上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

環境部環境管理署

113 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物

成果報告

主　辦　單　位　：　環境部環境管理署
專案執行單位　：　中央研究院／環境變遷研究中心
專　案　主　持　人　：　李承軒 助研究員
專案執行期間　：　113 年 11 月 01 日起至
114 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 114 年 12 月 印製

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

113 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

執　行　同　意　書

立同意書人即專案主持人 **李承軒** ，受環境部環境管理署（以下稱本署）土壤及地下水污染整治基金項下補助研究專案。

專案名稱：**利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物**

補助經費：新臺幣 **零 佰 柒 拾 壹 萬 零 仟 零 佰 零 拾 零** 元整

茲願依本署有關規定執行，並同意遵守下列規定：

一、執行期間自民國 113 年 11 月 1 日起至 114 年 11 月 30 日止，補助項目以本署審查核定之經費分析表所列為準。

二、計畫執行期間、經費分配、動支核銷、變更及延期等所有實質及程序之相關事宜應依本專案徵求書、補助民間機構、團體及學校經費會計事務處理注意事項規定辦理，補助經費依政府有關法令規定核實動支，不得移作他用，執行期滿應檢據核實報銷，如有結餘應全數繳還。

三、應配合專案需求，提供說明及參考資料。

四、計畫執行期間及完成後若造成本署之權利或名譽受損時，本署得依法主張權利或追究其法律責任，並得要求損害賠償。

五、本同意書用印後須裝釘於計畫書定稿本中，以資信守。

（請於空白處蓋上申請單位大小章）

中央研究院 廖俊智

此致

環境部環境管理署

專案主持人：李承軒 李承軒 （簽名或蓋章）

執行單位：中央研究院

中　華　民　國 113 年 12 月 11 日

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

113年土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

保　密　切　結　書

立切結書人即專案主持人＿＿＿李承軒＿＿＿，執行由環境部環境管理署（以下稱本署）補助之「利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物」專案，於專案執行起至完成後，對本專案執行相關研究資料負有保密之義務，並遵守中華民國相關法令及本計畫徵求書之規定，保證不將與工作有關之文件資料以任何方式交於第三者，且於專案完成後經本署同意始得辦理成果發表，如有洩漏及違犯上述規定，依相關規定追繳全額補助款項，絕無異議。

（請於空白處蓋上申請單位大小章）

此致

環境部環境管理署

立切結書人：李承軒　李承軒　（簽名或蓋章）

執行單位：中央研究院　廖俊智

統一編號：03811209

中　華　民　國　113　年　11　月　7　日

113年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

專　案　主　持　人　聲　明　書

本專案名稱：利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物 申請之內容，並無下列情事：

一、未向貴署或其他機關重複申請。

二、延續性或受其他機關補助之同質性專案已於申請書中附上計畫差異說明分析表，並無重複申請。

三、未與已商業化實場技術重複。

四、本計畫書內容及提供之各項資料，皆與本人現況、事實相符，並絕無侵害他人專利權、著作權、商標權或營業秘密等相關智慧財產權，且無違反學術倫理。

五、於三年內未有執行政府計畫之重大違約紀錄且無欠繳應納稅捐情事。

六、於一年內未有違反勞工、環境相關法規或身心障礙者權益保障法相關規定之重大情節。

七、未有因執行政府計畫受停權處分而其期間尚未屆滿情事。

八、未有因執行政府計畫挪用款項之核銷弊案情事。

如有上述隱瞞或不實情事，本人願負一切責任，並依徵求書相關規定辦理。特此聲明，以茲為憑。

此致

環境部環境管理署

（請於空白處蓋上申請單位大小章）

專案主持人：李承軒 李承軒（簽名或蓋章）

執行單位：中央研究院 廖俊智

中　華　民　國　113　年　11　月　7　日

環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□構想書 ■申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 □成果報告

審查意見回覆對照表 I

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	□先導型 ■研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：李承軒	NO：R4
計畫名稱	利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物		

審查意見	執行單位回覆
委員一 **1.** 建立 TOP 方法可評估 PFAS 在環境中的流布與來源的工具，但是否可成為標準方法，仍應與國環院討論其適用範圍。 **2.** 規劃詳實可行。	謝謝委員的建議與肯定，將會根據研究成果，與國內相關單位討論此方法是否適用於台灣與成為標準方法。
委員二 **1.** 。本研究計畫擬開發利用"總可氧化前驅物檢驗法"，將樣本中的 PFAS 前驅物氧化成為穩定且可定量的形式（例如全氟羧酸），藉此估計潛藏的 PFAS 前驅物濃度。就"總量"而言，如何評估確實的"總量"? (即: 確實的"總量"是否可以被量化?) **2.** "總可氧化前驅物法"如何評估該被本技術氧化的已經完全被氧化?	**1.** 謝謝委員提出的疑問，此方法僅可增加"可定量分析之 PFAS"的總量，並藉此推估出前驅物的可能含量。前者可被準確的量化，但後者僅能算是推估的半定量結果。當下對總有機氟化物定量的應用方法主要為燃燒式離子層析儀，本實驗室也正在嘗試建置中。 **2.** 如同計劃書內文所述，我們將利用同位素標定的 $^{13}C_8$-FOSA 作為前驅物氧化的指示劑，添加定量於樣本中，一同進行 TOP 方法。倘若氧化完全，$^{13}C_8$-FOSA 會被完全轉換為 $^{13}C_8$-PFOA (亦為八個 ^{13}C 的同位素標定 PFAS，自然界中不存在)，透過兩者的比例便可以估算氧化效率。
委員三 無	謝謝委員
委員四 底泥性質複雜，可能會影響前處理氧化效率，建議比對底泥之物理與化學特性。	謝謝委員的建議，除了 PFAS，我們也會針對基本參數進行量測，例如底泥的有機碳與氮硫含量等，同時也會保留樣本進行顆粒組成分析。已在計畫書內第七節「研究方法及步驟」增加以上描述。
委員五 **1.** 有關成本績效自評表政策面之協助法規推動，建議宜補充說明，以利瞭解如何完成此項 KPI。	**1.** 謝謝委員建議，我們將根據實際的成果進行計算，例如增加的「可量測 PFAS」之比例達 0-50%、50-100%、或著更多，劃分出不同程度的結果；同時也需要更多不同台灣的

2. 建議宜新增一章節，先行評估本計畫「預計可能遭遇之困難及解決途徑」。 **3.** 後續除探討 PFAS 在環境樣本中的分布、組成與轉化，未來宜提出相關對應方案，以利相關單位參採。	河川底泥樣本進行測試，以了解潛在前驅物含量的比例範圍。藉此提供資料，以利相關單位評估底泥 PFAS 是否需要制定相關法規來監測或清除。以上已補充於計畫書內第八節「研究預期效益、績效指標及成本效益分析」。 **2.** 委員建議之章節已增加。 **3.** 謝謝委員的建議，將會依據結果，於計畫結報中做相關的討論。
委員六 **1.** 本案研究目的與重要性說明，PFAS 化合物家族種類繁多，美國環保署 CompTox 資料庫中已登錄超過 14,000 多種 PFAS 物質，惟本案計畫擬前往淡水河主河道（感潮河段）進行兩次採樣，分別於枯水期（11 至 4 月）與豐水期（5 至 10 月）各一次，是否次數偏少?取得之樣本是否合理反映底泥品質變化? **2.** 是否可說明採樣分析鑑別出 PFAS 物質種類差異，如何應用於環境改善?或實際對於環境整治之助益?	**1.** 由於計畫時程有限，同時本計畫擬採樣的站位較為密集，因此在時間、人力與經費考量之下，僅規劃至少兩次全面性採樣。我們預計會從主河道由內至外採集底泥，同時也會於三大支流（基隆河、新店溪、大漢溪）的中游與上游採樣，期望至少可以取得具代表性的樣本。 **2.** 如同第八節「研究預期效益、績效指標及成本效益分析」中第二段所描述，TOP assay 有潛力作為推測 PFAS 來源之工具，同時，TOP assay 對於環境修復的工程可提供助益，此方法可以快速評估潛藏的 PFAS 濃度，而治環境理的方針與整治技術的強度可根據結果調整，使得環境修復的效益提高。
委員七 **1.** 建議本計畫探討能分析之 PFAS 前驅物總量，以提供政策制定參考。 **2.** 建議後續能解析如何回饋到 PFAS 管理。	謝謝委員之建議，將會完整提供數據，並會於結報中進一步討論如何將數據回饋於 PFAS 於底泥中的管理方針。
委員八 1. 請說明後續實場應用限制和可行性?	可利用 TOP assay 對現場樣本進行潛藏 PFAS 濃度之評估，而治環境理的方針與整治技術的強度可根據結果調整，提高環境修復之效益。 然而，可能的限制為：現場環境樣本非均質，PFAS 種類繁多，可能有些許 PFAS 種類的存在，無法利用 TOP assay 的特性來進行判斷；屆時則需要另一項儀器燃燒式離子層析儀來輔助。
委員九 1. 設備使用含維護費：建議依實際使用時間編列。 2. 其他：試驗地與執行單位皆位於台北，請補充說明住宿目的並建議酌減住宿費用。 3. 請依補助上限調整各項經費，並修正於申請計畫書修正稿。	1. 謝謝委員之提點，以依照建議修改預算編列。 2. 謝謝委員的建議，原住宿需求僅為提供採樣人員休息之用，由於要配合潮汐變化，採樣時程可能會拉長。住宿費用之編列已刪除，我們將會視實際情況，而判斷是否有住宿之需求。 3. 謝謝委員，經費已調整與修正。

環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□構想書 □申請計畫書 ■期中報告
□修正計畫書 □成果報告 **審查意見回覆對照表 II**

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	□先導型 ■研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：李承軒	NO：R4
計畫名稱	利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物		

審查意見	執行單位回覆
委員一： 1. 本研究以淡水河底泥分析 PFAS，由於 PFAS 分析日漸重要性，本研究具有其研究價值。 2. 本研究業已完成第一次採樣並進行分析，計畫進度符合原先規劃。 3. 本研究業已進行一般萃取與 TOP assay 的兩個部份分析，期末報告建議將這兩種方式的優劣做一比較，並說明其運用在政策管理上之意含。 4. 本報告文獻探討部份尚缺，擬於期末補齊。	謝謝委員肯定，TOP assay 的優劣已呈現於 5.6 小節內，文獻探討章節業已補齊。
委員二： 1. 本計畫欲開發 TOP assay 搭配 UPLC-MS/MS 方法分析河川底泥中 PFAS 前驅物總含量，以確認是否低估環境樣品中的 PFAS 總量。期中報告呈現（1）添加非萃取同位素內標（NIS）隨時間變化的穩定度，圖 12 結果現數各物種多 40 分鐘後開始上下跳動幅度加大，其中 M4PFOS 及 M2PFDA 隨時間持續下降；（2）圖 13(A)-(C)中部分物種添加 PFAS 萃取用同位素內標（EIS）的平均回收率低於 75%；（3）圖 15 中檢量線（CCV）4 次檢查結果部分物種間變化情況超過 20%，以上結果應有相關的原因探討與改善空間。 2. 第三章「文獻探討」完全空白，應有相關彙整內容。	謝謝委員的建議，同位素內標在後半部樣本呈現較多跳動，我們猜測是因為後半為經過 TOP assay 處裡的樣本，雖然有經過 SPE 純化，但內部可能還存有較多的鹽類，未來 SPE 的過程可再調整最佳化因應 TOP assay。部分同位素內標有較高的揮發性，因此在吹氮濃縮時會造成明顯的損失，像即使在 EPA 1633 方法內，這對這幾種揮發 EIS 的回收率接受範圍甚至制定為 10%-130%。但總結來說，大多數的 EIS 內標皆在 EPA 1633 方法可接受的回收率範圍內（40%-130%）。文獻探討章節業已補齊。
委員三： 1. 研究動機與政策連結性仍可強化 雖然研究目的明確，具前瞻性，但建議補充 PFASs 對環境與人體健康的影響，以及其在污染評估與監測政策中的潛在應用價值，提升社會與政策連結度。 2. 樣本設計與代表性強化 採樣區域涵蓋主河道與支流，但僅限於枯水與豐水期各一次，缺乏時序代表性，建議增加樣本數、時間序列與背景對照樣區，以建立比較基準與提升資料解釋力。 3. 質控與品保程序補全 建議於報告中明列質控措施，包括空白樣、加標回收率、重複測試與儀器校正頻率等，以增強數據可信度與方法透明度。 4. TOP assay 操作條件需更詳實說明 雖已使用 PFOSA 為內標，但應	謝謝委員非常豐富的建議。在研究時程（不到一年）與經費縮限的前提下，我們僅能進行兩次完整採樣含後續的分析，未來希望可以提請後續計畫進行長時間的多次採樣，建立時間序列，提升資料量與解釋能力。 關於方法上的ＱＡＱＣ，我們已盡力補齊。 除了底泥樣本之外，我們有同步收集河水以及懸浮顆粒樣本，但礙於人力、時間與經費限制，在此僅能先呈現底泥的結果。其他基質樣本的處理分析仍在進行中，我們計畫將會有完整的 PFAS 在淡水河流域中完整的相分布，這樣有助於我們建構更完整的污染暴露，或是接

補充氧化條件（如 pH、氧化劑濃度、溫度、時間）設定依據、控制範圍與再現性分析，以驗證方法穩定性。 5. 數據統計分析不足 目前數據呈現以描述為主，建議補充統計檢定（如 ANOVA、T 檢定、CV 分析），以提供變異與顯著性判斷，強化科學可信度。 6. 污染來源推估尚未展開 可嘗試分類各類 PFAS 轉化率，並透過其結構分佈與濃度變化推估污染來源（如特定工業活動），以提升資料的應用層次與政策參考價值。 7. 結論與重點發現需更具體化 建議彙整高污染熱區、主要 PFAS 類型、轉化效率與地點差異等具體結果，作為日後整治策略依據。 8. 建議發展 TOP assay 標準作業流程 為利推廣應用，應著手建立底泥用 TOP assay 操作標準（SOP），並評估自動化與儀器標準化潛力。 9. 建議加入 PFAS 在底泥－水界面遷移與暴露風險分析 有助於建構更完整的污染暴露與健康風險評估框架，提升研究整體深度與政策價值。	續的健康風險評估，我們會在後續的文章撰寫或是國際會議發表中再做更多更深入的討論。在此謝謝委員提供這些非常有建設性的回應。
委員四： 1.報告第 3 頁倒數第 10 行「河流域之底泥可量測到 PFOS、PFOS 與 PFHxS…」，內容重複提及 PFOS，請確認化合物名稱。另請將本段文字內容排版調整為左右對齊。 2.建議於報告中敘述本研究所需儀器材料及化學試藥等資訊，以了解研究過程。 3.本研究於枯水、豐水期採集不同河段之樣品，並進行季節性與地點差異的比較分析，以評估污染源分布、季節性變化，惟目前的採樣、分析結果是否足以理解 PFAS 在不同季節環境條件下的轉化與積累行為，仍待後續豐水期的採樣、分析以得知。	謝謝委員的建議，已在內文修正錯誤與增加資訊。
委員五： 1.期中報告僅呈現 PFAS 的儀器分析數據，尚缺乏底泥特性相關資訊。建議期末報告中應呈現底泥特性資料，例如金屬氧化物的成分比例、有機物濃度、元素分析，以及粒徑與比表面積等參數，並進一步探討其對 TOP assay 氧化效率的影響。否則目前的實驗結果與一般水處理試驗無明顯差異，難以看出其與地下水及土壤底泥環境的關聯性與應用價值。 2.第 5.1 節，此處呈現指標同位素 13C8-PFOSA 之降解效率為 99.38±0.30%，然而質譜分析本身就有誤差，能否確認此數據的浮動來自降解效率的變化而非	謝謝委員指教，我們預期會進行底泥物化特性的進一步分析，像是有機質、元素分析、甚至是粒徑大小等等，但有礙於計畫時程與預算，這部分將會在後續以其他經費支應分析費用，而所得到之結果會在進行整合討論。 樣本在處理前會將顆粒均質化（過篩、研磨），使其反應條件一致。而 TOP assay 目標是以過量的氧化劑產生足夠的自由基去完整氧化樣本所有的可氧化有機質，過去的眾多文獻與本研究結果皆顯示 TOP assay 反應後可以轉化釋放出許多 PFCA，暗示著潛在 PFAS 前驅物的存在。因此，足量氧化劑是必要條件，在

儀器浮動? 呈現至小數點下兩位的數值是否具有實質意義	此前提下，我們建議先行量測總有機質含量，以便評估氧化劑添加量，同時反應過程中要添加同位素 13C8-PFOSA 做為氧化指示劑。 5.1 節關於氧化指示劑的效率數值以更正，原則上我們主要是強調 13C8-PFOSA 被降解的效率超過＞99%。

環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□構想書 □申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 ■成果報告 **審查意見回覆對照表 III**

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	□先導型 ■研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：李承軒	NO：R4
計畫名稱	利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物		

審查意見	執行單位回覆
委員一： 本計畫成功利用創新的 TOP assay 方法，揭示了淡水河底泥中 PFAS 污染的程度，證明了傳統方法的不足，為環境部土壤及地下水污染整治基金會提供了高價值的基礎資料。建議應將研究成果落實於政策工具的開發與法規標準的研擬上，以確保後續的環境管理與整治措施能有效地針對真實的污染程度進行調整。	謝謝委員的正面回應。
委員二： 1. 期末報告呈現相當多圖型，建議將圖型呈現的結果，以更明確的文字方式表達。 2. 本研究以淡水河做為取樣地點，探討淡水河底泥的 PFAS 類型，建議在結論與建議一節中，增加討論本研究發現如何與土壤與地下水污染防治管理政策相結合。	謝謝委員的建議，以在最後一節添加文字，增加討論。
委員三： 1. 在三月與七月的底泥 PFAS 分析結果，以 regular 或 TOP assay 前處理方式可發現各物種的數據三月均明顯高於七月， p. 38 的解釋為「豐水期的水量較為充沛，傾向於稀釋水體中物質」，但所分析為「底泥」而非水中的 PFAS 濃度，實際原因仍待確認。 2. 分析結果發現三大支流的最下游站位與淡水河接壤處，均為底泥 PFAS 高值出現區域，原因為合宜說明。 3. p. 39 文意不清處請修正：PFAS 也可能「夠過此作用....」 4. p. 56 越接近河口，PFAS 前區物的量也隨之降低，解釋為「強烈海淡水混合導致的稀釋效應，或離子強度增加讓底泥沉積物上的 PFAS 脫附回到水中」，宜有相關佐證或清楚說明。 5. 5.5 節針對 TOP assay 的分析多處歸因於「萃取分析誤差」，宜說明對不同分析物種的 MDL 及誤差範圍區間，以瞭解數據品質與精確度。	謝謝委員的建議，文字語意不清之處已修改，同時也增加更多描述解釋所觀察的現象。對於豐水期的底泥 PFAS 較低，我們猜測的解釋為，如果水量豐沛，由上游所挾帶之泥沙或懸浮顆粒較多，會稀釋底泥顆粒中的 PFAS。支流的下游與匯流處之底泥 PFAS 通常為最高，可能原因為 (1)此區段之流速相對較慢，以及(2)處於海淡水交會的鋒面過渡區間，懸浮顆粒的沉降作用最為劇烈，同時(3)周遭人口最多，可能的排放污染源最高，此推論與水中的 PFAS 濃度同步(數據未顯示於本報告)。
委員四： 1. 本研究分析過程中,每隔 25 個樣本進行檢量線確認(continuous calibration verification, CCV)之	首先謝謝委員的正面回應。我們認同委員所述 CCV（或 CCC）一般為每 10 個或 20 個樣本執行一次，選擇 25 主要是了解機器的長期穩定

品質管制依據為何?因 CCV 以每隔 10 個或 20 個樣本執行 1 次較為常見。 2. 雖然本研究提及 TOP assay 已經被廣泛應用,但方法缺乏統一規範,可能造成結果的變異性。建議考量可提出或建立一套標準化操作流程,以提升研究的可重現性與可信度。 3. 本研究在探討底泥中 PFAS 的轉化與潛在污染方面展現出非常全面且深入的分析,特別是在優化 TOP assay 技術以及結合高解析度質譜進行前驅物鑑定方面展現出卓越的研究能力。透過整合環境樣本的實地調查與先進分析技術,不僅增強了對台灣本土河川 PFAS 污染狀況的了解,也為未來環境政策制定與污染治理提供了寶貴的科學依據。整體而言,論文內容詳實、方法嚴謹,具有高度的學術價值與實務應用潛力,值得肯定與推廣。	度所以稍微放寬，但未來的分析作業必當以標準方法為主。謝謝委員的建議，我們希望未來能與相關單位討論，並一齊開發標準化操作流程。
委員五： 本研究建立 PFAS 的新檢測方法，已透過添加同位素內標確認 TOP 程序的氧化回收率。方法確效結果良好，顯示所建立之分析流程具可靠性與實務應用價值，相關調查成果亦具高度參考價值。	謝謝委員的正面回應。

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

專案基本資料表

專案性質	■實驗性質 □非實驗性質		專案類別(單選)	□先導型■研究型□模場型
研究主題	■調查 □整治 □其他			
申請機構系所	中央研究院 環境變遷研究中心			
機構地址	115201 台北市南港區研究院路二段 128 號 環境變遷研究大樓			
專案主持人	李承軒		職等／職稱	助研究員
協同主持人			職等／職稱	
專案名稱	中文	利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物		
	英文	Using the Total Oxidizable Precursor Assay to Explore Underestimated Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Riverine Sediments		
	關鍵字	新興關切污染物，前驅物，全氟物質，沉積物，淡水河		
執行期程	自 民 國 113 年 11 月 01 日 起 至 民 國 114 年 11 月 30 日 止			
專案主持人	姓名：李承軒 Email：chenglee@as.edu.tw			專線：02-2787-5868 手機：0919-272-648
專兼任人員	姓名： Email：			專線： 手機：

經費分析總表(僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明
	1.	人事費用	80,000		（1~5 項相加之 50%為限）
	2.	設備使用含維護費	0		（與計畫實驗相關）
	3.	耗材與主要費用	524,795		（與計畫主體相關）
	4.	其它研究相關費用	0		（含差旅與租賃費用）
	5.	行政管理費	105,205		（1~5 項相加之 15%為限）
	6.	自籌款			（自行籌備款項）
	申請補助金額(1~5 項)		710,000		總金額：710,000
	計畫總金額(1~6 項)		710,000		總金額：710,000

專案主持人（簽名或蓋章）：李承軒 李承軒 廖俊智 中央研究院 日期：2025/12/12

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

專案成果績效自評表

填表日期： 114 年 12 月 11 日

一、 專案基本資料

專案性質	■實驗性質 □非實驗性質	專案類別	□先導型■研究型□模場型
研究主題	□整治 ■調查 □其他		
執行機構	中央研究院環境變遷研究中心	專案主持人	李承軒
專案名稱	利用總可氧化前驅物檢驗法探討河川底泥中被低估的全氟與多氟化合物		
專案執行期程	□申請階段 □期中 ■成果		

二、 成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

（一）學術面

項目 \ 目標達成程度			申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註（說明未達成原因或學術產出發表名稱）
A學術產出及活動	1.國內投稿(篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	0		預期投稿 2026 之國內研討會
	2.國外投稿(篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		撰寫中
		(2)國際研討會論文發表	1	0	0		預期投稿 2026 之國際會議
	3.報告(篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
	6.研發改良技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.技術獎項(項數)						
B人才培育	8.研發人員(人數)	(1)碩士	1	1	1		
		(2)博士					
	9.研究團隊(個數)	(1)跨領域團隊	1	0	0		
		(2)跨機構團隊	1	1	1		
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室	1	1	1		
10.其他指標(請自行命名)		(請自填)					

（二）產業面

項目 \ 目標達成程度				申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註（說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料）
A 智慧財產權	1.專利(件數)	已核准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申請中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉(專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉(應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
C 產學研合作	6.促成合作研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額(仟元)						
	8.促成取得業界科專	件數						
		業界投資金額(仟元)						
9.其他指標(請自行命名)		(請自填)						

（三）政策面

項目 \ 目標達成程度			申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註（說明未達成原因或其他詳細資料）
A 服務便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策推動	3.協助政府推動(件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標(請自行命名)		(請自填)					

三、 請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。（200 字為限）

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

1. 執行成果預期投稿同儕審查國際期刊至少一篇
2. 參與國內與國外研討會，各發表一篇。
3. 培育 1 名碩士生。
4. 建立跨領域與機構團隊，結合環境與水圈科學專業。

產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染址管理等政策及法規研訂之參考)

1. 方法一旦成功建立後，可協助政府相關單位設立作為環境監測之作業標準方法。
2. 現地數據可以提供給政府相關單位，進一步強化管理與規範標準。
3. 方法可幫助了解真實污染程度，助於調整整治方針，提升效益。

四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
李承軒	中研院/環變中心	助研究員	計畫構思、野外採樣協調、數據分析、報告撰寫、論文發表	2024/11/01-2025/11/30
游智堯	中研院/環變中心	專任助理	執行野外採樣、樣本處理與量測、數據分析	2024/11/01-2025/11/30
周庭慧	台灣大學/海洋所	碩士生	執行野外採樣、樣本處理與量測、數據分析	2024/11/01-2025/11/30

五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	**元**	
2.人力	**人月**	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	**(請自填)**	

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

研究成果中英文摘要

本研究於 2025 年三月（枯水期）與七月（豐水期）前往淡水河流域進行河川底泥採樣，目的是為了初步探討淡水河底泥中全氟與多氟烷基物質（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）的空間分布，同時，本研究採用總可氧化前驅物檢驗法（Total Oxidizable Precursor Assay, TOP assay），將非標的 PFAS 前驅物轉化為可檢測的 PFAS，藉此初探隱藏於底泥中的 PFAS 前驅物們。常規的 PFAS 分析結果顯示，淡水河底泥中可檢測出約 40 種 PFAS，包含 C4 至 C16 的全氟羧酸、C4 至 C10 的全氟磺酸與多種前驅物，例如全氟磺醯胺、全氟烷磺醯氟基 PFAS 與，多氟調聚物羧酸/磺酸。即便在基隆河與新店溪上游區域也仍然可檢測出部分 PFAS，顯示出 PFAS 的分布極為廣泛；底泥中高濃度 PFAS 多半出現在淡水河主流江子翠至關渡一帶，以及基隆河、新店溪與大漢溪下游匯流河段，表示人為活動可能造成大量的 PFAS 輸入。此外，淡水河感潮河段強烈的海淡水混合作用，可能也會藉由顆粒的凝聚作用，將河水中的 PFAS 帶入底泥沉積物中。平均來說，三月份底泥樣本中的 PFAS 濃度高於七月份，可能和豐水期時的河川流量較大有關。經過 TOP assay 處理後的底泥，PFCA 的濃度顯著地提升，常規分析可見之 PFAS 前驅物皆變成未檢出，加上每個樣品內部添加的 $^{13}C_8$-PFOSA 同位素氧化指示劑降解率>99%，顯示有添加足夠的氧化劑生成自由基去降解 PFAS 前驅物。被轉化生成的 PFCA 在下游區域增加的濃度百分比皆大於 100%，部分 PFCA 甚至可達 1000%-10000%，而透過莫爾反應比例計算 PFCA 的質量平衡，可檢測之標的 PFAS 前驅物僅能貢獻少量的 PFCA 生成，絕大部分的 PFCA 皆來自於未知的 PFAS 前驅物，此結果強烈暗示有著高濃度的 PFAS 前驅物也一同沉積於底泥中，而這些 PFAS 前驅物無法被常規的目標分析所檢測並定量，導致大大地低估淡水河底泥中的 PFAS 真實濃度。本研究證明了淡水河流域受到人為活動影響，底泥中存在著多樣化的 PFAS 化合物，此結果提供了第一手的背景濃度供相關但為參考，未來將會有助於建構底泥中 PFAS 污染暴露與健康風險評估。最後，本研究展現出 TOP assay 可以作為一項簡易的篩選工具，透過量測 PFCA 來判別潛在 PFAS 前驅物的多寡，從而再決定使否要進一步使用其他工具做後續的探討。能夠適切地評估或知曉潛在 PFAS 前驅物在底泥中的污染程度，也將有助於進行後續的環境管理與補救措施。

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

In this study, we investigated the spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the sediments collected from the Tamsui River tributary during March 2025 and July 2025. In addition to the regular PFAS monitoring, the Total Oxidizable Precursor Assay (TOP assay) was employed to convert non-target PFAS precursors into detectable PFAS, thereby providing an initial exploration of the hidden PFAS precursors within the sediments. Regular PFAS analysis revealed that approximately 40 PFAS were detected in the sediments, including perfluorocarboxylic acids (C4–C16 PFCA), perfluorosulfonic acids (C4–C10 PFSA), and various precursors such as perfluorosulfonamides (FASA), perfluoroalkanesulfonyl fluorides (PASF-based PFAS), and polyfluorinated polyether carboxylic/sulfonic acids (FTCA/FTS). Detectable PFAS were found even in the upstream of Keelung River and Xindian River, indicating ubiquitous PFAS distribution. High PFAS concentrations were mainly observed in the mainstem of Tamsui River, as well as in the downstream confluence zones of Keelung, Xindian, and Dahan Rivers, suggesting that anthropogenic activities may have led to substantial PFAS inputs. Moreover, the strong mixing of seawater and freshwater in the Tamsui River estuary could promote particle aggregation processes that transfer PFAS from the water column into the sediment. On average, PFAS concentrations in March sediments were higher than those in July, likely due to greater river discharge during the wet season. After TOP assay, the concentrations of PFCAs increased significantly, while previously detectable PFAS precursors became undetectable. In addition, the percent degradation of the spiked oxidation indicator ($^{13}C_8$-PFOSA) exceeded 99%, confirming that sufficient oxidants were added to generate radicals capable of degrading PFAS precursors. The increase in PFCA concentrations in downstream areas exceeded 100%, with some PFCAs rising by 1,000–10,000%. Molar mass balance indicated that known target PFAS precursors could only account for a small portion of the newly formed PFCAs, implying that most of the produced PFCAs originated from unknown PFAS precursors. This strongly suggests the co-occurrence of high levels of unidentified PFAS precursors in the sediments, which cannot be captured by conventional target analysis, causing a significant underestimation of the true PFAS burden in Tamsui River sediments. This study demonstrates that the Tamsui River watershed is strongly influenced by anthropogenic activities and that its sediments contain diverse PFAS. Our results provide valuable baseline data for future assessments of PFAS contamination, exposure, and health risks associated with riverine sediments. Finally, the study highlights that the TOP assay can

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

serve as a simple screening tool to estimate the abundance of potential PFAS precursors by measuring PFCA, thus aiding decisions on whether further analytical methods are required. A proper understanding of the extent of PFAS precursor contamination in sediments will be beneficial to subsequent environmental management and remediation efforts.

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

目錄

審查意見回覆對照表 I ..... **I**

審查意見回覆對照表 II ..... **III**

審查意見回覆對照表 III ..... **VI**

專案基本資料表 ..... **VIII**

專案成果績效自評表 ..... **X**

研究成果中英文摘要 ..... **XIV**

目錄 ..... **XVII**

圖目錄 ..... **XVIII**

表目錄 ..... **XXII**

第一章　前言 **1**

第二章　研究目的 **2**

第三章　文獻探討 **5**

第四章　研究方法與過程 **13**

4.1 現場採樣 13

4.2 使用 PFAS 同位素估算氧化效率 19

4.3 PFAS 萃取與分析步驟 20

4.4 目前工作進度（甘特圖） 29

第五章　結果與討論 **30**

5.1 TOP ASSAY 氧化效率 30

5.2 QA/QC 32

5.3 底泥中的 PFAS 種類與濃度：TOP ASSAY 處理前 39

5.4 底泥中的 PFAS 種類與濃度：TOP ASSAY 處理後 57

5.5 TOP ASSAY：PFCA 與 PFSA 之濃度百分變化與質量平衡 80

5.6 結論與建議 81

第六章　參考文獻 **89**

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

圖目錄

圖一、PFAS 在環境中之循環示意圖。 1
圖二、量測 PFAS、有機氟以及總氟之分析方法，與方法選擇性和包容性 3
圖三、傳統 TOP ASSAY 與 DIRECT TOP ASSAY (DTOP)之流程比較，修改自 LANGE ET AL. (2024)。 7
圖四、淡水河流域採樣站位。代號 T 為淡水河，K 為基隆河，D 為大漢溪，X 為新店溪。 14
圖五、於中上游河道進行底泥採樣，（上圖：瑞芳瑞峰橋下）青蛙裝涉水或於（下圖：大直橋下）浮台上使用抓泥器。 15
圖六、於關渡棧橋碼頭架設儀器與採樣設備。 16
圖七、搭乘小艇於淡水河主河道採樣，使用抓泥器採集底泥（下圖）。 17
圖八、$^{13}C_8$-PFOSA 經過 TOP ASSAY 轉化為 $^{13}C_8$-PFOA。 19
圖九、冷凍乾燥後之底泥樣本。 22
圖十、固相萃取裝置，使用之管柱為 WAX+GCB 混合管柱，可有效去除干擾物質。 23
圖十一、底泥萃取液於氧化（TOP ASSAY）前後之顏色比較。 30
圖十二、經由殘餘 $^{13}C_8$-PFOSA 同位素所計算之 TOP ASSAY 氧化效率分布（兩次採樣的樣本含 QA/QC 個數各為 N = 31），不含陰性對照樣本之結果。 31
圖十三、（A）三月份與（B）七月份之樣本中非萃取同位素內標（NIS）隨分析時間變化之穩定度。 33
圖十四、37 種使用於一般 PFAS 分析之萃取用同位素內標（EIS）平均回收率。 34
圖十五、16 種使用於 TOP ASSAY 之萃取用同位素內標（EIS）平均回收率。此處使用 M2PFOA 對 PFOA 進行校正。 35
圖十六、三月份樣品分析過程中每 25 個樣本進行檢量線檢查（CCV）之結果，在此僅列出有檢測到之 PFAS 化合物。 36
圖十七、七月份樣品分析過程中每 25 個樣本進行檢量線檢查（CCV）之結果，在此僅列出有檢測到之 PFAS 化合物。 37
圖十八、泥土標準參考物質（SRM: ERA PFAS IN SOIL-603）中的 PFAS 濃度：三月份與七月份的實際量測值和認證值的對比。 38
圖十九、淡水河底泥中全氟羧酸（PFCA）的種類與濃度分布。 45
圖二十、淡水河底泥中全氟磺酸（PFSA）、全氟磺醯胺（FASA）與全氟烷磺醯氟基 PFAS（PASF-BASED PFAS）的種類與濃度分布。 46

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

圖二十一、淡水河底泥中新興替代 PFAS、多氟調聚物羧酸（FTCA）、多氟調聚物磺酸（FTS）與全氟烷基磷酸鹽（PFPA、PAP）的種類與濃度分布。.....47
圖二十二、淡水河底泥中之總可檢測之全氟羧酸（∑PFCA）、全氟磺酸（∑PFSA）、新興替代 PFAS（$\sum PFAS_{EMERGING}$）與 PFAS 前驅物（$\sum PFAS_{PRECURSOR}$）加總濃度分布。.....48
圖二十三、三月份淡水河底泥樣本中可檢測之 PFAS 物種間的相關圖，星號（*）代表 *P* 值小於 0.05。.....49
圖二十四、七月份淡水河底泥樣本中可檢測之 PFAS 物種間的相關圖，星號（*）代表 *P* 值小於 0.05。.....50
圖二十五、三月份淡水河底泥中各個 PFCA 濃度隨河口距離的變化。.....51
圖二十六、三月份淡水河底泥中各個 PFSA 與 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。.....52
圖二十七、三月份淡水河底泥中各個 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。.....53
圖二十八、七月份淡水河底泥中各個 PFCA 濃度隨河口距離的變化。.....54
圖二十九、七月份淡水河底泥中各個 PFSA 與 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。.....55
圖三十、七月份淡水河底泥中各個 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。.....56
圖三十一、三月份淡水河底泥中常見之全氟羧酸（PFCA）與全氟磺酸（PFSA）在 TOP ASSAY 前後的濃度分布對比。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....60
圖三十二、七月份淡水河底泥中常見之全氟羧酸（PFCA）與全氟磺酸（PFSA）在 TOP ASSAY 前後的濃度分布對比。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....61
圖三十三、三月份淡水河底泥中 PFBA 與 PFPeA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....62
圖三十四、三月份淡水河底泥中 PFHxA 與 PFHpA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....63
圖三十五、三月份淡水河底泥中 PFOA 與 PFNA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....64
圖三十六、三月份淡水河底泥中 PFDA 與 PFUnA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....65
圖三十七、三月份淡水河底泥中 PFDoA 與 PFTrDA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....66
圖三十八、三月份淡水河底泥中 PFTeA 與 PFHxDA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。.....67

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

圖三十九、三月份淡水河底泥中 PFBS 與 PFHxS-L 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 68
圖四十、三月份淡水河底泥中 PFOS-L 與 PFDS 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 69
圖四十一、三月份淡水河底泥中∑PFCA 與∑PFSA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 70
圖四十二、七月份淡水河底泥中 PFBA 與 PFPeA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 71
圖四十三、七月份淡水河底泥中 PFHxA 與 PFHpA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 72
圖四十四、七月份淡水河底泥中 PFOA 與 PFNA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 73
圖四十五、七月份淡水河底泥中 PFDA 與 PFUnA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 74
圖四十六、七月份淡水河底泥中 PFDoA 與 PFTrDA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 75
圖四十七、七月份淡水河底泥中 PFTeDA 與 PFHxDA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 76
圖四十八、七月份淡水河底泥中 PFBS 與 PFHxS-L 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 77
圖四十九、七月份淡水河底泥中 PFOS-L 與 PFDS 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 78
圖五十、七月份淡水河底泥中∑PFCA 與∑PFSA 在 TOP ASSAY 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP ASSAY。 79
圖五十一、三月份與七月份淡水河底泥樣本中 PFCA 與 PFSA 在經過 TOP ASSAY 後的濃度百分比成長。 84
圖五十二、三月份淡水河底泥中 TOP ASSAY 處理後 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA 的莫爾質量平衡。 85
圖五十三、三月份淡水河底泥中 TOP ASSAY 處理後 PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA 的莫爾質量平衡。 86
圖五十四、七月份淡水河底泥中 TOP ASSAY 處理後 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA 的莫爾質量平衡。 87
圖五十五、七月份淡水河底泥中 TOP ASSAY 處理後 PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA 的

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

莫爾質量平衡。.....88

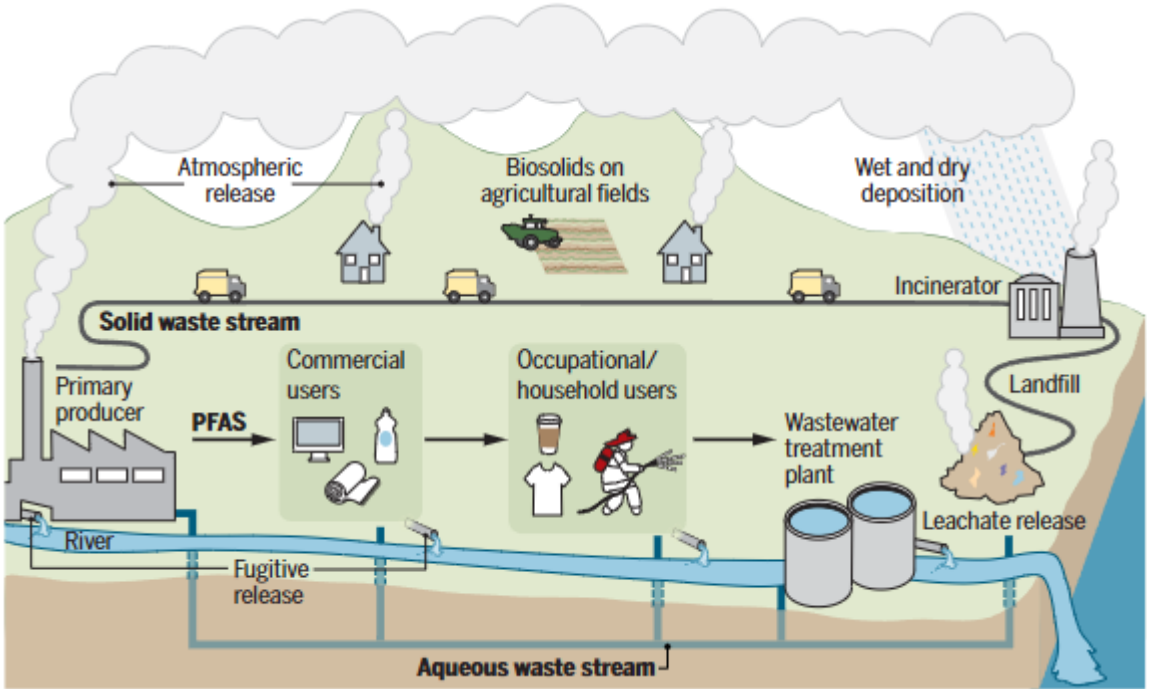
上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

表目錄

表一、42 種 PFAS 前驅物於 TOP ASSAY 後生成產物之莫爾反應轉換率（%）。.....8
表二、採樣地點、時間、距河口距離與經緯度。.....18
表三、UPLC–MS/MS 系統詳細參數與設定。.....24
表四、目標 PFAS 的 MRM、最佳化碰撞電壓與滯留時間。.....25
表五、PFAS 同位素內標的 MRM、最佳化碰撞電壓與滯留時間。.....27
表六、三月份淡水河底泥中常規萃取 PFAS 濃度。.....41
表七、七月份淡水河底泥中常規萃取 PFAS 濃度。.....43
表八、三月份淡水河底泥樣本 TOP ASSAY 處理後之 PFAS 濃度.....58
表九、七月份淡水河底泥樣本 TOP ASSAY 處理後之 PFAS 濃度.....59

第一章　前言

全氟與多氟烷基化合物（Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS）是近年來收到全球矚目的新興關切污染物，由於人工合成的碳氟鍵難以破壞與降解，使得它們在環境中具有持久性與長距離傳播之潛力，被稱為「永遠的化學物質」（Forever Chemicals）。由於 PFAS 獨特的物理與化學特性，使得它們自 1940 年代以來，被廣泛地應用於各式各樣的產業之中，因此它們可以透過許多途徑進入到環境中。除了來自工業生產的直接排放，PFAS 也存在於諸多商業與家庭產品中，人為活動產生的廢棄物與生活污水，也是不可忽視的 PFAS 來源。進入到環境中的 PFAS 亦會透過水與食物等途徑進入到生物體內，長時間的暴露與累積，可能會對生物造成各種有害的影響，並進一步對生態系統造成負面的後果 (Evich et al., 2022)。目前各國政府對於 PFAS 已開始執行系統性的調查環境流布，並採取相關因應措施、立法管制 PFAS 於各類產品或環境中的濃度。然而，目前對於 PFAS 在環境中的分布、傳遞、轉化、甚至分析、清除和降解技術等相關研究，仍有資料量不足與技術改進的空間。因此，本研究旨在開發新穎的研究方法，於台灣本土環境進行實地現場調查，提供數據以利於評估真實水環境中底泥 PFAS 的分布與潛在濃度。



圖一、PFAS 在環境中之循環示意圖。

第二章　研究目的

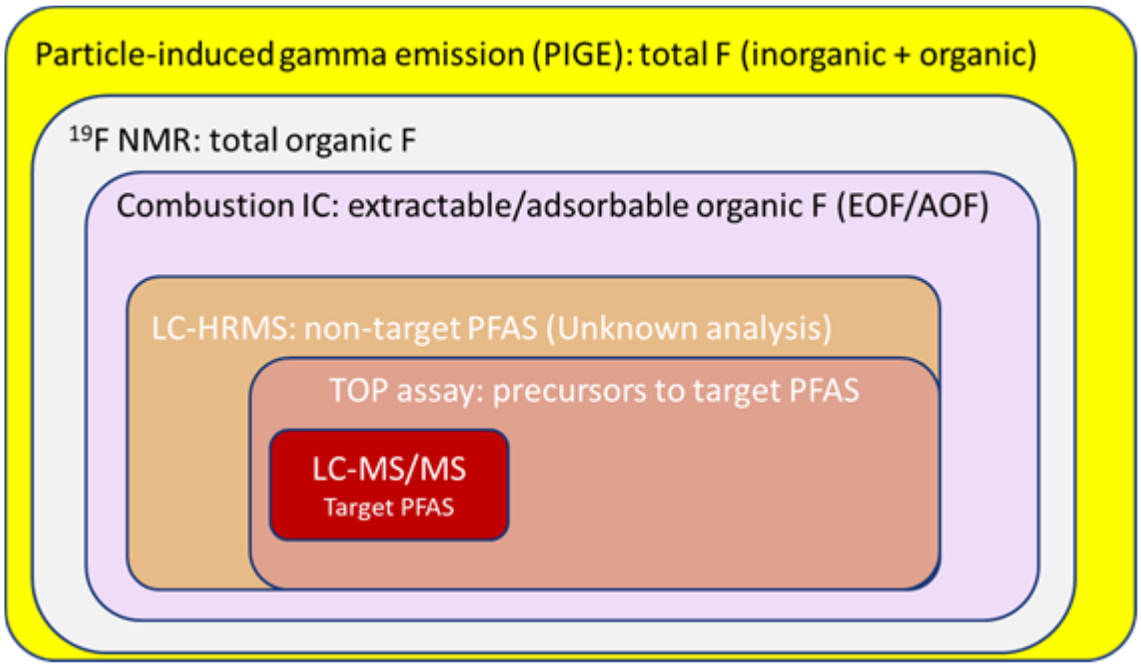
台灣本土的 PFAS 研究，目前也正逐漸起步中，並朝著更廣泛且深入的 PFAS 研究課題前進。過去為數不多的本土研究已證實，台灣有相關產業會將 PFAS 釋放至周遭水環境中(Chen et al., 2024; Lin et al., 2010; Lin et al., 2009)，可檢測多種 PFAS 存在於河水、底泥與生物中。近年來環境部執行的河川底泥監測，也顯示台灣 30 條河川的底泥存在全氟辛酸（PFOA）、全氟辛磺酸（PFOS）與全氟己烷磺酸（PFHxS）。然而，PFAS 化合物家族種類繁多，美國環保署 CompTox 資料庫中已登錄超過 14,000 多種 PFAS 物質，但現有的標準分析方法僅能定量分析約 40 種 PFAS，僅僅占總有機氟化物的 1−10%，受限的分析能力，使得 PFAS 在環境中的真實流布被大大地低估。因此，本研究計劃案擬開發總可氧化前驅物法（以下簡稱 TOP assay）於環境樣本的分析應用，透過化學轉化的方法瞭解前驅物在環境中的潛在分布。

