

計畫編號：EPA-101-U1U1-02-105



## 行政院環境保護署委辦計畫

# 101年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」

### 期末報告(定稿)

委託單位：行政院環境保護署

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

執行期間：101年3月至101年12月

行政院環境保護署編印

中華民國101年12月

**行政院環境保護署**

行政院環境保護署委辦計畫

101年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」

期末報告(定稿)

計畫委託單位：行政院環境保護署

計畫執行期間：101年3月至101年12月

計畫經費：新台幣貳佰肆拾萬元整

計畫執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：蔡春進教授

協同主持人：連興隆教授

受託單位計畫執行人員：林冠宇、簡誌良、劉俊男、  
葉芳竹、張瑞喬、林思帆、  
廖伯熙、危涵

行政院環境保護署編印

中華民國101年12月



「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」基本資料表

甲、委辦單位	行政院環境保護署永續發展室			
乙、執行單位	國立交通大學環境工程研究所			
丙、年 度	101 年度	計畫編號	EPA-101-UIU1-02-105	
丁、研究性質	<input type="checkbox"/> 基礎研究	<input type="checkbox"/> 應用研究	<input checked="" type="checkbox"/> 技術發展	
戊、研究領域	環境工程			
己、計畫屬性	<input checked="" type="checkbox"/> 科技類		<input type="checkbox"/> 非科技類	
庚、全程期間	101 年 3 月~101 年 12 月			
辛、本期期間	101 年 3 月~101 年 12 月			
壬、本期經費	0 億 2,400 千元			
	資本支出		經常支出	
	土地建築	千元	人事費	1196 千元
	儀器設備	千元	業務費	964 千元
	其 他	千元	材料費	千元
			其 他	240 千元
癸、摘要關鍵詞 (中英文各三則)				
奈米技術, nanotechnology				
環境健康安全, EHS				
白皮書, white paper				
參與計畫人力資料:				
參與計畫人員姓名	工作要項或撰稿章節	現職與簡要學經歷	參與時間(人月)	聯絡電話及 e-mail 帳號
蔡春進	工作事項之規劃、執行與進度掌握及本報告之整合, 本團隊之國際合作事務	交大環工所教授, 明尼蘇達大學機械博士	10	(03)5727835 cjtsai@mail.nctu.edu.tw
連興隆	報告 4.1.2 及 4.1.4 節撰寫	國立高雄大學土木與環境工程學系教授, 理海大學工學博士	10	(07)5919221 lien.sam@nuk.edu.tw
林冠宇	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所博士後研究員	10	(03)5712121#55549 sam.ev95g@nctu.edu.tw
簡誌良	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所博士後研究員	10	(03)5712121#55550 clchien.ev91g@nctu.edu.tw
劉俊男	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所博士生	10	(03)5712121#55524 gym1986.ev97g@nctu.edu.tw
葉芳竹	協助知識缺口文獻回顧; 報告撰寫及整合	交大環工所研究助理, 交大工工所碩士生	10	(03)5712121#55548 fenny.yeh.ie@gmail.com
危涵	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所碩士生	10	(03)5712121 #55524 pcsh310512@hotmail.com

張瑞喬	協助知識缺口文獻 回顧	交大環工所碩士 生	10	(03)5712121 #55524 juichiao.ev00g@nctu.edu.t w
林思帆	協助知識缺口文獻 回顧	交大環工所碩士 生	10	(03)5712121 #55524 sflin.ev00g@nctu.edu.tw
廖伯熙	協助知識缺口文獻 回顧	交大環工所碩士 生	10	(03)5712121 #55524 B96522003@mail.ntou.edu. tw
劉佳芬	協助知識缺口文獻 回顧	交大環工所研究 助理，交大機械 所碩士	10	(03)5712121 #55547 meowfujio@gmail.com



# 行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（簡要版）

- 一、中文計畫名稱：  
推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫
- 二、英文計畫名稱：  
The Promotion of Taiwan Nanotechnology EHS Database and the integration of knowledge
- 三、計畫編號：  
EPA-101-U1U1-02-105
- 四、執行單位：  
國立交通大學環境工程研究所
- 五、計畫主持人(包括共同主持人)：  
蔡春進，連興隆
- 六、執行開始時間：  
101/03/05
- 七、執行結束時間：  
101/12/31
- 八、報告完成日期：  
101/12/20
- 九、報告總頁數：  
406
- 十、使用語文：  
中文，英文
- 十一、報告電子檔名稱：  
EPA-101-U1U1-02-105.DOCX
- 十二、報告電子檔格式：  
WORD 2007
- 十三、中文摘要關鍵詞：  
奈米技術，環境健康安全，白皮書，策略規畫，知識平台
- 十四、英文摘要關鍵詞：  
Nanotechnology, EHS, white paper, strategic plan, database
- 十五、中文摘要

本計畫的目標主要為維護及管理環保署「環境奈米科技知識平台」網站 (Taiwan Nanotechnology EHS Database, 網址<http://ehs.epa.gov.tw/>)，依國內外的奈米EHS的研究成果充實其內容，及更新環境奈米的知識文件等工作。目前已完成五項主題的奈米知識文件的蒐集、整理及更新工作，並整理ISO及OECD有關奈米科技環境、健康、安全(EHS)議題的發展趨勢。

本年度已發行知識平台的電子報四期上傳至知識平台，並以e-mail方式通知會員最新的nano-EHS消息，nano-EHS知識，近期活動及下期預告，會員可以下載及瀏覽文件，過去的歷史文件也可以在平台的e-paper專區找到。本年度持續增加會員及瀏覽人數，目前環境奈米科技知識平台的會員人數為448人，含專家學者118人，2011年以來的瀏覽人數為33880次(統計日期：2012年12月19日)。本計畫依據環保署102年提出奈米國家型計畫環境議題優先發展項目規劃，並參考美國環保署在2009年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題，提出環保署未來重點發展項目規劃修正環保署未來的「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文文件，並已舉辦研商會1場。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫已於101年10月19日在台大集思會議中心舉辦「101年環境奈米科技論壇」，首先邀請勞委會、環保署、衛生

署、工研院及學界等產官學研專家舉行圓桌會議，討論了本國的nano-EHS的政策、法規、標準及研究進展，環保署過去一年的研究成果也以論文發表及討論方式介紹給國內相關人士。論壇共吸引了產、官、學、研各界175人報名，實際有139人參加，充分達到了nano-EHS知識傳播及風險溝通的目的。最後，為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米EHS研究現況，本計畫專訪了奈米EHS議題的二位專家學者，分別為工業技術研究院奈米科技研發中心的宋清潭特助/正研究員及國家衛生研究院環境衛生與職業醫學組的劉紹興主任，訪問稿並以中英文方式呈現。

#### 十六、英文摘要：

The goal of this project is to maintain the website of "Taiwan nanotechnology EHS database"(<http://ehs.epa.gov.tw/>) and provide data and information by integrating the international and domestic research achievements on nano-EHS related issues. Recent advances on nano-EHS related issues in five topical areas and in ISO and OECD were reviewed, compiled and updated in the web page.

Four issues of e-papers were issued. Members can receive the latest nano-EHS news, nano-EHS knowledge, recent activities and the announcement of the next issue through e-mails, retrieve and read the fulltexts and track the historical files at the exclusive e-paper zone in the website. The numbers of members and visitors continue to increase this year. So far, the website has attracted 448 member registrations, including 118 experts in nano-EHS related issues. The number of visiting to the website is increased to 33880 (The statistics date is Dec. 19, 2012).

Referring to the nano-EHS research strategies and research themes of USEPA, considering domestic resource constraint, previous research achievements, and the research activities of other domestic agencies, the "2013 Global Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" was re-written in both Chinese and English versions and the the review meeting was held with domestic experts.

To strengthen the risk perception and the communication of nanotechnology, the "2012 Environmental Nanotechnology Forum" was held on October 19, 2012 at GIS NTU conference center, Taipei. At the beginning, experts from Council of Labor Affairs, Environmental Protection Bureau, Department of Health, Industrial Technology Research Institute and universities representing industry, government, academia and research sectors were invited hold the round table forum to discuss the domestic progress on nano-EHS policy, regulation, standards, guidelines and research achievements. and EPA's research achievements in the past year were presented to different domestic stakeholders through paper presentations and discussion. From industry, government, academia and research institutions, there were 175 people registered and 139 people actually attended the forum for fruitful knowledge dissemination and risk communication on nano-EHS issues. Finally, to promote the international interactions and introduce the domestic nano-EHS research achievements, two experts in the nano-EHS field were interviewed, including Dr. Tsing-Tang Song from the Nano Technology Research Center of the Industrial Technology Research Institute, and Dr. Saou-Hsing Liou from the Division of Environmental Health and Occupational Medicine, National Health Research Institute. The interview reports were prepared in both Chinese and English.



# 目錄

第一章 前言.....	1
1.1 緣起與背景說明.....	1
1.2 奈米物質量測及特性分析技術現階段暴露與風險評估的知識缺口文獻回顧.....	12
1.2.1 奈米科技的法規與政策.....	12
1.2.2 OECD 的指引現況(2010-2011).....	13
1.2.3 奈米物質對環境和健康的影響.....	14
1.2.4 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命.....	14
1.2.5 奈米物質對水生生物及環境生態的影響.....	15
1.2.6 奈米物質在環境中的應用.....	17
1.2.7 奈米參考物質.....	17
1.2.8 空氣中奈米微粒的自動監測方法.....	17
1.2.9 空氣中奈米微粒的採樣分析技術.....	18
1.2.10 水環境及其他介質中奈米物質的檢測方法.....	18
第二章 計畫目標、內容及效益.....	23
2.1 計畫目標.....	23
2.2 計畫內容.....	23
2.3 其它應配合事項.....	25
2.4 預期效益.....	26
第三章 研究方法.....	27
3.1 維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊.....	27
3.2 持續於平台收集國內外相關團體及部會 EHS 議題相關知識，並發行「環境奈米科技知識平台電子報」，以利資訊整合及推廣奈米知識分享.....	27
3.3 舉辦「環境奈米科技論壇」1 場，達成風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構的研擬等實質效益.....	33
3.4 配合 ISO 及 OECD 等國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告，並蒐集更新環境奈米相關主題知識文件.....	35
第四章 環境奈米 EHS 知識文件及 ISO/OECD EHS 議題.....	41
4.1 環境奈米 EHS 知識文件.....	41
4.1.1 奈米科技的法規與政策.....	41
4.1.2 奈米物質在環境的應用.....	66
4.1.3 水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法.....	105
4.1.4 奈米物質對水中生物及環境生態的影響.....	122
4.1.5 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命.....	134
4.2 ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題.....	144

4.2.1 已發表及發展中的 ISO TC229 標準草案 .....	144
4.2.2 已取得的 ISO 標準之回顧.....	149
4.2.3 OECD 有關工程奈米物質議題的發展趨勢.....	185
第五章 環境奈米科技知識整合及交流 .....	227
5.1 環境奈米科技知識平台 .....	227
5.2 風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構.....	247
5.2.1 舉辦環境奈米科技論壇.....	247
5.2.2 我國環境奈米科技學者的訪問.....	248
5.3 其他配合事項 .....	254
第六章 結論與建議.....	257
參考文獻 .....	261
附錄 .....	287
附錄一 評選審查委員意見回覆 .....	287
附錄二 第一次工作進度報告會議記錄 .....	290
附錄三 期中報告審查會議紀錄 .....	291
附錄四 環境奈米科技知識平台電子報共四期 .....	296
附錄五 101 年環境奈米科技論壇活動 .....	332
附錄六 兩位專家專訪的英文稿 .....	346
附錄七 「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告 .....	353
附錄七 「環保署 2013 年全球負責任奈米技術的回顧與展望」研商會議紀錄 .....	386
附錄九 本計畫主持人及協同主持人出席國際奈米安全學術會議報告 .....	393
附錄十 期末報告審查會議紀錄 .....	399
附錄十一 101 年度科技計畫成果效益自評表 .....	403



# 圖目錄

圖 4.1.2.3 相同劑量固定化綠膿桿菌及非固定化綠膿桿菌對六價鉻的移除率比較(Pang et al. 2011a).....	72
圖 4.1.2.4 使用多壁奈米碳管及未使用多壁奈米碳管固定綠膿桿菌於小圓球對六價鉻的去除情況(Pang et al. 2011a).....	72
圖 4.1.2.5 使用 TMiP 觸媒分解香菸煙霧中乙醛、醋酸及銨的濃度動態變化,UV 光強度 : 0.7 mW/cm <sup>2</sup> (波長 254 nm)及 0.03mW/cm <sup>2</sup> (波長 310-380 nm).....	76
圖 4.1.2.6 (A)奈米感測器的示意圖, (B)(C)感測器系統的 SEM 影像圖(McNicholas et al. 2011).....	78
圖 4.1.2.7 電阻 R 變化率與汞蒸氣濃度的比較圖(McNicholas et al. 2011).....	78
圖 4.1.2.8 使用 TiO <sub>2</sub> 奈米微粒的光催化活性: (A)直接能隙(紫外光)激發; (B)光敏電荷注入(使用可見光吸收器)(Kamat 2012b).....	83
圖 4.1.2.9 樣品 N0、N0.1、N0.5、N1.0、N1.6、N10、N100 的 XRD 特性曲線(Yu et al. 2011).....	84
圖 4.1.2.10 樣品 N0、N0.1、N0.5、N1.0、N1.6、N10、N100 的 UV-vis 擴散式反射光譜(Yu et al. 2011).....	84
圖 4.1.2.11 樣本(a)N0.5 (b) N0.5 在 400 °C 下加熱兩個小時(c) N0.5 在兩小時的光觸媒反應後的 Ni 2p 高解析度 XPS 光譜(Yu et al. 2011).....	85
圖 4.1.2.12 (a)16mM 的 TiO <sub>2</sub> 膠體溶液(體積 5%醋酸 95%乙醇)在 N <sub>2</sub> 下照射 (b) 追蹤溶液 (a)與空氣平衡下的吸收光譜 (c)16mM 的 TiO <sub>2</sub> 膠體溶液(乙醇溶液)在 N <sub>2</sub> 下照射。(Meekines and Kamat 2011).....	87
圖 4.1.2.13 (A)TiO <sub>2</sub> 的吸收(a)在 N <sub>2</sub> 大氣狀態下照射紫外光前(b) 在 N <sub>2</sub> 大氣狀態下照射紫外光後而且暴露在空氣中。(a')與(b')為 170 μL 的 60mM KI 溶液加入 a,b 溶液後的光譜改變(最終樣品體積為 3.17 毫升)。(B)左軸為三碘化物濃度且右軸為相對應之每 TiO <sub>2</sub> 奈米粒子捕捉電洞的個數, 橫軸為被束縛電洞在 360nm 的吸收率。擬合線的斜率倒數(黑色線段)為被束縛電洞的消光係數。(Meekines and Kamat 2011).....	88
圖 4.1.2.14 (A) 23mM TiO <sub>2</sub> (5%醋酸/95%乙醇)經 308nm 準分子雷射脈衝照射後 2 μs 的瞬間溶液含(a)0(b)0.02(c)0.06mM IrO <sub>2</sub> 。(B)在激發後的 380nm 的正規化吸收率與時間的關係(a)在沒有 IrO <sub>2</sub> 的情況下(b)有 0.06mM IrO <sub>2</sub> 的情況下。(Meekines and Kamat 2011).....	89
圖 4.1.2.15 使用中孔洞 TiO <sub>2</sub> 薄膜的液結染料或量子點敏化太陽能電池的光電轉換的操作原理(Kamat 2012a).....	90
圖 4.1.2.16 (a) 奈米金棒的掃描式電子顯微鏡圖。右圖為直接在基板上取得的掃描式電子顯微鏡影像, 中間與左邊的圖為傾斜 75 度的掃描式電子顯微鏡影像, 比例尺的長度分別為 500nm (黑線)與 100nm (白線)(b)使用 TiO <sub>2</sub> 半導體電極而以奈米金棒當工作電極的光電化學測量系統示意圖(Nishijima et al. 2010).....	91
圖 4.1.2.17 (a)在水中奈米金棒的消光光譜。黑線:非極化光的照射, 紅色及藍色:在線性極化光照射下, 次要軸方向(T 模式)和主軸方向(L 模式)。(b)紅: 波長為 500~1300nm 的光照射下 TiO <sub>2</sub> 電極與奈米金棒的電流電位曲線。藍:在沒有奈米	

金棒情況下 TiO <sub>2</sub> 電極的電流電位曲線。黑:在有奈米金棒的情況下 TiO <sub>2</sub> 電極的暗電流(c) 在利用單光器照射下在各單色光波段所量測到的不同波長光譜的光電轉換效率，黑:使用非極性光，紅:在次軸方向使用極性光，藍:在主軸方向使用極性光。插圖為光電流與照射波長的相關性。(d)將光電轉換效率標準化後所得到的內部量子效率(Nishijima et al. 2010).....	92
圖 4.1.2.18 (a)經 650 奈米波長光激發後在各溫度下的 I-V 曲線圖(b)阿瑞尼亞士圖(Nishijima et al. 2010).....	93
圖 4.1.2.19 根據波段間轉換的電子激發能量圖。電子供應者的標準氧化還原電位和 n-TiO <sub>2</sub> 金紅石單晶的平帶電位(Nishijima et al. 2010).....	94
圖 4.1.2.20 TiO <sub>2</sub> - Graphene-金屬氧化複合材料的氧化還原示意圖(Kamat 2010).....	95
圖 4.1.2.21 (A) 濃度為 10 mM 之 TiO <sub>2</sub> 酒精懸浮液在加入(a) 0, (b)50, (c)150, 及(d)300 μg 之 GO 懸浮液後之吸收光譜。(B) 乾燥後之 TiO <sub>2</sub> -GO 及 TiO <sub>2</sub> -RGO 粉體(Willams et al. 2008).....	96
圖 4.1.2.22 (A) GO-TiO <sub>2</sub> 聚合物在經過 15 分鐘 UV 光照射後之原子力學顯微鏡(Atomic Force Microscopic, AFM)影像圖。(B) 圖(A)中穿越石墨烯薄片之直線的深度分布，紅色標記為薄片高度為 2.2 nm 的部分，綠色及白色標記則分別為粒徑為 2.6 至 4 nm 之奈米微粒(Willams et al. 2008).....	96
圖 4.1.2.23 (A) 直徑約 7 nm 之 TiO <sub>2</sub> 微粒包覆在單層石墨稀薄片中的 TEM 影像圖。(B) RGO-TiO <sub>2</sub> 粉體的 SEM 影像圖(Bell et al. 2011).....	98
圖 4.1.2.24 不同光波長之下，TiO <sub>2</sub> -RGO 以及 TiO <sub>2</sub> 的所產生的光電流。右上角小圖: 不同光波長之下，TiO <sub>2</sub> -RGO 較 TiO <sub>2</sub> 的所提升的光電流強度倍率(Bell et al. 2011) ..	99
圖 4.1.2.25 Degussa P25 TiO <sub>2</sub> 與純淨 SCNSs、TiO <sub>2</sub> SCNSs F 原子 (表示為 F-SCNSs)，通過的螢光強度(Fang et al. 2011).....	100
圖 4.1.2.26 28K 下氧分子的光激發訊號(a)鍛燒之二氧化鈦表面，(b)以 300K 退火之二氧化鈦[110]表面，且表面暴露在 $7 \times 10^{15}$ <sup>18</sup> O <sub>2</sub> /cm <sup>2</sup> ，(c)表面退火溫度為 100K，θ(O <sub>2</sub> )=0.09ML，(d) 表面退火溫度為 100K，θ(O <sub>2</sub> )=0.18ML(Petrik and Kimmel 2011).....	102
圖 4.1.2.27 <sup>18</sup> O <sub>2</sub> 光激發氧分子脫附(藍色，▲)與熱程控脫附(橘色，□)與 <sup>18</sup> O <sub>2</sub> 覆蓋層數的關係(Petrik and Kimmel 2011).....	103
圖 4.1.2.28 在紫外光照射下氧分子吸附在二氧化鈦[110]的電子及電洞調節的反應示意圖。反應取決於每個空位氧分子吸附的數量以及與空位上的電荷量或任何化學性吸附的氧分子數量。晶格氧原子和鈦分別以綠色和灰色的小球表示。(a)單一氧分子與電洞反應可導致光脫附發生但機率低。與單一電子的反應導致解離(如圖所示)或產生一個“photoblind”分子產物(未顯示於圖上)。(b)化學性吸附在空位或鄰近空位的二個氧分子與一個電洞的反應可造成一個氧分子脫附且機率高。與一個電子反應會產生一個反應性的產物“photoblind”氧物種。(請注意，實際的氧分子吸附位置和結合的幾何形狀尚未有實驗證明)(Petrik and Kimmel 2011).....	104
圖 4.1.3.1 天然及工程奈米微粒粒徑分布及適用的分離技術(Jimenez et al. 2011).....	106
圖 4.1.3.2 (a)超純水，(b)300 ng L <sup>-1</sup> 的 Ag(I)溶液及(c) 800 ng L <sup>-1</sup> 的 113 nm 銀奈米微粒懸浮液的 107Ag 時間掃描結果。(d)超純水，(e) Ag(I)溶液及(f)113 nm 銀奈米微粒	

懸浮液中的時間掃描訊號分布直方圖，(d)及(e)圖中黑色線為 Poission 分布的擬合而(f)圖中為對數分布的擬合 .....	108
圖 4.1.3.3 根據 ICP-TOF-MS 發展的 CyTOF 質譜儀示意圖(Engelhard et al. 2011) .....	109
圖 4.1.3.4 流式細胞質譜儀之工作流程圖。細胞與抗體-元素同位素錯合體結合，再以噴霧噴成液滴，再由 ICP-MS 測定同位素之信號(Bendall et al. 2011).....	110
圖 4.1.3.5 液相中奈米微粒粒徑大小及對應的分離技術(Krystek et al. 2011) .....	113
圖 4.1.3.6 場流分離技術原理以及一般和立體模式的比較(Krystek et al. 2011) .....	114
圖 4.1.3.7 A4F 對於 20、40、60 及 100 nm 聚苯乙烯奈米微粒的分離能力及所使用的條件 (Krystek et al. 2011).....	115
圖 4.1.3.8 使用 AF4-ICP-MS 分離 NIST 金奈米微粒(Krystek et al. 2011).....	115
圖 4.1.4.1 (a)不同多壁奈米碳管暴露時間與生物累積係數的關係(b)不同多壁奈米碳管與 14 天生物累積係數的關係(c)蚯蚓體內的多壁奈米碳管排出體內的濃度與時間的關係 (Petersen et al. 2011a).....	123
圖 4.1.4.2 不同奈米碳管測試溶液對綠球藻生長抑制比率關係圖(Schwab et al. 2011).....	130
圖 4.1.4.3 鎘離子溶出的濃度與鎘量子點濃度的關係(Domingos et al. 2011).....	132
圖 4.1.4.4 鎘離子溶出濃度與綠藻細胞吸收鎘濃度的關係(Domingos et al. 2011).....	133
圖 4.1.5.1 奈米零價鐵界達電位分析.....	137
圖 4.1.5.2 奈米零價鐵與 <i>K. planticola</i> 及 <i>B. nealsonii</i> 前後之影像圖。(A) <i>K. planticola</i> 未添加奈米鐵之 SEM 圖；(B) <i>K. planticola</i> 添加奈米鐵之 SEM 圖；(C) <i>K. planticola</i> 未添加奈米鐵之 TEM 圖；(D) <i>K. planticola</i> 添加奈米鐵之 TEM 圖；(E) <i>B. nealsonii</i> 未添加奈米鐵之 TEM 圖； <i>B. nealsonii</i> 添加奈米鐵之 TEM 圖.....	139
圖 4.1.5.3 (a) (b) <i>E. Coli</i> 未添加奈米鐵前之 TEM 圖；(c) (d) <i>E. Coli</i> 與 $FeSO_4$ 反應後之 TEM 圖；(e) (f) <i>E. Coli</i> 與奈米鐵反應後之 TEM 圖.....	140
圖 4.1.5.4 $nC_{60}$ 結合腐植酸和 $MgC_{12}$ 示意圖.....	141
圖 4.1.5.5 表面修飾的奈米零價鐵在多孔介質中影響聚合和沈積的物理化學概念模型：(a) 由於聚合物修飾奈米零價鐵靜電荷的減少，使 pH 下降以促進奈米零價鐵的聚合；(b) 在低 pH 下，邊緣帶正電荷的高嶺石或金屬氧化物會增加沈積；(c) 在低 pH 下，沈積後的顆粒所形成的聚合；在低 pH 下，通過沈降和過濾空隙中形成的粘土聚合 .....	142
圖 4.1.5.6 $Fe_3O_4/C$ 與 $Fe_3O_4$ 降解 PHA 圖.....	143
圖 4.1.5.7 $Fe_3O_4$ 與 $Fe_3O_4@CTAB$ 吸附 As(V) 示意圖 .....	144
圖 4.2.2.1 置於絕緣基底上之未鍍膜的單壁奈米碳管材料的高解析度掃描式電子顯微影像(ISO/TS 10798:2011(E)).....	156
圖 4.2.2.2 置於絕緣基底上之金/鈦濺鍍的單壁奈米碳管材料的高解析度掃描式電子顯微影像(ISO/TS 10798:2011(E)).....	157
圖 4.2.2.3 掃描式電子顯微鏡/能量分散式 X 光分析樣本之採樣流程圖(ISO/TS 10798:2011(E)) .....	157
圖 4.2.2.4 掃描式電子顯微鏡採樣方法示意圖(ISO/TS 10798:2011(E)).....	158
圖 4.2.3.1 美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)於 2009 年所提出的風險評估修正版的架構圖(ENV/JM/MONO(2012)8) .....	218

圖 4.2.3.2 奈米材料進入人體後的危害機制(ENV/JM/MONO(2012)8).....	220
圖 4.2.3.3 奈米物質之物化特性與環境介質間所產生的複雜交互作用與潛在的暴露途徑 (ENV/JM/MONO(2012)8) .....	224
圖 5.1.1 環境奈米知識平台首頁.....	227
圖 5.1.2 電子報專區.....	228
圖 5.1.3 電子報圖樣.....	229
圖 5.1.4 電子報之全文圖樣.....	230
圖 5.1.5 英文版網站提供研究報告摘要及部分文章之全文下載.....	231
圖 5.1.6 英文版網站提供 SCI 論文連結.....	232
圖 5.1.7 活動訊息專區.....	233
圖 5.1.8 活動訊息專區-新增環境奈米科技展專區.....	233
圖 5.1.9 活動訊息專區-新增環境奈米科技論壇專區 (活動簡介、照片總覽、影音專區、 論文精華、統計分析).....	234
圖 5.1.10 專家專訪專區.....	234
圖 5.1.11 新增社群討論專區.....	235
圖 5.1.12 搜尋引擎-簡易版(中英文版).....	236
圖 5.1.13 搜尋引擎-進階版(中英文版).....	237
圖 5.1.14 平台網頁的建置消息已登載於國科會國際科技合作簡訊網.....	238
圖 5.1.15 Nessus 掃瞄結果圖.....	239
圖 5.1.16 freego3.1.1 版進行網站檢測.....	240
圖 5.1.17 無障礙網路空間自我檢測報告.....	241
圖 5.1.18 A+無障礙檢測報告.....	242
圖 5.1.19 網頁檢視人數統計圖.....	243
圖 5.1.20 網站內容點閱統計圖.....	243
圖 5.1.21 新舊訪客總覽圖.....	244
圖 5.1.22 訪客地理位置圖-全球.....	244
圖 5.1.23 訪客地理位置圖-台灣.....	245
圖 5.1.24 網頁活動分析圖.....	245
圖 5.1.25 參與度統計圖.....	246
圖 5.1.26 行動裝置瀏覽統計圖一.....	246
圖 5.1.27 行動裝置瀏覽統計圖二.....	247
圖 5.2.1 101 年環境奈米科技論壇活動花絮.....	248
圖 5.2.2 2012 年台灣國際奈米週活動花絮.....	255

# 表目錄

表 1.1	ISO/TC 229 已發表的 30 個標準 (ISO TC 229 網站).....	3
表 1.2	ISO/TC229 研究中的標準、指引及進行中的計畫 (ISO TC 229 網站).....	5
表 1.3	環保署 2009-2012 年的奈米科技計畫統計表.....	10
表 3.1	奈米科技 EHS 議題相關之知識源(蔡, 100 年).....	30
表 3.2	101 年環境奈米科技論壇議程表.....	34
表 3.3	OECD 的 WPMN 中 SG1-SG8 計畫及說明(www.oecd.org/env/nanosafety).....	40
表 4.1.1	已通過奈米產品驗證規範的產品類別.....	63
表 4.1.2	已通過的奈米產品驗證規範.....	64
表 4.1.2.2	奈米物質應用於水環境之監測及殺菌技術.....	73
表 4.1.2.3	奈米微粒應用於環境空氣之監測與處理.....	75
表 4.1.2.4	國內奈米物質應用於環境的處理技術.....	79
表 4.1.3.1	含有銀離子和銀奈米微粒之水樣分析方法(Laborda et al. 2011).....	107
表 4.1.3.2	場流分離技術概述(Krystek et al. 2011).....	114
表 4.1.3.3	聯用技術概述: 工程奈米微粒的粒徑大小、粒徑解析度、分析時間及應用 (Krystek et al. 2011).....	117
表 4.1.4.1	表面塗敷不同物質的多壁奈米碳管被蚯蚓排出體外的速率(Petersen et al. 2011a).....	124
表 4.1.4.2	植物、昆蟲及水中生物對奈米碳管的攝入、清除及生物累積相關研究 (Petersen et al. 2011b).....	125
表 4.1.4.3	奈米碳管對土壤及底泥中的生態毒性相關研究(Petersen et al. 2011b).....	127
表 4.1.4.4	不同奈米碳管溶液對綠球藻及月芽藻的 EC50、最低可見影響濃度及不可見影 響濃度(Schwab et al. 2011).....	130
表 4.1.5.1	美國使用奈米零價鐵金屬之現地實場規模整治彙整表.....	134
表 4.1.5.2	位於歐洲的奈米零價鐵金屬模場試驗彙整表.....	135
表 4.1.5.3	奈米零價鐵在不同的離子強度下(NaCl 濃度)隨時間的變化表.....	138
表 4.2.2.1	多壁奈米碳管的特性,雜質與量測方法(ISO/TR 10929:2012(E)).....	150
表 4.2.3.1	調查時間報告.....	188
表 4.2.3.2	標的奈米物質的認定(Nanomaterials Targeted).....	188
表 4.2.3.3	標的奈米物質的用途、啟動量(Trigger volume)、最終用途調查.....	189
表 4.2.3.4	統計調查所要求的資料.....	190
表 4.2.3.5	統計調查和建議所要求的其他資料.....	191
表 4.2.3.6	回應率.....	192
表 4.2.3.7	氧化鋁.....	192
表 4.2.3.8	碳黑.....	193
表 4.2.3.9	氧化鈾.....	193

表 4.2.3.10	富勒烯.....	194
表 4.2.3.11	鐵.....	194
表 4.2.3.12	氧化鐵.....	195
表 4.2.3.13	多壁與單壁奈米碳管.....	195
表 4.2.3.14	奈米黏土.....	196
表 4.2.3.15	藥物活性劑 (Pharmaceutical actives).....	196
表 4.2.3.16	矽酸鹽.....	197
表 4.2.3.17	二氧化矽.....	197
表 4.2.3.18	奈米銀粒子.....	198
表 4.2.3.19	二氧化鈦.....	198
表 4.2.3.20	氧化鋅.....	199
表 4.2.3.21	本調查中最常出現之 15 種奈米物質的統計.....	199
表 4.2.3.22	奈米物質/奈米技術的正式或使用中的定義.....	201
表 4.2.3.23	法規規範的活動.....	203
表 4.2.3.24	法規目的.....	205
表 4.2.3.25	申報的啟動量.....	206
表 4.2.3.26	奈米物質最終用途的相關法規.....	207
表 4.2.3.27	申報的奈米物質使用資訊.....	208
表 4.2.3.28	進行奈米物質相關活動的公司/機構申報數目.....	209
表 4.2.3.29	根據特定法規申報的奈米物質使用情形 (申報的活動和使用量).....	210
表 4.2.3.30	根據特定法規申報的奈米物質使用情形 (公司提供的資料).....	211
表 4.2.3.31	根據特定法規申報的奈米物質使用情形 (風險評估).....	212
表 5.1.1	已上傳知識平台的研究報告及出版文獻篇數統計。(101.12.19).....	230
表 5.1.2	歷次檢測時間記錄。(101.11.29).....	240

# 報告大綱

本報告第一章為前言，內容包括研究緣起及相關文獻回顧，說明國內有關奈米與環境及職業衛生之學術活動及計畫，及環保署前三年的計畫針對奈米物質量測及特性分析技術現階段暴露與風險評估的知識缺口文獻回顧。

第二章包括環保署計畫招標時評選須知所列之計畫目標、研究的工作內容及本計畫的預期效益。

第三章為本計畫針對計畫目標的研究方法，包括維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊；持續於平台收集國內外相關團體及部會 EHS 議題相關知識，並發行四期「環境奈米科技知識平台電子報」，以利資訊整合及推廣奈米知識分享、舉辦「101 年環境奈米科技論壇」，達成風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構的研擬等實質效益及訪問兩位奈米 EHS 議題之學者專家；並配合 ISO 及 OECD 等國際趨勢，提出「2013 年全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告，並蒐集更新環境奈米相關主題知識文件。最後為協助奈米群組計畫計畫管理及績效成果彙整及其它應配合事項。

第四章為本計畫的重點工作之一。包括環境奈米 EHS 知識文件的更新，及 ISO/OECD 有關奈米科技環境、健康、安全議題發展趨勢及相關資訊的追蹤工作，本團隊正針對五大主題的進行整理，包括奈米科技的法規與政策、奈米物質在環境中的應用、奈米物質在複雜介質中的檢測方法、奈米物質對水生生物及環境生態的影響及奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命等，討論各主題的國內外研究現況，以作成具體的結論及建議。本章中皆有詳細的說明。

第五章為環境奈米科技知識整合及交流。包括環境奈米科技知識平台的維護與更新工作，整合國內之研究成果，含研究報告、期刊論文、會議論文、專利及技轉，及為進行風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構，所舉辦的「101 年環境奈米科技論壇」及修正「環保署 2013 年全球負責任奈米技術的回顧與展望」的中英文文件。

第六章針對研究結果依產、官、學、研領域提出建議與結論。附錄包含審查會議委員的意見及回覆情形、環保署負責任奈米技術的策略規畫文件(中英文版)、專家的英文訪問報導、計畫主持人的出國報告、各期環境奈米科技知識平台電子報、101 年環境奈米科技論壇活動花絮等。



# 行政院環境保護署委託研究計畫成果報告摘要（詳細版）

計畫名稱：推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫

計畫編號：EPA-101-U1U1-02-105

計畫執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人(包括協同主持人)：蔡春進，連興隆

計畫期程：101年3月5日起101年12月31日止

計畫經費：2,400千元

## 摘要

本計畫的目標主要為維護及管理環保署「環境奈米科技知識平台」網站 (Taiwan Nanotechnology EHS Database, 網址 <http://ehs.epa.gov.tw/>)，依國內外的奈米 EHS 的研究成果充實其內容，及更新環境奈米的知識文件等工作。目前已完成五項主題的奈米知識文件的蒐集、整理及更新工作，並整理 ISO 及 OECD 有關奈米科技環境、健康、安全(EHS)議題的發展趨勢。

本年度已發行知識平台的電子報四期上傳至知識平台，並以 e-mail 方式通知會員最新的 nano-EHS 消息，nano-EHS 知識，近期活動及下期預告，會員可以下載及瀏覽文件，過去的歷史文件也可以在平台的 e-paper 專區找到。本年度持續增加會員及瀏覽人數，目前環境奈米科技知識平台的會員人數為 448 人，含專家學者 118 人，2011 年以來的瀏覽人數為 33880 次(統計日期：2012 年 12 月 19 日)。本計畫依據環保署 102 年提出奈米國家型計畫環境議題優先發展項目規劃，並參考美國環保署在 2009 年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題，修正環保署未來的「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文文件，並已舉辦研商會 1 場。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫已於 101 年 10 月 19 日在台大集思會議中心舉辦「101 年環境奈米科技論壇」，首先邀請勞委會、環保署、衛生署、工研院及學界等產官學研專家舉行圓桌會議，討論了本國的 nano-EHS 的政策、法規、標準及研究進展，環保署過去一年的研究成果也以論文發表及討論方式介紹給國內相關人士。論壇共吸引了產、官、學、研各界 175 人報名，實際有 139 人參加，充分達到了 nano-EHS 知識傳播及風險溝通的目的。最後，為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米 EHS 研究現況，本計畫專訪了奈米 EHS

議題的二位專家學者，分別為工業技術研究院奈米科技研發中心的宋清潭特助/正研究員及國家衛生研究院環境衛生與職業醫學組的劉紹興主任，訪問稿並以中英文方式呈現。

The goal of this project is to maintain the website of "Taiwan nanotechnology EHS database"(<http://ehs.epa.gov.tw/>) and provide data and information by integrating the international and domestic research achievements on nano-EHS related issues. Recent advances on nano-EHS related issues in five topical areas and in ISO and OECD were reviewed, compiled and updated in the web page.

Four issues of e-papers were issued. Members can receive the latest nano-EHS news, nano-EHS knowledge, recent activities and the announcement of the next issue through e-mails, retrieve and read the fulltexts and track the historical files at the exclusive e-paper zone in the website. The numbers of members and visitors continue to increase this year. So far, the website has attracted 448 member registrations, including 118 experts in nano-EHS related issues. The number of visiting to the website is increased to 31880 (The statistics date is Dec. 19, 2012).

Referring to the nano-EHS research strategies and research themes of USEPA, considering domestic resource constraint, previous research achievements, and the research activities of other domestic agencies, the "2013 Global Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" was re-written in both Chinese and English versions and the the review meeting was held with domestic experts.

To strengthen the risk perception and the communication of nanotechnology, the "2012 Environmental Nanotechnology Forum" was held on October 19, 2012 at GIS NTU conference center, Taipei. At the beginning, experts from Council of Labor Affairs, Environmental Protection Bureau, Department of Health, Industrial Technology Research Institute and universities representing industry, government, academia and research sectors were invited hold the round table forum to discuss the domestic progress on nano-EHS policy, regulation, standards, guidelines and research achievements. and EPA's research achievements in the past year were presented to different domestic stakeholders through paper presentations and discussion. From industry, government, academia and research institutions, there were 175 people registered and 139 people actually attended the forum for fruitful knowledge dissemination and risk communication on nano-EHS issues. Finally, to promote the international interactions and introduce the domestic nano-EHS research achievements, two experts in the nano-EHS field were interviewed, including Dr. Tsing-Tang Song from the Nano Technology Research Center of the Industrial Technology Research Institute, and Dr. Saou-Hsing Liou from the Division of

## 前 言

奈米技術在環境及各個領域均有很大的運用潛能，但是也可能會產生新的環境及人體健康危害的問題。奈米微粒的監測與控制技術，以及對於環境及人體健康的影響，國際間仍處於研究階段，相關的奈米 EHS 知識、標準及指引仍在累積之中。為了讓奈米技術可蓬勃發展的同時，並不影響人體健康、安全及環境的污染，ISO (International Organization for Standardization) 在 2005 年成立 ISO TC 229 技術委員會，負責奈米物質標準的制定(ISO TC 229 網站)，共有 4 個工作小組，其中與奈米 EHS 有關的工作小組為 ISO/TC 229 WG3，至民國 101 年 11 月為止，ISO/TC 229 已發表 30 個標準，研究中的標準、指引及研究群計畫則尚有 15 個之多。

在 2006 年，經濟合作發展組織(OECD)的化學委員會同意一個奈米物質的工作計畫，由 OECD 議會成立工程奈米物質工作小組(WPMN)執行此工作計畫。WPMN 執行的工作包括：建立人體健康及環境安全(EHS)研究的資料庫、工程奈米物質的 EHS 研究策略、代表性工程奈米物質的安全測試、工程奈米物質測試指引、自願方案及法規程序的合作、風險評估合作、奈米毒性替代測試方法、暴露測量及減輕暴露的合作等，以發展適合的方法及策略，確保人體健康及環境安全。目前為止，OECD 的 WPMN 已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告，包括研究及活動的路標、目前的奈米物質安全及發展活動、奈米物質工作計畫、OECD 測試指引於奈米物質的適用性初步評估等。由此可知近年來先進國家與國際組織對奈米技術在環境、健康、安全議題的發展趨勢已有顯著進展。

環保署參與第一期六年(2003-2008)及第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，並成功地應用奈米技術在環境整治及檢測；此外環保署也投入環境奈米微粒及奈米物質的風險評估及風險管理的研究，以避免潛在的風險。為完成國家型奈米計畫第二期的工作，持續推動負責任的奈米科技發展，本計畫的完成將有下列幾項預期效益：

1. 可宣示環保署的環境奈米科技政策。
2. 可呈現環保署的負責任的奈米科技發展研究成果，供國內外利害相關者參考。
3. 可以促成奈米 EHS 的國際交流。

4. 有助於跨部會的奈米 EHS 議題合作及奈米科技風險管理。
5. 提昇國人的奈米 EHS 議題的認知並作好風險管理工作。

## 研究方法

針對環境中奈米物質量測及特性分析及未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口的文獻收集，本計畫篩選奈米科技的法規與政策、工程奈米物質工作小組的國際分工、奈米物質對環境和健康的影響、奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命、奈米物質對水生生物及環境生態的影響、奈米物質在環境中的應用、奈米參考物質、空氣中奈米微粒的自動監測方法、空氣中奈米微粒的採樣分析技術及水環境及其他介質中奈米物質的檢測方法等十項主題收集背景資料。並收集整理 ISO/TC 229 WG3 的研究群計畫 (PG) 執行報告以及 OECD 的奈米物質工作小組發表的奈米物質安全報告。

針對環保署 2013 年環境奈米科技立場文件之更新，本計畫參考先進國家的奈米技術 EHS 策略規劃及研究主題，並考量經費限制、過去的研究成果及各單位的分工協調情況後，予以更新修正，同時邀請產官學研各界代表舉辦研商會 1 場以資確認本立場文件。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫舉辦「101 年環境奈米科技論壇」，將環保署過去一年的研究成果以論文發表方式引介給國內相關人士。為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米 EHS 研究現況，本團隊已於 101 年 3 月 7 日完成訪問國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興博士，並於 101 年 10 月 8 日完成訪問工業技術研究院奈米科技研發中心的特別助理/正研究員-宋清潭博士，訪問稿並以中英文方式呈現。

## 結 果

本計畫工作內容之一為環境奈米 EHS 知識文件的更新，及 ISO/OECD 有關奈米科技環境、健康、安全議題發展趨勢及相關資訊的追蹤工作，本團隊已針對五大主題的進行整理，包括奈米科技的法規與政策、奈米物質在環境中的應用、奈米物質在複雜介質中的檢測方法、奈米物質對水生生物及環境生態的影響及奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命等，討論各主題的國內外研究現況，以作成具體的結論及建議。

本團隊除已完成環保署「環境奈米科技知識平台」現有舊資料的整理及重新分類，並蒐集過去由環保署、國科會及勞委會委辦或自行研究的奈米技術 EHS

計畫所發表之國際期刊 SCI 論文，上傳至該平台。已完成寄發電子報四則，並於該平台上規劃電子報專區，以供查詢歷史資料，同時充實研討會等活動通知及專家訪談報告等。

依據環保署 102 年提出奈米國家型計畫環境議題優先發展項目規劃如下：(1) 環境中奈米物質量測及特性分析技術開發；(2) 奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗證；(3) 水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究；(4) 奈米科技之風險感知及政策研究；(5) 環境奈米科技知識管理及整合；(6) 綠色奈米技術之開發及應用。各分項計畫將視預算額度、業務需求及執行成果，排定執行順序，本計畫參考美國環保署在 2009 年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題，考量過去環保署的研究成果及配合勞委會及衛生署已執行或正在執行的研究項目，提出環保署未來重點發展項目規劃如下：(1) 知識庫平台建置；(2) 檢測監測及毒性測試技術平台；(3) 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露；(4) 友善環境奈米技術。有關重點項目的執行，則需視環保署的預算、實際業務需求推動。

本計畫已舉辦「101 年環境奈米科技論壇」，將環保署過去一年的研究成果以論文發表方式介紹給不同國內利害相關者，此次論壇共吸引產、官、學、研各界共 175 人報名參加 (含政府/法人團體：53 位，學校：100 位，公司/個人：22 位)，139 人出席參與討論。

本團隊並協助環保署參展「2012 台灣奈米科技展」，由本團隊支援協助現場講解工作的環保署攤位，推廣「環境奈米科技知識平台」網站，含網站功能解說、邀請參觀民眾加入會員及訂閱電子報等，並於現場解說環保署在國家型奈米科技計畫環境議題的計畫執行成果，3 天展期中安排工作人員 7 人次負責會場解說及紀錄等事務。

## 結 論

本計畫之結論可整理成以下幾點：

法規與政策：

1. 美國 EPA 建議針對 17 項產前通知的 PMN 奈米物質進行重大新使用規定 SNUR 的管制，其中 15 項化學物質受到 TSCA 同意令的管制，NIOSH 也發布「實驗室工程奈米材料的一般性安全實務」指引。
2. 歐盟方面，歐洲委員會聯合研究中心 JRC 針對奈米微粒的法規及風險評估發行總結報告。
3. 世界衛生組織則發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告，其它還有奈

米塗層農產品貿易的國際標準等。

環境應用：

4. 國內外奈米物質應用於廢水/廢氣處理的研究已有許多進展，這些應用仍有許多限制因子如處理效率、操作方法、能源需求及經濟效益，且奈米物質的釋出對環境影響也值得考量，因此有許多技術仍處於研究階段。
5. 國際間已有大量的奈米  $\text{TiO}_2$  研究，本報告回顧奈米  $\text{TiO}_2$  在光催化、太陽能電池、奈米結構設計及表面等方面的研究現況，其中有許多奈米結構的設計及奈米材料基礎物化性質研究結果，希望有助於我國將來奈米物質的環境應用。
6.  $\text{TiO}_2$  對於空氣中污染物的礦化非常有效，但是運用  $\text{TiO}_2$  於廢水化學污染物的處理仍然是一大難題。目前面臨的挑戰為如何提升  $\text{TiO}_2$  在可見光下的光催化反應。

檢測方法：

7. 單一奈米微粒的分析技術已有很多進展，如單一微粒感應耦合電漿質譜儀 (SP-ICP-MS)，及以 ICP-TOF-MS 製成的流式細胞質譜儀 (CyTOF mass spectrometer)。
8. 目前已有許多聯用技術用於分析奈米微粒，其中場流分離技術 (FFF) 為最常與 ICP-MS 結合的分離技術。

環境生態影響：

9. 許多生物毒性研究發現，奈米碳管被生物攝入或是直接與生物表皮接觸後會對生物體內一些非直接接觸奈米碳管的組織產生毒性影響。
10. 奈米碳管在水中的濃度值為數個 ppm 時，即會對水中生物產生毒性。若奈米碳管進入水中生態環境後直接沈澱或由底泥吸收，則其對水中生物產生的毒性影響會降低。

ISO 及 OECD：

11. 本年度已回顧 ISO/TR 10929:2012(E)、ISO/TS 10798:2011(E)、ISO/TR 13014:2012(E)、ISO/TS 10868:2011(E) 及 ISO/TS 13278:2011(E)。
12. OECD 已完成奈米物質的使用調查，其中二氧化鈦是被最多 OECD 國家使用的，氧化鋅其次，奈米銀再其次。
13. 國際法規的概況自 2008 年起大致維持不變。
14. OECD 各國對奈米物質的 LCA 議題的研究仍屬初步階段。

15. 本計畫已協助環保署「環境奈米科技知識平台」之內容豐富化及國際化，建立環保署、衛生署、勞工安全衛生研究所的共同奈米技術 EHS 資訊及知識交流之平台，加強國內的奈米技術 EHS 研究計畫成果的展現，並促進國際交流與合作。
16. 為了推廣環保署環境奈米科技知識平台，本團隊已將此平台網頁的建置消息登載於國科會國際科技合作簡訊網。
17. 提出環保署 2013 年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目規劃如下：(1) 環境中奈米物質量測及特性分析技術開發；(2) 奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗證；(3) 水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究；(4) 奈米科技之風險感知及政策研究；(5) 環境奈米科技知識管理及整合；(6) 綠色奈米技術之開發及應用。各分項計畫將視預算額度、業務需求及執行成果，排定執行順序。

## 建議事項

建議事項如下：

1. 奈米技術 EHS 有關的 ISO 標準及 OECD 的指引已發表很多，國內相關單位及學術單位可以多加參考，以研擬正確的研究方向及制定相關的標準及指引。我國有許多奈米物質由國外進口，添加奈米物質的產品外銷時若未遵守相關之規定，將造成貿易上的障礙，因此要注意國際間的法規動態。
2. 我國化學物質源頭登錄法源依據，至目前為止仍在修法及立法程序中。未來我國將逐步將奈米運作納入管理，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。
3. 為了加強作業場所的奈米物質管制工作，建議工業局也可將奈米技術的 EHS 問題列入工廠輔導計畫中，以協助業者確保奈米產品的安全。
4. 國內外奈米物質應用於廢水/廢氣處理的研究已有許多進展，研究指出許多不同型式的奈米物質及高分子奈米複合材料可應用於偵測及處理地下水、工業廢水、氣體及土壤中的污染物及生物體。這些應用仍有許多限制因子如處理效率、操作方法、能源需求及經濟效益，且奈米物質的釋出對環境影響也值得考量。
5.  $\text{TiO}_2$  對於空氣中污染物的礦化非常有效，且已被使用在許多商業產品中，但是運用  $\text{TiO}_2$  於廢水化學污染物的處理仍然是一大難題，主要因為在水中產生的不良觸媒毒化作用。目前面臨的挑戰為如何提升  $\text{TiO}_2$  在可見光下的光催化



反應，儘管使用碳、氮、硫和過渡金屬離子摻雜  $\text{TiO}_2$  的研究很多，在可見光的範圍內所產生的光催化活性還是太低。

6. 國內的學者將奈米技術應用在生物感測器的研究上已有一些進展，部份的感測器應用到奈米微粒，但實際應用於環境奈米物質的監測較少。

# 第一章 前言

## 1.1 緣起與背景說明

奈米技術在各個產業的應用越來越重要，商業化奈米產品愈來愈多(NIOSH, 2009; Tsai and Pui 2009; PEN, 2010)。根據統計至 2012 年為止，奈米相關的消費性產品已高達 1000 項以上，涵蓋食品及飲料，家庭及園藝，健康、衣物及美容，汽車，電子及電腦，工具，小孩用品及其它(PEN, 2012)，其中較常見產品有化粧品、防晒油、塑膠強化劑、防菌塗層、自淨的建材及防臭含奈米銀的襪子等不勝枚舉。當奈米產品為我們的生活帶來便利的同時，其在製造的過程中，工人是否會暴露在有奈米物質逸散的環境下？或產品使用時是否會釋出奈米物質，造成一般大眾的暴露？這些議題是許多政府及研究單位現階段正在進行的重點研究。美國萊斯大學 International Council on Nanotechnology (ICON) 資料庫 nanoEHS Virtual Journal 統計 2000 到 2011 年間有關 EHS 全球同儕審查的期刊文章，發現共已發表了 4783 篇，其中與人造奈米微粒有關者就佔了 91.7% (4388 篇) (International Council on Nanotechnology 網站)，且呈逐年大幅成長的趨勢。可見世界各國無不投入大量的資源，研究奈米技術 EHS 的問題。

在奈米技術 EHS 的法規及標準指引方面，世界上主要先進國家與組織已有許多進展(蔡，100 年)。因為奈米碳管及奈米碳纖維的異常毒性，美國勞工安全衛生研究所 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)最近提出奈米碳管及奈米碳纖維中的元素碳(EC)的 REL 為  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (以 8-小時可呼吸性 TWA (time-weighted average) 質量濃度計)，此值為 NIOSH 5040 元素碳分析方法的最低偵測下限，NIOSH 呼籲作業場所的濃度應儘可能將降至此 REL 以下，因為在 REL 以下時人體肺部仍會有不良的健康影響(NIOSH, 2010)。另外，NIOSH (NIOSH, 2011)已公告細二氧化鈦微粒和超細二氧化鈦微粒的 8 小時時量平均 RELs 濃度值分別為  $2.4 \text{ mg}/\text{m}^3$  以及  $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。美國 USEPA 至 2010 年止共要求兩種奈米碳管 (含單壁奈米碳管—PMN 號碼 P-08-328，多壁奈米碳管—PMN 號碼 P-08-177)，以及經由矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒 (PMN 號碼 P-05-673) 和奈米氧化鋁微粒 (PMN 號碼 P-05-687) 申請「顯著新使用通知」( Significant New Use Notice, SNUN) (Federal Register, 2008, 2009a-c and 2010 a-b)。除此之外，US EPA 目前已發佈了第三種奈米碳管(多壁奈米碳管 PMN 號碼 P-08-199)的「顯著新使用規則」(Federal Register, 2009c)。歐盟化學品管理條例 REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)規範製造者和進口者對於每年製造量或

使用量高於 1 噸的物質將需要向 ECHA 呈遞一份物質的註冊檔案(registration dossier)，對於每年製造量或使用量高於 10 噸的物質將需要呈遞一份化學安全報告(chemical safety report)( European Commission, 2008a-c)。

### **ISO (國際標準組織, International Organization for Standardization)**

ISO 在 2005 年成立 ISO TC 229 技術委員會，負責奈米物質標準的制訂(ISO TC229 網站)。TC 229 下設四個工作小組分別為 JWG 1: Terminology and nomenclature，負責奈米物質的術語及命名; JWG 2: Measurement and characterization，負責奈米物質的量測及特性分析; WG3: Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies，負責奈米物質的 EHS; WG4: Material specifications，負責的奈米物質規範。

其中與奈米 EHS 有關的工作小組為 ISO/TC 229 WG3，其工作重點如下:

1. 控制奈米物質職場暴露的標準方法
2. 決定奈米物質相對毒性/危害性潛勢的標準方法
3. 奈米物質毒性篩選的標準方法
4. 判定奈米物質環境友善使用的標準方法
5. 確保奈米產品之產品安全的標準方法

至民國 101 年 11 月為止，ISO/TC 229 已發表的 30 個標準分別為奈米管-以穿透式電子顯微鏡觀察單壁奈米碳管(ISO/TS 10797:2012)、奈米管-以掃描式電子顯微鏡結合能量分散式 x 射線分析儀對單壁奈米碳管進行特性分析(ISO/TS 10798: 2011)、奈米科技-以蒸發/核凝法產生金屬奈米微粒作為呼吸吸入毒性測試之用(ISO 10801: 2010)、奈米科技-呼吸毒性試驗用的暴露腔中的奈米微粒的特性分析(ISO 10808: 2010)、奈米科技-以近紅外線螢光光譜法對單壁奈米碳管進行特性分析(ISO/TS 10867:2010)、奈米科技-多壁奈米碳管樣本特性的分析方法(ISO/TR 10929:2012)、奈米科技-以生成氣體分析法/氣相層析-質譜儀測定法對單壁奈米碳管中的揮發性成分進行特性分析(ISO/TS 11251: 2010)、奈米科技-奈米物質的分類及歸類方法(ISO/TR 11360: 2010)、奈米科技-發展專有辭彙的模式分類架構-核心概念(ISO/TR 12802:2010)、奈米科技-奈米科技相關作業場所內的安全及健康實務(ISO/TR 12885: 2008)、奈米科技-辭彙-第一部分: 核心術語(ISO/ TS 80004-1: 2010)、奈米科技-詞彙-第三部分: 碳奈米物質(ISO/TS 80004-3: 2010)、奈米科技-以體外試驗對奈米物質進行內毒素測試-蠶變形細胞溶解物測試(ISO 29701: 2010)、奈米科技-奈米物質的命名及定義-奈米微粒、奈米纖維及奈米片

(ISO/TS 27687:2008)、奈米科技-用於毒理學評估的工程奈米物質物化分析指引(ISO/TR 13014:2012)、ISO/TR 13014:2012/Cor 1:2012、奈米科技-奈米物質風險評價的架構(ISO/TR 13121:2010)、奈米科技-奈米磨擦量測方法的指引(ISO/ TR 11811:2012)、奈米科技-安全處理及處置人造奈米物質的指引(ISO/REF TS 12901-1)、奈米管-利用紫外-可見-近紅外線吸光光譜法對單壁奈米碳管進行特性分析(ISO/TS 10868)、奈米科技-以熱重分析法對單壁奈米碳管進行純度評估(ISO/TS 11308)、決定多壁奈米碳管的微觀形狀因子的方法(ISO/TS 11888)、奈米物質-規範奈米物質的指引(ISO 12805)、奈米碳管-利用電感耦合電漿質譜法 (ICP-MS) 測定奈米碳管內的金屬雜質(ISO 13278)、奈米物質-利用氣膠產生法自粉體中逸散奈米物質的量化方法(ISO/TS 12025:2012)、利用特定毒性篩選：傅立葉轉換紅外線光譜分析奈米金微粒的表面特性(ISO/TS 14101)、人工光柵用於奈米科技-空間品質特性 (Dimensional quality parameters)的敘述與量測(IEC/TS 62622:2012)奈米科技-辭彙-第四部分：奈米結構物質(ISO/DTS 80004-4)、奈米科技-辭彙-第五部分：生物/奈米的界面(ISO/PRF TS 80004-5)及奈米科技-辭彙-第七部分：醫療、健康及個人保養的應用(ISO/TS 80004-7)(表 1.1)。研究中的標準、指引及研究群計畫(PG project group)則尚有 15 個之多，有些 PG 才剛獲得委員會同意開始執行 (表 1.2)。本團隊於 99 及 100 年度的計畫中，已回顧的 ISO 標準共七個，99 年度回顧 ISO 22411:2008、ISO 15990:2009、ISO 12025 及 ISO/DIS 10808，100 年度回顧 ISO/WD 27891、ISO 10801 及 ISO TR 13121。

表 1.1 ISO/TC 229 已發表的 30 個標準 (ISO TC 229 網站)

Standard and/or project	Stage	ICS
<u>ISO/TS 10797:2012</u> Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 10798:2011</u> Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO 10801:2010</u> Nanotechnologies -- Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO 10808:2010</u> Nanotechnologies -- Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 10867:2010</u> Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>

Standard and/or project	Stage	ICS
<u>ISO/TS 10868:2011</u> Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TR 10929:2012</u> Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 11251:2010</u> Nanotechnologies -- Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 11308:2011</u> Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TR 11360:2010</u> Nanotechnologies -- Methodology for the classification and categorization of nanomaterials	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TR 11811:2012</u> Nanotechnologies -- Guidance on methods for nano- and microtribology measurements	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 11888:2011</u> Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotubes -- Mesoscopic shape factors	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 12025:2012</u> Nanomaterials -- Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TR 12802:2010</u> Nanotechnologies -- Model taxonomic framework for use in developing vocabularies -- Core concepts	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>
<u>ISO/TS 12805:2011</u> Nanotechnologies -- Materials specifications -- Guidance on specifying nano-objects	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TR 12885:2008</u> Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>13.1</u>
<u>ISO/TS 12901-1:2012</u> Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>13.1</u>
<u>ISO/TR 13014:2012</u> Nanotechnologies -- Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TR 13014:2012/Cor 1:2012</u>	<u>60.6</u>	

<b>Standard and/or project</b>	<b>Stage</b>	<b>ICS</b>
<u>ISO/TR 13121:2011</u> Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 13278:2011</u> Nanotechnologies -- Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 14101:2012</u> Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening: FT-IR method	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 27687:2008</u> Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate	<u>90.92</u>	<u>01.040.07</u> <u>7.03</u>
<u>ISO 29701:2010</u> Nanotechnologies -- Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems -- Limulus amoebocyte lysate (LAL) test	<u>60.6</u>	<u>11.100.10</u> <u>7.03</u>
<u>IEC/TS 62622:2012</u> Artificial gratings used in nanotechnology -- Description and measurement of dimensional quality parameters	<u>60.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/TS 80004-1:2010</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>
<u>ISO/TS 80004-3:2010</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 3: Carbon nano-objects	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>
<u>ISO/TS 80004-4:2011</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>
<u>ISO/TS 80004-5:2011</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 5: Nano/bio interface	<u>60.6</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>
<u>ISO/TS 80004-7:2011</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 7: Diagnostics and therapeutics for healthcare	<u>60.6</u>	<u>01.040.07</u> <u>7.03</u>

表 1.2 ISO/TC229 研究中的標準、指引及進行中的計畫 (ISO TC 229 網站)

<b>Standard and/or project</b>	<b>Stage</b>	<b>ICS</b>
<u>ISO/PRF TS 11931</u> Nanotechnologies -- Nano-calcium carbonate	<u>50</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/PRF TS 11937</u> Nanotechnologies -- Nano-titanium dioxide	<u>50</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/DTS 12901-2</u> Nanotechnologies - Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach	<u>30.2</u>	<u>7.03</u> <u>13.1</u>
<u>ISO/PRF TR 13329</u> Nanomaterials -- Preparation of material safety data sheet (MSDS)	<u>50.2</u>	<u>7.03</u> <u>13.1</u>

<u>Standard and/or project</u>	<u>Stage</u>	<u>ICS</u>
<u>ISO/PRF TS 13830</u> Guidance on the labelling of manufactured nano-objects and products containing manufactured nano-objects	<u>50.92</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/DTR 14786</u> Nanotechnologies -- Framework for nomenclature models for nano-objects	<u>30.2</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/DTS 16195</u> Nanotechnologies - Generic requirements for reference materials for development of methods for characteristic testing, performance testing and safety testing of nanoparticle and nanofibre powders	<u>30.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/NP TR 16196</u> Nanotechnologies - Guidance on sample preparation methods and dosimetry considerations for manufactured nanomaterials	<u>10.99</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/NP TR 16197</u> Nanotechnologies - Guidance on toxicological screening methods for manufactured nanomaterials	<u>10.99</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/NP 16550</u> Nanoparticles - Determination of muramic acid as a biomarker for silver nanoparticles activity	<u>10.99</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/DTS 17200</u> Nanotechnology -- Nanoparticles in powder form -- Characteristics and measurements	<u>30.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/NP TR 17302</u> Nanotechnologies -- Framework for identifying vocabulary development for nanotechnology applications in human healthcare	<u>10.99</u>	<u>7.03</u>
<u>IEC/CD TS 62607-2-1</u> Nanomanufacturing - key control characteristics for CNT film applications – Resistivity	<u>30.6</u>	<u>7.03</u>
<u>ISO/DTS 80004-6</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 6: Nanoscale measurement and instrumentation	<u>30.6</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>
<u>ISO/NP TS 80004-8</u> Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 8: Nanomanufacturing processes	<u>10.99</u>	<u>7.03</u> <u>01.040.07</u>

WG3 底下的研究群主導國家包括：日本所主導的奈米物質內毒素體外測試系統(PG2, project group 2)；韓國主導的毒性測試用的奈米微粒之產生(PG3)及奈米微粒在吸入性測試腔之觀測(PG4)；美國主導毒性評估用之奈米物質物化特性的指引(PG5)；英國主導人造奈米物質運送、丟棄的安全指引(PG6)；美國主導奈米物質風險評估的架構(PG7)；法國主導根據控制策略指引的工程奈米物質職業風險管理(PG8)；奈米物質的物質安全資料表 MSDS (PG9)。

WG3 可能的研究計畫(NWIP, New work item proposal)包括：人造奈米物質毒性篩檢的指引及人造奈米物質毒性測試樣品製備的指引。



### 台灣奈米標準技術諮議會

2009 年台灣奈米標準技術諮議會(Taiwan Nanotechnology Standard Council, TNSC)由奈米國家型科技計畫辦公室及經濟部標準檢驗局指導設立，並委由工研院量測技術發展中心擔任秘書處，協助奈米標準技術諮議會之運作。未來我國奈米標準的制訂，將參照國內外需求，由國內專家學者組成技術工作組，起草制訂相關奈米標準，並藉諮議會作為與國際標準協調平台的運作，讓奈米標準的訂定與國際同步，同時讓台灣新興的奈米產品與科技產業獲得通行全球的保證。

目前全球奈米產品不斷的增加，全球相關產業未來 10 年估計提供 200 萬個工作機會，產值將達一兆美元，2009 年全球奈米產品銷售額達 10 億美元，相關標準制定有強烈需求，因此台灣更應積極參與奈米國際標準制定。台灣過去儘管在產品研發、製造能力深具優勢，但因非聯合國會員，無法藉由參與國際標準組織(ISO)、國際電工委員會(IEC, The International Electrotechnical Commission)等國際性標準組織活動，主導相關國際標準制定，連帶影響國內業者商機。台灣目前為亞太奈米聯盟(ANF, Asia Nano Forum)15 個會員經濟體之一，因此可藉由台灣奈米標準技術諮議會在國內成立的技術工作小組，透過 ANF 向 ISO、IEC 提案、提供意見、提供技術內容等方式，參與、影響對台有利的國際標準制定(工研院量測中心，民國 99 年)。

目前諮議會根據 ISO TC 229 之分工，設有四個技術工作群組(Working group, 簡稱 WG1, WG2, WG3, WG4)分別為：

TWA1 : Terminology and Nomenclature

TWA2 : Measurement and Characterization

TWA3 : Health, Safety and Environ Issues

TWA4 : Material Specifications

奈米標準技術第三工作組(TWA 3) 的任務為負責 Health, Safety & Environmental issues 技術規劃、制訂活動之辦理，成員分別來自研究單位、學界單位及政府主管機關，定期召開會議，探討內外的奈米標準、法規及指引，並規劃國內的奈米 EHS 工作。

### OECD(經濟合作與發展組織, *Organization for Economic Cooperation and Development*)

OECD 各會員大都已有奈米物質的註冊、評估和管理法規；美國環保署透過毒性物質管理法(toxic substance control act, TSCA)執行奈米物質的產前通知 (Pre-manufacture Notice,

PMN)及顯著新使用通知(Significant New Use Rule, SNUR)以管制奈米物質；歐盟將奈米物質視為化學物質，並利用化學品管理條例(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH) 制度全面管制奈米物質及其相關產品。

在 2006 年，OECD 的化學委員會同意一個奈米物質的工作計畫，由 OECD 議會成立工程奈米物質工作小組(WPMN, Working Party on Manufactured Nanomaterials)執行此工作計畫。WPMN 於 2009 年的第 5 次會議中準備了 2009-2012 年的各種活動的路標圖，作為 WPMN 規劃將來的活動及產出之用 (ENV/JM(MONO)(99)22)。

WPMN 的 100 個以上的專家來自(i) OECD 的 30 個會員國 (ii) 非會員國經濟體，如中國、巴西、俄羅斯、新加坡及泰國 (iii) 觀察員及邀請專家，如 UNEP, WHO, ISO, BIAC, TUAC 及環境相關 NGO。我國不是 OECD 會員國，目前只能以觀察員及邀請專家身份參與各項會議，將來若能積極進行奈米 EHS 相關的研究計畫，或許可以變成以非會員國經濟體之身份贊助並參與 13 種代表性奈米物質中的一些奈米物質的終點測試。

WPMN 執行以下的 8 項工作，發展適合的方法及策略，以確保人體健康及環境安全 (ENV/JM/MONO(2009)34)：

- (i) 建立人體健康及環境安全(EHS)研究的資料庫
- (ii) 工程奈米物質的 EHS 研究策略
- (iii) 代表性工程奈米物質的安全測試
- (iv) 工程奈米物質測試指引
- (v) 自願方案及法規程序的合作
- (vi) 風險評估合作
- (vii) 奈米毒性替代測試方法
- (viii) 暴露測量及減輕暴露的合作

WPN 在 2007-2008 年共推動 6 項計畫，包括：

- (1) 指標與統計 (Indicators and statistics)
- (2) 公司與商業環境 (Companies and the business environment)
- (3) 國際調查合作 (International scientific co-operation)
- (4) 拓展與公眾承諾 (Outreach and public engagement)
- (5) 政策對話 (Policy dialogue)
- (6) 全球性挑戰-水 (Global challenges)

從 2009 年起至 2010 年，WPN 依據上述 6 項專案計畫，提出 2 年期的延續計畫，分別是：

- (1) 奈米科技的統計架構 (Statistical framework for nanotechnology)
- (2) 奈米科技發展的監管與標竿 (Monitoring and benchmarking nanotechnology developments)
- (3) 提出奈米科技商業化環境之相關挑戰 (Addressing challenges in the business environment specific to nanotechnology)
- (4) 強化奈米科技發展面對全球性挑戰 (Fostering nanotechnology to address global challenges)
- (5) 強化奈米科技之國際科學合作 (Fostering international scientific co-operation in nanotechnology)
- (6) 有關奈米科技重要議題之政策圓桌會議 (Policy roundtables on key policy issues related to nanotechnology)

目前為止，OECD 的 WPMN 已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告，包括研究及活動的路標、目前的奈米物質安全及發展活動、奈米物質工作計畫、OECD 測試指引於奈米物質的適用性初步評估等。本團隊在 99 及 100 年度已回顧了六項 OECD 的相關指引(蔡，100 年度)，包括：

- ENV/JM/MONO(2008)13/REV
- ENV/JM/MONO(2009)15
- ENV/JM/MONO(2009)16
- ENV/JM/MONO(2009)20/REV
- ENV/JM/MONO(2010)25
- ENV/JM/MONO(2011)12

### 環保署的國家奈米科技計畫

我國環保署配合國科會奈米國家型辦公室，與勞工安全衛生研究所、衛生署跨部會合作共同推動奈米科技 EHS 計畫。環保署的主要工作為開發環境中奈米微粒暴露評估暨風險評估之方法，並透過創新育成計畫的推動，發展具有環境福祉的奈米科技。勞工安全衛生研究所致力於工作場所工程奈米微粒的暴露評估與控制、及流行病學之研究，而衛生署的工作重點為奈米物質的毒性及健康相關之研究。環保署在第一期國家型奈米科技計畫(2003-2008)，共投入總經費 5452 萬元在奈米技術環境相關議題之研究發展計畫 19 項，其中推動負責任奈米研發及產業環境類別，共 10 項，佔總經費 55%；另外應用奈米技術在環境保護工作類別，共 9 項，佔總經費 45%；除了國家奈米計畫外，環保署另外在"環保創新科技研發計畫"中投入了 10 項研究計畫，總經費共 1675 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。

在第二期國家型奈米科技計畫的前四年(2009-2012)，環保署共投入 21 項計畫，總經費為 5484.5 萬元，全部用於奈米技術環境相關議題之研究發展，以推動負責任奈米研發及產業環境；在"環保創新科技研發計畫"中，環保署另外投入了 4 項研究計畫，總經費共 568.8 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。

為完成國家型奈米計畫第二期的工作，環保署將持續與勞委會、衛生署合作，確保負責任的國家型奈米計畫之永續發展。為了達成既定的目標，環保署已擬定了奈米技術 EHS 的 12 個發展重點項目為：1. 污染源、宿命、傳輸和暴露。2. 人體健康。3. 生態影響。4. 風險評估。5. 生命週期評估。6. 知識庫平台建置。7. 檢測監測技術平台。8. 透過工程及技術進行風險管理。9. 透過優良實務及法規進行風險管理。10. 奈米技術應用於環境監測及整治技術。11. 奈米技術應用於清潔生產、永續發展之技術。12. 倫理、法律及社會影響的研究。

基於環保署過去已擬定的 12 個奈米技術 EHS 的發展重點項目，參考國內外的奈米技術 EHS 策略規劃及研究主題，並考量經費限制、過去的研究成果及各單位的分工協調情況，提出了 2012 年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目的規劃如下 (蔡，100 年度)：

1. 知識庫平台建置
2. 檢測監測技術平台
3. 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露
4. 友善環境奈米技術。

環保署在近四年來的奈米科技計畫(2009-2012)之名稱如表 1.3 所述。

表 1.3 環保署 2009-2012 年的奈米科技計畫統計表

(計畫屬性：1.推動負責任奈米研發及產業環境，2.應用奈米科技在環境保護工作)。

民國 101 年(國家奈米計畫總經費 1123.5 萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費 414 萬元)

計畫編號	計畫年度	計畫主持人	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-101-U1U 1-02-101	民國 101 年	連興隆	綠色奈米技術之開發及應用計畫－沼氣脫硫 奈米零價鐵濾床技術之開發與應用	2	269 萬 元
*EPA-101-U1U 1-02-105	民國 101 年	蔡春進	推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫	1	240 萬 元
*EPA-101-1602 -02-08	民國 101 年	蔡春進	環境中奈米物質量測及特性分析技術開發	1	411.6 萬元
*EPA-101-1605 -02-01	民國 101 年	闕斌如	奈米微粒對細胞毒性及生物標記之篩選技術 建立	1	310 萬 元

*EPA-101-1603-02-01	民國101年	施養信	水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究	1	161.9萬元
EPA-101-U1U4-04-001	民國101年	陳中庸	奈米生物晶片應用於環境領域—基因量子點奈米系統應用於環境致病性微生物之檢測	2	145萬元

## \*國家奈米計畫

民國100年(國家奈米計畫總經費1105萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費343.8萬元)

計畫編號	計畫年度	計畫主持人	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-100-1605-02-01	民國100年	闕斌如	奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗證方法	1	245萬元
*EPA-100-1602-02-01	民國100年	蔡春進	環境中奈米物質量測及特性分析技術開發	1	480萬元
*EPA-100-U1U1-02-102	民國100年	施養信	水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究	1	180萬元
*EPA-100-U1U1-02-105	民國100年	蔡春進	環境奈米科技知識管理及整合計畫	1	200萬元
*EPA-100-U1L1-02-101	民國100年	董瑞安	綠色奈米技術之開發及運用	2	180萬元
EPA-100-U1U4-04-001	民國100年	陳中庸	開發奈米材料量子點應用於環境致病性微生物之生物晶片	2	163.8萬元

## \*國家奈米計畫

民國99年(國家奈米計畫總經費1507萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費120萬元)

計畫編號	計畫年度	計畫主持人	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-99-U1U1-02-103	民國99年	蔡春進	環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試平台技術開發	1	510萬元
*EPA-99-U1U1-02-102	民國99年	施養信	水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究	1	182萬元
*EPA-99-U1U1-02-101	民國99年	鄭尊仁	奈米科技之風險感知及政策研究	1	180萬元
*EPA-99-U1U1-02-106	民國99年	鄭榮家	環境奈米科技知識庫之功能強化及維運服務	1	170萬元
*EPA-99-U1U1-02-105	民國99年	蔡春進	環境奈米科技知識管理及整合計畫	1	245萬元
*EPA-99-U1U1-02-104	民國99年	闕斌如	配合即時監測環境樣品奈米微粒細胞毒性篩選技術	1	220萬元
EPA-99-U1U4-04-006	民國99年	林錕松	利用奈米草酸鹽分解/礦化高科技產業含鹵素有害污染物之研發	2	120萬元

## \*國家奈米計畫

民國98年(國家奈米計畫總經費1300萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費140萬元)

計畫編號	計畫年度	計畫主持人	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-98-U1 U1-02-103	民國 98年	蔡春進	環境中奈米物質量測及特性分析技術開發	1	515 萬元
*EPA-98-U1 U1-02-105	民國 98年	廖宜賢	環境奈米科技知識庫之強化及推廣	1	250 萬元
*EPA-98-U1 U1-02-101	民國 98年	林一為	奈米科技之風險感知及政策研究	1	170 萬元
*EPA-98-U1 U1-02-102	民國 98年	施養信	水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究	1	180 萬元
*EPA-98-U1 U1-02-104	民國 98年	張章堂	環境中奈米微粒之細胞毒性研究	1	185 萬元
EPA-98-U1U 4-04-003	民國 98年	顧洋	以選擇性光催化還原程序處理固定污染源 之氮氧化物排放	2	140 萬元

\*國家奈米計畫

## 1.2 奈米物質量測及特性分析技術現階段暴露與風險評估的知識缺口文獻回顧

本研究團隊於前四年(96-100年)的研究計畫中曾針對環境中奈米物質未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口進行文獻收集及整理，並列出國內研究現況，且舉行了國內專家座談會，作成了具體的結論及建議(蔡春進 96-100)。報告內容可在「環境奈米科技知識平台」(<http://ehs.epa.gov.tw/>)取得。

100年度已探討的十個主題如下：

### 1.2.1 奈米科技的法規與政策

1. 奈米物質的顯著新使用通知(SNUR, Significant New Use Rule)：迄今 US EPA 已針對 40 種以下的新奈米物質提出 SNURs 申請要求，但因申請者提出商業機密宣告，因此僅公佈了 5 種 SNUR 的資料。
2. USEPA 擬有條件讓一項含有奈米銀的殺蟲劑產品註冊，有效期間為 4 年。
3. US NIOSH 提出奈米碳管、奈米纖維及二氧化鈦的暴露建議限值(RELs, Recommended exposure limit)。
4. 歐盟執行委員會(EC)公佈奈米安全群的概要手冊第二版，協調研究人員的研究工作，建立研究人員於實際研究期間的聯絡和溝通管道。
5. EC 的歐洲化學品管理署(ECHA, European Chemicals Agency)正編輯 REACH 中及分類標示

包裝法中分類標示包裝法中(CLP, Classification, Labeling, and Packaging)的奈米清單。

6. 聯合研究中心(JRC, Commission's Joint Research Centre)正式啟動奈米物質貯藏庫，提供特別製備的代表性物質，使每種奈米物質都有一份詳細物化特性的報告。
7. 歐洲議會(European Parliament)呼籲需要在歐盟法規中導入具有全面性科學基礎的奈米物質定義，以統一奈米物質的定義。
8. 德國風險評估聯邦局(BfR, Federal Institute for Risk Assessment)建議奈米銀不應被廣泛使用在消費性產品上，但奈米銀工作團體 (SNWG, Silver Nanotechnology Working Group)針對 BfR 的聲明持不同意見。
9. 經濟部工業局主導推動「奈米標章驗證體系」已邀國內相關學者專家組成工作小組，起草制定產品規範草案，除一般測試外，也要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗，以確保產品對人體健康及環境安全無潛在的危害。
10. 我國有許多奈米物質由國外進口，添加奈米物質的產品外銷時若未遵守相關之規定，將造成貿易上的障礙，因此勢必要注意國際間的法規動態。
11. 目前國內尚未特別針對奈米物質作管制，相關的管制法規架構仍有待完成。我國環保署目前已修訂毒管法將 TSCA 及 REACH 精神納入，將來應會朝奈米物質的管制方向邁進。
12. 為加強作業場所的奈米物質管制工作，建議工業局也可將奈米技術的 EHS 問題列入工廠輔導計畫中，以協助業者確保奈米產品的安全。

### 1.2.2 OECD 的指引現況(2010-2011)

1. 經濟合作發展組織在 2010 年 5 月發表工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引手冊(OECD ENV/JM/MONO(2010)25)，以協助 OECD 贊助國執行工程奈米物質工作小組的探索性測試計畫。此指引的章節包含工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的一般議題及特定考量因子。描述特定考量因子的章節有(1) 物理化學特性；(2) 生態毒性研究；(3) 降解、轉化及累積；(4) 健康效應等。
2. OECD 會員國針對奈米物質的定義，在 2010 年 7 月 6 日歐盟 SCENIHR 針對奈米物質的定義尋求大眾的評論之後，作出結論如下：(1) 尺寸一般適合用於描述奈米物質，並為定義奈米物質時的一個關鍵因素。一個確定的尺寸範圍將有利於統一的解釋。(2) 建議奈米物質尺寸的下界值為 1 nm。(3) 大眾普遍共識上界值為 100 nm，但是目前沒有科學證據證明此值的適當性。使用單一的上界值可能會使奈米物質的分類過於受限，可能使用不同的方法會較合適。(4) 對法規目的而言，吾人應考慮使用平均粒徑和標準偏差的數目粒



徑分佈來使奈米物質的定義更為完善。(ENV/JM/MONO(2011)12)

3. OECD 代表性工程奈米物質，在 2008 年，WPMN 同意這個贊助計畫下的 14 個代表性工程奈米物質 (Representative manufactured nanomaterial) 的優先名單，以及測試終點 (endpoints) 的項目表。在 2008 年選定的 14 種代表性工程奈米物質已於 2010 年召開的第七次工程奈米物質工作小組工作會議 (Tour de Table) 進行修正，刪除聚苯乙烯 (Polystyrene) 與碳黑 (Carbon black)，新增奈米金微粒 (Gold nanoparticles)，故共為 13 種 (ENV/JM/MONO(2010)46)。
4. 建議國內各界執行奈米 EHS 計畫時，參考 OECD 的 WPMN 所發行的報告及指引。透過國內的技術工作群組 TWA-3 積極參與 OECD 的各項會議，儘早獲得相關的 EHS 資訊，將來可以考慮參與國內可以主導的 OECD 贊助研究計畫。

### 1.2.3 奈米物質對環境和健康的影響

1. 在美國奈米銀以銀膠形式使用有 120 年的歷史，美國目前已有銀的作業場所的閾值及飲用水的標準值。
2. 銀離子的生物毒性高但是在實際環境下奈米銀易轉換成較無毒的硫化銀且奈米銀占總銀的比例不高，在實際環境下的奈米銀風險評估時需仔細量測銀的物化特性及不同狀態的濃度。
3. 奈米碳管對人體的影響較大，目前已有作業場所的暴露限值，在環境中易形成團粒，因此對環境的影響不見得比其他奈米物質高。
4. 國內的奈米作業人員流行病學研究為重要的奈米 EHS 計畫，除作業人員的健康調查外，對於作業人員的奈米微粒個人暴露及物化特性的了解可再加強。

### 1.2.4 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

1. 影響奈米材料傳輸與宿命之因子：聚合作用 (Aggregation)、沉降作用 (Deposition)、天然有機質 (Natural organic matter)、奈米材料的表面修飾。
2. 水質條件與奈米顆粒本身的特性都會影響顆粒團聚與沉降作用的發生。
3. 由於奈米材料種類、水質化學、顆粒粒徑、濃度、水流流速、填充材料種類、孔隙度、水力傳導係數等因子的差異，不同研究間不易獲得簡單明瞭的一致性結論。
4. 添加生物可分解之分散劑可加速生物復育的作用 (bioremediation)，使零價鐵的物化處理

程序與生物程序相結合，加速污染物的分解。

5. 現階段研究主要著重於天然有機物與奈米材料的交互作用，以及材料表面的修飾作用對穩定性的影響。
6. 未來的研究趨勢：(1) 奈米材料應用於去除環境中的污染物後，此奈米材料在環境中的傳輸與宿命對污染物的最終宿命的影響。(2) 用於修飾奈米材料表面所添加之界面活性劑在環境中的生物可分解性。
7. 轉化程序是值得研究及重視的議題。包括：奈米物質(e.g., Dendrimer)或表面經特定官能基修飾之奈米物質在環境中的生物可分解性、奈米零價金屬在環境中的最終氧化態形式、奈米物質與環境因子間的生物/化學性交互作用等。

### 1.2.5 奈米物質對水生生物及環境生態的影響

1. 目前已有研究學者整理出純金屬、金屬氧化物及複合金屬等奈米物質的使用現況(Shaw and Handy 2011)，如奈米銀微粒應用在醫藥用品、奈米零價鐵及鋁應用在土壤及地下水復育等(Bokare and Choi 2009; Grieger et al. 2010)，這些奈米材料在製造、使用及棄置的過程中往往會釋放到環境中而提高人類及生態生物的暴露風險(Bernhardt et al. 2010)。此外，奈米材料於建築業及相關工業的應用相當廣泛(Lee et al. 2010)，然而目前關於奈米材料用於建築相關工業的生命週期分析、暴露途徑及環境衝擊的研究仍非常有限。
2. 奈米微粒釋放進入環境後，最終會轉移進入水域環境，因此如何偵測及量化奈米物質在水域環境中的流佈濃度為相當重要的議題。目前的研究皆根據奈米材料的使用量及生命週期作為假設條件，並利用數值模式推估奈米物質在環境中的流佈濃度(Blaise et al. 2008)。然而這些推估結果仍缺乏現地實驗數據證實(Blaise et al. 2008; Gottschalk et al. 2009; Fabrega et al. 2011)。
3. 細菌扮演著使自然元素在生態圈中循環生生不息的重要角色。當許多具有殺菌能力的奈米材料如 C<sub>60</sub>、奈米碳管及奈米銀進入生態環境中後，往往會間接造成生態環境的破壞。目前國際上針對奈米銀微粒的殺菌能力的研究非常完整，本研究於去年的結案報告已完整的整理出近年來奈米銀對細菌毒性的相關研究，然而針對其它奈米微粒對於細菌的毒性影響仍須進一步探討。
4. 目前已有學者(Fabrega et al. 2011)針對近年來奈米銀微粒對於水生生物如藻類及脊椎生物的毒性數據做整理，並指出不同的物種對於奈米銀微粒及銀離子的毒性反應會有些許差異。此外，亦有學者探討奈米氧化鋅對水蚤的毒性影響(Poynton et al. 2011)，結果發現

部分奈米氧化鋅會溶解且不會對水蚤產生毒性，然而目前對於鋅離子對生物的有效性 (bioavailability) 及毒性影響仍不清楚。

5. 針對奈米微粒對魚類的毒性效應，Shaw and Handy (2011) 整理了近十年來的相關研究，並指出奈米金屬顆粒對魚類的致死劑量約在  $\mu\text{g/L}$  至  $\text{mg/L}$  濃度範圍間，而奈米銀的及毒性較其他奈米微粒高，奈米銅次之，其他奈米顆粒如奈米金、奈米鐵、奈米碳及奈米二氧化鈦等會對不同組織造成不同程度的氧化壓力。總而言之，奈米金屬會對魚類的健康造成負面的影響，然而最重要的工作在於建立一套標準的生物毒性檢測方法，以進行各種奈米物質對水中生物的危害性評估。
6. Thomas et al. (2011) 開發一套自動化生物毒性檢測系統，可有效的對市售金屬或氧化金屬奈米微粒進行毒性鑑定及篩選。此系統首先針對奈米材料進行物理化學特性分析，再將材料特性建立查詢系統後，利用 HTS 毒性篩選 (High Through-put Toxicity Screening, HTS) 法測試奈米材料對細胞的損害反應。最後將大量的細胞毒性資料整合，以熱圖 (hot map) 的方式呈現奈米物質的體外危害排序。若將此系統與斑馬魚活體試驗結合，或許能建構一個快速的奈米材料毒性篩選系統。

目前國內對於奈米物質的生態毒理研究仍十分有限。台灣大學農化系陳佩貞教授利用本土野外繁殖之青鱈魚做為模式生物，並結合分子生物及分析化學技術來探討奈米物質的毒性作用機制。研究結果顯示對青鱈魚幼苗的急毒性反應由大而小依序是二價鐵離子、奈米零價鐵、奈米氧化鐵。奈米零價鐵 ( $1-100 \text{ mg/L}$ ) 於含氧水中急遽的氧化還原作用應是造成青鱈魚幼苗急毒效性的主因。此外，青鱈魚幼苗暴露於 CMC-nZVI、nZVI ( $25、100 \text{ mg/L}$ ) 7 天後導致鰓與腸道組織有鐵累積的現象，暴露於  $25$  與  $100 \text{ mg/L}$  之  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}^{2+}$  3 天與  $5 \text{ mg/L}$  之  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}^{2+}$  14 天後亦會有鐵累積在鰓與腸道組織的情形。此研究可提供台灣學術界及規範單位具有本土特性的環境毒理資訊。

東華大學海洋生物多樣性及演化研究所陳德豪教授利用斑馬魚作為模式物種，探討二氧化鈦奈米顆粒在魚類胚胎-幼苗時期對發育及游泳行為的影響，並探討氧化壓力對生物造成的影響。陳教授將二氧化鈦奈米顆粒粉末溶於 0.6% Instant Ocean 溶液中，配製成濃度為  $10 \text{ mg/L}$  二氧化鈦奈米顆粒標準液，並使用超音波震盪器震盪 30 分鐘 (功率為  $40 \text{ kHz}$ )，使其顆粒均勻散佈於溶液中，即完成標準液之配置。其後再以此標準液配置成濃度為  $0.1、0.5、1、5、10 \text{ mg/L}$  之測試溶液，進行暴露時間分別為 12、24、36、48、60、72、84、96、108、120 小時之斑馬魚毒性試驗。實驗結果顯示雖然斑馬魚胚胎暴露在二氧化鈦奈米顆粒濃度  $0.1-10 \text{ mg/L}$  120 小時後，其孵化率、畸形率皆無顯著差異，然而受精後 120 小時的幼苗的有游泳行為卻受影響，

推估原因可能是鰓部病變所導致。此外添加抗氧化劑之前驅物乙醯半胱氨酸 50  $\mu\text{M}$  抗氧化劑抑制物之穀胱甘肽合成酶抑制劑 5  $\mu\text{M}$ ，並不會影響其行為且在細胞凋亡分析上也沒有顯著影響，推估二氧化鈦奈米顆粒除了氧化緊迫外可能還有其他因素參與了行為毒性，例如生理上之反應、腦部神經受損等，其相關毒性還需往後更多研究加以證實。

### 1.2.6 奈米物質在環境中的應用

1. 本報告回顧國外已進行的奈米物質的環境應用研究，發現奈米物質應用於土壤及地下水整治的材料多以奈米零價鐵為主。
2. 國內的研究大多集中在水、廢水及空氣環境的污染處理。本報告今年度針對國內在水及廢水方面作回顧。
3. 建議將來國內在處理及整治應用奈米材料時，需考慮奈米物質對環境的影響以及處理的成本。

### 1.2.7 奈米參考物質

1. 目前奈米參考物質主要作為粒徑量測的粒徑標準品與危害檢測的奈米微粒。
2. 用於危害檢測的奈米微粒，工研院與中央大學於 98 年度的計畫合作開發 PSL 的奈米 RMs 其粒徑皆大於 100 nm，目前正在開發小於 100 nm 的 PSL 微粒，而工研院也正著手於銀與二氧化矽的奈米 RMs 開發。
3. NIST 與 IRMM 使用不同儀器，量測其開發的金與二氧化矽的奈米 RMs 時發現粒徑皆有些許差異，而 ISO TC229 也正對奈米微粒量測進行標準方法的建立。
4. 用於危害檢測的奈米微粒，NanoImpactorNet 建議開發二氧化鈦、奈米銀與螢光聚苯乙烯的 RMs。
5. 建議國內的研究團隊可嘗試開發 NanoImpactor 建議的奈米 RMs，並參考與使用 ISO 中正在建立標準的量測方法，與國際接軌。

### 1.2.8 空氣中奈米微粒的自動監測方法

1. CPC、SMPS 及 FMPS 等儀器已被許多先進國家的學者使用在環境奈米微粒監測的研究上。
2. 利用 DMA 搭配各種即時量測儀器的串聯技術比起單一儀器可獲得更完整的微粒特性量

測資訊，如密度，吸濕性，形貌，蒸氣壓及混和狀態等。

3. AMS 為目前使用最普遍的即時氣溶膠質譜儀，可同時進行粒徑大小分布的量測以及利用質譜儀分析微粒化學成分，但價格高、體積龐大及操作不易。
4. 在國外 AMS 及 SMPS 已大量使用，相較之下國內在奈米微粒的即時監測技術落後國外。
5. ACSM 為簡易型的 AMS，其體積更小、價錢低且更易於操作，並能長時間執行例行性的即時氣膠化學成分的監測工作，值得國內引進。
6. 國內外目前欠缺個人奈米微粒暴露量測儀器，建議未來可發展個人暴露測量、即時奈米微粒的物性及化學測量、標準參考物質的研究等方向。

### 1.2.9 空氣中奈米微粒的採樣分析技術

1. 國內高科技廠及傳統產業廠所排放出的微粒大部分以次微米微粒(粒徑介於 100 nm 至 1  $\mu\text{m}$ )為主。
2. 高科技廠奈米微粒的數目濃度有時很高，但因粒徑小，其質量濃度佔排氣中 PM10 的比例非常低。
3. 粒狀污染物去除效率，一般溼式洗滌塔可達到約 60 至 80%，若去除效率提升至 95%以上，要採用靜電集塵器。
4. 旋轉的衝擊板可使微粒分布均勻及減緩固體微粒彈跳的情形。
5. 傳統塗敷矽油的鋁箔無法有效地防止粒徑大於 200 nm 的顆微在 dpa50 為 100 nm 的衝擊器上的彈跳。
6. 塗敷矽油且孔隙大小為 10  $\mu\text{m}$  的鐵氟龍濾紙可有效地防止微粒彈跳，對微粒負荷的效果也相當好。
7. 目前國內有些工廠的排氣處理效率不佳，建議加強對光電及半導體廠排氣處理效率的檢測及對廠區周遭環境細微粒或奈米微粒的監控。
8. 建議未來國內對於奈米微粒採樣的研究可著重在高流量奈米採樣器的開發以及個人奈米微粒暴露的評估。

### 1.2.10 水環境及其他介質中奈米物質的檢測方法

1. 國內以研究奈米材料的製備及在細胞毒性及污染物偵測的應用為主，尚無學者針對真實環境中的奈米物質樣品進行檢測。

2. 目前國際的先進水體中奈米物質的檢測方法，包括(1)前處理與樣品製備；(2)樣品萃取與粒徑分離；(3)特性量測。
3. 若水中的奈米物質的濃度低，可用離心方式或階段式過濾方式做不同粒徑範圍之濃縮。
4. 粒徑分離的方法 SEC、HDC、CE、FFF 等可與化學分析儀器結合。特性量測方法以 LIBD、ES-SMPS 等為較新的粒徑量測方法。
5. 複雜介質中奈米物質萃取後以 LC 的分離，再用離子化富勒烯儀器搭配質譜儀分析為最為先進，如 LC-APCI-MS、LC-ESI-MS、LC-APPI-MS。
6. 建議國內參考國際上的最新研發技術，進行環境中奈米物質特性的檢測技術開發並執行檢測工作。

100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」的結論及建議如下：

1. 本計畫收集整理了世界上主要先進國家與組織的奈米技術 EHS 法規，結果發現 OECD 各會員大都有奈米物質的註冊、評估和管理法規，美國透過 TSCA 執行奈米物質的 PMN 及 SNUR 管制，歐盟利用 REACH 制度全面管制奈米物質及其相關產品。
2. 根據 OECD 針對現有的化學物質對生物毒性測試標準規範的文獻回顧結果可知，由於工程奈米物質的許多物理化學特性與一般化學物質不同，現有的規範需經過修改才可應用在生物毒性測試上。
3. 根據 OECD 工程奈米物質工作小組的年度報告指出，第一期計畫由 2007 年到 2008 年間的第一階段已完成 14 個代表性工程奈米物質的優先名單，以及測試終點的項目表與參與國家的分工。第二階段(2009-2012)則是執行代表性工程奈米物質的測試終點的檔案發展計畫。
4. 有些奈米物質雖然在正常的使用下，其粒徑尺寸為奈米級，但是當這些材料進入至水環境中，卻立即聚集成大顆粒，形成非奈米級顆粒。因此，未來可藉由奈米物質進入環境後之易團聚與否，來規範奈米物質之危害潛勢的等級。
5. 國內在奈米相關之研究仍集中於奈米物質、奈米生醫、奈米技術、奈米科學等實用性與基礎科學方面之研究為主，對於奈米物質在環境中流佈、傳輸與宿命等環境安全議題的研究僅佔極少數。
6. 本團隊除已完成環保署「環境奈米科技知識平台」現有舊資料的整理及重新分類，並蒐集過去由環保署、國科會及勞委會委辦或自行研究的奈米技術 EHS 計畫所發表之國際期刊 SCI 論文，上傳至該平台。已完成寄發電子報四則，並於該平台上規劃電子報專區，

以供查詢歷史資料，同時充實研討會等活動通知及專家訪談報告等。

7. 本計畫已協助環保署「環境奈米科技知識平台」之內容豐富化及國際化，建立環保署、衛生署、勞工安全衛生研究所的共同奈米技術 EHS 資訊及知識交流之平台，加強國內的奈米技術 EHS 研究計畫成果的展現，並促進國際交流與合作。
8. 本計畫提出環保署 2012 年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目規畫如下：(1) 知識庫平台建置；(2) 檢測監測技術平台；(3) 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露；(4) 友善環境奈米技術。

建議事項為：

1. 呼吸毒性暴露腔的奈米微粒特性分析、奈米粉體的揚塵測試、作業場所的奈米微粒污染源逸散測試、作業場所的奈米微粒暴露評估方法，奈米微粒計數器的校正及奈米技術實驗室的最佳控制實務等，均值得國內相關學術及研究單位再進行研究，以制定相關的標準及指引並加以推廣執行。
2. 奈米技術 EHS 有關的 ISO 標準及 OECD 的指引已發表很多，國內相關單位及學術單位可以多加參考，以研擬正確的研究方向及制定相關的標準及指引。

99 年度已探討的五個主題：

1. 主要先進國家與組織的奈米技術環境、健康與安全 (EHS) 的法規進展
2. 工程奈米物質工作小組的國際分工
3. 奈米物質對水中生物及環境生態的影響
4. 奈米物質的毒性評估
5. 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

98 年度已探討的十個主題：

1. 奈米物質的毒性評估回顧
2. 美國及歐盟對奈米物質的管制近況
3. 奈米物質對水生物及環境生態的影響
4. 奈米物質的風險評估
5. 奈米物質的皮膚穿透
6. 奈米科技的生命週期評估

7. 奈米物質的暴露評估
8. 奈米物質的暴露控制分組方法
9. 奈米物質環境暴露控制與管理對策-重要資訊回顧
10. 奈米物質量測分析與暴露評估技術-重要資訊回顧





## 第二章 計畫目標、內容及效益

### 2.1 計畫目標

本計畫之計畫目標為：

- 一、維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊。
- 二、持續於平台收集國內外相關團體及部會 EHS 議題相關知識，並發行「環境奈米科技知識平台電子報」，以利資訊整合及推廣奈米知識分享。
- 三、舉辦「環境奈米科技論壇」1 場，達成風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構的研擬等實質效益。
- 四、配合 ISO 及 OECD 等國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告，並蒐集更新環境奈米相關主題知識文件。
- 五、配合奈米國家型計畫辦公室，協助台灣奈米週參展事宜，展示環保署奈米科技研發成果。
- 六、協助環保署奈米群組計畫管理及績效成果彙整。

### 2.2 計畫內容

- 一、維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊。
  - (一)協助維護環保署「環境奈米科技知識平台」(<http://ehs.epa.gov.tw/>)網站正常運作。
  - (二)配合環保署網頁檢核，定期進行以下：
    1. 維護更新中英文網頁資料，並於網頁紀錄更新日期。
    2. 更新科普知識及補充常見問題(Q&A)內容。
  - (三)審核平台會員資格、瀏覽權限、後台上稿等維護工作，依據平台瀏覽人數、來源等資訊進行統計評析，並確保平台資訊安全。
- 二、持續於平台收集國內外相關團體及部會 EHS 議題相關知識，並發行「環境奈米科技知識平台電子報」，以利資訊整合及推廣奈米知識分享。
  - (一)整合蒐集國內外相關團體之奈米知識源，包括歐盟等國際網站、部會 EHS 議題相關

知識源、等均須納入環境奈米科技知識平台，即時提供各界國內外最新之資訊。

(二)專家專訪：為加強與國際互動，年度內完成我國奈米科技 2 位研究學者或經營管理人員英文訪問報導(仿 NanotechJapan Bulletin, Special Interview 作法)，可以同時帶出我國相關議題研究現況，並在知識平台發表。

(三)發行知識平台會員電子報，年度內發行 4 期，電子報版面需有美編設計，內容需包括：期別、出報日、平台網址、發行單位、執行單位、本期電子報內容前言、奈米新知介紹、活動快訊等欄位，出刊內容需經環保署核定，每期電子報內容均置於知識平台供瀏覽。

三、舉辦「環境奈米科技論壇」1 場，達成風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構的研擬等實質效益

(一)舉辦「2012 年環境科技論壇」1 場，擬定年度論壇主題、圓桌會議主題、論文發表主題(需經環保署核定)，論壇包括：

1. 90 分鐘圓桌會議，邀請產官學研領域人員至少 5 名進行與談。
2. 奈米科技研究成果以論文發表方式進行，主題至少 3 類並需扣合年度論壇主題，總發表論文至少 8 篇。

(二)論壇時間以一日為原則(活動地點、議程規劃須經環保署核定)，參加人數至少 100 人，會中需供應茶水、餐點(含參加人員及工作人員)、提供主講者撰稿費及製作論文集，現場需拍照、錄影、錄音，將活動內容製成光碟並更新至「環境奈米科技知識平台」。

(三)論壇問卷必須事先研擬且經環保署同意，於論壇結束前回收。整理各場次論文發表摘錄內容及回收問卷意見，納入總報告中專章分析並檢討，作為未來論壇規劃修正之參考。

四、配合 ISO 及 OECD 等國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告，並蒐集更新環境奈米相關主題知識文件。

(一)配合國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告各一篇。

(二)報告內容包括：

1. 前言、世界各國及組織的奈米技術發展、國際法規、標準及指引發展情形、國際奈米研究策略趨勢。
2. 環保署 2003~2012 年十年間奈米研究成果展現、未來環境議題奈米發展重點及環保署優先發展、結語等項目，以展示環保署之立場。

(三)上述報告於下半年邀集 5 位產官學研各界代表舉辦研商會議 1 場以資確認。

(四)奈米相關主題：「奈米科技的法規與政策」、「工程奈米物質工作小組的國際分工」、「奈米物質對環境和健康的影響」、「奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命」、「奈米物質對水中生物及環境生態的影響」、「奈米物質在環境的應用」、「奈米參考物質」、「空氣中奈米微粒的自動監測方法」、「空氣中奈米微粒的採樣分析技術」、「水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法」等 10 項，篩選其中至少 5 項主題，蒐集更新奈米知識文件，並於總報告中專章評析。

五、配合奈米國家型計畫辦公室，協辦台灣奈米週參展事宜

(一)代表環保署支援參展工作及支出展出經費。

(二)協助環保署於奈米週展覽期間，需派員拍照、攤位維護庶務等，並於展覽結束將展出的海報回收。

六、協助環保署奈米群組計畫管理及績效成果彙整

(一)協助環保署 101 年度奈米計畫子計畫之橫向管理與整合等作業，並聯繫及追蹤各子計畫之計畫主持人，即時將研究成果及相關資料等上傳環保署「環境奈米科技知識平台」。

(二)配合奈米國家型計畫辦公室作業要求，彙整及撰寫奈米成果效益報告及相關績效彙整等。

七、其他行政應配合事項：

(一)國家型計畫辦公室要求之評鑑或期末審查報告等，必須依照要求提報相關資料。

(二)本計畫應明確訂定每月執行進度、預期成效及查核點。

(三)配合管考作業，按月提報本計畫執行摘要、進度及工作成果。

(四)期中、期末審查外，每季提進度報告供環保署審查。

(五)配合環保署業務需求，提供必要之專業技術服務。

(六)本計畫之研究報告、論文發表或資料收集等相關產出，應自行上傳至環保署「環境奈米科技知識平台」。

## 2.3 其它應配合事項

其它應配合事項：

(一)國家型計畫辦公室要求之評鑑或期末審查報告等，必須依照要求提報相關資料。

(二)本計畫應明確訂定每月執行進度、預期成效及查核點。

- (三)配合管考作業，按月提報本計畫執行摘要、進度及工作成果。
- (四)期中、期末審查外，每季提進度報告供環保署審查。
- (五)配合環保署業務需求，提供必要之專業技術服務。
- (六)本計畫之研究報告、論文發表或資料收集等相關產出，應自行上傳至環保署「環境奈米科技知識平台」。

## 2.4 預期效益

本計畫工作內容執行完成之後，對於推動負責任的奈米科技發展將有下列幾項預期效益：

- (一)有助於協助加強宣導環保署的環境奈米科技政策。
- (二)有助於呈現環保署的負責任的奈米科技發展研究成果，供國內外利害關係人參考。
- (三)有助於促成奈米 EHS 的國際交流。
- (四)有助於跨單位的奈米 EHS 議題合作及奈米科技風險管理。
- (五)提昇國內外利害關係人的奈米 EHS 議題的認知並作好風險管理工作

## 第三章 研究方法

### 3.1 維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊

本團隊協助維護環保署「環境奈米科技知識平台」(<http://ehs.epa.gov.tw/>)網站正常運作，並配合環保署網頁檢核，定期維護更新中英文網頁資料、於網頁紀錄更新日期、更新科普知識與補充常見問題(Q&A)內容、審核平台會員資格、瀏覽權限、後台上稿等維護工作，並依據平台瀏覽人數、來源等資訊進行統計評析，同時維護平台資訊安全。

本年度目標，主要以提供網站運作之順暢度、搜尋引擎功能提昇及管理便利度等，依環保署及招標須知的要求維護，如：

1. 維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊。
2. 新聞專區擺放歷年召開奈米科技論壇之活動花絮，含圖、文、照片、活動問卷調查整理與結論。
3. 計畫提昇後台電子報寄發功能，以符合實際需求，含內容規劃及版面美編設計，一併納入後台系統管理。電子報內容需包括：期別、出報日、平台網址、發行單位、執行單位、本期電子報內容前言、奈米新知介紹、活動快訊等欄位。
4. 配合環保署網頁檢核，於網頁新增紀錄更新日期...等。
5. 定期更新科普知識與補充常見問題(Q&A)內容...等
6. 現有搜尋引擎之搜尋功能提昇，如新增文章的出版時間為搜尋條件及修正部分搜尋條件無法帶出正確搜尋結果...等。

### 3.2 持續於平台收集國內外相關團體及部會 EHS 議題相關知識，並發行「環境奈米科技知識平台電子報」，以利資訊整合及推廣奈米知識分享

本團隊過去規劃「環境奈米科技知識平台」(TaiNED, Taiwan Nanotechnology EHS Database)網站，有以下四大目標：

- (一) 建立環保署、勞工安全衛生研究所、衛生署的共同奈米科技環境安全健康(EHS)資訊及

知識交流之平台。

- (二) 以國內的研究報告、期刊論文、會議論文、專利及技轉為主體，加強英文內容，以增加本國奈米 EHS 的研究成果與國際交流的機會。
- (三) 定期擷取奈米相關知識源，使國人獲得最新國內外奈米環境、健康、安全相關資訊，並建立產官學研各界進行奈米科技環境健康安全 (EHS)知識交流之平台。
- (四) 提供會員註冊及訂閱訊息機制，定期發行電子報主動通知會員，以分享奈米知識。

環保署過去的工作除了擴建國內奈米技術領域研究機構及人才資料庫，更透過以上資料庫網站建置，持續累積及擴充研究資源，以建構學習型組織之知識庫，提供各界深入瞭解及參與。本年度本團隊持續蒐集過去由環保署、國科會及勞委會委辦或自行研究的奈米技術 EHS 計畫所發表之國際期刊 SCI 論文，上傳至該平台。國外奈米科技 EHS 相關團體之奈米知識源原有 25 個(廖，民國 98 年)，過去已持續增加 5 個新的知識源至 30 個(表 3.1)，今年度會再作適度增加。國外的知識源中 ICON 網站(International Council on Nanotechnology, <http://icon.rice.edu/>)、PEN 網站(The Project on Environmental Nanotechnologies, <http://www.nanotechproject.org/>)、ISO TC 229 網站、經濟合作發展組織 OECD 網站(Safety of Manufactured Nanomaterials, [http://www.oecd.org/about/0,3347,en\\_2649\\_37015404\\_1\\_1\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/about/0,3347,en_2649_37015404_1_1_1_1_1,00.html))、美國環保署 USEPA 網站 (USEPA, National Center for Environmental Research: Nanotechnology, <http://www.epa.gov/ncer/nano/>)及美國職業安全衛生研究所 NIOSH 網站(NIOSH Safety and Health Topic: Nanotechnology, <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/default.html>)等內容豐富，為重要的環境奈米科技知識源。

以上的知識源中以 ICON 網站收集的論文及報告完整，且搜尋功能強大，ICON 的虛擬期刊 (The Virtual Journal) 網站收錄目前全世界最完整的奈米技術 EHS 的期刊摘要(含作者名稱及期刊名稱)，為本計畫之重要參考知識源，它的內容涵蓋奈米物質的環境應用及合成方法，奈米物質的毒性評估、對水生物及環境生態的影響、暴露評估、暴露控制、皮膚穿透、環境中的傳輸、轉化及宿命、生命週期評估、奈米物質的風險評估等。OECD 網站上則以各會員國的研究活動、研究報告及指引的收錄最為完整，且指引及報告的全文均為免費，最具參考價值。

美國環保署的網站則收錄了過去數年間它所贊助的 63 個研究計畫的期末報告及發表的

SCI 論文、專書及專利等共 359 篇(其中 300 篇為 SCI 論刊論文)，內容以奈米技術用於環境污染物的整治、環境污染物的監測及奈米物質的環境轉變及宿命等為主，十分值得國人參考。本知識平台另外參考國外的知名期刊發行電子報，如 Environmental Science and Technology (ES&T), Nano Letters, Nanotoxicology, Toxicology, Journal of Nanoparticle Research, Environmental Health Perspectives, Journal of American Chemical Society, Particle and Fibre Toxicology, Toxicology Letters, Journal of Applied Toxicology 等。先前環保署的「環境奈米科技知識平台」以國內的報告為主，發表於國際期刊的研究成果較少，且英文的部份較需加強。100 年度本團隊結合國內環保署、勞委會、衛生署及國科會的國家奈米計劃成果及發表於 SCI 期刊的論文，再參考上述國外網站的作法，已大幅改善目前的網站實用性及提高國際化的程度，今年度將持續的加強國內奈米 EHS 成果的上網及與國際人士分享。



表 3.1 奈米科技 EHS 議題相關之知識源(蔡，100 年)

分類	知識源名稱	特色	議題屬性	潛在受患者
國際組織	OECD-Working Party on Nanotechnology (經濟合作發展組織-奈米科技工作小組)( <a href="http://www.oecd.org/home/">http://www.oecd.org/home/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>具跨國性奈米科技工作小組</li> <li>發展長期具延續性之奈米科技 EHS 議題之研究</li> </ul>	EHS	官
	EU NanoSafety Cluster ( <a href="http://www.nanosafetycluster.eu/">http://www.nanosafetycluster.eu/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>具跨國性奈米科技工作小組</li> </ul>	EHS	官、產
	FP7-Framing Nano (歐盟第七期架構)* ( <a href="http://www.framingnano.eu/index.php">http://www.framingnano.eu/index.php</a> ) (only update to 2010)	<ul style="list-style-type: none"> <li>統整全歐盟區奈米科技政策之機構</li> <li>發展長期具延續性之奈米科技 EHS 議題之研究</li> </ul>	EHS	官
	IRGC-International Risk Governance Council (國際風險控管委員會) ( <a href="http://www.irgc.org/">http://www.irgc.org/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>國際奈米科技應用風險控管政策</li> </ul>	EHS	官、產
	ISO TC 229 Nanotechnologies (國際標準組織 技術委員會 229 奈米技術)* <a href="http://www.iso.org/iso/home/standards_development/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=381983">http://www.iso.org/iso/home/standards_development/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=381983</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>制訂國際奈米科技 EHS 相關標準的國際組織</li> </ul>	EHS	官
政府組織	BfR-Bundesinstitut für Risikobewertung (聯邦風險評估研究所) ( <a href="http://www.bfr.bund.de/en/home.html">http://www.bfr.bund.de/en/home.html</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>德國負責奈米安全的三大機構之一</li> </ul>	S	官
	US EPA-United States Environmental Protection Agency (美國環保署) ( <a href="http://www.epa.gov/">http://www.epa.gov/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>提供美國具體奈米科技 EHS 議題相關之政策及研究成果</li> <li>白皮書極具參考價值</li> </ul>	E	官
	NNI-The National Nanotechnology Initiative (美國奈米科技辦公室) ( <a href="http://www.nano.gov/">http://www.nano.gov/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>統整美國所有有關奈米科技的相關研究及政策</li> </ul>	EHS	官
	SafeNano ( <a href="http://www.safenano.org/">http://www.safenano.org/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>英國收錄資料最豐富的奈米科技 EHS 議題網站</li> </ul>	EHS	官
	國家型奈米科技計畫辦公室 ( <a href="http://www.twnpnt.org/">http://www.twnpnt.org/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>我國奈米計畫主管機關</li> </ul>	EHS	官
	NIOSH-The National Institute for Occupational Safety and Health (美國國家職業衛生安全研究所) ( <a href="http://www.cdc.gov/niosh/">http://www.cdc.gov/niosh/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>提供詳細的與奈米科技有關的美國職業安全政策及報告</li> </ul>	SH	官、產
	NIEHS-National Institute of Environmental Health Sciences (美國國家環境健康科學研究所) ( <a href="http://www.niehs.nih.gov/">http://www.niehs.nih.gov/</a> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>美國環境健康安全報導</li> </ul>	H	官

分類	知識源名稱	特色	議題屬性	潛在受患者
	NIA-Nanotechnology Industries Association (奈米技術產業協會) ( <a href="http://www.nanotechia.org/">http://www.nanotechia.org/</a> )	• 負責工業的奈米技術的供應鏈	EHS	官、產
	CNS-UCSB-The Center for Nanotechnology in Society-University of California, Santa Barbara (社會奈米科技中心-加州大學聖塔芭芭拉分校)( <a href="http://www.cns.ucsb.edu/">http://www.cns.ucsb.edu/</a> )	• 跨學科的研究群 • 將社會科學之研究法應用在於奈米科技 EHS 相關議題的研究上	EHS	學
	National Institute of Occupational Safety and Health, Japan (JNIOSH)* ( <a href="http://www.jniosh.go.jp/joho/nano/index_e.html">http://www.jniosh.go.jp/joho/nano/index_e.html</a> )	• 日本工作場所奈米安全衛生研究	HS	官
學術研究單位	CEIN-UC-The Center for Environmental Implications of Nanotechnology- The University of California, Los Angeles (奈米環境中心-加州大學) ( <a href="http://www.cein.ucla.edu/">http://www.cein.ucla.edu/</a> )	• USEPA 及 NSF 最新贊助之研究中心 • 以奈米材料應用對環境之影響為研究重心	EHS	學
	CEINT-The Center for Environmental Implications of Nanotechnology (奈米環境中心)( <a href="http://ceint.duke.edu/">http://ceint.duke.edu/</a> )	• USEPA 及 NSF 最新贊助之研究中心 • 跨領域研究群	EHS	學
	ICON-International Council on Nanotechnology ( <a href="http://icon.rice.edu/">http://icon.rice.edu/</a> )	• 全球第一個奈米科技 EHS 議題資料庫 • 產官學研資源同步整合 • NNI 支持	EHS	產、官、學
	UW NSEC-Nanotechnology Risk Resources (威斯康辛大學-奈米中心) ( <a href="http://www.nsec.wisc.edu/NS--Home.php">http://www.nsec.wisc.edu/NS--Home.php</a> )	• 有關奈米科技 EHS 議題的期刊文獻資料庫	EHS	學
	LCN-London Centre for Nanotechnology (奈米科技倫敦中心) ( <a href="http://www.london-nano.com/">http://www.london-nano.com/</a> )	• 英國新成立的奈米科技研究中心	EHS	產、學
	工研院奈米中心 ( <a href="http://www.itri.org.tw/chi/index.asp">http://www.itri.org.tw/chi/index.asp</a> )	• 國內奈米科技研發中心 • 國內奈米科技相關研究最新報導及成果	EH	產、學
	綠色化學網路資源共享網 ( <a href="http://gc.chem.sinica.edu.tw/">http://gc.chem.sinica.edu.tw/</a> )	• 國科會及中研院支持 • 具綠色化學資料庫及毒理資料庫	EH	學
	PEN* ( <a href="http://www.nanotechproject.org/">http://www.nanotechproject.org/</a> )	• 美國權威智庫組織 • 聯合國奈米科技永續發展顧問	EHS	產、官、學
	Research Institute of Science for Safety and Sustainability National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* ( <a href="http://www.aist-riss.jp/projects/nedo-nano-risk/index_e.html">http://www.aist-riss.jp/projects/nedo-nano-risk/index_e.html</a> )	• 奈米微粒特性量測的方法研究發展	HS	研

分類	知識源名稱	特色	議題屬性	潛在受惠者
	Public Engagement with Nano-based Emerging Technologies (PEN) Newsletter Nanosystem Research Institute National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* <a href="http://unit.aist.go.jp/nri/nano-plan/index.html">http://unit.aist.go.jp/nri/nano-plan/index.html</a>	• 奈米新興技術的公共參與	HS	研
	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, French National Institute for Industrial Environment and Risks(INERIS)* (法國國家工業環境及風險研究所) ( <a href="http://www.ineris.fr">www.ineris.fr</a> )	• 奈米的工業環境與風險研究	EHS	研
民間機構	Foresight Institute ( <a href="http://www.foresight.org/">http://www.foresight.org/</a> )	• 提供奈米科技 EHS 議題的藍圖	EHS	官、學
	NanoWerk ( <a href="http://www.nanowerk.com/">http://www.nanowerk.com/</a> )	• 「Spotlight」專區提供最新最即時的奈米科技相關報導	EHS	學
	Nanotechnology Now ( <a href="http://www.nanotech-now.com/">http://www.nanotech-now.com/</a> )	• 奈米科技新聞報導	EHS	學
	Nanotechweb.org/IOP ( <a href="http://nanotechweb.org/">http://nanotechweb.org/</a> )	• 奈米科技新聞報導	EHS	學
	Nano Today	• 奈米科技新聞報導	EHS	學
	Nanotechnology Law Report ( <a href="http://www.nanolawreport.com/">http://www.nanolawreport.com/</a> )	• 提供奈米科技相關議題之法律文獻、報導及服務	EHS	產、學
	NanoReg News ( <a href="http://www.nanoregnews.com/">http://www.nanoregnews.com/</a> )	• 奈米科技新聞報導	EHS	產、學
	Nanotechnology Law Blog ( <a href="http://nanotech.lawbc.com/">http://nanotech.lawbc.com/</a> )	• 奈米科技新聞報導	EHS	產、學

\*交大環工所團隊 2012/11 更新

本團隊協助環保署「環境奈米科技知識平台」之網站管理、內容更新等後台管理工作，並負責該平台會員權限審核、每兩個月發行電子報 1 期，自 100 年度已發行 8 期，並上傳至該平台上，以供歷史資料流覽。為持續蒐集環保署「環境奈米科技知識平台」所需之相關資料，本團隊計劃收集國內國科會、國家衛生研究院、勞研所等單位 2012 年至今所出版奈米技術 EHS 相關的研究報告及論文，徵求計畫主持人或出版作者同意後，上傳至「環境奈米科技知識平台」，以充實網站的內容及增加可讀性。

為加強與國際互動，本計畫訪問我國奈米科技 2 位研究學者或經營管理人員，訂為工業技術研究院奈米科技研發中心的宋清潭組長及國家衛生研究院環境衛生與職業醫學組的劉

紹興主任，訪問稿並以中英文稿呈現，以介紹我國相關議題研究現況，及介紹他們的優異研究成果及針對奈米 EHS 各議題的看法，並將訪問內容以中英文方式在知識庫具名發表。

劉紹興博士長期致力於環境衛生、分子流行病學與職業醫學研究，熟知國內環境衛生與職業醫學核心問題，為台灣職業醫學領域之資深專家，現為國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任。劉博士的專長領域為職業醫學、職業衛生、分子流行病學等，他曾擔任環保署、勞委會、勞工安全衛生研究所、衛生署等單位之顧問及中華民國職業病醫學會理事長，在學術、勞工業界與政府部門等相關單位譽有極高的評價與互動。

宋清潭博士自 1996 年起服務於工業技術研究院的感光材料研究小組，致力於光阻材料研發工作，至目前為止已有許多開發的技術被成功地轉移到產業界。宋博士同時曾任國科會奈米科技國家型計畫辦公室 (2003-2009 年) 的執行長，及經濟部奈米標章技術委員會副主任委員 (2007-2009 年)，目前為工業技術研究院工研院奈米正研究員及中心特別助理，和台灣奈米技術產業發展協會秘書長，並自 2007 年起擔任台灣奈米會刊的編輯委員至今。宋博士從事的研究主要有四大領域，含奈米銀線合成與應用 (3 件專利申請中)、奈米科技風險、奈米表面處理技術 (傳統產業增值化) 及感光材料開發 (22 件相關領域專利)。宋博士曾在國內外發表許多關於奈米風險相關的文章，提出了許多寶貴的見解，包括台灣奈米會刊的奈米安全專欄，奈米材料風險管理政策現況、我國奈米科技風險管理現況與發展、安全性資料對產品的重要性及奈米技術產品的標示，"Taiwan Position on Nano EHS" (IEEE Nano, 2010) 及 "Nanorisk Governance in Taiwan" (IEEE Nanotechnology, 2012)。

### 3.3 舉辦「環境奈米科技論壇」1 場，達成風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構的研擬等實質效益

舉辦「101 年環境奈米科技論壇」，首先邀請勞委會、環保署、衛生署、工研院及學界等產官學研專家舉行圓桌會議，討論本國的 nano-EHS 的政策、法規、標準及研究進展，環保署過去一年的研究成果以論文發表及討論方式介紹給國內相關人士，至少需 100 名與會人員，會議時間一日。論文內容及收集到的論壇意見回饋到知識庫，以做為環保署未來研究計畫規劃之參考。議程表如下表 3.2 所示。

表 3.2 101 年環境奈米科技論壇議程表

時間	議題	主講人
08:30~08:50	報 到	
08:50~09:00	開幕 & 致詞	
09:00~10:30	<p style="text-align: center;"><b>圓桌會議</b></p> 主持人:行政院環保署永續發展室 劉宗勇 執行秘書 勞工安全衛生研究所 林進基 所長 衛生署科技發展組 郭士維 博士 工研院奈米中心 宋清潭 博士 財團法人安全衛生技術中心 李政憲 處長 (交大環工所 蔡春進 教授) 中山大學環境工程研究所 楊金鐘 教授 工研院量測中心 何信佳 博士	
10:30~10:50	茶敘 Tea break	
主持人: 中正大學 生科系暨分子生物暨生物醫學研究所 周正中 助理教授		
10:50~11:20	奈米微粒對細胞毒性及生物標記之篩選技術建立	中興大學 生物醫學研究所 關斌如 副教授
11:20~11:50	水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究	臺灣大學 農業化學系 施養信 副教授
11:50~12:20	利用奈米鐵複合活性碳技術進行硫氫去除之研究	高雄大學 土木與環境工程學系 連興隆教授
12:20~13:20	午餐	
主持人: 中原大學 生物科技學系 陳中庸 副教授		
13:20~13:50	環境中奈米物質的量測技術與暴露評估	交通大學 環境工程研究所 蔡春進 教授
13:50~14:20	免標記粒子電漿共振生物感測器	南華大學 自然生物科技系 許偉庭 助理教授
14:20~14:50	金屬奈米粒子於環境中重金屬檢測	海洋大學 生物科技研究所 黃志清 副教授
14:50~15:10	茶敘 Tea break	
主持人: 中山大學 環境工程研究所 楊金鐘 教授		
15:10~15:40	可調粒徑中空碳球	成功大學 環境工程學系 王鴻博 教授
15:40~16:10	青鱗魚為模式生物之奈米毒性指標試驗建立及奈米零價鐵的生態毒性評估	台灣大學 農業化學系 陳佩貞 助理教授
16:10~17:00	綜合討論	
17:00	賦歸	

### 3.4 配合 ISO 及 OECD 等國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告，並蒐集更新環境奈米相關主題知識文件

本計畫針對 2011 年已發佈的環保署的奈米科技環境對策報告，參考工研院的奈米科技白皮書及奈米技術國家標準的執行情形，勞工安全衛生研究所奈米技術實驗室的安全衛生實務推動情形，奈米標章的優良操作規範及國內學者的研究現況，重新檢視最近 1 年國際 ISO TC 229, OECD, 美國 EPA 的標準、法規及研究現況，予以更新修正，並提出綜合成果一篇，以展示環保署之立場，作為立場文件，中英文各一份。上述立場文件包括前言、環保署環境奈米科技執行成果、環保署執行環境奈米科技立場、結語等項目。本立場文件邀請勞委會、經濟部、工研院、衛生署及學者專家等產官學研各界代表舉辦研商會 1 場(5 人)以資確認。

目前為止，OECD 的 WPMN 已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告，包括研究及活動的路標、目前的奈米物質安全及發展活動、奈米物質工作計畫、OECD 測試指引於奈米物質的適用性初步評估等。本團隊配合國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告各一篇，說明世界各國及組織的奈米技術發展、國際法規、標準及指引發展情形、國際奈米研究策略趨勢。環保署 2003~2012 年十年間奈米研究成果展現、未來環境議題奈米發展重點及環保署優先發展、結語等項目，以展示環保署之立場。並於下半年邀集 5 位產官學研各界代表舉辦研商會議 1 場以資確認。

本計畫的主持人曾主持過 2007 年第三屆國際奈米技術與職業及環境衛生研討會，擔任 2009 年及 2011 年第四及第五屆國際奈米技術與職業及環境衛生研討會的國際諮詢委員，且受邀參加 2009-2012 年歐盟 NANODEVICE members of the Annual Forum for Nanosafety，及 2012 的歐盟 NanoSafe 會議，相信將來透過國際奈米 EHS 活動的參與，可以呈現國內的研究成果，希望進一步能參與 OECD WPMN 的贊助研究計畫，與 OECD 國家作研究的分工。

由環保署及國內政府機構的奈米 EHS 成果初步分析，預期我國在奈米物質在水中的分散方法，奈米物質的揚塵測試技術，奈米微粒個人採樣技術，以及將來的奈米物質毒性篩選的樣本準備及即時測試方法等，均有可能參與 OECD WPMN 的贊助研究計畫。

#### **OECD 有關工程奈米物質議題的國際分工活動**

自民國 101 年 10 月為止，經濟合作發展組織的奈米物質工作小組(WPMN)已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告，包括研究及活動的路標、目前的奈米物質安全及發展活動、奈米物質工作計畫、OECD 測試指引於奈米物質的適用性初步評估等。在環保署 99 及 100 年

度的環境奈米科技計畫中已回顧上述 35 份報告中的 6 份重要報告。99 年度(蔡，100 年)回顧的 4 份重要報告為：

1. ENV/JM/MONO(2008)13/REV--OECD 贊助計畫第一期代表性工程奈米物質的優先名單及測試終點的項目表。
2. ENV/JM/MONO(2009)20--測試工程奈米物質的指引手冊。
3. ENV/JM/MONO(2009)15--確認、整理及分析與工程奈米物質暴露測量及暴露減輕方法的相關指引。
4. ENV/JM/MONO(2009)16--工作場所懸浮工程奈米物質污染源及其釋放的辨識的評估方法。

100 年度(蔡，100 年)回顧的 2 份重要報告為：

1. ENV/JM/MONO(2010)25--工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引手冊。
2. ENV/JM/MONO(2011)12--工程奈米物質安全性的近期發展及活動。

在今年度的環境奈米科技計畫(蔡，101 年)則回顧以下的 4 份報告，透過了解世界各國對奈米物質風險評估及生命週期評估議題的活動及發展、奈米物質的市場現況調查與奈米物質法規的趨勢和變化，以期彌補國內在這些議題的知識缺口。

1. ENV/JM/MONO (2011)53--奈米物質的市場現況調查。
2. ENV/JM/MONO(2011)52--奈米物質的法規進展：2006-2009。
3. ENV/JM/MONO(2011)54--奈米物質生命週期評估的各國活動。
4. ENV/JM/MONO(2012)8--工程奈米物質風險評估的重要議題。

OECD 的 35 個報告如下：

1. ENV/JM/MONO(2012)14  
Inhalation Toxicity Testing: Expert Meeting on Potential Revisions to OECD Test Guidelines and Guidance Document.
2. ENV/JM/MONO(2012)13  
Current Developments on the Safety of Manufactured Nanomaterials - Tour de Table.
3. ENV/JM/MONO(2012)8  
Important Issues on Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials.

4. ENV/JM/MONO(2011)54  
National Activities on Life Cycle Assessment of Nanomaterials.
5. ENV/JM/MONO(2011)53  
Information Gathering Schemes on Nanomaterials: Lessons Learned and Reported Information.
6. ENV/JM/MONO(2011)52  
Regulated Nanomaterials: 2006-2009.
7. ENV/JM/MONO(2011)12  
Current Developments/Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials.
8. ENV/JM/MONO(2010)47  
Compilation and Comparison of Guidelines Related to Exposure to Nanomaterials in Laboratories.
9. ENV/JM/MONO(2010)46  
List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials: Revision.
10. ENV/JM/MONO(2010)42  
Current Developments/Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials, Tour de Table at the 7th Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials.
11. ENV/JM/MONO(2009)20/REV  
Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD Sponsorship Programme: First Revision.
12. ENV/JM/MONO(2010)25  
Preliminary Guidance Notes on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials.
13. ENV/JM/MONO(2010)12  
Report of the Questionnaire on Regulatory Regimes for Manufactured Nanomaterials (2010).
14. ENV/JM/MONO(2010)11  
OECD Programme on the Safety of Manufactured Nanomaterials 2009-2012 Operational Plans of the Projects.
15. ENV/JM/MONO(2010)10  
Report of the Workshop on Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials in a regulatory context, held on 16-18 September 2009, in Washington D.C., United States.
16. ENV/JM/MONO(2010)4  
Current Developments/Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials: Tour de Table



- at the 6th Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, 28–30 October 2009.
17. ENV/JM/MONO(2009)45  
Analysis of Information Gathering Initiatives on Manufactured Nanomaterials.
  18. ENV/JM/MONO(2009)34  
Manufactured Nanomaterials: Roadmap for Activities during 2009 and 2010.
  19. ENV/JM/MONO(2009)23  
Current Developments in Delegations and other International Organisations on the Safety of Manufactured Nanomaterials- Tour de Table.
  20. ENV/JM/MONO(2009)22  
Manufactured Nanomaterials: Work Programme 2009–2012.
  21. ENV/JM/MONO(2009)21  
Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials.
  22. ENV/JM/MONO(2009)20  
Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD's Sponsorship Programme.
  23. ENV/JM/MONO(2009)18  
Report of an OECD Workshop on Exposure Assessment and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials.
  24. ENV/JM/MONO(2009)17  
Comparison of Guidance on Selection of Skin Protective Equipment and Respirators for Use in the Workplace: Manufactured Nanomaterials.
  25. NV/JM/MONO(2009)16  
Emmision Assessment for Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance.
  26. ENV/JM/MONO(2009)15  
Identification, Compilation and Analysis of Guidance Information for Exposure Measurement and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials.
  27. ENV/JM/MONO(2009)10  
EHS Research Strategies on Manufactured Nanomaterials: Compilation of Outputs.
  28. ENV/JM/MONO(2009)6  
Preliminary Analysis of Exposure Measurement and Exposure Mitigation in Occupational Settings: Manufactured Nanomaterials.

29. ENV/JM/MONO(2008)29  
Current Developments/ Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials: Tour de Table at the 4th Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, 11–13 June 2008.
30. ENV/JM/MONO(2008)13/REV  
List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing Programme.
31. ENV/JM/MONO(2008)7  
Current Developments/ Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials: Tour de Table at the 3rd Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, 28–30 November 2007.
32. ENV/JM/MONO(2008)2  
Manufactured Nanomaterials: Programme of Work 2006–2008.
33. ENV/JM/MONO(2007)16  
Current Developments/ Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials: Tour de table at the 2nd Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, 25–27 April 2007.
34. ENV/JM/MONO(2006)35  
Current Developments/ Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials: Tour de table at the 1st Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, 26–27 October 2006.
35. ENV/JM/MONO(2006)19  
Report of the OECD Workshop on the Safety of Manufactured Nanomaterials: Building Co-operation, Co-ordination and Communication, 7–8 December 2005.

本團隊於 99 年度的研究計畫(蔡，100 年)已回顧上述 32 份報告中的 4 份重要報告，分別為：

- ENV/JM/MONO(2008)13/REV (This document has been updated)
- ENV/JM/MONO(2009)15
- ENV/JM/MONO(2009)16
- ENV/JM/MONO(2009)20/REV

100 年度 (蔡，100 年)中回顧的 2 份重要報告為：

- ENV/JM/MONO(2010)25
- ENV/JM/MONO(2011)12

OECD 的 WPMN 目前執行中的 9 個計畫(SG1~SG9)中，SG1~SG8 及 OECD 的任務如下

表 3.3 所示，主要強調各個參與國共同負擔這些計畫，並且在 R&D 合作，共同建立一致性的法規及測試方法(ENV/JM(2009)34)。WPMN 於 2009 年 3 月同意執行新的研究計畫 SG 9「人造奈米物質的環境永續應用」，探索奈米物質的潛在運用以解決重大的環境挑戰，如氣候變化、水污染、土壤空氣及自然資源枯竭等潛在的影響，SG 9 的工作重點研究重點為增加奈米物質生命週期相關的知識，及它的環境安全衛生的正向及負向的潛在影響。SG 9 將著重於不同發展階段中的特定奈米技術應用，該計畫的第一個產出的報告將為奈米技術的應用，及生命週期考量的架構及工具 (ENV/JM/MONO(2010)11)。

表 3.3 OECD 的 WPMN 中 SG1-SG8 計畫及說明([www.oecd.org/env/nanosafety](http://www.oecd.org/env/nanosafety))

Project	OECD Mission Element	Description
Project 1: OECD Database on Safety Research	Cooperation in R&D, Burden Sharing	Searchable, web-based database of nanotechnology environmental health and safety research under way in OECD countries and observers.
Project 2: Research Strategies on Manufactured Nanomaterials	Cooperation in R&D, Burden Sharing	Review of nanotechnology EHS research conducted by WPMN participants with an eye towards identifying gaps, potential duplication and opportunities for strengthened collaboration.
Project 3: Safety Testing of a Representative Set of Manufactured Nanomaterials	Cooperation in R&D, Burden Sharing	Exploratory testing undertaken collaboratively by member and non-member countries and industry to develop datasets covering 59 mammalian and environmental toxicity, environmental fate, materials characterization, physical-chemical property and safety endpoints.
Project 4: Manufactured Nanomaterials and Test Guidelines	Harmonization	Ensure that harmonized OECD test guidelines are available for use in the MAD program, and to provide guidance useful for members and participants in testing nanomaterials to determine their environmental health and safety implications.
Project 5: Co-operation on Voluntary Schemes and Regulatory Programmes	Harmonization	Information sharing among members to facilitate the application of consistent or harmonized approaches in voluntary or regulatory activities for reporting and risk management.
Project 6: Co-operation on Risk Assessment	Cooperation in R&D, Harmonization	Cooperation among members in exploring current risk assessment approaches and their possible application to manufactured nanomaterials; and developing recommendations for advancing the state of the science.
Project 7: Alternative Methods in Nano Toxicology	Cooperation in R&D, Harmonization	Research into the possible application of alternative test methods and how they might be used in the risk assessment of manufactured nanomaterials.
Project 8: Exposure Measurement and Exposure Mitigation	Harmonization	Information exchange and guidance development related to exposure measurement and exposure mitigation, addressing: i) exposure in occupational settings; ii) exposure to humans resulting from contact with consumer products and environmental releases of manufactured nanomaterials; and iii) exposure to biota in the environment resulting from releases of manufactured nanomaterials, including releases from consumer products containing manufactured nanomaterials.
Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology: Fostering Safe, Innovation-Led Growth	Promoting Cleaner Alternatives	Exploration into the opportunities the challenges of the use of nanotechnologies for potential environmental benefit, including how to address safety, sustainability and life cycle aspects.

