出國報告(出國類別:國際會議)

參加第33屆國際鹵化持久性有機污染物研討會(2013戴奧辛年會)報告

服務機關:行政院環境保護署環境檢驗所

- 姓名職稱:陳元武科長
- 派赴國家:南韓
- 出國期間:102年8月24日至102年8月31日
- 報告日期:102年11月27日

摘要

為持續了解國際持久性有機污染物研究趨勢、分析技術交流及收集最新研究 成果,本所乃派員參加本(102)年於南韓大邱舉行第33屆國際鹵化持久性有機 污染物研討會(通稱2013戴奧辛年會),除發表論文分享本所工作成果外,亦期 望藉此大會吸取先進國家之經驗,提升本所分析技術並與國際潮流充分接軌。

參加本次大會之重要心得及建議如下:

- 一、新一代 GC-MS/MS 的感度及解析度都已提升到可以分析 ppt 及 ppq 濃度,而且與 GC/HRMS 有良好的比對性,甚至歐盟已在評估將其列為法規篩選法或確認方法,故建議本所優先評估建置本項技術。
- 二、空氣中細懸浮微粒(PM_{2.5})戴奧辛類化合物採樣及分析技術建立已有 不錯成果,在國外亦屬新興監測項目,建議本所持續進行本領域研究。
- 三、國家衛生研究院(National Health Research Institutes)團隊開發的腺病 毒感染細胞 Ad-DRE-Luc/H4IIE 快篩法具有發展潛力,建議本所持續 追踪其發展進程。
- 四、第34 屆國際鹵化持久性有機污染物研討會議預定於2014年8月31日 ~9月5日在西班牙馬德里(Madrid)舉行,期望本署及所內同仁有機 會參與盛會,發表論文及吸收先進經驗。
- 五、建議對目前已列入持久性有機污染物審議委員會(POPRC)審議中的 化學品:短鏈氯化石蠟(Short-chained Chlorinated Paraffins, SCCPs)、多

氯萘(氯化萘)(Chlorinated Naphthalenes, CNs)、六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene, HCBD)及五氯苯酚及其鹽類和酯類 (Pentachlorophenol, PCP)等,應予持續性關注。

目次

壹、	目的		1
貳、	過程		4
參、	心得		6
肆、	建議	2	15
伍、	參考	文獻	16
附件		4	17

持久性有機污染物」(Persistent Organic Pollutants, POPs)是指人類合成的化 學物質,會持久存在於環境中、透過生物食物鏈而累積,進而對環境及人類健康 造成危害影響。1997 年聯合國環境規劃署(United Nations Environment Programme, UNEP)決定採取行動首批將 12 種 POPs 列為管控重點,並推動國際條約「斯德 哥爾摩公約」(Stockholm Convention),要求各國必須採取行動,減少環境中該等 物質之殘留量,進而確保食品之安全。

首批列管之 12 種 POPs 包括阿特靈(Aldrin)、可氯丹(Chlordane)、滴滴涕 (DDT)、地特靈(Dieldrin)、安特靈(Endrin)、飛佈達(Heptachlor)、六氯苯 (Hexachlorobenzene)、滅蟻樂(Mirex)、毒殺芬(Toxaphene)等 9 種有機氯農 藥,以及戴奧辛(Dioxin)、呋喃(Furans)及多氯聯苯(PCBs)等 3 種有機氯工 業品和副產物。

此外,於98年5月4日第四次締約國大會(COP4)、100年4月第五次締約 國大會(COP5)及102年5月第六次締約國大會(COP6)上,決議納入了第2 批9種、第3批1種及第4批1種新的POPs,包括 α -六氯環己烷(Alpha hexachlorocyclohexane)、 β -六氯環己烷(Beta hexachlorocyclohexane)、六溴二苯 醚及七溴二苯醚(Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether)、四溴二 苯醚及五溴二苯醚(Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether)、十氯 酮(克敵康,Chlordecone)、六溴聯苯(Hexabromobiphenyl)、靈丹(Lindane)、 五氯苯(Pentachlorobenzene)、全氟辛烷磺酸及其鹽類和全氟辛基磺醯氟 (Perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride, PFOS)、安殺番(Endosulfan)及六溴環十二烷(Hexabromocyclododecane, HBCD) 等。

持久性有機污染物具有毒性、難以降解、生物累積性及具有蚱蜢效應 (Grasshopper Effect)等特性,能經由不斷蒸發及沈降,在大氣至遠離污染源排 放地區間傳遞,藉由空氣、水和遷徙物種作跨越國界的遷移,並沈積在遠離其排 放源的地區。隨後在當地的陸域或水域生態系統中蓄積,就連在離污染源數千公 里的北極、南極地區純淨的生物棲息地均難倖免。這些物質對野生動物會造成畸 胎的發生、腫瘤、免疫力降低、生殖障礙等毒害,且已經有許多證據顯示長期暴 露於高濃度的 POPs,對人體會增加畸形兒的比例、不孕、智能減退、致癌等機會, 並會降低人體之免疫功能,使其較易受感染。POPs 亦能累積在人體組織內,再經 由母體臍帶或受乳時之傳輸進入胎兒,而對發育中的胎兒產生影響。

環境檢驗所(以下簡稱本所)因應斯德哥爾摩公約進程,積極建立 POPs 檢 測技術,於民國 84 年 8 月成立戴奧辛小組,先後建立戴奧辛/呋喃、戴奧辛類多 氯聯苯、多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers; PBDEs)及有機氯農藥 (organochlorine pesticides, OCPs)等 POPs 之高解析氣相層析質譜儀(gas chromatography/high resolution mass spectrometry, GC/HRMS)分析技術。同時亦持 續參與瑞典之國際實驗室比測及通過澳洲 NATA 認證,使本所之 POPs 超微量檢 測技術更具公信力。

為持續了解國際 POPs 研究趨勢、分析技術交流及收集最新研究成果,本所 乃派員參加本(102)年於南韓大邱舉行第 33 屆國際鹵化持久性有機污染物研討 會(俗稱 2013 戴奧辛年會),除發表論文分享本所工作成果外,亦期望藉此大會 吸取先進國家之經驗,提升本所分析技術並與國際潮流充分接軌。

貳、過程

第 33 屆「國際鹵化持久性有機污染物研討會(The 33rd International Symposium on Halogenated Persistene Organic Pollutants)」於 102 年 8 月 25 至 30 日假南韓大 邱 Inte-Burgo 飯店(如圖 1)舉行。本屆大會包含約 42 個國家專業人士與會,而 發表之論文涵蓋 42 項議題,總數達約 600 篇(其中口頭宣讀 263 篇;其餘爲壁報 展示)。



圖1 大會會場南韓大邱 Inte-Burgo 飯店

本次研討會分成口頭論文宣讀及壁報論文展示二種。口頭論文宣讀部分共分 5個場地同時進行,每天每個場地可發表約15篇論文,進行方式是使用 Power Point 簡報軟體進行 15分鐘簡報,然後接受 5分鐘提問;壁報論文部分因數量較多,分 別於 8月 26、27及 29日 3梯次展示(每梯次1天)。此次大會將儀器展示與壁報 展示安排在不同樓層但極爲相近,讓參觀者可以在論文宣讀時段能方便移動參觀 兩種展示。 大會於 8 月 25 日 (星期日)中午就開始受理報到,並開始有儀器廠商辦的周 邊會議(Side meeting)介紹最新技術訊息,這樣的周邊會議共有 5 場(如附件 1), 都可以預先透過網路報名,美中不足是時間衝突(集中在 8 月 25 日下午及 8 月 27 日中午),與會者只能選擇 2 場參加; 8 月 25 日晚上大會安排第 1 場非正式的 接待晚宴,讓與會者在輕鬆的氣氛下進行交誼;而 8 月 26 至 29 日是論文及大廳 專題演講發表時間;而 8 月 30 日閉幕典禮前,更邀請 7 位專家對 5 天來的 7 項主 要議題做重點回顧;另外,2014 年會主辦單位西班牙馬德里團隊,也精心播放簡 報與影片,並誠摯邀請大家明年與會;整個大會於 8 月 30 日中午劃下完美的句點。 一、2013 戴奧辛年會主辦單位對外聯絡主要途徑是主要是經由網際網路,網址為 http://www.dioxin2013.org 。由網站中可獲得絕大部分訊息,其中包含主辦單 位的邀請函、主辦城市簡介、氣候、論文投稿相關格式、截止日期、如何註 冊參加研討會、旅館飯店的預定、研討會期間之社交活動、當地旅遊活動行 程簡介及主辦人員電子郵件帳號……等。本次研討會分8個場地(1個大會 演講廳、5個口頭論文官讀廳及1個壁報論文及1個儀器展示場地)舉行, 分別在 Inter-Burgo 飯店的一樓及二樓,由於距離不遠,所以人員趕場時十分 方便。每一演講廳約有二名以上的工作人員,由於經驗不錯使會議進行十分 流暢。由於會場為五星級飯店且在大邱市的郊區,臨近公園與河流,風景秀 麗視野絶佳。大邱市為南韓第3大城,大眾運輸尙稱方便,有2條捷運線路 及不錯的公車系統,從我下榻的旅館至研討會場地搭乘公車加步行約需30分 鐘。惟一美中不足的是計程車部分,如網路資訊所述,偶有司機拒載短程的 情形,我個人在大邱期間就有4次被拒載的經驗,對其觀光業發展是一項負 面且不利的因素。

二、本次戴奧辛年會論文內容涵蓋11大主題。各主題及所涵蓋之副主題如下:

2. Environmental Transport & fate

A. Advances in instrument techniques B. Non-target and emerging contaminant analysis C. New screening and rapid methods D. Sampling and sample preparation methods E. QA/QC and interlaboratory studies F. Development and validation of bioanalytical methods G. Chiral compounds	A. Passive sampling approaches and applications B. Modeling of environmental fate, transport and sources C. Atmospheric deposition, fate and sources D. Indoor environments E. Long range transport F. Transfers between environmental compartments			
H. Others	G. Mathematical modeling H. Others			
3. Sources, formation and transformation	4. Environmental levels			
 A. Source and emission inventories B. Fingerprinting, sources and processes C. Formation and degradation processes and products D. Biological, chemical & photolytic transformation E. Thermal sources and formation processes F. Industrial formation G. Emission reduction methods and control technologies H. Site clean-up I. Natural halogenated compounds 	 A. Temporal and spatial trends B. Mass balance C. Ambient air concentration D. Levels in soil and water E. Levels in industrial matrices F. Levels in vegetation, animals and food/feed G. Levels in marine biota H. Bioaccumulation and food web studies I. Others 			

5. Toxicology	6. Ecotoxicology			
A. Endocrine disruption (target and mechanism) B. Toxicokinetics (ADME of POPs) C. Biochemistry and molecular biology (mechanism) D. Carcinogenicity E. Developmental/Reproductive toxicology F. Immunotoxicology G. Neurotoxicology H. mixture toxicity I. Toxicity of Metabolite J. Structure and function of the Ah-receptor K. Others	 A. Bioaccumulation B. Biomagnification and secondary poisoning C. Biomarkers of exposure in the field D. Reproductive effects E. Marine ecosystem F. Population effects G. Others 			
7. Human Biomonitoring	8. Epidemiology			
A. Indoor environment B. Work environment C. Dietary intake D. Levels and trends E. Body burden F. Others 9. Risk assessment	A. Cancer B. Reproduction C. Functional development D. Neurological disorder in children E. POPs and other diseases F. Others 10. Regulation, Policy and life cycle management			
A. Toxic equivalent factor	A. Regulation and policy of POPs			
B. Comparative toxicity	B. Risk management and communication			

- C. Dose-response relationships
- D. Species differences
- E. Mathematical modeling
- F. Environmental risk factor
- G. Toxicological interaction
- H. Others

11. Special Sessions

C. Sustainable production and use

D. Remediation and assessment of

contaminated areas

E. Others

- S-1. Indoor Contamination with Flame Retardant Chemicals: Causes and Impacts.
- S-2. Integrating Toxicology and Epidemiology for Risk Assessment
- S-3. Contamination of persistent toxic substances (PTS) in East-Asian Countries
- S-4. Organosilicon compounds in the environment: analysis, source, and environmental fate
- S-5. Key findings from EU-funded project (SYSTEQ)
- S-6. Environmental Contaminants Exposure and Molecular Changes in Wildlife and Humans
- S-7. PFASs updates global distribution and fate of perfluoroalkyl substances
- S-9. BAT/BEP session
- 三、大會在8月26~29日期間,每天上午第一項議程均是在主會議廳安排針對所 有與會者的專題演講(Plenary Lecture),講員由南韓、德國、加拿大及日本4 位國際重量級的持久性有機污染物專家擔綱,內容精彩不容錯過,也是我每 天一大早起床由旅館趕赴會場的動力來源。4 場專題演講時間、講員、主題 及內容簡要介紹如下:(講員英文簡歷與專題演講摘要皆可由大會官方網站発 費下載取得)

Time : 9:45 – 10:30 (45min.) Aug. 26 (Mon)

Prof. Jae-ho Yang

School of Medicine, Catholic Univ. of Daegu, Rep. Korea

Lecture Title : Neurotoxicity of Persistent Organic Pollutants; Modes of Action and Health Effects

南韓 Jae-ho Yang 教授是今年年會的籌委會主席,在 POPs 毒理研究領域上成 果豐碩,他認為雖然近年傳統 POPs (如戴奧辛及多氯聯苯等)環境濃度在各 國的努力與管制下有所下降,但新興的 POPs 如多溴二苯醚、全氟烷基化合 物 (perfluoroalkylated compounds, PFCs)等卻是大大增加,因此 POPs 對人 體的健康危害議題必須持續關注。Jae-ho Yang 教授的演講是著重在一些代表 性的 POPs (如多氯聯苯、多溴二苯醚和全氟烷基化合物等)對人類神經毒性 (neurotoxicity)的可能作用模式及健康效應,設定此議題之主要的原因,是 相對於其他 POPs 的毒理研究,目前此部分的知識仍然是處於起步階段。然 而,越來越多的人類和動物研究證據都顯示,這些污染物可能是顯著的神經 毒物。

