



行政院環境保護署
毒物及化學物質局

斯德哥爾摩公約POPs管理之回顧與前瞻 成果發表會

持久性有機污染物環境檢測方法 與技術發展現況-以PFAS為例



環境檢驗所 吳仲平科長

111年11月1日

簡報內容

01

持久性有機污染物檢測方法現況

02

檢測方法發展方向

03

結論





01

持久性有機污染物檢測方法 現況

檢測方法

POPs	代表檢測方法	NIEA 方法編號
首批列管9種有機氯農藥	水中有機氯農藥分析方法 - 固相萃取/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法	W658.51B
	土壤、底泥及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法 - 氣相層析儀法	M618.05C
	有機氯農藥檢測方法 - 同位素標幟稀釋氣相層析 / 高解析質譜法	M905.00B
首批列管多氯聯苯	水中多氯聯苯檢測方法 - 液 / 液相萃取 / 氣相層析儀 / 電子捕捉偵測器法	W601.53B
	土壤、底泥及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法 - 氣相層析儀法	M619.04C
	空氣中多氯聯苯等有機化合物檢測方法 - 氣相層析串聯式質譜儀法	A816.10B
	戴奧辛類多氯聯苯檢測方法 - 氣相層析 / 高解析質譜法	M803.00B
首批列管戴奧辛及呋喃	空氣中戴奧辛及呋喃檢測方法	A810.13B
	排放管道中戴奧辛及呋喃檢測方法	A808.75B
	排放管道及空氣中戴奧辛及呋喃檢測方法 - 同位素標幟稀釋氣相層析 / 串聯式質譜儀法	A817.00B
	戴奧辛及呋喃檢測方法 - 同位素標幟稀釋氣相層析 / 高解析質譜法	M801.13B
	戴奧辛及呋喃檢測方法 - 同位素標幟稀釋氣相層析 / 串聯式質譜儀法	M805.01B

檢測方法

POPs	代表檢測方法	NIEA 方法編號
第2批列管9種POPs (α -六氯環己烷、六溴聯苯、全氟辛烷磺酸、四溴二苯醚和五溴二苯醚等)	土壤、底泥及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法 - 氣相層析儀法	M618.05C
	六溴聯苯檢測方法 - 氣相層析高解析或串聯式質譜儀法	M503.60B
	土壤中全氟與多氟化合物檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法	S501.60B
	多溴二苯醚檢測方法 - 氣相層析/高解析質譜法	M802.00B
第3批列管安殺番	土壤、底泥及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法 - 氣相層析儀法	M618.05C
第4批列管六溴環十二烷	水中六溴環十二烷檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法	W549.50B
	土壤中六溴環十二烷檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法	S502.60B
第5批列管氯化萘、五氯酚及其鹽類和酯類及六氯-1,3-丁二烯	環境基質中多氯萘檢測方法—同位素標幟稀釋 / 氣相層析 / 高解析或串聯式質譜儀	M908.00B
	半揮發性有機化合物檢測方法—氣相層析串聯式質譜儀法	M806.00B
	空氣中揮發性有機化合物檢測方法 - 不銹鋼採樣筒 / 氣相層析質譜儀法	A715.16B

檢測方法

POPs	代表檢測方法	NIEA 方法編號
第6批列管十溴二苯醚和 短鏈氯化石蠟	多溴二苯醚檢測方法 - 氣相層析/高解析質譜法	M802.00B
	短鏈氯化石蠟檢測方法—氣相層析 / 電子捕捉負離子 - 質譜儀法	M502.00B
第7批列管全氟辛酸及大 克蠟	水中全氟與多氟化合物檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法	W542.51B
	土壤、底泥及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法 - 氣相層析儀法	M618.05C
第8批列管全氟己烷磺酸	土壤中全氟與多氟化合物檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法	S501.60B
	水中全氟與多氟化合物檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法	W542.51B

近兩年公告之檢測方法

- 土壤中全氟與多氟化合物檢測方法-液相層析串聯式質譜儀法(S501.60B)
- 水中全氟與多氟化合物檢測方法-液相層析串聯式質譜儀法(W542.51B)
- 水中半揮發性有機化合物檢測方法-氣相層析串聯式質譜儀法(W803.50B)
- 空氣中多氯聯苯等有機化合物檢測方法-氣相層析串聯式質譜儀法 (A816.10B)
- 土壤中六溴環十二烷檢測方法-液相層析串聯式質譜儀法(S502.60B)
- 水中六溴環十二烷檢測方法-液相層析串聯式質譜儀法(W549.50B)
- 排放管道及空氣中戴奧辛及呋喃檢測方法-同位素標幟稀釋氣相層析 / 串聯式質譜儀法(A817.00B)
- 短鏈氯化石蠟檢測方法—氣相層析 / 電子捕捉負離子 - 質譜儀法(M502.00B)
- 六溴聯苯檢測方法 - 氣相層析高解析或串聯式質譜儀法(M503.60B)

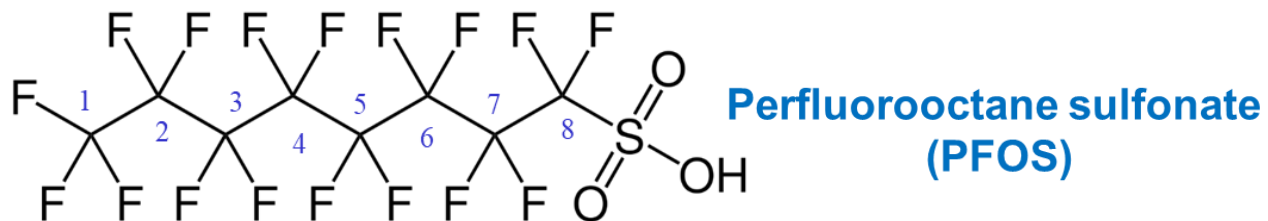


02

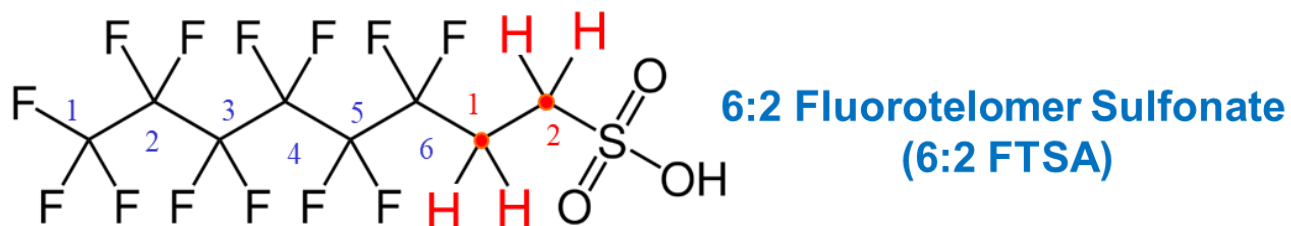
發展方向 以PFAS為例

全氟與多氟化合物(PFAS)

