樣品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)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5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(圖6)，其管柱解析度會更高，Schneider et al. [8]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2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。

表 2 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
¹³ C-2-MonoCN	59.8	39.8	33%	53.6	49.0	9%	46	44.9	2%
¹³ C-1,5-DiCN	71.7	54.9	23%	84.1	85.7	2%	47	49.9	6%
¹³ C-1,3,5,7-TetraCN	80.1	75.1	6%	105.2	99.1	6%	46.9	47.7	2%
¹³ C-1,2,3,4-TetraCN	79.1	83.6	6%	108.8	103.8	5%	45.3	44.5	2%
¹³ C-1,2,3,5,7-PentaCN	84.8	109.6	29%	110.8	130.1	17%	43	48.5	13%
¹³ C-1,2,3,5,6,7-HexaCN	92.5	108.9	18%	119.7	135.6	13%	44.3	46.9	6%
¹³ C-1,2,3,4,5,7-HexaCN	91.7	124.8	36%	124.4	142.3	14%	46.3	51.3	11%
¹³ C-1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN	110.5	109.6	1%	121.1	141.0	16%	44.1	52.6	19%
¹³ C-OctaCN	119.1	82.7	31%	148.2	108.4	27%	56.4	41.2	27%
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%

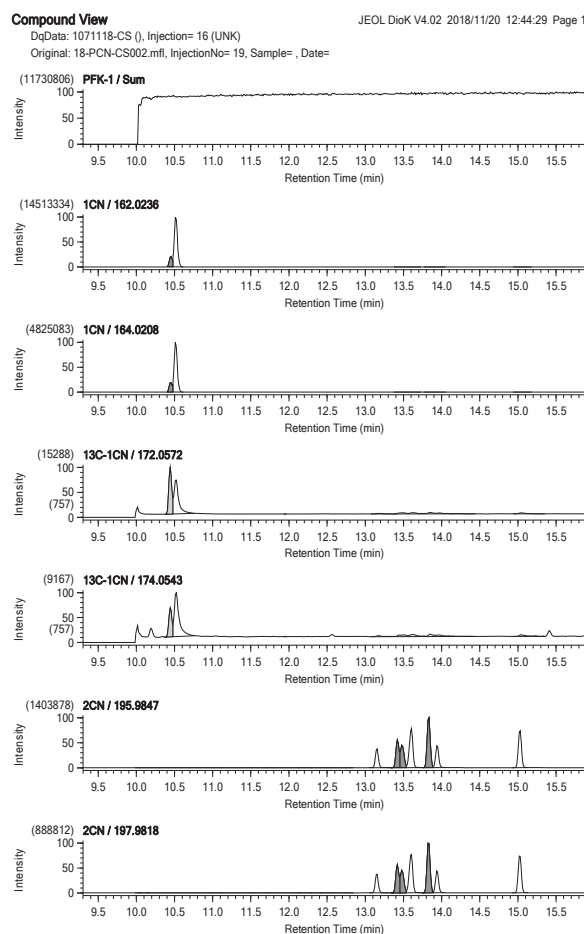


圖 5 樣品 16 HRMS 層析圖

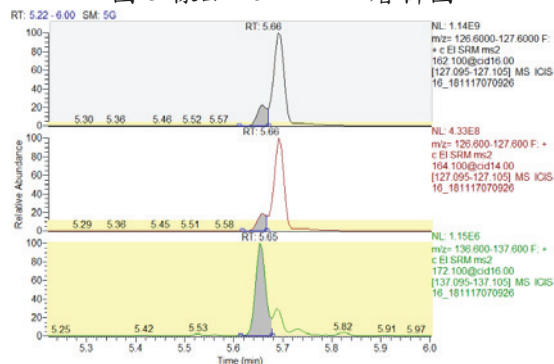


圖 6 樣品 16 MSMS 層析圖

3.4 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質量濃度，圖7 (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 [5] 研究不同固定污染源飛灰PCNs濃度，結果顯示MWI排放之PCNs(TriCN-OctaCN)濃度為1.82 ng/g，質量濃度主要物種以TetratCN為主(占53.5%)，低於由其他文獻調查MWI之PCNs濃度，Schneider et al.[8]指出PCNs(MonoCN-OctaCN，共75種)濃度為324.4 ng/g，Järnberg et al [9] 顯示MWI之PCNs (TetraCN-HeptaCN)濃度為28 ng/g，針對比較PCNs質量濃度，Jin et al [10] 調查水泥廠共燃燒廢棄物過程中不同空氣污染防制之飛灰

PCNs(MonoCN-OctaCN)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 [11]指出袋式集塵灰之PCNs(DiCN-OctaCN)濃度(0.69 ng/g)低於底渣(10 ng/g)，其中底渣主要以MonoCN及DiCN為主，而袋式集塵灰則主要以PentaCN為主，Weidemann and Lundin [12]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。

本研究分別針對兩座(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9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後受袋式集塵器收集，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 [13]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研究之銅冶煉廠，此外，PCNs於該文獻於銅冶煉廠主要以TriCN-HexaCN為主，而Jiang et al. [14]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OctaCN增加最為顯著，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7 (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，根據本研究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炭吸附至固相，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(1435 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，可推測PCNs生成與PCDD/Fs具有顯著相關性。

圖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。

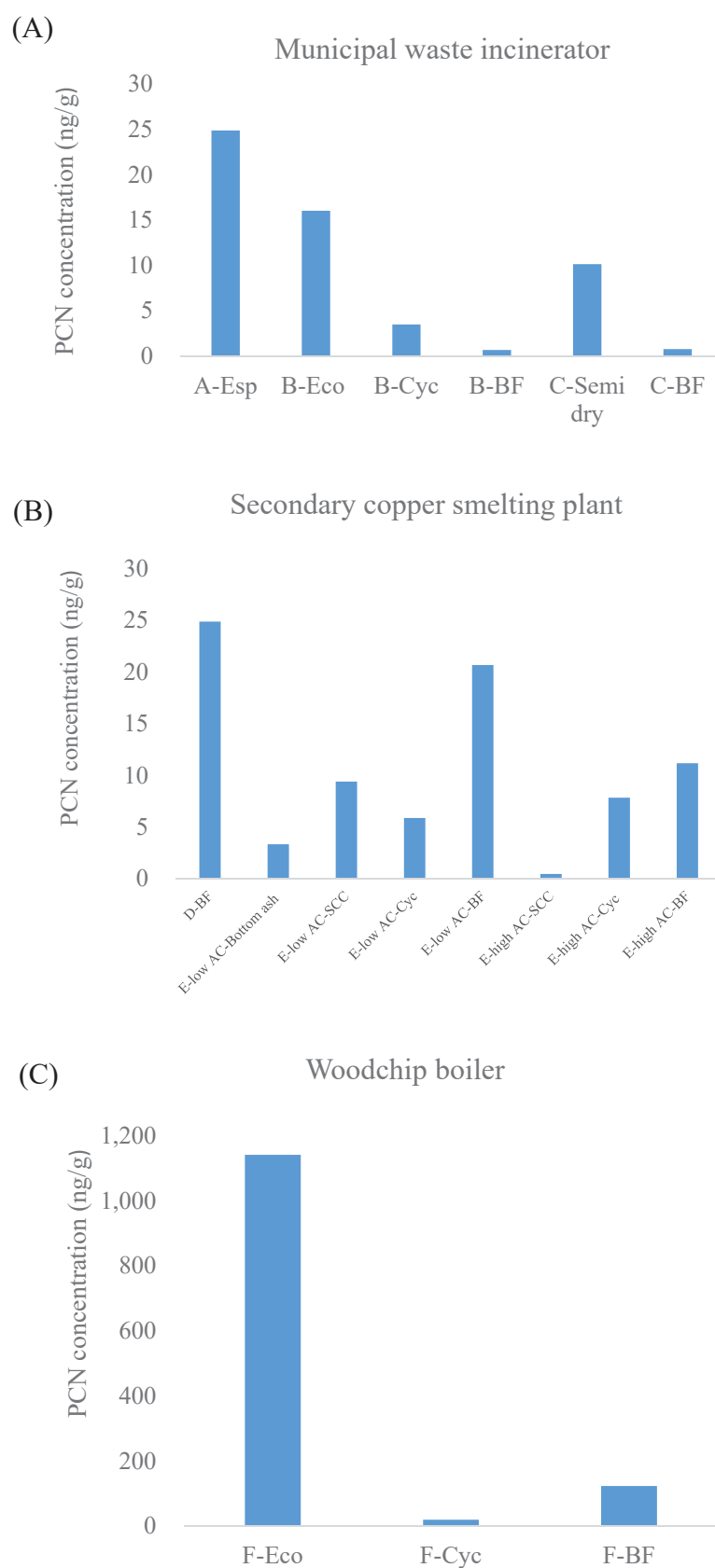


圖 7 (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集灰份之多氯萘濃度

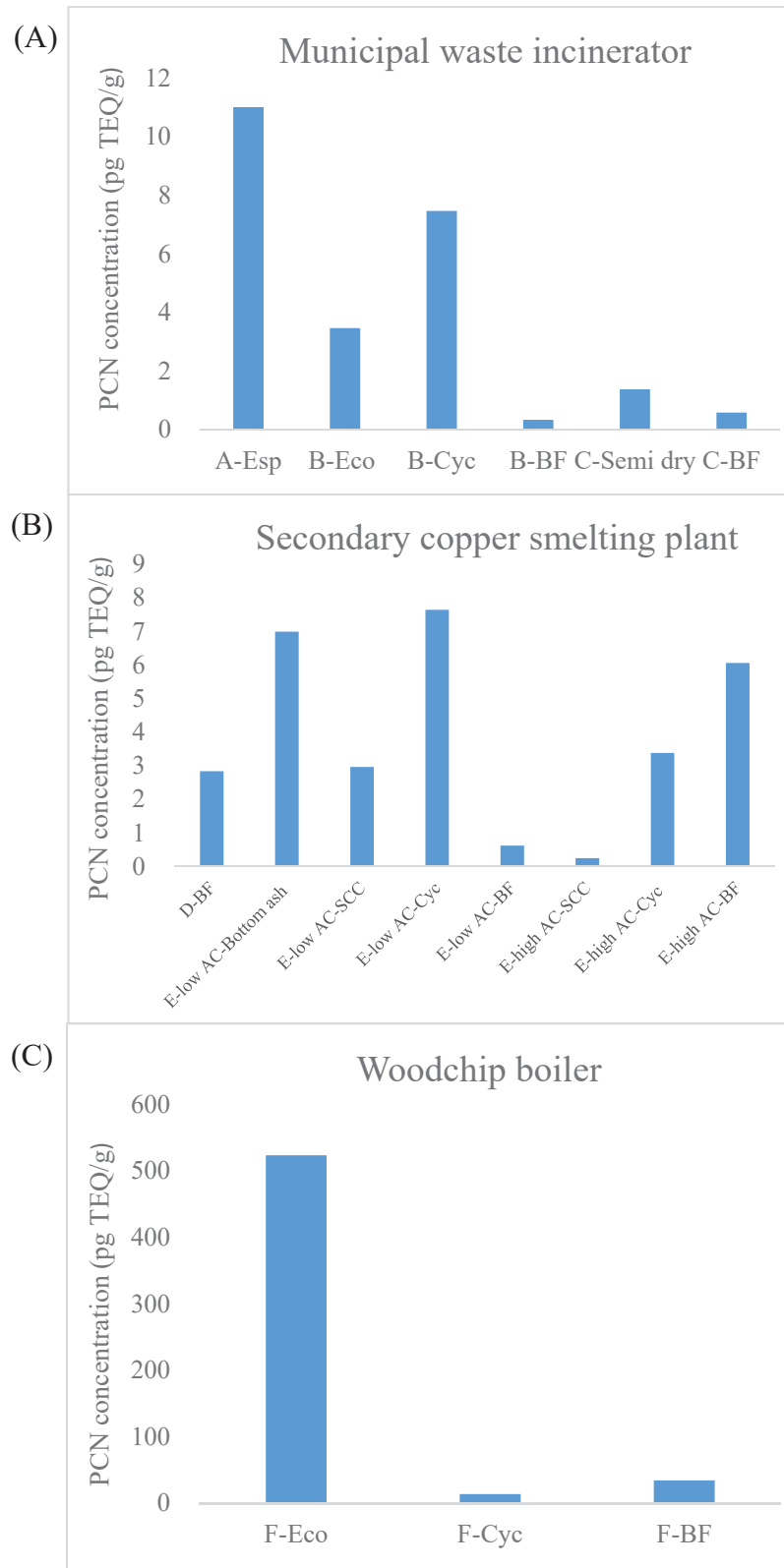


圖 8 (A)焚化爐(B)二次銅冶煉廠(C)木屑鍋爐不同空氣污染防制設備收集灰份之多氯萘濃度

四、結論與建議

4.1 結論

1. 本研究完成多氯萜检测方法開發，以分析一氯萜至八氯萜為目的，測試前處理程序及儀器分析條件，此外，亦使用此检测方法分析三種不同固定污染源排放飛灰之多氯萜濃度及物種分布，共 17 種灰份樣品。
2. 本研究依 $^{13}\text{C}_{12}$ -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，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)作為吸附劑對多氯萜與雜質分離之影響，結果顯示非極性吸附劑對多氯萜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，對多氯萜之分離效果較佳，故本研究選用成本低、操作時間短且操作容易之矽酸鎂淨化本研究之所有樣品；針對萃取測試本研究選用二氯甲烷、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萜至三氯萜效果較佳，甲苯對四氯萜之八氯萜效果較佳，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，本研究測試方法偵測極限、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 之結果可發現管柱對多氯萜濃度及回收率影響甚大，多氯萜於 60 m 管柱之分離效果較 40 m 管柱為佳，尤以單、二氯萜影響更為顯著，其相對差異百分比約為 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，使單氯萜至四氯萜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萜定性、定量影響甚大。

4.2 建議

1. 本研究受限於標準品來源，配置之檢量線標準品濃度為 0.1-250 ng/mL，且多氯萜同位素物種尚無相同對應，因此，若未來多氯萜標準品來源充足，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萜至三氯萜之萃取效率佳，四氯萜至八氯萜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，建議以甲苯作為萃取溶劑。
3. 本研究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萜建議最佳化測試。
4. 方法偵測極限測試部分，本研究測試之濃度為 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ，且尚未對不同氯數之氯萜進行驗證，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. 本研究之真實樣品待測物回收率範圍為 99.4%-106.1%，內標準品之回收率則為 51%-90.7%，因此，建議多氯萜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萜影響甚大，尤以單氯萜及二氯萜影響甚大，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萜分離效率進行考量。

參考文獻

- [1] Bidleman T.F., Helm P.A., Braune B.M., Gabrielsen G.W., "Polychlorinated naphthalenes in polar environments - a review," *Science of the Total Environment*, 408, 2919-2935. (2010).
- [2] Liu G., Lv P., Jiang X., Nie Z., and Zheng M., "Identifying iron foundries as a new source of unintentional polychlorinated naphthalenes and characterizing their emission profiles," *Environmental Science & Technology*, 48, 13165-13172. (2014)
- [3] Jakobsson, E., Asplund, L., "Polychlorinated Naphthalenes (PCNs)," in: Hutzinger, O., Paasivirta, J. (Eds.), *Anthropogenic Compounds Part K*, 97-126 (2000)
- [4] Hogarh, J.N., Seike N., Kobara Y., Habib A., Nam J.J., Lee J.S., Masunaga, S., "Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization," *Chemosphere*, 86, 718-726 (2012)
- [5] Helm, P.A., Bidleman, T.F., "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 (2003)
- [6] Zhang, L., Dong, L., Huang, Y., Li, X., "Concentrations and patterns of polychlorinated naphthalenes in surface sediment samples from Wuxi, Suzhou, and Nantong, in East China," *Chemosphere* 138, 668-674 (2015)
- [7] Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., "Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend," *Chemosphere*, 66, 267-276 (2007)
- [8] Schneider M., Stieglitz L., Will R., Zwick G., "Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash," *Chemosphere*, 37, 2055-2070 (1998)
- [9] Järnberg U., Asplund L., de Wit C., Egeback A.L., Wideqvist U., Jakobsson E. "Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and source-related samples," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32, 232-245 (1997)
- [10] Jin R., Zhan J., Liu G., Zhao Y., & Zheng M., "Variations and factors that influence the formation of polychlorinated naphthalenes in cement kilns co-processing solid waste," *Journal of Hazardous Materials*, 315, 117-125 (2016).
- [11] Yamamoto, T., Noma, Y., Sakai, S.-i., "Thermal destruction of wastes containing polychlorinated naphthalenes in an industrial waste incinerator," *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 31819-31827. (2018)
- [12] Weidemann, E., Lundin, L., "Behavior of PCDF, PCDD, PCN and PCB during low temperature thermal treatment of MSW incineration fly ash," *Chemical Engineering Journal* 279, 180-187 (2015)
- [13] Ba T., Zheng M., Zhang B., Liu W., Su G., Liu G., Xiao K., "Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China," *Environmental Science & Technology*, 44, 2441-2446 (2010)
- [14] Jiang, X.X., Liu, G.R., Wang, M., Zheng, M.H., "Fly ash-mediated formation of polychlorinated naphthalenes during secondary copper smelting and mechanistic aspects," *Chemosphere* 119, 1091-1098 (2015)

建立臺灣環境衛生病媒害蟲監測及防治技術計畫 臺灣環境衛生病媒害蟲對殺蟲劑感受性之研究

白秀華¹ 林楷宸¹ 王璿¹ 徐爾烈² 謝燕儒³ 陳淑玲³ 李長平³ 李慈毅³ 張雅筑³

¹國立高雄大學運動健康與休閒學系

²國立臺灣大學

³行政院環境保護署毒物及化學物質局

TCSB-107-EM01-02-A016

摘要

本研究因應社會發展之需要，偵測居家環境害蟲之抗藥性，健全綜合防治體系。以病媒蚊、蟑螂、蠅類、蛾蚋及臭蟲對市售常用 10 種殺蟲劑有效成分（賽滅寧、治滅寧、百滅寧、第滅寧、陶斯松、撲滅松、亞特松、安丹、芬普尼及益達胺）進行測試建立臺灣重要環境害蟲（白線斑蚊、埃及斑蚊、熱帶家蚊、白腹叢蚊、德國蟑螂、美洲蟑螂、普通家蠅、大頭金蠅、黑腹果蠅、白斑蛾蚋及溫帶臭蟲）各品系之感受性，由生物檢定結果發現：白線斑蚊對 10 種殺蟲劑感受性皆呈現低抗藥性；埃及斑蚊對芬普尼及益達胺呈現中抗藥性，對賽滅寧、百滅寧呈現中抗性或高抗藥性；第滅寧及亞特松呈現高抗藥性；熱帶家蚊對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性；白腹叢蚊對 10 種殺蟲劑感受性皆呈現低抗藥性。德國蟑螂僅北部品系 E 對百滅寧、第滅寧及撲滅松呈現中抗藥性；美洲蟑螂對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性。普通家蠅對芬普尼呈現低抗藥性，對陶斯松呈現低抗藥性或中抗藥性，對撲滅松及益達胺呈現中抗藥性，對治滅寧、百滅寧及安丹呈現中抗藥性或高抗藥性，對亞特松呈現高抗藥性，對賽滅寧呈現中抗藥性或嚴重抗藥性，對第滅寧呈現嚴重抗藥性；大頭金蠅對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性；黑腹果蠅對百滅寧、益達胺呈現低抗藥性或中抗藥性，對安丹呈現中抗藥性。白斑蛾蚋對賽滅寧、芬普尼呈現低抗藥性或中抗藥性。溫帶臭蟲對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性。綜合以上，建立臺灣重要環境害蟲對常用 10 種殺蟲劑有效成分之感受性，依殺蟲劑感受性測定結果，抗藥性程度，提供環境害蟲綜合防治時，使用殺蟲劑之選用及判斷之依據，並且可避免環境污染。

關鍵詞：殺蟲劑、抗藥性、生物檢定

一、前言及研究目的

臺灣地區過去曾盛行的蚊媒病有微小瘧蚊 (*Anopheles minimus*) 媒介傳播瘧疾，熱帶家蚊 (*Culex quinquefasciatus*) 及斑腳沼蚊 (*Monsonia uniformis*) 媒介傳播血絲蟲病，三斑家蚊 (*Culex tritaeniorhynchus*)、環紋家蚊 (*Culex annulus*) 媒介傳播日本腦炎，埃及斑蚊 (*Aedes aegypti*) 和白線斑蚊 (*Aedes albopictus*) 媒介傳播登革熱等 [1]；由於臺灣位處亞熱帶及熱帶地區，氣溫高、濕度大，再加上人口住宅密集，適合病媒蚊快速生長。近 30 年來登革熱嚴重疫情，包括 1988 年高屏地區等地爆發 4389 個確定病例的大流行；2002 年高雄前鎮、鳳山等南部地區發生 5336 個確定病例的疫情；於 2006 至 2013 年間，雖經積極防治 [2-4]，每年都有一到兩千個確診病例；而 2014 年高雄等地更爆發高達 15,492 個確定病例的疫情；2015 年登革熱更為嚴峻，確定病例達 43,784 例，流行於臺南及高雄地區肆虐，主要原因之一是埃及斑蚊對數種殺蟲劑都產生抗藥性[1,5]，因未能在疫情發生之初，及時消滅帶病毒之病媒蚊。

臺灣住家中常見的蟑螂種類，根據過去多位學者研究有 7 種：德國蟑螂 (*Blattella germanica*)、美洲蟑螂 (*Periplaneta Americana*)、澳洲蟑螂 (*Periplaneta australasiae*)、棕色蟑螂 (*Periplaneta brunnea*)、花斑蟑螂 (*Neostylopyga rhombifolia*)、灰色蟑螂 (*Nauphoeta cinerea*) 及潛伏蟑螂 (*Pycnoscelus surinamensis*) 等 [6]，前 4 種較常見[7-9]，近年來發現新入侵種棕帶蟑螂 (*Supella longipalpa*)，臺灣常見蟑螂種類於白等 (1998) 指出高雄餐盒工廠蟑螂侵害率為 47 % [10]，其中美洲蟑螂侵害率為 28 %，德國蟑螂侵害率 23 %；Pai et al. (2004) 於高雄市醫院之調查，蟑螂侵害率為 46.7 %，其中美洲蟑螂侵害率為 36.7 %，德國蟑螂侵害率 17.8 % [11]；Pai et al. (2005) 於高雄市家戶之調查，蟑螂侵害率為 50 %，其中美洲蟑螂侵害率為 55.0 %，德國蟑螂侵害率 15.0 % [12]；於高雄地區長期照護中心研究，蟑螂侵害率高達 65.2 %，亦是以美洲蟑螂及德國蟑螂之侵害為主，此亦顯示蟑螂為臺灣地區之重要環境害蟲。Pai et al. (2005) 研究指出在高雄地區家戶內所採集的德國蟑螂對賽滅寧

(Cypermethrin) 的抗藥性比最高為 27.35 倍，德國蟑螂對陶斯松產生抗藥性比最高為 17.72 倍，德國蟑螂對安丹抗藥性比最高為 62.50 倍 [12]。Rust Reiersen 與 Zeichner (1993) 於美國研究指出所採集的德國蟑螂對安丹抗藥性比為最高為 21 倍 [13]，白等 (2016) 研究指出，德國蟑螂 (北部品系 A、南部品系 A) 對第滅寧 (Deltamethrin) 呈現中度抗藥性 [14]，另以鑑識劑量 (discrimination dose)，進行高雄地區傳統市場之感藥性檢測，結果顯示德國蟑螂 (小港區及岡山區品系) 及美洲蟑螂 (大寮區及三民區品系) 對百滅寧呈現抗藥性；德國蟑螂 (岡山區品系) 及美洲蟑螂 (鼓山區品系) 對第滅寧呈現抗藥性 [15-16]，無論是醫院中之蟑螂、居家中或傳統市場等蟑螂均已呈現抗藥性，在蟑螂的防治作業上倍受困擾。

臺灣地區環境中過去常見的蠅類有普通家蠅 (*Musca domestica*)、大頭金蠅 (*Chrysomya megacephala*)、二條家蠅 (*Musca sorbens*)、灰腹廁蠅 (*Fannia scalaris*)、絲光綠蠅 (*Lucilia sericata*)、赤顏金蠅 (*Chrysomya rufifacies*)、廢刺蠅 (*Muscina stabulans*)、紅尾肉蠅 (*Sarcophaga haemorrhoidalis*)、黃果蠅 (*Drosophila melanogaster*)、蚤蠅 (*Phoridae*) [17]等，1956 年在旗山、東港附近發現普通家蠅對 DDT 有耐受性。劉 (1962) 指出普通家蠅對 DDT 產生約 30 倍的抗藥性 [18]；林口晃史 (1974) 調查台北等地蒼蠅對馬拉松 (Malathion) 產生抗藥性 [19]。饒等 (1980、1981、1985) 報告普通家蠅對加保利 (Carbaryl)、馬拉松產生強烈抗藥性 [20-24]。高 (1983) 研究指出台中地區蒼蠅對拜耳具極高的抗藥性 [25]；陳和張 (1986) [26]、徐 (1996) [27]等學者曾報導台中、台南地區之普通家蠅對馬拉松及安丹具相當高之抗藥性；陳和張 (1986) 報告垃圾場蒼蠅對安丹、馬拉松抗藥性達三百倍以上，大利松在 24~36 倍之間，亞特松在 10 倍，撲滅松抗藥性自 4~73 倍不等，而合成除蟲菊精則尚無抗藥性，顯示仍有良好之感藥性 [26]；而白等 (2015) 研究指出臺灣地區普通家蠅對陶斯松為低抗藥性，對賽滅寧、百滅寧、第滅寧、治滅寧 (Tetramethrin)、撲滅松、亞特松、安丹、芬普尼 (Fipronil) 及益達胺 (Imidacloprid) 皆呈現高抗藥性及嚴重抗藥性；臺灣地區果蠅對賽滅寧、芬普尼及益達胺呈現高抗藥性及嚴重抗藥性 [28]；另白等 (2016) 研究發現高雄地區 3 個野外品系 (岡山區、大社區及鳳山區) 普通家蠅對賽滅寧、百滅寧及第滅寧皆呈現抗藥性。普通家蠅岡山區、大社區及鳳山區品系對賽滅寧、百滅寧及第滅寧除蟲菊酯類殺蟲劑，同時呈現抗藥性，表示有交互抗藥性；大頭金蠅大社區品系對陶斯松有呈現抗藥性 [29]，綜合上述，顯示蠅類對常用的殺蟲劑已產生抗藥性。

蛾蚋 (Mothfly)，屬於昆蟲綱、雙翅目、毛蠓科，又稱蝶蠓，臺灣地區常見的有白斑蛾蚋 (*Telmatoctopus albipunctatus*) 及星斑蛾蚋 (*Psychoda alternata*)，其生活史分為四期，卵、幼蟲、蛹及成蟲，為完全變態。蛾蚋幼蟲可能造成兼性蠅蛆症 (facultative myiasis)。蛾蚋會造成蠅蛆病，是大部份都是星斑蛾蚋所造成 [31]。

臭蟲又稱床蝨或壁蝨，屬半翅目 (Hemiptera)、臭蟲科 (Cimicidae)，過去臺灣地區常見的臭蟲為溫帶臭蟲 (*Cimex lectularius*) 及熱帶臭蟲 (*C. hemipterus*)。熱帶臭蟲適合生存於熱帶及亞熱帶地區，臺灣過去亦曾發生熱帶臭蟲猖獗為患。溫帶臭蟲具有較高之適應性，廣佈於世界各地。臭蟲現今在國外先進國家已成大患，嚴重干擾正常生活 [30]。白等 (2015) 研究指出臭蟲因為是再度侵入害蟲，目前尚未廣泛擴散，只能在少數發現地區採樣。高雄市 3 品系的臭蟲對除蟲菊酯類抗藥性比 (RR)，以治滅寧 (47.50 倍) 最高，有機磷類抗藥性比，以撲滅松 (35.33 倍) 最高，氨基甲酸鹽類安丹 (15.32 倍) 皆為中低抗藥性，對芬普尼抗藥性比 (9.61 倍) 為低抗藥性及益達胺 (46.49 倍) 為高抗藥性，臭蟲雖於近年再度流行發生，然對殺蟲劑已呈現不同程度之抗藥性，顯示居家害蟲綜合防治對殺蟲劑之選用需加注意 [28]。

綜合以上，目前蚊、蟑螂、蠅類、蛾蚋及臭蟲流行發生的情形，都是現在及將來臺灣環境衛生病媒重要的害蟲；臺灣積極發展觀光事業，並爭取大型國際活動在臺灣舉辦，環境良窳動見觀瞻，害蟲防治為重要一環，必須針對重要環境衛生病媒害蟲進行研究及防治規劃；環境衛生病媒蟲害的防治，首重環境衛生之改善，但其非一朝一夕能達到，治標的方式仍為殺蟲劑的緊急防治，其成效的好壞有賴於對殺蟲劑的選擇及抗藥性的監測，以規劃正確的綜合防治方法，故本研究針對蚊、蟑螂、蠅類、蛾蚋及臭蟲進行殺蟲劑感受性測定。

二、研究方法

(一) 建立供試昆蟲族群

1. 昆蟲品系建立：實驗組供試昆蟲以實驗室 106 年已建立之白線斑蚊（北部品系 B、北部品系 C、中部品系 A、南部品系 A 及南部品系 B）；埃及斑蚊（南部品系 A 及南部品系 B）；熱帶家蚊（北部品系 B、北部品系 C、中部品系 A、南部品系 A 及南部品系 B）；白腹叢蚊（北部品系 B、北部品系 C 及中部品系 A）；德國蟑螂及美洲蟑螂（北部品系 A、北部品系 D、北部品系 E、中部品系 B 及南部品系 B）；普通家蠅、大頭金蠅及黑腹果蠅（北部品系 C、中部品系 A、中部品系 B、中部品系 C、南部品系 A 及南部品系 B）；白斑蛾蚋（北部品系 B、北部品系 C、中部品系 A、南部品系 A 及南部品系 B）及溫帶臭蟲（北部品系 A 及北部品系 D），持續飼養繁殖以進行相關試驗。對照組供試昆蟲以埃及斑蚊 Bora Bora 感性品系，白線斑蚊以已飼育超過 10 年之感性品系，熱帶家蚊 2014 年已飼育之高雄大學感性品系；德國蟑螂及美洲蟑螂，自臺灣大學昆蟲系引進，1986 年已飼育之感性品系；普通家蠅 2004 年已飼育之感性品系，大頭金蠅 2005 年已飼育之高雄大學感性品系，黑腹果蠅自臺灣大學果蠅研究室 2013 年長期培養室內品系；白斑蛾蚋 2014 年已飼育之高雄大學敏感品系；溫帶臭蟲 2013 年已飼育之敏感品系，作為研究感藥性之對照族群。

2. 昆蟲飼養：

- (1) 病媒蚊飼養方法：白線斑蚊、埃及斑蚊及熱帶家蚊飼養室以自動溫度、光照控制，維持 12 小時光照及 12 小時黑暗，溫度 $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相對濕度 $60 \pm 10\%$ 。幼蟲飼養：取定量卵數之卵紙（一個孵化盤約 200 粒卵），沉於孵化水盤（ $20\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ ）底部，加逆滲透水 800 mL，加入 3 mL 幼蟲食物（豬肝粉：兔飼料粉=1：1），卵於數小時內孵化，取出卵紙，每日清除水面浮膜，並酌量給予幼蟲食物，7 日後開始化蛹，逐日吸蛹於蛹杯內，放入成蚊籠內等待羽化，約 400 個蛹置於蛹杯內，放入飼養籠中，成蚊食物供以 10% 糖水，成蚊飼養於昆蟲壓力克力蚊籠（ $30\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ ），凡逃出箱外之病媒蚊一律殺死不回收，感性品系與野外品系之病媒蚊分室飼養，避免污染。成蟲羽化 4-7 天後，將束縛於小籠內之小白鼠置於蚊籠中使雌蚊吸血（吸血時段斑蚊為早上至傍晚，家蚊為傍晚至早上），成蟲吸血後第 3 天將產卵不織布沿邊緣鋪平並加入 20 mL 清水，經過 4 天後收集產卵紙，晾乾後置放於陰涼處之密封夾鏈袋內（熱帶家蚊產卵，以黑色產卵杯加入 1 mL 幼蟲食物，至於蚊籠中產卵，經過 7 天後收集卵，倒入孵化盤直接孵化）[32]。
- (2) 蟑螂飼養方法：飼養室以自動溫度、光照控制，維持 12 小時光照及 12 小時黑暗，溫度 $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相對濕度 $60 \pm 10\%$ ，飼養箱上緣塗抹十公分寬之凡士林防止蟑螂逃逸，凡逃出箱外之蟑螂一律殺死不回收，感性品系與野外品系之蟑螂分室飼養，避免污染，蟑螂若蟲及成蟲食物提供足量狗飼料（福壽實業股份有限公司）及去離子水 [32]。
- (3) 蠅類飼養方法：普通家蠅及大頭金蠅飼養室以自動溫度、光照控制，維持 12 小時光照及 12 小時黑暗，溫度 $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相對濕度 $60 \pm 10\%$ 。成蠅飼養於昆蟲飼養箱中（ $30\text{ cm} \times 30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ ，BugDorm 公司製造），凡逃出箱外之蠅類一律殺死不回收，感性品系與野外品系之蠅類分室飼養，避免污染。成蠅食物供以奶粉、魚粉及糖。黑腹果蠅於培養箱內飼養，並於恆溫箱內培育，維持 12 小時光照及 12 小時黑暗，溫度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相對濕度 $60 \pm 10\%$ ，幼蟲飼料配方如下 [32]：
 - A. 普通家蠅：幼蟲培養基使用鼠飼料（福壽實業股份有限公司）及熱水以 1：1 之比例置入燒杯（飼養罐）靜置並攪拌均勻做成培養基。卵之收集：飼育過幼蟲的舊培養基上方放置黑濕布供蠅產卵。幼蟲飼養：卵放入新的培養基罐中，當幼蟲老熟時於培養基上層鋪上木屑（約 1 cm 厚）。蛹期：幼蟲大多數化蛹後，將蛹篩出放入培養皿中，置入新蠅籠。成蠅飼養：蛹約 5-7 日後羽化成蠅，蛹羽化成蠅後，放置砂糖與奶粉及盛有 10% 糖水之水瓶，供成蠅取食。
 - B. 大頭金蠅：幼蟲培養基：使用大豆粉加水（1：1）煮沸再加魚粉（9：1）攪拌即可為大頭金蠅之幼蟲飼料。卵之收集：飼育過幼蟲的舊培養基上方鋪黑濕布供蠅產卵。幼蟲飼養：卵放入新的培養基罐中，當幼蟲老熟時於培養基上層鋪上木屑（約 1 cm 厚）。蛹期：幼蟲大多數化蛹後，將蛹篩出放入培養皿中，置入新蠅籠。成蠅飼養：蛹約 5-7 日後羽化成蠅，蛹羽化成蠅後，放置豬肝、砂糖與奶粉及盛有 10% 糖水之水瓶，供成蠅取食。
 - C. 黑腹果蠅：飼料配製：將洋菜粉 10 g 與逆滲透水 300 mL，使用加熱器煮熟至透明。將玉米粉 50 g、酵母粉 15 g、紅糖 20 g 溶於 300 mL 冷水，持續攪拌並放入透明之洋菜粉與水混合

液中，利用玻棒持續攪拌至完全溶解。沸騰後待冷卻至 80 °C，置入 1 mL 丙酸以製成培養基。幼蟲飼養：將培養基倒入玻璃罐或玻璃管中，冷卻後可供幼蟲生長及果蠅產卵取食。

- (4) 白斑蛾蚋飼養方法：飼養室以自動溫度、光照控制，維持 12 小時光照及 12 小時黑暗，溫度 27 ± 2 °C，相對濕度 60 ± 10 %。幼蟲飼養：卵塊於孵化水盤 (20 cm × 15 cm × 7 cm) 底部，加逆滲透水 800 mL，加入 3 mL 幼蟲食物 (豬肝粉：兔飼料粉=1：1) 及 2 滴酵母粉液，並酌量給予幼蟲食物，9-15 日後開始化蛹，放入成蟲籠內等待羽化，成蟲食物供以 10 % 糖水，成蟲飼養於昆蟲壓克力蟲籠 (30 cm × 20 cm × 20 cm)，凡逃出箱外之成蟲一律殺死不回收，感性品系與野外品系之成蟲分室飼養，避免污染 [32]。
- (5) 溫帶臭蟲飼養方法：臭蟲族群建立之試驗室條件，室溫 27 ± 2 °C，臭蟲養於透明有蓋之塑膠盒內 (長 20 cm × 寬 10 cm × 高 11 cm)，內鋪濾紙，塑膠盒邊緣塗有 Fluon 防止脫逃，再將塑膠盒放至於飼養箱內，飼養箱內壁塗也有 Fluon 防止脫逃，臭蟲會在濾紙上產卵，將固定於鐵籠內之小白鼠放入飼養盒內供臭蟲吸血，每次供血半小時至一小時，含臭蟲卵之濾紙依產期分別飼養即可得較一致之臭蟲齡期 [32]。

(二) 殺蟲劑感受性測定

以已建立之昆蟲品系進行常用藥劑 (10 種殺蟲劑成分) 之感受性測定。

1. 檢測藥劑：環保署已登記之藥劑 10 種如下：除蟲菊酯類：賽滅寧 (原體 92 %)、治滅寧 (原體 92 %)、百滅寧 (原體 92 %) 及第滅寧 (原體 98 %)；有機磷類：陶斯松 (原體 98 %)、撲滅松 (原體 95 %) 及亞特松 (原體 90 %)；氨基甲酸鹽類：安丹 (原體 97 %)；其他：芬普尼 (原體 95 %) 及益達胺 (原體 95 %)。
2. 試驗設備：局部滴定器 KM No232 (Kiya Seisakusho, LTD)、滴定針 Type MSN-100 (TERUMO MICRO SYRINGE) 及藥膜滾動機。
3. 供試藥劑之稀釋：先以廣域濃度進行各供試昆蟲測試，找死亡率 10 % ~ 90 % 之範圍，再以窄域濃度測出至少五個有效濃度 (死亡率 > 10 %, < 90 %) 再以 Polo-Plus 軟體進行 Probit analysis 計算。
4. 檢測方法：取適量殺蟲劑以丙酮稀釋成 1% 為母液，再以試驗需求配製為系列濃度。
 - (1) 白線斑蚊、埃及斑蚊、熱帶家蚊、白腹叢蚊及白斑蛾蚋試驗步驟：以丙酮稀釋上述不同殺蟲劑作成序列濃度後，以美國 C.D.C 玻瓶藥膜法 (Bottle Bioassay) [33]，於惠頓氏瓶 (250 mL) 加入以丙酮溶解的殺蟲劑 1mL，用藥膜滾動機將殺蟲劑均勻滾動分佈於玻璃瓶內壁，以吸蟲管吸取 20 隻未吸血 3-5 日齡雌成蟲釋入玻瓶內，開始計時計數，觀察並記錄 24 小時記錄致死率，每供試昆蟲進行三重複生物檢測檢測。
 - (2) 德國蟑螂及美洲蟑螂試驗步驟：蟑螂以二氧化碳麻醉，以微量注射器將藥液，以局部滴定法 (topical application) 滴於蟑螂腹部腹面的第 1-2 腹節，每隻供試雄性成蟲以滴 2 ul 藥劑，每次試驗 10 隻雄性蟑螂，處理後置於壁上塗有 fluon 高度 15 公分的圓筒壓克力昆蟲檢測裝置中觀察，並供給食物及 10% 糖水，24 小時後並記錄蟑螂死亡隻數，每供試昆蟲進行三重複生物檢定試驗 [34]。
 - (3) 普通家蠅及大頭金蠅試驗步驟：普通家蠅以二氧化碳麻醉，以微量注射器將藥液，以局部滴定法，滴於普通家蠅胸背板上，每隻供試雌性成蟲以滴 1 ul 藥劑，每次試驗 20 隻雌性成蟲，處理後置於高度 10 公分的圓筒昆蟲檢測裝置中，兩端以紗網封住，於上方放置 10 % 糖水棉花，觀察 24 小時後並記錄普通家蠅死亡隻數，每供試昆蟲進行三重複生物檢定試驗 [35]。
 - (4) 黑腹果蠅試驗步驟：用微量吸管取 100 ul 藥劑至乾淨的 20 mL 玻璃瓶中，於滾動裝置上滾動，使藥膜均勻沾附於瓶壁，待藥劑乾後即可旋緊蓋子作為藥膜瓶備用。果蠅以二氧化碳麻醉，旋開蓋子，放入 20 隻成蟲至已處理的藥膜瓶中，用紗布及橡皮筋將開口封緊觀察，並供給 10 % 糖水，24 小時後並記錄死亡隻數，每供試昆蟲進行三重複生物檢定試驗 [33,35]。
 - (5) 溫帶臭蟲試驗步驟：用微量吸管取 100 ul 藥劑至乾淨的 20 ml 玻璃瓶中，於滾動裝置上滾動，使藥膜均勻沾附於瓶壁，待藥劑乾後即可旋緊蓋子作為藥膜瓶備用。臭蟲以二氧化碳麻醉，旋開蓋子，放入 10 隻成蟲至已處理的藥膜瓶中，用紗布及橡皮筋將開口封緊觀察，24 小時後並記錄死亡隻數，每供試昆蟲進行三重複生物檢定試驗 [33,35]。
5. 資料分析：
 - (1) 白線斑蚊、埃及斑蚊、熱帶家蚊、白腹叢蚊、黑腹果蠅、白斑蛾蚋及溫帶臭蟲：以 PoloPlus 軟體計算殺蟲劑感受性 (LC_{50} 、 LC_{90} 、 LC_{99})，並計算抗藥性比 (RR)。 LC_{50} ：半數致死濃度； LC_{90} ：

95 % 致死濃度； LC_{99} ：99 % 致死濃度。抗藥性比(RR) = 野外品系半數致死濃度 (LC_{50}) / 感性品系半數致死濃度 (LC_{50})。

- (2) 德國蟑螂、美洲蟑螂、普通家蠅及大頭金蠅：以 Polo Plus 軟體計算殺蟲劑感受性 (LD_{50} 、 LD_{90} 、 LD_{99})，並計算抗藥性比 (RR)。 LD_{50} ：半數致死劑量； LD_{90} ：90 % 致死劑量； LD_{99} ：99 % 致死劑量。抗藥性比 (RR) = 野外品系半數致死劑量 (LD_{50}) / 感性品系半數致死劑量 (LD_{50})。

(三) 抗藥性比分級程度

本研究依據 Sharififard, M. and Safdari, F. (2013)，以抗藥性比 (RR) 1-10 倍為低抗藥性，11-40 倍為中抗藥性，41-160 倍為高抗藥性，超過 160 倍為嚴重抗藥性 [36]。

三、結果與討論

(一) 臺灣地區重要環境害蟲抗藥性比程度之結果

白線斑蚊 5 種田間品系 (北部品系 B、北部品系 C、中部品系 A、南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (7.15 倍) 最高為低抗藥性，有機磷類抗藥性比以撲滅松 (4.77 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (4.50 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (3.58 倍) 及益達胺 (4.30 倍) 皆為低抗藥性 (表 1)。

埃及斑蚊 2 種田間品系 (南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (116.51 倍) 最高為高抗藥性，有機磷類抗藥性比以亞特松 (142.82 倍) 最高為高抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (1.77 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (18.57 倍) 及益達胺 (27.71 倍) 皆為中抗藥性 (表 2)。

熱帶家蚊 5 種田間品系 (北部品系 B、北部品系 C、中部品系 A、南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (7.96 倍) 最高為低抗藥性，有機磷類抗藥性比以陶斯松 (2.03 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (3.03 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (5.58 倍) 及益達胺 (2.20 倍) 皆為低抗藥性 (表 3)。

白腹叢蚊 3 種田間品系 (北部品系 B、北部品系 C 及中部品系 A) 族群抗藥性比之結果，除蟲菊酯類以治滅寧及第滅寧 (2.79 倍) 最高為低抗藥性，有機磷類抗藥性比以撲滅松 (1.84 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (1.80 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (1.82 倍) 及益達胺 (1.92 倍) 皆為低抗藥性 (表 4)。

表 1. 臺灣地區白線斑蚊之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 B	北部品系 C	中部品系 A	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	-	-	-	-	-
治滅寧	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	-	-	-
第滅寧	-	-	-	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	-	-	-
亞特松	-	-	-	-	-
安 丹	-	-	-	-	-
芬普尼	-	-	-	-	-
益達胺	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍 (Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

表 2. 臺灣地區埃及斑蚊之感受性測試結果

殺蟲劑	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	+	++
治滅寧	-	-
百滅寧	++	+
第滅寧	++	++
陶斯松	-	-
撲滅松	-	-
亞特松	++	++
安 丹	-	-
芬普尼	+	+
益達胺	+	+

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍，
 +：中抗藥性，抗藥性比 11-40 倍，
 ++：高抗藥性，抗藥性比 41-160 倍，(Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

表 3. 臺灣地區熱帶家蚊之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 B	北部品系 C	中部品系 A	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	-	-	-	-	-
治滅寧	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	-	-	-
第滅寧	-	-	-	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	-	-	-
亞特松	-	-	-	-	-
安 丹	-	-	-	-	-
芬普尼	-	-	-	-	-
益達胺	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍 (Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

表 4. 臺灣地區白腹叢蚊之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 B	北部品系 C	中部品系 A
賽滅寧	-	-	-
治滅寧	-	-	-
百滅寧	-	-	-
第滅寧	-	-	-
陶斯松	-	-	-
撲滅松	-	-	-
亞特松	-	-	-
安 丹	-	-	-
芬普尼	-	-	-
益達胺	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍 (Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

德國蟑螂 5 種田間品系 (北部品系 A、北部品系 D、北部品系 E、中部品系 B 及南部品系 B) 族群抗藥性比分級之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (28.07 倍) 最高為中抗藥性，有機磷類抗藥性比以撲滅松 (15.38 倍) 最高為中抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (4.53 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (5.70 倍) 及益達胺 (2.97 倍) 皆為低抗藥性 (表 5)。

美洲蟑螂 5 種田間品系 (北部品系 A、北部品系 D、北部品系 E、中部品系 B 及南部品系 B) 族群抗藥性比分級之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (4.00 倍) 最高為低抗藥性，有機磷類抗藥性比以撲滅松 (2.41 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (8.11 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (1.78 倍) 及益達胺 (2.56 倍) 皆為低抗藥性 (表 6)。

表 5. 臺灣地區德國蟑螂之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 A	北部品系 D	北部品系 E	中部品系 B	南部品系 B
賽滅寧	-	-	-	-	-
治滅寧	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	+	-	-
第滅寧	-	-	+	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	+	-	-
亞特松	-	-	-	-	-
安 丹	-	-	-	-	-
芬普尼	-	-	-	-	-
益達胺	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍，

+：中抗藥性，抗藥性比 11-40 倍，(Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

表 6. 臺灣地區美洲蟑螂之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 A	北部品系 D	北部品系 E	中部品系 B	南部品系 B
賽滅寧	-	-	-	-	-
治滅寧	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	-	-	-
第滅寧	-	-	-	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	-	-	-
亞特松	-	-	-	-	-
安 丹	-	-	-	-	-
芬普尼	-	-	-	-	-
益達胺	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍 (Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

普通家蠅 6 種田間品系 (北部品系 C、中部品系 A、中部品系 B、中部品系 C、南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比分級之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (708.33 倍) 最高為嚴重抗藥性，有機磷類抗藥性比以亞特松 (116.47 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (98.33 倍) 為高抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (9.38 倍) 為低抗藥性及益達胺 (22.65 倍) 為中抗藥性 (表 7)。

大頭金蠅 6 種田間品系 (北部品系 C、中部品系 A、中部品系 B、中部品系 C、南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比分級之結果，除蟲菊酯類以第滅寧 (5.65 倍) 最高為低抗藥性，有機磷類抗藥性比以亞特松 (3.54 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (5.32 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (2.85 倍) 及益達胺 (1.59 倍) 皆為低抗藥性 (表 8)。

黑腹果蠅 6 種田間品系 (北部品系 C、中部品系 A、中部品系 B、中部品系 C、南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比分級之結果，除蟲菊酯類以百滅寧 (32.12 倍) 最高為中抗藥性，有機磷類抗藥性比以亞特松 (9.93 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹抗藥性比 (21.67 倍) 為中抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (1.68 倍) 為低抗藥性及益達胺 (11.41 倍) 為中抗藥性 (表 9)。

表 7. 臺灣地區普通家蠅之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 C	中部品系 A	中部品系 B	中部品系 C	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	++	+	+	+++	+	+
治滅寧	++	++	+	+	+	+
百滅寧	+	+	+	++	++	+
第滅寧	+++	+++	+++	+++	+++	+++
陶斯松	+	+	+	+	-	-
撲滅松	+	+	+	+	+	+
亞特松	++	++	++	++	++	++
安 丹	+	+	++	++	+	++
芬普尼	-	-	-	-	-	-
益達胺	+	+	+	+	+	+

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍，
+：中抗藥性，抗藥性比 11-40 倍，
++：高抗藥性，抗藥性比 41-160 倍，
+++：高抗藥性，抗藥性比 41-160 倍，(Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

表 8. 臺灣地區大頭金蠅之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 C	中部品系 A	中部品系 B	中部品系 C	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	-	-	-	-	-	-
治滅寧	-	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	-	-	-	-
第滅寧	-	-	-	-	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	-	-	-	-
亞特松	-	-	-	-	-	-
安 丹	-	-	-	-	-	-
芬普尼	-	-	-	-	-	-
益達胺	-	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍 (Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

表 9. 臺灣地區黑腹果蠅之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 C	中部品系 A	中部品系 B	中部品系 C	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	-	-	-	-	-	-
治滅寧	-	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	+	+	-	-
第滅寧	-	-	-	-	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	-	-	-	-
亞特松	-	-	-	-	-	-
安 丹	+	+	+	+	+	+
芬普尼	-	-	-	-	-	-
益達胺	-	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍，

+：中抗藥性，抗藥性比 11-40 倍，(Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

白斑蛾蚋 5 種田間品系 (北部品系 B、北部品系 C、中部品系 A、南部品系 A 及南部品系 B) 族群抗藥性比分級之結果，除蟲菊酯類以賽滅寧 (19.84 倍) 最高為中抗藥性，有機磷類抗藥性比以陶斯松 (5.70 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹 (2.53 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (12.82 倍) 為中抗藥性及益達胺 (4.99 倍) 為低抗藥性 (表 10)。

表 10. 臺灣地區白斑蛾蚋之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 B	北部品系 C	中部品系 A	南部品系 A	南部品系 B
賽滅寧	-	-	+	+	-
治滅寧	-	-	-	-	-
百滅寧	-	-	-	-	-
第滅寧	-	-	-	-	-
陶斯松	-	-	-	-	-
撲滅松	-	-	-	-	-
亞特松	-	-	-	-	-
安 丹	-	-	-	-	-
芬普尼	-	-	-	-	+
益達胺	-	-	-	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍，

+：中抗藥性，抗藥性比 11-40 倍，(Sharififard, M. and Safdari, F., 2013)。

溫帶臭蟲 2 種田間品系 (北部品系 A 及北部品系 D) 以賽滅寧 (4.52 倍) 最高為低抗藥性，有機磷類抗藥性比以撲滅松 (2.86 倍) 最高為低抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹 (1.91 倍) 為低抗藥性，其他類芬普尼抗藥性比 (1.98 倍) 及益達胺 (1.85 倍) 皆為低抗藥性 (表 11)。

表 11. 臺灣地區溫帶臭蟲之感受性測試結果

殺蟲劑	北部品系 A	北部品系 D
賽滅寧	-	-
治滅寧	-	-
百滅寧	-	-
第滅寧	-	-
陶斯松	-	-
撲滅松	-	-
亞特松	-	-
安 丹	-	-
芬普尼	-	-
益達胺	-	-

*抗藥性比分級程度為 -：低抗藥性，抗藥性比 1-10 倍 (Shariffard, M. and Safdari, F., 2013)。

(二) 討論

世界衛生組織 (WHO, 1957) 對於昆蟲抗藥性的定義為昆蟲在其群體中發展出比正常族群大部分個體的耐受藥量能力的現象，多次使用同樣藥劑後，害蟲對此種藥劑的抗藥力較正常情況明顯增加的現象稱為抗藥性，經過一段時間後，使用同樣劑量的藥劑而防制效果不如從前 [37]。學者認為抗藥性比 (RR) 1-10 倍為低抗藥性，11-40 倍為中抗藥性，41-160 倍為高抗藥性，超過 160 倍為嚴重抗藥性 [36]。

臺灣常見蚊類之白線斑蚊、埃及斑蚊、熱帶家蚊及白腹叢蚊為研究對象。白線斑蚊的除蟲菊酯類抗藥性比，詹 2014 年以局部微量滴定法進行檢測，高雄市地區白線斑蚊對百滅寧皆具中低抗藥性 (1.08-10.54 倍) [38]，第滅寧抗藥性比 (7.15 倍)，與學者徐文秀 (2009) [39] 及李學進 (1999) [40] 之實驗結果相符合，詹 2014 年以 W.H.O 藥膜法檢測，高雄市地區白線斑蚊對第滅寧皆無產生抗藥性 [38]，抗藥性程度皆與本研究結果相符；有機磷類撲滅松抗藥性比最高 (7.18 倍)；安丹抗藥性比最高 (4.50 倍) 為低抗藥性，詹 2014 年以 W.H.O 藥膜法檢測高雄市地區白線斑蚊對安丹皆無產生抗藥性 [38]。

埃及斑蚊對除蟲菊酯類抗藥性比，埃及斑蚊對百滅寧為中度抗藥性或高度抗藥性 (37.79 倍至 45.55 倍)；第滅寧 (108.89 倍至 116.51 倍) 與吳等人 2014 年以 W.H.O 藥膜法進行感藥性檢測，臺灣南部地區 (台南市、高雄市及屏東市) 埃及斑蚊對百滅寧皆具中抗藥性 9.75-38.66 倍，與先前臺灣相關學科之學者 (吳懷慧等, 2014) 對於南部品系研究埃及斑蚊其抗藥性偏高之結果相似，對第滅寧具中高抗藥性 12.35-136.77 倍，對撲滅松為低抗性 1.08-2.10 倍，吳 2014 年以 W.H.O 藥膜法進行感藥性檢測，高雄市地區埃及斑蚊對百滅寧及第滅寧皆產生抗藥性 [41]；撲滅松皆為低抗性 (5.92 倍至 6.39 倍)，吳 2014 年以 W.H.O 藥膜法進行感藥性檢測，埃及斑蚊對撲滅松無產生抗藥性 [41]。亞特松 (116.94-142.82 倍) 皆呈現高抗藥性，氨基甲酸鹽類安丹為低抗性 (1.42-1.77 倍)，其他類芬普尼為中抗性 (14.45-18.57 倍)，益達胺為中抗性 (16.64-27.71 倍)。

臺灣地區熱帶家蚊對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性。Song 等人在 2003 年中國研究指出，熱帶家蚊對賽滅寧抗藥性比為 3-26 倍，第滅寧為 4-27 倍，百滅寧 3-28 倍 [42]；Liu 等人在 2008 年中國研究指出，熱帶家蚊對百滅寧抗藥性比為 1-24 倍，第滅寧為 2-4 倍與本研究熱帶家蚊對第滅寧抗藥性比為 3.58-7.96 倍皆為低抗藥性相符合，百滅寧 3-28 倍 [43]；Kasai 等人在 2003-2004 年日本研究指出，熱帶家蚊對百滅寧抗藥性比為 300 倍 [44]；Wan-Norafikah 等人及 Low 等人在 2013 年馬來西亞研究指出熱帶家蚊對百滅寧抗藥性比為 1-4 倍 [45-46]，與本研究熱帶家蚊對百滅寧抗藥性比為 1.81-6.87 倍皆為低抗藥性相符合；McAbee 等人在 2001 年美國研究指出，熱帶家蚊對第滅寧抗藥性比為 12 倍，百滅寧為 18 倍 [47]；Liu 等人在 1998 至 2002 年美國研究指出，熱帶家蚊對第滅寧抗藥性比為 50-300 倍，百滅寧為 13-940 倍 [48]。