Time : 9:00 – 9:45 (45min.) Aug. 27 (Tue)

Dr. Rainer Malisch

State Institute for Chemical and Veterinarian Analysis of Food Freiburg, Germany

Lecture Title : From Dioxins and PCBs in Feed and Food to Human Biomonitoring of POPs

德國的 Rainer Malisch 博士的演講提到:1990年代,在一些戴奥辛及多氯聯 苯食物鏈污染事件(如比利時戴奥辛危機)。促使歐盟重新評估戴奥辛的食品 安全攝取量標準,也訂出了每週可容忍攝取量(tolerable weekly intake, TWI) 14 pg -TEQ/kg bw 及暫時性每月可容忍攝取量(provisional tolerable monthly intake, PTMI) 70 pg -TEQ/kg bw 標準。在 2001年,歐盟制定了一項策略, 以保護環境及人類健康免於戴奧辛和多氯聯苯的影響。這個策略是根基於兩 大支柱:

1) 削減環境中的戴奧辛和多氯聯苯的濃度。

2) 削減飼料和食品中戴奧辛和多氯聯苯濃度。

Rainer Malisch 博士也認為飼料和食品是戴奧辛和多氯聯苯進入人體的重要 途徑,因此對飼料和食品制定一個嚴格但可行(strict but feasible)的最大容 許量標準及訂定一個早期預警(early warning)的行動值(action levels)都是 極其重要的。另外,Rainer Malisch 博士講題中有關人體對 POPs 生物監測 (Human Biomonitoring of POPs)部分,是指對人類乳汁(human milk)進行 戴奧辛和多氯聯苯生物累積量測,1987 起世界衛生組織(World Health Organization,WHO)已開始進行全球性的調查,到2007 年為止,WHO 對人 類乳汁持續進行了4輪的調查,而2008 年起更是結合 UNEP 共同進行研究。

Time : 9:00 – 9:45 (45min.) Aug. 28 (Wed)

Dr. Eric Reiner

- Senior Mass Spectrometry Research Scientist/the Ontario Ministry of the Environment, Canada
- Lecture Title : The Analysis of Persistent Halogenated Organics Past, Present and Future

加拿大的 Eric Reiner 博士是 POPs 分析專家,他的演講裡回顧了 POPs 分析技 術與儀器的演進史。早在 18 世紀中後期開始的工業革命,改變了人類社會 的生產和加工。許多這些早期的工業流程過程本身和支持這些流程所需的許 多化學品造成了嚴重的環境污染。而早期的分析方法,如重量分析法 (gravimetric analysis)和滴定法(titration)是低選擇性或低感度的(not selective or sensitive),從而導致具毒性和生物蓄積性的化學品的潛在風險。 而層析(chromatography)與質譜(mass spectrometry)技術,是直到 1950 年代後期才開始作為一個診斷分析的工具。在目前的 POPs 清單中,有機鹵 素殺蟲劑(organohalogen pesticides)是第一批被檢測的環境污染物,它們在 1940年代,是以數百萬噸計地被釋放到環境中。電子捕獲檢測器(electron capture detector, ECD)雖然很靈敏,但只限用於分析含鹵化合物或具有高的 電子親和力化合物。在 1966年,多氯聯苯是第一個使用氣相層析-質譜法(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)测定的主要污染物。自那時起, 許多其他環境污染物也陸續被鑑定出來,而現在被定期監測中。在過去的十 年中自動化、層析、質譜技術大幅躍進,快速氣相層析(Fast GC)、多維氣 相層析(multidimensional gas chromatography, GCxGC)和飛行時間質譜 (time of flight mass spectrometry, TOFMS)等技術也都加入分析的行列。未 來更快速、高解析力和大樣品通量的儀器,會不斷地被開發出來,以因應 POPs 管制與檢測的新需求。

Time : 9:00 – 9:45 (45min.) Aug. 29 (Thu)

Dr. Yasuyuki Shibata

Senior Principal Researcher, Center for Environmental Measurement and Analysis, National Institute of Environmental Studies, Japan

Lecture Title : Monitoring of Perfluorochemicals in East Asia; Towards Their Sound Management

Yasuyuki Shibata 博士是日本研究 POPs 重量級學者,他的專題演講著重在東 亞地區全氟化合物(Perfluorochemicals, PFCs)的監測以及健全管理策略探討。 在被列入斯德哥爾摩公約的 POPs 清單後,全氟辛烷磺酸的生產和使用從已 開發國家(developed countries)向開發中國家(developing countries)轉移, 特別是在東亞地區。在這份報告中,Yasuyuki Shibata 博士簡要概括最近的研 究調查成果,包括在中國、韓國和日本在東亞國家環境監測計畫,以及全氟 辛烷磺酸和其他全氟化合物(PFCs)的排放清單(emission inventory)等。 此外,兩個獨特的研究網路活動-即在亞洲地區執行能力建置與監測計畫 (capacity building / monitoring program),其中包含日本研究人員與當地政府 的合作,也被簡要介紹。Yasuyuki Shibata 博士也進一步指出,許多異構結構 的 PFCs,應做更深入的研究與調查,它們廣泛地存在日本的環境中,他也相 信未來這塊領域的研究發展與計畫產出會更加蓬勃。

四、大會於8月25日(星期日)中午就開始有儀器廠商辦的周邊會議(Side meeting) 介紹最新技術訊息,這樣的周邊會議共有5場(如附件1),都可以預先透過 網路報名,美中不足是時間衝突(集中在8月25日下午及8月27日中午), 與會者只能選擇2場參加;我參加的2場如下:

Waters

Title : Waters User Meeting in POPs Analysis and Research

Date : August 25 (Sun.), 2013

Time : 12:00 – 17:30

Venue : Camelia Hall 1F, Hotel Interburgo Daegu

BUCHI

Title: From Dirt to Data

Date : August 27 (Tue.), 2013

Time: 12:00 - 13:30

Venue : Camelia Hall 1F, Hotel Interburgo Daegu

選擇 Waters 周邊會議的最大原因是今(2013)年 5 月時, Thermo 公司的 Hans-Joachim 博士來本所參訪並介紹該公司新儀器發展時,提到近年氣相層 析-串聯式質譜儀(GC-MS/MS)發展得很快,感度及解析度都大幅提升,甚 至歐盟對戴奧辛類化合物的儀器分析方法部分,都已在評估將 GC-MS/MS 列 為篩選方法 (Screening Method), 這引起我極大興趣, 因為近年本所戴奧辛 小組在前處理部分引進了新的全自動萃取與濃縮儀器,及在淨化技術上採用 CAPE 公司的酸性矽膠-活性碳複合管柱後,前處理效能有了大幅度提昇,所 以整個奧辛類化合物的分析瓶頸又落在高解析氣相層析質譜儀(GC/HRMS) 上,GC/HRMS 雖然擁有良好的感度及解析度,是世界各國當前唯一的法規 確認標準方法,但造價昂貴、週邊配備多、操作環境要求嚴苛、電力耗損大、 需高度專業人員操作及維護成本驚人等都是其缺點,但因是世界各國唯一的 法規確認標準方法,故讓戴奧辛類化合物實驗室的儀器分析量能受到極大的 限制,因此分析儀器的進展,是近年來我一直關注的領域,也是此次參加年 會期待新資訊的重點之一。因此 Waters 周邊會議的議程裡,德國 Alexander Kotz 等人的"Future Regulations for PCDD/Fs and PCBs in the EU" 馬上吸引了 我的目光;另外瑞典 Bert van Bavel 等人的"Analysis of Dioxins and POPs using Atmospheric Pressure GC/MS"報告也用到相同的儀器,他們研究的成果顯示: 新一代 GC-MS/MS 的感度及解析度都已提升到可以分析 ppt (parts-per-trillion,10⁻¹²)及ppq (parts-per-quadrillion,10⁻¹⁵)濃度,而且GC-MS/MS 測値與GC/HRMS有良好的比對性。在Kotz報告中還提到歐盟對此部分數據 已在進行更深入的評估,極有可能在2014年將GC-MS/MS法公告為戴奧辛 類化合物的確認方法 (Confirmatory Method),與現行的GC/HRMS法是相同 的位階,這對戴奧辛類化合物及其他 POPs 的分析是一個令人振奮的訊息, 意謂著未來法規面的執行不再只有一種儀器可以選擇。

另一場在 8 月 27 日中午,選擇 BUCHI 周邊會議的原因,是本所戴奧辛小組 於2011年及2012年先後購入BUCHI公司的全自動大索氏萃取儀(B-811 LSV) 及全自動加壓溶劑萃取儀(E-916)二種新世代的全自動萃取裝置,並已建立不 錯的萃取參數條件,以逐步汰換傳統索氏萃取裝置。B-811 LSV 及 E-916 將 萃取時間大幅縮短,電力耗損及溶劑使用也較少及可避免夜間實驗室無人時 之安全潛在風險,因此是具備「快速、綠色及安全」等三大特性的系統。本 次 BUCHI 的周邊會議中,邀請了日本的 Dr. Tojo(由 BUCHI 公司 Kanji Iwamoto 代為發表)、越南的 Dr. Minh 及中國 Prof. Ting Zhang 等專家客戶分 享 BUCHI 系統在 PCDD/Fs、PBDD/Fs(溴化戴奧辛/呋喃)、PBDEs(多溴二 苯醚)及 PFOS/PFOA 等有機分析領域之研究成果,另外 BUCHI 公司亦現場 做了 E-916 實機展示,因此出席本次周邊會議,除可與國際上其他使用相同 儀器的專家交流外,研討會後我與原廠產品經理 Susanne Feifel (Susanne 女 士曾於 2011 年參訪本所戴奧辛小組,對本所分析設備及技術留下深刻印象) 在 8 月 27 日下午 5 時及 8 月 28 日上午 10 時二度進行約 1 小時的會談,主軸 放在本所的 E-916 操作經驗分享及意見回饋,收穫不少。

五、本次年會本所與陽明大學紀凱獻教授團隊共同發表近年合作計畫成果口頭宣 讀論文 2 篇。第 1 篇為" COMPARISON OF ATMOSPHERIC PCDD/FS AND PCBS BETWEEN TSP AND PM25 AEROSOL IN NORHTERN TAIWAN", 這 篇論文被安排在8月26日上午 Ambient Air Concentration 副主題的第2篇發 表,這也是國內最早執行空氣中細懸浮微粒(PM25)戴奧辛類化合物採樣及 分析技術建立及對北台灣三個地點(都會、交通及郊區三站)進行監測的計 畫,在國外亦屬新興監測項目,由環保署空保處的空污基金支持,採樣部分 由陽明大學紀凱獻教授專隊(包含陽明大學環境與職業衛生研究所、中研院 環境變遷研究中心及中央大學環境工程研究所)負責,樣品分析部分主要由 本所四組戴奧辛小組執行,部分由中央大學環境工程研究所執行,2012 年 11-12 月間採樣監測結果:都會站 17 支戴奧辛/呋喃毒性當量平均值為 23.7± 3.0 fg WHO-TEQ/m³ (n=12); 交通站平均值為 9.4 ± 7.9 fg WHO-TEQ/m³ (n=6); 郊區站平均值為 8.3 ± 6.2 fg WHO-TEQ/m³ (n=6), 測值均不高, 顯 示環保署近年執行空氣戴奧辛/呋喃污染源頭管制已有顯著成效。第2篇為"

PCDD/F MEASUREMENT IN AMBIENT AIR IN TAIWAN: PASSIVE AND ACTIVE SAMPLER COMPARISON", 這篇論文被安排在 8 月 29 日下午 Passive Sampling Approaches and Applications 副主題的第1篇發表,本研究進 行二項主要的比對工作:一是主動式空氣戴奧辛高量採樣器 (High-volume Sampler, Shibata HV-700F) 與被動式空氣戴奧辛採樣器 (Polyurethane foam disks, PUF-disk)進行30天與60天採樣期程的測值比對,其中被動式PUF-disk 運用3份不同文獻學理來推估其空氣戴奧辛濃度並與主動式高量採樣器結果 比對,得到不錯的對應關係;二是傳統的落塵桶與自動乾溼沈降採樣器的戴 奧辛測値比對,採樣期間約1個月,比對結果顯示自動乾溼沈降採樣器因可 避免光解等效應,可獲得較高的戴奧辛測值。雖然目前被動式空氣戴奧辛採 樣及自動乾溼沈降採樣器等均尙未列入我國法規管制工具,但這份研究對國 內未來若要對特定污染地區或污染源進行長期空氣監測工作的單位,極具參 考價值。本次發表的2篇論文內容詳如附件3。

六、論文宣讀部份同時在5個場地發表,由於本所戴奧辛小組的工作重點在戴奧
 辛類化合物之檢驗分析,所以本次大會亦是以此相關主題為主要參與重點。
 (一) Ambient Air Concentration 副主題

主要聆聽此主題3篇口頭宣讀論文(詳見附件4),第2篇為本所論文,之前 已有介紹,所以不再贅述,主要介紹另2篇論文: 第1篇是台灣 Gou YY 等人發表的環境空氣中 PCDD/Fs、DLPCBs 及 PBDEs 的調查研究,特殊之處在於他們團隊與國科會的海研中心合作,利用海研中 心最新的研究船-海研5號,在2012年11月於南台灣及菲律賓間太平洋海域 巡廻調杳時,同時進行環境空氣採樣,期望瞭解上述污染物在海域空氣中的 濃度,由於以往在台灣地區並無此部分的監測數據,故本研究屬於先驅型的 調查研究。調查結果:3 個樣品 PCDD/Fs 毒性當量濃度範圍為 10.8×10⁴ ~ 108×10⁻⁴ pg I-TEQ/Nm³(平均值為49.4×10⁻⁴ pg I-TEQ/Nm³),均读低於Gou YY 等人引用台灣 Wang LC 等人 2011 年在 chemosphere 發表的一份監測報告中的 各項監測值,該報告中 Heavy steel complex area (平均值: 0.135 pg I-TEQ/Nm³), Metals complex areas (平均值: 0.082 pg I-TEQ/Nm³) 及 Urban areas (平均值: 0.0281 pg I-TEQ/Nm³)。在 DLPCBs 部分,因為要與其他海域 空氣調查文獻比對之故,本研究係以12支DLPCBs同源物總濃度呈現(而非 以毒性當量濃度表示),其濃度範圍為 0.21 ~ 0.47 pg/Nm³(平均值: 0.32 pg/Nm³),亦較其收集比對之其他海域空氣平均濃度低 62.5- 240.6 倍。而在 PBDEs 部分,14 支同源物總濃度範圍為 15.92~23.54 pg/Nm³(平均值:21.62) pg/Nm³),較其收集比對之其他海域空氣平均濃度為高。但我認為本研究中 PBDEs 部分調查結果較有討論空間,因為以本所建置 PBDEs 採樣及分析多 年的經驗顯示,採樣用的泡棉(PUF),雖經甲苯預洗,但預洗後到採樣前若 未隔絶於真空系統中,極易吸附實驗室空氣中較高濃度的 PBDEs,而造成高