另一方面，許 PFAS 是以多樣化的前驅物型態存在並進入水環境中，這些前驅物同樣隨著水流移動，進而吸附於懸浮顆粒與底泥表面，或進入到水生生物體內。而 PFAS 前驅物在環境中相對容易被微生物降解，隨著時間逐漸被轉化為常見的 PFAS 化合物，例如生成全氟辛酸（PFOA）與全氟辛磺酸（PFOS）等受管制規範之化合物 (Eriksson et al., 2017)，由此可見瞭解前驅物在環境中之分布和行為的必要性與重要性。

然而，現時之 PFAS 標準分析方法對於前驅物的檢測非常匱乏，因此，拓展分析廣度，以檢測潛藏於環境中多樣化的 PFAS 與其前驅物，是當下重要的研究發展方向之一。除了標的分析（Target Analysis）之外，目前有文獻上已有數種方法應用與發表，例如非標的未知分析（Non-target/Unknown Analysis）、總可氧化前驅物法（Total Oxidizable Precursor assay, TOP assay）、可萃取有機氟（Extractable Organic Fluorine, EOF）、可吸附有機氟（Absorbable Organic Fluorine, AOF）等方法可以擴展 PFAS 或有機氟化物的檢測範圍（圖二）(McDonough et al., 2019)。

TOP assay 的原理為利用強氧化劑在鹼性環境中受熱後，產生氫氧自由基（OH•）來攻擊相對脆弱的 PFAS 前驅物，並將其降解為穩定的 PFAS 終端產物：全氟羧酸（Perfluoroalkyl carboxylic acid, PFCA），例如全氟辛酸（PFOA）和全氟己酸（PFHxA）等，反應前後增加的 PFCA 再透過超高效能液相層析串聯質譜儀（UPLC−MS/MS）進行定量，藉此估計可能的 PFAS 前驅物總含量。TOP assay 能在既有的質譜分析儀器下，利用一般實驗室常見的設備，以簡單迅速且方便操作的實驗過程，提供寶貴的 PFAS 前驅物訊息，提高了 PFAS 在環境中的可檢測程

度；同時，可反應之 PFAS 前驅物的含量比例，有潛力被應用於 PFAS 污染來源的示蹤劑(Ateia et al., 2023; Houtz and Sedlak, 2012; Ruyle et al., 2021)。雖然非標的未知分析也可獲取更多潛在 PFAS 前驅物的訊息，但儀器的維運與分析成本相對較高，且高解析度質譜的數據分析，需要進階的質譜使用者進行分析取得可靠的結果。可萃取有機氟與可吸附有機氟兩種方法能夠提供總有機氟的訊息，但是使用的燃燒式離子層析儀設備在國內學術界非常稀有。相比之下，可凸顯出 TOP assay 低成本與簡易操作的優點，因此有開發與應用的價值。



圖二、量測 PFAS、有機氟以及總氟之分析方法，與方法選擇性和包容性

本計畫案擬以河川底泥為研究目標，規劃前往淡水河主河道（感潮河段）與三大支流進行底泥採樣。選擇淡水河作為研究區域之原因為：

1) 近年來的已有政府單位報告（環境部化學物質流布背景調查計畫）指出淡水河流域之底泥可量測到 PFOA、PFOS 與 PFHxS，且濃度範圍位於全台 30 條河川的前段班。此外，亦有文獻報導淡水河之表水與懸浮顆粒可量測到多種 PFAS 化合物(Shiu et al., 2023)，顯示此流域有來自於大台北地區的人為 PFAS 污染來源，但 PFAS 前驅物之含量仍未知。
2) 淡水河主河段受到潮汐作用高度影響，鹽度變化劇烈。在海淡水混和區域，由於離子強度的增加，會造成顆粒體的凝聚效應，產生自生源懸浮顆粒進而沉積於河床上。在此過程中，PFAS 與顆粒體的親和力會增強，水−顆粒間的分配係數提高，令部分 PFAS 透過顆粒清除效應自水體中被移除至底泥，並非完全被河水帶出至海洋。而河口區域富集 PFAS 的底泥，可能會對底棲生

態系造成潛在的影響。

3) 淡水河為台灣北部第一大河，流量豐沛。流域內人為活動高度發展，會帶來的大量可能使用含有 PFAS 的家庭生活與商業廢水。再者，大漢溪流域諸多的工業區，例如電鍍工廠、塑膠與金屬加工廠等都可能使用含有 PFAS 的介面活性劑與化學品，而導致河川 PFAS 污染問題，都需要進一步調查才可驗證確切來源。

本研究計畫之結果，將有助於瞭解 PFAS 從淡水河流域底泥沉積物中的更多元的 PFAS 分布，並初步驗證 PFAS 含量是否被低估。本研究所得之結果，可提供給相關部會做為背景參考，將會有助於建構更完整的 PFAS 污染暴露與健康風險評估。

第三章　文獻探討

TOP assay 的應用最早於 2012 年由 Houtz 與 Sedlak (Houtz and Sedlak, 2012) 提出，利用強氧化劑在鹼性環境中並加熱，產生大量氫氧自由基（OH•），藉此破壞水中隱藏的 PFAS 前驅物，使其分解為穩定的 PFCA。Houtz 等人 (Houtz et al., 2013) 更進一步將 TOP assay 應用於受水成膜泡沫（Aqueous Film-Forming Foam, AFFF）污染的地下水與土壤，特別是固態樣本的土壤，需要先使用溶劑萃取出其中的 PFAS，再將溶劑吹乾轉化為水相，並使用 TOP assay 進行分析。

在 Houtz 與 Sedlak 之後有其他變化型態的 TOP assay 文獻陸續發表，例如除了使用化學氧化方法，Zweigle 等人亦提出利用紫外光（UV）與二氧化鈦（TiO2）催化劑來產生氫氧自由基（PhotoTOP）(Zweigle et al., 2022)，以同樣原理轉化 PFAS 前驅物至 PFCA。相較於傳統方法，PhotoTOP 可以提供更穩定的自由基生產效率，不受限於化學氧化劑的添加量，同時避免添加大量鹽類於樣本中。然而，PhotoTOP 的明顯缺點是設置更複雜，並且更難以標準化（例如均勻 UV 照射、UV 燈源距離、與樣本所接收之 UV 能量）。

對於固態基質樣本，由於必須要先使用溶劑萃取再進行 TOP assay，在此過程中或許會有萃取與回收的損失。因此，改良的 Direct TOP assay（dTOP）被開發出來，直接將固體樣本與強氧化劑之鹼性水溶液混合，加熱反應後，再進行 PFAS 萃取與分析(Göckener et al., 2020; Göckener et al., 2021; Göckener et al., 2023; Göckener et al., 2022; Zweigle et al., 2023)。此方法理論上可保留更多 PFAS 前驅物並進行氧化，然而固體樣本像是底泥或是生物組織，通常存在更多基質干擾物，反而會提高檢測極限。此外，dTOP 通常需要添加更多的氧化劑，才能夠有效提供過量的自由基進而降解 PFAS 前驅物。

TOP assay 所轉化之 PFAS 以 PFCA 為主，雖然亦有文獻報導在氧化後有 PFSA 之生成，但轉換效率通常不高。目前發表之研究文獻中，已經有 40 多種市售可取得之 PFAS 前驅物被用來測試 TOP assay，並探討其轉化成不同 PFCA 物種的效率。此外，像是 6:2 FTS、8:2 FTS 或 FOSA 等相對較容易取得純物質之前驅物，也常被用來作為 TOP assay 氧化效率的 QA/QC。已知可被 TOP assay 氧化之前驅物以及其轉換率整理於表 XX 中，可見不同文獻之間所報導之氧化轉換率有一定程度的變異範圍，這可能是由於方法尚未標準化所導致，例如藥劑與氧化反應濃度的選擇，前處理程序，儀器之靈敏與準確度，強氧化劑與鹼性試劑本身所帶有的 PFAS 空白背景值，這些因素都會導致 TOP assay 的最終產物組成有所變化。儘管 40 多種 PFAS 前驅物無法完全代表所有潛在的 PFAS 物種，且轉換效率仍帶有一定範圍的變化，但

這些資訊可提供寶貴的資訊讓我們嘗試回推可能的前驅物種類與濃度。例如 Ruyle 等人(Ruyle et al., 2021)開發應用貝葉斯推論方法（Bayesian inference），將 TOP assay 後所增加的 ΔPFCA，套用進模型中來重建可氧化前驅物的氟化碳鍊長度、來源和濃度。

由於常見的 PFAS 標的分析方法大多只包含 C4-PFCA (PFBA)與 C4-PFSA (PFBS)，然而 TOP assay 可降解某些 PFAS 前驅物並產生超短鍊 PFAS，例如 PFPrA 與 TFA 等。因此 Janda 等人呼籲若要完整計算 TOP assay 後的氟質量平衡，超短鍊 PFAS 的分析必須要被加入標的分析之中(Janda et al., 2019)。

儘管 TOP assay 已經在過去十年的時間內被應用於各種分析與評估，但目前仍然沒有關於其任何的標準化參考方法或共識。澳洲是目前將 TOP assay 納入其 PFAS 監測與管理方法的少數國家之一，例如昆士蘭州環境和遺產保護部門(Department of Environment and Heritage Protection)使用 TOP assay 來規範 AFFF 的氟含量。由於 AFFF 的成分會隨著時間的推移而演變，受到 AFFF 影響的場地可能存在大量的 PFAS 前驅物，包括含有陽離子、陰離子和兩性離子官能團的 PFAS 前驅物，這些前驅物會隨著時間的推移，通過生物和非生物轉化，導致更多 PFCA 的生成。因此，AFFF 污染的場地可受益於 TOP assay 檢測數據，以重建 AFFF 配方與成分，並可應用於環境法醫應用，因為前驅物識別可能有助於了解污染來源。

已發表之文獻對於 TOP assay 之反應條件亦有多種調整，反應溫度大部分均採用 85°C，反應時間則從 6 小時至 20 小時皆有，但時間長短主要取決於反應試劑之添加量。多數文章對強氧化劑之主要選擇為 $K_2S_2O_8$，少數文獻使用 $Na_2S_2O_8$ 與 $(NH_4)_2S_2O_8$，後兩種藥品的優勢為溶解度較大，針對有機物質含量較高的基質，可以有效添加更多強氧化劑質量。鹼性試劑的選擇以 NaOH 為主，根據 TOP assay 的反應化學計量顯示，兩者的莫爾數比值（$K_2S_2O_8$：NaOH）為 1：2，如下方反應式：

Reaction 1: $\boldsymbol{S_2O_8^{2-} + heat \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}}$

Reaction 2: $\boldsymbol{SO_4^{\cdot-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\cdot}}$

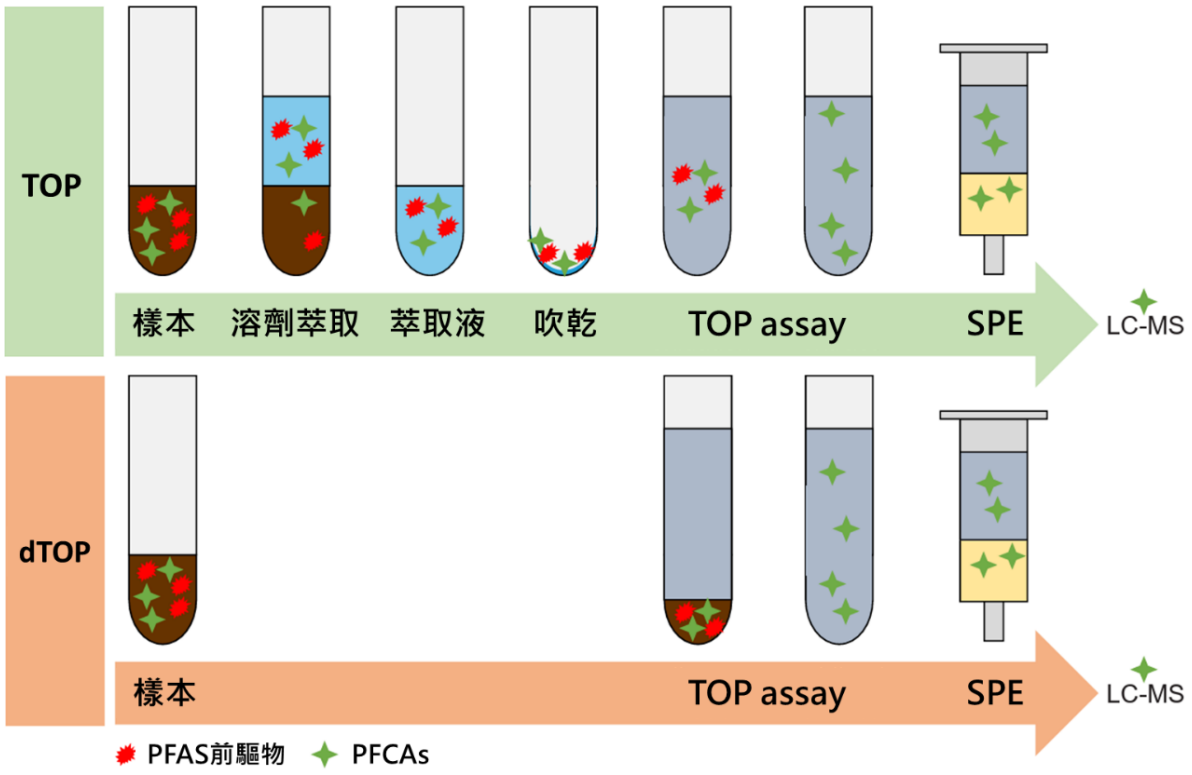
Overall Reaction: $\boldsymbol{1S_2O_8^{2-} + 2OH^- + heat \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2OH^{\cdot}}$

通常鹼性試劑會添加多一些，以確保強氧化劑可以完全反應殆盡。因此常見的試劑比例為 60 mM $K_2S_2O_8$：150 mM NaOH 或 60 mM $K_2S_2O_8$：125 mM NaOH，倘若目標基質之有機物含量較高或 AFFF 嚴重污染的樣本，可將試劑比例調升至 200 mM $K_2S_2O_8$：500 mM NaOH 或是更高，但要確保比值維持 1：2。

有鑑於 TOP assay 的氧化劑添加量與樣本中的有機質濃度息息相關，要如何確

保所產生的自由基可以攻擊 PFAS 前驅物，Tsou 等人(Tsou et al., 2023)建議可於每個樣本中添加 $^{13}C_8$-PFOSA 同位素，由於 $^{13}C_8$-PFOSA 被完全轉化後主要會形成 $^{13}C_8$-PFOA，不會干擾樣本中原生 PFOA（native PFOA）的濃度，因此可以利用 $^{13}C_8$-PFOSA 的殘量百分比或是 $^{13}C_8$-PFOA 的生成百分比，來做為 TOP assay 是否已有效地完全轉化樣本中 PFAS 前驅物的指示劑。目前除了 $^{13}C_8$-PFOSA 之外，尚未有其他適合的同位素標定 PFAS 前驅物可做類似的應用，因為其他同位素標定的 PFAS 前驅物降解後會生成非同位素標定的 PFCA（native PFCA）。需要注意的是，使用 $^{13}C_8$-PFOSA 作為 TOP assay 效率指標時，後端的樣本分析流程需相應做調整，例如進行 SPE 時要避免添加 EPA 1633 方法內部的 surrogate 標準品，因為其中含有 $^{13}C_8$-PFOA 與 $^{13}C_8$-PFOSA，須改用它種同位素來做為 surrogate，例如 $^{13}C_2$-PFOA 或 $^{13}C_4$-PFOA。

環境中存在許多潛在的 PFAS 前驅物，結構多元，並普遍缺乏標準分析樣本進行準確的定量分析。因此 TOP assay 可提供一個快速簡便的方法，將 PFAS 前驅物們強制轉化為可定量分析的 PFCA，因此，此方法可結合現有的標的分析方法，再搭配高解析度非標的未知分析方法，以此來推斷樣本中被低估的 PFAS 含量(Ateia et al., 2023; Lange et al., 2024)。



圖三、傳統 TOP assay 與 Direct TOP assay (dTOP)之流程比較，修改自 Lange et al. (2024)。

表一、42 種 PFAS 前驅物於 TOP assay 後生成產物之莫爾反應轉換率（%）。

Precursor	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFMOPrA	PFBS	PFHxS	PFOS	Sum	Reference
4:2FTS	29	26	28	0.1												83	Tsou et al. (2023)
		35	24	3.0												62	Martin et al. (2019)
			54													54	Joerss et al. (2020)
	68	38	6.0	1.0												113	Zhao et al. (2023), Baqar et al. (2024)
	94	27	6.5	1.6												129	Zhao et al. (2023)
6:2FTS			28	35	29	3.0										95	Larsson (2020)
	11	15	26	24	28	3.0										107	Tsou et al. (2023)
		10	20	20	15	5.0										70	Liu et al. (2022)
		23	21	24	17	2.0										87	Martin et al. (2019)
			22	27	22	2.0										73	Houtz and Sedlak (2012)
			15	35	15	2.0										67	Zhang et al. (2019)
			25	32	31	3.0										91	Joerss et al. (2020)
			27	24	22	2.0										75	Pettersson et al. (2024)
			30	40	33	3.6										106	Fredriksson et al. (2022)
		12	17	34	6.0	1.0										70	Zhao et al. (2023), Baqar et al. (2024)
		6.0	17	32	6.0	5.0										66	Zhao et al. (2023)
			15	16	19	2.0										52	Martínez et al. (2024)
8:2FTS	2.0	10	12	25	32	13	3.0	3.0								100	Tsou et al. (2023)
		5.0	20	10	20	30	20	5.0								110	Liu et al. (2022)
		6.0	9.0	16	19	25	20	2.0								97	Martin et al. (2019)
			18	15	17	40	9.2	1.8								101	Meng et al. (2021)
			11	12	19	27	21	3.0								93	Houtz and Sedlak (2012)
			12	11	15	34	25	2.2								99	Wang et al. (2022)
			14	16	19	23	20									92	Gonzalez et al. (2021)
			9	13	22	32	33	3.0								112	Simonnet-Laprade et al. (2019)
			13	13	16	40	16	4.0								102	Qiao et al. (2024)
			13	11	13	40	16	2.0								95	Wang et al. (2020)

Precursor	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFMOPrA	PFBS	PFHxS	PFOS	Sum	Reference
8:2FTS			18	17	18	42	9.0	0.7								105	Zhao et al. (2023), Baqar et al. (2024)
			11	17	22	40	7.0	0.2								97	Zhao et al. (2023)
				17	30	40	13	0.6								100	Pickard et al. (2022)
				16	30	41	9	1.3								98	Pickard et al. (2022)
10:2FTS		1.1	2.0	3.0	6.0	14	16	29	28	3.0						102	Martin et al. (2019)
					13	7	16	36	23	4.0						99	Pickard et al. (2022)
3:3FTCA			3													3	Capozzi et al. (2023)
5:3FTCA	29	18	28	13	2.0											90	Tsou et al. (2023)
		30	42	12	4.0											88	Martin et al. (2019)
			3.0	4.0	6.0											13	Capozzi et al. (2023)
7:3FTCA	11	14	21	25	40	17	3.0									131	Tsou et al. (2023)
		12	15	18	36	8	3.0									92	Martin et al. (2019)
			14	18	25	13	1.2									71	Cioni et al. (2022)
			3.0	2.0	11	14	8.0									38	Capozzi et al. (2023)
8:2FTCA			11	14	19	23	25	4.5								95	Wang et al. (2018)
6:2FTUCA			8.9	7.6	19											35	Cioni et al. (2022)
		21	21	17	31											90	Martin et al. (2019)
8:2FTUCA		10	14	19	16	14	26									99	Martin et al. (2019)
10:2FTUCA		4.0	6.0	9.0	13	17	16	18	29							112	Martin et al. (2019)
6:2FTAB		15	30	25	15	5.0										90	Liu et al. (2022)
		17	21	33	8.0	1.4										80	Martin et al. (2019)
	11	14	19	38	8.0	2.0										92	Tsou et al. (2023)
5:3FtB		20	35	10	5.0											70	Liu et al. (2022)
5:1:2 FtB		20	20	20	5.0											65	Liu et al. (2022)
PFOAB						2.3	71									73	Martin et al. (2019)
PFOANO						2.0	79									81	Martin et al. (2019)
6:2diPAP			24	61	51	21										157	Simonnet-Laprade et al. (2019)
			23	45	31	13										110	Wang et al. (2018)

Precursor	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFMOPrA	PFBS	PFHxS	PFOS	Sum	Reference
6:2diPAP			27	47	33	15										122	Houtz and Sedlak (2012)
			17	24	28	12										81	Gockener et al. (2020)
8:2diPAP			11	16	23	42	36	14								141	Wang et al. (2018)
			10	17	24	43	38	13								145	Houtz and Sedlak (2012)
			11	9.1	15	23	22	12								92	Gockener et al. (2020)
diSAmPAP							120									120	Janda et al. (2019)
4:2 FTOH			94	6.5												100	Chinthakindi et al. (2021)
6:2 FTOH			78	14	5.6	2.5										100	Chinthakindi et al. (2021)
7:1 FTOH			57	28	7.9	6.0	1.4									100	Chinthakindi et al. (2021)
8:2 FTOH			52	24	11	9.0	4.7	0.5								100	Chinthakindi et al. (2021)
			5.0	27	36	17	12									97	Mumtaz et al. (2019)
10:2 FTOH			60	15	7.1	4.7	2.6	4.9	4.8	0.6						100	Chinthakindi et al. (2021)
			11	31	34	2.0	12	13	1.0							104	Mumtaz et al. (2019)
ADONA												98				98	Zhang et al. (2019)
												130				130	Cioni et al. (2022)
FEtSA	88															88	Janda et al. (2019)
FBSA			65													65	Janda et al. (2019)
			106													106	Tsou et al. (2023)
			92										4.5			97	Larsson (2020)
FHxSA					84											84	Janda et al. (2019)
				3.0	95											98	Liu et al. (2022)
				1.3	96											97	Martin et al. (2019)
					95									1.5		97	Cook et al. (2022)
					98											98	Tsou et al. (2023)
FOSA (PFOSA)							106								3.9	110	Larsson (2020)
							103									103	Janda et al. (2019)
						1.5	88									90	Martin et al. (2019)
							106									106	Meng et al. (2021)
							97									97	Houtz and Sedlak (2012)

Precursor	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFMOPrA	PFBS	PFHxS	PFOS	Sum	Reference
FOSA (PFOSA)							98									98	Wang et al. (2022)
							87									87	Zhang et al. (2019)
					0.4	1.1	128								2	131	Simonnet-Laprade et al. (2019)
							116									116	Qiao et al. (2024)
							97									97	Wang et al. (2018)
							112									112	Wang et al. (2020)
							103									103	Zhao et al. (2023), Baqar et al. (2024)
						2.6	97									100	Pickard et al. (2022)
						3.0	93	1.8								97	Pickard et al. (2022)
					3.3	5.3	90	0.5								99	Pickard et al. (2022)
					7.0	6.0	84	1.0								98	Pickard et al. (2022)
FDSA				9.0				5.0	83	1.0						98	Pickard et al. (2022)
N-Me-FOSA						0.7	84									85	Martin et al. (2019)
N-Et-FOSA					5.0		90									95	Rehnstam et al. (2023)
						0.7	76									77	Martin et al. (2019)
FOSAA						2.0	88									90	Martin et al. (2019)
					28		70									98	Pickard et al. (2022)
N-Me-FOSAA							92									92	Houtz and Sedlak (2012)
						4.0	87									91	Tsou et al. (2023)
						1.7	94									96	Martin et al. (2019)
							116									116	Glover et al. (2018)
							75									75	Gonzalez et al. (2021)
				0.6	1.8	4.1	121								1.0	129	Simonnet-Laprade et al. (2019)
				0.4	10	12	77	1.3								100	Pickard et al. (2022)
				11	22	15	49	2.0								100	Pickard et al. (2022)
					10	4.6	77	6.9								99	Pickard et al. (2022)
N-Et-FOSAA							110									110	Houtz and Sedlak (2012)
							78									78	Sapozhnikova et al. (2023)

Precursor	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFMOPrA	PFBS	PFHxS	PFOS	Sum	Reference
N-Et-FOSAA						6.0	87									93	Tsou et al. (2023)
						1.2	95									96	Martin et al. (2019)
						3.0	89									92	Joerss et al. (2020)
			3.1	5.5	3.4	7.1	63									82	Gockener et al. (2020)
N-Et-FOSE						4.0	46									50	Joerss et al. (2020)
PFHxSAm					95	5.0										100	Cook et al. (2022)
				3.0	90											93	Liu et al. (2022)
					92											92	Tsou et al. (2023)
PFOSAm						2.5	89									92	Martin et al. (2019)
PFHxSAmS				1.0	105											106	Liu et al. (2022)
PFOSAmS						1.3	68									69	Martin et al. (2019)
PFOSB						2.0	73									75	Martin et al. (2019)
PFOSNO						2.0	73									75	Martin et al. (2019)

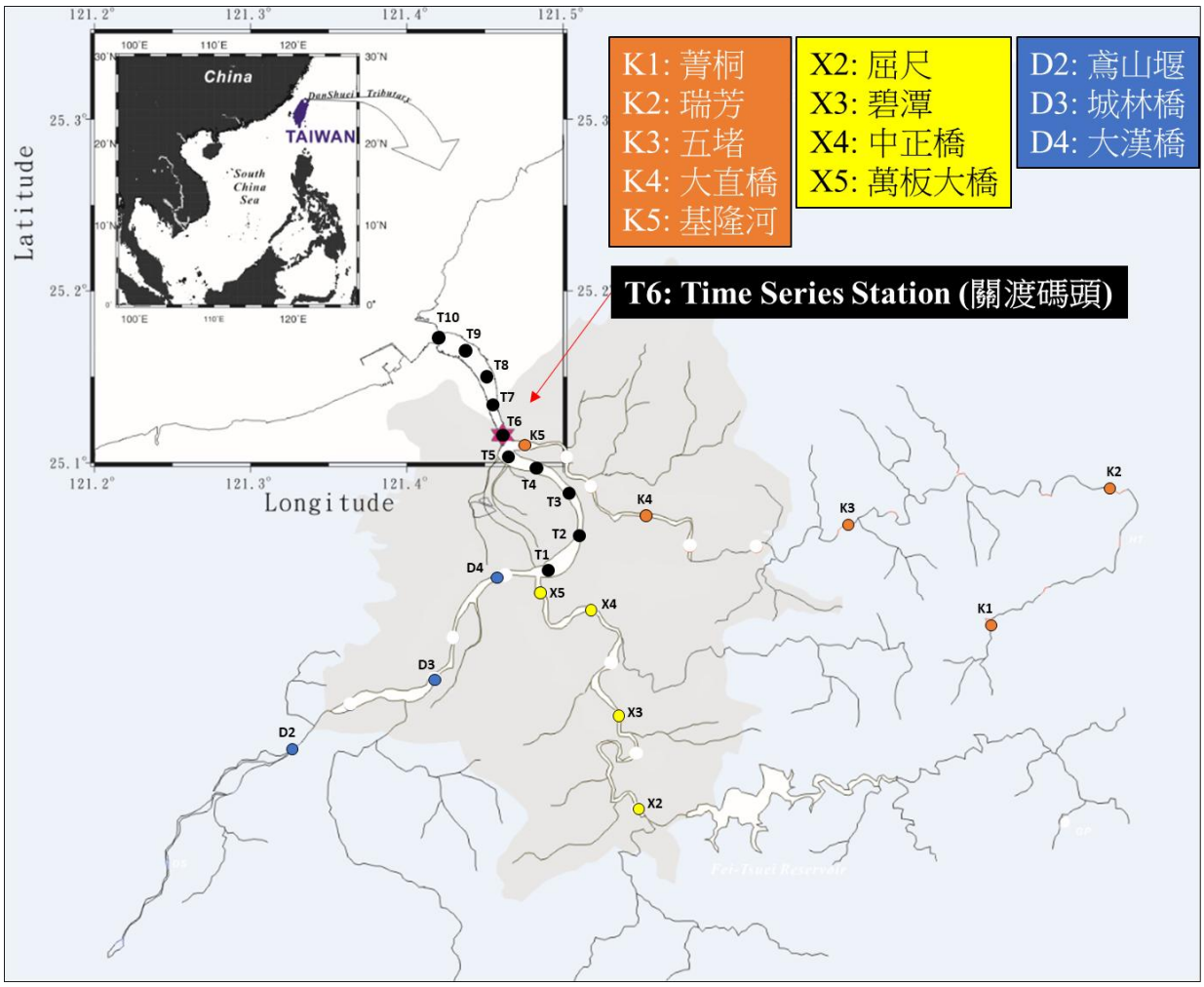
第四章　研究方法與過程

4.1 現場採樣

本研究計畫前往淡水河主河道（感潮河段）進行兩次採樣，分別於枯水期（11 至 4 月）與豐水期（5 至 10 月）各一次。雨季時期將會避免於連日大雨後、或颱風過後進行採樣，以取得具有代表性的樣本。採樣點涵蓋無鹽度干擾之河段與海淡水高度混合之河段，從河口（淡江大橋）至江子翠（大漢溪與新店溪交會口）這段區間取 10 個站位。此外，於基隆河、大漢溪與新店溪三條主要支流中，分別於上中下游取樣，作為對照與控制組（圖四）。

底泥將使用抓泥器進行採樣，河水將會使用延長採樣桿搭配蠕動幫浦現場收集，並於實驗室或現場過濾，同時收集顆粒與過濾水樣。即時的基本水質參數（例如溫度、鹽度、pH、ORP 與溶氧）亦會於現場使用手持式探針（Hanna Multiparameter HI98196）與簡易型溫鹽深儀量測。樣本取回實驗室後，河水樣本以冷凍保存，底泥與懸浮顆粒樣本立即冷凍乾燥並均質化。河水與懸浮顆粒樣本為額外輔助資料，本報告將以底泥樣本為主。

枯水期採樣於 2025 年 3 月 17 至 19 日完成。3 月 17 日與 3 月 18 日進行淡水河系支流中上游採樣，驅車前往新店溪、基隆河與大漢溪上游與中游河段，每條河流採集 4 個站位，於河邊凸堤、浮台或是穿戴青蛙裝涉水取樣（圖五）。3 月 19 日進行主河道空間與時序採樣，當天一早 7 點前往關渡棧橋碼頭架設儀器（圖六），進行時序採樣。潮汐預報上午 8 點左右為最低潮，因此時序採樣將持續 12 小時至晚上 8 點，以採集完整的潮汐循環。另一組人員則搭乘小艇，由關渡中港河碼頭出發，於主河道進行空間分布採樣（圖七）。豐水期採樣於 2025 年 7 月 14 至 16 日完成，14 與 15 日兩天驅車前往中上游進行採樣，16 日當天同樣於關渡棧橋碼頭架設儀器並進行定點時序與小艇採樣。兩次採樣的地點、時間、距河口距離與經緯度整理於表二。



圖四、淡水河流域採樣站位。代號 T 為淡水河，K 為基隆河，D 為大漢溪，X 為新店溪。





圖五、於中上游河道進行底泥採樣，(上圖：瑞芳瑞峰橋下）青蛙裝涉水或於（下圖：大直橋下）浮台上使用抓泥器。





圖六、於關渡棧橋碼頭架設儀器與採樣設備。





圖七、搭乘小艇於淡水河主河道採樣，使用抓泥器採集底泥（下圖）。

表二、採樣地點、時間、距河口距離與經緯度。

2025/03/17–2025/03/19

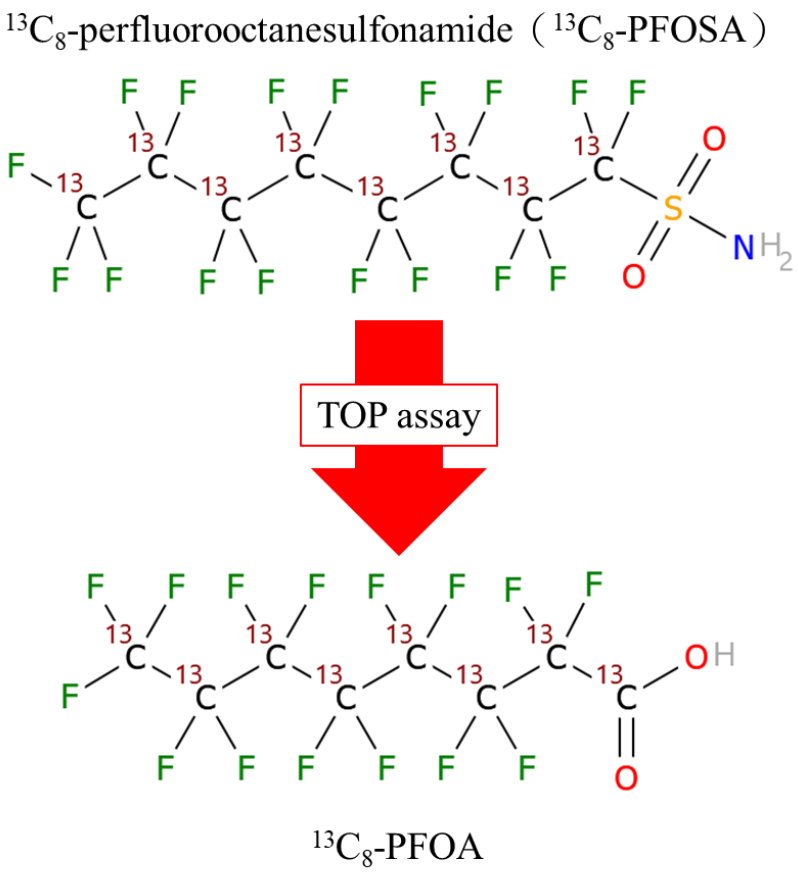
#	Station ID	Location		Date	Time	Distance to river mouth (km)	Latitute	Longitude
1	K1	菁桐	岸邊	3/17/2025	9:31 AM	86	25°01'22.5"N	121°43'22.7"E
2	K2	瑞芳	岸邊	3/17/2025	10:41 AM	65	25°06'26.1"N	121°48'38.0"E
3	K3	五堵	岸邊	3/17/2025	11:44 AM	39	25°04'31.7"N	121°39'38.7"E
4	K4	大直橋	岸邊	3/17/2025	1:47 PM	22	25°04'32.8"N	121°32'37.7"E
5	K5	基隆河	小艇	3/19/2025	11:00 AM	12	25°06'45.2"N	121°28'53.3"E
6	D2	鳶山堰	岸邊	3/18/2025	9:33 AM	43	24°55'48.6"N	121°20'36.4"E
7	D3	城林橋	岸邊	3/18/2025	10:45 AM	32	24°58'10.2"N	121°25'29.4"E
8	D4	大漢橋	小艇	3/19/2025	8:57 AM	22	25°02'12.1"N	121°27'44.3"E
9	X2	屈尺	岸邊	3/18/2025	12:40 PM	48	24°54'43.2"N	121°32'53.0"E
10	X3	碧潭	岸邊	3/18/2025	1:28 PM	38	24°57'06.0"N	121°32'17.6"E
11	X4	中正橋	岸邊	3/17/2025	2:50 PM	28	25°01'11.7"N	121°31'02.3"E
12	X5	萬板大橋	小艇	3/19/2025	9:25 AM	22	25°01'45.6"N	121°29'09.3"E
13	T1	中興-新北大橋	小艇	3/19/2025	9:43 AM	20	25°02'37.9"N	121°29'22.1"E
14	T2	台北橋	小艇	3/19/2025	10:00 AM	18	25°03'48.3"N	121°30'24.4"E
15	T3	重陽橋	小艇	3/19/2025	10:15 AM	15	25°05'05.7"N	121°30'09.1"E
16	T4	溪美大排	小艇	3/19/2025	10:25 AM	13	25°05'52.4"N	121°29'14.5"E
17	T5	社子島	小艇	3/19/2025	10:43 AM	11	25°06'19.6"N	121°27'49.5"E
18	T6	關渡碼頭	小艇	3/19/2025	11:06 AM	9	25°07'13.5"N	121°27'35.2"E
19	T7	竹圍	小艇	3/19/2025	11:26 AM	7	25°08'11.8"N	121°27'14.1"E
20	T8	紅樹林	小艇	3/19/2025	12:00 PM	5	25°08'57.4"N	121°26'59.9"E
21	T9	淡水	小艇	3/19/2025	12:13 PM	4	25°09'45.6"N	121°26'24.0"E
22	T10	淡江大橋	小艇	3/19/2025	12:26 PM	1	25°10'23.7"N	121°25'12.7"E

2025/07/14 - 2025/07/16

#	Station ID	Location		Date	Time	Distance to river mouth (km)	Latitute	Longitude
1	K1	菁桐	岸邊	7/14/2025	7:33 AM	86	25°01'22.5"N	121°43'22.7"E
2	K2	瑞芳	岸邊	7/14/2025	8:43 AM	65	25°06'26.1"N	121°48'38.0"E
3	K3	五堵	岸邊	7/14/2025	9:35 AM	39	25°04'31.7"N	121°39'38.7"E
4	K4	大直橋	岸邊	7/14/2025	10:42 AM	22	25°04'32.8"N	121°32'37.7"E
5	K5	基隆河	小艇	7/16/2025	11:10 AM	12	25°06'45.2"N	121°28'53.3"E
6	D2	鳶山堰	岸邊	7/15/2025	8:07 AM	43	24°55'48.6"N	121°20'36.4"E
7	D3	城林橋	岸邊	7/15/2025	9:00 AM	32	24°58'10.2"N	121°25'29.4"E
8	D4	大漢橋	小艇	7/16/2025	9:26 AM	22	25°02'12.1"N	121°27'44.3"E
9	X2	屈尺	岸邊	7/15/2025	10:03 AM	48	24°54'43.2"N	121°32'53.0"E
10	X3	碧潭	岸邊	7/15/2025	10:25 AM	38	24°57'06.0"N	121°32'17.6"E
11	X4	中正橋	岸邊	7/14/2025	11:36 AM	28	25°01'11.7"N	121°31'02.3"E
12	X5	萬板大橋	小艇	7/16/2025	9:51 AM	22	25°01'45.6"N	121°29'09.3"E
13	T1	中興-新北大橋	小艇	7/16/2025	10:04 AM	20	25°02'37.9"N	121°29'22.1"E
14	T2	台北橋	小艇	7/16/2025	10:52 AM	18	25°03'48.3"N	121°30'24.4"E
15	T3	重陽橋	小艇	7/16/2025	10:59 AM	15	25°05'05.7"N	121°30'09.1"E
16	T4	溪美大排	小艇	7/16/2025	11:23 AM	13	25°05'52.4"N	121°29'14.5"E
17	T5	社子島	小艇	7/16/2025	11:33 AM	11	25°06'19.6"N	121°27'49.5"E
18	T6	關渡碼頭	小艇	7/16/2025	11:54 AM	9	25°07'13.5"N	121°27'35.2"E
19	T7	竹圍	小艇	7/16/2025	11:44 AM	7	25°08'11.8"N	121°27'14.1"E
20	T8	紅樹林	小艇	7/16/2025	12:11 PM	5	25°08'57.4"N	121°26'59.9"E
21	T9	淡水	小艇	7/16/2025	12:36 PM	4	25°09'45.6"N	121°26'24.0"E
22	T10	淡江大橋	小艇	7/16/2025	12:22 PM	1	25°10'23.7"N	121°25'12.7"E

4.2 使用 PFAS 同位素估算氧化效率

本研究計畫案擬先開發最佳化的實驗條件，利用同位素標定之 PFAS 前驅物作為內標，藉此追蹤每一個樣本的氧化效率，確保可以達到接近 100%的前驅物氧化率。使用的內標為碳 13 標定的 $^{13}C_8$-perfluorooctanesulfonamide（$^{13}C_8$-PFOSA），此化合物經由 TOP assay 反應之後，會被轉化為 $^{13}C_8$-PFOA（圖八），因此可藉由此反應的轉換效率，來判別樣本中的 PFAS 前驅物是否完全被氧化。



圖八、$^{13}C_8$-PFOSA 經過 TOP assay 轉化為 $^{13}C_8$-PFOA。

4.3 PFAS 萃取與分析步驟

乾燥後的底泥樣本如圖九，將大顆粒石頭、植物、垃圾等異物篩選掉，底泥樣本均質後始可取樣。實驗步驟可分為常規萃取（Regular）與 TOP assay 兩個部分，以下為步驟描述：

1) 常規 PFAS 萃取：使用 USEPA Method 1633 所描述之方法為基底，僅有稍微修改試劑與樣本比例。首先秤量 0.50 克的乾燥沉積物樣本，加入 0.1 ng 的萃取用 PFAS 同位素內標（extractable internal standard, EIS，共 37 種 PFAS 同位素）後，使用鹼性甲醇與乙腈序列式萃取底泥與懸浮顆粒樣本，離心後收取上清萃取液，吹氮濃縮後將萃取液和純水混合，使溶劑比降低至<20%，再將稀釋過的萃取液透過 WAX-GCB 固相萃取管柱（Weak Anion-eXchange, WAX resin）進行純化，純化後的樣本再經過吹氮濃縮之後上機分析。
2) TOP assay：首先秤量 0.50 克的乾燥沉積物樣本，用鹼性甲醇與乙腈序列萃取底泥與懸浮顆粒樣本中的 PFAS，用吹氮濃縮先將萃取液從溶劑轉換成水，此步驟極為重要，未被完全移除的溶劑會抑制氫氧自由基的反應。添加內標 $^{13}C_8$-PFOSA 後至水溶液中，再加入過硫酸鉀（$K_2S_2O_8$）與氫氧化鈉（NaOH）均勻混合，兩者的最終濃度分別為 150 mM 與 375 mM。緊閉瓶蓋後水浴加熱至 85 °C，持續 12 小時。反應完成後之溶液再加入另一組 EIS（16 種 EIS，含 $^{13}C_2$-PFOA，但不含 $^{13}C_8$-PFOSA），然後使用 WAX-GCB 固相萃取管柱進行純化，純化後的樣本再經過吹氮濃縮之後上機分析。河水樣本則可直接加入內標 $^{13}C_8$-PFOSA、過硫酸鉀與氫氧化鈉，進行上述加熱反應，然後執行相同之純化濃縮步驟。
3) 每一批次的萃取樣本皆含有試劑空白組（reagent/procedure blank）、空白添加組（blank spike）、基質添加組（matrix spike）與重複組（duplicate sample）各兩組。在常規萃取樣本批次，會額外增加兩組 PFAS 泥土標準參考物質（SRM）：ERA PFAS in Soil-603 作為樣本一併進行萃取。TOP assay 樣本的批次中，不使用 SRM 參考物質，但會額外增加兩組陰性對照組（negative control，無添加氧化劑）。

WAX-GCB 管柱裝置如圖十，萃取步驟為：

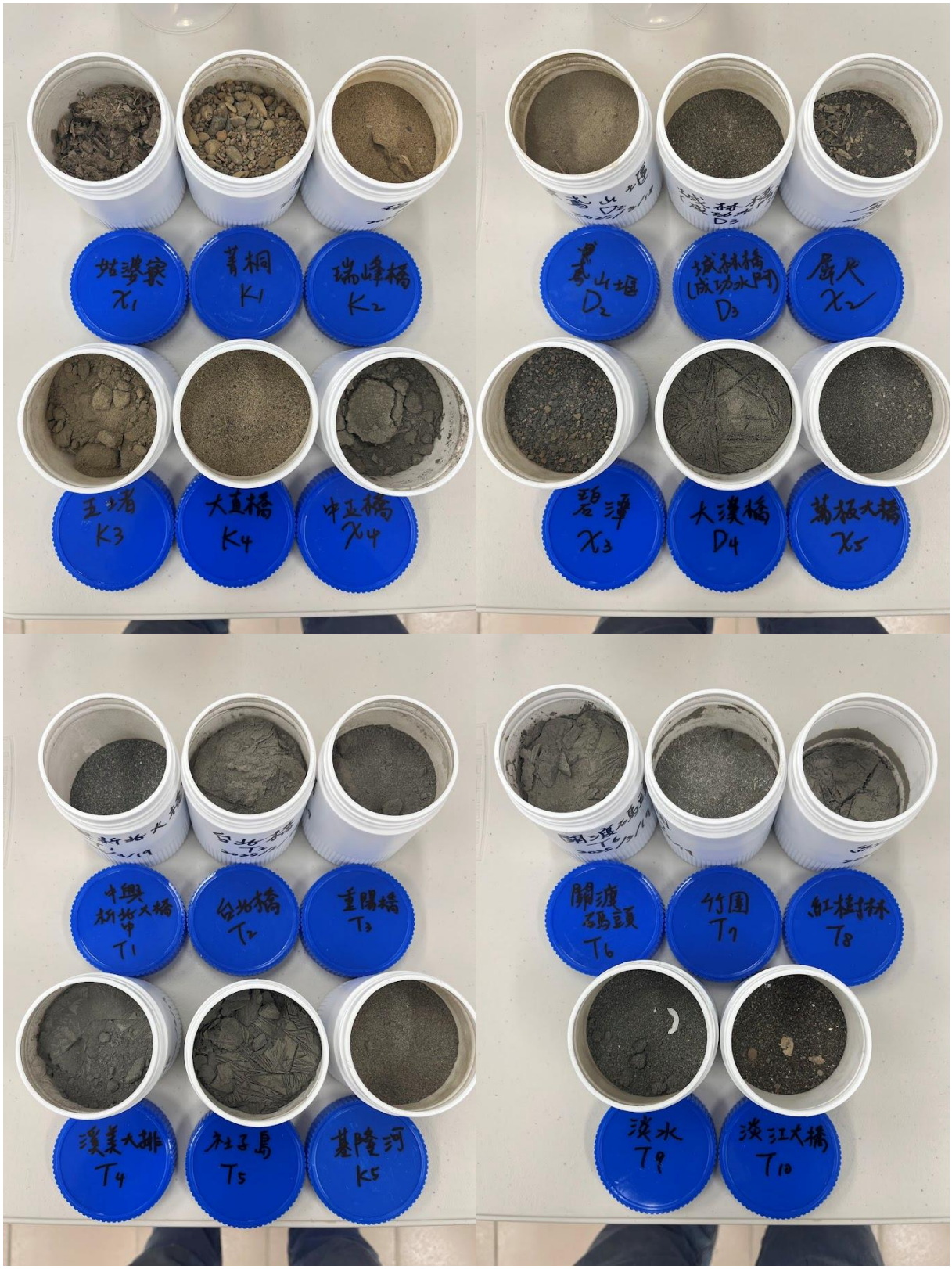
1) 使用 10 mL 含 1%氨水的甲醇溶劑清洗管柱。
2) 使用 10 mL 含 0.3 M 甲酸水溶液調整管柱 pH。
3) 將樣本溶液依序通過管柱，流速控制在 5-10 mL/min。