## 第四章 環境奈米 EHS 知識文件及 ISO/OECD EHS 議題

本計畫工作內容之一為環境奈米 EHS 知識文件的更新，及 ISO/OECD 有關奈米科技環境、健康、安全議題發展趨勢及相關資訊的追蹤工作，本團隊正針對五大主題的進行整理，包括奈米科技的法規與政策、奈米物質在環境中的應用、奈米物質在複雜介質中的檢測方法、奈米物質對水生生物及環境生態的影響及奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命等，討論各主題的國內外研究現況，以作成具體的結論及建議。以下的 4.1 節為各主題的詳細內容。

### 4.1 環境奈米 EHS 知識文件

#### 4.1.1 奈米科技的法規與政策

本團隊在 100 年度已探討了世界各先進國家奈米物質註冊、評估和管理法規，已完成、進行中的與計劃中的工作項目，如美國依據 TSCA 執行奈米物質的 PMN 及 SNUR 管制與歐盟利用 REACH 制度全面管制奈米物質及其相關產品，針對世界各國的奈米 EHS 法規及政策，本團隊收集了最新發表的研究報告及文獻根據文獻及報告整理成本節的內容，以提供國內相關機構參考，期能有助於架構奈米技術相關的 EHS 法規與政策。

#### 一、美國法規的進展

##### 1. 美國環境保護署(US EPA)

自 2005 年起 US EPA 已接到 100 件以上的奈米物質的新化學物質使用申請(含奈米碳管及富勒烯)，US EPA 也同意部份奈米物質在限制條件下進行生產而核予 PMN 號碼。為了進一步要求業者提供奈米物質的特性及毒性測試數據，迄今 US EPA 已針對 40 種以下的新奈米物質提出 SNURs 申請要求，但因部份申請者已提出商業機密的宣告，因此 US EPA 無法公開每件 SNUR 奈米物質的資訊，至今僅公佈了五種 SNUR 的奈米物質的資料，分別為單壁奈米碳管(PMN-P-08-328)、多壁奈米碳管(PMN P-08-177)、矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒(PMN P-05-673)、奈米氧化鋁微粒(PMN P-05-687)及 2011 年 5 月 US EPA 又再針對產前通知號碼為 PMN P-08-199 的多壁奈米碳管發佈的 SNUR，任何有意製造、進口或處理此類特定化學物質的人士將受到約束，且必須依據規則在活動開始前至少 90 天，向 EPA 提出 SNUN 的申請。US EPA 未來將繼續針對新的奈米物質發行 SNURs 和同意令(OECD ENV/JM/MONO

(2011)12)。

產前通知號碼PMN P-08-199奈米碳管在審查過程中，EPA提出暴露於此物質對肺部影響、免疫毒性以及致突變性的疑慮，EPA依據可呼吸性、難溶微粒以及其它奈米碳管(CNTs)的測試資料，做成此物質需申請SNUR的判定。EPA要求此正在進行PMN審查的奈米物質再申請SNUR的目的在於完成以下事項：(i) 任何意圖製造、進口或處置此類化學物質者，應在活動開始之前提出SNUN通知EPA；(ii) 對於重大新用途的SNUN，在申請者開始生產、進口或處置此種化學物質前，EPA有審查和評估其提出的數據的機會；(iii) 未來在此類化學物質在重大新用途之範圍時，EPA可依TSCA來管制製造、進口或加工的此類化學物質。

US EPA 督察室(Office of Inspector General, OIG)於2011年12月底發佈一份題為「EPA需要更有效地管理奈米物質的風險」的報告，指出目前雖然已有法令規範奈米物質，但US EPA尚無足夠的資訊或流程，可以有效地管理奈米物質對人類健康和環境風險，因此該報告的主要目的為協助US EPA確定有效地管理的方法。US EPA近日正建議針對17項產前通知(Pre-manufacture Notice, PMN)的化學物質，進行重大新使用規定(Significant New Use Rules, SNUR)的管制，其中15項化學物質受到TSCA的第5(e)節同意令(consent orders)管制，任何業者需進口、製造或加工這17項化學物質時，需於活動開始至少90天前通知EPA，EPA將評估使用目的，必要時將禁止或限制該活動(USEPA Office of Inspector General, 2011)。

US EPA於2012年初宣布回應大眾的要求，將延展2011年12月28日所公布的建議的SNUR的評論期，該SNUR含17項已有產前通知編號(Pre-manufacture Notice, PMN)的化學物質，值得注意的是，其中包括7項奈米碳管(PMN P-08-733, P-08-734, P-09-188, P-09-417, P-10-39, P-10-40和P-10-246)及4項富勒烯化學物質(PMN P-09-54, P-09-55, P-09-56和P-09-57)。

EPA指出評論期延長直到新通知公告後45天或2012年三月中旬為止，此次評論期延長的請求是由國際技術評估中心(International Center for Technology Assessment, ICTA)、美國勞工和產業代表工會(American Federation of Labor and Congress of Industrial Organizations, AFL-CIO)、美國汽車、航空及農業工人聯合工會(United Automobile, Aerospace & Agricultural Implement Workers of America, UAW)和美國鋼鐵聯合工會(United Steelworkers Union, USW)等提出。USW特別提到「針對各PMN物質的保護措施的要求，如個人防護裝備，包括手套和口罩，應作為第一道防線來保護工人，但是這些要求並未遵守職業安全衛生的最佳實務」(於原文當中強調)，USW並舉出ANSI/ AIHA Z10 2005年的標準及職業安全衛生署(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)的標準為最佳實務。

這對於正在進行中的工人保護的辯論是一個重要的展望，工會要求延長評論的期限顯示工會可能會更積極參與此次的討論(Nano and Other Emerging Technologies Blog)。

EPA正利用列為新化學物質的奈米碳管(CNTs)的特殊結構特性，制定一套標準術語以能將這些化學物質編入TSCA的資料庫中，EPA目前已編訂一份CNTs的通用清單“Material Characterization of Carbon Nanotubes for Molecular Identity (MI) Determination & Nomenclature.”，可於docket ID: EPA-HQ-OPPT-2010-0279查詢(US Federal Register, 2011)。

### 美國環保署化學品管制的重要文件

#### (1) 產前通知(Pre-manufacture notice, PMN)

根據 TSCA 第 5 節的要求，EPA 的新化學物質計畫應協助管理市場的新化學品對人類健康和環境的潛在風險，該計畫扮演“把關人”的角色，在新化學物質進入市場前，規範使用乃至於禁止生產的條件。任何打算製造或進口非豁免(non-exempt)商業目的新化學物質者，需要依 TSCA 第 5 節規定，於生產或進口至少 90 天前向 EPA 提出產前通知(PMN)(美國環保署網站-1)。

#### (2) 同意令(Consent Order)

PMN 審查的結果之一是 TSCA 第 5(e)節同意令的協商。當審查一個新的化學物質的 PMN 時，審查機構可以決定在某些特定條件下使用新化學物質，而不會導致不合理的風險，但在其他條件下仍可能導致超出預期的風險。在此情境下，EPA 可能根據所發現潛在的風險或大量的暴露發出同意令，且這些發現可根據任一化學物質或它的類似物質(its close analogs)的可能風險或不足的資訊。

TSCA 第 5(e)節的同意令允許 PMN 申請者在特定條件下製造或進口新的物質，以風險為考量的 5(e)同意令通常包含要求一定產品量的毒性或環境宿命測試，工人的個人防護設備、新的化學暴露限值(New Chemical Exposure Limits, NCELs)，危害溝通及散布，廢水排放(release to water)，其他處置方案及記錄。以暴露為考量的 5(e)同意令通常要求測試、風險通知和記錄。同意令一般遵循相對標準的格式，且有表格樣板(boilerplate)可以使用。(美國環保署網站-1)

#### (3) 重大新用途規則(Significant New Use Rules, SNUR)

TSCA 第 5(e)節同意令只對欲製造或進口的該物質的原 PMN 申請者具有約束力，因此，US EPA 在簽署第 5(e)節同意令後，通常會再頒布一項重大新用途規則(SNUR)，參照同意令所載的條款及條件，以約束所有其他製造和加工者。SNUR 要求某些物質的製造、進口和加工者必須於任何活動進行前至少 90 天，以 SNUR 通知 US EPA。

這些新用途規則的標定通常根據 TSCA 第 5(e)節同意令所限制之活動，且通常以「直接最終判定」(direct final rule)(詳見 54 FR 31299 (PDF) (21 pp, 3.6MB, about PDF)頒布。SNURs 標示對業者要求的各種申請，幫助 US EPA 得以預防或限制，因物質的新使用造成潛在的不良暴露或影響，若與 SNUR 的條件不一致者，SNUR 要求在商品製造至少 90 天前業者需提交重大新用途申請(Significant New Use Notification, SNUN)。

當 EPA 發現與 PMN 中的物質有不同潛在的新用途且可能導致物質的暴露或釋放增加，並可能對健康或環境造成不合理的風險時，仍可公布 SNUR，此時的 SNURs 被稱為「非 5(e) SNURs」(non-5(e) SNURs)。

TSCA 的 PMN 的規則於 1995 年修訂時，擴大了 EPA 可發給直接最終規則(direct final rules)(詳見 60 FR 16311)的重大新用途標示(designations)，這項改變的目的是為了提高 EPA 和化學工業對 SNUR 審查程序的效率。

確認一種化學物質的 TSCA 庫存(TSCA Inventory)/ SNUR 狀態(SNUR status)有幾種方法。非機密性化學物質的資訊，可以在 TSCA 化學物質清單(TSCA Chemical Substance Inventory)找到。若製造者提交列於機密清單的(C Confidential Inventory)物質的 PMN 或意圖製造通知(Notice of Bona Fide Intent to Manufacture)(根據 40 CFR Section 720.25 程序)，審查機構將通知業者不必申請 PMN，因為物質已有 SNUR 之標示。

製造者或加工者有義務通知使用者其販售的化學物質的 SNUR 狀態，機密化學品的買家無從得到販賣者的揭露資訊，仍應得到化學品不是列為重大新使用標示之證明。(美國環保署網站-2)

## 2. 美國職業安全衛生研究所(NIOSH)

### *NIOSH 的奈米技術研究最近的更新*

奈米技術藉由近原子尺度的物質操縱以產生新的結構、材料和設備，奈米技術和其生產的先進材料，使許多行業獲得重大科學進展，如醫藥、消費品、能源、材料和製造。和任何新技術一樣，通常最容易在使用新材料開發或使用新工具的工作場所，發生最早及最大的新興及未知危害的暴露。利益相關者和決策者一致認同，應該解決奈米技術的關鍵問題-安全的開發。問題是受僱用的工人在生產和工業上使用奈米材料對於健康或安全風險？

在過去十年中，公共和民間部門已開始確定策略性的研究，以回答這一問題，並執行快速引進新材料於市場前的審慎風險管理和評估的研究。2004 年，NIOSH 建立了虛擬的奈米技

術研究中心，聚焦和協調 NIOSH 內部與外部合作夥伴的研究，至今已有許多合作研究、論文發表及完成的建議。NIOSH 的科學家和工程師的跨領域團隊已成為國際的研究領導角色，發展了奈米材料的職業暴露控制有用的建議。

NIOSH 持續積極參與國際會議，與其他科學家合作、分享研究結果，最近的例子為 2012 年 8 月 14-16 日將在紐約奧爾巴尼大學奈米科學與工程學院(College of Nanoscale Science & Engineering of the University at Albany)舉辦研討會，主題為安全奈米設計：從分子到製造，再到市場(Safe Nano Design: Molecule » Manufacturing » Market)。此次研討會的參加者將有機會提供奈米產品安全市場化的建議，以促成奈米微粒及相關產品的安全合成的指引建立，採取利用設計階段的預防方法。

- NIOSH 的研究人員利用實驗室的研究，探討奈米碳管(CNTs)是否可能引發與工作有關的罹癌風險。同時，NIOSH 的研究人員近期發表的論文有五個方向，以保護工人為目的：
  - (1) 實驗室奈米碳管的潛在致癌性的研究
  - (2) 和致癌風險有關的物化性質
  - (3) 實驗室動物和人體組織樣本的基因變化或損害與奈米碳管劑量的關係
  - (4) 奈米碳管的工作場所暴露
  - (5) 保護工人的具體風險管理行動。
- 另一項新研究探討奈米微粒暴露風險與自體免疫細胞反應的關係。實驗室的研究發現，暴露於某些奈米微粒產生的細胞變化，造成自體免疫疾病(如類風濕關節炎)的風險。
- 奈米材料的安全數據資訊表(MSDS)的正確性也是 NIOSH 研究人員所關切的議題，NIOSH 最近發表一篇 MSDS 的資訊品質及完整性的文章，此資訊為物質奈米安全資料表強調從的質量和完整性的評估的結果，包括危害辨識、風險控制、個人防護裝備及工程奈米材料的毒理學資料有關，此論文在 2010-2011 年收集整理的安全數據足以說明工程奈米材料的潛在危害。
- 儘管經過數年的研究，科學家們尚未建立了解奈米微粒造成細胞可能的影響或損害的通用模型。2012 年 6 月時 NIOSH 的研究人員深入研究「氧化性壓力典範」(oxidative stress paradigm)，其為一個被廣泛接受的細胞損害過程的科學模型，以更深入了解細胞反應的過程，此研究結果對於降低奈米微粒的潛在不利影響的策略發展將有深遠的影響。
- NIOSH 也發現，工程控制設計、維護或安裝不當時，未必能完全有效地控制奈米材料釋放到工作場所。近期發生的兩個皮膚接觸到碳纖維的實例顯示，工人使用個人防護裝備需要進行再教育。



- NIOSH 奈米技術領域的田野調查研究小組最近發表了一份收集自四個自願參加的工廠的排放數據的總結報告，測量結果顯示，特定的工作項目會造成工程奈米材料釋放到工作場所，傳統的工作方法，如通風，可以用來限制奈米材料的暴露。了解奈米技術對健康的影響，並有適當風險監測和控制策略，仍需要有更多的研究才行。

奈米技術的發展納入適當的風險評估和風險管理是極其重要的，可提升技術的安全性和保持美國的領導地位，當 NIOSH 邁入二十年的研究同時，已看到技術進步帶來的問題，其中之一為奈米安全和健康議題，其研究成果可在 <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/> 找到。

NIOSH 發布「實驗室工程奈米材料的一般性安全實務」指引，內容包含在實驗室和一些小量試驗性操作奈米材料時的工程控制和安全實務建議。NIOSH 設計此指引使其與現行的「實驗室的化學衛生計劃指引」並行。此指引指出實驗動物研究顯示潛在不利於健康的影響可能來自暴露於奈米材料，暴露途徑包括吸入、皮膚接觸和吞食，並總結：「全面的職業衛生控制是必要的，以限制暴露於奈米材料，防止研究界產生不良的健康結果。透過工程控制和行政控制可以消除或大幅減少工作場所空氣中或沉積於表面的奈米材料，於其他管控無效或不適用時則可使用個人防護設備。」(Nano and Other Emerging Chemical Technologies Law Blog)

#### 工作場所工程奈米物質的暴露建議限值(recommended exposure limit, REL)

因為奈米碳管及奈米碳纖維的異常毒性，美國職業安全衛生研究所 NIOSH 提出了奈米碳管及奈米碳纖維中的元素碳的 REL 為  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (以 8-小時可呼吸性 TWA 質量濃度計)，此值為 NIOSH 5040 元素碳分析方法的最低偵測下限，NIOSH 呼籲作業場所的濃度應儘可能將降至此 REL 以下，因在 REL 以下時人體肺部仍會有不良的健康影響(NIOSH, 2010)，因此 NIOSH 正考慮將奈米碳管及奈米碳纖維中的元素碳的 REL 改成  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

接著 NIOSH 又在 2011 年 4 月發表  $\text{TiO}_2$  的最新研究報告(CIB, current intelligence bulletin)，針對  $\text{TiO}_2$  微粒的毒性作了深入文獻探討，並利用定量風險評估方法，建議了工作場所  $\text{TiO}_2$  微粒的暴露建議值，對細二氧化鈦微粒(fine particle, 指可呼吸性微粒)及超細微粒(ultrafine particle,  $<0.1 \mu\text{m}$ ，即奈米微粒)提出的 REL 以時量平均濃度值 TWA 分別為  $2.4 \text{mg}/\text{m}^3$ ，及  $0.3 \text{mg}/\text{m}^3$ ，在此限值下，NIOSH 計算出勞工終生的肺部致癌風險將低於千分之一。

$\text{TiO}_2$  是一種不易溶解的白色粉末，廣泛用於許多商業產品，包括塗料、化妝品、塑料、紙和食品，作為抗結塊或白色顏料，它被生產成不同粒徑大小並使用在各種工作場所，包括細微粒和超細微粒。美國目前未曾統計過暴露在二氧化鈦粉塵中的勞工人數。

這份 NIOSH 的 CIB，係根據目前現有關於這個被廣泛使用的材料的科學資訊的評估結果，包括(1)回顧動物和人類相關的數據評估二氧化鈦的致癌風險和不良健康的影響；(2)以老鼠的劑量反應數據及人體的肺劑量模擬，進行定量的風險評估並建議細二氧化鈦微粒和超細微粒（包括工程奈米尺度）的職業暴露限值；(3)說明暴露監測技術、暴露控制策略及研究需求。本報告適用於吸入性的職業暴露，相關結論並不適合用於非職業性的暴露。（NIOSH, Current Intelligence Bulletin 63）。

### 3. 美國國家標準與技術研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)

#### 美國國家標準技術研究所發表第一個認證的單壁奈米碳管參考物質

NIST 發表世界上第一個單壁奈米碳管碳煙的參考物質，與壁爐和蠟燭燃燒所產生的碳煙有很大的差別的是含奈米碳管碳煙是單壁奈米碳管主要的工業污染源，此或許是所有奈米尺度物質的典範。NIST 的新參考物質提供企業及研究人員亟需的均勻和物化特性量測清楚的奈米碳管碳煙，以進行物質比對與化學及毒性分析。

奈米碳管難以不含顯著的不純物或難以大量生產，單壁奈米碳管相對較低的品質及批次之間的差異為人所詬病，通常單壁奈米碳管在複雜製程中使用可促進奈米碳管增長的金屬觸媒小微粒來製造，由此過程產生的物質經常包含大量的不純物如其他形式的碳，有時也含有顯著濃度的觸媒。

這個新參考物質所解決的問題之一為目前市面上尚無可供比對測量的參考物質的均一產品，即使是批次間，未經加工的奈米碳管粉體樣本間的差異性太大導致實驗室間無法有一致性，尤其是如毒性測量的比對實驗問題。由於目前市面上販售的奈米碳管樣本之間的差異極大，某人的測量結果往往會與其使用的樣本部份缺陷相關，其他人也可能無法重現其結果。為解決上述的問題，NIST 的跨領域研究團隊已透過三管齊下的方式發展定量單壁奈米碳管測量所需的計量方法，分別為基本測量與分離科學、透過國際標準組織的文件準則和標準，以及現有的認證參考物質。

NIST 認證的單壁奈米碳管參考物質 SRM 2483 將直接解決可比較性的問題，它可能是世界上唯一可保證單位間樣本一致性的均質、已分析成份的單壁奈米碳管碳煙最大供應源。NIST 認證的每一單位 SRM 2483 裝有 250 mg 碳煙，對數種的常見污染物的質量分率包含銀、銻、氣、鈷、鎘、鎘、鎢、釷、釷、鉍和鈾具有驗證值，且提供額外七種元素的參考值(此值正確，但未達 NIST 驗證所需的水準)。

NIST 也提供對奈米碳管分析有用的額外參考數據，包括熱重分析和拉曼光譜資料、紫外

光-可見光-近紅外光吸收光譜、近紅外螢光光譜、拉曼散射光譜及掃描式電子顯微鏡圖像。有了以上的資訊，認證參考物質的購買者應該能夠將他們的測量結果與 NIST 和供應商提供的參考值作比較，以確保有一致的比較基準點。

標準參考物質為 NIST 出售及使用最廣泛的產品，NIST 製備、分析和販售超過一千多種不同的物質，在世界各地用於檢查儀器的準確性以及用於製造、臨床化學、環境監測、電子產品、犯罪取證等各數十種領域的測試程序(美國國家標準技術研究所網站)。

## 二、歐盟對奈米物質的管制規範

### 奈米技術法規與標準的發展：歐盟 ObservatoryNANO 2012 年報告

歐盟 ObservatoryNANO 發表線上的奈米技術法規與標準的第四次及最終報告，它參考該領域各國的強制法規、自主措施、標準與國際合作等，提供世界上超過 20 多個國家的法案概要說明。此報告的主要課題為利用多方利害相關者的參與，與強調產品生命週期內的 EHS、倫理及社會影響(Ethical and Societal Aspects, ELSA)及法規問題，推廣負責任的研究及創新。

在過去四年 ObservatoryNANO 計畫的執行期間，奈米技術管理的討論日益熱烈，此形勢仍不斷地發展。ObservatoryNANO 進行相關活動來強化及闡明 EHS 和 ELSA 議題、發展最佳控制實務、指引、標準和促進國際合作。奈米技術的改進實施工具及特殊要求已被引進到部份法規內，其他的仍在將來發展中，對人類或動物會直接接觸到的奈米物質及其產品的管理法規會受到特別的關注。隨著對奈米物質及其相關產品安全性的已知及未知的認知提高，利害相關者(研究、工業及政策制定者)的態度已經改變。

法規可對奈米技術相關產品和製程的發展路程有很深遠的影響，此報告對於未來行動的建議包括採取多方利害相關者的方法、設立回應性和適應的法規架構、在強制和柔性法規之間取得平衡及持續促進國際合作及協調。上述作法是追求負責任的研究及創新的關鍵，可以促進競爭和成長。(Nanotechnology and Nanoscience Nanowerk 網站)

### 歐盟的奈米科技計畫

大眾使用的日用品，從衣物到幼童玩具都會含有奈米物質。歐盟執委會忽視來自歐洲議會、消費者團體及非政府環保組織要求含有奈米物質產品的製造者，對其使用之物質的資訊要更加透明、並改善產前測試方法的要求。歐盟消費者協會針對向歐盟化學品管理署註冊含有奈米物質的產品之申報門檻仍然過高乙事表示遺憾。奈米物質雖然為消費者帶來許多潛在

益處，但也對人體健康及環境造成新的威脅。根據專家的報告，暴露在奈米銀會造成抗菌效果會漸漸變成有抗藥性(即抗菌效果變差)。

歐盟消費者協會表示和其他化學物質一樣，「沒有數據就沒有市場」的原則也應適用於奈米物質，在未經安全的認證前，製造者可繼續將產品導入市場為一個令人憂心的問題。相對於創新和經濟發展，消費者權益和環境似乎又再度受到傷害。消費者和政府當局繼續存在對常見於歐盟家庭及工作場所的奈米物質的無知情況，在消費者購買奈米產品前，應該被告知相關的資訊，且政府當局也需知道，以便能夠評估奈米產品的安全性，亦即我們亟需奈米產品的詳細資訊及註冊要求(Nanowerk 網站)。

### 奈米微粒的法規及風險評估

歐洲委員會聯合研究中心(Joint Research Centre, JRC)發行一份報告，總結 2011 年 5 月於義大利聯合 JRC 奈米論壇和第二次工程奈米微粒風險評估研討會的內容，此研討會議題為「奈米物質的法規及風險評估的挑戰」(Joint JRC Nano event and 2nd ENPRA Workshop on "Challenges of Regulation and Risk Assessment of Nanomaterials") (European Commission 網站)。總結報告中記錄了會議及口頭發言的摘要。此研討會是第二次工程奈米微粒風險評估(Engineered Nanoparticle Risk Assessment, ENPRA)利益相關者的資訊研討會，由 JRC 的健康和消費者保護研究所奈米生物科學組(Nanobiosciences Unit of the European Commission's Institute for Health and Consumer Protection of the Joint Research Centre, IHCP/JRC)舉辦，共有約 80 個邀請參與者，分別來自參與國際的組織的計畫(如 OECD 和 ISO 等)的國內執法機構，和研究人員/執法人員(歐盟 Joint Research Centre 網站-1)。

歐盟第七框架計畫(FP7)下的 ENPRA 於 2009 年 5 月啟動，計畫的目的在建立一個新的整合型工程奈米微粒(engineered nanoparticles, ENP)風險評估方法。此計畫由英國職業醫學研究所 (Institute of Occupational Medicine, IOM)主導，並結合了 21 個來自歐盟和美國的合作夥伴(含 JRC)的知識和能力。

本次討論旨在促進研究人員、工業界和執法機構間的交流管道，使候選和潛在候選國的研究人員和監管機構能儘早參與歐洲奈米安全(nanosafety)網路，且順利執行奈米安全相關的法規。另一個主要目標是促進 JRC、歐盟研究小組(European Union research groups)和研究人員之間的合作(European Commission 網站)。此外，此次會議主要是讓執法機構、科學家和其他利益相關者針對 ENPRA 中奈米物質的環境健康及安全評估和目前的法規及科學發展方面

進行討論，特別是 ENPRA 之成果。此會議議程包括法規的制定和實施、奈米物質特性、暴露及影響(European Commission 網站)。

工業界及工業協會(如 NIA、塗料協會，化妝品協會等)也派了代表出席會議，包含中國、荷蘭和英國各大學和國家機構的研究人員也有多人參與此研討會。議程和參與者的名單均附在報告之後，演講的內容除介紹研討會的目標和組織及 ENPRA 項目進展外，還包括監管發展、監管實施、奈米材料的特性和檢測、暴露評估、生態毒理學與環境宿命及人類毒性等六大主題，分述如後(歐盟 Joint Research Centre 網站-2)：

#### 1. 法規發展

- 奈米材料於 REACH 的註冊與 CLP 申報(ECHA)
- 奈米科學和奈米技術應用在食品和飼料鏈的風險評估指引(ECHA)
- TSCA 下的奈米材料的法規及評估(US-EPA)
- 中國對奈米材料的環境健康和安全的活動和努力的最新進展(National Center for Nanoscience and Technology, China)

#### 2. 法規實施

- OECD 人造奈米材料工作小組(WPMN) (JRC)
- REACH 的奈米材料實施計畫 RIP-oN2：資訊要求(IOM)
- REACH 的奈米材料實施計畫 RIP-oN3：根據 REACH 的奈米材料的風險評估和危害/風險特性量測的具體建議(IOM)
- NANEX：人造奈米材料的暴露情境建立(IOM)
- 執行奈米材料安全性評估的工業界經驗(NIA)
- 聚合物奈米複合材料中的奈米材料的生命週期評估 (LEITAT)
- 健康、安全和環境：評估方法(Università Ca' Foscari di Venezia)
- 歐洲的奈米材料儲藏庫和 NANOHUB 資訊平台(JRC)

#### 3. 奈米材料的特性量測和檢測

- 產生一奈米科學的標準資料庫的優點和缺點的例子(RIVM)
- ENPRA ENP 的主要及次要特性分析(NRCWE)
- 環境介質的特性量測和檢測(Göteborgs Universitet)

#### 4. 暴露評估

- 來源和逸散：奈米薄膜噴劑的暴露(NRCWE)

- 暴露模型的應用和調適(TNO)

#### 5. 生態毒理學與環境宿命

- 奈米材料的生態風險管理的挑戰：在不確定和確認之間的平衡(SLR Consulting Ltd, Canada)
- 生態毒性評估的整合測試策略(Fraunhofer-IME)
- 水生環境中的奈米材料的老化(Aging)和毒性(CEREGE)
- 比較 ZnO 奈米微粒、ZnO 塊材和氯化鋅(ZnCl<sub>2</sub>)對蚯蚓的生殖毒性(CEH)
- 人造奈米材料在水生和陸生食物鏈的生物利用和營養轉移：研究的挑戰和潛在風險(University of Kentucky, USA)
- 魚的水生毒性：長期研究，亞致死效應(University of Plymouth)

#### 6. 人類毒性

- 奈米材料對人體健康風險評估的挑戰(JRC)
- 探索工程奈米材料的潛在遺傳毒性(Vrije Universiteit Brussel)
- 9 個工程奈米微粒在小鼠肺部的急性毒性變化(RIVM)
- 一組風險評估用的工程奈米材料的毒性影響評估 (Heriot-Watt University)
- 人造奈米材料的生物動力學的活體研究(Helmholtz Zentrum)

#### **JRC 對於第二次奈米材料的法規審查的貢獻**

作為執委會的內部科學服務，JRC 與其他執委會各署 DGs(Directorates-General)一同準備溝通文件。歐盟執委會(European Commission,EC)正式通過第二次奈米材料的法規審查。奈米技術有可能產生重大的技術突破，並促進經濟成長。該執委會認知此事實並提出計劃改善歐盟的法律，以確保奈米材料的安全使用。

JRC 積極提供歐盟制訂奈米材料領域的政策所需的科學證據，主要聚焦於促進整個歐盟內有統一和標準化的分析方法，提供參考物質，並改進和統一安全評估方法。JRC 與其他研究單位合作，從事開發和驗證方法來檢測和辨識消費產品中的奈米材料，如防曬霜、食品 and 食品接觸的材料，以及採用和優化奈米材料的危害評估的體外試驗方法。此外，JRC 進行實驗室間的比對研究，維護代表性奈米材料的安全測試樣本庫，並開發奈米尺度的參考物質。在參與這項研究工作的同時，JRC 還積極參與其他工作：

- 參與相關工作小組，標準機構和委員會，包括歐洲標準委員會(European Committee for Standardisation, CEN)和國際標準化組織(ISO)的活動。

- 參與人造奈米材料的安全性評估有關的 OECD 委員會和工作小組。
- 協調會員國代表小組(歐盟國家協調者)以決定測試方法規則(Reg (EC) No 440/2008)中的奈米材料和其他化學品的測試方法和整體測試策略。

此外，JRC 已經建立並維護一個 JRC NANOhub 網頁(<http://www.nanohub.eu>)，它是一個致力於奈米材料的物理、化學和毒理資訊管理的全面性 IT 平台(歐盟 Joint Research Centre-3)。

### **OECD 的奈米物質的法規進展**

經濟合作與發展組織的工程奈米物質工作小組執行了一項自願方案和法規程序的合作計畫，蒐集各國法規所提的奈米物質的資訊，以了解相關的法規活動與變化趨勢。OECD 已在 2010 年 8 月公佈 2006-2009 年各國的調查現況，並於 2011 年 12 月發表 2006-2009 年調查現況的分析報告(*ENV/JM/MONO(2011)52*)。此報告針對各國的回覆進行分析及比較，包括：(1) 法規更新和奈米物質定義的資訊；(2) 法規；(3) 已申報的奈米物質種類與數量、申報的啟動量、風險評估的結果及風險管理的措施。OECD 目前已完成 7 個國家的 17 種法規制度的調查分析，這 7 個國家分別為澳大利亞、加拿大、日本、瑞典、瑞士、英國和美國。在奈米物質的法規進展方面，除了瑞士的危險物質和其製備的保護條例、加拿大新制定的食品與藥物法及奈米物質定義的一部分進展，國際法規的概況自 2008 年起大致維持不變。部分國家在奈米物質定義的發展已有些許進步，預期在不久的將來其他國家也會跟進。在 2006-2009 年間只有兩個國家(加拿大、美國)的法規針對奈米物質有明確的定義，為尺寸分佈在 1-100 nm 之間。詳細的內容請參考 4.2.3 節。

### **REACH 對奈米物質的管制議題**

在奈米物質監管的議題上，在歐洲委員會(European Commission, EC)歷經三年的討論後，許多管理奈米物質的現有的法規的實際成效仍然存在許多問題。REACH 被認為是監控奈米物質健康、安全和環境風險的法規基礎，特別是 REACH 的註冊被視為是填補奈米物質知識缺口的理想工具。然而，首次註冊階段能收集的資訊有限，顯示"REACH"對奈米物質的規範並沒有達到預期的效果。

一個由非營利組織國際環境法中心(Center for International Environmental Law, CIEL)所提出名為「REACH 未能有效規範：REACH 為何無法規範奈米物質和補救措施」的報告中指出：歐盟規範化學品的主要法規"REACH"未能有效定義或控制奈米物質。奈米物質為具有特

別性質的極小工程微粒，目前已廣泛且快速的被應用於化妝品、服裝、消費性電子產品和其他產品中。

該報告的作者 David Azoulay 提到：「三年前委員會宣布奈米物質應涵蓋在 REACH 法規中，但一直以來缺乏或只有一點點潛在風險資訊的奈米物質仍不斷進入歐洲市場，違反 REACH 「沒數據就沒市場」的原則。該法規仍有法律上的缺口及不足 (legal gaps and shortcomings)，無法用來有效規範奈米物質」(CIEL 網站)。

該報告指出奈米物質在 REACH 註冊階段時的四個關鍵缺口(key gaps)，如下所示：

1. REACH 法規沒有針對奈米物質加以定義，且沒有針對奈米物質訂定特別的條例；
2. 大多數奈米物質在 2018 年前無需註冊，但目前仍然可以進入歐洲市場；
3. REACH 註冊的時程取決於化學品的噸數，但實際上遺漏了所有的奈米物質，因為目前大部分的奈米物質均為少量生產；
4. REACH 測試準則沒有考慮到奈米物質的特殊性質。

該報告亦探討可能的補救措施，有人建議重新討論 REACH 以增加奈米技術的特別條例，但這在政治上是不可可能的，也可能弱化現有法令。也有人建議改變技術指引，然而研究顯示這些解決方案並無法彌補現有的法律缺口。

該報告建議制定獨立的法規，使其與原化學法規有一致性但針對奈米物質作修飾，而不修改 REACH。作者提到「REACH 為瞭解和規範奈米物質的實用工具，但需輔以填補漏洞的”奈米補丁”(nano patch)」，如此將可建立一個清楚且具有法律約束力的奈米物質法規，創造一個透明和符合預期的法律環境以促進奈米物質的生產和使用。

這個解決方案應該更具有彈性及未來可調整性，而不需對 REACH 做額外的改變。Azoulay 提到「為奈米物質制訂法規時，保留彈性是十分重要的」。「我們對於奈米物質的理解非常有限，但了解會持續的增加，因此法規也需要與時俱進」。

此研究指出 REACH 無法考慮到奈米物質特殊性質的四個方面：

1. 奈米物質的鑑定：REACH 目前未定義奈米物質，而是讓註冊者決定某物質是否為奈米物質。因此最後註冊者都是根據自己的標準決定。這種情況不僅使 REACH 的實施產生混亂，也可能會嚴重影響目前使用 REACH 以取得市場上奈米物質資訊的主要監管工具，及作為定義和執行風險管理所做的許多努力。
2. 列為逐步管制(phase-in)的奈米物質：REACH 將新的和現有的化學物質作一區分，已進入市場但法規尚未生效的(即逐步管制物質)物質和新物質(即非逐步管制物質)。以 REACH 目前已在施行中的政策為例，若某物質的塊材(bulk form)是逐步管制物質，則有相同化學成分的奈



米物質，無論其是否為新的物質，都受惠於塊材版本(bulk version)的逐步管制狀態，因此若某奈米物質衍生於逐步管制的塊材或有相同的化學成分時，在 2013 年的期限前單一註冊者生產或進口的數量即使每年超過 100 噸，仍無需註冊；單一註冊者每年註冊製造或進口量若為 1-100 噸，則直到 2018 年可不需登記。由於目前市場上銷售的絕大多數的奈米物質皆衍生於“母材”(parent substances)，因此都將受惠於此規定而可延遲登記，即使違反了 REACH 的“無數據無市場”原則。

3. 噸數門檻及奈米物質：根據 REACH 的規範，年產量決定了某物質是否列入及如何被 REACH 管制。若該物質產量越多，則需提供愈多的數據，且需要愈早註冊。

REACH 的註冊申請僅適用年產量至少一噸以上的生產商或進口商，但此門檻無法規範通常為小量製造的奈米物質。此外，在少數情況下，即使單一製造商或進口商的奈米物質年產量超過一噸以上的註冊門檻，但因受惠於逐步管制物質的狀態，導致註冊時只需提供該物質的物理特性資料，而無須提供其他更重要的毒理學和生態毒理學的資訊，該物質的暴露資訊也無須提供，此資訊僅針對十分有風險疑慮的物質才需提供。在整體供應鏈上的資訊獲取，也有相同的問題。

4. 風險評估的條例：根據新興市場和新定義的健康風險科學委員會(SCENIHR)、獨立的研究人員和以上討論的其他限制，在 REACH 規範下要求的奈米物質的風險評估資訊都依據測試指引(testing guidelines)而得，但此規範並未考慮到奈米物質的特殊危害和暴露途徑。此外，當某塊材的特性被認定為無危害(non-hazardous)時，此分類將會套用到該塊材所衍生出的奈米物質上(nano-form)，而無需提供額外的數據。因此，一個奈米物質在其生命週期內有可能無需作任何特性評估。由於這些限制，目前 REACH 仍不足以協助決策者管理奈米物質的風險。

目前奈米物質的 REACH 實施計畫(RIPoN 1, 2 and 3)，即是為了解決上述的問題。其中 RIPoN 1 的目的是為了調適物質定義的規則(定義技術指引文件(Technical Guidance Document, TGD))以釐清 REACH 法規在奈米物質上實施的適用性。將奈米物質視為(1)已定義完整的物質或為(2)特定化學成分和額外標識的物質。

雖然這些方案有些助益，但上述提到的許多法規問題仍然存在，特別是噸位的門檻及不適當的傳統危害和暴露的檢驗準則。此外，物質定義多不具法律約束力，若想透過修改法規解決，可能會造成執法的混亂，使得過去使用 REACH 管制奈米物質之主要法規的努力白費。因此，需將 REACH 在法規架構上進行改變，才可將其作為監管奈米物質的基石。

選項 1：修正 REACH 文本及其附件和技術指引文件

填補 REACH 註冊階段中定義奈米物質的缺口，至少需要：

- 在一般“化學物質”的定義之後，在第 3 章(20)REACH 文本中增加奈米物質的定義。
- 在第 3 章中不將奈米物質視為逐步管制物質。
- 在第 7 章(4)“奈米物質”的定義中，使用特定(或更低)的噸位門檻，第六章也需隨之修改。
- 修改第 14 章(1)要求奈米物質的註冊檔案需包括化學安全評估，以達到“更高層級的人體健康和環境保護”。最後，藉由修訂附件 6 到 10(Annexes VI to X)更新測試和風險評估條文和指引，使其包括特定的奈米物質的條文，做為技術指引文件。

這些建議將有很長的路要走，以確保在 REACH 規範下，於註冊過程中能提供奈米物質必要的資訊。另外修改 REACH 的其他條例、附件和指引也是必要的，以彌補 REACH 的其他核心要素：包括評估、授權和限制對奈米物質規範的不足。

選項 2：開發獨立的法規而不修改 REACH 本身的法規

可能的替代方案為發展一套獨立的法規，明定 REACH 的工具和法規如何適用於奈米物質，列出奈米物質管理的一般性原則，所有的條款與 REACH 定義的一致，並使用委員會的建議定義奈米物質，其他條例包含建立以 10 公斤做為生產/進口的註冊門檻，與註冊的期限。此獨立的法規可視為“奈米補丁”(nano patch)，它提供了簡單的解決方案，使 REACH 更適用於奈米物質的特殊性質，以上的選項可因應不斷改變的奈米物質的情況，而無需對 REACH 增加複雜性(CIEL 網站)。

### **歐洲議會要求新技術和有害物質的潛在風險必須進行評估**

歐洲議會(European Parliament, EP)於 2011 年 12 月於歐盟 2007-2012 年的“工作場所健康和安全的策略”期中審查會上通過決議，要求立法以確保奈米物質將受到目前歐洲的職業健康和安法法規監管，並要求新技術和有害物質的潛在風險必須進行評估，以保護工人的健康及安全(European Parliament 網站)。歐盟執行委員會(European Commission, EC)於 2011 年 12 月要求“新興和新發現的健康風險科學委員會”(Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, SCENIHR)針對奈米銀提供安全、健康和環境影響和抗菌性作用的科學意見。EC 認為最新的文獻顯示奈米銀可能不會危害人體，但數據尚不足以進行全面性的風險評估，EC 並要求 SCENIHR 評估奈米銀的使用是否會比傳統的銀產生額外的風險，特別是在醫療照護和消費電子產品方面，並評估用於抗菌的奈米銀是否會造成微生物對銀的抗藥性(Nano and Other Emerging Technologies Blog 網站)。

歐洲環境署和環境相關的非政府組織、消費者組織與貿易協會一齊對歐盟執委會於 2012

年 10 月 3 日發表的奈米物質第二次法規審查結論表達重大關切。10 月 23 日，在「給歐盟執委會的一封信」中，歐洲環境署與非政府組織對於歐盟執委會將工業利益而不是人體健康及環境保護放在優先位置的不一致性溝通文件提出主要疑慮。

歐洲環境署奈米物質與化學品政策辦公室的資深官員 Tatiana Santos 說，歐盟執委會無法利用此文件實施預防原則，一方面歐盟執委會的一個工作文件報告顯示暴露於奈米物質的確可能有對人體健康造成傷害的風險存在，但歐盟執委會卻利用目前已存在的不確定性而假設沒有數據時奈米物質即無傷害性，亦即沒有什麼作為。例如，歐盟執委會未能考慮到國際癌症研究機構與其他可靠的研究認定二氧化鈦及碳黑為可能致癌的奈米物質的最新研究結論，忽略這些研究導致歐盟執委會誤將這些物質認定為無害。

非政府組織聯盟承認現有的資訊收集計畫是不標準的。但歐盟執委會並沒有利用這次審查機會提出建立社區性的奈米物質清單的工作，這樣的奈米物質清單是提供令人滿意資訊的唯一解決辦法，避免國家性的風險擴散，而無法讓所有歐洲公民同樣獲取他們所暴露的奈米產品資訊。並非所有歐洲國家已經有或正在計畫全國性的奈米物質註冊。最後歐盟執委會的審查完全忽略損害化學品註冊、評估、授權與限制法規(Registration Evaluation and Authorization of Chemicals, REACH)的漏洞，而將奈米物質視同一般物質。

今年初歐洲環境署支持國際環境法中心(Center for International Environmental Law, CIEL)，勞工組織、消費者、環境非政府組織和 9 個歐盟成員國提出採用“奈米補丁”的建議，以減少 REACH 的漏洞。此建議希望歐盟執委會在 2012 年 6 月提出“奈米補丁”法規，但歐盟執委會選擇忽視此提議，甚至拒絕在法規審查中考慮此項方案。歐洲環境署奈米物質與化學品政策辦公室的資深官員 Tatiana Santos 的結論指出，“歐盟執委會正失去管制奈米物質的領導地位。我們不能支持創新但卻忽視人體健康及環境保護，如果沒有民眾的支持，奈米技術是沒有前途的。”

2012 年 8 月 31 日時，歐盟委員會(European Commission, EC)下的消費者安全科學委員會(Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS)徵求化妝品中的奈米材料的安全評估專家。

化妝品法規中 EC 編號 1223/2009 號的條例第 16 條，任何含有奈米材料的化妝品產品，必須在上市前 6 個月通知 EC。有安全疑慮時，EC 將要求 SCCS 提供意見。根據 EC 網站的資料，為滿足奈米物質安全性評估的需求，歐盟健康及消費者總署(Commission Health and Consumers Directorate General)希望能找到可協助 SCCS 的專家。工作小組正在尋找具有奈米材料知識的專家，特別是化妝品產品的領域，包括幾個方面(Nano and Other Emerging Chemical

Technologies Blog 網站)：

- 特性
- 化學
- 全身毒性
- 遺傳毒性
- 人體暴露(包括吸入)
- 在體外和替代性方法
- 對人類健康的風險評估

### **OECD 成立工作小組負責人造奈米物質對於人類健康和環境安全問題**

OECD 於 2006 年 9 月成立人造奈米物質工作小組(WPMN)負責人造奈米物質安全計劃的施行，此計畫著重於人造奈米物質對於人類健康和環境安全問題，並促進人造奈米物質對人類健康和環境安全的國際合作，包含人造奈米物質的安全測試和風險評估。OECD 近日發表 ENV/JM/MONO(2011)54 的研究報告，提供代表國及其他利益相關者一個國內及國際層面上的人造奈米物質生命週期研究現況，以分享人造奈米物質安全的經驗和專業，並確定未來的合作和協調機會。

WPMN 於 2009 年 3 月同意執行新的研究計畫 SG 9，歐盟目前有關 SG9「人造奈米物質的環境永續應用」的相關計畫很多，列舉如下(ENV/JM/MONO(2011)54)：

- NANOSUSTAIN：針對奈米技術產品，利用危害特性量測和生命週期評估方法，發展出可持續的解決方案。
- PROSUITE：評估未來技術永續性的標準化方法的發展與應
- NANOPOLYTOX：各種工業應用使用的奈米聚合物在加工、風化和回收時衍生的奈米物質毒性影響。
- NANOFATE：環境奈米微粒宿命評估和毒性。
- NANOHOUSE：用於房屋塗料的奈米產品生命週期。
- Nanex：人造奈米物質暴露情境的發展。
- ENFIRO：環境相容的阻燃劑(environment-compatible flame retardants)的生命週期評估(模型案例研究)
- ECOPHARMABUILDING：製藥廠房的生態-創新的永續生命週期評估工具

### 三、國際間的法規與政策進展

#### 世界衛生組織發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告

針對發展「保護工人免於人工奈米物質之潛在風險」的指導方針所需的相關內容和重點，世界衛生組織(WHO)已擬定一份背景文件草案，並刊登在 2011 年 3 月的合作中心連絡通訊期刊中。這份作為指導方針的首要的背景文件被指引發展小組用於找出並解決關鍵問題。WHO 將背景文件及同儕審核評論發佈在計畫網路上 ([http://www.who.int/occupational\\_health/topics/nanotechnologies/en/](http://www.who.int/occupational_health/topics/nanotechnologies/en/))，確保指導方針在建立過程中的透明度與利益相關者的參與度，同時在 2012 年 3 月 31 日大眾可對這份背景文件發表自己的評論。

製造商大量使用這些以奈米結構為基礎而迅速發展的新技術，使各國家的工人面臨新風險。奈米物質的應用項目越來越多，包括化妝品、食物包裝、衣物、消毒劑、表面塗料及油漆。這些奈米物質大部分的製造過程都相當簡單，且集中在中低收入的國家。在動物上的毒性研究指出，暴露於某些奈米物質會造成肺部發炎及纖維化等不良影響。據估計，2012 年全球共有 40 萬工人從事奈米產業，而在 2020 年這數字將成長到 600 萬人 ([www.nano.gov/nanotech-101/nanotechnology-facts](http://www.nano.gov/nanotech-101/nanotechnology-facts))。這份「保護工人免於人工奈米物質之潛在風險」指導方針的目標是促進改善當工人暴露於大範圍含奈米物質的作業環境時的職業健康及安全。

WHO 指導方針的發展資金是透過 WHO、U.S.、IOSH 及來自全球各地、組織的專家的實質捐助，而目前迫切需要外部資金來舉辦與計畫相關的大型活動，如邀請學者參與專案會議、舉辦專家會議、草擬與翻譯指導方針、執行文件與試驗性測試。這些活動會連續舉辦兩年以上，並於 2012 年開始發展指導方針，額外的一年做為執行階段。WHO 正在試圖和可能贊助商對話以尋求額外的支持者(CDC 網站)。

#### 奈米塗層農產品貿易的國際標準

以奈米科技製成的食物、健康產品及食物包裝材料已可在某些國家銷售，尚有產品和應用還在研究及開發的階段，有些可能即將進入市場。有鑑於這樣的進步，預計在未來幾年將有更多的奈米技術衍生食品可提供給消費者。

世界衛生組織(WHO)/聯合國農糧組織(FAO)的專家小組指出，農業奈米技術產品已出現在市場，且有更多的產品將走向商業化。世界衛生組織和聯合國農糧組織皆為國際食品標準

委員會(Codex)的上級單位，Codex 為國際食品標準的制定機構，但目前 Codex 尚未通過任何農業奈米技術的標準，甚至也沒有開始著手制定這類的標準來保護消費者的健康，即使這些均為它的使命。我們要問的是，對於市場上使用農業奈米技術的產品若沒有任何規定是一種進步嗎？

儘管有其侷限性，Codex 為開始發展此奈米技術的多面向標準的適當機構，本文調查了 Codex 為工程奈米尺度材料(Engineered Nanoscale Materials, ENMs)制定標準的過程和一些挑戰，包含一般的挑戰和二氧化矽運用在食品包裝的特殊挑戰。即使有更多無機工程奈米尺度材料慢性暴露對腸胃影響的公開研究數據，尤其是金屬氧化物方面，農業奈米科技的標準及指引制定仍是一項不容易的工作，其難度不單只存在於 Codex 標準對食品衛生檢驗與動植物檢疫措施協定(WTO SPS agreement)的從屬關係，也不是因 FAO 及 WHO 會員國提供極少的資金給舉辦次數並不頻繁的專家會議。

奈米科技對 Codex 的數值定義，及標準與消費者健康保護的關聯性才是造成全面性挑戰的主因。舉例來說，由於工程奈米材料的質量太小，以致無法成為造成人體危害之奈米金屬氧化物生物累積量的指標，而 Codex 中所有金屬氧化添加物的有關條款也需要有奈米版本，工程奈米材料在獸醫用藥和殺蟲劑中的最大可殘留量需針對奈米材料作修訂，食品檢驗和認證系統、農業奈米科技產品的採樣和測試、以及其他議題上也需作一些修改。

即使是資源不足的機構如農糧組織、世界衛生組織及 Codex，政治考量仍是十分重要的。由於農糧組織和世界衛生組織承認，一些農業奈米科技產品已經進入貿易市場，Codex 必須履行保護消費者健康的責任，該委員會下屆會議應承諾將制定農業奈米科技的標準工作納入其策略規劃中，並要求 Codex 提出工作計畫、進度及預算，以發展農業奈米科技的標準和測試指引。Codex 制定農業奈米科技標準的承諾，將是政治上和技術上對其他機構施壓重要的第一步，促使它們可完成足夠的工作以協助 Codex 面對奈米科技在農業和食品上應用的標準制定的挑戰(FOOD navigator.com 網站)。

#### **中國學者對於奈米安全研究的呼籲-工業發展需要暴露調查與更嚴謹的法規**

關於奈米安全研究，令人擔憂的事情(菜單)為：拿中國執行力不足的化學安全法規，加上其產品安全的污點記錄，再混合蓬勃發展的奈米技術工業的不確定風險。中國的研究學者在北京舉辦的第六屆奈米毒理國際研討會中表示，解決這個複雜議題的方法在於中國應展開更廣泛的安全性研究及加強合成奈米材料的法規管制。北京中國科學院國家奈米科學中心(National Center for Nanoscience and Technology, NCNST)副所長 Zhao Yuliang 說：「我們當然不

願意讓安全問題成為奈米產品的貿易障礙，這是唯一使中國在奈米科技領域保有競爭力的方式。」。

中國於奈米技術的投資金額在過去十年已迅速的成長，該領域的專利申請已超越歐洲與美國(Patent boom)。奈米微粒是指直徑介於 1 至 100 奈米的微粒，其化學性質和其塊才不同，潛在毒性根據不同特性而變化，如大小、表面積及披覆層。在 2009 年，學者聲稱奈米微粒為北京一座印刷廠內七名作業員的肺部損傷的主因，其中兩人後來已死亡(Nature 460, 937; 2009)。然而，就目前而言，中國大眾對此仍無動於衷。大連理工大學的倫理學家 Wang Guoyu 研究調查指出，6000 名中國受訪者中有將近 80% 的受訪者表示他們並不擔心奈米微粒的安全。學者在會議中表示我們需要更嚴謹的安全性測試，特別是對於人體可吸收的奈米微粒產品，如食物及化妝品，該種奈米微粒具有特殊的顏色與組織。但工人在處理奈米物質的職場暴露可能存在很大的風險：中國的工作場所安全法規並未確實執行，且他們對處理的奈米微粒並沒有特定的限值。為了解決「目前主要的挑戰在於釐清是什麼特性造成奈米微粒的危害性」問題，中國的研究員明年將連同歐盟、美國及巴西一起執行一項研究資金達 1300 萬歐元(1700 萬美金)，名為 Nanosolutions 的計畫，並依照材料特性、毒性研究及生物資訊數據建構一個奈米安全分類系統。初期將著重在 30 種左右的物質，如奈米碳管、二氧化鈦及銀奈米微粒，該研究團隊將利用高通量技術篩選(high-throughput screening)出最具毒性的奈米微粒，並探討奈米微粒在動物試驗中的生物效應。這些數據可用來開發電腦軟體以預測其它奈米物質的潛在危害。這軟體對全世界的工業及管理機構來說是一個很有用的工具幫助工業從一開始就設計出安全的奈米材料。

研究暴露在奈米物質環境中的工人可以得到更進一步的見解。自去年來，中國國家奈米科學中心 (National Center for Nanoscience and Technology, China)Chen Chunying 的研究團隊已開始監測三家具不同安全實務的工廠內奈米物質的化學暴露濃度。這些研究員希望他們的數據能幫助政府在制定工作場所的法規時能涵蓋奈米微粒。由於中國的出口產品越來越有可能夾帶著奈米技術，完整的法規不僅可保障人民，更能增進全球對於奈米技術的大眾接受度(Nature, 2012)。

#### **澳洲工作安全委員會建議將奈米碳管歸類為有害化學物質**

2012 年 10 月 22 日，澳洲工作安全委員會發佈一則報告，標題為「奈米碳管對人類健康危害評估及分類」，此報告中亦列出了相關資料表。此報告建議應將多壁奈米碳管歸類為有害

物質，除非毒性或是其他相關數據顯示某些特定形式的奈米碳管無害。在澳洲工作安全委員會的奈米科技工作健康與安全計畫之下，澳洲「國家工業化學品申報及評估署」(NICNAS)準備此份報告。澳洲國家工業化學品申報及評估署針對奈米碳管的毒性進行廣泛的文獻回顧，得到的結論指出多壁奈米碳管可能會藉由延長或是重複吸入性暴露的途徑而對人體肺部造成傷害。此報告建議將奈米碳管歸類為重複或長期吸入暴露的危害及致癌性物質。

澳洲國家工業化學品通報評估署發現對於其它所有的測試終點而言，奈米碳管並沒有被歸類為有害化學物質，或是由於相關數據的不足而無法將其歸類為有害物質。該報告所列的資料表總結了所有關鍵性的發現，並且針對奈米碳管對於製造者、輸入者、經營商及從事、製造或是使用含有奈米碳管相關產品的從業人員所產生的影響進行討論(NOECT Blog 網站)。

### 法國頒佈奈米物質的強制申報法規

今年二月，經歷多次會議程序後，法國政府頒佈了奈米物質的強制申報法規(Décret n° 2012-232 du 17 février 2012)，創了歐洲的首例。法規的目的在於收集奈米物質的有用資訊(如：特性、應用、毒理及生態毒理資訊)，以深入了解市場上奈米物質的生產、進口及市場分佈的量，並確保其可溯性。

該法令定義「奈米微粒物質」為奈米尺寸的工程物質，包含一次顆粒(primary particle)、聚集體(aggregates)或團粒(agglomerates)。這個解釋和歐盟(European Commission, EC)於2011年正式通過對奈米物質的解釋類似，也包含富勒希、石墨烯(graphene flake)及奈米碳管。該法令適用於單純奈米物質或奈米物質與其他物質的混合物，且從2013年五月開始，強制凡是上一年產生、散佈或進口超過100公克的奈米尺寸物質，皆需要於每年五月向法國國家食品安全環境勞工署(ANSES)提出申報，如果不遵守此強制登記制度則會處以罰款。

該資訊由法國國家食品安全環境勞工局於2012年八月公布，需要申報的資訊內容為：

#### 1. 申報人的身分

該申報的內容必須明確說明申報人及其在供應鏈(生產商、經銷商或進口商)的角色，及商業活動的種類。申報人在從事研究及開發行為時，在當奈米物質流入市場，即需要申報。

#### 2. 奈米物質的種類

奈米物質的製造、使用及分佈特性資訊，包含：(1)該物質的化學鑑別。申報人必須指明：該物質獨立存在，或包含在混合物中，或與其他物質結合且使用時可能會被萃取或釋放出；(2)混合物的物理狀態(固態、液態、氣態或粉末)；(3)商品名稱；(4)平均微粒粒徑及量化此參數的方法；(5)微粒數目分布及量化此參數方法；(6)聚集(aggregation)及團聚(agglomeration)程



度；(7)微粒的形狀及用以確認該參數的方法；(8)披覆物的描述；(9)REACH(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances)登記號碼(若該物質已被註冊)；(10)污染濃度(如適用時)；(11)結晶結構(如適用時)；(12)表面積及用於確認該參數的方法；(13)表面電荷(界達電位及相對的pH值)。

### 3. 年度噸數

申報前一年度奈米物質製造、分布及進口量的資訊。

### 4. 物質的使用

申報人必須明確說明所有物質的預期使用。當奈米物質進入市場，必須陳述其商業名稱。也可選擇性說明該物質的使用產生的特性。

### 5. 指明接受奈米物質專業人士的身分

除了申請人的身分及物質的化學名稱外，所有報告的資訊都會自動列為機密。在奈米物質應用於研究及發展時，還可申請額外的保護措施以保護智慧財產權及防止對生意產生不利的影響。此第一個國家級奈米物質的強制申報法規將於2013年在法國生效，為歐洲的先驅，比利時及義大利也提出了類似的報告法規及發展協調性的資料庫。在理想的情況下，這種一致性的數據庫的建置活動能幫助歐洲對於奈米科技發展的情況能更進一步了解，且能輔助REACH(SafeNano 網站)。

## 四、台灣的奈米科技現行法律規範

### 化學物質管理

我國已開始修法將奈米物質列入化學物質管理法中，修訂的化學物質源頭登錄法源(勞工安全衛生法第12條及毒性化學物質管理法第7-1條)，目前仍在立法程序中。未來我國將逐步將奈米運作納入，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。

另外，因為我國原化學清單初稿並未包括奈米物質，對於奈米物質運作提報未能完整掌握，所以2012年4月18日行政院勞工委員會發佈「既有化學物質增補提報作業要點」，供廠商參與增補提報，以更新我國既有化學物質清單初稿。2012年的清單增補總成果顯示，既有化學物質增補提報作業新增收錄了超過2,000筆的化學物質，這些物質進行增補提報時須選擇該物質運作是否為奈米尺寸，此次增補作業共計新增26種奈米物質，但均非OECD所列之13種工程奈米物質(OECD, 2010)。

### 奈米標章

奈米技術產品市場日益增多，為提升奈米技術產品之品質與形象，保障民眾消費權益，進而促成國內奈米產業之健全發展，經濟部主導推動「奈米標章驗證體系」，以促進奈米科技發展及推廣奈米產品應用。由奈米標章專業執行機構邀國內相關學者專家，組成工作小組，起草制定產品規範草案，作為奈米標章產品檢測確認及審查的依據。依產品規範的試驗方法，將業者申請的產品，交由檢測機構確認其測試結果是否符合產品規範。奈米標章使用期限為三年，期限屆滿自動失效。奈米標章驗證合約書期限屆滿前二至六個月，廠商應申請續約驗證。經濟部工業局得不定期對奈米標章產品實施實地查證或產品抽驗等追蹤管理，獲得奈米標章產品驗證之廠商不得無故規避、妨礙或拒絕。

奈米標章對奈米技術產品的驗證重點，包括產品的奈米性、功能性及其他要求：(i) 奈米性：確認奈米粒徑尺度需小於 100 nm 或具有奈米結構者；(ii) 功能性：較原傳統產品增加新功能或增強原有功能，如奈米技術紡織品，可能增加抗菌功能，或增強抗紫外線、保暖、散熱...等功能者；(iii) 其他要求：產品安全由主管機關審理。奈米技術產品如受其他法定管制，需遵守相關要求；耐久性亦需符合產業一般要求。目前已通過申請的有效奈米標章廠商共計 34 家，通過奈米產品驗證規範的產品分類共有 35 種，如表 4.1.1 所示，共計 1150 項產品。已開放奈米標章產品驗證規範項目共 41 項，具有奈米標章認證資格的實驗室共 12 家。此奈米標章制度為國際首創，制度設計領先全球。

表 4.1.1 已通過奈米產品驗證規範的產品類別

序號	認可產品類別	序號	認可產品類別
1	奈米光觸媒脫臭塗料	19	奈米銀抗菌工業用塑膠容器
2	奈米光觸媒抗菌陶瓷面磚	20	奈米改質耐磨耗合成皮自行車座墊
3	奈米光觸媒抗菌燈管	21	奈米木質用防火塗料
4	奈米光觸媒抗污陶瓷面磚	22	奈米礦物遠紅外線紡織品
5	奈米光觸媒抗污塗料	23	奈米鍍膜紫外線防護家飾用紡織品
6	奈米改質耐磨耗 PU 合成皮革	24	奈米銀抗菌衣著用紡織品
7	奈米改質耐磨耗合成皮革用 PU 樹脂	25	奈米礦物抗 UV/IR 衣著用紡織品
8	奈米表面處理抗污衛生陶瓷器	26	奈米表面塗裝高耐候鋁型材
9	奈米光觸媒空氣靜化燈	27	奈米光觸媒自我潔淨聚碳酸酯建材
10	奈米光觸媒空氣清淨濾網	28	奈米抗縮耐熱發泡被覆材料
11	奈米光觸媒空氣清淨機	29	奈米改質瞬間涼感紡織品
12	奈米表面處理抗污金屬隔板	30	奈米結構雙疏防污建築塗料
13	奈米銀抗菌家飾用紡織品	31	奈米銀抗菌塑膠馬桶蓋
14	奈米表面處理抗油污排油煙機	32	奈米銀抗菌消費性電子產品外殼

序號	認可產品類別	序號	認可產品類別
15	奈米撥水易潔汽車蠟	33	奈米金屬氧化物抗菌木質板
16	奈米銀抗菌大理石	34	奈米金屬氧化物透明隔熱膜
17	奈米銀抗菌襪	35	奈米銀抗菌衛生陶瓷器
18	奈米表面處理防蝕金屬扣件		

101年8月17日提報經濟部工業局奈米標章推行審議會審議案決議，公告新通過三項奈米產品驗證規範，目前已通過共41項驗證規範如表4.1.2所示：

表 4.1.2 已通過的奈米產品驗證規範

序號	奈米產品驗證規範
1	TN-001 奈米光觸媒脫臭塗料驗證規範
2	TN-002 奈米光觸媒抗菌陶瓷面磚驗證規範
3	TN-003 奈米光觸媒抗菌燈管驗證規範
4	TN-004 奈米光觸媒抗污陶瓷面磚驗證規範
5	TN-005 奈米光觸媒抗污塗料驗證規範
6	TN-006 奈米改質耐磨耗PU合成皮革驗證規範
7	TN-007 奈米改質耐磨耗合成皮革用PU樹脂驗證規範
8	TN-008 奈米表面處理抗污衛生陶瓷器驗證規範
9	TN-009 奈米光觸媒空氣淨化燈驗證規範
10	TN-010 奈米光觸媒空氣清淨濾網驗證規範
11	TN-011 奈米光觸媒空氣清淨機驗證規範
12	TN-012 奈米表面處理抗污金屬隔板驗證規範
13	TN-013 奈米銀抗菌家飾用紡織品驗證規範
14	TN-014 奈米表面處理抗油污排油煙機驗證規範
15	TN-015 奈米撥水易潔汽車蠟驗證規範
16	TN-016 奈米銀抗菌大理石驗證規範
17	TN-017 奈米銀抗菌襪驗證規範
18	TN-018 奈米表面處理防蝕金屬扣件驗證規範
19	TN-019 奈米銀抗菌工業用塑膠容器驗證規範
20	TN-020 奈米改質耐磨耗合成皮自行車座墊驗證規範
21	TN-021 奈米木質用防火塗料驗證規範
22	TN-022 奈米礦物遠紅外線紡織品驗證規範
23	TN-023 奈米鍍膜紫外線防護家飾用紡織品驗證規範
24	TN-024 奈米銀抗菌衣著用紡織品驗證規範
25	TN-025 奈米礦物抗UV/IR衣著用紡織品驗證規範
26	TN-026 奈米表面塗裝高耐候鋁型材驗證規範
27	TN-027 奈米光觸媒自我潔淨聚碳酸酯建材驗證規範
28	TN-028 奈米抗縮耐熱發泡被覆材驗證規範

序號	奈米產品驗證規範
29	TN-029 奈米改質瞬間涼感紡織品驗證規範
30	TN-030 奈米結構雙疏防污建築塗料驗證規範
31	TN-031 奈米光觸媒自我潔淨塗料驗證規範
32	TN-032 奈米金屬氧化物抗菌木質板驗證規範
33	TN-033 奈米銀抗菌消費性電子產品外殼驗證規範
34	TN-034 奈米金屬氧化物透明隔熱膜驗證規範
35	TN-035 奈米銀抗菌衛生陶瓷器驗證規範
36	TN-036 奈米銀抗菌塑膠馬桶蓋驗證規範
37	TN-037 奈米金屬氧化物保暖衣著用紡織品驗證規範
38	TN-038 奈米銀抗菌馬桶用水箱塑膠零件驗證規範
39	TN-039 奈米銀抗菌室內裝修用水性塗料驗證規範
40	TN-040 奈米光觸媒抗菌塗料驗證規範
41	TN-041 奈米表面處理抗污陶瓷面磚驗證規範

(經濟部工業局: 奈米標章網站)

**奈米物質暴露及控制**

勞工安全衛生研究所(IOSH)已於 2011 年 1 月 26 日公佈的「奈米技術實驗室奈米物質暴露控制手冊」提供國內奈米產業擬訂奈米物質暴露及控制策略參考，並於本年度委託學者—成功大學環境醫學研究所蔡朋枝教授，從事奈米技術實驗室奈米物質暴露控制管理的輔導計畫，主要工作項目為宣導該手冊、協助奈米產業廠商依該手冊在奈米工作場所執行相關措施、工作場所奈米微粒暴露量測及評估控制狀況，以掌握目前國內奈米產業工作場所的奈米微粒逸散程度、濃度及控制狀況。有關國內奈米技術實驗室奈米物體暴露控制手冊的執行表格可參閱勞工安全衛生研究所網站。

**四、小結**

目前國際間主要國家的奈米科技的政策與法規有些進展，如美國 EPA 建議針對 17 項產前通知的 PMN 奈米物質進行重大新使用規定 SNUR 的管制，其中 15 項化學物質受到 TSCA 同意令的管制，NIOSH 也發布「實驗室工程奈米材料的一般性安全實務」指引，包含在實驗室和一些小量試驗性操作奈米材料時的工程控制和安全實務建議。在歐盟方面，歐洲委員會聯合研究中心 JRC 針對奈米微粒的法規及風險評估發行總結報告，以及國際環境法中心針對現行 REACH 對奈米物質的管制議題作探討；世界衛生組織則發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告，其它還有奈米塗層農產品貿易的國際標準等。我國有許多奈米物質由國外進口，添加奈米物質的產品外銷時若未遵守相關之規定，將造成貿易上的障礙，因此勢必要注意國際間的法規動態。我國化學物質源頭登錄法源依據，至目前為止仍在修法及立法程序

中。未來我國將逐步將奈米運作納入管理，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。由經濟部工業局主導推動的「奈米標章驗證體系」已邀國內相關學者專家組成工作小組，起草制定產品規範草案，除一般測試外，也要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗，以確保產品對人體健康及環境安全無潛在的危害。為了加強作業場所的奈米物質管制工作，建議工業局也可將奈米技術的EHS問題列入工廠輔導計畫中，以協助業者確保奈米產品的安全。

#### 4.1.2 奈米物質在環境的應用

由於奈米微粒具有高比表面積、高反應活性、形狀有關的光學、電子及催化等特性，做為氧化還原的活性媒介與觸媒深具潛力，而這些特性也吸引許多學者投入設計高效率的光學或化學催化物質，用於淨化受污染的水體和空氣(Zhao et al. 2011)。此外，不同型態的奈米物質如奈米微粒、奈米管、奈米絲及奈米纖維等，具備的功能如吸附、催化，它們與高分子的複合材料可用於氣體(如SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>等)、化學污染物(砷(arsenic)、鐵、錳、硝酸鹽、重金屬等)、有機污染物(脂肪族(aliphatic)及碳氫化合物芳香族(aromatic hydrocarbons))及生物體(如病毒、細菌、寄生蟲(parasites)和抗生素(antibiotics))的偵測及移除(Khin et al. 2012)。

高分子奈米複合材料(Polymer Nanocomposites, PNCs)已應用於削減不同環境介質如地下水、工業廢水、氣體及土壤中的污染物，其主要機制為催化降解(catalytic degradation)與吸附(adsorption)。此外，PNCs也已被大量研究於感測和檢測微量污染物，及減少污染物在環境中的排放(Zhao et al. 2011)。

常見的奈米微粒觸媒有奈米半導體物質如二氧化鈦(Mills and Hunte 1997; Fu et al. 2006; Konstantinou and Albanis 2004)、氧化鋅(Daneshvar et al. 2004; Lin et al. 2005)、硫化鎘(Zhu et al. 2009; Sathish et al. 2006; Liu et al. 1998; Datta et al. 2008)及三氧化鎢(Lu et al. 2010; Kwon et al. 2000); 零價金屬如零價鐵(Xu et al. 2010; Tong et al. 2010; Xiong et al. 2007; Liu and Zhang 2010; Ponder et al. 2000)、零價銅(Lin et al. 2005; Wu et al. 2009)、零價鋅(Song et al. 2008; Wang et al. 2008)，及雙金屬奈米微粒如Fe/Ni微粒(Dong et al. 2010; Guzzi 2005; Wang et al. 2008; Zhang et al. 2008; Elliott and Zhang 2001)、Fe/Al微粒(Barnes et al. 2010; Schrick et al. 2002)、Zn/Pd微粒(Rivero-Huguet and Marshall 2009)。它們通常做為觸媒或氧化還原劑，以降解除各種環境污染物，如多氯聯苯(Varanasi et al. 2007; Lee and Kang 2002)、偶氮染料(Zhu et al. 2009; Konstantinou and Albanis 2004; Daneshvar et al. 2004)、鹵化脂肪族(Xu et al. 2010; Tong

et al. 2010 ; Xiong et al. 2007 ; Dong et al. 2010 ; Kwon et al. 2000 ; Wang et al. 2008)、有機氣殺蟲劑(Wu et al. 2009 ; Song et al. 2008 ; Wang et al. 2008)、鹵化除草劑(Konstantinou et al. 2001)及硝基芳香族(Tong et al. 2010 ; Datta et al. 2008)。

奈米物質在環境的應用上已有許多進展，Zhao et al. (2011)曾回顧高分子奈米複合材料(Polymer Nanocomposites, PNCs)於環境的偵測及處理應用研究，Khin et al. (2012) 曾回顧各種奈米材料的環境整治及處理研究，Journal of Physical Chemistry C 也曾在2012年7月的第116冊122期出了一個TiO<sub>2</sub>虛擬特刊，針對TiO<sub>2</sub>奈米結構的重要物化特性及其應用進展作了一個詳細的回顧，內容包括光催化、太陽能電池、奈米結構設計及表面研究等方面(Kamat 2012a)，此特刊另有許多篇回顧論文，有些為基礎的材料科學研究成果。以上的文獻均為本文的重要參考依據。本節區分為奈米物質在水環境中的應用、奈米物質在空氣中的應用、國內奈米物質的環境應用研究現況及TiO<sub>2</sub>於能源與環境的應用研究現況等四部分，並於下面各小節一一作闡述。有關國內外奈米鐵在土壤及地下水的處理及整治的應用現況，可參見4.1.5節，不在此節中介紹。

#### 一、奈米物質在水環境的偵測及處理應用

為了努力解決水污染的問題，奈米物質應用於廢水處理已有快速且顯著的進展，包括光觸媒氧化、吸附/分離處理及生物整治(Huang et al. 2006; Zelmanov and Semiat 2008; Long et al. 2011; Pang et al. 2011a, 2011b)。然而，這些應用受限於許多因子如處理效率、操作方法、能源需求及經濟效益。近來，從資源管理與環境復育的觀點來看，奈米物質因具有高效率、符合成本效益及其環境友善性，而被認為可替代現有處理方法(Friedrich et al. 1998; Dimitrov 2006; Dastjerdi and Montazer 2010)。Xu et al. (2012)回顧鐵氧化物奈米材料技術用於廢水處理的奈米吸附劑及光催化之應用，指出近來在廢水處理處理方面，磁性奈米物質(Iram et al. 2010)、奈米碳管(Stafiej and Pyrzynska 2007)、活性碳(Kobya et al. 2005)及零價鐵(Ponder et al. 2000)已受到重視並大量使用於小規模試驗及現地應用。表4.1.2.1為Xu et al. (2012)整理功能化的氧化鐵奈米物質及其吸附能力的結果，其中Pang et al. (2011b)將磁性多孔吸附劑嫁接於聚乙烯亞胺(polyethylenimine, PEI)上對重金屬作高的吸附效率。吸附的過程以霍氏轉換紅外光分析(Fourier transform infrared, FTIR)進行確認，並以批次實驗進行吸附效果的評估。實驗結果顯示Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附受到pH值影響，pH值提升有利於金屬離子的移除。吸附作用在十分鐘內會達到平衡，且可利用擬二階反應模式描述。研究指出該吸附劑對於吸附這些金屬的等溫吸附曲線符合Langmuir模式，Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的最大吸附容量分別為157.8、138.8和

105.2 mg/g, 吸附效果 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ , 展現了良好的酸鹼穩定性。此外, 此吸附劑可用濃度為0.02 mol/L的乙二胺四乙酸(EDTA)溶液再生, 而不會有明顯吸附容量的損失。

然而, 以氧化鐵為基礎用於吸附重金屬的技術在應用方面仍尚未成熟。因此Xu et al. (2012)認為未來在奈米物質的知識擴充仍需更多的努力, 且氧化鐵奈米物質的轉換從實驗室到現地的應用包含很多的複合物。

表 4.1.2.1 功能化氧化鐵磁性奈米物質應用於重金屬的吸附(Xu et al. 2012)

Nanosorbents	Ligands	Heavy metals	Adsorption capacity
Mesoporous silica magnetite Magnetic iron-nickel oxide	-NH <sub>2</sub> -	Cu(II) Cr(VI)	The adsorbents showed a capacity of 0.5 mmol/g for Cu(II). The prepared adsorbent showed a maximum of 30 mg/g uptake capability for Cr(VI).
Montmorillonite-supported MNPs	-AlO; -SiO	Cr(VI)	The adsorption capacity was 15.3 mg/g for Cr(VI).
PEI-coated Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MNPs	-NH <sub>2</sub>	Cr(VI)	The maximum adsorption capacity for Cr(VI) was 83.3 mg/g.
6-FeOOH-coated $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MNPs	-	Cr(VI)	The Cr(VI) adsorption capacity determined to be 25.8 mg/g.
Flower-like iron oxides	-	As(V), Cr(VI)	The As(V) adsorption capacity was 5.3 mg/g.
Hydrous iron oxide MNPs	-	As(V), Cr(VI)	8 mg of arsenic per g of adsorbent.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -silica	Si-OH	Pb(II), Hg(II)	The removal efficiency was 97.34% and 90% for Pb(II) and Hg(II), respectively.
Amino-modified Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MNPs	-NH <sub>2</sub>	Cu(II), Cr(VI)	The maximum adsorption capacity was 12.43 mg/g for Cu(II) ions and 11.24 mg/g for Cr(VI) ions, respectively.
m-PAA-Na-coated MNPs	-COO	Cu(II), Pb(II) et al.	Adsorption capacity: Cd(II) (5.0 mg g <sup>-1</sup> ); Pb(II) (40.0 mg g <sup>-1</sup> ); Ni(II) (27.0 mg g <sup>-1</sup> ) and Cu(II) (30.0 mg g <sup>-1</sup> ).
Poly-L-cysteine coated Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MNPs	-Si-O; -NH <sub>2</sub>	Ni(II), Pb(II) et al.	The recovery of the tested metals were almost all above 50%, even the removal efficiency of Ni(II) reached 89%.

Khin et al. (2012)回顧奈米材料於環境的整治應用, 指出許多含有鐵的物質如硫酸鐵(iron sulfide)、鐵氧化物(iron bearing oxyhydroxide)及矽酸鋁硫化物(aluminosilicate mineral)已成功被用於還原及沉澱金屬離子(Powell et al. 1995)。在所有鐵化合物中, 元素鐵(零價鐵)被發現可成功應用於地下水的整治(Savage and Diallo 2005), 由於奈米技術的進步, 水的淨化已使用零價鐵取代塊材鐵的系統。近來, 貴重金屬奈米微粒亦利用相同的還原性脫鹵作用機制降解氯碳化物(Nair et al. 2007; Pradeep and Anshup 2009; Lisha et al. 2009)。在Lisha et al. (2009)研究中, Hg<sup>2+</sup>被還原成零價態並在奈米金微粒表面合金化(Lisha et al. 2009; Sumesh et al. 2011)。另外, 利用貴重金屬奈米微粒去除飲用水中的鹵化有機物(halogenated organics)和殺蟲劑(Pradeep and Nair 2005; Pradeep and Nair 2006)也已有專利發表, 奈米金微粒用以去除飲用水中的無機汞亦具有相當潛力(Pradeep and Anshup 2009)。

由於致病菌的潛在風險, 因此以奈米技術監測及去除都市、實驗室及工廠廢水中的致病菌已成為具挑戰且關鍵的議題。奈米銀微粒對於許多生物具有強抗菌力(如病毒、細菌和真菌), 因而廣泛應用於水體的消毒(Bosetti et al. 2002; Chou et al. 2005; Gupta et al. 1998)。nAg<sup>+</sup>的抗菌能力機制如圖4.1.2.1所示。Ag<sup>+</sup>與蛋白質(protein)內的硫醇族(thiol groups)交互作用, 導

致呼吸酵素(*respiratory enzyme*)的去活化並產生活性氧物種(reactive oxygen species, ROS)(Matsumura et al. 2003),  $Ag^+$ 能防止DNA複製且影響細胞膜的結構與滲透性(Feng et al. 2000)。銀離子受紫外線照射也具有光活性特性,提升對細菌與病毒的殺菌效果(Kim et al. 2007; Rahn et al. 1973)。迄今,奈米銀微粒的抗菌特性有許多的推論:(1)奈米微粒附著於表面而改變細胞薄膜特性,奈米銀微粒(nAg)降解脂多醣(lipopolysaccharide, LPS),累積在細胞薄膜內部並形成”小洞”增加了細胞薄膜的滲透性(Sondi and Salopek-Sondi et al. 2004)。(2) nAg微粒能穿透細菌細胞造成DNA的危害。(3)nAg微粒的溶解會釋放抗菌 $Ag^+$ (Morones et al. 2005)。粒徑小於10 nm的銀微粒對於大腸桿菌(*E. coli*)和綠膿桿菌(*P. aeruginosa*)等細菌更具有毒性(Xu et al. 2004; Gogoi et al. 2006)。粒徑介於1至10奈米的銀奈米微粒會選擇性的與病毒的糖蛋白(glycoproteins)結合,而抑制了某些病毒與細胞的結合。此外,三角形的nAg奈米板(nAg nanoplates)比nAg棒(nAg rods)、nAg球(nAg spheres),甚至 $Ag^+$ 更具毒性。添加nAg於高分子中,如聚甲氧基苯(polymethoxybenzyl)和聚左乳酸共聚己內酯(poly(L-lactic acid)-co-poly( $\epsilon$ -caprolactone))奈米纖維,對於大腸桿菌、黑麴菌(*Aspergillus niger*, *A. niger*)、金黃色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*)及腸道沙門氏菌(*Salmonella enterica*)具有抗菌能力(Elechiguerra and Burt 2005; Pal et al. 2007; Nair et al. 2009; Jin et al. 2012)。

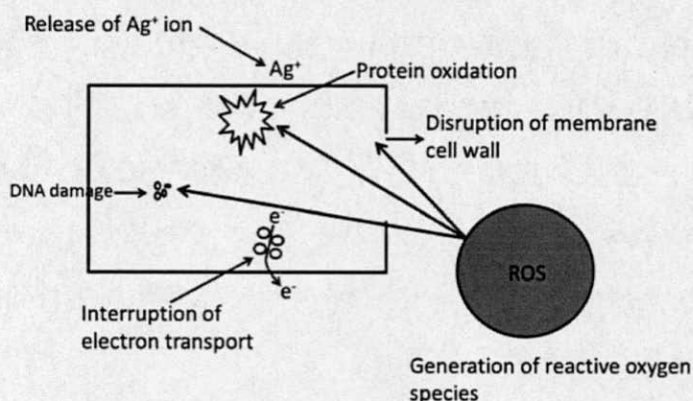


圖4.1.2.1  $Ag^+$ 奈米微粒不同的抗菌機制(Matsumura et al. 2003)

表4.1.2.2 為本報告整理的奈米物質應用於水環境的監測及殺菌技術。Liga et al. (2011)利用添加銀的二氧化鈦奈米微粒(nAg/TiO<sub>2</sub>)殺死水溶液中噬菌體MS2 (Bacteriophage MS2)。Liga et al. (2011)利用光化學還原法(photochemical reduction method)將奈米銀添加至兩種商用TiO<sub>2</sub>奈米粉體(nanopowders),結果顯示nAg/TiO<sub>2</sub>比單純TiO<sub>2</sub>和從觸媒溶出的銀離子的抑菌效果提升超過五倍之多,且當銀的添加量增加愈多,MS2的抑菌效率愈好,主要是因氫氧自由基(free



radicals)的產出增加所致。Rahaman et al. (2012) 使用電化學多壁奈米碳管(Electrochemical multi-walled carbon nanotube, EC-MWNT)濾材以移除及抑制含有天然有機物溶液中的病毒，病研究在不同溶液中的效果，結果顯示，在含有褐藻酸鹽(alginate)及蘇宛尼河天然有機物(Suwannee River natural organic matter, SRNOM)溶液中施用直流電壓，對病毒的移除及抑制有顯著的提升。若電壓達2或3伏特，幾乎能完全移除(約76.34%至86.93%)及大量抑制濃度為5 mg/LSRNOM及1 mg/L褐藻酸鹽溶液中的噬菌體病毒微粒。EC-MWNT在大範圍的pH值及離子強度溶液中，依然能保有極佳效果。提高病毒移除與抑制效果的根本原因，Rahaman et al. (2012) 使用羧基乳膠奈米微粒進行電化學多壁奈米碳管的過濾實驗進一步闡明，結果發現，施加電場時增加病毒與陽極複合多壁奈米碳管間的靜電吸引作用，而造成病毒微粒傳輸(移除)增加。病毒微粒被吸附在複合多壁奈米碳管表面後，會因直接氧化機制而被抑制活性。另外，即使在連續四小時過濾10 mg/L天然有機物及1 mM CaCl<sub>2</sub>溶液後，EC-MWNT只有少許的阻塞。Rahaman et al. (2012)因此認為EC-MWNT濾材當成濾除天然及污染水體中的病毒的使用點設備(point-of-use)具有極大潛力。

Lou et al. (2012)藉由溶解奈米金微粒，成功研發一種新型聚乙炔官能化的奈米金微粒(polyacetylene-functionalized Au NPs)的螢光探針，對氰化物(cyanide)具敏感度與選擇性，氰化物離子最低偵測濃度達 $3.0 \times 10^{-6}$  M，且幾乎不受其他陰離子如：氧化鈉離子(AcO<sup>-</sup>)、溴離子(Br<sup>-</sup>)、草酸根離子(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、氯離子(Cl<sup>-</sup>)、碳酸根離子(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、氟離子(F<sup>-</sup>)、碳酸氫根離子(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、亞硝酸根離子(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、硝酸根離子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、磷酸根離子(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)、過硫酸根離子(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)、硫氰酸根離子(SCN<sup>-</sup>)、亞硫酸根離子(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、硫酸根離子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、磷酸氫根離子(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)及焦磷酸根離子(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>)的影響。Lou et al. (2012)更進一步量測添加了氰化物的真實水樣，如區域性地下水、自來水、煮沸的水和湖水，其分析的相對標準差皆小於4%，實驗結果顯示此偵測系統於上述樣品中適用性極佳。

Zhu et al. (2011)發表多功能四股體-血紅素DNA酶(G-quadruplex-hemin DNAzymes)應用於偵測微囊藻毒-LR(Microcystin-LR, MC-LR)的免疫分析法，主要利用的是四股體-血紅素錯合物的高過氧化氫酶活性及奈米金微粒載體(Gold nanoparticles, AuNPs)的增強效應，此方法展現了針對水樣中標的毒素(target toxin)的簡單、靈敏且選擇性高的偵測特性。實驗方式是將抗原(antigen)微囊藻毒-LR-卵黃蛋白(MC-LR-ovalbumin, MC-LR-OVA)塗敷於免疫分析盤(plate)，與微囊藻毒-LR抗體(antibody)競爭標的分析物，形成抗原-抗體-免疫錯和物。隨後此複合物與四股體標記二級抗體(secondary antibodies)反應，可進行微囊藻毒-LR的比色法偵

測。Zhu et al. (2011)的研究指出微囊藻毒-LR的線性範圍為0.1-10 ng/ml，最低偵測極限(limit of detection, LOD)為0.005 ng/mL。研究結果顯示，此新型的免疫分析法符合世界衛生組織(World Health Organization)的MC-LR濃度標準(1 ng/mL)之需要，因此能替代傳統的免疫分析盤微囊藻毒-LR殘餘濃度篩檢方法。

Zhang et al. (2012)提出一種利用可重複使用的微米光纖(reusable micrometre-sized optical fiber)將流道中的致病菌有效的去除。利用光泳以達到再使用及純化淡水的目標。原理為將波長1.55 $\mu\text{m}$ 的雷射光通入直徑為3.4 $\mu\text{m}$ 光纖中對微流道中的懸浮液中酵母菌(Yeast)，產生光泳速度，而被收集，如圖4.1.2.2所示。實驗結果顯示，當水流流速小於光泳對細胞造成的速度時，水中細菌的移除效率可達99.9%。

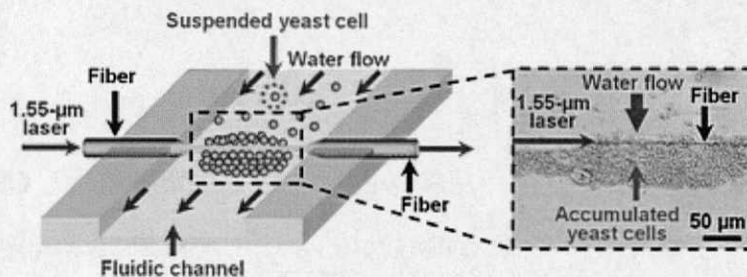


圖4.1.2.2 實驗裝置的關鍵部分示意圖(Zhang et al. 2012)

Pang et al. (2011a)利用聚乙烯醇(polyvinylalcohol)、海藻酸鈉(sodiumalginate)及多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MCNTs)固定綠膿桿菌(*Pseudomonasaeruginosa*, *P. aeruginosa*)。固定化(immobilization)的小圓球須經過冷凍-解凍以增加其機械強度(mechanical strength)。當暴露於80mg/L的六價鉻Cr(VI)時，固定化的細菌能在84小時內減少50%的六價鉻，但未固定化細菌在這濃度下被鈍化而降低Cr(VI)之去除效果(如圖4.1.2.3)。Pang et al. (2011)利用此固定化細菌去除50 mg/L 六價鉻共九次實驗，前面五次去除率可超過90%，最後去除率則約65%。

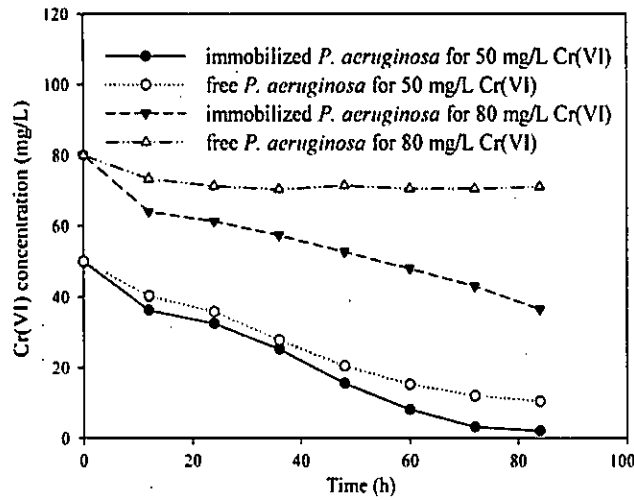


圖 4.1.2.3 相同劑量固定化綠膿桿菌及非固定化綠膿桿菌對六價鉻的移除率比較(Pang et al. 2011a)

添加多壁奈米碳管對六價鉻的移除有正面的影響，去除六價鉻的速度較未加多壁奈米碳管的桿菌快(如圖4.1.2.4)，原因可能在於綠膿桿菌細胞分泌至外壁的還原酵素能使六價鉻還原(Xu et al., 2005)。儘管另外兩種基質(聚乙烯醇及海藻酸鈉)均能固定綠膿桿菌及其還原酶，添加多壁奈米碳管會增加酵素的固定化。Pang et al. (2011a)文中指出，多壁奈米碳管可吸附還原酵素使六價鉻的濃度在72小時內從40mg/L降至28.6mg/L。

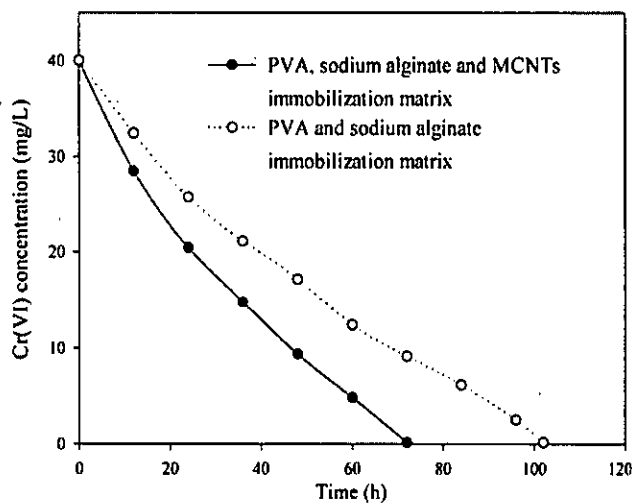


圖 4.1.2.4 使用多壁奈米碳管及未使用多壁奈米碳管固定綠膿桿菌於小圓球對六價鉻的去除情況(Pang et al. 2011a)

表 4.1.2.2 奈米物質應用於水環境之監測及殺菌技術

監測／處理對象	奈米物質總類	實驗方法	重要結果	參考文獻
飲用水的偵測	金奈米微粒(Gold nanoparticles,GNPs)	使用一種由Wang et al. (2008) 發明的新萃取方式：固相奈米萃取 (solid-phase nanoextraction, SPNE)，利用多環芳香族碳氫化合物(PAH)與GNPs間的吸引力將PAH萃取出。	粒子直徑在20-100 nm內，20 nm的金奈米微粒有較佳的萃取效率。	Wang et al. (2008)
汞離子	金奈米微粒(Gold nanoparticles,GNPs)	牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA )加入鹼性紅(Rohdamine 6G, R6G), 3-硫醇丙酸(3-mercaptopropionic acid, MPA)-修飾的金奈米微粒溶液，製成BSA@R6G/MPA-Au NP偵測液	有機汞的偵測極限可以低達10 nM	Chang et al. (2011)
水、草本樣品的偵測	表面塗有sodium dodecyl sulfate-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (SDS-PAN) 的( $\gamma$ -alumina) 奈米微粒	將修飾過的 $\gamma$ -氧化鋁奈米微粒填充於微管中，用以前濃縮及分離水中與草本樣品的Cd和Pb。之後將分離出的金屬(Cd、Pb)，以2 mL硝酸(HNO <sub>3</sub> )洗滌，並利用火焰式原子吸收光譜(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)偵測。	1. 修飾後之 $\gamma$ -氧化鋁吸附Cd和Pb的最大吸附量為11.1和16.4 mg/L。 2. 對Cd和Pb而言，偵測極限為0.15和0.17 g/L。	Ezoddi n et al. (2010)
環境水樣品的偵測	表面塗佈碳奈米微粒的四氧化三鐵(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C)	利用簡單的水熱法(hydrothermal reaction)製備表面塗佈碳奈米微粒的Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C，作為固相萃取的吸附劑，以萃取環境水樣中微量的芳香族碳氫化合物(PAHs)。	1.PAHs的偵測極限範圍為0.2-0.6 ng/L。 2. 添加標準品之回收率為76-110%，其相對標準差為0.80-9.7%。	Zhang al. (2010)
飲用水、受污染水的處理	碳奈米膠體(nanocarbon colloids, NCC)與聚亞乙胺(polyethylenimine, PEI)共軛得的聚合奈米碳複合物(nanocarbon-conjugated polymer nanocomposites, NCPC)	利用將NCC與PEI共軛得聚合NCPC 以去除水中金屬離子(Zn <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 、Cr <sup>6+</sup> )。	1. 水溶液pH 值為6時，NCPC對於大部分二價金屬離子有4.0-5.7 mmol/g之鍵結能力。 2. NCPC能吸附超過99%的Zn <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 、Cr <sup>6+</sup>	Khaydarov et al. (2010)
大腸桿菌	多壁奈米碳管(Multiple-walled	使用多壁奈米碳管(MWCNTs)	電化學的去活性與	Vecities et al.

監測／處理對象	奈米物質總類	實驗方法	重要結果	參考文獻
與噬菌體	carbon nanotubes, MWCNTs)	做為電化學濾材 (electrochemical filter) 過濾及電解水中大腸桿菌(E. coli)與MS2 噬菌體病毒 (bacteriophage, MS2)。	MWCNTs表面的直接氧化機制有關聯, 卻與電解質濃度及組成無直接關係。	(2011)
抑制噬菌體 MS2 (Bacteriophage MS2)	添加銀的二氧化鈦(nAg/TiO <sub>2</sub> )	利用光化學還原法奈米銀添加商用 TiO <sub>2</sub> 奈米粉體以合成 nAg/TiO <sub>2</sub> , 並將 nAg/TiO <sub>2</sub> 至於水樣中進行 Bacteriophage MS2 的抑制實驗。	將銀添加至二氧化鈦能提高二氧化鈦對於抑制病毒的效率。	Liga et al. (2011)
移除或抑制天然有機物內的病毒	化學複合多壁奈米碳管 (Electrochemical multi-walled carbon nanotube, EC-MWNT)	1. 以 EC-MWCNT 做為濾材移除或抑制天然有機物內的病毒。 2. 探討提供直流電(DC)對病毒的移除及抑制的增加。	EC-MWCNT 在大範圍 pH 或離子強度高的溶液中仍具備高性能。	Rahaman et al. (2012)
水樣的偵測	受聚乙炔功能化的奈米金微粒 (Au NPs)	以聚乙炔官能化的奈米金微粒偵測已添加氫化物的地區地下水、自來水、蒸餾水及湖水。	可偵測水中氰化物 (cyanide, CN <sup>-</sup> ) (最低量化濃度為 3.0 x 10 <sup>-6</sup> M)	Lou et al. (2012)
移除水中細菌	光纖 (optical fiber)	利用雷射光通過光纖時所造成的光泳效應 (photophoresis) 來去除細菌	當功率達 120mW, 水流速度在 5~15µm/s 時, 去除效率為 99.9%	Zhang et al. (2012)
偵測微囊藻毒-LR (Microcystin-LR, MC-LR)	多功能四股體-血紅素 DNA 酶 (G-quadruplex-hemin DNazymes)	將抗原微囊藻毒-LR-卵黃蛋白塗敷於免疫分析盤, 與微囊藻毒-LR 抗體競爭標的分析物, 形成抗原-抗體-免疫錯和物。使複合物與四股體標記二級抗體反應, 進行微囊藻毒-LR 的比色法偵測。	微囊藻毒-LR 的線性範圍為 0.1-10 ng/ml, 最低偵測極限 (LOD) 為 0.005 ng/mL	Zhu et al. (2011)
去除水中六價鉻 Cr(VI)	多壁奈米碳管 (multiwalled carbon nanotubes, MCNTs)	利用聚乙烯醇、海藻酸鈉及多壁奈米碳管固定綠膿桿菌。	使用固定化細菌去除 50 mg/L 六價鉻共九次實驗, 前面五次去除率可超過 90%, 最後去除率則約 65%。	Pang et al. (2011a)

## 二、奈米物質在空氣環境的感測及處理應用

表 4.1.2.3 為本報告整理的奈米微粒應用於環境空氣之監測與處理。

表 4.1.2.3 奈米微粒應用於環境空氣之監測與處理

監測／處理對象	奈米物質總類	實驗方法	重要結果	參考文獻
分解氮氧化物 (NO <sub>x</sub> ) 及揮發性有機化合物 (volatile organic compound, VOC)	奈米銀修飾的二氧化鈦奈米纖維	利用電紡法製備二氧化鈦奈米纖維，以分解NO <sub>x</sub> 和VOC	NO <sub>x</sub> 及VOC的分解效率分別為21%及30%	Srisitthiratkul et al. (2011)
汞氣體	單壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)	金奈米微粒修飾之奈米碳管(CNTs)偵測空氣中的汞	CNTs對汞蒸氣具高敏感度，偵測極限為2 ppbv，此外CNTs具緩慢的自我再生作用 (self-regenerate)	McNicholas et al. (2011)
空氣過濾除菌	多壁奈米碳管 (Multiple-walled carbon nanotubes, MWCNTs)	利用化學氣相沉積法 (CVD, chemical vapor deposition) 方法在玻璃纖維空氣濾上生長多壁奈米碳管(MWCNTs)，以增加奈米 (< 30 nm) 及次微米 (500 nm) 氣膠微粒的收集效率。	MWCNTs與細菌接觸後會造成細胞組織破損，使得空氣過濾器也具備抗菌能力。	Park et al. (2011)
去除銨(ammonium)、尼古丁(nicotine)、乙醛(acetaldehyde)、3-乙炔基吡啶 (3-ethenylpyridine) 及焦油(tar)	二氧化鈦的鈦篩網 (TiO <sub>2</sub> -impregnated titanium mesh filter, TMiP)	UV光照射TMiP，吸附乙醛(acetaldehyde)和氨(ammonia)並生成醋酸和CO <sub>2</sub> ，進行醋酸和CO <sub>2</sub> 濃度的量測	TMiP能礦化香菸煙霧中的VOCs如苯酚、甲苯與鄰苯二酚，TMiP對乙醛的去除率可達80%	Slimen et al. (2012)

當化學與生物戰危害到人體的健康時，人們警覺到乾淨的空氣在科學、環境及生理之重要性。Srisitthiratkul et al.(2011)研究具有抗菌及自潔能力的奈米銀修飾的二氧化鈦奈米纖維 (titanium dioxide nanofibers, TiO<sub>2</sub> nanofibers)作毒素分解之用。二氧化鈦奈米纖維先以溶膠-凝膠(sol-gel)製備，再以電紡絲法(electrospinning process)產生。依日本工業標準 (Japan Industrial Standard, JIS)的標準協議，利用此奈米纖維分解氮氧化物 (NO<sub>x</sub>)及揮發性有機化合物 (volatile organic compound, VOC)的結果顯示，二氧化鈦奈米纖維具備處理空氣污染物的能力。為了更進一步增加二氧化鈦奈米纖維的抗菌能力，Srisitthiratkul et al.(2011)利用銀離子的光還原反應

在奈米纖維懸浮液中將奈米銀微粒修飾在二氧化鈦奈米纖維的表面，實驗時以二氧化鈦奈米纖維對甲基藍(methylene blue)光降解情況，測試其光催化活性(photocatalytic activity)。這些由奈米纖維製備的奈米纖維薄膜(nanofibrous membranes)在紫外光下展現了高親水性(superhydrophilicity)。最後，Srisitthiratkul et al.(2011)認為這種混成的奈米纖維可以應用於環境及工業衛生的奈米過濾，且自淨能力對其維護工作甚為有用。

Slimen et al. (2012)將鈦篩網以電化學陽極氧化法氧化，再浸泡在含二氧化鈦的鈦銳礦溶液中，製成塗敷二氧化鈦的鈦濾網(TiO<sub>2</sub>-impregnated titanium mesh filter, TMiP)，用於去除香煙這個主要室內空氣污染物。結果顯示，針對一些揮發與非揮發的香煙化合物，如銨(ammonium)、尼古丁(nicotine)、乙醛(acetaldehyde)、3-乙烯基吡啶(3-ethenylpyridine)及焦油(tar)，TMiP觸媒表現出高去除力的活性。Slimen et al. (2012)以此技術，開發了去除香煙空氣污染物的空氣潔淨器。

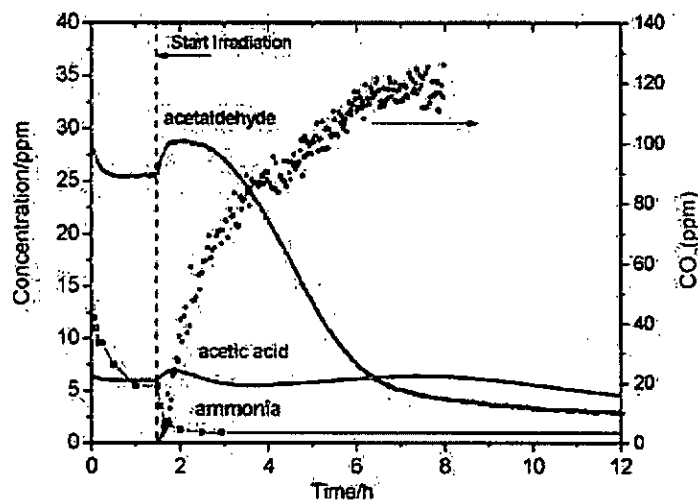


圖 4.1.2.5 使用 TMiP 觸媒分解香菸煙霧中乙醛、醋酸及銨的濃度動態變化，UV 光強度：  
0.7 mW/cm<sup>2</sup>(波長 254 nm)及 0.03mW/cm<sup>2</sup> (波長 310-380 nm)

圖4.1.2.5 為使用UV光照射TMiP時對吸附乙醛(acetaldehyde)和氨(ammonia)的去除，與生成醋酸和CO<sub>2</sub>的濃度動態變化。結果顯示，反應器內乙醛的濃度，在照射UV光前下降緩慢，而氨濃度則明顯降低。在操作時間90分鐘時達穩態吸附，此時才開始作UV光照射，以確保污染物的初始降解是在吸附平衡後發生。在照射UV光後，結果顯示乙醛的濃度先增加然後隨時間迅速下降，同時醋酸的濃度會略微上升然後再下降，此意味著乙醛的降解機制有以下兩種可能路徑：



CO<sub>2</sub>在乙醛降解過程中的生成，可用於估算TmiP觸媒的活性。根據反應式(1)與反應是(2)，氣態乙醛可被氧化成乙酸或直接礦化成CO<sub>2</sub>，且由反應式(2)可知CO<sub>2</sub>的生成濃度是乙醛初始濃度的兩倍。而最初存在於香菸煙霧中的化合物如丙酮、甲基乙基酮，受到TMiP光催化而生成乙醛及醋酸等中間產物，是乙醛濃度在反應開始時顯著增加的原因 (Vincent et al. 2008; Wang et al. 2003; Vincent et al. 2007)。

此外，圖4.1.2.5亦顯示CO<sub>2</sub>生成濃度是乙醛初始濃度的四倍以上，這證實了TMiP光觸媒除了可降解乙醛，還可礦化香菸煙霧中的揮發性有機物質(volatile organic compounds, VOCs)如苯酚、甲苯與鄰苯二酚，而氫在UV光照射後被TMiP迅速降解，結果顯示，乙醛的去除率可達80%。

元素汞(Elemental mercury, Hg)對於肺及腎甚至中樞神經系統 (Central Nervous System, CNS)和周邊神經系統(Peripheral Nervous System, PNS)有極大的危害。目前美國聯邦職業安全與衛生署(U.S. Occupational Safety and Health Administration)公布汞的個體暴露極限值(personal exposure limit, PEL)為0.1 mg/m<sup>3</sup> (約為11 ppb v)。而世界衛生組織(the World Health Organization)公布的暴露閾值(threshold exposure limit)則為0.05 mg/m<sup>3</sup>(約為5.6 ppbv)。汞暴露來自於許多原因如地球外殼的天然釋氣(natural degassing)，使汞擴散至空氣、水及土壤甚至植被。再者，汞目前被應用於工業如電池、開關、日光燈管的製造。基於上述原因，汞濃度的偵測受時間及地點的影響。因此，急需發展高靈敏性、輕便且耐用的個人汞偵測系統。

發展低成本、低能源消耗的氣體感測器(gas sensors)以偵測或量化氣體分析物在行動衛生(Mobile Health)、環境暴露評估(environmental exposure assessment)及國土安全防護(homeland security)應用上已引起很大的興趣，特別是使用奈米物質製作的微型氣體感測器應用於輕型監測儀器極具發展潛力。McNicholas et al. (2011)提出了一種以奈米金微粒修飾單壁奈米碳管的奈米感測器，其偵測元素汞的敏感度很高，其示意圖如圖4.1.2.6所示，(A)為示意圖，(B)為SEM之影像圖。因Au之沉積不連續，使得電子之傳導需經由SWNT，其作用機至同半導體一樣，且較大的沉積電荷量(如圖4.1.2.6C的100μC)，會比較小的電荷量(圖4.1.2.6B的5μC)沉澱於SWNT的Au微粒大。當Hg吸附於SWNT上之奈米金微粒時，會增加提供電子至SWNT系統而



提高了電阻，且電阻 $R$ 的變化率( $\frac{R-R_0}{R_0}$ ， $R_0$ 為初始電阻值)，隨著 $Hg$ 的濃度增加而增加，沉積電荷量之增加而增加，如圖4.1.2.7所示。最低偵測極限濃度為2ppbv，且此奈米感測器具有緩慢但無需外力的自我再生作用(self-regenerate)。最後，McNicholas et al. (2011)指出汞蒸氣感測機制，可用於研究奈米金微粒修飾的奈米碳管的表面增強拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)的來源。

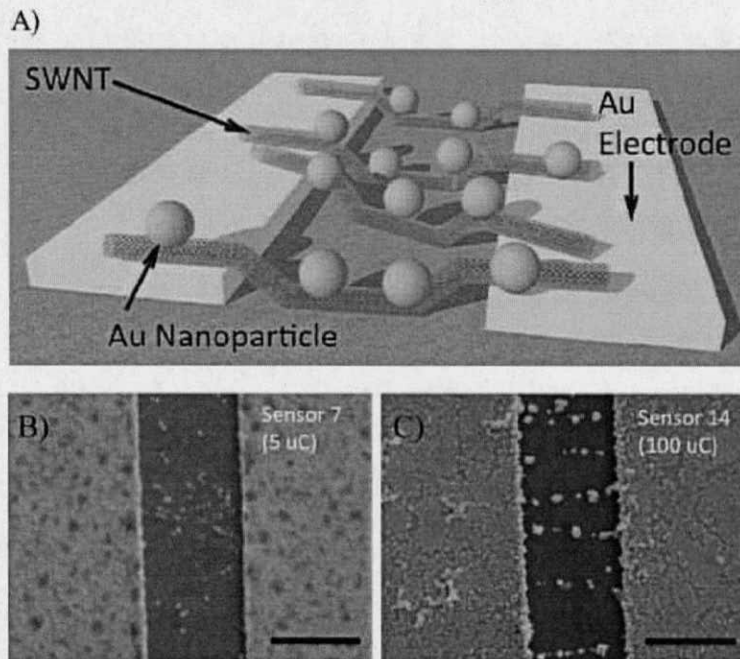


圖 4.1.2.6 (A)奈米感測器的示意圖，(B)(C)感測器系統的 SEM 影像圖(McNicholas et al. 2011)

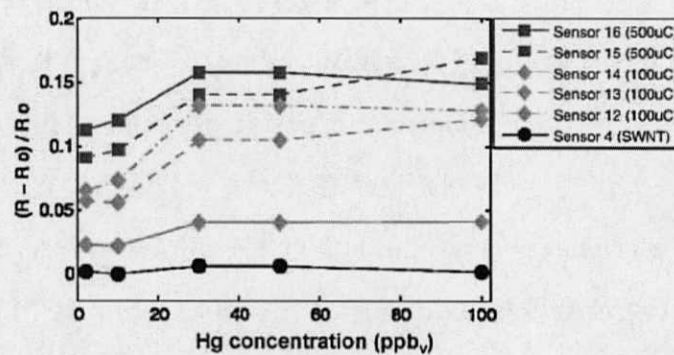


圖 4.1.2.7 電阻  $R$  變化率與汞蒸氣濃度的比較圖(McNicholas et al. 2011)

## 三、國內奈米物質的環境應用研究現況

過去本團隊曾回顧部份國內的奈米物質的環境應用文獻，今年度再根據民國 101 年的第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集整理國內奈米物質的環境應用文獻，如表 4.1.2.4 所示。

表 4.1.2.4 國內奈米物質應用於環境的處理技術

監測／處理對象	奈米物質種類	實驗方法	重要結果	參考文獻
雙酚 A(bisphenol A, BPA)	CNT/TiO <sub>2</sub>	1. 添加界面活性劑改良傳統 CNT/TiO <sub>2</sub> 複合光觸媒的光催化效能 2. 探討溶膠-凝膠法(sol-gel) 與水熱法(Hydrothermal)不同製備技術對於 CNT/TiO <sub>2</sub> 複合光觸媒表面結晶、型態與光催化活性的影響。	添加界面活性劑有助於 CNT/TiO <sub>2</sub> 的製備。 增益劑 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 能有效增加氫氧自由基形成，提高對雙酚 A 的處理效率且不會破壞觸媒表面。 Sol-gel 法製備之光觸媒有較佳的光催化效能。	袁等人 (2012)
水楊酸	Fe-TiO <sub>2</sub>	利用溶膠-凝膠法(sol-gel) 製備鐵改質及以不同燒結溫度之二氧化鈦。 在可見光、日光燈、太陽光三種光源下探討改質二氧化鈦降解水楊酸效率。	鐵改質之二氧化鈦於可見光下確實能降解水楊酸。 於三種不同光源下降解水楊酸皆以 0.1 wt % 地 Fe-TiO <sub>2</sub> 有較加的光催化能力。	羅等人 (2012)
微囊藻	奈米矽片 (NSP)	以界面活性劑進行有機化改質奈米矽片來進行對為囊藻生長抑制之研究。 探討劑量與細胞濃度間的關係。	較低細胞濃度 10 ppm 劑量下對微囊藻生長即可達有效抑制，且劑量效應成對數關係。 奈米矽片可替代傳統混凝劑，用於抑制高濁度水體中的微囊藻。	李等人 (2012a)
偶氮染料 (Acid Red1, AR1)	TiO <sub>2</sub> /SBA-15	以多元醇法 (polyol method) 自製 TiO <sub>2</sub> /SBA-15 光敏化半導體，以應用於光催化降解 AR1 溶液。 探討水溶液的 pH 值、外部電子接受體(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 添加量、及光照時間等因子對污染物降解之影響。	自製 TiO <sub>2</sub> / SBA-15 沒有提升降解速率且實際負載量與理論負載量不符，但單位面積能分解的染料卻有提升。	鄭等人 (2012)

監測／處理對象	奈米物質種類	實驗方法	重要結果	參考文獻
苯乙烯 (Styrene)	改質奈米碳管 (CNTs)	以不同化學藥劑 (HNO <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、NaOCl) 改質商用多壁奈米碳管 去除水中芳香族有機污染物苯乙烯。	CNTs 經改質處理後能有效去除表面殘留之金屬氧化劑及觸媒載體，並提高碳管開口率與增加表面活性位置。 由吸附實驗結果得知，碳管以 NaOCl 改質效果最佳，且吸附量隨離子強度之提升而增加。溶液 pH 值對 CNT(NaOCl) 吸附效果影響不明顯。	李等人 (2012b)
鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、全氟辛烷磺酸 (PFOS)。	奈米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	探討以奈米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> 程序氧化 DEHP 與 PFOS 兩種環境荷爾蒙之效能。	當 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 與 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> 劑量比為 1:10 時對 DEHP(38 mg/L) 及 PFOS (10mg/L) 去除效率皆可達 98% 以上。	楊等人 (2012)
NO、CO	SBA-15	以 Al 改質 SBA-15 之表面酸度，並探討觸媒酸度對催化 NO、CO 反應之影響。	經 Al 改質後的 SBA-15 單體依然能維持其結構，且較未改質前有較大的比表面積與孔體積。 Cu/Al-SBA-15 具備路易斯酸之性質，且反應溫度 350°C 時，NO 與 CO 轉換率分別為 50%、100%。	徐等人 (2012)

袁等人(2012)透過添加界面活性劑(SDS)改良傳統 CNT/TiO<sub>2</sub> 複合光觸媒的光催化效能，探討溶膠-凝膠法(sol-gel)與水熱法(Hydrothermal)二種不同製備技術對於羧酸化奈米碳管(CNT/TiO<sub>2</sub>)複合光觸媒表面結晶、型態與光催化活性的影響(處理雙酚 A(bisphenol A; BPA) 廢水之降解效率)。研究發現添加界面活性劑(SDS)可使 CNT 和 TiO<sub>2</sub> 在製備過程中分散較為均勻，提升兩者接觸面積致 CNT/TiO<sub>2</sub> 複合光觸媒有較佳的結合效果。袁等人(2012)利用 HNO<sub>3</sub> 與 NaOH 調節 pH 值於 2-11 進行液相光催化降解 BPA，其光催化結果顯示 Sol-gel 法製備的 CNT/TiO<sub>2</sub> 複合光觸媒，當 pH 值於酸性環境下，其反應速率 K 大約在 7.6~9.5×10<sup>-3</sup> 1/min，但與偏鹼性的環境(K=10.5~11.9×10<sup>-3</sup> 1/min)相較，偏鹼性降解效率由 60% 升至 76%，具有較佳的降解效率。在增益劑方面，以 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 存在光催化系統中時能有效的提升電子-電洞對的分離，以及促進電洞和水分子之間的電荷傳導使得氫鍵有效增加氫氧自由基形成，故袁等人(2012)認為選用 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 作為光催化實驗之增益劑並不會破壞觸媒表面，同時可使光觸媒的量子效能提高以產生較多氫氧自由基，因此提高了處理效率，可高達 86.2%。

羅等人(2012)利用溶膠-凝膠法(sol-gel method)製備鐵改質及以不同燒結溫度之二氧化鈦，同時添加過渡金屬鐵改質使二氧化鈦具有吸收可見光的特性，分別在可見光燈、日光燈、太陽光三種不同光源下，進行光催化降解水楊酸之效率比較。結果顯示最佳改質比例(0.1 wt%)製備不同燒結溫度之二氧化鈦於三種不同光源下降解水楊酸，皆以 400°C 燒結之二氧化鈦有較佳之光催化能力。另外以不同光源為條件降解水楊酸，發現以太陽光光源能產生最佳之光催化效率，其次為可見光燈最後則為日光燈。

李等人(2012a)使用經界面活劑作有機化改質之奈米矽片(NSP)，研究微囊藻生長抑制之情形，並針對劑量與細胞濃度作探討。結果顯示在較低細胞濃度 10 ppm 劑量下，微囊藻生長即可達有效抑制效果，且劑量效應成對數關係，即劑量愈高，效果相對愈顯著，殺藻速率愈快。但是實驗結果顯示生長抑制曲線在第 12 小時及第 24 小時均有稍微上揚之趨勢，顯示藻類與細菌是否會在經過處理後產生抗藥性(resistance)需要進一步實驗才能夠澄清。李等人(2012)表示加入劑量在某特定值以上，即使大量提升劑量，對於微囊藻去除效果也只能微幅提升。該研究並針對鋁鹽、鐵鹽與奈米矽片作瓶杯實驗，結果顯示在低濁度(約 40 NTU)時，利用傳統混凝劑即可有效去除微囊藻細胞，而在高濁度時，鋁鹽和鐵鹽使用量大幅增加。因此李等人(2012)指出，NSP 可作為微囊藻大量增生時，長時效數量控制方法之一。

鄭等人(2012)利用多元醇法(Polyol method)自製  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  光敏半導體，藉由擔持於中孔結構的矽基材提升光觸媒分散性，及作觸媒酸鹼度的改質，以應用於光催化降解 Acid Red 1 偶氮染料(AR1,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ )水溶液。研究發現單位面積下能分解的染料有提升，未來預計利用 ICP 進一步分析摻雜量，並製備更高的摻雜量的  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  觸媒。

李等人(2012b)研究以不同化學藥劑( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOCl}$ )改質商用多壁奈米碳管(Carbon nanotubes, CNTs)，以去除水中芳香族有機污染物苯乙烯(Styrene)。特性分析結果發現，CNTs 經改質處理後能有效去除表面殘留之金屬氧化劑及觸媒載體，並提高碳管開口率與增加表面活性位址。由吸附實驗結果得知，不同改質劑處理後之碳管中以  $\text{NaOCl}$  改質效果最佳，吸附量為 134.32 mg/g，為改質前之 2.3 倍。研究結果證實 CNTs 經  $\text{NaOCl}$  改質後，可有效提升對水中苯乙烯之吸附去除能力。

楊等人(2012)利用奈米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  程序氧化鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)與全氟辛烷磺酸(PFOS)，並評估去除此二種環境荷爾蒙之效能。研究結果顯示，當標的污染物為高濃度(DEHP 濃度 38 mg/L，PFOS 濃度 10 mg/L)時，奈米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  懸浮液可於 1 小時內將含 DEHP 及 PFOS 自模擬水樣中有效去除，去除效率高達 98 % 以上。標的污染物為低濃度(DEHP 及 PFOS 各為 10 $\mu\text{g/L}$ )時，奈米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  懸浮液雖可有效於 1 小時內去除模擬水樣

中之 DEHP 及 PFOS，但其去除效率皆有下降，分別 78% 與 81%。且奈米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  程序產生的  $\text{SO}_4\cdot$  自由基可在 30 分鐘內快速氧化降解 DEHP 及 PFOS，其降解中間產物與其他處理程序之降解中間產物相同。

徐等人(2012)藉由添加鋁以改質 SBA-15 之結構，並將其應用於催化污染物 NO 與 CO 的反應，並將結果與 Cu/ SBA-15 做比較，探討觸媒酸度對催化 NO、CO 反應之影響。研究結果顯示，徐等人成功以 Al 改質 SBA-15 之表面酸度，並經由 FTIR 之特性分析可知，經由 Al 改質之 SBA-15 擔體依然能維持其結構，且經 BET 結果了解 Al-SBA-15 較 SBA-15 具有更大的比表面積與孔體積，有助於活性相 Cu 的分散性。

#### 四、 $\text{TiO}_2$ 於能源與環境的應用研究現況

本小節的回顧內容主要根據 Journal of Physical Chemistry C 的 2012 年  $\text{TiO}_2$  研究特刊 (Kamat, 2012a)，內容包括光催化、太陽能電池、奈米結構設計及表面研究等，此特刊有許多篇回顧及展望論文，為本節內容的主要根據。

$\text{TiO}_2$  為目前最新穎的材料之一； $\text{TiO}_2$  在半導體的應用及特有的催化特性成功引起物理、化學、材料科學家及工程師的關注。國際間已有大量的  $\text{TiO}_2$  研究，在 2010 至 2011 年的發表文獻已超過 13600 篇(來源: Thomson Scientific Web of Science)，其中在 Journals of Physical Chemistry A/B/C and Letters 發表的超過 750 篇。在化學環境中  $\text{TiO}_2$  能維持惰性與長期的光穩定度，因此  $\text{TiO}_2$  成為許多的實際應用與商業產品中的重要成分，從藥品到甜甜圈，化妝品到催化劑，塗料到藥物和防曬乳到太陽能電池， $\text{TiO}_2$  常被當作乾燥劑、增白劑或反應媒介。目前  $\text{TiO}_2$  的契機在於能源轉換與儲存等更具挑戰性的領域，如  $\text{TiO}_2$  奈米結構物已成功用於鋰、鈉蓄電池的發展(Xiong et al. 2011)。藉由不同形態和尺寸的  $\text{TiO}_2$  結構物將的控制，可持續提供建構捕光組件及促進光誘導電荷分離程序的基本架構。

#### 光催化

$\text{TiO}_2$  為一個具有大能隙的半導體，常用於研究的相態分別為金紅石(能隙為 3.0 eV)與銳鈦礦(能隙為 3.2 eV)。因為  $\text{TiO}_2$  會與紫外光發生反應，所以造就了光催化研究領域(Maeda and Domen 2010; Teoh et al. 2012; Kamat 2012b)。至今， $\text{TiO}_2$  的超親水性已被廣泛研究，且  $\text{TiO}_2$  已大量使用在環境整治以及太陽能燃料上。 $\text{TiO}_2$  的光催化活性的激發方式有兩種，第一種是  $\text{TiO}_2$  的能隙直接由紫外光激發，此方法會造成電荷分離，再由表面吸附物清除電子及孔洞(如圖

4.1.2.8A)；第二種是由可見光激發光催化活性，此方法藉由光敏染劑或小能隙的半導體結合TiO<sub>2</sub>而延伸至可見光的光催化活性形成(如圖4.1.2.8B)。

根據上述兩種不同光源激發TiO<sub>2</sub>的光催化活性原理，若能控制表面處理與介質情況，便能調整至適當的應用上。TiO<sub>2</sub>對於空氣中污染物的礦化非常有效，並且已被使用在許多商業產品中，如自淨玻璃和磁磚。但是，運用TiO<sub>2</sub>於廢水化學污染物的處理仍然是一大難題，主要因為在水中產生的不良觸媒毒化作用。目前面臨的挑戰為如何提升TiO<sub>2</sub>在可見光下的光催化反應，儘管使用碳、氮、硫和過渡金屬離子摻雜TiO<sub>2</sub>的研究很多，在可見光的範圍內所產生的光催化活性還是太低(Maeda and Domen 2010; Teoh et al. 2012; Kamat 2012b)。

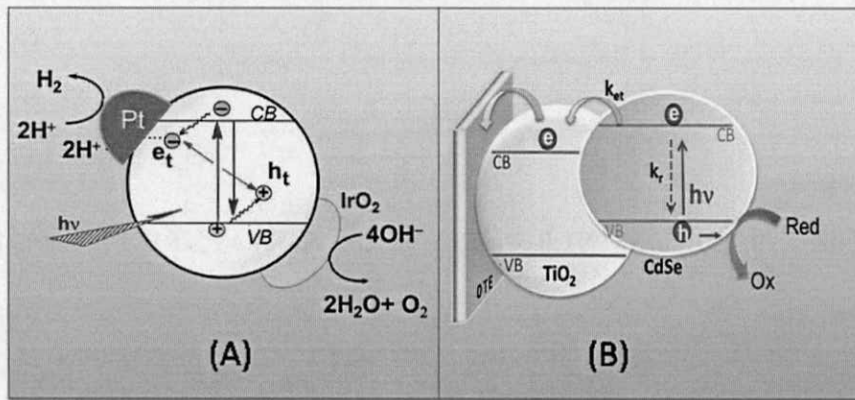


圖 4.1.2.8 使用 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒的光催化活性:(A)直接能隙(紫外光)激發; (B)光敏電荷注入(使用可見光吸收器)(Kamat 2012b)

#### (i) TiO<sub>2</sub>光催化產氫的活性的提昇

TiO<sub>2</sub>的光催化可用於產氫。Yu et al. (2011)利用Ni(OH)<sub>2</sub>分子團改質以提升TiO<sub>2</sub>光催化產氫的活性，他們以TiO<sub>2</sub>粉末(Degussa P25)作為載體和Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>作為前驅物質，經由簡單沉澱方法製造Ni(OH)<sub>2</sub>團改質的TiO<sub>2</sub>原子(Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)奈米複合光觸媒，進而研究Ni(OH)<sub>2</sub>分子團的負載量對甲醇水溶液中製備樣本的的光催化產氫率之影響。該實驗均使用蒸餾水，使用之試劑均為分析級且未再被純化。以P25作為TiO<sub>2</sub>的來源，藉由傳統的沉澱法製備Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>光催化劑。在典型的合成反應中，1.0 g的P25被分散在濃度為1.0 M之50毫升氫氧化鈉水溶液中，然後添加一定量的0.05M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液，配製Ni(OH)<sub>2</sub>與(TiO<sub>2</sub> + Ni(OH)<sub>2</sub>)的莫耳比分別為0、0.1、0.5、1.0、1.6及10%，產生之樣本分別被標記為N0、N0.1、N0.5、N1.0、N1.6及N10。此外，也在相同的操作條件下進行純Ni(OH)<sub>2</sub>的實驗以做比較，樣本標記為N100。

X光繞射分析儀(XRD)用於研究樣本相結構及晶體大小的改變。圖4.1.2.9顯示N0、N0.1、



N0.5、N1.0、N1.6、N10及N100經XRD分析後之圖譜。在純TiO<sub>2</sub>(N0)和Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>複合光催化劑(N0.1、N0.5、N1.0、N1.6及N10)中只偵測到銳鈦型及金紅石型TiO<sub>2</sub>的存在。在較低負載量及弱結晶化的情況下，沒有觀察到任何Ni(OH)<sub>2</sub>特徵的繞射波峰，這表示非常小的Ni(OH)<sub>2</sub>分子團在TiO<sub>2</sub>表面上的分散效果良好。另外由圖4.1.2.9可進一步觀察到銳鈦型、金紅石型TiO<sub>2</sub>的繞射波峰位置無明顯變化，可說明沉澱的Ni(OH)<sub>2</sub>分子團不會結合至TiO<sub>2</sub>的晶格內。

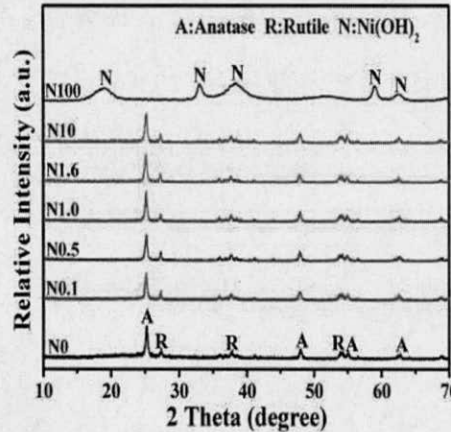


圖 4.1.2.9 樣品 N0、N0.1、N0.5、N1.0、N1.6、N10、N100 的 XRD 特性曲線(Yu et al. 2011)

圖4.1.2.10為純TiO<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>和Ni(OH)<sub>2</sub>的UV-vis擴散式反射光譜(UV-vis diffuse reflectance spectra)之比較圖譜。Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>在波長約450 nm的吸收是因電荷由TiO<sub>2</sub>的VB(價電帶)直接轉移至Ni(II)造成。隨著Ni(OH)<sub>2</sub>含量的增加，波長在約450及600-800 nm之吸收率也隨之增加。與純TiO<sub>2</sub>(N0)相較，Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>的吸收曲線形式無明顯之變化，這表示Ni(OH)<sub>2</sub>不是沉積在TiO<sub>2</sub>的晶格中，而只是沉積在其表面(Irie et al. 2008; Irie et al. 2009; Irie et al. 2010a; Irie et al. 2010b)。

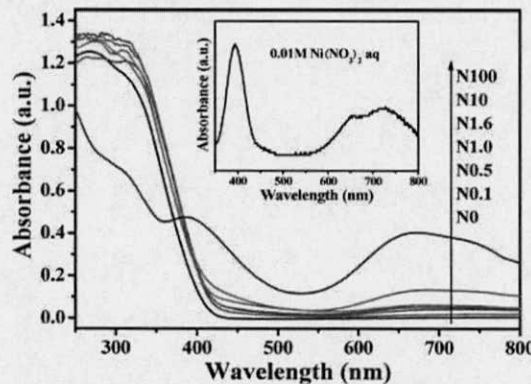


圖 4.1.2.10 樣品 N0、N0.1、N0.5、N1.0、N1.6、N10、N100 的 UV-vis 擴散式反射光譜(Yu et al. 2011)

為了要分析Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>光催化劑的化學組成及辨識樣本中的Ni的化學狀態，此研究使用X射線光電子能譜(XPS)來分析樣品的特性。碳峰形成的原因為樣品中的殘餘碳和儀器本身之一些碳氫化合物，而鎳峰的形成是因Ni(OH)<sub>2</sub>存在而造成。圖4.1.2.11為樣本N0.5在未處理、400 °C下加熱兩個小時及兩小時的光觸媒反應後，其Ni 2p的XPS高解析度光譜之比較。未處理Ni(OH)<sub>2</sub>，之Ni 2p<sub>3/2</sub>及Ni 2p<sub>1/2</sub> 的束縛能分別為為855.7及873.2 eV。Ni 2p<sub>3/2</sub>在束縛能為855.7 eV時顯示沉積在TiO<sub>2</sub>奈米微粒表面上之鎳化合物主要為Ni(OH)<sub>2</sub>，此為束縛能為856 eV之波峰。當N0.5在400 °C下加熱兩個小時，其XPS光譜產生明顯的改變(如圖4.1.2.11b所示)，Ni 2p<sub>3/2</sub>和Ni 2p<sub>1/2</sub>的束縛能因Ni(OH)<sub>2</sub>的去氫化作用形成NiO，使其能量分別轉移至854.6和872.5 eV，證明了Ni(OH)<sub>2</sub>沉積於TiO<sub>2</sub>表面(未處理的N0.5)，此與先前經由X光繞射分析儀及UV-vis擴散式反射光譜儀所得到之結果相同。然而，在經過兩小時的光催化反應後，樣本N0.5的XPS光譜亦顯示出顯著的變化，Ni 2p<sub>3/2</sub>的束縛能轉移至854.1 eV(如圖4.1.2.11c所示)，此可說明NiO的生成。其原因可能為TiO<sub>2</sub>導電帶的光誘導電子轉移到Ni(OH)<sub>2</sub>分子團而使部分Ni<sup>2+</sup>還原成Ni<sup>0</sup>原子，最終形成Ni分子團。這些Ni分子團在空氣中很不穩定且易被氧化，因此在經過光觸媒反應後樣本N0.5很容易產生NiO。由圖4.1.2.11c可更進一步觀察到，Ni 2p<sub>1/2</sub>的束縛能維持在873.2eV不變，這也說明了樣本N0.5在經過兩小時的光觸媒反應後仍含有Ni(OH)<sub>2</sub> (Takahashi and Tatsuma 2005 ; Porqueras and Bertran 2001 ; Moulder et al. 1992 )。

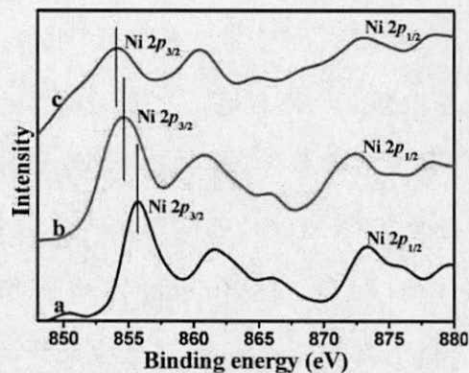


圖 4.1.2.11 樣本(a)N0.5 (b) N0.5 在 400 °C下加熱兩個小時(c) N0.5 在兩小時的光觸媒反應後的 Ni 2p 高解析度 XPS 光譜(Yu et al. 2011)

Yu et al. (2011)指出該研究的重要結論為：(1)在UV光的照射下，TiO<sub>2</sub>在沒有Ni(OH)<sub>2</sub>團的沉積於表面下，其光催化產氫反應不活躍。(2)在Ni(OH)<sub>2</sub>團沉積後，樣本的光催化產氫效率被大幅提升，因Ni(OH)<sub>2</sub>團沉積在TiO<sub>2</sub>的表面上，使Ni<sup>2+</sup>/Ni (Ni<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup>=Ni, E<sup>0</sup>=-0.23 V)的電位



是稍低於銳鈦礦TiO<sub>2</sub>的導電帶(CB, conduction band)電位(-0.26 V)，同時也比H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>=H<sub>2</sub>, E°=-0.00 V)的還原電位高，故有利電子從TiO<sub>2</sub>的導電帶(CB)轉移至Ni(OH)<sub>2</sub>及部分Ni<sup>2+</sup>還原形成Ni<sup>0</sup>。Ni<sup>0</sup>的功能為促進電荷分離及作為水還原反應中的共催化劑，(3) Ni(OH)<sub>2</sub>分子團的含量會明顯地影響TiO<sub>2</sub>的光催化產氫活性，而最佳的Ni(OH)<sub>2</sub>負載量為0.23 mol %，此時氫的產率為3056 μmol/h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>，量子效率為12.4%，此數值遠高出純TiO<sub>2</sub> 223倍。因此提升了光催化產氫的活性。

#### (ii) 水氧化的催化劑IrO<sub>2</sub>的基礎研究

Meekines and Kamat (2011)研究水氧化的催化劑IrO<sub>2</sub>在TiO<sub>2</sub>介面傳輸光生電洞上所扮演的角色。半導體輔助光催化水分解的方式顯示出Pt與二氧化銨IrO<sub>2</sub>共催化劑的電子與電洞轉移促進氧化還原過程。使用這些催化劑的目的有二 (i)增進電荷的分離和(ii)降低相對應氧化還原過程的過電位。然而過去大多數的光催化水氧化的研究，均著重在發展利用敏感染料(Youngblood et al. 2009a; Youngblood et al. 2009b; Park et al., 2011)及低能隙半導體材料(Maeda et al. 2005; Amirav and Alivisatos 2010; Ng et al. 2010; Murugesn et al. 2010)將光反應延長至可見光範圍的新方法，但很少學者研究共催化劑在水氧化中所扮演的角色。Meekines and Kamat (2011) 研究IrO<sub>2</sub>在TiO<sub>2</sub>奈米微粒上捕捉光生電洞及調節電洞傳輸的過程。

過去的電子及電洞束縛的文獻指出(Kamat et al. 1994)，當乙醇裡的TiO<sub>2</sub>膠體懸浮物受到300~350 nm的紫外光照射時，會產生電荷分離的現象。雖然光生電荷載體大部份會經歷電荷重組的過程，但是小部份的電子會被Ti<sup>4+</sup>位置捕捉生成Ti<sup>3+</sup>中心。電洞通常是藉由乙醇清除，但假如醋酸存在於TiO<sub>2</sub>膠體懸浮物合成的過程時，則醋酸會生成介面缺陷並將電洞捕捉。

圖4.1.2.12顯示紫外線照射TiO<sub>2</sub>乙醇懸浮液在不同實驗條件下的吸收光譜及相對應之顏色的改變。假如TiO<sub>2</sub>膠體被放在含有5%醋酸的乙醇溶液，則無氣泡的懸浮液在紫外光照射下呈綠色。圖4.1.2.12的吸收光譜a 顯示，在360nm 處有一吸收波段亦另一波段出現在500~800nm 的區域。這兩波段分別為被束縛的電洞及被束縛的電子。溶液暴露空氣中後，500~800nm 區域的吸收波段不見了，僅剩下360nm 的吸收波段。360nm 波段對氧的不敏感是來自於電洞的捕捉。這些乙醇介質中存留的被束縛電洞顯示它們的氧化力較價帶電洞低。

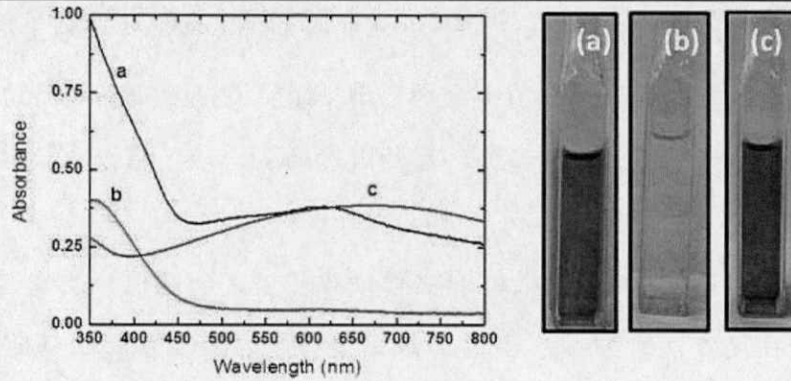


圖 4.1.2.12 (a)16mM 的  $\text{TiO}_2$  膠體溶液(體積 5%醋酸 95%乙醇)在  $\text{N}_2$  下照射 (b) 追蹤溶液(a)與空氣平衡下的吸收光譜 (c)16mM 的  $\text{TiO}_2$  膠體溶液(乙醇溶液)在  $\text{N}_2$  下照射。(Meekines and Kamat 2011)

乙醇中無氣泡之  $\text{TiO}_2$  懸浮液在紫外光照射下會形成藍色溶液，此為被束縛電子的特徵(圖 4.1.2.12 中的光譜 c)。假如把溶液暴露在空氣中或者引進一種電子接受者，這顏色就會不見。在圖 4.1.2.12 中光譜的改變指出在造成必要的被束縛電洞缺陷時醋酸的存在是重要的。值得注意的是被束縛電洞的能量比起共價帶電洞小(證明如他們有氧化乙醇的能力)。不論如何，因它們與電荷分離平衡且在電解液介而穩態照射下產生電洞放電，這些捕捉電洞是整個氧化系統的一部份。

為了得到更多的量化資訊，在紫外光照射  $\text{TiO}_2$  的情況下 Meekines and Kamat (2011) 利用氧化碘反應來滴定捕捉電洞。雖然 KI 溶液是無顏色的，但是在氧化後，KI 藉由  $\text{I}_3^-$  的形成產生了 dark-orange-brown 的顏色。在半導體及超聲波分解反應下 I 的氧化過程已有相關文獻發表 (Kamat and Patrick 1992; Gutierrez et al. 1991)。



原本產生的 I 自由基很快的和多餘的 I 錯合成為  $\text{I}_2^-$  自由基(反應 4.1.2.3)，然後很快的分解成  $\text{I}_3^-$  自由基。因此一個  $\text{I}_3^-$  自由基的形成對應了  $\text{TiO}_2$  上的兩個被束縛電洞。

圖 4.1.2.13A 為紫外光照射在乙醇/醋酸中的  $\text{TiO}_2$  懸浮液(光譜 a 和 b)前後的吸收光譜紀錄。只有在乙醇/醋酸中的  $\text{TiO}_2$  懸浮液中才可觀察到 360nm 的吸收波段。然而在未被照射的樣本中有一些吸收過程中的小改變 (圖 4.1.2.13A 中的 a')，而紫外光照射且暴露空氣(圖 4.1.2.13A 中的 (b'))的懸浮液與  $\text{I}_3^-$  的吸收有關。值得注意的是被束縛電洞的光譜形狀與  $\text{I}_3^-$  相似，但是峰值的位置分開 15nm。藉由 KI 與雙氧水的氧化另外可再確定吸收光譜的特性。這些實驗亦提出乙醇/醋酸  $\text{TiO}_2$  懸浮液中的電洞捕捉位置的氧化特性證據(在 360nm 吸收波段)。

Meekines and Kamat (2011)進一步使用氧化碘來決定TiO<sub>2</sub>懸浮液中被束縛電洞的濃度。以0~7min以間隔一分鐘的方式利用光照射曝氣的乙醇/醋酸TiO<sub>2</sub>懸浮液，在360nm的吸收率與被束縛電洞相關。研究進一步將上述樣品加入已知濃度的KI溶液，讓懸浮液達到平衡一分鐘後再紀錄I<sub>3</sub><sup>-</sup>的吸收率。

圖4.1.2.13B顯示被束縛電洞的吸收率和三價碘離子濃度的關係，及電洞峰值得吸收和每個TiO<sub>2</sub>奈米粒子的捕捉電洞數有關。由圖的斜率，預估在TiO<sub>2</sub>中被束縛電洞的消光係數為11235 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>。在先前的研究，Meekines and Kamat (2011)的研究估計在乙醇中TiO<sub>2</sub>粒徑約為3~5nm，此直徑範圍內每個TiO<sub>2</sub>顆粒被束縛電洞的數估計在1~3之間。

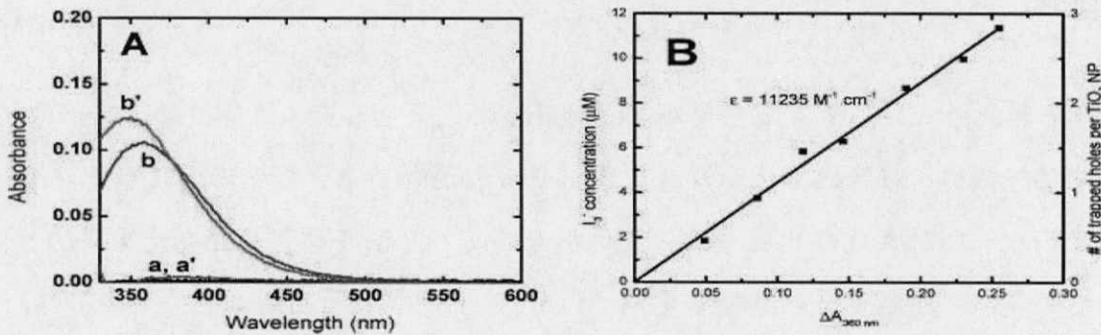


圖 4.1.2.13 (A)TiO<sub>2</sub> 的吸收(a)在 N<sub>2</sub> 大氣狀態下照射紫外光前(b) 在 N<sub>2</sub> 大氣狀態下照射紫外光後而且暴露在空氣中。(a')與(b')為 170 μL 的 60mM KI 溶液加入 a,b 溶液後的光譜改變(最終樣品體積為 3.17 毫升)。(B)左軸為三碘化物濃度且右軸為相對應之每 TiO<sub>2</sub> 奈米粒子捕捉電洞的個數，橫軸為被束縛電洞在 360nm 的吸收率。擬合線的斜率倒數(黑色線段)為被束縛電洞的消光係數。(Meekines and Kamat 2011)

為了推測電洞轉移過程的時間尺度，Meekines and Kamat (2011)進行了奈秒暫態吸收測量實驗。圖4.1.2.14顯示乙醇/醋酸TiO<sub>2</sub>膠體在308nm 雷射脈衝激發後所記錄到的瞬時吸收光譜，顯示在無IrO<sub>2</sub>的情況下，不同吸收光譜紀錄顯示在380nm 有一峰值，且在IR有寬的吸收帶。這些峰值與捕捉電洞有關。在加入IrO<sub>2</sub>後，不同的吸收光譜顯示出較低的吸收率。

圖4.1.2.14B顯示在含有或不含有IrO<sub>2</sub>情況下，吸收率與時間關係，照射波長為380nm 。在無IrO<sub>2</sub>情況下，380nm 的吸收率仍維持穩定狀態在15微秒的時間內，然而在含有IrO<sub>2</sub>的情況下，在380nm 的吸收率會快速衰退。以一階動力所得到1.53微秒生命週期，及6×10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>的電洞轉移速率常數。值得注意的是由奈秒雷射光降解實驗所計算的電動轉移速率應視為一個低限值，原因是此速率只考慮到被束縛的電洞。



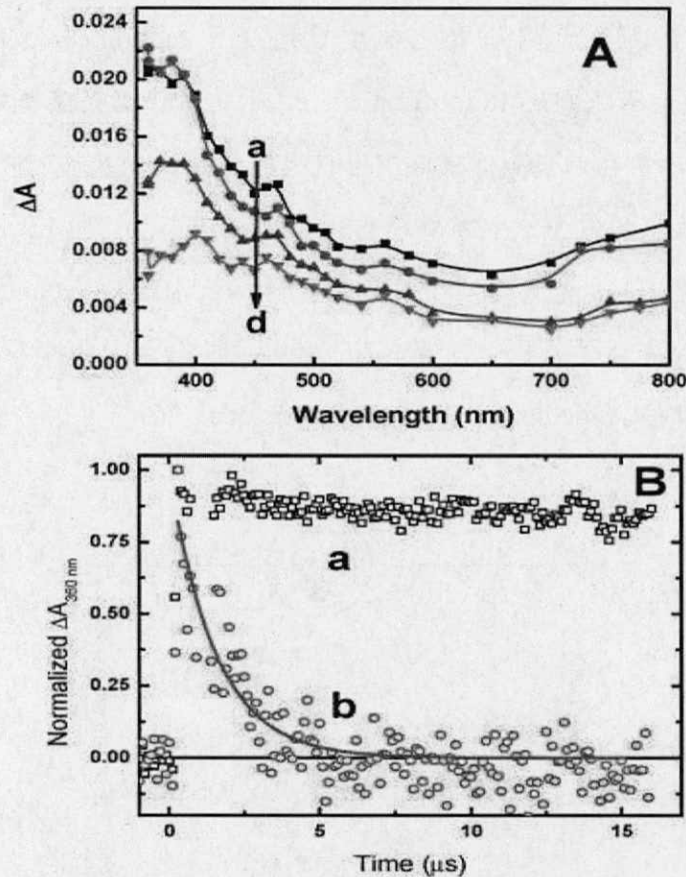


圖 4.1.2.14 (A) 23mM  $\text{TiO}_2$  (5% 醋酸/95% 乙醇) 經 308nm 準分子雷射脈衝照射後 2  $\mu\text{s}$  的瞬間溶液含(a)0(b)0.02(c)0.06mM  $\text{IrO}_2$ 。(B)在激發後的 380nm 的正規化吸收率與時間的關係(a)在沒有  $\text{IrO}_2$  的情況下(b)有 0.06mM  $\text{IrO}_2$  的情況下。(Meekines and Kamat 2011)

為了建立氧在  $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$  上抑制被束縛電洞累積的角色，Meekines and Kamat (2011) 首先以紫外光照射曝氣的  $\text{TiO}_2$  懸浮液以將電洞束縛於  $\text{TiO}_2$  內，然後再加入已知量的  $\text{IrO}_2$ 。假如我們用紫外光重新激發含有被束縛電洞的  $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$  懸浮液，則我們觀察到在 360nm 處有吸收峰值減少現象。這個結果指出  $\text{IrO}_2$  會促進在紫外光照射下的電洞放電現象。

Meekines and Kamat (2011) 的研究結果顯示， $\text{IrO}_2$  在光生電動轉換過程在調解紫外線照射  $\text{TiO}_2$  系統的電子孔洞轉換過程中扮演重要的角色。被束縛電洞的光譜鑑定可瞭解其在  $\text{TiO}_2$  懸浮膠體的特性並偵測束縛電洞轉移至  $\text{IrO}_2$  的過程，在 7 分鐘的時間內，利用紫外光照射含 5% 醋酸的乙醇懸浮  $\text{TiO}_2$  後，利用碘化鉀滴定被束縛電洞之方法估計出每個顆粒有三個電洞。電洞轉移至  $\text{IrO}_2$  的速率常數為  $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ， $\text{IrO}_2$  也會催化還原氧和電洞的重組。此研究的結果提供了  $\text{IrO}_2$  在光生電洞轉換過程的機制與動力學。

## 太陽能電池

中孔洞TiO<sub>2</sub>薄膜為許多太陽能電池的主要成分，如染敏化太陽能電池(Peter 2011; Miyasaka 2011)、有機太陽能電池(Ratcliff et al. 2011)與量子點太陽能電池(Mora-Sero et al. 2010; Braga et al. 2011)。中孔洞TiO<sub>2</sub>薄膜為下世代太陽能電池的基板，它可以捕捉由被激發的敏化劑或量子點所釋放出的電子，並將電子傳遞至電極表面(如圖4.1.2.15)。目前敏化液結太陽能電池已有明顯的進展，其光電轉換效率可以達到6-12%(Bisquert and Mora-Sero 2010)。目前有許多光譜研究偵測被激發的敏化劑傳至TiO<sub>2</sub>的超快電荷注入與電荷重組的過程，以找出限制能量轉換效率的因子(Anderson et al. 2011; Pijpers et al. 2011)。

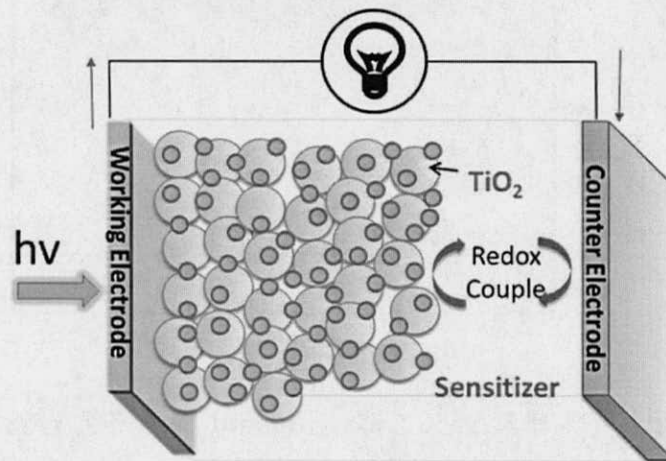


圖 4.1.2.15 使用中孔洞 TiO<sub>2</sub> 薄膜的液結染料或量子點敏化太陽能電池的光電轉換的操作原理 (Kamat 2012a)

Nishijima et al. (2010)使用奈米結構的電極以產生可見光到近紅外線波長的光電流。貴金屬的奈米粒子展現出定位表面電漿，主要是因奈米微粒表面的局部化產生電磁場增強的現象，Nishijima et al. (2010) 藉由精密排列在TiO<sub>2</sub>單晶體表面上的奈米金棒電極產生可見光到近紅外線波長的電漿光電流轉換，而不會產生光電轉換衰減現象。這些局部表面電漿波段也和因數奈米範圍的局部化而增強電磁場有關。

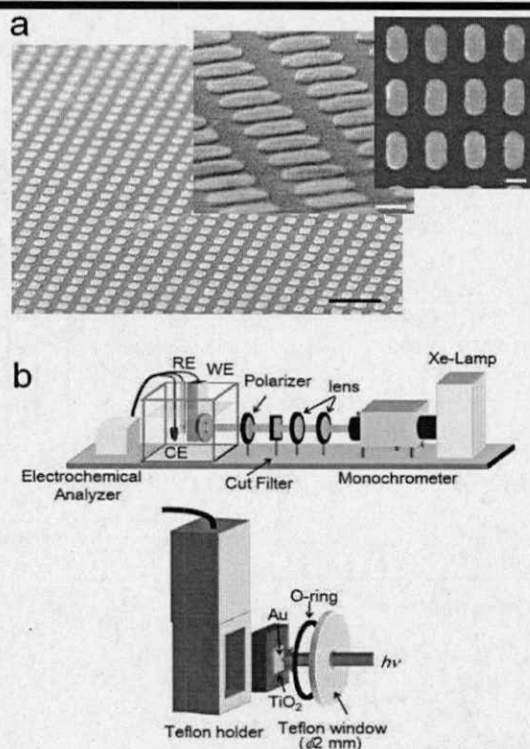


圖 4.1.2.16 (a) 奈米金棒的掃描式電子顯微鏡圖。右圖為直接在基板上取得的掃描式電子顯微鏡影像，中間與左邊的圖為傾斜 75 度的掃描式電子顯微鏡影像，比例尺的長度分別為 500nm (黑線)與 100nm (白線)(b)使用  $\text{TiO}_2$  半導體電極而以奈米金棒當工作電極的光電化學測量系統示意圖(Nishijima et al. 2010)

如圖4.1.2.16b所示具有表面電漿共振的奈米金棒是在奈米尺寸空間解析度的n型 $\text{TiO}_2$ 單結晶上進而形成， $\text{TiO}_2$ 單晶經由奈米金棒修飾可變成電極使用。Nishijima et al. (2011)利用3個電極系統執行光電化學測量法(如圖4.1.2.16)。在光電化學測量系統中，工作電極被鐵氟龍製的平板所覆蓋，而這個平板有個窗口(2mm 直徑)，由於奈米金棒的表面區域比鐵氟龍平板的窗口大，因此通過它的光線只可以照射由奈米金棒所製的工作電極。光電流的入射光電流效率(ICPE)由產生的電子數目除以照射光子量來求得。



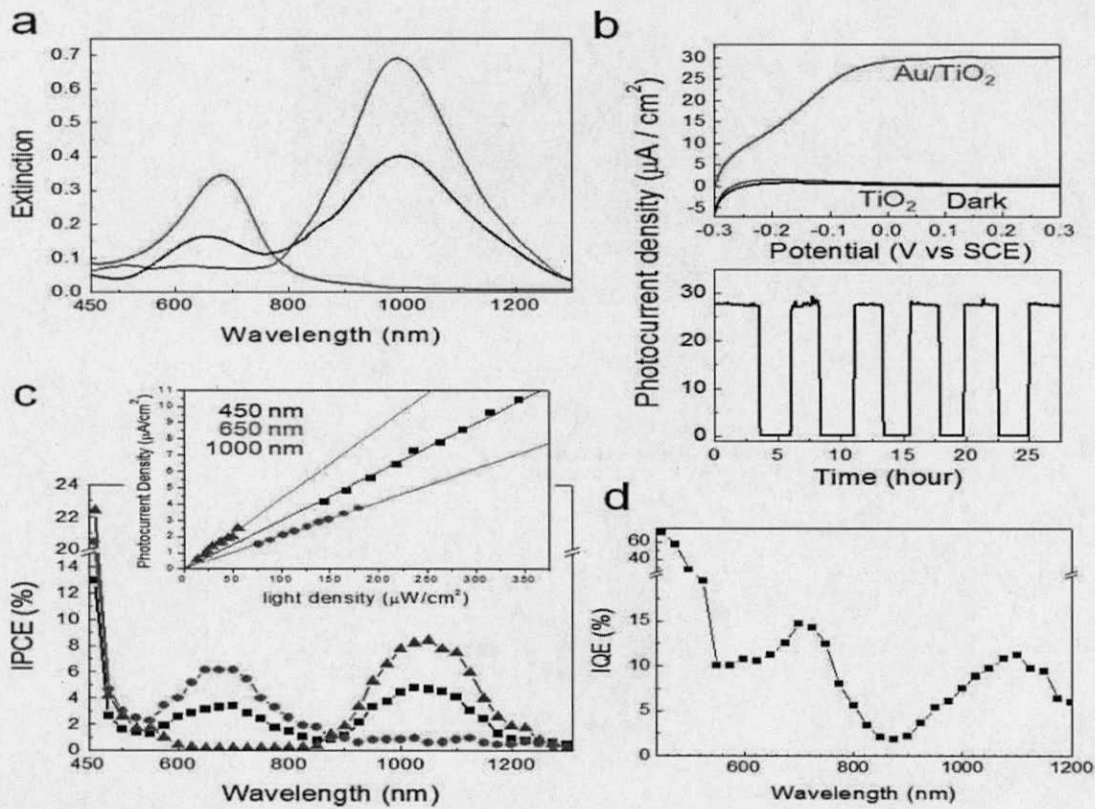


圖 4.1.2.17 (a) 在水中奈米金棒的消光光譜。黑線: 非極化光的照射, 紅色及藍色: 在線性極化光照射下, 次要軸方向(T 模式)和主軸方向(L 模式)。(b) 紅: 波長為 500~1300nm 的光照射下 TiO<sub>2</sub> 電極與奈米金棒的電流電位曲線。藍: 在沒有奈米金棒情況下 TiO<sub>2</sub> 電極的電流電位曲線。黑: 在有奈米金棒的情況下 TiO<sub>2</sub> 電極的暗電流(c) 在利用單光器照射下在各單色光波段所量測到的不同波長光譜的光電轉換效率, 黑: 使用非極性光, 紅: 在次軸方向使用極性光, 藍: 在主軸方向使用極性光。插圖為光電流與照射波長的相關性。(d) 將光電轉換效率標準化後所得到的內部量子效率(Nishijima et al. 2010)

圖 4.1.2.17a 為在 TiO<sub>2</sub> 單晶上裝備的奈米金棒的消光光譜。局部表面電漿波段在波長 650nm 及 1000nm 處被觀察到。在圖 4.1.2.17a 中光譜指出相同且平行的奈米金棒排列的橫向模式(T 模式, 最長波長 650nm, 為紅色)及縱向模式(L 模式, 最長波長 1000nm, 為藍色)能藉由控制入射光的線性極化, 方位來進行選擇性激發。在沒有極化條件下消光光譜由黑色線顯示。

I-V 的測量在無光照或在 500 到 1300nm 的光照射下進行。Nishijima et al. (2010) 觀測到在正電位超過 -0.3V 時陽極的光電流。光電流的 I-t 測量如圖 4.1.2.17b 所示。在超過 14 小時的光照/無光照情況下光電流是非常穩定的。

根據線性極化光電流動態光譜的量測結果, 可得知在 650nm T 模式的局部表面電漿波段及

和在1000nm的L模式的光電流的IPCE值分別為6.3%和8.4%。藉由波長為450,650,1000nm 的單色光所照射形成的光電流以光強度的一次方而成長。值得注意的是在波長為 450nm 或更長的光照射下，未含有奈米金棒的TiO<sub>2</sub>單晶不會光電流的產生。

此事實顯示電子從奈米金棒到TiO<sub>2</sub>單晶基板的注入是由奈米金棒上的局部表面電漿激發所造成。為了證明光電流的產生與電漿激發的關係，Nishijima et al. (2010)測量ICPE光譜與電漿共振波段的波峰及奈米金棒密度的關係。因此，IPCE光譜的形狀與波長峰值與電漿共振波段有很高的一致性，而且入射光電流效率值與奈米金棒密度有高度的關聯。因此Nishijima et al. (2010)歸納出光電流的產生與局部表面電漿的激發有關。除此之外，有奈米金棒的TiO<sub>2</sub>單晶可藉由紅外光與較長波長(800~1300nm) 的照射和可見光波長的照射來產生光電流。

由單色光子束(flow)所產生的光電流可以由內部量子效率(IQE)表示，IQE是注入TiO<sub>2</sub>導電帶電子數量除以與奈米金棒反應之光子。IQE是藉由校準光子與奈米金棒反應的IPCE計算而得，可表示為 $IQE=IPCE/\eta$ ，其中 $\eta$ 是光子與奈米金棒交互作用的機率。因此 $\eta$ 可由下列的式子表示 (總光子束-被傳輸的光子束)/總光子束。此光電流轉換系統顯示靠近T模式與L模式的局部表面電漿能帶的量子效率依波長而定，而且彼此有局部的極大值。IQE與驅使光電轉換的敏化劑的吸收光譜的波長無關。Nishijima et al. (2010)顯示激發定位局部電漿造成光子激發電子從奈米金棒轉移到TiO<sub>2</sub>的現象，不僅是天線效應且是電子場增強效應所引起的一種非線性激發現象。

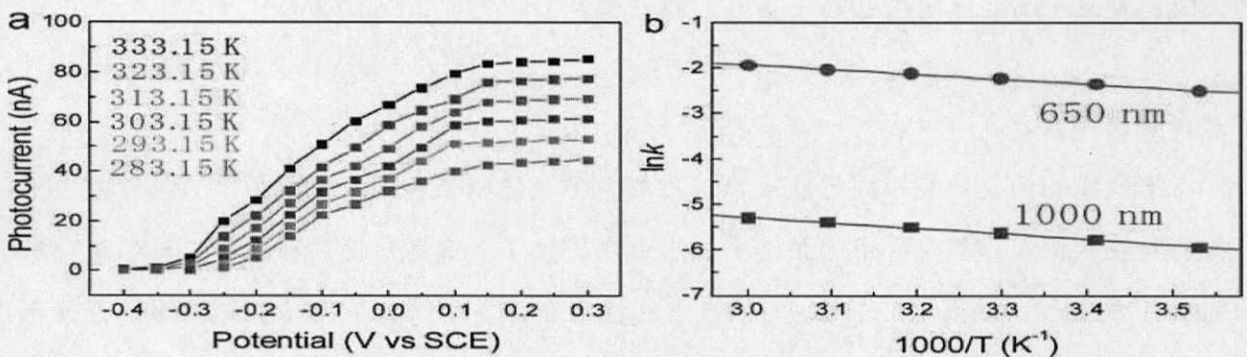


圖 4.1.2.18 (a)經 650 奈米波長光激發後在各溫度下的 I-V 曲線圖(b)阿瑞尼亞士圖(Nishijima et al. 2010)