的背景污染,故本研究中 PBDEs 較其他收集比對海域平均濃度為高的原因值 得探究,但在台灣海域空氣 PCDD/Fs 及 DLPCBs 調查結果值得參考借鏡。 第3篇是加拿大 Zi N 等人嚐試用 ELISA(enzyme-linked immunosorbent assay, 酵素免疫細胞篩檢法)來監測加拿大多倫多市區的空氣中戴奧辛濃度,他們 引用文獻說明戴奧辛主要進入人體的途徑雖然是主要是經由食物 (90%),但 也有7%是經由呼吸作用(Bilauet al, 2007)。因此基於對健康風險上的關注,他 們收集北美地區對不同年齡層經由呼吸作用的最大日攝取量(Maximum daily dioxin intake by breathing) 研究結果, 範圍是在 1.09~4.57 pg/kg, 尤其是 6 歲 以下的兒童的最大攝取量是高於成人的,所以他們也特別去計算從出生到 6 歲的累積攝取總量來進行比對。監測時間為2012年6月至2013年2月,每 次採樣 5-7 天,總採氣體積約為 3600m³,這麼長的採氣時間及總採氣量,主 要是為了能在感度較低的 ELISA 法能進行檢測。而選擇 ELISA 快篩法的原 因,則是因為法定 GC/HRMS 法太過昂貴且費時,ELISA 法是較經濟的選項。 監測結果顯示:多倫多市區人民計算從出生到6歲,經由吸入累積攝取總量 為男性 8.37 ng 及女性 11.13 ng,相對先前文獻估算的最大值男性 51.79 ng 及女性 53.55 ng,吸入佔男性 16% 及 女性佔 21% 累積攝取量,因此 Zi N 等人認為持續對都會人口稠密區進行空氣戴奧辛監測有其必要性。

(二) Advances in Instrument Techniques II 副主題

主要聆聽此主題 3 篇口頭宣讀論文(詳見附件 5),主要內容摘述如后: 第 1 篇是瑞典的 Geng D 等人發表的論文,使用了常壓氣相層析儀結合三極 柱串聯式質譜儀(APGC-MS/MS)來分析農藥及多氯聯苯並且與傳統的 GC-HRMS 測值做比對,會選擇聆聽這篇論文發表,也是 Waters 的周邊會議 報告議題的延伸,他們的儀器系統是 Agilent 7890A GC 結合 Waters 三極柱串 聯式質譜儀 Xevo TQ-S(APGC 離子源),比對的 GC-HRMS 是 Agilent 7890A GC 結合 Waters 公司的高解析質譜儀 Autospec Ultima,研究結果顯示 APGC-MS/MS 在 0.04 -300 pg/µL 區間共 6 點標準液檢量線呈現良好的線性 (r² >0.995);在 0.4 pg/µL 標準品的積分面積重覆分析相對標準百分偏差(RSD) 8.0-21%,而相對感應因子(RRF)的重覆分析相對標準百分偏差(RSD)是 3.1-16 %;而真實的血漿樣品與 GC/HRMS 比對結果也極為良好,這些結果 顯示 APGC- MS/MS 未來在 POPs 分析上極具潛力。

第 2 篇是 Cochran J 等人使用二維氣相層析飛行時間式質譜儀 (GCxGC-TOFMS)來進行環境樣品的 PCDD/Fs 分析,並和傳統的 GC/HRMS 法比對,其原因在於主要研究團隊成員工作地點在南非,但現今南非地區並 無 GC/HRMS 法之市場及資源(因為成本過於昂貴),故想以相對較便宜的 GCxGC-TOFMS 來取代。雖然 GCxGC-TOFMS 和傳統的 GC/HRMS 相比仍是 靈敏度不足,但因為 GC 端係二維串接,可同時分析多類 POPs 污染物,大幅 節省上機時間與成本,未來發展仍具潛力,值得持續觀察。 第3 篇是德國的 Kotz A 等人使用 APGC- MS/MS 來分析多分析食品與飼料中 的 PCDD/Fs 及 DLPCBs 並且與傳統的 GC-HRMS 測值做比對的研究,這篇同 樣也是 Waters 周邊會議報告議題的延伸,由於食品與飼料已是 ppg (parts-per-quadrillion,10⁻¹⁵)濃度,故是 APGC-MS/MS 感度的一大挑戰。研究 結果顯示,因為樣品注入量是 5ul,以 2,3,7,8-TCDD 為例,9 點檢量線總注入 量為 3.1fg~2.5pg 間,其感度表現極為良好,Kotz 論文中提到在低於 100 fg 時,檢量線線性表現亦均無問題(R² > 0.99)。而 APGC-MS/MS 法的定量極 限 (Calculation of the limit of quantification, LOQ),以 2,3,7,8-TCDD 及 2,3,7,8-TCDF 為例,會在 10-30fg 間。而檢量線的 RRF 的 RSD 及同源物之離 子比(ion ratio)等 QA/QC 參數要求都可達到 GC-HRMS 法等級規範。而與 GC/HRMS 測值比對部分,樣品總毒性當量 WHO-PCDD/F-TEQ 之相對百分 誤差皆小於 20 %,各單一同源物的偏差也都在可接受範圍內。因此 Kotz 論 文中也強調未來歐盟預定修正將 GC-MS/MS 法列入確認方法規範的可能性 極高,而 APGC-MS/MS 系統是可以符合此項規範的。

(三) Sampling and Sample Preparation Methods 副主題
主要聆聽此主題 2 篇口頭宣讀論文(詳見附件 6),主要內容摘述如后:
第 1 篇加拿大 Yang S 等人用 Cape Technologies 的管柱淨化技術,來同時分析
水中的 PCDD/Fs、DLPCBs、PBDEs 及 PCNs(Polychlorinated Naphthalenes)。

多數實驗室要分析這四大類污染物,要分成2種以上的淨化程序來執行,而 整體淨化時間也會達到3天,但使用 Cape Technologies 的酸性矽膠-活性碳複 合管柱,可以只用一種淨化程序來同時執行這四大類污染物的淨化工作,而 整體淨化時間也會縮短到1天以內。他們使用 C18 的固相萃取(SPE)來萃 取水中的 PCDD/Fs、DLPCBs、PBDEs 及 PCNs, 萃取液濃縮至 0.5mL 後, 使用 Cape Technologies 的酸性矽膠-活性碳複合管柱(2% ultra-clean carbon columns) 淨化,使用之沖提溶劑順序為 20mL hexane、10mL hexane:dichloromethane (15:85) 及 10mL dichloromethane,此正向沖提活性碳 管柱收集的是 mono-ortho PCBs/PBDEs 部分,然後翻轉活性碳管柱,使用之 沖提溶劑為 30mL toluene, 此反向沖提活性碳管柱收集的是 non-ortho PCBs、 PCDD/Fs 及 PCNs 部分,最後樣品是以 GC/HRMS 上機分析。結果顯示 PCDD/Fs 同位素標準品回收率為 50% ~ 70%、DLPCBs 為 50% ~ 70%、PBDEs 為 50%~110%, 而 PCNs 為 20%~80%, Yang S 等人認為 PCN 42 及 PCN 27 的回收率偏低原因是因為本身的高揮發件導致濃縮過程中損失所致。而在添 加 PCDD/Fs 待測物的回收率為 96%~109%.、DLPCBs 主要為 103%~116% (PCB 118 和 PCB 105 分別為 175% and 133%)、PBDEs 主要為 97%~136% (BDE 209 為 167%)及 PCNs 主要為 95% ~128% (PCN54 和 PCN 70 分別) 為 139% and 160%)。本研究由添加回收率測試,部分同源物超過方法 QA/QC 管制上限顯示,分析過程有受到背景污染情形。本所自 2005 年即已開始引進

Cape Technologies 的酸性矽膠-活性碳複合管柱,原應用於 ELISA 的 PCDD/Fs 快篩分析,2006 年本所發現其在 GC/HRMS 法前處理的潛力,測試成功後成 為第一家將其應用於 GC/HRMS 法前處理的實驗室,其後更與 Cape Technologies 原廠合作開發新活性碳管柱,並開發可同時執行 PCDD/Fs、 DLPCBs 及 PBDEs 三類污染物的淨化程序,相關研究成果除在國內環境分析 化學研討會發表外,並先後於 2007 東京戴奧辛年會及 2009 北京戴奧辛年會 發表(目前已被國內學術單位及認證環境檢測機構廣泛使用),故本研究係延續本所開發技術,並擴充增加待測物種類到四類,值得本所參考。

第2篇法國 Marchand P等人使用日本 MIURA 公司的 SPD-600GC 自動前處 理系統來提昇 PCDD/Fs 及 PCBs 樣品的淨化效能並與手動淨化方式結果比 對,SPD-600GC 前處理系統包含了上下二層淨化濃縮管柱(如圖2),上層是 複合矽膠管柱,包含 10% (w/w) silver nitrate silica gel 和 44% (w/w) sulfuric acid silica gel(200 mm x 12.5 mm),而下層是濃縮管柱,填充的是 graphite carbon dispersed silica gel (30 mm x 6 mm),二層淨化濃縮管柱外部都有加熱 器,樣品萃液由上端加入上層管柱,上層管外加熱器溫度設定為 60 °C,然後 以 85 mL n-hexane 正向沖提出 PCBs(mono and di-ortho PCBs)並收集於燒瓶 中。然後下層管外加熱器溫度設定為 80 °C,以 1.5 mL toluene 反向沖提下層 活性碳濃縮管柱,沖提出 PCDD/Fs 及 non-ortho PCBs 並收集於樣品瓶中, 整體的前處理時間為只有2小時,後續的樣品分析則使用 GC/HRMS(Agilent GC/ Jeol JMS-700D and 800D)。研究結果顯示在食品飼料樣品總毒性當量比 對上,自動法與手動法結果並無明顯差距;在自動法品管樣品重覆性測試結 果方面,奶油樣品 RSD 為 2-6%、魚油樣品為 4-10%及牧草樣品為 5-20%, 牧草樣品 RSD 較高是因部分樣品濃度太低所致;另就同位素標準品回收率部 分,自動法與手動法只有極少部分小幅超出 30~140%之 QA/QC 規範;而淨 化效果比較部分,也是自動法優於手動法,特別是牧草樣品部分;SPD-600GC 法還有使用溶劑少及後續濃縮時間較短等優點,但 Marchand P 等人也提出 SPD-600GC 的缺點,主要在於對於高油脂樣品的承受力是受限的,而且系統 偶有溶劑洩漏(leak)的問題。



圖 2 SPD-600GC 前處理系統圖示 (Marchand P 等人, 2013)

第3篇德國 Bernsmann T 等人使用德國 LCTech 公司的 DECS System 自動管

柱淨化系統來提昇 PCDD/Fs 及 PCBs 樣品的淨化效能, DECS System 管柱系 統包含了 Sulfuric acid coated silica gel (最大可處理 5 克的油脂)、Forisil 及 Carbon 三種淨化管柱, 而整體的淨化時間為只有 97 分鐘, 後續的樣品分析 包含 GC/HRMS (Agilent 6890 GC/Micromass Autospec Ultima HRMS)及 GC-MS/MS (Agilent 7890 GC/ Agilent 7000 Triple Quadrupole MS) . Bernsmann T 等人使用 DECS System 來分析食品及飼料的能力測試物質 (proficiency test (PT) material), 結果 PCDD/Fs 的各同源物平均回收率為 73~96%及 PCBs 的各同源物平均回收率 79~103%, 而且所有的樣品的同源物 回收率都落在 QA/QC 規範的 60~120% 内,顯示 DECS System 相當穩定。而 本研究中也提到 GC-HRMS 和 GC-MS/MS 測值的百分偏差都在±20%.之内, 所以 Bernsmann T 等人認為用 DECS System 淨化,以 GC-MS/MS(Agilent 7890 GC/Agilent 7000 Triple Quadrupole MS)上機,是食品及飼料樣品快速分析很 好的組合,並可符合未來歐盟法規發展趨勢及需求。

(四) Levels in Food and Feed I 副主題

主要聆聽此主題2篇口頭宣讀論文(詳見附件7),主要內容摘述如后: 第1篇是德國Lohmann N等人將2008~2012年間分析3000件以上的蛋類樣 品(像全蛋、蛋黃或蛋白等)中PCDD/Fs及PCBs之毒性當量(或濃度)測 值進行統計,評估的毒性當量(或濃度)類別,包含PCDD/Fs、DLPCBs、 PCDD/Fs+DLPCBs 及 NDL-PCBs (Nondioxinlike- PCBs),並與歐盟法規的行 動値(Action level)與最大容許値(Maximum level)做比較,統計結果詳如 表 1。由表 1 可知 PCDD/Fs、DLPCBs、PCDD/Fs+DLPCBs 三項毒性當量低 於歐盟法規行動値或最大容許値的比例極高(96.9~99.0%),但 NDL-PCBs 濃度低於最大容許値(40ng/g fat)的比例只有 74.7%。

Parameter	Action level ²	Maximum level ³	Number of data sets	Rate below action level	Rate below maximum value
Sum of dioxins WHO-PCDD/F-TEQ(2005)) *	1,75	2,5	3431	96,9%	98,7%
Sum of DL-PCBs (WHO-PCB-TEQ(2005)) *	1,75	N/A	2961	98,3%	N/A
Sum of dioxins and DL-PCBs (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ(2005)) *	N/A	5,5	2935	N/A	99,0%
Sum of NDL-PCBs (ICES – 6) **	N/A	40	782	N/A	74,7%

