

第一章 緒論

1-1 前言

近年來，由於工業蓬勃發展，石化燃料的使用率日漸增加，而經由石化燃料不完全燃燒的過程中，將會直接排放多環芳香烴化合物（PAHs）至大氣中；除此之外，PAHs 最主要的污染來源為人為污染源的貢獻，其中包含了汽機車排放廢氣、露天燃燒與住宅壁爐的發散，對大氣環境造成了嚴重的污染。PAHs 常吸附在懸浮微粒上，經由人體吸入而沉積在呼吸道內，對人體健康影響甚大^[1-7]。根據 International Agency for Research on Cancer(IARC)的定義，在五種 PAHs 化合物中，benzo(f)fluoranthene【B(k)F】；benzo(a)pyrene【B(a)P】；dibenz(a,e)pyrene【DB(a,e)P】是致癌性物質，而 pyrene；benzo(ghi)perylene【B(ghi)P】則為致癌促進物質^[7-10]。所以在 1986 年，美國環保署將 16 種 PAHs 物質列入空氣品質管制項目之一。且因為其具有揮發性質，所以會普遍的存在於環境中，長期暴露之下會對人體造成相當的健康危害。另外，大氣中 PAHs 亦會經光化反應或硫氧化物的催化作用而產生新致癌性，致突變性更強的 Nitro- PAHs，此類物質對人體的危害性更甚於 PAHs^[11]。所以近年來 PAHs 的研究越來越受到重視。

目前分析 PAHs 的方法有非常多種，包含：TLC/spectrofluorometry；GC/FID；GC/MS；HPLC/UV or fluorescence 等，於同等經濟條件下，又能達到最佳效果和準確度，以高效能液相層析儀（HPLC）和氣相層析儀（GC）為主，而 HPLC 對於分離 PAHs 單體及其異構物具有良好的選擇性與高敏感度；由

於 PAHs 屬於低極性物質，所以對於管柱的選擇方面則以 ODS 逆相層析管柱為主，以此種管柱搭配 HPLC 作 PAHs 的分離分析為最適當。與 GC 比較起來，HPLC 對 PAHs 的分析具較廣的分析範圍，但 GC 的分離解析度較好^[2,12,13]。所以整體而論，針對 PAHs 物質在各種分析方法的廣泛使用之下，以 HPLC 為最適合之分析方法。

在 HPLC 的分析方法中，對於 PAHs 的萃取最普遍的方法為索氏萃取法，其萃取過程需要大量的溶劑，如何減少溶劑的使用將是未來的研究重點，故本研究利用低溶劑萃取方法進行探討。在整體的環境影響評估之下，我們針對大氣環境中的氣態污染物作分析測試，評估其在大氣中的分布情形，但卻因此而產生另一型態的環境污染物質，這並不是我們所預期的結果。

因此，本研究嘗試開發 HPLC 中毛細管柱的分析方法，搭配螢光偵測器的 micro flow cell，發展更有效率的分析方法。期盼能提高分析感度，使其針對環境中的微量污染物質能做更有效率的分析，並抑制廢液的產生量，減少廢液對環境造成的污染，符合日漸嚴格的環保要求。

1-2 研究目的

- 1、利用 HPLC 搭配中毛細管柱在不同溫度；移動相比率與移動相流速分別作 PAHs 分離分析的測試，找出對 PAHs 的最佳分析條件。
- 2、比較現行 HPLC 常用之一般管柱與中毛細管柱對於 PAHs 分析的差異性，以期能提高分析效率與感度並抑制廢液的產生量。
- 3、應用於實際環境採樣分析上，以了解大氣中 PAHs 的分布情形。

第二章 文獻探討

2-1 PAHs 的物質特性

PAHs 是經由不完全的燃燒過程所產生^[7,8,14]，因此在理論上應可有數千種的 PAHs 被生成；但在目前的大氣環境中，已被檢測出來的 PAHs 物質則有 500 多種，美國環保署(United States Environment Protection Agency, USEPA)根據其生物毒性與在環境中的存在含量，列出須優先考慮的 16 種 PAHs 物質 (表 1)^[15,16]。由於 PAHs 的分子結構十分對稱，其偶極距相當小，因此 PAHs 物質的極性不高，所以在水中溶解度相當低^[17]。PAHs 物質是半揮發性污染物(semi-volatile organic compound, S-VOCs)在大氣中以氣相與固相共同存在^[2,18]。PAHs 的熔點與沸點比一般化合物高，且二者隨著分子量的增加而上升。以 PAHs 的結構來說，其主要是由苯環所鍵結而成，具有致癌性的 PAHs 大都是在 4 環或 4 環以上，本研究所選定之 5 種 PAHs 物質則由 4 個至 7 個苯環所構成^[2,13,19-21]，其中 B(a)P 是 PAHs 的代表性物質也是人體致癌物質，而其他則分別為致癌物質與致癌促進物質。低分子量的 PAHs 物質多半以氣態形式存在於大氣中；而高分子量或多環的 PAHs 物質則吸附在大氣中的粉塵微粒上，以固態的方式存在於大氣中^[3,17]。

2-2 PAHs 的形成機轉與反應

任何含碳的有機化合物經由燃燒反應都有可能產生 PAHs，而且亦會受到燃燒溫度；燃燒時間；物質種類的影響^[39]。但是因為在燃燒的過程中，所參與的反應物相當的複雜且會產生很多種的 PAHs 物質，所以經由燃燒進而產生 PAHs 的生成機制，至今尚未有絕對的定論。

