PG10009-0136 (474頁)

計畫編號：EPA-100-U1U1-02-105

行政院環境保護署委辦計畫

100年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」

期末報告(完整版)

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：100年5月～100年12月

行政院環境保護署

PG10009-0136 (頁)

計畫編號：EPA-100-U1U1-02-105

行政院環境保護署委辦計畫

100年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」

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：100 年 5 月至 100 年 12 月

行政院環境保護署編印

中華民國 100 年 12 月

行政院環境保護署

計畫編號：EPA-100-U1U1-02-105

行政院環境保護署委辦計畫

100年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」

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：100 年 5 月至 100 年 12 月
計畫經費：新台幣貳佰萬元整
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：陳佩貞教授、連興隆教授
受託單位計畫執行人員：簡誌良、劉俊男、葉芳竹、
曾能駿、盧緯、許香茹、
劉佳芬、吳柏森、林盈禎

行政院環境保護署編印

中華民國 100 年 12 月

「環境奈米科技知識管理及整合計畫」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	100 年度	計畫編號	EPA-100-U1U1-02-105	
丁、研究性質	□基礎研究	□應用研究	☑技術發展	
戊、研究領域	環境工程			
己、計畫屬性	☑科技類	□非科技類		
庚、全程期間	100 年 5 月～100 年 12 月			
辛、本期期間	100 年 5 月～100 年 12 月			
壬、本期經費	0 億 2,000 千元			
	資本支出		經常支出	
	土地建築＿＿＿千元		人事費 964 千元	
	儀器設備＿＿＿千元		業務費 838 千元	
	其　　他＿＿＿千元		材料費＿＿＿千元	
			其　他 198 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	8	(03)5727835 cjtsai@mail.nctu.edu.tw
陳佩貞	報告 4.1.5 節撰寫	國立臺灣大學農業化學系助理教授，美國杜克大學 環境工程所博士	8	(02)33669817 chenpj@ntu.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	8	(07)5919221 lien.sam@nuk.edu.tw
簡誌良	報告撰寫及整合	交大環工所博士生	8	(03)5712121#55524 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	8	(03)5712121#55524 gym1986.ev97g@nctu.edu.tw
葉芳竹	報告撰寫及整合	交大環工所研究助理，交大工工所碩士生	8	(03)5712121#55548 fenny.yeh.ie@gmail.com
曾能駿	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所碩士生	8	(03)5712121 #55524 vic.ev99g@nctu.edu.tw

盧緯	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所碩士生	8	(03)5712121 #55524 luwei.ev99g@nctu.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	8	(03)5712121 #55524 meowfujio@gmail.com
林盈禎	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所碩士生	8	(03)5712121 #55524 eva770117.ev99g@nctu.edu.tw
吳柏森	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所碩士生	8	(03)5712121 #55524 manson058.ev98g@nctu.edu.tw
許香茹	協助知識缺口文獻回顧	交大環工所碩士生	8	(03)5712121 #55524 srsheu.ev99g@nctu.edu.tw

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：
環境奈米科技知識管理及整合計畫

二、英文計畫名稱：
Knowledge management and integration of environmental nanotechnology

三、計畫編號：
EPA-100-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，陳佩貞

六、執行開始時間：
100/05/04

七、執行結束時間：
100/12/31

八、報告完成日期：
100/11/30

九、報告總頁數：
448

十、使用語文：
中文，英文

十一、報告電子檔名稱：
EPA-100-U1U1-02-105.DOC

十二、報告電子檔格式：
WORD 5.0

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

本計畫已完成"環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估"可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口報告，同時亦進行了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，並於100年8月3日在環保署舉行了國內專家座談會，及提出具體的結論及建議。本團隊於去年度重新建置完成環境奈米科技知識平台(Taiwan Nanotechnology EHS Database)，網址為http://ehs.epa.gov.tw/，今年的工作重點在於網站管理、資訊提供及國內研究成果的整合，至目前為止已輸入中文計畫研究報告全文102篇、國內的中文論文(含會議論文)287篇、國內發表的SCI論文摘要及全文連結91篇，並公開於平台上。本年度發行知識平台的電子報共四期，電子報之創刊號已於100年7月8日正式發行，第4期的電子報已於11月29日發行，並已於平台上開闢新專區，使讀者可瀏覽電子報的歷史資料，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。目前環境奈米科技知識平台的會員人數已增加為415人，含專家學者103人，且瀏覽人數已大幅增加至9361次 (統計日期：2011年12月29日)。

本計畫參考了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、過去的研究成果及國內各單位的分工協調情況，修正了「環保署2012年負責任奈米技術的策略規畫」中英文文件，並提出2012年的環境奈米計畫優先發展項目。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫於100年10月24日在台大集思會議中心蘇格拉底廳舉辦「2011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及討論方式引介給國內相關人士，此次論壇共吸引產、官、學、研各界共175人報名，139人參加，討論十分熱烈。最後，為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米EHS研究現況，本計畫已專訪奈米EHS議題的專家學者兩名：台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所鄭尊仁教授及環檢所阮國棟所長，訪問稿並以中英文方式呈現。

十六、英文摘要：

This project has accomplished the reports on the gaps of domestic research capability and capacity in "Measurement and characterization of environmental nanoparticles and future exposure assessment", and the review of the progress and information of nanotechnology EHS issues in ISO and OECD. Concrete conclusion and suggestion have been made after the review meeting with domestic experts. The website of "Taiwan nanotechnology EHS database"(http://ehs.epa.gov.tw/) was re-structured last year. The primary objectives this year are website maintainance, and providing knowledge and integration of domestic research results on nano-EHS. Up to now, 102 research reports with fulltexts, 287 papers (includes conference papers) and 91 SCI paper with abstracts and fulltexts from domestic instituions have been uploaded in the website.

Four issues of e-papers have been issued with the first issue being launched on July. 8, 2011. Readers 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. So far, the website has attracted 412 member registrations, including 101 experts in nano-EHS related issues. The number of visiting to the website is increased to 9361 (The statistics date is Dec. 29, 2011).

Referring to the nano-EHS research strategy and research themes of advanced countries, considering resource constraint, previous research achievements, and the research activities of other domestic agencies, the "2012 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" has been re-written in both Chinese and English versions and four research priorities have been proposed.

To strengthen the risk perception and communication of nanotechnology, the "2011 Environmental Nanotechnology Forum" was held and EPA's research achievements were introduced to different domestic stakeholders throught paper presentations and discussion. There were 139 people from the industry, government, academia and research institutions registered for the forum. Finally, to promote the international interactions and introduce the domestic nano-EHS research status, two experts in the nanoEHS issues were interviewed, including Professor Tsun-Jen Cheng from the Department of Internal Medicine and Occupational Medicine, National Taiwan University Hospital, and Director

Gwo-Dong Roam from the National Environmental Analysis Laboratory of the Environmental Protection Administration (EPA) Executive Yuan. 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 奈米物質的毒性評估 12
1.2.2 美國及歐盟對奈米物質的管制近況 14
1.2.3 奈米物質對水生物及環境生態的影響 14
1.2.4 奈米物質的風險評估 15
1.2.5 奈米物質的皮膚穿透 16
1.2.6 奈米科技的生命週期評估 17
1.2.7 奈米物質的暴露評估 17
1.2.8 奈米物質的暴露控制分組方法 18
1.2.9 奈米物質環境暴露控制與管理對策-重要資訊回顧 18
1.2.10 奈米物質量測分析與暴露評估技術-重要資訊回顧 19
1.2.11 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 20
1.2.12 工程奈米物質工作小組的國際分工 21
1.2.13 奈米物質對水中生物及環境生態的影響 21
1.2.14 奈米物質的毒性評估 22
1.2.15 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命 23
第二章 計畫目標、內容及效益 25
2.1 計畫目標 25
2.2 環境奈米科技知識管理及整合 25
2.3 其它應配合事項 27
2.4 預期效益 27
第三章 研究方法 29
3.1 針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口，進行國內專家討論及評估 29
3.2 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 29
3.3 協助環保署「環境奈米科技知識平台」計畫資訊提供整合及知識交流討論 37
3.4 以知識庫為平台，舉辦論壇、社群討論、實務輔導等活動，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 38
3.5 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 40
第四章 知識缺口及執行能量缺口的結果與討論 41
4.1 環境中奈米物質量測及特性分析技術及未來暴露評估與風險評估的知識缺口 41
4.1.1 奈米科技的法規與政策 41
4.1.2 OECD 的指引現況(2010-2011) 55
4.1.3 奈米物質對環境和健康的影響 60
4.1.4 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命 76
4.1.5 奈米物質對水生生物及環境生態的影響 107

4.1.6 奈米物質在環境中的應用 133
4.1.7 奈米參考物質 158
4.1.8 空氣中奈米微粒的自動監測方法 166
4.1.9 空氣中奈米微粒的採樣分析技術 183
4.1.10 水環境及其他介質中奈米物質的檢測方法 193
4.1.11 十項主題之知識缺口及執行能量缺口 207
4.2 ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題 211
4.2.1 已發表及發展中的 ISO TC229 標準草案 211
4.2.2 已取得的 ISO 標準之回顧 215
4.2.3 OECD 有關工程奈米物質議題的發展趨勢 229
4.2.4 OECD 有關工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引 232
4.2.5 OECD 會員國針對奈米物質的定義 239
4.2.6 小結 240
第五章 環境奈米科技知識整合及交流的結果與討論 243
5.1 環境奈米科技知識平台 243
5.2 風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構 250
5.2.1 舉辦環境奈米科技論壇 250
5.2.2 我國環境奈米科技學者的訪問 251
5.3 其他配合事項 256
第六章 結論及建議 259
6.1 結論 259
6.2 建議 261
參考文獻 263
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 環境奈米科技知識平台電子報 2011 年共四期 291
附錄四 「2011 年環境奈米科技論壇」相關資料 329
附錄五 現階段暴露評估與風險評估之知識缺口審查意見回覆 346
附錄六 台灣奈米技術實驗室奈米物體暴露控制手冊—執行表格 356
附錄七 國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫 361
附錄八 「國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫」研商會議審查意見回覆 378
附錄九 「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期中報告審查意見回覆 383
附錄十 鄭尊仁教授英文訪問報導 389
附錄十一 阮國棟所長英文訪問報導 394
附錄十二 環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃 (中文版) 397
附錄十三 環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃 (英文版) 411
附錄十四 「環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃」研商會議審查意見回覆 428
附錄十五 環保署 2003-2011 年國家奈米科技計畫成果的回顧 433
附錄十六 「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期末報告審查意見回覆 439
附錄十七 100 年度科技計畫成果效益自評表 445

圖目錄

圖 4.1.3.1 ICON nano-EHS Virtual Journal 資料庫中暴露相關論文發表數統計圖。.....61

圖 4.1.3.2 ICON nano-EHS Virtual Journal 資料庫中危害相關論文發表數統計圖。.....62

圖 4.1.3.3 不同銀殺菌劑中所含銀量以及銀離子釋出量之關係(Nowack et al., 2011).....63

圖 4.1.3.4 為大腸菌在 37℃下，不同的 xAg/SiO_2 (x = 0-50 wt%)的生長狀況。(Georgios et al., 2010)。.....65

圖 4.1.3.5 大腸菌在不同 wt%奈米銀條件下經過 30 分鐘後的存活率(Georgios et al., 2010).....66

圖 4.1.3.6 在不同液相介質(a)超純水 (b)0.85%氯化鈉溶液與 5mM 磷酸鹽緩衝液裡，細胞死亡率和鋅濃度的關係圖 (Li et al., 2011)。.....70

圖 4.1.3.7 不同濃度的奈米氧化鋅於培養基(c)MD (d)LB 中，細菌的總數與時間的關係圖 (Li et al., 2011)。.....71

圖 4.1.3.8 細胞存活率。細胞存活率的測定藉由 formazan-style 分析奈米級與微米級氧化鋅培養基中個別的細胞數量(Moos et al., 2010)。.....72

圖 4.1.3.9 螢光綠(JC-1 Green)表示粒線體電位已被去極性;螢光紅(JC-1 Red)則是極性(形成團聚)如圖所示，10 $\mu g/cm^2$ nZnO 及 mZnO 會破壞粒線體電位，而 100 $\mu g/cm^2$ 的鋅鹽類並無明顯影響。Carbonyl cyanide 3-chlorophenylhydrazone (CCCP) 25μM 則是實驗控制組(Moos et al., 2010)。.....72

圖 4.1.3.10 MitoSOX Assay。MitoSOX 會對與 ZnO 作用的細胞，其會產生超氧化物，進行染色標記。明顯可知相較於 nZnO 及 mZnO，鋅鹽類對於細胞並無任何影響(Moos et al., 2010)。.....73

圖 4.1.3.11 以氧化鋅處理後 RKO 細胞之 Annexin V 及 PI 染色。未染色(Neg)代表活細胞;Annexin V(+)代表早期凋零細胞;Annexin V(+)及 PI(+)代表晚期凋零或壞死細胞(Moos et al., 2010)。.....73

圖 4.1.4.1 Google Scholar 搜索平台的頁面。.....76

圖 4.1.4.2 以 Web of Knowledge 所提供之 SCI 資料庫平台進行文獻分析之頁面。.....77

圖 4.1.4.3 nC_{60} 在含羧酸水溶液中的再溶解或去團聚化(Lowry and Casman, 2009)。.....78

圖 4.1.4.4 為本計畫選定回顧論文之邏輯概念與流程說明。粗線為本計畫著重之回顧項目，虛線為過去研究較多的項目，以 Petosa 等學者於 2010 年發表之回顧論文"Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions"為主要資訊來源。.....79

圖 4.1.4.5 奈米顆粒與腐植酸結合形成穩定顆粒之示意圖(Yang et al., 2009)。 97
圖 4.1.4.6 不同奈米氧化物之界達電位分析(Yang et al., 2009)。 98
圖 4.1.4.7 三種奈米氧化物(10 mg/L)在(a)海水與(b) mesocosm 地區的淡水中水合直徑的變化 (Keller, et al., 2010)。 98
圖 4.1.4.8 奈米氧化物(a) TiO_2; (b) ZnO (c) CeO_2 在不同天然水體下的沉降測試 (Keller, et al., 2010)。 99
圖 4.1.4.9 不同表面修飾劑穩定下之奈米金與腐植酸作用之示意圖 (Pallem et al., 2009)。 100
圖 4.1.4.10 MWCNT 表面氧含量與表面電荷之關係(Smith et al., 2009)。 101
圖 4.1.4.11 MWCNT 表面氧含量對其水合直徑之影響(Smith et al., 2009)。 102
圖 4.1.4.12 MWCNT 表面氧含量影響其懸浮穩定性(Smith et al., 2009)。 102
圖 4.1.4.13 在不同電解質條件與離子強度下對 CdTe 水合直徑之影響 (Quevedo and Tufenkji, 2009)。 103
圖 4.1.4.14 CdTe 在不同電解質條件與離子強度下對石英砂表面的吸脫附速率 (Quevedo and Tufenkji, 2009)。 104
圖 4.1.4.15 奈米銀在污水處理模廠實驗中，模廠的設計參數與在反應槽和放流水中觀測到奈米銀之 TEM 圖(改繪自 Kaegi, et al., 2011)。 105
圖 4.1.4.16 奈米銀在不同 pH 下的特性變化彙整 (Elzey and Grassian, 2010)。.....106
圖 4.1.5.1 美國杜克大學環境奈米科技發展中心(CEINT)的研究主軸、目標及策略說明。CEINT 整合了以下五個專業領域的人才：1)環境毒理及生物生態學; 2)奈米材料在環境中的移動、轉換及宿命; 3)奈米材料之生物地球化學及附帶之空氣中懸浮微粒; 4)奈米材料化學及製備; 5)環境風險的評估、模擬及決策，並且分成三項主要的研究主題和三項跨領域的核心活動，分別為 1)暴露運輸及轉變; 2)細胞及生物個體的反應;3)環境的反應，而此研究又是由三項跨領域的核心活動所支持：(Core A)奈米材料製造; (Core B)自然及伴隨而來的奈米材料; (Core C)模式模擬、風險評估及社會衝擊(Wiesner et al., 2009)。 109
圖 4.1.5.2 美國杜克大學的奈米環境中心 (CEINT) 探討"奈米物質對環境生態的影響"之研究策略。主題 1 先了解奈米材料的化學及物理性質(例如結構、組成和尺寸大小)是如何造成奈米材料在環境中的分佈和持久性(即指暴露)，還有在暴露過程中此化學轉變對於生物造成的影響；在主題 2 中則是測試這些暴露過程中的變異是如何影響生物有效性及對於單一生物的傷害及毒性；最後在主題 3 研究中，CEINT 將由小環境、中環境到現地的複雜交互作用和造成的暴露危害結合。從實驗室燒杯到生態環境，這些研究都和奈米材料的形式和轉變是緊密相關的。CEINT 的研究目的就是讓複雜的自然系統簡化成可以用人為控制的實驗室系統研究來說明(Wiesner et al., 2009)。 110
圖 4.1.5.3 奈米物質進入生態環境的可能途徑。人造奈米(engineered nanoparticles, ENPs)會經由人類的使用或是無意的洩漏而進入環境中，可能的來源及進入環境的途徑包括(1) 工廠生產奈米材料所生成的廢棄副產品、(2)由工業排放或人類消費相關產品造成含奈米材料的廢液滲漏；(3)汙水

處理廠之生物汙泥產生含有奈米物質的固體廢棄物；或(4)廢棄物或生物汙泥掩埋場的滲漏水。一旦 ENPs 進入環境中，環境中非生物因子(如 pH、溶氧、離子強度或有機質等)會影響 ENPs 於環境中的行為(如聚集、吸附等)、(5)化學反應(解離、氧化還原反應)或(6)與環境中其他污染物的交互作用，進而影響奈米顆粒對環境生物體的危害效應(7)。一旦 ENPs 進入生物體中(8)，則將經由營養轉移或生物累積作用，進入更高的營養階層(如高級消費者層級)，甚至造成生物放大現象，而影響到整個生態圈的結構(Bernhardt et al., 2010)。 113

圖 4.1.5.4 建築用奈米材料((Manufactured nanomaterials, MNMs)在不同階段(製造、使用及廢棄)被釋放到環境中的可能方式及生物暴露(Lee et al., 2010)。 114

圖 4.1.5.5 淡水魚鰓內吸收電解質與有毒金屬離子(Me+)之機制，以及有機金屬(CH3-Me)與奈米粒子(NPs，實心圓圈)電中性擴散之比較。本圖節錄自(Handy et al., 2008b; Handy and Eddy, 2004)(Shaw and Handy 2011)。 127

圖 4.1.5.6 奈米銀於不同種生物間的吸收情形之顯微照片。(A)為原核生物惡臭假單胞菌(prokaryote Pseudomonas putida)暴露於 2 mg L^{-1} 奈米銀懸浮液與 10 mgL^{-1} 的腐植物質混合液 24 小時後(Fabrega et al., 2009b)之穿透式電子顯微鏡照片。(B)秀麗隱桿線蟲暴露於 0.5 mgL^{-1} 之奈米銀 24 小時後，其子宮內奈米銀之暗視野圖(Roh et al., 2009)。(C)虹鱒暴露於奈米銀懸浮液, 100 mg L^{-1} 十天之鰓組織的穿透式電子顯微照片(Scown et al., 2010)。(D)斑馬魚胚胎暴露於 25 mg L^{-1} 的 BSA-Ag-NPs 後可觀察到奈米銀的沉澱接近斑馬魚尾的軀幹細胞及核中(Asharani et al., 2008)。 128

圖 4.1.5.7 奈米材料毒性檢測策略。Nanomaterials in the Environment: From Materials to High-Throughput Screening to Organisms 發展組裝式及整合式的資料庫，以便研究潛在具危害性奈米材料。為了發展出一套毒性預測模型，CEIN 的初步目標是建立一個小型的氧化金屬資料庫來協調該中心內 ENM 物化特性的基準、完成 HTS、傳輸及宿命的研究，以及了解在不同有機體中的毒理現象和在水圈及陸地圈的關係(Thomas et al., 2011)。 130

圖 4.1.6.1 (a) pH 值對修飾後奈米氧化鋁上鎘及鉛吸附作用的影響；(b) 流速對 pH 值(7~8)、濃度 60 μg/L 的鎘及鉛回收率的影響；(c) 樣品體積對 pH 值(7~8)、濃度 60μg/L、流速 3 mL/min 的鎘及鉛回收率的影響(Ezoddin et al., 2010)。 136

圖 4.1.6.2 吸附劑表面上鎘和鉛之吸附等溫線 (Ezoddin et al., 2010)。 137

圖 4.1.6.3 Fe_3O_4/C 奈米微粒的製備方式 (Zhang et al., 2010)。 138

圖 4.1.6.4 利用 Fe_3O_4/C 奈米微粒作為固相萃取吸附劑以濃縮分析物之流程 (Zhang et al., 2010)。 138

圖 4.1.6.5 NCC 和 PEI 在水溶液中形成 NCPC 之反應過程(Khaydarov et al, 2010)。 140

圖 4.1.6.6 (a)當水溶液 pH=2 及 6 時鉻及銅在不同反應時間內的吸附量；(b)鎳、鋅、鎘在不同反應時間內的吸附量(Khaydarov et al., 2010)。 141
圖 4.1.6.7 比較 TiO_2 及塗有 IO^{3-} 之 TiO_2 光催化礦化作用(MCP concentration = 40 mg/l, catalyst amount = 100 mg/100ml, solution pH = 5, λ = 254/365 nm)。 142
圖 4.1.6.8 電動力技術管柱試驗示意圖(Yang et al., 2011) 145
圖 4.1.6.9 陰極槽內三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)濃度隨處理時間變化圖。註 1：測試時間為 10 天，註 2：test1：電位梯度為 1 V cm^{-1}；每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陽極槽 (anode)；test2：電位梯度為 1 V cm^{-1}，每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陰極槽 (cathode)；test3：電位梯度為 1 V cm^{-1}；無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入；test4：無施加電動力；無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入 (Yang et al., 2011)。 145
圖 4.1.6.10 陽極槽內三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)濃度隨處理時間變化圖。註 1：測試時間為 10 天；註 2：test1：電位梯度為 1 V cm^{-1}，每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陽極槽 (anode)；test2：電位梯度為 1 V cm^{-1}，每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陰極槽 (cathode)；test3：電位梯度為 1 V cm^{-1}，無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入；test4：無施加電動力；無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入(Yang et al., 2011)。 146
圖 4.1.6.11 為不同劑量零價鐵奈米微粒 (nZVI)置入褐藻酸鹽膠囊後，六價鉻(Cr(VI))濃度的情況。(Cr(VI)初始濃度 =100μg g^{-1}；零價鐵奈米微粒(nZVI)置入褐藻酸鹽膠囊的劑量：0.5、1.0 及 1.5 克；反應時間：60 分鐘) (Singh et al., 2011)。 147
圖 4.1.6.12 Cr(VI)的移除率。(Cr(VI)初始濃度 =100μg/g；nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊的劑量：0.5、1.0 及 1.5 克) (Singh et al., 2011)。 147
圖 4.1.6.13 nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊以移除 Cr(VI)與反應時間的函數圖。(Cr(VI)初始濃度 =100 μg g^{-1}； nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊的劑量：0.5、1.0 及 1.5 克) (Singh et al., 2011)。 148
圖 4.1.6.14 不同氣泡方案的(a)標準化 As (V) 濃度(b)DO(c)pH 值 (As (V)初始濃度= 3000 ppb; NZVI 劑量 = 0.023 g/L；去離子水)(Tanboonchuy et al., 2011)。 149
圖 4.1.6.15 比較情境 1 和情境 5 的(a)標準化 As (V) 濃度(b)DO(c)pH 值 (As (V)初始濃度= 3000 ppb; NZVI 劑量 = 0.023 g/L) (Tanboonchuy et al., 2011)。 150
圖 4.1.6.16 不同溫度過濾甲苯 RC 與光降解效率 (戴等人，2011)。 152
圖 4.1.6.17 奈米級零價鐵於半開放系統中去除總鉻之反應情形(許等人，2011)。153
圖 4.1.6.18 奈米級零價鐵於密閉系統中去除總鉻之反應情形 (許等人，2011)。.153
圖 4.1.6.19 微米級零價鐵於密閉系統中去除總鉻之反應情形(許等人，2011)。...153
圖 4.1.6.20 光分解反應槽示意圖 (莊等人，2011)。 154

圖 4.1.6.21 pH 值對於光催化降解 BPA 之反應常數及降解率之影響([BPA] = 10 mg L^{-1}；光照時間= 2 hr；光強度= 0.34 mW/cm；SGCT1：15 nm 微粒；HGCT1：7.4 nm 微粒) (莊等人，2011)。 155
圖 4.1.6.22 劑量對於光催化降解 BPA 之反應常數及降解率之影響([BPA] = 10 mg/L；光照時間= 2 hr；光強度= 0.34 mW/cm；SGCT1：15 nm 微粒；HGCT1：7.4 nm 微粒) (莊等人，2011)。 155
圖 4.1.6.23 R_{12}-S-Fe 降解 TCE 之反應情形 (廖等人，2011)。 156
圖 4.1.6.24 R_{12}-S-Fe 降解 TCE 之反應速率常數 (廖等人，2011)。 157
圖 4.1.6.25 降解反應前後 TCE 濃度變化情形 (廖等人，2011)。 157
圖 4.1.6.26 1,1-DCE、Cis-1,2-DCE 和 TCE 之層析圖譜 (廖等人，2011)。 157
圖 4.1.8.1 米蘭在(a)冬季及(b)夏季，日總微粒數目濃度及粒徑分布的變化情形 (Lonati et al., 2011)。 167
圖 4.1.8.2 (a) 於 2009 年 7 月 9 號早晨以 CPC 量測出的微粒峰值數據。(b) CPC 數據使用傅立葉轉換後的結果(Klems et al., 2010)。 168
圖 4.1.8.3 車載型奈米微粒即時量測分析系統示意圖(Barrios et al., 2011)。 169
圖 4.1.8.4 DEG SMPS 系統簡圖(Jiang et al., 2011).....173
圖 4.1.8.5 以串聯式氣膠技術測量含碳微粒的有效密度、孔隙度及折射率。(Part 1) 藉由 SD 產生碳微粒並利用 DMA 進行微徑篩選。(Part 2) 篩選後的微粒使用 APM 測量有效密度及孔隙度。(Part 3) 篩選後的微粒經由 LPC-PHA 系統測量折射指數(Lee et al., 2011)。 176
圖 4.1.8.6 實驗系統圖(Shin et al., 2010)。 177
圖 4.1.8.7 氣膠採樣腔體中的空氣動力鏡。 179
圖 4.1.8.8 氣膠質譜儀示意圖(Jimenez et al., 2003)。 179
圖 4.1.8.9 氣膠化學成分偵測儀(Ng et al., 2011)。 180
圖 4.1.8.10 ACSM 中的三通閥系統 (Ng et al., 2011)。 181
圖 4.1.8.11 即時氣膠質譜儀 (Kimmel et al., 2011) 182
圖 4.1.8.12 熱脫附化學電離質譜儀(TDCIMS)系統示意圖(Smith et al., 2004)。 ...182
圖 4.1.9.1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖。 184
圖 4.1.9.2 多孔金屬固器分離器。 185
圖 4.1.9.3 國內某光電工廠溼式洗滌塔上下游的質量分佈圖。 186
圖 4.1.9.4 國內某壁紙生產工廠內靜電集塵器上下游以及溼式洗滌器下游的微粒質量分佈圖。 187
圖 4.1.9.5 相對濕度對 MOUDI 中微粒彈跳的影響實驗系統(Chen et al., 2010)。188
圖 4.1.9.6 多微孔衝擊器的液體及固體微粒收集效率曲線，以塗敷信越公司生產的矽油的鋁箔作為衝擊基質。 189
圖 4.1.9.7 鋁箔以信越公司生產的矽油塗敷(重量: 402 μg；厚度: 8.75 μm)以乾淨空氣衝及兩小時前(a)後(b)的情形。鋁箔 MSP 原廠的矽油塗敷(重量: 510 μg；厚度: 11 μm)以乾淨空氣衝及兩小時前(c)後(d)的情形。.....190

圖 4.1.9.8 多微孔衝擊器的固體微粒收集效率曲線，以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質。 190
圖 4.1.9.9 以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質，在不同 Al_2O_3 微粒負荷量下的固體微粒收集效率曲線。 191
圖 4.1.9.10 以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質，在不同 TiO_2 微粒負荷量下的固體微粒收集效率曲線。 192
圖 4.1.10.1 環境介質 ENPs 與特性量測步驟及檢測方法 (Weinber et al., 2011; Isaacson et al., 2009)。 194
圖 4.1.10.2 大小排斥層析法示意圖(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站)。....197
圖 4.1.10.3 場流分離技術示意圖(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站)。.....199
圖 4.1.10.4 毛細管電泳示意圖(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站)。.....200
圖 4.1.10.5 雷射誘導擊穿檢測示意圖：(a)雷射；(b)分光鏡；(c)能量偵測器；(d)透鏡；(e)玻璃管；(f)膠體；(g)顯微鏡；(h)攝影機；(i)電腦 (Wagner et al., 2005)。 203
圖 4.1.10.6 LIBD 與 TEM 所量測的平均數目濃度與平均粒徑的比較 (Kaegi et al., 2008)。 203
圖 4.1.10.7 電氣噴灑結合掃描式電動度微粒分析儀示意圖 (Elzey et al., 2010)。 204
圖 4.1.10.8 pH 值為 3 與 1 的硝酸水溶液中的銀 NPs TEM 影像(左圖)與 ES-SMPS 粒徑分佈量測結果的比較(Elzey et al., 2010)。 204
圖 4.2.1 使用參考 FCAE 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。 216
圖 4.2.2 使用參考 CPC 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。 216
圖 4.2.3 微粒濃度偏差之驗證 (ISO/WD 27891)。 217
圖 4.2.4 CPC 校正實驗時數據記錄方式(ISO/WD 27891)。 218
圖 5.1.1 環境奈米知識平台首頁 243
圖 5.1.2 電子報專區 244
圖 5.1.3 電子報創刊號圖樣 245
圖 5.1.4 電子報創刊號之全文圖樣 246
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 247
圖 5.1.6 英文版網站提供 SCI 論文連結 248
圖 5.1.7 活動訊息專區 249

表目錄

表 1.1.1 ISO/TC 229 已發表的 19 個標準 (ISO TC 229 網站)。.....3

表 1.1.2 ISO/TC229 研究中的標準、指引及進行中的計畫 (ISO TC 229 網站) 4

表 1.3 環保署 2008–2011 年的奈米科技計畫統計表。.....10

表 3.2.1 OECD 的 WPMN 目前 8 個計畫及說明(www.oecd.org/env/nanosafety) 33

表 3.2.2 WPMN 的各計畫的部份產出(ENV/JM(2009)34)。.....34

表 3.4.1 2011 年環境奈米科技論壇議程表.....39

表 4.1.1.1 已通過奈米產品驗證規範的產品.....54

表 4.1.2.1 OECD 代表性工程奈米物質最新修正對照表。.....57

表 4.1.3.1 使用不同方法製作奈米碳管微粒.....68

表 4.1.3.2 奈米物質對於環境影響的比較(Som et al., 2011)。.....74

表 4.1.3.3 根據不同的生物端點評估不同奈米物質對於生物的影響。(Som et al., 2011)。.....74

表 4.1.4.1 實驗室有關人工奈米材料團聚作用之研究彙整。.....81

表 4.1.4.2 實驗室有關人工奈米材料沉降作用之研究彙整。.....88

表 4.1.5.1 ISI Web of Science Search and Literature Scan 針對奈米生態毒理相關研究的搜尋結果(Bernhardt et al., 2010)。.....108

表 4.1.5.2 奈米物質的用途簡介 (Shaw and Handy 2011)。.....112

表 4.1.5.3 奈米材料在建築工業的使用現況(Lee et al., 2010).....113

表 4.1.5.4 關於人造奈米顆粒之可能暴露途徑與情境(scenario)假設及相關之風險評估研究 (Bernhardt et al., 2010)。.....115

表 4.1.5.5 歐洲和美國預測奈米銀於不同環境下之環境預測濃度(Predicted environmental concentrations, PECs)及風險商數(Risk quotients, RQ=PEC/PNEC)。其中，PNEC(predicted no effect concentration)為預測無效濃度(預測環境水體中化合物不會造成影響的濃度預估無作用之濃度) (Gottschalk et al., 2009).....116

表 4.1.5.6 奈米銀對細菌的毒性 (Fabrega et al., 2011).....117

表 4.1.5.7 奈米銀對藻類或非脊椎生物的毒性 (Fabrega et al., 2011).....119

表 4.1.5.8 奈米顆粒對魚類之毒性效應 (Shaw and Handy 2011).....120

表 4.1.5.9 人造奈米顆粒對微生物、哺乳動物及人體細胞的毒性機制探討(Lee et al., 2010).....129

表 4.1.5.10 以斑馬魚毒性終點為基準的奈米顆粒毒性排名(Thomas et al., 2011)...130

表 4.1.5.11 各種奈米材料的物化特形及毒性機制的關聯性.....131

表 4.1.6.1 奈米物質應用於水環境之技術。.....134

表 4.1.6.2 不同種類、濃度及體積之洗滌液對鉻、鉛的吸附作用 (Ezoddin et al., 2010)。 137
表 4.1.6.3 7 種目標化合物摻雜於不同水環境中之偵測結果及回收率 (Zhang et al., 2010)。 139
表 4.1.6.4 波長為 254 與 365 nm 下降解 MCP 的表面反應速率及 t1/2 值(Ananda et al., 2009)。 142
表 4.1.6.5 奈米物質應用於土壤及地下水環境之技術。 143
表 4.1.6.6 不同氣泡 NZVI 的測試情境(Tanboonchuy et al., 2011)。 149
表 4.1.6.7 國內奈米物質應用於環境之技術。 150
表 4.1.6.8 擬一階反應速率常數值 (戴等人，2011)。 152
表 4.1.7.1 NIST 於 2007 年發行的金懸浮溶液使用不同量測儀器之粒徑量測值 (NIST, 2007)。 160
表 4.1.7.2 IRMM 發行的奈米二氧化矽懸浮液使用 DLS 與 CLS 之量測值 (IRMM, 2008)。 160
表 4.1.7.3 REFNANO 計畫中優先選定奈米微粒參考物質之基準(Aitken et al., 2008)。 162
表 4.1.7.4 REFNANO 計畫中優先選擇奈米微粒參考物質(Aitken et al., 2008)。 162
表 4.1.7.5 REFNANO 計畫中優先順序較低之奈米微粒參考物質(Aitken et al., 2008)。 162
表 4.1.7.6 適合發展為環境毒性測試用的驗證參考奈米物質 (Stone et al., 2010) 。 163
表 4.1.7.7 根據不同環境研究的目的將奈米材料做群組分類 (Stone et al., 2010) 。 164
表 4.1.7.8 中央大學與 Thermoscientific 製作的 PSL 標準粒徑微粒(工研院，98 年度)。 165
表 4.1.8.1 各種量測儀器所對應的測量參數(Park et al., 2008; Lee et al., 2011)。 174
表 4.1.8.2 傳輸特性的量測 (Park et al., 2008)。 175
表 4.1.8.3 微粒物理/化學性質的測量：DMA 系統(Park et al., 2008; Lee et al., 2011)。 175
表 4.1.8.4 微粒物理/化學性質的測量：TDMA 系統(Park et al., 2008)。 176
表 4.1.10.1 大小排斥層析柱類型。 198
表 4.1.10.2 各種顯微鏡技術的整理 (Farré et al., 2009)。 201
表 4.1.10.3 富勒烯於複雜介質中的定量分析方法 (Isaacson et al., 2009)。 206
表 4.2.1 奈米物質基本資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。 221
表 4.2.2 奈米材料特性資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。 222
表 4.2.3 奈米物質生命週期的危害資訊:基本資訊 (ISO/TR 13121, 2011)。 223

表 4.2.4　奈米物質生命週期的危害資訊:額外實驗資訊 (ISO/TR 13121, 2011)。.....224
表 4.2.5　基本安全危害資訊 (ISO/TR 13121, 2011)。.....225
表 4.2.6　暴露總資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。.....225
表 4.2.7　人體直接接觸奈米物質的暴露潛勢表(ISO/TR 13121, 2011)。.....226
表 4.2.8　奈米物質在環境中釋放的暴露潛勢表 (ISO/TR 13121, 2011)。.....226
表 4.2.9　風險評估資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。.....227
表 4.2.10　奈米材料製造的安全與處理方案 (ISO/TR 13121, 2011)。.....228
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。.....246

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劃的預期效益。

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、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 29 個奈米物質安全報告、如何協助環保署「環境奈米科技知識平台」計畫資訊提供整合及知識交流討論、「2011 年環境奈米科技論壇」的會議規劃及擬訪問的奈米 EHS 議題之學者專家，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。

第四章為本計畫的結果與討論。知識缺口回顧的主題包括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。另外「環境奈米科技知識平台」的整合及知識交流討論、環保署現有奈米科技立場文件之更新、「2011 年環境奈米科技論壇」的舉辦成果、環境奈米科技二位研究學者訪問報導等計畫執行成果，於本章中皆有詳細的說明。

第五章針對研究結果做了一些簡要的結論及建議。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：環境奈米科技知識管理及整合計畫
計畫編號：EPA-100-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，陳佩貞
計畫期程：100 年 5 月 4 日起 100 年 12 月 31 日止
計畫經費：2,000 千元

摘　要

本計畫已完成"環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估"十個主題的國內研發能量缺口及執行能量缺口的報告，及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回顧，並經由國內專家學者的座談會作成了具體的結論及建議。

本計畫參考了先進國家的奈米技術EHS策略規劃及研究主題、環保署在2011年提出的"環保署2011年負責任奈米技術的策略規劃"及考量經費限制、過去的研究成果及國內各單位的分工協調情況，修正了「環保署2012年負責任奈米技術的策略規畫」中英文文件，並提出2012年的環境奈米計畫優先發展項目。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫舉辦了「2011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，139人參加，討論十分熱烈。最後，為了加強與國際的互動及介紹台灣奈米EHS研究現況，本計畫已專訪奈米EHS議題的專家學者兩名：台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所鄭尊仁教授及行政院環保署環境檢驗所阮國棟所長，訪問稿並以中英文方式呈現。

This project has accomplished the reports on the gaps of domestic research capability and capacity in "Measurement and characterization of environmental nanoparticles and future exposure assessment", and the review of the progress and information of nanotechnology EHS issues in ISO and OECD. Concrete conclusion and suggestion have been made after review meeting with domestic experts.

Referring to the nanoEHS research strategy and research themes of advanced countries, considering resource constraints, previous research achievements, and research activities of other domestic agencies, the "2012

Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" has been re-written in both Chinese and English versions and four research priorities have been proposed. Major achievements of Taiwan EPA's national nanotechnology project from 2003-2011 have been revised for accomplishing the report on "Promotion and future development of Taiwan EPA's 2012 environmental nanotechnology", which can be used as a reference for Taiwan EPA to conduct environmental nanotechnology projects.

To strengthen the risk perception and communication of nanotechnology, the "2011 Environmental Nanotechnology Forum" was held and EPA's research achievements were introduced to different domestic stakeholders in the form of paper presentations. There were 139 people from the industry, government, academia and research institutions registered for the forum. A fan's club entitled "Application of Taiwan Nanotechnology in Environment, Health and Safety" was established to promote the EHS discussion among different groups. Finally, to promote the international interactions and introduce the domestic nanoEHS research status, two experts in nanoEHS issues were interviewed, including Professor Tsun-Jen Cheng from the Department of Internal Medicine and Occupational Medicine, National Taiwan University Hospital, and Director Gwo-Dong Roam from the National Environmental Analysis Laboratory of the Environmental Protection Administration (EPA) Executive Yuan. The interview reports were prepared in both Chinese and English.

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、安全及環境的汙染，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 100 年 11 月為止，ISO/TC 229 已發表 19 個標準，研究中的標準、指引及研究群計畫則尚有 25 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 29 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 2012 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「2011 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，本團隊已專訪奈米 EHS 議題的專家學者兩名：台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所鄭尊仁教授及行政院環保署環境檢驗所阮國棟所長，訪問稿並以中英文方式呈現。

結　果

根據本計畫工作內容之項次(一)針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口進行國內專家討論及評估，與項次(二)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，本團隊已舉行了國內專家座談會，並列出各主題的國內研究現況，作成了具體的結論及建議。

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。

本計畫參考了先進國家的奈米技術 EHS 策略規劃及研究主題、環保署在 2011 年提出的「環保署 2011 年負責任奈米技術的策略規劃」及考量經費限制、過去的研究成果及國內各單位的分工協調情況，修正了「環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規畫」中英文文件，並提出 2012 年的環境奈米計畫優先發展項目如下：(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。

本計畫已舉辦「2011 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：55 位，學校：92 位，公司/個人：28 位)，139 人出席參與討論。

本團隊並協助環保署參展「2011 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，共計 3 天 6 人次。

結　論

本計畫之結論可整理成以下幾點：

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 ESH 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. 本計劃已協助環保署「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。
7. 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

建議事項如下：

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。

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, 2011)。根據統計至 2011 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, 2011)，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 2010 年間有關 EHS(環境、健康、安全，Environmental, Health and Safety)全球同儕審查的期刊文章，發現共已發表了 3361 篇，其中與人造奈米微粒有關者就佔了 89.6% (3013 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，99 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 $\mu g/m^3$ (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 mg/m^3 以及 0.3 mg/m^3。美國至 2010 年止共有兩種奈米碳管 (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) 被 USEPA 要求需申請「顯著新使用通知」(Significant New Use Notice, SNUN) (Federal Register, 2008b, 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(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 100 年 11 月為止，ISO/TC 229 已發表的 19 個標準分別為奈米管-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-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-鱟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-奈米物質風險評價的架構(ISO/TR 13121: 2010)、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)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 1.1.1)。研究中的標準、指引及研究群計畫(PG, project group)則尚有 25 個之多，有些 PG 才剛獲得委員會同意開始執行，25 個進行中的標準及計畫的內容，包括奈米碳管的 TEM、SEM、EDXA 的觀測方法，呼吸毒性測試腔內奈米微粒的特性測量，奈米碳管的 IR、EGA 等測量方法，奈米微粒的測量指引，奈米二氧化鈦、碳酸鈣的特性及測量方法，奈米物質安全操作及處置、職業風險評估指引等(表 1.1.2)。

表 1.1.1 ISO/TC 229 已發表的 19 個標準 (ISO TC 229 網站)。

Standard and/or project	Stage	ICS	TC
ISO/TS 10798:2011 Nanotechnologies -- Charaterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis	60.6	7.03	TC 229
ISO 10801:2010 Nanotechnologies -- Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method	60.6	7.03	TC 229
ISO 10808:2010 Nanotechnologies -- Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 10867:2010 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 10868:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 11251:2010 Nanotechnologies -- Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 11308:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis	60.6	7.03	TC 229
ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies -- Methodology for the classification and categorization of nanomaterials	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 11888:2011 Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotubes -- Mesoscopic shape factors	60.6	7.03	TC 229
ISO/TR 12802:2010 Nanotechnologies -- Model taxonomic framework for use in developing vocabularies -- Core concepts	60.6	7.03 01.040.07	TC 229
ISO/TS 12805:2011 Nanotechnologies -- Materials specifications -- Guidance on specifying nano-objects	60.6	7.03	TC 229
ISO/TR 12885:2008	60.6	7.03	TC 229

Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies		13.1	
ISO/TR 13121:2011 Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 13278:2011 Nanotechnologies -- Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry	60.6	7.03	TC 229
ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate	90.2	01.040.07 7.03	TC 229
ISO 29701:2010 Nanotechnologies -- Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems -- Limulus amebocyte lysate (LAL) test	60.6	11.100.10 7.03	TC 229
ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms	60.6	7.03 01.040.07	TC 229
ISO/TS 80004-3:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 3: Carbon nano-objects	60.6	7.03 01.040.07	TC 229
ISO/TS 80004-7:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 7: Diagnostics and therapeutics for healthcare	60.6	01.040.07 7.03	TC 229

表 1.1.2 ISO/TC229 研究中的標準、指引及進行中的計畫 (ISO TC 229 網站)。

Standard and/or project	Stage	ICS	TC
ISO/DTS 10797 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy	30.99	7.03	TC 229
ISO/PRF TR 10929 Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotube samples	50	7.03	TC 229
ISO/PRF TR 11811 Nanotechnologies -- Guidance on methods for nano- and microtribology measurements	50	7.03	TC 229
ISO/DTS 11931-1 Nanotechnologies -- Nano-calcium carbonate -- Part 1: Characteristics and measurement methods	30.6	7.03	TC 229
ISO/DTS 11937-1 Nanotechnologies -- Nano-titanium dioxide -- Part 1: Characteristics and measurement methods	30.6	7.03	TC 229

Standard and/or project	Stage	ICS	TC
ISO/DIS 12025 Nanomaterials -- Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols	40.6	7.03	TC 229
ISO/DTS 12901-1 Nanotechnologies - Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches	30.2	13.1 7.03	TC 229
ISO/NP TS 12901-2 Nanotechnologies - Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach	10.99	7.03 13.1	TC 229
ISO/DTR 13014 Nanotechnologies - Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment	30.6	7.03	TC 229
ISO/NP TR 13329 Nanomaterials -- Preparation of Material Safety Data Sheet (MSDS)	30.2	7.03 13.1	TC 229
ISO/PRF TS 13830 Guidance on the labelling of manufactured nano-objects and products containing manufactured nano-objects	50.92	7.03	TC 229
ISO/NP TS 14101 Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening: FT-IR method	10.99	7.03	TC 229
ISO/AWI TR 14786 Nanotechnologies -- Framework for nomenclature models for nano-objects	20	7.03	TC 229
ISO/AWI TS 16195 Nanotechnologies - Generic requirements for reference materials for development of methods for characteristic testing, performance testing and safety testing of nanoparticle and nanofibre powders	20	7.03	TC 229
ISO/NP TR 16196 Nanotechnologies - Guidance on sample preparation methods and dosimetry considerations for manufactured nanomaterials	10.99	7.03	TC 229
ISO/NP TR 16197 Nanotechnologies - Guidance on toxicological screening methods for manufactured nanomaterials	10.99	7.03	TC 229
ISO/NP 16550	10.99	7.03	TC 229

Standard and/or project	Stage	ICS	TC
Nanoparticles - Determination of muramic acid as a biomarker for silver nanoparticles activity			
ISO/NP TS 17200 Nanotechnology -- Nanoparticles in powder form -- Characteristics and measurements	10.99	7.03	TC 229
ISO/NP TR 17302 Nanotechnologies -- Framework for identifying vocabulary development for nanotechnology applications in human healthcare	10.99	7.03	TC 229
IEC/CD TS 62607-2-1 Nanomanufacturing - key control characteristics for CNT film applications - Resistivity	30.6	7.03	TC 229
IEC/DTS 62622 Artificial gratings used in nanotechnology -- Description and measurement of dimensional quality parameters	30.6	7.03	TC 229
ISO/TS 80004-4 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials	60	7.03 01.040.07	TC 229
ISO/TS 80004-5 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 5: Nano/bio interface	60	7.03 01.040.07	TC 229
ISO/AWI TS 80004-6 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 6: Nanoscale measurement and instrumentation	20	7.03 01.040.07	TC 229
ISO/NP TS 80004-8 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 8: Nanomanufacturing processes	10.99	7.03 01.040.07	TC 229

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 可能的新研究計畫(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(工研院量測中心, 民國 99 年)

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，成立時成員共 9 位，分別來自研究單位、學界單位及政府主管機關：

主席：楊重熙主任(國家衛生研究院奈米醫學中心)

成員：

石東生--勞工安全衛生研究所所長 (已退休)

阮國棟--行政院環境保護署環境檢驗所所長

蔡春進--國立交通大學環境工程研究所教授

王德原--行政院衛生署藥物食品檢驗局第二組三科科長

林雲漢--行政院衛生署科技發展組博士 (已退休)

廖寶琦--成功大學微奈米科技研究中心教授

賴惠敏--工業技術研究院生技與醫藥研究所藥物資源研究室主持人

陳朝榮--工業技術研究院量測技術發展中心動態工程量測研究室室主任

第三工作組於 98 年 9 月 11 日召開第一次會議，結論為(1) 建議國內外關於奈米標準的相關資訊能即時同步分享，透過網路或會議召開。(2) 提議奈米產品/物質製造與處裡場所之勞工安全防範與環境安全防護。相信將來 TWA 3 將可在奈米 EHS 工作上發

揮更大的功能。

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 規畫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 29 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。本團隊回顧了當中兩項 OECD 的相關指引(蔡，100 年度)，包括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)與整理世界各國正在討論中的奈米物質定義(OECD 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三年(2009-2011)，環保署共投入 16 項計畫，總經費為 4092 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 3 項研究計畫，總經費共 423.8 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(2008–2011)之名稱如表 1.3 所述。

表 1.3 環保署 2008–2011 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 100 年(國家奈米計畫總經費 1285 萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費 163.8 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証方法	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	1	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	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-99-U1 U1-02-103	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-U1 U1-02-102	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-U1 U1-02-101	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-U1 U1-02-106	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-U1 U1-02-105	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-U1 U1-02-104	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-U1U 4-04-006	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	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

民國 97 年(國家奈米計畫總經費 1460 萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費 133 萬元)

計畫編號	計畫年度	計畫	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-97-U1 U1-02-106	民國 97 年	蔡春進	環境中奈米物質量測及特性分析技術	1	394 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-105	民國 97 年	廖宜賢	環境奈米科技知識庫之強化及推廣	1	350 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-103	民國 97 年	鄭尊仁	奈米科技之風險認知研究	1	178 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-104	民國 97 年	施養信	水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究	1	170 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-101	民國 97 年	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)	2	182 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-102	民國 97 年	陳郁文	綠色奈米技術之開發及應用－奈米金屬改質光觸媒於水中污染物及揮發性有機物控制之研究	2	186 萬元
EPA-97-U1U 4-04-004	民國 97 年	林錕松	表面改質二氧化鈦奈米管應用於環境中有機及硝酸鹽污染物去除技術之研發	2	133 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

本計畫團隊於前四年(96–99 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 96-99)。報告內容可在「環境奈米科技知識平台」取得。

98-99 年度各個主題的主要結論和建議，及國內的研究現況如下：

1.2.1 奈米物質的毒性評估

1. 奈米物質對人類的暴露機率不同於塊材物質，它的毒理性質也有別於化學成分相似且粒徑較大的微粒的毒性。
2. 在未來 1-5 年內，美國將持續透過奈米科技安全方案計畫，完成其境內主要 6 種工程奈米物質的致癌性評估。而 IARC 也預計在 2010-2014 年之間，完成奈米碳管、氧化鐵和矽氧烷的致癌性評估。

3. 在近年的奈米物質毒性研究顯示，工程奈米物質碳黑仍需仰賴長期地流病研究。以協助評估碳黑對人體健康的影響；而自然生成或由人類活動伴隨生成的碳煙，在長達 200 多年的流行病研究明確顯示，碳煙為人類致癌因子。
4. 物實驗證據顯示 CNTs 會對大鼠造成致癌性危害，長度在 15 μm 以上的 CNTs 和石棉纖維在動物體內產生的毒性效應相同。因此，CNTs 為將來最可能受到管制的奈米物質之一，國際的研究及法規進展值得我國關注。

根據 ICON 網站資料庫顯示，自 2008 年 1 月起至 2009 年 10 月上旬，奈米物質毒性測試的研究文章共有 294 篇。294 篇文章中有 7 篇為台灣學者所發表，測試的奈米物質為單壁奈米碳管、固態脂質奈米粒子、金奈米線、多孔性矽奈米粒子、氧化鐵以及奈米矽片銀(Chou et al., 2008; Huang et al., 2008; Huang et al., 2008; Kuo et al., 2008; Kuo et al., 2008; Huang et al., 2009; Su et al., 2009)。這 7 篇文章的研究內容分別簡介如下：

1. 國立台灣大學醫學院現任院長楊泮池教授以及國立中正大學生物醫學研究所的周正中助理教授於 2008 年發表一篇有關 8 週大的小鼠在其氣管灌注 5mg 單壁奈米碳管後的研究成果，研究指出被灌注單壁奈米碳管的小鼠會出現肺泡巨噬細胞活化、多種慢性炎症反應以及肉芽腫現象(Chou et al., 2008)。
2. 治療後天免疫缺乏症候群(又稱愛滋病, AIDS, acquired immunodeficiency syndrome)的重要關鍵為抗逆轉病毒類藥物(antiretroviral agents)在穿越腦血管障壁（blood-brain barrier）時的傳送效果。國立中正大學化學工程研究所的郭勇志教授在 2008 年發表一篇利用固態脂質奈米粒子(SLN, solid lipid nanoparticles)作為藥物沙奎那維(SQR, Saquinavir)(註：治療 AIDS 時使用的藥物)的傳輸載體研究，研究顯示以 SLN 作為載體時，SQR 在穿越人腦微血管內皮細胞(human brain microvascular endothelial cells)時會具有較好的穿透性。同時，這篇研究也指出 SLN 產生的的細胞毒性會隨著可可脂(cacao butter)含量的增加而降低(Kuo et al., 2008)。
3. 中央研究院應用科學研究中心陳培菱副研究員以及國立交通大學材料科學與工程學系所的郭瓊雯博士於 2008 年發表一篇研究成果，研究指出胺基硫醇類改質的金奈米線(aminothiols modified gold nanowires)可作為傳輸質體脫氧核糖核酸(DNA, deoxyribonucleic acid)進入哺乳動物細胞的媒介，其轉染效能(transfection efficiency)佳且不具毒性(Kuo et al., 2008)。
4. 國家衛生研究院奈米醫學中心的黃東明博士以及國立台灣大學醫學院檢驗醫學科的陳耀昌教授於 2008 年發表一篇關於多孔性矽奈米粒子(mesoporous silica nanoparticles)作為幹細胞標定時的生物相容性以及能否成為成骨誘因 (osteogenesis induction)的研究成果，其研究顯示人體間葉系幹細胞(human mesenchymal stem cells)在攝取奈米粒子之後會出現細胞蛋白反應以及成骨特性 (osteogenic signals)。因此，作者們亦提出需要再仔細評估是否奈米粒子會對細胞活性產生影響(Huang et al., 2008)。
5. 醫學領域常應用超順磁氧化鐵奈米顆粒(SPIO, superparamagnetic iron oxide nanoparticles)在細胞的成像技術上，因此，SPIO 的生物安全問題常受關注。國家衛生研究院奈米醫學中心的黃東明博士以及國立台灣大學醫學院檢驗醫學科的陳耀

昌教授於 2009 年發表一篇有關鐵羧葡胺(ferucarbotran, SPIO 的一種)的研究成果，研究指出鐵羧葡胺可促進人體間葉系幹細胞(human mesenchymal stem cells)的生長且不具毒性。但是，作者們也提及這種由鐵羧葡胺促進的細胞生長對細胞本體的影響以及其生物安全問題，仍需要更多的後續研究訊息(Huang et al., 2009)。

6. 國立台灣大學化學系的劉如熹教授以及黃景弘於 2008 年發表一篇有關利用晶種成長法合成氧化鐵奈米微粒的研究成果，研究中亦利用乳腺上皮細胞以及乳腺癌細胞進行細胞毒性測試。研究成果顯示其合成的氧化鐵奈米微粒具有生物相容性且不具毒性(Huang et al., 2008)。
7. 國立台灣大學高分子科學與工程學研究所的林江珍教授以及國立中興大學生學系所的蘇鴻麟助理教授於 2009 年發表有關黏土中奈米銀(silver nanoparticles on clay)的研究成果，研究結果指出，此奈米矽片銀具有強抑菌能力且不具毒性，可有效抑制多種細菌及黴菌(Su et al., 2009)。

1.2.2 美國及歐盟對奈米物質的管制近況

1. US EPA 於 2008 年底，首次針對奈米物質在製造、使用以及處理過程中，對環境、健康和安全帶來的潛在風險，開始以毒性物質管理法規範奈米物質的風險。目前 CNTs 被規範成新化學物質，其「顯著新種使用規則」(SNUR) 的申請要求亦重新在擬定中，矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒則需作 SNUR 之申請。
2. US EPA 將持續邀請業者志願參予奈米物質管理計畫 (NMSP) 至 2010 年 1 月止，以協助 US EPA 蒐集境內奈米物質資料和資訊、建立奈米物質知識庫，以及鼓勵在發展或商業化奈米物質時作適當風險管理。NMSP 蒐集的資料可協助 US EPA 在奈米科技的環境、健康和安全問題上，作出明確的決策和妥當的管理。
3. US EPA 已於 2009 年 9 月底開始展開奈米物質研究策略 (NRS)。這些科學研究將提供有關安全使用奈米技術和產品的訊息，以支持 US EPA 對奈米物質所發布的各項安全決策。
4. 目前絕大多數的物質(含奈米物質)的管制已經被歐盟的 REACH 中規範。為了能更完善防範奈米物質風險，歐盟執行委員會(European Commission, EC)承諾將在 2011 年年底之前完成歐盟條例的審查，並根據更新的科學資訊評估現行條款是否需要修訂。我國的許多奈米物質由國外進口，目前進口的許可依貨品號列而定，未特別針對奈米物質作管制，將來可遵循 REACH 之規定及作法，作適當的管制。

1.2.3 奈米物質對水生物及環境生態的影響

目前生態毒物學領域上針對奈米微粒或奈米物質之研究為初始階段，雖然已有許多研究指出高濃度之奈米微粒對於水中的魚類或是無脊椎動物會造成毒性影響，但是奈米微粒對於細菌、植物或是脊椎動物之相關毒性研究仍有許多知識缺口，因此相關學者可以朝此方向進行研究(Handy et. al., 2008)。此外，許多生物毒性實驗皆使用較高濃度的奈米微粒劑量進行測試，並無法有效的證實當生物長時間暴露於低濃度之奈米微粒時之

毒性影響，此一部份仍須進一步的研究(Handy et. al., 2008)。

我國已有學者利用螢光基因與基因轉殖技術來研究活體斑馬魚之器官發育與病變（請參考去年的計畫報告，蔡春進等人，2008），如中央研究院細胞與個體生物學研究所吳金洌博士將螢光基因轉殖於斑馬魚體內，培養出發出螢光之斑馬魚(張志玲，2007)；陽明大學神經研究所蔡惠珍教授利用斑馬魚作為研究癌症、心血管疾病、器官發育、脊椎動物胚胎發育、神經發育與細胞凋亡之模式(http://genome.ym.edu.tw/manuals/L12.htm)；國家衛生研究院喻秋華博士利用斑馬魚的體外受精、胚胎透明化、體外發育、胚胎早期發育快及易得大量樣品等特性，作為研究肝癌病人之人體基因網路缺陷的動物模式(http://www.nhri.org.tw/nhri_org/mm/main1_12.htm)。目前在 ICON 網站上尚未搜尋到國內學者對於奈米微粒對生態環境與水中生物之毒性影響相關研究，建議環保署可鼓勵國內學者進行此方面研究。

毒性物理學家需瞭解奈米微粒或奈米物質之物理化學特性，如此一來此可正確的解讀生態毒物試驗之實驗數據。微粒之粒徑、形狀、表面積及奈米物質與水中其他物質產生化學變化後之副產物接會改變奈米微粒對生物之毒性影響。此外，水體之鹽度、pH 值、硬度、及自然有機物值(NOM, natural organic matter)與奈米微粒對生物之毒性影響之間的關係需進一步的研究(Handy et. al., 2008)。

目前已有學者將近年來奈米微粒對水中生物之半致死濃度的研究數據作有系統的整理(Kahru and Dubourguier, 2009)。建議國內學者可利用 OECD 列出的代表性微粒作為測試微粒，再參考國外學者所使用的水中生物物種進行不同奈米微粒對水中生物的毒性試驗，並建立完整的資料庫，如對水中生物之半致死劑量資料庫，以做為未來國家制定水體中奈米物質容許濃度之依據。

1.2.4 奈米物質的風險評估

1. 為快速有效地建立奈米物質毒性資料庫，體外細胞毒性測試方法的建立是一個非常值得發展的技術。
2. 發展體外細胞毒性測試方法需要考慮的參數：(1)暴露的微粒劑量-反應關係，應考慮低暴露劑量與過量暴露劑量的問題。(2)選擇可以模擬肺部環境的細胞株，及應考慮使用單細胞培養基或是混合細胞培養系統。(3)肺部細胞暴露於培養基及肺部流體中的微粒特性與交互反應之差別。(4)暴露反應時間(急毒性或慢性毒性)。(5) 選擇適當的危害評估毒性終點。
3. 奈米碳管的粒徑越大所誘發的細胞毒性就越嚴重，奈米碳管的長度越長越容易交纏在一起，而長度越長的奈米碳管所產生的發炎情況也較嚴重，因為長度較短的奈米碳管較容易被巨噬細胞胞吞。
4. 單壁奈米碳管和多壁奈米碳管皆因細胞的噬菌作用而使細胞存活率降低，但是在以質量濃度為基準的毒性評估中顯示單壁奈米碳管具有比多壁奈米碳管較高的細胞毒性。對於奈米碳管進行表面改質是否會增加其毒性，目前仍沒有一致的結論，但大致上認為毒性應是取決於表面改質的物質。

5. 國內學者曾以理論的風險評估模式模擬 TiO_2(二氧化鈦，Titanium dioxide)奈米微粒對於製造工人的健康效應，結果發現在作業場所的 TiO_2 奈米微粒不會造成人體肺部上皮細胞的顯著發炎反應風險，但暴露在粒徑介於 10–30 nm 的高濃度 anatase TiO_2 奈米微粒，對人體真皮細胞毒素反應有顯著的風險。此理論模式將來可以進一步結合體外與體內的毒性實驗數據作驗證。

1.2.5 奈米物質的皮膚穿透

1. 影響 QD 的穿透量的主要因子為皮膚的狀況以及 QD 本身的性質(如大小、表面化性)。目前的研究僅指出受 UV 損傷的皮膚較易使 QD 穿透，建議未來的研究可更進一步地量化 QD 的穿透量。
2. 尚未純化的 SWCNT 易導致自由基的產生、氧化應力、發炎反應，進而對皮膚產生毒性。由於 SWCNT 有部份聚結的特性，難以評估其對皮膚的穿透量，建議未來的研究目標為有效地評估 SWCNT 或其他類型奈米碳管對皮膚的穿透量。
3. 實驗顯示鎳、鈷、鉻微米級粉體均可穿透人體皮膚，且受損的皮膚比完整皮膚有較高的穿透量，鈷及鎳粉體的穿透性較鉻粉體來的高。受損的皮膚較易使銀奈米微粒穿透至皮膚內，但其穿透的位置只到達深層的角質層，尚未穿透至表皮層之中。
4. 以 SiO_2 塗敷之 TiO_2 奈米微粒，受 UV 光照後最不易引起光化反應，為 TiO_2 最適合的塗敷物質。
5. 國內的化妝品系所很多，但很少人針對化妝品中的奈米微粒的皮膚穿透及可能的危害進行研究。國內的學者曾對商用的 TiO_2 奈米微粒進行細胞毒性的研究，結果顯示奈米微粒的劑量很高時會抑制細胞的生長，但真正的毒性機制仍待研究，且含有奈米微粒的防晒油是否有細胞毒性也未知，另外此研究也未提及防晒油的奈米 TiO_2 微粒是否有 SiO_2 的塗敷，這些均為國內學者可以再努力的方向。

國內的化妝品系有高雄醫學大學香粧品系，中國醫藥大學藥用化妝品學系靜宜大學化粧品科學系，嘉南藥理科技大學化妝品科技研究所及弘光科技大學化妝品應用系等，其研究大都以美容及皮膚保養為主，很少人針對化妝品中的奈米微粒的皮膚穿透及可能的危害進行研究。國內的研究學者(林等人，95年)以不同粒徑的奈米銀進行18小時的動態經皮吸收實驗，及五次貼布剝除實驗，結果發現奈米銀未有明顯的滲透現象，且能到達第10-20層之角質層(註:五次剝除實驗共剝除30-40層角質層)，此結果與國外學者Butz (2007)發現奈米微粒並無擴散現象以及奈米微粒不易穿透皮膚表層的結論相同。台大化學系劉如熹教授的研究群(Huang et al., 2009)曾針對市面上五家化妝品做成分及吸光特性分析並對商用TiO_2奈米微粒做細胞毒性分析，成分分析顯示由這五家化妝品中的奈米微粒成分主要為TiO_2及ZnO、重量百分濃度介於5%至20%之間，此數據顯示化妝品中含有大量的奈米微粒。吸光特性的研究顯示ZnO的吸光峰值為UVA的波長範圍，TiO_2的吸光峰值為UVB的波長範圍，而UVA為主要影響人體的UV光，故該研究建議ZnO奈米微粒較適合用於防曬油的原料。商用的TiO_2奈米微粒細胞毒性的研究則是以酵素免疫分析法(Enzyme-linked immunoassay, ELISA)進行分析，結果顯示奈米微粒的劑量很高時會抑制細胞的生長，但真正的毒性機制仍待研究，且含有奈米微粒的防晒油是否有細胞

毒性也未知，另外此研究也未提及防晒油的奈米TiO_2微粒是否有SiO_2的塗敷，這些均為國內學者可以再努力的方向。

1.2.6 奈米科技的生命週期評估

生命週期評估(LCA)可作為以環境觀點切入並訂定生產系統的決策，主要在評估產品在生命週期中潛在的影響。為了完整結合評估物質的生命週期，首先需定義系統邊界並選擇相同影響層級，系統邊界(system boundary)指收集產品在整個生命週期的資料外，還包含外部環境與內部環境輸入與輸出的資料，而影響層級(impact level)指生產系統的環境影響評估必須建立在相同層級的環境機制上，如最終影響 (end-point level)。利用 IOA (Input-Output method)的方式，不僅可定義出可辨認的系統邊界且可減少 LCI 結果的不確定性，其方法是收集產品在生命週期中輸入-輸出 (Input and Output)的資料。

近幾年幾位學者對於不同的奈米物質進行生命週期評估案例，評估的類型大概分成搖籃至墳墓(cradle-to-grave)、搖籃至大門(cradle-to-gate)以及工廠內(gate-to-gate)三種，最常用的評估影響種類為非可再生能源使用以及全球暖化趨勢。

1.2.7 奈米物質的暴露評估

1. 奈米微粒各個生產階段逸散情形的監測，以微粒數目濃度的量測較質量濃度監測靈敏。但是質量濃度在不同生產流程變化不大，奈米微粒開始生產及下降階段時微粒的總數目濃度較高，但是分佈型態在各階段維持穩定。
2. 含碳奈米物質生產期間微粒總數目濃度的增加主要是由小於 100 nm 微粒數目濃度的增加所貢獻。含奈米碳管之高等複合材料在機械加工期間奈米微粒暴露情形的改善--使用溼式切割法較乾式切割法可以抑制粉塵的產生。
3. 為減少奈米物質的暴露風險，目前勞委會及環保署均已開始調查奈米物質在作業場所及環境中的暴露濃度，將來可以繼續加強研究調查，以避免奈米物質暴露所造成的勞工危害及環境污染。
4. 目前在瑞士針對奈米物質的環境濃度的理論模擬發現，環境中奈米銀與奈米碳管危險商數預測值很低，代表它們只存在極低的風險，但是此研究仍需要以實驗作驗證。另外目前的研究並未考慮到銀離子的型態所造成的風險，奈米碳管也會因為產品的多樣性而造成逸散量的改變。
5. 水中會釋放銀，並隨著清洗的次數穩定的釋出，無論是膠體或是離子形態的銀皆會從襪子釋放出來。由模擬研究發現廢水場可用生物方法處理奈米銀的排放，但是處理廠的污泥廢棄物因銀的濃度高而無法作綠肥的使用。

國立交大環工所蔡春進教授(民國 97 年)利用一修正採樣系統的標準旋轉腔體試驗機進行細粉體(ZnO)與奈米粉體(TiO_2)的揚塵特性測試，再以掃描式電移動度粒徑分析儀(SMPS)、氣動粒徑分析儀(APS)與微孔均勻衝擊採樣器(MOUDI)進行 30 分鐘的微粒數目濃度監測與質量濃度的採集。研究結果發現產生小於 100 nm 的微粒非常少，且粉體的微粒逸散量將隨著旋轉時間的增加而減少，由於腔體旋轉而釋出奈米二氧化鈦微粒因

聚集的結構較為鬆散，導致微孔均勻衝擊採樣器量測的質量濃度分佈與氣動粒徑分析儀測得的數目濃度分佈以粉體顯在密度轉換成的質量濃度分佈有相當大的差異，但氧化鋅因結構較為緊實，使得 MOUDI 與 APS 測得的質量濃度分佈差異較小(Tsai et al., 2009)。另外，蔡春進教授亦著手撰寫近年來關於奈米科技的職業與環境衛生研究進展與瓶頸，主要內容為探討有關奈米科技的重要研究進展以了解奈米微粒的毒性、監測、產生、揚塵特性、過濾及奈米微粒的應用(Tsai and Pui, 2009)。

1.2.8 奈米物質的暴露控制分組方法

1. 奈米物質的職業暴露限值不易制訂且不易監測，控制分組方法不失為一個務實的奈米物質風險管理方法。Paik et al. (2008)使用了現今的科學知識來發展控制分組奈米工具，對於奈米物質相關作業之風險評估上提供了一種實用的工具，並可對不同奈米物質相關作業提出合適的工程控制建議。
2. 控制分組奈米工具利用奈米物質風險發生的可能性與嚴重度決定風險層級，並提出合適的工程控制建議，實用性高。
3. 建議將來可以配合現場的奈米微粒的暴露監測，驗證控制分組方法的正確性。另外建議本國可以針對控制分組方法進一步進行研究發展，提高此模式的認知及建立標準化的模式。
4. 建議國內對於現有的控制分組模式的內容加強了解，並考慮作業場所的通風狀況，作成適合於國內使用的奈米分組控制模式。

1.2.9 奈米物質環境暴露控制與管理對策-重要資訊回顧

奈米物質最有可能在作業環境中造成逸散及人員的暴露，但作業人員是否會因奈米物質的暴露而造成健康的危害尚無定論。

本計畫收集及整理英國、日本及美國的奈米物質作業環境控制指引，發現各國的指引差異並不太，且均建議奈米物質的生產、處理及處置應採取謹慎的態度，希望能將作業場所的奈米物質濃度降至最低合理可行的濃度。

奈米微粒在空氣中的運動行為與細微粒類似，其控制方法也與一般的細微粒類似，然因為奈米微粒可能比同一質量的細微粒潛在毒性較高，奈米產業的管理階層應特別針對奈米微粒制定風險管理計畫，在便是奈米微粒的潛在風險後，使用工業衛生常用的控制優先順序控制及預防奈米微粒的暴露，含工程控制、行政控制、及個人防護具等主要措施，和環境監測、生物偵測及健康篩檢等輔助方法。

本國目前只有粉塵危害預防標準及勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，並無法適用於所有的奈米物質。本國的勞工安全衛生研究所正在制訂奈米物質作業控制策略指引，以提供業者參考，將來應針對與奈米微粒相關的作業人員及管理階層施以適當的教育訓練，以確保奈米微粒不會對作業人員產生健康的危害。

1.2.10 奈米物質量測分析與暴露評估技術-重要資訊回顧

1. 國外針對微粒的有機物質及分子指標(molecular markers)的採樣分析的研究，大都限於 $PM_{2.5}$ 微粒，建議國內學者及環保署能同時針對 $PM_{2.5}$ 及奈米微粒進行有機物質及分子指標研究，將有助於環境奈米物質的污染來源的定量。
2. 國內有關微粒中有機物質採樣分析的研究，往後應考慮濾紙吸附及微粒揮發損失的問題，以求取較正確的有機物質濃度。
3. 國內政府相關單位應協助學術機構建立 AMS 或 ATOFMS 的研究團隊，以提高國際競爭力。

國內有進大氣微粒中有機物質相關研究的團隊包括有：中央大學環境工程研究所李崇德及張木彬教授、朝陽科技大學環境工程及管理系楊錫賢教授、中山大學環境工程研究所陳康興教授、中央大學林能暉教授、嘉南藥理科技大學蔡瀛逸教授及中研院周崇光博士等。李崇德教授在其負責的北部超級測站的研究中，使用即時儀器及手動儀器量測 $PM_{2.5}$ 的有機碳(OC)；張木彬教授長期投入大氣微粒中戴奧辛分析的研究，主要研究的粒徑範圍為 TSP 及 PM_{10}；楊錫賢教授的研究則是著重在汽機車排氣中微粒的 PAHs；陳康興教授的相關研究有大氣 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 中的 PAHs；林能暉教授研究大氣雲雨中的汞；蔡瀛逸教授對大氣 $PM_{2.5}$ 的含水量及有機酸成分的分析有相當好的成果；周崇光博士對都會區及背景 $PM_{2.5}$ 的 OC 及 EC 也有很多的文章發表。以下就李崇德及張木彬教授最近的研究作介紹。

在 97 年環保署/國科會的空汙防治科研合作計畫(環保署/國科會，97 年)，李崇德教授利用北超的數據，進一步探討大陸沙塵暴來襲期間及民俗節慶期間，$0PM_{2.5\text{-}10}$ 及 $PM_{2.5}$ 的濃度及化學特性的改變，結果發現大陸沙塵暴來襲期間微粒濃度及硫酸鹽濃度明顯增加，民俗節慶期間 OC 濃度會明顯提升。另外從兩次的人工採樣(2008/5/23-28 及 2008/10/24-30)，發現 $PM_{2.5}$ 的組成以 OM, EC, NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 為主；$PM_{2.5\text{-}10}$ 以海鹽沙塵及 OM 為主，其中 OM=OC*1.6。另外李教授發現以 TOR (Thermo/optical reflectance)分析 $PM_{2.5}$ 的 OC/EC 濃度會與 TOT (Thermo/optical transmission)不同，TOT 測得的 OC 比 TOR 高，而北超的即時監測儀器是使用 TOT 法分析 OC/EC，所以北超測得較高 $PM_{2.5}$ 的 OC 濃度。

同樣在 97 年環保署/國科會計畫中，張木彬教授整合國內大陸沙塵暴、持久性有機污染物及大氣長程傳輸模式的專家，探討北臺灣在大陸沙塵暴期間及東北季風好發期間，大氣戴奧辛、汞及其它有害空氣污染物之濃度變化，以釐清經境外長程傳輸所貢獻的濃度。研究中使用的 HV-700F 採樣器，分別以石英濾紙及 PUF 捕集固相及氣相戴奧辛；大氣汞則是依據美國環保署標準方法 USEPA IO-5，利用真空幫浦將空氣抽過表面鍍金的石英細砂管，包括氣態及及微粒態的汞都會被滯留在管內，所採集的汞即為大氣總汞。結果發現東北季風事件日，北台灣大氣中戴奧辛及汞的濃度皆明顯上升。而在沙塵期間，戴奧辛濃度有明顯上升，但汞的濃度則無明顯變動。大氣戴奧辛的濃度很低，無法以直讀式儀器進行量測，需使用高流量採樣器來收集。附著於大氣氣膠的戴奧辛比氣相戴奧辛容易沉降至地表，需進一步探討其沉降通量。

以上相關研究都僅限於 TSP、PM_{10} 或 $PM_{2.5}$，很少有觸及奈米的粒徑，且採樣造成

濾紙吸附氣態有機物的誤差或有機物質從微粒揮發損失的誤差，都沒有被進一步考慮，因此本報告對國內往後進行相關微粒有機物質採樣及分析，將會有幫助。

本計畫團隊的成員屏東科技大學陳瑞仁及林志忠教授長期研究大氣超細微粒及奈米微粒($PM_{0.18}$ 及 $PM_{0.1}$)的金屬及離子成分，其研究結果已發表在國際一流期刊 Environmental Science and Technology (Lin et al., 2005)及 Atmospheric Environment (Lin et al., 2009)，可謂國內奈米微粒中金屬及離子成分研究的前趨。另外 96-98 年交大環工所蔡春進教授實驗室與中研院環境變遷中心的劉紹臣、周崇光、龍世俊與許世傑等教授及屏科大陳瑞仁教授合作執行環保署奈米國家型計畫，研究奈米微粒特性分析及量測技術的成果也發表於 Aerosol Science and Technology (Chen et al., 2010a)及 Atmospheric Environment (Chen et al., 2010b)期刊，內容包括交通源及森林自然原奈米微粒的特性分析、奈米微粒的密度研究及採樣分析 OC 濃度誤差的修正等。蔡春進教授團隊也積極開發準確採集奈米微粒的設備及奈米微粒 VOC denuder，研究成果預期可在奈米微粒採樣領域具高度的國際競爭力。此外目前國內尚無任何一台可即時量測次微米(70–1000 nm)粒徑分佈兼微粒成分的氣膠質譜儀 AMS 或 ATOFMS，為國內奈米微粒研究領域的能量缺口。

1.2.11 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

世界主要先進國家的奈米技術 EHS 法規已有相當的進展，我國有許多奈米物質均由國外進口，然尚未有相關的管制法規，建議我國可以開始建立類似的法規制度。我國非 OECD 會員國，若欲達成 OECD 在法規制度訂定的第一階段目標，可參考下列 OECD 會員國的奈米技術法規特徵如下：

1. 有能力在危害等級不同時可區別不同形式奈米物質與較大粒徑物質之不同。
2. 對不同用途的奈米物質需有一貫的法規，如分類與標示、工業用途、殺蟲劑、農用產品或消費產品等。
3. 需能評估對大眾、勞工、消費者和環境的風險。
4. 在進口、製造、使用或是廢棄/處置活動進行前啟動評估工作。
5. 建立新奈米物質以及已上市奈米物質的註冊或通知、評估和管理的方式，以及資訊定期更新的方式。
6. 訂定或不訂定最低啟動數量(triggering quantity)下的奈米物質註冊或通知及評估工作，以涵蓋奈米物質使用量少的場合。
7. 針對不同的使用量、物質形式及/或物質危害程度，進行階段式的管制。
8. 使用特殊條款規定業者提供奈米資訊，包含物理化學性質、物質特性、健康影響、環境影響、環境宿命和行為、使用方式和暴露資訊。暴露資訊的對象包含對勞工、直接消費者、環境以及環境中消費者。
9. 有能力在進行評估或是風險管理評估時，要求業者提供額外資訊或是測試報告。
10. 有權採取控制行動，如拒絕註冊、有條件的使用、禁用、要求額外測試及報告、標籤要求與物質安全資料、性能合約、包裝要求、控制實務及指引、以及工作場所的暴露控制等。

11. 有權要求公司有提供相關資訊給下游供應商的義務。
12. 對製造及處理奈米物質的場所，提供有關預防奈米物質暴露和逸散的指引。
13. 制定保護商業機密的條款及審查程序，確保民眾、勞工以及供應鏈的公司能取得非保密的資訊。

1.2.12 工程奈米物質工作小組的國際分工

由於工程奈米物質的測試終點的檔案發展計畫之內容是以建立奈米物質之物化、毒理、生化與環境特性為主，這些基礎參數原則上皆是特性參數(Characteristic property)，目前既然已有 OECD 的工程奈米物質工作小組在推動，且結果是全球共享的，最後資料的公佈只是時間的問題，因此，基於政府科研經費的有效運用前提下，此類基礎資訊的取得應非優先課題。然而，與台灣產業相關且未列入 14 個代表性工程奈米物質優先名單的奈米物質，則是政府應重視且值得研究的，例如奈米量子點。該物質與台灣高科技產業之發展關聯性強，就該物質之環境流佈、宿命與風險等議題之研究與了解應是政府需重視的。此外，國內大量進口使用之奈米物質/原料，亦須特別關注。

1.2.13 奈米物質對水中生物及環境生態的影響

1. 奈米物質生物毒性的測試仍屬於發展階段，學者仍無法正確推估奈米物質在生物暴露實驗中的宿命及傳輸路徑。
2. 現有的生物降解標準測試方法僅適用於有機奈米物質。
3. 目前還尚無法確定含有純碳物質的奈米微粒是否具有生物降解特性。
4. 現有的毒性測試標準所用的化學物質特性與工程奈米物質不同。
5. 毒性測試需考量奈米物質之物理化學特性，微粒之粒徑、形狀、表面積及奈米物質與水中其他物質產生變化後會改變奈米微粒對生物之毒性影響。
6. 建議國內在制訂標準規範時需將上述影響因素加以考量並列入測試項目當中。

目前國內關於奈米微粒或奈米物質對水生生物的暴露風險或毒性評估等相關的研究報告仍非常有限，因此，環境奈米毒理學（environmental nanotoxicology）相關的研究具有非常大的發展潛力。舉例來說，台灣大學農業化學系的陳佩貞助理教授利用青鱂魚(Medaka, *Oryzias latipes*)為模式生物，並結合分子生物學及分析化學的技術，來探討奈米物質的毒性作用機制。其研究著重在探討奈米零價鐵(土壤及地下水污染復育的奈米物質)及多種奈米生醫物質[如中孔徑氧化矽奈米顆粒(mesoporous silica nanoparticles, MSNs)、量子點(quantum dots, QDs)及奈米鐵(nano-irons)]的生物有效性、毒性作用及對水域生態的衝擊等議題。初步結果發現不同鐵物種[奈米零價鐵(~50 nm)、奈米氧化鐵及鐵離子]對青鱂魚幼苗造成的急毒性分別為二價鐵離子>奈米零價鐵>奈米氧化鐵。奈米零價鐵(1-100 mg/L)於含氧水中急遽的氧化還原作用結果[如造成溶氧降低、二價鐵離子濃度上升及活性氧物種(reactive oxygen species)誘導的氧化壓力(oxidative stress)]應是造成青鱂魚幼苗急毒效性的主因。此外，青鱂魚經過長時間(>4周)的MSNs溶液(10 mg/L, 10-20 nm)暴露後，MSNs似乎會累積在魚隻肝臟中。

1.2.14 奈米物質的毒性評估

國內中原大學詹文雄老師及其團隊，於今年發表了奈米銀對小鼠囊胚時期的毒性及凋亡引發的報導，證實奈米銀可能會對小鼠胚胎發育有毒害的影響 (Li et al., 2010)；在奈米銀的細胞毒性研究上，已分別在不同的細胞株上證實其毒害的結果，如人類子宮頸癌細胞 (HeLa)(Ahamed et al., 2010)、人類急性單核白血病細胞 (THP-1)(Foldbjerg et al., 2009)、小鼠巨嗜細胞 (RAW264.7)(Miura and Shinohara, 2009)、小鼠表皮纖維母細胞 (NIH3T3)(Hsin et al., 2008)。此外奈米超對磁性氧化鐵常被用來，做觀測細胞運送物質的工具，但其對幹細胞的生物影響則仍不清楚；因此國家衛生研究院黃東明老師，則以骨頭幹細胞的模式來探討奈米超對磁性氧化鐵 (superparamagnetic iron oxide, SPIO) 對此類細胞分化的影響，其研究結果發現當細胞以 30 μg/ml 的濃度處理時，骨頭幹細胞的分化約被抑制百分之六十，甚至可以引發細胞轉型至移動力較強的間質細胞；而在以大於 100 μg/ml 的濃度處理時，骨頭幹細胞的分化則完全被抑制 (Chen et al., 2010)。在針對奈米級 SPIO 的細胞毒性研究，臺灣大學醫學院放射科廖漢文教授及其團隊的報導指出，若以人類間質幹細胞為實驗模式，以濃度為 1 μg/ml、10 μg/ml、及 100 μg/ml 等濃度的奈米級 SPIO 處理 24 或 72 小時，分別檢測細胞大小變化、活性氧化物質的產生、粒線體膜電位的變化、或細胞的分化等，都沒有明顯的毒性影響 (Yang et al., 2010)。

在 2006 年由台灣大學的楊泮池教授領導的研究團隊，就小鼠的實驗模式探討奈米二氧化鈦的暴露所造成對生物體的影響，結果發現奈米二氧化鈦會對小鼠的肺部組織有毒害的影響，並造成肺部細胞的凋亡及發炎反應 (Chen et al., 2006)。台灣大學生物環境系統工程學系廖中明老師的研究指出，以過去收集到的資料重新分析，發現勞工在奈米二氧化鈦製造過程中，身處在的工作環境中會接受到奈米二氧化鈦的暴露，尤其空氣中的奈米二氧化鈦粒徑大小為 10-30 nm，會對勞工產生較大的細胞毒性 (Liao et al., 2009)。而奈米二氧化鈦所引發細胞毒性的分子機制，也在去年由中興大學莊秀美老師發表的文獻指出，以細胞處理長時間低濃度的奈米二氧化鈦，會導致 DNA 突變，近一步引起細胞轉型成癌化細胞 (Huang et al., 2009)。

臺北醫學大學陳建志老師及其團隊在 2010 年發表的文獻中，討論奈米 C_{60} 衍生物對神經細胞的影響，不同的外表取代基，會有不同程度的對神經細胞存活的影響，而以 pentoxifylline (PTX) 包裹的奈米 C_{60} 則對神經細胞會有保護的功效 (Lee et al., 2010)。國家衛生研究院林嬪嬪教授，利用八週大的小鼠的動物模式，以尾端注射的方法將奈米量子點 (Cd/Se/Te-based quantum dot) 送入小鼠體內，分別在一天、一個禮拜、兩個禮拜、四個禮拜、及十六個禮拜後，觀察奈米量子點在小鼠體內組織的分佈，結果發現在十六個禮拜後，奈米量子點仍在小鼠體內累積，尤其是累積在腎臟中，並有游離的 Cd 由奈米量子點釋放出來，推論這樣的系統在生醫上的應用並不安全，也會增加腎臟傷害的機率 (Lin et al., 2009)。

目前國內致力於奈米物質的研究學者，在近五年中以奈米物質毒性為主題，共發表了近四十篇的文獻，大部份聚焦在奈米物質在生醫領域的應用，如生物影像、藥物傳遞、生物標記、及生物技術等；除此以外，研究學者也在探討奈米物質的生物毒性及其對環境生態的影響，貢獻極大，但是這些奈米物質毒性評估的實驗方法仍待驗證，其研究成

果始具有參考價值。不容否認的是，在現今奈米科技的急速發展中，上述的各領域皆為十分重要，但我們想要強調的是在發展奈米科技應用層面的同時，其對環境生態及生物體的影響皆不容小覷。我們希望國內學者在進行相關研究時注意 OECD 指引的最新進展，據以規劃研究方向及設計研究方法，以使研究成果能和國際接軌，並提昇本國的國際影響力。

1.2.15 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

有關奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命的實驗方法仍待驗證，其研究成果始具有參考價值。以下為本節的小結：

1. 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。
2. 欲實際了解各參與國家針對其所負責之代表性工程奈米物質的測試終點項目進度，唯有透過他們所召開的工作會議(Tour de Table)的會議報告一窺究竟。由工作會議報告內容得知，現階段僅有少數執行力佳的參與國家有提供相關進度說明，包括日本與德國所負責之富勒烯、奈米碳管與二氧化鈦的測試終點項目。
3. 由於工程奈米物質的測試終點的檔案發展計畫之內容是以建立奈米物質之物化、毒理、生化與環境特性為主，這些基礎參數原則上皆是特性參數(Characteristic property)，不論由誰執行所得之結果應該一致。目前既然已有 OECD 的工程奈米物質工作小組在推動，且結果是全球共享的，最後資料的公佈只是時間的問題，因此，基於政府科研經費的有效運用前提下，此類基礎資訊的取得應非優先課題。然而，與台灣產業相關且未列入 14 個代表性工程奈米物質優先名單的奈米物質，則是政府應重視且值得研究的，例如奈米量子點。該物質與台灣高科技產業之發展關聯性強，就該物質之環境流佈、宿命與風險等議題之研究與了解應是政府需重視的。
4. 高穩定度的奈米 TiO_2 懸浮液容易使 TiO_2 顆粒流動在土壤中。尤其土壤中若砂含量有較高的情形，容易使 TiO_2 流動更長遠的距離。
5. 材料的新鮮程度會影響奈米顆粒的聚集程度。當奈米物質進入水中時，電解質的存在會影響到奈米顆粒的大小，即使是低濃度的電解質，也會使奈米物質團聚一段時間。另外也發現水處理程序利用明礬混凝劑，可去除小於 80%的奈米粒子，而在最後階段用 0.45 μm 的濾膜過濾可提高去除效率。
6. CeO_2 的合成方式不同會稍微影響顆粒的特性，如表面電位。
7. 奈米零價鐵經分散劑改質後，穩定性比未改質前要好。其中，以 8%體積添加量之分散劑 PAA (poly acrylic acid)懸浮效果為最佳，可穩定懸浮 6 天以上而不產生分層。
8. 經 PAA 改質後之奈米零價鐵在 0.9 倍孔隙體積時，貫穿濃度 $C/C_0 = 1$，並且 Ca^{2+} 濃度小於 20 mM 時，其回收率可達 100%。
9. 界面活性劑濃度的範圍對奈米銅的穩定性造成影響，濃度太高或太低都會造成奈米銅顆粒的不穩定而產生團聚。

10. 奈米碳管的表面電位為負電荷，隨著 pH 值增加穩定性越高。但是材料存放的時間越長會使穩定性降低。當水中含有鹽類時，隨著濃度增加，穩定性越低，並且根據陽離子的價數越高，則所需沉澱之劑量越少。
11. 當 C_{60} 被釋放到自然水體中，不論是單純只有 C_{60} 或是將 C_{60} 溶在有機溶劑裡，其進入至含有 NOM 的水中，將會呈現穩定的狀態，尤其是被有機溶劑溶解的 C_{60}，更容易穩定存在 NOM 的水體中。因此，C_{60} 的環境風險相對而言是較高的奈米物質。另外利用水處理程序來去除 C_{60}，其去除效率有很大的程度是取決於水質參數。
12. 奈米量子點(CdTe)從 pH 2～12，其表面電位皆帶負電荷，此一結果顯示，奈米量子點(CdTe)若釋放於環境中，將不易為土壤所吸附。當加入高濃度 K^+ 離子後，其 pH_{zpc} 約等於 2。另外在 pH 5 的條件下，利用 Al^{3+} 離子可容易去除量子點。
13. 當量子點(CdSe)經過有機溶劑(正己烷)溶解後，進入至含有天然有機物的水體中時，量子點可容易地從有機溶液相傳輸到水相，並且在 pH 3 時傳輸最快，而在介於 pH 7～9 之間則傳輸最慢，需 3 天左右。
14. 從以上文獻回顧發現目前對於奈米物質在水環境的宿命研究中，似乎沒有一個標準的實驗程序，故很難確定奈米物質在進入環境最後的去向。
15. 目前所蒐集的有關奈米物質在環境中之宿命的文獻中發現，這些奈米物質都可藉由改變水質參數，使得奈米顆粒形成團聚，進而變成非奈米物質，以減少對環境的危害。常見的水質參數包括：pH 值、離子強度、陽離子種類以及天然有機物(natural organic matters, NOM)等。
16. 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。
17. 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。

第二章　計畫目標、內容及效益

2.1 計畫目標

本計畫目標為：

一、 針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口進行國內專家討論及評估。

二、 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。

三、 協助環保署「環境奈米科技知識平台」計畫資訊提供整合及知識交流討論。

四、 以知識庫為平台，舉辦論壇、社群討論、實務輔導等活動，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。

五、 協助奈米群組計畫計畫管理及績效成果彙整。

六、 配合奈米國家型計畫辦公室，協辦年度台灣奈米科技展。

2.2 環境奈米科技知識平台管理及整合

本研究團隊之工作內容

一、針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口進行國內專家討論及評估

以 ICON, The Virtual Journal of Nanotechnology Environmental, Health and Safety，及 Environmental Science and Technology (ES&T)及 Nano Letters 等知名國際 SCI 期刊的過去一年的奈米 EHS 論文收集整理成回顧論文，並作成結論建議後再供國內專家學者討論，作成彙整意見。

本年度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 10 項主題收集背景資料寫成報告，並召開產官學研等各界組成的專家座談會 2 場，邀請產官學研專家至少 10 人，就上述主題進行研商並做成書面意見彙整，並於期末報告中做成結論報告。

二、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

收集整理 ISO/TC 229 WG3 的研究群計畫（PG）執行報告，回顧過去環保署執行至今（2003-2011）的環境奈米計畫的內容及已發表的國際 SCI 期刊論文，並檢討有無

合適的計畫成果及技術可協助發展 ISO 標準，以提供我國「台灣奈米標準技術諮議會（TNSC）」第三工作分組做為出席 ISO/TC 229 WG3 會議之參考，以產生實質之國際互動及貢獻。

收集整理 OECD 的 WPMN 已發表的 29 個奈米物質安全的一系列報告，透過國際奈米 EHS 活動的參與，呈現國內的研究成果，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。

三、協助環保署「環境奈米科技知識平台」網站管理、資訊提供整合及知識交流討論

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 則（總共至少 4 則）。

為蒐集環保署「環境奈米科技知識平台」所需之相關資料，本團隊計劃收集國內國科會、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(以 50 篇為目標)，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。

召開相關部會及產官學研專家研商會 1 場（5 人），以確認適合納入環保署知識庫的相關知識源，並完成建置工作。

四、以知識庫為平台，舉辦論壇、實務輔導等活動，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

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，更新修正 2012 年環保署的奈米科技立場文件，中英文各一份。邀請勞委員、經濟部、工研究、衛生署及學者專家等產官學研各界代表舉辦本立場文件研商會 1 場（5 人）。

舉辦「環境奈米科技論壇」1 場，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。

訪問奈米 EHS 議題學有專精的學者二人，初步訂為台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所所長鄭尊仁教授，及環保署環境檢驗所阮國棟所長，訪問稿並以中英文方式呈現。

五、配合奈米國家型計畫辦公室，協辦台灣奈米週參展事宜。

及

六、協助環保署奈米群組計畫管理及績效成果彙整。

上述第五及第六項工作內容為例行性的工作，本計畫將配合環保署邀標書提出的內容執行。

2.3 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，應配合環保署「環境奈米知識平台」提供資料上傳。

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：

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. 有助於跨部份的奈米 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。

第三章 研究方法

3.1 針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口，進行國內專家討論及評估

本研究團隊在 2007 年至 2009 年「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」計畫及 2010 年「環境奈米科技知識管理及整合計畫」中共針對 15 項議題（國內知識缺口）進行評估，2011 年工作主要以 ICON, The Virtual Journal of Nanotechnology Environmental, Health and Safety (http://icon.rice.edu/virtualJournal.cfm)在 2010 年 1 月至 2011 年 11 月內最新發表的報告及收錄的奈米 EHS 文章，以及 Environmental Science and Technology (ES&T)及 Nano Letters 等知名國際 SCI 期刊的奈米 EHS 論文收集整理成回顧論文，並作成結論建議後再供國內專家學者討論，作成彙整意見交由環保署未來規劃相關工作之用。

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 10 項主題收集背景資料，並召開產官學研等各界組成的專家座談會 2 場，邀請產官學研專家 10 人，就上述主題進行研商並做成書面意見彙整，並於期末報告中做成結論報告。

3.2 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

本計畫將收集整理 ISO/TC 229 WG3 的研究群計畫（PG）執行報告，回顧過去環保署執行至今（2003-2011）的環境奈米計畫的內容及已發表的國際 SCI 期刊論文，並檢討有無合適的計畫成果及技術可協助發展 ISO 標準，以期能提供我國「台灣奈米標準技術諮議會（TNSC）」第三工作分組做為出席 ISO/TC 229 WG3 會議之參考，以產生實質之國際互動及貢獻。

目前為止，OECD 的 WPMN 已發表了 29 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，且已受邀參加 2009-2012 年歐盟 NANODEVICE members of the Annual Forum for Nanosafety，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發展趨勢

目前為止，經濟合作發展組織(OECD)的奈米物質工作小組(WPMN)已發表了 29 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。這 29 個報告如下：

(1) ENV/JM/MONO(2011)12
Current Developments/Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials.

(2) ENV/JM/MONO(2010)47
Compilation and Comparison of Guidelines Related to Exposure to Nanomaterials in Laboratories.

(3) 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.

(4) 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.

(5) ENV/JM/MONO(2009)20/REV
Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD Sponsorship Programme: First Revision.

(6) ENV/JM/MONO(2010)25
Preliminary Guidance Notes on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials.

(7) ENV/JM/MONO(2010)12
Report of the Questionnaire on Regulatory Regimes for Manufactured Nanomaterials (2010).

(8) ENV/JM/MONO(2010)11
OECD Programme on the Safety of Manufactured Nanomaterials 2009-2012 Operational Plans of the Projects.

(9) 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.

(10) 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.

(11) ENV/JM/MONO(2009)45
Analysis of Information Gathering Initiatives on Manufactured Nanomaterials.
(12) ENV/JM/MONO(2009)34
Manufactured Nanomaterials: Roadmap for Activities during 2009 and 2010.
(13) ENV/JM/MONO(2009)23
Current Developments in Delegations and other International Organisations on the Safety of Manufactured Nanomaterials- Tour de Table.
(14) ENV/JM/MONO(2009)22
Manufactured Nanomaterials: Work Programme 2009–2012.
(15) ENV/JM/MONO(2009)21
Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials.
(16) ENV/JM/MONO(2009)20
Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD's Sponsorship Programme.
(17) ENV/JM/MONO(2009)18
Report of an OECD Workshop on Exposure Assessment and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials.
(18) ENV/JM/MONO(2009)17
Comparison of Guidance on Selection of Skin Protective Equipment and Respirators for Use in the Workplace: Manufactured Nanomaterials.
(19) ENV/JM/MONO(2009)16
Emmision Assessment for Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance.
(20) ENV/JM/MONO(2009)15
Identification, Compilation and Analysis of Guidance Information for Exposure Measurement and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials.
(21) ENV/JM/MONO(2009)10
EHS Research Strategies on Manufactured Nanomaterials: Compilation of Outputs.
(22) ENV/JM/MONO(2009)6
Preliminary Analysis of Exposure Measurement and Exposure Mitigation in Occupational Settings: Manufactured Nanomaterials.
(23) 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.
(24) ENV/JM/MONO(2008)13/REV
List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing Programme.
(25) 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.
(26) ENV/JM/MONO(2008)2

Manufactured Nanomaterials: Programme of Work 2006–2008.

(27) 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.

(28) 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.

(29) 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.

OECD 的 WPMN 目前的 8 個計畫(SG1~SG8)及 OECD 的任務如下表 3.2.1 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。

表 3.2.1 OECD 的 WPMN 目前 8 個計畫及說明(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.

WPMN 的各計畫的產出部份如表 3.2.2 所示(ENV/JM(2009)34)，部份的報告尚未解密，部份已完成。

表 3.2.2 WPMN 的各計畫的部份產出(ENV/JM(2009)34)。

Outputs/ outcomes	Date to be Completed	Target audience	How it will be made available	Where it will be made available	Need for communicati on material	Issues/ concerns
OECD Database on EHS research (SG1)						
OECD Database on Research into the Safety Manufactured Nanomaterials (Phase 1)	April 1st 2009	Policy makers Researchers Stakeholders	Searchable database on the internet	OECD public website	Guidance manual that will include information relevant to end users, data providers and delegates responsible for checking data entry	Dat entry to the database may be started June
OECD Database (Phase 2)	Not yet specified	Expected to be as for Phase 1	To be specified	To be specified	To be specified	CBI policy
OECD Research strategies on Manufactured Nanomaterials (SG2)						
Interim report for Project Two: EHS research strategies on manufactured nanomaterials	June 2008	WPMN Researchers Policy makers	Classified document	Password protected site	The document includes background information	The project includes recommenda tion of putting Project Two on hold until more information is available through the database
Output documents from Project Two: EHS research strategies on manufactured nanomaterials (e.g. The further categorization of research themes to identify topics appropriate for division of work among OECD-member s and Sequence.priorit y if activities in nanoresearch)	June 2008	WPMN Researchers Policy makers	Classified document	Password protected site		
Output documents from Project Two: EHS research strategies on manufactured nanomaterials:	Published (2009)	WPMN Researchers Policy makers	declassified document	OECD public website	Introduction and background	

including - The list of research themes relevant to EHS nanomaterials - The analysis of the frequency of entries in the list of current/completed as well as planned research projects						
Safety Testing of a Representative Set of Manufactured Nanomaterials (SG3)						
Working definition of manufactured nanomaterials	Completed (open to revision, as needed)	WPMN	Classfied document [Annex II of ENV/CHEM/NANO/M(2007)1]	Password protected site	The document includes background information	To be reviewed, as needed. Not for declassficati on
Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD's Sponsorship Programme	Published (2009)	WPMN Sponsorship Regulatory Agencies Risk Assessors	Declassified document	OECD Public website	Introduction and background	This document is a living document and will include additions as annexes
Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials: Dossier development plans: preliminary results	March 2009	WPMN Regulatory Agencies Risk Assessors	Classified documents	OECD Public website & database	Introduction and background	Sponsors work towards a version of DDP to be declassified 6th WPMN
Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials: information document	2009	Policy makers Researchers Stakeholders Public	Declassified document	OECD public website		The secretariat will prepare a document

WPMN 於 2009–2012 的計畫時程如表 3.2.3 所示(ENVJM(2009)34)。

表 3.2.3 WPMN 於 2009–2012 的計畫時程(ENVJM(2009)34)。

	2007-2008	2009	2010	2011	2012
SG1	Phase 1 database development	Database maintenance/ version-up			
SG2	Research themes	hotspot	Analysis of research projects/ hot-spot networking		
SG3	Working Definition Representative set of MN, endpoints for Phase 1 programme	DDP Review	Management of SG3 Phase 2 discussion		
Sponsorship Programme	GMS development		Testing	Interim report	Phase 2 testing?
	DDP development				
TG-IAM		Planning			
SG4	Preliminary-review of TGs		Identify needs of new/ revision of TG/ Priority setting		
		GSPD development		Rev-GSPD to be prepared as GD	
SG7		Text for GMS			
SG5	Info Gathering Initiative				
	Questionnaire				
	Share MN summary				
SG6	Draft Report of Critical Issues of Risk Assessment	Workshops inputs to the report	Supporting tools/ Gap analysis?		
SG8	Preliminary analysis in occupational settings	Occupational exposure			
		Consumer exposure			
		Environmental Exposure			
Benefits		Conference			

OECD 測試指引用於奈米物質之初步探討(OECD ENV/JM/MONO(2009)21)

OECD 共已發表 118 個測試指引，共分成 5 節：

第一節：物理–物理化學性質

第二節：生物系統的效應

第三節：降解及累積

第四節：健康效應

第五節：其他測試指引

OECD 的 WPMN 之研究計畫 4 (SG 4) 奈米物質與測試指引回顧以上的 118 個測試指引，並評估它們於奈米物質的適用性，找出是否有發展新指引或更改現有指引的必要性。結果發現現有的 22 個物理化學性質的測試指引有 4 個可適用奈米物質，有 13 個必需進一步評估及修改，有 17 項為評估奈米物質毒性時必需先測試的項目，其中部分在 ASTM, ISO, CEN 及 JIS 已訂有測試標準(如成分、揚塵特性、顆粒大小、粒徑分佈、形

貌及比表面積等)，而部分尚無(如聚集狀態、濃度、表面電荷及觸媒特性等)。

對於 24 個 OECD 的生態毒性測試指引，生物效應分組的專家認為目前的樣本裝備、傳送、測量及儀器不足以測試奈米物質，並建議發展一個類似現有的 OECD "困難物質及混合物的水生物毒性測試"指引。

然而對降解及累積測試指引只能用在一些特別的條件，專家們建議 WPMN 發展一個測試奈米物質宿命及降解的指引文件。

對於健康效應的測試指引回顧方面，WPMN 的研究計畫認為大致這些指引可用於奈米物質，但是測試物質的物理化學特性(含水樣)必需要先分析，有部份指引需作修正，特別是呼吸路徑及毒物動力學的部份。

3.3 協助環保署「環境奈米科技知識平台」計畫資訊提供整合及知識交流討論

環保署已建置之「環境奈米科技知識平台」，重點涵蓋奈米科技於環境應用面及衝擊面等相關資訊，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。99 年度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。同時也擴充該平台的「奈米技術 EHS 知識」項目下科普知識、最佳控制實務、名詞解釋及常見問題的相關資料。本團隊 99 年度已建置完成「環境奈米科技知識平台」 (Taiwan Nanotechnology EHS Database)網站朝向以下四大目標：

(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。

關於國內外奈米科技 EHS 相關團體之奈米知識源，本年度的工作會持續整合過去的成果並納入規劃，其中 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 Nanomaterisls, 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。

本團隊已召開相關部會及產官學研專家研商會 1 場（5 人），以確認適合納入環保署知識庫的相關知識源，並完成建置工作。

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，另外已發行電子報 4 則（總共至少 4 則），電子報創刊號在 2011 年 7 月 8 日發行(可參閱附錄三)。

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(以 50 篇為目標)，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。截至 11 月份，統計已上傳之中文版網站研究報告全文 102 筆、英文版網站研究報告摘要 89 筆、中文版網站出版文獻 287 筆及英文版網站 SCI 論文 91 筆。以國科會之專案計畫為例，與環境議題相關之奈米科技研究計畫，94–98 年之補助計畫數目分別為 98 年 26 件、97 年 28 件、96 年 20 件、95 年 45 件及 94 年 38 件。本團隊將追蹤這些計畫後續是否有產出發表於國際期刊的論文，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」。

3.4 以知識庫為平台，舉辦論壇、社群討論、實務輔導等活動，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

(1) 本計畫將針對 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。本立場文件將邀請勞委員、經濟部、工研究、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）以茲確認。

(2) 本計畫於 100 年 10 月 24 日在台大集思會議中心蘇格拉底廳舉辦「2011 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：55 位，學校：92 位，公司/個人：28 位)，139 人出席參與討論，會議時間一日，論文內容及收集到的論壇意見將回饋到知識庫，以做為環保署未來研究計畫規劃之參考。論壇議程表含演講議題、主講人及主持人，如以下的表 3.4.1 所示(可參閱附錄四)：

表 3.4.1　2011 年環境奈米科技論壇議程表

時間	議題	主講人
09:00～09:30	報到	
奈米物質的毒理及流病調查　主持人：環保署環境檢驗所 阮所長 國棟		
09:30～10:00	開幕引言 奈米微粒呼吸毒理研究	行政院環保署 永續發展室 劉執行秘書 宗勇 台灣大學 職業醫學與工業衛生所 鄭教授 尊仁
10:00～10:30	奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究	國家衛生研究院 環衛職醫研究組 劉主任 紹興
10:30～11:00	休息	
奈米微粒暴露量測及控制實務　主持人：財團法人安全衛生技術中心 余榮彬博士		
11:00～11:30	環境中奈米物質量測分析及暴露評估技術	交通大學 環境工程研究所 蔡教授 春進
11:30～12:00	二氧化鈦奈米顆粒對斑馬魚的發育及行為毒性研究	東華大學 海洋生物多樣性及演化研究所 陳教授 德豪
12:00～13:00	午餐休息	
奈米物質的環境傳輸、宿命及影響　主持人：國立中山大學 環境工程研究所 楊教授 金鐘		
13:00～13:30	水環境介質中二氧化鈦奈米懸浮微粒之轉變	台灣大學 農業化學系 施教授 養信
13:30～14:00	Toxicity Assessments of Nanoscale Zerovalent Iron using Medaka (Oryzias latipes) Fish	台灣大學 農業化學系 陳教授 佩貞
14:00～14:30	應用奈米零價鐵金屬去除畜牧廢水中硫化氫之探討	高雄大學 土木與環境工程學系 連教授 興隆
14:30～15:00	休息	
其他奈米 EHS 議題　主持人：國立清華大學 生醫工程與環境科學系 董教授 瑞安		
15:00～15:30	奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗証方法	中興大學 生物醫學研究所 闕教授 斌如
15:30～16:00	異核金-磁鐵礦奈米材料對硝基酚化合物的分解轉換	清華大學 生醫工程與環境科學系 董教授 瑞安
16:00～16:30	工作場所奈米微粒暴露與控制實務	成功大學 環境醫學研究所 蔡教授 朋枝
16:30	論壇結束	

(3) 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

最後，為了推廣我國相關奈米 EHS 研究成果，本計畫已訪問國內的台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所所長鄭尊仁教授，及環保署環境檢驗所阮國棟所長，以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。

鄭尊仁教授的研究主題主要在環境職業醫學相關領域，研究內容包括塑膠廠聚氯乙烯工人肝癌，大氣微粒及奈米微粒毒理及環境職業性心血管疾病，這些研究使用環境毒理，流行病學、分子流行病學的方法。鄭教授近年來積極發展呼吸毒理技術，探討大氣微粒的毒理作用，利用微粒濃縮器濃縮大氣微粒，再暴露疾病動物，發現暴露於微粒的

動物，肺部有發炎反應與損害，同時呼吸道的反應也比較敏感。除了這些空氣微粒毒理研究外，奈米科技的發展引起大家對奈米產品與材料潛在危害的關心，所以鄭教授也開始探討奈米微粒毒性，發現低毒性奈米微粒會造成大鼠氧化壓力增加，及肺部發炎反應。目前鄭教授也組成研究團隊，包括工研院簡弘民、台科大林文印、國衛院吳焜裕、台大公共衛生學院黃耀輝、東吳劉佩珊及台大蔡孟勳等教授，利用奈米微粒產生器產生奈米微粒，暴露實驗動物，探討人造奈米微粒之毒理並且進行風險評估。另外鄭教授也與林宜平助理教授及周桂田副教授等，探討奈米科技之風險溝通與管理，希望能進一步預防奈米微粒可能對環境與人體健康的影響。

阮國棟所長過去曾擔任境保護署永續發展室執行秘書及科技顧問室主任，長年推動國內奈米科技、分子生物科技、環境法醫技術等工作，並致力於奈米科技於環保領域的應用，如參與經濟部奈米標章推動審議委員會、國科會奈米技術國家型計畫諮議委員會等，並受邀出席 OECD「奈米技術對環境的潛在利益」研討會、負責任的奈米技術研發工作國際對話研討會(美國國家科學技術委員會主辦)等。

3.5 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

在計畫執行中，本工作團隊將盡力配合環保署，執行相關之行政事項。根據環保署計畫評選須知所列出之其他行政配合業務內容敘述如下：

(一) 彙整及評析本署過去執行至今（2003-2011）的環境奈米計畫成果，並形成專文一篇。

(二) 本計畫最終成果將撰寫成英文論文一篇，與貴署參與計畫同仁共同發表於國外研討會或投稿至國際期刊。

(三) 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。

(四) 本計畫應明確訂定每月執行進度、預期成效及查核點。

(五) 配合管考作業，按月提報本計畫執行摘要、進度及工作成果。

(六) 期中、期末審查外，每季提進度報告供環保署審查。

(七) 配合環保署業務需求，提供必要之專業技術服務。

(八) 本計畫之研究報告、論文發表或資料收集等相關產出，應配合環保署「環境奈米知識平台」提供資料上傳。

第四章　知識缺口及執行能量缺口的結果與討論

根據本計畫工作內容之項次(一)針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口進行國內專家討論及評估，與項次(二)進行 ISO 及 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，本團隊已完成十大主題的報告，包括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，並於 100 年 8 月 3 日在環保署舉行了二場國內專家座談會，討論各主題的國內研究現況，作成了具體的結論及建議。委員的審查意見及回覆情形如本報告附錄五所示。以下的 4.1 節為各主題的詳細內容。

4.1 環境中奈米物質量測及特性分析技術及未來暴露評估與風險評估的知識缺口

4.1.1 奈米科技的法規與政策

本團隊在 99 年度已探討了世界上主要先進國家與組織的奈米技術 EHS 法規，含美國、澳大利亞、加拿大、歐洲聯盟、日本、紐西蘭、瑞典、瑞士以及英國等 9 個國家的各式化學物質和/或產品的相關法規 (例如:工業化學品、殺蟲劑、肥料、農業化合物、燃料與燃料添加劑、食品與食品添加劑以及獸醫用藥)、職業健康和安全法、消費者產品法、控制重大危險事故法以及包裝與標示法等 24 種奈米物質法規，分析物質的四種狀態：(1) 法規的目的和與法規有關的活動；(2) 物質上市前的註冊、通知、評估和管理；(3) 已經上市的物質的註冊/通知、評估和管理；(4) 有關奈米物質和其產品的管理，以及可供日後進行法規修正或草案擬定時參考的法規特點。

本年度的重點放在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，本計畫已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)

奈米物質的顯著新使用規則(SNUR)

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。

TSCA 的第 5(a)(2)節規定 EPA 將化學物質視為重大新用途時，考量的相關因素有：(i) 預計製造和加工的數量；(ii) 此化學物質使用改變了人或環境可能暴露在此化學物質中的形式及種類；(iii) 此化學物質使用增加了人或環境的暴露的強度和期限；及(iv) 以合理的方式或方法製造、加工、商業流通和處置此化學物質。EPA 作出 PMN P-08-199 多壁奈米碳管的最終 SNUR 的判定的原因為考量了此物質的毒性、可能使用狀況下的可能人類暴露和環境釋放，並考慮上述 TSCA 的第 5(a)(2)節的因素後依§ 721.170 的規定在多壁奈米碳管 PMN 申請審查時作出了 SNUR 的要求。EPA 發現此 PMN P-08-199 多壁奈米碳管在改變 PMN 文件中的使用情境時，可能導致暴露升高，因而 PMN P-08-199 物質的新使用活動需再申請 SNUR，其理由為：(i) 與產前通知文件(PMN notice)不同，含修改、刪除和增加的活動項目；(ii) 與原 PMN 文件中所指出的健康或環境疑慮相比，可能導致顯著的改變。

EPA 回應許多民眾對於之前多壁奈米碳管的 SNUR 初步判定時所提出的許多意見：如請 EPA 要求業者應提供相關測試數據；應於 SNUR 明確定義實驗室研究用途的 SUNR 豁免情況；應有呼吸防護設備以預防暴露；應及時發佈 SNUR；應限制含 MWCNT 廢水直接排放水域中；近期其他奈米碳管(CNTs)簽署的同意草案中有更新的健康與環境危害評估資料等。EPA 也一一的回應這些意見，如實驗室僅生產、進口或加工小量化學物質作為研究或開發用途時可豁免 SNUR 的申請；此 MWCNT 物質排放到水域中為現行的事實，EPA 無法在 SNUR 中列出不能排放的條文；業者提出視為商業機密的特殊使用活動，與 PMN 的申請範圍中所列的聚合物的添加劑/填料和工業催化劑的支撐介質不同，因此 EPA 作出 SNUR 的判定。

EPA 知道若根據 TSCA 第 5 節的規定，業者在 SNUN 提出申請前不需要特別提供測試數據，但有兩項例外：(i) 此化學物質受 SNUR 管制且符合 TSCA 第 4 節的測試規

定時，必需提供測試數據；(ii) 此化學物質列在 TSCA 第 5(b)(4)節時，可能需提供測試數據，當該物質不在 TSCA 第 4 節的測試規定內或未列在 TSCA 第 5(b)(4)節時，業者只需提供他們持有中的數據，並說明已知的資訊即可。即便如此，EPA 審核 PMNs 和 SNUNs 時仍有權要求業者做適當的測試，此時業者在測試前可預先和 EPA 連絡以選擇適當的測試方法。為協助 EPA 審核 SNUNs，SNUNs 的申請者應提供以下的詳細資料：(i) 此化學物質的顯著新用途可能導致的健康暴露和環境釋放；(ii) 此化學物質的潛在利益；及(iii) 此化學物質與替代物的風險比較(NanoReg News 網站)。

為了回應 US EPA 對奈米碳管的毒性測試要求，奈米碳產品安全聯盟(NCC, Nanosafety Consortium for Carbon)日前根據美國 TSCA 第 4 節測試規則(Testing Rule)，將該聯盟的毒性測試協議書呈遞給 US EPA，其測試範圍含 TSCA 第 4 節管制的多壁奈米碳管、雙壁奈米碳管、單壁奈米碳管和石墨烯，測試將以嚙齒類動物進行亞慢性吸入式的毒性測試，或其他 EPA 認可的毒性檢測方法，以達成此測試協議書的目的；必要時也會以活體注射的方式取代吸入式的方法進行測試等，並依據 TSCA 測試指引(40 CFR parts 796)和 OECD 測試指引的標準或其他適當的測試方法進行。具體來說，聯盟將以大鼠進行 90 天吸入性毒性測試研究，並完成 3 個月以內的暴露後的觀察實驗，包括支氣管肺泡灌洗液 (bronchoalveolar lavage fluid)分析(OPPTS 870.3465 或 OECD 413)，或其他 EPA 所認可、可達成測試計畫書上的目的測試方法(Nanotechnology Law Report 網站)。

添加奈米銀成分的產品因不實宣稱被US EPA罰款

2010 年 12 月 US EPA 再針對 Kinetic Solutions Inc.罰款 82400 美元，由於該公司的宣稱空氣清淨機利用奈米銀做為預過濾器，可以控制數百種細菌，有效過濾掉 99.97%的過敏原和空氣中的污染物，但不會產生其他有害副產物(美國世強律師事務所 Steptoe & Johnson LLP China 網站)。

由於太多未註冊的產品宣告其抗菌功能，但產品的安全性卻未經證實，因此無論涉及利用現有的材料(例如銀)或新的奈米技術，EPA 非常嚴肅地看待這些未經證實的、可能影響公眾健康的宣告。因目前尚無足夠資訊證明奈米銀是安全的，因此美國環境保護署(US EPA)對於那些宣稱奈米銀有抗菌效果卻未證實其產品的安全性的公司已採取了法律行動，目前為止已有五家公司被處罰超過 50 萬美金的罰款，因要原甲為它們在產品中添加奈米銀，但未能證明其產品對人體及環境無害。根據 FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act)，生產宣稱可殺菌或抑菌的產品被視為是殺蟲劑，必須在配銷或出售前向 US EPA 進行登記，並且證明該產品已通過測試，使用時按照指示就不會造成不合理的風險(針對殺蟲劑的規範後面的章節將有更深入的說明)(US Environmental Protection Agency 網站)。

2008 年 ATEN Technology, Inc.的子公司 IOGEAR，在未經證實的情況下宣稱其鍵盤和滑鼠產品的奈米銀塗層可殺死細菌和病原體，被 US EPA 罰鍰 208,000 美元。2009 年 US EPA 對使用銀離子技術在鞋子內，宣稱可殺死引起異味的細菌的 VF Outdoor, Inc.進

行罰款，VF Outdoor, Inc.是一家總部位於加州的公司營銷 North Face 品牌的鞋類產品，由於涉嫌製造未經證實的「抗菌保護」和「抑制致病細菌生長」的 60 多個鞋類產品而被罰款 207,500 美元。另一個加州公司 Califone International, Inc.因類似的主張，聲稱它銷售的耳機「可防止傳播細菌、黴菌和可保護學生免於黴菌侵害」，而導致被罰款 22 萬美元。五金零組件集團的 New Jersey 和 John S. Dull Associates 由於其所生產用於醫院及其他行業的殺菌和消毒劑，包括水龍頭、把手、電燈開關、插座蓋、門推拉板和用餐硬體等，分別被罰款近 10 萬美元。以上的 North Face，Califone 和 Saniguard 生產的產品均已加入 EPA 註冊的銀抗菌化合物，但業者從未測試或註冊，以保護消費者免受細菌、真菌和黴菌侵擾(US Environmental Protection Agency 網站)，而受到處罰。

