

**「持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)」專
案工作計畫(期末報告)
(定稿)**

執行期間：民國 106 年 4 月 12 日至 106 年 12 月 31 日

執行單位：國立中央大學環境工程研究所

印製年月：中華民國 106 年 12 月

行政院環境保護署環境檢驗所委託辦理

計畫編號: EPA-106-E3S4-02-02

**「持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)」專
案工作計畫(期末報告)
(定稿)**

執行期間：中華民國 106 年 4 月 12 日至 106 年 12 月
31 日

受託單位：國立中央大學環境工程研究所

計畫經費：965,000 元

計畫執行人員：張木彬、紀凱獻、練建國、阮維達、
張凱翔、楊欣瑜、楊郁萱、黃雯暄

印製年月：中華民國 106 年 12 月

行政院環境保護署環境檢驗所委託辦理

「持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)」專案計畫期末報告基本資料表

委辦單位	國立中央大學環境工程研究所		
執行單位	國立中央大學環境工程研究所		
參與計畫人員姓名	張木彬、紀凱獻、練建國、阮維達、張凱翔、楊欣瑜、楊郁萱、黃雯暄		
年度	106	計畫編號	EPA-106-E3S4-02-02
研究性質	技術發展		
研究領域	持久性有機污染物		
計畫屬性	科技類		
全程期間	106年4月~106年12月		
本期期間	106年4月~106年12月		
本期經費	965千元		
	資本支出		經常支出
	土地建築:		人事費:470.25千元
	儀器設備:		業務費:150千元
	其他:		材料費:200千元
			其他:144.75千元
<p>摘要關鍵字: 多氯萘、分析方法、回收率、底泥濃度</p>			

參與計畫人力資料:(如僅代表簽約而未參與實際研究計畫者則免填以下資料)

類別	姓名	服務機構/系所	職稱	學經歷	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍
主持人	張木彬	國立中央大學/環工所	教授	美國伊利諾大學香檳校區博士	整合各項資源、工作內容協調、經費控管、計畫執行、原理應用、實驗規劃、資料研判及計畫進度掌握及計畫進度掌握
協同主持人	紀凱獻	國立陽明大學/環衛所	副教授	國立中央大學博士	整合各項資源、工作內容協調、經費控管、計畫執行、原理應用、實驗規劃、資料研判及計畫進度掌握及計畫進度掌握
專任助理	練建國	國立陽明大學/環衛所	專任助理	輔英科技大學環境工程衛生系學士	協助樣品採集、分析
兼任助理	阮維達	國立中央大學/環工所	兼任助理	國立中央大學環工所博士生	協助樣品採集、分析以及報告撰寫
兼任助理	張凱翔	國立中央大學/環工所	兼任助理	國立中央大學環工所碩士生	協助樣品採集、分析以及報告撰寫
兼任助理	楊郁萱	國立陽明大學/環衛所	兼任助理	國立陽明大學環衛所碩士生	協助樣品採集、分析以及報告撰寫
兼任助理	黃雯暄	國立陽明大學/環衛所	兼任助理	國立陽明大學環衛所碩士生	協助樣品採集、分析以及報告撰寫

行政院環境保護署環境檢驗所計畫成果中文摘要(簡要版)

一、中文計畫名稱:

持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)專案計畫

二、英文計畫名稱:

Development of analysis method for POPs (1/2) project

三、計畫編號:

EPA-106-E3S4-02-02

四、執行單位:

國立中央大學環境工程研究所

五、計畫主持人(包括共同主持人):

張木彬，紀凱獻

六、執行開始時間:

106/04/12

七、執行結束時間:

106/12/31

八、報告完成時間:

106/11/21

九、報告總頁數:

93

十、使用語文

中文、英文

十一、報告電子檔名稱:

(EPA-106-E3S4-02-02.DOC)

十二、報告電子檔格式:

WORD 5.0

十三、中文摘要關鍵詞:

多氯萘，分析方法，回收率，底泥濃度

十四、英文摘要關鍵詞:

Polychlorinated naphthalenes, Analysis method, Recovery efficiency,
Concentration of sediment

十五、中文摘要

多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)於 20 世紀初開始生產並大量使用於各種工業，例如染料製造，木材，紡織和造紙工業作物殺菌劑，增塑劑，油品添加劑，以及用於鑄造合金的材料和石墨電極的潤滑劑。因其對環境的危害，20 世紀末各國已終止多氯萘的生產。但這些化合物仍可經不同的形式釋放至環境，例如：過去使用的多氯萘及含多氯聯苯的商業產品（多氯萘為多氯聯苯製造過程產生的副產品），廢棄物焚化和其他熱處理過程。此外，國內也曝露在多氯萘的高風險中，國內有許多，多氯萘潛在的排放源，如工業生產過程和焚化爐的排放，因此調查多氯萘為當務之急。本研究團隊建立本土多氯萘的檢測分析方法並針對翡翠水庫底泥之多氯萘濃度分布進行調查，以供未來相關檢測與研究之用。本研究參考國外經驗之前處理程序，萃取部分則綜合過去多篇文獻，列出四種常使用之萃取溶劑，如：二氯甲烷、甲苯、二氯甲烷與正己烷混合溶劑(體積 1:1)、丙酮與正己烷混合液(體積 1:1)，分別萃取土壤 24 小時，結果說明以二氯甲烷萃取之土壤樣品，其內標準品之回收率範圍介於 41~89%。淨化部分以不同沖洗液種類及體積沖洗，5 毫升甲苯、10 毫升甲苯、15 毫升甲苯以及 60 毫升二氯甲烷加上 5 毫升甲苯沖洗液，並探討其對多氯萘內標準品之

回收率，結果顯示5毫升甲苯及60毫升二氯甲烷加上5毫升甲苯沖洗，皆對多氯萘回收率較差。5毫升甲苯無法有效將多氯萘物種全部分離，15毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此10毫升甲苯為最適合淨化沖洗液體積，結合上述之最佳萃取溶劑二氯甲烷及最適合淨化沖洗液體積10毫升甲苯，為最適合多氯萘前處理程序。品管與品保部分，七個空白基質添加樣品平均內標準品回收率為29-106%，待測物回收率63-98%，真實樣品回收率則為54-91%。方法偵測極限(MDL)介於0.28-1.86 pg。底泥濃度3.13-49.22 pg/g-dw，其中下游濃度高達49.22 pg/g-dw，物種分布以四氯萘為優勢物種，與國外文獻相符，而高氯數物種濃度偏低亦或N.D.，因濃度太低與受限於儀分條件，將嘗試使用高解析/氣相層析儀分析。

十六、英文摘要：

Production of polychlorinated naphthalenes (PCNs) can be traced back to the beginning of 20th century and they are widely used for various industries such as dye manufacturing, wood, textile and paper industries, crop pesticides, plasticizers, oil additives, alloy casting and lubricant of graphite electrode. PCNs production has been prohibited in the end of 20th century due to the hazard to environment. However, PCNs are still emitted into environment via several ways including consumed PCNs and polychlorinated biphenyls (PCBs)-containing commercial products (PCNs are byproducts formed from PCBs manufacturing), waste incineration and thermal processes and Taiwan is exposed to the high risk of PCNs emissions. There are lots of potential emission sources of PCNs, for instance, industrial production and waste incineration. Hence, to assess PCNs emission is of urgency. Analysis method is developed and applied for

the measurement of PCNs concentration/distribution in sediment collected from the Fe-Tsui Reservoir. In this study, pretreatment methods are developed based on the studies conducted in other international laboratories. For extraction methods, we consulted much literature and applied four common extraction solutions, including dichloromethane, toluene, dichloromethane/toluene mixture (v/v = 1/1) and acetone/n-hexane mixture (v/v = 1/1) to extract soil for 24 hours. Results show that the soil sample extracted has an internal standard recovery rate between 41 ~ 89%. For purification, 5, 10 and 15 mL of toluene and 60/5 mL of dichloromethane/toluene mixture are used individually to investigate its effect on PCNs internal standard recovery rate. Results show that 5 mL of toluene and 60/5 mL of dichloromethane/toluene mixture have lower PCN sample recovery rates because 5 mL of toluene is insufficient to wash out all of PCN species while 15 mL of toluene need to be concentrated under reduced pressure for longer time, leading to the reduction of recovery rate, and 10 mL of toluene is the best. Hence, combining the above best extraction solvent and the best purification collection volume forms the most appropriate pretreatment process. For quality control and quality assurance, 7 blank matrix-spiked samples have the average internal standard recovery rate of 29-106% for mono- to octachlorinated PCNs, analyte recovery rate of 63-98% and sample recovery rate of 54-91%. Furthermore, the method detection limits range from 0.28 to 1.86 pg, and the PCN concentrations in sediments range from 3.13 to 49.22 pg/g-dw and downstream PCN concentration reached 49.22 pg/g-dw. For species distribution, tetrachlorinated PCNs are dominating species, which coincides with the literature. On the other hand, highly chlorinated species are of lower concentrations.

目錄

目錄.....	i
圖目錄.....	ii
表目錄.....	iii
摘要.....	I
第一章 研究背景.....	1
1.1 多氯萘之特性.....	1
1.1.1 多氯萘之基本特性.....	1
1.2 多氯萘之來源.....	4
1.2.1 多氯萘之應用.....	4
1.2.2 多氯萘之來源.....	5
1.2.3 國內多氯萘之潛在來源.....	7
1.3 沉積物中及土壤之多氯萘.....	7
1.4 環境樣品中多氯萘採樣、前處理及上機分析方法.....	9
1.4.1 前處理與分析.....	15
1.5 多氯萘品保與品管.....	21
第二章 計畫目標及內容.....	24
2.1 計畫目標.....	24
2.2 計畫之工作內容.....	24
第三章 研究方法.....	25
3.1 樣品採樣規劃.....	25
採樣地點.....	26
底泥基本特性.....	28
3.2 採樣與分析方法.....	30
多氯萘表層底泥採樣方法.....	30
多氯萘樣品前處理方法.....	30
多氯萘樣品上機分析程序.....	33

3.3 多氯萘數據品保/品管規範.....	36
3.4 樣品分析項目明細.....	38
3.5 多氯萘之定性與定量.....	39
第四章 結果與討論.....	46
4.1 萃取溶劑.....	46
4.2 淨化沖洗液種類與體積.....	47
4.3 品保/品管.....	48
4.3 底泥中多氯萘物種分佈.....	52
第五章 結論與建議.....	56
5.1 結論.....	56
5.2 建議.....	57
參考文獻.....	58

圖目錄

圖 1-1 多氯萘結構式.....	1
圖 3-1 翡翠水庫與鄰近地區 6 座大型都市垃圾焚化廠相對位置.....	26
圖 3-2 上、中、下游之採樣點.....	27
圖 3-3 重力岩芯採樣設備.....	30
圖 3-4 本研究建立之多氯萘圖譜.....	40
圖 3-5 文獻之多氯萘圖譜(Lega et al., 2017).....	41
圖 4-1 16 個樣品之多氯萘物種分佈.....	52
圖 4-2 二氯與三氯萘個別物種分佈.....	54
圖 4-3 四氯萘個別物種分佈.....	54
圖 4-4 十六個樣品中五氯與六氯萘個別物種分佈.....	54

表目錄

表 1-1 多氯萘化合物之物化性質.....	1
表 1-2 多氯萘之相對潛勢值及 TEF 值(ISO/TS 16780).....	3
表 1-3 中國工業活動之多氯萘排放係數(Liu et al., 2014).....	6
表 1-4 世界各國不同環境介質中多氯萘之濃度及優勢物種.....	8
表 1-5 國外文獻多氯萘環境樣品(土壤、底泥及空氣)分析方法彙整.....	10
表 1-6 土壤及底泥中多氯萘檢測方法.....	18
表 1-7 四種溶劑應用於 POPs 萃取之優缺點.....	19
表 1-8 淨化管柱之用途.....	20
表 1-9 不同環境基質淨化程序(Huang et al).....	20
表 1-10 環境基質(空氣、土壤及底泥)之品管與品保.....	23
表 3-1 採樣點之坐標.....	27
表 3-1 底泥基本特性.....	28
表 3-2 本計畫分析之多氯萘同源物與內標準品種類.....	31
表 3-3 (A)管柱升溫程序.....	33
表 3-3 (B)管柱升溫程序.....	33
表 3-4 質譜儀條件.....	34
表 3-5 多氯萘標準品.....	34
表 3-6 多氯萘樣品相關品保品管項目.....	36
表 3-7 本計畫預計檢測環境介質與相關項目規劃表.....	38
表 3-8 多氯萘同源物滯留時間窗口與質荷比(本研究).....	39
表 3-9 起始檢量線校正標準溶液.....	43
表 3-1 以五個檢量線濃度計算相對感應因子，標準偏差及相對標準偏差.....	45
表 4-1 四種萃取溶劑對土壤樣品中多氯萘標準品之回收率.....	46
表 4-2 不同體積與種類之淨化沖洗液.....	47
表 4-3 起始精密度平均回收率及標準偏差.....	48
表 4-4 方法偵測極限.....	50
表 4-5 底泥真實樣品平均內標準品回收率及標準偏差.....	51

表 4-6 16 個底泥樣品中之多氯萘濃度 (pg/g)	53
------------------------------------	----

行政院環境保護署環境檢驗所委託研究計畫成果報告摘要(詳細版)

計畫名稱:持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)專案計畫

計畫編號: EPA-106-E3S4-02-02

計畫執行單位: 國立中央大學環境工程研究所

計畫主持人(包括協同主持人):張木彬, 紀凱獻

計畫期程:106 年 4 月 12 日起 106 年 12 月 31 日止

計畫經費:965 千元

摘要

多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)於 20 世紀初開始生產並大量使用於各種工業, 例如染料製造, 木材, 紡織和造紙工業作物殺菌劑, 增塑劑, 油品添加劑, 以及用於鑄造合金的材料和石墨電極的潤滑劑。因其對環境的危害, 20 世紀末各國已終止多氯萘的生產。但這些化合物仍可經不同的形式釋放至環境, 例如: 過去使用的多氯萘及含多氯聯苯的商業產品(多氯萘為多氯聯苯製造過程產生的副產品), 廢棄物焚化和其他熱處理過程。此外, 國內也曝露在多氯萘的高風險中, 國內有許多, 多氯萘潛在的排放源, 如工業生產過程和焚化爐的排放, 因此調查多氯萘為當務之急。本研究團隊建立本土多氯萘的檢測分析方法並針對翡翠水庫底泥之多氯萘濃度分布進行調查, 以供未來相關檢測與研究之用。本研究參考國外經驗之前處理程序, 萃取部分則綜合過去多篇文獻, 列出四種常使用之萃取溶劑, 如: 二氯甲烷、甲苯、二氯甲烷與正己烷混合溶劑(體積 1:1)、丙酮與正己烷混合液(體積 1:1), 分別萃取土壤 24 小時, 結果說明以二氯甲烷萃取之土壤樣品, 其內標準品之回收率範圍介於 41~89%。淨化部分以不同沖

洗液種類及體積沖洗，5 毫升甲苯、10 毫升甲苯、15 毫升甲苯以及 60 毫升二氯甲烷加上 5 毫升甲苯沖洗液，並探討其對多氯萘內標準品之回收率，結果顯示 5 毫升甲苯及 60 毫升二氯甲烷加上 5 毫升甲苯沖洗，皆對多氯萘回收率較差。5 毫升甲苯無法有效將多氯萘物種全部分離，15 毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此 10 毫升甲苯為最適合淨化沖洗液體積，結合上述之最佳萃取溶劑二氯甲烷及最適合淨化沖洗液體積 10 毫升甲苯，為最適合多氯萘前處理程序。品管與品保部分，七個空白基質添加樣品平均內標準品回收率為 29-106%，待測物回收率 63-98%，真實樣品回收率則為 54-91%。方法偵測極限(MDL)介於 0.28-1.86 pg。底泥濃度 3.13-49.22 pg/g-dw，其中下游濃度高達 49.22 pg/g-dw，物種分布以四氯萘為優勢物種，與國外文獻相符，而高氯數物種濃度偏低亦或 N.D.，因濃度太低與受限於儀分條件，將嘗試使用高解析/氣相層析儀分析。

Production of polychlorinated naphthalenes (PCNs) can be traced back to the beginning of 20th century and they are widely used for various industries such as dye manufacturing, wood, textile and paper industries, crop pesticides, plasticizers, oil additives, alloy casting and lubricant of graphite electrode. PCNs production has been prohibited in the end of 20th century due to the hazard to environment. However, PCNs are still emitted into environment via several ways including consumed PCNs and polychlorinated biphenyls (PCBs)-containing commercial products (PCNs are byproducts formed from PCBs manufacturing), waste incineration and thermal processes and Taiwan is exposed to the high risk of PCNs emissions. There are lots of potential emission sources of PCNs, for instance, industrial production and waste incineration. Hence, to assess

PCNs emission is of urgency. Analysis method is developed and applied for the measurement of PCNs concentration/distribution in sediment collected from the Fe-Tsui Reservoir. In this study, pretreatment methods are developed based on the studies conducted in other international laboratories. For extraction methods, we consulted much literature and applied four common extraction solutions, including dichloromethane, toluene, dichloromethane/toluene mixture (v/v = 1/1) and acetone/n-hexane mixture (v/v = 1/1) to extract soil for 24 hours. Results show that the soil sample extracted has an internal standard recovery rate between 41 ~ 89%. For purification, 5, 10 and 15 mL of toluene and 60/5 mL of dichloromethane/toluene mixture are used individually to investigate its effect on PCNs internal standard recovery rate. Results show that 5 mL of toluene and 60/5 mL of dichloromethane/toluene mixture have lower PCN sample recovery rates because 5 mL of toluene is insufficient to wash out all of PCN species while 15 mL of toluene need to be concentrated under reduced pressure for longer time, leading to the reduction of recovery rate, and 10 mL of toluene is the best. Hence, combining the above best extraction solvent and the best purification collection volume forms the most appropriate pretreatment process. For quality control and quality assurance, 7 blank matrix-spiked samples have the average internal standard recovery rate of 29-106% for mono- to octachlorinated PCNs, analyte recovery rate of 63-98% and sample recovery rate of 54-91%. Furthermore, the method detection limits range from 0.28 to 1.86 pg, and the PCN concentrations in sediments range from 3.13 to 49.22 pg/g-dw and downstream PCN concentration reached 49.22 pg/g-dw. For species distribution, tetrachlorinated PCNs are dominating species, which coincides with the literature. On the other hand, highly chlorinated species are of lower concentrations.

前言

多氯萘 (Polychlorinated naphthalenes, PCNs) 於 20 世紀初開始生產並大量使用於各種工業，例如染料製造，木材，紡織和造紙工業的殺菌劑，增塑劑，油品添加劑，以及用於鑄造合金材料和石墨電極的潤滑劑。因其對環境與健康之危害，且具生物累積性、毒性及持久性，於 2015 年 5 月被納入斯德哥爾摩公約 (Stockholm Convention) 新管制的持久性有機污染物 (POPs)，加上國內有許多多氯萘潛在的排放源如工業生產的過程和焚化爐的排放，因此調查多氯萘為當務之急。目前國內尚無多氯萘檢測之相關技術，故本研究嘗試開發多氯萘檢測技術，以供未來相關檢測與研究之用。

研究方法

本計畫針對台灣水庫底泥多氯萘濃度分布進行調查，並建立本土多氯萘之檢測方法，以供未來相關檢測與研究之使用。研究結果將可用以評估雙北大型都市垃圾焚化廠過去 20 年對大台北地區飲用水中多氯萘之可能潛在影響。

結果

本研究參考國外經驗之前處理程序，萃取部分則綜合過去多篇文獻，列出四種常用之萃取溶劑，如：二氯甲烷、甲苯、二氯甲烷與正己烷混合溶劑 (體積 1:1)、丙酮與正己烷混合液 (體積 1:1)，分別萃取土壤 24 小時，結果說明以二氯甲烷萃取之土壤樣品，其內標準品之回收率介於 41~89%。淨化部分則以不同種類沖洗液與體積沖洗，5 毫升甲苯、10 毫升甲苯、15 毫升甲苯以及 60 毫升二氯甲烷加上 5 毫升甲苯沖洗液，並探討其對多氯萘內標準品之回收率，結果顯示 5 毫升甲苯及 60 毫升二氯甲烷加上 5 毫升甲苯皆對多氯萘物種回收率較差，因 5 毫升

甲苯無法有效將多氯萘物種全部分離，15 毫升甲苯沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低，因此 10 毫升甲苯為最適合淨化沖洗液體積。結合上述之最佳萃取溶劑二氯甲烷及最適合淨化沖洗液體積 10 毫升甲苯，為最適合前處理之程序。品管與品保部分，七個空白基質添加樣品平均內標準品回收率為 29-106%，待測物回收率 63-98%，真實樣品回收率為 54-91%。方法偵測極限部分 (MDL) 介於 0.28-1.86 pg。底泥濃度為 3.13-49.22 pg/g-dw，其中下游多氯萘濃度高達 49.22 pg/g-dw。所分析之 16 個底泥樣品中物種分布則以四氯萘為優勢物種，濃度方面二氯萘為 (ND-5.5 pg/g-dw)，三氯萘為 (1.73-9.47 pg/g-dw)，四氯萘為 (1.40-23.00 pg/g-dw)，五氯萘為 (ND-12.43 pg/g-dw)，六氯萘為 (ND-2.22 pg/g-dw)；個別物種分布方面，二氯萘以 1,2-DiCN 及 2,3-DiCN 為主，三氯萘分別以 1,4,6-TriCN 及 1,4,5-TriCN 以及 1,2,3-TriCN 為主四氯萘以 1,2,4,6/1,2,4,7/1,2,5,7-TetraCN 與 1,2,6,8-TetraCN 為主五氯萘 1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PentaCN 與 1,2,4,6,8-PentaCN 及 1,2,4,7,8-PentaCN 為主，六氯萘以 1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7-HexaCN 為主。

結論

1. 低氯萘在丙酮與正己烷混合液之回收率最高，二氯甲烷次之，但高氯萘於二氯甲烷溶劑有較高之回收率；綜合以上結果二氯甲烷為最佳萃取溶劑。
2. 以不同種類與體積之沖洗液淨化結果顯示 5 毫升甲苯，回收效率最差，可能因沖洗之體積不足，導致活性碳無法有效分離多氯萘。15 毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此本研究認為 10 毫升甲苯為淨化沖洗液最適

合之體積。

3. 結合最佳萃取溶劑二氯甲烷與最適合之淨化沖洗液體積 10 毫升甲苯為最適合多氯萘前處理之程序。
4. 所分析之十六個底泥樣品中多氯萘物種以四氯為優勢物種，且濃度方面二氯萘為(ND-5.5 pg/g-dw)，三氯萘為(1.73-9.47 pg/g-dw)，四氯萘為(1.40-23.00 pg/g -dw)，五氯萘為(ND-12.43 pg/g-dw)，六氯萘為(ND-2.22 pg/g-dw)。
5. 所分析之十六個底泥樣品中多氯萘物種分佈不盡相同，二氯萘以 1,2-DiCN 及 2,3-DiCN 為主，三氯萘分別以 1,4,6-TriCN 及 1,4,5-TriCN 以及 1,2,3-TriCN 為主。四氯萘以 1,2,4,6/1,2,4,7/1,2,5,7-TetraCN 與 1,2,6,8-TetraCN 為主五氯萘 1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PentaCN 與 1,2,4,6,8-PentaCN 及 1,2,4,7,8-PentaCN 為主，六氯萘以 1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7-HexaCN 為主。

第一章 研究背景

1.1 多氯萘之特性

1.1.1 多氯萘之基本特性

多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)是由兩個緊連的苯環和具有 1-8 個位置由氯取代基組成的化合物（分子式： $C_{10}H_{8-(m+n)}Cl_{(m+n)}$ ）。多氯萘總共有 75 種同源物，其結構如圖 1-1 所示。多氯萘於 2015 年 5 月被斯德哥爾摩公約(Stockholm Convention)納入為新管制的持久性有機污染物(POPs)。

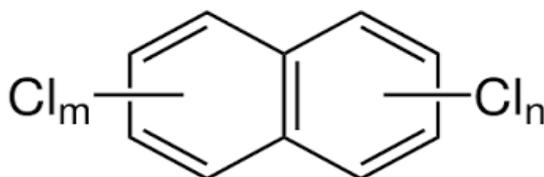


圖 1-1 多氯萘結構式

多氯萘的物理狀態從粘度低的油至具有較高熔點的固體，與中間產物，石蠟固體物在結晶度與熔點方面有所不同(Van De Plassche and Schwegler, 2002)。多氯萘具疏水性與高的熱化學穩定性及低可燃性;低至中等的揮發性(Falandysz et al., 1998)。多氯萘不易溶於水，但卻溶於有機溶劑。表 1-1 列出多氯萘的物化性質，整體而言多氯萘具有高沸點，低蒸氣壓，低水溶性，低亨利常數和較大的 K_{ow} 和 K_{oa} 值等特性。

表 1-1 多氯萘化合物之物化性質

Homologue	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor pressure (Pa at 25°C)	Water solubility (µg/L)	Henry's Law constant (Pa m ³ /mol)	log K_{ow} (Ca.)	log K_{oa} (Ca.)
Mono-CNs	-2.3-60	260	2.1	924 - 2870	36	3.93 - 3.97	5.93- 6.02
Di-CNs	37-138	285-298	0.17	137 - 474	-	4.20 - 4.63	6.55 - 7.02
Tri-CNs	68-133	Ca.274	0.13	17- 65	-	5.49 -5.50	7.19 - 7.94
Tetra-CNs	115-198	-	0.048	3.7 - 8.2	-	5.14 - 6.10	7.88 - 8.79
Penta-CNs	147-171	Ca.313	4.3×10^{-3}	-	11.9	5.67 - 6.49	8.79 - 9.40
Hexa-CN	194	Ca.331	9.5×10^{-4}	-	8.8	6.02 - 6.68	9.62 - 10.17
Hepta-CNs	194	Ca.348	3.7×10^{-4}	-	-	6.48 - 6.57	10.68 -10.81
Octa-CN	192	440	1.3×10^{-4}	0.08	4.8	6.43	11.64

Ca.: calculated or estimated Water solubility, vapor pressure and predicted dimensionless K_{ow} , K_{oa} are adapted from (Jakobsson and Asplund, 2000; Bidleman et al., 2010) and IPCS, 2001.