4) 當離心管中的樣本完全通過管柱後，使用 10 mL 的超純水潤洗離心管，再將潤洗液通過管柱。
5) 使用 10 mL 含有 0.1 M 的甲酸水溶液沖洗管柱。
6) 使用真空抽氣 5 分鐘，乾燥管柱。
7) 使用 4 mL 含 1%氨水的甲醇洗脫管柱，並於下方收取萃取液。重複此步驟兩次。
8) 將萃取液用吹氮濃縮搭配 50°C 水浴吹至接近乾燥，再使用甲醇回溶至 1 mL。
9) 加入 0.1 ng 非萃取 PFAS 同位素內標（non-extractable internal standard, NIS，共 7 種），均勻混和，轉移至樣本瓶等待上機。

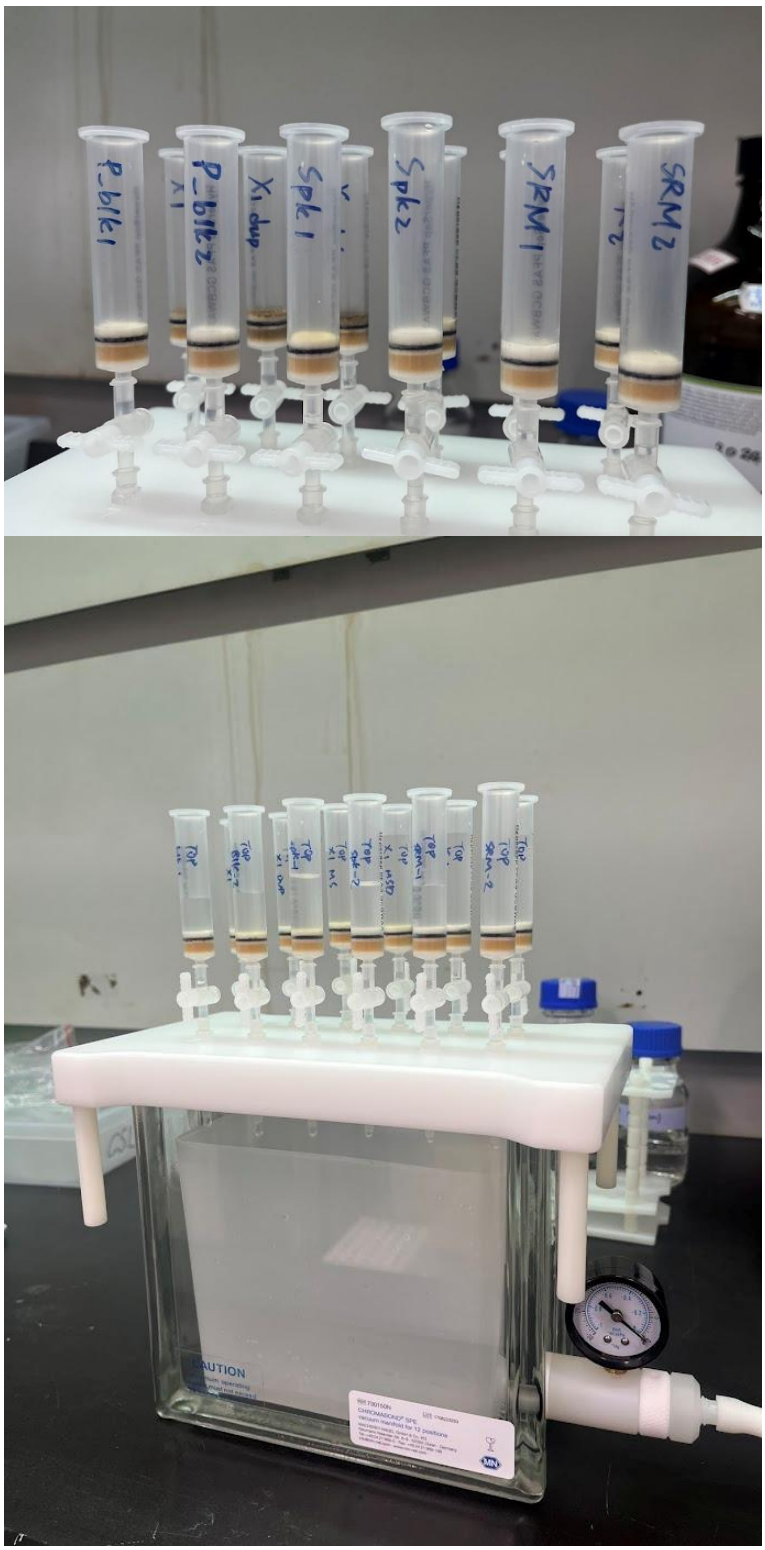
PFAS 之定量分析使用 UPLC–MS/MS 系統（Waters TQ-Absolute），搭配 Unispray ESI 離子源，對負電離子有極佳的靈敏度。使用之分析管柱（analytical column）為 Waters Acquity Premier BEH C18（2.1 x 100 mm, 1.7 µm），PFAS 專用延遲管柱（delayed column）為 Waters Atlantis Premier BEH C18 AX（4.6 x 50 mm, 5.0 µm），管柱溫度為 40 °C，進樣體積為 2 µL，流速為 0.3 mL/min，移動相 A 與 B 分別為含 2 mM ammonium acetate 之純水與含 2 mM ammonium acetate 之甲醇，詳細的移動相梯度與質譜儀的設定請見表三。

基於 USEPA Method 1633 方法內含的 40 種 PFAS，我們額外將可分析的目標 PFAS 增加到 75 種（表四），除了常見的全氟羧酸與全氟磺酸之外，還包含數種 PFAS 前驅物與 PFAS 替代化合物。每個 PFAS 化合物至少會使用兩組多重反應監測（Multiple Reaction Monitoring, MRM）來定量與確認，以避免干擾物造成的偽陽性結果，每個化合物的 MRM 與最佳化之碰撞電壓如表四。除了使用 EIS 內標來校正萃取的效率之外，上機前會於每一個樣本內再添加 NIS 內標，藉此校正 UPLC–MS/MS 儀器的穩定度，EIS 與 NIS 內標的 MRM 資訊如表五。

每一個化合物的檢量線範圍介於 1 ng/L 至 50000 ng/L 之間（根據化合物的種類其濃度階層可能有所變化），使用二次回歸曲線，強制回歸零點，R^2值至少大於 0.999。分析樣本過程中，每隔 25 個樣本會進行檢量線確認（continuous calibration verification, CCV），進行確認之濃度設定為檢量線中間值（例如 500-5000 ng/L），以確保儀器的靈敏度與反應無衰退或偏離。



圖九、冷凍乾燥後之底泥樣本。



圖十、固相萃取裝置，使用之管柱為 WAX+GCB 混合管柱，可有效去除干擾物質。

表三、UPLC–MS/MS 系統詳細參數與設定。

LC conditions

Parameter	Value
LC	Waters Acquity Premier LC System
Analytical column	Waters Acquity Premier BEH C18 Column 2.1 x 100 mm, 1.7 µm
Delayed column	Waters Atlantis Premier BEH C18 AX Column 4.6 x 50 mm, 5.0 µm
Column temperature	40 °C
Sample temperature	10 °C
Injection volume	2.0 µL
Mobile phase	A) 2 mM ammonium acetate in water B) 2 mM ammonium acetate in methanol
Flow rate	0.30 mL/min
Gradient	Time (min) %B 0.0 5 1.0 5 4.0 50 10.0 80 11.0 100 14.0 100 14.1 5 17.0 5
Stop time	17.0 minutes

MS conditions

Parameter	Value
MS	Waters Xevo TQ Absolute
Source type	UniSpray
Desolvation Temperature	350 °C
Source Temperature	100 °C
Desolvation gas flow	1100 L/hour
Cone gas flow	150 L/hour
Impactor voltage (Neg)	0.5 kV

表四、目標 PFAS 的 MRM、最佳化碰撞電壓與滯留時間。

#	Analyte name	Formula/Mass (Da)	Polarity	Retention time (min)	Precursor (m/z)	Product (m/z)	Cone voltage (V)	Collision energy (V)
1	PFBA	C4HF7O2	Negative	4.29	213.0	168.9	15	10
2	PFHxPA	C6H2F13O3P	Negative	4.59	398.9	79.0	90	26
3	PFMPA	C4HF7O3	Negative	4.68	229.0	85.0	15	12
4	PFPrS	C3F7SO3H	Negative	4.85	248.9	79.9	33	26
						98.9	33	24
5	3-3FTCA	C6H5F7O2	Negative	4.88	241.1	116.9	20	28
						176.9	20	8
6	PFPeA	C5HF9O2	Negative	5.13	262.9	218.9	15	8
7	PFMBA	C5HF9O3	Negative	5.31	279.0	85.0	18	11
8	LiTFSI	C2HF6NO4S2	Negative	5.36	279.9	146.9	48	24
						78.0	48	36
9	PFBSA	C4H2F9NO2S	Negative	5.43	298.0	78.0	33	20
						119.1	33	17
10	PFBS	C4HF9O3S	Negative	5.47	298.9	79.9	40	30
						98.8	40	26
11	PFOPA	C8H2F17O3P	Negative	5.52	498.8	79.0	95	30
12	4:2FTS	C6H5F9O3S	Negative	5.56	326.9	306.9	40	20
						81.0	40	28
13	NFDHA	C5HF9O4	Negative	5.60	200.9	84.9	20	13
						200.8	15	10
14	PFHxA	C6HF11O2	Negative	5.69	313.0	268.9	15	10
						119.1	15	22
15	PFEESA	C4HF9O4S	Negative	5.71	314.9	135.0	40	24
						69.1	40	48
16	6:2PAP	C8H6F13O4P	Negative	5.74	442.9	96.9	23	15
						79.0	23	52
17	HFPO-DA	C6HF11O3	Negative	5.87	284.9	168.9	15	8
						184.9	15	18
18	PFPeS	C5HF11O3S	Negative	6.01	348.9	79.9	45	34
						98.8	45	32
19	5-3FTCA	C8H5F11O2	Negative	6.02	341.0	237.0	23	13
						216.9	23	26
20	6:2FTUCA	C8H2F12O2	Negative	6.18	356.9	292.9	15	12
						242.9	15	32
21	6:2FTCA	C8H3F13O2	Negative	6.21	377.0	292.8	23	22
						63.0	23	8
22	PFHpA	C7HF13O2	Negative	6.25	362.9	318.9	15	10
						168.9	15	18
23	LiBETI	C4HF10NO4S2	Negative	6.32	379.9	196.8	38	24
						78.0	38	36
24	ADONA	C7H2F12O4	Negative	6.39	376.9	250.9	20	12
						85.0	20	30
25	PFHxSA	C6H2F13NO2S	Negative	6.43	398.0	78.1	40	24
						169.0	40	26

(接下頁)

26	PFDPA	C10H2F21O3P	Negative	6.48	598.8	79.0	100	34
						80.0	20	40
27	PFHxS	C6HF13O3S	Negative	6.60	398.8	98.8	20	32
						286.9	18	13
28	6:3FTCA	C9H5F13O2	Negative	6.65	390.9	266.9	18	22
						96.9	25	15
29	8:2PAP	C10H6F17O4P	Negative	6.70	542.9	79.0	25	52
						406.8	11	24
30	6:2FTS	C8H5F13O3S	Negative	6.73	426.9	81.0	11	30
						369.0	20	10
31	PFOA	C8HF15O2	Negative	6.91	412.9	168.9	20	18
						98.9	50	24
32	PFECHS	C8H1F15O3S	Negative	7.14	460.8	380.9	50	24
						79.9	23	38
33	PFHpS	C7HF15O3S	Negative	7.24	448.9	98.8	23	36
						336.9	30	12
34	7-3FTCA	C10H5F15O2	Negative	7.33	440.9	316.9	30	22
						392.9	18	12
35	8:2FTUCA	C10H2F16O2	Negative	7.52	456.9	118.9	18	40
						392.9	18	40
36	8:2FTCA	C10H3F17O2	Negative	7.55	477.0	392.9	23	14
						62.9	23	8
37	PFNA	C9HF17O2	Negative	7.56	462.9	419.0	15	12
						218.9	15	17
38	PFOSA	C8H2F17NO2S	Negative	7.72	498.0	78.0	43	28
						169.0	43	28
39	HFPO-TA	C9HF17O4	Negative	7.84	185.0	119.0	43	15
						184.8	60	11
40	SAmPAP	C12H11F17NO6PS	Negative	7.86	649.8	525.9	75	24
						96.9	75	26
41	PFOS	C8HF17O3S	Negative	7.88	498.9	79.9	48	48
						98.9	48	38
42	8:3FTCA	C11H5F17O2	Negative	7.98	490.9	366.9	25	22
						386.9	25	13
43	8:2FTS	C10H5F17O3S	Negative	8.05	527.1	506.9	30	28
						80.9	30	32
44	PFDA	C10HF19O2	Negative	8.19	512.9	469.0	20	12
						218.9	20	18
45	9Cl-PF3ONS	C8HClF16O4S	Negative	8.26	531.0	350.9	40	24
						83.0	40	30
46	NMeFOSAA	C11H6F17NO4S	Negative	8.41	569.9	419.0	23	22
						483.1	23	17
47	PFNS	C9HF19O3S	Negative	8.48	548.8	79.9	53	50
						98.9	53	42
48	OBS	C15H5F17O4S	Negative	8.54	602.8	171.9	100	38
						108.0	100	62
49	NEtFOSAA	C12H8F17NO4S	Negative	8.71	583.8	418.9	18	18
						526.1	18	22
50	PFUnA	C11HF21O2	Negative	8.77	562.9	519.0	20	12
						269.0	20	19

(接下頁)

51	10:2FTUCA	C12H2F20O2	Negative	8.80	557.0	493.0	43	13
						243.0	43	34
52	10:2FTCA	C12H3F21O2	Negative	8.81	576.9	492.9	23	13
						63.0	23	8
53	PFDS	C10HF21O3S	Negative	9.01	598.8	80.0	45	58
						98.9	45	42
54	10:2FTS	C12H5F21O3S	Negative	9.22	626.8	80.9	95	36
						606.8	95	30
55	PFDoA	C12HF23O2	Negative	9.31	612.9	568.9	30	13
						168.8	30	24
56	11Cl-PF3OUdS	C10HClF20O4S	Negative	9.32	630.8	450.9	38	28
						82.9	38	30
57	HFPO-TeA	C12HF23O5	Negative	9.40	351.0	184.9	28	13
						118.9	28	38
58	NMeFOSA	C9H4F17NO2S	Negative	9.43	511.9	169.0	30	28
						218.9	30	24
59	PFUnDS	C11HF23O3S	Negative	9.50	648.8	79.9	60	54
						98.8	60	50
60	6:6PFPi	C12HF26O2P	Negative	9.51	700.8	400.8	100	46
						100.9	100	66
61	PFTrDA	C13HF25O2	Negative	9.78	662.9	618.9	10	13
						169.0	10	26
62	PFDoS	C12HF25O3S	Negative	9.93	698.8	79.9	28	60
						98.9	28	50
63	6:2diPAP	C16H9F26O4P	Negative	10.03	788.8	96.9	65	28
						442.9	65	18
64	NEtFOSA	C10H6F17NO2S	Negative	10.13	525.9	168.9	50	26
						219.0	50	26
65	PFTeDA	C14HF27O2	Negative	10.19	712.9	668.9	20	15
						168.9	20	30
66	6:8PFPi	C14HF30O2P	Negative	10.23	800.7	400.8	100	52
						100.9	100	74
67	NMeFOSE	C11H8F17NO3S	Negative	10.39	616.0	59.1	23	13
68	6:2/8:2diPAP	C18H9F30O4P	Negative	10.67	888.8	96.9	38	36
						442.9	38	22
69	NEtFOSE	C12H10F17NO3S	Negative	10.69	629.9	59.1	23	13
70	8:8PFPi	C16HF34O2P	Negative	10.79	900.8	500.8	100	58
						100.9	100	78
71	PFHxDA	C16HF31O2	Negative	10.85	812.8	768.8	25	15
						168.9	25	32
72	8:2diPAP	C20H9F34O4P	Negative	11.17	988.8	96.9	70	32
						542.9	70	22
73	PFODA	C18HF35O2	Negative	11.36	912.8	868.9	30	17
						168.9	30	36
74	6:2triPAP	C24H12F39O4P	Negative	12.56	788.9	96.9	60	30
						442.9	60	20
					1135.1	96.9	35	62
75	diSAmPAP	C12H2F20O2	Negative	12.67	1203.0	526.0	100	46
						168.9	100	66

表五、PFAS 同位素內標的 MRM、最佳化碰撞電壓與滯留時間。

#	Analyte name	Group	Formula/Mass (Da)	Polarity	Retention time (min)	Precursor (m/z)	Product (m/z)	Cone voltage (V)	Collision energy (V)
1	Cl-PFHxPA	EIS	C6H2ClF12O3P	Negative	4.77	414.8	79.0	95	26
2	Cl-PFOPA	EIS	C8H2ClF16O3P	Negative	5.62	514.8	79.0	80	30
3	d3-N-MeFOSA	EIS	2H3C9F17NO2SH	Negative	9.50	515.0	168.9	30	26
4	d3-N-MeFOSAA	EIS	2H3C11H2F17NO4SH	Negative	8.41	572.9	418.9	50	20
5	d5-N-EtFOSA	EIS	2H5C10F17NO2SH	Negative	10.16	531.0	169.0	50	26
6	d5-N-EtFOSAA	EIS	2H5C12H2F17NO4SH	Negative	8.69	589.0	419.0	30	22
7	d7-N-MeFOSE	EIS	2H7C11HF17NO3S	Negative	10.38	623.0	59.0	15	14
8	d9-N-EtFOSE	EIS	2H9C12HF17NO3S	Negative	10.67	639.0	59.1	20	13
9	M2-10:2FTCA	EIS	13C2C10H3F21O2	Negative	8.83	579.0	493.9	20	17
10	M2-10:2FTUCA	EIS	13C2C10H2F20O2	Negative	8.78	558.9	493.9	25	17
11	M2-4:2FTS	EIS	13C2C4H4F9SO3H	Negative	5.56	328.9	80.9	40	20
							308.9	40	20
12	M2-6:2FTCA	EIS	13C2C6H3F13O2	Negative	6.22	379.0	293.8	13	17
13	M2-6:2FTS	EIS	13C2C6H4F13SO3H	Negative	6.73	428.8	80.9	20	22
							408.9	20	22
14	M2-6:2FTUCA	EIS	13C2C6H2F12O2	Negative	6.19	358.9	293.8	15	11
15	M2-6:2PAP	EIS	13C2C6H6F13O4P	Negative	5.75	444.9	96.9	23	15
16	M2-8:2FTCA	EIS	13C2C8H3F17O2	Negative	7.54	478.9	393.9	13	15
17	M2-8:2FTS	EIS	13C2C8H4F17SO3H	Negative	8.04	529.4	80.9	50	30
							508.9	50	24
18	M2-8:2FTUCA	EIS	13C2C8H2F16O2	Negative	7.52	458.9	393.9	18	12
19	M2-8:2PAP	EIS	13C2C8H6F17O4P	Negative	6.70	544.9	96.9	30	15
20	M2PFDoA	EIS	13C2C10F23O2H	Negative	9.31	614.9	570.0	10	13
21	M2PFHxDA	EIS	13C2C14HF31O2	Negative	10.85	814.8	769.8	25	13
22	M2PFOA	EIS	13C2C6HF15O2	Negative	6.90	414.9	369.9	13	10
23	M2PFTeDA	EIS	13C2C12F27O2H	Negative	10.19	714.9	669.9	20	13
24	M3HFPO-DA	EIS	13C2C3F11OH	Negative	5.87	286.9	168.9	10	6
25	M3PFBS	EIS	13C3C1F9SO3H	Negative	5.47	301.9	80.0	15	32
26	M3PFHxS	EIS	13C3C3F13SO3H	Negative	6.60	401.9	79.9	20	36
27	M4-6:2diPAP	EIS	13C4C12H9F26O4P	Negative	10.03	792.9	96.9	40	32
28	M4-8:2diPAP	EIS	13C4C16H9F34O4P	Negative	11.17	992.9	96.9	70	34
29	M4PFBA	EIS	13C4F7O2H	Negative	4.29	217.0	171.9	15	10
30	M4PFHpA	EIS	13C4C3F13O2H	Negative	6.24	367.1	321.9	15	10
31	M5PFHxA	EIS	13C5C1F11O2H	Negative	5.68	317.9	272.9	15	10
32	M5PFPeA	EIS	13C5F9O2H	Negative	5.12	268.0	222.9	20	8
33	M6PFDA	EIS	13C6C4F19O2H	Negative	8.19	519.0	474.0	15	12
34	M7PFUnA	EIS	13C7C4F21O2H	Negative	8.78	569.9	524.9	30	14
35	M8FOSA	EIS	13C8HF17NO2SH	Negative	7.72	506.0	78.0	15	30
36	M8PFOA	EIS	13C8F15O2H	Negative	6.90	420.9	375.9	10	10
37	M8PFOS	EIS	13C8F17SO3H	Negative	7.87	506.9	80.0	60	40
							98.9	60	40
38	M9PFNA	EIS	13C9F17O2H	Negative	7.55	472.0	426.9	30	10
39	M2PFDA	NIS	13C2C8HF19O2	Negative	8.19	514.9	469.9	18	12
40	M2PFHxA	NIS	13C2C4HF11O2	Negative	5.68	315.0	270.0	20	10
41	M3PFBA	NIS	13C3CHF7O2	Negative	4.28	216.0	171.9	20	10
42	M4PFOA	NIS	13C4C4HF15O2	Negative	6.88	417.0	172.0	20	18
43	M4PFOS	NIS	13C4C4F17SO3H	Negative	7.87	502.9	80.0	30	42
44	M5PFNA	NIS	13C5C4HF17O2	Negative	7.55	467.9	422.9	10	12
45	MPFHxS	NIS	C8F13SO(18O2)H	Negative	6.61	403.0	84.0	30	36

4.4 目前工作進度（甘特圖）

第二次的現地採樣、樣本分析已完成。預定之期末查核點，數據分析與成果報告初稿撰寫亦完成，請見下方甘特圖。

年月 / 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
TOP assay 方法最佳化	■	■											已完成
採樣前規劃與準備	■	■											已完成
現地採樣（I）		■	■										已完成
樣品處理與分析（I）				■	■								已完成
數據分析與期中報告					※	■	■						已完成
採樣前規劃與準備							■	■					已完成
現地採樣（II）								■	■				已完成
樣品處理與分析（II）									■	■			已完成
數據分析與期末報告									■	■	※		已完成
工作進度估計百分比（累積數）	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	%	
預定查核點	期中	(1) TOP assay 方法最佳化成效; (2) 枯水期採樣執行與結果分析											
	成果	(1) 豐水期採樣執行與結果分析											

說明：

1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。

2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。

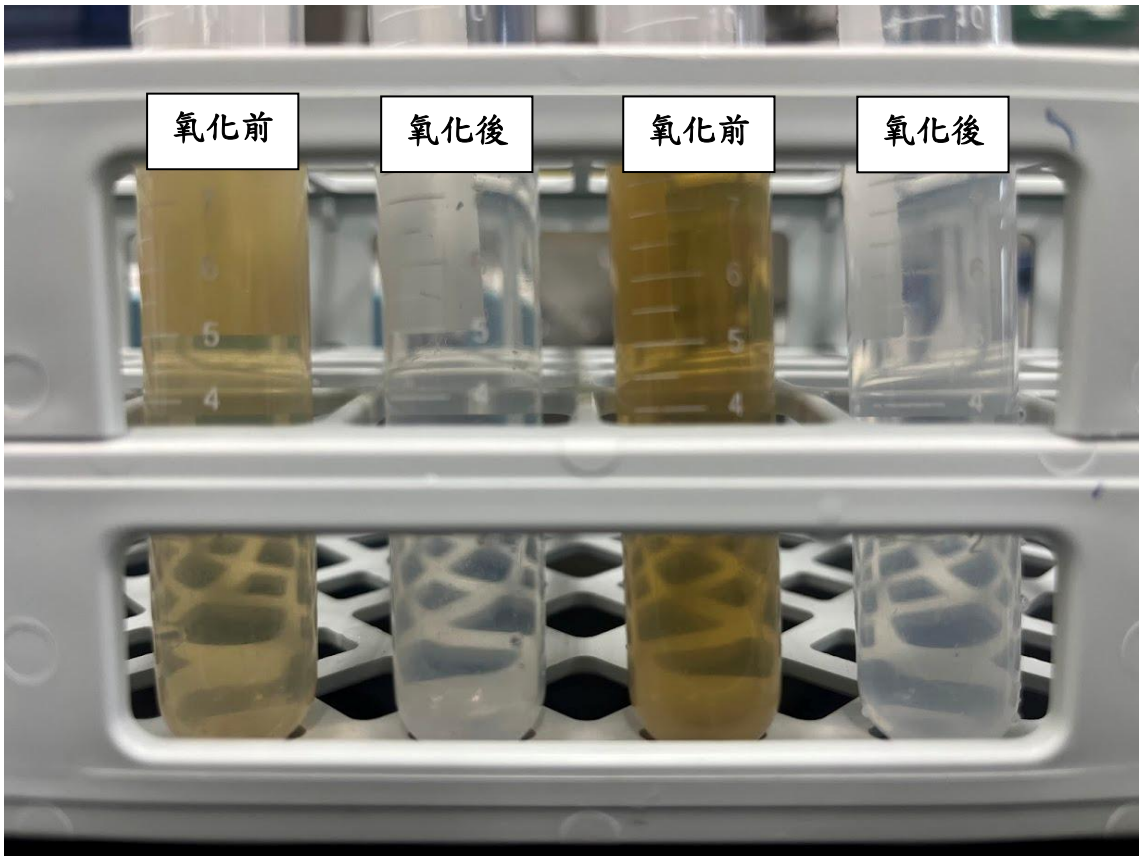
3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

4、以 12 個月作規劃，其中期中報告書初稿提送要件需達計畫執行進度 50%以上，成果報告書初稿需於計畫結束前 1 個月提送。

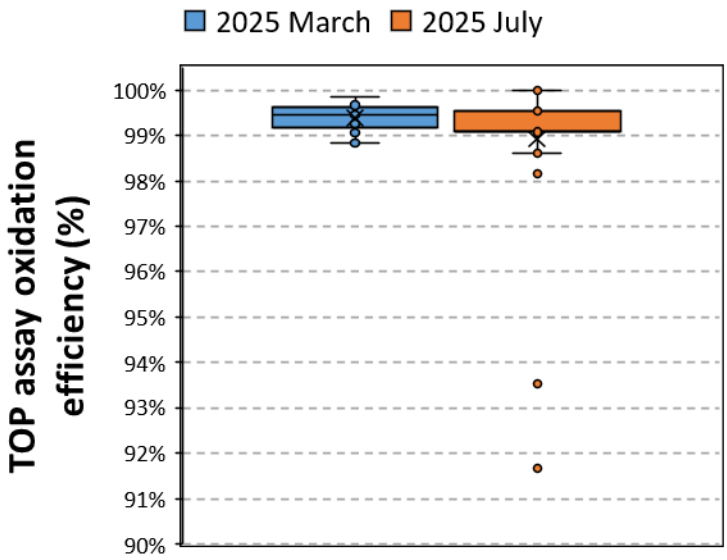
第五章　結果與討論

5.1 TOP assay 氧化效率

在實驗過程中，即可用肉眼觀察到 TOP assay 將有機質氧化，萃取液的顏色在氧化後消退呈透明無色（圖十一）。TOP assay 處理之所有樣本中皆有添加氧化效率指標同位素 $^{13}C_8$-PFOSA，於氧化之後，$^{13}C_8$-PFOSA 於樣本中的濃度幾乎無法測定，計算後之 $^{13}C_8$-PFOSA 平均降解效率分別為 99.4%（三月）與 98.9%（七月）（圖十二），顯示所添加的強氧化劑產生足夠的自由基，進而分解樣本中的 PFAS 前驅物。陰性對照組（negative control）之結果顯示 $^{13}C_8$-PFOSA 降解效率幾乎為 0%，僅在鹼性環境下加熱並不會降解 PFOSA。



圖十一、底泥萃取液於氧化（TOP assay）前後之顏色比較。



圖十二、經由殘餘 $^{13}C_8$-PFOSA 同位素所計算之 TOP assay 氧化效率分布（兩次採樣的樣本含 QA/QC 個數各為 n = 31），不含陰性對照樣本之結果。

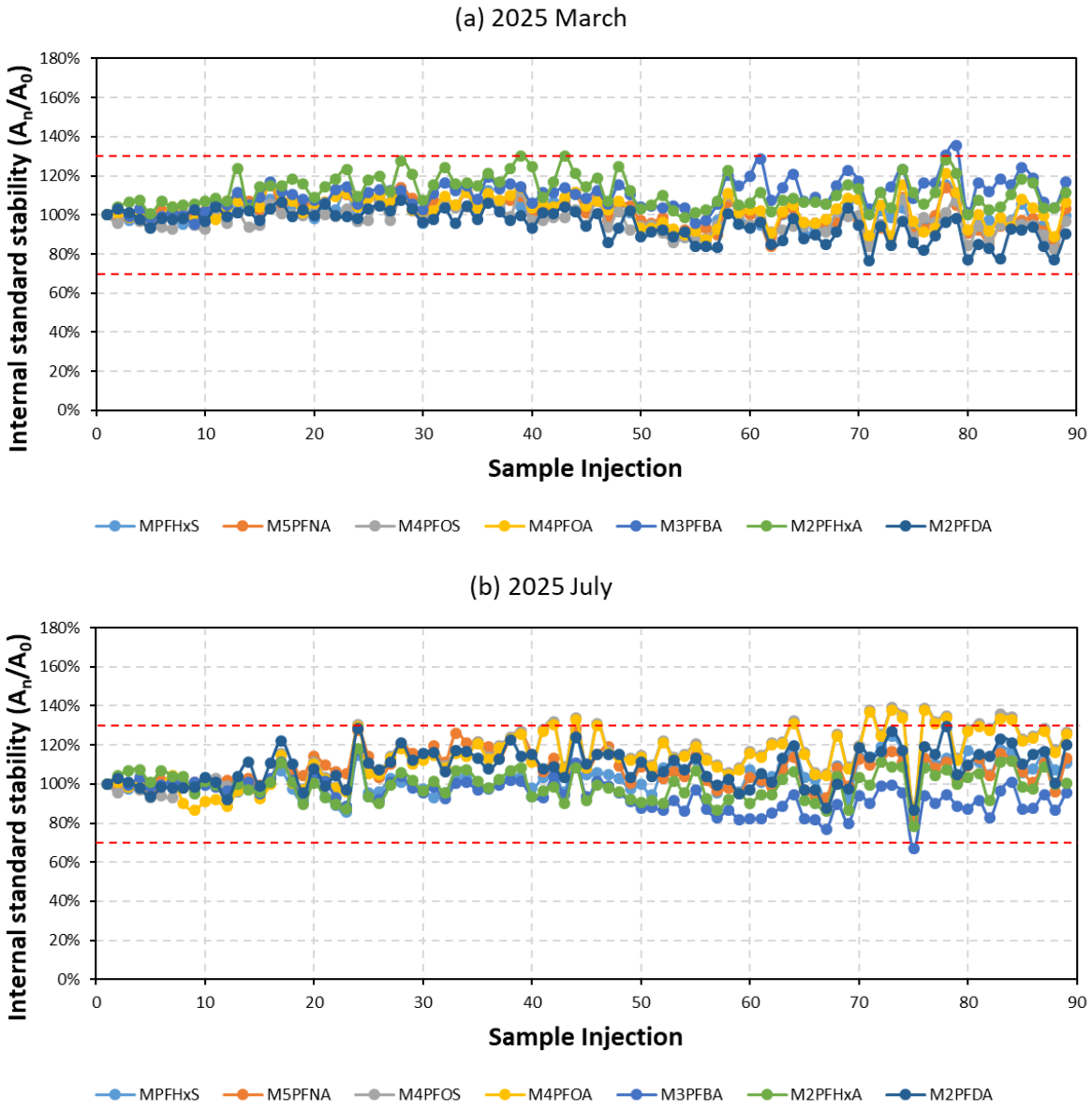
5.2 QA/QC

兩季的萃取與分析實驗過程中之 QA/QC 將於此段落呈現。首先，七種非萃取同位素內標（NIS）在儀器分析上的穩定度如圖十三，原則上，經歷連續約 90 個樣本的分析後，NIS 同位素的變化幅度，大多均能夠維持在正負 30%區間內。三月份樣本的各個 NIS 之平均變化百分比分別為：MPFHxS = 100 ± 7%、M5PFNA = 101 ± 7%、M4PFOS = 97 ± 6%、M4PFOA = 102 ± 7%、M3PFBA = 110 ± 8%、M2PFHxA = 112 ± 8%、M2PFDA = 95 ± 8%。七月份樣本的各個 NIS 之平均變化百分比分別為：MPFHxS = 103 ± 8%、M5PFNA = 108 ± 9%、M4PFOS = 115 ± 13%、M4PFOA = 113 ± 13%、M3PFBA = 94 ± 8%、M2PFHxA = 99 ± 7%、M2PFDA = 109 ± 9%。其中，前半部樣本為一般 PFAS 萃取樣品，而後半部則為 TOP assay 樣本，在兩季的樣本中，都可以明顯看到後者有較多的訊號跳動。雖然已使用固相萃取（SPE）進行純化再上機，但 TOP assay 處理過程中所添加的藥劑與鹽類濃度較高，推測樣本中仍有部分的鹽類未被完全清除，導致較強的離子抑制效應、干擾內標訊號。但整體而言，同位素 NIS 內標的表現仍在符合的範圍內（± 30%）。

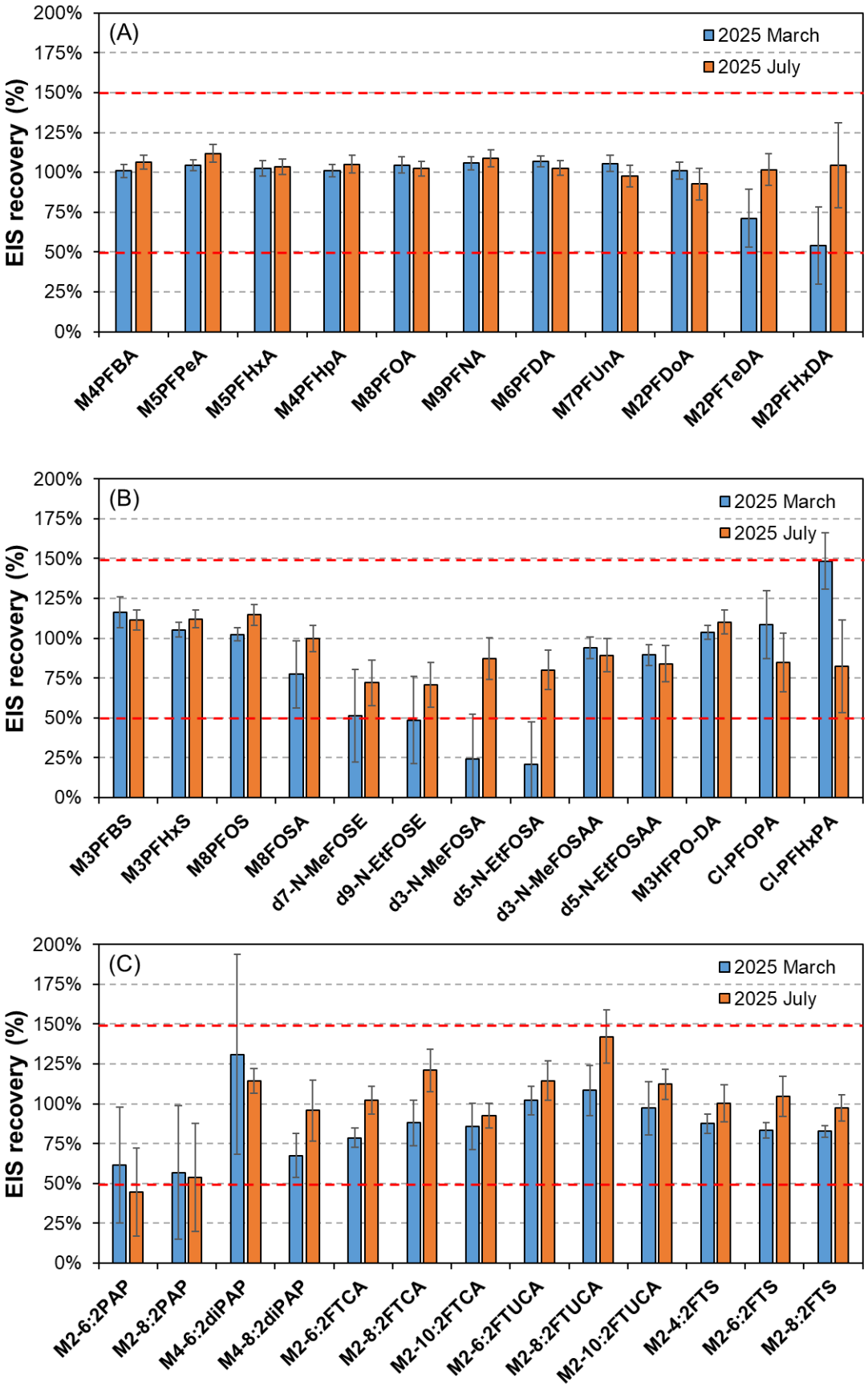
一般常規 PFAS（Regular PFAS）萃取所使用的萃取用同位素內標（EIS）共有 37 種，其平均回收率呈現於圖十四。絕大部分的 EIS 回收率皆落於 50%至 150%的接受範圍內，僅有部分化合物例如 d3-MeFOSE、d7-NEtFOSE、d3-MeFOSA 與 d5-NEtFOSA 這四種化合物已知會受到吹氮濃縮的影響導致回收率偏低。此外，超長鏈的 PFAS 例如 M2PFHxDA、M2-8:2PAP 與 M4-8:2-diPAP，其回收率稍低可能歸因於沖提之溶劑量不足，或須改用更強之非極性溶劑進行沖提。另外，本研究於 TOP assay 分析中使用了 16 種 EIS，其平均回收率呈現於圖十五，絕大部分的 EIS 回收率，同樣皆落於 50%至 150%的可接受範圍內。

使用分析樣本之過程中，每隔 25 個樣本會進行檢量線檢查（Continuous Calibration Verification, CCV），三月與七月的 CCV 的結果如圖十六與圖十七，經歷連續約 100 個樣本的分析後，藉由 NIS 輔助校正後計算的濃度沒有太大的偏移，皆落於 70%至 130%的可接受變動範圍內。

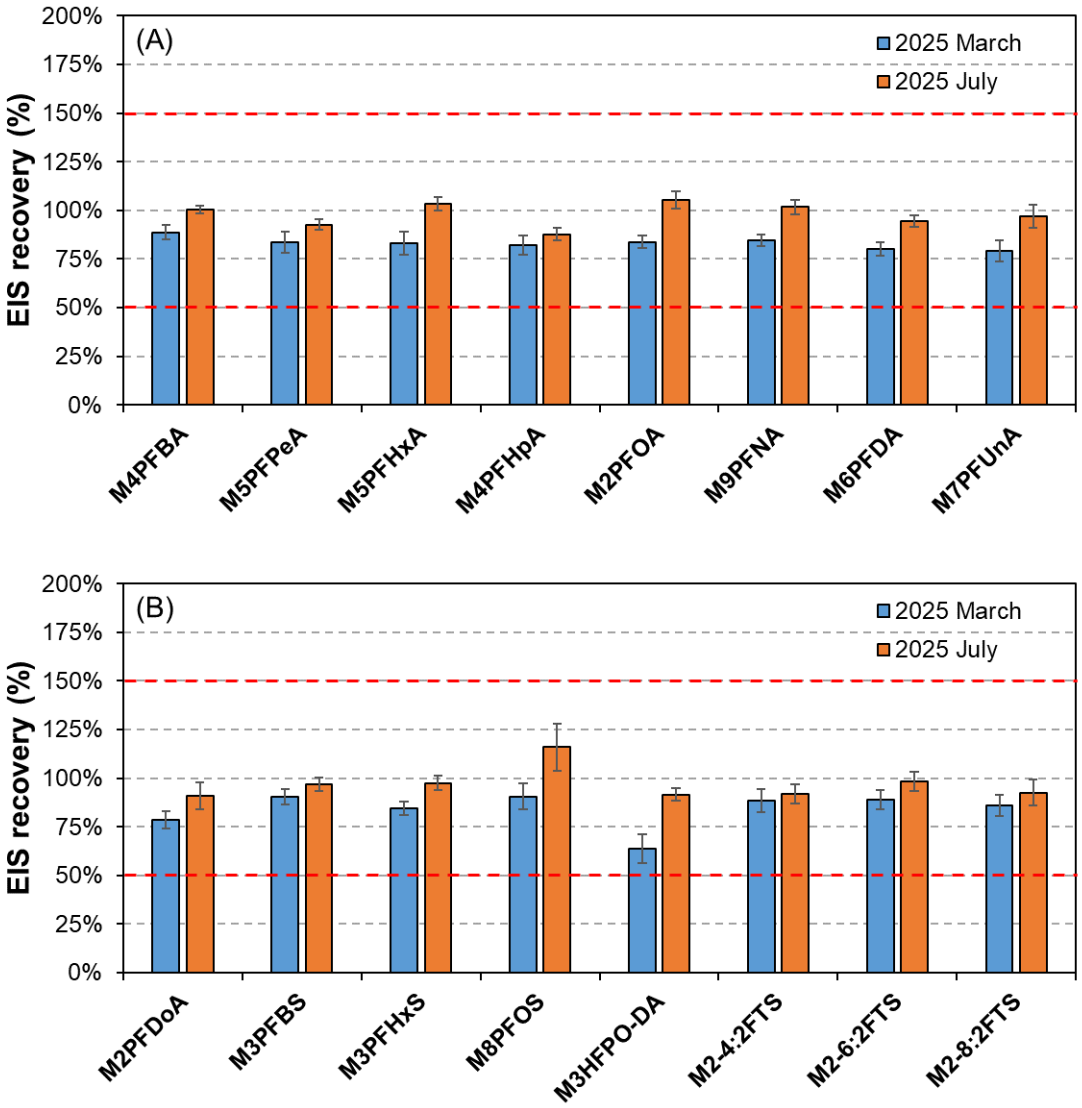
為了驗證萃取分析方法的可信度，本研究使用市售的 PFAS 泥土（ERA PFAS in Soil-603）標準參考物質（SRM），此樣本內含有認證過的 23 種 PFAS 濃度。SRM 經過與真實底泥樣本相同的萃取與分析步驟，所得到之濃度與認證數值的對比於圖十八。23 種不同的 PFAS 所測得之濃度皆落在 QC 與 PT（Proficiency Testing）合格的範圍之內，驗證本研究分析方法的準確度與可信度。



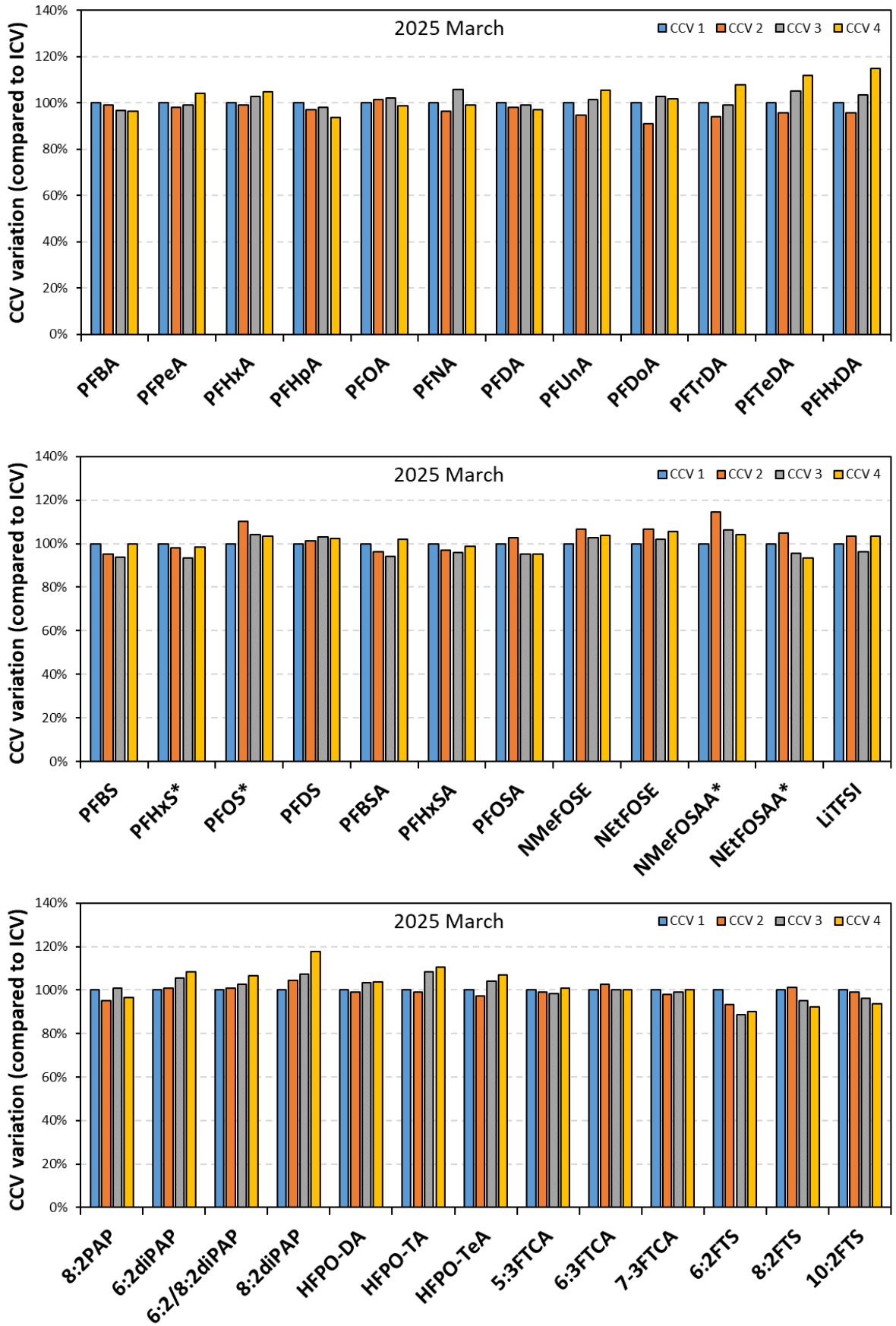
圖十三、（a）三月份與（b）七月份之樣本中非萃取同位素內標（NIS）隨分析時間變化之穩定度。