PAHs 物質的形成機制有自由基機制與碳化過程。在熱解的過程中，碳氫化合物會產生相當量具有高活性的自由基，其會經由催化與環化反應形成極不穩定的自由基-自由基中間產物，所以以自由基相互反應所產生的 PAHs 產物其反應速率通常無法測得。PAHs 物質並不一定只能在高溫中所產生，在低溫高壓下亦可經由與熱解相似的碳化過程而產生 PAHs 物質，只是其生成時間極為緩慢^[22]。

在大氣環境中所存在的 PAHs 物質，常會因為空氣與陽光的催化而與其他化合物起反應，例如：臭氧；氮氧化物等等^[23]。氮氧化物方面，其會與 PAHs 進行反應，損失一個水分子進而形成 Nitro-PAHs，此物質對人體的危害甚至在 PAHs 之上^[11]。曾有研究指出，PAHs 物質暴露在氮氧化物中的話，會有超過 2.8% 的 pyrene 轉變成 nitropyrene，但是 B(a)P 則不會有明顯變化。在臭氧方面，有研究指出，當沉積在濾紙上的 B(a)P 暴露在 ppm 濃度的臭氧下 24 小時的話，會生成 B(a)P quinone 與 4,5-B(a)P oxide 等物質。當 B(a)P 暴露在 200ppm 的臭氧下 1-4 小時，會損失 50-80% 的量。而且除了 B(a)P 的損失外，pyrene；B(ghi)P 與 B(k)F 亦都會有 25-85% 等不同比例的損失^[3]。

2-3 PAHs 的來源

PAHs 的產生大多是經由不完全的燃燒所產生^[8,14,24,25]。其主要的來源可分為自然污染源與人為污染源，若以產生的量來看的話，環境中 PAHs 的主要污染來源應屬於人為污染源，茲分述如下：

2-3-1 自然污染源

PAHs 的自然界產生來源多半是由火山爆發；森林大火或是動植物經由燃燒過程所產生的^[19,26]。

2-3-2 人為污染源

- 一、 抽煙或居家所產生之 PAHs：抽煙會導致肺癌的產生是大家都已經知道的事實，但是大多數人只知道抽煙會導致肺癌，卻不知道有關抽煙的致癌兇手是經由不完全燃燒而存在於主流煙與旁流煙中的數百種 PAHs 物質。除此之外，廚房的油煙跟家庭的拜香習慣都是居家環境中主要的 PAHs 物質來源^[8,27,41]。
- 二、 汽機車廢氣所排放之 PAHs：機動車輛的引擎會因為汽油不完全燃燒的過程中而產生 PAH 物質。一般來說，在高流量的交通地區，PAHs 物質的濃度會明顯的偏高；有研究指出，在不同的情形之下，交通對環境中 PAHs 大概有 40-90 % 的貢獻量^[3]；不只如此，B(a)P 的濃度亦會與 CO 的濃度有顯著的相關存在^[8,9,25]。

- 三、 經由焚化燃燒所產生的 PAHs：在焚化爐的燃燒過程中，會產生相當大量的致癌物質，其中不只有 PAHs 物質，更有可能會產生 Dioxins 等危害更嚴重的致癌物質。
- 四、 工業製程中所產生的 PAHs 物質：在石化工業逐漸發達的情形下，其大量使用的石化燃料在經由熱裂解或不完全燃燒的過程中，所產生的 PAHs 物質會經由排放設備而排放至大氣中，成為環境中 PAHs 污染的重要來源之一^[6,25]。
- 五、 煉焦工廠所發散之 PAHs 物質：煉鋼廠在煉製焦炭時，會有大量的 PAHs 物質經由不完全的燃燒所產生，所產生的 PAHs 物質可經由煉焦爐頂的加料口；排氣設備或是其他縫隙而洩漏至大氣中。

2-4 PAHs 的環境分布

在自然界環境中，PAHs 可以說是到處都有，舉凡大氣；土壤；底泥；河川與海洋等，都會有 PAHs 存在的蹤跡。也就是因為這個原因再加上 PAHs 的高致癌性與致突變性，所以環境中 PAHs 的分析就顯的愈發重要。

曾有學者的研究指出，氣相與固相 PAHs 的濃度分布都是夜晚的濃度高於白天的濃度，夜晚濃度通常是白天濃度的 1.2~1.4 倍^[28]。另外，亦有研究指出，氣相與固相的 PAHs 分布對溫度相當的敏感，所以在冬天，氣態 PAHs 的分布會有明顯的減少^[17]。再者，也有學者曾針對台北市區大氣進行 PAHs 的分析探討，研究結果發現在台北冬天的 PAHs 濃度高於夏天；室內的濃度也大都高於室外的濃度，此外在歐洲；北美；日本與澳大利亞等都有相同的濃度分布情形^[29]。

2-5 PAHs 的粒徑分布

有學者的文獻指出，存在於土壤中的各 PAHs 物質其濃度分布會呈現 log normal 的情形^[30]。一般來說，較高分子量的 PAHs 化合物容易濃縮或吸附在微粒上，而且主要是吸附在 μm 粒徑以下的粉塵微粒上^[17]，亦有相關研究指出，在市區跟鄉村地區，粒徑小於 $3\ \mu\text{m}$ 的微粒上，PAHs 的吸附量亦呈現 log normal 的分布情形^[6]。

以 PAHs 的結構式來說的話，5-7 環的 PAHs 大都吸附在粉塵粒子上，部分 3-4 環的也是；其餘則以氣態的形式存在^[3]。曾有研究結果顯示，粒徑小於 $2.9\ \mu\text{m}$ 的微粒包含了 97% 五環或五環以上的 PAHs 化合物；而粒徑大於 $8.6\ \mu\text{m}$ 的粒子則包含了 1.2%^[5]。