殺蟲劑產品

US EPA 宣佈擬將有條件讓一項含有奈米銀的殺蟲劑產品註冊成為一種新的活性成分，有效期間為 4 年，並同時徵求社會大眾的意見。該銀基抗菌殺菌產品型號為 HeiQ AGS-20，擬用於紡織品的保護劑。允許註冊的條件為 US EPA 要求業者能在註冊的期間內提出產品的化學、毒性、暴露和環境數據，EPA 將評估這些數據，以確保該產品不會對人類健康和環境造成負面影響(OECD ENV/JM/MONO (2011)12)。

2011 年 6 月 US EPA 刊登美國聯邦公告(Federal Register)，尋求應用於農業生產或殺蟲劑產品中奈米物質資訊的獲取方法及其對人類或環境潛在影響的評估方法的評論。US EPA 預計將審查粒徑數據外，也將審查會產生或提高產品中奈米物質的含量的製造過程。US EPA 預期的奈米物質包括金屬基(如銀)和碳基(如奈米碳管)，或其他種類的奈米物質，同時將審查註冊或申請者提供有關殺蟲劑成分的資料，查看產品是否含有奈米物質。US EPA 將根據 FIFRA 不同章節的規定收集資料，例如根據 FIFRA 第 3(a)節，EPA 必須收集有關殺蟲劑的資料用於決定(1) 產品宣告的效度；(2) 標示是否符合 FIFRA 的要求；(3) 殺蟲劑或殺蟲劑產品不會危害人類或環境。EPA 考慮改變含奈米物質殺蟲劑的應用別的分類政策，當應用的類別與現有含非奈米物質但具有相同成分，或含其他奈米物質具有不同特性的已註冊殺蟲劑相關時，EPA 將不會要求業者提出殺蟲劑的奈米物質缺乏的特別資訊。(Nanotechnology Law Report 網站)

2. 美國職業安全衛生研究所(NIOSH)

2011 年 3 月 NIOSH 徵求危害辨識及風險管理研究的建議，以更新其 2009 年的奈米科技策略計畫(Nanotechnology Strategic Plan)。NIOSH 共有十項奈米科技的關鍵研究領域，包括(1) 毒物與劑量；(2) 測量方法；(3) 暴露量評估；(4) 流行病學與監督；(5) 風險評估；(6) 工程控制與個人保護裝置；(7) 火災與爆炸安全；(8)建議與指引；(9) 溝通與資訊；(10) 應用，以及五個主要目標：(1) 提供保護工作人員的指引；(2) 警示工作人員、雇主、政府及大眾可能的風險；(3) 評估奈米物質的危害及對於工作人員的風險；(4) 評估及執行暴露註冊以幫助工作人員；和(5) 評估在美國各地作業場所的保護等級。NIOSH 請求社會大眾評論如何增強這十項關鍵領域及五個主要目標的研究，例如目前未被研究的工程微粒的毒性評估和/或工作場所暴露特性的研究需求；科技與教

育的指引發展；夥伴及合作關係的發展；和風險管理策略的研究發展(Nanotechnology Law Blog 網站-5)。

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

美國職業安全衛生研究所 NIOSH 為世界上第一個提出奈米物質暴露建議限值(recommended exposure limit, REL)的國家。早期的體外研究認為單壁奈米碳管(SWCNT)對細胞造成的毒性是由於製程時所用的觸媒(鐵離子)(Shvedova et al., 2003)。後續的學者以咽喉吸入法的動物實驗發現，去除鐵離子純化後的 SWCNT 不僅造成肺炎亦會加速肺部纖維化，此證實鐵觸媒微粒並不是造成健康危害的影響因子(Lam et al., 2004；Shvedova et al., 2005)，而是 SWCNTs 微粒造成。Lam et al. (2004) 及 Warheit et al. (2004)的研究團隊以氣管注射法做鼠類試驗，評估 SWCNT 的暴露效應，並界定潛在毒性的範圍，然而 SWCNT 的分散性在整個暴露途徑中並不理想。Warheit et al. (2004) 的動物試驗指出，有 15%的死亡率是由於 SWCNT 所形成的團簇阻塞氣管所致。Sato et al. (2005)研究 CNTs 因其長度不同所造成的生物差異，試驗樣本的平均長度為 220 nm 和 825 nm 的 MWCNTs。結果顯示兩種 MWCNTs 皆會誘發巨噬細胞產生腫瘤壞死因子(TNF-a)，CNTs 的長度越長越容易交纏在一起，而長度越長的 CNTs 產生的發炎情況也越嚴重，因為長度較短的 CNTs 較易被巨噬細胞吞噬。Bai et al. (2007)研究 MWCNTs 因粒徑及劑量不同所產生的毒性效應(10-100 nm)，結果發現 MWCNTs 粒徑越大所誘發出的細胞毒性就越嚴重。近年來經由腹腔注射的動物實驗，學者發現長度大於 10-20 m 的多壁奈米碳管(MWCNT)會與青石綿類似產生纖維狀腹膜物質及腹膜腫瘤(Takagi et al., 2008)及肉芽腫 (Poland et al., 2008)，但是暴露於小於 1 m 的 MWCNT 則只會產生急性的發炎，長期的暴露並未產生間皮瘤(Muller et al., 2009)。MWCNT 會經由肺部進入胸腔(Porter et al., 2010; Hubbs et al., 2009; Mercer et al., 2010)，而有可能類似石綿纖維在此處的組織產生間皮瘤。在細胞的毒性測試中 Sargent et al. (2009)更發現 SWCNT 會產生基因毒性及因干擾細胞的有絲裂而產生不正常的細胞染色體數目。

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 $\mu g/m^3$ (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，因為在 REL 以下時人體肺部仍會有不良的健康影響(NIOSH, 2010)。

接著 NIOSH 又在 2011 年 4 月發表 TiO_2 的最新研究報告(CIB, current intelligence bulletin) (NIOSH, 2011)，針對 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 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 μm，即奈米微粒)提出的 REL 以時量平均濃度值 TWA 分別為 2.4 mg/m^3，及 0.3 mg/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。

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。

為了提出二氧化鈦微粒的 RELs，NIOSH 回顧及考量所有二氧化鈦對呼吸系統影響的相關數據，包括動物的吸入性研究和流行病學研究結果，結論指出二氧化鈦不是直接致癌的物質，而是經由遺傳毒性機制造成的二次致癌風險，這個機制並非只特定針對二氧化鈦物質，而主要與微粒大小和表面面積有關。對勞工的健康風險評估最相關的數據來自一個長期超細二氧化鈦微粒(<100 nm)的動物吸入暴露實驗，其結果指出在統計上罹患腺癌的機率有顯著的增加 [Heinrich 等人, 1995]。此結果與二氧化鈦誘發的反應形式相符，包括使大鼠和小鼠持續的肺炎 [Everitt 等人, 2000 及 Bermudez 等人, 2004]和難溶、低毒性(PSLT, poorly soluble, low-toxicity)的癌症反應與表面積有關。因此根據 Heinrich 等人 [1995]和肺部發炎反應的形式，NIOSH 確定暴露在超細二氧化鈦微粒會導致職業性的致癌風險。

然而對細二氧化鈦微粒(顏料級, >100 nm)而言，評估致癌風險的數據仍十分有限的。因為統計檢定力不足，二氧化鈦流行病學研究無法複製或推翻動物劑量反應數據，造成流病的研究沒有定論。目前數據無法證明細二氧化鈦微粒有致癌的危害，但當二氧化鈦轉換為微粒表面積尺度時，腫瘤反應的數據與超細微粒二氧化鈦一致，因此 NIOSH 在進行劑量反應模擬時，運用各種動物的腫瘤反應數據，並謹慎的訂出細二氧化鈦微粒及超細微粒各別的 REL。NIOSH 呼籲雇主應將此 CIB 傳達給勞工和客戶，並要求相關的職業、商業協會和工會組織告知他們的成員，吸入二氧化鈦將造成職業性暴露危害(NIOSH, Current Intelligence Bulletin 63)。

二、歐盟對奈米物質的管制規範

歐盟化學品管理條例 REACH 規範製造者和進口者對於每年製造量或使用量高於 1 噸的物質將需要向歐洲化學品管理署(ECHA, European Chemicals Agency)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)。REACH 規範製造者、進口者以及下游使用者能確保其製造、上市或使用的物質不會嚴重影響人體健康和環境。為了能更完善防範奈米物質風險，歐盟執行委員會承諾於 2011 年提供消費者相關清單以說明上市的奈米物質的種類、用途與安全資訊。為了讓法令能被適當的制定、修正和履行，歐盟將適度修改法令(99 年度期末報告)。

2011 年歐盟奈米安全研究群計畫

歐盟執行委員會於 2011 年 2 月公佈奈米安全研究群計畫概要(Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster)第二版(http://www.nanosafetycluster.eu/)。歐盟自發行奈米安全研究群的概要手冊第一版以來，一些大型計畫已啟動了，著重於整合毒性研究及暴露監測的新技術。過去十年內有多個重大的報告和研究指出奈米技術的人體健康及環境安全之研究需求，也有許多指引文件發表，此第二版的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)。

歐盟至 2011 年為止的 7 年內，共執行奈米 EHS 大型計畫 30 個，研究經費高達 1 億 1 仟 2 佰萬歐元(約 45 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。

2011 年歐盟第二版的奈米安全研究群計畫概要，共列出 24 個計畫之執行概要，其清單如下：

1. ENNSATOX: 工程奈米微粒對水環境的影響：結構、活性和毒理學 (執行期限：2009-2010)
2. ENPRA: 工程奈米微粒的風險評估 (執行期限：2009-2012)
3. EURO-NanoTox: 歐洲奈米毒理學中心 (執行期限：2007-至今)
4. HINAMOX: 工程金屬和金屬氧化物奈米微粒對健康的影響：在細胞與身體層次的反應、生物成像及分佈 (執行期限：2009-2012)
5. InLiveTox: 腸、肝和內皮的奈米微粒毒性—發展和評估一個高通量數據產生的創新工具 (執行期限：2009-2013)
6. MARINA: 奈米物質的風險管理 (執行期限：2011-2015)
7. ModNanoTox: 奈米微粒毒性的模擬：原理、方法、創新方法 (執行期限：2011-2015)
8. NANEX: 發展人造奈米物質的暴露情境 (執行期限：2009-2010)
9. NANODEVICE: 利用新穎的概念、方法與科技製造便於攜帶及易使用的儀器以測量及分析工作場所中的懸浮工程奈米微粒 (執行期限：2009-2013)
10. NanoFATE: 奈米微粒的宿命評估及其在環境中的毒性 (執行期限：2010-2014)
11. NanoHouse: 用於家庭塗料的奈米微粒產品之生命週期 (執行期限：2010-2013)
12. NanoImpactNet: 奈米物質對歐洲系統所造成的健康和環境影響 (執行期限：2008-2012)
13. NanoLyse: 食品中的奈米微粒—檢測和特性量測的分析方法 (執行期限：2010-2012)
14. NANOMMUNE: 工程奈米物質對免疫系統的危害影響廣泛評估 (執行期限：2008-2011)

15. NanoPolyTox: 在各種工業應用中聚合奈米複合材料的加工、老化產生的奈米物質的毒性衝擊 (執行期限：2010-2013)
16. NanoReTox: 工程奈米微粒的反應性和毒性—對環境和人體健康的風險 (執行期限：2008-2010)
17. Nanosafe 2: 奈米物質的安全生產和使用之整合計畫 (執行期限：2005-2009)
18. NanoSustain: 以危害特性量測和生命週期評估為基礎發展奈米科技產品的永續解決方法 (執行期限：2010-2013)
19. NanoTransKinetics: 奈米微粒與細胞交互作用和傳輸時的基礎與動力學模擬 (執行期限：2011-2014)
20. NanoValid: 發展工程奈米物質之危害辨識、風險評估和生命週期評估的參考方法 (執行期限：2011-2014)
21. NEPHH: 在奈米物質的生命週期中與其相關的環境污染與健康危害 (執行期限：2009-2012)
22. NeuroNano: 奈米微粒是否會誘發神經退化性疾病？了解奈米微粒的存在造成活性氧化物種類的起源和蛋白質團聚與錯誤折疊的現象 (執行期限：2009-2012)
23. QNano: 奈米物質安全測試品管的泛歐盟科研架構 (執行期限：2011-2015)
24. SIINN: 創新奈米科學和奈米技術的安全應用 (執行期限：2011-2014)

以上的計畫有些已執行完畢，有些尚在執行，有6個計畫則剛於2011年起動，分別為MARINA, ModNanoTox, NanoTransKinetics, NanoValid, QNano及SIINN。以上這些計畫的目的、執行人員、聯絡方式、計畫成果或預期成果等，均可在第二版的奈米安全研究群計畫概要手冊中獲得 (http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendium.html)。

歐盟奈米安全研究群計畫中的NANODEVICE及NanoFATE計畫

本段落介紹歐盟奈米安全研究群計畫中，與工程奈米微粒量測和宿命相關的兩個計畫—NANODEVICE (http://www.nano-device.eu/), NanoFATE (http:// www.nanofate.eu)。

NANODEVICE 的研究動機起源於廣泛使用的工程奈米微粒 (engineered nanoparticles, ENP)之健康效應目前仍存在知識缺口，及缺乏具有現場價值及經濟效益的方法(特別在即時量測)，以確實評估工作場所空氣中 ENP 的暴露層級。

由於 ENP 的特殊性質，目前 ENP 已用於許多全新應用並帶來經濟與科技的重要性。然而 ENP 的部份特性已產生健康方面的疑慮，特別是表面活性，因而也促成科學家、執法者及工業界尋找安全生產和使用不同形式的 ENP 時的共識準則。

目前仍缺乏有現場價值及經濟效益的方法(特別在即時量測)以確實評估工作場所空氣中 ENP 的暴露層度。除了粒徑分佈之外，懸浮 ENP 安全評估的主要不確定性來自於物理化學特性及暴露層度的不確定性。監測 ENP 的一個特別的挑戰為如何從不同來

源的 ENP 分離出到處均存在的背景奈米微粒。

NANODEVICE 的主要目標為利用適用於工作場所的新型、可攜帶式及易於操作的儀器，發展創新概念與可信賴的方法量測工作場所空氣中 ENP 的特性。

NANODEVICE 的另外研究目標為：(1)辨識懸浮 ENP 的相關物理化學特性及尺度，並建立參考物質；(2)探究 ENP 物理化學特性與毒性之間的相關性；(3)分析工作場所空氣中來自於工業製程產生的 ENP；(4)發展在真實及模擬暴露情境下校正及測試新型儀器的方法；(5)透過指引、標準規範及教育來宣傳研究成果以提倡 ENP 的安全使用，並達成 ENP 生產與處理的安全目標，及利用舉辦國際奈米安全論壇的方式以提倡與奈米安全相關的合作。

NANODEVICE 除了可提供 ENP 在物理化學特性與毒性的新資訊外，同時也將發展新的量測儀器評估工作場所空氣中 ENP 暴露的情形。NANODEVICE 也會透過指引、標準規範及教育以提倡 ENP 的安全使用，並達成 ENP 生產與處理的安全目標，及舉辦國際奈米安全論壇以提倡與奈米安全相關的合作。

NanoFATE 的構想為填補阻礙 ENP 的完整環境風險評估的知識及方法缺口。NanoFATE 的願景為評估 ENP 在環境中的宿命及風險，如不易回收再利用的高用量產品：燃料添加物、亮光劑、生活用品及抗菌用品等。為了代表這些產品，NanoFATE 選擇商用 ENP 中的氧化鈰、氧化鋅及銀(由粒徑、表面及核心化學性質而定)等，跟隨它們的產後生命週期，亦即廢棄處理過程到它們的最終宿命及潛在毒性效應，測試現有宿命和風險評估方法的適用性，與找出早期評估 ENP 的改進方法。

NanoFATE 的目標為執行上列所選 ENP 的環境宿命及毒性的系統性研究，共可分為以下九大目標：(1) ENP 的設計、標示及生產；(2) 分析 ENP 與生物及非生物體間的交互作用；(3) 發展在水體和底泥土壤中 ENP 暴露的預測模式；(4) 研究廢水處理過程中 ENP 的宿命和行為；(5) 決定急性及慢性生態毒性；(6) 評估物理化學特性對 ENP 生物可利用度的影響；(7) 定義攝入、內部傳輸及毒性的機制；(8) 發展空間風險評估模式；(9) 增進對 ENP 風險的了解。

NanoFATE 將發展最新技術來符合上述計畫目標的知識基線及要點，NanoFATE 整理如下：(1) 設計及製造標示的 ENP，用於宿命和毒性研究的追蹤；(2) 發展可預測 ENP 在水體和土壤中的可能濃度和狀態的模式；(3) 使用先進的顯微技術和物理分析設備，分析 ENP 和環境與生物體之間的交互作用；(4) 研究廢水處理過程和土壤中 ENP 的宿命和行為；(5) 決定不同性質的 ENP 的慢性毒性，包括與其他應激物(stressors)的共同暴露(如吸收 UV 光和燃燒的衍生污染物)；(6) 建立和模擬廢水、自然水體及土壤中的環境物化特性如何控制 ENP 的參數，如穩定性、土壤–溶液分配、傳輸與轉化(如溶解)等，這些最終均可能影響有機體的生物可利用度；(7) 建立 ENP 攝入、內部傳輸及毒性的機制；(8) 發展在產後生命週期中整合 ENP 的宿命、可利用度、累積性和毒性的風險評估模式，包括提供完整生命週期評估所需的數據；(9) 增進利害相關者對 ENP 風險的了解。

在歐盟奈米安全研究群網站公佈的最新消息及活動訊息

歐盟聯合研究中心(European Commission's Joint Research Centre, JRC)起動第一個

歐洲奈米物質資料庫，其中包括 25 個具有代表性的不同類型奈米參考物質，提供奈米安全評估：用以保護消費者並建立對奈米創新應用與產品的信心。奈米技術是當今最有前途的技術發展之一，透過建立一致的風險評估方式，此資料庫可以促成奈米技術及其產品的成功。標準化的方法和材料都可確保全球測試結果的可比較性，並提供可靠的數據以供奈米物質的政策與法規決策之用。

NanoImpactNet 訓練課程將在斯洛伐克醫學大學於 2011 年 10 月 12 日至 14 日舉行「奈米物質的影響評估：在體內和體外的測試策略」研討會，參加人員主要為從事奈米物質宿命與生命週期、生態毒性、奈米物質的體外和體內毒性、人體暴露和奈米物質的健康危害、危害評估、風險評估與管理、人造奈米物質的影響評估方法和測試策略等相關領域的博士生與年輕學者，研討會的重點將放在奈米醫學議題上。(歐盟 Nano Safety Cluster 網站)

歐盟執行委員會下的 ECHA，正編輯歐洲化學品管理條例(REACH)中及分類標示包裝法中(CLP, Classification, Labeling, and Packaging)的奈米清單，此清單是回應 2009 年歐盟議會決議的要求，詳細的清單可望在 2011 年底前完成並於 2011 年底前公佈，但公告日期可能會延遲。ECHA 已找到 3 個註冊檔案及 14 個 CLP 規定，已將奈米物質是為化學物質。ECHA 並預期將會再找出另外 50-60 個含有奈米物質資訊的 REACH 註冊檔案，並送交至聯合研究中心(Joint Research Centre, JRC)研究如何將而奈米物質資訊加入註冊檔案中(Nanotechnology Law Blog 網站-1)。

歐盟執行委員會下的 ECHA，正編輯歐洲化學品管理條例(REACH)中及分類標示包裝法中(CLP, Classification, Labeling, and Packaging)的奈米清單，此清單是回應 2009 年歐盟議會決議的要求，詳細的清單可望在 2011 年底前完成並於 2011 年底前公佈，但公告日期可能會延遲。ECHA 已找到 3 個註冊檔案及 14 個 CLP 規定，已將奈米物質是為化學物質。ECHA 並預期將會再找出另外 50-60 個含有奈米物質資訊的 REACH 註冊檔案，並送交至聯合研究中心(Joint Research Centre, JRC)研究如何將而奈米物質資訊加入註冊檔案中(Nanotechnology Law Blog 網站-1)。

OECD的贊助計畫-奈米物質貯藏庫(repository)

為支持OECD的贊助計畫(sponsorship programme)和增加奈米物質的科學認知，歐盟執行委員會(EC)的聯合研究中心(JRC, Commission's Joint Research Centre)正式啟動奈米物質貯藏庫，由健康和消費者保護協會(IHCP, Institute for Health and Consumer Protection)主持。該貯藏庫為贊助計畫及一些EU的研究專案提供代表性的二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、二氧化鈰、銀和多壁碳奈米管。貯藏庫的物質都是為各個研究專案而特別製備，目的是使每種奈米物質(NM, nanomaterial)都有一份自己的詳細物化特性的報告。歐盟另外已開發完成和上述貯藏庫有關的一個名為"NANOhub"的資料庫，且已被使用在一些參與贊助計畫的聯盟及部分歐盟研究專案(OECD ENV/JM/MONO (2011)12)。

統一奈米物質的定義

歐洲議會(European Parliament)於2009年4月24日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，當成奈米-特定法令修訂的一部分。此外，歐洲議會呼籲委員會應倡議國際奈米物質一致性定義，並使用在歐洲相關的法律架構上。委員會也邀請新興及新鑑定健康風險科技委員會(Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, SCENIHR)，提出用於法規的奈米物質定義應考慮的要項。

委員會已就"奈米物質"的定義提出委員會的建議版本，第一個草案在去年10-11月已提請社會大眾提供意見，委員會目前根據195個意見，其他國際間新興的或發展中的定義，及歐盟委員會聯合研究中心(JRC, Reference Report of the EC Joint Research Centre)的參考報告及SCENIHR最後的意見，正進一步考慮這個奈米物質定義的議題。

荷蘭環境安全與風險管理理事會(Dutch Environmental Safety and Risk Management Directorate)表達希望 EC 能在召開歐盟新化學品法規、分類與標示權責單位會議(CARACAL, Competent Authorities for REACH and Classification and Labelling)前，儘早提供會員國一個通用的奈米物質定義，同時要求 REACH 的三個奈米物質執行計畫(RIP-oNs, REACH Implementation Projects on Nanomaterials)須在CARACAL會議前實施，並提出奈米風險評估的明確標準(NIA網站)。

含有奈米物質的食品安全控管

根據2011年3月的公開新聞稿，歐洲議會(EP, European Parliament)與歐盟理事會(EU, European Union)，未能達成新興食品條例的修正案的協議，此修正案主要目的是更新1997年版本，以增加含有奈米級原料的食品的管制但是EP和EU對複製動物和其下一代，以及奈米技術的食品標示無法達成共識。2010年7月EP已通過的一項草案規定在有完整的風險研究資料前，禁止食品使用奈米級的原料，及經授權的食品應明確標示含奈米原料的成分。EP在2011年3月的新聞稿中說這項立法協議的失敗意味著「在未來幾年內，食品中的奈米物質將無法受到特別的管制」(Nanotechnology Law Blog網站-4)。

歐洲食品安全局(EFSA, European Food Safety Authority)應EC的要求而準備了應用在食品和飼料的工程奈米物質(engineered nanomaterial, ENM)的風險評估指引文件，並已於2011年5月發表。此指引是第一個將奈米科學及奈米科技應用在食品及飼料上時，可能產生潛在風險的實用指引，包括食品添加劑、酶、調味品、食品接觸材料、新食品、飼料添加物以及殺蟲劑等的風險評估，補充了物質用於食品及飼料在授權時的現有風險評估文件，此指引規定申請者需要提供工程奈米物質的物理及化學特性的額外數據，同時敘述了申請者應採用的毒性測試方法。此指引文件並提出六種不同毒性測試方法的情境，每種情境都有特定的測試方法。EFSA表示奈米物質的風險評估工作正在快速的發展中，因此它們將會持續的審查其風險評估指引並作適度的修改(Nanotechnology Law Blog網站-2)。

由於產業界一直不願意公開新興科技的研究內容而引起社會大眾的撻伐，英國食品

標準署(The Food Standard Agency, FSA)認為蒐集奈米技術發展的資訊十分重要，但以強制的方式進行蒐集並不是最好的方法，因此考慮與食品及包裝廠商簽署機密協議，以要求業者提供適當的一般性奈米科技資料，而不建立累積性的資料庫，以減少產業界對於資料被公開的疑慮(FoodProductionDaily.com 網站)。

BfR 建議奈米銀不應使用於食品和個人日常用品

奈米銀因具抗菌和高比表面積特性已經被使用在各種日常及食品產品中，例如：襪子、絲織品，然而目前奈米銀對人體健康及環境生態的影響仍有疑慮，因此德國風險評估聯邦局(Federal Institute for Risk Assessment, BfR)於 2010 年出刊的第 24 期意見書中建議奈米銀不應添加在食品和個人日常用品中，但很多奈米銀相關的企業對此持反對意見，因此 BfR 乃邀請許多研究學者、科學家及企業和協會代表參與研討會，討論現存的風險和可能的潛在風險，以保障消費者。德國風險評估聯邦局長 Andreas Hensel 博士認為此研討會證實了 BfR 的警告，因為目前沒有足夠的科學研究成果，可佐證奈米銀微粒是安全的。

金屬銀和各種含銀的化合物被使用在化妝品及各式的消費性產品，主要是因為其抗菌作用。BfR 指出，奈米微粒結構上具特殊的物理化學特性，且許多已知的奈米物質具有潛在的毒性反應未被探討，包含奈米銀。由於過去的毒物檢測數據不多，且因未有良好的分析方法，因此毒性測試使用的微粒和劑量的特性資料一直以來仍不足，加上過去對銀膠的研究往往不符合現代毒物學的標準，近期的研究結果指出許多奈米銀未知的影響程度，包括經過食用及吸入的暴露後，肝臟或肺臟組織病理的變化，或特定器官在生理上的特徵參數變化，與可能的毒性。

在現行法令規範中，僅有少數條文明確要求某些產品的成分在上市前和/或想繼續在市場上銷售時，需要提出毒物檢測數據的類型和範圍，以利健康評估，未來殺菌劑產品也將比照審查，提交相關的毒理檢測數據。但對於消費性產品而言，由於企業沒有申報及授權的義務，缺乏企業提供的數據因而難以對含有奈米銀的產品進行健康風險評估。例如對奈米銀粒子的織物及製品釋放奈米銀微粒的資訊不足，銀或抗生素在特定應用環境的衝擊影響不明，體內呼吸道吸收(肺、支氣管)的細節和吸入後體內吸收微粒的分佈(毒物)，對皮膚的影響 (致敏感性、刺激效應)、對生殖毒性、慢性毒性和致癌的可能性，均缺乏科學數據。

若能依法提供個人日常用品和消費產品，並正確、適當的使用，可能就不會有健康風險的疑慮，目前仍缺乏數據足以支持最終的人體安全評估機制和環境的影響，因此 BfR 仍於 2011 年 4 月維持奈米銀不要被廣泛使用在消費性產品上的建議(BfR 網站)。

奈米銀工作團體(SNWG, Silver Nanotechnology Working Group)持不同意見

針對 BfR 在 2011 年 4 月發表關於對消費品中的奈米銀聲明，SNWG 回應表示 2009 年 12 月 BfR 發佈了對消費品的奈米銀使用不利的建議，工業界及其他團體包括 SNWG 要求 BfR 重新思考它的立場，並要求 BfR 在 2011 年 2 月召開研討會(workshop)。SNWG

表示儘管 BfR 保證會重啟討論，卻在 4 月的聲明中重申其原本的意見，忽略研討會上的討論結果。SNWG 強調消費者使用抗菌產品的好處，包含產品有較長的生命週期、免於降解作用和細菌增殖的侵害等，BfR 卻不顧那些支持低風險的多種參考資料，SNWG 反駁 BfR 有關於銀與奈米銀使用的假設，並提出有關 BfR 對奈米銀態度問題，包括 BfR 誤解奈米銀的材質跟歷史，選擇性的危害到中小型企業，及在歐盟立法過程的躁進(Nanotechnology Law Blog 網站-6)。

奈米物質和奈米產品的工作安全指引

荷蘭社會事務與就業部門(The Dutch Ministry of Social Affairs and Employment) 於 2011 年 5 月時發佈雇主及員工對於奈米物質和奈米產品的工作安全指引(Guidance working safely with nanomaterials and nanoproducts, the guide for employers and employees)。該文件提出從事奈米物質及奈米產品作業時，建立一個安全工作環境的指引，並將目標設定在促成工程奈米物質的安全管理工作，而非針對非故意釋放的奈米物質(如柴油廢氣、焊接煙塵)所引起的職業健康風險管理。這些工程奈米物質一旦符合致癌性(carcinogenic)、致突變性(mutagenic)、生殖毒性(reproduction toxic)特性時，就應從嚴管制。對於奈米物質，雇主應確實根據本國與歐盟的有害物質處理法要求，做好風險管理工作，並與員工進行溝通，教導員工良好的工作實務、可能的風險以及所需採取的風險管理措施(Nanowerk 網站)。

三、台灣的奈米科技現行法律規範

經濟部工業局主導

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。

目前提報經濟部奈米標章推行審議會審議結果，已通過奈米產品驗證規範的產品共有 30 項，如表 4.1.1.1 所示；通過申請的奈米標章廠商則共計有 23 家。

表 4.1.1.1 已通過奈米產品驗證規範的產品

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	16	奈米銀抗菌大理石
2	奈米光觸媒抗菌陶瓷面磚	17	奈米銀抗菌襪
3	奈米光觸媒抗菌燈管	18	奈米表面處理防蝕金屬扣件
4	奈米光觸媒抗污陶瓷面磚	19	奈米銀抗菌工業用塑膠容器
5	奈米光觸媒抗圬塗料	20	奈米改質耐磨耗合成皮自行車座墊
6	奈米改質耐磨耗 PU 合成皮革	21	奈米木質用防火塗料
7	奈米改質耐磨耗合成皮革用 PU 樹脂	22	奈米礦物遠紅外線紡織品
8	奈米表面處理抗污衛生陶瓷器	23	奈米鍍膜紫外線防護家飾用紡織品
9	奈米光觸煤空氣靜化燈	24	奈米銀抗菌衣著用紡織品
10	奈米光觸媒空氣清淨濾網	25	奈米礦物抗 UV/IR 衣著用紡織品
11	奈米光觸媒空氣清淨機	26	奈米表面塗裝高耐候鋁型材
12	奈米表面處理抗污金屬隔板	27	奈米光觸媒自我潔淨聚碳酸酯建材
13	奈米銀抗菌家飾用紡織品	28	奈米抗縮耐熱發泡被覆材料
14	奈米表面處理抗油污排油煙機	29	奈米改質瞬間涼感紡織品
15	奈米撥水易潔汽車蠟	30	奈米結構雙疏防污建築塗料

2011 年 6 月 30 日經濟部工業局的「奈米技術產業化推動計畫」下公告三項奈米技術產品相關的草案，草案內容要求一些實驗以驗證產品的安全性，將來尚可考慮產品的勞工作業及環境安全。三個公告敘述如後：

(1) 奈米銀抗菌消費性電子產品外殼驗證規範草案

規範使用含奈米銀的消費性電子產品外殼，而其抗菌功能係以含有奈米銀塗料噴塗、塗抹或其他方式加工處理表面而產生者，且其抗菌功能之效果需具有耐久性，可應用於消費性電子相關產品的外殼，如電子產品之塑膠或金屬硬殼等，除一般測試外並要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗。

(2) 奈米金屬氧化物抗菌木質板驗證規範草案

規範室內場所使用的抗菌木質板，含奈米金屬氧化物塗料噴塗或塗抹等方式加工處理表面，且其抗菌功能效果需具有耐久性，於木質板表面增加一層含有奈米金屬氧化物塗料的薄膜，使具有抗菌功效，抑止細菌於木質地板表面滋生。除一般測試外，並要求進行動物的皮膚刺激性試驗及口服急性毒性試驗。

(3) 奈米光觸媒自我潔淨塗料驗證規範草案

規範含奈米級光觸媒材料(photocatalytic material)的塗料，在光照條件下，具有自我潔淨效能(self-cleaning effect)，且在 300 nm 至 400 nm 紫外線輻射範圍能顯示效果的光觸媒產品，不適用於具透水性、會隱藏水滴的凹凸面等光觸媒製品。建築物牆面維護，

藉由奈米光觸媒塗料塗佈，在表面形成一層具有自我潔淨性能的保護層。當太陽光照射時，光觸媒可以分解表面的污漬，使不易附著；表面的超親水性，下雨時，可將殘存的污漬沖掉，節省清潔人力與資源，並常保建築物外觀的潔淨度。(經濟部工業局: 奈米標章網站)

勞工安全衛生研究所(IOSH)

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則可參閱附錄六(勞工安全衛生研究所網站)。

四、小結

世界主要先進國家的奈米技術 EHS 法規持續有相當的進展。USEPA 持續發佈奈米物質的顯著新使用規則(SNUR)，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。此外，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；US NIOSH 建議暴露於奈米碳管和奈米纖維的 RELs 及對二氧化鈦提出暴露建議限值(RELs)。

絕大多數的奈米物質已經受到歐盟的 REACH 規範，歐盟執行委員會承諾將在 2011 年年底之前完成歐盟條例的審查，並根據更新的科學資訊評估現行條款是否需要修訂，對奈米物質的定義和地位也持續研究中；ECHA 則在整理 REACH 資料庫及 CLP 的奈米物質清單，詳細的清單可望在 2011 年底完成並發佈。德國 BfR 提出建議奈米銀不應添加在消費性產品上，SNWG 則持不同意見。

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。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。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 OECD 的指引現況(2010-2011)

OECD 的 WPMN 設立於 2006 年，並於 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。

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。這14個代表性的奈米物質均為以上市或即將上市的奈米物質，可當成支持奈米物質測量、毒性及風險評估的參考物質 (ENV/JM/MONO(2008)13/REV)。制定測試終點項目表的目的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徵、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，無關乎現行法規有關的資料庫，純以探索性及科學性為出發點，並將根據測試結果作細部修正。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的測試方法，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。第二期不必然需在第一期完成之後，也不必然是由參與第一期之國家持續來進行(ENV/JM/MONO(2009)20/REV, 2009)。

對代表性工程奈米物質而言，必須強調的是，它們是被WPMN視實際條件所選出的，故不必然會一直維持在優先名單上。選擇的依據主要是該物質是否已商品化或接近商品化，其他條件尚包括產量的規模等。由於奈米科技的快速發展，名單反映出的其實只是在特定時間內對該奈米物質的即時快照(snapshot in time)而已，隨時會有異動的可能。因此，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，如表4.1.2.1所示，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)。

由OECD公佈之資料中說明，基於對工程奈米物質的使用與生產的現況知識，工程奈米物質工作小組於第七次工程奈米物質工作小組工作會議做出移除聚苯乙烯與碳黑的決定(ENV/JM/MONO(2010)46)，然而，對照OECD公佈之會議紀錄，並未對此有特別之說明，惟加拿大在例行報告中提及，該國目前持續對8種奈米物質依據該國之環保法規(Canadian Environmental Protection Act, CEPA, 1999)進行優先篩選(ENV/JM/MONO(2010)42)。進一步了解發現，加拿大在今年一月份公佈了有關碳黑的優先篩選的結果報告初稿(Draft Screening Assessment for the Challenge—Carbon Black, 2011)，報告的結論是：碳黑進入環境中的量或濃度不會對環境或生物多樣性造成立即或長期的危害。這類最新的風險評估資訊的揭露，提供了OECD更多的判斷依據，或許是促使OECD做出移除碳黑等奈米物質決定的原因之一。

第一期測試終點項目於2007年提出後(ENV/JM/MONO(2008)13/REV, 2008)，於2009年進行細部修正(ENV/JM/MONO(2009)20/REV, 2009)，再於2010年重新修定，主要在環境宿命中刪除兩項，環境毒理中新增一項，詳細項目如下(ENV/JM/MONO(2010)46, 2010)：

1. 奈米物質資訊/識別 (Nanomaterial Information/Identification)
   (1) 奈米物質名稱 (Nanomaterial name)
   (2) CAS號碼 (CAS Number)
   (3) 結構式/分子結構 (Structural formula/molecular structure)

表 4.1.2.1 OECD 代表性工程奈米物質最新修正對照表。

	2008 年最初版	2010 年修訂版	備註
1	富勒烯 (Fullerenes (C_{60})*)	富勒烯 (Fullerenes (C_{60})*)	
2	單壁奈米碳管 (SWCNTs, Single-walled carbon nanotubes)	單壁奈米碳管 (SWCNTs, Single-walled carbon nanotubes)	
3	多壁奈米碳管 (MWCNTs, Multi-walled carbon nanotubes)	多壁奈米碳管 (MWCNTs, Multi-walled carbon nanotubes)	
4	銀奈米微粒 (Silver nanoparticles)	銀奈米微粒 (Silver nanoparticles)	
5	鐵奈米微粒 (Iron nanoparticles)	奈米鐵微粒 (Iron nanoparticles)	
6	碳黑 (Carbon black)		刪除
7	二氧化鈦 (Titanium dioxide)	二氧化鈦 (Titanium dioxide)	
8	氧化鋁 (Aluminium oxide)	氧化鋁 (Aluminium oxide)	
9	氧化鈰 (Cerium oxide)	氧化鈰 (Cerium oxide)	
10	氧化鋅 (Zinc oxide)	氧化鋅 (Zinc oxide)	
11	二氧化矽 (Silicon dioxide)	二氧化矽 (Silicon dioxide)	
12	聚苯乙烯 (Polystyrene)		刪除
13	樹狀聚合物 (Dendrimers)	樹狀聚合物 (Dendrimers)	
14	奈米黏土 (Nanoclays)	奈米黏土 (Nanoclays)	
15		奈米金微粒 (Gold nanoparticles)	新增

* OECD 在此的意義是指"C_{60} could be broadened to other fullerenes as well as chemically modified varieties of C_{60}".

(4) 測試奈米物質組成(含純度、已知不純物及添加物) (Composition of nanomaterial being tested including degree of purity, known impurities or additives)

(5) 基本形貌 (Basic morphology)

(6) 表面化學描述(如塗層或修飾) (Description of surface chemistry, e.g. coating or modification)

(7) 主要商業用途 (Major commercial uses)

(8) 已知觸媒特性 (Known catalytic activity)

(9) 生產方法(如沉澱法及氣相法) (Method of production, e.g. precipitation, gas phase)

2. 物理化學特性及材料特性 (Physical-Chemical Properties and Material Characterization)

(1) 團聚/聚合 (Agglomeration/aggregation)

(2) 水溶性/ (Water solubility/Dispersibility)

(3) 結晶相 (Crystalline phase)

(4) 揚塵性 (Dustiness)

(5) 結晶大小 (Crystallite size)

(6) 代表性 TEM 照片 (Representative TEM pictures)

(7) 微粒粒徑分佈-乾基或相關基質(Particle size distribution-dry and in relevant media)

(8) 比表面積 (Specific surface area)

(9) 界達電位(表面電荷) (Zeta potential (surface charge))

(10) 表面化學(視需要而作測試) (Surface chemistry (where appropriate))

(11) 光催化特性 (Photocatalytic activity)

(12) 倒入密度 (Pour density)

(13) 孔隙率 (Porosity)

(14) 辛醇–水分配係數(若有關聯時) (Octanol–water partition coefficient, where relevant)

(15) 氧化還原電位 (Redox potential)

(16) 形成自由基潛勢 (Radical formation potential)

(17) 其他相關資訊 (Other relevant information (where available))

3. 環境宿命 (Environmental Fate)

(1) 水中分散穩定度 (Dispersion stability in water)

(2) 生物降解性 (Biotic degradability)

- 可生物分解性 (Ready biodegradability)
- 可生物降解性 (Inherent biodegradability)
- 表面水中終端降解模擬測試 (Simulation testing on ultimate degradation in surface water)
- 土壤模擬測試 (Soil simulation testing)
- 沉積物模擬測試 (Sediment simulation testing)
- 污泥處理模擬測試 (Sewage treatment simulation testing)
- 污泥消化對有機化合物的厭氧生物降解能力(Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds in Digested Sludge)（刪除）

(3) 降解產物分析 (Identification of degradation products)

(4) 降解產物近一步測試(若有需要時) (Further testing of degradation products as required)

(5) 非生物降解及宿命 (Abiotic degradability and fate)

● 表面修飾的奈米物質的水解 (Hydrolysis, for surface modified nanomaterials) （刪除）

(6) 吸附–脫附 (Adsorption–desorption)

(7) 土壤或沉積物的吸附 (Adsorption to soil or sediment)

(8) 生物累積潛勢 (Bioaccumulation potential)

(9) 其他相關資訊 (Other relevant information (when available))

4. 環境毒性 (Environmental Toxicology)

(1) 對遠洋生物(長期/短期)效應 (Effects on pelagic species (short term/long term))

(2) 對底泥生物(長期/短期)效應 (Effects on sediment species (short term/long term))

(3) 對土壤生物(長期/短期)效應 (Effects on soil species (short term/long term))

(4) 對陸生生物的效應 (Effects on terrestrial species)

(5) 對微生物的效應 (Effects on microorganisms)

(6) 對生活污水處理廠之活性污泥的效應(Effects on activated sludge at WWTP) (新增)

(7) 其他相關資訊 (Other relevant information (when available))

5. 哺乳類動物的毒性 (Mammalian Toxicology)

(1) 藥物動力學(ADME, 吸收、分配、新陳代謝及排泄) (Pharmacokinetics (ADME))

(2) 急毒性(Acute toxicity)

(3) 重覆劑量毒性 (Repeated dose toxicity)

若有下列資料，請提供：

(4) 長期毒性 (Chronic toxicity)

(5) 生育毒性 (Reproductive toxicity)

(6) 發育毒性 (Developmental toxicity)

(7) 基因毒性 (Genetic toxicity)

(8) 人體暴露的歷程 (Experience with human exposure)

(9) 其他相關測試數據 (Other relevant test data)

6. 物質安全 (Material Safety)

若有下列資料時，請提供：

(1) 燃燒性 (Flammability)

(2) 爆炸性 (Explosivity)

(3) 不相容性 (Incompatibility)

上述有關工程奈米材料測試終點的項目修正變動不大，僅在環境宿命(Environmental Fate)項下第二點：(2) 生物降解性 (Biotic degradability)中，刪除"污泥消化對有機化合物的厭氧生物降解能力"，及第十點：(10)非生物降解及宿命 (Abiotic degradability and fate)中，刪除"表面修飾的奈米物質的水解"等部分，另外，在環境毒性項目中新增第六點"對生活污水處理廠之活性污泥的效應"。整體而言，工程奈米物質工作小組(WPMN)在過去一年已召開了第八次工程奈米物質工作小組工作會議(Tour de Table)(ENV/JM/MONO(2011)12)，除了各國在奈米科技研發既定的政策與規劃下所支持的例行性研究成果外，主要以確認第一期工作完成，可進入第二期之規劃為較重要之宣布(ENV/JM/MONO(2010)46, 2010)，預期在 2012 年有關工程奈米材料測試終點的評估報告草稿將會被公佈。

另外，OECD 也發表了他們的第一本有關奈米技術與全球水議題的報告書(OECD, 2011)，這本名為" Report on Fostering Nanotechnology to Address Global Challenges: Water"表達了 OECD 正面看待奈米技術對解決全球水資源議題與乾淨飲水的期待。該報告提出有關奈米技術應用於提供乾淨飲水的重要挑戰，包括：環境、健康、安全(EHS)議題，牽涉到奈米技術的環境與健康風險、技術由學術研究轉移至工業應用、跨領域的溝通、因應奈米技術的系統建立如相關之基礎建設、智慧財產權的保護、調適與經濟可行性的挑戰等等(OECD, 2011)。

小結

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，並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，可能的話將來也可以考慮參與國內可以主導的贊助研究計畫。

4.1.3 奈米物質對環境和健康的影響

近年來，由於奈米技術的蓬勃發展，因此開啟了各種領域之應用，而在奈米微粒常應用之領域包含: (1)健康及生命科學，(2)化學品，(3)能源、通訊、資訊科技、交通及環境，(4)建築、生活用品、國防、安全、航空、個人保健、食品及紡織等。根據美國國家科學基金會評估到2015年全球經濟影響將有一兆美元，2百萬員工將在奈米科技相關領域工作(http:// www.nsf.gov/news/news _summ.jsp?cntn_id=112234)，由此可知，奈米科技在未來將是十分熱門之產業。

近年來奈米材料可能引發的健康及環境危害也引發大家的關注。與奈米微粒毒性有關的因子包括成分、粒徑、表面積、形狀及表面特性與活性等。奈米微粒又稱為超細微粒子(ultrafine particle)，它們是粒徑小於 100 奈米(nanometer, nm)的粒子。由於粒子極小，相較於大粒徑的粒子，其單位重量的表面積變得較大，也因此擁有較多的表面分子。以 30nm 的奈米微粒為例，其約有 10%的分子分佈於微粒表面，而 3nm 的奈米微粒卻有高達 50%的分子分佈於微粒表面。所以，奈米微粒愈小，總表面積愈大，位於表面的

分子愈多，這些表面分子可能是極佳的化學反應助劑，因此奈米微粒有極強的表面活性及反應性(Oberdörster et al., 2005)。奈米微粒進入肺部後容易沉降於細支氣管末梢及肺泡區，但巨噬細胞卻不能有效清除這既小又數目多的奈米微粒(Donaldson et al., 1998)。奈米微粒與肺部上皮細胞接觸後，可經由胞飲作用進入上皮細胞內，再移行至組織間質；其亦可經由上皮細胞間的緊密連結構造(tight junction)進入組織間質。而這些位於肺間質的奈米微粒可繼續移行至淋巴管、血管或其他組織(Donaldson et al., 1998; Stearns et al., 2001; Oberdörster et al., 2005)

世界各國已針對奈米物質的風險、暴露、環境宿命與傳輸、評論、應用、政策報告等不同領域，廣泛進行研究。美國 ICON 資料庫收集了近年來關於奈米科技在環境、健康與安全方面文獻(ICON 網站)，經由nano-EHS Virtual Journal 統計分析得知，從2005到2011 年7月全球同儕審查的EHS總論文數3957篇，其中關於奈米物質的暴露論文453篇，危害論文2393篇，環境宿命與傳輸416篇、評論219篇、應用454篇、政策報告22篇。由圖4.1.3.1和圖4.1.3.2中可知危害相關論文比其他論文多很多，占總論文數60%，其次為暴露的11%及應用11%。因此目前EHS的研究還是以危害方面的研究為主，且以體外研究論文占的比例最高，且逐年增加。近年來Nowack et al. (2011) 回顧奈米銀膠的使用狀況，環境流佈，健康影響、銀膠的立法過程並提出奈米銀管制的意見，Georgios et al. (2010)釐清奈米銀微粒或溶出的銀離子對細菌毒性的影響，美國勞工安全衛生研究所已針對奈米碳管及奈米碳纖維中的元素碳的REL訂為7 $\mu g/m^3$(NIOSH, 2010)，Som et al. (2011) 針對運用在紡織產品以及外牆壁塗層的奈米物質進行環境及健康效應的比較，包含了奈米銀、奈米二氧化鈦、奈米氧化鋁、奈米氧化鋅、奈米二氧化矽、奈米碳管、碳黑等物質。本文延續去年對奈米物質的毒性回顧報告(蔡, 2009; 蔡, 2010)，整理奈米銀、奈米碳管及奈米氧化鋅對於環境及健康的可能造成影響，並比較各奈米物質的影響程度。

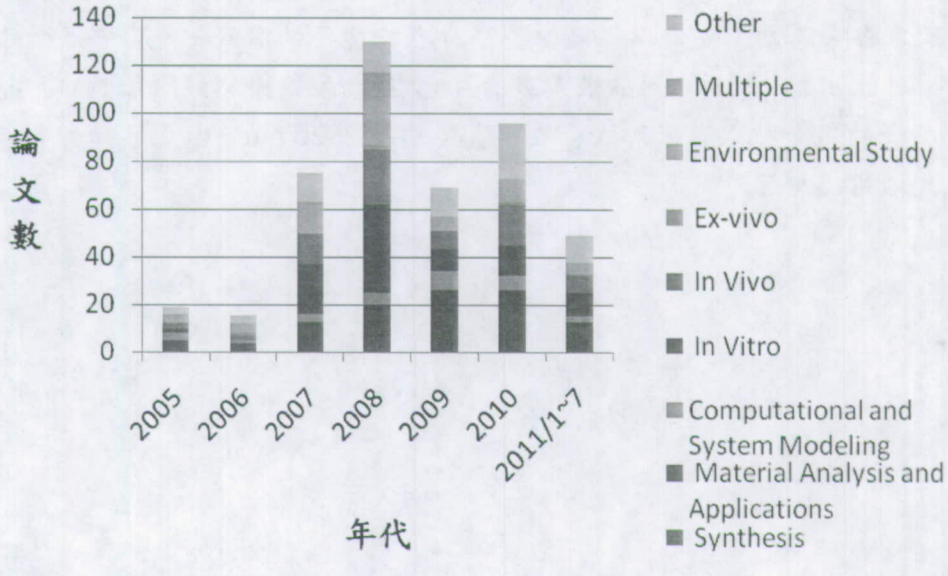


圖 4.1.3.1 ICON nano-EHS Virtual Journal 資料庫中暴露相關論文發表數統計圖。

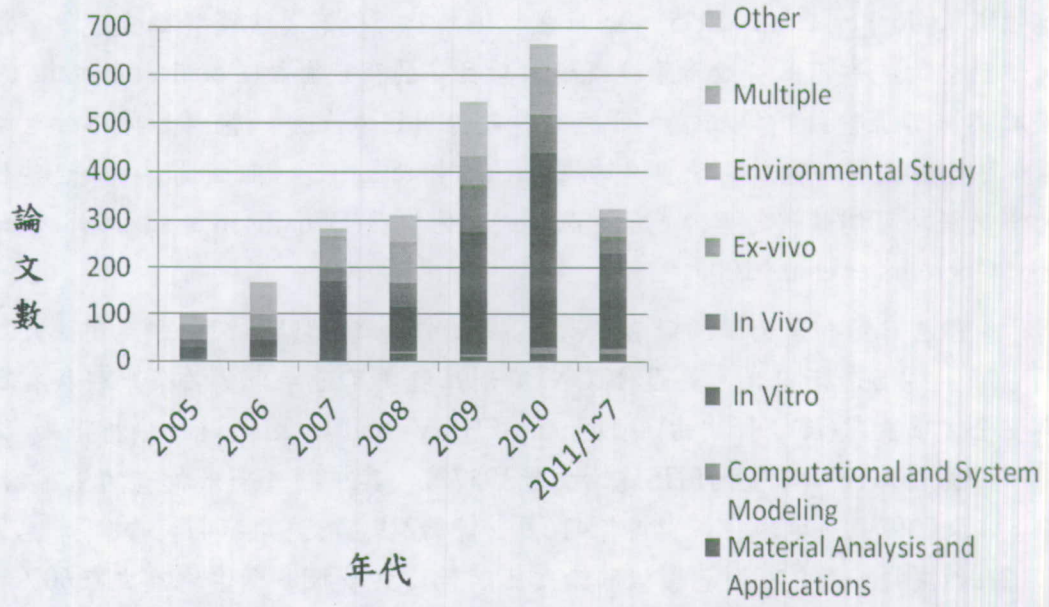


圖 4.1.3.2 ICON nano-EHS Virtual Journal 資料庫中危害相關論文發表數統計圖。

一、奈米微粒對於環境和健康的影響

奈米銀微粒

Nowack et al. (2011) 的分析指出，在美國奈米銀以銀膠形式使用有 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，而應用於未宣稱添加了奈米銀的除藻劑、水過濾器、抗菌添加劑等產品中。圖 4.1.3.3 顯示了不同銀殺菌劑中所含銀量以及銀釋出量的關係圖，由圖中發現以硝酸銀的銀離子釋出量最多，硫化銀最低。根據統計全球每年所生產與使用的奈米銀約有 320 噸(Gottschalk et al., 2010)。銀殺菌劑通常是應用在塑膠以及紡織品上，而且這些銀有效的嵌入在聚合物的基質中。自 1954 年開始，銀除藻劑和消毒劑已在美國 EPA 的 FIFRA 登記成殺菌劑的一種。奈米銀膠除藻劑主要是以銀微粒型態存在於穩定的溶液中，其中銀微粒尺寸小於 100 nm。Nowack et al. (2011) 列舉很多市售且已在 EPA 註冊的銀除藻劑，發現使用 TEM 測量其中所含的銀微粒以奈米形式存在，直徑約為 2~20 nm，由此可知，奈米銀已經廣泛運用在生活用品中了。

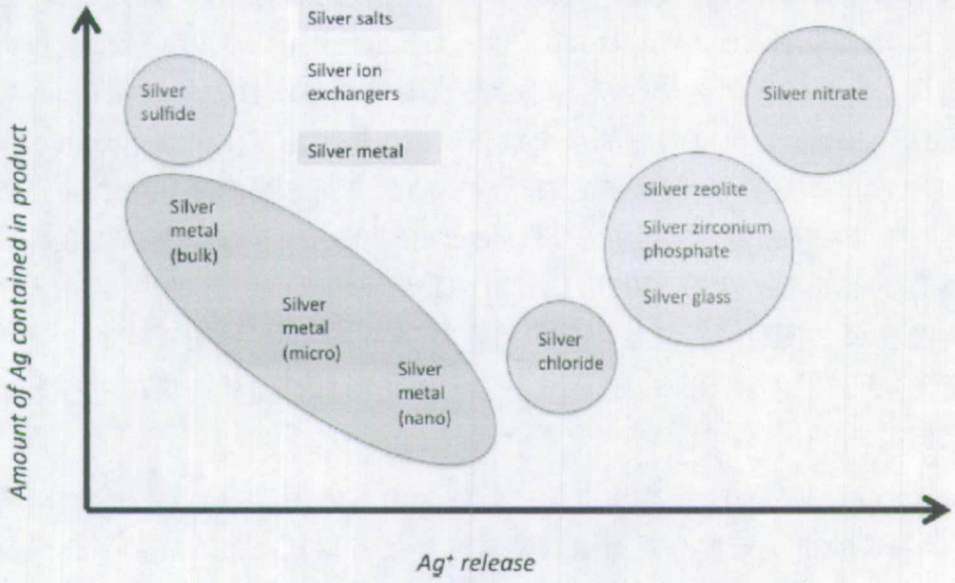


圖 4.1.3.3 不同銀殺菌劑中所含銀量以及銀離子釋出量之關係(Nowack et al., 2011)

奈米銀因為其高穩定性及具抑制細菌生長的能力，被廣泛運用在醫療產品及醫療器材上，但不可避免的，奈米銀的細胞毒性研究也陸續的被報導出來 (Hussain et al., 2005; Braydich-Stolle et al., 2005)。當銀在人體內的含量過高時，會使皮膚呈現藍灰色，此症狀為銀質沈著症。銀的毒性很低，銀質沈著症以外的人體毒性在很高的濃度下才會得到(老鼠的半致死口服劑量為1600 mg/kg/d)。Gaul and Staud. (1935) 列出43個銀質沈著症案例中，有63%是由醫藥上使用的銀膠(Collargol或Argyrol)所引起，其他則是由氯化銀或碘化銀所引起的。Hill and Pillsbury. (1939) 收集現有針對銀及奈米銀膠病理學的相關文獻並以銀質沈著症發生的閾值推導暴露極限值: 人體一生中的攝入閾值為0.9克。目前飲用水的標準為100 g/L，即是根據此閾值訂出的，此值包含奈米尺寸的銀。銀對於人類和哺乳動物而言，半致死劑量為500~5000毫克/公斤(Wijnhoven et al., 2009)，很多水中生物對於銀的敏感性比哺乳類和人類高很多個數量級，某些水中生物的致死濃度為1-5 μg/L。

有些文獻指出奈米銀吸入人體內後會進入人體各部位(Takenaka et al., 2001)。體外的實驗結果顯示奈米銀會影響粒線體 (Hsin et al., 2008; Hussain et al., 2005) 或造成DNA損傷(AshaRani et al., 2009)。奈米銀可能會到達平常不會受到自由離子影響的組織和細胞中，因此奈米銀也可能會和其他任何高溶解度奈米微粒一樣產生特別風險(Limbach et al., 2007)。美國工業衛生師協會針對金屬銀以及可溶性銀化合物提出的閾值分別為0.1 mg/ m^3和0.01 mg/ m^3。

銀在環境中可能造成的影響也受到大眾的關注。若銀以離子形式存在時，對於微生物而言銀是其中最具有毒性的金屬之一(Wijnhoven et al., 2009)。經由控制奈米銀溶出銀離子的仔細研究，學者指出大多數的效應是由於銀離子的釋出所造成 (Navarro et al., 2008)。然而最近其他學者發現暴露在實際環境下奈米銀會迅速轉變成硫化銀，此型態的銀不會對污水處理廠造成衝擊且毒性比銀離子低(Choi et al., 2009; Kim et al., 2010; Luther and Rickard, 2005)，因此在實際環境下的奈米銀風險評估時，分析銀的成分考慮

銀與其他物種鈍化反應十分重要(Nowack, 2010)。在清洗含奈米物質的衣物時可能會釋出溶解銀和銀微粒 (Benn and Westerhoff, 2008; Geranio et al., 2009)，釋出量與奈米銀如何添加在纖維上十分有關，學者發現大部分釋出的銀主要為粒徑超過 450 nm 的較大顆粒。銀微粒也可在外牆塗層中的沖洗水中被偵測到，此途徑可能是奈米銀進入水體的重要來源(Kaegi et al., 2010)。目前奈米銀在環境中的行為尚未受到重視，主要是因為超過90%的奈米銀可以在污水處理廠中除去(Tiede et al., 2010)，且模擬奈米銀在處理過的廢水中的預期濃度也不高，在 30-130 ng/L 之間 (Gottschalk et al., 2009)。另外，學者的研究發現在美國表水中預期的奈米銀濃度範圍為 0.09-0.43 ng/L，而在歐洲水體中模擬出的總銀濃度為 40-320 ng/L (Blaser et al., 2008)，因此可以預期的是環境中奈米銀在總銀中所佔的比例很低。

Nowack et al. (2011) 的結論指出，若執法者忽略過去累積的科學知識以及立法過程，僅因奈米字眼的出現而宣告奈米銀為具有未知性質以及必然有害的新化學物質是個錯誤的決定。

原核生物與奈米銀交互作用產生之結果與奈米銀的大小、形狀有關，小於10 nm 和不規則的奈米銀微粒容易被微生物吸收，進而影響細胞活性(Choi et al., 2008; Choi and Hu, 2008; Morones et al., 2005; Shrivastava et al., 2007; Sondi and Salopek-Sondi, 2004)，其他的形狀和大小對於原核生物的傷害較小。團粒的大小可能是不同學者觀察到不同毒性的主因。不規則奈米銀有一個非常高比例{111}晶面做為基面(Morones et al., 2005; Pal et al., 2007)，和其他圓形和桿狀的奈米銀相比之下具有較大之活性。學者發現10 nm奈米銀比其他大尺寸的奈米銀更易於魚鰓附著並累積在魚肝中(Bar-Ilan et al., 2009; Scown et al., 2010)。

溶解度為奈米銀的重要物化特性之一。在氧化條件下，奈米銀會形成化學吸附性的銀離子，並慢慢的釋出少量銀離子至溶液中(Henglein, 1993; Henglein, 1998； Hwang et al., 2008; Lok et al., 2007; Miao et al., 2009; Navarro et al., 2008b)。顆粒的溶解度會影響奈米銀顆粒或溶出銀離子所造成的潛在效應。研究指出，奈米銀在水溶液中的溶解度很低，一般來說小於2%，此濃度明顯低於會造成效應所需的濃度值 (Fabrega et al., 2009a; Griffitt et al., 2008; Navarro et al., 2008a,b)。然而，有些研究推測奈米微粒溶解度會因有機物和奈米微粒的接觸而增加，結果使溶解度高於2%(Fabrega et al., 2009a; Lok et al., 2006; Lok et al., 2007; Navarro et al., 2008b)。

為了要釐清毒性是由奈米銀微粒或是其溶出的銀離子所造成，Georgios et al. (2010)將奈米銀固定在奈米二氧化矽微粒的結構上，並改變銀微粒之大小及含量進行奈米銀對於革蘭式陰性大腸桿菌的抗菌活性實驗。實驗中 Ag/SiO_2 微粒的特性藉由 STEM、EDX 光譜、X 光繞射分析得知；銀的表面積藉由氧氣化學吸附(O_2 chemisorption)分析；而溶解銀所占的比例由量測銀離子濃度和銀微粒的含量得知。為了區別銀離子或奈米銀微粒的毒性，Georgios et al. (2010)利用在有無 Ag/SiO_2 微粒的情況下，監測大腸桿菌的成長而得知。大腸菌成長係藉由監測已被轉殖成綠色螢光蛋白的大腸桿菌在 37°C 下所發出的螢光強度來得知。螢光強度與大腸菌數目相關，初始螢光強度對應的大腸菌數目大約是 10^7 CFU/mL。此研究的實驗結果指出，低銀含量的奈米銀(< 10 wt%)，在水溶液中

大多以離子態存在，如含6%銀的Ag/SiO_2微粒，有50%為銀離子的形式存在，與Gunawan et al. (2009)的結果相似。在使用粒徑較小的奈米銀時，也同樣發現高的銀釋出量及離子濃度。高銀含量(大於 95 wt%)的 Ag/SiO_2 複合粒子，其奈米銀顆粒較大，暴露的銀表面積較低，在溶液中釋出的銀離子較少。此結果與文獻(Fabrega et al., 2009; Laban et al., 2010)相符：當大顆粒(大於 50 nm)的奈米銀藉由超音波分散於水中時，所釋出的銀離子濃度較低。圖 4.1.3.4 為在 37℃下，大腸桿菌在不同的銀含量(x%)的 Ag/SiO_2 上(x = 0-50 wt%)的生長狀況，由圖中可發現 x 越高，對於大腸桿菌的抑制效果越差。對於低銀含量(x%)的 Ag/SiO_2 ，主要是以 4 nm 為主，且大量溶解的銀離子主導了奈米銀的毒性，所以微粒本身無法對大腸桿菌產生毒性，銀離子本身主導了抗菌活性。此結果與文獻 Navarro et al. (2008); Miao et al. (2009) 所報告的從奈米銀表面釋出銀離子的抗菌機制是一致的。

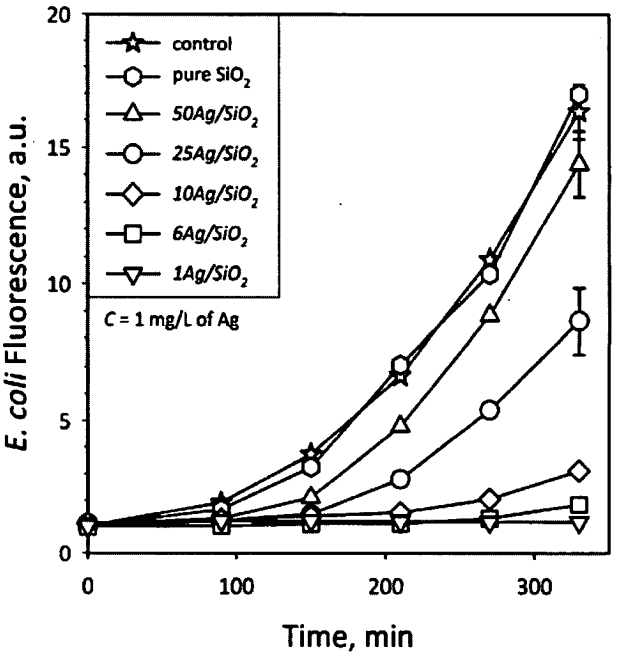


圖 4.1.3.4 為大腸菌在37℃下，不同的 xAg/SiO_2 (x = 0-50 wt%)的生長狀況。(Georgios et al., 2010)。

如圖4.1.3.5所示，奈米銀抗菌活性與銀粒徑大小十分相關。當奈米銀粒徑較小，會釋出大量銀離子，使得抗菌活性主要來自於銀離子而非奈米銀微粒(圖4.1.3.5，黃色區I)。對於較小奈米銀有如此高的釋放速率可能來自於微粒表面曲率的增加提高了表面質傳速率(Kelvin effect)和/或表面氧化層的生成(Hannamann et at., 2006)。然而，較大的奈米銀微粒(平均粒徑大於10 nm)所釋出的銀離子較少，微粒本身亦會影響奈米抗菌活性(圖4.1.3.5，藍色區II)。以上的研究結果解釋了為何先前的研究有不同的結論，過去有學者認為奈米銀的毒性主要來自於銀離子(Navarro et al., 2008; Miao et al., 2009) 也有其他的學者認為銀微粒才是銀毒性的主因(Fabrega et al., 2009; Laban et al., 2010; Kawata et al., 2009)。

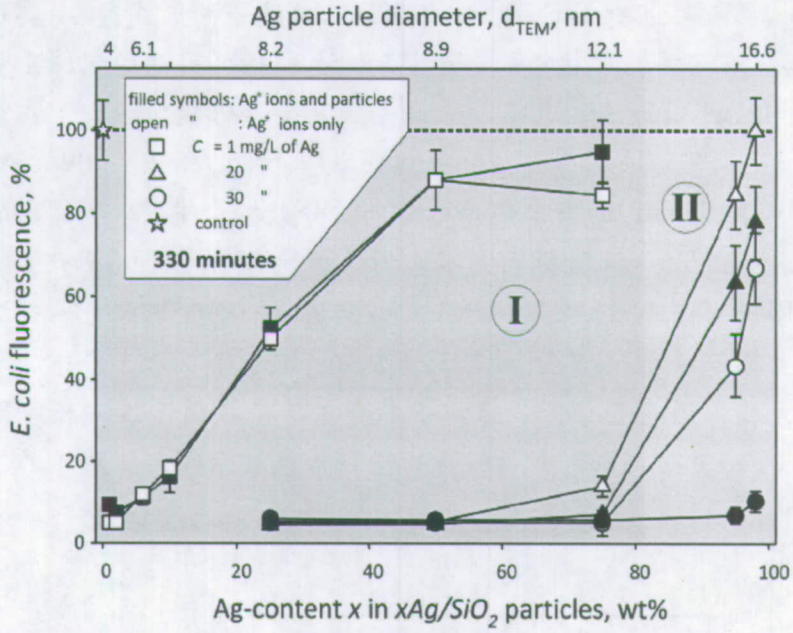


圖 4.1.3.5 大腸菌在不同 wt%奈米銀條件下經過 30 分鐘後的存活率(Georgios et al., 2010)

奈米碳管

奈米碳管(CNT)由於其獨特性，在眾多的工程奈米材料中受到相當的注目，但生產過程中的安全性令人關注。吸入奈米碳管會對人體產生不良影響，且微粒的大小會影響奈米碳管轉移路徑及停留時間。而在不同工作環境下產生的奈米碳管，其形狀、大小、表面特性等皆不相同；即使特性相同，碳管於人體的作用位置也未必相似。

根據物質流模式顯示，目前環境中所含奈米碳管(CNT)的濃度相當低，只有在 0.003-0.02 ng/L 之間 (Gottschalk et al., 2009)，主要因使用 CNT 做為原料的產品的 CNT 逸散量很少，如聚合物、電子產品等。然而此濃度數據可能會因新的 CNT 應用而有所改變，如 CNT 在紡織品的運用。由於 CNT 對水中有機體的毒性相對較低(產生影響的濃度為幾 mg/L)，因此目前 CNT 不會對環境產生影響(Asharani et al., 2008; Handy et al., 2008)。將 CNT 官能基化可使毒性降低，但至今為止此方面的研究較少(Klaper et al., 2009)。雖然 CNT 普遍被認為具生物持久性，但最近 Kagan's 團隊的研究顯示，CNT 可被山葵過氧化氫酵素(horseradish peroxidase, HRP) (Allen et al., 2008)或嗜中性骨髓過氧化酶降解(neutrophil myeloperoxidase) (Kagan et al., 2010)。文獻上 CNT 的環境行為研究得很透徹，尤其針對一般的反應(Ju-Nam and Lead, 2008)，然而和環境相關濃度及條件下的研究卻相當缺乏，這是因為未官能基化的 CNT 會很快形成團聚而於水體中沉降的緣故。目前有很多研究探討在何種情況下可在自然環境中產生穩定的 CNT 懸浮液。天然有機物能有效的將 CNT 捕捉在溶液中(Chen et al., 2010; Hyung et al., 2007)。在垃圾焚化的過程中，當溫度高於 850 °C 且氧氣濃度達 21%時，空氣中的純 CNT 可能可以被破壞(Koehler et al., 2008)。Sobek and Bucheli. (2009)的研究指出，14 種不同的 CNT 在溫度達 600 °C 時皆可完全氧化，穩定性比柴油碳煙差。因此含奈米碳管微粒的廢棄物以焚化方式處理是可行的。

過去的研究文獻顯示奈米碳管及奈米碳纖維具有異常的動物及細胞毒性，因此，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 μg/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，因為在 REL 以下時人體肺部仍會有不良的健康影響(NIOSH, 2010)。早期的體外研究認為單壁奈米碳管(SWCNT)對細胞造成的毒性是由於製程時所用的觸媒(鐵離子)(Shvedova et al., 2003)。後續的學者以咽喉吸入法的動物實驗發現，去除鐵離子純化後的 SWCNT 不僅造成肺炎亦會加速肺部纖維化，此證實鐵觸媒微粒並不是造成健康危害的影響因子(Lam et al., 2004；Shvedova et al., 2005)，而是 SWCNTs 微粒造成。Lam et al. (2004) 及 Warheit et al. (2004)的研究團隊以氣管注射法做鼠類試驗，評估 SWCNT 的暴露效應，並界定潛在毒性的範圍，然而 SWCNT 的分散性在整個暴露途徑中並不理想。Warheit et al. (2004) 的動物試驗指出，有 15%的死亡率是由於 SWCNT 所形成的團簇阻塞氣管所致。Sato et al. (2005) 研究 CNTs 因其長度不同所造成的生物差異，試驗樣本的平均長度為 220 nm 和 825 nm 的 MWCNTs。結果顯示兩種 MWCNTs 皆會誘發巨噬細胞產生腫瘤壞死因子(TNF-a)，CNTs 的長度越長越容易交纏在一起，而長度越長的 CNTs 產生的發炎情況也越嚴重，因為長度較短的 CNTs 較易被巨噬細胞吞噬。Bai et al. (2007)研究 MWCNTs 因粒徑及劑量不同所產生的毒性效應(10-100 nm)，結果發現 MWCNTs 粒徑越大所誘發出的細胞毒性就越嚴重。日本國立醫藥品食品衛生研究所生物安全研究中心在 2008 年發表 MWCNT 動物實驗研究(Takagi et al., 2008)，結果顯示在小鼠腹腔裡灌注 MWCNT 或是石綿纖維，均能形成間皮瘤，甚至致死。Takagi et al. (2008)將 57 隻小鼠分 3 群，分別灌注 MWCNT、crocidolite(為一種藍色石綿)或是 fullerene (3 mg/隻)，結果顯示因為間皮瘤而致死的發生率分別為 14/16 (MWCNT)、14/18 (crocidolite)以及 0 (fullerene)，顯示 MWCNT 及 crocidolite 的毒性最強。英國愛丁堡大學炎症研究中心亦發表小鼠腹腔灌注實驗研究(Poland et al., 2008)，其成果首次證實「長型的 MWCNT」在小鼠腹腔，能形成和小鼠腹腔注入「長型的石綿纖維」時相同的疾病。纖維對人體的毒害，源自其極薄的厚度(<5 μm，能進入肺)、其長度太長(>15 μm 時無法被肺部巨噬細胞吞噬，即無法自肺部移除)以及其生物持久性(在肺部難溶解)。Fujitani et al. (2009) 指出不管是吸入或於氣管內注入 MWCNTs 微粒，其對健康所造成的不良影響皆取決於其纖維長度。

目前進行動物毒性實驗所遇到的障礙主要是無法穩定及連續產生均勻的奈米碳管微粒。因此，如何產生出分散性佳且具代表性的奈米碳管，使所得到的結果具有意義為目前學者積極努力的目標。表 4.1.3.1 收集了近期學者用於連續產生代表性的奈米碳管微粒的方法，SMPS 和 APS 用於測量微粒的粒徑分佈、TEM 和 SEM 用於觀察粒徑形貌。Baron et al. (2008) 所設計的儀器能連續製造奈米碳管供動物實驗的呼吸毒性(5 mg/m^3，1-week)。Jennerjohn et al. (2010) 以電器噴霧法製造奈米碳管，所得碳管分散性佳且濃度(180 μg/m^3)與工作環境暴露濃度接近，有助於評估人體暴露於相關濃度後所產生之影響。

表 4.1.3.1 使用不同方法製作奈米碳管微粒

文獻	物質	產生方法	濃度	數目中間粒徑	備註
Klanwan et al. (2010)	單壁奈米碳管 (SWCNTs)	常壓脈衝雷射剝蝕法 (AP-PLA)	10^6 #/cc 10 mg/m^3	100~200 nm	SMPS
Jennerjohn et al. (2010)	奈米碳管	電器噴霧	180 μg/m^3	40~90 nm	SMPS
Baron et al. (2008)	單壁奈米碳管 (SWCNTs)	進料、研磨、分離	5~25 mg/m^3	500 nm 4 μm	SMPS APS
Lee et al. (2010)	多壁奈米碳管 (MWCNTs)	霧化(針對MWCNT溶液)和震動(針對MWCNT粉末)	溶液：純度 85% (0.1、1.0 wt%) 粉末：純度 85%、95%	溶液：40-60 nm < 20 μm 粉末：5-20 nm 10 μm	SMPS APS
Fujitani et al. (2009)	多壁奈米碳管 (MWCNTs)	篩網震動器	1.2 mg/m^3	300 nm 1~2μm	SMPS APS

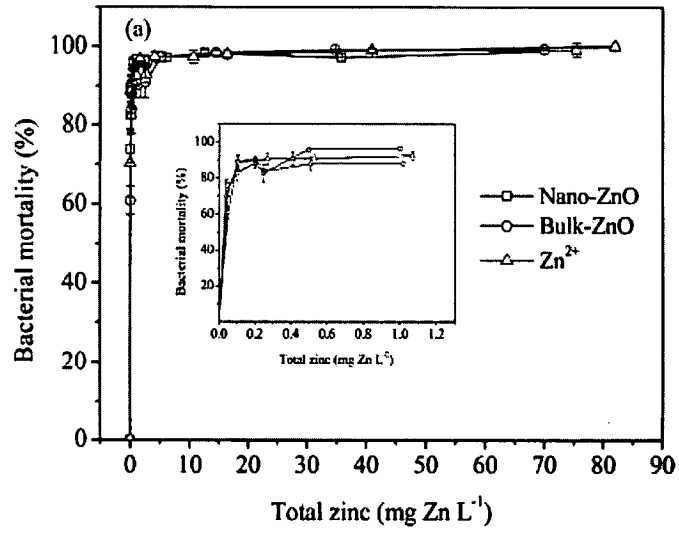
奈米氧化鋅微粒

鋅是人體不可或缺的元素，每天必須食用 70 毫克，否則會有鋅缺乏症。然而過量的氧化鋅也會變得有害。大多數的奈米氧化鋅應用在防曬乳中，比較有可能穿透皮膚進入人體內。然而，氧化鋅跟二氧化鈦一樣，只有在皮膚角質的上半部可發現氧化鋅。到目前為止，在皮膚中的表皮細胞也未能檢測出大量的奈米氧化鋅(Gamer et al., 2006; Nohynek et al., 2007) 。Gulson et al. (2010) 在自願者的血液和尿液中檢測出含有微量的鋅（<0.001%劑量），這些鋅來自於防曬乳中奈米氧化鋅釋放出的。另外有學者發現溶劑（如殺蟲劑）與微粒結合可以增加奈米氧化鋅的轉移(Brand et al., 2003)

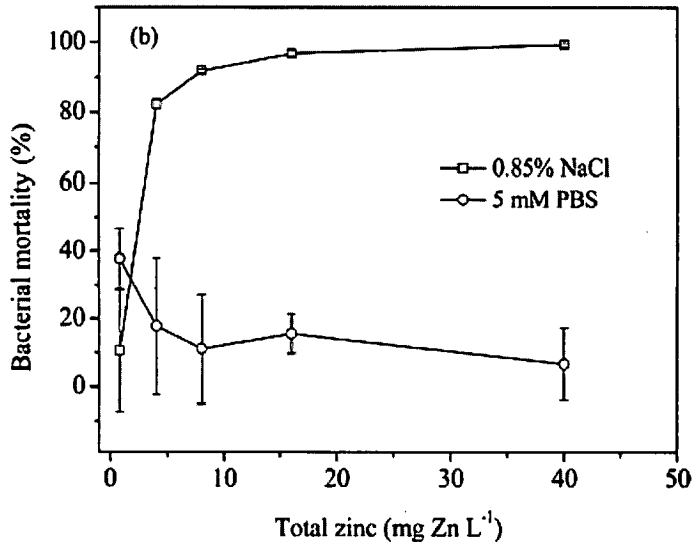
近期肺臟細胞的體外試驗指出奈米氧化鋅可能會減少細胞生長能力、誘發發炎反應甚至細胞死亡等的負面影響(Brunner et al., 2006; Lu et al., 2009; Xia et al., 2008)。高劑量的鋅離子會引發信號傳導(trigger signal cascades)或促使細胞死亡(Brunner et al., 2006; Lu et al., 2009; Xia et al., 2008)。在人體中，高劑量的氧化鋅會誘發金屬燻煙熱，此為肺部毒性的特性(Lindahl et al., 1998; Gordon et al., 1992; Lam et al., 1988; Conner et al., 1988; Lam et al., 1985)。此毒性反應在其他器官則較不明確，但鋅會刺激腸胃道、誘發嘔吐且造成相關的發炎損害反應(Barceloux et al., 1999; Liu et al., 2006)。在鼠類模型中，對於氧化鋅的忍受潛力來自於基因，如金屬硫蛋白(Wesselkamper et al., 2001)，其會隔絕鋅離子。目前並沒有明確的指出飲食中攝取含有金屬氧化物的奈米微粒，包括氧化鋅，是否會對結腸造成慢性效應。根據報導，攝入大量的氧化鋅會對十二指腸造成腐蝕性，但對人體並不會產生毒性(Liu et al., 2006)。而吸入氧化鋅粉塵會對肺部產生影響(Lindahl et al., 1998; Gordon et al., 1992; Lam et al., 1988; Conner et al., 1988; Lam et al., 1985)，且被認為對於其他器官毒性很小(Sax et al., 1989)。

Gottschalk et al. (2009) 模擬處理的廢水發現奈米銀和鋅濃度為 0.3-1.3μg/l。與環境中的鋅濃度比，奈米氧化鋅所衍生的鋅濃度是否較低值得探討。因表面塗層造成的阻礙

或抑制溶解，奈米微粒溶解的速度會降低。在高的 pH 值(pH=9)下，土壤中有發現相當穩定的奈米氧化鋅微粒(Gimbert et al., 2007)。細菌對低濃度的毒物非常敏感。奈米氧化鋅對細菌造成的毒性受到關注。不同學者 Liu et al. (2009); Heinlaan et al. (2008); Brayner et al. (2006); Adams et al. (2006); Jiang et al. (2009); Reddy et al. (2007)的研究所得奈米氧化鋅的抗菌力不同，抑菌所需的氧化鋅濃度不同，試驗的情況，特別是毒性測試的介質，可能是造成不同毒性的主因。奈米銀的研究與奈米氧化鋅影響的研究有一樣的問題，微粒本身以及溶解的鋅會對測試的生物體具有毒性。有一項研究清楚地指出奈米氧化鋅與塊狀氧化鋅具有相同毒性，其毒性取決於鋅溶解的多寡(Franklin et al., 2007)。並且越來越多學者將奈米氧化鋅釋放的鋅離子為奈米毒性的原因。奈米氧化鋅毒性與自由鋅離子和不穩定的鋅複合物濃度大小有非常大的關聯(Franklin et al., 2007; Aruoja et al., 2009; Wong et al., 2010; Heinlaan et al., 2008; Blinova et al., 2010; Lin et al., 2007; Lin et al., 2008; Xia et al., 2008; Wu et al.,2010)。Franklin et al., (2007) 研究結果則是將奈米氧化鋅毒性歸因在溶於水的鋅離子和奈米粒子或其與生物接觸的結果。在先前的研究中，人類細胞被用於研究微米及奈米金屬及陶瓷氧化物顆粒的粒徑對生化反應的影響(Veranth et al., 2007)，相對於其他氧化物質而言，氧化鋅在較低暴露濃度時，即可誘使細胞產生反應。在許多生物系統的研究中，氧化鋅的毒性已被一一報導(Adams et al., 2006； Franklin et al., 2007； Gojova et al., 2007； Heinlaan et al., 2008； Nair et al., 2009； Reddy et al., 2007； Sayes et al., 2007； Zhu et al., 2008)，但機制並未仔細了解。奈米鋅是否因為在不同介質中導致有不同毒性也是討論重點之一。Li et al. (2011) 研究奈米氧化鋅在不同的液相介質中包含 (超純水，0.85%氯化鈉，磷酸鹽緩衝液(PBS)，minimal Davis (MD), and Luria-Bertani (LB))可能對大腸桿菌影響。結合上述五種培養基中奈米氧化鋅的物化特性與抗菌試驗的結果，可以發現主要的奈米氧化鋅毒性是來自自由鋅離子與不穩定鋅的複合物。而奈米氧化鋅在這五個介質的毒性強弱如下：超純水>氯化鈉> MD> LB> PBS。由於磷酸鹽緩衝液與奈米氧化鋅產生 $Zn_3(PO_4)_2$ 的沉澱，產生鋅的複合物【檸檬酸鋅(MD)與氨基酸鋅(LB)】，導致鋅離子在這些培養基中造成的毒性降低。此外 Ji et al., (2010) and Jin et al., (2010) 研究發現等滲透壓和豐富的營養條件【MD 與 LB 培養液】會改善大腸桿菌對毒化物的忍受力。由圖 4.1.3.6、圖 4.1.3.7 得知在五個水媒介中因不同初始濃度對大腸桿菌造成的毒性。為了研究奈米氧化鋅的毒性機制、將會同時評估超純水中氧化鋅團粒和鋅離子的毒性。結果顯示奈米氧化鋅、氧化鋅團粒和鋅離子三條劑量曲線幾乎相同。這些曲線說明了這些物質對大腸桿菌具有很強的毒性，鋅濃度 0.1 mg L^{-1} 三小時內可達到 LC_{50}，濃度高於 1.0 mg L^{-1} 則達到 LC_{90}。氯化鈉溶液濃度 1-5 mg L^{-1} 在三小時內，會達到 LC_{50}，若上升到 10 mg L^{-1} 則達 LC_{90}。磷酸鹽緩衝液與劑量沒有直接的關係，甚至在 50 mg L^{-1} 奈米氧化鋅濃度下細菌的死亡率還小於 20%。當奈米氧化鋅初始濃度為 50 和 100 mg L^{-1} 在 MD 和 LB 培養液裡，大腸桿菌的生長會被抑制。而奈米氧化鋅濃度低於 200 mg L^{-1}，大腸桿菌依然可以穩定成長。但當奈米氧化鋅上升到 500 mg L^{-1} 時，大腸桿菌的數量會受到抑制。



(a)



(b)

圖 4.1.3.6 在不同液相介質(a)超純水 (b)0.85%氯化鈉溶液與 5mM 磷酸鹽緩衝液 裡，細胞死亡率和鋅濃度的關係圖 (Li et al., 2011)。

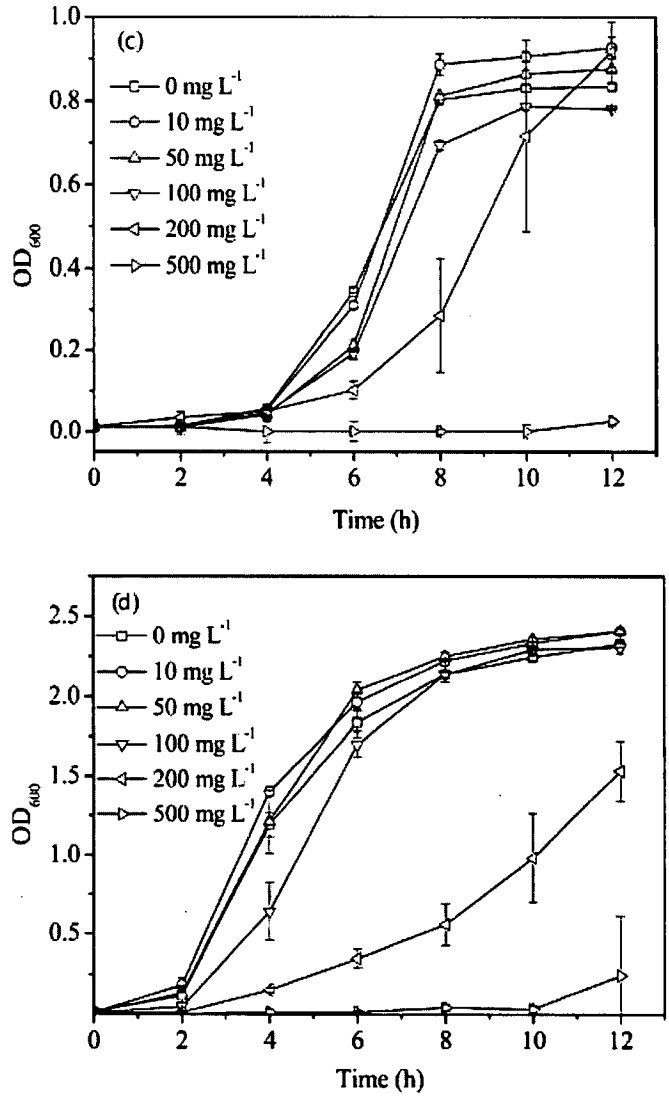


圖 4.1.3.7 不同濃度的奈米氧化鋅於培養基(c)MD (d)LB 中，細菌的總數與時間的關係圖 (Li et al., 2011)。

Moos et al. (2010) 比較奈米微粒(小於 100 nm)與大微粒在相同基質下所產生的細胞毒性效應，並使用兩種商業氧化鋅來評估對於人體結腸 RKO(colon cancer cell lines) 細胞可能造成的影響，分別是 8-10 nm 粉末及過-325 號篩粉末(< 44 μm)。粉末的體積-表面積比各別是 40 及 330 nm，在細胞培養基中皆會形成微米等級的團塊。細胞毒性方面，奈米氧化鋅較微米氧化鋅強，LC_{50} 各別為 15 ± 1 μg/cm^2 ，29 ± 4 μg/cm^2(圖 4.1.3.8)。

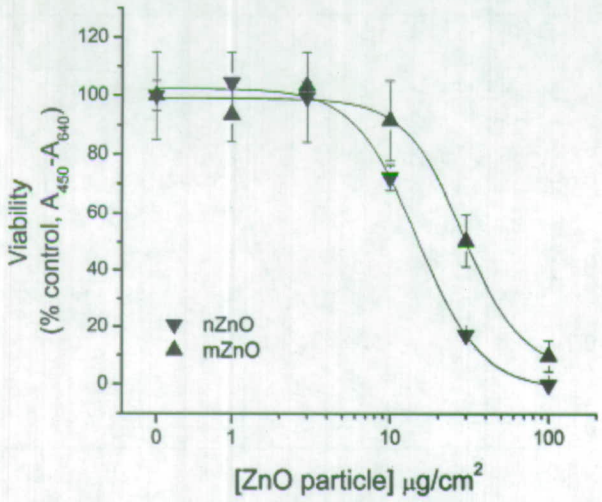


圖 4.1.3.8 細胞存活率。細胞存活率的測定藉由 formazan-style 分析奈米級與微米級氧化鋅培養基中個別的細胞數量(Moos et al., 2010)。

然而，RKO 細胞的細胞毒性來自於微粒與細胞的直接接觸，且微粒的毒性與培養基中可溶性鋅的量無關(圖 4.1.3.10)。造成細胞死亡的機制包刮破壞粒線體功能。當細胞與氧化鋅微粒接觸時(並非相同濃度的可溶性鋅鹽)，藉由觀察細胞的 Robust 生物凋零標記、膜聯蛋白 V 染色(圖 4.1.3.11)、粒線體電位(圖 4.1.3.9)及超氧化物的生成，以了解其間的交互作用。結果顯示，所用的兩種氧化鋅所造成的毒性機制皆相似，且以單位質量微粒較小的奈米級氧化鋅產生的影響較顯著。

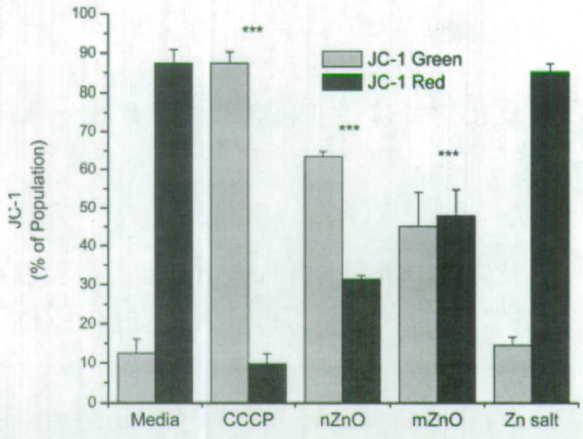


圖 4.1.3.9 螢光綠(JC-1 Green)表示粒線體電位已被去極性;螢光紅(JC-1 Red)則是極性(形成團聚)如圖所示，10 μg/cm² nZnO 及 mZnO 會破壞粒線體電位，而 100 μg/cm² 的鋅鹽類並無明顯影響。Carbonyl cyanide 3-chlorophenylhydrazone (CCCP) 25μM 則是實驗控制組(Moos et al., 2010)。

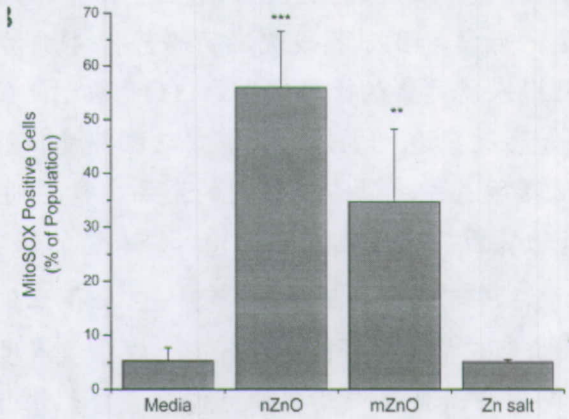


圖 4.1.3.10 MitoSOX Assay。MitoSOX 會對與 ZnO 作用的細胞，其會產生超氧化物，進行染色標記。明顯可知相較於 nZnO 及 mZnO，鋅鹽類對於細胞並無任何影響(Moos et al., 2010)。

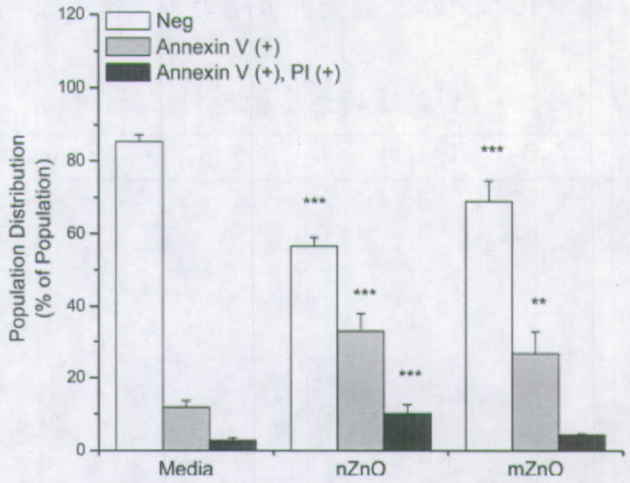


圖 4.1.3.11 以氧化鋅處理後 RKO 細胞之 Annexin V 及 PI 染色。未染色(Neg)代表活細胞;Annexin V(+)代表早期凋零細胞;Annexin V(+)及 PI(+)代表晚期凋零或壞死細胞 (Moos et al., 2010)。

不同奈米物質對環境和健康影響比較

Som et al. (2011) 針對運用在紡織產品以及外牆塗層的奈米物質進行對環境及健康效應的回顧，包含了奈米銀、奈米二氧化鈦、奈米氧化鋁、奈米氧化鋅、奈米二氧化矽、奈米碳管、碳黑等物質。學者以生命週期角度模擬奈米物質從產品至環境中的流動 (Gottschalk et al., 2009; Gottschalk et al., 2010)，發現奈米紡織產品所用的奈米銀占全部奈米銀產量的 11.9~49.5%，而二氧化鈦和氧化鋅含量則低於 1%。因此，紡織品對於部分奈米物質而言可能是奈米物質重要來源。紡織品中有一大半的奈米物質會釋放至廢水中(最高有 20%的奈米銀)。然而，奈米銀和其他物質的釋出量主要是取決於紡織品的設計，奈米物質如何添加在紡織品纖維中對釋出量影響很大(Som et al., 2009)。紡織品的奈米物質流至廢棄物焚化廠的量可能很大但釋出到環境的量很少，因此紡織品為水中及土壤中奈米微粒的重要來源。

針對環境暴露效應的比較，Som et al. (2011)建立了以下準則: (1) 有害影響的徵兆，(2)溶解在水中對於毒性之影響，(3)聚集或沉澱的趨勢，(4)於污水處理過程中的宿命，(5)焚化後的穩定性。針對人體健康的比較準則為: (1)急毒性，(2)慢毒性，(3)受損的DNA，(4) 組織屏障的傷害及穿透，(5)奈米物質對於腦部受損及轉移的影響，(6)皮膚，(7)腸胃道，(8)呼吸道。環境及健康風險與個別的產品生命週期和全球的奈米物質的產量十分有關，有些奈米物質對於環境之影響低於對於人體的影響，如奈米碳管。

由表 4.1.3.2 和圖 4.1.3.3 可知奈米氧化鋅、銀、三氧化二鋁在水中溶解時會增加毒性，奈米二氧化矽的溶解會造成毒性降低，因為在一般環境濃度下溶解的二氧化矽是無害的。除了奈米二氧化矽外，其他奈米物質均可能會在自然水體中團聚及移除，使得移動性降低及沉澱濃度上升，可能會導致生物對奈米沉澱物暴露的增加。一些少數的研究顯示，除二氧化矽及奈米碳管外大多奈米物質似乎容易在污水處理廠被有效去除，但這些研究均使用高濃度的奈米物質作測試，無法模擬真實的水體情況。二氧化矽及奈米碳管的低去除率主要可能與官能基化有關。含碳的奈米物質可以經由燃燒而完全被破壞，但其中所含的金屬與金屬氧化物微粒是否會被破壞仍待釐清。

表 4.1.3.2 奈米物質對於環境影響的比較(Som et al., 2011)。

環境	Ag(c)	ZnO(c)	TiO_2(b)	SiO_2(a)	Al_2O_3(a)	Montmorillonite	CNT	CB
在實際暴露濃度下的有害影響	+	+	+	−−	−−	−−	−−	−−
溶解在水中增加毒性(++)，降低毒性(−−)	++	++	−−	−−	++	−−	−−	−−
傾向聚集和沉澱(−−)，沒沉澱(++)	−	−	−−	±	−−	+	−−	−
經過廢水處理廠低處理效率(++)，高處理效率(−−)	−	n. a.	−	±	−	n. a.	±	n. a.
垃圾焚化期間固化(++)，燃燒(−−)	+	+	++	++	++	++	−−	−−

字母代碼表示奈米物質對環境的影響(a: 比較安全); (b: 不確定性，證據不足); (c: 對環境影響可以預期)。這些評價並不表示奈米物質的風險與無意間從交通中產生奈米微粒的風險有相關。圖例: +: 導致更強暴露和影響，±資訊不完善，−:導致降低暴露和毒性，n.a: 沒有相關資料。

表 4.1.3.3 根據不同的生物端點評估不同奈米物質對於生物的影響。(Som et al., 2011)。

健康	Ag(a)	ZnO(c)	TiO_2(a)	SiO_2(a)	Al_2O_3#(b)	Montmorillonite(b)	CNT(b)	CB(c)
急毒性	−	+	−−	−−	−	−−	±*	+
慢毒性 (長期影響)	+	+	±	−	n. a.	−−	+*	++
DNA 的損害	−	+	−	−	n. a.	n. a.	−	+
穿透和傷害組織屏障	n. a.	n. a.	+	+	−#	n. a.	−	+
腦傷害:傷害中樞神經系統	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
皮膚	−−	−−	−−	−−	n. a.	n. a.	−	−

腸胃道	—	±	—	—	n. a.	—	—	—
呼吸道	—	+	—	--	—	n. a.	+	+

字母代碼表示關於奈米物質對於健康影響的評估。(a: 比較安全); (b: 不確定性，證據不足); (c: 生物影響檢測)。這些評價並不代表奈米物質的風險與無意間從交通中產生奈米微粒的風險有相關。*: 經常取決於樣品中的污染物(特別是過鍍金屬: 鐵、鈷、鎳)，#: 在肺部的探討，圖例: +: 適用；±: 資訊不完善；—:不適用；n. a: 沒有相關資料。

二、近年來國內奈米物質的毒性影響研究

國內近年來有學者進行奈米物質的細胞毒性及流行病學研究。國立清華大學黃鈺軫助理教授團隊使用六個自行合成與兩個廠商提供的氧化鋅奈米粒子和二氧化鈦奈米微粒，測試這些奈米微粒主要物化特性(如粒徑大小、形狀、表面積、相位和粒子組成)對人類肺臟上皮細胞的影響(Hsiao and Huang, 2011)，結果發現較小奈米微粒的毒性略高於較大的奈米微粒，棍狀的奈米氧化鋅比球狀的毒，二氧化鈦奈米微粒對細胞的毒性比氧化鋅奈米微粒低; 二氧化鈦奈米微粒對細胞的毒性以無特定形狀>銳鈦狀>銳鈦狀/金紅石的順序增加。

國內台灣大學康照洲老師的團隊研究奈米氧化鋅影響人類臍靜脈內皮細胞(human umbilical vein endothelial cells, HUVECs)之發炎反應機制(Kao, 民國99年)，發現在10 μg/ml的濃度下，不論是奈米氧化鋅或是非奈米氧化鋅對於細胞存活率差異並不大。但在利用黏著試驗中，可發現將HUVECs處理奈米氧化鋅24小時後，會有劑量依存現象，而增加*人類*單核性*細胞*株(human monocytic *cell* line, THP-1)黏著於HUVECs，其中細胞黏著分子(intercellular adhesion molecule-1, ICAM-1)的蛋白質與傳訊核糖核酸(messenger ribonucleic acid, *mRNA)* 確實會被奈米氧化鋅誘導出來且有劑量與時間效應的現象。將實驗小鼠連續餵食奈米氧化鋅十三天後，利用免疫組織染色觀察胸主動脈，其中ICAM-1的表現與動脈粥狀硬化的發展是有關聯性的，實驗結果確實也發現在胸主動脈之ICAM-1染色有明顯的改變。故此推測機制奈米氧化鋅會導致小鼠動脈中ICAM-1累積可能會形成動脈硬化。

劉等人執行勞工安全衛生研究所的98及99年「奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究」的計畫(劉，2011)，利用橫斷性研究法與縱貫性研究法，以個人問卷及受試者之血液、尿液、肺功能與呼吸濃縮物(EBC)檢體的收集，探討奈米作業人員之氧化壓力傷害、發炎反應、肺功能、心血管疾病、抗氧化酵素活性、腎上腺類固醇荷爾蒙恆定以及神經反應之健康效應。研究發現奈米微粒暴露可引發抗氧化酵素的降低以及心血管傷害指標的增加，因此抗氧化酵素以及心血管傷害指標可用來監測奈米微粒暴力引發健康危害。在橫斷形研究之結果發現正確七位數反向數字記憶間之神經反應有下降的趨勢，是否因奈米微粒穿透鼻腔進入腦組織而造成此神經反應下降效應，仍待進一步探討。一年半期間追蹤二次後發現細胞基因傷害，但何種奈米微粒可能造成細胞基因的傷害仍需再探討。

三、小結

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。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。

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。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。

4.1.4 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

本計畫在奈米物質傳輸與宿命的知識缺口的填補上，是透過網路資料庫平台所提供之專業資訊，包含：免費之 Google Scholar 與收費之 Science Citation Index (SCI)資料庫兩大平台。 Google Scholar 是一個開放性的專業學術論文平台，只要是上傳於網路上的學術論文都會被自動收錄於該平台，並透過平台的功能提供每篇論文被引用的次數。由於是開放性平台，在論文被引用次數的計算上會遠高於封閉室的學術論文平台，如 SCI。開放性平台的優點是論文搜索的資料量大，對填補特定的知識缺口很有幫助，然而，這項優點同時也是缺點，因為在資料的彙整過程所需的投入成本將急速膨脹。本計畫以"nanoparticles fate and transport"為例，做關鍵字搜索，限定領域為"Biology, Life Sciences, and Environmental Science"、"Chemistry and Materials Science"、"Engineering, Computer Science, and Mathematics"等三類，論文發表時間介於 2009-2011 年之間，所得之結果為相關論文共計 2440 篇(圖 4.1.4.1)。這樣豐富的資料需要有合適的 Data mining 技術去進行分類與萃取出重點的資訊，提供知識缺口的填補，因此，本計畫另採 SCI 論文資料庫做為資料蒐集的來源。

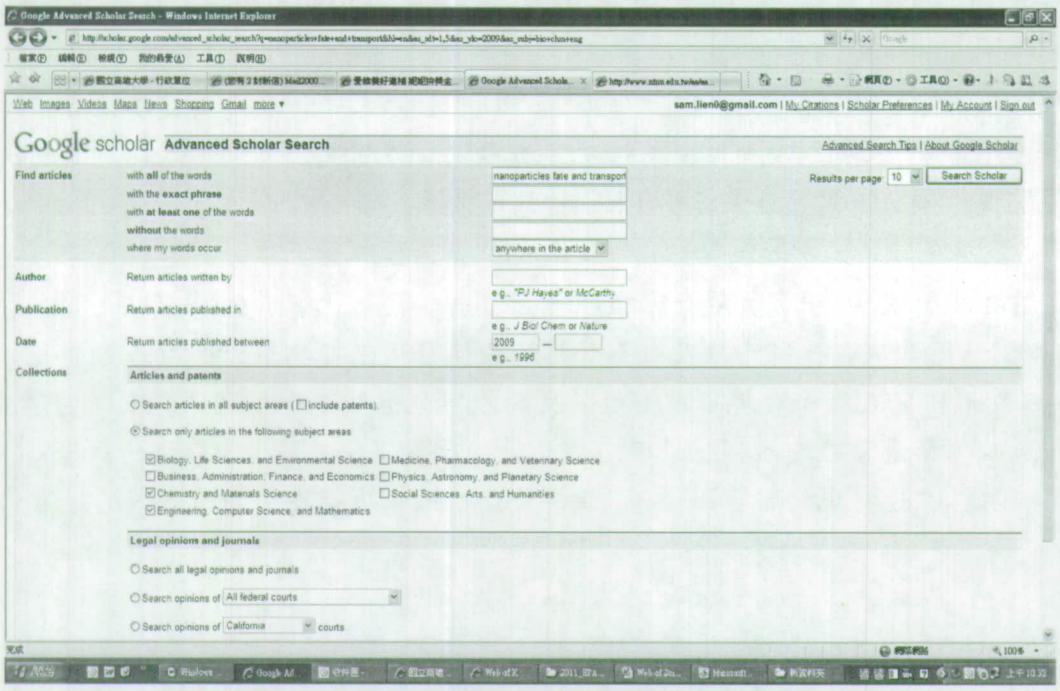


圖 4.1.4.1 Google Scholar 搜索平台的頁面。

SCI 資料庫是由 Thomson Reuters 公司所建立的收錄包含 23000 餘本學術與科學期刊的資料庫，是目前學界最常用的資料庫之一。本計畫同樣以"nanoparticles fate and transport"為例，做關鍵字搜索，限定論文發表時間為 2009-2011 年間，所得之結果為相關論文共計 99 篇(圖 4.1.4.2)。在 SCI 封閉式的學術平台中，相關論文的數量由 Google Scholar 的 2440 篇銳減至 99 篇。這 99 篇論文的摘要皆可在 Google Scholar 中找到，但全文則須視個別學術單位是否有購入該期刊之使用權而訂，而造成論文大量減少的原因有：Google Scholar 包含期刊論文、研討會論文、學術機構、政府機構、財團法人基金會、法院判決、專利等各式文章，以及同一篇論文在不同連結出現時，亦會被重複計算所致。

SCI 資料庫的優點是該資料庫提供論文被引用次數的詳細分析(圖 4.1.4.2)，使用者可透過該系統了解其所搜索之論文被引用的情形。對本計畫而言，論文被引用次數是項重要的指標，論文被引用次數的多寡受論文主題、論文形式、論文的內容、讀者的種類等多種因素的影響。一般而言，引用次數高與該論文的重要性有正相關性，因此，該指標可以在最眾多的論文中，找出最有價值的論文，提供知識缺口的填補。本計畫另一項指標是論文發表的時間，由於奈米科技的進步日新月異，資料的與時俱進(up to date)極為重要，因此，本計畫設定之論文發表時間已近 3 年為主(2009-2011)。不過，這項指標與論文被引用次數間是有衝突的，因為一篇論文被引用的多寡需要一些時間來累積，剛發表之最新論文通常不會立即被引用。為處理這兩項指標的衝突性，本計畫加入第三項指標：論文主題與計畫的適切性，也就是論文的主題是否與奈米物質在水環境中的傳輸與宿命有直接的相關性？奈米物質是否是本計畫選定之具代表性奈米物質？諸如此類的判斷。故論文主題與計畫的適切性指標須由計劃研究人員做專業之判斷。

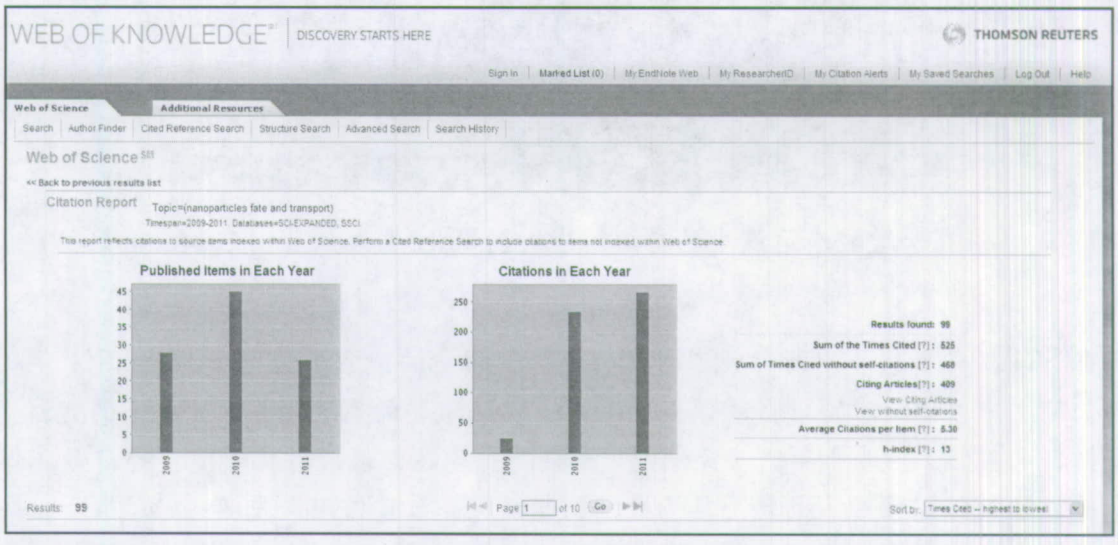


圖 4.1.4.2 以 Web of Knowledge 所提供之 SCI 資料庫平台進行文獻分析之頁面。

奈米顆粒在環境中的傳輸(transport)與宿命(fate)決定該物質在環境中的風險。傳輸可藉由傳流(advection)、延散(dispersion)與擴散(diffusion)等作用使奈米顆粒在環境中移動，造成濃度的變化，可能使奈米顆粒擴散形成大範圍的污染或者也可能因奈米顆粒的

移動性不佳，造成污染團的熱點(hot spot)。影響奈米顆粒傳輸能力的主要因素有聚合作用(aggregation)與沉降作用(deposition)，前者透過顆粒-顆粒間的作用形成較大顆粒，後者則是顆粒與環境固體介質的交互作用而沉降。此二作用皆可降低奈米顆粒的移動性，影響其傳輸能力。研究顯示，水質本身的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，其中，水質條件包括：水的 pH、離子強度、陰陽離子的價數與種類、天然有機質(natural organic matter, NOM)等，而奈米顆粒的特性包括：粒徑大小、磁性、表面帶電性、表面官能基種類、表面修飾的情形等等。

奈米顆粒的宿命由顆粒的傳輸與轉化(transformation)所決定。不論是物化或生物性轉化作用，都可能改變奈米顆粒的大小、形狀、表面特性等。自然界常見的轉化作用包括：生物性與非生物性的氧化還原反應、溶解、去聚合作用(disaggregation)、光分解作用(photolysis)、水解 (hydrolysis)等等。這些作用可能使奈米顆粒的組成改變，如奈米零價鐵被腐蝕成氧化鐵並進一步團聚成較大顆粒，或者造成原本團聚的簇群(clusters)大顆粒去團聚化成為小顆粒，例如 nC_{60} 在含有羧酸(carboxylic acids)如順丁烯二酸($C_4H_4O_4$，常被稱為馬來酸，maleic acid)的水溶液中會再溶解或去團聚化(Lowry and Casman, 2009)。

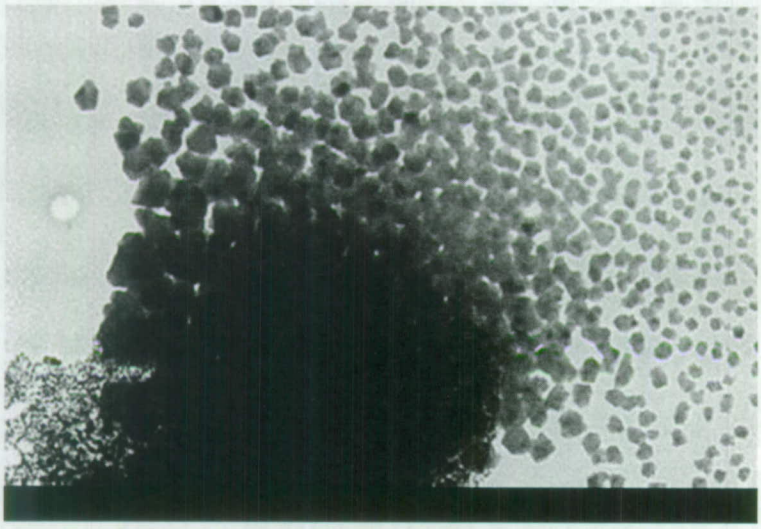


圖 4.1.4.3 nC_{60} 在含羧酸水溶液中的再溶解或去團聚化(Lowry and Casman, 2009)。

在 SCI 論文資料庫中針對奈米材料的傳輸與宿命的搜索中發現，2009-2011 年之間的相關論文中，就探討的材料種類與環境因子對此議題的影響而言，有以下的觀察：在奈米材料的種類上，近 3 年的研究顯示，國際間對各類奈米材料在環境中的宿命與傳輸皆有普遍性的研究興趣，也就是具多樣性，包括：奈米零價鐵、光觸媒(如 TiO_2)、奈米氧化物、奈米樹狀高分子(dendrimer)、量子點、富勒烯 (fullerenes (C_{60}))、奈米碳管(carbon nanotubes)、磁性顆粒、奈米銀與奈米金等。此與 3 年前的相關研究都著重在較具環境復育應用性的奈米鐵與光觸媒有顯著的差異。

在環境因子對材料穩定性的探討上，現階段的研究已有從先前的水中 pH、離子強度、離子種類與價數等較單純的因子，移動到探討水中天然有機物、材料表面改質修飾

等較複雜因子的趨勢。總計在 SCI 資料庫中與奈米材料的傳輸與宿命有關的 99 篇論文，標題直接提到天然有機質或腐植酸(humic acid)的論文就有 11 篇，佔論文總數的 11%，是單一研究主題中最顯著的。由於 Petosa 等學者於 2010 年發表了論文"Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions"，可謂總結了過去五年(2005-2009)人工奈米材料在水環境中的傳輸與宿命的重要回顧，特別是對水中 pH、離子強度、離子種類、價數與奈米材料之交互作用的整理。因此，本計畫以 Petosa 的論文作為總結過去五年的主要參考文獻，再以近 3 年之最新研究的回顧為主體，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，同時，在論文的選擇上，針對 OECD 新增之代表性奈米材料—奈米金顆粒以及台灣產業相關之半導體奈米微粒(如量子點)的研究上，會給予更多的關注，以助於填補台灣在奈米材料於水環境中的傳輸與宿命的知識缺口。

本計畫在補足奈米材料在水環境中之傳輸與宿命的知識缺口上，透過上述之方法學之邏輯，共蒐集 26 篇近 3 年之重要論文進行回顧與歸納與整理。圖 4.1.4.4 為本計畫回顧論文選定之流程說明。

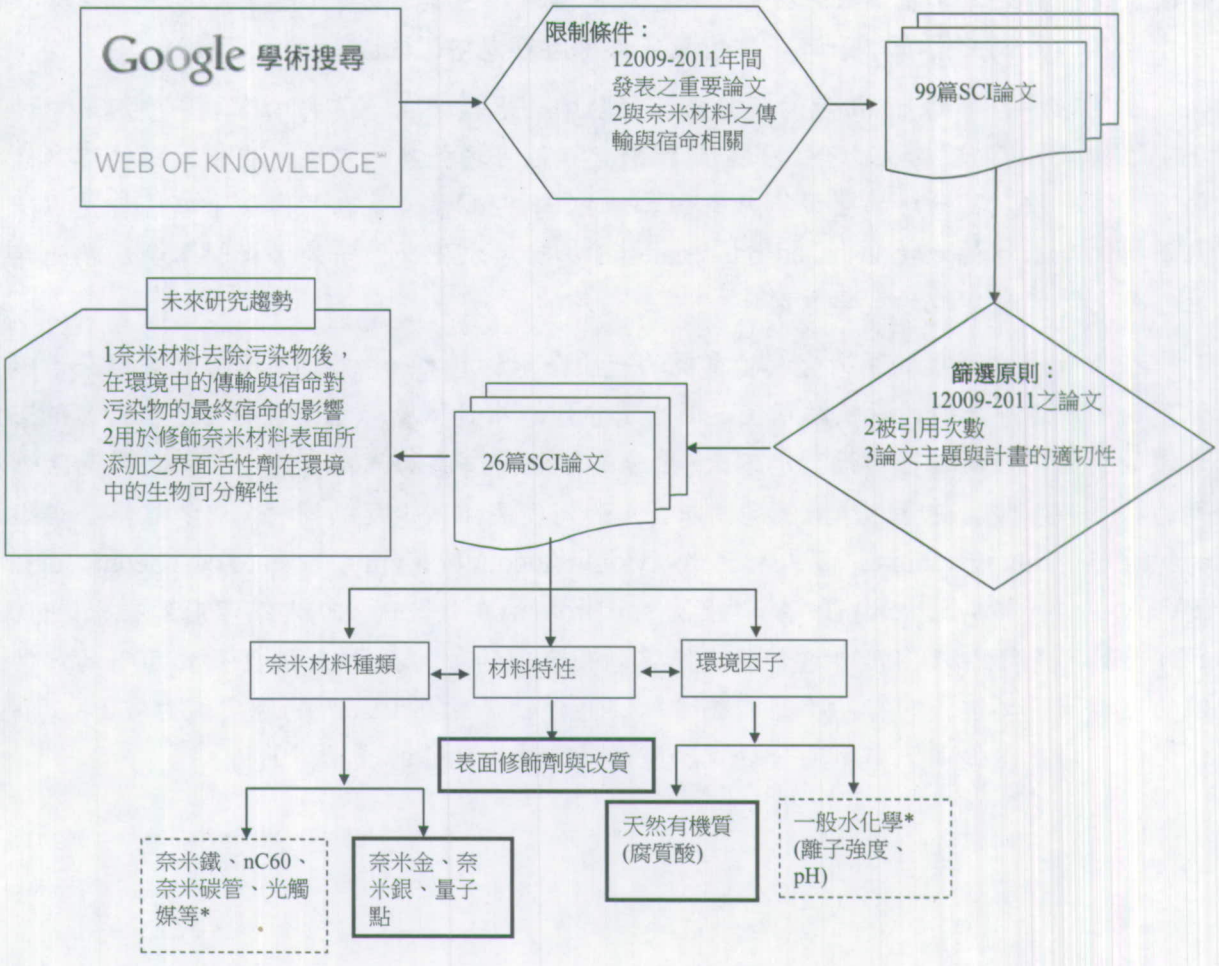


圖 4.1.4.4 為本計畫選定回顧論文之邏輯概念與流程說明。粗線為本計畫著重之回顧項目，虛線為過去研究較多的項目，以 Petosa 等學者於 2010 年發表之回顧論文"Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions"為主要資訊來源。

一、影響奈米材料傳輸與宿命之因子：綜論

奈米材料的聚合作用(Aggregation)

實驗室有關人工奈米材料的團聚作用的研究彙整如表 4.1.4.1 所示，必須說明的是本表與圖 4.1.4.3 皆直接整理自 Petosa 等學者的回顧論文(Petosa et al., 2010)，故表中所列之文獻為原論文所提供，並不列於本計畫之參考文獻欄中。針對過去已被廣泛研究之奈米材料，另作說明如下。CNT 在水中的團聚作用仍遵循傳統的 Schulze-Hardy 法則。多壁碳管的研究量遠多於單壁碳管，因為單壁碳管具高度的團聚力，即使利用超音波亦不容易分散，故相關之研究較少。相反的，MWCNT 具負電性電泳移動能力(electrophoretic mobility)因此在一般水體環境條件下呈穩定狀態，如有天然有機質的存在更能增加其穩定性。奈米碳管的表面若能增加酸性官能基，則有助於提升其親水性，進而增強在水中的穩定性。然而，已有研究指出黏土(clay)會破壞 MWCNT 的穩定性，可能是黏土吸附了原本用以穩定 MWCNT 的界面活性劑或黏土透過界面活性劑與 MWCNT 結合。值得注意的是，Li 與 Huang 針對單壁碳管的最新研究發現，以臭氧/超音波氧化修飾過之單壁碳管，於存在腐植酸的條件下可提升碳管的穩定性，然而，如果水中存在二價或三價陽離子時，腐植酸的作用將可忽略(Li and Huang, 2010)。

