

# 環境空氣中戴奧辛檢測方法研究

## 一、前言

戴奧辛進入人體的途徑百分之九十以上經由攝入含有戴奧辛之食物所致，污染源排放戴奧辛進入食物鏈的初級機制則是透過大氣沉降，故大氣中戴奧辛的濃度分佈及其傳輸行為是評估戴奧辛之危害風險時首要探討的項目。且由工業化國家已發佈戴奧辛排放清單資料來看，都市焚化廠排放量佔全國總排放量30%以上，其中日本更高達80%（如表一）。台灣未來將陸續完成36座都市焚化廠，日處理量達30,400公噸，佔全國垃圾產生量的90%以上，和日本均屬焚化廠密度高之國家。是故建立環境空氣中戴奧辛檢測技術並對焚化廠周遭地區實施監測，是環保署當前重要工作之一。

基於上述需要，環保署環境檢驗所自民國八十八年三月展開環境空氣中戴奧辛檢測方法研究工作。本研究參考美國US EPA TO-9A方法概要之採樣規範及我國NIEA A808.70B方法之前處理與分析技術，進行檢測方法研究。此方法係利用PS-1高量採樣器，以石英纖維濾紙（Quartz Fiber Filter）捕集粒狀物中戴奧辛並以泡棉（Polyurethane Foam，簡稱PUF）以吸附氣態戴奧辛，採氣量為225 L/min±10%。分析部分採用同位素稀釋法（Isotope dilution Method），樣品經萃取、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（HRGC/HRMS）進行分析。

## 二、方法

方法研究部分，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。在TO-9A方法中建議之採樣時間為24小時且每6小時需紀錄採樣數據以計算採氣量。參考國外文獻，採樣時間有一天、三天、七天、三十天，甚至長達一個半月者。因此為了精確定量及降低偵測極限，應盡可能延長採樣時間，但若空氣中粒狀物濃度太高使濾紙壓阻過大，則可能導致採樣速率低於225 L/min ± 10%時，將會造成採樣誤差較大，因此必須找出合理的採樣時間，以適合方法使用。另外為確保採樣不會產生穿透之情形，乃使用一個兩英吋及一個一英吋的泡棉取代方法使用的一個三英吋泡棉，分析時濾紙併同兩英吋泡棉分析，另一個一英吋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：

良好之採樣品保品管，是獲得代表性樣品之關鍵，因此本研究從採樣器、PUF與濾紙的清洗、樣品保存到採樣器的校正、測漏等，係依照 TO-9A 執行。其重點為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，將組裝拆解以中性洗劑在超音波振盪下澈底清洗後，再以自來水、去離子水及丙酮淋洗後組裝密封備用，使用前再以正己烷淋洗。此程序比 TO-9A 僅在現場以正己烷淋洗的方式更能確保清潔。PUF的清洗方式為將索氏萃取裝置以甲苯迴流3小時，去除表面之干擾物質，再將PUF放入，更新甲苯迴流6小時，待冷卻後，取出PUF，以丙酮置換PUF中殘留的甲苯，置於抽風櫃中陰乾後，放入真空烘箱以50°C，30分鐘趕去殘留的丙酮，最後以正己烷清潔過之鋁箔紙包覆，置於冰箱冰存備用。而濾紙部分則是使用前以烘箱於400°C加熱5小時，去除其中可能殘留之有機物質，冷卻後放入培養皿密封置入冰箱冰存。另採樣器的校正及測漏亦參考 TO-9A，每年使用一級流量校正器（Rootsmeter）來校正二級小孔流量計，線性迴歸係數大於0.999方可使用；再使用二級小孔流量計來校正欲使用的PS-1高量採樣器。每季高量採樣器必須進行多點線性校正，線性迴歸係數大於0.995方可使用，而每次採樣前、後則執行單點校正及測漏，單點校正之誤差必須小於10%，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，以監測採樣過程是否有損失。

### （三）重複查核樣品之執行：

為了確定樣品之代表性及再現性，於每批次採樣時，選擇一採樣點使用兩部採樣器安置距離在 2~4 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：

本研究係參考 NIEA A808.70B 將索氏萃取溶劑由TO-9A之乙醚及苯改成危險性及毒性較低的甲苯，同時將淨化程序亦修正跟 NIEA A808.70B 一樣，但是希望能達到與 TO-9A相同的品保品管才可以（TO-9A品管要求較高）。由於空氣中戴奧辛的主要來源來自燃燒程序之排放，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，而且 TO-9A 亦提到正在研究使用甲苯萃取的可行性。本研究之前處理步驟為1. 萃取前添加內標準品；2. 以甲苯進行24小時（每小時4個 cycle以上）之萃取迴流；3. 樣品濃縮；4. 添加替代標準品並進行硫酸酸洗；5. 酸性矽膠管柱淨化；6. 酸性氧化鋁管柱淨化；7. 活性碳管柱淨化；8. 濃縮並轉移至小瓶中；9. 氮氣吹乾後添加回收標準品定量至20 µL上機。詳細步驟請參考NIEA A808.70B方法。