• Perfluoroalkyl substances(全氟)



• Polyfluoroalkyl substances(多氟)



土壤中全氟與多氟化合物检测方法—液相層析串聯式質譜儀法
中華民國109年12月31日環署授檢字第1091007411號
自中華民國110年4月15日生效
NIEA S501.60B

水中全氟與多氟化合物检测方法—液相層析串聯式質譜儀法
中華民國109年12月31日環署授檢字第1091007417號
自中華民國110年4月15日生效
NIEA W542.51B

一、方法概要

樣品離心後直接注入液相層析串聯式質譜儀(Liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC/MS/MS)檢測，或經固相萃取管匣前處理後，以甲醇及含 2% 氨水之甲醇沖提化合物，經吹氣、回溶及過濾後，再以液相層析串聯式質譜儀檢測全氟與多氟化合物。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地下水、放流水、地面水體中全氟與多氟化合物(Per- and Polyfluoroalkyl Substance, PFAS)檢測，化合物如表一所示。

三、干擾

(一) 本方法的干擾可能來自於溶劑、試劑、玻璃器皿及樣品處理過程中所使用的硬體設備之污染，干擾物質會導致層析圖基線之漂移，須執行方法空白樣品的測試，以確認無干擾情形。

(二) 干擾物質亦可能是樣品中之其他物質，基質干擾的程度隨樣品之來源而不同。由於本方法所使用之偵測系統具選擇性，因此可降低來自基質的干擾，如果有干擾發生，可用適當的前處理程序去除。

(三) 在 LC/MS/MS 中如層析管柱材質種類、管柱的長度、內徑、層析的流率、移動相及添加劑的選擇，都可能影響分析效果及儀器感度。而電噴灑法游離效率又和化合物、溶劑及流率的關係密切，需考量移動相本身的電導率及介電常數，以減少離子抑制的情況，以達到 MS/MS 分析效率的最佳化。

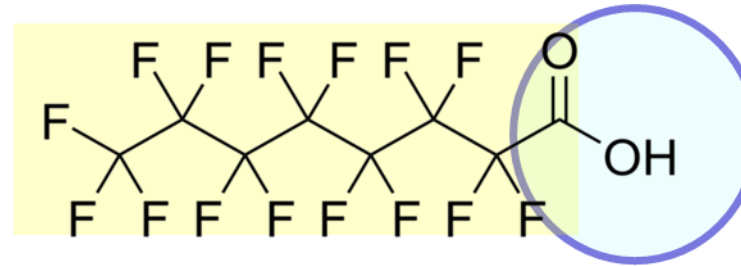
(四) 所有實驗器皿、溶劑洗瓶及管路避免使用鐵氟龍材質，建議採

PFAS的主要性質

❑ Fluorosurfactant - water/oil/stain repellent

❑ Tail

- hydrophobic
- lipophobic



❑ Head

- hydrophilic

Perfluorooctanoic acid (PFOA)



Aqueous Film
Forming Foam



Outdoor
Textile



Stain
Repellents



Fast Food
Packaging



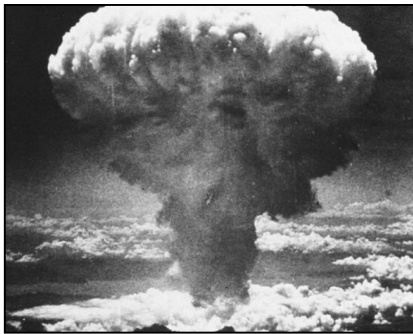
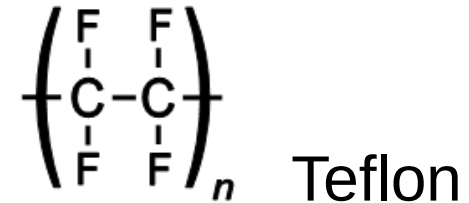
Carpet