白腹叢蚊對除蟲菊酯類賽滅寧以治滅寧及第滅寧最高 (2.79 倍)；有機磷類以撲滅松最高 (1.84 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹最高 (1.80 倍)；其他類的芬普尼最高 (1.82 倍)，益達胺最高 (1.92 倍)，皆為低抗藥性。白腹叢蚊對 10 種殺蟲劑均呈現低抗藥性。臺灣南部地區每當有登革熱個案發生，便實施大規模噴藥，多種野外品系病媒害蟲是否因此產生抗藥性，而使得病媒防治工作更顯困難。欲克制抗性病媒，建議可用其他種適合之殺蟲劑輪替 [17]。除了化學藥劑噴灑防治，平時應加強孳生源清除，確保發生病例或登革熱流行迅速抑制病媒蚊傳播。

德國蟑螂對除蟲菊酯類抗藥性比，以治滅寧最高 (460.16 倍)。Pai 等人 2005 年研究指出在高雄家戶內所採集的德國蟑螂對賽滅寧的抗藥性比範圍介於 2.80-27.35 倍 [12]，皆比本研究的抗藥性比範圍 1.39-9.18 高；有機磷類的抗藥性比，以撲滅松最高 (15.38 倍)，Pai 等人 2005 年在高雄家戶內所採集的德國蟑螂對陶斯松產生抗藥性比範圍為 1.92-17.72 倍 [12]，比本研究中德國蟑螂對陶斯松之抗藥性比範圍 2.82-7.51 倍高；氨基甲酸鹽類的安丹抗藥性比最高 (4.53 倍)；其他類的芬普尼抗藥性比最高 (5.70 倍)，益達胺抗藥性比最高 (2.97 倍) 皆為低抗藥性。Rust Reiersen 與 Zeichner 在 1993 年美國研究指出所採集的德國蟑螂對安丹抗藥性比範圍為 1.4-21 倍 [13]，Pai 等人 2005 年在高雄家戶內所採集的德國蟑螂對安丹抗藥性比範圍為 3.57-62.50 倍 [12]，二者研究皆比本研究 5 個品系的抗藥性比為 1.60-4.53 倍來得高。本研究中德國蟑螂與文獻中的抗藥性相比，對於 3 種有機磷類 (陶斯松、撲滅松、亞特松)、氨基甲酸鹽類 (安丹) 及其他類 (芬普尼及益達胺) 抗藥性比除了北部品系 E 以外，皆在 10 倍以內與文獻的抗藥性係數大於 10 倍相比略有差異。本實驗供試蟑螂以雄蟲進行試驗，與 Michael 1991 年以雄蟲進行研究相同 [49]。

美洲蟑螂對除蟲菊酯類的抗藥性比，以第滅寧最高 (4.00 倍)；有機磷類的抗藥性比以撲滅松最高 (2.41 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹抗藥性比最高 (8.11 倍)；其他類的芬普尼抗藥性最高 (1.78 倍)，益達胺抗藥性比最高 (2.56 倍) 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性。僅德國蟑螂北部品系 E 對大部分除蟲菊酯類及有機磷類已產生中抗藥性。欲克制已產生抗藥性之病媒，建議可用多種適合之殺蟲劑輪替 [17]，或如謝儉波等人 1992 年報告，停用原先使用之殺蟲劑數年，待抗藥性完全消失，恢復原有之感受性 [50]，除噴灑殺蟲劑外，可改用劑型如餌劑防治等，或使用物理防治如捕蟑盒，平時更應以環境衛生管理為主要防治方法 (髒亂環境整頓、排水管增濾網防蟑螂侵入住家及消除蟑螂隱蔽場所等)，化學殺蟲劑防治為輔，才能達到防治之成果。

普通家蠅對除蟲菊酯類抗藥性比以第滅寧最高 (708.33 倍)；有機磷類以亞特松最高 (116.47 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹抗藥性比最高 (98.33 倍)；其他類的芬普尼抗藥性比最高 (9.38 倍)，益達胺抗藥性比最高 (22.65 倍)。對照先前臺灣不同地區之研究調查如劉 (1962) 指出普通家蠅對 DDT 產生約 30 倍的抗藥性 [18]；林口晃史 (1974) 調查台北等地蒼蠅對馬拉松產生抗藥性 [19]。饒等人 (1980、1981、1985) 報告普通家蠅對加保利、馬拉松產生強烈抗藥性 [20-24]。高 (1983) 研究指出台中地區蒼蠅對拜耳具極高的抗藥性 [25]；陳和張 (1986) [26] 與徐 (1996) [27] 等學者曾報導台中與台南地區之普通家蠅對馬拉松及安丹具相當高之抗藥性；陳和張 (1986) 報告垃圾場蒼蠅對安丹、馬拉松抗藥性達三百倍以上，大利松在 24~36 倍之間，亞特松在 10 倍，撲滅松抗藥性自 4~73 倍不等 [26]，而當時合成除蟲菊精則尚無抗藥性；李 (2006) [51] 指出高雄品系普通家蠅對第滅寧抗藥性為 773 倍；白等人於 2015 則於研究中指出臺灣地區普通家蠅對陶斯松為低抗藥性，對賽滅寧、百滅寧、第滅寧、治滅寧、撲滅松、亞特松、安丹、芬普尼及益達胺皆呈現高抗藥性及嚴重抗藥性 [28]。本研究結果符合與先前報導地區之抗藥性有一致性，值得注意的是普通家蠅抗藥性有越趨嚴重的現象，尤其是中部地區除蟲菊酯類的高抗藥嚴重度。由研究結果顯示，不同區域殺蟲劑藥物使用管理上的不一致性，值得進一步探討。另一方面，白等 (2016) [29] 研究發現高雄地區野外品系 (岡山區、大社區及鳳山區) 普通家蠅對賽滅寧、百滅寧及第滅寧除蟲菊酯類殺蟲劑，同時呈現抗藥性，與本研究結果一致，表示已出現交互抗藥性。

大頭金蠅對除蟲菊酯類抗藥性比，以第滅寧最高 (5.65 倍)；有機磷類抗藥性比，以亞特松最高 (3.54 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹的抗藥性比最高 (5.32 倍)；其他類的芬普尼抗藥性比最高 (3.23 倍)，益達胺抗藥性比最高 (1.59 倍)，臺灣地區大頭金蠅對 10 種殺蟲劑皆為低抗藥性。本研究結果與劉等人 (2013) [52] 在中國深圳地區進行的研究及白等人 (2016) [29] 發現大頭金蠅呈現皆為低抗藥性結果一致。

黑腹果蠅對除蟲菊酯類抗藥性比，以百滅寧最高 (32.12 倍)；有機磷類以亞特松最高 (9.93 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹抗藥性比最高 (21.67 倍)；其他類的芬普尼抗藥性比最高 (1.68 倍)，益達胺抗藥性比最高 (11.41 倍)，值得注意的是，使用黑腹果蠅作為科學研究的文獻非常多，其中亦包含有關

抗藥性基因之研究 [53]，但在殺蟲劑防治果蠅的研究文獻則非常稀少。本研究結果不僅提供臺灣地區殺蟲劑防治果蠅的研究數據，尤其部分地區有對於除蟲菊酯類及氨基甲酸鹽類有中度抗藥性呈現，同時更進一步提供全世界對於果蠅用藥選擇上必須謹慎評估的警訊。蠅類防治需暫停使用具高抗藥性之殺蟲劑使用，及不同有效成分之殺蟲劑輪替使用，除了以化學防治方式為輔外，也可採用環境孳生源清除及雞舍清潔管理，如雞糞堆肥製作或乾燥、捕蠅籠、捕蠅燈及捕蠅紙等物理防治方式。

白斑蛾蚋對除蟲菊酯類抗藥性比，以賽滅寧最高 (19.84 倍)；有機磷類以陶斯松最高 (5.70 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹抗藥性比最高 (2.53 倍)；其他類的芬普尼抗藥性比最高 (12.82 倍)，益達胺抗藥性比最高 (4.99 倍)。蛾蚋常出現在排水溝、大樓或田間汙水池、化糞池及樹叢等，具陰暗潮濕少日照及含較高有機質等特性，目前對少部分殺蟲劑產生抗藥性，除施藥防治外，建議加強居家環境清潔，環境髒亂及孳生源清除、維持良好環境整潔及通風、減少有機質、水溝水管維持暢通等能防治蛾蚋。

溫帶臭蟲對除蟲菊酯類抗藥性比以賽滅寧最高 (4.52 倍)；有機磷類以撲滅松最高 (2.86 倍)；氨基甲酸鹽類的安丹抗藥性比最高 (1.91 倍)；其他類的芬普尼抗藥性比，最高 (1.98 倍)，益達胺抗藥性比最高 (1.85 倍)，本研究中結果發現，北部品系 A 與北部品系 D 之溫帶臭蟲族群均尚未對 10 種殺蟲劑產生抗藥性。Tawatsin 等人 2011 年在泰國研究指出，臭蟲對有機磷類 (Diazinon 大利松)、氨基甲酸鹽類 (安丹) 及除蟲菊酯類 (畢芬寧、賽滅寧、益化利及依芬寧) 藥效無效，泰國的臭蟲特別對除蟲菊酯類的殺蟲劑產生明顯的抗性，因除蟲菊酯類殺蟲劑是當地最常使用於害蟲防治的殺蟲劑，因此，研究更指出應實施綜合害蟲管理，以進行防治當地臭蟲管理 [54]；白等人 2015 年研究指出在臺灣高雄市梓官區溫帶臭蟲對治滅寧及益達胺有產生高抗藥性，對撲滅松及安丹有產生中低抗藥性 [28]。然而，臺灣地區臭蟲常出現於室內床單、枕頭、毛毯、床墊，室外船上甲板、木板等環境，減少雜物堆積，保持乾淨，或高溫超過 65°C 曝曬、蒸汽防治或吸塵器捕捉等物理方式防治臭蟲。

環境害蟲 (病媒蚊、蟑螂、蠅類、蛾蚋及臭蟲) 等，以諸多殺蟲劑實施化學防治，固可收致速效，但不當使用殺蟲劑，會衍生產生抗藥性問題，故近年來環境害蟲綜合管理 (Integrate Pest Managent, IPM)，受到重視，目的在於結合數種治本及至標的方法，視害蟲種類其生態、環境等，做最合理的選用與配合 (王，1993) [55]。因此，殺蟲劑的效用延長需效益評估，除正確使用殺蟲劑化學防治外，加強環境衛生、髒亂整頓、預防措施 (如門窗加紗窗、排水孔加慮網、去除害蟲之食物、水及棲所等)、環境管理等，以期達到有效的綜合防治。

綜合上述，研究所得之環境害蟲對殺蟲劑感藥性資料，可運用於害蟲防治時之藥劑選擇依據，增加噴藥技術人員之知識及藥劑選擇的適用性或檢討防治成效不彰的原因，避免誤用藥劑、浪費藥劑及造成環境汙染，提升環保單位、殺蟲劑產業生產及除蟲業界防治技術。

四、結論與建議

本研究感藥性實驗得知，市售常用 10 種殺蟲劑有效成分 (賽滅寧、治滅寧、百滅寧、第滅寧、陶斯松、撲滅松、亞特松、安丹、芬普尼及益達胺) 之感受性為白線斑蚊對 10 種殺蟲劑感藥性皆呈現低抗藥性；埃及斑蚊對賽滅寧、百滅寧、第滅寧、亞特松、芬普尼及益達胺呈現中或高抗藥性；熱帶家蚊對 10 種殺蟲劑感藥性皆呈現低抗藥性；白腹叢蚊對 10 種殺蟲劑感藥性皆呈現低抗藥性。德國蟑螂僅北部品系 E 對百滅寧、第滅寧及撲滅松呈現中抗藥性；美洲蟑螂對 10 種殺蟲劑感藥性皆呈現低抗藥性。普通家蠅對治滅寧、百滅寧、陶斯松、撲滅松、亞特松、安丹及益達胺呈現低至高抗藥性，對賽滅寧及第滅寧呈現低至嚴重抗藥性；大頭金蠅對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性；黑腹果蠅對百滅寧、安丹及益達胺呈現低或中抗藥性。白斑蛾蚋對賽滅寧及芬普尼呈現低或中抗藥性。溫帶臭蟲對 10 種殺蟲劑皆呈現低抗藥性。臺灣重要環境害蟲對各種成分之殺蟲劑呈現不同之感受性，本研究結果可供環境害蟲進行綜合防治時，對殺蟲劑之選用提供科學參考依據，避免不適當之施藥方式，並減輕對環境之汙染。

參考文獻

- [1] 徐爾烈、張念台、吳懷慧、羅怡佩、林鶯熹、戴淑美、杜武俊、白秀華，「臺灣地區登革熱大流行及病媒蚊綜合防治」，中華衛生殺蟲藥械第 21 期，第 1-6 頁 (2005)。
- [2] Pai, H.H., Lu, Y.L., Hong, Y.J. and Hsu, E.L., The Differences of Dengue Vectors and Human Behavior between Families with and without Members Having Dengue Fever/Dengue Hemorrhagic Fever, *International Journal of Environmental Health Research*. 15, 263-269 (2005).
- [3] Pai, H.H., Hong, Y.J. and Hsu, E.L. Impact of a Short-Term Community-Base Cleanliness Campaign on the Sources of Dengue Vectors: An Entomological and Human Behavior Study, *Journal of Environmental Health*, 68, 35-39 (2006).
- [4] Pai, H.H. and Hsu, E.L. Effectiveness and acceptance of total release insecticidal aerosol cans as a control measure in reducing dengue vectors, *J Environ Health*, 76, 68-74 (2014).
- [5] 吳懷慧、林鶯熹、白秀華、徐爾烈、張念台、羅怡佩，「臺灣南部地區埃及斑蚊成蟲對殺蟲劑的抗藥性」，臺灣昆蟲第 33 期，第 253-270 頁 (2014)。
- [6] 徐爾烈，「臺灣常見蟑螂的生態及防治」，病媒管制研討會論文集，臺灣省環境衛生協會，第 45-46 頁 (1990)。
- [7] 王正雄，「常見的幾種住家蟑螂」，環境衛生報導，第 117 期，第 14 頁 (1985)。
- [8] 賴振棋、王正雄、蕭東銘，「台北市蟑螂生態及防治檢測報告」，台北市政府衛生局 (1975)。
- [9] 魏登賢、李鐘祥、賴振棋、王正雄，「台北市住家蟑螂研究報告」，台北市政府衛生局 (1980)。
- [10] 白秀華、吳尹文、洪玉珠、王正雄，「高雄地區餐盒工廠蟑螂之監測及其與環境衛生相關之研究」，高雄醫學科學雜誌，第 14 卷，第 26-33 頁 (1998)。
- [11] Pai, H.H., Chen, W.C., and Peng, C.F., Cockroaches as potential vectors of nosocomial infections, *Infect Control Hosp Epidemiol*, 25 (11), 979-84 (2004).
- [12] Pai, H.H., Chen, W.C., and Peng, C.F. Isolation of bacteria with antibiotic resistance from household cockroaches (*Periplaneta Americana* and *Blattella germanica*), *Acta. Tropica*, 93, 259-265 (2005).
- [13] Rust, M.K., Reiersen, D.A., and Zeichner, B.C., Relationship between insecticide resistance and performance in choice tests of field-collected German cockroaches (Dictyoptera: Blattellidae), *J. Econ. Entomol*, 86 (4), 1124-1130 (1993).
- [14] 白秀華、林太明、徐爾烈，「環境害蟲綜合防治計畫-重要環境害蟲對殺蟲劑之感受性研究」，105 環境科技論壇論文集，第 1-10 頁 (2016)。
- [15] 白秀華、徐爾烈、林楷宸，「臺灣地區常見蟑螂對殺蟲劑之感藥性研究」，行政院環境保護署，2016 年兩岸環境用藥及病媒防治交流研討會論文集，第 5-15 頁 (2016)。
- [16] 白秀華、徐爾烈、林楷宸，「德國小蠊及美洲大蠊對殺蟲劑的抗性研究」，中華衛生殺蟲藥械，第 23 期，第 13-17 頁 (2017)。
- [17] 周欽賢、連日清、王正雄，「醫學昆蟲與病媒防制」，南山堂出版社 (2002)。
- [18] 劉肅堃，「簡介臺灣常見之蠅類」，臺灣撲滅，第 1 卷，第 8 期，第 6-13 頁 (1962)。
- [19] 林晃史、升日出正美，「數種殺蟲劑對臺灣普通家蠅感受性」，防蟲科學，第 39 期，第 63-65 頁 (1974)。
- [20] 饒連財、徐士蘭，「臺灣地區蒼蠅抗藥性之研究—有機磷及氨基甲酸鹽殺蟲劑對台中市區蒼蠅之藥效研究」，臺灣環境衛生，第 12 期，第 57-64 頁 (1980)。
- [21] 饒連財，「臺灣地區衛生蠅類之發生環境及其防除法」，昆蟲生態與防治研討會講稿集，第 71-79 頁 (1978)。
- [22] 饒連財，「臺灣地區蒼蠅抗藥性之研究-有機磷及氨基甲酸鹽殺蟲劑對台南市區蒼蠅之藥效研究」，臺灣環境衛生，第 13 期，第 76-82 頁 (1981)。
- [23] 饒連財，「臺灣地區蒼蠅抗藥性 III-有機磷及氨基甲酸鹽殺蟲劑對東部地區普通家蠅之藥效」，東海學報，第 26 期，第 725-731 頁 (1985)。
- [24] 饒連財，「有機磷及氨基甲酸鹽殺蟲劑對臺灣地區普通家蠅之毒效」，環境保護，第 8 期，第 15-23 頁 (1985)。
- [25] 高慧蓮，「台中地區家蠅對 propoxur 的抗藥性」，中興大學碩士論文 (1983)。
- [26] 陳錦生、張森和，「本省普通家蠅抗藥性之研究」，臺灣環境衛生，第 18 卷，第 2 期，第 96-100 頁 (1986)。
- [27] 徐爾烈，「蠅類的綜合防治」，第八屆病媒防治技術研討會論文集，第 45-52 頁 (1996)。
- [28] 白秀華、徐爾烈、林太明、葉雅琪，「環境害蟲綜合防治計畫(2/3)成果報告」，行政院環境保護署，第 91-102 頁 (2015)。
- [29] 白秀華、徐爾烈、林楷宸、葉雅琪，「環境害蟲綜合防治計畫(3/3)成果報告」，行政院環境保護署，第 69-73 頁 (2016)。
- [30] Yenice, M.G., Demir T., Babür C., Nalbantoğlu S., Kılıç S., A case of urogenital myiasis caused by *Psychoda albipennis* (Diptera: Nematocera), *Mikrobiyol Bul. Jul.*, 45(3), 558-564 (2011).

- [31]"National Bed Bug Summit". United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/oppfead1/cb/ppdc/bedbug-summit/index.html>.4-17-09. Retrieved 2009-04-22.
- [32] 白秀華、徐爾烈、林楷宸、劉軒豪，「建立我國環境用藥藥效方法技術規範期末報告」，行政院環境保護署毒物及化學物質局，第 74-88 頁 (2017)。
- [33] Brogdon, W.G., Chan, A., Guideline for Evaluating Insecticide Resistance in Vectors Using the CDC Bottle Bioassay, The Centers for Disease Control and Prevention (2013).
- [34] Kiyofumi, Y., and Yoshitoshi, O., A study on the insecticidal activity of *d*-tetramethrin, *Jap. J. Sanit. Zool.*, 32, 3, 221-228 (1981).
- [35] Paula, C.R.G., Gustave, M.A.R., Thomas, D., Blair, D., and Campbelu, B.J., Susceptibility of Stable Flies (Diptera: Muscidae) from Southeastern Nebraska Beef Cattle Feedlots to Selected Insecticides and Comparison of 3 Bioassay Techniques, *J. Econ. Entomol.*, 90, 2, 293-298 (1997).
- [36] Shariffard, M. and Safdari, F., Evaluation of resistance or susceptibility of the house fly, *Musca domestica* L., of semi-industrial livestock farms to some pyrethroid insecticides in Ahvaz, southwestern Iran, *Jundishapur J Health Sci.*, 5, 3, 201-206 (2013).
- [37] World Health Organization. Who Tech.Rep.Ser., 655 (1957).
- [38] 詹雅筑，「高雄市登革熱病媒蚊對殺蟲劑之感受性研究」，國立高雄大學運動健康與休閒學所碩士論文 (2013)。
- [39] 徐文秀，「登革熱病媒蚊白線斑蚊 (*Aedes albopictus*) 防治藥劑之開發與應用」，朝陽科技大學環境工程與管理系碩士論文 (2009)。
- [40] 李學進，「登革熱病媒蚊綜合防治體系之建立」，行政院環境保護署 (1999)。
- [41] 吳懷慧、林鶯熹、白秀華、徐爾烈、張念台、羅怡珮，「臺灣南部地區埃及斑蚊成蟲對殺蟲劑的抗藥性」，*臺灣昆蟲* 第 33 期，第 253-270 頁 (2014)。
- [42] Song, F., Cao, X., Zhao, T., Dong, Y. and Lu, B., Pyrethroid resistance and distribution of kdr allele in *Culex pipiens pallens* in north China. *Int. J. Pest. Manag.*, 53, 25-34 (2007).
- [43] Liu, H., Lu, Y., Liu, Q., Huo, X., Peng, B., Ren, D., Wu, D., Wang, j., Wang, X., Tang, Z., Liu, W. and Meng, F., Comparison of pyrethroid resistance in adults and larvae of *Culex pipiens pallens* (Diptera: Culicidae) from four field populations in China. *J. Econ. Entomol.*, 106, 360-365 (2013).
- [44] Kasai, S., Shono, T., Komagata, O., Tsuda, Y., Kobayashi, M., Motoki, M., Kashima, I., Tanikawa, T., Yoshida, M., Tanaka, I., Shinjo, G., Hashimoto, T., Ishikawa, T., Takahashi, T., Higa, Y. and Tomitam, T., Insecticide resistance in potential vector mosquitoes for West Nile virus in Japan. *J. Med. Entomol.*, 44, 822-829 (2007).
- [45] Wan-Norafikah, O., Nazni, W.A., Han, L.L., Zainol-Arifin, P., and Sofian-Azirun, M., Development of permethrin resistance in *Culex quinquefasciatus* Say in Kuala Lumpur Malaysia, *Saudi J. Biol. Sci.*, 20, 241-250 (2013).
- [46] Low V.L., Chen, C.D., Lee, H.L., Lim, P.E., Leong, C.S., and Sofian-Azirun, M., Current susceptibility status of Malaysian *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae) against DDT, propoxur, malathion, and permethrin, *J. Med. Entomol.*, 50, 103-111 (2013).
- [47] McAbee, R.D., Kang, K.D., Stanich, M.A., Christiansen, J.A., Wheelock, C.E., Inman, A.D., Hammock, B.D., and Cornet, A.J., Pyrethroid tolerance in *Culex pipiens pipiens* var *molestus* from Marin County, California. *Pest Manag. Sci.*, 60, 359-368 (2004).
- [48] Liu, H., Cupp, E.W., Micher, K.M., Guo, A., Liu, N., Insecticide resistance and cross-resistance in Alabama and Florida strains of *Culex quinquefasciatus*, *J. Med. Entomol.*, 41, 408-413 (2004).
- [49] Michael, K., Anddonald, R., and Relerson, A., Chlorpyrifos Resistance in German Cockroaches (Dictyoptera: Blattellidae) from Restaurants., *J. Econ. Entomol.*, 84(3), 736-740 (1991).
- [50] 謝儉波、孟慶斌、梁貴洲，「消除德國小蠊對溴氰菊酯抗性的研究」，*中國媒介生物學與控制雜誌*，第 3 卷，第 4 期，第 69-70 頁 (1992)。
- [51] 李沛龍，「感性品系與野外品系族群家蠅抗藥性比較與酯酶分析」，臺灣大學昆蟲學研究所碩士論文 (2006)。
- [52] 劉陽、梁焯男、賈鳳龍、張韶華，「深圳市家蠅和大頭金蠅抗藥性監測研究」，*中國媒介生物學及控制雜誌*，第 24 卷，第 3 期 (2013)。
- [53] Daborn, P.J., Yen, J.L., Bogwitz, M.R., Goff, G.L., Feil, E., Jeffers, S., Tijet, N., Perry, T., Heckel, D., Batterham, P., Feyereisen, R., Wilson, T.G., and French-Constant, R.H., A Single P450 Allele Associated with Insecticide Resistance in *Drosophila*. *Science.*, 27(297), 2253-2256 (2002).
- [54] Tawatsin, A., Thavara, U., Chompoonsri, J., Phusup, Y., Jonjang, N., Khumsawads, C., Bhakdeenuan, P., Sawanpanyalert, P., Asavadachanukorn, P., Siriysatien, P., and Debboun, M., Insecticide Resistance in Bedbugs in Thailand and Laboratory Evaluation of insecticides for the control of *Cimex hemipterus* and *Cimex lectularius* (Hemiptera: Cimicidae), *J. Med. Entomol.*, 48, 1023-1030 (2011).
- [55] 王正雄、周延鑫，「住家蟑螂生物學與防治」，台北：中華環境有害生物防治協會 (1993)。

碳足跡查證制度變革-關鍵性審查作業流程的研擬過程與案例分析

沈笑慧¹ 盧怡靜¹ 朱志弘¹ 王俐涵¹ 王壬¹

¹ 工業技術研究院

² 行政院環保署管制考核及糾紛處理處
EPA-107-K1-02-A095

摘要

行政院環保署於 99 年 5 月起開放廠商申請產品碳標籤，經與同樣具有碳標籤申請制度之國家，如韓泰兩國相比，韓國、泰國獲得碳標籤之商品數量為千項，但我國取得碳標籤之商品卻未達千項。此數據顯示我國在產品碳標籤申請與推廣上，尚仍有改善空間。

依據 105-106 年度產品碳標籤核發及推廣第 1 年（2 年計畫）專案工作計畫內針對減碳/碳標籤業者所進行之問卷調查得知，約 25% 表示不再申請標籤展延，推測其中可能原因為產品碳足跡盤查/查證費用過高，業者無法爭取到相關資源申請展延。

臺灣碳標籤現行申請流程為企業自行完成碳足跡計算或委託外部顧問協助計算後，將所計算完成的碳足跡計算結果委託由財團法人全國認證基金會(TAF)管理的第三方查證機構進行查證。

106 年為因應行政院環保署推廣產品與服務碳揭露與碳標示作業，並解決碳足跡查證時間過長及支出成本過高等問題，特研擬以產品碳足跡計算服務平台（以下略稱平台）進行產品碳足跡查證制度之變革。

回歸產品碳足跡查證相關之 ISO 標準，ISO 14025:2006 第 8 條之要求進行第三者的查證（依據 ISO 14025:2006，第 3.10 的解釋，第三者係指針對被討論之議題，為牽涉之各團體認定為具備獨立性之個人或團體）；同時，該條文亦提及碳足跡量化之查證係依據 ISO 14044:2006 第 6 條進行關鍵性審查作業，即透過邀請外部專家組成三人以上之小組，進行數據合理性及正確性之審核。

本研究經比較韓國、泰國、日本等三國之查證制度後，並以電子線上審查模式為前提，依循 ISO/TS 14067:2013 第 8 條所提及之關鍵性審查作業進行平台關鍵性審查作業之研擬。其流程設計，除參酌 ISO/TS 14071:2014 的條文內容外，亦同時參考 14025:2006，第 5.7、第 8，及第 9.4 之條文內容。

平台關鍵性審查作業流程可區分為文件檢核、專業審查，及核發總結報告三大步驟，並透過 106 及 107 年共 4 家廠商試行此制度，以持續優化關鍵性審查流程，期望藉由關鍵性審查作業流程之建立，為國內碳標籤及減碳標籤之查證方式提供另一個選擇，提升廠商申請碳標籤/減碳標籤之意願。同時，由於減碳標籤亦為我國綠色採購之綠色產品認定方式之一，故在產品碳足跡之查證模式回歸並符合 ISO 精神的原則下，關鍵性審查作為綠色產品審查方式係為可以期待的未來走向。

關鍵詞：產品碳足跡計算服務平台、關鍵性審查、碳標籤申請、減碳標籤申請、綠色產品

一、前言

行政院環保署於 99 年 5 月起開放廠商申請產品碳標籤，經與同樣具有碳標籤申請制度之國家，如韓泰兩國相比，韓國、泰國獲得碳標籤之商品數量為千項，但我國取得碳標籤之商品卻未達千項。此數據顯示我國在產品碳標籤申請與推廣上，仍有改善空間。依據 105-106 年度產品碳標籤核發及推廣第 1 年（2 年計畫）專案工作計畫[1]內針對減碳/碳標籤業者所進行之問卷調查得知，約 25% 表示不再申請標籤展延，推測其中可能原因為產品碳足跡盤查/查證費用過高，業者無法爭取到相關資源申請展延。

臺灣碳標籤申請流程為企業自行完成碳足跡計算或委託外部顧問協助計算後，將所計算完成的碳足跡計算結果委託由財團法人全國認證基金會(TAF)管理的第三方查證機構進行查證。

為因應行政院環保署推廣產品與服務碳揭露與碳標示作業，並解決碳足跡查證時間過長及支出成本過高等問題，本計畫特研擬以平台進行產品碳足跡查證制度之變革[2][3]。

二、研究方法

本研究經比較韓國、泰國、日本等三國之查證制度後，參考(1)ISO 14044 標準第六章，關鍵性審查做法、(2)ISO/TS 14071:2014、(3)106 年 1 月更新之「產品碳足跡查證技術指引」及(4)ISO/TS 14071:2013 第 8 條所提及之關鍵性審查作業進行產品碳足跡關鍵性審查作業流程之研擬。除參酌 ISO/TS 14071:2014 的條文內容外，亦同時參考 14025:2006，第 5.7、第 8，及第 9.4 之條文內容。

平台關鍵性審查作業流程可區分為文件檢核、專業審查，及核發總結報告三大步驟。爾後透過 106 及 107 年共 4 家廠商試行此制度，持續優化關鍵性審查流程。

三、結果與討論

(一) 韓國、泰國、日本等三國查證制度比對結果

透過比較各國碳標籤執行單位、碳標籤申請流程、查證時間、查證人員/機構之訓練與資格，以及費用等共計五大項之差異比較，彙整如下表 1 及表 2。

分析結果顯示，臺灣現行之碳足跡查證時間相比各國較長，經分析各國查證模式，發現臺灣制度於現場審查著墨甚多，而他國則著重於文件審查，因而現場審查花費時間較少，本研究係依據此分析內容，配合 ISO 標準進一步研擬產品碳足跡關鍵性審查作業流程。

表 1、臺韓泰日碳標籤制度與時間差異比對表

國家	執行單位	盤查階段	查證制度	查證模式	盤查時間	查證時間	碳標籤申請總時間
臺灣	EPA	1.自行 2.顧問	產品查證	1.文件 2.現場	3 至 6 個月	1 至 2 個月	4 至 8 個月
韓國	KEITI	自行	1.產品查證 2.產品類別查證系統	1.文件 2.現場	---	1~2 週， 不超過 3 個月	3 至 5 個月
泰國	TGO	1.自行 2.顧問	產品查證	1.文件 2.現場	3 至 8 個月	1 個月	4 至 9 個月
日本	JEMAI	1.自行 2.顧問	1.產品查證 2.系統驗證	1.文件為主 2.現場為輔	---	1 週	6 至 8 個月

表 2、臺韓泰日碳標籤申請制度之費用差異比對表（單位:美元）

國家	盤查費用	查證費用	行政費用	總費用	優惠
臺灣	7,000-8,000 元	4,000-6,000 元	-	11,000-14,000 元	無
韓國	---	800 元	5,200 元	6,000 元	此為單一產品查證，小企業有 50% 折扣
	---	1.資深查證員:250 元/天 2.資淺查證員:170 元/天 3.雜項支出:150 元/人	扣除查證費用後之費用	7,000 元	此為產品類別查證系統制度，無優惠
泰國	2,300-3,500 元	345 元/天（至多 3 人天，約 1,035 元）	245/產品	3,580-4,780 元	申請件數越多，折扣越多
日本	---	965 元	申請產品之市場銷售額決定行政費	---	5 項產品:120 元/件 6 項產品（含）以上:96 元/件

(二) ISO 標準引用研擬流程結果

臺灣碳標籤/減碳標籤申請流程中，現行查證制度為臺灣廠家完成產品碳足跡計算後，須先請獲財團法人全國認證基金會(TAF)認證之第三方查證機構進行查證，待查證通過後即可向環保署進行碳標籤/減碳標籤之申請，並經環保署查核小組審查通過後即會授權使用限期 3 年的碳標籤/減碳標籤。

關鍵性審查流程於 106 年研擬時，係依據 ISO/TS 14067：2013 第 8 條[4]，該條文內容提及當碳足跡的計算結果欲對外溝通時，有兩種方式可遵循：

1. ISO 14025:2006 第 8 條之要求進行第三者的查證[5]（依據 ISO 14025:2006，第 3.10 的解釋，第三者係指針對被討論之議題，為牽涉之各團體認定為具備獨立性之個人或團體）；同時，該條文亦提及碳足跡量化之查證係依據 ISO 14044：2006 第 6 條進行關鍵性審查作業[6]；或對外公開碳足跡報告。
2. 故本研究依循 ISO/TS 14067：2013 第 8 條所提及之關鍵性審查作業進行研擬，而關鍵性審查作業之流程設計，除參酌 ISO/TS 14071：2014 的條文內容外，亦同時參考 14025:2006，第 5.7、第 8，及第 9.4 之條文內容。

另 107 年 ISO/TS 14067：2013 已改版為 ISO14067：2018[7]，其中第 8 條更為明確指出，對於碳足跡研究，關鍵性審查有助於理解並提高碳足跡的可信度。同時，碳足跡研究的關鍵性審查應依據 ISO /TS 14071 進行。

經參考上述標準後，本研究研擬之關鍵性審查作業流程可區分為文件檢核、專業審查及總結報告三大步驟，設計流程如圖 1。

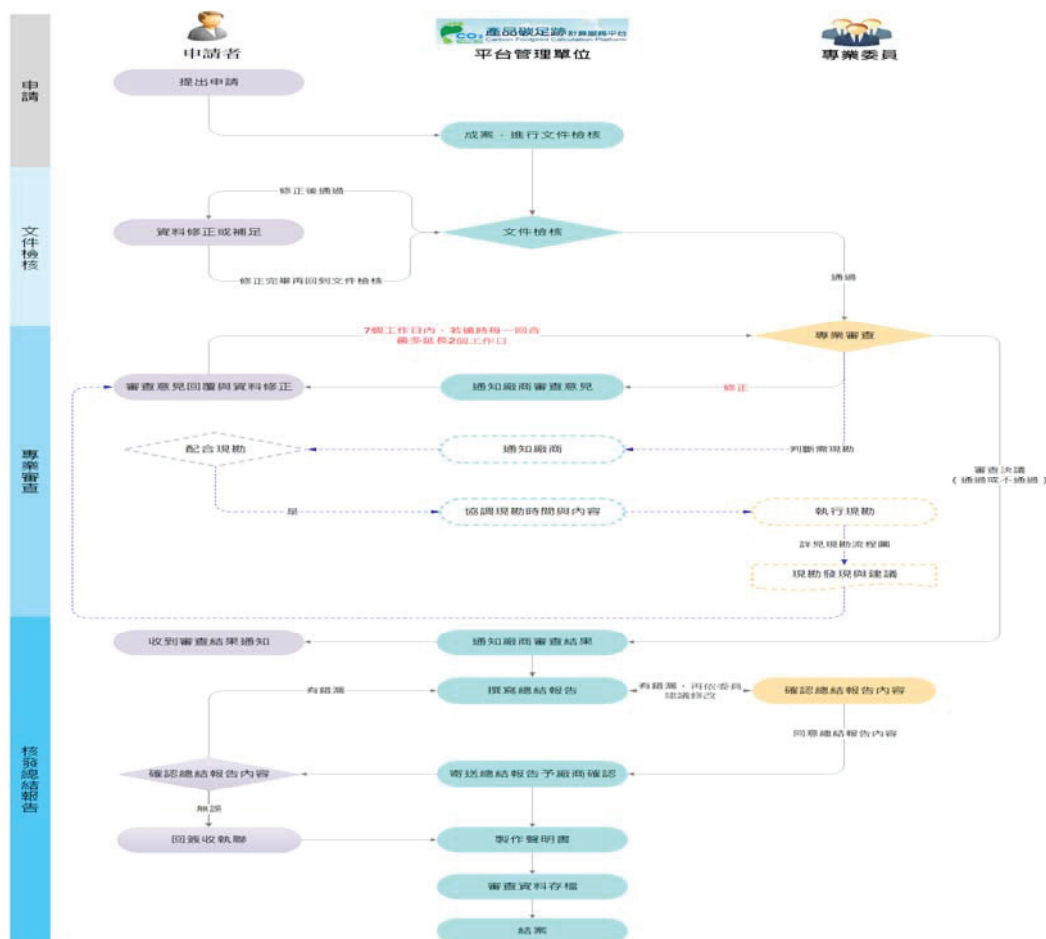


圖 1、碳足跡關鍵性審查作業流程圖

(三) 產品碳足跡查證制度變革之因應

依據過往經驗，於現存第三方查證制度之運作下，曾衍生過如數據計算錯誤、盤查項目不完整或係數引用錯誤等問題；然在人為進行且時間成本皆有限情況下，完全避免上述問題實為困難。關鍵性審查之基礎係於平台上進行電子作業，因此除人為管控外，亦藉由開發進行辨識錯誤之功能，盡量降低過往問題發生之可能性。

以下針對過往常見失誤，將因應措施分為平台系統控管或人為控管著眼，提供關鍵性審查之可能防範措施：

1. 確認盤查項目的完整性及數據的正確性

舉凡欲申請關鍵性審查者，均須利用平台提供之制式盤查表單進行數據的蒐集與計算，並將此盤查表單匯入於平台。透過將盤查數據匯入於平台，即可協助平台管理單位藉由「質量平衡檢驗」功能初步辨識其投入產出數據是否合理。

而人為控管部分，可透過文件檢核階段之建立，由管理單位提供專業審查前之初步建議，透過不同背景人員之交叉判別，以降低盤查項目完整性與數據正確性判定之疏失。

- (1) 文件交叉比對：由平台管理單位於文件檢核階段，透過申請者提供之各項文件，並結合其申報資料（如環境保護許可管理資訊系統申報之廢清書與質量平衡圖）或平台管理單位過往的審查資料（如相近性質的碳標籤產品申請歷史資料）進行盤查項目完整性與數據正確性之交叉比對。
- (2) 兩階段審核：除平台管理單位須於「階段一、文件檢核」針對盤查項目的完整性及數據的正確性進行確認外，亦將邀請對該申請案之產業或製程特性有一定程度瞭解的專業委員，於「階段二、專業審查」針對平台管理單位於盤查項目的完整性及數據的正確性可能疏漏或活動數值不合理之處再提出審查建議。

2. 確認係數引用的合理性

進行關鍵性審查前，均須於平台內完成數據品質檢核，數據品質等級評核有針對排放係數進行可靠性、完整性、時間相關性、地理相關性、技術相關性等五項標準之檢核，可作為係數引用合理性之第一道把關。

同時，透過文件檢核階段，將現行碳標籤申請程序中，第三方查證完由工研院進行係數檢核之程序，於關鍵性審查程序中，調整至專業審查前執行，以利減少碳標申請時間，並於專業審查前，先行確保係數引用的合理性。

3. 確保專業委員於審查過程的嚴謹度與失誤率

為確保專業委員於審查過程的嚴謹度與失誤率，於專業審查階段將提供審查檢核表予專業委員，使專業委員在審查標準有所依據之情況下進行審查，以維持審查之基本水準。

此外，關鍵性審查作業流程實質可分為三階段審查；首先，在「階段一、文件檢核」，平台管理單位及碳標籤管理單位即針對數據與係數合理性與 PCR 規範事項進行確認，亦即在進入專業審查之前，已由具備生命週期評估與碳足跡之專業知識之管理人員針對數據之合理性與正確性進行第一道把關。

再者，進入「階段二、專業審查」後，又將拆分為專業委員獨立審查及主審彙整兩個程序步驟。第一個程序步驟為先經由三位專業委員針對申請案件進行獨立審查。藉由三位不同專業背景之委員以本身專業為基礎，進行獨立審查並判斷案件合理性與正確性，此為提升嚴謹度與降低失誤率之第二道把關。

最後，其餘兩位獨立審查之專業委員將各自的意見，交給主審進行彙整與補充。在此步驟，主審除需確認另外兩位委員之意見是否一致或是有所衝突以及是否為合理客觀、具邏輯性之判斷外，亦須確認該申請案件各項問題均已完全釐清。因此，主審之意見彙整與補充為最後把關。

此作業流程設計係藉由過程中不斷反覆性、不同層級且不同背景人士的確認，降低審查過程之失誤率。另提升嚴謹度部分，若審查過程中發生爭議，平台管理單位將介入協調爭議，使審查工作能繼續進行。此外，亦規劃在制度運作成熟後，制定專業委員專業度與品質調查制度，藉由每年滾動式更新專業委員名單，維持專業委員之專業性與品質。

(四) 透過案例試行優化關鍵性審查流程[8]

試行時各重點步驟說明如下：

1. 文件檢核

此部分著重於確認廠商應準備的文件是否完整，足以支撐關鍵性審查，以及文件之適當性，準備流程是否過於繁瑣或涉及到廠商機密文件提供。文件適當性可藉由廠商實際填寫文件上過程的溝通得知，完整性則需要在文件審查與關鍵性審查執行過程，由委員的意見瞭解所提供之文件內容是否足以提供審查之用。

2. 專業審查

藉由關鍵性審查之實際試行，除可瞭解本研究所研擬之作業流程是否有達到預期目的外，亦可瞭解以下六點問題，並作為流程修正改善之參考。

- (1) 委員資格是否適當？
- (2) 委員會組成的背景是否過於一致，導致意見偏頗？
- (3) 委員審查時間是否充足？
- (4) 委員意見回覆方式、回覆期限，及委員意見如何收斂？
- (5) 審查表單格式設計是否適當？
- (6) 審查過程相關成本支出，包括委員審查費用、管理單位人力投入，以及各項經費的開銷等，並藉此作為審查費用收取之參考依據。

3. 總結報告

此部分著重於報告內容適當性與完整度之檢視，以及是否符合碳足跡查核小組之要求。

4. 試行結果分析與制度調整

目前累積四件的試行經驗，以下就試行經驗進行分析與制度調整：

(1) 審查時間

觀察 4 個審查案件的時間，於文件檢核階段，一回合檢核時間多半可於 3 個工作日內

完成，最短可縮至 1 個工作日；於專業審查階段，因審查提出時間已接近年底，委員多半都是在該回合的審查期限當日或前一日方完成審查，每位委員實際投入審查作業時間，約 1 至 3 個工作日；從主審提出現勘需求，到時間確認完成，大約需要 5 個工作日。每回合在申請單位回覆與補充過程，時間都沒有超過預設的 7 個工作日，因此目前設計給申請者回覆的時間，尚能滿足申請者的需求。

(2) 專業審查階段

原始專業審查方式為每一回合由專業委員獨立審查及主審彙整兩個程序步驟。觀察 4 個審查案件的專業審查執行過程，發現流程過於繁瑣且耗時，由於審查（文件檢核、專業審查第一回合）已經過多人收斂審查意見，在維持審查公正性與可信度之原則下，酌修流程為第一回合由專業委員獨立審查及主審彙整兩個程序步驟，而第二回合起，改由主審獨立進行審查。

(五) 產品碳足跡關鍵性審查之未來用途分析

目前於 ISO 14020 系列標準中，環境標誌與宣告共分 3 類。ISO14020 標準（即第一類環保標章），為廠商自發性申請並經第三者依事先訂定之標準驗證後，由政府或標章驗證機構頒發之專用標章，表示該產品具有整體環境優越性。ISO14021（即第二類環境宣告），係由利害關係者宣示產品具有某種環境訴求，此類由廠商自行宣告之環境訴求不一定需要具備第三者驗證。ISO14025 標準（即第三類產品環境宣告），係指對產品進行數量化生命週期評估，並經過第三者驗證後，於產品銷售時標明其量化之環境資訊。

其中已應用於綠色採購作為綠色產品認定方式之標準，為 ISO14020 標準；而符合生命週期定量評估精神的 ISO14025 標準，則尚未完整被視為可納入綠色採購的條件之一。然而 ISO14025 標準之其中一種環境宣告種類：「溫室效應」，與其相關之減碳標籤已作為我國綠色採購之綠色產品認定方式之一，得以被納入綠色採購。

因此，在回歸並符合 ISO 精神的原則下，重新評估並定位符合第三類產品環境宣告的產品是否可被視為綠色產品的第三種定義以納入綠色採購，將係未來之發展方向。

而產品碳足跡關鍵性審查係參考如 ISO14044、ISO14067 及 ISO14025 等相關 ISO 標準所研擬出之制度，故透過上述分析，在產品碳足跡之查證模式回歸並符合 ISO 精神的原則下，關鍵性審查作為綠色產品審查方式係為可以期待的未來走向。

四、結論

本研究期望藉由關鍵性審查作業流程之建立，為國內碳標籤及減碳標籤之查證方式提供另一個選擇，提升廠商申請碳標籤/減碳標籤之意願。同時，由於減碳標籤作為我國綠色採購之綠色產品認定方式之一，故在產品碳足跡之查證模式回歸並符合 ISO 精神的原則下，關鍵性審查作為綠色產品審查方式係為可以期待的未來走向。

五、參考文獻

- [1] 行政院環境保護署，105-106 年度產品碳標籤核發及推廣第 1 年(2 年計畫)專案工作計畫，民國 105 年
- [2] 行政院環境保護署，105 年度產品碳足跡資訊揭露服務專案工作計畫，民國 105 年。
- [3] 行政院環境保護署，106 年度產品碳足跡資訊揭露服務專案工作計畫，民國 106 年。
- [4] Greenhouse gases — Carbon footprint of products — Requirements and guidelines for quantification and Communication
- [5] Environmental management -- Life cycle assessment -- Critical review processes and reviewer competencies: Additional requirements and guidelines to ISO 14044:2006
- [6] Environmental labels and declarations – TypeIII environmental declarations –Principles and procedures
- [7] Greenhouse gases — Carbon footprint of products — Requirements and guidelines for quantification
- [8] 行政院環境保護署，107 年度產品碳足跡資訊揭露服務專案工作計畫，民國 107 年。

跨部會化學物質管理資訊系統（化學雲）運用科技輔助化學物質管理

賴辰瑜¹ 許震洋² 姚聖屏¹ 鍾昀珊¹ 洪偉喬¹ 黃志新³ 范美梧² 陳范倫² 葉書廷⁴

陳雍宗⁴ 張振平⁴ 謝燕儒⁵ 許仁澤⁵

¹關貿網路股份有限公司

²財團法人工業技術研究院

³凌群電腦股份有限公司

⁴元緒科技股份有限公司

⁵行政院環保署毒物及化學物質局

TCSB-107-EM01-02-A020

摘要

環保署依行政院指示建置化學雲，整合各部會法規管理之化學物質資訊，建立國家化學物質管理資訊與分享平台，本研究藉由導入巨量資料分析技術，進行業者風險管理，透過網頁自動化擷取技術，擷取國內外新聞事件與食安警訊，即時掌握時事議題，與國內業者進行比對及分析；運用數據分析方法，建立廠商風險預測模型，產出具風險疑慮廠商清單，提出即時性警示及決策依據參考。此外，透過標籤技術搭配物聯網及擴增實境(Augmented Reality, AR)/虛擬實境(Virtual Reality, VR)應用，利用科技技術簡化業者申報作業，提升業者自主管理效能，並透過化學雲串連相關資料庫，追蹤、追溯物流鏈上化學物質，藉以完備化學物質流向追蹤與勾稽機制。

關鍵詞：化學物質、巨量資料分析、風險預測分析、自動化擷取、物聯網、標籤技術、虛擬實境、擴增實境

一、研究動機

近年來因化學物質原物料誤用使得工業原料混入食品供應鏈導致食安事件發生，為落實化學物質管理，化學雲建置初期蒐集各部會化學物質資料，逐步建構預警、追溯及勾稽之機制。然而，目前化學雲從上游製造商或是輸入商、中盤商到下游使用者完整掌握流向資訊，僅毒性化學物質及毒品先驅化學品兩類化學物質。107 年始運用巨量資料分析、人工智慧技術，以彙整各部會資料基礎，連結國外工、食安事件，建立「國內外食安事件警訊分析」及「廠商風險預測分析」，強化異常廠商預警機制，以提高訪查效率與準確性，輔助各主管機關管理作業參考。此外，導入物聯網及虛擬、擴增實境，進行化學物質源頭管制、流向追蹤及輔助化學物質現場查核，延伸至廠區內運作管理，以建立智慧化、自動化管理，供主管機關即時掌握化學物質動態，進行管制與處置，化學雲平台應用架構如圖 1 所示。

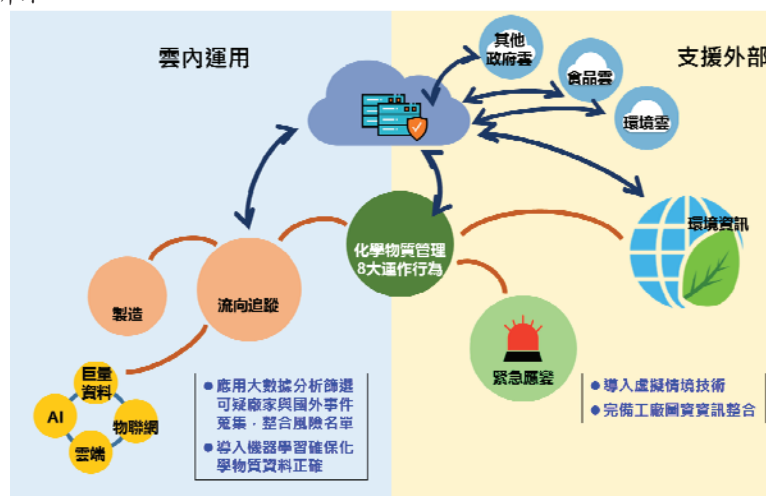


圖 1. 化學雲平台應用架構規劃

二、研究方法

(一) 國內外化學物質事件擷取與分析比對

近年來國內外化學事件叢生，本研究開發網頁自動化擷取技術與分析方法，分析國內外因化學物質所引發工安、食安事件，彙集國內外化學物質事件資料情境，與現有化學雲基礎資料進行連結，找出潛在風險廠家，逐步建立預警機制。

1. 網頁自動化擷取技術

利用自動化資料擷取技術，收集國內外化學物質事件與管理警訊，採用網路爬蟲(Web Crawler)自動化擷取資訊技術[1]，以模擬人類瀏覽網頁行為，週期性、持續性地瀏覽網站，並將反覆作業的流程設計為自動化，藉由預先定義的主題及其相關標的網頁，利用網頁擷取程式選擇性地擷取網頁特定內容，如：擷取國外化學事件的食安警訊區塊、新聞網頁的新聞事件區塊內容等，並解析其新聞網頁內文之結構，取得各事件的標題、來源、發布時間及內文，進行後續的分析應用。

2. 新聞事件與化學物質關聯

由於化學雲涵蓋化學物質範圍廣，運用化學雲化學物質歸戶中化學物質名稱與別名指引表，比對擷取事件與警訊內文，事件與化學物質之關聯性連結。為瞭解化學物質關注程度與重要性，針對內文中包含化學物質的事件進行次數統計，在相同期間內，若某一化學物質發生事件次數越高，表示相關的新聞事件越多，亦代表須特別注意此化學物質，並對於有運作此化學物質的廠商須更關注，故進一步透過化學雲中將近兩年間有實際運作的廠商進行比對與串接，掌握潛在風險廠家。

(二) 建立廠商風險預測模型

以環保署化學局 106 年度化工原料行輔導訪查資料，運作現況與調查態樣分析為評分參考，整合化學雲內各系統廠商與化學物質相關欄位，建立廠商風險預測模型。

1. 建立分析資料集

建立分析資料集階段主要為對化學雲各系統資料進行整合、清理與比對，依分析目的與資料性質整合為三種分析情境，分別為化學物質資訊、廠商基本資訊與運作行為資訊，每種情境皆可以視為獨立於其他之外，亦可於後續分析依需求結合應用。

2. 建立風險預測模型

建立風險預測模型的目的是將透過實際訪查評分，利用統計分析的方法，先找出顯著影響評分可能的欄位，並透過多元脊迴歸方法(Ridge Regression)進行各廠家風險評估，以及透過分類與迴歸術演算法(Classification and regression tree, CART)進行變項權重計算[2]，評估分析欄位的重要性，接著建立模型預測的評分機制，最後即可透過建立模型對未知廠商進行風險等級評估與預測。

3. 模型驗證

模型建立完成後，需透過驗證模型階段，運用混淆矩陣評估模型能力，確定模型可用性。由於本分析模型採用環保署化學局 106 年度化工原料行輔導訪查資料為評分依據，故以訪查紀錄評分資料隨機抽取 80%作為模型訓練資料，剩下 20%為驗證資料集，評估模型分類能力，為避免抽樣誤差，重覆執行十次重抽樣，進行多次模型驗證[3]。

4. 業者風險預測

預測無訪查紀錄廠商風險分數，風險廠商判斷標準是依據模型產出預測分數，歸納同一廠商所有運作化學物質中，模型預測所得之最高分數代表最終廠商風險分數。

（三）建構化學物質智慧化管理技術

目前國內各機關化學品管理，多採用許可申請及定期申報方式，由主管機關制定統一申報表單及格式，業者定期至各系統進行資料填寫及上傳，然而，電子申報方式化學物質申報資料非即時性，易受人為因素導致資料錯誤，且無法呈現完整流向資訊。本研究為建構智慧化管理支援架構，協助工廠進行化學物質運作紀錄及管理，運用物聯網技術搭配標籤技術取得即時化學物質數量、流向，導入虛擬或擴增實境技術掌握廠內化學物質資訊。

1. 廣域物聯網主動監控追蹤技術

物聯網科技高速發展時代，當每個設備應用聯網互相傳輸資料，所需消耗能源相當龐大，因此，在物聯網時代，無線通訊技術功耗是相當重要，低功率廣域網路(Low-Power Wide-Area Network, LPWAN)具低耗電量、低傳輸率及長距離通訊等特性。

2. 標籤技術建立

運用標籤技術建構化學物質行動智慧化管理模式，做為推動化學物質管理基礎，並協助業者掌握化學物質管理與運作（製造、運輸、販賣及貯存）情形，供應鏈之化學物質跨廠（場）流向追蹤。本研究分析比較各式條碼如一維條碼(Barcode)、二維條碼(QR code)、無線射頻辨識(RFID)、近距離無線通訊(NFC)，應用於化學物質流向管理之可行性。

3. 空間資料建立技術

透過整合管理架構及化學物質危害資訊，導入各化學物質運作場所虛擬化實境技術，並以樓層平面圖建立廠房立體空間模型，視覺化遠端監看即時化學物質名稱、貯存量及危害標示等運作資料，並提供運作場所專業人員評估貯存風險與安全管理，此外，運用擴增實境技術輔助化學物質現場查核，即時掌握運作情形，免除傳統表單核對作業。為了提供更全面的實境技術應用，因此同時採用「空拍機 360 環景」「谷歌店家環景服務(Google Business View, GBV)」及「NavVis¹」三項技術進行空間地圖建置。

三、結果與討論

（一）食安事件警訊分析

本研究以國內新聞、國外化學事件及食安警訊共計 11 個網站，開發自動化擷取技術與比對分析機制，並訂定網頁擷取關鍵字清單，自 2018 年 5 月至今，以文字雲方式呈現熱門關鍵字及新聞事件關注度，同時呈現關鍵字之事件趨勢圖與化學物質資訊，目前已擷取國內新聞約 5,000 則及國外警訊 1,500 則。