### （五）標準品之選定：

本研究同時參考了NIEA A808.70B 及 TO-9A兩種方法，故標準品之選擇亦是一個課題。由於兩種方法之標準品相似性高，以分析角度而言，應均可行。但為便於管理及節省成本，故本研究選擇與煙道氣相同之NIEA A808.70B標準品進行測試。

### 三、結果及討論

(一) 採氣時間流量變化由圖一可知，PS-1採樣器在72小時之採氣流量下降不大，100小時後流量衰減加劇。因此，選擇72小時作為採樣時間，可只紀錄採樣開始及結束之數據以計算流量，毋須每6小時紀錄，可節省人力負荷，且因採氣體積較24小時大3倍，亦可提高樣品代表性及降低方法偵測極限。但若空氣中戴奧辛濃度太低或粒狀物濃度太高，則必須適當增加或減少採樣時間。

(二) 在TO-9A方法中提到曾作過七天(2,660 Nm<sup>3</sup>) 穿透實驗並無穿透現象，本研究中，亦執行了八組穿透實驗，結果詳如表二。由表二可知，添加於第一段2吋泡棉中之五種Surrogate Standards，在1300~2000 Nm<sup>3</sup>之氣體通過後，僅有至多2%的比例穿透至第二段之1吋泡棉中，因此TO-9A方法使用3吋泡棉足以吸附72小時1000 Nm<sup>3</sup>之氣體中之PCDDs/PCDFs而無穿透之虞。

(三) 表三整理了十一組現場空白結果，其PCDDs/PCDFs濃度介於0.3~14.4 pg-TEQ間，均低於TO-9A之規範，且與樣品濃度比值介於0.1~3.5%，顯示採樣頭、PUF與濾紙及檢驗分析過程導入之污染量很低，採樣頭、PUF與濾紙清洗程序已達預期效果。

(四) 樣品之運送及保存部分，TO-9A是用鋁製之罐子來承裝已用鐵氟龍上下蓋封好之PUF及濾紙樣品，並以乾冰在4°C以下保存運送，此法成本較高，且乾冰也不是隨處均可取得。本研究中是使用鋁箔將樣品包覆以避光，再用夾鏈袋封好以避免水氣進入。由於戴奧辛類化合物熔、沸點極高，4°C以下保存並非必要條件，因此本研究中之保存運送是使用放入冰寶及冰塊（可於一般超商購置，但不打開塑膠袋）之攜帶式冰箱。

(五) 重複查核樣品共進行九組測試，每組樣品差異百分比整理如圖二，平均值為4.77%，且其17個PCDDs/PCDFs之濃度特性分佈完全一致（如圖三），顯示採樣及分析再現性良好。

(六) 索氏萃取部分由於PUF直徑約62mm，故使用內徑70mm迴流管，以方便PUF置入，但由於迴流管加大，所以使用之甲苯量較多，圓底燒瓶亦須改成1000mL規格。另為減少溶劑濃縮時間，本研究在迴流管下端開一排放溶劑之鐵氟龍開關，當迴流結束時，可繼續加熱，使溶劑由燒瓶蒸餾並冷凝至迴流管，並由鐵氟龍開關排出，直到溶劑剩約30~50mL，此動作可大幅減少後續減壓濃縮之時間。

(七) 前處理完全依照NIEA A808.70B方法執行，17個PCDDs/PCDFs待測物基質添加回收率如表四，均可符合TO-9A及NIEA A808.70B品管要求；各樣品之同位素標準品回收率如表五，僅少部分略為超過TO-9A及NIEA A808.70B品管要求，故NIEA A808.70B方法前處理方式應可適用於環境空氣戴奧辛之分析上。

(八) 另以本研究方法應用於焚化廠周遭地區實地採樣分析，結果17個PCDDs/PCDFs待測物基質添加回收率如表六；各樣品之同位素標準品回收率如表七，均可符合TO-9A及NIEA A808.70B品管要求。

(九) 本研究選擇NIEA A808.70B方法標準品進行測試之原因，為NIEA A808.70B 及TO-9A標準品（如表八、表九）相似性極高，對已有NIEA A808.70B方法標準品之實驗室而言，多準備一套標準品則採購及管理成本相對提高，若樣品量不多，標準品使用速度慢，亦容易超過保存期限。