PFAS的主要性質

□ **C-F bond** is a very strong chemical bond

- few degradation processes: too much energy required to break bonds

- stable in acids, bases, oxidants, heat



Teflon used in the Manhattan Project



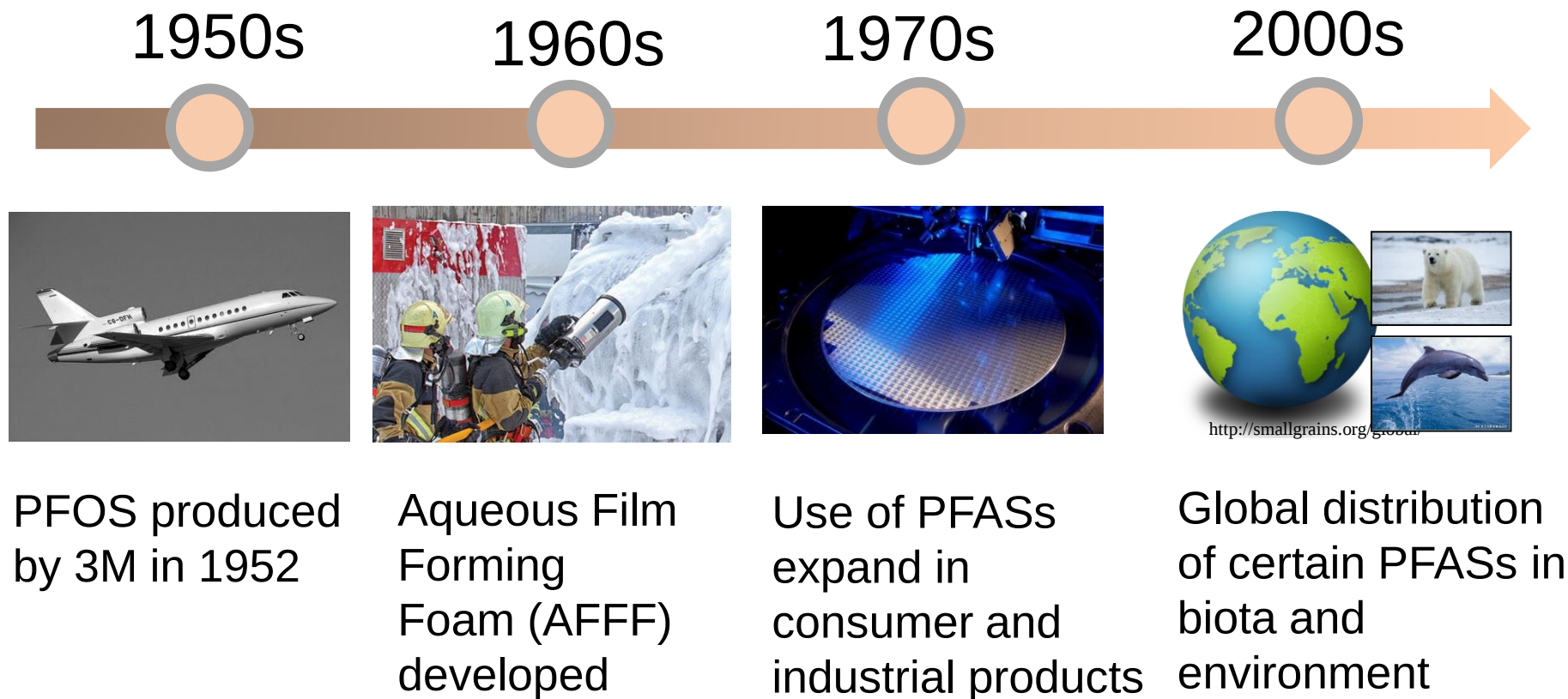
PFASs (PFOS) occurred in Polar bears and seals



PFASs in 98% of the serum samples

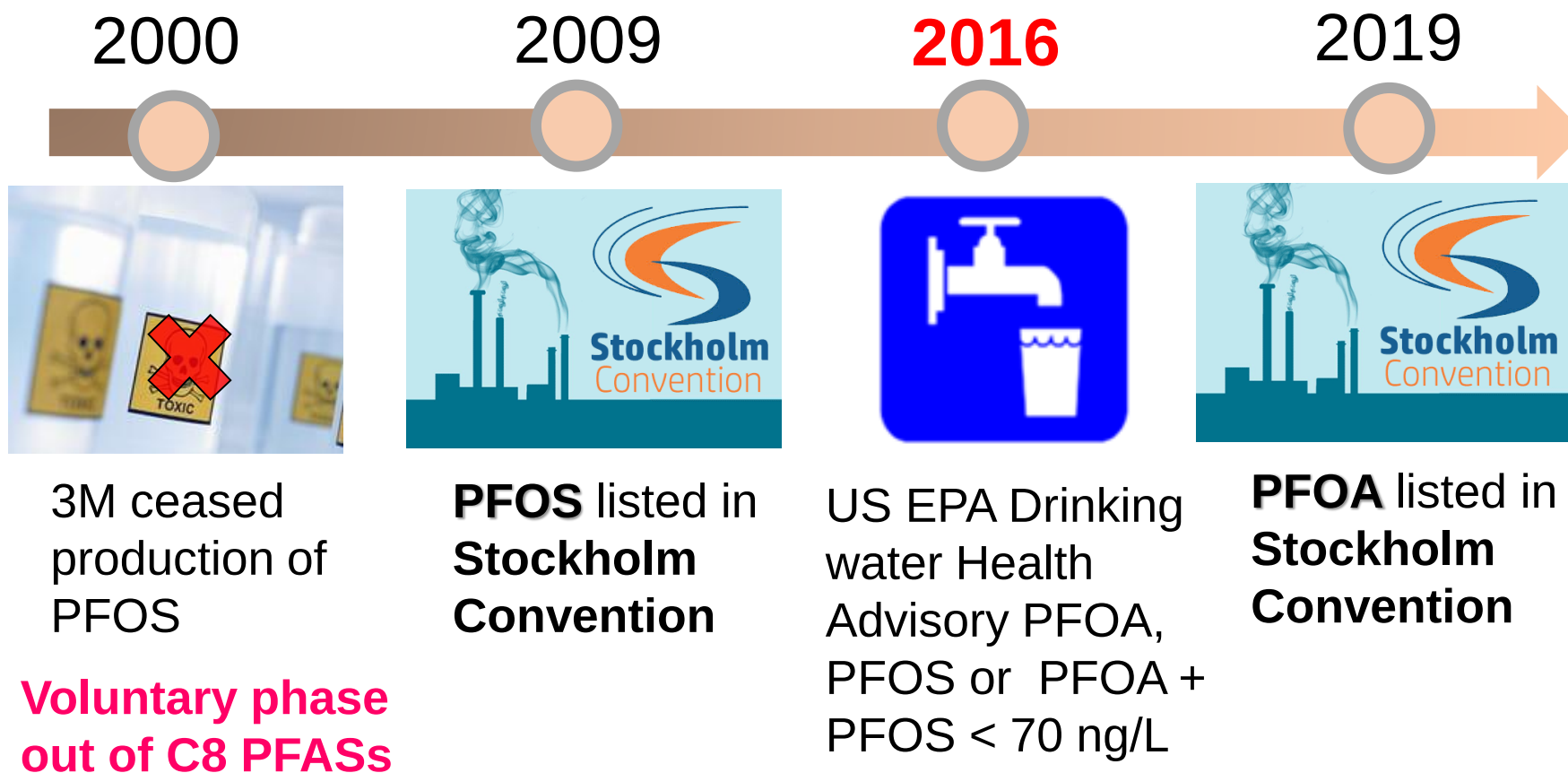
(Antonia M. Calafat et al., 2006)