此外，以擷取新聞中化學物質名稱、提及次數以及化學物質相關屬性資料，比對化學雲彙集運作資訊及申報資料，產出相關化學物質背景資料與廠商基礎資料分析，掌握時事議題之核心，做為決策之參考依據，如圖 2。

¹NavVis 為 2013 成立於德國慕尼黑提供空間技術解決方案公司，該公司所研發 NavVis 技術旨在將大型工業與商業建築物數字化，彌合室外和室內數字地圖之間的差距，目前已經被世界領先的汽車、建築、房地產及保險公司所採用。



圖 2. 關鍵議題新聞分析介面

(二) 廠商風險預測分析

透過化學局 106 年度化工原料行輔導訪查及過去發生食安歷史事件資料，結合化學雲彙整各部會申報資訊，透過巨量資料分析歸納風險等級，識別高風險廠商行為與狀態，進行風險廠商分析並開發風險預測分析介面，以紅、黃、綠燈方式定期產出廠商風險分數清單，提供管理機關及相關單位作決策之參考，如圖 3。

本研究針對因子顯著性與相關性比較結果，已初步提出風險影響因子及其權重，包含營業家數及資本額等因子，後續將導入電子發票及稅籍等資料，加入領域專家 (Domain Expert) 溝通與討論，滾動調整風險因子權重與項目，產出高風險等級之潛在風險廠家清單，提供業者相關資訊包含廠家名稱、行業別、所在縣市、資本額、成立年數、是否為食品業者、風險程度及分數，後續可列入主管機關及相關單位人員輔導訪查重點名單，防止可能之食品安全事件發生。



圖 3. 廠商風險預測分析介面

(三) 廠商關聯及物質流向分析

採用跨部會化學物質管理資訊系統，包含資源再利用管理資訊系統、事業廢棄物申報及管理資訊系統、生產選定化學物質工廠申報系統、優先管理化學品，運用以上系統化學物質運作行為資訊，將其連結各廠商之間的運作關係，並呈現於視覺化介面中，如圖 4。



圖 4. 物質流向廠商關聯分析介面

本研究透過建立化學物質流向與廠商關聯分析，從廠商交易及運作關係中，根據化學物質特性與交易廠商身份辨識，產出可疑廠商清單。以關聯圖呈現化學物質流向及廠商運作關聯，可掌握交易群聚關係，節點圓圈為各家廠商，節點圓圈大小為與其交易的廠商總數，箭頭方向為交易方向，由上游廠商至下游廠商。箭頭線條粗細為其運作量多寡、節點圓圈顏色為敏感行業類別食品相關廠家，目前已執行硫酸銅、二氧化氯、順丁烯二酸、三聚氰胺、孔雀綠化學物質流向廠商關聯分析。本研究已透過物質流向分析發現可疑之硫酸銅流入食品相關廠家，並已提供主關機關及有關單位進行後續稽查，加強流向管理。

(四) 標籤技術分析及實境(AR/VR) 技術建立

1. 複合式標籤

考量未來推廣至全國之可行性，各項標籤技術中，二維條碼具有簡單易用[4]，易於快速將現有的一維條轉化二維條碼，且其無方向性及高辨識率特色，能加快整體標籤掃描作業流程時間，並且具有高度容錯機制；而無線射頻標籤可同時讀取多項標的與標籤，不需處於識別器的視線範圍內等優勢，可讓大型廠場或高科技廠場能利用各式自動化設備或手機近距離無線通訊感應功能，提供使用者利用手機直接接觸感應，即可顯示化學物質相關資訊。

本研究藉由不同包裝容器及標籤進行場域實證，運用二維式條碼及無線射頻辨識等標籤技術及電子帳目機制，建立化學物質物聯網管理架構，透過行動裝置與設備進行流向追蹤，協助業者化學物質流向及運作資訊管理，經實際驗證結果，正確率達 99%。未來推廣可朝向結合二維式條碼及無線射頻辨識複合式標籤進行化學物質智慧化管理，如圖 5 所示。



圖 5. 複合式標籤示意圖

2. 實境(AR/VR)技術

本研究於一處實驗場域進行空中環景、地面廊道與廣場及室內三大區塊進行空間圖資建置，如圖 6 所示，透過智慧裝置之陀螺儀等感知元件，進行視角的對應與調整，模擬出化學工廠運作情境，提供現場人員能更真實臨場[5]。透過 VR 空間影像，將視線內預先設立的地標資訊(Point of interesting, POI)，透過點擊取得其相關資訊：

- (1) 場所位置標籤：即可掌握該位置所有化學物質資訊。
- (2) 化學物質標籤：即可掌握該化學物質相關資訊及運作紀錄。
- (3) 設備標籤：即可掌握該設備訊息（溫溼度、壓力值、監視影像及紀錄等）。

透過空間資料模型輔助化學物質管理應用規劃與協助應變訓練與處置，提升廠內化學物質管理效率，包含化學物質或設備巡查、廠區導覽、設備近點查詢、協助引導人員、設施精準量測、應變量能評估及應變逃生訓練。

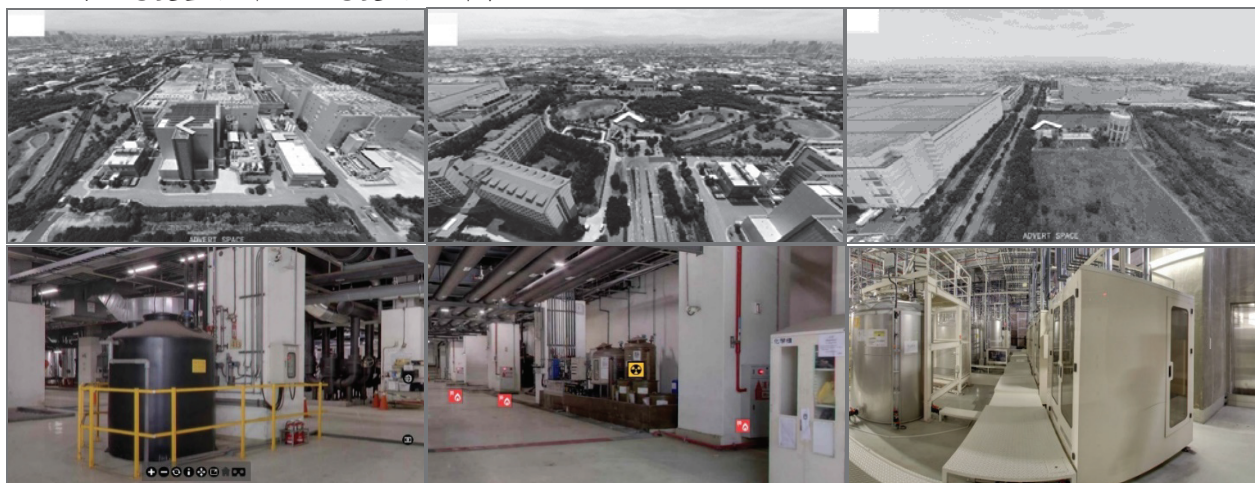


圖 6 空間圖資建置

四、結論

我國化學物質管理分屬各部會共同管制，依權責分工由不同主管部會進行法令規章訂定及管理，各部會考量其需求、管理目的明定法規命令，各權責機關係依據法規命令授權自行開發資訊系統接收業者申報資料，流向資料完整性不一，故本研究導入巨量資料分析，建立廠商風險預測模型。另亦蒐集國內外化學物質事件，藉由已發生事件，透過燈號尋找潛在風險業者，並提出警示及決策依據參考，提升國內化學物質之管理效率，以預防化學物質事件發生為目的。未來將輔以電子發票及稅籍資料作為廠商間的連結及勾稽，補足化學物質流向不明的供應關係，導入機器學習技術及專家判斷，滾動調整風險因子權重與項目強化資料分析模型，找出具關鍵之風險因子及風險路徑，模擬高風險廠商之行為，應用於高風險廠商識別，提升巨量資料分析的價值。

此外，透過複合式標籤驗證成果，依據化學物質運作生命週期，進行作業流程與追蹤技術評估，以資料鏈管理機制，建構具支援行動裝置與跨平台之流向追蹤支援架構，執行化學物質流向追蹤與管理。透過實際場域的驗證結果，確認管理架構可符合業者各種標籤使用情境，也蒐集業者實務運作與操作意見，掌握執行面困難限制。另建立空間資料模型進行化學物質管理，並且透過虛擬實境與擴增實境技術，視覺化管理與輔助應變等整合應用，達到輔助化學物質管理、預防整備與應變等輔助目的。

參考文獻

- [1] GENUER, Robin; POGGI, Jean-Michel; TULEAU-MALOT, Christine. Variable selection using random forests. Pattern Recognition Letters, 2010, 31.14: 2225-2236.
- [2] TANTITHAMTHAVORN, Chakkrit, et al. An empirical comparison of model validation techniques for defect prediction models. IEEE Transactions on Software Engineering, 2017, 43.1: 1-18.
- [3] Risk management systems: using data mining in developing countries' customs administrations. World Customs Journal 2011, 17-26
- [4] 藉 QR code 導入藥品資訊之成效分析，黃鏡樺、蔡崇弘、李建瑩，藥學雜誌，2017
- [5] VR 在避難標示圖像認知之應用，湯潔新、莊英吉、林慶元，消防與防災科技雜誌，2008

提升政策推廣效益與民眾有感-「環境大小事」新媒體宣傳

林有成¹ 蘇漢邦² 張順欽³ 黃俊銘⁴

¹中華電信

²財團法人台灣綜合研究院

³行政院環境保護署監測及資訊處處長

⁴行政院環境保護署監測及資訊處科長

EPA-107-L103-03-A212

摘要

「環境資源資料庫整合計畫」係國家發展委員會第五階段電子化政府計畫(106-109年)之子計畫，為配合計畫主軸，發展數位政府策略，推動「以民眾為核心，提供主動服務」、「推動公私協力，提升施政效率」、「落實數位公平，提供一致性服務」[1]。環保署蒐羅生動活潑有趣環境故事，讓民眾輕鬆閱讀了解各領域環境數據與相關資料服務應用，「環境大小事」於5月1日正式上線(<https://dsdp.epa.gov.tw/>)。將環境議題透過故事敘述之手法，並主打圖大字少的呈現風格、貼近生活與多元環境服務、強化環境數據繪圖與可視便利大眾易閱讀、提倡透明政府落實環境知情權。

網站亦提供多元視覺方式呈現資料樣貌，能快速下載感興趣的環境資源資料，並彙整各機關計畫執行成果報告，便利各界快速了解政府政策推動與執行。截至107年12月底已納整環境資源資料逾56,263萬筆、開放資料集累積1,314項、開放資料集引用下載次數累計逾1.05億次，廣受大眾認同與使用。

關鍵字：環境資源、新媒體宣導、智慧政府

一、前言

我國電子化政府自1998年推動至今，歷經四個推動階段，配合國家發展委員會電子化政府推動策略，轉型智慧政府，環保署已完成蒐集環境資料、建構交換機制、開放資料服務，並導入群眾外包及智慧物聯技術，並持續擴大資料徵集層面，加強公眾參與，提升環境資料服務量能[2]。

地球系統中「大氣、水、林、地及生態」等各個環境面向彼此間環環相扣、緊密關連，如何有效掌握環境資料，解析環境現況，對環境治理及自然保育工作至為重要。惟因現行政府組織架構分工，各項環境資料之蒐集、調查及生產，分由不同部會掌理，致資料整合及分享困難，容易形成「資訊孤島(information islands)」現象，影響環境資料應用。為滿足各機關跨域應用、深度發掘環境資料價值、落實社區環境知情權，環保署運用雲端及行動化技術，發展「環境雲」DaaS(Data as a Service)雲端服務模式。整合環境品質、生態、大氣、水利、水土保持、地質、地礦、污染防治等資料，提供在地化、主動化、多元化服務，使環境資訊透明流通及共用共享，深化資訊服務品質[3]。

推動環境資料加值應用，優化環境治理能量，推動成果參與臺灣雲端運算產業協會「2016年度雲端物聯網創新獎-政府服務組」競賽，榮獲傑出應用獎，肯定環境雲在「跨域資訊整合及共享」之創新價值。

接續上述，為達到發展跨域一站整合服務、打造多元協作環境以及落實透明政府之目的，環保署建置「環境大小事」一站式入口，不僅提供貼近生活的環境資訊、視覺化的環境資源資料，亦蒐集整合環境資源相關計畫之成果，供大眾一站飽覽環境相關資訊。

二、研究方法

本研究主要建置一站式入口網，「以使用者角度思考、利用簡要易懂的文字和圖像」為核心，撰寫貼近生活的環境故事、呈現多元視覺化環境資源資料集、以及整合相關權責機關之計畫成果，縮短大眾與環境資源資訊之距離。

1. 建置「環境大小事」一站式入口網，蒐整環境資訊

簡化各機關計畫成果報告內容，以貼近生活的方式撰寫成環境故事，搭配影音、圖片，讓文章簡單易懂。每個主題會以核心介紹型文章為起始，串聯至報導宣傳型文章、影片型文章、故事型文章以及特色功能教學型文章，依據使用者喜好及需求，提供不同取向的專欄式文章。首頁呈現方式如圖 1 所示，推播公告以異於其他區塊的配色，凸顯出公告內容；我的故事清楚讓使用者瞭解網站定位以及所提供的服務內容；重點文章會搭配季節主題，除一般內容簡介外，提供一分鐘短片供使用者觀看；相關文章會以上架時間由最新排列至最舊，便於使用者接續上次閱讀文章。

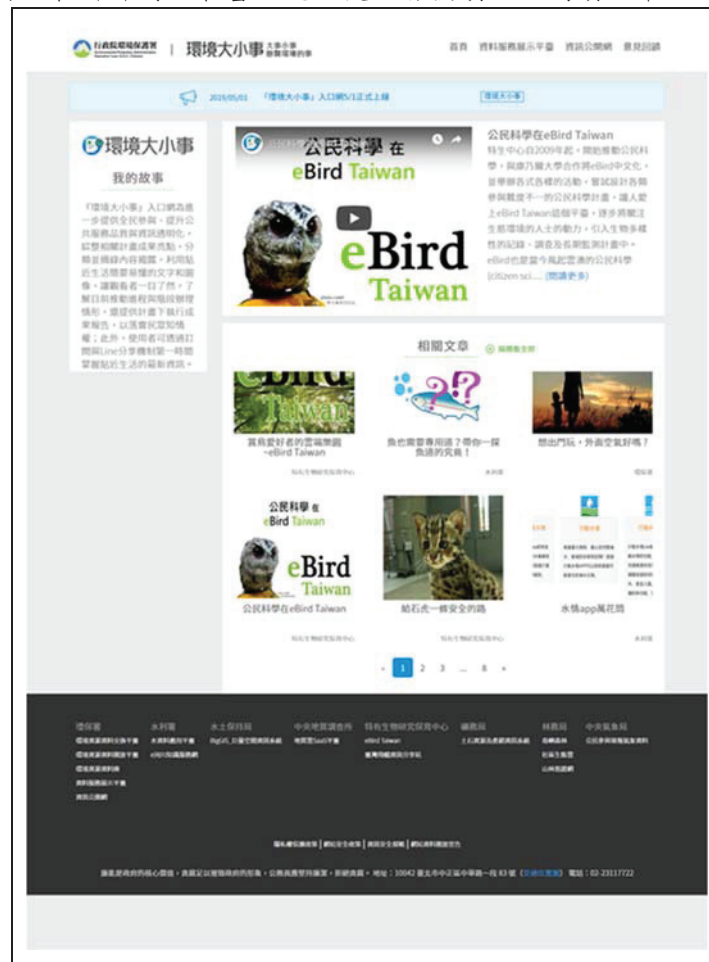


圖 1. 「環境大小事」一站式入口網

2. 調整資料服務展示平臺，多元視覺化環境資料

隨著資訊科技日益發展，數據應用的質量、廣泛性與便利性普遍提升，民眾對政府開放資料之需求也越來越高，近年來國際間統計機構均極重視以淺顯易懂的方式，引導資料使用者快速獲取並了解重要的統計資訊[4]。

環保署為落實「開放政府、全民參與」執政理念，將複雜、難懂的環境資源資料集視覺化，以統計圖型、圖表或其他工具的呈現方式，讓使用者容易理解與使用。本平臺頁面簡單、俐落，於右側提供交叉選單便於使用者選取期關注議題，文章將議題以圖片的方式呈現，提供給使用者最快速的選取其想瞭解的環境資訊，如圖 2 所示。



圖 2. 資料服務展示平臺

3. 蒐整資訊公開網，更新計畫成果與呈現整合現狀

環境雲資訊公開網為落實民眾知情權、資訊透明化並公開計畫資訊，除主動公開環境雲計畫各參與機關之執行現況相關資訊，提供給民眾檢索、查閱、擷取及下載資料，以增進民眾對環境雲計畫之瞭解外，更著重在提供環境雲整合性的關鍵績效指標（KPI），使各機關或民眾更容易理解環境雲發展重點與成效。網頁設計如圖 3 所示，以色塊來區隔每個區塊，除表列所有相關資訊外，快速引導使用者至相關網站、相關 app 與公眾加值應用，並將環境資源資料庫整合執行狀況視覺化，清楚標示每項指標更新情形與資料集使用現況。



圖 3. 資訊公開網

三、結果與討論

1. 環境故事設計與呈現成果

「環境大小事」入口網網站設計，清楚界定每個區塊之定義，讓使用者迅速找到感興趣之議題，根據張貼時間，以倒序方式由新到舊排列，便於使用者閱讀最新文章。

文章的部分，如圖 4 所示，使用吸睛、有趣且吸引人的標題、搭配圖片、影片與文字撰寫內文，並遵循圖大字少的原則，貼近部落格的網頁規劃，搭配文青色彩之風格設計，打破過去政府生硬的宣傳模式與網站設計，最後延伸閱讀區塊提供延伸閱讀報導與介紹，讓使用者可以接續相關議題獲取其他資訊，以及相關應用資料集，清楚引導使用者獲得環境資料。

並將各權責機關的專欄文章，依照其主題規劃成系列文，提供橫向串流服務，不僅結合各機關相關議題之計畫成果，亦能提供民眾便利之閱讀體驗，圖 5 中的「平安回家的路」系列即為串聯林務局以及特生中心之資料與相關應用作為呈現、「砂石哪裡來」系列則是串聯水利署與礦務局之執行成果，介紹砂石來源、交易流程、及商品品質與價格等資訊。



圖 4. 專欄文章網頁示意圖



圖 5. 系列報導示意圖

2. 環境資源資料集視覺化成果

去蒐集整合散落各處的環境資源資料，現在資料服務展示平臺將環境資料集統整分類，並利用圖表、情境互動圖表、地圖等多元視覺化工具呈現環境資源資料樣貌，提供不同展示類型與環境主題交叉篩選，展示類型包含互動圖表、互動地圖、數據集、地圖與靜態圖[5]，共5種分類，其定義請見表1；環境主題包含：地質調查、生物多樣性、氣象與氣候、土石資源、森林保育、水管理與環境保護，共8種分類，其定義請見表2。

表 1. 展示類型分類說明

項次	展示類型	定義
1	數據集	利用該資料集製作圖表，只能顯示製圖內容，讀者不能點選。
2	互動圖表	利用該資料集製作圖表，讓讀者自行點選想看的內容。
3	互動地圖	利用該資料集與地圖套件結合並製作圖表，讓讀者自行各縣市的細節資料。
4	地圖	利用地理資訊系統，使用地圖與影像展現的方式呈現資料集。
5	靜態圖	利用資料集，使用 excel 或其他製圖網站繪製圖表後，儲存成圖檔。

表 2. 環境主題分類說明

項次	環境主題	定義
1	地質調查	包含基本地質科學、工程地質、地下水地質及各種應用地質調查、國內外能源及礦產資源、各類地質圖等研究與資料。
2	生物多樣性	包含特有動植物、特殊生態體系、天敵生物、珍貴稀有、保育類野生動植物及其他具有區域代表性、特殊性或國際約定應於管制之瀕臨絕種物種等資料。
3	氣象與氣候	包含氣象預報、氣象衛星、氣象資訊、地震測報、氣象儀器檢校、海象測報、臺灣南區氣象中心、天文站及各地之氣象站、氣象雷達站，分別掌理氣象、地震以及和氣象有關的海象與天文業務。
4	土石資源	包含土石資源、土石產銷及庫存量調查等資料。
5	森林保育	包含森林資源、治山防災工程、造林作業、森林遊樂區、各類自然保護區域、生物多樣性保育相關資料。
6	水土保持	包含水土保持與山坡地保育、集水區與河川界點以上野溪之水土保持調查資料、農村建設、山坡地水土保持與植生綠化、土石流災害應變與防治等相關資料。
7	水管理	包含水資源與自來水、河川流域保育經理、水道變更、防護與治理、水庫及水區保育、中央水、旱災、執行農田水利事業等與其他有關水利之資料。
8	環境保護	包含空氣品質保護及噪音管制、水質保護、廢棄物管理、環境衛生及毒物管理、管制考核及糾紛處理、環境監測及資訊等相關環境業務。

3. 圖像化常用關鍵指標

將常用關鍵指標整合(匯集機關數、機關分享環境資料集數、資料交易總量等)至網站內，以亮眼的黃色結合圖示表示上期統計數據之差異(資料服務總數增加多寡、跨域協作資料服務總務增加多寡…等項目)，滑鼠移至開區塊時，說明該項指標之定義以及最新更新日期，並結合環境資料集瀏覽、下載次數自動計算出該期熱門資料集排名等便於民眾獲取相關訊息，呈現方式詳見圖6與圖7。



圖 6. 環境資源資料庫整合執行現況示意圖



圖 7. 環境資源資料集熱門排行示意圖

4. 創新媒體宣導思維

有別於傳統政府宣導模式，本案設計 8 種風格不同之文宣小卡，詳見表 3，預計投放於環保署官方 Facebook 粉絲專頁，藉由社群媒體觸及更多潛在使用者。

鑒於當前影音市場逐漸擴大，Youtube 活躍用戶人數高達 13.2 億、Facebook 活躍用戶人數達 17.1 億，因此，本案以簡單的圖示設計、搭配 google 語音系統，完成有趣的圖卡動態影音，未來投放至 Facebook 粉絲專頁，並藉由 Facebook 高度分享之便利性，推廣至非直接點閱使用者。

並響應政府政策推動，積極協助我國動漫產業發展，透過動漫與創作元素進行宣傳，提升社會溝通效益，積極邀請國內素人漫畫家針對「環境大小事」結合原創元素進行宣傳圖文發想與創作，見表 4；藉此落實對文化藝術專業尊重，促進帶動我國相關產業發展。

表 3. Facebook 粉絲專頁圖文說明

	示意圖	說明文
文青版		🌍「環境大小事」讓您一站飽覽環境的事👀正式上線囉！👤 💕網站特色細數給您知💕 🔊【特色 1】貼近生活說故事 多元環境服務報你知 🔊【特色 2】數據繪圖易閱讀 強化環境資料可視性 🔊【特色 3】透明政府很有感 落實民眾環境知情權 👉立即嘗鮮體驗👉👉https://dsdp.epa.gov.tw/

	示意圖	說明文
科技版		🌐「環境大小事」讓您一站飽覽環境的事🌐正式上線囉！👤 💖網站特色細數給您知💖 📺【特色1】貼近生活說故事 多元環境服務報你知 📊【特色2】數據繪圖易閱讀 強化環境資料可視性 🗣️【特色3】透明政府很有感 落實民眾環境知情權 🌟立即嘗鮮體驗🌟👉https://dsdp.epa.gov.tw/
談諧搞笑版		阿毛：機車有專用道，你知道魚也有專用道嗎？ 東東：魚為什麼要有專用道啊？ 阿毛：魚也需要回家啊！想不到吧！我是在「環境大小事」看到的小知識喔。 想知道其他小知識嗎？快來掃描 QR code！
文青插畫版		智慧新生活，滑滑手機輕輕鬆鬆了解身旁「環境大小事」!! 想用數據看環境嗎？ 掃描我了解更多資訊歐!! ↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓
智慧生活版		「環境大小事」🌐正式上線囉！ 讓我們一同用數據看環境，飽覽「環境大小事」 掃描我取得更多資訊
簡潔小清新版		🌐「環境大小事」讓您一站飽覽環境的事🌐正式上線囉！👤 網站特色細數給您知 【特色1】貼近生活說故事 多元環境服務報你知 【特色2】數據繪圖易閱讀 強化環境資料可視性 【特色3】透明政府很有感 落實民眾環境知情權 🌟掃描下圖立即嘗鮮體驗🌟
科技數位版		您好，歡迎來到環境數位時代，在這裡您可以透過數據來了解環境數據 立即掃描以下 QR-Code，環境的大小事讓我來告訴您!!!

	示意圖	說明文
插圖動畫版		🌐 「「環境大小事」」讓您一站飽覽環境的事🌐正式上線囉！👤 網站特色細數給您知 【特色1】貼近生活說故事 多元環境服務報你知 【特色2】數據繪圖易閱讀 強化環境資料可視性 【特色3】透明政府很有感 落實民眾環境知情權 📱掃描下圖立即嘗鮮體驗📱

表 4. 「環境大小事」漫畫風文宣

石虎版	ebird 版	空品版
“多一分關心，少一分偏害” 體貼身邊環境的大小事~~ 	“網美的偶像包袱，隨時都要美美的” 想知道我會在哪裡出沒嗎？ 快來上環境大小事~~ 	“想出去玩，卻擔心不能盡興？” 讓您即時掌握天氣狀況與空氣品質 快來上環境大小事~~ 

四、結論

從電子化政府轉型為服務型智慧政府，提供便捷服務、並落實透明治理，環保署發展「環境大小事」一站式整合服務網站，並打造多元協作環境，蒐整環境資源相關資料，簡化理解資料樣貌過程，開放環境資源資料集，結合民間創意開拓資料應用價值。

「環境大小事」一站式入口網已於 108 年 5 月 1 日正式上線，截至 108 年 4 月，「環境大小事」已上架 41 篇環境故事，資料服務展示平臺已上架 40 篇資料服務，資訊公開網將各權責機關之計畫成果更新至 107 年度，API 介接總次數共 36 次，總瀏覽次數達 5722 次。截至 108 年 4 月，利用環境資源資料，協力開發環境即時通 app、行動水情 app、TRON app、地靈靈 app、土石流防災資訊整合版 app、以及地質羅盤 app 等手機應用軟體，每月瀏覽數逾百萬次。

透過跨機關資料整合，強化環境資訊傳遞功能，縮短民眾與環境資源資訊之距離，藉此創造公部門與民眾合作之加值應用服務，並可提供更多貼近民眾生活且便民的應用服務。

參考文獻

- [1] 詹効儒，「行政院環境保護署－環境雲專題報導」，資訊通報雙月刊，第 345 期，第 9-16 頁(2017)。
- [2] 陳明崇、孫如濱、林有成，「環境雲資料服務展示平臺建置案成果」，環保專案成果報告，第 17-143 頁(2017)。
- [3] 張鴻程、鄭秀齡、陳榮仁、林茂盛，「環境資源資料庫整合專案管理服務(105-107 年度)成果」，環保專案成果報告，第 1-67 頁(2018)。
- [4] 陳明崇、林有成、孫立民，「107 年度環境雲整合平臺功能擴增及維運成果」，環保專案成果報告，第 10-12 頁(2018)。
- [5] European Environment Agency, “Data and maps,” *The European environment information and observation network*, (2019).

即時線上水質監測技術開發

朱振華¹ 王榮豪¹ 王儀婷¹ 鄭椿霖¹ 劉奕宏¹ 彭聖歲¹ 褚柏胤² 黃廷涵¹ 張冠甫¹ 張王冠¹

¹工業技術研究院材料與化學研究所

²工業技術研究院綠能與環境研究所

EPA-107-LS01-02-A022

摘要

目前常用之水質監測設備雖然可靠度佳，但一些常用之監測器如：酸鹼度計、導電度計等需要人力定期校正與清洗，增加人力維護需求；而重金屬或化學需氧量等水污法重要收費水質項目，其監測器設置經費相對較高且設備體積較大；因此，目前常用之監測儀器並不適用於大量設置或廣布等應用情境。本文利用光學與電化學技術開發酸鹼度(pH)、電導度(EC)、溫度(Temp)、溶解性化學需氧量(CODs)及重金屬(Cu^{2+})之微型化水質監測元件並整合小型化系統，並搭配訊號處理電路等技術，開發「體積小」、「耐用」、「維護容易」及「低成本」特性之小型自動化水質監測系統裝置，可應用於水中 pH、EC、Temp、CODs 以及 Cu^{2+} 之濃度檢測，另於已於指定場域完成布建與驗證工作。

關鍵詞：水質感測、多功能水質感測器、水體監測

一、前言及研究目的

有鑑於過去以人工採樣監測方式費時費力，且環保稽查人力有限，無法隨時因應全國各地可能有排放疑慮之處進行稽查，突顯國內對於水體自動監測預警、各事業單位放流水自動監控之相關技術與管理措施需加速開發與研擬，在環境品質逐漸受到重視下，如何確實掌握我國水質，達到即時監控及保護的功效，為刻不容緩的議題。

水質自動監測目的在於提供有效、即時及完整之水質特性資訊，以做為廢水自動控制及自動化之用。目前設置於現場之水質量測設備，從量測方式來看，大部分多採接觸式進行量測，其設置於惡劣環境易造成量測設備感測器損壞及量測品質不穩定，故維護方面需定時清理或更換感測器；從量測方法來看，若設備需加藥方式量測，需定期更換加藥物，量測後水樣也需進一步處理，不僅需額外維護及藥材費用且增加環境上負荷；從量測項目來看，大多數監測設備僅有單一水質量測項目，缺乏整合多水質項目；從監測功能來看，除利用電極量測外，一般量測設備都需反應及量測時間，無法即時提供量測之水質資訊，失去水質自動監測之目的。有鑑於此，本文在水質感測技術部分利用工作團隊過去研發能量為基礎，應用光學與電化學技術，搭配晶片型微流道、前處理與採樣系統及數據處理與無線傳輸技術，研發及精進即時線上水質監測元件，開發體積小、耐用佳、操作簡單、設置費用低廉且具無線傳輸之廣佈型感測設備，以提供未來各單位應用於不同情境水體監測系統之建置[1-3]。

二、研究方法

近年來線上水質分析及採樣技術的日益精進，同時大數據處理與無線傳輸技術的進步，使開發體積小、耐用佳及具無線數據傳輸功能之自動監控裝置，搭配物聯網功能之區域性水質自動監控系統成為可行之技術開發方向。本計畫在水質感測技術部分應用光學與電化學分析為開發基礎，設備最小化則以微型化感測技術為主，開發同時具有「體積小」、「耐用」、「維護容易」及「低成本」特性之廣佈型水質感測技術，以提供未來各單位應用於不同情境水體監測系統之建置。

2.1 電化學金屬離子濃度測定分析模組開發

目前最常用的電化學分析系統為三電極系統，操作變因包含電極變數、電解質變數與電子變數，如圖 1 所示。本計畫採用陽極剝除法(ASV)，同時具有定性分析(qualitative analysis)及定量分析(quantitative analysis)功能，且與其他常用的化學分析方法比起，具有較低的偵測極限(lower detection limit)及分析靈敏度佳(higher sensitive ability)。考量到未來應用情境，本研究流程主要可分成四個階段，如圖 2：第一階段為清潔階段(Cleaning step)，目的為以一正偏壓對工作電極表面進行電化學式清理，

使得可能吸附在電極表面之不純物質脫附或分解。第二階段為電化學預濃縮階段(pre-concentration)，主要是將待測樣品中之待測物質以電化學反應沈積(Electrodeposition)於工作電極表面。第三階段為平衡階段(Equilibration step)，此階段反應目的為使待測物質電沈積於工作電極表面之結構能穩定化。第四階段為剝除階段(Stripping step)，剝除時我們採用方波伏安法(SWV)，目的在於可以消除記憶效應，施予工作電極持續變化之偏壓，待測物質本身具有不同之氧化電位特性，使得待測物質能在其特定電壓區間從工作電極表面析出進而得到電流訊號。

結合電路板設計，透過數位/類比訊號產生器微晶片輸出固定頻率、階梯漸進式方波電壓，在工作電極端使水中離子反應後，由對電極 Counter electrode (CE)產生電流，經過電流電壓轉換器將電流轉換為電壓，再透過類比/數位訊號轉換器讀取電壓 ADC 值，最後由運算放大器電壓電流轉換公式： $V=IR$ 得到電流值。整體系統流程如圖 3 所示。

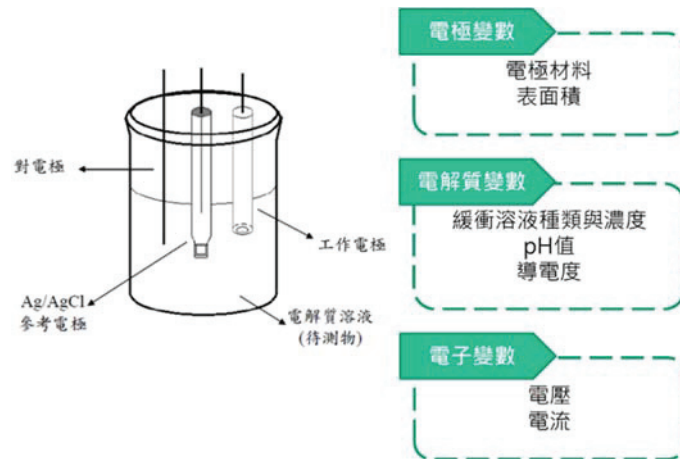


圖 1、三電極電解槽系統

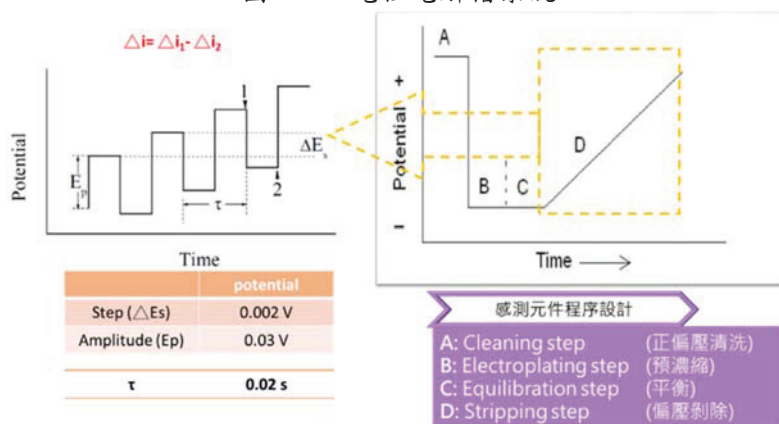


圖 2、剝除伏安法流程圖

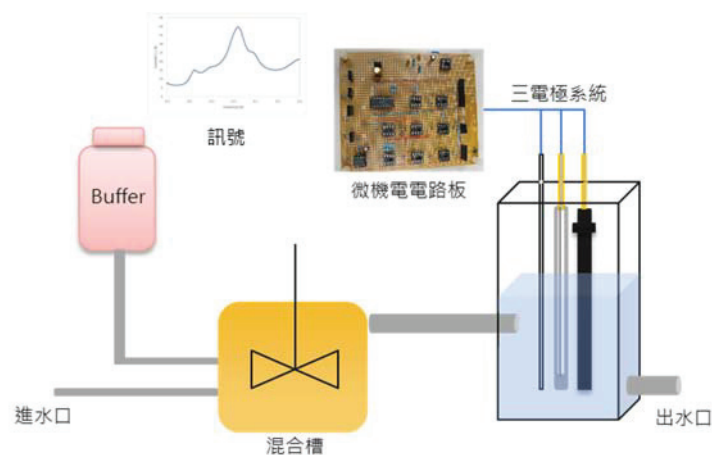


圖 3、電化學金屬離子濃度測定分析模組系統設計

2.2 COD/SS 光電感測元件開發

2.2.1 微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測模組設計

為了因應未來布建之需求以及高 SNR 之感測器，使用傳統的 CCD 或 CIS 陣列之光譜檢測方式係無法提供較佳之訊號，因此，微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測平台應搭配單點式感光二極體，提供較高的 SNR 以及較低的建構成本。藉由整合多個 UV channel、可見光 channel 及部分 NIR 波段進行多波長檢測平台之建立。其中光源部分設定使用 UV-LED(ex: 254 nm 以及 280 nm)以及搭配黑體輻射之可見光暨近紅外光光源(lamp)來進行檢測。下圖 4 為微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測平台之讀取以及驅動電路設計，其中 UV-LED 利用 pulse-mode 來進行 modulation 驅動，此 modulation 驅動方式，搭配 PD 端讀取電路可大幅降低雜訊的攝入，而僅擷取與 UV-LED 驅動有關頻率的訊號。進而提升整體的 SNR。而在 Lamp 方面則是藉由石英微型半球透鏡將光束壓縮到僅有 4 mm 之直徑，進而提高檢測效率。下圖 5、6 為微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測模組之設計與實體圖。

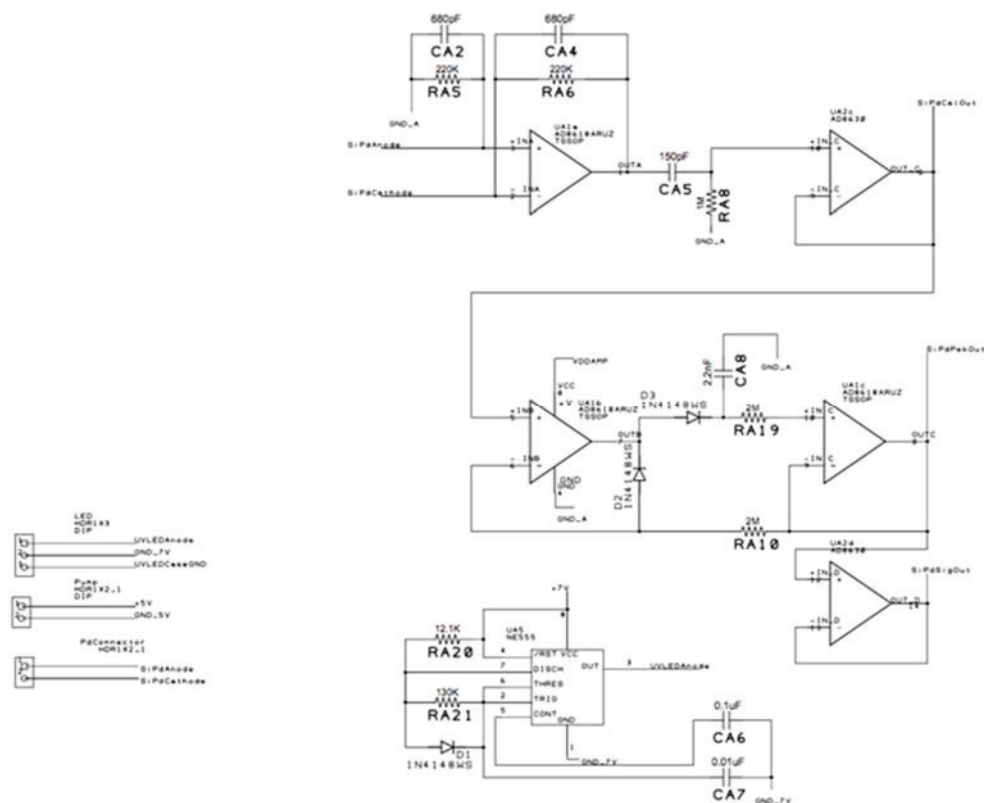


圖 4、微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測平台電路設計圖

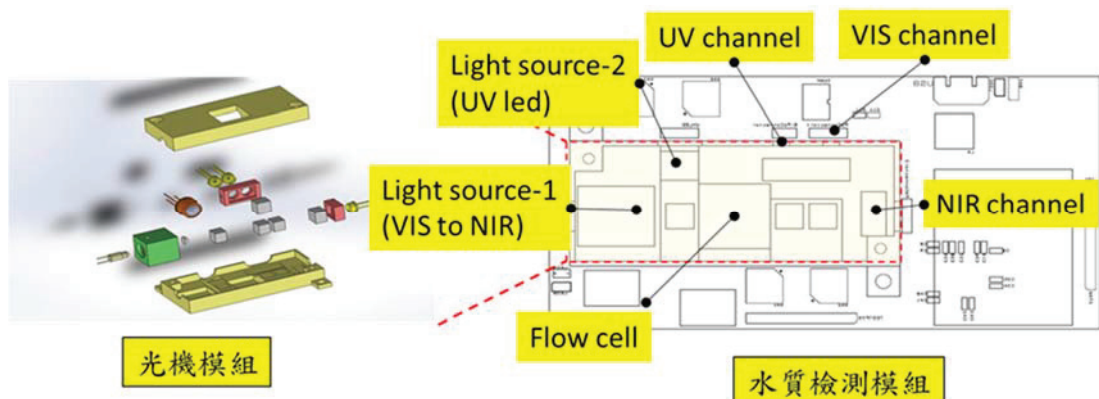


圖 5、微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測模組設計示意圖



圖 6、微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測模組實體圖

2.2.2 多成分定性定量演算法開發原理

目前即時水質監測技術之研究方法有光學頻譜分析量測、Software sensor、人工智慧及統計等技術。其中利用光譜分析量測之技術具有靈敏、準確、快速、降低干擾、可微量取樣及全系統分析等多種優點，可取代多數水質分析實驗與傳統接觸式量測設備，以減輕分析時間過長與設備維護費用昂貴等問題。光譜分析量測技術運用於廢水水質檢測中，大多以紫外光/可見光區段分光為普遍運用之方法，可量測之水質項目包括化學需氧量、總有機碳、硝酸鹽類、總氮、金屬錯合物、懸浮固體物等，故運用範圍廣泛。關於光譜分析量測技術運用於廢水水質檢測中，將污染物與光學頻譜特性結合，建立其廢水指紋資料庫，以光學頻譜量測監控廢水之微量有機物濃度、懸浮微粒與重金屬，並與標準方法之結果比對，發展一套可同時分析水中多種成分與其濃度之方法，稱之水質多成分定性定量演算法，常見廢水光譜特性如圖 7 所示。本工作項目之主要目的是利用光學頻譜分析技術開發不同場域之水質多成分定性定量演算法及微型光學檢測模組，完成微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測元件的開發，可同步且快速解析廢水中 COD 與 SS 濃度，以達到即時自動監測水質的目標。預計所開發出之檢測平台 COD 與 SS 之準確率需大於 75%。

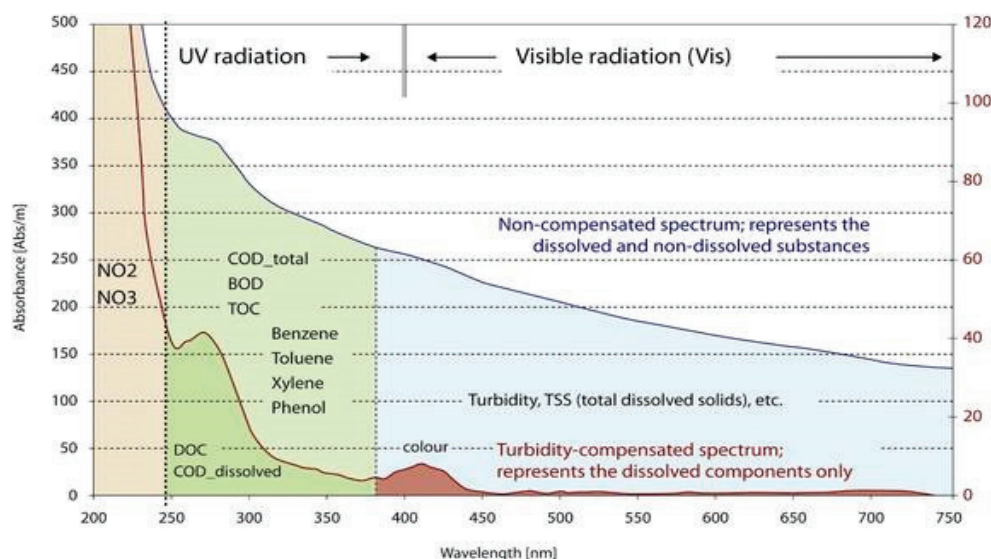


圖 7、UV-Vis Absorbance Spectrum of Water Quality Parameters (Envirotech, 2012) [4]

2.3 酸鹼值、導電度與溫度微型化感測器開發

本文利用微機電製程技術開發酸鹼值、導電度與溫度微型化感測器用以進行水質物性檢測。酸鹼值感測器採用延伸式閘極感測場效電晶體(Extended Gate Field Effect Transistor, EGFET)為量測基礎架構，開發金屬氧化物透明導電薄膜作為前端感測器，利用金屬氧化物薄膜與酸鹼溶液接觸，吸引氫離子靠近而發生介面電位勢改變，促使通道電流產生改變。再對應到 EGFET 特性曲線，在固定汲極電壓下通道電流對應到的閘極電壓，由此判別當下閘極電壓大小，來推算不同閘極電壓所代表之酸鹼值。此外，惰性金屬材料的電阻值會隨溫度升高而增加，且具有高化學穩定性，可用來製作電導度與溫度微型化感測器。電阻式溫度感測器係利用惰性金屬材料的溫度-電阻特性趨線近似直線，可直接由電阻值本身推算溫度特性來進行量測。惰性金屬電極電導度感測器採用二極式電極量測原理，固定兩電極面積與其間距，測量水溶液中的電阻值並將其轉換為電導單位，則可得水中電導值。酸鹼值、導電度與溫度微型化感測器設計如圖 8(a)所示。

而酸鹼值、導電度與溫度微型化感測器之製作，係在製程上首先於玻璃底材上濺鍍金屬氧化薄膜，於黃光室中經過清潔、光阻塗佈、曝光顯影、蝕刻之後，再去光阻即完成酸鹼值感測器的製作，後續需要濺鍍兩層金屬層，第一次濺鍍的惰性金屬材料作為電導度及溫度感測元件。而第二層金屬的用途則是導線作用，在此選擇金(Au)當成導線。同樣地依序經過黃光微影(Photolithography)、金屬薄膜沉積(Thin film deposition)、剝離(Lift-off)等製程，即完成電導度及溫度感測元件。酸鹼值、導電度與溫度微型化感測器實體晶片如圖 8(b)所示。

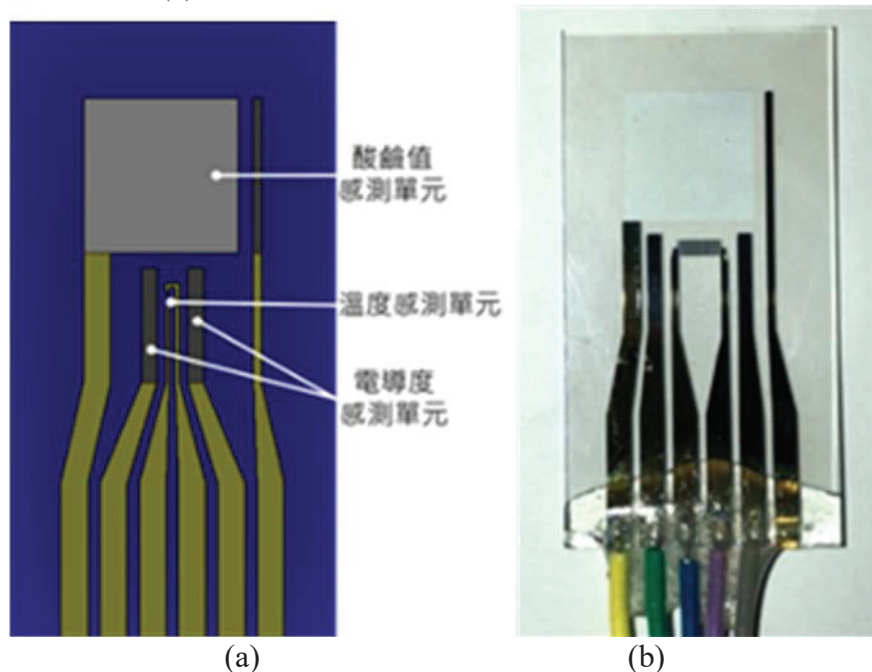


圖 8、酸鹼值、導電度與溫度微型化感測單元配置(a)設計圖；(b)實體圖

酸鹼值量測部分，其電壓、電流量測仍是利用三組 IC4007 並聯的量測電路系統，將 MOS 源極端接地，汲極端接上直流電壓，使電晶體運作在飽和區，再將閘極經軟式排線插槽(Slot)與薄膜上晶片感測電極連接，晶片下端即是感測區塊，浸入待測溶液中作量測；參考電極部份，則施加一穩定電壓，同樣浸入水中，使整體運作穩定降低雜訊干擾，再接上 I/V 轉換電路將電流訊號轉為電壓訊號，供後端訊號擷取電路接收。而溫度部份利用軟式排線插槽將惰性金屬電極感測端與另一端線路連接訊號擷取電路進行電阻量測，此部分主要量測惰性金屬電阻隨溫度變化的特性。最後，電導度量測則是在同溫度下進行量測，也將惰性金屬感測電極連接後端訊號擷取電路，量測不同離子濃度水中電導度。

2.4 小型化水質監測系統設備

為了提高系統的靈活性及校驗方便，小型化水質監測系統設備之主要控制電路係以電子積木式電路為出發點為設計原型，圖 9 為主板系統與其它控制電路之連結示意圖，包括感測電路、稀釋模組電路、設備環境監測電路、資料儲存電路，以及無線傳輸電路。系統主板的功能包括電源控制與管理、資料儲存、馬達驅動電路，以及數位/類比介面串口。

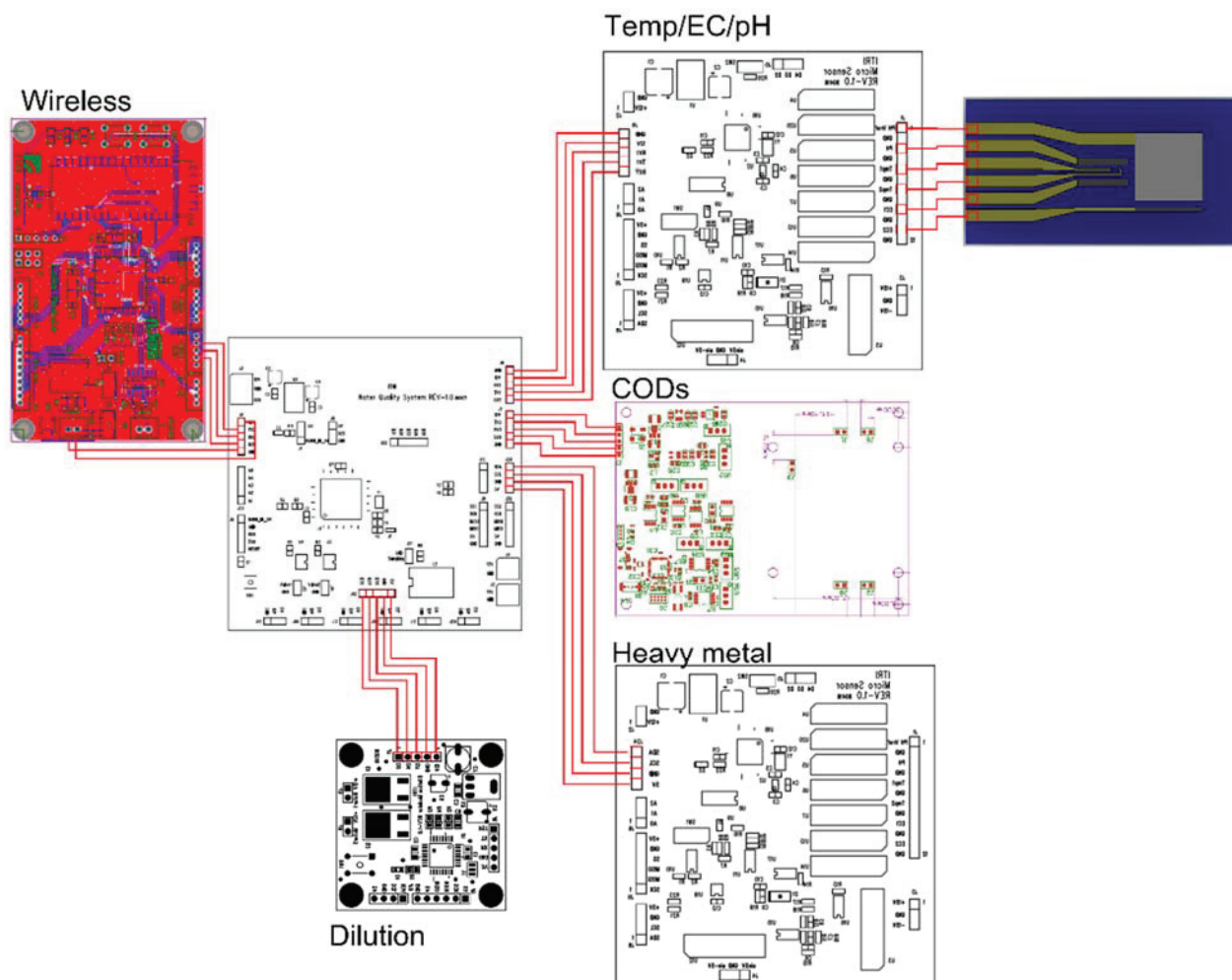


圖 9、小型化水質監測主板系統設計

現階段對於監測系統設備阻塞處理仍無比較明確方法，一般仍以過濾器先行過濾較大之顆粒，並利用酸液清洗微流道，以避免流道或者是檢測槽阻塞。而針對水樣檢測前處理部分，係透過簡單物理過濾方式進行前處理。分別以不同過濾系統適當進行水樣處理，以延長感測器使用壽命，增加感測器檢測效率，有效降低操作成本。此外，水質感測器因直接接觸廢污水、農田渠道等水體，生物膜長時間累積亦將會影響到水質感測器之靈敏度及準確度，故定時清潔感測器表面，維持感測器功能正常，亦是主要重點之一。因此，系統設備亦整合一消毒劑製造模組於水質感測器設備中，只需利用水即可產生氧系消毒劑，可將水質感測器浸泡於消毒劑中，抑制水中生物膜之生成。通訊部分分別採用 4G/LTE 抽換式通訊模組，考量基地台涵蓋通訊範圍，亦或是環境地勢使得通訊效果受限制等因素，分別採用不同通訊方式來取得經濟有效的解決方案。

依系統設計可分為水質檢測晶片整合電化學感測電極/光機模組、微型幫浦、微型電磁閥、訊號處理與無線傳輸模組，整體檢測系統架構如圖 10 所示。檢測流程係啟動微型幫浦將檢測樣本經由水樣前處理模組抽取注入水質檢測晶片，先進行水中酸鹼值、電導度量測，再利用電化學感測電極進行水中重金屬離子濃度檢測，以及以光學偵測模組進行 CODs 之量測，接著透過類比數位轉換晶片 (Analog Digital Convert, ADC) IC，將訊號由類比電壓/電流訊號轉換為數位訊號，再經訊號處理電路即時運算並得到檢測樣本之重金屬離子濃度與 CODs 值，最後顯示將量測數據透過無線傳輸模組傳送至後端監測管控平台，而小型化水質檢測系統設備實體如圖 11 所示。