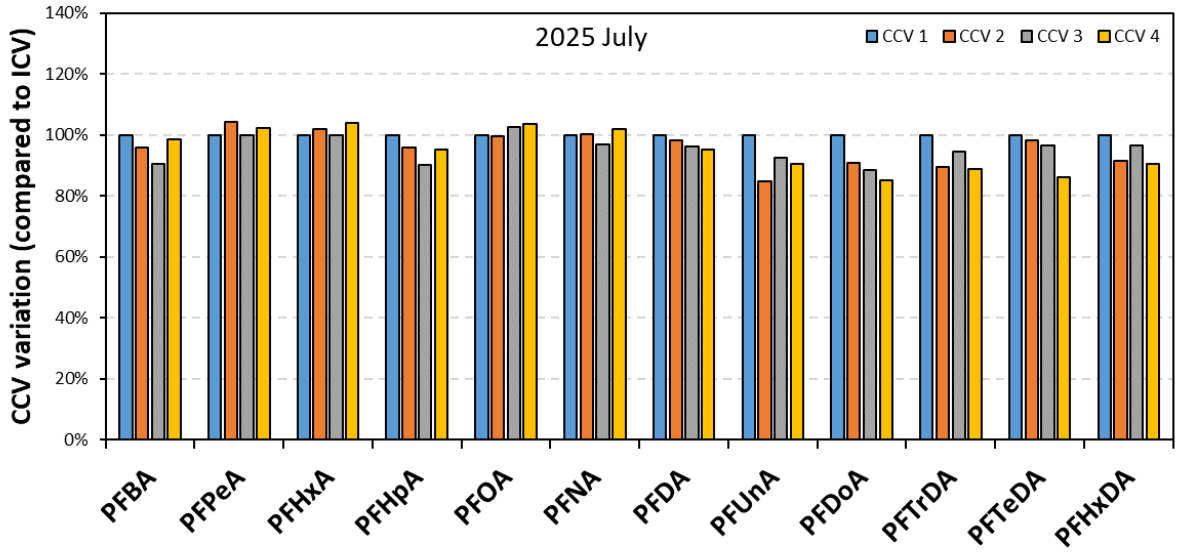
圖十四、37 種使用於一般 PFAS 分析之萃取用同位素內標（EIS）平均回收率。

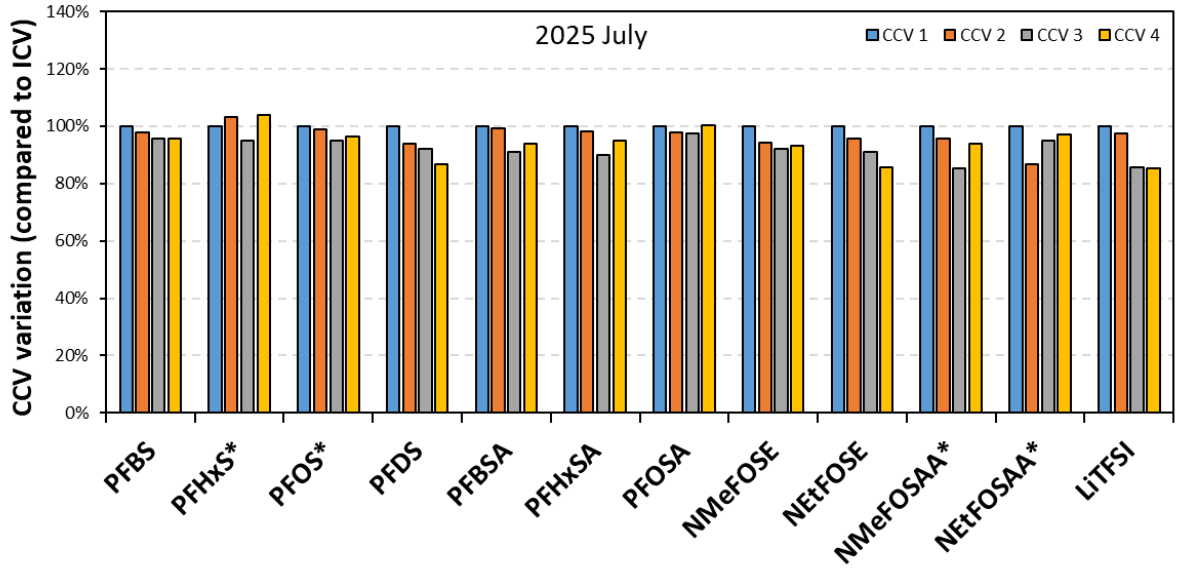


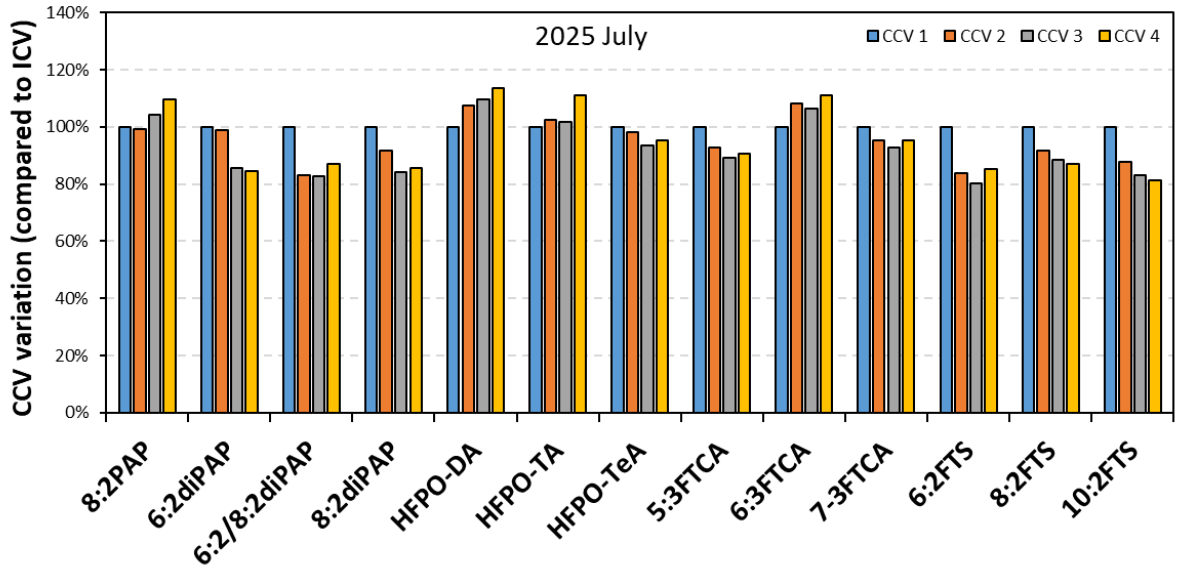
圖十五、16 種使用於 TOP assay 之萃取用同位素內標（EIS）平均回收率。此處使用 M2PFOA 對 PFOA 進行校正。



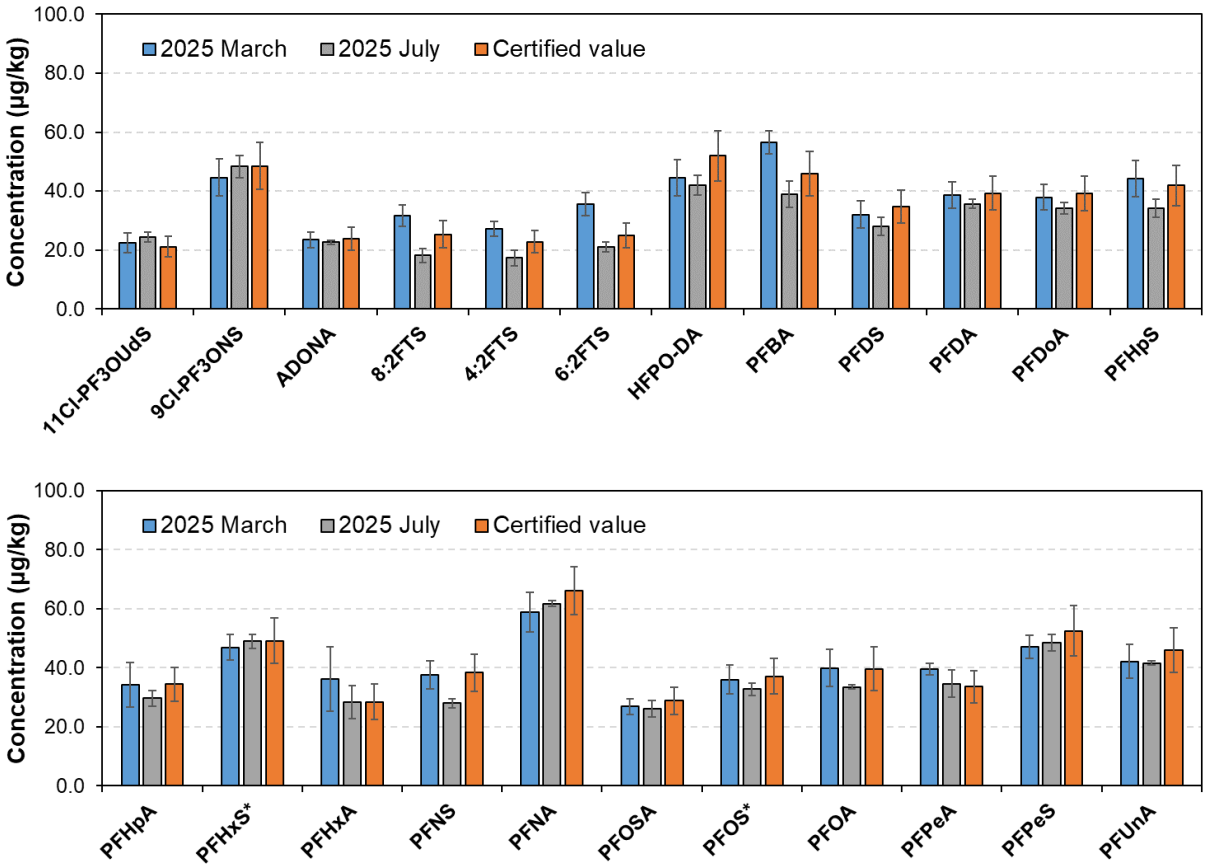
圖十六、三月份樣品分析過程中每 25 個樣本進行檢量線檢查（CCV）之結果，在此僅列出有檢測到之 PFAS 化合物。







圖十七、七月份樣品分析過程中每 25 個樣本進行檢量線檢查（CCV）之結果，在此僅列出有檢測到之 PFAS 化合物。



圖十八、泥土標準參考物質（SRM: ERA PFAS in Soil-603）中的 PFAS 濃度：三月份與七月份的實際量測值和認證值的對比。

5.3 底泥中的 PFAS 種類與濃度：TOP assay 處理前

在底泥樣本中，常規的 PFAS 萃取結果（在此以 Regular 表示，用以對比 TOP assay）在兩季分別檢測出 40 種（三月）與 37 種（七月）PFAS，其中有 36 種 PFAS 在兩季都有至少一個樣本檢測到，另外有四種 PFAS（PFHxS, PFOS, NMeFOSAA, NEtFOSAA）含有支鏈異構物存在，兩個季節的底泥樣本中均有檢測到的 36 種 PFAS 整理於表六與表七。將兩季的 PFAS 濃度以箱形圖並列顯示，如圖十九至圖二十一。全氟羧酸（PFCA）為常見 PFAS 種類，從 C4-（PFBA）、C5-（PFPeA）、C6-（PFHxA）、C7-（PFHpA）、C8-（PFOA）、C9-（PFNA）、C10-（PFDA）、C11-（PFUnA）、C12-（PFDoA）、C13-（PFTrA）、C14-（PFTeA）至超長鍊 C16-PFCA（PFHxDA）皆有量測到訊號。此外，樣本也測出多種全氟磺酸（PFSA），主要以偶數碳鍊為主，例如 C4-（PFBS）、C6-（PFHxS）、C8-（PFOS）與 C10-PFSA（PFDS），奇數碳鍊的 PFSA 均未檢出。多種已知 PFSA 與 PFCA 的前驅物皆可於底泥樣本中測得數值，例如全氟磺醯胺（FASA）：PFBSA、PFHxSA、PFOSA，全氟烷磺醯氟基 PFAS（PASF-based PFAS）：NMeFOSAA、NEtFOSAA、NMeFOSE 與 NEtFOSE，全氟與多氟烷基磷酸鹽（PFPA、PAP）：8:2PAP、6:2diPAP、8:2diPAP 與 6:2/8:2diPAP，多氟調聚物羧酸（FTCA）：5:3FTCA、7:3FTCA、6:3FTCA，多氟調聚物磺酸（FTS）：6:2FTS、8:2FTS、10:2FTS。新興替代 PFAS 部分，兩季皆有量測到 HFPO-DA、HFPO-TA 與 LiTFSI。PFECHS、HFPO-TeA、PFHxPA 與 LiBETI 僅在三月份的樣品中檢測出，而 OBS 僅在七月份的樣品中檢測出。

整體而言，底泥中的 PFAS 在兩個季節之間，可檢測到的 PFAS 種類方面相當類似，濃度上也是可相比較的。平均來說，三月份的底泥中 PFAS 含量較七月份的為高，僅有少數個別 PFAS 是七月高於三月。若將 PFAS 分類並加總為總可檢測之 PFCA、PFSA 與 PFAS 前驅物等（圖二十二），可明顯看出三月份的底泥在每一種類別皆高於七月份。造成差異的原因需要再深入探究，可能直接與 PFAS 輸入來源與濃度在兩個季節之間的變化有關，另一種可能與淡水河自身的流量相關，豐水期的水量較為充沛，可直接稀釋水體中的 PFAS，間接導致懸浮顆粒體上的 PFAS 吸附量減少，沉降後的顆粒便會稀釋底泥中的 PFAS。此外，較大的河水逕流量可挾帶更多上游的泥沙與懸浮顆粒（低 PFAS 含量）至中下游河段，以至於直接稀釋沉積物中的物質。

將三月與七月的 PFAS 種類分別做相關性分析（圖二十三、二十四），可見大多數的 PFCA、PFSA 與 PFAS 前驅物都呈現顯著地正相關，暗示這些 PFAS 在淡水河底泥中有著相似的來源。相比之下，C4-C7 的短鍊 PFCA 和其他 PFAS 大多沒有呈現相關系，可能表示它們有著不同的輸入來源，或是它們相較於其他 PFAS 有較低的顆粒親和性，使得它們更傾向溶解於水體中，而非沉積於底泥。其他沒有顯著相

關性的 PFAS 大多為檢測頻率較低的新興 PFAS，樣本數量不足因此難以做有代表性的比較。

淡水河底泥中 PFAS 的空間分布，三月與七月各個 PFAS 物種的濃度隨著空間的分布（離河口距離）呈現於圖二十五至圖三十，底泥中 PFAS 濃度升高的地區大多位於距離河口 40 公里以內的區域（基隆河流域自五堵以下、新店溪流域自碧潭以下、大漢溪流域自城林橋以下），顯示都會區域人口密集、活動頻繁，因此可預期所輸入的 PFAS 污染來源也相對較高。特別是三大支流的最下游站位（K5、D4、X5）與淡水河接壤之處（T1 至 T6），大多數底泥中 PFAS 的高值均出現於此區域。除此之外，由於淡水河主流的潮汐作用明顯，海淡水每日劇烈交換，水體中強烈的離子強度改變，會加強懸浮顆粒的沉積作用，因此親顆粒性的 PFAS 也可能透過此作用，從水體中轉移到底泥沉積物。隨著越接近出海口（T7 至 T10），底泥中的 PFAS 濃度呈現逐步下降的趨勢。本研究的數據顯示，淡水河流域有多種 PFAS 的污染來源，在底泥中檢測到約 40 種不同的 PFAS，數量遠大於過去所發表的文獻與探測報告。因此，單就標的分析可量測的 PFAS 而言，淡水河底泥中的 PFAS 已然被低估。

表六、三月份淡水河底泥中常規萃取 PFAS 濃度。

Sample ID	Month	Type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFBS	PFHxS L	PFOS br	PFOS L	PFDS	PFBSA	PFHxSA
			pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
K1	March	REG			46	49	33	12	7	31	9	29				3	7	52			
K2	March	REG			80	83	54	15	6	17	8	18			7	3	10	40		1	
K3	March	REG		42	161	73	104	32	55	51	47	72	29	18	77	75	314	1653	7	112	15
K4	March	REG	80	40	17	82	52	16	3	3	10	13			9	5	6	30	2	3	4
K5	March	REG	73	69	96	107	47	13	4	6	12	17	13			7	10	56	4	3	5
D2	March	REG	16	80	55	47	19	26	48	47	22	27	12		18	10	60	209		1	
D3	March	REG	119	27	95	130	103	41	128	74	63	73	28		60	9	76	459	1	3	1
D4	March	REG	84	129	221	182	86	12	33	35	50	37	25	16	41	8	22	148	8	1	5
X2	March	REG			20	15	43	14	4	32		13			9	4	9	26			
X3	March	REG	72	84	22	26	86	17	5	12	10	7			5	7	52	142			
X4	March	REG			65	37	53	31	13	20	13	22	14		17	13	19	98	3	1	2
X5	March	REG			117	131	44	5	3	7	10	13	4		17	8	8	42	2	1	3
T1	March	REG			150	52	103	35	6	6	6	8	9		25	9	6	36	1		1
T2	March	REG	30	16	89	191	44	25	55	58	69	57	45	16	40	8	29	230	13	3	9
T3	March	REG	90	116	73	39	117	19	10	20	23	27	13		28	2	13	80	5	1	2
T4	March	REG			95	59	180	22	16	56	70	78	60	36	9	4	20	112	17	1	4
T5	March	REG	64	76	113	66	127	29	59	86	101	111	64	32	28	10	72	430	23	5	7
T6	March	REG	20	67	66	125	91	20	33	39	67	57	40	20	25	6	44	220	17	3	9
T7	March	REG	65	88	105	90	79	15	11	21	22	38	20	11	17	7	19	93	5	2	3
T8	March	REG		56	178	86	74	19	24	27	35	50	25	8		4	16	95	7	4	3
T9	March	REG			47	57	79	17	6	9	18	20	15			3	9	59	3	1	2
T10	March	REG			28	42	54	9	7	6	6	16	14			1	2	12		1	
Detection Frequency (%)			50%	59%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	95%	100%	77%	36%	77%	100%	100%	100%	73%	82%	73%
n			11	13	22	22	22	22	22	22	21	22	17	8	17	22	22	22	16	18	16
Median			72	69	84	69	76	18	11	24	22	27	20	17	18	7	17	94	5	2	4
Average			65	69	88	80	76	20	24	30	32	37	25	20	25	9	37	197	7	8	5
Stdev			32	33	54	47	37	9	30	24	28	28	17	10	20	15	66	347	7	26	4
Max			119	129	221	191	180	41	128	86	101	111	64	36	77	75	314	1653	23	112	15
Min			16	16	17	15	19	5	3	3	6	7	4	8	5	1	2	12	1	1	1

(續上頁)

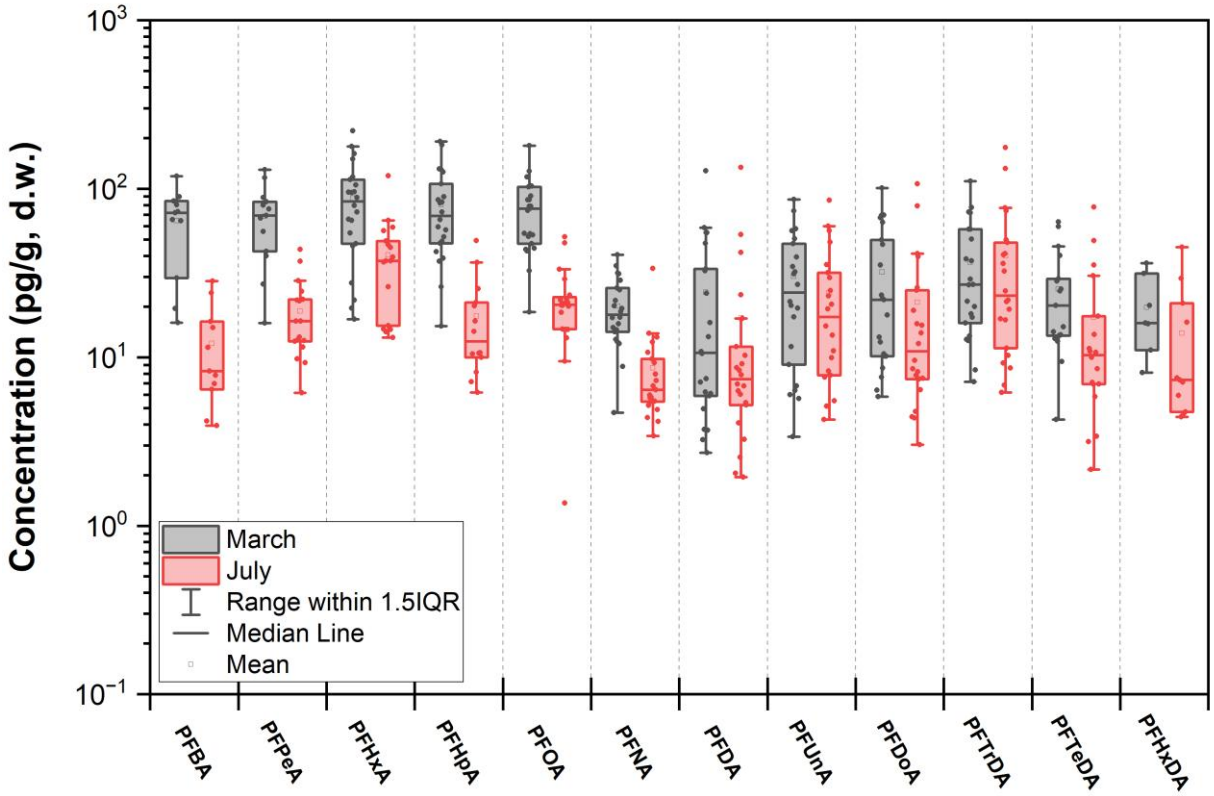
Sample ID	Month	Type	PFOSA	NMeFOSE	NEtFOSE	NMeFOSAA L	NEtFOSAA br	NEtFOSAA L	HFPO-DA	HFPO-TA	L-PFTSI	6:2FTS	8:2FTS	10:2FTS	5:3FTCA	7:3FTCA	6:3FTCA	8:2PAP	6:2diPAP	6:2/8:2diPAP	8:2diPAP
			pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
K1	March	REG	3								0.9								21		
K2	March	REG	2								1.1			1	21				49		
K3	March	REG	16			11	3	13	24	18	6.1	66	27	10	100	64	56	186	183		
K4	March	REG	9			8	1	8			0.9	34	17	5	31	21	76	47	101		
K5	March	REG	14	46	44	9	5	15	24	31	0.8	133	20	9	41	26	63		242		
D2	March	REG	3	18	12	8	4	5		20	4.3	27		2		21			123		
D3	March	REG	9	83	90	80	5	14			9.0	60	85	59	32	62	15		92		
D4	March	REG	22	82	53	30	8	25	13		4.4	41	22	16	129	116	69	185	267		10
X2	March	REG							15		0.9							183	18		
X3	March	REG	8			2	2	3			1.3							92	70		
X4	March	REG	9			6	4	8	18	64	14.0	14	7	4			25		85		
X5	March	REG	6	20		9	2	5	15		1.5	25	7	5	50	47	71		143		
T1	March	REG	6	14	12	8	1	3	215	125	2.7	677	8	3	20	129	60		16		
T2	March	REG	26	100	60	37	9	50	22	38	5.2	173	33	28	151	170	166		216	12	10
T3	March	REG	19	78	48	17	4	16	13	32	2.4	145	13	11	80	64	87	71	89		
T4	March	REG	51	76	54	46	15	64	105	32	2.3	154	16	17	100	64	80	318	411		
T5	March	REG	57	135	91	77	18	101	27	27	7.4	160	62	71	294	124	206		421	36	35
T6	March	REG	32	146	66	32	12	42	27	34	5.7	168	31	26	104	44	91		330	20	11
T7	March	REG	9	79	43	17	6	16	26	25	1.5	140	20	14	24	14	28		87		
T8	March	REG	13	57	30	17	4	17	17	33	2.1	130	19	15	17	20	26		69	15	
T9	March	REG	6	40		10	3	10	23	21	0.6	121	9	9	53	49	55	62	66		
T10	March	REG	2			3	1	2	37	30	0.6	99		4	38	64	58		35		
Detection Frequency (%)			95%	64%	55%	86%	86%	86%	73%	64%	100%	82%	73%	86%	77%	77%	77%	36%	100%	18%	18%
n			21	14	12	19	19	19	16	14	22	18	16	19	17	17	17	8	22	4	4
Median			9	77	51	11	4	14	24	32	2	125	19	10	50	62	63	137	90	18	11
Average			15	70	50	22	6	22	39	38	3	131	25	16	76	65	72	143	142	21	17
Stdev			15	40	25	23	5	26	52	27	3	147	21	19	70	45	49	92	122	11	12
Max			57	146	91	80	18	101	215	125	14	677	85	71	294	170	206	318	421	36	35
Min			2	14	12	2	1	2	13	18	1	14	7	1	17	14	15	47	16	12	10

表七、七月份淡水河底泥中常規萃取 PFAS 濃度。

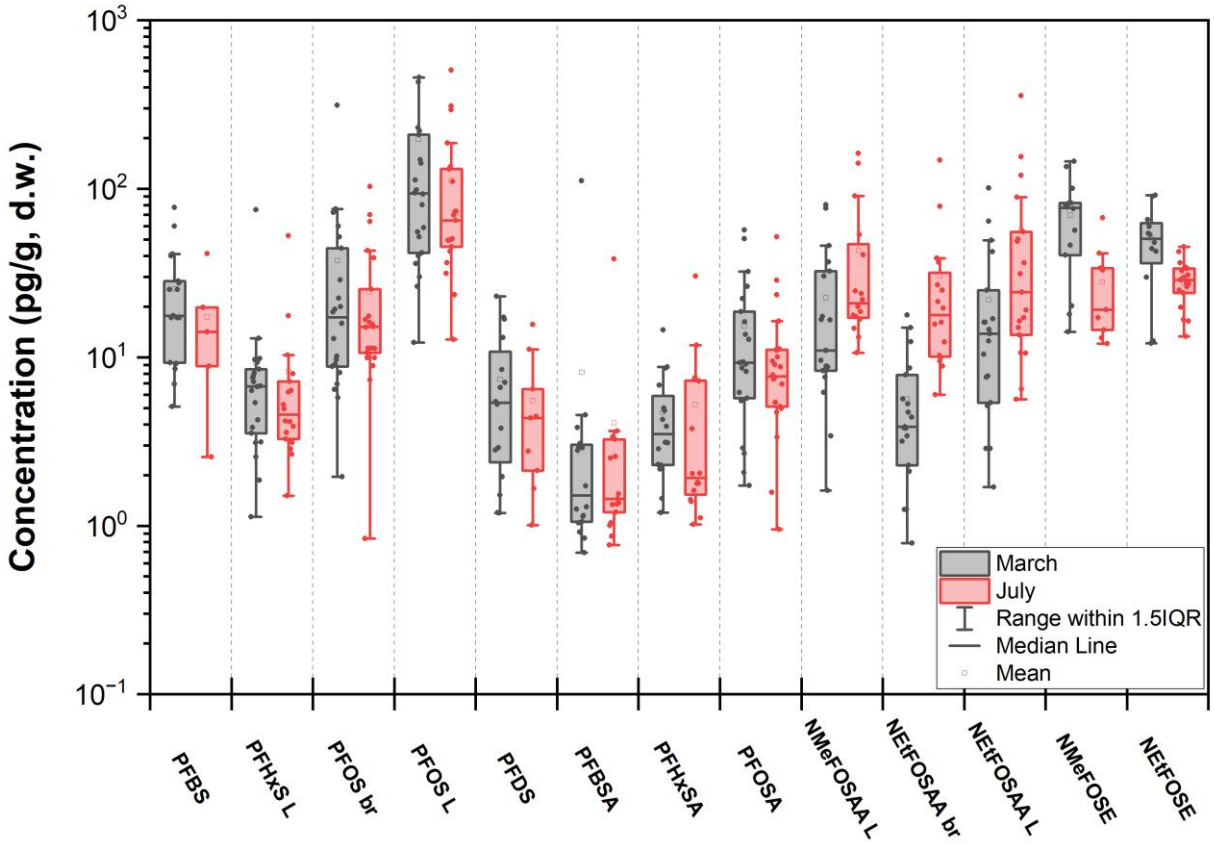
Sample ID	Month	Type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFBS	PFHxS L	PFOS br	PFOS L	PFDS	PFBSA	PFHxSA
			pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
K1	July	REG		16	15				8	30	8	50	14				7	45			
K2	July	REG	6	13	14	8	9	7	6	23	16	25	7				16	50			
K3	July	REG	16	37	46	16	29	12	9	25	12	41	6	7	14	53	103	505		38	30
K4	July	REG		6	26	6	21	3	3	8	8	17	7			6	11	51		3	8
K5	July	REG	15	22	49	14	21	10	17	32	41	74	35	21	41	7	25	135	6	3	12
D2	July	REG	8	25	37	11	1	9	42	56	26	32	11		9	10	18	111		3	
D3	July	REG	28	28	65	37	52	34	134	60	25	48	10	4	20	4	70	310	1	3	7
D4	July	REG	24	44	119	49	20	6	8	8	7	7				2	11	43		1	2
X2	July	REG						5	2	21	5	11				3	11	13			
X3	July	REG		13		10	22	5	4	8	3	9					43	131			
X4	July	REG		11			20	8	7	19	10	21	3			4	16	70			2
X5	July	REG	7	22	37	11	21	6	6	10	6	10				6	10	49		1	2
T1	July	REG		10	45	21	22	6	3	5	4	6	2			3	9	24		1	1
T2	July	REG		13	56	26	15	6	7	14	14	19	9	5		3	11	49	2	1	2
T3	July	REG			15		20	7	10	15	19	41	11	7		4	15	73	4	1	2
T4	July	REG	11	16	37	7	48	14	54	86	107	176	78	45		3	64	294	16	4	7
T5	July	REG	8	9	15		33	13	24	48	79	132	49	29		18	39	187	11	3	4
T6	July	REG			13		15	5	9	11	15	36	18	5		8	15	65	4	1	2
T7	July	REG	4	12	39	10	13	5	5	8	9	22	11	6		5	10	36		1	1
T8	July	REG	4	22	59	20	18	11	12	35	39	77	31	16	3	4	17	73	3	2	1
T9	July	REG					15	4	5	6	8	17	7	8		5	11	31	2	1	1
T10	July	REG					23	4	2	4	4	9	3				1			1	
Detection Frequency (%)			50%	77%	77%	64%	91%	95%	100%	100%	100%	100%	82%	50%	23%	82%	100%	95%	41%	77%	73%
n			11	17	17	14	20	21	22	22	22	22	18	11	5	18	22	21	9	17	16
Median			8	16	37	12	21	6	7	17	11	23	10	7	14	5	15	65	4	1	2
Average			12	19	41	18	22	9	17	24	21	40	17	14	17	8	24	112	6	4	5
Stdev			8	10	26	12	12	6	29	21	26	42	20	13	15	12	25	121	5	9	7
Max			28	44	119	49	52	34	134	86	107	176	78	45	41	53	103	505	16	38	30
Min			4	6	13	6	1	3	2	4	3	6	2	4	3	2	1	13	1	1	1

(續上頁)

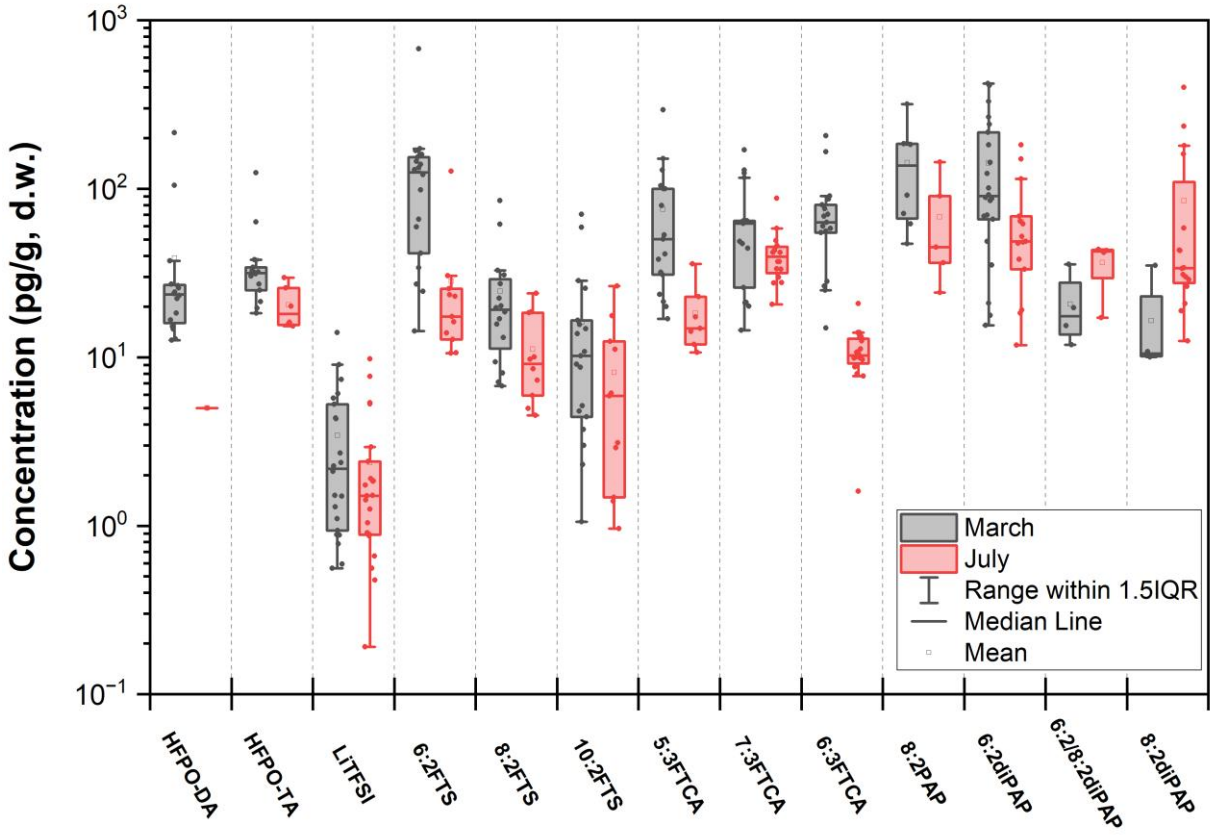
Sample ID	Month	Type	PFOSA	NMeFOSE	NEtFOSE	NMeFOSAA L	NEtFOSAA br	NEtFOSAA L	HFPO-DA	HFPO-TA	L-PFOSI	6:2FTS	8:2FTS	10:2FTS	5:3FTCA	7:3FTCA	6:3FTCA	8:2PAP	6:2diPAP	6:2/8:2diPAP	8:2diPAP
			pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
K1	July	REG	3		45			6		16	1								19		
K2	July	REG	5		17		9	11		16	1								18		34
K3	July	REG	10		30	13	10	24			2	17	9	1		46	10	24	52		31
K4	July	REG	11		24	20	10	31			1	11	6	1		33	14		48		21
K5	July	REG	23	33	34	53	37	120		20	3	13	10	11	17	37	14		114	42	180
D2	July	REG	5		0		16	16			5										
D3	July	REG	16		34	141	21	55			10	24	19	18	12	88	8		38		34
D4	July	REG	5		33	17	25	14			2	127	5			49	10	144	64		30
X2	July	REG	1		13						1							45			
X3	July	REG	9		29						1							36	33		
X4	July	REG	11		27	11	27	17			2							90			19
X5	July	REG	8	13	20	19	9	15			1	16				30	11		47		26
T1	July	REG	5		26	17					2	26				45	11		62		
T2	July	REG	7	15	29	24	39	36			2			3	11	37	10		69	17	161
T3	July	REG	9	34	34	25	20	50			2		10	6		43	13		49		43
T4	July	REG	52	67	36	162	148	356			8	23	24	26	36	58	21		150	43	401
T5	July	REG	29	41	31	90	79	155	5	26	5	31	18	12	23	42	12		182	44	235
T6	July	REG	8	19	25	22	6	49		15	1	11	7	3		28	9		12		59
T7	July	REG	5		16	15	12	11			1	14			14	33	10				12
T8	July	REG	9		42	41	16	89		30	2		5	6	15	42	10				43
T9	July	REG	7	17	27	18		19			0			1		28	8				29
T10	July	REG	2	12				6			0					21	2				
Detection Frequency (%)			100%	41%	95%	73%	73%	86%	5%	27%	100%	50%	45%	50%	32%	73%	73%	23%	68%	18%	73%
n			22	9	21	16	16	19	1	6	22	11	10	11	7	16	16	5	15	4	16
Median			8	19	29	21	18	24	5	18	2	17	9	6	15	39	10	45	49	42	34
Average			11	28	27	43	30	57	5	20	2	28	11	8	18	41	11	68	64	36	85
Stdev			11	18	10	47	36	83	-	6	2	33	7	8	9	16	4	49	49	13	107
Max			52	67	45	162	148	356	5	30	10	127	24	26	36	88	21	144	182	44	401
Min			1	12	0	11	6	6	5	15	0	11	5	1	11	21	2	24	12	17	12



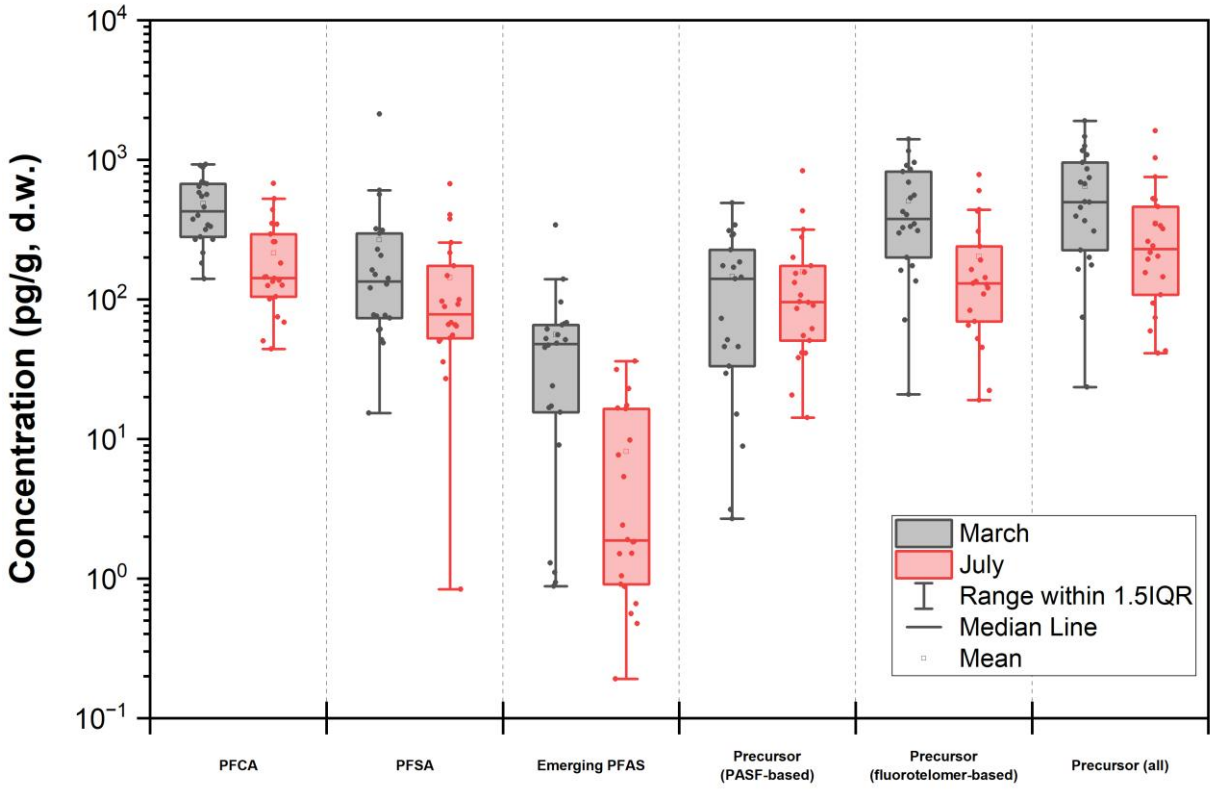
圖十九、淡水河底泥中全氟羧酸（PFCA）的種類與濃度分布。



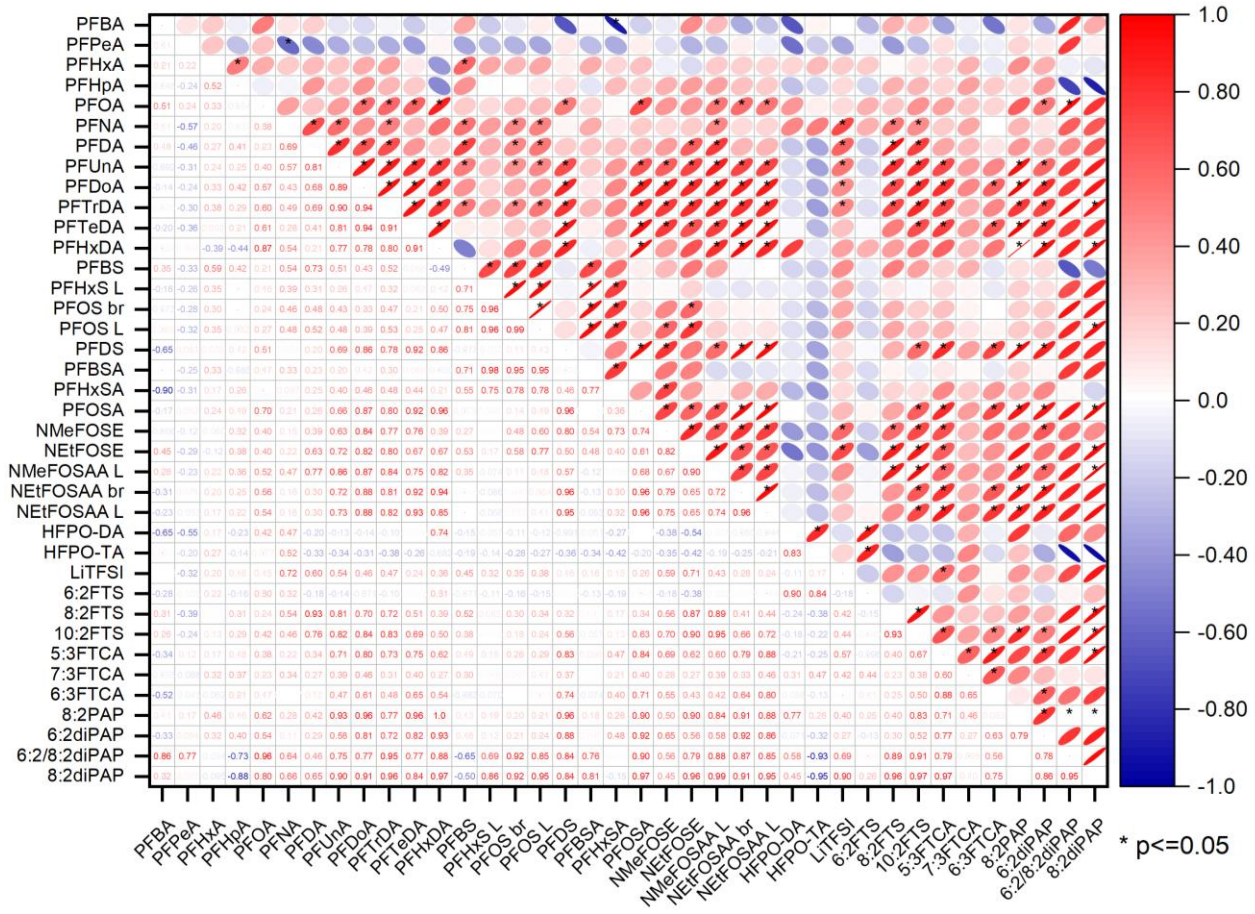
圖二十、淡水河底泥中全氟磺酸（PFSA）、全氟磺醯胺（FASA）與全氟烷磺醯氟基 PFAS（PASF-based PFAS）的種類與濃度分布。