(十) 由於採氣時間較長，PS-1高量採樣器放置點之安全性及採樣器本身之維護十分重要。因為戴奧辛採樣成本極高，若因採樣器問題而導致採樣失敗或樣品無效，則損失慘重。表十列出PS-1採樣器常見問題及解決方法。

### 四、結論及建議

(一) 本研究無論採樣或檢測結果均十分良好，且所有之QA/QC程序均已完整建立，預定今（八十九）年提出標準方法草案。

(二) 未來方法公告後，環檢所應辦理方法說明會，以推廣本研究之成果，並積極輔導環境檢測業及學術機構提出認證。

(三) 環檢所已使用本研究之方法進行北桃竹地區監測，並獲致初步成果。未來應配合環保署空保處需求，結合環境檢測業及學術機構共同參與，進行全國性監測，以建立台灣空氣中戴奧辛之環境流布資料。（環檢所 陳元武）

表一 各國都市焚化廠PCDDs/PCDFs排放量佔全國排放量百分比

國家	年度	都市焚化廠排放量	總排放量	百分比
		(g-TEQ/year)	g-TEQ/year	%
美國	1995	1100.0	3000.0	36.7

義大利	1995	170.0	558.8	30.5
英國	1997	122.0	219.0	55.7
日本	1998	4300.0	5387.0	70.6

表二 穿透試驗結果一覽表

測試編號	1	2	3	4	5	6	7	8
採氣量Nm3	1298	1619	1480	1817	1763	2059	1715	1620
Surrogate Standard								
37Cl-2,3,7,8-TCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
13C-2,3,4,7,8-PeCDF	0	0	1	0	1	0	0	2
13C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
13C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	1	0	0	0	0	0	0	0
13C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0	0	0	0	1	1	0

表三 現場空白結果一覽表

測試號碼	樣品中含量 pq-TEQ	現場空白 pq-TEQ	空白/樣品 %
1	505	0.3	0.1
2	1002	1.7	0.2
3	308	2.4	0.8
4	628	12.5	2.0
5	487	2.4	0.5
6	638	1.8	0.3
7	655	14.1	2.1
8	343	7.4	2.2
9	247	7.3	3.0
10	474	14.4	3.5
11	467	6.1	1.3

表四 17 個PCDD/PCDFs 之基質添加回收率測試結果

單位：%

測試數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	TO9A範圍	A808.70B標準
2,3,7,8,-TeCDF	105	102	107	107	97	91	107	105	139	97	70-130	70-130
1,2,3,7,8-PeCDF	111	102	105	105	95	105	105	105	108	107	70-130	70-130
2,3,4,7,8-PeCDF	121	122	118	118	104	127	113	110	112	115	70-130	70-130
1,2,3,4,7,8-HxCDF	113	119	115	115	106	124	117	125	118	122	70-130	70-130
1,2,3,6,7,8-HxCDF	121	107	114	114	107	118	127	122	116	118	70-130	70-130
2,3,4,6,7,8-HxCDF	111	104	117	117	101	123	122	115	119	129	70-130	70-130
1,2,3,7,8,9,-HpCDF	103	94	106	106	92	120	112	99	119	120	70-130	70-130
1,2,3,4,5,6,7,8-HpCDF	122	110	121	121	111	118	112	123	112	116	70-130	70-130
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	92	84	97	97	87	101	99	97	91	96	70-130	70-130
OCDF	81	82	84	84	75	98	102	90	90	92	70-130	70-130
2,3,7,8-TeCDD	105	104	105	105	85	91	101	97	93	98	70-130	70-130

1,2,3,7,8-PeCDD	96	97	100	100	96	114	111	110	98	104	70-130	70-130
1,2,3,4,7,8-HxCDD	111	121	108	108	92	126	75	95	116	113	70-130	70-130
1,2,3,6,7,8-HxCDD	112	106	114	114	101	118	122	116	108	120	70-130	70-130
1,2,3,7,8,9-HxCDD	115	113	105	105	91	126	105	100	111	117	70-130	70-130
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	99	97	102	102	81	105	100	96	101	99	70-130	70-130
OCDD	111	106	108	108	84	103	102	101	105	103	70-130	70-130