History - Evolution of PFAS



<http://www.wikiwand.com/zh-hk/%E4%B8%89%E5%BC%95%E6%93%8E%E5%99%B4%E5%B0%84%E6%A9%9F>
<https://www.flickr.com/photos/54027476@N07/4999944659> <https://www.sick.com/us/en/industries/semiconductor/c/g291166> <https://sites.google.com/a/pleasantonusd.net/order-cetacae/home/bottlenose-dolphin>

History - Evolution of PFAS



<https://www.theguardian.com/australia-news/2017/aug/03/us-warned-australia-over-toxic-firefighting-chemical-17-years-ago>

<https://www.flickr.com/photos/54027476@N07/4999944659>

<https://www.sick.com/us/en/industries/semiconductor/c/g291166> <https://sites.google.com/a/pleasantonusd.net/order-cetacae/home/bottlenose-dolphin>

History - Evolution of PFAS

2022



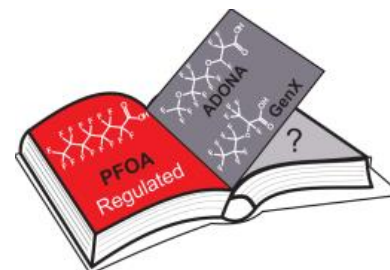
PFHxS listed
in **Stockholm
Convention**

2022



**US EPA Drinking
water Health
Advisory**
PFOA 0.004 ng/L
PFOS 0.02 ng/L
Gen-X 10 ng/L
PFBS 2000 ng/L

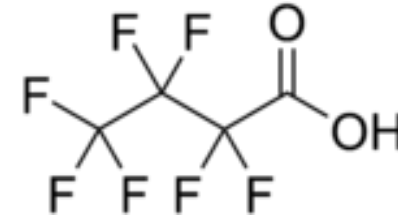
Current



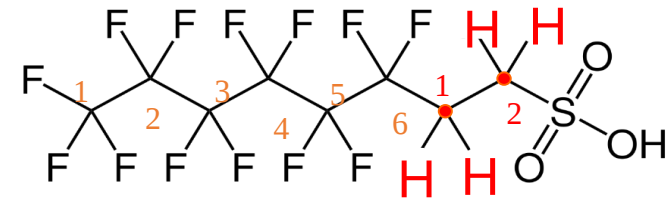
Development and
use of **new PFAS**

Novel PFAS Used in Industries

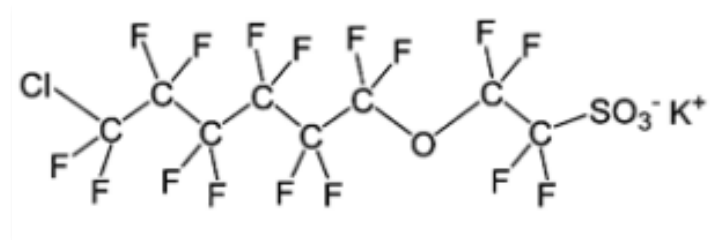
- Short-chain perfluoroalkyl substances (C4, C6,...)
- Fluorotelomer (polyfluoroalkyl substances)
- Ether
- Cl was substituted for F
- ...



Perfluorobutanoic acid
(PFBA) (C4)



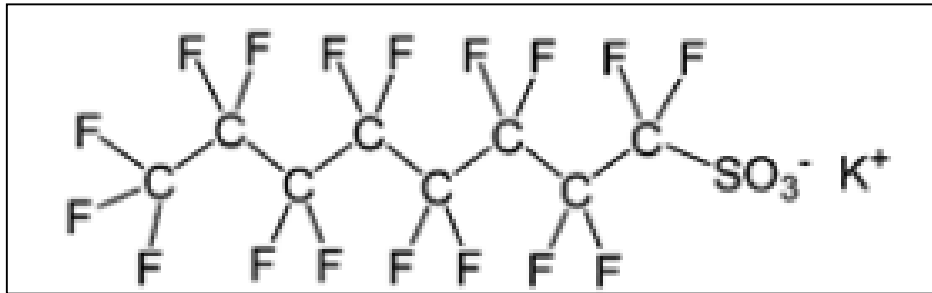
6:2 Fluorotelomer Sulfonate
(6:2 FTSA)



F-53B

Use of Novel PFAS in Metal Plating

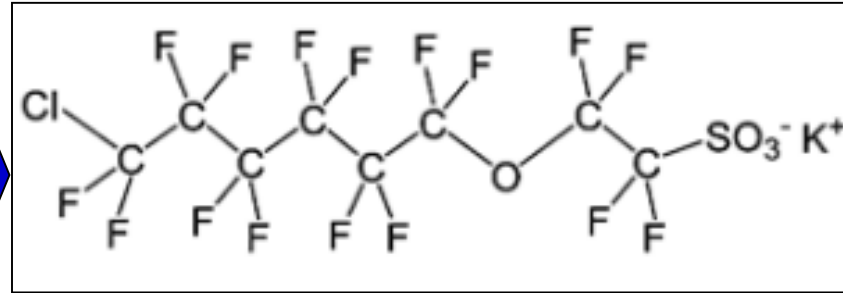
- PFAS were used as mist suppression in the process



Potassium perfluorooctane
sulfonate ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}_3\text{SK}$)

Half life $\sim 4.8 \text{ yr}^a$

(Specific exemption)



F-53B ($\text{C}_8\text{ClF}_{16}\text{O}_4\text{SK}$)

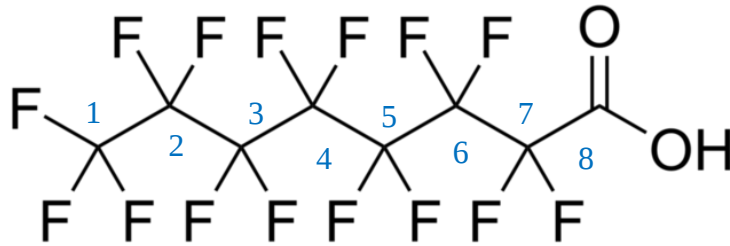
- mean biological half-life
in humans $\sim 18.5 \text{ yr}^b$

^a - Olsen et al 2007

^b -Y. Shi et al. 2016. Human Exposure and Elimination Kinetics of Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acids (Cl-PFESAs). Env. Sci. Technol., 50, 2016, 2396-2404.

