出國報告(出國類別:國際會議)

參加第 43 屆國際持久性有機污染物 研討會(2023 戴奧辛年會)報告

服務機關:國家環境研究院

姓名職稱:陳怡如科長

派赴國家:荷蘭

出國期間:112年9月9日至112年9月17日

報告日期: 112年12月22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,本院乃派員參加本(112)年於荷蘭馬茲垂克舉行第43屆國際持久性有機污染物研討會(通稱2023戴奧辛年會),除發表論文分享本院工作成果外,亦期望藉此大會吸取先進國家之經驗,提升本院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、 部分全氟與多氟烷基物質(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 因其具有疏水與疏油等界面活性劑特性,用於許多工業製程與民生用 品中,容易因生產製造、使用與廢棄而持續累積於環境,故建議持續 進行環境中 PFAS 檢測與調查,以掌握其於環境的累積情形。
- 二、 許多長鏈 PFAS 因為其持久性、生物累積性與毒性被禁止使用,因此工業界轉而使用其他替代型 PFAS,惟目前替代物質的資訊因商業機密而不易獲得。國際上多運用高解析質譜儀進行非目標物篩查技術以了解新興替代 PFAS 結構組成,惟目前該技術尚未有標準方法,故建議本院可以優先評估建置本項技術,以辨識國內可能的潛在污染源。
- 三、新興檢測技術總氧化前驅物(Total oxidable precursor, TOP)試驗可以掌握 PFAS 前驅物,通過將前驅物氧化與高溫等處理,以模擬實際環境的降解代謝情況,最終將其轉化為可測量的末端化合物,目前 TOP 試驗技術正處於發展階段,建議持續關注其技術發展情形。

四、 建議對目前已列入斯德哥爾摩公約持久性有機污染物審議委員會審議 中的化學品: C14-17 氯化石蠟和長鏈全氟羧酸等,應予持續性關注。

目次

壹、	目的		1
貳、	過程		3
參、	心得		5
肆、	建議		.24
伍、	參考	文獻	25
附件			26

《斯德哥爾摩公約》於 2001 年通過並於 2004 年生效,是一項全球條約,旨 在保護人類健康和環境免受環境中高度有害的持久性有機污染物(Persistent organic pollutants, POPs)的影響。POPs對野生動物造成數量減少、疾病和畸變, 對人類則與生殖、發育、行為、神經、內分泌和免疫方面的不良健康影響相關。 人們主要透過食物接觸 POPs,並可能受到飲水和直接接觸的影響。POPs 的特性 包括毒性、難降解、生物累積,並透過大氣、水和生物食物鏈進行長距離傳輸, 對跨國界的環境和生態系統造成威脅 1。公約最初關注 12 種化學物質,但自 2009 年起,逐漸新增其他物質。第四次締約國大會(Conference of the Parties 4, COP 4) (2009) 中新增全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS) 及其鹽類和 全氟辛烷磺醯氟(PFOSF),限制了其使用。COP 9(2019)中將全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA) 及其相關化合物列入附件 A², COP 10 (2022) 則禁止全氟己烷磺酸 (Perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS) 其鹽類和相關化合物 的製造和使用³。POPRC-19 (2023) 建議消除 C14-17 氯化石蠟和長鏈全氟羧酸等 兩類化學品,同時提出在特定情況下可使用的豁免條件,這些建議將在 2025 年的 COP 會議上審議⁴。

國家環境研究院(前環境檢驗所)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(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)、多溴二苯醚(Polybrominated diphenyl ethers; PBDEs)、有機氣農藥(Organochlorine pesticides, OCPs)、多氯萘 (Polychlorinated naphthalenes, PCNs)、六溴聯苯(Hexabromobiphenyls)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。並自民國94年建立液相層析串聯式質譜儀實驗室,發展 極性有機物質與新興污染物檢測技術,最初建立全氟與多氟烷基物質 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)中的全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)、全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA) 與全氟癸酸 (Perfluorodecanoic acid, PFDA)分析技術,並持續開發持久性有機污染物六溴環十二烷檢測技術。 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,國家環境 研究院(以下簡稱本院)乃派員參加本(112)年於荷蘭馬斯垂克舉行第43屆國 際(鹵化)持久性有機污染物研討會(簡稱 2023 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,提升本院分析技術並與 國際潮流充分接軌。

貳、過程

第 43 屆國際鹵化持久性有機污染物研討會(The 43rd International Symposium on Halogenated Persistene Organic Pollutants)(簡稱 2023 戴奧辛年會)於 112 年 9 月 10 至 14 日於荷蘭馬斯垂克展覽會議中心(Maastricht Exhibition & Conference Centre,MECC)(如圖 1)舉行。 2023 戴奧辛年會主辦單位網址為 http://www.dioxin2023.org,由網站中可獲得許多訊息,其中包含主辦城市簡介、論文投稿相關格式、截止日期、如何參加研討會、旅館飯店的預定、研討會期間 之社交活動等,往年投稿時間約為每年 5 月,並於 8 月至 9 月舉辦,今年也不例外。本屆大會包含約 40 個國家的專業人士與會,發表的論文總數達 400 多篇,其中 225 篇為口頭發表,其餘 175 篇為壁報展示。

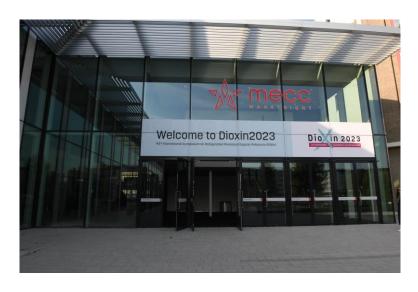


圖 1 大會會場荷蘭 Maastricht Exhibition & Conference

Centre (MECC) 展覽會議中心

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 13 篇論文,進行方式是使用口頭進行 15分鐘簡報,然後接受 5分鐘提問;壁報論文於 9月 11、12及 14日 3日皆需在 17-18時在壁報展示區接受詢問。此次大會將儀器展示與壁報展示安排在不同樓層 但極為相近,讓參觀者可以在論文宣讀時段能方便移動參觀壁報。

參、心得

一、本次研討會場地配置圖如圖 2, 共分 8 個場地(1 個大會演講廳、5 個口頭論文宣讀廳及 1 個壁報論文及 1 個儀器展示場地)舉行,如圖 3 與圖 4,口頭宣讀在 MECC 的地下一樓(Level 0),其他壁報論文與儀器展示則在一樓大廳(Level 1)進行,由於各個時段的會議皆有工作人員進行引導,會議進行十分流暢。