2-6 PAHs 的暴露途徑

PAHs 直接曝露的機會通常都高於間接曝露。而曝露的途徑一般分為職業曝露，環境曝露，飲食曝露以及醫療曝露^[31]，茲分述如下：

- 一、 職業曝露：會有機會曝露在 PAHs 之下的行業有煉焦工廠；鋁金屬製造業及石墨電極相關行業等等。在煉焦工廠中主要的發散源是因為生煤在煤焦過程中由熱焦油散發出之薰煙所產生。在鋁金屬製造業中，使用由煤焦瀝青及焦炭所組成的石墨電極於 970 之下進行鋁還原的電解過程，而在高溫的電解過程中 PAHs 會從煤焦發散出來。亦曾有很多職業曝露的研究顯示曝露在高 PAHs 下，會提高肺癌，腎臟癌等疾病的死亡風險^[14,19,24,42,43]。
- 二、 環境曝露：近年來由於工業迅速發展與機動車輛的快速增加，使散佈在大氣之中的 PAH 物質濃度也明顯上升，所以人們曝露在 PAHs 的機會也隨之增加。再空氣中存在有數百種的 PAH 物質，其中以 B(a)P 是最常被檢測的，因為此物質對人體的危害甚大，並且儀器對其均有十分良好的感度，所以一般來說，B(a)P 是 PAHs 物質的偵測指標。
- 三、 醫學曝露：在醫學上有機會曝露在 PAHs 物質下的人是牛皮癬病患與深膿皰皮膚炎患者，治療的藥物主要是 coal tar 與一些無機物質，而 coal tar 則含有 PAHs，所以接受治療的病患會有 PAHs 曝露的風險^[31]。

四、 飲食暴露：實際上，跟大氣中的 PAHs 攝入量比較起來，飲食攝取才是人體 PAHs 的主要吸收途徑。主要的飲食攝取來源就是煙燻及燒烤的食物，吸附在食物表面上的 PAHs 會經由腸胃道進入人體^[27,31]。

2-7 PAHs 的致癌性與致突變性

自 1775 年，煙囪清掃工人因暴露於 PAHs 下而得到陰囊癌，自此人類開始感覺到 PAHs 的危害。流行病學也顯示了暴露在高 PAHs 濃度下的工人，會有較高的致癌風險。根據 International Agency for Research on Cancer(IARC)的定義，在五種 PAHs 化合物中，benzo(f)fluoranthene【B(k)F】；benzo(a)pyrene【B(a)P】；dibenz(a,e)pyrene【DB(a,e)P】是致癌性物質，而 pyrene；benzo(ghi)perylene【B(ghi)P】則為致癌促進物質。PAHs 進入人體之後，會經由細胞色素 p450 的代謝作用而變成致癌前趨物質，然後此前趨物質會去攻擊 DNA，導致基因缺陷產生，最後產生惡性腫瘤。PAHs 對人體所造成的危害除了基因毒性外，尚有皮膚組織毒性；免疫毒性等等。在 1775 年煙囪清掃工人的陰囊癌就是皮膚組織病變的最佳例證。

曾有研究指出，老鼠暴露在 PAHs 之下會有嚴重的健康效應，例如：睪丸萎縮；細胞腫瘤等等，此外 PAHs 亦具有基因毒性，會有抑制免疫力的效應產生^[1,3,32,33,34]。大氣中 PAHs 亦會經光化反應或硫氧化物的催化作用而產生新致癌性，致突變性更強的 Nitro-PAHs，此類物質對人體的危害性更甚於 PAHs^[17]。

2-8 PAHs 的生物偵測指標

要了解 PAHs 的人體暴露情形，生物體內的一些偵測指標是一項可以利用的工具，而且 PAHs-mixture 的 marker 跟 single PAHs-marker 也有不同的生物偵測指標，茲分述如下：

2-8-1 PAHs-mixture marker：

- 一、 Aromatic DNA-adducts：白血球的 DNA 通常被用來取代目標 DNA，通常是利用 ^{32}P 作為標記來偵測 Total PAHs 的暴露指標，只是此結果的分析並不顯著，而且也容易受到抽煙的干擾。
- 二、 Urinary thioethers：用尿液中的 thioethers 作為 PAHs 的暴露監測，此方法容易受到抽煙的影響，且職業勞工暴露在 1 ng/m^3 到 10 ng/m^3 PAHs 濃度下並不會導致 thioethers 的明顯增加，所以此方法缺乏敏感性，不適合做持續性的暴露監測。
- 三、 Urinary mutagenicity:很多研究指出暴露在 1 ng/m^3 到 10 ng/m^3 PAHs 之中，很難使 urinary mutagenicity 增加，缺乏敏感度，而且此法也很容易受抽煙影響，跟硫醚一樣不適合做持續性的監測。

2-8-2 Biomarkers of single PAH

- 一、 DNA-adducts of benzo(a)pyrene in subjects:可以利用 ELISA 與 USERIA 來做 antibody 的酵素免疫分析。此法 benzo(a)pyrene-DNA-antibody 的純度會干擾分析結果的準確性，所以 antibody compound 的選擇相當重要。

- 二、 3-Hydroxy-benzo(a)pyrene in urine of subjects : B(a)P
會優先藉由膽汁代謝，所以可以利用螢光偵測器來追蹤尿液中的 3-Hydroxy-benzo(a)pyrene，作為 PAHs 的暴露評估指標，但由於此法操作複雜，故不適合長期性的暴露評估。
- 三、 1-Hydroxypyrene in urine of subjects : pyrene 經過代謝後會產生 1-Hydroxypyrene 藉由尿液排出，可以利用 HPLC/Fluorescence 來偵測。此法是最常被用來作為 PAHs 生物暴露指標的方法。
- 四、 Hydroxyphenantrenes in urine of subjects : 有報告指出利用 GC/MS 來分析 hydroxylated phenanthrenes 也可以作為 PAHs 的生物指標^[35]。