表 1 2008~2012 年間分析蛋類樣品統計結果表(Lohmann N 等人,2013) 第 2 篇是台灣農委會 Tsen CM 等人分析台灣 6 種常被消費者採購的魚貝類產 品中的 PCDD/Fs 及 DLPCBs 毒性當量,包含吳郭魚(tilapia)、虱目魚 (milkfish)、蛤(clams)、牡蠣(oysters)、秋刀魚(pacific saury)和鰹魚(skipjack tuna)等,其中吳郭魚及虱目魚為養殖魚(farmed fish),蛤及牡蠣爲貝類 (shellfish),而秋刀魚及鰹魚爲海魚(ocean-caught fish)。全部 46 件樣品分 析結果:PCDD/Fs 平均毒性當量分別為 0.038、0.047、0.027、0.081、0.057 及 0.850 pg-WHO-TEQ/g wet wt;而 DLPCBs 平均毒性當量分別為 0.021、 0.030、0.011、0.053、0.175 及 2.204 g-WHO-TEQ/g wet wt,所以整體而言, 平均毒性當量是海魚有較高的平均毒性當量。而在 PCDD/Fs 同源物毒性當量 分佈以 2,3,4,7,8-PeCDF(>18%) 及 1,2,3,7,8-PeCDD(>17%)所佔比率較 高;在 DLPCBs 同源物毒性當量中則以 PCB 118(>8%)及 126(>67%)所 佔比率較高。海魚的 DLPCBs 總毒性當量>PCDD/Fs 總毒性當量,但養殖魚 則是 PCDD/Fs 總毒性當量>DLPCBs 總毒性當量。若以歐盟每週容許攝取量 (Tolerable Weekly Intake, TWI)來評估這6種魚貝類調查結果,吳郭魚、虱 目魚、蛤、牡蠣、秋刀魚和鰹魚之 TWI 分別為 0.061、0.038、0.032、0.067、 0.53 及 7.26 pg-WHO-TEQ/kg bw/week,均低於歐盟每週容許攝取量 (EUSCF(2001) TWI) 14 pg-WHO-TEQ/kg bw/week 標準。

由於戴奧辛類污染物進入人體途徑超過 90%是經由食物,故先進國家對於食品的管制及調查量均極高,相對的國內之管制及調查量則有極大提昇的空間。近年國內食安事件頻傳,讓食品主管機關經常必須進行危機處理,民眾也因媒體大肆報導而陷入恐慌,而廠商也蒙受重大損失。戴奧辛類污染物具有高毒性,絕對是食品安全風險管理的要角,因此以先進國家為師,提高法令罰則(包含廠商責任制入法),輔導認證民間檢測機構提昇檢測量能及大幅擴大抽驗樣品種類與數量並定期公布,才能避免下次的食安風暴,挽回民眾對政府的信心。

(五) The EU-SYSTEQ Project – Novel Findings for Human Risk Assessment of

Dioxin-like Compounds 副主題

參與這個單元主要聆聽與歐盟法規相關主題 2 篇口頭宣讀論文(詳見附件8),主要內容摘述如后:

第1篇論文是荷蘭 Van Den Berg M 等人提到計算戴奧辛類化合物毒性當量用 的毒性當量係數(TEF)使用的限制(limitations)與陷阱(Pitfalls),及介紹 發展中的歐盟 EU-SYSTEQ project 的角色。Van Den Berg M 等人提到 TEF 是 世界衛生組織(World Health Organization, WHO)及聯合國環境規劃署(United Nations Environment Programme, UNEP)共同發展,且目前廣為世界各國及區 域組織法規所接受的共識 (consensus) 係數。但是它也被廣泛地運用到許多 的風險評估 (risk assessments) 領域,但這些運用並不是都有很好的科學原理 (scientific rationale) 來支持。Van Den Berg M 等人認為 TEF 本來是在食入 曝露(dietary exposure)時使用,但現在許多訂定戴奧辛介質毒性 (dioxin-mediated "toxicities")的場合(如人體血液、組織或環境基質等)也 都被實際加以應用。這種狀況下,WHO/UNEP TEFs 應用在食入曝露用途以 外時的不確定度(uncertainties)已是被開始討論的問題,所以最近一次評估 修正 WHO/UNEP TEFs 是在 2005 年,當時也已提出未來應建立人體血液、 組織等基質風險評估時使用的系統性(systemic) TEFs。而 2009 年歐盟的 EU-SYSTEQ project 正式展開,主要即是要研究 systemic TEFs,包含與 WHO/UNEP TEFs 的關係及確認一些可用在 systemic TEFs 新且感度高的生物

標記 (novel sensitive biomarkers) 等工作。

第2篇論文是前1篇介紹論文的延伸,是Andersson P等人(包含荷蘭、捷克 及瑞典等國家的研究團隊)在歐盟資助下使用體外測試(in vitro testing)方 式來研究 SYSTEQ,測試的標的污染物包含 20 支 PCBs 及 PCDD/ PCDFs 等, 這些污染物被一組超過 10 種體外生物細胞(in vitro assays)來進行測試,這 些體外生物細胞來自大鼠、小鼠、白老鼠和人類(rat, mouse, guinea pig, and human)等。為了評估不同細胞測試的反應數據及預測一些未測試污染物的 潛勢與影響,Andersson P等人發展了一種稱為定量構效關係模型 (Quantitative structure-activity relationship models,QSAR)來執行,QSAR 評 估的數據也會和現行的 TEFs 進行比對。

(六) Development and Application of Bioanalytical Methods 副主題

主要聆聽此主題 3 篇口頭宣讀論文(詳見附件 9),主要內容摘述如后: 第 1 篇是台灣 Feng H-H 等人使用一種腺病毒感染細胞(adenovirus infected cells)-Ad-DR bioassay(詳細名稱為 Ad-DRE-Luc/H4IIE),進行飛灰樣品的 戴奧辛生物快篩分析並與 GC/HRMS 檢測結果進行比對研究。本研究在萃取 法部分有使用傳統索氏萃取(Soxhlet extraction)及超音波萃取(Ultrasonic extraction) 2 種,而採用淨化的方法則是使用 CAPE 公司的酸性矽膠-活性碳 複合管柱。一組樣品是萃取後不經淨化直接濃縮吹乾,加入 200 μL dimethyl sulfoxide (DMSO)後,以 Ad-DRE-Luc/H4IIE 進行生物快篩分析;另一組樣品 則是萃取後,有經過 CAPE 公司的酸性矽膠-活性碳複合管柱淨化,再以 Ad-DRE-Luc/H4IIE 進行生物快篩分析。二組快篩數據都與 GC/HRMS 檢測結 果進行比對,結果顯示含淨化程序的 Ad-DRE-Luc/H4IIE 法與 GC/HRMS 法 有較佳相關性(0.873~0.898);反觀若無淨化程序時,則 Ad-DRE-Luc/H4IIE 法與 GC/HRMS 法測値相關係數極差(0.010 及-0.026),顯見淨化步驟在戴奧 辛生物快篩分析的重要性。因此,結合 CAPE 公司的酸性矽膠-活性碳複合管 柱淨化技術後,這個國家衛生研究院(National Health Research Institutes)團 隊開發的腺病毒感染細胞 Ad-DRE-Luc/H4IIE 快篩法與 GC/HRMS 法測值有 不錯的相關性,也提昇了後續研究發展的潛力。

第2篇是中國 Mao QJ 等人與日本的日吉公司(Hiyoshi Corporation)合作, 使用美國的 XDS-CALUX 生物快篩法與 GC/HRMS 法,對日吉公司提供的土 壤及飛灰樣品與中國廢棄物掩埋場(waste landfill)土壤樣品中的 PCDD/Fs 和 DLPCBs 進行比對分析研究,另外本研究也執行不同的前處理方式比較, 包含傳統索氏萃取(Soxhlet extraction)及超音波萃取(Ultrasonic extraction) 等2種萃取法比較,及採用傳統手動管柱淨化方法與美國公司 XDS 公司的酸 性矽膠-活性碳複合(acid-silica gel and XCARB)半自動管柱淨化方法比較 等。研究結果整理如后:(1)對於日吉公司提供的 6 件土壤及飛灰樣品,分 別以傳統手動管柱淨化與半自動管柱淨化後,以 XDS-CALUX 生物快篩法分 析時,所測得之 PCDD/Fs 和 DLPCBs 總毒性當量並無明顯差距(代表手動法 的 CALUX-M 與代表半自動法 CALUX-A 測値比介於 0.8~1.2 間);若是比對 XDS-CALUX 法的 CALUX-TEQ 與 GC/HRMS 法的 WHO-TEQ 値時,土壤樣 品的 CALUX-TEQ/WHO-TEQ 値介於 1.8~2.9;飛灰樣品則為 3.3~3.6,所以 CALUX-TEQ 都是大於 WHO-TEQ 的。(2)對於中國廢棄物掩埋場的 9 件土 壤樣品測試結果,代表超音波萃取法的 CALUX-UxE 與代表索氏萃取法的 CALUX-SxE 測値比介於 0.6~1.2 間,相關係數為 0.956。而就低濃度土壤樣 品 CALUX-SxE/WHO-TEQ 的平均値為 1.3 ±0.5 來看,與 2010 年研究結果 平均値 1.4 ±0.7 相比,極為相近。

第3篇荷蘭 BioDetection Systems (BDS)公司 Behnisch PA 等人運用一系列 不同專一性的 CALUX 細胞 (28種)發展高通量篩測細胞組(high-throughput screening assays),去探討之 150 個以上化學品之毒性(主要為 POPs、農藥、 重金屬、生殖毒性與基因毒性等)。傳統毒理測試主要是以動物實驗為主,由 於產量低、費用昂貴且不同實驗物種間推斷困難,所以無法進行大規模化學 品毒理分析,但以 CALUX 細胞毒理測試模式,提供了更高通量及更低費用 的檢測。本研究中 BDS 公司運用了全自動的機械手臂(Hamilton Starlet liquid handling robot)以替代原先的手動分析法,並將原先使用於細胞培養的 96 孔 盤改為更微型化的 384 孔盤,使得分析通量提高 3.4 倍以上,人為分析誤差 及成本也都下降。此外,由 BDS 數據顯示,新的全自動的機械手臂結合 384
孔盤法,與2位資深人員手動分析結果沒有明顯差距,甚至感度還更好一些。 本所曾於 2011 年介紹過美國採用高速自動化篩選系統進行化學毒性測試的 定量毒理學研究計畫 (Computational Toxicology Research Program, CompTox),本研究也是基於相同的概念。

(七) Passive Sampling Approaches and Applications 副主題

本所與紀凱獻教授團隊共同發表的另一篇被動採樣論文列在這個副主題的第 1篇論文(詳見附件10),但因主要內容摘述已於前面介紹,故不再重覆贅述。

(八) Transfers between Environmental Compartments 副主題

主要聆聽此主題 2 篇口頭宣讀論文(詳見附件 11),主要內容摘述如后: 第 1 篇是台灣 Chi KH 等人藉著在 2010 ~ 2012 間於台灣中部海拔 2,862 m 的 鹿林山(Mountain Lulin)及越南北部海拔 660 m 的山蘿(Son La)市二個高山測 站(二個測站附近均無明顯的 PCDD/Fs 排放源),使用高量採樣器(Shibata HV-1000F) 監測環境空氣中的 PCDD/Fs,並評估東南亞地區的生質燃燒 (Biomass burning),對於環境空氣中的 PCDD/Fs 濃度變異的影響。在鹿林 站採樣時間為 2010 年 2、3、4、6、10、12 月,2011 年 3 月及 2012 年的 3、 4 月,一般月份採 4-10 個樣品,但在長程傳輸的季節(long range transport season)期間,如 2010/3/22-3/28、2011/3/19-3/30 及 2012/3/10-3/20、4/1-4/9 等,則是每日採1個樣品。為了更明確觀察東南亞地區的生質燃燒的長程傳 輸效應,本研究亦導入中分辨率成像光譜儀衛星(Moderate Resolution Imaging) Spectroradiometer (MODIS) satellite) 及 WRF/Chem (Ver.3.0) modeling system 伴隨示踪模組(tracer module)等工具,以判讀東南亞地區的生質燃燒長程傳 輸效應影響。Chi KH 等人監測結果顯示鹿林山測站一般季節之 PCDD/Fs 毒 性當量濃度範圍僅為 0.232±0.02-6.76±4.6 fg I-TEO/m³, 最低測值在 2010 年 6 月23-30日(夏季)。因為鹿林山測站周圍50公里內並無任何大的PCDD/Fs 排放源,故其一般季節的 PCDD/Fs 毒性當量濃度是明顯低於中台灣的其他背 景測站, 監測結果也符合此情況。而在 MODIS satellite 及 WRF/Chem (Ver.3.0) modeling system 伴隨示踪模組協助下, Chi KH 等人可準確判讀東南亞地區的 生質燃燒地點、時間及長程傳輸效應。如在 2012/4/1-4/5 生質燃燒時間時, 藉 MODIS satellite 來追踪由生質燃燒地點放出的示踪劑,4/6 起台灣即持續偵 測到高濃度的示踪劑,並直到 4/8 後才逐漸稀釋。以懸浮微粒中之 PCDD/Fs 測值來看,2011/3/27-3/28 時北越山蘿站總懸浮微粒中 PCDD/Fs 測值高達 579 pg I-TEQ/g-TSP(注意其單位是以 g-TSP 計算),同一時間鹿林山測站總懸浮 微粒中 PCDD/Fs 測值亦高達 399 pg I-TEQ/g-TSP。而就 PCDDs 與 PCDFs 的 分布比例特性來看, 鹿林山測站一般季節時 PCDFs 佔總 PCDD/Fs 的 41~53%,但在東南亞地區的生質燃燒期間 PCDFs 佔總 PCDD/Fs 的比例會下 降到 40%, 這有可能是生質燃燒所排放至空氣中的 PCDDs 較高(特別是