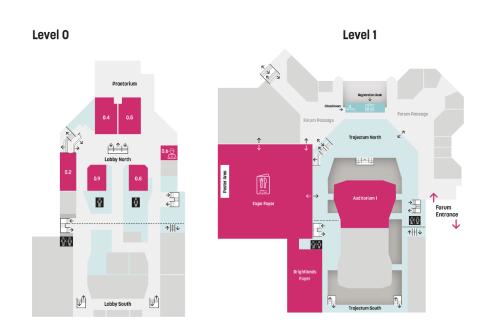


圖 2 研討會場地配置圖



圖 3 大會演講廳



圖 4 儀器展示場地

二、本研討會開幕時邀請樂團演出(圖 5),氣勢滂薄,並體現到歐洲重視人文、藝術與環境保育的風格。本次大會演講邀請了四位國際知名研究人員講者(圖 6-9),分別為 Prof. Dr. Greet Schoeters、Prof. Dr. Emma Schymanski、Prof. Dr. Heather Stapleton 與 Prof. Dr. Veerle Jaspers,筆者的研究領域之一為化學物質的非目標物篩測研究,本次很高興於會後能向該領域的國際知名學者Schymanski 博士請益,除一睹大師風采外,能有機會與之面對面交流討論,讓本次出國行程獲益不淺。



圖 5 研討會開幕典禮

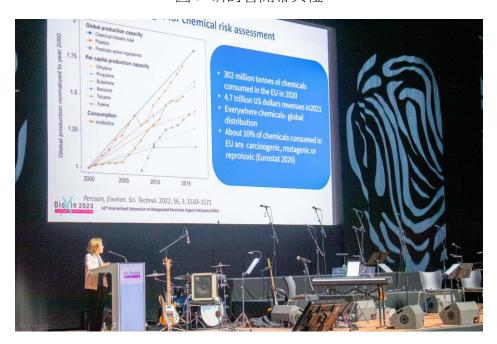


圖 6 第一天大會演講講者 Prof. Dr. Greet Schoeters (安特衛普大學的榮譽教授)

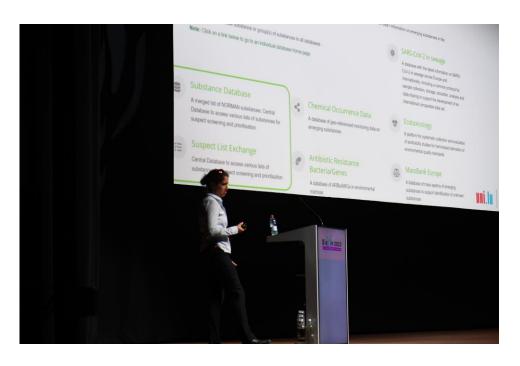


圖 7 第二天大會演講講者 Prof. Dr. Emma Schymanski (盧森堡大學副教授,盧森堡系統生物醫學中心 (LCSB) 環境化學資訊學 (ECI) 小組的負責人,國際知名非目標篩選研究學者)

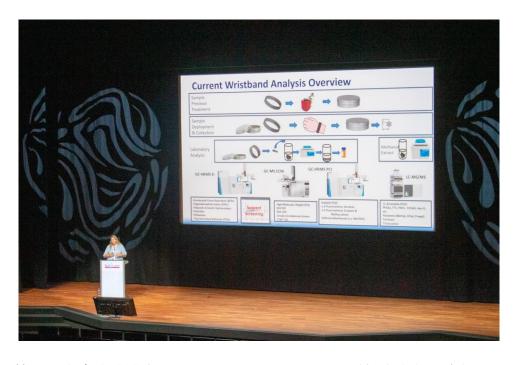


圖 8 第三天大會演講講者 Prof. Dr. Heather Stapleton (杜克大學尼古拉斯環境學院的環境化學家和暴露科學家)



- 圖 9 第四天大會演講講者 Prof. Dr. Veerle Jaspers (曾擔任行動歐洲猛禽生物監測設施的成員)
- 三、MECC 在郊區,從住宿地點到會場的交通略有不便,主辦方貼心提供通行證, 讓我們在研討會期間可以免費搭乘大眾交通工具。本次通過年會官網推薦預 定住宿的飯店(Mabi Hotel Centrum 與 Novotel Maastricht),雖然透過年會官 網住宿有一定品質,但不便宜,建議往後可以自行上網選擇飯店,不一定要 透過年會官網預訂。
- 四、本次戴奥辛年會論文內容涵蓋 24 大主題,議程詳如附件 1,其中全氟和多氟 烷基物質 (PFAS) 是目前討論和研究最廣泛的環境污染物之一。這部分原因 是 PFAS 污染變得普遍且具有重大影響,最初,大多數焦點是監測飲用水中 的 PFAS,但這些化合物在日常物品中的重要性已擴展到其他基質,如食物、

化妝品和人體。隨著對 PFAS 暴露和影響的研究越來越多,分析技術也需不斷進步,才能推動研究和監測工作。根據 OECD 2021 定義 5, PFAS 包含全氟亞甲基(-CF2-)或全氟甲基基團(-CF3),由於 PFAS 在各個領域得到廣泛應用,一些傳統的 PFAS(全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟己烷磺酸(PFHxS))已經由於其持久性、生物累積性與毒性等特性,在《斯德哥爾摩公約》下受到了規範。

- Advances in the (bio)remediation of POPs
- Environmental and human exposure to plasticizers and other consumer product chemicals
- Environmental Forensics
- European POPs monitoring
- Fate and Transport
- Fate, Detection and Analysis of Chlorinated Paraffins
- Food contact materials
- Formation, Sources and Control
- Human Exposure
- Legacy and Emerging Flame Retardants: Biotransformation and Toxicity
- Legacy and Emerging Flame Retardants: Occurrence and Exposure
- Levels and Trends (Abiotic)
- Levels and Trends (Biota)
- Levels and Trends (Foods and Feeds)

- Per and polyfluorinated substances
 (PFAS): Occurrence and exposure
- Per and polyfluorinated substances (PFAS): Toxicity
- POPs and microplastics
- POPs in developing countries
- POPs in polar regions
- Progress in Methods for POPs Analysis
- Risk Assessment and Risk Management
- Screening and identification of novel contaminants
- Status and Perspective on Waste Management of POPs
- Toxicology

