

環境空氣中戴奧辛檢測方法先期研究

李慈毅、陳元武、翁英明
行政院環境保護署環境檢驗所

摘要

垃圾焚化是台灣地區最主要的廢棄物處理措施，而燃燒程序是空氣中戴奧辛最重要的來源，環保署已針對垃圾焚化爐排放戴奧辛進行管制，環檢所亦於民國八十七年一月配合公告「排放管道中戴奧辛及有喃採樣方法及檢驗方法」。但是基於環境整體之考量，總量管制及風險評估勢必成為未來重視之議題，此時環境空氣中戴奧辛之實際濃度，則成為未來訂定各項管制政策之參據。有鑑於此，積極建立環境空氣中戴奧辛檢測技術，實為刻不容緩之工作。目前對於環境空氣中戴奧辛含量之檢測，其原理係以高量採樣法將環境空氣採集至濾紙及泡棉後，經由萃取、濃縮、淨化等前處理過程，最後使用高解析度氣相層析／高解析度質譜儀進行分析。雖然國外文獻使用之方法大致相同，但於採樣時間、標準品添加及前處理方式則略有不同。本先期研究中希望以美國環保署公告的 TO-9A 為骨架，考量台灣本土之環境氣候及污染物濃度，配合環檢所近年建立之前處理、淨化及高解析度質譜分析技術，進行方法之驗證及修改。現階欲執行的項目分別為：

- 1.採樣時間的選定：搭配穿透試驗之測試，找出最適合之採樣時程；
 - 2.採樣品保管之執行：包含採樣器之清洗、樣品保存及採樣器之校正、測漏等步驟；
 - 3.重複查核樣品之執行：確定樣品之代表性及再現性；
 - 4.前處理步驟之確認：包含前處理之試劑、淨化之步驟等；
 - 5.標準品之選定：包含擬似標準品、內標準品、替代標準品及回收標準品等。
- 期藉由此一先期研究作為訂定適合台灣本土使用之環境空氣中戴奧辛檢測方法的基礎。初步結果顯示於連續採樣三天（採氣體積約1300m³）時，使用與排放管道中戴奧辛及有喃檢驗方法（NIEA A808.70B）相同的前處理及分析程序，仍可符合TO-9A的品保／品管要求。

關鍵字：空氣、戴奧辛、方法

前言

環境空氣中戴奧辛濃度的多寡於近年來已逐漸成為世界各國所重視的問題，在台灣如此地小人稠的地方，垃圾焚化已逐漸成為最主要的廢棄物處理措施，然燃燒程序是空氣中戴奧辛最重要的來源，逐年增建的焚化爐究竟潛藏了多少危機，基於環境整體之考量，針對煙道排放戴奧辛的總量管制及其風險評估勢必成為未來重視之議題，因此積極建立環境空氣中戴奧辛檢測技術，實為刻不容緩之工作。

環檢所已於民國八十七年一月公告「排放管道中戴奧辛及有喃檢驗方法」（NIEA A808.70B）¹，為了方便起見，乃希望以美國環保署公告的 TO-9A²為骨架，考量台灣本土之環境氣候及污染物濃度，找出適合的採樣條件，另外配合環檢所近年建立之前處理、淨化及高解析度質譜儀分析技術，並考量環保立場，將TO-9A的索氏萃取溶劑由乙醚及苯改用較低危險性及較低毒性的甲苯，另外在不違背TO-9A的精神下，使用環檢所現有於NIEA A808.70B所使用之標準品來取代美國環保署公告的 TO-9A之標準品。為了

確保經過上述幾點修正仍能達到TO-9A的品保及品管要求，乃有此一先期研究的進行。如果修正的方法可行時，將以此新修正的方法進行方法驗證，以期建立適合台灣本土使用的檢測方法。此一新修正的方法除了實驗室使用的試劑與NIEA A808.70B相同為毒性較低的試劑外，前處理、淨化及高解析度質譜儀分析技術亦將完全一致，不同的部分僅在採樣吸附介質及前處理的索氏迴流系統大小而已。只要驗證完成，有能力分析煙道戴奧辛樣品的單位將可以近乎相同的方式進行空氣中戴奧辛的分析，無需另購別種標準品、試劑及另建立操作程序。