因光照而產生的溫度上升現象會導致矽太陽能電池的光電轉換效率降低。為了研究溫度在光電轉換系統中的影響，Nishijima et al. (2010)利用波長650奈米的光激發T模式的局部表面電漿。如圖4.1.2.18所示，光電轉換系統的光電流隨著溫度上升而上升，基活化能與L模式的



局部表面電漿激發時相同，平均活化能為12.2 kJ/mol，此能量反映出電子轉換過程的可能性。

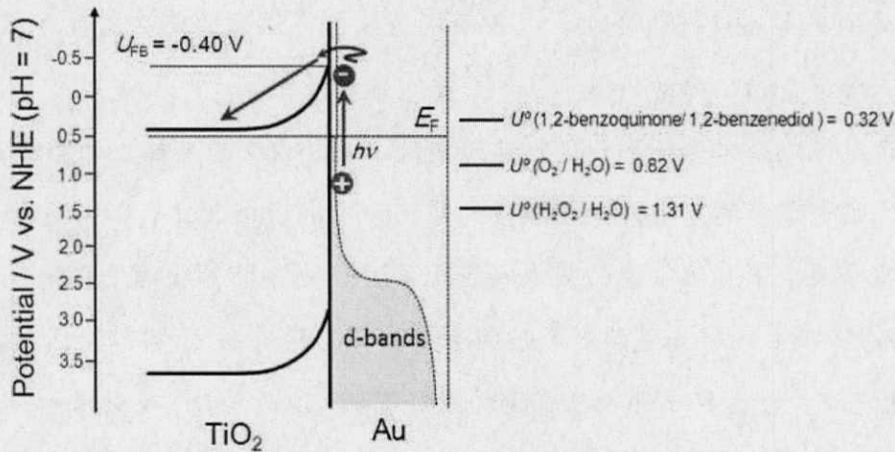


圖 4.1.2.19 根據波段間轉換的電子激發能量圖。電子供應者的標準氧化還原電位和 n-TiO<sub>2</sub> 金紅石單晶的平帶電位(Nishijima et al. 2010)

即使在近紅外線的波長範圍下有助於金的電子激發，光學近場強度經電漿增強效應而獲得局部增強，而增強效應由Au NRs邊界上因空間及溫度的侷限作用而造成，此與電子從奈米金棒成功的轉移到TiO<sub>2</sub>的傳導帶有關。圖4.1.2.19所示，多數經由氫氧離子的氧化或者水分子的氧化能產生電子轉移過程，有助於光電流產生。

因此高效率的光電轉換系統可藉由設計一個較大的光場增強效應的奈米金棒及有效的局部表面電漿產生來實現。除此之外，不同於一般的太陽能電池，在Nishijima et al. (2010)開發的太陽能電池，高溫範圍內也能產生更大的光電流。

### 奈米結構物的設計

奈米結構物已設計成不同形狀，以適用於各種光電特性。在奈米TiO<sub>2</sub>管的製備方法中，鈦箔的陽極氧化法雖然是常用的技術，但水熱法提供了一個更簡便的一維及二維的奈米結構物的製作方法(Mowbray et al. 2011)。奈米結構物會因為結構的不同而擁有的不同的光催化活性。在許多種不同的結構中，核-殼和耦合幾何構造的半導體-金屬複合奈米結構物可促進還原過程以提升光催化活性(Nishijima et al. 2010)。碳奈米複合材料的發展為另一個光觸媒設計的新興領域(Tang et al. 2011)，特別是石墨烯氧化物的TiO<sub>2</sub>複合材料已被證實可提高光催化和光電化學特性(Ng et al. 2010; Bell et al. 2011)，而石墨烯捕捉及傳輸電子的能力提供多功能光觸媒墊一個獨特的發展機會 (Kamat 2010)。

#### (i) 石墨烯奈米結構

最近許多的石墨烯研究均著重於開發石墨烯之  $sp^2$  混成軌道碳網絡( $sp^2$  hybrid carbon network)在各方面的應用，如奈米電子學、聚合體複合材料、氫氣的生產及貯存、夾層材料、藥物投遞、感測、催化劑及光電流等。Kamat (2010)介紹石墨烯氧化物(grapheme oxide, GO)和半導體( $TiO_2$ , ZnO)以及 GO 和金屬奈米微粒(Au, Pt)之間的交互作用(如圖 4.1.2.20 所示)，並評估它們未來在觸媒、光能轉換以及燃料電池上的應用潛力。金屬氧化物如  $TiO_2$  及 ZnO 均為具有高能帶間隙(large-band-gap)的半導體，在 UV 光照射之下會使它們具有光觸媒活度(photocatalytically active)。藉由羧酸官能基，這些金屬氧化物可和 GO 進行交互作用。因此將 GO 及  $TiO_2$ (或 ZnO)懸浮液混合後可使得這些金屬氧化物結合在石墨烯氧化物薄片上，而這些懸浮中  $TiO_2$  微粒聚集的情況也會大為減少。

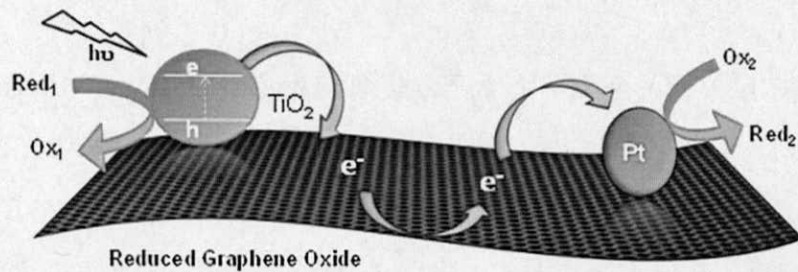


圖 4.1.2.20  $TiO_2$ - Graphene-金屬氧化複合材料的氧化還原示意圖(Kamat 2010)

還原態石墨烯氧化物(reduced graphene oxide, RGO)- $TiO_2$  複合物可利用先將  $TiO_2$  懸浮液以 UV 光照射後，再慢慢加入 GO 懸浮液的方式製備。圖 4.1.2.21 (A)為濃度為 10 mM 之  $TiO_2$  酒精懸浮液在加入 0、50、150 及 300  $\mu g$  之 GO 懸浮液後的吸收光譜。由圖可看出  $TiO_2$  溶液之吸光度會隨著 GO 的添加量而降低，此結果即表示被  $TiO_2$  捕獲的電子已經由還原反應傳遞至 GO 上使其成為 RGO。Williams et al. (2008)進一步利用滴定 GO 之方式做定量，發現 GO 上約 50 %之氧配位可接受由  $TiO_2$  傳遞之電子，此結果提供了一個 GO 上氧配位可被  $TiO_2$  電子還原之量化數據。

光催化還原技術之優點為其可經由 UV 照射方式觸發，當光催化過程結束後，也可利用乾燥使其變為粉體狀的方式將石墨烯- $TiO_2$  複合物加以回收，如圖 4.1.2.21 (B)所示。而未來只需將其再分散至極性溶劑中即可重複使用。此外也有學者利用 GO 和發光性半導體(如 ZnO)作用會產生綠光( $\lambda_{max} \approx 530$  nm)的特性來監測兩者之間是否有電子傳遞的現象發生。

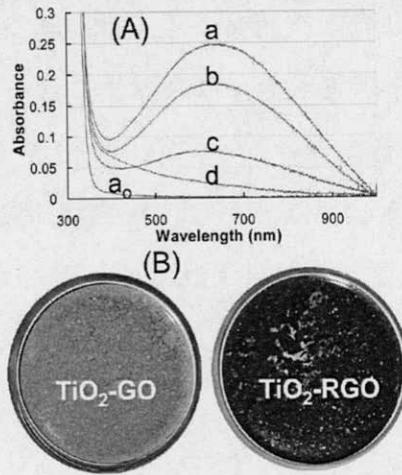


圖 4.1.2.21 (A) 濃度為 10 mM 之  $\text{TiO}_2$  酒精懸浮液在加入(a) 0, (b)50, (c)150, 及(d)300  $\mu\text{g}$  之 GO 懸浮液後之吸收光譜。(B) 乾燥後之  $\text{TiO}_2$ -GO 及  $\text{TiO}_2$ -RGO 粉體(Willams et al. 2008)

圖 4.1.2.22(A)為 GO- $\text{TiO}_2$  複合物之原子力學顯微鏡(Atomic Force Microscopic, AFM)影像圖, 圖 4.1.2.22(B)則為對圖(A)中石墨烯薄片切線的深度分析圖。由圖 4.1.2.22 (A)可清楚看出單片的石墨烯薄片上附著著許多  $\text{TiO}_2$  奈米微粒, 而由剖面分析(圖 4.1.2.22 B)則可發現石墨烯薄片之厚度約為 2 nm, 而附著在其上方之  $\text{TiO}_2$  奈米微粒粒徑則介於 2 至 7 nm。由過去研究以 AFM 分析出單一 GO 薄片之厚度約為 0.9 至 1.3 nm 的結果推知(Stankovich et al. 2007; Gomex et al. 2007), 上述以光催化還原法所製備之聚合物中的石墨烯為單層或雙層薄片。

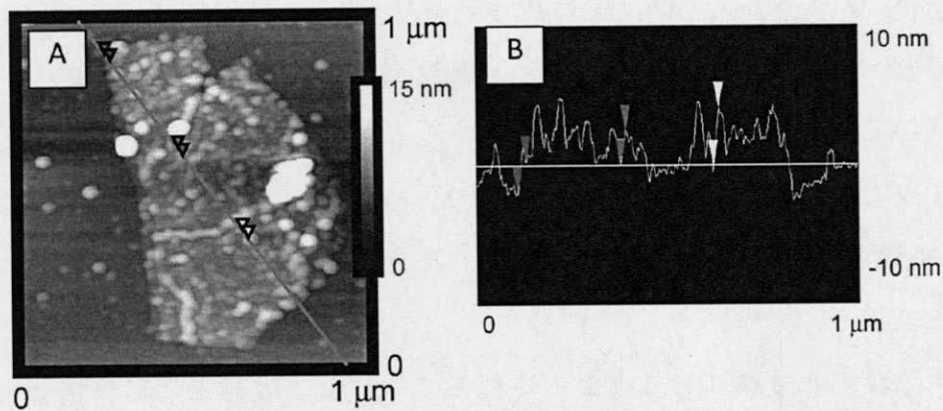


圖 4.1.2.22 (A) GO- $\text{TiO}_2$  聚合物在經過 15 分鐘 UV 光照射後之原子力學顯微鏡(Atomic Force Microscopic, AFM)影像圖。(B) 圖(A)中穿越石墨烯薄片之直線的深度分布, 紅色標記為薄片高度為 2.2 nm 的部分, 綠色及白色標記則分別為粒徑為 2.6 至 4 nm 之奈米微粒(Willams et al. 2008)



圖 4.1.2.20 為利用觸媒墊片(catalyst mat)結合半導體微粒及鉑微粒應用在水分解產生氫氣氧氣的示意簡圖。當半導體微粒( $\text{TiO}_2$ )吸收 UV 光後，會和水進行氧化反應產生出氧氣及  $\text{H}^+$  離子，由氧化反應所產生之電子會再經由觸媒墊片傳遞至另一端的鉑金屬上進而將  $\text{H}^+$  離子還原為氫氣。然而此方法目前仍處於構想階段，尚未實際應用在水分解反應上。但作者研究團隊的初步研究成果已可利用 RGO 來捕獲並傳遞電子。

上述以 RGO 傳遞電子的特性也被進一步應用於改善具有奈米結構的太陽能電池的效能。方法為進一步地將具有捕獲光特性(light harvesting)的複合物如  $\text{TiO}_2$ -dye 及  $\text{TiO}_2$ -CdSe 負載至圖 4.1.2.20 的 RGO 觸媒墊上，將附載此複合物的 RGO 薄片裝至電極上可將受光激發出之電子傳遞至收集表面。類似的概念已被應用於以奈米碳管作為傳導支架(conducting scaffolds)的染料敏化(dye-sensitized)或硒化鎘敏化(CdSe-sensitized)太陽能電池。

RGO 也被用於燃料電池中的電催化劑(electrocatalyst)。Seeger et al. (2009)的研究顯示，部分還原的 Pt-RGO 燃料電池所產生的最大功率高於未以 RGO 作為擔體的 Pt 燃料電池。此外，也有學者進一步地探討 GO 在可重複充電之鋰電池上的應用，但是由於其內部的循環效果(cycling performance)不佳使其無法長時間的使用，因此作者也建議未來的研究可著重在金屬氧化物-石墨烯複合物在蓄電池方面的應用。

#### (ii) 二氧化鈦-還原態石墨烯氧化物的複合材料

Bell et al. (2011)以光催化法製備二氧化鈦-還原態石墨烯氧化物的複合材料，以提升光電化學特性，他們利用二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )微粒和石墨烯氧化物(graphene oxide, GO)進行溶液相光催化還原反應(Solution-phase photocatalytic reduction)，將 GO 還原成還原態石墨烯氧化物(reduced graphene oxide, RGO)，並生產出 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料。相較於純  $\text{TiO}_2$  奈米微粒薄膜，RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料擁有較高的電荷傳輸特性。圖 4.1.2.23 為該研究團隊製備出之 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料的 TEM 及 SEM 影像圖。其中圖 4.1.2.23 (A)為  $\text{TiO}_2$  微粒包覆在單層 RGO 薄片中的 TEM 影像圖，該圖顯示直徑大小約為 7-10 nm 的單一  $\text{TiO}_2$  微粒(只有少部分  $\text{TiO}_2$  團聚)均勻地附著在一個 RGO 薄片上。圖 4.1.2.23 (B)則為 RGO- $\text{TiO}_2$  粉體的 SEM 影像圖，圖中可看出半透明的 RGO 薄片在 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料中與  $\text{TiO}_2$  微粒交織的結構。由對以上兩張圖片的觀察，Bell et al. (2011)推論 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料中具有完整的電荷傳導網絡，使得  $\text{TiO}_2$  受光照激發所產生出之電子可透過此具有較低電阻抗的 RGO 網絡，傳導至陽極物體而非透過  $\text{TiO}_2$  微粒之間的傳導。

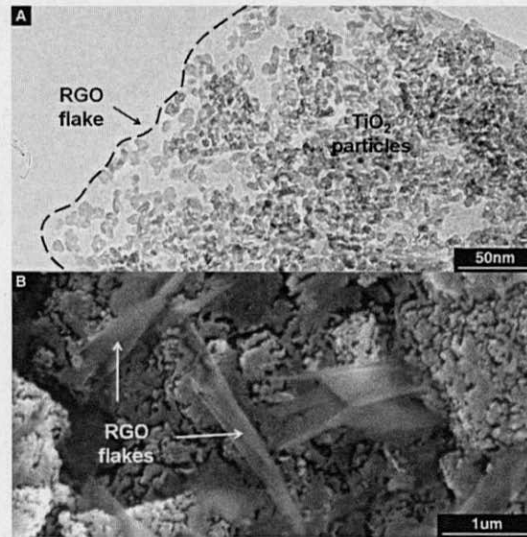


圖 4.1.2.23 (A) 直徑約 7 nm 之 TiO<sub>2</sub> 微粒包覆在單層石墨稀薄片中的 TEM 影像圖。(B) RGO-TiO<sub>2</sub> 粉體的 SEM 影像圖(Bell et al. 2011)

該研究進一步以實驗驗證 RGO-TiO<sub>2</sub> 複合材料的光電特性，方法為量測 TiO<sub>2</sub> 以及 RGO-TiO<sub>2</sub> 兩種不同薄膜的短路光電流反應。兩種薄膜分別由利用 TiO<sub>2</sub> 溶入乙醇以及利用 TiO<sub>2</sub> 和 RGO 以 4 比 0.5 mg/mL 之比例溶入乙醇這兩種溶液以旋鍍法(spin-coated)將其塗敷在氟化之氧化錫(fluorinated tin oxide, FTO)薄片上的方式製備。兩種薄膜均塗敷了 64 層，且兩者的電流反應也在每隔 60 秒週期以不同光波長的光源照射下進行量測，其結果如圖 4.1.2.24 所示，其中其右上方小圖為不同光波長下，TiO<sub>2</sub>-RGO 較 TiO<sub>2</sub> 的所提升的光電流強度倍率。結果顯示 RGO-TiO<sub>2</sub> 薄膜在不同光波長的激發光源下所產生的光電流均高出純 TiO<sub>2</sub> 薄膜約 10 倍。

此以光催化反應製備之 RGO-TiO<sub>2</sub> 所產生出的光電流強度均顯著地高出以其他方式製備之 RGO-TiO<sub>2</sub> (Ng et al. 2010a; Ng et al. 2010b; Manga et al. 2009)，或是以 TiO<sub>2</sub> 和奈米碳管所製備的複合材料以及其他石墨烯材料(Yen et al. 2008; Lee et al. 2007)。Bell et al. (2011)認為該研究以光催化法製備之 RGO-TiO<sub>2</sub> 複合材料具有如此高的產電效果主要是因為在該材料中 TiO<sub>2</sub> 和 RGO 有極大的接觸表面積，進而使得 GO 的還原反應以及讓 TiO<sub>2</sub> 和 RGO 兩者結合的光催化還原反應得以同時進行，以及其以旋鍍法降低了 FTO 和電解液之間的逆反應(back-reaction)兩種原因所致。最後，該研究團隊也發現由於 RGO-TiO<sub>2</sub> 複合材料薄膜中，RGO 可作為一個快速傳導微粒內部電荷網絡的特性，使得 RGO-TiO<sub>2</sub> 複合材料薄膜內的電子壽命(electron lifetimes)也較一般 TiO<sub>2</sub> 薄膜高出約 4 倍。

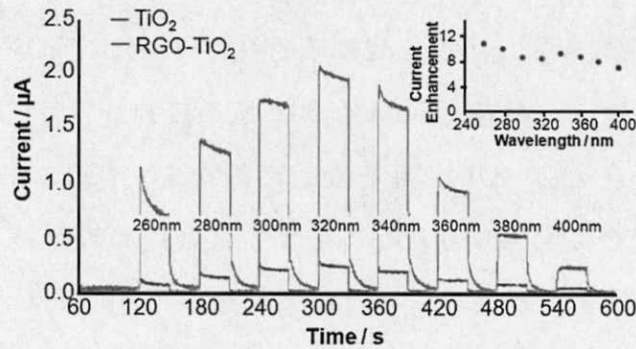


圖 4.1.2.24 不同光波長之下， $\text{TiO}_2$ -RGO 以及  $\text{TiO}_2$  的所產生的光電流。右上角小圖：不同光波長之下， $\text{TiO}_2$ -RGO 較  $\text{TiO}_2$  的所提升的光電流強度倍率(Bell et al. 2011)

### 表面研究

#### (i) 具有高活性的[001]晶面的銳鈦礦 $\text{TiO}_2$

作為一種重要的金屬氧化物銳鈦礦二氧化鈦因為有許多有潛力的特性，因此被視為一種重要的金屬氧化物且已被廣泛地利用，其晶體特性主要取決於其暴露的表面。自2008年，具有高比例、高活性的[001]晶面的銳鈦礦 $\text{TiO}_2$ 單一晶體的合成重大突破以來，理論和實驗探索其不尋常特性和[001]晶面應用顯示該半導體材料在工業應用的重要性。Fang et al. (2011)回顧具有高活性晶面的銳鈦礦 $\text{TiO}_2$ 的理論模擬和應用探索，以下為其回顧的內容。

通常銳鈦礦  $\text{TiO}_2$ 的暴露外表為低指數晶面(low index facets)，如[001]和[101]晶面。理論研究指出銳鈦礦  $\text{TiO}_2$ 的[001]表面較熱力學穩定的[101]表面的活性高，在許多應用上，[001]表面可能是主要活性位置的來源(例如光催化產氫)。不過大部分合成的銳鈦礦  $\text{TiO}_2$ 晶體大都以熱力學穩定的[101]晶面方式存在，因此限制了銳鈦礦晶體在催化反應，光催化反應和光觸媒水解的應用(Vittadini et al. 1998)。

理論計算和實驗的結果顯示出少數的[001]晶面表面的活性比主要的安定[101]晶面的活性高，而且是銳鈦礦 $\text{TiO}_2$ 發生反應的主要位置。特別的是，已有許多理論研究水和其他典型探針分子(如甲醇和甲酸)在[001]晶面的相互作用，其動機為 $\text{TiO}_2$ 在乾淨能源和環境復育領域的應用上具有重要角色，例如光催化水解和污染物降解 (Arrouvel et al. 2004; Barnard et al. 2005; Barnard and Zapol 2004; Blomquist et al. 2008; Gong et al. 2005; Popova et al. 2000; Wang et al. 2004)。

因為銳鈦相  $\text{TiO}_2$  對於鋰離子有較佳的嵌入能力、循環壽命和容量，因此被視為鋰離子



電池電極的重要材料(Kavan et al. 1996; Kavan et al. 2000)。此外，鋰和多晶型TiO<sub>2</sub>反應後，其體積變化率通常小於 4%，可以  $x\text{Li}^+ + \text{TiO}_2 + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 反應式表示。另外銳鈦相TiO<sub>2</sub>有較低的介電常數和密度，因此鋰離子的吸收較金紅石TiO<sub>2</sub>佳(Diebold 2003)。

第一定律計算結果顯示銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 的[001]晶面可能比[101]晶面有更佳的光催化性能，監測由銳鈦礦 TiO<sub>2</sub>產生的·OH自由基濃度的實驗提供了此證據(·OH是種典型的光催化活性物質)。這些研究合成有64%的[001]晶面首先被合成的銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 的單晶奈米薄片(SCNSs)時，同時也利用探針分子為苯二甲酸的冷光技術(PL, photoluminescence)監測因UV光照射而在銳鈦礦TiO<sub>2</sub>表面上生成的·OH自由基。如圖4.1.2.25所示，以Brunauer-Emmett-Teller (BET)表面積作為正規化基準，在乾淨單晶奈米薄片上量得的·OH自由基濃度為Degussa P25 TiO<sub>2</sub>的5倍以上(Gong et al. 2005; Li et al. 2010; Vittadini et al. 1998; Yang et al. 2009)。

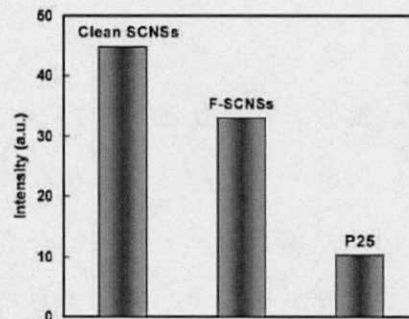


圖 4.1.2.25 Degussa P25 TiO<sub>2</sub> 與純淨 SCNSs、TiO<sub>2</sub> SCNSs F 原子 (表示為 F-SCNSs)，通過的螢光強度(Fang et al. 2011)

除了監測高反應性·OH自由基之外，過去的研究也以[001]晶面為主的TiO<sub>2</sub>奈米/微米材料，針對甲基橙 (MO)、藍 (MB)、4-氯酚和羅丹明 B (RhB)等有機染料加入，在紫外光照射下的光催化脫色效果(Han et al., 2009; Liu et al. 2010a; Liu et al. 2010b; Zhang et al. 2009)。

即使具有高活性晶面的鈦銳礦TiO<sub>2</sub>的特性已有許多理論和實驗研究，但仍期待其應用於更多不同的領域。目前許多方面仍具有一些挑戰，例如，如何提升鈦銳礦TiO<sub>2</sub>在可見光照射下的光催化活性為主要挑戰，且鈦銳礦TiO<sub>2</sub>的化學/熱力學的穩定性。

#### (ii) 還原態金紅石TiO<sub>2</sub> [110]表面

藉由還原態金紅石TiO<sub>2</sub> [110]表面上氧原子的光激發反應，使研究人員得以探索吸附氧物

種的多變的光化學特性(Petrik et al. 2011)。間隙內的Ti物種或氧空缺( $Ti^{3+}$ 位置)的金紅石的電子儲存，支配了整體的光催化性能。密度函數理論(density functional theory, DFT)已應用於探索表面吸附物種的相互作用，並藉此獲得更多表面鍵結的反應資訊(Deskins et al. 2010)。

在超高真空狀態下(Ultra high vacuum, UHV)的二氧化鈦表面科學研究中，金紅石晶面[110]是最常被用來進行研究的晶體表面。Petrik and Kimmel (2011)在溫度小於 100K 的情況下測試還原態二氧化鈦表面上氧分子的光子激發熱脫附情況。金紅石是由交替排列的五倍配位  $Ti^{4+}$  原子和 2 倍配位的架橋鍵結氧原子(Ob)及含有與  $Ti^{4+}$  原子在同一平面上充分配位的氧原子所組成。金紅石[110]表面上  $Ti^{4+}$  位址的密度為  $5.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ，相當於一個單層(ML)。在真空中用來清潔二氧化鈦的濺射和退火程序會還原態晶體塊材而呈現藍色的色澤(Diebold 2003)。架橋氧陣列上的晶格空位， $V_O$ ，是最常見的還原晶體表面缺陷，這些空位對於吸附在晶體表面上的物質具有化學活性。

目前對於  $O_2$  吸附在  $TiO_2$ [110]表面上的反應相關理論和實驗研究相當多。在沒有空位的表面上，氧原子藉由物理性弱吸附鍵結在晶體表面(Kimmel et al. 2008; Wendt et al. 2008)。然而，當表面有氧原子空位存在時，氧原子會藉由化學性強吸附鍵結在晶體表面(Henderson et al. 1999; Diebold 2003; Dohnalek et al. 2003; Kimmel et al. 2008)。在吸附溫度高於 200K 時，氧原子在二氧化鈦表面上架橋氧原子空位中作解離性吸附，其中一個氧原子會填滿晶體表面上的空位，而另一原子則會沈積在其鄰近的  $Ti^{4+}$  的位置上(Epling et al. 1998)。最近有許多研究利用穿透式電子顯微鏡發現在室溫下暴露於氧分子後， $Ti^{4+}$  上發生氧分子的解離吸附而不在空位上發生(Wendt et al. 2008; Du et al. 2010)。

當二氧化鈦在小於 120K 的情況下暴露在氧氣中時，在加熱情況下在某個氧覆蓋層數  $\theta(O_2)$  或閾值以下不會有任何氧分子脫附(Henderson et al. 1999; Kimmel et al. 2008)，過去的許多實驗結果發現  $\theta(O_2)$  閾值約為每個氧空位上約有一個氧分子(或及  $\theta(O_2) \approx \theta(V_O)$ )，其中  $\theta(V_O)$  為氧空位覆蓋層數(Henderson et al. 1999)。然而有許多研究顯示化學性吸附的氧原子飽和覆蓋層數為  $\theta_{sat} = 2\theta(V_O)$ (Kimmel et al. 2008)。目前仍沒有氧吸附在二氧化鈦表面上的幾何型狀之實驗結果，然而藉由密度函數理論(DFT)可計算出第一個吸附在氧空位上的氧分子，其分子軸向會與表面平行，而與架橋氧陣列垂直。當  $\theta(O_2) > \theta(V_O)$  時，DFT 理論推測有一個第二個氧分子會吸附在以佔據空位旁的  $Ti_{5c}$  位置。當  $\theta(O_2) > \theta_{sat}$ ，在 410k 的環境下會有一個小的氧分子熱程控脫附峰值(Henderson et al. 1999; Kimmel et al. 2008)，而當溫度低於 70K 時，氧原子會物理性吸附在  $Ti^{4+}$  位置上(Dohnalek et al. 2003; Kimmel et al. 2008)。由於主要的化學性吸附氧分子在任何溫度下並不會有熱脫附的情形，因此針對化學性吸附的物質進行熱脫附研究相當困



難(Dohnalek et al. 2003)。然而，由於氧分子會在 UV 光子及電子照射下產生脫附現象，因此光子激發脫附(PSD, photon-simulated Desorption)及電子激發脫附法(ESD, electron -stimulated Desorption)可用來研究氧分子在二氧化鈦(110)表面脫附與反應的現象。

實驗結果發現，當溫度為28K時，經過退火的二氧化鈦[110]表面由於沒有吸附任何氧分子，因此沒有氧分子光脫附的情形發生，如圖4.1.2.26的(a)線所示。圖4.1.2.26線(b)代表二氧化鈦表面在300K下暴露於 $7 \times 10^{15} \text{ } ^{18}\text{O}_2/\text{cm}^2$ 後， $^{18}\text{O}_2$ 的光激發脫附訊號。此過程氧分子會填滿所有二氧化鈦(110)表面上的氧空位，而在Ti分子列作分解性的吸附(即氧原子與Ti結合)，此時不會有任何的 $^{18}\text{O}_2$ 的光激發脫附訊號產生。線(c)及(d)表示相對化學性吸附氧原子之覆蓋層數( $\chi_{\text{O}_2} = \theta(\text{O}_2) / \theta_{\text{sat}}$ )分別在0.5及1的 $^{18}\text{O}_2$ 的光激發脫附訊號，由此圖譜可知熱脫附並不遵循單純的動力方程式。

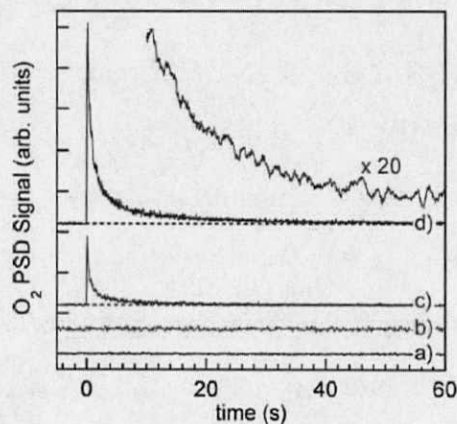


圖 4.1.2.26 28K 下氧分子的光激發訊號(a)鍛燒之二氧化鈦表面，(b)以 300K 退火之二氧化鈦 [110]表面，且表面暴露在  $7 \times 10^{15} \text{ } ^{18}\text{O}_2/\text{cm}^2$ ，(c)表面退火溫度為 100K， $\theta(\text{O}_2)=0.09\text{ML}$ ，(d) 表面退火溫度為 100K， $\theta(\text{O}_2)=0.18\text{ML}$ (Petrik and Kimmel 2011)

當  $\theta(\text{O}_2)$  增加，架橋氧空位的電荷會與更多的氧分子結合。因此，氧分子的光激發氧脫附信號應提供化學性吸附氧分子的帶電狀態如何影響氧分子光化學特性的資訊。圖 4.1.2.28 為  $^{18}\text{O}_2$  光激發氧脫附和溫度程控脫附信號(單位為數, ML)與  $\theta(\text{O}_2)$  的關係圖。在此實驗中， $^{18}\text{O}_2$  首先在 28 K 時吸附在二氧化鈦表面上，隨後樣品被加熱到 100 K(圖 4.1.2.27, 橙色□)後進行熱脫附偵測。隨後樣品在 28 K 時利用輻射照射 300 秒，可以得到  $^{18}\text{O}_2$  的光激發氧脫附訊號(圖 4.1.2.27, 藍色▲)。當  $\theta(\text{O}_2) < 0.19\text{ML}$ ，本研究沒有觀測到任何氧分子熱脫附，然而當氧分子有較大的覆蓋層數時，熱脫附的信號會呈線性增加。比較之下，在非常低的氧分子覆蓋層數

下，本研究也能發現到氧分子光激發氧脫附訊號。由氧分子的光激發熱脫附訊號與  $\theta(\text{O}_2)$  的曲線斜率可知，每個化學吸附氧分子的光激發脫附產率會隨著  $\theta(\text{O}_2)$  增加而增加。

當  $\theta(\text{O}_2) > 0.19\text{ML}$  時，由於  $\theta_{\text{sat}} \approx 0.19\text{ML}$  (對於此表面而言)， $^{18}\text{O}_2$  光激發氧脫附信號(圖 4.1.2.27, 藍色▲)達到飽和，而當樣品加熱到 100K 時任何物理性吸附氧分子皆產生脫附現象。在這一觀點上， $^{18}\text{O}_2$  光激發氧脫附信號的積分值是  $\sim 0.08\text{ML}$ 。因為解離吸附的氧分子不會產生訊號，因此這個結果顯示在 28 K 的吸附和退火至 100 K 下，至少有 40% 的化學性吸附氧呈現分子狀態(即不游離)。

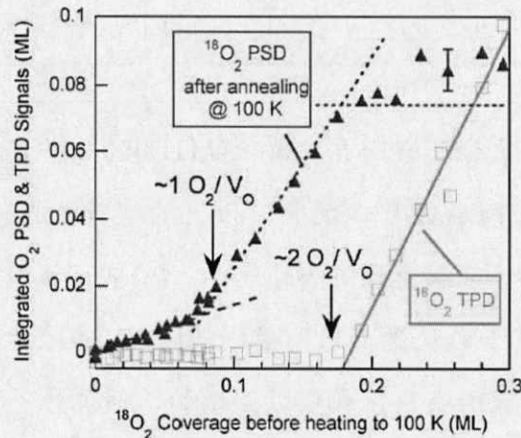


圖 4.1.2.27  $^{18}\text{O}_2$  光激發氧分子脫附(藍色, ▲)與熱程控脫附(橘色, □)與  $^{18}\text{O}_2$  覆蓋層數的關係 (Petrik and Kimmel 2011)

Petrik and Kimmel (2011)針對氧分子在還原態二氧化鈦[110]的光化學反應所提出的推估模式主要特色如圖4.1.2.26和4.1.2.27所示，其中的關鍵點為：(1)化學性吸附氧的電荷狀態取決於其覆蓋層數，主要是因為氧空位的電荷由化學性吸附的氧所共享。

因此，化學性吸附在空位內的單一氧分子以  $\text{O}_2^{2-}$  型態呈現(圖4.1.2.28a)，而由化學性吸附在空位上或鄰近空位處的二個氧分子則以  $\text{O}_2^-$  型態呈現(圖4.1.2.28b)。(2)化學性吸附的氧分子與電子及電洞的反應取決於氧分子的電荷狀態。具體而言，電洞與  $\text{O}_2^-$  ( $\text{O}_2^{2-}$ ) 的反應可產生高(低)的光脫附機率(圖4.1.2.28, 圖右)；相反地，電子與  $\text{O}_2^{2-}$  ( $\text{O}_2^-$ ) 的反應會導致較低(高)的氧分子解離或是產生一個“photoblind”的產物(圖4.1.2.28, 圖左)。

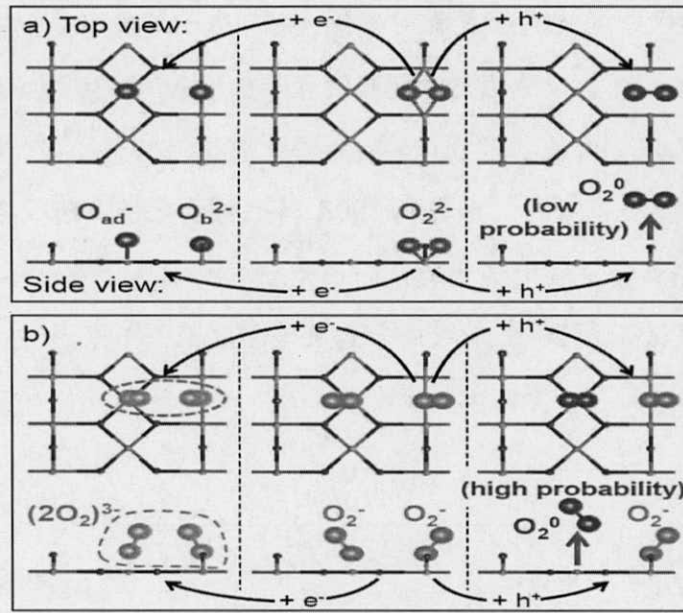


圖 4.1.2.28 在紫外光照射下氧分子吸附在二氧化鈦[110]的電子及電洞調節的反應示意圖。反應取決於每個空位氧分子吸附的數量以及與空位上的電荷量或任何化學性吸附的氧分子數量。晶格氧原子和鈦分別以綠色和灰色的小球表示。(a)單一個氧分子與電洞反應可導致光脫附發生但機率低。與單一電子的反應導致解離(如圖所示)或產生一個“photoblind”分子產物(未顯示於圖上)。(b)化學性吸附在空位或鄰近空位的二個氧分子與一個電洞的反應可造成一個氧分子脫附且機率高。與一個電子反應會產生一個反應性的產物“photoblind”氧化物。(請注意，實際的氧分子吸附位置和結合的幾何形狀尚未有實驗證明)(Petrik and Kimmel 2011)

Petrik and Kimmel (2011)針對氧吸附在還原態二氧化鈦[110]晶面的光化學反應的研究結果發現，化學性吸附的氧分子的電洞調光脫附作用與氧分子的帶電狀態有關。對於帶較多負電的氧分子而言，其產生光脫附的可能性較低。因此氧分子覆蓋層數低的脫附的可能性低且隨著二氧化鈦表面氧分子覆蓋層數增加而增加，且有更多的分子共同分享架橋氧空位的電子。藉由 UV 光照射而傳輸到傳導帶的電子的相關反應會導致化學性吸附的氧分子游離，或產生不參與電洞調節光降解反應的新化學物種。Petrik and Kimmel (2011)提出一個簡單的模式以推估光化學過程的變化與氧分子的電荷量與氧分子涵蓋層數的關係，推估的結果與實驗數據吻合。

## 五、小結

1. 國內外奈米物質應用於廢水/廢氣處理的研究已有許多進展，研究指出許多不同型式的奈



米物質及高分子奈米複合材料可應用於偵測及處理地下水、工業廢水、氣體及土壤中的污染物及生物體。這些應用仍有許多限制因子如處理效率、操作方法、能源需求及經濟效益，且奈米物質的釋出對環境影響也值得考量，因此有許多技術仍處於研究階段。

2. 國際間已有大量的奈米  $\text{TiO}_2$  研究，如在 2010 至 2011 年的發表文獻已超過 13600 篇，本報告回顧奈米  $\text{TiO}_2$  在光催化、太陽能電池、奈米結構設計及表面等方面的研究現況，其中有許多奈米結構的設計及奈米材料基礎物化性質研究結果，希望有助於我國將來奈米物質的環境應用。
3.  $\text{TiO}_2$  對於空氣中污染物的礦化非常有效，且已被使用在許多商業產品中，但是運用  $\text{TiO}_2$  於廢水化學污染物的處理仍然是一大難題，主要因為在水中產生的不良觸媒毒化作用。目前面臨的挑戰為如何提升  $\text{TiO}_2$  在可見光下的光催化反應，儘管使用碳、氮、硫和過渡金屬離子摻雜  $\text{TiO}_2$  的研究很多，在可見光的範圍內所產生的光催化活性還是太低。

#### 4.1.3 水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法

在過去的數十年中新興工程奈米物質已成為奈米技術以及奈米科學革命的一個重要趨動力。由於奈米微粒具有多樣的物理化學現象及不尋常的特性，可應用於工業、醫療及許多方面的用途，但是奈米微粒的廣泛應用被懷疑會對人體健康和環境造成未知的後果，因此許多針對工程奈米微粒毒性的研究目前正在進行。

詳細的奈米微粒特性量測對於合成、產品開發以及安全性研究都是相當重要的，吾人通常需要粒徑、粒徑分布、化學組成、表面活性以及型貌的資訊，而感應耦合電漿質譜儀的通用性可提供大部分的資訊，並且適用於所有類型的樣本，例如固體(粉末)、懸浮物和氣膠。

Krystek et al. (2011)回顧工程奈米物質(engineered nanoparticles, ENPs)的特性及探討其分析技術，回顧的主題涵蓋以感應耦合電漿(inductively coupled plasma, ICP)技術測定ENPs本身或應用測定不同產品在生產及使用時可能的逸散。目前除了直接測定或消化後再分析的各種應用外，另外也有一些創新方法被開發出來，例如單一微粒導入、場流分離 (field flow fractionation, FFF) 技術或大小排斥(size exclusion, SE)與電漿質譜儀的聯用技術等，都已於 Krystek et al. (2011)的文章中作了詳細回顧，為本文參考之重點。

感應耦合電漿質譜儀在奈米科技領域上的用途，一直都集中在分析天然或工程奈米微粒在溶液中消化後的元素濃度，然而，目前的研究已經證實前處理的消化步驟並非必要。最近的研究則致力於發展量測奈米微粒粒徑的儀器或方法，而直接分析單一微粒、微粒的混合物

或團粒正引導儀器的不同開發方向，包含發展新型質譜儀或探測器分析暫態信號，或利用電子顯微鏡及計數器驗證實驗結果。圖4.1.3.1為不同型態天然奈米微粒、膠體或大分子與含有金屬的工程奈米微粒的粒徑分布，以及多種可用於微粒特性化並與ICP-MS結合的分離技術如FFF、SEC、HDC等(Jimenez et al. 2011)。

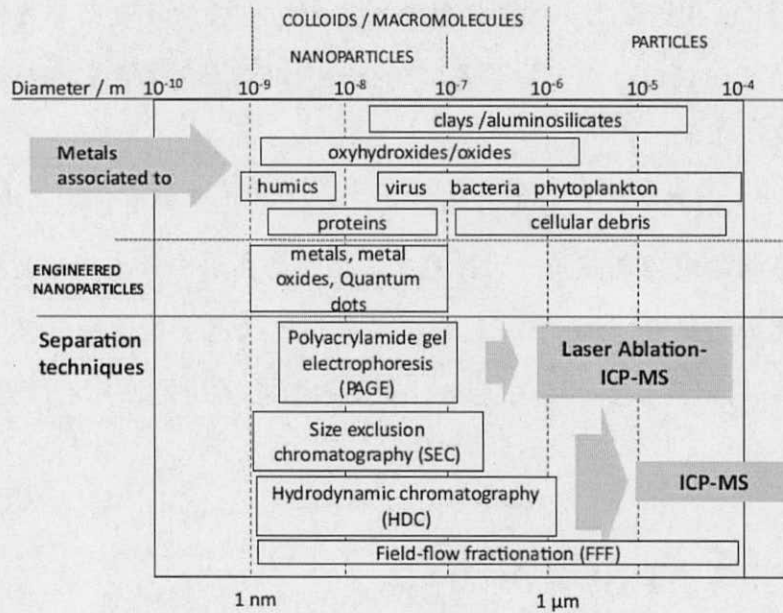


圖 4.1.3.1 天然及工程奈米微粒粒徑分布及適用的分離技術(Jimenez et al. 2011)

### 一、使用新型的儀器直接分析單一奈米微粒

Degueldre et al. (2006)在“單一微粒(single particle, SP)操作模式”下使用感應耦合電漿質譜儀(SP-ICP-MS)分析鉛、鈦或金的膠體懸浮奈米微粒。例如使用感應耦合電漿質譜儀分析氧化鉛在水中的膠體單一微粒，氧化鉛膠體微粒在電漿火炬中離子化後產生的離子閃光(flash)發出瞬間訊號，可被質譜儀偵測及量測出特定的鉛離子質量，質譜儀訊號的強度記錄在時間掃描序列中，其峰值的訊號可用於分析微粒粒徑、目標元素及其同位素在膠體中所占的比例，閃光的頻率可直接正比於膠體懸浮微粒的濃度。

Bings et al. (2005) 量測膠體懸浮液中量測80-250 nm金奈米微粒，並確認單一微粒的偵測極限為25 nm，此結果並經過掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)和單一微粒計數器(single-particle counting)的驗證。然而，這個值遠大於生物分析應用中典型的奈米微粒大小，Bings et al.指出可經由改善整體離子傳輸效率以偵測小的奈米微粒，微粒在質譜儀中較短的停留時間可大幅增加SP-ICP-MS濃度偵測的動態範圍上限。在近期的研究，Laborda et al.

(2011)在ICP-MS單一微粒偵測的條件下，利用溶解銀和銀奈米微粒的不同反應區分兩種水樣中的銀型態，其關鍵為ICP-MS偵測兩個銀同位素 $^{107}\text{Ag}$ 及 $^{109}\text{Ag}$ ，以將信號時間解析度改進至5 ms。在同時含有溶解及懸浮銀的樣品中使用單一微粒偵測模式時，可以得到這兩種銀型式的定性及定量資訊，以及懸浮銀微粒的不同型態。圖4.1.3.2為 $^{107}\text{Ag}$ 同位素在ICP-MS之時間序列掃描，其中純水的 $^{107}\text{Ag}$ 信號很少(圖a, b)，Ag(I)離子之信號較低但均勻，且呈poisson分布(圖b, e)但奈米銀微粒之信號較強且數目多對數分布(圖c, f)，且在低 $^{107}\text{Ag}$ 強度時有溶解銀的信號出現。表4.1.3.1中整理了同時含有溶解及懸浮銀樣品的分析方法。Laborda利用傳統氣動霧化器將含有數目濃度小於 $10^9\text{ L}^{-1}$ 的銀奈米微粒懸浮液或溶解銀導入ICP-MS，其量測時間解析度為5 ms。每個銀奈米微粒在ICP中被轉換為一個離子團，並被分析為一個單一脈衝，其強度正比於奈米微粒中所含的銀原子數。純銀的奈米微粒粒徑偵測極限為18 nm，等同於銀質量32 ag，而數目濃度的偵測極限為 $10^4\text{ L}^{-1}$ 。此方法的發展可提供下列資訊：(1)溶解銀以及/或奈米銀微粒的存在 (2)每個奈米微粒的粒徑或質量分布 (3)溶解銀或奈米銀微粒的質量濃度 (4)任何粒徑大小奈米微粒的數目濃度，此方法也適用於其他含有金屬的工程或天然奈米微粒的研究。

表 4.1.3.1 含有銀離子和銀奈米微粒之水樣分析方法(Laborda et al. 2011)

ICP-MS 模式	分析資訊	訊號	單位	標準
標準	總銀含量	每秒的強度(計數)	$\mu\text{g L}^{-1}$	銀離子
單一微粒偵測	溶解銀， 溶解銀及銀奈米微粒	直方圖分布 (頻率與強度)		無
	粒徑分布， 平均粒徑	直方圖分布 (頻率與粒徑)	nm	銀奈米微粒(直徑)
	質量分布， 平均微粒質量	直方圖分布 (頻率與質量)	fg	銀奈米微粒(質量)
	奈米微粒數目 濃度	每個分布中發生 的頻率	$\text{L}^{-1}$	銀奈米微粒(直徑及 銀濃度)
	總銀含量	頻率×強度	$\text{ng L}^{-1}$	銀離子

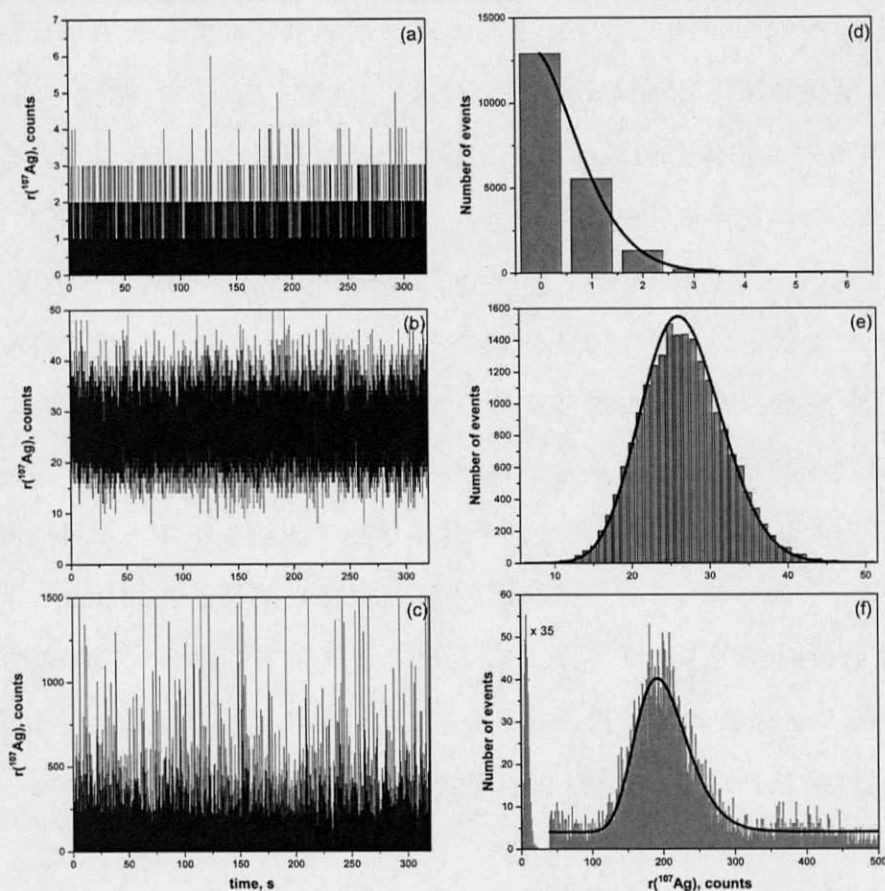


圖 4.1.3.2 (a)超純水，(b)300 ng L<sup>-1</sup> 的 Ag(I)溶液及(c) 800 ng L<sup>-1</sup> 的 113 nm 銀奈米微粒懸浮液的 107Ag 時間掃描結果。(d)超純水，(e) Ag(I)溶液及(f)113 nm 銀奈米微粒懸浮液中的時間掃描訊號分布直方圖，(d)及(e)圖中黑色線為 Poission 分布的擬合而(f)圖中為對數分布的擬合

Engelhard et al. (2011) 發展一新型質譜儀可在極短的時間內量測兩個或兩個以上同位素，以監測噴霧法產生的微粒或血漿中的細胞的暫態信號。圖4.1.3.3為由DVSSciences (Richmond Hill, ON, Canada)公司開發的流式細胞質譜儀(CyTOF mass spectrometer)，為新型單一細胞的分析儀器，其中的感應耦合電漿飛行時間質譜儀(Inductively Coupled Plasma Time of Flight Mass Spectrometry), ICP-TOF-MS)的特點為三孔電漿真空介面[採樣口(孔徑1.2-mm)、分離器(孔徑1-mm) 以及降壓器 (孔徑1.2 mm)]。此儀器可使用兩種操作模式，高解析度模式和高敏感度模式，在高解析度模式中， $m/z$ 為159時質量解析度為 $M/\Delta M > 900$ ；在高敏感度模式中， $m/z$ 為159時質量解析度為 $M/\Delta M > 500$ 。此新式儀器用於免疫分型，例如異質細胞群的排斥，而流式細胞儀檢測為最常用於免疫分型的儀器，但存在螢光標記發射光譜重疊的缺點，因此限制其多功能。



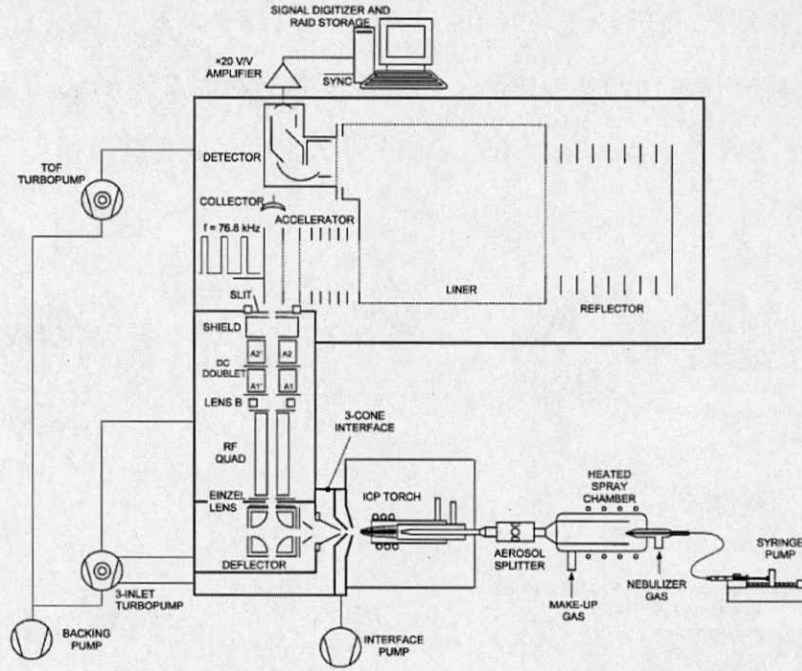


圖 4.1.3.3 根據 ICP-TOF-MS 發展的 CyTOF 質譜儀示意圖(Engelhard et al. 2011)

未來監測層析法或雷射剝蝕產生的快速暫態信號將會是一個重要的技術，如同位素比例分析。除此之外，目前在奈米科學和醫藥方面有許多新的議題和研究，儀器發展的方向為微米微粒和單一細胞的直接分析。Bendall et al. (2011)研究流式細胞質譜儀，測量健康人體骨髓單一細胞的免疫和藥物反應。此儀器的工作流程圖如圖4.1.3.4所示，抗體先與單一種的穩定過渡過度元素同位素結合，再用於和細胞上和細胞內部的表面抗原結合。與抗體-同位素結合的細胞以單一細胞液滴的方式噴入ICP，在溫度5500 K下細胞被蒸發且元素同位素被離子化；再由ICP質譜儀定量，當細胞組成的離子由偵測器測得時，元素同位素的信號即被積分，信號再用傳統流式細胞儀的方法分析。目前此儀器每秒可測得1000個細胞。

使用連續半自動質量分析儀如磁扇形場式分析儀(magnetic sector)搭配陣列探測器(array detector)或飛行時間分析儀(time-of-flight analyzer)可提供許多優點：例如較短的分析時間及更佳的精確度等。Schilling et al. (2007)指出質譜儀使用半自動及連續分析多個質荷比值有許多優點，第一個優點是改良的工作週期(duty cycle)，可產生更好的偵測極限、更佳的精準度、更短的分析時間以及減少樣本數目；第二個優點是利用同時收集的兩個或兩個以上訊號可減少相關的雜訊，大大提高同位素比例分析資料的品質；最後一個優點是去除光譜偏移的問題，使暫態信號分析更準確。這些優點已由新型法拉第帶狀陣列探測器(Faraday-strip array detector)結合Mattauch-Herzog質譜儀得到印證(Mattauch-Herzog mass spectrograph, MHMS)。至今美國多個大學合作開發四個世代的聚焦平面相機(Four generations of focal plane cameras, FPCs)，以



法拉第帶狀陣列探測器(或FPC)置於Mattauch-Herzog質譜儀的聚焦平面上，並結合感應耦合電漿製成儀器。最新一代為1696個頻道之法拉第帶狀陣列探測器(Hieftje et al. 2010)，其探測器長度為21.2 mm，並允許在低(6-9.5 amu)或高(150-238 amu)質量範圍間同時連續擷取訊號。

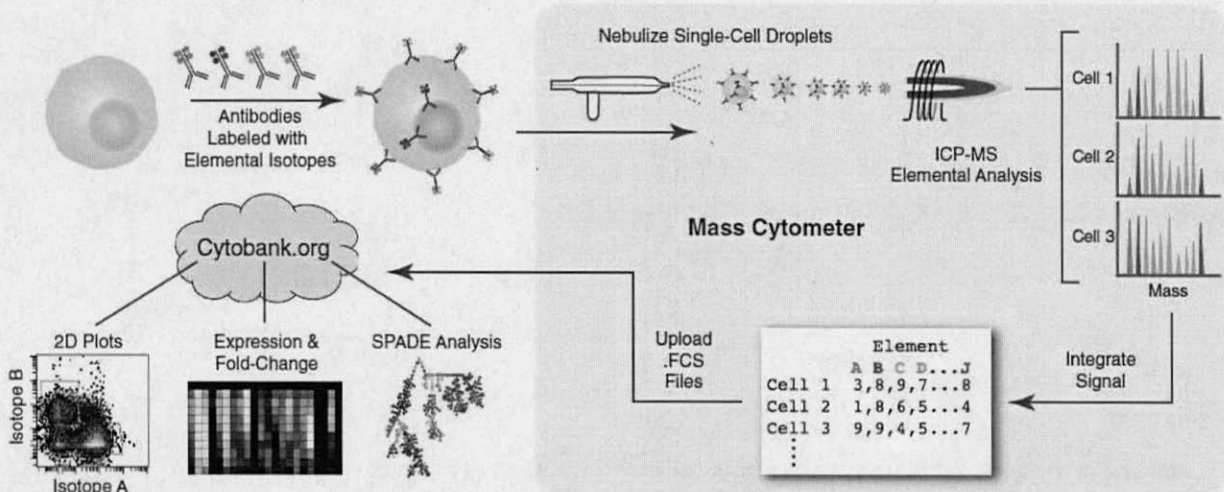


圖 4.1.3.4 流式細胞質譜儀之工作流程圖。細胞與抗體-元素同位素錯合體結合，再以噴霧噴成液滴，再由 ICP-MS 測定同位素之信號(Bendall et al. 2011)

連續全質量光譜也可用飛行時間質量分析儀收集(Bings et al. 2005)，目前唯一市售的感應耦合電漿飛行時間質譜儀為GBC科學研究儀器公司(Braeside, Australia)的 Optimass 9500。GBC儀器發展的二代全質量光譜儀單次掃描頻率高達33000個光譜/秒，考慮到單一微粒或細胞在電漿中發出瞬態訊號的瞬態時間大約為300μs，此採樣頻率可以滿足分析單一微粒的需求。然而，此儀器只能顯示並紀錄最大速率為50-78個光譜/秒的全積分光譜，但此速率仍然不足，而需要能得到至少每個微粒10個獨立的明確瞬態訊號峰值。根據Hieftje et al. (2010)的研究，SPECTRO Analytical Instruments公司發表新的ICP-MS，它採用雙聚焦扇形場式質譜儀(double focusing sector field mass spectrometer)搭配Mattauch-Herzog設計及同步陣列探測器技術，可能是單一微粒的分析較有潛力之儀器。

另一方面，若以上這些例子中所分析的奈米微粒都不是複雜的混合物，則可直接分析氣膠或溶液而減少樣本的製備過程，Niemax的團隊在ISAS-Dortmund (Germany)致力於發展直接使用ICP質譜儀分析工程奈米微粒的方法，在電漿中注入單徑分佈的微液滴，其中Garcia et al. (2010)將稀釋後的金及二氧化矽懸浮液的單徑液滴注入ICP-OES系統，以分析二氧化矽及金的

奈米或微米圓球形微粒之質量，並利用已知濃度和粒徑的金和矽標準溶液的單徑液滴校正儀器，使用的標準品為市售的二氧化矽(粒徑介於470 nm至2.06 μm)及250 nm金奈米微粒。ICP-OES訊號的評估顯示標準溶液的液滴與微粒中之成分質量相同時，微粒和液滴的原子光譜強度，ICP-OES分析固體圓球形微粒的偵測極限對於金和二氧化矽分別為大約200 nm及470 nm，此偵測極限所對應的分析質量大約為80 fg(金)及50 fg(矽)。量測不同粒徑大小及質量的奈米微粒的方法，已經由分析含有不同粒徑圓球形二氧化矽微粒的懸浮液得到驗證。將來可使用ICP-MS進行類似的實驗以改善其靈敏度及降低偵測極限，這些研究的另外一個目標為了解雷射剝蝕的ICP-MS實驗產生的微粒的分裂及霧化過程。

過去針對奈米微粒懸浮溶液的實驗發現一些可避免微粒團聚的重要參數。在分析懸浮液時，該懸浮液必須稀釋並以超音波裝置震盪以避免微粒的團聚，而天然有機物(natural organic material, NOM)出現在金屬氧化物奈米微粒表面時，同樣可避免團聚。Keller et al. (2010)在海水、瀉湖、河川及地下水等八種水樣中，分散三種不同的金屬氧化物奈米微粒 ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 及 $\text{CeO}_2$ )，並量測其電移動度(電泳度)、團聚狀態及沉降速率。結果發現，水溶液中微粒的電移動度受到天然有機物及離子強度的影響，但與pH值無關。吸附在奈米微粒表面天然有機物明顯的減少其團聚現象，並能在許多條件下保持穩定。從反應到擴散限制團聚作用的轉變只發生在電移動度介於-2至 $-0.8 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}$ 間，此結果有助於設計和解釋不同環境中奈米微粒的生態毒性實驗。另一方面，若有二價陽離子的存在，特別是特定濃度的鈣離子會中和天然有機物而造成微粒團聚。在ICP中蒸發的液滴應該要控制到不會發生團聚或鹽析現象的程度。

## 二、使用聯用技術分析工程奈米微粒

### 層析技術

在層析技術中，大小排斥層析(size exclusion chromatography, SEC)與ICP-MS的聯用技術為分析奈米微粒粒徑分布的前瞻性研究。除了SEC之外，Bettmer et al. (2006)的團隊發展膠體電泳(gel electrophoresis, GE)結合ICP-MS的方法，瓊脂膠體係固定於不同管長的玻璃管內(2.5–20 cm)，內徑(0.5–5 mm)、外徑固定(8 mm)。此儀器應用於DNA的量化，物種中稀釋碘同位素及氫膠中碘的測定，或寡聚核苷酸-順鉑(oligonucleotide-cisplatin)交互作用的分析，同時可用於分析奈米微粒。Bruchert et al. (2008)結合GE與磁扇形場式感應耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma-sector field mass spectrometer, ICP-SFMS)，監測細胞抑制劑和核甘酸之間交互作用的過程。與現有的方法比較，Bruchert使用的電泳分離條件可測定更詳細的反

應動力，及可觀察主要的中間產物。另外此儀器用於比較兩種不同的核苷酸序列，其中一個含有兩個相鄰的鳥嘌呤(50-TCCGGTCC-30)，另一個為胸嘧啶和鳥嘌呤(50-TCCTGTCC-30)的混合物。為了得到進一步結構的資訊，Bruchert使用基質輔助雷射光解析電離飛行時間質譜儀(matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry, MALDI-TOF MS)，分析中間產物及最終產物，並經由一元錯合物至二元錯合物的形成確認順鉑的逐步過程，另外將ICP-MS的結果作定量評估，以計算整個過程的反應動力。Helfrich et al. (2006)使用標準C-18管柱之液相層析法(liquid chromatography, LC)結合ICP-MS以得到更佳的微粒大小解析度，此聯用技術可作5、10及20 nm分徑，即使此三種粒徑的峰值沒有完全分離。利用樣本的滯留時間與有良好粒徑分布的膠體標準分散滯留時間的比較，此兩種技術(GE結合ICP-MS與LC結合ICP-MS)可用於分析未知樣本的平均粒徑，結果與動態光散射(dynamic light scattering, DLS)與穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)的結果相符。

另一個結合ICP-MS測定工程奈米微粒測定的技術為流體動力層析法(hydrodynamic chromatography, HDC)。Tiede et al. (2010)結合HDC與ICP-MS(HDC-ICP-MS)量測水中的銀與金奈米微粒特性，並研究銀奈米微粒在許多複雜及相關環境中的行為(例如污泥上清液)，在不同奈米銀濃度範圍中進行批次吸附的研究，之後污泥上清液再經過ICP-MS、HDC-ICP-MS及TEM的分析，結果發現經過六小時的接觸時間，大部分的銀已分配至污泥中(>90%)，而一些留存上清液中的銀以奈米微粒的形式存在，此結果意味著研究銀工程奈米微粒的釋放對於水生生態系統的長期影響應對銀的宿命有更深層的了解。這些初步的數據清楚地說明HDC-ICP-MS可應用於研究工程奈米微粒在複雜自然環境中的存在和行為。然而目前的結果對於粒徑區分的能力仍然不佳，Tiede et al. (2010)發現沒有不同粒徑混合的工程奈米微粒，而以特定粒徑(5 nm, 10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm及250 nm)顯現在光譜信號中，然而在滯留時間約450-480秒後所有粒徑之微粒都會出現。

### 場流分離技術

一些奈米微粒複雜混合物的特別問題需要使用粒徑分離的方法以減少其複雜度，場流分離技術(field-flow fractionation, FFF)為一種可以進行奈米微粒分徑分析的前瞻和多功工具，也是最常與ICP-MS結合的分離技術。Dubascoux et al. (2010)提供了從注射及預濃縮到分析的FFF基礎分離理論以及實際分析的關鍵要素，並整理了FFF-ICP-MS耦合度主要操作情況，例如載體成分、流量和霧化器，並特別著重FFF-ICP-MS的界面問題。另外Dubascoux et al. (2010)

也探討了FFF-ICP-MS的定性及定量分析。場流分離技術可視為一種混合層析法以及場驅動方法，例如電泳和超高速離心，如圖4.1.3.5 所示。場流分離技術的原理有：熱力、對稱流、非對稱流、靜電力、沉降、重力或電磁力，以及各種分離技術的結合，如表4.1.3.2所示。Song et al. (2010) 利用周期電場流分離技術(cyclical electrical field-flow fractionation, CyEIFFF)分離微粒及生物分子，如蛋白質、核酸、病毒、細菌、酵母細胞及哺乳動物細胞，其研究著重在計算微粒在CyEIFFF系統中的行為，並同時考慮電動力效應及粒子動力學，一些關鍵的參數例如外加電場強度和頻率、流體的流速、微粒的大小及形狀都會影響系統的分離過程，其模式也可應用於研究圓球或非圓球狀微粒(例如奈米線、奈米棒或奈米纖維)在其他微流場系統中的行為。場流分離技術可在兩種不同的模式下操作：一般模式及立體模式(如圖4.1.3.6)，在一般操作模式下，微粒的粒徑比流道的寬度小很多，因此粒徑分布呈現指數函數分布且較小的微粒會先被淘洗出來，相較之下立體模式下大微粒會先被淘洗出。通常最常使用的是一般模式，但是針對特別形狀或較大的微粒時立體模式有其優點，並已成功地應用於分離奈米碳管。

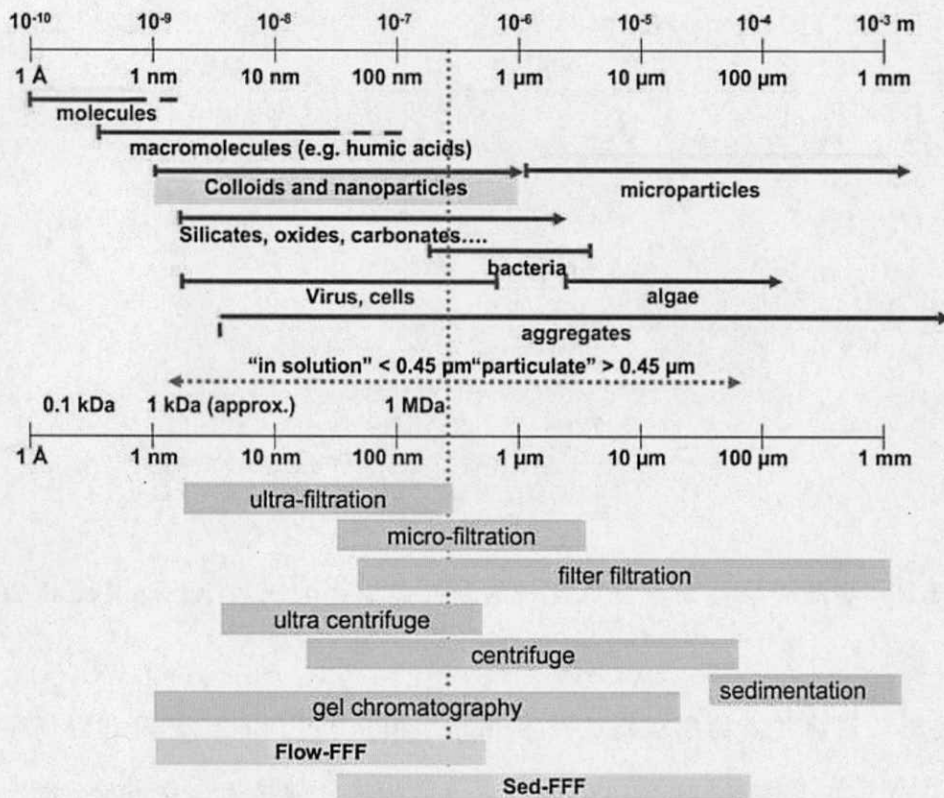


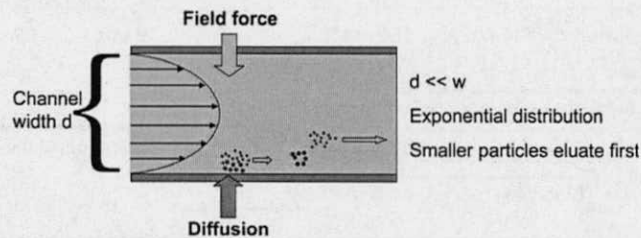
圖 4.1.3.5 液相中奈米微粒粒徑大小及對應的分離技術(Krystek et al. 2011)



表 4.1.3.2 場流分離技術概述(Krystek et al. 2011)

分離動力	型式	縮寫	粒徑大小	實際應用	適合偵測器
交叉流	對稱場流分離技術	Sy4F	1nm至1 $\mu$ m	生物大分子、DNA、細胞、病毒	UV, FLD, FC, MALLS, FLD
交叉流	非對稱場流分離技術	AF4	1nm至1 $\mu$ m	非有機膠體及奈米微粒、顏料、無機聚合物、結晶聚合物、蛋白質、DNA、RNA、細胞、病毒	UV, FLD, MALLS, DLS, RI, ICPOES, ICP-MS
沉降	沉降場流分離技術	SedFFF	50nm至數 $\mu$ m	有機膠體物質、顏料、病毒、脂質體、DNA、RNA	UV, LS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS
靜電力		ElecFFF		蛋白質	
熱力		TFFF		線性聚苯乙烯、親油性聚合物、煉油材料	
重力		GdFFF		血液、電漿、聚苯乙烯微粒	
磁力		MagFFF		磁性聚合物微粒、磁性奈米微粒	

Normal FFF mode



Steric FFF mode

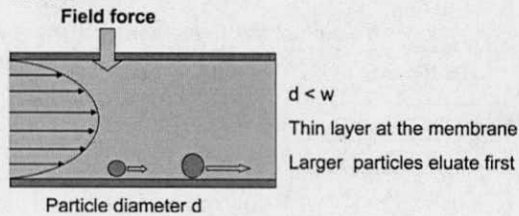


圖 4.1.3.6 場流分離技術原理以及一般和立體模式的比較(Krystek et al. 2011)

兩種主要用於場流技術的原理為沉降(Sedimentation FFF, SedFFF)及非對稱場流分離技術(Asymmetric flow field flow fractionation, AF4)。沉降場流分離技術主要用於分析有機膠體、顏料、病毒、細胞、脂質體、DNA或RNA，而AF4為目前用於生物分析最成熟的場流分離技術，例如分析多醣、蛋白質、蛋白質複合物、奈米及微米小球或次細胞單元。沉降及場流分離技術同樣也可用於分析膠體、微米及奈米微粒，SedFFF涵蓋的粒徑範圍大約在50 nm至數個

mm，而場流分離技術可分離分子和膠體之範圍在1 mm至最小大約1 nm間。根據不同流體條件粒徑解析度介於10到20 nm之間。圖4.1.3.7 顯示AF4對於單徑分布聚苯乙烯奈米微粒在粒徑20、40、60及100 nm的分離能力(Duke聚苯乙烯微粒標準)，圖4.1.3.8為AF4對於NIST金奈米微粒標準參考物質在粒徑10、30及60 nm時的分離效率。

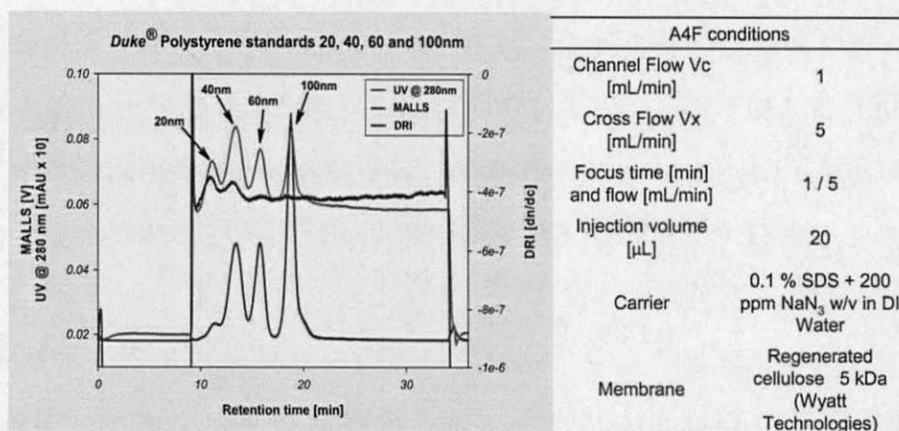


圖 4.1.3.7 A4F 對於 20、40、60 及 100 nm 聚苯乙烯奈米微粒的分離能力及所使用的條件 (Krystek et al. 2011)

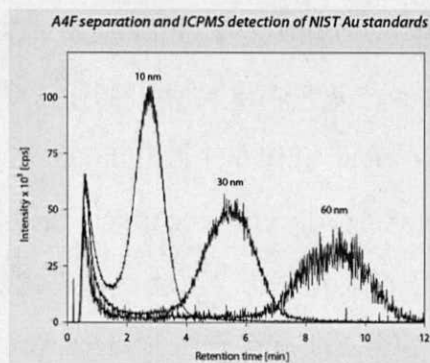


圖 4.1.3.8 使用 AF4-ICP-MS 分離 NIST 金奈米微粒(Krystek et al. 2011)

最常與FFF聯用的偵測系統為紫外線濃度偵測器(concentration detectors UV)、折射率(refractive index, RI)及分子質量敏感的多角度雷射散射(multi-angle laser light scattering, MALLS)偵測器。由Ziegler-Natta觸媒合成的工業聚二丁烯具有相當高的莫耳質量、顯著的歧化度(degrees of branching)及膠體種類(gel species)，Makan et al. (2012)使用SEC及AF4結合MALLS及RI探測器分析此物種，發現SEC量測的初步結果完全抵觸材料的處理行為，不適合用於測定這些材料，主要由於SEC的分離主要受到線性(低分子量)及分支大分子(高分子量)共同淘洗、大分子剪切降解及凝膠組成過濾的影響。因此為了比較及找出SEC的限制，Makan et al. (2012)改用AF4分析聚丁二烯，結果顯示，AF4可用於更廣泛和準確地分析合成橡膠材料，

特別是在高莫耳質量的情況下，而SEC不適用於分析這類樣本，原因是SEC無法妥善處理高莫耳質量比例以及分歧的大分子。

其他原理如紅外線(Infrared, IR)、發光或螢光探測器(Fluorescence detection, FLD)、黏度計(viscometer)或動態光散射探測器(Dynamic light scattering, DLS)也可與FFF結合。Hagendorfer et al. (2012) 聯用AF4與多重偵測系統(UV/可見光、散射光及ICP-MS)，以辨別及量化微粒及溶解銀的含量。為了驗證及探討其優點和限制Hagendorfer et al. (2012) 比較批次DLS及TEM的測量結果。研究結果顯示AF4的方法可用於得到溶解銀及銀奈米微粒濃度，元素成分的質量和數目粒徑分布(particle size distribution, PSD)；另外批次DLS的實驗結果顯示數據的可信度已獲得顯著的改善，與TEM比較，DLS具有更快的量測時間及在分散液中直接偵測樣本的能力等優勢。

元素的資訊可由FFF與原子或電漿光譜技術的結合獲得，但很少利用原子吸收光譜或ICP-OES與FFF結合，在Beckett在1991年才第一次嘗試使用。目前的文獻中有許多使用Sym4F、AF4及SedFFF與ICP-MS的結合技術。Sangsawong et al. (2011) 使用連續流序列萃取(continuous-flow sequential extraction, CFSE)單元、場流分離與交叉流介質去除技術(flow field-flow fractionation/ cross flow matrix removal, FIFFF/CFM)及ICP-OES的線上結合技術測定土壤中溶出的金屬。若在交換相位中使用高濃度 $Mg(NO_3)_2$ 將導致電漿中電離平衡改變等不必要的基質效應，因此Sangsawong et al. (2011)評估FIFFF/CFM從土壤中萃取Mg介質離子的能力，將分子量25000 Da的聚乙烯亞胺(Poly ethylene imine, PEI)添加至樣品中與待測元素(Cu、Mn、Pb及Zn)而不與介質Mg離子形成錯合物，之後用超過濾法將自由介質離子Mg過濾掉。結果發現使用FIFFF/CFM時，介質的去除效率大約有83.5%，相當於介質離子稀釋了6倍之多。Sangsawong et al. (2011) 再利用標準參考物質SRM 2710(蒙大拿州高度污染的土壤)檢測CFSE、FIFFF/CFM及ICP-OES的聯用系統的可信度，結果確認量測出的金屬含量和參考值比較後並無顯著差異(在95%信賴區間內)。

### 其他聯用技術

電熱蒸發(Electrothermal vaporization, ETV)與ICP-MS的結合技術可容許粉末或泥漿樣本直接注入儀器再作分析，可適用於微米或奈米微粒樣本的直接分析。另一種方法是利用燈絲火炬蒸發(Intorch vaporization, ITV)樣本導入法與ICP-MS結合。Gibson et al. (2006) 利用ITV結合磁扇形場式感應耦合電漿質譜儀(Sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry,



SFICP-MS)，未優化前以5L的 $100 \text{ pg mL}^{-1}$ 標準溶液所建立的偵測極限相當於0.5 pg的絕對值，此乾燥樣本的絕對偵測極限接近或低於許多ICP的偵測極限，而Cd、Eu、Pb、Ti及Zn的絕對偵測極限介於0.2-2 fg之間。因為使用乾燥樣品，ITV-SF-ICP-MS系統具有低絕對偵測極限和ITV處理微量離散樣本、使用超聲波震盪過的水中泥漿樣本及消除含氧的離子的干擾等能力，此系統於測定20 nm  $\text{TiO}_2$ 工程奈米微粒的水溶液的最低濃度可達 $\text{pg mL}^{-1}$ 。

Nomizu et al. (1992)利用ICP-OES結合雷射光散射(laser light scattering, LS)同時分析空氣中單一醋酸鈣微粒的粒徑大小和微粒組成，他們也發展高速數位訊號處理系統作為與ICP-MS結合的單一微粒分析儀，可作到時間解析度為20 ms的訊號分析能力，並改善偵測極限。此系統已應用於分析大氣中鋅奈米微粒，並得到時間解析資訊，此資訊代表大氣的單一微粒，其中峰值之時間寬度為0.1-0.5 ms，而鋅微粒之偵測極限可達到sub-fg。

微分電移動度分析儀(differential mobility analyzer, DMA)的原理是根據微粒的電移動度不同，分離空氣中粒徑大小介於10-500 nm的奈米微粒，某些DMA可量測最小約2 nm的微粒。多徑氣膠通過放射源後均勻帶電，接著根據電移動度不同作粒徑分離，在全部粒徑範圍內進行一次掃描大約需要3分鐘。Weber et al. (1991)為第一個結合DMA與ICP-OES的科學家，使用於分析最大粒徑為75 nm的銀團聚奈米微粒；Okada et al. (2002)結合DMA與ICP-MS進行粒徑在5-40 nm的鉛和錫奈米微粒的粒徑及化學分析；Myojo et al. (2002)使用DMA-ICP-MS進行大氣中30-140 nm硝酸鉛微粒的分徑的分析。

表4.1.3.3中整理上述的所有結合或聯用技術，並比較各技術的粒徑範圍、粒徑解析度、分析時間及工程奈米微粒的應用例子。

表 4.1.3.3 聯用技術概述：工程奈米微粒的粒徑大小、粒徑解析度、分析時間及應用(Krystek et al. 2011)

結合技術	適用粒徑大小	解析度	分析時間	應用	ENPs種類	分析粒徑	參考文獻
GE-ICP-MS	1 nm至10 $\mu\text{m}$	10-15 nm	30-45分鐘	懸浮物	金	5和20 nm	Basile et al. (2005); Kawaguchi et al. (1986)
LC-ICP-MS		5 nm	30-45分鐘	懸浮物	金	5, 10和20 nm	Basile et al. (2005); Kawaguchi et al. (1986)
HDC-ICP-MS			500秒	懸浮物	金	5, 10, 20, 50, 100和250 nm	Giddings et al. (1987)
AF4-ICP-MS	1 nm至1 $\mu\text{m}$	10-15 nm	30-45分鐘	懸浮物	金	2.5, 10, 30, 50和60 nm	Meier et al. (2010)

結合技術	適用粒徑大小	解析度	分析時間	應用	ENPs種類	分析粒徑	參考文獻
				懸浮物	金	10, 30和60 nm NIST CRM	圖4.1.3.8
				懸浮物、消費產品	銀	6-50 nm	Lorenz et al. (2010), Hou et al. (2009)
				懸浮物	聚苯乙烯	20, 40, 60和100 nm	圖4.1.3.7
				懸浮物	聚苯乙烯參考微粒	24, 105和207 nm	Ratanathanawong et al. (2006)
				懸浮物	CdSe/ZnS-MAA核/殼包覆量子點	14.6 nm	Ratanathanawong et al. (2006)
對稱場流分離技術-ICP-MS	1 nm至1 $\mu$ m	10-15 nm	30-45分鐘	懸浮物	含有鋁和矽的機械拋光液	150和680 nm	Zhu et al. (2008)
ETV-和ITV-ICP-MS	nm至 $\mu$ m		5分鐘	懸浮物	TiO <sub>2</sub> 研磨液	50 nm	Sarmiento-Gonzalez et al. (2009)
ELPI/ICP-MS	30 nm至10 $\mu$ m及最後一階<30 nm		數小時		氧化鈾燃料添加劑	6 nm	Ulrich et al. (2003)
LS-ICP-OES	30 nm至10 $\mu$ m		數微秒		醋酸鈣及鋅奈米微粒	0.1-100 pm	Hillyer et al. (1999); Jong et al. (2008); Rayavarapu et al. (2010)
DMA-ICP-OES	10-500 nm		3分鐘掃描全粒徑		銀團聚微粒	10-75 nm	Niidome et al. (2006)
DMA-ICP-MS	10-500 nm		3分鐘掃描全粒徑		錫和鉛奈米微粒	5-40 nm	Sadauskas et al. (2009)
					硝酸鉛奈米微粒	30-140 nm	Sadauskas et al. (2009)

### 三、國內的研究現況與研發能量

國內的學者將奈米技術應用在生物感測器的研究上已有一些進展(周, 2011; 陳, 2011), 部份的感測器應用到奈米微粒, 但實際應用於環境奈米物質的監測很少。中正大學化學暨生物化學系周禮君教授在新一代生物感測器專題報導簡介中(周, 2011)回顧生物感測器常利用標記分子(reporter molecule)如螢光、顏色、放射性、氧化還原活性、或是酵素標記以達到具有感測能力。但是標記生物分析法通常有步驟冗長、耗時、無法及時偵測、標記困難、生物分子構型改變等缺點。相對的, 免標記檢測法相對於標記檢測法, 除了快速、簡易、可即時偵測之外, 還可降低標記物會破壞交互結合作用的風險, 對於生化分子結合動力學、親和力及濃度檢測皆是很好的分析工具。周(2011)並回顧國內學者對新一代生物感測器的發展及介紹, 如台灣大學應用力學研究所李世光教授開發的免標記抗阻式生物感測器、台灣大學化學系陳逸聰教授介紹利用奈米線的免標記場效電晶體生物感測器、台灣大學醫學工程研究所林

啟萬教授介紹免標記表面電漿共振生物感測器、南華大學自然生物科技學系許偉庭教授介紹免標記粒子電漿共振生物感測器、長庚大學光電工程研究所周晟教授介紹結合定域表面電漿共振與螢光的生物感測技術、台北科技大學化學工程與生物科技系侯劭毅教授介紹利用金奈米粒子的側流試紙、交通大學應用化學系許馨云教授介紹生物感測顆粒的懸浮式陣列及台灣海洋大學生物科技研究所黃志清教授介紹適體在生物感測器上的應用，上述學者介紹的部分內容摘錄如下。

李等人(2011)利用創新的導電連結分子來完成一個可用來量測蛋白質交互作用的免標定阻抗式生物感測器。由於傳統的長鏈硫醇分子不具導電性，因此不是合用在法拉第式生物感測器。有鑑於此，李等人改用以賽吩為基礎的導電連結分子來形成自組裝單層，並且將抗體固定於其上，來量測待測溶液中的抗原濃度。我們首先利用循環伏安法以及阻抗分析法來驗證該創新連結分子的導電性。實驗結果發現使用該創新連結分子形成自組裝單層後的阻抗值比用傳統長鏈硫醇分子來的低3個等級，這說明了該創新連結分子的確具有不錯的導電性。

楊等人(2011)介紹了矽奈米線場效電晶體的偵測原理、置備過程、和目前在生物醫學上的應用：包括蛋白質、DNA、RNA之檢測，神經傳導物質、腫瘤標誌物、和病毒的識別等，最後並介紹矽奈米線場效電晶體之新發展趨勢。

林等人(2011)針對表面電漿子共振感測器在實際應用中所面臨的常見問題提出對策討論，並以中介層的調變設計、表面固定化策略、簡易側向流整合與恆溫核酸放大應用為例，簡介表面電漿子共振生物感測器在實際應用時所能達到的多樣性設計與實用性。表面電漿子共振生物感測器在過去數十年的努力下，已成功應用於生物分子的交互作用動態檢測，未來配合介面化學與生物技術的靈活運用，在固液相介面上奈米尺度範圍的分子動態亂數檢測分析(stochastic sensing)，有機會進一步依據檢測標的分子的特性進行量測元件(如材料的選擇、結構的設計、空間的限制)與光學系統(如波長、相位、影像解析度)等進行最佳化的設計與實現，不僅是桌上型甚至是可攜式的生醫檢測應用都仍有極大的發展空間，值得持續的深入研究。

許(2011)介紹不同形狀貴金屬的粒子電漿共振波帶(PPR, particle plasmon resonance)特性與各式奈米生物感測平台，近年來貴金屬PPR現象為基礎開發的檢測平台在感測應用上有長足的進展，此法最大的特點是具有免標定、即時偵測以及高靈敏度等優點，而這些優勢使其成為極具潛力的生物分析工具。

另外，由台灣科技大學化學工程陳秀美教授編輯的生物感測技術專輯(陳，2011)，邀請國內專精於生物感測的研究學者介紹相關知識。首先，由中央大學化材系陳文逸教授、大同

大學生工系顏聰榮教授與中興大學生機系吳靖宙教授分別介紹表面電漿共振生物感測器、石英晶體微量天平與電化學免疫感測器的原理、製作、應用，以及近期發展現況與未來展望等。此專輯也介紹這三種為現今最被認可並普遍使用的生物感測器。其次，由義守大學化工系王詩涵教授進一步介紹奈米材料分別於酵素與免疫電化學生醫感測器之應用。經由中原大學化工系吳瑞璋教授對於原子力顯微鏡(AFM)之基本特性及於生物晶片應用的介紹，了解可利用AFM真正親眼看到生物分子於晶片載體上之結構、型態與表現，並偵測到極微量或甚至單分子的存在。接著由成功大學化工系王翔郁教授介紹微流體系統的特性、微流體生物光學偵測系統，以及未來於生物偵測的應用與發展方向。最後，由台科大化工系陳秀美教授介紹以具有高穩定性、高靈敏度與快速應答之細菌視紫質光敏感性蛋白質進行生物感測的新穎概念，可望在未來的光學式或光電式生物感測器佔有一席之地。

胡等人(2011)指出目前已有多種的生物感測器應用於生物醫學的檢測上，諸如石英晶體微天平(QCM, quartz crystal microbalance)、電化學(electrochemical)、表面聲波元件(surface acoustic)、表面電漿共振(surface plasmon resonance, SPR)等。上述幾項量測技術中，表面電漿共振是屬於光學式的量測方式。表面電漿共振、干涉儀、共振鏡都是藉由量測折射係數的改變而得知生物分子在介面上的反應，這些量測方式都不需對量測的分子進行標定的工作。此外，表面電漿共振也是一項非常靈敏的檢測技術，細微的折射係數變化即可被量測出來。表面電漿波是一種漸逝波(evanescent wave)，波的最大強度發生在介面上。波的強度會隨著跟介面的距離增加，而呈現指數式(exponential)的衰減。Otto則是在1968年以稜鏡耦合(prism coupler)的方式，透過光的全反射現象成功的在極為靠近稜鏡底部的平滑金屬表面上產生表面電漿波，這是首次以光學的方式產生表面電漿波的現象。

胡等人(2011)並說明使用表面電漿技術進行生醫感測有幾項主要的優點：(1)免標定(non-labelling): 在SPR的量測上不需要對分析用的分析物或式固定在感測片上的生物分子進行額外的標定處理。可節省下處理的時間，另外也可免除標定物是否會影響到生物分子間作用的疑慮。(2) 提供即時(real time)的資訊: 感測表面上周圍環境之折射係數一有變動，量測到的SPR光譜立刻會有變化產生。(3) 非侵入式的檢測: 在SPR的量測中，量測儀器並不直接接觸到感測的表面，而是藉由量測反射光來了解介面上的變化。(4) 分析時的靈活性: 進行表面電漿共振量測時，可在一次的實驗中，依序通入不同的分析物施行連續觀測。雖然表面電漿共振技術具有許多優點，卻也具有兩項主要的缺點：偵測時的特異性及靈敏度的干擾作用，這些缺點也造成在進行生物分子量測時的困擾。

胡等人(2011)歸納近年來SPR的發展趨勢大致上有下列這幾種走向：(1)對感測表面金屬感測層進行改良，改變表面電漿波的激發狀況，藉此提升感測的靈敏度。(2) SPR與其他量測技術進行整合。結合SPR與其他具互補性質的分析技術的研究數量在過去十年間增加的非常快速，如SPR與質譜儀(SPR-MS)的結合，近期則有研究人員將液態層析法的技術與SPR-MS作結合。(3) 使用微流道與微系統的整合式SPR晶片。微流道的發展可使SPR儀器成為自動化與非常有效率的分析技術，因為在一次分析中僅需少量的分析液即可完成檢測。(4) 持續改良並發展SPR影像系統。

顏等人(2011)整理石英晶體微天平(QCM)在生物檢測之技術發展及其應用之文獻，指出QCM在表面分析上具有突出的表現。QCM是一種奈米克級質量負荷感測元件，在物理、化學及生物的表面作用均有極佳表現，特別是QCM非侵入式的技術。在生物檢測的應用上，免疫反應、核酸交聯作用、病毒、細菌及細胞檢測等，均可以看到QCM的足跡。在1969年，Jones即曾經利用電化學方是將金屬電鍍在QCM電極表面上，再移至空氣中進行電鍍量的估算。第一個真正利用QCM進行液相中電化學相關課題向場量測之研究，首推Nomura研究群，他們觀測電析銅時於電極表面所造成之頻率變化，一結合電化學體系之QCM量測系統於是成型，此即所謂的電化學石英晶體微天平(EQCM)。QCM於生物醫學上的應用有疾病檢測、食品檢測、病毒檢測及細胞觀察。不管是在醫療、食品或病毒檢測，QCM均能提供現代醫療科學一個快速且無需螢光或特殊標記的檢測方法，QCM晶片的發展導入細胞檢測系統，也是最近研究的主軸，這對於保健食品的研發及藥物作用機轉，QCM提供一非破壞性細胞觀察之可行作法。

#### 四、小結

單一奈米微粒的分析技術已有很多進展，如(i)單一微粒感應耦合電漿質譜儀(SP-ICP-MS)可同時分析微粒粒徑及其水溶性成份(如奈米銀微粒及溶解的銀離子)，其關鍵為ICP-MS偵測元素的同位素，以增加信號時間解析度；(ii)以ICP-TOF-MS製成的流式細胞質譜儀(CyTOF mass spectrometer)為一新型質譜儀，可在極短的時間內量測兩個或兩個以上同位素，作為單一細胞的分析儀器。

目前已有許多聯用技術用於分析奈米微粒，其中場流分離技術(FFF)為一種可以進行奈米微粒分徑分析的前瞻和多功能工具，也是最常與ICP-MS結合的分離技術，其他UV, RI, MALLS, IR, FLD, DLS也可與FFF結合。大小排斥光譜(SEC)及流體動力層析法(HDC)與ICP-MS的聯用技術也可分析奈米微粒粒徑分布及成份，但仍屬研究階段。

國內的學者將奈米技術應用在生物感測器的研究上已有一些進展，部份的感測器應用到奈

米微粒，但實際應用於環境奈米物質的監測較少。

#### 4.1.4 奈米物質對水中生物及環境生態的影響

過去曾對奈米物質對水中生物毒性及環境生態影響作了多年的回顧，本年度回顧的重點為奈米碳管及量子點的生物累積及環境生態毒性。

##### 一、奈米碳管

奈米碳管具有獨特的電子、化學及物理特性，這些特性使它在不同領域上被廣泛的應用。舉例來說，許多建材用的材料、航太用材料、醫藥及其他相關應用皆使用含有奈米碳管的聚合材料。奈米碳管主要有兩種型態，其一是直徑為數奈米的單層石墨柱狀體，稱為單壁奈米碳管；另一種是包含2-30層且具有30-50 nm外徑的同心圓柱石墨，稱為多壁奈米碳管。奈米碳管的長度分佈範圍為10 nm-數十微米。許多學者已針對奈米碳管的應用進行研究，然而對於奈米碳管釋放到環境後所產生的負面影響相關研究仍不足。

##### 生物累積及土壤及底泥中的生態毒性

為了瞭解奈米碳管對於蚯蚓的生物累積特性，Petersen et al. (2011a)利用含有碳標籤( $^{14}\text{C}$ )且表面塗敷聚乙烯亞胺(polyethyleneimine)之多壁奈米碳管對蚯蚓進行生物累積實驗。碳標籤及無標籤的多壁奈米碳管首先經由化學催化蒸氣沉降法進行催化後再利用鹽酸將其純化。之後多壁奈米碳管再利用  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4=3:1$  的比例進行酸化，並用濾紙過濾再以去離子水清洗。酸化過後的多壁奈米碳管再經由亞硫醯氯(thionyl chloride)及二甲基甲醯胺(anhydrous  $\text{N,N}$ -dimethylformamide)處理後將乙烯亞胺架接到多壁奈米碳管上。最後再利用醋酸酐(acetic anhydride)及丁二酸酐(succinic anhydride)將聚乙烯亞胺多壁奈米碳管合成為乙醯-聚乙烯亞胺多壁奈米碳管及丁二酸-聚乙烯亞胺多壁奈米碳管。

此研究的生物累積實驗是利用修改過後的 ASTM 標準方法進行測試(ASTM m, 1998)。Petersen et al. (2011a)首先將凍乾的聚乙烯亞胺多壁奈米碳置入去離子水中低溫下超音波震盪30分鐘。經過震盪的懸浮奈米碳管溶液被加入一定量體積的測試土壤中後旋轉攪拌混合。奈米碳管溶液與土壤混合物的含水量為22.5%，多壁奈米碳管濃度為0.5 mg MWCNT/g soil。最後將裝有測試土壤的容器密封後再以30 rpm的轉速將奈米碳管與土壤均勻混合。進行生物累積實驗時，3隻1.2-2.0 g的成年蚯蚓被置入一個含有測試土壤的玻璃容器中。在暴露2、7、

14、28 天後，這些蚯蚓會先經過去離子水清洗後置入在一潮濕的濾紙上 24 小時使其吐出腸到內的殘留物，最後再度利用去離子水清洗後這些蚯蚓會被放置在一個玻璃試管中，冷凍乾燥隔夜後秤重。生物累積係數可利用測得的蚯蚓體內的多壁奈米碳管濃度除上在測試土壤中多壁奈米碳管的濃度。

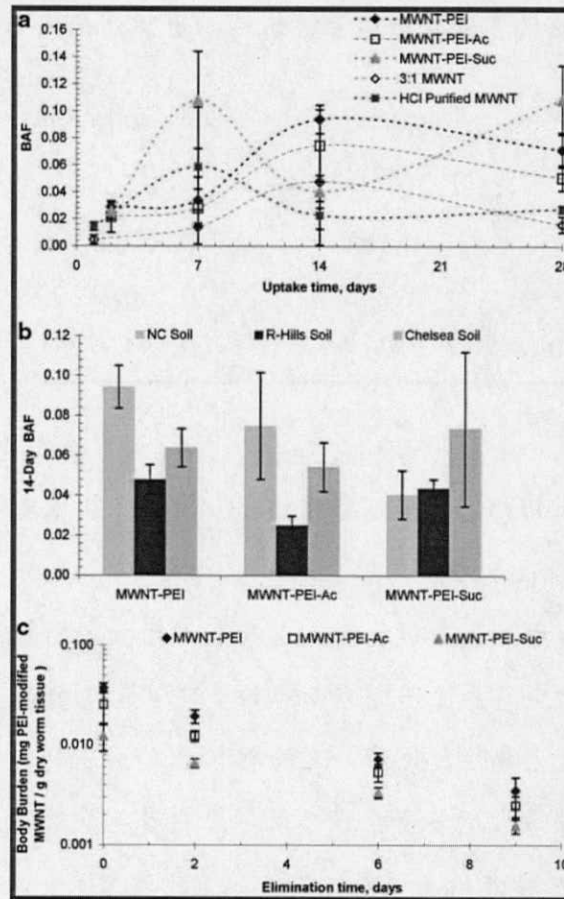


圖 4.1.4.1 (a)不同多壁奈米碳管暴露時間與生物累積係數的關係(b)不同多壁奈米碳管與 14 天生物累積係數的關係(c)蚯蚓體內的多壁奈米碳管排出體內的濃度與時間的關係 (Petersen et al. 2011a)

實驗結果顯示，表面塗敷以烯亞胺之多壁奈米碳管其對於蚯蚓產生的生物累積係數較純多壁奈米碳管高，然而實驗測得的標準偏差相當大，使結果產生不確定性，如圖 4.1.4.1 (a)所示。此外，三種含有不同塗敷表面的多壁奈米碳管與三種來源不同的土壤其對蚯蚓產生的 14 天生物累積係數並沒有呈現一個穩定的趨勢，如圖 4.1.4.1 (b)所示。上述實驗結果與先前的研究結果相似(Petersen et al. 2010; Petersen et al. 2008)，顯示多壁奈米碳管表面塗敷不同物質不會對生物累積係數產生影響。再暴露 28 天後，蚯蚓被放置在一潮濕濾紙上使其吐出腸道內的殘留物，實驗結果如圖 4.1.4.1 (c)所示，蚯蚓體內殘留的多壁奈米碳管濃度隨著時間的增加而降



低，而表面帶有愈多負電荷且粒徑越大之多壁奈米碳管被蚯蚓排出體外的速度越慢，如表 4.1.4.1 所示。然而目前作者尚無法確定造成排出速率較慢的因素是由於上述兩種因素或是單一因素所造成的。

表 4.1.4.1 表面塗敷不同物質的多壁奈米碳管被蚯蚓排出體外的速率(Petersen et al. 2011a)

North Campus Soil	elimination rate	95% confidence	adjusted $R^2$
	constant ( $d^{-1}$ )	interval	
MWCNT-PEI	0.263	0.227, 0.299	0.963
MWCNT-PEI-Ac	0.248	0.206, 0.290	0.944
MWCNT-PEI-Suc	0.217	0.184, 0.251	0.953

為了更進一步瞭解未來新興的研究趨勢並找出奈米碳管對環境影響的知識缺口，Petersen et al. 2011(b)針對植物、昆蟲及水中生物對奈米碳管的攝入、清除及生物累積性的相關研究進行文獻整理，如表 4.1.4.2 所示，奈米碳管對土壤及底泥生物的毒性影響相關文獻則整理如表 4.1.4.3 所示。在奈米碳管的生態毒性研究方面，許多研究學者發現奈米碳管不會被生物的上皮組織大量吸收，但仍會產生毒性。此外，改變辛醇-水的分配係數可提升多壁奈米碳管的生物有效性，但是經過此方法改質的多壁奈米碳管不會在貧毛類蠕蟲或蚯蚓體內增加生物累積性(Petersen et al. 2010)。對於棲息於土壤或沈積層的生物而言，奈米碳管吸附於土壤顆粒上會減緩生物對於奈米碳管的吸收，也減少了生物體對奈米碳管的攝入。對於水中生物而言，有學者發現當水蚤暴露在含有多壁奈米碳管的水體中時，會有大量的多壁奈米碳管累積在水蚤內臟裡 (Petersen et al. 2009)。亦有學者利用 TEM 觀測暴露在多壁奈米碳管水體中的水蚤，結果發現並沒有證據顯示水蚤會吸收多壁奈米碳管(Edgington et al. 2010)，此發現與富勒烯對水蚤及貧毛類蠕蟲的毒性試驗結果(Pakarinen et al. 2011; Tervonen et al. 2010)、或是果蠅對單壁奈米碳管的暴露實驗結果相似(Leeuw et al. 2007)。

表 4.1.4.2 植物、昆蟲及水中生物對奈米碳管的攝入、清除及生物累積相關研究 (Petersen et al. 2011b)

測試材料	測試方法	測試物種	研究發現	參考文獻
單壁奈米碳管	掃瞄式電子顯微鏡	小黃瓜 ( <i>Cucumis sativus</i> )	暴露48小時後,在植物的根部發現多壁奈米碳管,但並未藉由根部吸收進如細胞內。	Cañas et al. (2008)
多壁奈米碳管	穿透式電子顯微鏡	水蚤	水蚤的腸道中發現多壁奈米碳管,但並未被微絨毛吸收。	Edgington et al. (2010)
單壁奈米碳管	放射性奈米碳管	橈足亞綱生物 ( <i>Amphiascus tenuiremis</i> )、多毛蟲 ( <i>Streblospio benedicti</i> )	在淨化其間,微生物體內未發現單壁奈米碳管,測試物種對於奈米碳管有涉入及清除作用。	Ferguson et al. (2008)
單壁奈米碳管	Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy及穿透式電子顯微鏡	沙蠶(lugworm)	單壁奈米碳管並未穿透上皮細胞,單壁奈米碳管在微生物飢餓時隨著底泥被排出體外。	Galloway et al. (2010)
單壁奈米碳管	位相差顯微鏡	鞭毛原生動物	生物體對單壁奈米碳管產生內化(internalization)及清除機制。	Ghafari et al. (2008)
多壁奈米碳管	光學顯微鏡	大水蚤	在腸到內發現多壁奈米碳管,需利用藻類來進行清除作用。	Kennedy et al. (2008)
多壁奈米碳管	拉曼光譜儀、穿透式電子顯微鏡	蕃茄	蕃茄種子對於多壁奈米碳管有涉入情形,在長大後的植物組織內並未發現多壁奈米碳管。	Khodakovskaya et al. (2009)
多壁奈米碳管	光聲光熱法,拉曼光譜儀	蕃茄	將多壁奈米碳管加入生長基質中,則植物得根、葉及果實對多壁奈米碳管有攝入的情形,將多壁奈米碳管與土壤混和,則許多組織對奈米碳管有攝入作用。	Khodakovskaya et al. (2011)
單壁奈米碳管	近紅外線螢光法	果蠅	單壁奈米碳管在果蠅體內有生物分部(biodistribution)的現象,然而大部分攝入體內的奈米碳管皆被排出體外。	Leeuw et al. (2007)
多壁奈米碳管	光學與掃瞄式電子顯微鏡	水稻	在植物維管內發現多壁奈米碳管,但在組織內未發現。	Lin et al. (2009)

測試材料	測試方法	測試物種	研究發現	參考文獻
多壁奈米碳管	光學與掃描式電子顯微鏡	果蠅	果蠅幼蟲攝入含有多壁奈米碳管的食物,幼蟲體內及成熟之果蠅體內發現多壁奈米碳管。	Liu et al. (2009)
多壁奈米碳管	拉曼光譜儀, 穿透式電子顯微鏡, 光學顯微鏡	非洲爪蛙 (amphibian Xenopus)	腸到內發現多壁奈米碳管。	Mouchet et al. (2008)
多壁奈米碳管	拉曼光譜儀, 穿透式電子顯微鏡, 光學顯微鏡	非洲爪蛙	拉曼光譜儀可用於量測生物組織內的多壁奈米碳管, 腸到內發現多壁及雙壁奈米碳管, 但並未進入到細胞內。	Mouchet et al. (2010)
多壁奈米碳管	拉曼光譜儀	非洲爪蛙	腸到內發現多壁奈米碳管, 但在血液裡並未發現, 且不會穿透腸屏障。	Mouchet et al. (2011)
單壁及多壁奈米碳管	放射性奈米碳管法	蚯蚓	28天暴露實驗後, 單壁及多壁奈米碳管在生物體內的質量濃度低於非生物累積化學估計值, 蚯蚓體內的奈米碳管來自於土壤, 在七天的清除期間並未發現穩定的清除作用。	Petersen et al. (2008)
單壁及多壁奈米碳管	放射性奈米碳管法	帶絲蚯蚓	蚯蚓體內的奈米碳管來自於土壤, 培養於乾淨土壤中兩天後, 蚯蚓體內的奈米碳管可完全清除。	Petersen et al. (2008)
多壁奈米碳管	放射性奈米碳管法	水蚤	生物體內的多壁奈米碳管濃度為生物體乾重的6.4%, 在乾淨水中不會產生清除作用, 需餵食綠藻來產生清除作用。	Petersen et al. (2009)
多壁奈米碳管	放射性奈米碳管法	蚯蚓, 帶絲蚯蚓	改變辛醇-水分配係數不會影響蚯蚓對多壁奈米碳管的攝取及清除作用。	Petersen et al. (2010)
多壁奈米碳管	放射性奈米碳管法	水蚤	表面批覆物質會改變奈米碳管表面帶電量, 不會改變水蚤對其的生物累積速率及清除速率。	Petersen et al. (2011)
多壁奈米碳管	放射性奈米碳管法	蚯蚓	需餵食綠藻來產生清除作用, 表面批覆物質會改變奈米碳管表面帶電量, 不會改變水蚤對其的生物累積速率。	Petersen et al. (2011)

測試材料	測試方法	測試物種	研究發現	參考文獻
			率。可利用指數衰減模式來評估九天奈米碳管清除作用。	
單壁奈米碳管	拉曼光譜儀	水蚤	水蚤體內發現奈米碳管，黑色沈積物從體內排出。	Robert et al. (2007)
多壁奈米碳管	穿透式電子顯微鏡	水稻	細胞壁表面發現奈米碳管，但不會產生細胞內攝入作用。	Tan et al. (2009)
單壁奈米碳管	雷射掃瞄式共軛焦顯微鏡	甲殼動物	生物體內及糞便內發現單壁奈米碳管團粒。	Templeton et al. (2006)
多壁奈米碳管	雙光子激發顯微鏡	小麥	多壁奈米碳管進入根部細胞，但並未發現完全的內在化反應。	Wild and Jones (2009)

表 4.1.4.3 奈米碳管對土壤及底泥中的生態毒性相關研究(Petersen et al. 2011b)

測試材料	測試物種	測試期間及測試終點	研究發現	參考文獻
多壁奈米碳管	土壤微生物及族群	微生物質量 (20 天)，細胞外酵素活性(30分鐘、1 天、4天、11天)	5 mg/g會對所有測試終點產生衝擊，0.5mg/g以下不會有顯著的影響。	Chung et al. (2011)
單壁奈米碳管	多毛蟲	致死率、DNA 損害、體腔細胞的細胞毒性、進食行為(10天)	0.03 mg/g在所有測試終點中不會產生衝擊。	Galloway et al. (2010)
多壁奈米碳管	端族目 (Leptocheirus plumulosus)	死亡率 (10天)	沈積物中含有 99 mg/g 的奈米碳管會增加死亡率，半致死濃度為 68 mg/g。	Kennedy et al. (2008)
多壁奈米碳管	端族蟲 (Hyalella azteca)	死亡率 (10天)	沈積物中含有 264 mg/g 的奈米碳管會增加死亡率，半致死濃度為 >264 mg/g。	Kennedy et al. (2008)
多壁奈米碳管	端族目 (Leptocheirus plumulosus)	死亡率 (10天)	30與 200 mg/g 經攪拌、與自然有機物質超音波震盪混和後之多壁奈米碳管會顯著增加死亡率，200 mg/g 經超音波震盪之多壁奈米碳管毒性較攪拌後之多壁奈米碳管高。	Kennedy et al. (2009)
多壁奈米碳管	端族蟲 (Hyalella azteca)	致死率 (10天)	300 mg/g 經超音波震盪之多壁奈米碳管會降低存活率。99 mg/g 經分散法配置之多壁奈米碳管不會提升生物毒性。	Kennedy et al. (2009)
單壁奈米碳管	帶絲蚯蚓	蚯蚓數量 (28天)	0.3 mg/g 的多壁奈米碳管及	Petersen et

測試材料	測試物種	測試期間及測試終點	研究發現	參考文獻
碳管及多壁奈米碳管			0.03 mg/g的單壁奈米碳管不會改變蚯蚓的數量。	al. (2008)
單壁奈米碳管及多壁奈米碳管	蚯蚓	致死率 (28天)	3 mg/g的單壁及多壁奈米碳管不會增加死亡率。	Petersen et al. (2009)
官能基化多壁奈米碳管	蚯蚓	致死率 (28天)	0.5 mg/g的多壁奈米碳管不會增加死亡率	Petersen et al. (2011)
多壁奈米碳管	蚯蚓	致死率、生長、產繭、孵化率(28天)	超過495 mg多壁奈米碳管/kg食物會對死亡率、生長率及孵化率產生影響。	Scott-Forsdmand et al. (2008)

有學者針對陸棲植物進行奈米碳管暴露實驗，結果顯示多壁奈米碳管會穿透小麥根部的細胞壁，但不會完全進入細胞內(Wild and Jones 2009)；利用 SEM 及 TEM 並沒有觀測到多壁奈米碳管及單壁奈米碳管進入植物根細胞及稻米細胞的情形(Cañás et al. 2008; Tan et al. 2009)。亦有學者利用聲光及熱光法觀測蕃茄暴露在單壁奈米碳管下微粒的穿透情形，結果發現單壁奈米碳管會被蕃茄的葉片所吸收(Lin et al. 2009)。造成測試結果不同的原因可能是因為受到分析技術的限制，或是不同的植物及不同的奈米碳管會產生不同的細胞穿透結果。

### 水中生態毒性

針對奈米微粒對水中生物的毒性影響方面，目前有許多學者已針對奈米碳管對不同的水中生物產生的毒性影響進行研究，包括魚類(Cheng et al. 2009; Cheng et al. 2007; Smith et al. 2007; Fraser et al. 2011)、水藻(Velzeboer et al. 2008; Wei et al. 2010)、水蚤(Petersen et al. 2009; 2011; Kennedy et al. 2008; Roberts et al. 2007; Kennedy et al. 2009; Kim et al. 2009; 2010)、橈足類動物(Templeton et al. 2006)、兩生類(Mouchet et al. 2007; 2008; 2010; 2011)、原生動物(Ghafari et al. 2008)及細菌(Kang et al. 2007; 2008a; 2008b; 2009)。許多研究皆發現奈米碳管不會穿透表皮細胞，奈米碳管對於生物的毒性影響主要發生在表皮細胞表面。奈米碳管若累積在水中生物表面會影響其游泳的行為。此外，表面含有脂質塗敷層的單壁奈米碳管會團聚成塊且沈澱在水蚤的腸到內而對其產生毒性影響。雖然奈米微粒不會藉由穿透表面組織進入生物體內造成危害，但奈米微粒會在生物體表面產生毒性影響。研究結果發現當貧毛類蠕蟲暴露在 0.3

g/kg 的單多壁奈米碳管或 0.03 g/kg 的多壁奈米碳管 28 天後，其族群數量並沒有下降(Petersen et al. 2008)。若暴露在含有 30g/kg 及 300g/kg 的多壁奈米碳管水溶液中，會造成端足類甲殼生物的存活率下降(Galloway et al. 2010)。

奈米碳管懸浮微粒會對不同的水中生物種類產生不同的毒性。研究發現兩生類幼蟲-墨西哥鈍口螈暴露在 1 g/L 的雙層奈米碳管後並未產生基因毒性或是死亡率上升的現象，然而多壁奈米碳管對水蚤的暴露 96 小時半致死劑量為 2.48 mg -MWCNTs/L。單壁奈米碳管已經被證實會對魚類的多處組織產生氧化壓力現象、造成腦部血管的病變並累積在鰓部破壞魚類鰓部功能的運作。有趣的是，若是將單壁奈米碳管結合食物 (500 mg MWCNT/kg food) 餵食魚類，則不會有組織損害的現象發生。綜觀上述討論，奈米碳管確實會對魚類產生毒性反應，但這些反應僅發生在上皮組織。目前並沒有任何文獻針對"上皮組織表面的毒性影響是否是由單壁奈米碳管的團粒內具有奈米尺寸的內容物所造成"的問題提出適當的解釋。

奈米碳管的表面帶電量及表面塗敷物質會對其本身的生物毒性造成影響。舉例而言，奈米碳管的衍生物會對大水蚤產生不同的毒性影響。奈米碳管表面帶正電荷的官能基會增加奈米碳管的急毒性反應，然而親水性官能機會降低急毒性反應。造成不同表面官能基的奈米碳管對水中生物產生不同毒性反應的機制目前尚不清楚，但有可能是因為這些官能機會改變奈米碳管的團聚而使奈米碳管對水中生物的上皮組織表面產生影響。水中帶有特殊官能基的奈米碳管會對生物產生毒性影響，並提升環境風險，因此未來在進行環境風險評估時須考量奈米碳管的特殊官能基對環境所帶來的影響。此外，奈米碳管進入環境中後，自然有機物質可能會改變奈米碳管的表面化學物質特性，這一點也是未來需研究的課題。最後，用來合成奈米碳管的催化劑有可能會隨著奈米碳管釋放到環境中並釋放出一些有毒金屬對環境中的生物產生毒性，因此未來在進行奈米碳管毒性實驗室需測量奈米碳管濾液中重金屬的濃度(Petersen et al. 2011b)。

為了瞭解奈米碳管對於綠藻造成影響是否起因於奈米碳管的遮光效應及微膠結作用，Schwab et al. (2011) 利用純奈米碳管及氧化奈米碳管分別針對綠球藻(*Chlorella vulgaris*)及月芽藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*)進行綠藻生長影響實驗。此研究的目的有下列四點：(1) 根據 OECD 201 的規範建立一個具有可再現性且適合測試奈米碳管對綠藻的生長是否產生影響的標準方法；(2) 定量出奈米碳管可能影響綠藻生長的相關參數，如遮光效應、綠藻細胞膠結在奈米碳管上的數量及奈米碳管上具有潛在毒性的催化劑所殘留的量；(3) 利用兩種不同的綠藻及兩種不同的奈米碳管進行實驗；(4) 比對實驗室狀況及自然環境狀況下實驗的結果。在製



備分散性良好的奈米碳管測試儲備溶液時, Schwab et al. (2011)將乾燥的奈米碳管 50 mg 及 15 mL、400 mg 的天然有機物質混合, 並利用超音波震盪器震盪 30 分鐘。配製好的測試溶液再加入 85 mL 的綠藻培養基, 產生出 60 mg/L 的天然有機物及 50 mg/L 的奈米碳管混合溶液。最後測試溶液再經過超音波震盪 90 分鐘並將 pH 值調配在  $7.0 \pm 0.05$  後靜置 4 天。若要製備膠結的奈米碳管儲備溶液, 則不需添加自然有機物質, 其製備方法與製備分散性良好的奈米碳管儲備溶液相同。針對奈米碳管對綠藻生長抑制試驗測試方面, Schwab et al. (2011)參考 OECD 標準方法, 建立一套標準方法。首先作者將不同濃度的奈米碳管測試溶液及水藻置入培養皿培養 96 小時, 之後每天計算水藻細胞密度的數量以確認細胞數量並計算水藻的比生長速率。生長抑制比率是將比生長速率值除上控制組的平均生長速率值來求得。最低可見影響濃度及不可見影響濃度是利用單因子變異數分析法進行計算。

表 4.1.4.4 不同奈米碳管溶液對綠球藻及月芽藻的 EC<sub>50</sub>、最低可見影響濃度及不可見影響濃度(Schwab et al. 2011)

setup	CNT	alga	form of suspension	EC <sub>50</sub> <sup>a</sup> (mg CNT/L)	NOEC (mg CNT/L)	LOEC (mg CNT/L)
<i>C. vulgaris</i> + CNT	pristine	<i>C. vulgaris</i>	agglomerated, fresh	24 (20, 29)	3.0	13
			agglomerated, 3 d old	9 (8, 10)	1.0	2.6
			well dispersed	1.8 (1.3, 3.2)	0.042	0.53
<i>P. subcapitata</i> + CNT	pristine	<i>P. subcapitata</i>	agglomerated, fresh	36 (29, 43)	3.0	13
			well dispersed	20 (20, 112) <sup>b</sup>	1.3	5.5
<i>C. vulgaris</i> + oxCNT	Ox <sup>c</sup>	<i>C. vulgaris</i>	agglomerated, fresh	40 (32, 51)	3.0	13
			well dispersed	2.5 (2.3, 2.8)	0.18	0.53

<sup>a</sup> In brackets: 95% confidence intervals calculated via bootstrap algorithm. <sup>b</sup> Note that the confidence interval of this EC<sub>50</sub> for *P. subcapitata* and well dispersed carbon nanotubes (CNT) was large because the highest measurable growth inhibition was just 28%. This EC<sub>50</sub> should be interpreted with all due caution. <sup>c</sup> Oxidized CNT.

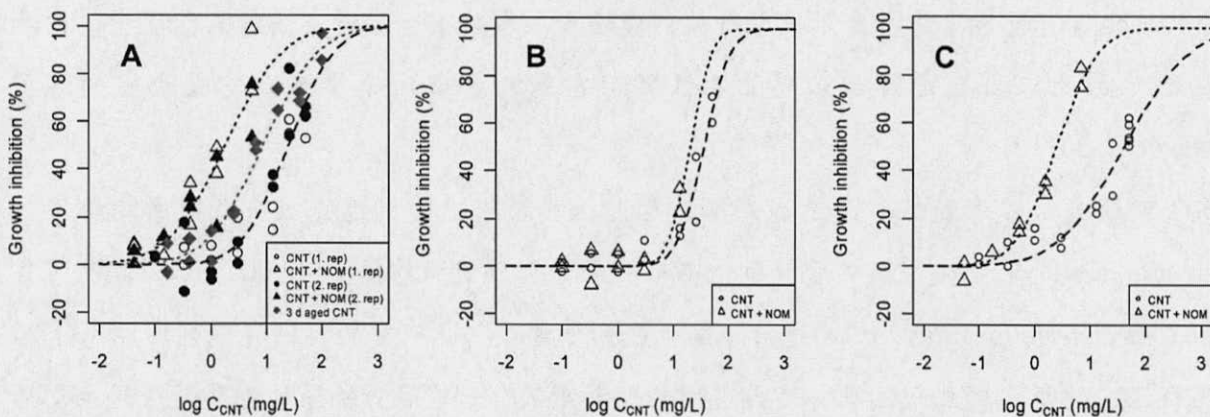


圖 4.1.4.2 不同奈米碳管測試溶液對綠球藻生長抑制比率關係圖(Schwab et al. 2011)



實驗結果發現，當膠結奈米碳管溶液濃度為 50 mg/L 時，其對綠球藻生長抑制比率為 61%±7%；而當分散良好的奈米碳管溶液濃度為 5.5 mg/L 時，其對綠球藻生長抑制比率為 75%±21。如圖 4.1.4.2A 所示。而放置三天的奈米碳管溶液對於綠球藻的生長抑制比率大於剛配製好的膠結奈米碳管溶液，小於分散良好的奈米碳管溶液，如表 4.1.4.4 所示。此外，氧化奈米碳管的生長抑制比率比膠結或是良好分散的純奈米碳管溶液低 50 % (圖 4.1.4.2C，表 4.1.4.4)。此外，不管是膠結奈米碳管溶液或是分散良好的奈米碳管溶液，其對於月芽藻的抑制比率皆低於綠球藻的抑制比率。Schwab et al. (2011)認為奈米碳管測試溶液對綠球藻及月芽藻造成生長抑制的主因為奈米碳管及綠藻-奈米碳管膠結團粒所產生的遮光效應。提出此結論的證據有下列三點：第一，相同濃度的奈米碳管測試溶液會因配製的方式不同而對水藻造成不同程度的生長抑制效應；第二，實驗結果顯示藻類生長被抑制的程度與奈米碳管溶液的遮光程度呈現正相關性，與測試溶液放置的時間及藻類與奈米碳管的種類無關；第三，實驗結果發現藻類生長被抑制的程度同時與微粒膠結及遮光的程度有關。

此研究亦發現在實驗室狀況及自然環境狀況下，實驗的不可見影響濃度值 0.53 mg/L 低於目前環境中水體表面所含有的奈米碳管濃度預估值(1 ng/L)，因此預估奈米碳管不會對水藻產生嚴重的影響。然而不可忽略的是奈米碳管所攜帶的污染物質的生物不可利用性可能會對水藻造成負面影響。

## 二、量子點

上述的文獻回顧主要是國際上針對奈米碳管對環境造成負面影響相關研究文獻整理。除了奈米碳管之外，具有可調光學特性的量子點亦是一個被廣泛使用的新興奈米材料。然而它也跟其他工程奈米微粒一樣，在製造或使用的過程中會釋放到環境中，為了瞭解量子點對環境生物的影響，Domingos et al. (2011)利用 CdTe(碲化鎘)/CdS(硫化鎘)量子點來測試奈米微粒及量子點溶出的鎘金屬離子對於綠藻 (*Chlamydomonas reinhardtii*) 的生物累積性及生物影響特性。作者首先將培養在一個三醋酸磷酸鹽(tris-acetate-phosphate)培養基中七週的綠藻移至一個稀釋的培養基中，之後使其在 22°C、光照：無光照比為 12:12 小時的環境下中進行培養並以 100 rpm 的轉速進行旋轉攪拌。之後綠藻的細胞被稀釋為  $10^5$  cells/mL 並將其培養至指數中期成長階段(midexponential growth) ( $1-3 \times 10^6$  cells/mL, 培養約四天後)。

在 pH 值為 6-6.5、7-7.5 及 8 時，實驗培養基所使用的緩衝溶液分別為  $2 \times 10^{-2}$  M 的嗎林乙基磺酸(2-(N-Morpholino)-Ethanesulfonic Acid)、 $2 \times 10^{-2}$  M 的 4-(2-羧乙基)-1-哌嗪乙磺酸(2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-ethansulfonsaure, HEPES)及  $2 \times 10^{-2}$  M 的 3-嗎啉丙磺酸

(3-(N-Morpholino)propanesulfonic acid)。針對鎘離子生物累積實驗所用的鎘溶液總鎘濃度為  $5 \times 10^{-9}$ - $5 \times 10^{-6}$  M。針對量子點生物累積實驗所用的鎘溶液總鎘濃度為  $2 \times 10^{-7}$ - $4 \times 10^{-6}$  M。鎘量子點的粒徑及顏色分別為  $5.7 \pm 0.4$  nm，橘色(QDO)、 $4.3 \pm 0.4$  nm，綠色(QDG)及  $4.2 \pm 1.2$  nm，黃色(QDY)。

為了瞭解鎘與量子點對綠藻產生生物影響的差異性，此研究利用 SOLiD 系統進行基因轉錄體顯影實驗。此實驗分別針對綠藻在下列三種暴露情況下進行測試：1.控制組(測試溶液中未加入鎘或是量子點)；2.暴露在含有  $5 \times 10^{-7}$  M 的鎘溶液中；(3)暴露在含有  $10^{-6}$  M 綠色奈米量子點的溶液中。

實驗結果顯示鎘離子濃度會隨著量子點濃度的增加及 pH 值的降低而增加，如圖 4.1.4.3 所示，綠色及黃色量子點產生的鎘離子濃度相似，而橘色量子點所產生的鎘離子濃度最低。在瞭解測試溶液的基本特性後，作者將綠藻分別暴露在含有不同濃度的量子點溶液中，暴露時間為 15 分鐘及 30 分鐘，結果發現綠藻細胞內的鎘濃度隨著量子點濃度及暴露時間的增加而增加，如圖 4.1.4.3、4.1.4.4 所示。此外，鎘的內在化(internalization)程度會隨著測試溶液的 pH 值降低而提高，如圖 4.1.4.4 所示，此結果可由鎘離子濃度隨著 pH 值降低而增加的結果來解釋。此外，橘色量子點進入綠藻細胞的濃度大於微粒溶解所產生的鎘離子預估值濃度。對於綠色及黃色量子點而言，鎘在綠藻細胞內的生物累積性由鎘離子濃度所控制。

基因轉錄影像實驗發現，鎘量子點與鎘離子對於綠藻會產生不同的細胞反應。暴露在含有鎘離子測試溶液中的綠藻細胞會產生氧化壓力、氧化還原反應及蛋白質皺(protein folding)等現象，此外細胞會產生共護蛋白(chaperone activity)。而暴露在鎘量子點溶液中的細胞會產生蛋白酶體活化現象(proteasome activation)及泛素調節過程(ubiquitin-mediated process)。

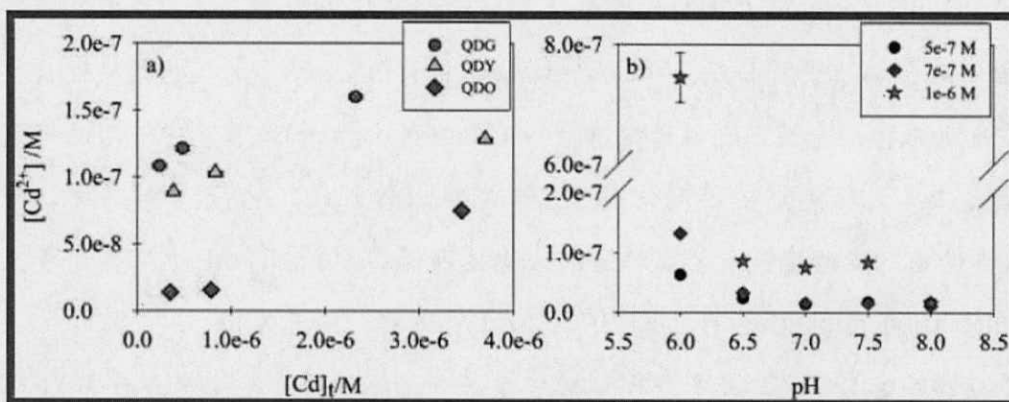


圖 4.1.4.3 鎘離子溶出的濃度與鎘量子點濃度的關係(Domingos et al. 2011)

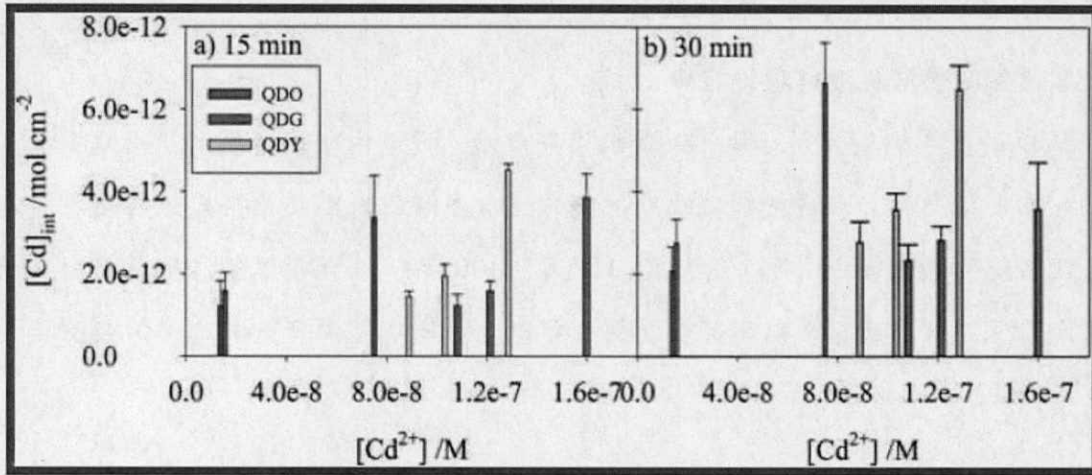


圖 4.1.4.4 鎘離子溶出濃度與綠藻細胞吸收鎘濃度的關係(Domingos et al. 2011)

### 三、小結

根據上列文獻回顧，本文列出未來在奈米碳管對生物毒性影響的研究上需進一步探討之項目如下：

1. 許多生物毒性研究發現，奈米碳管被生物攝入或是直接與生物表皮接觸後會對生物體內一些非直接接觸奈米碳管的組織產生毒性影響。目前仍沒有相關文獻針對生物體內組織吸收奈米碳管的量進行探討，建議相關學者未來可朝此方面進行研究。
2. 許多生物研究仍沒有針對水中奈米碳管的濃度進行量測。奈米碳管進入水中可能會形成團粒或是經由攝食作用進入生物的腸道內，這些濃度都是需要加以量測的。
3. 奈米碳管對於土壤及底泥的生物影響非常有限，然而未來或許會有相關研究發現某些特定的土壤或底泥生物對於奈米碳管的反應特別敏感。這類生物或許可以作為土壤或底泥污染的生物指標。

奈米碳管在水中的濃度值為數個 ppm 時，即會對水中生物產生毒性。若奈米碳管進入水中生態環境後直接沈澱或由底泥吸收，則其對水中生物產生的毒性影響會降低。若奈米碳管受到生物擾動(bioturbation)影響，則它對水中生物產生的毒性風險將增加。進行奈米碳管對植物毒性影響研究時，需對水生植物及土壤栽種植物分別進行研究。

## 4.1.5 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

## 一、奈米零價鐵的使用現況與環境宿命

由 OECD 的問卷調查資料可知，奈米銀與奈米鐵是逐漸由研發轉型到商用規模的工程化奈米材料。在去年度的奈米科技知識缺口計畫中，本團隊針對商品化奈米銀在使用後進入都市廢水處理系統的環境宿命問題，進行了回顧(蔡，100 年)；今年度本團隊則將針對奈米鐵在國際間的使用現況做一回顧。以下部分資料主要取自本研究團隊發表於工業污染防治之論文(連，101 年)。

## 奈米零價鐵在美國的應用

在美國截至 2011 年 11 月止，共有 36 個污染場址使用奈米零價鐵之相關材料進行復育，其中 7 個場址為實場規模(full scale)，28 個為模場規模(pilot scale)，15 個場址使用單純的奈米零價鐵。其中，Golder Associates 公司自 2002 年以來已在全球各地執行了超過 40 個奈米鐵的整治計畫，大部份在美國(CLU-IN, 2011)。表 4.1.5.1 為彙整美國現有使用奈米零價鐵金屬進行實場規模整治之資料。

表 4.1.5.1 美國使用奈米零價鐵金屬之現地實場規模整治彙整表

場址位置	處理對象	污染物	初始濃度	處理效果	使用材料	用量	成本
Lakehurst, NJ	土壤與地下水	PCE、TEC、TCA、DCE、VC	VOC 最大值 900 µg/L	平均去除率 74%	奈米零價鐵複合金屬	300 lbs，注入濃度 2 g/L 注入方法：Groprobe	\$255,500 元含設置觀測井、基線量測、奈米鐵的注入與 6 個月的後續監測費用
Jacksonville, FL	地下水	PCE、TEC、TCA、DCE、VC	最大濃度： PCE 210 µg/L TCE 26,000 µg/L 1,1,1-TCA 8,400 µg/L c-DCE 6,700 µg/L	快速降解達 65~99%	奈米零價鐵複合金屬	300 lbs，注入濃度 4.5~10 g/L 注入方法：重力流	\$259,000 元
Patrick AFB, FL	土壤與地下水 (600,000 ft <sup>3</sup> )	TCE 與其中間產物	TCE 最大濃度：150,000 µg/L	處理後濃度 260 µg/L	EZVI	注入方法：高壓注入	\$4,000,000 元 其中 EZVI 費用 1 百萬元
Cape Canaveral, FL	土壤與地下水 (7,500 ft <sup>3</sup> )	TCE 與其中間產物	TCE 最大濃度：439,000 µg/L	處理後濃度 109,000 µg/L	EZVI		監測費用每年 \$40,000 元
Edison, NJ	地下水	TCA、TCE、DCA、DCE、VC、氯乙烷	TCA 最大濃度：170~1200 mg/L (淺層)、13~190 mg/L (深層)	處理後濃度 0.71~730 mg/L (淺層) 0~21 mg/L (深層)	奈米零價鐵(注入濃度：不詳)	注入量：3,000 gallons (淺層) 7,013 gallons (深層)	

### 奈米零價鐵在歐洲的應用現況

據估計，在歐盟有至少 1,000 個場址可利用奈米零價鐵進行整治，在捷克則約有 100 個場址。目前，德國的公司(Alenco Environmental Consult GmbH)已在德國境內執行了 3 個現地場址的測試與 1 個實場規模的整治，該實場使用 1 噸的 Toda RNIP 奈米鐵與 2 噸的微米級鐵，對 PCE 的去除率達 90%，且注入後持續 2 年間都沒有濃度再上昇的現象發生，去除每公斤 PCE 的整治成本為 290 歐元(不含場址調查與監測)。Golder Associates 自 2004 年起陸續在捷克、義大利與德國使用奈米鐵整治技術。由於捷克政府對奈米鐵整治技術抱持開放的態度，因此，該國是除美國以外使用此技術最多的國家，目前有 2 個實場整治計畫與 10 個模場在該國與斯洛伐克(Slovakia)中進行。根據 Golder Associates 的經驗，每個場址需要之奈米零價鐵用量從 10 公斤到 4.5 噸不等，對模場試驗而言，大約需要 10~100 公斤，目前在歐洲最大的場址使用了 1.3 噸的奈米鐵(Mueller and Nowack 2010)。

表 4.1.5.2 位於歐洲的奈米零價鐵金屬模場試驗彙整表

場址位置	污染物	用量	奈米鐵金屬種類*
捷克	含氯乙烯	20 kg	Fe(B)
捷克	含氯乙烯	50 kg	Fe(B)、RNIP
捷克	含氯乙烯	20 kg	Fe(B)
捷克	含氯乙烯	7 kg	RNIP
捷克	PCB	150 kg	RNIP、others
捷克	含氯乙烯	150 kg	RNIP、others
捷克	含氯乙烯	50 kg	others
義大利	TCE, DCE	10 kg	Fe(B)
德國	CAH, Ni, Cr, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120 kg	Fe(B)
德國	VC	70 kg	RNIP
德國	含氯乙烯	44 kg	RNIP
德國	PCE	47 kg	RNIP

註：\*Fe(B)指利用硼氫化鈉還原法合成之奈米鐵，RNIP 為 Toda 的反應性奈米鐵

### 奈米零價鐵在台灣的應用

奈米零價鐵金屬在台灣的現地應用除了一個較為大型的案例外，其他皆是小規模的模場試驗。某廠的測試場址地下水遭氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯甲烷、二氯

乙烯、苯以及四氯乙烷的污染。由 91 年採樣結果顯示，7 種主要污染物濃度均非常高，特別是 1,2-二氯乙烷更高達 2,800,000 ppb。該場址使用硼氫化鈉還原法合成之奈米鐵並以聚乙基亞胺(PEI)做為分散劑，PEI 是一種多分枝的帶正電荷鏈狀高分子，為親水性物質。惟本試驗的去除成效與添加量的資訊並不清楚(林，1996)。另一試驗則位於北部某地下水受含氯揮發性有機物污染之場址進行，現地模場的大小為 5 m × 5 m 範圍，目標污染物包括：四氯乙烷(PCE)、三氯乙烷(TCE)、二氯乙烷(DCE)及氯乙烷(VC)等。使用以硼氫化鈉還原法及自製介面活性劑配方合成的高分散性奈米鐵(平均粒徑大小~20 nm)，濃度為 10 g/L，分 2 次注入，每次 100 L，總計使用 2 公斤之奈米鐵。由監測污染物(PCE, TCE)的濃度顯示去除率可達 95%以上(孫，87 年)。

在台灣，現階段最大規模的奈米鐵現地試驗是在位於一處受氯乙烷與 1,2-二氯乙烷污染的場址(Wei et al., 2012)。實驗區域範圍為長 7 m、寬 5 m，採樣深度分別為 6 m、12 m、18 m，共經 2 次不同來源的奈米鐵進行測試，包含直接購自 Lehigh Nanotech LLC 之奈米鐵，經醋酸鈣處理後合成之奈米級鈣鐵複合金屬，注入量為 40 kg，以及於現地利用硼氫化鈉還原法自行合成之含 0.05 wt % 的鈣/鐵複合奈米金屬，注入量為 20 kg，皆採用重力流之方式注入。前者使用 PAA 做分散劑，後者則使用含蔬菜油之自行合成分散劑來穩定奈米鐵。針對污染物 VC 而言，上層及中層去除效率可以達 90%以上，最底層亦可達 60%以上的去除效率。現地試驗亦發現疑似有生物反應觸發效果，其中，現地在奈米鐵灌注後明顯觀測到 1,2-二氯乙烷的降解，可以解釋為奈米鐵分散劑具有生物可分解性，提供微生物作為碳源及氮源，而觸發生物反應，此外，由甲烷的產生可進一步證實厭氧生物反應的進行。本測試的注入濃度約 20 g/L，由於注入濃度影響到奈米鐵的處理效率(越高越佳)，及傳輸能力(高濃度有阻塞孔隙及團聚之風險)，工程所需之經驗值仍在累積中，國外的地下水整治公司有提出 1~2 g/L 及 10~30 g/L 不等的注入濃度值(Mueller and Nowack 2010)。

奈米零價鐵金屬的成本單價每公斤約介於 100~125 歐元之間，Lehigh Nanotech LLC 提供之奈米鐵每公斤成本約 50 美元，相較於微米級不到 1 歐元顯然昂貴許多，但其用量遠較一般零價鐵為少，是其競爭力來源。根據美國海軍的評估，含監測、採樣、注入、材料等所需費用，每立方公尺污染土壤所需之奈米鐵整治成本為 100~200 歐元。其他整治公司的相關估算指出，使用本技術每公斤污染物須花費 290 歐元，或每立方公尺需要 366 歐元之成本(Mueller and Nowack 2010)。



### 奈米零價鐵與非生物相(abiotic)之交互作用

Yin 等人“使用實驗室模擬奈米零價鐵在地下環境的宿命與傳輸：聚合、沈積、污染物的吸附”研究中將奈米零價鐵分為 3 個種類，分別為 CNZVIS、CNZVI 與 LNZVI，前二者是向 NANOIRON<sup>®</sup> 公司所購買，而 LNZVI 則是實驗室自行配製的。圖 4.1.5.1 顯示在中性環境下，CNZVIS、CNZVI 為負電荷，而 LNZVI 為正電荷，而 LNZVI 在 pH=8.1 時的界達電位會比較相似於原始的奈米零價鐵。表 4.1.5.3 顯示，奈米零價鐵的初始平均粒徑分別為：LNZVI=120 nm、CNZVI=220 nm、CNZVIS=500 nm；CNZVI 的粒徑大小不會隨時間而改變，當離子濃度增加時，其粒徑只會有些微的增加；而 LNZVI 與 CNZVIS 的聚合會隨時間而改變，不會隨離子強度而改變，且 LNZVI 聚合的現象較 CNZVIS 顯著，可能的原因為(1)奈米零價鐵的初始平均粒徑，初始粒徑較小的粒子，往往較能聚合在一起，以達到表面穩定；(2)pH=8 左右時，LNZVI 比 CNZVIS 有較低的表面電荷，導致 LNZVI 有較弱的靜電斥力，有助於粒子的聚合。短時間(30 分鐘)內，可觀查到離子強度的存在可能會造成 LNZVI 與 CNZVIS 粒子的立即聚集；長時間(1000 分鐘)下，離子強度的存在與 LNZVI 與 CNZVIS 粒子的聚合沒有直接的關係，這並不表示 LNZVI 與 CNZVIS 粒子的聚合會隨時間而停止，較可能是 LNZVI 與 CNZVIS 粒子的臨界粒徑會隨時間而有較大的聚合而沉降，更可能的是時間才是大大影響奈米鐵長期聚合的原因，而不是離子強度，因此應慎重考慮時間對奈米鐵傳輸的影響(Yin et al. 2012)。

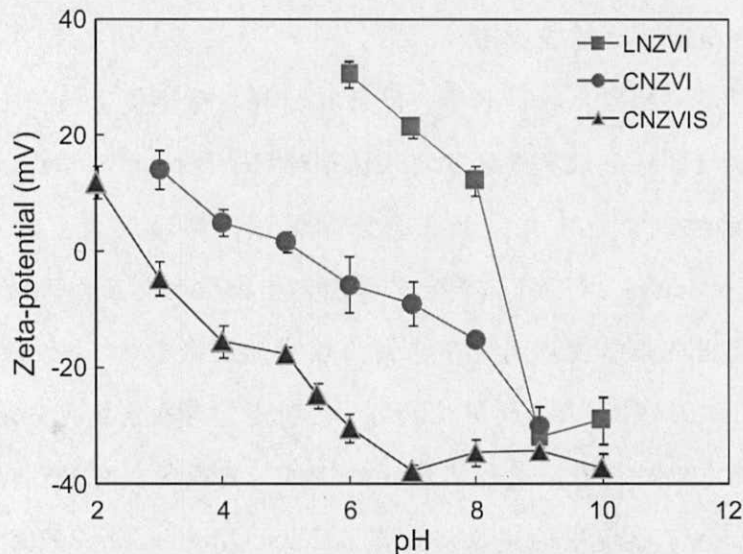


圖 4.1.5.1 奈米零價鐵界達電位分析



表 4.1.5.3 奈米零價鐵在不同的離子強度下(NaCl 濃度)隨時間的變化表

Time (min)		0	30	60	90	160	300	1000
Types of NZVIs	Ionic strength (mg L <sup>-1</sup> )	Average particle size (nm)						
LNZVI	0	120	122	441	433	623	632	544
	1	120	192	721	640	503	626	607
	2	120	388	414	567	593	420	488
	5	120	561	514	613	805	499	683
	10	120	614	732	526	408	798	789
	20	120	404	559	457	343	694	625
	50	120	749	640	1101	409	894	493
	CNZVI	0	220	213	234	219	191	156
1		220	225	236	271	249	250	253
2		220	270	253	283	315	247	218
5		220	239	200	285	241	359	266
10		220	342	276	288	182	262	282
20		220	233	224	319	264	222	251
50		220	271	290	272	309	320	259
CNZVIS		0	500	609	685	674	827	879
	1	500	823	1023	678	750	964	1060
	2	500	502	478	737	566	711	626
	5	500	1003	545	820	752	897	1041
	10	500	616	767	903	771	751	812
	20	500	765	655	581	1291	982	1006
	50	500	634	865	785	882	904	970

雖然奈米零價鐵已被證實具有復育的技術，且近期的研究議題都是在穩定奈米零價鐵傳輸，然而，這些奈米鐵的傳輸研究都忽略了細菌細胞的複雜生物膜聚合的影響，幾乎所有的水生生態系統中都存在細菌細胞排出體外胞外聚合物的物質，此研究發現生物膜的存在會強烈的干擾到奈米鐵在多孔介質中的沈積(Lerner et al. 2012)。Ryu 等人使用各種類型的奈米鐵，在硝酸鹽的初始濃度 1000ppm 情形下進行硝酸鹽還原實驗，用來探討奈米鐵聚合和催化劑對硝酸鹽還原反應的影響。結果顯示不同類型的 NZVIs 和 Ni-NZVIs 能夠有效地降低高濃度的硝酸鹽，此外研究證實硝酸鹽還原不受 pH 值限制。奈米鐵乾燥的過程會影響奈米鐵的聚合，而奈米鐵的聚合帶來的影響是會增加硝酸鹽的還原速率(Ryu et al. 2011)。

#### 奈米零價鐵與生物相(biotic)之交互作用

奈米零價鐵對環境中的微生物的影響，隨著該材料在環境復育技術上的使用日漸廣泛而受到重視。已有文獻報導將奈米零價鐵作為殺菌劑的用途(strong bactericidal effects)，應用於水處理中對微生物的控制；也有文獻指出奈米零價鐵對環境的微生物不具有害之影響(no deleterious microbial effects)。以下將就奈米零價鐵與生物相之交互作用做一彙整。

已有不少文獻提出奈米零價鐵對地下水或土壤中的的微生物不會造成危害(Kirschling et al. 2010; Cullen et al. 2011, Fajardo et al. 2012)，特別是當存在生物可分解之界面活性分散劑時，奈米零價鐵反而有助於提升厭氧性微生物的活性，其原因與分散劑做為微生物之碳源，以及奈米零價鐵所加強了環境中的還原條件有關(Kirschling et al. 2010; Wei et al. 2012)。Fajardo et al. (2012)等學者利用奈米零價鐵與土壤中的 *K. planticola*(格蘭氏陰性)及 *B.*

nealsonii(格蘭氏陽性)兩隻細菌進行反應，發現奈米零價鐵會吸附於細胞表面，也確實有部份會穿透細胞膜進入細菌體內，其中，格蘭氏陰性菌 *K. planticola* 受奈米零價鐵的影響小，格蘭氏陽性菌 *B. nealsonii* 受奈米鐵的影響就為顯著，圖 4.1.5.2(E)可以發現，有顯著量的奈米鐵已穿透進入 *B. nealsonii* 細胞內。不過，整體而言，該論文指出奈米鐵對土壤中的微生物的生物活性影響不大，但對微生物族群之結構與組成則會產生顯著之影響。

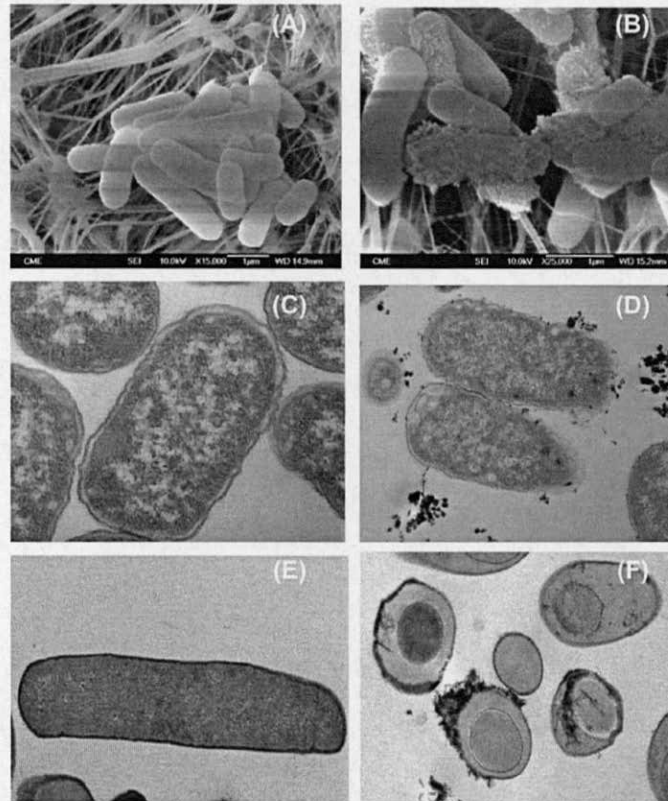


圖 4.1.5.2 奈米零價鐵與 *K. planticola* 及 *B. nealsonii* 前後之影像圖。(A) *K. planticola* 未添加奈米鐵之 SEM 圖；(B) *K. planticola* 添加奈米鐵之 SEM 圖；(C) *K. planticola* 未添加奈米鐵之 TEM 圖；(D) *K. planticola* 添加奈米鐵之 TEM 圖；(E) *B. nealsonii* 未添加奈米鐵之 TEM 圖；(F) *B. nealsonii* 添加奈米鐵之 TEM 圖