五、本次年會本院發表近年研究成果" An On-line SPE LC-HRMS Method for the Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Soil",這項研究針對 全氟烷基化物和聚氟烷基化物 (PFAS) 在土壤中的分析提出了一種自動化的 前處理方法,發展用線上固相萃取(On-line SPE)和液相層析儀高解析度軌 道阱質譜儀 (Q Exactive)分析技術,該方法能夠同時檢測 29 種 PFAS,分 屬 7 個不同群體的 PFAS: perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCAs), perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAs), fluorotelomer sulfonates (FTSAs), perfluoroalkane sulfonamide (FASA), N-alkyl perfluoroalkane sulfonamides (N-alkyl FASAs), N-Alkyl perfluoroalkane sulfoanmido ethanols (N-alkyl FASEs), and N-alkyl perlfuoroalkane sulfonamido acetic acids (N-alkyl FASAAs)。本研究共分析 11 個 PFCAs, 8 個 PFSAs, 3 個 FTSAs, 1 個 FASA, 2 個 N-alkyl FASAs, 2 個 N-alkyl FASEs,與 2 個 N-alkyl FASAAs,檢測極限為 0.041 至 0.098 微克/千 克(dw),品質控制樣品的平均回收率為 68%至 118%,基質添加樣品的平 均回收率為 60%至 135%, 重複樣品的相對差異百分比(RPD%)均低於 9%。 這種方法的固相萃取與上機分析時間僅為 14.3 分鐘,成功實現了對土壤中 PFAS 的靈敏、多功能和節省時間的分析。本次發表的論文內容詳如附件 2。 六、儀器展參觀心得:affinisep 公司的極性有機化學採樣器 AttractSPE® POCIS -PFAS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) 是一種用於檢測水中 PFAS 的被動式採樣器,粉狀吸附劑被填充在兩片尼龍薄膜之間,尼龍薄膜

被固定在兩個不銹鋼盤之間(圖 10)。採樣時,將採樣器放在水樣中,通過 待測物擴散與吸附作用濃縮富集樣品。前處理時,旋轉螺栓打開 POCIS,然 後移除上部不銹鋼盤。小心分開兩個尼龍膜,並將吸附劑從每個膜的表面收 集到一個空的 SPE 管匣(包含一個濾芯),使用 2毫升甲醇與 4毫升含 0.2% NH4OH 甲醇充提萃取。兩個尼龍膜也以 8 毫升甲醇通過振盪 30 分鐘進行萃 取。合併萃取液定容後以液相層析串聯式質譜儀分析。該萃取器可被用來收 集 13 種水中 PFAS, 並且在 7 天內呈現良好的線性, 後續可以考慮使用該被 動式採樣器篩測環境水樣。LCTech 公司提供自動濃縮萃取裝置(圖 11), 歐盟委員會發布指南(EU 2022/2388, EU 2022-1428)以規範和檢測食品中 的 PFAS。新的歐盟飲用水指令(EU 2020/2184)今年也生效,歐盟飲用水指 令中指定了 20 種 PFAS 的總和的限值為 0.1 μg/L。該設備可用於完整進行 PFAS 樣品前處理,包括提取、淨化與濃縮,可用於不同類型的 PFAS 檢測, 並適用於飲用水和食品基質中的中性和長鏈 PFAS 檢測。Thermo Fisher Scientific 公司提供一個可以進行樣品盤震盪的 Rack 裝置(圖 12),長鏈 PFAS 因為對水的溶解度低,可能在上機過程中重新吸附在 PP 樣品瓶,通過將樣 品溶於 50%甲醇水溶液中,並於過程中進行樣品盤的震盪,將可減少長鏈 PFAS 吸附在樣品瓶造成感度下降與損失。研討會期間與 Cape Technologies 的執行長 Robert O. Harrison 博士討論一批酸性矽膠管柱變色的原因(圖 13),經推測可能與蓋子內含的鄰苯二甲酸酯(Phthalates)有關,因此導致酸 性矽膠飽和而使界面(boundary)明顯,因此推測來自綠色蓋子的污染,後續持續確認原因。





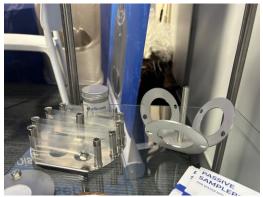


圖 10 affinisep 公司的被動式採樣裝置

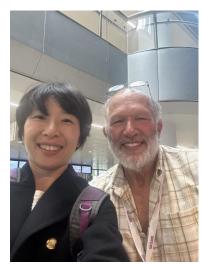




圖 11 LCTech 自動萃取濃縮裝置



圖 12 Thermo Fisher Scientific 公司的震盪樣品槽





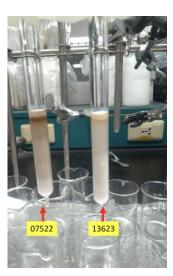


圖 13 Cape Techologies 酸性矽膠管柱

六、論文宣讀部份同時在 5 個場地發表,由於本院工作重點之一在全氟與多氟烷基物質之檢驗分析,所以本次大會亦是以此相關主題為主要參與重點。

(一) 超短鏈 PFAS

主要聆聽此主題 4 篇口頭宣讀論文(詳見附件 4),在 PFAS 分析中不斷變化的原因是因為製造商從使用長鏈 PFAS 轉向使用短鏈和超短鏈 PFAS。隨著鏈長縮短,層析過程中分離與滯留作用變得更加複雜,因此檢測這些化合物

需要依賴管柱技術的進步,以便在樣品中正確檢測和定量它們。以下為整理 的內容:

第1篇是德國的 German Water Centre Finnian Freeling 等人發表植物中三氟乙 酸(Trifluoroacetic acid, TFA)調查研究,三氟乙酸根離子是一種在環境中普 遍存在的持久性且易移動的污染物。近年來,TFA 前驅體的使用大幅增加, 預計將導致環境中 TFA 濃度的上升。由於植物通過蒸發作用或直接從雨水和 霧中吸收 TFA,且 TFA 對生化降解的高抵抗性,在某些環境中的累積以及預 期中 TFA 排放的增加,使得生物體受到 TFA 暴露引起關注。根據 OECD 的 定義, PFAS 包括 TFA, 由於尚缺乏 TFA 在陸地生態系統中的長期趨勢數據, 因此該研究使用德國環境樣本庫的歸檔植物樣本進行分析,以了解 TFA 在植 物中的濃度、累積情形和時間趨勢。研究方法:將 0.25 克經冷凍乾燥、均勻 混合和精細研磨的植物稱入一個 15 毫升的聚丙烯 (PP) 離心管中, 並添加一 定量的內標(IS), 然後加入 0.8 毫升甲醇和 0.8 毫升超純水(1%(v/v) 甲 酸)。使用震盪器混合15分鐘,再進行超音波處理15分鐘,續離心(15分 鐘,4700 g)後,取上清液轉移到另一個 15 毫升的 PP 離心管中。此程序使 用新的提取劑重複兩次以優化萃取效率。對提取物中的 TFA 進行分析使用離 子交換層析儀(IC; Agilent 1260 Infinity II LC 系統)與負離子電噴灑串聯質 譜(ESI-MS/MS;API 6500+ Q-Trap,Sciex)。在植物中的 TFA 濃度可允許 使用超純水進行 5 倍稀釋,以減少後續 IC-MS/MS 分析中的基質效應。研究 結果顯示:落葉樹和常綠樹葉樣本的 TFA 濃度通常基於乾重(dw)在數十至 數百微克/千克之間。歐洲山毛櫸葉樣本的 TFA 濃度範圍在 25 微克/千克 dw (取樣年份:1989;取樣地點:Berchtesgaden NP)至310微克/千克 dw(2019; Solling) 之間。在義大利白楊的葉片中發現較高的濃度,範圍從 160 微克/千 克 dw (1991; Saarland conurbation) 至 1100 微克/千克 dw (2020; Saarland conurbation)。來自 Saarland 聚居地的挪威雲杉樣本的 TFA 濃度在 58 微克/ 千克 dw (1985) 和 960 微克/千克 dw (2021) 之間。在萊比錫聚居地取樣 點收集的蘇格蘭松樣本的濃度相當,範圍在 67 微克/千克 dw (1992) 至 760 微克/千克 dw (2022) 之間。假設所研究植物基質中 TFA 的主要來源是大氣 沉降,在所有分析的植物樣本中都檢測到了 TFA,且近期所有研究的植物基 質均顯示 TFA 的更明顯增加,這與模擬的 TFA 排放呈指數增加趨勢相符, 顯示歐洲(EU-28)於 2015 年後使用氫氯氟烷(Hydrochlorofluorocarbons, HCFCs)、氫氟烷(Hydrofluorocarbons, HFCs)、氫氟烴烯(Hydrofluoroolefins, HFOs)和氫氢氟烴烯(Hydrochlorofluoroolefins, HCFOs)並經由大氣降解為 TFA 的貢獻增加,由於氟化冷媒轉換到最新一代冷媒 HFOs,未來幾年大氣 中 TFA 的形成和沉積預估將持續增加。

第 2 篇是美國 Restek 公司 Mike Chang 等人發表超短鏈和短鏈(C1 到 C4) PFAS 的分析方法,並應用於飲用水和非飲用水的 LC-MS/MS 分析。短鏈 PFAS 被認為比長鏈 PFAS 的生物累積性和毒性要低,但因廣泛使用使其在環境中

持續增加。研究方法為分析使用 Waters Acquity I-class UPLC 與 Xevo TQ-S 三重四極質譜儀搭配電噴霧離子化的負離子模式,使用 Restek 的 Raptor Polar X 管柱(50 x 2.1mm, 2.7 微米)進行七種 C1 至 C4 PFAS 分析。移動相 A 是 10 mM 甲酸銨和 0.1%甲酸混合物,移動相 B 是 0.1%甲酸於 95:5 的乙腈:異丙醇中,注射量 10 微升,進行 85% B 等溫沖提持續 7 分鐘。流速為 0.3 毫升/分鐘,柱溫控制在 40°C。結果顯示全氟烷基磺酸(C1-C4 PFSA)的線性範圍 2.5-800 ppt:全氟丁酸(PFBA)和全氟丙烷磺酸(PFPrS)的範圍為 5.0-800 ppt,TFA 的範圍為 20-800 ppt。調查顯示 TFA 在自來水中普遍存在,濃度範圍約為 120 至 500 ppt,大多數自來水中存在且可量化三氟甲烷磺酸(TFMS,C1 PFSA),並且在幾種自來水中檢測到五氟丙酸(PFPrA),測試的泉水瓶裝水中也含有 TFA。本研究建立了一種直接注射的方法,並為超短鏈和短鏈PFAS 的檢測提供了一種可靠的分析方法。

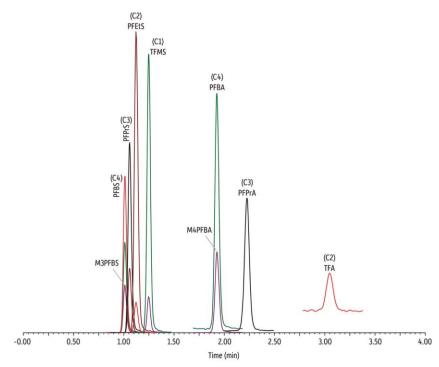


Fig. 1. Chromatogram for C1 - C4 PFAS analysis of 400 ppt standard solution

圖 14 使用 Raptor Polar X 管柱分離 C1-C4 PFAS 之層析圖 ⁶

第三篇為北美 SGS 的 Bharat Chandramouli 與 Million Woudneh 發表的超短鏈 PFAS 檢測方法。超短鏈 PFAS 包括三氟乙酸(TFA)、五氟丙酸(PFPrA)以及三氟甲烷磺酸(PFMS)和全氟乙烷磺酸(PFEtS)和全氟丙烷磺酸(PFPrS)。這些酸有多個進入環境的來源,如 TFA 來自氫氟烴(HFCs 和HCFCs)的大氣降解,PFPrA 可能來含氟維生素 PFAS 的降解,另 PFMS 在有機合成和鋰離子電池中被廣泛使用。因適用於短鏈和長鏈 PFAS 的LC-MS/MS 方法通常不適用於超短鏈 PFAS,因此該研究目標為開發並驗證一種適用於超短鏈 PFAS 的方法,使用同位素稀釋/替代標準定量的UPLC-MS/MS 方法,用於檢測水樣中的 5 種超短鏈 PFAS,即 TFA、PFPrA、PFMS、PFEtS 和 PFPrS。該方法線性範圍為 1-20 ng/L,並設計與 EPA 1633