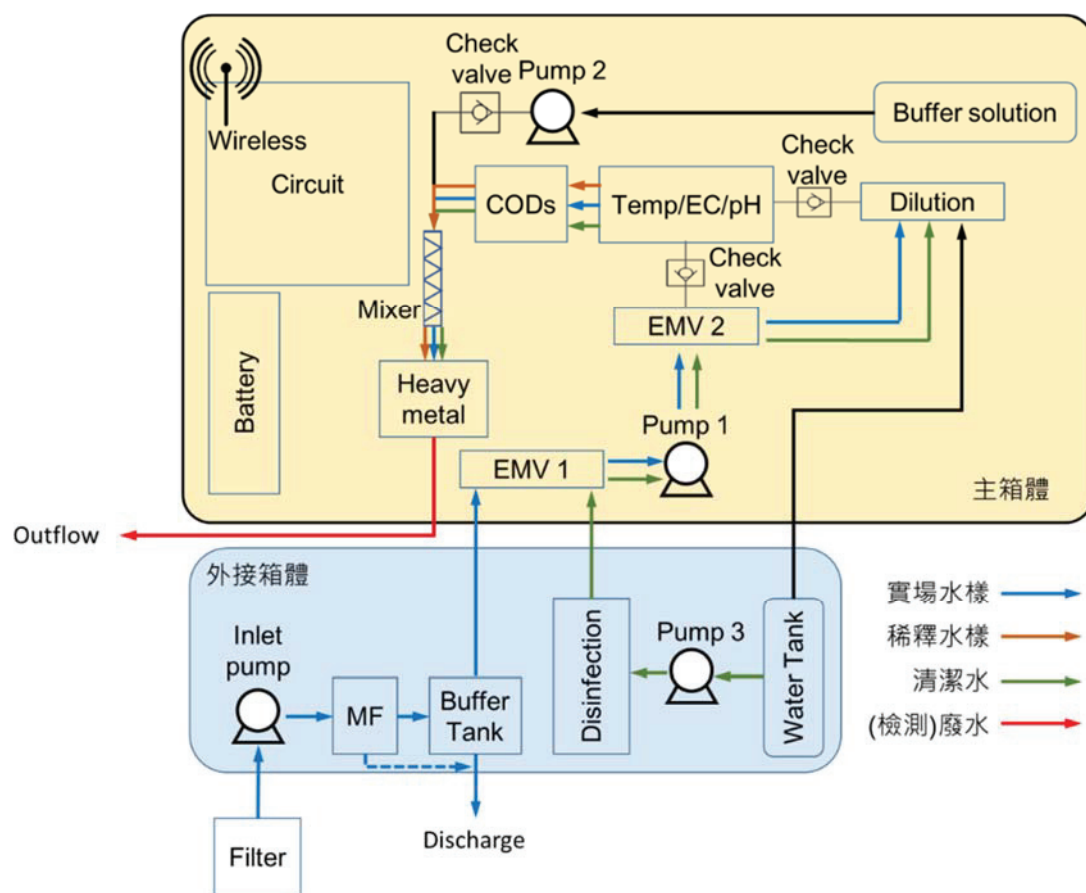


圖 10、小型自動化水質檢測系統裝置系統架構圖

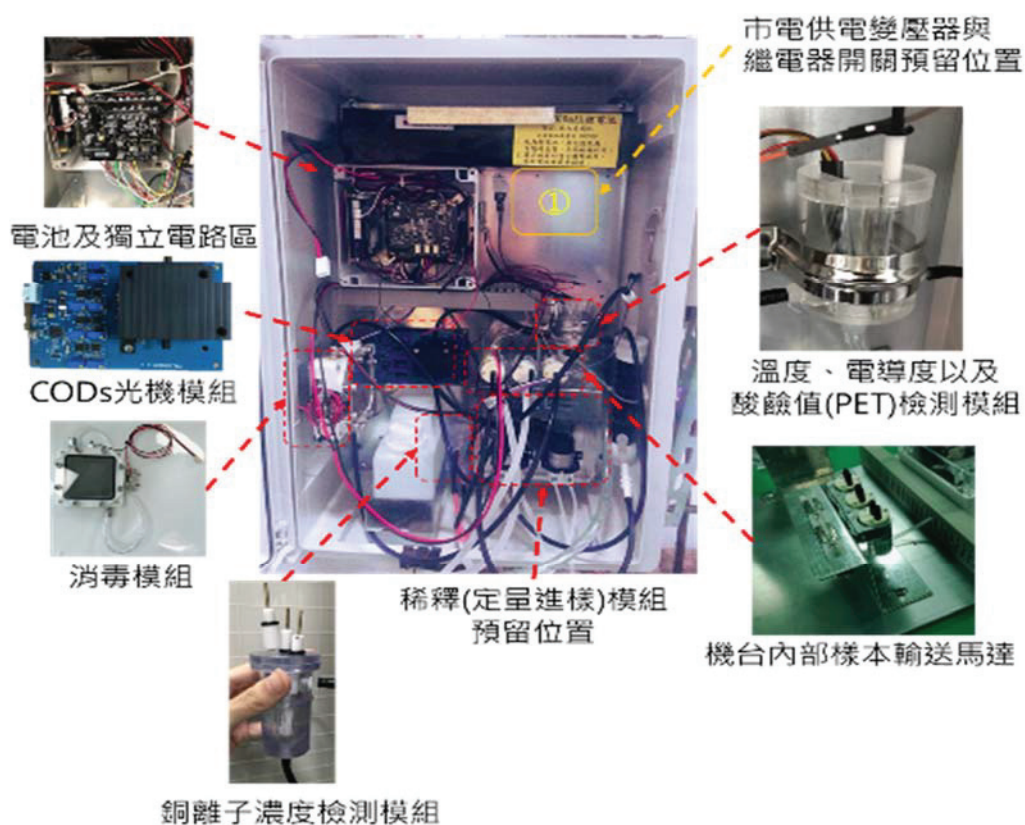


圖 11、小型化水質監測系統設備實體

三、結果與討論

在完成小型化水質監測系統裝置後，首先建立各檢測模組之檢量線，以便後續監測數據之判讀。各感測模組檢量線之建立，係以實驗室標準流程所配置之溶液加以進行量測。小型化水質檢測系統裝置亦同時大量布建，以進行場域測試。

3.1 電化學微機電模組檢測重金屬(Cu^{2+})測試結果

本試驗銅標準品體積與緩衝溶液體積分別固定為 25 mL 與 0.5 mL，沉積電位為 -0.5 V，沉積時間為 30 秒，反應平衡時間為 10 秒，銅標準品濃度範圍為 0-5 ppm，以電化學微機電模組測試氧化峰電流與濃度能夠回歸為二次方程式， R^2 值為 0.9966。以工研院光復院區之生活污水外添加 3 ppm Cu^{2+} (放流水標準) 做檢測，以標準檢量線回推濃度值與 ICP 檢測值比對，誤差為 6.859 %，如圖 12 所示。

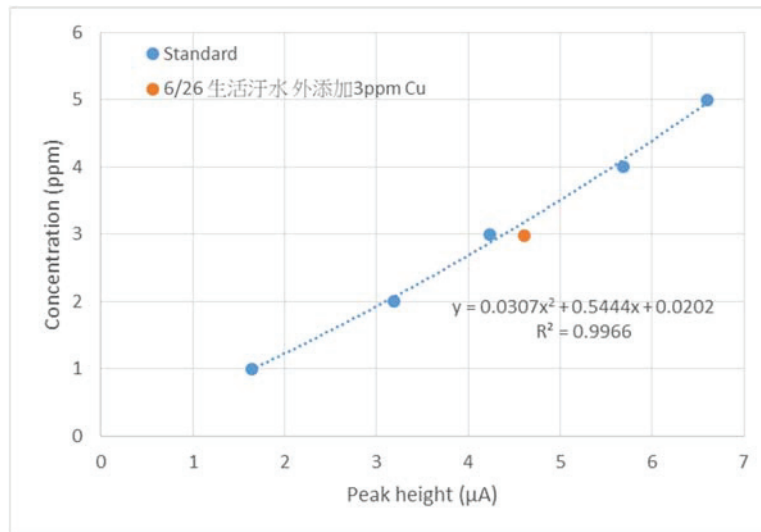


圖 12、重金屬分析模組檢測銅之標準檢量線

3.2 微型化廣範圍多波長檢測平台-CODs 測試結果

工作團隊利用 CODs 推估模式之建立步驟，針對待測之場域廢水分別建立水質光學頻譜特性及各種成分之交互關係後所建立之多成分定性與定量演算法。下圖 13(a) 是利用演算法建立龜山工業區之 CODs 濃度推估模型結果。將開發之光機模組利用龜山工業區實場水樣進行標準品 (KHP) 添加至 150-350 mg/L 後 (圖 13(b))，並利用所建立 CODs 濃度推估模型進行測試，由結果可知，在一個月的測試過程中，整體 CODs 之推估結果其誤差均可在 10% 以下，且在與低濃度 (0-150 mg/L) 的比較上 (圖 13(c))，可以明顯發現到，而在濃度逐漸增高後，其推估誤差逐漸降低，即便連續測試進入超過 20 天，在 CODs=200-300 mg/L 這個區間的誤差值仍小於 10%。但另一值得注意的現象為，當濃度大於 250 mg/L 時，因接近機台吸收度 (ABS) 測定上限，因此濃度大多為低估，此與前述光學特性之結果相當類似，因此未來在實場水樣之演算法建置時，濃度超過 250-300 mg/L 這個區間時，應考慮搭配稀釋系統，以免誤差持續擴大。

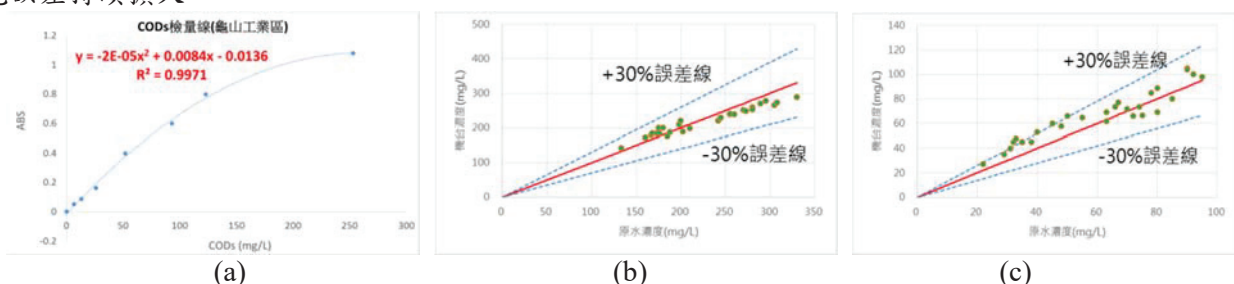


圖 13、(a) 龜山工業區實場水樣 CODs 濃度推估模型；(b) 高濃度微型化廣範圍多波長測試結果 (150-350 mg/L)；(c) 低濃度微型化廣範圍多波長測試結果 (0-150 mg/L)

3.3 酸鹼值、導電度與溫度微型化感測器開發測試結果

溫度、電導度與酸鹼值之檢量線建立結果由圖 13 表示。溫度量測結果顯示每升 1°C 電阻變化約為 $2.7\ \Omega$ 左右，精確度為 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (圖 14(a))，此可為未來酸鹼值及電導量測等其他溫度校正之應用。而隨著離子濃度增加造成電導度上升，相對地感測電壓也增加，與預期相符，而其偵測極限 $\leq 0.1\ \text{mS/cm}$ ($100\ \mu\text{S/cm}$)，而配合稀釋模組可偵測最高電導度為 $15.5\ \text{mS/cm}$ (圖 14(b))。最後，酸鹼值量測結果顯示，由酸性滴定到鹼性以及由鹼性滴定到酸性，其量測靈敏度分別為 $-72.9\ \text{mV/pH}$ ，其精確度為 $\pm 0.2\ \text{pH}$ ，線性度達 $R^2 = 0.978$ (圖 14(c))。

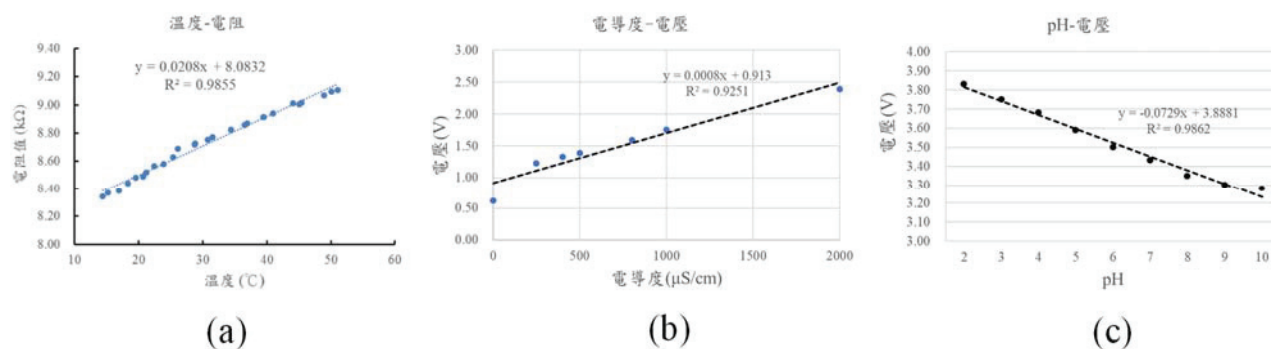
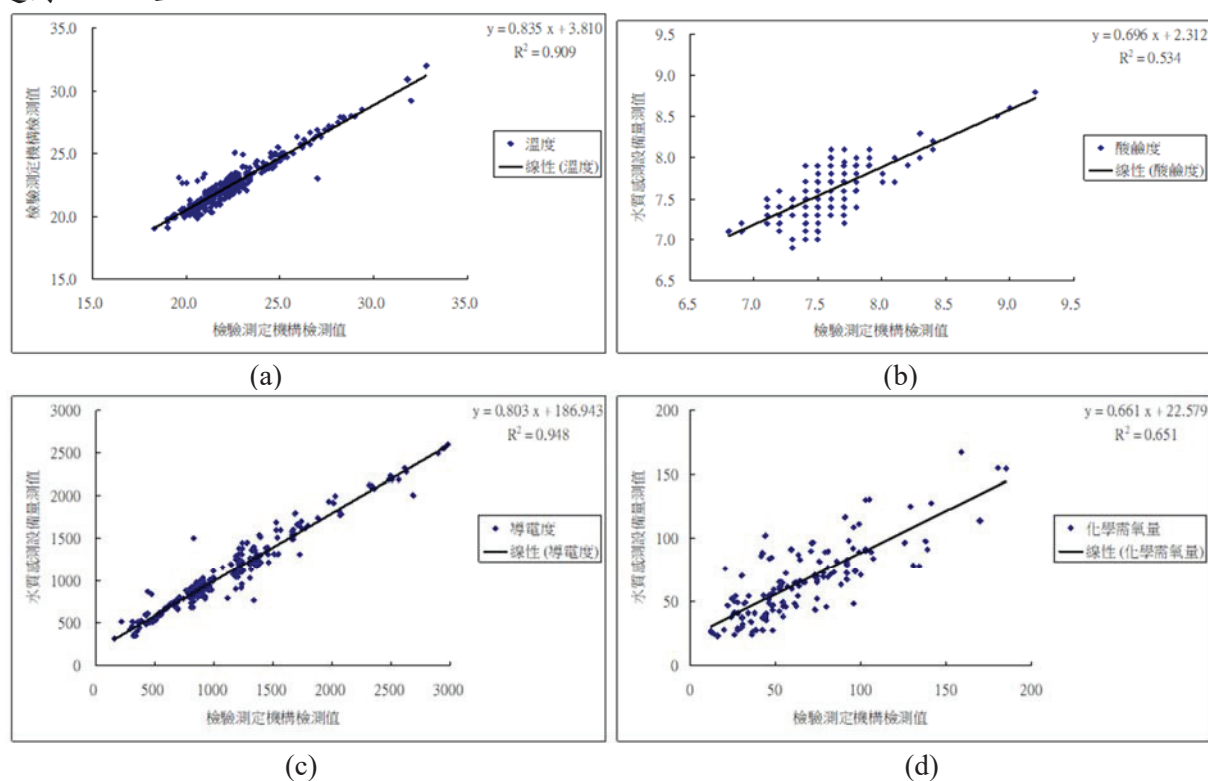
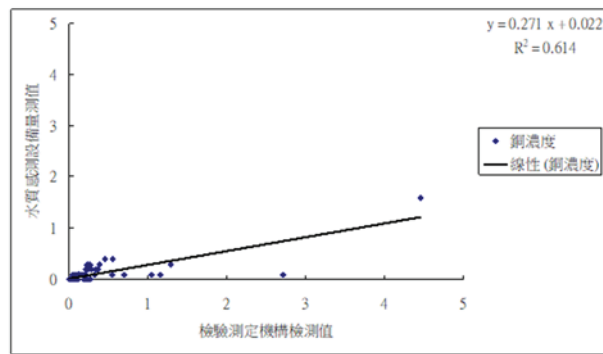


圖 14、溫度、電導度與酸鹼值之檢量線建立結果(a)惰性金屬電極電阻與溫度關係圖；(b)在 25°C 溫度下，惰性金屬感測元件電壓與電導度關係圖；(c)電路輸出電壓與酸鹼值關係

3.4 小型化水質監測系統設備實場監測比對結果

現場小型化水質監測系統設備進行第三方比對查核數據相關性分析結果：如圖 15 所示，溫度之線性相關係數(r 值)為 $\sqrt{0.909} = 0.953$ ，可視為高度正相關；酸鹼度之 r 值為 $\sqrt{0.534} = 0.730$ ，可視為高度正相關；導電度之 r 值為 $\sqrt{0.948} = 0.974$ ，可視為高度正相關；化學需氧量之 r 值為 $\sqrt{0.651} = 0.807$ ，可視為高度正相關；銅濃度之 r 值為 $\sqrt{0.614} = 0.784$ ，可視為高度正相關。整體而言，各感測項目之水質感測設備量測值(y)，均與檢驗測定機構檢測值(x)呈現高度正相關之趨勢，尤其是溫度與導電度，更可達到 0.95 以上。





(e)

圖 15、現場小型化水質監測系統設備第三方比對查核數據之相關性分析

四、結論與建議

4.1 結論

- (一) 本計畫利用電化學方法與微機電技術整合開發重金屬感測器。外添加緩衝溶液量可縮減至水樣體積之 4% 以下，標準品銅的檢測偵測極限已可以達到 1 ppm。
- (二) 已完成微型化廣範圍多波長 COD/SS 檢測平台設計，並利用 COD 與 SS 之標準品完成多成分定性定量演算法之建立，實驗室標準品分析準確率 > 95%。利用實廠廢水標準添加並經過一個月的測試後發現，整體 CODs 之推估結果其誤差均可在 20% 以下，但在濃度介於 0-60 mg/L 的結果可以明顯發現，CODs 之推估誤差明顯較高，接近 30%。
- (三) 小型化水質監測系統設備整合水中 pH、EC、Temp、COD，以及重金屬離子濃度檢測，並於指定場域完成 100 組即時水質監測系統設備布建，驗證確認、酸鹼值導電度以及溫度誤差在 ±0.2 pH、±15%，以及 ±0.5°C 以內，而 CODs 於 50 mg/L 以下濃度誤差小於 40%，50-200 mg/L 範圍內濃度誤差需小於 30%，而重金屬離子濃度在 0.1-10 mg/L 範圍內誤差小於 50%。
- (四) 已完成「水質感測設備第三方比對查核標準作業程序」，並完成水質感測設備實驗室第三方比對查核規劃，於實際維運前，執行實驗室第三方比對查核 5 組，以驗證水質感測設備之性能是否符合布建現場之使用需求。此外，亦完成水質感測設備現場第三方比對查核規劃，於實際維運 60 日內，執行現場第三方比對查核 100 組各 3 次，以評估水質感測設備之感測數據是否可符合資料品質滿意度超過 80 % 之要求。

4.2 建議

- (一) 多功能微型化感測器開發成為小型化與低成本系統可省下保養費用，減少元件能源耗損，並可發展一價廉可量產系統，後續還可發展為具經濟效益及高精確度的微系統，具有極佳發展能力。
- (二) 透過自動化、監控、通訊及控制技術建立小型自動化水質監控系統裝置，提供大量布建以進行場域測試，且安裝簡易以及維運簡單，能夠提供未來實際物聯網之應用。

參考文獻

- [1] 行政院環境保護署，水污染感測器與物聯網資訊展示先期研究計畫(2016)。
- [2] 行政院環境保護署，水質感測物聯網應用技術研發及農地污染潛勢區布建驗證(2017)。
- [3] 行政院環境保護署，水質感測物聯網研發、實場布建及展示分析應用(2018)。
- [4] <http://www.cclynch.com/measuring-nitrite-in-wastewater-treatment/>

物聯網無線感測系統開發

褚柏胤¹ 蕭仲興¹ 朱振華²

¹工業技術研究院綠能與環境研究所

²工業技術研究院材料與化工研究所

EPA-107-LS01-02-A022

摘要

近年來無線通訊科技進步使得大範圍裝置聯網概念得以實現，然而當前多元的無線通訊技術都是為特定應用情境需求去開發出來的，應依據不同的情境選擇不同的技術，而實場應用時常會面臨不同環境需求，為求快速布建本研究在水質感測器應用需求下開發抽換式物聯網通訊模組、雲端資料中心及應用平台網頁，以 LoRa、4G LTE 通訊技術成功於實場布建穩定運作超過一年，傳輸成功率達 98% 以上，實現物聯網無線感測系統成功案例。

關鍵詞：物聯網、無線通訊、水質感測

一、前言及研究目的

物聯網(Internet of Things, IoT)通訊核心概念中即為無線感測網路(Wireless Sensor Network, WSN)，WSN 的概念最早是由美國國防高等研究計畫署(Defense Advanced Research Projects Agency, DARPA)所提出，利用為數眾多的無線感測器任意布建後自成網路，然後將戰場上的環境資訊傳回後端監控中心。最早可追溯到美軍越戰時期，由於越南的茂密叢林加上多雨的地理環境，使得衛星與偵察機的情資蒐集不易，因此美軍透過運輸機將許多振動感測裝置空投到戰區，以偵察裝甲車與部隊所造成的地面震動，進而提早預警並切斷越共的補給，漸漸的這樣的網路概念延伸到了今日萬物皆連網的 IoT，隨著科技進步適用各種不同應用情境的通訊技術也逐漸嶄露頭角[1]。

本研究主要開發一系列無線通訊模組及雲端資料中心平台，提供與水質感測裝置結合，且可在應用到不同情境時快速抽換通訊模組。配合本研究之水質監測系統實際場域需求及考量到大範圍通訊情境及時代趨勢，因此研究計畫將 LoRa、4G LTE 及 NB-IoT 三種通訊技術列入開發，雲端資料中心則必須實現多種異質無線網路的整合。

LoRa 為低速星狀網路架構，封包資料量小但低功耗長距離，感測器資料封裝為資料封包後透過 LoRa 網路節點模組將資料無線傳輸到基地台資料閘道器，閘道器再透過固網傳輸到遠端資料伺服器，其單一基地台涵蓋範圍可達數公里，足以應付大範圍通訊需求；4G LTE 及 NB-IoT 則是將感測器資料包裝後，利用行動通訊網路服務業者的基地台，將資料直接傳送到遠端資料伺服器，感測器所在位置必須在行動通訊服務涵蓋範圍內，且必須支付服務費用，但可免除自行維護基地台的成本。無論是 LoRa、4G LTE 或 NB-IoT 技術，本研究皆設計為相容的可抽換式通訊模組，透過完整定義的模組尺寸、接腳、連線條件等規格，在未來不同應用或不同通訊技術相互抽換時能達到完整的相容性。本文將針對已開發成功之 LoRa、4G LTE 通訊模組進行說明。

二、研究方法

為擴大未來各種場域可應用彈性將無線通訊介面規劃為可抽換式的設計，透過定義模組尺寸、連接介面及控制通訊方式，日後可直接依據場域性質抽換。本研究結合之水質感測器布建場域需求以電池供電為主，因此必須降低功耗，加上水質監測節點通常分佈範圍較廣、資料傳輸量少的特性，因此大部分使用 LoRa 通訊技術。LoRa 是由 Semtech 公司於 2015 年成立的一個非營利組織，成員還包括法國 Actility、中國 AUGTEK 和荷蘭皇家電信 kpn 等企業集團，不到一年時間成員公司已發展超過 150 家，其中包括了思科、IBM、法國 Orange 等大廠，涵蓋了終端硬體廠商、晶片廠商、模組生產廠商、軟體廠商、系統商、網路營運商等龐大的產業鏈，正因為 LoRa 技術的開放性促使了快速發展的生態鏈[2]。

LoRa 頻率屬於 Sub 1GHz 頻段，台灣目前 NCC 開放 922~928MHz 提供相關物聯網技術使用，網路主要是由終端單元(Endpoint)、閘道器(Gateway)、資料伺服器(Data Server)和應用平台(Application)所

組成，網路拓模架構如圖 1 所示，是一種基於開源 MAC 層協議的低功耗廣域網路(Low Power Wide Area Network, LPWAN)，主要提供在電池供電的無線設備資料傳輸應用，LoRaWAN 瞄準的正是物聯網中的一些核心需求：低功耗、長距離、簡易操作，無須本地複雜的配置就可以讓智慧設備實現對接交互操作。網路架構上採用典型的星狀拓模，開道器角色是一個透明傳輸(Transparent data transmission)的中繼，連接終端單元與資料伺服器，開道器與資料伺服器間通過標準 IP 連接，終端單元採用單跳與一個或多個開道器通信。

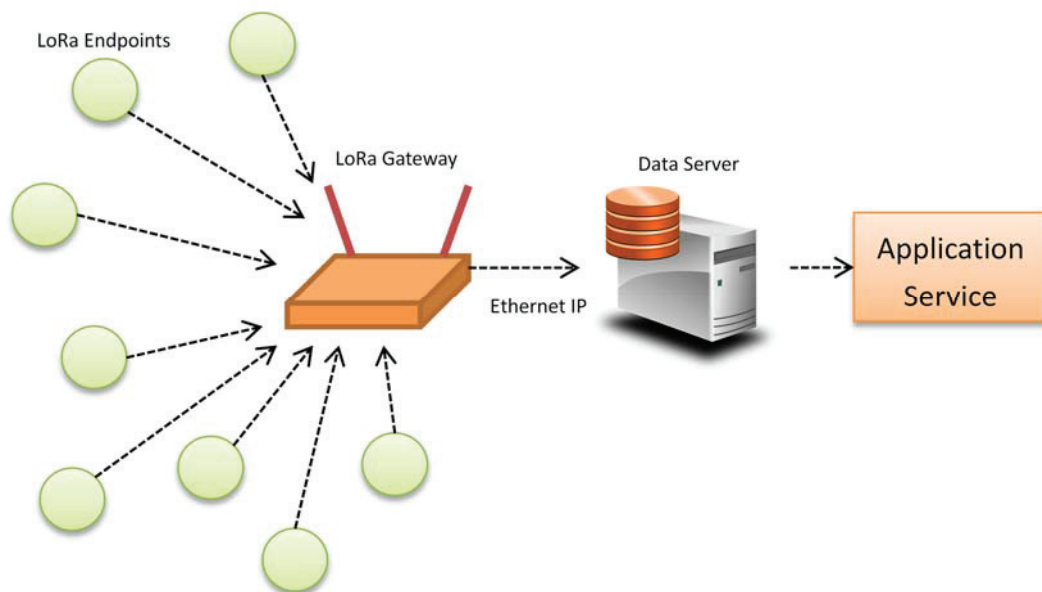


圖 1. LoRa 網路拓模架構

LoRa 有一項重要特點就是在極低的功耗下卻擁有超長的傳輸距離，拜其先進的展頻技術所賜，使其接收靈敏度達到-129dBm 的優秀特性，若以 Link budget 的定量指標來看，LoRa 的發射功率為+20dBm 因此總 link budget 為 149dBm；對比 GFSK 無線技術來說，接收靈敏度約-103dBm，換算之下發射功率必須達到+46dBm（約 36W）才能達到 LoRa 的通訊距離，也就是 LoRa 發射功率的 360 倍，耗電量也會是 LoRa 數百甚至千倍以上，由此可知 LoRa 在低功耗長距離通信上的絕佳優勢[3]。

目前全球的 LoRa 方案中，皆以 Semtech SX127X RF front-end 射頻晶片為主，搭配不同的單晶片處理器來構成模組方案。本研究採用國內公司 Gemtek 所生產之 GL6509 模組來實現 LoRa 前端通信，這是一顆整合 Semtech SX1276 與意法半導體 STM32 處理器來執行 LoRa 通訊協定層運作的傳輸模組，並通過台灣 NCC 規範驗證，可合法實施於國內。

然而 GL6509 只能單純負責 LoRa 網路拓模的運作，無法直接處理前端感測器數值，因此另外必須搭配一顆微處理器做為資料接收、低功耗睡眠控制、封包整合、網路維持等協調作業，本研究以 Atmel 生產之 AVR ATxmega64A3U 為此角色，這是一顆具有運作穩定、低耗電、高效能等特性之 RISC 核心處理器，運算速度達 32MIPS，加上豐富的指令集使得處理速度快，市場價格小於 2 美元，自身低功耗小於 50mW，符合低功耗的需求。模組的電源管理設計為 5~15VDC 大範圍輸入，可確保電源條件變動時的穩定性，並且可在睡眠時將靜態電流可降低到 μA 等級，有效降低整體平均功耗。

電路設計上以工業標準進行，提升各種應用環境的穩定性。電源輸入有自復式保險絲及防逆接、防突波電壓設計；單晶片處理器周邊電路上，使用主頻用 8MHz 與計時用 32.768KHz 二組震盪器，32.768KHz 用作睡眠時的低功耗喚醒用時鐘，讓模組能夠在設定的喚醒時間下得到最低功耗的睡眠狀態；模組設計有二個按鍵開關及三個 LED 燈號，提供功能設定、運作狀態顯示使用，整體之電路架構如圖 2 所示。

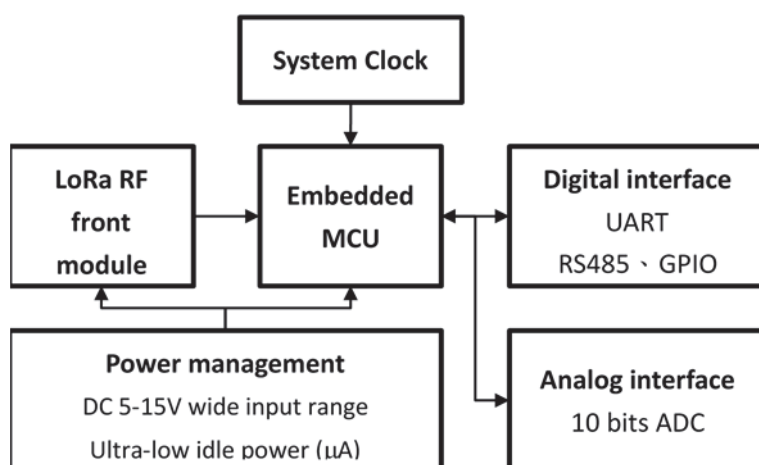


圖 2. LoRa 通訊模組電路架構

LoRa 通訊技術固然擁有低耗電、通訊成本低、感測節點成本低、通訊距離長等優勢，但實務上有些零星監測點無法在基地台涵蓋通訊範圍內，亦或是環境地勢使得通訊效果受限制時，必須以其他通訊方式來取得經濟有效的解決方案。台灣擁有高密度的行動網路基地台布建優勢，因此城市偏鄉大部分地區皆可透過行動網路傳輸資料，然而市售解決方案在體積、成本、應用彈性等無法滿足計畫需求，因此投入開發適用於監測物聯網之 4G LTE 通訊模組。

4G LTE 通訊架構上主要區分為行動網路與網際網路二個區塊，感測裝置透過由行動網路業者建立的基地台連線後執行資料傳輸，藉由其行動網路服務將資料收集傳輸至行動網路閘道器，接著透過網際網路服務將資料傳輸至雲端伺服器，相關的應用服務、控制或終端裝置再經由向雲端伺服器要求資料後取得做後續使用，整體架構如圖 3 所示。而本研究之 4G LTE 通訊模組電路架構類似圖 2，差別在於前端射頻模組更換為 4G LTE 模組，因此本文不再贅述。

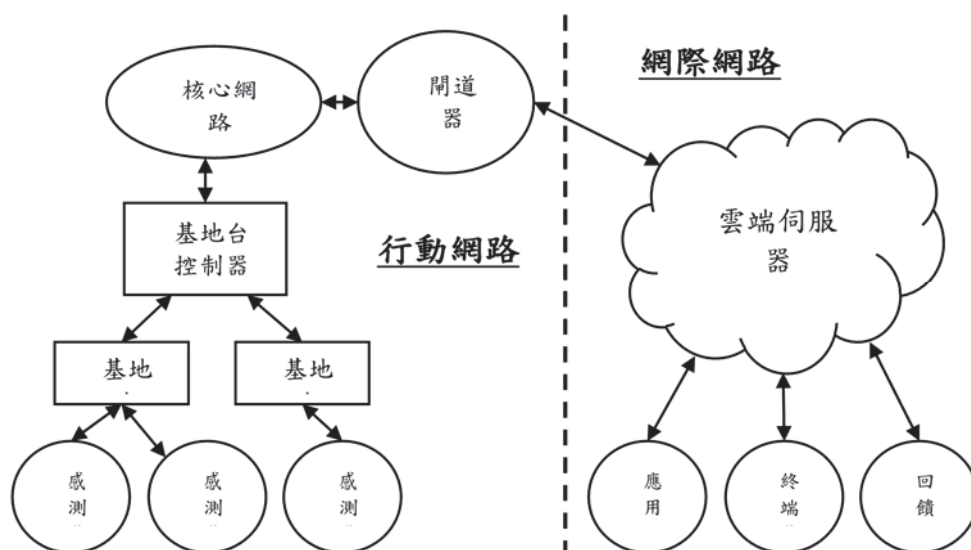


圖 3. 4G LTE 通訊網路架構

資料在透過網際網路傳輸後，於雲端伺服器必須有一系統軟體負責資料接收、解碼與正規化的工作，本研究由於逐年開發各種抽換式通訊模組，因此在異質網路的資料整合上更加需要客制化的軟體平台工具。研究團隊以過去豐富的經驗進行開發適用於水質物聯網感測網路應用之資料中心系統，系統主要由幾個核心模組構成，架構如圖 4 所示，模組經由可適應多種來源的資料輸出入介面接收到資料後，傳送到封包資料解碼模組解析為可用之位元資料，系統依據位元資料中感測器屬性資訊定義感測物件之模型，再推送至資料正規格式化模組統整為唯一編碼型態的資料格式，接著分別依需求寫入目標資料庫中進行記錄工作。而事件判斷模組會依據接收到的資料封包內容、時間序列、型態等分析

出感測器資料連線與健康狀態，當發生通訊狀況不良的事件時會同時寫入資料庫記錄並通知警報模組，警報模組會依照使用者設定之需求執行聲光、外部控制、資料輸出或其他未來擴充模組之處置行為，同時在使用者操作介面中呈現警報資訊。使用者操作介面主要會有感測器資訊、監控畫面佈局、設定、歷史曲線等功能，除了讓使用者可以方便管理資料中心系統運作外，亦可手動操作輸出粗資料(Raw data)作為系統維護或其他應用需求。資料庫中的感測資料可以提供給後端相關的感測資料應用系統平台做進一步分析使用[4]。

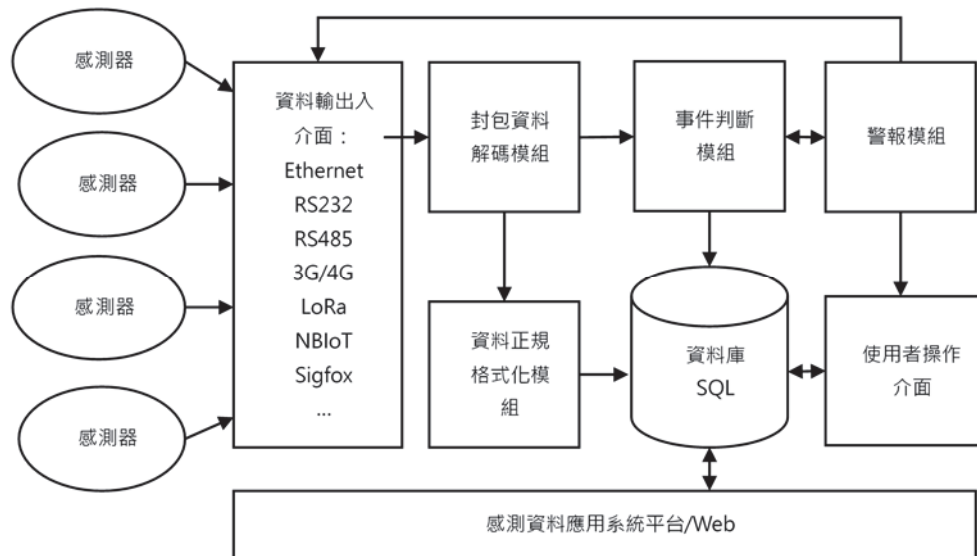


圖 4.雲端資料中心系統架構

三、結果與討論

通訊模組電路板佈局尺寸為名片大小，四個角落設計有螺絲固定孔，元件以 SMD 表面黏著元件為主，為實現未來抽換模組的便利性，配線全部採用插拔端子設計，接線端子採用快速端子，以線對線方式與其他電路模組連接，完成後之 LoRa、4G LTE 模組實體如圖 5、6 所示。

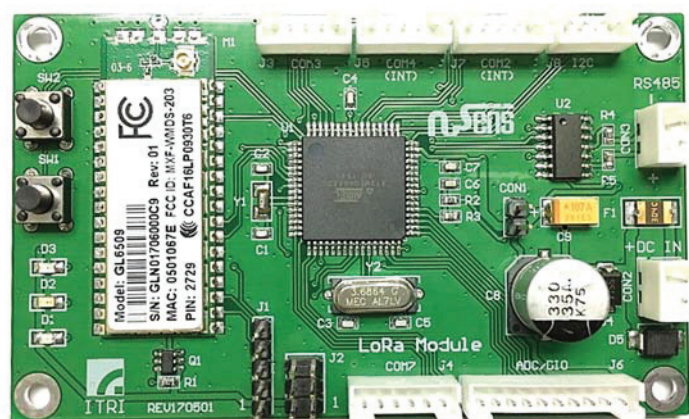


圖 5.LoRa 通訊模組實體

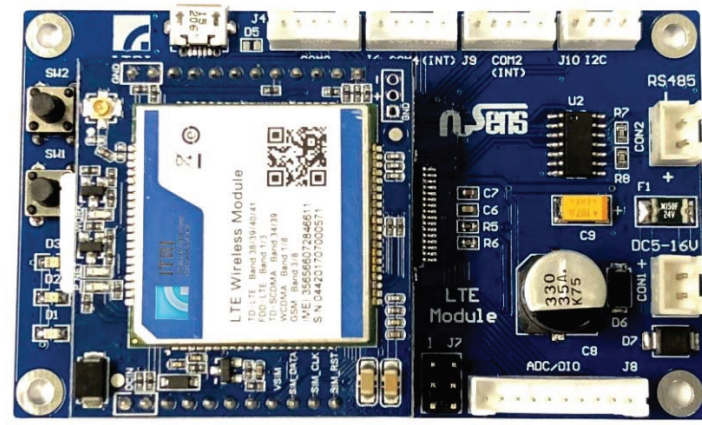


圖 6.4G LTE 通訊模組實體

雲端資料中心系統架構上基於感測器物件化並以其感測資料封包傳輸為基礎，可將感測器無論是透過LoRa、4G LTE亦或是未來NB-IoT通訊模組傳送過來的封包資料做解析，並轉換為可讀取的資料格式後寫入資料庫中，透過這套軟體可以集中看到管制中的所有感測器資訊，包括位置、編號、型號、資料時間、連線強度以及所搭載的感測器數值，並有感測節點存活狀態與事件等功能，可將記錄的資料寫入通用的Microsoft SQL Server資料庫，方便後端應用服務、終端裝置、回饋控制等各種使用彈性，軟體畫面如圖7所示，左側為感測節點的樹狀分類結構樹，點選樹狀頂點後右側會展開各結構樹內所屬的感測器資料狀況。畫面設計上主要目的在於方便瀏覽與管理各感測點資料與存活狀態，並可作為簡易的圖控管理介面。

節點位置	ID	MAC	型號	資料時間	連線狀態	S1位置	S1值	S1單位	S2位置	S2值	S2單位	S3位置	S3值	S3單位	S4位置	S4值	S4單位
WO-LaRa-1	1	589825		2019/05/14 14:03:42	*****	S1	20712	-	S2	1260	-	S3	7800	-	S4	0	-
WO-LaRa-2	2	589826		2019/05/14 14:04:24	*****	S1	20704	-	S2	1259	-	S3	7795	-	S4	0	-
WO-LaRa-3	3	589827		2019/05/14 14:05:20	*****	S1	21196	-	S2	1348	-	S3	8041	-	S4	0	-
WO-LaRa-4	4	589828		2019/05/14 14:06:09	*****	S1	21174	-	S2	1345	-	S3	8030	-	S4	0	-
WO-LaRa-5	5	589829		2019/05/14 14:06:58	*****	S1	20691	-	S2	1259	-	S3	7798	-	S4	0	-
WO-LaRa-6	6	589830		2019/05/14 14:07:47	*****	S1	20712	-	S2	1264	-	S3	7798	-	S4	0	-
WO-LaRa-7	7	589831		2019/05/14 14:08:36	*****	S1	21183	-	S2	1345	-	S3	8023	-	S4	0	-
WO-LaRa-8	8	589832		2019/05/14 14:09:25	*****	S1	21011	-	S2	1319	-	S3	7947	-	S4	0	-
WO-LaRa-9	9	589833		2019/05/14 14:10:14	*****	S1	20717	-	S2	1267	-	S3	7799	-	S4	0	-
WO-LaRa-10	10	589834		2019/05/14 14:11:03	*****	S1	20862	-	S2	1294	-	S3	7872	-	S4	0	-
WO-LaRa-11	11	589835		2019/05/14 14:11:44	*****	S1	21035	-	S2	1325	-	S3	7958	-	S4	0	-
WO-LaRa-12	12	589836		2019/05/14 14:12:40	*****	S1	21472	-	S2	1408	-	S3	8167	-	S4	0	-
WO-LaRa-13	13	589837		2019/05/14 14:13:29	*****	S1	21547	-	S2	1424	-	S3	8200	-	S4	0	-
WO-LaRa-14	14	589838		2019/05/14 14:14:18	*****	S1	21843	-	S2	1486	-	S3	8332	-	S4	0	-
WO-LaRa-15	15	589839		2019/05/14 14:15:07	*****	S1	21094	-	S2	1339	-	S3	7985	-	S4	0	-
WO-LaRa-16	16	589840		2019/05/14 14:15:56	*****	S1	21312	-	S2	1379	-	S3	8064	-	S4	0	-
WO-LaRa-17	17	589841		2019/05/14 14:16:24	*****	S1	21584	-	S2	1435	-	S3	8215	-	S4	0	-
WO-LaRa-18	18	589842		2019/05/14 13:57:11	*****	S1	21069	-	S2	1317	-	S3	7980	-	S4	0	-
WO-LaRa-19	19	589843		2019/05/14 13:58:00	*****	S1	21147	-	S2	1332	-	S3	8018	-	S4	0	-

圖 7.雲端資料中心系統畫面

本研究同時建立了水科技物聯網應用平台網頁，藉由上述的資料中心收集到的各地區感測器資料，設計前台資料展示介面，呈現水質物聯網發展成果；後台更可進行布建維運管理，達到自動化、行動化及數位化布建安裝、巡檢維運、品管查核管理及資訊分析應用等一貫化資訊數位作業，另透過感測資料分析決策應用模組，進一步分析感測數據，達到異常預警、污染溯源、熱區分析及智慧稽查等功能。數據分析及智慧應用部分，收集相關污染源及流量、雨量、列管污染源資料庫等資料，掌握特殊事件特徵，研析預測或尋找污染關聯因子之可行性，應用平台畫面如圖8。



圖 8.水科技物聯網應用平台畫面

LoRa 通訊模組在桃園市工業區與農地二處實際場域運作驗證，實場照片如圖 9，基地台架設高度約三層樓高，感測器放置於地面，在基地台半徑約 2 公里範圍內可達到 90%以上資料成功率，若縮小到半徑 1 公里範圍內更可達到 98%以上成功率；4G 通訊模組則裝置在 LoRa 通訊涵蓋範圍以外的部分零星測點，使用中華電信服務，資料傳輸成功率達 98%以上，至今二種模組皆已穩定運作超過一年。



圖 9.LoRa 基地台與水質感測器實場架設圖

四、結論

本研究成功開發抽換式 LoRa 及 4G LTE 無線通訊模組，滿足低功耗、傳輸距離長、穩定性高、抽換式等特性，並透過實際建置基地台建構經驗，成功應用於水質監測物聯網布建，透過後端雲端資料中心接收處理各感測器之 raw data 儲存於 SQL 資料庫中，提供網頁平台進一步應用。受限於現場環境無法將 LoRa 基地台設置高度提高，若可將進一步提升訊號傳輸的強度與可靠性，未來可藉此技術與經驗，拓展其他物聯網無線感測應用需求之場域，快速建立物聯網通訊感測技術能量。

參考文獻

- [1] WSN 無線感測網路市場趨勢，DIGITIMES (2014)
- [2] 盧佳柔，低功耗廣域攻防火熱開打 LPWA 陣營大戰一觸即發，新通訊元件雜誌 (2016)。
- [3] Semtech Corporation, (2015) “AN1200.22 LoRa Modulation Basics.”
- [4] 水質感測物聯網研發、實場布建及展示分析應用，EPA-107-LS01-02-A02，行政院環境保護署 (2018)。

飲用水新興污染物研究與水質管理

黃良銘¹ 林財富¹ 王根樹² 陳婉如¹ 吳怡儒¹ 謝淑婷²

¹ 國立成功大學環境工程學系

² 台灣大學公共衛生學系

EPA-107-U1J1-02-A081

摘要

本計畫辦理飲用水列管物質篩選作業，自初步蒐集清單中篩選出六項優先評估物質（吡啶美辛、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、氟甲喹、克拉黴素、雙氯芬酸）於六座代表性淨水場進行監測及相關資料蒐集，調查結果顯示此六項物質於我國淨水場濃度均極低（或未檢出），顯示於我國淨水場暫無顯著健康風險。抽驗分析 36 項共 6,355 處次飲用水中未列管新興污染物，其中有 12 項污染物現階段於我國淨水場無顯著風險，建議可降低監測頻率或改測其他物質。另外 24 項污染物，為持續累積本土檢測資料以評估其在我國飲用水中的風險程度，建議可持續監測。

關鍵詞：個人藥物、動物用藥、新興污染物抽驗

一、前言及研究目的

飲用水的安全為民眾健康保護中重要的一環，而飲用水品質之確保，向來為我國政府施政之重點工作之一。臺灣地區人口眾多，降雨量雖不少，但因山高水急，水資源蓄積不易，部分地區枯水季時，尚有缺水之虞，加上臺灣地小人稠，水源區與經濟活動區域不易區隔，水源集水區或保護區管理不易，致使飲用水水源有遭受污染的風險。環保署為維護國人飲用水安全，針對飲用水水源及飲用水水質分別訂定「飲用水水源水質標準」與「飲用水水質標準」。

然而隨著科技發展，產生許多新興污染物(Compounds of Emerging Concern)，例如目前尚未管制之疑似環境荷爾蒙物質、部份農藥、揮發性有機物與微生物等，為保障國人飲用水安全，環保署持續執行各項新興污染物採樣監測及背景資料調查分析，並逐年檢討修訂飲用水及飲用水水源管制標準。

環保署建立一系統化及標準化的飲用水列管項目篩選作業機制與流程，評估飲用水中的新興污染物是否需要列入管制，此流程包含四個階段性的清單建置與評分機制(圖 1)。各階段篩選原則如下：

- 一、初步蒐集清單：廣泛納入飲用水中國際上或我國本土關注的未列管新興污染物。
- 二、蒐集清單：初步蒐集清單物質經過我國研究、調查、評估的物質劃入蒐集清單。
- 三、觀察清單：在健康風險危害及本土飲用水中出現情況較顯著的物質納入觀察清單。
- 四、候選清單：經監測評估後考慮列管的物質納入候選清單。

本計畫主要目的為執行飲用水列管項目篩選作業，針對較具潛在風險之污染物於淨水場中進行監測分析、抽驗、建立毒理資料庫，探討其於國內之健康風險，此外更新飲用水列管項目之毒理資料，並蒐集分析國際組織及先進國家飲用水管理相關法規制度推動現況，提出精進建議。

二、研究方法

1. 優先評估物質篩選

「個人保健用品」(personal care products, PCPs)為日常生活中民眾基於健康照顧、提神、美容或殺菌等原因而使用之個人或居家產品[1]。這些產品可分為兩大類：一類為「個人保健藥品」，主要是舒緩疾病症狀之用，主要來源為醫師處方藥以及直接在藥房或大型連鎖生活日用品超市購買成藥或指示藥。另一大類產品則是「個人保健日用品」，此類產品屬於民生用品，用以提神、美容或殺菌，像是提神飲品、防曬乳、防蟲劑等，易於生活中取得並廣泛使用的商品。

個人保健品主要是人為製造出來的化學物品，直接被消費者使用，並且主要施用於人體上。個人保健用品中所含的活性成份(active ingredients)具有刺激人體神經系統，以及殺蟲、殺菌等能力，是發展這類產品中最重要的賣點。但是於使用後，所殘留的個人保健用品會經由不同管道釋放至環境介質

中，其中又以進入水循環為主要途徑。例如服用個人保健用藥之後，部份原始成分或是轉化過後產物會隨著尿液排出，進入污水系統；有些產品也可能因為過期棄置而被丟入垃圾場處理，經過滲流水等進入環境。目前文獻上有關環境中的研究結果指出，表面水體常可偵測到個人保健用品藥物的存在，濃度幾乎可達到微克每升($\mu\text{g/L}$)的等級之間 [2-4]；法國的飲用水分析結果顯示，水中可發現幾種常見的個人保健藥品的存在，包括乙醯胺酚(acetaminophen)、雙氯芬酸(diclofenac)、布洛芬(ibuprofen)、可多普洛菲(ketoprofen)等，以乙醯胺酚測得濃度最高，為 210 ng/L [5]。國際性毒理學評估研究-多中心細胞毒性試驗評估(Multicenter Evaluation of In Vitro Cytotoxicity Tests, MEIC)藉由體內與體外試驗來評估一系列化學物質對人體毒性，雖然可以觀察到結果很有限，但是在所選出的 50 種化學物質中，至少有 18 種是藥物，足已可見個人保健用品所被廣為使用的程度。

人體健康用藥和個人保健用品 (PPCPs) 在環境水體中可能為普遍存在，這些環境水體可能被作為飲用水源，因此 PPCPs 於飲用水中之分布現況與潛在健康風險值得進一步關注。根據初步蒐集清單之篩選原則（國內普遍使用或曾使用及對健康危害性、國內外關切之污染物、國外相關標準值已有規範或建議值、已公告之標準分析檢測方法），參考文獻中美國及中國等於飲用水中檢出之 PPCPs 項目 [6]，參酌衛生福利部之公立醫療院所藥品使用量（104 年、105 年公立醫療院所藥品使用量）及行政

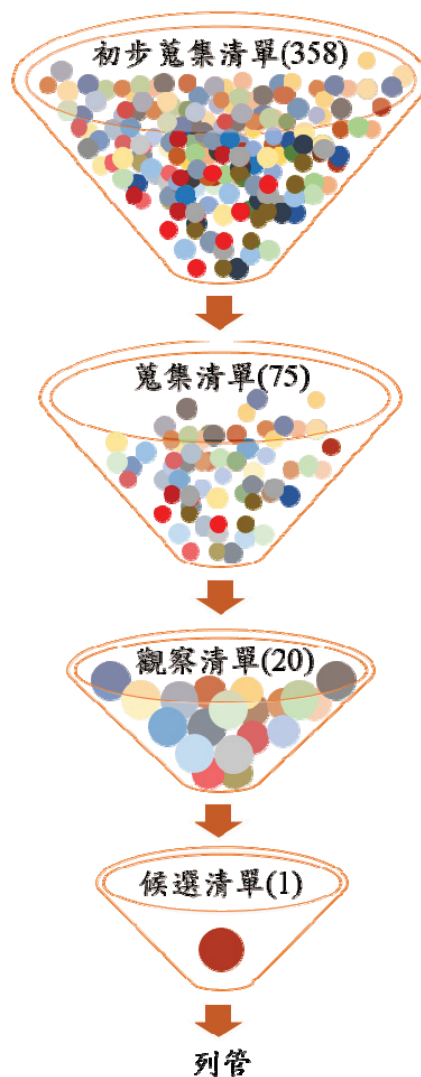


圖 1. 篩選作業清單資料庫圖示

院農業委員會之動物用藥資訊，初步篩選下列人體健康用藥和個人保健用品（PPCPs）為飲用水中篩檢項目：

一、鎮痛解熱劑：卡巴馬平(carbamazepine)、安替比林(antipyrine)、吲哚美辛(indomethacin)、布洛芬、乙醯胺酚、可多普洛菲、萘普生(naproxen)、芬諾普芬(fenoprofen)、胺基吡啉(aminopyrine)、雙氯芬酸。

二、抗生素：磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole)、克拉黴素(clarithromycin)、四環黴素(tetracycline)、氧四環素(oxytetracycline)、氯四環素(chlorotetracycline)、阿莫西林(amoxicillin)。

三、清潔用品/防曬劑/驅蟲劑：敵避(DEET)、二苯甲酮(Oxybenzone)、二苯基酮(Benzophenone)。

四、美容與保健用品：對羥基苯甲酸甲酯(methyl paraben)。

五、日常用品：咖啡因。

六、動物用藥品：磺胺噻唑(sulfathiazole)、氟甲喹(flumequine)。

其中布洛芬、乙醯胺酚、可多普洛菲、萘普生、芬諾普芬、胺基吡啉、四環黴素、氧四環素、氯四環素、敵避、二苯甲酮、二苯基酮、對羥基苯甲酸甲酯等項目為 2012 年於「飲用水水源與水質中新興污染物對人體健康風險評估之研究計畫」中已進行台灣 6 處淨水場原水與清水之濃度調查[7]。卡巴馬平及安替比林在美國及中國飲用水系統中雖皆有檢出，我國公立醫療院所則鮮少使用，對於國內外關切之污染物篩選原則，根據 2018 年歐洲地球科學聯合大會 Bregoli 發表以各國常見的鎮痛解熱藥物雙氯芬酸作為替代指標藥物以模式評估淡水生態系統中其他藥物之存在與可能的流布，發現超過 10,000 公里的水域含有之藥物濃度超過歐盟觀察名單限制的濃度(100 ng/L)，因此本團隊規劃以雙氯芬酸作為國內外關切之污染物。本計畫篩檢個人用藥及保健藥品 4 項，如吲哚美辛、雙氯芬酸、磺胺甲噁唑及克拉黴素與動物用藥品 2 項，如磺胺噻唑及氟甲喹共 6 項。另考量乙醯胺酚為國內使用量大之鎮痛解熱劑，環保署於 2012 年時進行評估與調查[6]，本計畫並檢測乙醯胺酚作為持續追蹤與水質資料比較。

2. 未列管之新興污染物抽驗

為瞭解新興污染物於我國淨水場風險，本計畫抽驗飲用水中 36 項未列管新興污染物，以瞭解新興污染物於我國淨水場分布情況及濃度範圍，各新興物藥物檢測方法如表 1。

三、結果與討論

1. 優先評估物質

本計畫執行 3 次淨水場待評估污染物採樣分析，目標為北、中、南 6 處淨水場之採樣，採樣淨水場包括：基隆新山給水場、臺北直潭淨水場、新竹第二淨水場、豐原給水場（第二淨水場）、高雄鳳山給水場及金門太湖淨水場共 6 個淨水場。待評估污染物為：克拉黴素、雙氯芬酸、氟甲喹、吲哚美辛、磺胺甲噁唑及磺胺噻唑 6 項，考量乙醯胺酚為國內使用量大之鎮痛解熱劑，環保署於 2012 年時進行評估與調查，本年度並檢測乙醯胺酚作為持續追蹤與水質資料比較。2018 年之檢測分析結果如表 2，2018 年三次採樣於 4、7、9 月進行，第一次及第二次採樣以新山給水場及豐原淨水場為全流程採樣（含原水、沈澱、過濾、清水），根據前兩次採樣分析結果，第三次採樣調整為以新山給水場及新竹第二淨水場為全流程採樣，2018 年包含淨水場流程水共 48 個樣本，檢測待評估污染物共 336 樣次。