OCDD)所致。

第2篇是台灣 Chen YF 等人使用正矩陣因子 (Positive Matrix Factorization, PMF),來鑑別 PCDD/Fs 污染排放源(emission source)與空氣沈降(atmospheric deposition) 監測之貢獻比例關係。正矩陣因子(PMF) 是一個多變量受體 (multivariate receptor)的方法,它是由 Paatero 和和 Tapper 於 1994 年開發, PMF 的統計結果可以定量地解釋和估計各種可能的主要來源貢獻,因此在空 氣及底泥污染研究中已被廣泛採用,但較少被應用到落塵 PCDD/Fs 的研究 中,所以本篇論文主要是想確定都會區、台灣北、中及南部工業區中 PCDD/Fs 主要污染因子,並估算不同污染源的排放貢獻。採樣點共計11處,設在台北 都會區的大學、台灣北、中及南部工業區(但都在人口稠密區周遭),採樣時 間從 2011 年 7 月至 2012 年 10 月。另外本研究使用的 PMF2 是參考美國環保 署(US EPA)的 "EPA PMF 3.0 and User Guide"而建立,並應用來分析數據。 監測結果依上述測站順序其空氣中落塵 PCDD/Fs 沈降涌量(deposition flux) 分別為 0.74~6.85 (n=13)、3.18~20.2 (n=12)、9.30~38.9 (n=12) 及 4.26~21.0 (n=24) pg I-TEQ/m²/day,這些測值、同源物分佈比例、相關參數設定與環保 署空保處的排放源監測資料等,放入 PMF 整理分析後,即可得到各個區域的 主要排放源的對空氣沈降排放貢獻百分比。以本研究案例來說,台北都會區 的主要排放源是長程傳輸(long range transport, LRT)佔 50.2%、北部工業區 是都市固體廢棄物焚化爐(municipal solid waste incinerator, MSWI) 佔 54.9%、中部工業區是燒結廠 (sinter plant) 佔 37.9%及南部工業區是電弧爐 (electric arc furnace, EAF) 佔 39.0%。這樣用使 PMF 模式來進行統計及評估 污染源貢獻度的計算方式極為特別,也值得持續深入研究及探討其應用範圍。

(九)未來可能列管之持久性有機污染物

至 2013 年召開的斯德哥爾摩公約第 6 次締約方大會 (COP6) 後, 被列管之 POPs 已達 23 種,我國雖非正式公約締約國,但環保署毒管處一直積極參與 國際會議,並配合擬定各項列管污染物相關管理政策外,更主動邀集農業、 衛生及經濟等主管機關共同制定「持久性有機污染物斯德哥爾摩公約國家實 施計畫」(簡稱 NIP), 做為國內 POPs 管制之重要參據。依據毒管處 2013 年 10 月辦理的 POPs 管制研討會論文集資料顯示,目前已列入持久性有機污染 物審議委員會(POPRC)審議中的化學品共有4種(如表2、3),包含短鏈 氯化石蠟(Short-chained Chlorinated Paraffins, SCCPs)、多氯萘(氯化萘) (Chlorinated Naphthalenes, CNs)、六氯丁二烯(Hexachlorobutadiene, HCBD)及 五氯苯酚及其鹽類和酯類(Pentachlorophenol, PCP)等,這些都是未來可能納 入公約的有機污染物,應予持續性關注。而此次2013 戴奧辛年會論文集光碟 中(附有搜尋程式),若以污染物縮寫爲關鍵字(例如 SCCPs)進行搜尋,均 可找到上述 4 項有機污染物的相關論文資料,其中以 CNs 及 PCP 可找到近 20 篇較多;但 SCCPs (5 篇)及 HCBD (1 篇) 則相對較少。

POPRC審議中化學品

物質名稱	審查狀態	說明
短鏈氯化石蠟 (short- chained chlorinated paraffins, SCCPs)	附件E	 在歷年討論中一直無法獲得更進一步之 共識,主因針對是否符合公約附件E遠 距離傳佈性、持久性或生物毒性標準。 POPRC8決議暫時擱置短鏈氯化石蠟直 到POPRC11,但如若出現相關新研究 事證,則將再納入審議委員會討論。
多氯萘(氯化萘) (Chlorinated Naphthalenes, CNs)	附件E	 COP5 由歐盟提名建議列管 POPRC7通過附件D審查,建議進入附件 E 程序 POPRC8 通過附件E,建議進入附件F (風險管理)程序 管制之結構包含二、三、四、五、六、七、八氯萘 (di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, and octa-CNs)

表2未來 POPs 可能列管物質(2013 林祐任)

物質名稱	審查狀態	說明
六氯丁二烯 (hexachlorobutadiene, HCBD)	附件E	 1.COP5 由歐盟提名建議列管 2.POPRC7通過附件D審查,建議進入附件 E 程序 3.POPRC8 通過附件E,建議進入附件F (風險管理)程序
五氯苯酚及其鹽類和酯類 (Pentachlorophenol, PCP)	附件D	 1.COP5 由歐盟提名建議列管 2.POPRC7討論五氯苯酚及其塩、酯類由 於相關參考資訊不足,延至POPRC8 3.POPRC8 通過附件D,建議進入附件E (風險簡介)程序

表3未來POPs可能列管物質(續)(2013林祐任)

(十)現場儀器展示參觀心得

本次大會亦安排現場儀器展示,許多戴奧辛類化合物分析相關廠商都有參與

設攤,介紹最新的技術發展及其產品。我也利用一些論文發表的空檔時間去

參觀這些攤位。參觀心得摘述如后:

原本戴奧辛類化合物分析的心臟是高解析氣相層析質譜儀(GC/HRMS)。由 於靈敏度要求高、技術難度高且售價達一仟萬元台幣以上,故目前全世界只 有 Thermo、Waters 及 JEOL 三個廠牌的產品。這三個廠商在本屆大會均有設 攤,我也都一一前往參訪。惟參訪後發現 2013 年的這 3 廠牌最新 GC/HRMS 機種,功能提昇有限,並無重大突破;但 Thermo 及 Waters 最新的 GC-MS/MS 機種則是今年的新亮點,先前在介紹今年年會的周邊會議及新儀器分析技術 時,已提到新一代 GC-MS/MS 的感度及解析度都已提升到可以分析 ppt (parts-per-trillion,10⁻¹²)及 ppq (parts-per-quadrillion,10⁻¹⁵)濃度,而且 GC-MS/MS 測值與 GC/HRMS 有良好的比對性。首先是造訪 Thermo 的攤位,看到的最 新機種 TSQ8000 GC-MS/MS (如圖 3),由產品經理 Hans-Joachim 博士為我 詳細解說,由於TSQ 8000 是 Thermo 公司最新設計來分析食品樣品的機種, 體積小、操作簡單、維護容易及價格更具競爭力,但也因為 TSQ 8000 推出 時間較晩,所以目前累積的應用資訊及 POPs 分析數據較少無法現場親見, 不過 Hans-Joachim 博士補充介紹 Thermo 另一款高感度的機種 TSO Quantum XLS Ultra GC-MS/MS,因推出已有相當時日,故已證明其具有與 GC/HRMS 比對能力,累積的應用資訊及 POPs 分析數據也足夠,相關發表文獻及資料 Hans-Joachim 博士也都在年會後整理傳送給我參考。另一個我優先參觀的攤 位是 Waters, 而且立刻鎖定在先前高度關注的常壓氣相層析儀結合三極柱串 聯式質譜儀(APGC-MS/MS),正好攤位上主打的正是這款 Agilent 7890AGC

結合 Waters 三極柱串聯式質譜儀 Xevo TQ-S (APGC 離子源),解說人是老朋友 Waters 台灣分公司的李直貞經理,所以分外親切,Xevo TQ-S 和 TSQ8000 一樣都比 GC/HRMS 體積小、操作簡單、維護容易及價格相對便宜,而且感度也達到 ppq level,在本次年會裡也看到德國與瑞典團隊發表的食品與飼料 戴奧辛類化合物分析成果,因此 2014 年它也絕對是 GC/HRMS 地位的強力挑 戰者之一。第3 個造訪的是日本 JEOL 公司攤位,在那兒我也碰到曾來所裝 機、技術轉移及介紹新產品的小野寺潤研究員與野口和生課長,我詢問他們 是否也有推出 GC-MS/MS 機種,以與二家主要競爭者分庭抗禮,但答案卻是 否定的。我和他們分享本週聆聽 GC-MS/MS 技術發展趨勢的心得,二位老朋友也表示 JEOL 公司其實內部也在慎重評估中,也許不久的將來,JEOL 公司 也會推出他們自有的 GC-MS/MS 機種來逐鹿 POPs 分析戰場,我們也暫且拭 目以待。



圖 3 Thermo TSQ8000 GC-MS/MS 圖 4 Waters APGC-MS/MS (Xevo TQ-S)
 先前我參加過 2003 波士頓年會及 2007 東京年會,當時都有多個先進國家實
 驗室使用美國 FMS (Fluid Management System, inc.)公司發展的全自動高壓

萃取系統(Pressurized Liquid Extraction, PLE)進行萃取或使用 Power-Prep[™] 全自動淨化系統執行繁複的管柱淨化程序,而該公司也總在其攤位上架設一 部大型展示機,來吸引與會者的眼光。負責解說的 Phil 博士,曾在 2005 年本 所戴奧辛小組採購 Power-Prep[™]及今年有機小組購入 PLE 時,均曾來所裝機 及執行技術轉移,故已是舊識。在 Phil 博士深入的介紹下,我也更加了解新 一代 PLE 與 Power-Prep[™]的功能,特別是將外接的桌上型控制電腦改成直接 觸控內嵌式,使空間更加節省,操作也更簡單直覺化。不過 FMS 相關自動化 設備之硬體與耗材價格仍是偏高,讓一般的商業實驗室較難成為其客戶,這 也是本所 2006 年與 CAPE 公司合作,共同開發酸性矽膠-活性碳複合管柱的 重要著眼點,因無需昂貴硬體、操作簡單及管柱價格具競爭性,而整體樣品 分析通量更遠勝 Power-Prep[™],故廣受國內外商業實驗室歡迎。

在日本 2007 年東京年會時,曾看到日本 MIURA 公司的攤位上展示一套被稱 為 SPD 的戴奧辛全自動淨化系統,當時每組系統每次可同時淨化二個樣品, 配合該系統專用且已配好的管柱(可節省管柱配製時間),全部淨化時間可縮 短至約 2 個小時,使用溶劑少且同位素標準品回收率良好(90-120%)。今年 MIURA 公司也有來韓國參展(如圖 5),因為先前有聽到法國 Marchand P 等 人的論文簡報,他們使用的 SPD-600GC 自動前處理系統,正是 MIURA 公司 的產品,故也特別去拜訪他們攤位(如圖 5),但可惜的是該公司新的實機仍 在改款中,故只能提供紙本傳單的介紹資料與現場說明,依現場資料來看, 新的 SPD 全自動淨化系統,也是每組系統每次可同時淨化二個樣品,配合該 系統專用且已配好的管柱,但已可同時淨化 PCDD/Fs、DLPCBs 及 PBDEs 三 類 POPs 污染物,同位素標準品回收率良好(64-119%),目其管柱可承受 4g 油脂,相當不錯。惟硬體與商用管柱價格問題,仍是其大量普及化的障礙。 另在會場中,德國的 LCTech 公司也展示一套戴奥辛全自動淨化系統(如圖 6)。但每組系統每次只能淨化一個樣品,配合該系統專用且已配好的管柱(可 節省管柱配製時間),全部淨化時間可縮短至約97分鐘,此與 MIURA 公司 SPD 系統類似,但因為每次只能淨化一個樣品明顯分析通量不足,所以其後 續研發改良工作須迎頭趕上,才能吸引更多 POPs 實驗室顧客的青睞。LCTech 公司的駐點工作人員,雖然年輕但解說親切,特別是在詢問交談的過程中發 現去年,LCTech 公司有位同事曾到本所參訪並介紹該公司的全自動膠淨化 (GPC)系統,在這份因緣的帶動下,我也知無不言地與他分享本所自 2005 年迄今,在淨化系統的發展進程與最新現況,也邀請他有機會來台商旅時能 至本所參訪。



圖 5 MIURA 公司攤位

圖 6 LCTech 自動淨化系統

(十一) 大師聚焦七大主題迎接未來挑戰

爲期六天的 2013 大邱戴奧辛年會,在 8 月 30 日中午畫下完美的句點。但在 閉幕典禮前仍有高潮活動,大會特地安排美國 Donald Patterson 等七位大師就 Analytic chemistry 等七大整合主題(如附件 12),每人 15 分鐘做六天來的論 文發表重點再一次聚焦回顧,並點出該主題之未來挑戰,場場精彩絶無冷場, 也使會議廳即使到了最後一天仍是人氣旺盛,這樣的安排既專業又熱鬧,也 使許多各國的與會者都因不想錯過這場經典的結尾,而願堅持到最後一刻, 很值得國內研討會效法。

(十二) 2014 年戴奧辛年會

第34 屆國際鹵化持久性有機污染物研討會議預定於2014年8月31日~9月5 日在西班牙馬德里(Madrid)舉行,相關網址資料為 www.dioxin2014.org(網 站影像如圖7)。期望本署及所內同仁有機會參與盛會,發表論文及吸收先 進經驗。2014年會主辦單位網站主網頁上的邀請函如下:



圖 7 2014 戴奧辛年會網站影像(摘自 www. dioxin2014.org)

Welcome to Dioxin 2014

On behalf of the organizing committee, it is a great pleasure to invite you to participate as a sponsor and/or exhibitor at the 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants – Dioxin 2014 – to be held on 31st August to 5th September 2014, in Madrid, Spain. Dioxin symposium is the leading international conference for scientists and regulators to present recent advances in all areas of halogenated persistent organic pollutants. This conference will provide great opportunities for the delegates to exchange new ideas face to face and to establish future collaboration.

We are aware that sponsorship is a crucial element of success of this symposium and we are sure that we will continue with the tradition of these symposia for attracting each year 800-1000 scientists and regulators from all over the world. Dioxin 2014 will continue to provide you with the opportunity to introduce your products and services to this large and important audience.