的相容,可以從 EPA 1633 的最終製備步驟逕行測量超短鏈 PFAS。該研究測試了兩種不同的 LC 柱,一種是反相和陰離子交換管柱(Waters,Atlantis Premier BEH C18 AX),另一種是離子交換混合 HILIC 管柱(Restek,Raptor polar X),前處理使用 Waters WAX SPE 管匣研究樣品萃取與淨化情況。結果顯示:使用與美國 EPA 1633 方法中描述的條件(圖 15),配合新的 LC-MS/MS 方法,實現了對試劑水的定量吸附/回收實驗(n=5)的回收率值為 76-106%,RSD 值為 0.8-2.4%。該研究還包括 EPA 1633 中 40 種 PFAS 的檢測以及總氧化前驅物試驗(Total oxidizable precursors (TOP) assay)的結果(仍在持續進行)。

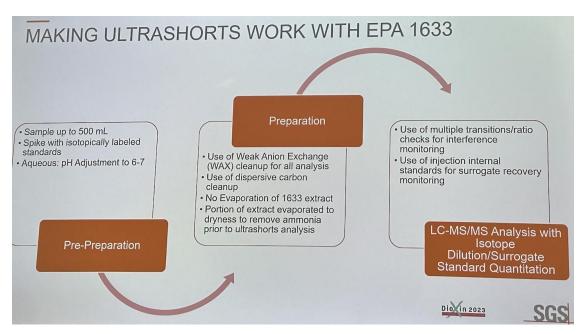


圖 15 Dr. Chandramouli 投影片簡報內容

第四篇為 Waters 公司 Kari Organtini 與 Ken Rosnack 發表,研究了一種使用 反相和陰離子交換的混合模式管柱(XBridge Premier BEH C18 AX),其可

更好滯留短鏈和超短鏈 PFAS,測試樣品由美國環保署第 5 區提供,包括金屬表面處理廠、醫院、巴士清洗站、發電廠、製漿造紙廠、地下水、地表水、污水進流水、污水出流水和垃圾掩埋場污水,所有樣品均按照 ASTM 8421 進行準備。簡而言之,將 5 毫升樣品與甲醇稀釋,通過針式過濾器過濾,並加酸後,以 LC-MS/MS 分析。結果顯示:混合模式 C18 AX 管柱通過利用 PFAS 化合物的陰離子交換機制,顯著增加了對短鏈和超短鏈 PFAS 的滯留效果,該方法涵蓋 C-F 鏈長度從 C2 到 C14 (甚至更長)的 PFAS 檢測,使用此方法運行了 11 個不同的水樣品,在混合模式柱上進行的分析檢測過去未能檢出的超短鏈 PFAS (TFA,PFPrA 和 PFPrS)。聆聽完報告後,因對該檢測技術仍有一些問題待釐清,會後與 Organtini 博士進行討論交流與合影(圖 16)。



圖 16 與 Dr. Organtini 討論合影

(二) 飲用水中 PFAS 移除技術

整理聆聽此主題口頭宣讀論文(詳見附件4)內容摘述如下:

飲用水是人體攝入最多的單一來源,成年人每天需攝取 2-2.5 升。然而,目前 的飲用水處理技術在去除 PFAS 方面效率低,因此,迫切需要為大規模供水 和重複使用開發可持續和創新的飲用水處理解決方案。Sustainable innovative drinking water (SIDWater)計畫目標為通過開發新的創新處理過程來去除 PFAS,確保飲用水供應的可持續性,並避免將污染物排放回環境中。瑞典食 品局最近提出飲用水中四種 PFAS (Σ PFAS) 的新限值為 4 ng/L。根據 2021 年調查,超過 200 萬瑞典消費者使用的水中 PFAS 含量超過 4 ng/L。因此, 迫切需要開發可持續的創新飲用水處理解決方案,以實現大規模供水和回 用。SIDWater 評估一種用於飲用水供應和重複使用的處理系統,包括奈米過 濾(NF)、逆滲透(RO)膜、泡沫分離、電化學氧化解決方案。膜處理使 用 NF、RO,可以將 PFAS 處理>98%, 生成可用於飲用水的 PFAS-free 透析 液。同時,還產生了一個濃縮的 PFAS 濃縮液,通過進一步使用泡沫分離和 電化學破壞進行處理。因 PFAS 具有界面活性劑特質,使用泡沫分離技術係 利用空氣泡沫將 PFAS 富集在泡沫表面,從而將捕獲的 PFAS 體積減少到輸 入體積<1%, PFAS 去除的效率達到>90%。因為一個相對較小的 PFAS 體積, 可用電化學氧化進行 PFAS 破壞。基於膜過濾的處理系統,與單一處理技術

(例如顆粒活性炭(GAC)相比,效率更高,搭配使用電化學氧化在泡沫分離濃縮的溶液中破壞 PFAS,以滿足更嚴格的飲用水法規。

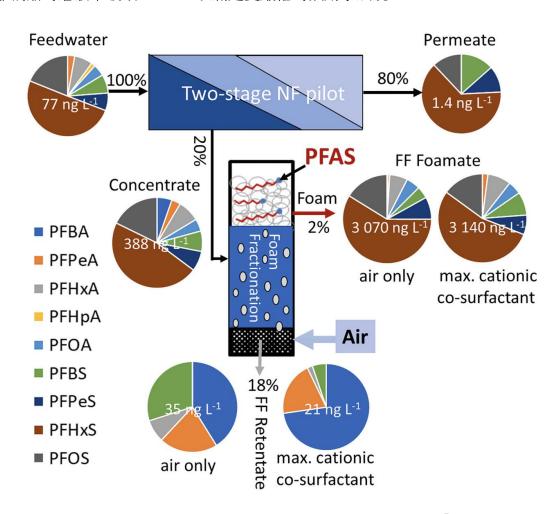


圖 17 奈米過濾搭配泡沫分離技術去除飲用水中 PFAS7

(三) 總氧化前驅物試驗(Total oxidizable precursor (TOP) assay)

整理聆聽此主題口頭宣讀論文(詳見附件5)內容摘述如下:

全氟烷基酸(PFAAs)的前驅物在環境中可能很多,經降解後轉換為PFAAs,由於這些前驅物可能因為缺乏標準品而沒有被檢測到,因此我們很可能低估PFAS 排放到環境中的總量。PFAS 各種來源如垃圾填埋液、消防泡沫和塗有耐久性防水劑(DWR)產品的材料都可能含有 PFAS 前驅物,因此該研究分

析三個消防泡沫與兩個防水劑樣品,參考美國 EPA 1633 方法進行樣品前處 理並以 in-house 總氧化前驅物 (TOP) 試驗進行分析, 結果顯示: Pre-TOP 測試結果顯示,大部分消防泡沫和 DWR 樣本中的大多數全氟烷基羧酸 (PFCAs) 和全氟烷烷基磺酸 (PFSAs) 的濃度都低於我們實驗室對所有受 測分析物的偵測極限。特別一提是其中一個消防泡沫樣品檢測到 6:2 FTS, 濃 度接近 470 毫克/千克。在 TOP 測試後,所有樣本中皆測到 C4-C10 PFCAs, 但試驗前僅一個消防泡沫測到 6:2 FTS(前驅物),因此可以肯定,在樣品中 仍有尚未被鑑定的前驅物,可能導致了 TOP 測試後 C4-C10 PFCAs 濃度的增 加。原本 TOP 試驗前測得的 6:2 FTS,經 TOP 測試後,濃度低於方法偵測極 限,因此假設實現了 100%的 6:2 FTS 氧化,其氧化後的產物是 C4-C7 PFCAs。 由於 USEPA 1633 草案方法中受測分析物有限(40 個 PFAS),因此該檢測 可能尚未識別出一些前驅物和 TOP 測試後的轉化產物,仍須透過其他非目標 物檢測或取得更多的標準品進行確認。

肆、建議

- 一、部分全氟與多氟烷基物質(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)因其具有疏水與疏油等界面活性劑特性,用於許多工業製程與民生用品中,容易因生產製造、使用與廢棄而持續累積在環境,故建議持續進行環境中 PFAS 檢測與調查,以掌握其於環境的累積情形。
- 二、許多長鏈 PFAS 因為其持久性、生物累積性與毒性被禁止使用,因此產業界轉而使用其他替代型 PFAS,惟目前替代物質的資訊因商業機密而不易獲得。 國際上多運用高解析質譜儀進行非目標物篩查技術以了解新興替代 PFAS 結 構組成,惟目前該技術尚未有標準方法,故建議本院可以優先評估建置本項 技術,以辨識可能的潛在污染源。
- 三、新興檢測技術總氧化前驅物(Total oxidable precursor, TOP)試驗亦可以掌握 PFAS 前驅物,通過將前驅物氧化與高溫等處理,以模擬實際環境的降解代謝情況,最終將其轉化為可測量的末端化合物,目前 TOP 試驗技術正處於發展階段,建議持續關注其技術發展情形。
- 四、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: C14-17 範圍內的氯化石蠟和長鏈全氟羧酸等,應予持續性關注。

伍、參考文獻

- (1) Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response.

 https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response.
- (2) Ninth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention. <u>https://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP9/tabid/7521/Default.aspx.</u>
- (3) Tenth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention.

 https://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP10/tabid/8397/Default.a

 spx.
- (4) UN Body recommends international measures to eliminate hazardous chemicals. https://www.pops.int/Implementation/PublicAwareness/PressReleases/POPRC19PressRelease/tabid/
 /9682/Default.aspx.
- (5) Wang, Z.; Buser, A. M.; Cousins, I. T.; Demattio, S.; Drost, W.; Johansson, O.; Ohno, K.; Patlewicz, G.; Richard, A. M.; Walker, G. W.; et al. A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Environmental Science & Technology* **2021**, *55* (23), 15575-15578. DOI: 10.1021/acs.est.1c06896.
- (6) Liang, S.-H.; Steimling, J. A.; Chang, M. Analysis of ultrashort-chain and short-chain (C1 to C4) per- and polyfluorinated substances in potable and non-potable waters. *Journal of Chromatography Open* **2023**, *4*, 100098. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2023.100098.
- (7) McCleaf, P.; Stefansson, W.; Ahrens, L. Drinking water nanofiltration with concentrate foam fractionation—A novel approach for removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Water Research* **2023**, 232, 119688. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119688.
- (8)第43屆「國際鹵化持久性有機污染物研討會」論文集。
- (9)第 43 屆「國際鹵化持久性有機污染物研討會」網站,http://www.dioxin2023.org。
- (10)Passive sampling for the analysis of 13 perfluorinated compounds (PFAS) in river water using AttractSPE® POCIS PFAS

 $(https://www.affinisep.com/wp-content/uploads/2023/09/an-0042-01-passive-sampling-for-the-analysis-of-13-perfluorinated-compounds-pfas-in-river-water-using-attractspe-pocis-pfas-_cp.pdf)\\$

附件1 大會主要議程表

		MONE	AY AT A GL	ANCE		
8:30	Prof. Jean-Francois (Jef) Focant (Symposium Chair) Prof. Michel Moutschen (Vice-rector for Research, University of Liège) Prof. Ronny Blust (Vice-rector for Research, University of Antwerp) Dr. Luisa Ramos Bordajandi (EFSA BIOCONTAM) Performance by Solaris					
9:15	PLENARY LECTURE • Prof. Dr. Greet Schoeters Human Biomonitoring in Europe - Research Trends and Further Perspectives					
10:00	Coffee Break & Exh	ibition				
10:30	MORNING BREAK	OUT SESSIONS				
	Room 0.5 Paris	Room 0.9 Athens	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin	
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Levels and Trends (Abiotic)	POPs in Developing Countries	Progress in Methods for POPs Analysis	Levels and Trends (Foods and Feeds)	
12:10	Lunch Break & Exhibition					
13:30	AFTERNOON BRE	AKOUT SESSIONS I				
	Room 0.5 Paris	Room 0.9 Athens	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin	
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Screening and Identification of Novel Contaminants	POPs in Developing Countries	Progress in Methods for POPs Analysis	Toxicology and PBTK	
15:10	Coffee Break & Exhibition					
15:40	AFTERNOON BREAKOUT SESSIONS II					
	Room 0.5 Paris	Room 0.9 Athens	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin	
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Screening and Identification of Novel Contaminants	POPs in Developing Countries	Progress in Methods for POPs Analysis	Toxicology and PBTK	
17:00	POSTER SESSION	& BEER TASTING				
	Welcome Reception at Rebelle (See information section)					
9:00	Welcome Reception	at Rebelle (See inform	nation section)			