整體而言，傳統淨水處理流程依照各淨水場處理情形可去除 0~25.0%之總有機碳(total organic carbon, TOC)（因新山、直潭、新竹、豐原等淨水場原水總有機碳濃度本來就低，則總有機碳去除效果不明顯），因傳統處理之混凝與過濾方式偏向去除水中顆粒狀物質，若水中總有機碳組成偏溶解性或不易附著在顆粒物質上，則混凝、過濾等傳統處理方式較不易達到總有機碳去除效果。太湖淨水場則為高級處理流程，因此總有機碳去除率通常可達 80%以上。

5 項待評估污染物如克拉黴素、雙氯芬酸、氟甲喹、吲哚美辛及磺胺噻唑在 2018 年北、中、南及外島（金門）篩選之 6 處淨水場原水、清水及流程水皆未檢出（ND）。磺胺甲噁唑則在鳳山原水、新山原水、新竹原水、太湖原水曾檢出，檢出率 10.4%，檢出濃度範圍 4.76~60.60 ng/L，但經加藥、沈澱、過濾、消毒等淨水處理，流程水與清水則皆為未檢出。乙醯胺酚則在新山原水與新竹第二淨水場原水曾檢出，檢出率 6.25%，檢出濃度 9.20~99.90 ng/L，經加藥、沈澱、過濾、消毒等淨水處理，流程水與清水則亦皆為未檢出。

表 1. 各檢測項目之檢測方法一覽表

檢 測 項 目	檢 測 方 法 與 方 法 代 號	總處次
重金屬 (鎳、鎘、鉍、鉍)	感應耦合電漿質譜法 (NIEA W313.53B) (備註：樣品優先執行濁度測試，如遇該樣品濁度大於 1 NTU 時，即依據標準方法進行消化前處理，小於 1 NTU 則直接上機測定。)	200
重金屬 (硼)	感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA W311.53C) (備註：樣品優先執行濁度測試，如遇該樣品濁度大於 1 NTU 時，即依據標準方法進行消化前處理，小於 1 NTU 則直接上機測定。)	200
甲醛	液相層析儀/紫外光偵測器法 (NIEA W782.50B)	100
N-亞硝二甲胺、N-亞硝二乙胺、N-亞硝基吡咯烷	參考美國環保署 method 521	100
1,1-二氯乙烷、苯乙烯、 1,2-二氯丙烷、氯苯、 乙苯、甲基第三丁基醚、 1,2-二溴-3-氯丙烷、 1,2,3-三氯丙烷	吹氣捕捉/氣相層析質譜儀法 (NIEA W785.56B)	100
六氯苯	氣相層析質譜儀法 (NIEA W801.53B)	100
壬基酚、雙酚 A、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸丁基苯甲酯、鄰苯二甲酸二辛酯及鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	氣相層析質譜儀法 (NIEA W801.53B)	400
甲基多保淨、固殺草、托福松、賽滅寧	水中殘留農藥檢測方法—液相層析／串聯式質譜儀法 (NIEA W603.50B)	100
陶斯松、愛殺松	氣相層析儀/火焰光度偵測器法 (NIEA W610.52B)	100
加保利	液相層析儀/螢光偵測器法 (NIEA W635.52B)	100
鋅錳乃浦	參考食品中殘留農藥檢驗方法-殺菌劑二硫代氨基甲酸鹽劑之檢驗_(92227 署授食字第 0929203624 號)	100
嘉磷塞	水中殘留農藥檢測方法—液相層析／串聯式質譜儀法 (NIEA W603.50B)	30
微囊藻毒 LR 型	固相萃取與高效液相層析/串聯式質譜儀法 (NIEA W539.50B)	25

表 2. 2018 年淨水場待測污染物檢測濃度

偵測極限 (ng/L)		克拉黴素			雙氯芬酸			氟甲喹			吲哚美辛			磺胺噻唑			磺胺甲噁唑			乙醯胺酚		
		2.17			9.35			6.64			44.6			0.21			2.09			1.03		
採樣月份		4	7	9	4	7	9	4	7	9	4	7	9	4	7	9	4	7	9	4	7	9
新 山	原水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.02	ND	40.20	99.90
	沈澱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	過濾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	清水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
直 潭	原水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	清水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
新 竹	原水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.82	9.20	ND	ND
	沈澱	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND
	過濾	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	ND
	清水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
豐 原	原水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	沈澱	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-
	過濾	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-
	清水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
鳳 山	原水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	60.60	ND	8.06	ND	ND	ND
	清水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
太 湖	原水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.76	ND	ND	ND
	清水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

水中出現磺胺甲噁唑或乙醯胺酚之可能原因，乙醯胺酚為廣泛使用之鎮痛解熱劑，常與多種感冒藥合併使用，在一般醫療照護機構亦多有使用；磺胺甲噁唑是一種廣效行抗生素，在人類治療與動物用藥中皆可能使用，在畜牧業亦有使用。原水中檢出微量磺胺甲噁唑或乙醯胺酚濃度皆為相當微量等級(ng/L)，可探究水源上游是否有醫療照護或畜牧等相關產業（如小型安養中心、牧場或養殖場等）。文獻顯示消毒劑如氯和臭氧可和磺胺甲噁唑及乙醯胺酚反應，本年度採樣之 6 座淨水場中部分淨水場在原水中可檢出此磺胺甲噁唑或乙醯胺酚，在流程水及清水中則未檢出，而這幾座淨水場處理流程皆有前加氯，且原水檢出濃度極低，可能原水中含微量濃度的該污染物經前加氯處理而去除，但胺甲噁唑及乙醯胺酚經加氯作用也可能和氯反應而生成其他的化合物。

2. 新興污染物抽驗結果

本計畫抽驗之 36 個項目均已完成抽驗檢測，其中氯苯、乙苯、苯乙烯、六氯苯、陶斯松、鋅錳乃浦、托福松、加保利、壬基酚、雙酚 A、賽滅寧、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、甲基第三丁基醚、1,2,3-三氯丙烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、N-亞硝二甲胺、鄰苯二甲酸丁基苯甲酯、鄰苯二甲酸二甲酯、微囊藻毒 LR 型等 20 個檢測項目均未檢出，顯示這 20 個項目於國內淨水場清水中暫無顯著危害風險。

鉈、鉍、N-亞硝基吡咯烷、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二乙酯、甲基多保淨、愛殺松、固殺草、嘉磷塞、甲醛、鄰苯二甲酸二丁酯等 11 個項目雖有檢出，但均低於國際管制值或建議指引值，顯示這 11 個項目於國內淨水場清水中暫無顯著危害風險。

鎘於 200 個樣品中均未檢出或低於定量極限 0.5 µg/L，然目前沒有國際管制值或指引值，亦無可靠毒理資料可供計算健康參考水準，以評估健康風險。鎘於 200 個樣品中僅 1 個樣品(1.09 µg/L)略高於美國建立之健康參考水準(HRL)定量極限 0.744 µg/L。N-亞硝二甲胺抽驗的 100 個樣品均未檢出或低於定量極限 0.5 µg/L。

目前國際上已有數個國家管制飲用水中的鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯濃度或提出指引值，包含美國、世界衛生組織、新加坡、紐西蘭、澳洲、南韓、日本等，管制標準或指引值介於 0.006~0.1 mg/L，本年度抽驗 400 個鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯樣品，其中 99 %的樣品低於美國管制標準(0.006 mg/L)、世界衛生組織指引值及新加坡管制標準(0.008 mg/L)。本計畫已將鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯納入候選清單評估是否應納入我國飲用水水質標準進行管制。

目前國際上已有數個國家管制飲用水中的硼濃度或提出指引值，包含世界衛生組織、新加坡、加拿大、歐盟、紐西蘭、澳洲、南韓、日本、中國等，管制標準或指引值介於 0.5~5 mg/L，本年度抽驗 200 個硼樣品，其中 97 %的樣品低於最低國際管制標準 1 mg/L（歐盟、日本、南韓），本計畫已將硼納入觀察清單，持續監測以了解硼在國內飲用水中之風險。

本計畫彙整本年度抽驗結果與歷年檢測結果後提出後續監測建議，若一物質近三年內每年有超過 250 筆檢測數據，且測值均小於國際管制值最小值者建議降低監測頻率或改測其他物質，讓檢測經費可發揮最有效的效益。此外，鎘因未有國際管制標準可比較，亦建議降低監測頻率或改測其他物質。近三年內本土檢測數據少於每年 250 筆之物質，或測值曾大於國際管制值最小值者建議持續監測，而 1,2,3-三氯丙烷及 1,2-二溴-3-氯丙烷歷年檢測的偵測極限略高於國際管制值最小值或指引值，則建議精進檢測方法後持續監測。

四、結論

本計畫辦理飲用水列管物質篩選作業，自初步蒐集清單中篩選出六項人體及動物用藥（吡啶美辛、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、氟甲喹、克拉黴素、雙氯芬酸），於基隆新山給水場、臺北直潭淨水場、新竹第二淨水場、豐原給水場（第二淨水場）、高雄鳳山給水場及金門太湖淨水場等六座代表性淨水場進行監測及相關資料蒐集，調查結果顯示此六項物質於我國淨水場暫無顯著健康風險。抽驗分析 36 項共 6,355 處次飲用水中未列管新興污染物，其中有 12 項污染物現階段於我國淨水場無顯著風險，建議可降低監測頻率或改測其他物質。另外 24 項污染物，為持續累積本土檢測資料以評估其在我國飲用水中的風險程度，建議可持續監測。

參考文獻

- [1] Daughton, C. G., and Ternes, T. A. "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?" *Environ. Health Perspect.* 107, 907-938. (1999).
- [2] Ashton, D., Hilton, M., and Thomas, K. V. "Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom." *Sci. Total Environ.* 333, 167-184. (2004).
- [3] Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., Meyer, M. T., and Kryak, D. D. "Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination." *Environ. Sci. Technol.* 39, 5157-5169. (2005).
- [4] Vieno, N. M., Tuhkanen, T., and Kronberg, L. "Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water." *Environ. Sci. Technol.* 39, 8220-8226. (2005).
- [5] Togola, A., and Budzinski, H. "Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples." *J. Chromatogr. A* 1177, 150-158. (2008).
- [6] Tiejun Q., Zhengrong Y., Xihui Z., and Doris W.T. Au. "Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in drinking water in southern China." *J. Environ. Monit.*, 13, 3097 (2011).
- [7] 行政院環境保護署，102 年度飲用水水源與水質中新興污染物對人體健康風險評估之研究計畫 1/4. (2012)

健康水庫永續水質雲端科技管理-107 年北區水庫水質永續管理計畫

林鎮洋¹ 康世芳² 陳起鳳³ 何嘉浚⁴ 余嘯雷⁵ 李祖川¹

¹ 臺北科技大學水環境研究中心

² 淡江大學水資源及環境工程學系

³ 文化大學土地資源學系

⁴ 臺灣科技大學營建系

⁵ 美國維吉尼亞大學

EPA-107-U101-02-A156

摘要

為發展科技，行政院環境保護署自 106 年起推動「水體環境污染感測、鑑識調查與物聯網應用研究開發計畫」(106 年至 109 年)-「健康水庫永續水質管理應用計畫」，爰推動本計畫。計畫執行期間，進行水庫污染負荷評估與調查，包括石門水庫及鯉魚潭水庫集水區及入庫溪流水質調查，調查顯示主要來自集水區內點源污染（生活污水、民宿及休閒農場等）及鄰近庫區農地之非點源。為削減水庫集水區污染，本計畫協助並輔導地方政府，分別於阿公店水庫、石門水庫及鳶山堰、明德水庫等設置綠色削減技術，以合併式淨化槽、植生滯留槽及多層複合濾料水質淨化技術等綠色削減技術規畫。針對鯉魚潭水庫集水區推估總污染量 BOD 與 TP 分別為 1.34×10^5 kg/yr 與 9.29×10^3 kg/yr，未來須加強控制點源與非點源，以維護水庫水質永續。

關鍵字：水庫，營養鹽，總量管制，優養化

一、前言

有鑑於集水區保育的重要性，集水區保育已列為我國前瞻計畫的項目之一。雖然我國水庫水質優養化情形已逐年改善，但於民國 106 年台灣本島尚有六座水庫的水質屬於優養狀態（寶山、明德、白河、鏡面、澄清湖及鳳山）。影響水庫水質的因素複雜，包含天然地質地形、天候條件以及人為污染等，針對各優養水庫管理，皆須個別加以深入調查與問題探討。行政院環境保護署（以下簡稱環保署）於 106 年針對北、中、南三處優養化水庫進行研究，希望採用新型綠色技術、採樣技術以及分析技術，為優養化水庫管理提出前瞻性對策，希望最後能建立總量削減制度規劃為目的，並劃設污染管制區，從污染量調查、模式推估、削減技術設施法令規範及因應氣候變遷等，建立水庫水質改善制度，逐步減少我國優養水庫數量，並提升所有水庫水質品質。

今年本計畫除了針對石門水庫繼續進行污染控制設施成效評估外，亦將針對鯉魚潭水庫之污染源背景進行現地調查與評估，以了解其污染熱點與污染貢獻量，做為後續總量管制與削減策略之參考；另外，為扶植相關產業的發展，本年度計畫亦將持續研發創新且適地性的低污染綠色控制技術，並針對不同污染源性質設計合宜之綠色控制技術，輔以數據分析與模式模擬，提供整體集水區水質改善策略以及未來因應不同環境條件的調適機制。

本團隊長期關注水庫水質問題，進行優養化水庫之水質改善策略研擬，提供水庫水質治理機關施政參考，達到落實研究成果之目的。105、106 及 107 年度本團隊執行環保署計畫[1, 2, 3]，已初步對本島 20 座主要水庫中具優養化水庫進行水質變化分析，追蹤水庫集水區治理策略之執行率及成效，藉由大量現勘、水質調查及水質模式應用，建置背景資料，釐清污染產生來源，有助於後續管制。針對優養化水庫召開水庫水質治理策略之分工協商會議，亦獲致初步成效。雖然我國水庫水質優養化情形已逐年改善，但水庫的水質優養化仍為重要問題，本計畫除以總量管制構想及施政目標，提出構想，期未來幾年能建立總量削減制度規劃為目的，從污染量調查、模式推估、削減技術設施法令規範及因應氣候變遷等，希望能建立水庫水質改善制度面。整合北中南三個計畫提出之分析方法、目標及工作事項，研擬適用於我國水庫水質永續管理策略及措施，確保未來水庫水資源得以有效利用。本計畫年

度目標如下：(1) 水庫污染負荷評估與調查；(2) 水污染綠色削減技術輔導；(3) 水庫總量管制決策與管理。

二、研究方法

為達成計畫目標，本團隊依據計畫需求，擬據以下執行方法，期能逐步完成。

(一)、水庫污染負荷科學評估與調查

藉以評估水庫污染負荷，由於水庫之入庫溪流未設有長期之水質監測站，以致於推估水庫外部污染負荷量時，往往因缺乏集水區之水質資料而難以得到驗證，為了能正確推估並有效驗證集水區之污染量，有必要匯整水庫管理單位既有之水質監測資料，針對資料不足之處再行補充調查，並研析水庫水質與污染源之因果關係及關連性。本年度除調查石門水庫水質外，亦將鯉魚潭水庫集水區納入本年度的污染源調查重點水庫，由於鯉魚潭水庫為苗栗地區相當重要的公共給水水庫，且鯉魚潭水庫集水區的污染源目前仍十分欠缺完整且有系統的調查，將有利於鯉魚潭水庫水文及水資源操作背景資料的蒐集。

(二) 水污染綠色削減技術輔導

本團隊致力於水庫集水區水質污染改善策略的研擬及技術的研發，近年來協助環保署建立包括合併式淨化槽、植生滯留槽、多層複合濾料水質淨化技術、電解除磷等技術，且目前諸如桃園市及雲林縣政府均已開始應用相關技術於石門水庫及湖山水庫中，其中又以植生滯留槽的應用案例最多，包括翡翠水庫、石門水庫、明德水庫、湖山水庫、阿公店水庫、金沙水庫及馬祖水庫等。亦針對阿公店水庫、石門水庫及鳶山堰已成功協助並輔導地方政府與規劃設計廠商進行綠色削減技術之細部設計，並持續協助湖山水庫、白河水庫、鏡面水庫及牡丹水庫進行綠色削減技術之設置及應用。

(三) 水庫總量管制決策與管理

研析決策管理模型，以解決水庫水質問題（如改善總磷濃度）為目標，所需資料包含與水庫水質有關的各種形態資料，再將各種資料之間的關係，透過模式分析或必要運算，轉換成與水庫水質影響之量化關係。若能透過資料分析工具，例如集水區模式量化出污染源與水質改善關係，就可將所有資料轉換的資訊建立出決策模型。本計畫延續過去建立石門水庫決策模型經驗，利用 STELLA 決策系統軟件，以集水區水質模式 SWMM 作為主要資料分析工具，建置本計畫今年選定之重點水庫（鯉魚潭水庫）之決策平台，使決策者毋須了解與學習複雜之水質模式，即可透過圖像化之設計操作各因子間的關係，並透過決策模型直接得知各削減策略操作後可能之變化。

(四) 成立計畫整合團隊

成立整合團隊整合產、官、學等跨領域，並綜整北中南區計畫，製作整合計畫進度報告。協助環保署與三區計畫團隊溝通討論，水庫水質永續管理共通性項目辦理原則，並與相關單位溝通討論。

三、結果與討論

(一)、水庫污染負荷科學評估與調查

水質調查結果顯示鯉魚潭水庫污染源來源為庫區集水區與士林攔河堰上游集水區，調查結果顯示主要來自集水區內點源污染（生活污水、民宿及休閒農場等）及鄰近庫區農地之非點源。相對地，士林攔河堰水質除 SS 偏高之外，營養鹽濃度偏低。

1. 入庫溪流水質調查

鯉魚潭水庫不論庫區本身之三條入庫溪流或是士林攔河堰上游之大安溪均未佈設水質監測點，為了解入庫溪流之水質水量，故實有必要佈設固定採樣點並進行長期且連續的水質採樣監測。經本團隊整理與分析相關資料，並於現場勘查後，預計於本年度佈設 5 處水質採樣站（詳圖 1）。鯉魚潭水庫的入庫溪流水質調查資料十分欠缺，故本年度主要針對入庫溪流進行一完整且嚴謹的水質補充調查，以做為後續水文水質模式建置之所需，因此本團隊規劃上述 5 處採樣點，並且於本計畫執行期間，水質項目至少包含總氮、總磷、生化需氧量及化學需氧量及大腸桿菌群等項目。

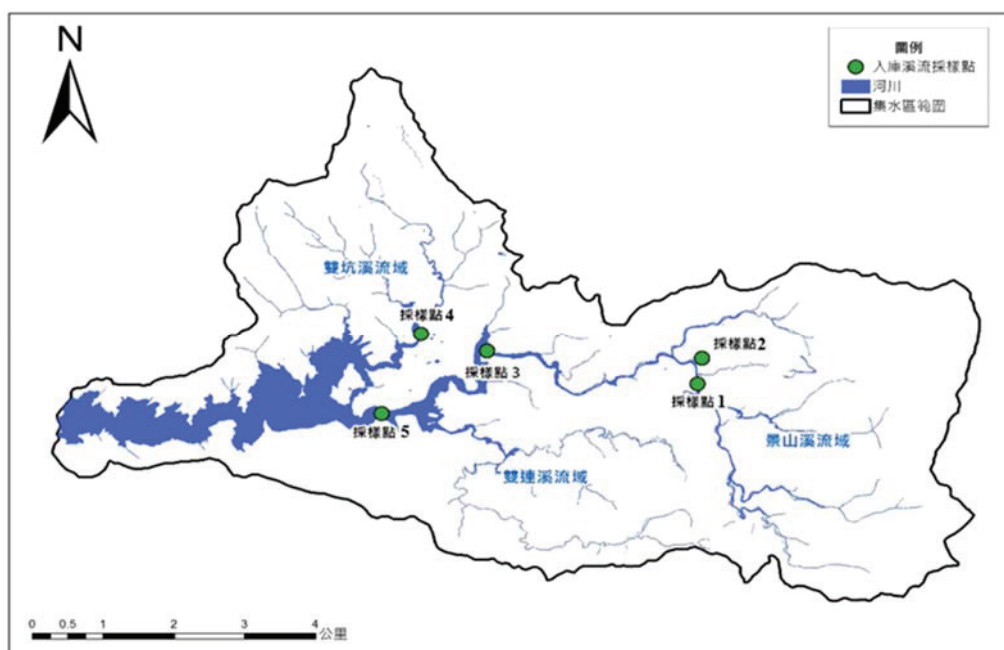
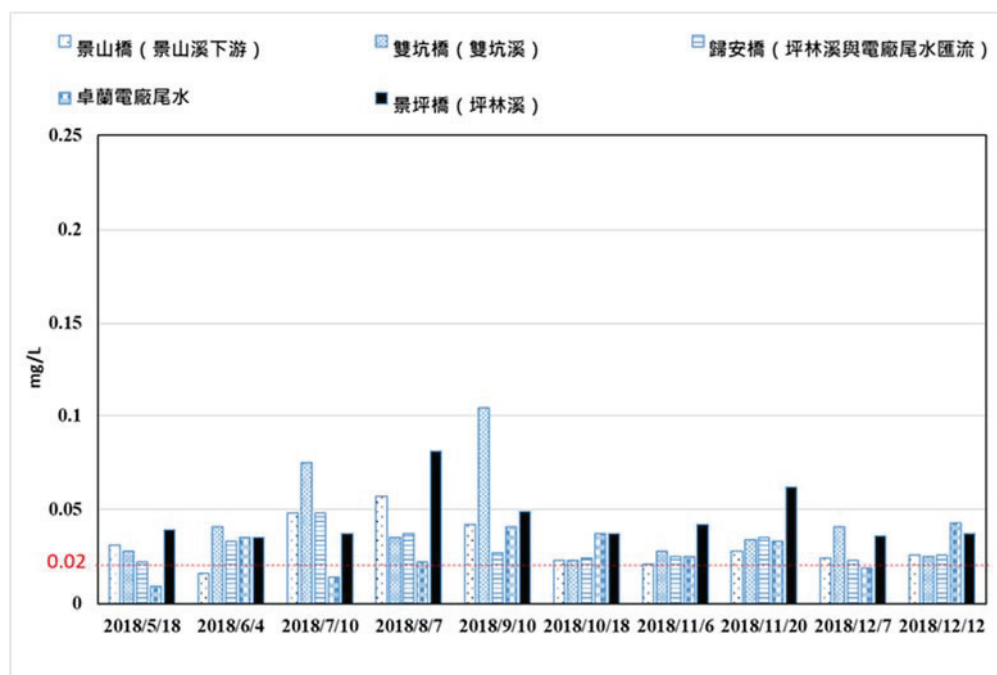
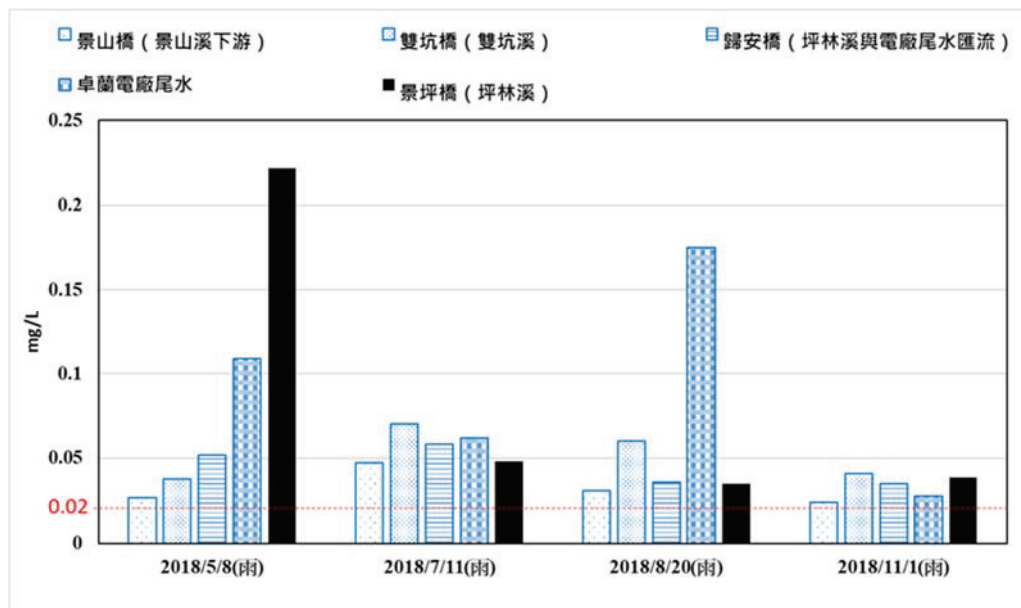


圖 1. 鯉魚潭水庫集水區入庫溪流水質採樣點位圖

以 TP 而言，圖 2 顯示大部份的檢測數據均顯示超出甲類水體標準（小於 $20\mu\text{g/L}$ ），且果樹分布面積大並密集之景坪橋與雙坑橋超標最顯著；於雨天時之 TP 濃度，圖 2 各採樣點位明顯高於晴天水質，又與晴天對比後發現景坪橋與雙坑橋同時又高於其他三處，由此可知 TP 的影響對鯉魚潭水庫的影響較大，TP 亦可以視為是鯉魚潭水庫之特徵污染物，且不論是晴天之點源或是雨天之非點源污染，後續均應採取合宜之削減策略。綜上分析：雨天所造成之非點源污染遠超過晴天，其中有來自士林攔河堰電廠尾水的 SS 以及鯉魚潭本身集水區的氨氮、COD、TP 及大腸桿菌群，為永續保護水庫壽命及民生用水，整治大安溪上游流域崩塌及鯉魚潭水庫上游集水區農業非點源污染削減，為目前值得推動的工作項目。



(a) 晴天 TP 濃度變化



(b) 雨天 TP 濃度變化

圖 2. 鯉魚潭水庫入庫溪流晴天及雨天 TP 濃度變化

2. 土地利用污染負荷補充調查

除了入庫溪流的污染調查之外，本計畫亦延續前期計畫的調查邏輯進行鯉魚潭水庫集水區內污染源採樣調查，並依照水庫集水區內之現地特性，選擇不同土地利用型態之場址（例如遊憩地區、農林業地區或聚落地區等）進行水質項目污染排放量調查評估。由目前鯉魚潭水庫長年的水質表現可以推知污染來源主要為庫區集水區，因此建議以鯉魚潭水庫庫區集水區為本年度水庫集水區內污染源採樣調查重點，士林攔河堰上游之污染源調查可待爾後之相關計畫再進行，採樣點位詳圖 3。

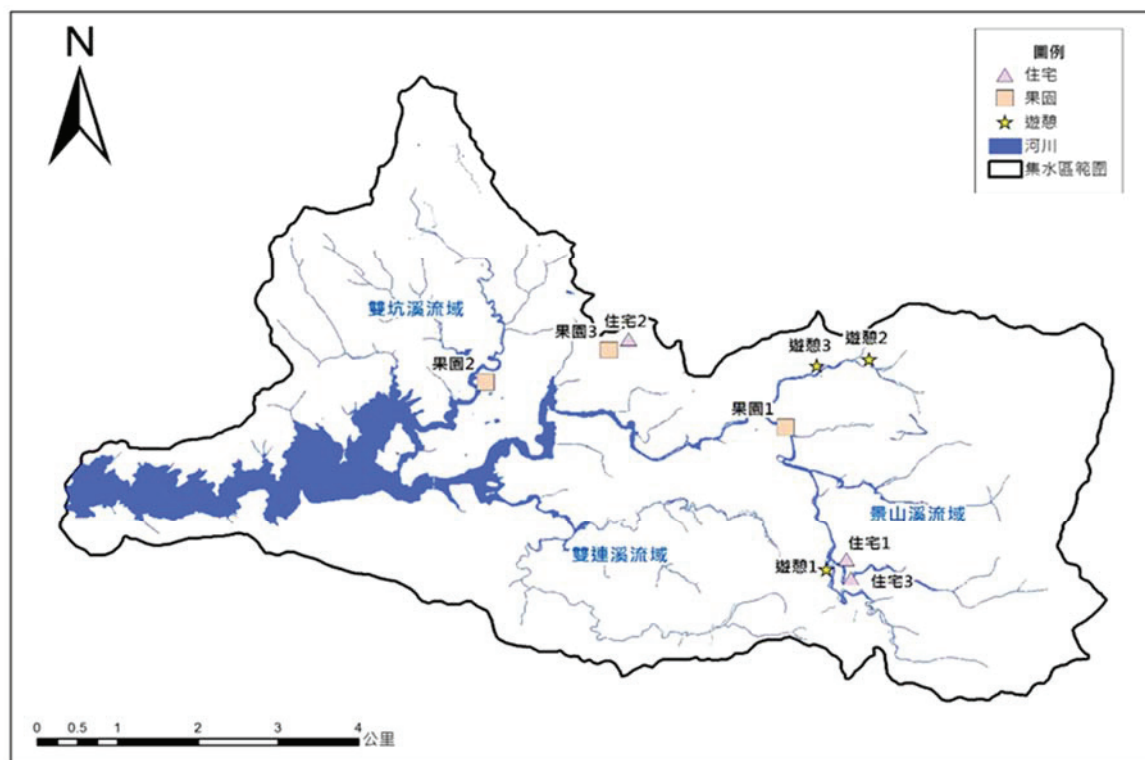


圖 3. 鯉魚潭水庫集水區土地利用情形水質採樣點位圖

鯉魚潭水庫庫區集水區為苗栗地區相當重要且熱門的旅遊地區，集水區內休閒農莊及民宿林立，並集中於庫區週邊及新開休閒農業區，所可能造成的遊憩污水實不可忽視之。本團隊選定一處森林遊樂區附近之露營地，景山溪上游之休閒農場及民宿採樣分析，其中，摘錄露營地水質採樣之檢測結果詳表 1。

表 1. 土地利用遊憩區水質調查結果摘錄

遊憩區	採樣日期	採樣天氣	水質項目						
			水溫 ℃	BOD mg/L	NH ₃ -N mg/L	PO ₄ -P mg/L	SS mg/L	TN mg/L	TP mg/L
露營地	2018/08/07	晴	30	53	42.7	3.1	18.0	56	3.5
	2018/08/31	晴	26	28	79.8	5.6	17.5	100	6.1
	2018/09/10	晴	26	139	179.0	10.9	28.8	194	11.0
	2018/09/30	晴	26	186	91.4	9.6	46.0	109	10.5
	2018/10/18	晴	26	54	162.0	12.8	44.5	172	12.9
	2018/10/28	晴	24	227	60.3	7.2	56.0	116	7.9
	2018/11/06	晴	26	205	107.0	9.5	45.0	129	10.5

(二) 水污染綠色削減技術輔導

協助並輔導高雄市政府、桃園市政府、苗栗農田水利會與顧問公司，分別於阿公店水庫、石門水庫及鳶山堰、明德水庫等設置綠色削減技術之規劃與細部設計，建議應考量水庫水質及污染來源選用合適之削減技術，並透過事前協商討論確認權責管理單位與後續維護管理經費來源。彙整國外合併式淨化槽、植生滯留槽及多層複合濾料水質淨化技術（MSL）等綠色削減技術國內外案例；收集日本地域環境資源中心出版合併式淨化槽之設計指針或操作維護管理等相關技術資料[5,6]，可供國內工程或顧問公司規劃設計或操作維護管理參採，以應用於國內水庫集水區污染削減。引進日本多層複合濾料水質淨化技術（MSL）[7,8]，媒合日本 Kanatsu 工程公司與國內 4 家環保顧問公司簽署技術合作。其中，輔導苗栗農田水利會針對明德水庫設置農業非點源污染削減示範技術，LID 植生滯留槽設置示範區規劃如圖 4 所示。



圖 4 LID 植生滯留槽設置示範區規劃[4]

植生滯留槽設置完成後，其後陸續針對植生滯留槽的景觀營造與教育推廣等兩個面向作進一步的維護與經營。首先在景觀營造的部分，在初期設置時，槽體已種植桂花、仙丹花等常年開花植物，後續透過花卉景觀的設計，營造成花園景致，提高美化環境的作用；其後在教育推廣的部分，為能推廣

低衝擊開發的概念並且展示植生滯留槽的運作機制，後期在設施旁架設導覽牌，作為教育推廣用途，導覽解說牌內容的設計包含低衝擊開發設施概念與植生滯留槽的文字解說外，也擺放植生滯留槽內部運作的示意圖與空拍照做詳細說明之用，並提供設施興建單位之聯絡方式，提供給有興趣的農民或居民詢問。

（三）水庫總量管制決策與管理

利用已率定驗證好的參數進行非點源污染計算，得出鯉魚潭水庫集水區之非點源污染量，由於不同的降雨雨型會影響沖刷出的污染量，故模擬 2015 年、2016 年、2017 年三年的非點源污染情形，並計算三年的總磷平均污染量為 9,292 kg。依水庫總量管制決策與管理之結果，推估鯉魚潭水庫集水區總污染量 BOD 與 TP 分別為 1.34×10^5 kg/yr 與 9.29×10^3 kg/yr，BOD 之點源與非點源分別占 64% 與 36%，TP 則分別占 17% 與 83%，顯示削減 BOD 與 TP 要加強控制點源與非點源，且點源要加強削減生活污水污染量。建置鯉魚潭水庫集水區 SWMM 模式及污染削減策決策模式，點源、非點源污染相關之水質參數、流量率定驗證及推估之改善效益與所需經費，由本年度評估結果建議污染熱區為 S5、S7 兩區（圖 5），可作為後續總量管制與污染熱區管理決策之參採。

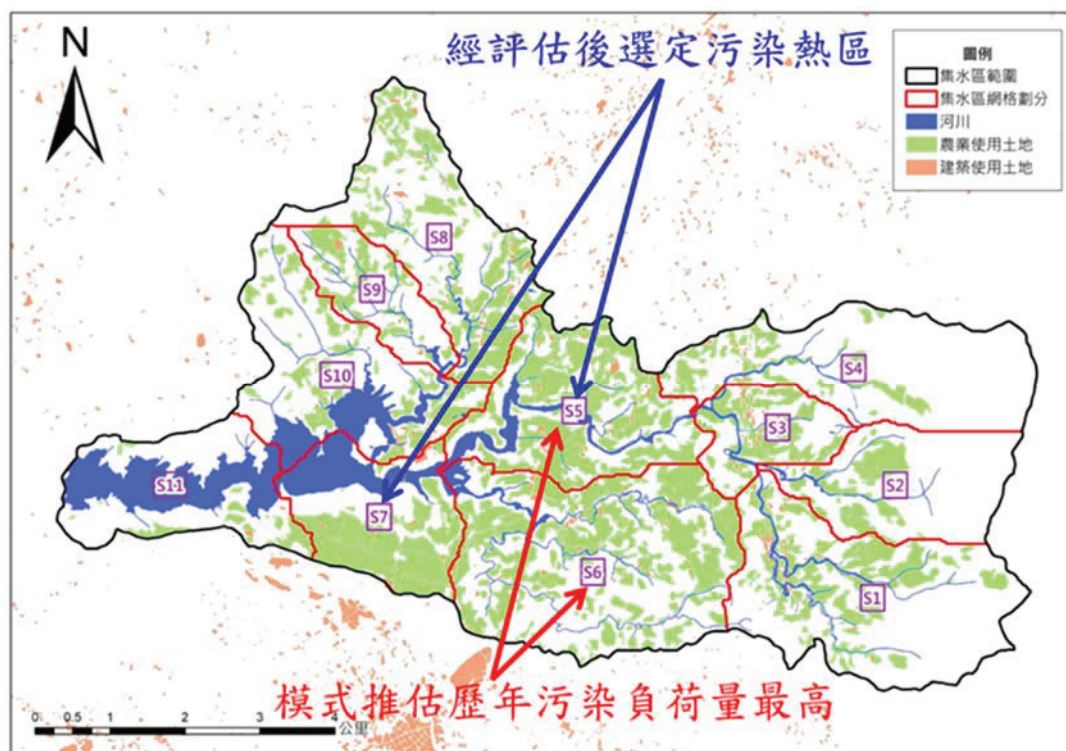


圖 5 鯉魚潭水庫集水區污染熱區評估圖

假設將 2 處污染熱點之點源污染全數收集處理，使其總磷放流濃度達到 2 mg/L，預估其削減過後之鯉魚潭水庫總磷污染負荷量為 9,109 kg/yr，水庫總磷濃度為 17.6 μ g/L，約可削減 183 kg/yr。若此 2 處的非點源污染若能削減 50%（經由各式 BMP 措施，包含結構性與非結構性設施），結構性 BMP 即設置相關設施如植生滯留槽或草溝等，非結構性 BMP 則為宣導使用無磷清潔劑以及禁用生雞糞肥料等做為，評估結果水庫總磷污染負荷量為 8,159 kg/yr，水庫總磷濃度為 15.4 μ g/L，約可削減 1,133 kg/yr 的總磷。2 處污染熱點經控制後水庫的總磷濃度預計從 17.6 μ g/L 下降至 15.4 μ g/L，圖 6 所示。

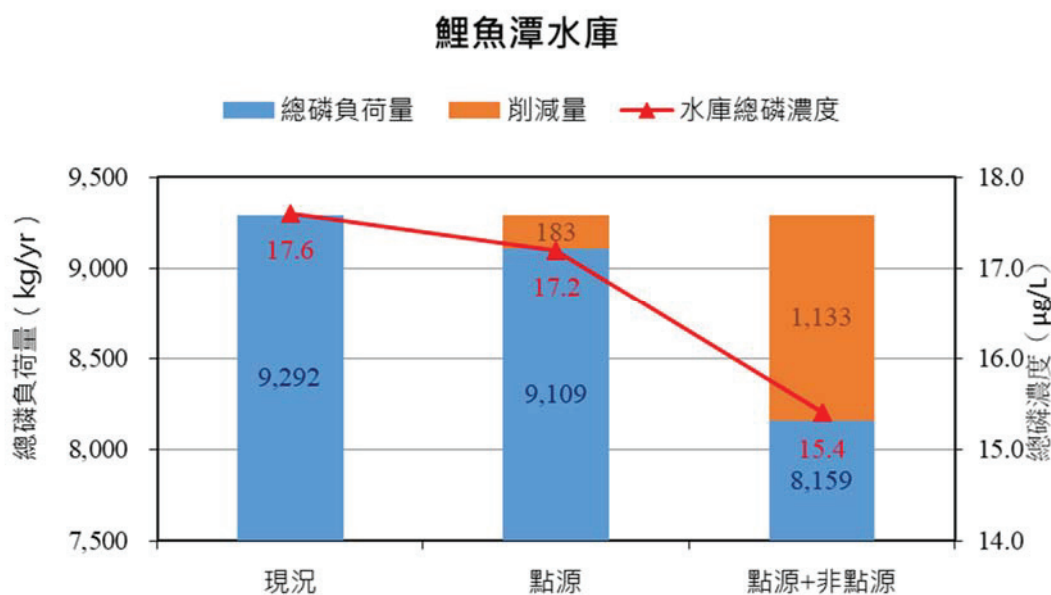


圖 6 鯉魚潭水庫總量管制目標圖

(四) 決策管理模式與經濟誘因

依水庫總量管制決策與管理之結果，推估鯉魚潭水庫集水區總污染量 BOD 與 TP 分別為 1.34×10^5 kg/yr 與 9.29×10^3 kg/yr，BOD 之點源與非點源分別占 64%與 36%，TP 則分別占 17%與 83%，顯示削減 BOD 與 TP 要加強控制點源與非點源，且點源要加強削減生活污水污染量。建置鯉魚潭水庫集水區 SWMM 模式及污染削減決策模式（詳圖 7），點源、非點源污染相關之水質參數、流量率定驗證及推估之改善效益與所需經費，由本年度評估結果建議污染熱區為 S5、S7 兩區，可作為後續總量管制與污染熱區管理決策之參採。

利用已率定驗證好的參數進行非點源污染計算，得出鯉魚潭水庫集水區之非點源污染量，由於不同的降雨雨型會影響沖刷出的污染量，故模擬 2015 年、2016 年、2017 年三年的非點源污染情形，總磷的非點源污染量於 2015 年為 7,135 kg，2016 年為 10,891 kg，2017 年為 9,850 kg，並計算三年的總磷平均污染量（如表 2 所示）為 9,292 kg，與單位面積污染係數法 7,554 kg 相比稍大，但仍屬合理。由分析可得，總污染物有超過每年 1 千公斤之子集水區有 S1、S5、S6、S7 及 S8。

比較不同年度及單位係數污染法之各種土地利用所沖刷出的污染量，森林類別土地於各子集水區所沖刷出的量，子集水區 S1 為森林類別土地沖刷量最多的區域。農地類別土地沖刷量，子集水區 S5 及 S6 年沖刷量皆大於 1000 kg 為沖刷量較多的區域。都市及建地類別土地沖刷量，沖刷量較多的區域為 S8。荒地及其他類別土地沖刷量，子集水區 S1 為該類別沖刷量最多的區域。

表 2 三年的總磷平均污染量

子集水區	TP （kg/yr）				單位面積污染負荷量 （kg/yr-ha）
	點源	非點源		總計	
		農 業	合 計		
S1	234	704	974	1,208	1.73
S2	18	295	439	457	1.20
S3	89	362	442	532	2.56
S4	45	288	482	528	0.92
S5	203	925	1,012	1,215	2.39
S6	231	1,523	1,713	1,945	2.27
S7	208	658	726	934	2.54
S8	288	768	890	1,179	2.22
S9	46	222	283	330	1.57
S10	225	389	519	745	1.41
S11	24	153	190	214	0.52
總計	1,615	6,291	7,676	9,292	1.77

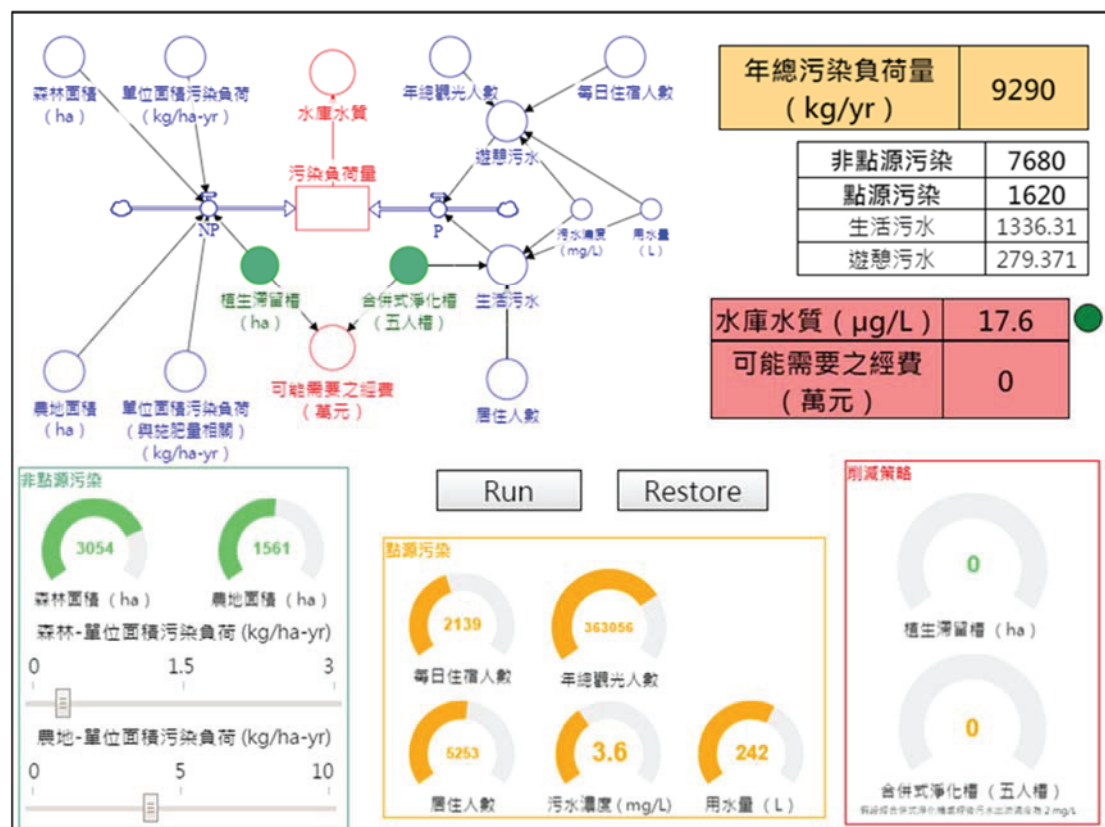


圖 7 鯉魚潭水庫總量管制決策系統

(五) 成立計畫整合團隊

成立計畫整合團隊，並建立本計畫與中區、南區計畫團隊溝通窗口，整合產、官、學等跨領域，綜整北中南區計畫進度報告。協助環保署與三區計畫團隊溝通討論，規劃工作協調會議。擬訂水庫水質永續管理共通性項目辦理原則，並與相關單位溝通討論。

四、結論與建議

水庫污染負荷調查顯示石門水庫入庫溪流水質 BOD、TP 及大腸桿菌群等濃度，遊憩行為顯著影響入庫溪流水質。鯉魚潭水庫污染源來源為庫區集水區與士林攔河堰上游集水區，調查結果顯示主要來自集水區內點源污染及鄰近庫區農地之非點源，而士林攔河堰水質 SS 偏高。協助輔導地方政府分別於阿公店水庫、石門水庫及鳶山堰、明德水庫等設置綠色削減技術之規劃與細部設計。彙整引進國外合併式淨化槽、植生滯留槽及多層複合濾料水質淨化技術等綠色削減技術案例，可應用於國內水庫集水區污染削減。推估鯉魚潭水庫集水區總污染量 BOD 與 TP 分別為 1.34×10^5 kg/yr 與 9.29×10^3 kg/yr，BOD 之點源與非點源分別占 64% 與 36%，TP 則分別占 17% 與 83%，顯示削減 BOD 與 TP 要分別加強控制點源與非點源。推估鯉魚潭水庫集水區點源污染量，顯示生活污水 BOD 與 TP 污染量皆為遊憩污水污染量的 5 倍，故要加強削減生活污水污染量。建置鯉魚潭水庫集水區 SWMM 模式、點源、非點源污染相關之水質參數及流量率定驗證，評估之污染熱區為 S5、S7 兩區。CTSI 較不適用於國內水庫水質優養化之判斷管理指標，未來將持續關注是否有更適合之指標及應用時機。建議事項：

1. 石門水庫入庫溪流（大漢溪及浦仔溝溪）於旺季假日之遊憩污水濃度高，影響河川水質，建議地方政府考量加強遊憩區點源污染削減設施。
2. 應考量水庫水質運用合適之削減技術，並透過事前協商討論後續維護管理經費來源與確認權責管理單位。
3. 鯉魚潭水庫集水區之 SWMM 水質模式及污染削減策決策模式，推估之改善效益與所需經費，可作為後續總量管制與污染熱區管理決策之參採。

參考文獻

- [1] 林鎮洋、康世芳、何嘉浚、陳起鳳、余嘯雷、李祖川，107 年北區水庫水質永續管理計畫，行政院環境保護署委託（2018）。
- [2] 林鎮洋、康世芳、何嘉浚、陳起鳳、余嘯雷、李祖川，106 年北區水庫水質永續管理計畫，行政院環境保護署委託（2017）。
- [3] 林鎮洋、康世芳、何嘉浚、陳起鳳、余嘯雷、李祖川，105 年水庫營養鹽總量削減措施及技術規範研擬計畫，行政院環境保護署委託（2016）。
- [4] 明德水庫集水區低衝擊開發保育治理工程（非點源污染消滅試辦計畫）期末報告（苗栗農田水利會，2018）
- [5] JARUS 網址: <http://www.jarus.or.jp>。
- [6] FUJICLEAN JOKASO 小型・中型淨化槽カタログ〔5-50 人槽〕（2016），
www.fujiclean.co.jp/fujiclean/document/items/small.pdf
- [7] Masunaga, T., Sato, K., Zennami, T., Fujii, S. and Wakatsuki, T. (2003). Direct Treatment of Polluted River Water by the Multi-Soil-Layering Method. J. Water Environ. Technol., 1, 97-104.
- [8] Masunaga, T., Sato, K. and Wakatsuki, T. (2002). Wastewater Purification Characteristics by Multi-Soil-Layering Method. Environ. Technol., 31 (12), 39-46 (in Japanese).