研究顯示多氯萘的物化性質與多氯聯苯相似(Falandysz, 1998; Jakobsson and Asplund, 2000; Van De Plassche and Schwegler, 2002)。Falandysz et al.(2014)指出多氯萘是類似於戴奧辛的化合物，因其具環境持久性與對人體健康的危害，被列為持久性有機污染物(POPs)，具有以下 4 種特性

(a) 長程傳輸

由於具有持久性，多氯萘在大氣中也有長程輸送的現象，因此，在背景和偏遠地區如極地均可檢測到多氯萘的存在，這些持久性有機污染物可快速的分布在大氣中(Mackay and Wania, 1995)，大氣風場會將持久性有機污染物從溫暖地區傳輸至寒冷地區，如極地和高山地區，持久性有機污染物藉由冷凝作用沉積在冰雪，土壤和植被中，這個過程被稱為“冷捕捉效應”(Frank and Mackay, 1993)。春天時，這些存在於冰雪中的持久性有機污染物隨冰雪融化後會再次釋放至生態系統(Pan et al., 2013)。

(b) 生物累積

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

(c) 毒性

多氯萘造成環境污染與人類健康風險加劇，文獻指出若工作環境長期暴露於受多氯萘之污染，或食用遭受多氯萘污染之食品，急性與慢性毒性試驗結果皆顯示多氯萘表現出的毒性類似於戴奧辛(Hanberg et al., 1990; Engwall et al., 1994)。

此外，多氯萘的同源物皆是平面型化合物，結構上類似於高毒性的 2,3,7,8-四氯戴奧辛(TCDD)，易導致芳烴(Ah)受體產生毒性機制，胚胎毒性，肝毒性，免疫毒性，皮膚損傷，致畸性和致癌性(Fernandes et al., 2009)等。氯痤瘡和肝臟的損傷

已被證實為暴露於多氯萘環境中最常被觀察到的健康影響。在這方面，又以五氯與六氯之多氯萘同源物具有最高的毒性(Jakobsson and Asplund, 2000)，相關研究顯示在一些情況下多氯萘比多氯聯苯和戴奧辛與呋喃的貢獻比例來的更高(Kannan et al., 1998; Kannan et al., 2001)。多氯萘與 2,3,7,8-TCDD 之相對潛勢值(relative potency, ISO/TS 16780; Huang et al., 2015; Jonathan et al., 2012)及 TEF 值於表 1-2 所示。因 Stockholm Convention 尚未正式公告多氯萘之 TEF 值且學者所定義之值皆不盡相同，故此表僅供參考。

表 1-2 多氯萘之相對潛勢值及 TEF 值(ISO/TS 16780; Huang et al., 2015; Jonathan et al., 2012)

物種	REP (ISO/TS 16780)	RPF (Huang et al., 2015)	TEF (Jonathan et al., 2012)
1,2,3,4,6CN(50)	1×10^{-4}	6.8×10^{-5}	6.8×10^{-5}
1,2,3,6,7CN(54)	1×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}
1,2,3,4,5,6CN(63)	1×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
1,2,3,4,6,7CN/1,2,3,5, 6,7CN(66/67)	1×10^{-2}	2.5×10^{-3}	4×10^{-3}
1,2,3,5,7,8CN(69)	1×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}
1,2,3,6,7,8CN(70)	1×10^{-2}	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}
1,2,4,5,6,8CN/1,2,4,5, 7,8CN(71/72)	1×10^{-3}	3.5×10^{-6}	9.0×10^{-5}
1,2,3,4,5,6,7CN(73)	1×10^{-2}	3.0×10^{-3}	3.1×10^{-3}
1,2,,3,4,5,6,8CN(74)	1×10^{-2}	-	4.1×10^{-6}
1,2,3,4,5,6,7,8CN(75)	1×10^{-1}	-	1×10^{-5}

*備註:相對潛勢(REP)為荷蘭 BDS (BioDetection Systems b.v)公司應用 DR CALUX (Chemical-Activated Luciferase eXpression)快速篩檢法針對每一種戴奧辛同源物進行細胞毒性反應,並建立類似毒性當量因子之相對潛勢值來表示毒性之相對高低,同樣以 2,3,7,8-TCDD 的毒性最高,其 CALUX REP 值為 1。(黃王瑰等 2004;陳元武 2005;朱正明 2005)

(d) 持久性

一般化學物在水中的半衰期若大於兩個月,在土壤或沉積物中的半衰期大於六個月,即可被認為在環境中具有持久性。現今多氯萘個別同源物的半衰期數據明顯不足,但研究顯示多氯萘具有較長的半衰期。針對土壤中的細菌,廢水中的污泥或河流中的沉積物進行檢測可觀察到一氯和二氯萘的降解。在污泥中,2-單氯的多氯萘半衰期由 38 天至 104 天不等(Kincannon and Lin, 1985)。Jakobsson and Asplund (2000)之研究顯示六氯的多氯萘半衰期較長,與 2,3,7,8 氯鍵結的呋喃半衰期相當。

1.2 多氯萘之來源

1.2.1 多氯萘之應用

多氯萘被大量應用在各領域,尤其是電纜絕緣、木材防腐、機油添加劑、電鍍化合物、染料生產、染料載體及電容器等(WHO, 2001)。1910 至 1980 年多氯萘被大規模製造且多以商品名稱如 Clonacire Wax、Halowax、Nibren Wax 和 Seekay Wax 標示。歷年來世界各國共生產了約 15 萬噸的多氯萘 (Falandysz et al., 1998)。在美國,多氯萘的生產量自 1977 年顯著下降,1980 年代起則因其毒性,生物累積性,長程傳輸和在環境中的持久性,美國和歐洲國家決定終止多氯萘的生產和應用(Crookes,1993)。日本於 1940~1976 年間共生產 4000 多噸的多氯萘,而於 1979 年起禁止進口和製造(Noma et al., 2006)。英國在 1960 年代中期停止生產,然而先前文獻顯示,1970 年仍然有少量的多氯萘生產。由於了解到多氯萘對環境及人體健康的風險,20 世紀末已全面停止生產。目前,多氯萘已不再被生產和商業化使用(Meijer et al., 2001; Baek et al., 2008)。

1.2.2 多氯萘之來源

多氯萘可從 3 種類型的污染源形式進入環境中(Van De Plassche and Schwegler, 2002)

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

儘管多氯萘的生產已經終止，但過去使用含多氯萘的產品仍然是環境中多氯萘的可能來源。多氯萘可從老舊或使用中的產品中蒸發和從老舊電容器和電線排放，而垃圾掩埋場中的廢棄電子設備中釋放，也可能是環境中多氯萘的潛在來源。許多研究也證實某些多氯萘之同源物在商業之多氯聯苯混合物中以副產物的形式存在(Falandysz et al., 1998; Ishaq et al., 2009; Bidleman et al., 2010)。Falandysz et al. (1998)指出 Arochlor 或 Clophen 系列的多氯聯苯混合物中可能含有多氯萘，其多氯萘濃度占 0.0067%，最大為 0.087%。Liu et al.(2014)分析中國之多氯聯苯混合物中的多氯萘濃度以推算多氯聯苯副產物中多氯萘的產量約 120-169 噸。這個數量小於由 Falandysz et al.(1998)所提出的全球多氯萘總產量的 0.1%。熱處理過程所排放的多氯萘被認為是主要的污染來源，估計有超過 80%的多氯萘係由此來源排放(Bidleman et al., 2010)。一些熱處理過程已被證實為多氯萘排放的重要來源，包括廢棄物焚燒(Noma et al., 2006; Sakai et al., 2006; Hu et al., 2013)，有色金屬冶煉過程(Nie et al., 2011)，焦化行業(Liu et al., 2010)及氯鹼行業(Järnberget et al., 1997)等。表 1-3 顯示中國 14 個不同工業活動多氯萘排放係數和 TEQ 值。

二次鋅冶煉和熱線圈回收之多氯萘排放量較其它工業熱處理過程來的高。Falandysz et al.(1998)指出焚化爐於不同操作階段之多氯萘排放濃度有明顯的差異，在啟爐及穩定操作期間收集的煙道氣，多氯萘濃度分別為 15000 ng / m³ 和 4300 ng / m³，停爐時則為 13000 ng / m³(Takasuga et al., 2004)。Takasuga et al.(1994)在 MSWI 煙氣樣品中除量測到 2,3,6-Tri CN 和 1,2,3,6-Tri CN 外，也發現其他多氯萘同源物的存在。Ba et al.(2008)研究中國二次銅，鋁，鉛和鋅回收工業包括 11 個工廠中的 33 種煙道氣體樣品的多氯萘濃度。低氯數之多氯萘為主要的物種，其中一氯至三氯的多氯萘呈現最高的濃度分布。Hu et al.(2013)也指出一氯至四氯的多氯萘是焚

化爐煙道氣中的主要同源物。Noma et al.(2006)觀察廢棄物熱裂解過程的多氯萘分佈，結果證實廢棄物中的多氯萘於熱處理過程可被破壞，但會形成副產物。相關研究也證實在一些熱處理過程中多氯萘和呋喃之形成有顯著的相關性(Iino et al., 2001; Oh et al., 2007)。

表 1-3 中國不同工業活動之多氯萘排放係數(Liu et al., 2014)

Sources	Emission factor ($\mu\text{g t}^{-1}$)	Emission factor in TEQ (ng TEQ t^{-1})	Annual emission estimates (mg TEQ)
Iron ore sintering	14–1749	0.5–41.5	1390
Electric arc furnace	1970–4475	21.6–30.1	N/A
Cement kiln	242	3.7	N/A
Secondary copper smelting	141–9154	2.8–1989	860
Secondary aluminum smelting	575–13610	33.8–316	390
Secondary zinc smelting	3431	126	10
Secondary lead smelting	1336	20.1	9
Primary copper smelting	11.2–69.0	0.2–13.0	N/A
Primary magnesium smelting	3329	32.1	16.1
Cooking process	5.1–50.3	0.77–1.24	430–692
Thermal wire reclamation	2715–8650	90–100	N/A
Municipal solid waste incineration	71–53253	1.4–810	N/A
Medical waste incineration	981	17	N/A
Hazardous waste incineration	269–5763	5.4–27	N/A

NA: Not available.

1.2.3 國內多氯萘之潛在來源

目前為止國內尚無多氯萘生產和使用的數據，也沒有這類化合物在環境中的濃度數據。但是，基於工業發展趨勢和國外經驗，我們可以初步推測多氯萘在台灣環境中潛在的排放來源。多氯萘可能從焚化爐，垃圾掩埋場和其他熱處理過程中釋放。國內尚無熱處理過程中多氯萘排放的相關文獻，但是由於國內行業的多樣性，熱處理相關程序排放多氯萘是不可避免的。

1.3 沉積物中及土壤之多氯萘

文獻顯示工業區附近和偏遠地區之土壤皆有檢測到多氯萘的存在 (Nadal et al., 2007; Cetin et al., 2016 ; Terry et al., 2010)。與其他地點相比，工業區之土壤有較高的濃度，多氯萘濃度範圍從 N.D.至 4.6 $\mu\text{g/g}$ 。Li et al. (2016)調查中國遼河區域附近的土壤與其河川內的沉積物中多氯萘之濃度分布，其濃度分別為 0.33 至 12.49 ng/g 與 0.61 至 6.60 ng/g(dw)，並且以三氯與四氯的多氯萘為主，其也利用 PMF 解析主要的污染來源，結果顯示多氯萘主要來自當地工業區活動。Pan et al. (2011)量測中國華北萊州灣沉積物中的多氯萘總濃度為 0.12 至 5.1 ng/g(dw)，中位數濃度為 1.1 ng/g(dw)，與過去文獻比較發現此地區海洋沉積物中多氯萘濃度相對較低，而與一些歐洲研究的結果相近。

Tian et al. (2014)研究中國北方焚化爐附近土壤之多氯萘含量，發現其 dl-PCNs 的濃度介於 30.35 至 280.9 pg/g ,TEQ 濃度為 7.7 至 130.2 fgTEQ/g，模式與主成分分析顯示多氯萘主要的來源可能為都市垃圾焚化爐。Krauss et al.(2003)調查德國巴伐利亞北部城市與鄉村土壤中 35 種多氯萘濃度，城市的部分其濃度小於 0.1 至 15.4 $\mu\text{g/kg}$ ，鄉村部分則小於 0.1 至 0.82 $\mu\text{g/kg}$ ，結果表明具低分子量高揮發性的物種比起具高分子量低揮發性的物種更容易從城市傳輸至鄉村地區。

Brack et al. (2003)針對德國比特費爾德區域內之沉積物中三至七氯的多氯萘進行分析，其結果顯示在三個地點之濃度分別為 880 ng/g, 540 ng/g, 1120 ng/g(dw)，比 Kannan et al. (1998)在美國氯鹼工業區附近所測得的濃度低了 3 至 14 倍。Lundgren et al. (2003)發現波羅海北部表層的沉積物中多氯萘 (四氯至七氯)濃度範圍為 0.27 至 2.8 ng/g(dw)，並根據其沉積速率推算此地區每年的多氯萘沉積量大約為 91 kg，與美國、日本等地區沉積物樣品中的背景值相近。Jaernberg et al. (1999)

分析在瑞典西部海岸沉積物之多氯萘濃度為 0.1 至 1.3 ng/g(dw)，Yamashita et al. (2000)分析日本東京灣中沉積物多氯萘的濃度為 1.8 ng/g(dw)。Meijer et al. (2001)研究英國兩個土壤採樣點中多氯萘的濃度與其隨時間的變化趨勢，結果顯示 Luddington 地區的土壤樣品中多氯萘的總濃度從 1968 年的 6000 pg/g(dw)降低至 1990 的 420 pg/g(dw)；Broadbalk 兩處的土壤樣品中其濃度分別為 16000 與 15000 pg/g(dw)。Wyrzykowska et al. (2007)指出波羅某地區土壤中的多氯萘總濃度為 350 至 1100 pg/g(dw)，結果顯示此區的污染源可能來自工業區所使用的多氯萘商品。如表 1-4 所示，四氯萘為土壤和沉積物中主要的優勢物種。

表 1-4 世界各國不同環境介質中多氯萘之濃度及優勢物種

	Location	Concentration(ng/g)	Dominant congeners	Time of sampling	Reference
Soil	North China	0.89 – 5.41	TrCN and TeCNs	2003	Tian et al ., (2014)
	Turkey (Industrial site)	0.05-7.07 (32PCNs)	PCNs 38/40, 24/14,33/34	2010	Cetin et al., (2016)
	Liaohe River Basin, China	0.61-6.60	Tri-CNs and tetra-CNs	2010	Li et al ., (2016)
	Tarragona	Nd -0.3715 (TeCNs-OcCN)	Tetra-Penta-CNs	2005	Nadal et al., (2007)
	Germany (urban site)	Nd-15.4 (35PCNs)	Tetra-Penta-CNs		Krauss et al., (2003)
	Germany (rural site)	Nd – 0.82 (35PCNs)			
	Pearl River Delta,south China	0.0095-0.666 (Tri-hexaCNs)	PCN24 PCN33/34/37 PCN28/43	2009	Wang et al., (2016)
	Northeast Spain	0.0069-0.0764	Tetra-CNs and Penta-CNs	2002	Schuhmacher et al., (2004)
Sediment	Liaohe River Basin, China	0.33-12.49	Tri-CNs and tetra-CNs	2010	Li et al., (2016)

	River Chenab, Pakistan.	8.94-414 (39PCNs)	PCN-32, PCN-75, PCN-35, PCN-39	2013	Mahmood et al., (2014)
	Sweden	0.23 - 252 (Tetra-heptaCNs)	PCN-42 PCN52/60 PCN66/67	-	Järnberg et al., (1993)

1.4 環境樣品中多氯萘採樣、前處理及上機分析方法

國內有許多潛在的多氯萘排放源，如工業生產過程和焚化爐排放，但國內尚無多氯萘的相關研究，因此調查台灣環境中的多氯萘濃度為當務之急。近年來，國外已有一些多氯萘研究結果，本計畫彙整國外 15 篇與環境多氯萘相關檢測研究報告如表 1-5 所示。濃度部分歐美及亞洲地區底泥多氯萘濃度介於 0.05–12.49 ng/g-dw；土壤多氯萘濃度範圍介於 0.61–6.60 ng/g-dw；大氣多氯萘濃度介於 3.5-800 pg /m³；煙道氣多氯萘濃度介於 41-1400 ng /Nm³，文獻顯示底泥、土壤及大氣中之多氯萘濃度變化大。採樣儀器設備部分，土壤及底泥使用不銹鋼抓斗、大氣使用高流量採樣器及煙道氣使用自動等動力採樣系統進行樣品採集。分析儀器部分則使用 GC-ECNI-MS/DB5-MS，HRGC/HRMS/GC-MS，氣相層析/三重四極桿串聯質譜儀。標準品在土壤與底泥方面，使用 ¹³C₁₀ 同位素標記之多氯萘標準溶液 (包括 CN27, 42, 52, 67, 73, 75)或反式氯丹為內標準品去定量。Cetin et al. (2016)則使用多氯聯苯標準品替代為內標準品，以去定量多氯萘濃度。大氣方面用 ¹³C₁₀ 同位素標記之多氯萘標準溶液(包括 CN27, 42, 52, 67, 73, 75)為內標準品，且使用 ¹³C₁₀(CN64)為回收標準品。淨化管柱部分則使用氧化鋁管柱、多層矽膠管柱、酸性矽膠管柱、複合性矽膠管柱、活性碳管柱淨化多氯萘。回收率部分土壤與底泥介於 35-125%，大氣與煙道氣 34-148%。土壤與底泥萃取量為 10-20 克。

表 1-5 國外文獻多氯萘環境樣品(土壤、底泥及空氣)分析方法彙整

採樣儀器	採樣量	PCN 濃度	分析儀器	管柱	標準品	萃取量	方法偵測極限	回收率	參考文獻
stainless steel grab sampler	sediment and soil samples (top 0-5 cm)	Sediments: 0.33-12.49 (4.42±3.63) ng/g-dw, ΣTEQ:0.02-4.86 pg TEQ/g Soil upland: 0.95-3.55 (2.84) ng/g-dw, ΣTEQ:0.13-1.18 pg TEQ/g Paddy Soil: 0.61-6.60 (2.37) ng/g-dw ΣTEQ:0.06-2.58 pg TEQ/g	GCMS/MS with electron impact source	氧化鋁管柱	¹³ C ₁₀ -isotopic PCN mixed 標準溶液 (2.0 ng, ¹³ C ₁₀ -CN 27,42,52,67,73,75)	10g	0.1-1.75 pg/g-dw	63%-146 % (擬似標準 品)	(Li et al., 2016)
pre-cleaned steel tool		Upper ineral layer:4.5-140 pg/g-dw; organic horizon:11-190 pg/g-dw	GC-ECNI- MS With DB-5MS	多層矽膠管柱 中性氧化鋁管 柱 Biobead(SX-3) 管柱	¹³ C-trans-chlordane	20g		85.6% ±13.1%	(Xu et al., 2015)

		48.5-80.8 pg/g-dw	氣相色譜/ 三重四級 柱串聯質 譜儀	酸性矽膠管柱 複合矽膠管柱 鹼性氧化鋁管 柱	ECN-5178(CN27,42,52,67,73,75), ECN-2630(CN13),ECN-2653(CN54), ECN-2665(CN70), ECN-5102, ECN-5260, PCN-MXA, PCN-MXC	10g	0.04-0.48 µg/L	45.2%-87. 9%	(劉等., 2013)
stainless steel sampler	25m ² (0-10 cm in depth),五個 樣品集結成一 個 2 kg 樣品	30.35-280.9 pg/g-dw ΣTEQ:7.7-130.2 fg TEQ/g	HRGC/HR MS	多層矽膠管柱 鹼性氧化鋁管 柱 酸性矽膠	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75),(IS) ECN-5260(¹³ C ₁₀ -CN64)(RS)			35%-125 %	(Tian et al., 2014)
		1.05-10.9 ng/g-dw	HRGC/HR MS	酸性矽膠管柱, 多層矽膠管柱 鹼性氧化鋁管 柱	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27, 42, 52, 67, 73, 75)(IS) ECN-5260(¹³ C ₁₀ -CN64)(RS)	0.5 g		CN27: 93.7% CN42: 90.5% CN52: 72.0% CN67: 55.5% CN73: 82.1% CN75: 67.1%	(Zhang et al., 2014)

手動採樣	Soil samples (top 0-10 cm)	0.05-7.07 ng/g-dw	GC-MS	Alumina-silicic acid column containing 3g silicic acid (deactivated with 4.5% deionized water) and 2g alumina(deactivated 6% deionized water)	PCBs surrogate standards	5g		77±16%	(Cetin et al ., 2016)
Stainless steel box	Surface sediments (upper 5cm)	490-3450 pg/g-dw (Central Finland) 0.62-303.94 ng/g-dw (Swedish) 6.73 ng/g-dw (Baltic sea)	HRGC/HRMS	Top to bottom, layers of Na ₂ SO ₄ , silica gel, H ₂ SO ₄ -impregnated silica (44%), silica gel and NaOH-impregnated silica (33%)	¹³ C ₁₂ -labeled	20g			(Gonzalez et al., 1998)

大氣 (續)

採樣儀器	採氣流量	PCN 濃度	分析儀器	管柱	標準品	採樣體積/ 定量體積	儀器偵測極限	方法偵測極限	回收率	文獻
大氣: 高流量氣體採樣器	24m ³ /h	6.77–25.90 pg/m ³	HRGC/HRMS	多層矽膠管柱 鹼性氧化鋁管柱 活性碳管柱	¹³ C ₁₀ - CN27,42,52,64, 67,73,75	3400 m ³ /20 μL		0.081–3.12 fg/m ³	37%–117%	(Zhu et al., 2016)
大氣: 高流量氣體採樣器	0.24m ³ /min	3.5–20.10 pg /m ³	HRGC/HRMS	多層矽膠管柱	¹³ C ₁₀ - CN27,42,52,67,73,75	345.6 m ³ /20 μL			The internal standard 34.0%–91.0%	(Yang et al., 2017)
大氣: 高流量氣體採樣器	700L/ min		GC-QqQ MS/MS	多層矽膠管柱	ECN-5102(10.0ng, ¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73), ECN-5260(20.0ng, ¹³ C ₁₀ - CN64)	1008 m ³ /20 μL		0.014–0.858 μg/L	31.5%–148% (mean 71%)	(Xue et al., 2016)
大氣: 高流量採樣器	400L/ min	summer:8.2 2–102 pg/m ³ (mean :61.3 pg/m ³) winter: 16.5–61.1 pg/m ³ (mean: 37.7 pg/m ³)	HRGC/HRMS	二氧化矽管柱 鹼性氧化鋁管柱	¹³ C ₁₀ - CN 27,42,52,64,67,73,75	576m ³ /20 μL	gas: 1036.8–5 184 pg/m ³ particle : 1382.4–4 147.2 pg/m ³		summer: 41-93% winter: 58-105%	(Die et al., 2016)
大氣: 被動空氣採樣器	3.5m ³ / day	Japan: 9.5±1.5 pg/m ³ China: 61±6 pg/m ³ Korea: 16±2.4 pg/m ³	HRGC/HRMS	多層矽膠管柱 活性碳管柱	¹³ C ₁₂ -PCN (ECN-5102,5260)	199.5 m ³ /50 μL	0.001–0. 03 ng/sampl e		TeCN: 97%±2% PeCN: 93%±1% HxCN: 85%±1% HpCN:125%±5% OCN: 125%±6%	(Hoga rh et al., 2012)
大氣: ECHO Hivol sampler	200L/ min	47.7–832.7 pg/m ³	chromatograph coupled with triple quadrupole mass	多層矽膠管柱 氧化鋁管柱	ECN-5102 (¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75), ² D ₇ -CN2,PCN-MXA,PCN-MXC	288 m ³ /400μL	0.06–0.2 fg/mL	PUF:0.14–1.19 pg /m ³ QFF:0.03-0.63 pg/m ³	70%–130%,(unlabeled)	(Li et al., 2014)

			spec-trometer							
煙道氣: 自動等動力 採樣系統		Average: 169 ng/Nm ³ (3-983 ng/Nm ³),	HRGC/HRMS	多層矽膠柱 鹼性氧化鋁 柱	ECN-5102 (¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75), ECN-5260 (¹³ C ₁₀ -CN64)	2-3 m ³ /20 μL (each sample)		0.1-5.0 pg/m ³	35-127%	(Liu et al., 2012)
煙道氣: Stack gas sampling system		68.04-1404. 34 ng /Nm ³	HRGC/ HRMS	多層矽膠管 柱 鹼性氧化鋁 柱	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42, 52,67,73,75), ECN-5260(¹³ C ₁₀ -CN64)				35%-125%	(Tian et al., 2014)
煙道氣: 自動等動力 採樣系統		seCu: 41.3-1107 (547.2) ng/Nm ³ seAl:98.9-2 245 (1172) ng/Nm ³ seZn: 8021 ng/Nm ³ ; sePb: 887 ng/Nm ³	HRGC/HRMS	濃硫酸膠管 柱 多層矽膠管 柱 鹼性氧化鋁 管柱	ECN-5102 (¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75), ECN-5260(¹³ C ₁₀ -CN 64)					(Ba et al., 2010)
煙道氣: 自動等動力 採樣系統		Cement kiln: 88.3-379.1 (233.7) ng/Nm ³ ;	HRGC/HRMS	多層矽膠管 柱 活性碳管柱	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67, 73,75), ECN-5260(¹³ C ₁₀ -CN64)			solid: 0.01-0.48 pg/g gas: 0.53-1.92 pg/m ³	CN 27:44%-83% CN 42:44%-81% CN 52:60%-94% CN 67:42%-94% CN 73:39%-87% CN75:39%-117%	(Jin et al., 2016)

1.4.1 前處理與分析

前處理

利用管柱淨化為目前多氯萘分析上常用來淨化與分離污染物的方法。複合性矽膠柱可去除沉積物與生物樣品中硫及脂肪等干擾物質，也可加入銅粒去除硫(Xu et al., 2015)。去除脂肪的方法包括:凝膠滲透層析管柱(GPC)藉由分子大小將脂肪去除，也可用濃硫酸去脂。在多氯萘淨化過程中，可利用活性碳淨化等方法使污染物與其他成分有效的分離。Krauss et al. (2003)針對城市與工業區土壤樣品中的多氯萘、多氯聯苯與多環芳香烴濃度進行分析，經加速溶劑萃取後的樣品通過氧化鋁-矽膠管柱對多氯聯苯與多氯萘進行淨化，再經複合矽膠管柱淨化後使用 HRGC-HRMS 分析。Schuhamacher et al. (2004)研究城市與未受污染區域土壤與甜菜中戴奧辛與呋喃、多氯聯苯、多氯萘之濃度，樣品經索氏萃取後接著利用多層矽膠管柱淨化和氧化鋁管柱分離。此外甜菜樣品，需再使用 70 克 BioBead- SX3 的凝膠滲透層析管柱進一步淨化。Fernandes et al. (2008)則利用改良的酸性矽膠和活性碳管柱同時淨化和分離多氯萘與戴奧辛/呋喃。Yamashita et al. (2003)研究日本東京灣松樹中多氯萘含量，分別使用多層矽膠管柱，氧化鋁管柱淨化，再用液相層析儀之多孔碳管柱及 PYE(Pyrenyl silica)，有效分離戴奧辛與多氯聯苯，並以高解析氣相層析儀分析。Reiner et al. (2010)針對 10 個兩公升之水樣使用 C18 在固相萃取(SPE)，並以丙酮與正己烷混合液沖洗待測物接著減壓濃縮至 5 毫升。淨化部分則使用市售之淨化管柱 (Cape Technologies, South Portland, ME, USA，包括酸性矽膠管柱與 2%之活性碳管柱)淨化樣品。

萃取：

土壤、底泥及空氣樣品於索氏萃取前 (土壤及底泥樣品多取 10-20 g 作為萃取量)，添加 $^{13}\text{C}_{10}$ 同位素標幟之多氯萘標準溶液(ECN-5102, $^{13}\text{C}_{10}$ -CN 27,42,52,67,73,75，2.0ng)作為內標準品，以分析回收效率(Tian et al., 2014; Li et al., 2016)。Pen et al. (2011)以二氯甲烷萃取底泥樣品 24 小時。Li et al. (2016)則以正己烷與丙酮混合液 (體積 1:1)，Tian et al. (2014)以正己烷與丙酮混合液(體積 1:1)加速萃取土壤樣品。Gonzalez et al. (1998)以甲苯萃取底泥樣品 24 小時。Yamashita et al. (2003)則是先以甲苯迴流 7 小時接著以 50% 甲醇混合二氯甲烷之溶劑 7 小時，並使用矽膠移除葉綠素。Qiuju et al. (2015)針對五種不同溶劑 (正己烷，甲苯，二氯甲烷，丙酮和甲