材料與方法

一、材料：

(一) 採樣吸附介質：

1. 石英纖維濾紙：105 mm 不含膠合劑之石英濾紙，使用前於400°C加熱5小時。
2. 聚醚聚甲酸酯泡棉 (PUF)：家具裝潢設備之聚醚聚甲酸酯泡棉材質 (密度No. 3014 或 0.0225 g/cm³)，有 3 英吋、2 英吋及 1 英吋三種不同厚度，使用前需先用甲苯迴流四個小時以上，並以丙酮置換後，待其乾燥才可使用。

(二) 試劑：

1. 丙酮(Acetone)：農藥殘量級，購自TEDIA公司。
2. 二氯甲烷(Dichloromethane)：農藥殘量級，購自TEDIA公司。
3. 環己烷(cyclo-Hexane)：農藥殘量級，購自TEDIA公司。
4. 正己烷(Hexane)：農藥殘量級，購自TEDIA公司。
5. 甲醇(Methanol)：農藥殘量級，購自TEDIA公司。
6. 正壬烷(Nonane)：農藥殘量級，購自R.D.H.公司。
7. 濃硫酸(Sulfuric acid)：超純級、農藥殘量級，購自Merck公司。
8. 甲苯(Toluene)：農藥殘量級，購自TEDIA公司。

(二) 藥品及配製：

1. 酸性氧化鋁 (Acid alumina)：Lancaster Synthesis, Brockmann grade I、50-200mesh、pH 4.0-4.5；使用前以130°C活化至少12小時。
2. 矽膠(Silica gel)：Chromatographic級，100—200mesh，使用前以180°C活化至少1小時，購自Aldrich公司。
3. 酸性矽膠(Acid silica gel)配製：取濃硫酸40克逐滴加入60克已活化矽膠，混合均勻。
4. 活性碳(Active carbon)：AX-21(Anderson) 或Carbopak C(Supelco)。
5. 矽藻土(Celite 545)：545-AW，購自Supelco公司。
6. 活性碳(Carbon in celite) 配製：取0.2克AX-21(或0.51克 Carbopak C)活性碳加入2.3克Celite 545中充份混合，使用前以130°C活化至少6小時。
7. 酸性矽膠管柱配製：取10mL可拋棄式血清管，切除上端1.5吋，以銼刀磨平切割處，

取適量玻璃棉置入尖端塞緊，填入酸性矽膠至刻度5.0mL處，再填入無水硫酸鈉至刻度3.0mL處。

8.酸性氧化鋁管柱配製：取10mL可拋棄式血清管，切除上端1.5吋，以銼刀磨平切割處，取適量玻璃棉置入尖端塞緊，填入已活化之酸性氧化鋁至刻度5.0mL處，再填入無水硫酸鈉至刻度3.0mL處。因氧化鋁管柱活性易受空氣濕度影響，宜在淨化前配製。

9.活性碳管柱配製：取 5mL 可拋棄式血清管，切除尖端1.5吋，以銼刀磨平切割處，取適量玻璃棉置入血清管刻度0.0mL處，依序填入0.5mL高度矽膠、0.5mL高度活性碳和0.5mL高度矽膠，再取適量玻璃棉置入並塞緊。

(三) 標準品：

1.戴奧辛時窗及管柱解析度確認標準品(Dioxin & furan windows defining mixture and column performance check standards)：PCDD/PCDFs windows defining and isomer specificity mixture for DB-5 column，購自Cambridge 公司。

2. USEPA Method 23 Dioxin standard 內含：

(1) EPA Method 23 Calibration Standard Solution：
EPA-23CS1-5，五點檢量線。

(2) EPA Method 23 Internal Standard Solution：
EPA-23IS(100ng/mL)。13C-Labelled PCDDs/PCDFs在樣品前處理前添加，可以作為待測物及Surrogate標準品定量之用，此Internal STD的回收率可以監測整個前處理及分析過程的損失率。

(3) EPA Method M23 Surrogate Standard Solution：EPA-23SS (100ng/mL)。
13C-Labelled PCDDs/PCDFs在採樣前添加，此標準品回收率可以瞭解採樣及分析過程的效率如何。