全反射-X 射線螢光分析儀應用於河川水及底泥中重金屬快篩分析研究 2/2

葉玉珍¹ 張瑞君² 王弟文¹ 蕭旭助¹ 許志福¹ 黃克莉¹¹行政院環境保護署環境檢驗所²行政院環境保護署毒物及化學物質局

摘要

106 年本所完成全反射式 X 射線螢光光譜儀(TXRF)現場水樣及底泥檢測技術，本年度併同本所 107 年度「河川水體污染源鑑識作業程序建置與實例應用」計畫，採集平鎮、中壢區老街溪流域污染熱區放流水、河川水及底泥樣品，於實驗室進行感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)與離子層析儀(IC) 元素分析，比對 TXRF 在無液氫分析氣體、不需建立檢量線及酸消化下，兩者分析水樣中 Cr、Ni、Cu、Zn、Sr、Fe、Mn、S、Cl、K 及 Ca 元素含量之差異。水樣中金屬元素含量比對目標為 2 種分析方法金屬元素含量差異小於 0.1 mg/L，第 1 次水樣 200 項分析數據有 92%符合計畫目標，線性回歸趨勢線 R 平方值分別為 Ni:0.9964、Cu:0.9527、Zn:0.9795、Sr:0.9845、Fe:0.4404、Mn:0.9741 (水樣中 Cr 含量在個位數 ppb 濃度範圍 TXRF 測不到無法計算回歸值)，第 2 次水樣 63 項分析數據有 83%符合計畫目標，線性回歸趨勢線 R 平方值分別為 Cr:0.9735、Ni:0.9972、Cu:0.9987、Zn:0.9932、Sr:0.9535、Fe:0.2152、Mn:0.9554。水樣中溶解性 S、Cl、K、Ca 含量部分，比對目標為 TXRF 與離子層析儀(IC)數據比對相對差異小於 25%，100 項分析數據有 68%符合。底泥部分為了解老街溪流域污染熱區，平鎮工業區放流口前、後及大園工業區特定工廠排放口前、後重金屬對底泥之占比程度，於放流口前、後 10 公尺處採集底泥進行分析，分析比對結果平鎮工業區放流口、大園工業區特定工廠放流口後的底泥中 Cr、Ni、Cu、Zn 含量，分別為放流口前之 1 倍至 3 倍、2 倍至 5 倍；平鎮工業區放流水排入大坑缺溪上游之前(老街溪支流)，由於地勢平緩、水量及速度和緩，上游尚有非工業區之工廠及龍潭工業區放流水排入，致使平鎮工業區放流口前底泥 Cr、Ni、Cu、Zn 含量，已經比背景點燈潭橋高了一個級數。大園工業區特定工廠排放口後底泥屬於 Ni、Cu、Zn 的污染，現勘附近河段沒有河床整治過的情形，由於水流量大具良好涵容力，在下游出海口前許厝港 1 號橋位置，底泥重金屬含量即與放流口前相當。另外藉由 4 月份平鎮某印刷電路版廠大火後緊急採集 6 個相關水質樣品，驗證緊急事故、以內建感度 Z 值應用在高、低濃度水質樣品定量結果，42 項數據有 86%符合計畫目標，6 個樣品分析完成僅需時約 42 分鐘，符合快速篩選之需求。

關鍵詞：河川水、重金屬、TXRF、底泥、快速篩選

一、前言及研究目的

TXRF 因其構造以接近 0 度之入射角(低於臨界角)方式，照射石英載片上之樣品表面薄層，故有較低的基質干擾，又激發之能量以近距離收集偵測訊號，能減少特徵譜線至偵測器間之能量衰減，與其他 45 度入射角 XRF 相較，TXRF 不需具備很強的 X-射線激發光源，可同時具有 ICP-MS、ICP-OES 及 IC 能進行多元素分析能力，偵測極限即可達 sub-mg/L 等級。本設備使用 X 光管為鉬(Mo)靶，偵測範圍從元素周期表鋁(Al)~鈾(U)，最佳偵測範圍為能量 2 Kev~15 Kev 左右，即 K line 由元素磷(P)~鈮(Y)，L line 由元素鋯(Zr)~鈾(U)，樣品需要量較濕式化學法及其他 XRF 少(液體樣品 1mL、粉末樣品約 50 mg)、運用儀器內建水樣及礦物基質感度 Z 值，加入適當單一內標元素即可進行所有元素定量分析、製備簡單、分析維護成本低、不需使用大量的強酸進行消化、直接分析等特性，近幾年來廣泛應用於現場自然水域、重污染廢水、掩埋場滲出水[1]、廢水、環境奈米物質溶出及水體調查或快速篩選之需求，其他應用如底泥、沉積物、土壤[2-3]、生物樣品如花粉、蜂蜜、酒類、尿液[4]等樣品元素分析，屬於綠色環境友善之分析方法，近幾年在國內外已陸續發表許多應用之文獻。本設備耗電功率低，偵測器能量解析度約 150 ev 左右，對於某些元素特徵譜線能量接近的 K 及 L 譜線，仍存有重疊干擾無法全面性檢測，例如最常見的 As 及 Pb、K 及 Cd 元素等，尚須以其他方法進一步分析。

二、研究方法

- (一) TXRF 建立現場污染源調查及污染物檢測設備移動測試，已於 106 年完成，並已建立設備攜帶至現場所需配備清單，且本計畫採樣點在辦公室所在地桃園市內，採樣後水樣及底泥於可在實驗室及時分析，為節省人力物力，今年不進行將設備移動至現場。樣品處理：
- (二) 樣品來源：
1. 107.4 月平鎮某印刷電路版廠發生大火工安事件，在老街溪沿岸等 6 處採集河川水樣品進行檢測，以判斷水體是否受大火之影響。
 2. 第 1 次採樣：107.7 月併同本所「河川水體污染源鑑識作業程序建置與實例應用」計畫，採集老街溪流域污染熱區放流水及河川水 25 個樣品。
 3. 第 2 次採樣：107.10 月針對 7 月採樣檢測結果，採樣老街溪平鎮工業區放流口前、後及大園工業區特定工廠之放流口前、後河川水 9 個、底泥樣品 6 個進行分析。
- (三) 分析方法
1. 濕式化學法
 - (1) 水質樣品部分：
 - A. 平鎮某印刷電路版廠發生大火工安事件水質樣品 6 個，參考 NIEA 313.53B[5] 方法分析，以感應耦合電漿質譜儀測定水樣中金屬元素的含量。
 - B. 老街溪工廠放流水及河川水樣品（第 1 次採樣）：分析數據由「河川水體污染源鑑識作業程序建置與實例應用」計畫受委託單位實驗室分析，參考 NIEA W313.53B 方法，以感應耦合電漿質譜儀測定水樣中金屬元素的含量；本所分析水樣中陰陽離子含量，參考水中陰離子檢測方法－離子層析法 NIEA W415.53B[8]（共需約 30 分鐘）。
 - C. 平鎮工業區排放口前、後放流水及大園工業區特定工廠之放流水（第 2 次採樣）：參考 NIEA W313.53B5 方法，以感應耦合電漿質譜儀測定水樣中金屬元素的含量。
 - (2) 底泥樣品部分：參考 NIEA M353.02C[6-7] 方法，將樣品乾燥及研磨至使通過 0.075 mm(200 mesh) 篩網之粉末，以硝酸、過氧化氫及鹽酸等消化，續以感應耦合電漿質譜儀檢測（取研磨後樣品經消化及上機分析共需約 180 分鐘）。
 2. TXRF 分析方法[9-11]：
 - (1) 水質樣品部分：取 10 μ L 樣品直接滴在已經製備好之石英材質試片上，以抽氣方式乾燥成薄膜以避免加熱板溫度不均及環境污染，先進行定性分析後，再取 1.0 mL 樣品加入適當單一內標元素進行震盪均勻，取 10 μ L 以 TXRF 內設水質之相對感度 Z 值及加入適當內標元素做定量（共需約 7 分鐘）。
 - (2) 底泥樣品部分：底泥樣品先進行風乾、過篩、研磨成比公告方法 0.15 mm(100 mesh) 更細 0.075 mm(200 mesh) 後，稱取約 50 mg 以下，加 1% Triton-X 100 水溶液 2.5 mL，震盪均勻成懸浮液下，取 10 μ L 滴在石英試片上，以抽氣方式乾燥成薄膜後先進行定性分析。加入適當單一內標元素震盪均勻，取 10 μ L 以 TXRF 內設地質之感度 Z 值及加入適當內標元素做定量（取研磨後樣品直接分析共需約 7 分鐘）。

三、結果與討論

- (一) 檢量線建立
1. TXRF 由儀器內建水質及地質樣品基質中各元素之相對感度 Z 值定量，且屬快篩性質，未另外建立檢量線。
 2. IC 檢量線範圍：取陰陽離子標準溶液配製成 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10、20、50 mg/L。
 3. ICP-MS 檢量線範圍：取標準溶液配製成 0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100、200 μ g/L（檢量線最高點依元素含量高低取捨）。

(二) 方法偵測極限 (MDL)

1. TXRF 屬快篩性質設備，未建立方法偵測極限。
2. IC 執行離子定性分析未建立方法偵測極限。
3. ICP-MS:水樣方法偵測極限如表 1

表 1. ICP-MS:水樣($\mu\text{g/L}$)方法偵測極限

元素	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Fe	Mn
第 1 次採樣	0.02	0.03	0.03	0.16	0.10	0.12	0.03
第 2 次採樣	0.019	0.015	0.018	0.017	-	0.61	0.018

-表示非管制項目未建立 MDL

(三) 準確度與精密度

TXRF:以 LGC-6139 執行底泥參考標準品分析 7 次之精密度及準確度結果如表 2。

表 2. TXRF 方法準確度與精密度 (底泥基質、測定次數:7)

參考物質	元素	確認值 (mg/kg)	實測值 (mg/kg)	準確度 (%)	精密度 RSD (%)
LGC-6139	Cr	126 $\pm$ 18	104 $\pm$ 6	83 $\pm$ 4.8	6
	Mn	1100 $\pm$ 100	905 $\pm$ 52	82 $\pm$ 4.7	6
	Fe	32000 $\pm$ 2000	47539 $\pm$ 2010	148 $\pm$ 6.3	4
	Ni	44 $\pm$ 10	36 $\pm$ 1	82 $\pm$ 2.3	4
	Cu	96 $\pm$ 6	74 $\pm$ 2	77 $\pm$ 2.1	3
	Zn	530 $\pm$ 37	365 $\pm$ 14	69 $\pm$ 2.6	4
	Sr	154 $\pm$ 55	95 $\pm$ 5	62 $\pm$ 2.5	5
	Ti	3600 $\pm$ 200	2930 $\pm$ 170	81 $\pm$ 4.7	6
	Rb	108 $\pm$ 8	87 $\pm$ 4	81 $\pm$ 3.7	5

四、結論

- (一) 本計畫驗證緊急事故、以 TXRF 內建感度 Z 值應用在高、低濃度水質樣品定量，於 107.4 月平鎮某印刷電路版廠大火工安事件發生後，緊急採樣工廠附近老街溪沿岸等 6 處河川水質樣品，將 TXRF 測值中 Cr、Ni、Cu、Zn、Sr、Fe、Mn 等元素含量與 ICP-MS 測值比對，42 項數據差異小於 0.1 mg/L 有 36 項 (如表 3)，86%數據符合計畫目標，6 個樣品分析完成僅需時約 42 分鐘，符合快速篩選之需求。

表 3. 107.4 月平鎮某工廠大火緊急採樣老街溪沿岸水樣比對金屬元素結果表

含量(mg/L)	採樣點\檢測值	鎮南橋	平鎮工業區	大坑溪便橋	消防廢水	平鎮1號橋	伯公壇橋
Cr	ICP-MS	0.006	0.027	—	1.00	0.007	0.009
	TXRF	—	0.02	—	0.900	—	0.02
	差異	—	-0.007	—	-0.1	—	0.012
Ni	ICP-MS	0.064	0.199	0.015	1.51	0.058	0.043
	TXRF	0.050	0.190	0.010	1.48	0.050	0.05
	差異	-0.014	-0.009	-0.005	-0.03	-0.008	0.007
Cu	ICP-MS	0.918	3.84	0.042	61.2	1.96	1.99
	TXRF	0.700	3.82	0.060	67.0	1.94	1.81
	差異	-0.218	-0.02	0.018	9%*	-0.02	-0.18
Zn	ICP-MS	0.533	1.63	0.187	6.87	0.384	0.308
	TXRF	0.440	1.53	0.170	6.30	0.400	0.26
	差異	-0.093	-0.1	-0.017	-0.57	0.016	-0.048
Sr	ICP-MS	0.204	0.237	0.176	0.618	0.189	0.175
	TXRF	0.190	0.230	0.180	0.570	0.160	0.150
	差異	-0.014	-0.007	0.004	-0.048	-0.029	-0.025
Fe	ICP-MS	1.58	0.943	1.81	21.5	1.01	1.66
	TXRF	0.810	0.890	0.560	21.4	0.810	1.23
	差異	-0.77	-0.05	-1.25	-0.10	-0.20	-0.43
Mn	ICP-MS	0.394	0.796	0.171	0.518	0.351	0.292
	TXRF	0.320	0.740	0.150	0.430	0.360	0.280
	差異	-0.074	-0.056	-0.021	-0.088	0.009	-0.012
*表示以相對差異%計算2種檢測方法差異							

- (二) 107 年 7 月第 1 次採樣中壢老街溪工廠、工業區放流水及河川水，ICP-MS 的數據係由「河川水體污染源鑑識作業程序建置與實例應用」計畫受委託實驗室分析，TXRF 測值中 Cr、Ni、Cu、Zn、Sr、Rb、Fe、Mn 等元素含量與 ICP-MS 測值比對，200 項數據差異小於 0.1 mg/L 者達 184 項（如表 4），92%數據符合計畫目標，線性回歸趨勢線 R 平方值分別為(如圖 1) Cr:0.9735、Ni:0.9972、Cu:0.9987、Zn:0.9932、Sr:0.9535、Fe:0.2152、Mn:0.9554。

表 4. 老街溪第 1 次採水樣檢測金屬元素比對結果表

含量(mg/L)	採樣點\檢測值	燈潭橋	大坑溪橋	平鎮工業區	平鎮1號橋	北勢橋	環鄉橋	中正橋	許厝港1號橋	大園工業區-1	大園工業區-2	大園工業區-3	大園工業區-4	大園工業區-5
Cr	ICP-MS	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.007	0.002	0.004	0.084	0.085
	TXRF	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.062	0.000
	差異	—	—	-0.006	—	—	—	—	-0.004	-0.007	-0.002	-0.004	-0.022	-0.085
Ni	ICP-MS	0.002	0.006	0.127	0.021	0.008	0.013	0.005	0.014	0.006	0.243	0.827	0.264	0.014
	TXRF	0.000	0.000	0.130	0.028	0.010	0.020	0.008	0.019	0.000	0.251	0.916	0.309	0.019
	差異	-0.002	-0.006	0.003	0.007	0.002	0.007	0.003	0.005	-0.006	0.008	0.089	0.045	0.005
Cu	ICP-MS	0.003	0.060	0.435	0.065	0.007	0.022	0.007	0.042	0.007	0.203	0.284	0.017	0.005
	TXRF	0.003	0.000	0.470	0.167	0.124	0.059	0.025	0.028	0.000	0.168	0.175	0.000	0.000
	差異	0.000	-0.060	0.035	0.102	0.117	0.037	0.018	-0.014	-0.007	-0.035	-0.109	-0.017	-0.005
Zn	ICP-MS	0.008	0.055	0.090	0.067	0.024	0.024	0.014	0.055	0.011	0.555	2.846	0.007	0.010
	TXRF	0.005	0.060	0.090	0.095	0.078	0.051	0.012	0.055	0.022	0.547	1.993	0.000	0.012
	差異	-0.003	0.005	0.000	0.028	0.054	0.027	-0.002	0.000	0.011	-0.008	-0.853	-0.007	0.002
Sr	ICP-MS	0.067	0.181	0.188	0.162	0.098	0.149	0.139	0.167	0.400	0.085	0.146	0.027	0.133
	TXRF	0.082	0.209	0.170	0.200	0.144	0.221	0.199	0.192	0.358	0.079	0.169	0.031	0.191
	差異	0.015	0.028	-0.018	0.038	0.046	0.072	0.060	0.025	-0.042	-0.006	0.023	0.004	0.058
Rb	ICP-MS	0.004	0.005	0.011	0.005	0.004	0.005	0.006	0.007	0.007	0.009	0.009	0.002	0.030
	TXRF	0.004	0.002	0.010	0.004	0.012	0.012	0.007	0.007	—	0.009	0.004	—	0.042
	差異	0.000	-0.003	-0.001	-0.001	0.008	0.007	0.001	0.000	-0.007	0.000	-0.005	-0.002	0.012
Fe	ICP-MS	0.335	0.352	0.182	0.524	0.453	0.437	0.340	0.776	0.238	0.285	2.190	0.046	0.163
	TXRF	0.202	0.116	0.022	0.229	0.449	0.392	0.277	0.334	0.078	0.421	0.550	0.000	0.367
	差異	-0.133	-0.236	-0.160	-0.295	-0.004	-0.045	-0.063	-0.442	-0.160	0.136	-1.916	-0.046	0.204
Mn	ICP-MS	0.043	0.072	0.298	0.088	0.045	0.121	0.062	0.138	0.263	0.011	1.717	0.024	0.172
	TXRF	0.030	0.044	0.066	0.083	0.043	0.143	0.059	0.145	0.229	0.000	2.004	0.030	0.249
	差異	-0.013	-0.028	-0.232	-0.005	-0.002	0.022	-0.003	0.007	-0.034	-0.011	0.287	0.006	0.077

表 4. 老街溪第 1 次採水樣檢測金屬元素比對結果表(續)

含量(mg/L)	採樣點\檢測值	大園工業區-6	大園工業區-7	大園工業區-8	大園工業區-9	大園工業區-10	大園工業區-11	印業廠(中壢)	機械廠(中壢)	合纖廠(中壢)	汽機車廠(平鎮)	人纖廠(平鎮)	飲料廠(平鎮)
Cr	ICP-MS	0.020	0.002	0.053	0.001	0.000	0.034	0.007	0.001	0.001	0.001	0.024	0.001
	TXRF	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	—	—	0.031	—
	差異	-0.010	-0.002	-0.053	-0.001	—	-0.034	-0.007	-0.001	-0.001	-0.001	0.007	-0.001
Ni	ICP-MS	0.367	0.166	0.057	0.003	0.227	0.015	0.009	0.012	0.002	0.066	0.003	0.002
	TXRF	0.456	0.192	0.052	0.000	0.266	0.000	0.009	0.012	0.000	0.063	0.000	0.000
	差異	0.089	0.026	-0.005	-0.003	0.039	-0.015	0.000	0.000	-0.002	-0.003	-0.003	-0.002
Cu	ICP-MS	0.515	0.955	0.003	0.003	0.160	0.004	0.021	0.005	0.002	0.007	0.003	0.002
	TXRF	0.663	0.976	0.010	0.003	0.164	0.054	0.029	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
	差異	0.148	0.021	0.007	0.000	0.004	0.050	0.008	0.000	-0.002	-0.007	-0.003	-0.002
Zn	ICP-MS	0.006	0.006	1.336	0.023	0.015	0.009	0.091	0.014	0.016	0.189	0.093	0.028
	TXRF	0.000	0.009	1.259	0.013	0.014	0.000	0.138	0.008	0.017	0.172	0.107	0.050
	差異	-0.006	0.003	-0.077	-0.010	-0.001	-0.009	0.047	-0.006	0.001	-0.017	0.014	0.022
Sr	ICP-MS	0.177	0.619	0.150	0.221	0.144	1.482	0.096	0.074	0.350	0.061	0.085	0.106
	TXRF	0.176	0.778	0.164	0.245	0.168	2.183	0.102	0.081	0.383	0.051	0.087	0.149
	差異	-0.001	0.159	0.014	0.024	0.024	0.701	0.006	0.007	0.033	-0.010	0.002	0.043
Rb	ICP-MS	0.005	0.006	0.012	0.002	0.002	0.065	0.024	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001
	TXRF	0.005	0.026	0.050	0.002	0.026	0.097	0.033	0.009	0.027	0.001	0.109	0.005
	差異	0.000	0.020	0.038	0.000	0.024	0.032	0.009	0.006	0.025	0.000	0.107	0.004
Fe	ICP-MS	0.065	0.072	0.127	0.098	0.146	0.048	0.656	0.042	0.112	0.080	0.844	0.098
	TXRF	0.021	0.000	0.173	0.073	0.167	0.000	0.602	0.029	0.054	0.337	0.676	0.070
	差異	-0.044	-0.072	0.046	-0.025	0.021	-0.048	-0.054	-0.013	-0.058	0.257	-0.168	-0.028
Mn	ICP-MS	0.001	0.743	0.144	0.014	0.002	0.012	0.062	0.006	0.027	0.012	0.035	0.004
	TXRF	0.000	1.039	0.194	0.013	0.000	0.000	0.081	0.008	0.011	0.008	0.038	0.000
	差異	-0.001	0.296	0.050	-0.001	-0.002	-0.012	0.019	0.002	-0.016	-0.004	0.003	-0.004

註:ICP-MS 的數據係由「河川水體污染源鑑識作業程序建置與實例應用」計畫受委託實驗室分析

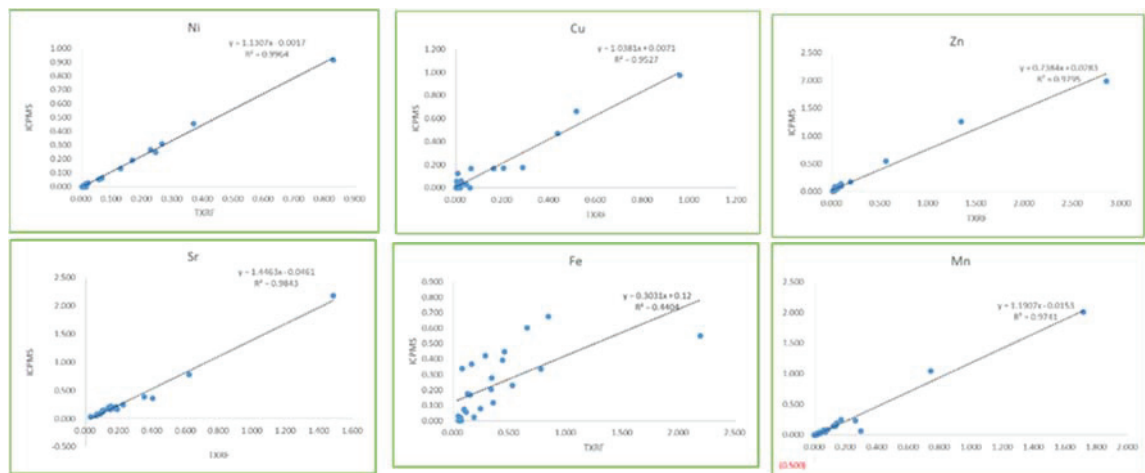


圖 1. 老街溪第 1 次採樣檢測結果重金屬項目線性回歸趨勢線圖

- (三) 107 年 10 月第 2 次採樣針對特定點如老街溪平鎮工業區及大園工業區特定工廠之放流口前、後河川水檢測結果，TXRF 測值中 Cr、Ni、Cu、Zn、Sr、Fe、Mn 等元素含量與 ICP-MS 測值比對，63 項數據差異小於 0.1 mg/L 有 52 項（如表 5），83% 數據符合計畫目標，線性回歸趨勢線 R 平方值分別為（如圖 2）Cr:0.9735、Ni:0.9972、Cu:0.9987、Zn:0.9932、Sr:0.9535、Fe:0.2152、Mn:0.9554。

表 5. 老街溪第 2 次採水樣檢測金屬元素比對結果表

含量(mg/L)	採樣點\檢測值	大園工業區-4	大園工業區-5	大園工業區-6	大園工業區-7	大園放流口	許厝港1號橋	燈潭橋	平鎮工業區	鎮南橋
Cr	ICP-MS	0.023	0.063	0.064	0.002	0.018	0.012	0.007	0.009	0.008
	TXRF	0.015	0.059	0.074	0	0.013	0	0	0	0
	差異	-0.008	-0.004	0.010	—	-0.005	—	—	—	—
Ni	ICP-MS	0.404	0.020	0.384	0.262	0.052	0.024	0.004	0.107	0.060
	TXRF	0.587	0.024	0.515	0.371	0.072	0.043	0	0.144	0.08
	差異	0.183	0.004	0.131	0.109	0.020	0.019	—	0.037	0.020
Cu	ICP-MS	0.015	0.009	0.038	1.396	0.118	0.028	0.003	0.386	0.193
	TXRF	0.014	0	0.045	1.928	0.204	0.038	0.005	0.579	0.301
	差異	-0.001	—	0.007	0.532	0.086	0.010	0.002	0.193	0.108
Zn	ICP-MS	0.017	0.020	0.019	0.022	0.023	0.093	0.018	0.124	0.107
	TXRF	0.010	0	0.005	0.010	0.021	0.144	0.011	0.206	0.190
	差異	-0.007	—	-0.014	-0.012	-0.002	0.051	-0.007	0.082	0.083
Sr	ICP-MS	0.008	0.135	0.080	0.185	0.142	0.125	0.072	0.419	0.275
	TXRF	0	0.195	0.093	0.295	0.197	0.199	0.107	0.473	0.369
	差異	—	0.060	0.013	0.110	0.055	0.074	0.035	0.054	0.094
Fe	ICP-MS	0.025	0.057	0.043	0.048	0.198	0.247	0.202	0.160	0.263
	TXRF	0.479	0.086	0.059	0.077	0.311	0.456	0.221	0.343	0.321
	差異	0.454	0.029	0.016	0.029	0.113	0.209	0.019	0.183	0.058
Mn	ICP-MS	0.014	0.027	0.004	0.277	0.058	0.046	0.025	0.065	0.048
	TXRF	0.014	0.03	0	0.366	0.055	0.094	0.052	0.137	0.089
	差異	0.000	0.003	—	0.089	-0.003	0.048	0.027	0.072	0.041

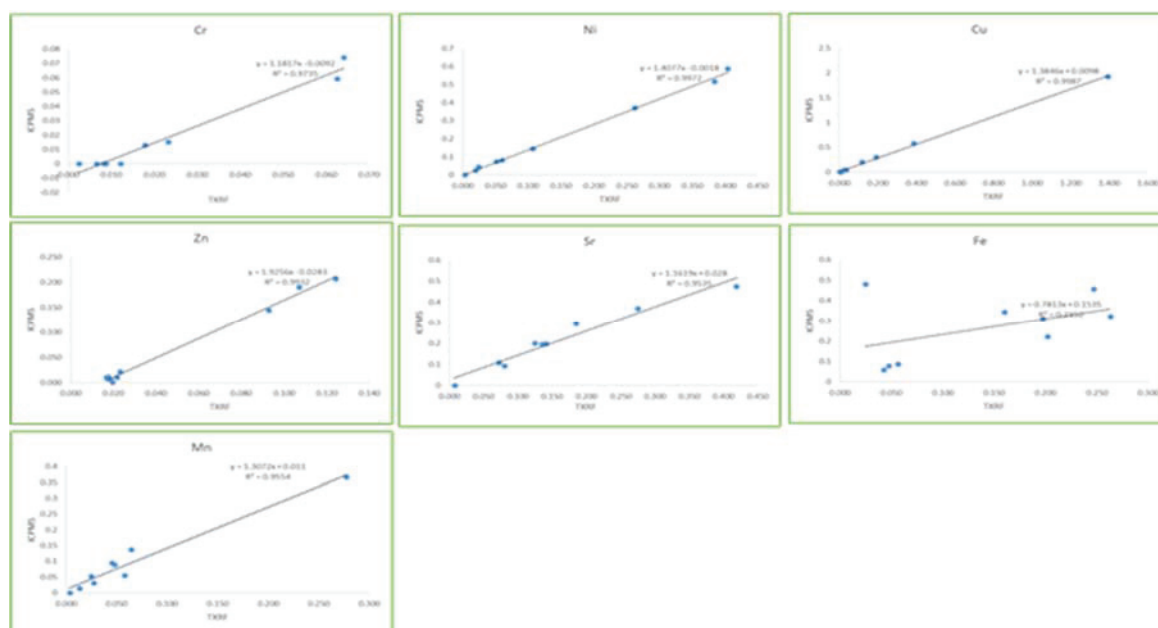


圖 2.老街溪第 2 次採樣檢測結果重金屬項目線性回歸趨勢線圖

(四) 水樣中溶解性 S、Cl、K、Ca 等元素亦為污染重要指標，比對 TXRF 及 IC (以 SO_4^{2-} 換算 S 含量，不含水中 S^{2-} 濃度) 數據如表 6，100 項數據相對差異小於 25% 有 68 項，68% 數據符合計畫目標。

表 6. 老街溪第 1 次採水樣溶解性 S、Cl、K、Ca 比對結果表

含量(mg/L)	採樣點\檢測值	燈潭橋	大坑缺橋	平鎮工業區	平鎮1號橋	北勢橋	環鄉橋	中正橋	許厝港1號	大園工業區-1	大園工業區-2	大園工業區-3	大園工業區-4	大園工業區-5
S	IC	4.69	41.4	339	73.8	37.2	49.6	40.4	393	5000	242	1000	465	860
	TXRF	7.06	42.0	162	70.0	42.3	57.6	44.8	349	3730	207	711	359	850
	相對差異%	40	2	-71	-5	13	15	10	-12	-29	-16	-34	-26	-1
Cl	IC	61.5	324	253	158	42.8	105	58.9	240	482	481	1350	20	2460
	TXRF	64.4	304	191	138	34.1	113	65.4	183	397	355	875	17.9	2190
	相對差異%	5	-6	-28	-14	-23	7	11	-27	-19	-30	-43	-11	-12
K	IC	4.00	12.5	254	8.68	4.71	7.37	7.03	11.8	—	13.0	19.2	—	23.5
	TXRF	4.23	10.5	183	8.42	5.28	8.69	7.71	11.0	1.84	10.8	14.4	2.14	23.4
	相對差異%	6	-17	-33	-3	11	16	9	-7	—	-18	-28	—	0
Ca	IC	23.8	59.8	—	45.3	22.2	38.4	30.8	55.3	81.2	28.5	33.1	24.7	71.0
	TXRF	21.8	50.9	—	38.9	22.8	42.7	30.6	45.8	37.5	26.2	20.6	22.5	46.0
	相對差異%	-9	-16	—	-15	3	11	-1	-19	-74	-8	-47	-9	-43

表 6. 老街溪第 1 次採水樣溶解性 S、Cl、K、Ca 比對結果表(續)

含量(mg/L)	採樣點\檢測值	大園工業區-6	大園工業區-7	大園工業區-8	大園工業區-9	大園工業區-10	大園工業區-11	印染廠(中遊)	機械廠(中遊)	合廠廠(中遊)	汽機車廠(平鎮)	人廠廠(平鎮)	飲料廠(平鎮)
S	IC	282	773	293	7.32	116	2430	874	25.6	104	11.6	298	7.21
	TXRF	283	673	221	9.39	121	1910	706	30.6	105	15.6	277	11.9
	相對差異%	0	-14	-28	25	4	-24	-21	18	1	29	-7	49
Cl	IC	174	1030	2490	38.9	324	14180	90.3	204	271	75.7	31.0	58.5
	TXRF	127	652	1470	37.9	194	7080	55.1	188	219	69.1	28.6	64.3
	相對差異%	-31	-45	-52	-3	-50	-67	-48	-9	-21	-9	-8	9
K	IC	46.3	21.8	198	—	—	417	31.0	—	—	—	—	—
	TXRF	40.5	19.5	111	1.92	2.37	235	25.2	2.61	2.22	1.27	1.89	1.60
	相對差異%	-13	-11	-57	—	—	-56	-21	—	—	—	—	—
Ca	IC	31.9	125	43.7	41.6	30.2	1250	46.0	21.6	101	16.7	19.7	29.2
	TXRF	16.7	96.2	41.5	27.9	36.7	909	32.1	14.4	63.7	11.5	13.7	24.0
	相對差異%	-63	-26	-5	-39	19	-32	-36	-40	-45	-37	-36	-19

(五) 老街溪流域污染熱區，平鎮工業區放流口前後及下游大園工業區特定工廠放流口前、後底泥樣品分析結果(如表 7)，今年改採酸消化方式比 106 年計畫以微波消化的強度差，TXRF 測值中 K、Ti、V、Cr、Fe、Sr 等元素呈現正偏差、Mn 呈現負偏差，因屬一致性的正或負偏差，研判係因酸消化方法強度不如微波消化，無法將底泥礦物相中元素全部溶出所致，透過修正內建檢量線 Z 質改善數據相關性，建立新的底泥基質及酸消化方式之感度 Z 值檢量線。

表 7. 老街溪熱區底泥檢測比對結果表

含量(mg/kg)	採樣點	老街溪上游			老街溪下游		
	檢測值	燈潭橋	平鎮工業區放流口後	平鎮工業區放流口前	許厝港1號橋	大園放流口(後)	大園放流口(前)
Al	ICP-MS	11800	10700	10090	11600	26400	25700
	TXRF	10600	9860	7750	13100	20700	21760
	相對差異%	-11	-8	-26	12	-24	-17
K	ICP-MS	1300	1200	1070	1150	1820	1520
	TXRF	4020	3980	3600	4860	5920	4590
	相對差異%	102	107	108	123	106	100
Ca	ICP-MS	1990	5390	3080	1290	6480	5427
	TXRF	1670	3580	3660	947	4670	3490
	相對差異%	-17	-40	17	-31	-32	-43
Ti	ICP-MS	73.3	76.8	89.6	77.0	103	84.7
	TXRF	2040	1560	2220	1780	2720	2340
	相對差異%	186	181	184	183	185	186
V	ICP-MS	13.1	17.6	13.8	16.7	22.9	22.9
	TXRF	45.9	37.7	53.4	43.3	65.9	58.6
	相對差異%	111	73	118	89	97	88
Cr	ICP-MS	19.1	56.7	40.0	40.4	205	113
	TXRF	29.8	108	92.1	44.0	282	119
	相對差異%	44	62	79	9	32	5
Mn	ICP-MS	201	333	454	205	448	513
	TXRF	190	221	372	143	359	399
	相對差異%	-6	-40	-20	-36	-22	-25
Fe	ICP-MS	14600	32700	22800	21400	31900	27200
	TXRF	29600	58300	53100	34600	57500	42900
	相對差異%	68	56	80	47	57	45
Ni	ICP-MS	14.4	426	140	27.7	321	68.5
	TXRF	13.8	293	144	21.1	271	43.5
	相對差異%	-4	-37	3	-27	-17	-45
Cu	ICP-MS	46.1	395	384	140	1730	472
	TXRF	35.3	553	311	207	1480	332
	相對差異%	-26	33	-21	39	-16	-35
Zn	ICP-MS	110	3320	1110	333	881	611
	TXRF	96.4	3040	1200	258	685	434
	相對差異%	-13	-9	8	-25	-25	-34
Sr	ICP-MS	11.6	17.9	26.8	8.87	49.1	37.4
	TXRF	26.6	35.8	61.8	25.6	55.1	37.3
	相對差異%	79	67	79	97	12	0

- (六) 平鎮工業區放流口位置前、後各 10 公尺處採底泥樣品分析，數據顯示放流口後底泥之 Cr、Ni、Cu、Zn 含量為放流口前之 1~3 倍。
- (七) 大園工業區放流口有 4 家(表 4、表 5 水樣編號大園工業區-4、-5、-6 及-7) 在相同位置、排水量大，且為金屬表面處理、印刷電路板及皮革加工等特殊行業，廢水由業者自行處理後排入老街溪，為了解上述 4 家公司排放水對底泥之影響程度，於放流口前、後各 10 公尺處採底泥樣品分析，數據顯示該放流口後底泥之 Cr、Ni、Cu、Zn 含量為放流口前之 2~5 倍。

參考文獻

- [1] Cataldo,F.,Multielement analysis of a municipal landfill leachate with total reflection X-ray fluorescence(TXRF). A comparison with ICP –OES analytical results, Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.293, pp. 119-126.(2012)
- [2] Bastos,R.O., Melquiades,F.L., Biasi G.E.V., Correction for the effect of soil moisture on in situ XRF analysis using low-energy background X-Ray Spectrom, 41, 304–307.(2012)
- [3] Bianchini,G., Natali,C., Giuseppe,D.D., Beccaluva,L.,Heavy metals in soils and sedimentary deposits of the Padanian Plain (Ferrara, Northern Italy): characterisation and biomonitoring, JOURNAL OF SOILS AND SEDIMENTS, 12, 7, 1145-1153.(2012)
- [4] Frederick,J.,Antosz,yanqiao Xiang,Angel R.,Diaz,Andrew J.,The use of total reflectance X-ray fluorescence(TXRF) for the determination of metals in the pharmaceutical industry Pharmaceutival and Biomedical Analysis,Volume 62,pp. 17-22.(2012)
- [5] 行政院環保署，民國 104 年 6 月。標準檢測方法 NIEA W313.53B：水中微量元素檢測方法—感應耦合電漿質譜法。
- [6] 行政院環保署，民國 105 年 12 月。標準檢測方法 NIEA M353.02C：廢棄物及底泥中金屬檢測方法—酸消化法。
- [7] 行政院環保署，民國 101 年 7 月。標準檢測方法 NIEA S280.62C：土壤及底泥水分含量測定方法—重量法。
- [8] 行政院環保署，民國 105 年 3 月。標準檢測方法 NIEA W415.54B：水中陰離子檢測方法—離子層析法。
- [9] 葉玉珍、鄭先佑、許志福、蔡坤龍、曹明浙、黃豐文、張雪妮、潘復華，土壤中無機元素 XRF 快速篩選技術可行性評估研究。環保署環境檢驗所調查研究年報 20，38-56，中壢(2013)。
- [10] 葉玉珍、許志福、鄭先佑、徐美榕、曹明浙、蔡坤龍、黃豐文、潘復華，土壤中無機元素 XRF 快速篩選技術可行性評估研究。環保署環境檢驗所調查研究年報 21，54-61，中壢(2014)。
- [11] 葉玉珍、許志福、劉正宏、陳明妮、王弟文、陳正穎、潘復華，全反射 X-光螢光分析儀應用於河川水及底泥中元素快篩分析研究。環保署環境檢驗所調查研究年報 25，13-31，中壢(2017)。

半揮發性有機化合物初檢與穩定同位素比值鑑識技術建置及可行性評估

鄧名志 羅仕麟 許元正 郭安甫

行政院環境保護署環境檢驗所

摘要

多功能自動進樣裝置搭配吸附攪拌子萃取技術／氣相層析質譜儀應用於水中半揮發性有機化合物（多環芳香烴）檢測，相較於傳統液液萃取技術及固相萃取技術，具大幅減少有機溶劑使用量、廢溶劑產出量、縮短檢測時間等優勢，符合綠色化學檢測技術，不僅可用於半揮發性有機化合物初檢，並可用於水中多環芳香烴之定性定量。吸附攪拌子於 10 mL 水樣萃取 16 項多環芳香烴之最佳條件為：不添加氯化鈉、攪拌子轉速 1000 rpm、萃取時間 2 hr。其檢量線線性相關係數 R 值為 0.9855~0.9999，具有良好的線性關係。查核樣品回收率為 98.0%~121.2%，標準偏差為 0.76%~13.24%，具有良好的準確度及精密度。另以碳特定化合物穩定同位素分析(Compound-Specific Isotope Analysis, CSIA)多環芳香烴之碳同位素比值，以其運用於污染來源鑑識，並評析淨化步驟是否會影響碳同位素比值，結果顯示，經由淨化後碳同位素比值除 Anthracene 與 Chrysene 之外，其餘物種碳同位素比值偏差皆大於 0.5%，顯示多環芳香烴會因為淨化而影響其同位素比值，故樣品必須進行相同的前處理程序執行同位素比值比對，得以鑑識來源。

關鍵詞：多環芳香烴、吸附攪拌子萃取技術、多功能自動進樣裝置、碳特定化合物穩定同位素分析、氣相層析質譜儀

一、前言及研究目的

水污染為全球性重大問題之一，水遭受污染係指因人類行為活動產生之污染物進入水體，導致水體無法供應人類使用或造成重大生態群落改變。依據行政院主計總處中華民國 106 年統計年鑑資料顯示[1]，106 年國內河川污染比例情形，未(稍)受污染占 70.4%，輕度污染占 8.0%，中度污染占 18.1%，嚴重污染占 3.5%。污染來源主要有市鎮生活污水、工業廢水及農業廢水等 3 大類，工業廢水之污染物主要來自於原料、副料、中間產品、副產品等，每種工業所排放之廢水強度及污染物種類，隨工業類別製作方法及用水習慣，而對國內水體造成不同程度的污染。

水體中半揮發性有機化合物之型態及含量，常用於評估及分析環境水體污染程度，而多環芳香烴 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 在半揮發性有機污染物中具代表性化合物，對生物體具有致癌性、基因突變及遺傳毒性等危害，依據世界衛生組織資料，未受污染之地下水中 PAHs 濃度範圍為 0~5 ng/L，遭受污染之地下水中 PAHs 濃度則超過 10 µg/L，飲用水中代表性 PAHs 總濃度範圍為 1 ng/L~11 µg/L [2]。

水樣中 PAHs 之含量檢測，常使用氣相層析及液相層析等二種層析方法，然而，樣品於層析分析檢測前之樣品前處理技術，如萃取、預濃縮、共存物種淨化等，在整體分析過程扮演關鍵性技術，液液萃取 (Liquid-liquid extraction, LLE) 技術及固相萃取 (Solid phase extraction, SPE) 技術經常使用於樣品預濃縮及淨化。液液萃取技術可以將溶解於水及附著於懸浮微粒之 PAHs 萃出及預濃縮，但此技術耗時，不易自動化，且使用大量及具毒害性有機溶劑[3]。固相萃取技術相對於液液萃取技術使用較少量有機溶劑，且可以自動化，但仍有步驟繁複、耗時、須使用傳統濃縮技術等缺點[4]。

P.T. Anastas 於 1991 年提出綠色化學 (Green chemistry) 概念[5]，概括而言，綠色化學是指在化學合成、生產製程與化學品的使用上，能降低對人與環境的風險。由 Anastas 及 Warner 所提出的綠色化學 12 項原則成為目前普遍可接受的認定標準，這 12 項原則包括：1. 避免廢棄物產生；2. 原子經濟學 (提高原子轉化率，充分利用反應物所有原子)；3. 設計危害性較低的化學合成；4. 設計較安全的化學品及產物；5. 使用較安全的溶劑與反應條件；6. 提高能源效率；7. 使用可再生進料；8. 避免化學衍生反應；9. 使用觸媒而不用化學計量試劑 (Stoichiometric reagent)；10. 設計會分解的化學品與產物；11. 即時分析 (Analyze in real time) 以避免污染；12. 將意外風險降到最低。其中第 1、5、8、11 及 12 項原則與綠色分析化學具相關性，目前適用於液態樣品且符合綠色化學檢測及具環境友善前處理技術有分散式液液微萃取 (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)、固相微萃取 (Solid-phase

microextraction, SPME)、攪拌子吸附萃取 (Stir bar sorptive extraction, SBSE)。

分散式液液微萃取是以注射針吸取萃取溶劑及分散劑後，迅速注入水樣中，分散劑會使萃取溶劑於水中細微化分散，形成小微粒，使水樣呈暫時性混濁樣態。微胞的形成，使萃取溶劑與水之間接觸面積增大，縮短平衡時間，達到迅速平衡，再以離心方式將水樣與萃液分離，取出萃液層檢測。一般常用的萃取溶劑為比重比水大之鹵系溶劑，如二氯甲烷、氯仿及氯苯等，但使用量相較於傳統液液萃取以減少許多，由數十毫升 (mL) 減少至數十微升 (μL)。Rezaee 等人[6]於 2006 年開發分散式液液微萃取技術，用注射針抽取 8.0 μL 萃取溶劑 (四氯乙烯) 和 1.00 mL 分散溶劑 (丙酮)，迅速地注入到 5.00 mL 水樣中，萃取溶劑完全分散於水相中形成微粒使溶液呈混濁狀。離心後，微粒狀萃取溶劑會沉降於圓錐形試管底部，體積為 $5.0 \pm 0.2 \mu\text{L}$ ，以氣相層析-火焰離子偵測器 (GC-FID) 檢測水樣中 PAHs 含量。在最佳條件下，濃縮因子介於 603~1113，回收率為 60.3~111.3%。檢量線線性範圍介於 0.02~200 $\mu\text{g/L}$ ，偵測極限介於 0.007~0.030 $\mu\text{g/L}$ 。以內標準法檢測含有 2 $\mu\text{g/L}$ 之 PAHs 的水樣，所得之相對標準偏差 (RSD) 介於 1.4~10.2% ($n=5$)。添加 5.0 $\mu\text{g/L}$ PAHs 於地表水中，其回收率介於 82.0~111.0%。此萃取技術具有萃取時間短、溶劑使用量少及操作簡易等優點，然而萃取溶劑類型、萃取後之萃液量、萃取時間的掌控皆會影響萃取效率及穩定性。

Rami 等人[7]運用固相微萃取技術萃取海水中 PAHs、含硫多環芳香烴 (Polycyclic aromatic sulfur heterocycles, PASHs) 及烷基衍生物 (Alkylated derivatives)，以氣相層析質譜儀檢測。在 8 mL 水樣體積及其濃度線性範圍介於 1~100 ng/L 狀態下，其線性相關係數介於 0.971~0.997，偵測極限低於 0.2 ng/L，範圍介於 0.01 ng/L (3-methylphenanthrene)~0.1 ng/L (naphthalene)。此技術相較於液液萃取及固相萃取技術，減少有機溶劑使用甚至可以不使用，且操作簡單，樣品使用量少，但吸附纖維 (Fiber) 之材質對不同待測物之吸附效能有差異性，且吸附容積量有限，另外探針會有交叉污染疑慮。

攪拌子吸附萃取為 Baltussen 等人[8]在 1999 年為針對水體樣品而建置之萃取技術，將磁棒裝入一玻璃夾視中，並於玻璃外層塗佈一層聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS)，將上述攪拌子放入水樣中，置於電磁攪拌機上以適當轉速擾動水體並進行吸附，吸附完成後，以熱脫附 (Thermal desorption, TD) 或溶劑脫附方式將待測物脫附，並以氣相層析儀或液相層析儀檢測分析。Baltussen 等人[9]在 2002 年發表有關吸收作用樣品製備 (Sorbptive sample preparation) 之文獻回顧，文中除了強調 SBSE 優於 SPME，並探討分析物與吸附劑 (Adsorbent) 間之吸收性 (Adsorption) 及吸附性 (Sorption) 之二種行為外，由於 SBSE 吸附劑本身為高表面積之多孔性物質，因此可吸附更多量的待測物，亦可測到極微量的物質。Prieto 等人[10]在 2007 年以攪拌子吸附萃取/熱脫附/氣相層析質譜儀 (SBSE/TD/GC/MS) 同時檢測水樣中 16 項 PAHs、12 項多氯聯苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)、6 項鄰苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PE) 和 3 項壬基酚 (Nonylphenols, NP)。可同時檢測添加於水樣中分析物之最佳條件為：樣品體積 (20 mL)、添加氯化鈉 (30%)、添加甲醇 (20%)、脫附時間 (10 分鐘)、脫附溫度 (300°C)、脫附流速 (23 mL/min)、冷凍聚焦溫度 (-50°C) 和排氣壓力 (7 psi)。並探討腐植酸對回收率之影響，檢測結果具良好的線性相關係數 ($R^2=0.959\sim0.999$) 和低偵測極限 (0.1~10 ng/L)，可用於檢測海洋及河口水樣中 PAHs、PCBs、PE 和 NP。Pérez-Carrera 等人[11]在 2007 年以 SBSE/TD/GC/MS 同時檢測海水樣品中半揮發性有機污染物 (PAHs、PCBs、有機氯 (Organochlorine pesticides, OCP) 和有機磷農藥 (Organophosphorus pesticides, OPP))。本研究採用 PDMS 吸附材質萃取待測物，海水及間隙水 (Interstitial water) 分別使用不同萃取條件：1. 使用長度 20 mm 攪拌子萃取 100 mL 海水樣品；2. 使用長度 10 mm 攪拌子萃取 10 mL 間隙海水樣品。具良好的線性關係，在海水和間隙海水中之大多數化合物的偵測極限分別低於 1 ng/L 和 10 ng/L，大多數化合物重複性和再現性的相對標準偏差低於 20%。除了較非極性化合物 (某些 PAHs 和 PCBs) 和較具極性化合物 (某些三嗪類) 外，其餘化合物於 10 mL 及 100 mL 樣品體積量之回收率分別高於 60% 和 70%。此技術應用於西班牙加地斯灣 (Cadiz Bay) 海水和間隙水水樣中微量有機污染物的分析，結果顯示，在數個海水取樣點上發現 ng/L 濃度之特丁津 (terbutylazine)、有機氯和某些 PAHs，在間隙水中發現到某些 PAHs。

同位素分析最常使用到碳、氫、氧、氮與硫元素。以碳元素為例，同位素有碳-12、碳-13 與碳-14，其中碳-14 會隨時間衰變而有放射性，故以碳-12、碳-13 不易隨時間產生變化的同位素用來追蹤污染來源較為適合，因此碳-12、碳-13 這類型的同位素被稱為穩定同位素。相同的化合物但是來自不同的生產來源與經由不同工廠製程時，碳-12 與碳-13 之間的比值會有所差異，應用在環境污染物鑑識上，分析兩個同位素比值進行污染來源比對的方法稱為穩定同位素比值分析方法。

分化作用為穩定同位素運用的關鍵原因，由於各同位素彼此質量數不同，因此在物化特性上有所差異，學理上將分化作用分為兩種：動能同位素效應 (Kinetic Isotope Effects) 及熱力學同位素效應

(Thermodynamic Isotope Effects)。質量不同時，鍵結的強度也會有所差異，因此在經過反應時各碳同位素彼此不同反應速率致使碳同位素比值產生變化，如生物降解或是氧化還原反應都有此特徵現象。動能同位素效應(Kinetic Isotope Effects)為受質量些微差距讓重同位素與輕同位素之間受不同振動能量差異，造成不同鍵強度產生使得不同的化學或物理反應速率發生[12]。

穩定同位素比值是以占的比例低者除以占的比例高者，通常重同位素占的比例會比輕同位素占的比例少相當多，因此大多數以重同位素的比例除以輕同位素比例即可求得穩定同位素比值。由於無法將同位素值直接量化相互比較，需要有一相對標準值來換算才是真正量化並具有代表性，最初是以PDB(在美國南加州的 Peedee 找到一種 *Belemnite americana* 的化石碳酸鈣)的碳同位素比值做為標準通常以千分比表示(‰)，計算方式如下(1)所示。

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} \right] \times 1000 \quad (1)$$

穩定同位素比值分析依照樣品進樣類型與分析目的可分為總量穩定同位素分析 (Bulk Stable Isotope Analysis, BSIA)與特定化合物同位素分析(Compound-Specific Isotope Analysis, CSIA)。總量穩定同位素分析即將全部樣品經過燃燒氧化產生元素進入後端同位素比值質譜儀進行分析，因此分析所得的值為組成元素的同位素比值。然而環境基質組成較為複雜，尤其當污染物為多種化合物時，需要進一步比對化合物的來源，以氣相層析儀層析管柱分離樣品中的化合物，不同滯留時間的化合物再依序經由氧化管與還原管進入到同位素比值質譜儀，因此分析所得的值為單一化合物的同位素比值，CSIA分析儀器結構如圖 1 所示。

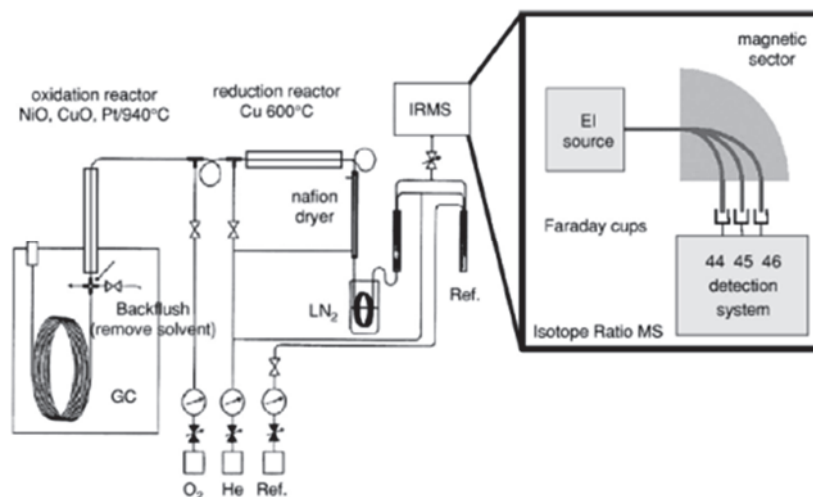


圖 1 氣相層析儀串聯穩定同位素比值質譜儀 CSIA 分析儀器結構

PAHs 依產生的方式可分為 petrogenic 與 pyrogenic，petrogenic PAHs 為生物體有機質經由熱成熟過程產生的物質，如石油或煤中即有 0.2-7% 的 PAHs 存在；pyrogenic PAHs 則是經由不完全燃燒所產生，有機物質燃燒後斷鏈，經由自由基反應，接連產生碳鍵結、環化與環融合等反應產生 PAHs，在這自由基反應過程碳-12 比碳-13 在動能同位素效應下更容易鍵結，這個效應越多環越強因而使碳穩定同位素比值越輕[13]。在環境介質中測得的 PAHs 主要貢獻來自人類活動產生，如煤或石油的燃燒、交通工具廢氣排放或是石油或礦物雜酚油 (creosote) 燃料的洩漏。由於個別 PAHs 所代表的同位素比值在 2 至 5 環不易受到風化干擾，因此可作為污染源的推估[14]。Tomoaki Okuda 等人於日本千代淵護城河 (Chidorigafuchi moat) 不同深度底泥進行 PAHs 分子成分分析與同位素比值分析，並應用鉍 137 來標示底泥沉積的年代，同位素比值上機分析以 Normal pentadecane (-27.46‰)、n-C24D50 (-26.09‰) 與 n-C34H70 (-29.14‰) 作為內標物加至樣品中上機，PAHs 標準品經 13 次重複分析各個獨立的化合物標準誤差小於等於 0.7‰，以質量平均去計算總 PAHs 的碳同位素比值。結果顯示 1990 年代以後的底泥同位素比值較重且 BghiP/Ind 值較 1990 年代以前重 (如圖 2)，顯示 1990 年代後底泥的 PAHs 主要來自交通污染[15]。

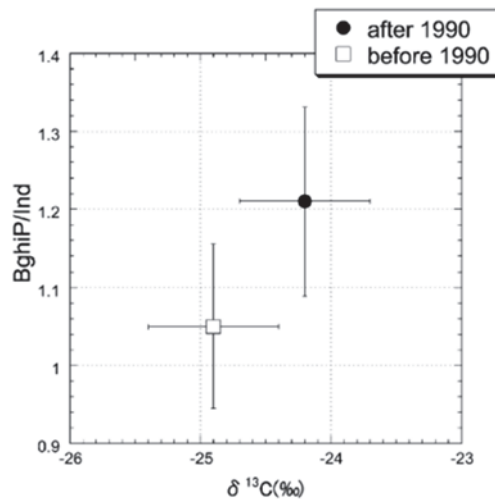


圖 2 Tomoaki Okuda 等人以 PAHs 分子成分分析與同位素比值分析底泥

A.J. Buczyn 等人[16]彙整了 PAHs 在同位素比值分析的文獻，提供了 PAHs 前處理方法資訊，總結而言二氯甲烷為主要萃取溶劑，矽膠與氧化鋁為主要淨化材質以利去除 UCM。正己烷與二氯甲烷為主要淨化沖提溶劑，兩種之間的比例不同文獻會有所不同，大部分文獻認為淨化對於同位素比值的變化影響不大，除部分文獻提到 phenanthrene 可能會有同位素比值偏差現象。而添加內標（如 Eicosane、acenaphthene-d10、p-ter-phenyl-d14 與 n-C34H70）的同位素比值標準偏差可以作為樣品的偏差確認，以 Eicosane 為例標準偏差大於 0.6‰即無法使用該樣品資料。

本研究使用之多功能自動進樣裝置為具 X-Y-Z 三度空間軌道進樣系統，注射器透過 3 個軸移動注射，具備液體、靜/動態頂空樣品自動注入功能、熱脫附元件（Thermal desorption unit, TDU）、冷卻注射系統（Cooled injection system, CIS）。本研究擬以攪拌子萃取技術搭配多功能自動進樣裝置之 TDU/CIS/氣相層析質譜儀，建置水中 PAHs 檢測技術，評估其可行性。並嘗試運用 CSIA 分析 PAHs，當樣品經由淨化與濃縮等前處理程序後，再以氣相層析儀串聯質譜儀（GC/MS），隨後以氣相層析儀串聯碳同位素比值質譜儀（GC/C/IRMS）分析各物種碳同位素比值。

二、研究方法

(一)儀器設備

- 1、氣相層析管柱，DB-5ms Ultra Inert 60 m × 0.25 mm (I.D.) × 0.25 μm (film)，Agilent Technologies。
- 2、氣相層析質譜儀，Agilent Technologies 7890B GC system – Agilent Technologies 5977A inert MSD，如圖 3。



圖 3 多功能自動進樣裝置／氣相層析質譜儀：(1)控制面板(2)注射塔(3)熱脫附元件(4)X 軸軌道(5)加熱旋轉箱(6)20 mL 頂空樣品盤(7)2 mL 液體樣品/TDU tube 樣品盤(8)動態頂空(9)氣相層析質譜儀

- 3、同位素比值質譜儀 (Isotope ratio mass spectrometry, IRMS)，Thermo Finnigan Delta Plus XP，含三種不同前進樣設備：(1)氣相層析儀 (Gas chromatography, GC)，Agilent 6890N；(2)元素分析儀 (Element analysis, EA)，Thermo Flash 2000。
- 4、多功能自動進樣裝置，Gerstel (Mülheim，德國)：(1)X-Y-Z 式 3 維空間機械手臂移動取樣；(2)熱脫附元件 (Thermal desorption unit, TDU)；(3)冷卻注射系統 (Cooled injection system, CIS)。如圖 3。
- 5、磁性攪拌板，Gerstel (Mülheim，德國)。

(二)試劑材料

- 1、試劑水，不含有機物之去離子水。
- 2、丙酮，Acetone，殘量級。
- 3、二氯甲烷，Dichloromethane，殘量級。
- 4、氯化鈉，Sodium chloride，試藥級。
- 5、十氟三苯基膦 (Decafluorotriphenylphosphine, DFTPP) 標準溶液，以二氯甲烷配製濃度為 50 µg/mL。
- 6、多環芳香烴標準溶液，16 項化合物，2000 µg/mL in Dichloromethane: Benzene (50:50)。
- 7、5 種烷類化合物同位素比值國際標準品 (C17、C19、C21、C23、C25)
- 8、二氧化碳氣體，純度大於 99.9995%，標定值 $-37.945\text{‰} \pm 0.088\text{‰}$ 。
- 9、吸附攪拌子，PDMS 吸附材質，膜厚 1.0 mm，長度 10 mm，Gerstel (Mülheim，德國)，如圖 4。

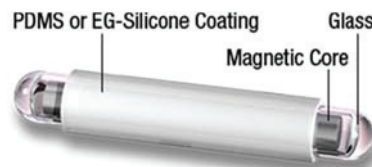


圖 4 吸附攪拌子之結構圖

- 10、錫杯，Thermo PN 204 06400。
- 11、玻璃淨化管柱，長 40 公分，直徑約 1 公分，附鐵氟龍栓篩。
- 12、矽膠，75-230 mesh。
- 13、氧化鋁，活性 super I，150 mesh。
- 14、無水硫酸鈉，試藥級。

(三)方法

1、氣相層析儀分析條件建置

- (1) 管柱升溫條件：最初溫度設定在 50°C，保持 2 min，第一階段以 10°C/min 升溫至 150°C，維持 2 min，第二階段以 20°C/min 升溫至 300°C，維持 30 min。
- (2) 載流氣體：氦氣，流速 1.0 mL/min。
- (3) 注射口：不分流，4.00 min 後 60 mL/min purge to split vent。

2、質譜儀分析條件建置

- (1) 離子化方式：EI，70 eV。
- (2) 溶劑延遲時間：5 min。
- (3) 質譜掃描範圍：35 至 450 amu。
- (4) 界面傳輸溫度：280°C。
- (5) 離子源溫度：230°C。
- (6) 四極柱溫度：150°C。
- (7) 掃描時間：每一尖峰至少須有 5 次掃描，且每一掃描不得超過 0.7 秒。

3、檢量線標準溶液配製及進樣方式

- (1) 中間標準儲備液 (濃度 200 µg/mL) 配製：取 100 µL 多環芳香烴標準溶液 (2000 µg/mL) 以正己烷定容至 1 mL。
- (2) 檢量線濃度配製：由中間標準儲備液配成 5、10、20、30、40 及 50 µg/mL。

- (i) 5 µg/mL：取 25 µL 中間標準儲備液以正己烷定容至 1 mL。
- (ii) 10 µg/mL：取 50 µL 中間標準儲備液以正己烷定容至 1 mL。
- (iii) 20 µg/mL：取 100 µL 中間標準儲備液以正己烷定容至 1 mL。
- (iv) 30 µg/mL：取 150 µL 中間標準儲備液以正己烷定容至 1 mL。
- (v) 40 µg/mL：取 200 µL 中間標準儲備液以正己烷定容至 1 mL。
- (vi) 50 µg/mL：取 250 µL 中間標準儲備液以正己烷定容至 1 mL。

(3) 注射針進樣，注射體積 1 µL。

4、攪拌子狀態調整 (Conditioning)

- (1) 攪拌子置入攪拌子脫附注入入口內管 (Twister desorption liner) 中。
- (2) 以熱脫附進樣系統烘烤，其參數條件

TDU		CIS	
起始溫度	40°C	起始溫度	100°C
持溫時間	0.2 min	持溫時間	0.2 min
升溫速率	5°C/min	升溫速率	10°C/sec
最終溫度	300°C	最終溫度	300°C
持溫時間	30 min	持溫時間	10 min
介面溫度	300°C		

5、鹽類對吸附攪拌子萃取效能測試

- (1) 中間標準儲備液製作：
 - (i) 200 µg/mL：取 100 µL 多環芳香烴標準溶液 (2000 µg/mL) 以丙酮定容至 1 mL。
 - (ii) 20 µg/mL：取 100 µL 200 µg/mL 多環芳香烴中間標準溶液以丙酮定容至 1 mL。
 - (iii) 2 µg/mL：取 100 µL 20 µg/mL 多環芳香烴中間標準溶液以丙酮定容至 1 mL。
- (2) 水樣配製：取 10 µL 2 µg/mL 多環芳香烴中間標準溶液於 10 mL 試劑水，溶質量為 20 ng。
- (3) 鹽類添加：氯化鈉添加濃度分別為 0%、10%、20%及 30% (w/v)。
- (4) 攪拌子萃取條件：轉速 1000 rpm，攪拌 1 小時。
- (5) 攪拌子脫附之熱脫附進樣系統參數條件

TDU		CIS	
起始溫度	40°C	起始溫度	-100°C
持溫時間	0.2 min	持溫時間	0.2 min
升溫速率	300°C/min	升溫速率	10°C/sec
最終溫度	280°C	最終溫度	280°C
持溫時間	10 min	持溫時間	10 min
介面溫度	300°C		