在富勒烯的研究上，初步的研究顯示富勒烯奈米顆粒在一價與二價離子鹽溶液中的穩定性與 DLVO 理論相吻合，如有腐植酸存在則可增強其穩定性。在相同極性溶液條件下，不同種類富勒烯的團聚能力為 $nC_{60} > nC_{70} > nC_{mix}$。富勒烯與奈米碳管皆是以碳為基材的奈米材料(carbon-based nanomaterial)，除了水化學因子外，材料本身的物化特性亦是影響其穩定性的重要原因。

在奈米鐵的研究上可能是最受重視的一項奈米材料之一。然而，與富勒烯與奈米碳管不同的是，奈米鐵的殼核結構使其具有 Fe_2O_3 的外殼薄層與元素鐵的內層核心，但奈米鐵的表面特性對其穩定性影響不大，主要影響因子為添加作為分散劑使用之界面活性劑的特性。奈米鐵在現地應用上的需求是，如何提高注入濃度的同時，仍能維持奈米鐵的懸浮性。Jiemvarangkul 等人利用 polyvinyl alcohol-co-vinyl acetate-co-itaconic acid (PV3A)、poly(acrylic acid) (PAA)與豆漿(soy protein)為分散劑，穩定高濃度的奈米鐵(10 g/L)，發現提高 PAA 濃度會增加穩定懸浮的奈米鐵的量，在 PAA 濃度高於 50%的零價鐵的重量濃度之後，約有 40%奈米鐵會維持懸浮性。雖然 PV3A 的穩定能力較 PAA 為佳，但目前費用偏高，尚不適合於實際應用 (Jiemvarangkul et al., 2011)。

表 4.1.4.1 實驗室有關人工奈米材料團聚作用之研究彙整。

種類	大小與濃度	實驗方法	水溶液之化學條件	主要發現	文獻出處
nB	d_{TEM} = 25 nm C = n/a	DLS	20-100 mM NaCl 0.2-20 mM $MgCl_2$ 0.2-10 mM $CaCl_2$ pH 5.6	團聚作用與典型膠體相似，遵循 DLVO 理論。	Liu, et al., 2009
nC_{60}、nC_{70}和有機衍生物	d = n/a C = n/a	DLS	10 mM NaCl pH 4-10	在 pH> 3.0 時， 等電位點=0，奈米顆粒穩定合成參數控制穩定性和宿命。	Ma and Bouchard, 2009
nC_{60}	d_{DLS} = 101.0 nm C =11.62 mg/L d_{DLS} = 166.2 nm C = 3.34 mg/L	time-resolved DLS	10-1000 mMKCl pH 5.5	nC_{60} 水中攪拌製備比在甲苯超音波製備來的穩定，穩定曲線與 DLVO 理論一致。	Chen and Elimelech, 2009
nC_{60}和有機衍生物	d = n/a C = 0.22-2.42 mg/L	time-resolved DLS	25-1000 mM NaCl pH = n/a	苯基、烷基、酯基的存在會增加膠體穩定性。	Bouchard et al., 2009
nC_{60}	d_{DLS} = 92 ± 0.3 nm C = 1.0-2.7 mg/L	DLS	1-100 mM NaCl 1-100 mM $CaCl_2$ pH 7.0	無論電解質種類、溶液添加速率或混合順序，小於 1 mM 的離子強度下，懸浮液為穩定	Wang et al., 2008
nC_{60}	d_{TEM} = 59.2 ± 22.7 nm C = 5.92 mg/L	time-resolved DLS TEM	90-650 mM NaCl ± 1-5 mg/L HA 4-100 mM $MgCl_2$ ± 1 mg/L HA 2.5-40 mM $CaCl_2$ ± 1 mg/L HA pH 7.5-8.5	聚合動力學符合 DLVO 理論；由於立體能量障礙，在低離子強度下，腐植酸的增加會使得 nC_{60} 穩定；在濃度>10 mM 氯化鈣下，腐植酸與 Ca^{2+} 分子間的銜接會造成光散射的增加及 α_a >1.0。	Chen and Elimelech, 2007
nC_{60}	d_{TEM} = 59.2 ± 22.7 nm C = 5.92 mg/L	time-resolved DLS	60-350 mM NaCl 2.5-20 mM $CaCl_2$ pH 5.2	穩定性比例與 DLVO 理論具有一致的趨勢，反應限制及擴散限制明確定義聚合的範	Chen and Elimelech, 2006

				團，臨界膠凝濃度分別為 120 mM NaCl 及 4.8 mM $CaCl_2$。	
nC_{60}、nC_{70}	d_{DLS} = 63 nm C = n/a	DLS TEM	171 mM NaCl pH = n/a	由於負電荷的靜電排斥力，使得單分散性及多晶型的 nC_{60} 在純水中呈穩定態，但在加入鹽類後便會擾動其懸浮性。	Deguchi et al., 2001
nC_{60}	d_{TEM} = 7-36 nm C = 130 mg/L	TEM	DI water pH = n/a	nC_{60} 奈米顆粒在水合態下為不規則形；顆粒大小可小至 1-4 nm。	Andrievsky et al. 1999
nC_{60}	d ≦ 200 nm C = 80-140 mg/L	UV-Vis spectroscopy	0.005-85 mM NaCl 0.005-85 mM NH_4Cl 0.005-85 mM $CaCl_2$ 0.005-85 mM Na_2SO_4 0.005-85 mM $La(NO_3)_3$ pH 5-6	nC_{60} 奈米顆粒為典型的膠體粒子，遵循 Schulze-Hardy 規則。	Mchedlov-Petrossyan et al. 1997
fullerols ($C_{60}(OH)n$)	d_{TEM} = 100-250 nm C = 30-220 mg/L	UV-vis spectroscopy SEM TEM	0.1-500 mM $Fe(NO_3)_3$ 500 mM each of $Al(NO_3)_3$, $CaCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $KMnO_4$, $Ag(NO_3)$ and $ZnCl_2$ pH 3-9	fullerols 與金屬的反應迅速，產生 metal-fullerol 的交叉鏈結的聚合。	Anderson and Barron, 2005
MWNTs	d_{TEM} = 0.6 ± 0.5 nm L^* = 0.1-5.8 μm C = 0.75-7.5 mg/L	time-resolved DLS TEM AFM XPS	35-900 mM NaCl pH 4, 6 and 8	臨界膠凝濃度、總氧濃度、MWNT 的表面變化具良好相關性。	Smith et al., 2009
MWNTs	d_{TEM} = 0.6 ± 0.5 nm L^* = 0.1-5.8 μm C < 3.0 mg/L	time-resolved DLS	30-900 mM NaCl 30-200 mM Na_2SO_4 1-8 mM $MgCl_2$ 0.7-6.2 mM $CaCl_2$ pH 3-10	氧化的 MWNT 臨界膠凝濃度與靜電穩定性具一致性；MWNT 的膠體穩定性與表面變化具相關性。	Smith et al., 2009

MWNTs	d_{TEM} <10-100 nm L^* = 1-2 μm C = 100-200 mg/L	TEM UV-vis spectroscopy	1-20 mM Na + 25 mg/L TA 0.05-1.0 mM Mg + 25 mg/L TA 0.05-1.0 mM Ca + 25 mg/L TA 0-0.04 mM La + 25 mg/L TA pH 3-11	MWNT 粒徑與聚合速率無關，臨界膠凝濃度與價數成 5.5 倍(指數因子)的正比關係。	Lin et al., 2009
MWNTs	d^* = 140 ± 30 nm L^* = 7 ± 2 μm C = 50-500 mg/L	thermal optical transmittance analyzer UV-vis spectroscopy	Milli-Q water ± 1% SDS model 10-100 mg/L NOM solutions river water pH = n/a	MWNTs 在有機質和河水下維持穩定態；穩定性隨界面活性劑存在而提升。	Hyung et al., 2007
MWNTs	d_{TEM} = 17.6 ± 7.9 nm L^* = 1.5 ± 1.5 μm C = n/a	time-resolved DLS	1-500 mM NaCl + 5 mg/L HA 0.1-30 mM $CaCl_2$ + 5 mg/L HA 0.05-30 mM $MgCl_2$ + 5 mg/L HA pH 3-9	靜電的相互作用控制 MWNT 的穩定性；因立體能量障礙，腐植酸的增加使 MWNT 穩定性提高。	Saieh et al., 2008
MWNTs	d^* = 1.2-3.0 nm fractal analysis performed C = n/a	DLS	100 mg/L NOM pH = n/a	官能基的增加能提升穩定性:(羥基改質>羧基改質>沒有改質)	Kennedy et al., 2008
MWNTs	d_{TEM} ~ 30 nm C = 50 mg/L	UV-vis spectroscopy	DI water 172 mM NaCl pH 0-12	在 pH ≧ 4 下 COOH 官能基的 MWNTs 為穩定，原因為羧酸去質子化而變成羧酸陰離子。	Shieh et al., 2007
SWNTs	d = n/a C = 100 mg/L	absorbance spectroscopy/	57.5-570 mM NaCl + 1% SDS	利用超音波克服材料間的凡得瓦爾力，搭配界面活性劑使	Niyogi et al., 2007

		photoluminescence	8.75 mM $MgSO_4$ + 1% SDS 57.5-570 mM $MgCl_2$ + 1% SDS 57.5-570 mM $ErCl_3$ + 1% SDS pH = n/a	SWNTs 分散，防止再團聚現象產生。	
SWNTs	d^* = 1.2 nm C < 600 mg/L	UV-vis spectroscopy	1-100 mM NaCl KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $LaCl_3$, and $CeCl_3$ pH = n/a	SWNTs 與 H_2SO_4/H_2O_2 在水中具良好分散性；臨界凝結濃度遵循 Schulze-Hardy 規則。	Sano et al., 2001
SWNTs	d^* = 0.8-1.6 nm L^* = 5-30 μm d_{RS} = 0.9-1.4 nm C < 33 mg/L	time-resolved DLS	1-100 mM NaCl 0.1-10 mM CaCl2 ± 2.5 mg/L (as TOC) HA or biomacromolecules pH 6	腐植酸及大生物分子（BSA，海藻酸鈉，LB）能提供立體能量障礙的穩定； BSA 由於球狀分子結構，具最顯著效果。	Saleh et al., 2010
QD	d^* = 3.5-4.5 nm C = 680 mg/L	DLS	0-150 mM KCl 0-20 mM $CaCl_2$ 0-20 mM $MgCl_2$ 0-150 mM $Al_2(SO_4)_3$ pH 5, 8	量子點穩定性由溶液中離子的性質控制；二價和三價陽離子與量子點被覆的配位基及官能基形成強大的複合物，銜接量子點或中和表面的變化。	Zhang et al., 2008
QD	d^* = 3.5 nm C = 100 mg/L	DLS microscopy	DI water pH 3-12	pH 值的降低造成表面配位基/官能基分離; 表面質子化去防止量子點聚合。	Zhang et al., 2008
QD	d = n/a C = 0.37-0.67 mM (Cd)	FCS	1-100 mM Na_2HPO_4 + 0.2-20 mM KH_2PO_4 + 0.3-27 mM KCl + 1.4-1370 mM NaCl pH 7.4-9.0	聚合速率取決於量子點的大小(小量子點聚合很快)；光活化臨界濃度，在激光照射下聚合及隨後的光活化。	Dong et al., 2007
nAg	d_{TEM} = 1-3 nm C = n/a	UV-vis spectroscopy	0-800 mM Ba^{2+} 0-800 mM Ca^{2+}	從吸收光譜中可以確定奈米銀粒子與 SWNTs 的電性轉換	Liu et al., 2003

		TEM	0-20 mM each of Zn^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} pH 9.3	相互作用機制，或多或少能極化鹼性金屬。	
nAg	d_{DLS} = 23-42 nm C = $2.6 \times 10^{10} - 7.0 \times 10^{11}$ particles/mL	DLS UV-vis spectroscopy	10-1000 mM NaCl 200 mM NaCl + 0.005-0.1% hydorxyethtlcellulose pH = n/a	在控制反應聚合理論，不規則維度會隨時間增加，但擴散限制性聚合(diffusion-limited aggregation)理論卻不會。	Trinh et al., 2009
nZVI	d = n/a C = 1 mg/L	photography spectroscopy	1.2 mM $NaHCO_3$ ± 20-200 mg/L NOM pH 7.1	奈米零價鐵吸附自然有機物導致黏滯係數降低及穩定性高。	Johnson et al., 2009
nZVI	d_{DLS} ≦ 200 nm C = 154 mg/L	DLS	≦ 500 mM NaCl ± ≦ 1 g/L guar gum ≦ 10 mM $CaCl_2$ ± ≦ 1 g/L guar gum pH 7.0	在高濃度鹽類下(500 mM NaCl and 3 mM $CaCl_2$)，利用瓜爾豆膠去穩定奈米零價鐵。	Tiraferri et al., 2008
nZVI	d_{TEM} = 10-80 nm C = 3000 mg/L	DLS	1 mM $NaHCO_3$ ± 5-1000 mg/L polystyrene sulfonate 1 mM $NaHCO_3$ ± 5-1000 mg/L CMC 1 mM $NaHCO_3$ ± 5-1000 mg/L PA pH 9.5-10.5	由於強大的磁場吸引力導致較大的奈米零價鐵顆粒不穩定。	Phenrat et al., 2008
nZVI	d_{DLS} = 15.2-3000 nm C = n/a	DLS	≦ 200 mM NaCl ≦ 10 mM $CaCl_2$ pH = n/a	高陽離子濃度防止穩定的奈米零價鐵顆粒聚合。	He and Zhao, 2007
nZVI	d_{TEM} = 10-80 nm C = 3000 mg/L	DLS optical microscopy	1 mM $NaHCO_3$ pH 7.4	迅速聚合；聚合隨飽和磁化強度增加而增加(瞬間磁力)。	Phenrat et al., 2007
$nTiO_2$	d_{RG} = 6-7 nm C = 3000-10000 mg/L	absorption spectroscopy	500-2000 mM KCl pH 0-2.0	在 pH 0.1-2.0 聚合慢；聚合結	Pavolova-Verevkina et al., 2009

				構取決於介質的 pH 值及離子強度。	
$nTiO_2$	d^* = 5 nm C = 1 mg/L	FCS	5-100 mM $NaNO_3$ ± 0.2-5 mg/L FA pH 2-8	在等電位點的附近會快速聚合；吸附黃酸的奈米顆粒由於立體能量障礙增加而穩定性增加。	Domingos et al., 2009
$nTiO_2$	d^* = 4-6 nm C = 80-83 mg/L	DLS	4.5-16.5 mM NaCl 12.8 mM $CaCl_2$ pH 4.8-8.2	添加氯化鈣的聚合速率明顯高於添加氯化鈉。	French et al., 2009
$nTiO_2$	d^* = 35 nm C = 2000 mg/L (40 mg/g soil)	DLS	50 g/L diluted soil solution pH 6.15-8.58	在土壤溶液中，高離子強度及低可溶性有機碳會導致聚合速率的提升。	Fang et al., 2009
$nTiO_2$	d^* = 5, 32 nm C = 2-200 mg/L	DLS	20 mM NaCl ± 0.1-2.2 mM organic acids pH 2-6.5	聚合發生在所有的 pH 值範圍；小顆粒聚合比大顆粒快。	Pettibone et al., 2008
$nTiO_2$	d = n/a C = 30 mg/L	DLS	0.01-10 mM KCl 1 mM each LiCl, KBr, CsCl, LiF pH 2-12	水合離子直徑決定吸附程度；由於離子吸附，導致等電點的變化。	Tkachenko et al., 2006
$nTiO_2$	d^* = 7-20 nm C = n/a	fractal dimension measurement	DI water pH = n/a	擴散限制性聚合 (diffusion-limited aggregation) 導致不規則型態的聚合。	Tseng and Lin, 2003

奈米材料的沉降作用(Deposition)

奈米材料的沉降主要是利用管柱實驗進行，實驗室相關之研究果彙整於圖 4.1.4.3。就現階段的研究彙整發現，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、水力傳導係數等等因子的差異，不同研究間的相互比較非常困難，不易獲得簡單明嘹的一致性結論。有研究指出單壁奈米碳管在填充玻璃珠的管柱中具有移動性，經羧基化修飾後的表面在管柱中的行為遵循 DLVO 理論，此一部分與相關之單壁碳管團聚作用的研究有所差異。在富勒烯的研究上，其傳輸行為亦遵守 DLVO 理論，在低離子強度(3 mM)與較大之礫石填充材(d_{50} = 335 μm)的條件下，nC_{60} 很容易通過管柱，僅有輕微的遲滯發生，但高離子強度(30 mM)與較細砂石(d_{50} = 125 μm)的填充材將使絕大部分的 nC_{60} 沉降截留在管柱內。水流流速對 nC_{60} 的移動性亦有影響，在低流速的條件下(0.38 m/d)nC_{60} 幾無移動性。整體而言，填充物種類、水化學、流速等皆是影響奈米顆粒在水環境中移動性的重要因子。奈米鐵的傳輸行為的研究也是極受重視的，因為現地應用奈米鐵進行地下水的復育已在全球各地開展中。相關的研究與奈米鐵的團聚作用結果是具一致性的，也就是添加的分散劑所造成的表面修飾作用將影響其傳輸行為。現地(in situ)的研究亦指出，奈米鐵在地下水中的傳輸行為遵循傳統的膠體運動模式，注入於地下水中的奈米鐵的移動距離可達 3-5 m 的範圍(Wei et al., 2010)。

表 4.1.4.2 實驗室有關人工奈米材料沉降作用之研究彙整。

種類	沉降系統	大小與濃度	填充介質表面	水溶液之化學條件	主要發現	文獻出處
nAl	管柱 H: 16 cm, D: 1.5 cm	d* = 100 nm 1-10 μm 團聚物 C = 50 mg/L	石英砂 d = n/a	0.01 M NaCl, pH 4.7	在 pH 4 有較大的移動性；有羧酸配位基改質之顆粒，使通過管柱之出流液中的累積鋁含量持續增加。	Doshi et al., 2008
alumoxane	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 74 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm(d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	高移動性；＞80%通過	Lecoanet et al., 2004
nB	管柱 H: 15 cm, D: 1.5 cm	d* = 10-20 nm d_{TEM} = 25 nm d_{DLS} varies with pH C = 50 mg/L	石英砂 d = 212-270 μm(d_{50} = 250 μm)	0.01-0.4 M NaCl, pH 5.6	吸附的效率隨 IS 增加而提高直到 0.2 M 為止；提高汙水的流速 nB 的濃度也隨之提升	Liu et al., 2009
$nCeO_2$	model wastewater treatment plent (biological treatment only)	$d_{XDC,TEM}$ = 20-100 nm C = 100 ppm ± dispersing agents	FrEHS, stabilized clearing sludge 1.5-2.5 g/L dry content	$nCeO_2$, synthetic wastewater and drinking water mixed into aeration chamber, pH 8-8.5	Significant portion of $nCeO_2$ cleared via adsorption to bacteria (aggregate formation); high unagglomerated $nCeO_2$ levels in outflow	Limbach et al., 2008
nCuO	2-D flow cell L*: 11.3 cm	d_{ELS} = 118-637 nm d_{50} = 372 nm C = 9 mg/L ± SDS	蝕刻玻璃 d = 0.87 mm	0.01 M NaCl, pH 7	nCuO 從多孔介質內部形成；速度影響聚合沉積密度和位置；SDS 增強顆粒的溶出	Jeong and Kim, 2009
ferroxane	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 303 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm(d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	最小的移動性為 8 nm；移動性隨時間的增加而下降	Lecoanet et al., 2004
nC_{60}	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	$d_{DLS,TEM}$ = 19, 135, 168 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d_{50} = 355 μm	0.001,0.1 M NaCl, pH 7	隨著 IS 增加，沉積也跟著增加；排斥相互作用的關鍵介於 EDLs 到 nC_{60} 的穩定懸浮物	Brant et al., 2005

nC_{60}	QCM	d_{DLS} = 50.5 nm C = 5.8 mg/L	矽表面 (裸露或塗層)	1-100 mM NaCl, pH 5.5 0.3-3 mM $CaCl_2$, pH 5.5	行為符合 DLVO 理論; 由於分子間的斥力，腐殖酸和海藻酸鈉沉積速率下降	Chen and Elimelech,2008
nC_{60}	QCM-D	d_{DLS} = 55.7 nm C ～ 3 mg/L	矽表面 (裸露或塗層)	1-300 mM NaCl, pH 5.2 0.1-1.0 mM $CaCl_2$, pH 5.2	在 CCC 之上，沉積速率減少同時發生 nC_{60} 的聚合	Chen and Elimelech,2006
nC_{60}	管柱 H: 5 cm, D: 0.9 cm	d_{TEM} ～ 100 nm C = 48 mg/L	Lula 土壤 (92% 沙土, 6% 矽土, 2%黏土) d_{50} ~ 250 μm	0.02 M ($NaCl^+$ NaN_3), pH 6.7-7.2	nC_{60} 顆粒的移動大多在更高的速度，在低速度下管柱的 ripening 可能被觀察到	Cheng et al., 2005
nC_{60}	管柱 H: 6.3 cm, D: 2.65 cm	TTA/nC_{60}: d_{DLS} = 92 nm C = 1.26 ppm THF/nC_{60}: d_{DLS} = 111 nm C = 2.34 ppm	玻璃珠 d_{50} = 360 μm	0.01-0.6 M NaCl ± TA, alginate, pH 6.5-7.5 other electrolytes considered	隨著 IS 的增加和速度的減少會影響沉積的增加; 製備方法會影響傳輸	Espinasse et al., 2007
nC_{60}	管柱 H: 4.3 cm, D: 1.6 cm	d_{DLS} = 101 nm C = 65±5 μg (pulse injection)	自然土壤 (58 % 沙土,13 % 矽土, 29 %黏土) d= 420-1000 μm	KCl (selected IS to compare with SWNT studies) pH 5.6-5.8	相對於 SWNT 在土壤管柱中的傳輸，fullerene 的沉積對 IS 較敏感; exhibits 有較低的沉積速率	Jaisi and Elimelech, 2009
nC_{60}	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 168 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm(d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	Fullerenes 比 fullerols 和 SWNTs 有更大的滯留能力	Lecoanet et al., 2004
nC_{60}	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 168 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm(d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	更高的速度會改變貫穿曲線的外觀，但不會影響溶出的增加	Lecoanet and Wiesner, 2004
nC_{60}	管柱 H: 15 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 120 nm C ~ 3 mg/L	Ottawa 沙(4 fraction sizes) d_{50} = 125, 165,	3.065 mM ($CaCl_2$ + $NaHCO_3$), pH 7	運輸行為與 DLVO 理論不相符; 主要的最小沉積歸咎於表面電荷	Li et al., 2008

			355, 710 μm		的不平均	
nC_{60}	管柱 H: 15 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 95 nm C = 1-3 mg/L	Ottawa 沙 d_{50} = 360 μm 玻璃珠 d_{50} = 360 μm	DI water 1 mM $CaCl_2$, pH 7	運輸和沉積的行為符合批次滯留數據和 DLVO 理論	Wang et al., 2008
nC_{60}	管柱 H: 15 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS} = 92 nm (stock) C ~ 3 mg/L	石英砂 d_{50} = 125, 335 μm	3, 30 mM NaCl, pH 7 3, 30 mM $CaCl_2$, pH 7	在低的 IS 下，粗砂有較低的滯留能力；在高的 IS 環境下，較細的沙有>95%的滯留能力(不管電解質)	Wang et al., 2008
fullerols $C_{60}(OH)_n$	管柱 H: 6.3 cm, D: 2.65 cm	d_{DLS} = 120 nm C = 18 mg/L	玻璃珠 d_{50} = 360 μm	0.01-0.3 M NaCl, pH 6.5-7.5	IS 增加 α_d 也隨之增加	Espinasse et al., 2007
fullerols $C_{60}(OH)_n$	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d* = 1.2 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	Fullerols 對多孔介質僅只有一點親和力	Lecoanet et al., 2004
fullerols $C_{60}(OH)_n$	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d* = 1.2 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	極低的附著率；在兩種不同的流速下都有 99%通過	Lecoanet and Wiesner, 2004
Pd-nZVI	Subsurface delivery test site 4.5×3.0 m, 6 m deep	d_{SEM} = 100-200 nm 1.7 kg 奈米顆粒注入	含水層 Hydraulic conductivity = 0.2 cm/s Groundwater present = 14.1 m^3	地下水: pH 4.6-5.2 prior to injection pH 5.1-7.7 post injection	Pd-nZVI 的行為符合古典膠體運輸的概念和在多孔介質中的反應	Elliot and Zhang, 2001
Pd-nZVI	管柱 H:3.4 cm, D: 1 cm	裸露顆粒: 從樹枝狀 flocs(TEM) CMC-穩定顆粒: d_{TEM} = 4.3 nm	土壤 (84% 沙土,10 % 矽土, 6%黏土) d= n/a	懸浮顆粒, pH 6.8, 8.3 DI water to elute retained particles	CMC-穩定顆粒在土壤中分散良好; ~98%穩定的 Fe-Pd 出流液被收集(無不可逆轉的鍵結)	He et al., 2007

		d_{DLS} = 17.2 nm C = 1 mg/L				
nZVI	管柱 H: 71 cm ± 4, D: 1.6 cm	d_{TEM} = 50-100 nm C = 10 mg/L	Ottawa 沙 d = 160±45 μm	PAA + PSS + bentonite clay mixtures in water, pH = n/a	顆粒的溶出取決於電解液的組成，但不包括總陰離子聚合物; 更高的 PSS 和更低 PAA 以及黏土的含量會有更高的溶出	Hydutsky et al., 2007
nZVI	管柱 H: 10 cm, D: 2.5 cm H: 50 cm, D: 6 cm	裸露: d_{SEM} = 10-160 nm 穩定表面活性: d_{TEM} = 2-10 nm C = 1 g/L	玻璃珠 沙土(烘乾和未烘乾) d = 425-600 μm	0.01 M NaCl (± surfactant), pH 7	添加表面活性劑，玻璃珠管柱很快就發生貫穿; nZVI transported with negligible retardation; transport influenced by density gradients	Kanel et al., 2007
nZVI	2-D physical model L*: 50 cm, W: 2 cm, H: 28.5 cm	size = n/a C = 4 g/L	矽珠 d_{50} = 1,100±100 μm	FrEHSwater Steady-state flow pH = n/a	Nonstabilized nZVI not transported; PAA-nZVI transported with negligible retardation; transport influenced by density gradients	Kanel et al., 2008
nZVI	管柱 H: 25.5 cm, D: 1.1 cm	3 particle fractions prepared DLS 粒徑分布測定 C = 0.03-6 g/L	石英砂 d_{50} = 300 μm	10 mM (NaCl + $NaHCO_3$), pH 8	在濃度為 0.03 g/L 時，所有改質過 nZVI 顆粒的移動性; at higher concentrations, larger particles with higher Fe0 content experience heightened depositior	Phenrat et al., 2009
nZVI	管柱(+ QCM-D) H: 60 cm, D: 1.1 cm	裸露: d_{DLS} = 146 nm Triblock co-polym mod.: d_{DLS} = 212 nm PA mod.: d_{DLS} = 66 nm SDBS mod.: d_{DLS} = 190 nm C = 30 mg/L	石英砂 d_{50} = 300 μm	1-1000 mM NaCl, pH 7.7 0.1-50 mM $CaCl_2$, pH 7.7	裸露 nZVI 是不動的，在低的 IS 環境下同時兼具 PA 和 SDBS-改質的移動性; triblock co-polymer-modified particles 具有最大的移動性	Seleh et al., 2008

nZVI	管柱 H: 13 cm, D: 1.2 cm	親水性 corbon-supported iron d_{TEM} = 30-100 nm C = 5 mg/mL	Ottawa 沙 d= 200-700 μm 3 種土壤: 壤土, 砂質壤土, 黏質壤土	Nanopure water, pH 6.7	所有收集器的類型不支持 nZVI(高黏土除外); 顆粒保留率最高的為壤土和沙質壤土(≧ 80%); 溶出率下降	Schrick et al., 2004
nZVI	管柱 V: 10 cm (in 50 mL 試管)	裸露: d*= 30-70 nm Fe-silica: d_{TEM}= 358±249 nm C = 3 mg/L	Ottawa 沙 d≧ 300 μm	DI water pH = n/a	Bare nZVI trapped in top portion of column; ~70% of Fe-silica particles reach bottom of column and elute	Zhan et al., 2008
nZVI	水平毛細管 H: 20 cm, D:0.15-0.18 cm	裸露: d*= 30-70 nm Fe-silica: d_{TEM}= 358±249 nm C = 3 mg/L	Ottawa 沙 d≧ 300 μm	DI water pH = n/a	裸露的 nZVI 聚合累積在近樣口; Fe-silica 顆粒形成小集群且均勻分布在整個毛細管	Zhan et al., 2008
Polystyrene latex (sulfate-modified)	管柱 H:20 cm, D: n/a	d*= 46 nm C = 1-4 mg/L	玻璃珠 d = 200,400 μm	3-300 mM KCl, pH 6.7 13-960 mM (KCl + $CaCl_2$), pH 6.7	沉積速率隨著 IS 增加而增加，直到 0.1 M KCl 和 0.01 M $CaCl_2$ (above which deposition rates drop off again)	Elimelech and O'Melia, 1990
Polystyrene latex (sulfate-modified)	管柱 H: 15,20 cm, D: n/a	d*= 46 nm C = 0.5 ppm	玻璃珠 d = 200,400 μm	3-300 mM KCl, pH 6.7	沉積速率隨著 IS 增加而增加	Elimelech and O'Melia, 1990
Polystyrene latex (sulfate-modified)	管柱 H: 25 cm, D: 2.5 cm	d*= d_{DLS}= 46 nm C = 1 mg/L	玻璃珠 d = 200 μm	0-500 mM NaCl ± 1 mg C/L SRHA, pH 7.2	顆粒的沉積隨 IS 增加而增加; 顆粒沉積在低的 IS 環境下更容易出現 reentrainment; 減少顆粒沉積，增強 reentrainment 中存在的 SRHA	Franchi and O'Melia, 2003

Polystyrene latex (sulfate-modified)	管柱 H: 20 cm, D: 2.5 cm	d*= 72 nm C = 1 mg/L	玻璃珠 d = 400 μm	0.01 M $NaClO_4$, pH 10	Latex particles exhibit little affinity for glass beads	Hahn et al., 2004
Polystyrene latex	管柱 H: 20 cm, D: 10 cm	d*= 53 nm 1 mL pulse injection C = n/a	Munich gravel d = 250 μm Sengenthal sand d = 100 μm	Milli-Q water 1,10 mM NaCl, pH n/a 1,10 mM $CaCl_2$, pH n/a	沉積符合 DLVO 理論; 顆粒溶出隨著 IS 減少而增加; 移除率受 IS 的影響較沙大，impact of counter ion valence more apparent in gravel	Huber et al., 2000
Polystyrene latex (sulfate-modified)	管柱 H: 15-16.5 cm, D: 1 cm	d*= 50 nm C = 1.2×10^{11} particles/mL	石英砂 d_{50} = 256 μm	1-100 mM KCl ± 5 mg/L SRHA, pH 5.7	IS 的增加會增加附著; 除了 SRHA 減少附著	Pelley and Tufenkji, 2008
Polystyrene latex (carboxyl-modified)	管柱 H: 20 cm, D: 5.4 cm	d*= 20 nm pulse injection C = n/a	沙丘沙(3 種前處理) 淋洗: none, dH_2O, acid d_{50} = 310-320 μm	3-4 mM artificial rainwater, pH 7-8	Colloid retention greater in unwashed (natural) sand than in washed types	Shani et al., 2008
Polystyrene latex (carboxyl-modified)	管柱 H: 10 cm, D: 3.8 cm	d*= 30,66 nm C = 10 mg/L	玻璃珠(3 種粒徑) d = 88-125 μm, d_{50} = 110 μm d = 180-250 μm, d_{50} = 220 μm d = 590-840 μm, d_{50} = 720 μm	DI water 0.2 M NaCl, pH 10	使用去離子水，100%奈米顆粒溶出; addition of DI water to columns run using NaCl releases colloids deposited in secondary minima	Shen et al., 2008
Polystyrene latex (carboxyl-modified)	管柱 H: 12.6 cm, D: 1.6 cm	d*= 63 nm C = 3.6×10^{8}-3.6×10^{9} particles/mL	玻璃珠 d_{50} = 330 μm	20-200 mM KCl, pH 8, 11	IS 的增加會增加滯留	Tufenkji and Elimelech, 2005
chloromethyl latex	管柱 H: 10 cm, D:	d*= 20,100 nm C = 100 mg/L	石英砂 d = 300-355 μm	1 mM (NaCl + $NaHCO_3$), pH 7.5	Transport is size-dependent under saturated and unsaturated	Zhuang et al., 2005

(sulfate-modified)	4.5 cm 飽和和不飽和				conditions; colloid retention sensitive to saturation	
QDs	QCM-D	d*= 10 nm d_{DLS}= 45-100 nm C = 2×10^{13} particles/mL	矽表面	1-300 mM KCl, pH 5,7 3-17 mM $CaCl_2$, pH 5	Heightened QD deposition in presence of Ca2+ (vs K+) and at pH 5 (vs pH 7)	Quevedo and Tufenkji, 2009
$nSiO_2$	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	2 種粒徑 Type 1: d*= 47 nm d_{DLS}= 57 nm Type 2: d*= 103 nm d_{DLS}= 135 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	更小的矽粒子非常高的移動性與低親和力；較大的顆粒有較高的滯留能力	Lecoanet et al., 2004
$nSiO_2$	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d_{DLS}= 57 nm C = 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	極低的滯留能力；流量對二氧化矽的去除並無重大影響	Lecoanet and Wiesner, 2004
SWNTs	管柱 H: 6.3 cm, D: 1.6 cm	d_{RS}= 0.9-1.6 nm C = 87 mg/L	石英砂 d = 225-300 μm (d_{50} = 263 μm) (裸露和矽烷化)	0.1-55 mM KCl ± 5 mg/L SRHA, pH 7.0 10 mM (KCl + $CaCl_2$) ± 5 mg/L SRHA, pH 7.0	結果符合 DLOVO 理論；在低 IS 環境下，單壁碳納米管的流動性有限制	Jaisi et al., 2008
SWNTs	管柱 H: 4.3 cm, D: 1.6 cm	d_{DLS}= 244 nm 7-125 μg (pulse injection)	土壤 (58% 沙土,13 % 矽土, 29%黏土) d= 420-1000 μm	0.1-100 mM KCl, pH 5.6-5.8 0.03-10 mM $CaCl_2$, pH 5.6-5.8	Hugh retention with little change above 0.3 mM KCl or 0.1 mM $CaCl_2$; physical straning plays important role in SWNT deposition	Jaisi and Elimelech, 2009
SWNTs	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d*= 0.7-1.1 nm L*= 80-200 nm d_{DLS}= 21 nm C= 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	SWNT 對多孔介質表現出很小的親和力	Lecoanet et al., 2004

SWNTs	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d*= 0.7-1.1 nm L*= 80-200 nm d_{DLS}= 21 nm C= 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	極低的附著; 增加貫穿曲線的速度與外觀的改變	Lecoanet and Wiesner, 2004
MWNTs	管柱 H: 10 cm, D: 5 cm	L^*_{SEM}= 100 nm-2 μm, avg. 407 nm d_{TEM}= 7-70 nm C= 100 mg/L	石英砂 d_{50}= 476 μm 玻璃珠 d = 300-425 μm	10 mM solution ($NaHCO_3^+Na_2CO_3^+$ NaBr or NaOH), pH 10 10 mM NaOH solution, pH 10	貫穿曲線在 43，21 和 4.0 m/d 相近，with time-dependent C/C_0; 顆粒增強的移動性可能超出臨界孔隙水流速	Liu et al., 2009
SWNTs & MWNTs	管柱 H: 15 cm, D: 2.5 cm	SWNTs: d*= 1.4 nm MWNTs: d*= 35±10 nm C= n/a	石英砂 d_{50}= 350 μm	0.01-10 mM KCl 0.01-10 mM $CaCl_2$ pH = n/a	Filtration of MWNTs higher than SWNTs; straining insignificant	Wang et al., 2008
nTiO_2	土壤細胞 H: 1.27 cm, D: 2.54 cm	d*= 21 nm d_{DLS}= 123.2±7.6 nm C= 25 mg/L	玻璃珠 d = 500 μm	0.2 M NaCl, pH 10	Considers unsaturated n TiO_2 transport; increased retention with decreasing saturation and slower drainage rates	Chen et al., 2008
nTiO_2	管柱 H:30 cm, D: 1.5 cm	d_{AFM} < 0.1 μm C= 50, 75, 100 mg/L	石英砂 d_{50}= 200 μm	0.01 M NaCl, pH 4.5	非常高的顆粒保留; existing models limited in ability to predict n TiO_2 behavior	Choy et al., 2008
nTiO_2	耐熱玻璃晶片 (2-D 微模型) L*: 7.0 cm, W: 3.0 cm, H: 87-92 cm	d_{XRD}= 5-12 nm d_{DLS} depends on pH C= 0.07-0.12 g/L	pyrex d = 700 μm	hydrolysis synthesis solution, pH 1,3, 7, 10, 12	懸浮微粒聚合移動性相當高; 較低的移動性出現於 pH 3 和 7（聚合收於 pH 7）	Guzman et al., 2006
nTiO_2	管柱 H: 10 cm, D: 2.5 cm	d*= 35 nm C= 2 g/L	12 種土壤表面 d_{50}= 30-132 μm	0.15-4.95 mM soil suspensions, pH 6.2-8.6	nTiO_2在土壤中大多數移動性的解決方案為較大的粒徑與越小的 IS; 黏土含量和鹽度的增加會提高度滯留性	Fang et al., 2009

$nTiO_2$	QCM-D	d*= 5 nm d_{DLS}= 350-750 nm d_{FCS}= 7-189 nm d_{AMF}= 30 nm d_{TEM}= 30 nm with larger aggregates C= 10 mg/L	矽表面	1-200 mM $NaNO_3$, pH 3,5,9 1-100 mM $Ca(NO_3)_2$, pH 3,9	矽和 $nTiO_2$ 之間的強的靜電吸引力相互作用發生在 pH 3, 5 和低的 IS，總體上是符合 DLVO 理論（在 pH 3 和 9）	Fatisson et al., 2009
$nTiO_2$	管柱 H: 10 cm, D: 1.1 cm	d*= 10 nm 裸露:d_{TEM}= 14±1 nm CMC-modified: d_{TEM}= 15±1 nm d_{DLS} varies with solution chemistry C= 10 mg/L	石英砂 d_{50}= 290 μm ± 鋁或鐵氫氧化合物塗料	ultrapure water 1,30 mM NaCl, pH 5.5-7.6 30 mM $CaCl_2$, pH 7.1	CMC 塗料大大增強移動性（裸露的 $nTiO_2$ 是不動的）	Joo et al., 2009
$nTiO_2$	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d*= 40 nm d_{DLS}= 198 nm C= 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	$nTiO_2$ 比 alumoxane 有更大的滯留性，但比 ferroxane 有更好的移動性; 移動性隨時間略有增加	Lecoanet et al., 2004
$nTiO_2$	管柱 H: 9.25 cm, D: 2.5 cm	d*= 40 nm d_{DLS}= 198 nm C= 10 mg/L	玻璃珠 d = 300-425 μm (d_{50} = 355 μm)	0.01 M NaCl, pH 7	在較高的達西速度會減少 $nTiO_2$ 的滯留	Lecoanet and Wiesner, 2004
$nTiO_2$	管柱 H: 100 cm, D: 1.27 cm	d*= 40-60 nm (before functionalization) Injected as ~ 60 wt% aqueous slurry	石英砂 20-30 mEHS	~ 60 wt% $nTiO_2$ aqueous slurry + 2% ammonium carboxylate, pH = n/a	Functionalized n TiO_2 distributed uniformly throughout column, Cu-EDA functionalized n TiO_2 candidate for groundwater treatment	Mattigod et al., 2005

二、影響奈米材料傳輸與宿命之因子：天然有機質(Natural organic matter)

土壤中常見的天然有機質是腐植質(humic substrance)，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分：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（humin），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，亦顯示天然有機質具有穩定奈米顆粒的功能。Yung 等學者的研究發現，腐植酸可吸附於奈米級 TiO_2、Al_2O_3、 ZnO 等三者之表面，達到穩定顆粒的效果，但卻無法吸附在奈米級 SiO_2 的表面(Yang et al., 2009)。腐植酸的吸附與靜電引力(electrostatic attraction)及配位基鍵結(ligand exchange)有關，其中，靜電引力主要是受顆粒表面與腐植酸之帶電性所影響，配位基則於腐植酸之化學官能基有關(圖 4.1.4.5)。由圖 4.1.4.6 所知，在 TiO_2、Al_2O_3、ZnO、SiO_2 等四種奈米氧化顆粒中，僅有 SiO_2 的界達電位與腐植酸一樣皆為負電荷，故無法進行吸附作用，換言之，腐植酸無法協助 SiO_2 在水中的穩定性。他們的研究也發現，對奈米 TiO_2 與 ZnO 而言，腐植酸的酚基(phenolic OH)與 TiO_2 的配位基鍵結有關，而羧基(-COOH)則與 ZnO 的配位基鍵結有關。就奈米 Al_2O_3 而言，腐植酸的酚基(phenolic OH)/直鏈酯肪 OH 基(aliphatic OH)或羧基(-COOH)則是提供配位基鍵結的主要官能基。值得一提的是，Morales 等學者在膠體與天然有機物在地下環境的交互作用的研究發現，僅有腐植酸具有穩定膠體的功能，黃酸則不具此功能(Morales et al., 2011)，推測其原因應與黃酸之分子量偏低，較不具吸附與架橋之功能所致。另一方面，黃酸則被其他研究學者指出具有穩定奈米 TiO_2 的能力(Domingos et al., 2009)。他們發現雖然黃酸的分子量低，其分子直徑約 1.3-1.6 nm 對同樣是小粒徑(3-5 nm)的 TiO_2 而言，卻產生複雜的交互作用。黃酸可提高 TiO_2 的穩定性也可以加速顆粒的團聚，需視水中 pH、離子強度與 TiO_2 的表面電性(等電位)的變化而定。例如，在 pH = 8、低離子強度下，低濃度的黃酸會因為架橋作用(bridging)導致 TiO_2 的團聚，而高濃度則會因空間障礙(steric effects)穩定 TiO_2 顆粒。

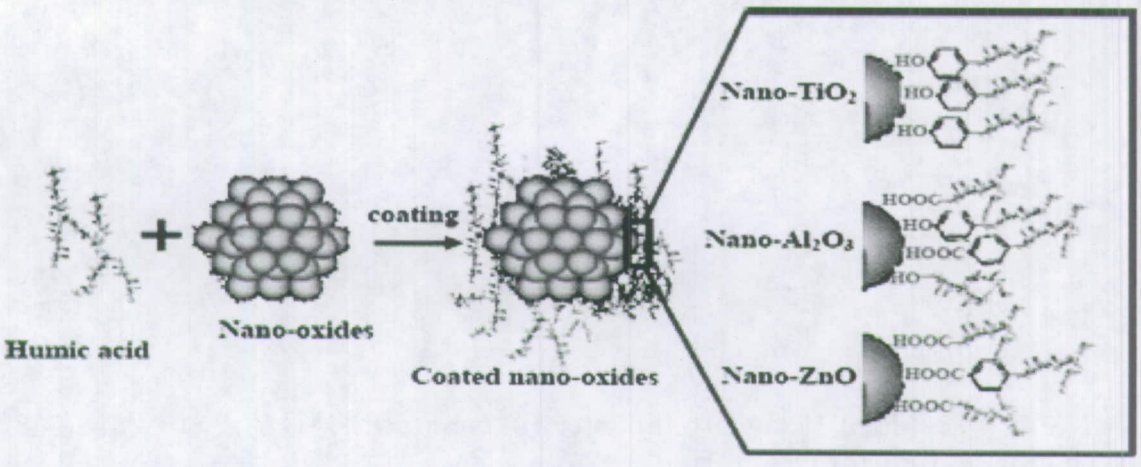


圖 4.1.4.5 奈米顆粒與腐植酸結合形成穩定顆粒之示意圖(Yang et al., 2009)。

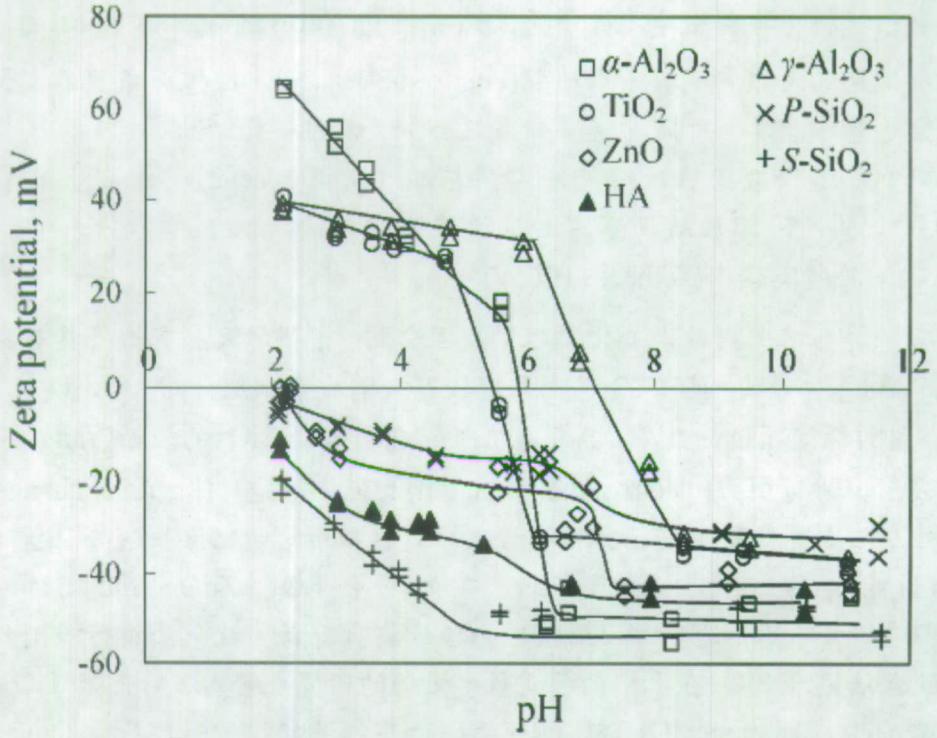


圖 4.1.4.6 不同奈米氧化物之界達電位分析(Yang et al., 2009)。

Keller 等人探討 TiO_2、ZnO 與 CeO_2 等三種奈米氧化物在 9 種不同實際水體下的穩定性，這九種水體包含海水、河水、暴雨逕流、污水處理廠之廢水與放流水等(Keller, et al., 2010)。他們的研究發現，海水對這些奈米氧化物的團聚作用遠高於淡水，這原因顯然與海水中高的離子強度與含有多量的高價離子有關，同時，他們也發現 ZnO 在水環境中的穩定性較其他兩種奈米氧化物為高，即使在海水中，其水合直徑的增加仍較其他兩者為低(圖 4.1.4.7)。

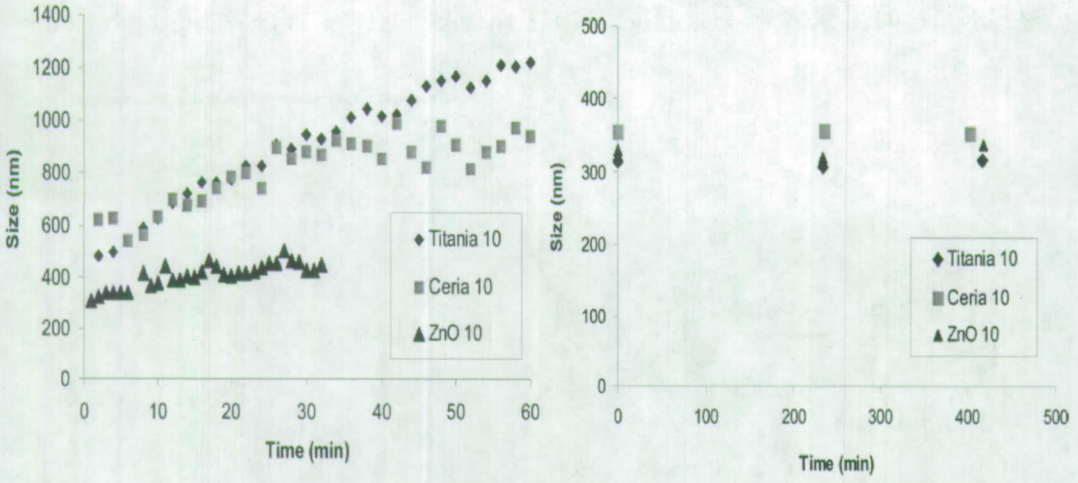


圖 4.1.4.7 三種奈米氧化物(10 mg/L)在(a)海水與(b) mesocosm 地區的淡水中水合直徑的變化 (Keller, et al., 2010)。

相同的結果亦反映在奈米氧化物的沉降實驗上，由圖 4.1.4.8 可以發現，ZnO 在九

種水體的沉降性最差，除了在淡水已有較佳之穩定性外，在海水中仍有 60%的懸浮量可維持在 360 小時的研究時間，三者間的穩定性為：$ZnO>CeO_2>TiO_2$。這研究的結論與其他相關研究結果一致(von der Kammer et al., 2010)，不過，這研究的重要性是以實際的環境水體做研究，提供了一個可以利用特定水質條件檢驗奈米物質環境風險的思考方向。

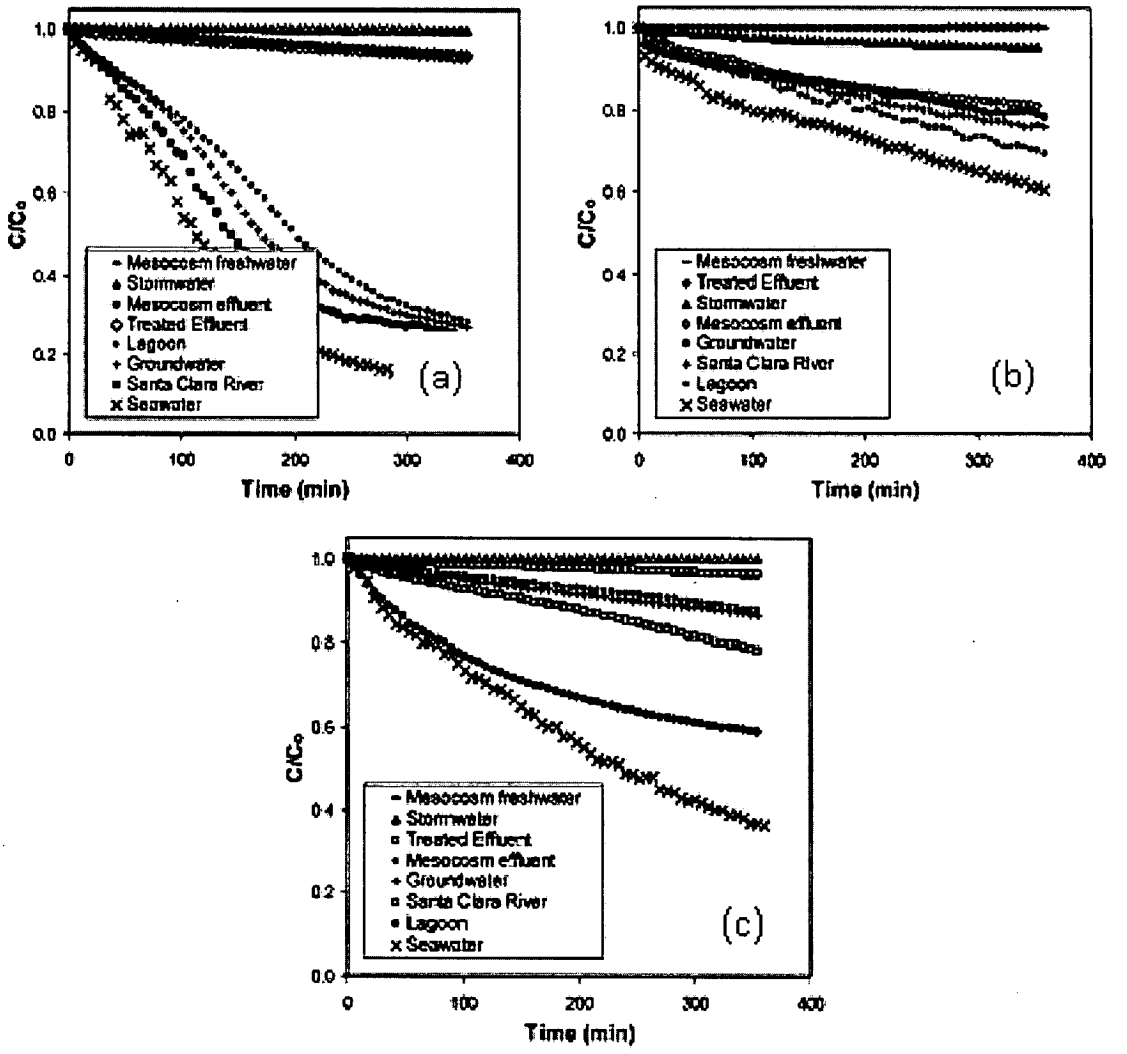


圖 4.1.4.8 奈米氧化物(a) TiO_2; (b) ZnO (c) CeO_2 在不同天然水體下的沉降測試(Keller, et al., 2010)。

奈米顆粒的穩定可由添加界面修飾劑(capping agents)來達成，現有的修飾劑主要有介面活性劑、高分子聚合物、天然有機物質(如澱粉、蛋白質)等等。考量實際應用上的需求，奈米金顆粒常用之分散劑包括有陰離子型(如 citrate、 tannic acid)、中性 (如 2,2,2-[mercaptoethoxy(ethoxy)]ethanol and polyvinylpyrrolidone) 、陽離子型(mercaptopentyl(trimethylammonium))等。Stankus 等人的研究發現，存在天然有機物質時，添加修飾劑穩定之奈米金顆粒會更加穩定。他們使用 Suwannee River Humic Acid (SRHA)作測試發現，在存在 SRHA 時，修飾劑對奈米金顆粒的穩定性並非關鍵因素，顆粒表面吸附天然有機物質的能力才是影響穩定性的主要因子(Stankus et al., 2011)。另

一方面，當不存在 SRHA 時，奈米金顆粒的穩定性則是修飾劑種類與濃度、離子強度、離子價數、pH 等所決定。他們的研究指出，當 SRHA 濃度在 5 mg C/L 的情形，以及低的水中離子強度(10 mM KCl)與僅存在一價陽離子的條件下，SRHA 對奈米金的穩定性具提升效果；然而，在高離子強度(50 mM)與存在二價陽離子時，SRHA 加速了顆粒的凝聚作用，顯示天然有機質與水中高價陽離子間的交互作用對奈米顆粒的穩定性有所影響(Stankus et al., 2011)。

Pallem、Stretz 與 Wells 等三位學者也利用螢光分析技術，研究添加修飾劑穩定之奈米金與腐植酸間之交互作用，他們利用β-D-葡萄糖(β-D-glucose)與檸檬酸 (citrate)為修飾劑穩定奈米金顆粒(Pallem et al., 2009)。他們的研究發現，使用有機性(葡萄糖)與無機性(檸檬酸)修飾劑對腐植酸的螢光效應有顯著的不同。腐植酸具有螢光性(fluorescence)，當腐植酸與β-D-葡萄糖穩定之奈米金結合時，會使為螢光強度減弱，或稱螢光淬滅作用(fluorescence quenching)；然而，當腐植酸與檸檬酸穩定之奈米金結合時，會使為螢光強度增強，或稱螢光增強作用(fluorescence enhancement)。兩種條件下的奈米金顆粒皆可呈穩定狀態，但造成上述結果的機制卻不相同。由圖 4.1.4.9 的說明可知，腐植酸會與葡萄糖穩定之奈米金進行配位基交換反應(ligand exchange)，取代弱吸附之葡萄糖，降低其螢光發射強度，而腐植酸與檸檬酸穩定之奈米金則會形成腐植酸過量包覆的現象(over-coating)，就多量的腐植酸使螢光強度增強。

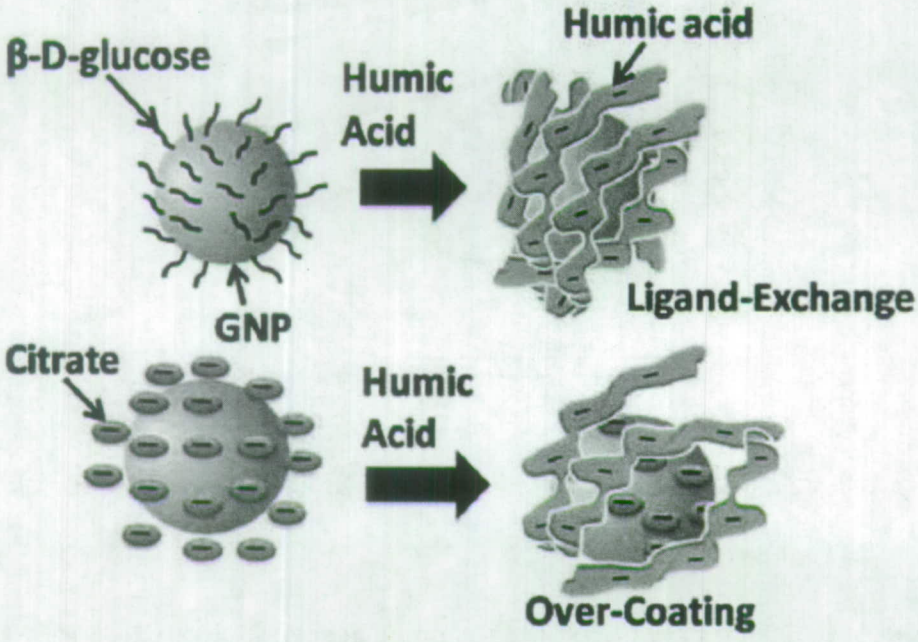


圖 4.1.4.9 不同表面修飾劑穩定下之奈米金與腐植酸作用之示意圖 (Pallem et al., 2009)。

三、影響奈米材料傳輸與宿命之因子：奈米材料的表面修飾

除了前述的修飾劑與天然有機質所產生之交互作用外，其他的表面改質技術對奈米材料的穩定性也有很大的影響。多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)經氧化劑處理後，表面的氧含量多寡與碳管的穩定性有顯著之相關性。Smith 等學者利用 HNO_3、$KMnO_4$ 與 HNO_3/H_2SO_4 等三種強氧化劑處理 MWCNT，探討碳管表面之氧含量與其穩定性之關係(Smith et al., 2009)。他們發現表面氧含量與表面電荷、碳管的水動力直徑(hydrodynamic diameter)、發生混凝的臨界濃度(critical coagulation concentrations, CCC)等因子相關，但與電泳能力無關(electrophoretic mobility)。表面氧含量增加，表面負電荷隨之增加，CCC 值也會提高，但碳管的水動力直徑的增加速率則隨表面含氧量提高而降低。如圖 4.1.4.10 所示，當表面氧含量達 10%時，每平方公分的負電荷可達約 35 毫庫倫；圖 4.1.4.11 則顯示，在較高的表面含氧量下，碳管的水動力直徑隨時間的增加速率較低。當表面含氧量為 12.8%時，CCC 值約 128 mM NaCl(表示當水中 NaCl 濃度高於 128 mM 時，MWCNT 開始發生混凝)，然而，當表面含氧量降低到 4.3%時，CCC 值降為 55 mM NaCl。這些相關性皆反映出 MWCNT 表面氧含量越多，MWCNT 在水中的穩定性越高(圖 4.1.4.12)。MWCNT 表面的含氧的官能基種類繁多，如氫氧基(hydroxyl,C-OH)、羰基(carbonyl, C=O)、羧酸基(carboxylic acid C-OOH)。近一步的研究發現，羧酸基是提供 MWCNT 穩定性的主要官能基。

表面改質的方法除了化學性的氧化法外，物理性的紫外光照射(UV irradiation)法亦是其中一種技術。研究發現，經 UV 照射改質之 nC_{60} 會使其表面官能基發生改變，影響氧含量的比例。在含有鈣離子的溶液中，UV 改質之 nC_{60} 的穩定性會降低，因為表面經改質後的電荷與鈣離子中和，解除了顆粒的穩定性。然而，在系統中添加腐植酸後，由於吸附於 nC_{60} 上的鈣離子加速腐植酸的吸附，反而使系統中的 nC_{60} 重新恢復穩定狀態(Qu et al., 2010)。

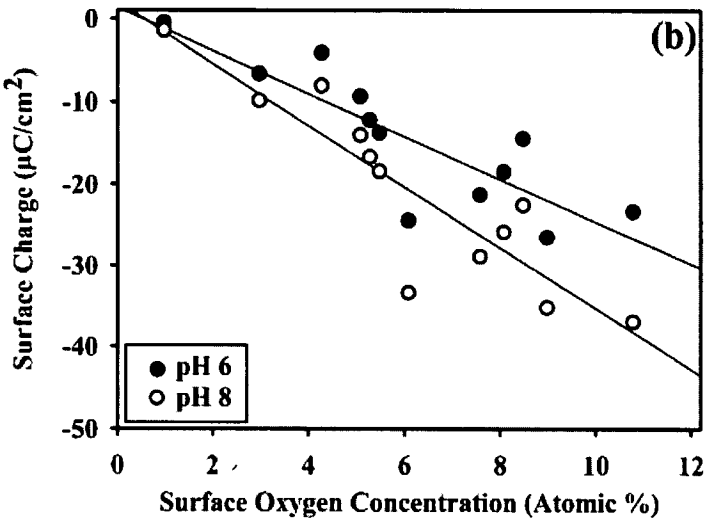


圖 4.1.4.10 MWCNT 表面氧含量與表面電荷之關係(Smith et al., 2009)。

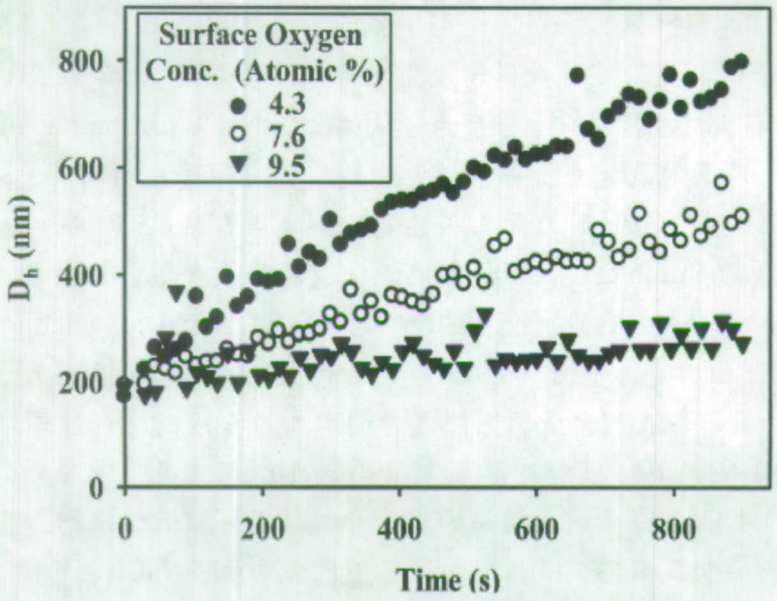


圖 4.1.4.11 MWCNT 表面氧含量對其水合直徑之影響(Smith et al., 2009)。

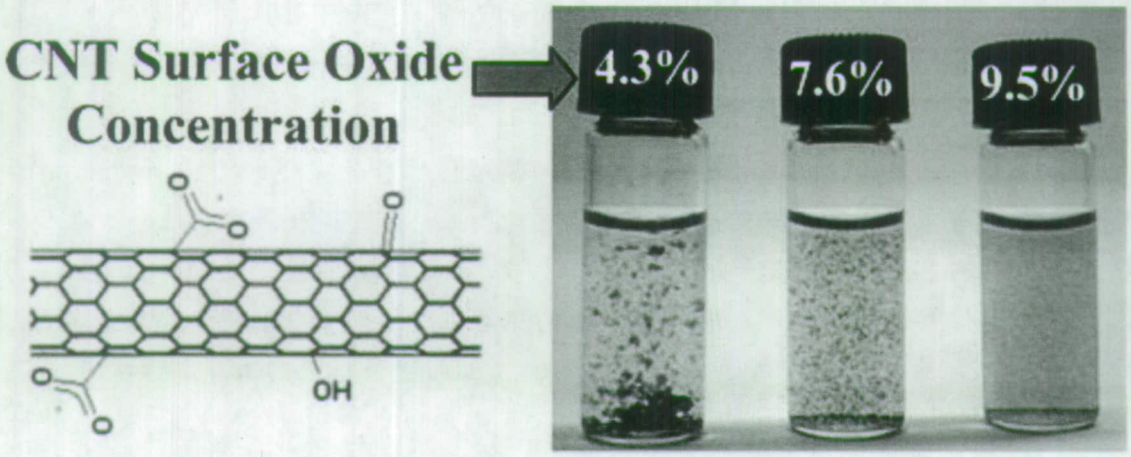


圖 4.1.4.12 MWCNT 表面氧含量影響其懸浮穩定性(Smith et al., 2009)。

四、具代表性奈米材料之研究現況

量子點

量子點在水環境的傳輸與宿命的研究是新進被重視的議題。Quevedo 與 Tufenkji 以表面修飾羧酸的商業化 CdTe 為例，探討其在石英砂(SiO_2)表面的吸脫附行為與水化學條件之關係(Quevedo and Tufenkji, 2009)。他們的研究指出水中陽離子的價數對 CdTe 的水合直徑有顯著之影響，在二價鈣的溶液中，即使離子強度僅為一價鉀離子溶液的 1/20，其水合直徑仍與高離子強度的鉀溶液相當，約 100 nm ；在相同一價鉀離子溶液中，提高離子強度也提高了 CdTe 的水合直徑，並造成團聚的現象發生(圖 4.1.4.13)。此一現象與過去其他奈米材料的穩定性研究結果相似(Lin et al., 2010; Navarro et al., 2010; Peralta-Videa et al., 2011)，然而，就 CdTe 與石英砂的沉降與脫附行為而言，則有不同的解讀。

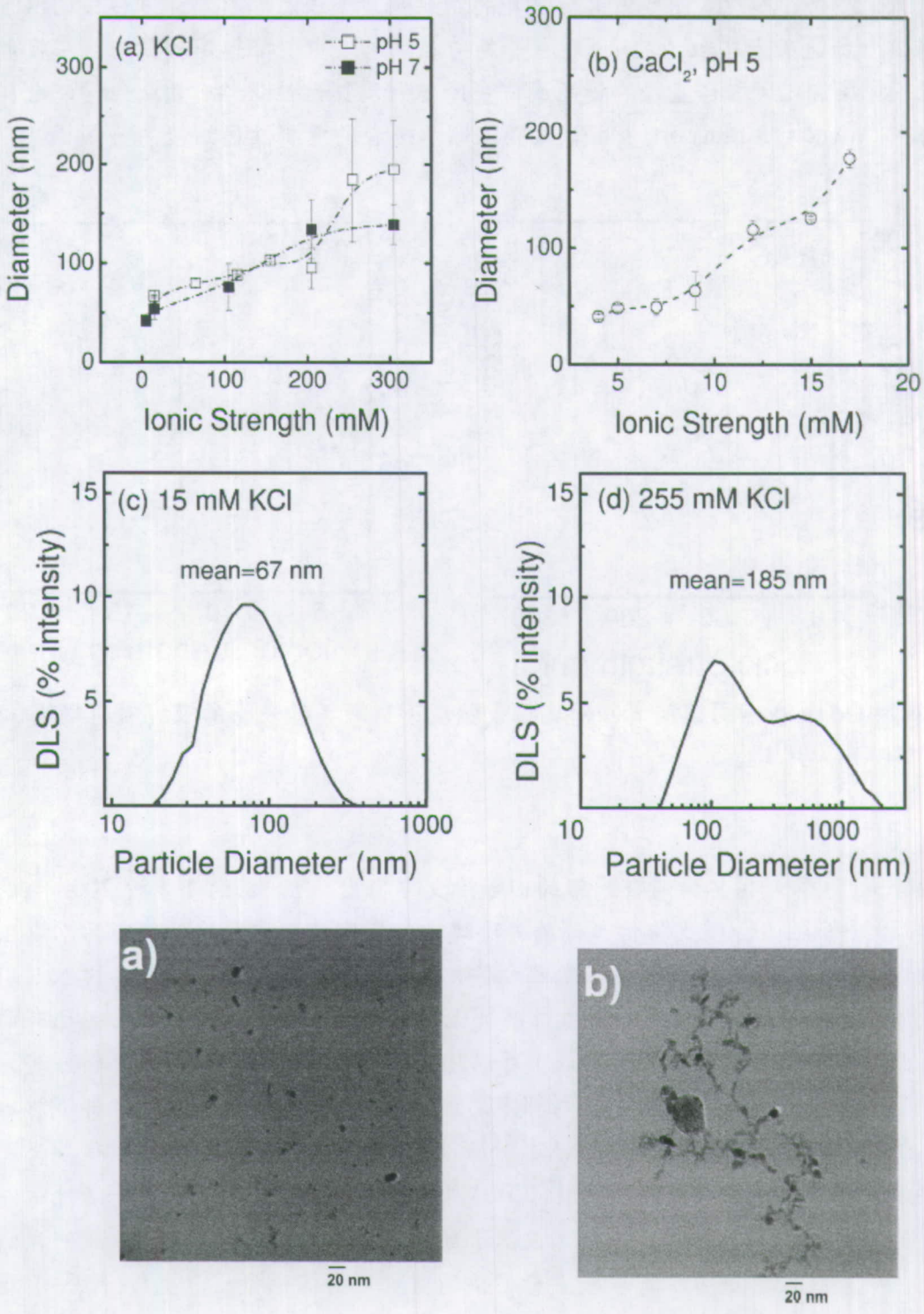


圖 4.1.4.13 在不同電解質條件與離子強度下對 CdTe 水合直徑之影響 (Quevedo and Tufenkji, 2009)。

在鉀離子溶液中，CdTe 與石英砂的沉降(r_d)與脫附(r_r)速率的差距不大，但在鈣離子溶液中，CdTe 與石英砂的沉降速率遠高於脫附速率，且高於鉀離子溶液中的沉降速率，事實上，在低濃度時(低於混凝發生濃度(CCC))，CdTe 的脫附速率幾乎為零(圖 4.1.4.14)。Quevedo 與 Tufenkji 分析沉降速率在離子強度提高時會降低的原因是，CdTe 的團聚使水合直徑提高，降低了對流擴散性傳輸(convective-diffusive transport)到石英砂

表面所致。然而，本計畫團隊對此分析抱持懷疑態度，因為，團聚作用造成的水合直徑提高應該會加速奈米顆粒的沉降，這也是為何在鈣溶液中沉降速率較鉀溶液提高將近三倍的原因。換言之，水合直徑的提高或許會降低對流擴散性傳輸作用，但同時也提高了傳流作用(Advective transport)，由實驗數據顯示後者的重要性應該較高。

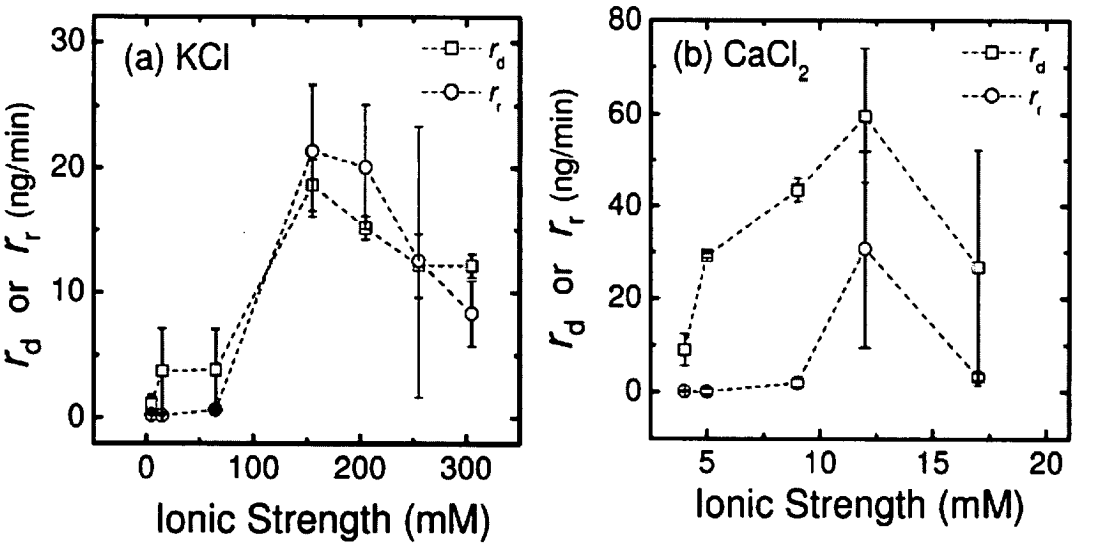


圖 4.1.4.14 CdTe 在不同電解質條件與離子強度下對石英砂表面的吸脫附速率(Quevedo and Tufenkji, 2009)。

奈米銀

Fabrega 等學者在其針對奈米銀的回顧論文中指出，奈米銀的產量於 2008 年的資料已高達 500 噸/年，由模式推估，釋放於環境中的奈米銀主要是進入都市污水處理廠與衛生掩埋場，另有部份會到焚化爐處理。都市污水處理廠的流水將奈米銀排入河川水體中，底泥可能是其宿命終點(Fabrega et al., 2011)。奈米銀因具備殺菌效果，已有商業化的應用例如含有奈米銀的襪子。因此，可以想見的，在清洗襪子的同時，無可避免地會造成奈米銀顆粒的脫落與釋出，進入都市的污水處理廠。Kaegi 等學者以都市污水處理模廠為例，探討在未曝氣的活性污泥池中加入商用奈米銀後(初始濃度 2400 μg/L)，奈米銀在污水處理廠的宿命(Kaegi et al., 2011)。如圖 4.1.4. 15 所示，不論是活性污泥曝氣池或放流水皆可發現奈米銀的蹤跡，放流水的濃度在初期可達 85 μg/L。此研究的重要發現是，奈米銀在都市污水處理廠中會很快的與水中的硫化氫反應生成 AgS_2，這物質的溶解性極低，故其環境風險遠低於奈米銀本身，同時，奈米銀與活性污泥等生物固體(biosolid)的吸附性亦較過去預期為高。

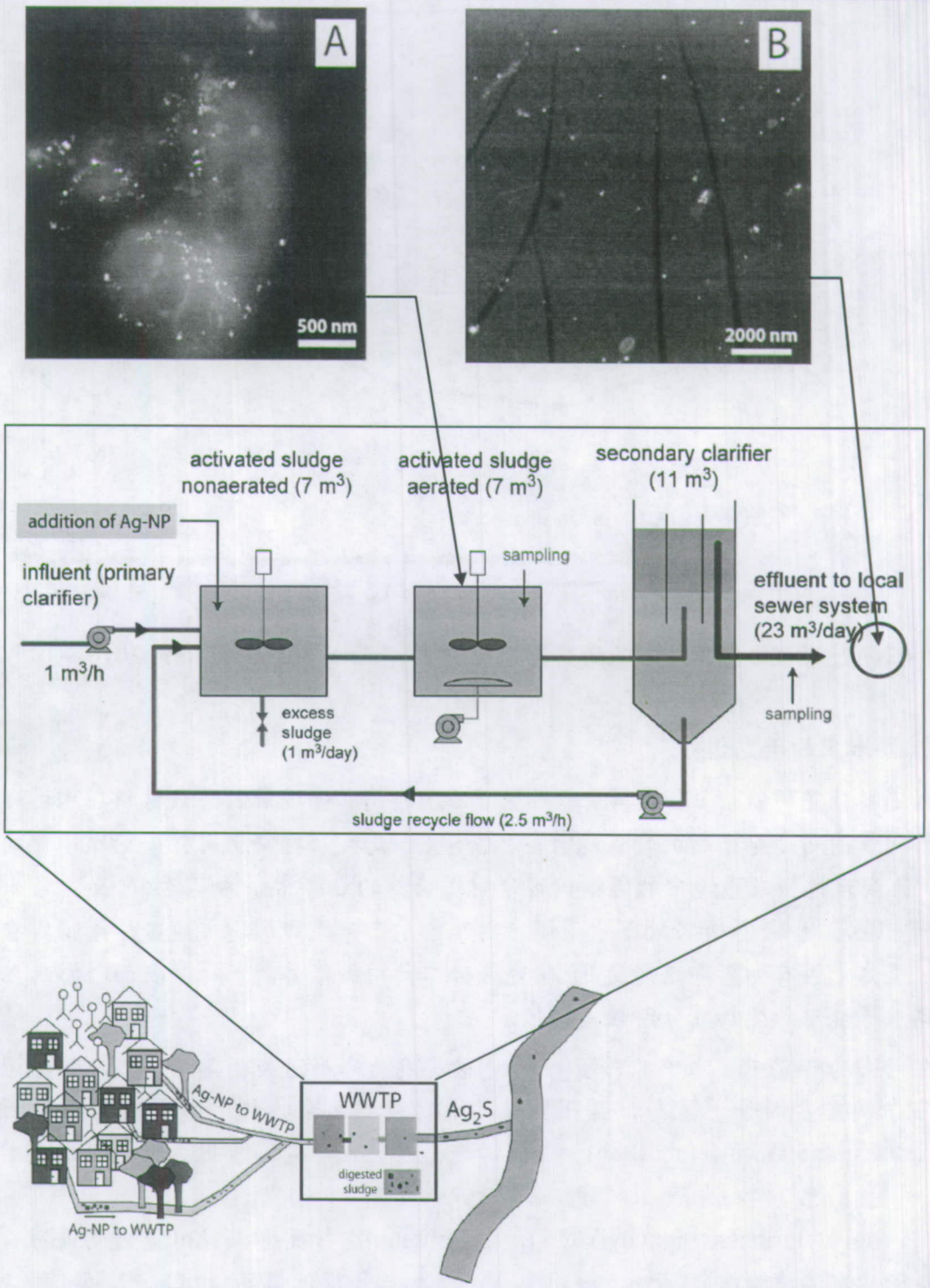


圖 4.1.4.15 奈米銀在污水處理模廠實驗中，模廠的設計參數與在反應槽和放流水中觀測到奈米銀之 TEM 圖(改繪自 Kaegi et al., 2011)。

至於奈米銀的一般特性可由圖 4.1.4.16 說明。在極酸的條件下，奈米銀將溶解為銀離子，隨著 pH 的提高，奈米銀顆粒開始發生團聚，水溶液顏色則由無色轉成黃色，到中性條件下成為黑色。奈米銀在中性條件下呈穩定狀態，隨著 pH 的下降其穩定性下降之後在極酸的條件下轉成穩定(Elzey and Grassian, 2010)。相關奈米銀之研究亦提到奈米銀在環境中的宿命與其他奈米材料類似，受水化學、表面修飾劑等因子所影響，且在傳輸實驗中遵循 DLVO 理論(Tolaymat et al., 2010; Tian et al., 2010)。

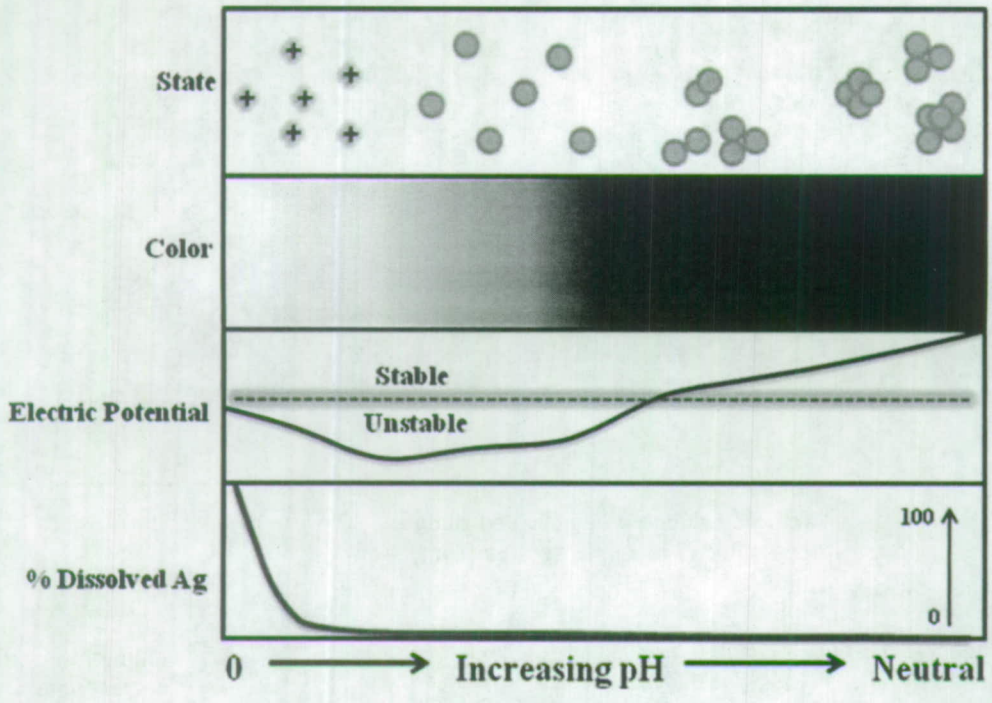


圖 4.1.4.16 奈米銀在不同 pH 下的特性變化彙整 (Elzey and Grassian, 2010)。

五、小結-未來的研究趨勢

透過本計畫的執行，在最新文獻的整理中，我們亦發現針對奈米材料在水環境中的傳輸與宿命的研究有了新的發展趨勢。研究趨勢一是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。例如，奈米零價鐵吸附重金屬後，是否會於地下水環境中再移動？奈米鐵與環境反應後的產物對重金屬的吸附能力是否有影響等這類議題。研究趨勢二是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為何？

在過去的研究中，水中的膠體(colloid)被認為是增加污染物傳輸能力，影響污染物最終宿命的重要因子，因為膠體可吸附污染物成為污染物在水體中移動的一個載具(vehicle)(Wu and Gschwend, 1986)。相關的概念已促使學術界重視奈米材料進入環境中之後，受否也會扮演類似膠體的角色。最新的研究利用 nC_{60} 與多氯聯苯(2,2',5,5'-polychlorinated biphenyl)及菲(phenanthrene)進行反應探討 nC_{60} 對兩種污染物吸附與在管住中的傳輸能力(Zhang et al., 2011)。他們發現低濃度的 nC_{60} (1.55-12.8 mg/L)已具有增強多氯聯苯及菲在管柱種中移動的能力，而天然有機質如腐植酸與黃酸皆不具此功能，如圖 4.1.4.17 所示，相對於黃酸與腐植酸，增加 nC_{60} 的濃度顯著可以提昇管柱出流液中多氯聯苯的濃度（初始濃度為 12.4 μg/L）。他們認為 nC_{60} 對這兩類的污染物具有不可逆的吸附，而天然有機物與多氯聯及菲間容易脫附。

此外，奈米鐵對環境中重金屬(砷、鉛、銅等)的吸附穩定是奈米鐵廣受重視的原因之一，然而，以砷為例，吸附後之砷-奈米鐵在環境中如何轉化？微生物的氧化還原作用對砷的再溶出作用的影響等，對奈米鐵長期應用的環境衝擊性議題，已有相關的文獻提出討論(Charlet et al., 2011)。

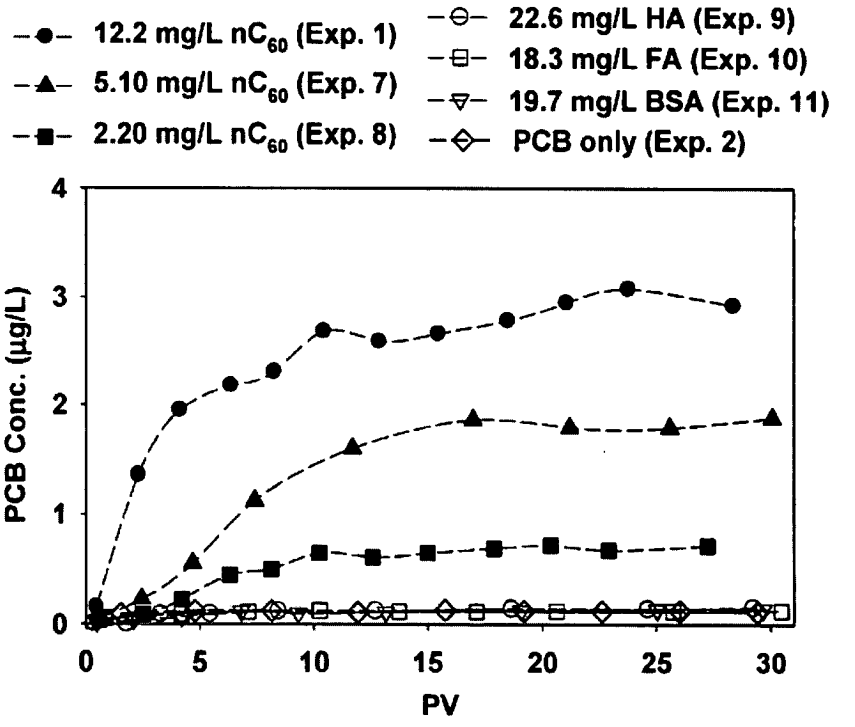


圖 4.1.4.17 nC_{60} 與天然有機質對多氯聯苯的管柱貫穿曲線實驗，PCB 初始濃度為 12.4 µg/L (Zhang et al., 2011)。

第二個趨勢是奈米材料應用之後的必然結果。由於奈米的特性，要穩定小顆粒勢必須要對顆粒進行表面的修飾與改質或使用各類分散劑，這些添加的分散劑也將隨奈米顆粒進入環境中，因此，這些分散劑對環境的可能衝擊會是另一個議題。Kirschling 等學者利用 poly(ethyleneoxide) (PEO)高分子聚合物對奈米顆粒表面進行改質，以研究 PEO 穩定之奈米顆粒中 PEO 的生物可利用性(bioavailability) (Kirschling et al., 2011)。他們發現 PEO 可被微生物分解產生蛋白質與二氧化碳等物質。相對於生物可利用性，分散劑對地下水體的現地復育是否會有正面的促進作用，則是另一個議題。我們的研究已發現，在添加生物可分解之分散劑穩定的奈米鐵於地下水後，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(Wei et al., 2011)。

此外，我們也注意到現階段國際間的研究主要是以奈米物質在水環境中的的傳輸(transport)為主，因此強調的是奈米物質的團聚與沉降作用；然而，對於奈米物質在傳輸過程或結束後的轉化程序(transformation)則少有相關論文之發表。此一結果當然限制了對奈米物質宿命與衍生而出的環境風險的了解，不過也實際反映出對奈米物質在水環境中轉化研究的高困難度。就知識缺口及研發能量的角度來考量，轉化程序應該是值得研究及重視的議題。建議相關之研究可由易而難的進行，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/化學性交互作用等等。

4.1.5 奈米物質對水生生物及環境生態的影響

一、研究需求及策略發展現況

隨著奈米材料的大量使用及相關奈米產品的高度開發，奈米物質對環境生態可能造

成的衝擊開始受到高度的關切。奈米生態毒理學(nanoecotoxicology)為結合毒理學及環境科學之研究方法以探討奈米物質對環境生態衝擊之科學，其研究範疇涵蓋奈米物質經由大氣、水、土壤及其他環境介質等途徑進入生態圈後之流布(occurrence)與宿命(fate)及對環境生物(微生物、生產者、初級及高級消費者)之暴露途徑、毒害(toxicity)機制，以及對族群及生態系統影響等議題。目前國際間關於奈米生態毒理的研究非常有限，舉例來說，ISI Web of Science (1999-2009)資料庫顯示近十年內約有>3000 篇關於奈米物質毒性的論文發表，但僅約 150 篇文章在探討奈米物質對環境生態的影響(表 4.1.5.1) (Bernhardt et al., 2010)，因此目前急需相關的研究數據以利將來進行奈米物質的生態風險評估(ecological risk assessment)工作。

表 4.1.5.1 ISI Web of Science Search and Literature Scan 針對奈米生態毒理相關研究的搜尋結果(Bernhardt et al., 2010)。

Table 2. Results of ISI Web of Science Search and Literature Scan for articles on nanomaterials. Search conducted on 28 Sept. 2009.

Search term	ALL	AND Silver	AND Carbon Nanotube	AND Titanium or TiO_2	AND Cerium OR CeO_2	AND Fullerenes OR C_{60} OR C_{50}	AND Zinc or ZnO_2
Nanomaterial* OR Nanoparticle*	98,462	9,158	7,479	7,702	1,056	1,089	3,201
(Nanomaterial* OR Nanoparticle*) + (Toxic OR Toxicity OR Toxicology)	3,076	179	482	338	32	165	133
(Nanomaterial* OR Nanoparticle*) + (Toxic OR Toxicity OR Toxicology) + (Ecosys* or Ecolog*)	147	19	41	46	3	39	10
Within Search 3: Interaction between organisms or between organisms and natural environment	<10	1	3	1	0	4	0

美國環保署(USEPA)及美國國家科學基金會(NSF)贊助美國加州大學的環境奈米科技發展中心(UC CEIN, The University of California Center for Environmental Implications of Nanotechnology) 及美國杜克大學的環境奈米科技發展中心(CEINT, the Center for the Environmental Implications of Nanotechnology)以進行一系列系統性之奈米生態毒理學相關研究(圖 4.1.5.1)。研究目的以釐清奈米生態毒理學的基本問題為重點，包括(1)奈米物質的何種基本性質(大小、型態、成分、物化特性或其他)及環境條件(氣溫、pH、離子強度、環境基質或其他)控制它們在環境中空間和時間上的分佈; (2)天然及人造奈米微粒彼此之間在基本性質及與環境的交互反應作用是否有基本差異; (3)奈米物質是否有生物可利用性、毒性及其他環境終點的真正"奈米"效應，是否超越高比表面積所帶來的效應; (4)奈米物質對重要的生態系統及生物可能會有何種衝擊; (5)將來如何綜合所有相關的資訊以進行奈米物質的生態風險評估等議題。研究終極目標將評估奈米科技的發展現況對環境生態的衝擊，期望減少有害性奈米物質的產生，以降低奈米物質對環境安全的不確定性(Godwin, Chopra et al., 2009; Wiesner, Lowry et al., 2009; Bernhardt et al., 2010)。

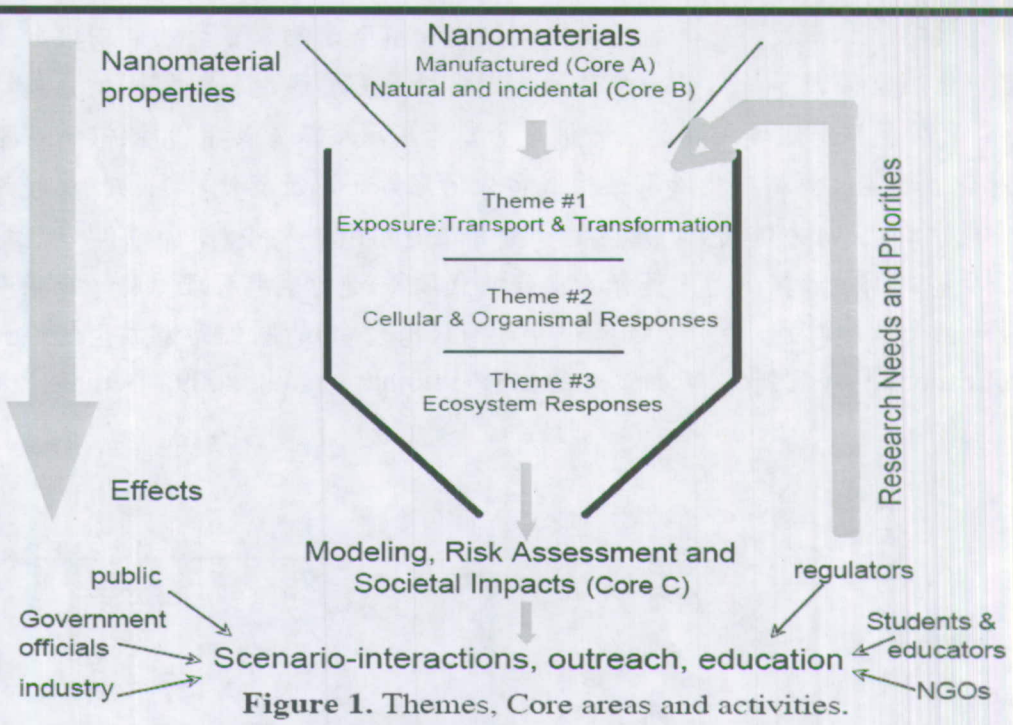


Figure 1. Themes, Core areas and activities.

圖 4.1.5.1 美國杜克大學環境奈米科技發展中心(CEINT)的研究主軸、目標及策略說明。CEINT 整合了以下五個專業領域的人才：1)環境毒理及生物生態學; 2)奈米材料在環境中的移動、轉換及宿命; 3)奈米材料之生物地球化學及附帶之空氣中懸浮微粒; 4)奈米材料化學及製備; 5)環境風險的評估、模擬及決策，並且分成三項主要的研究主題和三項跨領域的核心活動，分別為 1)暴露運輸及轉變; 2)細胞及生物個體的反應;3)環境的反應，而此研究又是由三項跨領域的核心活動所支持：(Core A)奈米材料製造; (Core B)自然及伴隨而來的奈米材料; (Core C)模式模擬、風險評估及社會衝擊(Wiesner et al., 2009)。

由於環境奈米物質的種類繁多且物化特性變異極大，其進入水域環境中可能會與水中基質或其他化學物質進行交互作用，因而改變其生物毒性。因此奈米物質於自然環境中的行為、宿命及對水生生物的毒性作用機制相當複雜且難以預測，也因而使得相關的環境暴露監測與毒性評估工作困難重重。目前，奈米物質的生態風險評估目前仍屬於起步的階段，關於奈米物質之暴露風險評估(exposure assessment)所面臨的挑戰包括(1)奈米物質進入生態環境的途徑及環境生物可能的暴露方式仍然未知；(2)奈米物質於環境中的流佈(occurrence)濃度、生物有效性(bioavailability)、生物累積(bioaccmulation)及最終宿命(ultimate fate) 等資訊非常不足；(3)檢測環境奈米物質之流布濃度的分析技術及方法學仍然缺乏。在毒性評估(toxicity assessment)方面的挑戰則涵蓋(1)奈米物質的數目及種類繁多及物化特性特殊，故目前檢測奈米物質毒性的生物指標試驗(biomarker assays)仍然有限；(2)奈米物質的生物毒性測試仍屬於發展階段，目前仍無法正確地推估奈米物質在生物暴露實驗中的行為及交互作用，故無法得到可靠的劑量-毒性反應(dose-toxic response)關係；(3)毒性測試需考量奈米物質之物理化學特性(如粒徑、形狀、表面積)及水中基質(如溶解性有機物質)與生物毒性效應之關係；(4)缺乏低濃度(或環境相關濃度)的奈米毒理數據等(Bernhardt et al., 2010; Stander and Theodore 2011)。

美國杜克大學的奈米環境中心 (CEINT) 為了探討"奈米物質對環境生態的影響"提

出下列研究策略: (1)發展高效率的生物檢測法以瞭解奈米物質在生物體內從分子、細胞、器官、組織至個體等層級的毒性作用; (2)毒性暴露實驗應模擬實際的生態環境條件，例如：實驗應採用環境相關的流布濃度、需考慮環境基質及環境條件(如溫度、pH或離子)對奈米物質的傳輸、生物有效性或宿命的影響，以及其他非生物性環境逆境壓力(如 UV 或缺氧狀態)對測試生物產生的干擾等議題均須納入考量; (3)需以多種環境生物(以水域生態為例須涵括細菌、藻類、水蚤及魚類等)進行生態毒理試驗，以瞭解奈米物質是否經由食物鏈(生產者、初級消費者至高級消費者)的關係而造成生物放大效應(biomagnification)，以及對族群多樣性的衝擊(Wiesner et al., 2009; Bernhardt et al., 2010) 。

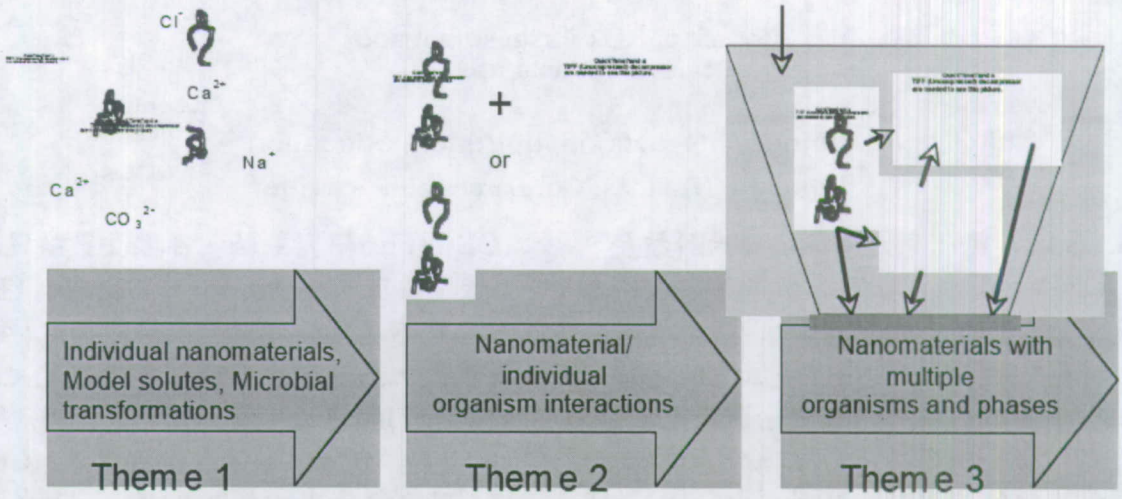


Figure 2. Increasing complexity of experimental systems: from controlled laboratory experiments to ecosystems with multiple organisms and phases.

圖 4.1.5.2 美國杜克大學的奈米環境中心 (CEINT) 探討"奈米物質對環境生態的影響"之研究策略。主題 1 先了解奈米材料的化學及物理性質(例如結構、組成和尺寸大小)是如何造成奈米材料在環境中的分佈和持久性(即指暴露)，還有在暴露過程中此化學轉變對於生物造成的影響;在主題 2 中則是測試這些暴露過程中的變異是如何影響生物有效性及對於單一生物的傷害及毒性；最後在主題 3 研究中，CEINT 將由小環境、中環境到現地的複雜交互作用和造成的暴露危害結合。從實驗室燒杯到生態環境，這些研究都和奈米材料的形式和轉變是緊密相關的。CEINT 的研究目的就是讓複雜的自然系統簡化成可以用人為控制的實驗室系統研究來說明(Wiesner et al., 2009)。

針對上述之關於奈米生態毒理的研究需求及策略發展現況，本年度回顧近一年內發表於國際知名 SCI 期刊的相關學術論文，回顧的重點包括:(1)奈米物質進入水域環境的途徑及水生生物可能遭到奈米物質暴露的方式; (2)本年度主要將針高暴露風險的奈米材料(如奈米銀或其他金屬或金屬氧化物)對不同階級之水生生物(包括細菌、藻類、水蚤及魚類等)之生物有效性、生物累積及毒性效應等議題;(3)主要將瞭解奈米材料誘導生物毒性的作用機制(從分子、細胞、器官、組織至個體等層級的毒性作用進行探討);(4)討論奈米物質的生態毒性試驗的設計及相關的生物檢測方法; (5)相關的生態風險資訊，以綜合評估奈米物質可能對水域環境生態帶來的衝擊。

二、國際之研究現況

1. 奈米物質的使用現況及進入生態圈的可能途徑

表 4.1.5.2 列出目前常用的奈米物質的成分及相關應用，其中，奈米金屬為奈米技術中重要的一環，包含純金屬(如奈米銅、奈米銀)、金屬氧化物(如奈米氧化鋅、奈米氧化鈦)及複合金屬皆是奈米材料中常見的原料。而目前又以奈米銀對環境生態的影響特別引起關切。由於奈米銀具備高效的殺菌能力，因此快速且大量運用在各式各樣的個人防護及醫藥用品(如潔面乳、化妝品及保健食品等)及日常及家用商品(如紡織品及衣物、空氣及水過濾器及清潔劑等)中。根據 Woodrow Wilson 資料庫(2010 年三月)列舉目前市場中含有奈米材料之 1015 種商品中，其中即有 259 項產品含有奈米銀的成分(Fabrega et al., 2011)。這些奈米材料在製造、使用即棄置的過程中將不可避免地會被釋放至環境中(圖 4.1.5.3)(Bernhardt et al., 2010)。此外，奈米零價金屬(Nanoscale zerovalent metals, nZVM) (如鐵、鋁等)被廣泛地應用於土壤及地下水污染復育，其對環境生態的影響也受到高度的重視。nZVM 具有粒徑小、高比表面積與強還原能力，藉由吸附作用與電子轉移之方式將污染物(如鹵化有機化合物與多環芳香烴化合物等)降解成毒性較低的產物，進而達到環境保護之效果(Bokare and Choi 2009; Grieger, Fjordboge et al., 2010)。其中，奈米零價鐵(Nanoscale zerovalent iron, nZVI)常被使用於現地地下水與土壤污染復育的奈米材料，然而，nZVI 應用於環境污染復育時，可能因為施用策略不當(如污染區域鄰近表層水)、廢水處理過程或操作不當，使 nZVI 藉由地下水層中移動、土壤滲漏等方式進入水生生態系(圖 4.1.5.3)。

近兩年值得注意包括奈米材料於建築業及相關的工業的廣泛地應用(Lee et al., 2010)，(表 4.1.5.3)也可能提高奈米材料的環境暴露風險。舉例來說，奈米碳管可作為化學黏著劑或裂縫接著劑的替代物，以防止水泥/混凝土等建築塊材龜裂或強化陶瓷材料的機械強度。二氧化矽和氧化鐵奈米顆粒可以用來填滿混凝土或玻璃板間的孔隙，以阻隔外來的光熱(可作為防火的窗戶或節省冷氣能源)。二氧化鈦可有效清除附著在窗口的細菌和生物薄膜，也可以作為太陽能電池的材料。銅奈米粒子可以降低鋼的表面粗糙度而提高其焊接性及耐腐蝕性。銀奈米顆粒可使致病菌失活，因而被添加於醫院牆壁的油漆塗料中，使其具備抗菌的特性。奈米材料於建築業及相關的工業的應用可能提高其對人類及生態生物的暴露風險。舉例來說，在奈米塗料或建築材料合成或鑄造的過程中，工人可能吸入大量的奈米顆粒，此職業暴露可能工人的健康構成風險。此外，建築維修及拆除改造的活動可能導致建築物釋放出奈米顆粒因而提高人體的暴露，或含奈米材料的固體廢物被不當的棄置，因而藉由農耕、掩埋和焚燒的途徑被釋放到環境中(圖 4.1.5.4)(Lee et al., 2010)。目前關於奈米材料於建築相關工業的生命週期分析及暴露途徑及環境衝擊的研究非常有限。

表 4.1.5.2 奈米物質的用途簡介 (Shaw and Handy 2011)。

奈米粒子(奈米材料)	用途
氧化鋁(Aluminium oxide)	光學拋光劑、化妝品與衣物
富勒烯(C_{60} fullerences)	氫貯存容器、藥物載體、醫療用途、被覆劑、染料、潤滑劑與化妝品
碳管(單壁或多壁)(Carbon nanotubes)	氫貯存容器、藥物載體、紡織原料、電子工業、水質淨化、運動設備
陶瓷(Ceramics)	電子工業、抗氧化劑、汽車拋光劑
銅或氧化銅(Copper & copper oxide)	潤滑油添加物、電子工業、電腦中央處理器、導電塗層、印表機墨水、助燒劑、抗老乳液、礦物質補充劑
金(Gold)	藥物載體、免疫化學標籤、生物危害偵測(如蓖麻毒素、大腸桿菌)、礦物質補充劑
氧化鐵(Iron oxide)	薄膜超過濾、氧化還原催化劑
硫化鐵(Iron sulphide)	去除飲用水中有機氯殺蟲劑
奈米晶(Nanocrystals)	絕緣體、藥物載體
奈米柱(Nano-rods)	電子工業、感應器、感應裝置
聚合物(Polymers)	醫療用途、被覆劑、染料、潤滑劑、吸附劑
量子點(Quantum dots)	醫學顯影、醫學光電
矽(Silica)	太陽能、光學裝置、抗塗鴉塗料、化妝品
銀(Silver)	抗菌劑、纖維軟化劑、衣物、絨毛玩偶、傷口包紮用品、廚房設備、電腦鍵盤、食物貯存容器、嬰兒用品、避孕、牙膏
二氧化鈦(Titanium dioxide)	塗料、防曬乳、化妝品、電容器、建築材料、催化劑、空氣清淨機、抗微生物、運動設備
奈米維生素(Nano-vitamins)	食物、飲料、化妝品
氧化鋅(Zinc oxide)	防曬乳、化妝品、卸妝用品、足部防臭劑、汽車拋光劑

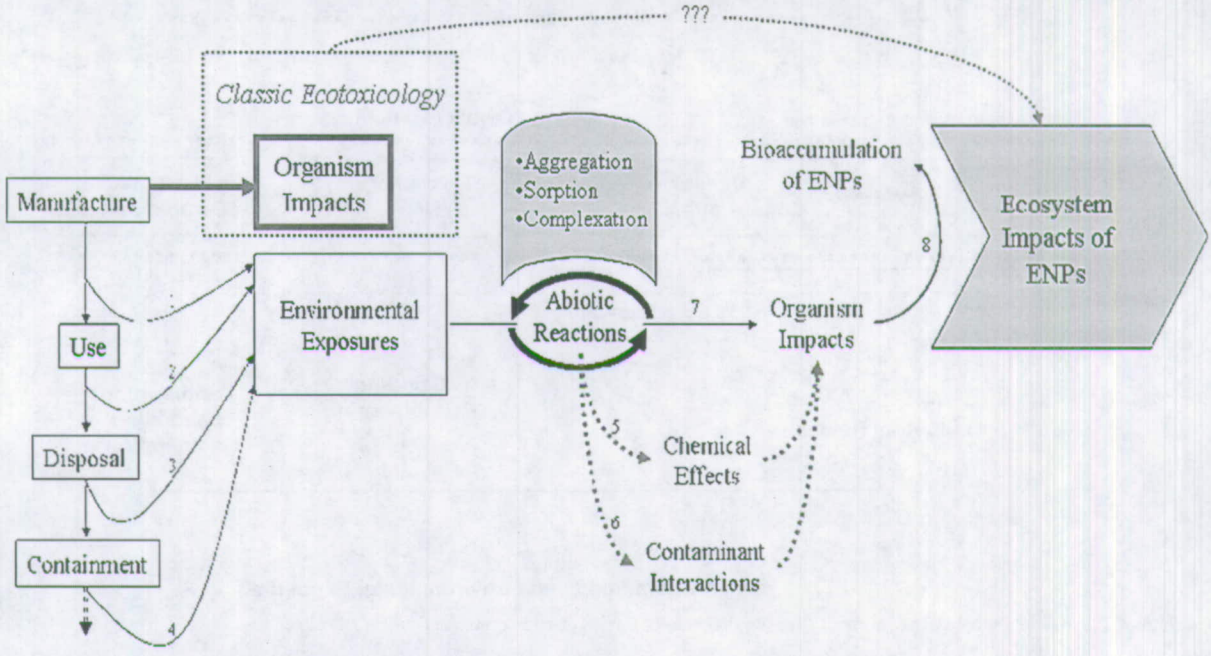


圖 4.1.5.3 奈米物質進入生態環境的可能途徑。人造奈米(engineered nanoparticles, ENPs)會經由人類的使用或是無意的洩漏而進入環境中，可能的來源及進入環境的途徑包括(1) 工廠生產奈米材料所生成的廢棄副產品、(2)由工業排放或人類消費相關產品造成含奈米材料的廢液滲漏；(3)汙水處理廠之生物汙泥產生含有奈米物質的固體廢棄物；或(4)廢棄物或生物汙泥掩埋場的滲漏水。一旦 ENPs 進入環境中，環境中非生物因子(如 pH、溶氧、離子強度或有機質等)會影響 ENPs 於環境中的行為(如聚集、吸附等)、(5)化學反應(解離、氧化還原反應)或(6)與環境中其他污染物的交互作用，進而影響奈米顆粒對環境生物體的危害效應(7)。一旦 ENPs 進入生物體中(8)，則將經由營養轉移或生物累積作用，進入更高的營養階層(如高級消費者層級)，甚至造成生物放大現象，而影響到整個生態圈的結構(Bernhardt et al., 2010)。

表 4.1.5.3 奈米材料在建築工業的使用現況(Lee et al., 2010)

TABLE 1. Examples of MNMs Used in Construction

MNMs	architectural/construction materials	expected benefits
carbon nanotubes	concrete	mechanical durability; crack prevention
	ceramics	enhanced mechanical and thermal properties
	NEMS/MEMS	real-time structural health monitoring
	solar cell	effective electron mediation
SiO_2 nanopartides	concrete	reinforcement in mechanical strength
	ceramics	coolant; light transmission; fire resistant
	window	flame-proofing; anti-reflection
TiO_2 nanopartides	cement	rapid hydration; increased degree of hydration; self-cleaning
	window	superhydrophilicity; anti-fogging; fouling-resistance
	solar cell	non-utility electricity generation
Fe_2O_3 nanoparticles	concrete	increased compressive strength; abrasion-resistant
Cu nanoparticles	steel	weldability; corrosion resistance; formability
Ag nanoparticles	coating/painting	biocidal activity

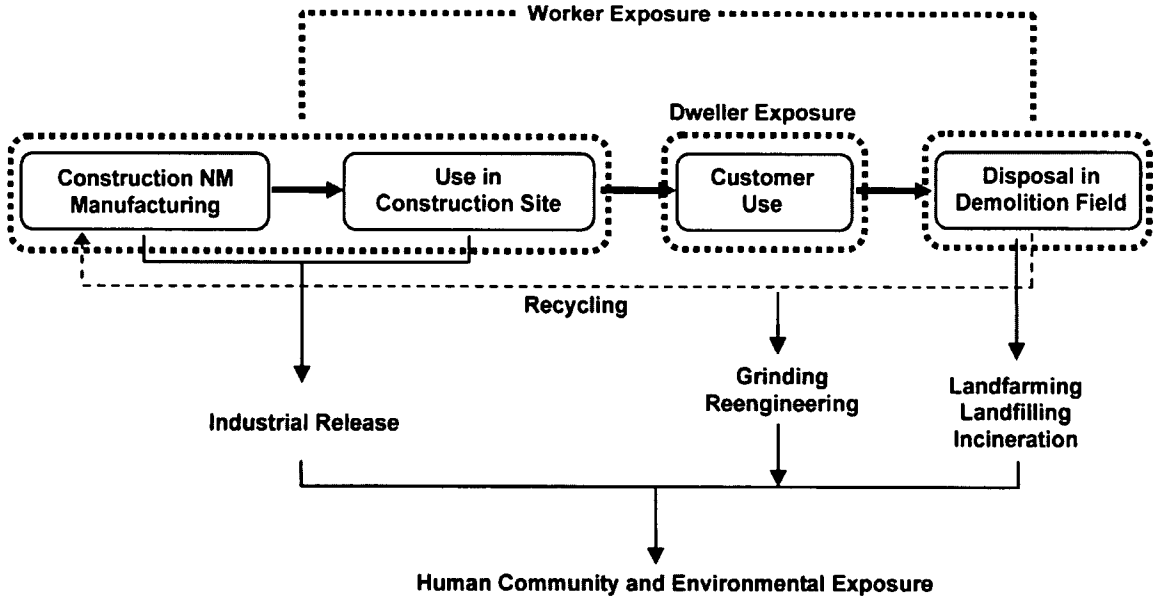


Figure 2. Possible exposure scenarios during the lifecycle of MNMs used in construction.