醇)和正己烷/甲苯(1:1, v/v)混合液對加工與未加工桉樹木片進行萃取。根據內標回收率評估每種溶劑對多氯平面化合物回收效率。結果顯示高極性溶劑如甲醇和丙酮對大部分來自未加工桉樹木片中多氯平面化合物回收率較差,可能由於萃取導致熱降解木質素中多氯化物。原木對溶劑依賴性較小且極性和非極性溶劑結果相近。甲苯則具最佳回收率,原木與經加工木片之平均回收率分別為 $79\pm 14\%$ 和 $66\pm 9\%$ 。參考多篇多氯萘相關文獻,綜合歸納萃取溶液可以為(a)正己烷:丙酮 (1:1, v:v), (b)正己烷:二氯甲烷(DCM) (1:1, v:v) (c)二氯甲烷(d)甲苯進行 24 小時索氏萃取(Pan et al., 2011; Xu et al., 2015; Tian et al., . 2014; Gonzalez et al., 1999)。本研究針對四種常見萃取溶液,進行探討,以確定最佳之萃取溶劑。

淨化:

索氏萃取 24 小時,減壓濃縮後,依序使用多層矽膠管柱(從頂部至底部:無水硫酸鈉, 1g 矽膠, 8g 44% 硫酸矽膠, 1g 矽膠, 5g 33% 氫氧化鈉矽膠, 1g 矽膠, 2g 10% 硝酸銀矽膠和 1g 矽膠)(Die et al., 2016), 和氧化鋁管柱(從底部至頂部:分別為 2.0g 無水硫酸鈉, 10.25g 氧化鋁, 2.0g 無水硫酸鈉)(Li et al., 2016)。層析管柱填充方法如(Die et al., 2016; Li et al., 2016), 填充後的層析柱以 80 毫升正己烷預洗, 棄去沖洗液, 然後用正己烷將煙氣萃取物轉移至層析柱, 並以 120 毫升正己烷和 30 毫升正己烷與二氯甲烷混合液(95:5, v/v) 依序沖洗, 收集以上此部分的沖洗液。使用凝膠滲透管柱(GPC)淨化, 首先用 50 毫升正己烷:二氯甲烷混合溶劑(1:1, v/v) 沖洗凝膠滲透管柱, 棄去沖洗液, 將先前層析管柱收集之液體減壓濃縮轉移至凝膠滲透管柱, 並添加 70 毫升混合溶劑沖洗, 其目的為去除干擾物質, 棄去此沖洗液接著使用 50 毫升混合溶劑沖洗淨化管柱, 並收集此部分沖洗液, 即為煙氣樣品中目標污染物多氯萘。將收集之沖洗液減壓濃縮至 1-2 毫升, 並利用氮氣吹拂, 濃縮至 50 μL 左右(Huang et al., 2015)。

Reiner et al. (2010) 以市售之淨化管柱 (Cape Technologies, South Portland, ME, USA, 包括酸性矽膠管柱與 2% 之活性炭管柱)淨化樣品。管柱皆以二氯甲烷與正己烷混合溶液預洗, 濃縮之水樣萃取液則轉移至裝載酸性矽膠與活現碳管柱上。待測物則由酸性矽膠沖洗出, 並以正己烷沖洗讓待測物至活性炭管柱。20 毫升正己烷, 10 毫升正己烷與二氯甲烷之混合液(15:85)與 10 毫升正己烷沖洗單-鄰

位之多氯聯苯或多溴聯苯醚從活性碳管柱之正向(非平面化合物部分，第一階段)，將活現碳管柱翻轉以 30 毫升甲苯沖洗非平面之多氯聯苯、戴奧辛/呋喃、多氯萘在第二階段(平面化合物部分)，轉移至 vial 瓶持續吹氮至 20 μ L，添加回收標準品上機分析。

Eljarrat et al. (1998)則將萃取物轉移至正己烷中並利用兩階段來淨化，管柱 A 從上到下層含有硫酸鈉，矽膠，浸漬過硫酸之二氧化矽(44%)，矽膠與浸漬過氫氧化鈉之二氧化矽(33%)，並以正己烷沖洗減壓濃縮至管柱 B，管柱 B(矽藻土填充，在 600 $^{\circ}$ C 下隔夜活化)分別以正己烷與二氯甲烷沖洗，一個含多氯聯苯另一個則含多氯萘以及戴奧辛與呋喃化合物，最後將樣品減壓濃縮並溶在 10 μ L 正己烷中等待上機分析。

分析

多氯萘的研究受儀分條件限制甚多，過去研究大多採用氣相層析-電子捕獲偵測儀(GC-ECD)或高效率液相層析(HPLC)測定，也有使用電化學、薄層層析法測定某些異構物或工業的混合物。近幾年隨著分析儀器快速發展，多氯萘分析方法也大幅改進，目前被廣泛用來分析多氯萘之儀器為氣相層析-低解析質譜儀(HRGC-LRMS)與氣相層析-高解析質譜儀(HRGC-HRMS)。多氯萘的測定方法也逐漸成熟，在質譜應用中電子撞擊離子源(EI)與電子捕獲陰離子源(ECNI)的質譜模式均有應用。高解析質譜儀測量多氯萘時解析度一般設定為 8000-10000(M/M)。

Horri et al. (2005) 使用二維氣相層析/質譜(2D GC-IRMS)分析多氯萘，其分離效果與定量的準確度皆良好。高效的毛細管氣相層析管柱能將多氯萘的同源物有效分離，使污染物被準確定量。Järnberg et al. (1994)研究不同極性和結構的毛細管層析柱，發現 5% 苯基-二甲基聚矽氧烷層析對多氯萘的分離效果最佳，並顯示此類型管柱滯留時間的數據，但仍有一些性質相近的同源物無法被完全分離。其中，六氯多氯萘化合物有 3 對未能分離，分別為(CN-66/67、CN-64/68、CN-71/72)，然而 HxCNs-66/67 具有較高的生物累積性，因此必須有效分離與定量其物種。Williams et al. (1993)使用 PYE 管柱利用 HPLC 將幾種異構物分離，Helm et al.(1999)則利用 Restek 公司的 Rt- β DEXcst 層析管柱成功將 PeCNs、HxCNs 和 HpCNs 中幾種較難分離的物質有效分離，甚至將最難分離的 CN-66 和 67 分離，但是所需的分離的時間較長，約 120 分鐘。

環境樣品中的多氯萘濃度定量方式主要有兩種方法：

(1)利用個別同源物的標準品為代表，對應其多氯萘並且每個多氯萘採用相同的 RF 值。

(2)使用適合的工業混合物如 Halowax 1014 以及其它 Halowax 系列的產品作為參考，計算每個同源物的感應因子。並利用 GC-FID 測定以定量多氯萘的濃度。

本計畫選擇使用 HRGC-LRMS 儀器搭配 DB-5MS 管柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm) 分析多氯萘同源物。品質保證及品質管制方面，文獻顯示土壤及底泥樣品偵測極限範圍為 1.0–17.5 pg/g，標準品回收率介於 35%-146%；空氣樣品偵測極限範圍為 1.0-30 pg/m³ (採樣體積至少需 200-1000 Nm³)，標準品回收率範圍介於 31%-148%，可用以驗證其分析結果之準確度，多氯萘的分析方法歸納於表 1-6。

表 1-6 土壤及底泥中多氯萘檢測方法

Extraction	Cleanup	Instrumental technique	Surrogate standard	Internal Standard	Reference
Soxhlet with DCM (24 h)	Using silica columns, which packed with 3 cm pre-rinsed silica gel (3% deactivated) and 1 cm anhydrous Na ₂ SO ₄ on the top	GC/ECNI-MS	2,4,5,6-tetra chloro-mxylene (TCmX) and PCB 209	Quintozene (PCNB)	Pan et al., (2011)
soxhlet-extracted with n-hexane/acetone (1:1) (16 h)	silica column and alumina column	GC-MS/MS	¹³ C ₁₀ -CN 27, 42, 52, 67, 73 and 75	¹³ C-labeled CNs	Li et al., (2016)
accelerated solvent extraction (ASE) (Hexane: DCM = 1:1)	Sulfuric acid-treated silica gel, multilayer silica gel and basic alumina columns	HRGC coupled with a DFS HRMS	¹³ C ₁₀ -CN 27, 42, 52, 67, 73 and 75	¹³ C-CN-64	Tian et al., (2014)
Soxhlet with DCM (24h)	multi-layer column containing anhydrous Na ₂ SO ₄ , neutral silica gel (3% deactivated) and neutral alumina (3% deactivated) from top to bottom, followed by a column containing 50% (w/w) sulfuric acid silica gel, florisil (2% deactivated) and neutral alumina, and finally a 6 g Biobead (SX-3) column	GC-ECNI-MS	¹³ C-trans-chlordane	-	Xu et al., (2015)

Soxhlet with toluene (24h)	Top to bottom, layers of Na ₂ SO ₄ , silica gel, H ₂ SO ₄ -impregnated silica (44%), silica gel and NaOH-impregnated silica (33%)	HRGC/HRMS		¹³ C ₁₂ -labeled	Gonzalez et al., (1998)
----------------------------	---	-----------	--	--	-------------------------

表 1-6 說明萃取溶劑部分可使用甲苯、二氯甲烷、丙酮與正己烷混合液(1:1)、二氯甲烷與正己烷混合液(1:1)，萃取時間為 16 小時至 24 小時(Pan et al., 2011; Li et al., 2016; Tian et al., 2014; Gonzalez et al., 1998)。表 1-7 比較四種溶劑對 POPs 萃取之優缺點。淨化管柱則用酸性矽膠、自行填充之多層矽膠管柱、氧化鋁管柱淨化樣品，其用途則表列於 1-8，表 1-9 為淨化程序((Huang et al., 2015; Reiner et al., 2010; Eljarrat et al., 1998)，分析儀器則使用 GC-MS 或 HRGC/HRMS，且用不同種類之標準品定量多氯萘濃度。

表 1-7 四種溶劑應用於 POPs 萃取之優缺點

	二氯甲烷	甲苯	丙酮/正己烷	二氯甲烷/正己烷
優點	1. 分子結構上與 POPs 之化合物相近。 2. 溶解力強	1. 適合萃取芳香烴化合物 2. 產生較少干擾物質 3. 較能克服基質干擾	1. 極性較高	1. 比起純二氯甲烷較不易揮發。 2. 溶解力強
缺點	1. 毒性(管制之毒化物，不易取得) 2. 沸點低，易揮發	1. 毒性(低毒類) 2. 麻醉作用	1. 回收效率差 2. 產生較多干擾物質	1. 需使用有毒之二氯甲烷

表 1-8 淨化管柱之用途

	酸性矽膠管柱	氧化鋁管柱	鹼性管柱	多層矽膠管柱	活性炭管柱
用途	去除有機質 (如:生物樣品中之脂質)	分離待測物 與其他物質	分離待測 物與其他 物質	分離待測物與 其他物質	分離非平面 及平面化合 物

表 1-9 不同環境基質之淨化程序(Huang et al., 2015 ; Reiner et al., 2010 ; Eljarrat et al., 1998)

作者	Huang et al., 2015 (煙道氣樣品)	Reiner et al., 2010 (水樣)	Eljarrat et al., 1998 (底泥樣品)
淨化程序	<p>層析管柱填充</p> <p>↓</p> <p>預洗(80 毫升正己烷沖洗)</p> <p>↓</p> <p>以正己烷轉移樣品並以 120 毫升正己烷及 30 毫升正己烷與二氯甲烷混合液 (95 : 5) 沖洗</p> <p>↓</p> <p>收集此部分沖洗液(簡稱 a)</p> <p>↓</p> <p>以 50 毫升正己烷與二氯甲烷混合液(1:1)沖洗凝膠滲透管柱</p> <p>↓</p> <p>將 a 減壓濃縮轉移至凝膠滲透管柱，並以 70 毫升正己烷與二氯甲烷混合液 (95:5) 沖洗，目的為去除干擾物質</p> <p>↓</p> <p>以 50 毫升正己烷與二氯甲烷混合液(95:5)沖洗</p> <p>↓</p> <p>減壓濃縮至 1-2 毫升</p> <p>↓</p> <p>轉移至 vial 瓶中並以氮氣吹拂，濃縮至 50μ L 加入回收標準品上機分析</p>	<p>預洗 CAPE 管柱(以二氯甲烷與正己烷混合液)</p> <p>↓</p> <p>以正己烷轉移濃縮之水樣</p> <p>↓</p> <p>以 20 毫升正己烷及 10 毫升正己烷與二氯甲烷混合液 (15:85) 沖洗</p> <p>↓</p> <p>以 10 毫升正己烷沖洗單-鄰位之多氯聯苯或多溴聯苯醚 (非平面之化合物)</p> <p>↓</p> <p>翻轉活性炭管柱並以 30 毫升甲苯沖洗非平面之多氯聯苯、戴奧辛/呔喃、多氯萘 (平面之化合物)</p> <p>↓</p> <p>轉移至 vial 瓶中並以氮氣吹拂，濃縮至 20μL 加入回收標準品上機分析</p>	<p>以正己烷轉移萃取物</p> <p>↓</p> <p>以正己烷沖洗管柱 A(由上至下層含有硫酸鈉，矽膠，浸漬過硫酸之二氧化矽(44%)，矽膠與浸漬過氫氧化鈉之二氧化矽(33%)並減壓濃縮至管柱 B</p> <p>↓</p> <p>以正己烷與二氯甲烷混合液沖洗管柱 B(矽藻土填充)</p> <p>↓</p> <p>收集含有多氯萘及戴奧辛/呔喃之沖洗液</p> <p>↓</p> <p>減壓濃縮至 10μL 壬烷中</p>

1.5 多氯萘品保與品管

土壤及底泥

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

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

Li et al. (2016)研究了遼河流域附近山地和水稻土壤中多氯萘之分佈特徵，以同位素稀釋法，添加 $^{13}\text{C}_{10}$ -isotopic PCN mixed 標準溶液(2.0 ng, $^{13}\text{C}_{10}$ -CN 27,42,52,67,73,75)進行多氯萘定量，層析儀之方法偵測極限(LOD)為多氯萘樣品最小濃度之 3 倍 S/N，定量極限(LOQ)為空白樣品之 10 倍 S/N，LOQ 為 0.10-1.75 pg/g-dw，並得擬似標準品回收率為 63-146%。

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

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

Zhang et al. (2014)探討中國污水處理廠之污泥多氯萘濃度變異及空間分布概況，底泥樣品中添加 ECN-5102(四至八氯多氯萘混合物)及 ECN-5260($^{13}\text{C}_{10}$ -CN64) 分別作為擬似標準品和回收標準品，(購自美國 Cambridge Isotope Laboratories 公司)，分析多氯萘之峰值停留時間與相對應標準品其 S/N 大於 3 倍，LOD 為 0.68-27.0 pg/g-dw，並得標準品 CN27,42,52,67,73,75 之回收率分別為 93.7%、90.5%、72.0%、55.5%、82.1%和 67.1%。

劉等(2013)以同位素標記之多氯萘同源物為內標準品，建立同位素稀釋氣相層

析/三重四級桿串聯質譜儀技術，測定環境樣品中多氯萘同源物。環境樣品中底泥部分以河流沉積物為樣本，添加 ^{13}C 同位素標記多氯萘標準品 ECN-5102 及 ECN-5260，前述標準品均購自美國 Cambridge 公司(Cambridge Isotope Laboratories)。利用檢量線計算多氯萘同源物之相對感應因子(Relative response factor, RRF)所得平均相對標準偏差(Relative standard deviation, RSD)均小於 13%，校正曲線濃度介於 $0.5\text{-}200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，線性相關係數 R^2 均大於 0.99，具良好線性關係，標準溶液多氯萘之 LODs 為 $0.04\text{-}0.48\ \mu\text{g}/\text{L}$ ，LOQ 為 $0.13\text{-}1.60\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。樣品基質標準品部分以土壤樣品中多氯萘含量低者作為空白基質，再添加多氯萘標準溶液至 $1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 及 $2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 來配置得之，其回收率為 45.2-87.9%，RSD 為 0.4-21.2%。

空氣

Zhu et al.(2016) 研究北京大氣中多氯萘之氣固相分佈情形，其多氯萘內標準品($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN}27,42,52,67,73,75$)回收率在 37% 至 117%之間，以 3:1 的訊噪比計算檢測極限(LOD)，多氯萘檢測極限結果為 $0.081\ \text{至}\ 3.12\ \text{fg}/\text{m}^3$ ，其研究中僅有少於 5% 的數據低於 LOD。

Yang et al.(2017)探討冶煉廠大氣中戴奧辛與呋喃、多氯聯苯及多氯萘的健康風險，其多氯萘內標準品($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN}27,42,52,67,73,75$)回收率在 34% 至 91%之間。

Xue et al.(2016)研究北京城市空氣中多氯萘的濃度，其在每個樣品萃取前皆加入已知量的 ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN}27,42,52,67,73$)標準品，以評估分析方法之重複性及準確性，回收率範圍為 31.5% 至 148%，平均值為 71%。檢測極限定義為訊噪比為 3 時檢測到多氯萘之濃度。檢測極限為 $0.014\text{-}0.858\ \text{mg}/\text{L}$ 。

Liu et al.(2012) 研究鐵礦燒結過程中多氯萘排放濃度，其內標準品(ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN}27,42,52,67,73$))回收率在 35% 至 127%之間，多氯萘檢測極限為 $0.1\text{-}5.0\ \text{pg}/\text{m}^3$ 。此外其他研究也使用 ECN-5102($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN}27,42,52,67,73$)作為內標準品以評估分析方法之準確性。表 1-10 彙整文獻中環境基質之品管與品保。

表 1-10 環境基質(空氣、土壤及底泥)之品管與品保

	添加標準品	回收率	方法偵測 極限	文獻
底泥及 土壤	PCN-MXA,PCN-MXC, ¹³ C ₁₀ -CN13,27,42, 52,54,67,68,70,73,74,75	60-100% (平均 70%)	0.46-1.2 pg/g-dw	Lega et al., (2017)
	¹³ C-labeled internal standards	81.8-90.9%	-	Li et al., (2017)
	ECN-5102 (¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	63-146%	-	Li et al., (2016)
	¹³ C ₁₀ -CN42,33/34/37,36/45,28/43,27/30,51,49	85.6±13.1%	0.03-0.40 pg/g-dw	Xu et al., (2015)
	EN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	35-125%	-	Tian et al., (2014)
	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	55.5-93.7%	0.68-27.0 pg/g-dw	Zhang et al., (2014)
	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75) ECN-5260 (¹³ C ₁₀ -CN64,RS)	45.2-87.9%	-	劉等 (2013)
空氣	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	37-117%	0.081-3.12 fg/m ³	Zhu et al., (2016)
	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	34-91%	-	Yang et al., (2017)
	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	31.5-148% (平均 71%)	0.014-0.858 mg/L	Xue et al., (2016)
	ECN-5102(¹³ C ₁₀ -CN27,42,52,67,73,75)	35-127%	0.1-5.0 pg/m ³	Liu et al., (2012)

第二章 計畫目標及內容

本章詳列本計畫目標及各項細部的工作內容，並做扼要的說明。

2.1 計畫目標

根據環境檢驗所「持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)」專案工作計畫評選須知，本計畫目標如下所示：

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

2.2 計畫之工作內容

本計畫主要開發多氯萘同位素標幟稀釋分析，透過底泥採樣與周界空氣採樣驗證其對於環境介質之適用性，並研擬其標準檢測方法草案，以下列出本計畫詳細的工作內容：

- 一、蒐集國內、外環境採樣技術文獻至少 10 篇，評析檢測技術應用實務。
- 二、開發多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術（同源物 5 種以上）
 - 本計畫共針對 18 種多氯萘同源物進行分析。
- 三、建置多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析法之品管規範（起始精密度與準確度、方法偵測極限等）
 - 針對內標準品回收率、空白基質添加準確度及方法偵測極限等建立品管規範。
- 四、驗證多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術於環境介質之適用性（真實樣品 15 件以上）
 - 底泥採樣：於翡翠水庫之上、中、下游採樣點，採集底泥樣品，共收集 16 個樣品。
- 五、研擬多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析標準檢測方法草案

第三章 研究方法

3.1 樣品採樣規劃

翡翠水庫位於新店溪支流北勢溪下游，行政區主要屬台北縣石碇鄉及坪林鄉，由台北市政府台北翡翠水庫管理局管理營運，為台北市最重要水源；集水區經劃定為台北水源特定區，由經濟部台北水源特定區管理委員會管理，為台灣目前唯一之水源特定區。翡翠水庫主壩為雙向彎曲變厚度混凝土拱壩，於民國 68 年開始興建，76 年間完成，水庫總容量達 4 億立方公尺，為台灣北區最大者，水庫功能為給水、發電、防洪等多目標營運，排洪設施除壩頂溢洪道外，尚有位於右岸的排洪隧道。水庫主要功能為調蓄供應公共給水，供水量達每日 345 萬立方公尺，其出流水經翡翠電廠發電後放流於下游由直潭壩、青潭堰攔引，經直潭淨水廠及長興、公館淨水場處理利用，供水區包括台北市、新北市之新店、中和、永和、三重、汐止等地，面積涵蓋 334 平方公里，供水人口 346 萬人。翡翠水庫主壩為三心雙向彎曲變厚度混凝土拱壩，壩高 122.5 公尺，壩頂長度 510 公尺，寬度 7 公尺，標高 172.5 公尺，於 1979 年 8 月動工，1987 年 6 月完工。壩頂設有八座溢洪道，以弧形閘門控制開闔，設計排洪流量為每秒 9870 立方公尺。壩體底部有三座沖刷隧道開口，壩旁山體底部則另有排洪隧道。大壩耐震設計可抵擋七級地震。大壩內部並裝設有多個各項監測儀器，可監視壩體的壓力、溫度與漏水等情況。大壩前方有一副壩及落水池；落水池水深 33 公尺，以降低排洪時落水的衝擊，避免壩基受損。水庫引水道之出水，經由大壩底部的翡翠電廠，帶動渦輪發電。本水庫蓄水量龐大具防洪功能，與大漢溪的石門水庫同為淡水河防洪系統之重要一環。



圖 3-1 翡翠水庫與鄰近地區 6 座大型都市垃圾焚化廠相對位置

翡翠水庫鄰近地區有 6 座大型都市垃圾焚化廠(如圖 3-1 所示)，依照焚化廠正開始操作運轉之先後時間依序為內湖都市垃圾焚化廠(1992 年 1 月正式運轉)、新店都市垃圾焚化廠(1994 年 12 月正式運轉)、木柵都市垃圾焚化廠(1995 年 3 月正式運轉)、樹林都市垃圾焚化廠(1995 年 7 月正式運轉)、北投都市垃圾焚化廠(1999 年 5 月正式運轉)以及八里都市垃圾焚化廠(2001 年 7 月正式運轉)，而翡翠水庫則於 1987 年開始蓄水，因此翡翠水庫之底泥樣品可用以評估雙北大型都市垃圾焚化廠過去 20 年來對大台北地區飲用水中多氯萘之可能潛在影響。

採樣地點

為精確掌握翡翠水庫底泥岩芯樣品採樣地點之座標，本計畫使用 Garmin 公司生產之 GPS 100 SURVEY II 型衛星定位儀，整個系統包括本體、天線、對點裝置及連接電纜，其中接收儀共有八個頻道可同時追蹤所有衛星資料，解析度 5m 圖 3-2 為上、中、下游之採樣點，表 3-1 為採樣點之坐標。

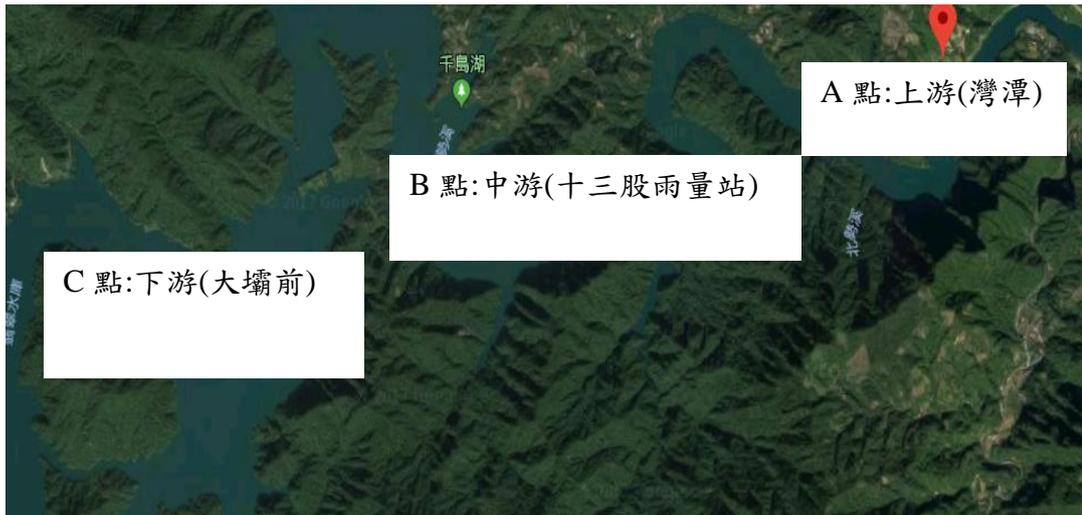


圖 3-2 上、中、下游之採樣點

表 3-1 採樣點之坐標

分類	地點	TM2_X	TM2_Y	東經	北緯
上游	灣潭	318312	2758307	121 度 40 分 35 秒	24 度 55 分 52 秒
中游	十三股雨量站	313934	2757998	121 度 37 分 59 秒	24 度 55 分 42 秒
下游	大壩前	309003	2756379	121 度 35 分 3 秒	24 度 54 分 51 秒

底泥基本特性

本計畫也分析底泥的一些基本特性，如：含水率、pH 值、粒徑大小、氧化還原電位、氯含量、總有機碳含量等，藉此探討其與多氯萘之相關性。詳細資訊如表 3-1 所示。

表 3-1 底泥基本特性

	上游	中游	下游
含水率	1.20 (% , m/m)	1.25 (% , m/m)	1.53 (% , m/m)
pH	5.4	5.5	5.4
粒徑	> 8 (mesh)	8~16 (mesh)	< 20 (mesh)
氧化還原電位	-201.3 (mv)	-302.6 (mv)	-203.4 (mv)
氯含量	82.9 (mg/kg)	68.9 (mg/kg)	92.4 (mg/kg)
總有機碳	21.38 (g/kg)	31.76 (g/kg)	18.52 (g/kg)