2-9 PAHs 萃取分析方法的比較

PAHs 的萃取方法有索氏萃取法；超音波萃取法與超臨界液相萃取法，其中索氏萃取法需花費較長時間以及大量有機溶劑進行萃取^[6,30]，而超臨界液相萃取法亦尚屬於探索階段^[36,44]，以超臨界液相萃取法不但時間及費用花費上優於傳統方式，而且萃取後的超臨界流體處理十分簡便，其為惰性無毒的氣體，可使其揮發至大氣中。但對於高分子量的 PAHs 萃取效率則比索式萃取法為差，同時對於低濃度萃取亦較不適合^[37]。

PAHs 的分析方法包含有 TLC/spectrofluorometry、GC/FID、GC/MS、HPLC/UV or fluorescence^[13,30]。而有相關文獻曾指出在分析 PAHs 物質的各種方法的考量上，以用 HPLC/fluorescence 是個

感度相當不錯的方法^[45]。

在層析分離的情形下，靜相的極性通常是與分析物質相近，而不同極性的動相物質則被用來流析。所以本研究萃取液的選擇也考慮到 PAHs 屬於低極性物質，所以須選擇二氯甲烷或乙醇與苯的混合溶液作為萃取液。以乙醇與苯的混合液作萃取液有不錯的回收率與再現性，但苯具有致癌關係，目前較不被推薦。二氯甲烷作萃取液以 HPLC 分析較不穩定，波峰滯留時間變異甚大。本研究選擇與移動相成分相同但極性不弱的氰甲烷作為萃取液，主要原因是其前處理過程簡便，只須少量溶劑即可完成萃取，而且有相當良好的回收率與再現性^[38]。

第三章 材料與方法

3-1 實驗材料與器具

3-1-1 使用試劑與溶劑

1. Acetonitrile (TEDIA , HPLC Grade)
2. pyrene (Aldrich chemical , America)
3. benzo[a]pyrene , B(a)P (Aldrich chemical , America)
4. benzo[k]fluoranthene , B(k)F (Aldrich chemical , America)
5. benzo[ghi]perylene , B(ghi)P (Aldrich chemical , America)
6. dibenzo(a,e)pyrene , DB(ae)P (Accu standard , America)
7. Deionized water (電阻值達 18 M /cm 以上)

3-1-2 實驗器材

1. 10ml 共栓試管
2. 超音波震盪器(Branson 8200 , USA)
3. 微量電子天秤(ER-182A , Tokyo Japan)
4. 玻璃纖維濾紙(Gelman Science , 20.3cm x 25.4cm)
5. 離心機(Hitachi O5P-21 , Tokyo Japan)
6. 37mm 切割器
7. 冷凍櫃(Sanyo Ultra Low)
8. 高流量採樣器(KIMOTO 121FT , Japan)

3-1-3 儀器設備

1. 高效率液相層析儀-Shimadzu system

本研究裝置為日本島津製作所製造之高效率液相層析儀，其包含了控制系統(SCL-6B)；自動注射裝置(SIL-6B)與自動幫浦(LC-9A)。

2. Degasser Unit (Gasu Kuro Kogyo , model 546)

3. Column (Kaseisorb LC ODS-60-5 4.6 mm x 250 mm , Tokyo Japan)

4. Micro column (Kaseisorb LC ODS 2.0 mm x 150 mm , Tokyo Japan)

5. Column over (Shimadzu CTO-10A , Japan)

6. Fluorescence (Shimadzu RF-10Axl , Japan)

7. 電腦數據處理系統：訊華 SISC-LAB 層析積分處理系統 98 版

3-2 分析方法與品保品管的建立

3-2-1 PAHs 分析條件

針對 PAHs 物質，最早被使用分析的方法為高效率液相層析儀，在分析過程中，移動相的比率、流速與管柱溫度會對 PAHs 分離的結果產生影響。移動相的選擇使用需要有一定的條件，要跟所使用的偵測器有良好的搭配，例如：使用螢光偵測器就不能使用會產生螢光的溶劑。在使用前亦要先作除氣的動作，不然會對檢測感度結果造成相當大的影響。要有良好的層析結果，溶質、靜相與移動相的極性需小心的配合，但是卻沒有完整的理論可以確切的說明移動相與靜相之間相互作用力的關係，只能從不斷測試移動相的比例才能得到最好的層析結果。移動相流速的快慢將會縮短或延長滯留時間，以決定分析時間的長短，而溫度的高低則對物質分離度會有所影響。所以本研究將以兩種不同的管柱分別針對不同的移動相比率、溫度與流速作測試，找出對 PAHs 物質最有效率的分析方法。

3-2-2 檢量線的建立

根據 PAHs 的結構式，4 環或 4 環以上的 PAHs 物質較具致癌性與致突變性，本研究選定 5 種 4-7 環的 PAHs 物質(pyrene ; b(a)p ; b(k)f ; b(ghi)p ; db(a,e)p)作為主要分析對象。檢量線的配置的濃度範圍需包含分析樣本的濃度範圍，且須高於儀器的偵測極限。本研究所選定的五種物質均以微量天秤精秤之後，溶於 Acetonitrile 溶劑中，作為 stock solution，再以此為基準，配置適當標準液濃度，再分別利用一般與中毛細管柱搭配 HPLC/Fluorescence 來作系列稀釋與分離分析。