圖 4.1.5.4 建築用奈米材料((Manufactured nanomaterials, MNMs)在不同階段(製造、使用及廢棄)被釋放到環境中的可能方式及生物暴露(Lee et al., 2010)。

2. 奈米物質於水域中之流佈濃度探討

當奈米物質被製成各式各樣的商業產品，並廣泛地用於日常生活或污染處理程序中，這些奈米材料在製造、使用即棄置的過程中將不可避免地會被釋放至環境中(圖 4.1.5.3&圖 4.15.4)。而水域常因為污染物於環境中的轉移而經常成為最終的污染接受者，故在如何偵測及量化奈米物質在水域環境中的流佈濃度一直是迫切需要的議題。然而，目前為止，對於奈米物質在水域環境中流佈、宿命、傳輸及對水生生物可能暴露途徑及風險等相關資訊幾乎一無所知。目前的研究大多根據奈米材料的使用量及生命週期等資訊進行可能暴露途徑之情境(scenario)假設及相關之風險評估研究，研究多以數值模試估算奈米物質在環境中可能的流佈濃度。表 4.1.5.4 回顧近年來關於人造奈米顆粒之可能於環境中之暴露途徑的情境假設(Bernhardt et al., 2010)。其中，(Blaise et al., 2008)的模式研究預估奈米銀的使用現況可導致其大量被釋放至環境中，因而可能會對歐洲環境水體造成的危害風險。此外，模式預測結果顯示奈米銀可能累積在底泥或廢水廠汙泥中，英、美等國每年有很大部分的廢水淤泥用作農地土壤之肥料(Nicholson et al., 2003)，因而會造成進一步的農地污染。數據顯示奈米銀(ng L^{-1})可能會存在於表面水且會隨著接收排放水的比例增加而上升(表 4.1.5.5)，然而這些數據仍缺乏現地實驗數據證實(Blaise et al., 2008; Gottschalk et al., 2009; Fabrega et al., 2011)。

在檢測環境奈米濃度的可靠方法建立之前，我們需對奈米材料有更充分地了解，包含對材料來源的評估、在自然環境水中的移動情形，及其在不同介質中所具的獨特的物理性質及化學性質。風險評估的研究提供了較嚴謹之奈米物質於環境暴露的可能情況，(Bernhardt et al., 2010)建議未來應該更著重在和環境的相關性的奈米生態毒理研究，例如，1) 研究風化、聚集或複雜的人造奈米粒子，以及人造奈米顆粒製程時的副產物，其對不同生物體的影響; 2) 建立人造奈米粒子在真實的環境介質中(土壤、底泥、淡/鹽

水水域)，其宿命和傳輸途徑的模式機制; 3) 在現場相關的情況下，利用複雜的系統進行人造奈米粒子的暴露試驗 (近似劑量以做最佳風險評估)。

表 4.1.5.4 關於人造奈米顆粒之可能暴露途徑與情境(scenario)假設及相關之風險評估研究 (Bernhardt et al., 2010)。

代表性的人造奈米粒子	文獻內容背景	引用文獻
奈米銀 (nano-Ag)	塑料和紡織品中銀之水生暴露命運及風險	(Blaise et al., 2008)
奈米銀 (nano-Ag)	銀之綜合性生產合成及未來可能的暴露情境	(Luoma and Nanotechnologies, 2008)
奈米二氧化鈦(nano-TiO_2)	評估二氧化鈦的製程和暴露情境	(Ogilvie-Robichaud et al., 2009)
單壁奈米碳管 (CNT)	量測市售的單壁碳納米管中元素態、分子態和穩定碳同位素的組成，提供特定的「指紋」以追蹤環境中的奈米碳管	(Plata et al., 2008)
奈米零價鐵	審查評估奈米復育方法的潛力和風險	(Karn et al., 2009)
假設的奈米粒子具有不同的特性	利用多準則決策分析工具以評估四種不同假設的人造奈米粒子	(Linkov et al., 2007)
產品及奈米組件中的人造奈米粒子	檢測產業報告	(Meyer et al., 2009)
奈米銀 (nano-Ag) 奈米二氧化鈦(nano-TiO_2) 單壁奈米碳管 (CNT)	利用物質流分析方法，檢測瑞士的產品、空氣、土壤和水	(Mueller and Nowack, 2008)
單壁奈米碳管 (CNT)、巴克球 (C_{60})、量子點、氧化鋁溶膠 (alinoxane)、二氧化鈦 (TiO_2) 等	評估製造過程的輸入、輸出和廢物流，並和其他工產業的製造過程比較風險	(Robichaud et al., 2005)
二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、銀、單壁奈米碳管以及富勒烯 (fullerenes)	針對美國、歐洲和瑞士，建立模式以預測在沉積物和汙泥處理之土壤中人造奈米粒子的濃度。比較風險評估和毒性，以計算風險商數	(Gottschalk et al., 2009)

表 4.1.5.5 歐洲和美國預測奈米銀於不同環境下之環境預測濃度(Predicted environmental concentrations, PECs)及風險商數(Risk quotients, RQ=PEC/PNEC)。其中，PNEC(predicted no effect concentration)為預測無效濃度(預測環境水體中化合物不會造成影響的濃度預估無作用之濃度) (Gottschalk et al., 2009)

	歐洲		美國	
	濃度(模式值)	危險商數	濃度(模式值)	危險商數
土壤	22.7		8.3	
淤泥	1581		662	
(處理過之土壤)				
表面水	0.7	1.1	0.1	0.2
排放水	42.5	61.1	21	30.1
汙水廠淤泥	1.7		1.6	
沉澱物	952		195	
空氣	0.008	＜0.0005	0.002	＜0.0005

3. 奈米物質對細菌生態的影響

細菌是微生物界中數量和種類最多的族群，其在環境中同時扮演生產者及分解者的角色，使得自然界元素得以在生態圈中循環生生不息，一但環境中的細菌族群(豐富度及多樣性)受到外來污染物的破壞，將影響到環境中其他的生物的生長，且整個生態的功能將遭到破壞。根據奈米物質的使用現況(4.1.5.2(1)&(2))，奈米材料進入水域(表面水或地下水)的機會相當高，因此，水域環境的微生物將首當其衝。目前已知許多奈米材料(如 C_{60}、奈米碳管、奈米銀及其他奈米金屬氧化物)都具有抗菌或殺菌的能力，然而不同奈米物質往往呈現不同程度的殺菌功效，則和奈米材本身的物理及化學特性(化學組成、粒徑、形狀、表面化學特性、光催化或氧化還原能力等)相關(Zhang, Pornpattananangku et al., 2010)。由於奈米銀相關產品的大量開發及使用(參見4.1.5.2(1))，目前針對奈米銀的殺菌能力相關研究非常完整。表 4.1.5.6 整合了近年來關於奈米銀對細菌毒性的數據。目前的研究顯示奈米銀對細菌的 LC_{50} 約為 $\mu g\ L^{-1}$，然而不同粒徑、形狀及表面批覆劑皆會影響奈米銀的殺菌能力；不同細菌種類對奈米銀的敏感度有些許的差異。一般而言，奈米顆粒毒性大於銀離子，但在部分研究則顯示奈米顆粒相較於銀離子較不具毒性。奈米銀顆粒會藉由釋放銀離子來達到殺菌的功效，較小顆粒之奈米粒子具有較多之反應表面，而較容易釋出銀離子或接觸到生物體，因此具有較高之毒性。此外，界面活性劑(如 SDS 或 Tween 80)的添加可增加奈米粒子之穩定度及生物有效性，因而提高其殺菌能力；但有機質的添加卻降低奈米銀的細菌毒性(Fabrega et al., 2011)。奈米銀顆粒對於微生物之毒性遠大於其他水生生物，因此奈米銀累積於水體中將有可能改變不同細菌物種的消長，甚至影響到水域微生物生態之多樣性。

表 4.1.5.6 奈米銀對細菌的毒性 (Fabrega et al., 2011)

測試生物	粒徑 (nm)	表面披覆	形狀	合成方式	實驗濃度或 LC_{50}	暴露時間	暴露溶液製備方法	奈米粒子主要影響	參考文獻
MetPlate-Bacterial bioassay	20-30	金屬氧化物	球狀	氣相凝結	LC_{50} 47μg L^{-1} LC_{50} OM 112 μg L^{-1}	1.5 h	分散於培養基過濾移除大顆粒	有機質添加降低奈米銀毒性	(Gao, Youn et al., 2009)
Bacteria spp	26	PVPs PEGs Tween 非離子界面活性劑	球狀	化學還原	MIC 1.69-6.75 μg mL^{-1}	24 h	水中懸浮	SDS、Tween 80 和 PVP360 的添加奈米粒子之穩定度也提高殺菌能力	
Bacteria spp	16 ± 8	無	多面體	購買	0-100μg mL^{-1}	30 min	水溶液懸浮再以超音波震盪	<10 nm 之奈米顆粒會接觸於細菌上，有較多反應面之奈米顆粒會有較高毒性	(Kvitek et al., 2008)
Bacteria spp		無	無	化學還原	5-35 μg mL^{-1}	24 h		格蘭氏陰性細菌較陽性易受毒害	(Morones et al., 2005)
大腸桿菌 (*E. coli*)	10	無	球狀	化學還原	0.1-1 mg L^{-1}	24 h	分散於培養液中	細胞膜和蛋白質受損但 DNA 並沒受到傷害	(Shrivastava et al., 2007)
大腸桿菌 (*E. coli*)	39	檸檬酸	球狀 多面體	化學還原	0.1-10 μg mL^{-1}	0-26 h	水中懸浮	多面體之奈米粒子有較高之生物活性	(Hwang et al., 2008)
大腸桿菌 (*E. coli*)	9.3 ± 2.8	檸檬酸	球狀	化學還原	0.4-0.8 nM	30 min	培養基稀釋	奈米銀粒子之毒性大於銀離子造成細胞膜的破壞	(Pal et al., 2007)
大腸桿菌 (*E. coli*)	9.3 ± 2.8	檸檬酸	球狀	化學還原	0-100 μg mL^{-1}	24 h		奈米銀粒子藉由釋放銀離子產生毒性且較小顆粒有較多之反應面及銀離子釋放量	(Lok et al., 2006)
大腸桿菌 (*E. coli*)	12	Daxad 19	無	化學合成	0-100 μg mL^{-1}	10 h	水溶液中超音波震盪	奈米顆粒沉積於細菌細胞壁上	(Lok et al., 2006)
硝化菌	21	PVA	無	化學還原	0.05-1 mg L^{-1}	180 days	新鮮合成	由於 ROS 的產生抑制細菌生長	(Sondi and Salopek-Sondi, 2004)
自營性硝化菌	14 ± 6	PVA	無	化學還原	1 mg L^{-1}	>24 h	新鮮合成	奈米銀顆粒抑制細菌生長	(Choi and Hu, 2008)
硝化菌	15 ± 9	PVA	橢圓球狀	化學還原	1 mg L^{-1}	18 h	新鮮合成	硫之螯合劑可降低奈米銀之毒性	(Choi and Hu, 2008)
土壤細菌群落	56 ± 18.6	無	無	購買	0-1000 μg L^{-1}	30 days	水溶液中超音波震盪	奈米銀累積於管柱上方 3mm 之位置但並未影響土壤或地下水細菌群落	(Choi et al., 2009)

偽單胞菌 *(Pseudomonas fluorescens)*	65±30	檸檬酸	球狀 三角形	購買	0-2000 ppb	24 h	檸檬酸中超音音波震盪後於培養基中攪拌懸浮	奈米銀之毒性和 pH 相關增加有機質可減輕奈米顆粒之毒性	(Fabrega et al., 2009)
戀臭假單孢菌生物膜 *(Pseudomonas putida)*	65±30	檸檬酸	球狀 三角形	購買	0-2000 ppb	24 h	檸檬酸中超音音波震盪後於培養基中攪拌懸浮	有機質之增加會提高生物膜吸收奈米銀顆粒但同時也會降低奈米顆粒之毒性	(Fabrega et al., 2009)

此外，由於 nZVI 被廣泛用於地下水污染的現地復育中，其對地下水域的細菌生態影響近年來也引起廣泛的注意。Kirschling 人研究之結果中顯示現地地下水層中菌群結構並不會隨著 nZVI 之添加而顯著的改變，然而生物可降解批覆劑(用於穩定 nZVI)的使用可能被細菌用作生物之碳源，而使得其族群數量增加，進而提升生物復育的速率(Kirschling, Gregory et al., 2010)。Affun 與 Phenrat 等人研究結果指出，nZVI 在環境中不同的氧化態會影響對細胞的毒性，未穩定化 nZVI 毒性大於部分氧化之 nZVI，而 Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3 與披覆穩定劑的 nZVI(穩定化 nZVI)對細胞的毒性較低；nZVI 會破壞細胞膜結構，而 Fe^{2+}藉由芬騰反應產生 ROS 造成氧化壓力。nZVI 披覆穩定劑後能夠藉由靜電斥力(Electrostatic repulsion)或靜電空間障礙減少 nZVI 附著於 *E.coli* 細胞壁上的現象，進而降低 nZVI 對 *E. coli* 的毒害，顯示 nZVI 毒性與粒子大小、氧化狀態及解離的 Fe^{2+}密切相關(Lee et al., 2008; Li et al., 2010) (Auffan et al., 2008; Phenrat et al., 2009)。Diao 與 Yao 研究中指出與 *E. coli* 同為革蘭氏陰性菌的 *Pseudomonus fluorescence* 由於細胞壁較薄，對於 nZVI 的感受性大於革蘭氏陽性菌 *Bacillus subtilis var. niger*，nZVI 在試驗濃度下對真菌 *Aspergillus versicolor* 並不會有毒害的現象(Diao and Yao 2009)。綜合上述研究，不同種類的微生物因為生理生化結構的差異，對於 nZVI 之感受性會有所不同，顯示 nZVI 可能會對特定類型的微生物造成較嚴重的毒害。nZVI 對細菌或細胞之毒害機制為 nZVI 附著於細胞膜上，使膜蛋白變性並破壞細胞膜結構、影響膜電位或離子通透性以及 nZVI 與解離出的 Fe^{2+}經由分別經由還原與芬騰反應產生大量 ROS 而造成氧化性傷害(Grieger et al., 2010)。

4. 奈米物質對水生生物(藻類或非脊椎生物)的影響

藻類在水域生態系中扮演初級生產者和氧氣生產者的角色，而淡水浮游生物(如水蚤(Daphnia)主要是攝食水中的浮游植物、有機顆粒及細菌等，為水域生態系中之初級消費者，也是魚類與水生昆蟲等次級消費者之重要食物來源。藻類或非脊椎生物參與水域生態物質和能量循環的重要角色，因此，常被當作水域生態是否遭受外來污染物破壞的重要指標生物(bioindicators)。表 4.1.5.7 整合了近年來關於奈米銀對藻類或非脊椎生物毒性的數據。目前的研究顯示奈米銀對藻類或非脊椎生物的 LC_{50} 約為 μg/L 至 mg/L 濃度範圍間，不同物種對奈米銀的敏感度有些許的差異。研究顯示銀奈米顆粒毒性大於銀

離子，但部分研究則顯示銀奈米顆粒相較於銀離子毒性較低。奈米銀顆粒會藉由釋放銀離子來達到抑制藻類或水蚤的生長、光合作用和葉綠素合成；表面批覆劑可能對銀奈米顆粒對測試生物的有效性，但有機質的添加卻降低奈米銀的毒性(Fabrega et al., 2011)。

除了奈米銀之外，奈米氧化鋅顆粒近年來迅速地應用於各式消費產品、廢水處理及化療等等。因此，奈米氧化鋅顆粒暴露到人體與水中生物的風險也大為增加。研究顯示奈米氧化鋅顆粒會快速地溶解於鋅離子(Zn^{2+})中，但 Zn^{2+}對於奈米氧化鋅的生物有效性(bioavailability)及毒性(toxicity)的影響尚不清楚。(Poynton et al., 2011)的實驗結果顯示部分奈米氧化鋅會溶解且不會對 *Daphnia magna* 產生毒性。將 *D. magna* 暴露於半致死濃度(sublethal concentration)的奈米氧化鋅或硫酸鋅($ZnSO_4$)後進行基因表現分析，發現兩者對 *D. magna* 誘導不同的毒性模式。此外，結果顯示奈米氧化鋅跟奈米氧化矽的基因表現也並不相同，顯示出奈米氧化鋅影響基因表現的專一性。奈米氧化鋅影響的基因表現包含細胞骨架運輸(cytoskeletal transport)、細胞呼吸作用(respiration)及生殖(reproduction)，並找出三個針對奈米氧化鋅的特定生物標記基因(biomarker gene)，可作為偵測奈米氧化鋅的環境暴露量及區分別出奈米顆粒與離子的暴露的生物檢測方法。氧化鋅濃度對於矽藻 *Skeletonema marinoi* 之 NEC 為 428μg L^{-1}；對 *Thalassiosira pseudonana* 為 223μg L^{-1}；奈米級金屬氧化物粒子對於海洋生物之影響會因粒子不同和針對生物不同而有所差異(Miller et al., 2010)。

表 4.1.5.7 奈米銀對藻類或非脊椎生物的毒性 (Fabrega et al., 2011)

測試生物	粒徑 (nm)	表面披覆	形狀	合成方式	實驗濃度或 LC_{50}	暴露時間	暴露溶液製備方法	奈米粒子主要影響	參考文獻
圓水蚤 *(Daphnia pulex)*	20-30	檸檬酸鈉	球狀	氣相凝結	LC_{50} 0.04 mg L^{-1}	48 h	MilliQ 水中超音波震盪	奈米銀粒子之毒性小於銀離子	(Griffitt et al., 2009)
網紋蚤 *(Ceriodaphnia)*	20-30	檸檬酸鈉	球狀	氣相凝結	LC_{50} 0.067 mg L^{-1}	48 h	MilliQ 水中超音波震盪	相較於銀離子奈米銀有較高之毒性	(Griffitt et al., 2009)
模糊網紋蚤 *(Ceriodaphnia dubia)*	20-30	金屬氧化物	球狀	氣相凝結	LC_{50} 0.46 mg L^{-1} LC_{50} OM 6.18 mg L^{-1}	48 h	培養液中加入奈米粒子過濾移除較大顆粒	有機質增加降低奈米銀粒子之毒性	(Gao et al., 2009)
月芽藻 *(Pseudokirchneriella subcapitata)*	20-30	檸檬酸鈉	球狀	氣相凝結	LC_{50} 0.19 mg L^{-1}	96 h	MilliQ 水中超音波震盪	奈米銀粒子之毒性小於銀離子	(Griffitt et al., 2009)
單胞綠藻 *(Chlamydomonas reinhardtii)*	25 + 13	碳酸鹽披覆	球狀	無	EC_{50} 1 h 3300 nM EC_{50} 5 h 829 nM	1-5 h	水中懸浮	奈米銀粒子之毒性源自於細胞接觸後解離之銀離子	(Navarro et al., 2008; Navarro et al., 2008)
魏氏海鏈藻 *(Thalassiosira weissflogii)*	60-70	PVP	無	無	0.02- 0.0002 nM	48 h	濾紙過濾孔徑 0.22 μm	奈米銀粒子釋放銀離子降低細胞生長、光合作用和葉綠素合成	(Miao et al., 2009)

5. 奈米物質對魚類的影響

魚類在水域生態系中位於較高的營養階層，其可提供人類或其他動物作為動物性蛋白質的重要來源，一旦環境污染破壞魚類族群的分佈，對整個生態平衡及功能將造成相當大的衝擊，因此，魚類在生態安全評估中為不可或缺的測試物種。(Shaw and Handy 2011)回顧並比較金屬離子和奈米金屬顆粒對魚類的毒性效應。雖然不同成分、粒徑、形狀及表面批覆劑皆會影響奈米顆粒對魚類的急毒性，加上不同測試魚種對不同奈米顆粒的敏感度也有差異。總而言之，奈米金屬顆粒對魚類的急毒性致死劑量(LC_{50})約在μg/L 至 mg/L 濃度範圍間，其中以奈米銀的急毒性較其他奈米顆粒高，奈米銅次之。其他奈米顆粒(如奈米金、奈米碳、奈米鐵、奈米二氧化鈦等)則會對不同組織(如腦或肝臟)造成不同程度的氧化壓力或氧化傷害，以及其他非急毒性效應如心包囊水腫、組織病變或胚胎發育遲緩或畸形等。由於奈米顆粒的比表面積較非奈米級的金屬高許多，因此奈米金屬(如奈米銅或奈米銀)較易溶解出金屬離子，部分奈米金屬的急毒性甚至比離子態更高，一般而言，奈米顆粒毒性大於離子態金屬，如奈米銅顆粒與銅離子對斑馬魚幼魚的 48 小時半致死劑量分別為 0.71 及 1.78 mg/L(表 4.1.5.8)。奈米銅的急毒性無法完全歸因於銅的溶解作用，故應有其他因子(如生物有效性)導致奈米銅的急毒性高於銅離子。奈米金屬在水中會產生聚集現象，生物有效性因而降低。研究指出金屬離子經離子通道(ion channels)進入生物細胞內，而奈米金屬則可能是由胞吞(endocytosis)作用進入細胞。然而因目前尚無法精準地測得組織中的奈米粒子，因此關於奈米金屬在生物中的分佈、代謝與排出情形之瞭解仍有限。研究指出奈米金屬會在魚類中引起干擾呼吸系統、組織中微量金屬失衡、抑制鈉鉀幫浦作用及造成氧化壓力等現象。而在組織病理部分，奈米金屬會造成腮、肝、腸及腦等器官損傷，顯示奈米金屬與離子態金屬仍有相似之毒理效應。在早期毒性方面，部分奈米金屬(如奈米銀)可穿透絨毛膜，部分奈米金屬(如奈米銅、奈米氧化鋅)則對胚胎或魚隻幼苗的毒性較離子態金屬更強。另外，奈米金屬可能會干擾或促進魚類的逆境反應，但目前並無研究證實。綜合以上文獻，奈米金屬會對魚類健康產生負面影響，且部分奈米金屬和離子態金屬有不同之影響。

表 4.1.5.8 奈米顆粒對魚類之毒性效應 (Shaw and Handy 2011)

奈米材料及其他資訊	暴露條件	魚種	毒性效應	參考文獻
奈米銀 (5-20 nm)	5-100 μg L^{-1} 暴露 72 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎	胚胎死亡率上升與心跳速率降低有劑量反應之關係，孵化率僅在最高濃度處理受到影響，大多數 NPs 累積在細胞核內，均勻分布之 NPs 遍佈在胚胎中，暴露濃度高於 50 μg L^{-1} 將導致胚胎畸形。	(Asharani, Wu et al., 2008)
奈米銀 (26.6±8.8 nm 之粉末)，以 0.5% 檸檬酸鈉溶液進行披覆，超音波震盪後備用	暴露於 0-10 mg L^{-1} 48 小時後再以相當於 0.6-2.75 倍 LC_{50} 之劑量暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	奈米銀對成魚之 LC_{50} 為 7.07 mg L^{-1}，幼苗則為 7.2 mg L^{-1}，毒性較 Ag^{+} 低。	(Griffitt et al., 2008)
奈米銀 (10-20 nm)，以除氣自	0-20 μg L^{-1} 從 2.5 hpf(Hours	斑馬魚 (Zebrafish,	孵化率降低、畸形率與過氧化氫酶 (CAT, catalase)活性增加有劑量反應	(Yeo 2008)

來水稀釋	post fertilization, hpf)暴露至 72 hpf	*Danio rerio*)胚胎	之關係，推測為 NPs 進入至細胞核中產生活性氧物種(Reactive oxygen species, ROS)並破壞 DNA，進而影響基因表現。	
奈米銀 (5.9、15.3、51.2 及 108.9 nm)	0-250 μM 暴露至 120 hpf	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)胚胎	在 250 μM 暴露 24 小時後，胚胎死亡率與 NPs 之大小有關聯(死亡率分別為 80、64、36 與 3%)，在 120 hpf 後死亡率增加至 100%。	(Bar-Ilan et al., 2009)
奈米銀 (49.6 nm，純度 99%)，以超音波震盪 1 小時後攪拌 14 天並過濾(200 nm)	0-50 μg L^{-1} 暴露 96 小時與 0-25 μg L^{-1} 暴露 10 天	日本種青鱂魚 (Japanese medaka, *Oryzias latipes*)，魚齡為 4-5 月大	奈米銀粒子和硝酸銀暴露 96 小時後 LC_{50} 相似，分別為 34.6±0.9 與 36.5±1.8 μg L^{-1}，壓力相關基因表現量之差異顯示奈米銀與可溶性銀離子之毒性作用機制不同。	(Chae et al., 2009)
奈米銀 (26.6±8.8 nm 之粉末)	1000 μg L^{-1}(代表 NOEC)暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	NPs 暴露後鰓絲寬度並未受到影響，但可溶性銀離子使寬度增加約 2 倍，而經 NPs 暴露後鰓中銀濃度約為同等濃度之銀離子處理之 20 倍，顯示 NPs 會與魚類鰓組織接觸，另外測定魚體銀濃度也發現與鰓同樣的現象。	(Griffitt et al., 2009)
奈米銀 (商品名為 Nanocid，4.5 nm)	0-20 μg L^{-1} 暴露 96 小時	虹鱒 (Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	暴露 48、72 與 96 小時後之 LC_{50} 分別為 3.5、3.0 與 2.3 μg L^{-1}。	(Shahbazzadeh et al., 2009)
奈米銀 (球狀顆粒，5-20 nm)，以超音波震盪 30 秒並以離子交換樹脂去除離子後備用	LC_{50} 暴露 24 小時後再以 0-120 mg L^{-1} 暴露 24 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	暴露 24 小時後的 LC_{50} 為 250 mg L^{-1}，肝臟中丙二醛(Malondlaldehyde, MDA)與總穀胱甘肽(Glutathione)之含量、DNA 損傷與細胞凋亡之情形有劑量反應之關係。	(Choi et al., 2010)
奈米銀 (35 nm 與≦ 100 nm，純度 99.99%)，以超音波震盪 1.5 小時後備用	0-25 mg L^{-1} 暴露 96 小時	呆鱂魚 (Fathead minnow, *Pimephales promelas*)胚胎	暴露 96 小時後 LC_{50} 分別為 9.4 與 10.6 mg L^{-1}，魚苗畸形率與暴露濃度有劑量反應之關係，TEM 影像顯示暴露 24 小時之後 2 種不同大小之 NPs 皆有進入到胚胎中。	(Laban et al., 2010)
奈米銀 (49、114 與 137 nm)以超音波震盪 30 分鐘後備用	10 或 100 μg L^{-1} 暴露 10 天	幼齡虹鱒 (Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	顆粒最小的 NPs 導致鰓組織與肝臟中累積的濃度最低。所有處理皆不會造成脂質過氧化的現象，而其中以 49 nm 之 NPs 暴露之後鰓組織有較為明顯的氧化性代謝。	(Scown et al., 2010)
奈米銀 (球狀顆粒，25 nm)	成魚以 0-8 mg L^{-1} 暴露 48 小時、胚胎以 0-4 mg L^{-1} 暴露 168 小時，之後再將胚胎以 0-1000 μg L^{-1} 暴露 60 天	日本種青鱂魚 (Japanese medaka, *Oryzias latipes*)，成魚及胚胎	暴露 48 小時後成魚之 LC_{50} 為 1.03 mg L^{-1}，2 mg L^{-1} 導致胚胎死亡率為 100%。NPs 暴露濃度≧400 μg L^{-1} 時胚胎發育遲緩且有色素沉澱的現象，所有 NPs 之處理皆會導致胚胎有畸形的現象。	(Wu et al., 2010)
奈米鋁 (41.7±8.1 nm 之粉末)，以超音	0-10 mg L^{-1} 暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	在最高濃度(10 mg L^{-1})暴露之下，仍無法造成成魚或魚苗 50%之死亡率，可溶性鋁離子對成魚與魚苗之	(Griffitt et al., 2008)

波震盪後備用			LC_{50} 分別為 7.92 mg L^{-1} 與 10 mg L^{-1}。	
金奈米柱 (65 nm 長，15 nm 寬)，懸浮於超純水中	每毫升含有 7.08 x10^8 粒子暴露 12 天	綿羊頭鱙魚 (Sheepshead minnow, *Cyprinodon variegatus*)	金奈米柱並不會造成急毒性，鰓、腦或肌肉骨骼組織中並未測定到金累積的情形，藉由將樣本結合，內部器官與腸道中能夠測定到金，顯示經口攝入而吸收或累積有其極限存在。	(Ferry et al., 2009)
奈米金 (6.5、18、46.1、98.1 nm)	0-250 μM 暴露至 120 hpf	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎	所有暴露處理之後死亡率皆在 3%以下，生長發育無明顯畸形，然而 NPs 卻有被吸收至胚胎內的情形。	(Bar-Ilan et al., 2009)
CdS 量子點 (4.2±1 nm)，以甲基聚乙二醇披覆並懸浮於無界面活性劑之水中	5、50 或 500 μg L^{-1} 於 flow through 系統中暴露 21 天	三棘刺魚 (Three-spined stickleback, *Gasterosteus aculeatus*)	氧化態穀胱甘肽(GSSG)含量增加、降低築巢活動力，4/6 的魚在 500 μg L^{-1} 暴露後肝細胞核出現多型化之現象。	(Sanders et al., 2008)
奈米碳：C_{60} 富勒烯 (30-100 μm 之團粒)，於水中添加四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)並攪拌過夜使其分散	0.5 或 1.0 mg L^{-1} 暴露 48 小時	美洲大嘴鱸 (Largemouth bass, *Micropterus salmoides*)	鰓與肝組織脂質過氧化降低(0.5 mg L^{-1})，腦脂質過氧化增加(0.5 與 1.0 mg L^{-1})。	(Oberdorster et al., 2006)
奈米碳：C_{60} 富勒烯 (10-200 nm 之團粒)，於水中攪拌＞2 個月使其分散	0.5 mg L^{-1} 暴露 96 小時	呆鱙魚 (Fathead minnow, *Pimephales promelas*)	過氧化酶體之脂質轉運蛋白(PMP70)表現量降低 42%。	(Oberdorster, 2004)
奈米碳：C_{60} 富勒烯 (10-200 nm 之團粒)，於水中添加四氫呋喃(THF)或攪拌 2 個月使其分散	0.5 mg L^{-1} 暴露 48 小時	呆鱙魚 (Fathead minnow, *Pimephales promelas*)	相較於僅攪拌分散之 C_{60} 處理，暴露於添加 THF 之 C_{60} 懸浮液 6 與 18 小時導致 100%死亡，而前者暴露後會增加鰓或腦組織脂質過氧化，並藉由增加肝臟中類似 CYP2 之同功酶活性而使 P450 蛋白表現量改變。	(Zhu et al., 2006)
奈米碳：C_{60}、C_{70} 與 $C_{60}(OH)_{24}$ 富勒烯(約 50-1200 nm)，懸浮於 DMSO(Dimethyl sulfoxide)中	C_{60} 與 C_{70} 暴露濃度為 100-500 μg L^{-1}，$C_{60}(OH)_{24}$ 暴露濃度為 500-5000 μg L^{-1}，由 24 hpf 暴露至 96 hpf	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎(去除絨毛膜)	暴露 C_{60} 與 C_{70}(200 μg L^{-1})後導致畸型、心囊水腫與死亡率增加，而 $C_{60}(OH)_{24}$ 在較高暴露濃度之下並不會造成顯著之影響。	(Usenko et al., 2007)
奈米碳：C_{60} 富勒烯(約 50-300 nm 之團粒)，於水中攪拌與超音波震盪 7 天或添加 THF 使其分散	0-25% (v/v)暴露 72 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 魚苗	暴露於 THF 與 C_{60}(添加 THF)之魚苗生存率降低，但 C_{60}(以攪拌分散)之處理則不會對於生存率有所影響，前者基因表現量有些微改變之情形，後者改變之原因推測為 THF 降解之後的產物(γ-butyrolactone)所造成。	(Henry et al., 2007)
奈米碳：C_{60} 富勒烯團粒之懸	0-1.5 mg L^{-1} 暴露 96 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	胚胎發育遲緩、孵化成功率降低。	(Zhu al., 2007)

浮液		胚胎(去除絨毛膜)		
奈米碳：C_{60} 富勒烯(約 50-1200 nm)，懸浮於 DMSO 中	0-500 μg L^{-1}，H_2O_2 之有無，(Diethyl maleate, DEM)、(Buthionine sulfoximine, BSO)、N-acetylcysteine, NAC)或降低光照，24 hpf 下暴露 5 天	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎(去除絨毛膜)	胚胎在較少光照之暴露條件下死亡率與畸形率降低，暴露過程中在 GSH 抑制劑(DEM 和 BSO)存在下胚胎受到毒害的情形有劑量反應之關係。	(Usenko et al., 2008)
奈米碳：單壁奈米碳管(厚度為 1.1 nm，長度為 5-30 μm)，於 SDS 中以超音波震盪 2 小時使其分散	0.1-0.5 mg L^{-1} 暴露 10 天	虹鱒(Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	換氣次數、鰓組織病變(水腫、黏液變細胞改變與細胞增生)與黏液分泌量有劑量反應之關係。某些處理下鰓與腦組織鋅與銅濃度改變、鰓與腸道組織中 Na^+/K^+-ATPase 活性增加，兩者皆有劑量反應之關係。	(Smith et al., 2007)
奈米碳：單壁奈米碳管(厚度為 1.1 nm，長度為 5-30 μm)與 C_{60} 富勒烯(約 50-300 nm 之團粒)	單壁奈米碳管或 C_{60}(0 或 500 mg kg^{-1})餵食 6 個星期	虹鱒(Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	以多壁奈米碳管暴露(4 星期)後，腦組織 TBARS 短暫增加。	(Fraser et al., 2011)
奈米碳：單壁與多壁奈米碳管(10-20 nm)、單壁奈米角(2-3 nm)	0-10 mg L^{-1} 暴露 6 或 24 小時	虹鱒(Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)巨噬細胞	所有處理發炎基因(IL-1β)表現量增加，並與劑量反應有關係，多壁奈米碳管造成 IL-1β 表現量增加之情形高於單壁奈米碳管。	(Klaper et al., 2010)
奈米二氧化鈰(25 nm)	1000 mg L^{-1} 從 24 hpf 暴露至 120 hpf	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎	並未造成急毒性並且對腸道或骨骼並未有負面之影響。	(Ispas et al., 2009)
奈米鈷(10.5±2.3 nm 之粉末)，超音波震盪後備用	0-10 mg L^{-1} 暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	在最高濃度(10 mg L^{-1})暴露之下，NPs 與可溶性鈷離子仍無法造成成魚或魚苗 50%之死亡率。	(Griffitt et al., 2008)
奈米銅 (80 nm 聚集成＞1 μm 之團粒)	0.1-1.5 mg L^{-1} 暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	暴露 48 小時後之 LC_{50} 為 1.5 mg L^{-1}，鰓組織病理變化(上皮細胞增殖、初級與二級鰓絲水腫)有劑量反應之關係，鰓內 Na^+/K^+-ATPase 活性受到抑制。毒性效應推測來自於解離的銅離子。	(Griffitt et al., 2007)
奈米銅(26.7±7.1 nm 之粉末)，以超音波震盪後備用	暴露於 0-10 mg L^{-1} 48 小時後再以相當於 0.6-2.75 倍 LC_{50} 之劑量暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	暴露 48 小時後成魚與幼齡魚之 LC_{50} 分別為 0.94 與 0.71 mg L^{-1}，魚苗以 NPs 暴露 48 小時後之毒性大於可溶性銅離子，LC_{50} 為 1.78 mg L^{-1}。	(Griffitt et al., 2008)
奈米銅	100 μg L^{-1}(代	斑馬魚	暴露 NPs 24 與 48 小時之後鰓絲寬度	(Griffitt et

(26.7±7.1 nm 之粉末)，以超音波震盪後備用	表 NOEC)暴露 48 小時	(Zebrafish, *Danio rerio*)	相對於控制組分別增加約 3.5 與 1.5 倍，NPs 暴露之後鰓組織銅累積濃度與可溶性銅離子相近，顯示 NPs 被細胞吸收的比率甚低。暴露 NPs 與可溶性銅離子後基因表現量之變化不同。	al., 2009)
奈米鐵 (30 nm)	0-50 mg L^{-1}，胚胎與成魚分別暴露 8 天與 14 天	日本種青鱂魚 (Japanese medaka, *Oryzias latipes*)，成魚及胚胎	青鱂魚胚胎超氧歧化酶(SOD)活性降低與丙二醛(MDA)含量增加之情形有劑量反應之關係，成魚在暴露初期肝臟與腦 SOD 活性降低有劑量反應之關係，且還原態穀胱甘肽含量短暫降低。成魚以 5 與 50 mg L^{-1} NPs 暴露之後，鰓與腸道組織有病變之情形，其中鰓與腸道組織中皆有鐵累積之情形。	(Li et al., 2009)
奈米鎳 (6.1±1.4 nm 之粉末)，以超音波震盪後備用	0-10 mg L^{-1} 暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	在最高濃度(10 mg L^{-1})暴露之下，NPs 與可溶性鎳離子仍無法造成成魚或魚苗 50%之死亡率。	(Griffitt et al., 2009)
奈米鎳 (30、60 與 100 nm 與 60 nm 之樹狀團簇)，以超音波震盪至少 30 分鐘後備用	10-1000 mg L^{-1} 從 24 hpf 暴露至 120 hpf	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎	30、60、100 nm NPs 及可溶性鎳離子之 LD_{50} 相近，樹狀團簇毒性較高，鎳團粒存在於腸道中將可能造成腸道上皮變薄以及骨骼肌纖維分離。	(Ispas et al., 2009)
奈米硒 (36 nm)	0.2-3.2 mg L^{-1} 暴露 48 小時，以及 100 μg L^{-1} 暴露 10 天後淨化 7 天	日本種青鱂魚 (Japanese medaka, *Oryzias latipes*)	NPs 毒性大於亞硒酸鹽(暴露 48 小時後 LC_{50} 分別為 1.0 和 4.7 mg L^{-1})，以 100 μg L^{-1} NPs 暴露後增加組織中硒濃度，淨化之後鰓組織中仍然有硒累積之情形。肝臟中 SOD 活性降低與氧化態穀胱甘肽(GSH)增加。	(Li et al., 2008)
奈米二氧化矽 (60 與 200 nm)，以超音波震盪 90 分鐘後備用	0.0025-200 mg L^{-1} 暴露至 96 hpf	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*) 胚胎 <6 hpf	2 種 NPs 皆吸附於胚胎之絨毛膜上，對生長發育、生存率、孵化時間與孵化率無影響。	(Fent et al., 2010)
奈米二氧化鈦 (20.5±6.7 nm 之粉末)，以超音波震盪後備用	1000 μg L^{-1} 暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish, *Danio rerio*)	暴露 48 小時後鰓絲寬度與控制組相較之下無增加，基因表現分析顯示核醣體功能受到影響。	(Griffitt et al., 2009)
奈米二氧化鈦 (24.1±2.8 nm，75% 金紅石與 25%銳鈦礦)，以超音波震盪後備用	0.1-1.0 mg L^{-1} 暴露 14 天	虹鱒 (Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	組織內 Na^+/K^+-ATPase 活性、TBARS 與總穀胱甘肽含量改變，後兩者顯示有輕微的氧化壓力產生。消化與其他器官出現病變。	(Federici et al., 2007)
奈米二氧化鈦 (21 nm)	在鎘濃度為 97.3±6.9 μg L^{-1} 下，NPs 濃度為 10.0±1.3 mg L^{-1} 暴露最多 25 天	鯉魚 (Common carp, *Cyprnus carpio*)	NPs 之暴露增加鎘之吸收(暴露 25 天)，鎘濃度增加 146%。	(Zhang et al., 2007)
奈米二氧化鈦 (20.5±6.7 nm 之	0-10 mg L^{-1} 暴露 48 小時	斑馬魚 (Zebrafish,	在最高濃度(10 mg L^{-1})暴露之下，NPs 仍無法造成成魚或魚苗 50%之死亡	(Griffitt et al., 2009)

粉末)，以超音波震盪後備用)		*Danio rerio*)	率。	
奈米二氧化態(50 nm，表面積為 30±10 m^2 g^{-1}，純度＞98.0%)，以超音波震盪 30 分鐘後備用	0-250 mg L^{-1} 暴露 20 天	幼齡鯉魚(Common carp, *Cyprnus carpio*)	並未造成死亡，但魚體內 SOD、CAT、過氧化酶(Peroxidase, POD)活性及 LPO(Lipid peroxidation, LPO)含量增加顯示氧化壓力之產生(大多數為肝臟)。	(Hao et al., 2009)
奈米二氧化鈦(21 nm)	在砷濃度為 200.0±10.2 μg L^{-1} 下，NPs 濃度為 10.0±1.3 mg L^{-1} 暴露最多 25 天	鯉魚(Common carp, *Cyprnus carpio*)	隨著二氧化鈦 NPs 暴露後，砷累積在內臟、鰓與肌肉組織的濃度增加。	(Sun et al., 2009)
奈米二氧化鈦(34.2±26.1 nm 之粉末)，以超音波震盪 30 分鐘後備用	注射濃度為(1.3 mg NPs kg^{-1} 魚體重)，取樣最多至 90 天	虹鱒(Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	鈦累積在腎臟中(第 21 天)，而 90 天之後並未測定到，NPs 位於環繞在腎臟小管之囊泡中，腎臟功能並未受到影響。腦、鰓、脾與肝臟中並未有鈦累積之情形，在血液、肝臟與腎臟中脂質過氧化情形並不顯著。	(Scown et al., 2009)
奈米二氧化鈦(24.1±2.8 nm)，披覆乾飼料錠前以超音波震盪 6 小時	0-100 mg 奈米二氧化鈦 NPs kg^{-1} 餵食 8 個星期後回復 2 個禮拜	虹鱒(Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)	暴露後對生長發育、營養吸收等無影響，鈦累積在鰓、腸道、肝、脾與腦(在經過 7 天回復後某些器官並未將鈦完全排出)。在暴露過程中銅和鋅濃度降低、腦部 Na^+/K^+-ATPase 活性 50%受到抑制、鰓與腸道 TBARS 50%受到抑制，而總穀胱甘肽含量並未改變。	(Ramsden et al., 2009)
奈米二氧化鈦(5 nm，銳鈦礦)	0.1-1000 μg L^{-1} 暴露 24 小時	GFSk-S1；鯽魚(Goldfish, *Carassius auratus*)皮膚細胞	在未有光催化的條件下，奈米二氧化鈦造成基因毒性的原因與其產生自由基有關。	(Reeves et al., 2008)
奈米二氧化鈦(24.1±2.8 nm，75% 金紅石與 25%銳鈦礦)，以超音波震盪 10 分鐘後備用	依照暴露方式不同，暴露濃度最高為 50 μg L^{-1}，暴露 4 小時或 24 小時	RTG-2 細胞；虹鱒(Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*)生殖細胞	在未有 UVA 照射下 DNA 損傷程度並未增加，而在暴露 24 小時後溶酶體完整性顯著降低。UVA 之照射增加 DNA 斷裂程度。	(Vevers and Jha, 2008)
奈米二氧化鈦(21 nm)，以超音波震盪 10 分鐘後備用	暴露前餵食水蚤(*Daphnia magna*)，暴露 14 天	斑馬魚(Zebrafish, *Danio rerio*)	生物累積因子低於 1 顯示在餵食遭奈米二氧化鈦污染之水蚤後，並未有生物放大的現象。然而藉由餵食方式將導致魚體內鈦累積濃度高於水暴露之方式。	(Zhu et al., 2010)
奈米氧化鋅(20 nm，依時間聚集成 1037-6823 nm 之團粒)，劇烈震盪 2 小時後備用	0.1-100 mg L^{-1} 暴露至 96 hpf	斑馬魚(Zebrafish, *Danio rerio*)胚胎	孵化率降低有劑量反應之關係，以 50 與 100 mg L^{-1} 暴露之後導致胚胎(72 hpf)有心囊水腫之情形，在 96 hpf 時約影響 10%之胚胎。可溶性鋅離子由於未發現畸形之情形而毒性較低。奈米氧化鋅藉由在胚胎細胞間產生 ROS 而造成氧化壓力。	(Zhu et al., 2009)

6. 奈米物質的毒性作用機制探討(以奈米金屬例)

由於一般非奈米級金屬在離子態下的物理性質及相關毒性已有較完整的研究，故本文回顧並比較金屬離子和奈米金屬顆粒對魚類的毒性效應。在生物有效性部分，有別於一般金屬在水中會溶解為離子態，奈米金屬在水中則會產生聚集現象，但部分奈米金屬(如奈米銅)也會溶解出金屬離子。圖 5.5 比較淡水魚鰓內吸收電解質與有毒金屬離子(Me^+)，以及有機金屬(CH_3-Me)與奈米粒子(NPs)之電中性擴散的機制比較(Shaw and Handy 2011)。這些外來物質在淡水中，在穿越鰓上皮組織之前必定會以擴散方式進入包含水與黏液細胞分泌物的未攪動層(Unstirred layer, USL)。圖表上半部顯示電解質與有毒金屬離子擴散至 USL，會與黏液線結合並於黏液層排斥陰離子(如 Cl^-)，電解質與有毒金屬離子通常藉由離子傳輸路徑進入細胞(如 Na^+轉運子)；而電中性之有機金屬能較有效地擴散至 USL，並進一步藉由穿透性擴散(transcellular diffusion)之方式進入至細胞中，或在細胞間緊密結合(tight junction)處利用細胞旁擴散(paracellular diffusion)進入至細胞。奈米粒子(NPs)在鰓中吸收與傳輸的機制則有些許不同 NPs 由於粒子過大而無法透過離子轉運子或細胞旁擴散之路徑進入至細胞中，然而 NPs 可藉由細胞之胞吞作用進入。NPs 會擴散至 USL，儘管擴散速率較其餘小分子或溶質慢，並且有可能受到腐植物質(humic substances, HS)之影響。帶正電的 NPs 會與黏液線結合，無論表面帶電量多寡，NPs 會侷限於黏液蛋白中以防止鰓上皮細胞將其吸收。NPs 粒子過大而無法藉由離子或其他轉運子將其運送至細胞內，雖然脂溶性 NPs 並不會被細胞膜排斥，但在富含Ca^{2+}和 Mg^{2+}的環境中，NPs 會聚集成團粒而不會藉由細胞旁擴散之方式進入細胞。此外，一些奈米材料會在溶液中解離出金屬離子(Me^+)。奈米材料表面也會吸附其他金屬，而在 USL 內離子強度較高的環境中吸附速度會增加。帶電 NPs 擴散進入 USL 將與其他帶電物質同樣會受到 Donnan 與上皮細胞膜電位之影響。NP 能夠藉由囊泡(Vesicular)傳輸而吸收。

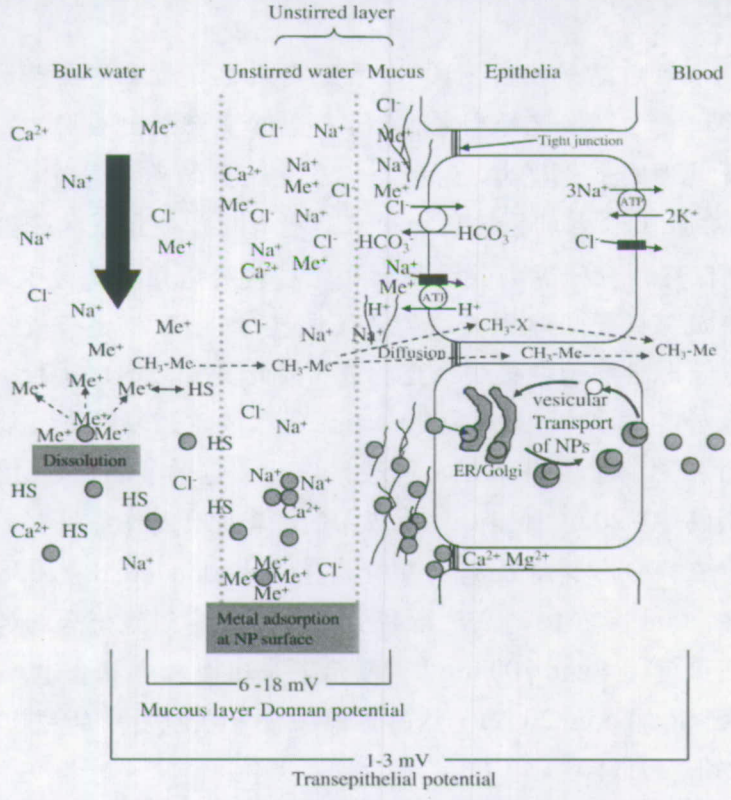


圖 4.1.5.5 淡水魚鰓內吸收電解質與有毒金屬離子(Me+)之機制，以及有機金屬(CH3-Me)與奈米粒子(NPs，實心圓圈)電中性擴散之比較。本圖節錄自(Handy et al., 2008b; Handy and Eddy, 2004)(Shaw and Handy 2011)。

奈米金屬和離子態金屬在生物有效性及進入生物體之途徑上有很大的差別，離子態金屬可經由離子通道進入生物體，奈米金屬則可能是由胞吞作用或其他機制進入細胞。而奈米金屬在生物中的分佈、代謝與排出情形則因目前尚無法測得組織中的奈米粒子，故相關瞭解仍有限。奈米金屬對魚類的致死劑量約在 μg/L 至 mg/L 濃度範圍間，部分奈米金屬的急毒性甚至比離子態更高，奈米金屬或金屬氧化物或複合物占極高的比例。其中，目前相關研究顯示奈米金屬顆粒的急毒性可能較離子態低。奈米金屬會引起部分和金屬離子相同之毒性效應(如干擾呼吸系統、抑制鈉鉀幫浦作用及造成氧化壓力)。但部分毒性效應(如腦部之組織損傷)則顯示奈米金屬之奈米尺度可能會造成與離子態金屬不同之毒性效應。而奈米金屬對神經系統的影響可能會影響魚類逆境反應的調控，但仍須有測量組織中奈米金屬的實驗方法方可釐清此假設(Shaw and Handy 2011)。而奈米合金的性質是否為各成分之加成，或是會產生協同作用，抑或是具有完全不同之性質，則仍需相關研究證實。由於奈米金屬的化學性質和離子態金屬不同，因此除了奈米金屬表面溶出的金屬離子外，溶解平衡模式和生物配體模式並不適用於奈米金屬。目前相關學者正以管柱實驗等更加複雜的實驗模式中研究奈米金屬在環境水體中的性質，如與水中軟膠體粒子(如腐植酸)的結合情形，以及和其他膠體部分的區分等 (Rotureau and van Leeuwen 2008; Duval 2009)。此外，自然界中存在的奈米尺度膠體的相關性質也可做為奈米金屬生物有效性之參考 (Lead and Wilkinson 2006)。藉由調整水體硬度、pH 值、離子強度等性質，測得之環境奈米物質對生物之危害更可做為有關當局對相關規範之參

考。

以銀奈米為例，目前結果指出，10-80 nm 奈米銀顆粒會使魚類幼苗有脊髓神經畸形、心臟發育異常和死亡等情況發生。奈米銀顆粒會累積於鰓或肝中，使魚類對於缺氧逆境之忍受力下降且造成氧化壓力。對斑馬魚及青鱗魚幼魚相同重量濃度下，奈米銀顆粒較 $AgNO_3$ 具有毒性，水生無脊椎動物和水藻也有相似的結果，皆顯示出奈米銀粒子毒性大於銀離子，但在部分研究則顯示奈米顆粒相較於銀離子是較不具有毒性的。而奈米銀顆粒會藉由釋放銀離子來達到後續的毒性效性，較小顆粒之奈米粒子可能有較多之反應面，而較容易釋出銀離子或接觸到生物體，因此具有較高之毒性。奈米銀顆粒對於微生物之毒性遠大於其他水生生物，因此奈米銀累積於水體中將有可能改變微生物之種類。根據其他運用相同質量的奈米銀及硝酸銀進行暴露的實驗(以低濃度處理，胚胎及幼魚暴露濃度分別為 10–20 ng L^{-1} 和 1 mg L^{-1})證實濃度造成作用機制的差異，例如奈米銀相較於硝酸銀會在吸收和轉錄反應上有所差異(Asharani et al., 2008; Yeo and Kang, 2008; Yeo and Pak, 2008)。在斑馬魚及虹鱒上確實可觀察到銀化合物的差異吸收：將斑馬魚胚胎暴露於高濃度(0.4 and 100 mg L^{-1})顯示奈米銀團粒會混合進入血管、皮膚、腦、心臟以及卵黃 (Yeo and Yoon, 2009)，然而銀離子僅會在胞器中的核與卵黃累積。(如圖 4.1.5.6)(Fabrega et al., 2011)。

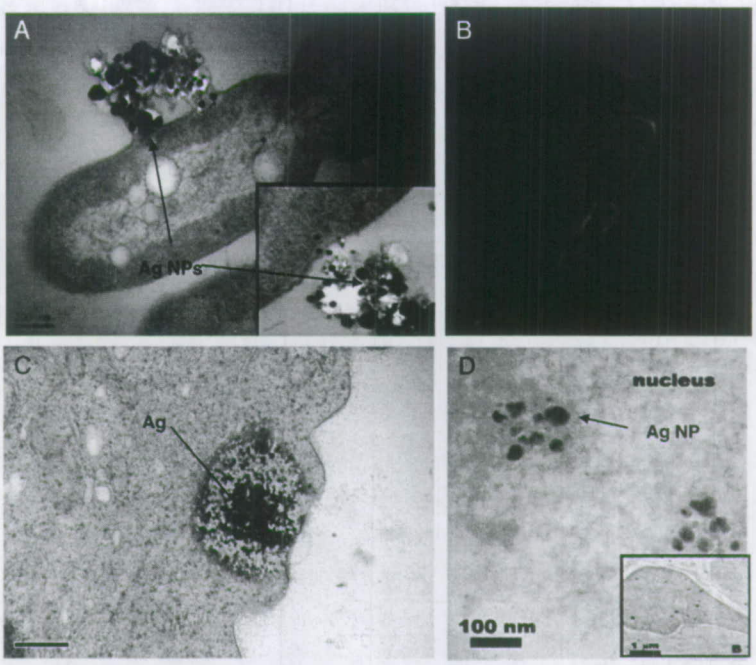


圖 4.1.5.6 奈米銀於不同種生物間的吸收情形之顯微照片。(A)為原核生物惡臭假單胞菌(prokaryote Pseudomonas putida)暴露於 2 mg L^{-1} 奈米銀懸浮液與 10 mgL^{-1} 的腐植物質混合液 24 小時後(Fabrega et al., 2009b)之穿透式電子顯微鏡照片。(B)秀麗隱桿線蟲暴露於 0.5 mgL^{-1} 之奈米銀 24 小時後，其子宮內奈米銀之暗視野圖(Roh et al., 2009)。(C)虹鱒暴露於奈米銀懸浮液, 100 mg L^{-1} 十天之鰓組織的穿透式電子顯微照片(Scown et al., 2010)。(D)斑馬魚胚胎暴露於 25 mg L^{-1} 的 BSA-Ag-NPs 後可觀察到奈米銀的沉澱接近斑馬魚尾的軀幹細胞及核中(Asharani et al., 2008)。

表 4.1.5.9 人造奈米顆粒對微生物、哺乳動物及人體細胞的毒性機制探討(Lee et al., 2010)

奈米顆粒	毒性作用機制
奈米碳管	抑菌，細胞膜損傷，凋亡/壞死，抑制呼吸功能，粒線體DNA損傷，誘發肉芽腫和athereoschlerotic病變，抑制細菌清除肺部組織
C_{60}	抑菌，造成人類細胞株細胞毒性，被人類角質形成細胞吸收，穩定蛋白質脂質過氧化
C_{60}衍生物	抑革蘭氏陽性菌，造成氧化細胞毒性，凋亡/壞死，累積在肝臟，在小鼠和人類細胞中誘導膠質瘤，肉瘤
量子點	由於金屬釋放造成殺菌毒性，粒子吸收，DNA的氧化損傷，金屬累積在腎臟 由於多個胞器的氧化損傷造成細胞毒性
二氧化鈦	急毒性(致死)，生長抑制，抑革蘭氏陽性菌，抑制光合活性，由於活性氧物種造成氧化損傷
二氧化矽	由於ROS產生造成輕度中毒，對於海藻有毒，細胞凋亡，增加腫瘤壞死因子-α基因的表達，發炎和免疫反應
奈米銅/奈米氧化銅	對淡水藻類有毒，對酵母菌有毒，DNA損傷（造成單股斷裂） 脂質過氧化作用，對肝、腎、脾有急毒性，

7. 高效率生物檢測方法的開發

由於環境奈米物質的種類繁多且物化特性變異極大，越來越多奈米材料的安全性受到關注，因此有必要建構一套高效率且針對奈米物質的生物毒性篩選方法，以進行各種奈米物質的危害性評估。(Thomas et al., 2011)開發一套結合多項生物毒性終點(包括斑馬魚急毒及慢毒性以及細胞毒性效應等)的自動化生物毒性檢測系統，可有效地對市售的金屬/氧化金屬奈米顆粒進行毒性鑑定及篩選(圖4.1.5.7)。測試的奈米材料必須通過物理化學特性分析(particle characterization)，並將所有材料特性資料建立查詢系統。在HTS毒性篩選(High Through-put Toxicity Screening, HTS)方面，此系統首先以表面螢光顯微鏡追蹤測試之奈米材料對細胞損傷的反應，包括細胞死亡、活性氧物種的生成、細胞內的鈣離子流、粒線體的去極化及細胞膜的通透性等特性。再將大量的細胞毒性資料整合起來，以熱圖(hot map)的方式呈現奈米物質的體外危害排序，各種奈米顆粒間相似及相異的毒性反應也可運用調整熱圖中之參數而呈現出來。結果顯示在測試的材料中，量子點及奈米氧化鋅的細胞毒性最高，而鉑、銀、二氧化矽、氧化鋁及金可引發細胞損傷或氧化壓力等非致死效應，但並無造成細胞毒性。為了比較生物活體(*in vivo*)及體內(*in vitro*)可能造成不同的毒性反應，各個營養階層的模式生物將被用來檢測奈米材料的活體毒性效應(Thomas et al., 2011)。舉例來說，此系統進一步以斑馬於胚胎評估奈米顆粒對活體生物可能造成的毒性衝擊，如死亡率、孵化率、心跳頻率及外表型態缺陷等。表4.1.5.9 列出以斑馬魚胚胎進行毒性測試的終點選定及危害程度的評分表，利用斑馬魚胚胎毒理的計分制能讓我們能夠獲得一個活體生物內的毒理資訊(表4.1.5.10)，此結果顯示金、氧化鋁及二氧化矽的分數為0、鉑為2分、銀為3分，而氧化鋅及量子點1則達到4分。其中量子點、氧化鋅及銀會引發型態發育異常或干擾胚胎孵化，而鉑、銀可抑制心跳頻率。銀在斑馬魚體內所造成的毒性結果與在體外細胞試驗不同，這與此材料設計原為對環境極度危險的初衷相違。總之，高效率的細胞毒性篩選、數位資料處理及斑馬魚活體試驗或許能建構一個快速的奈米材料毒性篩選系統。同時，將毒性數據與材料的物

化特性連結，可推估或連結其在生物體或生物介質中的行為或毒性機制，以編排奈米材料的優先評估順序，以利進一步之毒性篩選工作，這些資料能透過細胞試驗及活體生物的確認而建立"構造-活性"間的關係，因此，新興的奈米材料製程的設計就能依照此安全準則，最後這些新興材料又能補充回原來的特性系統，作為降低毒性假設的驗證(Thomas et al., 2011)。

此研究策略也被應用於評估其他種類奈米材料的毒性，包括了以碳或氧化矽為主的奈米材料以及其他金屬或氧化金屬奈米顆粒。如表4.1.5.11所示藉由系統地改變奈米顆粒單一物化特性，來檢測這些材料改變前後的毒性，以瞭解特定的材料的毒理機制，此方法可用以開發低毒性且對環境友善的奈米材料。

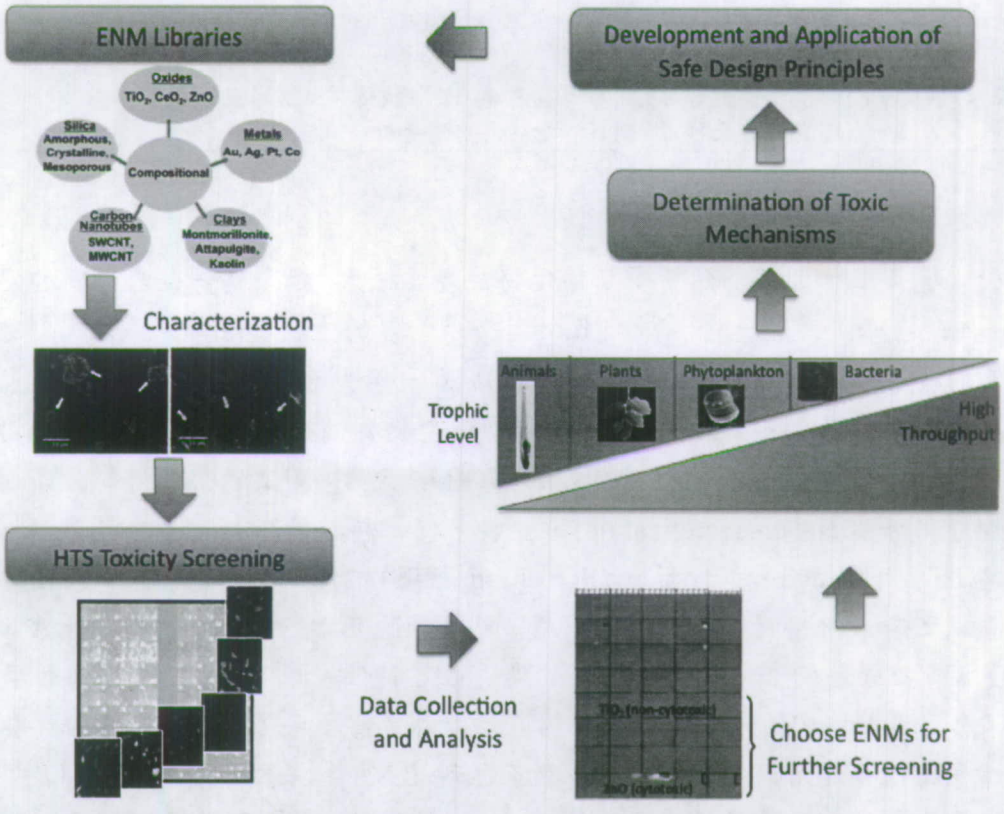


圖 4.1.5.7 奈米材料毒性檢測策略。Nanomaterials in the Environment: From Materials to High-Throughput Screening to Organisms 發展組裝式及整合式的資料庫，以便研究潛在具危害性奈米材料。為了發展出一套毒性預測模型，CEIN 的初步目標是建立一個小型的氧化金屬資料庫來協調該中心內 ENM 物化特性的基準、完成 HTS、傳輸及宿命的研究，以及了解在不同有機體中的毒理現象和在水圈及陸地圈的關係(Thomas et al., 2011)。

表 4.1.5.10 以斑馬魚毒性終點為基準的奈米顆粒毒性排名(Thomas et al., 2011)

排名	特徵	奈米顆粒	型態缺陷	生理缺陷
0	無型態或生理缺陷	金、氧化鋁、二氧化矽	無觀察到型態缺陷	無生理缺陷
1	單一型態或生理缺陷			
2	多處型態及生理缺陷	鉑、量子點 2	心囊水腫	低心跳、死亡

3	嚴重多處型態及生理缺陷	銀、量子點 3	脊柱彎曲、卵黃混濁、心囊水腫、軀幹短、頷下水腫、尾部畸形	死亡、孵化率下降
4	胚胎無法存活	氧化鋅、量子點 1	未孵化的胚胎、胚胎解體	胚胎無法存活、胚胎孵化失敗

表 4.1.5.11 各種奈米材料的物化特形及毒性機制的關聯性

材料	毒性機制	主要有毒特性的系統變化成分資料庫
奈米碳管(MWCNT)	吞噬失敗導致發炎及 DNA 氧化損傷	修改結構以降低硬度、減少長寬比
三氧化二鋁	活性氧物種產生	披覆或表面官能化
金 (奈米顆粒及奈米柱)	干擾蛋白質生成	修飾電荷、粒徑大小、親水性及誘導空間阻障
硒化鎘	有毒之硒及鎘離子	cpolymers 及無機外殼
二氧化矽	活性氧物種產生、蛋白質構 型改變、干擾細胞膜	誘發顆粒聚集、修飾粒徑大小或表面電荷
氧化鈰	蛋白質聚集及纖維化	修飾材料改變電位以發揮抗氧化作用

三、國內的研究現況與研發能量

目前國內關於奈米物質的生態毒理之相關研究仍屬於起步階段，因此，環境奈米毒理學（environmental nanotoxicology）相關的研究團隊仍非常有限。台灣大學農業化學系的陳佩貞助理教授利用青鱂魚(Medaka, *Oryzias latipes*)為模式生物，並結合分子生物學及分析化學的技術，來探討奈米物質的毒性作用機制。青鱂魚為原生於亞洲的小型淡水魚種，因具有(1)體型小（成魚約3-4 公分）、性成熟快（6-8 週）及產卵量多（10-30 顆/天）;(2)整隻動物可直接進行毒性及藥效測試; (3)胚胎小、發育快，故所需藥劑量少;(4)所需的養殖及管理費用遠低於老鼠等優點，因此廣泛地被用於脊椎動物的胚胎發育、疾病研究、藥物篩選及毒物測試等研究領域。加上青鱂魚易於野外繁殖並具本土代表性，因此青鱂魚相關的奈米生態毒理之研究結果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。陳佩貞助理教授的研究著重在探討奈米零價鐵及多種奈米生醫物質[如中孔徑氧化矽奈米顆粒(mesoporous silica nanoparticles, MSNs)、量子點(quantum dots, QDs)及奈米鐵(nano-irons)]的生物有效性、毒性作用及對水域生態的衝擊等議題。初步結果發現不同鐵物種[奈米零價鐵(~50 nm)、奈米氧化鐵及鐵離子]對青鱂魚幼苗造成的急毒性分別為二價鐵離子>奈米零價鐵>奈米氧化鐵。奈米零價鐵(1-100 mg/L)於含氧水中急遽的氧化還原作用結果[如造成溶氧降低、二價鐵離子濃度上升及活性氧物種(reactive oxygen species)誘導的氧化壓力(oxidative stress)]應是造成青鱂魚幼苗急毒效性的主因(Chen et al., 2011)。由組織病理觀察發現，青鱂魚魚苗暴露CMC-nZVI、nZVI(25、100 mg/L)7天後導致鰓與腸道組織有鐵累積的現象，且腸道組織受到損害；暴露nFe_3O_4與Fe^{2+}(25、100 mg/L) 3天與nFe_3O_4與Fe^{2+}(5 mg/L)14天後亦會導致鰓與腸道組織有鐵累

積的情形。因此由本論文的結果可得知，穩定劑之披覆提高CMC-nZVI對青鱂魚魚苗之毒性效應，而CMC-nZVI與nZVI在溶液中反應後之產物(如nFe_3O_4與Fe^{2+})對水生生態系仍具有潛在性的風險。此外，陳助理教授運用螢光共軛焦顯微鏡及透明青鱂魚(STII)即時監測螢光標記之MSNs在生物體內的分布情況，,結果發現STII青鱂魚經過長時間(>4周)的MSNs溶液(10 mg/L, 10-20 nm)暴露後，MSNs似乎會累積在魚隻肝臟中(Lin et al., 2011)。

此外，國立海洋生物博物館助理研究員陳德豪博士以斑馬魚為模式物種，探討奈米二氧化鈦顆粒暴露對斑馬胚胎孵化率、畸形率及游泳行為的影響，結果顯示奈米二氧化鈦顆粒在測試的濃度及時間(0.1-10 mg/l, 120 hr)下對斑馬於胚胎之孵化率、存活率、畸形率皆無顯著差異，但暴露於奈米二氧化鈦溶液(0.1、0.5、1 mg/l)時會造成斑馬魚仔魚平均泳速及活動力下降。陳博士的研究顯示奈米顆粒二氧化鈦除了造成胚胎的氧化壓力外，可能還有其他因素參與了其毒性作用，例如生理上反應、腦部神經受損等。其研究提出奈米粒子對魚類行為的干擾比其他傳統毒理學研究標的(例如：孵化率、活存率)更能敏感地偵測奈米顆粒二氧化鈦對斑馬魚之發育毒性(Chen et al., 2011)。

四、小結

奈米物質於自然環境中的行為、宿命及對水生生物的毒性作用機制相當複雜且難以預測，目前國內外關於奈米物質之環境監測與毒性評估等相關研究相當有限，急需相關的研究團隊及能量進行奈米物質的生態風險評估工作。

奈米金屬顆粒為奈米材料中使用量相當高的原料，其中又以奈米銀及奈米零價鐵在環境中的流佈、宿命及對環境生態的影響等議題引起高度關切；此外，奈米材料於建築工業的應用對生態環境造成的暴露風險及毒性衝擊也受到高度重視。

目前應針對高用量、高風險及高毒性之奈米物質積極開發相關的分析檢測技術及方法學，以用於定性及定量此類奈米顆粒於環境中的流布濃度。此外，藉由了解奈米顆粒之生產或使用量及運用生命週期分析等數值模式，也可推估奈米顆粒對環境所造成之暴露風險，但此類模式需要良好的資料數據才可準確地預測奈米顆粒在真實的環境介質中之流布濃度及宿命行為。

目前部分奈米材料對水生生物(包括細菌、無脊椎生物及魚類)的毒性作用機制已有初步的了解，舉例來說，奈米金屬和離子態金屬在生物有效性、進入生物體之途徑及毒性作用誘導上有很大的差別。其中，以奈米銀的毒性作用機制被研究的最為詳盡。

未來應著重在跨領域的整合型研究，目標在發展適用於奈米材料之高效率生物檢測法(包括活體及細胞毒性試驗)，奈米材料之生態毒理試驗應模擬實際的生態環境條件，並針對多種環境生物(有食物鏈關係之各營養階層的模式生物)進行測試，才可真正瞭解奈米物質在生物體內(從分子、細胞、器官、組織至個體)以及族群至生態系等層級的毒性作用機制。

奈米生物檢測系統也應結合數位資料處理方式，才能將毒性數據與材料的物化特性有效地連結，以推估其在生物體或生物介質中的行為或毒性機制。奈米生態毒理學的終

極目標為建立系統性的策略及方法學以評估奈米科技的發展現況對環境生態的衝擊，期望減少有害性奈米物質的產生，以降低奈米物質對環境安全的不確定性。

4.1.6 奈米物質在環境中的應用

近年來土壤或水中的持久性有機污染物 (persistent organic pollutions, POPs)與重金屬是環境污染的主因。常見水污染包含工業廢污水、農畜廢水、生活污水等，其污染物包括環境荷爾蒙物質雙酚 A (Bisphenol A, BPA)、揮發性有機物(volatile organic compounds, VOCs)、染料 (三苯甲烷類染料，Triphenylmethane 已證實對生物及人體具有細胞毒性、致癌性及遺傳毒性)及重金屬(鉻、銅、鋅、銀、鎳、砷等)。這些污染物不易被生物降解，且重金屬易累積在生物體內，一旦排放不當或管理不周而釋放於環境中會對地下水、溪流和海洋造成污染，藉由魚、蝦、貝類等進入人體進而影響人類健康(洪等人，2011)。土壤污染物包括重質非水相溶液(dense nonaqueous phase liquid, DNAPL)、重金屬等，其中重質非水相溶液包括氯溶劑、雜酚油(creosote)、煤焦油(coal tar)、多氯聯苯(PCB)等，具有不溶於水、密度比水大等物理性質。因為這些特殊物理性質，使得 DNAPL 與一般污染物在土壤及地下水層中的傳輸模式不同。一旦 DNAPL 洩漏至地底下，易於土壤孔隙中形成殘餘相 DNAPL，或是流動到低滲透性地質層中，形成 DNAPL 蓄積池，殘餘相 DNAPL 與 DNAPL 蓄積池會緩慢地揮發至大氣或溶解於地下水，成為持久性污染源(廖等人，2011)。而土壤中的重金屬包括鉻、銅、鋅、銀、鎳、砷等，具有生物累積、不易分解性及不可逆性，些污染具高致癌性將嚴重危害生物體健康。Ezoddin et al. (2010)並指出有些重金屬(如鉻、鉛)的濃度會接近或低於分析儀器之最低偵測極限，且在偵測過程中樣品的基質可能會引起嚴重的干擾，造成直接偵測重金屬濃度變得非常困難，故發展這些污染物的微量檢測(trace detection)與處理方法是是極為需要的。

奈米物質包括奈米光觸媒、奈米碳管、奈米鐵金屬、奈米雙金屬及奈米微粒等，由於奈米物質的特殊光學、磁學、熱學和力學特性，加上各式的物理效應如：小尺寸效應、表面效應、量子尺寸效應及量子穿隧效應等，故奈米物質已廣泛應用於水及土壤之污染物偵測、處理及整治上。

本章節將針對奈米物質在水環境中的應用、奈米微粒應用於土壤或地下水之整治及國內奈米物質在環境中應用之近況等三部分作回顧整理。

一、奈米物質在水環境中的應用

Liu et al. (2010)指出應用奈米微粒作為前濃縮之媒介或分析傳感器將有助於偵測環境污染物。Zhang and Fang. (2010)亦指出和傳統固相萃取材料相較，奈米物質擁有較大的表面積及較短的擴散途徑，能提高萃取效率和速度。表4.1.6.1為本報告整理的奈米物質應用於水環境之技術。

表 4.1.6.1 奈米物質應用於水環境之技術。

監測／處理對象	奈米物質種類	實驗方法	重要結果	參考文獻
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)，其利用多環芳香族碳氫化合物(PAH)與GNPs間的吸引力以將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)
純水、自然水、受污染水的偵測	表面塗有GNPs之二氧化矽(silica)	將金奈米粒子塗布在二氧化矽表面的吸附劑填充微管中，並利用原子螢光光譜儀 (atomic fluorescence spectrometry, AFS)偵測天然水中是否含有汞。	最低檢測極限為180 pg L^{-1} (高敏感度)，且再現性高，相對標準偏差 < 3.2 % (n=10，[Hg]=5 ng/L)。	Leopold et al. (2009)
水、草本樣品的偵測	表面塗有sodium dodecyl sulfate-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (SDS-PAN)的（γ-alumina）奈米微粒	將修飾過的γ-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_3)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γ-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。	Ezoddin 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_3O_4/C)	利用簡單的水熱法(hydrothermal reaction)製備表面塗佈碳奈米微粒的Fe_3O_4/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 et 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^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{6+})。	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^{2+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，Ni^{2+}，Cr^{6+}。	Khaydarov et al. (2010)
水處理	表面塗佈碘酸鹽（iodate，IO_3^-）的TiO_2 NPs	1. 利用固體分散法準備表面塗佈IO_3^-的TiO_2。 2. 利用圓柱型光降解反應器來降解MCP。	1. 表面塗佈IO_3^-的TiO_2 NPs光催化活性較未塗佈的TiO_2 NPs佳。 2. 表面塗佈IO_3^-的TiO_2降解能力和其奈米粒子的架構、型態及組成屬性有很明顯的關係。	Anandan et al. (2009)
水處理	表面塗佈錳	利用濕式化學技術合成表面塗佈錳	ZnO／Mn^{2+}在可見光下之	Ullah

	的ZnO NPs	的氧化鋅 (ZnO)奈米催化劑。甲基藍(methylene blue)為測試污染物。	光化學反應比ZnO高出50倍。	et al. (2008)
污染物的去除與降解	氧化鋁奈米微粒(Alumina NPs)	利用溶液／膠凝法製備氧化鋁奈米微粒以吸附水中的Ni(II)。	1. 移除率取決於鎳的初始濃度。(最大移除率為96.6%，25 mg/L Ni(II))。 2. 此移除過程為一階反應，其速率常數為1.83×10^{-2} 1/min (25 mg/L, 25°C)。 3. 移除率與pH值相關(最大移除率為pH 8.0)。 4. 達平衡狀態的時間為120 min。	Sharma et al. (2008)

Ezoddin et al. (2010) 發展表面塗敷 sodium dodecyl sulfate-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (SDS-PAN)的奈米氧化鋁當作前濃縮之吸附劑。首先需製備表面塗敷 SDS-PAN的γ-氧化鋁 (γ-alumina)奈米微粒作為固相萃取吸附劑(sorbent solid phase extraction, SPE)，製備方法為於100 mL燒杯中將1.5 g活性奈米 γ-氧化鋁加入含有100 mg鈉十二烷基硫酸鹽及1 mL PAN的50 mL溶液，再以3 mol/L氫氯酸調整溶液pH值至2~2.5，搖動燒杯15分鐘；接著將修飾過的奈米氧化鋁微粒填充於微管柱中，並利用少量的玻璃棉將前後端塞住，該微管柱用來作前濃縮及分離水樣、草本樣品中的鎘和鉛。實驗時，準備pH值7~8且體積為0.5~200 μg/L之含有鉛和鎘樣品溶液，並利用蠕動泵控制樣品溶液以流速3 mL/min通過微管柱，再以流速為4 mL/min、體積為2 mL的2 mol/L硝酸沖洗吸附劑上的金屬離子，最後利用FAAS量測流洗液中的分析物。

Ezoddin et al. (2010)指出水樣pH值、奈米氧化鋁的量、樣品之流速及體積、洗提液的選擇、吸附劑之吸附容量等均為實驗中之重要參數。圖4.1.6.1(a)-(c)分別為水樣之pH值、奈米氧化鋁的量、樣品之流速及體積等參數對修飾後奈米氧化鋁上鎘及鉛吸附作用的影響。由圖4.1.6.1可看出當溶液之pH值為7-8、樣品溶液流速為3 mL/min、樣品體積500 mL時，修飾後奈米氧化鋁上之鎘、鉛吸附回收率均高於95 %。且由表4.1.6.2可看出當洗提液為硝酸時，修飾後奈米氧化鋁上之鎘、鉛吸附回收率亦高於95 %。

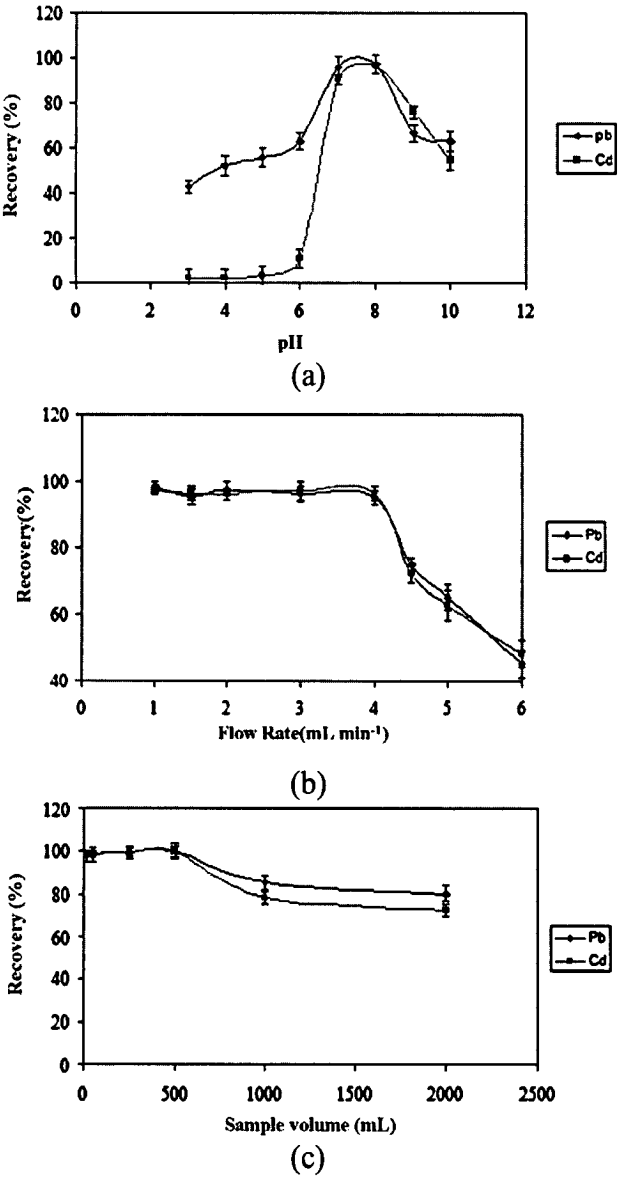


圖 4.1.6.1 (a) pH 值對修飾後奈米氧化鋁上鎘及鉛吸附作用的影響；(b) 流速對 pH 值(7~8)、濃度 60 μg/L 的鎘及鉛回收率的影響；(c) 樣品體積對 pH 值(7~8)、濃度 60μg/L、流速 3 mL/min 的鎘及鉛回收率的影響(Ezoddin et al., 2010)。

表 4.1.6.2 不同種類、濃度及體積之洗滌液對鎘、鉛的吸附作用 (Ezoddin et al., 2010)。

Effect of type, concentration and volume of eluent on the adsorption of metal ions.

Eluent	Volume (mL)	Recovery (%)	
		Cd	Pb
1 mol L^{-1} HNO_3	2	89.2 (2.8)	81.9 (2.7)
	0.5	48.9 (3.1)	76.6 (2.9)
	1	68.2 (2.8)	72.6 (2.9)
2 mol L^{-1} HNO_3	2	99.4 (2.6)	99.5 (2.7)
	5	98.2 (2.6)	109.1 (2.7)
	10	93.92 (2.5)	97.65 (2.4)
4 mol L^{-1} HNO_3	2	90.0 (2.8)	87.3 (3.1)
1 mol L^{-1} HCl	2	65.2 (2.7)	68.4 (3.5)
2 mol L^{-1} HCl	2	84.7 (2.8)	81.9 (2.7)

Values in the parentheses are R.S.D. ($N = 3$).

另外，為探討SDS-PAN-γ-氧化鋁對鎘及鉛之吸附能力，Ezoddin et al. (2010)將50 mg的吸附劑加入50 mL含有不同濃度的鎘及鉛之溶液中(pH值7~8)。經過1小時搖晃混和後，過濾此溶液，並將上層懸浮物從溶液中抽出，再注入FAAS，最後利用公式(6.1)計算SDS-PAN-γ-氧化鋁之吸附能力。

$$aE = (C0 - CE)V/m \tag{6.1}$$

其中aE為吸附容量，C0為初始濃度，CE為平衡濃度。由圖4.1.6.2可看出SDS-PAN-γ-氧化鋁吸附鎘及鉛之最大量為分別11.1及16.4 mg/g。Ezoddin et al. (2010)發展的分析方法對鎘及鉛而之偵測極限分別為0.15和0.17 g/L，平均標準差則為2.8和3.2 %。

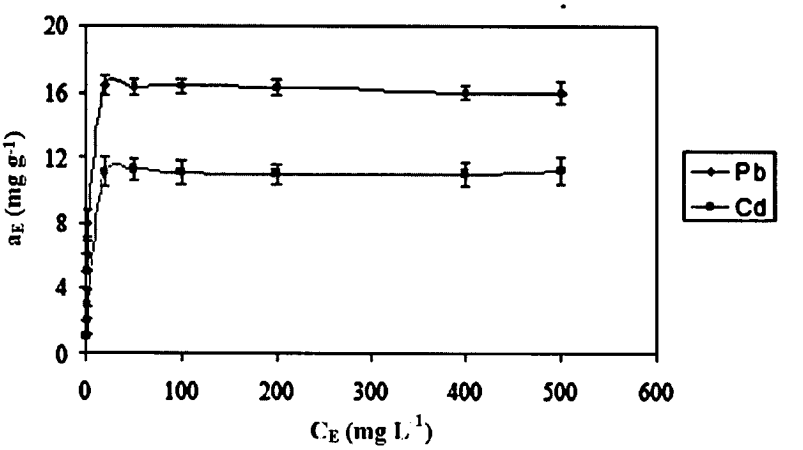


圖 4.1.6.2 吸附劑表面上鎘和鉛之吸附等溫線 (Ezoddin et al., 2010)。

Zhang et al. (2010)應用Fe_3O_4/C奈米微粒於環境水樣品的前處理，研究發現Fe_3O_4/C吸收劑結合碳材料之強吸附能力及奈米微粒的高表面積，使這種新的固相萃取方式擁有高萃取效率、高破出體積 (breakthrough volumes)、簡易的萃取步驟和分析時間短等特

性。實驗方法為利用簡易的水熱反應(hydrothermal reaction)製備Fe_3O_4/C奈米物質，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)，主要的實驗試劑有PhA、FluA、Pyr、BaA、BaF、BaP、BghiP。

圖4.1.6.3為Fe_3O_4/C奈米微粒的製備方式，取0.4 g的Fe_3O_4以去離子水及酒精沖洗一段時間，均勻倒入80 mL葡萄溶液，利用超音波震盪混合20分鐘。接著放入壓力式加熱器4小時加熱至453 K，最後以磁石隔離出Fe_3O_4/C奈米微粒，並用去離子水及酒精清洗之。圖4.1.6.4為利用Fe_3O_4/C奈米微粒作為固相萃取吸附劑以濃縮分析物之流程，首先將50 mg的Fe_3O_4/C吸附劑倒入1000 mL過濾後的水樣，劇烈攪拌20秒使之均勻分布於溶液中。接著置放Nd–Fe–B磁石於燒杯底部，用來分離吸附劑和溶液。靜置30分鐘後，待溶液逐漸清澈，將上層液倒入其他容器中，接著利用8 mL的乙腈沖洗Fe_3O_4/C吸附劑使被吸附物質沖出，再以333 K的氮氣烘乾沖洗液，烘乾後之殘餘物則溶於1 mL乙腈，最後取此溶液20 μL注入高效液相層析儀(HPLC)進行分析。

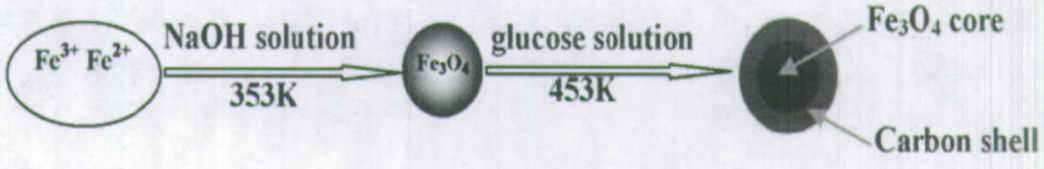


圖 4.1.6.3 Fe_3O_4/C 奈米微粒的製備方式 (Zhang et al., 2010)。

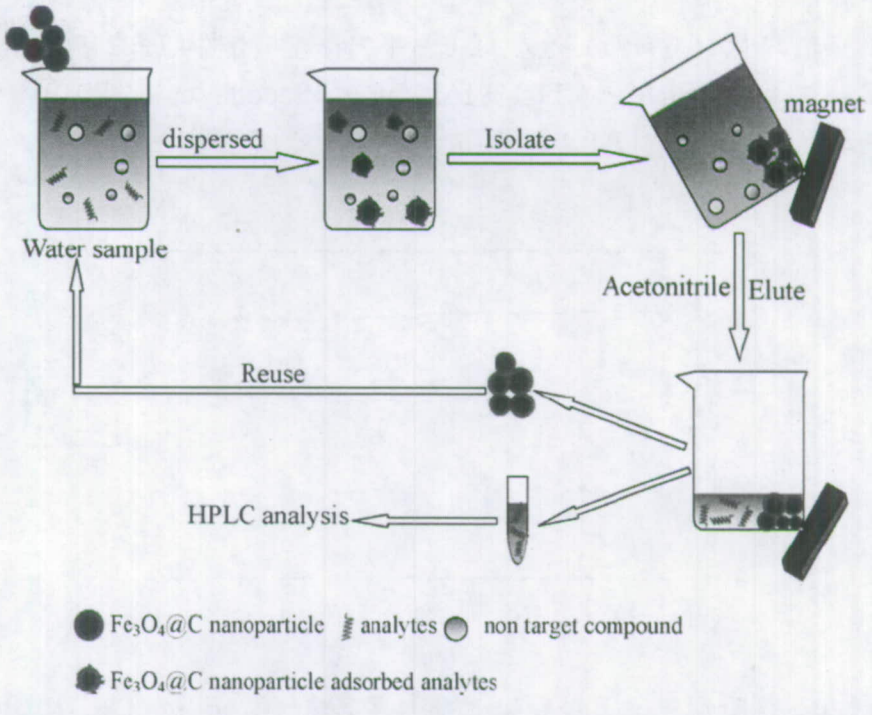


圖 4.1.6.4 利用 Fe_3O_4/C 奈米微粒作為固相萃取吸附劑以濃縮分析物之流程(Zhang et al., 2010)。

Zhang et al. (2010)取7種目標化合物(PhA、FluA、Pyr、BaA、BaF、BaP、BghiP)摻

雜於不同環境水樣中(飲用水、雨水、河水及廢水)，利用上述新的固相萃取方式進行實驗，結果如表4.1.6.3所示，7種目標化合物之回收率介於76~110 %，相對標準偏差為0.9~9.7 %。

表 4.1.6.3 7 種目標化合物摻雜於不同水環境中之偵測結果及回收率 (Zhang et al., 2010)。

Water sample	Spiked (ng/mL)	Detected[a] ($ng mL^{-1}$)						
		PhA	FluA	Pyr	BaA	BbF	BaP	BghiP
Tap water	0.00	nd[c]	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	0.05	0.055	0.054	0.048	0.048	0.047	0.047	0.046
	0.5	0.495	0.468	0.460	0.452	0.438	0.433	0.440
Rain water	0.00	0.102	nd	nd	nd	nd	0.010	0.018
	0.05	0.144	0.046	0.046	0.049	0.049	0.054	0.061
	0.5	0.545	0.467	0.474	0.479	0.484	0.485	0.489
River water	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	0.05	0.044	0.045	0.048	0.049	0.049	0.049	0.051
	0.5	0.383	0.436	0.456	0.466	0.480	0.481	0.492
Wastewater	0.00	0.023	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	0.05	0.066	0.045	0.045	0.048	0.049	0.049	0.051
	0.5	0.401	0.426	0.432	0.445	0.462	0.457	0.464

Recovery (%)[b]						
PhA	FluA	Pyr	BaA	BbF	BaP	BghiP
110 ± 4.4	108 ± 2.5	96 ± 3.4	96 ± 1.6	94 ± 0.8	94 ± 1.9	92 ± 0.9
99 ± 3.4	94 ± 2.8	92 ± 2.8	90 ± 2.4	88 ± 2.0	87 ± 0.8	88 ± 3.6
84 ± 9.7	92 ± 1.7	92 ± 1.8	98 ± 1.0	98 ± 1.8	88 ± 1.4	86 ± 0.8
89 ± 1.0	93 ± 1.1	95 ± 0.9	96 ± 1.1	97 ± 0.9	95 ± 1.5	94 ± 1.8
88 ± 4.1	90 ± 3.7	96 ± 3.1	98 ± 3.8	98 ± 5.3	98 ± 5.5	102 ± 4.7
77 ± 4.8	87 ± 3.4	91 ± 3.7	93 ± 3.2	96 ± 3.0	96 ± 3.4	98 ± 5.2
86 ± 8.4	90 ± 8.4	90 ± 7.6	96 ± 7.0	98 ± 5.5	98 ± 6.2	102 ± 5.9
76 ± 3.8	85 ± 1.7	86 ± 1.6	89 ± 1.5	92 ± 2.5	91 ± 2.5	93 ± 4.7

傳統水處理方法包括生物沙、凝結、逆滲透技術、蒸餾、透過離子交換樹脂吸附過濾及活性氧化鋁或鐵等，這些方法缺點為耗時、昂貴且無法有效的去除所有重金屬離子。Zheng et al. (2010)指出可以有效移除水中重金屬離子之理想材料需具有以下三個特性：(1) 足夠的離子交換位置及價位；(2) 堅固的結構，能使其長時間穩定於水中；(3) 價格低。隨著愈來愈多的持久性有機污染物和新興污染的出現，發展有效的水環境污染物處理技術非常重要。

Khaydarov et al. (2010)利用碳奈米微粒及聚合物分子合成聚合奈米碳複合物，以發展一種簡單、快速且可信賴之水淨化方法。實驗中利用以下兩種方法形成碳奈米膠體(NCPC)：(1)將濃度範圍60 mg/L到320 mg/L之聚亞乙胺(PEI)溶液加入濃度範圍為2~100 mg/L之聚合奈米碳複合物(NCC)溶液；(2)將濃度範圍100 mg/L到10,000 mg/L之NCC 溶

液加入濃度範圍為50~320 mg/L之PEI溶液。

NCC水溶液的平衡反應式為

$$Carb\text{-}KCOOH \leftrightarrow Carb\text{-}KCOO^- + kH^+ \quad (6.2)$$

其中$0 \leqq k \leqq km$，(km為奈米碳微粒表面上羧基的數目)。

含有羧基之NCC和雙金屬離子在NCC表面上反應之反應式為

$$Carb\text{-}2COO^- \leftrightarrow M^{2+} \quad (6.3)$$

PEI和金屬離子M^{2+}反應機制可經由下列平衡反應描述

$$PEI + aM^{2+} \leftrightarrow PEI\ M_a 2^{a+} \quad (6.4)$$

其中$0 \leqq a \leqq a_m$，$a_m = n_m/4$。

圖4.1.6.5為NCC和PEI在水溶液中形成NCPC之反應過程。Khaydarov et al. (2010)指出去除水溶液中之金屬離子與帶有金屬離子的PEI及NCC之間的互相作用相關，可藉由(1) NCC的羧基及PEI的胺基，兩者間的氫鍵及(2)負電荷NCC的羧基及正電荷M–PEI複合物之間的靜電作用，經過一段時間後，形成NCPC之凝絮，最後以過濾或離心方法去除。

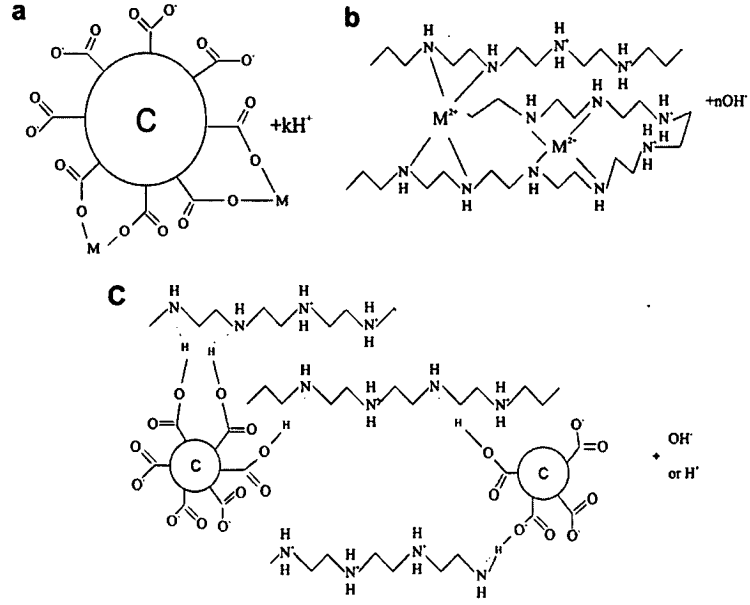
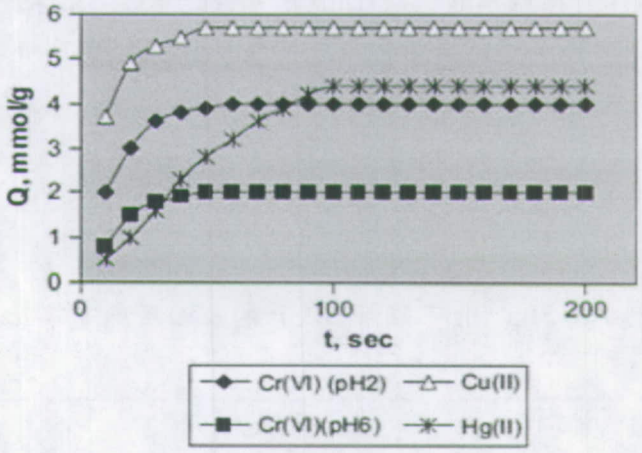
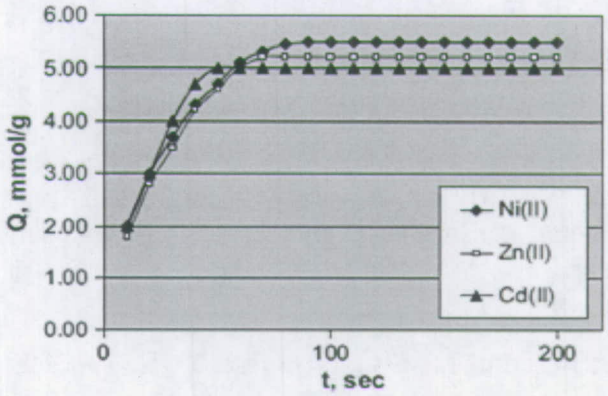


圖 4.1.6.5 NCC 和 PEI 在水溶液中形成 NCPC 之反應過程(Khaydarov et al, 2010)。

Khaydarov et al. (2010)發現當水溶液pH值為6時，NCPC 對二價金屬離子的鍵結能力有4.0~5.7 mmol/g，並可吸附水中的Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{6+}，且吸附量高達99%。另外，由圖4.1.6.6可知實驗開始後經過30~40分鐘，NCPC對金屬離子的吸附量會快速增加，接著吸附率逐漸升高，經過50~70分鐘後達平衡。Khaydarov et al. (2010)認為NCPC對金屬離子的吸附量達到平衡的時間越短，表示NCPC之吸附效率越好且越易於吸附二價金屬離子。



(a)



(b)

圖 4.1.6.6 (a)當水溶液 pH=2 及 6 時鉻及銅在不同反應時間內的吸附量；(b)鎳、鋅、鎘在不同反應時間內的吸附量(Khaydarov et al., 2010)。

Ananda et al. (2009) 摻雜碘酸鹽(IO^{3-})的 TiO_2 奈米微粒作為光催化劑，成功地降解水中有害污染物。實驗中利用固態分散法製備摻雜碘酸鹽的 TiO_2 催化劑，合成方法為以丙酮當溶劑混合二氧化鈦和碘酸溶液 8 小時，接著將樣品放置在 100 ℃環境下揮發一個晚上，再將樣品置於 400 ℃的氧氣中 6 小時鍛燒成石灰，其中摻雜於 TiO_2 的 IO^{3-}濃度以 wt %表示。實驗設備包含一組圓柱型光降解反應器，用來降解水性殺蟲劑溶液(MCP)。實驗材料為 100 ml 的水性殺蟲劑溶液、100 mg 的二氧化鈦及表面摻雜 1 wt % IO^{3-}的 TiO_2 奈米微粒。實驗步驟為首先將樣品暴露於空氣中 30 分鐘，使之達到吸附平衡，隨後利用 UV 光照射以降解樣品。實驗過程中，於特定時間週期取出等量樣品，以轉速 1500 rpm 離心 15 分鐘，再以 0.2 μm 微孔濾紙過濾懸浮微粒，最後利用高效液相層析儀分析濾液，以總有機碳(TOC)分析設備分析降解和礦化的程度。

實驗結果顯示純 TiO_2 及摻雜 1 wt%IO^{3-}之 TiO_2 微粒的平均粒徑、表面積與孔隙率分別為 29 nm、45 m^2/g、0.5126 cm^3/g 及 21 nm、53.2 m^2/g、0.6763 cm^3/g。由於摻雜碘酸鹽的 TiO_2 為奈米微粒結構，且碘酸會於在氧氣中分解而具有高孔隙率，所以摻雜碘酸鹽的 TiO_2 比純 TiO_2 有較高的表面積。

Ananda et al. (2009)並以波長為 254 與 365 nm 的 UV 光照射純 TiO_2 及摻雜碘酸鹽的

TiO_2，來研究純 TiO_2 及摻雜碘酸鹽的 TiO_2 之光催化活性，以探討 MCP 的降解作用。結果發現 MCP 濃度會隨光照射時間呈指數下降，如表 4.1.6.6 所示，摻雜碘酸鹽的 TiO_2 的速率常數比純 TiO_2 高三倍，且其半衰期遠小於純 TiO_2，故摻雜碘酸鹽的 TiO_2 有較好的光催化活性。表 4.1.6.4 亦指出波長為 254 nm 時的反應速率常數比波長為 365 nm 時的速率常數大，原因為光波長 254 nm 具有高動能，可以激發電子並避免電子洞再結合。

表 4.1.6.4 波長為 254 與 365 nm 下降解 MCP 的表面反應速率及 $t_{1/2}$ 值(Ananda et al., 2009)。

Catalyst	Apparent reaction rate constant $k(\times 10^{-2}\ min^{-1})$	$t_{1/2}$ values (min)	Correlation co-efficient (R^2 value)
TiO_2 (254 nm)	8.50	8.15	0.9952
1.0 wt% IO_3^--TiO_2 (254 nm)	21.40	3.23	0.9854
TiO_2 (365 nm)	7.5	9.24	0.9976
1.0 wt% IO_3^--TiO_2 (365 nm)	15.25	4.54	0.9777

MCP = 40 mg l^{-1}, TiO_2 or IO_3^--TiO_2 = 100 mg/100 ml, pH = 5, UV = eight lamps, λ = 254/365 nm, adsorption equilibrium time = 30 min and irradiation time = 60 min.

當波長為254及365 nm時，MCP降解過程中不同光照射時間對TOC的影響如圖4.1.6.7所示，結果發現當TiO_2摻雜碘酸鹽時TOC會迅速下降，然而純TiO_2對TOC的降解作用非常緩慢，這是由於光催化照射產生•OH，可以強烈地破壞吸附在催化劑表面的MCP的鍵結，使MCP完全礦化。

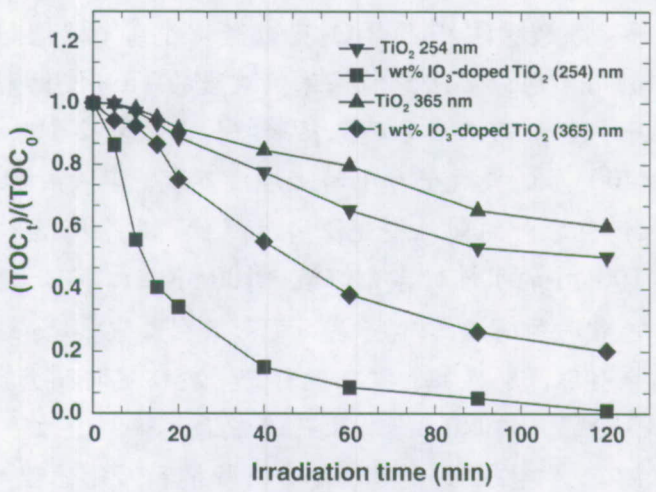


圖 4.1.6.7 比較 TiO_2 及塗有 IO^{3-}之 TiO_2 光催化礦化作用(MCP concentration = 40 mg/l, catalyst amount = 100 mg/100ml, solution pH = 5, λ = 254/365 nm)。

二、奈米微粒應用於土壤或地下水之整治

目前已有許多不同奈米物質用來探討土壤及地下水之整治，包括奈米沸石、金屬氧

化物、奈米碳管和纖維、酶、某些貴金屬 (主要為雙金屬奈米微粒)和二氧化鈦，表4.1.6.5為本報告整理的奈米物質應用於土壤及地下水環境之技術，其中奈米零價鐵 (nZVI) 為目前使用最為廣泛之奈米物質。

表 4.1.6.5 奈米物質應用於土壤及地下水環境之技術。

污染物類別	奈米物質種類	實驗方法	重要結果	參考文獻
三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)	乳化的奈米零價鐵	利用大豆油及已混合的表面活性劑 (Span 80 和 Tween 40) 製備ENZVI。然後進一步結合電動力法及ENZVI以整治受TCE污染的土壤。	此法能使土壤中殘留的TCE 符合台灣環保署的標準(60 mg/kg)。	Yang et al. (2011)
四氯乙烯 (PCE)、三氯乙烯(TCE)及1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-TCA)	CMC-FePd雙金屬奈米粒子	將零價鐵 (ZVI)表面修飾以鈀 (Pd) 及羧甲基纖維素 (carboxymethyl cellulose, CMC)形成穩定的CMC-FePd雙金屬奈米粒子。之後以此在各種實驗條件下，分別對PCE、TCE及1,1,1-TCA測試其降解率。	1. CMC-FePd 針對 TCE 的平均移除率 (~85%)明顯高於傳統純的 ZVI (~15%)。 2. CMC-FePd 針對 PCE 及 1,1,1-TCA 移除率，分別為 80%及 56%。	Cho et al. (2010)
砷	氧化鐵奈米微粒 (19.3 nm 磁鐵礦 (magnetite) 及 37.0 nm 赤鐵礦 (hematite))	利用氧化鐵奈米微粒從砂管柱試驗移除砷酸鹽和亞砒酸鹽。 此實驗將 1.5 wt% 氧化鋁以 1.5 mL/h及6 mL/h注入初始濃度100 μg/L的砷酸鹽及亞砒酸鹽。若為長時間實驗，則將15 wt%磁鐵礦奈米微粒置於土中，以0.3 mL/h注入初始濃度100 μg/L 的砷酸鹽。	1. 砷酸鹽的濃度在孔洞體積 9884.1 PV (207.9 d)後為 20%。 2. 在流動被限制後，可發現吸附量增加。 3. 土中的砷及其他十二種金屬 (V, Cr, Co, Mn, Se, Mo, Cd, Pb, Sb, Tl, Th, U)，能同時被氧化鐵奈米微粒移除。	Shipley et al. (2011)
砷酸鹽 (arsenate)	奈米零價鐵 (Fe^0)	將$Fe \cdot Cl_36H_2O$和$NaBH_4$合成Fe^0。並在充滿空氣和／或CO_2氣泡的環境下，以Fe^0去除高濃度的砷酸鹽。	1. 此方式在移除砷方面，擁有較佳的效果。 2. 地下水應用中，此方式砷的移除效率，比只單純使用酸性化學物質預處理的系統快 5 倍。	Tanboonchuy et al. (2011)
六價鉻 (Cr(VI))	零價奈米鐵(Fe^0)	以氧化鐵及氫硼化物的還原作用合成Fe^0。再以不同濃度的Fe^0奈米微粒，分批置於含有100 mg/kg Cr(VI)的土壤，測試鉻的去除狀況。	1. 由 XRD 配合 Scherer equation 可得 Fe^0奈米微粒的主要結晶尺寸為 15.9 nm。 2. 由 TEM 及 DLS 測量得 Fe^0奈米微粒的平均大小皆約 26 nm。 3. Fe^0奈米微粒的還原潛力 (reduction potential)，在濃度 0.27 為 g/L 時，為 100%。 4. 反應動力學為假一級反應 (pseudo-first order kinetics)。	Singh et al. (2011)
六價鉻 (Cr(VI))	零價鐵奈米微粒	將 $NaBH_4$和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 還原合成 nZVI 後，將不同劑量 nZVI	1. 接觸時間愈長及置入褐藻酸鈣微膠囊的nZVI量	Singh et al.

(nZVI)	(0.5、1.0、1.5g)置於褐藻酸鈣微膠囊 (calcium alginate)內，以研究去除受 Cr(VI)污染的土壤之情況。	愈多，則 Cr(VI)的移除率越高。 2. 整個實驗系統屬於假一級反應機制 (pseudo first order kinetics)。 (0.5g, k=0.53(min^{-1}); 1g, k=1.17(min^{-1}); 1.5g, k=1.69(min^{-1}))。	(2011)

張(民國96年)及Yang et al. (2011)以乳化奈米級零價鐵 (emulsified nanoscale zero-valent iron, ENZVI)-電動力法 (electrokinetic, EK)組合技術處理受三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)污染土樣，其製備乳化奈米級零價鐵漿液的方法係參考Glavee et al. (1995)提出的合成奈米零價鐵之方法，反應方程式如下：

$$2FeCl_3 + 6NaBH_4 + 18H_2O \rightarrow 2Fe_{(s)} + 21H_2 + 6B(OH)_3 + 6NaCl \qquad (6.5)$$

首先先取10 wt%的大豆油及3 wt%的最佳混合界面活性劑(Span 80和Tween 40) 預混，再將87 wt%奈米級零價鐵漿液徐徐倒入預混溶液中，充分攪拌以製備為乳化奈米級零價鐵。

實驗中使用的土壤取自於無農業活動多年的地方性建築用土，方法為收集土壤後，先將土壤乾燥多日，並移除土內植物莖及殘骸等。之後先測試該土壤的性質，再於土壤中滲入TCE以使其成為人工污染土壤。

圖4.1.6.8為電動力技術管柱試驗示意圖，裝置以直流電供應，該裝置由陽極槽室、陰極槽室及土樣室三部分所組成，其材質Pyrex玻璃。土樣室為長20公分，直徑5.5 公分的管柱；陽極槽室與陰極槽室長皆為5公分，直徑為7.5公分，電極部分則以石墨製作。在進行EK測試前，先將TCE土壤樣品置入系統裡土壤的隔間，壓緊並等待 12小時。在整個EK測試中，電極處需充滿模擬的地下水。實驗用到的EK測試系統適用直流電位梯度1 V/cm。Yang et al. (2011)計算結合EK及ENZVI處理受TCE (95–119 mg/kg)污染之土壤的效率，實驗條件如下：

(1) TCE土壤樣品的初始濃度範圍為95–119 mg/kg

(2) 電位梯度為1 V cm^{-1}

(3) 每天注入一次 20 mL的ENZVI (濃度：0.75g/L)至陽極槽室 (test1)或陰極槽室 (test2)

(4) 測試時間為10天

實驗中另外設置EK單獨測試 (test3)及無施加電場和無乳化奈米零價鐵注入的空白試驗(test4)做比較。在電動力法過程中，可測得增加的電滲流 (electroosmic flow, EQ flow)量及在電極殘留的TCE濃度。反應完成後，將管柱土壤沿軸向等分成四段，再將每段土壤以氣相層析儀(GC)檢測TCE污染物濃度。其中分離管柱為HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)，輔以電子捕捉偵測器(μECD(Agilent; 6890 (Plust+) series)偵測之。

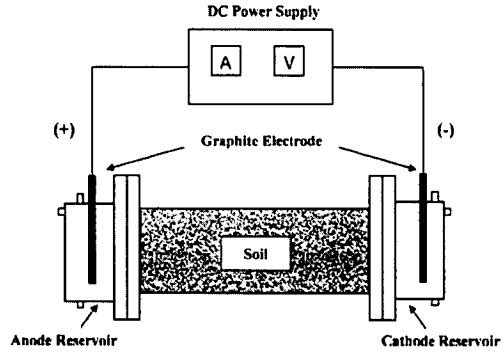


圖 4.1.6.8 電動力技術管柱試驗示意圖(Yang et al., 2011)

Yang et al. (2011)認為此實驗方法和Yang et al. (2007)提出的奈米級Pd/Fe雙金屬比較，ENZVI移除TCE的效果明顯較好。圖4.1.6.9為test1~3在陰極槽及test4之右槽液內TCE隨處理時間之變化圖。由圖中可看到test3在反應二天後，陰極槽的TCE濃度為15.7mg/L。隨著時間增加，會有更多的TCE被EQ flow傳送至陰極。但由於TCE易在環境中蒸發，故造成TCE濃度不規則的變化。又由test 1與test 2比較得知，於反應期間，test2在陰極槽檢測得知之TCE濃度皆較test1低，因為經由電滲透流將TCE 移出至陰極槽後，test 2的ENZVI在陰極槽中直接將三氯乙烯降解，造成測得之TCE濃度要遠低於test 1。而空白試驗 (test 4)於放置十天內，逐日檢測其右槽液內TCE濃度，可發現土壤中之TCE 會逐漸釋出於槽液中，在放置第九天檢測出TCE濃度為6.5 mg/L。該實驗結果顯示在陰極槽中放入適量之乳化奈米鐵漿液，有利於將移出之TCE作降解反應。

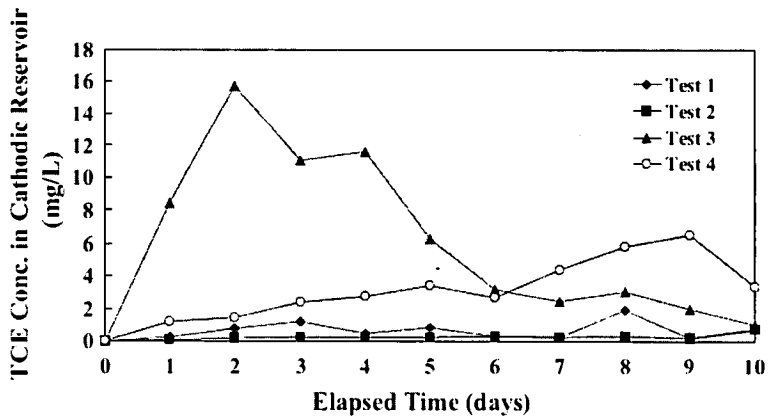


圖 4.1.6.9 陰極槽內三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)濃度隨處理時間變化圖。註 1：測試時間為 10 天，註 2：test1：電位梯度為 1 V cm^{-1}；每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陽極槽 (anode)；test2：電位梯度為 1 V cm^{-1}，每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陰極槽 (cathode)；test3：電位梯度為 1 V cm^{-1}；無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入；test4：無施加電動力；無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入 (Yang et al., 2011)。

Yang et al. (2011)並指出將ENZVI注入陰極儲存槽，會增加TCE的降解。而注入陽極，則會產生較不好的結果。圖4.1.6.10為test1~3在陽極槽及test4之左槽液內TCE隨處理

時間之變化圖。比較得知，空白試驗test 4 於放置十天內，槽液內有較明顯TCE 濃度，顯示污染土壤在未經任處裡的情況下，污染土壤中之TCE 濃度將會因擴散而釋出於槽液中。test1~3則因有施加電動力技術，土壤中之TCE 污染物易受電滲透流之影響，而往陰極槽方向傳輸。

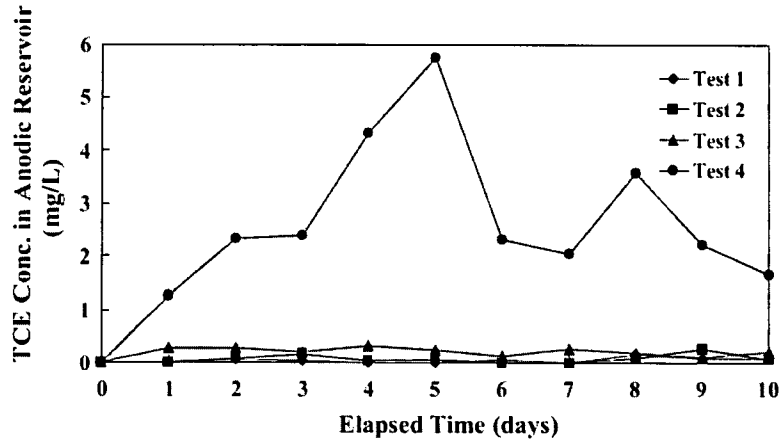


圖 4.1.6.10 陽極槽內三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)濃度隨處理時間變化圖。註 1：測試時間為 10 天；註 2：test1：電位梯度為 1 V cm^{-1}，每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陽極槽 (anode)；test2：電位梯度為 1 V cm^{-1}，每日注入 20 mL 乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)至陰極槽 (cathode)；test3：電位梯度為 1 V cm^{-1}，無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入；test4：無施加電動力；無乳化奈米鐵漿液 (ENZVI)注入(Yang et al., 2011)。

Singh et al. (2011) 將零價鐵奈米微粒 (nZVI)，置於褐藻酸鈣微膠囊 (calcium alginate beads)內，以研究去除受六價鉻 (Cr(VI))污染的土壤之潛在整治技術。研究中將 $NaBH_4$ (0.2 M) 以1:1比例倒入$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.05 M)溶液，使Fe (III)被BH^{4-}還原為Fe (0)製備成nZVI，反應式如下：

$$4Fe^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O \rightarrow 4Fe^0 + 3H_2BO_3^- + 12H^+ + 6H_2 \quad (6.6)$$

接著將製備好的nZVI置入褐藻酸鈣奈微膠囊，此步驟修改自Papageorgiou et al. (2006)提出的製備方法，將大量的nZVI加入10 ml、濃度為 4% (w/v) 的鈉藻酸鹽溶液。再利用蠕動泵將此混合物放入 3.5% (v/v) $CaCl_2$去氧水溶液，並持續攪拌使其成為勻相混合物。最後，當膠囊 (bead)達可接受的堅硬度時，再以蒸餾水 (distill water)潤洗。

Singh et al. (2011)將不同劑量的 nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊 (0.5、1.0、1.5 公克)後，再加入鉻尖土，將樣本取出後過濾並測量殘留的 Cr(VI)。實驗結果顯示當劑量增加，則 Cr(VI)濃度下降。圖 4.1.6.11 為當不同劑量 nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊後，尖土中 Cr(VI)濃度的情況。由圖 4.1.6.11 可看出置入 1.5 克 nZVI 的褐藻酸鹽膠囊，在 60 分鐘的時候，Cr(VI)的濃度下降到只剩下 2 μg/g；另外，由圖 4.1.6.11 可看出未注入 nZVI 的樣品，在

相同反應條件條件下，Cr(VI)並未顯示有任何的減少。可解釋當劑量增加，nZVI 的反應區域會增加。

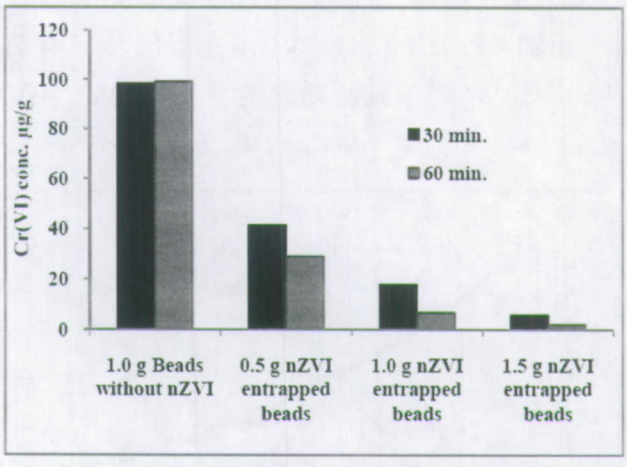


圖 4.1.6.11　為不同劑量零價鐵奈米微粒 (nZVI)置入褐藻酸鹽膠囊後，六價鉻 (Cr(VI))濃度的情況。(Cr(VI)初始濃度 =100µg g^{-1}；零價鐵奈米微粒 (nZVI)置入褐藻酸鹽膠囊的劑量：0.5、1.0 及 1.5 克；反應時間：60 分鐘) (Singh et al., 2011)。

為了探討此方法對六價鉻的移除率，Singh et al. (2011)將數種劑量 (0.5、 1.0、1.5g)的nZVI注入褐藻膠囊，移除鉻初始濃度為100 µg/g之鉻尖土。實驗方法為將反應混合物持續搖晃60分鐘後產生反應。接著將混合物離心且利用比色法分析浮在表層的Cr(VI)，再計算將nZVI置入褐藻酸鈣奈微膠囊 (calcium alginate beads)移除土壤中Cr(VI)的效率。Cr(VI)的移除率可由公式(6.7)計算：

$$\text{Cr(VI)移除率 } (\%) = (C_0\text{-}C)/C_0 \times 100 \qquad (6.7)$$

其中，C和C_0 (µg/g)為Cr(VI)在尖土中的最終及初始濃度。(Wang et al., 2010)

圖4.1.6.12為Cr(VI)的移除率，圖中得知當接觸時間為30分鐘時，0.5、1.0及1.5克nZVI注入褐藻酸鹽膠囊之樣品，Cr(VI)的移除率分別為59、82及94%。當接觸時間從30到60分鐘，移除率分別增加至71、93及98%。

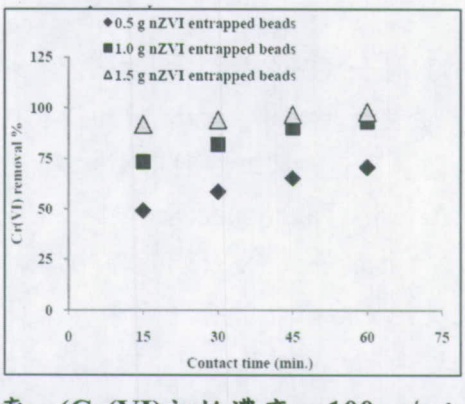


圖 4.1.6.12　Cr(VI)的移除率。(Cr(VI)初始濃度 =100µg/g；nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊的劑量：0.5、1.0 及 1.5 克) (Singh et al., 2011)。

Singh et al. (2011)並探討Cr(VI)移除情況和接觸時間的趨勢。將反應混合物在不同的時間區間(15、30、45....20分鐘)取出，並用微孔0.22 μm的注射器過濾以分析Cr(VI)的濃度。實驗結果顯示置入nZVI的褐藻酸鹽膠囊接觸鉻尖土的時間的長短，會很明顯影響Cr(VI)的移除效果。由圖4.1.6.13看出Cr(VI)濃度會隨接觸時間愈長而下降，當接觸時間為75分鐘時，1.5克nZVI注入褐藻酸鹽膠囊的樣品，其Cr(VI)濃度低於偵測極限。

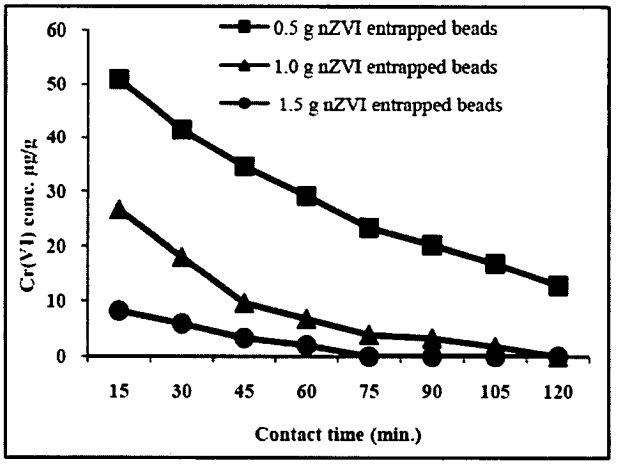


圖 4.1.6.13　nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊以移除 Cr(VI)與反應時間的函數圖。(Cr(VI)初始濃度 =100 μg g^{-1}； nZVI 置入褐藻酸鹽膠囊的劑量：0.5、1.0 及 1.5 克) (Singh et al., 2011)。

Tanboonchuy et al. (2011)在有空氣和/或 CO_2 氣泡的情況下，以奈米零價鐵(Fe^0)去除高濃度的砷酸鹽(arsenate)。實驗系統分為兩個部分：NZVI 的合成及批次處理實驗，實驗中 NZVI 的合成方式係參考 Glavee et al. (1995)。首先於 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (>99%, Merk) 水溶液中加入 0.25 M 的 $NaBH_4^-$ (>96%, Merk)，再以旋轉推進器 (revolving propeller)將混合物攪拌，使氫硼化物 (borohydride)將三價鐵 (ferric iron)還原為零價鐵，其反應方程式如下：

$$Fe(H_2O_6)_6^{3+} + 3BH_4^- + 3H_2O \rightarrow Fe^0 + 3B(OH)_3 + 10.5H_2 \qquad (6.8)$$

Tanboonchuy et al. (2011)將合成好的NZVI用於整治受As (V)(由$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$製備而得)污染的地下水。實驗裝置係參考Anotia et al. (2010)，包含有兩個反應槽，第一個反應槽用來混合溶液及發生反應，第二個則用來沉澱固體，再將流出的水再注入反應裝置，以此循環方式移除As(V)。Tanboonchuy et al. (2011)規劃五種不同氣泡NZVI的測試情境(如表4.1.6.6所示)評估去離子水中As(V)的移除情況，另外並針對現場地下水進行情境1和5的測試，其中現場地下水取自於台灣台南嘉南藥理大學，該處地下水As(V)的初始濃度為3000 ppb。上述兩種水體中As(V)的殘餘濃度則透過感應耦合電漿原子發射光譜法 (inductively coupled argon plasma, ICP) (Thermo Scientific Model iCAP 6000 series)測定，而溶液的pH值和DO分別利用pH 計 (Suntex TS1) 及DO計 (Oxi 330i)測定。

表 4.1.6.6 不同氣泡 NZVI 的測試情境(Tanboonchuy et al., 2011)。

Scenario	Pre-treatment	Treatment
1	pH adjusted to 4 by H_2SO_4 or NaOH	No gas bubbling
2	pH adjusted to 7 by H_2SO_4 or NaOH	No gas bubbling
3	pH adjusted to 7 by H_2SO_4 or NaOH	Air bubbling of 300 mL/min
4	pH adjusted to around 4 by CO_2 bubbling of 300 mL/min for 5 min	Air bubbling of 300 mL/min
5	pH adjusted to around 4 by CO_2 bubbling of 300 mL/min for 5 min; oxygen supply by air bubbling of 300 mL/min for 10 min	Air bubbling of 300 mL/min