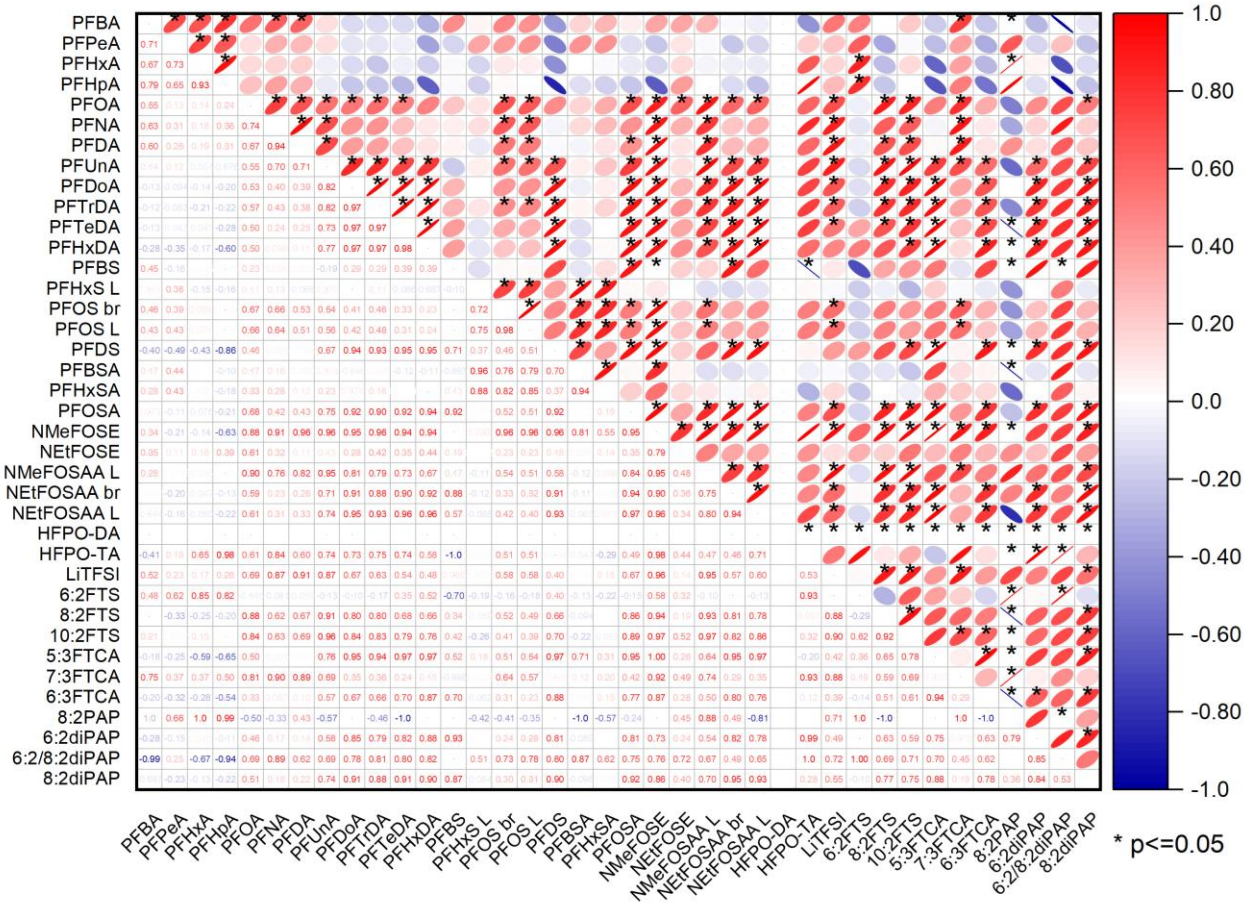
圖二十一、淡水河底泥中新興替代 PFAS、多氟調聚物羧酸（FTCA）、多氟調聚物磺酸（FTS）與全氟烷基磷酸鹽（PFPA、PAP）的種類與濃度分布。



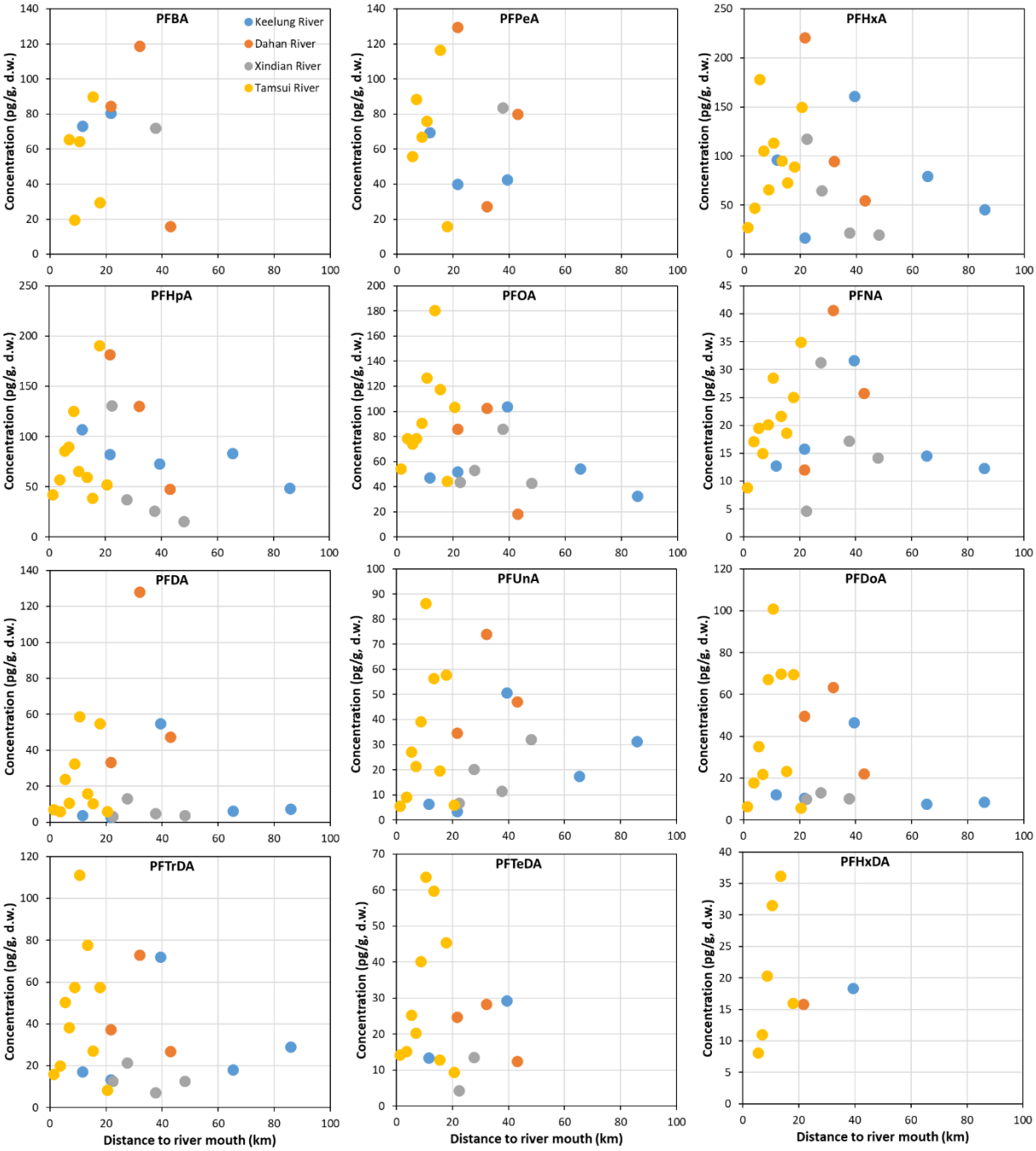
圖二十二、淡水河底泥中之總可檢測之全氟羧酸（∑PFCA）、全氟磺酸（∑PFSA）、新興替代 PFAS（$\sum PFAS_{emerging}$）與 PFAS 前驅物（$\sum PFAS_{precursor}$）加總濃度分布。



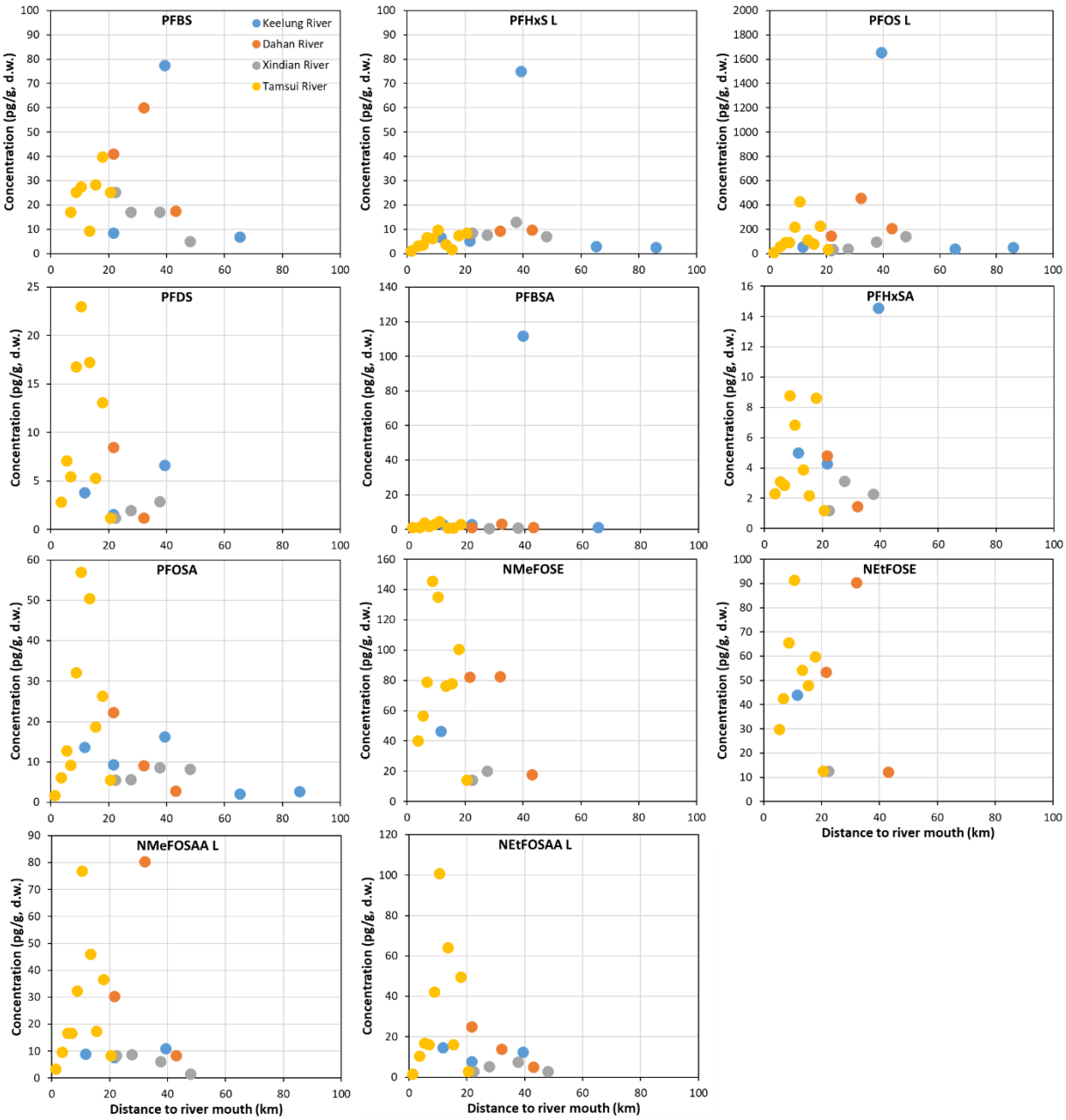
圖二十三、三月份淡水河底泥樣本中可檢測之 PFAS 物種間的相關圖，星號（*）代表 *p* 值小於 0.05。



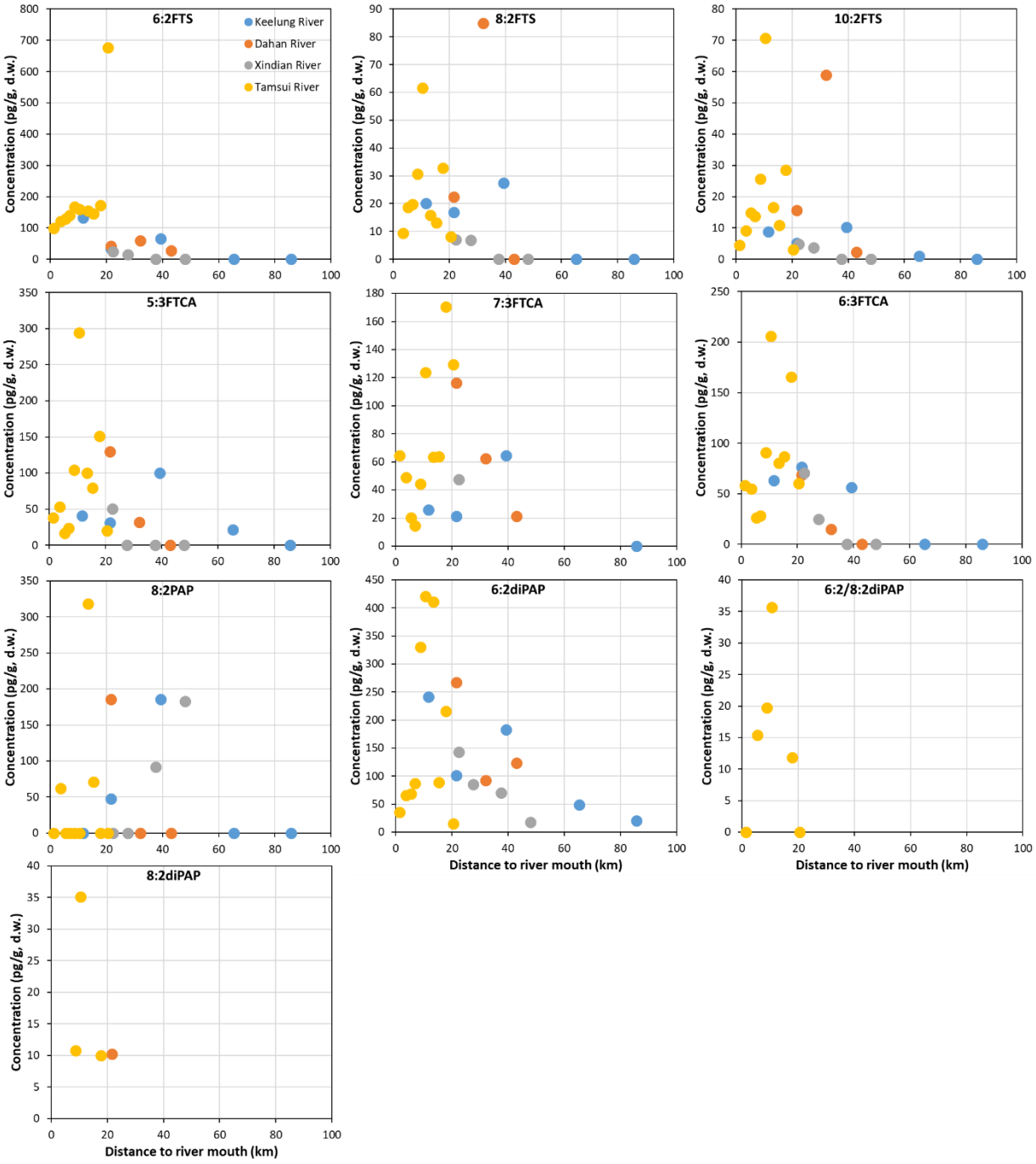
圖二十四、七月份淡水河底泥樣本中可檢測之 PFAS 物種間的相關圖，星號（*）代表 *p* 值小於 0.05。



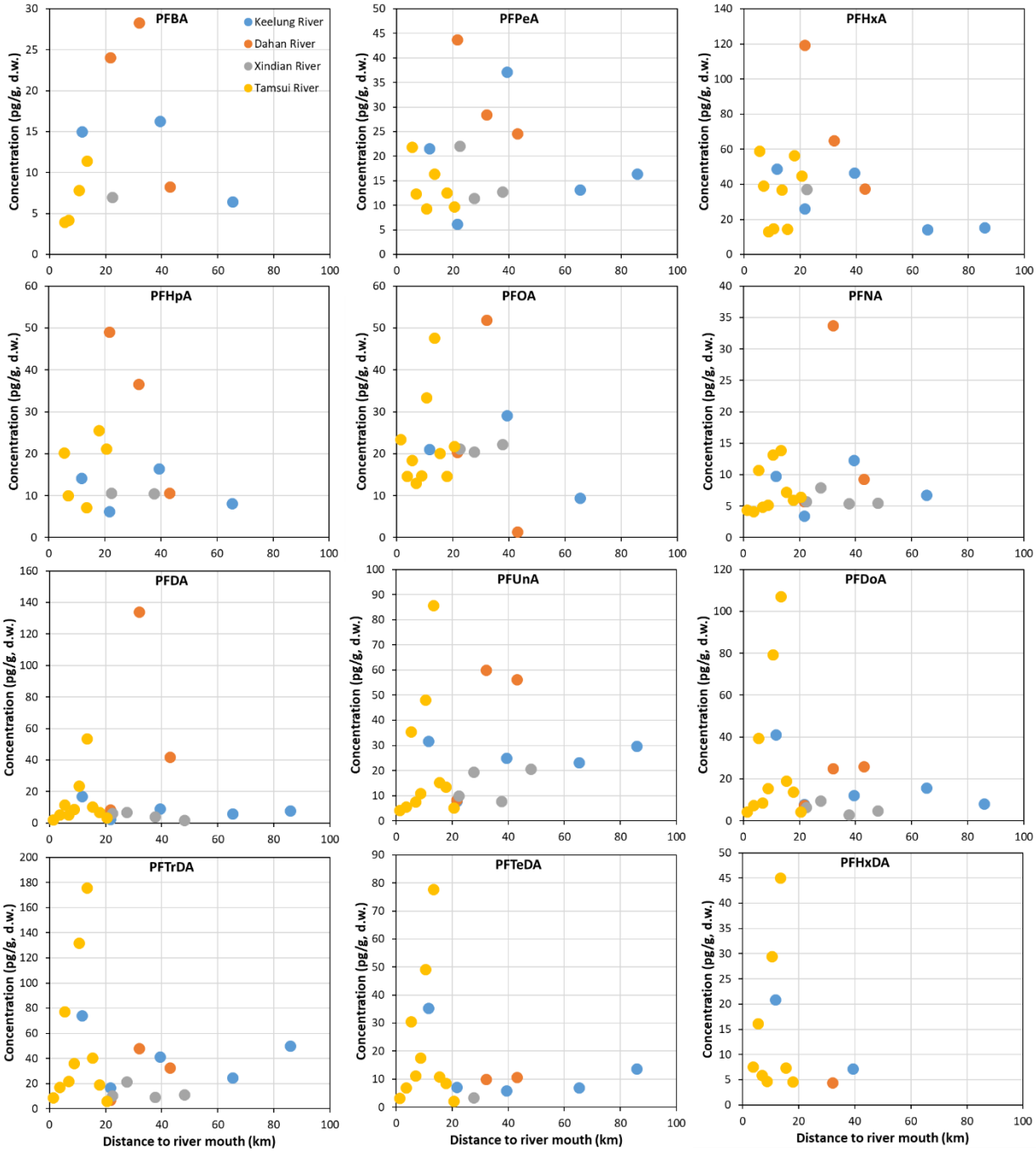
圖二十五、三月份淡水河底泥中各個 PFCA 濃度隨河口距離的變化。



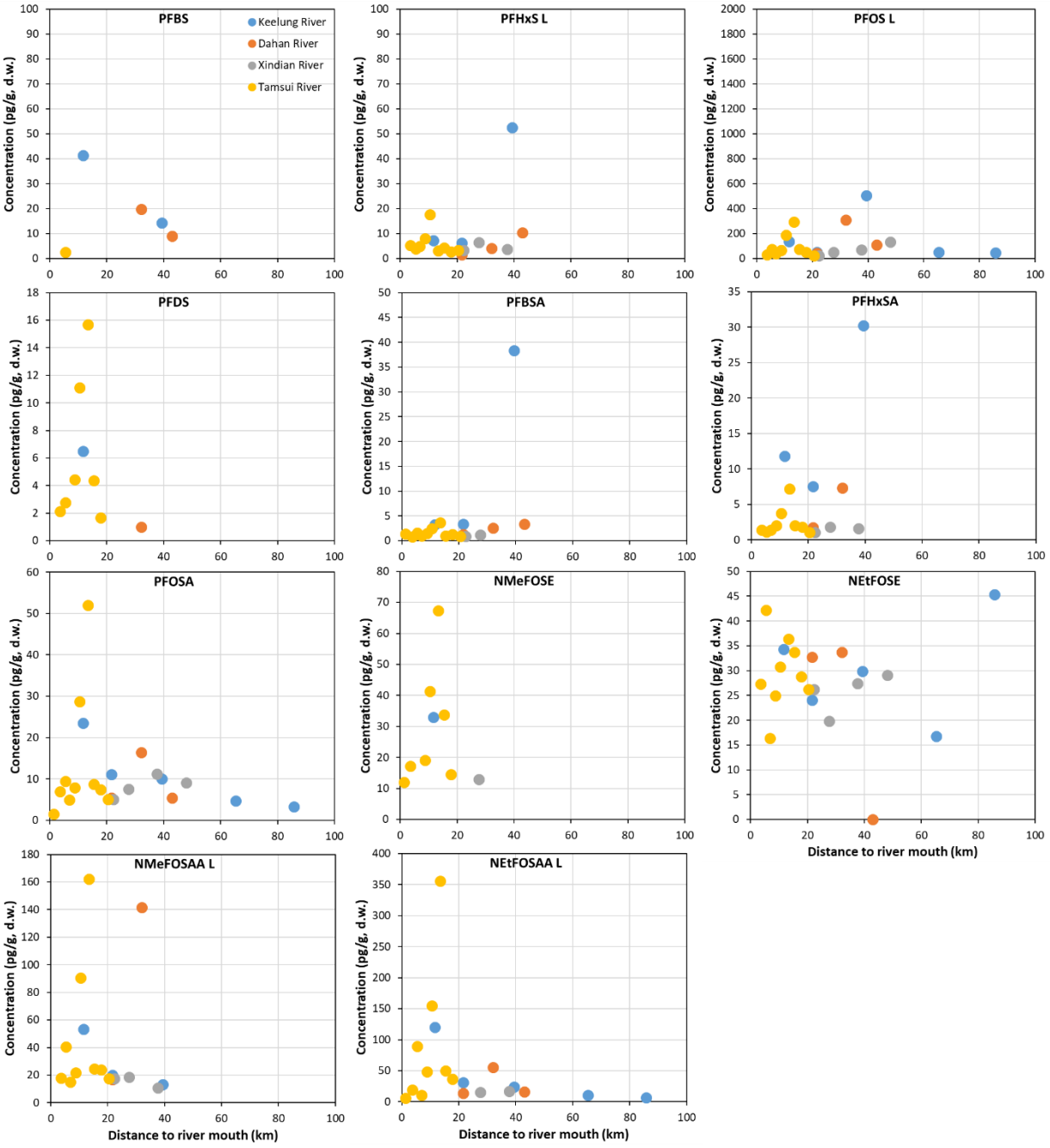
圖二十六、三月份淡水河底泥中各個 PFSA 與 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。



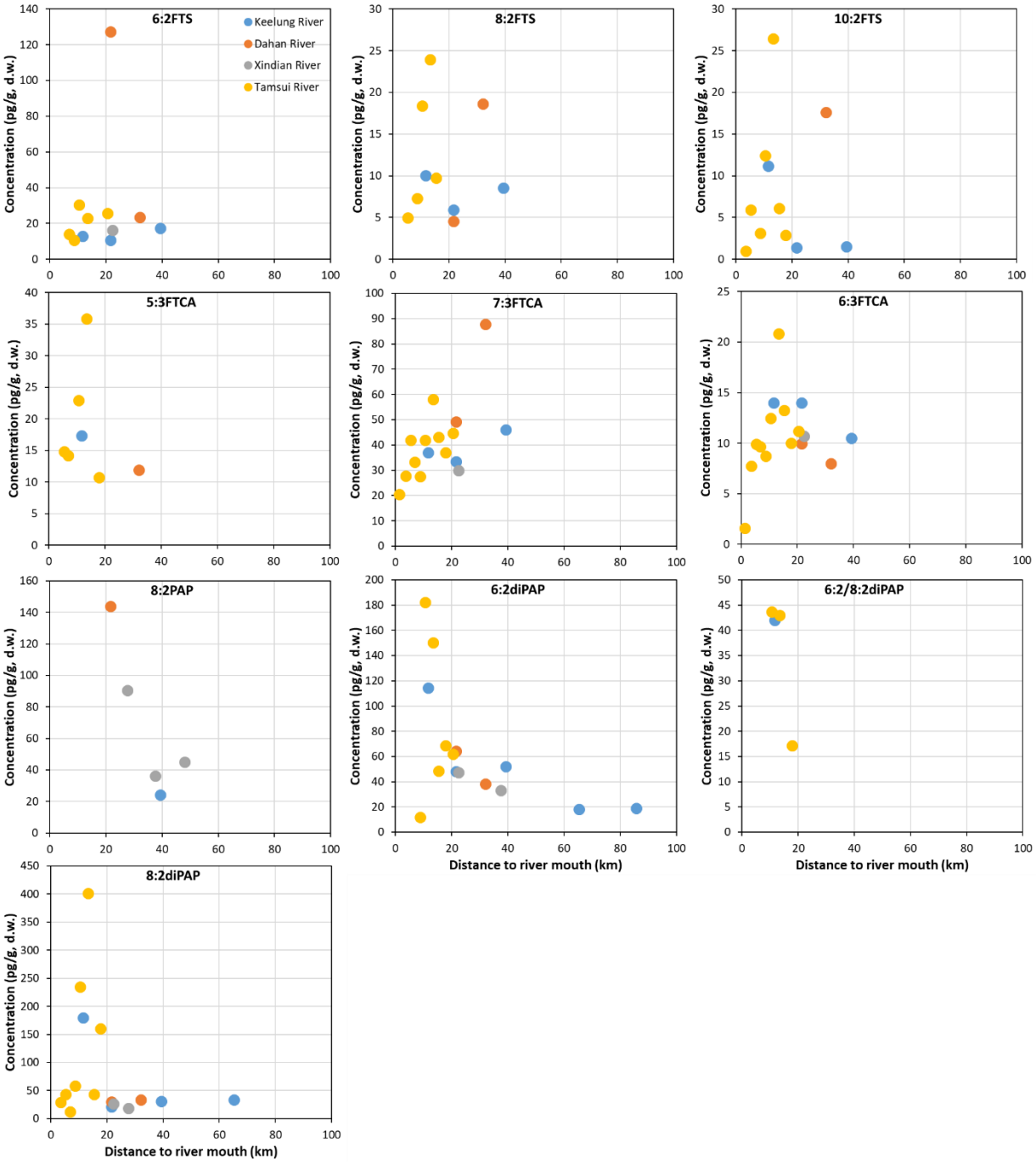
圖二十七、三月份淡水河底泥中各個 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。



圖二十八、七月份淡水河底泥中各個 PFCA 濃度隨河口距離的變化。



圖二十九、七月份淡水河底泥中各個 PFSA 與 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。



圖三十、七月份淡水河底泥中各個 PFAS 前驅物濃度隨河口距離的變化。

5.4 底泥中的 PFAS 種類與濃度：TOP assay 處理後

TOP assay 處理過後的樣本，所量測到的 PFCA 與 PFSA 數值整理於表八與表九。原本在常規萃取可量測到的多氟烷基羧酸（FTCA）、多氟烷基磺酸（FTS）、全氟烷磺醯氟基 PFAS（PASF-based PFAS）與全氟磺醯胺（FASA）等化合物均變成無檢出，可視為除了 $^{13}C_8$-PFOSA 氧化指示劑外，另一項顯示強氧化劑添加足量、PFAS 前驅物可被 TOP assay 完整氧化的證據。

過去文獻指出，TOP assay 主要將前驅物降解成為 PFCA，僅有少許轉換為 PFSA（表一），因此我們將兩次採樣底泥樣本經過氧化處理前後之 PFCA 與 PFSA 濃度，在不考慮空間分布的情況下，分別呈現於圖三十一與圖三十二。由濃度的分布可清楚顯示，在經過 TOP assay 後，短鍊（C4-PFBA）至超長鍊（C16-PFHxDA）的 PFCA 之檢測頻率與濃度皆明顯增加，甚至濃度可從 pg/g 提高至 ng/g 等級。此外，PFSA 的濃度在經過 TOP assay 之後，僅有部分 PFSA（例如 PFBS）或特定採樣站位可觀察到些微濃度上升，但整體而言，PFSA 在氧化之後的濃度並沒有如同 PFCA 那般顯著地提高一個數量級以上。在三月與七月的底泥樣本中，均出現相同的趨勢，如同常規萃取之 PFAS，三月份的樣本濃度大於七月份，而 TOP assay 後所釋放出的 PFCA，也是前者（三月份樣本）較高。簡而言之，此結果強烈地顯示出淡水河底泥中存在著許多短鍊至長鍊的前驅物，而這些前驅物可經由 TOP assay，被氫氧自由基轉化為 PFCA，進而被檢測並定量。

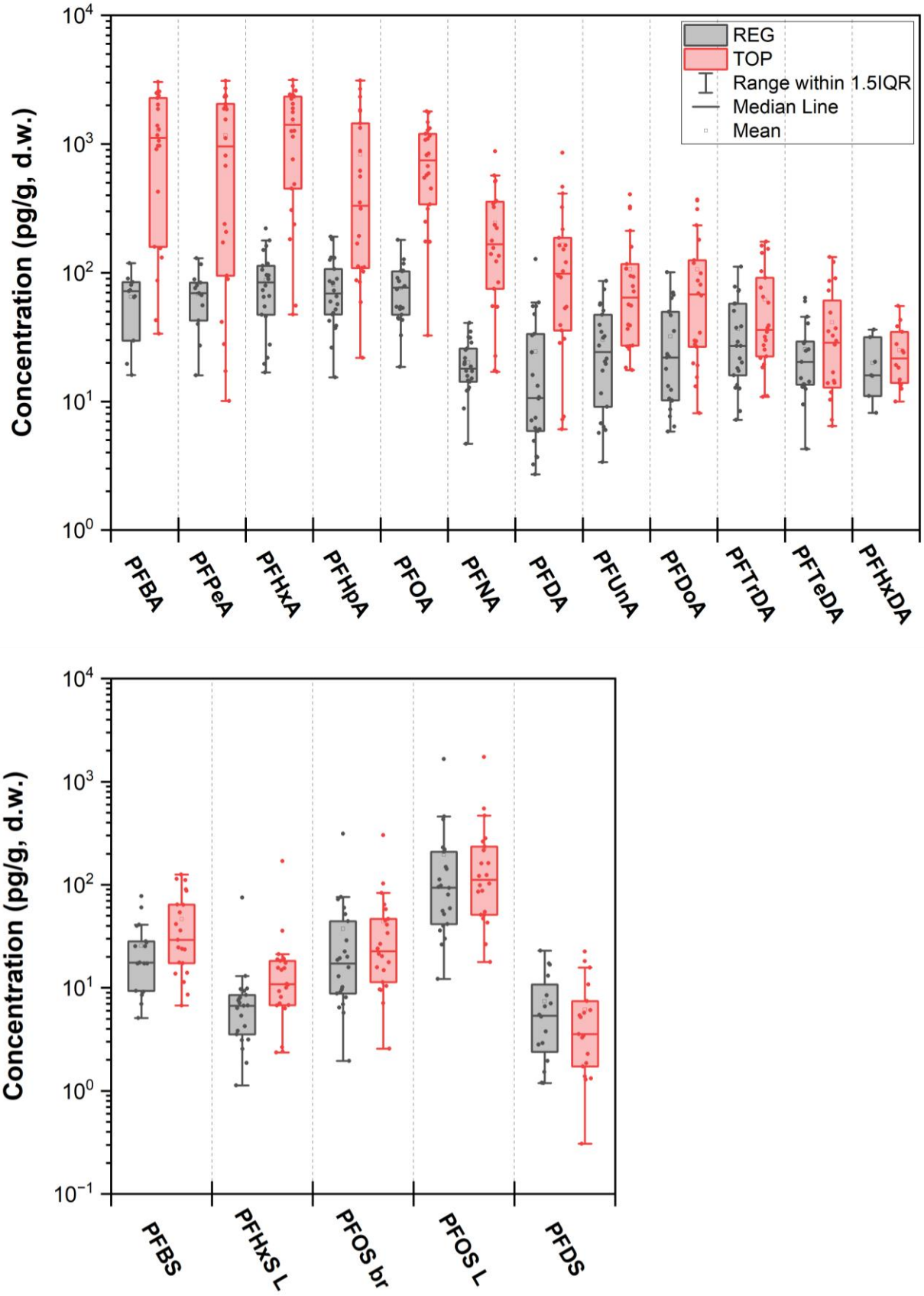
我們將兩個季節所測得每個單獨的 PFCA、PFSA 以及 ΣPFCA 與 ΣPFSA，以流域站位的空間分布呈現（圖三十三到圖五十），可觀察到大量的前驅物多半存在於淡水河主河段（T1-T10）與三條支流的匯流處（K5、D4、X5）。隨著越接近河口，PFAS 前驅物的量也隨著降低，可能是受到強烈海淡水混合作用導致的稀釋效應，或是離子強度增加讓底泥沉積物上的 PFAS 脫附回到水中。

表八、三月份淡水河底泥樣本 TOP assay 處理後之 PFAS 濃度

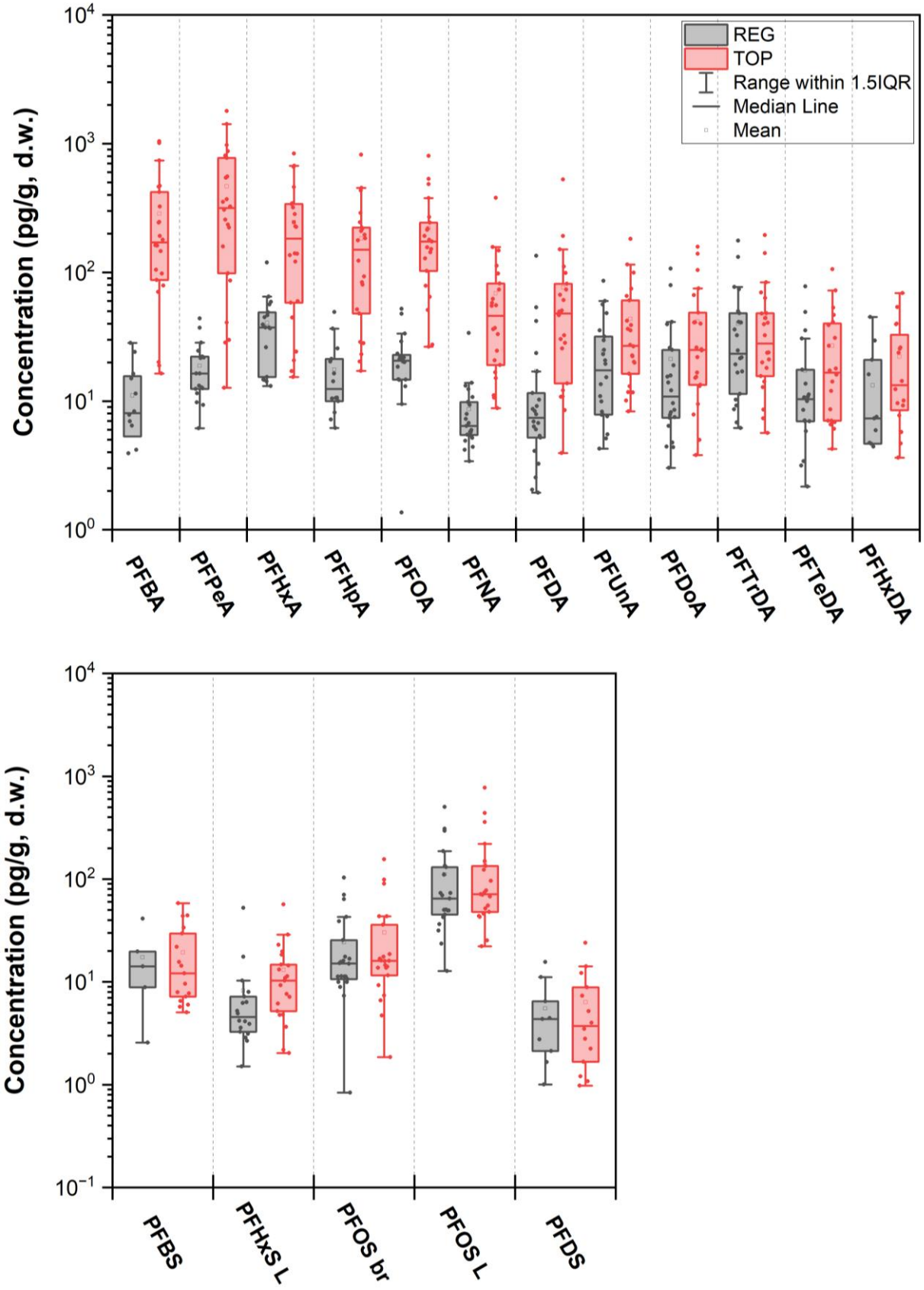
Sample ID	Month	Type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFBS	PFHxS L	PFOS br	PFOS L	PFDS
			pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
K1	March	TOP	34	17	47	59	33	23	7	39	19	32	6			2	7	51	
K2	March	TOP	87	28	182	85	312	17	6	27	15	25	7		7	3	11	47	1
K3	March	TOP	155	95	237	109	591	122	102	94	87	91	32	15	126	169	304	1741	6
K4	March	TOP	1300	207	306	193	840	75	36	26	27	19	12		24	15	15	55	1
K5	March	TOP	3030	2400	2344	2677	1758	356	152	55	69	30	17	14	36	19	20	87	3
D2	March	TOP	424	172	487	314	673	234	92	56	29	27	12		17	8	64	235	2
D3	March	TOP	1871	1550	2818	3107	1793	880	855	405	370	174	121	43	54	16	83	469	2
D4	March	TOP	969	2351	760	558	1101	363	217	159	180	65	49	18	64	18	45	216	7
X2	March	TOP	43	89	55	22	248	17	8	39	13	22			18	6	10	26	
X3	March	TOP	912	1107	1266	884	1280	156	39	18	8	11			11	7	58	161	
X4	March	TOP	971	811	1140	112	573	54	31	37	28	35	14		25	17	27	124	3
X5	March	TOP	1061	676	2410	350	175	55	28	27	34	18	10		24	9	10	51	2
T1	March	TOP	1392	239	1260	102	450	84	53	27	30	11	14	13	29	10	10	43	0
T2	March	TOP	2378	2323	3155	1837	1075	510	411	326	364	143	132	55	111	21	41	282	11
T3	March	TOP	2281	1958	2048	2328	1475	322	163	79	81	37	28	13	64	11	21	99	5
T4	March	TOP	2536	3106	2240	620	545	221	163	117	125	162	86	38	90	16	34	162	18
T5	March	TOP	2021	2711	1763	1329	1155	570	465	316	311	153	91	35	114	36	103	547	22
T6	March	TOP	2492	2049	2432	1448	1201	520	323	212	233	102	73	28	88	19	47	263	16
T7	March	TOP	2559	1882	2596	1800	1328	342	187	93	99	58	37	25	41	11	24	121	5
T8	March	TOP	1168	1861	1551	169	822	177	121	108	119	76	35	19	14	7	18	103	6
T9	March	TOP	131	41	1884	110	341	135	94	72	67	39	30	24	14	7	16	86	4
T10	March	TOP	158	10	451	87	174	139	54	18	20	22	14	10	9	2	3	18	1
Detection Frequency (%)			100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	91%	64%	95%	100%	100%	100%	86%
n			22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	20	14	21	22	22	22	19
Median			1114	959	1408	332	747	166	98	64	68	36	29	22	29	11	23	112	4
Average			1271	1167	1429	832	816	244	164	107	106	62	41	25	47	20	44	227	6
Stdev			984	1061	998	959	523	221	200	111	114	53	39	13	38	34	64	365	6
Max			3030	3106	3155	3107	1793	880	855	405	370	174	132	55	126	169	304	1741	22
Min			34	10	47	22	33	17	6	18	8	11	6	10	7	2	3	18	0

表九、七月份淡水河底泥樣本 TOP assay 處理後之 PFAS 濃度

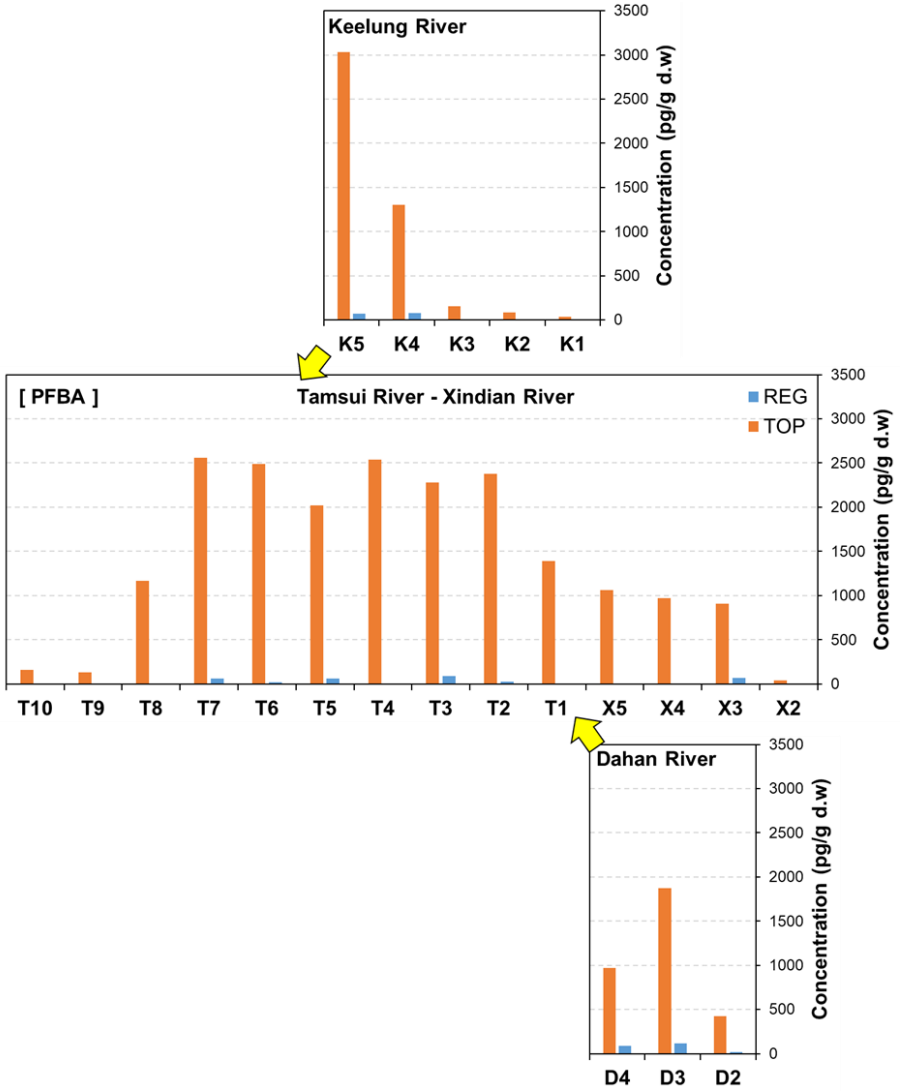
Sample ID	Month	Type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFBS	PFHxS L	PFOS br	PFOS L	PFDS
			pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
K1	July	TOP	19	41	21	23	26	15	12	35	9	63	14			2	7	52	
K2	July	TOP	20	28	15	17	51	17	11	27	22	32	4			5	18	74	
K3	July	TOP	247	370	245	210	179	55	61	39	49	44	41	25	44	57	156	776	
K4	July	TOP	192	256	140	84	156	37	26	13	17	14	7	8	30	20	16	78	
K5	July	TOP	738	972	460	289	377	113	111	74	75	84	53	26	34	10	36	150	14
D2	July	TOP	70	98	45	29	64	21	51	61	26	39	12		14	18	15	123	3
D3	July	TOP	420	807	672	822	802	380	526	182	158	48	47	24	12	11	99	438	9
D4	July	TOP	146	234	121	80	103	25	32	16	15	9	7	5	7	15	14	46	3
X2	July	TOP	161	13	17	20		11	4	23	5	18				4	5	25	
X3	July	TOP	16	30	24	28	143	9	8	8	4	7			10	9	43	134	
X4	July	TOP	87	159	58	48	79	11	11	22	13	24	6	4	6	8	16	71	1
X5	July	TOP	98	307	140	93	151	33	28	12	15	13	9	6	7	5	14	55	2
T1	July	TOP	105	223	136	123	128	36	30	12	13	6	7			11	7	22	
T2	July	TOP	243	554	319	223	173	98	99	36	41	20	17	10	16	13	12	48	5
T3	July	TOP	325	544	284	195	218	62	67	27	40	41	31	14	5	29	17	71	7
T4	July	TOP	1045	1789	839	452	531	148	191	115	139	194	106	54	58	23	90	359	24
T5	July	TOP	1009	1417	661	433	484	157	151	99	104	141	72	69	44	14	43	220	12
T6	July	TOP	463	774	344	245	269	73	74	42	41	48	27	40	8	6	16	68	2
T7	July	TOP	179	352	228	177	214	58	49	20	25	24	18	9	6	2	9	43	1
T8	July	TOP	470	872	340	218	243	82	82	66	67	70	39	39	22	5	19	96	4
T9	July	TOP	162	324	225	184	192	55	46	20	25	21	16	10	8	7	14	44	1
T10	July	TOP	79	86	60	51	27	19	14	10	8	16	7	12			2		
Detection Frequency (%)			100%	100%	100%	100%	95%	100%	100%	100%	100%	100%	91%	73%	77%	95%	100%	95%	64%
n			22	22	22	22	21	22	22	22	22	22	20	16	17	21	22	21	14
Median			171	316	183	150	173	46	48	27	25	28	17	13	12	10	16	71	4
Average			286	466	245	184	220	69	77	44	41	44	27	22	19	13	30	143	6
Stdev			299	471	233	190	190	82	111	42	43	46	26	19	17	12	38	180	7
Max			1045	1789	839	822	802	380	526	182	158	194	106	69	58	57	156	776	24
Min			16	13	15	17	26	9	4	8	4	6	4	4	5	2	2	22	1