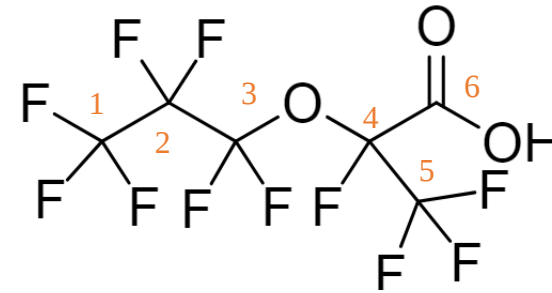
Processing Aid for Making Fluoropolymer Resins

- DuPont **GenX**- processing Aid for setting a new industry standard for sustainable replacement technology (from DuPont 2010)
- Similar persistence, more mobile, less accumulative in humans (cf. longer PFAS)¹



**Perfluorooctanoic acid
(PFOA, C8)**

Half life ~ 3.5 yr ²



**Perfluoro-2-propoxypropanoic acid
(PFPrOPrA, also named GenX)**

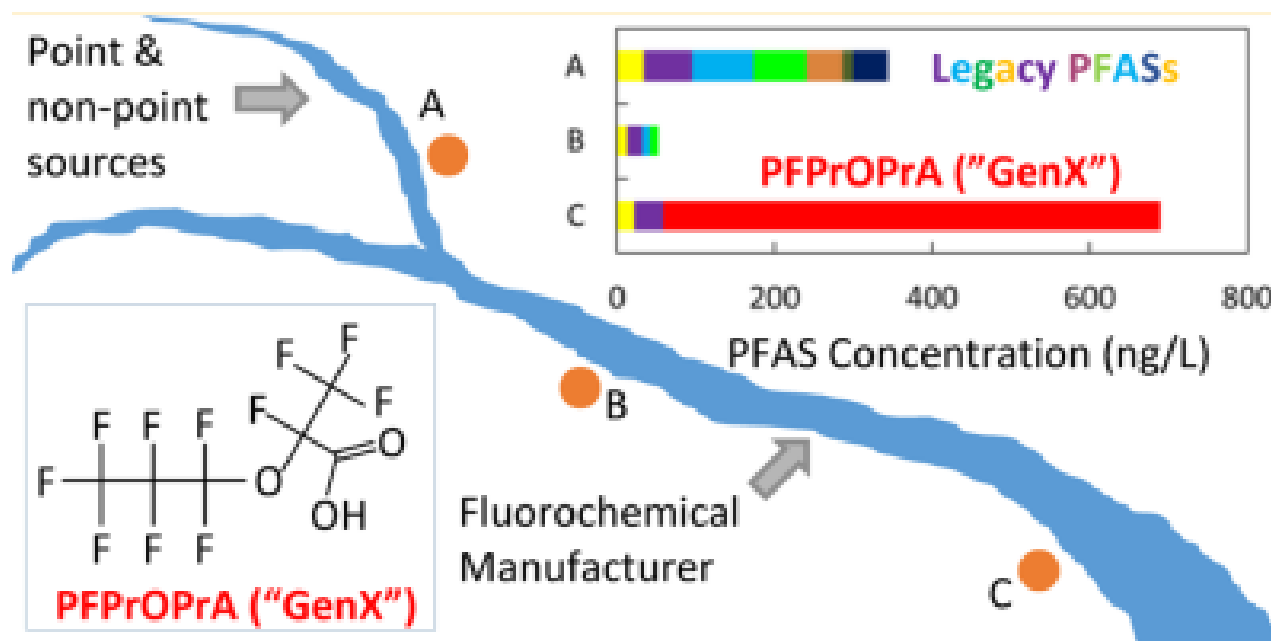
1- USEPA, Fact Sheet: Human Health Toxicity Assessment for GenX Chemicals, 2021

2 - Olsen et al 2007;

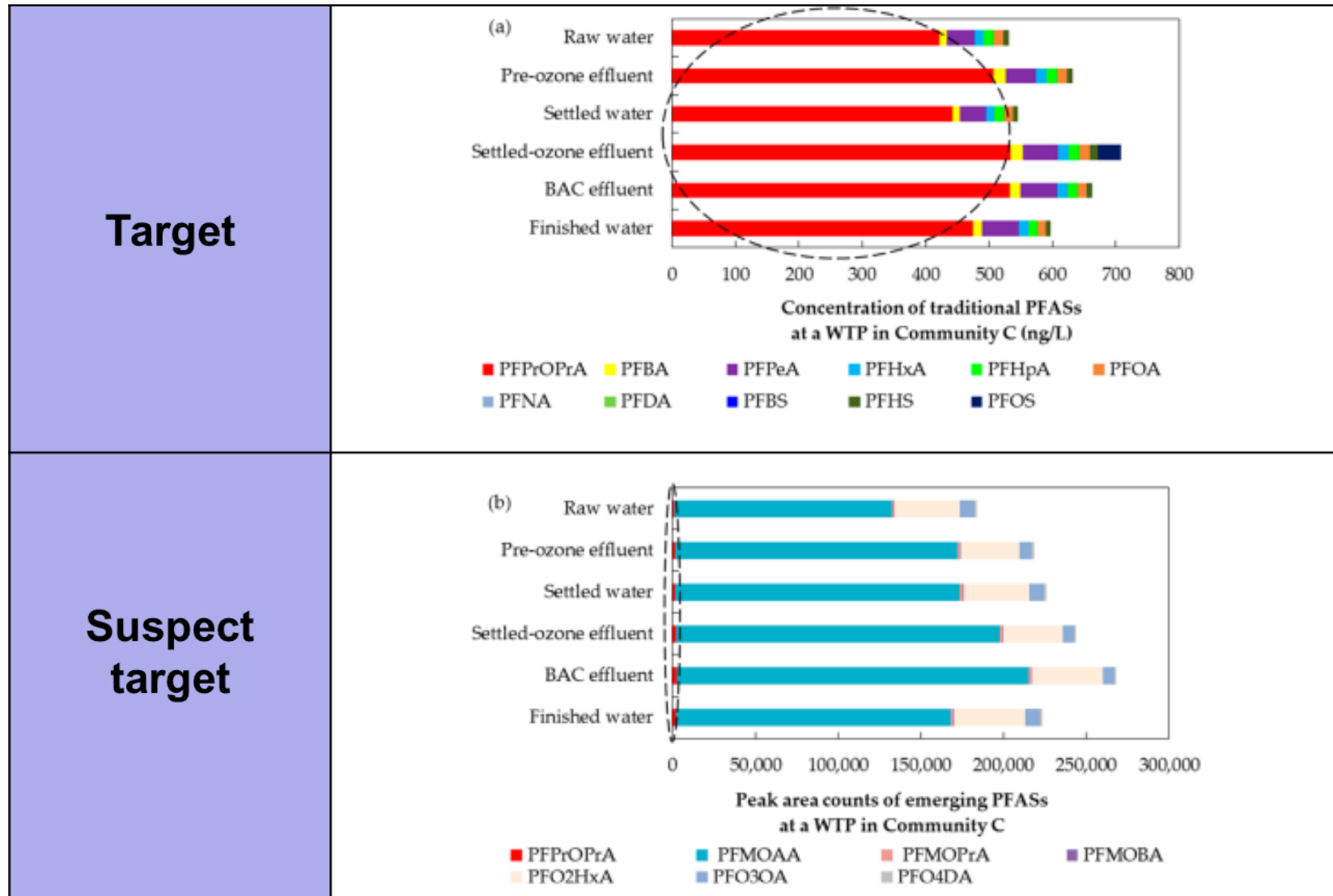
Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances Are Important Drinking Water Contaminants in the Cape Fear River Watershed of North Carolina