另一方面，使用實驗室純種 *E. Coli* 菌株，則發現奈米零價鐵對 *E. Coli* 有極佳的殺菌效果(Strong bactericidal effects)，此外，奈米鐵對 *B. subtilis* var. *niger* 及 *P. fluorescens* 這兩隻細菌也能達到完全的去活性效果(Diao and Yao, 2009)。Lee (2008)等學者認為，奈米鐵在水中釋放出的亞鐵離子進入 *E. Coli* 胞體內後，再被氧化成奈米氧化鐵是造成殺菌效果的原因之一。圖 4.1.5.3 (c) (d)是添加  $\text{FeSO}_4$  ( $[\text{Fe(II)}] = 0.1 \text{ mM}$ )於 *E. Coli* 培養基後，以 TEM 觀察到其胞體內生成奈米氧化鐵之圖像。另外，奈米零價鐵與細胞的表面直接接觸後，奈米鐵的還原力會破

壞細胞膜，進一步是細胞內的胞液流出造成細菌的死亡。圖 4.1.5.3 (e) (f)是奈米零價鐵(10 mg/L)與 E. Coli 直接接觸後之 TEM 圖像。

截至目前為止，奈米零價鐵與環境中微生物之交互作用的了解，尚待更多資訊的建立，有限的資料可以看到，在純種菌的實驗中，奈米鐵的影響較實際環境中(地下水樣或土樣)的混合菌種的影響更為顯著。

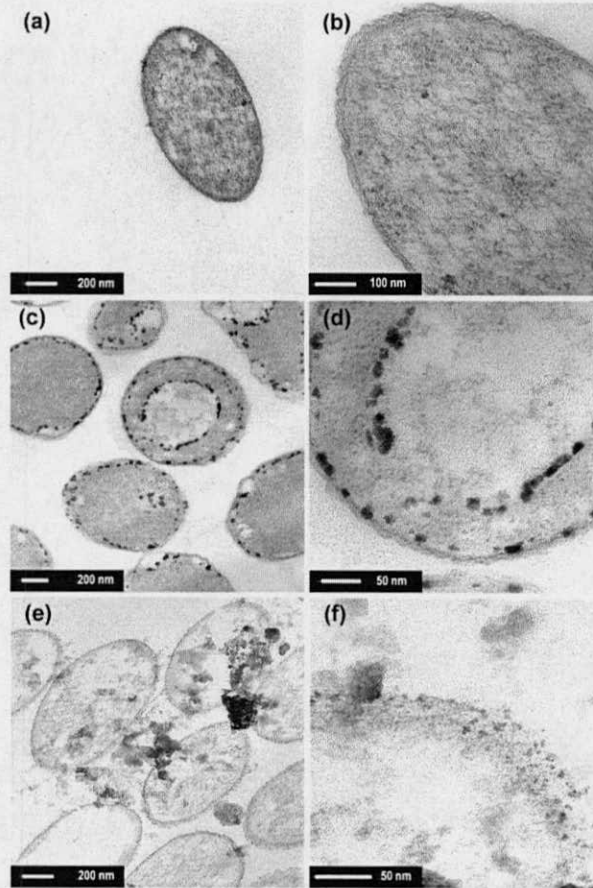


圖 4.1.5.3 (a) (b) E. Coli 未添加奈米鐵前之 TEM 圖；(c) (d) E. Coli 與  $\text{FeSO}_4$  反應後之 TEM 圖；(e) (f) E. Coli 與奈米鐵反應後之 TEM 圖

## 二、奈米材料之傳輸與宿命

### 天然有機質(Natural organic matter)之影響

土壤中常見的天然有機質是腐植質 (humic substance)，依據腐植質的高聚合程度、溶解度、分子量等差異，可將腐植質分成三部份：黃酸 (fulvic acid)，分子量最低，約 2,000-9,000，可溶於酸與鹼性溶液中；腐植酸 (humic acid)，分子量中等，約介於 5,000-100,000 間，可溶於鹼而不溶於酸溶液；腐植素 (humins)，分子量極大，超過 100,000，不溶於酸與鹼中(Felbeck



1965)。

天然有機質在水中與奈米氧化顆粒的交互作用，顯示天然有機質具有穩定奈米顆粒之功能。Chae 等學者探討腐植酸和電解質在四個富勒烯奈米粒子懸浮液 ( $C_{60}$ ,  $C_{60}(OH)_{24}$ , 單一和多壁奈米碳管) 的影響，如圖 4.1.5.4 所示。在這項研究中，奈米碳粒子聚合的物理和化學改變，與腐植酸和/或電解質存在的聚合傳輸及光敏感性有關。因此，腐植酸和鹽類的增加，會減少富勒烯聚合傳輸通過矽膠多孔介質及 ROS 的產生。腐植酸材料可防止奈米粒子的聚合，水的各種二價離子數量可能會增加存在於天然有機質中奈米粒子聚合的大小(Chae et al. 2012)。


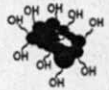



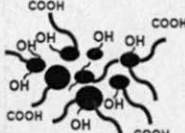
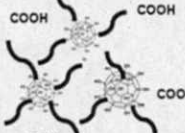


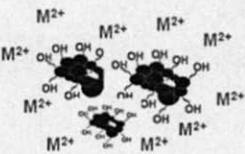
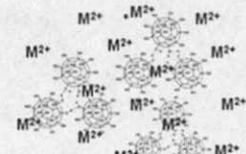


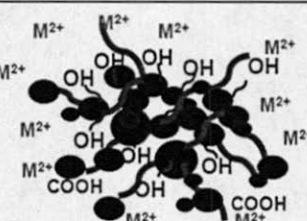
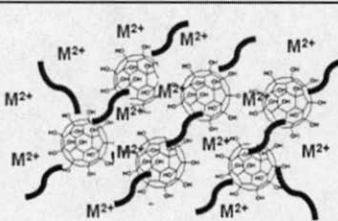
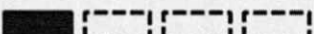
Sample condition	Type A ( $nC_{60}$ , $nSWCNT$ , $nMWCNT$ )	Type B ( $nC_{60}(OH)_{24}$ )
In DI water Relative size 		
Relative ROS production		
In DI water with HA (10 mg/L) Relative size 		
Relative ROS production		
In 0.3 M $MgCl_2$ Relative size 		
Relative ROS production		
In 0.3 M $MgCl_2$ with HA (10 mg/L) Relative size 		
Relative ROS production		

圖 4.1.5.4  $nC_{60}$  結合腐植酸和  $MgCl_2$  示意圖

另外 pH 值和離子強度會強烈的影響奈米  $TiO_2$  吸附腐植酸。在一般情況下，腐植酸的吸附程度隨 pH 值和離子濃度增加而增加。腐植酸和  $TiO_2$  之間的相互作用透過靜電吸引和配位體交換的相互作用，最終會導致表面錯合(Sun and Lee 2012)。除此之外利用  $TiO_2$  結合腐植酸

吸附鎘，與原始的奈米  $\text{TiO}_2$  相比，腐質酸塗層使得鎘吸附量增加，顯示重金屬的生物利用度和毒性可能會改變腐質酸及奈米  $\text{TiO}_2$  (Chen et al. 2012)。Mak and Lo 學者使用零價鐵錯合與聚合黃酸及腐質酸來氧化還原  $\text{Cr(VI)}$  和  $\text{As(V)}$  的研究中發現，針對  $\text{Cr(VI)}$  的去除，黃酸的存在相較於腐質酸為佳；物種分析發現，腐質酸中存在高濃度的二價鐵離子，有助於  $\text{Cr(VI)}$  的去除，而金屬錯合天然有機質(metal-NOM)，其濃度會顯著的影響鐵腐蝕生成物的聚合和  $\text{As(V)}$  的去除(Mak and Lo 2011)。

### 奈米材料的表面修飾之影響

Kim 等人在“非均質多孔介質中高嶺石、石英和 pH 值對聚合物修飾零價鐵奈米顆粒傳輸影響”的研究中發現，pH 值、存在於地下大小不等的地下介質與電荷的非均質性可能會影響奈米零價鐵傳輸的機制(如圖 4.1.5.5 所示)，pH 值和表面的陰離子形式都會影響奈米鐵的聚合及傳輸，當  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$  時，奈米鐵的聚合可能導致吸附陰離子層變為帶正電荷的基礎粒子表面。(Kim et al. 2012)。

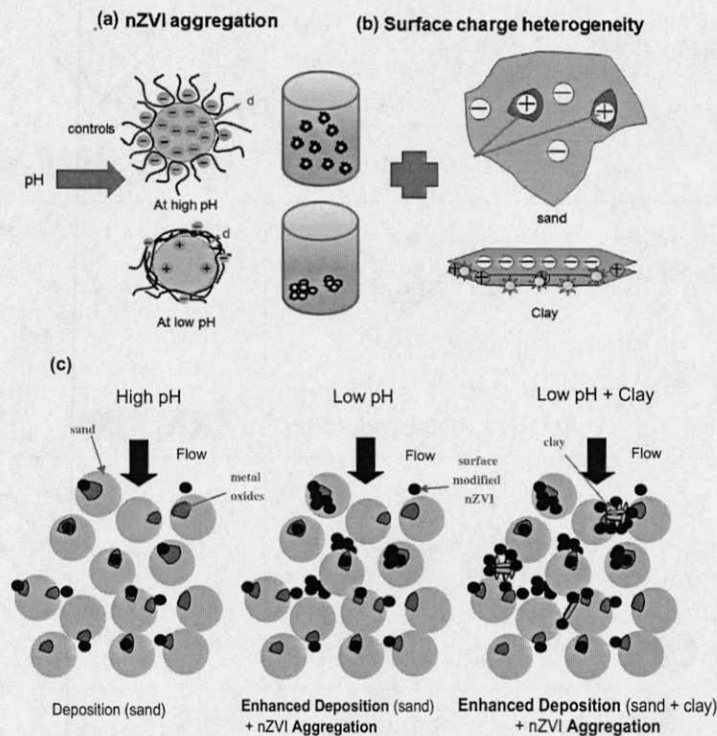


圖 4.1.5.5 表面修飾的奈米零價鐵在多孔介質中影響聚合和沈積的物理化學概念模型：(a)由於聚合物修飾奈米零價鐵靜電荷的減少，使 pH 下降以促進奈米零價鐵的聚合；(b) 在低 pH 下，邊緣帶正電荷的高嶺石或金屬氧化物會增加沈積；(c) 在低 pH 下，沈積後的顆粒所形成的聚合；在低 pH 下，通過沉降和過濾空隙中形成的粘土聚合

奈米銀粒子接觸到銀結合的配位基，可以修飾表面組成的粒子及粒子聚合的速率及溶解速率，半胱氨酸可提高粒子的溶解度，溶解度則取決於粒子的聚合狀態，和被吸附於半胱氨酸的表面修飾；表面修飾、聚合和溶解都會影響整體的持久性和水懸浮液中的奈米銀材料的組成，典型的奈米材料製造過程會含有有機塗層，研究發現塗上 PVP 塗層的粒子與塗上檸檬酸塗層的粒子相較，其溶解度較差，造成這種現象的原因可能是 PVP 塗層粒子在水中半胱氨酸分子的擴散較檸檬酸塗層的粒子慢(Gondikas et al. 2012)。

Xu 等人的一篇文獻回顧資料中提到，廢水處理技術的發展是全世界關注的焦點，由於氧化鐵奈米材料有獨特的性能，如體積非常小、高表面積、高體積比、表面可變性、優異的磁性和廣大的生物相容性，故其利用率已備受關注。使用改質及化學處理後奈米材料來去除有機污染物，可提高其奈米材料的吸附力；文獻中提到，Zhang 等人使用碳包覆四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ )來去除 PHA，結果發現其效果較四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )來的佳(如圖 4.1.5.6 所示)(Xu et al. 2012; Zhang et al. 2010)。

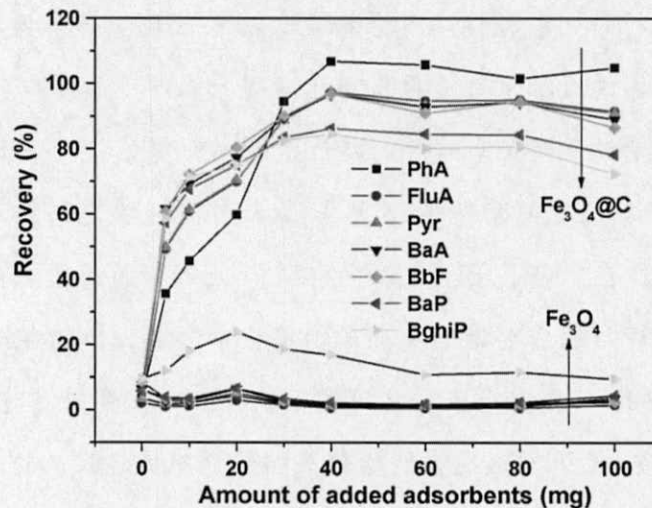


圖 4.1.5.6  $\text{Fe}_3\text{O}_4/C$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  降解 PHA 圖

Jim 等人使用十六烷基三甲基溴化銨來修飾四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ )進行  $\text{As(V)}$  的吸附，研究發現， $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$  對於  $\text{As(V)}$  的吸附效果較  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  還要來的佳(23.07 mg/g v.s 7.59 mg/g)，pH=6 時，0.1g/L 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$  對於  $\text{As(V)}$  (100 g/L) 的吸附效果超過 95%，pH=3-9 間，其吸附效果也有 90%； $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$  在吸附/脫附 5 次循環後， $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$  對於  $\text{As(V)}$  的吸附還可達 80% 以上(圖 4.1.5.7)。研究中也有試著添加天然有機物(腐殖酸和海藻酸鈉 >10mg/L)和陰離子(硫酸鹽、碳酸氫和矽酸鹽 >201mg/L、磷酸鹽 51mg/L)到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$



中，來測試添加後對於 As(V)的吸附效果是否有提高，但結果發現有添加天然有機物或陰離子的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$ ，對於 As(V)的吸附效果並沒有顯著的影響(Jin et al. 2012)。

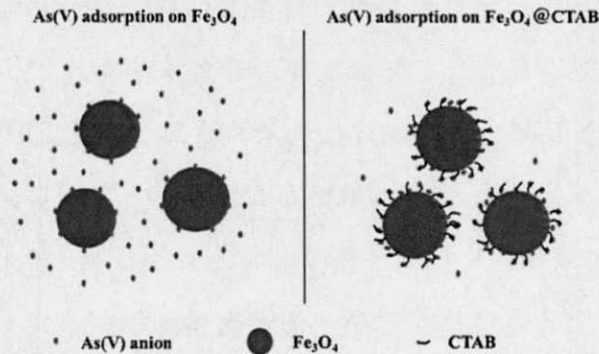


圖 4.1.5.7  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$  吸附 As(V)示意圖

## 4.2 ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題

本章節之內容分為兩部分，第一部分為目前 ISO 發展之趨勢，此部分先探討已發表及正在發展中的 ISO TC229 標準，各種標準可分為奈米物質 EHS、奈米物質的量測、奈米物質的命名及奈米物質的規範等四大類，之後再針對已取得、國內可能可以發展的 ISO 標準作進一步的回顧，內容涵蓋單壁與多壁奈米碳管的特性量測、雜質分析、奈米物質(奈米體、團粒與聚集物)的物化特性分析以及應用紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜儀測量單壁奈米碳管的技術等。第二部分為 OECD 奈米科技 EHS 議題的回顧，此部分將著重在奈米物質的市場現況調查、工程奈米物質風險評估的重要議題及奈米物質生命週期評估的各國活動。

環保署於民國 99~101 年國家奈米科技計畫下執行三項研究計畫進行 ISO 及 OECD 有關奈米科技環境、健康、安全(EHS)議題發展趨勢及相關資訊的追蹤工作，發現世界上主要先進國家與組織在奈米科技 EHS 的法規及標準指引方面已有許多進展，以下就過去三年所收集整理的成果作簡要說明。未來在計畫執行時，建議環保署可依本文所列的國際發展趨勢作適當調整，以加強國際合作的可能性。

### 4.2.1 已發表及發展中的 ISO TC229 標準草案

ISO 在 2005 年成立 ISO TC 229 技術委員會，負責奈米物質標準的制(ISO TC229 網站)。TC 229 下設四個工作小組分別為 JWG 1: Terminology and nomenclature，負責奈米物質的術語及命名；JWG 2: Measurement and characterization，負責奈米物質的量測及特性分析；WG3:



Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies，負責奈米物質的 EHS；WG4: Material specifications，負責的奈米物質規範。

其中與奈米 EHS 有關的工作小組為 ISO/TC 229 WG3，其工作重點如下：

1. 控制奈米物質職場暴露的標準方法
2. 決定奈米物質相對毒性/危害性潛勢的標準方法
3. 奈米物質毒性篩選的標準方法
4. 判定奈米物質環境友善使用的標準方法
5. 確保奈米產品之產品安全的標準方法

至民國 101 年 11 為止，ISO/TC 229 已發表的 30 個標準，研究中的標準、指引及研究群計畫(PG, project group)則尚有 15 個之多，有些 PG 才剛獲得委員會同意開始執行。在環保署 99 及 100 年度的環境奈米科技計畫中已回顧的 ISO 標準共七個，99 年度(蔡，100 年)回顧 ISO/TR 22411: 2008 (TC 159 發表)、ISO 15900: 2009 (TC 24/SC 4 發表)、ISO 12025 及 ISO/DIS 10808，100 年度(蔡，100 年)回顧 ISO/WD 27891 (TC 24/SC 4 發表)、ISO 10801:2010 及 ISO TR 13121:2011。在今年度的環境奈米科技計畫(蔡，101 年)則針對 ISO/TR 10929:2012、ISO/TS 10798:2011、ISO/TS 10868:2011、ISO/TS 11888:2011、ISO/TS 13278:2011 及 ISO/TR 13014:2012 等六篇標準作回顧。

ISO TC229 已發表及發展中的 30 個標準如下：

#### **ISO/TC229 已發表的標準 (ISO TC229 網站)**

(\*表示已回顧)

1. ISO/TS 10797:2012  
奈米科技 - 以穿透式電子顯微鏡觀察單壁奈米碳管。
2. \* ISO/TS 10798:2011  
奈米科技 - 以掃描式電子顯微鏡結合能量分散式 X 射線分析儀 (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDXA)對單壁奈米碳管進行特性分析。
3. \* ISO 10801:2010  
奈米科技 - 以蒸發/核凝法產生金屬奈米微粒作為呼吸吸入毒性測試之用。
4. \* ISO 10808:2010  
奈米科技 - 呼吸毒性試驗用的暴露腔中的奈米微粒的特性分析。
5. ISO/TS 10867:2010

- 奈米科技 - 以近紅外線螢光光譜法(near infrared photoluminescence spectroscopy) 對單壁奈米碳管進行特性分析。
6. \* ISO/TS 10868:2011  
奈米科技 - 利用紫外-可見-近紅外線吸光光譜法對單壁奈米碳管進行特性分析。
  7. \* ISO/TR 10929:2012  
奈米科技 - 多壁奈米碳管樣本特性的分析方法。
  8. ISO/TS 11251:2010  
奈米科技 - 以生成氣體分析法/氣相層析-質譜儀測定法對單壁奈米碳管中的揮發性成分進行特性分析。
  9. ISO/TS 11308:2011  
奈米科技 - 以熱重分析法量測單壁奈米碳管進行純度評估。
  10. ISO/TR 11360:2010  
奈米科技 - 奈米物質的分類及歸類方法。(奈米物質的規範)
  11. ISO/ TR 11811:2012  
奈米科技 - 奈米磨擦量測方法的指引。
  12. \* ISO/TS 11888:2011  
奈米科技 - 決定多壁奈米碳管的介觀形狀因子的方法。
  13. \* ISO/TS 12025:2012  
奈米物質 - 利用氣膠產生法自粉體中逸散奈米物質的量化方法。
  14. ISO/TR 12802:2010  
奈米科技 - 發展專有辭彙的模式分類架構 - 核心概念。
  15. ISO/TS 12805:2011  
奈米科技 - 奈米物質規範 - 奈米體(nano-objects)規範指引。
  16. ISO/TR 12885:2008  
奈米科技 - 奈米科技相關作業場所內的安全及健康實務。(奈米物質 EHS)
  17. ISO/TS 12901-1  
奈米科技 - 安全處理及處置人造奈米物質的指引。
  18. \* ISO/TR 13014:2012  
奈米科技 - 用於毒理學評估的工程奈米物質物化分析指引。
  19. ISO/TR 13014:2012/Cor 1:2012
  20. \* ISO/TR 13121:2011

奈米科技 – 奈米物質風險評估的架構。

21. \* ISO/TS 13278:2011

奈米科技 – 利用電感耦合電漿質譜法 (ICP-MS) 測定奈米碳管樣本的元素雜質。

22. ISO/TS 14101

利用特定毒性篩選：傅立葉轉換紅外線光譜分析奈米金微粒的表面特性。

23. ISO/TS 27687:2008

奈米科技 – 奈米物質的命名及定義 – 奈米微粒、奈米纖維及奈米片。(奈米物質的命名)

24. ISO 29701:2010

奈米科技 – 以體外試驗對奈米物質進行內毒素(Endotoxin)測試 – 蠶變形細胞溶解物 (Limulus amoebocyte lysate, LAL)測試。(奈米物質的量測)

25. IEC/TS 62622:2012

人工光柵用於奈米科技 – 空間品質特性 (Dimensional quality parameters)的敘述與量測。

26. ISO/TS 80004-1:2010

奈米科技 – 辭彙 – 第一部分：核心術語。(奈米物質的命名)

27. ISO/TS 80004-3:2010

奈米科技 – 詞彙 – 第三部分：碳奈米物質。(奈米物質的命名)

28. ISO/TS 80004-4:2011

奈米科技 – 辭彙 – 第四部分：奈米結構物質。

29. ISO/TS 80004-5:2011

奈米科技 – 辭彙 – 第五部分：生物/奈米的界面。

30. ISO/TS 80004-7:2011

奈米科技 – 辭彙 – 第七部分：醫療、健康及個人保養的應用。

**ISO/TC229 研究中的標準、指引及進行中的計畫 (ISO TC229 網站)**

● 奈米物質 EHS

1. ISO/NP TS 12901-2

基於“分組控制方法”工程奈米物質的職業風險管理的準則。

2. ISO/DTR 13329

奈米物質 – 物質安全資料表(MSDS)的準備。

3. ISO/NP TR 16196

奈米科技 – 工程奈米物質樣品製備方法與適當的劑量度量的指引。

4. ISO/DTS 16195

奈米科技 - 發展特性測試、性能測試與安全測試的奈米微粒及奈米纖維粉末的參考物質之通用需求。

● 奈米物質的量測

1. ISO/DTS 11931

奈米科技 - 奈米碳酸鈣。

2. ISO/DTS 11937

奈米科技 - 奈米二氧化鈦。

3. ISO/NP TR 16197

工程奈米物質毒性篩選方法的指引。

4. ISO/NP 16550

奈米微粒 - 用於奈米銀微粒行為以胞壁酸 (muramic acid)作為生物標靶的決定。

5. ISO/DTS 17200

奈米科技 - 奈米微粒粉末 - 分析與量測。

6. IEC/CD TS 62607-2-1

奈米物質製程 - 單壁奈米碳管 (CNT)的關鍵控制特性- 抵抗力。

● 奈米物質的命名

1. ISO/DTS 80004-6

奈米科技 - 辭彙 - 第六部分：奈米尺度的量測及儀器。

2. ISO/DTS 80004-8

奈米科技 - 辭彙 - 第八部分：奈米製程。

3. ISO/AWI TR 14786

奈米科技 - 奈米物質命名模式的架構。

4. ISO/NP TR 17302

奈米科技 - 確認用於人體保健中奈米科技應用的詞彙發展之框架。

● 奈米物質的規範

1. ISO/PRF TS 13830

人造奈米物質及其相關產品的標籤準則。

### 4.2.2 已取得的 ISO 標準之回顧

本團隊今年針對 ISO/TC229 已發表的標準，已針對 ISO/TR 10929:2012(E) 奈米科技-分析多壁奈米碳管樣本、ISO/TS 10798:2011(E) 奈米科技-使用掃瞄式電子顯微鏡與能量分散式 X 光分析儀量測單壁奈米碳管、ISO/TS 10868:2011(E) 奈米科技-利用紫外光/可見光/近紅外光吸收光譜測量單壁奈米碳管、ISO/TS 11888:2011(E) 測量多壁奈米碳管的介觀形狀因子、ISO/TS 13278:2011(E) 利用電感耦合電漿質譜法(ICP-MS)測量奈米碳管內的金屬雜質以及 ISO/TR 13014:2012(E) 奈米科技-用於毒理學評估的工程奈米物質物化特性分析指引等六篇已購買取得標準之回顧作回顧。六篇 ISO 標準回顧已整理如下。

#### 一、ISO/TR 10929 2012(E) 奈米科技-分析多壁奈米碳管樣本

多壁奈米碳管(Multiwall carbon nanotubes, MWCNTs)可被應用於許多工業領域，這種材料的優點在於其獨特的電子、電磁、熱、光學與機械特性，目前已發現多種不同的應用，像是場發射顯示器面板、強化的複合材料、多功能感測器或新型奈米邏輯電路的元件等等。在所有的的情況下，必須先適當地分析MWCNTs樣本的特性，才能生產出想要的產品。

本篇技術報告決定MWCNTs粉體樣本的基本性質與雜質的成分，並重點說明決定這些參數且適用於工業界的主要量測方法。本篇技術報告提供了對這類材料進行研究、發展與商業化的完整基礎，但樣本準備與量測標準程序不在本技術報告的範圍。以下為本篇報告的名詞縮寫的中英對照：

名詞縮寫對照：

- 原子吸收光譜法 (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)
- 熱差分析法 (Differential Thermal Analysis, DTA)
- 能量分散X光分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)
- 分析逸出氣體-氣相層析質譜法 (Evolved Gas Analysis-Gas Chromatograph Mass Spectrometry, EGA-GCMS)
- 氣相層析質譜法 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)
- 高效液相層析質譜法 (High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, HPLC-MS)
- 感應耦合電漿原子發射光譜儀/光學放射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy/Optical Emission Spectroscopy, ICP-AES/OES)

- 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)
- 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)
- 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)
- 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)
- X光繞射儀 (X-ray Diffractometry, XRD)
- X光螢光分析 (X-ray Fluorescence Analysis, XRF)

### MWCNTs的基本特性, 雜質成分與量測方法

MWCNTs粉體樣本的基本特性與雜質成分列於表4.2.2.1，可用工業上現有的方法測量這些特性和成分。分析時，樣本的採集與均勻性應加以考量，但在此不加以敘述。

表 4.2.2.1 多壁奈米碳管的特性, 雜質與量測方法(ISO/TR 10929:2012(E))

分類	特性與成分	量測方法
多壁奈米碳管	外徑	TEM, SEM
	內徑	TEM
	層間距離	XRD, TEM
	長度	SEM, TEM
	晶體結構的無序相	拉曼光譜(Raman spectroscopy), TEM
	氧化溫度	TGA/ DTA
雜質	非多壁奈米碳管型態的含碳物質	SEM, TEM, XRD, TGA
	金屬成分	ICP-AES/OES, AAS, ICP-MS, XRF, SEM/EDS
	多環芳香烴成分	HPLC-MS, GC-MS
	攝氏 100 度內的揮發物質	重量損失法, TGA, EGA-GCMS
	攝氏 100 度以上的揮發物質	重量損失法, TGA, EGA-GCMS
	灰分含量	重量損失法, TGA

### 特性測量概要

工業上可用於測量MWCNTs樣本特性的方法如下各節所示。樣本的準備與量測標準程序不包含在此份技術報告中。

#### 1. 外徑

MWCNTs的外徑定義為碳管中最外側石墨烯層的直徑長度，可利用TEM與SEM並輔以影像分析技術來加以量測。使用SEM量測取決於SEM儀器的解析度，SEM與TEM等量測方法均需要有適當的採樣、統計分析與校正程序。

ISO/TS 10797與ISO/TS 10798提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含如何使用TEM與SEM測量外徑。

## 2. 內徑

MWCNTs的內徑的定義為碳管中最內側石墨烯層的直徑長度，可用TEM輔以影像分析技術進行量測，TEM的量測需要適當的採樣、統計分析與校正程序。

ISO/TS 10797 提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含如何使用TEM來測量單壁奈米碳管的內徑長度。

## 3. 層間距離

MWCNTs的層間距離定義為碳管內部各鄰近石墨烯層間的距離。MWCNTs粉體樣本經適當採樣和統計程序後，可用X光繞射法與TEM來量測層間距離。

ISO/TS 10797 提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含如何使用TEM測量單壁奈米碳管的層間距離。

## 4. 長度

MWCNTs的長度定義為碳管兩端點間的長度，或是分岔結構的分枝根部到其尖端的距離。MWCNTs的長度可用SEM輔以影像分析技術來進行量測；若細或短的碳管其全長能落在TEM所能顯示的最大影像裡，那麼就可使用TEM量測長度。SEM或TEM測量都需要適當的樣本、統計分析與校正程序。測量MWCNTs長度的最大挑戰在於是否能將一根MWCNTs的兩個端點都捕捉在同一張照片上，不論是使用SEM或TEM，皆很難做到這一點。

ISO/TS 10797與ISO/TS 10798提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含如何使用SEM與TEM進行長度量測。

## 5. 晶體結構的無序相

MWCNTs晶體結構的無序相是因為碳管中幾何和化學成分與結構和排序良好的MWCNTs有異。典型的無序相為石墨結構的缺陷與非結晶碳的無序區域，這類無序相可能會影響MWCNTs的電、熱、機械與化學等特性，而無序的程度可利用拉曼光譜(Raman spectrum)來進行量化評估，利用可見雷射光(visible laser)來得到拉曼光譜，決定D頻帶(約 $1360\text{cm}^{-1}$ )與G頻帶(約 $1540\text{cm}^{-1}$ )的強度比值(D/G比值)可做為MWCNTs無序程度的資訊，D頻帶代表石墨結構的缺陷與無序結構，例如非結晶碳，G頻帶則源自排序良好的石墨結構，越低的D/G比值代表MWCNTs的無序程度越輕微。

測量前需要有適當地採樣、統計分析與校正程序。無序的程度也可透過TEM的原子尺度



觀察來進行定量評估。

## 6. 氧化溫度

MWCNTs的氧化溫度能提供關於成分缺陷方面的資訊，越低的氧化溫度意味著該MWCNTs樣本有較嚴重的晶體結構缺陷。將奈米碳管粉體樣本置於一個氧化環境中，溫度由室溫開始加熱到某個特定的溫度(例如攝氏900度或更高)，並以TGA與DTA等裝置量測，氧化溫度可由DTA數據曲線的放熱反曲點與TGA重量損失數據曲線的最大值來判斷。當樣本中含有大量的雜質時，數據就可能因為不同的雜質而出現多重氧化溫度。利用下一章MWCNTs雜質的量測方法，可完整記錄雜質的測量結果。動態的溫度變化較線性為佳。

ISO/TS 11308 提供單壁奈米碳管的特性量測指引，其中也包含了利用TGA量測氧化溫度的參考資料。

### *MWCNTs粉體樣本的雜質量測方法*

本報告確認了測定MWCNTs樣本的雜質的工業可用量測方法。樣本的準備與量測標準程序不包含在此份技術報告中。

#### 1. 非多壁奈米碳管型態的含碳物質

出現在MWCNTs樣本中的非多壁奈米碳管型態的含碳物質，例如非結晶碳或石墨薄片，可利用SEM、TEM、XRD與TGA等儀器找出，並經由適當地採樣與統計分析來進行含量的定性估算。

ISO/TS 10798提供單壁奈米碳管的特性量測指引，以及利用SEM和EDS測量MWCNTs中的非多壁奈米碳管型態的含碳物質。

#### 2. 金屬成分

金屬成分很可能是來自於製造MWCNTs的觸媒或基質。MWCNTs粉體樣本的金屬成分包含物種與含量兩種資訊。測量金屬成分可利用相關的參考物質以ICP-AES /OES、AAS、ICP-MS、XRF與SEM/EDS等儀器做分析，這些方法適用於不同的金屬成分。

ISO/TS 13278提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含使用ICP-MS測量金屬成分的方法。

#### 3. 多環芳香烴含量

多環芳香烴是典型非揮發成分，很可能是在MWCNTs粉體的製造過程中產生。層析分析方法可應用於量測碳管中的多環芳香烴含量，也可利用索氏萃取法(S Soxhlet extraction method)

萃取碳管樣本中的多環芳香烴。HPLC-MS與液體樣本注射式GC-MS也可用於分離多環芳香烴，並利用參考物質做含量分析。

#### 4. 攝氏100度內的揮發成分

將MWCNTs樣本置於惰性環境中，以室溫到攝氏一百度左右加熱，並保持同一溫度直到揮發性物質充分地揮發。假設樣品中沒有發生任何化學反應，樣本在加熱的過程中所損失的重量即為揮發物質。TGA可被用於量測揮發物質，揮發物質的成分常以加熱過程中的重量損失百分比來表示，當主要的揮發物質是水時，也常被稱作含水量。另外也可使用EGA-GCMS聯用的儀器來分析逸出的氣體。

ISO/TS 11308與ISO/TS 11251提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含如何使用TGA或EGA-GCMS來量測揮發物質。

#### 5. 攝氏100度以上的揮發成分

將MWCNTs樣本置於惰性環境中，從室溫加熱至研究需要的溫度(例如:攝氏900度)，並維持在該溫度直到揮發性物質充分地揮發。假設樣品中沒有發生任何化學反應，那麼於加熱的過程中所損失的重量即代表揮發成分。TGA可被用於量測揮發物質，而揮發物質的成分通常以加熱過程中的重量損失百分比來表示。也可使用EGA-GCMS聯用的儀器來分析逸出的氣體。

ISO/TS 11308與ISO/TS 11251提供單壁奈米碳管的特性量測指引，包含如何使用TGA或EGA-GCMS來量測揮發物質。

#### 6. 灰分含量

將MWCNTs樣本置於氧化環境中，將溫度從室溫加熱至高於燃燒溫度(約攝氏1000度或更高)，並保持該溫度直到樣本被燃燒殆盡，加熱後剩餘的重量稱作灰分含量。可利用TGA測量灰分的含量。灰分含量通常以燃燒後剩餘重量佔原始重量的百分比來表示。

註: 一般來說，用於生長MWCNTs的金屬觸媒會在這樣的溫度下被氧化，而成為灰分的主要成分

## 二、ISO/TS 10798:2011(E) 奈米科技-使用掃描式電子顯微鏡與能量分散式 X 光分析儀量測單壁奈米碳管

單壁奈米碳管(Single-Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)是由一種獨特形態的碳製成，具有吸引人的機械、熱與電子特性，是由碳原子以六角形網狀型態構成的中空管子，而 SWCNTs

的直徑介於 0.5 奈米至 3 奈米間，其長度可短至不足 1 微米，長至毫米範圍。

SWCNTs 可能的應用範疇涵蓋複合強化材料、藥物傳遞系統、電子裝置以及其他不勝枚舉的應用。SWCNTs 可在電子或機電裝置現址上(in situ)生成，或是藉由電弧、雷射或化學蒸氣沉澱等方法產生粉體。SWCNTs 的結構與製造詳情可參考相關文獻(Dai, 2002、Sinnott and Andrews, 2001)。

單壁奈米碳管的生產利用觸媒(金屬奈米微粒)成長的機制，這些金屬奈米微粒可在原材料中發現。原料也可能包含其他雜質，像是無機氧化物或不同奈米碳結構的物質(例如:富勒烯、奈米結晶碳、非晶質碳)。溶劑、酸與其他化學藥劑可被用於純化未經加工的單壁奈米碳管原料，在純化的過程中可減少或去除雜質，純化的方法包含利用酸洗法(Rinzler et al., 1998)、氣相氧化法(Dillon et al., 1997)、微過濾法(Bandow et al., 1997)以及管柱層析法(Duesberg et al., 1998)等等。儘管可利用純化的方法來降低雜質，純化卻會使單壁奈米碳管長度變短、與酸產生官能化反應、糾纏在一起或是損壞碳管管壁結構而影響材料的特性。

為了分析未經加工與純化後(經加工)的單壁奈米碳管材料，可使用高解析度掃描式電子顯微鏡(High Resolution Scanning Electron Microscope, HRSEM)技術，這項技術極為有用，可鑑別出高長寬比(high-aspect ratio, 奈米碳管的長度除以直徑)的奈米碳管與其他非絲狀碳雜質。掃描式電子顯微鏡為主的能量分散式 X 光(SEM-based energy dispersive X-ray spectrometry)分析儀也可用於確認材料中的觸媒與無機雜質的元素組成。

這份技術說明書以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)與能量分散式 X 光分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)，建立型態分析方法，及未經加工與純化後(經加工)的單壁奈米碳管粉末與薄膜內的觸媒與其他無機雜質的元素組成的鑑定方法。本技術說明書中用於分析單壁奈米碳管的方法也可應用於分析多壁奈米碳管。

## 概論

### 1. 掃描式電子顯微鏡分析

利用掃描式電子顯微鏡鑑別奈米碳管樣本中單壁奈米碳管、其他型式的碳與雜質間的差異。單壁奈米碳管的直徑可為 3 奈米至不足 1 奈米，而其長度則有極大的變異，有時可大於 10 微米。奈米碳管奈米級的直徑會使微粒間產生極大的吸引力，而極長的奈米碳管則很容易纏在一起;因此，通常可發現數量龐大的奈米碳管糾纏在一起而呈現束狀或繩索狀，聚集後的

碳管尺度則遠遠大於個別的碳管尺度。

## 2. 能量分散式X光分析

能量分散式X光分析儀可用於測定奈米碳管樣本中非碳雜質的元素成分，所有最先進的電子掃描式顯微鏡/能量分散式X光分析系統(SEM/EDX systems)都可用於檢測碳元素，對於材料中的雜質(例如：殘留的催化劑、介面活性劑及與酸產生的官能化物質)也具有很好的敏銳度。供應商有提供利用測得的X光光譜計算半定量數據的先進軟體，而不需使用標準品。

## 3. 與多壁奈米碳管分析有關的事情

多壁奈米碳管(MultiWall Carbon Nanotubes, MWCNTs)是由巢狀且同心或近似同心的石墨烯薄片所組成，薄片的間距與石墨碳層結構的間距相似。多壁奈米碳管的管壁結構是由多層石墨烯所構成，層數可為兩層、三層至數層，因為層數多，所以它們的外徑(outer diameter)相當大，多半落在 10 至 15nm 之間，比高解析度掃描式電子顯微鏡的最小型探針的直徑(通常是 1nm)還要大很多。分散與製備樣本的方法也與單壁奈米碳管類似，因此，所有用於單壁奈米碳管的 SEM/EDX 分析方法皆可應用於多壁奈米碳管的分析。

註一：多壁奈米碳管的管壁層間距離為 0.335 奈米，與石墨的碳層間距相近，因此多壁奈米碳管的外徑( $D_0$ ，單位為奈米)可以下式表示：

$$D_0 = D_i + 2(n-1)x \quad (4.2.2.1)$$

式中各參數為：

$D_i$ =內徑(inner diameter)(奈米)

$n$ =管壁層數

$x$ =層間距離(奈米)

註二：有關分析多壁奈米碳管的更多資訊可參考 ISO/TR 10929

## 4. 其他輔助分析方法

目前也需要一些其他的分析技術來測定奈米碳管材料重要特性，例如奈米碳管精確的管壁結構、缺陷程度、直徑分佈以及雜質的含量，而這些分析技術常用於輔助單壁奈米碳管的 SEM/EDX 分析，本報告的附件提供了一些單壁奈米碳管分析技術的範例(詳見 ISO/TS 10798:2011(E)的附件C.3)。

## 樣本的製備方法

### 1. 預防措施與安全顧慮

本份報告建議只有受過訓練的科研人員才可操作含奈米碳管的材料，奈米碳管或其他種類的奈米微粒的樣本製備應符合適當的安全程序，過程中應佩戴個人防護配備，包含拋棄式的防護手套、護目鏡、實驗衣及過濾口罩等等，而樣本的製備應在裝有合適的空氣過濾器的通風櫃裡進行，以避免吸入任何奈米碳管粉塵。

### 2. 樣本的鍍膜影響

使用高解析度影像分析單壁奈米碳管時，應避免使用蒸發或濺鍍鍍膜的樣本，因為濺鍍鍍膜產生的物質會模糊高倍率影像，且可能會與不好的非晶質碳鍍膜(於製程中產生)搞混。下列為為經鍍膜的單壁奈米碳管之高解析度掃描式電子顯微影像範例。

#### 人工金/鈀鍍膜的單壁奈米碳管之高解析度掃描式電子顯微影像

圖 4.2.2.1 為置於絕緣基底上且不含金/鈀導電鍍膜的單壁奈米碳管樣本之高解析度電子掃描式顯微影像，影像中的亮點為被電子束充電的絕緣部分，可能是由殘留的觸媒或塗層中的分散劑所造成。

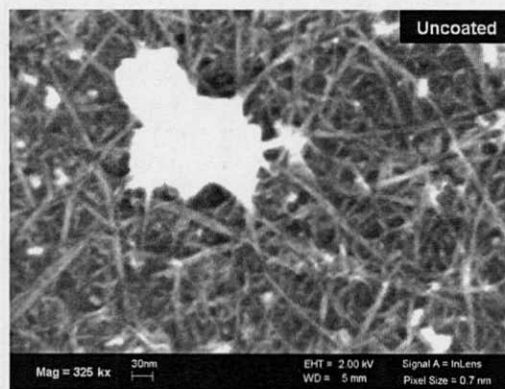


圖 4.2.2.1 置於絕緣基底上之未鍍膜的單壁奈米碳管材料的高解析度掃描式電子顯微影像 (ISO/TS 10798:2011(E))

圖4.2.2.2為圖4.2.2.1的樣本經金/鈀濺鍍後之高解析度掃描式電子顯微影像，可發現金/鈀鍍膜造成的奈米碳管粗化效應(Coarsening effect)，影像顯示金/鈀微粒的大小約為3奈米至5奈米。

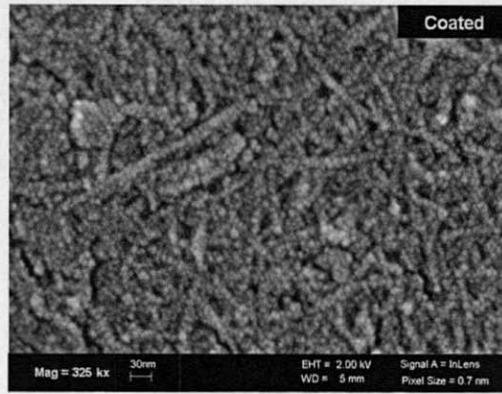


圖 4.2.2.2 置於絕緣基底上之金/鈀濺鍍的單壁奈米碳管材料的高解析度掃描式電子顯微影像 (ISO/TS 10798:2011(E))

3. 掃描式電子顯微鏡/能量分散式X光分析的樣本製備

(1) 樣本製備程序

可靠的掃描式電子顯微鏡/能量分散式X光分析量測是建立在一致的樣本處理與製備方法的基礎上，Decker et al., 2009記載了詳細的樣本製備程序，以得到單壁奈米碳管之可重複的特性分析結果。

(2) 樣本的選擇

圖 4.2.2.3 為採樣的流程圖，一開始是作業場所的大樣本(Field Sample)，然後從中為實驗室子樣本(Sub Sample)，分析用的樣本則僅需更少的樣本即可完成一些物化實驗測試。圖中所列的樣本選擇程序僅限於供掃描式電子顯微鏡/能量分散式 X 光分析測試的供試分樣(Test Portion)。

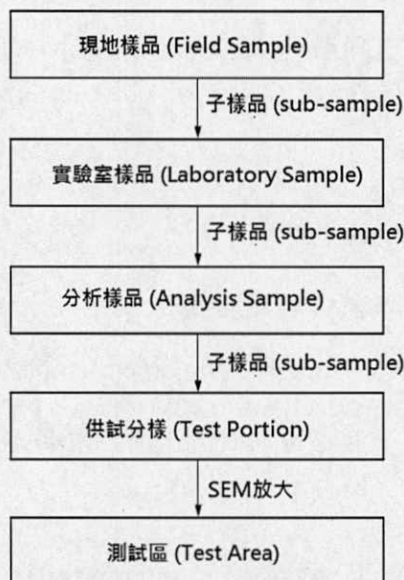


圖 4.2.2.3 掃描式電子顯微鏡/能量分散式 X 光分析樣本之採樣流程圖(ISO/TS 10798:2011(E))



圖4.2.2.4為典型的掃描式電子顯微鏡樣本試樣座(sample stub)，大小可為直徑10毫米至25毫米。同一組樣本中，三組不同的供試分樣應在同一個樣本式樣座上做分析(如圖所示)，不然可能就得準備三個不同的樣本試樣座。分析樣本時，應如同採樣般完全隨機(completely randomize)地選擇供試分樣，例如在採樣前搖動瓶身使內容物達到均質混和的狀態，或是將樣品分散於一種溶劑中(詳見本技術說明書5.3.3)

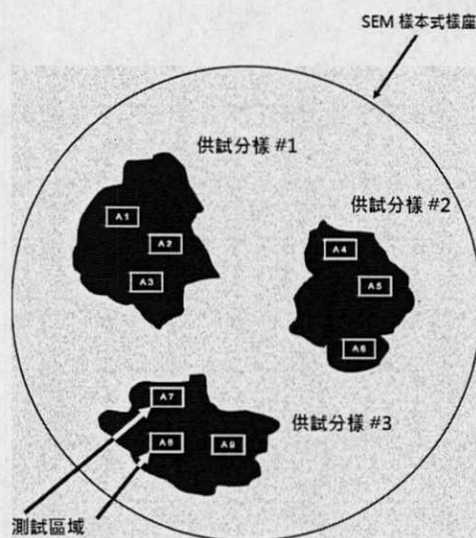


圖 4.2.2.4 掃描式電子顯微鏡採樣方法示意圖(ISO/TS 10798:2011(E))

### (3) 奈米碳管樣本的種類

掃描式電子顯微分析的樣本準備方式與相關的技術是根據材料的物理狀態來決定，奈米碳管樣本的種類有：

- i. 以奈米碳管製成的乾燥墊，有時稱作”巴克紙(bucky paper)”
- ii. 粒狀物或軟質的團聚粉末
- iii. 鬆散的粉末
- iv. 奈米碳管分散於一種液體中的溼粉末

### 4. 掃描式電子顯微分析之樣本準備與相關技術

#### (1) 雙面碳導電膠帶(乾法) (Double-sided Carbon tape method (dry method))

相關程序可用於供掃描式電子顯微分析的巴克紙、粒狀物或是團聚的奈米碳管粉末(詳情參考技術說明書)。

#### (2) 粉體壓入錫箔法(乾法) (Pressing powder into indium foil)



相關程序可用於供掃描式電子顯微分析的粒狀物、團聚物或乾燥的奈米碳管粉末(詳情參考技術說明書)。

### (3) 溶劑分散法(濕法) (Solvent dispersion on suitable substrates (wet method))

相關程序可用於濕的奈米碳管粉末，或是分散於液體中的奈米碳管粉末。基板(substrate)建議使用小片的拋光矽晶圓，也可使用其他種拋光基板，如乾淨的銅製或鋁製的掃描式電子顯微鏡樣本試驗座(詳情參考技術說明書)。

如果使用能量發散式 X 光分析，則應進一步確認基板清潔後的成分，以避免置於基板上的 SWCNTs 粉體含有可能的觸媒或污染元素。此外，可能需要更多種的基板與採樣方法來避免能量發散式 X 光分析時的元素干擾。

#### 掃描式電子顯微分析的量測步驟

每個供試分樣最少應分析一個測試區(如圖4.2.2.4中的A1、A4、A7)，當有必要時應增加測試區數量(如圖4.2.2.4中的A2、A5、A8，如有必要則再增加，如A3、A6、A9)。當使用高解析度掃描式電子顯微鏡作分析時，應盡量使用低加速電壓(low accelerating voltage, 1仟伏特至2仟伏特)、低工作距離(low working distances, 3微米以下)以及低電子束電流(low beam current, 約4微微安培)。

掃描式電子顯微分析應最少要有六種放大倍率(如表4.2.2.2所示)，若有必要，也可能需要其他的放大倍率以得到最清楚的奈米碳管結構影像。在每個放大倍率中，影像拍攝應使用二次電子影像(secondary electron image, SEI)與背向散射電子影像(backscattered electron image, BEI)獲取模式(共有36張掃描式電子顯微影像)。從三個供試分樣得到的影像應在相同的倍率下作比較，以盡量達到潛在均質性(potential uniformity)，若發現影像中有差異，應再記錄額外的測試區。記錄的影像也應註明原始倍率、加速電壓大小與標記刻度尺寸。掃描式電子顯微鏡應以經認證的參考物質(certified reference material, CRM)做校正，以符合ISO 16700。

有關掃描式電子顯微分析步驟的詳情，與能量分散式X光分析的量測步驟，以及更進一步的數據分析、結果解析與探討量測時的不確定因素等，可參考技術說明書。

表4.2.2.2 SEM與EDX分析的建議解析度(ISO/TS 10798:2011(E))

SEM 分析的建議解析度	EDX 分析的建議解析度
×1000	×200 to ×500
×5000	×1000 to ×5000
×10000	×30000 to ×50000
×25000	
×50000	
×100000	

註一：對於超高品質影像、經稀釋的單或多壁奈米碳管、單壁奈米碳管裝置或個別的壁奈米碳管，則需要更好的解析度與放大倍率(大於×500000)。

註二：含雜質、樣本的帶電或漂移可能會降低放大倍率的效果。

註三：比較不同樣本的影像時，建議使用一系列的放大倍率以顯示鑑定的特性。當放大倍率增加時，可觀察的面積將隨之縮小，此時可看到單壁奈米碳管更細部的結構。

### 三、ISO/TR 13014:2012(E) 奈米科技-用於毒理學評估的工程奈米物質物化特性分析指引

近幾年來，隨著奈米材料及其相關的產品在日常生活的使用上與日俱增，人們也開始意識到這些奈米物質的暴露可能對人體健康或環境造成的衝擊，特別是奈米物體及其相關的團粒和聚集體(nano-object, and their agglomerates, and aggregates, NOAA)。過去已有許多學者針對 NOAA 進行相關的毒理學研究，然而大部分的研究並未提供受測物質詳細的物化特性。針對受毒性測試物質進行詳細的物化特性分析是相當重要的，此物化特性分析不只可使測試人員更精確辨識毒性測試物質的物種，也有助於了解奈米物質的毒性。此份技術報告主要目的在協助專家學者在進行毒理學測試之前，先讓他們了解並辨識這些待測奈米物質的相關物化特性。

圖 4.2.2.5 為奈米物質物化特性分析在毒理學測試中之流程圖。本團隊也將說明此份技術報告中(1) NOAAs 於毒理測試架構中的物化特性角色、(2)毒理測試前重要的物化特性評估、以及(3)評估這些物化特性所需量測的項目等相關資訊。

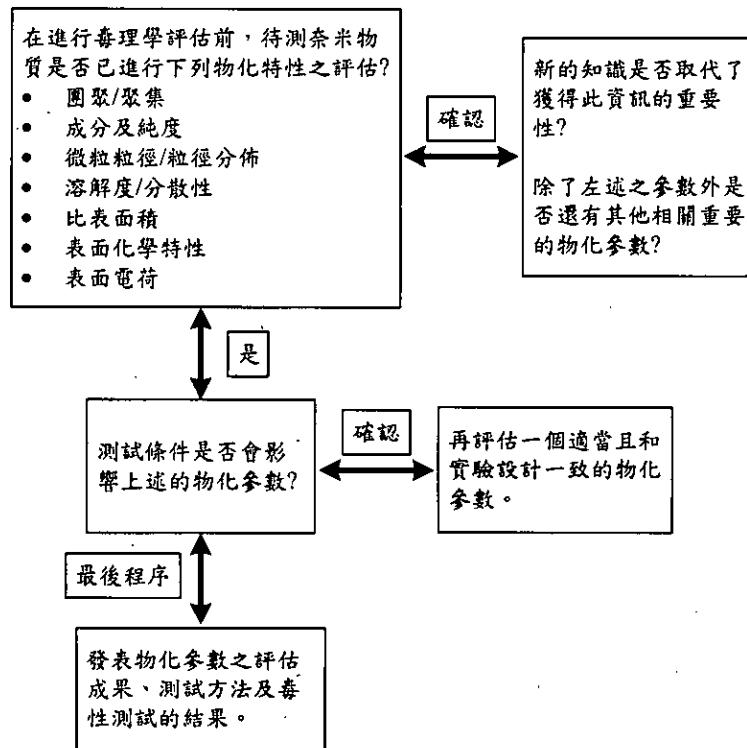


圖 4.2.2.5 毒理學測試中奈米物質物化特性分析之流程

### 微粒大小與粒徑分佈

此項參數除了會影響奈米物質在介質中聚集的情況也會改變微粒的成長及溶解程度。溶解在毒理學生物測試系統中的奈米物質，可能會因為吸收了其他物質而改變粒徑大小或粒徑分佈進而影響其在該測試系統中的反應。因此在毒理測試中，微粒大小或粒徑分佈的量測需在和測試條件相同的情況下進行，以確保量測的結果能真實反映待測物在測試系統下的情況。此特性的主要量測參數為等球體直徑(equivalent spherical diameter, m)、單一或多個特定微粒幾何面相的長度(m)、微粒粒徑分佈和其粒徑峰值的數目及峰值的寬度(GSD)。

### 微粒在介質中聚集/團聚的情形

微粒經由聚集(aggregate)或是團聚(agglomerate)作用形成體積較大的微粒稱之為二次微粒(secondary particle)，而兩種作用的差別在於聚集微粒是微粒之間有較強的黏著力，結構較為緊密，讓聚集體的表面積遠小於這些聚集體中初始微粒(primary particle)表面積的總合；而在團粒中，初始微粒之間的附著力較弱，造成整體結構較為鬆散，進而使團聚體的表面積和團聚體中初始微粒表面積的總合相近。由於團粒在破碎之後會變為聚集微粒、較小的團粒或是更小的初始微粒，因此在量測聚集或團粒的相關參數時，需在相關的生物測試介質如血清或是組織培養液中進行。主要的量測參數為聚集微粒的粒徑(m)、聚集或團粒數目和初始微粒

數目的比值、單一聚集或團粒內含的初始微粒數目、單一聚集或團粒中初始微粒的粒徑分布及數目分布。

### 微粒形貌

微粒的長寬比(aspect ratio)對人體健康有潛在的影響性，例如 Poland et al. (2008)的動物實驗結果顯示，一些具有高長寬比的奈米纖維(nanofibres)在吸入動物體後會有潛在的類石棉反應(asbestos-like response)。此外，NOAAs 的形貌也會影響其被吸入人體後的沉積或吸收機制。此特性的主要量測參數為一些和粒徑大小無關的形貌描述參數(size-independent descriptor)，如長寬比(m/m)及碎型維度(fractal dimension)，或是這些和粒徑大小無關之形貌描述參數的分布。

### 微粒的表面積、質量比表面積或是體積比表面積

化學反應通常會在微粒的表面上進行，因此在相同的總體積之下，具有較高表面積的樣本通常會具有較高的化學反應性。此特性也使得表面積和毒理學及生態學風險評估的許多參數息息相關。比表面積定義為單位質量的表面積( $m^2/g$ )或是單位體積的表面積( $m^2/cm^3$ )。

### 成分

目前已有完整的奈米物體的化學成分及晶型結構資料庫，可供許多分子尺度下之毒性決定因子，因此提出樣本全部的化學成分與晶型結構資訊十分重要。主要的量測參數為樣本中的元素或分子及其數目，資訊呈現的方式以化學式輔以其他的資訊如比化學劑量(specific stoichiometry)、晶態(crystalline state)、結晶結構(crystallographic structure)、原子或元素的化學鍵結狀態以及分子結構的旋向性(handedness)等。

### 表面化學特性

NOAAs 在吸附蛋白質後會改變其表面的化學特性，許多研究也針對此蛋白質吸附對於 NOAAs 的表面化學特性及活性的影響進行探討。過去的研究結果顯示，生物細胞對 NOAAs 的反應主要受制於表面吸附分子層的影響。不同的官能基在和 NOAAs 表面結合之後，也會產生許多交互作用，進而對 NOAAs 進入生物體內的途徑，進入體內後在器官內的分布、NOAAs 在自然水體環境中的宿命、膠體的穩定性、目標細胞或組織的暴露等問題產生關鍵性

的影響。此外，官能基也會影響 NOAAs 的物化特性，如微粒團聚、揚塵現象、微粒的界達電位(zeta potential)、比表面積及水溶性。另一項 NOAAs 的重要表面化學的特性為親疏水性，該特性可控制 NOAAs 表面和水的作用。一般來說，生物學的應用上會以親水性的 NOAAs 為主，但 Bosi et al. (2004)的研究顯示，一種同時具有親疏水性的陽離子類富勒烯物質會破壞紅血球的細胞膜。此特性的主要量測參數為元素及分子的富集比(abundance unit, mole/mole)，包括具有不會形成不同相之化學反應性物質的固定層厚度、分子數目/表面積、束縛分子數目/理論上完美反應的束縛分子數目。

### 表面電荷

在膠體系統中，NOAAs 的表面電荷係由計算界達電位而得，其中界達電位之定義為膠體系統中膠體粒子上累積的離子所引發的靜電壓。界達電位會影響 NOAAs 在生物系統中的累積速率，進而造成 NOAAs 在系統中可能顯現出毒性。此外，該特性也和膠體懸浮液的穩定性有關，它代表懸浮液中相鄰且帶相似電量之微粒間的斥力。對於夠小的分子或是微粒，高界達電位會使得它們在懸浮液中保持穩定，反之當界達電位較小時，微粒間的凡得瓦爾力會大於界達電位所產生之斥力，進而讓懸浮液中的微粒絮凝。某些低離子強度(小於 0.1 M)高於 1 價的離子會結合在奈米微粒上，並使其界達電位迅速地增加。在毒理學中，界達電位(表面電荷)對於以下的作用將扮演關鍵的角色：(1)溶液中之膠體間受 pH 值或是離子強度而影響的相互作用，(2)透過帶電之薄膜進行質傳模擬暴露的生物可用率。此特性的主要量測參數為單位微粒表面積的淨電荷(net charges)(Coulomb/m<sup>2</sup>)以及界達電位(V)。

### 溶解度/分散度

溶解度之定義為某種物質(溶質)在另一種物質(溶劑)中的溶解程度，通常會受到溫度、壓力及 pH 值的影響。當一 NOAA 可溶於某種生物或環境介質中，則勢必會在體內(in vivo)或體外(in vitro)測試系統中以分子或離子的形式呈現。此外，可溶性的奈米物質相較於較大粒徑的相同物質也會有更快的溶解速率。在毒性的觀點上，物質在油或水中的溶解性是相當重要的，此特性會影響其在生物或環境系統中的分佈。

分散性之定義為粒狀物質可均勻且穩定分佈至另一物質中的程度。當某一 NOAAs 在毒性測試中顯示其免疫及發炎的反應和粒徑大小有關時，微粒的分散性將變得相當重要。此兩種特性的主要量測參數為在特定的溫度壓力下，該溶質在單位質量或單位體積的溶劑中可溶解的最大質量，單位為(kg/kg)、(kg/m<sup>3</sup>)或(mole/mole)。

#### 四、ISO/TS 10868:2011(E) 奈米科技-利用紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜儀測量單壁奈米碳管

這份技術規範提供利用光學吸收光譜儀分析單壁奈米碳管(single-wall carbon nanotubes, SWCNTs)複合物的指引，旨在敘述一項量測奈米碳管的直徑、純度與金屬成分佔單壁奈米碳管總重的比例。直徑分析適用於直徑為 1nm 至 2nm 的奈米碳管。

除非樣本在生產後有經過處理，否則所有的單壁奈米碳管樣本都會含有半導體和金屬單壁奈米碳管、含碳雜質及其他元素。利用紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜量測單壁奈米碳管的帶間光躍遷機制(interband optical transitions)，可得到量測單壁奈米碳管樣本的重要定量與半定量等資訊，例如平均直徑、純度與金屬成分佔單壁奈米碳管總重的比例。

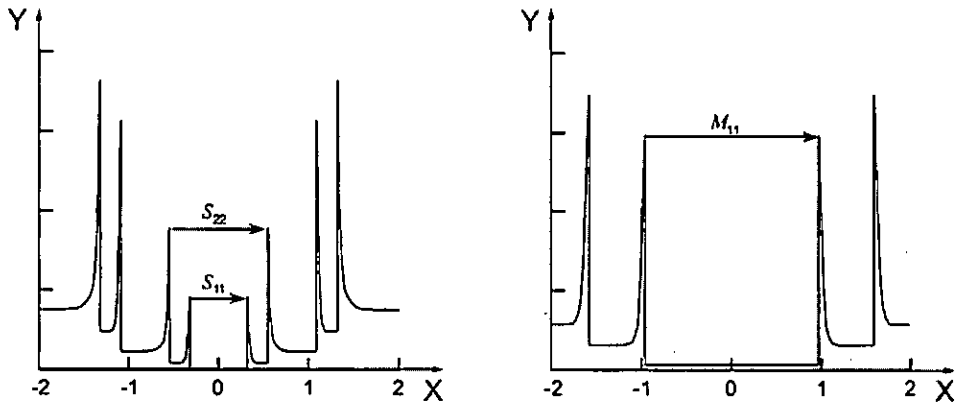
##### 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜

一個強度為  $I$  的光以特定波長  $\lambda$  穿透一個樣本先被量測，然後再與樣本前的入射光強度  $I_0$  作比較，得到的透光率(transmittance)以  $I/I_0$  表示，或吸光率  $A$  (absorbance)以  $-\log(I/I_0)$  表示，而某特定化合物的吸光率-波長分佈圖則稱作吸收光譜。

註：嚴格來說，只有在可忽略光反射(reflectance)時，透光率與吸光率才會有正確的關聯。

##### 單壁奈米碳管之紫外光-可見光-近紅外光光譜中的光學吸收峰

圖 4.2.2.6 為金屬性與半導體的單壁奈米碳管的電子態密度(electronic density of states 或 electronic DOS)圖，呈現一系列峰狀的維范霍夫奇點(*Van Hove Singularity, VHS*)。單壁奈米碳管的光學吸收峰(optical absorption peak)是由維范霍夫奇點間的電子躍遷(electronic transitions)所造成，如圖 4.2.2.6 的箭頭所示，圖 4.2.2.6(a)中的  $S_{11}$  與  $S_{22}$  分別代表半導體的單壁奈米碳管之第一與第二帶間躍遷所造成的能量吸收，圖 4.2.2.6(b)中的  $M_{11}$  代表能量吸收發生於金屬性單壁奈米碳管之第一帶間躍遷。



a) 半導體的單壁奈米碳管之電子態密度 b) 金屬性單壁奈米碳管之電子態密度

關鍵字:

X 能量(eV)

Y 電子態密度(任意單位)

S<sub>11</sub> 半導體的單壁奈米碳管的第一帶間光躍遷

S<sub>22</sub> 半導體的單壁奈米碳管的第二帶間光躍遷

M<sub>11</sub> 金屬性單壁奈米碳管的第一帶間光躍遷

註: 請參考Saito et al.,1998

圖 4.2.2.6 接近費米能階(Fermi Level)的單壁奈米碳管電子態密度圖

為了說明單壁奈米碳管的吸收光譜，常會使用區域折疊法(zone-folding method)來計算能帶結構(band structures)，而單壁奈米碳管的電子結構一般會以緊束近似法(tight binding approximation)描述的二維石墨層來表示(如式 4.2.2.1 所示):

$$E_{2D} = \pm\gamma \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \left[ \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^2 \right\} \quad (4.2.2.1)$$

式中

E<sub>2D</sub> 為單一石墨烯層的二維電子能量分散關係

a 為晶格參數

k<sub>x</sub> 與 k<sub>y</sub> 為互逆的單位向量分量

γ 為重疊積分(overlap integral)

#### 單壁奈米碳管的直徑與光學吸收峰之間的關聯

在一個單純的緊束近似法理論中，假設電子能帶結構是從每個共軛碳原子的p-軌道(pure



p-orbital)產生，低能帶能隙(low-energy band gap)可以一個簡單的解析式來表示。在此情況下，與電子躍遷(electron transitions)對應的能隙可以下列公式計算：

$$E_g(S_{11}) = \frac{2a\gamma}{d} \quad (4.2.2.2)$$

$$E_g(S_{22}) = \frac{4a\gamma}{d} \quad (4.2.2.3)$$

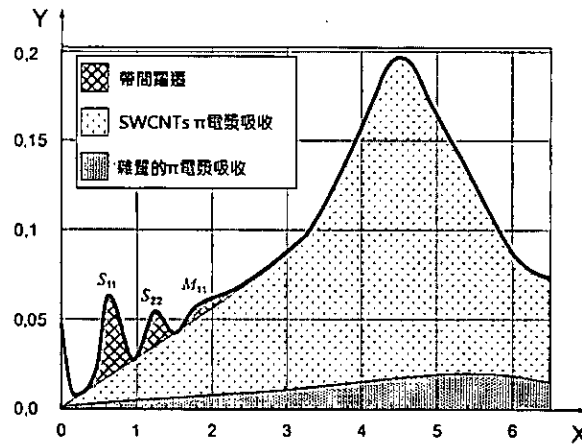
$$E_g(M_{11}) = \frac{6a\gamma}{d} \quad (4.2.2.4)$$

式中  $E_g(S_{11})$ 、 $E_g(S_{22})$  與  $E_g(M_{11})$  分別代表與  $S_{11}$ 、 $S_{22}$  與  $M_{11}$  躍遷對應的能隙， $d$  代表單壁奈米碳管的直徑。

式 4.2.2.2 至式 4.2.2.4 顯示了直徑與光學躍遷能量(及與峰值波長)之間的簡易關係，這使得單壁奈米碳管的平均直徑可利用維范霍夫奇點間的光學躍遷產生的吸收光譜來分析，此分析方法須在某些限制的前提下才可提供有關直徑的訊息，其中一項限制就是分析的峰必須能解析清楚。

#### 光學吸收峰區(optical absorption peak areas)中的雜質指標推導

如前一節所述，單壁奈米碳管的特定吸收(specific absorptions)源自於維范霍夫奇點間的帶間躍遷，這些吸收峰通常可在可見光-近紅外光區觀察到；相反的，在紫外光區大部分的單壁奈米碳管的光學吸收發生在 200nm 至 300nm 的波長間(Kataura et al., 1999)，且由  $\pi$  電子系統(或稱  $\pi$  電漿)的集合激發態(collective excitations)所致，可在大多數的石墨化合物中發現這種吸收峰(Kataura et al., 1999)；因此，大部分單壁奈米碳管樣本的  $\pi$  電漿吸收都是由單壁奈米碳管與含碳雜質造成，且  $\pi$  電漿吸收的波長範圍極廣，會與上述的單壁奈米碳管特定吸收峰重疊而成為延伸到可見光-近紅外光及紅外光區且無法辨認的背景(featureless background)。總而言之，單壁奈米碳管樣本在可見光-近紅外光區的吸收光譜是由半導體的單壁奈米碳管和金屬性單壁奈米碳管的帶間躍遷與  $\pi$  電漿吸收所組成(如圖 4.2.2.7)。



關鍵字  
X 光子能量  
Y 吸收率(吸收單位)

註一: 各吸收峰的吸收率為任意單位

註二: 詳情請參考Nist, 2008

圖 4.2.2.7 典型的單壁奈米碳管樣本紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜

圖4.2.2.7中， $S_{nn}$ 、 $M_{11}$ 與 $\pi$ 電漿的吸收產生吸收峰面積(absorption peak areas)，分別以 $AA(S_{nn})$ 、 $AA(M_{11})$ 與 $AA(\pi)$ 表示；此外，總吸收(total absorption)為 $AA(S_{nn})$ 與 $AA(\pi)$ 的總和或 $AA(M_{11})$ 與 $AA(\pi)$ 的總和，並以 $AA_t$ 表示(詳見本技術說明書的Annex B)。只要關注的樣本具有相似的平均直徑與直徑分佈，那麼 $AA(S_{nn})$ [或 $AA(M_{11})$ ]與 $AA_t$ 的相對強度就可做為純度指標 $P_i(S_{nn})$ 或 $P_i(M_{11})$ [Nist, 2008與Itkis et al., 2005]，並可由下式計算：

$$P_i(S_{nn}) \text{ or } P_i(M_{11}) = \frac{AA(S_{nn} \text{ or } M_{11})}{AA_t} \quad (4.2.2.5)$$

式4.2.2.5可在某些限制前提下提供有關純度的訊息，其中一項限制就是必須要清楚地決定這些分析用到的峰，另一項限制為樣本間的平均直徑與分佈必須要與峰出現的位置所決定的值相近。

註：表面活性劑或分散劑會增加光譜的複雜度。

#### 利用光學吸收峰面積推導金屬性單壁奈米碳管的比例

類似上一段落所述，半導體單壁奈米碳管與金屬性單壁奈米碳管的吸收峰面積分析可做為金屬性奈米碳管佔總單壁奈米碳管比例的指標，如式4.2.2.6所列：

$$R_{\text{Metal}} = \frac{AA(M_{11})}{AA(S_{11})+AA(M_{11})} \quad (4.2.2.6)$$

式4.2.2.6也可轉換成 $AA(S_{22})$ 與 $AA(M_{11})$ 的函數，如式4.2.2.7:

$$R_{\text{Metal}} = \frac{AA(M_{11})}{1.2AA(S_{22})+AA(M_{11})} \quad (4.2.2.7)$$

式4.2.2.7較常被使用，因為式4.2.2.6中的 $AA(S_{11})$ 對電荷轉移較敏感[Kazaoui et al., 1999]。

不過，由於對 $M_{11}$ 與 $S_{11}$ 區中合併的分子消光係數(integrated molar extinction coefficients)沒有透徹地瞭解， $R_{\text{Metal}}$ 並沒有確切地表示金屬性單壁奈米碳管的比例;至於直徑分佈為1.1奈米到1.3奈米的單壁奈米碳管粉體樣本，式4.2.2.6與式4.2.2.7則可提供實際的金屬性單壁奈米碳管的比率，因為實驗上已確定這些係數是相等的[Miyata et al., 2008]。

$R_{\text{Metal}}$ 在某些限制下仍可做為比較不同樣本間的金屬性單壁奈米碳管所佔比例的指標，其中一項特性為必須清楚地決定所有需要用到的峰，另一項限制為樣本間的平均直徑與分佈必須要相似。

註: 絕大多數的單壁奈米碳管紫外光/可見光/近紅外光吸收光譜會出現分離的峰群，每一個峰群都是由金屬性或半導體性成分中的光學躍遷所造成;不過，就現階段而言，因為實驗上的困難，例如無法找到它們的消光係數，以及無法明確地做背景減贅(background subtraction)，所以目前利用光譜分析來決定它們的成分比例是不可能的。對於各成分相對較大量的情況下，使用標準樣品或許仍可做定性上的比較，例如在等量綜合機率法(equal synthetic probability)的假設下，可理論上推測某些單壁奈米碳管樣本有33%的比例[Wildoer et al., 1998]，或是利用特殊的分離程序而得到具有百分百比例的樣本[Miyata et al., 2008]，可用做參考樣本。

### 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀

一台經過校正的標準分光光度計(spectrophotometer)應可使用於涵蓋紫外光到近紅外光的波長範圍。波長的長度上限應至少大於3000奈米以涵蓋直徑超過2.5奈米的單壁奈米碳管，分光光度計使用前應先開啟1小時，以穩定基線(baseline)。

### 樣本的製備方法

因為所有的單壁奈米碳管樣本一般是做成粉末狀或固體聚集物，所以必須把它們處理成可用光學吸收量測的型態。單壁奈米碳管於液相或固相媒介中的均質性、無散射性與穩定的分散性很利於光學吸收量測，製備時需要使用一種溶劑與一種分散劑。溶劑或分散劑本身的光學吸收會擾亂單壁奈米碳管的光譜量測，因此必須適當地選擇這些物質，如下所述。

為了量測平均直徑與金屬性單壁奈米碳管的比例，應使用具有高分散能力的水或重水(D<sub>2</sub>O)與水溶性界面活性劑；此外，在量測波長介於紫外光/可見光至1800奈米的範圍時，應使用在此範圍呈現光學透明的重水，但是當波長大於1800奈米時，這類光學透明的溶劑不再適用，此時應改用固態薄膜(solid films)，使單壁奈米碳管在此均勻分散。因為吸收峰的位置主要由直徑決定(如單壁奈米碳管的直徑與光學吸收峰之間的關聯的段落所述)，所以可做為單壁奈米碳管直徑的指引。如果奈米碳管的直徑小於1.4奈米，應使用液體分散法(liquid dispersion)；若直徑等於或大於1.4奈米，或是不清楚長度大小，則應使用固體分散法(solid dispersion)。

單壁奈米碳管的重水分散準備步驟與單壁奈米碳管的固態薄膜準備步驟詳情可參考本技術說明書[ISO/TS 10868;2011(E)]。量測雜質指標時，為了有效地分散單壁奈米碳管與含碳雜質，應使用DMF(dimethylformamide，二甲基甲醯胺)分散法而非使用水性分散法，DMF分散法的準備步驟可參考本技術說明書[ISO/TS 10868;2011(E)]。

### 光學量測的程序與環境

使用紫外光-可見光-近紅外光光譜儀量測吸收光譜。使用液體樣本時採用石英比色管(quartz cuvettes)。使用薄膜樣本時，以機械方法將之固定於光譜分析儀的樣本量測箱(sample compartment)中。原則上，定義一個單壁奈米碳管樣本的吸收光譜時，須要與一個適當的對照組做比較；使用液體樣本時，應使用一種分散劑濃度與液體樣本相同但不含單壁奈米碳管的溶液做為對照組；使用薄膜樣本時，應使用一個厚度與薄膜樣本相同但不含單壁奈米碳管的薄膜做為對照組。

### 光學吸收量測的不確性

在使用光吸收量測單壁奈米碳管時，目前應考量的不確定性如下所列：

1. 樣本中的單壁奈米碳管束狀物造成的寬化效應(broadening effect)
2. 樣本中的雜質(包含多壁奈米碳管)引起的光吸收
3. 與樣本中單壁奈米碳管直徑分佈有關的統計性不確定性

4. 與方程式(如式4.2.2.5、4.2.2.6、4.2.2.7等)的推導有關的系統誤差與統計上的不確定性
5. 奈米碳管長度與光學特性之間的相關性造成額外的不確定性
6. 溶液中微量的水分會引起近紅外光區的偽吸收(spurious absorbance)
7. 當商用光譜儀的近紅外光偵測器更換為紫外光-可見光偵測器時，會引起光譜與基線的不確定性。

單壁奈米碳管的直徑量測、雜質指標的測定與金屬性單壁奈米碳管所佔比例的量測，這些數據分析步驟可參考該技術規範的第八章，寫試驗報告時，應記錄的資訊內容可參考該技術規範的第十章。ISO/TS 10868:2011(E)也提供了單壁奈米碳管的光學吸收峰與其平均直徑之間的關聯性推導範例，以及雜質指標的測定範例，詳情請參考該技術規範的附件 A 與附件 B。

### 五、ISO/TS 11888:2011(E) 奈米科技-決定多壁奈米碳管的介觀形狀因子的方法

由化學氣相沉澱法(Chemical Vapor Deposition, CVD)合成的多壁奈米碳管(multiwall carbon nanotubes, MWCNTs)在複合材料與導電塗層的應用上逐漸受到重視，在許多案例中，CVD 合成的多壁奈米碳管軸上有任意分佈的靜態(永久性的)彎曲點(static bend points)。量產型多壁奈米碳管的物化特性與其多壁奈米碳管個別的介觀形狀與尺寸的統計分布有很密切的關聯(詳見 ISO/TS 80004-3)，為構成量產型產品的參數之一 (Lee et al., 2007、Lee et al., 2008 與 Lee et al., 2009);因此，為了將多壁奈米碳管廣泛地用於材料(包含複合材料、分散劑)與有關環境、健康與安全(Environment, Health and Safety, EHS)的議題，利用分析多壁奈米碳管的介觀形狀來加以確保其最終特性(final properties)具有可重複性是非常重要的(Poland et al., 2008)。

ISO/TS 11888:2011(E)提供決定多壁奈米碳管介觀形狀因子的方法，內容包含樣本的製備程序，並特別提到一個用於分析由CVD法生產的多壁奈米碳管的統計方法。在多壁奈米碳管的合成過程中，軸向結構並非呈現完美的直線狀，但會有永久性的彎曲點(permanent bend points)。這份技術規範提供測定統計數量的方法，來表示一個不會因永久性彎曲而變形的最大直線長度，並稱之為“靜力彎曲持續長度(static bending persistence length, SBPL)”。SBPL有助於了解多壁奈米碳管的介觀形狀與尺寸之間的關聯性，如果兩個等長的多壁奈米碳管具有不同的SBPL，那麼它們彼此的整體尺寸(overall size，例如:迴轉半徑或相當直徑，如水動力直徑)也會不同。在實際應用上，SBPL的差異影響了化學反應性與物理特性(Lee et al., 2007、Lee

et al., 2008與Lee et al., 2009)。

多壁奈米碳管聚合物複合材料的導電率(electric conductivity)及尺寸穩定性(dimension stability)與多壁奈米碳管的 SBPL 有很密切的關聯(Lee et al., 2007·Lee et al., 2008 與 Lee et al., 2009)。許多特性可能也與 SBPL 有關，包含電滲濾起始值(electrical percolation threshold)(Lee et al., 2009 與 Poorteman et al., 2009)、毒性(Poland et al., 2008)、熱傳導性(Deng and XZheng., 2009)、流變性(rheological property)(Hobbie, 2010)與場發射性(field emission property)(Jang et al., 2006)。SBPL 可能有助於評估奈米碳管聚合物基體(polymer CNT matrix)的負荷以達到電傳導性(滲漏限制)，並應有助於模擬奈米碳管聚合複合體在不同負荷下的機械特性。

在進行任何工作前，建議讀者先熟悉多壁奈米碳管的最新操作與處理指引，特別是與使用適當的個人防護裝備有關的部分，現行做法的資訊可參考 ISO/TR 12885。

ISO/TS 11888:2011(E)描述了決定多壁奈米碳管介觀形狀因子的方法，使用的技術包含掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、測黏法(viscometry)以及光散射分析。ISO/TS 11888:2011(E)的內容也包含用於定義散亂的彎曲持續長度(scattered bending persistence length, SBPL)的特性所需的附加專有名詞，並提供兩種估算方法來估量 SBPL(SBPL 通常會在數十奈米至數百微米之間變動)。如同高分子物理一般，本技術說明書將用紮實的觀念與數學表達來定義多壁奈米碳管的介觀形狀因子。

### 專有名詞與定義

ISO/TS 11888:2011(E)提到許多專有名詞與定義，這些專有名詞的定義與其方程式可參考該技術說明書，本回顧針對較重要的項目做簡介。

#### 1. 介觀形狀(mesoscopic shape)

個別多壁奈米碳管的形狀可以不同尺度來描述，巨觀尺度(Macroscopic)描繪多壁奈米碳管的團聚或團粒，介觀尺度(Mesoscopic)描繪個別多壁奈米碳管的平均大小與形狀，原子尺度(Atomic scale resolution)則以原子排列來描述一個多壁奈米碳管的形狀(見圖 4.2.2.8)，相關詳情請參考 Lee et al., 2007。

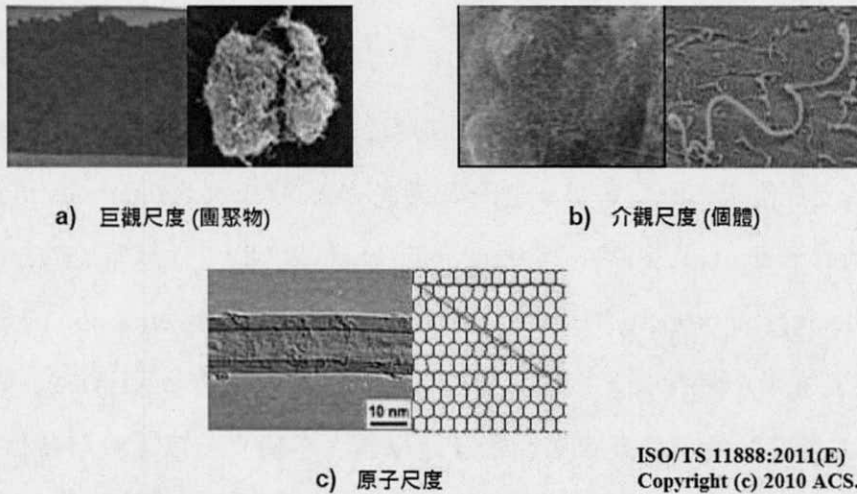


圖4.2.2.8 奈米碳管的巨觀、介觀與原子尺度影像

## 2. 規則形狀

規則形狀(regular shape)的多壁奈米碳管，其管軸上的樣式具有規則的特性。

註: 具有規則形狀的多壁奈米碳管，其切線方向的關聯性會表現出一種周期性的形式。筆直的(straight)與盤繞狀的(coil-shaped)多壁奈米碳管通常被歸類成規則形狀的多壁奈米碳管。

## 3. 不規則形狀

不規則形狀(random shape)的多壁奈米碳管，其管軸上具有任意分佈的(高斯分布)固定或永久的彎曲點。

## 4. 輪廓長度

輪廓長度(contour length)為多壁奈米碳管的軸向總長度，以  $L$  表示。

## 5. 末端距離

末端距離(end-to-end distance)為一個多壁奈米碳管的兩個末端之間的直線距離，以  $R$  表示。

## 6. 靜力彎曲持續長度

靜力彎曲持續長度(static bending persistence length, SBPL)為不含靜力彎曲的最大直線長度，在此以  $l_{sp}$  表示。

當  $L \gg l_{sp}$  時，不規則形狀尺度的多壁奈米碳管的整體尺寸與其輪廓長度的平方根可以式

4.2.2.8 表示(Lee et al., 2007)。



$$\langle R^2 \rangle = 2l_{sp}L + 2l_{sp}(e^{-L/l_{sp}} - 1) \quad (4.2.2.8)$$

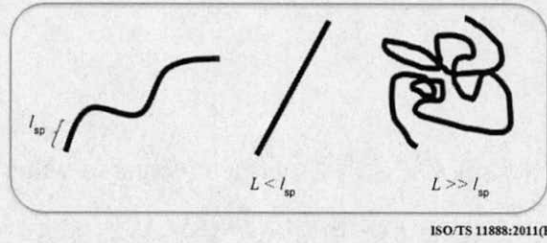


圖 4.2.2.9 多壁奈米碳管的靜力彎曲持續長度

7. 動力彎曲持續長度

動力彎曲持續長度(dynamic bending persistence length) 為不被熱能所彎曲的最大直線長度，在此以  $l_p$  表示。

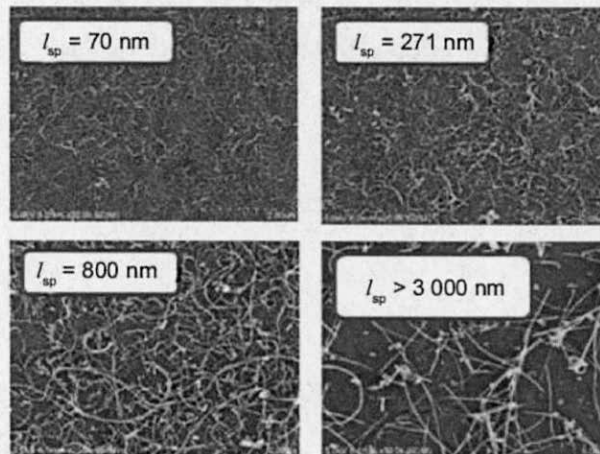
被分散的(dispersed)多壁奈米碳管，其動力彎曲持續長度與分散溶劑的類型有關， $l_p$ 可用 *Kratky-Porod*方程式表示，如式4.2.2.9所示。

$$\langle R^2 \rangle = 2l_pL + 2l_p(e^{-L/l_p} - 1) \quad (4.2.2.9)$$

式中

$\langle R^2 \rangle$  為末端距離  $R$  的平均平方值

$L$  為多壁奈米碳管的輪廓長度



ISO/TS 11888:2011(E)

圖 4.2.2.10 不同多壁奈米碳管的掃描式電子影像

圖 4.2.2.10 為不同的多壁奈米碳管的掃描式電子影像，影像同時也顯示越是迂迴曲折的

多壁奈米碳管，其 SBPL 越短。

註：多壁奈米碳管的形狀已被 SBPL 充分地描述。

### 8. 彎曲率

彎曲率(bending ratio)為末端距離 $R$ 的均方值(mean-squared value)與輪廓長度 $L$ 的平方值的比值，以 $D_b$ 表示。彎曲率(bending ratio)是由靜態彎曲點的數目與它們在多壁奈米碳管軸上的分布所決定， $D_b$ 可由式4.2.2.10表示。

$$D_b \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{L^2} \cong \sum_{i=1}^k \varphi_i^2 \quad (4.2.2.10)$$

式中

$\varphi_i = N_i/N$  (片段 $i$ 中含有 $N_i$ 個單位片段)

$N$  為一個多壁奈米碳管中單位片段的總數

$N_i$  為 $i$ 方向的片段中，單位片段的數目

$k=m+1$ ,  $m$  為靜力彎曲點的數目

$L$  為輪廓長度

式4.2.2.11定義了SBPL(Lee et al., 2007)，當SBPL是由一個漸進極限(an asymptotic limit)中得到時，其值與輪廓長度 $L$ 無關，因此SBPL在使用上會比彎曲率更方便 (Lee et al., 2007)。 $2l_{sp}$ 可從 $D_b$ 對 $1/L$ 座標圖中的斜率得到，當輪廓長度夠長時， $1/L$ 會趨近於零。

$$D_b \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{L^2} \cong \left( \frac{2l_{p0}}{L} \right) \left( \frac{1+\cos \theta}{1-\cos \theta} \right) = C \left( \frac{2l_{p0}}{L} \right) = \frac{2l_{sp}}{L} \quad (4.2.2.11)$$

式中

$C$ : 常數

$\theta$ : 第 $(i+1)$ 片段方向與第 $i$ 片段的軸向方向之間夾角，稱作靜態彎曲角度 (當第 $i$ 片段與第 $(i+1)$ 片段相鄰接時， $\theta=90^\circ$ )

$l_{p0}$ : 為一個片段長度，假設一個多壁奈米碳管中的所有片段的長度均相同

## 9. 加權平均輪廓長度

加權平均輪廓長度(weighted average contour length)為經加權的平均輪廓長度，以 $\bar{L}_w$ 表示(式4.2.2.12)。

註：加權平均輪廓長度於使用掃描式電子顯微鏡、動態光散射儀與測黏法評估SBPL時使用。

$$\bar{L}_w = \frac{\sum_{i=1}^N N_i L_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i L_i} \quad (4.2.2.12)$$

式中

$N$ : 為個別多壁奈米碳管奈米體的總數目

$N_i$ : 為輪廓長度為 $L_i$ 的多壁奈米碳管數目

加權平均末端距離 $\bar{R}_w$ 的計算可合併式4.2.2.10與式4.2.2.12來求得，加權平均末端距離使用於評估固有黏度(intrinsic viscosity)時。(可參考ISO/TS 11888:2011(E)的附件B)

## 10. 固有黏度

固有黏度(intrinsic viscosity)用於描述一個多壁奈米碳管對多壁奈米碳管分散體的黏滯性的貢獻，以 $[\eta]$ 表示。式 4.2.2.13、式 4.2.2.14 與式 4.2.2.15 可用於定義固有黏度(Lee et al., 2007)。

$$[\eta] = 2.20 \times 10^{21} \frac{f}{M_{aw}} \langle \bar{R}_w^2 \rangle^{\frac{3}{2}} \quad (4.2.2.13)$$

$$f = \left[ 1 + 0.926 \Delta (D_b)^{\frac{1}{2}} \right]^{-1} \quad (4.2.2.14)$$

$$\Delta = \ln \left( \frac{2l_{sp}}{D_0} \right) \quad (4.2.2.15)$$

式中

$\bar{D}_0$ : 為一個多壁奈米碳管的平均外徑(outer diameter)。

## 樣本的準備方法

本技術規範使用的多壁奈米碳管分析樣本的準備方法包含球磨機切割法(Ball mill cutting)、分散法(Dispersion method)與掃描式電子顯微分析樣本的製備方法，詳細步驟可參考

ISO/TS 11888:2011(E)。

高解析度掃瞄式電子顯微影像的高倍率解析度可用於觀察樣本的細部結構，有關掃瞄式電子顯微鏡影像的準備方法可參考ISO/TS 11888:2011(E)。

### SBPL 的量測方法

#### 1. 方法一

利用掃瞄式電子顯微影像中至少100個不同的個別多壁奈米碳管來決定輪廓長度與末端距離，以100nm的級距來為輪廓長度分級，對每個輪廓長度的級距計算末端距離的平均平方值。

將末端距離的平均平方值除以平均輪廓長度的平方值可求得每個輪廓長度級距的彎曲率(見式4.2.2.11]。當輪廓長度大於1微米時，從俯視影像得到的輪廓長度值會有15%以上的低估(Lee et al., 2007);若需要較準確的數據，可使用可從數個面向觀察的立體影像來量測輪廓長度與末端距離(Lee et al., 2007)。

畫出彎曲率對輪廓長度倒數值的座標圖，量測梯度，並使用式4.2.2.12決定SBPL。當彎曲率與輪廓長度倒數值之間的線性關係達到漸進極限時，斜率會等於兩倍的SBPL。

註一：對於不規則形狀的多壁奈米碳管，即使輪廓長度相同，末端距離仍會有差異(Lee et al., 2007)，因此會在各個輪廓長度級距中量測到不同的末端距離。當多壁奈米碳管為不規則形狀時，每個輪廓長度級距中的多壁奈米碳管末端距離呈高斯分布。計算末端距離平方值的平均可得到末端距離的平均平方值。

註二：在使用掃瞄式電子顯微鏡造像前，被充分分散的多壁奈米碳管會先被過濾，所以100個多壁奈米碳管便足以代表樣本中多壁奈米碳管的形狀。方法一須要動態光散射、去極化(depolarized)動態光散射測量與固有黏度測量的輔助。SBPL的估計值也可由方法二與方法三得到(Lee et al., 2007)。

#### 2. 方法二

從初合成(as-synthesized)多壁奈米碳管的掃瞄式電子影像中測量至少100個個別碳管的曲率半徑(radius of curvature)，然後計算曲率半徑的平均值，這平均直徑會近乎等於SBPL。

### 3. 方法三

從掃描式電子影像中，選取至少十個輪廓長度落在  $2.0 \pm 0.2$  微米的多壁奈米碳管，量測每個多壁奈米碳管的末端距離，SBPL 的估計值可從末端距離的平均平方值與輪廓長度的平方平均值得到(見式 4.2.2.11 與式 4.2.2.12)。

註一：方法一是最準確的方法，但這方法很耗時；相較於方法一，使用方法二估算的 SBPL 會有超過 20% 的偏差(方法二有低估 SBPL 的趨勢)，使用方法三則會有超過一倍(100%)的偏差。SBPL 的大小等級對許多應用來說是很重要的，像是透明導電薄膜、電極與複合材料。

註二：由方法一、二與三所得到的 SBPL 可用測黏法[詳見 ISO/TS 11888:2011(E)的附件 B]或光散射法[詳見 ISO/TS 11888:2011(E)的附件 C]加以確認。

#### 使用穿透式電子顯微鏡測量多壁奈米碳管的內徑與外徑

將一滴經過稀釋的多壁奈米碳管/DMF 分散體置於一個鍍碳的銅網上，以攝氏 60 度乾燥銅網 24 小時，拍幾張一萬倍的放大倍率的 TEM 影像以及三張以上更高解析度的影像(一百萬至三百萬倍率)。為了得到內徑與外徑平均值，至少要從三個不同的軸上位置量測至少 10 個不同的多壁奈米碳管，總共最少要有 30 組量測值。

#### 測試報告

測試報告應包含完整敘述樣本所使用的準備方法、平均內徑與外徑、測定 SBPL 的方法、SBPL 以及在計算 SBPL 所需使用到的任何必要資訊，加權平均輪廓長度與彎曲率的相關資訊則為非必須的(optional)。

ISO/TS 11888:2011(E)的附件亦包含完整的名詞定義與相關公式、測黏法介紹、動態光散射與去極化動態光散射介紹，以及案例分析與報告可供參考。

### 六、ISO/TS 13278:2011(E)奈米科技-使用感應耦合電漿質譜儀測定奈米碳管樣本中的元素雜質

感應耦合電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)是一項被廣為接受的多元素分析技術，用於快速且精準地測定微量元素。相較於別種元素分析技術，例如原子吸收光譜(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)與感應偶合電漿-原子放射光譜

(ICP-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES), ICP-MS有許多優勢。由於感應耦合電漿的高溫,使得在同時處理樣本與複雜基質(complex matrices)時,基質的干擾能夠被降到最低,此外ICP-MS也具有高靈敏度與優秀的偵測能力。

由於奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)獨特的物化特性與廣泛的應用潛力,人們對於奈米碳管的關注在過去十年來有著極大的成長。以化學氣相沉積法(Chemical Vapour Deposition, CVD)量產奈米碳管時,必須使用金屬微粒催化劑(Harutyunyan et al., 2004, Willems et al., 2000 與 Dupuis 2005),而在奈米碳管製成後,為了將奈米碳管應用於許多領域,去除其殘留的催化劑(典型殘留物包括鐵、鈷或鎳)便成為其中一項關鍵的考驗(Pumera 2007)。

經過複雜的純化步驟後,便要量測這些催化劑的濃度,而催化劑的濃度之所以這麼被重視是因為測試物質中的雜質會混淆毒物學與生態學的衝擊性研究(Isobe et al., 2006, Plata et al., 2008 與 Liu et al., 2007),還有這些殘留的金屬物質可能會在產品被燃燒或以其他方式處理時被釋放到環境中;此外,奈米碳管材料的實際性能也可能會與這些雜質有關,這也說明了使用可靠技術來測定這些材料成分的重要性。圖4.2.2.11單壁奈米碳管與多壁奈米碳管的穿透式電子顯微影像,圖中的深色區塊代表金屬雜質(Ge et al., 2011)。

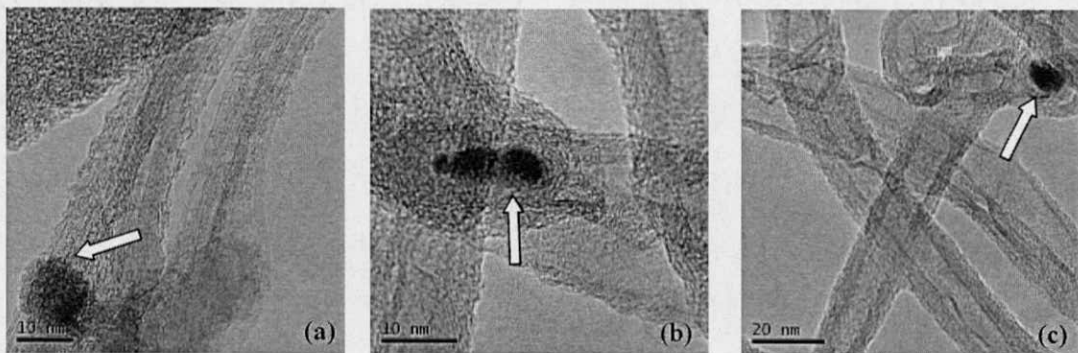


圖4.2.2.11 來自不同廠商販售的奈米碳管穿透式電子顯微影像,(a)為單壁奈米碳管,(b)與(c)為多壁奈米碳管

目前可用於分析奈米碳管純度的方法包含中子活化分析法(Neutron Activation Analysis, NAA)、穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)偕同電子能損儀(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)偕同能量分散X光分析(Energy Dispersive X-ray Analysis, EDX)、拉曼光譜(Raman Spectroscopy)、X光光電子光譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、熱重分析儀(Thermogravimetric

Analysis, TGA)以及X光螢光(X-ray Fluorescence, XRF)光譜(Chen et al., 2003, Braun et al., 2004, Ruth 2004, Kolodiazhnyi et al., 2008與Ge et al., 2008)。ISO/TC229的標準涵蓋了其中一些技術，以用於分析單壁或多壁奈米碳管，包含SEM(ISO/TS 10798)、TEM(ISO/TS 10797)以及分析多壁奈米碳管的量測方法(ISO/TR 10929)。

然而，每一種用於測定元素雜質的方法都有其限制；TGA僅能用於粗略估計金屬含量；NAA利用中子與目標原子核之間的核反應來進行定量定性分析，能非常有效、準確且即時地測定不同樣本中大量、少量與微量元素(含量介於ppb至ppm)，由於其高準度、良好的精確度且不需使用空白基質等卓越特性，NAA被廣泛用於參考物質的認證；然而，NAA為高度專業的分析技術，同時也需使用核反應器，因此這並不是一項可立即使用的技術。相較之下，ICP-MS不但能提供高精準度的結果，同時也能廣泛地使用於大多數商業實驗室。表4.2.2.3為ICP-MS與NAA測定奈米碳管樣本中雜質元素質量分率的結果比較。

表4.2.2.3 以ICP-MS與NAA測定奈米碳管樣本雜質元素質量分率的結果比較

Sample	SWCNT		MWCNT	
	NAA µg/g	ICP-MS µg/g	NAA µg/g	ICP-MS µg/g
Cr	1 180 ± 42	1 143 ± 54	146 ± 9.7	159 ± 12
Fe	20 000 ± 10	19 585 ± 57	7 750 ± 396	8 323 ± 20
Co	6.92 ± 0.1	6.5 ± 0.25	1.21 ± 0.03	1.3 ± 0.3
Ni	959 ± 17	910 ± 31	954 ± 55	971 ± 25
Zn	28.1 ± 2.54	30 ± 7	584 ± 30	518 ± 24
Mo	6 030 ± 212	5 803 ± 6	1 307 ± 3.9	1 306 ± 25
La	1.1 ± 0.1	0.8 ± 0.01	1.61 ± 0.04	1.4 ± 0.05
W	5.35 ± 0.7	4.7 ± 0.04	2.25 ± 0.08	2.05 ± 0.09

然而在使用傳統的溶液樣本做ICP-MS分析時，樣本必須被完全溶解，某些類型的樣本消化(digestion)需要透過前處理的方法。標準樣本的準備程序適用於一般基質，包含泥土、石頭、生物樣品等。當樣本為奈米碳管時，因為其極度穩定的結構，以及結構缺陷中可能的金屬包覆物(encapsulation)，進行ICP-MS分析前必須經過具有特殊破壞性的前處理(Ge et al., 2008、Ge et al., 2011、Decker et al., 2009與Yang et al., 2010)。相較於偕同使用ICP-AES的石墨爐原子吸收光譜儀(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)，ICP-MS能提供更佳的靈敏度。

這份技術說明書為了使ICP-MS能夠準確且定量地對單壁奈米碳管與多壁奈米碳管樣品進行元素雜質測定，提供了優化的樣品前處理方法的指引。



## 元素雜質

元素雜質的定義為在奈米碳管樣本中出現的非碳元素或不同於碳管形狀的元素，這類雜質大多是在大規模製造奈米碳管時所使用的金屬催化劑的殘留物。無序向碳(amorphous carbon)可被視為單壁奈米碳管與多壁奈米碳管中另一種形式的雜質，但這部分不在本技術說明書的討論範疇中。

[可參考ISO/TR10929 2012(E)]

## 樣本與試劑

多數製程生產的奈米碳管樣本若沒有經過特別的處理，通常會含有非晶質碳(amorphous carbon)或非碳元素等雜質，ICP-MS可用於測定大量、少量與微量元素，可提供分析奈米碳管樣本相對純度所需的定量資訊。透過電漿質譜，可在數分鐘內得到元素週期表內大多數元素的數據，且對大部分元素的偵測下限皆可低於0.1微克/公升。實驗程序對樣本與試劑的要求可參考本篇技術說明書ISO/TS 13278:2011(E)。

## 儀器設備

儀器方面，使用四極柱式(quadrupole)質譜儀、磁場式(sector field)質譜儀或其他型態的ICP-MS以至少1個原子質量的精度來進行多元素測定。建議使用碰撞池技術(collision cell technology, CCT)或動力反應室技術(dynamic reaction cell, DRC)，以去除或最小化光譜的干擾(Ge et al., 2008、Ge et al., 2011、Decker et al., 2009、Yang et al., 2010與Mortari et al., 2010)。

## 樣本前處理

一致的樣本前處理程序(如Ge et al., 2008與Decker et al., 2009所述)能增進量測的可重複性、可重現性與可靠度，進而提升量測品質，確保量測結果能與其他實驗室的結果做比較。鑑於不同的實驗室可能使用不同的樣本準備設備，提供多種奈米碳管的前處理方法有利於改善這個狀況。本文介紹了三種不同的樣本前處理方法(參考Ge et al., 2008)來溶解ICP-MS分析用的奈米碳管樣本中的元素雜質，前處理方法包含高壓濕式消化法(wet digestion)、乾式灰化法(dry ashing)結合濕式消化法與微波輔助前處理法。

ICP-MS提供具可靠度與可重現性的量測結果已證實了這些前處理方法(Ge et al., 2008)，使用這些前處理方法所產生的量測結果是相同的。實驗室可根據手邊可用的實驗設備、其他

實驗室的因素或考量可能的樣本影響，從這三種前處理方法中選擇適合的方法，如果測定的元素具高揮發性(例如:汞、硒與砷)，會受到熱損失的影響，則樣本必須使用密閉的微波輔助酸消化系統(closed microwave-assisted acid digestion systems)或高壓密封的聚四氟乙烯容器內進行消化。

這些前處理方法的程序中，在準備每一批無添加樣本(unsiked samples)時，應準備一定數量的添加樣本(spiked samples)，添加樣本的數量應不得低於無添加樣本數量的百分之十。準備添加樣本的目的是為了計算回收率(analyte recovery)，回收率的定義記載於後面章節。這三種前處理方法的詳細準備步驟可參考ISO/TS 13278:2011(E)。

ICP-MS的詳細實驗程序，包括ICP-MS的校正、ICP-MS的干擾、同位素的選擇、標準檢量線的繪製、使用標準添加品評估回收率與內標準物的使用等等，可進一步參考ISO/TS 13278:2011(E)。

### 數據分析與結果解釋

#### 1. 測試樣本中的元素雜質質量比例計算

儘管本技術說明書建議使用峰的面積做訊號定量，使用峰的高度或峰的面積來做訊號定量仍由分析者決定。使用公式4.2.2.16可計算奈米碳管樣本中的元素雜質質量比率(mg/kg):

$$X_i = \frac{M_c \times V \times I_d}{S_w} \quad (4.2.2.16)$$

式中

$M_c$ : 從分析樣本溶液的校正曲線得到的濃度( $\mu\text{g/l}$ )

$V$ : 分析樣本溶液的最終體積(final volume)(l)

$I_d$ : 分析樣本溶液的稀釋因子(dilution factor)，涵蓋所有樣本準備步驟

$S_w$ : 奈米碳管樣本的重(g)

#### 2. 計算各方法的添加品回收率

樣本的添加品回收率(spike recovery)可用於決定結果是否為定量或準確的，可接受的添加品回收率範圍應介於90%至110%，使用式4.2.2.17可計算添加品回收率R%:

$$R\% = \frac{M_s - M_c}{C_s} \times 100 \quad (4.2.2.17)$$

式中

$M_s$ : 空白校正(black correction)後，添加樣本溶液的平均量測濃度( $\mu\text{g/l}$ )

$M_c$ : 空白校正後，無添加樣本溶液的平均量測濃度( $\mu\text{g/l}$ )

$C_s$ : 根據所加入的添加品來預期的添加樣本濃度( $\mu\text{g/l}$ )

### 不確定度評估

根據國際規定，應計算並呈述有關量測結果的不確定度(uncertainty)，建議依照ISO的量測不確定度表示方式指引(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM)來進行這個程序(也請參考Ruth 2004)。評估內容應包含量測過程中所有重要的不確定度來源，ICP-MS分析法的重要不確性度源包含樣本的製備程序如秤重、消化(特別是難消化的樣本，如奈米碳管)、校正規範的指定值、儀器校正、量測精確度與方法偏差。

一旦確定了這些引起不確定度的重要來源的個別標準不確定度(individual standard uncertainty)，就可以一特定的信賴水準將這些因素組合並轉換成擴充不確定度(expanded uncertainty)。

ICP-MS測定的元素質量分率值(以 $y$ 表示)是個具有 $N$ 個輸入量( $x_i, i=1,2,\dots, N$ )的函數，例如 $y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ 。GUM根據不確定度傳播定律(The law of propagation of uncertainty)，結合個別標準不確定度，計算求得與測定質量分率有關聯的組合標準不確定度(combined standard uncertainty)，並以 $u_c(y)$ 表示(式4.2.2.18):

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_i [c_i \times u(x_i)]^2} \quad (4.2.2.18)$$

式中

$c_i$ : 輸入量 $x_i$ 的感度係數(sensitivity coefficient)，定義為 $df/dx_i$

$u(x_i)$ : 與輸入量 $x_i$ 有關的標準不確定度

式4.2.2.18忽略了不確定度傳播定律中的共變異數(covariance)，不過這樣的簡化程序對 $u_c(y)$ 值的評估結果的影響通常是可忽略的。

將組合標準不確定度與涵蓋因子(coverage factor,  $k$ )相乘可得到最終的擴充不確定度，並

以U表示:

$$U = k \times u_c(y) \quad (4.2.2.19)$$

式中

U: 擴充不確定度

k: 涵蓋因子(coverage factor)

$u_c(y)$ : 最終結果的組合標準不確定度

根據與 $u_c(y)$ 有關的有效自由度可計算代表一特定信賴水準的k值，有效自由度的估算可使用 Welch-Satterthwaite 公式或別種方法，但通常會假設 $k=2$ ，因為此時代表95%的信賴水準。

測試報告應記載的內容可參考ISO/TS 13278:2011(E)，其附錄亦提供了奈米碳管雜質測定的範例可做為參考。

## 七、小結

### **ISO/TR 10929:2012(E)**

ISO/TR 10929:2012(E)技術規範決定 MWCNTs 粉體樣本的基本性質與雜質的成分，基本特性包括碳管的外徑、內徑、層間距離、長度、晶體結構的無序相以及氧化溫度，而雜質的成分包括非多壁奈米碳管型態的含碳物質、金屬成分、多環芳香烴含量、攝氏 100 度內的揮發成分、攝氏 100 度以上的揮發成分以及灰分含量。報告定義了 MWCNTs 的基本特性與雜質成分，也提及量測的儀器與方式，並指引了相關的 ISO 文件做補充。本報告可提供對這類材料進行研究、發展與商業化的完整基礎。

### **ISO/TS 10798:2011(E)**

ISO/TS 10798:2011(E)技術規範以掃描式電子顯微鏡與能量分散式 X 光分析儀，建立型態分析方法，及未經加工與純化後(經加工)的單壁奈米碳管粉末與薄膜內的觸媒與其他無機雜質的元素組成的鑑定方法。

儘管可利用純化的方法降低單壁奈米碳管的雜質，純化卻會使單壁奈米碳管長度變短、與酸產生官能化反應、糾纏在一起或是損壞碳管管壁結構而影響材料的特性。為了分析未經加工與純化後(經加工)的單壁奈米碳管材料，可使用高解析度掃描式電子顯微鏡技術，鑑別出高長寬比的奈米碳管與其他非絲狀碳雜質。掃描式電子顯微鏡為主的能量分散式 X 光分析

儀也可用於確認材料中的觸媒與無機雜質的元素組成。

建議只有受過訓練的科研人員才可操作含奈米碳管的材料，奈米碳管或其他種類的奈米微粒的樣本製備應符合適當的安全程序。掃描式電子顯微分析的樣本準備方式與相關的技術需根據材料的物理狀態來決定，文中亦介紹了樣本的種類與標準的製備程序。使用高解析度影像分析單壁奈米碳管時，應盡量使用低加速電壓(1 仟伏特至 2 仟伏特)、低工作距離(3 微米以下)以及低電子束電流(約 4 微微安培)。應避免使用蒸發或濺鍍鍍膜的樣本，以避免鍍膜產生的物質模糊了影像。分析樣本時，應如同採樣般完全隨機地(completely randomize)選擇供試分樣，例如在採樣前搖動瓶身使內容物達到均質混和的狀態，或是將樣品分散於一種溶劑中。

有關掃描式電子顯微分析的詳情，與能量分散式X光分析的量測步驟，以及更進一步的數據分析、結果解析與探討量測時的不確定因素等，可參考本技術說明書，說明書中用於分析單壁奈米碳管的方法也可應用於分析多壁奈米碳管。

### **ISO/TR 13014:2012(E)**

ISO/TR 13014:2012(E)協助專家學者了解並辨識奈米物體及其相關的團粒和聚集體(NOAA)的物化特性，使測試人員能更精確地辨識毒性測試物質的物種，有助於了解奈米物質的毒性。提及的物化特性包含微粒大小與粒徑分布、微粒在介質中聚集/團聚的情形、微粒形貌、微粒的表面積(質量比表面積或是體積比表面積)、成分、表面化學特性、表面電荷與溶解度/分散度，本篇回顧也包含 NOAAs 於毒理測試架構中的物化特性角色、毒理測試前重要的物化特性評估以及評估這些物化特性所需量測的項目等相關資訊。

### **ISO/TS 10868;2011(E)**

這份技術規範提供了利用光吸收光譜儀分析單壁奈米碳管(single-wall carbon nanotubes, SWCNTs)複合物的指引，旨在敘述一項量測奈米碳管的直徑、純度與金屬成分佔單壁奈米碳管總重的比例。直徑分析適用於直徑為 1nm 至 2nm 的奈米碳管。利用紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜量測單壁奈米碳管的帶間光躍遷機制(interband optical transitions)，可得到量測單壁奈米碳管樣本的重要定量與半定量等資訊，例如平均直徑、純度以及金屬性單壁奈米碳管與總單壁奈米碳管的比例。指引亦包含應用光學光譜的原理、樣本的製備方法、光學量測的程序與環境、數據分析與結果探討的步驟、光學吸收量測的不確性、報告格式與範例可供參

考。

### *ISO/TS 11888:2011(E)*

為了將多壁奈米碳管廣泛地用於材料(包含複合材料、分散劑)與有關 EHS 的議題，利用分析多壁奈米碳管的介觀形狀來加以確保其最終特性具有可重複性是非常重要的。靜力彎曲持續長度(SBPL)有助於了解多壁奈米碳管的介觀形狀與尺寸之間的關聯性，許多特性可能也與 SBPL 有關(如:導電率、尺寸穩定性、電滲濾起始值、毒性、熱傳導性、流變性與場發射性等);SBPL 應有助於評估奈米碳管聚合物基體(polymer CNT matrix)的負荷以達到電傳導性(滲漏限制)，並應有助於模擬奈米碳管聚合複合體在不同負荷下的機械特性。

ISO/TS 11888:2011(E)描述了決定多壁奈米碳管介觀形狀因子的方法，使用的技術包含掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、測黏法(viscometry)以及光散射分析;此外，規範內容也包含用於定義散亂的彎曲持續長度(scattered bending persistence length, SBPL)的特性所需的附加專有名詞，並提供兩種估算方法來估量 SBPL。

### *ISO/TS 13278:2011(E)*

為了將奈米碳管應用於許多領域，去除化學氣相沉積法量產奈米碳管中殘留的催化劑是一項關鍵的考驗，當奈米碳管經過複雜的純化過程後，精準量測奈米碳管中的元素雜質濃度(ex:催化劑)是非常重要的。

ICP-MS具有高靈敏度與優秀的偵測能力，能快速且精準地測定微量元素，同時也能廣泛地使用於大多數商業實驗室，透過多元且量測結果一致的樣本前處理方法供各實驗室能選擇恰當的方法來進行前處理，使得量測數據具有可重複性、可重現性與可靠度。而在使用傳統的溶液樣本做ICP-MS分析時，樣本必須被完全溶解，某些類型的樣本消化(digestion)需要透過前處理的方法。

這份技術說明書為了使 ICP-MS 能夠準確且定量地對單壁奈米碳管與多壁奈米碳管樣品進行元素雜質測定，提供了優化的樣品前處理方法的指引，亦提供了奈米碳管雜質測定的範例可做為參考。

#### 4.2.3 OECD 有關工程奈米物質議題的發展趨勢

至民國 101 年 11 月為止，經濟合作發展組織(OECD)的奈米物質工作小組(WPMN)已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告(如 3.4.1 節所列)，包括研究及活動的路標、目前的奈米

物質安全及發展活動、奈米物質工作計畫、OECD 測試指引於奈米物質的適用性初步評估等。

OECD 在 2010-2011 年間最值得注意的是它將 2008 年選定的 14 種代表性工程奈米物質進行修正，刪除聚苯乙烯 (Polystyrene) 與碳黑 (Carbon black)，新增奈米金微粒 (Gold nanoparticles)，成為 13 種 OECD 主要重視之代表性工程奈米物質(ENV/JM/MONO(2010)46)。

在 2011-2012 年的指引現況中，除了例行性的第 9 屆圓桌會議(Tour de Table)紀錄外(ENV/JM/MONO (2012)13)，編號 ENV/JM/MONO(2012)13 的報告則是奈米物質吸入性毒性測試的專家會議紀錄，該會議於 2011 年 10 月於荷蘭召開，共有 50 位專家與會，針對 OECD 過去所提出的指引文件包括：OECD Test Guidelines (TGs 403, TG412, TG413 and TG436), Guidance Document on Acute Inhalation Toxicity Testing (ENV/JM/MONO(2009)28), Preliminary Guidance Notes on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials (ENV/JM/MONO(2010)25)等提出與吸入性毒性測試相關之修正建議。

本研究團隊於 99 年度及 100 年度的研究計畫(蔡，99 年；蔡，100 年)已回顧 OECD 發表的 35 份報告中的 6 份重要報告：

1. ENV/JM/MONO(2008)13/REV--OECD 贊助計畫第一期代表性工程奈米物質的優先名單及測試終點的項目表。
2. ENV/JM/MONO(2009)20--測試工程奈米物質的指引手冊。
3. ENV/JM/MONO(2009)15--確認、整理及分析與工程奈米物質暴露測量及暴露減輕方法的相關指引。
4. ENV/JM/MONO(2009)16--工作場所懸浮工程奈米物質污染源及其釋放的辨識的評估方法。
5. ENV/JM/MONO(2010)25--工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引手冊。
6. ENV/JM/MONO(2011)12--工程奈米物質安全性的近期發展及活動。

今年度本團隊選定回顧以下的 4 份報告，透過了解世界各國對奈米物質風險評估及生命週期評估議題的活動及發展、奈米物質的市場現況調查與奈米物質法規的趨勢和變化，以期彌補國內在這些議題的知識缺口。

1. ENV/JM/MONO (2011)53--奈米物質的市場現況調查。
2. ENV/JM/MONO(2011)52--奈米物質的法規進展：2006-2009。
3. ENV/JM/MONO(2011)54--奈米物質生命週期評估的各國活動。
4. ENV/JM/MONO(2012)8--工程奈米物質風險評估的重要議題。



### 一、ENV/JM/MONO (2011)53--奈米物質的市場現況調查

有關奈米物質的市場調查結果(Questionnaire: Information Gathering Schemes)應是目前全球最具規模與代表性的奈米物質現況資訊，非常具有參考價值。這份報告包含兩大部分：第一部份是資料收集的架構方式(2008)與第二部份非商業機密性之奈米物質的統計資訊收集(2010)。資料收集的架構方式主要是去瞭解，這份調查需要包含的資料有哪些，才會使業界產生興趣，透過第一部份的資訊取得去設計第二部份有關奈米物質相關的問卷。兩個部份的調查包括 8 個國家與 9 個機構參與(日本有 2 個機構)，共有 15 種奈米物質被包含在調查報告中，其中 12 種屬 OECD 代表性工程奈米物質，另有碳黑(carbon black)、矽酸鹽(Silicate)、醫藥製劑(pharmaceutical actives)等三種非代表性工程奈米物質被 3 個以上國家提出，樹狀聚合物(dendrimers)雖被列為代表性工程奈米物質，但僅有少於 3 個國家在報告中有調查資料(ENV/JM/MONO(2011)53)。這次調查共有 OECD 會員國澳大利亞、捷克、丹麥、德國、愛爾蘭、日本、英國、美國等八國參與，調查時間從 28 天到 2 年皆有(表 4.2.3.1)。關於標的奈米物質的認定(nanomaterials targeted)不同國家有不同的標準，基本上是有至少一個或二個維度的尺寸小於 100 或 200 nm(表 4.2.3.2)。

目前多數國家對標的奈米物質的管理主要針對應用於商業用途為主，研發用途的奈米物質有部分國家(如美國)並未特別列為標的對象。對於啟動量的多寡，僅有部分國家有最低啟動量的申報要求。對於奈米物質的最終用途，出現部分國家完全未對產品列為標的對象或完全列為標的對象的兩極化情形，少數國家有針對特定用途之奈米產品列為標的對象，應是與該國之法令有關(表 4.2.3.3)。

本次調查要求之相關資訊包括：公司資訊、物質名稱、配方、物質類型、CAS number、商品名稱、使用模式、用量等(表 4.2.3.4)，不同國家提供的資訊並不盡相同，不過所有國家皆要求提供被調查單位有關奈米物質之使用模式(如商業或研發用途)與使用量。其它最常被要求的相關資訊為：宿命和暴露、物理化學數據、人類毒理、生態毒理學、風險管理資訊等(表 4.2.3.5)。

有關本次問卷調查各國之回應率除捷克與日本外，普遍皆偏低(表 4.2.3.6)，一般而言，自願性參與問卷的國家(如美國)，回應率都很低。因此，參與各國對問卷調查如何能提高回應率，皆有以下普遍之看法：(1)避免在暑假期間進行調查；(2)鼓勵利益相關團體參與調查；(3)問卷內容需簡潔、易懂不繁鎖；(4)提供支持的網絡系統去回應參與者遇到的問題。

表 4.2.3.1 調查時間報告

國家	調查時間
澳大利亞	108 天
捷克	2 個月
丹麥	28 天
德國	3 個月
愛爾蘭	4 個月
日本-METI	8 個月
日本-MHLW	1 年
英國	2 年
美國	2 年

表 4.2.3.2 標的奈米物質的認定(Nanomaterials Targeted)

國家	認定奈米物質的描述
澳大利亞	特定工程化的物質，至少有一個維度小於 100 nm 的物質
捷克	所有工作場可能使用的工程化奈米物質
丹麥	在丹麥的最終產品為工程化之奈米顆粒、奈米片狀物、奈米纖維且至少有一個維度小於 100 nm
德國	工程化奈米顆粒，至少二個維度小於 100 nm 之粉末
愛爾蘭	工程化奈米顆粒，粒徑小於 100 nm 之粉末
日本-METI	奈米碳管、富勒烯、炭煙、二氧化鈦、氧化鋅、二氧化矽
日本-MHLW	多壁奈米碳管、單壁奈米碳管、富勒烯、二氧化鈦等
英國	二個或更多維度到達 200 nm 之工程物質
美國	二個或更多維度介於 1-100 nm 之物質

表 4.2.3.3 標的奈米物質的用途、啟動量(Trigger volume)、最終用途調查

國家	用途										啟動量						最終用途						
	進口用於商業用途	進口研發	進口加工	商業用途	擬訂產品銷售	商業用途之製造	研發製造	用於加工製造	銷售原料	其他	>0 kg/yr	>1 kg/yr	>10 kg/yr	其他	職業	食品和藥物	個人護理用品	工業	化肥	農藥	消費者	其他	
澳大利亞	X	X	X			X	X	X						>100 g/yr	X		X	X			X		
捷克	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X												不相關
丹麥	X	X	X	X	X	X	X	X			X							X					沒有指定
德國				X		X						X						X					
愛爾蘭				X		X	X		發佈					無									沒有指定
日本-METI						X								無	X	X	X	X	X	X	X	全部	
日本-MHLW				X		X	X	X			X				X	X					X		
英國	X		X	X		X	X				X				X	X	X	X	X	X	X		
美國	X		X	X		X	X		後期研發					無	X			X			X		

表 4.2.3.4 統計調查所要求的資料

國家	公司/機構資料				關於奈米物質的鑑定						使用資訊		
	公司名稱	公司位置	公司大小	其他	物質名稱	配方	物質類型	CAS number	商品名稱	其他	使用模式	用量	其他
澳大利亞	X	X			X	X		X	X		X	X	
捷克	X	X	X	名稱/位置/答辯人的關係	X	X	X	X	X	粒徑	X	X	生產現場與進口
丹麥	X		X	產品類型和部門	X		X				X	X	
德國			X	個人提供的NM數	X					粒徑	X	X	
愛爾蘭			X				X			大小和方法	X	X	
日本-METI	X				X	X					X	X	
日本-MHLW				資訊無法獲得	X		X				X	X	
英國	X	X			X			X	X	來源	X	X	
美國	X				X	X	X	X		雜質	X	X	濃度及其他成分

表 4.2.3.5 統計調查和建議所要求的其他資料

國家	要求的其他資料											建議	你會做的變化		
	宿命和暴露	物理化學	人類毒理	生態毒理學	個人裝備	風險管理	廢棄物處理	效益	生物降解	測量與檢測	生物蓄積性			生產方法	其他
澳大利亞	X	X	X	X		X	X						純度和生命週期資料	保持盡可能簡單的格式，甚至要求數據，如果有可能是一個不利因素作出反應，調查格式應該是簡單的填寫和發送；那裡獲得支持或提出的問題應列入，它應該是明確，英國工業聯合會將予以保密	簡化資訊的要求。不要問“其他”的資訊。提供額外的工作人員的電話號碼和 e-mail
捷克						X							所需濃度和資訊提供給客戶指導或監管		沒有改變
丹麥	X	X	X	X	X	X							生產/使用過程中對健康影響的資訊	無	沒有列出
德國	X				X				X				MSDS 和暴露減緩做法	變更調查的格式為互動式和動態	變更調查的格式為互動式和動態
愛爾蘭		X	X	X									測量、偵測方法和生產方法	工業生產過程和工業衛生	工業生產過程和工業衛生
日本 -METI	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	晶體結構、聚集、分散性、粒徑區、配置、密度、比表面積、收費等。	無	無列出
日本 -MHLW					X									無	無列出
英國	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	要求 HH 資料	要求 HH 資料	保持形式簡單，提供培訓，提供完成的效益
美國	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	要求提供所有數據	要求提供所有數據	強制提交資料

表 4.2.3.6 回應率

國家	回應率	影響回應率的因素
澳大利亞	非常低	時序，自願性，資料要求
加拿大		
捷克	非常高	強制與公共衛生當局溝通
丹麥	中度	良好的顧問(公司)
德國	低	自願和匿名
愛爾蘭	低	需要身分證明；相關數據公司認為具商業機密性
日本-METI	非常高	事前已與利益相關者協調
日本-MHLW	不可用	沒有回應
英國	非常低	與商業機密性有關和複雜的問卷形式
美國	非常低	自願

以下為第二部份非商業機密性之奈米物質的統計資訊收集結果之彙整(2010)。共有 15 種奈米物質被包含在內，其中 12 種屬 OECD 代表性工程奈米物質，另有碳黑(carbon black)、矽酸鹽(silicate)、醫藥製劑(pharmaceutical actives)等三種非代表性工程奈米物質也一併列入調查結果中呈現。

### 氧化鋁

5 個國家提供氧化鋁相關之資訊，美國與捷克在年使用量上皆有超過 1000 公斤，分別用於工業與消費性用品之用途上。整體而言，氧化鋁之主要用途為研發與工業用。

表 4.2.3.7 氧化鋁

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
澳大利亞	1	4	1	4						
捷克	11*	1,2	5*	1	2*	1,2			2*	2
日本-MHLW		2,4,5**								
英國	1	2	1	2						
美國	4	1,2,4							1	2,4

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

### 碳黑

5 個國家提供碳黑相關之資訊，丹麥、美國與捷克在年使用量上皆有超過 1000 公斤，分別用於工業與消費性用品之用途上。整體而言，碳黑之主要用途為研發與工業用。

表 4.2.3.8 碳黑

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	4*	1,2	2*	1,2					2*	2
丹麥	2	2,4							2	2,4
德國	1									
日本 -METI	6	2,8								
日本 -MHLW		2,4**								
美國	1	2,4							1	2,4

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

### 氧化鈾

4 個國家提供氧化鈾相關之資訊，僅英國在年使用量上皆有超過 1000 公斤，用於與消費性用品之用途上。

表 4.2.3.9 氧化鈾

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
澳大利亞	1	4	1	4						
日本 -MHLW		2*								
英國	1	4						1	4	
美國	2	1,2								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年



## 富勒烯

富勒烯為相對新穎之奈米物質，使用量不高，未有年使用量超過 10 公斤的公司出現，主要用於研發與工業之用。

表 4.2.3.10 富勒烯

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	5*	1	5*	1						
日本 -METI	6	2,5,8								
日本 -MHLW		4**								
英國	1	1,2	1	2						
美國	1	2								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

## 奈米鐵

奈米鐵僅有 3 個國家提出調查資料，分別是捷克、日本與美國，這完全符合奈米鐵在環境應用之現況。目前世界上生產奈米鐵的國家，皆為應用奈米鐵做環境復育之用的國家，也就是捷克、日本與美國，其中，捷克是最積極的國家。奈米鐵的用途主要是研發為主。

表 4.2.3.11 鐵

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	6*	1	5*	1	1*	1				
日本 MHLW		2,4**								
美國	1	1								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

氧化鐵

4 個國家提供氧化鐵相關之資訊，捷克仍是最活躍的國家，美國的使用最為廣泛。

表 4.2.3.12 氧化鐵

國家	工廠數	用途	年用量於公之司目 用少於 10 斤公數	年用量於公之途別 用少於 10 斤用	年用量於 10-100 斤公之司 用介於 10-100 斤公數目	年用量於 10-100 斤公之途 用介於 10-100 斤用別	年用量於 100-1000 斤公之司目 用介於 100-1000 斤公數	年用量於 100-1000 斤公之途 用介於 100-1000 斤用別	年用量於 1000 斤公之司目 用大於 1000 斤公數	年用量於 1000 斤公之途別 用大於 1000 斤用別
捷克	10*	1,2	9	1	1*	2				
丹麥	2	2,4								
德國	3	1								
美國	1	2,3,4,5								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

奈米碳管

多壁與單壁奈米碳管在國際間的使用量仍很稀少，主要用途是以研發為主。

表 4.2.3.13 多壁與單壁奈米碳管

多壁奈米碳管										
國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	6*	1	6*	1						
日本 METI	3	2,8								
日本 MHLW		2**								
美國	11	1,2								
單壁奈米碳管										
捷克	3*	1	3*	1						
日本-METI	2	1								
日本-MHLW		1**								
美國	2	1,2								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

奈米黏土與藥品活性劑

奈米黏土與藥品活性劑的使用國家與用量皆不多，在奈米黏土方面，捷克與英國皆有年用量小於 10 公斤之公司，產品主要之用途有研發用、工業、食品和藥物及消費用品。在藥品活性劑方面，主要用途皆為研發之用。

表 4.2.3.14 奈米黏土

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	3*	1	3*	1						
日本-MHLW		3,4,5,7**								
英國	1	3	1	3						
美國	2	2,3,4								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

表 4.2.3.15 藥物活性劑 (Pharmaceutical actives)

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	5*	1	5*	1						
德國	2									
英國	1	1	1	1						

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

## 矽酸鹽

矽酸鹽的用量以捷克提供之資訊為最大宗，有一家公司年用量介於 100-1000 公斤，主要用途為研發之用。

表 4.2.3.16 矽酸鹽

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	8*	1,2	6*	1	1*	1	1*	2		
德國	2									
英國	1	3								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

## 二氧化矽

二氧化矽為傳統之奈米物質，已被廣泛應用，例如研發、工業、消費用品、化妝品等等。

其中，美國與捷克皆有年用量超過 1000 公斤之公司。

表 4.2.3.17 二氧化矽

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	13*	1,2	9*	1	1*	1	*1	2	2*	2
丹麥	3	2,4								
日本 -METI	2	2,3,5,6,7,8,								
日本 -MHLW		2,3,4,5,6**								
英國	2	2,3	1	2,3						
美國	4	2,4,5						1		2,4

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

## 奈米銀

奈米銀粒子也是新穎之奈米物質，並已開始應用於商業化用途，如具殺菌功能之奈米銀襪子等產品。因此，在用途上除了研發之外，工業與消費用品也是主要用途之一。美國有一公司之年使用量超過 1000 公斤。

表 4.2.3.18 奈米銀粒子

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
捷克	19	1,2	16*	1	2*	2	1*	2		
丹麥	2	2,4	2	2,4						
德國	1									
日本 -MHLW		2,4**								
美國	4	1,2,4							1	2,4

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

## 二氧化鈦

二氧化鈦為最具代表性之奈米物質之一，因此，用途也非常廣泛，捷克、丹麥、英國、美國皆有年使用量超過 1000 公斤之公司。

表 4.2.3.19 二氧化鈦

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
澳洲	2	4	1	4			1	4		
捷克	18*	1,2	15*	1			1	2	2*	2
丹麥	>4	2,4,5							3 or 4	2,4,5
德國	4									
日本 METI	8	2,5,8								
日本 MHLW		2,4,5**								
英國	2	5							2	5
美國	5	1,2,4,5							2	2,4

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

## 氧化鋅

氧化鋅也是常見之奈米物質，主要應用於化妝品，做防曬隔熱之用。在澳洲與英國皆有年使用量超過 1000 公斤的公司。

表 4.2.3.20 氧化鋅

國家	工廠數	用途	年用量少於 10 公斤之公司數目	年用量少於 10 公斤之用途別	年用量介於 10-100 公斤之公司數目	年用量介於 10-100 公斤之用途別	年用量介於 100-1000 公斤之公司數目	年用量介於 100-1000 公斤之用途別	年用量大於 1000 公斤之公司數目	年用量大於 1000 公斤之用途別
澳洲	3	1,4					1	4	2	4
捷克	6*	1	6*	1*						
丹麥	1or2	5								
日本 METI	4	2,5,8								
日本 MHLW		3,4,5**								
英國	3	1,2,4,5	1	5	1	1,2			1	5
美國	3	1,2,4,5								

用途代碼：1-R&D；2-工業；3-食品和藥物；4-消費用品；5-化妝品；6-農藥；7-農業；8-其他

\*捷克共和國報告工作場所的總數(在某些情況下公司/機構會超過一個以上之工作場所)

\*\*日本厚生勞動省報告在日本的總使用大於 1000 公斤/年

本調查之統整資料彙整於表 4.2.3.21，共計有 15 種最常出現之奈米物質，其中，二氧化鈦是被最多 OECD 國家(7 個國家)也是最多公司(43 個公司)申報的奈米物質，氧化鋅其次(6 個國家)，奈米銀再其次(5 個國家)。有 106 間公司的奈米物質年使用量少於 10 公斤，有 28 間公司年使用量大於 1000 公斤，他們是二氧化鈦 9 間、碳黑 5 間、二氧化矽 5 間、氧化鋁 3 間、氧化鋅 3 間、氧化鐵 2 間、氧化鈷 1 間公司。以用量而言，二氧化鈦、碳黑、二氧化矽是在 OECD 國家中用量最高的奈米物質。

值得注意的觀察是，二氧化鈦、碳黑、二氧化矽、氧化鋁、氧化鋅等皆是傳統上早已商業化之奈米物質，因此，其使用量大是合理的結果。在奈米技術開始受到重視以後的工程化奈米物質，如奈米碳管、富勒烯等則仍停留在研發階段，使用量不大。然而，在此階段發展的其他工程化奈米物質，如奈米銀或奈米鐵，特別是奈米銀，因為生產成本相對低廉，且找到應用端市場(如奈米銀的殺菌功能)，可以明顯看到其用量有逐漸由研發尺度的需求量轉換到商品化的需求量。

表 4.2.3.21 本調查中最常出現之 15 種奈米物質的統計

奈米物質	有提供資料之國家數	有提供資料之公司數	年用量小於 10 公斤之公司數	年用量介於 10-100 公斤之公司數	年用量介於 100-1000 公斤之公司數	年用量大於 1000 公斤之公司數
氧化鋁	5	17	7	2	0	3
碳黑	5	14	2	0	0	5
氧化鈷	4	4	1	0	0	1
富勒烯	4	13	6	0	0	0

鐵	3	7	5	1	0	0
氧化鐵	4	16	9	1	0	2
多壁奈米碳管	3	20	6	0	0	0
奈米粘土	4	6	4	0	0	0
藥物活性劑	3	8	6	0	0	0
矽酸鹽	3	11	6	1	2	0
二氧化矽	5	24	10	1	1	5
銀	5	26	18	2	1	0
單壁奈米碳管	3	8	3	0	0	0
二氧化鈦	7	43	16	0	2	9
氧化鋅	6	20	7	1	1	3

## 二、OECD ENV/JM/MONO(2011)52--奈米物質的法規進展：2006-2009

經濟合作與發展組織的工程奈米物質工作小組執行了一項自願方案和法規程序的合作計畫，蒐集各國法規所提的奈米物質的資訊，以了解相關的法規活動與變化趨勢。OECD 已在 2010 年 8 月公佈 2006-2009 年各國的調查現況，並於 2011 年 12 月發表 2006-2009 年調查現況的分析報告。此報告針對各國的回覆進行分析及比較，包括：(1) 法規更新和奈米物質定義的資訊；(2) 法規；(3) 已申報的奈米物質種類與數量、申報的啟動量、風險評估的結果及風險管理的措施。

OECD 目前已完成 7 個國家的 17 種法規制度的調查分析，這 7 個國家分別為澳大利亞、加拿大、日本、瑞典、瑞士、英國和美國，另外歐盟回覆的奈米物質相關法規和 2008 年調查的結果比較並無太大變化。17 種法規涵蓋工業化學品、殺蟲劑、肥料、農業化合物、食品與食品添加劑、藥品及獸醫用藥等，與相關的職業健康和安全法、消費者產品法、重大危險事故控制法以及包裝與標示法。法規調查分析的項目為奈米物質/奈米技術的正式或使用中的定義(表 4.2.3.22)、法規規範的活動(表 4.2.3.23)、法規目的(表 4.2.3.24)、申報的啟動量(表 4.2.3.25)、奈米物質最終用途的相關法規(表 4.2.3.26)、申報的奈米物質使用資訊(表 4.2.3.27)、進行奈米物質相關活動的公司/機構申報數目(表 4.2.3.28)及根據特定法規申報的奈米物質使用情形--申報的活動和使用量(表 4.2.3.29)、公司提供的資料(表 4.2.3.30)、風險評估(表 4.2.3.31)等。

本調查報告發現，上述 7 個國家的法規並沒有任何一條法規是特別為奈米物質擬定的，絕大多數國家指出這些現行法規已有管理奈米物質和含有奈米物質產品的權力。

除了瑞士的危險物質和其製備的保護條例，自 2008 年起各國並無對奈米物質或含有奈米物質產品的管理會造成重大影響的法規修正案。然而部分國家在奈米物質定義的發展已有些許進步，預期在不久的將來其他國家也會跟進。目前只有兩個國家(加拿大、美國)的法規針對奈米物質有明確的定義，為尺寸分佈在 1-100 nm 之間。

在 7 個國家的回覆中，有 3 個國家接受來自公司對奈米物質或含有奈米物質產品的申報。在此 3 個國家中，2 個國家接受根據現行法規制度的奈米物質申報，1 個國家接受低使用量的豁免申報。公司申報的奈米物質種類多樣，從奈米碳管到量子點皆有，商品化/行銷及工業使用為公司申報與奈米物質相關的最頻繁活動。

除了瑞士的危險物質和其製備的保護條例、加拿大新制定的食品與藥物法及奈米物質定



義的一部分進展，國際法規的概況自 2008 年起大致維持不變。

除了加拿大及美國外，目前絕大多數國家針對奈米物質並無正式或使用中的定義，如表 4.2.3.22 所示。在有奈米物質定義的兩個國家，奈米物質的定義為一般性，並沒有特定的法規定義，且利用在協助各種立法及法規制度的管理。這些奈米物質定義的共通性為它們皆以奈米物質的尺寸介於 1-100 nm 為定義準則的一部份。另外，在 2006-2009 年的調查期間澳大利亞回覆沒有奈米物質的正式或使用中的定義，然而澳大利亞國家工業化學品通報和評估署 (NICNAS) 在 2010 年 10 月公佈新的工業用奈米物質申報和評估的管理措施，其中包含了工業用奈米物質的使用中的定義，並已經在 2011 年 1 月生效。美國正在擬定毒性物質管理法 (TSCA) 下轄的法規，將對奈米物質提出定義以識別受到毒性物質管理法管制的物質。在 2009 年歐盟通過的新化粧品法規中已經有奈米物質的定義，將於 2013 年 7 月生效。

表 4.2.3.22 奈米物質/奈米技術的正式或使用中的定義

國家	是否有定義	為某一法規或國家的特定定義	正式或使用中的定義	背景
澳大利亞	否		使用中的定義	立法及法規架構的管理
加拿大	是	國家	使用中的定義	一般
歐盟	是	法規(化粧品法規)		針對化粧品法規
日本	否			
瑞典	否			
瑞士	否			
英國	否			
美國 毒性物質管理法(TSCA)	否			
美國 聯邦除蟲劑、殺菌劑、 滅鼠劑管理法(FIFRA)	是			一般

如表 4.2.3.23 所示，法規規範的活動主要包含使用、製造及進口，然而處置/廢棄及研發等活動則較不受管制，例如在 17 種法規制度中有 15 種規定使用時必須申報、13 種同時規定製造及進口時必須申報。

在 17 種法規中，絕大多數法規的目的為消費者保護與環境保護，如表 4.2.3.24 所示，9 種法規的目的為市場管理及勞工保護，有 2 種法規的目的為工作活動時保護大眾安全，與在可能受到影響的區域內保護大眾免於重大意外。沒有任何一個法規的目的是為了創新/提升競爭力。

關於申報的啟動量，如表 4.2.3.25 所示，大部分的法規規定為  $\geq 1000$  公斤/年(17 種法規中有 4 種法規)，2 種法規的規定為  $\geq 0$  公斤/年及 3 種法規的規定為  $\geq 100$  公斤/年，另外，有 3 種法規的規定為根據產品的類型進行申報，故沒有申報的啟動量。有 5 種法規未回覆是否有啟動量，可能是這些法規不適用於啟動量。

針對奈米物質最終用途的相關法規，如表 4.2.3.26 所示，大部分法規其用途為消費者使用(17 種法規中有 14 種)和工業用(13 種法規)，最終用途為食物與藥品的法規數目最少(僅 7

種法規)。

關於申報的奈米物質使用資訊，如表 4.2.3.27 所示，17 種法規中有 4 種法規接受公司/機構申報奈米物質，在此 4 種法規中，有 1 種法規接受來自 3 間公司根據新化學物質豁免分類(小於 100 公斤/年)申報奈米物質的使用資訊，並且不作為評估的申報。另外，1 種法規正在審核 4 間公司欲註冊含有奈米物質的殺蟲劑之申請。在所有的調查回覆中，大約總共有 54 間公司根據 4 種法規申報奈米物質，這些法規分別為澳大利亞的工業化學品申報和評估法、加拿大的環境保護法、美國的 TSCA 及聯邦除蟲劑、殺菌劑、滅鼠劑管理法(FIFRA)。另外，在 2006-2009 年的調查期間公司/機構根據 4 種法規總共申報了 93 種奈米物質，在這些奈米物質中，共有 12 種奈米物質申報為低使用量豁免分類(小於 100 公斤/年)。

關於進行奈米物質相關活動的公司/機構申報數目，如表 4.2.3.28 所示，根據特定法規有接受奈米物質申報的 3 個國家中，有 1 個接受低使用量豁免申報的法規無法提供資訊。申報進行奈米物質相關活動的公司總數最多者為商品化/行銷(48 間)及使用(47 間)，最少者則為進口(19 間)。

根據加拿大環境保護法及美國 TSCA，公司/機構申報的所有奈米物質皆介於 1-100 nm 的尺寸範圍，其用途為工業用，其中有兩種奈米物質的用途亦為消費者使用。如表 4.2.3.29 所示，到目前為止，申報的奈米物質種類最主要為奈米碳管，包含多壁及單壁。在加拿大全部有申報奈米物質的公司之使用量皆為 10-100 公斤/年，在美國有一間公司申報奈米物質的使用量大於 1000 公斤/年(為具有有機殼層的二氧化鈦，400,000 公斤/年)，根據每一種法規申報得到的奈米物質使用量可以歸功於該法規的啟動量規定。

在公司提供的資料方面，如表 4.2.3.30 所示，除了 2 間公司外，有申報奈米物質的每一間公司都提供了奈米物質物理化學性質的資訊，這些公司至少都提供了宿命和暴露、生態毒性數據及人體毒性數據等方面的資料，而且幾乎所有的公司都針對申報的奈米物質申報了現場風險管理措施。如表 4.2.3.31 所示，在奈米物質的風險評估方面，針對每一種申報的奈米物質，上市前評估都已完成。

表 4.2.3.23 法規規範的活動

國家	法規名稱	法規規範的活動					
		製造	進口	商品化/行銷	使用	處置/廢棄	其他
澳大利亞	工業化學品申報和評估法 1989 (Industrial Chemicals Notification and assessment Act, 1989)	◆	◆		◆	◆	研發
加拿大	加拿大環境保護法 1999 (Canadian Environmental Protection Act, 1999)	◆	◆		◆		
	肥料法 (Fertilizers Act)		◆				
	食品與藥物法 (Food and Drugs Act)	◆	◆	◆			
	病蟲害產品法 (Pest Control Products Act)	◆	◆	◆			
日本	化學物質和管制法(前身為化學物質評估和製造管理法) (Chemical Substances and Control Law, previously Act on the Evaluation of Chemical Substances and Regulation of their Manufacture)	◆	◆		◆		
	勞動安全衛生法 (Industrial Safety and Health Law)	◆	◆		◆		
	瑞典環保法 (Swedish Environmental Code)	◆	◆	◆	◆	◆	
瑞典	化學品和生物生化條例 (The Chemical Products and Biotechnical Organisms Ordinance)	◆	◆	◆	◆		
	危險物質和其製備的保護條例 (Ordinance of 18 May 2005 On Protection Against Dangerous Substances and Preparations)			◆	◆		
英國	對健康有害的物質控制法	◆			◆	◆	

國家	法規名稱	法規規範的活動					
		製造	進口	商品化/行銷	使用	處置/廢棄	其他
	(Control of Substances Hazardous to Health Regulations) 化學品之危害資訊及供應時包裝的規則 2002 (Chemicals Hazard Information and Packaging for Supply Regulations, 2002)	◆	◆	◆	◆		
	殺菌劑分列條例 98/8/EC (Biocidal Products Directive 98/8/EC)		◆	◆	◆		
	工作場所衛生和安全管理條例 1999 (Management of Health and Safety at Work Regulations, 1999)	◆			◆	◆	
	重大事故危害控制法規 2005 (Control of Major Accident Hazards Regulations, 2005)	◆			◆	◆	
美國	毒性物質管理法 (Toxic Substances Control Act, TSCA)	◆	◆	◆	◆	◆	
	聯邦除蟲劑、殺菌劑、滅鼠劑管理法 (Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act, FIFRA)		◆	◆	◆	◆	

表 4.2.3.24 法規目的

國家	法規名稱	法規目的						
		市場管制	創新/提升競爭力	環境保護	勞工保護	消費者保護	其它	
澳大利亞	工業化學品申報和評估法 1989			◆	◆	◆		
加拿大	加拿大環境保護法 1999			◆	◆	◆		
	肥料法	◆						
	食品與藥物法	◆						
	病蟲害產品法	◆		◆		◆		
日本	化學物質和管理法(前身為化學物質評估和製造管理法)	◆		◆		◆		
	勞動安全衛生法				◆			
瑞典	瑞典環保法	◆		◆		◆		
	化學品和生物生化條例	◆		◆		◆		
瑞士	危險物質和其製備的保護條例			◆				
	對健康有害的物質控制法				◆			
	化學品之危害資訊及供應時包裝的規則 2002	◆		◆	◆	◆		
英國	殺菌劑分列條例 98/8/EC	◆		◆	◆	◆		
	工作場所衛生和安全管理條例 1999						工作活動時保護大眾安全	
美國	重大事故危害控制法規 2005			◆	◆	◆	在可能受到影響的區域內保護大眾	
	毒性物質管理法(TSCA) 聯邦除蟲劑、殺菌劑、滅鼠劑管理法(FIFRA)	◆		◆	◆	◆		

表 4.2.3.25 申報的啟動量

國家	法規名稱	申報的啟動量							其他
		≥ 0 公 斤/年	≥ 1 公 斤/年	≥ 10 公斤/年	≥ 100 公斤/年	≥ 1000 公斤/年	≥ 10000 公斤/年		
澳大利亞	工業化學品申報和評估法 1989				◆				
加拿大	加拿大環境保護法 1999				◆				
	肥料法								根據產品的類型
	食品與藥物法								根據產品的類型
	病蟲害產品法								根據產品的類型
日本	化學物質和管制法(前身為化學物質評估和製造管理法)						◆		
	勞動安全衛生法				◆				
瑞典	瑞典環保法						◆		
	化學品和生物生化條例						◆		
瑞士	危險物質和其製備的保護條例						◆		
英國	對健康有害的物質控制法						◆		
	化學品之危害資訊及供應時包裝的規則 2002								
	殺菌劑分列條例 98/8/EC								
	工作場所衛生和安全管理條例 1999								
	重大事故危害控制法規 2005								
美國	毒性物質管理法(TSCA)								◆
	聯邦除蟲劑、滅菌劑、殺菌劑管理法(FIFRA)								◆

未回覆

表 4.2.3.26 奈米物質最終用途的相關法規

國家	法規名稱	最終用途							
		工業用	食物與藥品	消費者	研發	化妝品	殺蟲劑	農業用	
澳大利亞	工業化學品申報和評估法 1989	◆		◆	◆	◆			
加拿大	加拿大環境保護法 1999	◆	◆	◆	◆	◆			
	肥料法			◆					◆
	食品與藥物法		◆	◆					◆
日本	病蟲害產品法								◆
	化學物質和管制法(前身為化學物質評估和製造管理法)	◆							
	勞動安全衛生法	◆							
瑞典	瑞典環保法	◆		◆		◆			◆
	化學品和生物生化條例	◆		◆					◆
瑞士	危險物質和其製備的保護條例	◆		◆	◆				
	對健康有害的物質控制法	◆		◆	◆	◆			◆
	化學品之危害資訊及供應時包裝的規則 2002	◆		◆	◆	◆			◆
英國	殺菌劑分列條例 98/8/EC	◆		◆	◆	◆			◆
	工作場所衛生和管理條例 1999	◆		◆	◆	◆			◆
	重大事故危害控制法規 2005	◆		◆	◆	◆			◆
美國	毒性物質管理法(TSCA)	◆		◆					
	聯邦除蟲劑、殺菌劑、滅鼠劑管理法(FIFRA)			◆	◆				◆



表 4.2.3.27 申報的奈米物質使用資訊

國家	法規名稱	有申報奈米物質的公司/機構總數	2006~2009 年間申報的奈米物質種類
澳大利亞	工業化學品申報和評估法 1989	3	12
加拿大	加拿大環境保護法 1999	1~10	1~8
	肥料法		
	食品與藥物法		
日本	病蟲害產品法		
	化學物質和管制法(前身為化學物質評估和製造管理法)		
	勞動安全衛生法		
瑞典	瑞典環保法		
	化學品和生物生化條例		
瑞士	危險物質和其製備的保護條例		
	對健康有害的物質控制法		
英國	化學品之危害資訊及供應時包裝的規則 2002		
	殺菌劑分列條例 98/8/EC		
	工作場所衛生和安全管理條例 1999		
	重大事故危害控制法規 2005		
美國	毒性物質管理法(TSCA)	37	72
	聯邦除蟲劑、殺菌劑、滅鼠劑管理法(FIFRA)	4 (審核申請中, 4 間公司欲註冊含有奈米物質的殺蟲劑)	1 (接受 1 種奈米物質的申請, 但此種奈米物質具有許多不同的形式)

表 4.2.3.28 進行奈米物質相關活動的公司/機構申報數目

國家	法規名稱	申報的活動							其它 無足夠的 資訊回答
		商品化和行銷	進口	製造	使用	處置			
澳大利亞	工業化學品申報和評估法 1989								
加拿大	加拿大環境保護法 1999	10	9	1	10	0	0	0	
	肥料法								
	食品與藥物法								
日本	病蟲害產品法								
	化學物質和管制法(前身為化學物質評估和製造 管理法)								
	勞動安全衛生法								
瑞典	瑞典環保法								
	化學品和生物生化條例								
瑞士	危險物質和其製備的保護條例								
	對健康有害的物質控制法								
	化學品之危害資訊及供應時包裝的規則 2002								
英國	殺菌劑分列條例 98/8/EC								
	工作場所衛生和安全管理條例 1999								
	重大事故危害控制法規 2005								
美國	毒性物質管理法(TSCA)	37	9	28	37	37	0	0	
	聯邦除蟲劑、殺菌劑、滅鼠劑管理法(FIFRA)	1	1	2	0	0	0	0	

表 4.2.3.29 根據特定法規申報的奈米物質使用情形 (申報的活動和使用量)

國家	法規名稱	奈米物質的種類	粒徑是否介於 1-100 nm	假如一欄的回答為否, 請解釋	有申報的活動公司總數	此類奈米物質的使用規則	申報使用量 < 10 公斤/年的公司總數	申報使用量 < 10 公斤/年的使用規則	申報使用量 10-100 公斤/年的公司總數	申報使用量 10-100 公斤/年的使用規則	申報使用量 100-1000 公斤/年的公司總數	申報使用量 100-1000 公斤/年的使用規則	申報使用量 > 1000 公斤/年的公司總數	申報使用量 > 1000 公斤/年的使用規則		
加拿大	加拿大環境保護法 1999	表面改質二氧化矽	是		1~10	2, 4			1~10							
		無機鹽	是		1~10	2			1~10	2						
		奈米碳管	是		1~10	2			1~10	2						
		有機的	是		1~10	2, 4			1~10	2, 4						
		多壁奈米碳管, 19 種物質	是		13	2										
		單壁奈米碳管, 4 種物質	是		4	2										
		富勒烯, 4 種物質:														
		(5,6) Fullerene-C60-Ih	是		1	2										
		(5,6) Fullerene-C70-D5h(6)														
		(5,6) Fullerene-C84-D2														
(5,6) Fullerene-C84-D2d																
美國	毒性物質管轄法(TSCA)	功能化富勒烯, 4 種物質	是		2	2										
		其他的碳同素異形體及其衍生物, 12 種物質	是		3	2										
		金屬或具有有機殼層的金屬氧化物, 12 種物質	是		4	2										
		二氧化矽或具有有機殼層的矽, 9 種物質	是		3	2										
		具有有機殼層的二氧化鈦, 3 種物質	是		3	2								1(400,000 公斤/年)		
		有機化合物, 5 種物質	是		5	2										
		量子點, 2 種物質	是		2	2										

用途代碼: 1-研發, 2-工業用, 3-食物與藥品, 4-消費者, 5-化妝品, 6-殺蟲劑, 7-農業用, 8-其他。

表 4.2.3.3.30 根據特定法規申報的奈米物質使用情形 (公司提供的資料)

國家	法規名稱	奈米物質的種類	提供宿命和暴露資訊的公司總數	提供物理化學特性的公司總數	提供人體毒性數據的公司總數	提供生態毒性數據的公司總數	申報現場風險管理措施的公司總數	
加拿大	加拿大環境保護法 1999	表面改質二氧化矽	0	全部	0	0	0	
		無機鹽	0	全部	0	0	0	
		奈米碳管	0	全部	全部	全部	全部	
		有機的	0	全部	全部	全部	全部	
美國	毒性物質管理法 (TSCA)	多壁奈米碳管, 19 種物質	1	13	6	2	13	
		單壁奈米碳管, 4 種物質	0	4	0	0	4	
		富勒烯, 4 種物質: (5,6) Fullerene-C60-Ih (5,6) Fullerene-C70-D5h(6) (5,6) Fullerene-C84-D2 (5,6) Fullerene-C84-D2d	0	1	0	0	0	1
		功能化富勒烯, 4 種物質	0	2	0	0	2	
		其他的碳同素異形體及其衍生物, 12 種物質	0	3	0	0	3	
		金屬或具有有機殼層的金屬氧化物, 12 種物質	1	4	0	0	0	4
		二氧化矽或具有有機殼層的矽, 9 種物質	0	3	0	0	0	3
		二氧化鈦或具有有機殼層的二氧化鈦, 3 種物質	0	3	0	0	0	3
		有機化合物, 5 種物質	0	5	0	0	0	5
		量子點, 2 種物質	無回覆	0	1	0	0	2

表 4.2.3.31 根據特定法規申報的奈米物質使用情形 (風險評估)

國家	法規名稱	奈米物質的種類	上市前評估 是否完成	上市後評估 是否完成
加拿大	加拿大環境保護法 1999	表面改質二氧化矽	是	否
		無機鹽	是	否
		奈米碳管	是	否
		有機的	是	否
美國	毒性物質 管理法 (TSCA)	多壁奈米碳管，19 種物質	是	
		單壁奈米碳管，4 種物質	是	
		富勒烯，4 種物質： (5,6) Fullerene-C60-Ih (5,6) Fullerene-C70-D5h(6) (5,6) Fullerene-C84-D2 (5,6) Fullerene-C84-D2d	是	
		功能化富勒烯，4 種物質	是	
		其他的碳同素異形體及其衍生物，12 種物質	是	
		金屬或具有有機殼層的金屬氧化物，12 種物質	是	
		二氧化矽或具有有機殼層的矽，9 種物質	是	
		二氧化鈦或具有有機殼層的二氧化鈦，3 種物質	是	
		有機化合物，5 種物質	是	
		量子點，2 種物質	是	

### 三、ENV/JM/MONO(2011)54--奈米物質生命週期評估的各國活動

此份報告集結了澳洲、芬蘭、德國、韓國、波蘭、英國、美國、歐盟與 OECD 的商業與工業諮詢委員會(Business and Industry Advisory Committee, BIAC)的代表，針對該國有關奈米物質生命週期評估(LCA)的執行現況做一快照(snapshot)似的資訊彙整，最新的資訊可以預期是持續更新中的。內容主要是條列各國已經執行完成之相關計畫或執行中/預計要執行的計畫，來自學界的學術研究仍是計畫執行的核心單元。各國對奈米物質的 LCA 議題的研究仍屬初步階段，標的奈米物質的個案研究是主要的計畫內容，由現有的資訊可知，這類的研究都面臨到奈米物質的量化或特性化，缺乏或尚未有國際一致標準的困擾。各國在奈米物質生命週期評估的進展如下：

#### 澳洲

##### 1. NANOFORCE(奈米科技對於化學產業-中歐如何連結科學知識與商業)

BioNanoNet Forschungsgesellschaft mbH 是這個計畫中的合夥者，並負責“如何促進對於奈米科技使用的責任制度以及管理相關的風險”。這個計畫的目標是要結合中歐公有及私人機構，展開合作及跨領域的奈米材料研究，促進奈米技術部門網絡的創新(基於 REACH 法規的

架構下)。並把最有前景的實驗室研究成果轉化成創新的工業應用，不僅僅是生產新的材料，還要提高產業的永久發展性(對於產品的生命週期提供更完善的安全性及降低其的環境影響)

## 2. NANORATE:奈米產品的使用以及風險的基本表述

這個計畫中 NANORATE 奈米產品的風險及優點進行了評估 (<http://www.umweltnet.at/article/articleview/83094/1/7033>).