6、吸附攪拌子萃取時間測試

- (1) 水樣配製：取 10 µL 2 µg/mL 多環芳香烴中間標準溶液於 10 mL 試劑水，溶質量為 20 ng。
- (2) 攪拌子萃取轉速：1000 rpm
- (3) 攪拌子萃取時間：30 min、1 hr、2 hr、3 hr、4 hr
- (4) 攪拌子脫附之熱脫附進樣系統參數條件

TDU		CIS	
起始溫度	40°C	起始溫度	-100°C
持溫時間	0.2 min	持溫時間	0.2 min
升溫速率	300°C/min	升溫速率	10°C/sec
最終溫度	290°C	最終溫度	300°C
持溫時間	10 min	持溫時間	20 min
介面溫度	300°C		

7、檢量線製作

- (1) 中間標準儲備液製作：
 - (i) 100 µg/mL：取 50 µL 多環芳香烴標準溶液 (2000 µg/mL) 以丙酮定容至 1 mL。
 - (ii) 10 µg/mL：取 100 µL 100 µg/mL 多環芳香烴中間標準溶液以丙酮定容至 1 mL。

- (iii) 1 µg/mL：取 100 µL 10 µg/mL 多環芳香烴中間標準溶液以丙酮定容至 1 mL。
- (2) 水樣之檢量線配製：
- (i) 1 ng/mL：取 10 µL 1 µg/mL 中間標準儲備液於 10 mL 試劑水。(PAHs 溶質量 10 ng)
- (ii) 2 ng/mL：取 20 µL 1 µg/mL 中間標準儲備液於 10 mL 試劑水。(PAHs 溶質量 20 ng)
- (iii) 5 ng/mL：取 50 µL 1 µg/mL 中間標準儲備液於 10 mL 試劑水。(PAHs 溶質量 50 ng)
- (iv) 10 ng/mL：取 100 µL 1 µg/mL 中間標準儲備液於 10 mL 試劑水。(PAHs 溶質量 100 ng)
- (v) 15 ng/mL：取 150 µL 1 µg/mL 中間標準儲備液於 10 mL 試劑水。(PAHs 溶質量 150 ng)
- (3) 攪拌子萃取條件：不添加氯化鈉、轉速 1000 rpm，攪拌 2 小時。
- (4) 攪拌子脫附之熱脫附進樣系統參數條件

TDU		CIS	
起始溫度	40°C	起始溫度	-100°C
持溫時間	0.2 min	持溫時間	0.2 min
升溫速率	300°C/min	升溫速率	10°C/sec
最終溫度	290°C	最終溫度	300°C
持溫時間	10 min	持溫時間	20 min
介面溫度	300°C		

8、查核樣品回收率及重複性測試

- (1) 查核樣品（水中濃度 10 ng/mL）配製：取 100 µL 1 µg/mL 中間標準儲備液於 10 mL 試劑水。(PAHs 溶質量 100 ng)
- (2) 攪拌子萃取條件：不添加氯化鈉、轉速 1000 rpm，攪拌 2 小時。
- (3) 攪拌子脫附之熱脫附進樣系統參數條件

TDU		CIS	
起始溫度	40°C	起始溫度	-100°C
持溫時間	0.2 min	持溫時間	0.2 min
升溫速率	300°C/min	升溫速率	10°C/sec
最終溫度	290°C	最終溫度	300°C
持溫時間	10 min	持溫時間	20 min
介面溫度	300°C		

9、氣相層析儀串聯碳穩定同位素比值質譜儀穩定度確認(PAH 分析步驟與氣相層析儀串聯同位素比值質譜儀分析流程圖如圖 5)

為確認從氣相層析儀進樣到後端偵測器的穩定同位素比值穩定度與準確性，使用國際烷類標準品 (C17=-31.88‰、C19=-31.99‰、C21=-28.83‰、C23=-33.37‰、C25=-28.48‰) 上機確認，誤差須介於與 COA 值 0.5‰。分析條件如下：

- (1) 注射埠：280°C。
- (2) 管柱升溫條件：起始溫度 50°C，以 10°C/min 上升至 100°C，隨後再以 4°C/min 上升至 300°C，並維持 20 分鐘。
- (3) 使用管柱：DB-5MS。
- (4) 氧化管：940°C。
- (5) 還原管：650°C。

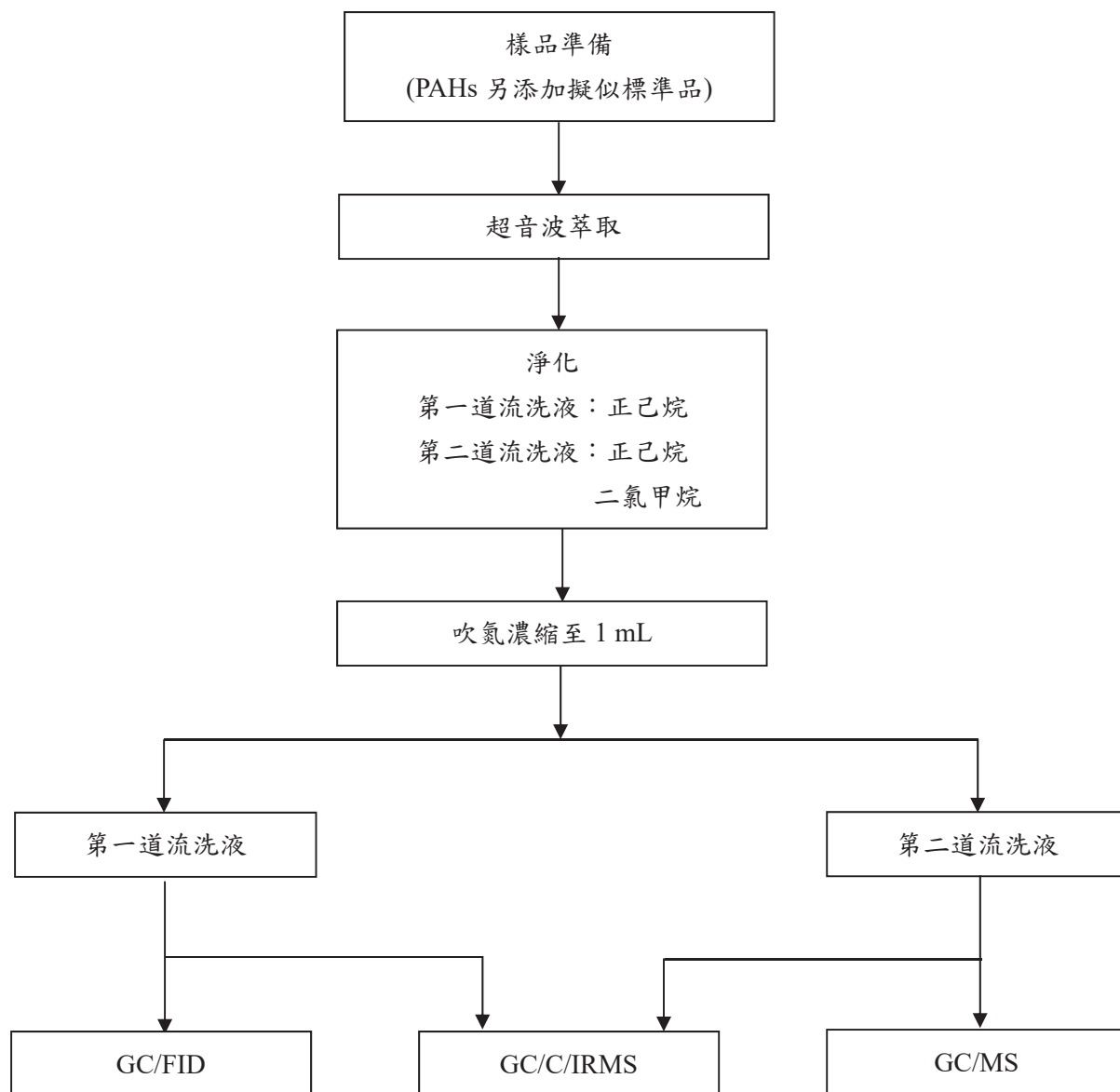


圖 5 PAHs 分析步驟圖

10、淨化方式測試

依照本所「總石油碳氫化合物之碳數分類檢測方法 - 氣相層析/火焰離子偵測法 (M901.00B)」所用之矽膠搭配多元氧化鋁淨化管進行淨化，PAHs 前處理流程：PAHs 模擬樣品：加入 30 μL 2000 mg/L 16 支 PAHs (含 1 支多環含氮雜環 carbazole) 標準品以及 100 μL 擬似標準品於適量正己烷，隨後進行淨化，分別收集淨化第一道正己烷流洗液以及第二道正己烷/二氯甲烷 1:1 之流洗液，另重複樣品收集的第二道流洗液則以正己烷/二氯甲烷 2:3 進行，隨後以吹氮濃縮定容至 1 mL。

三、結果與討論

(一)多環芳香烴之氣相層析質譜儀分析條件建置

本研究先以 50 $\mu\text{g/mL}$ DFTPP 標準品校準氣相層析質譜儀，校準要求必須達到質量強度要求標準 (表 1)，以 100 $\mu\text{g/mL}$ PAHs 標準液建立氣相層析之分析條件，16 支待測物層析峰 (Peak) 可確切分離，層析圖譜如圖 6。質譜分析採全離子層析 (Total ion chromatogram, TIC) 掃描模式，掃描範圍 35 至 450 amu，可獲得 16 項待測物之質譜全圖譜，由質譜圖中挑選訊號最強之特性離子為主要離子，另挑選 2 個特性離子為次要離子，主要離子作為定量離子，次要離子強度與主要離子強度比用於待測物定性分析，定性要求為樣品中要求特性離子之大小應在標準品相對離子強度的 $\pm 20\%$ 之間，各待測物

之滯留時間及特性離子如表 2 所示。

表 1 DFTPP 質量強度要求標準

質量	強度標準
51	質量198的30~60%
68	小於質量69的2%
70	小於質量69的2%
127	質量198的40~60%
197	小於質量198的1%
198	最大尖峰，100%相對強度
199	質量198的5~9%
275	質量198的10~30%
365	大於質量198的1%
441	存在但小於質量443
442	大於質量198的40%
443	質量442的17~23%

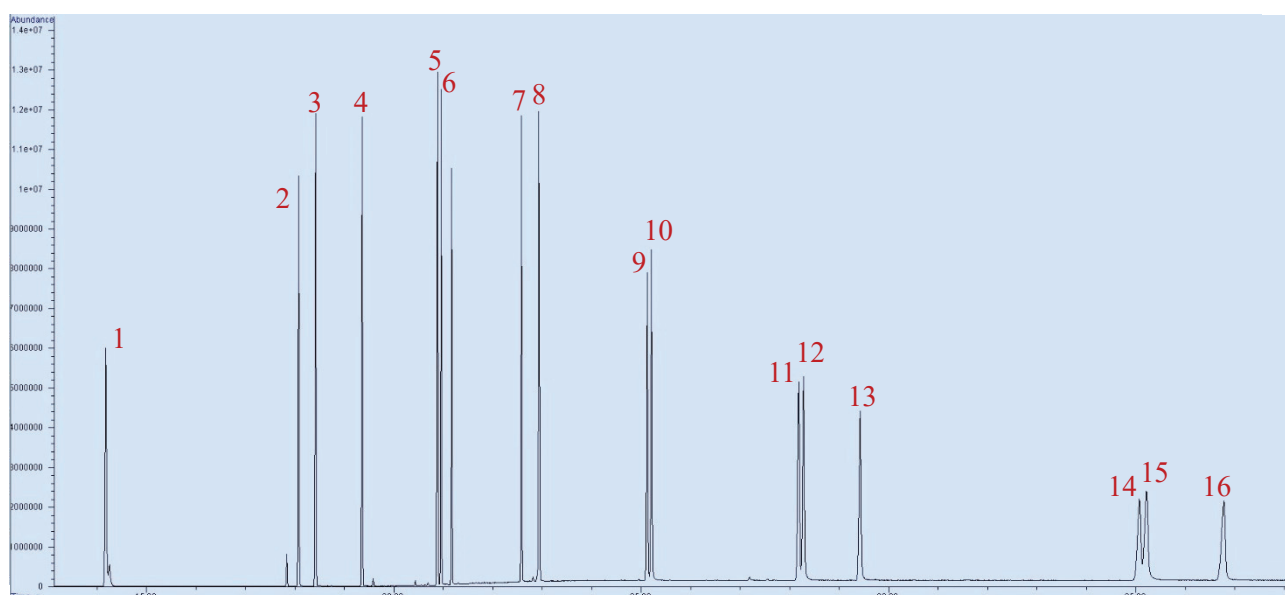


圖 6 多環芳香烴之氣相層析質譜儀層析圖譜：

- (1)Naphthalene (2)Acenaphthylene (3)Acenaphthene (4)Fluorene (5)Phenanthrene (6)Anthracene
 (7)Fluoranthene (8)Pyrene (9)Benz[a]anthracene (10)Chrysene (11)Benzo[b]fluoranthene
 (12)Benzo[k]fluoranthene (13)Benzo[a]pyrene (14)Indeno[1,2,3-cd]pyrene (15)Dibenzo[a,h]anthracene
 (16)Benzo[g,h,i]perylene

表 2 多環芳香烴於氣相層析質譜儀之滯留時間及特性離子

中文名稱	英文名稱	滯留時間(min)	主要離子	次要離子
萘	Naphthalene	13.87	128	129,127
芴烯	Acenaphthylene	18.05	152	151,153
芴	Acenaphthene	18.40	154	153,152
芴	Fluorene	19.36	166	165,167
菲	Phenanthrene	20.88	178	179,176
蒽	Anthracene	20.96	178	176,179
苯駢芴	Fluoranthene	22.58	202	101,203
芘	Pyrene	22.94	202	200,203
苯(a)苯駢蒽	Benz[a]anthracene	25.12	228	226,229

中文名稱	英文名稱	滯留時間(min)	主要離子	次要離子
蒽	Chrysene	25.21	228	229,226
苯(b)苯駢芴	Benzo[b]fluoranthene	28.18	252	253,126
苯(k)苯駢芴	Benzo[k]fluoranthene	28.28	252	253,126
苯(a)駢芴	Benzo[a]pyrene	29.42	252	253,126
節(1,2,3-cd)芴	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	35.06	276	138,277
二苯(a,h)駢蒽	Dibenzo[a,h]anthracene	35.20	278	139,279
苯(g,h,i)芴	Benzo[g,h,i]perylene	36.75	276	138,277

(二)鹽類對吸附攪拌子萃取效能之影響

Prieto 等人在 2007 年[10]及 2008 年[17]之研究中，分別於水樣中添加 30%氯化鈉及 20%氯化鈉作為萃取條件。本研究於 10 mL 試劑水添加 20 ng 多環芳香烴，分別以不添加氯化鈉、添加 1 g、2 g 及 3 g 氯化鈉（0%、10%、20%及 30%（w/v））等 4 種條件測試萃取效能，待氯化鈉完全溶解後，放入攪拌子，以轉速 1000 rpm 攪拌 1 小時。檢測結果如表 3 及圖 7 所示，Naphthalene 以添加 20%氯化鈉萃取效果最佳，不添加氯化鈉及添加 10%氯化鈉之層析峰面積略低，若將三者之偏差納入評估，不添加氯化鈉、添加 10%氯化鈉及添加 20%氯化鈉等 3 種條件之萃取效果無明顯差異，30%氯化鈉萃取效果則明顯不及前三者。Acenaphthylene 及 Acenaphthene 以添加 10%氯化鈉萃取效果最佳，略優於 20%氯化鈉及不添加氯化鈉萃取效果，30%氯化鈉萃取效果最差。Fluorene、Phenanthrene、Anthracene、Fluoranthene 及 Pyrene 以添加 10%氯化鈉萃取效果最佳，而不添加氯化鈉之層析峰面積略低於添加 10%氯化鈉之層析峰面積，然二者間差異值在彼此偏差範圍內，Anthracene、Fluoranthene 及 Pyrene 之添加 20%氯化鈉萃取效果低於 10%氯化鈉，以添加 30%氯化鈉之萃取效果最差。Benz[a]anthracene、Chrysene、Benzo[b]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene、Benzo[a]pyrene、Indeno[1,2,3-cd]pyrene 及 Benzo[g,h,i]perylene 以不添加氯化鈉萃取效果最佳，隨著水中氯化鈉濃度增加，萃取效果逐漸下降。Dibenzo[a,h]anthracene 則以添加 30%氯化鈉萃取效果最佳，添加 10%氯化鈉萃取效果次之。整體評析，添加 30%氯化鈉萃取效果除了 Indeno[1,2,3-cd]pyrene、Dibenzo[a,h]anthracene 及 Benzo[g,h,i]perylene 等 3 項待測物外，其餘待測物萃取效果差，尤其 Anthracene、Fluoranthene、Pyrene、Benz[a]anthracene、Chrysene、Benzo[b]fluoranthene 及 Benzo[k]fluoranthene 等 7 項待測物之訊號強度，低於不添加氯化鈉之訊號強度 65%，不添加氯化鈉相較於添加氯化鈉有較佳的萃取效果，故本研究選擇以不添加氯化鈉作為萃取條件。

表 3 吸附攪拌子於水中不同濃度 NaCl 之萃取結果（n=3）

編號	化合物	層析峰面積			
		0% NaCl	10% NaCl	20% NaCl	30% NaCl
1	Naphthalene	15619050	15820739	16366199	12928932
2	Acenaphthylene	16318940	17992790	17165865	13963554
3	Acenaphthene	10390676	11151734	10506583	8276540
4	Fluorene	12423033	13379871	12406265	9616259
5	Phenanthrene	18513174	19466021	17871165	13857033
6	Anthracene	18602259	19384201	17434856	11908390
7	Fluoranthene	19426107	19992747	16854661	11151833
8	Pyrene	20420932	21027578	17506576	11610161
9	Benz[a]anthracene	14136722	11557589	7503514	4132835
10	Chrysene	13037707	9850172	5966112	2828646
11	Benzo[b]fluoranthene	7700491	4298132	2590378	1677923
12	Benzo[k]fluoranthene	5415574	2488969	829296	993276
13	Benzo[a]pyrene	5240197	2575033	1283597	936970
14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	455605	305997	182792	238588
15	Dibenzo[a,h]anthracene	184297	240579	162647	287475
16	Benzo[g,h,i]perylene	334732	228725	149664	298597

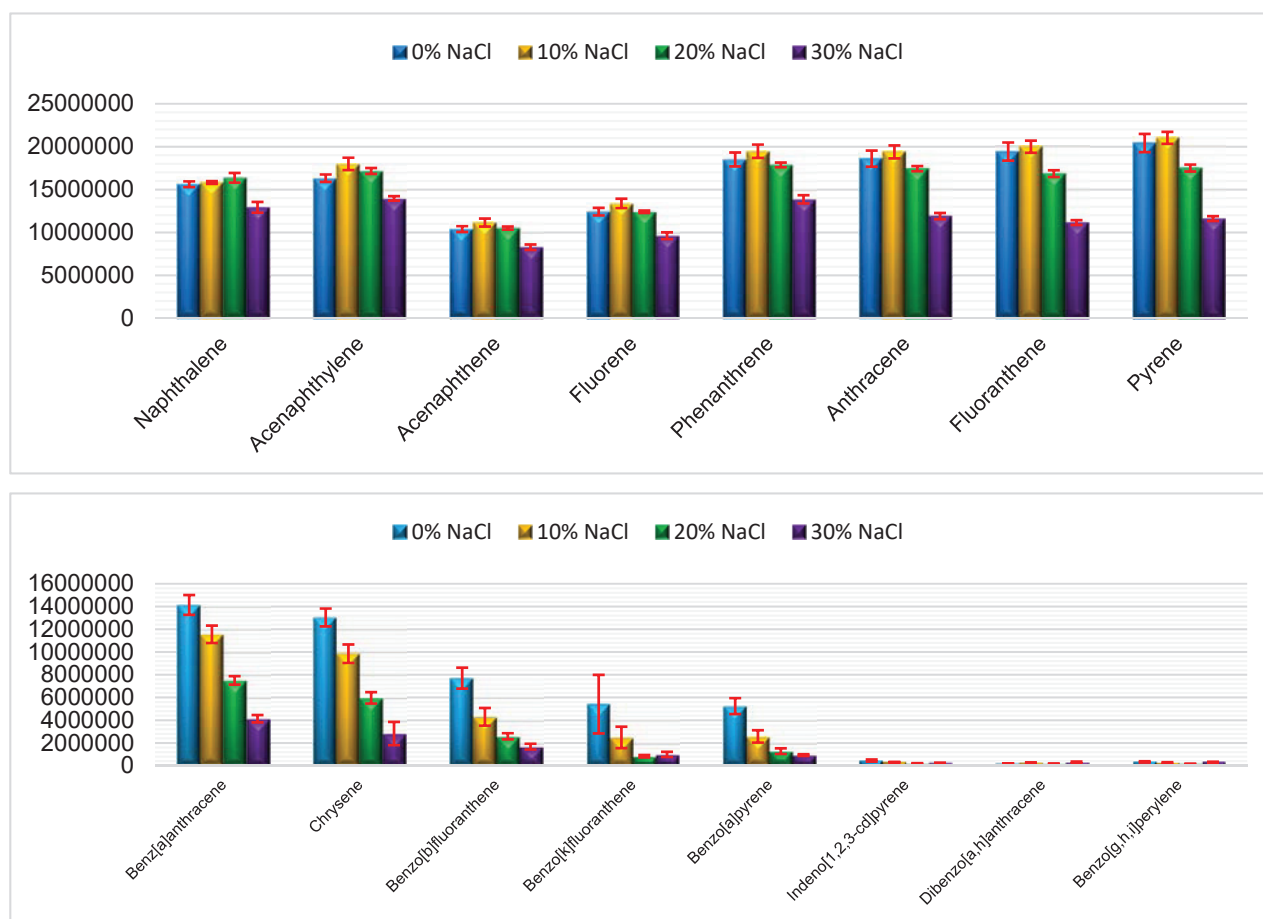


圖 7 水中 NaCl 濃度對 SBSE 萃取效能之層析峰面積檢測結果比較圖

(三) 吸附攪拌子萃取時間評析

Prieto 等人[17]使用膜厚 0.5 mm、長度 10 mm PDMS 材質攪拌子於含 20% (w/v) 氯化鈉及 20% (v/v) 甲醇之 20 mL 水樣狀態下測試萃取時間，結果顯示 Naphthalene、Anthracene、Chrysene 及 Benzo[g,h,i]perylene 等待測物於萃取 60 min 後達到平衡。Pérez-Carrera 等人[11]使用膜厚 0.5 mm，長度 20 mm 及 10 mm PDMS 材質攪拌子分別萃取 100 mL 海水樣品及 10 mL 間隙水樣品，在添加 100 g/L 氯化鈉及攪拌子轉速 900 rpm 狀態下，萃取時間為 14 hr。

本研究於 10 mL 試劑水添加 20 ng 多環芳香烴，於不添加氯化鈉及攪拌子轉速 1000 rpm 狀態下，分別測試 30 min、1 hr、2 hr、3 hr 及 4 hr 等 5 種萃取時間之回收率。檢測結果如表 4 及圖 8 所示，Naphthalene 及 Benzo[g,h,i]perylene 於萃取時間 3 hr 之回收率最佳，其餘 14 項 PAHs 待測物則是萃取時間 2 hr 之回收率最佳。若將標準偏差納入評析，結果顯示，萃取時間 2 hr 即達平衡，因此本研究選擇萃取時間 2 hr 作為萃取條件。

表 4 水中 16 項 PAHs 之 SBSE 萃取時間回收率 (%) ± 標準偏差 (%) (n=3)

編號	化合物	萃取時間				
		30 min	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
1	Naphthalene	93.5±1.7	120.5±3.9	123.3±4.4	126.5±3.8	118.7±1.7
2	Acenaphthylene	72.1±4.2	99.7±2.2	106.2±2.8	102.8±2.9	96.3±1.4
3	Acenaphthene	80.6±2.9	105.4±3.3	112.3±2.6	109.4±3.3	101.7±1.9
4	Fluorene	83.3±2.9	103.5±3.3	111.3±3.2	107.1±3.3	100.7±2.2
5	Phenanthrene	85.2±3.1	100.0±2.7	108.6±3.6	103.1±2.4	96.9±2.9
6	Anthracene	85.2±4.0	99.3±2.0	107.0±3.6	101.4±1.6	96.1±2.8
7	Fluoranthene	89.2±4.1	98.2±3.2	108.0±4.8	101.6±3.2	96.5±3.7

編號	化合物	萃取時間				
		30 min	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
8	Pyrene	88.8±3.9	97.2±3.4	106.4±4.3	100.4±3.4	95.5±3.7
9	Benzo[a]anthracene	72.7±5.7	88.9±3.5	95.3±1.8	89.8±2.5	86.6±4.9
10	Chrysene	61.2±4.6	118.1±5.9	131.4±1.4	122.4±4.5	117.5±7.2
11	Benzo[b]fluoranthene	32.6±1.7	60.6±5.5	64.3±3.1	53.9±2.7	49.7±3.1
12	Benzo[k]fluoranthene	55.3±3.3	59.2±1.1	72.2±2.8	62.6±2.0	60.9±3.2
13	Benzo[a]pyrene	26.7±2.0	47.5±3.3	52.7±2.9	44.1±2.1	41.1±2.0
14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	11.7±0.9	18.8±1.1	22.3±2.1	20.1±1.4	19.8±0.3
15	Dibenzo[a,h]anthracene	10.9±0.6	19.8±2.4	19.5±2.4	19.1±0.9	18.2±0.2
16	Benzo[g,h,i]perylene	8.4±0.8	15.4±2.8	16.2±1.8	18.0±5.0	13.4±1.2

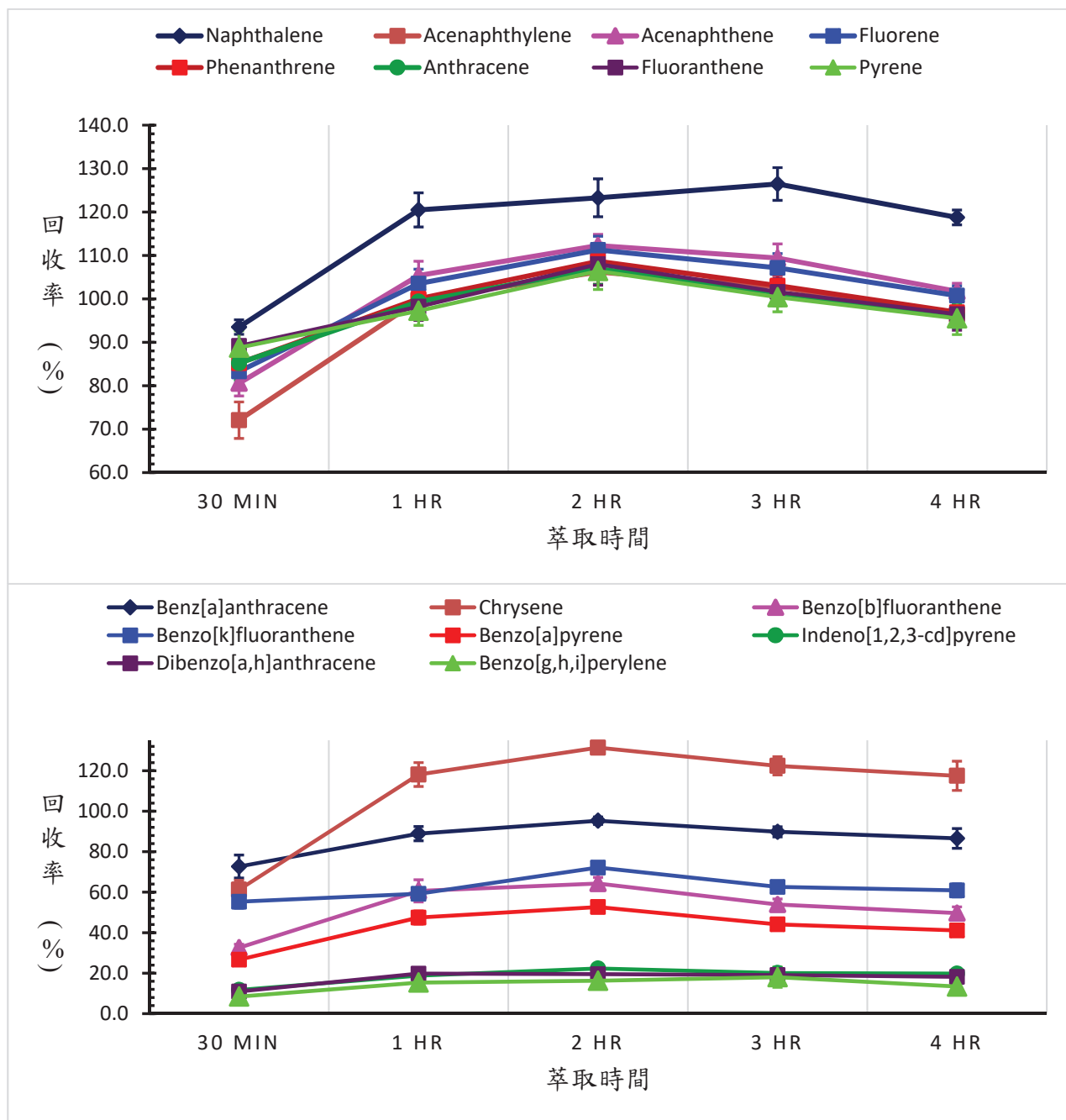


圖 8 水中 16 項 PAHs 之 SBSE 萃取時間回收率趨勢圖

(四)檢量線建置與評析

本研究於 10 mL 試劑水中分別添加 10、20、50、100 及 150 ng PAHs，換算濃度為 1、2、5、10 及 15 ng/mL，以吸附攪拌子萃取，萃取條件為：不添加氯化鈉、攪拌子轉速 1000 rpm 及萃取時間 2 hr。萃取完成後，將攪拌子取出水樣以多功能自動進樣裝置／氣相層析質譜儀分析，將檢測獲得之主要離子訊號面積與其配製溶質量製作檢量線（圖 9），所得線性方程式及線性相關係數（R 值）如表 5，R 值範圍為 0.9855~0.9999（ $R^2=0.9712\sim0.9998$ ），具有良好的線性關係。Prieto 等人[10]於海水中添加濃度範圍 10~200 ng/L 之 16 項 PAHs、12 項 PCBs、6 項 PEs 和 3 項 NPs，質譜儀以選擇離子監測法（Selected ion monitoring, SIM）掃描，所得檢量線線性係數 R^2 為 0.959~0.999。Pérez-Carrera 等人[11]於 100 mL 海水樣品及 10 mL 間隙海水樣品添加濃度範圍 5~500 ng/L PAHs，分別以長度 20 mm 及 10 mm 攪拌子萃取，所得檢量線線性係數 R^2 分別為 0.918~0.999 及 0.811~0.999。

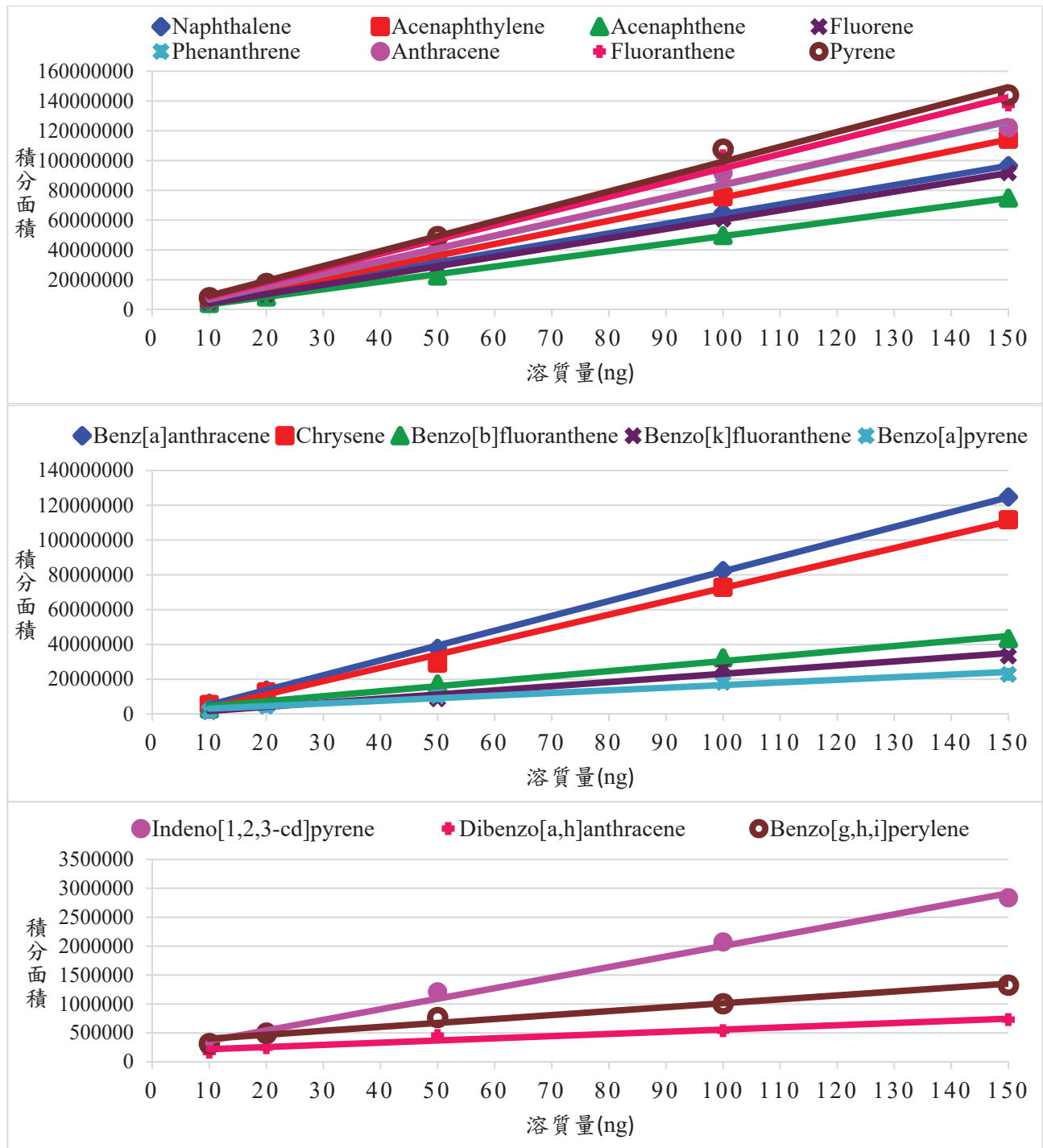


圖 9 添加於水樣之 16 項 PAHs 檢量線圖

表 5 添加於水樣之 16 項 PAHs 經 SBSE 之檢量線

編號	化合物	線性方程式	線性相關係數(R 值)	R ²
1	Naphthalene	y=660820x-1E+06	0.9997	0.9994
2	Acenaphthylene	y=747925x-1E+06	0.9990	0.9980
3	Acenaphthene	y=514947x-2E+06	0.9998	0.9996
4	Fluorene	y=625248x-2E+06	0.9999	0.9998
5	Phenanthrene	y=851922x-2E+06	0.9975	0.9951
6	Anthracene	y=855404x-2E+06	0.9956	0.9913
7	Fluoranthene	y=956686x-888035	0.9958	0.9917
8	Pyrene	y=999913x-729277	0.9962	0.9925
9	Benz[a]anthracene	y=827694x-2E+06	0.9995	0.9990
10	Chrysene	y=725851x-2E+06	0.9976	0.9952
11	Benzo[b]fluoranthene	y=266353x+3E+06	0.9943	0.9887
12	Benzo[k]fluoranthene	y=187439x+512477	0.9855	0.9712
13	Benzo[a]pyrene	y=151132x+2E+06	0.9868	0.9738
14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	y=855404x-2E+06	0.9956	0.9913
15	Dibenzo[a,h]anthracene	y=956686x-888035	0.9958	0.9917
16	Benzo[g,h,i]perylene	y=999913x-729277	0.9962	0.9925

(五)查核樣品回收率及重複性測試

查核樣品之配製，於 10 mL 試劑水中添加 100 ng 16 項 PAHs，換算水中濃度為 10 ng/mL，執行 6 重複分析，以基質添加檢量線求得濃度，計算回收率為 98.0% (Dibenzo[a,h]anthracene) ~121.2 % (Anthracene)，標準偏差為 0.76% (Fluorene) ~13.24% (Benzo[a]pyrene) (表 6)，具有良好的準確度及精密度。

表 6 於試劑水之添加樣品分析結果 (n=6)

編號	化合物	回收率(%)	標準偏差,SD(%)
1	Naphthalene	102.6	0.79
2	Acenaphthylene	106.1	1.12
3	Acenaphthene	102.9	1.15
4	Fluorene	103.6	0.76
5	Phenanthrene	114.6	5.24
6	Anthracene	121.2	1.87
7	Fluoranthene	115.8	5.88
8	Pyrene	115.8	5.98
9	Benz[a]anthracene	102.0	3.72
10	Chrysene	105.6	4.28
11	Benzo[b]fluoranthene	100.8	9.46
12	Benzo[k]fluoranthene	104.8	9.78
13	Benzo[a]pyrene	99.8	13.24
14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	105.0	10.30
15	Dibenzo[a,h]anthracene	98.0	9.75
16	Benzo[g,h,i]perylene	104.4	11.47

(六)氣相層析儀串聯碳同位素比值質譜儀穩定度確認

確認穩定度之品管樣品為 C4 mixture，取 80 μ L 以正己烷定容至 1 mL 進行分析，分析結果皆可符合品管規範。

(七)淨化分析測試

碳同位素比值分析範圍如表 7 所示，碳同位素比值除了 Fluorene、Phenanthrene、Benz[a]anthracene、Benzo[b]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene 與 Indeno[1,2,3-cd]pyrene 之外，其它物種精密度皆小於 0.3‰。2 個模擬樣品之 PAHs 碳同位素比值與回收率如表 8 至表 11 所示，第一道以正己烷流洗結果，2 個模擬樣品皆有些許 PAHs 物種流洗出，流洗出的物種主要為低環數物種如 Naphthalene、Acenaphthylene、Acenaphthene、Phenanthrene、Anthracene 與 Pyrene。在第一道流洗液中可標定出來的碳同位素比值偏差小於 0.5‰，顯示使用第一道流洗液正己烷的淨化對物種碳同位素比值影響不大。

第二道流洗液可分為正己烷與二氯甲烷比例 1：1 與 2：3，從回收率與檢出物種來看，以正己烷與二氯甲烷比例 2：3 進行流洗所得到的回收率相對較高，然而 2 種比例的流洗液都無法流洗出 Benzo[b]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene、Indeno[1,2,3-cd]pyrene、Dibenz[a,h]anthracene。在第二道流洗液中可標定出來的碳同位素比值偏差，不論是哪種正己烷與二氯甲烷的流洗比例，碳同位素比值偏差都大於 0.5‰，甚至某幾種物種偏差可大於 1‰，顯示當流洗液中含有二氯甲烷流洗液進行流洗可能會有同位素比值上的變化，因此在進行樣品 PAHs 碳同位素比值的分析時，所有樣品必須進行相同的前處理程序才能夠做比較，以避免 PAHs 碳同位素比值的誤判。

表 7 PAHs 標準溶液碳同位素比值分析範圍與精密度

	分析範圍 (mV)	碳同位素比值 (‰)		分析 次數
		平均值	標準偏差	
Naphthalene	488-1870	-24.467	0.220	12
Acenaphthylene	579-1815	-22.413	0.247	12
Acenaphthene	346-2113	-22.767	0.266	16
Fluorene	466-1541	-23.308	0.368	12
Phenanthrene	408-1367	-23.940	0.368	11
Anthracene	435-1365	-24.987	0.148	12
Fluoranthene	495-1416	-24.720	0.231	9
Pyrene	337-1483	-24.651	0.231	14
Benz[a]anthracene	345-969	-24.997	0.443	11
Chrysene	413-1129	-25.576	0.214	12
Benzo[b]fluoranthene	349-1046	-25.822	0.943	12
Benzo[k]fluoranthene	465-1117	-26.666	0.422	8
Benzo[a]pyrene	456-837	-27.460	0.229	6
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	444-742	-23.449	1.332	6
Dibenz[a,h]anthracene	357-844	-24.441	0.233	9
Benzo[ghi]perylene	454-818	-24.773	0.298	12

表 8 PAHs 模擬樣品 1 與模擬樣品 2 第一道流洗液濃度分析結果

	PAHs 模擬樣品 1			PAHs 模擬樣品 2		
	檢出濃度 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	回收率 (%)	檢出濃度 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	回收率 (%)
Naphthalene	22.86	60	38.1	6.94	60	11.6
Acenaphthylene	17.6	60	29.3	4.15	60	6.96
Acenaphthene	20.96	60	34.9	6.72	60	11.2
Fluorene	1.55	60	2.6	未檢出	60	-
Phenanthrene	7.65	60	12.8	1.93	60	3.26
Anthracene	7.86	60	13.1	2.03	60	3.4
Fluoranthene	0.85	60	1.4	未檢出	60	-
Pyrene	10.87	60	18.1	2.59	60	4.34
Benz[a]anthracene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Chrysene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[b]fluoranthene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[k]fluoranthene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[a]pyrene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Dibenz[a,h]anthracene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[ghi]perylene	未檢出	60	-	未檢出	60	-

表 9 PAHs 模擬樣品 1 與模擬樣品 2 第二道流洗液濃度分析結果比較

	TPHs 模擬樣品 1 (Hexane/DCM 1:1)			TPHs 模擬樣品 2 (Hexane/DCM 2:3)		
	檢出濃度 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	回收率 (%)	檢出濃度 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	回收率 (%)
Naphthalene	1.82	60	3.0	33.78	60	56.3
Acenaphthylene	15.36	60	25.6	41.06	60	68.4
Acenaphthene	14.48	60	24.1	36.08	60	60.1
Fluorene	39.42	60	65.7	49.25	60	82.1
Phenanthrene	36.24	60	60.4	42.06	60	70.1
Anthracene	41.98	60	70	44.17	60	73.6
Fluoranthene	40.89	60	68.2	42.57	60	71.0
Pyrene	34.06	60	56.8	38.32	60	63.9
Benz[a]anthracene	9.93	60	16.6	31.22	60	52.0
Chrysene	9.48	60	15.8	33.87	60	56.5
Benzo[b]fluoranthene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[k]fluoranthene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[a]pyrene	2.67	60	4.5	19.32	60	32.2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Dibenz[a,h]anthracene	未檢出	60	-	未檢出	60	-
Benzo[ghi]perylene	18.32	60	30.5	44.8	60	74.7

表 10 PAHs 模擬樣品 1 與模擬樣品 2 第一道流洗液碳同位素比值偏差

	PAHs 標準溶液	PAHs 模擬樣品 1			PAHs 模擬樣品 2		
	碳同位素比值 (‰)	檢出濃 度 (mg/L)	碳同位素比 值 (‰)	與標 準品 偏差 (‰)	檢出濃 度 (mg/L)	碳同位 素比值 (‰)	與標 準品 偏差 (‰)
Naphthalene	-24.467	22.86	-24.942±0.138	0.475	6.94	N.A.	-
Acenaphthylene	-22.413	17.6	-22.691±0.057	0.278	4.15	N.A.	-
Acenaphthene	-22.767	20.96	-23.100±0.104	0.333	6.72	N.A.	-
Fluorene	-23.308	1.55	未分析	-	未檢出	-	-
Phenanthrene	-23.940	7.65	未分析	-	1.93	未分析	-
Anthracene	-24.987	7.86	未分析	-	2.03	未分析	-
Fluoranthene	-24.720	0.85	未分析	-	未檢出	-	-
Pyrene	-24.651	10.87	未分析	-	2.59	未分析	-
Benz[a]anthracene	-24.997	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Chrysene	-25.576	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[b]fluoranthene	-25.822	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[k]fluoranthene	-26.666	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[a]pyrene	-27.460	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	-23.449	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Dibenz[a,h]anthracene	-24.441	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[ghi]perylene	-24.773	未檢出	-	-	未檢出	-	-

表 11 PAHs 模擬樣品 1 與模擬樣品 2 第二道流洗液碳同位素比值偏差

	PAHs 標準溶 液	PAHs 模擬樣品 1 (Hexane/DCM 1:1)			PAHs 模擬樣品 2 (Hexane/DCM 2:3)		
	碳同位 素比值 (‰)	檢出 濃度 (mg/L)	碳同位素比值 (‰)	與標 準品 偏差 (‰)	檢出 濃度 (mg/L)	碳同位素比 值 (‰)	與標 準品 偏差 (‰)
Naphthalene	-24.467	1.82	N.A.	-	33.78	-25.015±0.108	0.548
Acenaphthylene	-22.413	15.36	-22.770±0.414	1.697	41.06	-22.916±0.004	0.503
Acenaphthene	-22.767	14.48	-23.297±0.506	0.884	36.08	-23.830±0.190	1.063
Fluorene	-23.308	39.42	-24.130±0.248	1.363	49.25	-25.408±0.309	2.1
Phenanthrene	-23.940	36.24	-25.212±0.422	1.904	42.06	-25.682±0.298	1.742
Anthracene	-24.987	41.98	-25.054±0.170	1.114	44.17	-25.201±0.168	0.214
Fluoranthene	-24.720	40.89	-25.515±0.509	0.528	42.57	-26.154±0.054	1.434
Pyrene	-24.651	34.06	-25.453±0.031	0.733	38.32	-25.564±0.204	0.913
Benz[a]anthracene	-24.997	9.93	未分析	-	31.22	-27.550±0.308	2.553
Chrysene	-25.576	9.48	未分析	-	33.87	-25.609±0.157	0.033
Benzo[b]fluoranthene	-25.822	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[k]fluoranthene	-26.666	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[a]pyrene	-27.460	2.67	未分析	-	19.32	-28.803±0.383	1.343
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	-23.449	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Dibenz[a,h]anthracene	-24.441	未檢出	-	-	未檢出	-	-
Benzo[ghi]perylene	-24.773	18.32	-25.899±0.243	1.126	44.8	-25.835±0.042	1.057

四、結論

- 1、多環芳香烴於氣相層析質譜儀分析條件採 TIC 掃描模式，掃描範圍 35 至 450 amu，由質譜圖中挑選訊號最強之特性離子為主要離子，作為定量離子，另挑選 2 個特性離子為次要離子，次要離子強度與主要離子強度比用於待測物定性分析。
- 2、吸附攪拌子萃取選用 PDMS 吸附材質、膜厚 1.0 mm、長度 10 mm 攪拌子，最佳條件為：不添加氯化鈉、攪拌子轉速 1000 rpm、萃取時間 2 hr。
- 3、於試劑水中添加標準液執行吸附攪拌子萃取，製作檢量線，檢量線線性相關係數 0.9855~0.9999，具有良好的線性關係。查核樣品回收率為 98.0%~121.2%，標準偏差為 0.76%~13.24%，具有良好的準確度及精密度。
- 4、多功能自動進樣裝置搭配吸附攪拌子萃取技術，相較於傳統液液萃取技術及固相萃取技術，大幅減少有機溶劑的使用量及廢溶劑的產出量，且縮短檢測時間，可應用於水中多環芳香烴類半揮發性有機化合物之初步快速檢測及定量。
- 5、PAHs 碳同位素比值，在淨化與濃縮過程影響碳同位素比值差異的比較，結果顯示 PAHs 因為有二氯甲烷而加強芳香烴物種的流洗，相對地也影響芳香烴碳同位素比值的偏差。

參考文獻

- [1] 行政院主計總處，中華民國 106 年統計年鑑，ISSN 2305-3232 (2018)。
- [2] Edition, F., "Guidelines for drinking-water quality," WHO Chron. 38, 104–108 (2011).
- [3] Farshid, K., Amir, H. S. and Rokhsareh, M., "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Kor River, Iran." Middle-East journal of scientific research, 10(1), 1-7 (2011).
- [4] Kanchanamayoon, W. and Tatrahun, N., "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by solid phase extraction and gas chromatography." World journal of chemistry, 3(2), 51-54. (2008).
- [5] Anastas, P.T. and Kirchhoff, M.M., "Origins, current status, and future challenges of green chemistry." Accounts of Chemical Research, 35(9), 686-694. (2002).
- [6] Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.-R.; Aghaei, E., Ahmadi, F. and Berijani, S., "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction." Journal of Chromatography A, 1116 (1–2), 1-9. (2006).
- [7] Rami, K., Stephane, L. F., Jan, T. A., Karyn, L. M. and Helene, B., "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) and alkylated derivatives from sea water using solid phase microextraction (SPME) gas chromatography mass spectrometry (GCMS)." Proceeding of the Thirty-fifth AMOP technical seminar on environmental contamination and response. Canada, Ottawa, 928-940. (2012)
- [8] Baltussen, E., Sandra, P., David, F. and Cramers, C., "Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles." Journal of Microcolumn Separations, 11(10), 737-747. (1999)
- [9] Baltussen, E., Cramers, C. A. and Sandra, P. J. F., Sorptive sample preparation - a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 373(1-2), 3-22 (2002)
- [10] Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N. and Fernández, L. A., "Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples." Journal of Chromatography A, 1174 (1–2), 40-49. (2007)
- [11] Pérez-Carrera, E., León, V. M. L., Parra, A. G. and González-Mazo, E., "Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry." Journal of Chromatography A, 1170 (1–2), 82-90. (2007)
- [12] Interstate Technology Regulatory Council. Compound Specific Isotope Analysis. http://www.itrcweb.org/documents/team_emd/CSIA_Fact_Sheet.pdf. (2011).
- [13] Dartmouth Undergraduate Journal of Science, Isotopic and Molecular Methods for Sourcing Environmental PAHs: A Review http://dujs.dartmouth.edu/wp-content/uploads/2011/03/33_pdfsam_11w_final.pdf (2011).
- [14] O'Malley, V., Abrajano Jr, T., Hellou, J., "Determination of the C13/C12 ratios of individual PAH from environmental samples – Can PAH sources be apportioned," Org. Geochem. 21 p.809-822 (1994).
- [15] Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H., Ishiwatari, R. and Takada, H. "Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan," Org. Geochem. 33 p.843-848 (2002).
- [16] Buczyn, A.J., Geypens, B., VanGrieken, R. and DeWael, K., "Stable carbon isotopic ratio measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for source identification and apportionment — A review of analytical methodologies," Talanta. 105, p.435-450 (2013).
- [17] Prieto, A., Telleria, O., Etxebarria, N., Fernandez, L. A., Usobiaga, A. and Zuloaga, O., Simultaneous preconcentration of a wide variety of organic pollutants in water samples Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction. Journal of Chromatography A, 1214 (1-2), 1-10. (2008)

建立自動化大面積掃描顯微拉曼光譜技術解析水中塑膠微粒尺寸與組成

陳怡如 羅仕麟

行政院環境保護署環境檢驗所

摘要

塑膠微粒(Microplastic, MP) 為直徑小於 0.5 公分的塑膠碎片，為了解塑膠微粒其豐度、尺寸、化學組成與生物間相互作用間之重要關聯，本所於 105 至 106 年建立顯微拉曼光學系統，透過微粒的影像與其拉曼光譜訊號可有效判斷微粒尺寸與化學組成，再經統計獲得樣品中塑膠微粒之豐度等資訊，可獲得環境中塑膠微粒資訊。然而面對大量的海洋塑膠微粒樣品時，建置之顯微拉曼系統受限其硬體設備無法提升檢測效能，包含：(1)顯微鏡系統之清晰度不佳，當基質複雜或尺寸較小顆粒，無法有效判斷微粒外觀；(2)海洋中塑膠微粒豐度相對其他環境基質低，需花大量時間尋找微粒；(3)真實樣品中固體顆粒凹凸不平，不易實現大面積掃描。為提高檢測效能與降低人力負擔，本計畫開發以自動化大面積掃描顯微拉曼光譜檢測技術檢測水中塑膠微粒的方法，增設五百萬畫素攝影機提高影像解析度，搭配 Z 軸自動聚焦(autofocus)，經大面積影像接圖後，操作者可一次選定欲分析之微粒，或使用顆粒自動辨識功能(particle finder)判斷欲分析之微粒，掃描 Z 軸範圍-50 μm 至 50 μm ，收集 2800 cm^{-1} 至 3200 cm^{-1} 訊號共 0.2 秒，依訊雜比高低，判定最佳聚焦位置，再以該點 Z 軸的位置開始擷取完整訊號 500 cm^{-1} 至 3200 cm^{-1} ，積分時間 20 秒。此方法可實現大面積掃描河川或海洋微粒樣品，最終以資料庫比對光譜訊號判斷微粒組成。此技術能有效率確認微粒的外觀、化學組成與豐度，發展技術實際可行成效良好，對於檢測河川與海洋此需要大掃描面積且低豐度之樣品甚有助益。

關鍵詞：塑膠微粒、拉曼光譜

一、前言及研究目的

塑膠在人類的生活已是不可或缺的生活用品，但是對人類以外的生物卻可能是揮之不去的傷害。塑膠微粒(Microplastic, MP)，顧名思義就是塑膠物質以微小粒子的型態存在，2009 年美國海洋暨大氣總署 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) 認為直徑在 0.5 公分(相當於一粒米粒的大小)以下的塑膠微粒會快速被生物攝取，對生物的傷害比大型的塑膠碎片來的高，因此塑膠微粒被定義為尺寸小於 0.5 公分的塑膠碎片[1]，其尺寸下限無明確定義。水中塑膠微粒的來源可分為直接與間接兩種方式，直接來源為原本就製作成微小尺寸的塑膠製品，如市面上販賣的洗面乳、沐浴乳或牙膏等所添加的柔珠即為塑膠微粒，經地表逕流而流入海洋[2]，間接來源為生活中使用的塑膠製品，如果不好好的正確分類回收或是隨意丟棄，進入到環境中就有機會被分解成小尺寸的塑膠微粒[3]。

鑑定塑膠微粒是評估其濃度、化學組成和與生物間相互作用的必要步驟，文獻指出通過目視顯微鏡(Visual microscope)和拉曼顯微光譜(Raman spectroscopy)同時鑑定從歐洲和北大西洋的海面下方過濾直徑大於 10 μm 之塑膠微粒，其中 452 個纖維與 827 個微粒經由目視顯微鏡判斷為塑膠微粒，再通過拉曼光譜鑑定，纖維之準確率為(75%)，高於微粒之準確率(64%)，整體準確率為 68% (n=1279) [4]，且隨著顆粒尺寸下降其準確率顯著降低，詳如圖 1，這表示僅以視覺識別不適用於小型塑膠微粒的研究，須以其他方式如拉曼光譜法進一步區別。

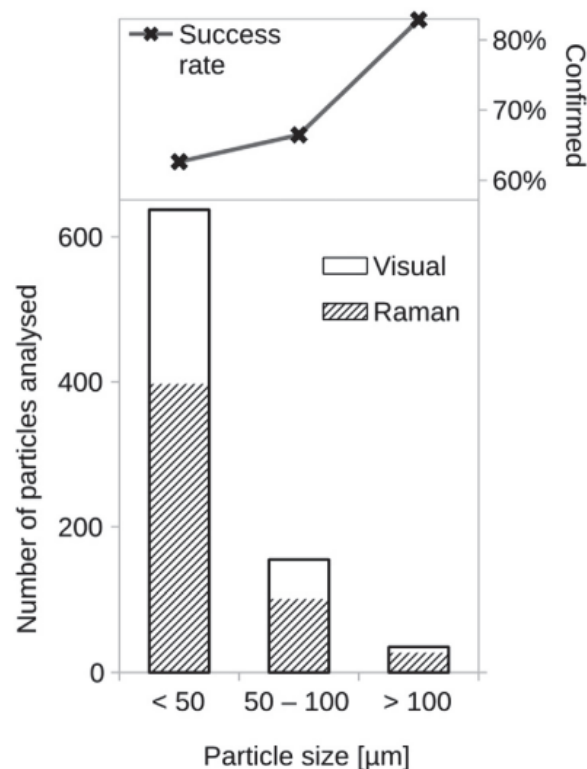


圖 1 以目視顯微鏡 (Visual microscope) 與拉曼顯微光譜辨別之塑膠微粒數量與比例之差異
($n_{<50} = 637$, $n_{50-100} = 155$, $n_{>100} = 35$)