Mei Sun,^{*,†,‡,§} Elisa Arevalo,[‡] Mark Strynar,[§] Andrew Lindstrom,[§] Michael Richardson,^{||} Ben Kearns,^{||} Adam Pickett,[⊥] Chris Smith,[#] and Detlef R. U. Knappe[‡]

Environ. Sci. Technol. Lett. 2016, 3, 415–419

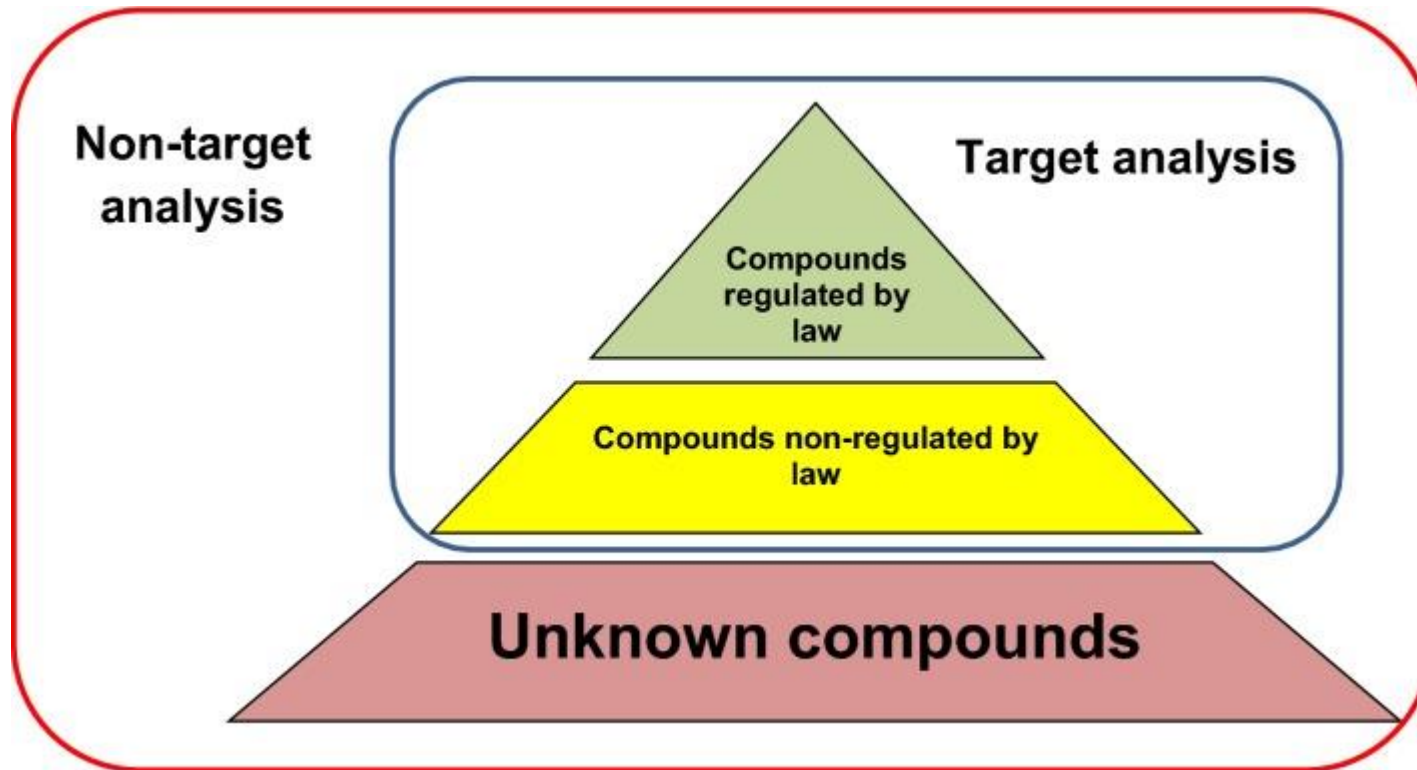


Extremely High Levels of Suspect Target



Target and Non-target Analysis

- Began work on a more “universal” method that would include both legacy PFAS and these emerging contaminants