		TUESDA	Y AT A GLANCE		A PARTY NAMED IN		
45	PLENARY LECTURE Prof. Dr. Emma Schyma Exploring millions of Pl		en science	Audit	orium 1		
30	Coffee Break & Exhibiti	on					
10:00	MORNING BREAKOUT SESSIONS						
	Room 0.5 Paris	Room 0.9 Athens	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin		
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Advances in the (Bio)Remediation of POPs	Human Exposure	Fate, Detection and Analysis of Chlorinated Paraffins	Levels and Trends (Biota)		
2:00	Lunch Break & Exhibition						
3:30	AFTERNOON BREAK	OUT SESSIONS I					
	Room 0.5 Paris	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin			
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Environmental and Human Exposure to Plasticizers and Other Consumer Product Chemicals	Human Exposure	Fate, Detection and Analysis of Chlorinated Paraffins			
15:00	Coffee Break & Exhibition						
15:40	AFTERNOON BREAKOUT SESSIONS II						
	Room 0.5 Paris	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin			
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Environmental and Human Exposure to Plasticizers and Other Consumer Product Chemicals	Risk Assessment and Risk Management	Status and Perspective on Waste Management of POPs			

3:45	PLENARY LECTURE Prof. Dr. Heather Stapleton Silicone Wristbands: A Wearable to Support Research on the Personal Exposome						
9:30	Coffee Break & Exhibition						
10:00	MORNING BREAKOUT SESSIONS						
	Room 0.05 Paris	Room 0.09 Athens	Room 0.08 Rome	Room 0.04 Brussels	Room 0.02 Berlin		
	Per and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Human Exposure	European POPs Monitoring	Progress in Methods for POPs Analysis	Environmental Forensics		

45	DI FILADIA DA	THUSDAY AT	A GLANCE				
10	PLENARY LECTURE Prof. Dr. Veerle Jaspers Canaries in the Coal Mine	e - Birds as Sentinels of Poll	lution	Auditorium 1			
30	Coffee Break & Exhibition	n					
10:00	MORNING BREAKOUT SESSIONS						
	Room 0.5 Paris	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin			
	Per and Polyfluorinated substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Legacy and Emerging Flame Retardants	Fate and Transport	POPs and Microplastics			
12:00	Lunch Break & Exhibition						
13:30	AFTERNOON BREAKOUT SESSIONS I						
	Room 0.5 Paris	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin			
	Per and Polyfluorinated substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Legacy and Emerging Flame Retardants	Formation, Sources and Control	POPs and Microplastics			
15:00	Coffee Break & Exhibiti	ion					
15:40	AFTERNOON BREAKOUT SESSIONS II						
	Room 0.5 Paris	Room 0.8 Rome	Room 0.4 Brussels	Room 0.2 Berlin			
	Per and Polyfluorinated substances (PFAS): Occurrence and Exposure	Legacy and Emerging Flame Retardants	Formation, Sources and Control	Food Contact Materials			
17:00	POSTER SESSION &	BEER TASTING		The state of the s			
	THE RESERVE			THE PARTY OF THE P			

附件2本次大會本所發表論文1篇

An On-line SPE LC-HRMS Method for the Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Soil

Yi-Ju Chen^{1,2}, Yu-Lin Shih¹, Yuan-Jeng Hsu¹, Angela Yu-Chen Lin²
¹ Environmental Analysis Laboratory, Environmental Protection Administration Executive Yuan, R.O.C. Chungli city, Taiwan 320. yjchen@epa.gov.tw
² Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, Taiwan

Introduction: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a diverse class of chemicals that have been widely used in industrial and commercial applications including in cookware, carpets, textiles and leathers, or used as lubricants, surfactants and firefighting foams since 1950.^{1,2} PFAS have aroused concerns owing to their persistence, bioaccumulation and toxicity (PBT properties).^{3,4} Due to the complicated interference in the soil and the low concentration of PFAS in soil (about ppt to ppb), the development of appropriate pretreatment methods to remove the matrix and concentrate the analyte is critical. In this study, we established an automated pretreatment process of on-line solid phase extraction (SPE) coupled with liquid chromatography high-resolution quadrupole Fourier transform electric field orbital mass spectrometry (LC/MSMS). A small amount of soil extract (1 mL) was added to reagent water, and then introduced into the instrument with an autosampler. The advantages of automated analysis can simplify the sample pretreatment process and reduce the chance to expose to contaminants such as Teflon or latent perfluoroalkyl substances during the extraction and concentration process. The method detection limit, the average recoveries of quality control (QC) samples, the average recoveries of spiked samples, and the relative difference percentage (RPD%) of the duplicate sample were evaluated in this study.

Materials and Methods: 2 g dry soil was taken to a 15 mL PP centrifuge tube and internal standard was added. Ten mL 50% methanol water solution with 0.5% ammonia as solvent were added for extraction by horizontal shaker (400 rpm for at least 4 hours). After centrifugation, draw 1 mL of centrifuged extract into a 10 mL glass sample bottle and add 150 μ L of 10% formic acid aqueous solution and 9 mL reagent water for further on-line SPE LC/MSMS analysis. Introduce 5000 μ L of sample extract with automatic injection system. One pump was used to bring the sample into the solid phase extraction column. The other pump was used to elute the analytes adsorbed on the solid phase extraction column and then the analytes flow into

analytical column for separation and finally into the LC/MSMS. The entire time for extraction, separation, and analysis takes only 14.3 minutes. 29 PFAS includes 7 subclasses: perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCAs), perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAs), fluorotelomer sulfonates (FTSAs), perfluoroalkane sulfonamide (FASA), N-alkyl perfluoroalkane sulfonamides (N-alkyl FASAs), N-Alkyl perfluoroalkane sulfonamido ethanols (N-alkyl FASEs), and N-alkyl perfluoroalkane sulfonamido acetic acids (N-alkyl FASAAs).

Results:

An analytical method for detection of 29 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soil by on-line SPE LC/QE was established. Twenty-nine PFAS including 11 PFCAs, 8 PFSAs, 3 FTSAs, 1 FASA, 2 N-alkyl FASAs, 2 N-alkyl FASEs, and 2 N-alkyl FASAAs were able to analyze in one sample run. The method detection limits for 29 PFAS ranged from 0.041 μ g/kg dw to 0.098 μ g/kg dw. The average recoveries of quality control (QC) samples were from 68% to 118%, the average recoveries of spiked samples were from 60% to 135%, and the relative difference percentage (RPD%) of the duplicate sample is less than 9%.