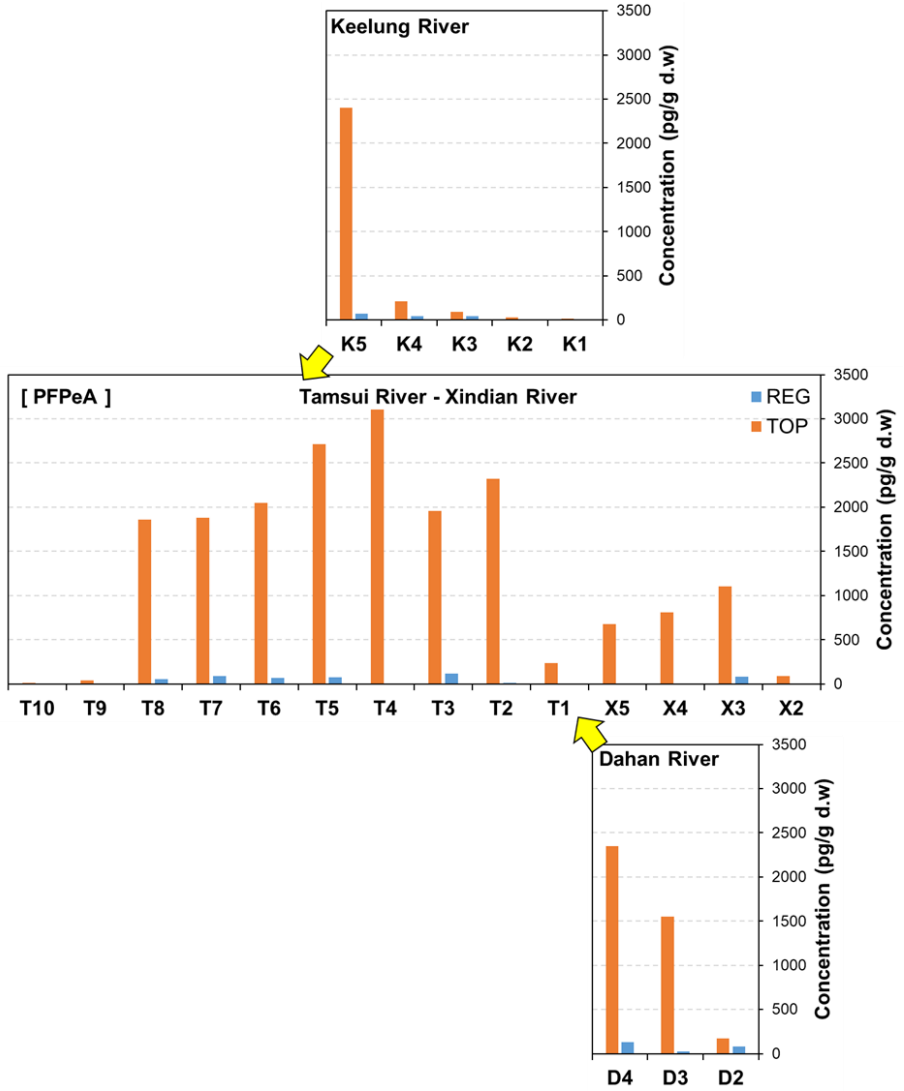


圖三十一、三月份淡水河底泥中常見之全氟羧酸（PFCA）與全氟磺酸（PFSA）在 TOP assay 前後的濃度分布對比。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

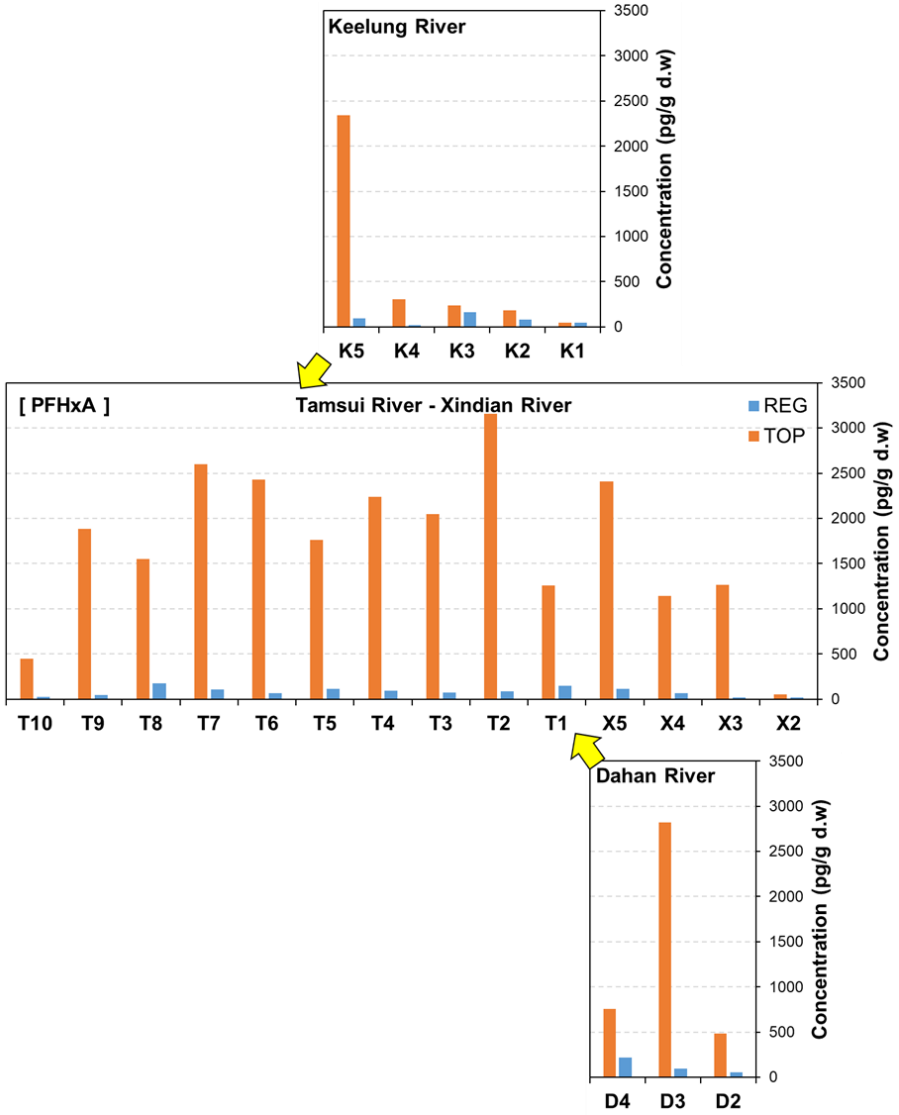


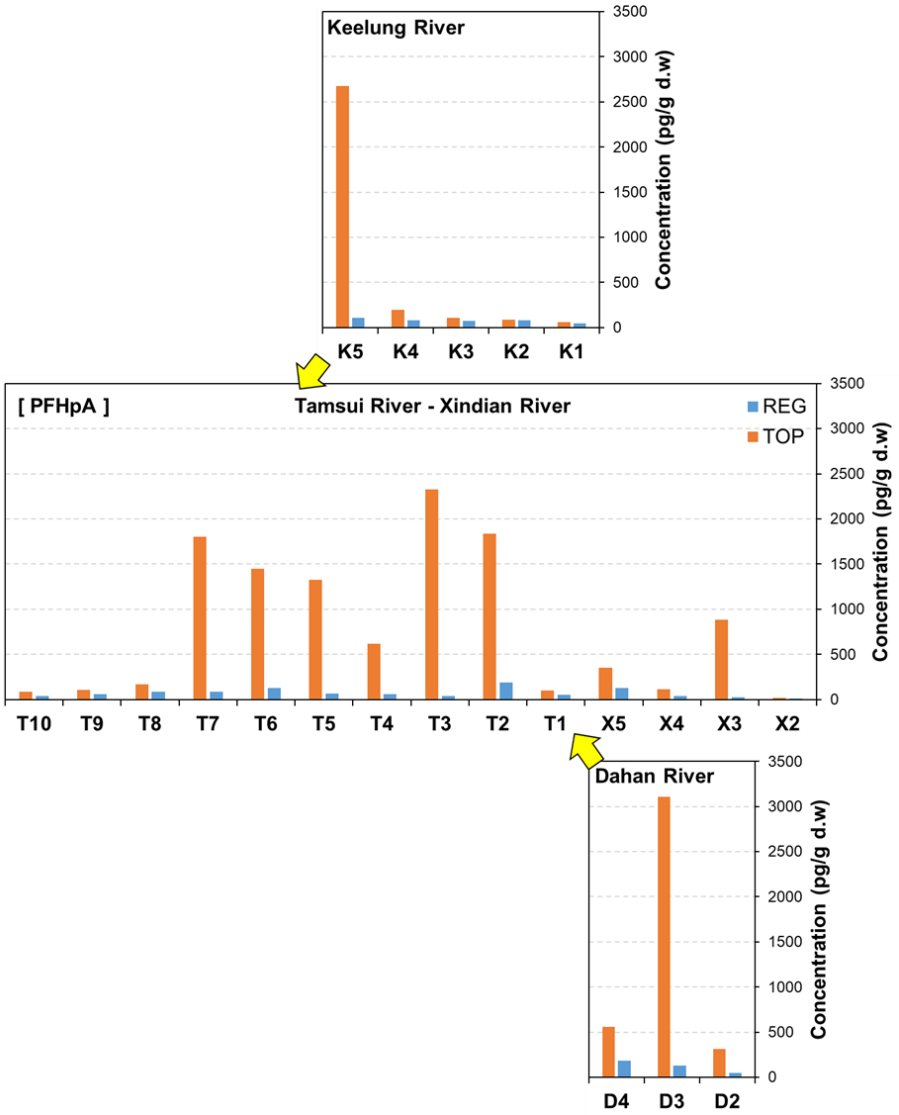
圖三十二、七月份淡水河底泥中常見之全氟羧酸（PFCA）與全氟磺酸（PFSA）在 TOP assay 前後的濃度分布對比。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



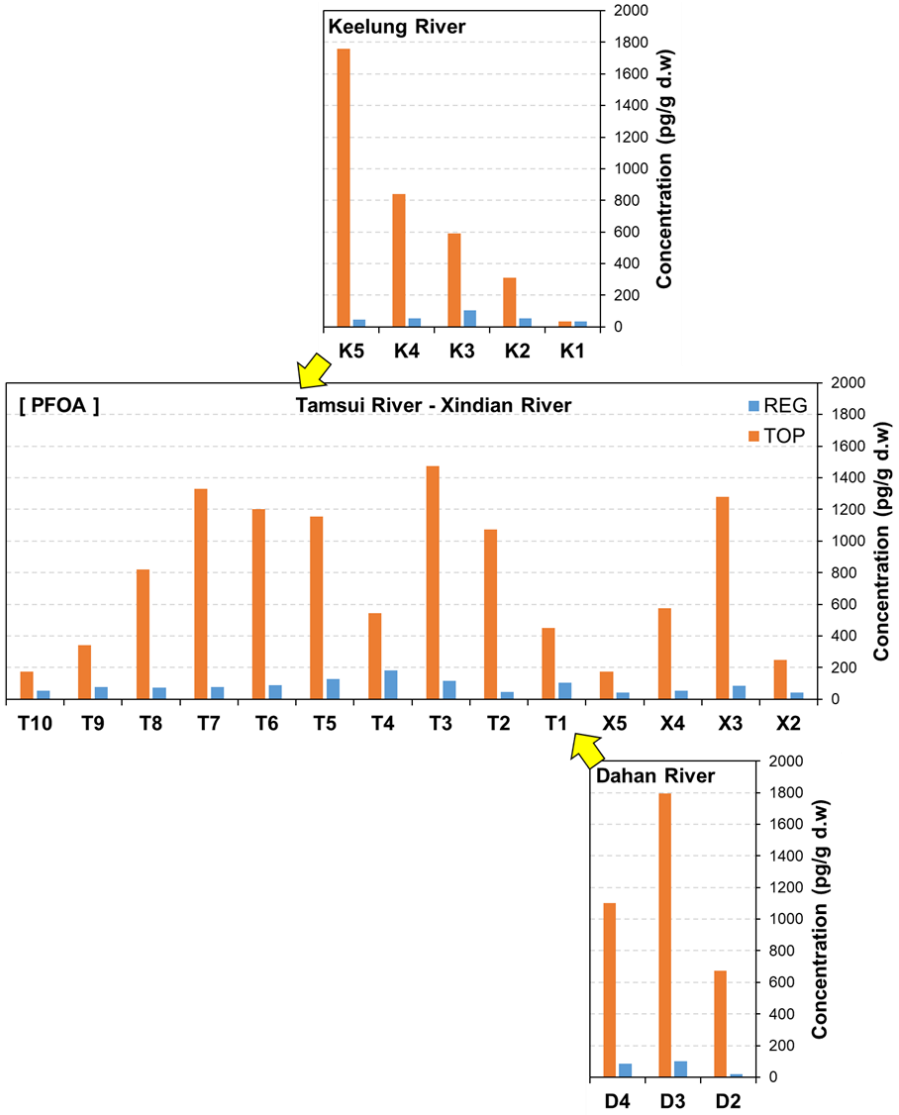


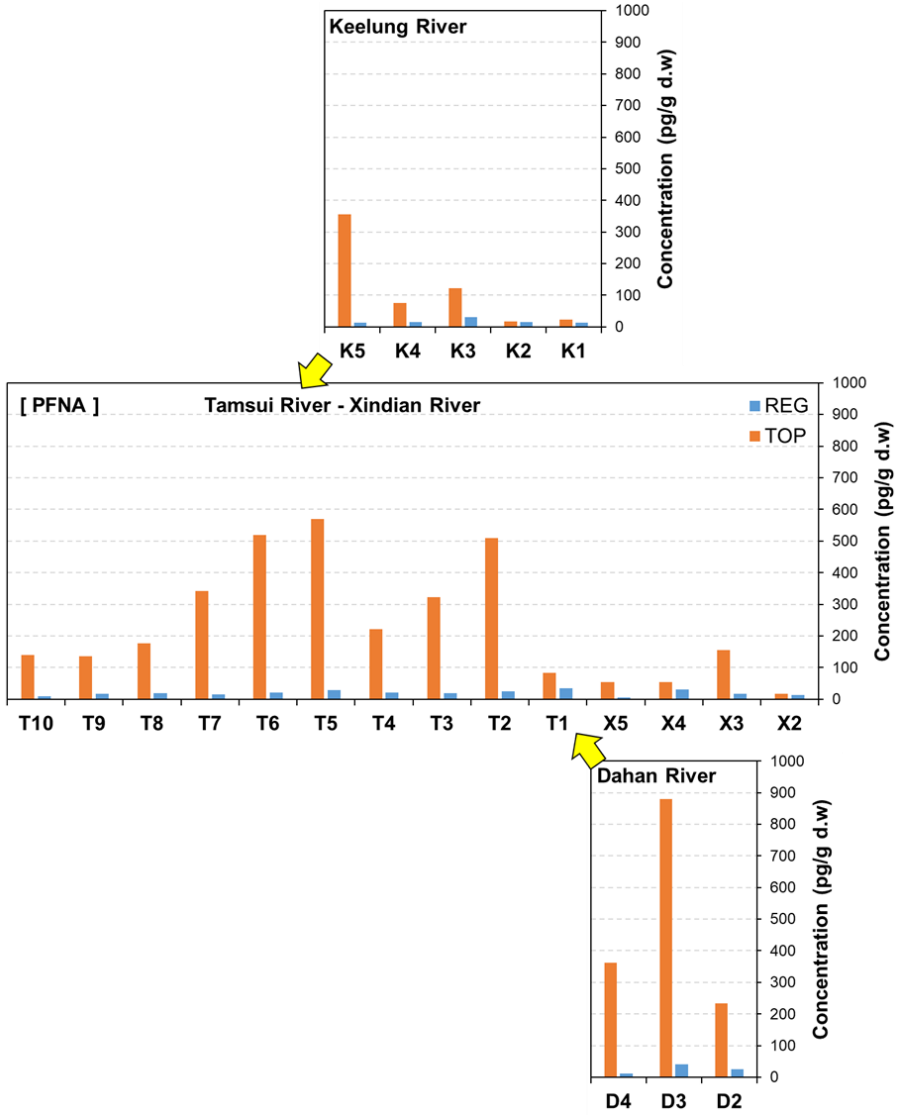
圖三十三、三月份淡水河底泥中 PFBA 與 PFPeA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



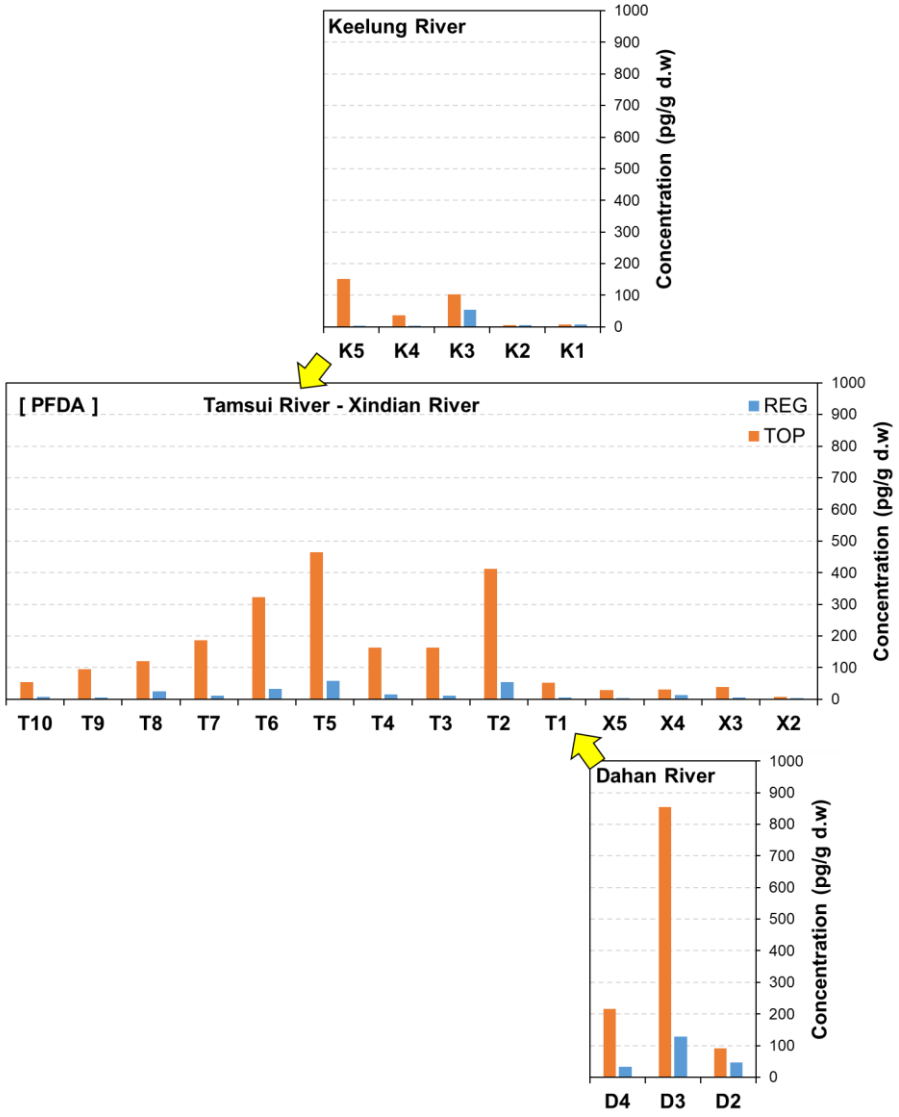


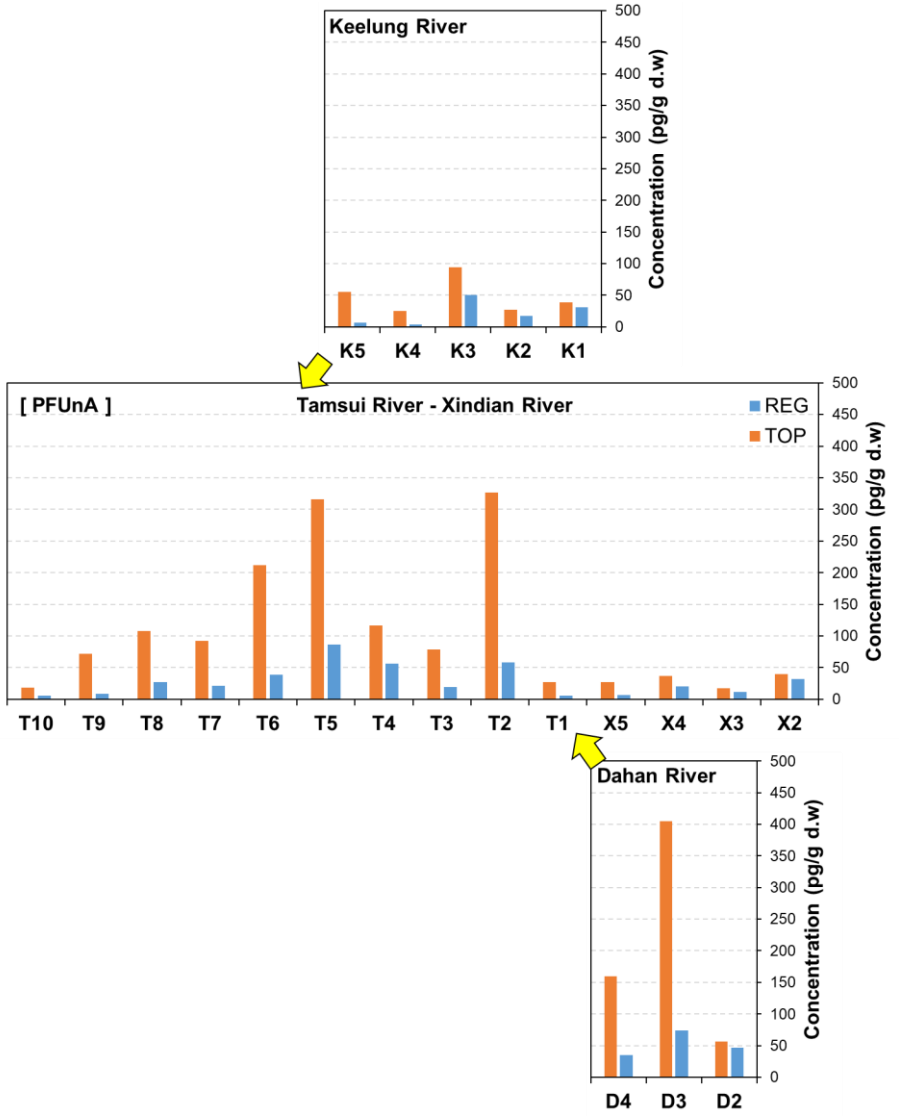
圖三十四、三月份淡水河底泥中 PFHxA 與 PFHpA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



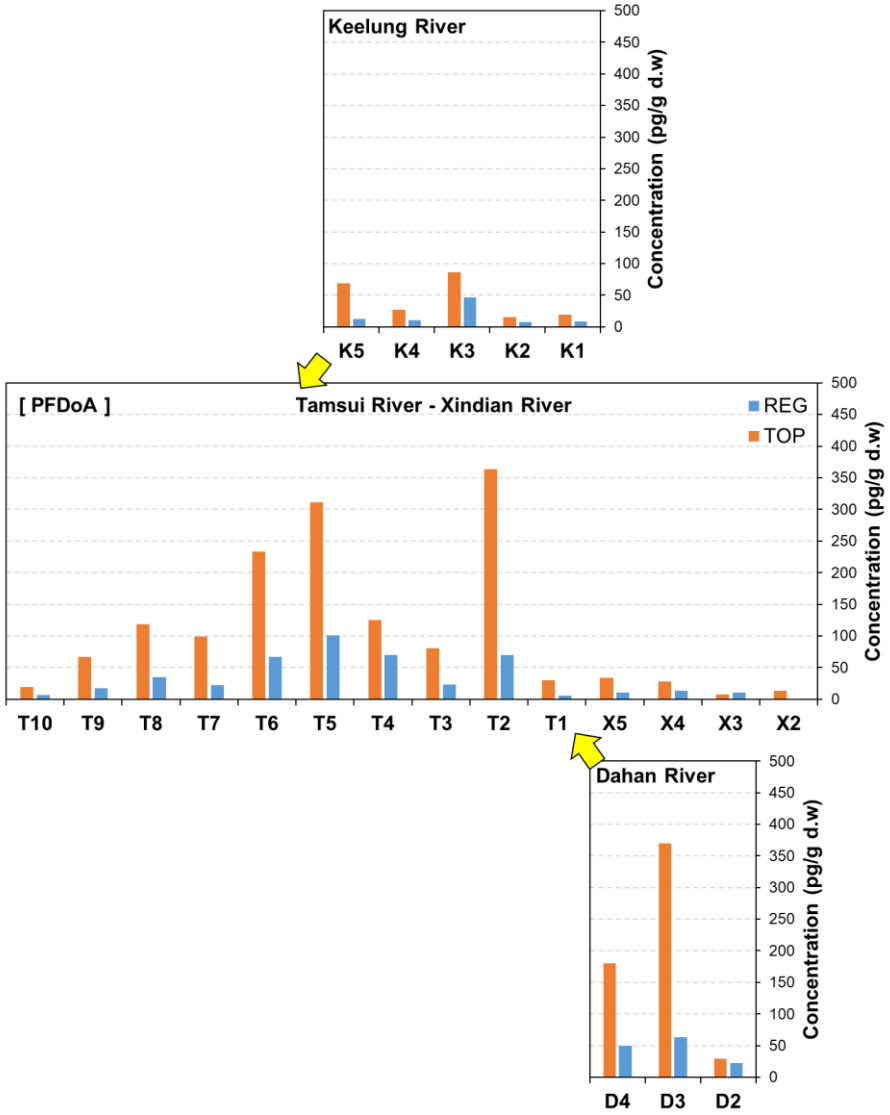


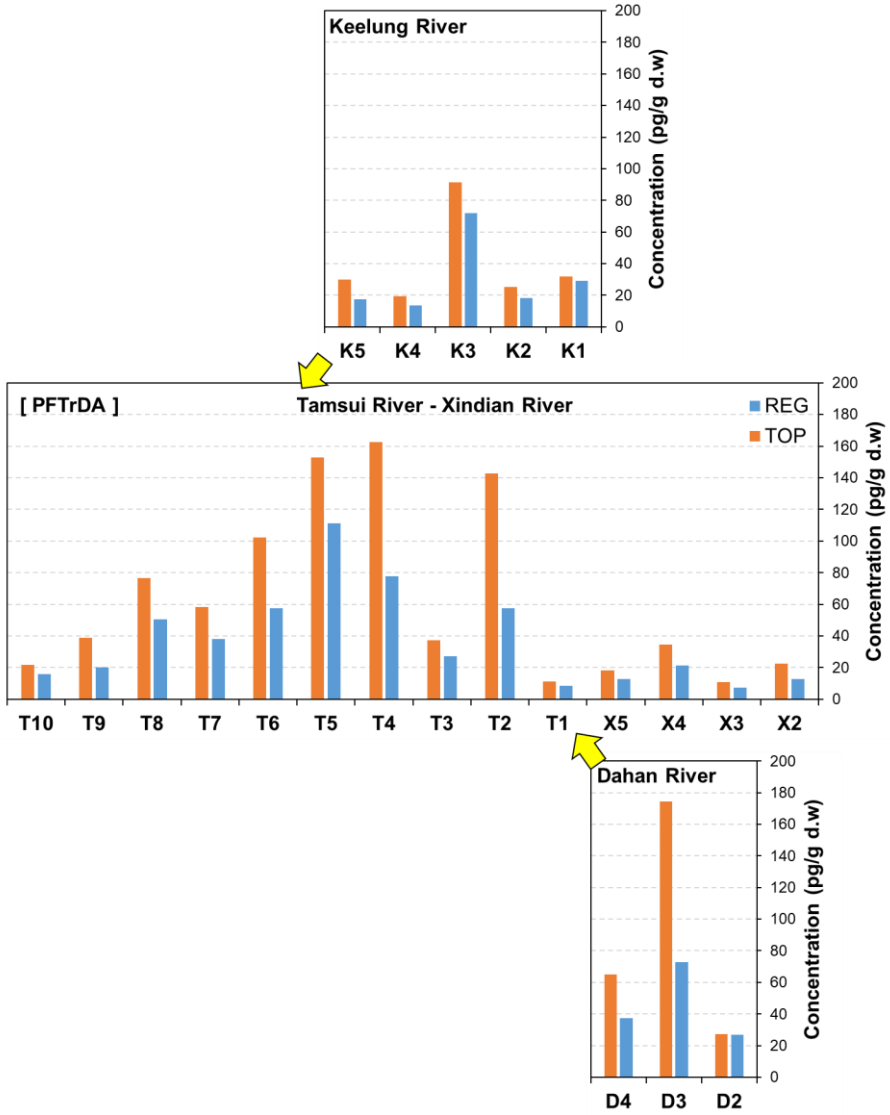
圖三十五、三月份淡水河底泥中 PFOA 與 PFNA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



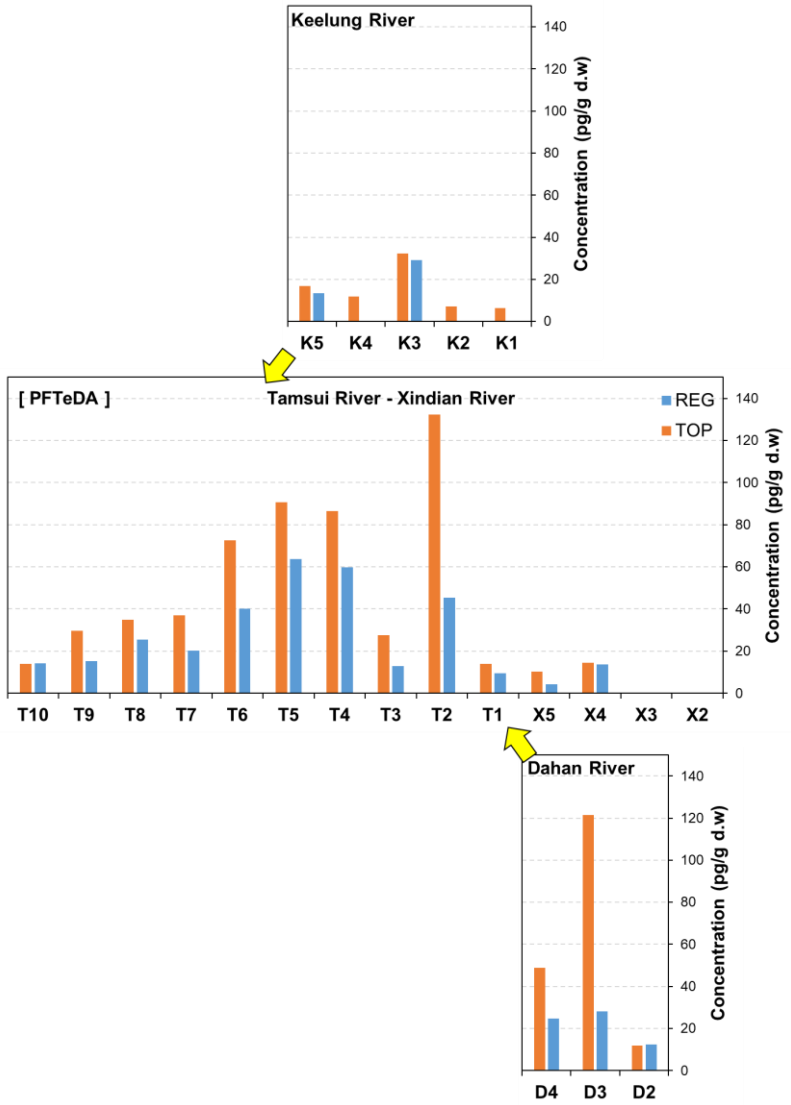


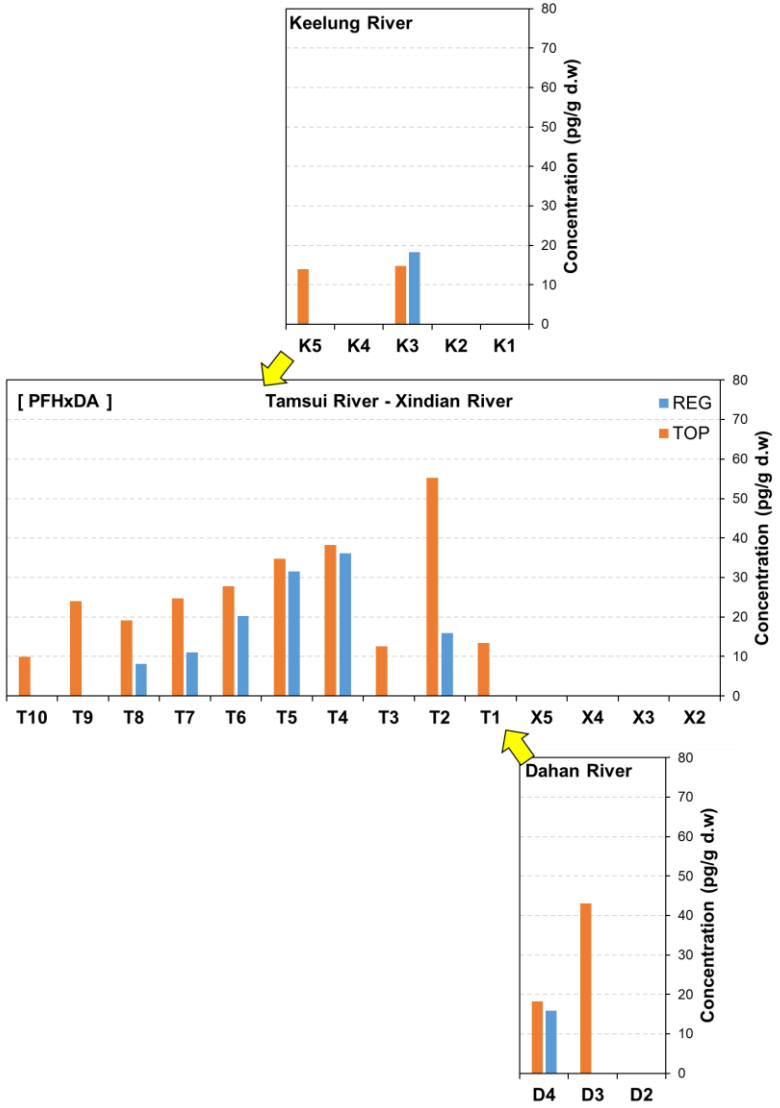
圖三十六、三月份淡水河底泥中 PFDA 與 PFUnA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



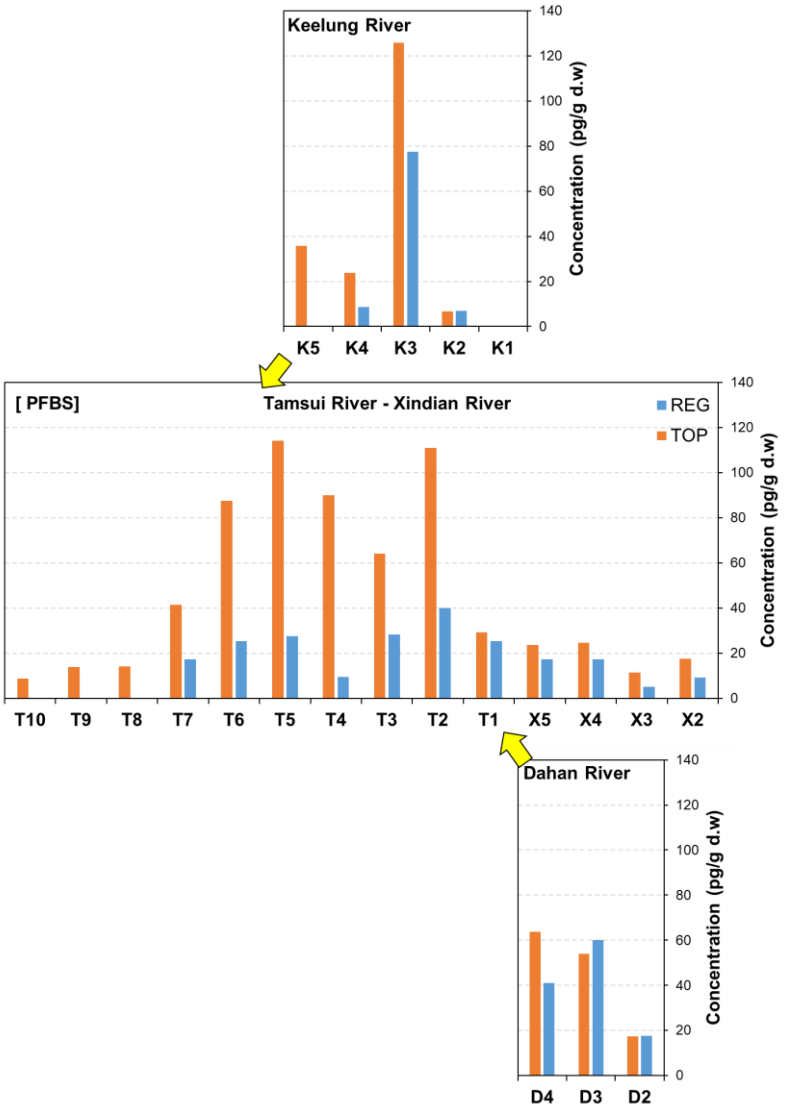


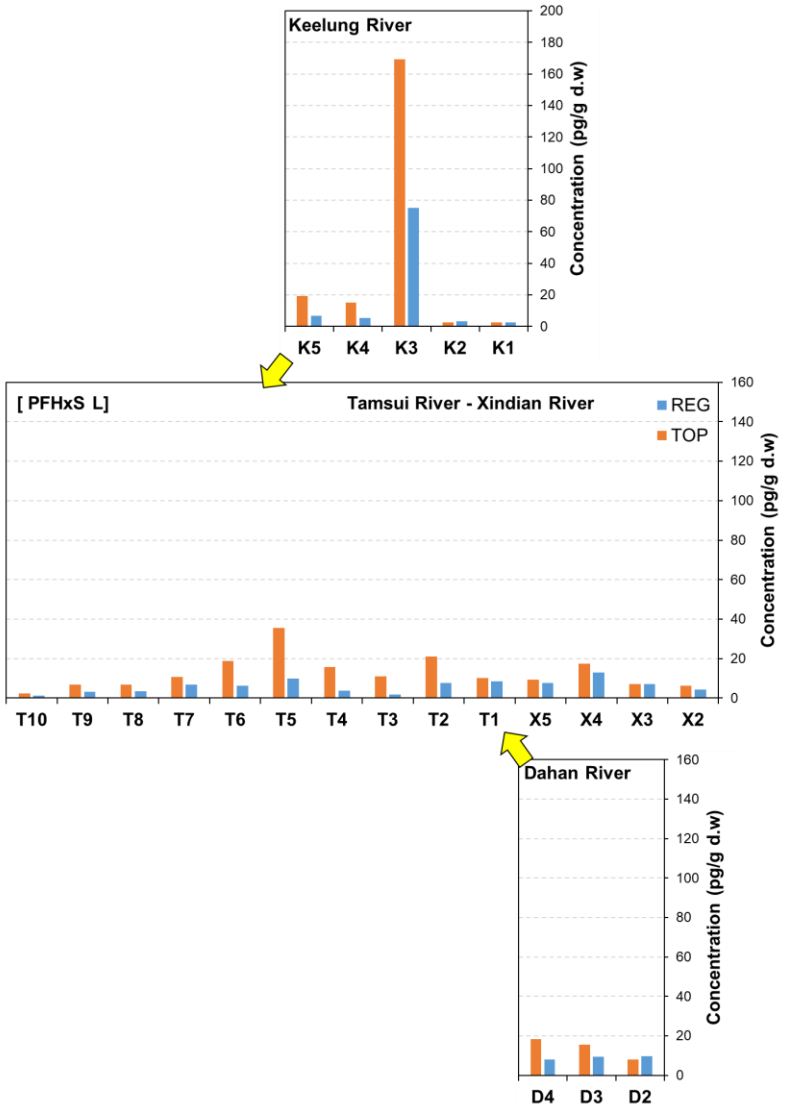
圖三十七、三月份淡水河底泥中 PFDoA 與 PFTrDA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



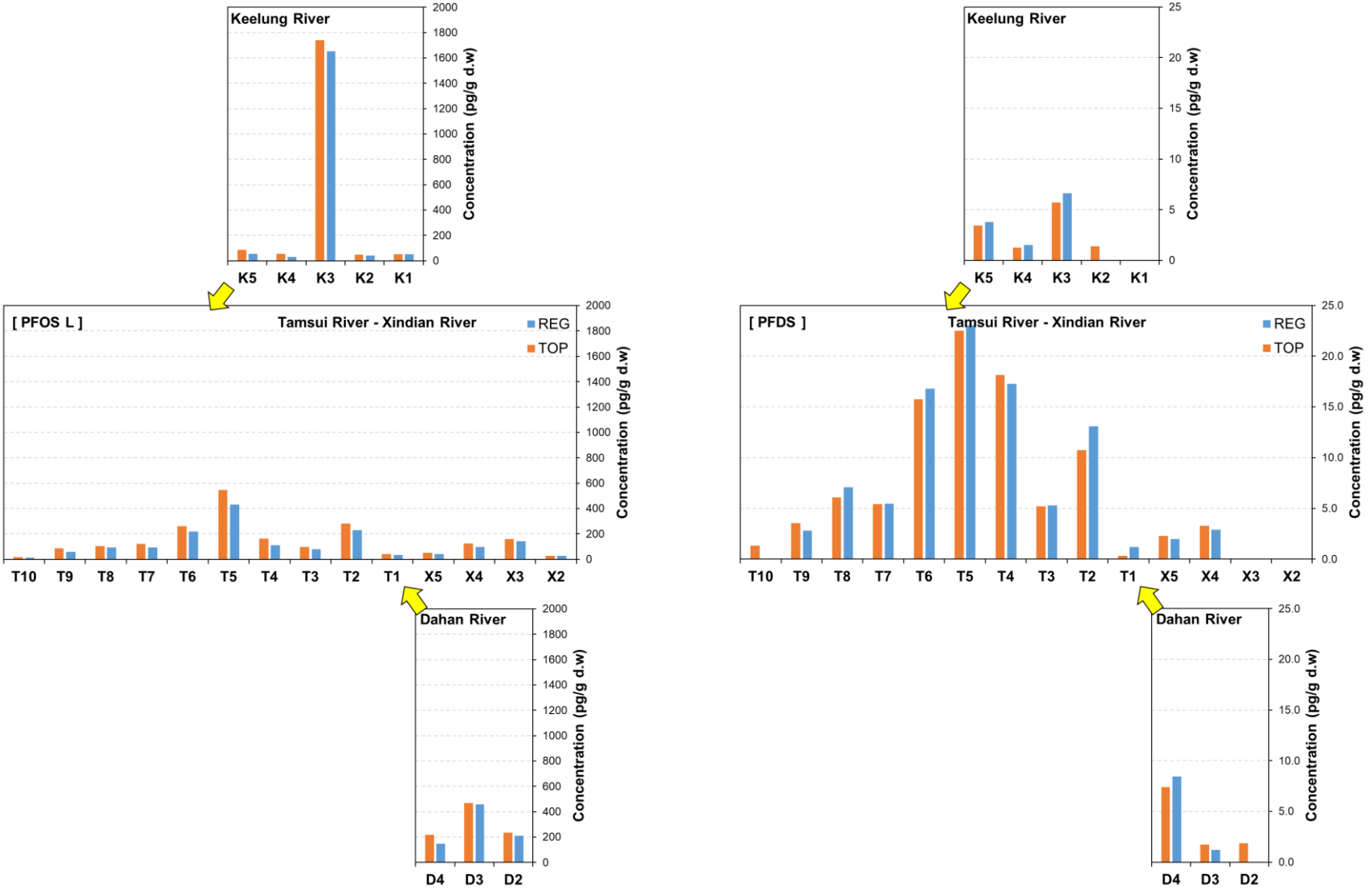


圖三十八、三月份淡水河底泥中 PFTeA 與 PFHxDA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

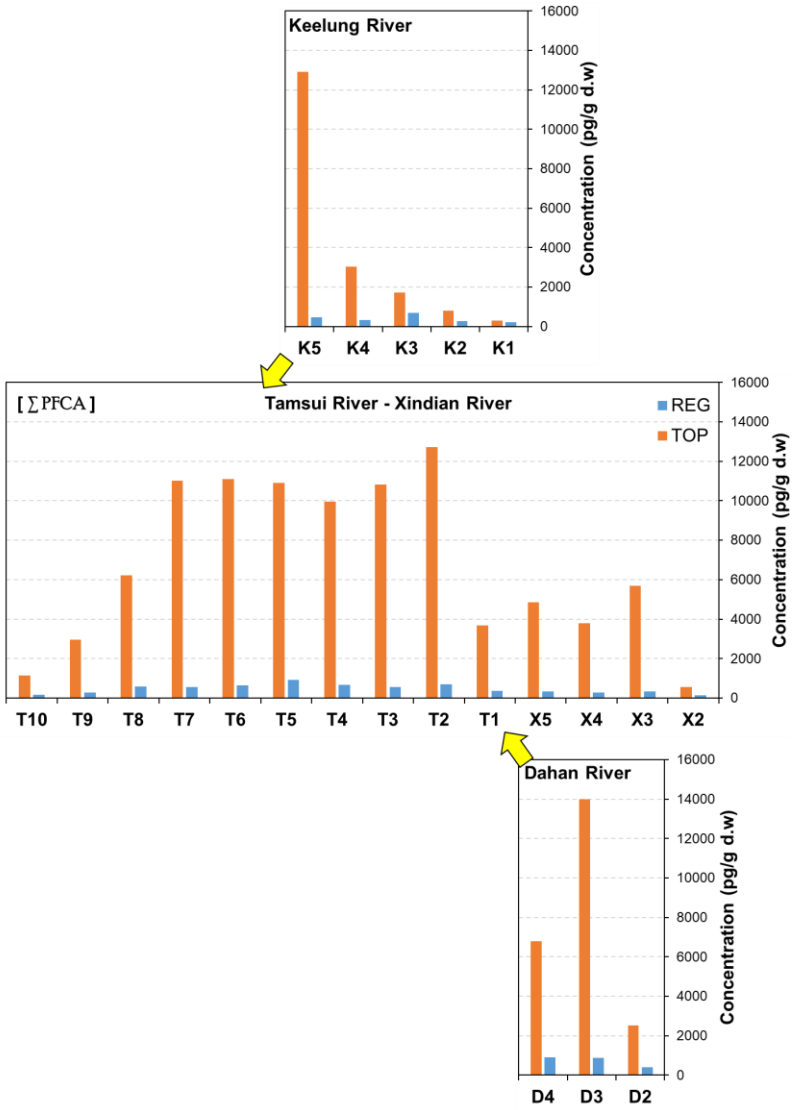


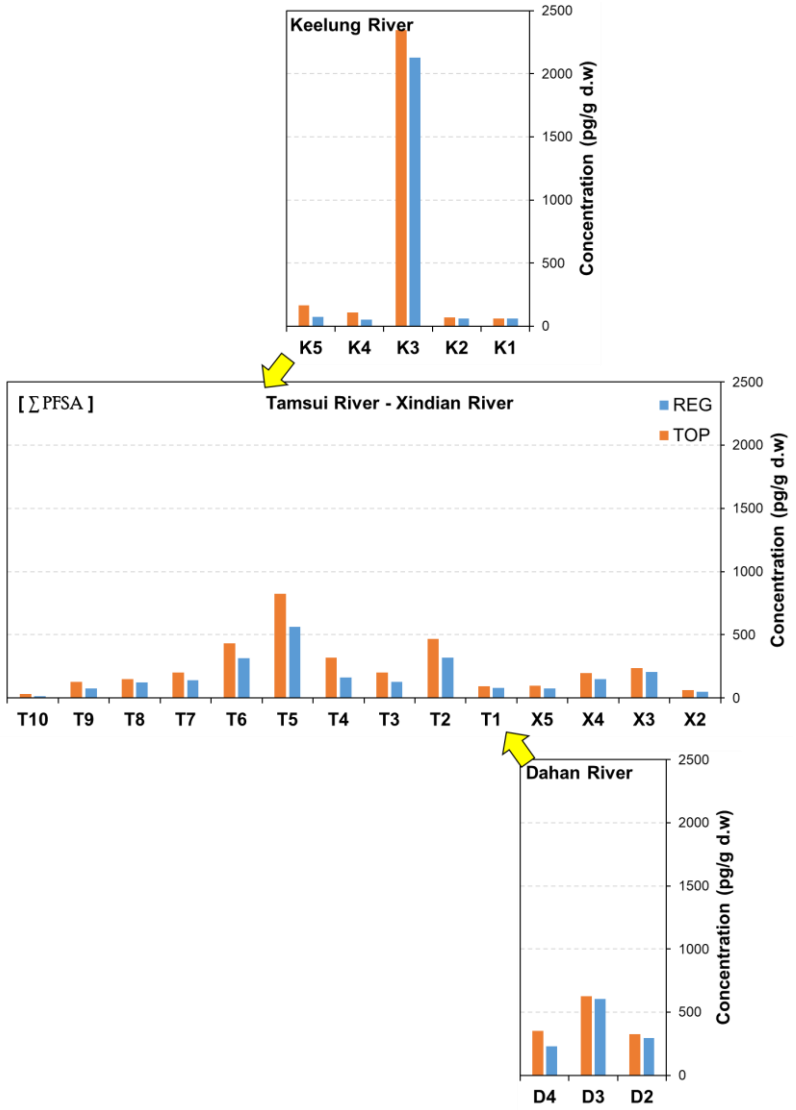


圖三十九、三月份淡水河底泥中 PFBS 與 PFHxS-L 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