## 3. 永續發展評估的奈米產品

澳洲環保局以及 Technikum Wien 科學應用大學共同合作一項關於“永續發展評估之奈米產品”的科學研究。

## 芬蘭

EffNet (Efficient Networking towards Novel Products and Processes, 2010 – 2013) 計畫：Forestcluster 有限公司（科學、技術和創新的公共合作夥伴關係）進行一個 EFFNET 方案(對新產品和製程的效能網絡，2010-2013)。這個方案一方面從根本上發展高效率的新能源和資源網絡生產技術，另一方面以奈米纖維素(nanocellulose)再造纖維基質產品改念。E15 百萬計畫開發及展示新的產品類型也對奈米纖維素的應用進行安全性評估及研究它們的生命週期。

## 德國

### 1. 特定產品在其生命週期之奈米微粒排放之研究

一項由德國聯邦環保署委任的相關研究，總結了關於奈米級微粒在產品生命週期的排放及可能造成之環境影響的現行知識和研究需要。有鑑於此，關於擦拭用品、油漆、輪胎和燃油添加劑等，使用奈米銀、二氧化鈦、碳黑、氧化鈾的資料被統整收集以及進行評估。

這項研究由 DUISBURG 能源與環境技術研究所執行，德國表示關於這項研究的認知有很嚴重的貧乏。例如可適當偵測以及判別環境中奈米微粒的量測方法仍然缺乏。最後的報告是採用德文撰寫但有英文摘要 (Web: <http://www.uba.de/ubainfo-medien-e/4028.html>)。

### 2. 研究及比較奈米產品在其生命週期優點和風險之綱領

NanoKommission 是由德國聯邦環保部建立的奈米科技委任管理機構(“NanoDialogue 2009-2011”)，其負責討論奈米技術的風險及對聯邦政府提出關於奈米技術使用責任制的建議。四個德國 NanoKommission (2009-2011)專業工作團隊，在實施原則、效益、潛在風險、奈米材料的控管及進一步相關事宜及解決措施發展上，已於2月2日在柏林發表了最後的報告“Dialogforum”( <http://www.bmu.de/chemikalien/nanotechnologie/nanodialog/doc/46552.php>)。

其中，一個工作團隊已經開始考量，奈米應用程序在整個生命週期中，可能產生的潛在

正面及負面影響。該團隊發展出一套由實際產品表及標準檢查表組成的準則，目的在促成意見交流上的透明化、組織資料及結果的認定和說明，並提高企業和開發者對其產品利益及風險的敏銳度。

## 韓國

奈米材料生命週期評估(LCA)的準則：韓國環保署開發了一套“奈米材料生命週期評估(LCA)準則”的文件。

## 波蘭

對奈米微粒、煙霧以及氣體有抗阻作用的呼吸保護新式聚合物及碳材：中央勞工保護局已經實施 no OPIE 方案 01.01.02-10-018/09-01”對奈米微粒、煙霧以及氣體有抗阻作用的呼吸保護新式聚合物及碳材”(Period: 01.05.2009 r. - 30.06.2013)。該計畫是根據 OPIE(2007-2013)執行,2007-2013 年的重點一”研究和開發新技術”方法 1.1”支持具知識背景的科學經濟研究”行動 1.1.2”策略研究方案以及工作發展”。該計畫負責人為中央勞工保護局-國家研究處 CIOP-PIB 專案,合作夥伴為 LODZ 科技大學環境工程學系,主要目的是透過藉由個人防護裝備的使用,提高暴露於危險性工作環境者的安全性及舒適性。間接目的：非編織聚合材料的發展(設計對特定煙霧及氣體具過濾效果的呼吸保護裝備,來提升對空氣中的污染奈米微粒,改良式碳材的抑制力)

波蘭的三大奈米技術研發中心：LODZ 的投資架構取名為“BioNanoPark”,其預計建立一個新的分子及奈米結構生物物理實驗室,將於 1013 年年底開始進行實驗。此實驗室將研究對於人體健康及環境會造成影響的奈米技術產品,並研發相關藥品及具療法。

2010 年在波蘭舉辦了兩個大型全國奈米科技會議：第四屆全國奈米科技會議 NANO 2010 以及在華沙大學舉辦的 NANOTECHNOLOGIA-PL。NIOM 是波蘭在職業和環境健康這塊領域的領導者,NIOM 也是世界衛生組織 WHO 在波蘭的合作中心。NIOM 的學者也參與了許多由歐盟資助有關於奈米安全的計畫例如 NANOGENOTOX 以及近期的 MARINA(處理工程奈米微粒的相關方法)等計畫。

## 英國

### 1. 奈米生命週期

2009 年由 FERA 和其他來自英國及歐盟的學者及工業專家完成了一項關於人體對奈米商



品及 CNTs 的曝露程度，以及吸入途徑的研究。該研究鑑定了市場上不同含有 CNT 的產品並評估鋰電池、環氧粘合劑樹脂和紡織品在不同階段的生命週期中，曝露在 CNTs 吸入量的可能性。此研究還評估了當前 ISO 協議對於 LCA 在他們針對曝露於 CNTs 及其他奈米產品評估報告上的關聯性及充足性(<http://randd.defra.gov.uk/>)。

#### 專注於奈米材料生命週期研究之方案及策略

自然環境研究協會、工程及物理科學研究協會、環境食品及農業事務部、環境局還有美國環保署共同合作，透過英美聯合倡議資助三個研究財團。總共將投資一千兩百萬在這個計畫，這個計畫將調查陸地生態系統、水生生態系統、以及涵蓋範圍廣泛的學科領域，包括：材料科學、檢測及表徵、生物交互作用(生態毒性學)、模型、風險分析、以及創新技術的發展。

### 2. 英國之建立環境奈米銀濃度模場

有鑑於使用奈米銀在抗菌劑商品的比例呈現成長趨勢，及顧慮到對環境可能造成的衝擊，英國環境食品農業事務部(Defra)委託了一項監控及模型建立研究，來查明境內曝露於奈米銀的水生環境之風險調查。該項研究將對英國六個典型的汗水處理廠進行監控，將結果依據地理資訊系統(GIS)模式，參考英國的水路航道、汗水源頭、汗水處理設施等，將目前以及可預見的環境曝露繪製成地圖資訊。該項工作將可提供奈米銀濃度空間上之紀錄、也可提供經過汗水處理後最終累積於污泥之銀濃度分析，並可進一步估計在底泥中，分別累積於土壤或是其他環境介質之銀量。

### 3. 關於奈米技術創新之經濟價值的比較性方法

雖然世界各地投入了大量的資金人力去研發新的奈米技術，在評估奈米技術潛在益處的價值這個觀念被開發出來之前，仍然沒有一個比較完善的方法。Defra 最近發布了一套關於評估奈米技術在財政金融上之潛在益處的方法，這個突破性的創舉將能透過計算，評估奈米商品及相關應用的經濟價值。

這套工具由 DEFRA 資助並由英國研究顧問公司奧克汀霍林斯有限公司開發，它提供一套方法讓使用者可以透過與現有的其他技術的比較，來對奈米技術應用進行評估。該項工具促使對消費者及生產者雙方有益處的因素被納入考量，並對經濟、環境、及社會帶來更廣泛的利益。奈米技術應用的附加價值可以透過指定的時間範圍被估算出來，也跟特定的地理位置有關聯。如果可有效取得人類健康以及環境風險的數據，也可被納入評估的因素之中。

該計畫成果被設計應用於執行：

1. 政策制定者及政府對於成本經濟效益之分析。
2. 產業用以評估產品的社會效益，即對任何潛在的風險進行比較。
3. 以公正的角度評估提案的相對利益來協助資方決定投入的資金。

## 美國

美國 EPA 在 2010 年 10 月發表了一項名為‘奈米材料之案例研究’的文件，探討以下的研究主題：

- 奈米二氧化鈦在水處理及局部防曬劑上的應用
- 國家奈米科技重點倡議：永續奈米製造—創造未來的工業
- 國家奈米科技重點倡議：奈米科技在太陽能的收集與轉換
- 環保署鋰電池奈米生命週期評估夥伴聯盟
- 環保署替代阻燃劑計畫夥伴聯盟
- 廢棄物與清理之奈米科技
- 環保署替代性化學合成方法：奈米物質

## 歐盟

歐盟奈米安全研究群計畫概要已於 2010 年發表，並於 2011 年 2 月更新。(http://www.nanosafetycluster.eu/home/europeannanosafety-cluster-compendium.html). 除了一些正在執行中的計畫可參閱：(http://cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/compendium-nanosafety-cluster-2010\_en.pdf; www.nanosafetycluster.eu.)外，其他與 SG9 有關之專案計畫臚列如下：

- 奈米永續(NANOSUSTAIN: Development of sustainable solutions for nanotechnology-based products based on hazard characterization and LCA.)
- 奈米材質標準檢驗方法的開發及應用(PROSUITE: Development and application of standardized methodology for the PROspective SUstainability assessment of Technologies.)
- 奈米聚合物在製程風化與回收之毒理衝擊(NANOPOLYTOX: Toxicological impact of nanomaterials derived from processing, weathering and recycling of polymer nanocomposites used in various industrial applications.)
- 奈米顆粒在環境中的宿命與毒性評估(NANOFATE: Nanoparticle Fate Assessment and Toxicity in the Environment.)
- 使用於住家塗佈之奈米顆粒產品之生命週期(NANOHOUSE: Life Cycle of

Nanoparticle-based Products used in House Coating.)

- 人造奈米物質之曝露情境(Nanex: Development of Exposure Scenarios for Manufactured Nanomaterials.)
- 促進生命週期評估所需之智慧型方法與工具(LCA TO GO: Boosting Life Cycle Assessment Use in European Small and Medium-sized Enterprises: Serving Needs of Innovative Key Sectors with Smart Methods and Tools.)
- 環境相容性阻燃劑之生命週期(ENFIRO: Life cycle assessment of environment-compatible flame retardants)

#### 四、ENV/JM/MONO(2012)8--工程奈米物質風險評估的重要議題

圖 4.2.3.1 為美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)於 2009 年所提出的修正版風險評估的架構圖。舊版(1983 年)的風險評估僅著重於風險鑑定、劑量-反應評估、暴露途徑等(也就是圖 4.2.3.1 中第二期(Phase II)的第二階段(Stage 2))，新版的風險評估則細分成三期：問題的成形與範疇、風險評估的計畫與控管、風險管理，其目的是改善傳統風險評估會發生的分析癱瘓(paralysis of analysis)的問題，也就是過度分析，為分析而分析，以致於未產生實際執行風險控管的行動。此一新架構中的一些組成已應用於歐盟現階段對化學物質的管理政策 REACH。此份報告提出奈米物質的風險評估本質上與一般化學物質並無差異，因此，圖 4.2.3.1 之風險評估概念同樣適用於奈米物質，然而，對於奈米物質下列議題仍需被特別注意：

1. 確認可靠與相關數據的可取得性(availability)，特別是物化數據宿命與影響數據以及暴露資訊。
2. 奈米物質在環境、職業場域、或顧客端中的宿命及分布有關的結論，需評估其不確定性。
3. 了解現有的風險特徵化的限制。
4. 選擇適當的方法可以定性或定量地決定奈米物質是否具備風險。
5. 研究風險管理行動的潛在影響，而此行動可以幫助侷限風險評估範疇，也就是在即有的風險管理選項前提下，讓風險評估聚焦於所提供之數據是可以朝這些選項進行的方向前進。

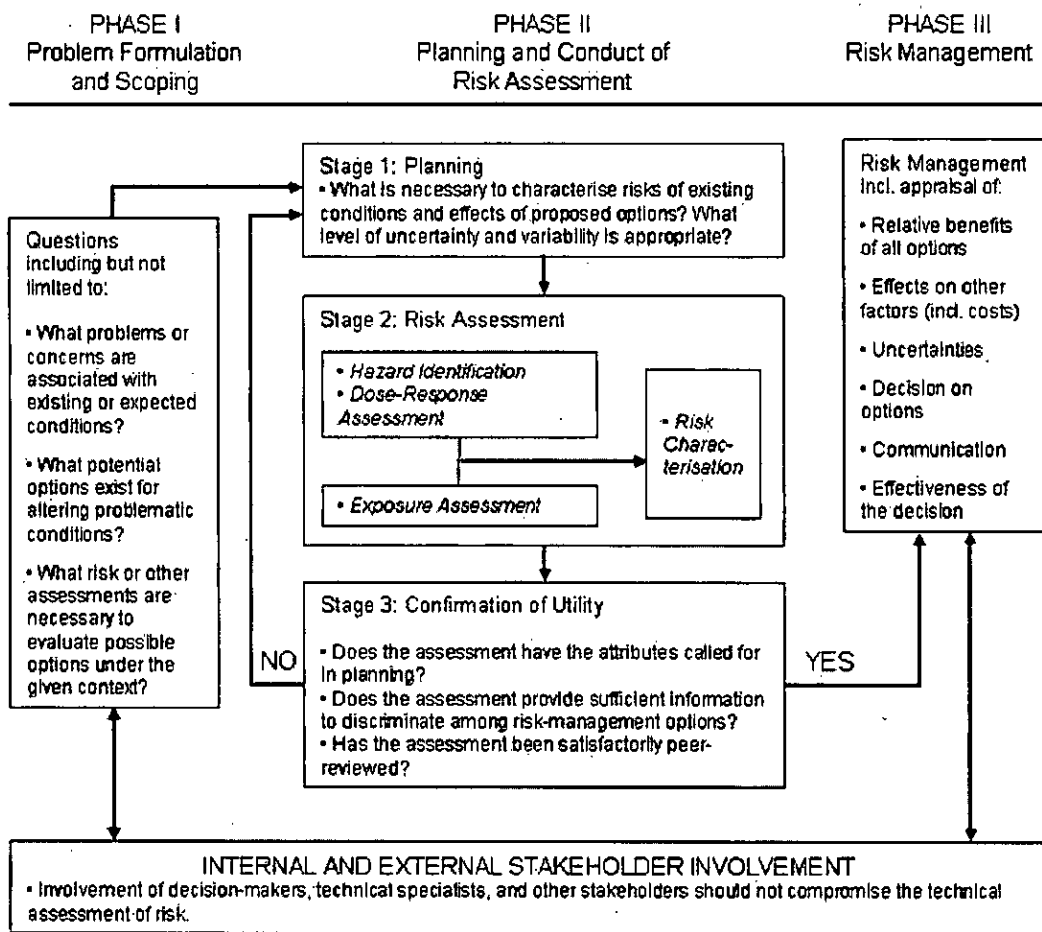


圖 4.2.3.1 美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)於 2009 年所提出的風險評估修正版的架構圖(ENV/JM/MONO(2012)8)

本文件針對奈米物質風險評估的重要議題做了以下的總整理：共分(1)問題成形(Problem formulation)、(2)有害鑑定(Hazard identification)、(3)有害評估(Hazard assessment)、(4)與暴露相關議題(Issues relating to exposure)、(5)風險特徵化(Risk characterization)、(6)由風險評估到風險管理之關係等六大類，分述如下：

**(1) 問題成形(Problem formulation)**

問題成形包含：潛在危害來源、奈米物質的鑑定、組成與特性之變異、奈米物質的特徵、評估終點的選擇、測試計畫等。

在制定風險假設時需要有關涉及危害的來源和目標的精確的定義。不當的利用風險假設這個工具可能會導致很差的風險評估。在 SG6 工作小組於 2009 年已提出以下的需求：

- 考慮材料的“粒子的性質”，例如其表面性能和相互作用，量測基準與材料的特性；
- 與評估風險評估方法有關之測量方法與暴露評估技術
- 特別注意材料的複雜性（例如，大小、表面的變化屬性）及其與環境相互作用、暴露和毒性的傳輸機制。

● 潛在危害來源

奈米顆粒包含非人為產生與人造的兩部份，兩者皆須考量。SCENIHR(2009)曾總結如下”

有假說認為粒徑小會提高活性，從而更提高毒性，但這件事並無文獻證實。奈米材料也是如此，有些更毒有些不會，因此對奈米材料評估建議採個案處理。”

- 有害鑑定

對那些需進行風險評估的奈米物質需要適當的定義，在缺乏國際定義前，OECD WPMN 已提供基於 ISO 及其他相關考量後之實用性的工作指引。

- 組成與特性之變異

奈米材料與一般化學物質不同，它多變的組成常使其變異範圍超過不純物(impurities)的大小。

- 奈米物質的特徵

就奈米物質而言，僅就其本身特性的描述是必要的但還不夠，奈米物質與環境之交互作用必須也一併被考量。

- 評估終點的選擇

在做奈米物質的風險評估時，其邊界必須先被界定。換言之，預計保護之對象，如個人、物種、族群、生態系等等，須先確認。

- 測試計畫

一般而言，好的問題成形有助於最小化風險評估所需之數據。就一般的化學物質而言，標準化的數據要求已經很明確，類似的標準化作法應該也引用到奈米材料的風險評估。

## (2)有害鑑定(Hazard identification)

有害鑑定包含：分析方法的可應用性、評估終點、標的器官、有效劑量、影響毒性的外部因子、外部因子之變異性、有害作用之定義、危害機制之考量、由非奈米到奈米的可外插性、由奈米到奈米的可外插性、奈米物質作為危害載體等。

- 分析方法的可應用性

一個特定奈米材料的直接危害，與其物化特性及該材料與生物系統之交互作用有關。目前針對這些特性與交互作用的了解極為有限，且奈米材料的物化特性常常會受環境影響而改變，如團聚等。因此，分析這些物化特性的分析方法必須將上述之問題納入考量，也更增添發展合適的分析方法的困難度。

- 評估終點

有害特性的判定一般的標準化方法是透過急毒性與慢性毒性測試。OCED(2009) 針對奈米物質的毒性測試與其本身物化特性之相關性，已提出指引建議。該建議應視為“現在進行中”的文件，隨時可依最新之科學證據進行調整。

- 標的器官

現在的 OECD 測試指引能評估所有可能的受影響器官。特別是當已有研究發現奈米顆粒可能由呼吸系統進入血液到大腦時，SCENIHR(2006)特別強調發展可量化的分析技術，以定量實際在組織中的奈米顆粒是件重要的事。

- 有效劑量

由實驗室發展出的有效劑量值，很有可能被環境因子所影響而改變。例如，在水中，pH、離子強度、腐植酸濃度等會造成顆粒的團聚，進而影響奈米顆粒的物化特性。

- 影響毒性的外部因子與外部因子之變異性

上述的環境因子可能扮演重要角色，影響奈米物質之生物可利用性、分佈、生物累積性、奈米毒性等。

- 有害作用之定義

OECD(2003)測試指引對有害作用的定義是：因功能性能力受損或其他壓力導致既有能力受損，致使一個生物、系統或族群的形態、生理、生長、發育、繁殖或生活受到改變稱之。對此定義是否適用於奈米材料仍有爭議，例如，如果還無法確定奈米顆粒對大腦的危害，奈米顆粒進到大腦裡是否為有害作用？

- 危害機制之考量

奈米材料的危害機制包含在下圖 4.2.3.2 中，對於每個不同的機制的全盤了解仍有相當多不足之處。

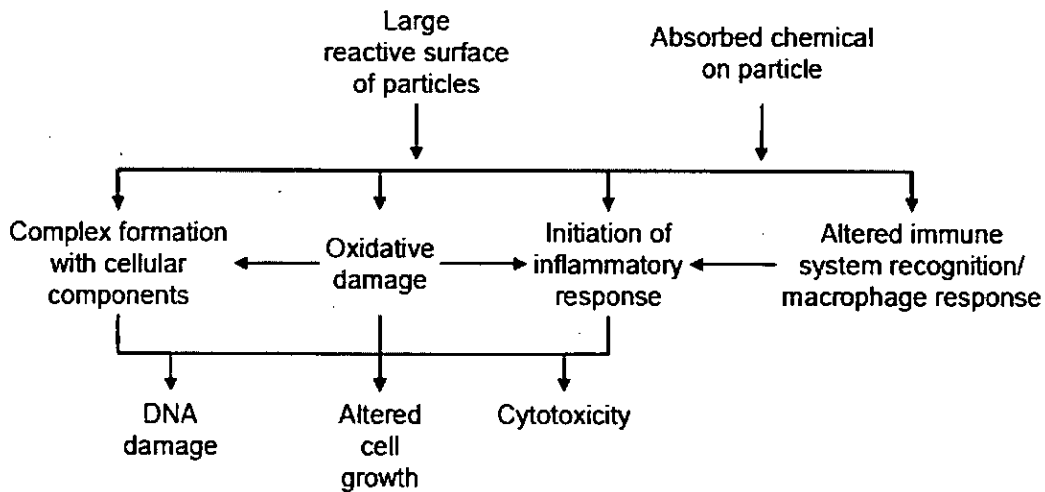


圖 4.2.3.2 奈米材料進入人體後的危害機制(ENV/JM/MONO(2012)8)

- 由非奈米到奈米的可外插性

顆粒因為奈米化的縮小，可能影響也可能不影響其物化特性，對於生物性的作用可能與表面積對體積比的影響有關。期待透過奈米與非奈米物質現有之數據，來發展出兩者間的相關性是非常困難的。

- 由奈米到奈米的可外插性

到目前為止，決定奈米物質之毒理動力學與毒理動態學的特性尚未被了解。允許不同奈米材料外插法的方法學尚未被建立。

- 奈米物質作為危害載體

由於奈米顆粒具有吸附污染物之能力，它做為危害性物質載體的行為需要被考慮。

### (3)有害評估(Hazard assessment)

有害評估包含：分類及標籤化(Classification and Labelling (C&L))、確認「毒性原理」、劑量基準、物質的不均質性與批次-批次間之變異性、奈米物質相關之次奈米物質(subspecies)、將材料特性連結到 ADME(吸收、流佈、代謝與消除)與毒性效應、定義暨評估生物相關性質與測試條件、水體到陸地環境之可外插性、相關物種、過往奈米物質的判定與劑量之歷史數據、毒理終點的歷史數據、流行病學與醫療數據。

- 分類及標籤化(Classification and Labelling, C&L)

如同其他化學品，奈米物質也需要進行分類及標籤化。

- 確認「毒性原理」

毒性原理(toxic principle)意指；描述一個物質造成毒性反應主因的某一特定組成或次結構，例如不純物、形狀係數、表面電荷等。就奈米材料而言，其毒性來源可能有：

- 化學物質本身的毒理特性
- 較大的表面積所產生之較大反應性
- 吸附在表面上的其他化學物質
- 在奈米材料生產過程中的污染物或副產物

- 劑量基準

使用傳統的質量濃度可能不適用於奈米材料，其他的劑量基準例如：顆粒濃度、表面積濃度可能是更合適的選擇。

- 物質的不均質性與批次-批次間(batch-to-batch)之變異性

奈米材料由不同工場生產，可能會有同名稱之材料存在不均質性問題；同理，由不同實驗室不同批次合成之奈米材料，即使名稱相同，其特性可能也有差異。例如：多壁碳管的長度、金屬含量、團聚性、表面化學等特性皆影響其毒性，而在報告上皆稱多壁奈米碳管，但上述組成之影響無法判定。

- 奈米物質相關之次奈米物質(subspecies)

由奈米物質因為使用或與環境接觸後剝離，產生之次奈米物質的議題，尚無相關研究。

- 將材料特性連結到 ADME(吸收、流佈、代謝與消除)與毒性效應

奈米材料仍須有一個物質分類的歸類區，如此才可以將其資訊與數據與現有其他化學物質之操作概念連結。例如將其特性參數連結到 ADME 與毒性上。

- 定義暨評估生物相關性質與測試條件

石棉提供了一個好的範例，說明奈米材料的非生物與生物因子，如何影響生物可利用性、生物累積性與毒性。奈米材料與環境之交互作用是複雜的系統，相關的測試方法所需之條件

與量化之基準需要被進一步發展。

- 水體到陸地環境之可外插性

到目前為止，一般化學物質的物化特性，皆可由水相中的數據透過有機碳的比例，適當地外插到陸生系統(terrestrial system)中使用。然而，相同的概念是否適用於奈米顆粒尚缺乏科學佐證。

- 相關物種

作為風險評估分析所需之動物實驗的物種選定一般是用老鼠，然而，針對奈米物質的動物實驗，老鼠是否是合適的對象現仍在辯論中。

- 過往奈米物質的判定與劑量之歷史數據

如同現有之化學物質，很多奈米材料問世已超過 50 年之久(例如奈米銀)，在過往奈米風險未被重視以前，曾經存在環境中的奈米物質如何認定與檢視？這類物質經過長期的一段時間所累積下的歷史性安全資料很有價值，然而，由於過去缺乏合適的儀器分析方法量化其劑量，這類資訊顯然在取得與認定上有所困難

- 毒理終點的歷史數據

同是所述，奈米物質的毒理終點的歷史數據與資訊也面臨相同之問題。

- 流行病學與醫療數據

要能有奈米材料有害認定的流行病學數據，需要發展出奈米作業場所員工所需之管理規範。

#### (4)與暴露相關議題(Issues relating to exposure)

與暴露相關議題包括：外部暴露、背景與累積暴露、吸入造成之內部暴露、其他暴露途徑、食入與皮膚接觸造成之內部暴露、由體內流佈所造成之內部暴露、暴露模式工具之可應用性、暴露模式工具之調整、概念式暴露模式：模式參數、有效性、偵測極限、儀器可攜帶性。

- 外部暴露

此一部分是風險評估的基礎單元，在問題成形過程就需被考慮。

- 背景與累積暴露

此一部分是風險評估的基礎單元，在問題成形過程就需被考慮。然而，”背景噪音”也就是基線值，該如何呈現是個難題。



- 吸入造成之內部暴露

對奈米顆粒而言，這一部分由空氣傳播所造成之風險是最常見的暴露途徑評估。由於奈米材料的特殊性，即有針對一般化學性物質的使用模式需做修正與調整。

- 其他暴露途徑

由於人造奈米物質快速的使用在消費產品醫藥與食物類，過去比較被忽略的暴露途徑包括皮膚、胃腸道、和腸外等將是重要的項目。

- 食入與皮膚接觸造成之內部暴露

雖然現有之數據顯示，食入人體內之奈米物質的暴露危害低甚至低於可偵測值，但對機制面的了解仍有其必要性。

- 由體內流佈所造成之內部暴露

進入人體內之奈米物質在體內之轉移，包括透過神經系統進入腦部，已有相關文獻之報告。然而受限於相關分析方法與技術，仍缺乏進一步的定量資料。

- 暴露模式工具之可應用性

環境暴露模式通常都利用 QSPR(Quantitative Structure-Property Relationship)來計算基質的物化參數。現階段，OECD 已在進行將奈米物質與 QSPR 相容性之測試。

- 暴露模式工具之調整

現有之暴露模式非針對奈米物質所設計，因此缺乏奈米相關之參數可供模式使用。在使用現有之模式時，適當的調整是有其必要的，包括：

- 特定奈米物質的生命週期資訊
- 奈米物質在不同環境介質中的流佈資訊
- 用於評估吸入或沉降比例的空氣動力粒徑之資訊
- 多少顆粒可穿透皮膚、組織之比例資訊

- 概念式暴露模式：模式參數、有效性、偵測極限、儀器可攜帶性

建立適當的概念暴露模型有助於降低風險評估的不確定性。下圖 4.2.3.3 為奈米物質之物化特性與環境介質間所產生的複雜交互作用，在這過程中牽涉到可能造成暴露的機會(如空氣、水、土壤)。

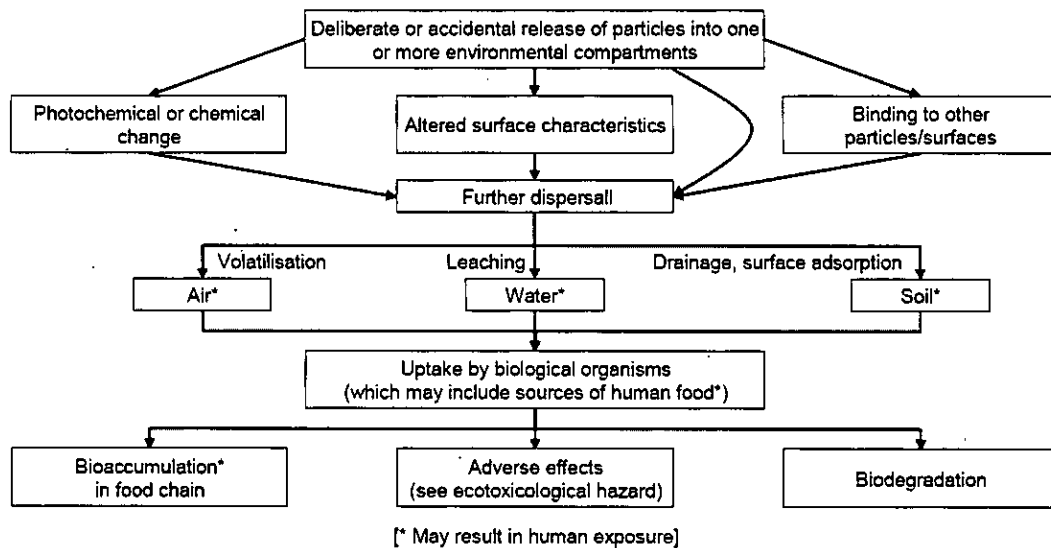


圖 4.2.3.3 奈米物質之物化特性與環境介質間所產生的複雜交互作用與潛在的暴露途徑 (ENV/JM/MONO(2012)8)

了解暴露機會與奈米物質的特性參數間的相關性，建立特性參數之敏感性分析。有助於降低評估的不確定性。概念模式的有效性須經確認，雖然整個模式的發展持續進步中，但目前尚未進行到這個階段。由於敏感性分析與儀器之偵測極限有關，數據之收集也與儀器的可攜帶性有關(如現場作業人員)，這些都是目前缺乏的。

### (5) 風險特徵化(Risk characterization)

風險特徵化包括：異種間的可外插性(Interspecies Extrapolation)、同種間的可外插性(Intraspecies Extrapolation)、時間的可外插性、特定化學調整因子(Chemical-specific adjustment factors, CSAFs)、額外不確定性、放大評估因子的結果、曝露評估的有效性、劑量基準。

#### 異種間的可外插性

由動物實驗的結果如何應用到人體的評估，是現階段奈米物質風險特徵化所面臨的問題。

#### 同種間的可外插性

人體間數據的互相使用一般經驗法則是取 3-10 倍的評估係數做為估算，也就是由作業人員的資料引用到一般大眾。就奈米物質而言，這樣的法則目前仍適用，除非有新的數據推翻此法則。

#### ● 時間的可外插性

相同地，一般而言，對一般化學物質而言，由急毒性與慢性毒性的比值可做為時間影響性的參考。但對於奈米物質而言，這樣的時間外插引用是否合適尚須整清。

- 特定化學調整因子(Cheical-specific adjustment factors, CSAFs)

由於缺乏足夠之數據與資料，奈米物質的 CSAF 的不確定性高。目前針對奈米碳管在此議題的研究已有建議的特定方法可供參考。

- 額外不確定性與放大評估因子的結果

由於奈米物質的資訊有限，在風險管理上會將不確定性因子的影響放大，已確保意外發生的有效控管。然而，這將面臨一種兩難的困境，當“過度的”謹慎可能使整個風險評估系統癱瘓，無法得到原有之目的。

- 曝露評估的有效性

對於現有暴露評估的有效性尚缺乏可以判斷的足夠資訊。

- 劑量基準

對於特定之奈米物質與良好控制下所得之奈米物質的劑量量測，使用質量濃度或數量濃度的影響不大，因兩者間可建立校正關係。然而，對環境中的奈米顆粒，其粒徑分布範圍大，顯然需要採用能實際反應奈米影響之合適劑量基準。

#### (6)由風險評估到風險管理之關係

由於奈米材料在風險評估上受限於相關經驗數據之不足，將風險管理這部份直接引進在問題成形過程中，可提供一個限制風險評估範疇大小之機會，換言之，可簡化風險評估的作業。

就職業上、大眾健康與環境暴露風險評估而言，限制奈米物質的使用以及利用工程控制手段，可控管其暴露範圍，從而減少風險評估所需考慮之影響種類。這類的作法包括有：

- 固定化奈米材料於特定基質上
- 限制奈米材料排放至設施以外
- 因為奈米物質釋放至環境已最小化，故對大眾暴露的影響亦可最小化
- 因在作業場所之奈米物質的使用最小化且有個人保護設備防護，故勞工之暴露影響亦可最小化

這些情形可視為是特例，一般情況下，需要嚴格暴露評估。

#### 小結

1. 至 101 年 11 月為止，OECD 的奈米物質工作小組已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告。OECD 在 2010-2011 年間最值得注意的是它將 2008 年選定的 14 種代表性工程奈米物

質進行修正，刪除聚苯乙烯 (Polystyrene)與碳黑 (Carbon black)，新增奈米金微粒 (Gold nanoparticles)，成為 13 種 OECD 主要重視之代表性工程奈米物質。

2. 二氧化鈦是被最多 OECD 國家(7 個國家)也是最多公司(43 個公司)接受申報的奈米物質，氧化鋅其次(6 個國家)，奈米銀再其次(5 個國家)。以用量而言，二氧化鈦、碳黑、二氧化矽是在 OECD 國家中用量最高的奈米物質。在奈米技術開始受到重視以後的工程化奈米物質，如奈米碳管、富勒烯等則仍停留在研發階段，使用量不大。然而，在此階段發展的其他工程化奈米物質，如奈米銀或奈米鐵，特別是奈米銀，因為生產成本相對低廉，且找到應用端市場(如奈米銀的殺菌功能)，可以明顯看到其用量有逐漸由研發尺度的需求量轉換到商品化的需求量。
3. 在奈米物質的法規進展方面，除了瑞士的危險物質和其製備的保護條例、加拿大新制定的食品與藥物法及奈米物質定義的一部分進展，國際法規的概況自 2008 年起大致維持不變。然而部分國家在奈米物質定義的發展已有些許進步，預期在不久的將來其他國家也會跟進。目前只有兩個國家(加拿大、美國)的法規針對奈米物質有明確的定義，為尺寸分佈在 1-100 nm 之間。
4. 美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)於 2009 年提出的修正版風險評估的架構圖。
5. OECD 各國對奈米物質的 LCA 議題的研究仍屬初步階段，標的奈米物質的個案研究是主要的計畫內容，由現有的資訊可知，這類的研究都面臨到奈米物質的量化或特性化，缺乏或尚未有國際一致標準的困擾。

## 第五章 環境奈米科技知識整合及交流

### 5.1 環境奈米科技知識平台

本團隊於 99 年度建置完成環境奈米科技知識平台(Taiwan Nanotechnology EHS Database)，如圖 5.1.1，網址為 <http://ehs.epa.gov.tw/>，今年的工作重點則在網站管理、資訊提供及整合，整合國內之研究成果，含研究報告、期刊論文、會議論文、專利及技轉，並公開於平台上。環境奈米科技知識平台電子報之創刊號於 100 年 7 月 8 日正式發行以來共已發行 4 期，本年度已再發行電子報 4 期(可參閱附錄四)。本計畫並已在平台上開闢新專區，讀者可瀏覽電子報的歷史資料(如圖 5.1.2)，圖 5.1.3 為電子報第五期(本年度之第一則)發行內容，用戶可以即時透過 Email 收到電子報發佈奈米 EHS 新知、奈米 EHS 知識、活動快訊及下期內容預告等，或連結至平台上閱覽各文，也能透過平台於專區內下載 PDF 檔全文收藏(如圖 5.1.4)。目前環境奈米科技知識平台的會員人數為 448 人，含專家學者 118 人，瀏覽人數為 33880 次(統計日期：2012 年 12 月 19 日)。

The screenshot shows the homepage of the Taiwan Nanotechnology EHS Database. At the top, there is a search bar and a language selector (English). The main navigation menu includes: 首頁, 關於資料庫, 最新消息, 研究計畫, 出版文獻, 公告, 活動訊息, 奈米EHS知識, 相關連結, 社群討論, and HELP. The central content area is divided into several sections:

- 公告 (Announcements):** Lists recent updates such as the revision of the Labor Safety and Health Act and management policies for nanomaterials.
- 最新消息 (Latest News):** Features articles on nanotechnology standards, green nanotechnology, and safety assessments.
- 關於知識分類 (Knowledge Classification):** Provides a detailed overview of the database's structure, covering areas like safety, environment, and health.
- 常見問題 (Frequently Asked Questions):** Addresses common queries about nanomaterials, their applications, and safety concerns.
- 相關連結 (Related Links):** Offers links to various government and academic resources related to nanotechnology and EHS.

At the bottom of the page, there is a footer with contact information, a copyright notice for 2012, and technical specifications for the website's browser compatibility.

圖 5.1.1 環境奈米知識平台首頁

The screenshot shows the website interface for the Environment Nanotechnology Knowledge Platform. At the top, there is a header with the logo of the Environmental Protection Department and the title '環境奈米科技知識平台'. A search bar and navigation links like '註冊' and '登入知識庫' are also present. Below the header is a main navigation menu with items such as '首頁', '關於資料庫', '最新消息', '研究計畫', '出版文獻', '公告', '活動訊息', '奈米EHS知識', and '相關連結'. A breadcrumb trail indicates the current location: '您目前的位置: 首頁 / 電子報'. The main content area features a sidebar with a '電子報' (Electronic News) icon and a table listing the eight issues of the newsletter. The table has two columns: '日期' (Date) and '標題' (Title). The issues are listed in descending order of date, from the first issue in August 2011 to the eighth issue in November 2012. A '往上' (Up) button is located at the bottom right of the table area.

日期	標題
2012/11/29	環境奈米科技知識平台電子報第八期
2012/10/30	環境奈米科技知識平台電子報第七期
2012/08/07	環境奈米科技知識平台電子報第六期
2012/05/16	環境奈米科技知識平台電子報第五期
2011/11/29	環境奈米科技知識平台電子報第四期
2011/10/28	環境奈米科技知識平台電子報第三期
2011/09/14	環境奈米科技知識平台電子報第二期
2011/08/01	環境奈米科技知識平台電子報第一期

圖 5.1.2 電子報專區



行政院環境保護署


## 環境奈米科技知識平台電子報

第五期 | 出版日：2012/05/16

加入會員

平台網址：<http://ehs.epa.gov.tw/>  
 發行單位：行政院環境保護署  
 執行單位：國立交通大學環境工程研究所

---




前言

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全(EHS)議題的發展已有顯著的進展。為因應國際趨勢，我國行政院環境保護署參與第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，並持續與勞委會、衛生署合作，以確保負責任的國家型奈米技術之永續發展。過去數年來，環保署為提供產官學研各界奈米科技環境健康安全(EHS)議題的即時資訊並進行知識交流，與勞委會、衛生署、國科會及各單位合作建置了環境奈米科技知識平台(ehs.epa.gov.tw)，並自2011年起定期發行電子報。

本期電子報為第5期，首先為奈米微粒的暴露評估技術，研究顯示工廠內的勞工在吸入奈米微粒或微粒級的微粒會影響其自身的健康，但目前研究中仍缺少個人奈米暴露量的相關資料，在本國勞工衛生研究所的贊助下，國立交通大學蘇春遠教授與他的研究團隊設計的採樣器將奈米微粒及微米級微粒兩種微粒分離技術結合於一體，該採樣器僅約10cm長，易配戴於勞工身上且操作方便，因此該採樣器將個人採樣器商品化，已著手與兩家公司討論專利授權的相關細節，除此之外，本期電子報尚針對奈米科技的法規與政策、奈米科技的生命週期評估、奈米物質的風險評估、奈米物質的毒性評估、及綠色奈米科技應用等五項議題做最新進展的介紹。


---



奈米EHS  
新知介紹

- 1 奈米微粒的暴露評估技術
  - 可評估奈米微粒暴露的個人採樣器
- 2 奈米科技的法規與政策
  - 美國環保署最近建議的SNURs的評論期
  - REACH對奈米物質使不上力
- 3 奈米科技的生命週期評估
  - 奈米釋放計畫的最新進度
- 4 奈米物質的風險評估
  - 有效的奈米物質風險評估：現況與未來面臨的挑戰
  - 美國國家科學院發起的奈米材料風險研究策略
  - 評估工程奈米微粒對環境衝擊的典範
- 5 奈米物質的毒性評估
  - 工程奈米材料與環境毒性取決於表面結構與細胞模型
- 6 綠色奈米科技應用
  - 利用離子液輔助研層(超音波篩選方式)對高品質的石墨烯奈米薄片及奈米點的可控制備性創製法


---



奈米EHS知識

- 1 科普知識
  - 奈米技術之環境應用

---



活動快訊

- 1 SENN2012 - International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies
  - 舉行時間：2011/10/28-2011/10/31
  - 與會地點：芬蘭赫爾辛基
  - 主辦單位：NANODEVICE<sup>®</sup> EU 7th Framework Programme Project (GA no 211464) and the Finnish Institute of Occupational Health
- 2 Nanosafe 2012
  - 舉行時間：2012/11/13-2012/11/15
  - 與會地點：法國格勒諾布爾
  - 主辦單位：NANOSAFE2 project
- 3 下期內容預告
 

下期電子報內容將會有奈米EHS議題的學者專家專訪發表，專訪國際環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興組主任，劉博士長期致力於環境衛生、分子流行病學與職業醫學研究，熟知國內環境衛生與職業醫學核心問題，為台灣職業醫學領域之資深專家，劉博士的專長領域為職業醫學、職業衛生、分子流行病學等，希望藉由此次訪問機會，針對奈米科技環境安全健康(nano-ESH)資訊與劉博士進行交流。

---

首頁 | 免費/取消訂閱 | 加入會員 | 聯絡我們

Copyright © 2012 行政院環境保護署. All rights reserved.

圖 5.1.3 電子報圖樣



圖 5.1.4 電子報之全文圖樣

本報告同時整合國內外相關團體之奈米知識源，包括國科會與 EHS 議題相關之研究計畫、歐盟網站知識源等均已納入環境奈米科技知識平台。目前已整理並完成上傳的研究報告及出版文獻篇數統計如下表 5.1.1 所示，其中中文版網站研究報告全文共 109 篇(新增 7 篇)、英文版網站研究報告摘要共 100 篇、中文版網站出版文獻連結共 537 篇(新增 250 篇)及英文版網站 SCI 論文連結共 301 篇(新增 210 篇)(統計至 101 年 12 月 19 日)。

表 5.1.1 已上傳知識平台的研究報告及出版文獻篇數統計。(101.12.19)

委辦機關	中文版網站	英文版網站	中文版網站	英文版網站
	研究報告全文	研究報告摘要	出版文獻連結	SCI 論文連結
環保署	42	42	193	6
勞研所	36	36	7	12
衛生署	7	0	10	11
國科會	24	22	299	270
奈米國家型計劃辦公室	0	0	0	0
工研院	0	0	21	1
環檢所	0	0	6	0
其他委辦機關	0	0	1	1
總計	109	100	537	301



研究報告及出版文獻於網站上之呈現，可見圖 5.1.5 至圖 5.1.6 所示如下：

The screenshot displays the 'Taiwan Nanotechnology EHS Database' website. The header includes the Environmental Protection Administration, R.O.C. (Taiwan) logo, a search bar, and navigation links for 'Register' and 'Login'. The main navigation menu includes 'Home', 'About', 'Newsroom', 'Projects', 'Papers', 'Policy', 'Events', 'Knowledge', 'Resources', and 'HELP'. The breadcrumb trail shows the current location: 'Home / Projects / Sponsor / Taiwan\_NSC'.

The main content area features a 'Projects' section with a thumbnail image of a microscope. The project details are as follows:

- Project name :** The influences of between functional groups of aromatic compounds and CNTs
- Project number :** 96-2221-E-008-023
- Published Year :** 2011
- Sponsor institute :** Taiwan EPA
- PI :** Ching-Ju Monica Chin
- Executive institute :** Graduate Institute of Environmental Engineering, National Central University

The **Project abstract :** section contains the following text:

Because of large specific surface area, micropore volume, and short adsorption equilibrium time, carbon nanotubes (CNTs) have great potential in adsorption applications such as hydrogen storage, sensor, and removals of trace contaminants. Benzene and toluene were used as adsorbates in this work to study the influences of functional groups of aromatic compounds on the interaction between them and CNTs. Adsorption of benzene by CNTs was conducted at different temperatures to understand the thermodynamic. The adsorption of benzene by CNTs is endothermic, which is similar to that by many other adsorbents. It was found that adsorption of toluene, which has an electron donating methyl group, was not affected by solution pH. However, solution pH has some effects on the adsorption capacity of CNTs of benzene, which has no functional groups.

The **Database categories :** section lists the following categories: Taiwan NSC · Treatment · Toxicity · Good Practices and Risk Management · Multiple · SCI / SSCI Journal Article · Carbon · Multiple · Organic / Polymers · Environmental Nanomaterial · Multiple · Ecosystem · General Population · Technical Research · Engineered/Inadvertent

The **Download File :** section provides a link to [96-2221-E-008-023.pdf](#).

The **Share the article** section includes social media sharing icons for Facebook, Twitter, and LinkedIn.

The footer contains the '黃金十年 永續環境' logo, a '無障礙 A+ Accessibility' logo, and links for 'Privacy Policy | Information Security Policy | Contact Us'. The copyright notice reads: © 2011 Environmental Protection Administration, R.O.C. (Taiwan) All rights reserved. Address: 83, Zhonghua Rd. Sec. 1, Zhongzheng District, Taipei City 100, Taiwan (R.O.C.) TEL: 886-2-23117722 Best viewed with higher at 1024x768

圖 5.1.5 英文版網站提供研究報告摘要及部分文章之全文下載

The screenshot shows the website interface for the Taiwan Nanotechnology EHS Database. At the top, there is a search bar and navigation links for 'Home', 'About', 'Newsroom', 'Projects', 'Papers', 'Policy', 'Events', 'Knowledge', 'Resources', and 'HELP'. The main content area displays an article titled 'Fabrication and Characterization of Nanostructured Titanate Materials by the Hydrothermal Treatment Method'. The article details its publication year (2008), sponsor (Taiwan NSC), source (RECENT PATENTS ON NANOTECHNOLOGY), and author (Ruey-an Doong, I-ling Kao). An abstract follows, discussing the synthesis and characterization of one-dimensional (1-D) tubular and fibrous nanostructured materials. Below the abstract, there is a link to the full text, volume and page information, keywords, and database category. Social media sharing options are also present.

Environmental Protection Administration, R.O.C. (Taiwan)

Taiwan Nanotechnology EHS Database

Search Search

繁體中文 SiteMap

Register Login

Home About Newsroom Projects Papers Policy Events Knowledge Resources HELP

Location: Home / Papers / Sponsor / Taiwan NSC

Papers

Article title: Fabrication and Characterization of Nanostructured Titanate Materials by the Hydrothermal Treatment Method

Published Year: 2008

Sponsor Institute: Taiwan NSC

Source: RECENT PATENTS ON NANOTECHNOLOGY

Author: Ruey-an Doong, I-ling Kao

Abstract:

The synthesis and characterization of one-dimensional (1-D) tubular and fibrous nanostructured materials have recently received highly attention. Various morphologies of 1-D nanostructured titanate materials including nanosheets, nanotubes, nanowires, and nanoribbons have recently been synthesized using the alkaline hydrothermal method. In spite of the controversy of the chemical structures and formation mechanisms, titanate nanostructures have attracted much attention on applications of dye-sensitized solar cell, hydrogen sensing, lithium storage and photocatalysis because of their unique features of high specific surface area, ion-exchange capacity and aspect ratio, and unique optical and electrochemical properties. The morphology and microstructure of titanate nanostructures are highly dependent on the preparation conditions. In this review, we highlight the synthesis of TiO<sub>2</sub>-derived nanomaterials under various hydrothermal conditions. The patents for fabrication of various morphologies of nanostructures are also introduced. Effects of preparation parameters including hydrothermal temperature, duration, alkaline concentration, starting materials, and post-treatment on the morphology and microstructure of titanate nanomaterials are reviewed. In addition, the microwave-assisted method for fabrication of 1-D titanate nanostructures is discussed and compared. The applications of titanate nanomaterials in photocatalysis, ion-exchange, and lithium storages are also introduced.

Link of abstract: <http://www.ingentaconnect.com/content/ben/nanotec/2008/00000002/00000002/art00002?token=00561e44be23fa6e4c49ff7e2a46762c6b465d36706c256a2e796c246737b2f267738703375686f490e80>

Volume: 2

Pages: 84~102

Keyword: One-dimensional (1-D) nanomaterials; nanostructured titanates; nanotubes; hydrothermal treatment; microwave-assisted method; titanium dioxide

Database Category: Taiwan NSC · Treatment · Good Practices and Risk Management · Multiple · SCI / SSCI Journal Article · Metal · Multiple · Multiple · Ecosystem · General Population · Technical Research · Engineered/Inadvertent

Share the article to

TOP

黃金十年 永續環境

無障礙 A+Accessibility

Privacy Policy | Information Security Policy | Contact Us

© 2011 Environmental Protection Administration, R.O.C.(Taiwan) All rights reserved. Address:83, Zhonghua Rd. Sec. 1, Zhongzheng District, Taipei City 100, Taiwan (R.O.C.) TEL:886-2-23117722 Best viewed with higher at 1024x768

圖 5.1.6 英文版網站提供 SCI 論文連結

有關國際及國內研討會、論壇等活動訊息，也可透過平台的活動訊息專區發佈，目前已有 18 筆訊息發佈(如圖 5.1.7)，本計畫今年並於平台新增環境奈米科技展專區(如圖 5.1.8)與環境奈米科技論壇活動花絮專區(如圖 5.1.9)，供使用者瀏覽歷史資訊。為了推廣我國相關奈米 EHS

研究成果，本團隊規劃訪問國內的專家學者，以介紹他們的優異研究成果及針對奈米 EHS 各議題的看法，訪問內容以中英文方式在本平台規劃之專家專訪專區內具名發表(如圖 5.1.10)。另外並新增社群討論專區(如圖 5.1.11)以增加網站之互動性，



圖 5.1.7 活動訊息專區



圖 5.1.8 活動訊息專區-新增環境奈米科技展專區



行政院環境保護署  
環境奈米科技知識平台

站內搜尋 搜尋 English 網站地圖

註冊 登入知識庫

首頁 關於資料庫 最新消息 研究計畫 出版文獻 公告 活動訊息 奈米EHS知識 相關連結 HELP

您目前的位置： 首頁 / 活動訊息 / 環境奈米科技論壇活動花絮

請選擇年份 2012 請選擇主題 活動簡介

環境奈米科技論壇活動花絮

### 101年環境奈米科技論壇議程

時間	議題	主講人
08:30~08:50	報到	
08:50~09:00	開幕 & 致詞	
09:00~10:30	圓桌會議 主持人：行政院環保署永續發展室 劉宗勇 執行秘書 環境保護署環境檢驗所阮國棟 所長 勞工安全衛生研究所林進基 所長 衛生署科技發展組郭士維 博士 中山大學環境工程研究所楊金鐘 教授 工研院奈米中心宋清潭 博士 財團法人安全衛生技術中心李政憲 處長 工研院量測中心何信佳 博士 交通大學環工所蔡春進 教授	
10:30~10:50	茶敘 Tea break	
主持人：中正大學生科系暨分子生物暨生物醫學研究所 周正中 助理教授		
10:50~11:20	奈米微粒對細胞毒性及生物標記之篩選技術建立	中興大學生物醫學研究所 關斌如 副教授
11:20~11:50	水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究	臺灣大學農藝化學系 施養信 副教授
11:50~12:20	綠色奈米技術之開發及應用計畫-沼氣脫硫奈米零價鐵濾床技術之開發與應用	高雄大學土木與環境工程學系 連興隆 教授
12:20~13:20	午餐	
主持人：中原大學生物科技學系 陳中庸 副教授		
13:20~13:50	環境中奈米物質量測及特性分析技術開發	交通大學環境工程研究所 蔡春進 教授
13:50~14:20	免標記粒子電漿共振生物感測器	南華大學自然生物科技系

圖 5.1.9 活動訊息專區-新增環境奈米科技論壇專區 (活動簡介、照片總覽、影音專區、論文精華、統計分析)

行政院環境保護署  
環境奈米科技知識平台

站內搜尋 搜尋 English 網站地圖

註冊 登入知識庫

首頁 關於資料庫 最新消息 研究計畫 出版文獻 公告 活動訊息 奈米EHS知識 相關連結 HELP

您目前的位置： 首頁 / 奈米EHS知識 / 專家專訪

奈米EHS知識

共8筆相關資料

項目	專家專訪主題
1	專訪國立交通大學環境工程研究所-蔡春進教授
2	專訪國立清華大學生醫工程與環境科學系-董瑞安教授
3	專訪國立清華大學化學系-凌永健教授
4	專訪國家衛生研究院奈米醫學研究中心-楊重熙主任
5	專訪國立台灣大學職業醫學與工業衛生研究所-鄭尊仁教授
6	專訪行政院環境保護署環境檢驗所-阮國棟所長
7	專訪國衛院環境衛生與職業醫學研究組-劉紹興組主任
8	專訪工研院奈米中心-宋清潭特別助理/正研究員

▲ 往上

無障礙 A+Accessibility 隱私權政策 | 資訊安全政策 | 資訊安全規範 | 著作權聲明 | 聯絡我們

© 2012 行政院環境保護署 10042台北市中正區中興路一段83號 總機：☎ 886-2-23117722 業務聯繫窗口 請使用IE7.0/Firefox3.0以上版本，解析度1024x768螢幕分辨率獲得最佳網頁瀏覽環境

圖 5.1.10 專家專訪專區

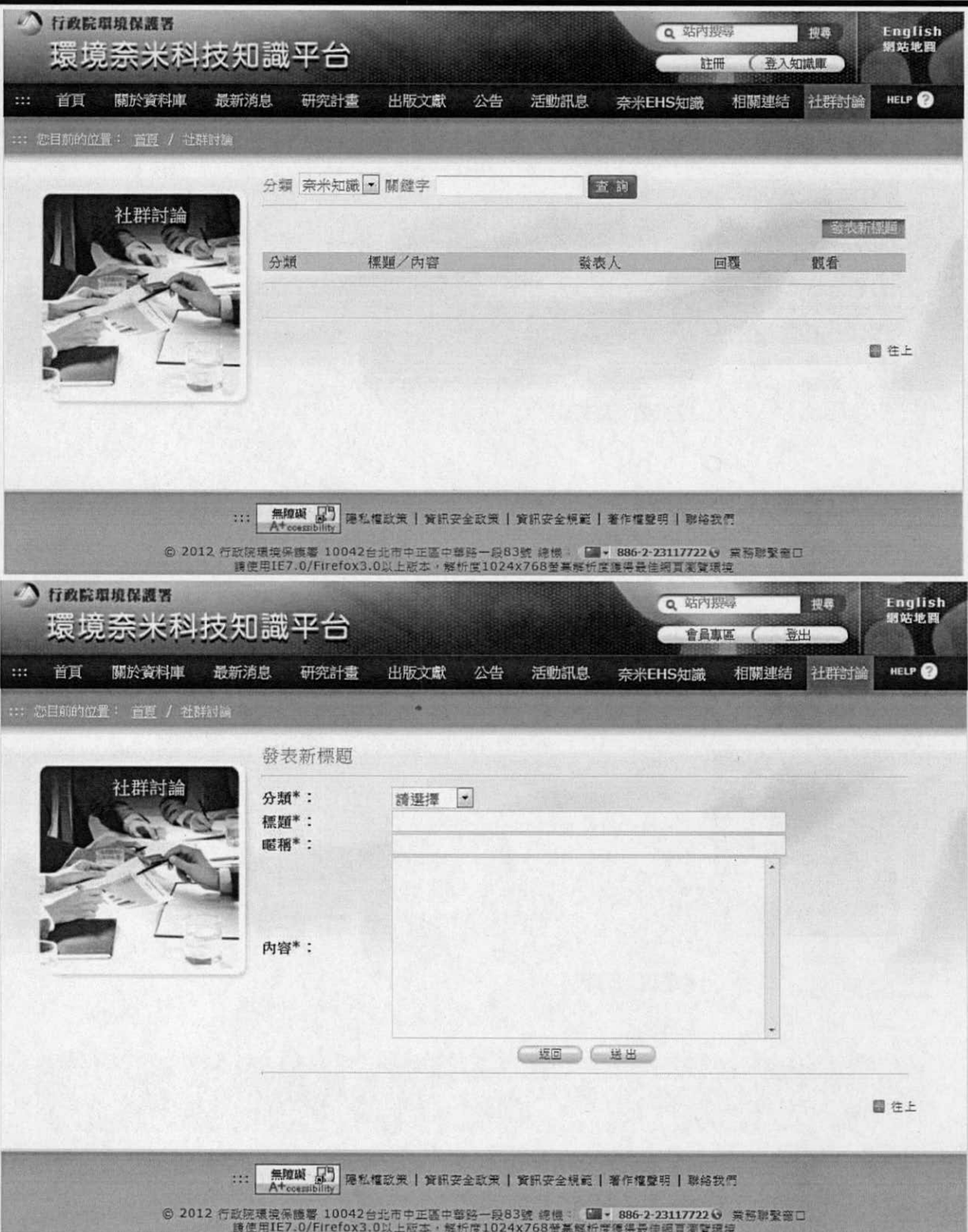


圖 5.1.11 新增社群討論專區

本年度已提升原搜尋引擎之功能(如圖 5.1.12)，並新增進階版的搜尋引擎(如圖 5.1.13)，以使網站使用者能精確取得所需之文獻或報告的資訊。



圖 5.1.12 搜尋引擎-簡易版(中英文版)



The image shows two versions of a search interface for the Environmental Protection Administration's Nanotechnology EHS Database. The top version is in Chinese, and the bottom version is in English. Both interfaces feature a search bar, navigation menu, and a detailed search form with various filters and options.

**Chinese Version (Top):**

- Header: 行政院環境保護署 環境奈米科技知識平台
- Search: 站內搜尋, 搜尋, English 網站地圖
- Navigation: 首頁, 關於資料庫, 最新消息, 研究計畫, 出版文獻, 公告, 活動訊息, 奈米EHS知識, 相關連結, HELP
- Form: 請輸入以下欄位, 簡易查詢模式
- Fields: 知識類型 (研究計畫), 查詢字串 (不限欄位), 分類 (委辦機關), 計畫名稱, 計畫編號, 計畫主持人/共同主持人, 委辦機關/執行機關, 出版年月, 排序結果 (相似度)
- Buttons: 送出, 重填

**English Version (Bottom):**

- Header: Environmental Protection Administration, R.O.C. (Taiwan) Taiwan Nanotechnology EHS Database
- Search: Search, Search, 繁體中文 SiteMap
- Navigation: Home, About, Newsroom, Projects, Papers, Policy, Events, Knowledge, Resources, HELP
- Form: Please Enter The Following Fields, Simple Search Mode
- Fields: Type (Projects), Keyword (Word(s) in the Title), Category (Sponsor), Project name, Project number, PI/CO-PI, Sponsor institute/Executive institute, Published Date, Sort By (Similarity)
- Buttons: Submit, Reset

圖 5.1.13 搜尋引擎-進階版(中英文版)

本團隊將繼續協環保署進行 101 年度奈米計畫子計畫之橫向管理與整合等作業，並聯繫及追蹤各子計畫之計畫主持人，即時將研究成果及相關資料等上傳環保署「環境奈米科技知

識平台」，及配合知識平台發行電子報，整合奈米 EHS 相關資訊。為蒐集環保署「環境奈米科技知識平台」所需之相關資料，本團隊已完成收集國內國科會、國家衛生研究院、勞工安全衛生研究所等單位過去所出版奈米技術 EHS 相關的研究報告及論文，部分已徵求計畫主持人或出版作者同意的報告將陸續上傳至「環境奈米科技知識平台」，以充實網站的內容及增加可讀性。為了推廣環保署環境奈米科技知識平台，本團隊已將此平台網頁的建置消息登載於國科會國際科技合作簡訊網如圖 5.1.14。

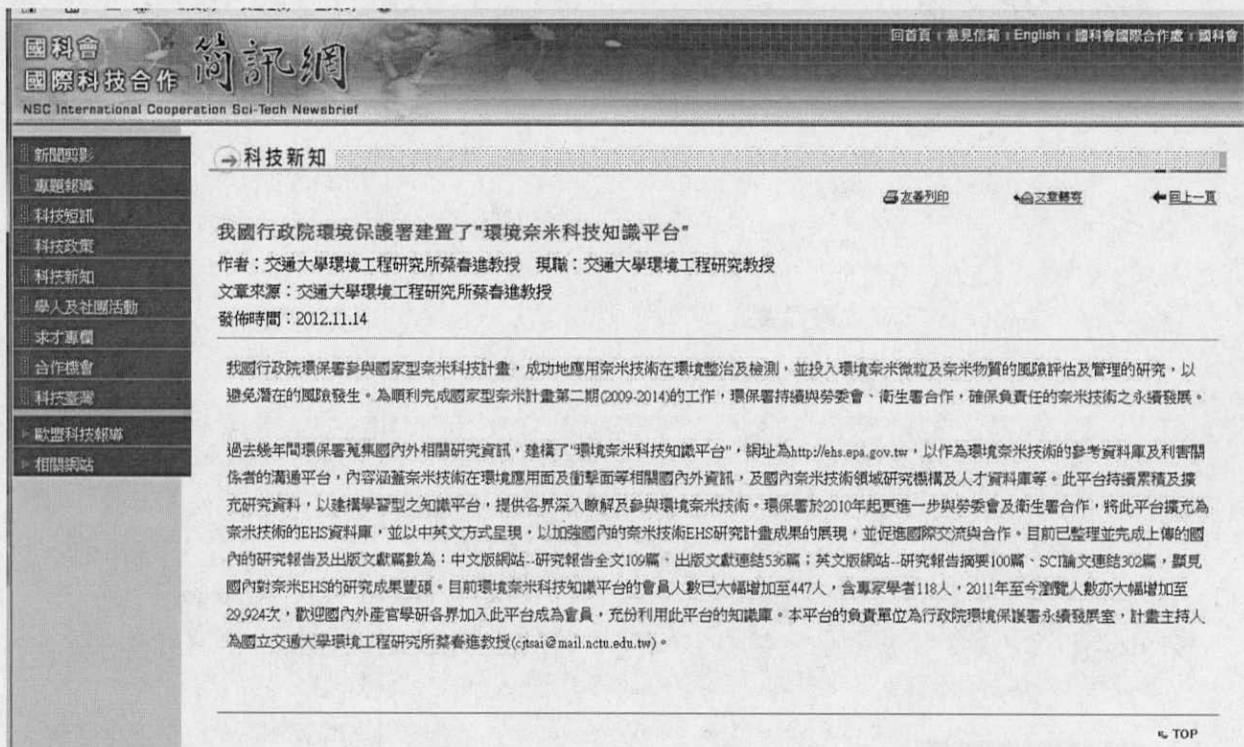


圖 5.1.14 平台網頁的建置消息已登載於國科會國際科技合作簡訊網

本年度除了提升網站功能的操作便利性、資料豐富性外，更針對資訊安全執行網站弱點分析掃描及網站流量的統計。

弱點掃描 (Vulnerability Assessment) 的用意在於協助資訊人員提早察覺存在的已知漏洞，這包含系統弱點找尋、系統內部惡意程式的發現、系統整體強度的檢查、資訊安全政策設定是否有問題...等等。本團隊將不定期以『Nessus 弱點偵測軟體』針對目標主機進行安全評估及檢測。而檢測報告包含以下項目：

- 是否具有安全弱點或安全漏洞之訊息
- 弱點統計(依等級統計)
- 弱點清單
- 提供安全弱點、安全漏洞之說明連結



第掃描策略為先進行 Microsoft Patches 掃描，在此腳本掃描中，結果為無任何弱點存在，相關報告請見下圖 5.1.15；在第四季時以 port 掃描為腳本來進行主機弱點掃描。

**List of hosts**

114.34.180.151 No noticeable problem found [\[^\] Back](#)

---

**114.34.180.151**

Scan time :  
 Start time : Nov 29 12:15:14 2012  
 End time : Nov 29 12:33:46 2012

Number of vulnerabilities :  
 Open ports : 16  
 Low : 0  
 Medium : 0  
 High : 0

---

Information about the remote host :  
 Operating system : (unknown)  
 NetBIOS name : (unknown)  
 DNS name : (unknown)

[\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port exosee (1027/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port pop3 (110/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port unknown (9098/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port pcg-radar (1036/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port ms-sql-s (1433/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port unknown (11762/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port domain (53/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port unknown (1038/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port iad1 (1030/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port finger (79/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port microsoft-ds (445/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port ftp (21/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port netbios-ssn (139/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

**Port http (80/tcp)** [\[^\] Back to 114.34.180.151](#)

圖 5.1.15 Nessus 掃描結果圖

本團隊也不定期監視無障礙網頁規範(A+)的審查情況，使用 freego3.1.1 版來進行不定期網站檢測，如圖 5.1.16。



圖 5.1.16 freego3.1.1 版進行網站檢測

下表 5.1.2 為使用 freego3.1.1 版來進行檢測的記錄表：

表 5.1.2 歷次檢測時間記錄。(101.11.29)


序號	檢測時間	檢測結果
1	2012/09/27 21:23 ~ 2012/09/27 22:27	通過
2	2012/10/18 12:38 ~ 2012/10/18 13:11	通過
3	2012/11/23 17:30 ~ 2012/11/23	通過

下圖 5.1.17 為最近一次的無障礙網路空間自我檢測的報告內容：



## 全網站無障礙網頁檢測報告

- 受測網址：<http://ehs.epa.gov.tw/>
- 檢測範圍：全網站
- 檢測時間：Fri Nov 23 14:40:27 CST 2012
- 完成時間：Fri Nov 23 14:41:13 CST 2012
- 檢測等級：A+等級
- 受測網頁：此網站接受檢測共19321個網頁，其中查得無效連結共0個
- 檢測工具：FREEGO 無障礙檢測工具 V3.1.1 版

 受測網頁已經通過A+等級無障礙標準自動檢測部分，若此網頁同時通過下列人工檢測項目，則被認為符合優先等級無障礙網頁設計標準。關於無障礙網頁標章的下載與張貼，詳細規定請見無障礙網頁標章使用規定。

### 《人工檢測》

以下這些項目仍影響此等級的無障礙程度，但必須經由人工檢測才能確定是否符合標準，請自行檢查相關內容：

#### 第一優先等級

1. 1.9 :H101108 圖形替代文字陳述不夠清晰時，提供更多的文字描述(如使用longdesc屬性) (834)
2. 2.1 :H102100 確保所有藉由顏色所傳達出來的訊息，在沒有顏色後仍然能夠傳達出來 (870)
3. 5.1 :H105100 對於每一個存放資料的表格（不是用來排版），標示出行和列的標題 (837)
4. 5.2 :H105101 表格中超過二行列以上的標題，須以結構化的標記確認彼此間的結構與關係 (837)
5. 6.1 :H106100 使用 CSS 樣式表編排的文件需確保在除去樣式表後仍然能夠閱讀 (4633)
6. 6.3 :H106102 使用Script語言需指定不支援Script時的辦法 (1697)
7. 8.1 :H108100 對由Scripts、Applets及Objects所產生之資訊，提供可及性替代方式 (1697)
8. 1.11 : H101210 以可及性的影像來替代ASCII文字藝術
9. 1.14 : H101213 多媒體視覺影像呈現時，必須提供聽覺說明
10. 1.15 : H101214 多媒體呈現時，必須同步產生相對應替代的語音或文字說明
11. 4.1 : H104200 明確地指出網頁內容中語言的轉換
12. 7.1 : H107200 確保網頁設計不會致使螢幕快速閃爍
13. 11.1 : H111200 如果你不能使這個網頁無障礙化，提供另一個相等的無障礙網頁
14. 14.1 : H114200 網頁內容要使用簡單易懂的文字

#### A+等級檢測項目

1. 6.5 :H206104 若網頁物件使用事件驅動時，確定勿僅使用滑鼠操作 (1697)
2. 9.2 : H209201 對所有網頁內容元素，確保有滑鼠以外的操作介面
3. 9.5 : H309204 對經常使用的超連結，增加快速鍵的操作
4. 13.6 : H213205 為你的網站提供網站地圖或整體性的簡介

圖 5.1.17 無障礙網路空間自我檢測報告

目前整個網站仍是符合無障礙網頁規範；申請核可報告請見下圖 5.1.18：



## ● 無障礙網路服務-標章資訊

機關代碼	355000000I_行政院環境保護署
標章管理權機關代碼	355000000I_行政院環境保護署
承辦人	-
網站名稱	環境奈米科技知識平台
網址	http://ehs.epa.gov.tw/
標章等級	A+
最近檢測日期	2011.12.02
修正日期	2011.12.06
登錄日期	2011.11.21
備註	http://ehs.epa.gov.tw/NewRoom/F_News_Detail/ http://ehs.epa.gov.tw/NewRoom/EN_F_News_Detail/ 二個目錄為轉址目錄，謝謝
連結路徑	< a href = "http://www.webguide.nat.gov.tw/enable.jsp?category=20111121114554" title = "無障礙網站"> < img src = "(設定連結至您自行下載的無障礙標章圖檔位置)" border = "0" width = "88" height = "31" alt = "通過A+優先等級無障礙網頁檢測">
標章狀態	此標章啟用中

檢測記錄	檢測日期	檢測狀態	檢測類別
檢視報告	2011.12.02	2011.12.06修正	機器/人工
檢視報告	2011.11.29	2011.12.01修正	機器/人工
檢視報告	2011.11.21	--	機器/機器

圖 5.1.18 A+無障礙檢測報告

統計網站流量的分析方面，本團隊在網站內導入 Google Analytics(分析)之解決方案來讓系統管理者可以進一步瞭解網站流量和網頁功能使用成效，不僅提供了具有彈性又容易使用的強大功能，更可透過全新的方式查看並分析流量資料。

而以下列出幾類較常查詢使用的流量統計報表，讓系統管理者可以更廣面的去了解點閱民眾的習性及頻率：

網頁檢視人數統計圖：在特定時間區間內，統計出造訪次數、網頁檢視數、平均網站停留時間...等數值。而相關數值解讀如下(圖 5.1.19)：

- 數據查詢區間：2012/8/1~2012/11/23，共有 3349 次造訪過本網站
- 曲線圖為：各天的訪客人數
- 造訪：指在查詢區間內的總覽網站人數，含重覆到訪人數
- 不重覆訪客：指在查詢區間內的不重覆到訪人數

- 瀏覽量：指查詢區間內的總瀏覽頁數
- 單次造訪頁數：指查詢區間內單人造訪的頁數，亦『總瀏覽頁數/造訪數』
- 平均造訪停留時間：指查詢區間內單人造訪的停留網站內時間
- 跳出率：指只瀏覽一頁就離開的造訪數/造訪次數

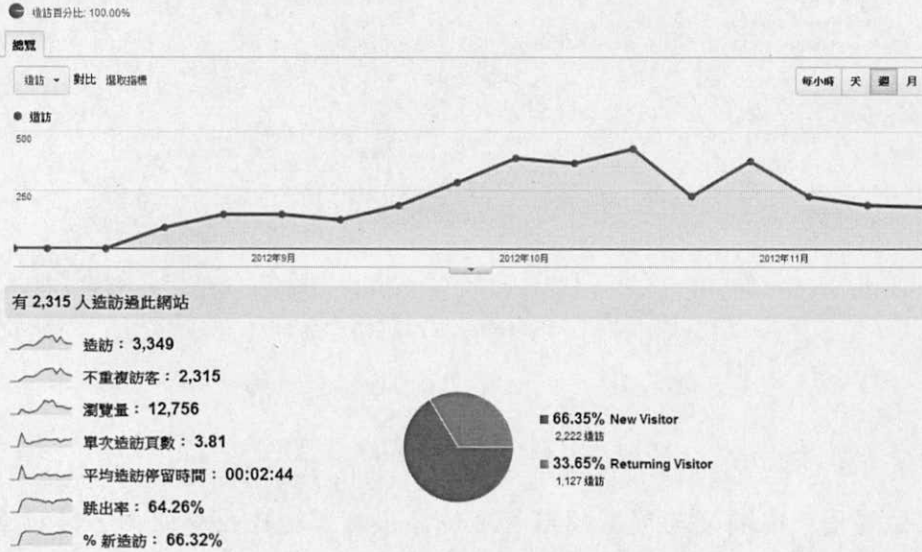


圖 5.1.19 網頁檢視人數統計圖

網站內容點閱統計圖：在特定時間區間內，觀察出使用者常用的功能單元，進而增加功能資料內容或加強網站查詢效率，讓使用者在使用該功能時，能有更好的使用體驗。下圖 5.1.20 中，可看到所有造訪人次中，最常看到的網頁(以網址呈現)排名。



圖 5.1.20 網站內容點閱統計圖

新舊訪客總覽圖：在特定時間區間內，觀察上線使用者的新舊分佈比率。可在下圖 5.1.21 中看出查詢區間的訪客性質，New Vistor 代表為首次進到本網站的人次，而 Returning Vistor

代表第二次(含以上)到訪本網站人次。

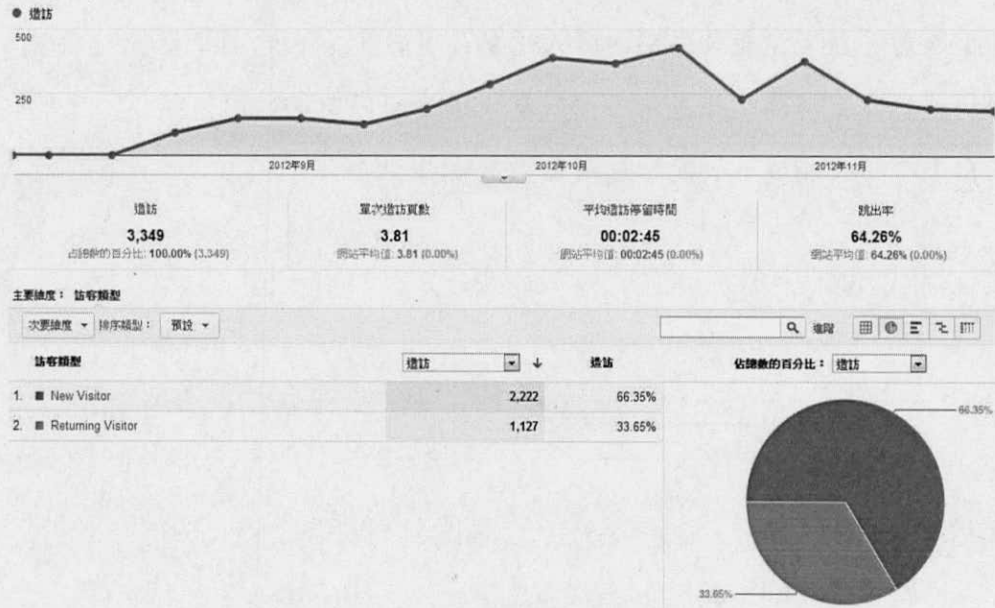


圖 5.1.21 新舊訪客總覽圖

訪客地理位置圖：在特定時間區間內，可統計出訪客地理位置比例，藉以系統使用者的分佈情形。綠色區域代表是訪客分布的國家分佈，再細點各國區域，則可再細看到該國內的城市排名結果(如圖 5.1.22 及圖 5.1.23)。

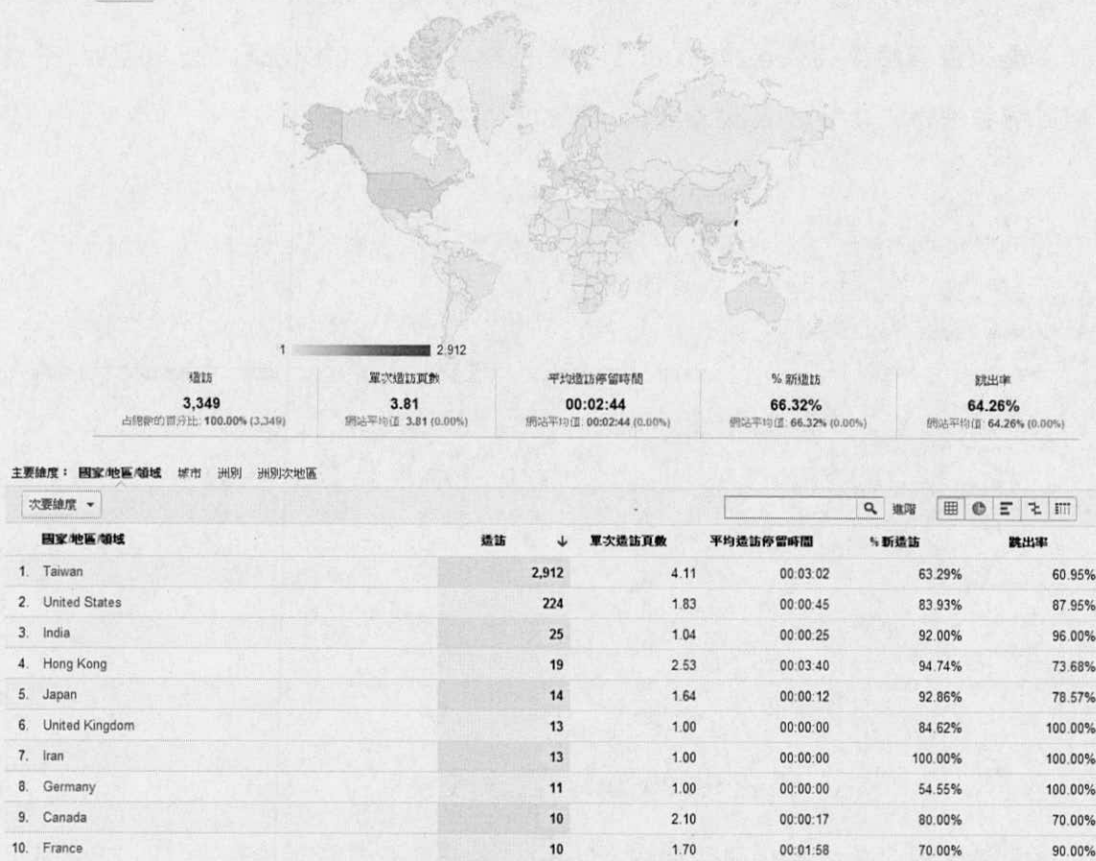


圖 5.1.22 訪客地理位置圖-全球





圖 5.1.23 訪客地理位置圖-台灣

網頁活動分析圖：在特定時間區間內，可統計出指出使用者與網頁的互動。每個連結都會列出獲得的點擊次數佔總數多少百分比(圖 5.1.24)。並以此報表來了解到以下五點事項：

- 版面配置成效如何？是否能順利引導使用者完成網站預期的動作？
- 使用者是否真的看到了網站想要呈現的內容？
- 使用者是否順利在網頁上找到所需的資訊？
- 網站的號召性文字是否具有說服力？是否顯而易見？
- 使用者按下了哪些連結？



圖 5.1.24 網頁活動分析圖



參與度統計圖：在特定時間區間內，可統計包括造訪次數和瀏覽量、訪客停留在網站上多久 (以秒計算)，以及他們每次造訪時瀏覽了多少網頁(圖 5.1.25)。

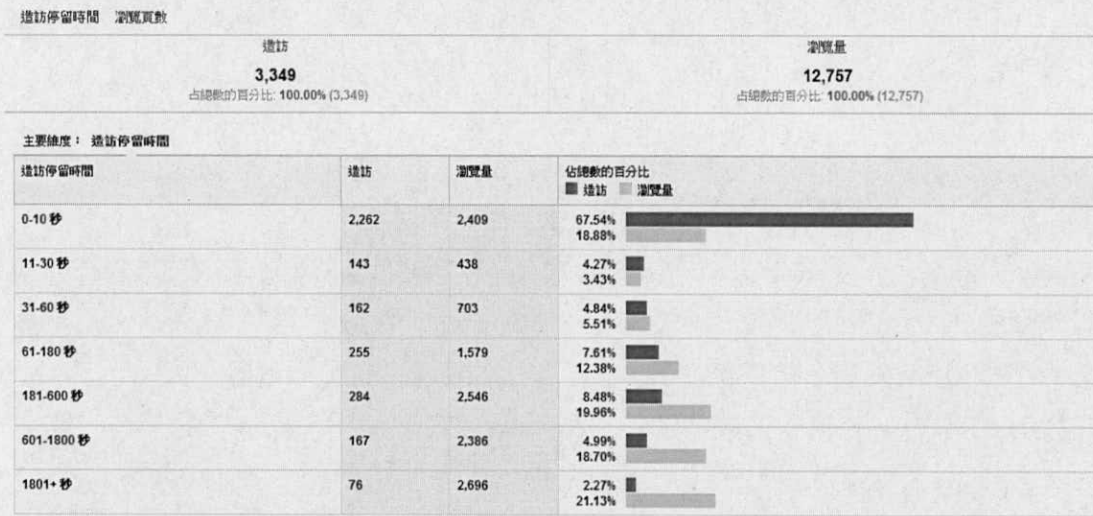


圖 5.1.25 參與度統計圖

行動裝置瀏覽統計圖：在特定時間區間內，可統計使用者利用行動裝置來進行本網站的資訊瀏覽。在 3350 人次的造訪中，有 126 人次是使用行動裝置，而此群使用者在網站上的平均停留時間跟使用電腦上網的使用者，只少了 6 秒；也代表著此群行動使用者對網站資訊的需求度不亞於電腦上網使用者(圖 5.1.26)。



圖 5.1.26 行動裝置瀏覽統計圖一

而在這 126 個行動使用者之中，所持的行動設備分別統計如下，以 iPad 為最多人使用來進行本網站的瀏覽(圖 5.1.27)。



圖 5.1.27 行動裝置瀏覽統計圖二

## 5.2 風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構

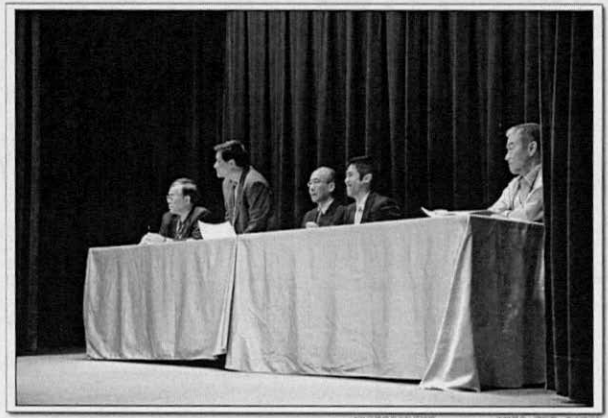
本計畫的預期效益有：(1)宣示環保署的環境奈米科技政策；(2)呈現環保署的負責任的奈米科技發展研究成果，供國內外利害相關者參考，包括政府機關、研究單位、學術單位、非政府團體、奈米技術工業及奈米材料作業相關的人員；(3)促成奈米 EHS 的國際交流；(4)有助於跨部會的奈米 EHS 議題合作及奈米科技風險管理；(5)提昇國人的奈米 EHS 議題的認知並作好風險管理工作。

### 5.2.1 舉辦環境奈米科技論壇

本計畫已舉辦了「101 年環境奈米科技論壇」，將環保署過去一年的研究成果以論文發表方式介紹給不同國內利害相關者，並邀請國內產官學研各界專家學者與會口頭報告及發表論文八篇，論文並編輯成冊以提供與會貴賓參考。此次論壇共吸引產、官、學、研各界共 175 人報名參加 (含政府/法人團體：53 位，學校：100 位，公司/個人：22 位)，139 人出席參與討論。會議論文集並上傳至知識平台及永續發展室網頁提供大眾下載閱讀，讓不克參與論壇之各界先進也可獲得相關會議資訊。此次議程表如表 3.2 所示，當日的活動照片如下圖 5.2.1 所示，其他活動花絮可參考附錄五。



活動現場



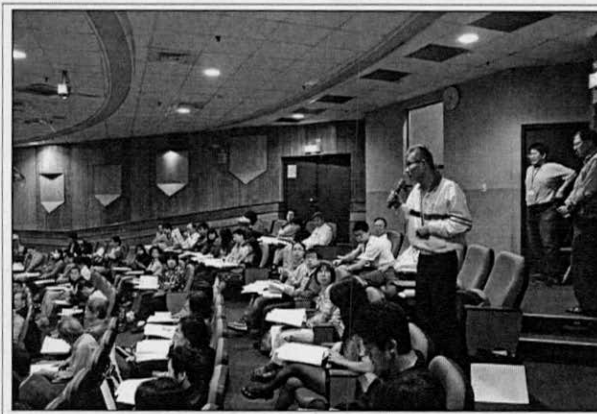
圓桌論壇



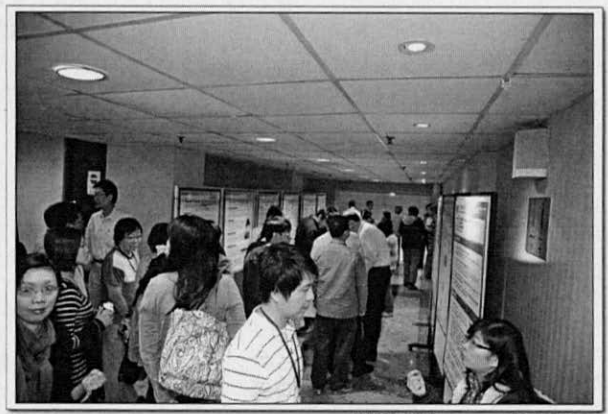
活動現場-演講



活動現場-參與踴躍



活動現場-Q&A 時間



茶敘與海報展覽

圖 5.2.1 101 年環境奈米科技論壇活動花絮

### 5.2.2 我國環境奈米科技學者的訪問

為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米 EHS 研究現況，本團隊已於 101 年 3 月 7 日完成訪問國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興博士，並於 101 年 10 月 8 日完成訪問工業技術研究院奈米科技研發中心的宋清潭特別助理/正研究員，訪問稿並以中英文



方式呈現。以下為兩位專家的訪談整理結果，兩位專家的英文訪問報導，請參考本報告附錄六。

### 劉紹興 主任訪問稿

#### 一、訪問目的

劉博士長期致力於環境衛生、分子流行病學與職業醫學研究，熟知國內環境衛生與職業醫學核心問題，為台灣職業醫學領域之資深專家，現為國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任。劉博士的專長領域為職業醫學、職業衛生、分子流行病學等，他曾擔任環保署、勞委會、勞工安全衛生研究所、衛生署等單位之顧問及中華民國職業病醫學會理事長，在學術、勞工業界與政府部門等相關單位譽有極高的評價與互動。本研究團隊希望藉由此次訪問機會，針對奈米科技環境安全健康（nano-EHS）資訊與劉博士進行交流。

#### 二、採訪方式

面訪

#### 三、採訪時間

2012年3月7日

#### 四、採訪問題

1. 是否可請劉主任與讀者分享您的團隊近年來在奈米物質的流行病學調查的重要研究成果及其影響？

奈米物質流行病學研究已歷經三年追蹤，但由於台灣工廠參與自願度不高，因此僅15家工廠與其458位人員參與，其中處置奈米物質者有258名，對照組人員(該廠行政人員或是其它未處置奈米物質人員)有200名。至目前(100年12月)為止，三年中共計追蹤測量四次健康指標，本研究利用重覆測量之統計方法，比較奈米處置人員與對照組人員之肺部或全身性發炎反應指標、心血管早期反應指標、氧化性傷害及抗氧化酵素指標、細胞基因傷害指標、荷爾蒙或是肺功能等指標，在此三年四次測量之變化，結果發現兩組在上述指標之變化並無統計上顯著差異。但是按奈米物質分層分析，分別比較奈米碳管、奈米級二氧化矽、奈米級二氧化鈦、奈米銀以及其它奈米物質處置者與對照組之差異。結果發現發炎反應指標中之CC16、心血管早期反應指標中之Paraoxonase以及肺功能之FVC的平均值在處置奈米碳管者

高於對照組人員；而處置奈米銀者之肺功能平均低於對照組人員。

由於在研究的過程中，參與工廠考量到產品之機密性，因此研究人員無法至操作環境中測量奈米處置者之實際奈米暴露狀況，也無法實際了解其防護設備或是防護具之使用情形。在推論上，本研究僅能說明奈米作業場所人員之健康狀況是否與一般人員有所差異，而無法具體說明奈米物質對於人類之直接危害。雖然並無發現兩組在健康指標上有顯著差異，此結果也僅能針對目前發現，而不可輕易斷言奈米物質可能的影響。此科技之興起與發展為近代之重點產業，未來仍需持續觀察，以瞭解奈米物質在長期接觸下是否對奈米操作人員之健康狀況有所影響。

2. 請問以劉主任對於奈米科技環境安全健康 (nano-EHS) 相關領域研究之經驗了解，您對於目前國際上奈米科技環境安全健康 (nano-EHS) 趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

目前，國際上與健康相關之奈米物質研究，大多集中在細胞實驗以及動物實驗，但是奈米物質的使用劑量在細胞實驗與動物實驗上往往會遠超過人類所接觸之實際劑量，因此在結果之推論上也就需要格外的注意。此外，國際上之流行病學研究尚未起步，因此目前無法比較或是對照各國之使用情形以及奈米物質對於奈米處置者之影響。

而台灣之奈米物質大多來自於國外進口，並進一步加工處理，這過程中很多是在密閉製程中完成，但仍有需要人工手動之部分，例如洩料、包裝等，因此仍須擔憂奈米物質逸散之可能性。目前雖尚無研究證實奈米物質可能在工作場所中大量逸散，亦尚無證據證實奈米物質可能造成健康之傷害，但細胞實驗與動物實驗上發現奈米微粒可能引發肺部發炎、氧化性傷害、肺部纖維化、肉牙腫、心血管系統傷害、甚至肺癌、間皮細胞癌等。

而且奈米物質逸散後可能以奈米微粒存在或聚結為微米顆粒，而微米顆粒在超過允許標準下亦會造成從業人員之危害，因此在操作過程中除應考量環境中可能接觸到的化學物質，也需考量奈米或微米微粒之暴露。因此奈米作業場所需實施預防性措施 (precautionary principle)，例如使用適當的抽風設備 (如：局部排氣裝置)，並且配帶適當的防護器具 (如 N95)，以避免職場環境造成奈米操作人員健康上的影響。

3. 對於台灣奈米科技環境安全健康 (nano-EHS) 往後相關研究及政策，劉主任有何建議？

奈米物質為近年來之新興產業，在科技之運用與效益上確有其優點，因此可能擴大發展，但是目前奈米物質對於健康之影響仍無法確認，因此在奈米操作人員之保護規範就須嚴格防範，除了防止奈米粒子在奈米作業場所的逸散以外，也應做好奈米操作人員的防護。

此外，對於台灣奈米產業的了解與健康追蹤也是必須施行的，除瞭解台灣目前的分布情

形以外，也需了解各廠所使用之奈米物質、製程方式與型態，這些都需要由各單位一起整合，像是環保署、勞委會以及工業局...等，並在不影響業者權益之情形下，給予研究者協助，才可擴大範圍了解奈米從業人員之實際暴露情形以及實際的健康狀況，並進行長期追蹤直到證實奈米物質不會對從業人員造成健康之影響為止。

#### 4. 最後，請劉主任是否可以對於年輕學者投入奈米科技環境安全健康(nano-EHS)研究說幾句話？

未來，在奈米產業之健康流行病學調查上，我們除了需瞭解奈米物質本身之特性以外，也需瞭解奈米物質與其周遭環境之交互作用，以評估奈米粒子在奈米作業場所的逸散狀況，進而研發奈米粒子之空氣採樣方法與操作，以便瞭解奈米操作人員所暴露之奈米粒子粒徑、表面積與重量濃度。若有奈米粒子之暴露評估，才能確立奈米粒子暴露之嚴重程度，進而評估奈米粒子暴露之劑量效應關係，風險評估結果才可以更正確的瞭解奈米粒子之健康影響，進而制定奈米粒子暴露之允許暴露標準，防範奈米物質對於人體健康之影響。因此流行病學調查上，需要擁有各類專長之團隊，一齊完成奈米作業場所之危害預知、危害認知、危害評估、以及危害控制之職場安全衛生重任。

#### 宋清潭 特別助理/正研究員訪問

##### 一、訪問目的

宋清潭博士自1996年起服務於工業技術研究院的感光材料研究小組，致力於光阻材料研發工作，至目前為止已有許多開發的技術被成功地轉移到產業界。宋博士同時曾任國科會奈米科技國家型計畫辦公室(2003-2009年)的執行長，及經濟部奈米標章技術委員會副主任委員(2007-2009年)，目前為工業技術研究院奈米正研究員及中心特別助理，和台灣奈米技術產業發展協會秘書長，並自2007年起擔任台灣奈米會刊的編輯委員至今。宋博士從事的研究主要有四大領域，含奈米銀線合成與應用(3件專利申請中)、奈米科技風險、奈米表面處理技術(傳統產業增加值)及感光材料開發(22件相關領域專利)。除研究工作外，宋博士的團隊目前也與日本Nanosystem Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology(AIST), PEN (Public Engagement with Nano-based Emerging Technologies) News Letter 編輯室關谷瑞木、阿多誠文博士合作，自2011年起，每月發行國內的奈米風險快訊電子報，對促進國內的奈米風險知識之傳播與溝通貢獻良多。另外宋博士在2011年結合國內的專家學者，撰寫中英文版「台灣奈米科技發展風險管理分析」，使國內外的學者專家及各界人士更加了解台灣奈米科技風

險管理的立場及作法，也對我國政府相關部門的提出了具體的奈米科技風險管理建議。宋博士曾在國內外發表許多關於奈米風險相關的文章，提出了許多寶貴的見解，包括台灣奈米會刊的奈米安全專欄，奈米材料風險管理政策現況、我國奈米科技風險管理現況與發展、安全性資料對產品的重要性及奈米技術產品的標示，"Taiwan Position on Nano EHS"(IEEE Nano, 2010)及"Nanorisk Governance in Taiwan" (IEEE Nanotechnology, 2012)。

本研究團隊希望藉由此次訪問機會，針對奈米科技環境健康安全(nano-EHS)資訊與宋博士進行交流。

## 二、採訪方式

面訪

## 三、採訪時間

2012年10月8日

## 四、採訪問題

1. 是否可請宋博士與讀者分享您的團隊近年來在奈米技術之應用及 nano-EHS 的重要研究成果及其影響？

我早期從事多年的感光材料開發研究，如IC製程用193 nm含矽雙層光阻劑開發、高密度基板製程液態光阻劑、親水性感光樹脂合成及水性光阻劑配製等主題，共已獲得22件相關領域專利；目前本人的奈米技術相關研究工作，主要可分為三個領域：

一、奈米銀線合成與應用研究：觀察奈米銀線成長行為與機制，並利用特殊分離技術達到奈米銀線量產製程技術，合成技術已移轉至國內兩家公司，並協助其規劃75 L反應槽之小規模實驗性工廠(pilot plant)。奈米銀線應用研究主要以抗電磁波、透明導電膜、及LED散熱材為主，目前有3件專利正在申請中。

二、奈米科技風險：本人在2011年曾撰寫中英文版「台灣奈米科技發展風險管理分析」，呈現出台灣的奈米科技風險的立場及作法，並且自2011年起與日本AIST Nano system Research Institute Dr. Masafumi Ata合作，在台灣編輯發行奈米風險快訊(月刊)，提供國內全球最新奈米科技風險管理資訊，至2012年10月共已發行18期。本人並於2008年10月至2009年2月間在日本東京大學Prof. Yukio Yamaguchi實驗室擔任客員研究員，研究量子點和奈米材料之安全性。

三、奈米表面處理技術：從事傳統產業增值化，具紫外線固化及疏水/疏油特性的奈米粒子，應用在表面處理塗佈，如3C電子產品表面防水及耐磨耗，纖維布表面疏水/疏油與防汙，



抗菌疏水膜，安全鞋防水，木材表面紫外線固化塗料，木材背面超疏水塗料等傳統產業增值化技術開發。已移轉包括抗菌疏水膜、木材表面處理、紫外線固化塗料於國內廠商。

2. 宋博士目前擔任台灣奈米技術產業發展協會秘書長，因此對台灣奈米產業知之甚詳，能否為讀者說明台灣奈米產業的發展現況及未來前景？

根據經濟部工業局在2011年針對五大主要傳統產業(含金屬與機械業、塑膠與橡膠業、紡織業、建材與家電業、樹脂與塗料業)進行的廠商訪談結果，本國使用最多的奈米材料種類為二氧化鈦、二氧化矽及奈米銀。另外，自2007年起本國中小企業投入的經費、研發人員、研發項目、商品化數目及營業額等均有逐年上升的趨勢，2011年時五大傳產廠商奈米產品的營業額已達93.8億，具有奈米標章廠商的營業額則為19.8億，2012年估計金額分別為109.6億和25億。奈米科技發展將是產業增值化重要技術手段之一。

至2012年10月止，通過奈米標章產品驗證規範認可的廠商有39家，共有1196項產品，目前有效的家數為34家，共有1150項產品；已開放奈米標章產品驗證規範項目共41項，具有奈米標章認證資格的實驗室共12家。

3. 目前宋博士的團隊每月所發行的奈米風險快訊，希望能對台灣的 nano-EHS 領域產生何種幫助？

我的工研院研究同仁潘恩郁和我本人與日本 Advanced Industrial Science and Technology(AIST), PEN 編輯室閔谷瑞木、阿多誠文博士合作，自2011年起，每月發行，內容包含國際間關於奈米風險管理、政策、國際標準、市場動向、EHS研究等最新資訊的整理，目前為止(2012年10月)共已發行18期。目前快訊的寄發對象仍以各部會執行奈米科技的相關單位、人員為主，提供他們奈米科技風險的資訊，同時正在規劃未來也能廣發給更多讀者，如一般民眾及學生等，讓社會大眾更加了解全球nano-EHS的發展現況及關注的議題，以達到傳播奈米科技風險知識的目的，也希望藉此鼓勵更多的人從事Nano-EHS相關研究工作。

4. 請問以宋博士對於 nano-EHS 相關領域研究之經驗了解，您對於目前國際上 nano-EHS 趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

台灣目前已有的標準或規範，包含台灣奈米標準技術諮議會(TNSC)完成2項標準另2項標準正在制訂或審查中，光觸媒的CNS國家標準進展最快目前有11項，奈米標章產品規範則有41個。建議可進一步參考國際間已發表的標準，制定符合國內需求的規範標準。但國內對於 nano-EHS的研究仍顯不足，有很大的努力空間。政府的六年期奈米國家型計畫第二期將在

2014年結束，此期間為萌芽期，未來奈米科技政策的走向更應朝技術創新、智權創造為核心之高附加價值知識型產業，並繼續強化產、學、研共同合作發展。如目前在竹南科學園區成立的台灣奈米碳管公司(Taiwan Carbon Nanotube Technology Corporation, TCNT)專門大量生產奈米碳管，未來應鼓勵它們與其他業者及學術界合作，生產高附加價值的奈米碳管及產品應用。

**5. 對於台灣 nano-EHS 往後相關研究及政策，宋博士有何建議？**

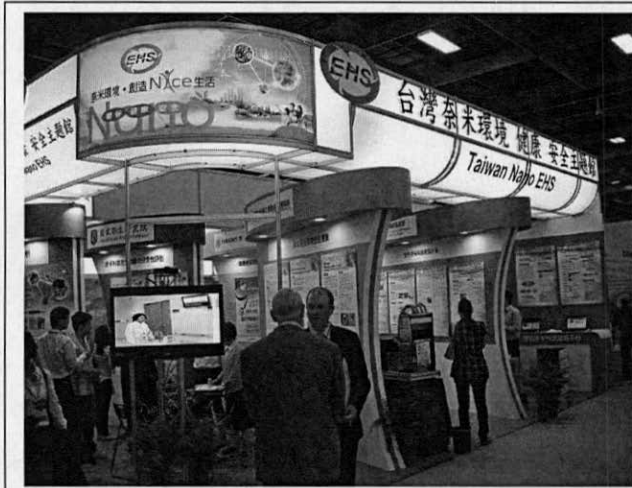
建議政府未來可將nano-EHS研究經費的2/3用於國內關注之議題的研究，另外1/3則用於收集國際最新的研究動態。另外，環保署與國科會可橫向的聯繫，鼓勵學者主動申請nano-EHS相關的研究計畫。其他具體建議如下：成立奈米風險管理權責機構、聚焦在奈米粉體風險管理、奈米技術產品的生命週期風險評估、推動低暴露奈米材料製程環境、奈米材料申報、選擇國際合作對象等。

**6. 最後，請宋博士是否可以對於年輕學者投入 nano-EHS 研究說幾句話？**

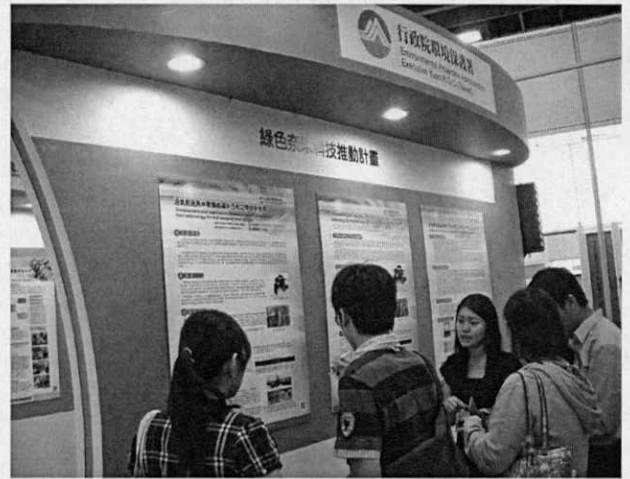
我相當鼓勵年輕學者投入 nano-EHS 的研究，不論對於個人或整體奈米科技的發展都會有很大的助益。希望我國透過奈米科技風險認知的傳播，讓年輕學生提早認識奈米科技並準備投入相關領域的研究。在台灣主要進行研究的單位為大學教育機構，可鼓勵學生於研究所階段以 nano-EHS 為研究主題，或是前往國外學習國際間 nano-EHS 的最新研究課題，這些議題目前是全球奈米科技風險管理關注與研究的方向。

### **5.3 其他配合事項**

本團隊已於 101 年 10 月 3~5 日協助「2012 年台灣國際奈米週」活動，在台北世貿一館協助環保署參展「台灣奈米科技展」，推廣「環境奈米科技知識平台」網站，含網站功能解說、邀請參觀民眾加入會員及訂閱電子報等，並於現場解說環保署在國家型奈米科技計畫環境議題的計畫執行成果，3 天展期中安排工作人員 7 人次負責會場解說及紀錄等事務。2012 年台灣國際奈米週活動花絮如下圖 5.2.2。



台灣奈米 EHS 主題館



現場工作人員解說計畫之海報



現場活動



現場工作人員解說計畫之海報



現場活動-有獎徵答



現場工作人員解說環境奈米科技知識平台

圖 5.2.2 2012 年台灣國際奈米週活動花絮

本計畫已彙整及評析環保署過去執行至今(2003-2012)的國家型環境奈米計畫的主要成果，並完成「環保署 2003-2012 年國家奈米科技計畫成果的回顧」專文乙篇，可作為環保署

推動環境奈米計畫的參考，文章的大綱包括：環保署的 2013 年國家奈米科技計畫成果、環保署在 2003–2012 年的國家型環境奈米計畫的主要成果、環境奈米科技的推動方式、環境奈米科技的未來發展方向等，如附錄七。

## 第六章 結論與建議

本計畫的目標主要為維護及管理環保署「環境奈米科技知識平台」網站，依國內外的奈米 EHS 的研究成果充實其內容，並進行 ISO 及 OECD 的趨勢分析，及更新環境奈米的知識文件等工作。

目前已完成「奈米科技的法規與政策」、「奈米物質在環境的應用」、「水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法」、「奈米物質對水中生物及環境生態的影響」及「奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命」等五項主題的奈米知識文件的蒐集、整理及更新工作，並整理 ISO 及 OECD 有關奈米科技環境、健康、安全(EHS)議題的發展趨勢。目前環境奈米科技知識平台的會員人數為448人，含專家學者118人，瀏覽人數為33880次(統計日期：2012年12月19日)目前共計已上傳中文版網站研究報告全文共109篇(新增7篇)、英文版網站研究報告摘要共100篇、中文版網站出版文獻連結共403篇(新增249篇)及英文版網站SCI論文連結共182篇(新增210篇)(統計至101年11月28日)。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫已於10月19日在台大集思會議中心舉辦了「101年環境奈米科技論壇」，將環保署過去一年的研究成果以論文發表方式介紹給不同國內利害相關者，並辦理圓桌論壇及進行問卷調查，活動報名人數含產官學界共175人，與會人數共139人。論文內容及收集到的論壇意見已回饋到知識庫，以做為環保署未來研究計畫規劃之參考。最後，為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米EHS研究現況，本團隊已專訪國家衛生研究院環境衛生與職業醫學組的劉紹興主任及工業技術研究院奈米科技研發中心的宋清潭特別助理/正研究員，訪問稿並以中英文方式呈現於期末報告中。本計畫並已完成發行電子報4期。本團隊另已於101年10月3~5日在台北世貿一館協助環保署參展「2012台灣奈米科技展」，推廣「環境奈米科技知識平台」網站，含網站功能解說、邀請參觀民眾加入會員及訂閱電子報等，並於現場解說環保署在國家型奈米科技計畫環境議題的計畫執行成果，3天展期中安排工作人員7人次負責會場解說及紀錄等事務。最後本計畫已修正「環保署2013年全球負責奈米技術的回顧與展望」的中英文文件，並完成召開相關部會及產官學研專家研商會1場，及提出2013年的環境奈米計畫優先發展項目。

本計畫的研究成果可歸納成以下幾項結論：

**法規與政策：**

1. 美國 EPA 建議針對 17 項產前通知的 PMN 奈米物質進行重大新使用規定 SNUR 的管制，

其中 15 項化學物質受到 TSCA 同意令的管制，NIOSH 也發布「實驗室工程奈米材料的一般性安全實務」指引。

2. 歐盟方面，歐洲委員會聯合研究中心 JRC 針對奈米微粒的法規及風險評估發行總結報告。
3. 世界衛生組織則發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告，其它還有奈米塗層農產品貿易的國際標準等。
4. 我國開始修法將奈米物質列入化學物質管理法中，修訂的化學物質源頭登錄法源(勞工安全衛生法第 12 條及毒性化學物質管理法第 7-1 條)，目前仍在立法程序中。
5. 經濟部工業局主導推動的「奈米標章驗證體系」。
6. 勞工安全衛生研究所(IOSH)：去年公佈「奈米技術實驗室奈米物質暴露控制手冊」，供國內奈米產業擬訂奈米物質暴露及控制策略參考，並委託國內學術單位輔導。

#### 環境應用：

7. 國內外奈米物質應用於廢水/廢氣處理的研究已有許多進展，這些應用仍有許多限制因子如處理效率、操作方法、能源需求及經濟效益，且奈米物質的釋出對環境影響也值得考量，因此有許多技術仍處於研究階段。
8. 國際間已有大量的奈米  $\text{TiO}_2$  研究，本報告回顧奈米  $\text{TiO}_2$  在光催化、太陽能電池、奈米結構設計及表面等方面的研究現況，其中有許多奈米結構的設計及奈米材料基礎物化性質研究結果，希望有助於我國將來奈米物質的環境應用。
9.  $\text{TiO}_2$  對於空氣中污染物的礦化非常有效，但是運用  $\text{TiO}_2$  於廢水化學污染物的處理仍然是一大難題。目前面臨的挑戰為如何提升  $\text{TiO}_2$  在可見光下的光催化反應。

#### 檢測方法：

10. 單一奈米微粒的分析技術已有很多進展，如單一微粒感應耦合電漿質譜儀(SP-ICP-MS)，及以 ICP-TOF-MS 製成的流式細胞質譜儀(CyTOF mass spectrometer)。
11. 目前已有許多聯用技術用於分析奈米微粒，其中場流分離技術(FFF)為最常與 ICP-MS 結合的分離技術。

#### 環境生態影響：

12. 許多生物毒性研究發現，奈米碳管被生物攝入或是直接與生物表皮接觸後會對生物體內一些非直接接觸奈米碳管的組織產生毒性影響。
13. 奈米碳管在水中的濃度值為數個 ppm 時，即會對水中生物產生毒性。若奈米碳管進入水中生態環境後直接沈澱或由底泥吸收，則其對水中生物產生的毒性影響會降低。

#### ISO 及 OECD：

14. 至民國 101 年 11 為止，ISO/TC 229 已發表的 30 個標準，本計畫從 99 年至今的環境奈米科技計畫共已回顧 ISO 標準共 13 個，今年回顧的標準為 ISO/TR 10929:2012、ISO/TS 10798:2011、ISO/TS 10868:2011、ISO/TS 11888:2011、ISO/TS 13278:2011 及 ISO/TR 13014:2012 等六篇。
15. 目前為止，OECD 的 WPMN 已發表了 35 個奈米物質安全的一系列報告，本計畫從 99 年至今共已回顧了 10 項 OECD 的相關指引及報告，今年度回顧的 4 份報告為 ENV/JM/MONO(2011)53、ENV/JM/MONO(2011)52、ENV/JM/MONO(2011)54、ENV/JM/MONO(2012)8。
16. OECD 已完成奈米物質的使用調查，其中二氧化鈦是被最多 OECD 國家使用的，氧化鋅其次，奈米銀再其次。
17. 國際法規的概況自 2008 年起大致維持不變。
18. OECD 各國對奈米物質的 LCA 議題的研究仍屬初步階段。



以下數項為我國將來在奈米EHS議題上可努力之方向：

*政府機關方面：*

1. 我國有許多奈米物質由國外進口，添加奈米物質的產品外銷時若未遵守相關之規定，將造成貿易上的障礙，因此要注意國際間的法規動態。
2. 我國化學物質源頭登錄法源依據，至目前為止仍在修法及立法程序中。未來我國將逐步將奈米運作納入管理，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。
3. 為了加強作業場所的奈米物質管制工作，建議工業局也可將奈米技術的 EHS 問題列入工廠輔導計畫中，以協助業者確保奈米產品的安全。

*研究、學術單位方面：*

4. 國內外奈米物質應用於廢水/廢氣處理的研究已有許多進展，研究指出許多不同型式的奈米物質及高分子奈米複合材料可應用於偵測及處理地下水、工業廢水、氣體及土壤中的污染物及生物體。這些應用仍有許多限制因子如處理效率、操作方法、能源需求及經濟效益，且奈米物質的釋出對環境影響也值得考量。
5.  $\text{TiO}_2$  對於空氣中污染物的礦化非常有效，且已被使用在許多商業產品中，但是運用  $\text{TiO}_2$  於廢水化學污染物的處理仍然是一大難題，主要因為在水中產生的不良觸媒毒化作用。目前面臨的挑戰為如何提升  $\text{TiO}_2$  在可見光下的光催化反應，儘管使用碳、氮、硫和過渡金屬離子摻雜  $\text{TiO}_2$  的研究很多，在可見光的範圍內所產生的光催化活性還是太低，增加可見光之光催化活性學為將來可努力之方向。
6. 國內的學者將奈米技術應用在生物感測器的研究上已有一些進展，部份的感測器應用到奈米微粒，但實際應用於環境奈米物質的監測較少，為將來可努力之方向。
7. ISO/TR13014建議奈米物質毒理測試時應量測的物化特性為(1) 微粒大小與粒徑分布；(2) 微粒在介質中聚集/團聚的情形；(3) 微粒形貌；(4) 微粒的表面積、質量比表面積或是體積比表面積；(5) 成分；(6) 表面化學特性；(7) 表面電荷；(8) 溶解度/分散度，建議本國將來的奈米物質毒理測試應先測定這些參數。

*其他：*

8. 建議進一步改善知識平台以英文搜尋時所需的資料庫，例如英文作者姓名改以"姓及名(縮寫)"的方式呈現，如 Tsai CJ (而非 Chuen-Jinn Tsai)，並持續改善文獻的分類，以利於搜尋。此工作目前已部份完成。

## 參考文獻

- Bernhardt, E. S., Colman, B. P., Hochella, M. F., Cardinale, B. J., Nisbet, R. M., Richardson, C. J., Yin, L. Y. (2010). An ecological perspective on nanomaterial impacts in the environment, *J. Environ. Qual.*, 39: 1954–1965.
- Blaise, C., Gagné, F., Ferard, J. F., Eullaffroy, P. (2008). Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms, *Environ. Toxicol.*, 23: 591–598.
- Bokare, A. D., Choi, W. (2009). Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 7130–7135.
- ENV/JM/MONO(2009)34, OECD, (2009). “Manufactured nnaomaterials: roadmap for activities during 2009 and 2010”, series on the safety of manufactured nanomaterials number 18, Sep. 9, 2009.
- ENV/JM/MONO(2010)11, OECD, (2010). OECD Programme on the safety of manufactured nanomaterials 2009–2012: Operational plans of the projects.
- European Commission (2008a). Communication from the commission to the European Parliament, The Council and European economic and social committee. Regulatory aspects of nanomaterials. [SEC(2008) 2036]. Commission of the European Communities, Brussels, 17.6.2008 COM(2008) 366 final.
- European Commission (2008b). Follow-up to the 6<sup>th</sup> meeting of the REACH competent authorities for the implementation of regulation (EC) 1907/2006, Brussels, 16 December 2008. Doc. CA/59/2008 rev.1.
- European Commission (2008c). Follow-up to the 6<sup>th</sup> meeting of the REACH competent authorities for the implementation of regulation (EC) 1907/2006, Brussels, 16 December 2008. Doc. CA/59/2008 rev.1.
- Federal Register (2008). Significant new use rules on certain chemical substances. Federal Register, 73(215), November 5, 2008/ Rules and regulations.
- Federal Register (2009a). Significant new use rules on certain chemical substances. Federal Register, 74(120), June 24, 2009/ Rules and regulations.
- Federal Register (2009b). Certain chemical substances; withdrawal of significant new use rules. Federal Register, 74(161), August 21, 2009/ Rules and regulations.
- Federal Register, 2009c, Proposed significant new use rules on certain chemical substances. Federal Register, 74(214), November 6, 2009/ Proposed Rules.
- Federal Register, 2010a, Proposed significant new use rules on certain chemical substances: Reopening of comment period. Federal Register, 75(5), January 8, 2010/ Proposed Rules.
- Federal Register, 2010b, Multi-walled carbon nanotubes and single-walled carbon nanotubes; significant new use rules. Federal Register, 75(180), September 17, 2010/ Rules and Regulations.
- Fabrega, J., Fawcett, S. R., Renshaw, J. C., Lead, J. R. (2009). Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 7285–7290.
- Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S., Lead, J. R. (2011). Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment, *Environ. Int.*, 37: 517–531.

- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions, *Environ Sci Technol.*, 43: 9216–9622.
- Grieger, K. D., Fjordboge, A., Hartmann, N. B., Eriksson, E., Bjerg, P. L., Baun, A. (2010). Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off, *J. Contam. Hydrol.*, 118: 165–183.
- Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations, *ACS Nano*, 4: 3580–3590.
- OECD ENV/JM/MONO(2010)25, Preliminary guidance notes on sample preparation and dosimetry for the safety testing of manufactured nanomaterials.
- Poynton, H. C., Lazorchak, J. M., Impellitteri, C. A., Smith, M. E., Rogers, K., Patra, M., Hammer, K. A., Allen, H. J., Vulpe, C. D. (2011). Differential gene expression in *Daphnia magna* suggests distinct modes of action and bioavailability for ZnO nanoparticles and Zn ions, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 762–768.
- Shaw, B. J., Handy R. D. (2011). Physiological effects of nanoparticles on fish: A comparison of nanometals versus metal ions, *Environ. Int.*, 37: 1083–1097.
- Thomas, C. R., George, S., Horst, A. M., Ji, Z. X., Miller, R. J., Peralta-Videa, J. R., Xia, T. A., Pokhrel, S., Madler, L., Gardea-Torresdey, J. L., Holden, P. A., Keller, A. A., Lenihan, H. S., Nel, A. E., Zink, J. I. (2011). Nanomaterials in the environment: from materials to high-throughput screening to organisms, *ACS Nano*, 5: 13–20.
- ICON 網站, International Council on Nanotechnology, <http://icon.rice.edu/>
- ISO TC 229 網站, International Organization for Standard for Standardization, Technical Committee 229, accessed on April 22, 2010, [http://www.iso.org/iso/standards\\_development/technical\\_committees/list\\_of\\_iso\\_technical\\_committees/iso\\_technical\\_committee.htm?commid=381983](http://www.iso.org/iso/standards_development/technical_committees/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=381983)
- NIOSH網站, NIOSH Safety and Health Topic: Nanotechnology, <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/default.html>
- OECD 網站, Safety of Manufactured Nanomaterials, [http://www.oecd.org/about/0,3347,en\\_2649\\_37015404\\_1\\_1\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/about/0,3347,en_2649_37015404_1_1_1_1_1,00.html)
- PEN 網站, The Project on Environmental Nanotechnologies, <http://www.nanotechproject.org/>
- Tsai, C. J., Pui, D. Y. H. (2009). Recent advances and new challenges of occupational and environmental health of nanotechnology, *J. Nanopart. Res.*, 11: 1–4.
- USEPA 網站, National Center for Environmental Research: Nanotechnology, <http://www.epa.gov/ncer/nano/>
- 蔡春進, 96 年度「開發環境中奈米物質質量測及特性分析技術」, 期末報告, EPA-96-U1U1-02-104, 民國 96 年。
- 蔡春進, 97 年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術」, 期末報告, EPA-97-U1U1-02-106, 民國 97 年。
- 蔡春進, 98 年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」, 期末報告, EPA-98-U1U1-02-103, 民國 98 年。
- 蔡春進, 99 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」, 期末報告, EPA-99-U1U1-02-105,

民國 100 年。

蔡春進，100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」，期末報告，EPA-100-U1U1-02-105，

民國 100 年。

廖宜賢，98 年度「環境奈米科技知識庫之強化及推廣」，期末報告，EPA-98-U1U1-02-105，

民國 98 年。

### 奈米科技的法規與政策

CDC, WHO Publishes Background Document on Protecting Workers from Risks of Nanomaterials, <http://www.cdc.gov/niosh/ccc/ccnewsv2n6.html#3>

Centers for Disease Control and Prevention 網站, A NIOSH Nanotechnology Update, <http://www.cdc.gov/niosh/enews/enewsV10N3.html#director>

CIEL, Nanomaterials Just Out of Reach of European Regulations, [http://www.ciel.org/Chem/JustOutofREACH\\_Feb2012.html](http://www.ciel.org/Chem/JustOutofREACH_Feb2012.html)

ENV/JM/MONO(2011)54, OECD, (2011). "National Activities On Life Cycle Assessment Of Nanomaterials", OECD Series on Safety of Manufactured Nanomaterials, December 16, 2011.

European Commission, [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_activities/nanotechnology/challenges-of-regulation-and-risk-assessment-of-nanomaterials-summary-of-joint-jrc-nano-event-2nd-en-pra-stakeholders-workshop-2011](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/nanotechnology/challenges-of-regulation-and-risk-assessment-of-nanomaterials-summary-of-joint-jrc-nano-event-2nd-en-pra-stakeholders-workshop-2011)

European Parliament : Reinforcing EU legislation on health and safety at work, December 15, 2011. <http://www.europarl.europa.eu/news/en/pressroom/content/20111215IPR34231/html/Reinforcing-EU-legislation-on-health-and-safety-at-work>

Federal Register (2011). Proposed Significant New Use Rules on Certain Chemical Substances. Federal Register, 76( 249), December 28, 2011/ Proposed Rules. <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2011-12-28/pdf/2011-33261.pdf>

FOOD navigator.com, International Standards for Trade in Nano-coated Produce? , <http://www.foodnavigator.com/Science-Nutrition/Progress-made-on-nanoparticle-detection>

Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Establishing the "Committee on Safety Management for Nanomaterials", November 30, 2011. [http://www.meti.go.jp/english/press/2011/1130\\_02.html](http://www.meti.go.jp/english/press/2011/1130_02.html)

Nano and Other Emerging Chemical Technologies Law Blog, Nanotech and Chemical Legal Developments , <http://nanotech.lawbc.com/2012/05/articles/occupational-health-and-safety/niosh-releases-guidance-on-general-safe-practices-for-working-with-engineered-nanomaterials-in-research-laboratories/>

Nano and Other Emerging Technologies Blog, EPA Extends Comment Period for Proposed SNURs, <http://nanotech.lawbc.com/2012/01/articles/united-states/federal/epa-extends-comment-period-for-proposed-snurs/>

Nano and Other Emerging Technologies Blog : EC Requests SCENIHR for Scientific Opinion on Nanosilver, December 12, 2011. <http://nanotech.lawbc.com/2011/12/articles/international/ec-requests-scenihhr-for-scientific-opinion-on-nanosilver/>

NanoGEM 網站, Standard Operation Procedures:For assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach.

Nanowerk 網站, <http://www.nanowerk.com/news2/newsid=26950.php>

- Nanoinformatics 2012 研討會網站, Greener Nano 2012: Nanoinformatics Tools and Resources Workshop, <http://nanoinformatics.org/>
- National Institute of Standards and Technology (NIST): NIST Releases First Certified Reference Material for Single-Wall Carbon Nanotubes, December 20, 2011. <http://www.nist.gov/mml/polymers/cnt-122011.cfm>
- Nature 網站, <http://www.nature.com/news/nano-safety-studies-urged-in-china-1.11437>
- newKerala, BIS working on nano-technology standard, <http://www.newkerala.com/news/2011/worldnews-145922.html>
- NOECT Blog 網站, <http://nanotech.lawbc.com/2012/10/articles/international/safe-work-australia-recommends-classification-of-carbon-nanotubes-as-hazardous-chemicals/>
- SafeNano 網站, <http://www.safenano.org/KnowledgeBase/CurrentAwareness/InTheKnow/FrenchDecree.aspx>
- USEPA Office of Inspector General (2011). EPA Needs to Manage Nanomaterial Risks More Effectively, USEPA, Report No. 12-P-0162, December 29, 2011. <http://www.epa.gov/oig/reports/2012/20121229-12-P-0162.pdf>
- 美國國家標準技術研究所網站(NIST), NIST Releases First Certified Reference Material for Single-Wall Carbon Nanotubes, <http://www.nist.gov/mml/polymers/cnt-122011.cfm>
- 美國環保署網站(EPA)-1, New Chemicals Program, <http://www.epa.gov/oppt/newchemicals/index.htm>
- 美國環保署網站(EPA)-2, Consent Orders and Significant New Use Rules (SNURS), <http://www.epa.gov/oppt/newchemicals/pubs/cnosnurs.htm>
- 歐盟 Joint Research Centre 網站-1, [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/past\\_events\\_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/ReqNo\\_JRC67654\\_summary\\_report\\_jrc\\_enpra\\_2011.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/past_events_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/ReqNo_JRC67654_summary_report_jrc_enpra_2011.pdf)
- 歐盟 Joint Research Centre 網站-2, [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/events\\_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/program/presentations](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/events_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/program/presentations)
- 歐盟 Joint Research Centre 網站-3, [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_activities/nanotechnology/jrc-ihcp-activities-contribute-to-the-commission-communication-on-the-second-regulatory-review-for-nanomaterials](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/nanotechnology/jrc-ihcp-activities-contribute-to-the-commission-communication-on-the-second-regulatory-review-for-nanomaterials)

### 奈米物質在環境中的應用

- Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Shin, H. S. (2011). Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/SiO<sub>2</sub> and poly(1-naphthylamine)/TiO<sub>2</sub>: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye, Appl. Catal. B-Environ. 103: 136–142.
- Amirav, L., Alivisatos, A. P. (2010). Photocatalytic hydrogen production with tunable nanorod heterostructures. J. Phys. Chem. Lett., 1: 1051–1054.
- Anderson, A. Y.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C. (2011). Quantifying regeneration in dye-sensitized solar cells. J. Phys. Chem. C., 115: 2439–2447.
- Arrouvel, C., Digne, M., Breyse, M., Toulhoat, H., Raybaud, P. (2004). Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: A DFT comparison of anatase-TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -alumina catalytic supports. J. Catal., 222:152-166.
- Badruddoza, A. Z. M., Tay, A. S. H., Tan, P. Y., Hidajat, K. and Uddin, M. S. (2011). Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies, J. Hazard. Mater. 185: 1177–1186.

- Barnard, A. S., Zapol, P. (2004). Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 70:235403.
- Barnard, A. S., Zapol, P., Curtiss, L. A. (2005). Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions. *Surf. Sci*, 582:173-188.
- Barnes, R. J., Riba, O., Gardner, M. N., Scott, T. B., Jackman, S. A., Thompson, I. P. (2010). Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions, *Chemosphere.*, 79: 448–454.
- Bell, N. J., Ng, Y. H., Du, A., Coster, H., Smith, S. C., Amal, R. (2011). Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide, *J. Phys. Chem. C*, 115: 6004-6009.
- Bell, N. J.; Yun, H. N.; Du, A. J.; Coster, H.; Smith, S. C.; Amal, R. (2011). Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composite. *J. Phys. Chem. C.*, 115: 6004–6009.
- Bingler, H. G., Brunner, H., Klenke, M., Leitner, A., Aussenegg, F. R., Wokaun, A. (1993). Enhanced second harmonic generation in a silver-spacer-islands multilayer system. *J. Chem. Phys.*, 99:7499–7505.
- Bisquert, J.; Mora-Sero, I. (2010). Simulation of steady-state characteristics of dye-sensitized solar cells and the interpretation of the Diffusion Length. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 450–456.
- Blomquist, J., Walle, L. E., Uvdal, P., Borg, A., Sandell, A. (2008). Water dissociation on single crystalline anatase TiO<sub>2</sub>(001) studied by photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 112:16616-16621.
- Bosetti, M., Masse, A., Tobin, E., Cannas, M. (2002). Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity, *Biomaterials*, 23: 887–892.
- Braga, A.; Gimenez, S.; Concina, I.; Vomiero, A.; Mora-Sero, I. (2011). Panchromatic sensitized solar cells based on metal sulfide quantum dots grown directly on nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 454–460.
- Carpi, A. (1997). Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere, *Wat. Air Soil Poll*, 98: 241–254.
- Chang, H.Y., Hsiung, T.M., Huang, Y.F., Huang, C.C. (2011). Using rhodamine 6G-modified gold nanoparticles to detect organic mercury species in highly saline solutions, *Environ. Sci. Technol.* 45: 1534–1539.
- Chen, L., Huang, C., Lien, H. (2008). Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride, *Chemosphere.*, 73: 692–697.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water Res*, 44: 2997–3027.
- Chou, K. S., Lu, Y. C., Lee, H. H. (2005). Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver, *Mater. Chem. Phys.*, 94: 429–433.
- Chretien, S.; Metiu, H. (2011). Electronic structure of partially reduced rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface: Where are the unpaired electrons located? *J. Phys. Chem. C.*, 115: 4696–4705.
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Sci. Total Environ.* 400: 42–51.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. K. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 162: 317–322.
- Darbha, G. K.; Ray, A.; Ray, P. C. (2007). Gold nanoparticle-based miniaturized nanomaterial

- surface energy transfer probe for rapid and ultrasensitive detection of mercury in soil, water, and fish, *ACS Nano*, 1: 208–214.
- Dastjerdi, R., Montazer, M. (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties, *Colloid. Surf. B*, 79: 5–18.
- Datta, A., Priyam, A., Bhattacharyya, S. N., Mukherjea, K. K., Saha, A. (2008). Temperature tunability of size in CdS nanoparticles and size dependent photocatalytic degradation of nitroaromatics, *J. Colloid Interf. Sci.*, 322: 128–135.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Hirvonen, J. K., Beck, T. N. C. (2001). Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers, *Polymer.*, 42: 8163–8170.
- Deskins, N. A.; Rousseau, R.; Dupuis, M. (2010). Defining the role of excess electrons in the surface chemistry of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.*, 114: 5891–5897.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, 48:53-229.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48: 53-229.
- Dimitrov, D. (2006). Interactions of antibody-conjugated nanoparticles with biological surfaces, *Colloids. Surf. A*, 282: 8–10.
- Dohnalek, Z., Kim, J., Bondarchuk, O., White, J. M., Kay, B. D. (2006). Physisorption of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO on fully oxidized TiO<sub>2</sub>(110), *J. Phys. Chem. B*, 110:6229-6239
- Dong, T. T., Luo, H. J., Wang, Y. P., Hu, B. J., Chen, H. (2010). Stabilization of Fe–Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for catalytic reduction of para-nitrochlorobenzene in water, *Desalination.*, doi:10.1016/j.desal.2010.12.003.
- Du, Y., Deskins, N. A., Zhang, Z., Dohnalek, Z., Dupuis, M., Lyubinetsky, I. (2010). Formation of O adatom pairs and charge transfer upon O<sub>2</sub> dissociation on reduced TiO<sub>2</sub>(110) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:6337-6344.
- Elechiguerra, J. L. and Burt, J. L. (2005). Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, *J. Nanobiotechnol.*, 3: 6.
- Elliott, D. W., Zhang, W. X. (2001). Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4922–4926.
- Epling, W. S., Peden, C. H. F., Henderson, M. A., Diebold, U. (1998). Evidence for oxygen adatoms on TiO<sub>2</sub>(110) resulting from O<sub>2</sub> dissociation at vacancy sites *Surf. Sci.*, 412/413:333-343.
- Ezoddin, M., Shemirani, F., Abdi, Kh., Saghezchi, M.K., and Jamali, M.R. (2010). Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination, *J. Hazard. Mater.*, 178: 900–905.
- Fang, W. Q., Gong, X. Q., Yang, H. G. (2011). On the unusual properties of anatase TiO<sub>2</sub> exposed by highly reactive facets. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 725-734
- Fatta, K. D., Kalavrouziotis, I. K., Koukoulakis, P. H., Vasquez, M. I. (2011). The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment, *Sci. Total. Environ.*, 409: 3555–3563.
- Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., Kim, J. O. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52: 662–668.
- Fong, H., Reneker, D. H. (2001). Electrospinning and formation of nano-fibers, in: D.R. Salem (Ed.), *Structure Formation in Polymeric Fibers*, Hanser, Munich., pp: 225–246.



- Friedrich, K. A., Henglein, F., Stimming, U., Unkauf, W. (1998). Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy — particle structure and catalytic activity, *Colloids. Surf. A*, 134: 193–206.
- Fu, H., Jing, L., Qu, Y., Wang, B., Li, S., Jiang, B., Yang, L., Fu, W., Sun, J. (2006). Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 90: 1773–1787.
- Gogoi, K. S., Gopina, P., Paul, A., Ramesh, A., Ghosh, S. S., Chattopadhyay, A. (2006). Green fluorescent protein expressing *Escherichia coli* as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles, *Langmuir*, 22: 9322–9328.
- Gomez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, *Nano Lett.*, 7: 3499–3503.
- Gong, X. Q., Selloni, A. (2005). Reactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles: The role of the minority (001) surface. *J. Phys. Chem. B*, 109: 19560–19562.
- Guczi, L. (2005). Bimetallic nano-particles: Featuring structure and reactivity, *Catal.Today.*, 101: 53–64.
- Gupta, A., Silver, S., Maynes, M. (1998). Effects of halides on plasmid-mediated silver resistance in *Escherichia coli*, *Nat. Biotechnol.*, 64: 5042–5045.
- Gutierrez, M., Henglein, A., Ibanez, F. (1991). Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and N<sub>3</sub><sup>-</sup>. *J. Phys. Chem.*, 95: 6044–6047.
- Han, X., Kuang, Q., Jin, M.; Xie, Z., Zheng, L. (2009). Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 3152–3153.
- Henderson, M. A., Epling, W. S., Perkins, C. L., Peden, C. H. F., Diebold, U. J. (1999). Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO<sub>2</sub>(110) surface: molecular and dissociative channels, *Phys. Chem. B*, 103:5328–5337.
- Hohenau, A., Krenn, J. R., Beermann, J., Bozhevolnyi, S. I., Rodrigo, S. G., Martin-Moreno, L., Garcia-Vidal, F. (2006B). Spectroscopy and nonlinear microscopy of Au nanoparticle arrays: Experiment and theory. *Phys. Rev.*, 73:155404–1–4.
- <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/mercuryvapor/recognition.html>.
- Huang, D. L., Zeng, G. M., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M-H, Lai, C., Zhang, Y., Zeng Y., Jiang, X. Y., Liu, H. L. (2010). Mycelial growth and solidstate fermentation of lignocellulosic waste by white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* under lead stress, *Chemosphere*, 81: 1091–1097.
- Huang, D. L., Zeng, G. M., Jiang, X. Y., Feng, C.L., Yu, H. Y., Huang, G. H., Liu, H. L. (2006). Bioremediation of Pb-contaminated soil by incubating with *Phanerochaete chrysosporium* and straw, *J. Hazard. Mater.*, 134: 268–276.
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y. P., Ishfaq, A., Liu, H. Z. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres, *J. Hazard Mater.*, 181, 1039–1050.
- Irie, H., Kamiya, K., Shibamura, T., Miura, S., Tryk, D. A., Yokoyama, T., Hashimoto, K. J. (2009). Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Activities and X-ray absorption fine structure analyses, *Chem. Phys. C*, 113: 10761–10766.
- Irie, H., Miura, S., Kamiya, K., Hashimoto, K. (2008). Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts, *Chem. Phys. Lett.*,

457: 202-205.

- Jiang, X. Y., Zeng, G. M., Huang, D. L., Chen, Y., Liu, F., Huang, G. H., Lil, J.B., Xi, B. D., Liu, H. L. (2006). Remediation of pentachlorophenol-contaminated soil by composting with immobilized phanerochaete chrysosporium, *World J Microbiol. Biotechnol.* 22: 909–913.
- Jin, G., Prabhakaran, M. P., Nadappuram, B. P., Singh, G., Kai, D., Ramakrishna, S. (2012). Electrospun poly(l-Lactic Acid)-co-Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) nanofibres containing silver nanoparticles for skin-tissue engineering, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* DOI : 10.1163/156856211X617399.
- Kamat, P. V. (2010). Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 520–527.
- Kamat, P. V. (2010). Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 520–527.
- Kamat, P. V. (2012a). TiO<sub>2</sub> Nanostructures: Recent physical chemistry advances. *J. Phys. Chem.C.*, 116:11849-11851.
- Kamat, P. V. (2012b). Manipulation of charge transfer across semiconductor Interface. A criterion that can not be ignored in photocatalyst design, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3: 663–672.
- Kamat, P. V., Bedja, I., Hotchandani, S. (1994) Photoinduced charge transfer between carbon and semiconductor clusters. one-electron reduction of C<sub>60</sub> in colloidal TiO<sub>2</sub> semiconductor suspensions. *J. Phys. Chem.*, 98: 9137–9142.
- Kamat, P. V., Patrick, B. (1992). Photophysics and photochemistry of quantized ZnO Colloids. *J. Phys. Chem.*, 96: 6829–34.
- Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., Scheel, H. J. (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase, *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 6716-6723.
- Kavan, L., Grätzel, M., Rathouský, J., Zukal, A. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) electrodes: surface morphology, adsorption, and electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.* (1995), 93: 394-400.
- Khaydarov, R. A., Khaydarov, R. R., and Gapurova, O. (2009). Water purification from metal ions using carbon nanoparticle-conjugated polymer nanocomposites, *Water Res.*, 44: 1927–1933.
- Khin, M. M., Nair, A. S., Babu, V. J., Murugan, R., Ramakrishna, S. (2012). A review on nanomaterials for environmental remediation, *Energy. Environ. Sci.* 5: 8075-8109.
- Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Park, Y. H., Hwang, C. Y., Kim, Y. K., Lee, Y. S., Jeong, D. H., Cho, M. H. (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.*, 3: 95–101.
- Kim, K. H.; Mishra, V. K. (2006). The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air, *Hong, S. Atmos. Environ.*, 40: 3281–3293.
- Kimmel, G. A., Petrik, N. G. (2008). Tetraoxygen on reduced TiO<sub>2</sub>(110): Oxygen adsorption and reactions with bridging oxygen vacancies, *Phys. Rev. Lett.*, 100:196102-1-4.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.*, 96(13), 1518–1521.
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B Environ.*, 49: 1–14.

- Konstantinou, I. K., Sakellarides, T. M., Sakkas, V. A., Albanis, T. A. (2001). Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 35: 398–405
- Kwon, Y. T., Song, K. Y., Lee, W. I., Choi, G. J., Do, Y. R. (2000). Photocatalytic behavior of WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> in an oxidation reaction, *J. Catal.*, 191: 192–199.
- Li, X., Zeng, G. M., Huang, J. H., Zhang, D. M., Shi, L. J., He, S. B., Ruan, M. (2011). Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants, *Desalination*, 276: 136–141.
- Li, Y. F., Liu, Z. P., Liu, L. L., Gao, W. (2010). Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:13008–13015.
- Lin, C. J., Liou, S. L., Lo, Y. H. (2005). Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin, *Chemosphere.*, 59: 1299–1307.
- Lin, H. F., Liao, S. C., Hung, S. W. (2005). The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 174: 82–87.
- Lisha, K. P., Anshup, Pradeep, T. (2009). Towards a practical solution for removing inorganic mercury from drinking water using gold nanoparticles, *Gold Bull*, 42: 144–152.
- Liu, B. J., Torimoto, T., Yoneyama, H. (1998). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 113: 93–97.
- Liu, M., Piao, L., Zhao, L., Ju, S.; Yan, Z., He, T.; Zhou, C.; Wang, W. (2010). Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis, *Chem. Commun.*, 46: 1664-1666.
- Liu, X., Geng, D., Wang, X.; Ma, S., Wang, H., Li, D., Li, B., Liu, W., Zhang, Z. (2010). Enhanced photocatalytic activity of Mo- $\{001\}$  TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles under visible light, *Chem. Commun.*, 46: 6956-6958.
- Liu, Z., Zhang, F. (2010). Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs, *Bioresour. Technol.*, 101: 2562–2564.
- Long, F., Gong, J. L., Zeng, G. M., Chen, L., Wang, X. Y., Deng, J. H., Niu, Q. Y., Zhang, H. Y., Zhang, X. R. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide, *Chem. Eng. J.*, 171: 448–455.
- Lou, X., Zeng, Q., Zhang, Y., Wan, Z., Qin, J., Li, Z. (2012). Functionalized polyacetylenes with strong luminescence: "turn-on" fluorescent detection of cyanide based on the dissolution of gold nanoparticles and its application in real samples, *J. Mater. Chem.*, 22: 5581–5586.
- Lu, G., Li, X., Qu, Z., Zhao, Q., Li, H., Shen, Y., Chen, G. (2010). Correlations of WO<sub>3</sub> species and structure with the catalytic performance of the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde on WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Chem. Eng. J.*, 159: 242–246.
- Maeda, K.; Domen, K. (2010). Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 2655–2661.
- Maeda, K.; Takata, T., Hara, M., Saito, N., Inoue, Y., Kobayashi, H., Domen, K. (2005). GaN/ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 8286–8287.
- Manga, K. K., Zhou, Y., Yan, Y., Loh, K. P. (2009). Multilayer hybrid films consisting of alternating graphene and titania nanosheets with ultrafast electron transfer and photoconversion properties, *Adv. Funct. Mater.*, 19: 3638-3643.

- Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., Tsuchido, T. (2003). Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with That of silver nitrate, *Appl. Environ. Microbiol.*, 69: 4278–4281.
- McNicholas, T.P., Zhao, K., Yang, C., Hernandez, S.C. (2011). Sensitive detection of elemental mercury vapor by gold-nanoparticle-decorated carbon nanotube Sensors, *Phys. Chem. C.*, 115: 13927–13931.
- Meekins, B.H. and Kamat, P. V. (2011). Role of water oxidation catalyst  $\text{IrO}_2$  in shuttling photogenerated holes across  $\text{TiO}_2$  interface, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 2304–2310
- Mills., Hunte, S. L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108: 1–35.
- Miyasaka, T. (2011). Toward printable sensitized mesoscopic solar cells: light-harvesting management with thin  $\text{TiO}_2$  films, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 262–269.
- Mora-Sero, I.; Bisquert, J. (2010). Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 3046–3052.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramirez, J. T., Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16: 2346–2353.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., Chastain, J. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eds. Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, MN
- Mowbray, D. J.; Martinez, J. I.; Calle-Vallejo, F.; Rossmeisl, J.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W.; Norskov, J. K. (2011). Trends in metal oxide stability for nanorods, nanotubes, and surfaces. *J. Phys. Chem. C.*, 115: 2244–2252.
- Murugesan, S., Smith, Y. R., Subramanian, V. (2010). Hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nanostructures using anodized  $\text{TiO}_2$  nanotubes and its application in photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 1631–1636.
- Nair, A. S. and Pradeep, T. (2007). Extraction of chlorpyrifos and malathion from water by metal nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7: 1871–1877.
- Nair, A. S., Binoy, N. P., Ramakrishna, S., Kurup, T. R. R., Chan, L. W., Goh, C. H., Islam, M. R., Utschig, T., Pradeep, T. (2009). Organic-soluble antimicrobial silver nanoparticle-polymer composites in gram scale by one-pot synthesis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 1: 2413–2419.
- Nakato, Y., Shioji, M., Tsubomura, H. (1982). Photoeffects on the potentials of thin metal-films on a n- $\text{TiO}_2$  crystal wafer - the mechanism of semiconductor photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.*, 90: 453–456.
- Nakato, Y., Tsubomura, H. (1985). Structures and functions of thin metal layers on semiconductor electrodes, *J. Photochem.*, 29: 257–286.
- Ng, Y. H., Iwase, A., Kudo, A., Amal, R. (2010 b). Reducing graphene oxide on a visible-light  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 2607–2612.
- Ng, Y. H., Lightcap, I. V., Goodwin, K., Matsumura, M., Kamat, P. V. (2010 a). To what extent do graphene scaffolds improve the photovoltaic and photocatalytic response of  $\text{TiO}_2$  nanostructured films? *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 2222–2227.
- Nishijima, Y.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Murakoshi, K.; Misawa, H. (2010). Plasmon-assisted photocurrent generation from visible to near-infrared wavelength using a Au-nanorods/ $\text{TiO}_2$  electrode, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 2031–2036.
- O'Connor, G. A. (1996). Organic compounds in sludge-amended soils and their potential for uptake by crop plants, *Sci. Total. Environ.*, 185: 71–81.

- Pal, S., Tak, Y. K., Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73: 1712–1720.
- Pang, Y., Zeng, G. M., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y. Y., Lei, X. X., Li, Z., Zhang, J., Xie, G. (2011b). PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions, *Desalination*, 281: 278–284.
- Pang, Y., Zeng, G. M., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y. Y., Lei, X. X., Wu, M. S., Li, Z., Lui, C. (2011a). Cr(VI) reduction by *Pseudomonas aeruginosa* immobilized in a polyvinyl alcohol/sodium alginate matrix containing multi-walled carbon nanotubes, *Bioresour. Technol.*, 102:10733–10736.
- Pang, Y., Zeng, G. M., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y. Y., Lei, X. X., Li, Z., Zhang, J., Xie, G. (2011a). PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions, *Desalination*, 281: 278–284.
- Park, J., Yi, J., Tachikawa, T., Majima, T., Choi, W. (2011). Guanidinium enhanced production of hydrogen on nafion-coated dye/TiO<sub>2</sub> under visible light, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 1351–1355.
- Park, J.H., Yoon, K.Y., Na, H., Kim, Y.S., Hwang, J. (2011). Fabrication of a multi-walled carbon nanotube-deposited glass fiber air filter for the enhancement of nano and submicron aerosol particle filtration and additional antibacterial efficacy., *Science of the Total Environment*, 409: 4132–4138.
- Peter, L. M. (2011). The gratzel cell: Where next? *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 1861–1867.
- Petrik, N. G., Kimmel, G. A. (2011). Electron- and hole-mediated reactions in UV-irradiated O<sub>2</sub> adsorbed on reduced rutile TiO<sub>2</sub> (110), *J. Phys. Chem. C*, 115:152-164.
- Pijpers, J. J. H.; Ulbricht, R.; Derossi, S.; Reek, J. N. H.; Bonn, M. (2011). Picosecond electron injection dynamics in dye-sensitized oxides in the presence of electrolyte, *J. Phys. Chem. C*, 115: 2578–2584.
- Ponder, S. M., Darab, J. G., Mallouk, T. E. (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564–2569.
- Ponder, S. M., Darab, J. G., Mallouk, T. E. (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2564–2569.
- Popova, G. Ya., Andrushkevich, T. V., Chesalov, Yu. A., Stoyanov, E. S. (2000). In situ FTIR study of the adsorption of formaldehyde, formic acid, and methyl formate at the surface of TiO<sub>2</sub> (anatase). *Kinet. Catal.*, 41: 805-811.
- Porqueras, I., Bertran, E. (2001). Electrochromic behaviour of nickel oxide thin films deposited by thermal evaporation, *Thin Solid Films*, 398-399: 41-44
- Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K., Sabatini, D. A. (1995). Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1913–1922.
- Pradeep, T., Anshup. (2009). Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review, *Thin Solid Films*, 517: 6441–6478.
- Qiu, X., Miyauchi, M., Yu, H., Irie, H., Hashimoto, K. (2010). Visible-light-driven Cu(II)-(Sr<sub>1-y</sub>Na<sub>y</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> photocatalysts based on conduction band control and surface ion modification, *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 15259-15267.
- Rahaman M. S., Vecitis C. D., Elimelech M. (2012). Electrochemical carbon-nanotube filter performance toward virus removal and inactivation in the presence of natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 46: 1556–1564.

- Rahn, R. O. and Landry, L. C. (1973). Ultraviolet irradiation of nucleic acids complexed with heavy atoms. II. Phosphorescence and photodimerization of DNA complexed with Ag, *Photochem. Photobiol.*, 18: 29–38.
- Ratcliff, E. L.; Zacher, B.; Armstrong, N. R. (2011). Selective interlayers and contacts in organic photovoltaic cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 1337–1350.
- Rivero-Huguet, M., Marshall, W. D. (2009). Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles, *J. Hazard. Mater.*, 169: 1081–1087.
- Ruys, D. P.; Andrade, J. F., Guimaraes, O. M. (2000). Mercury detection in air using a coated piezoelectric sensor, *Anal. Chim. Acta.*, 404: 95–100.
- Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R. P. (2006). Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 31: 891–898.
- Savage, N. and Diallo, M. S. (2005). Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges, *J. Nanopart. Res.*, 7: 331–342.
- Schrick, B., Blough, J. L., Jones, A. D., Mallouk, T. E. (2002). Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles, *Chem. Mater.*, 14: 5140–5147.
- Slimen, H., Ochiai, T., Nakata, K., Murakami, T., Houas, A., Morito, Y., Fujishima, A. (2012) Photocatalytic decomposition of cigarette smoke using a TiO<sub>2</sub>-impregnated titanium mesh filter., *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 587–590.
- Sondi, I. and Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E-coli as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 275: 177–182.
- Song, H., Carraway, E. R., Kim, Y. H., Batchelor, B., Jeon, B. H., Kim, J. (2008). Amendment of hydroxyapatite in reduction of tetrachloroethylene by zero-valent zinc: Its rate enhancing effect and removal of Zn(II), *Chemosphere.*, 73: 1420–1427.
- Srisitthiratkul, C., Pongsorrarith, V., Intasanta, N. (2011). The potential use of nanosilver-decorated titanium dioxide nanofibers for toxin decomposition with antimicrobial and self-cleaning properties., *Appl. Surf. Sci.*, 257: 8850–8856.
- Stafiej, A., Pyrzynska, K. (2007). Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.*, 58(1), 49–52.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphene oxide. *Carbon*, 45: 1558-1565.
- Sumesh, E., Bootharajul, M. S., Pradeep, A. T. (2011). A practical silver nanoparticle-based adsorbent for the removal of Hg<sup>2+</sup> from water, *J. Hazard. Mater.*, 189: 450–457.
- T. Pradeep and A. S. Nair, Indian Patent No. 2007 67, 2 June 2006.
- T. Pradeep and A. S. Nair, PCT Application No. PCT/IN2005/000022, 19 January 2005.
- Taguchi, M., Kawamoto, K., Tsuge, S., Baba, T., Sakata, H., Morizane, M., Uchihashi, K., Nakamura, N., Kiyama, S., Oota, O. (1999). HIT<sup>TM</sup> cells-high-efficiency crystalline Si cells with novel structure, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, 8: 503–513.
- Takahashi, Y., Tatsuma, T. (2005). Oxidative energy storage ability of a TiO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> bilayer photocatalyst, *Langmuir*, 21: 12357-12361.
- Tang, Z. R.; Li, F.; Zhang, Y. H.; Fu, X. Z.; Xu, Y. J. (2011). Composites of titanate nanotube and carbon nanotube as photocatalyst with high mineralization ratio for gas-phase degradation of volatile aromatic pollutant, *J. Phys. Chem. C.*, 115: 7880–7886.

- Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R. (2012). Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3: 629–639.
- Tong, M., Yuan, S., Long, H., Zheng, M. (2010). Reduction of nitrobenzene in groundwater by iron nanoparticles immobilized in PEG/nylon membrane, *J. Contam. Hydrol.*, doi:10.1016/j.jconhyd.2010.10.003.
- Ueno, K., Juodkazis, S., Mizeikis, V., Sasaki, K., Misawa, H. (2006). Spectrally-resolved atomic-scale length variations of gold nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 14226–14227.
- Ueno, K., Juodkazis, S., Mizeikis, V., Sasaki, K., Misawa, H. (2005). Optical properties of nanoengineered gold blocks, *Opt. Lett.*, 30: 2158–2160.
- Ueno, K., Juodkazis, S., Shibuya, T., Mizeikis, V. (2008). Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source, *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 6928–6929.
- Ueno, K., Juodkazis, S., Shibuya, T., Mizeikis, V., Yokota, Y., Misawa, H. (2009). Nanoparticle-enhanced photopolymerization, *J. Phys. Chem.*, 113: 11720–11724.
- Vecitis, C. D., Schnoor, M. H., Rahaman, M. S., Schiffman, J. D., Elimelech, M. (2011). Electrochemical multiwalled carbon nanotube filter for viral and bacterial removal and inactivation, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3672–3679.
- Vincent, G., Marquaire, P. M., Zahraa, O. (2008). Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 197: 177–189.
- Vincent, G., Queffeuilou, A., Marquaire, P. M., Zahraa, O. (2007). Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of Methyl Ethyl Ketone (MEK), *J. Photochem. Photobiol. A.*, 191: 42–50.
- Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P., Grätzel, M. (1998). Structure and energetics of water adsorbed at TiO<sub>2</sub> anatase (101) and (001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 81: 2954–2957.
- Wang, C. Y., Groenzin, H., Shultz, M. J. (2004). Direct observation of competitive adsorption between methanol and water on TiO<sub>2</sub>: An in situ sum-frequency generation study, *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 8094–8095.
- Wang, W., Ku, Y. (2003). Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 159: 47–59.
- Wang, X., Chen, C., Liu, H., Ma, J. (2008). Preparation and characterization of PAA/PVDF membrane-immobilized Pd/Fe nanoparticles for dechlorination of trichloroacetic acid, *Water Res.*, 42: 4656–4664.
- Wang, Z., Huang, W., Fennell, D. E., Peng, P. (2008). Kinetics of reductive dechlorination of 1,2,3,4-TCDD in the presence of zero-valent zinc, *Chemosphere.*, 71: 360–368.
- Weir, A.; Westerhoff, P.; Fabricius, L.; Hristovski, K.; von Goetz, N. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ. Sci. Technol.*, 46: 2242–2250.
- Williams, G., Seger, B., Kamat, P. V. (2008). TiO<sub>2</sub>-graphene nano-composites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS Nano*, 2: 1487–1491.
- Wu, S. J., Liou, T. H., Mi, F. L. (2009). Synthesis of zero-valent copper-chitosan nanocomposites and their application for treatment of hexavalent chromium, *Bioresour. Technol.*, 100: 4348–4353.
- Xiong, H.; Slater, M. D.; Balasubramanian, M.; Johnson, C. S.; Rajh, T. (2011). Amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2560–2565.



- Xiong, Z., Zhao, D., Pan, G. (2007). Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles, *Water Res.*, 41: 3497–3505.
- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, Dan L. H., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G. X., Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Sci. Total. Environ.*, 424: 1–10.
- Xu, W. H., Liu, Y. G., Tang, C. F., Li, C. F. (2005). Application of pseudomonas aeruginosa to reduction of Cr(VI) (in Chinese), *Environ. Sci. Technol.*, 28: 76–80.
- Xu, X., Brownlow, W. J., Kyriacou, S. V., Wan, Q., Viola, J. J. (2004). Real-time probing of membrane transport in living microbial cells using single nanoparticle optics and living cell imaging, *Biochemistry.*, 43: 10400–10413.
- Xu, X., Wang, Q., Choi, H. C. (2010). Encapsulation of iron nanoparticles with PVP nanofibrous membranes to maintain their catalytic activity, *J. Membr. Sci.*, 348: 231–237.
- Yang, H. G., Liu, G., Qiao, S. Z., Sun, C. H., Jin, Y. G., Smith, S. C., Zou, J., Cheng, H. M., Lu, G. Q. (2009). Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 4078-4083.
- Yen, C. Y., Lin, Y. F., Liao, S. H., Weng, C. C., Huang, C. C., Hsiao, Y. H., Ma, C. C. M., Chang, M. C., Shao, M., Tsai, M. C., Hsieh, C. K., Tsai, C. H., Weng, F. B. (2008). Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, 19: 375305.
- Youngblood, W. J. , Lee, S. H. A. , Kobayashi, Y. , Hernandez Pagan, E. A., Hoertz, P. G., Moore, T. A., Moore, A. L., Gust, D. , Mallouk, T. E. (2009a). Photoassisted overall water splitting in a visible light- absorbing dye-sensitized photoelectrochemical cell. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 926–927.
- Youngblood, W. J., Lee, S. H. A., Maeda, K., Mallouk, T. E. (2009b). Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors, *Acc. Chem. Res.* , 42:1966–1973.
- Yu, H., Irie, H., Hashimoto, K. (2010). Conduction band energy level control of Titanium dioxide: Toward an efficient visible-light-sensitive photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 6898-6899 .
- Yu, J., Hai, Y., Cheng, B. (2011). Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of TiO<sub>2</sub> by Ni(OH)<sub>2</sub> cluster modification, *J. Phys. Chem. C*, 115:4953-4958
- Zelmanov, G. and Semiat, R. (2008). Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation, *Water Res.*, 42: 492–498.
- Zeng, G. M., Li, X., Huang, J. H. , Zhang, C., Zhou, C. F., Niu, J., Shi., L. J., He, S. B., Li, F. (2011). Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium and methylene blue in synthetic wastewater using SDS, *J. Hazard Mater.*, 185: 1304–1310.
- Zhang, D., Li, G., Yang, X., Yu, J. C. (2009). A micrometer-size TiO<sub>2</sub> single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets, *Chem. Commun.*, 29: 4381-4383.
- Zhang, S.X., Niu, H., Hu, Z., Cai, Y., and Shi, Y. (2010). Preparation of carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, *J. Chromatogr. A.*, 1217: 4757–4764.
- Zhang, W. X., Wang, C. B., Lien, H. L. (1998). Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catal. Today.*, 40: 387–395.
- Zhang, Y., Lei, H., Li, Y., Li, B. (2012). Microbe removal using a micrometre-sized optical fiber, *Lab Chip.*, 12: 1302–1308.

- Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S., Zhang, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review, *Chem. Eng. J.* 170: 381–394.
- Zhu, H., Jiang, R., Xiao, L., Chang, Y., Guan, Y., Li, X., Zeng, G. (2009). Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 169: 933–940.
- Zhu, Y., Xu, L., Ma, W. Chen, W., Yan, W., Kuang, H., Wang, L., Xu, C. (2011). G-quadruplex DNAzyme-based microcystin-LR (toxin) determination by a novel immunosensor, *Biosens Bioelectron.*, 26: 4393–4398.
- 袁菁、莊博超、張惟翔、秦逸玲，SDS 對於 CNT/TiO<sub>2</sub> 複合光觸媒製備效能之影響以雙酚 A 降解為例，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。
- 羅偉誠、楊智其、董瑞安、蔡勇斌，以過渡金屬鐵改質 TiO<sub>2</sub> 降解水楊酸之研究，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。
- 李承浩、游雨涵、張書奇，以奈米矽片去除優養化水體中微囊藻可行性之研究，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。
- 鄭博育、曾惠馨，TiO<sub>2</sub>/SBA-15 光觸媒於紫外光下降解偶氮染料之研究，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。
- 李司千、蘇峰生、盧重興，以改質奈米碳管吸附材去除水中苯乙烯之研究，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。
- 楊金鐘、周宗享，奈米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 程序氧化去除水溶液中之環境荷爾蒙，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。
- 徐麗茹、張嘉文、曾惠馨，以 Al 提升 Cu/SBA-15 之表面酸度及其應用於 NO、CO 反應之研究，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，民國 101 年。

#### 水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法

- Bings N. H. (2005) Plasma time-of-flight mass spectrometry as a detector for short transient signals in elemental analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382: 887–890.
- Basile F., Kassalainen G. E. and Ratanathanawongs Williams S. K. (2005) Interface for direct and continuous sample-matrix deposition onto a MALDI probe for polymer analysis by thermal field flow fractionation and off-line MALDI-MS., *Anal. Chem.*, 77:3008–3012.
- Bendall S. C., Simonds E. F., Qiu P., Amir D., Krutzik P. O., Finck R., Bruggner R. V., Melamed R., Trejo A., Ornatsky O. I., Balderas R. S., Plevritis S. K., Sachs K., Peier D, Tanner S. D., Nolan G. P. (2011) Single-Cell Mass Cytometry of Differential Immune and Drug Responses Across a Human Hematopoietic Continuum., *Science*, 332: 687-696.
- Engelhard C. (2011) Inductively coupled plasma mass spectrometry: recent trends and developments., *Anal. Bioanal. Chem.*, 399: 213–219.
- Deguelde C., Favarger P., Bitea C. (2004) Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chmi Acta.*, 518: 137-142.
- Deguelde C., Favarger P. (2004) Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta.*, 62: 1051-1054.
- Deguelde C., Favarger P., Wold S. (2006) Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode. *Anal Chmi Acta.*, 555: 263-268.
- Dubascoux S., Hecho I., Hasselov M., Kammer F., Gautier M., Lespes G. (2010) Field-flow fractionation and inductively coupled plasma mass spectrometer coupling: History,

- development and applications., *J. Anal. At. Spectrom.*, 25: 613–623.
- Garcia C. C., Groh S., Murtazin A., Horvatic V., Niemax K. (2010) Characterization of single Au and SiO<sub>2</sub> nano- and microparticles by ICP-OES using monodisperse droplets of standard solutions for calibration., *J. Anal. At. Spectrom.*, 25: 645–653.
- Groh S., Diwakar P. K., Garcia C. C., Murtazin A., Hahn D. W., Niemax K. (2010) 100% Efficient Sub-Nanoliter Sample Introduction in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Spectrometry: Implications for Ultralow Sample Volumes., *Anal. Chem.*, 82: 2568–2573.
- Gibson B., Badiei H. R., Karanassios V. (2006). Ti in dilute slurries of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by in-torch vaporization sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry., *Spectrochim. Acta, Part B*, 61:753–758.
- Hagendorfera H., Kaegic R., Traberc J., Mertensd S., Scherrerse R., Ludwig C., Ulrich A. (2011) Application of an asymmetric flow field flow fractionation multi-detector approach for metallic engineered nanoparticle characterization – Prospects and limitations demonstrated on Au nanoparticles., *Anal Chmi Acta.*, 706: 367-378.
- Hieftje G. M. (2010) Array Detectors for Simultaneous Mass Analysis. Paper Presented at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Orlando.
- Hou C. H., Chen C. W., Hou S. M., Li Y. T., Lin F. H. (2009) The fabrication and characterization of dicalcium phosphate dihydrate-modified magnetic nanoparticles and their performance in hyperthermia processes in vitro., *Biomaterials*, 30: 4700–4707.
- Jimenez M.S., Gomez M.T., Bolea E., Laborda F., Castillo J. (2011) An approach to the natural and engineered nanoparticles analysis in the environment by inductively coupled plasma mass spectrometry., *Int. J. Mass Spectrom*, 307: 99-104.
- Krystek P., Ulrich A., Garcia C., Manohar S., Ritsema R. (2011) Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26: 1701-1721.
- Keller A. A., Wang H., Zhou D., Lenihan H. S., Cherr G., Cardinale B. J., Miller R., Ji Z. (2010) Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices., *Environ. Sci. Technol.*, 44: 1962-1967.
- Laborda F., Lamana J., Bolea E., Castillo J. (2011) Selective identification, characterization and determination of dissolved silver(I) and silver nanoparticles based on single particle detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26: 1362-1371.
- Lorenz C., Von Goetz N., Scheringer M., Wormuth M., Hungerbuhler K., (2011) Potential exposure of German consumers to engineered nanoparticles in cosmetics and personal care products., *Nanotoxicology*, 1–18.
- Murtazin A., Groh S., Niemax K., (2010) Measurement of element mass distributions in particle ensembles applying ICP-OES., *J. Anal. At. Spectrom.*, 25: 1395–1401.
- Makan C., Otte T., Pasch H. (2012) Analysis of High Molar Mass Branched Polybutadienes by SEC-MALLS and AF4-MALLS., *Macromolecules*, 45: 5247–5259.
- Myojo M., Takaya M., Ogasawara M. (2002) DMA as a gas converter from aerosol to “argonsol” for real-time chemical analysis using ICP-MS., *Aerosol Sci. Technol.*, 36: 76–83.
- Nomizu T., Kaneco S., Tanaka T., Ito D., Kawaguchi H., Vallee B. T. (1994) Determination of calcium content in individual biological cells by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry., *Anal. Chem.*, 66: 3000–3004.
- Rayavarapu R., Ungureann C., Krystek P., van Leeuwen T., Manohar S., (2010) Iodide Impurities in

- Hexadecyltrimethyl ammonium Bromide (CTAB) Products: Lot-Lot Variations and Influence on Gold Nanorod Synthesis., *Langmuir*, 26: 5050–5055.
- Ratanathanawong S. K., Williams S., Lee D. (2006) Field-flow fractionation of proteins, polysaccharides, synthetic polymers, and supramolecular assemblies., *J. Sep. Sci.*, 29: 1720–1732.
- Sangsawong S., Waiyawat W., Shiowatana J., Siripinyanond A. (2011) Field-flow fractionation: An efficient approach for matrix removal of soil extract for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta. B.*, 66: 476–482
- Schilling G. D., Andrade F. J., Barnes J. H., Sperline R. P., Denton M. B., Barinaga C. J., Koppenaal D. W. and Hieftje G. M. (2007) Continuous simultaneous detection in mass Spectrometry., *Anal. Chem.*, 79: 662–668.
- Sarmiento-Gonzalez A., Encinar J. R., Marchante-Gayon J. M., Sanz-Medel A., (2009) Titanium levels in the organs and blood of rats with a titanium implant, in the absence of wear, as determined by double-focusing ICP-MS., *Anal. Bioanal. Chem.*, 393: 335–343.
- Sadauskas E., Danscher G., Stoltenberg M., Vogel U., Larsen A., Wallin H., (2009) Protracted elimination of gold nanoparticles from mouse liver., *Nanomedicine*, 5:162–169.
- Song M., Sun H., Charmchi M., Wang P., Zhang Z., Faghri M. (2010). Modeling of micro/nano particle separation in microchannels with field-flow fractionation., *Microsyst. Technol.*, , 16, 947–954.
- Songsilawat K., Shiowatana J., Siripinyanond A. (2011) Flow field-flow fractionation with off-line electrothermal atomic absorption spectrometry for size characterization of silver nanoparticles, *J. Chromatogr. A.*, 1218: 4213–4218.
- Kammer F., Legros S., Larsen E., Loeschner K., Hofmann T. (2011). Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation, *Trend Anal. Chem.*, 30: 425–436.
- Williams S., Runyon J., Ashames A. (2011) Field-Flow Fractionation: Addressing the Nano Challenge, *Anal. Chem.*, 83: 634–642.
- Weber A. P., Baltensperger U., Gaggeler H. W., Tobler L., Keil R., Schmidt A. (1991) Simultaneous in-situ measurements of mass, surface and mobility diameter of silveragglomerates., *J. Aerosol Sci.*, 22: S257–S260.
- Okada Y., Yabumoto J., Takeuchi K. (2002) Aerosol spectrometer for size and composition analysis of nanoparticles., *J. Aerosol Sci.*, 33: 961–965.
- Poda A., Bednar A., Kennedy A., Harmon A., Hull M., Mitrano D., Ranville J., Steevens J. (2011) Characterization of silver nanoparticles using flow-field flow fractionation interfaced to inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 1218: 4219–4225.
- USEPA (2011) Laser Detection of nanoparticles in the Environment. EPA/600/R-11/097.
- Ulrich A. and Wichser A. (2003) Analysis of additive metals in fuel and emission aerosols of diesel vehicles with and without particle traps., *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 71–81.
- Zhu D., Lu X. L., Hardy P. A., Leggas M., Jay M., (2008) Nanotemplate-engineered nanoparticles containing gadolinium for magnetic resonance imaging of tumors., *Invest. Radiol.*, 43: 129–140.
- 周禮君 (2011). 新一代生物感測器專題報導簡介, 化學, 69(3), 第 191 頁。
- 李世光、郭宜靜、黎凱強、張谷寧、陳菁菘、陳盈樺、李世源與陳品龍 (2011). 以導電連結分子為基礎之免標定阻抗式生物感測器, 化學, 69(3), 第 193-198 頁。

- 楊婉鈴、李博仁與陳逸聰 (2011). 無標記奈米級生物感測器, 化學, 69(3), 第 199-209 頁。
- 林啟萬、張家禎、莊琮亮、王大欣、呂慧歆與劉建昇 (2011). 表面電漿子共振生物感測器之最新發展, 化學, 69(3), 第 211-221 頁。
- 許偉庭 (2011). 貴金屬粒子電漿共振免標定生物感測器。化學, 69(3), 第 223-233 頁。
- 陳秀美 (2011). 生物感測技術專輯前言, 化工, 58(4), 第 1-2 頁。
- 胡文品、黃莉雅與陳文逸 (2011). 表面電漿共振生物感測器簡介與運用, 化工, 58(4), 第 3-17 頁。
- 顏聰榮、李昭法與王登鶴 (2011). 石英晶體微量天平在生物檢測之技術發展及其應用, 化工, 58(4), 第 18-32 頁。

### 奈米物質對水生生物及環境生態的影響

- Bernhardt, E. S., Colman, B. P., Hochella, M. F., Cardinale, B. J., Nisbet, R. M., Richardson, C. J., Yin, L. Y. (2010). An ecological perspective on nanomaterial impacts in the environment, *J. Environ. Qual.*, 39: 1954–1965.
- Blaise, C., Gagné, F., Ferard, J. F., Eullaffroy, P. (2008). Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms, *Environ. Toxicol.*, 23: 591–598.
- Bokare, A. D., Choi, W. (2009). Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 7130–7135.
- Cañas, J. E., Long, M. Q., Nations, S., Vadan, R., Dai, L., Luo, M. X., Ambikapathi, R., Lee, E. H., Olszyk, D. (2008). Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27:1922–1931.
- Cheng, J. P.; Chan, C.M.; Veca, L.M.; Poon, W. L.; Chan, P. K.; Qu, L. W.; Sun, Y. P.; Cheng, S.H. (2009). Acute and long-term effects after single loading of functionalized multi-walled carbon nanotubes into zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 235 (2), 216–225.
- Cheng, J. P.; Flahaut, E.; Cheng, S. H. (2007). Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26 (4), 708–716.
- Smith, C. J.; Shaw, B. J.; Handy, R. D. (2007). Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquat. Toxicol.*, 82 (2), 94–109.
- Domingos, R. F., Simon, D. F., Hauser, C., Wilkinson, K. J. (2011). Bioaccumulation and effects of CdTe/CdS quantum dots on chlamydomonas reinhardtii-nanoparticles or the Free Ions?, *Environ. Sci. Technol.*, 45:7664-7669.
- Edgington, A. J., Roberts, A. P., Taylor, L. M., Alloy, M. M., Reppert, J., Rao, A. M., Ma, J. D., Klaine, S. J. (2010). The influence of natural organic matter on the toxicity of multiwalled carbon nanotubes. *Environ. Toxicol. Chem.* 29:2511–2518.
- Fabienne, S., Bucheli, T. D., Lukhele, L. P., Magrez, A., Nowack, B., Sigg, L, Knauer, K. (2011). Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration? *Environ. Sci. Technol.*, 45:6135-6144.
- Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S., Lead, J. R. (2011). Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment, *Environ. Int.*, 37: 517–531.
- Fraser, T. W. K.; Reinardy, H. C.; Shaw, B. J.; Henry, T. B.; Handy, R. D. (2011). Dietary toxicity of single walled carbon nanotubes and fullerenes (C60) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Nanotoxicol.*, 5 (1), 98–108.

- Galloway, T., Lewis, C., Dolciotti, I., Johnston, B. D., Moger, J., Regoli, F. (2010). Sublethal toxicity of nano-titanium dioxide and carbon nanotubes in a sediment dwelling marine polychaete. *Environ. Pollut.*, 58:1748–1755.
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions, *Environ Sci Technol.*, 43: 9216–9622.
- Grieger, K. D., Fjordboge, A., Hartmann, N. B., Eriksson, E., Bjerg, P. L., Baun, A. (2010). Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off, *J. Contam. Hydrol.*, 118: 165–183.
- Kang, S.; Pinault, M.; Pfefferle, L. D.; Elimelech, M. Singlewalled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir* 2007, 23 (17), 8670–8673.
- Kang, S.; Mauter, M. S.; Elimelech, M. (2008). Physicochemical determinants of multiwalled carbon nanotube bacterial cytotoxicity. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (19), 7528–7534.
- Kang, S.; Herzberg, M.; Rodrigues, D. F.; Elimelech, M. (2008). Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter. *Langmuir*, 24 (13), 6409–6413.
- Kang, S.; Mauter, M. S.; Elimelech, M. (2009). Microbial cytotoxicity of carbon-based nanomaterials: Implications for river water and wastewater effluent. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (7), 2648–2653.
- Kennedy, A. J. H., M. S.; Steevens, J. A.; Dontsova, K. M.; Chappell, M. A.; Gunter, J. C.; Weiss, C. A., Jr. (2008). Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27 (9), 1932–1941.
- Kennedy, A. J.; Gunter, J. C.; Chappell, M. A.; Goss, J. D.; Hull, M. S.; Kirgan, R. A.; Steevens, J. A. (2009). Influence of nanotube preparation in aquatic bioassays. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28 (9), 1930–1938.
- Kim, K. T.; Edgington, A. J.; Klaine, S. J.; Cho, J. W.; Kim, S. D. (2009). Influence of multiwalled carbon nanotubes dispersed in natural organic matter on speciation and bioavailability of copper. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (23), 8979–8984.
- Kim, K. T.; Klaine, S. J.; Lin, S. J.; Ke, P. C.; Kim, S. D. (2010). Acute toxicity of a mixture of copper and single-walled carbon nanotubes to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29 (1), 122–126.
- Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations, *ACS Nano*, 4: 3580–3590.
- Leeuw, T. K., Reith, R. M., Simonette, R. A., Harden, M. E., Cherukuri, P., Tsyboulski, D. A., Beckingham, K. M., Weisman, R. B. (2007). Single-walled carbon nanotubes in the intact organism: Near-IR imaging and biocompatibility studies in *Drosophila*. *Nano Lett.* 7:2650–2654.
- Lin, C., Fugetsu, B., Su, Y. B., Watari, F. (2009). Studies on toxicity of multi-walled carbon nanotubes on *Arabidopsis* T87 suspension cells., *J. Hazard. Mater.*, 170: 578–583.
- Mattison, N. T., O'Carroll, D. M., Rowe, R. K., Petersen, E. J. (2011). Impact of Porous Media Grain Size on the Transport of Multi-walled Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.*, 45:9765-9775.
- Navarro, D. A., Banerjee, S., Watson, D. F., Aga, D. S. (2011). Differences in Soil Mobility and Degradability between Water-Dispersible CdSe and CdSe/ZnS Quantum Dots, *Environ. Sci.*

*Technol.*, 45:6343-6349.

- Petersen, E. J.; Huang, Q. G.; Weber, W. J., Jr. (2010). Relevance of ethanol-water distribution measurements to the potential ecological uptake of multi-walled carbon nanotubes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29 (5), 1106–1112.
- Petersen, E. J.; Huang, Q. G.; Weber, W. J., Jr. (2008). Bioaccumulation of radio-labeled carbon nanotubes by *Eisenia foetida*. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (8), 3090–3095.
- Pakarinen, K., Petersen, E. J., Leppanen, M. T., Akkanen, J., Kukkonen, J. V. K. (2011). Adverse effects of fullerenes (nC60) spiked to sediments on *Lumbricus variegatus* (Oligochaeta). *Environ. Pollut.*, 159:3750–3756.
- Petersen, E. J., Huang, Q. G., Weber, W. J., Jr. (2008). Bioaccumulation of radio-labeled carbon nanotubes by *Eisenia foetida*. *Environ. Sci. Technol.*, 42:3090–3095.
- Petersen, E. J., Akkanen, J., Kukkonen, J. V. K., Weber, W. J., Jr. (2009). Biological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.*, 43:2969–2975.
- Petersen, E. J., Pinto, R. A., Zhang, L., Huang, Q., Landrum, P. F., Weber, W. J., Jr. (2011a). Effects of Polyethyleneimine-Mediated Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Earthworm Bioaccumulation and Sorption by Soils, *Environ. Sci. Technol.*, 45:3718-3724.
- Petersen, E. J., Zhang, L., Mattison, N. T., O'Carroll, D. M., Whelton, A. J., Uddin, N., Nguyen, T., Huang, Q., Henry, T. B. (2011b). Potential Release Pathways, Environmental Fate, and Ecological Risks of Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.*, 45:9837-9856.
- Petersen, E. J.; Pinto, R. A.; Mai, D. J.; Landrum, P. F.; Weber, W. J., Jr. (2011c). Influence of polyethyleneimine graftings of multi-walled carbon nanotubes on their accumulation and elimination by and toxicity to *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (3), 1133–1138.
- Poynton, H. C., Lazorchak, J. M., Impellitteri, C. A., Smith, M. E., Rogers, K., Patra, M., Hammer, K. A., Allen, H. J., Vulpe, C. D. (2011). Differential gene expression in *Daphnia magna* suggests distinct modes of action and bioavailability for ZnO nanoparticles and Zn ions, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 762–768.
- Roberts, A. P.; Mount, A. S.; Seda, B.; Souther, J.; Qiao, R.; Lin, S.; Ke, P.; Rao, A. M.; Klaine, S. J. (2007). In vivo biomodification of lipidcoated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (8), 3025–3029.
- Shaw, B. J., Handy R. D. (2011). Physiological effects of nanoparticles on fish: A comparison of nanometals versus metal ions, *Environ. Int.*, 37: 1083–1097.
- Tan, X., Lin, C., Fugetsu, B. (2009). Studies on toxicity of multi-walled carbon nanotubes on suspension rice cells. *Carbon*, 47:3479–3487.
- Tervonen, K., Waissi, G., Petersen, E. J., Akkanen, J., Kukkonen, J. V. K. (2010). Analysis of fullerene-C60 and kinetic measurements for its accumulation and depuration in *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29:1072–1078.
- Templeton, R. C.; Ferguson, P. L.; Washburn, K. M.; Scrivens, W. A.; Chandler, G. T. (2006). Life-cycle effects of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on an estuarine meiobenthic copepod. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (23), 7387–7393.
- Thomas, C. R., George, S., Horst, A. M., Ji, Z. X., Miller, R. J., Peralta-Videa, J. R., Xia, T. A., Pokhrel, S., Madler, L., Gardea-Torresdey, J. L., Holden, P. A., Keller, A. A., Lenihan, H. S., Nel, A. E., Zink, J. I. (2011). Nanomaterials in the environment: from materials to high-throughput screening to organisms, *ACS Nano*, 5: 13–20.
- Velzeboer, I.; Hendriks, A. J.; Ragas, A. M. J.; Van de Meent, D. (2008). Aquatic ecotoxicity tests



- of some nanomaterials. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27 (9), 1942–1947.
- Wei, L. P.; Thakkar, M.; Chen, Y. H.; Ntim, S. A.; Mitra, S.; Zhang, X. Y. (2010). Cytotoxicity effects of water dispersible oxidized multiwalled carbon nanotubes on marine alga, *Dunaliella tertiolecta*. *Aquat. Toxicol.*, 100 (2), 194–201.
- Walser, T., Demou, E., Lang, D. J., Hellweg, S. (2011). Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts, *Environ. Sci. Technol.*, 45:4570-4578.
- Wild, E., Jones, K. C. (2009). Novel method for the direct visualization of in vivo nanomaterials and chemical interactions in plants. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 5290–5294.
- Zheng, X., Chen, Y., Wu, R. (2011). Long-Term Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles on Nitrogen and Phosphorus Removal from Wastewater and Bacterial Community Shift in Activated Sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 45:7284-7290.
- Zhang, W., Rittmann, B., Chen, Y. (2011). Size Effects on Adsorption of Hematite Nanoparticles on *E. coli* cells, *Environ. Sci. Technol.*, 45:2172-2.

#### 奈米物質在環境中的傳輸, 轉化及宿命

- Chae, S.R., Xiao, Y., Lin, S., Noeiaghaei, T., Kim, J.O., Wiesner, M.R., 2012, Effects of humic acid and electrolytes on photocatalytic reactivity and transport of carbon nanoparticle aggregates in water. *Water Res* 46, 4053-4062.
- Chen, Q., Yin, D., Zhu, S., Hu, X., 2012, Adsorption of cadmium(II) on humic acid coated titanium dioxide. *J Colloid Interface Sci* 367, 241-248.
- CLU-IN, EPA's Hazardous Waste Clean - Up Information (CLU - IN) website (2011) Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation CLU-IN Technology Focus Area Fact Sheet.
- Cullen, L.G., Tilston, E.L., Mitchell, G.R., Collins, C.D., Shaw, L.J., 2011. Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects. *Chemosphere* 82, 1675-1682.
- Diao, M., Yao, M., 2009. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes. *Water Research* 43, 5243-5251.
- ENV/JM/MONO (2010)46 List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials: Revision.
- ENV/JM/MONO (2012)14 Inhalation Toxicity Testing: Expert Meeting on Potential Revisions to OECD Test Guidelines and Guidance Document.
- ENV/JM/MONO (2012)13 Current Developments on the Safety of Manufactured Nanomaterials - Tour de Table.
- Fajardo, C., Ortíz, L.T., Rodríguez-Membibre, M.L., Nande, M., Lobo, M.C., Martin, M., 2012. Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: a molecular approach. *Chemosphere*. 86, 802-808.
- Gondikas, A.P., Morris, A., Reinsch, B.C., Marinakos, S.M., Lowry, G.V., Hsu-Kim, H., 2012, Cysteine-Induced Modifications of Zero-valent Silver Nanomaterials: Implications for Particle Surface Chemistry, Aggregation, Dissolution, and Silver Speciation. *Environmental Science & Technology*. In press. DOI: 10.1021/es3001757.
- Jin, Y., Liu, F., Tong, M., Hou, Y., 2012, Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 227–228, 461-468.

- Kirschling, T.L., Gregory, K.B., Minkley, E.G., Jr., Lowry, G.V., Tilton, R.D., 2010. Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. *Environ Sci Technol* 44, 3474-3480.
- Kim, H.J., Phenrat, T., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2012, Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. *J Colloid Interf Sci* 370, 1-10.
- Laumann, S., Micic, V., Hofmann, T., 2012, Transport of zero-valent iron nanoparticles in carbonate-rich porous aquifers. *Geophysical Research Abstracts* 14, 2012-2332.
- Lee, C., Kim, J.Y., Lee, W.I., Nelson, K.L., Yoon, J., Sedlak, D.L., 2008. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. *Environmental Science & Technology* 42, 4927-4933.
- Lerner, R.N., Lu, Q., Zeng, H., Liu, Y., 2012, The effects of biofilm on the transport of stabilized zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media. *Water Res* 46, 975-985.
- Mak, M.S.H., Lo, I.M.C., 2011, Influences of redox transformation, metal complexation and aggregation of fulvic acid and humic acid on Cr(VI) and As(V) removal by zero-valent iron. *Chemosphere* 84, 234-240.
- Mueller, N. C. and Nowack, B. (2010) Nano zero valent iron – THE solution for water and soil remediation? Report of the ObservatoryNANO.
- Ryu, A., Jeong, S.W., Jang, A., Choi, H., 2011, Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Appl Catal B-Environ* 105, 128-135.
- Sun, D.D., Lee, P.F., 2012, TiO<sub>2</sub> microsphere for the removal of humic acid from water: Complex surface adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology* 91, 30-37.
- Wei Y.T., Wu S.C., Yang S.W., Che C.H., Lien H.L., Huang D.H. (2012) Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane. *J. Hazard Mater.* 211-212: 373-80.
- Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F., 2012, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment* 424, 1-10.
- Yin, K., Lo, I.M., Dong, H., Rao, P., Mak, M.S., 2012, Lab-scale simulation of the fate and transport of nano zero-valent iron in subsurface environments: Aggregation, sedimentation, and contaminant desorption. *J Hazard Mater.* 227-228:118-125.
- Zhang, S., Niu, H., Hu, Z., Cai, Y., Shi, Y., 2010, Preparation of carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* 1217, 4757-4764.
- 連興隆、蔡春進、劉宗勇、張宣武、蘇鈺珊(2012)，奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險工業污染防治，31，第 167-186 頁。
- 蔡春進、陳佩貞、連興隆(2011)，「環境奈米科技知識管理及整合計畫」，期末報告，環保署計畫編號：EPA-100-U1U1-02-105。
- 林錕松(1996)，「利用奈米零價鐵粉體及地電阻顯影儀現址處理地下水污染之技術研發」，期末報告，環保署計畫編號：EPA-95-U1U4-002。
- 孫元邦(1998)，「新型分散性奈米鐵微粒在土壤介質中傳輸之現地模場研究」，期末報告，環保署計畫編號：EPA-96-04-005。

## ISO

- Bandow, S., Rao, A. M., Williams, K. A., Thess, A., Smalley, R. E. and Eklund, P. C. (1997). Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, *Journal of Physical Chemistry B*, 101:8839-8842.
- Bosi, S., Feruglio, L., Da Ros, T., Spalluto, G., Gregoretto, B., Terdoslavich, M., Decorti, G., Passamonti, S., Moro, S., Prato, M. (2004). Hemolytic effects of water-soluble fullerene derivatives, *Journal of Medicinal Chemistry*, 39: 9370-9376.
- Braun, T., Rausch, H., Bíró, L.P., Konya, Z., Kiricsi, I. (2004), Determination of traces of elemental impurities in single walled (SWNT) and multi walled (MWNT) pristine and purified carbon nanotubes by instrumental neutron activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 262(3):31-34.
- Chen, F., Xue, Y., Hadjiev, V.G., Chu, C.W., Nikolaev, P., Arepalli, S. (2003), Fast characterization of magnetic impurities in single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 83(22):4601-4603.
- Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science*, 500: 218-241.
- Decker, J. E., Height Walker, A. R., Bosnick, K., Clifford, C. A., Dai, L., Fagan, F., Hooker, S., Jakubek, Z. J., Kingston, C., Makar, J., Mansfeld, E., Postek, M. T., Simard, B., Sturgeon, R., Wise, S., Vldar, A. E., Yang, L., and Zeisler, R. (2009). Sample preparation protocols for realization of reproducible characterization of single-wall carbon nanotubes, *Metrologia*, 46:682-692.
- Decker, J.E., Hight Walker, A.R., Bosnick, K., Clifford, C.A., Dai, L., Fagan, J., Hooker, S., Jakubek, Z.J., Kingston, C., Makar, J., Mansfield, E., Postek, M.T., Simard, B., Sturgeon, R., Wise, S., Vldar, A.E., Yang, L., Zeisler, R. (2009), Sample Preparation Protocols for Realization of Reproducible Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Metrologia*, 46:682-692.
- DENG and XZHENG (2009), Interactio Models for Effective Thermal and Electric Conductivities of Carbon Nanotube Composites, *Acta Mechanica Solida Sinica*, 22, No1.
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J. (1997). *Nature*, 386:377.
- Duesberg, G. S., Burghard, M., Muster, J., Philipp, J., Roth, S. (1998). *Chem. Commun.*, 435.
- Dupuis, A.C. (2005), The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes — A review., *Prog. Mater. Sci.*, 50:929-961.
- Ge, C., Lao, F., Li, W., Li, Y., Chen, C., Qiu, Y., Chen, C. et al. (2008), Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: efficacy of different pretreatment protocols for ICP-MS spectroscopy, *Anal. Chem.*, 80(24): 9426-9434.
- Ge, C., Li, W., Li, Y., Lao, F., Qiu, Y., Liu, Y., Li, B., Gao, Y., Chai, Z., Zhao, Y., Chen, C. (2011), Significance and Systematic Analysis of Metallic Impurities of Carbon Nanotubes Produced by Different Manufacturers, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11(3):2389-2397.
- Harutyunyan, A., Fernandez, E.M., Tokune, T. (2004), Catalyst for synthesis of carbon single-walled nanotubes, US Patents 7485600.
- HOBBIE, E.K. (2010), Shear Rheology of Carbon Nanotube Suspensions, *Rheol acta*, 49:323.
- ISO/TR 10929 (2012) Nanotechnologies -Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples.
- ISO/TR 13014 (2012) Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale

- materials for toxicologic assessment.
- ISO/TS 10798 (2011) Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis.
- ISO/TS 10868;2011(E) Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy
- Isobe, H., Tanaka, T., Maeda, R., Noiri, E., Solin, N., Yudasaka, M., et al. (2006), Preparation, purification, characterization, and cytotoxicity assessment of water-soluble, transition-metal-free carbon nanotube aggregates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(40):6676-6680.
- ITKIS, M.E., PEREA, D.E., JUNG, R., NIYOGI, S., HADDON, R.C. (2005), *J. Am. Chem. Soc.*, 127:3439.
- JANG, H.S., LEE, H.-R., KIM, D.-H. (2006), Field Emission Properties of Carbon Nanotubes with Different Morphologies, *Thin Solid Films*, 500:124.
- Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezū, I., Suzuki, S. Ohtsuka, Y. and Achiba, Y. (1999). *Synth. Metals* 103:2555
- OHTSUKA, Y. and ACHIBA, Y. (1999), *Synth. Metals*, 103:2555.
- KAZAOUI, S., MINAMI, N., JACQUEMIN, R., KATAURA, H. and ACHIBA, Y. (1999), *Phys. Rev. B*, 60:13339.
- Kolodiazhnyi, T., Pumera, M. (2008), Towards an ultrasensitive method for the determination of metal impurities in carbon nanotubes, *Small.*, 4(9):1476-1484.
- LEE, H.S., YUN, C.H. (2008), Translational and Rotational Diffusions of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending, *J. Phys. Chem. C*, 112:10653-10658.
- LEE, H.S., YUN, C.H., KIM, H.M., LEE, C.J. (2007), Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending, *J. Phys. Chem. C*, 111:18882-18887.
- LEE, H.S., YUN, C.H., KIM, S.K., CHOI, J.H., LEE, C.J., JIN, H.J., LEE, H., PARK, S.J., PARK, M. (2009), Percolation of Two-dimensional Multiwall Carbon Nanotube Networks, *Appl. Phys. Lett.*, 95:134104.
- Liu, X., Gurel, V., Morris, D., Murray, D., Zhitkovich, A., Kane, A.B., et al. (2007), Bioavailability of nickel in single-wall carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 19(19): 2790-2796.
- MIYATA, Y., YANAGI, K., MANIWA, Y. and KATAURA, H. (2008), *J. Phys. Chem. C*, 112:13187.
- MIYATA, Y., YANAGI, K., MANIWA, Y. and KATAURA, H. (2008), *J. Phys. Chem. C*, 112:13187.
- Mortari, S.R., Cocco, C.R., Bartz, F.R., Dressler, V.L. and Marlon de Moraes Flores, E. (2010), Fast Digestion Procedure for Determination of Catalyst Residues in La- and Ni-Based Carbon Nanotubes, *Anal. Chem.*, 82(10):4298-4303.
- NIST Recommended Practice Guide on Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes, 2008, <http://www.nist.gov/practiceguides>.
- Plata, D.L., Gschwend, P.M., Reddy, C.M. (2008), Industrially synthesized single-walled carbon nanotubes: compositional data for users, environmental risk assessments, and source apportionment, *Nanotechnology*, 19(18):185706-185719.
- Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., MacNee, W., Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nature Nanotechnology*, 3:

423-429.

- POORTEMAN, M., TRAIANIDIS, M., BISTER, G., CAMBIER, F. (2009), Colloidal Processing, Hot Pressing and Characterization of Electroconductive MWCNT-alumina Composites with Compositions near the Percolation Threshold, *J. Eur. Cer. Soc.*, 29:669.
- Pumera, M. (2007), Carbon nanotubes contain residual metal catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets, *Langmuir*, 23(3):6453-6458.
- Rinzler, A. G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C. B., Rodriguez-Macias, F. J., Boul, P. J., Lu, A. H., Heymann, D., Colbert, D. T., Lee, R. S., Fischer, J. E., Rao, A. M., Eklund, P. C. and Smalley, R. E. (1998). Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67:29-37.
- Ruth, T. (2004), A model for the evaluation of uncertainty in routine multi-element analysis, *Accred Qual Assur*, 9:349-354.
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (1998). Physical Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*
- Sinnott, S. B. and Andrews, R., Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications (2001). *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 26(3):145-249.
- WILDÖER, J.W.G., VENEMA, L.C., RINZLER, A. G., SMALLEY R.E. and DEKKER, C. (1998), *Nature*, 391:59.
- Willems, I., Kónya, Z., Colomer, J.F., Van Tendeloo, G., Nagaraju, N., Fonseca, A., et al. (2000), Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons, *Chem. Phys. Lett.*, 317(4-6):71-6.
- Yang, K.X., Kitto, M.E., Orsini, J.P., Swami, K., and Beach, S.E. (2010), Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICP-MS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25:1290-1297.

**OECD**

- OECD ENV/JM/MONO(2011)52, Regulated nanomaterials: 2006-2009.
- OECD ENV/JM/MONO(2011)53, Information Gathering Schemes on Nanomaterials: Lessons Learned and Reported Information.
- OECD ENV/JM/MONO(2011)54, National Activities on Life Cycle Assessment of Nanomaterials.
- OECD ENV/JM/MONO(2012)8, Important Issues on Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials.



## 附錄

### 附錄一 評選審查委員意見回覆

會議名稱：101 年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」評選會議  
會議記錄

一、時間：中華民國 101 年 2 月 10 日(星期五)下午 2 時 00 分

二、地點：本署 4 樓第 7 會議室

三、主席：凌委員永健 紀錄：蘇技士鈺珊

四、出席(列)單位及人員：(如簽到單)

五、主席致詞：(略)

六、申購單位報告：(略)

七、工作小組初審意見：(略)

八、簡報：交通大學環境工程研究所

九、簡報詢答：(略)

十、評選委員審查意見表：(如書面意見表)

十一、廠商答覆情形：(如書面回覆表)

十二、評分作業：(略)

十三、主席結論：

(一)合格：交通大學環境工程研究所

(二)本案訂有底價，並依準用最有利標決標辦法規定，優先議價對象將於簽奉核定後公布。

十四、散會(下午 4 時 30 分)



行政院環保署 101 年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」評選會議審查意見表

出席委員：謝委員俊明、陳委員同孝、凌委員永健、周委員立德、曹委員賜卿

投標單位：交通大學環工所

委員意見回覆對照表

委員意見	回覆意見(交通大學)
委員一意見：	
<ol style="list-style-type: none"> <li>請說明評估「環境奈米科技知識平台」成效之指標，如何使產、官、學有效的利用此知識平台？</li> <li>在蒐集更新環境奈米主題知識中 10 項主題中選 5 項以上更新，其優先順序為何？可否 10 項都更新？</li> <li>環境奈米科技論壇邀請對象為何？請說明邀約的計畫。</li> <li>表 5.2 查核點說明不明確，第(1)、(4)、(7)、(10)、(14)、(18)、(21)與(24)點內容相同，請針對查核內容修正查核項目。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>發送電子報的對象除知識平台的會員外，並已發送給奈米技術 EHS 相關之學會、科學園區產業工會及奈米技術產業發展協會等公司團體等，以宣傳本知識平台，並可藉由瀏覽人數、會員註冊數及電子報訂閱人數的增加等，做為成效指標。</li> <li>國際上奈米相關之法規政策及 EHS 研究的進展緩慢，尤其是 ISO 標準或 OECD 指引，故此項工作以論文回顧為主。根據環保署評選須知的要求，至少需篩選五項主題更新，針對其他議題，在執行期間若有重大進展，本團隊將適時以電子報方式更新。</li> <li>本團隊將邀請的對象為知識平台會員、奈米技術 EHS 相關之學會、科學園區產業工會及奈米技術產業發展協會等產官學研相關團體。</li> <li>感謝委員意見，已於服務建議書第 85 及 86 頁，補充說明第一次進度報告、期中報告及期末報告各階段之工作項目查核內容。</li> </ol>
委員二意見：	
<ol style="list-style-type: none"> <li>未來針對環境奈米科技知識平台需確保資訊安全防護，但對於相關資訊安全管理機制的描述較少，建議補充。</li> <li>針對資安的防護，例如針對電子報的仿冒，不知計畫主持人及相關團隊建議如何處理？</li> <li>計畫經費需求概算中部份項目的描述較為簡單，例如差旅費、加班費...等，建議可以再詳細分項描述陳列。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>感謝委員意見，關於資安的防護，本團隊將會借重廠商的專業，討論工作內容及細節。</li> <li>感謝委員意見，關於資安的防護，本團隊將會借重廠商的專業，討論工作內容及細節。</li> <li>感謝委員意見，已增加說明於服務建議書第 88 頁。</li> </ol>
委員三意見：	
<ol style="list-style-type: none"> <li>石墨烯為新興之奈米材料，建議納入知識平台中。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>感謝委員意見，目前國際間的研究重點仍以使用量最大的奈米物質-奈米碳管為主，未來</li> </ol>

委員意見	回覆意見(交通大學)
2. 論壇初步議程，議題宜能兼顧風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構等。	石墨烯相關的文獻，可規劃納入知識平台。 2. 感謝委員意見，將邀請這方面的專家學者參加論壇並發表論文。
<b>委員四意見：</b>	
1. 計畫主持人之相關經驗實績十分豐富，足以勝任本計畫，應予肯定。 2. 建議說明圓桌會議及科技論壇之過程及結論是否有規劃以文字或影音等多媒體方式呈現在知識平台中。 3. 本計畫規劃了電子報的發佈，建議分析電子報寄發對象之來源及分佈，以便瞭解未來繼續推廣的著力點。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員意見，本團隊會將會議及論壇之論文全文上網，並將照片呈現於知識平台上的活動花絮專區。 3. 感謝委員意見，電子報將寄給知識平台會員、奈米技術 EHS 相關之學會、科學園區產業工會及奈米技術產業發展協會等產官學研相關團體等 3 千餘人，本團隊將於期中報告說明發送對象的分析結果。
<b>委員五意見：</b>	
1. 計畫研究方法及目標明確。 2. 知識平台亦可介紹本國家奈米計畫 EHS 方面之推動成果，包括實際應用成功案例、科技論壇內容與資料及奈米展的相關資料。 3. 電子報發佈寄送對象宜更廣泛。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員意見，本團隊將納入實際應用成功案例、科技論壇內容與資料及奈米展的相關資料到電子報及知識平台上的專區。 3. 感謝委員意見，目前本網站尚於推廣期間，因此發送電子報的對象除知識平台的會員外，並將發送給奈米技術 EHS 相關之學會、科學園區產業工會、奈米技術產業發展協會及其他產官學研界之團體。





行政院環保署 101 年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」

期中報告審查意見回覆

委員意見	回覆意見(交通大學)
<b>(一) 凌委員永健</b>	
<p>1. 計畫依進度執行，持續更新內容，寄發電子報，可以收到推廣功效。對於推動負責任奈米研發及產業相關環境，建議後續收集國內產業關心的奈米課題，以及已/待釐清事項，尤其是科學園區屢被提及的奈米粒子相關環境課題，討論國內的相關科技知識足夠與否？</p> <p>2. 承上，表 3.2 之科技論壇初步議程，建議邀請產業界人士；表 4.2.3.3 內容若有國內相關數據，參考性更高。以助推動負責任產業環境。</p> <p>3. 圖目錄中文、字上下標，圖 4.1.2.24 石墨"稀"，page.82 二、使用...粒，光"譜"技術，請在期末報告中修訂。</p>	<p>1. 感謝委員意見，建議環保署參考此意見，考慮將園區水及空氣排放源和環境中的奈米粒子相關課題編入明年度的計畫中。</p> <p>2. 感謝委員意見，本次論壇邀請講者以政府官員，研究單位及學術界為主，也已廣邀產業界人士前來參與論壇，本活動共有 175 人報名。關於表 4.2.3.3 的內容，由於目前國內無相關奈米物質申報法規，因此無相關數據，但行政院已完成申報法規的草案，並交由立法院審議及修法中。</p> <p>3. 感謝委員意見，已修正圖 4.1.2.24 說明文字中的石墨稀為石墨烯，page.82 的光譜技術也已修正層析技術，圖目錄中文、字上下標也將在編排期末報告時多加注意。</p>
<b>(二) 周委員立德</b>	
<p>1. 評選會議審查意見應予確實落實，例如：                      (1) 委員二所提有關資訊安全管理機制的回覆中僅陳述將與廠商討論，並未於期中報告中看到具體說明。此外，建議應將定期的資安檢測報告作為期中/期末報告書之附件。                      (2) 委員三所提有關分析電子報之寄發對象來源與分布中，研究團隊回覆將於期中報告中說明分析結果，但並未於期中報告書中呈現。</p>	<p>1. (1) 本年度除了提升網站功能的操作便利性、資料豐富性外，更針對資訊安全執行網站弱點分析掃瞄及網站流量的統計。本團隊將不定期以『Nessus 弱點偵測軟體』針對目標主機進行安全評估及檢測。而檢測報告包含『是否具有安全弱點或安全漏洞之訊息』『弱點統計(依等級統計)』『弱點清單』『提供安全弱點、安全漏洞之說明連結』。掃瞄策略為先進行 Microsoft Patches 掃瞄，在此腳本掃瞄中，結果顯示無任何弱點存在，可參閱報告 5.1 節。                      (2) 有關分析電子報之寄發對象來源與分布，本團隊統計每次的寄送結果如下：政府機關 278 筆、企業公司 984 筆、教育單位 2022 筆、法人團體 246 筆及個人 1945 筆，共 4675 筆之多。</p>

委員意見	回覆意見(交通大學)
<p>2. 本計畫的工作項目一為「維護平台正常運作，網站管理系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊」。除了未見資安報告外，平台瀏覽資訊亦未統計分析。</p> <p>3. 建議應積極評估與統計本平台之使用成效，而此端賴使用者瀏覽行為之細部統計分析及交叉比對。</p> <p>4. 本計畫名稱中包括「知識整合」，建議說明未來將如何進行。</p>	<p>2. 感謝委員意見，統計網站流量的分析方面，本團隊在網站內導入 Google Analytics(分析)之解決方案來讓系統管理者可以進一步瞭解網站流量和網頁功能使用成效，不僅提供了具有彈性又容易使用的強大功能，更可透過全新的方式查看並分析流量資料。詳見期末報告 5.1 節。</p> <p>3. 感謝委員意見，目前已取得 1 個月的使用者的瀏覽行為之細部統計資料，進行整理『造訪數』『不重覆訪客數』『瀏覽量』『單次造訪頁數』『平均造訪停留時間』『跳出率』等數據。詳見期末報告 5.1 節。</p> <p>4. 以環保署「環境奈米科技知識平台」網站為平台，依國內外的奈米 EHS 的研究成果充實其內容，並進行 ISO 及 OECD 的趨勢分析，本團隊執行此計畫多年，陸續已針對多項主題(98 年 10 項、99 年 5 項、100 年 10 項及 101 年度 5 項)更新環境奈米的知識文件，本年度篩選回顧的主題包括奈米科技的法規與政策、奈米物質在環境中的應用、奈米物質在複雜介質中的檢測方法、奈米物質對水生生物及環境生態的影響及奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命等，討論各主題的國內外研究現況，已作成具體的結論及建議，未來將繼續充實各主題內容及 ISO/OECD 有關奈米科技環境、健康、安全議題發展趨勢及相關資訊的追蹤工作。</p>
(三) 阮委員國棟	
<p>1. 本計畫執行績效良好，長期建置已成為奈米 EHS 國家型計畫對國內外資訊集中應用的窗口，受益對象包括政策決策政府官員、產學研各界、研究生及國外人士。</p>	<p>1. 感謝委員肯定。</p>
<p>2. 不情之請：環檢所所外網站公開「環境分析評論」(2012 預定出刊 6 期)，包括許多高階儀器分析、PM<sub>2.5</sub> 量測，及許多奈米檢測及毒性研究之資訊，希望能與本計畫平台做「超連結」。</p>	<p>2. 感謝委員肯定，已上傳環檢所「環境分析評論」(共 6 期)並於各文提供原文出處以做「超連結」。(http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F_Publish_Index/202)</p>

委員意見	回覆意見(交通大學)
<p>3. 本計畫長期以回饋國際社群，向國際發聲或傳播我國 EHS 訊息，有無接受到國際實質的回應？(我國駐外單位科學組或許可協助通告各該駐在地的政府單位)。</p> <p>4. 本計畫結論對「檢測方法」之評價中肯，與環檢所目前研讀規劃的技術路徑趨勢一致，三項發展看法一致：                      (1)單一奈米微粒：SP-ICP-MS(空氣與水中)。                      (2)單一奈米或細胞組合：ICP-MS 加流速細胞儀。                      (3)物化磁分離加上定量：aF4+ICP-MS。                      奈米粒子與生物毒性研究趨勢：環檢所希望建置的平台分二種：一種即時觀測細胞影響(凋亡等)，一種以基因表現，找出 biomarker 為評估終點。亦與國際上的走向一致。</p> <p>5. 有關資通安全的項目，建議參考行政院 B 級(環保署屬 B 級)的項目去檢視，例如無障礙 A+標章等。</p> <p>6. 更多規劃，使系統在未來更接近「知識庫」。</p>	<p>3. 感謝委員意見，目前本團隊正積極充實英文版網站內容，希望能向國際宣傳本平台。</p> <p>4. 感謝委員肯定。</p> <p>5. 感謝委員意見，本團隊也不定期監視無障礙網頁規範(A+)的審查情況；自審查通過日到現在，只要一有網頁內容更新，則本團隊必自我檢測後，才放到網站主機內；目前整個網站仍是符合無障礙網頁規範。詳見期末報告 5.1 節。</p> <p>6. 感謝委員意見，本團隊以環保署「環境奈米科技知識平台」網站為平台，依國內外的奈米 EHS 的研究成果充實其內容，並進行 ISO 及 OECD 的趨勢分析，及更新環境奈米的知識文件等工作。為加強此平台的功能性，本年度已提升搜尋引擎功能，並更新科普知識與補充常見問題(Q&amp;A)內容，並開闢新專區擺放歷年召開奈米科技論壇之活動花絮及論文等。</p>
<p><b>(四) 宋委員清潭</b></p>	
<p>1. 本計畫"環境奈米科技知識平台"不論在法規與政策環境研究現況資訊等資訊收集分析與分享，建置完整、涵蓋範圍已包括全球主要地區與領域主題的收集，如：EU、USA、ISO、OECD 等最新現況與趨勢，表 3.1 知識源建議更新。</p>	<p>1. 感謝委員意見，已於期末報告中更新表 3.1 知識源內容。</p>



委員意見	回覆意見(交通大學)
<p>2. 環境相關奈米科技風險管理，全球均積極投入資源在研究，以能降低潛在風險，對於歐盟/美國等對奈米物質管理的政策方向，一直在討論中，對於資訊更新需特別注意與了解，雖然資源有限，但 EU 與 USA 在 nanosafety 相關的研討會或論壇可積極參與，尤其政策走向的最新掌握。</p> <p>3. 相關 EHS 技術文章收集國內外研究現況，已有系統整理在期中報告內，由於領域太廣，在有限資源宜有優先與目的性的範圍比較不會發散，OECD 的資料庫已與 ICON 資料庫為目前 2 個主 EHS articles 資料庫，如果有系統分析配合 EU/USA 目前的政策論述走向，將對國內政策參考會更有明顯的價值。</p>	<p>2. 感謝委員意見，本計畫之主持人及協同主持人陸續已參加多個國際性的研討會，如 2012 歐洲氣膠研討會、Nanosafe 2012 等，並帶回相關的國際最新資訊。</p> <p>3. 感謝委員意見，目前 ICON 及 OECD 已是本團隊主要的資料來源，將更有系統的整理各項主題之內容，並呈現於期末報告 4.2 節中。</p>
<b>(五) 永續發展室</b>	
<p>1. 有關環境奈米科技論壇草案規劃發表 7 篇論文，依契約書規定需發表論文至少 8 篇，請再調整議程規劃，以符契約內容。</p>	<p>1. 已修正環境奈米科技論壇之議程，論文發表共 8 篇。</p>

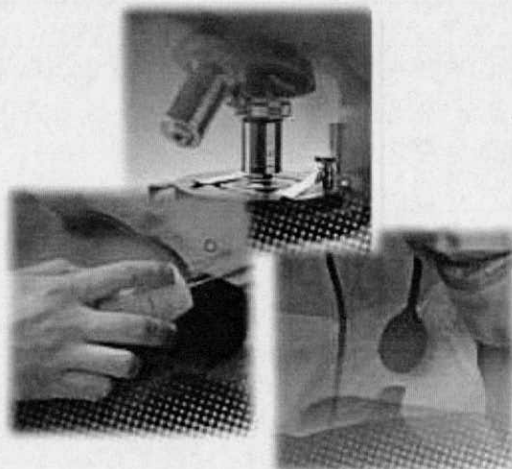
附錄四 環境奈米科技知識平台電子報共四期



行政院環境保護署  
Environmental Protection Administration  
Executive Yuan, R.O.C.(Taiwan)

## 環境奈米科技知識平台電子報

第 5 期



發行日期: 2012/5/7

平台網址: <http://ehs.epa.gov.tw/>

發行單位: 行政院環境保護署

執行單位: 國立交通大學環境工程研究所

## 前言

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全(EHS)議題的發展已有顯著的進展。為因應國際趨勢，我國行政院環境保護署參與第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，已擬定了12個奈米技術EHS的發展重點項目，並持續與勞委會、衛生署合作，以確保負責任的國家型奈米技術之永續發展。過去數年來，環保署為提供產官學研各界奈米科技環境健康安全(EHS)議題的即時資訊並進行知識交流，與勞委會、衛生署、國科會及各單位合作建置了環境奈米科技知識平台(ehs.epa.gov.tw)，並自2011年起定期發行電子報。

本期電子報為第5期，首先為奈米微粒的暴露評估技術，研究顯示工廠內的勞工在吸入奈米微粒或微粒級的微粒會影響其自身的健康，但目前研究中仍缺少個人奈米暴露量的相關資料，在本國勞工衛生研究所的贊助下，國立交通大學蔡春進教授與他的研究團隊設計的採樣器將奈米微粒及微米級微粒兩種微粒分離技術結合於一體，該採樣器僅約10cm長，易配戴於勞工身上且操作方便，因此蔡教授期許能將個人採樣器商品化，已著手與兩家公司討論專利授權的相關細節。除此之外，本期電子報尚針對奈米科技的法規與政策、奈米科技的生命週期評估、奈米物質的風險評估、奈米物質的毒性評估、及綠色奈米科技應用等五項議題做最新進展的介紹。本電子報指出，US EPA近日延展2011年12月28日所公布的建議的SNUR的評論期，該SNUR含17項已有PMN的化學物質，其中包括數項奈米碳管及富勒烯。在奈米物質監管的議題上，管理奈米物質的現有的法規的實際成效仍存在問題，REACH被認為是監控奈米物質健康、安全和環境風險的法規基礎，仍因首次註冊階段能收集的資訊有限，顯示"REACH"對奈米物質的規範並沒有達到預期的效果。如何有效的奈米物質風險評估，將是現況與未來面臨的挑戰，評估奈米物質的風險之前，必須先解決造成知識缺口存在的三項核心原因，即使政府與私人公司近年來已投入非常多的資金在奈米物質的風險評估，但未完成的工作和有限資金仍需要國際性即刻的合作，找出最重大的風險。歐盟釋放計畫的主旨在確保風險評估初始要件，量測產品在使用階段奈米物質釋出的實際量。美國國家科學研究院於公布針對環境、健康與安全方面以三大原則做為工程奈米物質的風險評估之策略發展基礎。為瞭解奈米微粒的毒性，許多科學家將研究的重點放在各種材料的金屬核心，但是研究已證實，包覆於銀奈米微粒表層的化學物質也會決定微粒對哺乳動物細胞的毒性，因此本電子報將討論工程銀奈米晶粒誘導細胞毒性取決於表面塗敷與細胞類型。近年來，石墨烯因具有電學、熱學及機械等特殊性質引起廣泛關注，利用離子液輔助研磨(超音波震盪方式)對高品質的石墨烯奈米薄片及奈米點的可控制選擇性剝離法等，均在本期的電子報作扼要的介紹。

下期電子報內容將會有奈米EHS議題的學者專家專訪發表，專訪國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興組主任，劉博士長期致力於環境衛生、分子流行病學與職業醫學研究，熟知國內環境衛生與職業醫學核心問題，為台灣職業醫學領域之資深專家。劉博士的專長領域為職業醫學、職業衛生、分子流行病學等。希望藉由此次訪問機會，針對奈米科技環境安全健康(nano-EHS)資訊與劉博士進行交流。

## 本期內容

### 1 奈米微粒的暴露評估技術

- 可評估奈米微粒暴露的個人採樣器

### 2 奈米科技的法規與政策

- 美國環保署延展建議的 SNURs 的評論期
- REACH 對奈米物質使不上力

### 3 奈米科技的生命週期評估

- 奈米釋放計畫的最新進度

### 4 奈米物質的風險評估

- 有效的奈米物質風險評估：現況與未來面臨的挑戰
- 美國國家科學院發佈新的奈米材料風險研究策略
- 評估工程奈米微粒對環境衝擊的典範

### 5 奈米物質的毒性評估

- 工程銀奈米晶粒誘導細胞毒性取決於表面披覆層與細胞類型

### 6 綠色奈米科技應用

- 利用離子液輔助研磨(超音波震盪方式)對高品質的石墨烯奈米薄片及奈米點的可控制選擇性剝離法

### 7 活動訊息

## 本期全文

### 1 奈米微粒的暴露評估技術

#### ● 可評估奈米微粒暴露的個人採樣器

研究顯示工廠內的勞工在吸入奈米微粒或微粒級的微粒會影響其自身的健康，但目前研究中仍缺少個人奈米暴露量的相關資料。有鑑於此，台灣與美國的研究學者已成功研發世界上第一台可同時收集奈米微粒及微米級微粒的個人採樣器(Environ. Sci. Technol., DOI: 10.1021/es204580f)。

在本國勞工衛生研究所的贊助下，國立交通大學蔡春進教授與他的研究團隊所設計的採樣器是將二種微粒分離技術結合於一體，其中包括一個可去除粒徑4 μm以上微粒的小型旋風器，該旋風器類似無袋式的真空吸塵器，當微粒於旋風器內旋轉時，粒徑大於4 μm的微粒因慣性撞擊被收集於旋風器內壁上；第二部份是一個含有137個微孔洞的多微孔衝擊器，以分離100 nm以上的微粒。此外該採樣器內有一收集板與濾紙分別收集100 nm以上與以下的微粒，而採樣器採集的濾紙樣本亦可進行秤重及化學分析。另外由氧化鋁(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及油酸(Oleic acid)微粒進行的校政實驗結果顯示，旋風器與衝擊器均能有效的分離4 μm及100 nm的微粒。

該採樣器僅約10cm長，易配戴於勞工身上且操作方便。因此蔡教授期許能將個人採樣器商品化且已著手與兩家公司討論專利授權的相關細節。

資料來源：

C&EN 網站, Wearable Sampler To Check Exposure To Nanoparticles, <http://cen.acs.org/articles/90/web/2012/03/Wearable-Sampler-Check-Exposure-Nanoparticles.html?h=-440428495>

Tsai, C. J., Liu, C. N., Hung, S. M., Chen, S. C., Uang, S. N., Cheng, Y. S., and Zhou, Y. (2012), Novel Active Personal Nanoparticle Sampler for the Exposure Assessment of Nanoparticles in Workplaces, *Environ. Sci. Technol.*, 46:4546-4552. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es204580f>

### 2 奈米科技的法規與政策

#### ● 美國環保署延展建議的 SNURs 的評論期

US EPA近日宣布回應大眾的要求，將延展2011年12月28日所公布的建議的SNUR的評論期，該SNUR含17項已有產前通知編號(Pre-manufacture Notice, PMN)的化學物質，值得注意的是，其中包括7項奈米碳管(PMN P-08-733, P-08-734, P-09-188, P-09-417, P-10-39, P-10-40和P-10-246)及4項富勒烯化學物質(PMN P-09-54, P-09-55, P-09-56和P-09-57)。

EPA指出評論期延長直到新通知公告後45天或2012年三月中旬為止，此次評論期延長的請求是由國際技術評估中心(International Center for Technology

Assessment, ICTA)、美國勞工和產業代表工會(American Federation of Labor and Congress of Industrial Organizations, AFL-CIO)、美國汽車、航空及農業工人聯合工會(United Automobile, Aerospace & Agricultural Implement Workers of America, UAW)和美國鋼鐵聯合工會(United Steelworkers Union, USW)等提出。USW特別提到「針對各PMN物質的保護措施的要求，如個人防護裝備，包括手套和口罩，應作為第一道防線來保護工人，但是這些要求並未遵守職業安全衛生的最佳實務」(於原文當中強調)，USW並舉出ANSI/ AIHA Z10 2005年的標準及職業安全衛生署(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)的標準為最佳實務。

這對於正在進行中的工人保護的辯論是一個重要的展望，工會要求延長評論的期限顯示工會可能會更積極參與此次的討論。

資料來源：

Nano and Other Emerging Technologies Blog, EPA Extends Comment Period for Proposed SNURs, <http://nanotech.lawbc.com/2012/01/articles/untied-states/federal/epa-extends-comment-period-for-proposed-snurs/>

#### ● REACH 對奈米物質使不上力

在奈米物質監管的議題上，在歐洲委員會(European Commission, EC)歷經三年的討論後，許多管理奈米物質的現有的法規的實際成效仍然存在許多問題。REACH 被認為是監控奈米物質健康、安全和環境風險的法規基礎，特別是 REACH 的註冊被視為是填補奈米物質知識缺口的理想工具。然而，首次註冊階段能收集的資訊有限，顯示"REACH"對奈米物質的規範並沒有達到預期的效果。

一個由非營利組織國際環境法中心(Center for International Environmental Law, CIEL)所提出名為「REACH 未能有效規範：REACH 為何無法規範奈米物質和補救措施」的報告中指出：歐盟規範化學品的主要法規"REACH"未能有效定義或控制奈米物質。奈米物質為具有特別性質的極小工程微粒，目前已廣泛且快速的被應用於化妝品、服裝、消費性電子產品和其他產品中。

該報告的作者 David Azoulay 提到：「三年前委員會宣布奈米物質應涵蓋在 REACH 法規中，但一直以來缺乏或只有一點點潛在風險資訊的奈米物質仍不斷進入歐洲市場，違反 REACH「沒數據就沒市場」的原則。該法規仍有法律上的缺口及不足(legal gaps and shortcomings)，無法用來有效規範奈米物質」。

該報告指出奈米物質在 REACH 註冊階段時的四個關鍵缺口(key gaps)，如下所示：

5. REACH 法規沒有針對奈米物質加以定義，且沒有針對奈米物質訂定特別的條例；

6. 大多數奈米物質在 2018 年前無需註冊，但目前仍然可以進入歐洲市場；
7. REACH 註冊的時程取決於化學品的噸數，但實際上遺漏了所有的奈米物質，因為目前大部分的奈米物質均為少量生產；
8. REACH 測試準則沒有考慮到奈米物質的特殊性質。

該報告亦探討可能的補救措施，有人建議重新討論 REACH 以增加奈米技術的特別條例，但這在政治上是不可能的，也可能弱化現有法令。也有人建議改變技術指引，然而研究顯示這些解決方案並無法彌補現有的法律缺口。

該報告建議制定獨立的法規，使其與原化學法規有一致性但針對奈米物質作修飾，而不修改 REACH。作者提到「REACH 為瞭解和規範奈米物質的實用工具，但需輔以填補漏洞的“奈米補丁”(nano patch)」，如此將可建立一個清楚且具有法律約束力的奈米物質法規，創造一個透明和符合預期的法律環境以促進奈米物質的生產和使用。

這個解決方案應該更具有彈性及未來可調整性，而不需對 REACH 做額外的改變。Azoulay 提到「為奈米物質制訂法規時，保留彈性是十分重要的」。「我們對於奈米物質的理解非常有限，但了解會持續的增加，因此法規也需要與時俱進」。

此研究指出 REACH 無法考慮到奈米物質特殊性質的四個方面：

1. 奈米物質的鑑定：REACH 目前未定義奈米物質，而是讓註冊者決定某物質是否為奈米物質。因此最後註冊者都是根據自己的標準決定。這種情況不僅使 REACH 的實施產生混亂，也可能嚴重影響目前使用 REACH 以取得市場上奈米物質資訊的主要監管工具，及作為定義和執行風險管理所做的許多努力。
2. 列為逐步管制(phase-in)的奈米物質：REACH 將新的和現有的化學物質作一區分，已進入市場但法規尚未生效的(即逐步管制物質)物質和新物質(即非逐步管制物質)。以 REACH 目前已在施行中的政策為例，若某物質的塊材(bulk form)是逐步管制物質，則有相同化學成分的奈米物質，無論其是否為新的物質，都受惠於塊材版本(bulk version)的逐步管制狀態，因此若某奈米物質衍生於逐步管制的塊材或有相同的化學成分時，在 2013 年的期限前單一註冊者生產或進口的數量即使每年超過 100 噸，仍無需註冊；單一註冊者每年註冊製造或進口量若為 1-100 噸，則直到 2018 年可不需登記。由於目前市場上銷售的絕大多數的奈米物質皆衍生於“母材”(parent substances)，因此都將受惠於此規定而可延遲登記，即使違反了 REACH 的“無數據無市場”原則。
3. 噸數門檻及奈米物質：根據 REACH 的規範，年產量決定了某物質是否列入及如何被 REACH 管制。若該物質產量越多，則需提供愈多的數據，且需要愈早註冊。

REACH 的註冊申請僅適用年產量至少一噸以上的生產商或進口商，但此門檻無法規範通常為小量製造的奈米物質。此外，在少數情況下，即使單一製造

商或進口商的奈米物質年產量超過一噸以上的註冊門檻，但因受惠於逐步管制物質的狀態，導致註冊時只需提供該物質的物理特性資料，而無須提供其他更重要的毒理學和生態毒理學的資訊，該物質的暴露資訊也無須提供，此資訊僅針對十分有風險疑慮的物質才需提供。在整體供應鏈上的資訊獲取，也有相同的問題。

4. 風險評估的條例：根據新興市場和新定義的健康風險科學委員會(SCENIHR)、獨立的研究人員和以上討論的其他限制，在 REACH 規範下要求的奈米物質的風險評估資訊都依據測試指引(testing guidelines)而得，但此規範並未考慮到奈米物質的特殊危害和暴露途徑。此外，當某塊材的特性被認定為無危害(non-hazardous)時，此分類將會套用到該塊材所衍生出的奈米物質上(nano-form)，而無需提供額外的數據。因此，一個奈米物質在其生命週期內有可能無需作任何特性評估。由於這些限制，目前 REACH 仍不足以協助決策者管理奈米物質的風險。

目前奈米物質的 REACH 實施計畫(RIPoN 1, 2 and 3)，即是為了解決上述的問題。其中 RIPoN 1 的目的是為了調適物質定義的規則(定義技術指引文件(Technical Guidance Document, TGD))以釐清 REACH 法規在奈米物質上實施的適用性。將奈米物質視為(1)已定義完整的物質或為(2)特定化學成分和額外標識的物質。

雖然這些方案有些助益，但上述提到的許多法規問題仍然存在，特別是噸位的門檻及不適當的傳統危害和暴露的檢驗準則。此外，物質定義多不具法律約束力，若想透過修改法規解決，可能會造成執法的混亂，使得過去使用 REACH 管制奈米物質之主要法規的努力白費。因此，需將 REACH 在法規架構上進行改變，才可將其作為監管奈米物質的基石。

選項 1：修正 REACH 文本及其附件和技術指引文件  
填補 REACH 註冊階段中定義奈米物質的缺口，至少需要：

- 在一般“化學物質”的定義之後，在第 3 章(20)REACH 文本中增加奈米物質的定義。
- 在第 3 章中不將奈米物質視為逐步管制物質。
- 在第 7 章(4)“奈米物質”的定義中，使用特定(或更低)的噸位門檻，第六章也需隨之修改。
- 修改第 14 章(1)要求奈米物質的註冊檔案需包括化學安全評估，以達到“更高層級的人體健康和環境保護”。最後，藉由修訂附件 6 到 10(Annexes VI to X)更新測試和風險評估條文和指引，使其包括特定的奈米物質的條文，做為技術指引文件。

這些建議將有很長的路要走，以確保在 REACH 規範下，於註冊過程中能提供奈米物質必要的資訊。另外修改 REACH 的其他條例、附件和指引也是必要的，以彌補 REACH 的其他核心要素：包括評估、授權和限制對奈米物質規範的不足。

選項 2：開發獨立的法規而不修改 REACH 本身的法規

可能的替代方案為發展一套獨立的法規，明定 REACH 的工具和法規如何適用於奈米物質，列出奈

米物質管理的一般性原則，所有的條款與 REACH 定義的一致，並使用委員會的建議定義奈米物質，其他條例包含建立以 10 公斤做為生產/進口的註冊門檻，與註冊的期限。此獨立的法規可視為“奈米補丁”(nano patch)，它提供了簡單的解決方案，使 REACH 更適用於奈米物質的特殊性質，以上的選項可因應不斷改變的奈米物質的情況，而無需對 REACH 增加複雜性。資料來源：

CIEL Nanomaterials Just Out of Reach of European Regulations,  
[http://www.ciel.org/Chem/JustOutofREACH\\_Feb2012.html](http://www.ciel.org/Chem/JustOutofREACH_Feb2012.html)

David Azoulay, Managing Attorney, Geneva Office, Switzerland, Just Out of Reach, The Center for International Environmental Law (CIEL),  
[http://www.ciel.org/Publications/Nano\\_Reach\\_Study\\_Feb2012.pdf](http://www.ciel.org/Publications/Nano_Reach_Study_Feb2012.pdf)

### 3 奈米科技的生命週期評估

#### ● 奈米釋放計畫的最新進度

由於奈米科技在工業的應用日趨廣泛且變化快速，因此了解奈米應用對於人體及環境的潛在影響是相當重要的。奈米釋放計畫(NanoRelease project)的目的就是為了確保我們有風險評估初始要件的方法，亦即量測產品時奈米物質釋放的實際量。

奈米釋放計畫將發展了解奈米材料在產品的使用中釋放的方法，為達此目的，本計畫將 1.檢驗產品中奈米材料完整的生命週期 2.找出在生命週期的關鍵暴露點上奈米物質的釋放情境 3.針對這些釋放情境統整現有的奈米材料特性資料及量測方法 4.發展最先進的奈米釋放量測科學報告 5.進行實驗室間比對測試以促進改善、標準化及方法的廣泛使用。

目前已在 2011 年完成第一階段奈米釋放計畫的項目，選擇多壁奈米碳管(MWCNT)作為用於聚合物的第一材料進行實驗室內研究方法的評估。第二階段三個工作小組超過 40 位專家正在評估 1.量測方法 2.選定的奈米材料對於釋放速率的影響 3.找出重要的暴露/釋放情境，針對每個主題分別會提出白皮書。第三階段預計在 2012 年底開始，使用參考奈米材料-介質及陽性對照組，從選定的聚合物中進行實驗室間循環比對測試多壁奈米碳管釋放的實驗。

Bloomberg BNA 近期報告中提出一個非常積極的觀點，文章中 Pat Rizzuto 提出奈米釋放計畫可能會影響法規管制、風險評估、工人防護、產品管理工作以及多壁奈米碳管的設計，包含其塑料、樹脂及其他材料。(Bloomberg BNA, 2012)

奈米釋放計畫由國際生命科學學會研究基金會(ILSI Research Foundation)的 Richard Canady 博士主持，並由美國環境保護署(U.S. Environmental Protection Agency)、加拿大環境部(Environment Canada)、加拿大衛生部(Health Canada)，美國化學理事會(American Chemistry Council)，化學品製造商及機構學會(Society of Chemical Manufacturers & Affiliates)，國家標準和技術研究所(National Institute of

Standards and Technology)，黏著劑及密封膠委員會(Adhesive and Sealant Council)和美國清潔研究所(American Cleaning Institute)的合作。

#### 參考資料：

Nanotechnology and Nanoscience Nanowerk 網站，  
<http://www.nanowerk.com/news/newsid=24150.php>

ILSI 網站，<http://www.ilsil.org/ResearchFoundation/Pages/NanoRelease1.aspx>

Bloomberg BNA, Daily Environmental Report, Vol. 12, No. 13, January 23rd, 2012.

### 4 奈米物質的風險評估

#### ● 有效的奈米物質風險評估：現況與未來面臨的挑戰

奈米物質為奈米科技產品與應用的基石，尺寸在 1-100 nm 並涵蓋廣泛的物質與結構特徵。和塊材相比，奈米物質的物理、化學及電子特性較優越。奈米物質帶來顯著的社會與經濟利益，其影響範圍包括能源、電子、農業、交通、醫療。然而奈米物質所帶來的社會效益並非完全沒有壞處，奈米物質對於人體健康與環境所造成的衝擊目前尚不清楚，有些文獻指出過度暴露於某些奈米物質可能會對人體健康有害，然而在產品製造與生命週期中並無數據顯示，實際的情況並未高到危害的程度。

美國聯邦政府透過美國環境保護署監管奈米物質，而此權力來自於幾個環境法規，包括有毒物質控制法案(TSCA, Toxic Substances Control Act)。目前美國環保署試圖透過收集毒理學資料與使用風險評估模式的方法，以更進一步瞭解奈米物質造成環境與人體暴露的影響，然而風險評估模式並非完全適用於奈米物質。奈米物質目前依 TSCA 法規下的一項志願性計畫來管理，奈米物質廠商將公告他們要製造或使用的特定奈米物質，之後並贊助毒理學與人體暴露特性的實驗，以取得測試數據提供給美國環保署。現在美國環保署考慮提出一個強制性的法規管理架構，要求任何粒徑介於 1-100 nm 的化學物質必須接受顯著新使用規範(SNUR, Significant New Use Rule)的管制，此法規將奈米物質視為一種新的化學物質，並規定公司必須在開始製造特定奈米物質前 90 天將相關數據提交至環保署。

目前工程奈米物質(ENMs, engineered nanomaterials)的管制面臨重大的挑戰，每個 ENMs 的大小、組成與應用都可能帶來潛在的特定風險，這個風險必須更深入的被了解及考量。此外，不同的產品應用會對環境或生物產生不同的暴露風險，因此需要有評估各個產品的完整生命週期的新測試數據。此外，奈米物質在生物或生態系統中可能會產生表面特性的改變，而使 ENMs 表現出動態風險。目前對於環境暴露在 ENMs 下所產生的衝擊遠比人體和生物系統暴露在 ENMs 下的認知來得少。為澄清這些問題，聯邦政府和奈米科技利害相關者正面一些挑戰，包括如何發展一個全面的策略並與產業利用精準有效率的方



法，以有效並主動了解、考量及管理風險。聯邦政府正小心的建立奈米物質的監管政策，並在經濟成長和持續發展公共衛生、安全及風險評估方法之間尋找最理想的平衡點。

奈米物質的風險管理是一個極為複雜且跨領域的問題。根據美國國家研究院(NRC, National Research Council)本週公布的一項研究報告，在美國環保署的贊助之下，NRC 成立一委員會以發展對環境、健康與奈米物質安全方面的研究策略。為了確認關鍵議題和未來的挑戰並且對 ENMs 的相關風險有更清楚的了解，報告進一步強調此研究策略須評估在整個生命周期(生產、應用及處置)人們使用 ENMs 產品時的真實暴露情況，並發展必要數據與模型以準確評估 ENMs 對環境及人體暴露風險。報告中指出在五年內應考量的四項研究範疇如下：

1. 鑑別和量化被釋放的奈米物質與暴露的人群和環境
2. 了解影響潛在危害與暴露的過程
3. 研究奈米物質對於亞細胞到整個生態的複雜系統的交互作用
4. 支持調適性的研究和知識平台的建立，以加速研究進展並快速的反饋到高等研究

為執行 NRC 的研究策略，需要有更好的資源、知識及基礎建設以達成更好的 ENMs 風險管理。如同先前 ENMs 的風險評估報告(PCAST 向總統及國會的國家奈米技術推動方案(NNI, National Nanotechnology Initiative)中的第三年評估報告：國家奈米技術推動方案的環境、健康與安全研究策略)，結合不同政府部門、學術機構及工業合作夥伴等多個利害關係者，NCR 報告也建議不同政府部門、學術機構及工業合作夥伴等多個利害關係者發展一個綜合性、主動、問題導向的奈米技術政策。報告中還提到利用資訊學平台的建立以促進相關議題的進展。最近奈米資訊學的評估進一步闡述了限制奈米物質風險評估的關鍵因素，包括數據收集、測試標準化、實驗室間的一致性及最少數據集的需求。此外，NRC 建議目前奈米材料的研究需包括現實環境中暴露情況的延伸評估，並結合完整的生命週期分析以評估所有可能對環境及人體暴露的路徑。

雖然這個策略看起來很艱鉅，但許多與這些研究活動的資源已存於學術聯邦資助網路，與從事環境及人體健康相關的奈米物質測試及風險評估的聯邦實驗室中，包括國家癌症研究中心(NCI, National Cancer Institute)所擁有的廣大毒理學和暴露分析能量，及食品藥物管理局(FDA, Food and Drug Administration)計畫中的能量。雖然這些機構的特定議題和目標不同，但在材料資訊宣導及環境健康安全的大議題上有很大部分的重疊。此外，學術界、政府及企業界等利害相關者正推動草根性的奈米資訊學，以收集、整理及評估奈米物質特性為特定目標。為此，NRC 委員會進一步建議 NNI 的 EHS 議題固定在目前每年 1 億 2 千萬美金的經費是適切的，約占 NNI 預算的 5%。

奈米技術利害相關者與社會各界可受益於合作研究的建立，以測試、了解與評估奈米物質特性及影

響。在奈米物質的評估工作上，資訊是關鍵的因素，需要有一致性和開放的存取平台與資料庫以讓利害相關者作評估工作時使用。積極及合作的框架將加速奈米技術產品的商品化並保證環境及人體安全。

參考資料：

InterNano 網站，Effectively Managing the Risks of Nanomaterials: Present Status and Future Challenges, <http://www.internano.org/content/view/644/251/>

## ● 美國國家科學院發佈新的奈米材料風險研究策略

美國國家科學院於 2012 年 1 月 25 日發佈針對環境、健康與安全(EHS)方面的工程奈米物質風險研究政策。

驅動此政策的關鍵因素是因過去十年在奈米科技領域發展時面對了許多的挑戰，而在未來十年間當大量奈米科技產品進入市場時吾人將需要對 EHS 議題有更多的關注。

國家科學院的委員花費很多的時間開發出一個工程奈米物質對健康與環境衝擊的研究架構。它結合價值鏈，從原料、中間產物到最終產品，及在價值鏈各個階段的物質與產品的生命週期，以有效的在各材料及產品的開發、使用與棄置週期中找出風險熱點。

此風險政策並非依賴工程奈米材料的單一定義來引導風險相關研究，而是將一套原則納入概念框架中，以助於利用環境；健康及安全影響的觀點來找出有疑慮的材料。

這一些原則技術無關，因此可用來作為長期奈米微粒風險研究的驅動力。這些原則可用來找出需要被仔細檢視的奈米物質，不論這些物質是否為已被製造的、新興的或是實驗室的環境奈米物質。這一些原則是根據三種觀念建立的：分別是新興風險、可信性及嚴重度。新興風險不是根據材料的物理結構或是物化性質作定義，而是指材料在意料之外或在了解不足的情況下產生傷害的潛勢。

近年來，在這個原則下有許多工程奈米材料被標示成擁有會導致新興風險的潛力，而需更深入的研究調查。但此概念也可應用於那些早期開發階段或還未開發的更複雜的奈米材料，包含活性及自我主裝的奈米材料。這項原則引起“新興”該如何被定義的問題，在此它被定義成之前是不存在的風險。

可信性是個定性術語，指的是一個未來可能會對人類或環境造成風險的新材料、產品或是程序的科學可能性。它結合了一個材料的可能危害性及其暴露或釋放的潛力。

嚴重度的原則是指出奈米材料因不當管理而可能導致的危害範圍與程度，這項指標可用於指出因新興風險的鑑別、評估及管理的研究，而降低傷害的情形。

總之，這三大原則提供找出具有最大風險的材料的知識性策略。這三大原則可用於區分會引起安全疑慮，或不會產生非可預期或增加風險的新材料，即使這些材料在使用觀點上是新穎的，且這些原則有助於

一個可引導優先風險研究議程架構的建立。

**參考資料：**

2020 Science 網站, National Academy publishes new nanomaterials risk research strategy, <http://2020science.org/2012/01/25/national-academy-publishes-new-nanomaterials-risk-research-strategy/>

● **評估工程奈米微粒對環境衝擊的典範**

1959 年在美國物理學會的年度會議中, 理查費曼在討論運用與控制小尺度物質時曾提到“在那底下(奈米科技)藏有許多房間”(Feynman, 1960)。五十年後的今天, 不再需要憑空想像, 因為我們正在操縱與控制奈米尺度的物質與設備。

奈米尺度的定義為 1 到 100 奈米, 也就是 10<sup>-9</sup> 米。自從當年費曼的演講後, 全世界許多來自政府與企業的研究與開發資金便開始推動快速擴張奈米科技市場。到目前為止, 已有超過一千種商業產品問世。這些產品不是含有奈米物質就是利用奈米科技來生產製造。

隨著奈米物質的應用呈指數成長, 其發展也由實驗室內的研究進入到商業使用的領域。相較於傳統的化學物, 人們對於奈米物質所產生的風險仍有許多不了解之處。然而目前社會已廣泛地使用工程奈米物質, 且毫無疑問地這些物質也進入了環境中, 且可能會進入食物鏈並累積於人體中 (Handy and Shaw, 2007)。

這些尺寸與生物分子相近的奈米物質, 很可能會干擾細胞膜的作用、細胞中的生化路徑, 甚至影響細胞的遺傳密碼。

在地球上生命演化的過程中有許多天然奈米物質(包含碳、纖維素以及奈米銀)存在於環境中, 雖然某些基於特定目的而生產的工程奈米物質與這些天然物質相同, 但這些工程奈米微粒卻有可能因為顯著升高的環境濃度而造成潛在危害, 對於工程奈米物質與天然奈米物質之差異也仍存在著許多問題, 也正因為此差異才造成其潛在的負面影響。

儘管目前已有許多研究能幫助我們了解奈米物質的宿命, 但是我們對於暴露濃度的評估能力仍然不足, 主要是因為奈米物質風險評估充滿高度的不確定性, 導致我們難以量化奈米物質所產生的風險。此外, 僅有少數毒性研究是可用來量化慢性影響或生物累積的影響。

評估奈米物質的毒性與定義風險的技術尚未跟上奈米技術發展的速度, 造成此缺口的原因是因研究人員只需要了解部分奈米物質的基本物化特性, 且毒性評估工作僅限於回答與創新相關的急迫問題, 然而執法機關需要的是大量及可靠的數據。因此, 需要更多經費才能填補此缺口。投入經費的多寡是造成這項知識缺口的主要原因。

根據國家奈米技術推動方案 (NNI, National Nanotechnology Initiative) 估計, 在 2005 年至 2011 年間, 美國投入在奈米科技研究的經費高達 100 億美元, 但是投入於奈米科技對環境、健康與安全性影響 EHS 的研究僅約 4.8 億美元(不到研發資金的百分之

五)。非用於殺蟲劑或食品添加的新(奈米)物質受到毒性物質控制法案 TSCA (Toxic Substances Control Act) 管理, 而 TSCA 不需要非常完整的毒物學數據即可要求有毒物質的註冊。因此在極少的風險評估的情況下, 奈米物質已被普遍使用。在缺乏研究資金以及法規管制已導致人類與生態系統在未知風險情況下暴露於奈米物質中。

為了解奈米物質的風險, 生態毒物學家已經利用標準測試方法及標準測試微生物種進行毒性實驗以了解奈米物質的影響。他們假設奈米物質為可溶性污染物, 以相同的生物檢定 (bioassay) 與終點 (endpoints) 進行實驗, 結果發現奈米物質比可溶性化學物質更難分析, 主要因為有許多方法不足以應用於性質獨特的奈米物質上。為了徹底了解數百種以上奈米物質的特性, 研究工作的規模十分的龐大, 且將會隨著奈米物質的總類與使用量的快速增加而變得更加龐大。此外, 跨領域且步調快速的奈米物質風險研究, 已使得目前的研究現況與發展路徑更難以捉摸, 使得測試方法的修正更加困難。

評估奈米物質風險的工作目前遠遠落後於奈米科技的進展, 造成此缺口存在的三項核心原因為: (1) 研發奈米科技並不需提供充足的數據來評估這些產品的風險; (2) 風險評估所使用的科學研究數據的數量並不足以讓立法機關作為立法依據, 後者需要強而有力的數據(如需五十個終點數據, 而非只有兩個實驗室模擬的終點數據); (3) 奈米物質對 EHS 影響的研究經費遠低於用於發展新奈米物質所投入的費用, 前者約佔後者的百分之五。

**參考資料：**

Klaine, S. J., Koelmans, A. A., Horne, N., Carley, S., Handy, R. D., Kapustka, L., Nowack, B., and Kammer, F. von der (2012), Paradigms to Assess the Environmental Impact of Manufactured Nanomaterials, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 31, No. 1.

Feynman, R. (1960), There's plenty of room at the bottom, *Caltech Engineering & Science*, 23:22-36.

Handy, R. D., Shaw, B. J. (2007), Toxic effects of nanoparticles and nanomaterials: Implications for public health, risk assessment and the public perception of Nanotechnology, *Health Risk Soc*, 9:125-144.

**5 奈米物質的毒性評估**

● **工程銀奈米晶粒誘導細胞毒性取決於表面披覆層與細胞類型**

為了瞭解奈米微粒的毒性, 許多科學家將研究的重點放在各種材料的金屬核心中, 但是現在的研究人員已證實, 披覆於銀奈米微粒表層的化學物質也會決定微粒對哺乳類動物細胞的毒性。銀奈米微粒的特殊抗菌特性已受到重視, 並被廣泛的應用於生物醫學上, 如: 傷口包紮用品的添加物、外科儀器及骨頭代替物質。銀奈米微粒在使用過程中會被釋放於自然環境及生物圈中。因此, 奈米微粒對環境生物系統的潛

在交互作用、宿命及轉換對於相關研究學者而言是相當重要的課題。

目前科學家已經發現許多會影響細胞毒性的因子，包含奈米微粒的成分、尺寸、形狀、表面電荷及披覆劑。Suresh et al. (2012)發現了奈米銀微粒的物理/化學性質，包括表面電荷、差異性結合及團聚潛勢皆會受到表面塗層的影響，這些特性成為誘導細胞毒性和支配潛在細胞交互作用的因子。

在 Suresh et al. (2012)的研究中，不同塗敷劑合成的銀奈米晶粒擁有幾乎相同的大小和形狀。這些奈米微粒包含二甲基二丙烯氯化銨-銀 (poly(diallyldimethylammonium) chloride-Ag)、生物-銀 (biogenic-Ag)、膠體銀(未塗敷)(colloidal-Ag (uncoated))及油酸銀(oleate-Ag)，其界達電位(zeta potential)分別為 $+45 \pm 5$ 、 $-12 \pm 2$ 、 $-42 \pm 5$ 和 $-45 \pm 5$  mV。這些奈米微粒經過純化且完整的特性量測，可避免細胞毒性測試結果錯誤的解讀。

Suresh et al. (2012)利用老鼠的巨噬細胞(RAW-264.7)及肺的上皮細胞株(C-10)進行多種毒性測試，研究這四種不同奈米微粒的細胞毒性、細胞反應和細胞膜損傷。不同銀奈米微粒的測試結果清楚地指出細胞毒性取決於許多因素，包括表面電荷、合成所使用的塗敷劑、微粒團聚和細胞的類型。

研究結果發現二甲基二丙烯氯化銨-銀的毒性最強，之後則是生物銀和油酸銀，而未塗敷的膠體銀對於巨噬細胞及肺上皮細胞株則產生最小的毒性。此外，不管銀奈米微粒的表面是否含有披覆劑，肺上皮細胞株對銀奈米微粒的抵抗能力皆優於巨噬細胞。

此研究結果顯示奈米微粒的合成過程、表面披覆及團聚作用對其誘發毒性有非常重要的影響。本結果有助於特定應用上的奈米材料選用。

#### 參考資料：

Suresh, A. K., Pelletier, D. A., Wang, W., Morrell-Falvey, J. L., Gu, B., Doktycz, M. J. (2012). Cytotoxicity Induced by Engineered Silver Nanocrystallites Is Dependent on Surface Coatings and Cell Types, *Langmuir*, 28: 2727-2735.

## 6 綠色奈米科技應用

### ● 利用離子液輔助研磨(超音波震盪方式)對高品質的石墨烯奈米薄片及奈米點的可控選擇性剝離法

近年來，由於石墨烯(graphene)具有其他物質未擁有的電學、熱學及機械等特殊性質，而引起廣泛關注。從理論與實驗證明可知，石墨烯的尺寸、成分和邊緣的幾何形狀，因顯著的量子侷限效應(quantum confinement effect)和邊緣效應(edge effect)而成為決定石墨烯電學、磁學、光學及晶體性質的重要參素。

目前，常用於製備石墨烯薄片的方法主要有三種：化學氣相沉積法(hemical vapour deposition, CVD)、微機械剝離法(micromechanical cleavage)及化學剝離法(chemical exfoliation)。

北愛爾蘭大學的實驗室(Shang et al., 2012)發現

一種簡單、低成本及環保的方式，此方式可將常見的片狀石墨製作成大量高品質石墨奈米薄片或量子點。利用環境友善的方法將天然石墨剝離成高品質石墨烯薄片(graphene sheets)及奈米點。首先利用簡單的離子液體(ionic liquid, IL)1-丁基-3-甲基引咪六氟磷酸(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BMIMPF<sub>6</sub>)作為研磨劑(grinding agent)，再將離子液置於石墨上以產生一種凝膠，最後再將離子液清除。離子液體在清除過程中，能協助剝離石墨以製備石墨烯薄片。該離子液體為環保有機溶劑，且具有與石墨的表面能(surface energy)相配的高表面張力，可防止剝離的石墨烯再重新堆疊。

Shang et al. (2012)利用 X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析分離後的石墨烯產品及原始的粉末狀石墨薄片，結果發現兩者在 284.5 eV 時均具有極大的 C1s 峰值，在 532.6 eV 時皆有一個小 O1s 峰值，且於 955 至 985 eV 間有一個不明顯的氧-KLL 歐傑帶(OKLL Auger band)。此結果顯示在石墨烯樣品中除了氧和碳以外，並未發現其他的成分，如氟、氮、磷等。此結果亦證明石墨烯在製作過程中，不但保留了原本既有的少量氧，且未受雜質或污染物干擾。

Shang et al. (2012)指出此種方式製成的石墨烯薄片，無化學官能機且具有 2-5 層的高品質的單晶結構。此石墨烯奈米點的直徑介於 9 至 29 奈米，高度介於 1 至 16 奈米，由研磨時間(grinding time)而定。除石墨外，此種製作方式，亦可用於分離其他層狀物質，如二硫化鉬(MoS<sub>2</sub>)或氮化硼(BN)等。

#### 參考資料：

Shang, N.G., Papakonstantinou, P., Sharma, S., Lubarsky, G., Li, M., McNeill, D. W., Quinn, A. J., Zhou, W., and Blackley, R. (2012). Controllable selective exfoliation of high-quality graphene nanosheets and nanodots by ionic liquid assisted grinding, *Chem. Commun.*, 48: 1877-1879.

## 7 活動訊息

### ● Nanosafe 2012

活動時間：2012/11/13~2012/11/15

與會地點：法國格勒諾布爾

主辦單位：NANOSAFE2 project

### ● SENN2012 - International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies

活動時間：2012/10/28~2012/10/31

與會地點：芬蘭赫爾辛基

主辦單位：NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project (GA no 211464) and the Finnish Institute of Occupational Health

#### 參考資料：

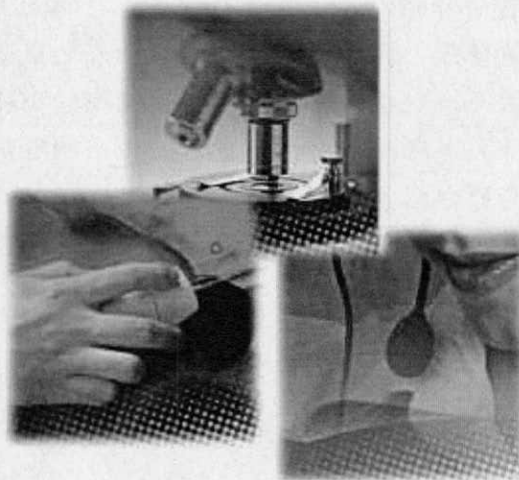
[http://ehs.epa.gov.tw/Conference/F\\_Events\\_Index](http://ehs.epa.gov.tw/Conference/F_Events_Index)



行政院環境保護署  
Environmental Protection Administration  
Executive Yuan, R.O.C.(Taiwan)

## 環境奈米科技知識平台電子報

第 6 期



發行日期: 2012/8/7

平台網址: <http://ehs.epa.gov.tw/>

發行單位: 行政院環境保護署

執行單位: 國立交通大學環境工程研究所

## 前言

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全(EHS)議題的發展已有顯著的進展。為因應國際趨勢，我國行政院環境保護署參與第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，已擬定了 12 個奈米技術 EHS 的發展重點項目，並持續與勞委會、衛生署合作，以確保負責任的國家型奈米技術之永續發展。過去數年來，環保署為提供產官學研各界奈米科技環境健康安全(EHS)議題的即時資訊並進行知識交流，與勞委會、衛生署、國科會及各單位合作建置了環境奈米科技知識平台(ehs.epa.gov.tw)，並自 2011 年起定期發行電子報。

本期電子報為第6期，首先為奈米EHS議題的學者專家專訪，專訪國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興組主任，劉博士長期致力於環境衛生、分子流行病學與職業醫學研究，熟知國內環境衛生與職業醫學核心問題，為台灣職業醫學領域之資深專家。劉博士的專長領域為職業醫學、職業衛生、分子流行病學等。本期電子報接著針對奈米科技的法規與政策、奈米科技的標準制訂、奈米科技的應用、奈米物質的檢測及奈米物質的風險評估等五項議題做最新進展的介紹。在法規與政策方面，本期內容有JRC發行2011年研討會的總結報告、世界衛生組織發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告；在標準制定的進展上，印度標準局擬制訂的奈米科技標準及美國國家標準技術研究所發表了第一個認證的單壁奈米碳管參考物質；另外TiO<sub>2</sub>於奈米科技的應用，奈米物質的檢測及風險評估的進展等，也均在本期的電子報作扼要的介紹。

下期電子報內容將針對奈米技術法規與標準的發展、奈米科技的應用，存在日常生活中的奈米物質及NIOSH發布工程奈米材料的一般性安全實務指引等作更多的討論。

## 本期內容

### 1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

- 國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任—劉紹興組主任訪問稿

### 2 奈米科技的法規與政策

- 奈米微粒的法規及風險評估：JRC 發行 2011 年研討會的總結報告
- 世界衛生組織發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告

### 3 奈米科技的標準制訂

- 印度標準局正進行奈米科技標準的制定
- 美國國家標準技術研究所發表第一個認證的單壁奈米碳管參考物質
- 奈米塗層農產品貿易的國際標準？

### 4 奈米科技的應用

- 以光催化法製備二氧化鈦-還原態石墨烯氧化物的複合材料，以提升光電化學特性的研究
- TiO<sub>2</sub> 奈米結構：最近的物理化學進展
- 藉由 Ni(OH)<sub>2</sub> 原子團的修飾提升使用 TiO<sub>2</sub> 光催化產氫的活性
- 奈米棒、奈米管及表面的金屬氧化物穩定度趨勢
- 銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 暴露在高活性多面體的特性

### 5 奈米物質的檢測

- 奈米微粒偵測的進展

### 6 奈米物質的風險評估

- 印度的奈米科技風險管制
- TechnoTox-一個針對奈米物質的風險評估計畫

### 7 活動訊息



## 本期全文

### 1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

#### ● 劉紹興組主任訪問

##### 一、訪問目的

劉博士長期致力於環境衛生、分子流行病學與職業醫學研究，熟知國內環境衛生與職業醫學核心問題，為台灣職業醫學領域之資深專家，現為國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任。

劉博士的專長領域為職業醫學、職業衛生、分子流行病學等，他曾擔任環保署、勞委會、勞工安全衛生研究所、衛生署等單位之顧問及中華民國職業病醫學會理事長，在學術、勞工業界與政府部門等相關單位譽有極高的評價與互動。本研究團隊希望藉由此次訪問機會，針對奈米科技環境安全健康(nano-EHS)資訊與劉博士進行交流。

##### 二、採訪方式

面訪

##### 三、採訪時間

2012年3月7日

##### 四、採訪問題

1. 是否可請劉主任與讀者分享您的團隊近年來在奈米物質的流行病學調查的重要研究成果及其影響？

奈米物質流行病學研究已歷經三年追蹤，但由於台灣工廠參與自願度不高，因此僅 15 家工廠與其 458 位人員參與，其中處置奈米物質者有 258 名，對照組人員(該廠行政人員或是其它未處置奈米物質人員)有 200 名，至目前(100 年 12 月)為止，三年中共計追蹤測量四次健康指標，本研究利用重覆測量之統計方法，比較奈米處置人員與對照組人員之肺部或全身性發炎反應指標、心血管早期反應指標、氧化性傷害及抗氧化酵素指標、細胞基因傷害指標、荷爾蒙或是肺功能等指標，在此三年四次測量之變化，結果發現兩組在上述指標之變化並無統計上顯著差異。但是按奈米物質分層分析，分別比較奈米碳管、奈米級二氧化矽、奈米級二氧化鈦、奈米銀以及其它奈米物質處置者與對照組之差異，結果發現發炎反應指標中之 CC16、心血管早期反應指標中之 Paraoxonase 以及肺功能之 FVC 的平均值在處置奈米碳管者高於對照組人員；而處置奈米銀者之肺功能平均低於對照組人員。

由於在研究的過程中，參與工廠考量到產品之機密性，因此研究人員無法至操作環境中測量奈米處置者之實際奈米暴露狀況，也無法實際了解其防護設備或是防護具之使用情形，在推論上，本研究僅能說明奈米作業場所人員之健康狀況是否與一般人員有所差異，而無法具體說明奈米物質對於人類之直接危害。雖然並無發現兩組在健康指標上有顯著差異，此結果

也僅能針對目前發現，而不可輕易斷言奈米物質可能的影響，此科技之興起與發展為近代之重點產業，未來仍需持續觀察，以瞭解奈米物質在長期接觸下是否對奈米操作人員之健康狀況有所影響。

2. 請問以劉主任對於奈米科技環境安全健康(nano-EHS)相關領域研究之經驗了解，您對於目前國際上奈米科技環境安全健康(nano-EHS)趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

目前，國際上與健康相關之奈米物質研究，大多集中在細胞實驗以及動物實驗，但是奈米物質的使用劑量在細胞實驗與動物實驗上往往會遠超過人類所接觸之實際劑量，因此在結果之推論上也就需要格外的注意。此外，國際上之流行病學研究尚未起步，因此目前無法比較或是對照各國之使用情形以及奈米物質對於奈米處置者之影響。

而台灣之奈米物質大多來自於國外進口，並進一步加工處理，這過程中很多是在密閉製程中完成，但仍有需要人工手動之部分，例如洩料、包裝等，因此仍須擔憂奈米物質逸散之可能性。目前雖尚無研究證實奈米物質可能在工作場所中大量逸散，亦尚無證據證實奈米物質可能造成健康之傷害，但細胞實驗與動物實驗上發現奈米微粒可能引發肺部發炎、氧化性傷害、肺部纖維化、肉牙腫、心血管系統傷害、甚至肺癌、間皮細胞癌等。而且奈米物質逸散後可能以奈米微粒存在或聚結為微米顆粒，而微米顆粒在超過允許標準下亦會造成從業人員之危害，因此在操作過程中除應考量環境中可能接觸到的化學物質，也需考量奈米或微米微粒之暴露。因此奈米作業場所需實施預防性措施(precursory principle)，例如使用適當的抽風設備(如：局部排氣裝置)，並且配帶適當的防護器具(如 N95)，以避免職場環境造成奈米操作人員健康上的影響。

3. 對於台灣奈米科技環境安全健康(nano-EHS)往後相關研究及政策，劉主任有何建議？

奈米物質為近年來之新興產業，在科技之運用與效益上確有其優點，因此可能擴大發展，但是目前奈米物質對於健康之影響仍無法確認，因此在奈米操作人員之保護規範就須嚴格防範，除了防止奈米粒子在奈米作業場所的逸散以外，也應做好奈米操作人員的防護。

此外，對於台灣奈米產業的了解與健康追蹤也是必須施行的，除瞭解台灣目前的分布情形以外，也需了解各廠所使用之奈米物質、製程方式與型態，這些都需要由各單位一起整合，像是環保署、勞委會以及工業局...等，並在不影響業者權益之情形下，給予研究者協助，才可擴大範圍了解奈米從業人員之實際暴露情形以及實際的健康狀況，並進行長期追蹤直到證實奈米物質不會對從業人員造成健康之影響。

4. 最後，請劉主任是否可以對於年輕學者投入奈米



### 科技環境安全健康(nano-EHS)研究說幾句話？

未來，在奈米產業之健康流行病學調查上，我們除了需瞭解奈米物質本身之特性以外，也需瞭解奈米物質與其周遭環境之交互作用，以評估奈米粒子在奈米作業場所的逸散狀況。進而研發奈米粒子之空氣採樣方法與操作，以便瞭解奈米操作人員所暴露之奈米粒子粒徑、表面積與重量濃度。若有奈米粒子之暴露評估，才能確立奈米粒子暴露之嚴重程度，進而評估奈米粒子暴露之劑量效應關係，風險評估結果才可以更正確的瞭解奈米粒子之健康影響，進而制定奈米粒子暴露之允許暴露標準，防範奈米物質對於人體健康之影響。因此流行病學調查上，需要擁有各類專長之團隊，一齊完成奈米作業場所之危害預知、危害認知、危害評估、以及危害控制之職場安全衛生重任。

資料來源：本團隊整理

## 2 奈米科技的法規與政策

### ● 奈米微粒的法規及風險評估：JRC 發行 2011 年研討會的總結報告

歐洲委員會聯合研究中心(Joint Research Centre, JRC)發行一份報告，總結 2011 年 5 月於義大利聯合 JRC 奈米論壇和第二次工程奈米微粒風險評估研討會的內容，此研討會議題為「奈米物質的法規及風險評估的挑戰」(Joint JRC Nano event and 2nd ENPRA Workshop on "Challenges of Regulation and Risk Assessment of Nanomaterials")[1]。總結報告中記錄了會議及口頭發言的摘要。此研討會是第二次工程奈米微粒風險評估(Engineered Nanoparticle Risk Assessment, ENPRA)利益相關者的資訊研討會，由 JRC 的健康和消費者保護研究所奈米生物科學組(Nanobiosciences Unit of the European Commission's Institute for Health and Consumer Protection of the Joint Research Centre, IHCP/JRC)舉辦，共有約 80 個邀請參與者，分別來自參與國際的組織的計畫(如 OECD 和 ISO 等)的國內執法機構，和研究人員/執法人員 [2]。

歐盟第七框架計畫(FP7)下的 ENPRA 於 2009 年 5 月啟動，計畫的目的在建立一個新的整合型工程奈米微粒(engineered nanoparticles, ENP)風險評估方法。此計畫由英國職業醫學研究所(Institute of Occupational Medicine, IOM)主導，並結合了 21 個來自歐盟和美國的合作夥伴(含 JRC)的知識和能力 [1]。

本次討論旨在促進研究人員、工業界和執法機構間的交流管道，使候選和潛在候選國的研究人員和監管機構能儘早參與歐洲奈米安全(nanosafety)網路，且順利執行奈米安全相關的法規。另一個主要目標是促進 JRC、歐盟研究小組(European Union research groups)和研究人員之間的合作[2]。此外，此次會議主要是讓執法機構、科學家和其他利益相關者針對 ENPRA 中奈米物質的環境健康及安全評估和目前的法規及科學發展方面進行討論，特別是 ENPRA 之成果。此會議議程包括法規的制定和實施、奈米物質特性、暴露及影響[1]。

工業界及工業協會(如 NIA、塗料協會，化妝品協會等)也派了代表出席會議，包含中國、荷蘭和英國

各大學和國家機構的研究人員也有多人參與此研討會。議程和參與者的名單均附在報告之後，演講的內容可由以下網站下載：  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/events\\_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/program/presentations](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/events_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/program/presentations) [2]。

資料來源：

- [1] European Commission 網站：[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_activities/nanotechnology/challenges-of-regulation-and-risk-assessment-of-nanomaterials-summary-of-joint-jrc-nano-event-2nd-enpra-stakeholders-workshop-2011](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/nanotechnology/challenges-of-regulation-and-risk-assessment-of-nanomaterials-summary-of-joint-jrc-nano-event-2nd-enpra-stakeholders-workshop-2011)
- [2] 歐盟 Joint Research Centre 網站：[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/past\\_events\\_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/ReqNo\\_JRC67654\\_summary\\_report\\_jrc-enpra\\_2011.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/past_events_workshops/joint-jrc-nano-enpra-2011/ReqNo_JRC67654_summary_report_jrc-enpra_2011.pdf)

### ● 世界衛生組織發佈「保護工人免於奈米物質之風險」的報告

針對發展「保護工人免於人工奈米物質之潛在風險」的指導方針所需的相關內容和重點，世界衛生組織(WHO)已擬定一份背景文件草案，並刊登在 2011 年 3 月的合作中心連絡通訊期刊中。這份作為指導方針的首要的背景文件被指引發展小組用於找出並解決關鍵問題。WHO 將背景文件及同儕審核評論發佈在計畫網路([http://www.who.int/occupational\\_health/topics/nanotechnologies/en/](http://www.who.int/occupational_health/topics/nanotechnologies/en/))，確保指導方針在建立過程中的透明度與利益相關者的參與度，同時在 2012 年 3 月 31 日大眾可對這份背景文件發表自己的評論。

製造商大量使用這些以奈米結構為基礎而迅速發展的新技術，使各國家的工人面臨新風險。奈米物質的應用項目越來越多，包括化妝品、食物包裝、衣物、消毒劑、表面塗料及油漆。這些奈米物質大部分的製造過程都相當簡單，且集中在中低收入的國家。在動物上的毒性研究指出，暴露於某些奈米物質會造成肺部發炎及纖維化等不良影響。據估計，2012 年全球共有 40 萬工人從事奈米產業，而在 2020 年這數字將成長到 600 萬人([www.nano.gov/nanotech-101/nanotechnology-facts](http://www.nano.gov/nanotech-101/nanotechnology-facts))。這份「保護工人免於人工奈米物質之潛在風險」指導方針的目標是促進改善當工人暴露於大範圍含奈米物質的作業環境時的職業健康及安全。

WHO 指導方針的發展資金是透過 WHO、U.S. NIOSH 及來自全球各地、組織的專家的實質捐助，而目前迫切需要外部資金來舉辦與計畫相關的大型活動，如邀請學者參與專案會議、舉辦專家會議、草擬與翻譯指導方針、執行文件與試驗性測試。這些活動會連續舉辦兩年以上，並於 2012 年開始發展指導方針，額外的一年做為執行階段。WHO 正在試圖和可能贊助商對話以尋求額外的支持者。

資料來源：

- CDC 網站，WHO Publishes Background Document on Protecting Workers from Risks of Nanomaterials, <http://www.cdc.gov/niosh/ccc/ccnews/v2/n6.html#3>

### 3 奈米科技的標準制訂

#### ● 印度標準局正進行奈米科技標準的制定

印度標準局(Bureau of Indian Standards, BIS)目前將奈米科技、能源效率、新再生能源及生物科技相關標準的制定列為優先事項。

為了提供消費者安全與高品質的食品及非食品類的農業產品，印度標準局制定一個優良農業規範(good agricultural practices)的標準，成為一系列印度國家標準之首，其中列有 83 個強制性符合相關印度標準的條款。

資料來源：

newKerala 網站，BIS working on nano-technology standard，<http://www.newkerala.com/news/2011/worldnews-145922.html>

#### ● 美國國家標準技術研究所發表第一個認證的單壁奈米碳管參考物質

美國國家標準技術研究所(NIST)發表世界上第一個單壁奈米碳管碳煙的參考物質，與壁爐和蠟燭燃燒所產生的碳煙有很大的差別的是含奈米碳管碳煙是單壁奈米碳管主要的工業污染源，此或許是所有奈米尺度物質的典範。NIST 的新參考物質提供企業及研究人員亟需的均勻和物化特性量測清楚的奈米碳管碳煙，以進行物質比對與化學及毒性分析。

奈米碳管難以不含顯著的不純物或難以大量生產，單壁奈米碳管相對較低的品質及批次之間的差異為人所詬病，通常單壁奈米碳管在複雜製程中使用可促進奈米碳管增長的金屬觸媒微粒來製造，由此過程產生的物質經常包含大量的不純物如其他形式的碳，有時也含有顯著濃度的觸媒。

這個新參考物質所解決的問題之一為目前市面上尚無可供比對測量的參考物質的均一產品，即使是批次間，未經加工的奈米碳管粉體樣本間的差異性太大導致實驗室間無法有一致性，尤其是如毒性測量的比對實驗問題。由於目前市面上販售的奈米碳管樣本之間的差異極大，某人的測量結果往往會與其使用的樣本部份缺陷相關，其他人也可能無法重現其結果。為解決上述的問題，NIST 的跨領域研究團隊已透過三管齊下的方式發展定量單壁奈米碳管測量所需的計量方法，分別為基本測量與分離科學、透過國際標準組織的文件準則和標準，以及現有的認證參考物質。

NIST 認證的單壁奈米碳管參考物質 SRM 2483 將直接解決可比較性的問題，它可能是世界上唯一可保證單位間樣本一致性的均質、已分析成份的單壁奈米碳管碳煙最大供應源。NIST 認證的每一單位 SRM 2483 裝有 250 mg 碳煙，對數種的常見污染物的質量分率包含銀、鉍、鉍、銻、鎘、鎘、釷、釷和鈾具有驗證值，且提供額外七種元素的參考值(此值正確，但未達 NIST 驗證所需的水準)。

NIST 也提供對奈米碳管分析有用的額外參考數據，包括熱重分析和拉曼光譜資料、紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜、近紅外螢光光譜、拉曼散射光譜及掃描式電子顯微鏡圖像。有了以上的資訊，認證參考物質的購買者應該能夠將他們的測量結果與 NIST

和供應商提供的參考值作比較，以確保有一致的比較基準點。

標準參考物質為 NIST 出售及使用最廣泛的產品，NIST 製備、分析和販售超過一千多種不同的物質，在世界各地用於檢查儀器的準確性以及用於製造、臨床化學、環境監測、電子產品、犯罪取證等各數十種領域的測試程序。

資料來源：

美國國家標準技術研究所網站，NIST Releases First Certified Reference Material for Single-Wall Carbon Nanotubes，<http://www.nist.gov/mml/polymers/cnt-122011.cfm>

#### ● 奈米塗層農產品貿易的國際標準?

以奈米科技製成的食物、健康產品及食物包裝材料已可在某些國家銷售，尚有產品和應用還在研究及開發的階段，有些可能即將進入市場。有鑑於這樣的進步，預計在未來幾年將有更多的奈米技術衍生食品可提供給消費者。

世界衛生組織(WHO)/聯合國農糧組織(FAO)的專家小組指出，農業奈米技術產品已出現在市場，且有更多的產品將走向商業化。世界衛生組織和聯合國農糧組織皆為國際食品標準委員會(Codex)的上級單位，Codex 為國際食品標準的制定機構，但目前 Codex 尚未通過任何農業奈米技術的標準，甚至也沒有開始著手制定這類的標準來保護消費者的健康，即使這些均為它的使命。我們要問的是，對於市場上使用農業奈米技術的產品若沒有任何規定是一種進步嗎?

儘管有其侷限性，Codex 為開始發展此奈米技術的多面向標準的適當機構，本文調查了 Codex 為工程奈米尺度材料(Engineered Nanoscale Materials, ENMs)制定標準的過程和一些挑戰，包含一般的挑戰和二氧化矽運用在食品包裝的特殊挑戰。即使有更多無機工程奈米尺度材料慢性暴露對腸胃影響的公開研究數據，尤其是金屬氧化物方面，農業奈米科技的標準及指引制定仍是一項不容易的工作，其難度不單只存在於 Codex 標準對食品衛生檢驗與動植物檢疫措施協定(WTO SPS agreement)的從屬關係，也不是因 FAO 及 WHO 會員國提供極少的資金給舉辦次數並不頻繁的專家會議。

奈米科技對 Codex 的數值定義，及標準與消費者健康保護的關聯性才是造成全面性挑戰的主因。舉例來說，由於工程奈米材料的質量太小，以致無法成為造成人體危害之奈米金屬氧化物生物累積量的指標，而 Codex 中所有金屬氧化添加物的有關條款也需要有奈米版本，工程奈米材料在獸醫用藥和殺蟲劑中的最大可殘留量需針對奈米材料作修訂，食品檢驗和認證系統、農業奈米科技產品的採樣和測試、以及其他議題上也需要作一些修改。

即使是資源不足的機構如農糧組織、世界衛生組織及 Codex，政治考量仍是十分重要的。由於農糧組織和世界衛生組織承認，一些農業奈米科技產品已經進入貿易市場，Codex 必須履行保護消費者健康的責任，該委員會下屆會議應承諾將制定農業奈米科技的標準工作納入其策略規劃中，並要求 Codex 提出工作

計畫、進度及預算，以發展農業奈米科技的標準和測試指引。Codex 制定農業奈米科技標準的承諾，將是政治上和技術上對其他機構施壓重要的第一步，促使它們可完成足夠的工作以協助 Codex 面對奈米科技在農業和食品上應用的標準制定的挑戰。

資料來源：

FOOD navigator.com 網站，International Standards for Trade in Nano-coated Produce?，<http://www.foodnavigator.com/Science-Nutrition/Progress-made-on-nanoparticle-detection>

## 4 奈米科技的應用

### ● 以光催化法製備二氧化鈦-還原態石墨烯氧化物的複合材料，以提升光電化學特性的研究

Bell et al. (2011) 利用二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )微粒和石墨烯氧化物(graphene oxide, GO)進行溶液相光催化還原反應(Solution-phase photocatalytic reduction)，將 GO 還原成還原態石墨烯氧化物(reduced graphene oxide, RGO)，並生產出 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料。相較於純  $\text{TiO}_2$  奈米微粒薄膜，RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料擁有較高的電荷傳輸特性。

此以光催化反應製備之 RGO- $\text{TiO}_2$  所產生出的光電流強度均顯著地高出以其他方式製備之 RGO- $\text{TiO}_2$ ，或是以  $\text{TiO}_2$  和奈米碳管所製備的複合材料以及其他石墨烯材料(Yen et al. 2008; Lee et al. 2007)。Bell et al. (2011) 認為該研究以光催化法製備之 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料具有如此高的產電效果主要是因為在該材料中  $\text{TiO}_2$  和 RGO 有極大的接觸表面積，進而使得 GO 的還原反應以及讓  $\text{TiO}_2$  和 RGO 兩者結合的光催化還原反應得以同時進行，以及其以旋鍍法降低了 FTO 和電解液之間的逆反應(back-reaction)兩種原因所致。最後，該研究團隊也發現由於 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料薄膜中，RGO 可作為一個快速傳導微粒內部電荷網絡的特性，使得 RGO- $\text{TiO}_2$  複合材料薄膜內的電子壽命(electron lifetimes)也較一般  $\text{TiO}_2$  薄膜高出約 4 倍。

資料來源：

Bell, N. J., Ng, Y. H., Du, A., Coster, H., Smith, S. C., Amal, R. (2011). Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared  $\text{TiO}_2$ -reduced graphene oxide, *J. Phys. Chem. C*, 115: 6004-6009.

### ● $\text{TiO}_2$ 奈米結構：最近的物理化學進展

$\text{TiO}_2$  為目前最新穎的材料之一， $\text{TiO}_2$  在半導體的應用及特有的催化特性成功引起物理、化學、材料科學家及工程師的關注。在化學環境中  $\text{TiO}_2$  能維持惰性與長期的光穩定度，因此  $\text{TiO}_2$  成為許多的實際應用與商業產品中的重要成分，從藥材到甜甜圈，化妝品到催化劑，塗料到藥物和防曬乳到太陽能電池， $\text{TiO}_2$  常被當作乾燥劑、增白劑或反應媒介。美國食品藥物管理局已允許  $\text{TiO}_2$  作為食品中的非活性成分最高為 1%。雖然目前沒有任何已知的健康影響，但最近的研究顯示在所有食用含有  $\text{TiO}_2$  微粒的食品的消費者當

中，以 3-6 歲的兒童為最容易受到影響的族群。在過去幾年的研究已經發現許多  $\text{TiO}_2$  的新特性。本文闡述了一些  $\text{TiO}_2$  奈米結構物的重要物化特性進展。

資料來源：

Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., von Goetz, N. (2012). Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products. *Environ. Sci. Technol.*, 46:2242-2250.

### ● 藉由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 原子團的修飾提升使用 $\text{TiO}_2$ 光催化產氫的活性

簡單沉澱方法製造的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  原子團-修飾的  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ ) 奈米複合材料光觸媒，其使用  $\text{TiO}_2$  粉末(Degussa P25)作為載體和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  作為前驅物質，並研究  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  原子團的負載量對甲醇水溶液中的製備樣本的的光催化產氫率的影響。結果顯示出藉由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  原子團的負載， $\text{TiO}_2$  的光催化產氫效率被大幅的提升。研究指出最佳的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  含量為 0.23 mol %，氫的產率為  $3056 \mu\text{mol} / \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$  和量子效率為 12.4%，遠超過純的  $\text{TiO}_2$  223 倍。這樣高的光催化產氫活性是因為  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  原子團沉積在  $\text{TiO}_2$  的表面上。其提升的機構是因為  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  ( $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ ,  $E^\circ = -0.23 \text{ V}$ ) 的電位是稍為低於銳鈦礦  $\text{TiO}_2$  的導電帶(CB, conduction band)的電位(-0.26 V)，而也比  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ ,  $E^\circ = -0.00 \text{ V}$ ) 的還原電為高，所以有利於電子從  $\text{TiO}_2$  的導電帶(CB)傳輸到  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和部分  $\text{Ni}^{2+}$  的還原變成  $\text{Ni}^0$ 。 $\text{Ni}^0$  的作用是幫助電荷分離和做為水還原反應中的共催化劑，因此提升了光催化產氫的活性。

資料來源：

Yu, J., Hai, Y., Cheng, B. (2011) Enhanced Photocatalytic  $\text{H}_2$ -Production Activity of  $\text{TiO}_2$  by  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Cluster Modification. *J. Phys. Chem. C*, 115:4953-4958

### ● 奈米棒、奈米管及表面的金屬氧化物穩定度趨勢

奈米結構的生成能量對於其特性(包含催化活性)有很大的影響。舉 15 種不同的金紅石和 8 種不同的鈣鈦礦金屬氧化物為例，Mowbray et al. (2011) 利用密度泛函理論(density functional theory, DFT)計算形成(2,2)奈米棒、(3,3)奈米管和(110)及(100)表面的能量，這些生成能可以利用金屬-氧鍵斷裂比例和金屬氧化物中金屬 b 頻帶和 p 頻帶作半定量(平均絕對誤差大約為 0.12 eV)來解釋。

Mowbray et al. (2011) 提供 DFT 計算 15 種不同金紅石型金屬氧化物的(2,2)奈米棒、(3,3)奈米管及(110)表面生成能，以及 8 種不同鈣鈦礦金屬氧化物的(100)表面生成能。(2,2)奈米棒及(3,3)奈米管結構皆由  $\text{PtO}_2$  結構中捲起一層材料而得。然而由於(2,2)奈米棒較小的直徑，其鍵結結構類似鬆弛後的塊材金屬氧化物；對於  $\text{TiO}_2$  和  $\text{RuO}_2$  而言，根據分子動力模擬以及相對於其它穩定型態的計算能量，這類的結構相當穩定。

對於  $\text{TiO}_2$  (110) 表面，四層厚度平板表面生成能計算值為  $0.44 \text{ J/m}^2$ ，吻合 GGA33 12 層厚度平板值  $0.50 \text{ J/m}^2$  (Perron et al., 2007) 以及 B3LYP34 9 層平板值  $0.67 \text{ J/m}^2$  (Beltran et al., 2008)，這些值的差異歸因於交換關

聯函數選擇和層數的不同，特別是不均勻平板的計算，因為不均勻平板會傾向得到較高的能量以及收斂速度緩慢。正如預期的，這些數值都低於TiO<sub>2</sub>奈米微粒平面能量實驗值 $2.2 \pm 0.2 \text{ J/m}^2$ ，其原因為不穩定的彎折和階梯狀樣品表面所引起。

所有的DFT計算皆是使用平面波程式碼DACAPO為之，其中使用交換關聯(xc)函數RPBE；金紅石及鈦鈦礦金屬氧化物的收斂平面波截斷值，分別為350及400eV，以及500eV的密度截斷值。Kohn-Sham軌道的占用是在 $k_B T$ 大約為0.1 eV下計算，且所有能量推估至T=0 K，超級單體尺寸及k點數量的乘積在所有重複的方向都是大於等於25 Å，對於非對稱鈦鈦礦表面平板計算則使用偶極校正，所有塊材計算使用足夠數量的頻帶(每個MO<sub>2</sub> 25個和每個SrMO<sub>3</sub> 34-39個)來確保d-鍵結和p-鍵結中心的收斂。

對於PtO<sub>2</sub>的HexABC層結構，Mowbray et al. (2011)發現生成能是完全獨立於 $\epsilon_d$ 和 $\epsilon_p$ ，然而這在模式中是可預測的，因為在生成HexABC層時沒有M-O斷鍵( $\Delta\chi \approx 0$ )，相反的，形成HexABC層所需要的能量和在金屬氧化物中氧與sp<sup>2</sup>或sp<sup>3</sup>的雜交選擇有關。

總括而言，Mowbray et al. (2011)已經證明奈米棒、奈米管和金屬氧化物表面的生成能可經由金屬-氧鍵斷裂的比例， $\Delta\chi$ ，以及金屬氧化物的鍵結頻帶中心、 $\epsilon_d$ 和 $\epsilon_p$ 來作半定量之計算。預計這個模式將可用於預測摻雜金屬氧化物的表面和奈米結構的生成能，以及其反應物的吸附能和活性。

資料來源：

Mowbray D., Martinez J., Calle-Vallejo F., Rossmeisl J., Thygesen K., Jacobsen K., Norskov J. (2011) Trends in Metal Oxide Stability for Nanorods, Nanotubes, and Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 2244–2252.

## ● 銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 暴露在高活性多面體的特性

作為一種重要的金屬氧化物，銳鈦礦二氧化鈦因為有許多有潛力的特性，使其被廣泛地利用。銳鈦礦TiO<sub>2</sub>晶體特性主要取決於其暴露的表面。在2008年，利用高比例、高活性的{001}晶面合成銳鈦礦TiO<sub>2</sub>單一晶體的研究已有重大突破，以理論和實驗探索其相關特性和{001}晶面應用的結果顯示該半導體材料在工業應用的重要性。此外，目前關於銳鈦礦TiO<sub>2</sub>的高活性晶面研究則注重於理論模擬和應用探索。

資料來源：

Fang, W. Q., Gong, X. Q., Yang, H. G. (2011) On the Unusual Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Exposed by Highly Reactive Facets. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 725–734

## 5 奈米物質的檢測

### ● 奈米微粒偵測的進展

英國研究員已經研發出可以偵測無機奈米材料及其特性分析的方法，以提供科學家進一步確定奈米材料在食物和飲料中的影響。此量測技術結合非對稱場流分離技術(asymmetric flow field flow fractionation,

AF4)和感應耦合電漿質譜儀(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)，及紫外線多角度散射(ultra violet multi-angle light scattering)技術，可偵測及分析複雜樣本(如食物)中的1-100奈米之無機奈米材料。本研究為食物中二氧化矽奈米微粒萃取方法的系統化比較和優化的最先研究。另外，LGC公司已發展出可模擬真實生活中料理食物的程序，以得到食物樣本中二氧化矽奈米材料的粒徑及粒徑分布。

LGC是英國國家化學和生物分析測量指定的研究所，其首席科學家Heidi Goenaga-Infante告訴Food Navigate:“奈米科技對於食品工業的影響重大”。奈米材料的合成可以是偶然或刻意的，例如可添加在食物中以減少鹽、糖及脂肪的含量而不影響味道，特別是二氧化矽，它一向被用來做為蛋糕粉、調味料、咖啡奶精的抗結塊劑及澄清啤酒和葡萄酒用。雖然奈米材料為工業及消費者帶來許多幫助，但也可能出現毒性危害。然而，Heidi Goenaga-Infante指出由於缺乏一套標準方法來評估奈米微粒的毒性及對人體暴露，而無法確立奈米物質的毒性。到目前為止，量測的研究著重於發展奈米材料在粉末狀態或單純介質中特性分析的方法，Heidi Goenaga-Infante認為，發展複雜介質中奈米微粒特徵化的可追溯方法及參考物質將有助於目前產品的未來法規管制及品質控制。

歐洲食品安全管理局和美國食品藥物管理局正在擬定奈米材料應用於食品的工業指引，並致力於五年內開始執行管制，Heidi Goenaga-Infante指出接下來的挑戰與食物中奈米材料的特性量測有關，分辨自然界的奈米物質和工程奈米微粒的能力、參考材料以及標準方法檢驗的缺乏均為重要挑戰。藉由英國國家量測辦公室創新、研究和發展計畫資助，LGC公司正在努力克服這些挑戰，她說:“這個工作的重要合作者有Exeter和Birmingham大學，LGC公司也是英國標準局指導小組的成員，負責奈米材料在複雜樣品中的偵測及特性化分析指引的制定”。

資料來源：

EHS Database Entry 網站，Progress made on nanoparticle detection, <http://icon.rice.edu/details.cfm?rid=50016>

## 6 奈米物質的風險評估

### ● 印度的奈米科技風險管制

本篇論文分析印度應用奈米科技的潛在影響，並研究國外針對奈米科技風險管制的組織架構。本文指出，印度需要成立一個類似先前為了管制生物科技所設立的獨立機構，以針對奈米科技風險管制，發展人力資源、基礎設施、執行研究、監督奈米技術之各項議題以及疑慮。自80年代起，印度的科學與技術政策開始聚焦於研究高優先領域(high-priority fields)。因此，印度政府在第六個五年計畫中啟動“高優先領域研究的強化(Intensification of Research in High Priority Areas, IRHPA)”方案，加強印度在高優先領域的科學與技術的發展潛力。雖然目前印度的奈米科技的行動是由政府主導，其他參與者如工業、研究機構及民間團

體等也開始慢慢地參與其中。

科學與技術部(The Department of Science and Technology, DST)是個奈米科學與奈米技術發展的主要部門，其中奈米科技政策的一項特點為提升該領域的基礎研究(DST 2007)。然而，印度迄今仍幾乎沒有奈米科技對環境、健康與安全等方面的相關研究，發展奈米科技的潛在負面效應亦沒受到太多的關注。

印度公佈的三個科技政策聲明書中，僅在1983年的科技政策聲明中稍微提到應對科技應用所造成的環境影響做分析。雖然科技先進國家(例如：美國、英國)嘗試將奈米技術發展與所有的管制策略同時並進，以確保新技術的發展是負責任的；但在印度，對於風險問題的關注卻非常少，當政府在推廣發展一項技術時，不但未廣泛地將社會大眾的憂心納入考量，似乎還認為任何對新科技的潛在風險評估都是不利市場投資的因素。整體來說，印度政府在發展科技過程中缺乏預防性的管理。因此，每當經過一場任何技術的大眾公開辯論後，可發現印度對於風險爭議問題的關注，僅浮現於政府機關內部。舉例來說，最近在引進基因改質的Bt-茄子所舉行的公開辯論會上，吸引了許多利害相關者的關注。基因工程認證委員會批准的Bt-茄子受到民間與著名的科學家質疑，其中印度著名的分子生物學家P. M. Bhargava指出，Bt-茄子在未經符合目前指引的適當測試狀況下被批准。結果在民眾強烈的憤怒下，迫使印度政府於2010年二月終止了Bt-茄子的商業販售行為。

資料來源：

A P Jayanthi, Koen Beumer, Sujit Bhattacharya (2012), Nanotechnology: 'Risk Governance' in India, Economic & Political Weekly, vol. 47, No.4.