3-2-3 重複分析的穩定性

一個良好的分析方法必須有相當的穩定性，其分析結果才可被接受，而作重複分析的主要目的則在於了解此分析方法的穩定性，以決定其是否適合此物質的分離分析。本研究選定相同濃度之標準品作數次重複分析，針對滯留時間、波峰面積與波峰高度的變異性進行分析探討，以了解五種 PAHs 物質在重複分析之下的變異程度，變異越小，表示分析穩定性越好，分析所得的結果也有較高的可信度。

3-2-4 偵測極限的測試

依據不同的定義，偵測極限則有不同的做法。本研究選定 ASTM 的定義，選定檢量線之低濃度點作數次重複分析，使用分析得到之波峰面積或波峰高度來做計量，取其 3 倍之標準偏差除以平均值再乘以分析之絕對濃度所得結果即為偵測極限。

偵測極限 (L.O.D) = $(3 * SD / \text{Mean}) * \text{絕對濃度}$

SD：標準差

Mean：算數平均值

3-2-5 添加回收率試驗

本研究之添加回收率試驗分別以空白濾紙與大氣粉塵採樣濾紙作測試，取空白濾紙與採樣濾紙以切割器取下數個樣本，分別置入 10ml 的共栓試管內，添加 25 μ l 之標準品儲備溶液，於冰箱靜置一晚，取出以超音波萃取分析。

3-3 環境實際採樣分析

3-3-1 採樣時間與地點

本研究以高流量採樣器配合玻璃纖維濾紙，針對台中市市區大氣進行 PM₁₀ 粉塵採集，採樣時間為 2001 年 1 月 1 日至 1 月 31 日，進行 24 小時的連續採樣，濾紙更換時間為每天早上 10 點。

3-3-2 樣品採集與保存

在大氣環境中，PAHs 是以氣態與固態共同存在，在樣本採集方面，低分子量或少環的 PAHs 通常以氣態存在，採樣的方式以 XAD-2 為主；而高分子量或是多環 PAHs 大部分以固態形式存在，採樣則以高流量採樣器配合玻璃纖維濾紙來進行採集。近年來，職業環境的個人暴露亦逐漸受到重視，所以發展個人呼吸帶的低流量採樣技術則是未來的必然趨勢^[2]。

本研究選定以固態 PAHs 為採樣分析對象，以高流量採樣器來進行樣本的採集工作。玻璃纖維濾紙在進行採樣前，須放置於 400-500 ℃ 烘箱中數小時以去除雜質，然後放在恆溫恆濕箱中恆溫恆濕 24 小時，再以精密微量天秤秤重紀錄。採樣後的濾紙亦須先置入恆溫恆濕箱中 24 小時再進行秤重紀錄，之後樣本保存於 -40 ℃ 的冷凍櫃中至分析前再取出進行樣本萃取。

3-3-3 樣品的萃取分析

本研究採取過程簡便可同時進行多樣本萃取的超音波萃取法。樣本的萃取是以不鏽鋼切割器切取必要的尺寸置於 10ml 的共栓試管中，加入 3ml 的氰甲烷萃取液，使濾紙完全濕潤後，將之放置於超音波震盪器震盪萃取 20 分鐘，然後再進行離心，取上清液即可進行 HPLC/fluorescence 的分離分析(圖 1)。

第四章 結果與討論

4-1 分析條件的建立

本研究選定 ODS 逆相層析管柱來作 PAHs 的分離分析，移動相的比例則分別以 7：3(v/v)與 8：2(v/v)的 Acetonitrile 與水的混和比例來作分離分析的測試，結果顯示以 8：2(v/v)的移動相比例可以得到較好的分析結果。

本研究亦嘗試以不同流速與溫度分別進行一般管柱與中毛細管柱對 PAHs 物質分離分析的測試，表 2 為本研究室經過長期以來針對 PAHs 物質所偵測的最佳分析波長，各物質分別有不同的最佳分析波長，以此波長作分析可以得到最佳的結果。圖 2 顯示以中毛細管柱作 PAHs 的分離分析比起一般管柱可以大幅縮短分析時間，從一般管柱的 35 分縮短至中毛細管柱的 8 分鐘，可有效的提昇分析效率，本研究亦針對選定的 5 種 PAHs 物質作過 GC/MS 的簡易測試比較，結果發現需要 32 分鐘的時間才能完全分離成功，分析效率並不比中毛細管柱來的佳。表 3 及表 4 則是本研究針對 PAHs 分析的最佳分析條件，因為一般與中毛細層析管柱內徑的不同，所需的移動相流速亦不同，在本實驗的分析中，使用一般管柱的移動相流速為 1.0 ml/min，而中毛細管柱只需要 0.7 ml/min。正因如此，管柱恆溫槽中的分析溫度亦有明顯的差別，一般管柱所需的分離溫度為 45℃，而中毛細管柱則只有 30℃。因層析管柱內徑的差異，分析所需的注射量有相當的差異，一般管柱需 10 μl 的樣本注射量而中毛細管柱只需 5 μl 即可得到相當良好的分析結果。

在螢光偵測器部分，不同內徑的層析管柱需搭配適合的 flow

cell 使用，層析管柱內徑的不同所搭配的管線內徑亦有不同。一般管柱的部分，因其內徑較寬流量較大，所以需搭配 12 μ l 的管線進行分析。而中毛細管柱則是使用螢光偵測器的 micro flow cell，其內徑只有 2 μ l。

4-2 檢量線分析結果

以螢光偵測器搭配 HPLC 來做 PAHs 的檢測工具，是最早被使用的 PAHs 分析方法。本研究分別利用一般管柱與中毛細管柱搭配 HPLC 來分析 PAHs 不同濃度之標準品，一般管柱分析的濃度範圍為 0.08-39.11 ng/ml，而中毛細管柱針對 PAHs 分析的濃度範圍為 0.14-296.33 ng/ml，再分別依照各物質反應強度與濃度的數據作線性相關的探討。表 5 為各物質之檢量線方程式與 r 值。結果顯示五種 PAH 物質分析所得到的檢量線其 r 值都大於 0.995，有相當良好的線性關係。(圖 3-4)