Discussion and Conclusion: The analytical time is only 14.3 minutes for complete on-line SPE and detection of LC/MSMS and the QA/QC data provides the robustness of this method. Twenty-nine PFAS including acidic and neutral PFAS were capable to analyze simultaneously which means that a sensitive, versatile, and time-saving methodology for analysis of PFAS in soil were successfully developed.

Acknowledgments:

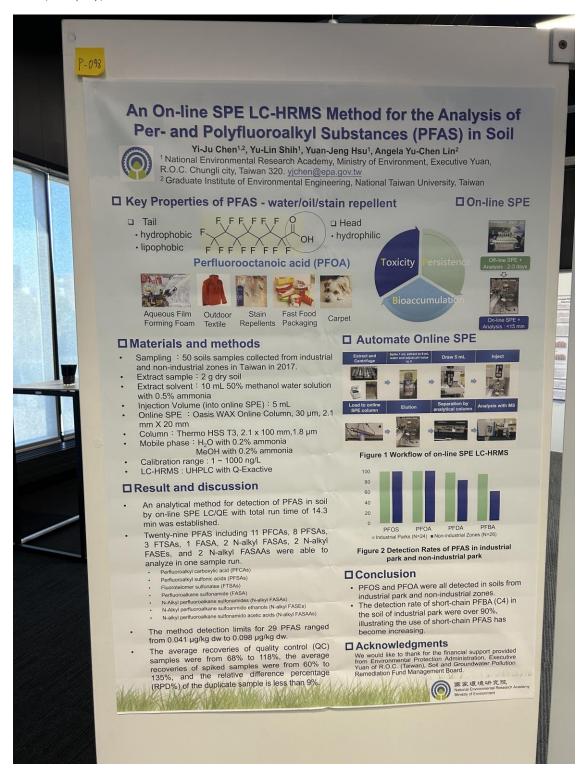
We would like to thank for the financial support provided from Environmental Protection Administration, Executive Yuan of R.O.C. (Taiwan), Soil and Groundwater Pollution Remediation Fund Management Board.

References:

- (1) Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. Integr Environ Assess Manag 2011, 7 (4), 513-541. DOI: 10.1002/ieam.258
- (2) Kissa, E. Fluorinated surfactants and repellents; CRC Press, 2001.
- (3) Olsen, G. W.; Mair, D. C.; Lange, C. C.; Harrington, L. M.; Church, T. R.; Goldberg, C. L.; Herron, R. M.; Hanna, H.; Nobiletti, J. B.; Rios, J. A.; et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in American Red Cross adult blood donors,

2000–2015. Environmental Research 2017, 157, 87-95. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.05.013.

(4) Houde, M.; De Silva, A. O.; Muir, D. C.; Letcher, R. J. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review. Environ Sci Technol 2011, 45 (19), 7962-7973. DOI: 10.1021/es104326w



附件3

第一篇

Levels and Trends (Abiotic)

Chairs: M. Venier & S. Yin

MON-AM-B1

Increasing Atmospheric Depositions of Trifluoroacetate (TFA) over the Last Decades

Finnian Freeling¹*, Thomas Ternes², Karsten Nödler¹

1 TZW: German Water Centre, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe, Germany

2 Federal Institute of Hydrology, Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz, Germany4321

第二篇

Progress in Methods for POPs Analysis

Chairs: W.Tirler & G.Eppe

MON-AM-D5

Analysis of Ultrashort-Chain and Short-Chain (C1 to C4) Per- and Polyfluorinated Substances in Potable and Non-Potable Waters

Mike Chang*, Jamie York, Shun-Hsin Liang, Justin Steimling Restek Corporation, 110 Benner Circle, Bellefonte, PA 16823, USA

第三篇

Per- and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure

Chairs: S. Van Leeuwen & Y.Fujii

MON-PM1-A3

Ultra-short chain PFAS: Understanding Measurement, Occurrence and Fate in North America

Bharat Chandramouli, Million Woudneh, SGS

第四篇

Per- and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure

Chairs: S. Voorspoels & D. Herzke

TUE-AM-A2 To isolation and beyond: A new mixed mode column approach for PFAS chromatography

Kari Organtini and Ken Rosnack

Waters Corporation, 34 Maple St, Milford, MA 01527, United States

附件4

Advances in the (Bio)Remediation of POPs

Chairs: J.He & S.Lomnicki

TUE-AM-B5 Sustainable innovative drinking water treatment solutions for PFAS for large-scale water supply and reuse

Lutz Ahrens¹, Dolly Kothawala², Frank Lipnizki³, Tobias Hey³, Johan Lundqvist⁴, Gregory Peters⁵, Magdalena Svanström⁵, Philipp Wanner⁶, Tabea Mumberg⁶, Philip McCleaf⁷

- 1 Department of Aquatic Sciences and Assessment, Swedish University of Agricultural Sciences (SLU), P.O. Box 7050, 75007, Uppsala, Sweden
- 2 Department of Ecology and Genetics/Limnology, Uppsala University, Uppsala, 75236, Sweden
- 3 Department of Chemical Engineering, Lund University, P.O. Box 124, Lund, 22100, Sweden
- 4 Department of Biomedical Science and Veterinary Public Health, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7028, Uppsala, 75007, Sweden
- 5 Department of Technology Management and Economics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 41296, Sweden
- 6 Department of Earth Sciences, University of Gothenburg, Guldhedsgatan 5A, Gothenburg, 413 20, Sweden
- 7 Uppsala Water and Waste Ltd., P.O. Box 1444, 75144, Uppsala, Sweden

附件5

Per- and Polyfluorinated Substances (PFAS): Occurrence and Exposure Chairs: S.Voorspoels & D.Herzke

TUE-PM1-A4 Oxidizable conversion-based assessment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in wastes and their related products Rosamond Tshumah-Mutingwende 1 , Tomoya Nojima 1 , Tomohiro Seki 1 , Akihiko

Tsujimura¹, Hidenori Matsukami²

1Eurofins, Nihon Kankyo K.K., 2-1-13 Sachiura, Kanazawa-ku, Yokohama 236-0003, Japan

2 National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, 305-8506, Japan