由圖 4.1.6.14(a)可發現在情境 3 即水體的 pH 值為中性且有氧氣供應時，移除 As (V)的效果比情境 2 好。由圖 4.1.6.14(b)則可發現情境 3 因為有空氣氣泡提供，所以 DO 一直維持相對較高的情況，情境 2 到最後則完全消耗，即可知 DO 的濃度和 As (V)移除的速率有關。由圖 4.1.6.14 (c)則發現每一情境中水體的 pH 值皆隨反應時間的增加而提升。圖 4.1.6.15 則是利用情境 1 和 5，比較含有 As (V)地下水的標準化 As (V) 濃度、DO 和 pH 值。由圖中可發現，情境 5 的總 As (V)移除量比情境 1 多，但在去離子水中，情境 1 和 5 的 As (V)移除量卻相差不多，原因為去離子水的初始 pH 值較地下水低(如圖 4.1.6.15(c)所示)。又因為 NZVI 需要氧氣以生成可幫助去除 As (V)的鐵氧化物，因此 DO 較低，則 As (V)移除量較低(如圖 4.1.6.15(b)所示)。

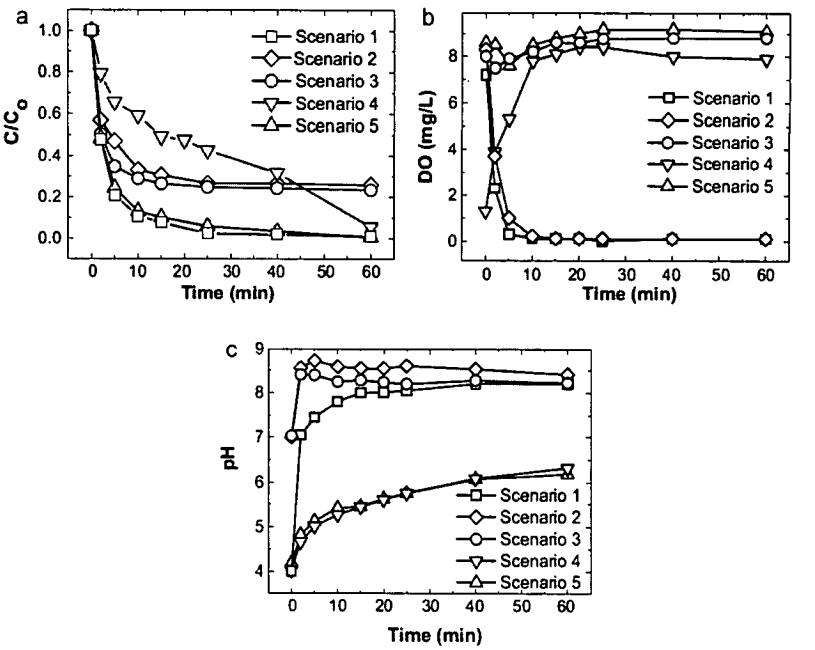


圖 4.1.6.14 不同氣泡方案的(a)標準化 As (V) 濃度(b)DO(c)pH 值 (As (V)初始濃度= 3000 ppb; NZVI 劑量 = 0.023 g/L；去離子水)(Tanboonchuy et al., 2011)。

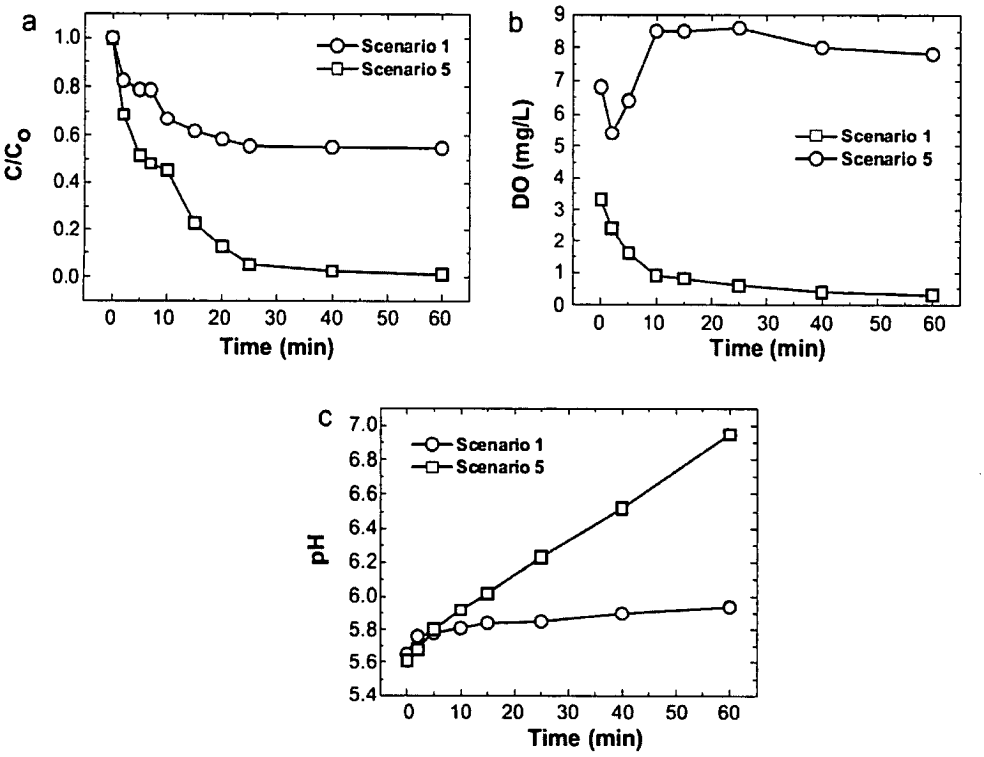


圖 4.1.6.15 比較情境 1 和情境 5 的(a)標準化 As (V) 濃度(b)DO(c)pH 值 (As (V)初始濃度= 3000 ppb; NZVI 劑量 = 0.023 g/L) (Tanboonchuy et al., 2011)。

三、國內奈米物質在環境中應用之近況

近年來國內針對奈米物質應用於環境中之議題亦有一些研究成果，表4.1.6.7為本報告整理的國內奈米物質應用於環境之技術。戴等人(2011) 利用CNT複合TiO_2的方法，製備成薄膜並結合紫外光(UV) 以去除/降解水中有機汙染物–甲苯。盧等人(2011)以製備好之TiO_2/CNT 複合薄膜以掃流式過濾法連續過濾甲苯5小時，並於初始過濾兩小時後開啟254 nm 紫外光進行薄膜表面積垢降解，探討TiO_2 含量對甲苯RC 與光降解效率，並計算其光降解通量回復速率k 值，取最佳效率之複合薄膜進行不同溫度10、20 與30 ℃ 下過濾甲苯影響之探討。

表 4.1.6.7 國內奈米物質應用於環境之技術。

監測/處理對象	奈米物質種類	實驗方法	重要結果	參考文獻
水中有機污染物-甲苯	CNT	1. CNT複合TiO_2製備成附合薄膜。 2. 以掃流式過濾法(cross-flow filtration) 針對薄膜進行通量與甲苯去除之探討。	1. 複合TiO_2/CNT 薄膜過濾甲苯RC皆在0.95 以上。 2. 實驗中考量薄膜本身之通量與RC 等特性，以60 mg 之TiO_2 批覆CNT 複合薄膜效果較佳。	戴等人(2011)
電鍍廢液中之鉻金屬	nZVI	用實驗室自行合成nZVI及商業化之微米級零價鐵(mZVI)，且在半開放系統與密閉系統中處理台灣某傳統電鍍	1. 奈米零價鐵可迅速將六價鉻還原並吸附於其表面上，其對廢水中總鉻之去除能力約為0.7 g Cr/g nZVI。	許等人(2011)

		業所產生之鉻系廢水。	2. 奈米零價鐵之處理效率優於微米級零價鐵，廢水中總鉻之去除效率隨奈米及微米零價鐵添加劑量增加而增高。	
雙酚A	CNT	1. 採取溶膠凝膠法和水熱法製備CNTs/TiO_2 複合光觸媒，探討不同製備之光觸媒樣品結晶、型態與光催化活性的影響(處理雙酚A廢水之降解效率)。 2. 實驗中之K值皆採0 min 至60 min 之實驗數據，根據Langmuir-Hinshelwood 方程式來加以計算。	1. 水熱法製備之光觸媒有較佳之光催化效能。 2. 發現到所有實驗皆遵守Langmuir-Hinshewood 方程式，其 R^2 值大部分皆高於0.94 以上，為假一階方程式。	莊等人(2011)
DNAPL	nZVI	將奈米零價鐵以十二烷基硫醇進行表面改質，使其具疏水特性。接著將此試劑分散於苯甲醇/異丙醇溶劑系統中，並添加TCE進行反應性監測。	改質後之試劑在此系統中確實具有降解能力，反應半衰期約為140小時，可直接處理DNAPL 使其去氯無害。	廖等人(2011)
TCE	nZVI	1. 嘗試將nZVI披覆於AC上，製備一具反應性之活性碳複合材料，並評估此複合材料(nZVI/AC)處理TCE之效能，且亦探討反應後之複合材料再生及其再利用之可行性。 2. 反應過後之複合材料以熱碳還原法再生並經由吸附降解TCE。	1. nZVI/AC複合材料可有效吸附TCE並予以降解，當相較於僅nZVI存在時之反應結果，可知複合材料降解礦化TCE生成氯離子之程度較高。 2. 再生後之複合材料可有效應用。	林等人(2011)

實驗結果顯示不同含量之 TiO_2/CNT 複合薄膜以 20 與 60 mg 含量 TiO_2/CNT 複合薄膜效果最好，其中 60 mg 通量較高，顯示此一複合薄膜對甲苯積垢能有效的降解，達到薄膜自淨之功效；而實驗中利用擬一階反應速率動力來計算 20、60 及 100 mg TiO_2/CNT 薄膜之光降解速率常數 k 值，其計算公式如下：

$$dJ/dt=-kJ0 \quad (6.9)$$

J0: 初始通量(L/m^2h)

J: 隨時間變化之通量(L/m^2h)

k: 速率常數(min^{-1})

計算結果如表 4.1.6.8 所示，20、60 及 100 mg TiO_2/CNT 薄膜之 k 值分別為 1.23×10^{-5}、5.27×10^{-5} 與 8.66×10^{-5} min^{-1}，其模擬之相關係數分別為 0.96、0.93 與 0.94，顯示 k 值與 TiO_2 含量呈現正相關，且模擬之數值相關性皆達 0.93 以上。

表 4.1.6.8 擬一階反應速率常數值 (戴等人，2011)。

TiO_2 content (mg)	k ($\times10^{-5}$ min^{-1})	r^2
20	1.23	0.96
60	7.89	0.93
100	11.1	0.94

戴等人(2011)亦進行不同溫度下(10、20、30℃)對過濾甲苯與降解效率之探討，其實驗結果如圖4.1.6.16 所示，溫度對排除係數(RC)影響不大，而流通量比例於過濾兩小時後分別降至0.76、0.77 與0.83，隨後以紫外光降解三小時後其J/J0 比例分別提昇至1.00、1.22 與1.72，結果顯示溫度與光降解效率成正比，且能有效的提昇薄膜通量。

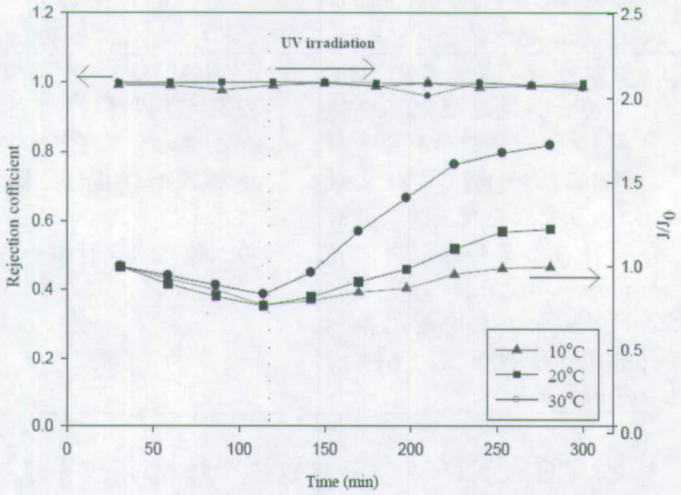


圖 4.1.6.16 不同溫度過濾甲苯 RC 與光降解效率 (戴等人，2011)。

許等人 (2011)利用實驗室自行合成之nZVI，處理電鍍廢液中之鉻金屬，並將處理後所產生之鐵鉻污泥回收再製零價鐵與分離出濃縮之三價鉻離子溶液。奈米零價鐵製備方式為將定量體積之硼氫化鈉 (0.80 M)以滴定之方式滴定至等體積之氯化鐵 (0.18 M)溶液中，並持續攪拌後，過濾反應完成後之混合液體，收集奈米零價鐵，最後將奈米零價鐵置於充氮氣之血清瓶內並覆蓋乙醇保存。研究所使用之電鍍廠廢水總鉻含量約1400 mg/L，其中六價鉻含量約為1000 mg/L。實驗則以批次方式進行，在密閉系統與半開放式系統中，探討不同劑量 (0.1、0.5、1.0、2.0 及5.0 g/L)之奈米零價鐵添加對含鉻廢水之處理效率。

其實驗結果圖4.1.6.17、圖4.1.6.18及圖4.1.6.19。其中圖4.1.6.17與圖4.1.6.18分別表示奈米級零價鐵於半開放系統及密閉系統中去除總鉻(初始濃度約為1,400 mg/L)之反應情形。而圖4.1.6.19則為微米級零價鐵於密閉系統中去除總鉻之反應情形。

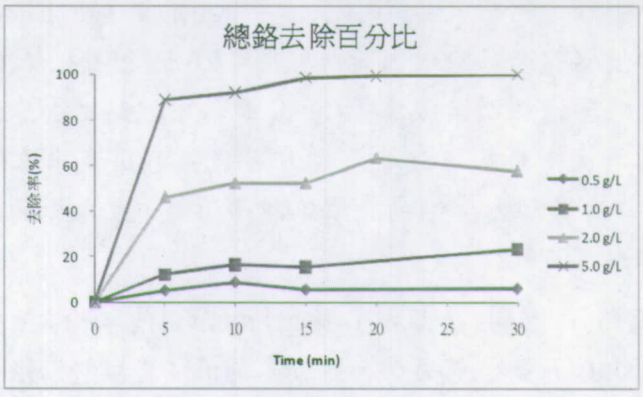


圖 4.1.6.17　奈米級零價鐵於半開放系統中去除總鉻之反應情形(許等人，2011)。

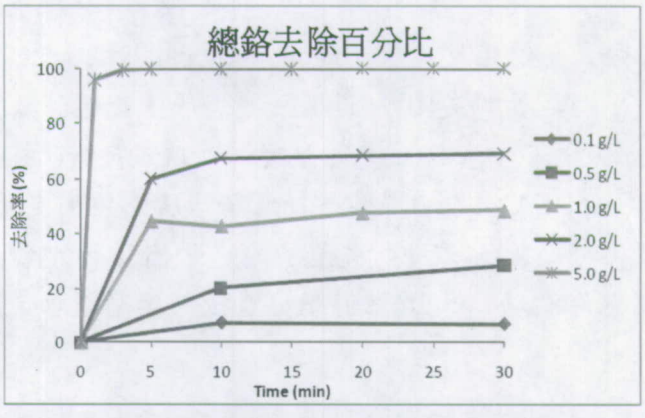


圖 4.1.6.18　奈米級零價鐵於密閉系統中去除總鉻之反應情形 (許等人，2011)。

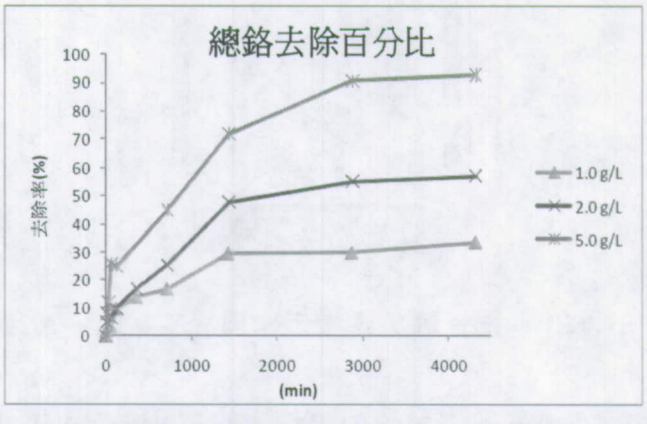


圖 4.1.6.19　微米級零價鐵於密閉系統中去除總鉻之反應情形(許等人，2011)。

比較圖4.1.6.17及圖4.1.6.18可知實驗於密閉系統下進行，可有效提高奈米零價鐵對總鉻的去除效率。由圖4.1.6.17及圖4.1.6.18可看出在5 g/L奈米零價鐵劑量添加下，密閉系統於5分鐘內即可將總鉻完全去除，而半開放系統則需30分鐘方能將總鉻完全去除。其原因為此密閉系統與外界空氣隔絕，故添加奈米零價鐵後，可維持反應器內穩定的還原環境。

另外，由圖4.1.6.18可看出，實驗中添加5 g/L 的奈米零價鐵劑量，密閉系統於5 分

鐘內即可將總鉻完全去除，然而，由圖4.1.6.19中，看出添加5 g/L 之微米零價鐵劑量，則需24小時才可將六價鉻完全移除。因此比較圖4.1.6.18及圖4.1.6.19，許等人 (2011)發現奈米零價鐵之處理效率優於微米級零價鐵，且廢水中總鉻之去除效率隨奈米及微米零價鐵添加劑量增加而增高。最後，許等人 (2011)認為利用奈米零價鐵除可迅速有效處理含鉻電鍍廢液外，亦可分離出濃縮的三價鉻離子溶液，且再製的零價鐵亦具有重複使用於處理程序中之潛力。

莊等人(2011)分別利用溶膠-凝膠法 (sol-gel method) 與水熱法(hydrothermal method)製備兩種不同的CNTs/ TiO_2複合光觸媒，並於不同pH 值和劑量條件下，探討其光催化降解雙酚A(bisphenol A；BPA)廢水之可行性。其中SGCT1光觸媒之製備方法主要參考Yu et al.(2005)提出的溶膠-凝膠法；HGCT1 光觸媒之製備方法則是參考Gao et al. (2009)提出的水熱法。

而實驗過程以批分式光催化反應器 (batch photocatalytic reactor) (如圖4.1.6.20) 進行實驗。反應器外圍平均設置四支10W 近紫外光燈管，此燈管之主要發射光主要波長在365 nm 左右，至於反應器中實際之光照強度，則以照度計(radiometer, UVX Digital Radiometer,UVX-36, CA, USA)來加以確定。而實驗步驟為將固定量光催化劑(TiO_2/CNT複合催化劑)置入1 L 之雙酚A 溶液中，先置於暗處平衡30 min 後再打開光源，在固定時間內取樣2 mL，將懸浮液以0.45 μm之濾紙過濾後，接著萃取，再使用HPLC 分析雙酚A。

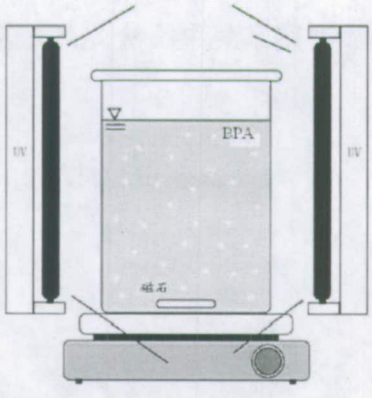


圖 4.1.6.20　光分解反應槽示意圖 (莊等人，2011)。

由圖4.1.6.21可看出，本實驗之最佳的操作條件為pH = 9，因為在此環境下BPA 帶正電與表面帶負電之複合光觸媒之間產生靜電相互作用並且同時存在較多的氫氧自由基並且提高降解作條件，其降解率分別為58 %(SGCT1)和73 %(HGCT1)。

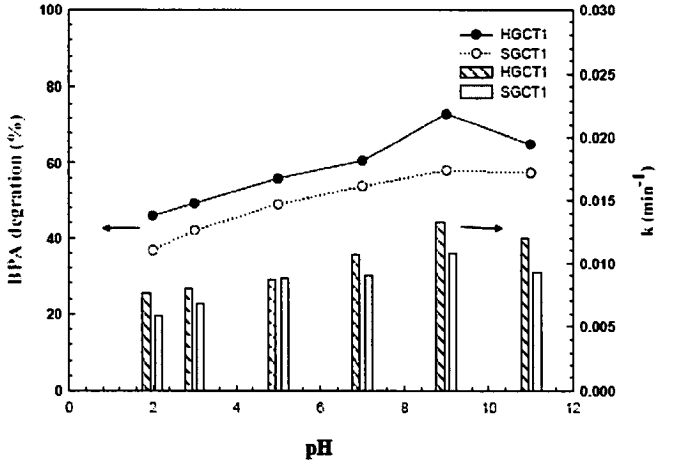


圖 4.1.6.21　pH 值對於光催化降解 BPA 之反應常數及降解率之影響([BPA] = 10 mg L^{-1}；光照時間= 2 hr；光強度= 0.34 mW/cm；SGCT1：15 nm 微粒；HGCT1：7.4 nm 微粒) (莊等人，2011)。

另外，莊等人(2011)認為因為光觸媒表面具活性位置，故降解效率應隨著劑量增加而增加。圖4.1.6.22可知，當HGCT1 複合光觸媒劑量由50 mg/L增至100 mg/L時，其降解效率從73%升至83%，且K值由0.0132 min^{-1}增加至0.0201 min^{-1}。然而，由圖4.1.6.22發現光觸媒劑量高於100 mg/L後，其降解效率及K值會下降 (降解效率從83%下降至80%、K值由0.0201 min^{-1}減少至0.019 min^{-1})，其原因為溶液中之光催化觸媒劑量太多而產生遮蔽效應，導致某些光觸媒無法獲得充足之照光而無法完全發揮出其功能。因此莊等人(2011)推估當光催化觸媒劑量為100 mg/L時為最經濟之劑量。而SGCT1複合光觸媒於200 mg/L時產生遮蔽效應，主要是因為鍛燒導致顆粒與顆粒之間產生燒結作用並且團聚在一起，分散效果不佳以至於在相同劑量下沒有產生遮蔽效應。

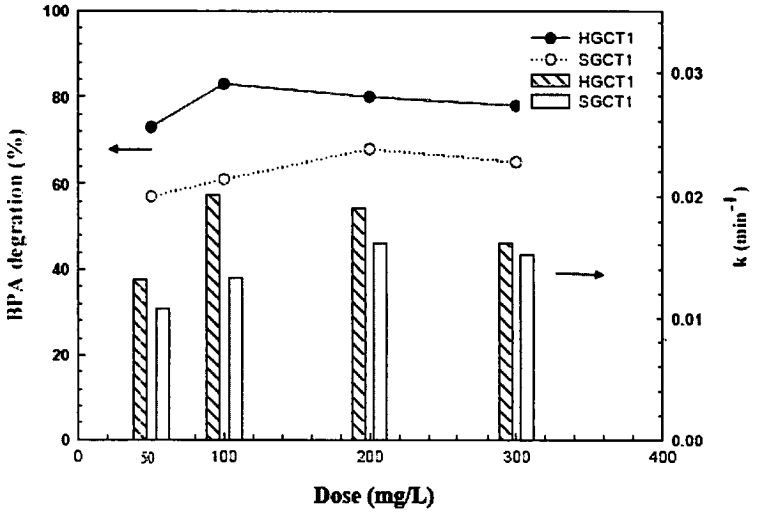


圖 4.1.6.22　劑量對於光催化降解 BPA 之反應常數及降解率之影響([BPA] = 10 mg/L；光照時間= 2 hr；光強度= 0.34 mW/cm；SGCT1：15 nm 微粒；HGCT1：7.4 nm 微粒) (莊等人，2011)。

總結上述之實驗結果，莊等人(2011)發現水熱法製備TiO_2 光催化觸媒對BPA 廢水有良好之降解效果，故利用其光觸媒催化方法處理廢水為可行且可繼續探討研究之技術。

廖等人 (2011) 將NZVI 以十二烷基硫醇進行親油性改質，研發出油相奈米鐵試劑，可與DNAPL 互溶成均一相，直接針對DNAPL 污染源頭進行有效降解，同時不會產生其他含氯副產物，造成二次污染。在奈米零價鐵合成與改質部分，廖等人 (2011) 配製0.036 M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 水溶液並使之維持在低氧環境中，伴隨轉速800 rpm 的機械攪拌同時用注射針抽取$NaBH_4$ ($NaBH_4$ / Fe = 2)溶液緩緩加入硫酸亞鐵水溶液，攪拌十分鐘至不再有氫氣產生為止，加入醋酸鈀溶液 (鈀含量相對於零價鐵約0.05 wt %)，繼續攪拌十分鐘，使鈀還原於零價鐵表面。接著將上述零價鐵溶液以轉速6000 rpm之離心機進行離心十分鐘，除去上層液，以乙醇和異丙醇重覆清洗三次，除去殘餘鹽類。最後將零價鐵以濃度10 g/L重新分散於異丙醇中，加入3.4 wt %之十二烷基硫醇，用超音波於75℃下恆溫振盪200分鐘，使十二烷基硫醇改質於零價鐵表面。

廖等人 (2011)主要探討R_{12}-S-Fe降解TCE之反應速率。實驗中以TCE 為降解目標，反應性試驗方法為將R_{12}-S-Fe 分散於苯甲醇/IPA 為1/1 的溶劑系統並放置於氣密反應瓶內，添加20 vol % D.I. Water，以注射針加入油相TCE (Fe/TCE = 63.5 by mole)。將反應瓶靜置於陰暗處，以模擬地下水中DNAPL多是靜止狀態，每隔一段時間採樣，以GC-ECD 進行TCE 濃度分析。

由圖4.1.6.23，可知當R_{12}-S-Fe 過量20倍的條件下，經425小時反應性監測，發現TCE濃度減少了94%，且由圖4.1.6.24可看出，其反應半衰期約為140小時，一階反應速率常數(κobs)則為0.0066 hr^{-1} 。

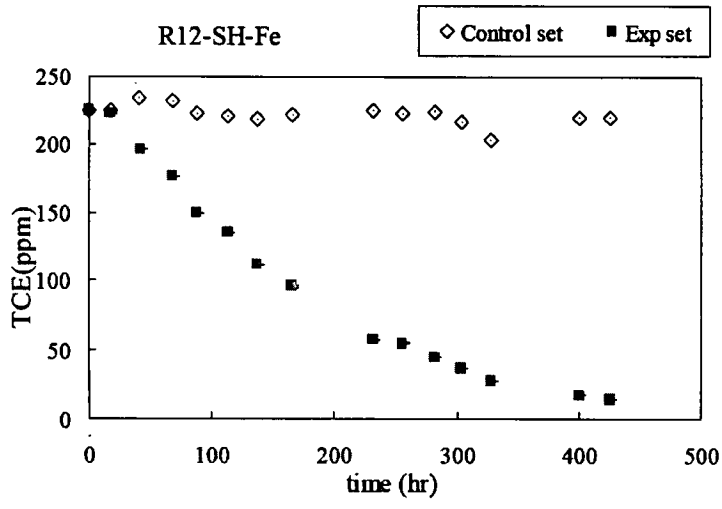


圖 4.1.6.23 R_{12}-S-Fe 降解 TCE 之反應情形 (廖等人，2011)。

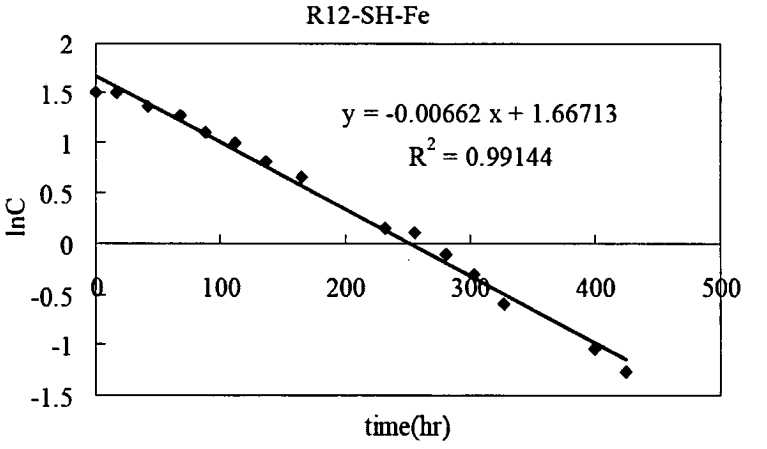


圖 4.1.6.24 R_{12}-S-Fe 降解 TCE 之反應速率常數 (廖等人，2011)。

另外，圖4.1.6.25為降解試驗前後以GC-ECD 分析TCE 濃度變化之層析圖譜。由圖4.1.6.25可明顯觀察到TCE濃度降低，證實本試劑的確可直接使油相TCE 去氯無害化。另外，比較圖4.1.6.25與圖4.1.6.26，可知R_{12}-S-Fe 降解TCE 後並未產生1,1-DCE 和cis-1,2-DCE 此兩種副產物，因此可說明本試劑降解TCE 過程中並不會產生任何有害副產物，造成環境二次污染。

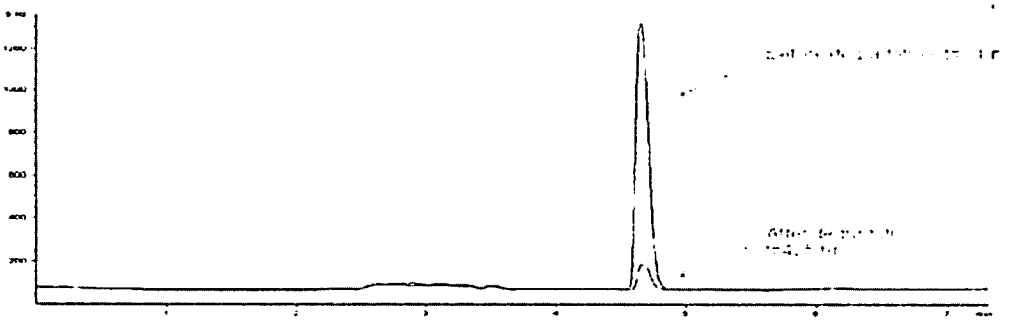


圖 4.1.6.25 降解反應前後 TCE 濃度變化情形 (廖等人，2011)。

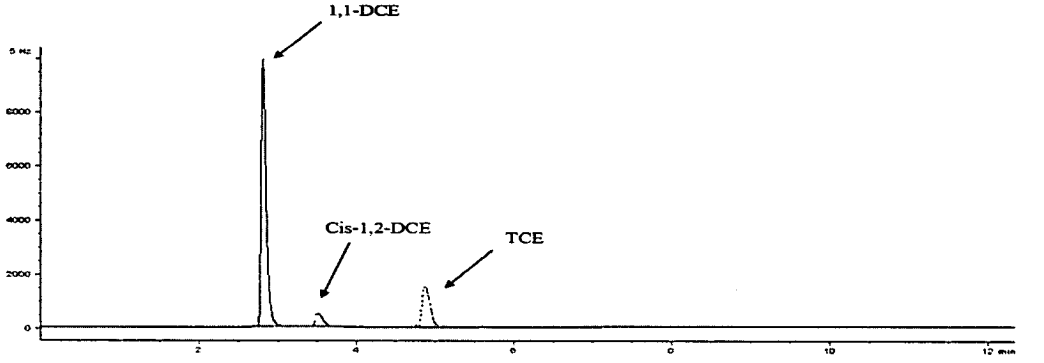


圖 4.1.6.26 1,1-DCE、Cis-1,2-DCE 和 TCE 之層析圖譜 (廖等人，2011)。

四、小結

本報告回顧國外已進行的許多奈米物質的環境應用研究，發現國外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。而本國的大多數研究集中在水、廢水及空氣環境的污染處理，本報告今年度只針對國內在水及廢水方面作回顧。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。

4.1.7 奈米參考物質

國際標準組織ISO將參考物質(reference materials, RMs)定義為一種或多種特定特性的高均勻度與高穩定性物質，在量測程序中適用於某特定用途(ISO Guide 34)，含用於校正與品質控制(Quality control)的物質(也可稱為標準品或校正品)。針對奈米微粒，穩定性的問題顯得更重要。穩定性指的是奈米微粒的測變量(measurand)，在此為粒徑，意即儲存條件必須不會造成奈米物質粒徑的改變。

一、奈米參考物質的用途與種類

Linsinger et al. (2011)研究用於量測奈米微粒(NPs, nanoparticles)粒徑的參考物質(RMs)之需求。RMs 可能是懸浮物、粉塵或基質嵌入物質(matrix-embedded material) [即奈米微粒結合在天然基質中(例如食品、土壤或污泥)]，可用於儀器校正、統計品質控制或實驗室間的對照。由於目前對於奈米參考物質最適合的型態、最相關的量測學及有效可追蹤的標準內容等均不確定，因而阻礙了奈米微粒 RMs 的生產。此外，缺乏有效的方法和合格的實驗室來生產奈米微粒的 RMs 是目前巨大的挑戰。金屬、無機和有機的奈米微粒都可取得，但大部份均作為實驗室化學品使用。儘管部分的度量學會已著手如膠體金和膠體矽微粒等物質發展，然而目前除了乳膠物質外，仍無其他被認證的 RMs 產生。

奈米 RMs 的形式與用途

RMs 可作成懸浮液與乾燥粉體兩種形式，兩者皆有其優缺點。與其他狀態相比，粉末在奈米尺度下較穩定，化學變化也僅能以擴散方式相當緩慢地在固體物質內/上進行，此外，可選擇惰性環境以防止粉塵的化學降解(例如以惰性氣體充填)。但是乾粉體的缺點為較不易均勻化，而且當粉末為極細微粒時，由於較強的交互作用力使得粉末極易團聚，因此必須發展及驗證懸浮和再分散的標準程序。與乾粉體相比，懸浮液較容易均勻化，但是當 RMs 作成懸浮液的形式時，微粒表面需塗敷某些物質(賦予適當的表面特性)，降低團聚的發生使微粒粒徑較為正確。然而微粒在液相介質中的傳輸比在固相介質中快，且在懸浮液中的分子與微粒接觸的數目比乾式粉體多很多，因此懸浮液比乾式粉體較難確保長時間的穩定性。

對任何一個 RMs 生產者而言，最根本的挑戰是不清楚潛在消費者需求的物質為何。以用於分析微粒粒徑的 RMs 來說，根據其應用領域主要可成 3 種物質- 儀器校正、品質控制(quality control)與混合基質(matrices)。

用於儀器校正的標準品需為滿足各種不同的量測程序的理想懸浮液(或易分散的粉體)，意即它們必須為圓球狀且儘可能為單峰分布(monodal)。目前符合此規範的乳膠微粒(Latex particles)已經存在。用於品質控制的 RMs 包括含有微粒的懸浮液(或易於分散的粉體)，其中的微粒較接近真實應用的情況。此類的 RMs 在某些程度上偏離理想狀況，但較接近實際的量測工作(例如他們可能不是完美的圓球或具有較廣的特性分布)。此類 RMs 更適合儀器效能的驗證與用於統計上的品質控制，也可用於測試量測方法的完整性，此為任何方法驗證研究必須評估的項目。第三種用途的混合基質- 奈米微粒通常存在複雜混合物中(如聚合物、墨水與混合的有機溶液(化妝品)或血液)，混合物可能會顯著地改變，甚至妨礙微粒特性的量測。

奈米參考物質的種類

奈米參考物質主要可分為 3 種，金屬、無機、軟性(有機)奈米物質。目前最常使用的金屬奈米微粒為奈米銀微粒，因奈米銀微粒具有抗菌的效果，且有許多可供應不同粒徑範圍(5- 100 nm)、形狀與形式(粉體與懸浮液)的高純度奈米銀微粒供應商。但為了使懸浮液中的奈米銀微粒穩定並避免團聚，通常使用聚維酮 [聚乙烯吡咯啶](Polyvinylpyrolodone, PVP)與聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)等穩定劑，然而許多化合物(如蛋白質)會與銀結合並藉由球型分離防止團聚，因此蛋白質(如小牛血清蛋白，Bovine Serum Albumin, BSA)也可當作銀懸浮液的穩定劑(Cedervall et al., 2007)。

金屬奈米微粒可用一般的方法來偵測。由於重金屬原子與較輕的基質原子有著明顯的對比，因此電子顯微鏡為一特別有用的分析方法。然而穩定劑增加了複雜度，因為良好的穩定劑會強力地與銀微粒結合。某些方法[如穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)]主要偵測金屬核，而其他方法會連同微粒外圍所包覆的分子一起量測，因此微粒粒徑與使用的量測方法有很大的關係。

美國國家標準與技術局(NIST, National Institute of Standard and Technology, USA)於 2007 年發行第一個尚未驗證的參考物質--金懸浮微粒[RM 8011(10 nm), 8012(30 nm), 8013(60 nm)]，以檸檬酸為穩定劑，藉由原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)、TEM、微分電移動度分析(Differential Mobility Analysis, DMA)、動態光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)與小角度 X 光繞射儀(Small-angle X-ray Scattering, SAXS)已量測到不同的粒徑值，如表 4.1.7.1 所示，其中 10 nm 的金奈米微粒利用不同的儀器所量測出的粒徑值相差較大，而標稱粒徑 30 與 60 nm 的金奈米微粒，量測粒徑分別約為 25 與 50 nm (RM 8012 與 8013)。雖然在這些儀器的不確定度下，不同量測方法的測值皆差異不大，但尚無最正確的驗證值，也反映出 AFM、SEM 與 TEM 於奈米尺度下的量測挑戰。NIST 目前也正在研究奈米銀的 RMs。

表 4.1.7.1 NIST 於 2007 年發行的金懸浮溶液使用不同量測儀器之粒徑量測值(NIST, 2007)。

		微粒粒徑 (nm)		
		8011	8012	8013
量測儀器	標稱粒徑 / 分析物形式	10	30	60
AFM	乾式，沉積於基板上	8.5± 0.3	24.9± 1.1	55.4± 0.3
SEM		9.9± 0.1	26.9± 0.1	54.9± 0.4
TEM		8.9± 0.1	27.6± 2.1	56.0± 0.5
DMA	乾式，氣膠	11.3± 0.1	28.4± 1.1	56.3± 1.5
DLS	懸浮液	13.5± 0.1	28.6± 0.9	56.6± 1.4
SAXS		9.1± 1.8	24.9± 1.2	53.2± 5.3

無機非金屬奈米微粒(氧化物與碳化物)，二氧化矽與不同形式的碳(碳黑、鑽石與部分奈米管)為目前最常使用的奈米微粒，這些物質通常用於研磨(二氧化矽、鑽石)、食物添加劑(二氧化矽、鈦)與化妝品應用(鈦、氧化鋅)。許多食物添加劑並不是刻意製造的奈米物質，而是具有延伸到奈米尺度的廣泛粒徑分布的非刻意產生物質。歐盟參考物質與量測研究所(IRMM, Institute for Reference Materials and Measurements, European Commission)於 2008 年發表第一個非驗證奈米參考物質- 奈米二氧化矽懸浮液(IRMM-304)，粒徑根據 ISO 標準使用 DLS 與離心液體沉澱技術(Centrifugal Liquid Sedimentation, CLS)量測，此兩種不同粒徑量測方法已得到不同的粒徑(如表 4.1.7.2)。

表 4.1.7.2 IRMM 發行的奈米二氧化矽懸浮液使用 DLS 與 CLS 之量測值(IRMM, 2008)。

		量測值 (nm)	不確定度 (nm)
DLS	頻率分析 (Frequency analysis)	46	2
	累積分析法 (Cumulants method)	43	3
CLS		35	1

Sigma-Aldrich(St. Lious, MO)供應不同種類的奈米物質，如氧化鋁、氧化鋅以及許多的氮化物與碳化物，而 Vivenano (CA, USA)也提供 Ce、Fe、Ti 與氧化鋅懸浮液。如同金屬物質一樣，這些非金屬物質並非做為粒徑量測的參考物質之用，而僅當作實驗室的化學藥品使用。與金屬奈米微粒類似，非金屬微粒也同樣遇到挑戰。這些微粒粒徑有清楚的定義，也有適當的特性量測方法，雖然測量方法的嚴謹性需要改善，可是參考物質的生產是可行的，我們預期不久的將來會有驗證的參考物質(CRMs)出現。

由有機物製成的軟性奈米微粒(Soft Nanoparticles, SNPs)越來越重要，其中有關藥物的軟性奈米載體系統(soft nanocarrier systems for drugs)與食物添加劑的應用日益增加。越來越多的應用及 SNPs 對人體健康影響的問題，增加了檢測與粒徑量測技術的需求，而這些儀器需要用驗證參考物質或非驗證參考物質作直接或間接校正，然而 SNPs 的特

殊性質使得其較難製成參考物質。SNPs 為不同種類的兩性分子(amphiphilic molecular)製成，如介面活性劑、脂質與聚合物，這些分子可能是陽離子型、陰離子型或非離子型。SNPs 有不同的基本性質，也有很多不同的形貌。兩性分子的性質、介面活性劑或聚合物的濃度、溫度、pH 值與介質中的鹽份會影響 SNPs 團聚的形式，例如介面活性劑與聚合物可團聚成粒徑為數奈米的圓球、桿狀與圓盤狀的微胞(micelles)。

在有機奈米微粒中，乳膠微粒為一特殊例子(在液相介質中穩定分散的聚合物，用於加工聚合物、油漆、塗料與膠)。因具有窄範圍的單峰分布與近似圓球的形貌，故乳膠微粒(聚苯乙烯與聚氟乙烯)常用於粒徑量測技術的微粒粒徑標準物質，目前市面上已經有驗證過的乳膠微粒用於光散射設備與層析管柱的校正與確認標準品。

二、用於毒性測試的奈米參考物質

奈米物質可能會造成環境及人類的危害，毒性評估為工程奈米物質風險評估前的重要工作，然而毒性測試結果與介質中奈米物質的物理化學特性有很大的關連。為了更加了解奈米微粒的物化特性以及提升奈米微粒毒性偵測能力，故需發展出一套毒性及量測用的參考奈米物質資料庫(bank of reference nanomaterials)，此套資料庫可作為奈米物質之參考標竿，使得各實驗室間之數據可相互交流，或可用來測試未知奈米物質之毒性。

目前許多國際組織正致力於研究與開發奈米參考物質，如 NIST、REFNANO、與 NanoImpactNet (European network on the health and environmental impact of nanomaterials)等。NanoImpactNet (http://www.nanoimpactnet.eu/)由 24 個研究團隊組成，建立強大的雙向溝通系統，以確保其訊息有效的傳達至相關利益團體以及歐盟委員會，研究的領域包括奈米微粒的暴露及對環境的影響。Stone et al. (2010)回顧 NanoImpactNet 於 2008 年在蘇黎世舉辦的研討會，會議中針對以下三個問題進行討論：(1) 奈米物質於環境與生態毒性研究中，何種特性需被量測? (2) 需要開發何種參考奈米物質以提供環境與生態毒性研究使用? (3)針對環境研究的考量，是否可將不同種類的奈米物質分類?

Hansen et al. (2007)回顧 482 篇有關毒性研究的文獻，發現所有 965 種奈米材料均有化學組成的資訊，其中有 66%的研究有微粒粒徑數據，但只有 16%的研究提供表面積的量測數據。2008 年 NanoImpactNet 一致認為用於環境與生態毒理研究中主要優先量測特性為下列 6 項: 微粒粒徑、可溶性(dissolution)、表面積、表面電荷、表面組成(surface composition)與表面化學。除了以上 6 項物化特性需被量測外，部分的學者認為在環境危害鑑定(environmental hazard identification)中微粒形貌應列為第 7 項參數。

過去 REFNANO(2008)曾決定了奈米參考物質優先選定基準(參照表 4.1.7.3)、優先選定清單(參照表 4.1.7.4)及優先順序較低的參考物質(參照表 4.1.7.5)。 REFNANO 提出八項物質：碳黑、奈米二氧化鈦、奈米氧化鋅、單壁與多壁奈米碳管、螢光聚苯乙烯、奈米銀、其他之金屬或金屬氧化物、燃燒產生的奈米微粒 (Aitken et al., 2008)。

表 4.1.7.3 REFNANO 計畫中優先選定奈米微粒參考物質之基準(Aitken et al., 2008)。

代碼	基準	理由	例子
A	工業用途	微粒的用量較大。	二氧化鈦；奈米碳管(CNT)；碳黑(CB)
B	假說-測試	有助於了解毒物之性質。	長鏈或短鏈 CNT；奈米或微米級 CNT；塗敷或未塗敷之 CNT。
C	分佈分析	微粒毒性由高至低都有，便於作出風險評估標準表。	鎳；柴油廢氣微粒；氧化鋁。

表 4.1.7.4 REFNANO 計畫中優先選擇奈米微粒參考物質(Aitken et al., 2008)。

物質	優先選定之基準 (參照表 4.1.7.3)	附註
碳黑	A、B、C	B-可取得奈米或微米尺度的樣品。 C-對於人類及動物之影響已有充分的了解。
二氧化鈦	A、B、C	B-可取得奈米或微米尺度及塗敷或未塗敷之樣品。 C-對於人類及動物之影響已有充分的了解。
氧化鋅	A、B	B-可取得塗敷或未塗敷之樣品。
單壁與多壁奈米碳管	A、B	B-樣品為一整束由許多筆直且堅固物質所組成之形式;可取得長鏈或短鏈的樣品。
聚苯乙烯	B	可在不同的粒子大小改變其表面特性；可用螢光標記追蹤細胞宿命；可取得不同奈米尺度大小的粒子。
奈米銀	A	銀可增加抗菌效果，可用於食品包裝或消毒噴霧。
其它關鍵金屬或其氧化物	A(B、C 也有可能)	微粒具環境毒性，如鋅、銅、鎳、鐵及其氧化物。
燃燒產生之奈米微粒	C	為管制排放微粒，因其毒性及危害風險之相關資訊都已取得。

表 4.1.7.5 REFNANO 計畫中優先順序較低之奈米微粒參考物質(Aitken et al., 2008)。

物質 (按優先順序)	參考選定之基準 (參照表 4.1.7.3)	附註
金	B	可取得各種大小之樣品。
二氧化鈰	A	為燃料添加物，長期、廣泛、低劑量

		的暴露
二氧化矽	A	
陶瓷	A	
桿狀 (Rods)、立方體 (cubes) 、角 (horns)	B	可作為形狀參考之標準。
同位素標示劑	B	為環境毒物的一種。
奈米黏土	A	可不受限制製造之奈米微粒。

在 NanoImpactNet 的會議中學者們則是針對 REFNANO 建議的八項參考物質，探討何種適合作為測試或參考物質(test- or reference material)及其使用之目的，評估其危險性、進行實驗室間的比對研究與確認分析方法之長期再現性，且當使用的測試或參考物質被認為適當時，可進一步發展為驗證參考物質，以驗證分析步驟準確度與不同分析方法之差異，訂定其毒性影響的標準。

表 4.1.7.6 適合發展為環境毒性測試用的驗證參考奈米物質(Stone et al., 2010)。

參考物質	是否適合用來測試/做為參考材料	目前市面上是否有參考物質
碳黑	否	是
奈米二氧化鈦	是	否
奈米氧化鋅	否	否
單壁與多壁奈米碳管	尚未確定	否
螢光聚苯乙烯	是	是
奈米銀	是	否
其他之金屬或金屬氧化物	是 (銅/氧化銅、鐵)	否
燃燒產生的奈米微粒	是/否 (有兩種可能)	否
	是 (奈米金)	是
	是 (碳 60)	否
	是 (二氧化矽)	是

學者們從 REFNANO 建議的八項參考物質中選出二氧化鈦、奈米銀與螢光聚苯乙烯為目前適合開發的 RMs (表 4.1.7.6)。其中選擇奈米銀的主要原因為許多研究結果均顯示奈米銀微粒相對於其他物質具有較高的毒性，另一原因為由於奈米銀被廣泛地應用在消費產品中，如藥物、衣服、食物、電腦鍵盤等，增加了其對人類及環境的潛在暴露風險。學者們皆希望能將單壁和多壁的奈米碳管列入清單，但有疑慮，且因種類很多代表性奈米碳管難以找出，因在分析時不同批次(含可能之雜質)的再現性問題；碳黑由於其吸附性並會造成干擾因此較難使用；氧化鋅是因為其可溶性，造成在水中或在有機生

物中不易研究，但也有人認為它可以當成溶解性微粒的測試用假說。

關於問題3，是否可將不同種類的奈米物質分類，學者們認為目前尚未有足夠的資訊可在以毒性機制的基礎下將奈米物質進行分類，但他們仍提出了一個類似化學分類系統的方式將奈米物質主要分成碳奈米微粒(如奈米碳管)、金屬與金屬氧化物、有機物(如聚合物與表面塗敷界面活性劑)、複合或混合物(composites/hybrids, 如摻雜金屬或金屬氧化物)等四大項(如表 4.1.7.7)。但此分類系統並未考慮到微粒粒徑、形貌等特性，因此未來若有新的研究成果，這些奈米物質也有可能需要進行重新作群組分類。

表 4.1.7.7 根據不同環境研究的目的將奈米材料做群組分類(Stone et al., 2010)。

種類	替代材料	微粒種類
碳	(a)官能基與(b)無官能基 或 (a)低長寬比與(b)高長寬比	碳黑、奈米碳管、富勒烯
礦物質	強氧化還原作用	金屬、金屬氧化物
	無氧化還原作用	
有機物		聚合物、樹枝狀高分子、介面活性劑塗料
複合/混合材料	(a)礦物與礦物複合與(b)有機物與礦物複合 或 (a)二元化合物與(b)多元化合物	多重成分奈米材料
		摻雜金屬/金屬氧化物

三、國內外奈米參考物質發展的現況

目前製造參考物質(RMs)最主要的挑戰為奈米微粒的量測方法，因目前只有幾種標準量測方法。第二個問題為穩定性，參考物質最好能穩定的保存數年，但並無足夠的數據證明這是可行的，將來需有更多的數據評估懸浮液的穩定性。如以上 7.1 節所述，目前唯一的認證奈米參考物質(CRMs)由乳膠微粒製成，而金屬、金屬化合物與微胞的開發情形並不理想，到目前為止並無此類 CRMs 產出。因此許多量測機構嘗試生產金屬與金屬氧化物的奈米 RMs，如果成功將會填補此缺口。在此使用者必須依賴少數非驗證的參考物質或相信本來未當成參考物質的物質所作出的實驗。

目前尚無基質中奈米材料的 RMs。第七期歐盟科研架構計畫(European Commission's 7th Framework Program)正在執行計畫，以改善此類 RMs 的開發情形。NanoLyse 計畫(www.nanolyse.eu)的目標之一是發展生產食品基質 (food matrices)中奈米微粒 RMs 的穩定製程。而歐盟量測研究計劃 (European Metrology Research Program)—"工程奈米微粒在環境中的量測與特性"也開始招標，預期將可改善此領域之量測品質。一旦這些計畫成功後，我們將可取得生產 RMs 所需的必要知識，屆時將更清楚的了解還需要開發何種物質，或者每種物質的需求強度，或許未來 RMs 的市場將大到可商業化生產的程度。在此情況下，國際量測研究所應專注在參考物質能否提供量測比較性的的測試工作上。

國內目前只有工研院進行過奈米 RMs 的研究。工研院奈米技術計量標準計畫與中央大學化材系陳暉教授合作，製作各種均一粒徑的校正標準物質(Calibrated Material

Standards, CMSs)-聚苯乙烯乳膠微粒(Polystyrene Latex, PSL)(工研院，98 年度)。此 CMSs 為球形 PSL 微粒，每個樣品包含單一粒徑的微粒。使用者可使用 CMSs 校正量測儀器，如原子力顯微鏡，掃描式電子顯微鏡，透射式電子顯微鏡，電移動度分析法和動態/偏振光散射儀。目前已開發標稱 100 nm、200 nm、250 nm、300 nm、450 nm 和 500 nm，共六種校正標準物質。表 4.1.7.8 為中央大學製作的 PSL 標準粒徑微粒(工研院，98 年度)。

表 4.1.7.8 中央大學與 Thermoscientific 製作的 PSL 標準粒徑微粒(工研院，98 年度)。

CMS 編號	標稱粒徑 (nm)	平均粒徑 (nm)	變異係數 (CV, %)
CMS-PS-100	100	109	4.9
CMS-PS-200	200	181	1.6
CMS-PS-250	250	237	2.4
CMS-PS-300	300	285	1.8
CMS-PS-450	450	457	2.6
CMS-PS-500	500	532	2.3

目前有越來越多的參考物質生產者，因此他們科學與技術能力的證明是確保參考物質品質的基本要求。高精確度的量測儀器與要求更正確可靠的數據增加了高品質的新參考物質，而先前適宜的參考物質可能不再符合這些嚴格要求，因此 ISO 製定指引手冊-參考物質生產者能力的一般要求(ISO Guide 34)，要求參考物質生產者不僅需提供以報告或證書等形式的參考物質資訊，還需證明他們有製造適當品質參考物質的能力。

此指引主要分為組織與管理的要求(organization and management requirement)及技術與生產要求(technical and production requirement)，組織與管理的要求中有管理系統要求(management system requirement)、文件與資訊控制(document and information control)、需求、投標與契約審查(request, tender and contract reviews)、客戶服務(customer service)、改進措施(corrective actions)、預防措施(preventive actions)等共 15 項。而技術與生產需求中有生產規畫(production planning)、物質處理與儲存(material handling and storage)、量測方法、量測儀器、數據評估(data evaluation)、穩定性評估、均勻性評估、特性分析等共 18 項。此 ISO Guide 34 可供國內外的奈米 RMs 生產者參考。

四、小結

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。與某些用於危害測試的參考物質相比，用於微粒粒徑量測的參考物質的穩定性與均勻性的特性量測更為重要，因為微粒粒徑量測的參考物質一般用於儀器校正，須極低的量測不確定性。而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。工研院與中央大學於 98 年度的計畫中合作開發 PSL 的奈米 RMs 其粒徑皆大於 100 nm，目前研究團隊正在開發小於 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。

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。因此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。

4.1.8 空氣中奈米微粒的自動監測方法

空氣中的奈米氣膠常以數目濃度(空氣中每單位體積的微粒數量，#/cm^3)、表面積濃度(微粒每單位體積的總表面積，#/cm^3)、質量濃度(微粒每單位體積的質量，μg/cm^3)、微粒粒徑分佈及化學成分等用來描述其特性。欲了解這些氣膠的特性，則須仰賴各種量測技術，包括量測數目濃度的凝結微粒計數器(condensation particle counter, CPC)，量測微粒粒徑分布的掃描式電移動度粒徑分析儀(scanning mobility particle sizer, SMPS)，快速電移動度粒徑分析儀(fast mobility particle sizer, FMPS)等，即時量測微粒質量的氣膠質量分析儀(Aerosol Particle Mass Analyzer, APM)，以及量測微粒化學成分的氣膠質譜儀(Aerosol mass spectrometer, AMS)等。Lonati et al. (2011)、Chen et al. (2010)及 Klems et al. (2010)使用了上述部分的儀器針對環境中的奈米微粒進行監測， Barrios et al. (2011)研發了一套車載型奈米微粒量測系統，即時量測析柴油引擎車輛行駛中所排放的粒狀及氣狀污染物。Jiang et al. (2011)設計了一組連結 DEG CPC 的 SMPS (DEG SMPS)，可掃描的粒徑範圍小至 1 nm。在奈米微粒物理特性的即時量測技術方面，Lee et al. (2011) 以 DMA(dynamic mobility analyzer)串聯不同儀器來量測特定粒徑下的微粒特性。即時氣膠成分測量的最新發展為簡易型氣膠質譜儀--氣膠化學成分偵測儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)，可用於即時測量奈米微粒的化學成分(Ng et al., 2011)。

一、環境奈米微粒數目濃度分佈的即時監測

空氣中的細微粒及超細微粒大部份源自於交通車輛的排放，目前已有國外學者利用各種監測方法評估交通源排放之奈米微粒特性，這些奈米微粒具有較高的數目濃度，數量約在 10^4 至 10^5 cm^{-3} 之間，但其質量濃度卻僅佔其他 PM 濃度的一小部分，因此許多研究均以量測數目濃度及粒徑分布的方式探討奈米微粒的特性。

Lonati et al. (2011) 利用一部微分電移動度微粒粒徑分析儀(Differential Mobility Particle Sizer, DMPS)以及一部光學微粒計數器(Optical Particle Sizer, OPC)，於 2003 年 11 月至 2004 年 8 月在義大利米蘭的一個都市背景監測點量測粒徑範圍介於 10 至 20000 nm 的微粒粒徑分佈。該研究針對每日總微粒(Total Particle, TP)、超細微粒(Ultrafine Particle, UFP, D_p<100 nm)及次微米微粒(Submicron Particle, SMP, 100<D_p<1000 nm)數據的季節(冷及熱季節)及星期(周間及周末)變化進行分析。

冬天及夏天的周間日總微粒數目濃度變化情形如圖 4.1.8.1 所示。結果顯示每日的 TP 數目濃度均在 10^4 #/cm^3 數量級之內，且冬天的微粒數目濃度日平均值高於夏天，此結果和過去許多於都會地區進行微粒量測的結果相符。每日的微粒數目分佈結果顯示，峰值濃度(10^5 #/cm^3)主要發生在交通尖峰時刻而最低濃度則是發生在夜晚。週末的微粒

數目濃度則較週間的結果低 30 %，且由於週末的主要排放源及前驅物排放源較少，使其超細微粒的濃度也較週間的濃度低。在所有的微粒數目分佈數據中，UFPs 及 SMPs 分別占 TP 的 80 %和 20 %，而超微米級微粒所佔的比例極低，可被忽略。

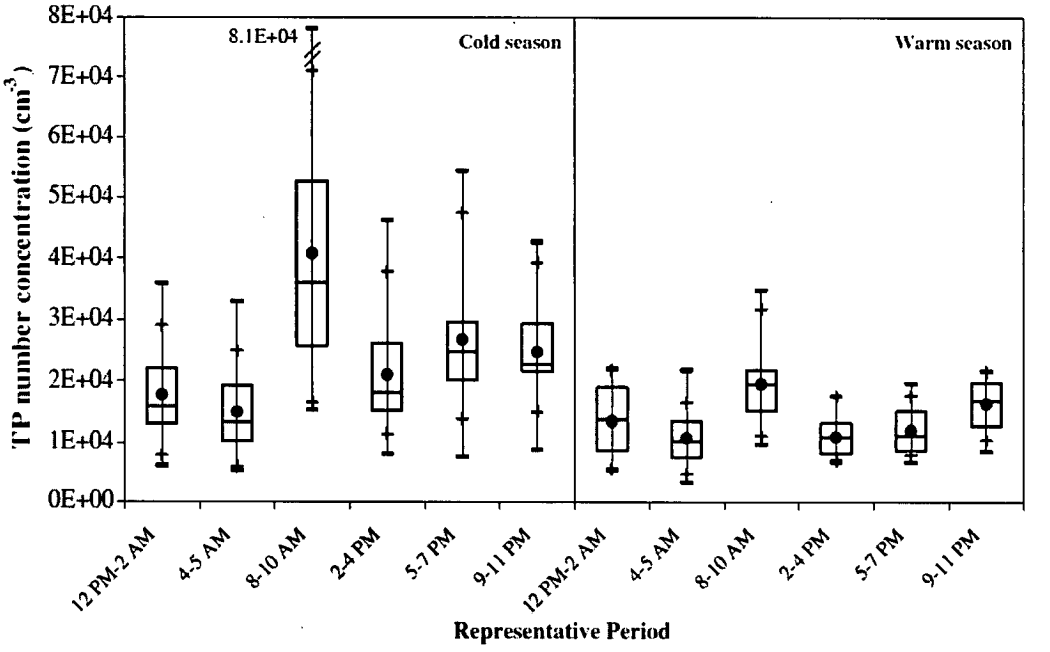


圖 4.1.8.1 米蘭在(a)冬季及(b)夏季，日總微粒數目濃度及粒徑分布的變化情形(Lonati et al., 2011)。

利用因子分析(factor analysis)及疊代最小平方擬合法(iterative least-squares fitting procedure)，該研究計算出每筆數目分佈資料的多對數常態分布模式(multi-lognormal models)所需的參數，利用這些參數畫出分佈擬合曲線，發現微粒數目分佈主要為含有一個核化艾肯模式(nucleation Aitken mode, 20 至 100 nm)及兩個累積模式(accumulative mode, 100 至 1000 nm)的三峰分佈。在交通尖峰時刻時，微粒分佈主要為核化艾肯模式，表示新鮮的一次交通排放源為都會區超細微粒的主要來源且嚴重地影響都會區的背景空氣品質。在夜晚時，微粒則由核化模式成長為較小的累積模式，此現象在冬季更為顯著，主要因為較低的氣溫易使微粒膠結凝結成長成粒徑較大的微粒。

隨著和排放源距離的增加，奈米微粒會因具有較多時間凝結成長使其數目濃度降低，且粒徑分布會偏向大粒徑。為了在不受微粒凝結成長的情況下進一步探討交通源排放之奈米微粒對都會區的影響，本研究團隊也曾在新竹市的學府路旁及大學路和光復路的交叉路口進行奈米微粒的採樣及即時數目分佈監測，部分成果也於 2010 年發表至國際期刊(Chen et al., 2010)。然而此研究用來監測微粒數目濃度的儀器為掃描式電移動度微粒粒徑分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS)，其每筆數微粒目濃度分布數據的掃描時間至少為 30 秒，因此無法觀察出奈米微粒在極短時間內變化的情形。

為了進一步了解交通匯集路口奈米微粒的瞬時變化特性，Klems et al., (2010)於 2009

年的夏天及冬天在美國德拉威州威明頓內一個位於十字路口旁的空氣品質監測點以凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)及快速電移動度粒徑分析儀(Fast Mobility Particle Sizer, FMPS)分別紀錄每秒鐘環境的微粒數目濃度及粒徑分佈。CPC 的量測結果如圖 4.1.8.2 (a)所示，微粒數目濃度呈現許多幾秒至幾十秒長的瞬時峰值。為了得知各個峰值發生的時間間隔，該研究使用傅立葉轉換(Fourier transform)將原始數據中的峰值頻率分佈轉換成峰值週期分佈。結果如圖 4.1.8.2 (b)所示，微粒數目濃度峰值的發生週期約為 106 至 118 秒，此週期和採樣點旁十字路口交通號誌的 108 秒週期相當接近，表示微粒數目濃度峰值和該十字路口的交通流量有關。此外，由這些較窄的峰值也可看出這些峰值是由停在十字路口的汽機車在交通號誌由紅燈轉綠燈時，由原本停止狀態轉成瞬間加速時所排放的微粒所造成。

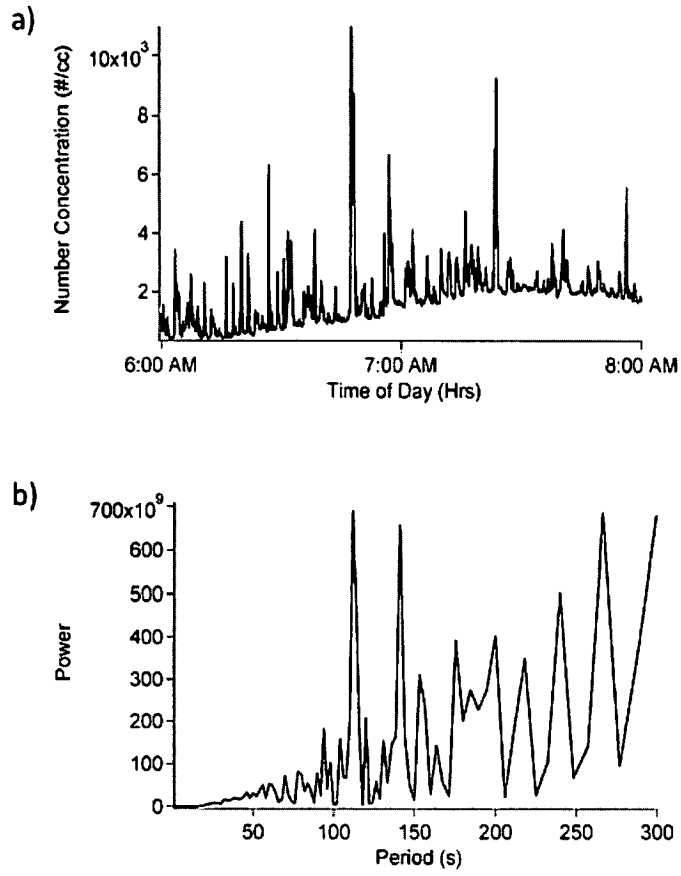


圖 4.1.8.2 (a) 於 2009 年 7 月 9 號早晨以 CPC 量測出的微粒峰值數據。(b) CPC 數據使用傅立葉轉換後的結果(Klems et al., 2010)。

Klems et al., (2010)也以小波演算法(wavlet-based algorithm)將 CPC 及 FMPS 數據分解成峰值及基線微粒數目濃度 (baseline number concentration)的貢獻。發現這些微粒數目濃度峰值約占日微粒數目濃度的 6 至 35 %，有時甚至可占小時濃度的 50%以上。造成這些比例變化的主因為該十字路口的交通流量及種類或天氣情況隨時間的變化所造成。由 FMPS 的微粒數目濃度分布數據也可發現微粒數目濃度峰值約占每日 $PM_{0.1}$ 濃度的 20 %。比對冬夏兩季的數據則發現，夏季時微粒數目濃度峰值所占每日微粒數目濃

度的比例略低於冬季，其所占比例分別為 15±3 %和 19±4 %。最後研究也發現當微粒排放源和採樣點的距離增加時，微粒會因為有較長的時間成長使得粒徑分佈有向大粒徑變化的趨勢。

為了能夠更準確地評估交通源排放之奈米微粒的特性，Barrios et al., (2011)研發出一套車載型奈米微粒量測系統用來即時量測及分析柴油引擎車輛行駛中所排放的粒狀及氣狀污染物。如圖 4.1.8.3 所示，該系統主要由一部可即時量測(1 秒 10 筆數據)粒徑範圍介於 56 至 560 nm 之微粒粒徑分佈及數目濃度的引擎廢氣微粒粒徑分析儀(Engine Exhaust Particle Sizer, EEPS, TSI 3090)、一部用來稀釋採樣器體的旋轉盤稀釋器(rotating disk diluter, RD-379020, TSI Inc.)及一部可量測 CO_2、NO_x 及 HC 等氣狀污染物的車載型量測系統(on-board measure system, OBS 2200)所組成。

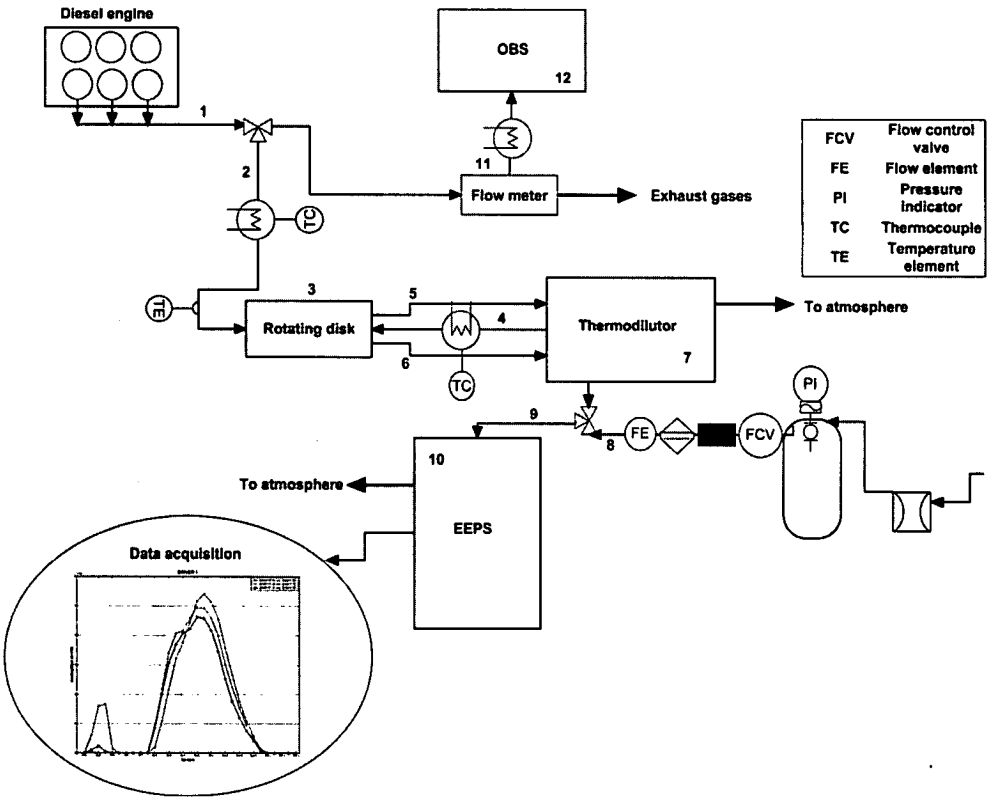


圖 4.1.8.3 車載型奈米微粒即時量測分析系統示意圖(Barrios et al., 2011)。

Barrios et al., (2011)首先於實驗室內進行歐盟 ECE15 行車型態(driving cycle)的車輛檢測，檢測方式為將車子放置於一個裝置有 4 個直徑為 509 mm 的滾筒的底盤動力計之上，再以 EEPS 和 OBS 分別量測車輛加速到不同車速時粒狀及氣狀污染物排放的情形。EEPS 及 OBS 均放置於車外，避免車輛震對儀器量測結果造成的干擾。OBS 的結果顯示 CO_2 及 NOx 濃度會隨著行車型態的車輛加速或減速而升高或下降。EEPS 的結果則顯示當一行車型態的車輛加速至 15、30、50 及 35 km/h 時，微粒數目濃度變化為 2×10^7、$2\sim2.5\times10^7$、$4\sim4.5\times10^7$ 及 2.5×10^7 #/cm^3。由上述結果可知瞬時改變的車速和氣狀污染物及微粒數目濃度排放有良好的相關性。該實驗共重複了 6 次，其中 CO_2、NOx 及數目濃度的變異係數分別為 5.8、4.96 及 9.86 %，顯現此實驗的再現性高。

實際的道路測試分為兩個階段，第一階段為請兩位駕駛在西班牙國家天文研究院內的一段長度為 2 km 的封閉道路進行測試，主要目的為使測試在未受到其他交通條件干擾情況下，評估駕駛習慣和車輛排放污染物之間的關係。實驗結果顯示第一位駕駛行駛時，EEPS 所量測到的微粒幾何平均粒徑(GMD)、幾何標準偏差(GSD)及總微粒數目濃度的三次測試之平均值分別為 76.79 nm、1.71 及 2.15×10^7 #/cm^3，此結果均比第二位駕駛的測試結果高(GMD=59.42 nm、GSD=1.55、N=2.74×10^7 #/cm^3)，且三次測試結果的變異性均不大，顯示該套系統可用來評估駕車習慣和車輛排放微粒特性間之關係。

第二階段為在馬德里市區內進行實際交通駕駛的量測試驗，測試方法為由一位駕駛在一個總長度為10 km的M-10環狀道路繞行一圈，並在不同測試日進行三次重複試驗。結果顯示在道路急轉彎處、陡坡或不平坦的路面該套系統的反應性不佳，原因為在實際到路上駕駛會因為車輛震動或儀器的垂直度喪失而影響儀器量測結果。因此，Barrios et al., (2011)也針對了儀器於實際道路駕駛時的適用性進行評估。其評估方法為將M10環狀道路依照不同的道路特性(坡度、彎度及駕駛速度等)劃分為43個路段，並將各個路段的量測結果和穩定量測的結果進行比較，以判斷數據的穩定性。實驗結果顯示，此系統的穩定極限為道路曲率半徑(rc) > 0.05 km、坡度範圍在±5%之內及車速<40 km/h，當超出此範圍時將會因無法控制的不穩定性造成儀器反應失誤的機率超過10%。

二、奈米微粒物理特性即時量測技術的發展

凝結微粒計數器(Condensation Particle Counters, CPCs)

微粒計數器主要是利用光學偵測技術來偵測和計數微粒，但由於遮光(light blocking)或散射光(scattering)對過小的微粒偵測效率低，因此光學偵測技術並不適用於粒徑小於 50 nm 的微粒。凝結微粒計數器(Condensation Particle Counters, CPCs)解決了奈米微粒的偵測問題，其內部增加了可讓微粒凝結成長的機制，原理為利用過飽合的蒸氣包覆微粒，使微粒的外圍會附著一層液體進而成長至可被光學偵測器量測的大小。目前的 CPC 根據凝結液體使用種類的不同，主要可分為使用正丁醇的 CPC 與使用蒸餾水的 WCPC (如表 4.1.8.1)。一般的 CPC 無法偵測到粒徑<10 nm 的微粒，因而低估微粒的數目濃度，為了解決這個問題，TSI 公司生產了兩款可偵側到粒徑小至 3 nm 微粒的 Ultrafine CPC。

表 4.1.8.1 商用 CPC 的規格。

Manufacturer	Model	Size range (nm) From	Size range (nm) To	[a]Conc. range (p/cm3) From	[a]Conc. range (p/cm3) To	Response time to 95% conc. (sec)	[b]Flow rate (lpm) Aerosol flow	[b]Flow rate (lpm) [c]Inlet flow	Working fluid
Water-Based CPCs									
TSI	3781	6	>3000	0	5×10^5	< 2	0.12 ± 0.012	0.60 ± 0.12	water
TSI	[c]3782	10	>3000	0	5×10^4	< 3	0.60 ± 0.06		water
TSI	[d]3785	5	>3000	0	1×10^7		1.0 ± 0.1		water
TSI	3786	2.5	>3000	0	1×10^5	< 2	0.3	0.60 ± 0.03	water
Alcohol-Based CPCs									
TSI	[c] 3010	10	>3000	0.0001	1×10^4		1.0 ± 0.1		*N*-butyl alcohol
TSI	[b,c]3022A	7		0	9.99×10^6	< 13	0.3 ± 0.015	1.5 ± 0.15 (H) 0.3 ± 0.015 (L)	*N*-butyl alcohol
TSI	[b,c]3025A	3		0	9.99×10^4	< 1 (H), < 5 (L)		1.5 ± 0.15 (H) 0.3 ± 0.03 (L)	*N*-butyl alcohol
TSI	[a,c]3760A	11	>3000	0.0001	1×10^4	< 3 (decreasing conc.) < 1.5 (increasing conc.)	1.5 ± 1.5		*N*-butyl alcohol
TSI	[a,c]3762	11	>3000	0.0001	1×10^4	< 1.5 (decreasing conc.) < 1 (increasing conc.)	3.0 ± 0.3		*N*-butyl alcohol
TSI	3771	10	>3000	0	1×10^4	3	1.0 ± 0.05		*N*-butyl alcohol
TSI	3772	10	>3000	0	1×10^4	3	1.0 ± 0.05		*N*-butyl alcohol
TSI	[b]3775	4	>3000	0	1×10^7	4 (H), 5 (L)	0.3 ± 0.015	1.5 (H), 0.3 (L)	*N*-butyl alcohol
TSI	[b]3776	2.5	>3000	0	3×10^5	< 0.8 (H), < 5.0 (L)	0.05 (with 0.25 lpm sheath flow)	1.5 (H), 0.3 (L)	*N*-butyl alcohol
TSI	3790	23	>3000	0	1×10^4	< 5	1.0		*N*-butyl alcohol
TSI	3007	10	>1000	0	1×10^5	< 9	0.1	0.7	isopropyl alcohol
GRIMM	[b]5.401	4.5	>3000	0	1×10^7	3.9 (at 90%)	0.3	1.5 (H), 0.3 (L)	*N*-butyl alcohol
GRIMM	[b]5.403	4.5	>3000	0	1×10^7	3.9 (at 90%)	0.3 (with 3 lpm sheath flow)	1.5 (H), 0.3 (L)	*N*-butyl alcohol
GRIMM	5.412	23		0	1.2×10^4	≤ 4	0.6		*N*-butyl alcohol
Kanomax	[a]3885	10		0	~105		4.2 ± 0.4		Propylene Glyol

[a] External vacuum pump used in TSI 3010, 3760, 3762, 3771, 3772; Kanomax 3885. [b] For some CPCs, high and low flow modes available as indicated by H or L. [c] Discontinued models. [d] TSI 3785 also marketed as Quant Technologies 400. [e] Inlet flow equals aerosol flow plus transport flow.

近幾年有許多研究針對不同種類的 CPC 的量測結果進行探討。如 Biswas et al. (2005)比較 WCPC(water based CPC)及 BCPC(btuanol based CPC)對 NH_4SO_4、NH_4NO_3、戊二酸及己二酸氣膠的偵測性能。研究發現當粒徑範圍介於 10-50 nm 時， BCPC 與 WCPC 量測到微粒數目濃度的比值為 1.1(BCPC/WCPC)，當偵測到的微粒小於 15 nm 時，該比值將略為提高。Hering et al. (2005)比較 UWCPC (ultrafine water-based CPC, TSI 3785)與 BCPC(TSI 3025)的量測結果，結果顯示兩台 CPC 對於粒徑為 80 nm 的油酸微粒及粒徑為 50 nm 的氯化鈉微粒的量測結果十分相近，兩者間的誤差小於 3 %。此外 Hering et al. (2005)也發現 WCPC 對於粒徑小至其偵測極限附近的微粒會因微粒成分的不同而有不同的反應靈敏度，當微粒含有水溶性物種時，WCPC 對於其可偵測到最小的微粒會有較高的偵測效率。

Iida et al. (2008)比對了 WCPC (TSI 3786)與 BCPC (TSI 3025)在高速公路隧道內以及周遭環境對不同粒徑微粒的量測結果。結果顯示當周遭環境的微粒粒徑大於 5 nm 時，兩者的量測結果十分接近，而當微粒等於 3 nm BCPC 會有較高的偵測效率。而在高速公路隧道中的量測結果則顯示 WCPC 較 BCPC 對於小微粒所測到的數目濃度較高。Iida et al. (2008)認為此差異主要由儀器的不同或是微粒成分的不同所造成。此外，Biswas et al. (2005)觀察到 WCPC/BCPC 的比值會隨著微粒濃度高低而變化。當微粒濃度低於 3×10^4 cm^{-3} 時，WCPC/BCPC 會大於 1，然而在高微粒濃度時(3×10^4 cm^{-3}-8×10^4 cm^{-3})該比值會小於 1。Mordas et al. (2008)比對 WCPC 與氣膠靜電器(aerosol electrometer, AE)的量測數據也得到類似的結果，當微粒濃度低於 3×10^3 cm^{-3} 時，WCPC/AE 的比例＞1。當微粒濃度介於 3×10^3 cm^{-3}-5×10^4 cm^{-3} 時，其比值接近 1，而當微粒更高時該比值則大

於 1。

對於 WCPC 和 BCPC 之間的量測差異，上述文獻並無法提供一個確切的結論。Biswas et al. (2005)的研究結果顯示，氣膠化學成分對 WCPC 及 BCPC 的量測結果不會造影響。然而 Iida et al. (2008)的研究結果卻發現，當微粒粒徑接近儀器最低偵測極限時，氣膠的化學特性會對量測結果造成影響。以最低偵測極限為 3 nm 的 WCPC 與 BCPC 為例，在周遭環境下量測 3 nm 微粒時，BCPC 測量到的數目濃度較高，但在高速公路隧道內量測由車輛所排放的微粒數目時，所測得的結果卻較低。此外，Biswas et al. (2005)與 Mordas et al. (2008)均觀察到在低濃度時 WCPC 會比 BCPC 偵測到更多的微粒，在高濃度時則反之。

可量測粒徑更小微粒粒徑分佈的電移動度光譜儀

掃描式電移動度微粒光譜儀(Scanning Mobility Particle Spectrometer, SMPS)為最常用來量測超細微粒粒徑分佈的儀器(Wang and Flagan, 1990)。該儀器可掃描到的最小粒徑主要受限於核凝微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC) 可活化(activated，使微粒受核凝作用而成長至可被光散射法偵測到的大小)或可量測到的最小粒徑。而目前市面上的 CPC 可偵測到的最小粒徑約為 2.5 至 3 nm。

為了進一步對大氣中微粒的核化作用進行研究，許多學者紛紛投入可偵測到更小微粒(粒徑介於次奈米至 2 奈米)之相關儀器的研發(McMurry et al., 2011)。Iida et al., (2009)的研究結果顯示具有高表面張力的二甘醇(diethylene glycol, DEG)及低蒸氣壓的油酸在未有微粒自行核化的情況下可有效地活化粒徑小至 1 nm 的微粒。根據 Iida et al., (2009)的研究成果，Sipila et al., (2010)研發出了一部以二甘醇為核凝液的 CPC(DEG CPC)，使其可偵測到粒徑小於 2 nm 的微粒。

Jiang et al., (2011)則進一步設計了一組連結 DEG CPC 的 SMPS(DEG SMPS)，以掃描到粒徑範圍小至 1 nm 的微粒粒徑分佈。DEG SMPS 系統如圖 4.1.8.4 所示，該系統主要由一個氣膠充電器、一個奈米微分電移動度篩分器(nanoDMA, TSI 3085)、一部 DEG UCPC 及一部傳統以正丁醇作為凝結作用液體的 CPC (TSI 3760)所組成，其總採樣流量為 20 L/min，包括流量為 13 L /min 用來減少微粒進口損失的傳輸流量及實際進入 DEG SMPS 系統的流量 7 L/min。進入氣膠充電器之前，大顆微粒會先被一個截取氣動直徑為 10 μm 的衝擊器去除避免其累積在系統內。通過氣膠充電器後，nanoDMA 會篩分出特定粒徑的微粒供後方兩台串聯的 CPC 量測其數目濃度。第一台為 DEG UCPC，主要用來活化粒徑小於 2 nm 的微粒，但由於被 DEG 活化後的微粒粒徑過小以致於無法有效地以光散射法量測其數目濃度，故該研究將 DEG UCPC 內的雷射偵測器移除，使得在 DEG UCPC 內核凝成長過後的微粒直接進入第二部傳統的 CPC 內進行二次核凝成長，最後再利用光散射法量測其數目濃度。

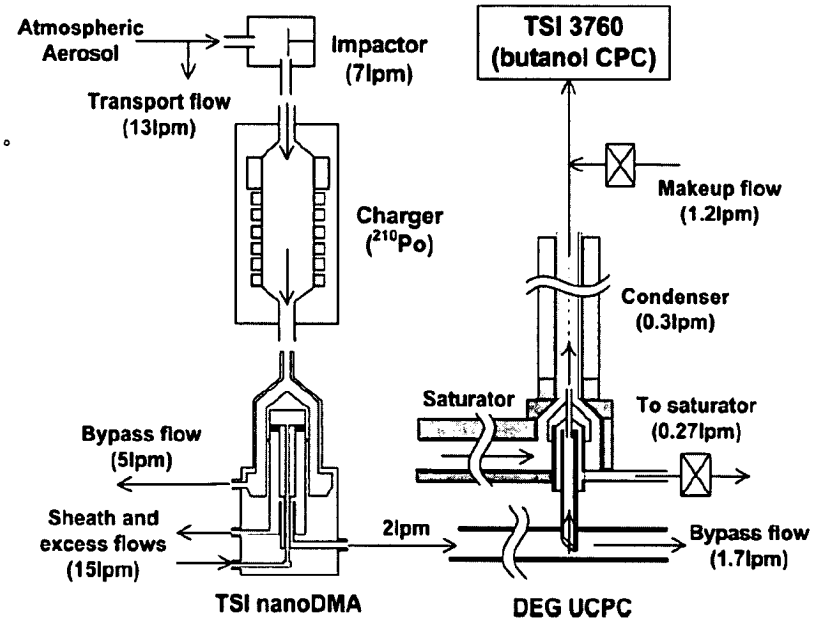


圖 4.1.8.4 DEG SMPS 系統簡圖(Jiang et al., 2011)

Jiang et al., (2011)也針對微粒充電效率測試及測試氯化鈉、銀及四烷基銨離子三種不同微粒的活化效率等作進一步測試，包括。研究結果顯示雙極充電模式較單極充電模式對於粒徑小於 2 nm 的微粒有較高的外部充電效率(extrinsic charging efficiency)，而活化效率則是氯化鈉微粒最高，其次為銀微粒，四烷基銨離子最低。為了驗證 DEG SMPS 的量測準確度，該研究也將 DEG SMPS 和傳統的 SMPS 系統(量測範圍 3-500 nm)於現場量同時測粒徑介於 1 至 10 nm 的微粒粒徑分佈，結果顯示兩套系統所量測出的粒徑分佈結果(>3 nm)十分接近。該研究目前也正利用此套系統進行大氣微粒核化作用及微粒成長速率等相關研究。

DMA和不同儀器的串聯量測系統

Park et al., (2008)探討了以 DMA 串聯各種儀器以量測不同微粒特性的方法，這些串聯的儀器可用來比較以不同量測方法所測得特定粒徑下的微粒電移動度直徑、光學粒徑、氣動直徑、體積(圍粒和奈米線)、長度(奈米線)和質量，甚至是形態上或化學上的複合微粒，此外，這些串聯的儀器也可用於量測大氣氣膠、引擎排放以及實驗室製造之微粒。Lee et al. (2011)使用 DMA-APM 及 DMA-LPC-PHA 串聯系統來測量球狀的聚集含碳微粒(aggregated carbonaceous particles)及多孔含碳微粒的有效密度、孔隙度與有效折射指數(effective complex refractive index)。表 4.1.8.1 列舉了以 DMA 搭配各種即時量測儀器的串聯系統及其可量測的微粒特性。

表 4.1.8.1 各種量測儀器所對應的測量參數(Park et al., 2008; Lee et al., 2011)。

儀器	測量參數	參考文獻
微分電移動度粒徑分析儀	電移動度 $Z = neB = \frac{neC_c(d_{me})}{3\pi\mu d_{me}}$	Knutson and Whitby (1975); Liu and Pui (1974)
雲凝結核微粒計數器	微粒在略過飽和水蒸氣中的活化性	Roberts and Nenes (2005)
多角度光散	光散射強度 vs.極性和方位角	Dick and McMurry (2007)
光學微粒計數器	綜合光散射強度	Liu and Daum (2000)
氣膠微粒質量分析儀	質量	Ehara et al. (1996)
穿透式電子顯微鏡	形貌；體積	Park et al. (2004)
雷射微粒計數-脈衝幅度分析器	散射光脈衝	Lee et al. (2011)

表4.1.8.2綜合了以DMA串聯各種儀器以測量不同微粒傳輸特性的方法。由於微粒的電移動度及擴散性均和力學移動度的變化成比例，因此可藉由DMA所測量的微粒電移動度進而推算出微粒的擴散係數。此外，將DMA結合用來量測微粒質量的氣膠微粒質量分析(Aerosol Particle Mass analyzer, APM)，也可推算出微粒的沉降速度及氣動直徑。由穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)則可觀察出不規則形狀微粒的體積，並推算出其動態形狀因子(Dynamic Shape Factor, DSF)。表4.1.8.3則是列舉了目前可利用DMA預先篩選微粒的測量方法所測得微粒的物理或化學特性。

表 4.1.8.2 傳輸特性的量測 (Park et al., 2008)。

	可量測的微粒傳輸特性	儀器	參考文獻
λ	電移動度:$Z = n_p eB$	DMA	Knutson and Whitby (1975)
λ	擴散係數: $D = kTB$	DMA	Hinds (1999)
λ	沉降速度: $v_s = mgB$	DMA+APM	Hinds (1999)
λ	動力形狀因子: $x = \frac{d_m}{d_{ve}} \frac{C_c(d_{ve})}{C_c(d_m)}$	DMA+TEM	Park et al. (2004)
λ	氣動直徑: $(d_a^{atm})^2 C_c(d_a^{atm}) = \frac{1}{x^{atm}} \frac{\rho_{particle}}{\rho_0} d_{vc}^2 C(d_{ve}) = \frac{\rho_{effective}}{\rho_0} d_m^2 C(d_m)$	DMA+APM	McMurry et al. (2002)

表 4.1.8.3 微粒物理/化學性質的測量：DMA 系統(Park et al., 2008; Lee et al., 2011)。

	可量測的特性	儀器	參考文獻
λ	團粒的體積或等似體積直徑	DMA+TEM	Lall et al. (2008)
λ	奈米管長度	DMA+TEM	Kim et al. (2007)
λ	亮/暗微粒的比例&混合狀態；電移動度粒徑 vs.光學粒徑；吸水性	DMA+OPC	Sorooshian et al. (2008)
λ	數目濃度	DMA+MALS	Dick and McMurry. (2007)
λ	雲滴活化效率	DMA+CCN	Petters et al. (2007)
λ	等效折射指數	DMA+LPC+PHA	Lee et al. (2011)

Lee et al. (2011)使用DMA-APM及DMA-LPC-PHA串聯系統來測量球狀的聚集含碳微粒(aggregated carbonaceous particles)及多孔含碳微粒的有效密度、孔隙度與有效折射指數(effective complex refractive index)。其實驗系統如圖4.1.8.5所示，係利用DMA (Model 3081, TSI Inc., USA)在以噴霧乾燥法(spray-drying, SD)產生的多徑帶電含碳微粒中篩選出單徑微粒，再分別以APM與CPC測量不同操作條件下微粒的質量及數目濃度，最後將測量到的微粒質量與微粒體積換算其有效密度及孔隙度。此外藉由光散射系統LPC–PHA的測量結果以及Mie理論也可推算出微粒的有效折射率。

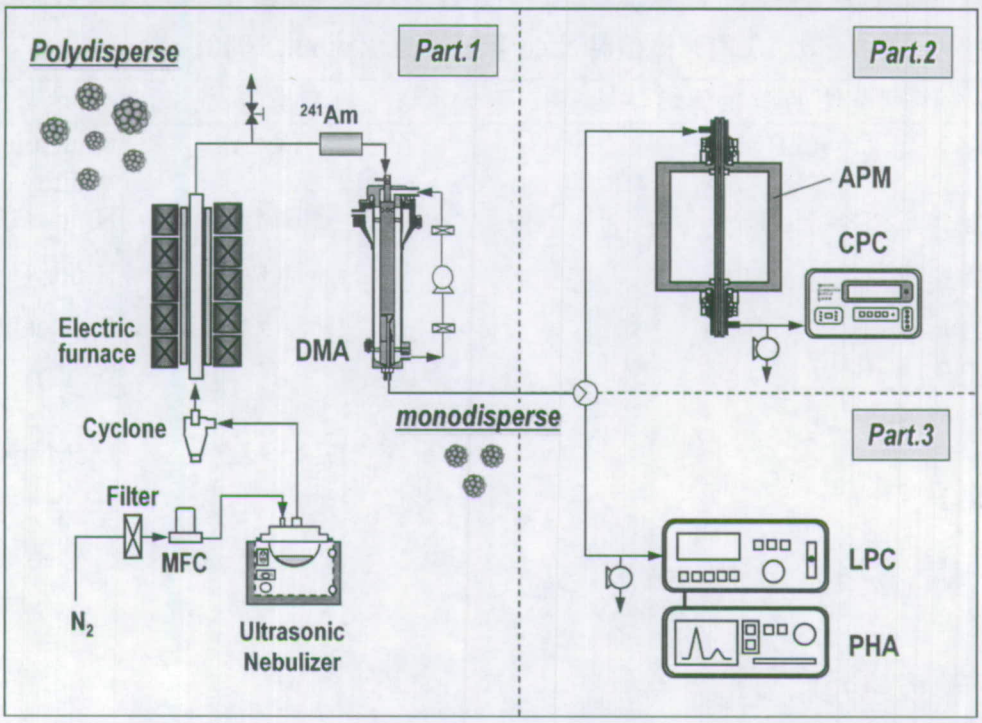


圖 4.1.8.5 以串聯式氣膠技術測量含碳微粒的有效密度、孔隙度及折射率。(Part 1) 藉由 SD 產生碳微粒並利用 DMA 進行微徑篩選。(Part 2) 篩選後的微粒使用 APM 測量有效密度及孔隙度。(Part 3) 篩選後的微粒經由 LPC-PHA 系統測量折射指數(Lee et al., 2011)。

串聯式微分電移動度分析系統

另一種間接式測量微粒特性的方法為串聯式微分電移動度分析系統(Tandem Differential Mobility Analyzer, TDMA)。TDMA 系統主要包含 2 個 DMA、一個調節裝置(如加熱器、加濕器)及一個或兩個 CPC。第一個 DMA 用來篩分出一個幾近單徑分布的微粒並將其導入調理裝置內(conditioning device)，隨後再由另一個 DMA 與 CPC 結合的掃描式電移動度粒徑分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer)掃描微粒的粒徑分布，觀察微粒在調節裝置內微粒粒徑或分布改變的情形。一般情況下，第二個 DMA 也可替換成量測其他微粒特性(例如質量、形態、成分、氣動直徑等)的儀器。

目前TDMA系統已被用來研究蒸發(VTDMA)、濕度(HTDMA)和化學反應(RTDMA)對微粒特性的影響。此外，也可將 TDMA 系統與其他量測系統合併使用，如表 4.1.8.4 所示。此外，將 APM 接於 TDMA 下游處，可直接量測到微粒在經過調理裝置後質量的變化。此套連結 APM 的 TDMA 也可用來量測非圓球微粒的特性，如鏈狀團粒在調理裝置內，可能會因結構或質量的改變而造成電移動度的改變。

表 4.1.8.4 微粒物理/化學性質的測量：TDMA 系統(Park et al., 2008)。

特性	儀器	參考文獻
λ 吸水；混合狀態	HTDMA	Swietlicki et al. (2008)
λ 蒸氣壓／揮發性；混	VTDMA	Riipinen et al. (2007);

	合狀態		Villani et al. (2007)
λ	反應	RTDMA	Holm and Roberts (2007); Liao et al. (2006); Liao and Roberts (2006); Zhang et al. (2008)
λ	燒結或團聚的融合	TDMA	Cho et al. (2007)
λ	有效密度 vs.濕度	HTDMA+APM	Zhang et al. (2008)

Shin et al. (2010)結合TDMA與TEM量測系統，來量測團聚微粒的體積以及電移動度粒徑介於30-300 nm之間之質量移動度直徑和初始微粒摩擦係數兩者的標定指數。

實驗系統如圖4.1.8.6 所示，Shin et al. (2010)先將銀粉通過第一個管式高溫爐(electric tube furnace)以蒸發及凝結方式形成奈米銀微粒，再將這些微粒導入腔體內形成團聚微粒。之後再將團聚微粒通過第二個高溫爐(Furnace)進行燒結，此時爐中的溫度須控制在200 ℃～900 ℃。最後同時利用TDMA的燒結過程及DMA-APM兩種方法來決定團粒的體積及質量。TDMA系統主要用來測量奈米銀團粒的聚結電移動度粒徑(fully coalesced mobility diameter)，DMA-APM則用來測量團粒質量，而TEM為量測主要微粒的分布情形及燒結過程中改變的形貌。

由實驗結果可知，欲形成電移動度粒徑介於250及300 nm的球狀團粒所需的燒結溫度為800 ℃，而燒結時間為0.7秒，電移動度粒徑150 nm的團粒則需600 ℃的燃燒溫度。團聚微粒的電移動度粒徑增長率會隨著溫度的升高而降低，例如在燒結溫度600℃升高至800℃時團粒會因為微粒形貌的改變(由橢圓轉變為圓球狀)使其電移動度粒徑會減少3%。TDMA測量的結果顯示質量電移動度粒徑和電移動度粒徑範圍無關，但摩擦係數和電移動度粒徑範圍有關。

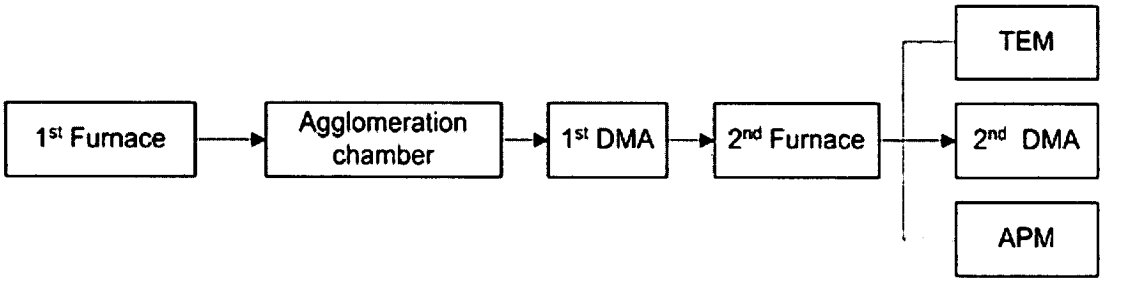


圖 4.1.8.6 實驗系統圖(Shin et al., 2010)。

氣膠的化學組成及混合狀態(mixing state)也可直接用串聯式微分電移動度分析儀(tandem differential mobility analyzers)進行測量(Liu et al., 1978)。首先使氣膠通過靜電器(neutralizer)帶電，而後利用 DMA1 篩選出單徑微粒，再使微粒通過水氣、乙醇及熱空氣以改變其粒徑大小，在利用第二個 DMA 來量測粒徑改變的結果，最後比較最初及最終微粒大小並計算其成長因子(petri et al., 2010)。

吸溼串聯式微分電移動度粒徑分析儀(Hygroscopic tandem-differential mobility

analzwe, HTDMA)則適用於奈米微粒化學特性的測量，例如成核的濃度、蒸氣凝結或前驅物，並測定初成核微粒的化學組成。大氣中初形成的氣膠微粒小於20 nm (Smith et al., 2004)，其質量很小，使得化學分析較為困難。

因任何一項物理/化學因子都可能會影響測量的結果，例如：水氣會影響光散射程度而造成粒徑的變化。為了避免水氣對實驗結果造成影響，Ehn et al. (2007)以 HTDMA 的方法進行實驗。實驗方法為利用第一個 DMA 篩分小於 50 nm 的微粒並將其導入加濕器內，最後再由第二個 DMA 判定會受濕氣影響的因子(設給定的濕氣為固定因子)。

此外，Villani et al. (2007)利用 VTDMA 的測量方法來探討蒸氣對微粒密度及化學組成的影響。實驗方法為先以第一個 DMA 篩分出 100 nm 或 300 nm 的微粒，再將篩分出的微粒經過週期性的循環式加熱(加熱範圍為 25～300 ℃)，最後由第二個 DMA 篩分加熱過後的微粒，並分別 APM 或 DMA2+ATOFMS 測量其質量及化學成分。在微粒加熱過程中，當加熱器的溫度提升至 150 ℃以上時，微粒透過 DMA2 的篩選可發現，相同溫度下的微粒會分離出兩個不同電移動度的微徑。

目前許多大氣氣膠、引擎排放或實驗室製造之氣膠都利用 DMA 搭配各種即時量測儀器的串聯技術來進一步得知其物理及化學特性，因此種方法比起儀器的單獨使用更能獲得完整的量測資訊，且因微粒的電移動度與擴散性兩者間的變化成比例，故可由 DMA 系統的測量而直接獲得電移動度與擴散性或藉由其他附加儀器的測量，進而推估出不同的傳輸特性。而另一種串聯式的 TDMA 系統則可用於研究蒸發、濕度和化學反應對微粒特性的影響，甚至可用來測量氣膠的化學成分。由於這些技術的發展，微粒特性的測量不再是一個極大的挑戰，往後可能還會有更多附加的串聯技術因而被發展出來。

三、奈米微粒即時化學成分的檢測方法

奈米微粒除了粒徑大小之外，化學成分也會對人類健康以及全球氣候變遷造成影響，因此最近許多研究著重於化學特性分析的量測方法與在大氣化學中的應用。例如可使用單一雷射技術測量不易離子化之微粒，增加分析成分的種類，或使用即時測量的質譜儀量測環境中微粒，可快速獲得粒徑分布與單一微粒的化學組成。最新研發的氣膠化學成分偵測儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)為目前已廣泛使用的氣膠質譜儀(Aerosol mass spectrometer, AMS)的簡易版，其體積更小、價錢更低也更容易操作。

氣膠質譜儀

氣膠質譜儀(Aerosol mass spectrometer, AMS)為目前使用率最高的即時氣膠質譜儀儀器，可量測微粒粒徑及分析化學組成，但價格十分昂貴且體積龐大，操作不易。AMS 的微粒粒徑的量測係透過兩個散射光源(Salt et al., 1996)測量微粒在真空中飛行的時間(Time of flight, TOF)，再搭配飛行距離計算微粒速度換算成由微粒氣動直徑；粒徑測量也可透過散射光的強度的測量(Murphy and Thomson, 1995)或使用不同的氣膠粒徑儀器測量。

在AMS內氣膠經特殊的空氣動力鏡後會集中成一個粒子束(圖4.1.8.7)，粒子束打擊

在電阻式加熱表面而使得揮發性以及半揮發性的成分蒸發，分子成分受電子衝擊(electron impact, EI)而游離，正離子再由四極柱式質譜儀(quadrupole mass spectrometry)分析。

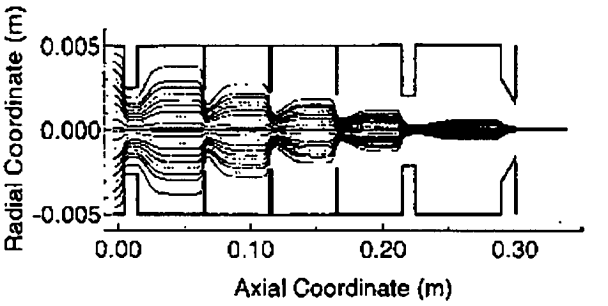


圖 4.1.8.7 氣膠採樣腔體中的空氣動力鏡。

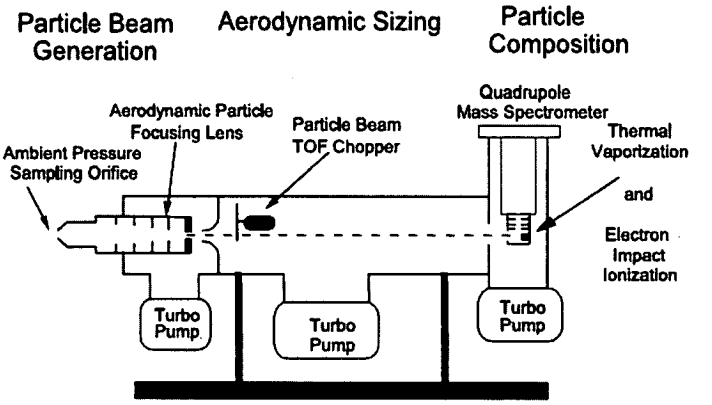


圖 4.1.8.8 氣膠質譜儀示意圖(Jimenez et al., 2003)。

如圖 4.1.8.8 所示，氣膠質譜儀主要分為三個構造：氣膠採樣腔體(Aerosol Sampling Chamber)、粒徑量測腔體(Particle Sizing Chamber)以及微粒偵測腔體(Particle Detection Chamber)。圖 4.1.8.5 第一部分氣膠採樣腔體又分成兩個小部分，一是將粒子收集入採集室內並匯集成束，第二部分為真空系統，收集粒子的構造為一帶有濾鏡(空氣動力鏡)的管子，由六個濾鏡將管子分隔，其上帶有小孔，入口處直徑最大(5 mm)至出口處最小(3 mm)，可將微粒匯集成直徑 1 mm 的微粒束，其傳輸效率接近 100%，最後射出的微粒束直徑控制在約 1 mm，內含的微粒粒徑約在 70 nm~500 nm 之間，之後入射至只有 10^{-3}torr 的真空區內。第二部分微粒粒徑分析，管中的壓力利用 550L/s 之渦輪幫浦維持在 10^{-5} torr，偵測粒子的飛行時間(Time of flight)，搭配粒子在管內飛行的距離，可進而得到粒子速度，再計算得粒子的氣動直徑(aerodynamic diameter)。第三部分為粒子偵測腔體(Partical Detection Chamber)，測完粒徑的微粒束直接打在一約 600℃高溫的表面，之後微粒進入成分分析腔體，微粒中的揮發及半揮發性的成分因高溫而蒸發，例如 NH_4NO_3, DOP 及 PSL 分別在溫度為 420, 320 及 600℃時可被蒸發。氣化的化合物接著被電子束撞擊而生成帶正電的離子，然後被導入會改變電位的四極柱式(quadrupole)質譜分析儀並被放大離子強度以利偵測，根據質荷比之測量及訊號強弱，可判定微粒中含有哪些化合物及其濃度大小。

氣膠化學成分偵測儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)為簡易型的AMS，其技術原理和氣膠質譜儀(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)相同之處在於將氣動粒子匯集成束、高真空熱粒子蒸發、電子衝擊游離以及質譜儀。ACSM有兩個不同於AMS的重要設計： (1)使用較低成本的殘餘氣體分析器(residual gas analyzer, RGA)，及四極柱式質量分析儀來取代AMS上高性能之四極柱和TOF光譜儀 (2)但無測量微粒飛行時間以得到微粒粒徑資訊的快速數據收集系統及粒子束截斷系統，另外由於ACSM沒有測量微粒飛行時間的真空腔體因此可縮小體積，但ACSM就無法同AMS一樣測量微粒粒徑，因此對於微粒的解析度相對比AMS低 (Ng et al., 2011)。ACSM的最大好處是體積小，重量輕，價錢低且更易於操作，能長時間執行例行性的即時氣膠化學成分的監測工作。

氣膠化學成分偵測儀由三個腔體組成(圖4.1.8.9)，在操作時氣動濾鏡可提高收集效率並匯集次微米微粒進入氣膠化學成分偵測儀，匯集成束的微粒由前兩個腔體轉換並在最後的質譜儀做分析，微粒受到衝擊並在高溫爐中快速蒸發，非耐火性成分就會蒸發(大約600 ℃時)，之後用70 eV電子衝擊四極柱式質譜儀可偵測其化學特性。ACSM離子信號必須使用偵測區氣體的背景值做修正，透過圖4.1.8.10中的過濾模式，環境中的微粒會被過濾器移除得到無微粒的樣本進入ACSM中；若在取樣模式，環境中的氣膠微粒便可直接進入ACSM，因此由兩種不同模式之差值即為周界的微粒訊號(Ng et al., 2011)。ACSM的規格表如表4.1.8.5所示。

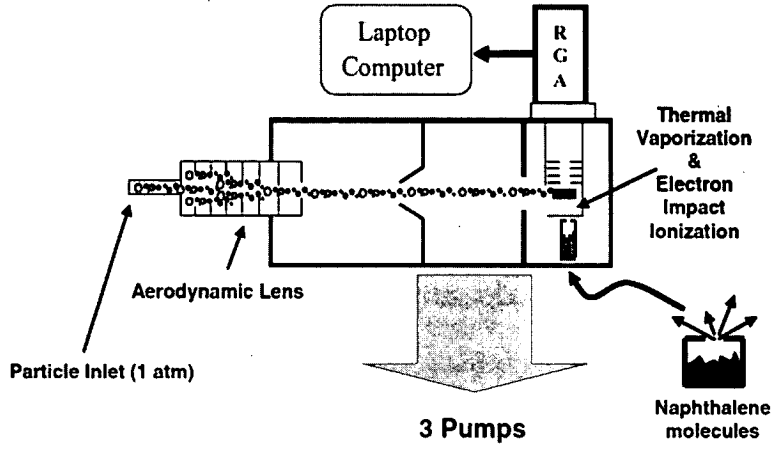


圖 4.1.8.9 氣膠化學成分偵測儀(Ng et al., 2011)。

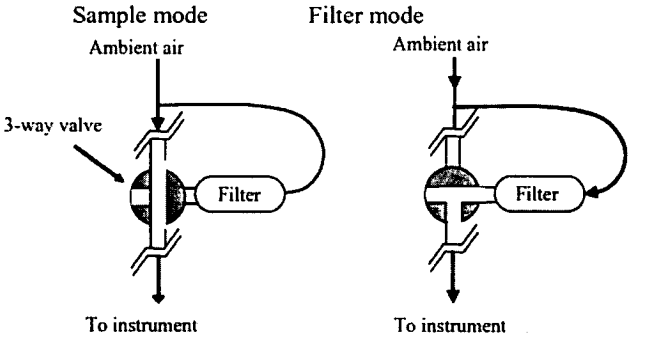


圖 4.1.8.10 ACSM 中的三通閥系統 (Ng et al., 2011)。

表 4.1.8.5 ACSM(Aerosol Chemical Specification Monitor)規格表

規格	內容
敏感度 ($\mu g\ m^{-3}$,30 分鐘, 3σ)	有機物: 0.3 硫酸鹽: 0.4 硝酸鹽: 0.2 氨鹽: 0.5 氯鹽: 0.2
數據傳輸率	可調式, 典型為 30 分鐘
樣本流量	85 cc/min (體積流率)
操作壓力	大氣
氣膠粒徑範圍	40nm 至 1μm
尺寸/重量	桌上型(53.34cm x 49.53 cm x 86.36 cm, 64 kg)

即時氣膠質譜儀(real-time aerosol mass spectrometry, RTAMS)於實地測量時能夠同時估算單徑氣膠微粒粒徑及判斷其化學組成。RTAMS構造(如圖4.1.8.11)，包含(a)樣品導入系統 (b)微粒在飛行腔體中由氣動濾鏡匯集成一束 (c)微粒束通過一旋轉機械斬波器傳送至蒸發區 (d)由錐形加熱器而後蒸發(Kimmel et al., 2011)。樣品導入系統為決定RTAMS是否可用於量測奈米微粒的重要因素之一，若沒有足夠的奈米微粒進入儀器，便無法在此粒徑範圍內執行測量。而蒸發和電離方法不僅影響分析奈米微粒的能力，也影響到數據產生的形式，此為分析有機化合物成分、其他耐火性物質(鹽或金屬)或是在數目濃度非常低時需考慮到非常重要之因素。在氣膠質譜儀中(TOF、四極柱濾質器、四極柱離子捕捉儀)三個主要的質量分析儀可用於奈米微粒的分析，然而只有TOF以及離子捕捉儀(ion trap instruments)可作為真正的單粒子質譜儀。

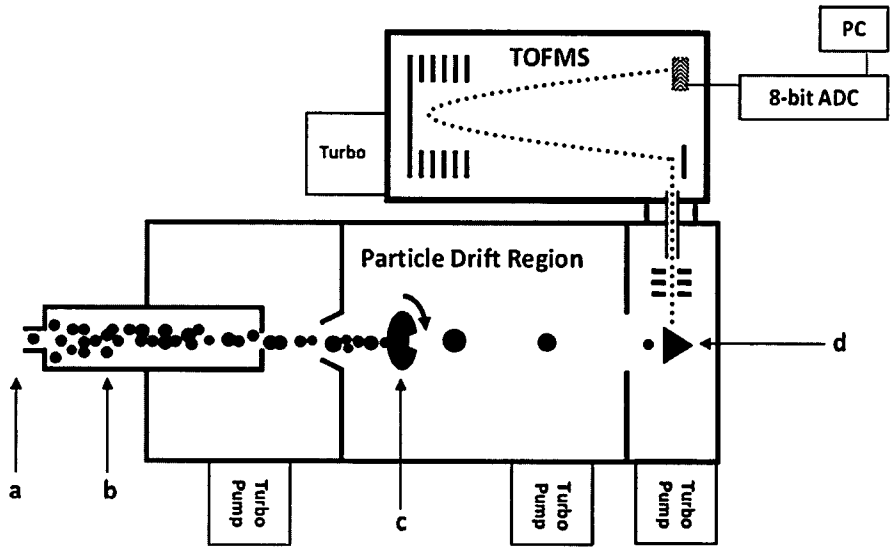


圖 4.1.8.11 即時氣膠質譜儀 (Kimmel et al., 2011)

Smith et al. (2004)提出另一個利用質譜儀做即時測量氣膠化學組成的測量方法:熱脫附化學游離質譜儀(Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometry)，它藉由(a)單極充電提高氣溶膠流束 (b)改善進入熱脫附化學游離質譜儀進口的流體系統，來提高其測量的靈敏度。TDCIMS分為三個主要部分(如圖4.1.8.12)，第一部分為氣膠充電器，產生帶一顆電荷的氣膠微粒；第二部分為靜電沈積區(electrostatic preciptitator)，其為一圓柱形腔體中安裝有電線之陶瓷棒，電線則附載高壓電(4200 V)；第三部分為化學游離質譜儀(chemical ionization mass spectrometer)，此區又分為離子來源區、分束碰撞區以及三個四極柱式質譜儀，目的為測量氣膠中化學成分的分子量以辨別其物種。

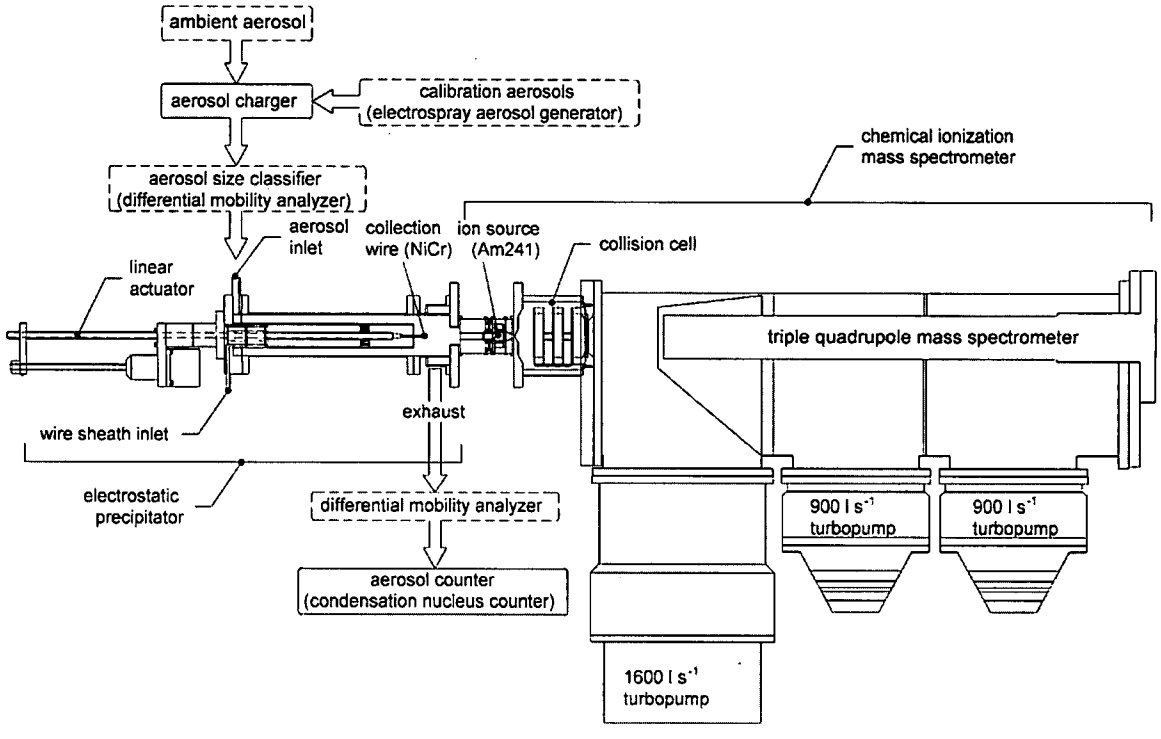


圖 4.1.8.12 熱脫附化學電離質譜儀(TDCIMS)系統示意圖(Smith et al., 2004)。

表 4.1.8.13 列出各種監測儀器的價格及用途，可供國內的研究單位參考。

表 4.1.8.13 各種監測儀器及採樣器的用途

儀器名稱	價格	用途
即時氣溶膠質譜儀 (Aerosol Mass Spectrometry, AMS)	2000 萬左右	目前使用率最高的即時氣膠質譜儀儀器，可量測微粒粒徑及分析化學組成，但價格十分昂貴且體積龐大，操作不易。
氣膠化學成分偵測儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)	600 萬左右	較簡易、可攜帶、解析度較差，適合測站長期使用監測。
掃描式電移動度微粒粒徑分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, Model 3936, TSI Inc., MN, USA)	300 萬左右	目前最廣泛使用的奈米微粒即時監測系統，可即時監測奈米微粒的數目濃度及粒徑分佈，但無法採集奈米微粒以進行化學分析，適合實驗室及測站使用。
個人奈米微粒採樣器(Personal Nanoparticle Sampler, PENS)	約 15 萬	個人奈米微粒暴露量評估，可同時採集可呼吸性微粒 (Respirable Particulate Matter, RPM)以及奈米微粒的個人採樣器。

四、小結

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。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。

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；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。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，另外國內外目前也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。

4.1.9 空氣中奈米微粒的採樣分析技術

本團隊前期於作業場所採樣的研究結果顯示，柴油車排煙檢測站內的微粒質量呈雙峰分布，其質量中間氣動直徑(Mass Median Aerodynamic Diameter, MMAD)為 3.25 及 0.23 μm，此結果也和一般交通源排放的結果類似。此外，採樣結果也顯示 PMs 的濃度相當高，比一般都會區高 5 倍，其中 $PM_{0.1}$ 的濃度為 7.0 $\mu g/m^3$，因此報告中也建議現場作業人員需做適當的防護。在鋰電池製造廠工作室內的採樣結果顯示，當作業人員正在進行電池液混料時，作業環境中微粒的 MMAD 約為 14 μm，明顯較一般室內環境大。由於在現場採樣時即可以目視觀察到逸散的粉體，故推測可能原因為採樣器採集到拆封

奈米級混料帶時逸散的微粒才會造成該工作室內微粒質量分部有如此大的 MMAD。

本期的報告將針對本團隊於2010年至2011年之間至國內數個高科技廠及傳統產業廠進行煙道採樣的儀器、方法及結果進行介紹，其工作內容主要為量測微粒質量濃度、質量分佈以及化學成分，以了解不同微粒及奈米微粒的排放情形，並評估各廠房內空氣污染防制設備的處理效率。此外，本團隊也進行了奈米微粒的慣性衝擊技術的研究，發現傳統用來作為衝擊器衝擊基質的塗敷矽油的鋁箔並無法有效地防止固體微粒彈跳，此研究提出了改善的方法，詳細的實驗結果也將在本節作介紹。除此之外，本年度的報告也針對國際上和奈米微粒採樣及分析技術相關的文獻進行回顧，詳細內容也將在以下各節呈現。