### ● TechnoTox-一個針對奈米物質的風險評估計畫

今日奈米微粒用於製成多功能的新穎產品，如具抗污或抗菌能力的紡織品，但如同其他新技術一樣，這項技術的使用必須是安全的。製造商與使用者，均希望奈米產品中的奈米微粒在整個產品的生命週期對人類及環境是無害的。

為了瞭解奈米產品的安全性，2010年12月在德國Baden-Württemberg市贊助下啟動了“TechnoTox”研究計畫，其以奈米紡織產品的情境式風險評估為目標，並以AFBW的倡議為宗旨，致力於研究與奈米紡織技術相關的問題。

德國環境委員會於2010發表了一段奈米材料使用的聲明：到目前為止，沒有奈米物質在製造及使用上會對環境及健康造成危害的科學證明。

然而，因預測未來奈米機能紡織品的使用將會增加，先前的風險評估也未考慮到將來可能會使用的新奈米材料，因此仍需要有標準方法測試奈米物質的影響以及毒理特性。

「TechnoTox」計畫研究奈米機能紡織品對人類及環境是否安全，建立有關奈米機能纖維材料在環境上的行為、持久性與生物效應數據與並執行情境式的風險評估。在計畫的期間也會發展標準方法，用於檢驗奈米微粒是否存在，並進行奈米微粒在相關的環境

媒介中對人體或生態毒性的風險潛勢分析。

TechnoTox 計畫與科學界及工業界密切合作。參與此項計畫有Verfahrenstechnik Denkendorf (ITV)紡織研究院、Hohenstein紡織創新研究院，及相關企業。透過計畫的參與，參與者想進一步發展各自奈米技術改良的紡織品，並利用標準測試方法所得的風險根據，來確保紡織品在使用上的安全。

TechnoTox 計畫透過公司的參與，確保了其為跨領域的研究，且正在Baden-Württemberg市的紡織公司的生產鏈執行。這項計畫的首要目標是提升從事奈米品生產、奈米材料或奈米機能材料加工的創新型企業的競爭力，且有助於提升奈米技術的負責任的使用。

這計畫是使用問題導向方法，使材料在暴露時的物理特性研究與效應相關的生物研究結合，研究的結果用於解釋產生影響的任何關聯性，如有效濃度。本計畫測定真實產品上的奈米微粒特性及效應，以針對消費產品中的奈米機能纖維材料進行全面性的危害及風險評估。

資料來源：

Hohenstein Institute 網站，Safety of nano-products for human beings and the environment-TechnoTox-a project for the risk assessment of nano materials, [http://www.hohenstein.de/en/inline/pressrelease\\_16832.xhtml?excludeId=16832](http://www.hohenstein.de/en/inline/pressrelease_16832.xhtml?excludeId=16832)

## 7 活動訊息

### ● Nanosafe 2012

活動時間：2012/11/13~2012/11/15

與會地點：法國格勒諾布爾

主辦單位：NANOSAFE2 project

WWW.NANOSAFE.ORG

Deadline for abstract: Aug. 30, 2012

### ● SENN2012 - International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies

活動時間：2012/10/28~2012/10/31

與會地點：芬蘭赫爾辛基

主辦單位：NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project (GA no 211464) and the Finnish Institute of Occupational Health

參考資料：

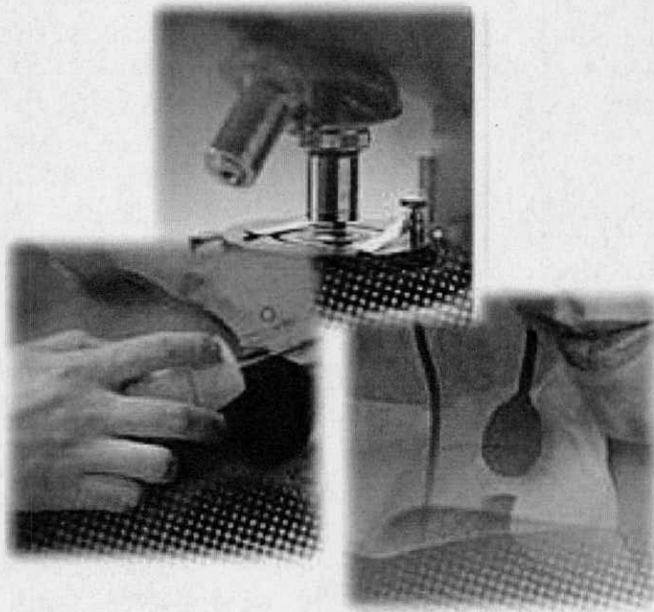
[http://chs.epa.gov.tw/Conference/F\\_Events\\_Index](http://chs.epa.gov.tw/Conference/F_Events_Index)



行政院環境保護署  
Environmental Protection Administration  
Executive Yuan, R.O.C.(Taiwan)

## 環境奈米科技知識平台電子報

第 7 期



發行日期: 2012/10/30

平台網址: <http://ehs.epa.gov.tw/>

發行單位: 行政院環境保護署

執行單位: 國立交通大學環境工程研究所

## 前言

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全(EHS)議題的發展已有顯著的進展。為因應國際趨勢，我國行政院環境保護署參與第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，已擬定了12個奈米技術EHS的發展重點項目，並持續與勞委會、衛生署合作，以確保負責任的國家型奈米技術之永續發展。過去數年來，環保署為提供產官學研各界奈米科技環境健康安全(EHS)議題的即時資訊並進行知識交流，與勞委會、衛生署、國科會及各單位合作建置了環境奈米科技知識平台(ehs.epa.gov.tw)，並自2011年起定期發行電子報。

本期電子報為第7期，首先發表奈米EHS議題的學者專家專訪，專訪工研院奈米中心宋清潭博士，宋博士自1996年起服務於工業技術研究院的感光材料研究小組，致力於半導體蝕刻技術應用的光阻材料研發工作，有許多開發的技術被成功地轉移到產業界。宋博士同時曾任國科會奈米科技國家型計畫(2003-2009年)的執行長，目前為工研院奈米中心特別助理/正研究員和台灣奈米技術產業發展協會秘書長。本期電子報並針對奈米科技的法規與政策、奈米材料的暴露評估、奈米科技的應用、奈米物質的檢測及奈米物質的風險評估等議題做最新進展的介紹。

下期電子報內容將會針對國際標準組織正在準備工程奈米物體及含有工程奈米物體的產品的標示指引、歐盟的奈米科技計畫：聚焦在消費者保護、歐盟聯合研究中心對奈米物質法規的二次檢討作出貢獻、奈米物質安全性的爭議問題以及中國大陸急需奈米物質安全性等議題的最新進展做更多的介紹及討論。



## 本期內容

### 1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

- 工研院奈米中心—宋清潭特別助理/正研究員訪問稿

### 2 奈米科技的法規與政策

- 奈米技術法規與標準的發展：歐盟 ObservatoryNANO 2012 年報告
- 2012 年綠色奈米：奈米資訊學的工具和資源研討會
- 丹麥準備建立含有奈米物質的產品的資料庫
- 歐盟消費者安全科學委員會徵求含有奈米物質的化妝品安全評估的專家

### 3 奈米材料的暴露評估

- 奈米材料暴露評估的分段方法的標準作業程序(SOP)

### 4 奈米科技的應用

- 石墨烯奈米結構
- Grätzel 電池：下一步的研究方向？
- 非細胞毒性的奈米銀結構為治療感染帶來新希望

### 5 奈米物質的風險評估

- 食物中的奈米微粒
- 美國國家科學研究院：奈米物質對生物健康及環境的影響仍存在不確定性

### 6 活動訊息

# 本期全文

## 1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

### ● 工研院奈米中心—宋清潭特別助理/正研究員訪問



#### 一、訪問目的

宋清潭博士自1996年起服務於工業技術研究院的感光材料研究小組，致力於光阻材料研發工作，至目前為止已有許多開發的技術被成功地轉移到產業界。宋博士同時曾任國科會奈米科技國家型計畫辦公室(2003-2009年)的執行長，及經濟部奈米標章技術委員會副主任委員(2007-2009年)，目前為工業技術研究院奈米正研究員及中心特別助理，和台灣奈米技術產業發展協會秘書長，並自2007年起擔任台灣奈米會刊的編輯委員至今。宋博士從事的研究主要有四大領域，含奈米銀線合成與應用(3件專利申請中)、奈米科技風險、奈米表面處理技術(傳統產業加值化)及感光材料開發(22件相關領域專利)。除研究工作外，宋博士的團隊目前也與日本Nanosystem Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology (AIST)的阿多誠文博士及PEN (Public Engagement with Nano-based Emerging Technologies) News Letter 編輯室閔谷瑞木合作，自2011年起，每月發行國內的奈米風險快訊電子報，對促進國內的奈米風險知識之傳播與溝通貢獻良多。另外宋博士在2011年結合國內的專家學者，撰寫中英文版「台灣奈米科技發展風險管理分析」，使國內外的學者專家及各界人士更加了解台灣奈米科技風險管理的立場及作法，也對我國政府相關部門的提出了具體的奈米科技風險管理建議。宋博士曾在國內外發表許多關於奈米風險相關的文章，提出了許多寶貴的見解，包括台灣奈米會刊的奈米安全專欄，奈米材料風險管理政策現況、我國奈米科技風險管理現況與發展、安全性資料對產品的重要性及奈米技術產品的標示，"Taiwan Position on Nano EHS"(IEEE Nano, 2010)及"Nanorisk Governance in Taiwan" (IEEE Nanotechnology, 2012)。

本研究團隊希望藉由此訪談機會，針對奈米科技環境健康安全(nano-EHS)資訊與宋博士進行交流。

#### 二、採訪方式

面訪

#### 三、採訪時間

2012年10月8日

#### 四、採訪問題

1. 是否可請宋博士與讀者分享您的團隊近年來在奈米技術之應用及 nano-EHS 的重要研究成果及其影響？

我早期從事多年的感光材料開發研究，如IC製程用193 nm含矽雙層光阻劑開發、高密度基板製程液態光阻劑、親水性感光樹脂合成及水性光阻劑配製等主題，共已獲得22件相關領域專利；目前本人的奈米技術相關研究工作，主要可分為三個領域：

一、奈米銀線合成與應用研究：觀察奈米銀線成長行為與機制，並利用特殊分離技術達到奈米銀線量產製程技術，合成技術已移轉至國內兩家公司，並協助其規劃75 L反應槽之小規模實驗性工廠(pilot plant)。奈米銀線應用研究主要以抗電磁波、透明導電膜、及LED散熱材為主，目前有3件專利正在申請中。

二、奈米科技風險：本人在2011年曾撰寫中英文版「台灣奈米科技發展風險管理分析」，呈現出台灣的奈米科技風險的立場及作法，並且自2011年起與日本AIST Nano system Research Institute Dr. Masafumi Ata合作，在台灣編輯發行奈米風險快訊(月刊)，提供國內全球最新奈米科技風險管理資訊，至2012年10月共已發行18期。本人並於2008年10月至2009年2月間在日本東京大學Prof. Yukio Yamaguchi實驗室擔任客員研究員，研究量子點和奈米材料之安全性。

三、奈米表面處理技術：從事傳統產業加值化，具紫外線固化及疏水/疏油特性的奈米粒子，應用在表面處理塗佈，如3C電子產品表面防水及耐磨耗，纖維布表面疏水/疏油與防汙，抗菌疏水膜，安全鞋防水，木材表面紫外線固化塗料，木材背面超疏水塗料等傳統產業加值化技術開發。已移轉包括抗菌疏水膜、木材表面處理、紫外線固化塗料於國內廠商。

2. 宋博士目前擔任台灣奈米技術產業發展協會秘書長，因此對台灣奈米產業知之甚詳，能否為讀者說明台灣奈米產業的發展現況及未來前景？

根據經濟部工業局在2011年針對五大主要傳統產業(含金屬與機械業、塑膠與橡膠業、紡織業、建材與家電業、樹脂與塗料業)進行的廠商訪談結果，本國使用最多的奈米材料種類為二氧化鈦、二氧化矽及奈米銀。另外，自2007年起本國中小企業投入的經費、研發人員、研發項目、商品化數目及營業額等均有逐年上升的趨勢，2011年時五大傳產廠商奈米產品的營業額已達93.8億，具有奈米標章廠商的營業額則為19.8億，2012年估計金額分別為109.6億和25億。奈米科技發展將是產業加值化重要技術手段之一。

至2012年10月止，通過奈米標章產品驗證規範認可的廠商有39家，共有1196項產品，目前有效的家數為34家，共有1150項產品；已開放奈米標章產品驗證規範項目共41項，具有奈米標章認證資格的實驗室共12家。

3. 目前宋博士的團隊每月所發行的奈米風險快訊，希望能對台灣的 nano-EHS 領域產生何種幫助？

我的工研院研究同仁潘恩郁和我本人與日本 Advanced Industrial Science and Technology(AIST),

PEN 編輯室閻谷瑞木、阿多誠文博士合作，自2011年起，每月發行，內容包含國際間關於奈米風險管理、政策、國際標準、市場動向、EHS研究等最新資訊的整理，目前為止(2012年10月)共已發行18期。目前快訊的寄發對象仍以各部會執行奈米科技的相關單位、人員為主，提供他們奈米科技風險的資訊，同時正在規劃未來也能廣發給更多讀者，如一般民眾及學生等，讓社會大眾更加了解全球nano-EHS的發展現況及關注的議題，以達到傳播奈米科技風險知識的目的，也希望藉此鼓勵更多的人從事Nano-EHS相關研究工作。

4. 請問以宋博士對於 nano-EHS 相關領域研究之經驗了解，您對於目前國際上 nano-EHS 趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

台灣目前已有的標準或規範，包含台灣奈米標準技術諮議會(TNSC)完成2項標準另2項標準正在制訂或審查中，光觸媒的CNS國家標準進展最快目前有11項，奈米標章產品規範則有41個。建議可進一步參考國際間已發表的標準，制定符合國內需求的規範標準。但國內對於nano-EHS的研究仍顯不足，有很大的努力空間。政府的六年期奈米國家型計畫第二期將在2014年結束，此期間為萌芽期，未來奈米科技政策的走向更應朝技術創新、智權創造為核心之高附加價值知識型產業，並繼續強化產、學、研共同合作發展。如目前在竹南科學園區成立的台灣奈米碳管公司(Taiwan Carbon Nanotube Technology Corporation, TCNT)專門大量生產奈米碳管，未來應鼓勵它們與其他業者及學術界合作，生產高附加價值的奈米碳管及產品應用。

5. 對於台灣 nano-EHS 往後相關研究及政策，宋博士有何建議？

建議政府未來可將nano-EHS研究經費的2/3用於國內關注之議題的研究，另外1/3則用於收集國際最新的研究動態。另外，環保署與國科會可橫向的聯繫，鼓勵學者主動申請nano-EHS 相關的研究計畫。其他具體建議如下：成立奈米風險管理權責機構、聚焦在奈米粉體風險管理、奈米技術產品的生命週期風險評估、推動低暴露奈米材料製程環境、奈米材料申報、選擇國際合作對象等。

6. 最後，請宋博士是否可以對於年輕學者投入 nano-EHS 研究說幾句話？

我相當鼓勵年輕學者投入 nano-EHS 的研究，不論對於個人或整體奈米科技的發展都會有很大的助益。希望我國透過奈米科技風險認知的傳播，讓年輕學生提早認識奈米科技並準備投入相關領域的研究。在台灣主要進行研究的單位為大學教育機構，可鼓勵學生於研究所階段以 nano-EHS 為研究主題，或是前往國外學習國際間 nano-EHS 的最新研究課題，這些議題目前是全球奈米科技風險管理關注與研究的方向。

資料來源：本團隊整理

## 2 奈米科技的法規與政策

### ● 奈米技術法規與標準的發展：歐盟 ObservatoryNANO 2012 年報告

歐盟 ObservatoryNANO 發表線上的奈米技術法

規與標準的第四次及最終報告，它參考該領域各國的強制法規、自主措施、標準與國際合作等，提供世界上超過 20 多個國家的法案概要說明。

此報告的主要課題為利用多方利害相關者的參與，與強調產品生命週期內的 EHS、倫理及社會影響(Ethical and Societal Aspects, ELSA)及法規問題，推廣負責任的研究及創新。

在過去四年 ObservatoryNANO 計畫的執行期間，奈米技術管理的討論日益熱烈，此形勢仍不斷地發展。ObservatoryNANO 進行相關活動來強化及闡明 EHS 和 ELSA 議題、發展最佳控制實務、指引、標準和促進國際合作。奈米技術的改進實施工具及特殊要求已被引進到部份法規內，其他的仍在將來發展中，對人類或動物會直接接觸到的奈米物質及其產品的管理法規會受到特別的關注。

隨著對奈米物質及其相關產品安全性的已知及未知的認知提高，利害相關者(研究、工業及政策制定者)的態度已經改變。

法規可對奈米技術相關產品和製程的發展路程有很深遠的影響，此報告對於未來行動的建議包括採取多方利害相關者的方法、設立回應性和適應的法規架構、在強制和柔性法規之間取得平衡及持續促進國際合作及協調。

上述作法是追求負責任的研究及創新的關鍵，可以促進競爭和成長。

資料來源：

Nanotechnology and Nanoscience Nanowerk 網站，<http://www.nanowerk.com/news/newsid=25437.php>

### ● 2012 年綠色奈米：奈米資訊學的工具和資源研討會

奈米材料的特性和行為的資訊數量繼續呈指數增長。若沒有特別致力於整理和挖掘出目前分散的研究成果的資訊，此資訊的價值和有效利用將受限，在最壞的情況下，將作成錯誤的結論，且數據無法轉成知識，資訊學透過團體努力的過濾雜訊和加強奈米科學和奈米技術的全球資訊價值。

透過民間的努力已有許多研究進度，提供了奈米資訊學研究者多樣的資源及工具，因此目前提高評估的審慎度及奈米資訊學應用的完善性很重要，以提供較佳之奈米科學資訊有助於預測性奈米技術之發展。

GN2012 將聚集資訊學的材料科學家和奈米研究人員構成的群組，以評估近期有助於新興預測性奈米技術的工具/資源，目標為協助了解當前的應用及明確界定現有及未來大眾所需的奈米技術預期資訊學架構，並將運用 nanoEHS 的主題提供實際及具體的例子，以討論利用資訊學推動知識進展和指引奈米科學。

研討會前將先舉辦兩個網路討論，第一次預計以 15 分鐘概述目前奈米資訊學的工具與目前的研究近況，第二次再以奈米資訊學的工具和資源的開發者進行網路互動，在第二次網路討論會開始前，將開放 24 小時電子郵件讓有興趣者提出問題、評論和回饋意見。

此次研討會舉辦單位將挑選來自不同奈米材料的研究和開發部門的科學家組成專家小組，作為正式的奈米資訊學界的知識專家群，有意提名者可以向 Stacey Harper 提出 ([Stacey.Harper@oregonstate.edu](mailto:Stacey.Harper@oregonstate.edu))。

資料來源：

Nanoinformatics 2012 研討會網站, Greener Nano 2012: Nanoinformatics Tools and Resources Workshop, <http://nanoinformatics.org/>

### ● 丹麥準備建立含有奈米物質的產品的資料庫

丹麥化學品法修正草案中，環境部的部長有權發佈命令，建置含有奈米物質的產品的國家資料庫。該命令也要求生產商和進口商申報含有或會釋放奈米物質的產品。該資料庫的資訊可做為評估產品所含的奈米材料，是否會對丹麥市場的消費者和環境產生風險的參考依據。環境部計畫將在 2014 年初作第一次報告。

資料來源：Nano and Other Emerging Chemical Technologies Blog, <http://nanotech.lawbc.com/2012/09/articles/international/denmark-intends-to-create-database-of-products-containing-nanomaterials/>

### ● 歐盟消費者安全科學委員會徵求含有奈米物質的化妝品安全評估的專家

2012 年 8 月 31 日時，歐盟委員會(European Commission, EC)下的消費者安全科學委員會(Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS)徵求化妝品中的奈米材料的安全評估專家。

化妝品法規中 EC 編號 1223/2009 號的條例第 16 條，任何含有奈米材料的化妝品產品，必須在上市前 6 個月通知 EC。有安全疑慮時，EC 將要求 SCCS 提供意見。根據 EC 網站的資料，為滿足奈米物質安全性評估的需求，歐盟健康及消費者總署(Commission Health and Consumers Directorate General)希望能找到可協助 SCCS 的專家。工作小組正在尋找具有奈米材料知識的專家，特別是化妝品產品的領域，包括幾個方面：

- 特性
- 化學
- 全身毒性
- 遺傳毒性
- 人體暴露(包括吸入)
- 在體外和替代性方法
- 對人類健康的風險評估

徵求專家的截止日期為 2012 年 10 月 15 日。

資料來源：Nano and Other Emerging Chemical Technologies Blog, <http://nanotech.lawbc.com/2012/09/articles/international/sccs-calls-for-experts-on-the-safety-assessment-of-nanomaterials-in-cosmetic-products/>

## 3 奈米材料的暴露評估

### ● 奈米材料暴露評估的分段方法的標準作業程序(SOP)

此 SOP 為特別針對工作場所空氣中特定奈米物體(nano-objects)量身打造暴露評估的策略，此文件包括分段的整體策略，包含 3 個階段(tiers)：數據收集、基本評估及專家評估。此 SOP 介紹一般程序，而在第 2 和 3 階段的測量工作主要有 3 個 SOP：第 2 階段的 *SOP-M-Screening* 篩選、第 3 階段的 *SOP-M-Sampling* 空氣中奈米物體的採樣及後續的離線分析，亦即化學成份分析及第 3 階段的 *SOP-M-Expanded Measurement* 密集測量。上述主要的 SOP 都伴隨數個子 SOP，以描述儀器、樣品製備和數據評估。

#### 第 1 階段-數據收集

第 1 階段的任務為利用作業場所的現場檢查，以澄清作業場所是否使用奈米材料及相關製程是否會造成奈米材料的逸散。如果不能避免逸散，則需在第 2 階段決定潛在的暴露。

#### 第 2 階段-基本評估

若工程奈米材料沒有健康限值存在，作業場所測量的奈米材料濃度就必須與背景濃度比較，以決定暴露於工程奈米材料的實際值。背景濃度值可由測量而得或從過去的經驗作假設。如果第 2 階段的測量濃度顯著超過背景濃度，則有潛在暴露風險存在，必須在第 3 階段評估。

#### 第 3 階段-專家評估

第 3 階段測量的目的為提供工作場所的空氣中有無奈米材料的確切證據，第 3 階段的測量需有許多測量和採樣設備，以評估工作場所中工程奈米材料的可能暴露，通常為直讀的測量儀器包括掃描式電移動度粒徑分析儀(Scanning or Sequential Mobility Particle Sizers, SMPS)，凝結微粒計數器(Condensation Particle Counters, CPC)和奈米微粒表面積監測儀(Nanoparticle Surface Area Monitors, NSAM)，及可測量次微米或微米微粒的光學或空氣動力的微粒分析儀。除直讀儀器外，可再利用微粒採樣設備採集微粒後，再以 SEM、TEM、ICP-AES 或 TXRF 作接續分析。第 3 階段的測量也包括決定工作場所的背景微粒濃度，透過同時測量一個代表性的背景位置或在代表性的工作場所作業前後測量而得。後者可以利用同一作業，但在奈米材料使用前後量測而得。

如果在第 3 階段已經明確辨識了暴露，就必須執行暴露減量策略，並且利用第 2 階段再重新評估潛在暴露。標準作業程序清單

#### 1. 主要的 SOP

- *SOP-M-Screening*：奈米氣膠環境特性測量(“篩選-量測”)(第 2 階段)
- *SOP-M-Expanded Measurement*：工作場所奈米產品的材料和超細氣膠的吸入暴露量測(包括背景濃度)(第 3 階段)
- *SOP-M-Sampling*：氣態奈米物體採樣及後續微觀分析(第 3 階段)

#### 2. 子 SOP

- *SOP-S-SMPS(TSI)*：掃描式電移動度粒徑分析儀的標準操作程序(TSI Model 3936)
- *SOP-S-SMPS(Grimm)*：掃描式電移動度粒徑分析儀

- 的標準操作程序(Grimm 5403)(此為德國獨有)
- SOP-S-FMPS：快速電移動度粒徑分析儀的標準操作程序(TSI Model 3091)
- SOP-S-NSAM：奈米粒子表面積監測儀(TSI Model 3550)
- SOP-S-handheld CPC：手持式凝結微粒計數器(TSI Model 3007)
- SOP-S-miniDiSC：微型擴散式微粒粒徑分析儀的標準操作程序(miniDiSC, FH Nordwestschweiz)
- SOP-S-nanoTracer：nanoTracer 微粒量測儀器的標準操作程序(Philips Aerasense)(準備中)
- SOP-S-nanoCheck：nanoCheck 微粒量測儀器的標準操作程序(Grimm)(準備中)
- SOP-S-APS：氣動微粒分析儀的標準操作程序(TSI Model 3321)
- SOP-S-Spectrometer：氣膠光譜儀微粒量測的標準操作程序(Grimm Model 1.108 and 1.109)(目前為德國獨有)
- SOP-S-ESP：奈米氣膠採樣器 (TSI Model 3089)或靜電收集器(ESP)微粒採樣的標準操作程序
- SOP-S-TP：熱沉降器(TP)微粒採樣的標準操作程序(準備中)
- SOP-S-Data Analysis：決定工作過程中造成的微粒逸散量的數據分析程序
- SOP-S-GC Substrates：玻璃碳基板製備
- SOP-S-Substrate Analysis：基板分析(準備中)

資料來源：NanoGEM 網站，Standard Operation Procedures: For assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach, [http://www.nanogem.de/cms/nanogem/upload/Veroeffentlichungen/nanoGEM\\_SOPs\\_Tiered\\_Approach.pdf](http://www.nanogem.de/cms/nanogem/upload/Veroeffentlichungen/nanoGEM_SOPs_Tiered_Approach.pdf)

## 4 奈米科技的應用

### ● 石墨烯奈米結構

最近許多研究均著重於開發石墨烯之  $sp^2$  混成軌道碳網絡( $sp^2$  hybrid carbon network)在各方面的應用，如奈米電子學、聚合體複合材料、氫氣的生產及貯存、夾層材料、藥物投遞、感測、催化劑及光電流等。Kamat (2010)介紹石墨烯氧化物(graphene oxide, GO)和半導體( $TiO_2$ , ZnO)以及 GO 和金屬奈米微粒(Au, Pt)之間的交互作用，並評估它們未來在觸媒、光能轉換以及燃料電池上的應用潛力。

金屬氧化物如  $TiO_2$  及 ZnO 均為具有高能帶間隙(large-band-gap)的半導體，在 UV 光照射之下會使它們具有光觸媒活度(photocatalytically active)。藉由羧酸官能基，這些金屬氧化物可和 GO 進行交互作用。因此將 GO 及  $TiO_2$  (或 ZnO)懸浮液混合後可使得這些金屬氧化物結合在石墨烯氧化物薄片上，而這些懸浮中  $TiO_2$  微粒聚集的情況也會大為減少。

還原態石墨烯氧化物(reduced graphene oxide, RGO)-  $TiO_2$  複合物可利用  $TiO_2$  懸浮液以 UV 光照射後，再慢慢加入 GO 懸浮液的方式製備，被  $TiO_2$  捕獲的電子可由還原反應傳遞至 GO 上使其成為 RGO。過去的學者曾進一步利用滴定 GO 之方式做定量，發現

GO 上約 50 %之氧配位可接受由  $TiO_2$  傳遞之電子，此結果提供了一個 GO 上氧配位可被  $TiO_2$  電子還原之量化數據。

光催化還原技術之優點為其可經由 UV 照射方式觸發，當光催化過程結束後，也可利用乾燥使其變為粉體狀的方式將石墨烯-  $TiO_2$  複合物加以回收。而未來只需將其再分散至極性溶劑中即可重複使用。此外也有學者利用 GO 和發光性半導體(如 ZnO)作用會產生綠光( $\lambda_{max}=530$  nm)的特性來監測兩者之間是否有電子傳遞的現象發生。單片的石墨烯薄片上附着許多  $TiO_2$  奈米微粒，而由剖面分析則可發現石墨烯薄片之厚度約為 2 nm，而附着在其上方之  $TiO_2$  奈米微粒粒徑則介於 2 至 7 nm。因過去以 AFM 分析的研究指出單一 GO 薄片之厚度約為 0.9 至 1.3 nm，因此上述以光催化還原法所製備之聚合物中的石墨烯為單層或雙層薄片。

利用 RGO 製成的觸媒墊片(catalyst mat)結合半導體微粒及鉑微粒可應用在水分解產生氫氣。當半導體微粒( $TiO_2$ )吸收 UV 光後，會和水進行氧化反應產生出氧氣及  $H^+$  離子，由氧化反應所產生之電子會再經由觸媒墊片傳遞至另一端的鉑金屬上進而將  $H^+$  離子還原為氫氣。上述以 RGO 傳遞電子的特性也被進一步應用於改善具有奈米結構的太陽能電池的效能，方法為進一步地將具有捕獲光特性(light harvesting)的複合物如  $TiO_2$ -dye 及  $TiO_2$ -CdSe 負載 RGO 觸媒墊上，將附載此複合物的 RGO 薄片裝至電極上可將受光激發出之電子傳遞至收集表面。類似的概念已被應用於以奈米碳管作為傳導支架(conducting scaffolds)的染料敏化(dye-sensitized)或硒化鎘敏化(CdSe-sensitized)太陽能電池。

RGO 也被用於燃料電池中的電催化劑(electrocatalyst)。學者的研究顯示，部分還原的 Pt-RGO 燃料電池所產生的最大功率高於未以 RGO 作為擔體的 Pt 燃料電池。此外，也有學者進一步地探討 GO 在可重複充電之鋰電池上的應用，但是由於其內部的循環效果(cycling performance)不佳使其無法長時間的使用，因此建議未來可加強金屬氧化物-石墨烯複合物在蓄電池方面的應用研究。

資料來源：

Kamat, P. V. (2010). *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 520-527.

### ● Grätzel 電池：下一步的研究方向？

O'Regan 及 Grätzel 於 1991 年在國際知名期刊 Nature 發表了一篇名為“一個低成本且具有高效率的染料敏化膠體二氧化鈦薄膜太陽能電池”論文，二十年後的今天，染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cells, DSCs)及其相關設備的開發已成為一個主要的研究課題。在這段期間中，相關的論文發表數目以指數成長的方式增加，而在 2010 年一年之中就已有超過 1000 篇相關的論文被發表，對 DSC 在操作過程中的物化特性已有許多了解，然而 DSC 效能並未大幅提升。因此目前仍存在以下兩種問題：(1)提升 DSC 效能的障礙為何？(2)目前研究是否足以回答 DSC 效能限制的關鍵議題。Peter (2011) 指出幾個主要影響 DSC 效能的關鍵因素，並



對於克服目前DSC效能困難的新方法及研究策略提出個人觀點。

利用敏化染料來吸收光子為DSC產電過程中的首要步驟。敏化染料的捕光(light-harvesting)效率主要取決於染料的吸光特性及覆蓋面積和光行距離(optical path length)。肖克利-奎伊瑟(Shockley Queisser Calculation)對於33.7%熱力學極限效率(AM1.5)的計算指出，一個理想的吸光物質在接受到的能量高於一閾值約1.3-1.4 eV時，應該要吸收所有的光子。一般的塊材半導體相當容易達到此條件，然而一般的敏化染料卻無此陡峭的吸收光譜，最好的鈦吡啶染料(ruthenium bipyridine dye, 或稱N719染料)需要較高的吸收閾值能量(~1.65 eV)，比理想值1.3~1.4 eV高很多。

近期DSC的研究主要著重在新的染料合成及特性分析，其主要目的是為了解決一些問題。第一為高成本的問題，合成及純化具有最佳性能的鈦基染料(ruthenium-based dyes)相當昂貴，如三吡啶黑色染料(terpyridine black dye)每克的售價約為美金3500元。為了降低成本，許多學者嘗試以不含金屬(metal-free)的染料如吲哚結構(indoline structure)染料取代鈦基染料，部分研究結果也發現兩者的性能差異不大。然而這些不含金屬染料在長時間使用的穩定性上仍然未知，未來若可確保其穩定性，該染料將可大幅降低DSC的製作成本。另一問題為控制氧化物至氧化還原系統(或稱為洞導體)的電子逆傳輸(back electron transfer)現象。研究顯示，染料分子和共吸劑在界面上有序的組合可減緩電子傳輸以產生較高的電壓，快速的外層氧化還原系統如二絡鐵化合物/二絡鐵(ferrocinium/ferrocene)(Daeneke et al., 2011)甚至可用來取代I3-/I-。

另一項和DSC相關的熱門研究領域為新型染料的设计(Yum et al., 2011)，此類研究之關鍵點在於目前還有多少的改善空間。作者探討一個由Sony公司的工程師所開發之高效能DSC的理論計算結果，顯示最好的電池的電流密度已接近極限值，改善光線管理技術(light management)以及降低光反射損失(reflection losses)可能可作些改進，但其空間有限。

由於合成及測試新的染料之過程相當費時，因此當研究人員在開發DSC時，會先以理論計算的方式評估其效能。使用時變密度泛函理論(Time-dependent density functional theory, TDDFT)或是密度泛函理論(density functional theory, DFT)的計算，可用於選擇或結合不同染料的成分。在染料的選擇上共有兩種方法，第一種為選擇一種能隙(band gap)和塊材半導體相似的材料，如碲化鎘(能隙:1.5 eV)和硫化鎘(能隙:1.25 eV)。另一種方式為選擇一種具有較低能隙的物質如硫化鉛，可藉由將其粒徑縮小進而利用量子侷限效應(quantum confinement)讓能隙達到理想的能量範圍。

未來DSC的研究應儘可能地針對一個界定良好系統(well-defined system)進行DSC效能量化評估。需以數種不同電池作實驗，以有意義的基線作比對且要有適當的誤差分析。假如DSC的研究社群可重新調整努力的方向，則DSC將會有機會與其他薄膜技術競爭。

資料來源：

Peter, L. M. (2011), *J. Phys. Chem. Lett.*,

2(15):1861-1867

Yum et al. (2011). *Energy Environ. Sci.*, 4: 842-857.

## ● 非細胞毒性的奈米銀結構為治療感染帶來新希望

美國史丹佛大學和伊朗德黑蘭醫療科學大學的研究學者們已研究出如何完全移除奈米銀微粒的細胞毒性，此研究成果可為治療感染帶來新希望。首先他們在奈米氧化銀微粒上塗敷一層可吸收銀離子的聚合物，接著再利用還原劑形成均勻的核殼結構。和傳統的奈米銀微粒相較，此奈米結構對人體細胞是無毒的，並具有增強的抗菌效果。

奈米銀微粒的獨特抗菌特性已在醫學與藥物的應用領域引起關注，然而此優點卻伴隨著兩個重大缺陷：奈米銀微粒的細胞毒性對人體細胞會造成危害及其對抗細菌生物膜的作用效率不佳。此研究發展出的多峯分佈的工程奈米微粒可深入地穿透細菌生物膜並藉由磁性破壞它們，藉由銀的極光滑表面與其外層包覆的蛋白質(corona protein)改變了銀微粒的組成，避免了奈米銀微粒累積在細胞的粒線體，故細胞毒性對此奈米結構並無產生毒性的問題。

此研究的構想最早源於德黑蘭醫療科學大學 Dr. Mahmoudi 的實驗室，最終並獲得美國專利(US patent no. 61604645)，研究成果對治療感染及對抗病原體的應用上有很好的前景。

資料來源：Nanowerk News, <http://www.nanowerk.com/news2/newsid=26684.php>

## 5 奈米物質的風險評估

### ● 食物中的奈米微粒

學者在食物中發現奈米碳微粒，包含麵包、玉米片、餅乾和焦糖。*Scientific Reports* 期刊指出，焦糖中存在著奈米碳微粒，但人們食用時是安全。其中一名來自於印度阿薩姆印度理工學院的作者 Arun Chattopadhyay 說：「吾人已知，奈米物質使用於染髮、製作彩色玻璃及武器上，如今，我們發現奈米碳微粒出現在食用焦糖中，增加了一項傳統奈米物質的應用」。

奈米微粒粒徑介於1至100奈米，比人類頭髮小1/10000倍。目前奈米微粒的研究在診斷、癌症檢測、標靶向給藥(targeted drug)等領域具有相當潛力。但它們的安全性依然受到質疑，尤其是防曬油(sunscreens)中發現的毒性奈米微粒。這些奈米微粒的反應性難以評估，因此其特性仍然不得而知。

目前已知奈米微粒會穿過細胞膜且可能對其他健康的細胞造成傷害。許多研究人員已設計出能應用於生物醫學的奈米微粒，但只有少數可生物降解的奈米微粒能進入臨床試驗與市場。

研究人員測試不同的碳水化合物(醣類)製成的碳水化合物中的奈米微粒是否存在，其中食物的製備在無水的情況下加熱進行。他們發現麵包、棕櫚糖(廣泛應用於印度)、焦糖(sugar caramel)、玉米片及餅

乾樣品中的圓球狀奈米碳微粒，尺寸介於 4 至 30 奈米，而這些奈米微粒也和人造奈米微粒的特性相似。

Chattopadhyay 說：「如果我們及我們的祖先吃了這些奈米微粒數世紀(若不是數千年)，而且這些微粒對奈米材料有所貢獻，為什麼不使用他們？」研究人員從聚合糖包覆的食物中萃取出奈米碳微粒，之後對動物細胞進行毒性測試，結果發現即使在奈米微粒極高的濃度下，這些奈米微粒只有極少甚至完全沒有毒性。

Chattopadhyay 說：「試想若你能透過調整一點光學及其他生物化學特性，使得這些微粒能用於食用香料(food flavours)及其他應用，而無安全之虞有多好」。由於這些奈米碳微粒可由現成的食物取得，而無需廣泛的安全性研究，因此比起昂貴的人工合成物質會較具競爭性。故 Chattopadhyay 說：「此研究有助於增進人們對於奈米微粒的安全觀感，但這並不表示全部的奈米微粒都是安全的，有些仍不安全。」

澳洲臥龍崗大學材料科學家 Marc 說：「這項研究可證明我們已食用奈米微粒多年。」，他認為這項研究極為有趣，但也警告人們奈米微粒的相對安全性取決於奈米微粒的應用方式。他說：「任何添加至食品中奈米微粒的添加物可能會改變物質的特性及安全性。」

資料來源：

Sk et al. (2012). *Scientific Reports*, 2: 383.

## ● 美國國家科學研究院：奈米物質對生物健康及環境的影響仍存在不確定性

在過去十年中，奈米科技的商品增加很多。然而我們對於奈米微粒對環境、人體健康及使用安全上仍存在不確定性。美國國家科學研究院認為若沒有一個同心協力的研究策略來管理及避免潛在風險的發生，則安全及永續的奈米科技發展將不確定。這篇報告提出一個策略方法，針對奈米物質對人體健康及環境產生的風險建立一個研究及科學基礎建設。若要有效的執行此策略，則需聯邦機構充分的管理及有關當局的預算。

目前工程奈米微粒已廣泛的應用在生活用品上，如保養品、化妝品等，也應用在食品、醫藥與電子產品上。奈米產品在 2009 年提供了十億美金的產值，到 2015 年，估計產值會上升到三兆美金。

雖然在過去七年來，國際上已持續努力的針對如何安全的發展與使用奈米科技進行研究，包括國家奈米技術推動方案 (NNI, National Nanotechnology Initiative)，它協調結合美國聯邦機構發展奈米技術，但是研究成果應用於風險管理及風險降低之連結性不佳，例如奈米物質被攝入後人體健康及環境生物的影響評估研究仍不足，因此需有一個獨立於各利害相關者的研究策略，主要針對奈米微粒對人體及環境危害的風險進行評估。

由於許多含有奈米物質的產品在市場上可能會快速的增加，且未來的暴露情境可與現況並不相同，因此在現有的市場規模上要選擇出一個測試標的物質

將是一大問題。有鑑於上述考量，國家科學院委員會認為未來五年內需考量下列四種研究策略：

1. 確認且定量出奈米物質釋放到環境中的濃度，且瞭解人類與環境的暴露量。
2. 瞭解影響奈米物質的潛在危害及暴露過程。
3. 瞭解奈米物質從生物體內亞細胞(subcellular)到整個生態系統的交互影響。
4. 支持有調適性的研究和完成知識架構的建立，以加速研究的進行。

在調查可用於研究的現有資源後，委員會認為支持這項策略的研究活動與實際的補助經費間出現了缺口。委員會認為未來五年聯邦機構的預算(120 百萬美元/年)若有降低，都將對發展奈米物質對人類健康及環境風險的評估方法的相關研究造成阻礙。此外，來自於大眾、私人的及國際行動計畫的適當資源對於關鍵領域的執行是必須的，其中包括資訊學的建立，奈米物質特性的描述，標竿比較用的參考奈米物質，來源的特性量測及支持合作研究的網絡建立等。

委員會認為在執行研究策略時，需整合國內及國際上奈米科技相關研究組織的人員，包括國家奈米科技行動計畫、聯邦機構、私人機關、非政府組織及學術機構。目前國家奈米科技行動計畫的架構僅具有跨聯邦機制的協調功用，並無由上而下的預算或管理權責，因此無法負責有效執行奈米科技對環境、人體健康及安全影響的相關研究。因此若要有有效的執行這些研究策略，必須將提升奈米技術的相關部門及評估奈米科技對環境及安全潛在風險的研究部門分開。

資料來源：US EPA 網站，Health and Environmental Effects of Nanomaterials Remain Uncertain; Cohesive Research Plan Needed to Help Avoid Potential Risks From Rapidly Evolving Technology，<http://www8.nationalacademies.org/onpinews/newsitem.aspx?RecordID=13347>

## 6 活動訊息

### ● Nanosafe 2012

活動時間：2012/11/13~2012/11/15

與會地點：法國格勒諾布爾

主辦單位：NANOSAFE2 project

### ● 奈米食品國際研討會

活動時間：2012/10/29

與會地點：台大集思會議中心

主辦單位：國立臺灣大學食品科技研究所

### ● SENN2012 - International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies

活動時間：2012/10/28~2012/10/31

與會地點：芬蘭赫爾辛基

主辦單位：NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project (GA no 211464) and the Finnish Institute of Occupational Health

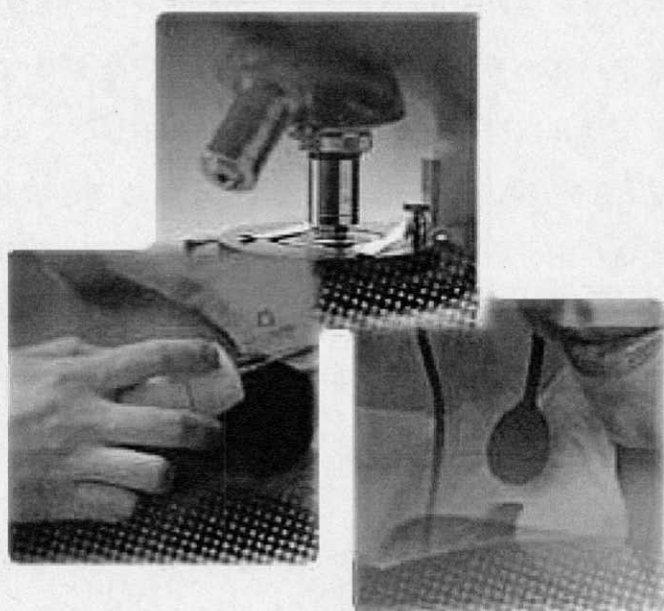




行政院環境保護署  
Environmental Protection Administration  
Executive Yuan, R.O.C.(Taiwan)

## 環境奈米科技知識平台電子報

第 8 期



發行日期: 2012/11/29

平台網址: <http://ehs.epa.gov.tw/>

發行單位: 行政院環境保護署

執行單位: 國立交通大學環境工程研究所

## 前言

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全(EHS)議題的發展已有顯著的進展。為因應國際趨勢，我國行政院環境保護署參與第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，已擬定了 12 個奈米技術 EHS 的發展重點項目，並持續與勞委會、衛生署合作，以確保負責任的國家型奈米技術之永續發展。過去數年來，環保署為提供產官學研各界奈米科技環境健康安全(EHS)議題的即時資訊並進行知識交流，與勞委會、衛生署、國科會及各單位合作建置了環境奈米科技知識平台(ehs.epa.gov.tw)，並自 2011 年起定期發行電子報。

本期電子報為第 8 期，針對奈米科技的法規與政策、奈米科技的標準制訂、奈米材料的暴露評估、奈米物質的檢測、奈米物質的風險評估等議題做最新進展的介紹。包括歐盟的奈米科技計畫聚焦在消費者保護、JRC 對於第二次奈米材料的法規審查的貢獻及非政府組織回應歐盟執委會對奈米物質的第二次法規審查。還有中國學者對於奈米安全研究的呼籲，認為工業發展需要有更多的暴露評估與更嚴謹的法規，澳洲工作安全委員會則建議將奈米碳管歸類為有害化學物質。在奈米材料的暴露評估方面，有新的研究指出奈米微粒並不會穿透皮膚，奈米物質的檢測的進展則有利用量測技術及工作場所控制評估技術量測奈米科技製程中奈米微粒的排放。最後，針對奈米物質的風險評估方面，本報整理了奈米物質安全性的爭議問題與奈米技術的環境影響等，這些議題均在本期的電子報作扼要的介紹。

## 本期內容

### 1 奈米科技的法規與政策

- ECHA 將針對奈米物質的 REACH 登記文件檔舉行網路研討會，並創立奈米物質工作小組
- JRC 對於第二次奈米材料的法規審查的貢獻
- 歐盟的奈米科技計畫：聚焦在消費者保護
- 非政府組織回應歐盟執委會對奈米物質的第二次法規審查
- 中國學者對於奈米安全研究的呼籲-工業發展需要暴露調查與更嚴謹的法規
- 澳洲工作安全委員會建議將奈米碳管歸類為有害化學物質
- 法國頒佈奈米物質的強制申報法規

### 2 奈米科技的標準制訂

- ISO 正在為人造奈米物質與含有人造奈米物質的產品準備標示指引

### 3 奈米材料的暴露評估

- 新的研究指出奈米微粒並不會穿透皮膚

### 4 奈米物質的檢測

- 利用量測技術及工作場所控制評估技術量測奈米科技製程中奈米微粒的排放

### 5 奈米物質的風險評估

- 奈米物質安全性的爭議問題
- 奈米技術的環境影響
- 吸入奈米纖維如同吸入石棉般具有致命性

### 6 活動訊息

## 本期全文

### 1 奈米科技的法規與政策

#### ● ECHA 將針對奈米物質的 REACH 登記文件檔舉行網路研討會，並創立奈米物質工作小組

歐洲化學總署(European Chemicals Agency, ECHA)在2012年10月30日舉辦名為“如何在 REACH 的法規下確保奈米物質的安全使用-第一篇:奈米物質登記文件檔中的特性描述”的網路研討會。根據歐洲化學總署表示,這場網路研討會提供登記者關於奈米物質的化學品註冊、評估、許可和限制的管理法規(Regulation, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH)的登記文件檔(Registration Dossiers)內應包含的資訊種類;同時在2012年10月17日 ECHA 頒佈了一個 REACH 奈米物質和分類、標籤與包裝法規(Classification, Labeling, and Packaging, CLP)的新網頁。

根據 ECHA 表示,該網頁將提供想要登記奈米物質的登記者建議,以及刊登 ECHA 關於奈米物質的最新活動訊息。該網頁提到,在2012年10月 ECHA 創立了一個奈米物質工作小組來討論有關 REACH 與 CLP 程序上的科學與技術問題,並提供策略問題的建議。

該工作小組是個非正式的顧問團體,由來自成員國、歐盟執委會(European Commission, EC)、ECHA 與經認可的利害相關組織的專家們所組成,任務為提供與履行 REACH 與 CLP 的奈米物質法規有關的任何科學與技術性方面的非正式建議。ECHA 表示該小組也會在使用新方法記載奈米物質的內在特性中所得到的經驗,以及為了達成 REACH 要求的任務下,致力於促進與工業界的討論。

資料來源:奈米與其他新興化學技術網站,  
<http://nanotech.lawbc.com/2012/10/articles/international/echa-will-hold-webinar-on-reach-registration-dossiers-for-nanomaterials-and-creates-nanomaterials-working-group>

#### ● JRC 對於第二次奈米材料的法規審查的貢獻

作為執委會的內部科學服務,JRC 與其他執委會各署 DGs(Directorates-General)一同準備溝通文件。歐盟執委會(European Commission,EC)正式通過第二次奈米材料的法規審查。奈米技術有可能產生重大的技術突破,並促進經濟成長。該執委會認知此事實並提出計劃改善歐盟的法律,以確保奈米材料的安全使用。

JRC 積極提供歐盟制訂奈米材料領域的政策所需的科學證據,主要聚焦於促進整個歐盟內有統一和標準化的分析方法,提供參考物質,並改進和統一安全評估方法。JRC 與其他研究單位合作,從事開發和驗證方法來檢測和辨識消費產品中的奈米材料,如防曬霜、食品 and 食品接觸的材料,以及採用和優化奈米材料的危害評估的體外試驗方法。此外,JRC 進行實驗

室間的比對研究,維護代表性奈米材料的安全測試樣本庫,並開發奈米尺度的參考物質。在參與這項研究工作的同時,JRC 還積極參與其他工作:

- 參與相關工作小組,標準機構和委員會,包括歐洲標準委員會(European Committee for Standardisation, CEN)和國際標準化組織(ISO)的活動。
- 參與人造奈米材料的安全性評估有關的 OECD 委員會和工作小組。
- 協調會員國代表小組(歐盟國家協調者)以決定測試方法規則(Reg (EC) No 440/2008)中的奈米材料和其他化學品的測試方法和整體測試策略。

此外,JRC 已經建立並維護一個 JRC NANOhub 網頁(<http://www.nanohub.eu>),它是一個致力於奈米材料的物理、化學和毒理資訊管理的全面性 IT 平台。

資料來源:JRC 網站,

[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_activities/nanotechnology/jrc-ihcp-activities-contribute-to-the-commission-communication-on-the-second-regulatory-review-for-nanomaterials](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/nanotechnology/jrc-ihcp-activities-contribute-to-the-commission-communication-on-the-second-regulatory-review-for-nanomaterials)

#### ● 歐盟的奈米科技計畫:聚焦在消費者保護

大眾使用的日用品,從衣物到幼童玩具都會含有奈米物質。歐盟執委會忽視來自歐洲議會、消費者團體及非政府環保組織要求含有奈米物質產品的製造者,對其使用之物質的資訊要更加透明,並改善產前測試方法的要求。歐盟消費者協會針對向歐盟化學品管理署註冊含有奈米物質的產品之申報門檻仍然過高乙事表示遺憾。奈米物質雖然為消費者帶來許多潛在益處,但也對人體健康及環境造成新的威脅。根據專家的報告,暴露在奈米銀會造成抗菌效果會漸漸變成有抗藥性(即抗菌效果變差)。

歐盟消費者協會表示和其他化學物質一樣,「沒有數據就沒有市場」的原則也應適用於奈米物質,在未經安全的認證前,製造者可繼續將產品導入市場為一個令人憂心的問題。相對於創新和經濟發展,消費者權益和環境似乎又再度受到傷害。消費者和政府當局繼續存在對可常見於歐盟家庭及工作場所的奈米物質的無知情況,在消費者購買奈米產品前,應該被告知相關的資訊,且政府當局也需知道,以便能夠評估奈米產品的安全性,亦即我們亟需奈米產品的詳細資訊及註冊要求。

資料來源:Nanowerk 網站,

<http://www.nanowerk.com/news2/newsid=26950.php>

#### ● 非政府組織回應歐盟執委會對奈米物質的第二次法規審查

歐洲環境署和環境相關的非政府組織、消費者組織與貿易協會一齊對歐盟執委會於2012年10月3日發表的奈米物質第二次法規審查結論表達重大關切。

10月23日，在「給歐盟執委會的一封信」中，歐洲環境署與非政府組織對於歐盟執委會將工業利益而不是人體健康及環境保護放在優先位置的不一致性溝通文件提出主要疑慮。

歐洲環境署奈米物質與化學品政策辦公室的資深官員 Tatiana Santos 說，歐盟執委會無法利用此文件實施預防原則，一方面歐盟執委會的一個工作文件報告顯示暴露於奈米物質的確可能有對人體健康造成傷害的風險存在，但歐盟執委會卻利用目前已存在的不確定性而假設沒有數據時奈米物質即無傷害性，亦即沒有什麼作為。例如，歐盟執委會未能考慮到國際癌症研究機構與其他可靠的研究認定二氧化鈦及碳黑為可能致癌的奈米物質的最新研究結論，忽略這些研究導致歐盟執委會誤將這些物質認定為無害。

非政府組織聯盟承認現有的資訊收集計畫是不標準的。歐盟執委會並沒有利用這次審查機會提出建立社區性的奈米物質清單的工作，這樣的奈米物質清單是提供令人滿意資訊的唯一解決辦法，避免國家性的風險擴散，而無法讓所有歐洲公民同樣獲取他們所暴露的奈米產品資訊。並非所有歐洲國家已經有或正在計畫全國性的奈米物質註冊。最後歐盟執委會的審查完全忽略損害化學品註冊、評估、授權與限制法規(Registration Evaluation and Authorization of Chemicals, REACH)的漏洞，而將奈米物質視同一般物質。

歐洲環境署奈米物質與化學品政策辦公室的資深官員 Tatiana Santos 補充說，“由於缺乏奈米物質的註冊，導致 REACH 無法解決奈米物質的問題，事實上市場上已有很多奈米物質，但只有少數註冊，因大部份的奈米物質被視為與常見的化學物質類似。”此外，此法規審查忽視由數個歐盟成員國，非政府組織與歐洲議會提出修正法規以減少漏洞的要求。

今年初歐洲環境署支持國際環境法中心(Center for International Environmental Law, CIEL)，勞工組織、消費者、環境非政府組織和 9 個歐盟成員國提出採用“奈米補丁”的建議，以減少 REACH 的漏洞。此建議希望歐盟執委會在 2012 年 6 月提出“奈米補丁”法規，但歐盟執委會選擇忽視此提議，甚至拒絕在法規審查中考慮此項方案。歐洲環境署奈米物質與化學品政策辦公室的資深官員 Tatiana Santos 的結論指出，“歐盟執委會正失去管制奈米物質的領導地位。我們不能支持創新但卻忽視人體健康及環境保護，如果沒有民眾的支持，奈米技術是沒有前途的。”

資料來源：

<http://www.particleandfibretoxicology.com/content/9/1/5>  
<http://icon.rice.edu/>

## ● 中國學者對於奈米安全研究的呼籲-工業發展需要暴露調查與更嚴謹的法規

關於奈米安全研究，令人擔憂的事情(菜單)為：拿中國執行力不足的化學安全法規，加上其產品安全的污點記錄，再混合蓬勃發展的奈米技術工業的不確定風險。中國的研究學者在於北京舉辦的第六屆奈米毒理國際研討會中表示，解決這個複雜議題的方法在於

中國應展開更廣泛的安全性研究及加強合成奈米材料的法規管制。北京中國科學院國家奈米科學中心(National Center for Nanoscience and Technology, NNCST)副所長 Zhao Yuliang 說：「我們當然不願意讓安全問題成為奈米產品的貿易障礙，這是唯一使中國在奈米科技領域保有競爭力的方式。」

中國於奈米技術的投資金額在過去十年已迅速的成長，該領域的專利申請已超越歐洲與美國(見 Patent boom)。Zhao Yuliang 說：「相較於美國聯邦奈米技術資金的 6%，我們的投資金額只有 3% 是運用在安全性研究，而我們必須儘快改善這種情況。」奈米微粒是指直徑介於 1 至 100 奈米的微粒，其化學性質和其塊才不同，潛在毒性根據不同特性而變化，如大小、表面積及披覆層。

在 2009 年，學者聲稱奈米微粒為北京一座印刷廠內七名作業員的肺部損傷的主因，其中兩人後來已死亡(見 Nature 460, 937; 2009)。加州大學洛杉磯分校的奈米毒理學教授 Andre Nel 說：「也許實際上原因應歸咎於揮發性有機化合物，但類似的事件很容易會損毀剛起飛奈米工業的名譽」。然而，就目前而言，中國大眾對此仍無動於衷。大連理工大學的倫理學家 Wang Guoyu 研究調查指出，6000 名中國受訪者中有將近 80% 的受訪者表示他們並不擔心奈米微粒的安全。學者在會議中表示我們需要更嚴謹的安全性測試，特別是對於人體可吸收的奈米微粒產品，如食物及化妝品，該種奈米微粒具有特殊的顏色與組織。但工人在處理奈米物質的職場暴露可能存在很大的風險：中國的工作場所安全法規並未確實執行，且他們對處理的奈米微粒並沒有特定的限值。

Zhao 說：「目前主要的挑戰在於釐清是什麼特性造成奈米微粒的危害性」。為了解決那個問題，中國的研究員明年將連同歐盟、美國及巴西一起執行一項研究資金達 1300 萬歐元(1700 萬美金)，名為 Nanosolutions 的計畫，並依照材料特性、毒性研究及生物資訊數據建構一個奈米安全分類系統。初期將著重在 30 種左右的物質，如奈米碳管、二氧化鈦及銀奈米微粒，該研究團隊將利用高通量技術篩選(high-throughput screening)出最具毒性的奈米微粒，並探討奈米微粒在動物試驗中的生物效應。

這些數據可用來開發電腦軟體以預測其它奈米物質的潛在危害。這軟體對全世界的工業及管理機構來說是一個很有用的工具，計畫主持人赫爾辛基芬蘭職業健康研究所(Finnish Institute of Occupational Health)的教授 Kai Savolainen 說：「這個工具可以幫助工業從一開始就設計出安全的奈米材料」。

研究暴露在奈米物質環境中的工人可以得到更進一步的見解。麻薩諸塞大學盧維爾分校的專家 Dhimiter Bello 說：「中國的暴露濃度可能比西方工廠還要高，這樣的研究最適合將風險量化」。自去年來，中國國家奈米科學中心(National Center for Nanoscience and Technology, China)Chen Chunying 的研究團隊已開始監測三家具不同安全實務的工廠內奈米物質的化學暴露濃度。這些研究員希望他們的數據能幫助政府在制定工作場所的法規時能涵蓋奈米微粒。

Nel 說：「由於中國的出口產品越來越有可能夾帶著奈米技術，完整的法規不僅可保障人民，更能增進全球對於奈米技術的大眾接受度。」

資料來源：

<http://www.nature.com/news/nano-safety-studies-urged-in-china-1.11437>

## ● 澳洲工作安全委員會建議將奈米碳管歸類為有害化學物質

2012年10月22日，澳洲工作安全委員會發佈一則報告，標題為「奈米碳管對人類健康危害評估及分類」，此報告中亦列出了相關資料表。此報告建議應將多壁奈米碳管歸類為有害物質，除非毒性或是其他相關數據顯示某些特定形式的奈米碳管無害。

在澳洲工作安全委員會的奈米科技工作健康與安全計畫之下，澳洲「國家工業化學品申報及評估署」(NICNAS)準備此份報告。澳洲國家工業化學品申報及評估署針對奈米碳管的毒性進行廣泛的文獻回顧，得到的結論指出多壁奈米碳管可能會藉由延長或是重複吸入性暴露的途徑而對人體肺部造成傷害。此報告建議將奈米碳管歸類為重複或長期吸入暴露的危害及致癌性物質。

澳洲國家工業化學品通報評估署發現對於其它所有的測試終點而言，奈米碳管並沒有被歸類為有害化學物質，或是由於相關數據的不足而無法將其歸類為有害物質。該報告所列的資料表總結了所有關鍵性的發現，並且針對奈米碳管對於製造者、輸入者、經營商及從事、製造或是使用含有奈米碳管相關產品的從業人員所產生的影響進行討論。

資料來源：NOECT Blog 網站，

<http://nanotech.lawbc.com/2012/10/articles/international/safe-work-australia-recommends-classification-of-carbon-nanotubes-as-hazardous-chemicals/>

## ● 法國頒佈奈米物質的強制申報法規

今年二月，經歷多次會議程序後，法國政府頒佈了奈米物質的強制申報法規(Décret n° 2012-232 du 17 février 2012)，創了歐洲的首例。法規的目的在於收集奈米物質的有用資訊(如：特性、應用、毒理及生態毒理資訊)，以深入了解市場上奈米物質的生產、進口及市場分佈的量，並確保其可溯性。

該法令定義「奈米微粒物質」為奈米尺寸的工程物質，包含一次顆粒(primary particle)、聚集體(aggregates)或團粒(agglomerates)。這個解釋和歐盟(European Commission, EC)於2011年正式通過對奈米物質的解釋類似，也包含富勒希、石墨烯(graphene flake)及奈米碳管。該法令適用於單純奈米物質或奈米物質與其他物質的混合物，且從2013年五月開始，強制凡是上一年產生、散佈或進口超過100公克的奈米尺寸物質，皆需要於每年五月向法國國家食品安全環境勞工署(ANSES)提出申報，如果不遵守此強制登記制度則會處以罰款。

申報規定

該資訊由法國國家食品安全環境勞工局於2012年八月公布，需要申報的資訊內容為：

### 1. 申報人的身分

該申報的內容必須明確說明申報人及其在供應鏈(生產商、經銷商或進口商)的角色，及商業活動的種類。申報人在從事研究及開發行為時，在當奈米物質流入市場，即需要申報。

### 2. 奈米物質的種類

奈米物質的製造、使用及分佈特性資訊，包含：(1)該物質的化學鑑別。申報人必須指明：該物質獨立存在，或包含在混合物中，或與其他物質結合且使用時可能會被萃取或釋放出；(2)混合物的物理狀態(固態、液態、氣態或粉末)；(3)商品名稱；(4)平均微粒粒徑及量化此參數的方法；(5)微粒數目分布及量化此參數方法；(6)聚集(aggregation)及團聚(agglomeration)程度；(7)微粒的形狀及用以確認該參數的方法；(8)披覆物的描述；(9)REACH(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances)登記號碼(若該物質已被註冊)；(10)污染濃度(如適用時)；(11)結晶結構(如適用時)；(12)表面積及用於確認該參數的方法；(13)表面電荷(界電位及相對的pH值)。

### 3. 年度噸數

申報前一年度奈米物質製造、分布及進口量的資訊。

### 4. 物質的使用

申報人必須明確說明所有物質的預期使用。當奈米物質進入市場，必須陳述其商業名稱。也可選擇性說明該物質的使用產生的特性。

### 5. 指明接受奈米物質專業人士的身分

除了申請人的身分及物質的化學名稱外，所有報告的資訊都會自動列為機密。在奈米物質應用於研究及發展時，還可申請額外的保護措施以保護智慧財產權及防止對生意產生不利的影響。

此第一個國家級奈米物質的強制申報法規將於2013年在法國生效，為歐洲的先驅，比利時及義大利也提出了類似的報告法規及發展協調性的資料庫。在理想的情況下，這種一致性的數據庫的建置活動能幫助歐洲對於奈米科技發展的情況能更進一步了解，且能輔助REACH。

資料來源：

<http://www.safenano.org/KnowledgeBase/CurrentAwareness/InTheKnow/FrenchDecree.aspx>

## 2 奈米科技的標準制訂

### ● ISO 正在為人造奈米物質與含有人造奈米物質的產品準備標示指引

負責奈米科技的ISO TC 229 技術委員會正在準備自願性標示(voluntary labeling)的格式與內容，以標示人造奈米體(Manufactured nano-objects, MNO)與含有人造奈米體的產品、製劑與混合物；根據ISO表示，此指引為ISO/TS 13830:2011，它將提出在產品標示上加入「奈米」這個項目。歐洲標準委員會(European

Committee for Standardization, CEN) 首先發展這項指引，在 CEN 的標準下，該指引已涵蓋企業對員工以及企業對企業之間的溝通。然而在 2012 年 7 月的一個會議中，TC 229 決定聚焦在消費者標示的指引。其它的 ISO 指引文件將在未來談及更多種的商業溝通 (business communications)。

資料來源：

[http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue\\_tc/catalogue\\_detail.htm?csnumber=54315](http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=54315)

### 3 奈米材料的暴露評估

#### ● 新的研究指出奈米微粒並不會穿透皮膚

巴斯大學(The University of Bath)的研究學者對於藥用或化妝用的乳霜內含的奈米微粒會傳輸及傳遞活性成份到皮膚深層的說法提出質疑。奈米微粒是微小的顆粒，其粒徑小於人類頭髮厚度的百分之一，常應用在防曬乳及一些化妝品與藥用的乳霜中。巴斯大學的研究發現即使是最細小的奈米微粒，亦不會穿透皮膚表面。這些結論對設計奈米微粒作為可傳輸活性成份至皮膚深層的護膚乳的藥品研究人員及化妝品公司產生了一些影響。

然而，這些研究結果將可降低人們對潛在有害奈米微粒的安全疑慮，過去人們認為防曬乳含的奈米微粒會經由吸收而進入人體。本研究的方法是使用一種雷射掃描式共軛焦顯微鏡(laser scanning confocal microscopy)的技術，來檢測經螢光標記且大小在 20 至 200 奈米的聚苯乙烯微粒是否會被吸收進入皮膚。巴斯大學發現，即便是測試用的皮膚樣本用膠帶使皮膚外層產生部分剝離，奈米微粒仍無法穿透皮膚最外層，即角質層(stratum corneum)。

來自巴斯大學藥學系同時也是計畫主持人的教授 Richard Guy 說：「先前針對奈米微粒是否會穿透皮膚的研究得到了互相矛盾的結論，使用共軛焦顯微鏡可讓我們明確具體化及客觀評估奈米微粒在凹凸不平皮膚表面上的行為。儘管早期的研究已提出奈米微粒似乎會穿透皮膚，但我們的研究結果顯示奈米微粒實際上可能只是單純地沉積在皮膚樣本的皺褶深處。皮膚所扮演的角色是作為抵擋潛在危險化學物質的柵欄，並減少自人體流失的水分。我們的研究顯示皮膚很盡責地扮演好這角色，所以不知情的消費者也許會認為護膚乳所含的奈米微粒會攜帶活性成份至皮膚深層，而我們的研究指出事實顯然不是如此。」

這份發表於 Journal of Controlled Release 期刊的研究結果指出，設計新型的奈米微粒藥物配方並應用在皮膚上做長期藥物控制釋放是可行的，且可以持續傳遞活性成份，有潛力可以減少患者將藥劑塗抹在皮膚上的頻率。

資料來源：

<http://www.bath.ac.uk/news/2012/10/01/nanoparticles-skin/>

### 4 奈米物質的檢測

#### ● 利用量測技術及工作場所控制評估技術量測奈米科技製程中奈米微粒的排放

本篇報告的目的在於提供測量奈米微粒特性的方法及奈米微粒職業暴露的控制技術，並且收集許多工作場所中奈米微粒的排放與傳輸的相關測量數據。此研究調查了六種不同奈米科技製程中所產生的奈米微粒的特性及行為，並細分出九種過程以供量測之用。此報告並不包含奈米微粒的毒性評估，因此沒有針對奈米微粒暴露對人體健康的影響提出相關結論。

此研究利用即時監測儀器量測次微米及超微米微粒的數目、質量濃度分布、數目中間粒徑及肺泡區沉降表面積，使用的儀器分別為核凝微粒計數器、光學微粒計數器、DustTrak 光學量測儀、掃描式微粒電移動分析儀及奈米微粒表面積偵測器。非即時的分析工作包括利用掃描式及穿透式電子顯微鏡、能量分散式 X 光分析儀及熱光法元素碳分析法量測微粒的化學特性。纖維及非纖維微粒也包含在分析項目中。此研究報告的結果總結如下：

微粒的暴露與排放

1. 工作場所背景濃度量測的結果發現，在沒有操作相關奈米技術的情況下，工人會經常暴露在一個含有變動的次微米及超微米微粒濃度的環境中。此背景微粒暴露來自於普遍存在於一般環境中的微粒來源。因此，在進行微粒排放的特性化分析及奈米科技從業人員的奈米微粒暴露評估時，考慮微粒的背景濃度十分重要。針對九個不同的奈米科技操作環境中，粒徑範圍為 20-1000 nm (PNC<sub>20-1000nm</sub>)、30-3000 nm (PNC<sub>300-3000nm</sub>) 的平均現地背景微粒暴露數目濃度分別為  $5.5 \times 10^2 \sim 1.1 \times 10^4$  particles/cm<sup>3</sup> 及  $<1 \sim 37$  particles/cm<sup>3</sup>，而對於氣動直徑為  $<2.5 \mu\text{m}$  的微粒而言，其質量濃度為 1~25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
2. 在九個微粒排放點所測得平均微粒濃度值顯示，在七個採樣點中，PNC<sub>20-1000nm</sub> 之微粒及 PM<sub>2.5</sub> 的濃度值與現地微粒背景暴露濃度具有相同的數量級，而另外兩個採樣點的微粒濃度高了一個數量級。在五個採樣點中，PNC<sub>300-3000nm</sub> 之微粒有三個採樣點的濃度值與現地微粒背景暴露濃度具有相同的數量級，有一個採樣點的濃度高了一個數量級而另一採樣點高了兩個數量級。
3. 在不同奈米製造過程中次微米與超微米微粒的數目濃度及質量濃度有顯著的變化。7 個製程中，最大濃度的中間值較現地背景微粒暴露濃度高五倍或更多：PNC<sub>20-1000nm</sub> 有 5 個製成，PNC<sub>300-3000nm</sub> 有 2 個，PM<sub>2.5</sub> 有 5 個製成。
4. 由於背景微粒濃度的影響，相對於背景濃度的次微米與超微米微粒的最高濃度特性可做為一個需控制微粒排放的較佳指標，使用絕對濃度值較不適合。
5. 在六個奈米物質製程中，本研究利用掃描式微粒電移動分析儀(粒徑量測上限為 160 nm)量測微粒的數目濃度分布，結果發現在奈米物質製程中所排放出的微粒數目中間粒徑與背景微粒濃度分布之數目中間粒徑類似。這個結果顯示奈米物質製造過程中在微粒的排放與暴露評估工作上並非獨有超細微粒存在。



## 微粒評估建議

6. 在評估微粒的排放來源、奈米科技操作員的呼吸區暴露、偶發及背景微粒及微粒排放的控制效率時，可針對時間及空間的微粒數目及質量濃度進行特性量測。本研究結果顯示核凝微粒計數器、光學微粒計數器及 DustTrak 微粒量測儀共同使用可用來收集時間及空間的微粒數目及質量濃度數據。

7. 在進行微粒濃度量測時需對微粒的質量及數目濃度進行特性化量測，以考慮到利用與測試微粒特性不同的微粒進行儀器校正時所產生的誤差。舉例來說，利用以圓球微粒校正之光學微粒偵測器量測纖維微粒時，所量測到的數目濃度較低，而質量濃度量測可能較準。本研究利用電子顯微鏡量測奈米碳管時發現微粒的平均尺寸大於 10  $\mu\text{m}$ ，然而利用掃描式微粒電移動分析儀量測微粒的數目濃度時發現 PNC<sub>300-3000nm</sub> 微粒及 PM<sub>2.5</sub> 濃度高，但 PNC<sub>>3000nm</sub> 微粒低。本研究結果亦顯示利用 DustTrak 量測到的 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度與 PNC<sub>300-2500nm</sub> 的纖維化或非纖維化微粒數目濃度呈正相關性。Pearson 相關係數亦顯示微粒數目濃度與質量濃度呈現正相關性。

8. 此外，若有其他微粒排放或暴露的資訊需求，可利用濾紙或是靜電微粒採樣器進行採樣，再利用電子顯微鏡或是能量散射式 X 光分析儀進行分析。

9. 評估微粒的排放及暴露的嚴重度時可利用下列微粒控制值依序進行：

- 公司或實驗室室內控制限值：該限值低於現行法規限值時使用。
- 澳洲工作場所暴露標準：工作健康及安全規則規定從事某一作業的人員在工作場所的某一物質暴露量不可超過該物質的標準暴露值。
- 美國職業安全衛生研究所的容許暴露建議值。
- 工作場所的暴露建議限值：由實驗量測而得。
- 標竿暴露基準：考慮對人體健康的影響。
- 現地微粒濃度參考值：背景微粒基準值的特性量測結果。

10. 利用以下三個階段進行微粒評估。

**階段 1**：階段 1 為調查工作場所之標準工業衛生的方法，此方法著重於定性資訊的收集。收集此定性資訊的目的在於確定微粒排放的可能地點。此調查可用來了解是否需要進行階段 2 的量測工作。

**階段 2**：評估流程：階段 2 評估過程較簡單，不須使用離線微粒分析儀器，其評估過程如下：

- 在未操作奈米技術的情況下利用即時監測儀器量測微粒背景數目及質量濃度。此工作主要是用來區隔背景微粒濃度及待測之奈米微粒濃度。
  - (1) 繪製時間序列的微粒濃度數據。
  - (2) 計算平均現地背景微粒暴露數目及質量濃度，此值為現地微粒參考值。
  - (3) 確認微粒濃度的峰值，需排除介於現地 $\pm$ 微粒濃度參考值之間的峰值。
  - (4) 計算微粒現地背景微粒暴露的質量濃度峰值。
- 在微粒的排放點、工人的呼吸區間及操作奈米技術的範圍及抽氣設備中量測即時的微粒數目及質量濃度。

(1) 繪製時間序列的微粒濃度數據。

(2) 計算時間加權平均即時微粒數目及質量濃度。

(3) 確認微粒濃度的峰值，需排除介於時間加權平均即時微粒 $\pm$ 數目及質量濃度之峰值。

(4) 計算奈米技術製程中微粒數目及質量濃度峰值。

- 計算製程中微粒數目及質量濃度峰值對背景數目參考值的比值。
- 比較此比值與一般 偏離指導準則以作為是否執行階段 3 評估的依據。

一般偏離指導準則：在操作一個奈米技術的製程中，若發生下列問題則需進一步的評估：

(1) 短期的微粒排放或暴露濃度超過 3 倍工作天現地微粒參考值，並維持 30 分鐘以上。

(2) 單一峰值超過五倍的現地微粒標準值。

**階段 3**：評估流程：階段 3 評估流程重複階段 2 評估流程，並利用離線偵測儀分析微粒的化學組成及型態。分析出的微粒化學組成及型態可與即時監測儀器所得之數據做比較。階段 3 分析流程包括：

利用薄膜濾紙採樣器收集微粒或是利用靜電採樣器採集微粒於穿透式電子顯微鏡銅網上分析微粒，再利用 X 光繞射/掃描式電子顯微鏡或是 X 光繞射/穿透式電子顯微鏡分析。

利用澳洲工作場所暴露標準或是國外的暴露限值、經由實驗所得之工作場所暴露限值或標準暴露值所建議之採樣及分析方法。

利用可偵測最小微粒粒徑的掃描式微粒電移動分析儀進行評估。若是在奈米技術操作過程中所量測到的數目中微粒粒徑與背景微粒暴露值之數目中微粒粒徑有很大的不同，則表示有奈米微粒排出。這些微粒可能是超細微粒或經由團聚作用而形成的大粒徑微粒。

由於光學儀器的採樣及分析方法與其他標準方法不同，因此不要使用光學儀器來取代暴露標準或建議暴露限值的採樣及分析方法。光學儀器無法提供正確的質量濃度數據，而是根據微粒對光的散射來提供一個估計值。光學散射偵測法會受到微粒的粒徑、形狀及折射指標影響，不同來源的膠膠會產生不同的量測結果。

## 微粒控制策略的啟動機制

奈米技術操作過程中所量測到的微粒濃度峰值與現地微粒參考值的比值不超過偏離指引值時，不須改變微粒控制策略，然而當奈米物質為高潛在危險物質時，可能仍需改變微粒控制策略。階段 3 評估方法確認微粒濃度的偏離與奈米技術操作過程有關時，需考慮啟動奈米微粒的控制策略。控制策略的選擇，如工程控制或個人裝備保護，須根據量測到的暴露濃度，和(a)相關的微粒控制值或(b)任何已知或未知的奈米物質毒性來決定。

使用現地抽氣設備、排煙櫃、機械抽氣設備及操作密閉腔體皆可降低數個數量級的微粒濃度暴露或排放濃度。為了克服現地干擾及內在污染物釋放速率，對於一個熱製程的最低推薦捕捉速率為 0.25-0.5 m/s。為了控制微粒暴露量，最低捕捉速率須維持在 0.25

m/s，現地通風排煙櫃需設置於靠近微粒排放源處及現地工作人員操作位置，以去除人員呼吸區的微粒。

資料來源：

[http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/AboutSafeWorkAustralia/WhatWeDo/Publications/Documents/714/Measurements Particle Emissions Nanotechnology Processes.pdf](http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/AboutSafeWorkAustralia/WhatWeDo/Publications/Documents/714/Measurements%20Particle%20Emissions%20Nanotechnology%20Processes.pdf)

## 5 奈米物質的風險評估

### ● 奈米物質安全性的爭議問題

將氧化鋅微粒縮小至奈米尺度為奈米技術最早的應用之一，如此可使氧化鋅微粒在使用時不須額外塗敷膏狀塗料，這類的產品在近十年左右的使用上都沒有發生問題。但澳洲的一些激進份子仍無法認同這項記錄，因此他們要求廠商在含有奈米物質的防曬產品標籤上加上額外的說明，結果造成醫些自私的廠商利用奈米物質造成的恐慌獲利，特別標註其商品為“不含有奈米微粒”。更有一些固執的“奈米獵人”使用自己的方法進行奈米物質的測試，他們不只檢測奈米微粒，同時也檢測團粒及聚集的奈米微粒，亦即奈米微粒組成的非奈米尺度材料。此事引起澳洲防曬奈米技術業者一片譁然，但認為這是個算計謀略，因為除非施加很大的力量，否則這些團聚物不會分解為單個奈米微粒。

現在，澳洲的防曬油問題已造成全國瘋狂的討論，根據我讀過的一些新聞報導指出，這些問題已經使最近 FDA 的工作會議停頓，我相信我們的決策者有義務處理這些問題，但這可能會分散了他們現在正在努力進行的重要工作。

為了努力澄清，政策制定者想徵求製藥廠商的意見以進行討論，這些廠商利用奈米微粒來增加產品中的活性成分，亦即提高其有效性。是否有一個團體能更仔細的檢視他們的努力，或進行更密集的監督？以積極、專業的方法指引論述，並在沒有恐慌的情況下繼續向前走是可能較好的方法。

你也可以成為解決問題的一份子，利用事實和證據挑戰唱反調者，更重要的是，利用持續創新來證明他們是錯誤的。每當你讓一個安全、有效的奈米科技商業化，就可以解決問題，使生活更美好及保護環境，並使通往未來的道路更加光明。

資料來源：

[http://www.internano.org/content/view/full/716/251/?utm\\_source=newsletter&utm\\_medium=email&utm\\_campaign=nmw20120912](http://www.internano.org/content/view/full/716/251/?utm_source=newsletter&utm_medium=email&utm_campaign=nmw20120912)

### ● 奈米技術的環境影響

近期在材料科學與奈米科技上的進步帶領了無數的發展，也促使學者開始研究奈米材料對於環境及人類健康的影響。在過去數十年中，人們越來越關心奈米材料可能對於環境及人體健康造成的不良影響，同時奈米材料也可改善環境，特別是應用於水質的改善方面。環境問題是一個複雜且多變的現象，需要多

維分析與解決方案。物理學家試圖了解奈米材料與生態系統間基本的物理交互作用，並且使用物理、材料和物理化學的原理及技術發展靈活的方法以了解此作用。

世界上有 11 億人口無法得到足夠的安全水，使用較低的成本供應足夠的淨化水成為世界各地的一大挑戰。近年來廣泛使用的水質淨化方法為化學密集處理法，此方法相對較昂貴並會對環境造成傷害，並且不適用於非工業化的世界。以奈米材料為基礎的技術、吸附劑和催化劑可開發出新的、對環境無害的水處理方法。以下有三個主要應用於奈米材料的方法：污染物的感測及檢測、污染物的處理及整治，及最後的污染預防。奈米材料也被應用於提升薄膜分離的過程，使其有較大的選擇性及較低的成本，然而奈米材料應用的成功與否需要高度控制奈米微粒(nanoparticle, NP)的流動性、反應性以及最好對污染物具有選擇性。

未知的生態效應、環境穩定性、防垢特性、低偵測極限、高成本、與再生及環境沉積極限的顧慮，限制了許多常用的奈米材料於水處理的大規模應用，例如奈米零價鐵、二氧化鈦奈米微粒、奈米碳管和沸石。高分子化合物化學的發展，如樹狀聚合物的合成提供了改善及發展有效的水淨化過濾程序的機會，以去除不同的有機溶液和無機陰離子。

Battacharya 正在發展策略以擴大樹狀聚合物於環境整治的應用範圍。近期的研究開發了使用樹狀聚合物分散漏油，可解決石油工業在海上作業時常發生的環境危害，這些聚合物的疏水性分子內部可提供足夠的空間將疏水性油分子進行再分配。地球上有 70% 都被水覆蓋，但只有 3% 可供人類使用，更糟的是，在發展中的國家有 80% 的疾病都跟水有關，因此在發展可提供乾淨飲用水的技術外，也必須建立法規及能使大眾接受的飲用水奈米科技處理技術。另外，對這些奈米材料進行生命週期的風險和效益評估是相當重要的。

資料來源：

<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3096>

## 6 活動訊息

### ● 建立奈米化藥品相關安全保護規範與風險評估管理策略之業者座談會

活動時間：2012/11/30~2012/11/30


與會地點：115-61 台北市南港區昆陽街 161-2 號藥妝大樓 B201 會議室

主辦單位：國立成功大學

## 附錄五 101 年環境奈米科技論壇活動

## ● 問卷調查共兩頁

101 年環境奈米科技論壇  
論壇調查問卷

各位貴賓，您好： 非常感謝您參與本次「101 年環境奈米科技論壇」，希望此次論壇能讓您有豐富之收穫。為使未來論壇的內容規劃及服務品質更加完善，請您依本次參與的感受，提供寶貴的意見與建議。 環保署永續發展室 交通大學環工所	
項目	內容
背景資料	服務機構類別 <input type="checkbox"/> 學術單位 <input type="checkbox"/> 產業界 <input type="checkbox"/> 公務機關 <input type="checkbox"/> 一般民眾
	如何得知論壇參加資訊 <input type="checkbox"/> Email <input type="checkbox"/> 公文 <input type="checkbox"/> 環保署內部訊息 <input type="checkbox"/> 環境奈米科技知識平台網站訊息 <input type="checkbox"/> 奈米展攤位 <input type="checkbox"/> 朋友告知 <input type="checkbox"/> 其他 _____
	參加論壇的動機(可複選) <input type="checkbox"/> 取得認證時數 <input type="checkbox"/> 自我學習成長 <input type="checkbox"/> 被指派參加 <input type="checkbox"/> 與業務相關 <input type="checkbox"/> 被議題或論文名稱吸引 <input type="checkbox"/> 期望與各界菁英進行交流 <input type="checkbox"/> 其他 _____
	過去是否曾參加過本論壇 <input type="checkbox"/> 是( __ 次) <input type="checkbox"/> 否
論文內容	整體論壇議題深淺度 <input type="checkbox"/> 非常恰當 <input type="checkbox"/> 恰當 <input type="checkbox"/> 沒意見 <input type="checkbox"/> 普通 <input type="checkbox"/> 艱澀難懂(如: _____)
	圓桌會議安排 <input type="checkbox"/> 非常滿意 <input type="checkbox"/> 滿意 <input type="checkbox"/> 沒意見 <input type="checkbox"/> 不滿意 <input type="checkbox"/> 非常不滿意
	論文進行的方式 <input type="checkbox"/> 非常滿意 <input type="checkbox"/> 滿意 <input type="checkbox"/> 沒意見 <input type="checkbox"/> 不滿意 <input type="checkbox"/> 非常不滿意
	課程時間上的安排 <input type="checkbox"/> 過長 <input type="checkbox"/> 適中 <input type="checkbox"/> 過短 <input type="checkbox"/> 沒意見(建議 _____)
行政服務	主講人演說清楚且易於了解 <input type="checkbox"/> 非常同意 <input type="checkbox"/> 同意 <input type="checkbox"/> 沒意見 <input type="checkbox"/> 不同意 <input type="checkbox"/> 非常不同意
	論壇整體的安排情況(包括：會議場地設備、午餐安排、服務人員態度…等) <input type="checkbox"/> 非常滿意 <input type="checkbox"/> 滿意 <input type="checkbox"/> 沒意見 <input type="checkbox"/> 不滿意(_____) <input type="checkbox"/> 非常不滿意(_____)
實際成效	新增 QR Code 可掃描下載論文集方式是否讓您感到便利  ←QR code <input type="checkbox"/> 非常同意 <input type="checkbox"/> 同意 <input type="checkbox"/> 沒意見 <input type="checkbox"/> 不同意 <input type="checkbox"/> 非常不同意
意願	您認為論壇內容對於您的學習是否有助益(包括：提昇專業能力、解決工作問題…等) <input type="checkbox"/> 很有效益 <input type="checkbox"/> 有些效益 <input type="checkbox"/> 普通 <input type="checkbox"/> 沒效益
	未來若有相關的論壇 <input type="checkbox"/> 我不願意 <input type="checkbox"/> 我願意 收到相關論壇的訊息，請您留下聯絡資訊： 姓名：_____ 電話：_____ E-mail：_____
	針對本次訓練論壇議題內容，您的寶貴建議或意見：

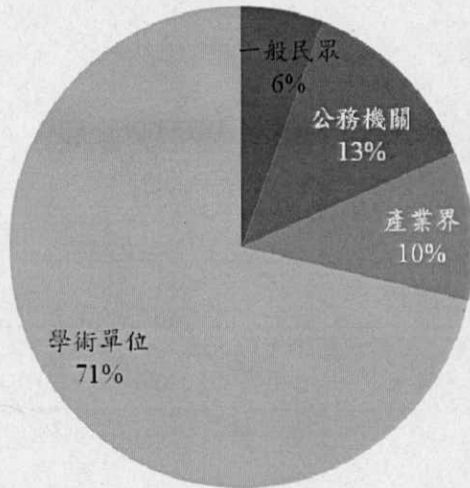
(請續填背面)

除了本次論壇的議題外，您還想瞭解哪些議題內容：

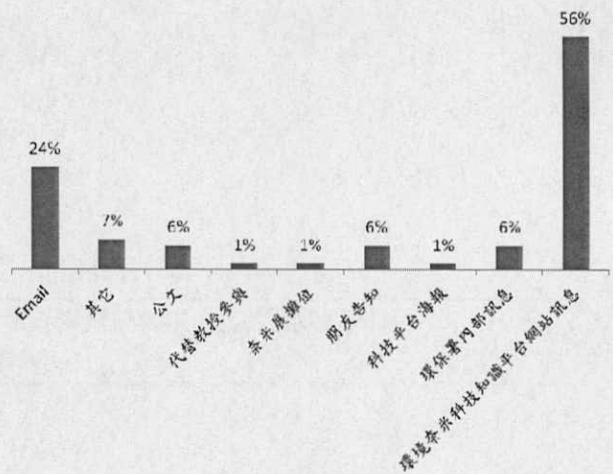
~~~~ 問卷到此為止，感謝您撥冗填寫，請將填妥之問卷交還給工作人員 ~~~~

~~~~ 非常感謝 ~~~~

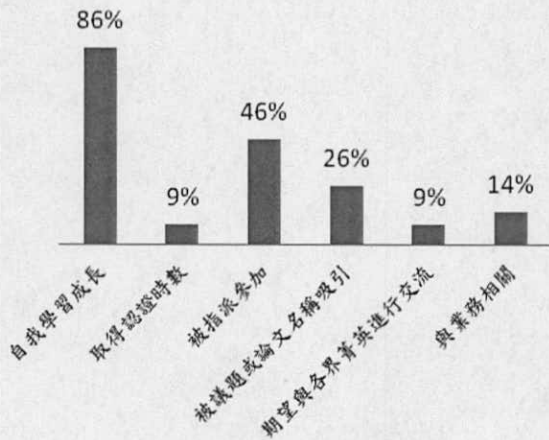
● 問卷調查結果(有效問卷共 70 份)



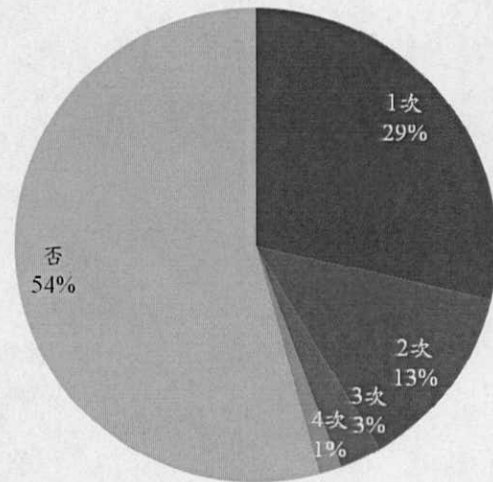
背景資料-服務機構類別



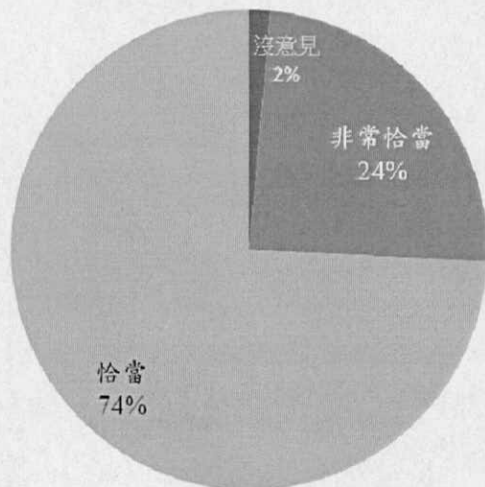
背景資料-如何得知論壇參加資訊(可複選)



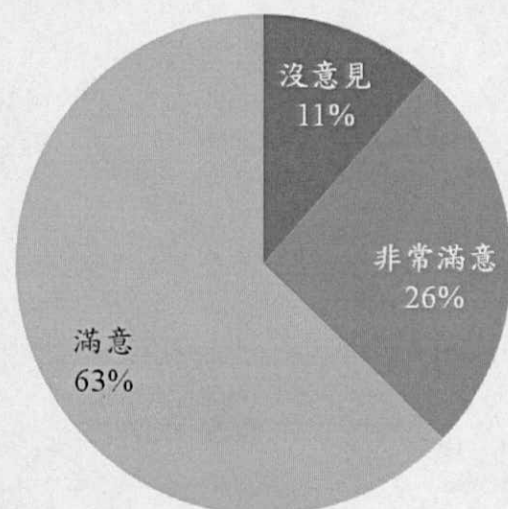
背景資料-參加論壇的動機(可複選)



背景資料-過去是否曾參加過本論壇

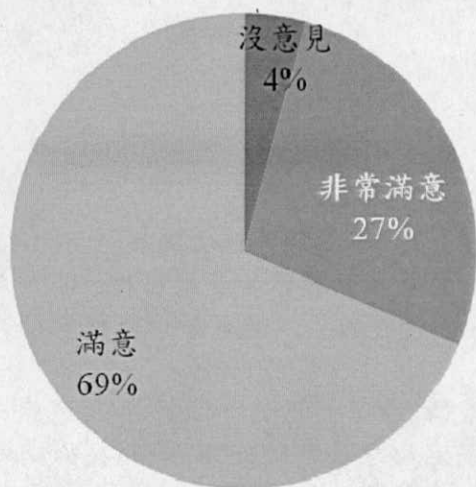


論文內容-整體論壇議題深淺度

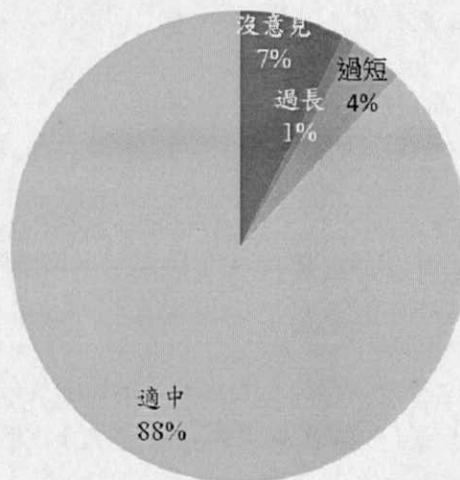


論文內容-圓桌會議安排

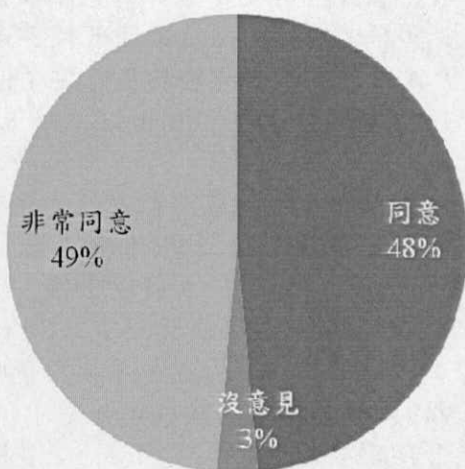




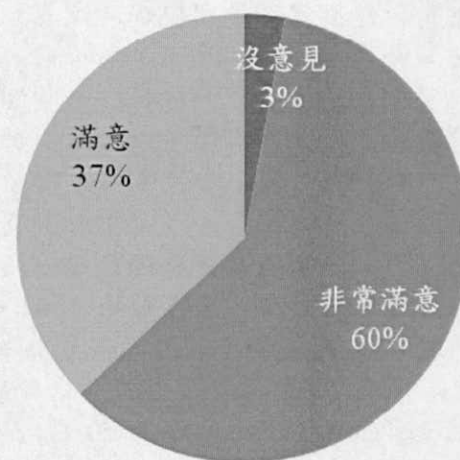
論文內容-論文進行的方式



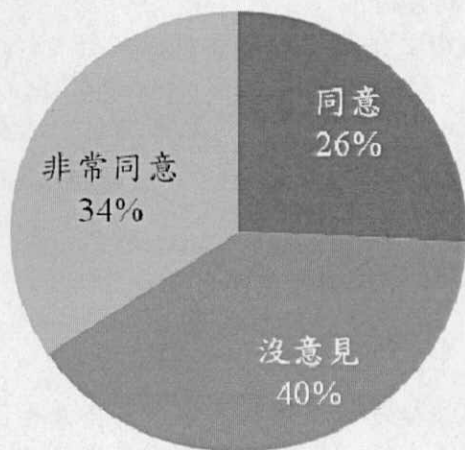
論文內容-課程時間上的安排



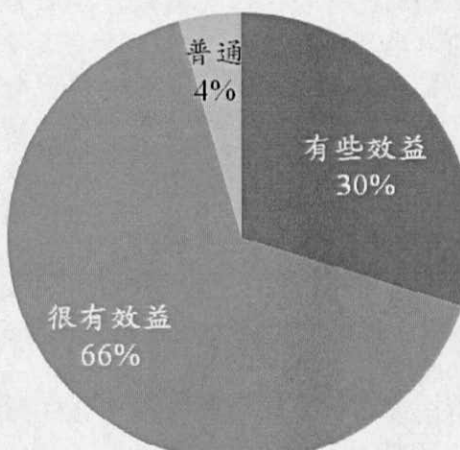
論文內容-主講人演說清楚且易於了解



行政服務-論壇整體的安排情況(包括:會議場地設備、午餐安排、服務人員態度...等)



行政服務-新增 QR Code 可掃描下載論文集方式是否讓您感到便利



實際成效-您認為論壇內容對於您的學習是否有助益(包括:提昇專業能力、解決工作問題等)

● 論文精華整理

圓桌會議共六篇及論文共八篇

議題: 2012 年環境奈米科技論壇

主講人: 勞工安全衛生研究所 林進基所長

演講內容精華:

依據行政院產業科技策略會議(SRB)議題結論,應建置奈米環境、健康與安全(EHS)共同平台,規劃進行風險評估、風險管理、風險溝通;並配合政策,永續發展奈米科技,探討與評估奈米製程可能造成之健康影響,研究奈米製程控制與防護技術,以避免奈米科技影響勞工健康。

奈米國家型科技計畫應健全發展,需要包含勞委會(職場安全健康)、環保署(綠色奈米計畫)、衛生署(生醫之應用與法規管理)、原能會(放射性癌症診療及應用)、經濟部(技術處發展產業技術、工業局推動奈米產業標檢局負責計量標準)、中科院(材料及製程技術發展)與國科會(科技研究暨人才培育)等等的跨部會分工合作。

透過各部會的合作開發,如環保署的廠區內環境衝擊影響評估,勞委會的職場奈米製程暴露與控制、健康風險管理與現場改善,教育部建立實驗室暴露控制及宣導,衛生署串聯勞健保資料、發展健康風險管理技術,國科會的研發成果與業界之橋接,以及經濟部輔導產業推動製程安全及健康管理,提昇奈米量測技術標準等等,以確保奈米科技發展保障安全健康環境。環保署、衛生署與勞研所所組成的環境健康安全(Environment、Health and Safety,EHS)團隊亦致力於評估、降低與控制奈米微粒對環境、健康與安全方面的影響。

勞研所至今已有許多成果,包含(1)製程安全:奈米微粒的最低發火能量降低,爆炸強度為微米級的五倍,奈米微粒更易燃易爆,須注意表面電荷累積及靜電;(2)於 2009 年發表第 1 篇奈米爆炸 SCI 學術論文,至今發表 4 篇(全球僅 7 篇),並於 2011 年應邀於美國波士頓「第五屆奈米科技-職業環境衛生國際會議」報告「空氣輸送奈米金屬安全速度之爆炸研究」(20 餘國 600 多位產官學代表參加);(3)個人奈米粉塵採樣器,為勞工暴露評估利器,並獲得美國發明專利(US 8,136,416 B2, 2012 年 3 月 20 日),目前正與多家國內外知名廠商洽談技術轉移中,將有助於推廣應用於勞工作業環境;(4)保護勞工的健康,包含辦理勞工健康危害調查、發展防護技術並確認效果,並將與美國合作測試化學氣櫃之捕集效率。已對日本技術移轉研發之氣櫃,另與美國正洽談授權事宜;(5)輔導業界與研究單位加強作業管理,編撰「奈米技術實驗室暴露控制手冊」,未來辦理事項包含辦理實驗室現場輔導,宣導控制與防護,與法國環境及風險研究所(INERIS)技術合作,並與歐盟建立管道推展防護控制技術。

勞研所的未來研究願景包含(1)研發完整火災爆炸防止技術並推廣,以確保製程安全,如運送之防爆與緊急應變,以及避免生產時混合攪拌、分離過程造成火災爆炸;(2)精進暴露評估技術,以提高暴露評估的成效,包含奈米特性對量測結果之影響、作業人員暴露調查、逸散控制有效性評估與防護控制技術開發;(3)強化健康管理工具,進行流行病學研究與健康風險管理,如建立勞工健康危害生物指標與持續追蹤及建立世代資料庫。

議題: 衛生署於奈米 EHS 議題中所扮演之角色-「奈米在生醫之應用與法規管理」

主講人: 衛生署科技發展組 郭士維 博士

演講內容精華:

在衛生署奈米國家型科技計畫-EHS 跨部會合作中,衛生署扮演著探討與釐清奈米產品對健康安全影響的角色。奈米產品的產生,分成送審與不送審兩類,但無論是否送審,都需要相關法規的規範,而規範訂出後,是否有能力執行則需要足夠的檢測能力才能審查奈米產品是否通過或祭出罰則。因此,相關法規與檢驗能力為奈米產品安全及法規管理的重要環節之一。

民國 98~100 年的奈米風險管理架構為,將產品分成食品領域、藥品領域、化妝品領域與



醫療器材領域，然後針對法規研究、安全風險與檢驗技術進行研究。

法規研究方面，已針對食品領域蒐集並翻譯 56 篇各國奈米食品(含包材容器具)之使用範圍、市售產品資訊、科學證據、安全風險資訊之相關文獻，並已彙整 1990 至 2012 年國際間對於奈米材料運用於食品之相關管理政策(含標示制度)，翻譯 USFDA 產業指引草案並納入專家會議議題討論，並依據專家會議決議，修正完成「奈米食品安全性評估方法」草案與流程圖。另外也針對藥品、化妝品及醫療器材等領域，收集並彙整美國(FDA)、歐盟(EC and EMA)及國際標準組織(ISO)等最新之奈米化藥品相關安全保護規範與風險評估管理資料，成立專家核心小組，召開會議，辦理化粧品及醫療器材之奈米專家交流座談會、奈米法規管理研討會，邀請國外學者演講相關議題，以及撰寫管理法規研究成果報告。

安全風險方面，已成功建立奈米食品原料之體外安全性評估模式；為建立奈米化藥物之細胞毒性分析平台，已選定醫用顯影劑--奈米氧化鐵為標的，進行細胞毒理相關研究，並在 62.5 $\mu\text{g/ml}$  的濃度下發現細胞凋亡的現象，推測可能為活性氧(ROS)反應途徑所致，研究持續進行以釐清其毒性機制。

檢測技術方面，已利用掃描式電子顯微鏡、原子力學顯微鏡、雷射掃瞄共軛焦顯微鏡及 X 光繞射儀等儀器，進行市售防曬乳中奈米二氧化鈦及氧化鋅微粒之粒徑檢測技術探討，將建立市售奈米產品粒徑量測參考檢驗方法。「市售奈米藥品品質監測」之自行研究計畫預定抽驗市售 15 項奈米藥品，進行品質檢驗，包括鑑別、含量測定、含量均一度、溶離度、平均粒子大小等。實際抽得檢體 8 項，其中有 2 項已完成檢驗，品質均合格。已完成 6 件奈米食品包材(如砵板、保鮮盒)之材質鑑別與溶出試驗，僅有 1 件符合奈米性。建立奈米中藥(刺五加)指標成分之高效液相層析檢驗方法，比較各種研磨條件下之指標成分含量差異。另外亦參考 ISO 13014:2012 建議的幾項物理化學特性參數，正進行奈米性檢驗方法之研究。檢測技術也包含奈米粒子暴露腔系統與微晶片電子顯微鏡樣品槽技術平台等。

民國 101 年至 103 年調整管理架構，以法規研究、安全風險與檢測技術作為三大方向，針對食品領域、藥品領域、化妝品領域與醫療器材領域作管理，期以增進管理效率與效能。

**議題：**負責任發展奈米科技 平衡“機會和風險”

**主講人：**工業技術研究院 奈米科技研發中心 宋清潭

**演講內容精華：**

奈米產品生命周期與風險可由產業價值鏈、安全性資料需求與潛在暴露風險建立架構，產業價值鏈包含材料生產(危害與暴露評估資料)<sup>1</sup>、產品製造[材料安全資料表(MSDS)]<sup>1</sup>、產品銷售(產品標示)<sup>2</sup>、消費者使用(產品標示)<sup>3</sup>與廢棄/回收[MSDS 與產品標示]<sup>3</sup>，這五個環節的安全性資料需求如括號內所示，而潛在風險暴露又可分為職業暴露安全、消費者接觸/健康風險與環境暴露危害(分別以上標 1、2 與 3 標示)。

根據美國陸軍工程研究及發展中心(US Army Engineers Research and Development Center)的資料顯示，新興奈米物質已大量出現，而環境健康安全(Environment, Health and Safety, EHS)的數據起步較晚且產量較少較慢，但已大幅增加，但是經管制機構(regulatory agency)分析過的 EHS 數據量則起步更晚更少且更慢，這樣的差距造成了所謂的知識缺口。

ICON nanoEHS 虛擬期刊(Virtual Journal)的數據顯示，在西元 2000 年至 2011 年間，有關 EHS 議題的工程奈米物質期刊論文有 3958 篇，2011 年研究的奈米物質有 889 種，其中氧化物、金屬與碳佔了其中的百分之六十一。

工業技術研究院與日本的 AIST(Advanced Industrial Science and Technology)合作交流，收集並編輯國際奈米風險資訊，編撰台灣奈米風險快訊，從 2011 年 3 月開始發行，每月定期對外發表，目前共發表 18 期，內容包含國際間關於奈米風險管理、政策、國際標準、市場動向、EHS 研究等最新資訊整理。

奈米風險的相關文章亦刊登於台灣奈米會刊的奈米安全專欄中，如奈米材料風險管理政

策現況(No.28 March 2012)、我國奈米科技風險管理現況與發展(No.26 Sept. 2011)、安全性資料對產品的重要性(No.22 Sept. 2010)與奈米技術產品的標示(No.21 June 2010)等等，電機電子工程師學會的奈米科技雜誌(IEEE Nanotechnology Magazine)2012年六月刊的第十五頁到第十九頁也有刊載”台灣的奈米風險管理(Nanorisk Governance in Taiwan)”。

我國的奈米風險管理架構為，從 ISO/TC229、IEC/TC113、OECD/WPMN 與 WPN 蒐集奈米風險管理的資訊，再分成奈米標準(標檢局-台灣奈米標準技術諮議會)、消費者保護(工業局-奈米標章)與環境、健康與安全議題(環保署/衛生署/勞研所跨部會合作)三部分。工研院也於 2011 年 3 月發表中文版的”台灣奈米科技發展風險管理分析”，並於同年 8 月發表英文版，說明奈米風險管理立場，與分析國內外奈米風險管理，評估台灣奈米科技發展風險管理的方向重點與具體建議，提供政府施政參考

我國需要的奈米科技風險管理政策包含成立奈米風險管理權責機構、聚焦在奈米粉體風險管理、奈米技術產品的生命週期風險評估、奈米材料申報、建立國際對話管道以及倫理、法律與社會意涵等面向，以管理奈米科技的風險。

### 議題：奈米物質源頭登錄發展

主講人：財團法人安全衛生技術中心 李政憲處長 (交通大學環工所 蔡春進教授代為報告)

#### 演講內容精華：

國際間持續發展對奈米運用與安全研究的同時，已陸續展開源頭登錄管理與資訊提交要求。歐盟 ECHA 於 2011 年 10 月已通過採用奈米材料的定義並於 REACH 中註冊奈米物質，REACH 法規並實施計畫(RIP-oNs)以辨識、檢視與評估奈米物質。美國在 2010 年 10 月將奈米碳管視為新化學物質，須進行產製前 90 天申報，2011 年發佈重大新用途規則 (SNUR)、奈米材料測試指引及資料蒐集的規範強制要求廠商提交危害資訊。法國頒佈奈米申報法令，廠商 2013 年 5 月前須回報奈米產品於 2012 年間生產、進口和經銷的奈米材料，任何生產、經銷及輸入 100 公克以上的奈米材料都須通報。澳洲國家工業化學品通報評估署 (NICNAS) 於 2009 年通過相關規範改革，於 2011 年 1 月 1 日起強制實施申報規定，提出新化學物質的資訊提交要求，強化工作場所內奈米材料健康和環境安全。聯合國國際化學品管理方針(SAICM)訂出 2020 年的目標“減少化學品在製造及使用過程中對環境及人體健康的負面衝擊”，2012 年九月的第三屆聯合國國際化學品管理大會上(ICCM3)，新增奈米科技及產製奈米材料於 SAICM 的全球行動計畫(Global Plan of Action, GPA)中，並通過數項決議案加強推動奈米安全管理。

我國方面，截至 2012 年 9 月，建立我國化學物質源頭登錄法源依據(勞工安全衛生法第 12 條及毒性化學物質管理法第 7-1 條)目前仍在修法及立法程序中。2012 年 4 月 18 日行政院勞工委員會發佈之「既有化學物質增補提報作業要點」，供廠商參與增補提報，以更新我國既有化學物質清單(初稿)，既有化學物質增補提報作業指引新增附錄六奈米物質。2012 年 8 月完成廠商增補提報作業。由於我國尚未建立法源依據，考量國際發展進度、物質提報作業自願性質、及廠商配合提報能量，本次僅以提報物質運作是否為奈米規格?(是/否)，以作為後續追蹤發展之依據，提醒及提升廠商對於奈米物質運作的關注。

我國已於民國 100 年收錄完成國內既有化學物質清單初稿，共計 64,200 筆化學物質，原清單初稿並未包括奈米調查。本(101)年展開既有化學物質增補提報作業，由於規定已收錄於清單初稿的物質無須再進行增補提報作業，故部份物質如銀、鐵、二氧化矽、二氧化鈦等可能具有奈米級尺寸運作的物質無須進一步提供是否為奈米尺寸的運作資訊。運用增補作業進行先期調查的成果包含，本(101)年既有化學物質增補提報作業新增收錄了超過 2,000 筆的化學物質，這些物質進行增補提報時須選擇該物質運作是否為奈米尺寸。增補作業共計收錄 26 種奈米物質，但這些增補物質均未列於 OECD 列出之 13 種工程奈米物質(2010 年 OECD)。提報結果方面，增補提報選填奈米規格的物質來源均為「輸入」，各項物質年運作量均未達 1 公噸/年。

我國國家化學物質清單(初稿)對於奈米級物質運作提報尚未完整掌握。我國源頭登錄管理相關法源修法持續進行中(包括勞工安全衛生法及毒性化學物質管理法)，建議考量國際作法逐步將奈米運作納入，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。建議依 precautionary 精神，提升利害相關者對奈米可能潛在危害的重視與推動自主安全管理。

**議題：**利用奈米科技去除水中的新興污染物

**主講人：**國立中山大學 環境工程研究所教授 & 新興污染物研究中心主任 楊金鐘

**演講內容精華：**

在水中發現到的先前未偵測到的化學物質，或是在非預期的偵測等級下發現的化學物質，因為它們的存在、出現的頻率或是來源是否會對人體健康與環境造成危害尚未明瞭，這類化學物質通常會被稱作“新興污染物(Contaminants of Emerging Concern, CECs)”。

地球上的所有大洲都有面臨到缺水的問題，約有 12 億人口生活在缺水的地區，5 億的人口瀕臨缺水的窘境。而目前已在許多的環境媒介中(包含水環境)發現到多種新興污染物。此外，高科技工業[如半導體、薄膜電晶體-液晶顯示器(TFT-LCD)等等]需要非常大量的超純水(ultrapure water)，許多其他的工業也需要可靠的乾淨水源供給，像是給水工業、農業、養殖業等等。因此，對於廢水處理與水質淨化有極大的需求。如何提供足夠且乾淨的水來供應生活與工業使用，已成為人類的嚴峻挑戰。

可用於處理新興污染物的技術包含高級氧化技術(Advance Oxidation Processes)、化學混凝(Chemical Coagulation)、薄膜過濾(Membrane Filtration)、生物處理程序(Biological Treatment Process)、吸附/離子交換(Adsorption/Ion Exchange)與其他新穎處理程序等等，其中新穎電化學技術的焦點為楊金鐘教授發表的“同步電混凝及電過濾程序(Electrocoagulation and Electrofiltration, EC/EF)”[發明專利(ROC Patent No. 229656 (2005))]，EC/EF 搭配合適的管狀複合薄膜的優點為，處理容液不需前處理、不需要額外添加化學物質、污泥產量少以及滲透品質良好(good quality of permeate)。

EC/EF 結合管狀複合薄膜處理程序可處理多種類型的廢水，包含 Oxide-CMP (Chemical Mechanical Polishing)與 Cu-CMP[Yang and Tsai (2008)]廢水、含有二氧化鈦的的廢水、TFT-LCD 與 STN-LCD(超扭轉向列型-液晶顯示器)廢水、含有砷及過氧酸鹽(研究中亦顯示，EC/EF 結合  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  管狀複合膜對濃度為 10mg/L 的過氧酸鹽的去除率可達到 96%以上)的廢水、含有環境荷爾蒙的廢水、含有藥物的污水、地下水與自來水等等。

**議題：**奈米計量在環境、健康和安全的發展趨勢

**主講人：**何信佳 (工研院 量測中心標法組 奈米與力學研究室)

**演講內容精華：**

目前全球奈米發展的趨勢在 The European Commission's (EC) Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS)徵求專家進行化妝品中奈米物質的安全性評估(2012.8.31)。包括以下內容：特性、化學組成、系統毒性、人體暴露(包含吸入)、體外及其他接觸方法、健康風險評估等。在 NIST 科技研究中，隨著技術的進步，研究的微粒尺度由釐米、微米至奈米，奈米標準與檢測發展趨勢有能源、環境、健康、安全及製造、特性及方法、光電及電漿、材料及化學、理論及模式、電力、磁力、機械與生物技術，其中最主要的部分為為能源、環境、健康與安全及製造。

在 NML 計量技術計量與風險管理分析中，首先要實現統一 SI 單位標準，確保國際等同；並建立標準系統提供儀器校正與 EHS 相關技術(預計有 4 套系統，8 個項目)，包含產出量測標準方法及產出參考物質方法。最後驗證奈米銀參考物質：根據 ISO Guide 34，研製驗證奈米銀參考物質，作為儀器校正、量測技術等同之標準傳遞，以協助毒性測試方法、物質風險評估及發展風險管制之框架。

奈米技術在各範疇仍有很大的挑戰和很長的路要走，其產業、法規及國際貿易都將聚焦在消費者與環境的健康安全，而環境、健康和安全的基礎是架構在量測與特性描述的標準上，因此急需擴大奈米尺度之量測專業知識和增進先進的儀器和技術，其基本原則為可重複性及再現性，未來奈米技術計量標準計畫將持續在政策、標準和計量，並與國際接軌、協調。

**議題：**奈米微粒對細胞毒性及生物標記之篩選技術建立

**主講人：**闕斌如 教授(國立中興大學生物醫學研究所)

**演講內容精華：**

在過去的幾年中，奈米微粒對人體健康及環境所引發的危害逐漸受到重視，如在 Service (2003) 的報告提及奈米材料是具有毒性的。因奈米微粒的小體積，加上其特殊的物理-化學性質都可能在生物體中產生不良的影響，而這些特殊小尺寸的奈米物質對人體及環境造成什麼樣的危害，以及如何產生危害，也就成為目前最重要的研究課題。但在奈米物質的毒性檢測技術上，目前仍未有一套標準及可信賴的檢測方法。延續過去在檢測奈米毒性的研究，並建立本國奈米微粒細胞毒性及生物標記之篩選技術，本團隊希望開發符合 OECD 之細胞電阻 (CI) 檢測技術，並建立生物分子標誌，以用來評估奈米微粒對細胞直接傷害之危害性。

一般而言，要瞭解一種物質對生物體的影響的研究，第一步就是利用體外細胞株為實驗模式，因為相較於動物實驗而言，體外細胞株研究容易控制實驗環境的條件，實驗本身也容易被重覆，實驗所需時間及經費都較動物模式來得經濟，再加上並沒有動物權或道德上的壓力，目前已被認定為一種取代動物模式研究最適當的實驗系統 (Lewinski et al., 2008)。但由於奈米微粒的物理化學性質常限制了體外細胞株毒性的檢測方法，並加上傳統的檢測方法大多仰賴染劑或指示劑的運用，但這些染劑或指示劑經常會與受到奈米微粒的干擾，而導致許多不一致及矛盾的結果，因此新的檢測方法建立，首要條件一為避免染劑或指示劑的使用。因此發展出一套不會被奈米微粒特性影響的毒性檢測方法，就成為目前的研究重點。

本計畫以細胞連續生長分析儀分析奈米微粒所產生的細胞毒性，希望能建立新型細胞毒性測試方法，來取代傳統方法的不簡便性，以及一般染色法常發生的容易與奈米微粒產生干擾的特性。在研究中以不同的細胞株做細胞毒性的探討，完成以不同細胞毒性分析法測試不同粒徑之奈米金溶液對不同的細胞株的毒性探討。在細胞連續及即時生長分析法的結果顯示，細胞生長因奈米金而被抑制，並隨著奈米金濃度增加，其對細胞生長抑制的影響也愈明顯；但不同濃度的奈米金在不同細胞株中卻有著不同程度上的細胞毒性。

**議題：**水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究

**主講人：**施養信 教授(國立台灣大學農業化學系)

**演講內容精華：**

目前全世界對奈米材料在水體環境中的流佈特性與宿命反應的相關研究相當重視，已經著手開始研究。不同於在大氣環境中的傳輸流佈特性，奈米材料在水體環境中的流佈與宿命反應受到水體環境中水質化學參數，如 pH 值、離子強度、陽離子種類及天然有機物相當大的影響，這些奈米顆粒之轉變將改變其特性，影響人與生態系暴露於這些奈米材料的風險與毒性效應，標準與正確分析水體環境中奈米顆粒是相當重要的課題。

量測水介質中奈米懸浮性顆粒之檢測技術，並研討水質化學對於量測奈米顆粒之干擾，建立分析顆粒穩定性之方法，將有助於分析奈米懸浮性材料之環境宿命。以市售兩種商用奈米懸浮液 polystyrene 及  $\text{TiO}_2$  為例，實驗結果建議以低溫不受陽光照射之保存條件較為適當；並且水體中存在大顆粒物質、酸鹼度、鹽類以及腐植物質，均會造成顆粒粒徑顯著改變，進而造成干擾擴大分析誤差的風險。為了避免酸鹼度、鹽類以及腐植物質之干擾，建議注意奈米材料之等電點、水中酸鹼值、鹽類以及腐植物質濃度等因素，儘速分析之。除探討環境中干擾因子，為排除 DLS 量測易受大顆粒干擾之特性，使用離心前處理方法。離心最佳條件為轉速 4060 G，時間為 2 分鐘，即可有效將奈米級 polystyrene 與微米級  $\text{TiO}_2$  混合液的分離，

並得到 83% 的 polystyrene 回收率。同樣條件分離奈米級  $\text{TiO}_2$  與微米級  $\text{SiO}_2$  混合液，得到 81% 奈米級  $\text{TiO}_2$  的回收率。酸鹼度對奈米 polystyrene 之粒徑變化並無顯著之影響，但對於奈米  $\text{TiO}_2$  而言，顆粒粒徑在接近等電點( $\sim\text{pH}6$ )有明顯的顆粒粒徑變大與沉澱現象。鹽類影響的部份，polystyrene 隨著離子強度增加至 350 meq/L 以上時有明顯的團聚現象，臨界聚集濃度約為 500 meq/L。對  $\text{TiO}_2$  奈米懸浮液而言，NaCl 的臨界聚集濃度約為 100 meq/L。腐植酸影響的部份，polystyrene 粒徑無顯著的變化； $\text{TiO}_2$  的部份，當腐植酸濃度於 20 ppm 時則有明顯沉降發生。不同奈米材料對水化學特性反應不同，建議至少針對奈米材料之等電點與水中 NaCl 鹽類與腐植酸對其影響進行分析，以利了解其在水環境中宿命與可能的生態風險。

**議題：**利用奈米鐵複合活性碳技術進行硫氫去除之研究

**主講人：**連興隆 教授(國立高雄大學土木與環境工程學系)

**演講內容精華：**

本研究將利用奈米零價鐵(nZVI)結合化學濾網所發展出的乾式脫硫技術，去除沼氣中硫化氫。利用奈米零價鐵金屬對硫化氫優異的去除能力，將奈米零價鐵固定於化學濾網上，應用於養豬畜產業之廢水沼氣硫化氫的去除，透過奈米零價鐵的高比表面積以降低成本，配合濾網技術的便利性提高使用意願，使本技術具備市場競爭力。其附帶效益是透過本技術的乾式去除法，可提高沼氣發變電的碳權產生量，增加養豬業者增設沼氣發電的意願，將可促進養豬農業提升為永續及綠能之精緻產業。

本研究將奈米零價鐵複合於活性碳上，來探討奈米零價鐵(nZVI)、顆粒型活性碳複合奈米零價鐵( $\text{GAC}_{\text{nZVI}}$ )、粉碎型活性碳複合奈米零價鐵( $\text{CAC}_{\text{nZVI}}$ )對於養豬廢水厭氧池中硫化氫的去除率，並且模擬水中之環境，以探討去除效率及可能去除機制。模組濾床(Chamber)試驗控制溫度於  $25^\circ\text{C}$ ，相對濕度 60%，氣體流速 15 L/min，通入  $\text{H}_2\text{S}$  氣體濃度約 1100ppm，濾網夾填充顆粒型活性碳(GAC)330 g，觀察記錄  $\text{H}_2\text{S}$  的濃度變化。結果發現， $\text{pH}=4$  時，nZVI、 $\text{GAC}_{\text{nZVI}}$ 、 $\text{CAC}_{\text{nZVI}}$  對硫化氫的去除效率皆為最佳，分別為  $\text{nZVI}=821.2\text{mg/g}$ 、 $\text{GAC}_{\text{nZVI}}=749.8\text{mg/g}$ 、 $\text{CAC}_{\text{nZVI}}=771.64\text{mg/g}$ ； $\text{GAC}_{\text{nZVI}}$ 、 $\text{CAC}_{\text{nZVI}}$  對水中硫化物的飽和吸附量皆比 nZVI 來的高，且  $\text{GAC}_{\text{nZVI}}$ 、 $\text{CAC}_{\text{nZVI}}$  在  $\text{pH}=4$ 、7 時，對水中硫化物的吸附量皆超過 700mg/L，反觀 nZVI 對水中硫化物的吸附量，雖然在  $\text{pH}=4$  時超過 700mg/L，但卻在  $\text{pH}=7$  時對水中硫化物的吸附量大幅降低。XRD、TGA 分析結果顯示，在 nZVI 與硫化氫反應後也產生硫化亞鐵之產物。模組濾床(Chamber) GAC 吸附  $\text{H}_2\text{S}$  效果最好階段為一開始的 1 小時內，去除效率可達 80%，之後 10 小時濃度維持在 400 ppm 左右，去除效率由 80% 降至 40%。

雖然將 nZVI 應用於養豬廢水厭氧池中硫化氫的去除具有優異的去除能力，但成本相對偏高，但若使用  $\text{GAC}_{\text{nZVI}}$ 、 $\text{CAC}_{\text{nZVI}}$  來取代 nZVI，對於養豬廢水厭氧池中硫化氫一樣具有優異的去除能力，其成本卻較低。因此，未來可利用  $\text{GAC}_{\text{nZVI}}$ 、 $\text{CAC}_{\text{nZVI}}$  對硫化氫優異的去除能力，應用於養豬畜產業之廢水沼氣硫化氫的去除，避免處理設備及發電設施因硫化氫產生之腐蝕。

**議題：**環境中奈米物質的量測技術與暴露評估

**主講人：**蔡春進 教授(國立交通大學環境工程研究所)

**演講內容精華：**

本研究於環保署新莊、中山及竹東三個空品測站採集  $\text{PM}_{0.1}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{10}$  的微粒樣本，以探討奈米微粒、細微粒及粗微粒的質量及特性，含微粒的質量濃度、水溶性離子成分、金屬成分、PM 季節變化及污染物來源，並對空品測站的  $\text{PM}_{2.5}$  貝他計測值和手動採樣結果間系統性之誤差做深入的探討。

在大氣奈米微粒採樣技術方面，為了解決一般市面上微孔均勻沉積衝擊器(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI)其下方階層衝擊器常見的噴嘴阻塞問題，本研究開發出了

一部 NCTU 微孔多階衝擊器(NCTU, Micro-Orifice Cascade Impactor, NMCI)。針對 MOUDI 及 NMCI 的微粒收集效率曲線的校正及內部奈米微粒的損失測試結果顯示，當兩者衝擊器的 S/W 比值(S:噴嘴至衝擊板之距離，W: 噴嘴直徑)調整至適當值後，其第 7 至 10 階衝擊器的截氣動直徑( $d_{pa50}$ )會和 Marple et al. (1991)的設計值相當接近。現場比對測試的結果也顯示兩者所測得的微粒質量粒徑分布相似。最後，利用高濃度煙塵進行採樣的噴嘴阻塞測試實驗則顯示，相較於 MOUDI，NMCI 的噴嘴較不易產生堵塞的情形。

在奈米微粒暴露評估技術上，本研究開發出了一個可同時採集可呼吸性微粒(RPM)與奈米微粒(NPs)的個人奈米採樣器(Personal Nanoparticle Sampler, PENS)。它包括了一個  $d_{pa50}$  為 4  $\mu\text{m}$  的旋風器、一個  $d_{pa50}$  為 100 nm 的多微孔慣性衝擊器及收集 NPs 的終端濾紙，操作流量為 2 L/min。多微孔慣性衝擊器有 137 個直徑為 55  $\mu\text{m}$  的噴嘴及可旋轉、上面放置塗敷矽油衝擊基質的衝擊板，可使微粒均勻附著在基質上並可防止固體微粒彈跳的發生。利用固體微粒的校正結果顯示，本採樣器的旋風器的  $d_{pa50}$  為  $3.92 \pm 0.22 \mu\text{m}$ ，微粒收集效率曲線符合可呼吸性粉塵採樣規範，而當多微孔慣性衝擊器的噴嘴至衝擊板的距離和噴嘴直徑的比值(S/W)為 13.8 時，其  $d_{pa50}$  為  $101.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ 。實驗室比對的結果顯示 PENS 所採集的 RPM 及 NPs 濃度和 MOUDI 均十分接近，因此 PENS 將來可以應用於作業人員 RPM 及 NPs 的暴露評估。

目前國際間主要國家的奈米科技的政策與法規有些進展，如美國 EPA 建議針對 17 項產前通知的 PMN 奈米物質進行重大新使用規定 SNUR 的管制，其中 15 項化學物質受到 TSCA 同意令的管制。NIOSH 也發布「實驗室工程奈米材料的一般性安全實務」指引，包含在實驗室和一些小量試驗性操作奈米材料時的工程控制和安全實務建議。在歐盟方面，歐洲委員會聯合研究中心 JRC 針對奈米微粒的法規及風險評估發行總結報告，以及國際環境法中心針對現行 REACH 對奈米物質的管制議題作探討。我國化學物質源頭登錄法源依據，至目前為止仍在修法及立法程序中。未來我國將逐步將奈米運作納入管理，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。由經濟部工業局主導推動的「奈米標章驗證體系」已邀國內相關學者專家組成工作小組，起草制定產品規範草案，除一般測試外，也要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗，以確保產品對人體健康及環境安全無潛在的危害。為了加強作業場所的奈米物質管制工作，建議工業局也可將奈米技術的 EHS 問題列入工廠輔導計畫中，以協助業者確保奈米產品的安全。

**議題：**可調粒徑中空奈米碳球

**主講人：**王鴻博 教授 (國立成功大學 環境工程學系)

**演講內容精華：**

本研究重點是發展簡單、新穎之可調粒徑中空奈米碳球製備方法及其應用，尤其，以製備直徑為 7.1、14、與 20 nm 之中空碳球為實例。以環糊精(cyclodextrin)螯合廢水中  $\text{Cu}^{2+}$ ，在 573 K 經 2 小時碳化(carbonization) 生成奈米核殼銅( $\text{Cu}@C$ )，再以 HCl (6 N)蝕除(etching)被碳殼包覆之奈米 Cu 而形成中空奈米碳球。中空奈米碳球是由鑽石與石墨碳組成，其化學結構並不受酸洗腐蝕影響。此外，奈米碳殼具微孔洞結構，孔徑約 0.45 nm，有利於小分子自由擴散進出中空碳球，也可以填入催化活性基，製備奈米反應器。金屬銅或鋅離子可填入奈米中空碳球，經由氧化還原製備  $\text{Cu-ZnO}@C$  蛋殼奈米粒子，作為甲醇部分氧化產氫之奈米反應器。填入 ZnO 可以有效提升產氫效率，歸因於在奈米碳球之局限空間內，可大幅提升反應物與催化基間的碰撞頻率，因而提升產氫效率。

**議題：**免標記粒子電漿共振生物感測器

**主講人：**許偉庭 助理教授 (南華大學 自然生物科技學系)

**演講內容精華：**

貴金屬奈米粒子在吸收光譜中會產生特性吸收帶，此特性稱為粒子電漿共振波帶 (particle

plasmon resonance, PPR), 其波長的位置與吸收度對外環境的改變相當敏感。若要增加貴金屬奈米粒子的感測靈敏性可以從粒子種類及形狀作選擇, 也可利用光波導多次內反射來增加光學路徑, 同時也可透過貴金屬奈米粒子的表面官能化修飾增加感測器的選擇性。由於偵測是靠待分析物結合在奈米粒子的表面導致介電性質的改變, 因此不必因為待測分析物沒有特殊的光譜特性(例如: 螢光基團、發光團...等)而需要額外進行標記的工作。

以貴金屬粒子電漿共振為原理所發展的免標記生物感測器, 此平台不僅可以對奈米粒子外在環境變化進行偵測, 在貴金屬奈米粒子表面上修飾特定且具專一性的生物感測分子, 一旦待測分析物與之結合, 則可以透過光學訊號的改變進行即時的反應量測。若要增加系統的靈敏度或是配合系統的激發光源波長可選擇不同的奈米粒子形狀。由於此感測器不需要對待測分析物進行額外的標定, 可以免除待測物標定的繁瑣過程。且樣品擴散至奈米粒子表面會比樣品擴散至薄層更快, 可加快分子之間的反應速率。並且每個奈米粒子都是獨立的感測元件, 若將奈米粒子做成微陣列的感測元件, 則可有效提升感測效率。此外奈米粒子也可以結合光纖發展 FO-PPR 系統來增強感測靈敏性。此系統容易組裝且易微小化, 並具有簡單、方便、低成本、感測能力佳等優點。

**議題:** 青鱗魚為模式生物之奈米毒性指標試驗建立及奈米零價鐵的生態毒性評估

**主講人:** 陳佩貞 教授 (國立台灣大學 農業化學系)

**演講內容精華:**

奈米零價鐵 (nanoscale zerovalent iron, nZVI) 為高比表面積及化學反應性的奈米材料, 廣泛被用於地下水或土壤污染整治。近年來研究建議 nZVI 也可應用於廢水處理程序。然而一旦 nZVI 經由放流水或水體傳輸進入表面水體後, 其在水域中的宿命及可能對生態造成的影響目前仍不清楚。本研究利用青鱗魚 (*Oryzias latipes*, Medaka) 為模式生物來建立奈米毒性指標試驗, 並用以評估 nZVI 對非目標生物的毒性效應。本研究將青鱗魚胚胎暴露於穩定化奈米零價鐵 (CMC-nZVI, 27 nm)、奈米氧化鐵 ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 30 nm) 以及亞鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (25-200 mg/L) 達 7 天, 以探討三種鐵物種對早期發育階段之青鱗魚的急毒性及發育毒性效應。結果發現三種鐵物種造成胚胎的死亡率依序為:  $\text{CMC-nZVI} > \text{Fe}^{2+} > n\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。CMC-nZVI 對青鱗魚胚胎造成最嚴重之生長發育毒性, 而  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{Fe}^{2+}$  在此暴露濃度下對胚胎的影響程度則相對較低。三種鐵物種均會降低胚胎心跳速率並延遲其孵化。相較於  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{Fe}^{2+}$ , 暴露於高濃度 CMC-nZVI 明顯地延遲眼睛發育及造成眼睛尺寸較小等現象。CMC-nZVI 在高濃度 (>100 mg/L) 會大量消耗暴露溶液之溶氧, 並經由氧化作用產生  $\text{Fe}^{2+}$  與 ROS, 這些高反應的氧化產物可能會破壞胚胎的卵膜層 (chorion), 因而使暴露溶液中 nZVI 及相關產物進入胚胎內而造成毒害效應。綜合上述結果, 相較於  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{Fe}^{2+}$  處理, CMC-nZVI 對青鱗魚胚胎具有較高的急毒性及發育毒性。

**議題:** 金屬奈米粒子於環境中重金屬檢測

**主講人:** 黃志清 教授 (國立海洋大學 生物科技研究所)

**演講內容精華:**

近年來, 重金屬污染日趨嚴重, 科學家致力於金奈米粒子 (gold nanoparticles; Au NPs) 感測器開發出一系列簡單、快速方法來偵測重金屬。方法分為很多種形式, 如利用金屬離子與 Au NPs 交聯聚集而造成表面電漿共振吸收峰發生紅位移現象、藉由 Au NPs 之高消光特色, 且 Au NPs 具有較大的表面電漿共振吸收係數並結合螢光能量轉移之機制來偵測重金屬離子。浸析 (leaching) Au NPs, 可藉由表面電漿共振吸收強度降低, 而直接偵測樣品中的金屬離子。最後, 也有利用 Au NPs 的生成來偵測金屬離子, 當 Au NPs 生成時具有表面電漿共振的特徵吸收峰, 因此可藉由表面電漿共振的吸收偵測樣品中的金屬離子。

利用比色法檢測鉛離子的試紙, 具有簡單、低價、專一性和高靈敏度。利用微波輔助試



紙檢測鉛離子，其結果可利用肉眼判斷鉛離子濃度低於  $10^{-9}$  M，更將分析時間縮短為 10 分鐘。試紙檢測鉛離子具有專一性(高於 100 倍)，高靈敏度(LOD 約為 50 pM)。試紙檢測鉛離子相較於其它奈米粒子檢測鉛離子或是修飾 DNA 的感測器檢測鉛離子來的便宜、便利。

而本研究所發展出的用試紙檢測銅離子的方法，可以用肉眼直接觀察銅離子低於  $10^{-6}$  M 濃度的範圍。本方法具有高專一性(至少高於其他金屬 100 倍)，檢測範圍低於 EPA 所訂立的標準一百倍，相較於奈米粒子或是生物分子檢測銅離子的方法，本方法簡單、便宜、專一性和高靈敏度。我們所開發方法不需要染料、結合的配位體或是生物分子，本方法也不受基質干擾的影響，且具高穩定性，所以適用於分析水樣(溪水、海水和自來水)等環境中有鹽類或是生物性樣品(如血液樣品)。大多數奈米材料於重金屬檢測方法易有硫醇、蛋白質或鹽類等基質的干擾，且儀器成本過高，而試紙的方式提供簡單、便利、迅速和節省成本等優點，對於檢測重金屬離子，提供一種新選擇。

● 低碳標章



● 環保低碳活動登錄



交通大學已登入

- 會員基本資料
- 新增環保活動
- 低標章申請記錄

登出

---

最新消息

成果統計

檔案下載

相關連結

技術支援

意見信箱

網站地圖

碳足跡計算器

---

黃金十年  
永續環境

訪客人數 683409  
最後更新 10/21/2011

修改/更新 活動資料 首頁 · 低標章申請紀錄 · 檢視成果回饋

檢視成果回饋 \*提示您 活動資料至少需要一張圖片!

活動名稱: 101年環境奈米科技論壇

|  |                                    |    |
|--|------------------------------------|----|
|  | 全程採用電子媒體宣導                         | 刪除 |
|  | 鼓勵學員使用QR-Code下載論文集(論文集或海報有QR-Code) | 刪除 |
|  | 低標LOGO張貼處, 並提供QR Code供學員下載論文集。     | 刪除 |
|  | 沿用奈米科技票的海報                         | 刪除 |
|  | 名牌回收再利用                            | 刪除 |
|  | 鼓勵學員做好垃圾分類                         | 刪除 |
|  | 紅布條回收再利用                           | 刪除 |
|  | 報名方式採線上報名                          | 刪除 |
|  | 提供詳細交通資訊, 鼓勵大眾成大眾運輸至會場             | 刪除 |

## 附錄六 兩位專家專訪的英文稿

- 國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興博士  
**An Interview with Dr. Saou-Hsing Liou**



### 1. Purpose of interview

Dr. Liu has been dedicated himself to the researches in environmental hygiene, molecular epidemiology and occupational medicine for a long time, and is well acquainted with the main challenges in the relevant fields. He is an expert in the area of occupational medicine and serves as the investigator and director at the Division of Environmental Health and Occupational Medicine of National Health Research Institutes. His fields of expertise include occupational medicine, occupational hygiene, molecular epidemiology. Dr. Liu had been the consultant of Environmental Protection Agency, Institute of Occupational Safety and Health of Council of Labor Affairs, and Department of Health as well as the president of the Occupational Medicine Association in R.O.C. He owns prestigious reputation and interacts with academic, industrial and government institutes very well. This interview is aimed at understanding his nanotechnology-EHS (Environment, Health and Safety) research advances and exchanging ideas and information with him.

### 2. Interview method

In-person interview

### 3. Interview date

Mar. 7, 2012.

### 4. Content of the interview

#### **(1) Would you please share you and your colleagues' achievements and the impact of the researches on nanomaterial epidemiology with us?**

Nanomaterial epidemiology investigation has been conducted for three years. However, only 15 factories and 458 workers including 258 involve in nanomaterial handling and 200 workers in the control group (administrators or workers who don't handle nanomaterials) participated in the investigation due to few volunteers from industries in Taiwan. Up to now (to Dec. 2011), there are four studies on health indices in the past three years. We used statistical method based on repeated measurements to compare lung or systemic inflammatory response index, cardiovascular early response index, oxidative hazard and antioxidant enzymes index, cells genetic hazard index, hormone and lung function index of nanomaterial-handling workers with those in the control group. The results show that the statistic variation of the above indices between the two groups is not significant.

By stratified analysis based on nanomaterials, the above indices of workers handling carbon nanotubes, silica nanoparticles, nano-titanium dioxide, nano-silver, and other nanomaterials were compared with those in the control group. The results showed that the CC16 of inflammatory

response index, Paraoxonase of cardiovascular early response index, and the average FVC of lung function of workers handling carbon nanotube are higher than those in the control group. The average lung function of workers handling nano-silver is lower than those in the control group.

Due to the confidentiality of products, researchers could not measure the exposure of workers to nanomaterials in actual workplaces and could not understand the utilizing condition of protective equipments in participated factories. This study only compares the health status of workers in workplaces with those workers in the control group, but the direct hazardous effect on human health is unclear.

Although there is no significant difference in health indices between the two groups, the impact of nanomaterials on human health is inconclusive. The nanotechnology is a very important industry. The effect of nanomaterials on the health of nanotechnology workers should be investigated further for a longer term.

**(2) What are the recent international trends in nano-EHS, can you give us any advice based on your research experiences in this field? How to catch up with these advances in Taiwan?**

At present, international nanomaterials health-related researchers all focus on in-vitro and in-vivo testing. However, dosages used in experiments are far more than actual human exposure dosages. In addition, the international epidemiological studies have not been started. Therefore, we still can't compare the utilizing condition of nanomaterials and the impacts of nanomaterials on workers between different countries.

In Taiwan, most of nanomaterials are imported from abroad and need further manufacturing processes. Most of the manufacturing processes are enclosed processes. However, the release of nanomaterials during some manual processes such as cargo unloading and packaging is a matter of concern.

Although significant release of nanomaterials in workplaces and the hazardous effect of nanomaterials on health are not evident, the lung inflammation, oxidative damage, pulmonary fibrosis, granuloma, cardiovascular system damage, lung cancer, and malignant mesothelioma are found to be probably caused by nanoparticles in the results of in-vitro and in-vivo testing.

Nanomaterials may exist as nanoparticles or form micro-sized agglomerates after releasing into the environment. These particles may cause hazardous effect on the health of workers if the concentration of micro-sized particles is higher than the exposure standard. Therefore, besides chemical substances, nanoparticles and micro-sized particles exposure should be taken into consideration during nanotechnology manufacturing processes. The precursory principle in the workplace should be adopted, such as the use of appropriate exhaust equipments (local extraction ventilation) and appropriate protective devices (N95) to avoid the adverse effect on the health of workers in workplaces.

**(3) Do you have any suggestion for furture researches and policy development in Nanotechnology and Environmental, Health and Safety in Taiwan?**

Nanotechnology, an emerging industry in recent years, has a lot of advantages in technology application and benefits. However, the effect of nanomaterials on health is unclear. Therefore, there should be strict guidelines to protect workers handling nanomaterials. Not only nanoparticles emission from workplace should be avoided, but also workers handling nanomaterials should be well protected at personal level.

Besides, understanding nanotechnology industry and tracking the health of workers handling nanomaterials in Taiwan should be implemented. The distribution of nanomaterials in Taiwan, and the type of manufacturing processes of nanomaterials should be understood. The integration of the efforts of relevant institutions such as Environmental Protection Agency, Council of Labor Affairs, and Industrial Development Bureau etc, is necessary. These institutes should assist researchers without sacrificing manufacturer's rights to conduct long-term studies on actual nanomaterials exposure and health survey until when nanomaterials are proved not cause adverse effect on workers.

**(4) Finally, would you please give some advises to young scholars who are dedicated themselves to researches on Nanotechnology and Environmental, Health and Safety?**

In the future, for the investigation of epidemiology of nanotechnology, we need to understand characteristics of nanomaterials and the interaction between nanomaterials and the environment to assess the emission of nanomaterials in workplaces. The sampling and operation method of nanoparticles can then be developed to understand the size, surface area and mass concentration of nanoparticle exposure. Nanoparticle exposure assessment is needed to confirm the actual nanoparticle exposure level and further assess the exposure dose of nanoparticles. The results of risk assessment can be used to facilitate the understanding of the effect of nanomaterials on health and establish the permissible exposure standard of nanoparticles to avoid the adverse effect of nanomaterials on health. For epidemiology studies, experts and research groups in different disciplines are needed to accomplish the important tasks of hazard precaution, hazard recognition, hazard assessment, and hazard control in occupational safety and hygiene.



• 工業技術研究院奈米科技研發中心的特別助理/正研究員-宋清潭博士  
An Interview with Dr. Tsing-Tang Song



### 1. Purpose of interview

In 1996, Dr. Song joined the working group of photosensitive materials in Industrial Technology Research Institute (ITRI), where he has devoted to the research and development of photoresist materials. So far, many techniques and patents have been successfully transferred to the industry. In the past, he was the chief executive of the office of the National Nanotechnology Program, National Science Council (NSC) during 2003-2009. In addition, he was also the deputy director of the technical committee of Nano Mark certification System, Ministry of Economic Affairs during 2007-2009. Now he is the special assistant and research fellow in the Nano Technology Research Center of ITRI and the secretary general of Taiwan Nanotechnology Industry Development Association (TANIDA) as well as the editor of TANIDA Newsletter since 2007.

Dr. Song conducts researches mainly on four fields including synthesis and application of nano-silver wire (3 patents pending), nanotechnology risk, nanotechnology-based surface treatment technique (value-added for the traditional industry) and the development of photosensitive materials (22 patents in the related fields). In addition to the research work, Dr. Song's team has collaborated with Dr. Masafumi Ata of Nano-system Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology (AIST) and Mr. Mizuki Sekiya of the editorial office of the News Letter of Public Engagement with Nano-based Emerging Technologies (PEN) for the monthly publication of the newsletter of Nano Risk Information since 2011, which contributes to the promotion of the dissemination and communication for the knowledge of the potential risks of nanotechnology in Taiwan. In 2011, with the assistance by the domestic experts and scholars, Dr. Song wrote the "Taiwan's Position on Nano Risk Governance" both in Chinese and English so that international and domestic experts and scholars have a better understanding on the position and practice of the management of the potential risks of nanotechnology in Taiwan. Specific recommendations for the management of potential risks of nanotechnology were also proposed for the Taiwan government.

Dr. Song has published many papers in the nano-risk field with valuable insights including the special column of nano-safety in the TANIDA Newsletter, the policy for the management of potential risks of nanomaterials, the current progress and development of the management of the potential risks of nanotechnology in Taiwan, the importance of safety information and labeling of nanotechnology-based products, "Taiwan Position on nano EHS" (IEEE Nano, 2010) and "Nanorisk Governance in Taiwan"(IEEE Nanotechnology, 2012). This interview is aimed at understanding his nanotechnology-EHS (Environment, Health and Safety) research advances and exchanging ideas and information with him.

### 2. Interview method

In-person interview

### 3. Interview date

Oct. 8, 2012.

#### 4. Content of the interview

**(1) Please share with the readers the important achievements and the impacts of your research teams in nanotechnology application and nano-EHS issues.**

I had worked on the development of photosensitive materials for many years in the early stage such as the development of 193 nm bi-layer photoresist containing silicon for the manufacturing process of integrated circuit, the development of liquid photoresist for high-density substrate process, the synthesis of hydrophilic photosensitive resin and the preparation of water-based photoresist. Twenty two patents were obtained in the related fields. My research work on nanotechnology covers the following three areas:

1. Synthesis and application of nano-silver wire: By observing the growth behavior and mechanism of nano-silver wire and using the specific separation technology, the mass production of nano-silver wire was achieved. The patent of synthesis technology has been transferred to two domestic companies and helped them plan a small-scale pilot plant with 75 L reaction tank. The study of nano-silver wire is mainly applied to anti-electromagnetic wave, transparent conductive film and heat dissipation material for LED. Three patents are pending now.

2. Potential risks of nanotechnology: In 2011, I wrote the "Taiwan's Position on Nano Risk Governance" both in Chinese and English showing the position and practice for the management of the potential risks of nanotechnology in Taiwan. My team has collaborated with Dr. Masafumi Ata of Nano-system Research Institute, AIST for the publication of the newsletter of Nano Risk Information since 2011, which provides the latest global information on the management of the potential risks of nanotechnology. So far, 18 issues have been published. During Oct. 2008 to Feb. 2009, I visited Prof. Yukio Yamaguchi's laboratory as a guest researcher at the University of Tokyo in Japan to study the safety of quantum dots and nanomaterials.

3. Nanotechnology-based surface treatment technique: For the purpose of value-added for the traditional industry, nanoparticles with UV curing and hydrophobic and oilphobic properties were developed to apply for the surface treatment coatings such as the surface waterproof and abrasion resistance for 3C electronic products, the hydrophobic, oilphobic and antifouling coatings on the surface of fabrics, the anti-microbial and hydrophobic film, the waterproof of safety shoes, the UV curing coatings on wood surfaces, the superhydrophobic coatings on the back of wood and so on. The patents of anti-microbial and hydrophobic film, surface treatment on wood surfaces and UV curing coatings were transferred to the domestic companies.

**(2) Dr. Song is the secretary general of TANIDA and knows details of nanotechnology industry in Taiwan. What's the current development and prospects of nanotechnology industry in Taiwan?**

According to the survey of five major traditional industries covering metal and machine industry, plastic and rubber industry, textile industry, building materials and house appliances, and resin and coating industry in Taiwan in 2011 by the Industrial Development Bureau (IDB), Ministry of Economic Affairs (MOEA), main nanomaterials for industrial applications in Taiwan are titanium dioxide, silica and nano-silver. In addition, the investment, research and development personnel,



research and development projects, commercialized products and revenue have been found to increase year by year since 2007. The revenue of nanotechnology-based products in five major traditional industries was estimated to be 9.38 billions and 10.96 billions NTD in 2011 and 2012, respectively, while the revenue of companies with Nano mark certification was estimated to be 1.98 billions and 2.5 billions NTD in 2011 and 2012, respectively. The development of nanotechnology will be an important means to add the values to the traditional industry.

By October 2012, 39 companies were certified and 1,196 types of nanotechnology-based consumer products were certified as Nano mark in which 34 companies and 1,150 types currently have the valid status. 41 certification criteria are available for related manufacturers to apply for Nano mark labeling and 12 laboratories are certified to do the testing.

**(3) What effects for the monthly newsletter of Nano Risk Information do you expect in nano-EHS in Taiwan?**

My colleague En-Yu Pan and I have collaborated with Dr. Masafumi Ata of AIST and Mr. Mizuki Sekiya of the editorial office of the News Letter of PEN for the monthly publication of the newsletter on Nano Risk Information since 2011, which provides the latest global information of the management of the potential risks of nanotechnology, policy, standards, market trend, nano-EHS researches. By October 2012, 18 issues have been published. Institutes and personnel in the government executing nanotechnology projects are the major consignees of the newsletters of Nano Risk Information. For promoting the dissemination and communication of the knowledge of the potential risks of nanotechnology, the distribution of newsletter to more readers such as general public and students is being planned for a better understanding of the current progress of global development of nano-EHS issues. It is hoped that more people are encouraged to engage in nano-EHS related researches.

**(4) What are the recent international advances and trend in nano-EHS based on your research experiences in this area? How to catch up with these advances in Taiwan?**

Existing standards or guidelines in Taiwan include 2 published standards and 2 standards under development by Taiwan Nanotechnology Standard Council (TNSC), 11 CNS standards of photocatalyst which proceed rapidly and 41 certification guidelines for Nano mark labeling. It is recommended that standards be developed to meet domestic demand based on published international standards. However, a lack of nano-EHS researches in Taiwan remains, which needs to be improved. The 2nd phase (2009-2014) of the National Nanotechnology Program (NNP), which is at germination stage, will end in 2014. In the future, the national policy for nanotechnology should focus on the development of highly value-added knowledge-based industry based on technology innovation and intellectual property creation as the core, and further promote the collaboration between industry and academia. For example, Taiwan Carbon Nanotube Technology Corporation (TCNT) specialized in the production of large amount of carbon nanotube has just been established in Chu-Nan Science Park. We should encourage them to collaborate with the other companies and academia to manufacture highly value-added carbon nanotubes for product applications.

**(5) What are your suggestion to future researches and policy in nano-EHS in Taiwan?**

It is suggested that government should allocate 67% of the total nano-EHS budget in the researches of related issues of concern in Taiwan and the rest in the gathering of latest international

research advances. In addition, the Taiwan EPA could work closely with the NSC to encourage researchers to actively apply for nano-EHS related projects. The following are the specific recommendations to government policy makers for safety management of nanotechnology: establishing an empowered nanotechnology risk management institute, focusing on risk management of nanopowders, life cycle risk assessment of nanotechnology-based products, promoting working environment with low occupational exposure levels of nanomaterials, registration of nanomaterials and collaboration with selected international partners.

**(6) Dr. Song, could you please give few words to our young researchers who are devoted to nano-EHS researches?**

I encourage young researchers to devote in nano-EHS researches, which will be of great help for personal career and national nanotechnology development. Through the dissemination and communication of the risk perception of nanotechnology, it is hoped that young students could understand nanotechnology early and prepare to devote to researches in the related fields. In Taiwan, researches are mainly conducted in universities. Therefore, I encourage students to select nano-EHS as research topics in the graduate school or study abroad to learn the latest international nano-EHS issues which are the focal points of global risk governance in nanotechnology.