檢測海洋中塑膠微粒之技術困難點包含：(1)海洋中塑膠經海浪拍打、風化與光照裂解後，塑膠微粒尺寸多為以數十至數百 μm 大小，因此須使用不銹鋼金屬網(孔徑 $20\ \mu\text{m}$)收集經前處理之海水樣品。由於關心的顆粒尺寸小，需要良好的顯微鏡系統才能辨識微粒，若影像解析度差，操作者除了需要耗費極大的眼力尋找顆粒外，也可能因為設備問題而錯失塑膠微粒。(2)因海洋中塑膠微粒豐度相對其他環境基質非常低，因此往往需要過濾的樣品量多，也就造成過濾金屬膜上之底表面積大，一對一尋找目標物耗費人力與時間。(3)真實樣品中固體顆粒凹凸不平，往往需要不斷移動 Z 軸來找到最佳的聚焦位置，當要進行大面積掃描時，若以一個 Z 軸高度對所有樣品進行掃描，各顆粒的拉曼訊號受限於一個 Z 軸高度，往往不是訊號最強處，更有甚者還可能因為設定的 Z 軸高度不適當，而沾黏到檢測顆粒而使物鏡髒污，因此不易實現大面積的掃描。

本所過去開發顯微拉曼光譜法分析檢測塑膠微粒，藉由雷射強而穩定的特性來激發樣品中塑膠分子產生拉曼散射光，透過光路系統的濾鏡鏡片組，將雷射光以及從樣品產生的拉曼散射光中會干擾分析的其它光束濾除，並從顯微鏡可觀察顆粒的外觀與大小，從光路系統出來的拉曼散射光，再經由光譜分析儀分光與解析訊號，產生的波峰以拉曼位移(Raman shift, cm^{-1})作為塑膠成分分子特徵位置的表示方式。雖然顯微拉曼光譜法可以判斷海洋中塑膠材質，實際樣品中塑膠微粒豐度相對其他環境基質非常低，往往耗費大量人力搜尋微粒，本計畫目標為建立自動化大面積掃描顯微拉曼光譜檢測技術，藉由影像清晰度之提升、影像自動聚焦(autofocus)、大面積影像接圖、自動 Z 軸聚焦、顆粒自動辨識功能(particle finder)等達到大面積掃描顯微拉曼光譜檢測技術，計畫建立之共軛焦拉曼光譜儀如下圖 2 所示，主要包含共軛焦顯微鏡、影像配件、雷射系統安裝、鏡組之光路等架設，經方法驗證，開發最佳檢測海洋塑膠微粒之分析參數。

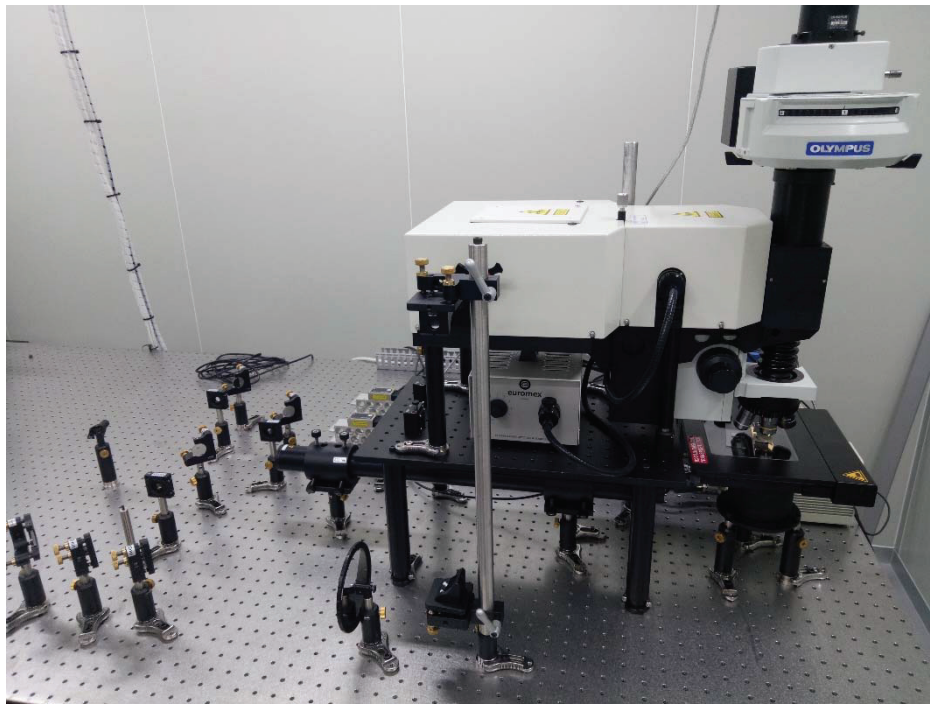


圖 2 共軛焦拉曼光譜儀

二、研究方法

(一)儀器設備

1、共軛焦顯微鏡：Horiba 公司

- (1) 可調節共焦針孔(pinhole)大小，針孔範圍為 0~999 μm ，step size 可達 1 μm 。
- (2) 樣品載台：可電腦操控進行 X 軸或 Y 軸移動，MärzhäuserWetzlar。
- (3) 物鏡：10 倍，NA = 0.25，Olympus。

2、影像配件

- (1) Halogen Lamp 照明系統。
- (2) 介面攝影機：五百萬畫素 USB 攝影機(iDS)，Olympus。

3、光譜儀

- (1) iHR320：焦距 320 mm，f/4.1，Horiba。
- (2) 光柵：600 gr/mm (785 nm 雷射用)與 1800 gr/mm (532 nm 與 633nm 雷射用)。
- (3) 感光耦合元件：Syncerity CCD，Horiba。

4、雷射系統

- (1) 785 nm 雷射：波長為 785 nm，功率最高 500 mW，線寬之半高寬為 30 pm，FREE-SPACE Matchbox，Integrated Optics。
- (2) 532 nm 雷射：波長為 532.1，功率最高 100 mW，線寬之半高寬為 0.2 pm，MM Fiber Matchbox，Integrated Optics。
- (3) 633 nm 雷射：紅光氦氖雷射，功率最高 18 mW，LGK 7665-18，LASOS Lasertechnik GmbH。

5、光學鏡組與光路架設

- (1) 633 nm dichroic mirror：785nm 雷射穿透，633nm 雷射反射，亞諾(Arno)光電科技有限公司。
- (2) 532 nm dichroic mirror：785nm 雷射與 633nm 雷射穿透，532 nm 雷射反射，亞諾(Arno)光電科技有限公司。
- (3) 反射鏡：鋁鏡，亞諾(Arno)光電科技有限公司。
- (4) 光路架設：雷射以反射鏡導入顯微鏡，非光纖導入，光路架射圖如圖 3。

6、資料庫：KnowItAll，Bio-Rad 公司。

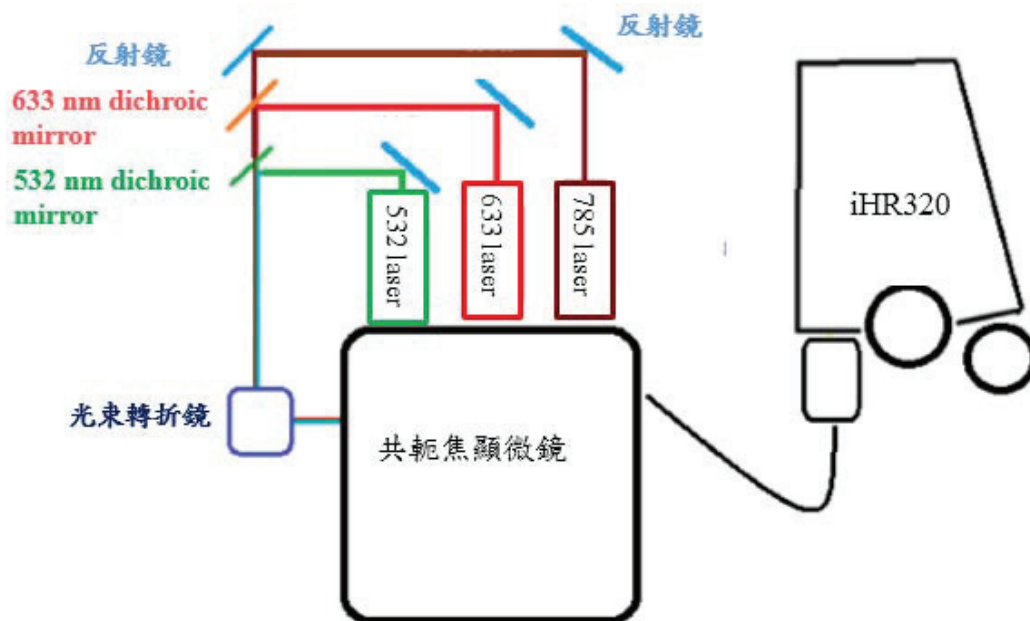


圖 3 光路架設圖

(二)試劑材料

- 1、過濾膜：孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的不銹鋼金屬過濾膜。
- 2、塑膠片標準品：來源為塑膠工業中心財團法人塑膠工業技術發展中心。

(三)方法

- 1、檢測樣品：海水樣品經適當前處理(密度分離與消化)方式處理後，以孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的不銹鋼金屬過濾膜過濾後之微粒。
- 2、拼接微粒影像：軟體尋找最清晰的影像，掃描大面積(如 $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$)後，藉由自動控制移動樣品載台掃描大面積樣品，在 XYZ 空間皆搭配下可進行大面積掃描獲得清晰影像後，操作者依影像選擇要分析的微粒，本次選擇 10 個微粒收集其拉曼光譜圖。
- 3、收集拉曼光譜圖：設定 Z 軸掃描範圍為 $-50\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ ，移動 Z 軸間距為 $10\ \mu\text{m}$ (即 $10\ \mu\text{m} / \text{step}$)，以 $785\ \text{nm}$ 雷射作為激發光源，收集 $2800\ \text{cm}^{-1}$ 至 $3200\ \text{cm}^{-1}$ 訊號，收集時間 0.2 秒，經比對出最佳 Z 軸位置後，再以該點 Z 軸的位置開始擷取完整訊號 $500\ \text{cm}^{-1}$ 至 $3200\ \text{cm}^{-1}$ ，積分時間 20 秒。
- 4、比對資料庫：拉曼光譜圖以資料庫比對判斷是否為塑膠材質。

三、結果與討論

(一)影像清晰度改善

本所原本設備中 CCD 擷取之海洋塑膠微粒樣品影像圖如圖 4 (a)，可明顯發現顏色偏暗紅，且影像周圍四個角落因光學設計問題，無法清楚辨識是否存在微粒。藉由計畫新增之五百萬畫素攝影機，可有效提升現有顯微拉曼光譜儀之影像清晰度，新設 CCD 擷取之海洋塑膠微粒樣品影像圖如圖 4 (b)，影像清晰度的提升可使操作者快速且清楚地辨識金屬網格上的固體顆粒，因此解決了前述檢測海洋中塑膠微粒的第一個問題。

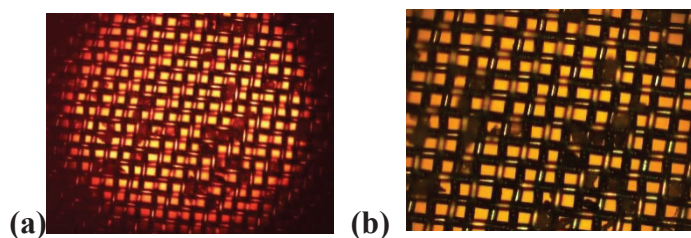


圖 4 (a)原顯微鏡搭配 CCD 攝影圖片 (b) Olympus 影像系統攝影圖片

(二)影像自動聚焦與拼接大面積影像圖

檢測時，樣品進行大面積掃描且一次標定要檢測的顆粒即可有效分析節省時間。本計畫開發影像自動聚焦方式，以軟體比對不同 Z 軸聚焦位置，並找出最清晰的圖，影像透過聚焦後清晰度提升，操作者可以較輕易選擇要分析的微粒。移動樣品載台來掃描大面積樣品，XYZ 空間皆搭配下可進行大面積掃描，因此可解決上述第二個問題。為驗證技術可行性，一般海洋塑膠微粒之樣品因塑膠微粒比例極低，因此選擇一真實海洋塑膠微粒之樣品，添加少量 Polyethylene (PE)微粒進行測試，圖 5 為掃描面積 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 之 25 張影像拼接結果。

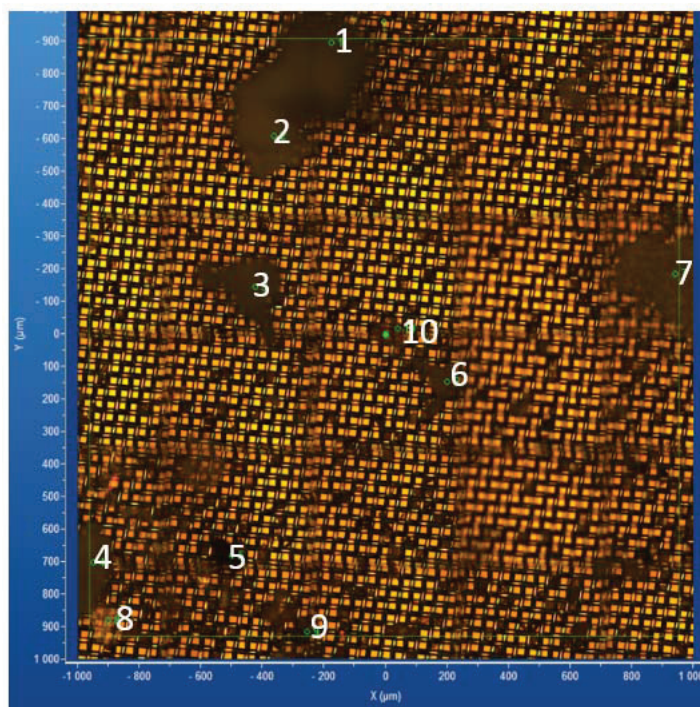


圖 5 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 之海洋塑膠顆粒樣品影像拼接圖

(三) Z 軸自動聚焦以擷取最佳訊號

真實樣品往往顆粒參差不齊，共軛焦拉曼顯微鏡具有優異的 Z 軸空間解析，因此可提高聚焦平面之精準度，然而若以固定的 Z 軸進行掃描，則無法適應不同樣品厚度。為此，設定 Z 軸掃描範圍為 $-50\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，移動 Z 軸間距為 $10\text{ }\mu\text{m}$ (即 $10\text{ }\mu\text{m} / \text{step}$)，以 785 nm 雷射作為激發光源，收集 2800 cm^{-1} 至 3200 cm^{-1} 訊號，收集時間 0.2 秒 ，經比對出最佳 Z 軸位置後，再以該點 Z 軸的位置開始擷取完整訊號 500 cm^{-1} 至 3200 cm^{-1} ，積分時間 20 秒 。如此除了提高儀器敏感度，並實現不平整樣品自動化檢測之可行性，即克服了前述檢測海洋中塑膠微粒的第三個問題。此步驟非常關鍵，若無法確認 Z 軸之正確聚焦位置，將無法取到最佳訊號強度，面對有基質背景的海洋塑膠微粒樣品，將無法準確依光譜判斷塑膠微粒的成分。模擬海洋塑膠微粒樣品中，10 顆固體微粒的光譜圖經資料庫比對後的結果如表 1，其中顆粒 2 與顆粒 9 的拉曼光譜圖如圖 6 (a)與(b)所示。

表 1 圖 5 中編號 1~10 之固體之拉曼光譜訊號比對結果

顆粒編號	拉曼光譜比對結果
1	Polyethylene (PE)
2	PE
3	PE
4	PE
5	高螢光物質
6	高螢光物質
7	PE
8	未有拉曼訊號，無法判定
9	碳黑
10	未有拉曼訊號，無法判定

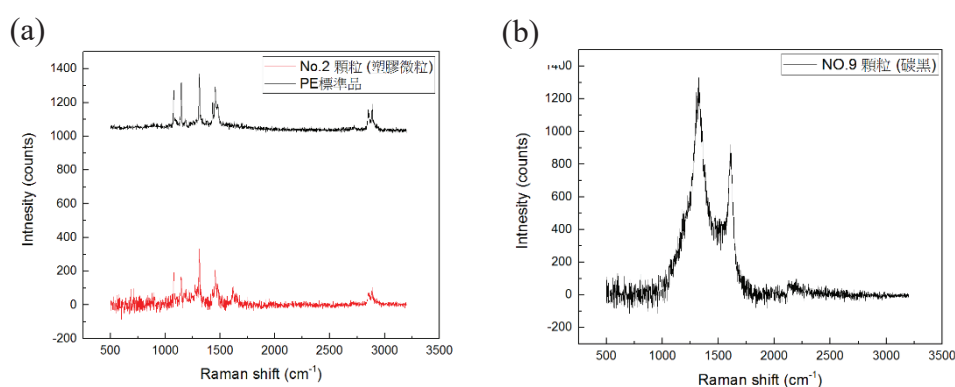


圖 6 (a) No.2 顆粒與(b)No. 9 顆粒之拉曼光譜圖

四、結論

本計畫完成建置自動化大面積解析塑膠微粒之顯微拉曼光譜技術，藉由提升設備之影像清晰度，並結合影像自動聚焦、大面積影像接圖、自動 Z 軸聚焦、顆粒自動辨識功能等功能，可有效提高海洋塑膠微粒之檢測效能，經測試海洋塑膠微粒樣品後，發展技術實際可行成效良好。

參考文獻

- [1] Arthur, C., Baker, J., & Bamford, H., Eds. (2009) Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30
- [2] Andrady, A.L. (2011). Microplastics in the marine environment. Marine Pollution Bulletin, 62:1596-1605. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- [3] Cooper, D.A., & Corcoran, P.L. (2010). Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. Marine Pollution Bulletin, 60:650-654. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.12.026
- [4] Robin Lenz, Kristina Enders, Colin A. Stedmon, David M.A. Mackenzie, Torkel Gissel Nielsen (2015) A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. Marine Pollution Bulletin 100, 82–91

環境調查數據解析應用(2/4~3/4)

郭安甫¹ 董子棟¹ 廖千儀² 謝佳玲² 莊靜宜² 王玉純²

¹行政院環境保護署環境檢驗所

²中原大學環境工程學系

EPA-107-E3S4-02-03

摘要

環境檢驗所自民國 90 年起蒐集戴奧辛等相關數據，並於近年開始進行全台水環境檢驗之工作，本研究主要工作為彙整其檢驗數據，並運用多變統計分析方法解析應用，內容包含兩個專案項目，分別為環境戴奧辛數據以及專案河川調查數據。以學術理論與統計基礎尋求水環境資源調查數據與其他相關數據之相關性；藉此提升環境檢驗成果，進而達成「多構面應用」、「多方向創造」、「多角度發展」之能力。

分析環境檢驗所從 90 年至 106 年之原始戴奧辛數據庫以及 106 年檢測之三條河川（老街溪、客雅溪、新城溪），透過多變量統計分析（包含熱圖以及集群分析）等方式，以檢測數據本身特徵做初步、客觀之分群，再透過克利金法等視覺化方式，將環檢所歷年檢測數據加值應用，提供初步可能來源之參考方向以及可能之污染熱點，避免當緊急污染案發生時，相關人員僅能依靠經驗去做判斷，提供相關單位另一種判斷方式。

關鍵詞：戴奧辛、河川、指紋圖譜、集群分析、熱圖、克利金

一、前言及研究目的

為因應世界主要國家走向知識經濟歷程，同時配合我國政府資訊公開、巨量資料分析等相關政策走向，將利用環境檢驗所內過去對國內水環境資源調查之數據以及戴奧辛檢測數據橫向銜接環保署與其他政府機關之重要相關資料。

近年來，大眾環境保護意識抬高，環境污染事件層出不窮，當事件發生時，大眾最關心的即為污染從何而來、民眾周遭環境、食安是否也遭受污染，環檢所歷年資料庫數據豐富但缺乏分析、比對之功能，當污染案發生時，經常是依靠相關專案小組同仁，人工比對之方式或是依靠經驗作判斷，難免有時過於主觀或是疏漏。

本研究計畫透過統計分析應用之方式，初步鑑別可能污染源以及可能污染熱點，提供相關單位判斷之參考方向。

二、研究方法

環境鑑識係指利用科學及分析之方法如化學指紋分析技術等，調查污染特性與可疑污染來源的關係，判斷及鑑定污染的責任歸屬，並且提供污染相關資訊給環境相關權責單位。

本研究根據環檢所提供之兩組數據包括 90 年至 106 年之原始環境戴奧辛數據以及 106 年專案河川(桃園市老街溪、新竹市客雅溪及宜蘭縣新城溪)水質檢測無機重金屬之資料，並搭配收集到的相關單位提供或申請之資料，應用 R 語言及地理資訊系統之軟體，透過多變量統計分析方法及地理統計等方法，評估環境戴奧辛中不同基質及行業別之可能污染來源以及專案河川可能之污染熱點。以下說明本研究使用之化學指紋圖譜、熱圖與階層式集群分析及克利金法。

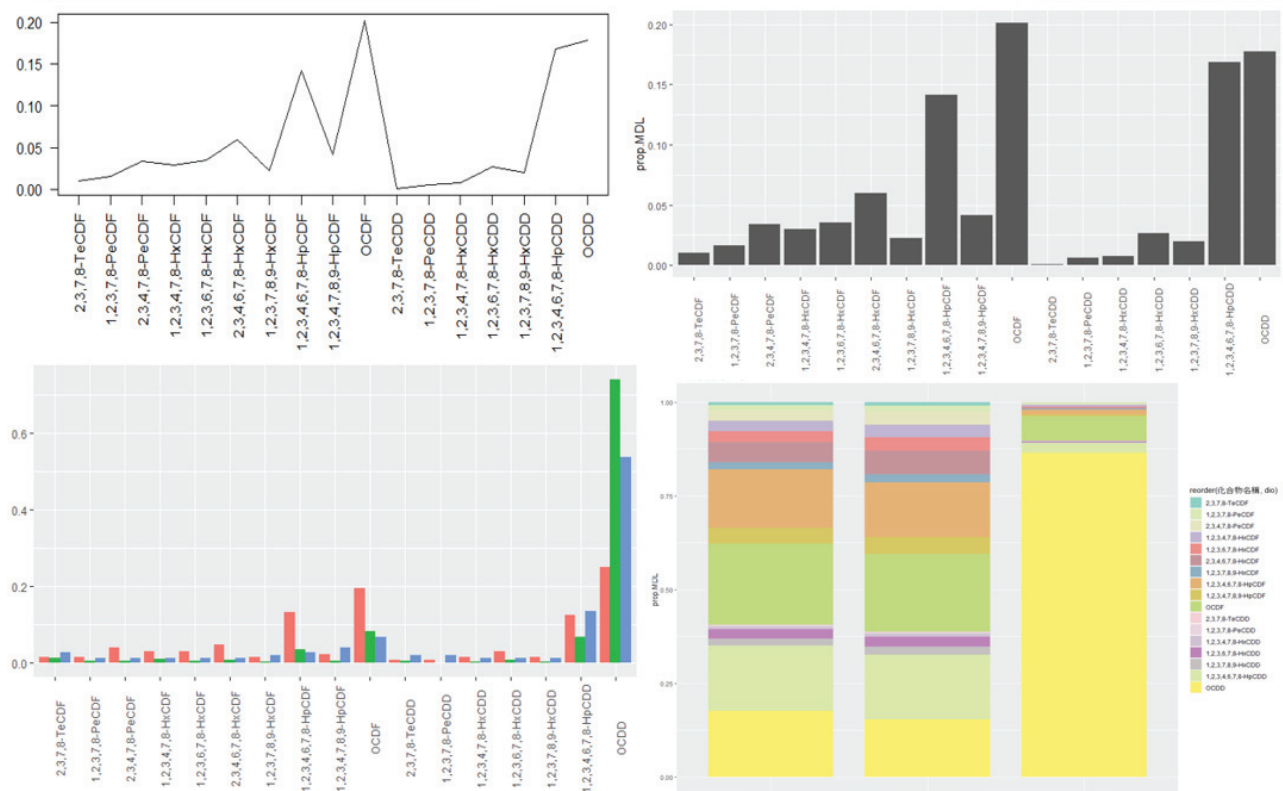
1. 環境戴奧辛之化學指紋圖譜建立

環檢所從民國 90 年至 106 年之原始環境戴奧辛數據，包含 17 支戴奧辛同源物檢測數據、樣本特性、地點等欄位，但因檢測數據常含有文字敘述無法直接運算，為使後續分析順利，必須先針對數據進行資料處理，如 ND 值（檢測值小於定量極限），原則如表一，其後便可運算出百分比濃度、總毒性當量濃度等，利用運算後數值繪製化學指紋圖譜（圖一）[1]，圖譜以戴奧辛 17 支同源物為 X 軸，並以每支戴奧辛同源物所占百分比濃度為 Y 軸所繪製，當來源不同時，會因圖譜形狀不同而產

生可用以區別來源之特徵性，幫助判別可能污染來源，也可與後續統計分析結果作比較及驗證。本研究以紙廠放流水及各行業別土壤樣本為範例作說明。

表一、未檢出數據整理原則

上界濃度	以最低偵測極限(MDL, minimum detection limit)代入
中界濃度	以一半之最低偵測極限代入
下界濃度	以 0 帶入



圖一、化學指紋圖譜模板

(左上：折線圖；右上：長條圖；左下：並排長條圖；右下：百分比堆疊圖)

2. 專案河川熱圖與階層式集群分析

本計畫以 3 條專案河川(老街溪、客雅溪、新城溪)於 106 年所採樣的樣品進行分析，樣種類型可概略區分為河川水體、事業放流口、事業原廢水與河川底泥，分析結果將分為兩個部分，水樣檢測資料涵蓋河川水體與事業放流口，不納入事業原廢水，另一部分則為河川底泥檢測資料，再將檢測資料針對放流水標準規範事業之重金屬進行熱圖分析和集群分析，分析的事業包含：金屬加工處理業、光電材料及元件製造業、晶圓製造及半導體製造業和化工業等四種事業。本論文僅簡述客雅溪水樣之金屬加工處理業相關重金屬項目分析。

集群分析已廣泛應用在基因體學、自然科學等領域主要用於高維度資料的分析，此方法會將性質相近的樣本進行歸類並加以分群，而同一集群內特性越為接近，而集群與集群間異質性越高，因此檢測值經判別後會依相對距離進行歸類並且分為不同的集群，而最為相似的檢測值會在同一集群內。

傳統以採樣地點的檢測水質項目濃度高、濃度低來判別污染物高濃度之區域，但檢測水質項目繁雜且須要同時需辨別檢測水質項目高濃度的採樣地點，較容易忽略潛在高污染區域，因此本計畫使用集群分析常見演算法——階層式集群分析並採華德最小變異法(Ward's minimum variance method)來解析專案河川重金屬與採樣地點的關聯性，此方法概念為將每一樣本值視為最初之集群，依序將最近的集群進行合併，直至將各集群間的變異數最小並組合成一集群。

在進行熱圖與階層式集群分析會先將檢測數據進行標準化，公式如下[2]：

$$Z_{ij} = \frac{(C_{ij} - C_i^0)}{sd_i}$$

其中 Z_{ij} 是第 J 個採樣點中第 i 個重金屬的標準化濃度； C_{ij} 是第 j 個採樣點中第 i 個重金屬的檢測濃度； $\bar{C}_i$ 是第 i 個重金屬的平均濃度；而 sd_i 是第 i 個重金屬的標準偏差。

3. 專案河川克利金法分析

本計畫以 3 條專案河川（老街溪、客雅溪、新城溪）於 106 年所採樣的樣品進行分析，其中專案河川經過表列及計算各項重金屬之小於方法偵測極限、無可分析數據或無檢測數據及可分析資料之筆數，因此擇定三條專案河川皆具有可分析資料之筆數並納入後續分析之重金屬項目——砷及鉬，此外，考量砷為毒性較高之重金屬，而鉬則為自然界之稀有元素，且亦為工業常用材料之一，因此嘗試以克利金方法找出高濃度之區域，本論文僅簡述客雅溪水樣之重金屬——砷(As)之分析部分。

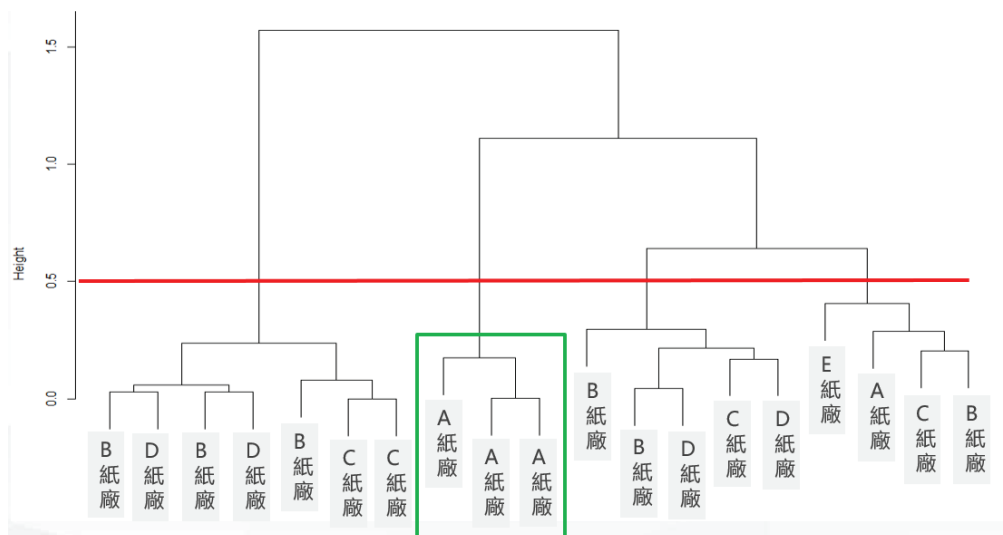
克利金法為地理統計中常見方法之一，又名為空間局部估計或空間局部插值。在有限的區域中，利用空間提供的分布資訊及考慮鄰近採樣點的數值，藉以勘查及推估無採樣點之區域數值[3]，此方法可應用於評估研究區域污染物的空間分布，並以圖形的樣式及色彩來呈現污染物的分布情形，常用的克利金法可分為四種型式——簡單克利金(Simple Kriging)、一般克利金(Ordinary Kriging)、通用克利金(Universal Kriging) 及聯合克利金法(Co-kriging)，其中本計畫使用之空間插值的方法為聯合克利金法(Cokriging)來推算非採樣位置的空間數據[4]。

三、結果與討論

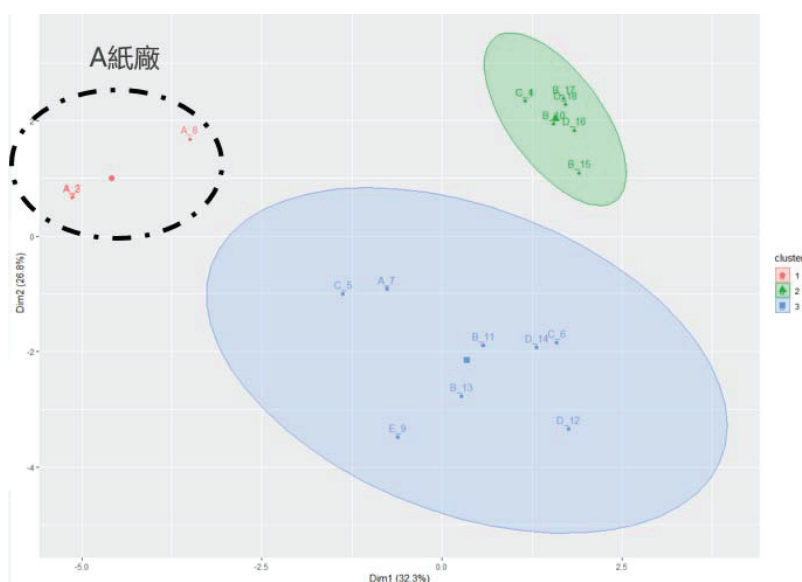
1. 以集群分析及化學指紋圖譜評析環境戴奧辛之紙廠放流水檢測結果

將歷年戴奧辛數據庫檢測數據中篩選地點為紙廠，樣品特性為放流水之樣品，共分為五家不同紙廠，共計有 19 筆樣品數據，利用每筆樣品會包含 17 支戴奧辛同源化合物之數據，再搭配集群分析的輔助作分析，階層式集群分析可以樹狀圖之方式呈現，從樹狀圖中可清楚發現集群數的數量以及每個集群所含之樣本，圖二清楚顯示被分為三個集群，其中 A 紙廠可單獨被分為一群，而圖三為非階層式集群分析，此圖亦可明顯發現被分為三群，其中粉紅色之樣本（A 紙廠）亦被分在其他兩群之外，經過此初步分析可快速知曉，A 紙廠相對其他家紙廠，放流水之戴奧辛指紋圖譜應具有明顯之特徵，有助提升實務判斷。

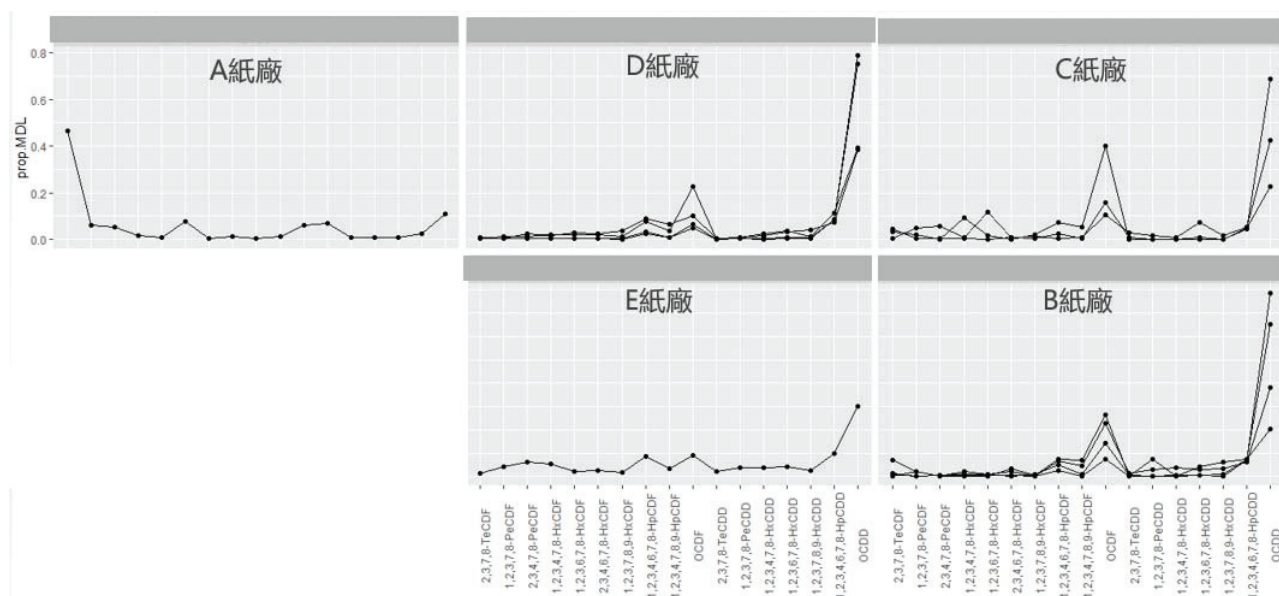
以原始濃度數據，轉換為百分比濃度後，利用折線圖之方式呈現（如圖四），驗證以上集群分析之結果，可明顯發現，大部分紙廠放流水之指紋圖譜，皆以 OCDD 及 OCDF 佔大部分比例，僅 A 紙廠以 2,3,7,8-TCDF 佔大部分比例。



圖二、紙廠放流水戴奧辛之階層式集群分析樹狀圖[5]



圖三、紙廠放流水戴奧辛之非階層式集群分析圖



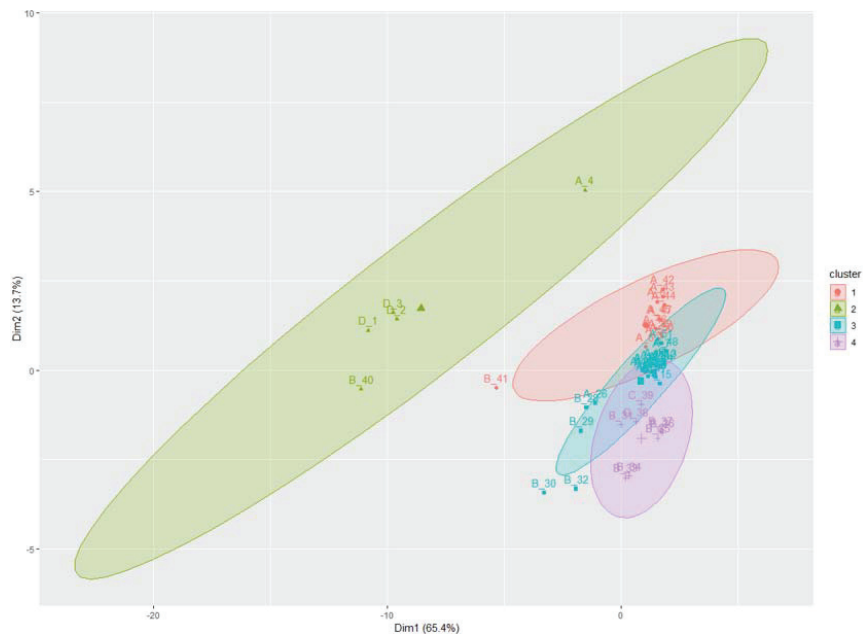
圖四、紙廠放流水戴奧辛之化學指紋圖譜

2. 以集群分析及化學指紋圖譜評析環境戴奧辛之各行業別土壤樣本檢測結果

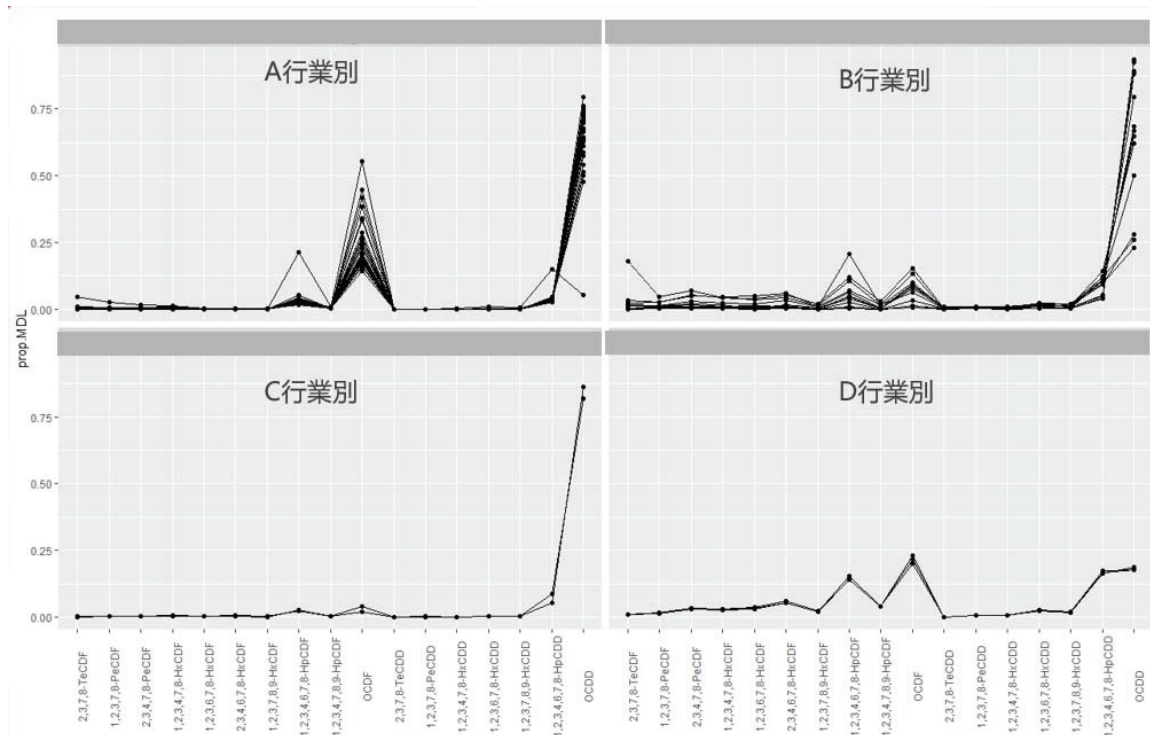
在環境污染事件中，如何有效的鑑定污染來源與污染量、污染時間、污染流向、是否影響環境或危及附近居民健康，以及責任的歸屬是非常重要而且複雜的工作，當緊急事件發生時，為能讓相關權責單位能快速從歷史資料庫中比對相關資料，建立各種基質之化學指紋特徵圖譜為首要工作。

首先篩選土壤基質為範例，共有四種不同來源之行業別（A：石化工業；B：畜牧業；C：紙廠；D：掩埋場），共計 50 筆樣本，若使用樹狀圖呈現，會因樣本數過多過於密集，因此此案例僅使用非階層式集群分析作呈現，如圖五可發現樣本被分為四個集群，其中綠色集群中，以 D 行業別為主；粉紅色集群中，則可發現多為 A 行業別之樣本，而藍色集群下半部多為來自 B 行業別之樣本，最後紫色集群內則為混和來源，較不明顯來自相同行業別之樣本所組成。

最後再以各行業別為區分，將每一筆樣本之化學指紋圖譜作疊加，如圖六，可發現確實來自不同行業別之土壤，在 17 支戴奧辛同源物的分布上會有所不同。若是未來於緊急案發生時，或許可以從過往累積的數據中，給相關權責單位一些參考之方向。



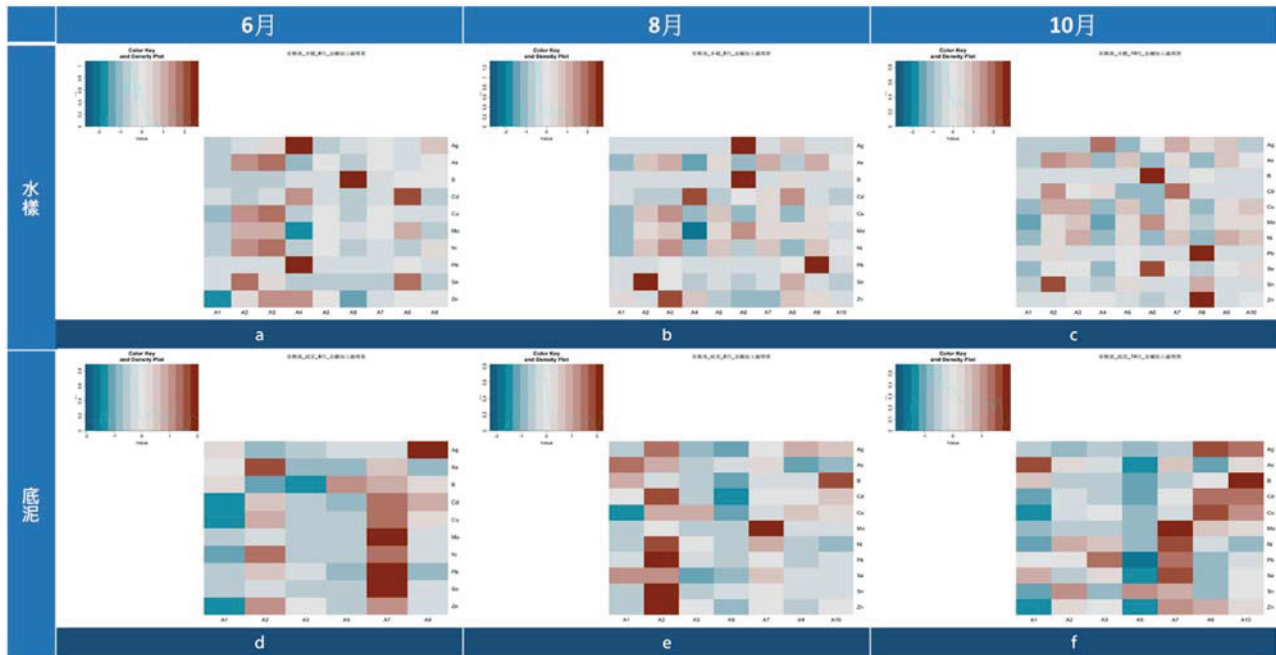
圖五、不同行業別土壤戴奧辛之非階層式集群分析



圖六、不同行業別土壤戴奧辛之化學指紋圖譜

3. 以熱圖分析法探討河川重金屬高濃度空間區位

在熱圖分析方面，依客雅溪水樣之金屬加工處理業相關重金屬項目進行分析（圖七）在分析結果中，行列分別代表由上游至下游的採樣地點（A1-A10）及放流水規範之重金屬項目，圖中暗紅色表示高濃度，當顏色愈趨近藍色表示濃度越低，而集群分析結果愈早合併之集群表示其間的相似性愈高。在分析過程中標準化濃度及呈現結果時，可辨別出重金屬相對濃度之高低區域，以此解析高污染之區域。統整專案河川檢測重金屬熱圖分析結果（圖七），在 6、8、10 月此三個月份水樣方面，A4、A6、A8 採樣地點有多項重金屬相較於其他採樣地點有相對高的濃度。

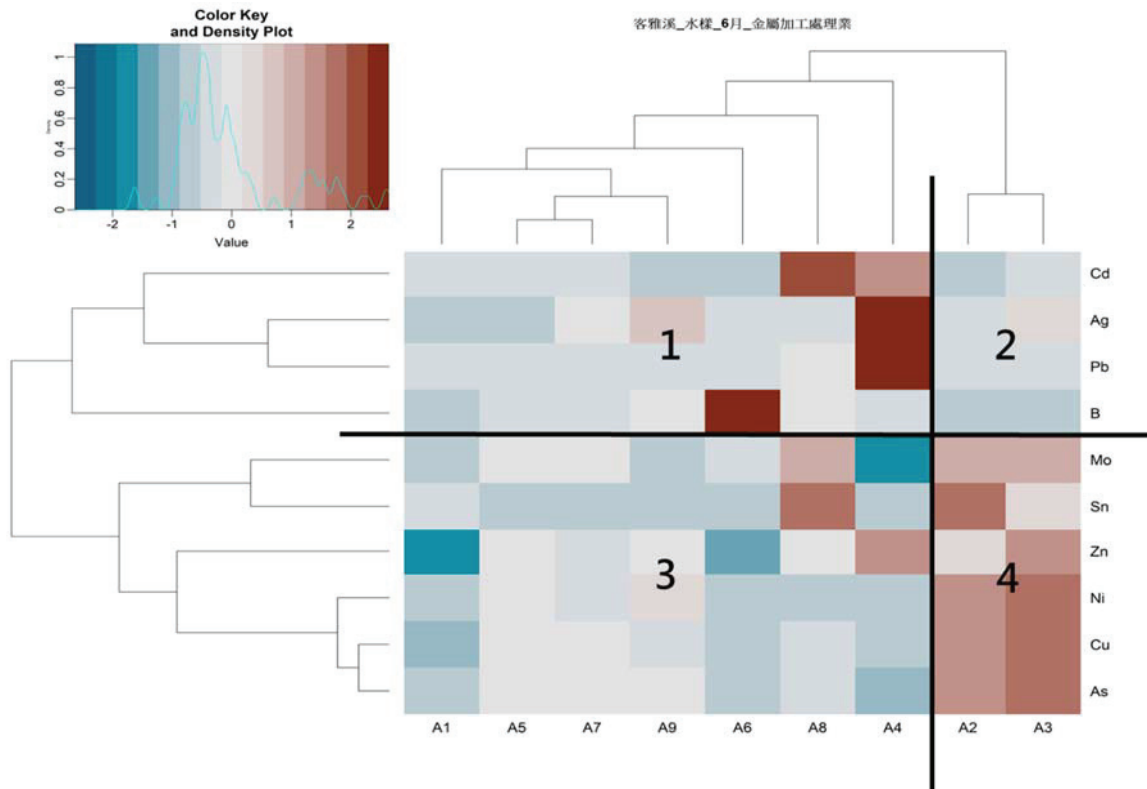


圖七、檢測重金屬熱圖分析結果

4. 以集群分析法探討河川重金屬濃度分布之分群

在集群分析方面，與上述熱圖分析之資料一致，以客雅溪水樣之金屬加工處理業相關重金屬項目進行分析（圖八），圖中行列分別代表由上游至下游的採樣地點(A1-A9)及放流水規範之重金屬項目，圖中集群分析結果愈早合併之集群表示其間的相似性愈高。

集群分析依採樣地點由左至右可分為兩群，依重金屬項目由上至下也可分為兩群，結合兩者將集群分析結果分為四群，如圖八所呈現方式，後續將以分群 1、分群 2、分群 3 和分群 4 進行說明。為 6 月份水樣檢測之重金屬集群分析結果，可以看出在分群 4 中有多項重金屬在 A2、A3 採樣地點相較於其他採樣地點有相對高的濃度。

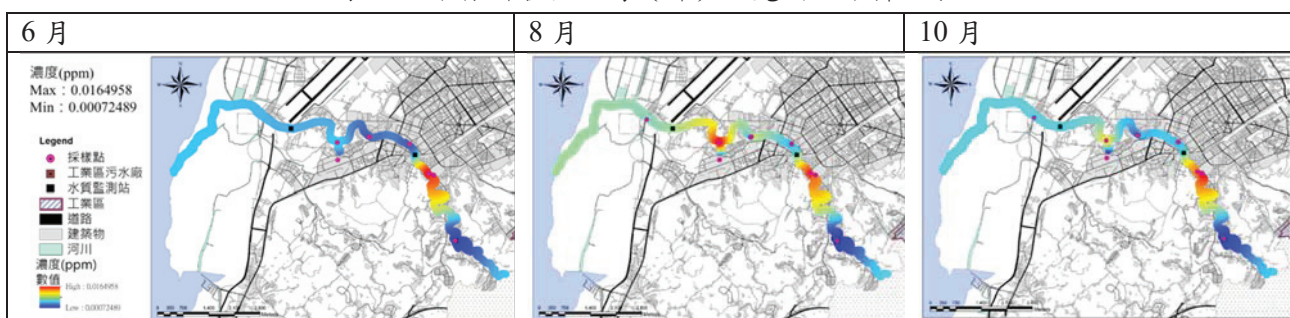


圖八、重金屬 6 月水樣集群分析結果

5. 以克利金分析法探討河川重金屬高濃度空間區位

在克利金分析方面，本段落僅闡述客雅溪水樣之重金屬——砷(As)之分析部分。其分析的數據來源為 107 年 6 月、8 月和 10 月所採樣之樣品，探討其中所含的重金屬砷(As)濃度分析。表二為專案河川水樣所含重金屬（砷）之克利金分析結果，濃度由高到低依序以紅色到藍色進行表示，其中河川上方的粉色圓點為採樣地點、黑色方形點為水質監測站的測點；其餘背景資料則以不同顏色進行標示：灰色表示建築物、黑色表示道路、翡翠色表示河川分布以及褐色框線所圍繞的區域表示為工業區。比較不同月份克利金分析結果可以發現在採樣的三個月份中，重金屬砷的最高濃度皆位於偏上游區段。

表二、水樣所含重金屬（砷）之克利金分析結果



四、結論

1. 環境樣本戴奧辛數據解析

- A. 參考國內外文獻[1]，搜索多元基質包含（土壤、底泥、煙道氣、血清、牛奶、貝殼類…等），其中常用分析方法包含化學指紋圖譜比對、主成分分析、集群分析..等，最直觀且明顯之分析方法為化學指紋圖譜，搭配主成分分析尋找污染可能來源。
- B. 為使後續分析順利，必須先針對數據進行資料處理，為因應直接更動資料庫之困難性，以處理數據中含 ND 值之數據以及轉換毒性當量濃度等問題為替代方案，考慮後續分析及建置資料庫做準備，整理過程以統一格式及方便後續分析為優先目標。
- C. 為因應國內食安緊急事件，利用 17 支戴奧辛同源物濃度特徵圖譜快速呈現分析結果，依據圖形化結果進行簡易比對[6]，再配合適當統計分析應用，可避免因人工方式之誤判或是主觀意識之影響，可快速提供相關權責單位更多判斷依據以及參考。

2. 河川熱點污染熱點分析

- A. 專案河川之重金屬熱圖分析結果，水樣在 A4、A6、A8 採樣地點有多項重金屬相較於其他採樣地點有相對高的濃度。在集群分析結果，水樣在 A2、A3、A6 採樣地點相較於其他採樣地點有相對高的濃度，而被分出一群，其中應多加注意其重金屬濃度與周圍事業的關聯性。
- B. 熱圖與集群分析為採樣地點之多項重金屬項目的標準化濃度，可初步並概略了解採樣地點之重金屬濃度狀況，由於標準化之濃度是透過不同採樣地點的重金屬項目之平均值與檢測濃度作為相對比較，並可發現同一採樣地點濃度相同，但是因與其他採樣地點平均濃度上升，將令呈現顏色變淡，看似相對較低。
- C. 而由水樣檢測結果分析則為就各採樣地點單一重金屬實際檢測濃度於不同採樣時間變化情形，來判別於各採樣月份之檢測濃度時，直觀認為各採樣月份檢測濃度較高或單一採樣月份檢測濃度較高之採樣地點皆須關注。

參考文獻

- [1] Henriksson, S., et al., Assessment of PCDD/Fs levels in soil at a contaminated sawmill site in Sweden – A GIS and PCA approach to interpret the contamination pattern and distribution. *Environmental Pollution*, 2013. 180: p. 19-26.
- [2] Xu, J., et al., Source apportionment of perfluorinated compounds (PFCs) in sediments: Using three multivariate factor analysis receptor models. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. 260: p. 483-488.
- [3] 方惠民、蕭松山、賴澄燦、鄭國璘，應用克利金法推估潮間帶地形資料之研究. 2006.
- [4] Li, X., et al., Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China. *Chemosphere*, 2017. 170: p. 17-24.
- [5] Liu, H.-m., et al., Baseline soil levels of PCDD/Fs established prior to the construction of municipal solid waste incinerators in China. *Chemosphere*, 2012. 86(3): p. 300-307.
- [6] Ooi, T.C., et al., The fingerprint nature of PCDD in iron ore sinter strand emissions, the effect of suppressants and alternative fuels, and the potential for comparison with the isomer profile of PCDF. *Chemosphere*, 2018. 191: p. 848-857.

Application of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy to Tracking Cyanide and Hexavalent Chromium in Water

Guan-Wei Chen¹, Ya-Chu Zhan¹, Olga Dvoynenko¹, Yi-Hang Su¹, Yi-Ru Chen², Shih-Lin Lo² and Juen-Kai Wang^{1,3}

¹Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica

²Environmental Analysis Laboratory

³Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University

Water is essential to our health and wellbeing. If inadequately managed, polluted wastewater discharge into the aquatic environment would adversely impacts aquatic ecosystems and public health. Most of the electroplating factories adopt traditional wet processing approach: using cyanide and hexavalent chromium plating in water, resulting in possible long-term accumulation of residual poisons in ground water. We have developed a fast detection platform of these two pollutants in water based on surface-enhanced Raman scattering (SERS). This report shows our three progresses of this detection platform last year. First, the optimal pH values of detecting hexavalent and trivalent chromium in water with the SERS-based detection platform were obtained; with that, the procedure to quantify both chromium species in mixed solution was established. Second, the influences of different co-existing cations and anions on the SERS detection of hexavalent chromium and cyanide in water were revealed; with that, the quantitative analysis of hexavalent chromium and cyanide with the SERS detection platform in actual effluent water samples from factories was performed. Third, a portable Raman system was developed to perform the SERS measurements of these two toxins. These three progresses further transform the developed SERS-based detection platform in laboratory to a fast screening system of cyanide and hexavalent chromium operating in field.

Keywords: *Surface-enhanced Raman scattering, cyanide, hexavalent chromium, Raman instrumentation*