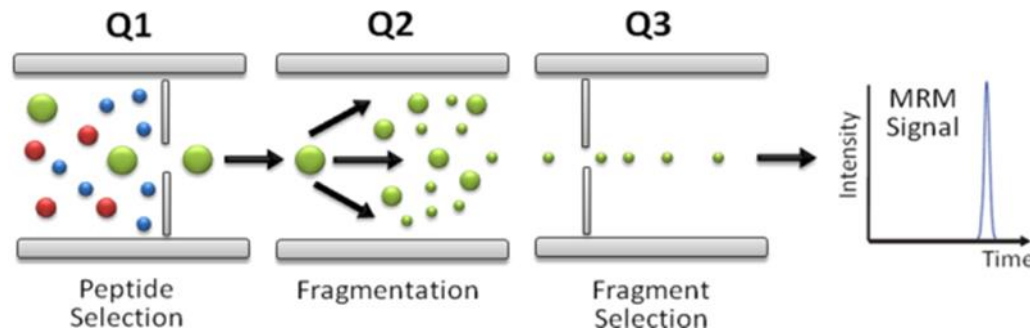


Target Analysis

◆ LC/MS/MS

◆ target low ppt levels

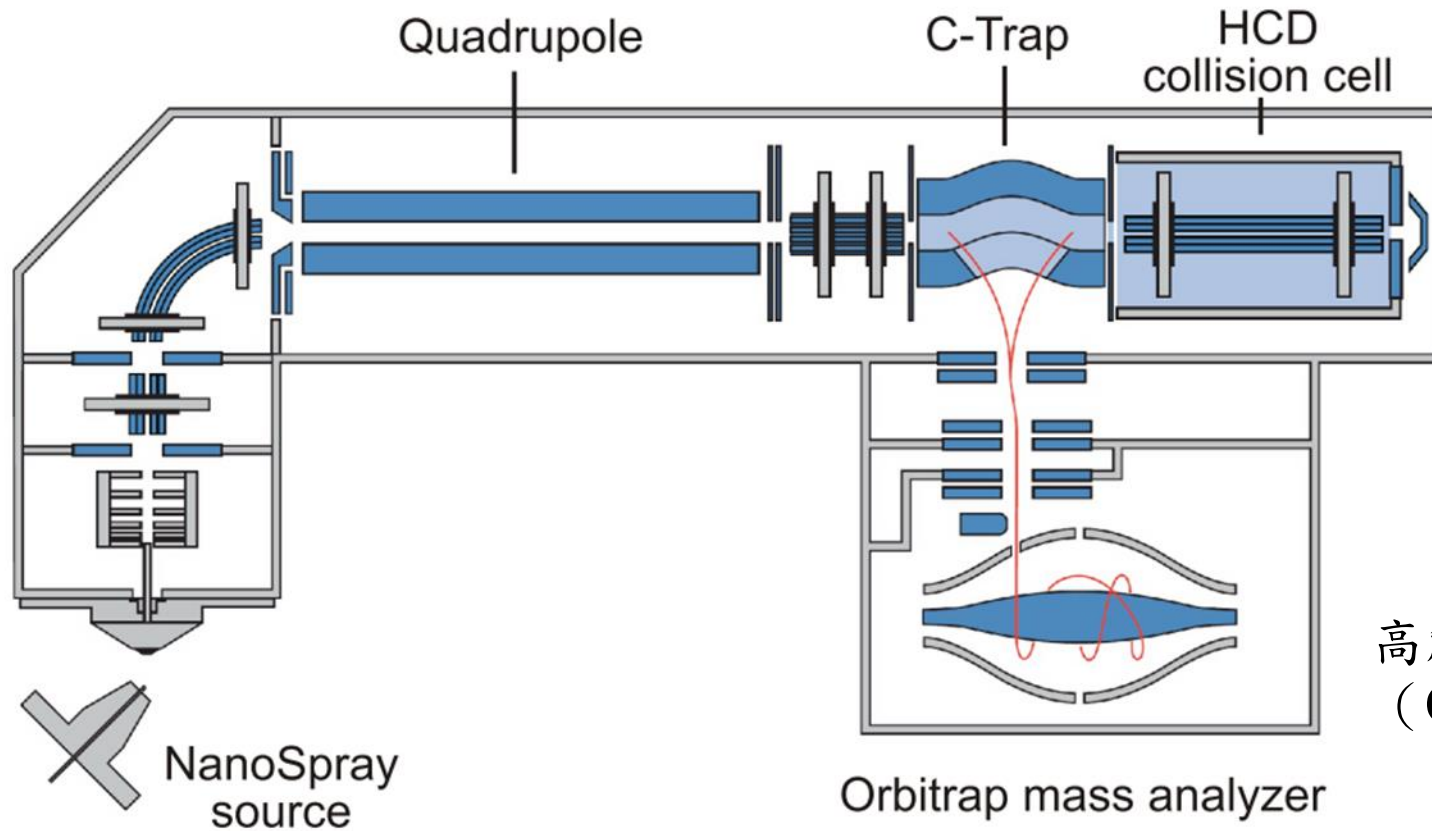
- Can volumes be increased?
- To what extent will background PFAS interfere?
 - Offline/Online SPE LC/MS/MS
 - Direct Injection LC/MS/MS



High sensitivity but low resolution (0.6 da)