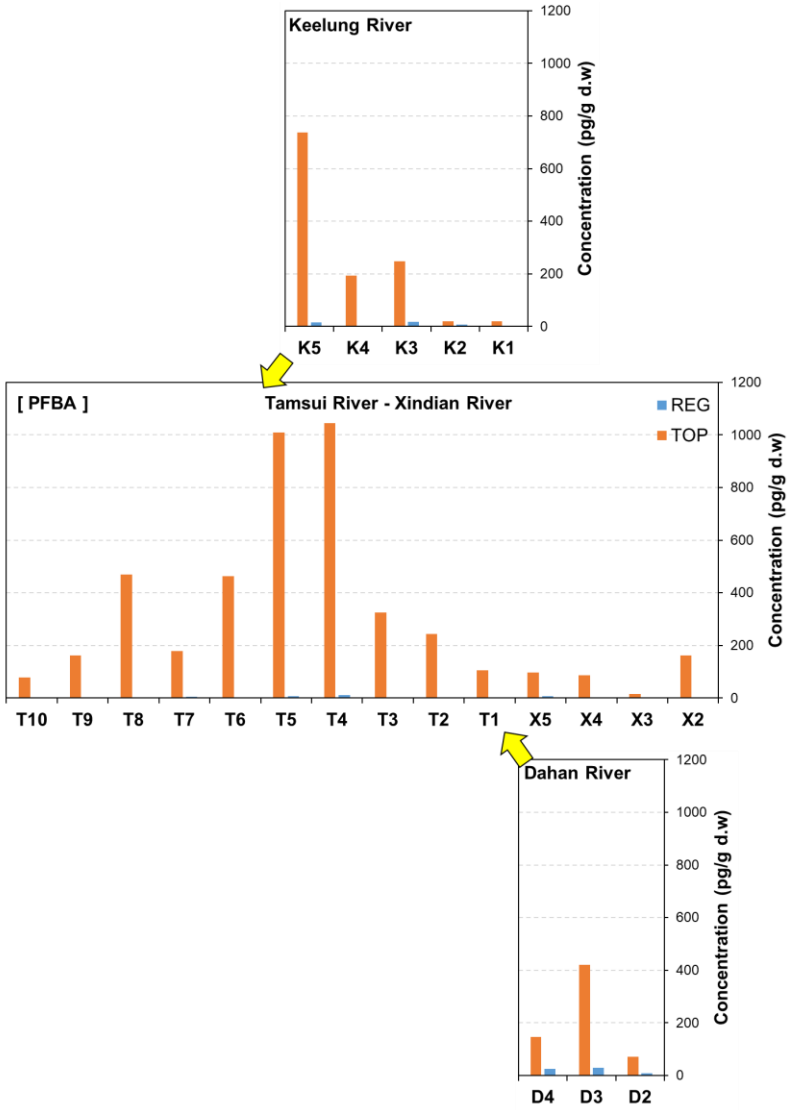


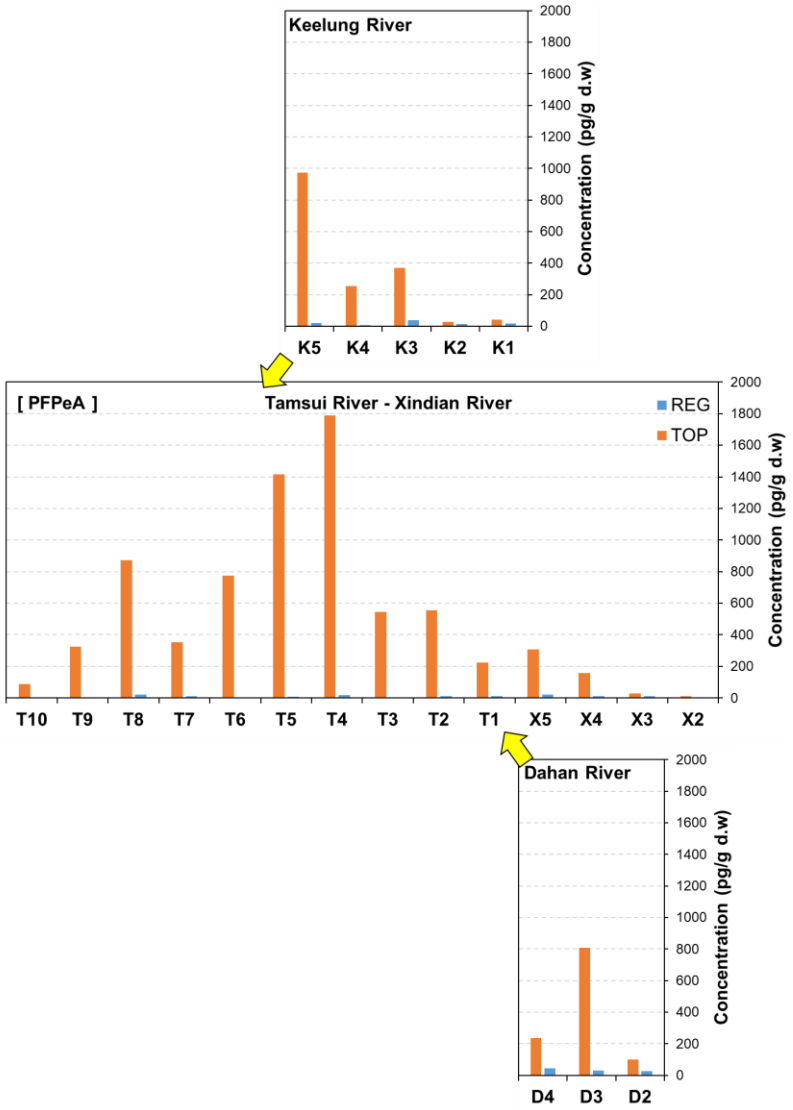
圖四十、三月份淡水河底泥中 PFOS-L 與 PFDS 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



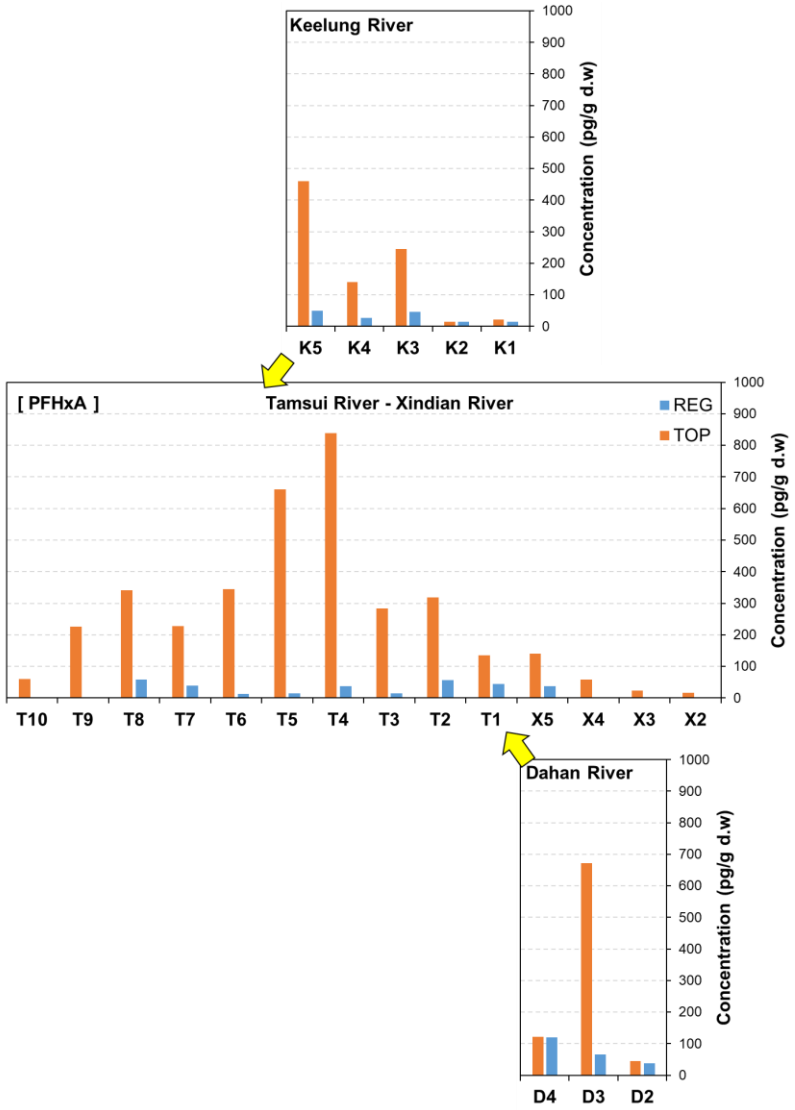


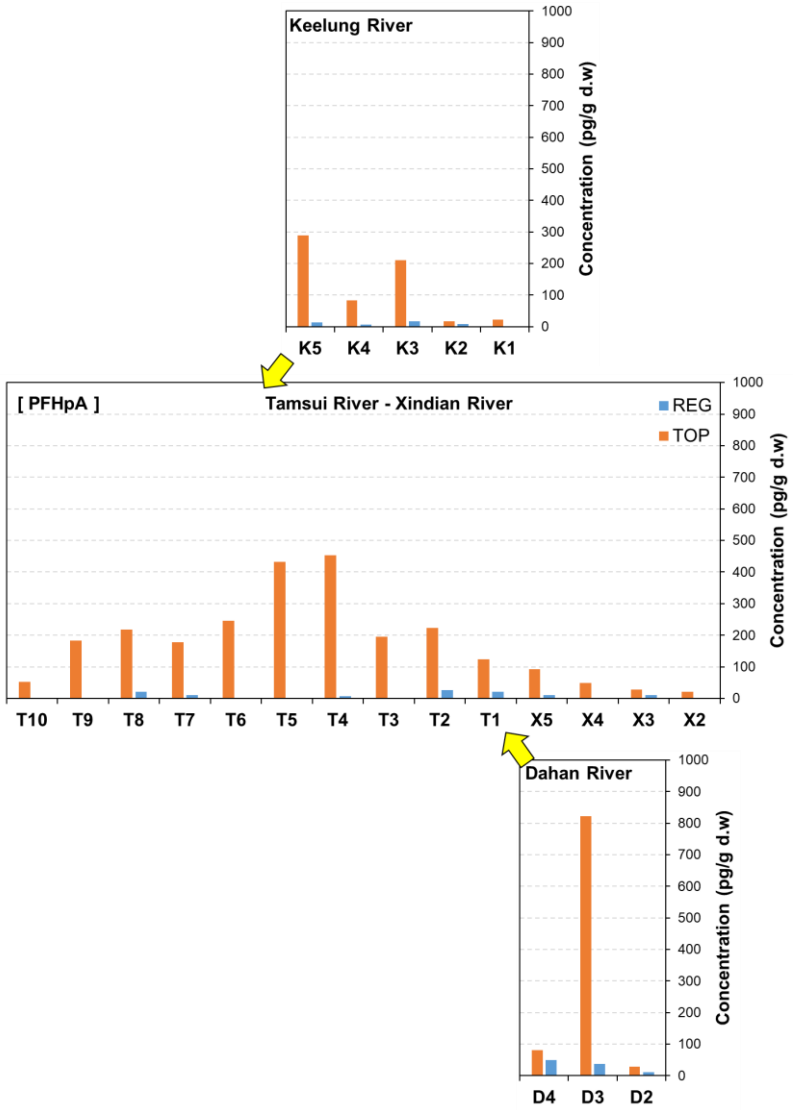
圖四十一、三月份淡水河底泥中∑PFCA 與∑PFSA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



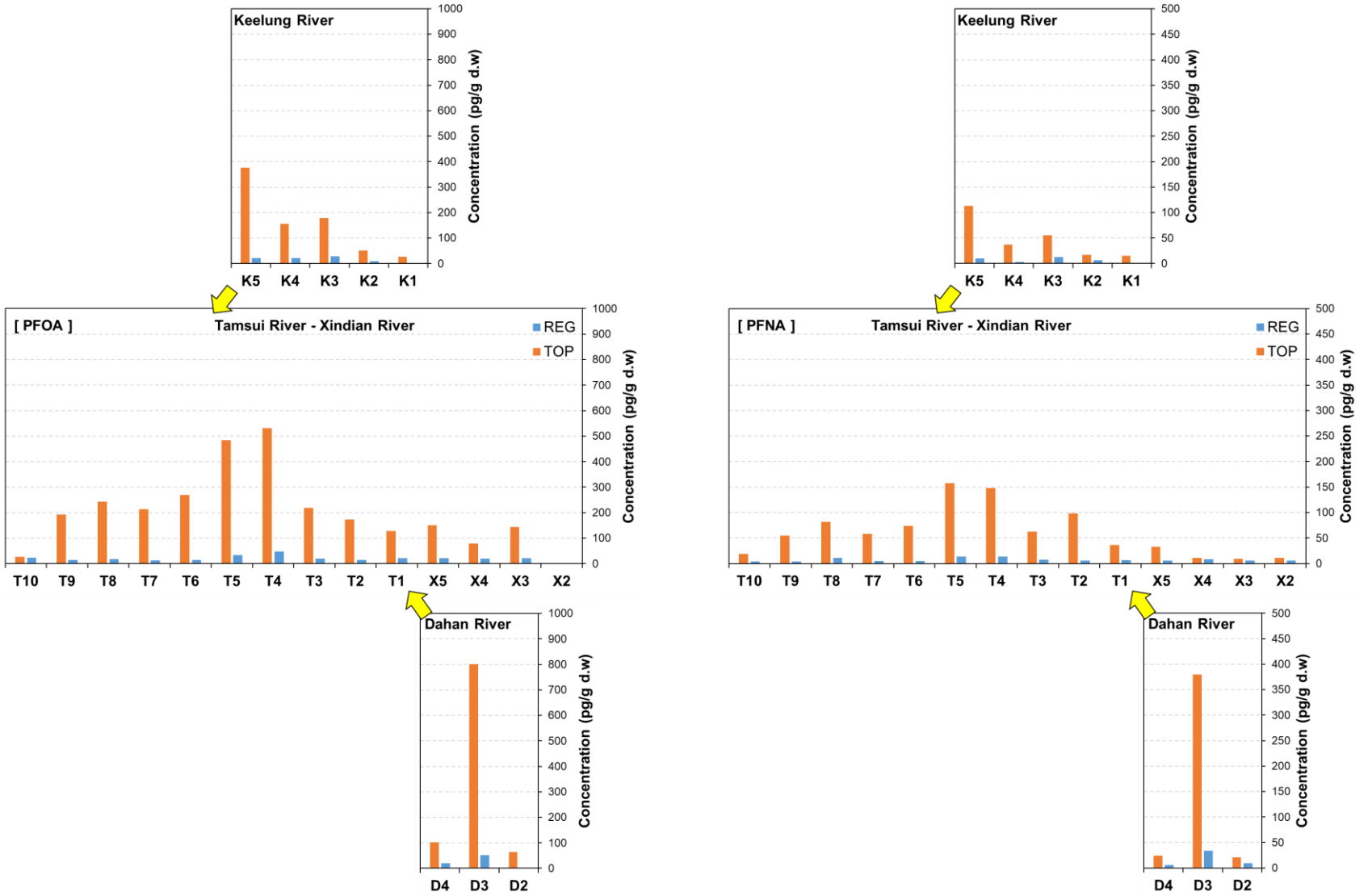


圖四十二、七月份淡水河底泥中 PFBA 與 PFPeA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

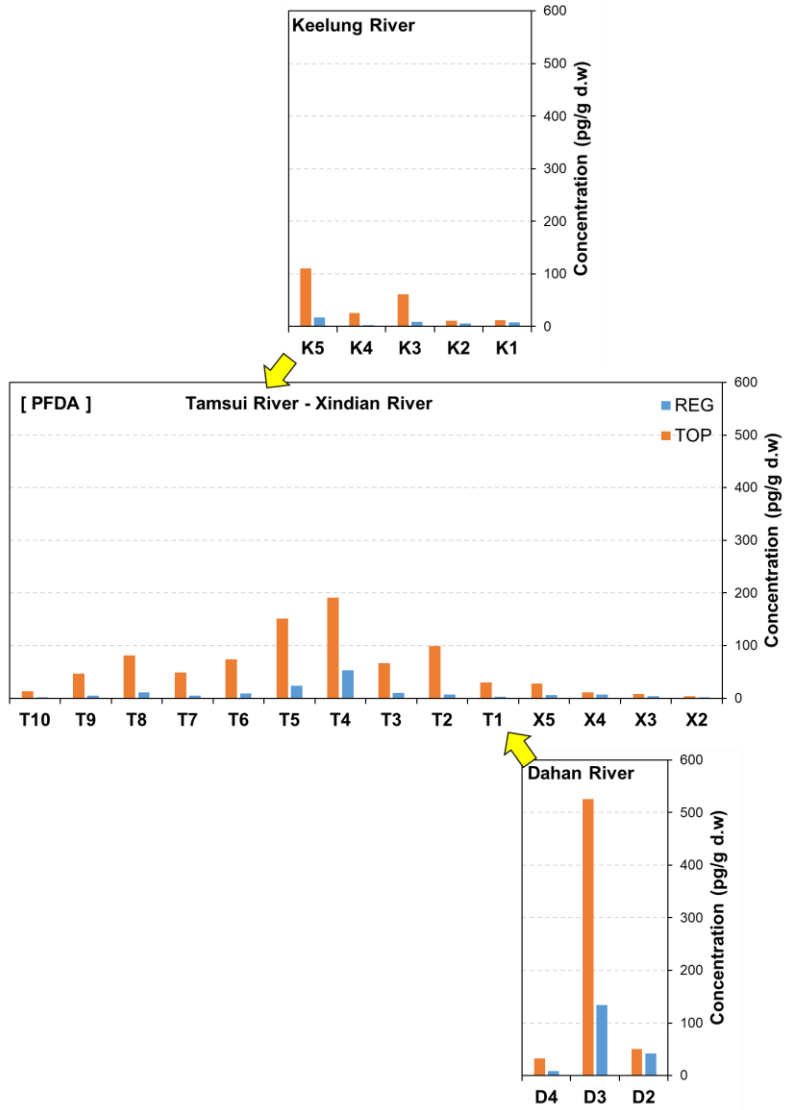


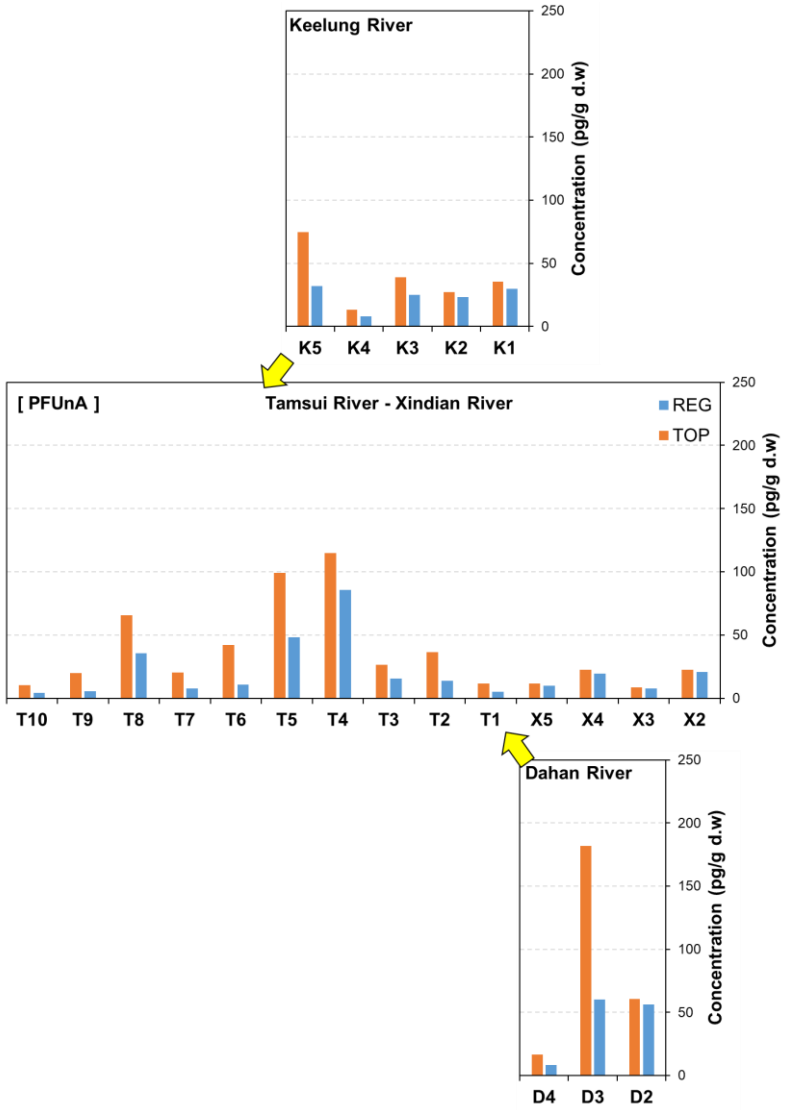


圖四十三、七月份淡水河底泥中 PFHxA 與 PFHpA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

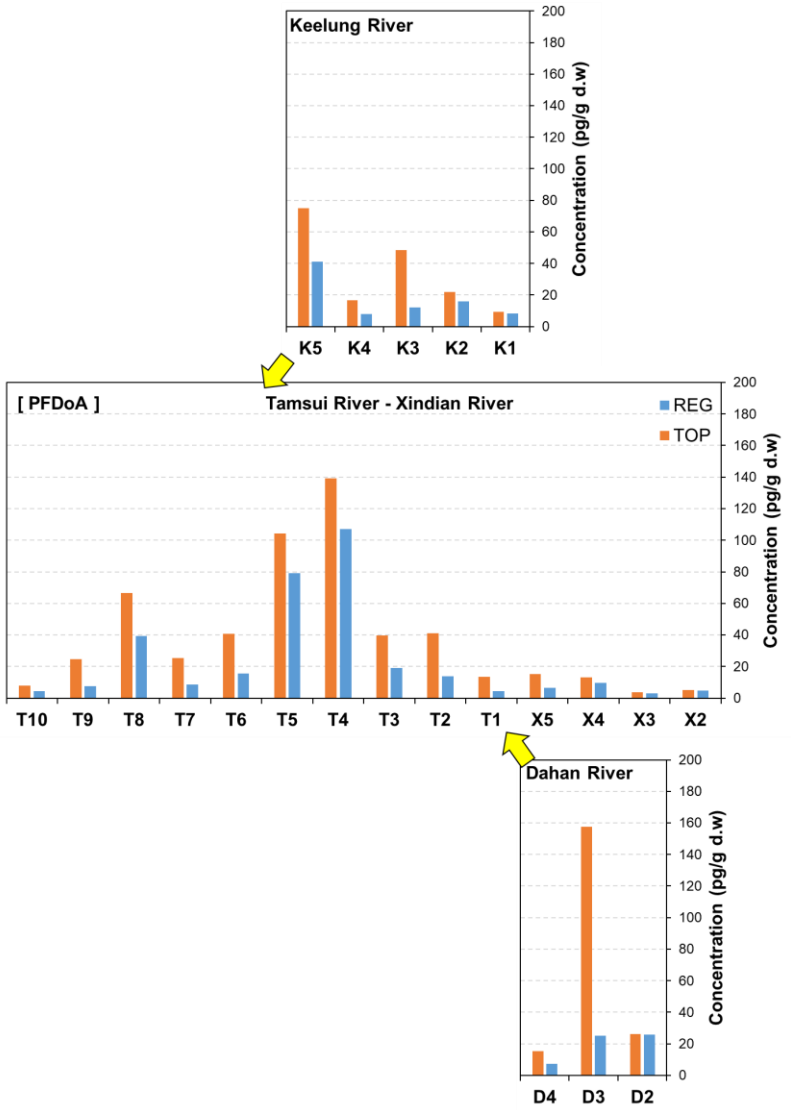


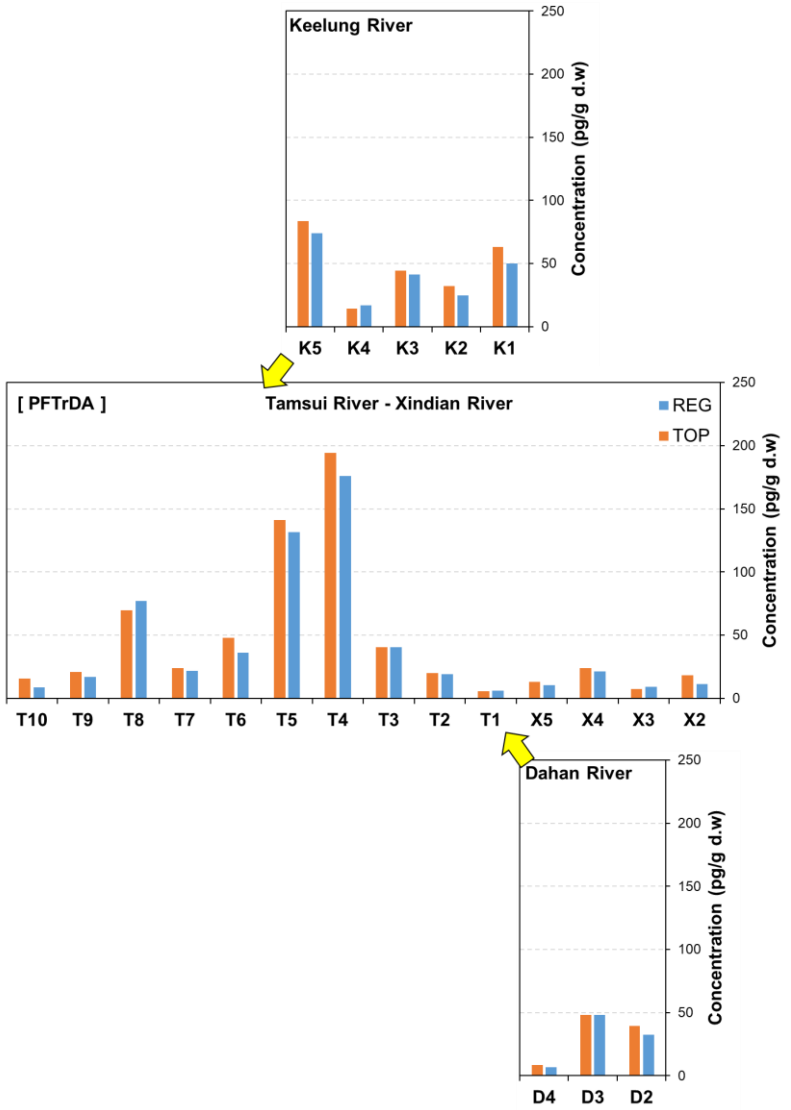
圖四十四、七月份淡水河底泥中 PFOA 與 PFNA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



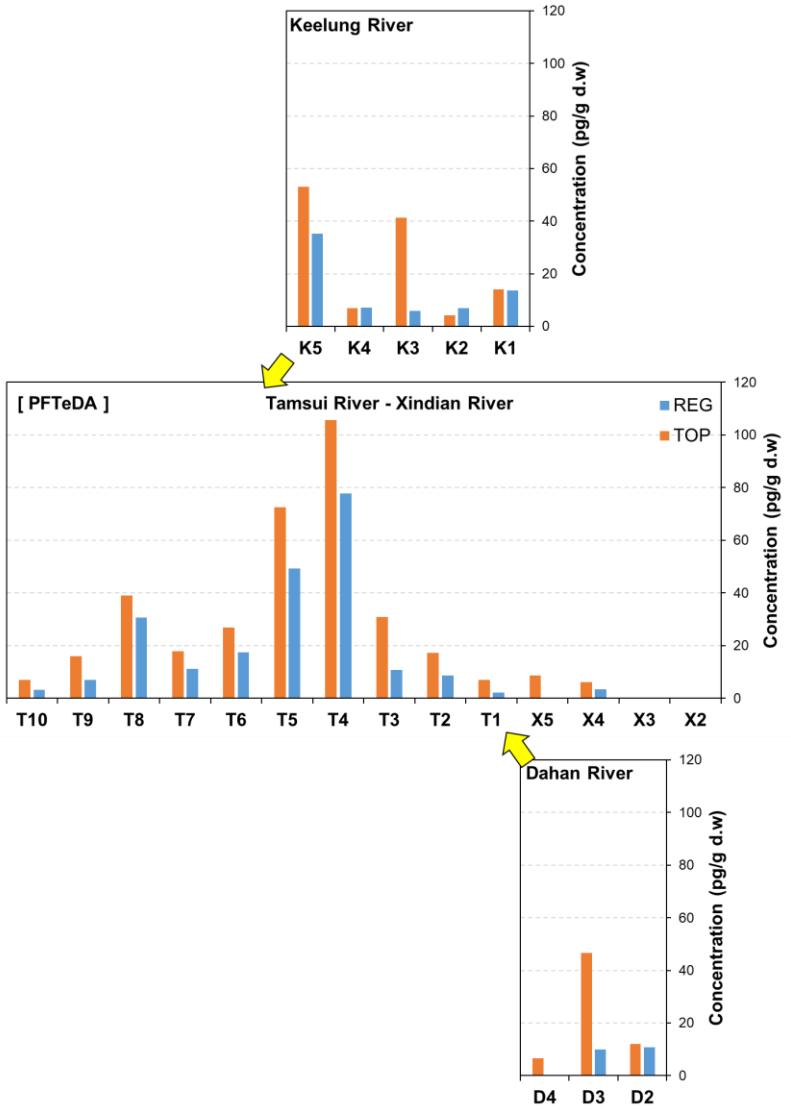


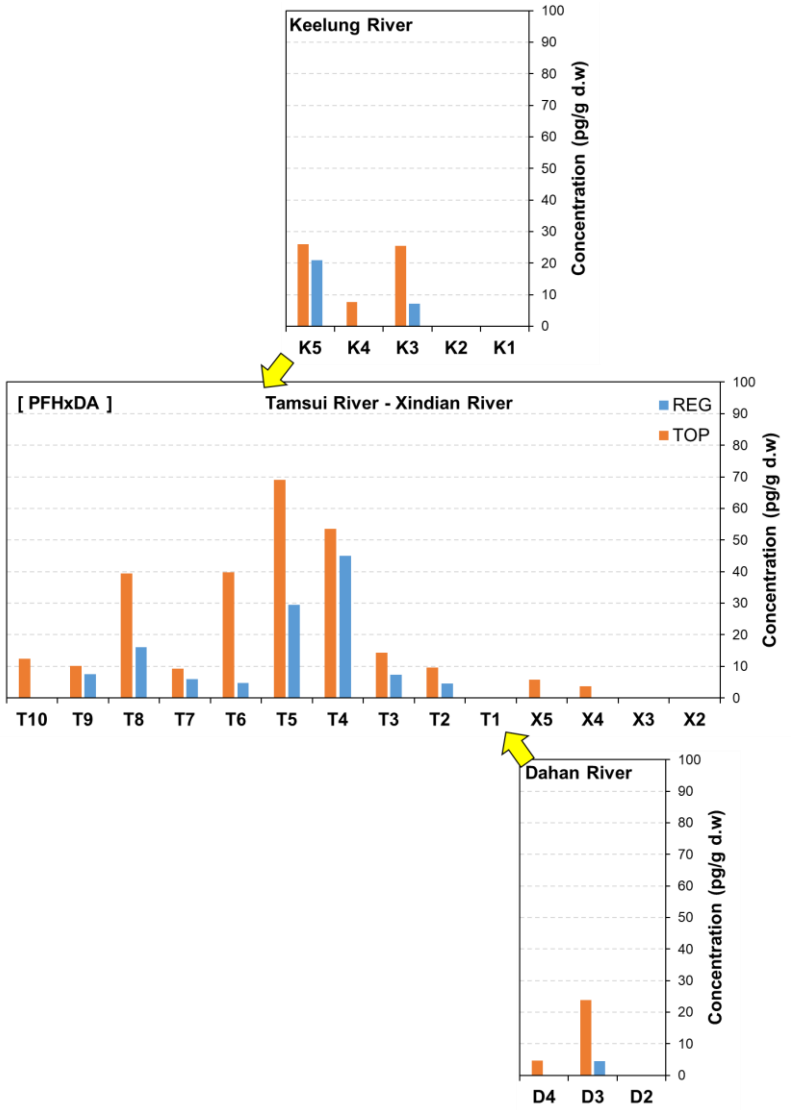
圖四十五、七月份淡水河底泥中 PFDA 與 PFUnA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



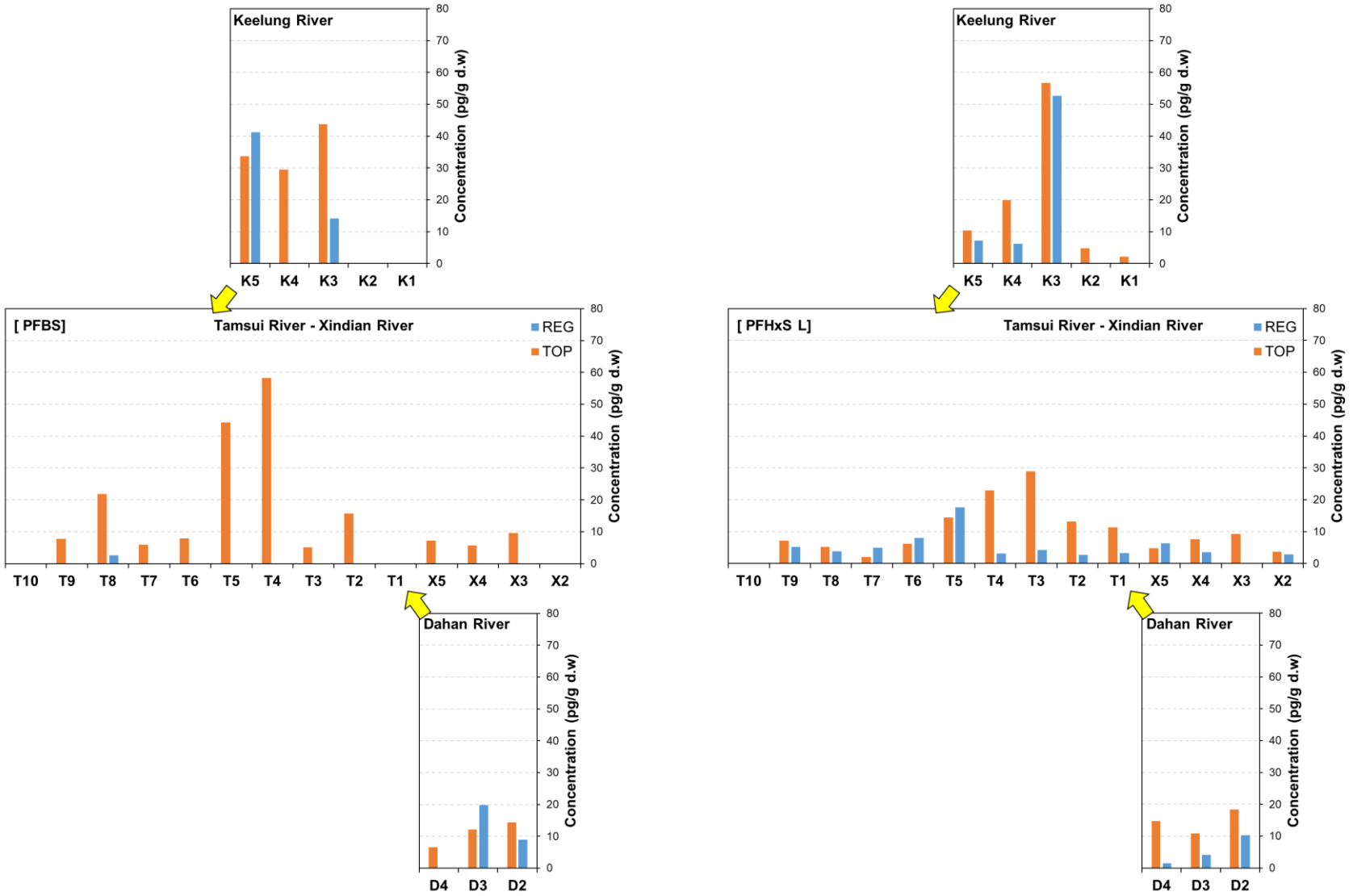


圖四十六、七月份淡水河底泥中 PFDoA 與 PFTrDA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

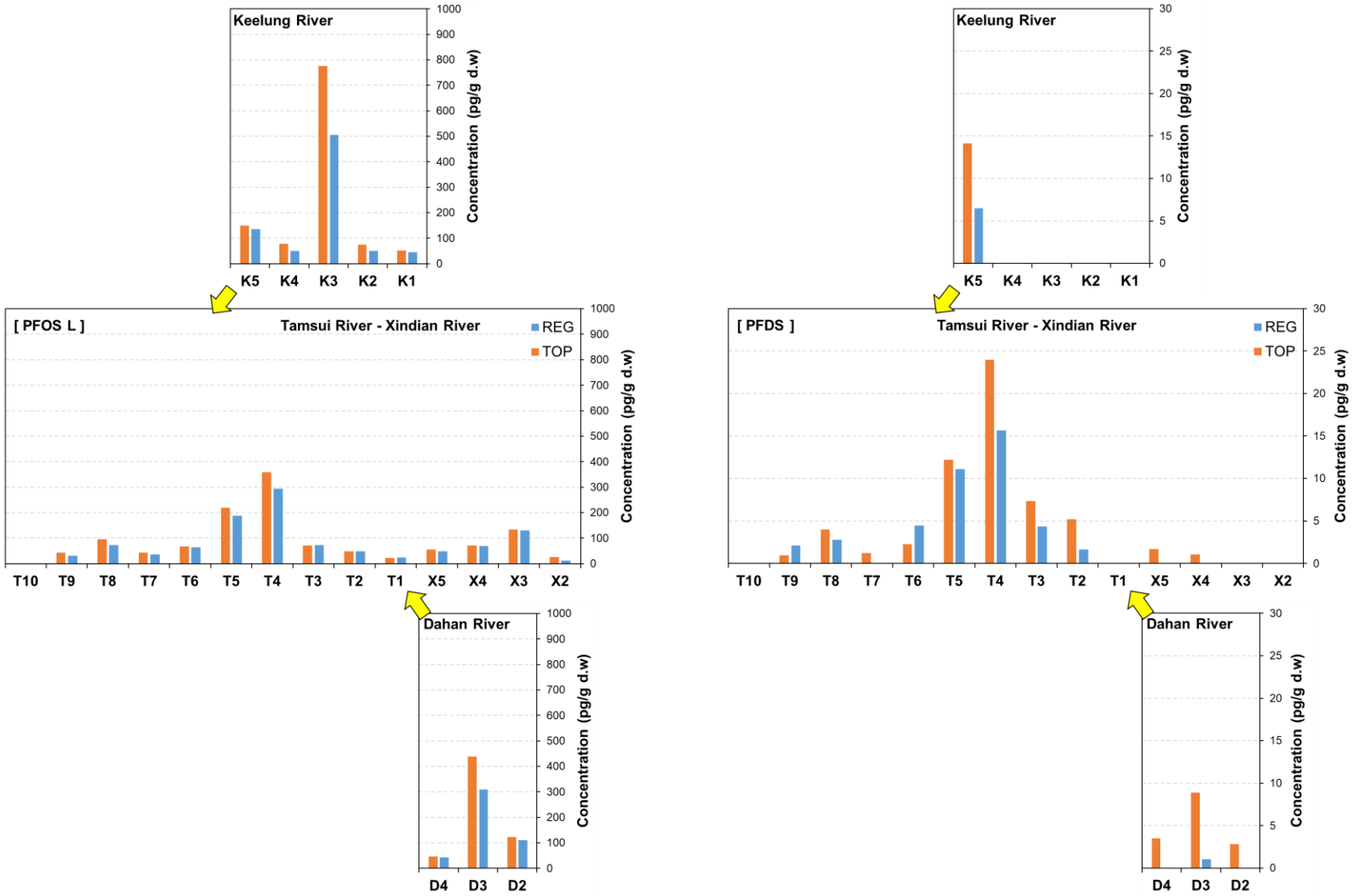




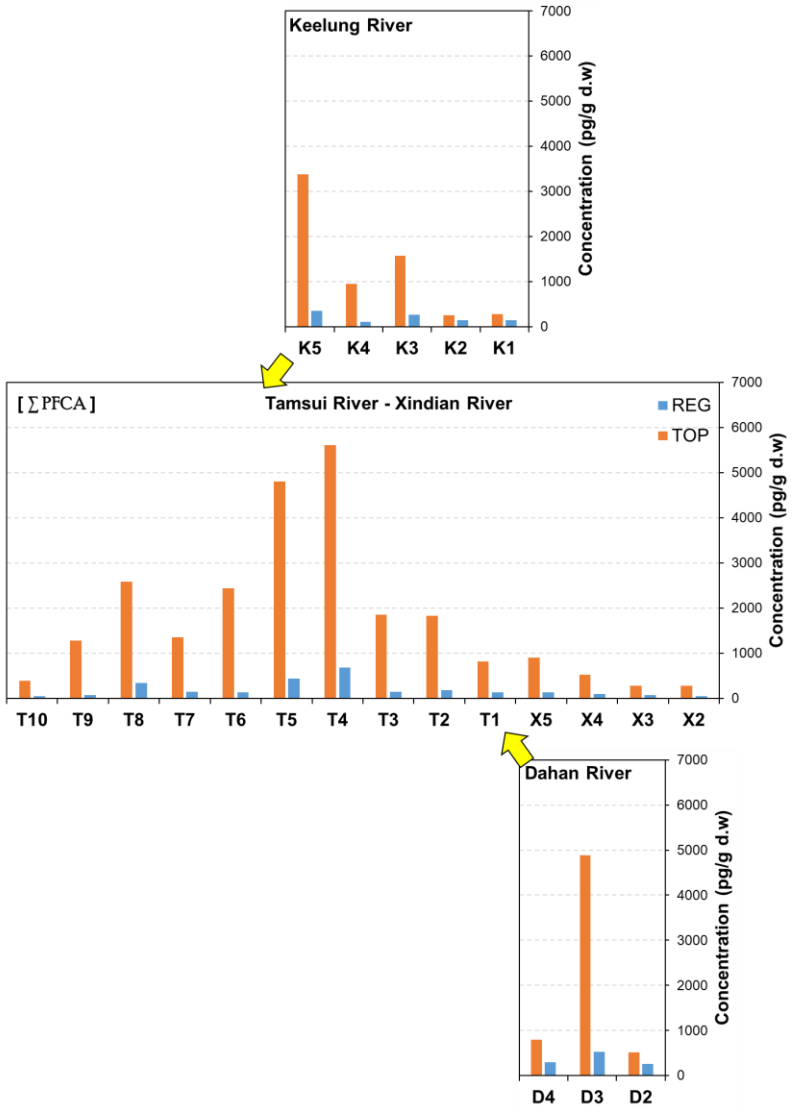
圖四十七、七月份淡水河底泥中 PFTeDA 與 PFHxDA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