The venue, Hotel Meliá Castilla, located in one of the most dynamic and modern places of the city of Madrid will provide you with all the facilities for a successful experience. The exhibition will form an integral part of the symposium and will maximize your organization's exposure to the large audience at Dioxin 2014. As indicated in the brochure, there are a wide range of opportunities for the sponsorship at this event. We will be glad to answer your questions and assist you with any requests.

Madrid is a cosmopolitan city with a rich cultural and artistic heritage, the legacy of centuries of fascinating history. If there is one thing that characterizes Madrid, is its contagious passion for life reflected in its friendly and welcoming people. The success of Dioxin 2014 will be enhanced by the special atmosphere of our city's social life, an essential element in generating synergies for scientific collaboration and friendship.

We look forward to welcoming you to Dioxin 2014 in Madrid!

Begoña Jiménez

Symposium Chair, Dioxin 2014

肆、建議

- 一、新一代 GC-MS/MS 的感度及解析度都已提升到可以分析 ppt 及 ppq 濃度,而且與 GC/HRMS 有良好的比對性,甚至歐盟已在評估將其列為法規篩選法或確認方法,故建議本所能優先評估建置本項技術。
- 二、 空氣中細懸浮微粒(PM_{2.5})戴奧辛類化合物採樣及分析技術建立已有不 錯成果,在國外亦屬新興監測項目,建議本所持續進行本領域研究。
- 三、 國家衛生研究院(National Health Research Institutes)團隊開發的腺病毒 感染細胞 Ad-DRE-Luc/H4IIE 快篩法具有發展潛力,建議本所持續追踪 其發展進程。
- 四、第34 屆國際鹵化持久性有機污染物研討會議預定於2014年8月31日~9
 月5日在西班牙馬德里(Madrid)舉行,期望本署及所內同仁有機會參
 與盛會,發表論文及吸收先進經驗。
- 五、 建議對目前已列入持久性有機污染物審議委員會(POPRC)審議中的化
 學品:短鏈氯化石蠟(Short-chained Chlorinated Paraffins, SCCPs)、多氯萘
 (氯化萘)(Chlorinated Naphthalenes, CNs)、六氯丁二烯
 (Hexachlorobutadiene, HCBD)及五氯苯酚及其鹽類和酯類
 (Pentachlorophenol, PCP)等,應予持續性關注。

參考資料

環境保護署持久性有機污染物(POPs)資訊網站, http://ivy1.epa.gov.tw/Dioxin_Toxic/NewDefault.aspx

第33屆「國際鹵化持久性有機污染物研討會」論文集。

- 第33屆「國際鹵化持久性有機污染物研討會」網站,<u>http://www.dioxin2013.org</u>。
- 第34屆「國際鹵化持久性有機污染物研討會」網站,<u>http://www.dioxin2014.org</u>。
- 「2013 持久性有機污染物管制研討會」論文集,行政院環境保護署,中華民國 102 年 10 月。
- 彭瑞華、楊喜男,美國採用高速自動化篩選系統進行化學毒性測試,行政院環境 保護署環境檢驗所,中華民國100年4月
- 陳元武,參加第27屆國際有機鹵化環境污染物及持久性有機污染物研討會(2007 戴奧辛年會)報告,行政院環境保護署環境檢驗所,中華民國96年12月。

附件1 大會5 場周邊會議 (Side meeting)

Waters

Title : Waters User Meeting in POPs Analysis and Research
Date : August 25 (Sun.), 2013
Time : 12:00 - 17:30
Venue : Camelia Hall 1F, Hotel Interburgo Daegu

FMS

Title : Same Day POPs Analysis Seminar Date : August 25 (Sun.), 2013 Time : 13:00 – 17:00 Venue : Ladies Hall 2F, Hotel Interburgo Daegu

Thermo

Title : Thermo Scientific Lunch & Learn Date : August 27 (Tue.), 2013 Time : 12:00 – 13:10 Venue : Dalia Hall 1F, Hotel Interburgo Daegu

BUCHI

Title : From Dirt to Data Date : August 27 (Tue.), 2013 Time : 12:00 – 13:30 Venue : Camelia Hall 1F, Hotel Interburgo Daegu

SHIMADZU

Title : SHIMADZU UFMS POPs Analysis Seminar Date : August 27 (Tue.), 2013 Time : 12:00 – 13:10 Venue : Clavel Hall 1F, Hotel Interburgo Daegu

附件 2 大會主要議程表 August 26 (Mon), 2013

		MOND	AY AT A GLANCE					
08:30	Opening Ceremony Opening Address - Chair, Dioxin 2013 Welcoming Address - President, Catholic Univ. of Daegu & Mayor, Daegu Metropolitan City							
	8		Convention Hall					
09:00			Plenary Lecture I OF PERSISTENT ORGA TON AND POSSIBLE H - Prof. Jae-Ho Yang					
09:45			Coffee Break					
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5			
10:15	Indoor Contamination with Flame Retardant Chemicals: Causes and Impacts I	Advances in Instrument Techniques I	Ambient Air Concentrations	Formation and Degradation Processes	Developmental / Reproductive Toxicities			
12:15		Sponsore	Lunch I by Wellington Labor	atories Inc.				
13:00			Poster Session 1					
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5			
14:00	Indoor Contamination with Flame Retardant Chemicals: Causes and Impacts II	Advances in Instrument Techniques II	Non-Target and Emerging Contaminant Analysis	Temporal and Spatial Trends I	Toxicodynamics Toxicokinetics I			
15:40			Coffee Break					
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5			
16:10	PFASs Updates - Global Distribution and Fate of Perfluoroalkyl Substances	Sampling and Sample Preparation Methods	Biochemistry and Toxicology of POPs	Emission Reduction and Control Methods				
19:00			Convention Hall, 2F Ho Cambridge Isotope La	otel Interbulgo Dægu)				

August 27 (Tue), 2013

		TUESD	AY AT A GLANCE		
	4.:		Convention Hall		
08:45	FROM DI	OXINS AND PCBs IN FE	Plenary Lecture II ED AND FOOD TO HU - Dr. Rainer Malisch	MAN BIOMONITORING	OF POPs
09:30	1		Coffee Break		
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
10:00	Biomonitoring in Humans	Sources and Emission Inventories I	Contamination of Persistent Toxic Substances (PTS) in East-Asian Countries I	Point source - Affected Environments	Ecotaxicology
12:00			Lunch		
13:00			Poster Session 2		
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
14:00	Levels in Food and Feed I	POPs and Diseases	Organosilicon Compounds in the Environment: Analysis, Source, and Environmental Fate	Contamination of Persistent Toxic Substances (PTS) in East-Asian Countries II	Levels of Halogenated POPs i Human Samples
15:40			Coffee Break		
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
16:10	Exposure Assessment of POPs in Utero, Milk and Blood	The EU-SYSTEQ Project - Novel Findings for Human Risk Assessment of Digxin-like	Levels in Biota and Food-web Accumulation	Sources and Emission Inventories II	Levels in Soils

August 28 (Wed), 2013

			SDAY AT A GLANCE					
			Convention Hall	-				
08:45	Plenary Lecture III THE ANALYSIS OF PERSISTENT HALOGENATED ORGANICS - PAST, PRESENT AND FUTURE - Dr. Eric Rainer							
09:30		.4	Coffee Break		a.			
	Room1 Room 2 Room 3 Room 4 Room							
10:00	Levels in Food and Feed II	Temporal and Spatial Trends II	Development and Application of Bioanalytical Methods	QA/QC and Interlaboratory Studies	Toxicodynamics / Toxicokinetics II			
11:40 			Excursion					

August 29 (Thu), 2013

		THURS	DAY AT A GLANCE						
			Convention Hall						
08:45	MONITORING C	Plenary Lecture N MONITORING OF PERFLUOROCHEMICALS IN EAST ASIA; TOWARDS THEIR SOUND MANAGEMENT - Dr. Yasuyuki Shibata							
09:30		157	Coffee Break						
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5				
10:00	Fate in Indoor Environment and Outdoor Air	Unintentional Formation of POPs	Risk Assessment	Fate and Modeling of POPs in the Environment	Dioxins and POPs in Vietnam; Updates				
12:00			Lunch						
13:00			Poster Session 3						
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5				
14:00	Dietary Exposure of POPs	Passive Sampling Approaches and Applications	Biological, Chemical & Photolytical Transformation	Levels in Water and Wastewater	BAT/BEP Updates; UNIDO				
15:40			Coffee Break						
	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5				
16:10	Transfers between Environmental Compartments	Fingerprinting, Sources and Processes	Integrating Toxicology and Epidemiology for Risk Assessment	New Screening and Rapid Methods					
19:00 21:00		Gala Dinner (Con	vention Hall, 2F Hotel I	Interbulgo Daegu)					

August 30 (Fri), 2013

		FRIDAY AT A GLANCE	
		Room1	
	Plenar	y Series; highlights and future c	hallenge
09:00	1. Analytical chemistry 4. Food and Feed 7. Human exposure	2. Formation & Sources 5. Toxicology and Health	3. Emerging POPs 6. Environmental Levels
10:45		Coffee Break	
		Room1	
11:15		Closing Ceremony	
12:00		- Otto Hutzinger Student Award - Welcome to Dioxin 2014 (Madri - Closing remarks	s d)

附件 3 本次大會本所發表論文 2 篇 COMPARISON OF ATMOSPHERIC PCDD/FS AND PCBS BETWEEN TSP AND PM2.5 AEROSOL IN NORHTERN TAIWAN

Chang YT¹, Chi KH^{1*}, Chou CCK², Chen YW³, Weng YM³, Hsu YC³

¹ Institute of Environmental and Occupational Health Sciences, National Yang Ming University, Taipei 112, Taiwan; ² Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei 115, Taiwan; ³Environmental Analysis Laboratory EPA, Chungli 320, Taiwan.

Introduction

Epidemiological and toxicological studies have demonstrated that increased particulate matter (PM) cause increased cardiovascular mortality and morbidity, and this PM toxicity may increase as the particle size decreases. According to the epidemiological studies in Taiwan, National Mortality registry data were used to investigate the risk of PM2.5, and the studies indicated that the associations of total mortality and cardio-respiratory mortality with monthly PM2.5 concentrations were more consistent in Taipei city¹. Each 10 μ g/m³ elevation in PM_{2.5} air pollution was associated with approximately 4%, 6%, 8% increased risk of all-cause, cardiopulmonary, and lung cancer mortality, respectively². On the other hand, for the cardiovascular causes of death, a 10 µg/m³ in PM_{2.5} was associated with 8% to 18% increases in mortality risk, and larger risks being observed for smokers relative to nonsmokers³. Airborne particulate matter (PM) is the focus of public interest since ambient $PM_{2.5}$ (fine particles, diameters $<2.5 \mu$ m) concentrations have been significantly related to health effects by epidemiological studies. US EPA has set up standard for fine PM ($PM_{2.5}$) in addition to PM_{10} in 1997. In 2006, they revised the criteria by lowering the standard for PM_{2.5}. Recently, Taiwan government set the limit of ambient PM_{2.5} for different air quality monitoring network and will be enforced starting from 14th May 2012. Dioxins are announced as one of the sixty-five environmental hormones in Environment Agency of Japan, and they are regulated as one of the twenty-one persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention in 2009. Dioxins are formed and released unintentionally from anthropogenic sources. Particularly, the contents of dioxin-like compounds exist in suspended particles. In United States, hazardous air pollutants (HAPs) have caused much public concerns due to serious health effects they may cause. People exposed to toxic air pollutants at sufficient concentrations and durations may have an increased chance of getting cancer or experiencing other serious health effects. Due to their toxicity, endocrine disturbing effect, carcinogenicity and bioaccumulation, dioxins content in PM2.5 have raised great public concern worldwide. Thus, we need to build up the database of PM_{2.5} including characteristics of dioxin content in Taiwan.

Materials and methods

Taipei is the administrative capital city of Taiwan. Ambient air samples were collected for the analysis of PCDD/Fs and DL-PCBs from three locations over duration of 24 h on November 7-13th 2012, December 10-13th 2012 and December 24-26th 2012, using both TSP and PM_{2.5} samplers. Locations with diverse characteristic such as urban (National Taiwan University), traffic-affected zones (Datong station) and vicinity (National Yang Ming University) of the municipal solid waste incinerator (MWI) were selected (Figure 1). The sampling procedures were performed following the main guidelines of the Taiwan-EPA NIEA A809.11B, US-EPA PM2.5-Federal Reference Method, and European Union EN-14907 PM_{2.5}. The sampling instruments consisted of a HVS TSP sampler (Shibata, HV-700), FRM PM_{2.5} sampler (PQ-200), and HVS PM_{2.5} sampler (Analitica). Ambient air samples for both vapor phase and solid phase of dioxin-liked compounds were collected. The samplers were equipped with Whatman quartz fiber filters for collecting particle-bound compounds while polyurethane foam (PUF) plugs were used for retaining PCDD/F compounds in the vapor phase. The main difference between these devices refers to the size of the particles that can reach the filter surface. The TSP sampler allows trapping the whole particulate, while in the PM_{2.5} system only particles with a size below 2.5 µm can be collected. The HVS TSP sampler (Shibata, HV-700) and HVS PM2.5 sampler (Analitica) was connected to a vacuum pump and 700 m³ of air mass was collected in 24 h at a sampling flow rate of 500 L/m³. The FRM PM_{2.5} sampler (PQ-200) were taken every 24 h and collected operating the instrument at an average ambient airflow of 16.7 L/m³. The PUF and filter samples were than Soxhlet extracted with toluene for 24 hrs, treated with concentrated sulfuric acid, and then passed through a series of clean-up columns containing sulfuric acid-silica gel, acidic aluminum oxide and celite/carbon. In this study, the seventeen 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners and 12 DL-PCBs (#77, #81, #105, #114, #118, #123,

#126, #156, #157, #167, #169 and #189) were analyzed with high-resolution gas chromatography (HRGC)/high-resolution mass spectrometry (HRMS) (Waters AutoSpec-Ultima and JEOL JMS-700) equipped with a fused silica capillary column DB-5 MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm, J&W).