表 3-1 顯示下游的含水率較高，可能為採樣點深度較深所至。pH 值皆低於 7，呈現弱酸性，可能因底泥中有機酸或腐植酸所造成。粒徑的分佈則是由上游至下游呈變小的趨勢，因下游具有攔沙壩。氧化還原電位部分，則是以上游最高，中游則是具有最小的氧化還原電位。中上游的總有機碳皆較高，可能具有較多的有機物，下游的氯離子含量最高，有助於提供氯源以利於多氯萘的生成。含水率則根據「NIEA S280.62C」土壤及底泥水分含量測定法-重量法公告之方法測量，pH 值以「TARI S501.1B」土壤酸鹼值(pH 值)測定方法-電極法測量，粒徑分布則利用篩網篩選粒徑大小。氧化還原電位則以氧化還原電位檢測儀測量。氯含量則參考「NIEA W407.51C」水中氯鹽檢測方法－硝酸銀滴定法測定。有機碳部分則利用 Walkey-Black 濕氧化法測定。含水率及有機碳計算公式如公式 1 與公式 2。

$$\text{水分含量 } W_{\text{H}_2\text{O}}(\%(\text{m/m})) = (m_1 - m_2 / m_2 - m_0) * 100\% \text{ (公式 1)}$$

m_0 ：含蓋稱量瓶空重 (g)

m_1 ：含蓋稱量瓶及風乾樣品或田間含水土壤重 (g)

m_2 : 含蓋稱量瓶及烘乾樣品重 (g)

$$\text{土壤有機碳(g/kg)} = \frac{10 \times (1 - V_s/V_b \times 12/4000 \times 1.3 \times 1000)}{W \times 100 / (100 + W_{H2O})}$$

(公式 2)

V_s : 土壤滴定 0.5N Fe^{+2} 之體積(mL)

W : 風乾樣品重量(g)

V_b : 空白試驗 0.5N Fe^{+2} 之體積(mL)

3.2 採樣與分析方法

多氯萘表層底泥採樣方法

表層底泥採樣方法主要參考環檢所 NIEA S102.63B 之內容，使用重力岩芯設備(如圖 3-2 所示)採集底泥樣品，此設備曾在台灣水庫湖泊被測試過可以較小的表面擾動取得完整表層底泥樣品，本研究搭配 50 公分之樣品收集管。樣品分樣完成後進行冷凍乾燥程序可降低，低氯數多氯萘揮發之風險，可有效控管樣品的品質。操作溫度控制在 -60°C 以下並維持真空度需在 2×10^{-3} 至 25×10^{-3} Torr 之間，並於 72 小時內完成樣品冷凍乾燥程序，其樣品將依其乾重並衡量多氯萘樣品之偵測極限進行選取，以求每一樣品之所獲得之質量在 20 公克以上。

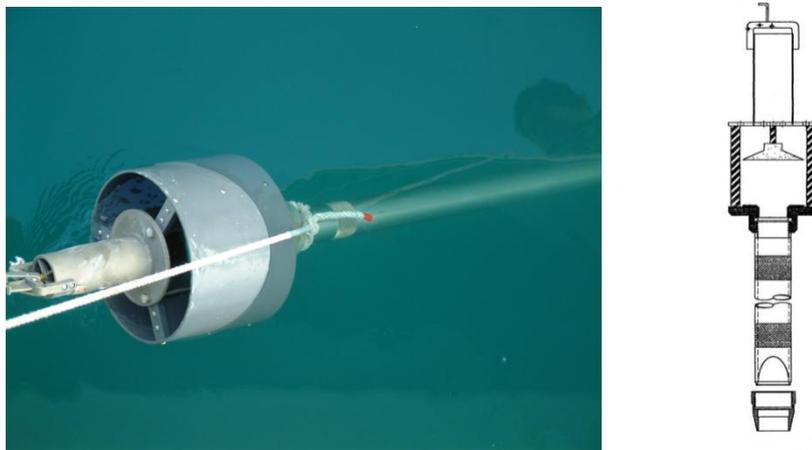


圖 3-3 重力岩芯採樣設備

多氯萘樣品前處理方法

Hogarh et al. (2012)以多層管柱和活性碳柱同時分離多氯聯苯，多氯萘。由無水硫酸鈉，中性矽膠，鹼性矽膠，酸性矽膠和硝酸銀矽膠填充多層管柱方法與使用 CAPE 管柱與活性碳管柱非常相似。因此本研究使用 CAPE 管柱及活性碳管柱以建立多氯萘淨化方法。淨化程序則是依據多氯聯苯和戴奧辛與呋喃的淨化程序進行修改。萃取與淨化的步驟如下：

- I. 以甲苯或二氯甲烷預洗至少 18 小時，並調整熱源以確保其溶劑每小時迴流 4 次以上。
- II. 添加 1ng 內標準品，包括($^{13}\text{C}_{10}\text{-CN-2,6,27,52,67,73,75}$)，並以二氯甲烷萃

取至少 24 小時。

- III. 萃取後，減壓濃縮（50°C，700 mbar）至剩三分之一後，添加 60 毫升正己烷，取代二氯甲烷溶劑，使低氯數多氯萘，不易與二氯甲烷一同揮發，最後將萃取物濃縮至約 250 μ L。
- IV. 使用 CAPE 管柱與活性碳管柱一同淨化目標污染物。以 30 毫升的正己烷沖洗 CAPE 管柱，然後將活性碳柱裝至 CAPE 管柱，並以 10 毫升的正己烷沖洗。接著使用正己烷（約 3 毫升）將萃取物轉移至 CAPE 管柱，將管柱以 40 毫升的正己烷沖洗。於乾燥之前，將活性碳管柱從 CAPE 管柱分離至乾淨的空管柱，以 30 毫升的正己烷與二氯甲烷混合容液(75%正己烷，25%二氯甲烷)去除干擾物質。最後，使用 10 毫升甲苯收集。
- V. 淨化後，通過減壓濃縮（55°C，100 mbr）將萃取物減壓濃縮至約 250 μ L，並轉移至 vial 瓶持續吹氮(60°C)減壓濃縮至 20 μ L。
- VI. 分析之前，將萃取物加入 1ng 回收標準品（ECN-5260-0，CN-64）以定量內標準品之回收率。

表 3-2 本計畫分析之多氯萘同源物與內標準品種類

PCN congener	¹³ C ₁₀ -labeled internal standard
2-MoCN(CN2)	¹³ C ₁₀ -2-MoCN
1,2-DiCN(CN3)	¹³ C ₁₀ -1,5-DiCN
1,4-DiCN(CN5)	¹³ C ₁₀ -1,5-DiCN
1,5-DiCN(CN6)	¹³ C ₁₀ -1,5-DiCN
1,2,3-TriCN(CN13)	¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN
1,4,6-TriCN(CN24)	¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN
1,3,5,7-TeCN(CN42)	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN
1,4,5,8-TeCN(CN46)	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN
1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PeCN(CN52/60)	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN

1,2,3,5,8-PeCN(CN53)	$^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,5,7-PeCN
1,2,3,5,6,8/1,2,3,4,5,7-HxCN(CN64/68)	$^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,5,6,7-HxCN
1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7-HxCN(CN66/67)	$^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,5,6,7-HxCN
1,2,3,4,5,6,7-HpCN(CN73)	$^{13}\text{C}_{10}$ -1,2,3,4,5,6,7-HpCN
OCN(CN75)	$^{13}\text{C}_{10}$ -OCN

多氯萘樣品上機分析程序

本研究使用 **HRGC-LRMS** 進行分析，詳細儀分條件說明如下：

(a)分析裝置:HRGC-LRMS

(b)氣相層析儀條件:

DB-5MS 管柱(60 mx0.25 mmx0.25 μ m)

注射溫度:260°C

注射體積:20 μ L

載流氣體:氦氣(He),1.0 mL/min

管柱溫度:90°C (1 min)以 15°C/min 升溫至 180°C (2 min)然後以 4°C/min 升溫至 280°C (1 min)再以 10°C/min 升溫至 300°C (5 min)。

表 3-3(A)管柱升溫程序

Level	Rate (°C/min)	Temp (°C)	Hold time (min)	Run time (min)
Init		80	2.00	2.00
1	20.00	180	1.00	8.00
2	2.50	280	0.00	48.00
	10.00	290	5.00	54.00

表 3-3(B)管柱升溫程序

Level	Rate (°C/min)	Temp (°C)	Hold time (min)	Run time (min)
Init		90	1.00	1.00
1	15.00	180	2.00	9.00
2	4.00	280	1.00	35.00
	10.00	300	5.00	42.00

表 A 為期中報告前之管柱升溫程序，其分析時間為 **54** 分鐘。表 B 為本次研究使用

之管柱升溫條件，參考 **ISO/TS 16780** 之參數，並調整適合本研究儀分條件，且其升溫程序較之前快約 **12** 分鐘，可減少分析時間。

表 3-4 質譜儀條件

解析度(M/M):1000 (10% ,波谷)	離子化能量:70 eV
離子源溫度:270°C	界面及傳輸管溫度:290°C
離子化法:電子游離法(EI)	檢出法:選擇離子監測法(SIM)

表 3-5 多氯萘標準品

Catalog NO.	Compound	Labeled	PCN
ECN-5217-0(IS)	2-MoCN	2-MoCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-2
ECN-5520-0(IS)	Di-CN	1,5-DiCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-6
ECN-5102(IS)	Tetra-Octa PCN mixture	1,2,3,4-TetraCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-27
		1,3,5,7-TetraCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-42
		1,2,3,5,7-PentaCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-52
		1,2,3,5,6,7-HexaCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-67
		1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-73
		OctaCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-75

ECN-5260-0(RS)	Hexa PCN mixture	1,2,3,4,5,7-HexaCN(¹³ C ₁₀ -CN)	CN-64
ECN-2622-0(native solution)	1,5-DiCN		
ECN-5558(native solution)	Mono-Octa PCN native mixture unlabeled		

3.3 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多氯萘建置標準檢測分析方法，故本計畫多氯萘數據品保及品管相關規範係參考環保署環檢所公告之 NIEA M801.13B 及 NIEA A810.13B 戴奧辛檢測方法進行修正，嘗試建置本土多氯萘以同位素標幟稀釋分析法之品管規範，針對方法偵測極限、回收率等管制項目進行建置，做為未來驗證多氯萘其分析結果之準確度，以及品質管制措施之依據。相關品保品管項目如表 3-6 所述。

表 3-6 多氯萘樣品相關品保品管項目

判斷準則	樣品類別	底泥樣品
內標準品回收率		V
空白基質添加準確度		V
方法偵測極限(MDL)		V

(a)品管規範:

- 內標準品回收百分率:四至八氯與氯等族群內標準品於萃取前加入每一樣品中，其目的是用以定量計算多氯萘存在樣品中之含量，同時監測整個萃取、淨化及分析過程之效率。四至五氯內標準品之回收效率須落在 30-130%範圍內，六至八氯內標品回收率則須落在 40-130%範圍內。
- 空白基質添加待測物標準品回收率:待測物添加之回收率須落在 70-130%範圍內。

(b)品質保證

- 每一批次或每 10 個樣品至少進行一次方法空白及空白添加待測物分析或查核樣品分析。

(c)精密度與準確度

- 精密度:單一實驗室依樣品基質之精密度，來源係以空白基質添加待測物標準

品及 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟標準品；實際樣品添加 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟標準品分析而得，前處理則依照 3.2 節所進行。

- 準確度:單一實驗室分析底泥、土壤等績效查核樣品分析結果，前處理則依照 3.2 節所進行。

3.4 樣品分析項目明細

本計畫檢測之環境介質、頻率、項目及監測點資料如表 3-7 所示。

表 3-7 本計畫預計檢測環境介質與相關項目規劃表

期間	環境介質	頻率	項目	監測點	備註
第一年	底泥樣品	每年一次	多氯萘	翡翠水庫上、中、下游	1. 底泥樣品採樣深度需達 5 公分 2. 共分析 16 個真實樣品

3.5 多氯萘之定性與定量

本研究根據先前之文獻建立多氯萘之定性與定量方法，由於缺乏對單一多氯萘同源物分析之標準方法(Liu et al., 2014)，因此利用滯留時間窗口與質荷比來辨認多氯萘同源物在圖譜上的峰值。定量部分則是以個別同源物的標準品為代表，對應其多氯萘並且對每個多氯萘同源物使用相同之相對感應因子。表 3-8 為多氯萘同源物滯留時間窗口與質荷比，圖 3-3 及圖 3-4 分別為本研究與文獻使用之圖譜。

表 3-8 多氯萘同源物滯留時間窗口與質荷比(本研究)

Time window (min)	Homologue	m/z
10-13(M;M+2)	MonoCN	162.00;164.00
	MonoCN(¹³ C ₁₀)	172.00;174.00
13-17(M;M+2)	DiCN	196.00;198.00
	DiCN(¹³ C ₁₀)	206.00;208.00
17-21(M;M+2)	TriCN	229.95;231.95
21-26(M;M+2)	TetraCN	263.90;265.90
	TetraCN(¹³ C ₁₀)	273.90;275.90
26-30(M+2;M+4)	PentaCN	299.85;301.85
	PentaCN(¹³ C ₁₀)	309.85;311.85
30-35(M+2;M+4)	HexaCN	333.85;335.80
	HexaCN(¹³ C ₁₀)	343.85;345.80
35-37(M+2;M+4)	HeptaCN	367.80;369.80
	HeptaCN(¹³ C ₁₀)	377.80;379.80
37-42(M+2;M+4)	OctaCN	401.75;403.75
	OctaCN(¹³ C ₁₀)	411.75;413.75

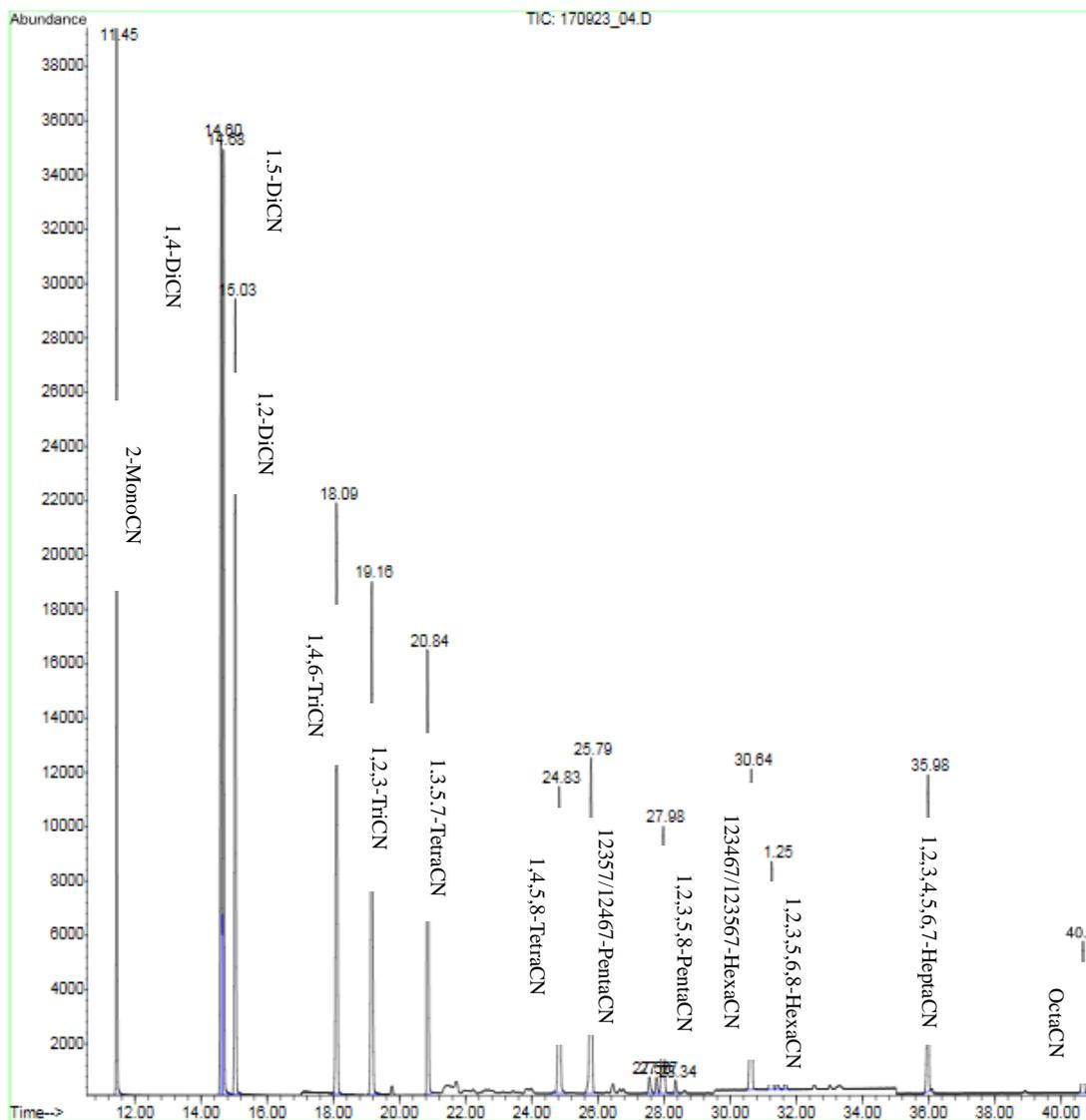


圖 3-4 本研究建立之多氯萘圖譜

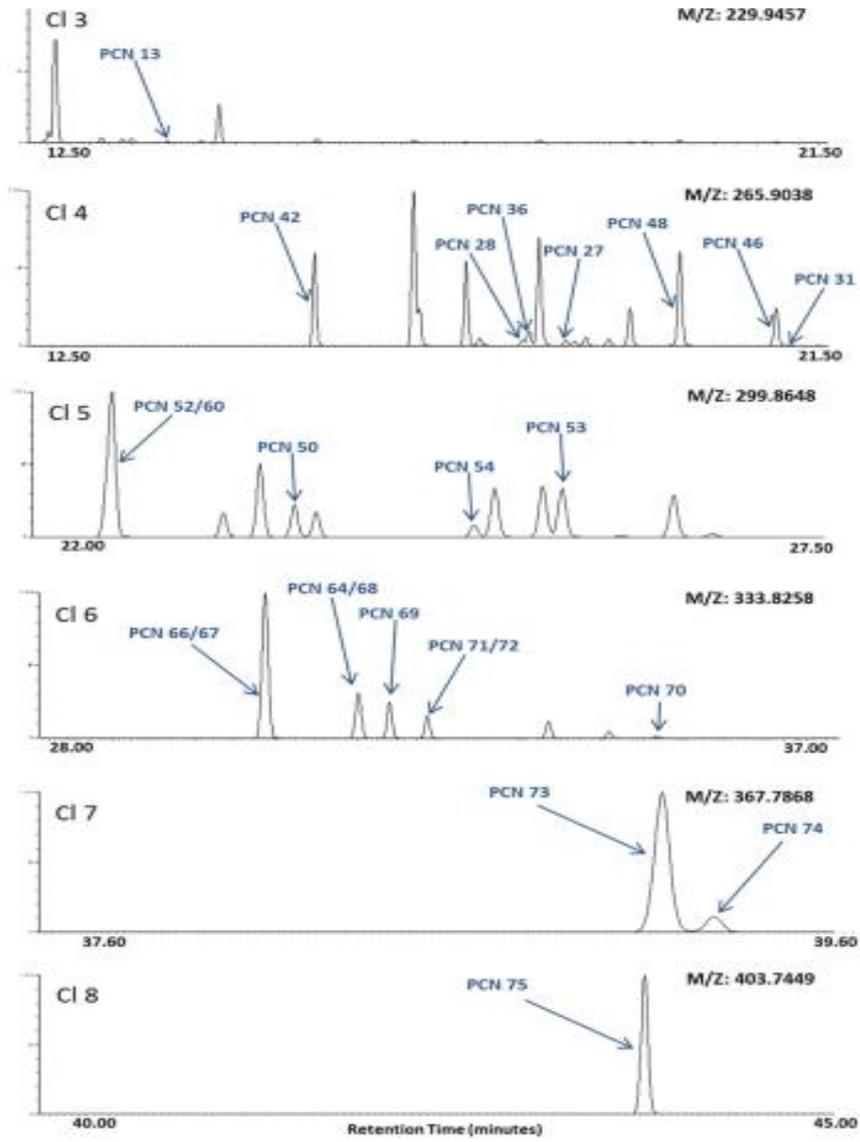


圖 3-5 文獻之多氯萘圖譜(Lega et al., 2017)

為計算相對感應因子 (RRF) 值，本研究分析校正溶液。稀釋含有 CN-2,3,5,13,24,42,46,52,53,66,68,73 和 75 之多氯萘原液 (ECN-5558) 及含有 CN-6(ECN-2622-0)之多氯萘原液。標準品 (ECN-5520-0, ECN-5217-0, ECN-5102) 分別含有 $^{13}\text{C}_{10}$ CN-2,6,27,42,52,,67,73,75 以及含有 $^{13}\text{C}_{10}$ 1,2,3,4,5,7-HexaCN(CN-64, ECN-5260-0)溶液來製備五種校正溶液。5 種校正之標準品組成如表 3-9 所示。

表 3-9 起始檢量線校正標準溶液

待測物 (pg/ μ L)	1	2	3	4	5
2-MonoCN	10	20	40	80	100
1,2-DiCN	10	20	40	80	100
1,4-DiCN	10	20	40	80	100
1,5-DiCN	10	20	40	80	100
1,2,3-TriCN	10	20	40	80	100
1,4,6-TriCN	10	20	40	80	100
1,3,5,7-TetraCN	10	20	40	80	100
1,4,5,8-TetraCN	10	20	40	80	100
1,2,3,5,7/12467-PentaCN	10	20	40	80	100
1,2,3,5,8-PentaCN	10	20	40	80	100
1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7 HexaCN	10	20	40	80	100
1,2,3,5,6,8-HexaCN	10	20	40	80	100
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN	10	20	40	80	100
OctaCN	10	20	40	80	100
內標準品					
2-MonoCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
1,5-DiCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
1,3,5,7-TetraCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
1,2,3,4-TetraCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
1,2,3,5,7-PentaCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
1,2,3,5,6,7-HexaCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
OctaCN ($^{13}\text{C}_{10}$)	10	10	10	10	10
回收標準品					
1,2,3,4,5,7-HexaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	25	25	25	25	25

分析完檢量線後，使用公式(3)計算內標準品相對於回收標準品之相對感應因子(RRF)，公式(4)及公式(5)為濃度與內標準品之回收率計算式，並以公式(6)計算檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

專有名詞:

A_i = 樣品中，待測物 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_i^* = 樣品中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

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

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

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

A_{rs} = 回收標準品的兩監測離子的離子電流積分值之和。

M_i^* = 樣品中，內標準品 i 之添加量， pg 。

M_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 之添加量， pg

M_{rs} = 回收標準品注入儀器之質量， pg ，

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

RRF_i = 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

RRF_{is} = 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

W = 樣品分析量(重量或體積)。

(一)內標準品相對於回收標準品之相對感應因子

$$RRF_{is} = \frac{A_{ci}^* M_{rs}}{A_{rs} M_{ci}^*} \quad \text{公式 3}$$

(二)多氯萘之濃度

$$C_i = \frac{A_i M_i^*}{A_i^* RRF_i W} \quad \text{公式 4}$$

(三)內準品之回收率

$$R^* = \frac{A_i^* M_{rs}}{A_{rs} RRF_{is} M_i^*} \times 100\% \quad \text{公式 5}$$

(四)檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

$$RRF_i = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \frac{A_{cij} M^*_{ci}}{A^*_{cij} M_{cij}} \quad \text{公式 6}$$

表 3-10 以五個檢量線濃度(1 至 5)計算相對感應因子，標準偏差及相對標準偏差

待測物	相對感應因子	標準偏差	相對標準偏差 (%)
2-MonoCN	1.223	0.065	5.0
1,2-DiCN	1.228	0.061	5.0
1,4-DiCN	1.045	0.042	4.0
1,5-DiCN	1.309	0.083	6.0
1,2,3-TriCN	1.053	0.072	7.0
1,4,6-TriCN	1.188	0.067	6.0
1,3,5,7-TetraCN	1.058	0.037	4.0
1,4,5,8-TetraCN	0.745	0.038	5.0
1,2,3,5,7/12467-PentaCN	0.996	0.039	4.0
1,2,3,5,8-PentaCN	0.770	0.023	3.0
1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7 HexaCN	0.989	0.056	6.0
1,2,3,5,6,8-HexaCN	0.710	0.027	4.0
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN	0.988	0.055	6.0
OctaCN	0.988	0.071	7.0
內標準品			
2-MonoCN (¹³ C ₁₀)	1.395	0.076	5.0
1,5-DiCN (¹³ C ₁₀)	1.966	0.117	5.9
1,3,5,7-TetraCN (¹³ C ₁₀)	1.555	0.077	5.0
1,2,3,4-TetraCN (¹³ C ₁₀)	1.490	0.094	6.3
1,2,3,5,7-PentaCN (¹³ C ₁₀)	1.278	0.041	3.2
1,2,3,5,6,7-HexaCN (¹³ C ₁₀)	1.125	0.023	2.1
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN (¹³ C ₁₀)	0.765	0.029	3.7
OctaCN (¹³ C ₁₀)	0.450	0.034	7.7

本研究分析檢量線每個濃度三次，並計算平均相對感應因子，其相對標準偏差皆小於 10%，證明檢量線配置良好，可用以定量多氯萘濃度。

第四章 結果與討論

4.1 萃取溶劑

本研究參考多篇多氯萘相關文獻，綜合歸納萃取溶劑可以為(a)正己烷：丙酮 (1:1, v:v)，(b)正己烷：二氯甲烷(DCM) (1:1, v:v) (c)二氯甲烷(d)甲苯進行 24 小時索氏萃取(Pan et al., 2011; Xu et al., 2015 ; Tian et al., 2014 ; Gonzalez et al., 1999)，並針對常見之四種萃取溶劑進行探討，以確定最佳萃取溶劑。表 4-1 為四種萃取溶劑對土壤樣品中多氯萘標準品之回收率。

表 4-1 四種萃取溶劑對土壤樣品中多氯萘標準品之回收率

溶劑 內標準品(%)	二氯甲烷 (N=3)	丙酮與正己烷 混合液(1:2) (N=3)	二氯甲烷與正 己烷混合液 (1:2) (N=3)	甲苯 (N=3)
2-MonoCN(¹³ C ₁₀)	40.66±6.11	57.66±11.6	34.25±23.4	7.00±2.82
1,5-DiCN(¹³ C ₁₀)	55.33±15.2	74.00±20.0	48.25±32.4	1.00±0.00
1,2,3,4-TetraCN(¹³ C ₁₀)	51.33±17.0	44.66±14.8	44.75±18.0	22.00±2.82
1,2,3,5,7-PentaCN(¹³ C ₁₀)	58.66±19.0	48.00±16.3	51.50±21.4	33.5±3.53
1,2,3,5,6,7-HexaCN(¹³ C ₁₀)	67.33±23.0	54.66±21.0	59.50±28.3	78.00±1.41
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN(¹³ C ₁₀)	76.00±29.1	51.66±28.3	68.50±36.0	95.50±3.53
OctaCN(¹³ C ₁₀)	89.00±35.1	60.66±28.7	73.00±26.1	45.05±5.65