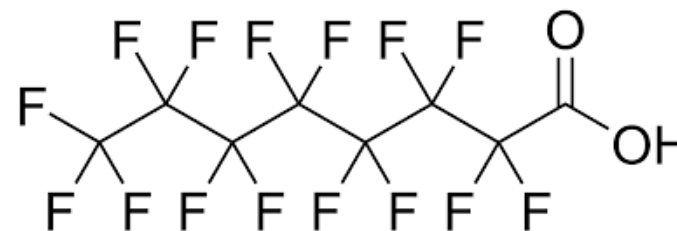
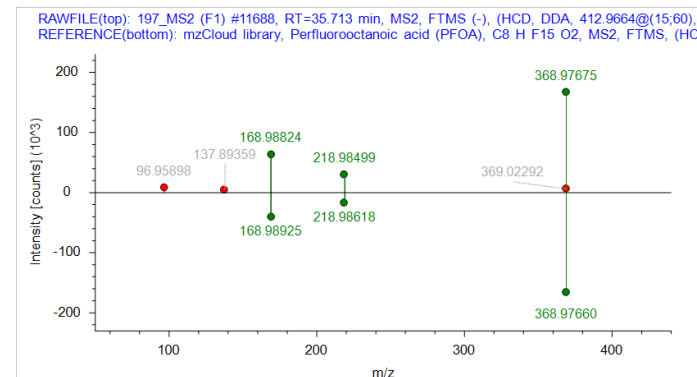
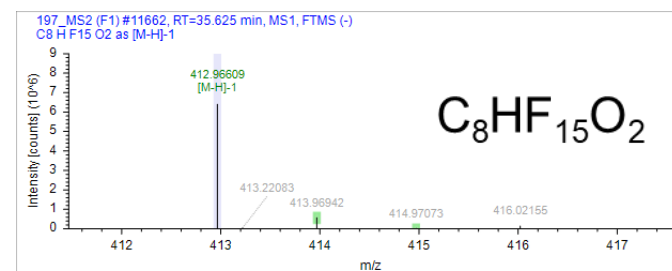
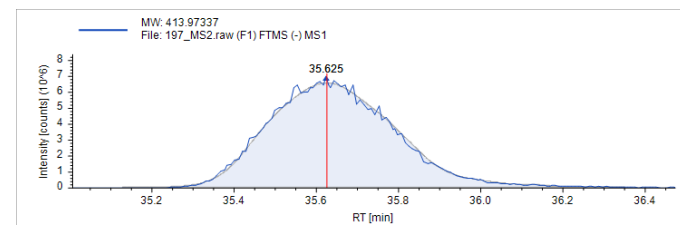
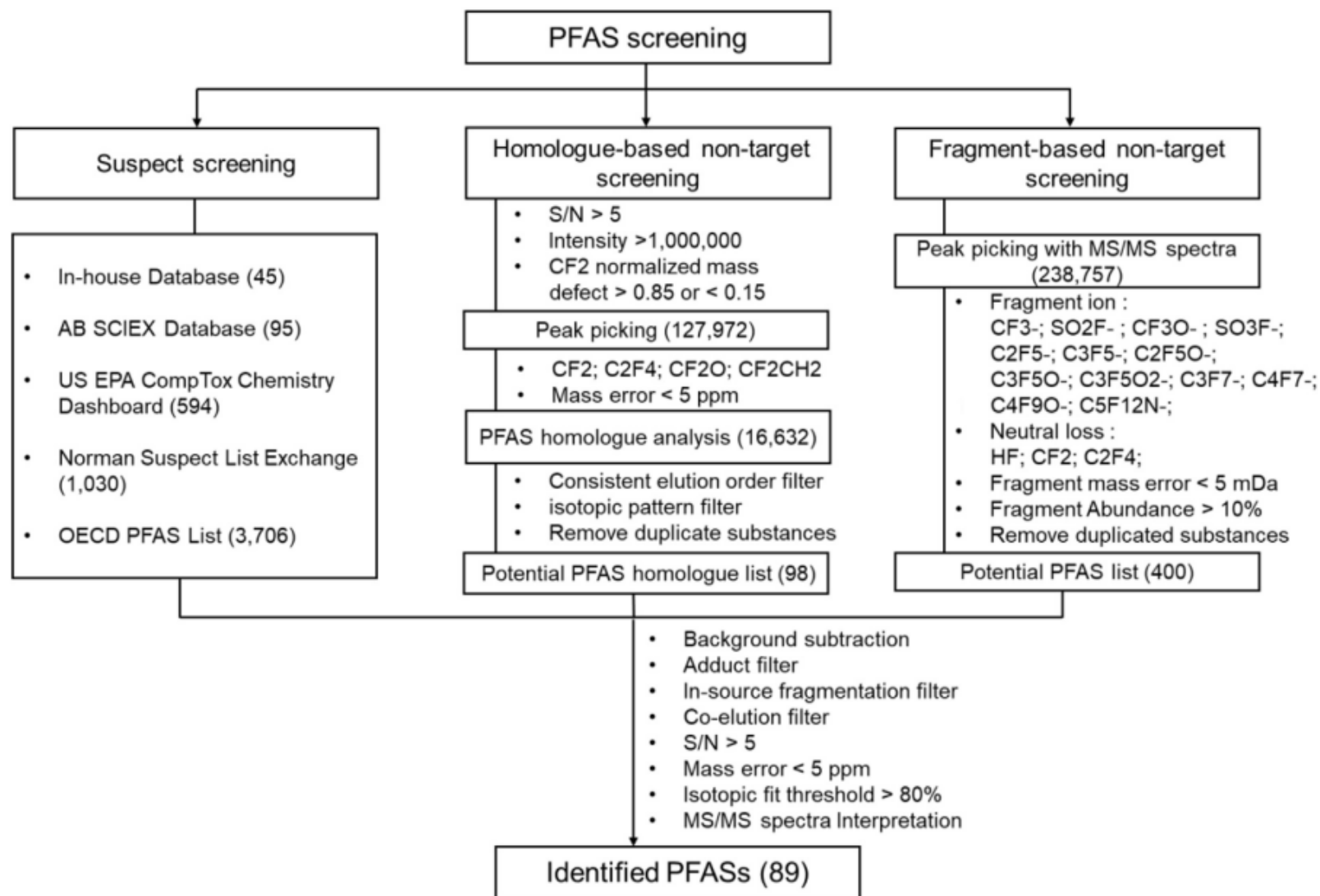
Non-Targeted Analysis

◆ High Resolution Mass Spectrometry (HRMS)



高解析度傅立葉轉換電場軌道離子阱
(Orbitrap)

Suspect and non-target screening workflow of PFAS





03

結論

結論

- 對於目前斯德哥爾摩公約所列管的31種持久性有機污染物，基本上都有對應的環境檢測方法可供參考。
- 新的方法多以液相/氣相串聯式質譜儀作為分析儀器
- 以PFOS為例，由於國際上逐步淘汰這些長鏈化學品的趨勢，在某些工業PFOS 已從其製造過程中徹底消除，並已被其他替代 PFSA 取代。然而，這些替代物的化學特性等信息仍然不足。建立一種方法來檢測製程中所使用或排放的 PFAS 具有重要意義。



簡報結束 恭請指教