Results and discussion

The measurements indicated that mean concentrations were $134 \pm 18.5 \ \mu g/m^3$ for TSP and 25.0 ± 4.40 $\mu g/m^3$ for PM_{2.5} at urban station in Taipei city. According to the methods of EN-14907 and US-EPA FRM, the difference was about 1.60% in PM2.5. The ratio of the U.S. EPA FRM and FEM PM2.5 was about 0.77. According to NIEA A809.11B and EN-14907, the total PCDD/Fs and DL-PCBs concentrations (mean TEQ values) were 30.7 ± 5.26 fg WHO-TEQ / m³ for the TSP samples and $25.5 \pm$ 4.74 fg WHO-TEQ / m³ for the PM_{2.5} samples (Table 1). The mean DL-PCBs concentrations (mean TEQ values) were 2.40 \pm 0.88 fg WHO-TEQ / m³ for the TSP samples and 1.75 \pm 0.64 fg WHO-TEQ / m^3 for the PM_{2.5} samples (Table 1). Comparing the results for the PM_{2.5} and TSP samples, the total TEQs PCDD/Fs and DL-PCBs concentrations in the PM_{2.5} samples were about 61.0% of the TSP samples, indicating that the fine particles contained higher levels of PCDD/Fs than coarse particles. The ratio of PCDDs/PCDFs is often used as a unique fingerprint for PCDD/F sources. The ratio of Σ PCDD/ Σ PCDF from chemical reaction formation is greater than 1, while de novo synthesis during combustion processes normally shows a ratio of $\Sigma PCDD/\Sigma PCDF$ less than 1. In this study, the ratio of $\Sigma PCDD/\Sigma PCDF$ was about 0.65. The total quantity of PCDD/Fs and DL-PCBs adsorbed onto suspended particles was $456 \pm$ 129 pg WHO-TEQ/g-PM_{2.5}, and 67.6 ± 42.8 pg WHO-TEQ/g-PM>_{2.5}, respectively. The results indicated that the total quantity of PCDD/Fs and DL-PCBs in $PM_{2.5}$ was 6-fold more than $PM_{2.5}$ (Table 2). Congener profiles of PCDD/Fs and DL-PCBs in air samples in Taipei city were illustrated in Figure 2 and Figure 3, respectively. Generally, the concentrations of PCDF homologues in both the TSP and $PM_{2.5}$ samples were higher than the PCDD homologues with the same degree of chlorination. The dominant congeners for TSP were octachlorinated dibenzop-dioxin (OCDD) (43.5%), octachlorinated dibenzo-p-furans (OCDF) (16.0%), 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorinated dibenzo-p-furans (HpCDF) (9.00%), and all these together accounted for more than 67.5% of total PCDD/Fs concentration and these are all highly chlorinated PCDD/Fs. For the PCDD/Fs in PM_{2.5}, the dominant congeners were OCDD(49.8%), OCDF(14.4%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(7.79%). OCDD had the lowest toxic potency (toxic equivalency factor proposed WHO, WHO₂₀₀₅-TEF=0.0003), thus significantly lowering the total PCDD/Fs WHO-TEQ concentration. The most abundant congener patterns of DL-PCBs for TSP in the ambient air were PCB 118 (48.6%) followed by PCB 105 (24.3%) and PCB 77(15.2%). The most dominant contributor to the total TEQ of DL-PCBs was PCB 126 (88.0%) for TSP and PCB 126 (86.0%) for PM2.5. The total PCDD/Fs and DL-PCBs concentrations for TSP and PM_{2.5} had similarly trend in this present study. Vapor-solid partitioning of PCDD/Fs and DL-PCBs in Taipei were shown in Figure 4. In general, the concentration of solid phase PCDD/Fs accounted for 61.0% and 46.7% of the total PCDD/Fs concentration for TSP and PM_{2.5} respectively. The concentration of solid phase DL-PCBs accounted for 24.2% and 12.1% of the total concentration for TSP and $PM_{2.5}$ respectively. Most of the DL-PCBs were in the vapor phase. For PCDD/Fs, Yoichi et al.(1998)⁴ indicated that about 50% of the total PCDD/Fs were found on small particles with less than 1.1 µm, and providing over 47% of the total TEQs. According to the study⁵, airborne particles was fractionated into four different size (<1.5, 1.5-2.5, 2.5-5.0, >5.0 µm), and found that more than 60% of particles were smaller than 5.0 µm, and the particles contained more than 86% of the total PCDD/Fs in solid phase. However, Ward et al. (2006)⁶ indicated that the particles collected in the smoke impaired Missoula valley, by using the FRM $PM_{2.5}$ sampler (PQ-200), was not composed of significant amounts of PCDD/Fs during the smoke events. For PCBs, Wenliang et al. $(2010)^7$ indicated that size distribution of particle-bound PCBs showed that higher chlorinated CBs tended to the fine particles. And about the different between TSP and PM_{2.5}, the study indicated that total PCDD/Fs and TEQs concentrations in the PM25 samples were about 66.8%-108% of the TSP samples, and the results showed that fine particles contained higher levels of PCDD/Fs than coarse particles⁸. Thus, PCDD/Fs and PCBs in ambient air tended to partition more to the fine particles. This had similarly trend in the present study. The results obtained in this study indicated that PCDD/Fs and DL-PCBs levels found using the TSP and $PM_{2.5}$ sampling systems were comparable, thus, we can to build up the database of PM_{2.5} including characteristics of dioxin content in Taiwan. Our results indicated that fine particles contain larger amounts of PCDD/Fs than coarse particles and potentially had a more serious impact on air quality and public health. When the potential health risk by the inhalation of $PM_{2.5}$ is going to be investigated, the dioxins associated with $PM_{2.5}$ should be seriously taken into account.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the National Science Council (NSC100-EPA-F-001-001-). Assistance provided by Prof. M. B. Chang, Mr. S. H. Chang and Mr. P. C. Hung of National Central University in analyzing the data is also acknowledged.

References:

- 1. Cheng TJ, Wu KY, Chen CC, Li CT, Chen PC, Chou CK, Wu CF, Kuo YL, Tu HL, Chao H, Heho WC. (2010) NSC 98-EPA-M-002-001. *National Science Council (in Chinese)*.
- 2. Pope CA, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD. (2002); JAMA. 287: 1132-41.
- 3. Pope CA, Burnett RT, Thurston GD, Thun MJ, Calle EE, Krewski D. (2004); *Circulation*.109: 71-7.
- 4. Yoichi K, Nakamura M, Takada S, Fukamachi K. (1998); Chemosphere. 37: 2161-71.
- 5. Moon MH, Kim HJ, Lee SJ, Chang YS. (2005); J Sep Sci. 28: 1231-6.
- 6. Ward TJ, Lincoln E. (2006); Environ Monit Asse. 115: 39-50.
- 7. Han W, Feng J, Gu Z, Wu M, Sheng G, Fu J. (2010); J Environ Sci. 22: 589-97.
- 8. Wen S, Gong Y, Li J, Shi T, Zhao Y, Wu Y. (2011); Biomed Environ Sci. 24(2): 102-11.

Table 1 PCDD/Fs and DL-PCBs (fg WHO-TEQ/ m^3)							
Sample concentration	NIEA A8	09.11B	EN-1	EN-14907			
Sample concentration	Vapor (n=8)	TSP(n=8)	Vapor (n=8)	PM _{2.5} (n=8)	PM _{2.5} /TSP Ratio		
PCDDs	4.41 ± 2.55	6.44 ± 2.27	5.35 ± 2.39	3.97 ± 1.57	0.63		
PCDFs	6.76 ± 1.72	10.7 ± 3.66	7.38 ± 0.79	7.05 ± 2.96	0.65		
ΣPCDD/Fs	11.2 ± 3.35	17.1 ± 4.44	12.7 ± 2.48	11.0 ± 3.60	0.64		
ΣDL-PCBs	1.82 ± 0.61	0.57 ± 0.33	1.53 ± 0.58	0.21 ± 0.09	0.33		
Total WHO- TEQ	13.0 ± 3.22	17.7 ± 4.68	14.3 ± 2.40	11.2 ± 3.62	0.63		
ΣPCDDs/ΣPCDFs Ratio	0.68	0.60	0.73	0.57			
Total WHO- TEQ(Vapor + Solie	d) 30.7 ±	30.7 ± 5.26 25.5 ± 4.74		± 4.74			

Table 2Mass concentrations

	Concentration (n=8)				
TSP(µg/m ³)	134 ± 18.5				
$PM_{2.5}(\mu g/m^3)$	25.0 ± 4.40				
pg WHO-TEQ/g (PM >2.5)	67.6 ± 42.8				
pg WHO-TEQ/g (PM _{2.5})	456 ± 129				



Figure 1 Relative locations of three sampling sites in Taipei Taiwan



Figure 4 Comparison of vapor/solid phase partitioning of PCDD/F and PCB congeners in ambient air between TSP and PM_{2.5} measurements.

PCDD/F MEASUREMENT IN AMBIENT AIR IN TAIWAN: PASSIVE AND ACTIVE SAMPLER COMPARISON

Li CT¹, Lee TY², Hsu YC², Chen YW², Weng YM², Chi KH¹

¹Institute of Environmental and Occupational Health Sciences, National Yang Ming University, Taipei 112, Taiwan; ²Environmental Analysis Laboratory, Taiwan EPA, Chungli 320, Taiwan;

Introduction

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans (PCDD/Fs) are persistent organic pollutants (POPs) formed and released unintentionally from combustion or re-emitted from reservoirs. Once emitted into the atmosphere, PCDD/Fs partition between the solid and vapor phases, undergo photochemical reactions, and transport to other environmental compartments via wet and dry deposition¹. For air monitoring of POP, high-volume samplers are used as conventional sampling techniques. The relative high cost of the equipment, as well as the requirement of a pump and source electricity are important disadvantages of this sampling method. Moreover, only daily concentrations can be determined. Meteorological variations and punctual emissions of POP can also modify their concentrations in air during short time periods. A potential alternative is use of passive samplers. These devices allow semi-quantitative comparisons of the atmospheric POP levels². Polyurethane foam (PUF) disks, the passive air sampler for evaluate POPs in ambient air, are easy to handle and their price make the technique easily extended^{3,4}. However, in order to estimate the uptake rates under field conditions, active sampling can also be performed during one week in parallel with the passive sampling⁵. Generally, direct particle phase flux measurements were carried out using an aerodynamically designed water surface sampler, which is assumed to capture deposited particles with 100% efficiency⁶. Furthermore, a water surface sampler was successfully used for particle phase flux collections of semi-volatile organic compounds including polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) ^{7,8}. In addition, de-chlorination rates differ for each dioxin congener⁹; hence, the congener and isomer distributions observed might differ from actual distribution patterns at the time of collection. Investigation of deposition samples provides information on the status of PCDD/F pollution loading. During their transport and deposition in the atmosphere, PCDD/Fs can be removed by chemical degradation mechanisms, including the reaction with OH radicals¹⁰. Potential sampling artifacts of main concern in sampling bulk deposition of PCDD/Fs include volatilization and photolysis. The aim of this study was to evaluate the PCDD/Fs patterns via ambient sampling and the deposition flux sampling by using an automated and passive sampler, respectively.

Materials and methods

To measure PCDD/Fs in ambient air in northern Taiwan, the ambient air samples were collected using passive and active sampler. Polyurethane foam (PUF) disks were used as passive sampler, based on the

diffusion of gaseous phase analytic molecules to a collecting medium, as a result of differences between the fugacity potentials of a given analyzed in the two media. The structure of the PUF-Disk, shows in Figure 1., contain a foam disk and filter disk positioned in a stainless steel sampling chamber consisting of two domes that protects the foam disks and filter disk from direct precipitation, sunlight and coarse particle deposition. Sampling rate was calculated from fluid dynamics for filter and exchange coefficient theory for PUF for typical sampling duration of 30 and 60 days. For active sampler, high-volume sampling train (Shibata HV-700F) was used. Both solid and vapor phases were collect by using fiber filters (What man quartz fiber filters, 8X10 inch) and polyurethane foam (PUF) plugs. The total volume of the active air sampled was greater than 1,000 m³ for a typical sampling duration of 7 days (gas flow rate: 100 L min⁻¹). Sampling information shows in Table 1. To measure PCDD/F deposits at rural area in northern Taiwan, sampling sites of the campus of National Yang Ming University. Ambient air samples were collected using high-volume sampling trains (Shibata HV-700F). Both solid and vapor phases were collect by using fiber filters and polyurethane foam (PUF) plugs. The total volume of the air sampled was greater than 4,000 m³ for a typical sampling duration of 28 days (gas flow rate: 100 L min⁻¹). In the same location, PCDD/F deposits were also collected with stainless steel cylindrical vessels to enable a comparison with the automated sampler. The deposition sampler used in this study was modified from an automated air precipitation trap sampler originally made in Japan¹¹. For better comparison, the surface edges of the automated and traditional vessel samplers used in this study were manufactured with the same design. The ambient air and deposited PCDD/F samples were measured from 2008 to 2012. All sampling information and meteorological parameters are summarized in Table 2. In this study, only the seventeen 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners were analyzed with high-resolution gas chromatography /high-resolution mass spectrometry (Thermo DFS).