由表可以看出低氯萘於丙酮與正己烷混合液中回收率最高，二氯甲烷次之，但高氯萘於二氯甲烷溶劑有較高之回收率。綜合此結果，二氯甲烷為最佳萃取溶劑。

4.2 淨化沖洗液種類與體積

5 毫升甲苯、10 毫升甲苯、15 毫升甲苯、60 毫升二氯甲烷加 5 毫升甲苯沖洗活性碳管柱並收集與分析。詳細數據如表 4-2 所列

表 4-2 不同體積與種類之淨化沖洗液

體積(mL) 平均內標準品回收率(%)	5 毫升甲苯 (N=3)	10 毫升甲苯 (N=3)	15 毫升甲苯 (N=3)	60 毫升二氯 甲烷+5 毫升 甲苯 (N=3)
2-MonoCN(¹³ C ₁₀)	39.3	49.0	38.4	57.0
1,5-DiCN(¹³ C ₁₀)	44.8	55.9	46.5	61.9
1,2,3,4-TetraCN(¹³ C ₁₀)	29.8	45.6	23.0	45.9
1,2,3,5,7-PentaCN(¹³ C ₁₀)	32.4	48.5	26.1	32.7
1,2,3,5,6,7-HexaCN(¹³ C ₁₀)	23.6	49.7	29.8	29.4
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN(¹³ C ₁₀)	9.3	48.7	30.1	9.2
OctaCN(¹³ C ₁₀)	42.5	67.1	28.8	63.6

上表說明 5 毫升甲苯回收率最差，可能因沖洗體積不足，導致活性碳無法有效分離多氯萘。15 毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此 10 毫升甲苯為最適合淨化沖洗液體積，結合上述之最佳萃取溶劑二氯甲烷及最適合淨化沖洗液體積 10 毫升甲苯，為最適合多氯萘前處理程序。

4.3 品保/品管

起始精密度部分待測物平均回收率為 63-98%，略低於 NIEA M801.10B 公告之戴奧辛空白基質添加待測物標準品回收率標準 70-130%。內標準品之回收率為 29-106%，比劉等(2013)高，回收率 45.2-87.9%，相對標準偏差 0.4-21.2%。方法偵測極限則根據 NIEA-PA107 方法計算，十四個待測物樣品其三倍標準偏差則為方法偵測極限值。方法偵測極限為 0.28-1.86 pg，底泥真實樣品平均內標準品回收率為 54-91%。表 4-3 為起始精密度平均回收率及標準偏差，表 4-4 為方法偵測極限及表 4-5 為底泥真實樣品平均內標準品回收率。

表 4-3 起始精密度平均回收率及標準偏差

化合物名稱	添加濃度 (ng/sample)	平均回收率(%)	標準偏差 (%)
待測物			
2-MonoCN	2	86	9
1,2-DiCN	2	63	4
1,4-DiCN	2	63	5
1,5-DiCN	2	64	5
1,4,6-TriCN	2	80	5
1,2,3-TriCN	2	85	4
1,3,5,7-TetraCN	2	85	3
1,4,5,8-TetraCN	2	95	3
1,2,3,5,7/12467-PentaCN	2	86	3

1,2,3,5,8-PentaCN	2	98	2
1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7 HexaCN	2	84	2
1,2,3,5,6,8-HexaCN	2	93	2
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN	2	86	3
OctaCN	2	85	5
內標準品			
2-MonoCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	29	8
1,5-DiCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	50	7
1,3,5,7- TetraCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	57	6
1,2,3,4-TetraCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	59	6
1,2,3,5,7-PentaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	65	6
1,2,3,5,6,7-HexaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	77	7
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	93	9
OctaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	1	106	9

表 4-4 方法偵測極限

物種編號	待測物	方法偵測極限 (pg)
CN2	2-MonoCN	0.35
CN3	1,2-DiCN	0.65
CN5/7	1,4-DiCN	1.86
CN6/12	1,5-DiCN	1.51
CN25/13	1,2,3-TriCN	0.65
CN14/24	1,4,6-TriCN	0.28
CN42	1,3,5,7-TetraCN	0.32
CN46	1,4,5,8-TetraCN	1.57
CN52/60	1,2,3,5,7/12467-PentaCN	0.58
CN53	1,2,3,5,8-PentaCN	1.48
CN66/67	1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7 HexaCN	1.00
CN68/64	1,2,3,5,6,8-HexaCN	0.96
CN73	1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN	1.29
CN75	OctaCN	1.67

*備註:方法偵測極限值，為底泥樣品之偵測極限值。

表 4-5 底泥真實樣品平均內標準品回收率及標準偏差

內標準品	平均回收率(%)	標準偏差(%)
2-MonoCN($^{13}\text{C}_{10}$)	54	8
1,5-DiCN($^{13}\text{C}_{10}$)	65	8
1,3,5,7- TetraCN($^{13}\text{C}_{10}$)	79	9
1,2,3,4-TetraCN($^{13}\text{C}_{10}$)	84	10
1,2,3,5,7-PentaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	89	12
1,2,3,5,6,7-HexaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	91	13
1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	77	34
OctaCN($^{13}\text{C}_{10}$)	83	14

4.3 底泥中多氯萘物種分佈

所分析之 16 個底泥樣品中多氯萘物種以四氯為優勢物種，但 A2-2 以三氯萘為主。濃度方面，二氯萘為(ND-5.5 pg/g-dw)，三氯萘為(1.73-9.47 pg/g-dw)，四氯萘為(1.40-23.00 pg/g -dw)，五氯萘為(ND-12.43 pg/g-dw)，六氯萘為(ND-2.22 pg/g-dw)。一氯萘因其部分樣品回收率過低不符合品管與品保規範，故不加以討論。七、八氯萘因其在底泥濃度相對較低，加上受限於儀分之條件，結果多呈現 N.D.，圖 4-1 為 16 個樣品之多氯萘物種分佈。

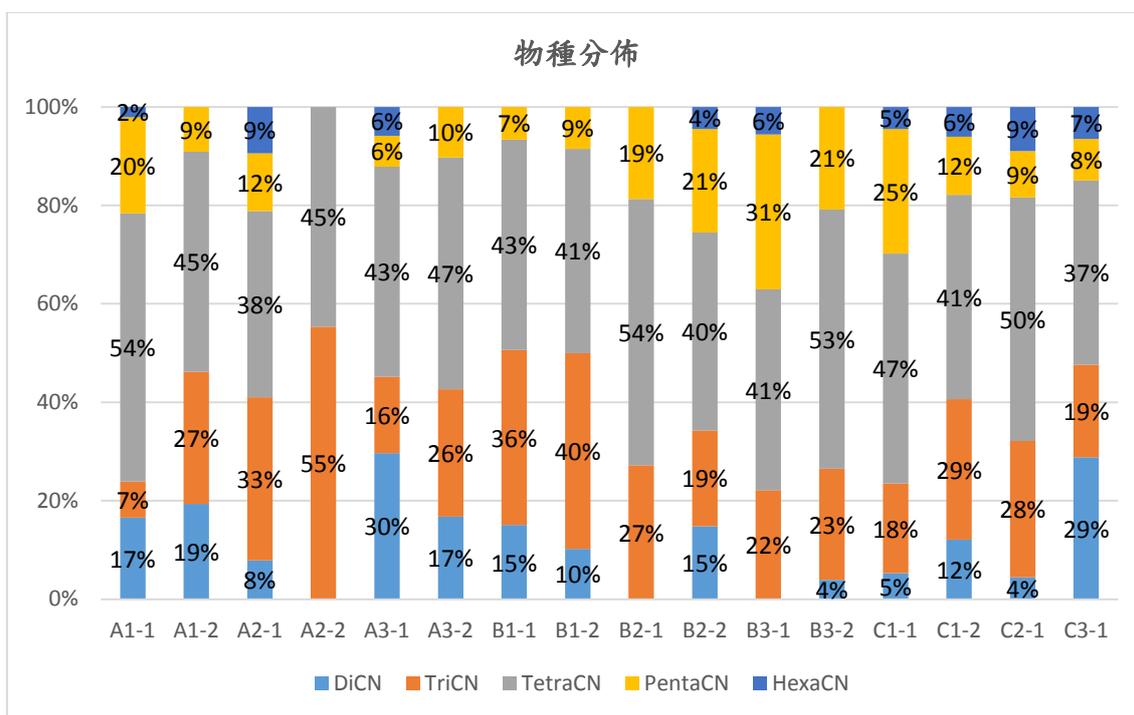


圖 4-1 16 個樣品之多氯萘物種分佈

圖 4-1 顯示 C3-1 與 A3-1 樣品之二氯萘占較高比率，分別為 29%與 30%，三氯萘在 A2-2 占比最高(55%)，四氯萘在採樣點 A1-1 與 B2-1 占比最多(54%)，五氯萘則是在 B3-1 占比最高(31%)，六氯多氯萘在 A2-1 與 C2-1 占比最多皆為 9%。A1-2、A2-2、A3-2、B1-1、B1-2、B2-1、B3-2 樣品之六氯萘皆為 ND，其中 A2-2 之五氯與六氯萘皆呈現 ND，物種分布與 Li et al. (2016)及 Eljarrat et al. (1998)相近。圖 4-2 至 4-4 分別針對二至六氯多氯萘個別物種分布討論。

表 4-6 16 個底泥樣品中之多氯萘濃度(pg/g)

樣品 物種	A1-1	A1-2	A2-1	A2-2	A3-1	A3-2	B1-1	B1-2	B2-1	B2-2	B3-1	B3-2	C1-1	C1-2	C2-1	C3-1
DiCN	4.45	1.79	1.19	ND	4.81	1.89	3.26	2.44	ND	3.60	ND	0.70	2.61	3.82	0.95	5.45
TriCN	1.96	2.48	5.01	1.73	2.51	2.91	7.69	9.47	4.89	4.74	4.12	3.99	8.95	9.02	5.86	3.56
TetraCN	14.6	4.13	5.71	1.40	6.92	5.29	9.25	9.87	9.71	9.78	7.60	9.33	23.00	13.11	10.49	7.07
PentaCN	5.25	0.85	1.78	ND	1.02	1.16	1.44	2.03	3.36	5.11	5.86	3.68	12.43	3.72	1.99	1.59
HexaCN	0.56	ND	1.42	ND	0.95	ND	ND	ND	ND	1.09	1.05	ND	2.22	1.92	1.90	1.23
HeptaCN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OctaCN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	26.84	9.25	15.13	3.13	16.21	11.25	21.65	23.81	17.95	24.32	18.63	17.70	49.22	31.59	21.19	18.90

*備註:A 為上游, B 為中游, C 為下游。1 為採集 0 至 15 公分底泥, 2 為採集 15 公分以下之底泥。

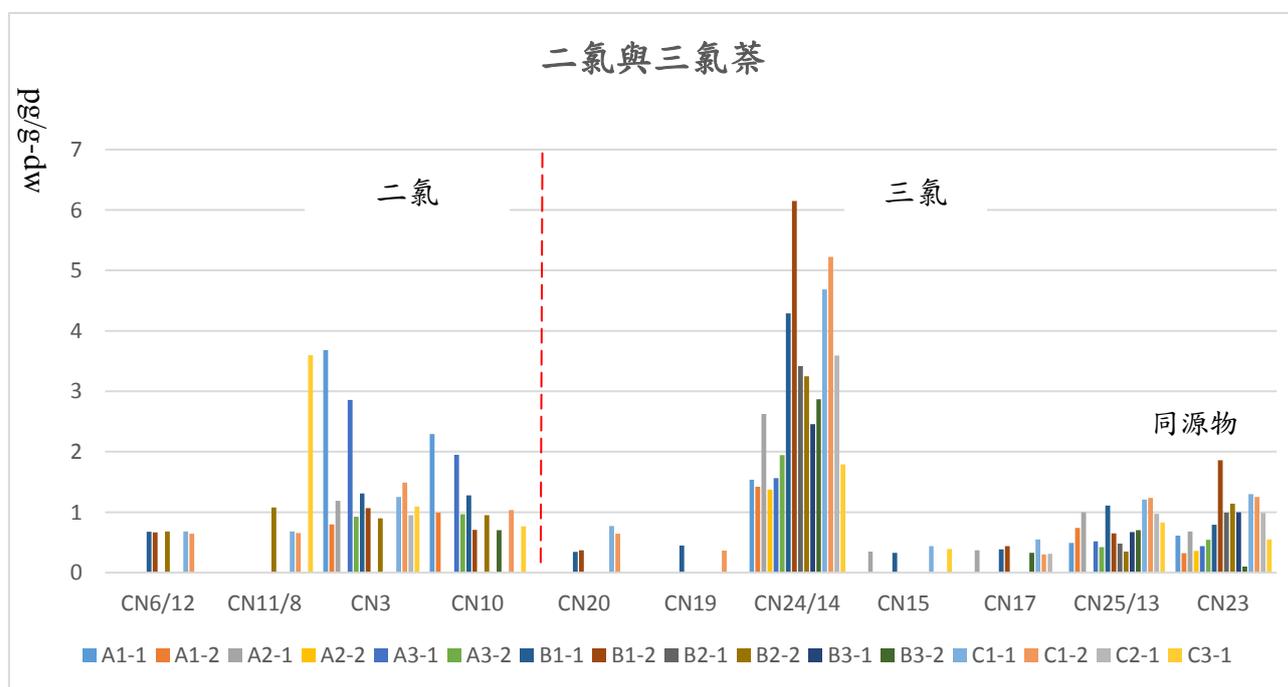


圖 4-2 二氯與三氯萘個別物種分布

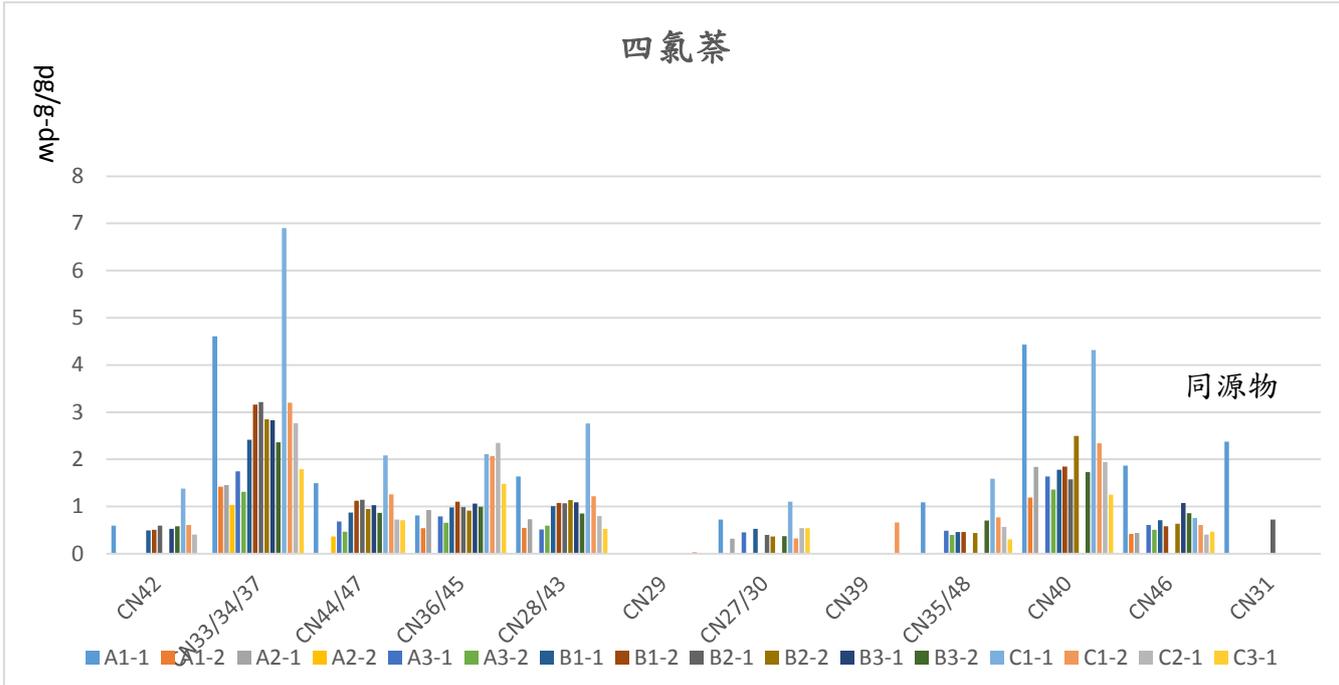


圖 4-3 四氯萘個別物種分布

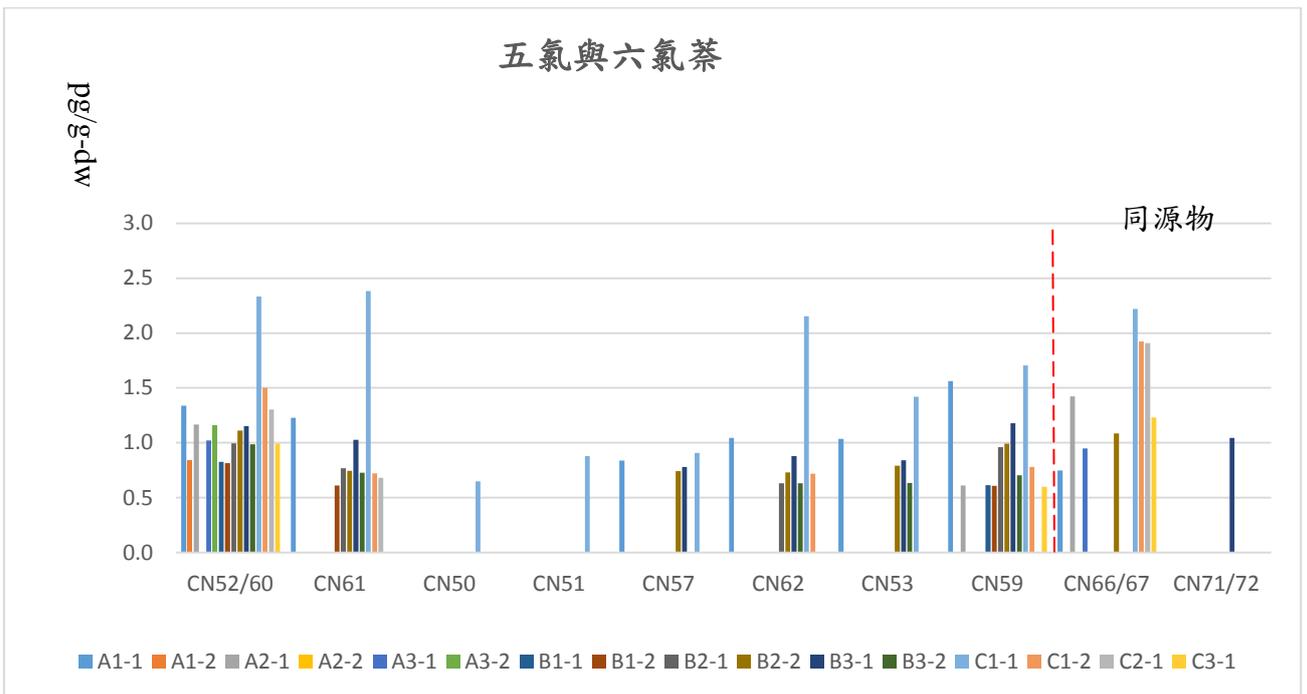


圖 4-4 十六個樣品中五氯與六氯萘個別物種分布

二氯萘以 1,2-DiCN 及 2,3-DiCN 為主，三氯萘分別以 1,4,6-TriCN 及 1,4,5-TriCN 以及 1,2,3-TriCN 為主。四氯萘以 1,2,4,6/1,2,4,7/1,2,5,7-TetraCN 與 1,2,6,8-TetraCN 為主五氯萘 1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PentaCN 與 1,2,4,6,8-PentaCN 及 1,2,4,7,8-PentaCN 為主，六氯萘以 1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7-HexaCN 為主，其結果與

Wang et al. (2012)相近。

*備註:DiCN:CN3 , CN10 , TriCN ; CN24/14 , CN23 , CN25/13 ; TetraCN ;
CN33/34/37 , CN40 , Penta ; CN52/60 , CN61 , CN62 , Hexane:CN66/67

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 低氯萘於丙酮與正己烷混合液之回收率最高，二氯甲烷次之，但高氯萘於二氯甲烷溶劑有較高之回收率；綜合以上結果本研究使用二氯甲烷作為樣品萃取溶劑。因二氯甲烷於室溫下易揮發，故在萃取過程需格外注意，確認每小時回流 4 次以上，並萃取約 24 小時以確保多氯萘能有效從樣品萃出。
2. 以不同種類與體積之沖洗液淨化結果顯示 5 毫升甲苯回收率最差，可能因沖洗體積不足，導致活性碳無法有效分離多氯萘。15 毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此 10 毫升甲苯為最適合淨化沖洗液之體積。
3. 所分析之 16 個底泥樣品中多氯萘物種以四氯為優勢物種，但 A2-2 以三氯萘為主。濃度方面二氯萘為(ND-5.5 pg/g-dw)，三氯萘為(1.73-9.47 pg/g-dw)，四氯萘為(1.40-23.00 pg/g -dw)，五氯萘為(ND-12.43 pg/g-dw)，六氯萘為(ND-2.22 pg/g-dw)。
4. 所分析之 16 個底泥樣品中多氯萘物種分佈不盡相同，二氯萘以 1,2-DiCN 及 2,3-DiCN 為主，三氯萘分別以 1,4,6-TriCN 及 1,4,5-TriCN 以及 1,2,3-TriCN 為主。四氯萘以 1,2,4,6/1,2,4,7/1,2,5,7-TetraCN 與 1,2,6,8-TetraCN 為主五氯萘 1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PentaCN 與 1,2,4,6,8-PentaCN 及 1,2,4,7,8-PentaCN 為主，六氯萘以 1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7-HexaCN 為主。

5.2 建議

1. 因多環芳香烴為多氯萘之前驅物，本研究參考美國EPA多環芳香烴之前處理，於減壓濃縮時添加60毫升正己烷，以置換圓底燒瓶中的二氯甲烷，使多氯萘同源物可被妥善收集(EPA method 429, 1989)。
2. 綜合多篇文獻使用之分析儀器種類，建議可進一步評估以高解析度質譜儀或串聯式質譜儀分析多氯萘之需求性與可行性。
3. 國外研究指出熱處理為多氯萘主要之污染來源，但國內迄今尚無任何文獻報導，建議未來可針對國內熱處理行業之多氯萘排放行為及可能影響進行環境背景調查。

參考文獻

- Abad E., Caixach J., Rivera J. (1999). Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 38, 109-120.
- Auger P., Malalyandl M., Wightman R H. (1993) Improved syntheses and complete characterization of some polychloronaphthalenes. *Environmental Science & Technology*, 27,1673-1680.
- Ba T., Zheng M., Zhang B., Liu,W., Su G., Liu G., & Xiao., K. (2010) Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China. *Environmental Science & Technology*, 44, 2441-2446.
- Baek S. Y., Choi S. D., Lee S. J., Chang Y. S. (2008) Assessment of the spatial distribution of coplanar PCBs, PCNs, and PBDEs in a multi-industry region of South Korea using passive air samplers. *Environmental Science & Technology*, 42, 7336-7340.
- Brinkman U. A. Th., de Kok A., Reymer H G M., de Vries G. J . (1976) Analysis of polychlorinated naphthalenes by high-performance liquid and thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A* , 129, 193 -209.
- Brinkman U. A. Th ., de Vries G., de Kok A., de Jonge A L. J . (1978) Discrimination between polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 152, 97-104.
- Cetin B.(2016) Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey: concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 560-561, 160-169.
- Crookes H. (1993) Halogenated naphthalenes, Department of Environment, London, UK.
- Die Q., Nie Z., Fang Y., Yang Y., Gao X., Tian Y., Tian S. (2016) Seasonal and spatial distributions of atmospheric polychlorinated naphthalenes in Shanghai, China. *Chemosphere*, 144, 2134-2141.
- Eljarrat E ., Caixach J ., Jiménez B ., González M J ., Rivera J . (1999) Polychlorinated naphthalenes in sediments from the Venice and Orbetello Lagoons, Italy. *Chemosphere*, 38, 1901 -1912.
- Engwall M., Brunstrom B., Jakobsson E. (1994) Ethoxyresorufin O-deethylase (EROD) and aryl hydrocarbon hydroxylase (AHH)-inducing potency and lethality of chlorinated naphthalenes in chicken (*Gallus domesticus*) and elder duck (*Somateriamollissima*) embryos. *Archives of Toxicology*, 68, 37-42.
- Falandysz J., Strandberg L., Bergqvist P A., Kulp S E., Strandberg B., Rappe C. (1996) Polychlorinated naphthalenes in sediment and biota from the Gdańsk Basin, Baltic sea. *Environmental Science & Technology*, 30, 3266-3274.