(4) Recovery Standard Stock Solution：EPA-23RS(500ng/mL)，以一比五稀釋成工作濃度(100ng/mL)。13C-Labelled PCDD 是在HRGC/HRMS上機前添加，此標準品是用在定量Internal標準品及Alternative標準品。

(5) M23 Alternative Standard：EF-986 (50±5 µg/mL)，依比例稀釋成工作溶液，其濃度為(50ng/mL)。13C-Labelled 1,2,3,7,8,9-HxCDF是用來監測淨化過程之損失率。

二、儀器設備：

(一) 採樣設備：

1. General Metal Works (GMW) PS-1高量採樣器。

2. GMW PS-1校正器。

3. PS-1 採樣套筒／濾紙之組裝

4. 玻璃套筒：硼矽玻璃製，6.5cm×12.5cm長，底部安置鍍網（孔隙大小 200/200）用以支持 PUF，前後有鐵氟龍蓋可密封攜帶。

(二) 分析設備：

1. 高解析度氣相層析／高解析度質譜儀儀器組合如下：

HRGC：HP 6890 plus

HRMS：Micromass (AutoSpecUltima)

資料處理：Digital Alpha- personal-workstation 433amu。

層析管：DB-5，60m×0.25mm，film thickness：0.25µm。

注入器溫度：300°C

層析溫度：

起始溫度及保持時間：150°C，1.5 min
一段升溫速度：30 °C/min，至 210°C，15 min
二段升溫速度：1.5 °C/min，至 230°C，5 min
三段升溫速度：15 °C/min，至 310°C，15 min
載送氣體及流速：氮氣，0.9 mL/min(EPC 控制)
注射體積：2.0 uL

2.索氏萃取裝置：迴流管內徑70mm，附1,000mL之圓底燒瓶。

3.減壓濃縮裝置：BUCHI，附可控制真空度之裝置及可控溫在±2°C之水浴裝置。

4.快速濃縮裝置：Zymark，Turbo VapII，可自動停止吹氮於0.5mL。

5.吹氮裝置：EYELA MG2000。

三、方法：

先期研究部分，主要分成下列幾個執行項目：

(一) 採樣時間的選定：

採樣時間的選定需考量幾個因素：1.空氣中戴奧辛的濃度，2.採樣時壓阻的大小，3.穿透的情形，4.方便性及成本。以 TO-9A 的方法建議採樣時間為 24 小時，以最佳採氣速率 0.225 m³/min 來計算，大約可以收集 325 m³ 的氣體。若以歐洲平均空氣中戴奧辛的濃度 0.1 pg-TEQ/m³ 來計算的話，最後定量體積為 20 釐時，上機濃度則為 1.7 pg-TEQ/釐時，將檢量線第一點換算後其濃度為 5.0 pg-TEQ/釐時。因此為了能盡量採集更多的體積，必需延長採樣時間。參考國外文獻，採樣時間有一天3、三天4、七天5、三十天6甚至長達一個半月7者，因此為了分析方便起見，將儘可能採久一些，但是如果壓阻過大導致採樣速率低於 0.225 m³/min 10% 時，將會造成採樣誤差過大，因此必須找出合理的採樣時間，以適合方法使用。另外為了確認延長採樣時間不會產生穿透之情形，乃使用一個兩英寸及一個一英寸的泡棉取代 TO-9A 方法使用的一個三英寸泡棉，分析時濾紙併同兩英寸泡棉分析，另一個一英寸的泡棉則視為一獨立樣品分析，藉以觀察穿透之情形。

(二) 採樣品保品管之執行：

主要參考 TO-9A，從採樣器的清洗、樣品保存到採樣器的校正、測漏等，參照 TO-9A 執行。因為本研究採樣器僅架設在本所樓頂空曠處，因此每次採樣結束後均將 PS-1 採樣套筒／濾紙之組裝整個拆下，待樣品回收後，即將組裝拆解併澈底清洗後，再以丙酮及正己烷淋洗後組裝密封備用，比 TO-9A 僅在現場以正己烷淋洗的方式更能確保清潔。另外對於採樣器的校正及測漏主要參考 TO-9A，因為本所有一級流量校正器 (rootmeter)，所以本研究所執行的校正係由一級流量開始校正，先使用一級流量校正器來校正二級小孔流量計，再使用二級小孔流量計來校正欲使用的高量採樣器，新架設的高量採樣器必須先進行多點線性校正，線性迴歸係數大於0.995後方可使用，而且在每次採樣前、後均要再執行單點校正及測漏，以確保採樣流量之正確性。而每批次採樣時，亦伴隨一個現場空白，以確保樣品沒有受到外界污染。採樣前於泡棉上添加擬似標準品。