## 附錄七 「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告

## 環保署 2013 年全球負責任奈米技術的回顧與展望

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全議題上已有顯著進展。我國環保署參與第一期六年(2003-2008)及第二期六年(2009-2014)國家型奈米科技計畫，成功地應用奈米技術在環境整治及檢測，並投入環境奈米微粒及奈米物質的風險評估及管理的研究，以避免潛在的風險發生。為完成國家型奈米計畫第二期的工作，環保署持續與勞委會、衛生署合作，確保負責任的奈米技術之永續發展。本回顧與展望基於過去已擬定的12個奈米技術EHS的發展重點項目，參考國內外的奈米技術EHS策略規劃及研究主題，並考量經費限制、過去的研究成果及各單位的分工協調情況，提出了2013年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目的規劃。

## 1. 前言

奈米技術引領科技發展應用在許多不同領域，例如：能源、電子、醫學、環境整治、安全及太空。市場上目前奈米技術相關的消費性產品已超過1000項，涵蓋設備、汽車、電子及電腦、工具、食品及飲料、小孩用品、健康及健身、家庭及園藝等<sup>1</sup>。當愈來愈多含有奈米物質的產品被製造出時，環境奈米微粒及奈米物質對人體健康及環境也將造成潛在衝擊。環保署有責任了解及降低這些風險，保護國民健康及環境。此外環保署致力於利用奈米技術偵測、預防及移除污染物，也幫助產業界設計更清潔的製程及環境友善的產品。

本報告將回顧先進國家與國際組織在奈米技術環境、健康與安全 (EHS, Environmental, Health and Safety) 議題的進展，接著說明環保署在第一期(2003-2008)國家型奈米科技計畫及第二期(2009-2014)前四年的進度及去年的策略規劃<sup>2</sup>，最後再介紹環保署的2013年策略規劃，期能確保國家奈米技術的永續發展。

## 2. 世界各國及組織的奈米技術 EHS 議題發展進況

近年來世界各國已針對奈米技術對環境與健康的潛在危害，廣泛進行研究。美國萊斯大學 International Council on Nanotechnology (ICON) 資料庫 nanoEHS Virtual Journal 統計 2000 到 2012 年間有關 EHS 全球同儕審查的期刊文章，發現共已發表了 5760 篇，其中與人造奈米微粒有關者就佔了 92.7% (5344 篇)<sup>3</sup>，且呈逐年大幅成長的趨勢。可見世界各國無不投入大量的資源，研究奈米技術 EHS 的問題。

以水中生物的影響為例，許多學者發現工程奈米物質會對水中生物產生有害的影響，且奈米物質在水中的溶解及分散性對毒性的測試數據會有很大的影響<sup>4-6</sup>。水生物毒性的測試物質一般使用奈米二氧化鈦、奈米氧化鋅、奈米氧化銅、奈米銀、單壁奈米碳管、多壁奈米碳管及富勒烯，測試物種為甲殼綱動物(以水蚤為代表)、細菌、水藻、魚類、纖毛蟲、線蟲類及酵母菌，其中以水蚤及水藻為最容易受到奈米微粒危害之生物，半致死劑量最低(LC<sub>50</sub>)，經常作為生態毒性分類的依據。除了微粒的分散特性之外，進行水態毒性實驗時也需注意離子態與不同大小的微粒態的區別<sup>7-8</sup>。Nowack et al. (2011)的分析指出，在美國奈米銀以銀膠形式使用已有 120 年的歷史，且自 1954 年即已在美國 EPA 註冊成殺菌劑，其中 53% 都有含

奈米銀，且文獻上奈米銀對人體的健康危害僅有銀質沈著症的案例，對環境生態的影響也仍有許多不確定性<sup>9</sup>。

在奈米物質的健康影響方面，目前已有許多文獻發表奈米物質的體外(細胞)和體內(動物)的毒性研究結果，以及一些奈米物質的作業場所建議暴露限值 (Recommended Exposure Limits, RELs)已被制定。以奈米碳管為例，文獻指出它會促進間葉細胞的成長，並導致肉芽腫瘤及纖維化<sup>10</sup>，且比相同重量的碳奈米微粒和石英具有更大的毒性<sup>11-14</sup>；最近的動物毒性實驗更指出小鼠體內的 10-20  $\mu\text{m}$  長奈米碳管和長的石綿纖維具有相同的毒性<sup>15</sup>，主要原因為纖維長度超出巨噬細胞能包覆的長度，而讓細胞吞噬作用失效造成發炎；最近另有學者進一步推論因為有部份長的奈米碳管會在肺腔壁肋膜(pleural)上的氣孔入口累積，導致無法被巨噬細胞吞噬而引發發炎反應及間皮瘤等肋膜病變<sup>16</sup>。

### 法規、標準及指引

世界主要先進國家的奈米技術 EHS 法規持續有相當的進展。美國環保署(US EPA)透過毒性物質管理法(toxic substance control act, TSCA)執行奈米物質的產前申報 (Pre-manufacture Notice, PMN)及顯著新使用規則(Significant New Use Rule, SNUR)以管制奈米物質。US EPA 並持續發佈奈米物質的顯著新使用規則，要求業者提出額外的測試數據，迄今已有 40 種以下的奈米物質需提出申請，其中有 5 項 SNUR 有公開的資料。US EPA 建議含 17 項已有產前申報編號的化學物質的 SNUR 管制，其中包括 7 項奈米碳管及 4 項富勒烯化學物質。因為奈米碳管及奈米碳纖維的異常毒性，美國勞工安全衛生研究所 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)提出了奈米碳管及奈米碳纖維中的元素碳(EC)的 REL 為  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (以 8-小時可呼吸性 TWA (time-weighted average)質量濃度計)，此值為 NIOSH 5040 元素碳(EC)分析方法的最低偵測下限，NIOSH 呼籲作業場所的濃度應儘可能將降至此 REL 以下，因為在 REL 以下時人體肺部仍會有不良的健康影響<sup>17</sup>，因此美國 NIOSH 有意將 REL 降至  $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此到的濃度很低不易監測，可能會進一步變為數目濃度標準。接著 NIOSH 又在 2011 年 4 月發表  $\text{TiO}_2$  的最新研究報告(CIB, current intelligence bulletin)，針對  $\text{TiO}_2$  微粒的毒性作了深入文獻探討，並利用定量風險評估方法，建議了工作場所  $\text{TiO}_2$  微粒的暴露建議值，對細二氧化鈦微粒(fine particle, 指可呼吸性微粒)及超細微粒(ultrafine particle,  $<0.1 \mu\text{m}$ ，即奈米微粒)提出的 REL 以時量平均濃度值 TWA 分別為  $2.4 \text{mg}/\text{m}^3$ ，及  $0.3 \text{mg}/\text{m}^3$ ，在此限值下，NIOSH 計算出勞工終生的肺部致癌風險將低於千分之一<sup>18</sup>。

經濟合作與發展組織(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) 各會員大都已有奈米物質的註冊、評估和管理法規。除了瑞士的危險物質和其製備的保護條例、加拿大新制定的食品與藥物法及奈米物質定義的一部分進展，國際法規的概況自 2008 年起大致維持不變。部分國家在奈米物質定義的發展已有些許進步，預期在不久的將來其他國家也會跟進。在 2006-2009 年間只有兩個國家(加拿大、美國)的法規針對奈米物質有明確的定義，為尺寸分佈在 1-100 nm 之間。

歐盟將奈米物質視為化學物質，並利用化學品管理條例(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH) 制度全面管制奈米物質及其相關產品，但 REACH 無法考慮到奈米物質的四個特殊問題：(1) 奈米物質的鑑定；(2) 列為逐步管制(phase-in)的奈米物質；(3) 噸數門檻及奈米物質；(4) 風險評估的條例，奈米物質的 REACH 實施計畫(RIPoN 1, 2 and 3)，即是為了解決上述的問題。其中 RIPoN 1 的目的是為了調適物質定義

的規則(定義技術指引文件(Technical Guidance Document, TGD))以釐清 REACH 法規在奈米物質上實施的適用性，將奈米物質視為(1)已定義完整的物質或為(2)特定化學成分和額外標識的物質。國際環境法中心針對現行 REACH 對奈米物質的管制議題持續作探討，並建議發展一套獨立的法規，明定 REACH 的工具和法規如何適用於奈米物質，列出奈米物質管理的一般性原則，所有的條款與 REACH 定義的一致，並使用委員會的建議定義奈米物質。

歐洲議會(European Parliament, EP)於 2011 年 12 月於歐盟 2007-2012 年的"工作場所健康和安全的策略"期中審查會上通過決議，要求立法以確保奈米物質將受到目前歐洲的職業健康和安法法規監管，並要求新技術和有害物質的潛在風險必須進行評估，以保護工人的健康及安全。歐盟執委會(European Commission, EC)於 2011 年 12 月要求"新興和新發現的健康風險科學委員會"(Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, SCENIHR)針對奈米銀提供安全、健康和環境影響和抗菌性作用的科學意見。EC 認為最新的文獻顯示奈米銀可能不會危害人體，但數據尚不足以進行全面性的風險評估，EC 並要求 SCENIHR 評估奈米銀的使用是否會比傳統的銀產生額外的風險，特別是在醫療照護和消費電子產品方面，並評估用於抗菌的奈米銀是否會造成微生物對銀的抗藥性。

ISO (International Organization for Standardization)在 2005 年成立 ISO TC 229 技術委員會，負責奈米物質標準的制定<sup>19</sup>。TC 229 下設四個工作小組分別為 JWG 1: Terminology and nomenclature，負責奈米物質的術語及命名；JWG 2: Measurement and characterization，負責奈米物質的量測及特性分析；WG3: Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies，負責奈米物質的 EHS；WG4: Material specifications，負責的奈米物質規範。其中與奈米 EHS 有關的工作小組為 ISO/TC 229 WG3，其工作重點如下：

1. 控制奈米物質職場暴露的標準方法
2. 決定奈米物質相對毒性/危害性潛勢的標準方法
3. 奈米物質毒性篩選的標準方法
4. 判定奈米物質環境友善使用的標準方法
5. 確保奈米產品之產品安全的標準方法

至民國 101 年 11 月為止，ISO/TC229 已發表 30 個標準，研究中的標準、指引及研究群計畫(PG, project group)則尚有 17 個之多，有些 PG 才剛獲得委員會同意開始執行，15 個進行中的標準及計畫的內容，包括奈米二氧化鈦、碳酸鈣的特性及測量方法、職業風險分組控制評估指引、奈米物質的物質安全資料表、工程奈米物體及含有工程奈米物體之產品的標示指引、奈米物體的命名架構、工程奈米物質的樣本製備方法及計量指引、工程奈米物質的毒性篩選方法指引、測定胞壁酸作為奈米銀微粒活性的生物標誌、粉末狀奈米微粒的特性分析與測量等。

美國國家標準與技術研究院(NIST)發表世界上第一個單壁奈米碳管碳煙的參考物質 SRM 2483。NIST 的新參考物質提供企業及研究人員亟需的均勻和物化特性量測清楚的奈米碳管碳煙，以進行物質比對與化學及毒性分析。NIST 認證的單壁奈米碳管參考物質將直接解決可比較性的問題，它可能是世界上唯一可保證單位間樣本一致性的均質、已分析成份的單壁奈米碳管碳煙最大供應源。NIST 認證的每一單位 SRM 2483 裝有 250 mg 碳煙，對數種的常見污染物的質量分率包含鋇、銻、氣、鈷、鎢、鎢、釷、釷、鉍和鈔具有驗證值，且提供額外七

種元素的參考值(此值正確，但未達 NIST 驗證所需的水準)。NIST 也提供對奈米碳管分析有用的額外參考數據，包括熱重分析和拉曼光譜資料、紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜、近紅外螢光光譜、拉曼散射光譜及掃描式電子顯微鏡圖像。有了以上的資訊，認證參考物質的購買者應該能夠將他們的測量結果與 NIST 和供應商提供的參考值作比較，以確保有一致的比較基準點。

OECD 的工程奈米物質工作小組(WPMN, Working Party on Manufactured Nanomaterials) 於 2007 年 11 月啟動了一個贊助計畫，這個計畫主要由 OECD 的會員國、非會員國經濟體及其他利害相關者的專家參與，並共同支助特別的工程奈米物質的安全測試計畫。WPMN 已同意這個贊助計畫下的 13 個代表性工程奈米物質的優先名單，以及測試終點 (endpoints) 的項目表。這 13 個代表性的奈米物質均為已上市或即將上市的奈米物質，可視為奈米物質測量、毒性及風險評估的參考物質，以下為這 13 種代表性工程奈米物質的名單 (ENV/JM/MONO(2010)46)<sup>20</sup>：

1. C<sub>60</sub> 富勒烯 (C<sub>60</sub> Fullerenes)
2. 單壁奈米碳管 (SWCNTs, Single-walled carbon nanotubes)
3. 多壁奈米碳管 (MWCNTs, Multi-walled carbon nanotubes)
4. 銀奈米微粒 (Silver nanoparticles)
5. 鐵奈米微粒 (Iron nanoparticles)
6. 二氧化鈦 (Titanium dioxide)
7. 氧化鋁 (Aluminium oxide)
8. 氧化鈾 (Cerium oxide)
9. 氧化鋅 (Zinc oxide)
10. 二氧化矽 (Silicon dioxide)
11. 樹狀聚合物 (Dendrimers)
12. 奈米黏土 (Nanoclays)
13. 奈米金微粒 (Gold nanoparticles)

制定測試終點項目表的目的是在於確保不同的奈米物質測試方法的一致性，並據以建立每一特定奈米物質的基本特性、宿命、生態毒性及哺乳動物毒性資料檔。整個計畫為動態且持續性，第一期(Phase 1)的計畫目標是完成測試終點所規劃的所有項目，純以探索性及科學性為出發點，而不影響現行的法規。第二期(Phase 2)則是針對第一期執行過程中所累積之資訊，決定其他有助於使資料檔更完善之合適測試方法，以及再針對有助於了解奈米物質有害潛勢的其他測試終點進行探討。OECD 在 2011 年對奈米物質的市場現況進行調查，結果發現奈米銀或奈米鐵因為生產成本相對低廉，且找到應用端市場(如奈米銀具有殺菌功能)，其用量有逐漸由研發尺度的需求量轉換到商品化的需求量(ENV/JM/MONO(2011)53)<sup>21</sup>。

我國開始修法將奈米物質列入毒性化學物質管理法中，修訂的化學物質源頭登錄法源(勞工安全衛生法第 12 條及毒性化學物質管理法第 7-1 條)，目前仍在立法程序中。由經濟部工業局主導推動的「奈米標章驗證體系」已邀國內相關學者專家組成工作小組，起草制定產品規範草案，除一般測試外，也要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗，以確保產品對人體健康及環境安全無潛在的危害。勞工安全衛生研究所(IOSH)已於 2011 年 1 月 26 日公佈「奈米技術實驗室奈米物質暴露控制手冊」<sup>22</sup>，提供國內奈米產業擬訂奈米物質暴露

及控制策略參考，並委託國內學術單位輔導奈米技術實驗室奈米物質暴露控制管理。

## 研究策略

在奈米技術的 EHS 研究方向上，美國環保署在 2007 年至今所發表的奈米科技白皮書曾提出六大建議包括<sup>23</sup>：

### (1) 奈米技術的環境應用研究

美國環保署須持續進行、合作及支持研究，以了解及使用奈米物質於環境的應用上。

### (2) 風險評估研究

美國環保署須持續進行、合作及支持研究，以了解奈米物質的化學及物理鑑別及特性、環境中的宿命、環境中的偵測及分析、可能的逸散及人體暴露、人體健康影響的評估及生態上影響的評估。為確保這些研究有助於美國環保署的決策，EPA 應進行案例研究以鑑別奈米物質特有的風險評估考量。

### (3) 污染預防、督導和永續發展

美國環保署應鼓勵、支持和發展方法以提升污染預防、永續再利用，作好產品從製造、使用和使用終點的奈米物質生命週期管理，並利用下個世代的奈米技術以找出對環境有益的技术，如綠色能源，綠色設計、綠色化學和綠色製造。

### (4) 合作與領導

美國環保署應持續擴大奈米物質應用及人體健康危害和環境影響的合作研究。

### (5) 署內工作小組

美國環保署應該成立內部常設的工作小組以促進奈米的科學與政策議題的資訊分享。

### (6) 訓練

美國環保署須持續並擴大對科學家和經理人進行奈米技術訓練活動。

最近美國奈米科技辦公室下的次委員會「奈米科學工程技術組」發表"2011 年 NNI 環境、健康、安全研究策略"以供大眾評論<sup>24</sup>，這份文件取代 2008 年 NNI 的奈米 EHS 研究策略，提供指引給各聯邦機構以確保負責任的奈米技術發展，這些聯邦機構的工作為產出風險管理、法規制定、產品使用、研究規劃及大眾溝通所需要的科學資訊。策略中的六個章節指出奈米 EHS 的六大核心需求，分別為：(1) 奈米物質測量架構；(2) 人體暴露評估；(3) 人體健康；(4) 環境與 (5) 風險評估與管理方法；(6) 資訊學與模擬。資訊學的專章以管理日益擴大的奈米 EHS 知識，並描述支援奈米 EHS 研究、風險管理所需的高階模式和模擬能力。最後一章為促進即時、有效達成 NNI 奈米 EHS 策略目標的方法。在 2011 年 NNI EHS 研究策略中所有章節中都包含了 ELSI (倫理、法律及社會影響)，NNI 希望透過大眾認知、預期效益的了解、預期風險和安全的研究；科學會議和論壇的舉辦；大眾參與等方式以產生 ELSI 的知識及見解。

NNI 在奈米 EHS 的研究已投入大量的資源。以 2009 年為例，7 個 NNI 的機構投入在"奈米物質測量架構"的研發經費為 1128.1 萬美金(共 42 個計畫)，在"人體暴露評估"為 329.8 萬美金(共 14 個計畫)，在"人體健康"為 4161 萬美金(共 117 個計畫)，在"環境"為 4368.2 萬美金(共 54 個計畫)，在"風險評估與管理方法"為 353.4 萬美金(共 21 個計畫)，總經費為 10340.5 萬美金。其中美國環保署在 2009 年的投資為 1110 萬美金，約佔 NNI 總經費的 10.7%，在 2010、2011 及 2012 年美國環保署的經費分別為 1710 萬、1740 萬及 1750 萬美金，在 2013 年預估美



國環保署的經費為 1930 萬美金。根據美國環保署研究發展辦公室在 2009 年發表的"奈米物質研究策略報告"<sup>25</sup>，選定奈米物質 EHS 研究優先順序的原則為：

- (1) 研究是否能支持環保署保護人體健康及環境的使命。
- (2) 研究是否對環保署的奈米物質法規決策有重要性。
- (3) 在 NNI 的 EHS 研究策略下，環保署在該研究議題下所扮演的領導/協調角色。
- (4) 研究是否為國際合作研究協議的一部份。
- (5) 研究是否有助於環保署的風險評估及管理工作。
- (6) 如何結合聯邦、學術界及工業界的研究人員以提升研究工作。

根據以上原則，美國環保署在奈米技術的研究選定聚焦在以下四個研究主題，分別為<sup>25</sup>：

- (1) 污染源、宿命、傳輸和暴露。
- (2) 有助於風險評估的人體健康和生態效應的研究，及其測試方法。
- (3) 風險評估方法及案例研究。
- (4) 風險的預防及管理。

因為奈米物質的物理化學特性、及在環境中的傳輸和轉化不易定量及了解，奈米物質對人體健康及環境的影響仍存在許多不確定性。因此 NNI 的研究聚焦在奈米物質量測、環境和人體健康，反應在此三個領域的龐大計畫數目與經費，而投入在風險評估及管理的經費則較少，主要是由於這些不確定性及暴露與危害資料庫的不足。

領導美國奈米技術發展的 Roco 等人曾於 2010 年提出奈米 EHS 的未來 10 年願景(Roco et al. 2010)<sup>26</sup>，他們的報告指出，由於奈米技術的快速發展及其大量的應用，人類、動物和生態系已經發生顯著的暴露，因此有必要發展一個整合性、經過驗證的危害、暴露和風險評估的科學平台。將來會出現高通量和多功能的篩選平台，可以同時平行檢驗許多批不同的奈米物質，而不是每次只針對一種奈米物質作篩選。在未來 10 年的願景包括工程奈米物質特性與活性關係的發現和發展、高容量的數據集，以及用於建立知識庫、風險模擬和奈米資訊學功能的計算方法，以協助可靠決策之用。此資訊需要整合到預測科學和風險管理平台，以對特定奈米物質及其特性與危害、宿命、傳輸、暴露和疾病作連結。為確保在未來十年能安全的使用奈米技術，尚需發展全新和敏感的分析方法、工具和準則，以篩選、檢測、量測特性和監測工程奈米物質在工作場所、實驗室、家庭和環境的暴露。另外，吾人尚需制定有效的監管 (monitoring)、圍封(containment)、和廢棄物清除方法的奈米物質處置系統。新的數據和知識的收集將可促成更安全的設計和綠色製造，可使奈米技術成為一個永續發展的基石。

歐盟至 2012 年為止的 8 年內，共執行奈米 EHS 大型計畫 47 個，研究經費高達 1 億 3 仟 7 佰萬歐元(約 52 億台幣)，每個計畫執行年限自 2 年至 5 年，平均計畫經費為 1.5 億台幣。2012 年歐盟執行委員會奈米安全研究群計畫概要 (Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster) (<http://www.nanosafetycluster.eu/>) 共列出其中的 30 個計畫之執行概要。歐盟的這些大型研究計畫著重於整合毒性研究及暴露監測的新技術，過去十年已發表了許多的研究報告及指引文件，並指出奈米技術的人體健康及環境安全之研究需求。此概要手冊發行的主要目的為協調研究人員的研究工作，建立研究人員於實際研究期間的聯絡和溝通管道，讓不同研究計畫目標能互相溝通，研究目標及方法能更加廣泛，及加強人員能力及實驗室基礎建設，支持具有共同目標的計畫間的合作關係，但以不犧牲出版權及智慧財產權為前提(EU NanoSafety Cluster 網站)<sup>27</sup>。

國內工業技術研究院奈米科技研發中心有鑑於國際社會對奈米風險管理的逐漸重視，並因應國內未來產業需求，於 2011 年提出了"台灣奈米科技發展風險管理分析"報告<sup>28</sup>，作成了七項具體建議，包括成立奈米風險管理的權責單位、聚焦奈米粉體風險管理、奈米技術產品的生命週期風險評估、推動低暴露奈米材料製程環境、奈米材料申報、選擇國際合作對象、建立國際對話管道及倫理、法律與社會意涵。

### 3. 環保署環境奈米科技執行成果-2003~2012 年間的主要成果

在第一期國家型奈米科技計畫(2003-2008)，環保署共投入總經費 5452 萬元在奈米技術環境相關議題之研究發展計畫 19 項，其中推動負責任奈米研發及產業環境類別，共 10 項，佔總經費 55%；另外應用奈米技術在環境保護工作類別，共 9 項，佔總經費 45%。除了國家奈米計畫外，環保署另外在"環保創新科技研發計畫"中投入了 10 項研究計畫，總經費共 1675 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。在第二期國家型奈米科技計畫(2009-2014)的前四年(2009-2012)，環保署共投入 23 項計畫，總經費為 5484.5 萬元，全部用於奈米技術環境相關議題之研究發展，以推動負責任奈米研發及產業環境；在"環保創新科技研發計畫"中，環保署另外投入了 4 項研究計畫，總經費共 568.8 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。環保署在 2012 年的奈米技術環境相關議題的 5 項研究計畫包括「奈米微粒對細胞毒性及生物標記之篩選技術建立」、「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」、「水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究」、「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」及「沼氣脫硫奈米零價鐵濾床技術之開發與應用」；在"環保創新科技研發計畫"的 1 項研究計畫為「基因量子點奈米系統應用於環境致病性微生物之檢測」。環保署在 2003-2012 年間獲致之重要成果臚列如下：

#### (一) 促成跨部會的奈米技術 EHS 預防風險管理工作

環保署與勞委會及衛生署三部會共同促成跨部會的奈米技術 EHS 預防風險管理工作，在「95 年度各部會署奈米計畫溝通協調會議」中達成共識，在第一期國家型奈米科技計畫進入下一階段時(2006-2008)，針對奈米技術之環境、職場、健康風險評估及管理，提出「環境、衛生、安全整合型計畫(EHS 計畫)」，由環保署負責環境中奈米物質暴露評估及風險管理，衛生署進行奈米物質的健康風險評估，而勞委會則負責職場勞工健康及製程安全的工作。目前三個部會定期召開奈米技術 EHS 工作協調會議，加強了部會間的緊密合作關係，共同創造了負責任的奈米技術的永續發展。

#### (二) 確保奈米技術產品的安全

環保署透過文獻回顧及專家討論，提出光觸媒產品在環境應用之限制條件以及必要條件，逐一檢核及驗證光觸媒產品是否應用得宜，並提供經濟部奈米標章做為管理依據，確保奈米技術民生應用之安全。我國推動奈米標章制度，目前已通過申請的有效奈米標章廠商共計 34 家，通過奈米產品驗證規範的產品分類共有 35 種，共計 1150 項產品，此制度為國際上之創舉。2009 年 11 月獲經濟部採納，將依預防原則制訂「優良操作規範」，透過奈米標章的審議及現勘機制納入執行，在產品設計、製造及使用時實施風險管理以確保奈米技術產品的安全，除一般產品的功能測試外，也要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗，及產品的安全性測試，以確保產品對人體健康及環境安全無潛在的危害。為了加強作業場所的奈米物質管制工作，建議工業局也可將奈米技術的 EHS 問題列入工廠輔導計畫中，以協助業者確保奈米產品的安全。環保署持續與其他部會合作，發展及執行奈米物質及奈米技術產

品的"最佳控制實務"。

### (三) 國際交流與合作

針對全球關注的負責任奈米技術議題，環保署與工研院等單位邀請國內外專家分別於2003及2004年舉辦兩次大型國際研討會，並提出我國因應對策報告，內容包括：奈米科技名詞中文化，並針對重要名詞加以註釋，以為法規精確定義之依據；確定風險評估之架構並提出建議；文獻蒐集、分析及檢討奈米微粒可能之危害特性；歸納奈米科技環境應用潛勢。

環保署在第一期國家型奈米科技計畫的若干成果已引起國際注意，公開表示台灣在奈米技術EHS議題與世界同步<sup>29</sup>；瑞士日內瓦的國際風險管理委員會(International Risk Governance Council, IRGC)下設的奈米技術工作小組(Working group on nanotechnology)，於2006年2月正式公布全球問卷結果也顯示<sup>30</sup>，台灣是全球正式回應並呈現完整資料的12國之一。環保署持續參與台灣奈米標準技術諮議會的奈米標準技術第三工作組(TWA 3-Health, Safety and Environmental issues)的標準制定工作，使國內的研究工作能與國際接軌，並透過舉辦及參加國際研討會，每年定期舉辦環境奈米科技論壇<sup>31-35</sup>，發表同儕審查制度的期刊論文(如 Doong and Chiang 2008; Chen et al. 2009; Chen et al. 2010; Tso et al. 2010; Zhu et al. 2010; Chen et al. 2011)<sup>36-41</sup>，積極加強與國內及國際組織的合作關係。

### (四) 開發環境友善的奈米技術

環保署致力於開發環境友善的奈米技術，以接受國內迫切的環境挑戰及解決污染問題，包括以奈米粉體電泳沈積法製備高緻密度的氧化鋅電解質薄膜，作為機動車輛的高性能氧氣感測器；採用生物可分解之水溶性澱粉當作分散劑製成奈米鐵懸浮液，以有效降解模擬的土壤/地下水污染中的三氯乙烯污染物；以不同比例的奈米碳管及鈦酸鹽奈米管配製成具有高面向比與高比表面積的功能性一維奈米複合材料，使用於共處理受污環境中的難分解有機污染物與重金屬；製備均勻固定奈米鐵及鎳於微米 $\alpha$ -氧化鋁粉體及多壁奈米碳管以用於三氯乙烯的有效催化及廢水中混合污染物的處理；以溶膠凝膠法製備TiO<sub>2</sub>溶膠、添加奈米金屬之光觸媒及以模板法合成各種中孔型複合光觸媒，以提高紫外光及太陽光下的催化活性，增加廢水、廢氣處中污染物的處理效率，及產生自潔與殺菌效果；藉由金與磁鐵礦奈米材料的製備與合成，配製成具有高催化特性及回收再利用的多功能性Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>異核結構奈米複合材料，並將之應用於水體環境中的難分解有機污染物催化處理<sup>42-43</sup>；利用奈米零價鐵金屬對硫化氫的去除能力，將奈米零價鐵固定於化學濾網上，應用於養豬畜產業之廢水沼氣硫化氫的去除<sup>35</sup>等。

### (五) 推動奈米技術研究實驗室及作業場所的風險管理工作

環保署藉由相關標準作業程序及實驗室安全工作指引的制定，與勞委會及衛生署合作推動風險管理工作，以建構負責任的奈米技術研發及製造環境。與勞工安全衛生研究所合作於2011年公佈「奈米技術實驗室奈米物質暴露控制手冊」，提供國內奈米產業擬訂奈米物質暴露及控制策略參考，並輔導從事奈米技術實驗室奈米物質暴露控制管理。環保署促成我國開始修法將奈米物質列入化學物質管理法中，修訂的化學物質源頭登錄法源(勞工安全衛生法第12條及毒性化學物質管理法第7-1條)，目前仍在立法程序中。未來我國將逐步將奈米運作納入，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。

### (六) 環境奈米科技知識平台的建置

環保署蒐集國內外相關研究資訊，建構了"環境奈米科技知識平台"，網址為<http://ehs.epa.gov.tw>，以作為環境奈米技術的參考資料庫及利害關係者的溝通平台，內容涵蓋奈米技術在環境應用面及衝擊面等相關國內外資訊，及國內奈米技術領域研究機構及人才資

料庫等。此平台持續累積及擴充研究資料，以建構學習型之知識平台，提供各界深入瞭解及參與環境奈米技術。環保署於2010年起更進一步與勞委會及衛生署合作，將此平台擴充為奈米技術的EHS資料庫，並以中英文方式呈現，以加強國內的奈米技術EHS研究計畫成果的展現，並促進國際交流與合作。目前已整理並完成上傳的國內的研究報告及出版文獻篇數為：中文版網站--研究報告全文109篇、出版文獻連結536篇；英文版網站--研究報告摘要100篇、SCI論文連結302篇，顯見國內對奈米EHS的研究成果豐碩。目前環境奈米科技知識平台的會員人數已大幅增加至448人，含專家學者118人，2011年至今瀏覽人數亦大幅增加至33880次。

#### (七) 發展環境奈米物質的量測及特性分析方法

環保署致力於研發環境奈米物質的量測及特性分析方法，並用於大氣環境、作業場所、環境背景奈米微粒及工程奈米物質的暴露及危害評估，發展的技術包括改良的奈米微粒多階衝擊器 MOUDI(Micro-orifice Uniform Deposit Cascade Impactor)，及正確收集環境奈米微粒的方法；避免有機氣體導致異常生成物的奈米微粒的採樣及分析方法，以達化學質量閉合(chemical mass closure)；以 MOUDI 及 ELPI(Electrical Low Pressure Impactor, 電氣低壓衝擊器)收集奈米微粒並配合 LA-ICP-MS (雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀)作定量分析的方法；以正矩陣因子化法(PMF, positive matrix factorization)結合測站的採樣分析結果推估環境細微粒及奈米微粒的污染源貢獻量<sup>35</sup>；研究大氣氣膠含水量及採樣入口粒徑分徑器造成自動監測站 PM<sub>2.5</sub> 貝他計測值高估的問題<sup>35</sup>；開發奈米物質的濕式靜電濃縮及液中電泳沉降方法<sup>44</sup>；研究液相中奈米物質因水化學特性(等電點、鹽類與水中腐植酸濃度)而影響奈米物質穩定性的情形，有助於了解奈米物質在水環境中之傳輸與宿命<sup>35</sup>。均為前瞻的環境奈米物質物化特性量測技術發展，可作為暴露評估、生態影響及體內外毒性測試的有效工具。

#### (八) 建立環境及作業場所的奈米物質的暴露及危害數據庫

環保署已完成大氣及背景環境的奈米微粒監測及特性測量，及奈米粉體作業場所的工程奈米物質污染調查，建立奈米物質的粒徑分布、質量濃度分布及化學成份特性等暴露資料。暴露評估的地點包括雪山隧道及都會區的交通污染源，溪頭及鹿林山的森林自然排放源，碳黑、奈米二氧化矽、奈米碳酸鈣、奈米碳微粒、細二氧化鈦及細氧化鋅等工程奈米物質的作業場所。目前也已完成濕式靜電濃縮及液相中電泳沉降方法測試工程奈米物質及環境奈米微粒的體外細胞毒性，及利用細胞連續生長分析儀分析奈米微粒所產生的細胞毒性，以建立新型細胞毒性測試方法，來取代傳統方法費時及一般染色法的微粒干擾問題<sup>35</sup>。

#### (九) 倫理、法律及社會影響的研究

在過去三年環保署使用問卷調查的方式，研究不同利益相關者對奈米技術利益及風險的感知，並研究世界各國或國際組織的奈米技術相關政策，加強對不同利益相關者對奈米技術的認知與溝通。研究結果發現台灣一般民眾(消費者)對奈米科技應用的態度，取決於消費者對奈米科技的利益與險感知，而消費者對奈米科技的利益與風險感知，則受消費者對奈米科技的態度、奈米科技的知識及對相關機構的社會信任所影響。研究並發現專家較關切奈米微粒吸入與環境污染的風險，而民眾、大學生及職安人員則更關切攝入與皮膚接觸的風險。

### 4. 環保署執行環境奈米科技立場-2013年國家型奈米計畫環境議題的規劃

國家型奈米計畫第二期共六年(2009-2014)，目前已執行四年。環保署在2008年的"國家

型奈米計畫環境議題第二期六年研發規劃"<sup>44-46</sup>，係參酌2006年至2008歐美國家對未來之規劃架構，以及妥適銜接第一期六年環保署已經完成之工作。行政院已核定環保署未來六年環境奈米技術研發計畫的總經費約新台幣一億元，其中配合衛生署、勞委會三部會共同執行之EHS核心計畫佔60%（重點包括：環境檢測監測及技術開發、暴露評估、風險管理及知識庫建置等）；環保署重點計畫佔40%（包括：應用奈米技術在環境檢測、整治、預防及追求永續發展的技術開發）。以下的2013年策略規劃，係根據環保署在2011年提出的"環保署2012年負責任奈米技術的策略規劃"<sup>2</sup>及2011年NNI的策略規劃作進一步的修正。

### 目標及策略

目標一：延續之前的研發成果以發展一個具有知識基礎的負責任奈米技術。

目標二：充分發揮奈米利基研發具有環境效益的創新應用技術。

策略一：以全球資源共享為前提，與世界各國分工合作，發展奈米技術相關EHS的知識及技術，並將成果回饋至國際社會。

策略二：以創新領先代替迎頭趕上，開發具有永續發展、能解決國內及國際環境問題、及提升人類生活福祉的核心及實用技術。

為了達成以上的目標，環保署擬定了奈米技術EHS的12個發展重點項目為：

1. 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露
2. 人體健康
3. 生態影響
4. 風險評估
5. 生命週期評估
6. 知識庫平台建置
7. 檢測監測及毒性測試技術平台
8. 透過工程及技術進行風險管理
9. 透過優良實務及法規進行風險管理
10. 奈米技術應用於環境監測及整治技術
11. 奈米技術應用於清潔生產、永續發展之技術
12. 倫理、法律及社會影響的研究

各發展重點項目之內容說明如下：

1. 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露

致力於了解影響環境傳輸及轉化的主要奈米物質物理化學特性，包括團聚態/聚集、成份、粒徑大小/粒徑分佈、形貌、溶解度/分散性、表面積、表面化學、表面電荷密度；了解奈米物質在不同環境條件下的轉化；了解個體環境暴露的途徑、主要暴露源以及工程奈米物質對環境非生物影響的評估；確定易暴露於奈米物質的環境；建立奈米物質的主要物化特性與經由吸入、食入或皮膚、眼睛等暴露的關係。

2. 人體健康

在有限的資源條件下或為了實施較完整的暴露評估研究，進行奈米物質在生物體的毒性

測試研究；發展具公信力之毒理測試方法以連結上述主要的物化特性與健康的關係；了解奈米物質在人體中的吸收、分布、代謝及排泄。

### 3. 生態影響

致力於環境狀態的定義、測試方法的確認、探討生態影響機制、主要的物化特性對生態毒性的影響、由環境到生物體的暴露途徑。

### 4. 風險評估

整合跨領域專家，包括環境、公衛、生物及化學領域專家，以基礎科學觀點，了解環境與奈米物質間的交互作用。並在風險評估過程中考慮倫理、法律及社會影響。

### 5. 生命週期評估

應用生命週期評估法於奈米產品的衝擊評估標準程序的訂定；在既有生命週期評估法的ISO架構(ISO 14040:2006)持續累積相關物質流及衝擊的資訊；評估奈米產品的潛在風險及環境衝擊；發展符合生態設計之篩選工具；以生命週期法協助評估綠色奈米技術產品，並避免不必要的意外。美國權威智庫威爾遜國際學者中心提出之「以生命週期評估法為基礎之風險評估法」已成為國際間之主流方法，值得參考。

### 6. 知識庫平台建置

環保署在第一期計畫以來已建置了資料庫平台並廣為使用。資料庫平台於2007年轉型為知識庫。環保署於2010年起更進一步與勞委會及衛生署合作，將此平台擴充為奈米技術的EHS資料庫，加強國內的奈米技術EHS研究計畫成果的展現，並促進國際交流與合作。環保署將致力於強化知識平台資訊探勘功能、知識管理工具建置及相關權益團體互動。透過Web 2.0資訊平台，即時引進國際最新資訊；建立有關奈米技術環境考量及政策，作為資訊交換以及國內各階層權益關係人參與溝通、知識分享及國際對話之平台，以進行實質性的資訊蒐集與交換；未來可從不同觀點來看奈米物質對於環境、健康及安全之影響，鑑別知識缺口，以追求產業界、勞工、消費者及環境皆贏的目標。

### 7. 檢測監測及毒性測試技術平台

發展奈米物質在環境的偵測方法；了解奈米物質表面物理化學修飾對檢測之影響；針對團聚態/聚集、成份、粒徑大小/粒徑分佈、形貌、溶解度/分散性、表面積、表面化學、表面電荷密度等發展一套標準化評估方法；開發認證的參考物質(材料)，用來做為奈米物質的化學、物理定量之用；發展奈米物質空間尺度—化學組成、純度及相異度(heterogeneity)的特性量測方法；調查自然微粒背景值及其對暴露量測、環境宿命之影響。

### 8. 透過工程及技術進行風險管理

檢視產品或材料之生命週期，及早進行風險降低措施；開發風險鑑別方法並收集相關資訊；與三部會合作聚焦風險管理工作，經ELSI的研究發展專門的風險溝通方法。

### 9. 透過優良實務及法規進行風險管理

透過優良實務及法規進行風險管理工作，並提供產業界自我管理的工具；邀請法規制定者參與計畫；在既有法規架構下，研議未來奈米產業的環境立法規範。

### 10. 奈米技術應用於環境監測及整治技術

促成綠色奈米技術相關研究發展、奈米物質生產過程的污染防治及具有奈米特色的綠色科技。

### 11. 奈米技術應用於清潔生產、永續發展之技術

與工業界及學術界合作，研發可以促進永續經濟發展的綠色奈米技術。

## 12. 倫理、法律及社會影響的研究

研究不同利益相關者對奈米技術利益及風險的感知，加強不同利益相關者對奈米技術的認知與溝通。

依據環保署102年提出奈米國家型計畫環境議題優先發展項目規劃如下：(1) 環境中奈米物質量測及特性分析技術開發；(2) 奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗證；(3) 水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究；(4) 奈米科技之風險感知及政策研究；(5) 環境奈米科技知識管理及整合；(6) 綠色奈米技術之開發及應用。各分項計畫將視預算額度、業務需求及執行成果，排定執行順序，本計畫參考美國環保署在2009年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題，考量過去環保署的研究成果及配合勞委會及衛生署已執行或正在執行的研究項目，提出環保署未來重點發展項目規劃如下：(1) 知識庫平台建置；(2) 檢測監測及毒性測試技術平台；(3) 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露；(4) 友善環境奈米技術。有關重點項目的執行，則需視環保署的預算、實際業務需求推動。

## 5. 結語：

近年來先進國家與國際組織在奈米技術在環境、健康、安全議題上已有顯著進展。環保署持續應用奈米技術在環境整治及檢測，研究環境奈米微粒及奈米物質的危害並進行暴露評估，以避免潛在的風險，同時持續與勞委會、衛生署合作，確保負責任的國家型奈米計畫之永續發展。為繼續完成國家型奈米計畫第二期的工作，環保署已擬定了奈米技術EHS的12個發展重點項目。本計畫依據環保署102年提出六項奈米國家型計畫環境議題優先發展項目。並參考美國環保署在2009年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題，提出環保署「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文文件。

## 參考資料

1. The Project on Emerging Nanotechnology, <http://207.58.186.238/inventories/> (accessed on Nov. 7, 2012)。
2. 蔡春進，「環境奈米科技知識管理及整合計畫」，行政院環保署期末報告，EPA-100-U1U1-02-105，2011。
3. International Council on Nanotechnology, <http://icon.rice.edu/virtualjournal.cfm/> (accessed on Nov. 7, 2012)。
4. 蔡春進，陳瑞仁，周崇光，「開發環境中奈米物質量測及特性分析技術」，行政院環保署期末報告，EPA-96-U1U1-02-104，2007。
5. 蔡春進，陳瑞仁，王亞男，周崇光，龍士俊，「環境中奈米物質量測及特性分析技術」，行政院環保署期末報告，EPA-97-U1U1-02-106，2008。
6. 蔡春進，劉紹臣，周崇光，許世傑，「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」，行政院環保署期末報告，EPA-98-U1U1-02-103，2009。



7. Baun, A., Hartmann, N. B., Grieger, K., Kusk, K. O. (2008). Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology*, 17, 387-395.
8. Kahru, A., Dubourguier, H.-C. (2010). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*. 269, 105-119.
9. Nowack, B., Krug, H. F., Height, M. (2011). 120 Years of nanosilver history: Implications for policy makers. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1177-1183.
10. Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G., Alexander, A. (2006). Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *J. Toxicol. Sci.*, 92, 5-22.
11. Lam, C. W., James, J. T., McCluskey, R., Hunter, R. L. (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *J. Toxicol. Sci.*, 77, 126-134.
12. Warheit, D. B., Laurence, B. R., Reed, K. L., Roach, D. H., Reynolds, G. A., Webb, T. R. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *J. Toxicol. Sci.*, 77, 117-125.
13. Muller, J., Huaux, F., Moreau, N., Misson, P., Heilier, J. F., Delos, M., Arras, M., Fonseca, A., Nagy, J. B., Lison, D. (2005). Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *J. Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 207, 221-231.
14. Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single walled carbon nanotubes in mice. *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.*, 289, L698-708.
15. Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., Macnee, W., Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 3, 423-428.
16. Donaldson, K., Murphy, F. A., Duffin, R., Poland, C. A. (2010). Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. Part. *Fibre Toxicol.*, 7, 5.
17. NIOSH (2010). Draft current intelligence bulletin of occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, November 2010.
18. NIOSH (2011). Centers for Disease Control and Prevention, Department of Health and Human Services. Occupational Exposure to Titanium Dioxide, Current Intelligence Bulletin 63: 1-86.
19. ISO TC 229 網站, International Organization for Standard for Standardization, Technical Committee 229, accessed on April 22, 2010, [http://www.iso.org/iso/standards\\_development/technical\\_committees/list\\_of\\_iso\\_technical\\_committees/iso\\_technical\\_committee.htm?commid=381983](http://www.iso.org/iso/standards_development/technical_committees/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=381983)
20. ENV/JM/MONO(2010)46, List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testing of manufactured nanomaterials: Revision.
21. ENV/JM/MONO(2011)53, Information gathering schemes on nanomaterials: lessons learned and reported information.
22. 勞工安全衛生研究所 (2011). 奈米技術實驗室奈米物質暴露控制手冊。

- <http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=597>
23. USEPA (2007). Nanotechnology White Paper, EPA 100/B-07/001, <http://www.epa.gov/ord/lrp/pdfs/epa-nanotechnology-whitepaper-0207.pdf>
  24. NNI (2011). National Nanotechnology Initiative, 2011 Environmental, Health, and Safety Research Strategy, <http://strategy.nano.gov/>
  25. USEPA (2009). Nanomaterial Research Strategy, Office of Research and Development, June 2009.
  26. Roco, M. C., Mirkin, C. A., Hersam, M. C. (2010). Nanotechnology research directions for societal needs in 2020—Retrospective and outlook, Springer Publishing Company.
  27. EU NanoSafety Cluster 網站, European NanoSafety Cluster Compendium <http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendi.html> (2012年11月7日瀏覽)。
  28. 宋清潭, 潘恩郁, 蘇宗榮 (2011). 台灣奈米科技發展風險管理分析, 工業技術研究院奈米科技研發中心, [http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F\\_Publish\\_Detail/3547?c=23&p=9](http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F_Publish_Detail/3547?c=23&p=9)
  29. Roco, M. C. (2005). Environmentally Responsible Development of Nanotechnology, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (5), 106A–112A.
  30. IRGC, International Risk Governance Council, (2007). Nanotechnology Risk Governance: Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks. [http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB\\_nanoFINAL2\\_2\\_.pdf](http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB_nanoFINAL2_2_.pdf)
  31. 行政院環保署, 2008年環境奈米科技論壇論文集, 97年11月4日, 台北市。
  32. 行政院環保署, 2009年環境奈米科技論壇論文集, 98年10月23日, 台北市。
  33. 行政院環保署, 2010年環境奈米科技論壇論文集, 99年12月16日, 台北市。
  34. 行政院環保署, 2011年環境奈米科技論壇論文集, 100年10月24日, 台北市。
  35. 行政院環保署, 101年環境奈米科技論壇論文集, 101年10月19日, 台北市。
  36. Doong, R. A., Chiang, L. F. (2008). Coupled removal of organic compounds and heavy metals by titanate/carbon nanotube composites. *Water Sci. Technol.*, 44, 1985-1992.
  37. Chen, S. C., Tsai, C. J., Huang, C. Y., Chen, H. D., Chen, S. J., Lin, C. C., Tsai, J. H., Chou, C. C. K., Lung, S. C. C., Huang, W. R., Roam, G. D., Wu, W. Y., Smolik, J., Dzumbova, L. (2009). Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient ultrafine particles and other PM fractions. *Aerosol Sci. Technol.*, 44, 713-723.
  38. Chen, S. C., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Roam, G. D., Cheng, S. S., Wang, Y. N. (2010). Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan. *Atmos. Environ.*, 44, 533-540.
  39. Tso, C. P., Zhung, C. M., Shih, Y. H., Tseng, Y. M., Wu, S. C., Doong, R. A. (2010). Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Water Sci. Technol.*, 61, 127-133.
  40. Zhu, C. S., Chen, C. C., Cao, J. J., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Liu, S. C., Roam, G. D. (2010). Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmos. Environ.*, 44, 2668-2673.
  41. Chen, S. C., Tsai, C. J., Chen, H. D., Huang, C. Y., Roam, G. D. (2011). The influence of relative humidity on nanoparticle concentration and particle mass distribution measurements by the MOUDI. *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 596-603.
  42. 董瑞安, 「綠色奈米技術之開發及應用(核殼複合材料對新興污染物及重金屬之監測與吸附處理技術開發應用)」, 行政院環保署期末報告, EPA-97-U1U1-02-101, 2008。

43. 董瑞安，「綠色奈米技術之開發及應用計畫(金-磁鐵礦異核奈米結構對有機毒化物處理技術平台開發應用)」，行政院環保署期末報告，EPA-100-UI11-02-101，2011。
44. 蔡春進，許世傑，楊錫賢，「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試平台技術開發」，行政院環保署期末報告，EPA-100-1062-02-01，2011。
45. 吳婉怡，陳怡萱，曹賜卿，阮國棟 (2008). 國家型奈米計畫環境議題第二期六年研發規劃，環境奈米科技論壇論文集，97年1月11日，台北市。
46. 吳婉怡，阮國棟 (2008). 我國環境奈米科技第二期六年規劃藍圖，環境奈米科技論壇論文集，97年11月4日，台北市。

## **Retrospect and Prospect of Taiwan EPA's Global Responsible Nanotechnology in 2013**

In recent years, significant progress in dealing with nanotechnology Environmental, Health and Safety (EHS) issues has been made in developed countries and international organizations. The Taiwan EPA (Environmental Protection Administration) has joined both the first phase (2003-2008) and the 2nd phase (2009-2014) of the National Nanotechnology Program (NNP) and applied nanotechnology successfully in environmental cleaning and pollutant monitoring. In addition, risk assessment and risk management of environmental nanoparticles and nanomaterials have also been conducted to prevent potential risks. For accomplishing the 2nd phase of the NNP, the Taiwan EPA will continue its efforts to collaborate with the Institute of Occupational Safety and Health of the Council of Labor Affairs (IOSH of CLA) and the Department of Health (DOH) to ensure the sustainable development of nation's responsible nanotechnology program. Based on the 12 focal items for nanotechnology EHS researches, this year the Taiwan EPA has referred to both domestic and foreign strategic plans and research themes, considered resource constraints and previous research achievements, and leveraged the research activities of the CLA and DOH, four prioritized researches in "2013 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" were proposed.

### **1. Introduction**

Nanotechnology leads to technology advances in many diverse application areas such as energy, electronics, medicine, environmental remediation, security and space. Over 1000 manufacturer-identified nanotechnology-based consumer products are currently on the market in the categories of appliances, automotive, electronics and computers, cross cutting, food and beverage, goods for children, health and fitness, home and garden<sup>1</sup>. As more products containing nanomaterials are being produced, there are potential impacts of nanomaterials and nanoproducts on human health and the environment. The Taiwan EPA has the obligation to understand and minimize these risks so that human health and the environment are well protected. In addition, the Taiwan EPA is also devoted to make use of nanotechnology to detect, prevent and remove pollutants, as well as help the industry design cleaner processes and environmental-benign products.

In this strategic plan, the advances of nanotechnology EHS (Environmental, Safety and Health) in the developed countries and international organizations will be reviewed. The progress made by the Taiwan EPA in the first phase of the National Nanotechnology Program (NNP, 2003-2008) and the first four years of the 2nd phase of the NNP (2009-2014) and the 2012 strategic plan<sup>2</sup> will be followed. Finally the Taiwan EPA's 2013 strategic plan will be introduced, hoping to ensure the sustainable development of the nation's nanotechnology.

### **2. Recent Advances in Nanotechnology EHS Issues in International Countries and Organizations**

In recent years, potential environmental and health risks of nanotechnology have been studied extensively worldwide. According to the nanoEHS Virtual Journal of the ICON (International Council on Nanotechnology) database at Rice University, from 2000 to 2012 there are 5,760 published nanotechnology EHS articles in the peer-review journals in which 92.7% of them (5,344 articles) are related to engineered nanoparticles<sup>3</sup>. The number of papers increases substantially every year. That is, lots of resources have been invested by nations around the world to deal with nanotechnology EHS issues.

Taking the aquatic species for an example, many researchers have found harmful effects of manufactured nanomaterials on the aquatic species which is influenced substantially by the dissolution and dispersion of nanomaterials<sup>4-6</sup>. Nano-TiO<sub>2</sub>, nano-ZnO, nano-CuO nano-silver, SWCNT (single-walled carbon nanotube), MWCNT and fullerence are the commonly tested nanomaterials. Crustaceans, bacteria, algae, fish, ciliates, nematodes and yeast are often used as tested species, in which algae and daphnia magna (a type of crustaceans) are the most sensitive species with the lowest LC<sub>50</sub> (50 % lethal concentration). The LC<sub>50</sub> of these two species are often used to classify the eco-toxicity of nanomaterials. In addition to the dispersed properties, it is also very important to distinguish the differences between the ionic state and the state of different particle sizes when conducting the eco-toxicity tests<sup>7-8</sup>. Nowack pointed out that nanosilver in the form of colloidal silver has been used for 120 years and has been registered as a biocidal material in the United States since 1954. Fifty-three percent of the EPA-registered biocidal silver products likely contain nanosilver. Argyria is a condition characterized by a bluish-gray discoloration of the skin that is a only case for human health harm was documented. The impacts for environment and ecology is uncertain (Nowack et al. 2011)<sup>9</sup>.

In the aspect of health effects, extensive literature on the in-vitro and in-vivo test results of nanomaterials has been published, and the RELs (Recommended Exposure Limits) of some nanomaterials have been specified. Taking CNT (carbon nanotubes) for an example, studies found that they could stimulate mesenchymal cell growth and cause granuloma formation and fibrogenesis<sup>10</sup>, and showed more adverse effects than NP carbon and quartz of the same mass concentration<sup>11-14</sup>. Animal studies revealed that carbon nanotubes in the form of long fibers (10-20 μm) showed a similar propensity to produce inflammation and fibrosis to that produced by long asbestos<sup>14</sup>. This is because the macrophage can't extend itself sufficiently to engulf long nanotubes, resulting in incomplete phagocytosis which leads to inflammation. Recent study further suggested that a fraction of all deposited particles reached the pleura, and accumulated around the entry of the stomata on the parietal pleura, in which long fibers in the deposited particles could not be engulfed by macrophages and eventually led to inflammation and pleural pathology including mesothelioma<sup>16</sup>.

### **Regulations, standards and guidelines**

Advanced countries around the world have continued to make considerable progress in nanotechnology-EHS laws and regulations. The US EPA adopted PMN (Pre-manufacture Notice) and SNUR (Significant New Use Rule) for nanomaterials under TSCA (toxic substance control act). The US EPA continues to issue SNURs for nanomaterials and requests for additional test data. To date the US EPA has issued SNURs for less than 40 new nanomaterials, but the information of only 5 SNURs goes public. In addition, the US EPA has recommended 17 existing chemical substances with PMN numbers for regulations under SNURs including 7 CNTs and 4 fullerenes substances. Because of the unusual toxicity of CNT and CNF, NIOSH is recommending a REL of 7 μg/m<sup>3</sup> elemental carbon (EC) as an 8-hr TWA (time-weighted average) repairable mass airborne concentration. This REL is set at the lowest detection limit of EC in airborne CNT and CNF by the NIOSH 5040 method. Efforts should be made to reduce airborne concentrations of CNT and CNF as low as possible below the REL because an excess risk of adverse lung effects is predicted below this level<sup>17</sup>. The NIOSH announced "Current Intelligence Bulletin: Occupational Exposure to Titanium Dioxide" in April, 2011, in which the literature of the toxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles was reviewed and quantitative risk assessment was performed. The recommended occupational

exposure limits (RELs) for fine and ultrafine TiO<sub>2</sub> was proposed by the NIOSH 2.4 mg/m<sup>3</sup> and 0.3 mg/m<sup>3</sup>, respectively, as time-weighted average (TWA) concentrations for up to 10 hr/day during a 40-hour work week. These recommendations represent levels that the risk of lung cancer is reduced below 1 in 1,000 over a working lifetime<sup>18</sup>.

Most of the members of the OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) have regulations for registration, assessment and control of nanomaterials. The international regulatory landscape has remained fairly consistent since 2008 with the exception of the Protection against Dangerous Substances and Preparations in Switzerland, the Food and Drugs Act in Canada and several advancements regarding definitions for nanomaterials. However, there has been some advancement in the development of definitions for nanomaterials in several jurisdictions and it is anticipated that additional jurisdictions will be following suit in the near future. Of the two jurisdictions (Canada and US) that reported having a definition for nanomaterials during the period of 2006-2009, a commonality lies in the 1-100 nm size range distinction as defining criteria.

In Europe, European Union (EU) considers nanomaterials as chemical substances and uses the REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) system to regulate nanomaterials and their related products. However, REACH's registration provisions fail to account for the specificities of nanomaterials: (1) Identifying nanomaterials; (2) Phase-in status of nanomaterials; (3) Tonnage thresholds and nanomaterials; (4) Risk assessment provisions. Several REACH Implementation Projects on Nanomaterials (RIPoN 1, 2 and 3) were designed to address these concerns without modifying the text of the regulation. RIPoN 1, in particular, aimed at adapting the substance identification rules (defined in a Technical Guidance Document (TGD)) to clarify the implementation of REACH to nanomaterials, which addresses nanomaterials as (1) Well-defined substances or as (2) Substances of defined chemical composition and additional identifiers.

The effects of new technologies on health must be assessed and nanomaterials must be covered by current EU health and safety rules passed on a mid-term review of the EU's 2007-2012 health and safety at work strategy by the European Parliament in December 2011. The potential risks of new technologies and harmful substances must be assessed to ensure that nanomaterials are covered by the current European Occupational Health and Safety regulation. Furthermore, in December 2011 the European Commission (EC) requested that the Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) prepare a scientific opinion on the safety, health, and environmental effects and role in antimicrobial resistance of nanosilver. According to the EC, while recent review papers suggest that nanosilver may not be hazardous to humans, data are insufficient to carry out a full risk assessment. The EC requests SCENIHR to assess whether the use of nanosilver, in particular in medical care and in consumer products could result in additional risks compared to more traditional uses of silver, and to assess whether the use of nanosilver to control bacterial growth could result in resistance of micro-organisms.

ISO (International Organization for Standardization) created TC 229 technical committee to develop standards for nanomaterials in 2005<sup>19</sup>. The working groups of TC 229 include JWG 1: Terminology and nomenclature; JWG 2: Measurement and characterization; WG3: Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies; WG4: Material specifications. Major tasks of ISO/TC 229 WG3, which are relevant to "Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies" are:

1. Standard Guide for Controlling Occupational Exposures to Nanomaterials.
2. Standard Methods for Determining Relative Toxicity/Hazard Potential of Nanomaterials.

3. Standard Methods for Toxicological Screening of Nanomaterials.
4. Standard Methods to Determine Environmental Friendly Use of Nanomaterials.
5. Product Safety Standards for Consumer Products Containing Nanomaterials.

By October 2012, ISO/TC 229 has published 28 standards. The number of standards under development and project groups is 17. These 17 standards and/or project groups are measurement methods of nano-TiO<sub>2</sub> and nano-CaCO<sub>3</sub>, guidelines for occupational risk management, preparation of material safety data sheet (MSDS), guidance on the labelling of manufactured nano-objects and products containing manufactured nano-objects, framework for nomenclature models for nano-objects, guidance on sample preparation methods and dosimetry considerations for manufactured nanomaterials, guidance on toxicological screening methods for manufactured nanomaterials, determination of muramic acid as a biomarker for silver nanoparticles activity, and characteristics and measurements for nanoparticles in powder form, etc.

The National Institute of Standards and Technology (NIST) has issued the world's first reference material SRM 2483 for single-wall carbon nanotube soot. The new NIST material offers companies and researchers a badly needed source of uniform and well-characterized carbon nanotube soot for material comparisons, as well as chemical and toxicity analysis. The new NIST product, Standard Reference Material (SRM) 2483, will directly address the issue of comparability. It is possibly the world's single largest supply of homogeneous, chemically analyzed, carbon nanotube soot where the uniformity of the samples from unit to unit is assured. Each unit of SRM 2483, a glass vial containing 250 milligrams of soot, is certified by NIST for the mass fraction values of several common contaminants: barium, cerium, chlorine, cobalt, dysprosium, europium, gadolinium, lanthanum, molybdenum and samarium. Reference values (values believed to be accurate, but not rising to the level of confidence that NIST certifies) are provided for an additional seven elements. NIST also provides additional reference data useful for nanotube analysis, including thermal gravimetric and Raman data, as well as informational values for ultraviolet-visible-near-infrared absorbance spectra, near-infrared fluorescence spectra, Raman scattering spectra and scanning electron microscopy images. With these sets of information, purchasers of the material should be able to compare their results against the NIST values and against those from suppliers, ensuring a consistent point of comparison.

The Working Party on Manufactured Nanomaterials (WPMN) of OECD launched a sponsored project in November 2007. The delegations of this project, including member countries, non-member economies and other stakeholders, agreed to fund and manage the testing of 13 representative manufactured nanomaterials and specific endpoints relevant to human health and environmental safety. The 13 representative manufactured nanomaterials listed below, which are on the market or available soon, are regarded as the reference material of nanomaterials measurement and evaluation of toxicity and risk (ENV/JM/MONO(2010)46)<sup>20</sup> :

1. C<sub>60</sub> Fullerenes
2. SWCNTs, Single-walled carbon nanotubes
3. MWCNTs, Multi-walled carbon nanotubes
4. Silver nanoparticles
5. Iron nanoparticles
6. Titanium dioxide
7. Aluminium oxide



8. Cerium oxide
9. Zinc oxide
10. Silicon dioxide
11. Dendrimers
12. Nanoclays
13. Gold nanoparticles

The purpose of setting the list of endpoints is to ensure consistency between the various tests to be carried out on specific nanomaterials. It should also lead to the development of dossiers for each nanomaterials describing basic characterization, environmental fate, environmental toxicity and mammalian toxicity information. Phase one testing is expected to be of an exploratory nature, science-based and without any consequences for existing regulatory datasets. Based on the results of phase one testing, phase two testing is to determine better testing methods to bring the dossiers to completion and study the other endpoints for better understanding potential risks of nanomaterials. In 2011, OECD launched a project to gather non-confidential business information on nanomaterials to provide insight on global market activity. Results show that the volume of silver or iron nanoparticles was increased from research and development purposes to industrial and consumer uses because of its relatively cheaper manufacturing costs as well as the application market (e.g. antibacterial characteristic of silver nanoparticles) (ENV/JM/MONO(2011)53)<sup>21</sup>.

The amendment of the Toxic Chemical Substances Control Act to cover nanomaterials is currently being processed in Taiwan. The law for the registration of chemical substances covering nanomaterials is in the legislative procedure (Article 12 of the Labor Safety and Health Act and Article 7-1 of the Toxic Chemical Substances Control Act). The Industrial Development Bureau (IDB), Ministry of Economic Affairs (MOEA) promotes the nanoMark certification system which invites experts to form a national working group for drafting the product specifications. The certification system not only requires performance testing, but also animal skin irritation and acute oral toxicity tests to ensure human health, environment safety and no potential hazards. On January 26, 2011, the Taiwan IOSH (Institute for Occupational Safety and Health) published a guideline of "Nanomaterial exposure control manual for the nanotechnology laboratory"<sup>22</sup> that provides domestic nanotechnology industry a reference for drafting the strategic plan for nanomaterials exposure and control. Several projects were conducted by domestic academic institutes to help nanotechnology laboratories with exposure assessment and control of nanomaterials.

### Research Strategy

For the nanotechnology EHS research directions, there are six key recommendations in the US EPA's Nanotechnology White Paper published in 2007 until now, including<sup>23</sup>:

#### (1) Environmental Applications Research

The Agency should continue to undertake, collaborate on, and support research to better understand and apply information regarding environmental applications of nanomaterials.

#### (2) Risk Assessment Research

The Agency should continue to undertake, collaborate on, and support research to better understand and apply information regarding nanomaterials':

- chemical and physical identification and characterization,
- environmental fate,
- environmental detection and analysis,

- potential releases and human exposures,
- human health effects assessment, and
- ecological effects assessment.

To ensure that research best supports Agency decision making, EPA should conduct case studies to further identify unique risk assessment considerations for nanomaterials.

### (3) Pollution Prevention, Stewardship, and Sustainability

The Agency should engage resources and expertise to encourage, support, and develop approaches that promote pollution prevention, sustainable resource use, and good product stewardship in the production, use and end of life management of nanomaterials. Additionally, the Agency should draw on new, "next generation" nanotechnologies to identify ways to support environmentally beneficial approaches such as green energy, green design, green chemistry, and green manufacturing.

### (4) Collaboration and Leadership

The Agency should continue and expand its collaborations regarding nanomaterials applications and potential human health and environmental implications.

### (5) Intra-Agency Workgroup

The Agency should convene a standing intra-Agency group to foster information sharing on nanotechnology science and policy issues.

### (6) Training

The Agency should continue and expand its nanotechnology training activities for scientists and managers.

Recently, the subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology (NSET) of the US NNI (National Nanotechnology Initiative) published a draft document entitled "2011 NNI Environmental, Health, and Safety Research Strategy", for public comments<sup>25</sup>. This document replaces the 2008 NNI EHS research strategy and aims to ensure the responsible development of nanotechnology by providing guidance to the Federal agencies that produce the scientific information for risk management, regulatory decision making, product use, research planning, and public outreach. Research needs are identified and organized in six core nanoEHS research categories in six chapters: (1) Nanomaterial measurement infrastructure, (2) Human exposure assessment, (3) Human health, (4) the environment, (5) Risk assessment and management methods and (6) Informatics and simulation. The document also covers a chapter on the critical role of informatics in organizing the expanding nanoEHS knowledge base, and the needs for advanced modeling and simulation capabilities to support nanoEHS researches and risk management. Another chapter on methods to promote timely and effective achievement of strategic NNI nanoEHS goals is included in the last part of the document. Also new in the 2011 NNI EHS research strategy is the inclusion of ELSI (ethical, legal, and societal implications) throughout all research chapters. The NNI seeks to generate ELSI knowledge and insights through research in the areas of public perception and understanding of expected benefits, anticipated risks, and safety; scientific meetings and workshops; and public engagement activities.

The NNI has invested considerable amount of resources in nanoEHS researches. For example in year 2009, the total R&D funding of 7 NNI agencies was 11,281 K USD (42 projects) in "Nanomaterial Measurement Infrastructure" category, 3,298 K USD (14 projects) in "Human Exposure Assessment" category, 41,610 K USD (117 projects) in "Human Health" category, 43,682 K USD (54 projects) in "Environment" category, 3,534 K USD (21 projects) in "Risk Assessment and Management Methods" category. Total NNI investments in nanoEHS researches in 2009 were

103,405 K USD, in which the US EPA investments accounted for 11,100 K USD (10.7%). The US EPA investment was 17,100 K, 17,400 K, and 17,500 K USD in 2010, 2011, and 2012, respectively. In 2013, the US EPA investment is estimated to be 19,300 K USD. According to “Nanomaterial Research Strategy”<sup>25</sup> of the Office of Research and Development (ORD) of the US EPA, there were several questions to be considered for establishing research priorities:

1. Does the research support EPA’s mission to protect human health and the environment?
2. Is the research important to support EPA regulatory decisions on nanomaterials?
3. What role does EPA play in leading/coordinating this research topic under the NNI EHS strategy (2008)?
4. Is the research part of an international agreement to collaborate and leverage research activities?
5. What research is important to support Agency risk assessment and management activities?
6. How do partnerships with federal, academic and industry researchers enhance research activities?

Based on the above principles, the US EPA has focused its nanotechnology research program on the following four areas<sup>25</sup>:

- (1) Sources, fate, transport, and exposure.
- (2) Human health and ecological effects research to inform risk assessments and test methods.
- (3) Developing risk assessment methods.
- (4) Preventing and managing risks.

Because it is hard to quantify and understand the physical and chemical properties, the transport and transformation of nanomaterials in the environment, lots of uncertainties exist in the effects of nanomaterials on human health and the environment. Therefore the NNI’s researches have been focused in nanomaterial measurement, environment and human health which were reflected in large number of projects and funding in these areas. Less funding was allocated in the areas of risk assessment and management because of these uncertainties and inadequate exposure and hazard database.

Michael Roco, who is leading the development of nanotechnologies in U.S., presented a comprehensive perspective on the global scientific, technological, and societal impact of nanotechnology since 2000, and proposed the opportunities and research directions for the next decade (Roco et al. 2010)<sup>26</sup>. Due to the rapid pace at which nanotechnology is expanding into society via its many applications, as well as to the likelihood that significant human, animal, and ecosystem exposures are already occurring (Benn et al. 2010; Walker and Bucher 2009; Warheit et al. 2008), it is necessary to develop an integrated, validated scientific platform for assessment of hazards, exposures, and risks at a scale commensurate with the growth of this technology.

Instead of performing the nano-EHS exercise one material at a time, rapid-throughput and high-content screening platforms will emerge to survey large batches of nano-phased materials in parallel (Abraham et al. 2004; Abraham et al. 2008; George et al. 2010; Service 2008).

Thus, the vision for the next 10 years includes the discovery and development of ENM property–activity relationships, high-volume data sets, and computational methods used to establish knowledge domains, risk modeling, and nano-informatics capabilities to reliably assist decisionmaking. This information needs to be integrated into predictive science (Meng et al. 2009; National Research Council 2007; National Toxicology Program 2004; Walker and Bucher 2009) and risk management platforms that relate specific materials and ENM properties to hazard, fate and transport, exposure, and disease outcomes.

Ensuring safe implementation of nanotechnology over the next decade also requires the development of new, sensitive analytical methodologies, tools, and accepted protocols for screening, detection, characterization, and monitoring of ENM exposure in the workplace, laboratory, home, and the environment (Hutchinson 2008; Nel et al. 2009).

In Europe, 47 projects have either been completed or still on-going which represent a total RTD investment of 137M € (about NTD 5.2 billions) for the past seven years until 2011. Each project period runs from 2 years to 5 years with the average funding of about NTD 150 million. The executive summary of 30 projects is listed in the Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster – 2012 edition. Since the first edition, a number of important initiatives have been launched as large scale projects targeting at the integration of research infrastructure and new technology for toxicity studies and exposure monitoring. The demand for researches in the areas of human health and environmental safety management of nanotechnologies is present since a decade and identified by several landmark reports and studies. Several guidance documents have been published. The intention of the compendium is to bring together researchers, create synergy in their work, and establish links and communication between them mainly during the actual research phase before publication of results. Towards this purpose, the emphasis is to communication of projects strategic aims, extensive coverage of specific work objectives and of methods used in research, strengthening human capacities and laboratories infrastructure, supporting collaboration for common goals and joint elaboration of future plans, without compromising scientific publication potential or IP Rights<sup>27</sup>.

Because of the concern over nanotechnology-EHS issues, the Nano Technology Research Center of Industrial Technology Research Institute (ITRI) published a report in 2011 on “Taiwan’s Position on Nano Risk Governance”<sup>28</sup> to meet the demand of domestic industry. This report makes specific recommendations to government policy makers, including: (1) Establishing an empowered nanotechnology risk management unit; (2) Focusing on nanopowder risk management; (3) Life cycle risk assessment of nanotechnology products; (4) Promoting occupational exposure limits for nanomaterials; (5) Reporting of nanomaterials; (6) Selection of international partners, and establishment of international dialog channels; and (7) Ethical, legal, and social implications.

### **3. Major Achievements of the Taiwan EPA from 2003 to 2012**

The Taiwan EPA had joined the 1st phase (2003-2008) of the NNP for six years. A total of NT 54.52 millions was allocated to execute 19 research projects which aimed at ensuring the development of responsible nanotechnology and industrial environment, and the application of nanotechnology in environmental protection. In the 19 projects, 10 projects with 55 % budget share were categorized as environmental implication of nanotechnology while the other 9 projects with 45% budget share were devoted to environmental applications of nanotechnology. In the first 4 years of the 2nd phase of the NNP (2009-2014), all 23 projects with a total budget of NT 54.845 millions were funded for the researches on environmental implication of nanotechnology. Besides these national nanotechnology projects, the Taiwan EPA also funded 4 projects with a total of NT 5.688 millions, through " Research and Development of Environmental Innovative Technologies projects", for conducting researches on environmental applications of nanotechnology. In 2012, the Taiwan EPA funded five projects, including “Development of in vitro cytotoxicity and biomarker assessment of nanoparticles”, “Developing analytical tools for measuring and characterizing nanomaterials in the environment”, “Measurement, fate and transformation of nanoparticles in water environmental media”, “The promotion of Taiwan Nanotechnology EHS database and the integration of knowledge” and “Development and application of nanoscale zero-valent iron filter

technology for H<sub>2</sub>S removal from biogas". In addition, one project entitled "Development of gene-quantum dots nano-system for the detection of environmental pathogen" was funded under "Research and Development of Environmental Innovative Technologies projects." So far, the major achievements of the Taiwan EPA are summarized as follows:

(1) Promoted Inter-agency Precautionary Risk Management on Nanotechnology EHS

The Taiwan EPA joined with the Council of Labor Affair and the Department of Health to promote inter-agency collaborations on precautionary risk management of nanotechnology. The three agencies had reached an agreement in 2006 to collaboratively propose a nanotechnology EHS (Environment, Health and Safety) integration project focusing on the risk assessment and management of nanotechnology in the environment and workplaces for the next stage of the 1st phase projects (2006-2008). The EPA is responsible for the exposure assessment and risk management of nanomaterials in the environment, the Department of Health takes charge of health risk assessment of nanomaterials, while the Council of Labor Affair focuses its efforts on ensuring healthy workplaces and safe processes. Through regular meetings on nanotechnology EHS issues, close collaboration between agencies is strengthened. These interagency efforts have resulted in the sustainable development of responsible nanotechnology in Taiwan.

(2) Ensured Safe Nanotechnology products

The Taiwan EPA makes efforts to ensure the safe applications of nanotechnology related consumer products by providing regulation framework within the Nano mark for the Ministry of Economic Affairs. Through literature review and panel discussions, the Taiwan EPA has drafted guidelines for the requirements and constraints for photocatalyst products in environmental applications. So far, 34 companies were certified with valid status and 35 categories of nanotechnology-based consumer products covering 1,150 types were certified as Nano mark. These guidelines were carefully checked and adopted in November 2009 by the Ministry of Economic Affairs as the requirement for the Nano mark application, review, field survey and certification processes. This is the first applicable "good working practice" case that enables risk management during product design, manufacturing and use, and ensures safety of nanotechnology-based products based on precautionary principle. In addition to the functional test of general products, the skin irritation and the acute oral toxicity tests and the safety test of products were also required to ensure products with no potential hazard to human health and environmental safety. To enhance the control of nanomaterials in the workplaces, it is suggested that Industrial Development Bureau could include the nanotechnology EHS issues into the factory counseling program to help manufacturer ensure the safety of nanotechnology-based products. The Taiwan EPA continues to work closely with other government agencies in developing and applying similar "best practices" for nanomaterials and other nanotechnology-based products.

(3) International exchanges and collaborations

In 2003 and 2004, the Taiwan EPA collaborated with Industrial Technology Research Institute to convene two international symposia on several global concerned issues on responsible nanotechnology. A paper entitled "*Good Governance or Grey Goovernance? Taiwan EPA's Approaches in Responsible Nanotechnology*" was presented as an international dialogue on responsible nanotechnology. The content included standardization of nomenclature for regulation use; proposed framework for risk assessment; literature survey and analysis of human and ecological risks of nanoparticles; literature survey and analysis of environmental benefits of nanotechnology. The Taiwan EPA's efforts had drawn international attention<sup>29</sup>. In addition, the February 2006 survey results of the working group on nanotechnology of International Risk

Governance Council (IRGC) also announced that Taiwan was one of the twelve countries worldwide which provided well prepared information for international dialogue<sup>30</sup>. The Taiwan EPA has joined the standard development in the TWA working group 3 under the Taiwan nanotechnology standard council to ensure that the domestic researches are in line with international standards. Through the hosting and participation of international conferences, convening annual environmental nanotechnology forum<sup>31-35</sup>, publication of peer-reviewed journal papers (such as Doong and Chiang 2008; Chen et al. 2009; Chen et al. 2010; Tso et al. 2010; Zhu et al. 2010; Chen et al. 2011)<sup>36-41</sup>, the Taiwan EPA collaborates closely with international and domestic communities.

#### (4) Developed environmental benign nanotechnology

The Taiwan EPA is devoted to developing environmental benign nanotechnology to meet the local urgent environmental challenges and resolve pollution issues, including a fully densified zirconia thin film deposited on a porous substrate using electrophoretic deposition method was developed for use as an oxygen sensor with high performance for vehicles; environmentally benign nanoscale zero-valent iron using a soluble starch as a dispersant was prepared and applied for remediation of Trichloroethylene (TCE) in simulated soil/groundwater; one-dimensional nanocomposite materials composed of various ratios of carbon nanotubes (CNT) and titanate nanotubes (TNT) (CNT/TNT) with high aspect ratios and specific surface areas were fabricated for the coupled degradation of refractory organic compounds and heavy metals; new nanomaterials were produced by fixing nano-iron/nickel on micron-sized  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders and MWCNT for the effective catalysis of TCE and the removal of mixed pollutants in waste water; the sol gel method was used to prepare  $\text{TiO}_2$  sol and various metals were added as the co-catalysts and various mesoporous composite catalysts were also synthesized by the template method. These catalysts were used to enhance the photo-catalytic activity of both UV and sun lights, improve the treatment efficiency of pollutants in waste water and air streams, and enhance the effects of self-cleaning and disinfection; synthesis of monodisperse  $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$  heterostructures with excellent catalytic properties, recyclability and reusability using gold-magnetite heterostructures for effective decomposition of emerging pollutants in the environment<sup>42-43</sup>; development of nanoscale zero-valent iron coated filter as a novel dry desulfurization technology to remove the hydrogen sulfide from the biogas<sup>35</sup> etc.

#### (5) Implemented risk management in nanotechnology research laboratories and workplaces

By collaborating with the CLA and DOH, the Taiwan EPA implemented risk management through the setting of standard operation procedures (SOPs) and safe working guidelines for research laboratories and workplaces. With the assistance by the Taiwan EPA, the Taiwan IOSH published a guideline of "Nanomaterial exposure control manual for the nanotechnology laboratory" that provides domestic nanotechnology industry a reference for drafting the strategic plan for nanomaterials exposure and control to further help nanotechnology laboratory with exposure assessment and control of nanomaterials. The amendment of the Toxic Chemical Substances Control Act to cover nanomaterials was promoted by the Taiwan EPA. The law for the registration of chemical substances is in the legislative procedure (Article 12 of the Labor Safety and Health Act and Article 7-1 of the Toxic Chemical Substances Control Act). In the future, handling of nanomaterials will be gradually covered in the legislation. Review of the related regulations for the necessity and feasibility of the management of safety hazards of nanomaterials is also suggested.

#### (6) Established Environmental Nanotechnology Knowledge Platform

The Taiwan EPA has gathered nanotechnology relevant information and established the "Environmental Nanotechnology Knowledge Platform" at URL <http://ehs.epa.gov.tw> as the reference database for environmental nanotechnology and the outreach platform for different stakeholders. The content includes the domestic and international information on environmental applications and implications of nanotechnology, domestic institutions and talents of environmental nanotechnology researches etc. Through this platform, the Taiwan EPA continues to accumulate and expand research materials to eventually form a learning-type knowledge platform for all stakeholders to understand and participate in environmental nanotechnology. From 2010, this platform was further expanded into the "Taiwan nanotechnology EHS database" with the joint efforts of the Taiwan EPA, CLA and DOH. The achievements of the domestic nanotechnology EHS projects are presented in the new platform to further foster the international exchanges and collaborations. Up to now, 109 abstracts for research reports and 302 SCI papers with the links to the publishers' websites have been uploaded, which demonstrates fruitful results in the nanotechnology EHS area in Taiwan. So far, the website has attracted 447 member registrations, including 118 experts in nano-EHS related issues. The number of visiting to the website has been increased to 29,924 since 2011.

(7) Developed measurement and characterization methods for environmental nanomaterials

The Taiwan EPA has devoted to develop measurement and characterization methods for environmental nanomaterials, and applied in the exposure and hazard assessments of ambient air environment, workplaces and background nanoparticles, and environmental nanomaterials. The techniques include the improved MOUDI (Micro-orifice Uniform Deposit Cascade Impactor) and the methods for accurate size-classifying sampling of environmental nanoparticles; sampling and analysis methods of environmental nanoparticles to avoid artifacts due to organic gases and achieve the chemical mass closure; the collection of environmental nanoparticles by using the MOUDI and the real-time particle size spectrometer ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) and quantitative analysis by the LA-ICP-MS (Laser ablation in conjunction with inductively coupled plasma-mass spectrometry); estimating the source contribution of fine particle and nanoparticles by combining the positive matrix factorization with sampling results in stations<sup>35</sup>; the effect of aerosol water content and size selective inlet on the overestimation of PM<sub>2.5</sub> monitoring data by the beta-gauge monitor<sup>35</sup>; development of wet electrostatic precipitation and concentration, and electrophoretic precipitation of nanomaterials in liquid<sup>44</sup>; the study for the effect of aqueous chemistry characteristics (e.g. the point of zero-zeta potential, salts and concentration of humic acid) on the stability of nanomaterials in aqueous phase for understanding the transport and fate of nanomaterials in aqueous media<sup>35</sup> etc. These advanced technology developments for characterizing the physical and chemical properties of environmental nanoparticles can be used as critical tools for exposure assessment, ecological effects, in-vitro and in-vivo toxicity testing.

(8) Established the database of exposure and hazard of environmental and workplace nanomaterials

The Taiwan EPA has completed the monitoring and characterization of nanoparticles in ambient and background environments, as well as the investigation of engineered nanomaterial pollution in nanopowder workplaces. The exposure data such as size distributions, mass concentration distributions, and chemical characteristic have been established. Exposure assessment sites include traffic pollutant sources in Hsueh-Shan Tunnel and urban areas, forest nature sources at Shi-Tou and Lu-Lin Mountain, and engineered nanomaterial workplaces which produce nano-carbon black, nano-SiO<sub>2</sub>, nano-CaCO<sub>3</sub>, nano-carbon, fine-TiO<sub>2</sub> and fine-ZnO. Wet electrostatic collection, concentration, and electrophoretic precipitation techniques are being used to test the in-vitro



toxicity of engineered nanomaterials and environmental nanoparticles. A fast screening platform to evaluate the cytotoxicity of nanoparticles is also being used to replace traditional in vitro tests with faster screening and avoid particle interference by the dyeing methods for cytotoxicity assay<sup>35</sup>.

(9) Researches on ELSI (ethical, legal, and societal implications)

In the past three years, the Taiwan EPA has conducted the survey of the nanotechnology benefit and risk perception of different stakeholders. Regulatory policies of nanotechnology in many countries around the world and international organizations were also reviewed to enhance the perception and foster the communication with different stakeholders of nanotechnology. The results indicated that attitude to nanotechnology of the general public (consumers) was decided by the risk and benefit perception of nanotechnology. The risk and benefit perception of nanotechnology, on the other hand, was determined by the attitude to technology, knowledge of nanotechnology, and social trust of related agencies. It was also found that the experts in Taiwan were more concerned about the inhalation and environmental pollution of nanoparticles, while the general public, college students and occupational hygienists were more concerned about the ingestion and dermal contact of nanoparticles.

#### **4. The Planning of Taiwan EPA's 2013 National Nanotechnology Program in Environmental Issues**

The second phase (2008-2014) of the NNP has been executed for four years. In 2008, The Taiwan EPA's "The Planning of the second phase of national nanotechnology program in environmental issues"<sup>44-46</sup> was based on the 2006-2008 planning of the EU and US, and to continue Taiwan EPA's accomplishments in the first phase of the NNP. Executive Yuan approved the funding of NT\$ 100,000,000 for Taiwan EPA for environmental nanotechnology projects in the next six years in which 60% was allocated for the EPA/CLA/DOH EHS core projects (including measurement, monitoring, and technology development, exposure assessment, risk management, and database establishment etc.) and 40% was for the Taiwan EPA's focal projects (including application nanotechnology in environmental monitoring, remediation, prevention, and technology advancement for sustainable development). The following 2013 strategic plan is modified based on "Taiwan EPA's 2012 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology"<sup>2</sup> in 2011 and the NNI's 2011 strategic plan.

##### **Objective and Strategy**

Objective 1: Carrying on the achievements in the past to develop a knowledge-based responsible nanotechnology.

Objective 2: Converting nanoscience-based cutting-edge researches into benign and innovative environmental technologies.

Strategy 1: Collaborate with all nations around the world on the premise of global resource-sharing to develop nanotechnology-related EHS knowledge and technologies, and feedback the results to the international community.

Strategy 2: Innovation to lead rather than just to catch up so that sustainable cutting-edge technologies that enable the resolution of domestic and international environmental problems and promote the welfare of human beings can be developed.

To accomplish the above objectives, the Taiwan EPA has proposed the following 12 focal

items for nanotechnology EHS researches as:

- (1) Sources, fate, transport, convert and exposure
- (2) Human health
- (3) Ecological effects
- (4) Risk assessment
- (5) Life cycle assessment
- (6) Knowledge-base platform
- (7) Sampling, analysis, monitoring and cytotoxicity assay technology platform
- (8) Risk management via engineering and technology
- (9) Risk management via best practice and regulation
- (10) Application of nanotechnology in environmental monitoring and remediation techniques.
- (11) Application of nanotechnology in cleaner manufacturing and sustainable development techniques.
- (12) Researches on ELSI (ethical, legal, and societal implications).

The content of each research focal item is explained below.

- (1) Sources, fate, transport, convert and exposure

This research is aimed at understanding key physical and chemical properties that influence the environmental transport and transformation of nanomaterials, including agglomeration state/aggregation, composition, particle size/size distribution, shape, solubility/dispersibility, surface area, surface chemistry and surface charge density; the transformation of nanomaterials under different environmental conditions; exposure routes, major exposure sources and the effects on non-biotic system; vulnerable environments accessible to nanomaterials; the relationship between key physical and chemical properties of nanomaterial with the exposure via inhalation, oral or dermal routes.

- (2) Human health

The toxicity testing of nanomaterials in the biotic system will be conducted within the constraint of limited resources or for the sake of completing the exposure assessment; to develop trustworthy toxicity testing methods which link the above key nanomaterial physical and chemical properties to human health; to understand the absorption, distribution, metabolism, and excretion of nanomaterials in the human body.

- (3) Ecological effects:

The following researches are to be carried out by the Taiwan EPA: the definition of environmental status; the validation of testing methods; the mechanism of ecological effects; the effects of key nanomaterial properties on eco-toxicity; the exposure route from environment to biotic system.

- (4) Risk assessment

The experts from different disciplines, including environment, public health, biology and chemistry, will be integrated to investigate the interactions of nanomaterials and the environment from the fundamental scientific points of view. ELSI will be included in the risk assessment process.

- (5) Life cycle assessment (LCA)

LCA will be used to develop standard impact assessment procedures for nanoproducts; The Taiwan EPA will continue to gather data for nanomaterials flow and its impacts based on the existing ISO framework (ISO14040: 2006) for LCA; to assess potential risks and environmental

impacts of nanoproducts; to develop screening tools for ecology compatible designs; to assist in assessing green nanotechnology products based on LCA and avoiding unforeseeable accidents. "Risk assessment based LCA" proposed by Woodrow Wilson International Center for Scholars is the main stream approach which is worth adopting.

(6) Knowledge-base platform

The database platform was setup and well utilized in the 1st phase of the NNP, which was transformed into the knowledge-base platform in 2007. From 2010, this platform was further expanded into the "Taiwan nanotechnology EHS database" with the joint efforts of the Taiwan EPA, CLA and DOH. The achievements of the domestic nanotechnology EHS projects are presented in the new platform to further foster the international exchanges and collaborations. The Taiwan EPA will further promote the knowledge-base platform by strengthening data mining capability, building knowledge managing tools and interacting with different stakeholders. The Web 2.0 information platform will be utilized to import the most updated international information. Incorporating all aspects environmental issues and policy of nanotechnology, the platform serves for information exchange and communication, knowledge sharing and international dialogue with different stakeholders. It is expected that different views on the effects of nanomaterials on environment, health and safety will be treated with respect and balanced, and knowledge gaps can be identified. In the end, it is hoped that win-win situation is attained for the industry, the work force, consumers and the environment.

(7) Sampling, analysis, monitoring and cytotoxicity assay technology platform

The Taiwan EPA will be devoted to the development of environmental detection technique for nanomaterials; understanding the effect of surface physicochemical modification on the detection method; development of the standardized evaluation method for the key physical and chemical properties; development of the certificated reference materials for the quantitative analysis of chemical and physical properties of nanomaterials; development of the nano-scale chemical composition, purity, and heterogeneity characterization measurement methods for nanomaterials; investigation of background level of nanoparticles from nature sources and the influence on the exposure measurement and environmental fate.

(8) Risk management via engineering and technology

The Taiwan EPA was devoted to the best practice and the control of nanoparticle exposure in the workplace. In the future, the efforts will be made to survey the life cycle of nanoproducts and nanomaterials and implement the measures to avoid risks at early stage; to develop the risk identification methods and collect related information; and collaborate with CLA and DOH on the risk management and the development of the risk communication method by conducting ELSI researches.

(9) Risk management via best practice and regulation

The Taiwan EPA will be devoted to provide tools for self-management by the industry; to invite the regulatory decision makers to engage in the projects; to discuss the future environmental legislation for nanotechnology industry under the existing regulation framework.

(10) Application of nanotechnology in environmental monitoring and remediation

The Taiwan EPA will promote the development of green nanotechnology, pollution prevention during nanomaterial production, and green technology with nano-feature.

(11) Application of nanotechnology in clean manufacturing and sustainable development

The Taiwan EPA will collaborate with the industry and academia to promote green nanotechnology for sustainable economic development.

(12) Researches on ELSI (ethical, legal, and societal implications)

The Taiwan EPA will continue the survey of the nanotechnology benefit and risk perception of different stakeholders, and enhance the perception and foster the communication with different stakeholders of nanotechnology.

The Taiwan EPA has referred to the five core nanoEHS research needs in “2011 Environmental, Health, and Safety Strategy (draft)” of the NNI and four research themes in the US EPA “Nanomaterial Research Strategy” of the US EPA. Under the resource constraints, considering previous research achievement and leveraging research activities of the CLA and DOH, the prioritized researches in “2013 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology” were proposed as (1) Developing measurement and characterization methods for environmental nanomaterials; (2) Evaluation of in vitro cytotoxicity assessment of nanoparticles in environmental samples; (3) The fate and transformation of nanoparticles in water environmental media; (4) The risk perceptions and policy researches of nanotechnology; (5) Knowledge management and integration of environmental nanotechnology; (6) Development and application of green nanotechnology. Each project will be executed in sequence depending on the Taiwan EPA’s budget constraints, demands and past achievements.

Implementation of the rest of other research focal items depends on the EPA’s budget constraints and the collaboration/coordination of National Science Council (NSC), National Nanoscience and Nanotechnology Program Office, Industrial Technology Research Institute, CLA and DOH.

## **5. Conclusion :**

In recent years, significant progress in dealing with nanotechnology EHS issues has been made in developed countries and international organizations. The Taiwan EPA has continuously applied nanotechnology in environmental cleaning and pollutant monitoring and studied hazard and exposure of environmental nanoparticles and nanomaterials to prevent potential risks. The Taiwan EPA will continue its efforts to collaborate with the CLA and DOH to ensure the sustainable development of nation's responsible nanotechnology program. For accomplishing the 2nd phase of the NNP, the Taiwan EPA has drafted 12 focal items for nanotechnology EHS researches. This year, the Taiwan EPA has referred to the five core nanoEHS research needs in “2011 Environmental, Health, and Safety Strategy (draft)” of the NNI and four research themes in the US EPA “Nanomaterial Research Strategy” of the US EPA. Under the resource constraints, considering previous research achievement and leveraging research activities of the CLA and DOH, the prioritized researches in “2013 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology” were proposed as (1) Developing measurement and characterization methods for environmental nanomaterials; (2) Evaluation of in vitro cytotoxicity assessment of nanoparticles in environmental samples; (3) The fate and transformation of nanoparticles in water environmental media; (4) The risk perceptions and policy researches of nanotechnology; (5) Knowledge management and integration of environmental nanotechnology; (6) Development and application of green nanotechnology.

---

**References**

1. The Project on Emerging Nanotechnology, <http://207.58.186.238/inventories/> (accessed on Nov. 7, 2012).
2. Tsai, C. J. (2011). Knowledge management and integration of environmental nanotechnology, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-100-U1U1-02-105. (in Chinese)
3. International Council on Nanotechnology, <http://icon.rice.edu/virtualjournal.cfm/> (accessed on Nov. 7, 2012).
4. Tsai, C. J., Chen, S. J., Chou, C. C.-K. (2007). Developing analytical tools for measuring and characterizing nanomaterials in the environment, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-96-U1U1-02-104. (in Chinese)
5. Tsai, C. J., Chen, S. J., Wang, Y. N., Chou, C. C.-K., Lung, S.-C. C. (2008). Analytical tools for measuring and characterizing nanomaterials in the environment, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-97-U1U1-02-106. (in Chinese)
6. Tsai, C. J., Liu, S. C., Chou, C. C.-K., Hsu, S. C. (2009). Analytical tools for measuring and characterizing nanomaterials in the environment, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-98-U1U1-02-103. (in Chinese)
7. Baun, A., Hartmann, N. B., Grieger, K., Kusk, K. O. (2008). Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology*, 17, 387-395.
8. Kahru, A., Dubourguier, H.-C. (2010). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*. 269, 105-119.
9. Nowack, B., Krug, H. F., Height, M. (2011). 120 Years of nanosilver history: Implications for policy makers. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1177-1183.
10. Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G., Alexander, A. (2006). Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *J. Toxicol. Sci.*, 92, 5-22.
11. Lam, C. W., James, J. T., McCluskey, R., Hunter, R. L. (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *J. Toxicol. Sci.*, 77, 126-134.
12. Warheit, D. B., Laurence, B. R., Reed, K. L., Roach, D. H., Reynolds, G. A., Webb, T. R. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *J. Toxicol. Sci.*, 77, 117-125.
13. Muller, J., Huaux, F., Moreau, N., Misson, P., Heilier, J. F., Delos, M., Arras, M., Fonseca, A., Nagy, J. B., Lison, D. (2005). Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *J. Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 207, 221-231.
14. Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single walled carbon nanotubes in mice. *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.*, 289, L698-708.
15. Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., Macnee, W., Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 3, 423-428.

16. Donaldson, K., Murphy, F. A., Duffin, R., Poland, C. A. (2010). Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. Part. Fibre Toxicol., 7, 5.
17. NIOSH (2010). Draft current intelligence bulletin of occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, November 2010.
18. NIOSH (2011). Centers for Disease Control and Prevention, Department of Health and Human Services. Occupational Exposure to Titanium Dioxide, Current Intelligence Bulletin 63: 1-86.
19. ISO TC 229 (Website), International Organization for Standardization, Technical Committee 229, accessed on April 22, 2010, [http://www.iso.org/iso/standards\\_development/technical\\_committees/list\\_of\\_iso\\_technical\\_committees/iso\\_technical\\_committee.htm?commid=381983](http://www.iso.org/iso/standards_development/technical_committees/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=381983)
20. ENV/JM/MONO(2010)46, List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testing of manufactured nanomaterials: Revision.
21. ENV/JM/MONO(2011)53, Information gathering schemes on nanomaterials: lessons learned and reported information.
22. Taiwan IOSH (2011). Nanomaterial exposure control manual for the nanotechnology laboratory, <http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=597>
23. USEPA (2007). Nanotechnology White Paper, EPA 100/B-07/001, <http://www.epa.gov/ord/lrp/pdfs/epa-nanotechnology-whitepaper-0207.pdf>
24. NNI (2011). National Nanotechnology Initiative, 2011 Environmental, Health, and Safety Strategy, <http://strategy.nano.gov/>
25. USEPA (2009). Nanomaterial Research Strategy, Office of Research and Development, June 2009.
26. Roco, M. C., Mirkin, C. A., Hersam, M. C. (2010). Nanotechnology research directions for societal needs in 2020—Retrospective and outlook, Springer Publishing Company.
27. EU NanoSafety Cluster (Website), European NanoSafety Cluster Compendium <http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendium.html> (accessed on Nov. 7, 2012)
28. Song, T. T., Pan E. Y., Su, T. T. (2011). Nano Technology Research Center of Industrial Technology Research Institute, ITRI, Taiwan's Position on Nano Risk Governance, [http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F\\_Publish\\_Detail/3547?c=23&p=9](http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F_Publish_Detail/3547?c=23&p=9)
29. Roco, M. C. (2005). Environmentally Responsible Development of Nanotechnology, Environ. Sci. Technol., 39 (5), 106A–112A.
30. IRGC, International Risk Governance Council, (2007). Nanotechnology Risk Governance: Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks. [http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB\\_nanoFINAL2\\_2\\_.pdf](http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB_nanoFINAL2_2_.pdf)
31. Taiwan EPA, The proceedings of 2008 Environmental Nanotechnology Forum, Nov. 4, 2008, Taipei. (in Chinese)
32. Taiwan EPA, The proceedings of 2009 Environmental Nanotechnology Forum, Oct. 23, 2009, Taipei. (in Chinese)
33. Taiwan EPA, The proceedings of 2010 Environmental Nanotechnology Forum, Dec. 12, 2010, Taipei. (in Chinese)
34. Taiwan EPA, The proceedings of 2011 Environmental Nanotechnology Forum, Oct. 24, 2011, Taipei. (in Chinese)

35. Taiwan EPA, The proceedings of 2012 Environmental Nanotechnology Forum, Oct. 19, 2012, Taipei. (in Chinese)
36. Doong, R. A., Chiang, L. F. (2008). Coupled removal of organic compounds and heavy metals by titanate/carbon nanotube composites. *Water Sci. Technol.*, 44, 1985-1992.
37. Chen, S. C., Tsai, C. J., Huang, C. Y., Chen, H. D., Chen, S. J., Lin, C. C., Tsai, J. H., Chou, C. C. K., Lung, S. C. C., Huang, W. R., Roam, G. D., Wu, W. Y., Smolik, J., Dzumbova, L. (2009). Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient ultrafine particles and other PM fractions. *Aerosol Sci. Technol.*, 44, 713-723.
38. Chen, S. C., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Roam, G. D., Cheng, S. S., Wang, Y. N. (2010). Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan. *Atmos. Environ.*, 44, 533-540.
39. Tso, C. P., Zhung, C. M., Shih, Y. H., Tseng, Y. M., Wu, S. C., Doong, R. A. (2010). Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Water Sci. Technol.*, 61, 127-133.
40. Zhu, C. S., Chen, C. C., Cao, J. J., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Liu, S. C., Roam, G. D. (2010). Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmos. Environ.*, 44, 2668-2673.
41. Chen, S. C., Tsai, C. J., Chen, H. D., Huang, C. Y., Roam, G. D. (2011). The influence of relative humidity on nanoparticle concentration and particle mass distribution measurements by the MOUDI. *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 596-603.
42. Doong, R. A. (2008). Detection and adsorption of heavy metal and emerging pollutants using core-shell nanomaterials, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-97-U1U1-02-101. (in Chinese)
43. Doong, R. A. (2011). Degradation of organically toxic chemicals using gold-magnetite heterostructures, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-100-U1L1-02-101. (in Chinese)
44. Tsai, C. J., Hsu, S. C., Yang, H. H. (2011). Developing measurement, characterization and cellular toxicity testing platform techniques for environmental nanomaterials, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-100-1062-02-01. (in Chinese)
45. Wu, W. Y., Chen, Y. H., Tsao, T. C., Roam, G. D. (2008). Plan for the second phase of the Taiwan EPA's National Nanotechnology Program in environmental issues, The Proceeding of Environmental Nanotechnology Forum, Jan. 11, 2008, Taipei. (in Chinese)
46. Wu, W. Y., Roam, G. D. (2008). Planning roadmap for the second phase of the Taiwan EPA's National Nanotechnology Program in environmental nanotechnology, The Proceeding of Environmental Nanotechnology Forum, Nov. 4, 2008, Taipei. (in Chinese)





「環保署 2013 年全球負責任奈米技術的回顧與展望」研商會議  
委員意見回覆對照表

| 委員意見  | 意見回覆   |
|---|--|
| 環保署環境檢驗所 阮國棟所長  |  |
| <p>1. 環保署執行部分，今年正好 10 年，離第二期 6 年，還有未來 2 年。前十年總共投入約 1.1 億台幣，平均每年只有 1 千多萬，規模約為美國 EPA 的五十分之一，所以要以小博大，策略很重要。另一方面，國內環境面需求並不比例縮小，室內空氣品質管理、PM<sub>2.5</sub>的管制、化學物質管理等並不亞於美國，所以另一策略(因應國內需求)要精挑細選也很重要。本計畫策略規劃初稿已相當完整，未來兩年在有限經費下之優先重點，可能還是要持續在奈米物質(在空氣及水介質)的量測技術開發。另一個介質領域為底質(sediment)或土壤地下水交互作用下的奈米行為或現象或量測方法，其資金來源或可向土基會競爭型研發計畫去申請，研究方向與研究需求較易契合。</p> <p>2. 「奈米物質」的國際活動，外延到兩個領域，一為「新興污染物」議題，一為「新化學物質」議題，前者業務面與水保處、毒管處、環檢所有關，後者業務與面與毒管處有關(尤其是環資部成立後的化學品與污染管制局)。新興污染物涉及量測方法、環境濃度調整及風險評估，不止奈米物質，其它保健藥品、醫藥等也都在初期探討階段。新化學物質在國內可能面臨「清冊」規模小，在台灣是新化學物質，在美國可能已經是舊化學物質，這涉及未來化學物質清冊登錄管理的規定，奈米物質自然納入一致性管理。</p> <p>3. 「創新」是以小博大很重要的策略，未來仍是重點，最近一期 ES&amp;T(2012 年 11 月)報導利用表面強化拉曼光譜(SERS)奈米技術可以很快檢定牛乳或水中三聚氰胺，解決民生重大議題，所以創新的檢測技術開發，除 SERS 外，表面強化電漿子(SEPS)也很有前途。</p> | <p>1. 同意委員看法。</p> <p>2. 同意委員看法，奈米物質在國外均視為新化學物質，建議國內修法方向與國際漸趨於一致。</p> <p>3. 謝謝委員的建議。建議環保署可將"應用奈米科技的創新檢測技術"納入明年度知識缺口文獻回顧的主題。</p> |

| 委員意見   | 意見回覆  |
|--|---|
| <p>4. 最近一期 Nature 期刊(約 8~10 月間)有一篇報導反科學的專文，反奈米科技(墨西哥)及加拿大 ETC 等團體的破壞傾向也值得注意。</p>   | <p>4. 謝謝委員的建議。建議環保署可將奈米技術 EHS 的正反兩面呈現給國人，加強宣導及溝通，明年度知識平台計畫可以加強此方面的工作。</p>   |
| <p>國立台灣大學職業醫學與公共衛生研究所 鄭尊仁教授</p>  |   |
| <p>1. 環保署執行成果部分：有關倫理、法律、社會影響研究可加強描述成果，例如目前民眾對奈米科技持正面看法，但也有相當比例擔心其危害，影響其危害或風險認知與其利益及對機構的信任有關等。</p> <p>2. 有關優先發展項目規劃，建議再做一些說明記論述。</p> <p>3. 檢測技術平台除了空氣中奈米物質，建議加強水環境奈米物質檢測平台開發。</p> <p>4. 除了轉化等研究，建議對水環境潛在污染源進行檢測及暴露評估。</p> <p>5. 建議與衛生署及勞研所溝通，將奈米知識庫平台作為國內 EHS 的主要平台，使收集資料更為完整，同時在本報告也可納入這方面資料，如此，國內現況收集就比較完整。</p> | <p>1. 謝謝委員的建議。已加入一段內容加強描述有關倫理、法律、社會影響的研究成果："研究結果發現台灣一般民眾(消費者)對奈米科技應用的態度，取決於消費者對奈米科技的利益與險感知，而消費者對奈米科技的利益與風險感知，則受消費者對奈米科技的態度、奈米科技的知識及對相關機構的社會信任所影響。研究並發現專家較關切奈米微粒吸入與環境污染的風險，而民眾、大學生及職安人員則更關切攝入與皮膚接觸的風險。"</p> <p>2. 在環保署擬定的 12 個奈米技術 EHS 發展重點項目的段落中，已針對各項目之內容進行說明，優先發展項目的性質為正在進行或未來可發展的研究，故本團隊僅列出規劃項目的主題。</p> <p>3. 謝謝委員的建議。建議環保署未來可提高水環境奈米物質檢測平台開發的研究補助比例。</p> <p>4. 謝謝委員的建議。本團隊已在優先發展項目「污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露」中，加入可發展的細項"水環境潛在污染源的檢測及暴露評估"。</p> <p>5. 本計畫執行過程即以此目標為努力方向，目前仍以本團隊執行知識平台資料收集及上傳的工作為主，其他部會的配合為輔。</p> |
| <p>工研院材化所 宋清潭特別助理/正研究員</p>   |   |
| <p>1. 環保署 2013 年議題規劃，目標是延續前期發展進行規劃內容完整，包括全球資訊、國內知識平台建置、空氣中奈米物質檢測，污染源和環境宿命及友善環境奈米技術等發展，整體規劃目標符合環境需求。</p>  | <p>1. 謝謝委員肯定。</p>   |

| 委員意見   | 意見回覆  |
|--|---|
| <p>2. 建置的知識平台可進一步再擴充精進為國內主要的 EHS 資料庫，包括連結 ISO、OECD 資料庫及國內主要法規現況及研究成果。</p> <p>3. 未來的策略可進一步思考台灣在發展此領域的主要”立場”呈現，除清楚對內表達研發主題的重要性外，對外如 OECD 等可表達出我們的特色，做為國際交流平台的重要媒介。</p> <p>4. 奈米物質的選擇研究，如國際已有的資訊，目前已有分類整理中，建議可朝國內會面對或使用較大的物質來研究，例如 SiO<sub>2</sub>、Ag、TiO<sub>2</sub> 等。亦建議可進一步了解台灣環境(air、river 等)的暴露情形。</p> <p>5. 環保署在此計畫的規劃領域方向思考在有限經費下已有非常妥適的規劃，預期未來會呈現出台灣在此領域重要資訊來源與平台，更應延伸到 2014 奈米國家型計畫結束後，更長期的規劃。</p>  | <p>2. 本計畫執行過程即以此目標為努力方向，環境奈米科技知識平台現已納入國外重要的環境奈米科技知識源如 ICON 網站、PEN 網站、ISO TC 229 網站、OECD 網站、US EPA 網站及 NIOSH 網站等，而首頁的公告區已規劃為國內主要法規現況及政策的專區。</p> <p>3. 同意委員看法。這是環保署長期以來努力的目標，國際合作十分重要，應該重視及加強。</p> <p>4. 謝謝委員的建議。建議環保署未來執行計畫時，可將此建議納入規劃。</p> <p>5. 同意委員看法。若將來需作更長期的路徑圖規劃，建議環保署可提高此項工作的經費補助比例。</p> |
| <p><b>國立成功大學醫學、科技與社會研究中心 翁裕峰助理教授</b></p>   |   |
| <p>1. 本計畫是在面對奈米科技發展中，潛在危害(不確定性)的挑戰與因應。立基於「全球負責任奈米技術」，如何避免或降低非預期之後果。集結、整理與傳播國內外資訊，供國內外利害關係人參考。值得鼓勵之處：</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ 國際管制法規與進度之整理 <ul style="list-style-type: none"> <li>4.1.1 奈米科技的法規與政策</li> </ul> </li> <li>■ 科學知識之提供 <ul style="list-style-type: none"> <li>4.1.2 奈米物質在環境的應用</li> <li>4.1.3 水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法</li> <li>4.1.4 奈米物質對水中生物及環境生態的影響</li> <li>4.1.5 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命</li> </ul> </li> <li>■ 資料庫適用讀者之分類</li> <li>■ 舉辦環境奈米科技論壇</li> <li>■ 訪問本國環境奈米科技學者</li> </ul> | <p>1. 謝謝委員肯定。針對委員所提七項整合社會研究與對話之建議，請參閱下列各項的意見回覆。</p>   |

| 委員意見   | 意見回覆  |
|--|---|
| <p>未來重點是 EHS，特別是關於社會意涵與 ELSI(倫理、法律暨社會議題)方面不只是需要科學研究，更需要整合社會研究與對話。允許社會科學家參與，提出正確的問題，對必要的改正採取行動。因此，未來可以考慮之處如下：</p> <p>(一) 架構調整；(二) 連結設計；(三) 文字表現；(四) 使用者分析/利害關係人分析；(五)論壇設計；(六) 人員配置(跨領域人才參與)；(七) 提升在網路世界的能見度。</p> <p>2. 架構調整</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ 架構調整/便利與利害關係人的資訊溝通(建議增加社會大眾)。</li> <li>■ 便利與利害關係人的資訊溝通(建議增加社會大眾)               <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 獲得最新即時的國際及台灣奈米科技 EHS 有關的研究成果及知識。</li> <li>(2) 支持發展中的奈米科技 EHS 議題的研究。</li> <li>(3) 與從事奈米科技 EHS 的<u>研究人士</u>進行交流。</li> <li>(4) 參與奈米科技 EHS <u>政策討論</u>及研究活動。</li> </ol> </li> <li>■ 奈米 EHS 知識(科普知識)               <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 建議涵蓋預警原則、管制法規、公眾溝通。</li> <li>(2) 建議常見問題第十題應加入跨部會風險管理工作在法制的未來發展。</li> <li>(3) 建議常見問題第十一題的「台灣奈米技術的環境安全衛生資料庫」是否需要改為「環境奈米科技知識平台」以免讀者混淆。但整體而言，此平台只談環境，會不會未顧及健康與安全？</li> </ol> </li> <li>■ 研究計畫、出版文獻               <p>建議分類能與環保署擬定的 12 個 EHS 發展重點項目相對應。</p> <p>公告：法規部分</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 目前查無任何法規。</li> <li>(2) 建議：與奈米科技相關的管制性法規，不論目前是否已將奈米物質列入管</li> </ol> </li> </ul> | <p>2. (1) 目前知識平台已設有科普、專有名詞及最佳控制實務等專區，可供一般大眾使用。針對架構調整/便利與利害關係人的資訊溝通的建議，此項工作需要有人負責回覆社會大眾提出的問題及意見，建議環保署考慮將來的維護問題及評估其可行性。</p> <p>(2) 針對擴充奈米 EHS 科普知識的建議，本團隊未來會持續擴充此專區的內容。針對常見問題第十題的修改建議，此項工作需要環保署、勞委會及衛生署三個單位進行跨部會的討論及工作分配。針對常見問題第十一題的修改建議，中文版的網站名稱「環境奈米科技知識平台」為環保署所命名，然而英文版的網站命名為「台灣奈米技術的環境安全衛生資料庫」，除方便推廣本網站至國際外，亦為本團隊過去三年執行環保署計畫時的努力目標。</p> <p>(3) 研究計畫及出版文獻的分類參考了 ICON 網站、PEN 網站、ISO TC 229、經濟合作發展組織、美國環保署及美國職業安全衛生研究所等國外奈米技術 EHS 重要網站的內容及分類。</p> <p>(4) 我國正開始修法將奈米物質列入化學物質管理法中，目前仍在立法程序中，是否將此議題納入知識平台的法規專區，請環保署做考量。</p> |

| 委員意見  | 意見回覆   |
|---|--|
| <p>制，都需納入此頁面供查詢。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ 公告：政策部分           <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 目前有衛生署的四項。</li> <li>(2) 建議：環保署正在修的毒管法等也可以列入。</li> </ol> </li> </ul> <p>3. 連結設計</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ 無全文，一般民眾的後三頁查詢結果，26則無全文，3則有全文。建議只要無版權問題，盡量提供下載連結。</li> <li>■ 找不到資料<br/>Preparation and characterization of nano-rare earth composite materials: application in selectivity catalytic oxidation of ammonia and its cytotoxicity study<br/>建議：需要測試。</li> </ul> <p>4. 文字表現<br/>應以一般民眾看得懂為目標，例如某項查詢結果的語文別為：英文/中文 = 53/86 = 1/1.6。<br/>建議：應備足經費/人手等資源翻譯。</p> <p>5. 使用者分析/利害關係人分析<br/>加強與利害關係人溝通的重要機會與管道，目前已有四百多名註冊會員，瀏覽人次有 30253。若有專業背景分析，可有助於找出欲溝通但未溝通到的對象。例如期中報告(p. 25-27)對於潛在受患者的分析，以產、官、學為主，但公眾與 NGOs 似未受惠。</p> <p>6. 論壇設計<br/>歷年以舉辦研討會為主，參加人員以學界及部分業界為主，利害關係人缺少公民團體以及工會參與(歐、美、日、韓已積極投入多年)。建議如下：<br/>(1) 將已知與未知之危害加以整理，邀請公眾一起參與論壇(場次可以增加)，了解社會大眾、學界、產業界之間對於奈米科技了解所存在的落差類別與範圍。以便制定下一年度的計畫。</p> | <p>3. 知識平台資料庫的定位為以國內的奈米技術 EHS 研究報告及論文為主，中文版網站已提供研究報告的全文及出版文獻的連結可供下載，英文版網站因涉及版權問題，僅提供 SCI 論文的出版社連結。關於網站部份連結失效的問題，本團隊已進行修正。</p> <p>4. 知識平台資料庫的定位為以國內的奈米技術 EHS 研究報告及論文為主，英文內容的部分均為報告或論文的英文摘要，其使用對象設定為奈米技術 EHS 專業人士，不建議投入經費進行翻譯工作。知識平台另設有科普、專有名詞及最佳控制實務等專區，可供一般大眾使用。</p> <p>5. 謝謝委員的建議。本團隊已針對知識平台的使用者瀏覽行為進行統計分析及交叉比對，請參閱期末報告第 243-247 頁。</p> <p>6. 謝謝委員的建議，此建議可提供環保署未來規劃舉辦論壇的參考。</p> |

| 委員意見   | 意見回覆   |
|--|--|
| <p>(2) 參考歐、美、日、韓之操作模式，以及台灣現況發展可用的方法。</p> <p>(3) 可請 TW3 邀請與環境、勞動、健康等有關的 NGOs 參與。</p> <p>7. 人員配置(跨領域人才參與)</p> <p>(1) 歐、美、日、韓之經驗，跨領域人才合作有助於發展公共論壇。</p> <p>(2) 建議：工作團隊尋覓對奈米科技有興趣的人文社會科學人才參與，透過面對面方式的對話，累積本地公眾對奈米科技的反應，協助發展奈米微粒之量測、風險管理與管制法規。</p> <p>8. 提升在網路世界的能見度</p> <p>(1) 以英文上網搜尋奈米科技，在前六筆資料之內就會出現第一筆關於 EHS、社會意涵等的資訊。</p> <p>(2) NNI 在首頁就出現兩個含有 EHS、社會意涵、公眾參與等的主點選框。</p> <p>(3) 以中文搜尋，非常困難在第一頁或第二頁就能看關於 EHS、社會意涵等的資訊。</p> <p>(4) 國家型計畫辦公室頁面主點選框也不易看到此類資訊點選處。</p> <p>建議如下：</p> <p>(1) 商請國家型計畫將此知識平台列為主頁面的點選框之一。</p> <p>(2) 考慮將 EHS 社會意涵、利害關係人、公眾溝通等語彙，列入此平台主頁面的主陳述當中。</p> | <p>7. 此建議可提供環保署參考，未來可納入人文社會科學人才參與執行奈米 EHS 計畫。</p> <p>8. 謝謝委員的建議。建議環保署協請奈米國家型科技計畫辦公室將知識平台列為主頁面的點選框之一。另外是否將委員建議的公眾溝通等語彙納入知識平台的主頁面介紹，請環保署做考量。</p> |
| <p><b>國立清華大學化學系 凌永健教授</b></p> <p>1. 優先發展項目的建議參考細項：奈米物質質量測在家庭和水環境的暴露，前者為探討生活型態與日常用品，後者為探討污染源及工業活動的關聯性。了解國內代表性場所的奈米物質暴露的現況及生命週期評估。</p> <p>2. 除了從尾端避免奈米物質的危害，從源頭檢討奈米物質取代既有物質，對環境有正面影響，亦是發展奈米利基，創造環境效益的創新應用。從此觀點，建議就 OECD 之 ENV/JM/MONO(2010)46 奈米物質加上石墨烯一並探討。</p>   | <p>1. 謝謝委員的建議。本團隊已在優先發展項目「污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露」中，加入可發展的細項"奈米物質質量測在家庭及消耗性產品和水環境的暴露"。</p> <p>2. 建議環保署未來執行計畫時可將石墨烯的奈米技術應用研究納入規劃。</p>                   |



## 附錄九 本計畫主持人及協同主持人出席國際奈米安全學術會議報告

### 會議名稱：

(英文)2012 Nanosafe, International Conference on Safe production and use of nanomaterials.

(中文)2012 奈米安全會議

### 發表論文題目：

(中文) 利用振盪—噴霧的分散器產生及分析奈米微粒及奈米碳管的方法

(英文) Generation and characterization of dry nanopowders and carbon nanotubes using a shaker-atomizer type disperser

時間:2012年 11月 13日至 11月 15日

報告人員: 國立交通大學環境工程研究所蔡春進教授

### 報告內容包括下列各項：

#### 一、 參加會議經過

Nanosafe 每年在歐盟的支持下在法國的 Grenoble 市舉行，主辦者為法國知名的研究單位 CEA,今年共有 30 個國家 370 名全世界的奈米安全的專家學者與會，共發表口頭論文 170 篇，海報論文 160 篇。會議主題涵蓋奈米材料的管制法規進展，奈米材料的人體毒性及生態影響，奈米材料的產生分散及特性分析，奈米材料的暴露，在生命週期內奈米產品中奈米體的逸散及奈米產品廢棄物的處理。奈米材料的倫理法律及社會意涵(ELSI, ethical, legal and societal implication)議題，公民的溝通、辯論與參與等重要議題。台灣同行的有勞工安全衛生研究所汪禧年博士，亞洲地區尚有日本及韓國等多名學者參與。

本人的口頭發表時間被安排在正式會議第一天的下午，故本人於出國前一週即開始準備口頭發表的投影片以及講演內容。在口頭演說部份，我向與會者介紹我過去一年在乾奈米粉體及奈米碳管分散獲得的研究成果，題目為「Generation and characterization of dry nanopowders and carbon nanotubes using a shaker-atomizer type disperser」。此分散器的分散能量強，可以將奈米粉體分散成多數均小於 100nm 的數目濃度，其後方再加上一個分徑器可以保證沒有大於 1 微米氣動直徑的大微粒存在，使分散後的奈米體能以質量中間直徑為次微米的分佈呈現出來，毒性的劑量反應會較傳統的分散方法低。傳統的乾粉體的分散能量不足，產生的奈米體質量中間直徑大約只在 4 至 7 微米之間，比本分散器大很多，無法充份反應小奈米微粒的毒性。由於事前準備演練充分，進行講演時即覺得自己講得很順暢。口頭演說結束後，共有數位聽講者針對我的研究提問了許多問題，更有法國國家研究及安全研究所 INRS (INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ, National Institute for Research and Security) 的研究員 Dr. Oliver Witschger 向我表示有興趣合作以此奈米粉體分散器作為他的實驗室動物實驗之用，我當場立刻答應此合作工作。我在此會議中全程參與大會的論文報告，並與許多的學者專家討論許多問題，深覺收穫十分的豐碩。

此會議議程十分緊湊，每天同時有三個會議室排定口頭發表論文、全體出席的大會演講及海報論文發表，尤其多達 160 篇的海報論文在此次會議發表，且全程放在會場，休息時間可以和論文發表者仔細的討論內容，且和 20 家的儀器商討論最新的奈米材料的相關特性分析儀器，前後共三天的口頭及海報論文發表的討論情形十分熱烈。在口頭發表論文方面，我選擇聆聽和我的目前有興趣的奈米微粒暴露評估、奈米氣膠儀器的發展、OECD 及歐盟的奈米材料管制現況及相關問題、奈米微粒的生態影響及毒性測試，奈米產品的奈米材料逸散測量等，對日後研究工作及國內奈米 EHS 的研究議題規劃及管制上有相當大的幫助。

## 二、 與會心得

- (1) 歐盟的奈米材料管制現況: 歐盟仍使用 REACH 作奈米材料的管制, 已登錄的各種奈米材料清單可在歐盟執委會 European Commission ([http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/index_en.htm), <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index.htm>) 及 ECHA(European Chemicals Agency, <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals>)網站中查得到, 但其仔細的測試報告則因仍有一些不確定的因素, 因此目前仍無法公開。REACH 的相關法規進展, 各種奈米材料的物化特性, 生態及毒性測試指引等, 可以在歐盟執委會網站查詢到, 基本上針對奈米材料的測試有些與一般材料不同, 需作些細部的修改。
- (2) 歐洲對於奈米材料的管制十分嚴格, 各國均有無資料、無透明度, 即無奈米產品的呼聲, 且需各個利害相關者共同參與各種法規、標準及指引的討論及制定。其中法國對奈米材料的註冊要求最嚴格, 只要用量在 100 g 以上即要登錄, 且要求業者要對員工仔細說明奈米物質的可能影響。歐洲的奈米材料/產品業者更希望許多奈米產品的定義及法規要求要更明確一些, 如 1% 以上的含量是以質量或數目為定義奈米產品的基準會有很大的差異, 大於 100 奈米或小於 1 奈米的奈米材料要不要管制等問題應明確化, 業者才能有所因應。歐盟與 ISO/TC229 已達成協議, 將團粒(agglomerate)及聚集體(aggregate)加入奈米體(nano-object)的定義之中, 因此奈米體又改成 NOAA (nano-object and its agglomerate and aggregate), 且雙方會共同持續對於奈米結構物質的定義作更清楚的解釋。過去的奈米體含 nanoparticle, nanotube, and nanoplate, 但是對於團粒及聚集體卻沒有定義在其內, 反而將其歸類在奈米結構物質中, 有點混亂。
- (3) 奈米材料已大量使用在奈米產品中, 因此法國國家工業環境及風險研究所 INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, French National Institute for Industrial Environment and Risks)的 Dr. Loivier Le Bihan 的研究團隊已進行燃燒處理奈米物品的廢棄物(如奈米複合材料, 奈米纖維等)的有效方法, 研究奈米建材(如陶瓷, 磚, 油漆等)的磨耗逸散測量等, 值得我們注意及迎頭趕上。
- (4) 作業人員的暴露測量技術: 我國已研發成功個人奈米微粒採樣器及其相關的奈米微粒衝擊器, 且已獲美國 TSI 公司技轉, 此技術製成的濃縮式奈米微粒採樣器(CNS, concentrated nanoparticle sampler)遠超過法國人以 TEM 銅網的過濾取樣及 TEM 分析的技術, 法國的研究中心 IERIS 有興趣合作。
- (5) 奈米 SiO<sub>2</sub> 已大量使用在食品之中, 荷蘭對其生態影響, 毒性, 環境釋放及暴露現現有仔細的探討, 值得我國注意。另外本會議有學者提出奈米 SiO<sub>2</sub> 的細胞毒性測試報告, 但顯示其毒性低。

## 三、 考察參觀活動(無是項活動者省略)

無

## 四、 建議

參加此 Nanosafe 國際研討會可以有很大的收穫, 不僅可了解國際 nano-EHS 研究趨勢, 還有很多可以互相學習觀摩的機會, 建議有機會去參加國外研討會的研究學者要好好把握機會帶些經驗回來, 當然如果還有機會的話, 本人希望能做好下次的研究課題再出國參加類似的研討會。另外, 建議國內的機構多支持具有一定水準的論文至國外發表, 可拓展研究學者的國際視野及達到國際交流的目的。

## 五、 攜回資料名稱及內容

攜回會議手冊及論文集摘要一本, 內容為會議日程表、會場配置圖及所有發表論文的題目, 所有發表論文的摘要。

**會議名稱:**

(英文) American Chemical Society 244th Annual Meeting

(中文) 美國化學協會 244 屆年會

**發表論文題目:**

(中文) 奈米零價鐵金屬的氧化還原雙功能性: 在環境中的應用與基礎

(英文) Dual redox functionality of nanoscale zero-valent iron: Fundamentals and applications in environment

(中文) 鐵鋁複合金屬在水的永續性應用

(英文) Zero-valent Fe/Al bimetal for water sustainability

(中文) 鐵鋁複合金屬: 有效礦化染整廢水之固態過氧化氫產生器

(英文) Fe/Al bimetal: A solid-phase hydrogen peroxide generator for effective mineralization of dye wastewater

時間: 2012 年 8 月 19 日至 8 月 23 日

報告人員: 國立高雄大學土木與環境工程學系連興隆教授

**報告內容包括下列各項:****一、 參加會議經過**

本次會議於 101 年 8 月 19 日至 8 月 23 日在美國的費城舉行。美國化學學會年會為全球單一研討會參與人數最多之會議，在國際學術圈內扮演舉足輕重的角色。會議主要目的為藉由研討會的舉行，讓各國之學者專家及研究人員及相關領域之工程師，藉由論文發表及討論，來進行國際性之學術交流活動，提供最新之研究成果，使得最先進之化學領域的理論發展、現有發展及應用狀況、未來發展的方向可以得到充分之討論與研究。各國學者專家於會議中藉由發表論文之方式，交換化學與相關專業等個各不同領域理論及技術之開發經驗，分享該領域最先進之研究成果。本次會議包含 32 個化學相關組別(Division)，超過 800 個分組報告以及將近 8000 篇之論文發表。值得一提的是我國中央研究院翁啟惠院長獲頒 Arthur C. Cope Award，並與本次會議其他 7 位獲獎者於會議中發表專題演講。

本人參與環境化學組(Division of Environmental Chemistry)之研討會，主要之議題有：環境奈米技術、水環境之永續性、與綠色化學等，整個環境化學組之議程如下：

ENVR: Division of Environmental Chemistry

Addressing the Complex Site: Chemistry, Toxicology, and Fate of Mixed Pollutants Across Environmental Media\*\*

Interactions of Nanomaterials with Emerging Environmental Contaminants\*\*

Materials for Water Sustainability\*\*

Innovative Materials and Technologies for Detection and Inactivation of Environmental Pathogens\*\*

ENVR: Division of Environmental Chemistry

Addressing the Complex Site: Chemistry, Toxicology, and Fate of Mixed Pollutants Across Environmental Media\*\*

Interactions of Nanomaterials with Emerging Environmental Contaminants\*\*

Materials for Water Sustainability\*\*

Innovative Materials and Technologies for Detection and Inactivation of Environmental Pathogens\*\*

Green Chemistry and the Environment\*\*

Innovative Technologies for Green, Grey, Brown, and Black Water Reclamation and Reuse\*\*

Sci-Mix

Environmental Biotechnology and Sustainability: Applications to Drinking Water, Industrial Waste Treatment, and Site Remediation\*\*

Environmental Chemistry of Fe-Oxides and Fe-Hydroxides

Special Symposium in Honor of Professor Paul L. Bishop\*\*

C. Ellen Gonter Environmental Chemistry Award Symposium

Heterogeneous Catalysis for Environmental and Energy Applications\*\*

Nanomaterials in Medicine, Food and the Environment\*\*

Spectroscopic Identification of Interfacial Chemical Species in Natural and Engineered Environments

General Posters

K-12 Environmental Scientists Forum

Measurements and Methods in Environmental Nanotechnology\*\*

Colloid Transport through Porous Media: Experimental Techniques and Parameterization through Modeling

Co-sponsored Symposia:

Selecting a co-sponsored symposia will take you outside of the current Committee, Secretariat or Division

Discovering Bioactive Compounds\*(AGFD)

Food Safety: New Technologies for the Protection of the Food Supply\*(AGFD)

Neuroactive Compounds from Natural Products\*(AGFD)

Physical Methods in Food Analysis\*(AGFD)

Fate and Exposure of Urban Applied Pesticides in the Context of Human and Ecological Risk Assessments\*(AGRO)

Is Your Analytical Method Good Enough?\*(AGRO)

MRLs and Ag Chemicals\*(AGRO)

Natural Products for Pest Management\*(AGRO)

Next Generation Biofuels and Bioproducts: Advances and Challenges\*(AGRO)

Perfecting Communication of Chemical Risk\*(AGRO)

Pesticide Environmental Fate Properties: Measurement, Prediction, Limitations, and Reliability\*(AGRO)

Pesticides and Fumigant Emissions from Agricultural Systems\*(AGRO)

Ensuring the Sustainability of Critical Materials and Alternatives: Addressing the Fundamental Challenges in Separation Science and Engineering\*(ANYL)

Harnessing Nanotechnology for Human Health and Environment: How To Exploit Physicochemical Properties of Engineered Nanomaterials for Health and Societal Applications\*(ANYL)

Undergraduate Research Posters\*(CHED)

Science and the Law: Analytical Data in Support of Regulation in Health, Food, and the Environment\*(CINF)

Kinetics and Mechanism in the Atmosphere\*(PHYS)

Harnessing Nanotechnology for Human Health and Environment: Toxicology and Potential Health Implications of Engineered Nanomaterials\*(TOXI)

發表論文之方式包括海報展出以及口頭演講的方式，詳細講述個人論文研究內容並依研究領域區分，分別就其相關內容進行研討，每個場次約四到六篇論文發表，並預留時間由與會者與論文發表者進行相關問題與技術之討論。本人的論文共計有三篇口頭發表之論文：

1. Dual redox functionality of nanoscale zerovalent iron: Fundamentals and applications in environment.
2. Zero-valent Fe/Al bimetal for water sustainability.
3. Fe/Al bimetal: A solid-phase hydrogen peroxide generator for effective mineralization of dye wastewater.

所發表之論文特別是鐵鋁複合金屬的最新研究成果，為全新之創見，獲得與會學者高度的重視。同時，本次研討會本人亦帶領一位指導的碩士生林書丞同學與會，讓林同學有機會見識全球最大型的國際研討會，增加他的國際視野與企圖心。

## 二、 與會心得

本人此次參加「第244屆美國化學學會年會」(244<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting)的心得是(1)綠色科技與永續發展已成為國際研究之主流、(2)帶領學生出國開會對學生視野的開闊與思考的衝擊很有幫助、(3)經濟發展與研究能量有絕對之關係、(4)研討會的價值正在轉型中。

### (1) 綠色科技與永續發展已成為國際研究之主流

本次會議有關綠色化學、奈米科技與永續發展的議題是一個跨領域的討論會議，這些議題從歷次的研討會的脈絡可發現，都是圍繞在這些全球最新與熱門的議題上不斷的討論。由於全球正值起步階段，大家競爭的基礎差距有限，值得國內積極投入研發能量。例如，本人的鐵鋁複合金屬技術便是具備獨特性的綠色技術，未來隨著論文的發表與實務應用的確立，應可獲得國際間廣大的回響，此乃本人持續努力之目標。

### (2) 帶領學生出國開會對學生視野的開闊與思考的衝擊很有幫助

這次出國帶領了一位研究生一起出國開會，這是本人第二次帶學生參與國外研討會，該名學生也獲國科會補助研究生出國參與國際會議的支持。與前一次的經驗一致，我認為國科會的政策是正確的，這類的補助措施對鼓勵台灣學生出國開闊視野很有幫助，免除了他們經濟上的壓力，也因此得以看到全球化後的國際競爭趨勢與現實，及自己的不足。對學生不論是未來的生涯規劃與後續的自主學習都有很大的幫助。

### (3) 經濟發展與研究能量有絕對之關係

本次研討會與歷次最大之差異，就個人的觀察是參與人數的大幅下降。究其原因應與美國經濟的低迷有關，由於經濟不佳，原有的預算都縮減，影響所及是研究員缺乏經費參加會議，更可能是經費的限制影響了研究成果的取得，造成沒有可供發表的成果，研發能量的下降又將影響新技術的開發，如果惡性循環持續，對一個國家的整體競爭力將有極大的傷害。

### (4) 研討會的價值正在轉型中

傳統上，研討會代表的是最新資訊的交流，因為期刊的文章有刊登時效上的落差。然而，隨著網路的進步與出版社的快速運作，期刊論文的發表已可壓縮在2-3個月內登出。這使得研討會的功能受到近一步的壓縮，就本人的觀察發現，在研討會發表論文的同時，很多學者已同步或早一步投稿於期刊。因此，研討會似乎成為學者間進行國際合作與交流的場域，社交與人際關係的建立成了研討會的重點。

## 三、 考察參觀活動(無是項活動者省略)

無

## 四、 建議

### (1) 創新研究議題、參與國際合作及加強獨立研究能力

處在現在全球高度競爭又必須協同合作的現實環境中，一個國家的競爭力主要決定在研究發展的動能與廣度。要走在全球的尖端，不斷創新研究議題，並透過產業界與學術界之合作，將研究成果予以實用化並創造價值，實為研究人員應有的認知。同時，藉由不斷參與國際性研討會接受最新訊息，並認識相關領域之頂尖專業人士，將有助於確保研究方向與結果不至於落後，且可因此獲得國際研究合作之機會，提升台灣學術研究發展之水平，將台灣之研究成果與國際接軌。另一方面，不斷提升本身之研究能力、研發創新之分析技術、工程技術，實為確保研究品質之關鍵。

### (2) 長期單一的專注一項研究

這是很個人的經驗與建議。研究要在國際間受到重視有很多關鍵，其中很重要的一項是你是否是這領域的 Key person，談到這領域會想到你這個人。這往往需要長時間專注在一個領域持續且深入的研究，開始成果或許不特別突出，但長久累積若找到突破便有機會成為一個領域的 key person。當然，這當中心要耐心與運氣，不過政府(學界)也要能在觀念上認同，專注於一個領域不代表“不用功”這類的迷思。

### (3) 加強人才培訓

提升學生的英文能力是一項重點。利用參與國際研討會的機會訓練研究生的英文能力，或許是一項可以思考的方法。本次會議本人帶學生出國開會，學生可明顯感受到英文之侷限與不足，這是國內及需要加強的重點。我也看到有外籍學生的報告只能以背誦的方式將論文唸出，完全缺乏回答問題之能力，這對學生的衝擊與國際形象的影響都是值得重視的。另一方面，由於理論的研究及實驗之成果必須要能實用於產業界才有其價值，國內對於環境工程等方面之研究，不論是在理論方面及實驗探討方面皆投入相當多之經費來進行，研究人才亦相當之多，然而因為能同時具有研究發展能力又具有豐富工程經驗之人才並不多，所以國內豐碩之研究成果落實於產業界之步驟就稍嫌緩慢了一點，此次參加本會議，看到各國將其將研究成果能很快的運用到實際工程上，覺得台灣若是要趕快迎頭趕上，則人才之培訓為一首要之事。

## 五、 攜回資料名稱及內容

此次會議攜回資料有：

1. American Chemical Society Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts 之研討會論文集摘要。

## 六、 其他

本人發表之論文共三篇

附錄十 期末報告審查會議紀錄

會議名稱：101 年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」期末報告審查會議  
會議記錄

一、時間：101 年 12 月 12 日(星期三)下午 15 時 0 分

二、地點：本署 4 樓第 4 會議室

三、主席：劉執行秘書宗勇

紀錄：蘇鈺珊

四、出(列)席單位及人員：如會議簽名單

五、執行單位簡報：交通大學環境工程研究所

六、主席致詞：(略)

七、委員意見：詳如審查意見表。

八、結論：

(1) 本計畫期末報告審查修正通過。

(2) 請執行團隊參採委員意見納入總報告修正(註明修正後頁數)，報告書撰寫格式請依契約規定辦理。

(3) 請依契約書第十條第一項之規定，於接獲修正意見後 15 日內提送修正稿，俟本署核可後辦理後續結案等相關事宜。

九、散會：下午 16 時 30 分。



行政院環保署 101 年度「推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫」

期末報告審查意見回覆

| 委員意見   | 意見回覆(交通大學)  |
|--|---|
| (一) 凌委員永健  |   |
| <p>1. 完成工作內容。</p> <p>2. P19, 2.2 計畫內容與 P21 本計畫之工作內容如下: 相同, P22 其它應配合事項相同, 建議精簡。圖及表之抬頭尾端宜統一不加“。”</p> <p>3. P22 預期效益(五)國內外利害關係人..., 建議在 5.2 節中略加描述, 以為未來提升溝通平台功能及參與活動之參考。</p> <p>4. 本計畫執行三年, 對國內環境奈米產、學、研現況最為了解, 建議彙整三年相關成果及知識缺口, 尤其是包括對環境正面, 以供奈米國家型計畫後之延續計畫的規劃參考。</p> <p>5. 建議事項 8 項, 宜依對象如官、研、學、產分列, 對計畫本身如 8, 建議移除(簡報資料中)。</p> | <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員意見, 計畫內容已修正如 2.2 節, 詳請參閱期末報告第 23-25 頁。圖及表之抬頭並已修正於期末報告修正稿全篇。</p> <p>3. 感謝委員意見, 已修正如 5.2 節, 詳請參閱期末報告修正稿第 247 頁。</p> <p>4. 感謝委員意見, 過去三年的執行成果已整理於 1.2 節, 詳請參閱期末報告修正稿第 12-21 頁。並可供供奈米國家型計畫之規劃參考。</p> <p>5. 感謝委員意見, 已依產、官、學、研進行分類, 建議 8 則列為其他。詳請參閱期末報告修正稿第 260 頁。</p> |
| (二) 謝委員俊明  |   |
| <p>1. 研究計畫收集國內外奈米科技知識相關資料, 請就美國與歐盟奈米研究的強項做為我國奈米科技發展之參考。</p> <p>2. 研究報告結構應加以整理, 以便吸收與理解。</p>  | <p>1. 感謝委員意見, 本計畫成果報告已整理各國的奈米 EHS 相關的進展, 並對於發展較快速的美國及歐盟有較深入的探討。請參閱期末報告 4.1.1 節, 第 41-57 頁。</p> <p>2. 感謝委員意見, 本團隊已重新檢視並編排報告內容, 第一章為前言敘述本報告研究背景、動機與目的; 第二章為依據環保署合約內容所訂定之計畫目標及預期貢獻; 第三章則說明本團隊之研究方法; 而所蒐集整理之大量國內外文獻收編於期末報告第四章中; 第五章則整理呈現環保署環境奈米知識平台相關之維護與更新, 以及依合約書所辦理之活動的成果; 第六章為結論與建議。</p>    |

| 委員意見  | 意見回覆(交通大學)   |
|---|--|
| <b>(三) 周委員立德</b>  |  |
| 1. 網站平台已導入 Google Analytics 進行流量統計，是一個好的開始。建議應持續統計使用行為，並定期檢討提出改善建議。   | 1. 感謝委員肯定及建議，未來可持續統計資訊並進行檢討。   |
| 2. 執行團隊所寄發電子報的對象中，個人的部份共 1945 筆，佔 41.6%。由於個人資料保護法已開始施行，建議針對網站營運所涉及的個資著手採取相關的因應措施。   | 2. 感謝委員意見，環保署及本團隊已共同參考個人資料保護法之規定，修正知識平台的隱私權宣告，並針對已蒐集之會員資料進行必要性之維護，僅保留用以辨識會員的基本資訊，如姓名、稱謂、電子郵件信箱等。   |
| <b>(四) 阮委員國棟</b>  |  |
| <p>1. ISO 外圍組織由我國蘇宗榮所長(工研院材化所)等推動的工作小組會議(WG1,WG2,WG3,WG4)包括名詞定義、方法、材料及健康影響評估方法等進行標準訂定的國際活動，明年(102年)能否也納入參與或報導。(P316 為國際資訊，P321 有一些國內資訊)</p> <p>2. 每年一次的「環境奈米科技論壇」，效果很好也有創新，102年是否能在現場有此「知識平台」的展現或介紹。</p> <p>3. 有關(奈米物質的檢測技術)及(利用奈米特性應用在先進檢測技術開發)二大類文章，環檢所發行《環境分析評論》共7期，(2012年4月-2013年1月)有許多論文，在2013年希望能納入網訊，互相支援推廣讀者群。</p> <p>4. 健康風險評估在4大步驟中，近10年有很大的改變，毒理及劑量效應資料庫由於分析檢測技術的進步(例如高通量、多元多功的測試方法)，在 mode of Action 的評估中也有邏輯上的改變，所以在未來5年，美國及歐盟在 Risk Assessment 上面會有很大進步及改變，在化學物質及奈米物質都會有此趨勢，值得關注。</p> <p>5. 奈米科技在國內或環保署內的技術生根方面，近2年承永續室移撥每年部分計畫由環檢所執行，由最近成效看來，我們有</p> | <p>1. 感謝委員意見，明年度的計畫將納入我國 ISO 工作小組的執行成果。</p> <p>2. 感謝委員意見，明年可於會場安排展示及宣傳知識平台，以期有更多使用者。</p> <p>3. 目前知識平台已收錄環檢所「環境分析評論」共7期，未來也會持續與環檢所合作推廣。</p> <p>4. 感謝委員意見，建議明年可將毒理及劑量效應資料庫分析檢測技術納入知識缺口的探討。</p> <p>5. 謝謝委員肯定。</p> |

| 委員意見  | 意見回覆(交通大學)   |
|---|--|
| <p>很高的信心可以突破一些創新技術。</p>   |  |
| <p><b>(五) 林委員能暉</b></p>   |  |
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 各項工作依公告內容進行，符合進度，資料整理繁多、豐富。</li> <li>2. 平台使用者之回饋設計可列入未來工作考量。</li> <li>3. 就產業面之參與度提昇上，建議是否在平台內容上明顯以「技術面」為切入設計區塊，以利其使用與參考。</li> <li>4. 目前在知識平台上建構相當充實，在 EHS 之面向上，建議在未來擴展上，可以就「資訊」角度流通擴散。</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員肯定。</li> <li>2. 感謝委員意見，知識平台今年度已新增社群討論專區，提供使用者互動。</li> <li>3. 感謝委員意見，知識平台目前蒐集並分享 EHS 相關的國內外知識與技術給 EHS 領域相關的專業人士，建議參考此意見納入知識平台明年度的工作。</li> <li>4. 感謝委員的建議，將來將加強資訊的流通擴散。</li> </ol> |
| <p><b>(六) 永續發展室</b></p>   |  |
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 有關基本資料表，本期期間為 100 年，是否為誤繕，請確認。</li> <li>2. 中英文摘要（詳細版）摘要內容有重複，請修正。</li> <li>3. 報告格式請依契約書本署期中（末）研究報告撰寫要求及紙本印製格式修正。</li> </ol>   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 已修正為 101 年，詳見基本資料表。</li> <li>2. 已修正於中英文摘要（詳細版）。</li> <li>3. 已依報告撰寫規定修正。</li> </ol>   |

## 附錄十一 101 年度科技計畫成果效益自評表

(請由計畫主持人、執行人填寫，再由主管部會署初核)

壹、計畫基本資料

領域別：環境保護

計畫主持人 蔡春進計畫名稱『 推廣環境奈米科技知識平台及知識整合計畫 』審議編號 EPA-101-U1U1-02-105計畫期程 101 年 3 月至 101 年 12 月全程經費 0 億 2,400 千元 101 年度經費 0 億 2,400 千元執行機構 國立交通大學環境工程研究所

## 貳、計畫目標與執行內容是否符合(如有差異，請說明)

本計畫的目標為：1.維護環保署「環境奈米科技知識平台」功能正常運作、網站管理、系統維護及確保資訊安全，並統計分析平台瀏覽資訊；2.持續於平台收集國內外相關團體及部會 EHS 議題相關知識，並發行「環境奈米科技知識平台電子報」，以利資訊整合及推廣奈米知識分享；3.舉辦「環境奈米科技論壇」1場，達成風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構的研擬等實質效益；4.配合 ISO 及 OECD 等國際趨勢，提出「全球負責任奈米技術的回顧與展望」中英文報告，並蒐集更新環境奈米相關主題知識文件；5.配合奈米國家型計畫辦公室，協助台灣奈米週參展事宜，展示環保署奈米科技研發成果；6.協助環保署奈米群組計畫管理及績效成果彙整。

本計畫已完成「奈米科技的法規與政策」、「奈米物質在環境的應用」、「水環境和其他介質中奈米物質的檢測方法」、「奈米物質對水中生物及環境生態的影響」及「奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命」等五項主題的奈米知識文件的蒐集、整理及更新工作，並整理 ISO 及 OECD 有關奈米科技環境、健康、安全(EHS)議題的發展趨勢，並經由國內專家學者的座談會作成了具體的結論及建議。

依據環保署 102 年提出奈米國家型計畫環境議題優先發展項目規劃如下：(1) 環境中奈米物質量測及特性分析技術開發；(2) 奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗證；(3) 水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究；(4) 奈米科技之風險感知及政策研究；(5) 環境奈米科技知識管理及整合；(6) 綠色奈米技術之開發及應用。各分項計畫將視預算額度、業務需求及執行成果，排定執行順序，本計畫參考美國環保署在 2009 年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題，考量過去環保署的研究成果及配合勞委會及衛生署已執行或正在執行的研究項目，提出環保署未來重點發展項目規劃如下：(1) 知識庫平台建置；(2) 檢測監測及毒性測試技術平台；(3) 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露；(4) 友善環境奈米技術。有關重點項目的執行，則需視環保署的預算、實際業務需求推動。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫舉辦了「101 年環境奈米科技論壇」，將環保署過去一年的研究成果以論文發表方式介紹給不同國內利害相關者。此次論壇共吸引產、官、學、研各界共 175 人報名，實際參與人數為 139 人，討論十分熱烈。為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米 EHS 研究現況，本計畫已專訪奈米 EHS 議題的專家學者兩名：國衛院環境衛生與職業醫學研究組研究員兼組主任-劉紹興博士及工業技術研究院奈米科技研發中心的特別助理/正研究員-宋清潭博士，訪問稿並以中英文方式呈現。

#### 參、計畫已獲得之主要成就與成果

##### 1. 本計畫發表 1 篇國內研討會論文如下：

- 蔡春進、劉宗勇、張宣武、蘇鈺珊、簡誌良、葉芳竹(2012) 主要先進國家與組織的奈米技術環境、健康與安全(EHS)的法規進展，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，第 477-484 頁，民國 101 年 5 月。

##### 2. 本計畫發表 1 篇國內期刊論文如下：

- 連興隆、蔡春進、劉宗勇、張宣武、蘇鈺珊(2012) 奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險，工業污染防治，第 121 期，第 167-186 頁，民國 101 年 3 月。

##### 3. 本計畫舉行「101 年環境奈米科技論壇」，共發表論文 8 篇如下：

- 闕斌如、莊秀美、曾咨銘、李怡慧、梁瑞岳(2012) 奈米微粒對細胞毒性及生物標記之篩選技術建立，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 1-12 頁，民國 101 年 10 月。
- 施養信、覃偉民、賴彥君(2012) 水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 13-30 頁，民國 101 年 10 月。
- 連興隆、林啟琪、陳明君、許坤楠、蘇蓮香(2012) 利用奈米鐵複合活性碳技術進行硫氫去除之研究，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 31-40 頁，民國 101 年 10 月。
- 蔡春進、劉俊男、洪毅弘、葉芳竹、洪紹銘、林思帆、林盈禎、李國瑞(2012) 環境中奈米物質的量測技術與暴露評估，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 41-88 頁，民國 101 年 10 月。
- 許偉庭(2012) 免標記粒子電漿共振生物感測器，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 89-102 頁，民國 101 年 10 月。
- 李彥飛、魏士鈞、黃志清(2012) 金屬奈米粒子於環境中重金屬檢測，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 103-112 頁，民國 101 年 10 月。

- 康旭雅、張芳志、王鴻博(2012) 可調粒徑中空奈米碳球，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 113-122 頁，民國 101 年 10 月。
- 陳佩貞、吳宛霖、覃世偉(2012) 青鱗魚為模式生物之奈米毒性指標試驗建立及奈米零價鐵的生態毒性評估，101 年環境奈米科技論壇論文集，第 123-131 頁，民國 101 年 10 月。

#### 肆、計畫主要成就與成果之價值與貢獻度 (output)

本研究發表 1 篇國內研討會論文、1 篇國內期刊論文，及舉行「101 年環境奈米科技論壇」，共發表論文 8 篇，以「環境奈米科技知識平台」整合台灣奈米技術 EHS 的研究成果，資料庫分類完整且涵蓋面廣，可有效提高各界人士的利用率。本研究同時建議政府應要投入奈米物質管制資料建立與管制，以避免市場化的障礙。本研究的成果可提昇國人的奈米 EHS 議題的認知並作好風險管理工作，建議政府建立環境奈米科技管理策略。另外，本研究所整理現階段國內、外針對奈米物質的研究方法、法規及行政上的管制現況之比較表，可作為政府相關部門科技政策管理之參考。

#### 伍、與相關計畫之配合程度

無

#### 陸、計畫經費的適足性與人力運用的適善性

本計畫總經費 2,400 千元，主要各項經費為：49.8% 人事費、40.2% 業務費、10% 管理費，共有 2 位博士後研究員、1 位博士班研究生、4 位碩士班研究生及 2 位專案工程師投注於此計畫中，在經費與人力上，均能相當適切的運用，完成此計畫之預期目標與成果。

#### 柒、後續工作構想及重點之妥適性

「環境奈米科技知識平台」建置完成後，著重於資料庫的推廣及維護工作，未來可再繼續增加英文的文獻及研究報告等內容，以將台灣推向國際舞台，宣揚國內研究學者之研究成果，並增加網站的使用率、提升讀者閱讀與加入討論的意願、鼓勵國內研究學者上傳自己的研究成果、使用情形的統計及分析、吸引國際專家參與等，促成奈米技術 EHS 資訊的國際交流。為了推廣環境奈米科技知識平台，本團隊已將此平台網頁的建置消息登載於國科會國際科技合作簡訊網，建議進一步改善知識平台以英文搜尋時所需的資料庫，例如英文作者姓名改以"姓及名(縮寫)"的方式呈現，如 Tsai CJ (而非 Chuen-Jinn Tsai)，並持續改善文獻的分類，以利於搜尋。此工作目前已部份完成。

#### 捌、檢討會與建議

若未來先進國家要求而台灣若無奈米物質管制資料，可能會變成一種市場化障礙，我國化學物質源頭登錄法源依據，至目前為止仍在修法及立法程序中。未來我國將逐步將奈米運作納入管理，並適當檢討相關法規對於奈米危害安全管理的必要性與可行作法。

我國可以參考先進國家的法規制度，開始檢討及制定相關法規，並建立環境奈米科技管理策略，以維繫本國奈米技術的永續發展。

本報告之定稿本除寄送本署永續發展室、政府相關機關及學術單位圖書館作為學術參考及往後政策制定之用。

計畫主持人簽名： 蔡春進

填表人： 蔡春進 聯絡電話： 03-5731880

主管部會評估意見：

環境奈米知識平台及電子數已逐步發揮撞散  
環境奈米知識成效；另國際環境奈米法規及技術  
政策趨勢則更詳及分析，相當重要。

主管簽名： 劉子勇



統一編號：EPA084101009

- \*本報告僅係受託單位或個人之研究意見，僅供行政院環境保護署施政之參考
- \*本報告之著作財產權屬行政院環境保護署所有，非經行政院環境保護署同意，任何人均不得重製、仿製或為其他之侵害