- Falandysz J. (1998) Polychlorinated naphthalenes: an environmental update. *Environmental Pollution*, 101, 77-90.
- Falandysz J., Fernandes A., Gregoraszczyk E., Rose M. (2014) The toxicological effects of halogenated naphthalenes: a review of aryl hydrocarbon receptor-mediated (dioxin-like) relative potency factors. *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 32, 239-272.
- Falandysz J., Rappe C. (1996) Spatial distribution in plankton and bioaccumulation features of polychlorinated naphthalenes in a pelagic food chain in southern Part of the Baltic proper. *Environmental Science & Technology*, 30, 3362-3370.
- Falandysz J., Kawano M., Ueda M., Matsuda M., Kannan K., Giesy J P., Wakimoto T J . (2001) Polychlorinated naphthalenes, -biphenyls, -dibenzo-*p*-dioxins, and -dibenzofurans in double-crested Cormorants and herring gulls from Michigan waters of the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 35, 441-447.
- Fernandes F., Smith R Petch., Brereton N., E. Bradley S., Panton M., Carr and M. Rose. (2009) Investigation into the levels of environmental contaminants in Scottish marine and freshwater Fin fish and Shellfish. Food Standards Agency Scotland.
- Gevao B., Harner T., Jones K C. (2000) Sedimentary record of polychlorinated naphthalene concentrations and deposition fluxes in a dated lake core. *Environmental Science & Technology*, 34, 33-38.
- Guruge K S., Seike N., Yamanaka N., Miyazaki S. J . (2004) Accumulation of polychlorinated naphthalenes in domestic animal related samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 753-757.
- Harner T., Bidleman T F. (1997) Polychlorinated naphthalenes in urban air. *Atmospheric Environment*, 31, 4009-4016.
- Hanberg A., Wärn F., Asplund L., Haglund E., Safe S. (1990) Proceedings of the ninth international symposium Swedish dioxin survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for some polychlorinated biphenyls and naphthalenes using biological tests. *Chemosphere*, 20, 1161-1164.
- Harner T., Kucklick J . (2002) Interlaboratory study for the polychlorinated naphthalenes (PCNs): phase 1 results. *Chemosphere*, 51, 555-562.
- Helm P A ., Bidleman T F., Stern G A., Koczenski K. (2002) Polychlorinated naphthalenes and coplanar polychlorinated biphenyls in beluga whale (*Delphinapterus leucas*) and ringed seal (*Phoca hispida*) from the eastern Canadian arctic. *Environmental Pollution*, 119, 69-78.
- Helm P A. (1999) Complete separation of isomeric penta- and hexachloronaphthalenes by capillary gas chromatography. *Journal of Separation Science*, 22, 639-643.
- Hogarth, J. N., Seike N., Kobara Y., Habib A., Nam J.-J., Lee J.-S., Masunaga, S. (2012) Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive

- congener evaluation for source characterization. *Chemosphere*, 86, 718-726.
- Horii Y., Kannan K., Petrick G., Gamo T., Falandysz J., Yamashita N. (2005) Congener-specific carbon isotopic analysis of technical PCB and PCN mixtures using two-dimensional gas chromatography–isotope ratio mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 39, 4206-4212.
- Hu J., Zheng M., Liu W., Li C., Nie Z., Liu G., Zhang B., Xiao K., Gao L. (2013) Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2905-2911.
- ISO/TS 1670. (2015) Water quality-determination of polychlorinated naphthalenes (PCN)-method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS).
- Iino F., Tsuchiya K., Imagawa T., Gullett B. K.(2001) An isomer prediction model for PCNs, PCDD/Fs, and PCBs from municipal waste incinerators. *Environmental Science &Technology*, 35, 3175-3181.
- IPCS. (2000) Concise international chemical assessment document (CICAD) chlorinated naphthalenes No.34. Geneva, World Health Organization, International Program on Chemical Safety.
- Ishaq R., Persson N. J., Zebühr Y., Broman D., Næs K. (2009) PCNs, PCDD/Fs, and non-orthoPCBs, in water and bottom sediments from the industrialized norwegian grenlandsfjords. *Environmental Science &Technology*, 43, 3442-3447.
- Jakobsson E., Asplund L. (2000) Polychlorinated naphthalenes (PCNs). anthropogenic compounds part K. O. Hutzinger and J. Paasivirta, Springer Berlin Heidelberg, 3, 97-126.
- Järnberg U., Asplund L., deWit C., Grafström A-K., Haglund P., Jansson B. (1993) Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediment and biota: levels, patterns and time trends. *Environmental Science &Technology*, 27, 1364-74.
- Järnberg U., Asplund L., deWit C., Egebäck A. L., Wideqvist U., Jakobsson E. (1997) Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and source-related samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32, 232-245.
- Jin R., Zhan J., Liu G., Zhao Y., & Zheng M. (2016) Variations and factors that influence the formation of polychlorinated naphthalenes in cement kilns co-processing solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 315, 117-125.
- Kannan K., Imagawa T., Blankenship A.L., Giesy J.P. (1998) Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant. *Environmental Science & Technology*, 32, 2507-2514.
- Kannan K., Kober J.L., Kang Y. S., Masunaga S., Nakanishi J., Ostaszewski A., John P. Giesy. (2001) Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in

- sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 1878-1889.
- Kannan K., Imagawa T., Yamashita N. (2000) Polychlorinated naphthalenes in sediment, fishes and fish-eating waterbirds from Michigan waters of the Great Lakes. *Organohalogen Compounds*, 47, 13-16.
- Kincannon, D. F., Lin, Y. S. (1985) Microbial degradation of hazardous wastes by land treatment. *Proceedings of the 40th Industrial Waste*, 14.
- Krauss M., Wilcke W. (2003) Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 122, 75-89.
- Kucklick J. R., Harner T. (2006) Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 819-836.
- Lee R. G. M., Thomas G. O., Jones K. C. (2005) Detailed study of factors controlling atmospheric concentrations of PCNs. *Environmental Science & Technology*, 39, 4729-4738.
- Lega, R., Megson D., Hartley C., Crozier P., MacPherson K., Kolic, T., Reiner E. J. (2017) Congener specific determination of polychlorinated naphthalenes in sediment and biota by gas chromatography high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1479, 169-176.
- Li F., Jin J., Gao Y., Geng N., Tan D., Zhang H., Ni Y., Chen J. (2016) Occurrence, distribution and source apportionment of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in sediments and soils from the Liaohe River Basin, China. *Environmental Pollution*, 211, 226-232.
- Li F., Jin J., Sun X., Wang X., Li Y., Shah S. M., & Chen J. (2014) Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry for the determination of atmospheric polychlorinated naphthalenes. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 111-117.
- Liu G., Cai Z., Zheng M. (2014) Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 94, 1-12.
- Liu G., Lv P., Jiang X., Nie Z., and Zheng M. (2014) Identifying iron foundries as a new source of unintentional polychlorinated naphthalenes and characterizing their emission profiles". *Environmental Science & Technology*, 48, 13165-13172.
- Liu G., Zheng M., Lv P., Liu W., Wang C., Zhang B., and Xiao K. (2010) Estimation and characterization of polychlorinated naphthalene emission from coking industries. *Environmental Science & Technology*, 44, 8156-8161.
- Liu G., Zheng M., Du B., Nie Z., Zhang B., Liu W. Hu J. (2012) Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes. *Chemosphere* 89, 467-472.

- Li, Q., Cheng, X., Wang, Y., Cheng, Z., Guo, L., Li, K., Zhang, G. (2017) Impacts of human activities on the spatial distribution and sources of polychlorinated naphthalenes in the middle and lower reaches of the Yellow River. *Chemosphere*, 176, 369-377.
- Lundgren K., Tysklind M., Ishaq R., Broman D., van Bavel B. (2003) Flux estimates and sedimentation of polychlorinated naphthalenes in the northern part of the Baltic sea. *Environmental Pollution*, 126, 93-105.
- Lundgren K., Tysklind M., Ishaq R., Broman D., van Bavel B. (2002) Polychlorinated naphthalene levels, distribution, and biomagnification in a benthic food chain in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*, 36, 5005-5013.
- Mackay D., Wania F. (1995) Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *Science of the Total Environment*, 160-161, 25-38.
- Malavia J., Santos F. J., Galceran M T. (2004) Gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry versus GC-high-resolution mass spectrometry for the determination of non-*ortho*-polychlorinated biphenyls in fish. *Journal of Chromatography A*, 1056, 171-178.
- Mahmooda A., Malik R. N., Li J., Zhang G. (2014) Congener specific analysis, spatial distribution and screening-level risk assessment of polychlorinated naphthalenes in water and sediments from two tributaries of the River Chenab, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 485-486, 693-700.
- Meijer S. N., Harner T., Helm P. A., Halsall C. J., Johnston A. E., Jones J C. (2001) Polychlorinated naphthalenes in U.K. soils: time trends, markers of source, and equilibrium status. *Environmental Science & Technology*, 35, 4205-4213.
- Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J. L. (2007) Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend. *Chemosphere*, 66, 267-276.
- Nie Z., Zheng M., Liu W., Zhang B., Liu G., Su G., Xiao K. (2011) Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China. *Chemosphere*, 85, 1707-1712.
- Oh J. E., Gullett B., Ryan S., Touati A. (2007) Mechanistic relationships among PCDDs/Fs, PCNs, PAHs, ClPhs, and ClBzs in municipal waste incineration. *Environmental Science & Technology*, 41, 4705-4710.
- Pan J., Yang Y., Zhu X., Yin Yeung L. W., Taniyasu S., Miyake Y., Falandysz J., Yamashita N. (2013) Altitudinal distributions of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and PCNs in soil and yak samples from Wolong high mountain area, eastern Tibet-Qinghai Plateau, China. *Science of the Total Environment*, 444, 102-109.
- Pan, X., Tang, J., Chen, Y., Li, J., Zhang, G. (2011) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China. *Environmental Pollution*, 159, 3515-3521.
- Gao Q., Haglund P., Pommer L., Jansson S. (2015) Evaluation of solvent for pressurized

- liquid extraction of PCDD, PCDF, PCN, PCBz, PCPh and PAH in torrefied woody biomass. *Fuel*, 154, 52-58.
- Sakai S. I., Yamamoto T., Noma Y., Giraud R. (2006) Formation and control of toxic polychlorinated compounds during incineration of wastes containing polychlorinated naphthalenes. *Environmental Science & Technology*, 40, 2247-2253.
- Schneider M., Stieglitz L., Will R., Zwick G. (1998). Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash. *Chemosphere*, 37, 2055-2070.
- Schuhmacher M., Nadal M., Domingo J L. (2004) Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries. *Environmental Science & Technology*, 38, 1960-1969.
- Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Kumar K. S. (2004) Formation of polychlorinated naphthalenes, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and organochlorine pesticides in thermal processes and their occurrence in ambient air. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 419-431.
- Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Ireland, P. (1994) Development of an all congener specific, HRGC/HRMS analytical method for polychlorinated naphthalenes in environmental samples. *Organohalogen Compounds*, 19, 177-182.
- Terry F., Bidleman P. A., Helm B. M., Braune G., Wing G. (2010) Polychlorinated naphthalenes in polar environments — A review. *Science of the Total Environment*, 408, 2919-2935.
- Tian Z., Li H., Xie H., Tang C., Han Y., Liu W. (2014) Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator. *Science of the Total Environment*, 491-492, 75-79.
- Van de Plassche E., Schwegler A. M. G. R. (2002) Polychlorinated naphthalenes. In Dossier prepared for the third meeting of the UN-ECE Ad-hoc Expert Group meeting on POPs. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Directorate-General for Environmental Protection, 16.
- Wang M., Liu W., Hou M., Li Q., Han Y., Liu G., Li H., Liao X., Chen X., Zheng M. (2016). Removal of polychlorinated naphthalenes by desulfurization and emissions of polychlorinated naphthalenes from sintering plant. *Journal of Scientific Report*, 6, 26444.
- Wania F., Mackay D. (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22, 10-189.
- Williams D. T., Kennedy B., Lebel G L. (1993) Chlorinated naphthalenes in human adipose tissue from ontario municipalities. *Chemosphere*, 27, 795-806.
- WHO. (2001) Chlorinated naphthalenes. Concise international chemical assessment document 34. Geneva, Switzerland.
- Xu Y., Li J., Zheng Q., Pan S., Luo C., Zhu H., Zhang G. (2015) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Chinese forest soil: Will combustion become a major

source? *Environmental Pollution*, 204, 124-132.

- Yamashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D. L., Hashimoto S., Miyazaki A., Giesy J. P. (2000) Vertical profiles of dioxin-like and estrogenic activities associated with a sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science & Technology*, 34, 3560-3657.
- Yang L., Liu G., Zheng M., Jin R., Zhu Q., Zhao Y., Xu Y. (2017) Atmospheric occurrence and health risks of PCDD/Fs, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes by air inhalation in metallurgical plants. *Science of the Total Environment*, 580, 1146-1154.
- Yang S., Reiner E.J., Harrison R.O., Kolic T., MacPherson K. (2010) Determination of dioxin/furans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in clean water using the capex technologies cleanup technique. *Organohalogen Compounds*, 72, 1788
- Zhang H., Xiao K., Liu J., Wang T., Liu G., Wang Y., Jiang G. (2014) Polychlorinated naphthalenes in sewage sludge from wastewater treatment plants in China. *Science of the Total Environment*, 490, 555-560.
- Zhenyu T., Haifeng L., Huiting X., Chen T., Ying H., Wenbin Liu. (2014) Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator. *Science of the Total Environment*, 491-492, 75-79.
- Zhu Q., Zhang X., Dong S., Gao L., Liu G., Zheng, M. (2016) Gas and particle size distributions of polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of Beijing, China. *Environmental Pollution*, 212, 128-134.
- 劉芷彤, 張兵, 王雯雯, 劉國瑞, 高麗榮, 鄭明輝. (2013) 同位素稀釋氣相色譜/三重四級杆串聯質譜法分析環境樣品中的多氯萘. *Chinese Journal of Chromatography*, 31, 878-884.
- 郭麗, 巴特, 鄭明輝. (2009) 多氯萘的研究. *PROGRESS IN CHEMISTRY*, 377-388
- 黃壬瑰、楊喜男、李以彬、魏佩玉、許永華、陳元武、許元正、翁英明(2004). 戴奧辛生物快速篩選檢測技術建立。行政院環境保護署環境檢驗所。

附錄

附錄一

多氯萘檢測方法-同位素標幟稀釋氣相層析/低解析質譜法(草案)

一、方法概要

本方法使用氣相層析儀/低解析質譜法(HRGC/LRMS)分析環境基質及其他介質樣品中多氯萘(Polychlorinated naphthalenes,PCNs)之檢測，樣品經由萃取、濃縮、淨化等程序，利用 $^{13}\text{C}_{10}$ -同位素標幟稀釋法(Isotope dilution method)，測定 75 種多氯萘同源物之濃度並計算其總毒性當量濃度。

二、適用範圍

(一) 本方法適用於環境基質及其他介質樣品中多氯萘之檢測。

(二) 本方法使用之 HRGC/LRMS 宜由具氣相層析/質譜儀分析經驗之人員負責，或經由訓練通過認定者擔任；每一實驗室在使用本方法皆需遵行品質管制規範，以證明其具有能力產生可接受之檢測報告。

三、干擾

(一) 本方法的干擾可能來自於溶劑、試劑、玻璃器皿及樣品處理過程中所使用的硬體設備之污染，干擾物質會導致層析圖基線之飄移，須執行空白樣品的測試，以證明無干擾情形。

(二) 干擾物質可能是樣品中之其他物質，基質干擾的程度隨樣品之來源而不同。由於本方法所使用之偵測系統具選擇性，因此可降低來自基質中的干擾，如果有干擾發生，可用適當的淨化程序去除。

(三) 儀器必須將質譜儀的條件調整至最佳化，以達到要求的解析度及質量的準確度。在 LRMS 中層析管柱材質種類、管柱的長度、內徑、層析的流速、移動相及添加劑的選擇，都可能影響分析效果及儀器感度。

四、設備與材料

(一) 褐色玻璃樣品瓶:，容量 500 mL，附螺旋蓋鐵氟龍內墊。

- (二) 洗瓶:鐵氟龍材質，500 mL。
- (三) pH 計:pH 值 1~14。
- (四) 量筒:1L。
- (五) 圓(平)底燒瓶:Pyrex 材質，250 mL，24/40 或同級品。
- (六) 鐵氟龍沸石。
- (七) 索氏萃取管:Pyrex 材質，下端規格 24/40(mm)，上端規格 50/50(mm)或同級品。
- (八) 藥勺:不鏽鋼材質。
- (九) 可拋棄式玻璃滴管:9 英吋長。
- (十) 濾筒:43×123 mm、25×90 mm 玻璃纖維、纖維素材質或同級品。
- (十一) 天平:
 - 1.精密天平:可精秤至 0.1 mg。
- (十二) 氮氣吹除裝置:附流量調整閥。
- (十三) 減壓濃縮機:具控溫、控壓之功能者。
- (十四) 氣相層析儀:須包含下列部分
 - 1.烘箱:能維持分離管柱所需操作溫度，提供至少 40°C/min 之升溫條件
 - 2.溫度顯示:監測管柱烘箱、偵測器和注射口溫度±1°C
 - 3.流量系統:氣體計量系統用以測定樣品、氣體及載流氣體流速
 - 4.毛細管成析分離管柱:60 m×0.25 mm×0.25 μm DB-5MS 管柱或同級品
- (十五) 質譜儀:解析度 1000 以上

六、試劑

- (一) 試劑水:不含待測物之去離子水，或符合前述規格之市售純水。
- (二) 正己烷:殘量級。
- (三) 甲苯:殘量級。
- (四) 二氯甲烷:殘量級。
- (五) 酸性矽膠管柱:市售之淨化管柱(Cape Technologies，South Portland，ME，USA)。
- (六) 活性碳管柱:市售之淨化管柱(Cape Technologies，South Portland，ME，USA)。
- (七) 氮氣(N₂):純度 99.99% 以上。
- (八) 氦氣(He):純度 99.9995% 以上。

(九) 同位素標幟標準溶液:

1.內標準工作溶液(Internal standard solution):ECN-5217,5520-0,5102
(Cambridge Isotope Laboratories,公司)

2.回收標準工作溶液(Recovery standard solution):ECN-5260-0
(Cambridge Isotope Laboratories,公司)

七、採樣及保存

(一) 土壤、底泥、污泥、灰渣可參考本署公告「土壤採樣方法」、「事業廢棄物採樣方法」、「底泥採樣方法」及「廢棄物焚化灰渣採樣方法」等其他相關採樣方法採樣，採得之樣品裝入褐色玻璃樣品瓶內，保存在 10°C 下運送至實驗室。

(二)實驗室於收樣後，應在 30 天內完成萃取，萃取後 45 天內完成分析，萃取後至完成分析期間，應將萃取液存放安全無虞之區域，避免遭撞擊而破損。

八、步驟

送至實驗室之土壤、底泥、廢棄物、灰渣、底渣、集塵灰、放流水、飲用水、飲用水水源、生物組織、環境用藥及其他基質樣品，在樣品萃取前，須依其樣品特性預先敲碎、絞碎、研磨、過篩或分類處理以取得代表性樣品，茲分述如下：

(一) 樣品預處理

土壤、底泥、廢棄物、灰渣、底渣及集塵灰等樣品放置於乾淨的玻璃器皿中或鋁箔紙上置於乾淨區域，先剔除石礫、樹枝等雜物後，自然風乾(約需 7 至 10 天)或冷凍乾燥。風乾過程需偶爾將團粒(如粒徑大於 15 mm)剝散，以免固態樣品因脫水而緊密膠結，並有利於乾燥速度。風乾完成後，以木鎚或適當工具敲碎，用 2 mm(10 mesh)標準篩網過篩，再經過研磨使其通過 18 mesh(即孔徑 ≤ 1 mm)標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶內，待進行萃取處理程序。另取乾燥前之樣品進行含水率測試，經秤重之樣品以 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘 12 小時後，移入乾燥箱內冷卻，依計算式-1 計算其含水率，計算如下

$$\text{含水率 \%} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \% \quad \text{計算式-1}$$

W_w : 樣品濕重 W_d : 樣品乾重

(二) 樣品之前處理

1. 以甲苯或二氯甲烷預洗至少 18 小時，並調整熱源以確保其溶劑每小時迴流 4 次以上。
2. 添加 1ng 內標準品，包括(¹³C₁₀-CN-2,6,27,52,67,73,75)，並以二氯甲烷萃取至少 24 小時。
3. 萃取後，減壓濃縮 (50°C, 700 mbar) 至剩三分之一後，添加 60 毫升正己烷，取代二氯甲烷溶劑，使低氯數多氯萘，不易與二氯甲烷一同揮發，最後將萃取物濃縮至約 250μL。
4. 使用 CAPE 管柱與活性碳管柱一同淨化目標污染物。使用 30 毫升的正己烷沖洗 CAPE 管柱，然後將活性碳柱裝至 CAPE 管柱，並以 10 毫升的正己烷沖洗。接著使用正己烷 (約 3 毫升) 將萃取物轉移至 CAPE 管柱，將管柱用 40 毫升的正己烷稀釋。在乾燥之前，將活性碳管柱從 CAPE 管柱分離至乾淨的空管柱，使用 30 毫升的正己烷與二氯甲烷混合溶液 (75% 正己烷, 25% 二氯甲烷) 去除干擾物質。最後，使用 10 毫升甲苯收集。
5. 淨化後，通過減壓濃縮 (55°C, 100 mbr) 將萃取物減壓濃縮至約 250μL，並轉移至 vial 瓶持續吹氮 (60°C) 減壓濃縮至 20μL。
6. 分析之前，將萃取物加入 1ng 回收標準品 (ECN-5260-0, CN-64) 以定量內標準品之回收率。

(三) 分析

1. 氣相層析建議操作條件:

DB-5MS 管柱(60 mx0.25 mmx0.25 μm)

注射溫度:260°C

注射體積:20 μL

載流氣體:氦氣(He),1.0 mL/min

管柱溫度:90°C (1 min)以 15°C/min 升溫至 180°C (2 min)然後以 4°C/min 升溫至 280°C (1 min)再以 10°C/min 升溫至 300°C (5 min)

2. 低解析度質譜儀

解析度:1000(10%,波谷)

離子化模式:電子撞擊式(EI)

離子源溫度:270°C

監測模式:選擇性離子監測(Selected ion monitoring) , 監測離子

九、參考文獻

1. Tian Z., Li H., Xie H., Tang C., Han Y., Liu W. (2014) Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator. *Science of the Total Environment*, 491-492, 75-79.
2. Yang S., Reiner EJ., Harrison RO., Kolic T., MacPherson K. (2010) Determination of dioxin/furans (PCDD/Fs) , dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) , polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in clean water using the cape technologies cleanup technique. *Organohalogen Compounds*, 72,1788.

附錄二 服務建議書審查意見回覆表
 行政院環境保護署「持久性有機汙染檢測技術開發(1/2)專案」

專案年度	106 年度	
專案主題	主持人：張木彬	
專案名稱	持久性有機汙染物檢測技術開發(1/2)	
評審委員	審查意見	審查意見回覆
委員一	1. 萃取分 3 種條件，淨化分 4 種條件，總共 12 個條件。每一條件請考量數據之代表性。 2. 分析方法之比較，若執行單位沒有 GC/MS/MS，建議就文獻之資料做各方法優缺點之比較。	1. 感謝委員意見，已於期末報告第 15 及 16 頁詳細說明。 2. 感謝委員意見，已於期末報告第 17 及 18 頁論述之。

<p>委員二</p>	<p>1. 本計畫主要目的在於檢測技術的開發，投標中央大學與陽明大學在 POPs 的析析上有相當的經驗，因此在承接能力上應可勝任。</p> <p>2. 本計畫雖為技術開發，但所用之分析程序仍有部分現行檢測方法，在後續方法技術開發應予以說明。</p> <p>3. 在底泥採樣上，將以重力岩蕊採集表層沉積物，但在某些地質條件下，不一定能採樣到樣本，建議不一定要受限於單一種採集設備。</p> <p>4. 在所分析的 PCNs 中，對較高分子量之 PCN 沸點遠高於儀器之最高溫(290°C)，是否會響到分析之準確性，請說明。</p>	<p>1. 感謝委員意見。</p> <p>2. 謝謝委員意見，本計畫參考多篇文獻，如現行可參考之文件「ISO/TS 16780」。</p> <p>3. 謝謝委員意見，此設備曾在台灣水庫湖泊測試過，可以較小的表面擾動取得完整表層底泥樣品。</p> <p>4. 氣相層析儀是利用各種成分在一種固定的液相及一種流動的氣相中，分配率的不同，而達到分離的效果，並添加標準品以監測各階段之回收率，確認分析之準確性。</p>
<p>委員三</p>	<p>1. 依計畫文獻表 1-5 提出 3 種不同儀器分析技術，這 3 種儀器技術優缺點為何，計畫中最終選擇 HRMS 技術，可以予以補充資料。</p> <p>2. 同位素稀釋法之品保規範與選擇的同位素標準品有關，計畫未來選擇的理由及分析 PCNs 的對應關係，報告中宜敘明清楚。</p> <p>3. PCNs 未來濃度選擇是以 75 種濃度總合或用 TEF 計算，請說明。</p>	<p>1. 感謝委員意見，HRGC/HRMS 之優點為解析度較高且可以偵測到較低之濃度，缺點為成本昂貴。GCMS/MS 優點為成本較低，但解析度較低。氣相層析/三重四級桿串聯質譜儀定性與定量功能良好，易受質荷比相近之物質干擾。</p> <p>2. 感謝委員意見，已於期末報告第 36 頁及 37 頁論述，其品保/品管數據結果於報告第 48 至 51 頁論述之。</p> <p>3. 感謝委員意見，本計畫以 75 總濃度總合計算之，詳細結果於期末報告第 53 頁論述之</p>

<p>委員四</p>	<p>1. 待測物初步分析 PCNs 18 項，而碳 13 同位素有 6 項，計量方式宜定義同位素標幟稀釋法及內標準定量法。</p>	<p>1. 感謝委員意見，已於期末報告第 18 頁論述之。</p>
------------	--	-----------------------------------

附錄三

期中報告委員意見對照表

評審委員	審查意見	審查意見回覆
委員一	<p>1. 本計畫至期中應已完成原規劃之工作項目，尚未完成之工作仍應於期末前完成。</p> <p>2. 在 oven 之升溫條件設定中，第二階段升溫速率之設定為 2.5°C/min 其原因為何，應與以說明。另外，請思考是否增量 >2.5°C/min 及 <2.5°C/min 之圖譜以供比較。</p> <p>3. 在文獻蒐集及回顧中，除比較各地之被背景值外，各地之高值發生原因是否加以說明，另個底泥或沉積物之採樣方式是否應加以整理。</p> <p>4. 以重力岩芯採集底泥沉積物，目的在於建立採樣點之沉積歷史，亦可搭配自然或人工核種之檢測建立污染歷史，若僅收集表層是否浪費表層以下之沉積物樣本。在計畫中是僅分析表層或是全岩芯分析應予說明。</p> <p>5. 若燃燒為 PCNs 之主要來源之一，black carbon 是否可以用來當作主要之判斷因子。</p>	<p>1. 感謝委員意見，計畫之目標已於期末完成，並於附錄五量化之。</p> <p>2. 感謝委員指正。此升溫條件係根據文獻設定之參數設定。如將升溫速率加快，則待測物會提早流出管柱，升溫速率下降，待測物則較晚流出。</p> <p>3. 感謝委員指正，各地之背景值，文獻較少討論之，故無法比較。高值發生原因有許多，主要跟鄰近污染源有關。採樣方式，已於期末報告第 30 頁說明之。</p> <p>4. 感謝委員意見。本計畫採 0-15 公分沉積物，及表層 15 公分以下之沉積物。</p> <p>5. 燃燒雖是多氯萘主要來源，但多氯萘來源亦包括使用 Halowax 產品或是多氯萘之產品皆為污染之來源，因此單從 black carbon 較無法客觀判斷其污染源。</p>

<p>委員二</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 計畫目標為開發分析技術、建置品管規範、研擬檢測方法草案。以下意見為建議僅供參考。 2. 待測物 PCNs 共有 75 種，宜就 POPs 法規、現有文獻報導、商業化標準品、國內 PCNs 可能的來源，及各 PCNs 之 TEF，提出同源物 5 種以上的待測物清單。 3. 參考方法為 NIEA M801.13B 及 A810.13B，宜列表計畫使用方法詳細步驟內容與上述方法之同異性比較，以利未來推廣運用。 4. PCNs 主要包括過去使用之 PCNs、PCBs、燃燒和其他熱處理程序，會間接的影響到樣品之基質干擾；其他存在的 POPs，如底泥中的 PBDEs、PCBs，亦宜納入考量。 5. p. 11 首次出現 PCNs，宜有完整的英文名詞在前。p. 22 GC-MS，應確認是否為 GC-HRMS。P. 22 多氯化萘，應為多氯萘。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員意見 2. 感謝委員意見，已列於期末報告第 31 頁及 32 頁說明。 3. 感謝委員意見，已於期末報告第 30 及 31 詳細說明之。 4. 感謝委員意見，未來將探討其他 POPs 之存在。 5. 感謝委員意見，已於 P. 1 註明英文全名。本計畫是使用 HRGC/LRMS 分析。已於期末報告更正此錯誤。
------------	--	---

<p>委員三</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 因為是中文報告，建議除了專有名詞外，盡量以中文呈現，例如 P. 35 步驟一。 2. 參考文獻少部分不一致，應再要求一致性。 3. 是否可將文獻中的萃取與前處理方法規劃出可依循的原則。 4. P. 41 第 11 行最後使用 15 毫升甲苯作何用途。 5. 建議加強說明添加 CuCl₂g 使 PCNs 樣品濃度增加的原因與效益。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員意見，已於報告中修改。 2. 感謝委員意見，以修改部分文獻不一之格式。 3. 感謝委員意見。期末報告第四章以說明萃取及淨化之方法。 4. 感謝委員意見，已修正為 10 毫升甲苯。因 5 毫升甲苯無法有效將多氯萘物種全部分離，15 毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此 10 毫升甲苯為最適合淨化沖洗液體積。 5. 銅於多氯萘生成反應中扮演催化劑之角色，固有助於多氯萘生成反應，氯離子則是提供氯源，使多氯萘生成。
------------	---	---