4-3 添加回收率分析結果

分別對空白濾紙與採樣濾紙添加一定量標準品，經過超音波震盪萃取後，分別以一般與中毛細兩種管柱作分離分析，表 6 顯示在一般管柱部分空白濾紙回收率與採樣濾紙回收率在 90 % -98 % 之間，且分析變異都在 3 % 以內。表 7 說明利用中毛細管柱所作的空白濾紙回收率與採樣濾紙回收率範圍在 93 % -100 % 中間，分析變異也都在 3 % 以內。表示利用超音波萃取法對於 PAHs 有良好的萃取回收率，而且分析變異也都很小，是個可以針對 PAHs 物質所發展的萃取方法。

4-4 重複分析之再現性結果

為了了解此方法分析的穩定性，本研究分別以一般管柱與中毛細管柱對同一標準品濃度做重複分析，並針對滯留時間；波峰面積；波峰高度來做變異性探討，表 8 顯示一般管柱重複分析的變異在 0.15 % -1.80 % 中間，而中毛細管柱的分析變異都在 0.38 % -3.19 % 以內，二者分析均具有良好的再現性。表示利用中毛細管柱作 PAHs 的分離分析與最常被使用的一般管柱具有相同的穩定性，是個可行的分析方法。

4-5 偵測極限分析結果

以檢量線之最低點濃度分別作數次的重複分析，再根據 ASTM 的定義來做偵測極限的推算，表 9 顯示中毛細管柱之 D.L.約在 0.28-0.72pg 之間，表 10 說明一般管柱的 D.L.在 0.59-0.92pg 中間，表示跟一般管柱比較之下，以中毛細管柱作分析可以有較佳的感度表現。這對於環境中微量存在的 PAHs 物質來說，中毛細管柱是未來可以繼續針對環境中微量污染物質發展的分析方法。

4-6 QC 樣本分析結果

本研究有 30 個分析樣本，以中毛細管柱作分析每個樣本需要 8 分鐘的時間，所需總時間為 7 小時。為確保分析的穩定性，在分析 6-7 個樣本後會加入一支標準品分析作為 QC 樣本。表 11 顯示 QC 樣本之滯留時間；波峰面積與波峰高度之變異均在 3%之內，表示樣本於長時間的分析過程中，系統的分析狀態呈現相當穩定的狀態。

4-7 台中市區大氣中粉塵濃度

本研究採樣期間為 2001 年 1 月 1 日到 1 月 31 日，以高流量採樣器做 24 小時的連續採樣，表 12 顯示當時粉塵濃度範圍在 $9.23\sim 103.77 \mu\text{g}/\text{M}^3$ 中間。採樣期間內有數天正逢下雨，在下雨的潮濕天氣之下，大氣中的粉塵會被雨水帶至地面上，在晴天雨天的交錯影響之下，所以大氣中粉塵濃度變化頗大。圖 5 顯示該月之大氣中粉塵濃度分布，在 1 月 23 日至 1 月 26 日為中國的過年期間因為市街上移動性污染源的減少，再加上下雨潮濕天氣的雙重影響之下，其粉塵濃度明顯的低於其他時間。

4-8 台中市區 PAHs 分析結果探討

分析五種 PAHs 的研究數據顯示在 2001 年 1 月的大氣中，PAHs 的濃度以 B(ghi)P 為最高；以 pyrene 的濃度為最低(表 13-14)，將本研究分析數據與數年前大氣中的 PAHs 濃度作比較，現今大氣中的 PAHs 濃度有略減的趨勢，表示我國空污法的實施與固定性；移動性污染源的加強管理，對於大氣污染防治有正面的影響(表 15)。圖 6-7 為大氣中 PAHs 的濃度分布圖。圖 6 可以清楚的看出空氣中 PAHs 的濃度分布與粉塵濃度分布曲線類似，在中國的過年期間空氣中 PAHs 濃度分布亦有偏低的現象，表示空氣中 PAHs 的濃度亦會受到下雨的影響。圖 7 顯示吸附在粉塵微粒上的 PAHs 物質濃度分布較為平均，並不會因下雨而有太大的變異。

根據以前文獻曾針對 PAHs 污染源作探討，有報告^[46]指出說 B(a)P/B(ghi)P 之濃度比值小於 0.6 的話，其污染源屬於移動性污染源，研究結果顯示 B(a)P/B(ghi)P 比值為 0.45，所以台中市區之 PAHs

來源大多屬於移動性污染源而非固定性污染源。亦有研究^[47]指出 Pyr/B(a)P 在 0.1-3 為一般大氣環境濃度水準，B(a)P/B(ghi)P 大於 1 的話則為燃煤排放廢氣所導致，而台中市區大氣中之 Pyr/B(a)P 為 0.4 左右，是屬於一般大氣之濃度水準。

第五章 結論與建議

本研究致力於針對環境中的微量 PAHs 物質開發中毛細管柱的分析方法，預期能以更有效率且對環境較低污染的方法來作分析。結果顯示利用中毛細管柱作分析不但可使分析更有效率，並且可以減少廢液的產生量，是個可行的研究分析方法。

亦有研究指出利用中毛細管柱作 PAHs 的分離分析因為注射絕對量的關係，所以偵測極限不會比一般管柱好。但根據本研究結果顯示中毛細管柱的偵測極限比起一般管柱有更佳的表現，所以在未來對於 PAHs 物質的環境微量分析，中毛細管柱的分析感度上應有更進一步的發展空間。