一、採樣儀器及方法

此研究用來量測微粒質量濃度及質量分佈的採樣設備為 MOUDI 10 階衝擊器(Micro-orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI, MSP Model 100)，圖 4.1.9.1 為 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖。MOUDI 為一台多階慣性衝擊器，其將微粒分徑的原理是利用不同粒徑微粒隨氣流加速後有不同的慣性力，大的微粒因慣性力大，所以會直接衝擊在較上層的衝擊板上，小微粒則會隨著氣流轉向而進到下一階衝擊器。為了能收集較小顆的微粒，必須逐漸將氣流加速，提高小微粒的慣性力，讓小微粒能衝擊到收集板上，所以 MOUDI 採樣器越下方的衝擊器，其噴嘴孔徑越小，噴嘴數目越多，使得氣流速度隨著階數的增加而提高。在設計流量 30 L/min 的操作條件下，MOUDI 可將懸浮微粒分徑為 18、10、5.6、2.5、1.8、1.0、0.56、0.32、0.18、0.10、0.056 及＜0.056 μm (after filter)等 10 個粒徑區間。本次採樣在前九階及終端濾紙使用濾紙收集微粒，為了使終端濾紙收集<100 nm 之微粒($PM_{0.1}$)，此研究將第十階收集 56-100 nm 微粒的衝擊器移除。

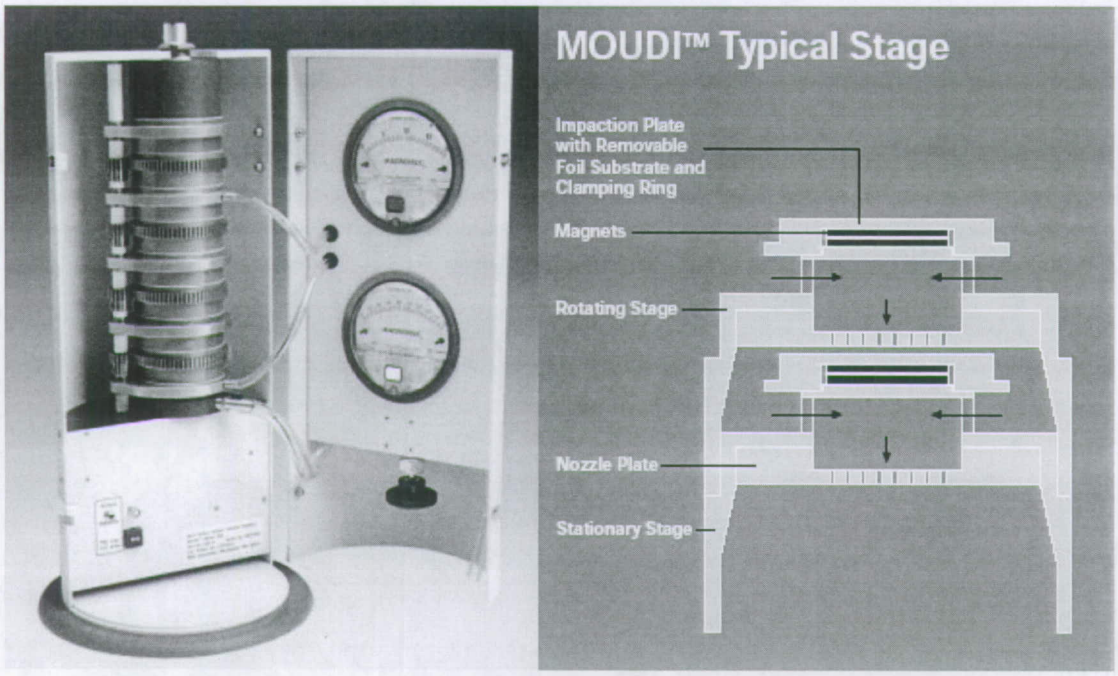


圖 4.1.9.1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖。

MOUDI 各個階層的濾紙經秤重分析後，將利用離子層析儀(IC, Ion Chromatography, Model 120, Dionex Corp., California, USA)分析粒狀污染物中水溶性離子的濃度，分析的離子包括 F^-、Cl^-、NO^{2-}、NO^{3-}、SO_4^{2-}、Na^+、NH^{4+}、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}等離子。其他離子如 SiO_2則是先將粒狀污染物微波消化後，再利用分光光度計(UV/Vis)測量在波長 810 nm 處的吸收度。

此研究也針對部分高科技廠內空氣污染防制設備的酸鹼氣體處裡效率進行評估，所使用的酸鹼氣體採樣設備為多孔金屬固氣分離器(Denuder)。如圖 4.1.9.2 所示，該採樣器會先用一個鐵氟龍濾紙將所有的固體微粒去除，防止其影響下游多孔金屬片的氣體吸收效率。之後再由塗敷 5 % 碳酸鈉(第一階)和檸檬酸(第二階)溶液的多孔金屬片分別採集煙道內的酸性和鹼性氣體。Denuder 的採樣流量為 2 L/min，由臨界流孔板(critical orifice)所控制。

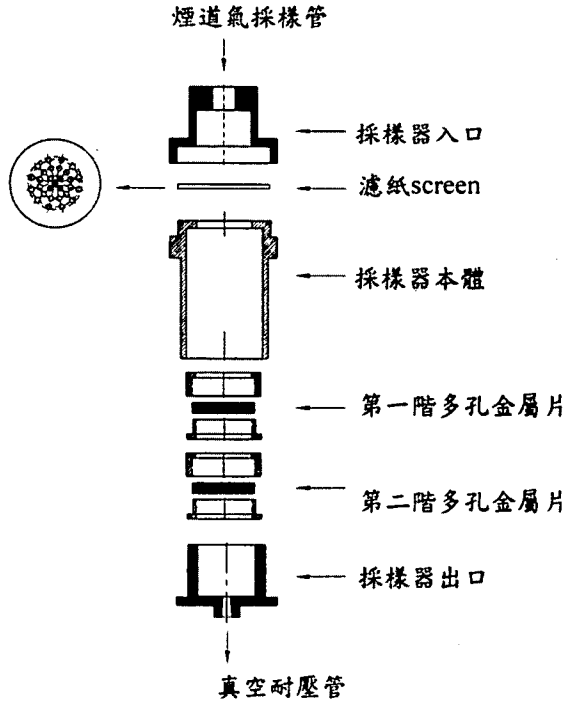


圖 4.1.9.2 多孔金屬固器分離器。

現場採樣時，MOUDI 及 Denuder 前方均會連接一採樣管，使採樣口可伸入煙道中心進行採樣，該採樣管長度為 1 m，內徑為 6.4 mm。由於設備內的微粒濃度未知，故 MOUDI 的採樣時間至現場才進行評估，評估方法為進行一次測試採樣，在經過不同採樣時間之後將 MOUDI 各階層打開，觀察衝擊板上附著之微粒有無過多或過少的情形，用此來判斷採樣時間。Denuder 採樣時間的評估方法亦如此。由於煙道內微粒濃度極高，採樣時間一般都在 5 分鐘以內。

二、採樣結果

圖 4.1.9.3 為國內某光電廠內溼式洗滌塔上下游的微粒質量分佈圖。由該圖可看出煙道管中的微粒主要為次微米級微粒，而洗滌塔上下游的 MMAD 分別為 362.6 及 346.6 nm。PM_{10}、$PM_{2.5}$、$PM_{1.0}$及 $PM_{0.1}$在洗滌塔上游濃度分別為 4441.5、4441.5、4057.5 及 8 μg/m^3，其中 $PM_{1.0}$約占 PM_{10}的 90 %。在洗滌塔下游濃度則分別為 2363.2、2350、2180.7 及 22.4 μg/m^3，其中 $PM_{1.0}$約占 PM_{10}的 92 %。經計算後可知溼式洗滌塔對於排放氣體中的 PM_{10}、$PM_{2.5}$或 $PM_{1.0}$微粒去除效率僅分別為 46.8、47.1 及 46.3 %。而洗滌塔下游 $PM_{0.1}$濃度高於上游濃度的原因推測為洗滌塔噴出的水滴在乾燥後殘留的微粒所造成。

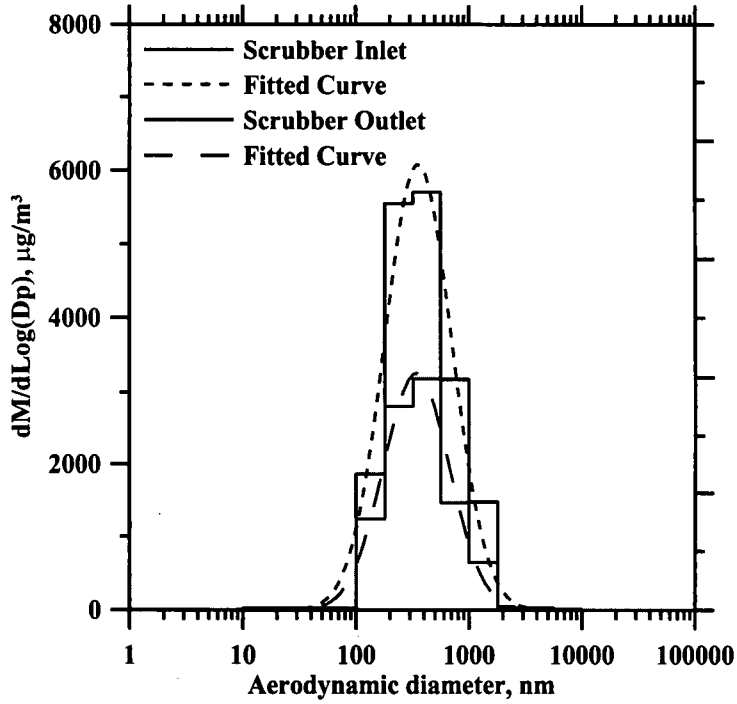


圖 4.1.9.3 國內某光電工廠溼式洗滌塔上下游的質量分佈圖。

水溶性離子濃度的分析結果顯示，煙道中的陰離子以 F^-為與 NO^{3-}含量最高，在洗滌塔上游總濃度分別為 5495.4 及 477.4 μg/Nm^3，下游的濃度則為 54 及 477.4μg/Nm^3，所對應的去除效率則分別為 99 及 55 %。陽離子則以 Na+濃度最高，在洗滌塔上下游的濃度分別為 37.32 及 0.4 μg/Nm^3，去除效率達 98.9 %。

酸鹼氣體採樣的結果顯示煙道氣體中的酸性氣體以鹽酸為主，氫氟酸次之，其濃度分別為 100933 及 50885 ppbv。經由洗滌塔設備處理過後，除了鹽酸的去除效率約在 50 %稍低以外，其他酸性氣體的去除效率約達到 73-92 %之間，尤其以氫氟酸的去除效率最好，可達到 92.1%。而煙道中的鹼性氣體只測到氨氣，濃度為 5.17 ppbv，經洗滌塔設備處理後，去除效率可達到 85.67 %。造成煙道中的鹽酸及氫氟酸濃度較高的原因為光電廠製程以鹽酸或氫氟酸蝕刻矽晶圓，蝕刻時所釋放出大量的鹽酸及氫氟酸氣體所致。

在國內另一個採用靜電除塵器做為其空氣污染防制設備的半導體廠的採樣結果顯示，該廠房煙道內微粒的 MMAD 為 313 nm，主要也為次微米微粒，其中 $PM_{1.0}$濃度約佔 PM_{10}的 70 %。由上下游微粒質量濃度的結果可算出該廠所採用的靜電除塵器對 PM_{10}、$PM_{2.5}$、$PM_{1.0}$及 $PM_{0.1}$微粒的去除效率分別為 98、98.1、98.1 及 95.9 %。由此結

果也可看出靜電除塵器的微粒去除效率較一般的溼式洗滌器佳。於國內某石化工廠的採樣結果顯示，其排氣中的微粒和高科技廠所排放的微粒有相同的特性，大部分均為次微米微粒，其中 $PM_{1.0}$ 濃度約佔 PM_{10} 的 90.6 %，微粒的 MMAD 則約為 600 nm。

國內某壁紙生產廠在溼式洗滌器前方加裝一部靜電集塵器用來提高微粒去除效率，圖 4.1.9.4 為此研究至該廠內靜電集塵器上游、下游以及溼式洗滌器下游進行微粒質量濃度採樣的結果。結果顯示該廠煙道內的微粒主要為次微米級微粒，其 MMAD 為 780 nm，PM_{10} 濃度則高達 492475 μg/ m^3。在經由靜電集塵器後，煙道內的微粒的 MMAD 為 720 nm，PM_{10} 濃度則降至 9758 μg/ m^3，微粒去除效率為 98 %。未被靜電除塵器去除的微粒在經由溼式洗滌塔處理後，煙道內微粒的 MMAD 為 690 nm，而 PM_{10} 濃度則降低至 2844 μg/ m^3，微粒去除效率約為 70.8 %。由整體看來，該廠利用靜電集塵器串聯溼式洗滌器的空氣污染防制設備對微粒的總去除效率可達 99.4 %。

由上述採樣結果可知，許多國內高科技廠或傳統產業廠所排放出來之 PM_{10} 微粒大部分為次微米微粒，大部分佔 90 %以上且以 $PM_{1.0}$ 為主。而奈米微粒的數目濃度有時很高，但因粒徑小，奈米微粒的質量濃度佔排氣中 PM_{10} 的比例非常低。此外，由採樣結果也可看出，單就粒狀污染物去除效率而言，一般的溼式洗滌塔僅可達到約 60 至 80 % 之間，若要將去除效率提升至 95 %以上，勢必要使用靜電集塵器。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及奈米微粒的監控。

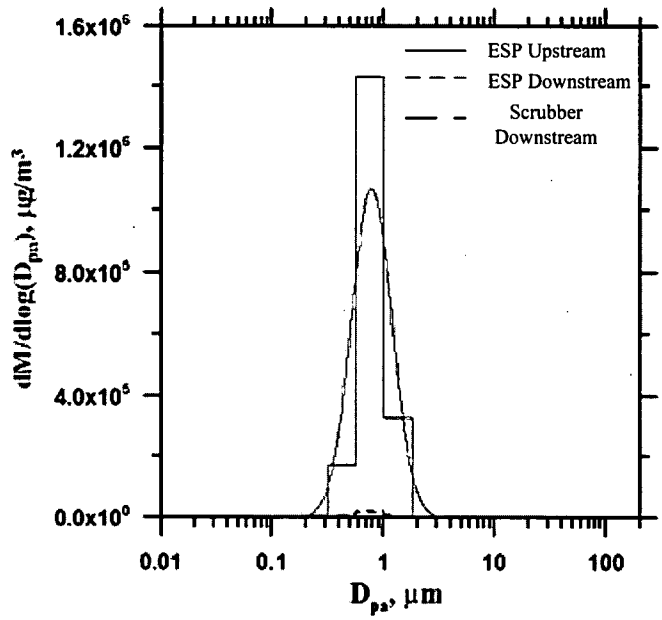


圖 4.1.9.4 國內某壁紙生產工廠內靜電集塵器上下游以及溼式洗滌器下游的微粒質量分佈圖。

三、多微孔衝擊器微粒彈跳問題的研究

關於奈米微粒在多階衝擊器內彈跳的問題，本研究團隊已於去年度針對大氣溼度的影響進行探討，相關成果也已發表至國際期刊 Aerosol Science and Technology (Chen et

al., 2010)。該研究使用溼度調理系統控制進入 MOUDI 前的空氣濕度，實驗系統如圖 4.1.9.5 所示，此系統包含加濕-乾燥兩用系統(FC 200-780, Perma Pure LLC, Toms River, NJ, USA)及 PID (proportional-integral-differential)控制器。此系統可控制採樣氣體進入 MOUDI 入口端的相對濕度範圍在 10-99 %，並可在 10 分鐘內調整到設定的相對濕度範圍且達到穩定，PID 控制器可自動調整加濕及乾燥空氣進入系統的流量，使相對濕度的變動範圍在±2 %以內。研究結果顯示當 MOUDI 使用無塗敷矽油的鐵氟龍及鋁箔作為衝擊基質時，相對濕度分別為 65-80 %及 75-80 %時，微粒彈跳不會影響奈米微粒採集的準確性。

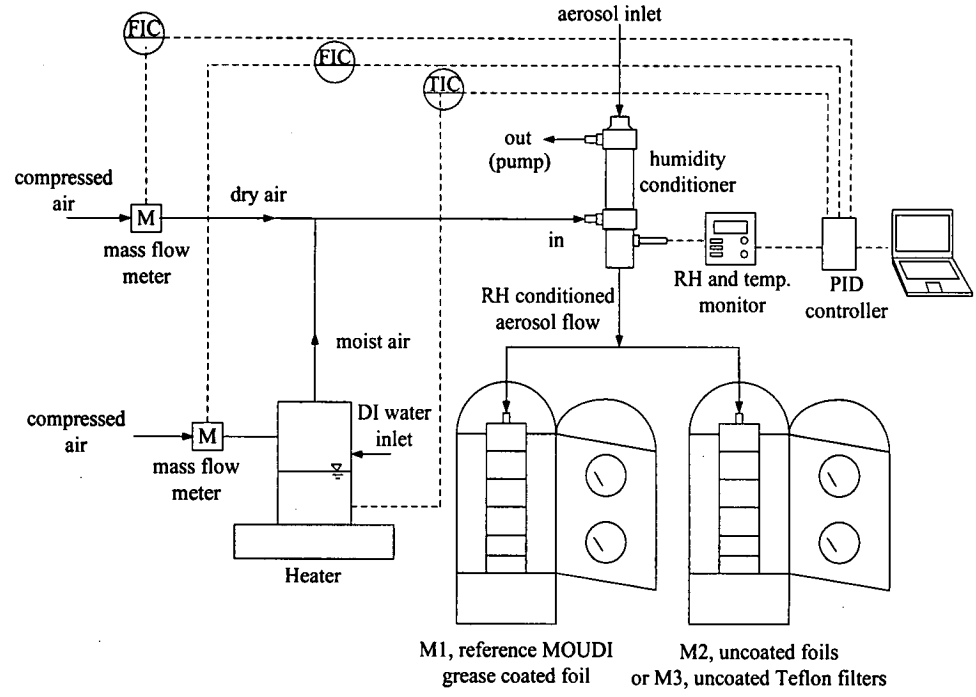


圖 4.1.9.5 相對濕度對 MOUDI 中微粒彈跳的影響實驗系統(Chen et al., 2010)。

此研究在今年進行自行研發的個人奈米採樣器(Personal Nanoparticle Sampler, PNS)的校正過程中，發現了傳統用來作為衝擊器衝擊基質的塗敷矽油的鋁箔並無法有效地防止固體微粒彈跳。PNS 為一部可同時採集可呼吸性微粒(Respirable Particulate Matter, RPM)以及奈米微粒的個人採樣器，其中用來作為奈米微粒($PM_{0.1}$)分徑用的多微孔衝擊器是參考 MOUDI 第九階衝擊器的設計(Marple et al. 1991)。該多微孔衝擊器具有一個噴嘴板，其上方有 137 個孔徑為 55 μm 的微孔，此外也有一個可被步進馬達帶動旋轉的衝擊板。

圖 4.1.9.6 為在 2 L/min 的操作流量之下，以液體及固體微粒對多微孔衝擊器的校正結果。液體微粒的校正結果顯示多微孔衝擊器截取器動直徑為 101 nm。在使用固體微粒進行校正時，衝擊基質需塗敷矽油以防止微粒彈跳。一開始此研究先參照 Marple et al. (1991)的建議，將鋁箔塗敷矽油後以 65 ^{0}C 烘乾 90 分鐘，確保基質重量穩定，但在幾次實驗之後發現基質上的矽油易被吹散而沾黏至用來固定鋁箔的壓環，進而導致樣本重量減少。此研究將烘乾溫度升至 150 ^{0}C，時間延長至 120 分鐘，發現油品散開的情形有改善，故此研究即以此烘乾溫度及時間做為之後的操作參數。此研究首先以信越公司生產

的矽油(Shin-Etsu Chemical, Co. Ltd., KF96SP)進行實驗，矽油的塗敷重量及厚度分別為402 μg 及 8.75 μm，衝擊基質為鋁箔，如圖 4.1.9.6 所示，其微粒收集效率在氣動直徑(d_{pa})為 200 nm 時達到最大值 94 %，之後隨著粒徑的增加便開始下降，當 d_{pa} 560 nm 時，微粒收集效率已降至 85 %。當此研究改以 MSP 原廠的矽油進行實驗，矽油的塗敷重量及厚度分別為 510 μg 及 11 μm，衝擊基質也為鋁箔，如圖 4.1.9.6 所示，其微粒收集效率曲線和以信越矽油所做出之實驗結果相同。以上的實驗結果顯示傳統塗敷矽油的鋁箔無法有效地防止粒徑大於 200 nm 的顆微在截取氣動直徑(d_{pa50})為 100 nm 的衝擊器上的彈跳。此外，由圖 4.1.9.6 也可看出相較於旋轉的衝擊板，固體微粒在未旋轉的衝擊板上大顆的微粒收集效率較低，此結果顯示未旋轉的衝擊板會造成更嚴重的固體微粒彈跳。

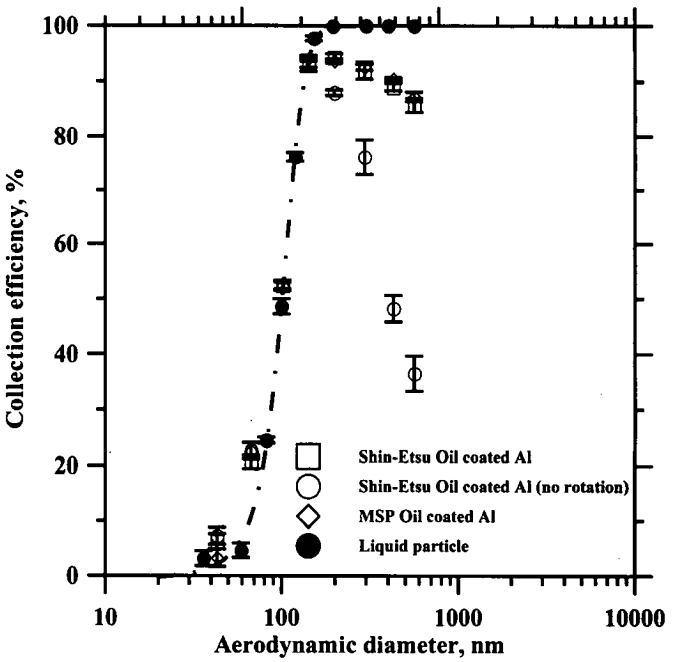


圖 4.1.9.6 多微孔衝擊器的液體及固體微粒收集效率曲線，以塗敷信越公司生產的矽油的鋁箔作為衝擊基質。

上述以塗敷矽油鋁箔作為衝擊基質仍會造成微粒彈跳的實驗結果和 Pak et al. (1992)所做出當衝擊板上的矽油塗敷厚度達 0.3 μm 時幾乎可防止微粒彈跳發生之結論不同，推測主要原因為此研究所使用的多微孔衝擊器之 D_{pa50} 為 100 nm，其噴嘴出口端氣體平均流速(U_i)約為 105 m/s，遠較 Pak 等人在探討微粒彈跳問題時所使用的 MOUDI 第 5 及第 6 階衝擊器(d_{pa50}=0.56 or 1 μm，U_i=50 or 30 m/s)的 U_i 來的高。圖 4.1.9.7 為將 PNS 以過濾後的乾淨空氣採樣兩小時後，對衝擊基質所拍攝的照片。由圖 4.1.9.7 (b)可看出鋁箔上塗敷信越公司所生產的矽油在兩小時的乾淨空氣採樣後會散開，並在噴嘴下方留下許多矽油被吹開的痕跡。由圖 4.1.9.7 (d)則可看出鋁箔上塗敷 MSP 原廠的矽油雖然僅略微擴散，但矽油塗敷的部分仍有許多空氣衝擊的痕跡。這些噴嘴下方因油被空氣吹開所造成的痕跡會使微粒直接衝擊在鋁箔上而造成彈跳。

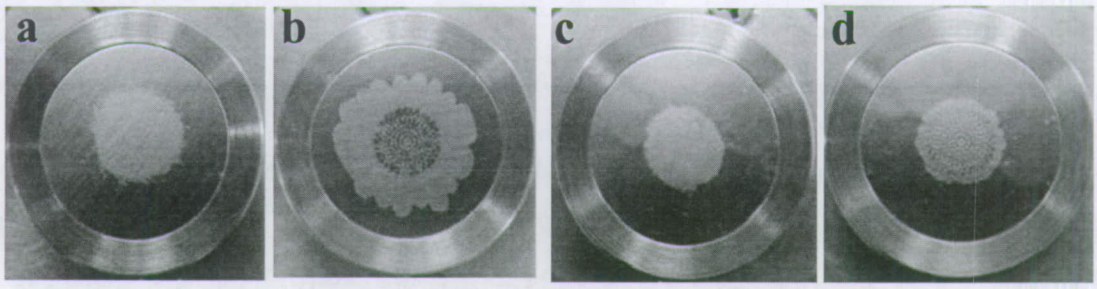


圖 4.1.9.7 鋁箔以信越公司生產的矽油塗敷(重量: 402 μg；厚度: 8.75 μm)以乾淨空氣衝及兩小時前(a)後(b)的情形。鋁箔 MSP 原廠的矽油塗敷(重量: 510 μg；厚度: 11 μm)以乾淨空氣衝及兩小時前(c)後(d)的情形。

過去有研究發現，多孔金屬片可將塗敷的油固定集中使其不被氣流吹散(Reischl et al., 1978; Turner and Hering, 1987)，但由於多孔金屬片的重量過重，使衝擊在其上方的微粒無法進行後續的秤重及化學分析。Turner and Hering, (1987)的研究顯示，孔隙大小為 10 μm 的鐵氟龍濾紙具有和多孔金屬片相同可將塗敷油品集中的效果。因此，此研究即選擇孔隙大小為 10 μm 的鐵氟龍濾紙(PTU 1002550, STERLITECH Corp. USA)作為新的衝擊基質，並在其下方放置一層鋁箔，防止油品滲透並沾黏到下方衝擊板所造成的秤重誤差。如圖 4.1.9.8 所示，當鐵氟龍濾紙上方的矽油塗敷至 10 mg 時，以固體微粒校正出的微粒收集效率曲線和液體微粒的校正結果非常接近，此外對於粒徑介於 500 nm 至 4 μm 的大顆微粒也均維持在接近 100 %的微粒收集效率。此結果顯示以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質可有效地防止固體微粒彈跳。

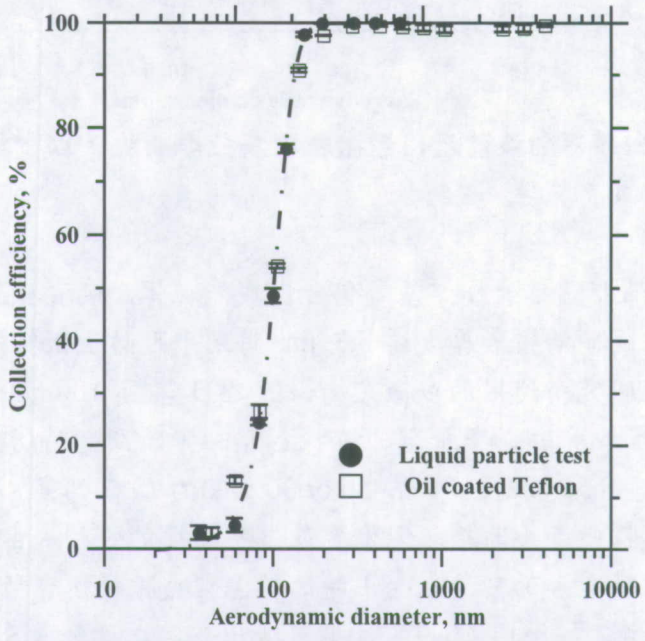


圖 4.1.9.8 多微孔衝擊器的固體微粒收集效率曲線，以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質。

圖 4.1.9.9 及圖 4.1.9.10 為以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質，在不同 Al_2O_3 細

微粒(Degussa, Germany)及 TiO_2 奈米微粒(AERODISP® P25, Degussa, Germany)負荷量下的固體微粒收集效率曲線。其中 Al_2O_3 細微粒及 TiO_2 奈米微粒均由微小粉末分散器所產生，分散出的微粒數目中間氣動直徑(Number Median Aerodynamic Diameter, NMAD)分別為 1.1 μm 及 210 nm。實驗結果顯示，一開始為乾淨未負荷微粒的衝擊器的 d_{pa50} 為 103 nm，微粒收集效率曲線的 GSD 為 1.39。當 Al_2O_3 細微粒負荷量為 0.36、1.36、2.35 及 3.18 mg 時，衝擊器的 d_{pa50} 分別降為 102.9、102.6、 101.5 及 101.2 nm，相對應之微粒收集效率曲線的 GSD 則分別改變為 1.49、1.41、1.47 及 1.47。此結果顯示細微粒的負荷對多微孔衝擊器的 d_{pa50} 僅產生 1.7 %的改變，微粒收集效率曲線的形狀也僅變得略不陡峭。當 TiO_2 奈米微粒負荷量達 0.92 及 1.78 mg 時，衝擊器的 d_{pa50} 分別降為 98.9 及 97.7 nm，相對應之微粒收集效率曲線的 GSD 則分別改變為 1.79 及 1.85。由此結果可看出，相較於 Al_2O_3 細微粒的負荷，TiO_2 奈米微粒負荷對多微孔衝擊器的影響較大，其 d_{pa50} 改變量較多，微粒收集效率曲線也變得較不陡峭，但這些變化對多微孔衝擊器分徑效果的影響仍可忽略。

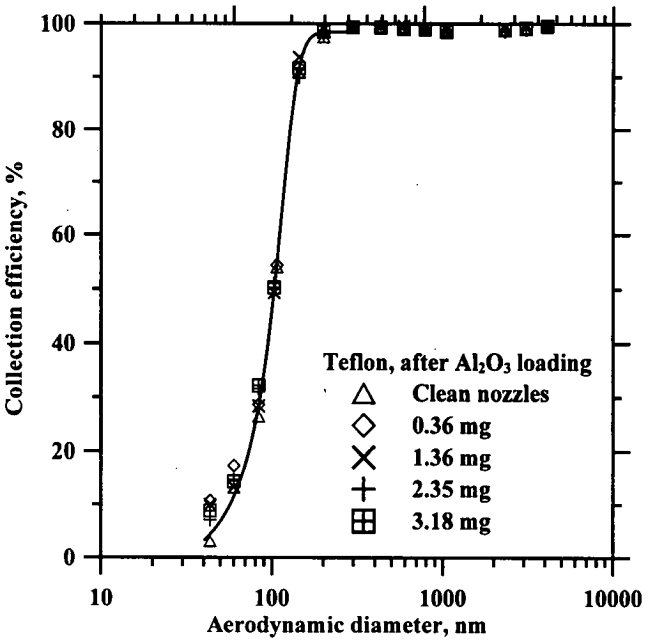


圖 4.1.9.9 以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質，在不同 Al_2O_3 微粒負荷量下的固體微粒收集效率曲線。

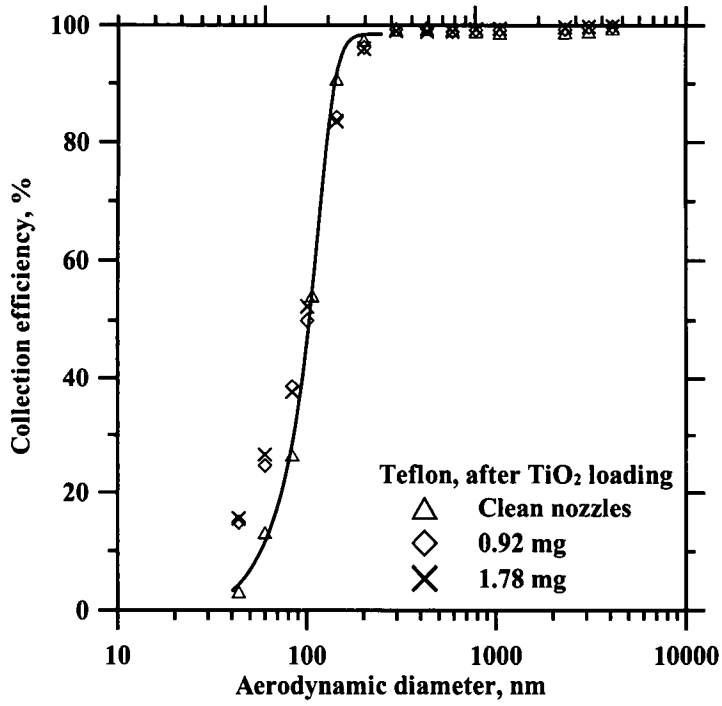


圖 4.1.9.10 以塗敷矽油的鐵氟龍濾紙作為衝擊基質，在不同 TiO_2 微粒負荷量下的固體微粒收集效率曲線。

由上述實驗結果可看出鐵氟龍濾紙相較於鋁箔，除了可有效防止微粒彈跳外，對微粒負荷的效果也相當不錯，在 3.18 mg 的細微粒及 1.78 mg 的奈米微粒負荷量下，衝擊器的分徑能力均無太大改變。

對於國內未來奈米微粒採樣技術發展部分，由於奈米微粒質量極低，以目前現有採樣器所採集的樣本所分析之結果誤差較大，建議可發展出高流量的奈米微粒採樣器，以提高奈米微粒樣本的質量，以利後續的質量及化學成分等分析。此外，國內目前的奈米微粒採樣均以環境定點採樣為主，尚未有個人奈米微粒暴露評估，因此也建議國內學者在未來可著重於作業場所個人奈米微粒的採樣，以提供相關的個人奈米微粒暴露數據，並依照這些數據制定相關的暴露標準，以保障勞工的健康。

四、奈米微粒的採樣及分析方法-國際文獻回顧

車輛排放為工業化國家及都市環境的主要空氣汙染源(Health Effects Institute, 2010)，其中在這些車輛排放源中的汙染物又以 NO_x、CO、VOCs 及 $PM_{2.5}$ 為主(MOE, 2008)。為了針對這些交通排放源汙染物濃度隨空間的變化作進一步的探討，MacAdam et al. (2011)於 2009 年 6 月 17 日至 8 月 5 日這段期間內，在加拿大的柏林頓市內距離一條主要道路以兩部可攜型的空氣採樣器(airpointer, recordum Messtechnik GmbH)量測路邊的 SO_2、O_3、CO、NO、NO_2、NO_x 及 $PM_{2.5}$ 濃度。為了探討各個汙染物的濃度隨空間變化的關係，該研究將兩部採樣器在三種不同的採樣方案下分別進行採樣，分別為 a. 兩部採樣器均放置在平地，距離主要道路分別為 30 及 60 公尺，採樣時間為 14 天。b. 兩部採樣器均放置在平地，距離主要道路分別為 30 及 10 公尺，採樣時間為 14 天。c. 一

部採樣器放置平地且距主要道路 30 公尺，另一部則放置在距平地 9 公尺的高度且距主要道路 10 公尺的位置，採樣時間為 16 天。其中放置於平地的採樣器，進口高度約為 2.5 公尺。

結果顯示 SO_2、O_3 及 CO 三種汙染物的濃度並不會隨著距地面高度增加或是和道路距離增加而降低。$PM_{2.5}$ 濃度的變化則較不明顯，其在平地且距離道路 10 及 60 公尺和距平地 9 公尺且距道路 10 公尺所測得的濃度分別為在平地且距離道路 30 公尺所測得濃度的 83 %、45 %及 54 %。

NO、NO_2 及 NO_x 三種汙染物濃度則有較明顯隨著和道路距離增加而降低的趨勢，在距道路 10 及 30 公尺這段距離之間 NO、NO_2 及 NO_x 分別下降了 44 %、3 %及 19 %，其中僅 NO 有較明顯的下降。而在距道路 30 及 60 公尺這段距離之間 NO、NO_2 及 NO_x 濃度下降趨勢較為顯著，下降量分別為 70 %、20 %及 32 %。針對各污染物濃度距地面高度影響的結果則顯示在距平地 9 公尺高且距道路 10 公尺所測得的 NO、NO_2 及 NO_x 濃度和在平地且距道路 30 公尺的濃度相近。而在距平地 9 公尺高且距道路 10 公尺所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度則明顯較在平地且距道路 30 公尺的濃度高出 37 %，根據此結果該研究也指出靠近路邊的 $PM_{2.5}$ 暴露量不會因為隨著垂直距離的升高而降低。

五、小結

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 μm)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 PM_{10} 的比例非常低。
3. 就粒狀汙染物去除效率而言，一般的溼式洗滌塔僅可達到約 60 至 80 % 之間，若要將去除效率提升至 95 %以上，勢必要採用靜電集塵器。
4. 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。
5. 旋轉的衝擊板不只可使微粒分布均勻，也可減緩固體微粒彈跳的情形。
6. 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 d_{pa50} 為 100 nm 的衝擊器上的彈跳。
7. 塗敷矽油且孔隙大小為 10 μm 的鐵氟龍濾紙除了可有效地防止微粒彈跳外，對微粒負荷的效果也相當好。
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。

4.1.10 水環境及其他介質中奈米物質的檢測方法

隨著越來越多的工程奈米微粒(engineered nanoparticles, ENPs)導入商業產品，不可避免的是奈米物質也會進入環境中。目前對於奈米物質的環境多樣性已有許多了解，但在環境中 ENPs 的特性量測方法仍存在著許多未知的問題，如含碳奈米微粒的富勒烯具

有二元性的物理化學特性，初始時在水中可因自組裝而聚集成為大顆且具疏水性的微粒，之後聚集的富勒烯微粒會和自然環境中水分子及其他化學成分接觸產生負的表面電荷而具有親水性，分析方法必需要考慮此特性變化過程，能分辨出環境介質中不同種類的分子組成(如自 C_{70} 分離出 C_{60},自 $C_{60}O$ 分離出 C_{60})。

本章根據最新的文獻，整理現階段從水中(Weinber et al., 2011)及複雜介質(Isaacson et al., 2009)中萃取奈米物質、分離及檢測方法。相關技術如圖 4.1.10.1，首先環境中的奈米物質先經過前處理與樣品製備，接著將樣品萃取、分離或依不同粒徑大小作篩選，粒徑篩選方法包括液-液相與固相萃取(liquid-liquid and Solid-phase extraction)、大小排斥層析法(size-exclusion chromatography, SEC)、高效液相層析儀(high-performance liquid chromatography, HPLC)、毛細管電泳(capillary electrophoresis, CE)、水力層析儀(hydrodynamic chromatography, HDC)和場流分離技術(feld-flow fractionation, FFF)等；分離後的奈米微粒再透過檢測方法做特性量測，含粒徑、影像、與化學組成分析，如用於富勒烯分析的液相層析紫外線偵測儀(Liquid chromatography with ultraviolet, LC-UV)、液相層析質譜儀(Liquid chromatography-mass spectroscopy, LC-MS)等，用於無機元素的感應耦合電漿質譜(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectrometry, XPS)、X 射線繞射 (X-ray diffraction, XRD)等。

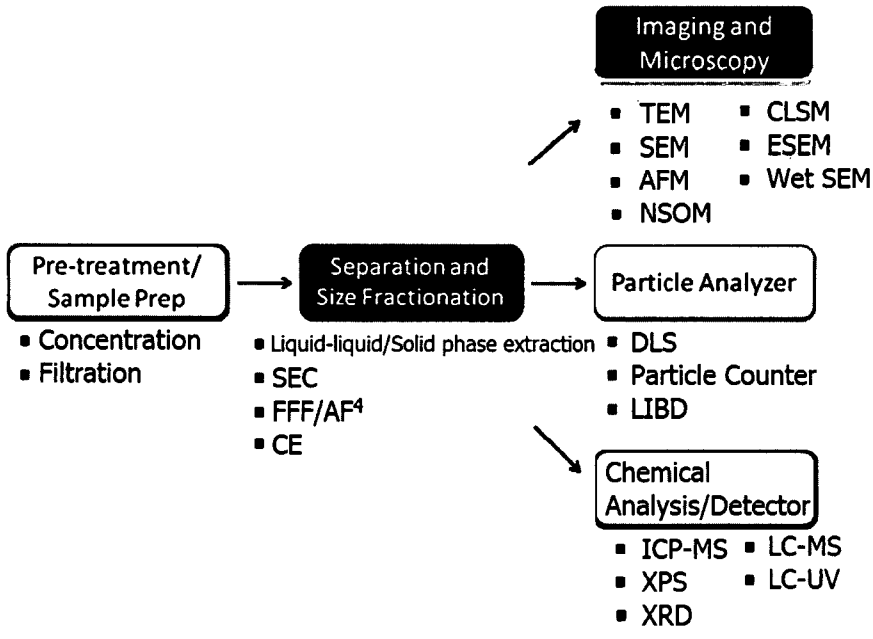


圖 4.1.10.1 環境介質 ENPs 與特性量測步驟及檢測方法 (Weinber et al., 2011; Isaacson et al., 2009)。

一、自來水及娛樂用水中奈米微粒的檢測方法

自來水和娛樂用水中 ENPs 的超微量分析需使用高倍率的前濃縮裝置，以符合檢測器的敏感性極限的需求。層析技術成功應用於奈米微粒(nanopsrticles, NP)的粒徑篩選分離，包括大小排斥層析法(size-exclusion chromatography, SEC)、高效液相層析儀(high-performance liquid chromatography, HPLC)、毛細管電泳(capillary electrophoresis,

CE)、水力層析儀(hydrodynamic chromatography, HDC)和場流分離技術(feld-flow fractionation, FFF)。上述方法敏感度高且為非破壞性，可和其他技術結合以進行樣品後續的特性量測與分析。

樣品的製備與前處理過程

奈米微粒在水中極不穩定，與其他成分基質接觸時會有團聚或被包覆。因此，樣品採集和隨後分析的準備可能是 ENP 特性量測和量化不確定性與偏差的主要來源。如文獻曾記載在甲醇萃取液中的 C_{60} 富勒烯，在接觸 4 小時後完全吸附於玻璃器皿上的問題。

在製備含有金屬 ENPs 的樣品，與金屬 NP 結合的有機配體可能會阻止金屬在感應耦合電漿(inductively coupled plasma, ICP)的霧化。傳統的方法使用濃酸消化含有金屬的溶液，鉻酸或硝酸用於 ICP 分析前的金屬 ENP 溶液製備。由於處理效果佳導致 ENPs 在飲用水中的預期含量低，因此要特別注意其他低濃度的污染物，因為這些污染物會影響分析物的特性鑑定和檢測極限(limits of detection, LODs)。重要的樣品採集和保存技術，包括樣品收集容器、類型、確保樣品穩定性直到萃取完成的化學保存劑品質，化學品的純度和萃取樣品所使用的材料。

如前所述，ENPs 在目標基質中預期的含量低是現行前濃縮和檢測方法的挑戰(這些方法通常用於廣泛範圍的飲用水中其他新興污染物)，建議或可使用超速離心或奈米離心達成前濃縮的目的。離心技術已用於分離不同階段的水處理過程中不同粒徑大小的 NP (Kaegi et al., 2008)。水樣本經沉澱後，取每一前步驟的上層液以 330 g 至 120000g 逐步作離心，可分離出 9000 nm、750 nm、180 nm 和 12 nm 等不同大小的奈米微粒，每個離心管內可以放置裝有銅網的隔片，作奈米微粒取樣及電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)的觀察或利用隔片上的雲母片取樣及原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)的觀察。也有學者使用加速度高達 10^6 g 的超速離心達到類似的目的。學者以超速離心方法分離飲用水處理過程中的纖維多醣奈米微粒(約 50 nm 高)和球形黑點(5-10 nm 高)，並利用原子力顯微鏡做特性量測(Kaegi et al., 2008)。以 TEM 分析相同的萃取水樣發現結果與 AFM 相同，元素分析結果進一步找到了土壤、氧化鐵和二氧化矽等成分，部分 TEM 影像的分析得到了濃度為 10^7 NPs/mL 的 NP 的粒徑分佈(Kaegi et al., 2008)。

使用逐步的膜過濾、超過濾和奈米過濾製備樣品時的挑戰是，部分奈米微粒可能會在膜上或接近膜的地方因結晶、濃縮、極化、壓實或表面的交互作用產生沉澱或混凝，使這些奈米微粒在粒徑較大的膠體或懸浮物的膜過濾過程一起自樣品中被去除(Alayemieka et al., 2006)。學者已使用樣品可再循環的電輔助掃流過濾和超過濾方法，製備原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)和掃描電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)觀察用的 NP 樣本，NP 的狀態改變較小(Doucet et al., 2004)。然而量測奈米微粒在水中的總濃度必須考慮溶解和懸浮形式的微粒，無法只考慮微粒態。

依每種類型奈米微粒的總數(例如所有奈米金微粒的總數，包括單一、團聚或包覆形式)或獨立群體的 NP 總數的資訊需求，樣品前處理的設計會不同。例如將所有形式

的 ENPs 轉換成單一微粒時，可使用酸分解或更侵入式的技術(如微波輔助分解，自動壓力溫度控制溶劑萃取，或電子束照射)來達成。

1. 液-液相與固相萃取 (Liquid-liquid and Solid-phase extraction)

利用去穩定劑 $Mg(ClO_4)_2$ 及使用甲苯的液-液相萃取自然水樣中的奈米物質，學者已成功的檢測出低 μg/L 的 C_{60} 和 C_{70} 富勒烯，使用的分析儀器為多孔球形矽膠製成丙酯官能基固定相的高效液相層析儀(high-performance liquid chromatography, HPLC)搭配紫外線檢測器，此方法並不會受到共同萃取出的天然有機物質(natural organic matter, NOM)的影響(Bouchard et al., 2008)。學者以固相萃取水中的合成 C_{60} 富勒烯團粒，並用液相層析質譜儀(mass spectrometric, LC-MS)分析可檢測到約低至 300 ng/L 的濃度(Chen et al., 2008)。學者發現天然水域中存在的有機碳可能會影響溶解相和微粒相富勒烯的相對分佈(Isaacson et al., 2009)，主要是因腐殖酸和富裡酸增加了富勒烯的溶解度而褐藻鹽可覆蓋及和沈積富勒烯。

2. 大小排斥層析法 (Size-exclusion chromatography)

大小排斥層析法是用於分離奈米微粒一個常用層析方法，其層析原理是利用交聯之填充物(例如：葡萄聚醣)，當中填充具有微小的孔隙，小分子可進入其中，大分子無法進入，因此大分子在管柱中流動的路徑較短，達成分子大小分離之效果(如圖 4.1.10.2)。此方法也常與其他檢測方法結合[如伏安法(voltammetry)、多角度雷射光散射(multi-angle laser light scattering, MALLS)、感應耦合電漿質譜(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)與動態光散射(dynamic light scattering, DLS)]等結會以用於奈米微粒的進一步的特性量測(Pe´rez et al., 2009)。這個方法已用於奈米金 (Song et al., 2004)，量子點(Krueger et al., 2005)和單壁奈米碳管(Ziegler et al., 2005) 的特性量測。然而大多數 ENPs 在水中呈現多分散性(多粒徑)，在使用大小排斥層析法時須特別注意。

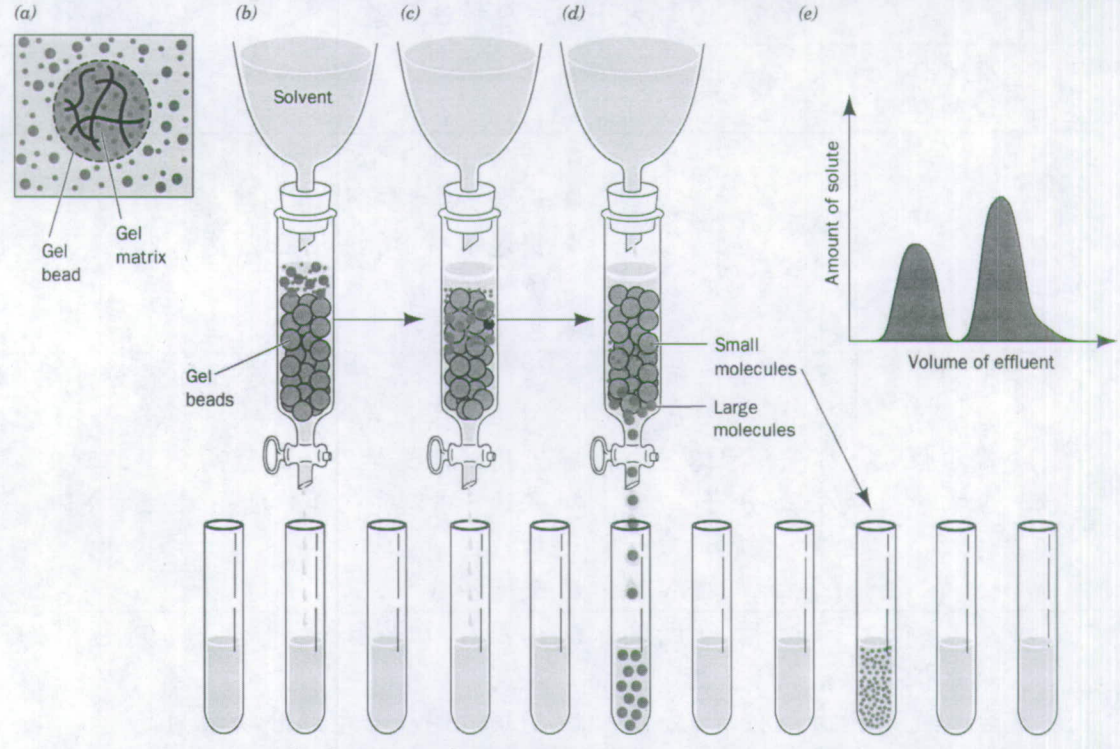


圖 4.1.10.2 大小排斥層析法示意圖(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站)。

大小排斥層析法分離水中微粒的有效性取決於固定相孔徑的選定以排斥直徑超過孔徑定義的奈米微粒。在奈米金微粒特性量測的應用中，400 nm 孔徑的 SEC 層析柱用於分離粒徑在 10-80 nm 範圍的 NP，粒徑大小與停留時間相關 (Liu et al., 2007)。然而隨著金和其他惰性金屬 ENP 的工業應用變得更多樣和廣泛，它們常以更多官能化形式存在，官能化配體藉由靜電排斥或空間障礙而使這些微粒呈穩定狀態(Ju-Nam et al., 2008)，或修飾狀態形式存在。這表示僅注意未修飾的金屬 ENPs 的量測時很可能錯失(無法測出)真實水體中大部份的修飾物質。SEC 已進一步發展成適用於修飾型金奈米微粒的技術，例如多孔的疏水性微凝膠管柱的循環型 SEC 可作高解析度分析(±0.6 nm)和分離低於 3 nm 不同粒徑大小的烷基硫醇穩定型金奈米微粒(Al-Somali et al., 2004)。水溶性金 ENPs(例如檸檬酸穩定型)的測量需要在流動相中添加陰離子介面活性劑，以防止分析物的吸附和混凝(Liuet al., 2009)。

SEC 應用於水體基質的分析時需要經過前處理步驟以防止層析柱孔洞的堵塞，但層析過程需符合收集物質用於後續特性量測的需求。使用非多孔小球層析柱以流動速度和梯度分離微粒的水力層析管柱(hydrodynamic chromatography, HDC)可改進 SEC 的分離性能。現今的層析柱可以分辨的粒徑範圍約在 5-1200 nm，並與密度無關，有量測單一和團聚微粒特性的能力。在分析不同物質時可利用不同類型的大小排斥層析柱來達到較好的分離效果，像是親水性或是聚苯烯聚合物皆有各自適合的分析物質，如表 4.1.10.1。

表 4.1.10.1 大小排斥層析柱類型。

分析柱類型	層析柱內填料種類	分析樣品類型	特徵
H 型	苯乙烯類聚合物	溶於有機溶劑的合成高分子	● 一般分析，低吸附 ● 適合於各種有機溶劑體系 ● 快速、省溶劑、分離度高、低吸附(半微量 SEC 分析柱) ● 校正曲線的線性優異
Alpha, SuperAW 型	親水性聚合物	溶於極性有機溶劑的合成高分子、水溶性合成高分子、多醣、生物高分子(蛋白質、DNA)	● 適用於水溶性及油溶性的高分子的測定，吸附模式 ● 適用於水溶性及油溶性高分子的測定 ● 快速、省溶劑、分離度高(半微量 SEC 分析柱) ● 吸附模式
PW 型	親水性聚合物	水溶性合成高分子、多醣、生物高分子(蛋白質、DNA)	● 適用於親水性合成高分子的測定、分離度高 ● 適用於陽離子型聚合物的測定
SW 型	矽膠	生物高分子(蛋白質、DNA)	● 最適合親水性高的蛋白質分離 ● 分離度高、省溶劑(半微 SEC 分析)

先前關於HDC與ICP-MS結合的一些定性研究證實該技術的有效性，不僅能量測添加在污泥樣品上層液中的奈米銀微粒粒徑分佈，同時可使用線上層析技術分離一個ENPs的混合物，提供有效的分析物前濃縮與基質去除的方法(Tiede et al., 2009)，雖然信號峰值的解析度低仍是一大挑戰。

3. 場流分離技術 (Field-flow fractionation)

FFF 不需利用固定相分離 ENPs，而是利用施加垂直於細分離明渠通道軸向的外力所產生的水力產生作用，分離通道內有可以加入樣品的載流流體 (Shiundu et al., 2003)，如圖 4.1.10.3。根據物理特性的不同，NPs 以不同的速率朝渠道內壁偏移累積，沖提至界面檢測器取決於此不同的速率。

此方法廣泛地應用在分析 ENPs (如金屬、金屬氧化物、二氧化矽和炭黑)，以及土壤懸浮液和淡水與海洋水樣品中的膠體 (Baalousha et al., 2007)，樣品的複雜性低同時可提供不同尺寸大小材料的資訊。FFF 可分離奈米微粒並進一步結合各種檢測方法做特性量測，先前使用 FFF 做水中 NP 粒徑特性量測的研究顯示，粒徑分佈與傳統的檢測技術的結果吻合良好，儘管有些材料(如非官能化奈米金)顯示強烈的團聚現象。此技術導入載流流體的樣品體積很低只有 20 μL，因自來水和娛樂用水裡的濃度可能會非常低，此技術分徑後的 NPs 含量相當低因此樣品需要做前濃縮處理。

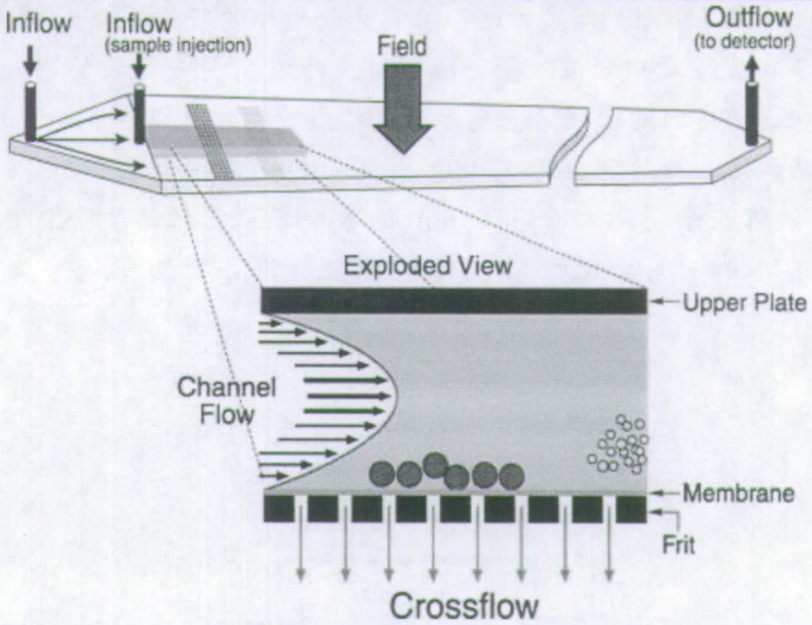


圖 4.1.10.3 場流分離技術示意圖(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站)。

非對稱流 FFF(AF^4) 為一特別的 FFF NP 分離技術，解析度高，適用於大粒徑範圍，且可與其他分析檢測器作離線結合。因為 AF^4 為一種膜過濾裝置，它可在渠道上前濃縮顆粒樣品。當樣品引入 AF^4 渠道後以逆流樣品濃縮方式聚焦，50 mL 的樣品可濃縮 50-1400 倍(Al-Ammar et al., 2001)顯著的改善信號反應。和所有應用在水溶液中分離 ENPs 的技術一樣，在過程中保持 NP 特性的完整及不會變化十分重要。因此載流液體的選擇時，必須排除會產生交互作用改變 NP 特性的流體。例如，帶負電荷的金奈米微粒需要使用添加陰離子介面活性劑的載體液體，但濃度不能高到影響檢測性能(Sermsri et al., 2010)。在大多數情況下，載流液體和其流量大小與 ICP- MS 連結時相容，因而 AF^4 是一個量測和量化水中金屬 ENPs 特性有潛力的線上方法。

4. 毛細管電泳 (Capillary electrophoresis)

毛細管電泳是指帶電荷物質在電場中，受正、負電吸引或排斥所引起的遷移運動，利用這種速差運動而達成的分離方式(如圖 4.1.10.4)，特別適合用於分離可溶於水 ENPs 與帶電 ENPs 的混合液，這是由於電泳移動性與 NP 周圍的電雙層變形程度相關，為 NP 界達電位的函數。由於界達電位受 NP 表面電荷影響，在流動相緩衝液中添加修飾溶劑可以改變 NP 往電極的遷移率(Liuet al., 2009)。市面上低樣品體積的 CE 系統的限制為缺乏敏感性高的檢測器(例如利用分光光度吸收的儀器)。學者已研究出反向電極、極性堆積方法作為前濃縮技術以提高奈米金及 NP/金/銀核/殼狀 NP 的檢測敏感度 (Lin et al., 2007)。

Surugau et al. (2009)回顧用於不同 ENPs 的 CE 方法，這些方法顯示當考慮到微粒和毛細管表面之間的相互作用時，電泳遷移率和 NP 直徑之間有一致的相關。毛細管表面的修飾和抑制緩衝液 pH 值可用於防止毛細血管表面的 NP 的附著阻塞現象。常見的方法是毛細管電泳與紫外線/可見光吸收或螢光光譜儀的結合。學者利用雷射誘發螢光檢

測的 CE 系統已成功檢測到微米尺寸的微粒與生物鍵結的硒化鎘/硫化鋅(CdSe/ZnS)，驗證了此技術的多功能性及相容性。螢光檢測較紫外線/可見光吸收的選擇性強，但非螢光微粒需要先經過前處理的過程。螢光光譜也已用於探討單壁納米碳管的結構；CE 和紫外吸收檢測已應用在微粒直徑為 57-992 nm 範圍內的 NP 粒徑分析；CE 與光散射檢測結合也用於分離並檢測到大於 110 nm 的單一聚苯乙烯微粒 NP (Surugau et al., 2009)。雖然這些 NPs 尺寸都比較大，但這些研究也說明了 CE 分離後的線上檢測可能性是可行的。

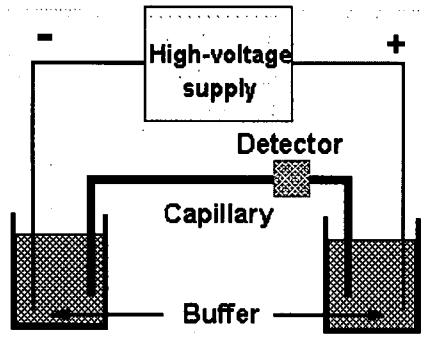


圖 4.1.10.4 毛細管電泳示意圖(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站)。

水中奈米物質的特性量測方法

在水體樣本中傳統污染物的成熟定量和定性分析技術(例如農藥或有毒的金屬離子如 Pb^{2+})已直接應用於分析含 ENPs 的樣品。Englert et al. (2007)和 Wiesner et al. (2009)回顧這些技術，如元素分析技術[如 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectrometry, XPS)、能量分散光譜(energy-dispersive (X-ray) spectroscopy, EDS)、紅外線光譜(infrared spectroscopy)和感應耦合電漿質譜(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)]可提供目標 ENPs 化學組成的資訊，而原子光譜儀、紫外線/可見光光譜和電化學可提供更多利用校正標準比較而得的量化資訊。

水樣品的特性量測合理的下一步是結合定量分析技術與高解析率顯微鏡的特性量測，特別的是電子顯微鏡已可從普通溶液到植物和動物樣品中非常有效地觀察特定的 NPs (Wild et al., 2009)，但潛在的問題是一個樣品使用數個影像分析的結果不一定能代表準確的 NP 成分或分佈。

結合分析儀器與顯微鏡技術可間接提供ENPs的檢測方法，有些方法僅能確認樣品中NPs的存在，而其它的技術以NPs的成分分析為主，分析成分的方法通常需要破壞的樣品才能導入至儀器內。

1. 顯微鏡技術 (Microscopy techniques)

近場掃描光學顯微鏡(near-field scanning optical microscopy, NSOM)有 50-100 nm 的空間解析度，並有可能造成 NP 團聚的影像(Tiede et al., 2008)。利用共軛焦雷射掃描顯微鏡(confocal laser scanning microscopy, CLSM)做膠體以及厚的螢光樣本的特性量測，

解析度可達 200 nm，因此 CLSM 可與螢光相關光譜儀結合可用於檢測更複雜的系統(Tiede et al., 2008)。

電子和掃描探針顯微技術(例如 TEM、SEM 和 AFM)的奈米尺度解析度高，最適合觀察 NPs 的特徵。利用 TEM、SEM 和 AFM 與這些技術的不同變化，不僅可看見 NPs 的影像，也可清楚看到 NPs 的形狀、粒徑大小、結構、團聚和吸附等物理特徵(Tiede et al., 2008; Mavrocordatos et al., 2004)。在不同介質如環境空氣、控制的環境，甚至在液態條件下都可以用同一個 AFM 量測不同粒徑大小範圍的 NP 特徵(Tiede et al., 2008)。

當分析技術與電子顯微技術相結合成分析電子顯微鏡(AEM)時，可獲得額外 NPs 元素的資訊，電子能量損失光譜和能量分散光譜(energy-dispersive (X-ray) spectroscopy, EDS)可結合 TEM 來產生此效果(Tiede et al., 2008)。選區電子繞射(selected area electron diffraction, SAED)結合 TEM 可描述 NPs 晶體結構的特性(Mavrocordatos et al., 2004)，SAED 的優點是，它可分析幾百奈米的範圍，而 X 射線繞射(X-ray diffraction, XRD)的要求則為幾厘米。

歐傑電子能譜儀(Auger electron spectroscopy)是高表面敏感度的技術，它已結合 SEM 用於化學組成分析(Burleson et al., 2004)。傳統的電子顯微鏡需要真空條件，因此有環境應用的限制，脫水和其他樣品製備的方法可能導致樣品變性。

要分析的樣品是否處於自然狀態是相當重要的，利用環境掃描電子顯微鏡(ESEM)可量測NP的特性，此儀器包含可在高壓下操作的檢測器和具有獨立分析的樣品室。濕式掃描電子顯微鏡(wet scanning electron microscopy, Wet SEM)為一種ESEM的替代技術，它利用專利的密封膠囊樣品夾持器，可固定液體或潮溼狀態固體樣品，並以接近原始樣品狀態下成像。Wet SEM與能量分散光譜(energy-dispersive (X-ray) spectroscopy, EDS)結合時可用於半定量及定量的分析(Tiede et al., 2008)。

表 4.1.10.2 為各種水中奈米顯微檢測技術方法與限制之整理。TEM、SEM 以及 AFM 為最常使用的技術，其中 SEM 和 AFM 可提供樣品 3D 影像；TEM 已成功用於鑑別底泥中的富勒烯及奈米碳管；近場掃描式光學顯微鏡(NSOM) 解析度介於 50~100 nm，適用於拍攝奈米微粒聚集體；共軛焦雷射掃描顯微鏡(CLSM)可檢測螢光樣品及分析膠體特徵，並可用於拍攝較厚樣品(Farré et al., 2009)，近來也已發展出可在液態或潮溼樣品下進行觀測的 Wet SEM。ESEM 需操作於低壓下(max. 10–50 torr)，相較於 SEM，ESEM 可在樣品(NPs)處於最自然的狀態下進行觀測(Farré et al., 2009)。

表 4.1.10.2 各種顯微鏡技術的整理 (Farré et al., 2009)。

名稱	英文全名	適用範疇	概述
近場掃描式光學顯微鏡 (NSOM)	Near-field Scanning Optical Microscopy	解析度介於 50~100 nm	適用於拍攝奈米微粒聚集體
共焦雷射掃描	Confocal Laser Scanning	可檢測螢光	適用於拍攝較厚樣品

顯微鏡(CLSM)	Microscopy	樣品及膠體	
穿透式電子顯微鏡(TEM)	Transmission Electron Microscopy	常使用 1~1000 nm	已成功用於鑑別底泥中的富勒烯及奈米碳管
掃描式電子顯微鏡(SEM)	Scanning Electron Microscopy	常使用 1~1000 nm	可提供 3D 影像
原子力顯微鏡(AFM)	Atomic Force Microscopy	常使用 1~1000 nm	可提供 3D 影像
環境掃描式電子顯微鏡(ESEM)	Evironmental scanning electron microscopy	1~1000 nm	可拍攝溼式無塗層或接近自然狀態下的樣品
濕式掃描電子顯微鏡(Wet SEM)	Wet scanning electron microscopy	1~1000 nm	可用於拍攝液體或溼式固體樣品

2. 散射和光譜技術 (Scattering and spectroscopic techniques)

電磁輻射(例如光)和 NPs 之間的交互作用所造成的現象，以電磁波、光子或電子束的性質可描述 NPs 的特性。能量來源的波向量根據 NP 的結構、粒徑和形狀而作修正，而未改變頻率，並藉由 X 射線、電子或中子繞射及散射技術來量測。

動態光散射(dynamic light scattering, DLS)經常用於現址的團聚微粒粒徑大小和物理特性量測。DLS 和其他光學技術(例如，紫外線-可見光分光度計或多角度雷射光散射(multi-angle laser light scattering, MALLS)可結合和 FFF 與 FlFFF 來做更複雜的粒徑範圍特性量測。小角度 X 射線散射儀用於研究在固體和流體內的 NPs 結構，ENPs 可為單分散或多分散分佈(Tiede et al., 2008)。

雷射誘導擊穿檢測(Laser-induced breakdown detection, LIBD)是一種比較新穎且高度敏感的檢測方法，可作液體中 NPs 濃度和數量加權平均直徑的非侵入性測定，如圖 4.1.10.5 (Wagner et al., 2005)。LIBD 可量測處理過的飲用水中經超離心分離的 NPs，處理過的飲用水在消毒前的平均 NP 直徑為 15-20 nm，數目濃度則為 10^8/mL，與超過濾後收集的 NP 數目濃度相近而奈米微粒的直徑則略小。若與其他檢測方法相比，LIBD 的偵測極限低了好幾個數量級，可檢測小到 10 nm 的奈米微粒。近來 LIBD 應用在飲用水處理廠的不同過程的水質線上量測，利用能量曲線來計算奈米微粒的粒徑與 10^7/ mL 下的數目濃度。圖 4.1.10.6 為 LIBD 與 TEM 所量測的平均數目濃度與平均粒徑的比較(Kaegi et al., 2008)。

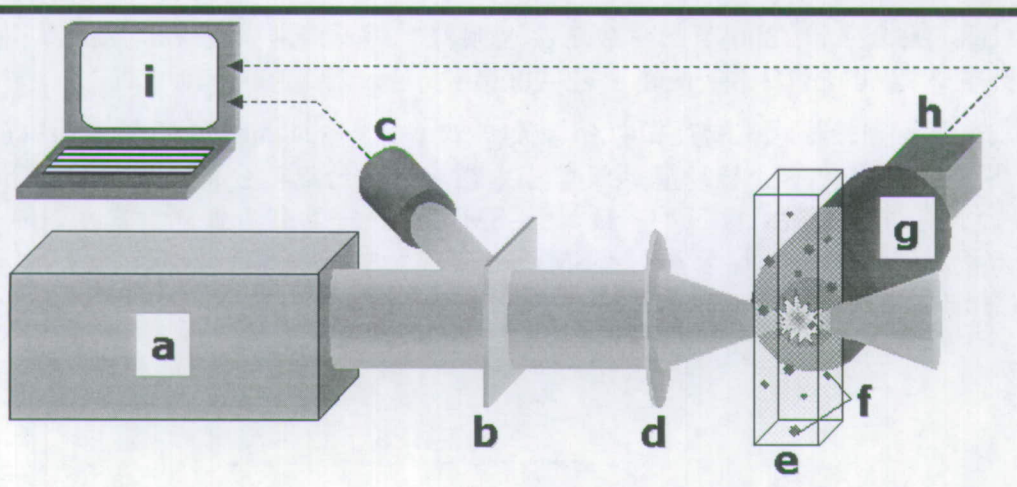


圖 4.1.10.5 雷射誘導擊穿檢測示意圖：(a)雷射；(b)分光鏡；(c)能量偵測器；(d)透鏡；(e)玻璃管；(f)膠體；(g)顯微鏡；(h)攝影機；(i)電腦 (Wagner et al., 2005)。

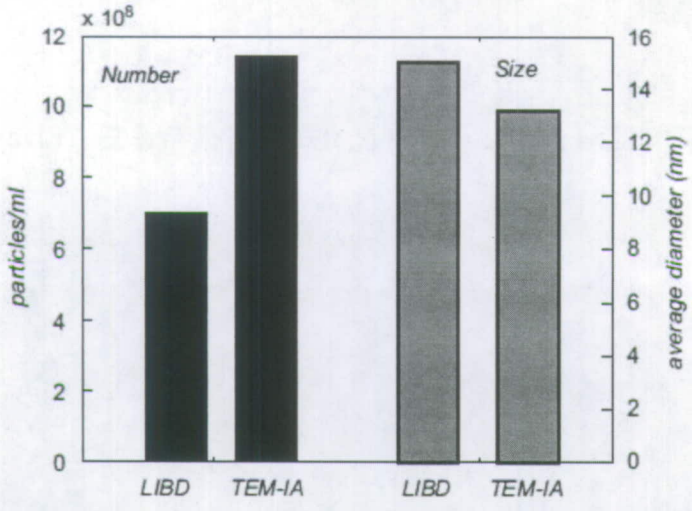


圖 4.1.10.6 LIBD 與 TEM 所量測的平均數目濃度與平均粒徑的比較 (Kaegi et al., 2008)。

然而隨後利用活性碳過濾過程沖洗出較大的 NPs(~70 nm)，可能是由活性碳洗出來的，最後的超過濾步驟減低 NP 的粒徑至 10 nm，但處理過的飲用水仍有 4×10^7 /mL 的數目濃度(Latkoczy et al., 2010)。這些結果證實先前的研究，其經過臭氧和活性炭過濾後的水顯示，NP 數目濃度從每毫升 4×10^7 NPs 增加至 10^8 NPs (Bundschuh et al., 2001)。最後階段的超過濾留下約每毫升 5×10^7 NPs 的濃度，直徑則為 11 ± 4 nm。雖然 NPs 的種類未知，但此項發現已指出需要發展更好的方法以鑑別不同處理飲用水程序產生的 ENPs 數量和種類。目前流動式 LIBD 已發展成為現場和線上量測水膠體和 NPs 懸浮液的方法(Latkoczy et al., 2010)。

可見光分光光度計利用貴重金屬奈米材料產生的表面電漿共振(surface-plasmon resonance, SPR)的現像，以分析 NP 粒徑分佈和團聚狀態(Amendola et al., 2009)。X 射線能譜包括 XPS、X 射線螢光檢測、X 射線吸收和 X 射線繞射技術(X-ray diffraction, XRD)。XPS 為 NPs 表面和塗層特徵的檢測方法，而 XRD 則可顯示 NPs 的晶體結構或

元素組成(K. Tiede et al., 2008)。同步加速器 X 射線光譜可辨別碳基奈米微粒的不同官能基，分辨率小於 50 nm (Haberstroth et al., 2006)。

電氣噴灑結合掃描式電動度微粒分析儀(electrospray scanning mobility particle sizer, ES-SMPS)已用於量測不含鹽雜質的液體樣本內AgNPs的粒徑分佈，解析度為2.0± 0.2 nm。NP粒徑分佈量測結果與TEM一致。ES-SMPS的原理為利用電氣噴霧在毛細管尖端產生奈米氣膠微粒，經乾燥管後利用SMPS量測微粒粒徑分佈，如圖4.1.10.7所示。圖4.1.10.8為pH值為3與1的硝酸水溶液中的銀NPs TEM影像(左圖)與ES-SMPS粒徑分佈量測結果的比較(Elzey et al., 2010)。

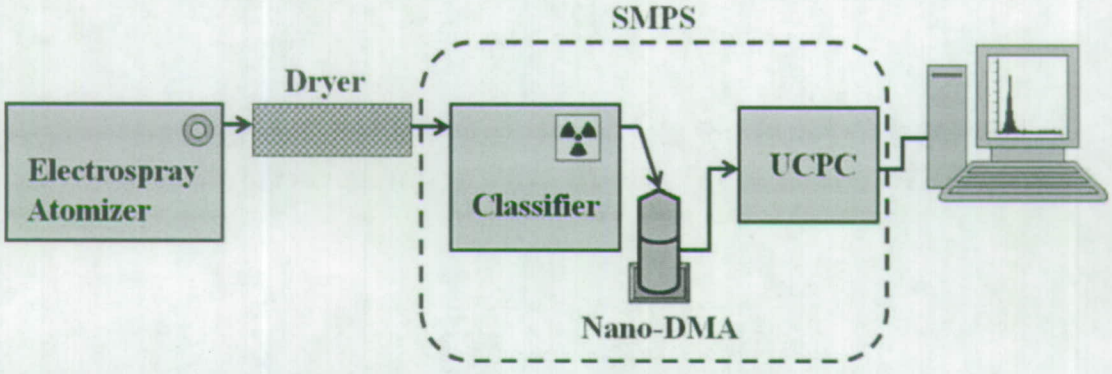


圖 4.1.10.7 電氣噴灑結合掃描式電動度微粒分析儀示意圖 (Elzey et al., 2010)。

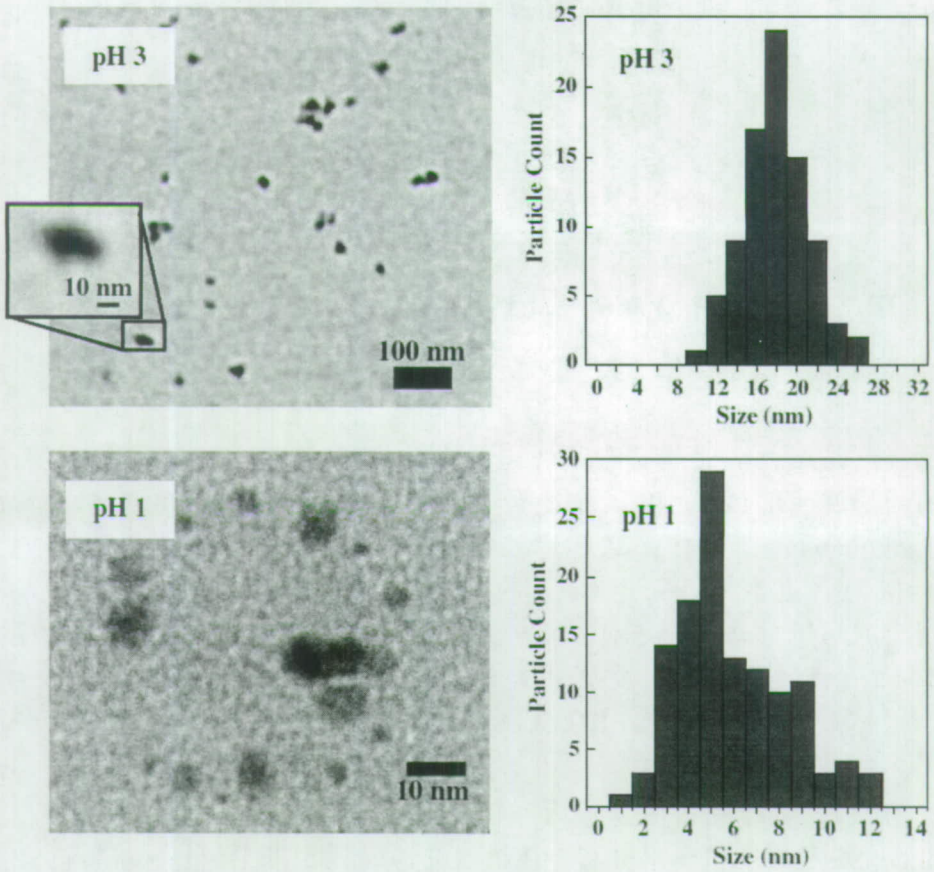


圖 4.1.10.8 pH 值為 3 與 1 的硝酸水溶液中的銀 NPs TEM 影像(左圖)與 ES-SMPS 粒徑分佈量測結果的比較(Elzey et al., 2010)。

表面化學分析一直是 ENPs 特性研究的重點。詳細的表面特性量測已由 XRD 或高解析度成像技術(如 TEM)與表面分析方法(如 XPS)結合達成。XPS 可用來研究 NPs 的表面化學性質，TEM 可用於識別形態的改變，XRD 可將 NPs 所生成的氧化物以時間的函數顯示。這個結合的方法可以檢測與分析奈米微粒表面塗層，或生物感應器上所吸附的分子特性(Weinber et al., 2011)。

二、其他複雜介質中奈米物質的檢測方法

Isaacson et al. (2009)提出從複雜介質(如地質、生物及水介質)中富勒烯的定量方法，如表4.1.10.3所示，含萃取、分離及偵測方法，回收率和方法偵測極限。在萃取方面Heymann et al. (1996)及Jehlickaa et al. (2005)使用超音波或甲苯索式萃取沉積物及燃燒衍生的碳煙固體樣本中的富勒烯；Jinno和Kohrikawa, (1998)利用甲苯修飾二氧化碳超臨界流體從碳煙中萃取C_{60}和C_{70}；Santa et al. (1995)在生物基質中用電漿萃取C_{60}；若單獨使用甲苯時因其極性會使生物介值中的水溶性C_{60}萃取效率降低，Xia et al. (1999)提出使用甲苯外加入鹽類，以及自然蒸發乾燥或固相萃取的替代方法。

分離的部分著重在C_{60}的分離，有些利用層析法(Chromatographic)從C_{70}中分離C_{60}。Isaacson et al. (2007)提出分離分子量分布較廣之富勒烯的方法，例如並利用液相層析法及電氣噴灑式離子質譜儀作定量。Moussa et al. (1997)提出分離富勒烯及疏水性表面官能基化富勒烯的條件，其利用甲苯和甲醇極性溶液為移動相，以C_{18}作為管柱中的固定相。

複雜介質中可分辨不同分子形式的富勒烯偵測方法為液相加上紫外線偵測儀(Liquid chromatography with ultraviolet, LC-UV)。另外有許多離子化富勒烯的儀器可搭配質譜儀使用，如雷射脫附游離(laser desorption ionization, LDI)、基質輔助雷射脫附游離(Matrix assisted laser desorption ionization, MALDI)、化學游離(Chemical ionization, CI)、熱脫附游離(Thermal desorption ionization, TDI)、快速原子衝擊(Fast atom bombardment, FAB)、大氣壓化學游離(Atmospheric pressure chemical ionization, APCI)、大氣壓光游離(Atmospheric pressure photoionization, APPI)以及電氣噴霧游離或電灑法(Electrospray ionization, ESI)等。對於游離表面官能化富勒烯已有一些文獻報導，在所有游離方法中以APCI、APPI及ESI搭配液相層析法為常用的富勒烯定量方法。

表4.1.10.3顯示部分介質的方法回收率不佳，Heymann et al. (1996)報告從沉積物添加樣本中萃取C_{60}及C_{70}之回收率±精密度為80±9%；Jehlickaa et al. (2005)報告中地質材料的添加樣本(如石墨、硬瀝青及煤)之回收率在0%至114%之間；Jinno和 Kohrikawa (1998)提出C_{60}及C_{70}在碳煙中的回收率介於10%至162%之間。許多文獻討論在生物基質中使用甲苯萃取富勒烯，但是定量方法很少。Moussa et al. (1997)報告血液、脾臟及肝臟中C_{60}的回收率在90%至104%之間，精密度在0.8%至8%之間；Xia et al. (1999)報告5%血清蛋白中的水穩定C_{60}以甲苯萃取時，回收率在94%至100%之間，精確度±15%。水溶液基質中穩定的C_{60}萃取使用甲苯外加鹽類，或是利用自然蒸乾的萃取方法以及固相萃取等不同方法，Chen et al., (2008)發現此三種方法萃取所得的回收率均較低(小於40%)，然而

Isaacson et al. (2007)單獨使用甲苯作水溶液的萃取其回收率可達110±10%，因此複雜介質中奈米物質的萃取方法仍有研究之必要。

表 4.1.10.3 富勒烯於複雜介質中的定量分析方法 (Isaacson et al., 2009)。

作者	物種	基質	萃取方法	分離/偵測及內標準	回收率±精密度	方法偵測極限(μg/L)
Heymann et al., 1996	C_{60}、C_{70}	沉積物	超音波震盪甲苯索式萃取	LC-UV	80±9%	NR
Jehlickaa, et al., 2005	C_{60}	石墨	索式萃取	LC-UV	6~88±NR%	NR
		碳煙			0	
		不純石墨			0~4.6%	
		石英			0~114%	
Jinno and Kohrikawa, 1998	C_{60}~C_{96}	碳煙	甲苯萃取	LC-UV	10~162±NR%	NR
Santa et al. 1995	水中穩定態C_{60}	電漿	用苯作液-液萃取或用氯仿及甲醇做固相萃取	LC-UV APCI-MS	ND至13% 62±4%	500(LC-UV) 5000(APCI-MS)
Moussa et al. 1997	C_{60}	血液	用苯作液態萃取	LC-UV	90~103±0.8~6%	0.02(偵測極限)
		脾臟			100~104±3~8%	
		肝臟			96~102±2~8%	
Xia et al. 1999	水中穩定態C_{60}	皮膚滲透介質	使用甲苯及鹽類作液-液萃取	LC-UV	94~100±15%	0.34(BSA) 0.68(電漿)
Isaacson et al., 2007	C_{60}	斑馬魚胚胎	甲苯液態萃取	LC-ESI-MS	90±3%	0.02(偵測) 0.04(量化)
		暴露水溶液			100±10%	
Chen et al., 2008	水中穩定態C_{60}	自來水	自然蒸發	LC-APCI-MS	2~35±0.4~5%	2.78(偵測)
			使用甲苯及鹽類作液-液萃取			
			固相萃取		32~39±3~7%	3.33(偵測)
					32~42±3%	0.3(偵測)
Bouchard and Ma	水中穩定態C_{60}及C_{70}	表面及地上水	使用甲苯及鹽類作液-液萃取	LC-UV	>85±10%	3~6(偵測) 0.8~2(量化)

三、小結

國內學者以研究奈米材料的製備，以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。如國內學者清大化學系凌等人(2010)以Zn同位素標定氧化鋅奈米粒子(ZnO NPs)研究氧化鋅奈米粒子中解離之高濃度鋅離子及相關之鉀/鈣離子於皮膚細胞中的變化，說明氧化鋅奈米粒子的解離行為在皮膚細胞上呈現獨特的局部高毒性效應現象；交大環工所張和陳 (Chang and Chen, 2011)發展無機分子拓印高分子以製備環境荷爾蒙(雙酚A)感測器。以下為本章節的小結:

1. 目前世界上已有先進的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。

2. 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。
3. 粒徑分離的方法有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。
4. 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。

4.1.11 十項主題之知識缺口及執行能量缺口

本團隊已完成十大主題的報告，包括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，並已舉行兩場國內專家座談會，討論各主題的國內研究現況，作成了具體的結論及建議。

主題	知識缺口	執行能量缺口及建議
4.1.1 奈米科技的法規與政策	• 奈米物質的顯著新使用規則(SNUR)： 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。 • 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。 • 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)。 • 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。 • EC 的 ECHA 正編輯 REACH 中及分類標示包裝法中(CLP)的奈米清單。 • 聯合研究中心(JRC)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。 • 歐洲議會(EP)呼籲需要在歐盟法規中導入具有全面性科學基礎的	• 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。 • 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。 • 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。

	奈米物質定義，以統一奈米物質的定義。 • BfR 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)針對 BfR 的聲明持不同意見。 • 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。	
4.1.2 OECD 的指引現況 (2010-2011)	• OECD 有關工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引 • OECD 會員國針對奈米物質的定義(ENV/JM/MONO(2011)12) • OECD 代表性工程奈米物質	• 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。
4.1.3 奈米物質對環境和健康的影響	• 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。 • 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。 • 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。	• 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。
4.1.4 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命	• 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。 • 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。	• 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。 • 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

	• 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。 • 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。	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。 • 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。
4.1.5 奈米物質對水生生物及環境生態的影響	• 奈米物質於自然環境中的行為、宿命及對水生生物的毒性作用機制相當複雜且難以預測。 • 奈米金屬顆粒為奈米材料中使用量相當高的原料。 • 奈米材料於建築工業的應用對生態環境造成的暴露風險及毒性衝擊也受到高度重視。 • 奈米顆粒之生產或使用量及運用生命週期分析等數值模式，可推估奈米顆粒對環境所造成之暴露風險。 • 目前部分奈米材料對水生生物的毒性作用機制已有初步的了解，以奈米銀的毒性作用機制被研究的最為詳盡。 • 奈米生態毒理學的終極目標為建立系統性的策略及方法學以評估奈米科技的發展現況對環境生態的衝擊，期望減少有害性奈米物質的產生，以降低奈米物質對環境安全的不確定性。	• 目前國內外關於奈米物質之環境監測與毒性評估等相關研究相當有限，急需相關的研究團隊及能量進行奈米物質的生態風險評估工作。 • 奈米銀及奈米零價鐵在環境中的流佈、宿命及對環境生態的影響等議題引起高度關切。 • 目前應針對高用量、高風險及高毒性之奈米物質積極開發相關的分析檢測技術及方法學，以用於定性及定量此類奈米顆粒於環境中的流布濃度。 • 奈米顆粒之生產或使用量及運用生命週期分析等數值模式，建議建立良好的資料數據以準確預測奈米顆粒在真實的環境介質中之流布濃度及宿命行為。 • 應著重跨領域的整合型研究，發展適用於奈米材料之高效率生物檢測法、模擬實際的生態環境條件，以了解於生物體內以及族群至生態系等層級的毒性作用機制。
4.1.6 奈米物質在環境中的應用	• 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。 • 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。	• 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。

4.1.7 奈米參考物質	• 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。 • 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。 • 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。	• 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。 • 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。
4.1.8 空氣中奈米微粒的自動監測方法	• 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。 • 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。 • 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。 • 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。	• 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。 • 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。
4.1.9 空氣中奈米微粒的採樣分析技術	• 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 μm)為主。 • 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。 • 粒狀汙染物去除效率，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。 • 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。 • 傳統塗敷矽油的鋁箔無法有效地	• 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。 • 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。

	防止粒徑大於 200 nm 的顆微在 dpa50 為 100 nm 的衝擊器上的彈跳。 • 塗敷矽油且孔隙大小為 10 μm 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。	
4.1.10 水環境及其他介質中奈米物質的檢測方法	• 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。 • 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。 • 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。 • 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。 • 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。	• 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。

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，回顧的部分著重在微粒相關的儀器量測、儀器校正方法、以蒸發/核凝法產生金屬奈米微粒作為呼吸毒性測試之用及奈米物質風險評價。第二部分為 OECD 奈米科技 EHS 議題的回顧，此部分將著重在工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量的標準指引，與世界各國正在討論中的奈米物質定義。

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 100 年 11 月為止，ISO/TC 229 已發表的 19 個標準，研究中的標準、指引及研究群計畫(PG, project group)則尚有 25 個之多，有些 PG 才剛獲得委員會同意開始執行，已發表及發展中的 ISO TC229 標準如下：

ISO/TC229 已發表的標準 (ISO TC229 網站)

1. ISO/TS 10798: 2011
   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 (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDXA)對單壁奈米碳管進行特性分析。
2. 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。
3. 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。
4. 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。
5. 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。
6. 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)
7. 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
8. 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)
9. 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)
10. 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)
11. 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 – 鱟變形細胞溶解物(Limulus amebocyte lysate, LAL)測試。(奈米物質的量測)

12. 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)
13. ISO/TR 13121: 2010
奈米科技 – 奈米物質風險評估的架構。
14. ISO/PRF TS 10868
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。
15. ISO/PRF TS 11308
奈米科技 – 以熱重分析法對單壁奈米碳管進行純度評估。
16. ISO/PRF TS 11888
決定多壁奈米碳管的微觀形狀因子的方法。
17. ISO/DTS 12805
奈米物質 – 規範奈米物質的指引
18. ISO/DTS 13278
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。
19. ISO/PRF TS 80004-7
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/AWI TS 12901-1
奈米科技 – 安全處理及處置人造奈米物質的指引。
2. 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。
3. ISO/NP TR 13329
奈米物質 – 物質安全資料表(MSDS)的準備。
4. 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
5. ISO/AWI TS 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 10797
奈米管 – 以穿透式電子顯微鏡觀察單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)

2. ISO/DTR 10929

   多壁奈米碳管特性的量測方法。

3. ISO/PRF TR 11811

   奈米科技 – 奈米磨擦量測方法的指引。

4. ISO/DTS 11931-1

   奈米科技 – 奈米碳酸鈣 – 第一部分：特性分析及量測方法。

5. ISO/DIS 12025

   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。

6. ISO/DTR 13014

   奈米科技 – 用於毒理學評估的工程奈米物質分析準則。

7. ISO/NP 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。

8. 2ISO/NP TR 16197

   工程奈米物質毒性篩選方法的指引

9. 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。

10. 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

11. IEC/DTS 62622

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

- 奈米物質的命名

1. ISO/DTS 80004-4

   奈米科技 – 辭彙 – 第四部分：奈米結構物質

2. ISO/PRF TS 80004-5

   奈米科技 – 辭彙 – 第五部分：生物/奈米的界面。

3. ISO/AWI TS 80004-6

   奈米科技 – 辭彙 – 第六部分：奈米尺度的量測及儀器。

4. ISO/NP TS 80004-8

   奈米科技 – 辭彙 – 第八部分：奈米製程。

5. ISO/AWI TR 14786

   奈米科技 –奈米物質命名模式的架構

6. 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/NP TS 11931-2

   奈米科技 – 奈米碳酸鈣 – 第二部分: 特定應用領域的規範。

2. ISO/NP TS 11937-2

   奈米科技 – 奈米二氧化鈦 –第二部分: 特定應用領域的規範。

3. 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

一、ISO/WD 27891 氣膠微粒數目濃度- 凝結微粒計數器之校正(此標準尚未正式發表，現為草案階段)

核凝微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)為量測奈米微粒數目濃度最常用之儀器，它利用光散射技術偵測並計數已知體積流量內的微粒數目。此技術和光學微粒計數器(Optical Particle Counter, OPC)類似，兩者的主要差異在於 CPC 多了微粒核凝成長的機制，讓 CPC 可偵測到更小的微粒。原理為讓微粒在通過偵測計數器之前因吸收酒精或水而長大，使得原本因粒徑太小導致散射光線不足的微粒成長至偵測器可測得粒徑。微粒計數的原理與粒子電荷無關，因此可偵測到絕對的微粒數目。CPC 計數的正確性受到很多因素影響，如流量、高濃度的計數損失、極小微粒的核凝效果不佳及微粒由進口到偵測部位的傳輸損失等因素，均會造成量測上的誤差。因此 CPC 需定期進行校正，才能確保量測結果的準確性。

CPC 通常以法拉第杯氣膠靜電計(Faraday-cup aerosol Electrometer, FCAE)作為其校正之參考標準。在許多情況下，校正的主要目的是為了確認 CPC 對極小微粒的偵測極限，而會選擇 FCAE 的原因是因為它對於任何粒徑微粒的偵測效率皆一致。所謂的 CPC 的偵測效率為偵測同一數目的單電荷單徑微粒時，CPC 測出的濃度與參考 FCAE 所偵測出的濃度比值。

ISO/WD 27891 提供了兩種 CPC 的標準校正方法：參考 FCAE (reference FCAE)及參考 CPC (reference CPC)的比對，圖 4.2.1 及圖 4.2.2 分別為兩種方法的實驗設置圖(圖中以灰色字體的設備建議裝設在系統中，但可因實驗目的等需求更改)。若採用前者的比對方法，則還須對作為參考用的 FCAE 進行驗證。上述兩種作為參考驗證用的儀器對於偵測微粒數目濃度、粒徑大小以及微粒組成皆須要有標準的校正認證書，該證書必須出自於以下兩個單位其中之一：

1. 被 ISO/IEC 17025 認可的實驗室，所提供的校正種類以及範圍也需在認可的範圍之內。
2. 由國家量測機構(National Measurement Institute)所提供之相關校正服務。

CPC 與 FCAE 的量測差異主要來自於多重帶電微粒(Multiply-charged particles)以及

校正時 CPC 和參考儀器的進口處的微粒濃度偏差，故 CPC 之校正程序須針對上述影響因素進行評估且須加以修正。

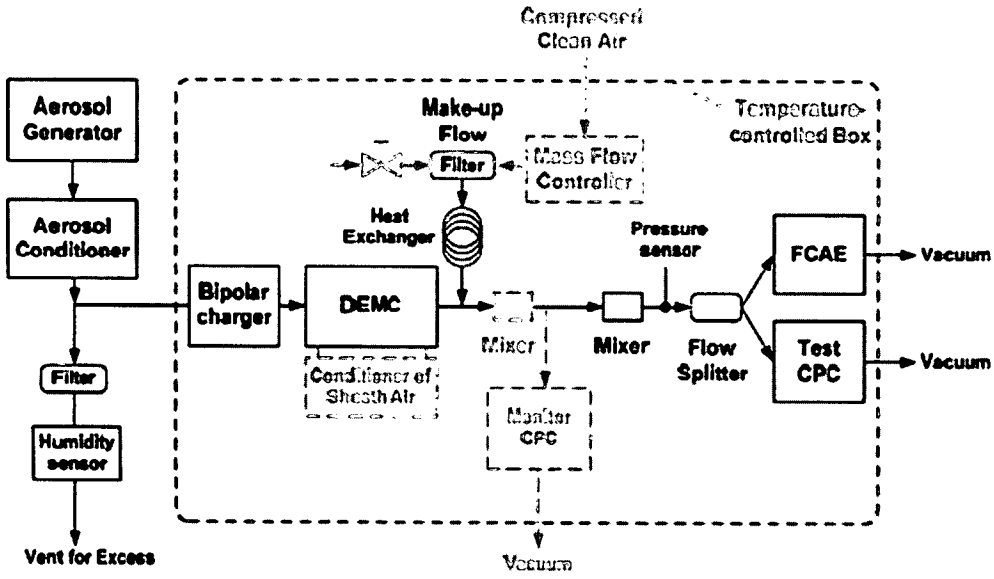


圖 4.2.1 使用參考 FCAE 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。

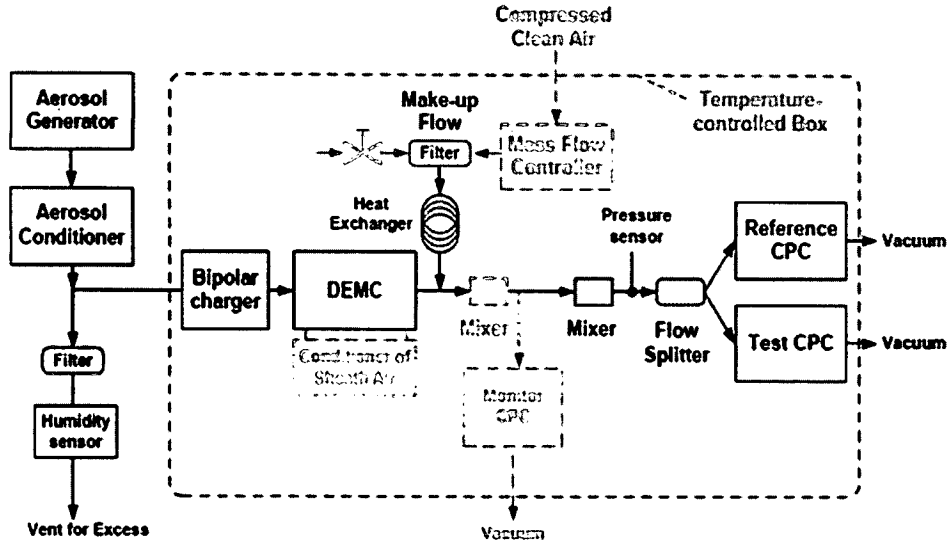


圖 4.2.2 使用參考 CPC 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。

多重帶電微粒干擾

CPC 通常以 FCAE 的量測結果作為其校正之參考標準。FCAE 的原理為利用 DMA 篩選出單徑微粒後導入 FCAE 中，利用電流計偵測帶電微粒上所帶的電流，進一步將電流值換算成數目濃度。但 DMA 篩選出單徑微粒並非都帶一顆電荷，有時會篩選出和單一電荷具有相同電移動度的多重帶電微粒。當這些多重帶電微粒進入 FCAE 後，會干擾到 FCAE 所量測到的電流，進而影響到換算出的數目濃度，因此以 FCAE 作為校正儀器時須考慮多重帶電微粒的干擾。

ISO/WD 27891 建議使用 FCAE 作為參考驗證用的儀器時，校正微粒只容許帶一顆電荷，或產生出之校正微粒具有已知的帶電分布(charge distribution)。篩選出的單徑微

粒數目濃度範圍(同濃度校正範圍)需在 10^2-10^5 #/c m^3 間，濃度上限需依校正儀器之不同更改，例如 TSI model 3786 濃度上限為 10^5 #/c m^3，而 TSI model 3776 濃度上限為 $3*10^5$ #/c m^3。當濃度高於儀器之偵測上限會因為產生疊合誤差，使得量測到的濃度值可能為不正確，因此校正範圍一般介於 10^3-10^5 #/c m^3 間。

進口處的微粒濃度偏差

當使用分流器將校正用微粒導入兩台不同 CPC 時可能會因進入分流器之前的校正微粒混合不均、分流器的各個出口具有不同的幾何形狀、兩台 CPC 流量不同或是不穩定的微粒產生源等因素，造成兩台 CPC 所量測到的微粒數目濃度產生偏差。針對此問題，ISO/WD 27891 建議在分流器之前加裝一個混合裝置(Mixing device)，此裝置可確保經過分流管前的微粒濃度均勻，例如擋板(Baffle plate)、混合腔體或混合流孔板。此外，該標準也建議分流管的形狀要對稱且兩部待測儀器要使用相同的流量，若儀器流量不同時，則需透過改變聯接管長度進行修正，如公式(4.2.1)所示：

$$l_{\mathrm{CPC}} = l_{\mathrm{ref}} \frac{q_{\mathrm{CPC}}}{q_{\mathrm{ref}}} \tag{4.2.1}$$

其中 lCPC 為聯接 CPC 之管長， lref 為聯接 FCAE(或 ref CPC)之管長，qCPC 為 CPC 之進口流量，qref 為 FCAE(或 ref CPC)之進口流量。

ISO/WD 27891 中也列舉了一項方法用來驗證進入儀器的校正微粒是否具有相同濃度。如圖 4.2.3 所示，首先由參考儀器量測管 A 的出口端的微粒濃度(CA)，再將分流器兩端的位置對調，儀器位置不變，使參考儀器量測管 B 出口端的微粒濃度(CB)。當 CA 與 CB 之差異大於 5 %時，表示使用的混合裝置與分流器不合適，須更換並重新測試。

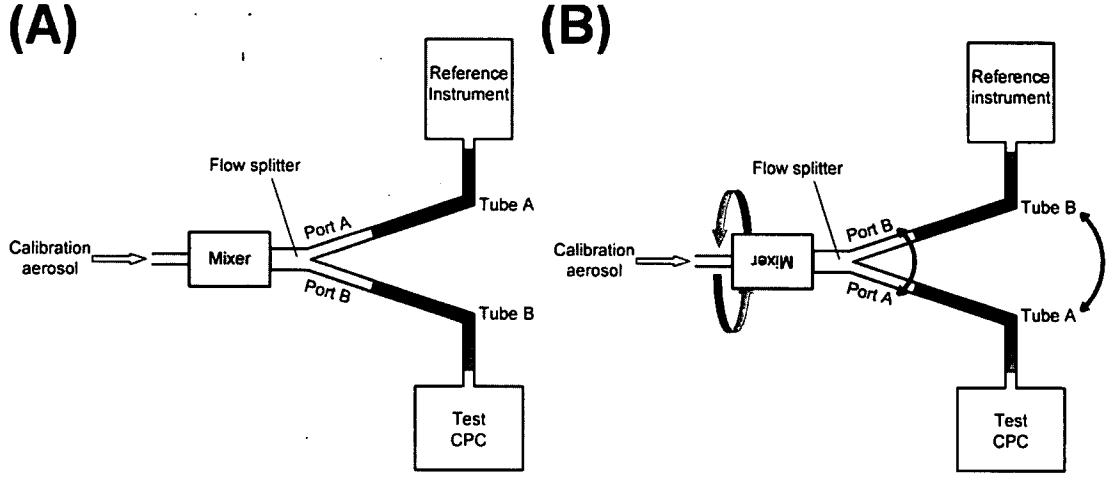


圖 4.2.3 微粒濃度偏差之驗證 (ISO/WD 27891)。

數據記錄之方法

使用兩種參考量測儀器(ref CPC 及 ref FCAE)與 CPC 進行比對時，儀器所讀到的數目濃度通常會產生時間的變異性(time variability)，例如在低微粒數目濃度時儀器所量測到的微粒數目濃度變動較大，此現象發生在 CPC 上的原因為單位時間內所偵測到的微粒數目過低進而使數據的相對變動量變大所造成。使用 FCAE 時，此變動量會較 CPC 多，原因為 FCAE 在量測低微粒濃度時，內部產生的低毫安培訊號易受到電子雜訊干擾。當量測高微粒數濃度時，也可能因為微粒產生源或是分流管中的流量不穩定，使得所量測到的微粒數目濃度產生顯著地變動。為了降低上述的干擾對 CPC 偵測效率的影響，ISO/WD 27891 中也建議了一個校正 CPC 時數據紀錄的方法，確保可得到重複性高的量測結果。

數據記錄之方法為開啟及關閉 DEMC 之電壓各 60 秒，至少 5 個循環。圖 4.2.4 為使用 ref FCAE 與 CPC 進行比對之數目濃度讀值。當電壓開啟時，兩部儀器即量測到 DMA 在該電壓下所篩選出之單徑微粒數目濃度(圖中 aAE,i 及 aCPC,i)，當電壓關閉時，FCAE 與 CPC 所量測的結果則分別為零點偏移(zero offset)與偽計數(false count) (圖中 bAE,i 及 bCPC,i)。由於電壓剛開啟或關閉時濃度需幾秒的時間才可達到穩定，因此數據只擷取最後 30 秒(圖中雙箭號之範圍)。最後將 aAE,i 或 aCPC,i 減去相鄰兩個 bAE,或 bCPC,i 的平均值可得到儀器所讀到的淨數目濃度(net number conc.)，兩部儀器即利用此一濃度作為校正比對時的依據。

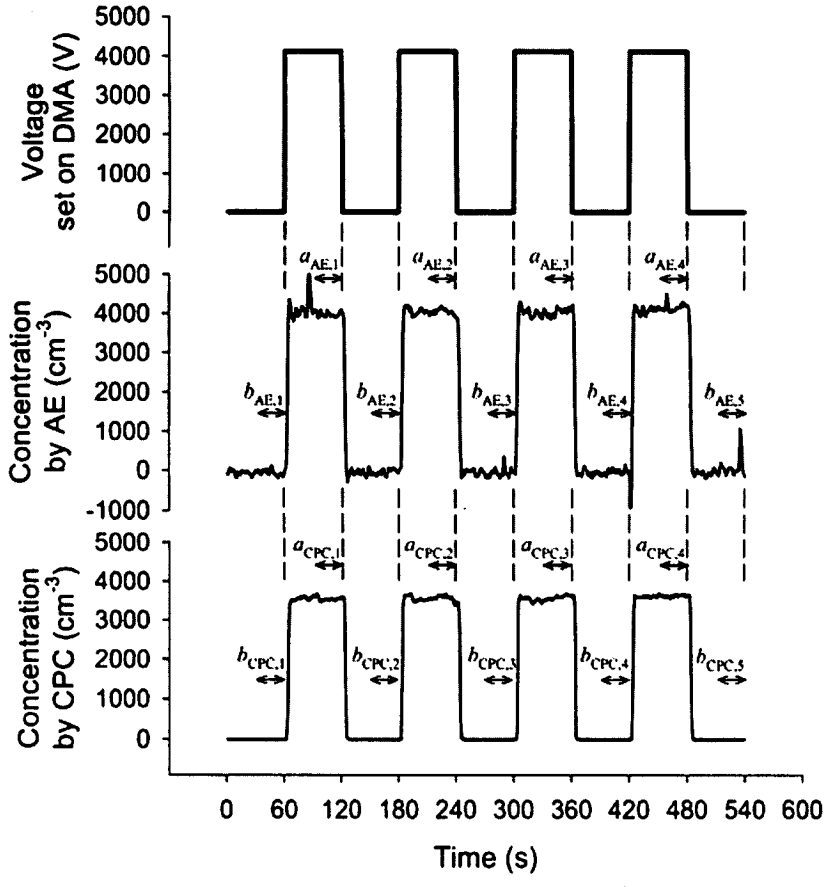


圖 4.2.4 CPC 校正實驗時數據記錄方式(ISO/WD 27891)。

二、ISO 10801 以蒸發/核凝法產生金屬奈米微粒作為呼吸毒性測試之用

為了獲得吸入奈米微粒與健康的實際相關性，國際標準組織ISO建議以蒸發/核凝法來產生金屬奈米微粒(ISO 10801)，因該方法可以供應高濃度、高純度的微粒，且可以長時間產生數目分布穩定的奈米微粒，因此較為適合作短期或長期的吸入毒性研究。蒸發/核凝法是一種利用加高溫將物質蒸發，所產生的蒸氣以攜帶氣體(carrier gas)帶出，爾後蒸氣以大量的乾淨稀釋氣體降溫，因而凝結成小微粒。ISO 10801中規範了使用蒸發/核凝法作為奈米微粒吸入毒性實驗時需要依循的標準，例如所產生微粒的幾何標準偏差之值及微粒粒徑分佈、形貌及質量濃度皆需測定。ISO 10801的標準內容為：(1) 產生系統的微粒特性量測；(2) 微粒之物理及化學特性分析；(3) 毒性測試暴露腔相關操作參數及必要的安全規範。

產生系統的微粒特性量測

呼吸毒性試驗中，量測奈米物質的數目分布及總質量濃度是必要的(ISO 10801)，這是因為粒徑會影響劑量與劑量-粒徑分布，而質量濃度在呼吸實驗試驗中通常為劑量參數。因此監測儀器必須可以量測微粒粒徑分布，且量測的數目分布範圍要夠廣，以減低在進行微粒數目濃度轉換成表面積或體積濃度時可能造成的誤差。例如掃描式電移動度粒徑分析儀(SMPS, Scanning mobility particle sizer, Model 3936, TSI Inc., St. Paul, MN)即為一個適當的儀器。ISO 10801建議以濾紙採樣器採集腔體內的微粒，再以秤重的方法定出腔體內微粒的質量濃度，此濾紙樣本可再作後續的化學分析。質量濃度真正的單位應表示為每單位體積的空氣中含有的質量，如mg/l或mg/ m^3。為了進行短期或長期的吸入毒性實驗，系統必須能長時間穩定的產生奈米微粒(可利用粒徑分佈的變化來觀察)，以確保毒性試驗不會因為微粒粒徑分佈不穩定而受干擾，以奈米銀微粒為例，攜帶氣體流量、蒸發溫度、冷卻區域的長度及溫度坡降等參數皆會影響微粒的穩定性(Kim et al., 2007)。

微粒之物理及化學特性分析

奈米微粒物化特性分析包括幾何平均粒徑、微粒純度及微粒表面純度等需遵守下列規範：幾何平均粒徑(GMD, geometric mean diameter)必需要小於100 nm ；幾何標準偏差(GSD, geometric standard deviation)必須小於2。GMD及GSD會受到金屬蒸發及核凝速度、滯留時間等參數影響。GMD與GSD的計算方式如下：

$$\ln(\mathrm{GMD}) = \frac{\sum_{i=m}^{n} \Delta N_i \ln(d_i)}{N} \tag{4.2.2}$$

$$\ln(\mathrm{GSD}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=m}^{n} N_i [\ln d_i - \ln(\mathrm{GMD})]^2}{N-1}} \tag{4.2.3}$$

其中d_i為粒徑區間i (size channel)中的中點直徑(midpoint diameter)，N為總濃度，ΔN_i為粒徑區間i中的濃度，m為第一個微粒區間，N為最後一個微粒區間。

微粒純度及微粒表面純度為影響吸入毒性實驗的一項重要因子，如微粒純度過低(即含有雜質)，則產生出來的微粒則會包含其它非指標物質進而影響毒性劑量，微粒表面純度亦相同，因此必須使用高純度的粉末作為微粒來源。此外應避免在產生微粒時使微粒表面受到污染，攜帶氣體中不能含有揮發性物質。除了上述特性，ISO 10801規範產生的微粒的初始微粒(primary nanoparticles)的形貌必須接近圓形，然而根據個別的研究目的，可以使用不同形狀的初始微粒。可能的話可使用可行的方法確認微粒團聚、聚集或分散的程度。微粒的形貌可使用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)或掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)等方法來測定。另外在做TEM分析時可使用X射線能量分散分析儀(EDXA, Energy Dispersive X-ray Analyzer)定性量測微粒的化學組成。

與毒性測試暴露腔相關操作參數及必要的安全規範

在產生系統中作為攜帶氣體及冷卻氣體(Quench gas)的氣體在產生微粒及進入腔體中時，氣體中不能含有(或產生)揮發性物質等污染物，避免吸入毒性實驗受到干擾。而暴露腔則是整個系統中最重要的一環，必須確定暴露腔內動物的死亡(或毒性劑量)只受到選用的奈米微粒影響，而不是其他因素干擾，例如腔體中的氧氣含量不得低於19%，確保在實驗中動物不會因氧氣含量過低無法呼吸而死亡，此外將奈米微粒帶入腔體內的氣體溫度不能高到使腔體內的動物受到傷害。系統操作安全守則為確保實驗人員在進行實驗時不會吸入奈米微粒等因素受到傷害，例如在卸除腔內多餘氣體時必須經過高效率空氣過濾器(HEPA, high-efficiency particulate air)將產生的奈米微粒過濾，防止微粒進入環境中。

三、ISO TR 13121 奈米物質風險評價程序

隨著奈米技術快速發展，在各個產業奈米物質的運用越來越廣泛，而商業化奈米產品的種類也日趨增多，其產品涵蓋範圍包含食品、飲料，家庭園藝、健康、衣物及美容、汽車、電氣產品、兒童用品等，最常見的有化粧品、防晒油、塑膠強化劑、防菌塗層、自淨建材及含奈米銀的商業產品。為了保障民眾身體健康及避免對環境造成更大的危害，學者建議應儘早對奈米材料的健康風險進行評估、管理與溝通(Dowling et al., 2004)，製造商也必須說明奈米產品的潛在危害資訊，以確保監管機構、工作人員及消費者的安全(Darrell et al., 2010)。如何降低奈米物質在工作場所和環境中可能造成的污染與健康危害是當前政府的重點工作，為了協助廠商訂定出一套有效評估及管理奈米物質在生命週期中可能造成潛在風險的方法，本團隊選擇回顧ISO/TR 13121 (2011)技術報告，並針對奈米物質可能造成的危害和暴露風險，以及如何制定及執行風險管理，進行詳細的說明。

特定的奈米作業場所的工作人員在製程、包裝、搬運、卸料的過程中，其暴露於奈米微粒環境的可能性非常大。為了降低作業人員暴露過量的奈米微粒而導致的人體不良健康反應，工廠必須對奈米微粒的暴露及可能造成的健康風險進行評估與控制的工作。ISO/TR 13121 (2011)技術報告歸納出奈米物質風險評價(nanometerial risk evaluation)的程序，如下述6個步驟：

1. 奈米材料及其應用的說明
2. 物質資料檔
3. 評價風險
4. 評估風險管理
5. 決策、文件化與行動
6. 審查與更改

本團隊建議奈米材的供應商或是製造商，應將上述評價程序納入產品開發、供應源管理、職業健康安全管理、品質管理（ISO 9001）及環境管理（ISO 14001）等系統內。供應商或是製造商的管理行動，取決在其所使用或是製造出奈米物質的生命週期(life cycle)，為了更有效的辨識和進行風險管理，奈米物質的供應商與消費者之間的合作及資訊的溝通為一重要的課題。

1. 奈米材料及其應用的說明

第一步必須先確認並說明人造奈米材料在生命週期內的用途及功能(包含潛在利益)，所需描述的項目如表 4.2.1，包括材料來源、生產製造流程、銷售、最終處置等。而當資料不足時，可使用類似但非奈米級的材料補充缺乏的部分。

表 4.2.1 奈米物質基本資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。

材料生命週期階段	材料組成	操作及行動
材料來源(如生產者、供應者)		
製造階段 I(如加工者)		
製造階段 II(如產品製造)		
製造階段 III(如填充/包裝)		
分銷(如零售商)		
使用/再使用/維護(如消費者)		
生命終點(如回收、處置)		

奈米材料的簡述

根據 ISO/TR 1312 (2011)的技術報告，在描述物理化學特性時，必須說明奈米物質的化學(雜質)的組成、表面積組成、物理結構、物理組成、濃度、大小(如表面積)分佈、

溶解度、聚集及團簇形態，其詳細填寫表單如表 4.2.2。本團隊也建議該廠商必須確認使用中或欲使用奈米物質的來源，並且儘可能的回顧與材料相關的文獻。

奈米材料的來源

ISO/TR 13121 (2011)技術報告也指出，廠商必須針對奈米材料的來源進行說明，包括奈米材料的取得至奈米材料的加工或使用階段。開發商或製造商須說明生產奈米材料的原料來源，而加工商或中端用戶則須說明奈米材料的來源。此資料攸關奈米物質的暴露潛勢，或原物料的來源對奈米物質組成或性質的影響(如添加雜質後的影響)。除此之外，廠商亦應說明參考物質，取代的物質及奈米物質對應的塊材資訊。

生產製造

製造廠商也應將奈米物質或相關產品製程的資訊交付給終端用戶，包括材料製造，產品製造及包裝。廠商須說明材料製造的所有活動，包含將原物料轉為可製成中間產品的型式(如中間化學品或物質)，廠商也應說明產品製造的活動，如將中間產品轉為完成品的過程，最後則應說明包裝奈米產品的程序。

表 4.2.2 奈米材料特性資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。

生命週期階段[a]			
技術或商業名稱			
常見的形式			
	結果	方法	備註[b]
化學成分			
成分 1			
成分 2			
成分 n			
晶相/分子結構			
物理形態/形狀			
奈米物質大小及分佈			
表面積			
密度			
可溶性			
塊材密度			
團聚/聚集狀態			
多孔性			
表面電荷			
a 在每一生命週期階段若材料性質改變時，各資料欄須再次填寫 b 如文獻、參考數據、確定性			

2. 奈米材料特性、危害及暴露資料檔

此風險評價程序主要在敘述三種資料檔的建立過程，分別為人造奈米材料的物理和

化學特性、健康和安全危害，以及在奈米物質的生命週期內，對於人體和環境的潛在暴露。在建立完上述資料檔後，可得到許多有助於後續風險評估及管理的相關訊息，如暴露資訊可指出和種為害最值得研究。同樣地，奈米物質的特性可指出何種危害或暴露情境最有可能發生。該資料檔也包括替代材料對於降低風險及暴露可能性的數據。

在資料檔建立時，數據的收集相當重要，數據集(data sets)不僅列出奈米物質的特性、危害及暴露潛勢，且對專業技術人員而言，數據集可提供正確的資訊或適當的特性描述。此外數據集的資訊也可利用在其他方面，如OECD的SIDS(OECD, Manual for Investigation of HPV Chemicals, Chapter 2: SIDS (Screening Information Data Set), the SIDS Plan, and the SIDS Dossier, available at http://www.oecd.org/dataoecd/13/18/36045056.pdf)。對於在產品初期發展階段，該資訊也可以用來當作審查的依據。然而，若是遇到數據或是資料尚未完整的情況時，該廠商可以依照文獻中現有的數據依合理專家判斷作成在初步的決策。

物理/化學性質資料檔

此資料檔主要用於辨識和說明奈米物質在生命週期內的物理化學特性。物化特性的資訊不僅可提供操作和管理人員如何正確的處理奈米物質，也能評估奈米物質於環境的最終宿命和行為。在奈米物質的生命週期中，廠商對所有物化特性的變化都應要注意，並且應在不同的時間點進行更多奈米物質的特性量測，以助分析及評估奈米物質在不同時間的潛在暴露和風險危害(除非有充分的資訊指出此奈米物質的物理化學特性不會隨著時間產生變化)。

危害資料檔

危害資料檔建立的過程是將所有的潛在危害資訊，彙整成可用於描述在奈米物質的生命週期中，對人體健康、安全及環境的潛在危害，所需的數據包括奈米物質的危害資訊，如健康危害數據、環境危害數據及環境宿命，如表4.2.3；和額外試驗，如表4.2.4；基本安全危害數據，包含可燃性、爆炸性、不親和性、反應性及腐蝕性，如表4.2.5。

表 4.2.3 奈米物質生命週期的危害資訊:基本資訊 (ISO/TR 13121, 2011)。

途徑	危害（特性，如低、中、高，定量，如LOAEL）	資料來源（如報告編號）
健康危害數據		
1.短期毒性		
a.肺部毒性		
b.口服毒性		
2.皮膚過敏/刺激		
3.皮膚滲透		
4.遺傳毒性		
a.原核細胞中的基因突變		

b.染色體突變		
環境危害數據		
水生生物毒性		
1.魚（黑頭魚或鱒魚）		
2.無脊椎動物（水蚤）		
3.水生植物（藻類）		
陸生毒性（如果顯著釋放到陸地環境）		
1.蚯蚓		
2.植物		
環境宿命		
水溶性		
蒸氣壓力		
吸附/脫附係數		
持久性		
生物累積性		

表 4.2.4 奈米物質生命週期的危害資訊:額外實驗資訊 (ISO/TR 13121, 2011)。

途徑	危害（如低，中，高]）	資料來源（如報告編號）
健康危害數據 – 需要時的額外試驗		
生物的宿命和行為		
慢性吸入研究		
慢性口腔研究		
慢性皮膚刺激/致敏性研究		
生殖和發育毒性		
神經毒性研究		
更廣泛的遺傳毒性研究		
聚焦的毒性研究		
環境危害數據 – 需要時的額外試驗		
水生生物的ADME研究，		
土壤中微生物、沉積物和棲息生物的慢性毒性		
陸生毒性的進一步測試		
禽鳥類毒性		
人口/生態系統研究		
數據環境命運 – 需要時的額外測試		
活性污泥呼吸抑制		
微生物毒性		
相關介質內的持久性		
氧化還原反應的轉化潛性		

表 4.2.5 基本安全危害資訊 (ISO/TR 13121, 2011)。

安全危害	
可燃性	
爆炸性	
非相容性	
反應性	
腐蝕性	

暴露資料檔

此資料檔主要在定義及說明含有奈米物質的產品在其生命週期內，對人體與環境可能造成的暴露潛勢，廠商應敘述奈米物質的生產、材料製程、材料使用、分銷及儲存和終端管理的暴露資訊，各階段又細分成許多項目，如表4.2.6所示。此資料檔，不僅對最終的風險評估和管理非常重要，對危害評估程序的設計也有很大的助益。

表 4.2.6 暴露總資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。

總表					
奈米物質的生產					
	資訊				
發展階段					
生產線的數目及位置					
年產量					
製造方法					
生產線上的員工數					
工業功能（如黏合劑，著色劑）	生產百分比	物理組成和濃度			
功能1：					
功能2：					
功能3：					
功能n：					
材料加工					
下游工業處理或使用的類型					
加工或商業使用的點數					
工業功能	生產百分比	點數	員工數	受暴露員工數	
功能1：					
功能2：					
功能3：					
功能n：					
材料使用					
商業或消費產品類型	生產百分比	使用場合	產品中的濃度	使用過程中的釋放?	受暴露的員工數
產品類型1：					
產品類型2：					
產品類型3：					
產品類型n：					
分銷/儲存					
運送和儲存					
製造者					

加工者		
分銷者		
零售者		
消費者		
使用後的管理		
	預期處置方法	預期回收再用/回收方法
製造者		
加工者		
最終使用者		

在許多作業場所中，潛在風險可能會發生在下列幾種情況，當生物直接與奈米物質接觸、奈米物質被釋放於介質中(如空氣、水、土壤及沉積物)或是使用產品時(如奈米纖維)，上述情況都可能造成人體直接或間接的與奈米物質接觸。ISO/TR 13121 (2011)報告整理出人體直接接觸奈米物質與奈米物質在環境中釋放的基本項目，內容包括生命週期的階段、奈米物質的組成、可能暴露的途徑(吸入、食入、眼睛或皮膚接觸)、工程控制、製程步驟(奈米微粒的製造、運輸、清潔或處置)、個人防護具及暴露潛勢等，如表4.2.7及表4.2.8所示。

表 4.2.7 人體直接接觸奈米物質的暴露潛勢表(ISO/TR 13121, 2011)。

總表			
生命週期階段[a]			
奈米物質型式			
奈米物質			
步驟(如製程、傳送、清潔/處置)	工程控制	個人防護具 (PPE)	暴露潛勢
a 每一生命週期階段，資料欄須再次填寫			

表 4.2.8 奈米物質在環境中釋放的暴露潛勢表 (ISO/TR 13121, 2011)。

總表			
生命週期階段[a]			
材料			
步驟 (如製程、傳送)	潛在釋放介質 (如空氣、水、土壤)	工程控制	釋放潛勢
a 每一生命週期階段，資料欄須再次填寫			

3. 評估風險

廠商利用資料檔內奈米物質的物理化學特性、危害特性及暴露潛勢資訊進行風險評價。根據相關暴露和危害數據在不同的發展階段及可用性，對人體和環境的風險分析結果可能有定性、半定量及全定量的結果。風險評估的程序包含下述4個步驟：

(1) 審視危害及暴露資料檔，填寫風險評價資料表(表 4.2.9)。

(2) 評估風險評價中的不確定性。如果數據足以執行量化風險評估，以產生一個風險值，則不確定性因子將用於不確定性的考量。若在數據不足的情況下，風險評估將是定性的結果。此時，商應使用一合理的假設或以最糟的情況作為風險評估的參考。

表 4.2.9 風險評估資料表 (ISO/TR 13121, 2011)。

風險類型	性質，大小和可能性	風險評價來源
人類		
呼吸系統	性質： 大小： 可能性：	
皮膚	性質： 大小： 可能性：	
食入	性質： 大小： 可能性：	
眼睛		
其他（如生殖，發育，神經）		
物理風險（如爆炸，火災）		
環境		
水		
鳥類		
哺乳動物		
陸生		
其他		

(3)評估材料及應用變更的可能性和後果。廠商應考量一些可能造成風險性質及大小改變的可能情況，如變更奈米材力的供應者，可能造成產品在不同階段性質的微小變化，或是改變奈米物質的應用可能造成由低的暴露潛勢轉變為高的暴露潛勢，詳細的資訊可參 Health & Safety Executive (UK HSE) — Risk Management Home Page (http://www.hse.gov.uk/risk/index.htm)以及 American Institute of Chemical Engineers (AIChE) — Center for Chemical Process Safety. Technical Guidelines and Publications. (http://www1.lvs.dupont.com/SHE/psm&fire/process/training/reference_materials/aiche_ccps_publications.pdf.)。然而，尚有一部分變化的因素無法完全的掌控，但還是應積極的去探討，畢竟此結果可能對後續的風險評估造成影響。

(4)辨識知識缺口。在風險評價的過程中，若遇到暴露或危害的資訊不足，將會增加後續風險評價的困難度。因此在奈米物質的發展過程就必須謹慎的思考奈米物質可能造成的暴露和風險，以及評估所需的數據。如一個塗敷奈米物質的塑膠產品在其未降解時，可能造成的暴露風險是非常低的，但在降解後，奈米物質的暴露風險可能就比未降解前高出許多。降解材料的特性很難在產品發展初期就有充分了解，但可在產品商業化之前優先進行此研究。

4. 評估風險管理

評估風險管理將有助於廠商管理潛在的風險，並且建議廠商後續改善的方向，如是否該使用替代材料或更安全的材料，或是對產品製程進行修改，工程控制，個人防護及風險溝通。風險管理主要為管理和減少奈米材料(製造過程或產品)對人體及環境的潛在風險，且能提供足夠的資訊，以選最佳實務及製程，安全的生產、使用、最終處置及回收產品。

在此步驟產出風險管理計畫方案，包括奈米材料的製造、使用、最終使用及最終處置階段，其他生命週期的方案類似，在此以奈米材料的製造階段為例，方案如表4.2.10。

表 4.2.10 奈米材料製造的安全與處理方案 (ISO/TR 13121, 2011)。

材料情況	預防措施/行動	建議行動的預期效果
收件		
加工		
儲存		
處理		
洩漏		
運輸		
包裝		
使用		
回收		
處置（包括包裝材料）		
其他		

管理程序最終的結果可能為材料替換、產品或製程修正、工程或管理控制、警告標示及改變或淘汰該產品。目前最常見的管理優先順序為淘汰、替換或減少奈米物質的運用及降低在製程可能產生危害的因素，工程控制，警告標示，專業的教育訓練和行政管理，以及個人防護具。ISO/TR 13121 (2011)的報告也提供了許多關於奈米物質風險評估的知識、指引、工具、參考資料等(US HSE — United Kingdom Information Note: Nanotechnology http://www.hse.gov.uk/pubns/hsin1.pdf; US HSE — United Kingdom, COSHH (Control of Substances Hazardous to Health) — Achieving Control http://www.hse.gov.uk/coshh/control.htm; German Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAuA) and German Association of the Chemical Industry (VCI), "Guidance for handling and use of nanomaterials at the workplace" (August 2007); ASTM International —

ASTM E2535-07, "Standard Guide for Handling Unbound Engineered Nanoparticles in Occupational Settings" (October 2007); U.S. National Institute for Occupational Safety and Health, Centers for Disease Control and Prevention, "Approaches to Safe Nanotechnology — Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials (March 2009).)。

為了有效管理奈米材料所造成的潛在風險，在規畫風險管理的同時，必須考量所有與奈米材料相關的暴露資訊，本團隊根據 ISO/TR 13121 (2011)技術報告，建議將產品在不同階段可能造成的潛在暴露記錄下來，以供風險評估程序參考。

5. 決策、文件化與行動

在此步驟，廠商應查閱相關文獻及評估其風險評估的選項，並作出決策，最後便採取適當的管理行動。對於產品的發展階段，製造商應在分析完所有可能產生風險的因素後，再決定以何種方法開發及生產奈米物質（或是在製程中使用奈米物質），且提出決策及理由，給予相關產業(包括國內和國外)適當的資訊，及決定所需的資訊，並設法收集相關資訊。

6. 審查與修正

ISO/TR 13121 (2011)建議透過定期的審查或是進行特定事件的審查，對風險評估的資訊能更進一步的了解，以便將舊有的資訊更新，及確認風險管理是否與預期相同，甚至可以修正或改進原始系統。風險評估團隊應根據所有相關新資訊的審查，以更新或修正原有的風險評估，然後選擇（或建議高階管理人員）採取最適當的風險管理方案。

而 ISO/TR 13121 報告歸納出幾項審查需要注意的項目：

(1) 材料性質、危害、暴露及風險管理的新數據，及相關法律規定的變化（或預期的變化）。

(2) 決定是否需要額外的數據。

(3) 確認先前對於發展奈米物質所訂定出的決策是否還有效。

(4) 確認風險評估或管理所需修改的項目。

4.2.3 OECD 有關工程奈米物質議題的發展趨勢

至民國 100 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 29 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。這 29 個報告如下：

1. ENV/JM/MONO(2011)12

Current Developments/Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials.