<p>委員四</p>	<p>1. 多氯萘(PCNs)技術文獻蒐集時，有無國際標準檢驗方法可供計畫來訂定方法之參考(例如 ISO/TS 16780:2015)</p> <p>2. 計畫之選定 18 種 PCNs 同源物來進行方法開發，此 18 種是 p.13 表 1-2 中的有 TEF 之 18 種同源物，是否未來 PCNs 分析就是這些同源物，亦或其 TEF 值來計算 TEQ。有無其他文獻支持，或此已是 PCNs 分析對象。</p> <p>3. P. 22 表 3-1PCNs 標準品有 16 項(18 個化合物)，與 p. 18 表 1-2 的 18 項不盡相同。另本計畫是否建議未來使用之同位素標準品之種類及列表供參</p>	<p>1. 感謝委員意見，本計畫參考 ISO/TS 16780:2015 方法。</p> <p>2. 本計畫參考 ISO/TS 16780:2015) 公告之 REP 值，與文獻使用之 TEF 值，於期末報告第 3 頁論述之。</p> <p>3. 感謝委員指教，以更正標準品不同之錯誤。且於 p. 34 列出本計畫所用之標準品。</p>
<p>委員五</p>	<p>1. 第二章工作內容接續第三章研究方法 3.1 節樣品採樣規劃，宜連結說明採樣之目的數量等品保規範事項。</p> <p>2. 第六章初步成果，建議先說明 PCNs 建立標準品之檢量線線線性範圍，檢測極限等，再敘述實際樣品測試乘成效。</p> <p>3. 添加 $CuCl_2$ 增加感度，請於內文補充相關文獻及資訊</p>	<p>1. 感謝委員意見，以更正此錯誤並於報告 P. 38 敘述採樣之目的數量。</p> <p>2. 感謝委員意見，已於報告第 43 頁至 45 頁說明之。</p> <p>3. 銅於多氯萘生成反應中扮演催化劑之角色，固有助於多氯萘生成反應，氯離子則是提供氯源，使多氯萘生成。</p>

附錄四

「持久性有機污染物檢測技術開發 (1/2) 計畫期末報告審查會」會議紀錄

評審委員	審查意見	審查意見回覆
委員一	<ol style="list-style-type: none"> 1. 檢測標準方法草案請能依照環檢所公告之標準方法之格式以及內容要求撰寫(參考多氯聯苯之 Isotope dilution method) 2. PCN 各物種之偵測極限請能考慮各物種之毒性 (relative potency)。OctaCN 之方法偵測極限為 1.67 pg/g, 大於其他物種, 但其毒性最大, 可否降低 OctaCN 之方法偵測極限? 3. 今年度所使用之儀器為 HRGC/LRMS, 在報告中後續將使用 HRGC/HRMS 分析, 請考慮及說明其必要性。 4. 底泥樣品之前處理採用「冷凍乾燥」來乾燥, 請說明及考慮其必要性。可否以風乾的方法來執行? 5. 本計畫今年分析之樣品基質為「底泥」, 建立的方法可否使用於「土壤」分析 6. 本次調查分析底泥 PCN 之物種和濃度之結果, 可否為我國底泥 PCN 之「基線濃度»? 另 PCN 之濃度可否以「TEQ」濃度來表示? 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員意見。本計畫已依照「NIEA M801.13B」PCDD/Fs 檢測方法之格式進行方法草案撰寫, 並於附錄一第 66 頁撰寫之。 2. 感謝委員意見。各國目前在多氯萘毒性部分, 仍未統一故無法將毒性與偵測極限作進一步的討論。文獻指出底泥中之多氯萘以四, 五氯萘為優勢物種, 且高氯數物種濃度相對較低。 3. 感謝委員意見。因 HRGC/HRMS 解析度較高 (10000 以上) 且可以更精確定性及準確的定量環境樣品。 4. 感謝委員意見。本計畫以冷凍乾燥設備處理底泥樣品, 主要因為在 -60°C 下真空冷凍乾燥樣品 72 小時內, 可降低低氯萘揮發之風險, 且可有效控管樣品的品質。 5. 感謝委員意見。土壤與底泥之基質大致雷同, 但底泥具有較多有機質, 故於淨化時需添加銅粒除硫。 6. 感謝委員意見。本計畫結果可供學術或相關研究使用。各國目前在多氯萘毒性部分, 仍未統一所以尚不適合以 TEQ 表示, 相關參考數值則列表於期末報告第 3 頁以供參考。

<p>委員二</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫已完成原預訂之計畫目標，另建議於修訂版中列出量化目標及報告中之相對應章節。 2. 在檢測技術應用文獻蒐集與評析上，所評析之論文已超過原計畫之數量方法，建議是否在評析後做一綜整，列出預期之較佳分析條件及底泥分析之品保品管目標。 3. 底泥採樣之點位共分上、中及下游，請於報告中增列採樣位置 4. 本年度計畫為技術開發之第一年，應於報告中依所分析之結果預先規劃第二年之工作重點。 5. 請增列標準品及樣品之原始圖譜，另參考文獻請再與本文所列之文獻比對確認。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員意見，已於附錄五量化之。 2. 感謝委員意見，已於期末報告第 23 頁列表文獻底泥之品保/品管規範，並於第 36 至 37 頁列出本計畫所做之品保/品管項目。 3. 感謝委員意見。感謝委員意見。於報告第 27 頁附上採樣點衛星空照圖，及東經北緯圖。並於報告第 53 頁說明 1 及 2 之意義。 4. 感謝委員意見，明年規劃之工作重點將依檢所公告之環境介質做規劃。 5. 感謝委員意見。新增空白基質內標準品及待測物圖譜於第三章第 40 及 41 頁，並與文獻進行比對確認。
------------	--	---

<p>委員三</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. p8 第 22 行“多氯萘奈”應修正為“多氯萘”。 2. 淨化使用 10 毫升甲苯回收率高於 15 毫升甲苯，需有較詳細的解釋。 3. p19 第 8 行“多氯萘於熱處理過程可被破壞”與“並且在燃燒過程中形成副產物”兩句話彼此衝突，請增加敘述 4. p40 第 10 行，操作溫度在 -60°C，請列出真空度要求的條件，此外是否考慮不用冷凍乾燥，而改以其他方法進行前處理，用此方法可能影響一氯萘之回收率。 5. p49 第 2 行，多餘的逗點請刪除。 6. 是否考慮以多氯萘的毒性或分類建立分析濃度方法。 7. 表中數值的有效數字，建議可以用一致的方式表示。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員指教，已於報告中修正。 2. 感謝委員意見。因 5 毫升甲苯無法有效將多氯萘物種全部分離，15 毫升甲苯因沖洗體積較多需減壓濃縮較久，導致一、二氯萘揮發，使其回收率降低。因此 10 毫升甲苯為最適合淨化沖洗液體積。 3. 感謝委員指教。已修正為多氯萘於熱處理過程可被破壞，但會形成副產物。 4. 感謝委員意見。本計畫以冷凍乾燥設備處理底泥樣品，主要原因為在 -60°C 下真空冷凍乾燥樣品 72 小時內，可降低低氯萘揮發之風險，且可有效控管樣品的品質。 5. 感謝委員指教，已於報告中修正。 6. 感謝委員意見。各國目前在多氯萘毒性部分，仍未統一，於報告第 3 頁分類多氯萘之毒性文獻，以供參考。 7. 感謝委員指教，已於報告中修正。
------------	--	--

<p>委員四</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. p18, PCB 副產物中 PCN 的產量約 120-169 噸(2014), 是指每年全球推估量?請確認 2. p1, 國內多氯萘之潛在來源一節, 請確認其敘述宜審慎考量。在國內未有基礎調查資料前宜避免使用臆測之詞 3. p32, (2)使用... Halowax 1014... 為參考, 計算每個同源物的感應因子, 並利用 GC-FID 測...。請確認是否使用 GC-FID。 4. p49, 公式之格式及表示說明方式, 請修正一般公式的表達法。 5. p57, 4.3 一節中高氯數之七八多氯萘敘述, 請修正, 後續將使用 HRGC/HRMS 分析建議刪除。 6. p77, 方法草案建議修正為本所格式之草案撰寫, 並補充 15 種多氯萘層析圖譜。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員指教。已更正為中國每年使用多氯聯苯所生成多氯萘之副產物量。 2. 感謝委員指教, 已於報告中修正。 3. 感謝委員意見, 已確認此篇文獻為 GC-FID 無誤。 4. 感謝委員指教。已依據「NIEA M801.13B」PCDD/Fs 檢測方法之公式格式進行修改。 5. 感謝委員意見, 已於報告中修改。 6. 感謝委員意見, 已依照「NIEA M801.13B」PCDD/Fs 檢測方法之格式進行方法草案撰寫, 並列於附錄一 66 頁, 且於報告第 40 頁補充本計畫建立之多氯萘圖譜。
------------	---	---

<p>委員五</p>	<p>1.3.3 品管章節請依計畫執行程序，彙整相關環境基質結果製表。淨化標準品回收率請確認。IPR 之 n 值為何。檢量線確認結果之 RRF 差異百分比?魚肉等績效樣品可刪去</p> <p>2. 表 3-4 解析度 $M/\Delta M:8000$ 在 HRMS-LRMS 是否能達到，請確認。</p> <p>3. 底泥樣品上中下游之定義請於備註內詳述清楚。</p> <p>4. 草案請依公告方法格式編排。</p> <p>5. 建議文獻使用之層析管柱彙整於表 1-5。</p> <p>6. 計畫基本資料表格式請修正。</p>	<p>1. 感謝委員指正。附上文獻相關環境基質之品保品管表格。IPR 之 $N=7$，RRF 值在內標準品及待測物之相對標準偏差皆小於 10%。</p> <p>2. 感謝委員指教。本計畫以 HRGC/LRMS 解析度為 1000，原列 8000 為誤植。</p> <p>3. 感謝委員意見。感謝委員意見。於報告 27 頁附上採樣點衛星空照圖，及東經北緯圖。並於報告 53 頁說明 1 及 2 之意義。</p> <p>4. 感謝委員意見，已依照「NIEA M801.13B」PCDD/Fs 檢測方法之格式，進行方法草案編排，並列於附錄一 66 頁。</p> <p>5. 感謝委員意見，已將文獻使用之層析管柱彙整於表 1-5，並於表 1-8 說明淨化管柱之用途。</p> <p>6. 感謝委員意見，已確認基本資料表格式無誤。</p>
------------	---	---

附錄五
工作進度表

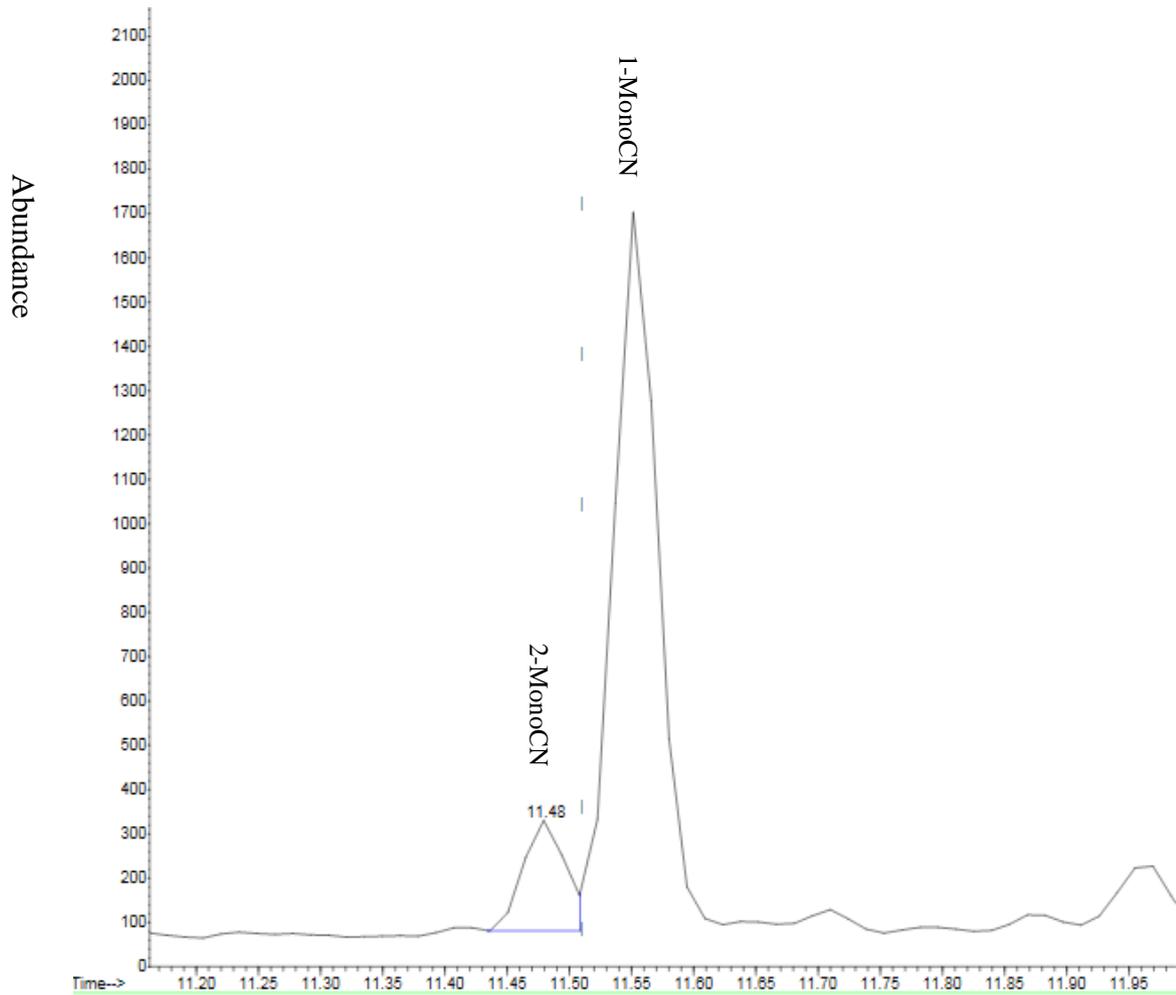
工作項目	完成進度	對應章節
蒐集國內、外環境採樣技術文獻至少 10 篇，評析檢測技術應用實務。	100%	已於期末報告第一章(P.10-14)列表說明，7 篇為土壤與底泥樣品，10 篇為大氣及煙道氣樣品，共計 17 篇文獻。
開發多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術（同源物 5 種以上）	100%	本計畫針對 18 種多氯萘同源物之檢測分析進行技術開發，並於期末報告第三章(P.31)說明之。
建置多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析法之品管規範（起始精密度與準確度、方法偵測極限等）	100%	本計畫品管與品保項目於期末報告第三章(P.36-37)呈現之，且於報告第 48 至 50 頁顯示相關數據。
驗證多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術於環境介質之適用性（真實樣品 15 件以上）	100%	本計畫於翡翠水庫上、中、下游採樣點分別，採集底泥樣品，共採集 16 個樣品。其數據結果於期末報告第 53 頁列表呈現。
研擬多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析標準檢測方法草案	100%	已於期末報告附錄一呈現之。

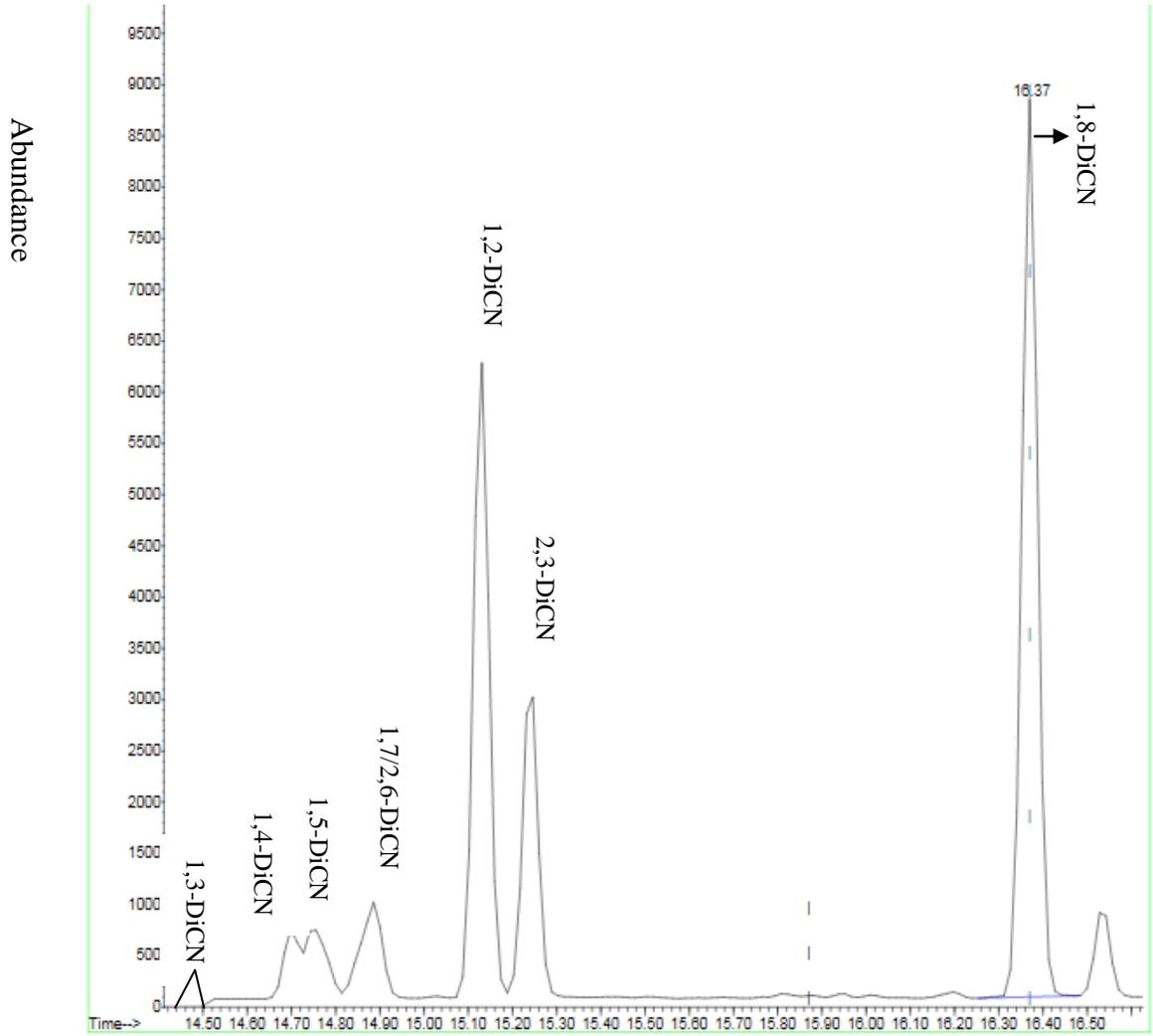
附錄六
75種多氯萘同源物編號及質荷比

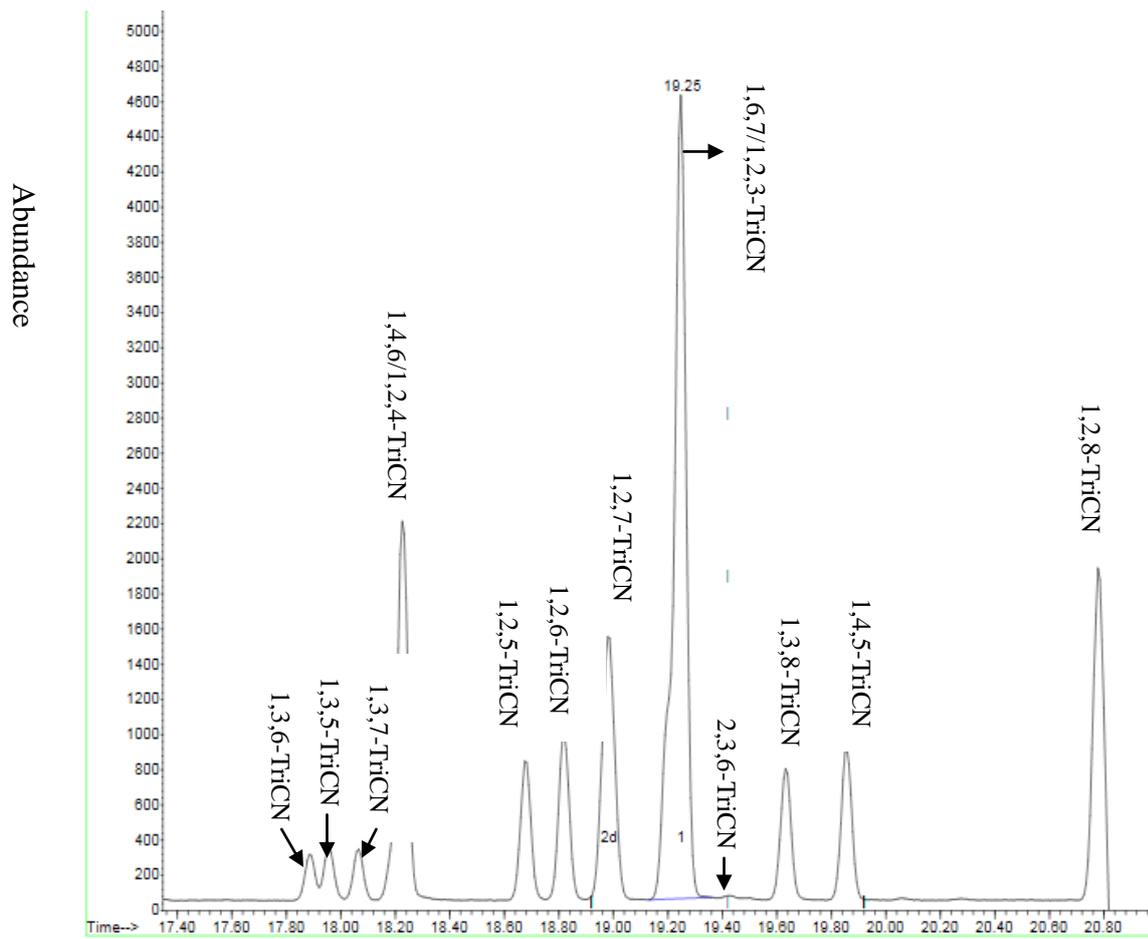
多氯萘編號	多氯萘同源物	質荷比
CN1	1-MonoCN	162;164(M;M+2)
CN2	2-MonoCN	162;164(M;M+2)
CN3	1,2-DiCN	196;198(M;M+2)
CN4	1,3-DiCN	196;198(M;M+2)
CN5/7	1,4/1,6-DiCN	196;198(M;M+2)
CN6/12	1,5/2,7-DiCN	196;198(M;M+2)
CN8/11	1,7/2,6-DiCN	196;198(M;M+2)
CN9	1,8-DiCN	196;198(M;M+2)
CN10	2,3-DiCN	196;198(M;M+2)
CN13/25/26	1,2,3/1,6,7 /2,3,6-TriCN	230;232(M;M+2)
CN14/24	1,2,4/1,4,6-TriCN	230;232(M;M+2)
CN15	1,2,5-TriCN	230;232(M;M+2)
CN16	1,2,6-TriCN	230;232(M;M+2)
CN17	1,2,7-TriCN	230;232(M;M+2)
CN18	1,2,8-TriCN	230;232(M;M+2)
CN19	1,3,5-TriCN	230;232(M;M+2)
CN20	1,3,6-TriCN	230;232(M;M+2)
CN21	1,3,7-TriCN	230;232(M;M+2)
CN22	1,3,8-TriCN	230;232(M;M+2)
CN23	1,4,5-TriCN	230;232(M;M+2)
CN27/30	1,2,3,4/1,2,3,7-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN28/43	1,2,3,5/1,3,5,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN29	1,2,3,6-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN31	1,2,3,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN32	1,2,4,5-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN33/34/37	1,2,4,6/1,2,4,7/1,2,5,7-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN35/48	1,2,4,8/2,3,6,7-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN36/45	1,2,5,6/1,3,6,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN38	1,2,5,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN39	1,2,6,7-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN40	1,2,6,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN41	1,2,7,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN42	1,3,5,7-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN44/47	1,3,6,7/1,4,6,7-TetraCN	264;266(M;M+2)

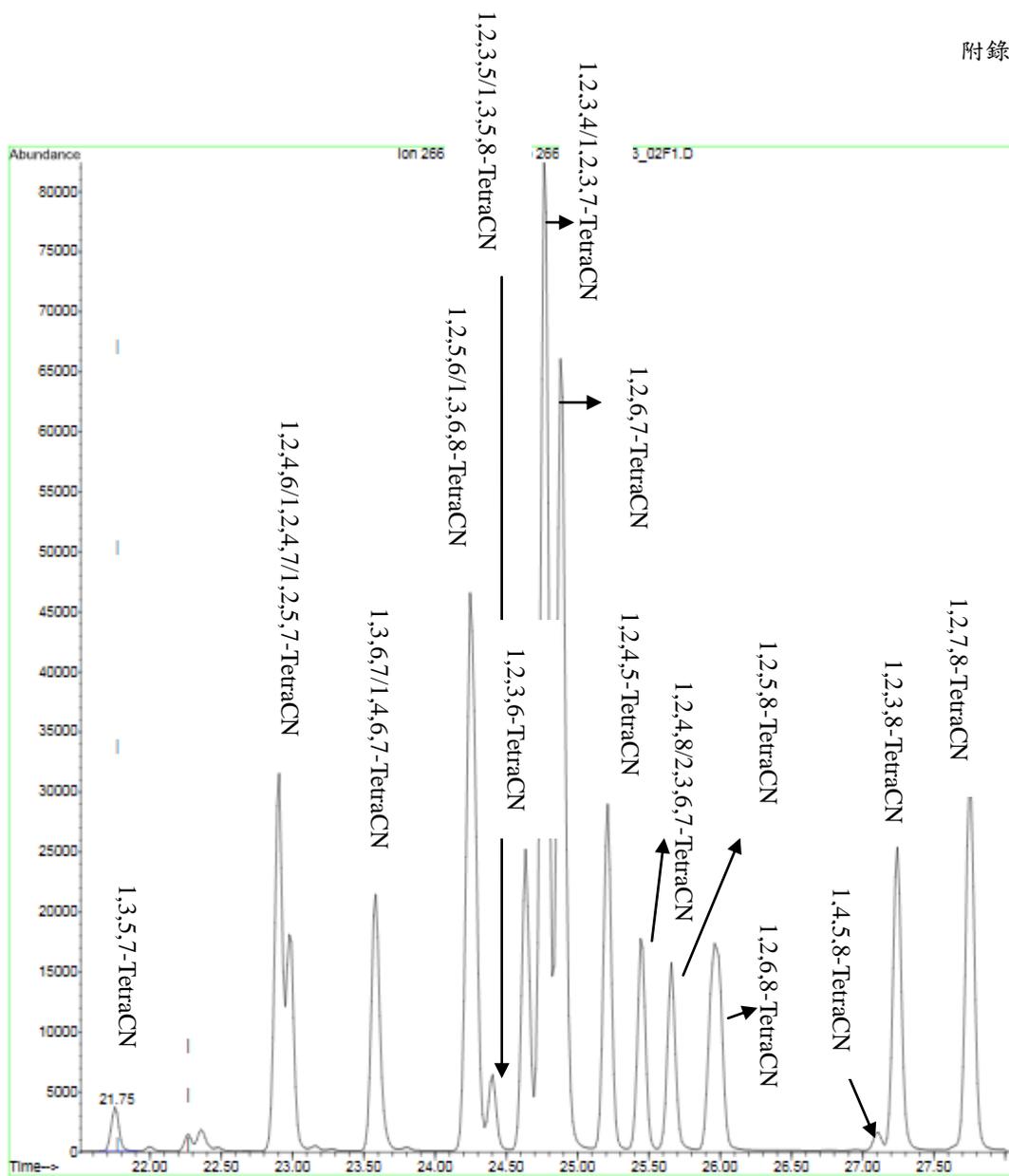
CN46	1,4,5,8-TetraCN	264;266(M;M+2)
CN49	1,2,3,4,5-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN50	1,2,3,4,6-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN51	1,2,3,5,6-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN52/60	1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN53	1,2,3,5,8-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN54	1,2,3,6,7-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN55	1,2,3,6,8-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN56	1,2,3,7,8-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN57	1,2,4,5,6-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN58	1,2,4,5,7-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN59	1,2,4,5,8-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN61	1,2,4,6,8-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN62	1,2,4,7,8-PentaCN	300;302(M+2;M+4)
CN63	1,2,3,4,5,6-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN64/68	1,2,3,4,5,7/1,2,3,5,6,8-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN65	1,2,3,4,5,8-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN66/CN67	1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN69	1,2,3,5,7,8-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN70	1,2,3,6,7,8-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN71/72	1,2,4,5,6,8/1,2,4,5,7,8-HexaCN	334;336(M+2;M+4)
CN73	1,2,3,4,5,6,7-HeptaCN	368;370(M+2;M+4)
CN74	1,2,3,4,5,6,8-HeptaCN	368;370(M+2;M+4)
CN75	1,2,3,4,5,6,7,8-OctaCN	402;404(M+2;M+4)