(三) 重複查核樣品之執行：

為了確定樣品之代表性及再現性，於每次採樣時，使用兩部採樣器安置距離在 3 公尺左右，同時進行採樣，視為兩個獨立樣品，於同一批次一起分析。

(四) 前處理步驟之確認：

因為實驗時係參考 NIEA A808.70B 將索氏萃取試劑由乙醚及苯改成較低危險性及較低毒性的甲苯，同時將淨化程序也改成跟 NIEA A808.70B 一樣，但是必須能達到與 TO-9A 相同的品保品管才可以，由於空氣中戴奧辛的主要來源係來自燃燒過程，因此在理論上使用與煙道排氣中戴奧辛的前處理步驟應為可行，在國外近幾年的文獻亦多已改用甲苯萃取4、5、6、8，而且 TO-9A 亦有提到正在研究使用甲苯萃取的可行性。前處理步驟大致如下：1. 樣品處理需伴隨空白基質添加及實驗室空白樣品，所有樣品於萃取前均需添加內標準品，2. 以甲苯進行16小時以上之迴流，3. 樣品濃縮，4. 如果要分樣時

進行分樣，5.添加替代標準品並進行硫酸酸洗，6.先過酸性矽膠管柱觀察雜質去除情形，7.過酸性矽膠及酸性氧化鋁管柱，8.過活性炭管柱，9.再過酸性矽膠管柱，10.濃縮並轉移至小瓶中，11.吹至近乾後添加回收標準品定量至20 μ L上機。詳細步驟請參考NIEA A808.70B。

(五) 標準品之選定：

因為實驗時係參考 NIEA A808.70B 將 TO-9A 的現場標準品、內標準品、擬似標準品及回收標準品（詳見表一）更改為 NIEA A808.70B 的擬似標準品、內標準品、替代標準品及回收標準品（詳見表二）等，雖然部分標準品濃度及加入時機不同，但是就精神上來說還是一樣的，只是實驗室不需要再準備一套標準品。

結果及討論

一、

採樣過程中採樣流量之變化經過五次採樣結果整理如圖一。於圖一中可以看出採樣時間超過三天以後，隨時都有可能造成壓阻過大。因為台灣天氣型態很不穩定，常常採到一半就下雨或者原本陰雨綿綿的日子忽然間又變成晴空萬里，變化無常的天氣導致採樣結果變異亦相對增加。而且因為台灣粒狀污染物質偏高，若採樣並非依照 TO-9A 每六小時紀錄一次，而是依照周界粒狀污染物質高量採樣法僅讀取採樣前後取平均值的做法時，依照本所實驗結果整理如圖二，由圖二中可以看出如果連續採樣三天，兩種方式計算採氣體積所造成的誤差可控制在 5% 以內。

二、

因為時間關係，至本報告撰寫時僅完成一組穿透試驗之分析，結果整理如表三。依數據顯示採氣體積在1,200m³時，後段1吋泡棉所截留之比率最高僅佔總量之1%，尚無造成穿透現象。擬似標準品於後段 1 英吋泡棉處亦無穿透情形。

三、

採樣器流量校正原先進行時係使用前、後多點校正，後來參考 TO-9A 修正成單點查核校正，經整理同一部採樣器三次校正結果如圖三，結果顯示誤差可小於 10%，符合 TO-9A 的品管要求，如果累積長時間數據將可建立該採樣器的流量查核品管圖。

四、

因為時間關係，目前僅分析完成兩組重複查核樣品，結果整理如表四。兩組重複查核樣品誤差分別為 2.11% 及 2.82%，由此可見採樣器架設位置適當，足以代表周圍實際空氣中戴奧辛之濃度，同時證明使用本方法採集空氣中戴奧辛的代表性及重複性均佳。

五、

使用修正方法採樣分析所得兩批數據的品保品管結果整理如表五，標準品之回收率介於51.2%至107.2%之間，可以看出修正方法仍可符合 TO-9A 40-120%或50-120% (OCDD/OCDF) 的品管要求，表示此修正方法仍屬可行。