2. ENV/JM/MONO(2010)47

   Compilation and Comparison of Guidelines Related to Exposure to Nanomaterials in Laboratories.

3. 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.

4. 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.

5. ENV/JM/MONO(2009)20/REV

   Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD Sponsorship Programme: First Revision.

6. ENV/JM/MONO(2010)25

   Preliminary Guidance Notes on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials.

7. ENV/JM/MONO(2010)12

   Report of the Questionnaire on Regulatory Regimes for Manufactured Nanomaterials (2010).

8. ENV/JM/MONO(2010)11

   OECD Programme on the Safety of Manufactured Nanomaterials 2009-2012 Operational Plans of the Projects.

9. 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.

10. 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.

11. ENV/JM/MONO(2009)45

    Analysis of Information Gathering Initiatives on Manufactured Nanomaterials.

12. ENV/JM/MONO(2009)34

    Manufactured Nanomaterials: Roadmap for Activities during 2009 and 2010.

13. ENV/JM/MONO(2009)23

    Current Developments in Delegations and other International Organisations on the Safety of Manufactured Nanomaterials- Tour de Table.

14. ENV/JM/MONO(2009)22

    Manufactured Nanomaterials: Work Programme 2009–2012.

15. ENV/JM/MONO(2009)21

Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials.

16. ENV/JM/MONO(2009)20

Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD's Sponsorship Programme.

17. ENV/JM/MONO(2009)18

Report of an OECD Workshop on Exposure Assessment and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials.

18. ENV/JM/MONO(2009)17

Comparison of Guidance on Selection of Skin Protective Equipment and Respirators for Use in the Workplace: Manufactured Nanomaterials.

19. NV/JM/MONO(2009)16

Emmision Assessment for Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance.

20. ENV/JM/MONO(2009)15

Identification, Compilation and Analysis of Guidance Information for Exposure Measurement and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials.

21. ENV/JM/MONO(2009)10

EHS Research Strategies on Manufactured Nanomaterials: Compilation of Outputs.

22. ENV/JM/MONO(2009)6

Preliminary Analysis of Exposure Measurement and Exposure Mitigation in Occupational Settings: Manufactured Nanomaterials.

23. 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.

24. ENV/JM/MONO(2008)13/REV

List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing Programme.

25. 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.

26. ENV/JM/MONO(2008)2

Manufactured Nanomaterials: Programme of Work 2006–2008.

27. 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.

28. 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.

29. 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.

本研究團隊於 99 年度的研究計畫(蔡，100 年)已回顧上述 29 份報告中的 4 份重要報告，分別為：

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。

在考量奈米物質獨特的物理化學特性及評估它們的毒性時，發展一套工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量的標準指引是必要的。由於目前國內缺乏相關的資訊，今年度本團隊選定回顧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)，以期能彌補國內在此議題的缺口。目前全世界對於奈米物質的定義尚未形成共識，本報告也針對 OECD ENV/JM/MONO(2011)12 中世界各國正在討論中的奈米物質定義，作一個整理。

4.2.4 OECD 有關工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引

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。

適當的劑量尺度

在適當的劑量尺度(dose-metrics)方面，計量均應以質量濃度作報告(如：mg/l)，然

而對於某些奈米物質而言，實驗結果以表面積或微粒數目的函數表示較為合適，因為微粒粒徑和表面積可能為決定奈米物質毒性的關鍵因素。現今毒理學有將奈米物質的潛在毒性效應與這些獨立性質或組合的性質作連結的趨勢，故吾人應盡可能進行這些數據的測量，如實驗介質中的微粒計數及乾式奈米物質中的表面積測量。因微粒粒徑分佈為質量濃度的函數，故每一種劑量應要有粒徑分佈或表面積的測量數據。一般認為表面積的測量應在乾的狀態進行，且假設奈米物質無聚合(aggregation)狀況、僅有團聚(agglomeration)狀況。另外，溶解性奈米物質不太需要不同的樣本準備技術，故此指引適用於非水溶性的工程奈米物質。

懸浮液中的團聚現象可能是一個緩慢的過程，特別是在低濃度時，故建議在規律的間隔時間內重複量測微粒粒徑，以確保能偵測及記錄到劑量的動態變化。因為在水中無法直接測得奈米微粒的比表面積，因此從粒徑測量數據推導表面積時要格外謹慎。多數的粒徑測量技術報告一部分現有或形成中的團粒(agglomerates)的外部直徑，因此以此種直徑回推計算表面積時可能會造成很大的誤差。

樣本準備及計量的一般議題

目前適用於毒性及生態毒性的樣本準備及計量學有些共同特點，特於本節中描述。另外，微量不純物對奈米物質的物化特性會有極大的影響值得特別注意，因此注意奈米物質中是否存在不純物是重要的。即使主要成分相同，含有不同不純物的奈米物質的行為及影響可能差異極大。此外，目前人們對於生產含有特定表面官能基或修飾的奈米物質愈來愈感興趣，此表面修飾可顯著地影響奈米物質的化學反應性及其潛在效應。某些修飾方法(如：DNA 或蛋白質官能基化)已被證實會影響在體外實驗中奈米微粒的細胞攝入量，因此奈米物質的表面官能基可能對其行為有很大的影響。要注意的是表面官能基可以決定分散在溶液中的奈米物質大小。表面官能基化經常用於減少奈米物質的團聚情形，故特定奈米物質經過表面官能基處理與否，造成的分散尺寸的差異可能會大於一個數量級。

樣本準備及計量的一般特性包括(1) 測試物質的儲存與穩定性；(2) 測試介質的化學組成(如離子強度、鈣濃度與硬度、pH 值、溶解的有機物、鹼度及分散劑等)；(3) 含有已分散奈米物質的儲備液特性；(4) 試藥/測試前的樣本特性。

關於測試物質的儲存和穩定性，奈米物質應該以製造商建議的方法儲存，如同一般的化學品，應避免儲存奈米物質在極端的溫度、日照及溼度的環境下，另外儲存測試物質時也要考慮物質的反應性，如：會進行光化反應的物質應儲存在黑暗中。最後，吾人需特別注意以下兩點：(1) 奈米物質是否會逐漸溶解或轉化，導致固體物質消失；(2) 在儲備液中任何的微粒粒徑分佈和表面電荷的時間變化。若奈米物質的特性有變化，則需建立標準程序恢復粒徑分佈(如利用超因波震盪法)或重新製備儲備液。

測試介質的化學成分將影響微粒的聚集/團聚情形，吾人在進行奈米物質生態毒性研究或用於哺乳動物研究的生理食鹽水，除例行性檢測項目外，應該再測量以下參數：(1) 離子強度；(2) 鈣濃度和硬度；(3) pH 值；(4) 溶解的有機物；(5) 鹼度；(6) 分散

助劑。

在含有已分散奈米物質的儲備液特性方面，除了用於生態毒性研究的例行水質測量與哺乳動物研究的食鹽水水質報告之外，還必須提供有關奈米物質的必要資訊(Handy et al., 2008; Crane and Handy, 2007; Crane et al., 2008)。以下為適用於儲備液的特性，也適合用於一般人體健康和生態毒性研究：(1) 測試物質的製造商資訊；(2) 測量的平均原始微粒粒徑；(3) 微粒粒徑分佈、單徑/多徑參數、或其他可描述在儲備液中聚集、團聚狀況或微粒粒徑範圍的資料，含原始粒徑；(4) 儲備液中的質量濃度(mg/l)；(5) 原始微粒的表面積測量，將有助於毒性測試以微粒表面積作相關，但水溶液中的適用性仍待確定；(6) 對部分的帶電微粒，表面帶電情形可能對團聚過程至關重要，因此表面帶電情形可間接透過界達電位的測量得到；(7) 其他特定微粒種類的測量，如：纖維的縱橫比、奈米碳管的長度和表面官能基等。另外，吾人應該詳細地分析儲備液的成分，並特別注意分散助劑中可能有不純物存在。在製造、處理及分散過程中，污染物可以在任何時間點與奈米物質混合，例如：奈米碳管在生產過程中的鐵污染(Jurkschat et al., 2006)、富勒烯在溶劑-交換的分散助劑製備過程中的四氫呋喃污染(Markovic et al., 2007)及製造、處理過程中的內毒素污染(Vallhov et al., 2006)。在某些情況下，經過實際外界的暴露過程，污染物會成為奈米物質的內在成分，例如：柴油碳煙上的多環芳香族碳氫化合物(Xia et al., 2004)。在其他情況下，此類的污染物可能不是初始奈米物質的內在成分(如：分散助劑中的污染物)。在超音波震盪的過程中，因為探頭或器皿的剝落有時候也會產生污染微粒。此外，儲備液的製備過程可能需要加入純化的步驟。

施藥/測試前的樣本特性與製備樣本的確定成分，以及製造方法息息相關。在儲備液放置一定時間後，微粒的粒徑和濃度可能會隨著深度變化，因此在非均質樣本中，不同時間的一致性採樣點對測量結果可以提供更好的精度(Ma and Bouchard, 2009)。樣本特性所需要的資訊如下：(1) 用量、水或溶劑的種類；(2) pH 值和任何緩衝液的使用；(3) 以持續期間/強度/使用的儀器/震盪頻率等參數表示的任何有關超音波震盪時間的具體細節；(4) 在測試器皿中加入測試分散液前，超音波震盪或混合/攪拌後經過多長時間的具體細節；(5) 在測試器皿中加入的用量具體細節，及它們如何在器皿中被混合；(6) pH 值、離子強度和溶解的有機物。

特定考量因子

1. 物理化學特性

有鑑於工程奈米物質的獨特性質，一些區域性/國家級/國際性的組織已經成立物理化學專家小組，針對現有的標準測試步驟對工程奈米物質的適用性提出建議(OECD Series 100, 2007; U.S. EPA Series 830, 2007)。這些工作小組已經找出了許多不太可能直接適用於非水溶性工程奈米物質的標準測試指引(如水中的溶解性、辛醇/水分配係數)，這些相同議題也存在於生態毒性、人體健康效應及評估環境宿命等領域的工程奈米物質標準化測試程序。除此之外，由於工程奈米物質的獨特性質，吾人可能尚需發展一些物理化學特性的新測試程序，充分量測奈米物質特性，以助於故意/非故意人體或環境暴

露於奈米物質造成的風險評估工作。

在樣本準備及計量的試驗指引中，特定考量因子的物理化學特性包括(1) 粒徑、型貌、粒徑分佈及團聚程度；(2) 化學描述(成分及識別)；(3) 比表面積；(4) 表面化學；(5) 表面電荷、界達電位及漢莫克常數(Hamaker constant)；(6) 水化學對奈米物質性質及分散行為的影響；(7) 液體分散準備及辛醇/水分配係數(K_{ow})；(8) 晶體結構；(9) 介面張力。

2. 應用於生態毒性研究的暴露介質中奈米物質樣本準備的指引要點

目前學者對適用於生態毒性研究的暴露介質中奈米物質樣本準備的最佳方法並無廣泛共識。現有的文獻回顧指出懸浮方法涉及使用強溶劑(如：四氫呋喃)、分散或穩定劑(如：界面活性劑、檸檬酸鹽等)、超音波震盪水浴、不同時間週期的攪拌及研磨等(Handy et al., 2008; Klaine et al., 2008)。評估這些不同技術的困難處為有些溶劑可能會與奈米物質交互作用而改變其性質與毒性，且大多數的奈米物質特性測試僅針對工作或儲備液，而非稀釋後的暴露介質。也有可能這些方法對所有奈米物質或特定形式的奈米物質(如：銳鈦礦型或金紅石型二氧化鈦、已表面修飾/未表面修飾的二氧化鈦)不會產生相似的結果。

奈米物質特性的改變會受到介質的 pH 值、離子強度和溶解性有機物質的濃度(concentration of dissolved organic matter, DOM)顯著的影響，尤其在團聚或聚集尺寸方面(Domingos et al., 2009; French et al., 2009)。即使奈米物質濃度在 3.4 ~ 13.3 mol/L 的狹小區間內(此區間在清水的濃度區間內)，聚集體或團聚體的大小可以變化 2 到 3 倍(French et al., 2009; Stolpe and Hassellöv, 2007)。因為對特定體積的微粒，其總比表面積會隨著微粒粒徑的減小而增加，且奈米物質和生物系統的交互作用發生在微粒表面，所以離子強度效應對奈米物質生態毒性測試中的暴露會有明確的影響。對 DOM 而言，許多描述它們和化學污染物交互作用的文獻指出，這些 DOM 可能會強烈地影響奈米物質的性質、宿命和毒性。例如有研究指出 DOM 會穩定懸浮液中的微粒並維持微粒在較小的粒徑範圍(Hyung et al., 2007; Loux and Savage, 2008)。奈米物質和溶解性有機物質的交互作用可能也會改變生物可利用度和測試生物體的攝入速率。

控制和測量這些因子是極為需要的，以確保贊助計畫的數據盡可能地維持一致性和可比較性，吾人並應該盡一切努力在足夠的時間間隔量化這些因子來完整地描述暴露條件。可能的話，建議可作更多努力來決定這些因子如何影響微粒的行為和性質，例如吾人可針對測試系統進行大範圍 pH 值的簡單燒杯試驗，以量化奈米微粒粒徑的影響(OECD ENV/JM/MONO(2009)20)。在缺乏產生生物效應評估用的暴露介質的泛用方法情況下，以下建議的方法目的在於減少贊助計畫研究群的實驗室內/實驗室間之變異性，水介質製備--包括(1) 懸浮方法；(2) 介質品質；(3) 物理/化學特性量測；非水溶液介質製備--包括(1) 導入奈米物質的方法；(2) 介質品質；(3) 物理/化學特性量測。

3. 應用於降解、轉化及累積研究的奈米物質樣本準備的指引要點

OECD ENV/JM/MONO(2010)25 指引手冊已針對文獻中的以下三個主題進行探討：(1) 環境行為；(2) 降解及轉化；(3) 生物累積性。

(1) 奈米物質的環境行為

在自然界中工程奈米物質不太可能以分散形式停留在水中。依奈米物質的化學特性及它們存在的環境的不同，奈米物質、天然有機物(natural organic matter, NOM)及沉澱物之間的交互作用隨著奈米物質的化學特性及它們存在的環境的不同，奈米物質和天然有機物的交互作用可能會導致提升(Hyung et al., 2007)或降低(Baalousha et al., 2008)浮游生物的生物可利用度。增強的團聚作用及導致的沉降可能影響奈米物質在海洋環境中的宿命 (Klaine et al, 2008; Stolpe and Hassellöv, 2007)，增加的鹽類含量和離子強度有助於團聚作用及沉降的發生。雖然活動力利用度可能會降低，生物系統仍可能會因被微粒阻塞而損害他們的活動力(Nielsen et al,. 2008)。上述現況只考慮到初始奈米微粒，未考慮其表面是否官能基化，也只考慮因表面電荷跟與 NOM 作用造成的表面電荷變化的靜電交互作用。天然有機物穩定和凝聚未表面官能基化的微粒能力，仍需要經過定量研究的許多因子。通過聚合物附著在表面的非電荷效應如同空間障礙/熵力的穩定，將使分散穩定性更不受簡單靜電效應的影響，因此不會被離子強度或天然有機物的存在而影響。

決定奈米物質的聚集/團聚狀況和吸附特性有助於發展新的測試指引，及使用現有修正過的指引或解釋測試結果。在研究環境行為時，吾人應該驗證奈米物質吸附化學品及作為毒性物質載體的能力。學者正在發展用於不同奈米物質及環境基質的環境分析方法(Hassellöv et al., 2008)，這些方法可以作為環境宿命測試的基礎。

(2) 奈米物質在環境中的降解及轉化

奈米物質的降解、轉化和持久性取決於它們的化學成分。雖然聚集/團聚的程度可能會有所不同，大多數目前可取得的奈米物質仍會維持以初始的微粒形式存在。一些奈米物質可能對微生物有殺菌作用，因而影響生物降解性。有機塗敷層可被環境因子降解或轉化，但是目前仍缺乏這方面的數據。

(3) 奈米物質的生物累積性

目前評估攝取量的工作聚焦在特定期間內，介質中不同奈米物質負荷的暴露，其次為全身負荷的評估，特別是假如個體較小時，如：水蚤類生物、橈腳類動物、寡足綱生物或蚯蚓(Fernandes et al., 2007; Roberts et al., 2007; Petersen et al., 2008)。對於較大的生物體，特定研究聚焦在暴露後在特定器官的負荷檢測，如：肝臟、腎臟、肌肉或鰓等(Federici et al., 2007)。檢測時，也未必能識別出奈米物質的形式，對易於轉化及迅速進入溶液中的物質來說可能特別重要，例如銀。

生物體攝入奈米物質和可能累積的第一步經常為生物體表面的奈米物質吸附及團聚(Fernandes et al., 2007; Handy and Eddy 2004; Nielsen et al., 2008)，單壁奈米碳管在虹鱒魚鰓粘液的團聚情形也証實了此論點(Smith et al., 2007)。因第一代的奈米物質會遵循膠體化學形成膠體物質且膠體最後會團聚，所以這些奈米物質的團粒最終會出現在沉積物中(Smith et al., 2007)，因此沉積生物體的生物累積性研究就顯得特別重要。Petersen et al. (2008)發現紅蚯蚓(Eisenia foetida)不易生物累積奈米碳管，其生物累積因子比芘(pyrene)小 2 個數量級。Lee et al. (2008)曾偵測到在瓊脂平板(agar plates)上生長中植物的細胞內非水溶性銅奈米微粒的生物累積性。

針對應用於降解、轉化及累積研究的奈米物質樣本準備方法適用性及劑量，OECD ENV/JM/MONO(2010)25 指引手冊從以下三個應用方向作建議：(1) 環境分佈：方法、應用於物理-化學宿命研究的劑量及樣本準備；(2) 降解及轉化：降解的方法、應用於降解研究的劑量及樣本準備；(3) 生物累積性：評估生物濃度和生物累積性的方法、應用於生物累積研究的劑量、暴露與樣本準備。

(1) 環境分佈

應用於環境分佈的一些物理化學特性的現有 OECD 測試方法是可用的，OECD 的起草小組 SG4-1 也評估過這些測試方法的適用性。除此之外，試驗的劑量、奈米物質偵測、分析和定量是最具挑戰性的問題。另外，一些文獻已經找到用於奈米物質關鍵性質的特性量測方法(Hasselov et al., 2008; Klaine et al., 2008; Tiede et al., 2008)。目前還不了解觀測到的效應由水溶形式或水溶和微粒組合的形式、或微粒形式的大小或降解的產物的影響程度(如金屬奈米物質溶出的金屬離子) (Franklin et al., 2007; Navarro et al., 2008)。雖然此領域的研究工作目前正在增加中，但是結果仍取決於奈米物質的種類。OECD 的水中溶解度測定方法(OECD TG 105)或許對此議題有所幫助，但是許多有機形式的物質(如：富勒烯)是極度不溶於水的，因此吾人可能需要特殊的方法來測量及評估這些物質的溶解度，如富勒烯的溶解度通常是以測量酒精中的溶解度並外插至不含碳的酒精(水)來估計(Jafvert and Kulkarni, 2008)。因為許多有機奈米物質的溶解度較低，測量它們的辛醇/水分配係數(K_{ow})是有問題的，不過 Jafvert and Kulkarni (2008)已利用一個修正方法研究 C_{60} 富勒烯的辛醇/水分配係數(K_{ow})的對數值。應用於物理-化學宿命研究的劑量及樣本準備方法，可以參照本指引前述的特定考量因子的物理化學特性專章。

(2) 降解及轉化

純化無機奈米物質不需要任何生物降解測試，因此先檢查奈米物質是否含有提供微生物可利用的能量和養份的碳成分是必要的，其次為奈米物質的物理化學和區隔(compartmentalization)性質有助於了解某些模擬測試是否必要。例如：如果奈米物質不太可能存在於水柱中或不溶於水，任何在表面水的測試可能便不需要進行。OECD 正開發和驗證的方法用於評估有機化合物，然本指引討論的奈米物質主要是無機的。即使是碳基的奈米物質也往往是無機性質，因此它們不太容易被生物降解，碳基的奈米物質(如富勒烯或奈米碳管)在任何條件下會被降解是重要的研究課題。理論上，測量二氧化碳產生或攝入氧的方法是適用的，但是這些方法需要大量的測試物質。Filley et al. (2005)的研究指出木材腐朽菌(wood decay fungi)可消化富勒烯，表示來自富勒烯的碳成分可被新陳代謝。如果有幾個決定性的好氧降解試驗顯示少量或可忽略的降解情形，那麼其他的好氧降解試驗也可能是相同的，繼續進行多餘的試驗是不必要的。例如：生物降解試驗的結果低於 10%，那麼表面水的模擬測試結果將可能更低，此時建議省略更多複雜的試驗，並做出物質是不可被生物降解的結論。

在非生物的降解方面，水解測試中物質的化學結構及它們是否含有易於水解的化學基將決定此測試是否需要或適當。鑑於有時奈米物質在環境中有較長的生命週期，因此光降解的研究可能是相關的，OECD 對水中光降解及轉化的建議方法可能是一個可應用

的方法。

(3) 用於降解研究的劑量及樣本準備

與物化特性及生物效應的測試相似，用在降解研究的分散方法可包括長時間超音波震盪及/或攪拌。特別在測量二氧化碳產生或氧消耗的生物降解測試時，由於殘餘的溶劑會干擾奈米物質的降解，因此使用有機溶劑是不可行的。在使用放射性同位素標記物質的模擬測試，使用溶劑載體或清潔劑是可能的。標準篩選試驗中的生物降解檢測工作通常是透過測量降解物產生的二氧化碳和消耗的氧氣來完成。當奈米物質通常非可溶時，測量溶解的有機碳可能就不相關。當然某些測試系統中碳減少的總量是可以評估的，此時 ^{14}C 標記、化學分析及特性量測也可當成檢測降解的工具。

評估生物濃度和生物累積性的方法

(1) 水環境的研究

對於簡單的化學物種，目前已有辛醇/水分配係數(K_{ow})和生物累積性或生物濃度因子(BCF)之間的關係，然而此關係並非適用於許多的奈米物質。Jafvert and Kulkarni (2008)指出富勒烯的辛醇/水分配係數對數值(log K_{ow})為 6.7，可預期 C_{60} 對脂類及有機物有高度的親合性，但需更多的數據作佐證。測試奈米物質生物累積性的主要挑戰為它們在組織及體液中的檢測及特性量測。放射性標記方法可以使檢測和定量變得簡單但此法仍有其極限，例如：用來標記的物質取決於標記的方法。另一種可能的方法為金屬和金屬氧化物奈米微粒的中子活化(Oughton et al., 2008)，此法能夠在組織或生物體內局部化和定量。另一種傳統分析化學的儀器--感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)可得到生物體所累積奈米物質總量。假如奈米物質易於團聚，它們最終在沉積物出現的可能性和沉積生物體的生物累積性研究將特別重要。在 2008 年 OECD 發表一個新方法(OECD TG 315, 2008a)可用於評估沉積蟲類的生物累積性，此方法可和 OECD 最近發表的毒性測試方法 OECD TG 315 (2008b)一起用於風險評估。

(2) 土壤和陸地生物的研究

Scott-Fordsmand et al. (2008)已檢測出蚯蚓(Eisenia veneta)暴露在雙壁奈米碳管的食物中對生殖的影響。OECD 正在發展一套驗證的方法來評估蚯蚓體內化學物質的生物累積性。Jemec et al. (2008)已檢測出攝入的二氧化鈦奈米微粒對陸生等足類動物(Porcellio scaber)的酵素活性的影響，此研究以二氧化鈦奈米微粒分散在蒸餾水中，經過或不經過超音波震盪後，再用移液管移到均質榛子樹的葉子，接著等足類動物被餵食這些葉子，最後再利用穿透式電子繞射圖樣分析微粒在體內的位置及其成分。

(3) 生物累積研究的劑量、暴露與樣本準備方法

此議題的樣本準備和劑量方法與評估生物效應的方法類似，包含超音波震盪、不同週期的攪拌、溶劑的使用及導入穩定劑，目前仍缺乏足夠的資訊以排定用於生物累積性研究分散方法的優先順序，選定一個適當分散方法的目的為在暴露期間達到穩定及均勻的分散。最小的微粒粒徑通常可提供高累積性，但是暴露條件總是取決於奈米物質的測試方法及研究目的。不管是那一種測試物質分散及劑量的方法，測試介質的品質(如：pH 值、離子強度及溶解性有機物質的濃度)在比較研究之間應盡可能維持一致性。在研

究過程中記錄介質的條件和品質十分重要，以便於回溯分析。

4. 健康效應與計量

環境化學界多年來一直致力於膠體和微粒化學的研究，這方面的知識最近被用於奈米物質的生態毒性研究(Handy et al., 2008)。目前已經有對微粒團聚產生重大影響的非生物因子的清單，因為這些因子為基本的性質，它們也可用於哺乳動物研究中食鹽水及其他介質的製備。

(1) 實驗中測試儲備液及食鹽水的測量

除了例行的 pH 值和溫度的檢查外，還包括(a) 嘗試確認暴露濃度；(b) 變化水/測試介質以維持暴露濃度的穩定；(c) 微粒粒徑分佈及團聚速率會隨著劑量而改變；(d) 分散劑及震盪/攪拌控制。

(2) 哺乳類動物研究的生理食鹽水的特定考量

高離子強度的生理食鹽水對計量可能會產生一些問題，包括測試介質的瞬間團聚。使用含鹽溶液的原因為符合氣管或腸子的離子環境，因此無法避免使用食鹽水。可能最好在超純水中製備儲備液，再以少量分散在食鹽水中餵食動物劑量。如果採用了這個步驟，那麼可能要再進行一次食鹽水中奈米物質的特性量測。在食鹽水中加入分散媒介(如：界面活性劑、二甲基亞碸)為了改善測試物質的可分配性及分散性是有幫助的，然而使用分散劑必須要有充分的理由(如在食鹽水中無分散劑便無法處理奈米物質)。吾人應該取得最佳等級的界面活性劑和相關產品，以減少產品中的污染物在分析奈米物質化學特性時產生假的效果。另外應注意源自於分散媒介的毒性，以避免高毒性可能妨礙測試結果的解釋(Zhu, 2006; Monteiro-Riviere and Tran, 2007)。

(3) 哺乳動物研究的暴露路徑及生理食鹽水中奈米物質的分散行為

哺乳動物的測試方法可以包括吸入、口服或皮膚暴露，對每一個路徑需考量測試物質的物理行為。以下為例行使用的暴露方法：(a) 吸引或灌注生理食鹽水，或暴露於空氣或氣相中的奈米物質；(b) 利用管飼法(gavage)口服；(c) 外部餵食生理食鹽水、乳膠或膏狀物；(d) 由注射途徑餵食生理食鹽水。

4.2.5 OECD 會員國針對奈米物質的定義

為了進行奈米科技的風險管理，首先必須對奈米物質有一個明確的定義，才能了解要管理的對象(宋，99 年)。ISO TC 229 對於奈米物質的定義為：(1) 一維結構以上的物質、尺寸在 100 nm 以下，在物質操控或製程上具有與尺寸相依的新現象而產生新應用；(2) 使用奈米物質其性質不同於原子、分子及塊材等物質行為，產生新物質、元件、或系統而顯現新的特性。歐盟執行委員會認為奈米物質的定義為：(1) 該物質之一維或一維以上，大於 1%的數目尺寸分佈是在 1-100 nm 之間；(2) 該物質內部或表面結構之一維或一維以上尺寸是在 1-100 nm 之間.；(3) 該物質表面積與體積比大於 60 $m^2/c\ m^3$，但不包含尺寸小於 1 nm 的物質。美國國家奈米計畫(The National Nanotechnology Initiative, NNI)所定義奈米物質是，其一維或一維以上尺寸在 1-100 nm，具有著特殊新穎的性質，

該物質數目尺寸分佈在 1-100 nm 之間應大於 90%以上。

經濟合作發展組織的工程奈米物質工作小組於 2011 年 3 月在法國巴黎召開了第八次工程奈米物質工作小組工作會議(Tour de Table) (ENV/JM/MONO(2011)12)，會議報告指出部份 OECD 會員國針對工程奈米物質的定義尚在形成共識中。澳洲國家工業化學品通告與評估署(National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, NICNAS)提出獲得利害相關者同意的工程奈米物質定義為：工程奈米物質為有意地生產、製造或設計以擁有在奈米尺度的獨特性質或特定成分的物質，此尺度的大小範圍通常在 1-100 nm，並為奈米物體(nano-object)或奈米結構。NICNAS 將含有 10 %或以上數目的奈米微粒之物質也視為奈米物質。加拿大健康署(Health Canada)發表對工程奈米物質定義的臨時政策聲明(Interim Policy Statement)，並邀請利害相關者給予評論，大眾諮詢期已於 2010 年 8 月 31 日結束，加拿大健康署正在檢視這些評論。紐西蘭環境風險管理局(Environmental Risk Management Authority, ERMA)，對含有奈米微粒的化粧品以化粧品類標準(Cosmetic Products Group Standard)進行管制，奈米微粒在此標準中定義為具有不可溶性或生物持久性及故意製造的物質，其結構至少有一維或內部結構具有 1-100 nm 的尺度。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。

第一次草案已於 2010 年 10～11 月提出以供大眾評論，歐盟正在根據大眾的意見作最後的建議。

4.2.6 小結

OECD 針對工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學建議了一般議題及特定考量因子，其中特定考量因子有(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。為了進行奈米科技的風險管理，首先必須對奈米物質有一個明確的定義，才能了解要管理的對象。部份 OECD 會員國針對工程奈米物質的定義尚在形成共識中。

ISO TC229 及次委員會正在進行的奈米技術 EHS 相關標準很多，但取得不易，因此應鼓勵學者與國際接軌，並嘗試參加 OECD 的贊助計畫，以早些取得標準及指引草案，並提供國內的研究成果作研究交流，以增加本國的國際影響力。

建議工業局與國內奈米物質相關的廠商，都應將 ISO/TR 13121 (2011)之風險評價程序，納入產品發展、職業健康安全管理、環境管理及風險管理的系統和工廠輔導計劃去執行，並根據報告所建議填寫之資料表詳細說明其製造或使用的奈米物質在不同生命階段可能對人體健康或是環境造成的風險，以助風險評估及管理。建議廠商應根據審查的新訊息和數據，更新或修正風險評估，然後採取最適當的管理方案。

第五章　環境奈米科技知識整合及交流的結果與討論

5.1 環境奈米科技知識平台

本團隊於去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。本計畫已完成本年度預期目標，完成發行電子報 4 則(可參閱附錄三)，電子報之創刊號於 100 年 7 月 8 日正式發行。本計畫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 為電子報第一期發行內容，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已增加為 415 人，含專家學者 103 人，且瀏覽人數已大幅增加至 9361 次 (統計日期：2011 年 12 月 29 日)。

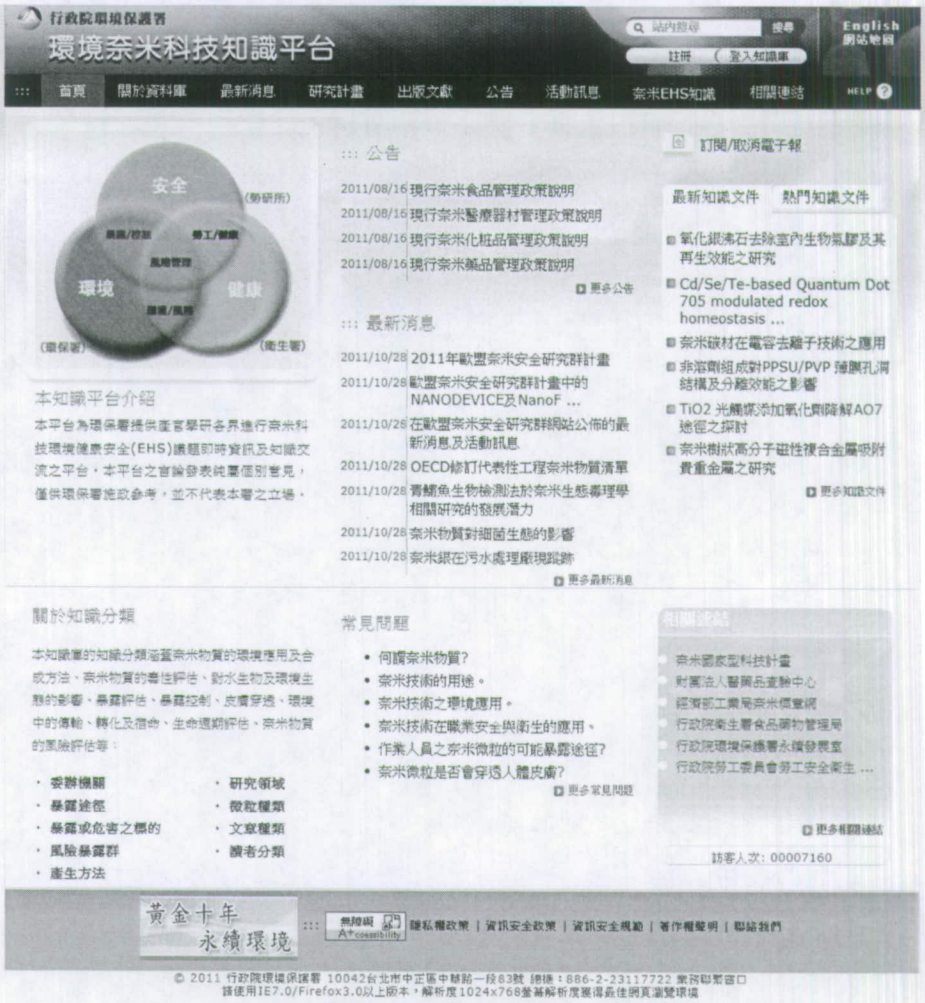


圖 5.1.1 環境奈米知識平台首頁

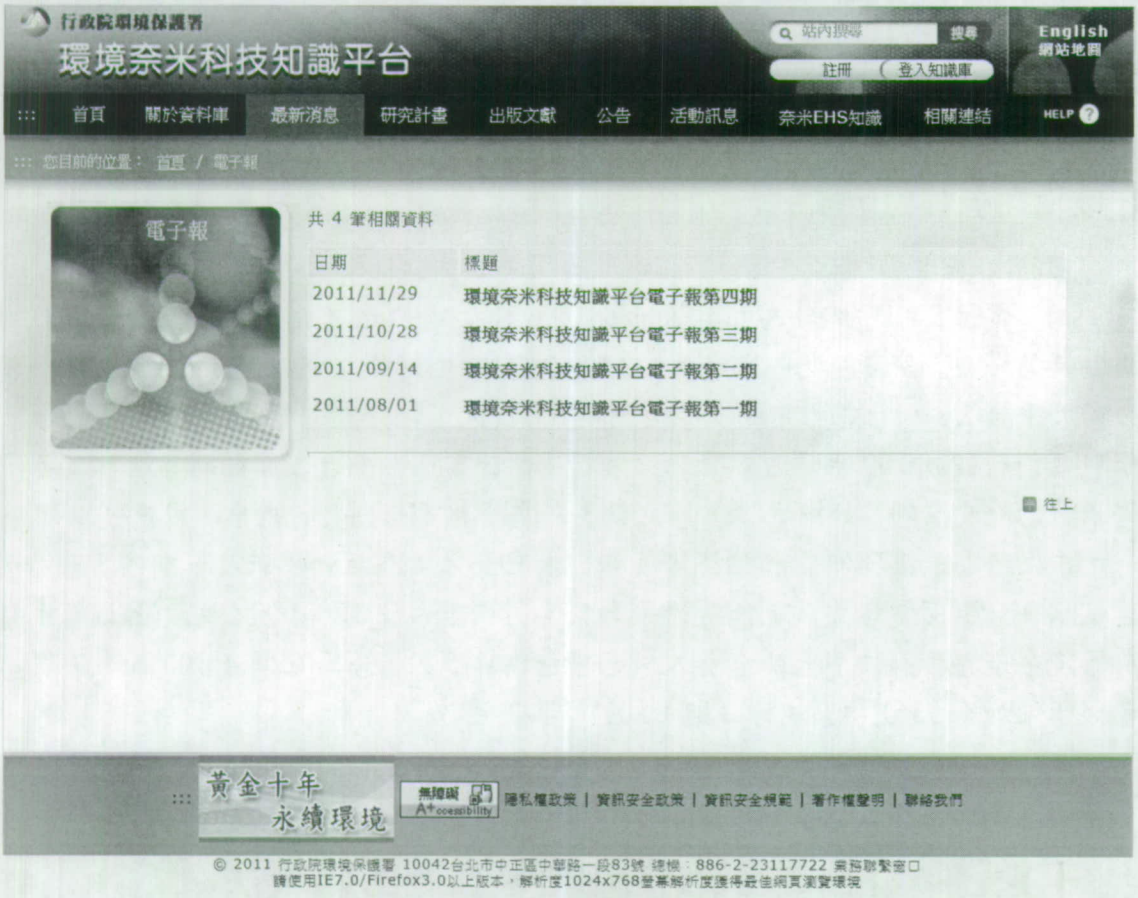

行政院環境保護署
環境奈米科技知識平台
站內搜尋
搜尋
English
網站地圖
註冊
登入知識庫
首頁
關於資料庫
最新消息
研究計畫
出版文獻
公告
活動訊息
奈米EHS知識
相關連結
HELP
您目前的位置： 首頁 / 電子報
電子報
共 4 筆相關資料
日期
標題
2011/11/29
環境奈米科技知識平台電子報第四期
2011/10/28
環境奈米科技知識平台電子報第三期
2011/09/14
環境奈米科技知識平台電子報第二期
2011/08/01
環境奈米科技知識平台電子報第一期
往上
黃金十年 永續環境
無障礙 A+
隱私權政策 | 資訊安全政策 | 資訊安全規範 | 著作權聲明 | 聯絡我們
© 2011 行政院環境保護署 10042台北市中正區中華路一段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螢幕解析度獲得最佳網頁瀏覽環境

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

第一期 | 出報日：2011/07/08

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



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)，並定期發行電子報。

本期電子報為創刊號，共有奈米科技相關的法規與政策、ISO / OECD的EHS議題、奈米物質的毒性、點測及檢測方法、環境生態的影響、奈米科技的環境應用，及奈米微粒的採樣及量測分析技術等七項內容，在本期的電子報作扼要的介紹，將持續和本園讀者分享。



奈米科技的法規與政策

- 美國環保署發布新多壁奈米碳管的顯著新使用規則
- 美國勞工安全衛生研究所於2011年4月發表二氧化鈦CIB

ISO/OECD奈米科技EHS議題

- 經濟合作發展組織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

奈米物質的毒性

- 奈米線120年的歷史：鉑迷黃書的重現
- 工程奈米微粒的環境般毒性知識回顧

奈米科技的環境應用

- 應用於微量污染物偵測及環境整治之奈米材料

奈米微粒的採樣及量測分析技術

- 利用一個連接二甘醚核凝微粒計數器的電移動度光譜儀量測粒徑範圍小至1奈米的微粒粒徑分佈
- 改過隧集路口旁之超細微粒濃度的瞬時變化特性
- 義大利米蘭的多峰值微粒粒徑分佈之日變化圖



科普知識

- 何謂奈米物質?
- 奈米技術的用途



第五屆國際奈米技術與職業及環境衛生研討會

- 舉行時間：2011/08/09
- 與會地點：Westin Boston Waterfront Hotel, Boston, MA, USA
- 主辦單位：University of Massachusetts Lowell

2011台灣奈米科技展

- 舉行時間：2011/10/05
- 與會地點：台北世貿一館B區
- 主辦單位：奈米國家型科技計畫辦公室

2011年台灣氣膠學會年會暨第十八屆國際氣膠科技研討會

- 舉行時間：2011/10/12
- 與會地點：國立成功大學
- 主辦單位：國立成功大學環境工程學系

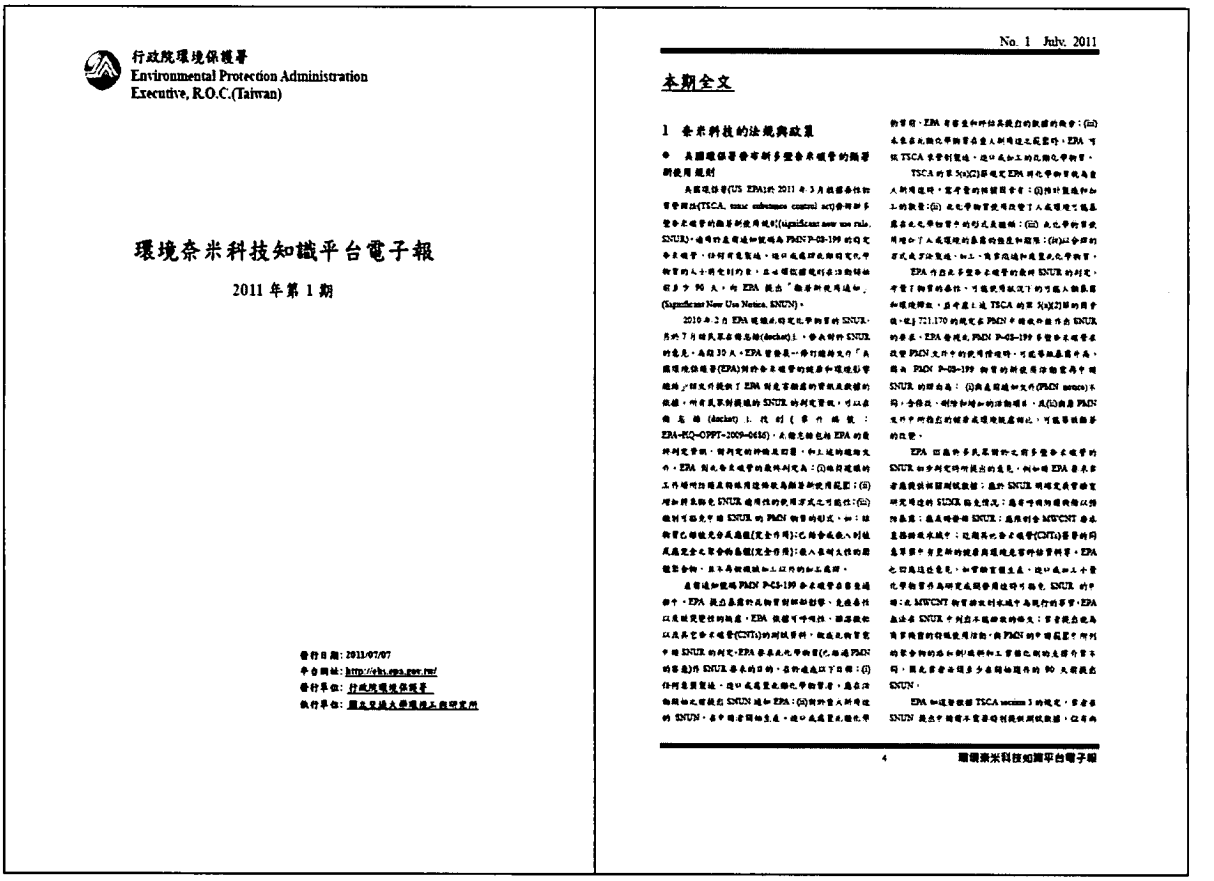
下期內容預告

下一期電子報將會有奈米EHS議題的學者專家專訪發表，專訪台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所所長-劉燕仁教授，劉教授係美國哈佛大學公共衛生學院產座生物博士，多年來致力於奈米科技環境職業醫學相關領域及奈米科技風險認知的研究。

首頁 | 免費/取消訂閱 | 加入會員 | 聯絡我們

Copyright © 2011 行政院環境保護署. All rights reserved.

圖 5.1.3 電子報創刊號圖樣



行政院環境保護署
Environmental Protection Administration
Executive, R.O.C.(Taiwan)

環境奈米科技知識平台電子報

2011 年第 1 期

發行日期: 2011/07/07
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: 國立中興大學環境工程研究所

No. 1 July, 2011

本期全文

1 奈米科技的法規與政策

● 美國環保署發布新多壁奈米碳管的顯著新使用規則

美國環保署(US EPA)於 2011 年 3 月根據毒性物質管理法(TSCA, toxic substances control act)發布新多壁奈米碳管的顯著新使用規則(significant new use rule, SNUR)，適用於直徑超過微米的 PMN P-08-199 的多壁奈米碳管，任何有意製造、進口或處理此物質之相關化學物質的人士將受到約束，且必須提前通知環保署至少 90 天，向 EPA 提出「顯著新使用通知」(Significant New Use Notice, SNUN)。

2010 年 2 月 EPA 根據此新型化學物質的 SNUR 系於 7 月經民眾意見期(docket)上，發表新的 SNUR 的意見，為期 30 天，EPA 曾發表一份相關論文的「美國環境保護署(EPA)對於奈米碳管的健康和環境影響議題之研究計畫」，說明了 EPA 研究奈米產品的實驗及數據的依據，所有民眾對提議的 SNUR 的制定皆可，可以在檢索號 (docket) 上找到 (資 料 編 號 : EPA-HQ-OPPT-2009-0656)，其他包括 EPA 的最終制定草案，制訂定的理由及回覆，和上述的相關文件，EPA 對此奈米碳管的最終制定為：(1)物質建議的工作場所控制是根據使用建議最高顯著新使用規定；(2)增加新生物毒 SNUR 適用性的使用方式之可能性；(3)強制可豁免於 SNUR 的 PMN 物質的形式，如：該物質已經被完全反應過(完全作用)；已經全面嵌入到最成品完全改變物質過(完全作用)；嵌入在制品性的聚合物，且不為游離狀態和工以外的加工處理。

直徑超過微米 PMN P-08-199 多壁碳管在奈米通過中，EPA 提出暴露於此物質新型健康影響，包括長時以及短期暴性的肺癌，EPA 根據可呼吸性，腫瘤發病以及其它多壁碳管(CNTs)的測試資料，做成此物質在 SNUR 的制定，EPA 要求此化學物質(已經過 PMN 的審查)作 SNUR 要求的目的，名符建議以下目標：(1)任何意圖製造、進口或處理此化學物質者，應在活動開始之前提出 SNUN 通知 EPA；(2)對於曾收到新的 SNUN，在申報者開始生產、進口或處理此化學物質前，EPA 有審查和評估其提出的數據的機會；(3)未來若此化學物質重大新用途之提案時，EPA 可依 TSCA 法管制策略，進口或加工的化學物質。

TSCA 的第 5(e)(2)節規定 EPA 對化學物質視為重大新用途時，當考量的相關因素有：(1)預計製造和加工的數量；(2)此化學物質使用改變了人或環境可能暴露此化學物質中的形式及數額；(3)此化學物質使用增加了人或環境的暴露的性質和數額；(4)以合理的形式或方法製造、加工、處置或使用此重要化學物質。

EPA 內容是多壁奈米碳管的新的 SNUR 的制定，考量了物質的毒性，可能使用狀況下的可能人類暴露和環境釋放，且考慮上述 TSCA 的第 5(a)(2)節的因素後，提出 721.170 的規定在 PMN 中描述和描述的 SNUR 的要求，EPA 發現在 PMN P-08-199 多壁奈米碳管在改變 PMN 文件中的使用情況時，可能導致暴露中為，提出 PMN P-08-199 物質的新使用作物質為中的 SNUR 的理由為：(1)與在開始和文件(PMN notice)不同，含修改、制作和增加的活動開始，且(2)與在 PMN 文件中所指定的健康或環境數據相比，可能導致暴露的改變。

EPA 回應許多民眾對於之前多壁奈米碳管的 SNUR 和多例研究時所提出的意見，例如與 EPA 要求業者提供新測試數據；應於 SNUR 明確定義管制實用途的 SIDS 指定條文；應要求特別關與檢以排除豁免；應在規管與 SNUR；應限制含 MWCNT 物質直接的水減少；記錄其此奈米碳管(CNTs)暴露的同意等要求有更新的關連與環境危害的物質科學，EPA 已回應這些意見，如管制實體生產，設計減少工作化學物質作為研究或開發用途時可豁免 SNUR 的申請；在 MWCNT 物質做初步減少為限制的要求，EPA 無法在 SNUR 中列出不能排放的物質；與 PMN 的申請最多相列的製含物的活化剝離與加工管理已開始生產作業不同，因此要求在開多少在開始前作的 90 天前提出 SNUN。

EPA 知道管制與 TSCA section 5 的規定，要求在 SNUN 提出中開始生產前提供測試數據，以有助

圖 5.1.4 電子報創刊號之全文圖樣

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：

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。

委辦機關	中文版網站 研究報告全文	英文版網站 研究報告摘要	中文版網站 出版文獻全文	英文版網站 SCI 論文連結
環保署	42	42	183	6
勞工安全衛生研究所	36	36	7	12
衛生署	0	0	10	10
國科會	24	22	78	61
奈米國家型計劃辦公室	0	0	0	0
工研院	0	0	8	0
其他委辦機關	0	0	1	2
總計	102	100	287	91

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：

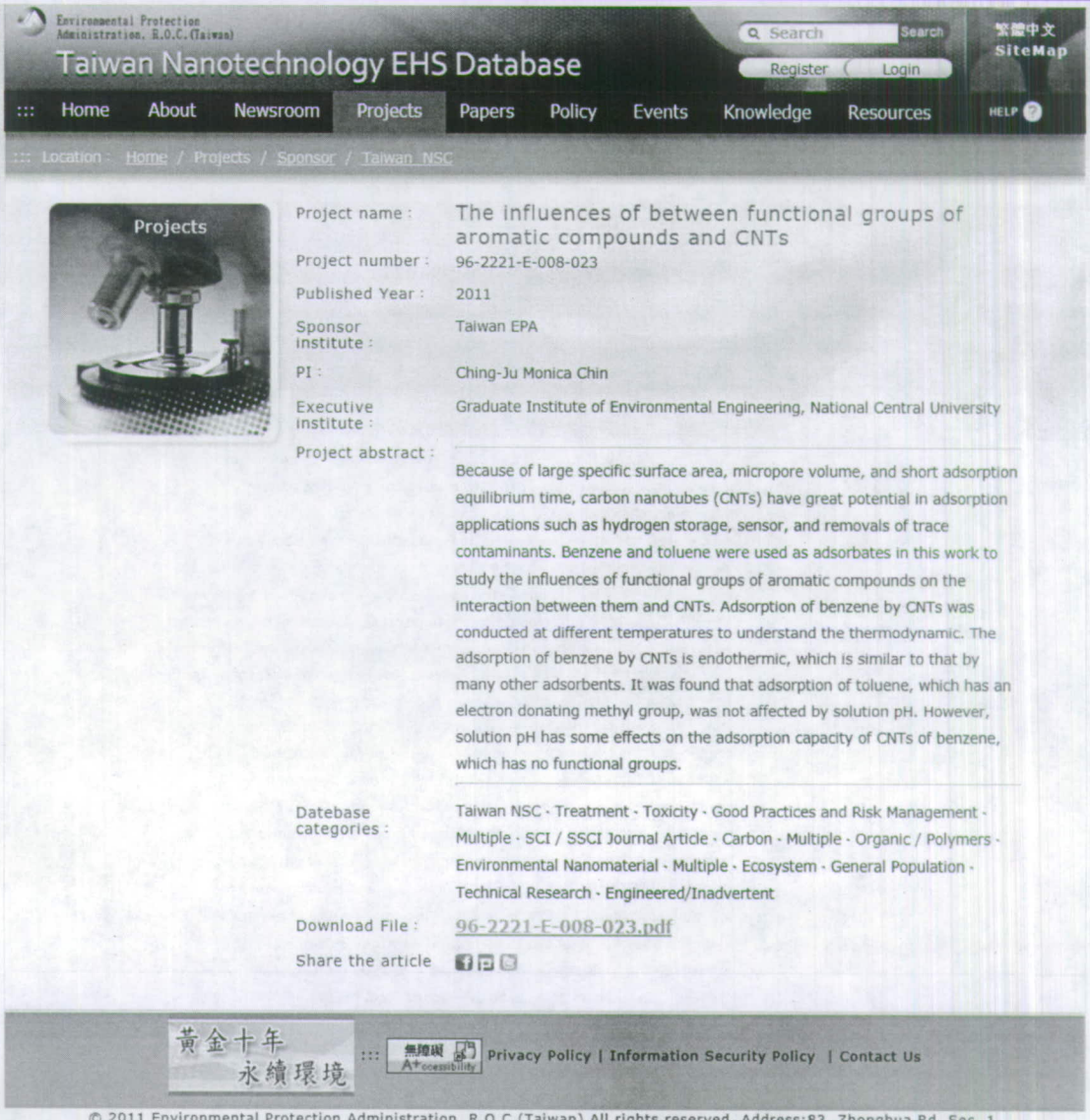


圖 5.1.5 英文版網站提供研究報告摘要及部分文章之全文下載

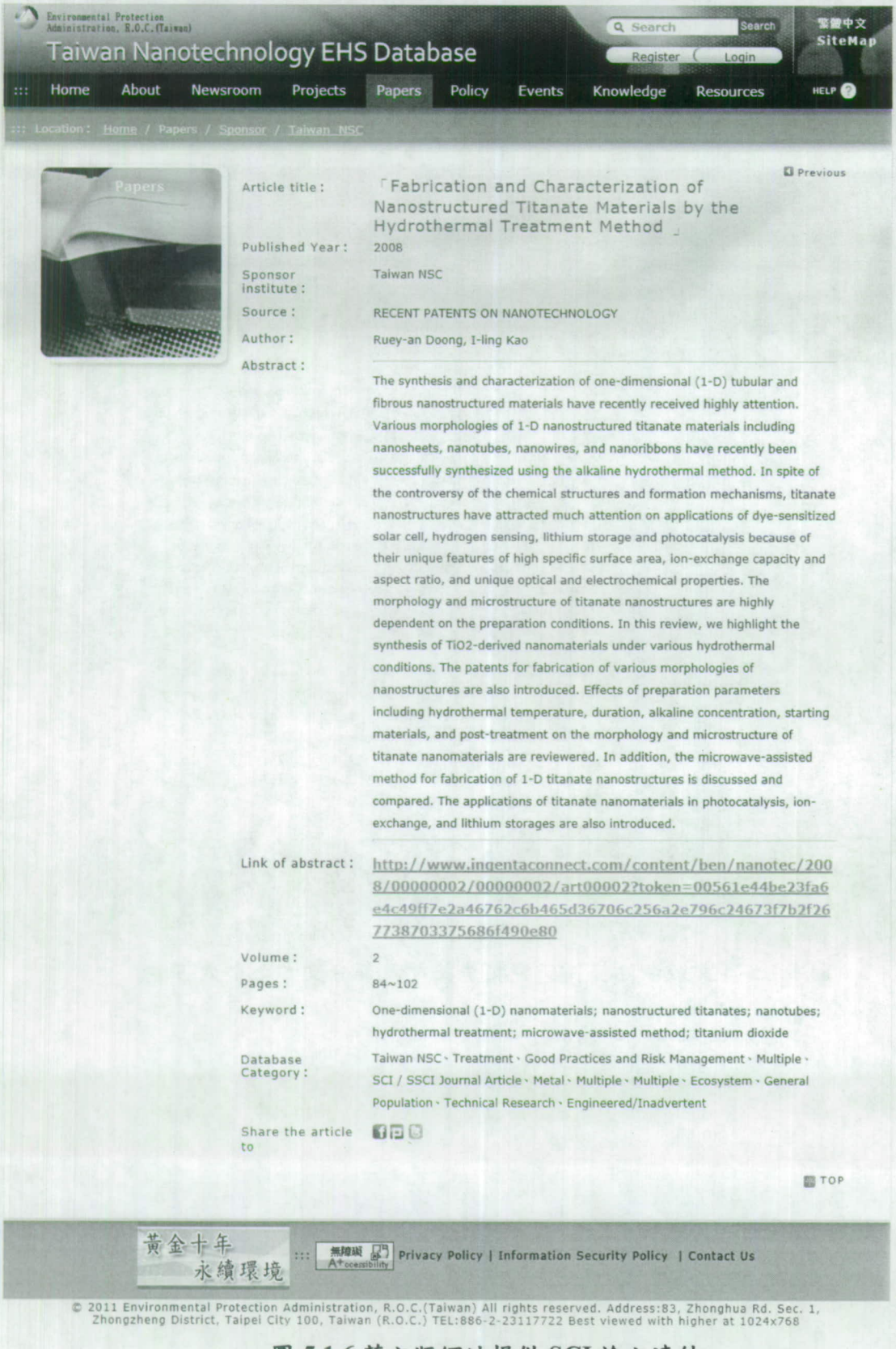


圖 5.1.6 英文版網站提供 SCI 論文連結

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 12 筆訊息發佈(如圖 5.1.7)。為瞭解國際上 EHS 整合議題的資料庫或知識庫建置情形，以及國內可行的作法，已於 2011 年 8 月 3 日召開相關部會及產官學研專家研商

會 2 場（10 人），以確認適合納入環保署知識庫的相關知識源，並完成建置工作。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 5.1.8)。

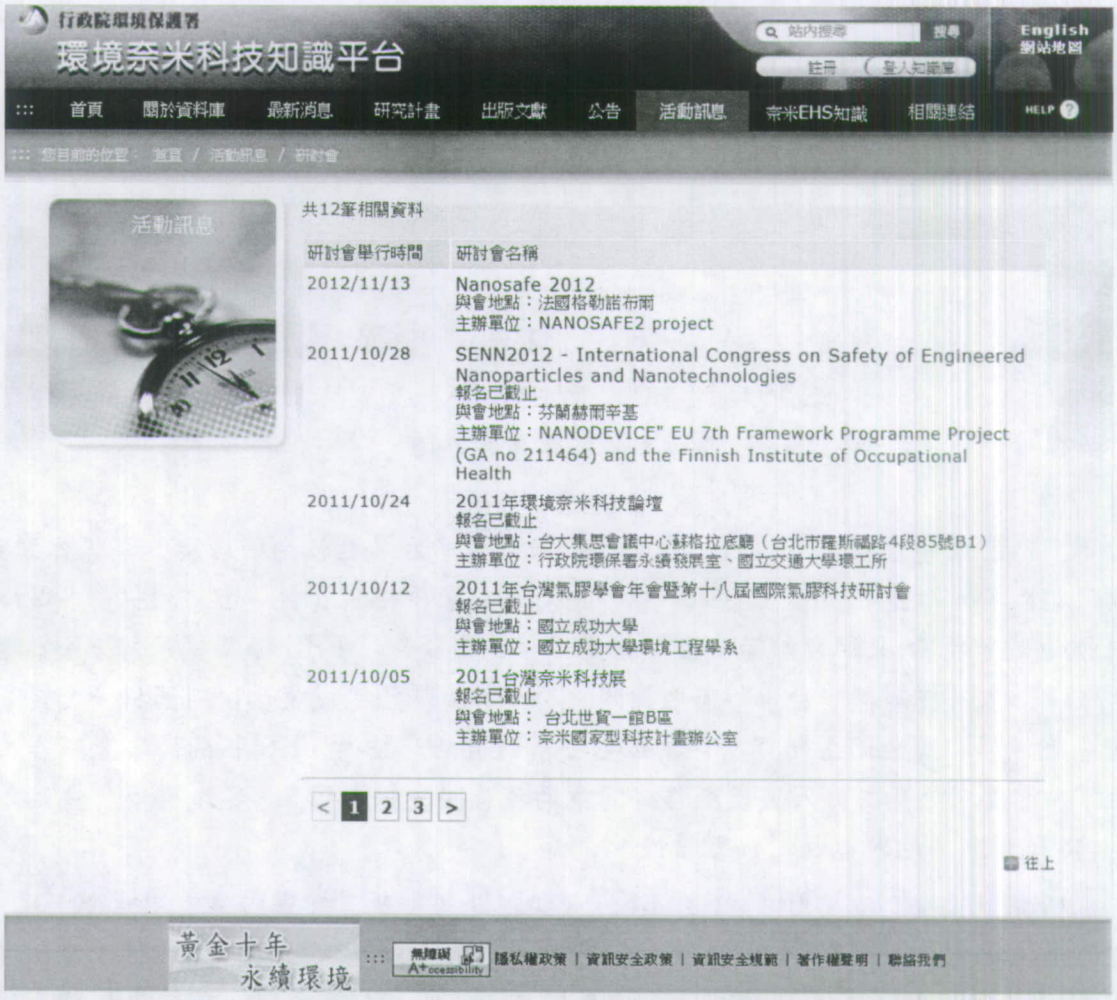


圖 5.1.7 活動訊息專區

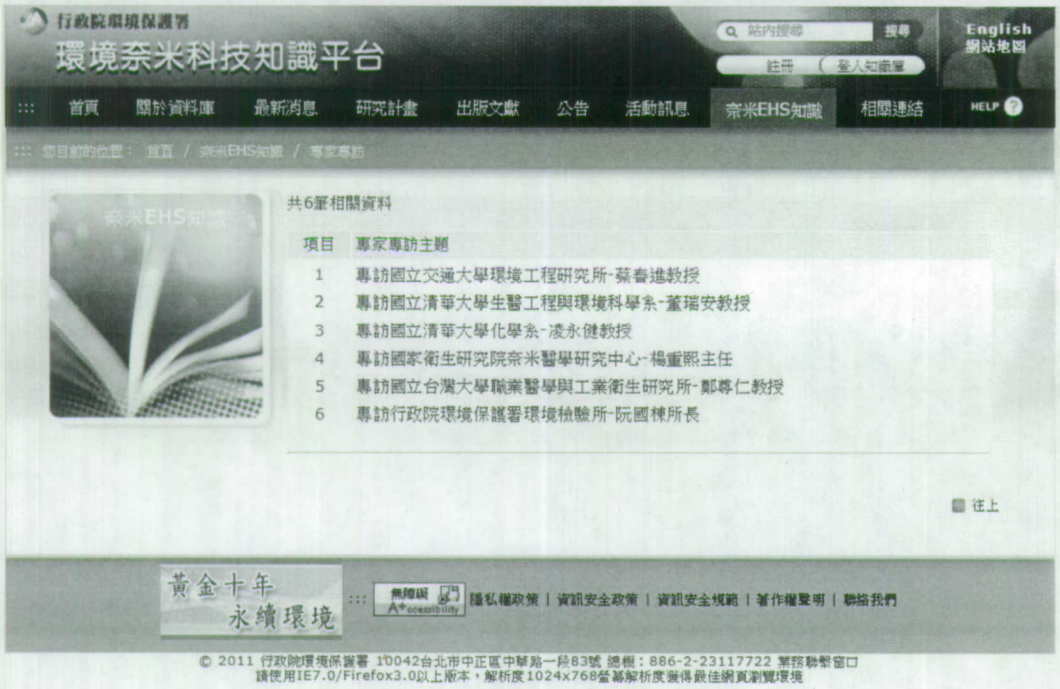


圖 5.1.8 專家專訪專區

本團隊將繼續協環保署進行 100 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。

本研究團隊並已於 100 年 11 月 14 日召開相關部會及產官學研專家研商會 1 場，瞭解國際上 EHS 整合議題的資料庫或知識庫建置情形，以及國內可行的作法，並形成書面報告"國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫"乙份，以確認適合納入環保署知識庫的相關知識源。研商會書面報告"國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫"的內容如附錄七所示。

5.2 風險認知溝通、優良管理實務及法規政策架構

5.2.1 舉辦環境奈米科技論壇

本計畫已於 100 年 10 月 24 日在台大集思會議中心蘇格拉底廳舉辦「2011 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，議程如表 3.4.1 所示。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：55 位，學校：92 位，公司/個人：28 位)，139 人出席參與討論，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共十篇，論文並編輯成冊以提供與會貴賓參考。會議論文集並預計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。會議通知單、報名表，詳見附錄四。



圖 5.2.1 論壇開幕式



圖 5.2.2 計畫論文海報展示



圖 5.2.3 論壇會場

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 100 年 6 月 22 日完成訪問台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所鄭尊仁教授，並已於 100 年 8 月 31 日訪問行政院環境保護署環境檢驗所阮國棟所長，訪問稿並以中英文方式呈現。以下為鄭教授與阮所長的訪談中文整理結果，兩位專家的英文訪問報導，已完整呈現於期末報告(請參閱附錄十及附錄十一)。

鄭尊仁教授訪問稿

一、訪問目的

鄭教授係美國哈佛大學公共衛生學院癌症生物博士，現今服務於台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所，多年來致力於奈米科技環境職業醫學相關領域及奈米科技風險感知的研究。希望藉由本次訪問機會，對於奈米科技環境健康安全(nano-EHS)資訊與鄭教授進行交流。

二、採訪方式

面訪

三、採訪時間

2011 年 6 月 22 日

四、採訪問題

1. 是否可請鄭教授與讀者分享您的研究團隊近年來研究方向、研究重要成果及其影響？

我的奈米研究主要是奈米呼吸毒理及奈米風險管理與溝通研究，這方面的研究大致在 2002 年開始，之前我在大氣微粒的毒理研究，已經進行到超細粒徑的研究，因為考量奈米科技及人造微粒的潛在毒性，所以也開始進行人造奈米微粒毒理及相關風險研究。我們實驗室初步建立進行細胞及非細胞的實驗方法，想利用氧化壓力及細胞毒性來建立測試平台，不過當時對於奈米微粒的毒理研究還有許多問題待克服，例如沒有標準品及標準製備方法，奈米微粒的聚合問題無法克服，同時微粒特性也無法量測掌握，所以當時轉向動物呼吸毒理研究，建立奈米微粒產生及動物呼吸暴露系統，雖然技術性比較高，但是可以解決以上問題。我們請當時在工研院的簡弘民博士，幫忙建立奈米微粒產生系統，之後我們再搭配全身及鼻部暴露腔，經過許多測試，目前已經可以產生氧化鋅奈米及細粒徑微粒，並且完成動物實驗。有趣的是我們發現除了表面積，質量濃度也可以當作氧化鋅奈米微粒毒性劑量單位，通常不溶的奈米微粒，其毒性主要是與奈米微粒表面積有關，但是對於可溶解的氧化鋅奈米微粒，之前細胞實驗顯示鋅離子的毒性最重要，但是我們的實驗顯示游離的鋅離子與微粒本身對動物毒性都有貢獻，最近也有其他研究團隊報告類似的結果，這些結果顯示奈米微粒複雜的毒理特性，所以有必要利用動物繼續作進一步的研究。除了急性的毒性研究，我們目前也在進行慢性暴露的動物實驗，希望對於比較可溶的奈米微粒毒性有更進一步的瞭解。雖然目前比較不流行動物實驗，希望利用細胞實驗取代動物實驗，但是目前研究顯示奈米微粒非細胞或是細胞實驗與動物實驗的結果並不相符，更不用說呼吸實驗，所以我們未來除了進行慢性動物實驗，也將進行細胞及動物的比較性研究。

除了奈米毒理研究，我們也對奈米的健康風險管理與溝通有興趣，特別是風險感知方面，我們在國科會永續學門計畫及環保署奈米計畫，針對不同利益團體進行研究。在全國電話訪問民眾的調查中發現，台灣民眾聽過奈米科技的比率達到百分之九十，可能是世界上比例較高的國家，他們認為奈米科技的好處應該比壞處多，但是有相當的比例還是會擔心安全性，他們對於政府及產業的管制相當沒有信心，這部份我們進一步探討原因，發現風險感知跟民眾對奈米知識的瞭解比較無關，而與奈米的利益感知有關，更有趣的是，與對政府及產業的信賴有關，我們也發現，即使給予民眾有關奈米的知識，也不會改變他們的風險感知。有關信賴對奈米風險感知的研究結果，在許多不確定性比

較大的議題上，例如電磁場，狂牛症，基因改造食品等，在國內外都有類似的發現。

2. 請問鄭教授對於奈米科技環境健康安全 (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健康安全 (nano-EHS)趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

各國在發展奈米科技時，也都很重視奈米相關的環境安全與健康問題。因為奈米環境安全與健康議題廣泛，目前國際趨勢是經由國際合作，建立相關規範，OECD 及 ISO 正積極建立標準及指引，如果能掌握標準的制訂，就可以領先，韓國在奈米銀的應用上投入許多資源，他們在 ISO/OECD 也認養奈米銀研究的相關項目，台灣除了參與這些組織及活動，以掌握國際最新資訊，也應整合國內資源，認領這些國際機構有興趣的環境安全與健康研究項目，發展具有競爭力的領域，貢獻國際社會。國內在奈米科技與技術的發展，都有核心實驗室的建立，但是在環境安全與衛生方面，除了環保署、衛生署及勞工安全衛生研究所已有的溝通平台外，目前環安衛的基礎及核心實驗室還沒有成形，對於國內學者進行這方面的研究造成很大的障礙。建議奈米國家型計畫辦公室趕快規劃環安衛的核心實驗室，提昇國內研究水準。

3. 請問鄭教授對於世界上奈米物質的毒性測試最新進展為何?

奈米物質的毒性測試目前有許多報告，也有許多毒理研究論文發表，但是奈米材料的種類繁多，類似以前有機化學的發展，可以製造出許多化學品，所以事實上不可能針對每項奈米材料進行完整測試，目前，大家都同意要針對奈米材料的特性加以評估，結合毒性測試結果，可以瞭解奈米材料的毒理機制及產生毒性的因子。只是目前的研究對於奈米特性的描述都還不完整，無法有系統的比較。另外，奈米測試材料及測試溶液製備方式，也尚未標準化，各實驗室之間的結果往往無法比較，這些都是目前奈米毒性研究有待突破之處。顯然奈米毒性測試還需要大家一齊努力，這是為何國際組織要主導國際合作，藉由分工及標準化，希望能解決目前奈米微粒毒性測試的問題。

4. 請問鄭教授對於奈米物質的體外毒性測試與體內毒性測試的差異，及目前體內測試的挑戰為何?

通常毒性測試都由簡單的體外細胞株實驗開始，若有初步結果，再進行到動物實驗。相較於動物實驗，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復，實驗所需時間及經費都較動物模式來得經濟，再加上並沒有動物實驗倫理的壓力，國際上有減少動物實驗的趨勢。但是目前奈米微粒在細胞實驗的結果，與動物實驗還是有相當的差距，例如細胞實驗中游離的離子濃度扮演重要角色，但是在動物實驗，微粒有時比游離的離子的毒性還大，顯然奈米微粒在動物體內不同器官系統及組織的交互作用，不是目前簡單的細胞實驗可以取代，所以如果要取代動物實驗，細胞或是體外實驗需要改進及突破。另外，細胞實驗無法測試長期暴露效應，長期暴露的毒性效應也需要施行動物實驗才能得到。有關暴露評估模式常用到在生物體吸收分佈與排泄資料，奈米

微粒在這方面的資料都相當缺乏，需要動物實驗來取得。在呼吸毒理研究方面，雖然氣管灌注方式是常用的方式，也可以得到毒性及機制的知識，但是在建立劑量反應關係，還是需要仰賴呼吸暴露。奈米微粒的產生在呼吸暴露研究扮演重要角色，但是如何產生不同特性奈米微粒，監測微粒的粒徑、濃度、型態及表面積等與毒性有關的特性，與動物實驗結果比較，目前都還有努力的空間。

5. 對於台灣奈米科技環境健康安全 (nano-EHS)往後相關研究及政策鄭教授有何建議？

歐美國家在發展奈米科技時，也注意到奈米科技可能衍生的環境安全與健康問題，英國及歐盟於 2004 就先提出因應奈米科技潛在危害的作法，美國 NNI 也指出環境安全與健康是發展奈米科技的重要議題，台灣的奈米科技發展仍以促進奈米技術產業化為發展主軸，對於奈米科技的環保安全與健康，目前還沒有政策性的宣示及作法。最近工研院結合國內奈米領域專家，針對奈米環境與健康風險，發表台灣奈米科技發展風險管理分析，提供政府建議。這個報告提出幾個重要的建議，其中第一個就是建議專責機構來主導監督國內奈米環境安全與健康的政策與管理，希望這個建議政府能採納及實施。最近的塑化劑事件也凸顯國內對化學品的掌握可再加強，同樣的，我國已經有許多奈米產品，然而尚未有相關規範，掌握奈米物質在國內的來源、製造、使用及環境流佈，政府應該開始建立奈米物質追蹤的法規制度。

在風險管理與溝通方面，建議政府除了推廣奈米的知識瞭解，應該用更透明公開的方式，同時讓民眾參與奈米的政策與管理。因為目前的研究都是動物實驗的結果，其劑量相對也大，民眾的風險感知比較不受影響，但是如果有人類案例發表，民眾的風險感知可能就會有具大的影響，建議隔幾年或是在重大事件發生時，進行類似研究，以掌握民眾的風險感知，以進行風險管理。

6. 最後，請鄭教授是否可以對於年輕學者投入奈米科技環境健康安全 (nano-EHS)研究說幾句話？

奈米科技 EHS 研究的學術挑戰性高，除了需要跨領域的合作，與具有不同技術及專長的人合作，也需要許多資源，特別是貴重儀器的使用，建議剛進入奈米領域的年輕學者，尋找可以合作的資深學者及研究團隊，參與整合性計畫，比較容易站穩腳步，之後再尋求進一步的發展。

阮國棟所長訪問

一、訪問目的

阮所長係美國西北大學環境工程博士，現任行政院環境保護署環境檢驗所所長，過去曾擔任環保署永續發展室執行秘書、科技顧問室主任、水質保護處處長、環境衛生及毒物管理處處長、環境監測及資訊處處長等要職，多年來推動環境奈米科技、分子生物科技、環境法醫技術、計畫品質提升計畫、風險評估與風險管理及空氣品質監測站建置

計畫等工作，績效卓著。阮所長在服務環保署 23 年經歷之前，亦曾在工研院從事廢水處理技術研發 14 年。我們希望能透過阮所長了解國內奈米科技環境健康安全(EHS)的發展近況及未來的重點工作。

二、採訪方式

面訪

三、採訪時間

2011 年 8 月 31 日

四、採訪問題

1. 請阮所長與讀者分享環檢所近年來在奈米科技環境議題的發展方向、重要成果及其影響？

環檢所近年來推動的細懸浮微粒($PM_{2.5}$)量測技術，具有承先啟後作用，亦即由懸浮微粒(PM_{10})到 $PM_{2.5}$，再演進為超細微粒($PM_{0.1}$)的研究。正確地量測奈米物質在環境中的物理化學特性十分重要，環檢所利用過去在精密儀器設備的優良使用及操作經驗，將可作為發展環境奈米技術的基礎，並了解奈米物質在環境中的來源、傳輸、轉化及宿命等多項問題。環檢所擁有可以量測各種環境中污染物的檢測技術及儀器約 50 種，其清單可上網（http://www.niea.gov.tw/windows/instrument/01.環檢所精密儀器功能中英對照表 1000825.doc）查詢。

環檢所在環境污染物的生物毒性測試也有很好的基礎，可以藉此邁向奈米銀、奈米金及其他奈米物質與生物交互作用的研究，應用於檢測方法的發展、驗證及評鑑；且環檢所在品保與品管(QA/QC)具有豐富的經驗，將有助於環境奈米的檢測工作。未來環檢所將會繼續發展的工作項目，包括奈米物質量測方法及建議、生物毒性及其風險評估等。在前瞻性的研究項目方面，可進行的研究為生態風險評估，以生態特性(ecological trait)的觀點，針對生物的分佈、遷徙及不同物種的生態特性(如體積、表面積、生殖系統等)進行研究，利用奈米微粒的物理化學特性與生態特性之間的關連性，可作為未來外插推估研究時的基礎。另外，利用高通量(high throughput)、高效率的毒性篩選研究，可將風險評估及健康風險與環境奈米科技作連結。另外，未來可開發認證的奈米參考物質或利用奈米技術做一些檢測前處理材料之開發，例如分子拓印（Molecular Imprint,MIP）之產品，未來也希望針對底渣、灰渣戴奧辛的參考物質進行更多的研究。最後，環檢所未來在奈米科技環境議題的發展方向，將著重在發展具有奈米特色的綠色科技(nano-enhanced green technology)，例如綠色奈米科技產品、奈米物質生產過程的污染防治及具有奈米特色的綠色製程，可能都會在檢測技術上有很大的幫助。

2. 請問以阮所長對於奈米科技環境健康安全(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健康安全(EHS)趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

目前國際上對奈米 EHS 議題有兩個發展趨勢，其一為迫切的提出相關的 EHS 規範，其二為急於進行國際分工合作，如經濟合作發展組織之工程奈米物質工作小組的國際分工即是。我提出兩點台灣的因應之道：第一，我國由於資源有限，應慎選研究題目；

第二，研究計畫應有無窮創意，才能迎頭趕上。以上兩點同樣是環保署執行國家型奈米計畫環境議題第二期六年規劃的目標（Carry the achievements of phase I (2003-2008) information-based towards the development of a knowledge - based responsible nanotechnology；Converting nanoscience-based cutting- edge research into high- quality products, effective processes, and new catalysts or new materials that can benefit to the environment and compete in today's global marketplace, which includes emerging competitors.）。我國由以上策略切入國際分工，發展具有競爭力的技術，可對國際合作交流作出貢獻，亦有創新及迎頭趕上的可能。

3. 對於台灣奈米科技環境健康安全(EHS)往後相關研究及政策，阮所長有何建議？

(1)在研究方面，建議要碰觸核心問題，以檢測方法的研發為例，需要找到良好的績效評估(performance evaluation)方法，如檢量線、回收率、準確度，甚至利用穩定性同位素進行檢測方法的確認，鑽研到核心問題可提升研究計畫的價值；其次，應勇於面對國際共同問題之挑戰，如生物毒性研究應同時研究分子生物及奈米物質，此類研究主題的挑戰性較高，光是交界面和交互作用的研究就有其困難度，但碰觸核心問題並找出有價值的研究，研究成果才有機會在國際間領先。

(2)在政策面的建議方面，這些年下來發現政府對於奈米技術 EHS 的投入經費很少，國外文獻曾指出，若長期鼓吹奈米產品的功效但最後才發現該產品有害，將會使奈米技術工業前功盡棄，因此以適當經費去執行預防發生的工作，用於確認奈米技術產品無害，未來甚至更應放大奈米產品的益處並降低其風險，如此才是國家科技政策的正確方向。。

4. 最後，請阮所長是否可以對於年輕學者投入奈米科技環境健康安全(EHS)研究說幾句話？

我認為奈米科技引起科技界的「尋根之旅」，所有科技問題追根究底均回歸到直接起源的超微小根源，很有啟發性，其所帶動的產業發展及科技精進，是無可限量的。綠色產業為未來 21 世紀的產業機會，年輕人應勇於站在最前端，研發奈米技術找出未來的綠色產業。以奈米技術為基礎，我鼓勵年輕學者應正視此發展趨勢，勇於接觸奈米技術產業的相關研究，相信將來不論在就業領域或是學術視野方面都會有更寬廣的天空。

5.3 其他配合事項

本團隊於 100 年 10 月 5~7 日協助「2011 年台灣國際奈米週活動」，在台北世貿一館協助環保署參展「2011 台灣奈米科技展」，共計支援 3 天 6 人次。可參考圖 5.3.1~5.3.3。



圖 5.3.1 開幕式-吳重雨總主持人致詞



圖 5.3.2 環境奈米科技知識平台操作解說



圖 5.3.3 2011 台灣國際奈米週-民生與健康主題館

本計畫彙整及評析環保署過去執行至今（2003-2011）的國家型環境奈米計畫的主要成果，並已完成「環保署 2003-2011 年國家奈米科技計畫成果的回顧」專文乙篇(如附錄十五所示)，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 2011 年國家奈米科技計畫成果、環保署在 2003–2010 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。

第六章 結論及建議

本研究團隊已完成"環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估"可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口報告，同時亦進行了 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，並於 100 年 8 月 3 日在環保署舉行國內專家座談會，及提出具體的結論及建議。本團隊於去年度建置完成環境奈米科技知識平台(Taiwan Nanotechnology EHS Database)，網址為 http://ehs.epa.gov.tw/，今年的工作重點在於網站管理、資訊提供及國內研究成果的整合，至目前為止已輸入中文計畫研究報告全文 102 篇、國內的中文論文(含會議論文)287 篇、國內發表的 SCI 論文摘要及全文連結 91 篇。本計畫預計發行電子報 4 則已完成發行 4 則，電子報之創刊號已於 100 年 7 月 8 日正式發行，第 4 期的電子報已於 11 月 29 日發行。本計畫已在平台上開闢新專區，讀者可瀏覽電子報的歷史資料，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。目前環境奈米科技知識平台的會員人數已增加為 415 人，含專家學者 103 人，且瀏覽人數已大幅增加至 9361 次 (統計日期：2011 年 12 月 29 日)。

本計畫於 100 年 10 月 24 日在台大集思會議中心蘇格拉底廳舉辦「2011 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。本團隊另於 100 年 10 月 5~7 日在台北世貿一館協助環保署參展「2011 台灣奈米科技展」，共計支援 3 天 6 人次。根據環保署評選須知中詳列的計畫工作內容，本團隊已完成本計畫之目標，並在 100 年 11 月 30 日提交期末報告初稿。

本計劃的目前的研究成果可歸納成以下幾項結論及建議：

6.1 結論

1. 本計畫收集整理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. 我國政府目前已修訂毒管法將 TSCA 及 REACH 精神納入，將來會加強奈米物質的管制工作。
3. 經濟部工業局主導推動的「奈米標章驗證體系」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，今年已起草三項草案，且其中除一般測試外，仍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。
4. 美國環境保護署發布第三種奈米碳管的 SNUR (PMN P-08-199)，同時也保障申請者的商業機密；此外將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；NIOSH 則提出建議暴露於奈米碳管和奈米纖維及對二氧化鈦的暴露建議限值 (RELs)。
5. 目前絕大多數的物質(含奈米物質)的管制已經受到歐盟的 REACH 規範，為防範奈米物質風險，歐盟執行委員會將在年底前完成歐盟條例的審查、修訂。
6. 目前世界上已有先進的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。

7. 未來應著重在跨領域的整合型研究，目標在發展適用於奈米材料之高效率生物檢測法(包括活體及細胞毒性試驗)，奈米材料之生態毒理試驗應模擬實際的生態環境條件，並針對多種環境生物(有食物鏈關係之各營養階層的模式生物)進行測試，才可真正瞭解奈米物質在生物體內(從分子、細胞、器官、組織至個體)以及族群至生態系等層級的毒性作用機制。
8. 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。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。
9. OECD 針對工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學建議一般議題及特定考量因子，其中特定考量因子有(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。為進行奈米科技的風險管理，首先必須對奈米物質有一個明確的定義，才能了解要管理的對象。部份 OECD 會員國針對工程奈米物質的定義尚在形成共識中。
10. 為瞭解國際上 EHS 整合議題的資料庫或知識庫建置情形，以及國內可行的作法，已於 2011 年 8 月 3 日召開相關部會及產官學研專家研商會 2 場（10 人），以確認適合納入環保署知識庫的相關知識源，並完成建置工作。
11. 為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 100 年 6 月 22 日完成訪問台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所鄭尊仁教授，並於 100 年 8 月 31 日訪問行政院環境保護署環境檢驗所阮國棟所長，訪問報導完整呈現於期末報告。
12. 本團隊另於 100 年 10 月 5~7 日在台北世貿一館協助環保署參展「2011 台灣奈米科技展」，共計支援 3 天 6 人次協助現場講解工作的環保署攤位。
13. 本計畫於 100 年 10 月 24 日在台大集思會議中心蘇格拉底廳舉辦「2011 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。
14. 為協助瞭解國際上 EHS 整合議題的資料庫或知識庫建置情形，以及國內可行的作法，已於 2011 年 11 月 14 日召開相關部會及產官學研專家研商會 1 場（5 人），以確認該資料庫或知識庫之適用性及合理性，並作為修正之依據。
15. 本計畫已完成環保署 2012 年奈米科技立場文件之更新，並已於 2011 年 11 月 14 日召開相關部會及產官學研專家研商會 1 場（5 人），邀請各界之專家學者進行研商，以廣徵建言，並於期末報告中彙整成書面意見。
16. 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須納入環境奈米科技知識平台。目前已整理並完成上傳中英文研究計畫及出版文獻超過 400 篇以上；知識平台之電子報於 2011 年 7 月 8 日已出刊創刊號，本年度共出刊四期。
17. 根據環保署評選須知中詳列的計畫工作內容與本計畫目前已得到的成果，本團隊已完成本計畫之目標，於 100 年 11 月 30 日提交期末報告初稿，預計在 12 月 16 日進行期末審查。

6.2 建議

1. 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，因奈米技術的 EHS 議題影響國家經濟效益甚大，因此建議我國政府投入奈米物質檢測監測技術之開發並積極推動奈米物質的管制工作。
2. 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。
3. 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。
4. 目前國內外關於奈米物質之環境監測與毒性評估等相關研究相當有限，建議環保署可投入經費，協助相關的研究團隊及能量進行奈米物質的生態風險評估工作。

参考文献

Adams, L. K., Lyon, D. Y., Alvarez, P. J. (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2, SiO_2, and ZnO water suspensions, *Water Res., 40*: 3527–3532.

Aitken, R. J., Hankin, S. M., Tran, C. L., Donaldson, K., Stone, V., Cumpson, P., Johnstone, J., Chaudhry, Q., Cash, S., Garrod, J. (2008). A multidisciplinary approach to the identification of reference materials for engineered nanoparticle toxicology, *Nanotoxicology*, 2: 71–78.

Al-Ammar, A., Siripinyanond, A., Barnes, R. M. (2001). Simultaneous sample preconcentration and matrix removal using field-flow fractionation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 56: 1951–1962.

Alayemieka, E., Lee, S. H., Oh, J. G. (2006). Measurement of size and number ofsuspended and dissolved nanoparticles in water for evaluation of colloidalfouling in RO membranes, *Kor. Soc. Environ. Eng.*, 238: 78–89.

Allen, B. L., Kichambare, P. D., Gou, P., Vlasova, I. I., Kapralov, A. A., Konduru, N. (2008). Biodegradation of single-walled carbon nanotubes through enzymatic catalysis, *Nano Lett.*, 8: 3899–903.

Al-Somali, A. M., Krueger, K. M., Falkner, J. C., Colvin, V. L. (2004). Recycling Size Exclusion Chromatography for the Analysis and Separation of Nanocrystalline Gold, *Anal. Chem.*, 76: 5903–5910.

Amendola, V. V. (2009). Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV−vis Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 113: 4277–4285.

Anandan, S., Kathiravan, K., Murugesan, V., Ikuma, Y. (2009). Anionic (IO_3^-) non-metal doped TiO_2 nanoparticles for the photocatalytic degradation of hazardous pollutant in water, *Catal. Commun.*, 10: 1014–1019.

Anotai, J., Liao, C. H., Ruangchanikom, C. (2010). Nitrate removal by Fe^0/CO_2 process using an innovative continuous flow reactor, *J. Environ. Eng. Manage.*, 20: 77–84.

Aruoja, V., Dubourguier, H. C., Kasemets, K., Kahru, A. (2009). Toxicity nanoparticles of CuO, ZnO and TiO_2 to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata, *Sci. Total Environ.*, 407: 1461–1468.

AshaRani, P. V., Mun, G. L. K., Hande, M. P., Valiyaveettil, S. (2009). Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells, *ACS Nano.*, 3 ： 279–90.

Asharani, P. V., Serina, N. G. B., Nurmawati, M. H., Wu Y. L., Gong, Z., Valiyaveettil, S. (2008). Impact of multi-walled carbon nanotubes on aquatic species, *J Nanosci Nanotechnol.*, 8: 3603–9.

Asharani, P. V., Wu, Y. L., Gong, Z. Y., Valiyaveettil, S. (2008). Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models, *Nanotechnology*, 19: 1–8.

Auffan, M., Achouak, W. Rose, J., Roncato, M. A., Chaneac, C., Waite, D. T., Masion, A., Woicik, J. C., Wiesner, M. R., Bottero, J. Y. (2008). Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward Escherichia coli, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 6730–6735.

Bai, R., Wang, W., Jin, X. L., Song, W. H. (2007). On biological security of nanomaterials, *J Environ. Health.*, 24: 59-61

Barceloux, D. G., Zinc. J. (1999). *Toxicol. Clin. Toxicol.*, 37: 279–292.

Bar-Ilan, O., Albrecht, R. M., Fako, V. E., Furgeson, D. Y. (2009). Toxicity assessments of multisized gold and silver nanoparticles in zebrafish embryos, *Small.*, 5: 1897–1910.

Baron, P. A., Deye, G. J. (2008). Aerosolization of Single-Walled Carbon Nanotubes for an Inhalation Study, *Inhalation Toxicology.*, 20: 751–760.

Barrios, C. C., Dominguez-Saez, A., Rubio, J. R., Pujadas, M. (2011). Development and evaluation of on-board measurement system for nanoparticle emissions from diesel engine, *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 570–580.

Benn, T. M., Westerhoff, P. (2008). Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics, *Environ Sci Technol.*, 42: 4133–9.

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.

Biswas, S., Fine, P., Geller, M. D., Hering, S. V., Sioutas, C. (2005). Performance evaluation of a recently developed water-based condensation particle counter, *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 419–427.

Blaise, C., Gagné, F., Ferard, J. F., Eullaffroy, P. (2008). Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms, *Environ. Toxicol.*, 23: 591–598.

Blaser, S. A., Scheringer, M., MacLeod, M., Hungerbühler, K.. (2008). Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles, *Sci Total Environ.,* 390: 396–409.

Blinova, I., Ivask, A., Mortimer, M., Kahru, A. (2010). Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water, *Environ. Pollut.*, 158: 41–47.

Bokare, A. D., Choi, W. (2009). Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 7130–7135.

Bouchard, D., Ma, X. (2008). Extraction and high-performance liquid chromatographic analysis of C_{60}, C_{70}, and [6,6]-phenyl C61- butyric acid methyl ester in synthetic and natural waters. *J. Chromatogr.,* 1203: 153–159.

Brand, R. M., Pike, J., Wilson, R. M., Charron, A. R. (2003).Sunscreens containing physical UV blockers can increase transdermal absorption of pesticides, *Toxicol Ind Health.*, 19: 9–16.

Brant, J., Lecoanet, H., Hotze, M., Wiesner, M. (2005). Comparison of electrokinetic properties of colloidal fullerenes (n-C-60) formed using two procedures, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6343–6351.

Braydich-Stoll, L., Hussain, S., Schlager, J., Hofmann, M. C. (2005). In vivo cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cell, *Toxicol. Sci.*, 88: 412-419

Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M. F., Fi_evet, F. (2006). Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium, *Nano Lett.*, 6: 866–870.

Brunner, T. J., Wick, P., Manser, P., Spohn, P., Grass, R. N., Limbach, L. K. (2006). In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility, *Environ Sci Technol.*, 40: 4374–4381.

Bundschuh, T., Knopp, R., Winzenbacher, R., Kim, J. I., Koster, R. (2001). Quantification of aquatic nano particles after, different steps of Bodensee water purification with laser-induced breakdown detection (LIBD), *Acta Hydroch. Hydrob.*, 29: 7–15.

Burleson, D. J., Driessen, M. D., Penn, R. L. (2004). On the characterization of environmental nanoparticles, *J. Environ. Sci. Heal. A*, 39: 2707–2753.

Baalousha, M., Lead, J. R. (2007). Characterization of natural aquatic colloids (< 5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1111–1117.

Baalousha, M., Manciulea, A., Cumberland S., Kendall, K., Lead, J. R. (2008). Aggregation and surface properties of iron nanoparticles: influence of pH and natural organic matter, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1875–1882.

Cedervall, T., Lynch, I., Lindman, S., Berggard, T., Thulin, E., Nilsson, H., Dawson, K. A., Linse, S. (2007). Understanding the nanoparticle–protein corona using methods to

quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104: 2050–2055.

Chae, Y. J., Pham, C. H., Lee, J., Bae, E., Yi, J., Gu, M. B. (2009). Evaluation of the toxic impact of silver nanoparticles on Japanese medaka (Oryzias latipes), *Aquat. Toxicol.*, 94: 320–327.

Chang, S. M., Chen, T. Y. (2011). Imprinted photonic crystals for bisphenol A analysis, 第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，台中市，民國 100 年 5 月 20 日。

Charlet, L., Morin, G., Rose, J., Wang, Y., Auffan, M., Burnol, A., Fernandez-Martinez, A. (2011). Reactivity at (nano)particle-water interfaces, redox processes, and arsenic transport in the environment, *Comptes Rendus Geoscience*, 343: 2-3 123–139.

Chen, C., Braidy, N., Couteau, C., Fradin, C., Gregor, LaPierre, R. (2008). Multiple quantum well AlGaAs nanowires, *Nanotechnology*, 19: 495–499.

Chen, K. L., Smith, B. A., Ball, W. P., Fairbrother, D. H. (2010). Assessing the colloidal properties of engineered nanoparticles in water: case studies from fullerene C_{60} nanoparticles and carbon nanotubes, *Environ Chem.*, 7: 10–27.

Chen, P. J., Su, C. H., Tseng, C. Y., Tan, S. W., Cheng, C. H. (2011). Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (Oryzias latipes) fish, *Mar. Pollut. Bull.*, 63: 339–346.

Chen, S. C., Tsai, C. J., Huang, C. Y., Chen, H. D., Chen, S. J., Lin, C. C., Chou, Charles C-K, Lung, S. C., Roam, G. D., Wu, W. Y., Smolik, J., Dzumbova, L. (2010). Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient $PM_{0.1}$, $PM_{2.5}$ and PM_{10} in a highway tunnel and at a roadside, *Aerosol Sci. Technol.*, 44: 713–723.

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, C., Huang, W. R., Roam, G. D., Wu, W. Y., Smolik, J., Dzumbova, L. (2010). Chemical mass closure and chemical characteristic of ambient ultrafine particles and other PM fractions, *Aerosol Sci. Technol.*, 44: 713-723.

Chen, T. H., Lin, C. Y., Tseng, M. C. (2011). Behavioral effects of titanium dioxide nanoparticles on larval zebrafish (Danio rerio), *Mar. Pollut. Bull.*, 63: 303–308.

Chen, Z., Westerhoff, P., Herckes, P. (2008). Quantification of C_{60} fullerene concentrations in water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1852–1859.

Cho, K., Hogan, C. J., and Biswas, P. (2007). Study of the mobility, surface area, and sintering behavior of agglomerates in the transition regime by tandem differential mobility analysis, *J. Nanoparticle Res.* 9:1003–1012.

Cho, Y., Choi, S. I. (2010). Degradation of PCE, TCE and 1,1,1-TCA by nanosized FePd bimetallic particles under various experimental conditions, *Chemosphere*, 81: 940–945.

Choi, J. E., Kim, S., Ahn, J. H., Youn, P., Kang, J. S., Park, K., Yi, J., Ryu, D. Y. (2010). Induction of oxidative stress and apoptosis by silver nanoparticles in the liver of adult zebrafish, *Aquat. Toxicol.*, 100: 151–159.

Choi, O., Clevenger, T. E., Deng, B. L., Surampalli, R. Y., Ross, L., Hu, Z. Q. (2009). Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity, *Water Res.*, 43: 1879–1886.

Choi, O., Deng, K. K., Kim, N. J., Ross, L., Surampalli, R. Y., Hu, Z. Q. (2008). The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth, *Water Res.*, 42: 3066–3074.

Choi, O., Hu, Z. Q. (2008). Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria, *Environ Sci Technol.*, 42: 4583–4588.

Conner, M. W., Flood, W. H., Rogers, A. E., Amdur, M. O. (1988). Lung injury in guinea pigs caused by multiple exposures to ultrafine zinc oxide: Changes in pulmonary lavage fluid, *J. Toxicol. Environ. Health.*, *25*: 57–69.

Crane, M., Handy, R. D. (2007). An assessment of regulatory testing strategies and methods forcharacterising the ecotoxicological hazards of nanomaterials, Report for Defra,

London, UK. Available at: http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?DocumentID=2270/

Crane, M., Handy, R. D., Garrod J., Owen, R. (2008). Ecotoxicity test methods and environmental hazard assessment for engineered nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17: 421–437.

Diao, M., Yao, M. (2009). Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes, *Water Res.*, 43: 5243–5251.

Dick, W. D., McMurry, P. H. (2007). Mulitangle light-scattering measurements of refractive index of submicron atmospheric particles (doi:10.1080/02786820701272012), *Aerosol Sci. Technol.* 41: 549–569.

Domingos, R. F., Tufenkji, N., Wilkinson, K. J. (2009). Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: Role of a fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 1282–1286.

Donaldson, K., Li, X. Y., MacNee, W. (1998). Ultrafine (nanometer) particle mediated lung injury, *J Aerosol Sci.*, 29: 553-560.

Doucet, F. J., Maguire, L., Lead, J. R. (2004). Size fractionation of aquatic colloids and particles by cross-flow filtration: analysis by scanning electron and atomic force microscopy, *Anal. Chim. Acta.*, 522: 59–71.

Duval, J. F. (2009). Metal speciation dynamics in soft colloidal ligand suspensions. Electrostatic and site distribution aspects, *J. Phys. Chem. A*, 113: 2275–2293.

Ehara, K., Hagwood, C., Coakley, K. J. (1996). Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio: Aerosol particle mass analyser, *J. Aerosol Sci.*, 27: 217–234.

Ehn, M., Petaja, T., Birmili, W., Junninen, H., Aalto, P. Kulmala, M. (2007). Non-volatile residuals of newly formed atmospheric particles in the boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 7: 677.

Elzey, S., Grassian, V. H. (2010). Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments, *J. Nanopart. Res.*, 12: 1945–1958.

Englert, B. C. (2007). Nanomaterials and the environment: uses, methods and measurement, *J. Environ. Monit.*, 9: 1154–1161.

ENV/JM/MONO(2008)13/REV, List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the OECD testing programme.

ENV/JM/MONO(2009)20/REV, Guidance manual for the testing of manufactured nanomaterails: First revision.

ENV/JM/MONO(2010)42, Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterails: Tour de Table at the 7th Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials.

ENV/JM/MONO(2010)46, List of manufactured nanomaterails and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testig of manufactured nanomaterails: Revision.

ENV/JM/MONO(2011)12, Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterails: Tour de Table at the 8th meeting of the working party on manufactured nanomaterials.

Environment Canada and Health Canada (2011). Draft Screening Assessment for the Challenge—Carbon Black.

Ezoddin, M., Shemirani, F., Abdi, K., Saghezchi, M. K., 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.

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.

Fabrega, J., Renshaw, J. C., Lead, J. R. (2009). Interactions of silver nanoparticles with Pseudomonas putida biofilms, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 9004–9009.

Farré, M., Gajda-Schrantz, K., Kantiani, L., Barceló, D. (2009). Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment, *Anal. Bioanal. Chem.*, 393: 81–95.

Federici, G., Shaw, B. J., Handy, R. D. (2007). Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects, *Aquat. Toxicol.*, 84: 415–430.

Felbeck, G. T. (1965). Structural chemistry of soil humic substances, *Adv. Agron.*, 327–368.

Fent, K., Weisbrod, C. J., Wirth-Heller, A., Pieles, U. (2010). Assessment of uptake and toxicity of fluorescent silica nanoparticles in zebrafish (Danio rerio) early life stages, *Aquat. Toxicol.*, 100: 218–228.

Fernandes, T. F., Christofi, N., Stone, V. (2007). The Environmental Implications of Nanomaterials. In: Nanotoxicology: Characterisation, Dosing and Health Effects (eds. Nancy A. Monteiro-Riviere, and C.L. Tran), Taylor and Francis, CRC Press, USA.

Fernandes, T. F., Nielsen, H., Burridge, T., Stone, V. (2007). Toxicity of nanoparticles to embryos of the marine macroalgae *Fucus serratusm*, 2nd International Conference on the Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials, London, England.

Ferry, J. L., Craig, P., Hexel, C., Sisco, P., Frey, R., Pennington, P. L., Fulton, M. H., Scott, I. G., Decho, A. W., Kashiwada, S., Murphy, C. J., Shaw, T. J. (2009). Transfer of gold nanoparticles from the water column to the estuarine food web, *Nat. Nanotechnol.*, 4: 441–444.

Filley, T. R., Ahn, M. M., Held, B. W., Blanchette, R. A. (2005). Investigations of fungal mediated (C_{60}-C_{70}) fullerene decomposition. Preprints of Extended abstract Presented at the ACS National Meeting, *Am. Chem. Soc.*, 45: 446–450.

Franklin, N. M., Rogers, N. J., Apte, S. C., Batley, G. E., Gadd, G. E., Casey, P. S. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl2, to frEHSwater microalga (Pseudokirchinella subcabitata): The importance of particle solubility, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 8484–8490.

Fraser, T. W., Reinardy, H. C., Shaw, B. J., Henry, T. B., Handy, R. D. (2011). Dietary toxicity of single-walled carbon nanotubes and fullerenes (C_{60}) in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss), *Nanotoxicology*, 5: 98–108.

French, R. A., Jacobson, A. R., Kim, B., Isley, S. L., Penn, R. L., Baveye, P. C. (2009). Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 1354–1359.

Fujitani, Y., Furuyama, A., Hirano, S. (2009). Generation of airborne multi-walled carbon nanotubes for inhalation studies, *Aerosol Sci.Technol.*, 43: 881–890.

Gamer, A. O., Leibold, E., van Ravenzwaay, B. (2006).The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin, *Toxicol. Vitro*, 20: 301–307.

Gao, B., Chen, G. Z., Puma, G. L. (2009). Carbon nanotubes/titanium dioxide ($CNTs/TiO_2$) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89: 503–509.

Gao, J., Youn, S., Hovsepyan, A., Llaneza, V. L., Wang, Y., Bitton, G., Bonzongo, J. C. (2009). Dispersion and toxicity of selected manufactured nanomaterials in natural river water samples: effects of water chemical composition, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 3322–3328.

Gaul, L. E.; Staud, A. H. (1935). Seventy cases of generalized argyria following organic and colloidal silver medication, including biospectrometric analysis of ten cases, *J. Am. Med. Assoc.*, 104: 1387–1390.

Georgios, A. S., Sotiris, E. (2010). Antibacterial activity of nanosilver ions and particles, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 5649–5654.

Geranio, L., Heuberger, M., Nowack, B. (2009). Behavior of silver nano-textiles during washing, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 8113–8118.

Gimbert, L. J., Hamon, R. E., Casey, P. S., Worsfold, P. J. (2007). Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation, *Environ. Chem.*, 4: 8–10.

Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M., Hadjipanayis, G. C. (1995). Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of nanoscale Fe^0, FeB, and Fe_2B powders, *Inorg. Chem.*, 34: 28–35.

Godwin, H. A., Chopra, K., Bradley, K. A., Cohen, Y., Harthorn, B. H., Hoek, E. M. V., Holden, P., Keller, A. A., Lenihan, H. S., Nisbet, R. M., Nel, A. E. (2009). The University of California Center for the Environmental Implications of Nanotechnology, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 6453–6457.

Gordon, T., Chen, L. C., Fine, J. M., Schlesinger, R. B., Su, W. Y., Kimmel, T. A., Amdur, M. O. (1992). Pulmonary effects of inhaled zinc oxide in human subjects, guinea pigs, rats, and rabbits, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 53: 503–509.

Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO_2 , ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions, *Environ Sci Technol.*, 43: 9216–9622.

Gottschalk, F.; Scholz, R. W.; Nowack, B. (2010). Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: Methodology and an application to engineered nano-TiO_2 particles, *Environ. Modeling Software.*, 25: 320–332.

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.

Griffitt, R. J., Hyndman, K., Denslow, N. D., Barber, D. S. (2009). Comparison of molecular and histological changes in zebrafish gills exposed to metallic nanoparticles, *Toxicol. Sci.*, 107: 404–415.

Griffitt, R. J., Luo, J., Gao, J., Bonzongo, J. C., Barber, D. S. (2008). Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1972–1978.

Griffitt, R. J., Weil, R., Hyndman, K. A., Denslow, N. D., Powers, K., Taylor, D., Barber, D. S. (2007). Exposure to copper nanoparticles causes gill injury and acute lethality in zebrafish (Danio rerio), *Environ. Sci. Technol.*, 41: 8178–8186.

Gulson, B., McCall, M,. Gomez, L., Korsch, M., Casey, P., Kinsley, L. (2010).Dermal absorption of ZnO particles from sunscreens applied to humans at the beach, International Conference On Nanoscience and Nanotechnology, 22–26th February, Sydney.

Gunawan, C., Teoh, W. Y., Marquis, C. P., Lifia, J., Amal, R. (2009). Reversible antimicrobial photoswitching in nanosilver, *Small*, 5: 341–344.

Haberstroh, P. R., Brandes, J., Gelinas, Y., Dickens, A., Wirick, S., Cody, G. (2006). Chemical composition of the graphitic black carbon fraction in riverine and marine sediments at sub-micron scales using carbon X-ray spectromicroscopy, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 70: 1483–1494.

Handy, R. D., Eddy, F. B. (2004). Transport of solutes across biological membranes in eukaryotes: an environmental perspective. In: van Leeuwen, H.P. and Köster; W. (eds.)

Physiological kinetics and transport at chemical-biological inter phases, IUPAC series John Wiley, Chichester, 337–356.

Handy, R. D., Kammer, F., Lead, J. R., Hassellöv, M., Owen, R., Crane, M. (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17: 287–314.

Hannamann, S., Grunwaldt, J. D., Krumeich, F., Kappen, P., Baiker, A. (2006). Electron microscopy and EXAFS studies on oxidesupported gold-silver nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.*, 252: 7862–7873.

Hansen, S. F., Larsen, B. H., Olsen, S. T., Baun, A. (2007). Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, *Nanotoxicology*, 1: 1–8.

Hao, L., Wang, Z. (2009). Effect of sub-acute exposure to TiO_2 nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Juvenile Carp (Cyprinus carpio), *J. Environ. Sci.*, 21: 1459–1466.

Hassellöv, M., Readman, J. W., Ranville, J. F., Tiedje, K. (2008). Nanoparticle analysis and characterisation methologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles, Ecotoxicology, 17: 344–361.

He, F., Zhao, D. Y., Liu, J. C., Roberts, C. B. (2007). Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46: 29–34.

Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H. C., Kahru, (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO_2 to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyurus, *Chemosphere*, 71: 1308–1316.

Henglein, A. (1993). Physicochemical properties of small metal particles in solution-microelectrode reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-atom metal transition, *J. Phys. Chem.*, 97: 5457–5471.

Henglein, A. (1998). Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O_2, CCl_4, and some metal ions, *Chem. Mater.*, 10: 444–450.

Henry, T. B., Menn, F. M. (2007). Attributing effects of aqueous C_{60} nano-aggregates to tetrahydrofuran decomposition products in larval zebrafish by assessment of gene expression, *Environ. Health Perspect.*, 115: 1059–1065.

Hering, S. V., Stolzenburg, M. R., Quant, F. R., Oberreit, D. R., Keady, P. B. (2005). A laminar-flow, water-based condensation particle counter (WCPC), *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 659–672.

Heymann, D., Korochantsev, A., Nazarov, M. A., Smit, J. (1996). Search for fullerenes C-60 and C-70 in Cretaceous-Tertiary boundary sediments from Turkmenistan, Kazakhstan, Georgia, Austria, and Denmark. *Cretaceous Res.*, 17: 367–380.

Hill, W. R.; Pillsbury, D. M. (1939). Argyria, the Pharmacology of Silver; The Williams & Wilkins Co., Baltimore, MD.

Hinds, W. C. (1999), *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Holm, J., Roberts, J. T. (2007). Thermal oxidation of 6 nm aerosolized silicon nanoparticles: Size and surface chemistry changes, *Langmuir*, 23:11217–11224.

Hsin, Y. H., Chen, C. F., Huang, S., Shih, T. S., Lai, P. S., Chueh, P. J. (2008). The apoptotic effect of nanosilver is mediated by a ROS- and JNK-dependent mechanism involving the mitochondrial pathway in NIH3T3 cells, *Toxicol. Lett.*, 179: 130–139.

Huang, I-L., Hsiao, Y. J. (2011). Effects of various physicochemical characteristics on the toxicities of ZnO and TiO_2 nanoparticles toward human lung epithelial cells, *Sci. Total Environ.*, 409: 1219–1228.

Hussain, S. M., Hess, K. L., Gearhart, J. M., Geiss, K. T., Schlager, J. J. (2005). In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells, *Toxicol. Vitro*, 19: 975-983.

Hwang, E. T., Lee, J. H., Chae, Y. J., Kim, Y. S., Kim, B. C., Sang, B. I., Gu, M. B. (2008). Analysis of the toxic mode of action of silver nanoparticles using stress-specific bioluminescent bacteria, *Small*, 4: 746–750.

Hyung, H., Fortner, J. D., Hughes, J. B., Kim, J. H. (2007). Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 179–184.

Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H. (2009). Effect of working fluid on sub-2 nm particle detection with a laminar flow ultrafine condensation particle counter. *Aerosol Sci. Technol.*, 43: 81–96.

Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P., Smith, J. N., Quant, F. R., Oberreit, D. R., Keady, P. B., Eiguren-Fernandez, A., Lewis, G. S., Kreisberg, N. M., Hering, S. V. (2008). An ultrafine, water-based condensation particle counter and its evaluation under field conditions, *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 862–871.

IRMM (2008) Product information sheets IRMM-304 (https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attach-ements/IRMM-304_product.pdf).

ISO Guide 34 (2009) General requirements for the competence of reference material producers.

Ispas, C., Andreescu, D., Patel, A., Goia, D. V., Andreescu, S., Wallace, K. N. (2009). Toxicity and developmental defects of different sizes and shape nickel nanoparticles in zebrafish, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 6349–6356.

Isaacson, C. W., Usenko, C. Y., Tanguay, R. L., Field, J. A. (2007). Quantification of fullerenes by LC-ESI/MS and its application to *in vivo* toxicity assays. *Anal. Chem.* 79: 9091–9097.