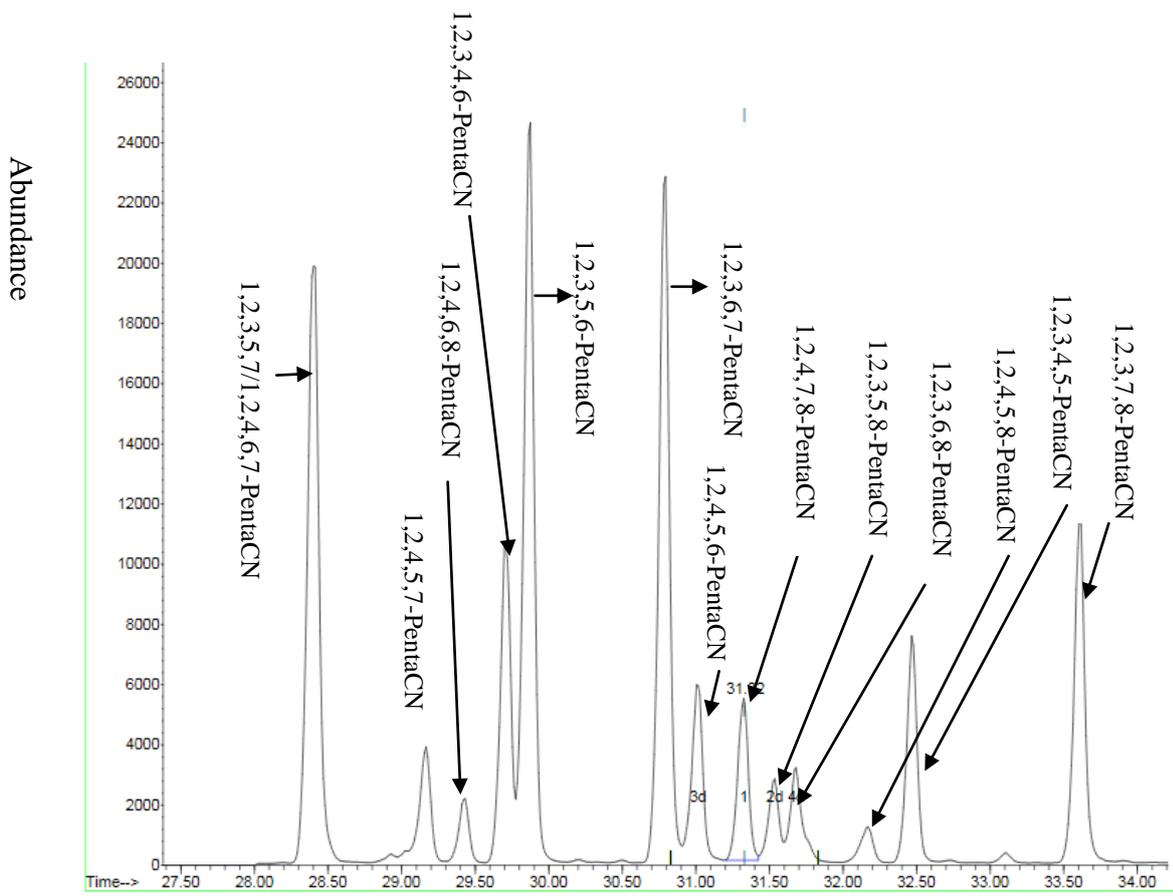
附錄八
一至八氯萘圖譜

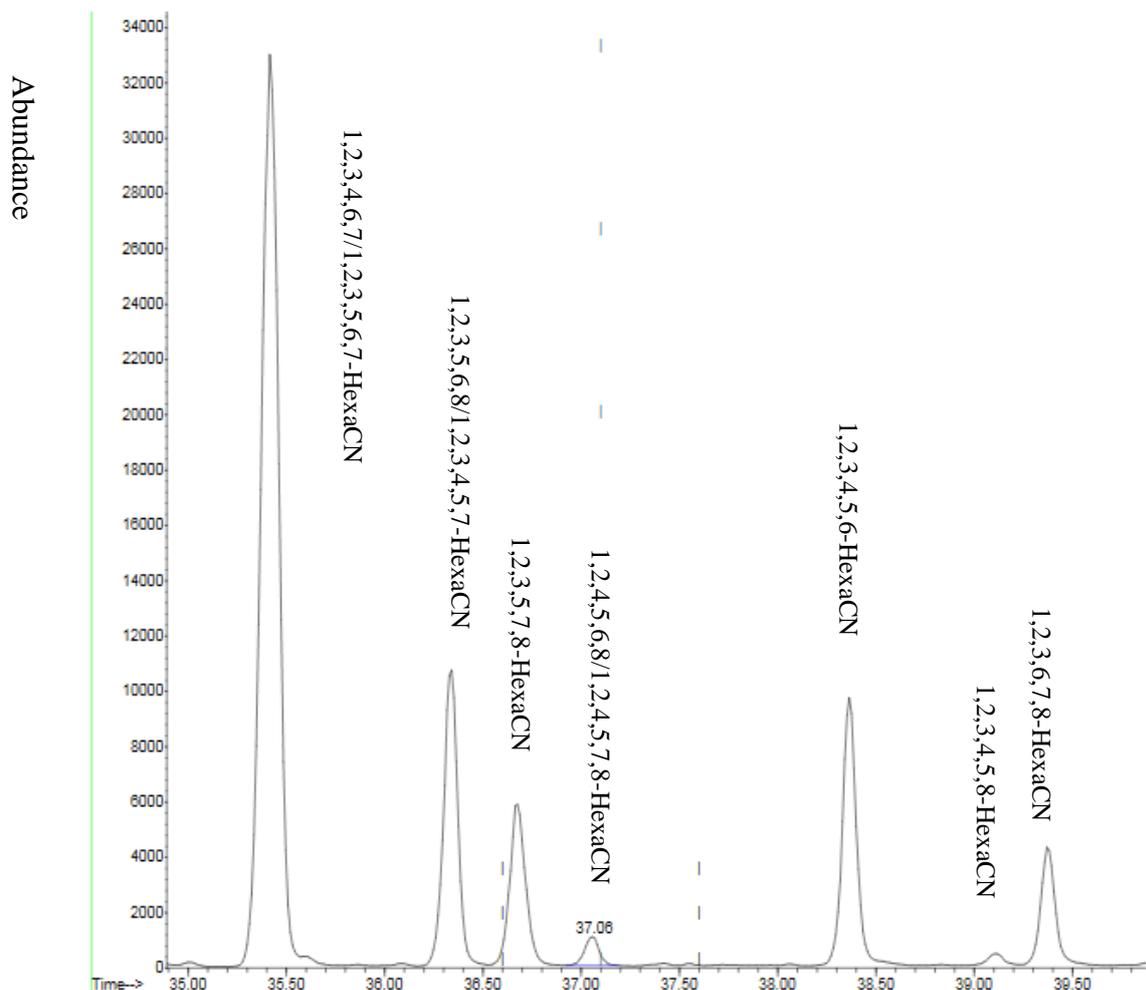


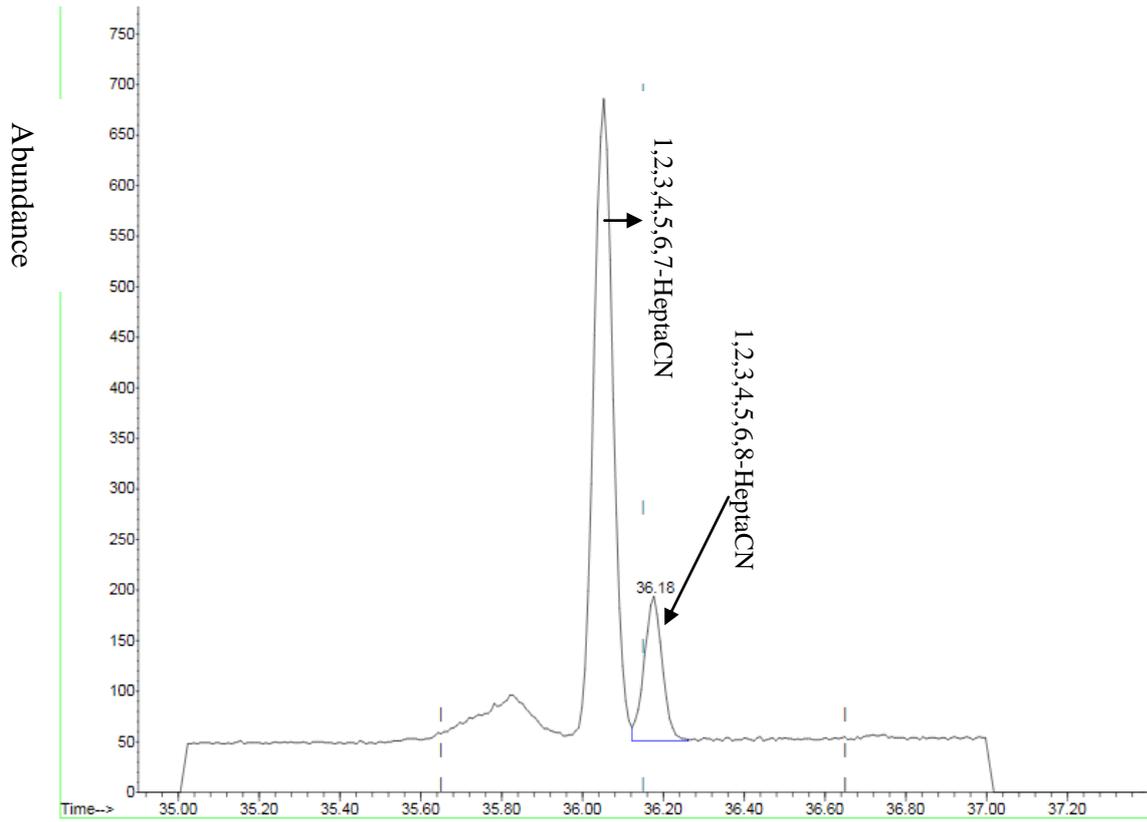


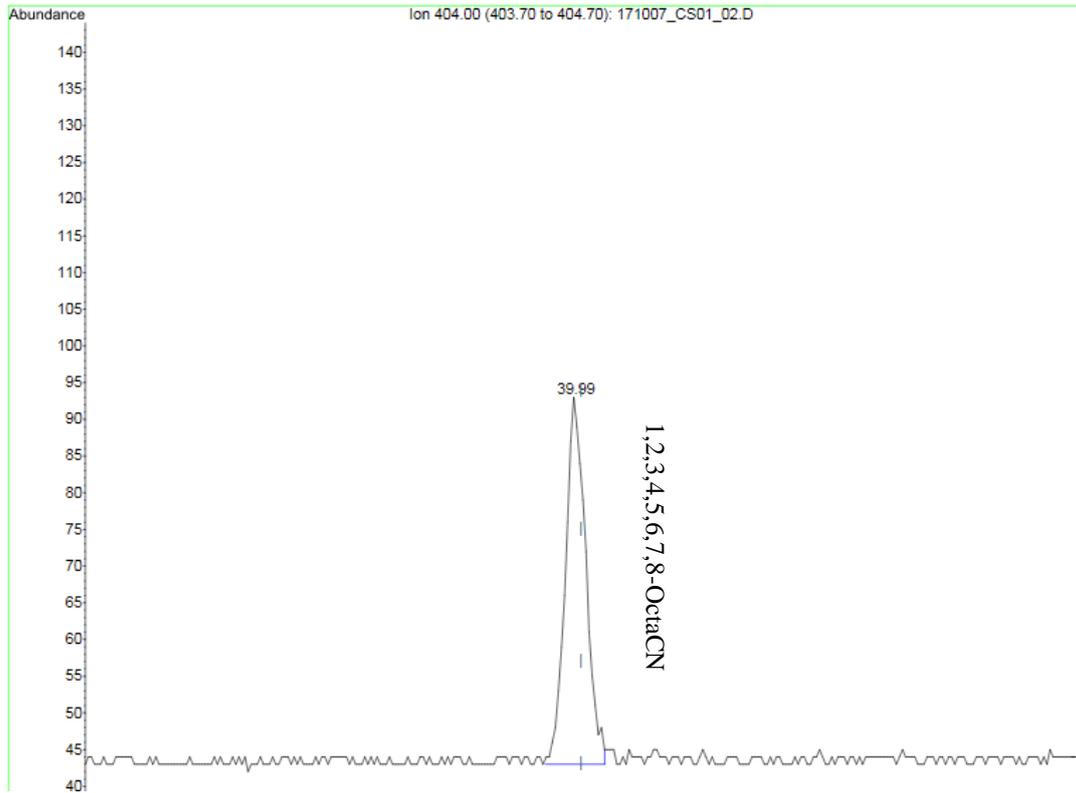












106 年度科技計畫成果效益報告

國立中央大學環境工程研究所 編印

中華民國 106 年 12 月 25 日

106 年度科技計畫成果效益事實報告表

臺、計畫基本資料

領域別:環境科技

計畫主持人 張木彬
計畫名稱 『持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)』
審議編號 EPA-106-E3S4-02-02
計畫期程 106 年 4 月至 106 年 12 月
全程經費 年度經費 965 千元
執行機構 國立中央大學環境工程研究所

貳、計畫目的與預期成效
 本研究團隊建立本土多氯萘的檢測分析方法，並針對翡翠水庫底泥之多氯萘濃度分布進行調查，以供未來相關檢測與研究之用。

參、計畫目的主要內容
 (一)開發多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術。
 (二)建置多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析之品管規範。
 (三)研擬多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析標準檢測方法草案。

肆、計畫經費與人力

計畫名稱	執行情形	總人力 (人年)	研究員級	副研究員級	助理研究員級	助理
持久性有機 機污染物 檢測技術 開發(1/2)	原訂	7	2		1	4
	實際	7	2		1	4
	差異	0	0		0	0

伍、計畫已獲得之主要成就與成果(out put)

1.

- (1)學術研究:本計畫之結果供未來學術研究之參考。
- (2)技術創新:開發之多氯萘檢測技術，可供相關檢測與研究之用。
- (3)經濟效益:本計畫之結果，可精準且有效地分析污染物，降低開發之成本。
- (4)社會影響:本計畫之結果，可用以評估雙北大型都市垃圾焚化廠過去 20 年來，對大台北地區飲用水中多氯萘之可能潛在影響。
- (5)非研究類成就:研擬之草案，可供相關單位用之。
- (6)其他效益方面:無

2.

工作項目	完成進度	對應章節
蒐集國內、外環境採樣技術文獻至少 10 篇，評析檢測技術應用實務。	100%	已於期末報告第一章(P.10-14)列表說明，7 篇為土壤與底泥樣品，10 篇為大氣及煙道氣樣品，共計 17 篇文獻。
開發多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術（同源物 5 種以上）	100%	本計畫針對 18 種多氯萘同源物之檢測分析進行技術開發，並於期末報告第三章(P.31)說明之。
建置多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析法之品管規範（起始精密度與準確度、方法偵測極限等）	100%	本計畫品管與品保項目於期末報告第三章(P.36-37)呈現之，且於報告第 48 至 50 頁顯示相關數據。
驗證多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術於環境介質之適用性（真實樣品 15 件以上）	100%	本計畫於翡翠水庫上、中、下游採樣點分別，採集底泥樣品，共採集 16 個樣品。其數據結果於期末報告第 53 頁列表呈現。
研擬多氯萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析標準檢測方法草案	100%	已於期末報告附錄一呈現之。

陸、評估計畫主要成就及成果之價值與貢獻(out come)

1. 學術研究(科技基礎研究):(權重:20%)

本計畫所開發之多氯萘檢測分析技術及水庫底泥分析結果可提供學術研究之參考。

2. 技術創新(科技整合創新)(權重:60%)

所開發之多氯萘檢測技術，可供相關單位進行檢測與研究之用。

3. 經濟效益(產業經濟發展):(權重:5%)

本計畫所建立之多氯萘檢測技術可精準且有效地分析污染物，降低技術開發成本。

4. 社會影響(民生社會發展、環境安全永續):(權重:5%)

本計畫所得結果，可用以評估雙北大型都市垃圾焚化廠過去 20 年來，對大台北地區飲用水中多氯萘之可能潛在影響。

5. 非研究類成就(人才培育、法規制度、國際合作、堆動輔導)(權重:10%)

參與之研究人員已建立相關檢測技術，研擬之多氯萘分析草案，可供相關單位參考採用。

6. 其他效益(科技政策管理及其它)(權重:0%)

無

柒、與相關計畫之配合

無

捌、後續工作構想及重點

下一年度工作重點將依檢所公告之環境介質進行規劃。

玖、檢討會與建議

1. 因二氯甲烷具有高毒性，為降低對操作人員及環境之危害，建議未來可探討以無毒之丙酮與正己烷有機混合液取代二氯甲烷為萃取溶劑之可行性。

2. 綜合多篇文獻使用之分析儀器種類，建議可進一步評估以高解析度質譜儀或串聯式質譜儀分析多氯萘之需求性與可行性。

3. 國外研究指出熱處理為多氯萘主要之污染來源，但國內迄今尚無任何文獻報導，建議未來可針對國內熱處理行業之多氯萘排放行為及可能影響進行環境背景調查。

106年度科技計畫成果效益自評表

臺、計畫基本資料

領域別: 環境科技

<p>計畫主持人 <u>張木彬</u></p> <p>計畫名稱 『<u>持久性有機污染物檢測技術開發(1/2)</u>』</p> <p>審議編號 <u>EPA-106-E3S4-02-02</u></p> <p>計畫期程 <u>106年4月至106年12月</u></p> <p>全程經費 年度經費 <u>965</u>千元</p> <p>執行機構 <u>國立中央大學環境工程研究所</u></p>
<p>貳、計畫目標與執行內容是否符合</p> <p>本研究已完成計畫規定之目標且符合計畫之要求。</p> <p>參、計畫已獲得之主要成就與成果</p> <p>本計畫已成功開發出多氯萘檢測技術，並詳列其結果於報告中。</p> <p>肆、計畫主要成就與成果之價值與貢獻度(out put)</p> <p>本計畫除開發多氯萘檢測技術外，並將其實際應用於翡翠水庫之底泥分析，檢測結果可作為相關單位進行檢測與研究之用。</p> <p>伍、評估計畫主要成就及成果之價值與貢獻(out come)</p> <p>本研究團隊建立之多氯萘檢測分析方法，可供未來相關檢測與研究之用。</p> <p>陸、與相關計畫之配合程度。</p> <p>無</p> <p>柒、計畫經費的適足性與人力運用的適善性</p> <p>本計畫之經費與人力運用皆符合服務建議書之品項。</p> <p>捌、後續工作構想及重點之妥善性</p> <p>下一年度工作重點將依檢所公告之環境介質進行規劃。</p> <p>玖、檢討會與建議</p> <p>1.因二氯甲烷具有高毒性，為降低對操作人員及環境之危害，建議未來可探討以無毒之丙酮與正己烷有機混合液取代二氯甲烷為萃取溶劑之可行性。</p> <p>2.綜合多篇文獻使用之分析儀器種類，建議可進一步評估以高解析度質譜儀或串聯式質譜儀分析多氯萘之需求性與可行性。</p> <p>3.國外研究指出熱處理為多氯萘主要之污染來源，但國內迄今尚無任何文獻報導，建議未來可針對國內熱處理行業之多氯萘排放行為及可能影響進行環境背景調查。</p> <p>計畫主持人簽名: <u>張木彬</u></p> <p>填表人: <u>張凱翔</u> 聯絡電話: <u>0975004708</u></p> <p>主管部會評估意見:</p> <p>主管簽名: _____</p>

預定進度表及查核點

一、契約書中計畫預定進度及查核點

工作項目	工作細項及重點	月次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		年別	2017年									
		月份	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
一、背景資料蒐集分析	1.PCNs前處理及上機分析文獻收集		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	2.採樣點環境資料收集		■	■	■	■						
二、執行監測作業	1.現勘作業		■	■								
	2.表層底泥採樣				■							
三、數據解析、評估、檢討	1.PCNs同位素標幟稀釋分析標準檢測方法之建立		■	■	■	■	■	■	■	■		
	2.檢測數據檢討分析，瞭解污染物之濃度分布及物種特性						■	■	■	■	■	■
	3.分析結果之準確性						■	■	■	■	■	■
四、期中報告						■						
五、期末報告	1.提送期末報告初稿										■	
	2.期末報告修正稿											■
	3.期末報告定稿											■
預定進度累積百分比(%)			5	15	25	30	50	60	70	80	90	100
查核點	預定完成時間	查核點內容說明										
期中成果報告	2017年7月	表層底泥樣品採樣數據探討及國內外文獻收集彙整										
期末成果報告	2017年12月	1.開發多氯化萘(PCNs)以同位素標幟稀釋法之分析技術 2.建置多氯化萘(PCNs)以同位素標幟稀釋分析之品管規範										

二、實際預定進度及查核點說明

契約書之預定進度累積百分比 (%)		100%			實際執行進度 (%)		100%	
工作內容項目	實際執行情形	差異分析			落後原因	困難檢討 及對策	預計改 善完成 日期	
		符 合	落 後	超 前				
背景資料蒐集分析	1. PCNs 前處理 及上機分析文 獻收集。 2. 採樣點環境資 料收集。	V			無	無	無	
執行監測作業	1. 現勘作業。 2. 表層底泥採 樣。	V			無	無	無	
數據解析、評估、檢討	1. PCNs 同位 素標幟稀釋分 析標準檢測方 法之建立。 2. 檢測數據檢 討分析，瞭解污 染物之濃度分 布及物種特性。 3. 分析結果之 準確性。	V			無	無	無	
期中報告	繳交報告。	V			無	無	無	
期末報告	1. 提送期末報 告初稿。 2. 期末報告修 正稿。 3. 期末報告定 稿	V			無	無	無	
查核點	預定完成時間	查核點內容說明						
期中成果報告	2017 年 7 月	表層底泥樣品採樣數據探討及國內外文獻						

		收集彙整
期末成果報告	2017年12月	1.開發多氯化萘(PCNs)以同位素標幟稀釋 法之分析技術 2.建置多氯化萘(PCNs)以同位素標幟稀釋 分析之品管規範

行政院環境保護署環境檢驗所「持久性有機污染物檢測技術
開發(1/2)」計畫結案報告確認表

項目	受委託人自評	業務主管單位複評
一、報告格式		
1.封面是否書名「計畫名稱」、「計畫編號」、「行政院環境保護署環境檢驗所委託研究(初稿)」或「行政院環境保護署環境檢驗所編印(定稿本)」、計畫執行期間、受託單位、「印至年月」等文字，封面裡頁除上述文字外，應再加書「計畫經費」、「受委託單位執行人員」；報告初稿並請於「計畫名稱」下方註明「初稿」字樣？	V	
2.書脊是否註明計畫名稱及「行政院環境保護署環境檢驗所」之字樣？	V	
3.封底是否註明「本報告系受託單位或計畫主持人個人之意見，僅供本署施政之參考，不代表本署立場」、「本報告之著作財產權屬(委辦者)所有，非經(委辦者)同意，任何人均不得重製、仿製或其他之侵害」及圖書統一編號？	V	
二、報告內文		
4.是否已撰寫報告基本資料表？	V	
5.是否已撰寫完整摘要？ (1)中英文計畫摘要(簡要版，各約 300~500 字) (2)成果摘要(詳細版，約 4 千至 1 萬字)	V	
6.是否已撰寫目錄?(含章節目錄、圖目錄及附件目錄)	V	
7.是否依規定撰寫前言(報告於前言或緣起內應述明計畫由來及目的、執行進度、經費及各重要工作要項負責執行之人員資歷與專長)	V	
8.是否依規定撰寫結論與建議	V	

9.計畫若有採樣分析，記錄是否完整?	V	
10.對檢測數據是否已深入探討數據對於環境或研究主題以及政策上之意義	V	
11.報告附錄是否依契約齊備(例如:調查問卷、本署審議意見及研究主持人之修正說明、各種座談會紀錄、出國訪問報告、相關統計資料、法規及文件等重要資料)	V	
三、本計畫應繳交文件		
12.計畫報告紙本 28 冊及未設密碼之電子檔(word 檔或 PDF 檔)1 分	V	
13.中英文計畫摘要紙本及 word 電子檔(簡要版，300-500 字)	V	
14.成果摘要紙本及 word 電子檔(詳細版，4,000-10,000 字)	V	
15.科技計畫成果效益自評表紙本及 word 電子檔	V	
16. 科技計畫成果效益報告紙本及 word 電子檔	V	
四、其他		
17.期末報告審查會議紀錄影本	V	
18.期末報告書 1 本(呈核時須檢附)	V	
19.是否已依合約約定之工作項目完成各項工作	V	
20.		
(1)計畫執行期限截止日期	月 日	月 日
(2)期末報告初稿送署日期	月 日	月 日
(3)期末報告審查會日期	月 日	月 日
(4)期末報告會議記錄發文日期	月 日	月 日
(5)期末報告修正本送署日期	月 日	月 日
(6)期末報告本署核可日期	月 日	月 日
(7)正式報告送署日期	月 日	月 日
(8)本署認可日期	月 日	月 日
21.科技研究報告結案後寄送指定寄存圖書館(名單如附件十)	V	
22.科技研究報告電子檔送國科會科資中心 2 份	V	
23.科技研究報告全文電子檔(Word 或 PDF)送永續發展室建檔	V	

24.可公開之研究報告,是否需要發新聞稿及召開記者會發布成果報告: 新聞稿:不發布 記者會:不召開	V	
--	---	--

承辦人: _____ 科長: _____ 計畫單位主管: _____