Results and discussion:

To evaluate the use of PUF passive air samplers as a potential complementary tool for environmental monitoring of PCDD/Fs, sampling rates were calculated in accordance with the theory of passive air samplers. Passive air samplers accumulate chemicals via diffusion Passive sampler amounts of each congener were used and the corresponding vapor phase concentration determined separately in the active sampling⁵. For solid phase computational fluid dynamics (CFD) simulations coupled with wind tunnel-experiments were used to determine the sampling rate (SR) ^{3,4} . The atmospheric PCDD/F concentrations were 6.50~22.40 (n=3) fg I-TEQ/m³ with 58% solid phase partitioning by the high-volume sampler, 11.50~19.10 (n=12) fg I-TEQ/m³ with 64% solid phase partitioning by PUF-Disk, measured in northern Taiwan. The relative difference of the PCDD/F concentration between active and passive sampler was 42.7% and 7.4% for 30 and 60 days sampling, respectively. Figure 2, Shows the association in congener distribution of PCDD/Fs in ambient air between active and passive (PUF-Disk) sampler. OCDD was the predominant PCDD/Fs concentration in ambient air measured in rural area northern Taiwan for one-month sampling (50%) was significantly higher than that observed in the

same place (6%) for two-months sampling and industrial area (4%) for one-month sampling. Compared to one-month ambient air sampling, the passive air samplings with long sampling duration have the characteristics of higher representation and stability. Table 2 indicates that the PCDD/F deposition flux collected. Results are shown the PCDD/F deposition flux collected by the automated PCDD/F deposition sampler was significantly higher than the traditional cylindrical (p value=0.041). Hence, we consider that the difference of PCDD/F deposition flux between those two samplers collection is significant. Compared to the atmospheric deposition fluxes of PCDD/Fs measured in other Asian countries, the PCDD/F deposition flux measured in Taiwan was not high. However, the PCDD/F deposition flux in winter was significantly higher than that in summer Table 2 also shows that the ratios of total PCDD/Fs to TEQ flux obtained from the automated and traditional samplers were quite different. The ratio of mass to TEQ flux obtained with the automated sampler (19±5, n=10) was substantially lower than that obtained with the traditional sampler $(35\pm19, n=10)$. This may be attributed to the fact that low-chlorinated PCDD/Fs with high toxicity vary significantly between the two types of samplers, leading to the different ratios of mass to TEQ flux as measured by the two samplers. The most significant difference between the automated sampler and the traditional one is that the automated sampler features a mechanism which can immediately take particles into the sampling system through eddy action. The traditional sampler needs to be placed outdoors for one entire month before a sample collection is complete. The difference between these two sampling methods can be ascribed to sunshine causing photolysis and re-volatilization of PCDD/Fs in the collected samples. The PCDD/F deposition fluxes collected with the automated sampler and the traditional one are compared and expressed as the relative difference of the deposition flux. The relative difference of PCDD/F deposition fluxes between the measurements of automated and traditional samplers in northern Taiwan. The vapor pressure of PCDD/F congeners increases as the temperature increases. It also results in higher fractions of PCDD/F congeners being vaporized from the traditional sampler, therefore, the photolysis and evaporation may influence the PCDD/F deposition fluxes collected by the two types of different samplers. Figure 3 demonstrates that the relative difference in low-chlorinated PCDD/Fs was higher than that of high-chlorinated PCDD/Fs. The causes leading to a higher relative difference in the low-chlorinated PCDD/Fs were related to the difference in the half-lives of PCDD/Fs with different chlorination levels¹².

Acknowledgements:

The authors acknowledge the financial supports provided by National Science Council (NSC 101-2111-M-010-001). Assistance provided by Prof. Moo Been Chang and Mr. Shu Hao Chang of National Central University in analyzing the samples and in valuable discussions is also acknowledged.

References:

- 1. Rainer LK. (1998) Sci. Total Environ. 2191:51-81
- Bryony H. Wildolf TH., Jiping Z. Hu, Shoib M., Kevin CJ. (2004) Environ. Sci. Technol. 38: 5312-5318

- 3. Harner, T. (2006) Environ Pollut, 144(2): 445-52.
- 4. Tuduri L., Harner T., Hung H. (2006) Environ Pollut. 144(2): 377-83.
- 5. Harner, M. (2002) Environ. Sci. Technol. 36: 4142-4151
- Odabasi M, Tasdemir Y, Vardar N, Sofuoglu A, Holsen TM. (1999) *Environ Sci Technol*. 33 (3): 426–434
- 7. Odabasi M, Sofuoglu A, Holsen TM. (2001) Atmos Environ. 35(9): 1655-1662
- 8. Tasdemir Y, Odabasi M, Holsen TM. (2007) Chemosphere. 66(8): 1554-1560
- 9. Kim M, O'Keefe PW. (2000) Chemosphere. 41(6): 793-800
- 10. Dobbs AJ, Grant C. (1979) Nature. 278: 163-165
- 11. Matsumura T, Shamoto H, Ohtsuka T Morita M. (1999) Organohalogen Compd. 40: 211-214
- 12. Sinkkonen S, Paasivirta J. (2000) Chemosphere. 40(9-11): 943-949

Sampler	Sampling duration (days)	<i>Concentration</i> fg/m ³ (fg I-TEQ/m ³)	Location	
High Volume Shibata	30	276.5 (9.6)	Rural	
HV-700F	30	1397 (111.6)	Industrial	
(Active)	60	193.2 (16.3)	Rural	
PUF(Polyurethane)-Disk	30	222 (16.0)	Rural	
(Passive)	30	1150 (116.2)	Industrial	
	60	149 (17.2)	Rural	

				passive sample	

Sampling periods		nated sa cation (da	1	PCDD/F deposition flux collected by cylindrical vessels	PCDD/F deposition flux collected by automated sampler	Relative difference	Temperature	Rainfall
	Duration (days)	Sunny day	Rainy day	pg/m²/day (pg I-TEQ/m²/day)		(%)	°C	mm
Sep. 2011	32.8	25.2	1.70	24.7 (1.59)	74.5 (4.45)	100(94.6)	24.9	27.2
Oct. 2011	29.0	26.6	2.30	194 (3.25)	61.6 (3.10)	104(132)	21.3	118
Nov. 2011	30.1	16.1	1.90	70.3 (3.79)	152 (9.70)	73.5(87.7)	20.7	174
Dec. 2011	31.8	22.7	1.00	46.1 (1.65)	130 (8.27)	95.3(134)	15.3	86.2
Jan. 2012	31.1	28.1	2.90	76.7 (2.45)	154 (8.46)	67.0(110)	14.3	93.2
Mar. 2012	33.2	31.7	1.40	129 (1.77)	95.4 (4.52)	30.0(87.6)	16.3	66.0
Apr. 2012	30.8	25.7	3.30	227 (6.85)	282(9.01)	21.6(27.4)	20.2	319
May. 2012	26.2	24.5	1.65	64.3 (1.41)	93.9(4.63)	37.4(107)	22.9	277
Jun. 2012	22.3	30.1	2.55	86.5 (2.82)	73.7(4.19)	16.0(39.1)	24.9	442
Jul. 2012	38.9	27.6	0.30	35.7 (1.70)	51.4(3.24)	36.1(62.6)	27.8	114

Table 2 Sampling information and deposition flux of PCDD/Fs in Taiwan.



Figure 1. The structure of PUF-Disk



Figure. 2 Congener distribution of PCDD/Fs in ambient air by active sampler passive (PUF-Disk) sampler.



Figure 3 The relative difference of the seventeen 2,3,7,8- chlorinated PCDD/Fs deposition fluxes between the measurements conducted by automated sampler and traditional cylindrical vessels in northern, central and southern Taiwan.

附件4 Ambient Air Concentrations

Chairs: Mehran Alaee, Jean-François Focant

10:15

PRELIMINARY RESULTS OF ATMOSPHERIC POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXIN/FURAN/BIPHENYL AND POLYBROMINATED DIPHENYL ETHER CONCENTRATIONS IN THE PACIFIC OCEAN NEAR SOUTHERN TAIWAN AND PHILIPPINES *Gou YY, Chao HR, Wang LC, Chen KY, Chiou TH* **4321**

10:35

COMPARISON OF ATMOSPHERIC PCDD/Fs AND PCBs BETWEEN TSP AND PM2.5 AEROSOL IN NORTHERN TAIWAN Chang YT, Chi KH, Chou CCK, Chen YW, Weng YM, Hsu YC 4308

10:55

AN ELISA STUDY OF AMBIENT AIR DIOXINS IN DOWNTOWN TORONTO *Zi N, Li J, Lo J, Buan E* **4303**

附件5 Advances in Instrument Techniques II

Chairs: Takumi Takasuga, Joao Vicente de Assuncao

14:00

ATMOSPHERIC PRESSURE GAS CHROMATOGRAPHY (APGC) COUPLED TO TRIPLE QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY (MS/MS) FOR THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF PESTICIDES AND PCBs REGULATED BY THE STOCKHOLM CONVENTION Geng D, Jogsten IE, Salihovic S, Dunstan J, Ruzzin J, Rémi RL, Van Bavel B 1131

14:20

GCxGC-TOFMS FOR CHLORINATED DIOXIN AND FURAN ANALYSIS IN SOUTH AFRICA Cochran J, Reiner E, Kolic T, MacPherson K, Quinn L, Brits M, Swiegelaar C, De Vos J 1132

15:00

APPLICATION OF APGC-MS/MS FOR THE DETERMINATION OF PCDD/Fs AND PCBs IN FEED AND FOOD MATRICES Kotz A, Traag W, Winterhalter H, Malisch R, Dunstan J

1118

附件6 Sampling and Sample Preparation Methods

Chairs: Minghui Zheng, Chang-Ho Lee

16:10

DETERMINATION OF DIOXINS/FURANS (PCDD/Fs), DIOXIN-LIKE POLY-CHLORINATED BIPHENYLS (DIPCBs), POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs) AND POLYCHLORINATED NAPHTHALENES (PCNs) IN CLEAN WATER USING THE CAPE TECHNOLOGIES CLEANUP TECHNIQUE Yang S, Reiner EJ, Harrison RO, Kolic T, MacPherson K 1412

16:30

DOES AUTOMATIC SAMPLE PREPARATION FULFILL THE EUROPEAN ANALYTICAL CRITERIA FOR PCDD/Fs AND PCBs MONITORING IN FEED AND FOOD? Marchand P, Lesquin E, Brosseaud A, Vénisseau A, Le Bizec B 1408

16:50

DETERMINATION OF PCDD/F AND PCB WITH A NEW AUTOMATED APPROACH FOR FAST SAMPLE PREPARATION AND MEASUREMENT WITH GCHRMS AND GC-MS/MS Bernsmann T, Möhlenkamp U, Fürst P, Aulwurm U, Baumann M 1404

附件7 Levels in Food and Feed I

Sponsored by Ministry of Food and Drug Safety/NIFDS, Korea Chairs: Martin Rose, Hyo-Min Lee

14:20

DIOXINS AND PCBs IN EGGS AND EGG PRODUCTS: A STATISTICAL EVALUATION OF DATA RECEIVED BY AN ANALYTICAL SERVICE PROVIDER *Lohmann N, Neugebauer F, Focke F, Päpke O* 4626

14:40

EXPOSURE OF TAIWAN RESIDENTS TO PCDD/F AND DIOXIN-LIKE PCB CONGENERS FROM FARMED FISH, SHELLFISH, AND OCEAN-CAUGHT FISH *Tsen CM, Chen MJ, Chuang CY, Li HP* **4623**

附件8 The EU-SYSTEQ Project – Novel Findings for Human Risk Assessment of Dioxin-like Compounds

Chairs: Martin Van den Berg, Michael S. Denison

16:10

THE USE OF TEF FACTORS IN RISK ASSESSMENT; LIMITATIONS, PITFALLS AND THE ROLE OF THE EU-SYSTEQ PROJECT Van Den Berg M, Van Duursen MBM S5003

16:30

DEVELOPMENT AND ANALYSIS OF QSAR MODELS IN THE EU-SYSTEQ PROJECT FOR USE AS AID IN ASSESSING RISKS OF PCBs, PCDDs AND PCDFs Andersson P, Larsson M, Ghorbanzade M, Van Ede K, Van Duursen M, Poellinger L, Machala M, Van Den Berg M S5001

附件9 Development and Application of Bioanalytical Methods

Chairs: Michael S. Denison, Bin Zhao

10:00

APPLICATION OF AD-DR BIOASSAY ON ASH SAMPLES Wu J-Y, Feng H-H, Tsou T-C, Chao H-R, Kuo Y-M, Wang Y-F 1605

10:40

COMPARISON OF DIFFERENT CLEAN-UP, EXTRACTION AND DETECTION TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF DL-PCBs AND PCDD/Fs IN SAMPLES FROM HIYOSHI CORPORATION IN JAPAN AND SOIL AROUND A WASTE LANDFILL IN CHINA Mao QJ, Lu SY, Chen T, Li XD, Yan JH, Cen KF, Nakamura M, Huang JQ 1601

11:20

DEVELOPMENT OF A HIGH THROUGHPUT HUMAN CELL-BASED CALUX SCREENING PANEL FOR TOXICOLOGICAL PROFILING Van Vugt-Lussenburg BMA, Pieterse B, Middelhof I, Behnisch PA, Van Der Burg B 1655

附件10 Passive Sampling Approaches and Applications

Chairs: Jean-François Focant, Sung-Deuk Choi

14:00 PCDD/F MEASUREMENT IN AMBIENT AIR IN TAIWAN: PASSIVE AND ACTIVE SAMPLER COMPARISON Li CT, Lee TY, Hsu YC, Chen YW, Weng YH, Chi KH 2101

附件11 Transfers between Environmental Compartments

Chairs: Eric Reiner, Jung Hwan Kwon

16:30

PCDD/F MEASUREMENT AT TWO HIGH-ALTITUDE STATIONS IN EASTERN ASIA: EVALUATION OF LONG-RANGE TRANSPORT OF PCDD/Fs AND TRACE METALS DURING THE SOUTHEAST ASIA BIOMASS BURNING EVENT *Li CT, Chi KH, Lin CY, Hsu SC, Sheu GR, Lin NH* **2602**

17:10

IDENTIFICATION OF PCDD/F ATMOSPHERIC DEPOSITION AND EMISSION SOURCES VIA POSITIVE MATRIX FACTORIZATION *Chen YF, Chang YT, Chi KH* **2652**

附件12 Plenary Series; highlights and future challenge

09:00 1. Analytical chemistry
Donald Patterson, EnviroSolution Consulting, USA
09:15 2. Formation & Sources
Nobuyoshi Yamashita, Adv. Indus Sci / Technol, Japan
09:30 3. Emerging POPs
Kurunthachalam Kannan, SUNY at Albany, USA
09:45 4. Food and Feed
Martin Rose, Food/Env. Res. Agency, UK
10:00 5. Toxicology and Health
Martin van den Berg, Utrecht Univ., Netherlands
10:15 6. Environmental Levels
Mehran Alaee, Nat'l Water Res. Inst., Canada
10:30 7. Human exposure

- Andreas Sjödin, CDC, USA