在實際經過測試之後，將此方法實際應用於環境的採樣分析上，得知台中市區在 90 年 1 月的大氣環境中，PAHs 物質的濃度大小順序為 pyrene < DB(ae)P < B(k)F < B(a)P < B(ghi)P。採樣結果亦顯示，各 PAHs 物質的濃度比數年前略低，表示空污法的施行對大氣污染防治有正面的影響，但 B(a)P/B(ghi)P 比值小於 0.6 表示台中市區懸浮微粒之 PAHs 來源主要是由於移動污染源，所以大氣中的 PAHs 污染來源依然受交通污染源的影響，應盡早建立大眾運輸系統才是未來的治本之道。

第六章 參考文獻

- 1、 A. Catabay ; C. Okumura ; K. Jinno ; J.J.Pesek ; E. Williamsen ; J.C.Fetzer ; W.R.Biggs (January 1998): Retention Behavior of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Cholestery 10-Undecenoate Bonded Phase in Microcolumn Liquid Chromatography , Chromatographia Vol.47 , No.1/2 , 13-20
- 2、 K. Peltonen ; T. Kuljukka (1995): Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons , Journal of Chromatography A . 710 , 93-108
- 3、 T. Nielsen ; H. E. Jorgensen ; J. C. Larsen ; M. Poulsen (1996): City air pollutant of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens : occurrence , sources and health effects , The science of the total environment 189/190 , 41-49
- 4、 B.C. Panther ; M.A. Hooper ; N.J. Tapper (1999) : A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environment , Atmospheric Environment 33 , 4087-4099
- 5、 H. Kaupp ; M. S. McLachlan (2000): Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles , Atmospheric Environment 34 , 73-83
- 6、 W. J. Lee ; Y. F. Wang ; T. C. Lin ; Y. Y. Chen ; W. C. Lin ; C. C. Ku ; J. T. Cheng (1995): PAH characteristics in the ambient air of traffic-source , The Science of the Total Environment 159 , 185-200

- 7、 D. Mackay ; B. Hickie (2000): Mass balance model of source apportionment , transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis , Quebec , Chemosphere 41 , 681-692
- 8、 T. Petry ; P. Schmid ; C. Schlatter(1996) : The Use of Toxic Equivalency Factors in Assessing Occupational and Environment Health Risk Associated with Exposure to Airborne Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons (PAHs) , Chemosphere vol.32 No.4 , 639-648
- 9、 T. Nielsen(1996) : Traffic Contribution of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in the Center of A Largy City , Atmospheric Environment vol.30 No.20 , 3481-3490
- 10、 黃麗玉 ; 李奇學 ; 程一文 : 環境中學校地區及住宅地區 PAHs 時變化之研究與比較,中國醫藥學院公共衛生學系第 18 屆學生畢業論文
- 11、 Z. Fan ; D. Chen ; P. Birla ; R. M. Kamens (1995): Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere , Atmosphere Environment Vol.29 , No.10 , 1171-1181
- 12、 P.C. Johannes Vissers (1999): Recent developments in microcolumn liquid chromatography , Journal of Chromatography A . 856 , 117-143
- 13、 H. K. Lee (1995): Recent applications of gas and high-performance liquid chromatography techniques to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates , Journal of Chromatography A . 710 , 79-92

- 14、 A. Dyremark and R. Westerholm(1995) : Polycyclic Aromatic Hydroxycarbon (PAH) Emission from Charcoal Grilling ,
Atmospheric Environment Vol. 29 , No. 13 , pp 1553-1558
- 15 C. D. Simpson , W. R . Cullen , K. B. Quinlan , K. J. Reimer(1995) :
Methodology for the Determination of Priority Pollutant
Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in Marine Sediments ,
Chemosphere Vol. 31 , No. 9 , pp 4143-4155
- 16、 J.R. Brown , R.A. Field , M.E. Goldstone , J.N. Lester , R.
Perry(1996) : Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in central
London air during 1991 and 1992 , The Science of the Total
Environment 177 ,73-84
- 17、 陳政良. 台中縣懸浮微粒中多環芳香烴化合物濃度及其分布.
中國醫藥學院環境醫學研究所碩士論文 , IEH-0810 , 1998.
- 18、 Afghan , B.K. & A.S.Y Chan (editor) , Analysis of Trace Organics
in the Aquatic Environment , CRC Press , inc. , Boca Raton ,
Florida (1989) , pp209-221
- 19、 G. Kiss , Z. V. Puchiny , J. Hlavay(1996) : Determination of
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Precipitation using
Solid-phase Extraction and Column Liquid Chromatography ,
Journal of chromatography A , 725 , 261-272
- 20、 劉正仁. 交通污染源不同粒徑微粒 PAHs 成分特徵之研究. 雲
林科技大學環境與安全工程技術研究所碩士論文 , 1999
- 21、 H. H. Yang , W. J. Lee , S. J. Chen , S. O. Lai(1998) : PAH
emission from various Industrial Stacks , Journal of Hazardous
Materials 60 , 159-174