六、

雖然目前僅完成兩組樣品的分析，結果整理如表六。但是由結果可以看出於空氣中戴奧辛的濃度於不同時間會有不同的濃度變化，此點與國外文獻所提情況類似。整理國外文獻資料如表七，依據歐洲調查結果冬季戴奧辛的濃度比夏季來的高，據其推測可能因為夏季光解作用及冬季取暖大量燃燒有關；而日本部分數據則顯示冬季戴奧辛的濃度比春季來的高。惟目前查到的文獻多屬溫帶或寒帶地區所作之調查，月平均溫度最高也僅有二十二、三度左右，此種現象是否能適用台灣則有待長期調查，因為台灣冬季盛行東北季風，夏季盛行西南氣流且多颱風，月平均溫度可高達三十幾度，這些獨特的氣候條件究竟會使台灣空氣中的戴奧辛濃度產生何種變化將是我們所急欲了解的事情。目前由國外文獻只能明確的了解到不同的季節空氣中戴奧辛的濃度亦會不同，變化可達三倍以上。

七、

由所分析的兩組資料，可以觀察出空氣中不同戴奧辛及有喃化合物的分配比例與垃圾焚化爐煙道中戴奧辛及有喃的分配比例極為類似，結果整理如圖四，這是否意味著空氣中戴奧辛及有喃的主要來源是由燃燒所排放，則還有賴於更進一步的調查，不過目前採樣地點附近十五公里以內並無任何一般廢棄物焚化爐之運轉。

結論及建議

一、由前述結果可以了解修正方法仍可符合 TO-9A 的品保品管要求，顯示修正方法可行性甚高，值得進行更進一步的方法驗證。若具有煙道戴奧辛檢測能力的單位使用本修正方法來進行空氣中戴奧辛之檢測比使用 TO-9A 約可減少幾十萬元的標準品支出。

二、經由先期研究成果，於本所進行方法驗證時，擬每次採樣均使用兩部採樣器同時進行，其中一部採樣器於石英濾紙之後使用 2 英吋加 1 英吋的泡棉，另一部則維持於石英濾紙之後使用單一個 3 英吋的泡棉，如此一來每次採樣均可同時作查核樣品及穿透試驗，預計每個月執行乙次，如此累計至明年底方法預定公告日以前應可累積十五組相關品保品管的數據，提供作為方法公告的基礎。

三、經由累積到明年底的結果，將可了解於桃園、中壢一帶，空氣中戴奧辛濃度變化的情形，此結果將有利於未來風險評估及環境調查的應用。

表一、NIEA A808.70B標準品一覽表

| 化合物名稱 溶液 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------|-----------|----|----|-----|------|
| 待測物 | 濃度(pg/μL) | | | | |
| 2,3,7,8-TeCDD | 0.5 | 1 | 5 | 50 | 100 |
| 2,3,7,8-TeCDF | 0.5 | 1 | 5 | 50 | 100 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 2.5 | 5 | 25 | 250 | 500 |
| OCDD | 5 | 10 | 50 | 500 | 1000 |
| OCDF | 5 | 10 | 50 | 500 | 1000 |

表二、穿透試驗結果整理表

單位：pg/μL

| 化合物名稱 | 濾紙加 2 英吋泡棉 | 1 英吋泡棉 |
|---------------------|------------|--------|
| 2,3,7,8-TCDF | 15 | 0.05 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 1.85 | 0.01 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 3.62 | 0.01 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 10.2 | 0.02 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 2.72 | 0.03 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 4.16 | 0.01 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 1.26 | 0 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 15.3 | 0.09 |

| | | |
|---------------------|---------|-------|
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 1.85 | 0.02 |
| OCDF | 8.18 | 0.159 |
| 2,3,7,8-TCDD | 0.219 | 0 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.793 | 0.08 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.764 | 0.02 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1.14 | 0 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 1.85 | 0.01 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 11.2 | 0.138 |
| OCDD | 24.9 | 0.528 |
| 總量 (pg/uL) | 105.006 | 1.175 |

本網頁於097/07/23編輯發行，最新檢視日期：102/03/01。
【資料內容為已確認之文件，非屬應即時更新之統計資訊】