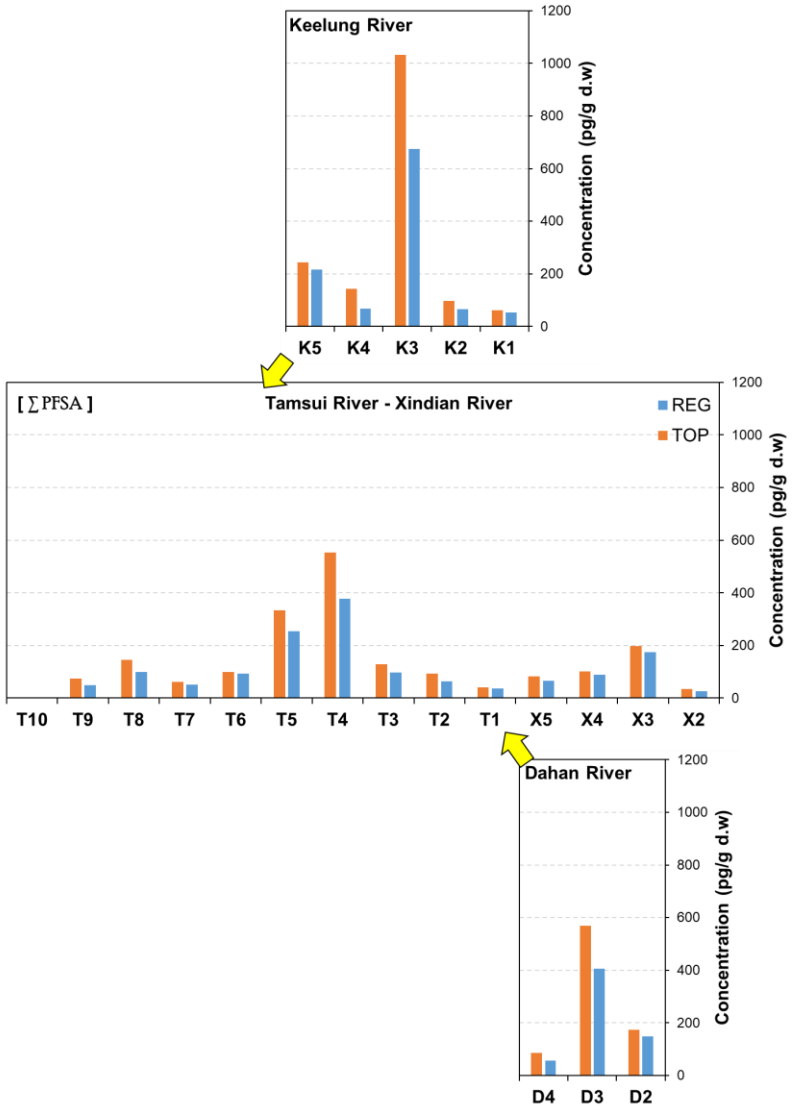


圖四十八、七月份淡水河底泥中 PFBS 與 PFHxS-L 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。



圖四十九、七月份淡水河底泥中 PFOS-L 與 PFDS 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。





圖五十、七月份淡水河底泥中∑PFCA 與∑PFSA 在 TOP assay 前後的濃度空間分布。REG：常規萃取；TOP：TOP assay。

5.5 TOP assay：PFCA 與 PFSA 之濃度百分變化與質量平衡

本段落將計算每一個站位，PFCA 與 PFSA 在經過 TOP assay 處理過後所增加百分比，以下為計算公式。

$$\textbf{Percent increase}\ (\%) = \frac{[\boldsymbol{PFAS}]_{\boldsymbol{TOP.}} - [\boldsymbol{PFAS}]_{\boldsymbol{Reg.}}}{[\boldsymbol{PFAS}]_{\boldsymbol{Reg.}}} \times \mathbf{100}\%$$

有部分站位的幾種 PFAS 在常規萃取下低於偵測極限，而 TOP assay 處理後可檢測到轉化的 PFAS（例如 PFBA、PFPeA），因此無法合理計算 PFAS 濃度的百分比增加量。計算好的百分比增加量顯示於圖五十一，對 PFCA 來說，碳鍊越短，增加的幅度越高，對於部分 PFBA 與 PFPeA 甚至濃度成長百分比可以超過 10000%（100 倍），僅有少數樣本是呈現負成長，數字均小於-40%，且多半是上游的低濃度樣本，可能是由於樣本自身非均勻導致的萃取分析誤差、基質干擾（特別是 TOP assay 所添加之高量鹽類）所導致的分析誤差，或是部分 PFCA 被氫氧自由基降解。PFSA 方面，PFOS 與 PFDS 的變化百分比皆在±100%以內，相較 PFCA 而言，改變的幅度非常小，可能有部分是歸因於萃取分析誤差導致。僅有部分站位的 PFBS 與 PFHxS 有較高的濃度百分比增加（>100%），顯示有潛在的 PFAS 前驅物被氫氧自由基同步轉化為短鍊的 PFSA。即使三月份的底泥樣本中含有較高的 PFAS 濃度，但是三月份與七月份的底泥樣本之間，在濃度百分比增加量上並沒有太顯著差異。

過去已經有許多文獻報導，多種 PFAS 前驅物經過 TOP assay 後，形成 PFCA 的莫爾轉換率，相關數值已整理於表一，我們可以利用本研究可檢測到的 PFAS 前驅物，計算理論上預期生成的 PFCA 莫爾質量，並與實際上量測所增加之 PFCA（TOP assay 後）相比較，請見下列公式：

$$\Delta[\boldsymbol{PFCA}] = [\boldsymbol{PFCA}]_{\boldsymbol{TOP.}} - [\boldsymbol{PFCA}]_{\boldsymbol{REG.}}$$

$$= [\boldsymbol{PFCA}]_{\substack{\textit{derived from}\\ \textit{detected precursors}}} + [\boldsymbol{PFCA}]_{\substack{\textit{derived from}\\ \textit{unknown precursors}}}$$

其中除了紅色項目之外，其餘皆可實測或經由實測值轉換而得。

在三月與七月份的底泥樣本中，被檢測到且可被氫氧自由基所分解的 PFAS 前驅物有：6:2FTS、8:2FTS、10:2FTS、5:3FTCA、7:3FTCA、6:3FTCA、8:2PAP、6:2diPAP、8:2diPAP 、6:2/8:2diPAP 、PFBSA 、PFHxSA 、PFOSA 、NMeFOSE 、NEtFOSE 、NMeFOSAA、NEtFOSAA 共 17 種，我們使用表一所整理的平均莫爾轉換率，來估算一系列 PFCA 的預期生成量。由於文獻中沒有測試過 6:3FTCA 與 6:2/8:2diPAP 這兩種前驅物，因此我們假設 6:3FTCA 的莫爾轉換率會介於 5:3FTCA 與 7:3FTCA 之間，而 6:2/8:2diPAP 的莫爾轉換率會介於 6:2diPAP 與 8:2diPAP 之間，分別取平均值作為 6:3FTCA 與 6:2/8:2diPAP 的莫爾轉換率數值。所計算預期會產生的 PFCA 只考慮 C4-至 C11-PFCA，包含：PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA；由於本研究未分析超短鏈 PFAS，因此不將 TFA 與 PFPrA 列入統計。此外，碳鏈數在 C12（PFDoA）以上的超長鏈 PFCA 也不列入，因為文獻中沒有前驅物可轉換成超長鏈 PFCA 的資訊。

所計算出的數值以百分比堆疊圖呈現（圖五十二到圖五十五），結果顯示，可檢測 PFAS 前驅物所生成的 PFCA 只能解釋小部分的百分比，絕大部分增加的 PFCA，皆來自於未知的 PFAS 前驅物。僅有部分在上游或接近出海口的站位，增加的 PFCA 主要來自於檢測到的前驅物，推測這些區域的 PFAS 前驅物種類相對單純。另外一個需要注意的特例，是七月份底泥樣本中的 PFOA（TOP assay）（圖五十五），在多數站位中，底泥在氧化後增加的 PFOA 莫爾質量，都可以用同步檢測到的前驅物所解釋，而主要的降解來源是 NMeFOSAA、NEtFOSAA、6:2diPAP 與 8:2diPAP。

雖然本研究分析的標的 PFAS 個數可達 75 種，但根據莫爾質量平衡的結果顯示，樣本中仍然存在許多不在分析清單中的 PFAS 前驅物，而 TOP assay 可以將其強制轉化為 PFCA 並定量，顯示出 TOP assay 的實際應用優勢，可協助做底泥樣本中是否含有許多未知 PFAS 前驅物快速的評估。

5.6 結論與建議

淡水河為北台灣第一大河，流域內人口眾多且產業多元，可預期河水與底泥會接受許多人為物質輸入，包含 PFAS。本研究的結果顯示淡水河底泥中的 PFAS 種類多元，經由常規萃取分析可檢測出高達 40 種不同類型的 PFAS，包含 C4 至 C16 的全氟羧酸（PFCA）、C4 至 C10 的 PFSA，全氟磺醯胺（FASA）例如 PFBSA、PFHxSA、PFOSA，全氟烷磺醯氟基 PFAS（PASF-based PFAS）例如 NMeFOSAA、NEtFOSAA、NMeFOSE 與 NEtFOSE，全氟與多氟烷基磷酸鹽（PFPA、PAP）例如 8:2PAP、6:2diPAP、8:2diPAP 與 6:2/8:2diPAP，多氟調聚物羧酸（FTCA）與多氟調聚物磺酸（FTS）例如 5:3FTCA、7:3FTCA、6:3FTCA、6:2FTS、8:2FTS、10:2FTS，以及新興替代 PFAS

像是 HFPO-DA、HFPO-TA 與 LiTFSI。濃度方面，平均濃度最高之物種為 PFOS（三月：197 pg/g、七月：112 pg/g），接著是 6:2diPAP 與 6:2FTS 等已知 PFAS 前驅物。濃度的大致分布如下：高值主要出現於河川下游區域，例如淡水河主流 T1 到 T6（江子翠到關渡）、三大支流的匯流點 K5（基隆河社子島）、D4（大漢橋）與 X5（萬板大橋）站。這段區域是淡水河的主要感潮河段，每日潮汐變化劇烈，強烈的海淡水混合會有助於顆粒凝聚沉降，使得物質沉積於河床上，水中與顆粒體中的 PFAS 可能也是經由此種作用被轉移至底泥中，使得高濃度 PFAS 底泥集中於此。隨著位置越接近出海口，底泥中的 PFAS 濃度逐漸降低，可能是海水混和的稀釋與脫附作用。值得注意的是，即使在河川較上游的區域，例如基隆河的 K1（菁桐）與新店溪的 X2（屈尺）河段的底泥，仍然也可以檢測出 PFAS，雖然濃度較下游站位來得低，但仍顯示出 PFAS 污染的無所不在。

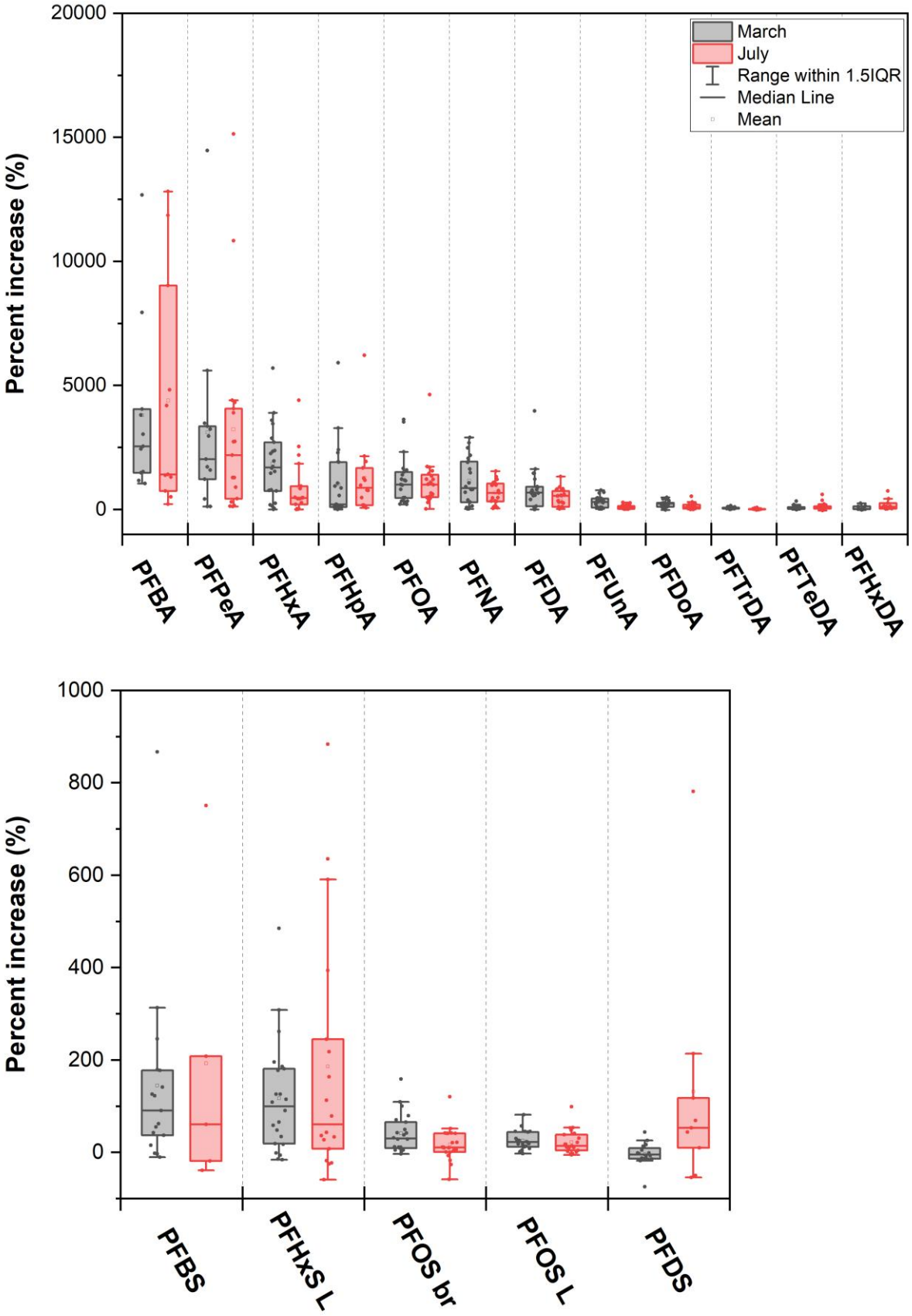
三月份的底泥 PFAS 濃度稍高於七月份，可能是由於豐水期的稀釋作用，例如豐沛水量的注入直接稀釋了水中的 PFAS 濃度、強烈的沖刷作用自上游帶來更多低濃度 PFAS 的底泥顆粒、或是原本沉積在下游的高濃度 PFAS 底泥被帶出河口等作用。底泥中的有機質含量與顆粒大小組成，也可能與底泥中的 PFAS 有關係，更多的輔助參數量測還在進行中，未來會再進一步地探討，造成底泥中 PFAS 濃度變化的主要因子為何。最後，本研究所檢測出淡水河底泥中存在多種 PFAS，這些資料可提供給相關部會做為背景參考，了解台灣本土河川常見的 PFAS 種類，將會有助於建構更完整的 PFAS 污染暴露與健康風險評估，提升政策價值。

本研究同時最佳化了 TOP assay 的處理程序，並利用此技術來評估底泥樣本中潛在的 PFAS 前驅物。研究結果顯示樣本中的氧化指示劑移除率可達 99%以上，另一方面，底泥樣本中原本可檢測到的 PFAS 前驅物，在 TOP assay 之後便完全無檢出，驗證氧化劑的足夠添加。底泥樣本中在氧化後生成大量的 PFCA，部分站位的濃度甚至可以增長 100 倍以上，這些大量產生 PFAS 的區段主要都位於河川下游區域，而部分上游站位也可明顯觀察到被轉化為 PFCA 的前驅物。我們推斷淡水河流域也有大量的 PFAS 前驅物輸入，它們也會因為相似的過程被累積且富集在下游感潮帶的底泥中，至於這些底泥中的 PFAS 前驅物是近期的新鮮輸入，還是過去長年累積於底泥中，仍須進一步的探討。和常規萃取的 PFAS 結果類似，三月份的底泥樣本中，經由 TOP assay 所轉化的 PFCA 大於七月份的底泥。最後，我們嘗試計算 TOP assay 前後 PFCA 的莫爾質量平衡，結果顯示，被 TOP assay 轉化的 PFCA，主要的來源依舊是未知的 PFAS 前驅物，已知可檢測到的 PFAS 前驅物僅能貢獻少部分轉化後的 PFCA 莫爾質量，顯示著仍然有非常大量的 PFAS 前驅物，無法以現有的標的分析方法檢測與定量。

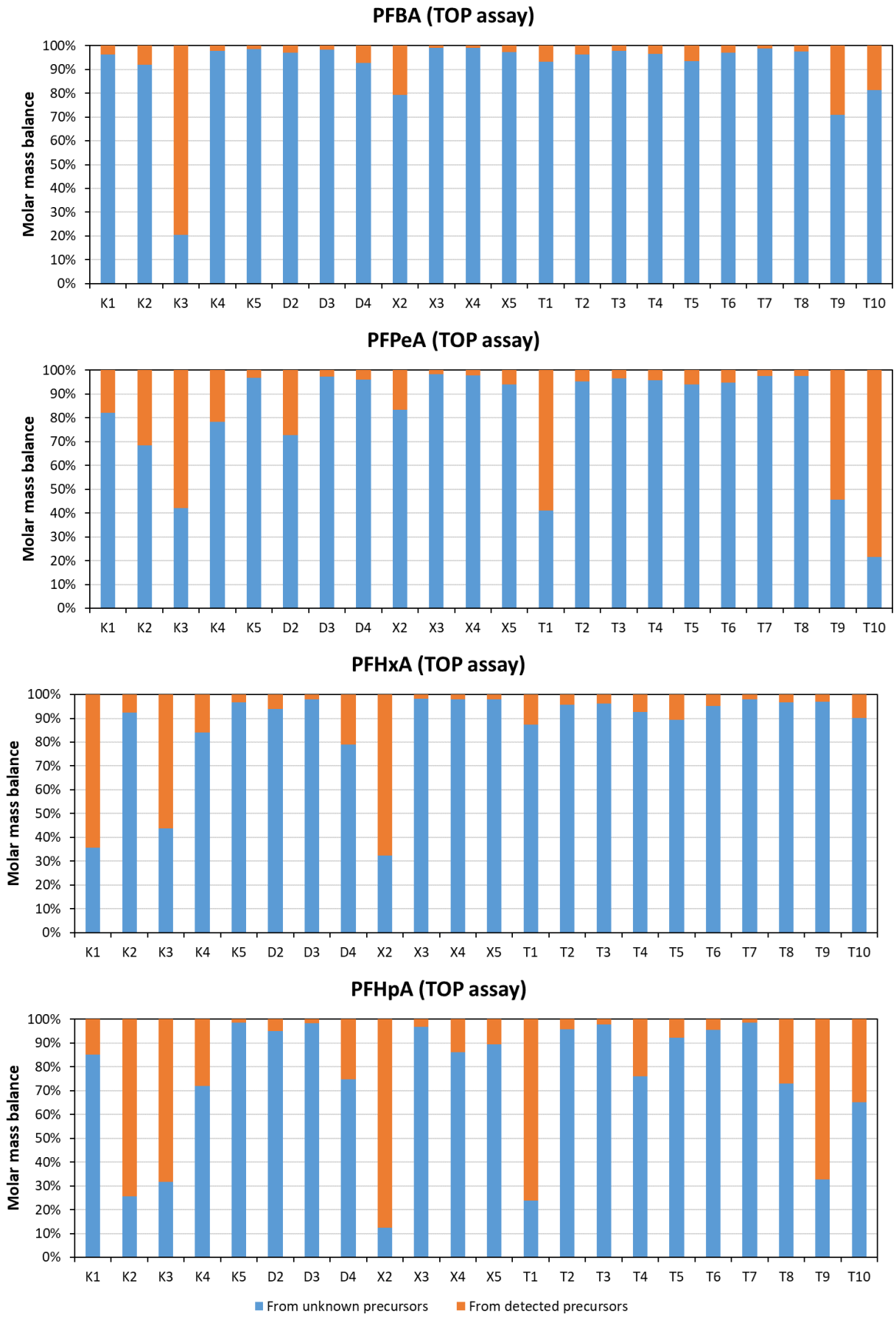
前驅物是 PFAS 在自然環境循環過程中非常重要的一環，也是目前 PFAS 分析上最大的瓶頸之一。底泥環境中存在且累積的 PFAS 可能會逐漸被轉化（生物或非生物過程）成環境中常見、性質更穩定且被法律規範的 PFCA 與 PFSA。除此之外，在進行環境污染物質處理（treatment）與補救（remediation）措施的過程中，使用高級氧化法與自由基生成是常見的手段，但這些方法可能會導致更多的可檢測 PFAS 生成（前驅物被氧化為 PFCA）。因此，盡可能最佳化鑑定與量測 PFAS 前驅物的方法，是為了徹底理解 PFAS 在環境中的轉化與循環，不可或缺的重要因子。

未來可搭配高解析度質譜儀（例如 Orbitrap、Q-TOF）分析，嘗試解析出隱藏的主要 PFAS，例如 Chen 等人(Chen et al., 2024)在新竹半導體園區流放水中發現的 perfluorobutane sulfonamido ethanol (FBSE)、perfluorobutane sulfonamido diethanol (FBSEE diol)與 perfluorobutane sulfonamido acetic acid (FBSAA)等新興 PFAS 前驅物。除此之外，由於 TOP assay 會將許多前驅物轉化為超短練 PFCA，因此未來在進行標的 PFAS 分析時，建議要納入 TFA、PFPrA、PFPrS、PFEtS 等超短鍊 PFCA 與 PFSA，才可以更完整地評估可能的潛在 PFAS 前驅物種類。最後，由於 TOP assay 無法完全轉化所有的 PFAS 物種，因此如果要更完整地檢測有機氟化物之含量，未來亦可以搭配燃燒式離子層析儀（CIC），進行底泥中總有機氟化物的分析。

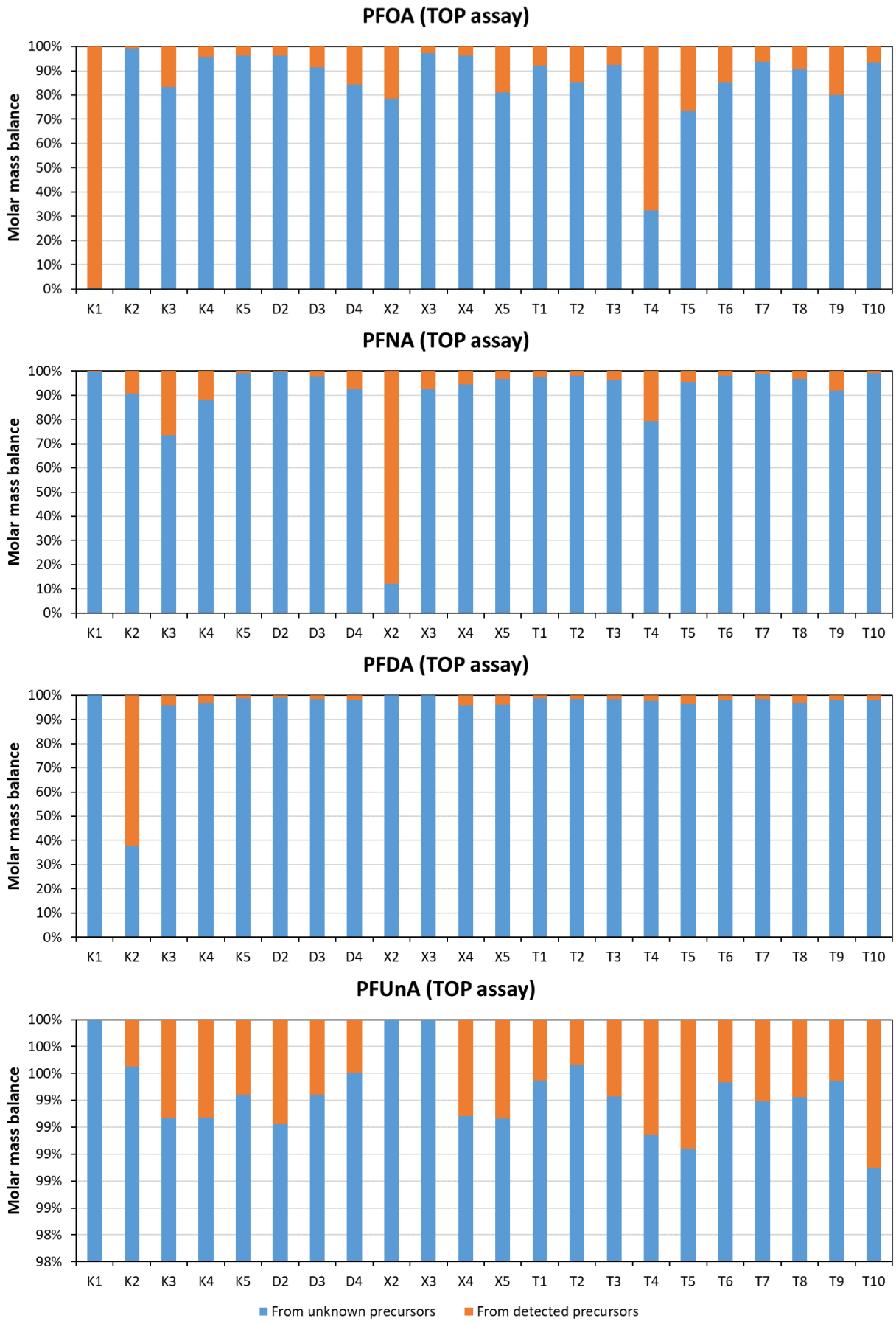
TOP assay 自從被發展以來，10 多年所累積的文獻提供了許多珍貴的資料，同時也反映出 TOP assay 所內含的不確定性，目前 TOP assay 方法並沒有任何統一的規範，例如氧化劑的種類選擇、純度（是否有 PFAS 污染）、濃度與比例等等實驗條件都有待最佳化，再加上 TOP assay 氧化結束後生成大量的鹽類需要再透過合宜的 SPE 方法純化濃縮去鹽，這些可能導致文獻結果的不一致與矛盾。因此，TOP assay 要被發展成為標準方法，似乎還有一段路程要走，但不可否認的是，TOP assay 是一項方便的工具，透過 TOP assay，我們可以快速且輕易地以量測 PFCA 的手段，來判別潛在 PFAS 前驅物的多寡，從而再決定使否要進一步使用其他工具做後續的探討。因此，我們在此建議產官學相關單位可參考本研究之結果，未來對於評估環境介質中的 PFAS 濃度時，除了常規的目標 PFAS 分析之外，可進一步納入 TOP assay 作為初步的定性篩檢工具，知曉潛在 PFAS 前驅物在受污染環境介質中的濃度高低，也有助於避免在進行 PFAS 污染物質的流布分析、處理與補救措施時，低估了真實的 PFAS 污染程度。



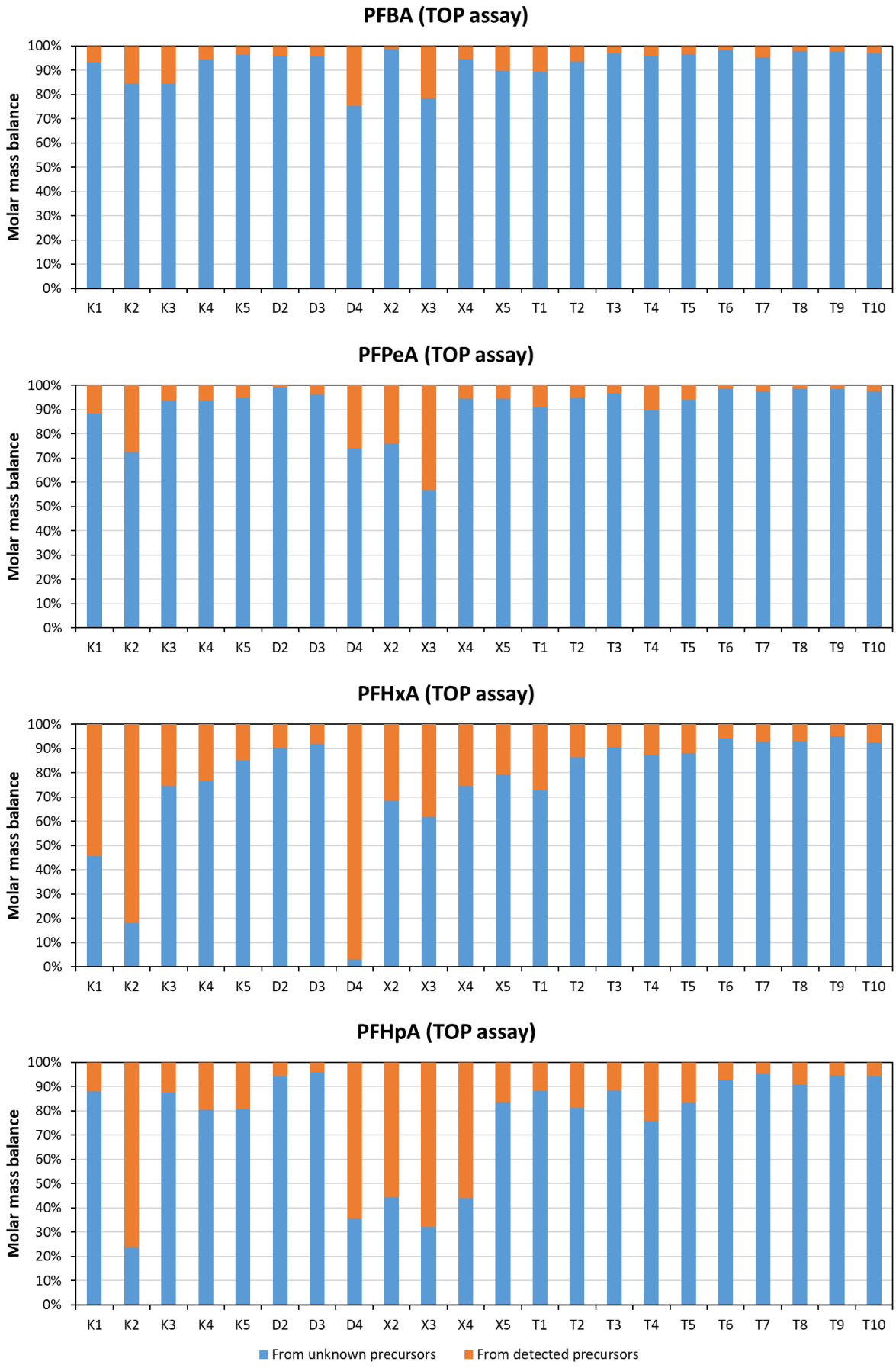
圖五十一、三月份與七月份淡水河底泥樣本中 PFCA 與 PFSA 在經過 TOP assay 後的濃度百分比成長。



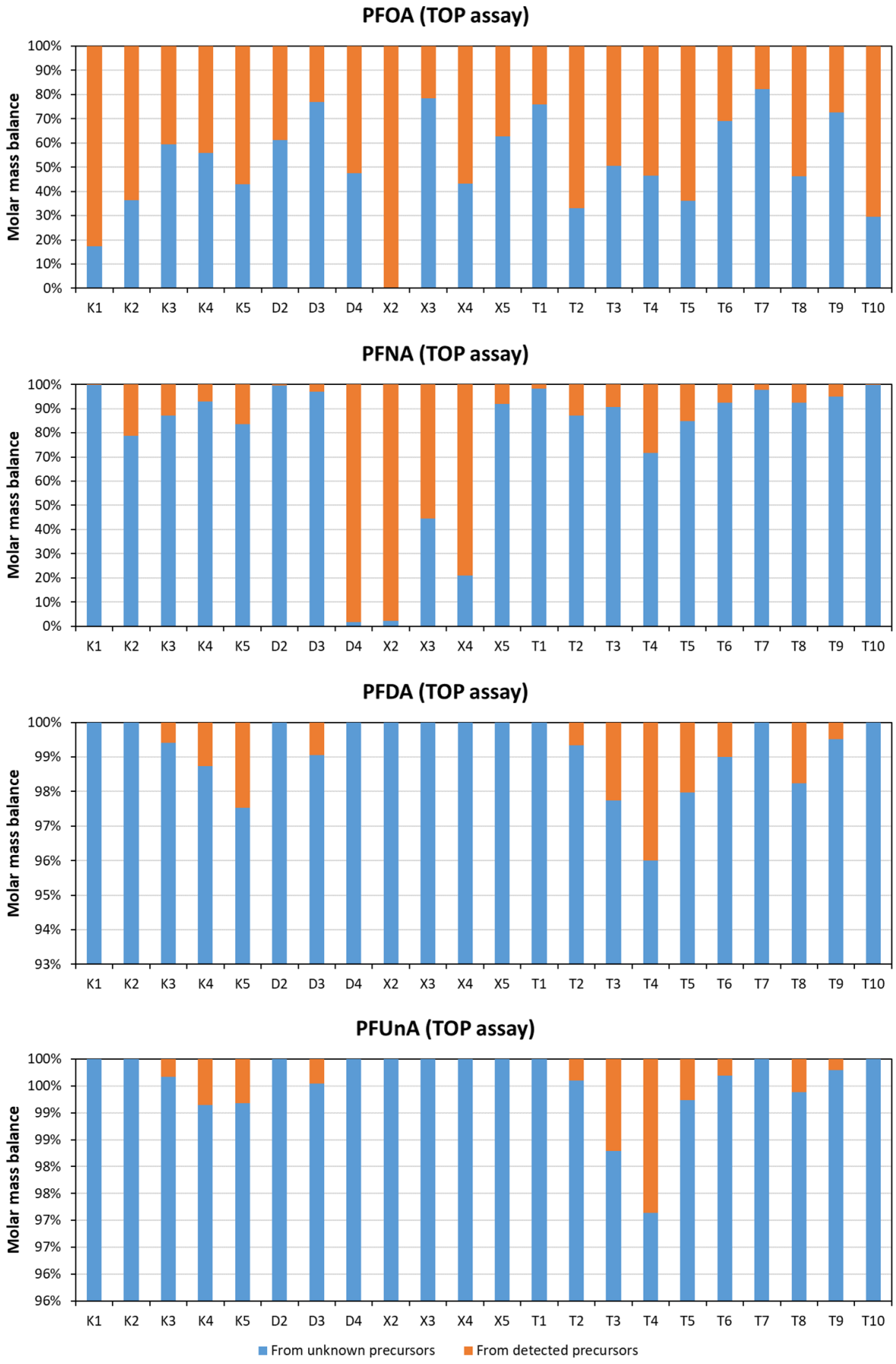
圖五十二、三月份淡水河底泥中 TOP assay 處理後 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA 的莫爾質量平衡。



圖五十三、三月份淡水河底泥中 TOP assay 處理後 PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA 的莫爾質量平衡。



圖五十四、七月份淡水河底泥中 TOP assay 處理後 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA 的莫爾質量平衡。



圖五十五、七月份淡水河底泥中 TOP assay 處理後 PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA 的莫爾質量平衡。

第六章　參考文獻

109 年化學物質環境流布背景調查及釋放量管理策略研析專案工作計畫計畫成果

110 年化學物質環境流布背景調查及釋放量清冊管理研析專案工作計畫計畫成果

環境部化學物質管理署 化學物質環境流布調查資訊網站

(https://topic.moenv.gov.tw/tcd/mp-7.html)

Ateia, M., Chiang, D., Cashman, M. and Acheson, C. 2023. Total oxidizable precursor (TOP) assay─ best practices, capabilities and limitations for PFAS site investigation and remediation. Environ. Sci. Technol. Lett. 10(4), 292-301.

Baqar, M., Zhao, M., Saleem, R., Cheng, Z., Fang, B., Dong, X., Chen, H., Yao, Y. and Sun, H. 2024. Identification of Emerging Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in E-waste Recycling Practices and New Precursors for Trifluoroacetic Acid. Environ. Sci. Technol. 58(36), 16153-16163.

Capozzi, S.L., Leang, A.L., Rodenburg, L.A., Chandramouli, B., Delistraty, D.A. and Carter, C.H. 2023. PFAS in municipal landfill leachate: Occurrence, transformation, and sources. Chemosphere 334, 138924.

Chen, Y.-J., Wang, R.-D., Shih, Y.-L., Chin, H.-Y. and Lin, A.Y.-C. 2024. Emerging perfluorobutane sulfonamido derivatives as a new trend of surfactants used in the semiconductor industry. Environ. Sci. Technol. 58(3), 1648-1658.

Chinthakindi, S., Zhu, H. and Kannan, K. 2021. An exploratory analysis of poly- and per-fluoroalkyl substances in pet food packaging from the United States. Environmental Technology & Innovation 21, 101247.

Cioni, L., Nikiforov, V., Coêlho, A.C.M., Sandanger, T.M. and Herzke, D. 2022. Total oxidizable precursors assay for PFAS in human serum. Environ. Int. 170, 107656.

Cook, E.K., Olivares, C.I., Antell, E.H., Yi, S., Nickerson, A., Choi, Y.J., Higgins, C.P., Sedlak, D.L. and Alvarez-Cohen, L. 2022. Biological and chemical transformation of the six-carbon polyfluoroalkyl substance N-dimethyl ammonio propyl perfluorohexane sulfonamide (AmPr-FHxSA). Environ. Sci. Technol. 56(22), 15478-15488.

Eriksson, U., Haglund, P. and Karrman, A. 2017. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). JEnvS 61, 80-90.

Evich, M.G., Davis, M.J., McCord, J.P., Acrey, B., Awkerman, J.A., Knappe, D.R., Lindstrom, A.B., Speth, T.F., Tebes-Stevens, C. and Strynar, M.J. 2022. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. Science 375(6580), eabg9065.

Fredriksson, F., Eriksson, U., Kärrman, A. and Yeung, L.W. 2022. Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sludge from wastewater treatment plants in Sweden—first findings of novel fluorinated copolymers in Europe including temporal analysis. Sci. Total Environ. 846, 157406.

Glover, C.M., Quiñones, O. and Dickenson, E.R. 2018. Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in potable reuse systems. Water Res. 144, 454-461.

Göckener, B., Eichhorn, M., Lämmer, R., Kotthoff, M., Kowalczyk, J., Numata, J.,

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

Schafft, H., Lahrssen-Wiederholt, M. and Bücking, M. 2020. Transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from feed into the eggs of laying hens. Part 1: analytical results including a modified total oxidizable precursor assay. Journal of agricultural and food chemistry 68(45), 12527-12538.

Göckener, B., Fliedner, A., Rüdel, H., Fettig, I. and Koschorreck, J. 2021. Exploring unknown per-and polyfluoroalkyl substances in the German environment–the total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation. Sci. Total Environ. 782, 146825.

Göckener, B., Fliedner, A., Weinfurtner, K., Rüdel, H., Badry, A. and Koschorreck, J. 2023. Tracking down unknown PFAS pollution–The direct TOP assay in spatial monitoring of surface waters in Germany. Sci. Total Environ. 898, 165425.

Göckener, B., Lange, F.T., Lesmeister, L., Gökçe, E., Dahme, H.U., Bandow, N. and Biegel-Engler, A. 2022. Digging deep—implementation, standardisation and interpretation of a total oxidisable precursor (TOP) assay within the regulatory context of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. Environmental Sciences Europe 34(1), 52.

Gonzalez, D., Thompson, K., Quinones, O., Dickenson, E. and Bott, C. 2021. Assessment of PFAS fate, transport, and treatment inhibition associated with a simulated AFFF release within a WASTEWATER treatment plant. Chemosphere 262, 127900.

Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A. and Sedlak, D.L. 2013. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. Environ. Sci. Technol. 47(15), 8187-8195.

Houtz, E.F. and Sedlak, D.L. 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. Environ. Sci. Technol. 46(17), 9342-9349.

Janda, J., Nödler, K., Scheurer, M., Happel, O., Nürenberg, G., Zwiener, C. and Lange, F.T. 2019. Closing the gap–inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. Environmental Science: Processes & Impacts 21(11), 1926-1935.

Joerss, H., Apel, C. and Ebinghaus, R. 2019. Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas. Sci. Total Environ. 686, 360-369.

Lange, F.T., Freeling, F. and Göckener, B. 2024. Persulfate-based total oxidizable precursor (TOP) assay approaches for advanced PFAS assessment in the environment–A review. Trends in Environmental Analytical Chemistry 44, e00242.

Larsson, P. 2020 Total oxidizable precursor assay: Applications and limitations. A study on the occurrence of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese Wastewater Treatment Plants.

Lin, A.Y.-C., Panchangam, S.C. and Ciou, P.-S. 2010. High levels of perfluorochemicals in Taiwan's wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems. Chemosphere 80(10), 1167-1174.

Lin, A.Y.-C., Panchangam, S.C. and Lo, C.-C. 2009. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. Environ. Pollut. 157(4), 1365-1372.

Liu, M., Munoz, G., Vo Duy, S., Sauvé, S. and Liu, J. 2021. Per-and polyfluoroalkyl substances in contaminated soil and groundwater at airports: a Canadian case study. Environ. Sci. Technol. 56(2), 885-895.
Martin, D., Munoz, G., Mejia-Avendaño, S., Duy, S.V., Yao, Y., Volchek, K., Brown, C.E., Liu, J. and Sauvé, S. 2019. Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. Talanta 195, 533-542.
Martínez, J., Picardo, M., Peñalver, A., Fabregas, J., Aguilar, C. and Borrull, F. 2024. Occurrence and health risk assessment of PFAS and possible precursors: a case study in a drinking water treatment plant and bottled water (south Catalonia, Spain). Environ. Sci. Pollut. Res. 31(45), 56536-56549.
McDonough, C.A., Guelfo, J.L. and Higgins, C.P. 2019. Measuring total PFASs in water: The tradeoff between selectivity and inclusivity. Curr. Opin. Environ. Sci. Health 7, 13-18.
Meng, L., Song, B., Zhong, H., Ma, X., Wang, Y., Ma, D., Lu, Y., Gao, W., Wang, Y. and Jiang, G. 2021. Legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers. Environ. Int. 156, 106735.
Mumtaz, M., Bao, Y., Li, W., Kong, L., Huang, J. and Yu, G. 2019a. Screening of textile finishing agents available on the Chinese market: An important source of per-and polyfluoroalkyl substances to the environment. Frontiers of Environmental Science & Engineering 13(5), 67.
Mumtaz, M., Bao, Y., Liu, L., Huang, J., Cagnetta, G. and Yu, G. 2019b. Per-and polyfluoroalkyl substances in representative fluorocarbon surfactants used in Chinese film-forming foams: levels, profile shift, and environmental implications. Environ. Sci. Technol. Lett. 6(5), 259-264.
Pettersson, M., Jogsten, I.E. and Yeung, L.W. 2024. Ways to improve understanding of PFAS contamination-A case study within a waste management facility. Environ. Pollut. 356, 124352.
Pickard, H.M., Ruyle, B.J., Thackray, C.P., Chovancova, A., Dassuncao, C., Becanova, J., Vojta, S., Lohmann, R. and Sunderland, E.M. 2022. PFAS and precursor bioaccumulation in freshwater recreational fish: implications for fish advisories. Environ. Sci. Technol. 56(22), 15573-15583.
Qiao, B., Chen, H., Song, D., Yu, H., Baqar, M., Li, X., Zhao, L., Yao, Y. and Sun, H. 2024. Multimedia distribution and release characteristics of emerging PFAS in wastewater treatment plants in Tianjin, China. J. Hazard. Mater. 475, 134879.
Rehnstam, S., Czeschka, M.-B. and Ahrens, L. 2023. Suspect screening and total oxidizable precursor (TOP) assay as tools for characterization of per-and polyfluoroalkyl substance (PFAS)-contaminated groundwater and treated landfill leachate. Chemosphere 334, 138925.
Ruyle, B.J., Pickard, H.M., LeBlanc, D.R., Tokranov, A.K., Thackray, C.P., Hu, X.C., Vecitis, C.D. and Sunderland, E.M. 2021. Isolating the AFFF Signature in Coastal Watersheds Using Oxidizable PFAS Precursors and Unexplained Organofluorine. Environmental Science and Technology 55(6), 3686-3695.
Sapozhnikova, Y., Taylor, R.B., Bedi, M. and Ng, C. 2023. Assessing per-and polyfluoroalkyl substances in globally sourced food packaging. Chemosphere 337, 139381.
Shiu, R.-F., Lee, H.-J., Hsu, H.-T. and Gong, G.-C. 2023. Suspended particulate matter-bound per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a river-coastal

上傳時間：2025年12月17日下午 04:45

system: Possible correlation with transparent exopolymer particles. Mar. Pollut. Bull. 191, 114975.
Simonnet-Laprade, C., Budzinski, H., Maciejewski, K., Le Menach, K., Santos, R., Alliot, F., Goutte, A. and Labadie, P. 2019. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications. Environmental Science: Processes & Impacts 21(11), 1864-1874.
Tsou, K., Antell, E., Duan, Y., Olivares, C.I., Yi, S., Alvarez-Cohen, L. and Sedlak, D.L. 2023. Improved total oxidizable precursor assay for quantifying polyfluorinated compounds amenable to oxidative conversion to perfluoroalkyl carboxylic acids. ACS Es&t Water 3(9), 2996-3003.
Wang, B., Yao, Y., Chen, H., Chang, S., Tian, Y. and Sun, H. 2020. Per-and polyfluoroalkyl substances and the contribution of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl carboxylic acids at solid waste disposal facilities. Sci. Total Environ. 705, 135832.
Wang, B., Yao, Y., Wang, Y., Chen, H. and Sun, H. 2021. Per-and polyfluoroalkyl substances in outdoor and indoor dust from mainland China: contributions of unknown precursors and implications for human exposure. Environ. Sci. Technol.
Wang, S., Cao, X., Zhang, H., Yang, Y. and Zhang, M. 2018. Oxidative conversion of potential perfluoroalkyl acid precursors in Jiaozhou Bay and nearby rivers and sewage treatment plant effluent in China. Mar. Pollut. Bull. 136, 481-490.
Zhang, C., Hopkins, Z.R., McCord, J., Strynar, M.J. and Knappe, D.R.U. 2019. Fate of per-and polyfluoroalkyl ether acids in the total oxidizable precursor assay and implications for the analysis of impacted water. Environ. Sci. Technol. Lett. 6(11), 662-668.
Zhao, M., Yao, Y., Dong, X., Baqar, M., Fang, B., Chen, H. and Sun, H. 2023. Nontarget Identification of Novel Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in Soils from an oil refinery in Southwestern China: a combined approach with TOP Assay. Environ. Sci. Technol. 57(48), 20194-20205.
Zweigle, J., Bugsel, B., Capitain, C. and Zwiener, C. 2022. PhotoTOP: PFAS precursor characterization by UV/TiO2 photocatalysis. Environ. Sci. Technol. 56(22), 15728-15736.
Zweigle, J., Bugsel, B., Röhler, K., Haluska, A.A. and Zwiener, C. 2023. PFAS-contaminated soil site in Germany: nontarget screening before and after direct TOP assay by Kendrick mass defect and FindPFΔS. Environ. Sci. Technol. 57(16), 6647-6655.