表五 PCDD/PCDFs同位素標準回收率

測試數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	TO9A範圍	A808.70B標準
Surrogate Standard																				
<sup>37</sup> G2,3,7,8-TCDD	94	97	106	111	111	111	113	115	107	105	99	89	108	109	113	112	100	96	50-120	70-130
<sup>13</sup> G2,3,4,7,8-PeCDF	98	96	107	115	134	119	104	116	113	108	106	104	105	114	115	112	107	104	50-120	70-130
<sup>13</sup> G1,2,3,4,7,8-HxCDF	80	90	102	115	128	84	102	121	105	128	84	74	120	123	106	127	133	124	50-120	70-130
<sup>13</sup> G1,2,3,4,7,8-HxCDF	87	91	124	131	118	99	108	122	117	118	115	104	126	130	127	122	128	129	50-120	70-130
<sup>13</sup> G1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	90	99	108	120	93	106	106	115	110	101	105	101	89	102	107	107	118	113	40-120	70-130
Alternative Standard																				
<sup>13</sup> G1,2,3,7,8,9-HxCDF	93	102	98	104	64	84	91	70	102	104	93	100	60	89	95	95	108	105	50-120	
Internal Standard																				
<sup>13</sup> G2,3,4,7,8-TeCDF	89	91	86	76	73	58	78	67	59	78	85	85	75	99	40	45	80	75	50-120	40-130
<sup>13</sup> G1,2,3,7,8-PeCDF	83	90	96	91	101	61	81	69	77	90	79	88	62	81	65	68	100	91	50-120	40-130
<sup>13</sup> G1,2,3,6,7,8-HxCDF	96	101	86	82	69	86	89	58	88	94	80	83	63	77	68	75	81	84	50-120	40-130
<sup>13</sup> G1,2,3,6,4,7,8-HpCDF	95	101	83	75	69	72	86	58	91	95	86	100	58	76	87	91	97	96	40-120	25-130
<sup>13</sup> G2,3,4,7,8-TeCDD	81	84	91	82	80	57	77	64	64	83	81	88	63	84	42	47	85	77	50-120	40-130
<sup>13</sup> G1,2,3,7,8-PeCDD	76	82	100	95	129	64	78	72	83	92	87	101	62	85	79	81	109	101	50-120	40-130
<sup>13</sup> G1,2,3,6,7,8-HxCDD	91	92	83	78	68	84	90	59	65	86	85	92	68	83	80	69	89	84	50-120	40-130
<sup>13</sup> G12,3,4,6,7,8-HpCDD	95	98	85	78	70	71	81	65	95	95	96	120	57	80	96	98	107	103	40-120	25-130
<sup>13</sup> G-OCDD	89	97	69	65	53	66	80	53	92	90	87	109	34	61	114	113	113	102	40-120	25-130

表六 焚化廠周遭地區樣品基質添加濃度及回收

17個2,3,7,8-PCDD/PCDFs之添加濃度及回收率				
化合物名稱	添加濃度 (ng/ml)	分析濃度 (ng/ml)	回收率 (%)	TO9A管制範圍



<sup>13</sup> G1,2,3,6,7,8-HxCDD	79	86	85	84	84	84	83	92	50-120	40-130
<sup>13</sup> G12,3,4,6,7,8-HpCDD	91	91	105	104	101	91	93	97	40-120	25-130
<sup>13</sup> G-OCDD	78	74	107	97	94	73	82	84	40-120	25-130

表八 NIEA A88.TUV起始測量校正標準溶液組成一覽表

化合物名稱 溶液NO	1	2	3	4	5
待測物	濃度(PG/μ L)				
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	0.5	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	0.5	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
內標準品					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,4,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	200	200	200	200
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
擬似標準品					
<sup>37</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD	0.5	1	5	50	100

<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	5	25	250	500
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	5	25	250	500
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HpCDF	2.5	5	25	250	500
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	5	25	250	500
替代標準品					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HxCDF	2.5	5	25	250	500
回收標準品					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100

表九 T09A起始檢量校正標準溶液組成一覽表

化合物名稱 溶液NO	1	2	3	4	5
待測物	濃度(PG/μ L)				
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	0.5	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	0.5	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
內標準品					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,4,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100

$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200	200	200	200	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
擬似標準品					
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF					
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD					
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF					
替代標準品					
回收標準品					
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD	100	100	100	100	100

表十 PS-1高量採樣器常見故障原因及對策

故障原因	對策	備註
人為破壞	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 選擇安全性高之採樣地點</li> <li>2. 出入口上鎖</li> <li>3. 留下連絡電話</li> </ol>	<p>如學校或有保全之機構</p> <p>避免因對方無法連絡而關掉或破壞採樣器</p>
馬達故障	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 運轉約500小時須更換碳刷</li> <li>2. 裝置壓差紀錄器</li> <li>3. 裝置壓差斷電器</li> <li>4. 紀錄馬達使用時間</li> </ol>	<p>否則易導致葉片斷裂</p> <p>即使馬達故障亦可獲得正確採氣量，但費用較高</p> <p>馬達故障時可切斷計時器電源而獲得正確採氣時間，但費用較低廉</p> <p>必要時更換馬達</p>
保險絲燒毀	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 採樣前檢查</li> <li>2. 攜帶備品</li> </ol>	