- 22、 E.Manoli , C. Samara(1999) : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Waters : Sources , Occurrence and Analysis , Trends in Analytical Chemistry , Vol. 18 , No. 6 , 417-428
- 23、 Danile L. Norwood , David Prime , Brian P. Downey , Jason Creasey , Satinder K.Sethi and Phil Haywood(1995) : Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Metered Dose Inhaler Drug Formulations by Isotope Dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry , Journal of Phurmaceutic al & Biomedcial Analysis , Vol.13 , No. 3 , pp. 293-304
- 24、 薛宏榮. 碳黑業勞工多環芳香羥碳氫化合物類(PAHs)之暴露調查及其健康危害風險評估. 成功大學環境醫學研究所碩士論文
- 25、 N. K. Wilson and T. R. Mccurdy(1995) : Concentrations and Phase Distributions of Nitrated and Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in Ambient Air , Atmosphere Environment , Vol. 29 , No.19 , pp.2575-2584
- 26、 L. Rivera , M.J.C. Curto , P. Pais , M.T. Galceran , L. Puignou(1996) : Solid-phase Extraction for the Selective Isolation of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons , Azaarenes and Heterocyclic Aromatic Amines in Charcoal-grilled meat , Journal of Chromatography A , 731 , 85-94
- 27、 M. Odabasi , N. Vardar , A. Sofuoglu , Y. Tasdemir , T. M. Holsen(1999) : Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons (PAHs) in Chicago air , The Science of the Total Environment 227 , 57-67

- 28、 E.Manoli and C.Samara (1999) : Occurrence and Mass Balance of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in the Thessaloniki Sewage Treatment Plant , J.Environ .Qual. , Vol.28 , January-February , 176-186
- 29、 G. Gmeiner , G. Stehlik , H. Tausch(1997) : Determination of Seventeen Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in Tobacco Smoke Condensate , Journal of Chromatography A , 767 , 163-169
- 30、 J. H. Tasi , B. H. Peng , S. T. Lin , D. Z. Lee(1995) : Effects of open-air Burning of Metal Scrap on Ambient Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons Concentrations , The Science of the Total Environment , 164 , 9-17
- 31、 C. S. Li , Y. S. Ro(2000) : Indoor Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in the Urban Atmosphere of Taipei , Atmospheric Environment 34 , 611-620
- 32、 T. Amagai , Y. Takahashi , and H. Matsushita(1999) : A Survey on Polycyclic Aromatic Hydroxycarbon Concentrations in Soil in Chiang-Mai , Thailand , Environment International , Vol.25 , No.5 , pp.563-572
- 33、 E.siwinska , D.Mielzynska , E.Smolik , A. Bubak , L. Kwapulinski(1998) : Evaluation of intra- and interindividual Variation of Urinary 1-hydroxypyrene , a Biomarker of Exposure to Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons , The Science of the Total Environment , 217 , 175-183

- 34、 K. Pointet , A. Milliet(2000) : pahS Analysis of Fish Whole Gall Bladders and Livers from the Natural Reserve of Camargue by GC/MS , Chemosphere 40 , 293-299
- 35、 S. Ghoshal , W. J. Weber , JR. , A. M. Rummel , J. E. Trosko , and B. L. Upham(1999) : Epigenetic Toxicity of a Mixture of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbonyls on Gap Junctional Intercellular Communication Before and After Biodegradation , Environ. Sci. Technol. 33 1044-1050
- 36、 A. Besarati Nia , H.W.M. Van Straaten , J.C.S. Kleinjans , F.j. Van Schooten(2000) : Immunoperoxidase Detection of 4-aminobiphenyl- and Polycyclic Aromatic Hydroxycarbonyls-DNA Adducts in Induced Sputum of Smokers and non-smokers , Mutation Research 468 , 125-135
- 37、 F. J. Jongeneelen(1997) : Methods for Routine Biological Monitoring of Carcinogenic pah-mixtures , The Science of the Total Environment 199 , 141-149
- 38、 A. Honer , M. Arnold , N. Husers , W. Kleibohmer(1995) : Monitoring Polycyclic Aromatic Hydroxycarbonyls in Waste Gases , Journal of Chromatography A , 710 ,129-137
- 39、 吳繼芳. 應用超臨界流體萃取分析 PAHs 之效率研究 . 成功大學環境工程研究所碩士論文.1992
- 40、 楊承翰.台中市空氣中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 之多環芳香烴化合物調查研究. 中國醫藥學院環境醫學研究所碩士論文.1999

- 41、 J.B. Forehand , G.L. Dooly , S.C. Moldoveanu(2000) : Analysis of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons , Phenols and Aromatic Amines in Particulate Phase Cigarette Smoke Using Simultaneous Distillation and Extraction as a Sole Sample Clean-up Step , Journal of Chromatography A , 898 , 111-124
- 42、 C. S. Chen , P. S. C.Rao , and L. S.Lee(1996) : Envaluation of Extraction and Detection Methods for Determining Polynuclear Aromatic Hydroxycarbons from Coal Tar Contaminated Soils , Chemosphere , Vol. 32 , No. 6 , PP.1123-1132
- 43、 J. C.Chuang , M. A.Pollard , Y. L. Chou , R. G.Menton , N. K. Wilson(1998) : Envaluation of Enzyme-linked Limmunosorbent Assay for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in House Dust and Resudential Soil , The Science of the Total Environment 224 , 189-199
- 44、 A. C. Lewis , D. Kupiszewska , K. D.Bartle and M. J.Pilling(1995) : City Centre Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons Using Supercritical Fluid Extraction , Atmosphere Environment Vol. 29 , No.13 , pp. 1531-1542
- 45、 I. Urbe , J. Ruana(1997) : Application of Solid-phase Extraction Discs with a Glass Fiber Matrix to Fast Determination of Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons , Journal of Chromatography A , 778 , 337-345
- 46、 Sawichi , E. ; Hauser , T.R. ; Elbert , W.C. ; Fox , F.T. (1962) , Am. Ind. Hyg. J. 23(2) , 137-144

- 47、 Yang , S. , D. Connell , D. Hawker , and S.kayal (1991) :
Polycyclic Aromatic Hydroxycarbons in Air , Soil and Vegetation
in the Vicinity of an Urban Roadway , The Science of the Total
Environment , 102 , 229-240