Isaacson, C., Kleber, M., Field, J. (2009). Quantitative analysis of fullerene nanomaterials in environmental systems: A Critical Review, *Environ. Sci. Technol.*,43: 6463–6474.

Jafvert, C., Kulkarni, P. (2008). Buckminsterfullerene's (C_{60}) Octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and aqueous solubility, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 5945–5950.

Jehlickaa, J., Franka, O., Hamplovab, V., Pokornab, Z., Juhab, L., Bohacekc, Z., Weishauptova, Z. (2005). Low extraction recovery of fullerene from carbonaceous geological materials spiked with C_{60}. *Carbon*, 43: 1909–1917.

Jemec, A., Drobne, D., Remskar, M., Sepcic, K., Tisler, T. (2008). Effects of ingested nano-sized titanium dioxide on terrestrial Isopods (Porcellio scaber), *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1904–1914.

Jennerjohn, N., Eiguren, F. A., Prikhodko, S., Fung, D. C., Hirakawa, K. S., Zavala-M, J. D., Hinds, W., Kennedy, N. J. (2010). Design, demonstration and performance of a versatile electrospray aerosol generator for nanomaterial research and applications, *Nanotechnology*, 21: 255603.

Ji, Z. X., Jin, X., George, S., Xia, T., Meng, H., Wang, X., Suarez, E., Zhang, H. Y., Hoek, E. M. V., Godwin, H., Nel, A. E., Zink, J. I. (2010). Dispersion and stability optimization of TiO_2 nanoparticles in cell culture media, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7309–7314.

Jiang, J., Chen, M., Kuang, C., Attoui, M., Mcmurry, P. H. (2011). Electrical mobility spectrometer using a diethylene glycol condensation particle counter for measurement of aerosol size distribution down to 1 nm, *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 510–521.

Jiang, W., Mashayekhi, H., Xing, B. S. (2009). Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles, *Environ. Pollut.*, 157: 1619–1625.

Jiemvarangkul, P., Zhang, W.-X., Lien, H.-L. (2011). Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media, *Chem. Eng. Jour.*, 170: 482–491.

Jin, X., Li, M. H., Wang, J. W., Marambio-Jones, C., Peng, F. B., Huang, X. F.; Damoiseaux, R.; Hoek, E. M. V. (2010). High-throughput screening of silver nanoparticle stability

and bacterial inactivation in aquatic media: influence of specific ions, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7321–7328.

Jinno, K., Kohrikawa, C. (1998). Supercritical and subcritical fluid extraction of fullerenes from carbon soot, *Chimica OGGI*, 16: 9–15.

Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W., Maniukiewicz, W. (2007). Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, *Appl. Catal A-Gen.*, 326: 17–27.

Ju-Nam, Y., Lead, J. R. (2008). Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications, *Sci. Total Environ.*, 400: 396–414.

Jurkschat, K., Ji, X., Crossley, A., Compton, R. G., Banks, C. E. (2006). Super-washing does not leave single walled carbon nanotubes iron-free, *Analyst.*, 132: 21–3.

Kaegi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Mueller, E., Vonbank, R. (2010). Release of silver nanoparticles from outdoor facades, *Environ. Pollut.*, 158: 2900–2905.

Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B. (2011). Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3902–3908.

Kaegi, R., Wagner, T., Hetzer, B., Sinnet, B., Tzuetkov, G., Boller, M. (2008). Size, number and chemical composition of nanosized particles in drinking water determined by analytical microscopy and LIBD, *Water Res.*, 42: 2778–2786.

Kagan, V. E., Konduru, N. V., Feng, W. H., Allen, B. L., Conroy, J., Volkov, Y. (2010). Carbon nanotubes degraded by neutrophil myeloperoxidase induce less pulmonary inflammation, *Nat. Nanotechnol.*, 5: 354–359.

Kao, C. C., Kang, J. J. (2010). Inflammatory effects of ZnO nanoparticles on cell adhesion molecule expression on human umbilical vein endothelial cells, Master thesis, National Taiwan University.

Karn, B., Kuiken, T., Otto, M. (2009). Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks, *Environ. Health Persp.*, 117: 1823–1831.

Kawata, K., Osawa, M., Okabe, S. (2009). In vitro toxicity of silver nanoparticles at noncytotoxic doses to HepG2 human hepatoma cells, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 6046–6051.

Keller, A. A., Wang, H., Zhou, D. (2010). Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 1962–1967.

Khaydarov, R. A., Khaydarov, R. R., Gapurova, O. (2009). Water purification from metal ions using carbon nanoparticle-conjugated polymer nanocomposites, *Water Res.*, 44: 1927–1933.

Kim, B., Park, C-S., Murayama, M., Hochella, M. F. (2010). Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7509–7514.

Kim, S. H., Mulholland, G. W., Zachariah, M. R. (2007). Understanding ion-mobility and transport properties of aerosol nanowires, *J. Aerosol Sci.* 38: 823–842.

Kirschling, T. L., Golas, P. L., Unrine, J. M. (2011). Microbial bioavailability of covalently bound polymer coatings on model engineered nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 5253–5259.

Kirschling, T. L., Gregory, K. B., Minkley, E. G., 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.

Klaine, S. J., Avarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., Mahendra, S., McLaughlin, M. J., Lead, J. R. (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavilability, and effects, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1825–1851.

Klanwan, J., Seto, T., Furukawa, T., Otani, Y., Charinpanitkul, T., Kohno, M., Hirasawa, M.

(2010). Generation and size classification of single-walled carbon nanotube aerosol using atmospheric pressure pulsed laser ablation (AP-PLA), *J. Nanopart. Res.*, 12: 2747–2755.

Klaper, R., Arndt, D., Setyowati, K., Chen, J. A., Goetz, F. (2010). Functionalization impacts the effects of carbon nanotubes on the immune system of rainbow trout, Oncorhynchus mykiss, *Aquat. Toxicol.*, 100: 211–217.

Klaper, R., Crago, J., Barr, J., Arndt, D., Setyowati, K., Chen, J. (2009). Toxicity biomarker expression in daphnids exposed to manufactured nanoparticles: changes in toxicity with functionalization, *Environ. Pollut.*, 157: 1152–1156

Klems, J. P., Pennington, M. R., Zordan, C. A., Johnston, M. V. (2010). Ultrafine particles near a roadway intersection: Origin and changes in concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7903–7907.

Knutson, E. O., Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and application, *J. Aerosol Sci.* 6:443–451.

Koehler A., Som C., Helland A., Gottschalk F. (2008). Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle, *J. Cleaner. Produc.*, 16: 927–937.

Krueger, K. M., Al-Somali, A. M., Falkner, J. C., Colvin, V. L. (2005). Characterization of nanocrystalline CdSe by size exclusion chromatography, *Anal. Chem.*, 77: 3511–3515.

Kvitek, L., Panacek, A., Soukupova, J., Kolar, M., Vecerova, R., Prucek, R., Holecova, M., Zboril, R. (2008). Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs), *J. Phys. Chem. C*, 112: 5825–5834.

Laban, G., Nies, L. F., Turco, R. F., Bickham, J. W., Sepulveda, M. S. (2010). The effects of silver nanoparticles on fathead minnow (Pimephales promelas) embryos, *Ecotoxicology*, 19: 185–195.

Lall, A. A., Rong, W., M¨adler, L., Friedlander, S. K. (2008). Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements, *J. Aerosol Sci.* in press.

Lam, C. W., James, J. T., McCluskey, R., and Hunter, R. L. (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation, *Toxicol. Sci.*, 77: 126–134.

Lam, H. F., Chen, L. C., Ainsworth, D., Peoples, S., and Amdur, M. O. (1988). Pulmonary function of guinea pigs exposed to frEHSly generated ultrafine zinc oxide with and without spike concentrations, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 49: 333–341.

Lam, H. F., Conner, M. W., Rogers, A. E., Fitzgerald, S., and Amdur, M. O. (1985). Functional and morphologic changes in the lungs of guinea pigs exposed to frEHSly generated ultrafine zinc oxide, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 78: 29–38.

Latkoczy, C., Ka¨gi, R., Fierz, M., Ritzmann, M., Gu¨ nther, D., Boller, M. (2010). Development of a mobile fast-screening laser-induced breakdown detection (LIBD) system for field-based measurements of nanometre sized particles in aqueous solutions, *J. Environ. Monit.*, 12: 1422–1429.

Lead, J. R., Wilkinson, K. J. (2006). Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends, *Environ. Chem.*, 3: 159–171.

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, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4927–4933.

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.

Lee, S. B., Lee J. H., Bae, G. N. (2010). Size response of an SMPS–APS system to

commercial multi-walled carbon nanotubes, *J. Nanopart. Res.*, 12: 501–512.

Lee, S., Chang, H., Ogi, T., Iskandar, F., Okuyama, K. (2011). Measuring the effect density, porosity, and refractive index of carbonaceous particles by tandem aerosol techniques, *Carbon*, 49: 2163–2172.

Lee, W-M., An, Y-J, Yoon, H., Kweon H-S. (2008). Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to terrestrial plants mung bean (Phaseolus radiatus) and wheat (Triticum aestivum): Plant agar test for water-insoble nanoparticles, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1915-1921.

Leopold, K., Foulkes, M., Worsfold, P. J. (2009). Gold-coated silica as a preconcentration phase for the determination of total dissolved mercury in natural waters using atomic fluorescence spectrometry, *Anal. Chem.*, 81: 3421–3428.

Li, H., Zhang, J., Wang, T., Luo, W. R., Zhou, Q. F., Jiang, G. B. (2008). Elemental selenium particles at nano-size (Nano-Se) are more toxic to Medaka (Oryzias latipes) as a consequence of hyper-accumulation of selenium: a comparison with sodium selenite, *Aquat. Toxicol.*, 89: 251–256.

Li, H., Zhou, Q., Wu, Y., Fu, J. J., Wang, T., Jiang, G. B. (2009). Effects of waterborne nano-iron on medaka (Oryzias latipes): Antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology, *Ecotox. Environ. Safe.*, 72: 684–692.

Li, M., Huang, C. P. (2010). Stability of oxidized single-walled carbon nanotubes in the presence of simple electrolytes and humic acid, *Carbon*, 48: 4527–4534.

Li, M., Zhu, L., Lin, D. (2011). Toxicity of ZnO nanoparticles to escherichia coli: Mechanism and the influence of medium components, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 1977–1983

Li, Z., Greden, K., Alvarez, P. J. J., Gregory, K. B., Lowry, G. V. (2010). Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to E. coli, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 3462–3467.

Liao, Y. C., Nienow, A. M., Roberts, J. T. (2006). Surface chemistry of aerosolized nanoparticles: Thermal oxidation of silicon, *J. Phys. Chem. B*, 110 :6190–6197.

Liao, Y. C., Roberts, J. T. (2006). Self–assembly of organic monolayers on aerosolized silicon nanoparticles, *J. American Chem. Soci.*, 128: 9061–9065.

Limbach, L. K., Wick, P., Manser, P., Grass, R. N., Bruinink, A., Stark, W. J. (2007). Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells : Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 4158–4163.

Lin, D. H., Xing, B. S. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth, *Environ. Pollut.*, 150: 243–250.

Lin, D. H., Xing, B. S. (2008). Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 5580–5585.

Lin, D., Tian, X., Wu, F. (2010). Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment, *J. Environ. Qual.*, 39: 1896–1908.

Lin, K., Chu, T., Liu, F. (2007). On-line enhancement and separation of nanoparticles using capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, 1161: 314–321.

Lin, W. C., Chiang, C. W., Hong, C. Y., Chen, P. J., Wu, K. C. W. (2011). Confocal viviperception of a transparent medaka fish (Oryzias latipes) using functionalized mesoporous silica nanoparticles (MSNs), *Chem. Lett.*, 40: 533–535.

Lindahl, M., Leanderson, P., Tagesson, C. (1998). Novel aspect on metal fume fever: Zinc stimulates oxygen radical formation in human neutrophils, *Hum. Exp. Toxicol.*, 17: 105–110.

Linkov, I., Satterstrom, F. K., Steevens, J., Ferguson, E., Pleus, R. C. (2007). Multi-criteria decision analysis and environmental risk assessment for nanomaterials, *J. Nanopart.*

Res., 9: 543–554.

Linsinger, T. P. J., Roebben, G., Solans, C., Ramsch, R. (2011). Reference material for measuring the size of nanoparticles, *Trends Anal. Chem.*, 30: 18–27.

Liu, B. Y. H., Pui , D. Y. H. (1974). A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nuclei counter, *J. Colloid Interface Sci.* 47: 155–171.

Liu, C. H., Lee, C. T., Tsai, F. C., Hsu, S. J., Yang, P. M. (2006). Gastroduodenal corrosive injury after oral zinc oxide, *Ann. Emerg. Med., 47*: 296.

Liu, F. (2007). SEC Characterization of Au nanoparticles prepared through seed-assisted synthesis, *Chromatographia*, 66: 791–796.

Liu, F. (2009). Analysis and applications of nanoparticles in the separation sciences: A case of gold nanoparticles, *J. Chromatogr. A*, 1216: 9034–9047.

Liu, Y. G., Daum, P. H. (2000). The effect of refractive index on size distributions and light scattering coefficients derived from optical particle counters, *J. Aerosol Sci.*, 31: 945–957.

Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z. Q., Lin, M. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157: H7, *J. Appl. Microbiol.*, 107: 1193–1201.

Lok, C. N., Ho, C. M., Chen, R., He, Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H. (2007). Silver nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 12: 527–534.

Lok, C. N., Ho, C. M., Chen, R., He, Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H. Z.,; Tam, P. K. H., Chiu, J. F., Che, C. M. (2006). Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles, *J. Proteome. Res.*, 5: 916–924.

Lok, C., Ho, C., Chen, R., He, Q., Yu, W., Sun, H., et al. (2006). Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles, *J. Proteome. Res.*, 5: 916–924.

Lonati, G., Crippa, M., Gianelle, V., Dingenen, R. V. (2011). Daily patterns of the multi-modal structure of the particle number size distribution in Milan, Italy, *Atoms. Environ.*, 45: 2434–2442.

Loux, N. T., Savage, N. (2008). An assessment of the fate of metal oxide nanomaterials in porous media, *Water Air Soil Poll.*, 194: 227–241.

Lu, S., Duffin, R., Poland, C., Daly, P., Murphy, F., Drost, E. (2009). Efficacy of simple short-term in vitro assays for predicting the potential of metal oxide nanoparticles to cause pulmonary inflammation, *Environ. Health. Perspect.*, 117 : 241–247.

Luoma, S. N. (2008). Silver nanotechnologies and the environment: Old problems or new challenges, Project on Emerging Nanotechnologies of the Woodrow Wilson International Center for Scholars.

Luther, G. W., Rickard, D. T., (2005). Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment, *J. Nanopart. Res.*, 7: 389–407.

Ma, X.; Bouchard, D. (2009). Formation of aqueous suspensions of fullerenes, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 330–336.

Macdam, K., Steer, P., Perrotta, K. (2011) Using continuous sampling to examine the distribution of traffic related air pollution in proximity to a major road, distribution of traffic, Atmos. Envor. 45: 2080-2086.

Markovic, Z., Todorovic-Markovic, B., Kleut, D., Nikolic, N., Vranjes-Djuric, S., Misirkic, M., Vucicevic, L., Janjetovic, K., Isakovic, A., Harhaji, L., Babic-Stojic, B., Dramicanin, M., Trajkovic, V. (2007). The mechanism of cell-damaging reactive oxygen generation by colloidal fullerenes, *Biomaterials*, 28: 5437–5448.

Marple, V. A., Rubow, K. L. and Behm, S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): description, calibration and use, *Aerosol Sci. Technol.* 14: 434-446.

Mavrocordatos, D., (2004). Analysis of environmental particles by atomic force microscopy, scanning and transmission electron microscopy, *Water Sci. Technol.*, 50: 9–18.

McMurry, P. H., Kuang, C., Smith, J. N., Zhao, J., Eisele, F. (2011). Atmospheric new particle formation: Physical and chemical measurements, in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, P. Kulkarni, P. A. Baron, and K. Willeke, eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 681–696.

McMurry, P. H., Shepherd, M., Vickery, J. (2004), *Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment*. Cambridge University Press.

McMurry, P. H., Wang, X., Park, K., Ehara, K. (2002). The relationship between mass and mobility for atmospheric particles: A new technique for measuring particle density, *Aerosol Sci. Technol.*, 36:227–238.

Meyer, D. E., Curran, M. A., Gonzalez, M. A. (2009). An examination of existing data for the industrial manufacture and use of nanocomponents and their role in the life cycle impact of nanoproducts, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 1256–1263.

Miao, A. J., Schwehr, K. A., Xu, C., Zhang, S. J., Luo, Z. P., Quigg, A., Santschi, P. H. (2009). The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by exopolymeric substances, *Environ. Pollut.*, 157: 3034–3041.

Miller, R. J., Lenihan, H. S., Muller, E. B., Tseng, N., Hanna, S. K., Keller, A. A. (2010). Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7329–7334.

Monteiro-Riviere, N., Tran, L. (2007). Nanotoxicology: Characterisation, dosing and health effects, CRC Press, page 434.

Moos, P. J., Chung, K., Woessner, D., Honeggar, M., Cutler, N. S., Veranth, J. M. (2010). ZnO particulate matter mequires mell contact for toxicity in human Colon Cancer Cells, *Chem. Res. Toxicol.*, 23: 733–739.

Morales, V. L., Zhang, W., Gao, B. (2011). Impact of dissolved organic matter on colloid transport in the vadose zone: Deterministic approximation of transport deposition coefficients from polymeric coating characteristics, *Water Res.*, 45: 1691–1701.

Morawska, L., Wang, H., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Johnson, G., Cheung, H. C., Ling, X., He, C. (2009). JEM spotlight: Environmental monitoring of airborne nanoparticles, *J. Environ. Monitoring* , 11: 1758–1773.

Mordas, G., Manninen, H. E., Petaja, T., Aalto, P. P., Hameri, K., Kulmala, M. (2008). On operation of the ultra-fine water-based CPC TSI 3786 and comparison with other TSI models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007), *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 152–158.

Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., et al. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16: 2346–2353.

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.

Moussa, F., Pressac, M., Genin, E., Roux, S., Trivin, F., Rassat, A., Ceolin, R., Szwarc, H. (1997). Quantitative analysis of C_{60} fullerene in blood and tissues by high-performance liquid chromatography with photodiode-array and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr.*, 696: 153–159.

Mueller, N. C., Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4447–4453.

Navarro, D. A.; Banerjee, S.; Aga, D. S. (2010). Partitioning of hydrophobic CdSe quantum dots into aqueous dispersions of humic substances: Influence of capping-group functionality on the phase-transfer mechanism, *J. Colloid Interface Sci.*, 348: 119–128.

Navarro, E., Baun, A. (2008). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered

nanoparticles to algae, plants, and fungi, *Ecotoxicology*, 17: 372–386.

Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N. B., Filser, J., Miao, A. J., et al. (2008a). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi, *Ecotoxicology,* 17: 372–386.

Navarro, E., Piccapietra, F., Behra, R., Hartmann, N. B., Filser, J., Miao, A. J., Quigg, A., Santschi, P. H., Sigg, L. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to Chlamydomonas reinhardtii, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 8959–8964.

Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to chlamydomonas reinhardtii, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 8959–8964.

Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L., Jayne, J. T. (2011). An aerosol chemical speciation monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol, *Aerosol Sci. Technol.,* 45: 780–794.

Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales, *Sci. Total Environ.*, 311: 205–219.

Nielsen, H. D., Berry, L. S., Stone, V., Burridge, T. R., Fernandes, T. F. (2008). Interactions between carbon black nanoparticles and the brown algae Fucus serratus: Inhibition of fertilization and zygotic development, *Nanotechnology*, 2: 88–97.

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

NIOSH (2010). 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.

NIST (2007). Reports of investigation, NIST RM 8011, RM 8012, and RM 8013.

Nohynek, G. J., Lademann, J., Ribaud, C., Roberts, M. S. (2007). Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety, *Crit. Rev. Toxicol.*, 37: 251–277.

Nowack, B. (2010). Nanosilver revisited downstream, *Science,* 330: 1054–1055.

Nowack, B., Krug, H. F., Height, M. (2011). 120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 1177–1183

Oberdorster, E. (2004). Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C-60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass, *Environ. Health Persp.*, 112: 1058–1062.

Oberdorster, E., Zhu, S. Q., Blickley, T. M., McClellan-Green, P., Haasch, M. L. (2006). Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C-60) on aquatic organisms, *Carbon*, 44: 1112–1120.

Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health. Perspect.,* 113: 823–839.

OECD (2007). OECD Guidelines for the testing of chemicals, Section 1: Physical chemical properties.

OECD (2008a). OECD Test Guideline 315, Bioaccumulation in sediment-dwelling benthic oligochaetes, Organization for Economic Coordination and Development Paris, France.

OECD (2008b). OECD Test Guideline 225. Sediment-water lumbriculus toxicity test using spiked sediment, Organization for Economic Coordination and Development Paris, France.

OECD (2011). Report on fostering nanotechnology to address global challenges: Water.

OECD ENV/JM/MONO(2009)20, Guidance manual for the testing of manufactured nanomaterials: OECD's sponsorship programme.

OECD ENV/JM/MONO(2010)25, Preliminary guidance notes on sample preparation and dosimetry for the safety testing of manufactured nanomaterials.

OECD ENV/JM/MONO(2011)12, Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials.

OECD ENV/JM/MONO (2011)12, Tour de Table at the 8th Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, No.29: 32-35, 54-58, 58-62

OSHA. 1971. Occupational safety and health standards: 1910.1000 Table Z-1. http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=standards&p_id=9992

Oughton, D. H., Hertel-Aas, T., Pellicier, E., Mendoza, E., Joner, E. J. (2008). Neutron activation of engineered nanoparticles as a tool for tracing their environmental fate and uptake in organisms, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1883–1887.

Pak, S. S., Liu, B. Y. H., Rubow, K. L. (1992). Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactors. *Aerosol Sci. Technol.*, 16: 141-150.

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.

Pallem, V. L., Stretz, H. A., Wells, M. J. M. (2009). Evaluating aggregation of gold nanoparticles and humic substances using fluorescence spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 531–7535.

Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., Nolan, J. W., Deit, H. L., Kanellopoulos, N. K. (2006). Heavy metal sorption by calcium alginate beads from laminaria digitata, *J. Hazard. Mater.*, 137, 1765–1772.

Park, K., Dutcher, D., Emery, M., Pagels, J., Sakurai, H., Scheckman, J., Qian, S., Stolzenburg, M. R., Wang, X., Yang, J., McMurry, P. H. (2008). Tandem measurements of aerosol properties-A review of mobility techniques with extensions, *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 801–816.

Park, K., Kittelson, D. B., McMurry, P. H. (2004b). Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): Relationships to particle mass and mobility, *Aerosol Sci. Technol.*, 38: 881–889.

Park, K., Kittelson, D. B., McMurry, P.H. (2004a). Measurement of inherent material density of nanoparticle agglomerates, *J. Nanoparticle Res.* 6: 267–272.

Pe´rez, S., Farre´, M., Barcelo´, D. (2009). Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment, *Trends Anal. Chem.*, 28: 820–832.

Peralta-Videa, J. R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M. L. (2011). Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010, *J. Hazard. Mater.*, 186: 1–15.

Petersen, E. J., Huang, Q, Weber, W. J. (2008). Bioaccumulation of radio-labelled carbon nanotubes by Eisenia foetida, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 3090–3095.

Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R. (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 6532–6549.

Petters, M. D., Prenni, A. J., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J. (2007). On Measuring the critical diameter of cloud condensation nuclei using mobility selected aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 41: 907–913.

Phenrat, T., Long, T. C., Lowry, G. V., Veronesi, B. (2009). Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 195–200.

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: 185706.

Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., Macnee, W. and Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nature Nanotechnol.* , 3: 423–428.

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.

Qu, X., Hwang, Y. S., Alvarez, P. J. J. (2010). UV irradiation and humic acid mediate aggregation of aqueous fullerene ($nC_{(60)}$) nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7821–7826.

Quevedo, I. R., Tufenkji, N. (2009). Influence of solution chemistry on the deposition and detachment kinetics of a CdTe quantum dot examined using a quartz crystal microbalance, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 3176–3182.

Rader, D. J., McMurry, P. H. (1986). Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation, *J. Aerosol Sci.*, 17: 771–787.

Ramsden, C. S., Smith, T. J., Shaw, B. J., Handy, R. D. (2009). Dietary exposure to titanium dioxide nanoparticles in rainbow trout, (Oncorhynchus mykiss): no effect on growth, but subtle biochemical disturbances in the brain, *Ecotoxicology*, 18: 939–951.

Reddy, K. M., Feris, K., Bell, J., Wingett, D. G., Hanley, C. Punnoose, A. (2007). Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems, *Appl. Phys. Lett.*, 90: 2139021–2139023.

Reeves, J. F., Davies, S. J., Dodd, N. J. F., Jha, A. N. (2008). Hydroxyl radicals (*OH) are associated with titanium dioxide nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative DNA damage in fish cells, *Mutat. Res.*, 640: 113–122.

Reischl, P. R.; John, W. The collection efficiency of impaction surfaces. (1978). *Staub-Reinhaltung, Luft*, 38: 55.

Riipinen, I., Koponen, I. K., Frank, G. P., Hyvaerinen, A. P., Vanhanen, J., Lihavainen, H., Lehtinen, K. E. J., Bilde, M., Kulmala, M. (2007). Adipic and malonic acid aqueous solutions: Surface tensions and saturation vapor pressures, *J. Phys. Chem. A*, 111: 12995–13002.

Roberts, A. P., Mount, A. S., Seda, B., Souther, J., Qiao, R., Lin, S., Ke, P. C., Rao, A. M., Kaine S. J. (2007). In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by Daphnia magna, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 3025–3029.

Roberts, G. C., Nenes, A. (2005). A continuous-flow streamwise thermal-gradient CCN chamber for atmospheric measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 206–221.

Rotureau, E., Leeuwen, H. P. (2008). Kinetics of metal ion binding by polysaccharide colloids, *J. Phys. Chem. A*, 112: 7177–7184.

Sanders, M. B., Sebire, M., Sturve, J., Christian, P., Katsiadaki, I., Lyons, B. P., Sheahan, D., Weeks, J. M., Feist, S. W. (2008). Exposure of sticklebacks (Gasterosteus aculeatus) to cadmium sulfide nanoparticles: biological effects and the importance of experimental design, *Mar. Environ. Res.*, 66: 161–163.

Santa, T.; Yoshioka, D.; Homma, H.; Imai, K.; Satoh, M.; Takayanagi, I. (1995). High-performance liquid chromatography of fullerene (C_{60}) in plasma using ultraviolet and mass spectrometric detection. *Biol. Pharm. Bull.*, 18: 1171–1174.

Sato, T., Yokoyama, A., Shibata, K., Akimoto, Y., Ogino, S., Nodasaka, Y., Khogo, T., Tamura,K., Akasaka, T., Uo, M., Motomiya, K., Jeyadevan, B., Ishiguro, M., Hatakeyama, R., Watari, F., Tohji, K. (2005). Influence of length on cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes against human acute monocytic leukemia cell line Thp-1

in vitro and subcutaneous tissue of rats in vivo, *Mol. BioSyst.*, 1: 176-182.

Sax, N. I., Lewis, R. J. (1989). Dangerous properties of industrial materials, 7th ed., Van Nostrand Reinhold, New York.

Sayes, C. M., Reed, K. L., Warheit, D. B. (2007). Assessing toxicity of fine and nanoparticles: Comparing in vitro measurements to in vivo pulmonary toxicity profiles, *Toxicol. Sci.*, 97: 163–180.

Schweiz, St, Gallen.45 pp. www.empa.ch/nanosafetextiles.

Scott-Forsmand, J. J., Krogh, P. H., Scaefer, M., Johansen, A. (2008). The toxicity testing of doublewalled nanotubes-contaminated food to Eisenia veneta earthworms, *Ecotox. and Environ. Safe.*, 71: 616–625.

Scown, T. M., Aerle, R., Johnston, B. D., Cumberland, S., Lead, J. R., Owen, R., Tyler, C. R. (2009). High doses of intravenously administered titanium dioxide nanoparticles accumulate in the kidneys of rainbow trout but with no observable impairment of renal function, *Toxicol. Sci.*, 109: 372–380.

Scown, T. M., Santos, E. M., Johnston, B. D., Gaiser, B., Baalousha, M., Mitov, S., Lead, J. R., Stone, V., Fernandes, T. F., Jepson, M., Aerle, R., Tyler, C. R. (2010). Effects of aqueous exposure to silver nanoparticles of different sizes in Rainbow Trout, *Toxicol. Sci.*, 115: 521–534.

Sermsri, W., Jarujamrus, P., Shiowatana, J., Siripinyanond, A. (2010). Flow field-flow fractionation: a versatile approach for size characterization of alpha-tocopherol-induced enlargement of gold nanoparticles, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396: 3079–3085.

Shahbazzadeh, D., Ahari, H. (2009). The effects of nanosilver (Nanocid) on survival percentage of rainbow trout (Oncorhynchus mykiss), *Pak. J. Nutri.*, 8: 1178–1179.

Sharma, Y. C., Srivastava, V., Upadhyay, S. N., Weng, C. H. (2008). Alumina nanoparticles for the removal of Ni(II) from aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 8095–8100.

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.

Shin, W. G., Mulholland, G. W., Pui, D. Y. H. (2010). Determination of volume, scaling exponents, and particle alignment of nanoparticle agglomerates using tandem differential mobility analyzers, *J. Aerosol Sci.*, 41: 655–681.

Shipley, H. J., Engates, K. E., Guettner, A. M. (2011). Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic, *J. Nanonpart. Res.*, 13: 2387–2397.

Shiundu, P. M., Munguti, S. M., Williams, S. (2003). Retention behavior of metal particle dispersions in aqueous and nonaqueous carriers in thermal field-flow fractionation, *J. Chromatogr. A*, 983: 163–176.

Shrivastava, S., Bera, T., Roy, A., Singh, G., Ramachandrarao, P., Dash, D. (2007). Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles, *J. Nanotechnol.*, 18: 225103–225112.

Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R. R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D., Hubbs, A. F., Antonini, J. M., Evans, D. E., Ku, B. K., Ransey, D., Maynard, A., Kagan, V. E., Castranova, V., and Baron, P. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonaryresponses to single-walled carbon nanotubes in mice, *Am. J. Physiol, Lung. Cell. Mol. Physiol.*, 289: 698–708.

Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Murray, A. R., Gandelsman, V. Z., Maynard, A. D., Baron, P. A., Castranova, V. (2003). Exposure to carbon nanotube material II: Assessment of the biological effects of nanotube materials using human keratinocyte cells, *J. Toxicol. Environ. Health.*, 66: 1909–1926.

Singh, R., Misra, V. (2011). Remediation of Cr(VI) contaminated soil by zero-valent iron nanoparticles (nZVI) entrapped in calcium lginate Beads, *2011 2nd International*

Conference on Environmental Science and Development, 4: 162–165.

Singh, R., Misra, V., Singh, R. P. (2011). Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil, *J. Nanopart. Res.*, DOI 10.1007/s11051-011-0350-y.

Sipila, M., Berndt, T., Petaja, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvarinen, A. P., Lihavainen, H., Kulmala, M. (2010). The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation, *Science*, 327: 1243–1246.

Smith, B., Wepasnick, K., Schrote, K. E. (2009). Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: A structure-property relationship, *Langmuir*, 25: 9767–9776.

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: 94–109.

Smith, J. N., Moore, K. F., McMurry, P. H., Eisele, F. L. (2004). Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry, *Aerosol Sci. Tech.*, 38: 100–110.

Sobek, A., Bucheli, T. D. (2009). Testing the resistance of single- and multi-walled carbon nanotubes to chemothermal oxidation used to isolate soots from environmental samples, *Environ. Pollut.*, 157: 1065–1071.

Som, C., Halbeisen, M., Köhler, A. (2009). Integration von Nanopartikeln in Textilien - Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus- Empa und TVS Textilverband.

Som, C., Wick, P., Krug, H., Nowack, B. (2011). Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings, *Environ. International*, 37: 1131–1142.

Sondi, I., Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E-coli as a model for gram-negative bacteria, *J. Colloid. Interface Sci.*, 275: 177–182.

Song, Y., Heien, M., Jimenez, V., Wightman, R. M., Murray, R. W. (2004). Voltammetric detection of metal nanoparticles separated by liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 76: 4911–4919.

Sorooshian, A., Hersey, S., Brechtel, F. J., Corless, A., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (2008). Rapid, size-resolved aerosol hygroscopic growth measurements: Differential aerosol sizing and hygroscopicity spectrometer probe (DASH-SP), *Aerosol Sci. Technol.* in press.

Stander, L., Theodore, L. (2011). Environmental implications of nanotechnology-an update, *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 8: 470–479.

Stankus, D. P., Lohse, S. E., Hutchison, J. E. (2011). Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3238–3244.

Stearns, R. C., Paulauskis, J. D., Godleski, J. J. (2001). Endocytosis of ultrafine particles by A549 cells, *Am. J. Respir. Cell. Mol. Biol.*, 24: 108-115.

Stolpe, B., Hassellöv, M. (2007). Changes in size distribution of frEHS water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 71: 3292–3301.

Stone, V., Nowack, B., Baun, A., Brink, N. V. D., Kammer, F. V. D., Dusinska, M., Handy, R., Hankin., Hassellov, M., Joner, E., Fernandes, T. (2010). Nanomaterial for environmental studies: Classification, reference material issues, and strategies for physic-chemical characterization, *Sci. Total. Environ.*, 408: 1745–1754.

Sun, H., Zhang, X., Zhang, Z. Y., Chen, Y. S., Crittenden, J. C. (2009). Influence of titanium

dioxide nanoparticles on speciation and bioavailability of arsenite, *Environ. Pollut.*, 157: 1165–1170.

Surugau, N., Urban, P. L., (2009). Electrophoretic methods for separation of nanoparticles, *J. Sep. Sci.*, 32: 1889–1906.

Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Hameri, K., Svenningsson, B., Massling, A., McFiggans, G., McMurry, P. H., Pet¨aj¨a, T., Tunved, P., Gysel, M., Topping, D., Weingartner, E., Baltensperger, U., Rissler, J., Wiedensohler, A., Kulmala, M. (2008). Hygroscopic properties of sub-micrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various rnvironments—A Review, *Tellus Series B—Chemical and Physical Meteorology* doi:10.1111/j.1600–0889.2008.00350.x.

Takagi, A., Hirose, A., Nishimura, T., Fukumori, N., Ogata, A., Ohashi, N., Kitajima, S., Kanno, J. (2008). Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube, *J. Toxicol. Sci.*, 33(1): 105-116.

Takenaka, S., Karg, E., Roth, C., Schulz, H., Ziesenis, A., Heinzmann, U. (2001). Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats, *Environ. Health. Perspect.*, 109: 547–551.

Tanboonchuy, V., Hsu, J. C., Grisdanurak, N., Liao, C. H. (2011). Gas-bubbled nano zero-valent iron process for high concentration arsenate removal, *J. Hazard. Mater.*, 186: 2123–2128.

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.

Tian, Y., Gao, B., Silvera-Batista, C. (2010). Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media, *J. Nanopart. Res.*, 12: 2371–2380.

Tiede, K., Boxall, A. B. A., Wang, X. M., Gore, D., Tiede D., Baxter, M. (2010). Application of hydrodynamic chromatography–ICP-MS to investigate the fate of silver nanoparticles in activated sludge, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25: 1149–1154.

Tiede, K., Boxall, A., Tear, S. P., Lewis, J., David, H., Hassellov, M., (2008). Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment, *Food Addit. Contam.*, 25: 795–821.

Tiede, K., Hassellov, M., Breitbarth, E., Chaudhry, Q., Boxall, A. B. A. (2009). Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles, *J. Chromatogr. A*, 1216: 503–509.

Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers, *Sci. Total Environ.*, 408: 999–1006.

Turner, J. R., and Hering, S. V. (1987). Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces, *J. Aerosol Sci.* 18: 215-224.

U.S. EPA (2007). Series 830 Product Performance Test Guidelines–Finals, http://www.epa.gov/opptsfrs/publications/OPPTS_Harmonised/830_Product_Performance_Test_Guidelines/index.html.

Ude, S., Mora, J., Alexander, J., Saucy, D. (2006). Aerosol size standards in the nanometer size range II. Narrow size distributions of polystyrene 3–11 nm in diameter, *J. Colloid Inter. Sci.*, 293: 384–393.

Ullah, R., Dutta, J. (2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 156: 194–200.

Usenko, C. Y., Harper, S. L., Tanguay, R. L. (2007). In vivo evaluation of carbon fullerene toxicity using embryonic zebrafish, *Carbon*, 45: 1891–1898.

Usenko, C. Y., Harper, S. L., Tanguay, R. L. (2008). Fullerene C_{60} exposure elicits an oxidative stress response in embryonic zebrafish, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 229: 44–55.

Vallhov, H., Qin, J., Johansson, S. M., Ahlborg, N., Muhammed, M. A., Scheynius, A., Gabrielsson, S. (2006). The importance of an endotoxin-free environment during the production of nanoparticles used in medical applications, *Nano Lett.*, 6: 1682-6.

Veranth, J. M., Kaser, E. G., Veranth, M. M., Koch, M., Yost, G. S. (2007). Cytokine responses of human lung cells (BEAS-2B) treated with micron-sized and nanoparticles of metal oxides compared to soil dusts, *Part. Fibre. Toxicol., 4*: 2.

Vevers, W. F., Jha, A. N. (2008). Genotoxic and cytotoxic potential of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles on fish cells in vitro, *Ecotoxicology*, 17: 410–420.

Villani, P., Picard, D., Marchand, N., Laj, P. (2007). Design and validation of a 6-volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA), *Aerosol Sci. Technol.*, 41: 898–906.

von der Kammer, F., Ottofuelling, S., Hofmann, T. (2010). Assessment of the physico-chemical behavior of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environments using multi-dimensional parameter testing, *Environ. Pollution.*, 158: 3472–3481.

Wang X. S., Tang Y. J., Chen L. F., Wan W. Y, Tan, Y.B. (2010). Removal of Cr(VI) by zero-valent iron encapsulated alginate beads, *Clean - Soil, Air, Water*, 38: 263-267

Wang, H. Y., Campiglia, A. D. (2008). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples by solid-phase nanoextraction and high-performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 80: 8202–8209.

Wang, S. C., Flagan, R. C. (1990). Scanning electrical mobility spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, 13: 230–240.

Warheit, D. B., Laurence, B. R., Reed, K. L., Roach, D. H., Reynolds, G. A. M., Webb, T. R. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single wall carbon nanotubes in rats, *Toxicol. Sci.*, 77: 117–125.

Wei, Y-T., Wu, S. C., Yang, S.-W., Che, C.-H., Lien, H-L., Huang, D-H. (2011). Biodegradable dispersant stabilized nanoscale zero-valent iron for in-situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane. Submitted to *J. Hazard. Mater.*

Wei, Y-T.,Wu, S. C., Chou, C.-M. (2010). Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study, *Water Res.*, 44: 131–140.

Weinberg, H, Galyean, A, Leopold, M (2011). Evaluating engineered nanoparticles in natural waters. Trac-Trend Anal. Chem., 30: 72-83.

Wesselkamper, S. C., Chen, L. C., and Gordon, T. (2001). Development of pulmonary tolerance in mice exposed to zinc oxide fumes, *Toxicol. Sci.* 60: 144–151.

Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Jones, K. L., Hochella., M. F., Di Giulio, R. T., Casman, E., Bernhardt, E. S. (2009). Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk, and ecological implications of nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 6458–6462.

Wijnhoven, S. W. P.; Peijnenburg, W. J. G. M.; Herberts, C. A.; Hagens, W. I.; Oomen, A. G.; Heugens, E. H. W.; Roszek, B.; Bisschops, J.; Gosens, I.; Van De Meent, D.; Dekkers, S.; De Jong, W. H.; van Zijverden, M.; Sips, A. J. A. M.; Geertsma, R. E. (2009). Nano-silver - A review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment, *Nanotoxicology*, 3: 109–138.

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.

Wong, S. W. Y., Leung, P. T. Y., Djurisic, A. B., Leung, K. M. Y. (2010). Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences aggregate size and ion solubility, *Anal.*

Bioanal. Chem., 396: 609–618.

Wu, B., Wang, Y., Lee, Y. H., Horst, A., Wang, Z. P., Chen, D. R., SurEHSkumar, R., Tang, Y. J. J. (2010). Comparative eco-toxicities of nano- ZnO particles under aquatic and aerosol exposure modes, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 1484–1489.

Wu, S. C., Gschwend, P. M. (1986). Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils, *Environ. Sci. Technol.*, 20: 717–725.

Wu, Y., Zhou, Q., Li, H. C., Liu, W., Wang, T., Jiang, G. (2010). Effects of silver nanoparticles on the development and histopathology biomarkers of Japanese medaka (Oryzias latipes) using the partial-life test, *Aquat. Toxicol.*, 100: 160–167.

Xia, T., Korge, P., Weiss, J. N., Li, N., Venkatesen, M. I., Sioutas, C., Nel, A. (2004). Quinones and aromatic chemical compounds in particulate matter induce mitochondrial dysfunction: implications for ultrafine particle toxicity, *Environ. Health Perspect.*, 112: 1347–58.

Xia, T., Kovochich, M., Liong, M., Madler, L., Gilbert, B., Shi, H. B., Yeh, J. I., Zink, J. I., Nel, A. E. (2008). Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties, *ACS. Nano.*, 2: 2121–2134.

Xia, X. R., Monteiro-Riviere, N. A., Je., R. (2006). Trace analysis of fullerenes in biological samples by simplified liquid-liquid extraction and high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, 1129: 216–222.

Yang, G. C. C., Chang, Y. I. (2011). Integration of emulsified nanoiron injection with the electrokinetic process for remediation of trichloroethylene in saturated soil, *Sep. Purif. Technol.*, 79: 278–284

Yang, G. C. C., Tu, H. C., Hung, C. H. (2007). Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment, *Sep. Purif. Technol.*, 58: 166–172.

Yang, K., Lin, D., Xing, B. (2009). Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides, *Langmuir*, 25: 3571–3576.

Yeo, M. K., Pak., S. W (2008). Exposing zebrafish to silver nanoparticles during caudal fin regeneration disrupts caudal fin growth and p53 signaling, *Mol. Cell. Toxicol.*, 4: 311–317.

Yu, Y., Yu, J. C., Chan, C. Y., Che, Y. K., Zhao, J. C., Ding, L., Ge, W. K., Wong, P. K. (2005). Enhancement ofadsorption and photocatalytic activity of TiO_2 by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye, *Appl. Catal.*, 61:1–11.

Zhang, B., Liao, Y. C., Girshick, S. L., Roberts, J. T. (2008a). Growth of coatings on nanoparticles by photoinduced chemical vapor deposition, *J. Nanoparticle Res.* 10:173–178.

Zhang, L., Pornpattananangku, D., Hu, C. M. J., Huang, C. M. (2010). Development of nanoparticles for antimicrobial drug delivery, *Curr. Med. Chem.*, 17: 585–594.

Zhang, L., Wang, L., Zhang, P. (2011). Facilitated transport of 2,2',5,5'-Polychlorinated biphenyl and phenanthrene by fullerene nanoparticles through sandy soil columns, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 1341–1348.

Zhang, R., Khalizov, A., Pagels, J., Zhang, D., Xue, H., McMurry, P. H. (2008). Remarkable variability in morphology, hygroscopicity and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing, *Proc. National Acad. Sci.* in press.

Zhang, S. X., Niu, H., Hu, Z., Cai, Y., Shi, Y. (2010). Preparation of carbon coated Fe_3O_4 nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, *J. Chromatogr. A.*, 1217: 4757–4764.

Zhang, X., Sun, H., Zhang, Z. Y., Niu, Q., Chen, Y. S., Crittenden, J. C. (2007). Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles, *Chemosphere*, 67: 160–166.

Zhu, S. (2006). Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C_{60}) in two aquatic species, Daphnia and fathead minnow, *Mar. Environ. Res.*, 62: S5.

Zhu, S., Oberdorster, E., Haasch, M. L. (2006). "Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C_{60}) in two aquatic species, Daphnia and fathead minnow." Mar Environ Res 62 Suppl: S5–9.

Zhu, X. S., Wang, J. X., Zhang, X. Z., Chang, Y., Chen, Y. S. (2009). The impact of ZnO nanoparticle aggregates on the embryonic development of zebrafish (Danio rerio), *Nanotechnology*, 20: 195103.

Zhu, X. S., Wang, J. X., Zhang, X. Z., Chang, Y., Chen, Y. S. (2010). Trophic transfer of TiO_2 nanoparticles from daphnia to zebrafish in a simplified frEHSwater food chain, Chemosphere, 79: 928–933.

Zhu, X. S., Zhu, L., Li, Y., Duan, Z. H., Chen, W., Alvarez, P. J. J. (2007). Developmental toxicity in zebrafish (Danio rerio) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates (nC_{60}) and fullerol, *Environ. Toxicol. Chem.*, 26: 976–979.

Zhu, X., Zhu, L., Duan, Z., Qi, R., Li, Y., Lang, Y. (2008). Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage, *J. EnViron. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 43*: 278–284.

Ziegler, K. J., Schmidt, D. J., Rauwald, U., Shah, K. N., Flor, E. L., Hauge, R. H., Smalley, R. E. (2005). Length-dependent extraction of single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 5: 2355–2359.

工研院，98 年度「奈米技術計量標準計畫」，執行報告，98-1403-36-辛 01-00-00-00-24，民國 98 年。

林雅婷、蘇致綱、梁振儒，奈米零價鐵與活性碳複合材料應用於處理三氯乙烯之探討，**第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集**，民國100年5月20日。

張永宜，乳化奈米級零價鐵處理水溶液中之三氯乙烯，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，民國96年。

歐信志，王勇勝，沈俊宏，洪肇嘉，"奈米Fe-Ni複合材料共處理Cu^{2+}、As^{5+}、F^-溶液之研究"，**第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集**，民國100年5月20日。

莊博超、袁菁、李惠雯，以TiO_2與CNT-COCl複合光觸媒處理液相雙酚A之研究，**第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集**，民國100年5月20日。

許藝騰、張偉賢、陳谷汎，以奈米零價鐵處理含鉻電鍍廢水：鉻回收與鐵再利用之可行性評估，**第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集**，民國100年5月20日。

劉紹興、鄒粹軍、李立安、江宏哲、王淑麗、李慧玲、李婉芬、林嬪嬪、林洛秀、徐儆暉、陳秋蓉、石東生，奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究，**工程奈米微粒作業的職業與環境安全衛生問題研討會論文集**，民國 100 年 7 月 4 日。

戴婕卉、蘇峰生、許世杰、盧重興，二氧化鈦/奈米碳管複合薄膜去除/降解水中甲苯之研究，**第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集**，民國100年5月20日。

蔡春進，98 年度「環境中奈米物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。

宋清潭，奈米科技發展風險管理評析，**2010 環境奈米科技論壇論文集**，民國 99 年 12 月 16 日。

凌永健，李佩玲，孫碧芸、黃建宗、鐘志韓，奈米綠色化學，**2010環境奈米科技論壇論文集**，民國99年12月16日。

廖千宜、許心蘭，可直接處理DNAPL污染之油相奈米鐵試劑，**第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集**，民國100年5月20日。

參考網站

BfR網站, Safety of nano silver in consumer products: many questions remain open http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2011/10/safety_of_nano_silver_in_consumer_products__many_questions_remain_open-70234.html (2011年6月10日瀏覽)

EU NanoSafety Cluster 網站, European NanoSafety Cluster Compendium http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendium .html (2011 年 7 月 20 日瀏覽)

ICP-AES Analysis of Nanoparticles網站 http://cnx.org/content/m22058/1.18/ (2011年7月20日瀏覽)

NanoReg News 網站, EPA to Issue New Carbon Nanotube Significant New Use Rule http://www.nanolawreport.com/2011/05/articles/carbon-nanotubes/epa-to-issue-new-carbon-nanotube-significant-new-use-rule/#ixzz1Vvw3mnhy (2011 年 7 月 20 日瀏覽)

Nanotechnology Law Blog 網站-1, ECHA Preparing Nano Inventory from REACH and CLP Submissions http://nanotech.lawbc.com/2011/05/articles/international/echa-preparing-nano-inventory-from-reach-and-clp-submissions/ (2011 年 7 月 20 日瀏覽)

Nanotechnology Law Blog 網站-2, EFSA Publishes Guidance for Assessing Engineered Nanomaterial Applications in Food and Feed http://nanotech.lawbc.com/2011/05/articles/international/efsa-publishes-guidance-for-assessing-engineered-nanomaterial-applications-in-food-and-feed/ (2011 年 7 月 20 日瀏覽)

Nanotechnology Law Blog 網站-3, EPA Issues Final SNUR for Certain Multi-Walled Carbon Nanotubes http://nanotech.lawbc.com/2011/05/articles/united-states/federal/epa-issues-final-snur-for-certain-multiwalled-carbon-nanotubes/ (2011 年 7 月 20 日瀏覽)

Nanotechnology Law Blog 網站-4, European Parliament and EU Council Fail to Reach Agreement on Novel Foods Regulation http://nanotech.lawbc.com/2011/03/articles/international/european-parliament-and-eu-council-fail-to-reach-agreement-on-novel-foods-regulation/ (2011 年 7 月 18 日瀏覽)

Nanotechnology Law Blog 網站-5, NIOSH Requests Information to Update Its Nanotechnology Strategic Plan http://nanotech.lawbc.com/2011/03/articles/united-states/federal/niosh-requests-information-to-update-its-nanotechnology-strategic-plan/ (2011 年 7 月 20 日瀏覽)

Nanotechnology Law Blog 網站-6, SNWG Responds to BfR's Statement Concerning Nanosilver http://nanotech.lawbc.com/2011/05/articles/international/snwg-responds-to-bfrs-statement-concerning-nanosilver/ (2011 年 7 月 21 日瀏覽)

Nanotechnology Law Report 網站, Nanoscale Carbon Toxicity Testing Proposal Submitted to EPA http://www.nanolawreport.com/2011/04/articles/toxicity-1/nanoscale-carbon-toxicity-testing-proposal-submitted-to-epa/#axzz1JSvWi0cd http://www.nanoregnews.com/article.php?id=474 (2011 年 7 月 10 日瀏覽)

Nanowerk 網站, New safety guidance document for employers and employees working with nanomaterials

http://www.nanowerk.com/news/newsid=21454.php (2011 年 7 月 20 日瀏覽)
NIA網站, European Commission urged to hurry up on defining Nanomaterials
http://www.nanotechia.org/global-news/european-commission-urged-to-hurry-up-on-defining-nanomaterials (2011 年 7 月 20 日瀏覽)
PEN 網站(The Project on Environmental Nanotechnologies, http://www.nanotechproject.org/ (2011 年 7 月 20 日瀏覽)
US Environmental Protection Agency 網站, News Releases from Region 9
http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/2dd7f669225439b78525735900400c31/16a190492f2f25d585257403005c2851!OpenDocument (2011 年 7 月 20 日瀏覽)
美國世強律師事務所 Steptoe & Johnson LLP China 網站
http://www.steptoe.com/f-383.html (2011 年 7 月 20 日瀏覽)
http://www.nanotortlaw.com/nanoblog/?entry=244 (2011 年 7 月 20 日瀏覽)
勞工安全衛生研究所網站, 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 (2011年7月25日瀏覽)
經濟部工業局奈米標章網站
http://proj3.moeaidb.gov.tw/nanomark/News/news-more.asp?NewsID=100
http://proj3.moeaidb.gov.tw/nanomark/News/news-more.asp?NewsID=99
http://proj3.moeaidb.gov.tw/nanomark/News/news-more.asp?NewsID=98
http://proj3.moeaidb.gov.tw/nanomark/Product/ (2011 年 7 月 28 日瀏覽)

附錄

附錄一 評選審查委員意見回覆

會議名稱：100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」評選會議

會議記錄

一、時間：中華民國 100 年 4 月 13 日（星期一）下午 3 時 30 分

二、地點：本署 4 樓第 7 會議室

三、主席：林委員能暉　　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 100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」評選會議審查意見表

出席委員：林委員能暉、袁委員中新、林委員澤聖、陳委員清南、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：	
1. 建議從更宏觀角度，跨領域、部會思考奈米相關技術、應用技術在環境之應用及其對健康風險之影響。	1. 謝謝委員建議。本團隊在研究過程中會依照委員建議的方向努力。
2. 建議增加對產業界有關奈米應用技術研發之狀況及成果。	2. 謝謝委員建議。本團隊在研究過程中將加強收集此方向的文獻。
委員二意見：	
1. 第一項工作文獻收集與評析部份，是否應納入國內外相關工作報告、技術報告等。	1. 謝謝委員建議。本團隊在研究過程中將納入收集國內外相關實驗室所發表的工作與技術報告。
2. 國內研發能量評估工作及知識平台部份，建議可納入人力資源。	2. 謝謝委員建議。本團隊將在日後研究以此為方向做整理。
委員三意見：	
1. 本案計畫工作內容，有環保署之提出工作內容(二)進行ISO及OECD有關奈米科技、健康議題發展趨勢及相關工作項目多，如何按部就班完成本計畫。	1. 關於本項工作內容的執行，本團隊將優先回顧 2010–2011 年 ISO/TC 229 已發表的標準，及 OECD 的工程奈米物質工作小組發表的奈米物質安全的一系列報告。
2. p.72 表 3.7 2011 年環境奈米科技論壇主講人空白，尚未決定，或已有目標人選。	2. 環保署環境奈米科技計畫的計畫主持人為論壇的優先主講人選，簽約後本團隊會提報正式主講人選經環保署同意後再行邀請。
3. 本計畫有關勞安方面在 REL 以下時人體肺部有不良健康影響，呼籲作業場之濃度應降至 REL 以下，此方面之說明較欠缺。	3. 本段敘述係引用自美國勞工安全衛生研究所去年底發表的最新報告：NIOSH (2010). 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.

委員意見	回覆意見(交通大學)
4. 預期效益請多加以實際之成果，重點聚焦表示，以利瞭解。	4. 本計畫在後續的研究報告中會增加實際執行成果的說明。
委員四意見： 1. 民國 101 年起「環境資源部」成立，有關 EHS 之環保奈米方面之資料蒐集可面向更廣些，似可涵括資源方面資料。	1. 謝謝委員指教。本計畫仍將以奈米 EHS 相關議題的方向進行文獻收集與回顧，以符合評選須知所列的目標。
2. 民國 101 年之「奈米展」亦應參加，且規模不要小於民國 99 年之規模。	2. 本團隊會依評選須知的要求協辦台灣奈米週參展事宜，代表環保署支援相關工作及支出展出經費。
委員五意見： 1. 建議未來報告中應說明篩選論壇五項主題之理由。	1. 計畫書中的論壇議程表為暫定。論壇主題的篩選將依據本年度環保署環境奈米科技計畫，及勞研所、國衛院等單位的奈米 EHS 計畫的最新研究成果來決定。
2. 專家專訪也能考慮包括影音傳輸。	2. 此項建議的執行需考慮到現有環境奈米科技知識平台的功能，本團隊將與環保署討論後再決定是否列入。
3. 網站資料應注意版權問題。	3. 網站只列出研究報告及出版文獻的全文連結，由使用者決定是否下載。
4. 建議能對國內研究，知識之缺口，與領先國際技術進行評估。	4. 國內目前奈米 EHS 相關議題仍在研究階段，大部份相關的研究主題尚未完成。

附錄二 第一次工作進度報告會議記錄

會議名稱：100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」第一次工作進度報告會議

會議記錄

一、時間：100 年 6 月 7 日(星期一)下午 3 時 00 分

二、地點：本署 4 樓第 3 會議室

三、主席：劉技監宗勇　　紀錄：蘇技士鈺珊

四、出(列)席單位及人員：如會議簽名單

五、主席致詞：(略)

六、委辦單位報告：國立交通大學環境工程研究所(略)

七、結論：本計畫執行進度符合預定工作進度，執行成效良好，經審查第 1 次工作進度報告通過，請檢據俾憑辦理後續撥款事宜。

八、散會：下午 4 時 30 分。

附錄三 環境奈米科技知識平台電子報 2011 年共四期



行政院環境保護署
Environmental Protection Administration
Executive, R.O.C.(Taiwan)

環境奈米科技知識平台電子報

2011 年第 1 期

發行日期: 2011/07/08
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)，並定期發行電子報。

本期電子報為創刊號，共有奈米科技相關的法規與政策、ISO / OECD 的 EHS 議題、奈米物質的毒性、監測及檢測方法、環境生態的影響、奈米科技的環境應用，及奈米微粒的採樣及量測分析技術等七項內容。本電子報指出，最近社會大眾有很多關於奈米銀的評論，大多數的討論內容認為奈米銀是一種從未見過的新化學物質，應該另外使用奈米銀的特定法規管制。然而 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，若執法者忽略過去累積的科學知識以及立法過程，僅因奈米字眼的出現而宣告奈米銀為具有未知性質並認訂它為必然有害的新化學物質是個錯誤的決定。至目前為止，美國環保署對奈米銀尚無額外的 SNUR，然而相對的，對奈米碳管的管制就即嚴格許多，如今年 5 月美國環保署即作出了 PMN P–08–199 多壁奈米碳管的最終 SNUR 要求的判定，主要基於奈米碳管的毒性、及改變 PMN 文件中的使用情境時可能導致的人體及環境的暴露升高，因此業者另需於 SNUR 申請時提出額外的毒性測試的數據及控制之方法。除此之外，美國勞工安全衛生研究(NIOSH)所於 2011 年 4 月發表二氧化鈦的最新研究報告，訂出了細二氧化鈦微粒及超細微粒的暴露建議值(RELs, recommended exposure limit)；OECD 近期針對工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學已訂出一個指引；國際間對於用在比對毒性及生態影響用的參考奈米物質的種類及物化參數已逐漸有一些方向，在奈米微粒的監測檢測技術上也有很多進展，這些均在本期的電子報作扼要的介紹，和本國讀者分享。

下期電子報內容將會有奈米 EHS 議題的學者專家專訪發表，專訪台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所所長—鄭尊仁教授。鄭教授係美國哈佛大學公共衛生學院癌症生物博士，多年來致力於奈米科技環境職業醫學相關領域及奈米科技風險感知的研究。希望藉由本次訪問機會，對於奈米科技環境健康安全(nano-EHS)資訊與鄭教授進行交流。

本期內容

1 奈米科技的法規與政策

- 美國環保署發布新多壁奈米碳管的顯著新使用規則
- 美國勞工安全衛生研究所於 2011 年 4 月發表二氧化鈦 CIB

2 ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題

- 經濟合作發展組織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

3 奈米物質的毒性

- 奈米銀 120 年的歷史：給決策者的意涵
- 工程奈米微粒的現階段毒性知識回顧

4 奈米物質的監測及檢測方法

- 用於量測奈米微粒粒徑的參考物質
- 動態光散射和靜態光散射技術用於分析奈米微粒

5 奈米物質對環境生態的影響

- 美國杜克大學的奈米環境中心針對奈米科技對環境影響不確定性的研究重點

6 奈米科技的環境應用

- 應用於微量污染物偵測及環境整治之奈米材料

7 奈米微粒的採樣及量測分析技術

- 利用一個連接二甘醇核凝微粒計數器的電移動度光譜儀量測粒徑範圍小至 1 奈米的微粒粒徑分佈
- 交通匯集路口旁之超細微粒濃度的瞬時變化特性
- 義大利米蘭的多峰值微粒粒徑分佈之日變化圖

本期全文

1 奈米科技的法規與政策

● 美國環保署發布新多壁奈米碳管的顯著新使用規則

美國環保署(US EPA)於 2011 年 5 月根據毒性物質管理法(TSCA, toxic substance control act)發佈新多壁奈米碳管的顯著新使用規則(significant new use rule, SNUR)，適用於產前通知號碼為 PMN P-08-199 的特定奈米碳管，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「顯著新使用通知」(Significant New Use Notice, SNUN)。

2010 年 2 月 EPA 建議此特定化學物質的 SNUR，另於 7 月請民眾在備忘錄(docket)上，發表對於 SNUR 的意見，為期 30 天。EPA 曾發展一修訂總結文件「美國環境保護署(EPA)對於奈米碳管的健康和環境影響總結」，該文件提供了 EPA 對危害顧慮的資訊及數據的依據。所有民眾對提議的 SNUR 的判定資訊，可以在備忘錄(docket)上找到(案件編號：EPA–HQ–OPPT–2009–0686)，此備忘錄包括 EPA 的最終判定資訊，對判定的評論及回覆，和上述的總結文件。EPA 對此奈米碳管的最終判定為：(i)維持建議的工作場所防護及特殊用途條款為顯著新使用範圍；(ii)增加將來豁免 SNUR 適用性的使用方式之可能性；(iii)鑑別可豁免申請 SNUR 的 PMN 物質的形式。如：該物質已經被充分反應後(完全作用)；已結合或嵌入到被反應完全之聚合物基體(完全作用)；嵌入在耐久性的固體聚合物，且不再做機械加工以外的加工處理。

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 要求此化學物質(已經過 PMN 的審查)作 SNUR 要求的目的，在於達成以下目標：(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。

TSCA 的第 5(a)(2)節規定 EPA 將化學物質視為重大新用途時，需考量的相關因素有：(i)預計製造和加工的數量；(ii) 此化學物質使用改變了人或環境可能暴露在此化學物質中的形式及種類；(iii)此化學物質使用增加了人或環境的暴露的強度和期限；(iv)以合理的方式或方法製造、加工、商業流通和處置此化學物質。

EPA 作出此多壁奈米碳管的最終 SNUR 的判定，考量了物質的毒性、可能使用狀況下的可能人類暴露和環境釋放，並考慮上述 TSCA 的第 5(a)(2)節的因素後，依§ 721.170 的規定在 PMN 申請收件後作出 SNUR 的要求。EPA 發現此 PMN P–08–199 多壁奈米碳管在改變 PMN 文件中的使用情境時，可能導致暴露升高，因而 PMN P–08–199 物質的新使用活動需再申請 SNUR 的理由為： (i)與產前通知文件(PMN notice)不同，含修改、刪除和增加的活動項目，及(ii)與原 PMN 文件中所指出的健康或環境疑慮相比，可能導致顯著的改變。

EPA 回應許多民眾對於之前多壁奈米碳管的 SNUR 初步判定時所提出的意見，例如請 EPA 要求業者應提供相關測試數據；應於 SNUR 明確定義實驗室研究用途的 SUNR 豁免情況；應有呼吸防護設備以預防暴露；應及時發佈 SNUR；應限制含 MWCNT 廢水直接排放水域中；近期其他奈米碳管(CNTs)簽署的同意草案中有更新的健康與環境危害評估資料等。EPA 也回應這些意見，如實驗室僅生產、進口或加工小量化學物質作為研究或開發用途時可豁免 SNUR 的申請；此 MWCNT 物質排放到水域中為現行的事實，EPA 無法在 SNUR 中列出不能排放的條文；業者提出視為商業機密的特殊使用活動，與 PMN 的申請範圍中所列的聚合物的添加劑/填料和工業催化劑的支撐介質不同，因此業者必須至少在開始運作的 90 天前提出 SNUN。

EPA 知道若根據 TSCA section 5 的規定，業者在 SNUN 提出申請前不需要特別提供測試數據，但有兩項例外：(i)此化學物質受 SNUR 管制且符合 TSCA section 4 的測試規定時，必需提供測試數據；及(ii)此化學物質列在 TSCA section 5(b)(4)時，可能需提供測試數據，當該物質不在 TSCA section 4 的測試規定內或未列在 TSCA section 5(b)(4)時，業者只需提供他們持有中的數據，並說明已知的資訊即可。但是 EPA 審核 PMNs 和 SNUNs 時仍有權要求業者做適當的測試，此時業者在測試前可預先和 EPA 連絡以選擇適當的測試方法。為協助 EPA 審核 SNUNs，SNUNs 的申請者應提供以下的詳細資料：(i)此化學物質的顯著新用途可能導致的健康暴露和環境釋放；(ii)此化學物質的潛在利益；(iii)此化學物質與替代物的風險比較。

參考網址：

http://www.nanoregnews.com/article.php?id=474

● 美國勞工安全衛生研究所於 2011 年 4 月發表二氧化鈦 CIB

二氧化鈦(Titanium dioxide, 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。

美國勞工安全衛生研究所(NIOSH, 2011)於

2011 年 4 月發表二氧化鈦的最新研究報告(CIB, current intelligence bulletin 63: Occupational Exposure to Titanium Dioxide)，針對二氧化鈦微粒的毒性作了深入文獻探討，並利用定量風險評估方法，建議了工作場所二氧化鈦微粒的暴露建議值(recommended exposure limit, REL)，對細二氧化鈦微粒(fine particle, 指可呼吸性微粒)及超細微粒(ultrafine particle, <0.1μm，即奈米微粒)提出的 REL 以時量平均濃度值(TWA, time-weighted average concentration)分別為 2.4 mg/m^3，及 0.3 mg/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。

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。

為了提出二氧化鈦微粒的 RELs，NIOSH 回顧及考量所有二氧化鈦對呼吸系統影響的相關數據，包括動物的吸入性研究和流行病學研究結果，結論指出二氧化鈦不是直接致癌的物質，而是經由遺傳毒性機制造成的二次致癌風險，這個機制並非只特定針對二氧化鈦物質，而主要與微粒大小和表面面積有關。對勞工的健康風險評估最相關的數據來自一個長期超細二氧化鈦微粒(<100 nm)的動物吸入暴露實驗，其結果指出在統計上罹患腺癌的機率有顯著的增加 [Heinrich 等人, 1995]。此結果與二氧化鈦誘發的反應形式相符，包括使大鼠和小鼠持續的肺炎 [Everitt 等人, 2000 及 Bermudez 等人, 2004] 和難溶、低毒性(PSLT, poorly soluble, low-toxicity)的癌症反應與表面積有關。因此根據 Heinrich 等人 [1995]和肺部發炎反應的形式，NIOSH 確定暴露在超細二氧化鈦微粒會導致職業性的致癌風險。

然而對細二氧化鈦微粒(顏料級) (>100 nm)而言，評估致癌風險的數據仍十分有限的。因為統計檢定力不足，二氧化鈦流行病學研究無法複製或推翻動物劑量反應數據，造成流病的研究沒有定論。目前數據無法證明細二氧化鈦微粒有致癌的危害，但當二氧化鈦轉換為微粒表面積尺度時，腫瘤反應的數據與超細微粒二氧化鈦一致，因此 NIOSH 在進行劑量反應模擬時，運用各種動物的腫瘤反應數據，並謹慎的訂出細二氧化鈦微粒及超細微粒各別的暴露建議值(RELs, recommended exposure limit)。

NIOSH 呼籲雇主應將此 CIB 傳達給勞工和客戶，並要求相關的職業、商業協會和工會組織告知他們的成員，吸入二氧化鈦將造成職業性暴露危害。

參考網址：
http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/

2 ISO/OECD 奈米科技 EHS 議題

● 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

經濟合作發展組織發表工程奈米物質安全測試的樣本準備及計量學的指引要點，協助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性及特定考量。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。

在適當的劑量度量(dose-metrics)方面，計量均應以質量濃度作報告(如：mg/l)，然而對於某些奈米物質而言，實驗結果以表面積或微粒數目的函數表示較為合適，因為微粒粒徑和表面積可能為決定奈米物質毒性的關鍵因素。現今毒理學有將奈米物質的潛在毒性效應與這些獨立性質或組合的性質作連結的趨勢，故吾人應盡可能進行這些數據的測量，如實驗介質中的微粒計數及乾式奈米物質中的表面積測量。因微粒粒徑分佈為質量濃度的函數，故每一種劑量應要有粒徑分佈或表面積的測量數據。一般認為表面積的測量應在乾的狀態進行，且假設奈米物質無聚合(aggregation)狀況、僅有團聚(agglomeration)狀況。另外，溶解性奈米物質不大可能需要不同的樣本準備技術，故此指引適用於非水溶性的工程奈米物質。

懸浮液中的團聚現象可能是一個緩慢的過程，特別是在低濃度時，故建議在規律的間隔時間內重複量測微粒粒徑，以確保能偵測及記錄到劑量的動態變化。因為在水中無法直接測得奈米微粒的比表面積，因此從粒徑測量數據推導表面積時要格外謹慎。多數的粒徑測量技術報告一部分現有或形成中的團粒(agglomerates)的外部直徑，因此以此種直徑回推計算表面積可能會造成很大的誤差。

樣本準備及計量的一般議題：目前適用於毒性及生態毒性的樣本準備及計量學有些共同特點。另外，微量不純物對奈米物質的物化特性會有極大的影響值得特別注意，因此注意奈米物質中的不純物是重要的。即使主要成分相同，含有不同不純物的奈米物質的行為及影響可能差異極大。此外，目前人們對於生產含有特定表面官能基或修飾的奈米物質愈來愈感興趣，此表面修飾可顯著地影響奈米物質的化學反應性及其潛在效應。某些修飾方法(如：DNA 或蛋白質官能基化)已被證實會影響在體外實驗中奈米微粒的細胞攝入量，因此奈米物質的表面官能基可能對其行為有很大的影響。要注意的是表面官能基可以決定分散在溶液中的實體尺寸，表面官能基化經常用減少奈米物質的團聚情

形，故特定奈米物質是否經過表面官能基處理，造成的分散實體尺寸的差異可能會大於一個數量級。

其他樣本準備及計量的一般特性包括(1) 測試物質的儲存與穩定性；(2) 測試介質的化學組成(如離子強度、鈣濃度與硬度、pH 值、溶解的有機物、鹼度及分散劑等)；(3) 儲存分散劑特性；(4) 試藥/測試前的樣本特性。

參考網址：

http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocument/?doclanguage=en&cote=ENV/JM/MONO(2010)25

3 奈米物質的毒性

● 奈米銀 120 年的歷史：給決策者的意涵

最近有很多關於奈米銀的評論，大多數的內容認為奈米銀是一種從未見過的物質，直到最近才因奈米技術的進展而打開了銀的應用領域。然而，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，而應用於未宣稱添加了奈米銀的除藻劑、水過濾器、抗菌添加劑等產品中。

銀在人體內的健康標準主要是根據銀質沉著症的發生(一種皮膚的變色症狀，只影響外觀)。另一方面，環境中銀的標準主要是以環境中銀離子為依據，最近的調查結果顯示，大多數的銀是以奈米銀微粒的小團簇或奈米銀個別的形式存在，因此環境標準有重新評估的必要。

根據統計全球每年所生產與使用的奈米銀約有 320 噸。銀殺菌劑通常是應用在塑膠以及紡織品上，而且這些銀有效的嵌入在聚合物的基質中。

自 1954 年開始，銀除藻劑和消毒劑已在美國 EPA 的 FIFRA(Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act)登記成殺菌劑的一種。奈米銀膠除藻劑主要是以銀微粒型態存在於穩定的溶液中，其中銀微粒尺寸(<100 nm)。Nowack et al. (2011)列舉很多市售且已在 EPA 註冊的銀除藻劑，發現使用 TEM 測量其中所含的銀微粒以奈米形式存在，直徑約為 2~20nm。

最新研究指出奈米銀在日常生活環境的暴露條件下會迅速地轉換成硫化銀，此形態銀不會造成對污水處理產生影響，比銀離子的毒性低很多。

當銀在人體內的含量過高時，會使皮膚呈現藍灰色，此症狀為銀質沈著症。銀的毒性很低，銀質沈著症以外的人體毒性在很高的濃度下才會得到(老鼠的半致死口服劑量為 1600mg/kg/d)。Gaul 和 Staud 學者 43 個銀質沈著症案例中，有(63%)是由醫藥上使用的銀膠(Collargol 或 Argyrol)所引起，其他則是由氯化銀或碘化銀所引起的。

1939 年，Hill 和 Pillsbury 收集現有針對銀及奈米銀膠病理學的相關文獻並以銀質沈著症發生的閾值推導其暴露極限值。在一生中，人體的攝入閾值為 0.9 克。

目前飲用水的標準為 100 g/L，即是根據此閾值訂出的，此值包含奈米尺寸的銀。美國工業衛生師協會針對金屬銀以及可溶性化合物銀提出的閾值，分別為 0.1 mg/m^3 和 0.01 mg/m^3。

很多水中生物對於銀的敏感性比哺乳類和人類高很多個數量級(某些水中生物的致死濃度為 1-5 μg/L)。奈米銀顆粒是否與溶解銀的毒性不同仍是一個大問題，且討論此問題時尚需認清。最近文獻發現銀在環境中主要是以奈米銀微粒團簇存在，而非以溶解銀存在的事實。

值得注意的是，在美國表水中預期的奈米銀濃度範圍為 0.09-0.43 ng/L，而在歐洲水體中模擬出的總銀濃度為 40-320 ng/L。由此可知，環境中奈米銀在總銀中所佔的比例很低。

本文對奈米銀的政策意涵：若執法者忽略過去累積的科學知識以及立法過程，僅因奈米字眼的出現而宣告奈米銀為具有未知性質以及必然有害的新化學物質是個錯誤的決定。

參考網址：

http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es103316q

● 工程奈米微粒的現階段毒性知識回顧

由於奈米微粒有獨特的物化特性，因此在同一化學組成下它的生物活性遠高於細微粒。本文回顧肺部暴露奈米微粒之生物反應文獻，暴露的奈米微粒包括奈米 TiO_2 及奈米碳管，結果發現奈米微粒與生物系統的交互作用與粒徑、形貌、氧化劑生成、表面官能基和溶解度有關。在肺部暴露奈米微粒的動物模式發現，一些奈米微粒會造成重大的生物反應，因此吾人應謹慎的控制暴露以及進行職業健康調查，以保護工人的健康。

參考網址：

http://icon.rice.edu/details.cfm?RID=49037

4 奈米物質的監測及檢測方法

● 用於量測奈米微粒粒徑的參考物質

本文主要在探討用於量測奈米微粒(NPs, nanoparticles)粒徑的參考物質(RMs, reference materials)之需求，這些可能來自懸浮物、粉塵或基體嵌入物質(matrix-embedded material) [即奈米微粒結合在天然物基體中(例如食品、土壤或污泥)]的參考物質，可用於儀器校正、統計品質控制或實驗室間的對照。由於目前對於物質最適合的型態、最相關的量測學及有效可追蹤的標準內容等均不確定，因而阻礙了奈米微粒參考物質的製造。此外，缺乏有效的方法和合格的實驗室來生產奈米微粒的參考物質是目前巨大的挑戰。金屬、無機和有機的奈米微粒都可取得，但大部份均作為實驗室化學品使用。儘管部分的度量學會已著手如膠體金和膠體矽微粒等物質發展，然而目前除了乳膠物質外，仍無其他被認證的參考物質產生。

參考物質可以作成懸浮液與乾燥粉末兩種形式，兩者皆有其優缺點。與其他狀態相比，粉末在奈米尺度下較穩定，化學變化也僅能以擴散方式相當緩慢地在固體物質內/上進行，此外，可將惰性氣體使用在粉塵上(例如以惰性氣體充填)以預防化學降解(chemical degradation)。但是乾粉體的缺點為較不易均勻化，而且粉末為細微粒時，由於較強的相互作用力使得粉末極容易團聚，因此必須開發及驗證懸浮和再分散的標準。微粒粒徑量測的不確定性遠小於目前毒物檢測的不確定性，用於粒徑量測的參考物質的均勻性和穩定性必須優於用於某些形式危害測試用的參考物質。

目前基質中的奈米材料的可取得性最差，目前尚無此種參考物質。第七期歐盟科研架構計畫(European Commission's 7th Framework Program)正在執行計畫，以改善此類參考物質的開發情形。NanoLyse 計畫(www.nanolyse.eu)的目標之一是發展生產食品基質(food matrices)中奈米微粒參考物質的穩定製程。而歐盟量測研究計劃(European Metrology Research Program)—"工程奈米微粒在環境中的量測與特性"也開始招標，預期將可改善此領域之量測品質。一旦這些計畫成功後，我們將可取得生產參考物質所需的必要知識，屆時將更清楚的了解還需要開發何種物質，或者每種物質的需求強度，或許未來參考物質的市場將大到可商業化生產的程度。

參考網址：

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993610002736

● 利用光散射技術測量奈米微粒

Brar and Verma (2011) 探討不同種光散射技術的理論和實務操作，其中動態光散射技術(Dynamic Light scattering, DLS)因具有可迅速分析樣本、使用前不需校正及對奈米微粒敏感等優點，因而已被廣泛地用於量測膠體懸浮液中的奈米微粒粒徑分布。被應用於環境微量物質檢測上的實例包括孟加拉的井水、瓶裝水中砷含量檢測及密西西比的自來水所含砷量檢測。Kalluri et al. (2009)將砷添加於穀胱甘肽(glutathione, GSH), 二硫蘇糖醇(dithiothreitol , DTT), 半胱胺酸(cysteine, Cys)修飾的奈米金溶液中，使三價砷離子與修飾劑的配體選擇性的結合產生奈米金的團聚現象，再使用具高靈敏度的DLS來測量團聚微粒的大小，進而推估砷溶液的濃度，最低偵測下限可達10 ppt。

水生環境的研究證實動態光散射技術(DLS)在分析奈米微粒擁有許多優點。Miglietta et al. (2009) 使用DLS量測碳黑與奈米碳管於水體中的分散情形，並考慮到機械攪拌對於微粒聚集狀態及粒徑分佈的影響(例如聲波及攪拌)。結果顯示，微粒很快的聚集至百奈米，然後隨著時間而長大，平均水力直徑和攪拌方式有關，對奈米碳管而言，在開始的7~15天內，一天長大15 nm至60 nm之間。Rispoli et al. (2010)則為了進行銅奈米微粒的毒性對大腸杆菌的抗菌活性(antimicrobial activity)的研究，在質心混合設計(centroid mixture design)的實驗中藉由DSL分析來取得毒性與微粒粒徑間的相互關係。但DLS技術所需的黏滯力及折射率的資訊，在極為複雜的環境樣品中通常是無法或難以取得，因而使得整體評估較為困難。Tiraferri et al. (2008) 經由不同奈米鐵懸浮微粒的沈降情形，証實關華豆膠(guar gum)的存在確實可提高奈米鐵微粒的穩定性。DLS經常會因微粒的團聚而限制了儀器測量的準確度，藉由添加關華豆膠可避免微粒的團聚。

因為微粒傳輸過程會影響細胞攝入微粒的狀況，Kato et al. (2009) 研究二次奈米微粒(團聚的微粒)的粒徑及光散射強度隨時間的變化，發現不同類型的DLS儀器和分析程序有時會顯現出不同的粒徑偵測結果，光散射強度平均直徑不準確性較數目平均直徑小，可做為一個毒性評估的有效粒徑參數。

由上述的實例可知，DLS 為一項可良好分析奈米微粒的技術，然而在複雜的介質中(如吸附作用、污泥、土壤的持久性研究和沉積物/水體、水中沉積物的生態毒性研究或生物可利用性研究)，分析方法變得更賦有挑戰性，DLS 的分析顯然無法區分工程奈米微粒及自然產生的奈米物質(如溶解態和顆粒態)。在理想的條件下，較精密的分離方法結合質譜儀(Mass Spectrometer)或可解決此問題。但迄今為止，沒有單一方法可以精確描述現地或複雜介質中(如:水、沉積物、土壤)的奈米微粒的特性，因此欲在物化特性廣、濃度低的多分散樣品中量測大範圍的微粒粒徑 (1~1000 nm)是一個極大的挑戰。

以上部分內容出自於以下文獻

Kato, H., Suzuki, M., Fujita, K., Horie, M., Endoh, S., Yoshida, Y., Iwahashi, H., Takahashi, K., Nakamura, A. and Kinugasa, S. (2009). Reliable size determination of nanoparticle using dynamic light scattering method for in vitro toxicology assessment. Toxicology in Vitro. 23:927-934.

參考網址：

[1]http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993610002700

[2]http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0887233309000915

5 奈米物質對環境生態的影響

● 美國學者對於奈米物質對環境生態的影響的研究重點

目前國內外關於奈米物質於環境中的流布、宿命及對生態的衝擊等研究非常有限，舉例來說，ISI Web of Science (1999-2009)資料庫顯示近十年內約有>3000 篇關於奈米物質毒性(toxicology)的論文發表，但僅約 150 篇文章在探討奈米物質對環境生態的影響(ecotoxicology)，因此目前急需相關的研究數據以利將來進行奈米物質的風險評價(risk

assessment)工作[1]。然而，目前關於奈米物質之暴露風險評價(exposure risk assessment)所面臨的挑戰包括(1)奈米物質進入生態環境的途徑及環境生物可能的暴露方式仍然未知；(2)奈米物質於環境中的流佈(occurrence)濃度、生物有效性(bioavailability)、生物累積(bioaccmulation)及最終宿命(ultimate fate)等資訊非常不足；(3)檢測環境奈米物質之流布濃度的分析技術及方法學仍然缺乏。在毒性評估(toxicity risk assessment)方面的挑戰則涵蓋(1)奈米物質的數目及種類繁多及物化特性特殊，故目前檢測奈米物質毒性的生物指標試驗(biomarker assays)仍然有限；(2)奈米物質的生物毒性測試仍屬於發展階段，目前仍無法正確地推估奈米物質在生物暴露實驗中的行為及交互作用，故無法得到可靠的劑量-毒性反應(dose-toxic response)關係；(3)毒性測試需考量奈米物質之物理化學特性(如粒徑、形狀、表面積)及水中基質(如溶解性有機物質)與生物毒性效應之關係；(4)缺乏低濃度(或環境相關濃度)的奈米毒理數據等[1, 2]。

美國杜克大學的奈米環境中心 (CEINT) 為了探討"奈米物質對環境生態的影響"提出下列研究策略: (1)發展高效率的生物檢測法以瞭解奈米物質在生物體內從分子、細胞、器官、組織至個體等層級的毒性作用; (2)毒性暴露實驗應模擬實際的生態環境條件，例如：實驗應採用環境相關的流布濃度、需考慮環境基質及環境條件(如溫度、pH 或離子)對奈米物質的傳輸、生物有效性或宿命的影響，以及其他非生物性環境逆境壓力(如 UV 或缺氧狀態)對測試生物產生的干擾等議題均須納入考量; (3)需以多種環境生物(以水域生態為例須涵括細菌、藻類、水蚤及魚類等)進行生態毒理試驗，以瞭解奈米物質是否經由食物鏈(生產者、初級消費者至高級消費者)的關係而造成生物放大效應(biomagnification)，以及對族群多樣性的衝擊[1, 3]。

參考資料：

[1] Bernhardt, E.S., et al., An ecological perspective on nanomaterial impacts in the environment. J Environ Qual, 2010. 39(6): p. 1954-65.
[2] Stander, L. and L. Theodore, Environmental implications of nanotechnology-an update. Int J Environ Res Public Health, 2011. 8(2): p. 470-9.
[3] Wiesner, M.R., et al., Decreasing Uncertainties in Assessing Environmental Exposure, Risk, and Ecological Implications of Nanomaterials. Environmental Science & Technology, 2009. 43(17): p. 6458-6462.

6 奈米科技的環境應用

● 應用於微量污染物偵測及環境整治之奈米材料

近年來土壤或水中的持久性有機污染物(persistent organic pollutions, POPs)與重金屬等污染物是使環境變差的主要因素，這些污染物即使是微量的仍會危害人體健康，故這些污染物的微量檢測(trace detection)與處理方法是目前急需解決的問題。Zhang and Fang (2010)發表有關使用奈米材料與奈米分析技術來檢測與處理 POPs 及重金屬的最新發展，當中描述了應用奈米材料與奈米科技來提高各種檢測方法的效能及降低偵測極限，例如：Raman 散射(Raman scattering)、表面等離子共振(surface plasmon resonance)、螢光檢測(fluorescent detection)及電化學檢測(electrochemical detection)。

另外，由於奈米物質具有良好的化學特性，例如：吸附能力強、氧化還原及光觸媒反應能力好，因此能特別應用於分離或捕捉 POPS 及重金屬並將有毒物質轉換成低毒性、更具生物降解性及對電化學氧化作用更為敏感的物質。Zhang and Fang (2010)認為脫氯作用是整治 POPS 的關鍵，例如利用零價鐵的強氧化還原反應可將氯從 POPS 中分離並轉成氯離子，再透過氧化反應使氯離子轉成氯氣($2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$)。而 Fe_3O_4 和 CO_3O_4 為最好的除氯材料，因兩者能在雙價離子及三價離子間逆向轉換使氧化還原反應成為可循環的程序。又有機物質在適合的陰極上直接電還原之方法亦為除氯之方法，其化學反應式以 $R\text{-}Cl + 2H^+ + 2e^- \rightarrow R\text{-}H + HCl$ 表示，R 在此代表有機物質。

為了有效去除重金屬離子，理想的奈米材料需具備低成本、微米/奈米結構穩固、對重金屬的吸附能力強、可將離子由高價位轉成低價位甚至零價位等特性。如奈米氧化鐵、二氧化矽、多孔奈米礦物材料(如沸石)均為理想的奈米材料。Zhang and Fang (2010)提及奈米吸收劑亦是重要的捕捉重金屬材料，例如：CeO_2-CNTs 能有效的去除砷離子(As(V))且將砷離子轉成低價砷離子。

光催化反應亦為一種有效率整治 POPS 及重金屬之方法，Zhang and Fang (2010)認為奈米二氧化鈦(特別是 N^-摻雜二氧化鈦) 能夠成功地降解有機化合物(如氯化烷、苯、戴奧辛、PCB 等)及減少有毒的金屬離子(如鎘、砷、鉛等)。

Zhang and Fang (2010)認為奈米物質的研究應從實驗室走向真正的微量污染物偵測及處理，其中奈米物質的開發將是核心關鍵。將來三個主要的研究課題為發展具有官能基特性的奈米材料、利用奈米物質和生物的協同效應以便快速去除污染物，及發展可見光的奈米二氧化鈦光觸媒。

參考資料：

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000319

7 奈米微粒的採樣及量測分析技術

● 利用一個連接二甘醇核凝微粒計數器的電移動度光譜儀量測粒徑範圍小至 1 奈米的微粒粒徑分佈

掃描式電移動度微粒光譜儀(Scanning Mobility Particle Spectrometer, SMPS)為最常用來量

測超細微粒粒徑分佈的儀器(Wang and Flagan 1990)。該儀器可掃描到的最小粒徑主要受限於核凝微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC) 可活化(activated，使微粒受核凝作用而成長至可被光散射法偵測到的大小)或可量測到的最小粒徑。而目前市面上的 CPC 可偵測到的最小粒徑約為 2.5 至 3 nm。

為了進一步對大氣中微粒的核化作用進行研究，許多學者紛紛投入可偵測到更小微粒(粒徑介於次奈米至 2 奈米)之相關儀器的研發(McMurry et al., 2011)。Iida et al. (2009)的研究結果顯示具有高表面張力的二甘醇(diethylene glycol, DEG)及低蒸氣壓的油酸在未有微粒自行核化的情況下可有效地活化粒徑小至 1 nm 的微粒。根據 Iida et al. (2009)的研究成果，Sipila et al. (2010)研發出了一部以二甘醇為核凝液的 CPC(DEG CPC)，使其可偵測到粒徑小於 2 nm 的微粒。

Jiang et al. (2011)則進一步設計了一組連結 DEG CPC 的 SMPS(DEG SMPS)，以掃描到粒徑範圍小至 1 nm 的微粒粒徑分佈。DEG SMPS 系統主要由一個氣膠充電器、一個奈米微分電移動度篩分器(nanoDMA, TSI 3085)、一部 DEG UCPC 及一部傳統以正丁醇作為凝結作用液體的 CPC(TSI 3760)所組成，其總採樣流量為 20 L/min，包括流量為 13 L/min 用來減少微粒進口損失的傳輸流量及實際進入 DEG SMPS 系統的流量 7 L/min。進入氣膠充電器之前，大顆微粒會先被一個截取氣動直徑為 10 μm 的衝擊器去除避免其累積在系統內。通過氣膠充電器後，nanoDMA 會篩分出特定粒徑的微粒供後方兩台串聯的 CPC 量測其數目濃度。第一台為 DEG UCPC，主要用來活化粒徑小於 2 nm 的微粒，但由於被 DEG 活化後的微粒粒徑過小以致於無法有效地以光散射法量測其數目濃度，故該研究將 DEG UCPC 內的雷射偵測器移除，使得在 DEG UCPC 內核凝成長過後的微粒直接進入第二部傳統的 CPC 內進行二次核凝成長，最後再利用光散射法量測其數目濃度。

Jiang et al. (2011)也針對一些細節作進一步測試，包括微粒充電效率測試及測試氣化鈉、銀及四烷基銨離子三種不同微粒的活化效率等。研究結果顯示雙極充電模式較單極充電模式對於粒徑小於 2 nm 的微粒有較高的外部充電效率(extrinsic charging efficiency)，而活化效率則是氯化鈉微粒最高，其次為銀微粒，四烷基銨離子最低。為了驗證 DEG SMPS 的量測準確度，該研究也將 DEG SMPS 和傳統的 SMPS 系統(量測範圍 3-500 nm)於現場量同時測粒徑介於 1 至 10 nm 的微粒粒徑分佈，結果顯示兩套系統所量測出的粒徑分佈結果(>3 nm)十分接近。該研究目前也正利用此套系統進行大氣微粒核化作用及微粒成長速率等相關研究。

參考網址：

http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a932519722~frm=titlelink

● 交通匯集路口旁之超細微粒濃度的瞬時變化特性

Klems et al. (2010)於 2009 年的夏天及冬天在美國德拉威州威明頓內一個位於十字路口旁的空氣品質監測點以凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)及快速電移動度粒徑分析儀(Fast Mobility Particle Sizer, FMPS)分別紀錄每秒鐘環境的微粒數目濃度及粒徑分佈，以觀察交通匯及路口超細微粒的瞬時變化特性。

量測結果顯示，微粒數目濃度呈現許多幾秒至幾十秒長的瞬時峰值。為了得知各個峰值發生的時間間隔，該研究使用傅立葉轉換(Fourier transform)將原始數據中的峰值頻率分佈轉換成峰值週期分佈。結果顯示微粒數目濃度峰值的發生週期約為 106 至 118 秒，此週期和採樣點旁十字路口交通號誌的 108 秒週期相當接近，表示微粒數目濃度峰值和該十字路口的交通流量有關。由這些較窄的峰值可看出這些峰值是由停在十字路口的汽機車在交通號誌由紅燈轉綠燈時，由原本停止狀態轉成瞬間加速時所排放的微粒所造成。

Klems et al. (2010)也以小波演算法(wavlet-based algorithm)將 CPC 及 FMPS 數據分解成峰值及基線微粒數目濃度 (baseline number concentration)的貢獻。發現這些微粒數目濃度峰值約占日微粒數目濃度的 6 至 35 %，有時甚至可占小時濃度的 50%以上。造成這些比例變化的主因為該十字路口的交通流量及種類或天氣情況隨時間的變化所造成。由 FMPS 的微粒數目濃度分布數據也可發現微粒數目濃度峰值約占每日 $PM_{0.1}$ 濃度的 20 %。比對冬夏兩季的數據則發現，夏季時微粒數目濃度峰值所占每日微粒數目濃度的比例略低於冬季，其所占比例分別為 15±3 %和 19±4 %。最後研究也發現當微粒排放源和採樣點的距離增加時，微粒會因為有較長的時間成長使得粒徑分佈有向大粒徑變化的趨勢。

參考網址：

http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es102009e

● 義大利米蘭的多峰值微粒粒徑分佈之日變化圖

Lonati et al. (2011) 利用一部微分電移動度微粒粒徑分析儀(Differential Mobility Particle Sizer, DMPS)以及一部光學微粒計數器(Optical Particle Sizer, OPC)，於 2003 年 11 月至 2004 年 8 月在義大利米蘭的一個都市背景監測點量測粒徑範圍介於 10 至 20000 nm 的微粒粒徑分佈。該研究針對每日總微粒(Total Particle, TP)、超細微粒(Ultrafine Particle, UFP, Dp<100 nm)及次微米微粒(Submicron Particle, SMP, 100<Dp<1000 nm)數據的季節(冷及熱季節)及星期(周間及周末)變化進行分析。

研究結果顯示每日的 TP 數目濃度均在 104 #/cm^3 數量級之內，且冬天的微粒數目濃度日平均值高於夏天，此結果和過去許多於都會地區進行微

粒量測的結果相符。每日的微粒數目分佈結果顯示，峰值濃度(105 #/cm^3)主要發生在交通尖峰時刻而最低濃度則是發生在夜晚。週末的微粒數目濃度則較週間的結果低30 %，且由於週末的主要排放源及前驅物排放源較少，使其超細微粒的濃度也較週間的濃度低。在所有的微粒數目分佈數據中，UFPs及SMPs分別占TP的80 %和20 %，而超微米級微粒所佔的比例極低，可被忽略。

利用因子分析(factor analysis)及疊代最小平方擬合法(iterative least-squares fitting procedure)，該研究計算出每筆數目分佈資料的多對數常態分布模式(multi-lognormal models)所需的參數，利用這些參數畫出分佈擬合曲線，發現微粒數目分佈主要為含有一個核化艾肯模式(nucleation Aitken mode, 20 至 100 nm)及兩個累積模式(accumulative mode, 100 至 1000 nm)的三峰分佈。在交通尖峰時刻時，微粒分佈主要為核化艾肯模式，表示新鮮的一次交通排放源為都會區超細微粒的主要來源且嚴重地影響都會區的背景空氣品質。在夜晚時，微粒則由核化模式成長為較小的累積模式，此現象在冬季更為顯著，主要因為較低的氣溫易使微粒膠結凝結成長成粒徑較大的微粒。

參考網址：

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011001270

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

2011 年第 2 期

發行日期: 2011/09/09
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)，並定期發行電子報。

本期電子報為 2011 年第 2 期，首先為奈米 EHS 議題的學者專家專訪報導，專訪台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所所長—鄭尊仁教授。鄭教授係美國哈佛大學公共衛生學院癌症生物博士，多年來致力於奈米科技環境職業醫學相關領域及奈米科技風險感知的研究。除此之外，本期電子報尚針對奈米科技的法規與政策、ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題、奈米物質對水生生物及環境生態的影響、空氣中奈米物質的監測方法及奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命等五項議題作最近進展的介紹。本電子報指出，由於仍無足夠科學研究成果佐證奈米銀的安全性，加上業者對於消費性產品沒有申報及授權的義務而缺乏數據，且近期的研究指出奈米銀經過食用及吸入式的暴露後，會造成肝臟或肺臟組織病理的變化，或特定器官在生理上的特徵參數變化，因此德國 BfR 仍持續建議奈米銀不應被廣泛使用在消費性產品上；美國環保署對宣稱具有殺菌效果、含奈米銀成份之產品開罰，目前為止已有五家公司共被罰款超過 50 萬美金；另外最近美國環保署擬將有條件的讓一項含有奈米銀的殺蟲劑產品註冊，但要求業者在註冊的期間內提出產品的化學、毒性、暴露和環境數據；OECD 會員國近期針對奈米物質的定義已提出草案，目前歐盟正在根據大眾的意見作最後的建議；ISO 也提出了 ISO TR 13121 奈米物質風險評價程序(草案)及 ISO/WD 2789 氣膠微粒數目濃度-凝結微粒計數器之校正標準(草案)；另外針對水生生物及環境生態的高效率生物檢測方法的開發已有最新的研究報告；美國 Aerodyne 公司在最近推出新的奈米微粒及細微粒的的檢測儀器—氣膠化學分析質譜儀(ACSM)，適合長時間的即時氣膠成份測量；國際知名學者針對奈米材料傳輸與宿命作了精闢的回顧。這些均在本期的電子報作扼要的介紹，並附上全文的聯結和本國讀者分享。另外，本期也刊出最近奈米 EHS 活動訊息，含今年 10 月 5~7 日將舉辦的 2011 年國家奈米科技展及 10 月 24 日的 2011 年環境奈米科技論壇等活動。

下期電子報內容將會有第二份奈米 EHS 議題的學者專家專訪發表，訪問行政院環境保護署環境檢驗所阮國棟所長。阮所長係美國西北大學環境工程博士，多年來推動環境奈米科技、分子生物科技、環境法醫技術、計畫品質提升計畫、風險評估與風險管理及推動 77 座空氣品質監測站建置計畫等綠色科技與永續發展工作，績效卓著。藉由本次訪問的機會，我們希望能透過阮所長了解國內奈米科技環境健康安全(EHS)的發展近況及未來的重點工作。

本期內容

1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

●台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所—鄭尊仁教授訪問稿

2 奈米科技的法規與政策

- BfR 建議奈米銀不應使用於食品和個人日常用品
- 歐盟對含有奈米物質的食品安全控管
- 添加奈米銀成份的產品因不實宣稱被 US EPA 罰款
- US EPA 擬將有條件讓一項含有奈米銀的殺蟲劑產品註冊

3 ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題

- OECD 會員國針對奈米物質的定義
- ISO TR 13121 奈米物質風險評價程序
- ISO/WD 27891 氣膠微粒數目濃度- 凝結微粒計數器之校正(草案)

4 奈米物質對水生生物及環境生態的影響

- 高效率生物檢測方法的開發

5 空氣中奈米物質的監測方法

- 氣膠質譜儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)

6 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

- 影響奈米材料傳輸與宿命之因子—以奈米材料的聚合作用(Aggregation)為例

7 活動訊息

本期全文

1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

● 台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所—鄭尊仁教授訪問稿

一、訪問目的

鄭教授係美國哈佛大學公共衛生學院癌症生物博士，現今服務於台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所，多年來致力於奈米科技環境職業醫學相關領域及奈米科技風險感知的研究。希望藉由本次訪問機會，對於奈米科技環境健康安全(nano-EHS)資訊與鄭教授進行交流。

二、採訪方式

面訪

三、採訪時間

2011 年 6 月 22 日

四、採訪問題

1. 是否可請鄭教授與讀者分享您的研究團隊近年來研究方向、研究重要成果及其影響？

我的奈米研究主要是奈米呼吸毒理及奈米風險管理與溝通研究，這方面的研究大致在 2002 年開始，之前我在大氣微粒的毒理研究，已經進行到超細粒徑的研究，因為考量奈米科技及人造微粒的潛在毒性，所以也開始進行人造奈米微粒毒理及相關風險研究。我們實驗室初步建立進行細胞及非細胞的實驗方法，想利用氧化壓力及細胞毒性來建立測試平台，不過當時對於奈米微粒的毒理研究還有許多問題待克服，例如沒有標準品及標準製備方法，奈米微粒的聚合問題無法克服，同時微粒特性也無法量測掌握，所以當時轉向動物呼吸毒理研究，建立奈米微粒產生及動物呼吸暴露系統，雖然技術性比較高，但是可以解決以上問題。我們請當時在工研院的簡弘民博士，幫忙建立奈米微粒產生系統，之後我們再搭配全身及鼻部暴露腔，經過許多測試，目前已經可以產生氧化鋅奈米及細粒徑微粒，並且完成動物實驗。有趣的是我們發現除了表面積，質量濃度也可以當作氧化鋅奈米微粒毒性劑量單位，通常不溶的奈米微粒，其毒性主要是與奈米微粒表面積有關，但是對於可溶解的氧化鋅奈米微粒，之前細胞實驗顯示鋅離子的毒性最重要，但是我們的實驗顯示游離的鋅離子與微粒本身對動物毒性都有貢獻，最近也有其他研究團隊報告類似的結果，這些結果顯示奈米微粒複雜的毒理特性，所以有必要利用動物繼續作進一步的研究。除了急性的毒性研究，我們目前也在進行慢性暴露的動物實驗，希望對於比較可溶的奈米微粒毒性有更進一步的瞭解。雖然目前比較不流行動物實驗，希望利用細胞實驗取代動物實驗，但是目前研究顯示奈米微粒非細胞或是細胞實驗與動物實驗的結果並不相符，更不用說呼吸實驗，所以我們未來除了進行慢性動物實驗，也將進行細胞及動物的比較性研究。

除了奈米毒理研究，我們也對奈米的健康風險管理與溝通有興趣，特別是風險感知方面，我們在國科會永續學門計畫及環保署奈米計畫，針對不同利益團體進行研究。在全國電話訪問民眾的調查中發現，台灣民眾聽過奈米科技的比率達到百分之九十，可能是世界上比例較高的國家，他們認為奈米科技的好處應該比壞處多，但是有相當的比例還是會擔心安全性，他們對於政府及產業的管制相當沒有信心，這部份我們進一步探討原因，發現風險感知跟民眾對奈米知識的瞭解比較無關，而與奈米的利益感知有關，更有趣的是，與對政府及產業的信賴有關，我們也發現，即使給予民眾有關奈米的知識，也不會改變他們的風險感知。有關信賴對奈米風險感知的研究結果，在許多不確定性比較大的議題上，例如電磁場，狂牛症，基因改造食品等，在國內外都有類似的發現。

2. 請問鄭教授對於奈米科技環境健康安全(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健康安全 (nano-EHS)趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

各國在發展奈米科技時，也都很重視奈米相關的環境安全與健康問題。因為奈米環境安全與健康議題廣泛，目前國際趨勢是經由國際合作，建立相關規範，OECD 及 ISO 正積極建立標準及指引，如果能掌握標準的制訂，就可以領先，韓國在奈米銀的應用上投入許多資源，他們在 ISO/OECD 也認養奈米銀研究的相關項目，台灣除了參與這些組織及活動，以掌握國際最新資訊，也應整合國內資源，認領這些國際機構有興趣的環境安全與健康研究項目，發展具有競爭力的領域，貢獻國際社會。國內在奈米科技與技術的發展，都有核心實驗室的建立，但是在環境安全與衛生方面，除了環保署、衛生署及勞研所已有的溝通平台，目前環安衛的基礎及核心實驗室還沒有成形，對於國內學者進行這方面的研究造成很大的障礙。建議奈米國家型計畫辦公室趕快規劃環安衛的核心實驗室，提昇國內研究水準。

3. 請問鄭教授對於世界上奈米物質的毒性測試最新進展為何?

奈米物質的毒性測試目前有許多報告，也有許多毒理研究論文發表，但是奈米材料的種類繁多，類似以前有機化學的發展，可以製造出許多化學品，所以事實上不可能針對每項奈米材料進行完整測試，目前，大家都同意要針對奈米材料的特性加以評估，結合毒性測試結果，可以瞭解奈米材料的毒理機制及產生毒性的因子。只是目前的研究對於奈米特性的描述都還不完整，無法有系統的比較。另外，奈米測試材料及測試溶液製備方式，也

尚未標準化，各實驗室之間的結果往往無法比較，這些都是目前奈米毒性研究有待突破之處。顯然奈米毒性測試還需要大家一齊努力，這是為何國際組織要主導國際合作，藉由分工及標準化，希望能解決目前奈米微粒毒性測試的問題。

4. 請問鄭教授對於奈米物質的體外毒性測試與體內毒性測試的差異，及目前體內測試的挑戰為何?

通常毒性測試都由簡單的體外細胞株實驗開始，若有初步結果，再進行到動物實驗。相較於動物實驗，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復，實驗所需時間及經費都較動物模式來得經濟，再加上並沒有動物實驗倫理的壓力，國際上有減少動物實驗的趨勢。但是目前奈米微粒在細胞實驗的結果，與動物實驗還是有相當的差距，例如細胞實驗中游離的離子濃度扮演重要角色，但是在動物實驗，微粒有時比游離的離子的毒性還大，顯然奈米微粒在動物體內不同器官系統及組織的交互作用，不是目前簡單的細胞實驗可以取代，所以如果要取代動物實驗，細胞或是體外實驗需要改進及突破。另外，細胞實驗無法測試長期暴露效應，長期暴露的毒性效應也需要施行動物實驗才能得到。有關暴露評估模式常用到在生物體吸收分佈與排泄資料，奈米微粒在這方面的資料都相當缺乏，需要動物實驗來取得。在呼吸毒理研究方面，雖然氣管灌注方式是常用的方式，也可以得到毒性及機制的知識，但是在建立劑量反應關係，還是需要仰賴呼吸暴露。奈米微粒的產生在呼吸暴露研究扮演重要角色，但是如何產生不同特性奈米微粒，監測微粒的粒徑、濃度、型態及表面積等與毒性有關的特性，與動物實驗結果比較，目前都還有努力的空間。

5. 對於台灣奈米科技環境健康安全 (nano-EHS) 往後相關研究及政策鄭教授有何建議？

歐美國家在發展奈米科技時，也注意到奈米科技可能衍生的環境安全與健康問題，英國及歐盟於 2004 就先提出因應奈米科技潛在危害的作法，美國 NNI 也指出環境安全與健康是發展奈米科技的重要議題，台灣的奈米科技發展仍以促進奈米技術產業化為發展主軸，對於奈米科技的環保安全與健康，目前還沒有政策性的宣示及作法。最近工研院結合國內奈米領域專家，針對奈米環境與健康風險，發表台灣奈米科技發展風險管理分析，提供政府建議。這個報告提出幾個重要的建議，其中第一個就是建議專責機構來主導監督國內奈米環境安全與健康的政策與管理，希望這個建議政府能採納及實施。最近的塑化劑事件也凸顯國內對化學品的掌握可再加強，同樣的，我國已經有許多奈米產品，然而尚未有相關規範，掌握奈米物質在國內的來源、製造、使用及環境流佈，政府應該開始建立奈米物質追蹤的法規制度。

在風險管理與溝通方面，建議政府除了推廣奈米的知識瞭解，應該用更透明公開的方式，同時讓民眾參與奈米的政策與管理。因為目前的研究都是動物實驗的結果，其劑量相對也大，民眾的風險感知比較不受影響，但是如果有人類案例發表，民眾的風險感知可能就會有具大的影響，建議隔幾年或是在重大事件發生時，進行類似研究，以掌握民眾的風險感知，以進行風險管理。

6. 最後，請鄭教授是否可以對於年輕學者投入奈米科技環境健康安全 (nano-EHS) 研究說幾句話？

奈米科技 EHS 研究的學術挑戰性高，除了需要跨領域的合作，與具有不同技術及專長的人合作，也需要許多資源，特別是貴重儀器的使用，建議剛進入奈米領域的年輕學者，尋找可以合作的資深學者及研究團隊，參與整合性計畫，比較容易站穩腳步，之後再尋求進一步的發展。

資料來源：交通大學環工所團隊整理

1 奈米科技的法規與政策

● BfR 建議奈米銀不應使用於食品和個人日常用品

奈米銀因具抗菌和高比表面積特性已經被使用在各種日常及食品產品中，例如：襪子、絲織品，然而目前奈米銀對人體健康及環境生態的影響仍有疑慮，因此德國風險評估聯邦局(Federal Institute for Risk Assessment, BfR)於 2010 年出刊的第 24 期意見書中建議奈米銀不應添加在食品和個人日常用品中，但很多奈米銀相關的企業對此持反對意見，因此 BfR 乃邀請許多研究學者、科學家及企業和協會代表參與研討會，討論現存的風險和可能的潛在風險，以保障消費者。德國風險評估聯邦局長 Andreas Hensel 博士認為此研討會證實了 BfR 的警告，因為目前沒有足夠的科學研究成果，可佐證奈米銀微粒是安全的。

金屬銀和各種含銀的化合物被使用在化妝品及各式的消費性產品，主要是因為其抗菌作用。BfR 指出，奈米微粒結構上具特殊的物理化學特性，且許多已知的奈米物質具有潛在的毒性反應未被探討，包含奈米銀。由於過去的毒物檢測數據不多，且因未有良好的分析方法，因此毒性測試使用的微粒和劑量的特性資料一直以來仍不足，加上過去對銀膠的研究往往不符合現代毒物學的標準，近期的研究結果指出許多奈米銀未知的影響程度，包括經過食用及吸入的暴露後，肝臟或肺臟組織病理的變化，或特定器官在生理上的特徵參數變化，與可能的毒性。

在現行法令規範中，僅有少數條文明確要求某些產品的成份在上市前和/或想繼續在市場上銷售時，需要提出毒物檢測數據的類型和範圍，以利健康評估，未來殺菌劑產品也將比照審查，提交相關的毒理檢測數據。但對於消費性產品而言，由於企業沒有申報及授權的義務，缺乏企業提供的數據

因而難以對含有奈米銀的產品進行健康風險評估。例如對奈米銀粒子的織物及製品釋放奈米銀微粒的資訊不足，銀或抗生素在特定應用環境的衝擊影響不明，體內呼吸道吸收(肺、支氣管)的細節和吸入後體內吸收微粒的分佈(毒物)，對皮膚的影響(致敏感性、刺激效應)、對生殖毒性、慢性毒性和致癌的可能性，均缺乏科學數據。

若能依法提供個人日常用品和消費產品，並正確、適當的使用，可能就不會有健康風險的疑慮，目前仍缺乏數據足以支持最終的人體安全評估機制和環境的影響，因此德國風險評估聯邦局(BfR)仍於 2011 年 4 月維持奈米銀不要被廣泛使用在消費性產品上的建議[1]。

針對 BfR 在 2011 年 4 月發表關於對消費品中的奈米銀聲明，奈米銀工作團體(SNWG, Silver Nanotechnology Working Group)回應表示 2009 年 12 月 BfR 發佈了對消費品的奈米銀使用不利的建議，工業界及其他團體包括 SNWG 要求 BfR 重新思考它的立場，並要求 BfR 在 2011 年 2 月召開研討會(workshop)。SNWG 表示儘管 BfR 保證會重啟討論，卻在 4 月的聲明中重申其原本的意見，忽略研討會上的討論結果。SNWG 強調消費者使用抗菌產品的好處，包含產品有較長的生命週期、免於降解作用和細菌增殖的侵害等，BfR 卻不顧那些支持低風險的多種參考資料，SNWG 反駁 BfR 有關於銀與奈米銀使用的假設，並提出有關 BfR 對奈米銀態度問題，包括 BfR 誤解奈米銀的材質跟歷史，選擇性的危害到中小型企業，及在歐盟立法過程的躁進[2]。

參考資料：

[1] BfR 網站:
http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2011/10/safety_of_nano_silver_in_consumer_products__many_questions_remain_open-70234.html
[2] Nanotechnology Law Blog 網站:
http://nanotech.lawbc.com/2011/05/articles/international/snwg-responds-to-bfrs-statement-concerning-nanosilver/

● 歐盟對含有奈米物質的食品安全控管

根據 2011 年 3 月的公開新聞稿，歐洲議會(EP, European Parliament)與歐盟理事會(EU, European Union)，未能達成新興食品條例的修正案的協議，此修正案主要目的是更新 1997 年版本，以增加含有奈米級原料的食品的管制但是 EP 和 EU 對複製動物和其下一代，以及奈米技術的食品標示無法達成共識。2010 年 7 月 EP 已通過的一項草案規定在有完整的風險研究資料前，禁止食品使用奈米級的原料，及經授權的食品應明確標示含奈米原料的成份。EP 在 2011 年 3 月的新聞稿中說這項立法協議的失敗意味著「在未來幾年內，食品中的奈米物質將無法受到特別的管制」[1]。

歐洲食品安全局(EFSA, European Food Safety Authority)應歐盟執行委員會(EC, European Commission)的要求而準備了應用在食品和飼料的工程奈米物質(engineered nanomaterial, ENM)的風險評估指引文件，並已於 2011 年 5 月發表。此指引是第一個將奈米科學及奈米科技應用在食品及飼料上時，可能產生潛在風險的實用指引，包括食品添加劑、酶、調味品、食品接觸材料、新食品、飼料添加物以及殺蟲劑等的風險評估，補充了物質用於食品及飼料在授權時的現有風險評估文件，此指引規定申請者需要提供工程奈米物質的物理及化學特性的額外數據，同時敘述了申請者應採用的毒性測試方法。此指引文件並提出六種不同毒性測試方法的情境，每種情境都有特定的測試方法。EFSA 表示奈米物質的風險評估工作正在快速的發展中，因此它們將會持續的審查其風險評估指引並作適度的修改[2]。

由於產業界一直不願意公開新興科技的研究內容而引起社會大眾的撻伐，英國食品標準署(The Food Standard Agency, FSA)認為蒐集奈米技術發展的資訊十分重要，但以強制的方式進行蒐集並不是最好的方法，因此考慮與食品及包裝廠商簽署機密協議，以要求業者提供適當的一般性奈米科技資料，而不建立累積性的資料庫，以減少產業界對於資料被公開的疑慮[3]。

參考資料：

[1]Nanotechnology Law Blog 網站:
http://nanotech.lawbc.com/2011/03/articles/international/european-parliament-and-eu-council-fail-to-reach-agreement-on-novel-foods-regulation/
[2]Nanotechnology Law Blog 網站
http://nanotech.lawbc.com/2011/05/articles/international/efsa-publishes-guidance-for-assessing-engineered-nanomaterial-applications-in-food-and-feed/
[3]FoodProductionDaily.com網站:
http://www.foodproductiondaily.com/Quality-Safety/UK-mulls-confidentiality-pact-with-industry-over-nano-research

● 添加奈米銀成份的產品因不實宣稱被 US EPA 罰款

2010 年 12 月 US EPA 針對 Kinetic Solutions Inc.罰款 82400 美元，由於該公司的宣稱空氣清淨機利用奈米銀做為預過濾器，可以控制數百種細菌，有效過濾掉 99.97%的過敏原和空氣中的污染物，但不會產生其他有害副產物[1]。

由於太多未註冊的產品宣告其抗菌功能，但產品的安全性卻未經證實，因此無論涉及利用現有的材料(例如銀)或新的奈米技術，EPA 非常嚴肅地看待這些未經證實的、可能影響公眾健康的宣告。因目前尚無足夠資訊證明奈米銀是安全的，因此美國環境保護署(US EPA)對於那些宣稱奈米銀有抗菌效果卻未證實其產品的安全性的公司已採取了法律行動，目前為止已有五家公司被處罰超過 50 萬美金的罰款，主要原因為它們在產品中添加奈米

銀，但未能證明其產品對人體及環境無害。根據 FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act)，生產宣稱可殺菌或抑菌的產品被視為是殺蟲劑，必須在配銷或出售前向 US EPA 進行登記，並且證明該產品已通過測試，使用時按照指示就不會造成不合理的風險(針對殺蟲劑的規範後面的章節將有更深入的說明)。

2008 年 ATEN Technology, Inc.的子公司 IOGEAR，在未經證實的情況下宣稱其鍵盤和滑鼠產品的奈米銀塗層可殺死細菌和病原體，被 US EPA 罰鍰 208,000 美元。2009 年 US EPA 對使用銀離子技術在鞋子內，宣稱可殺死引起異味的細菌的 VF Outdoor, Inc.進行罰款，VF Outdoor, Inc.是一家總部位於加州的公司營銷 North Face 品牌的鞋類產品，由於涉嫌製造未經證實的「抗菌保護」和「抑制致病細菌生長」的 60 多個鞋類產品而被罰款 207,500 美元。另一個加州公司 Califone International, Inc.因類似的主張，聲稱它銷售的耳機「可防止傳播細菌、黴菌和可保護學生免於黴菌侵害」，而導致被罰款 22 萬美元。五金零組件集團的 New Jersey 和 John S. Dull Associates 由於其所生產用於醫院及其他行業的殺菌和消毒劑，包括水龍頭、把手、電燈開關、插座蓋、門推拉板和用餐硬體等，分別被罰款近 10 萬美元。以上的 North Face，Califone 和 Saniguard 生產的產品均已加入 EPA 註冊的銀抗菌化合物，但業者從未測試或註冊，以保護消費者免受細菌、真菌和黴菌侵擾[2]，而受到處罰。

參考資料：

[1] 美國世強律師事務所 Steptoe & Johnson LLP China 網站: http://www.steptoe.com/f-383.html
[2] US Environmental Protection Agency 網站: http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/2dd7f666925439b78525735900400c31/16a190492f2f25d585257403005c2851!OpenDocument

● US EPA 擬將有條件讓一項含有奈米銀的殺蟲劑產品註冊

US EPA 宣佈擬將有條件讓一項含有奈米銀的殺蟲劑產品註冊成為一種新的活性成份，有效期間為 4 年，並同時徵求社會大眾的意見。該銀基抗菌殺菌產品型號為 HeiQ AGS-20，擬用於紡織品的保護劑。允許註冊的條件為 US EPA 要求業者能在註冊的期間內提出產品的化學、毒性、暴露和環境數據，EPA 將評估這些數據，以確保該產品不會對人類健康和環境造成負面影響[1]。

2011 年 6 月 US EPA 刊登美國聯邦公告(Federal Register)，尋求應用於農業生產或殺蟲劑產品中奈米物質資訊的獲取方法及其對人類或環境潛在影響的評估方法的評論。US EPA 預計將審查粒徑數據外，也將審查會產生或提高產品中奈米物質的含量的製造過程。US EPA 預期的奈米物質包括金屬基(如銀)和碳基(如奈米碳管)，或其他種類的奈米物質，同時將審查註冊或申請者提供有關殺蟲劑成份的資料，查看產品是否含有奈米物質。US EPA 將根據 FIFRA 不同章節的規定收集資料，例如根據 FIFRA 第 3(a)節，EPA 必須收集有關殺蟲劑的資料用於決定(1)產品宣告的效度；(2)標示是否符合 FIFRA 的要求；(3)殺蟲劑或殺蟲劑產品不會危害人類或環境。EPA 考慮改變含奈米物質殺蟲劑的應用別的分類政策，當應用的類別與現有含非奈米物質但具有相同成分，或含其他奈米物質具有不同特性的已註冊殺蟲劑相關時，EPA 將不會要求業者提出殺蟲劑的奈米物質缺乏的特別資訊[2]。

參考資料：

[1] OECD ENV/JM/MONO (2011)12
[2] Nanotechnology Law Report 網站: http://www.nanolawreport.com/articles/nanosilver-2/#axzz1RrEWILEl

2 ISO/OECD 奈米科技 EHS 議題

● OECD 會員國針對奈米物質的定義

為了進行奈米科技的風險管理，首先必須對奈米物質有一個明確的定義，才能了解要管理的對象[1]。ISO TC 229 對於奈米物質的定義為：(1) 一維結構以上的物質、尺寸在 100 nm 以下，在物質操控或製程上具有與尺寸相依的新現象而產生新應用；(2) 使用奈米物質其性質不同於原子、分子及塊材等物質行為，產生新物質、元件、或系統而顯現新的特性。歐盟執行委員會認為奈米物質的定義為：(1) 該物質之一維或一維以上，大於 1%的數目尺寸分佈是在 1-100 nm 之間；(2) 該物質內部或表面結構之一維或一維以上尺寸是在 1-100 nm 之間；(3) 該物質表面積與體積比大於 60 m^2/cm^3，但不包含尺寸小於 1 nm 的物質。美國國家奈米計畫(The National Nanotechnology Initiative, NNI)所定義奈米物質是，其一維或一維以上尺寸在 1-100nm，具有著特殊新穎的性質，該物質數目尺寸分佈在 1-100nm 之間應大於 90%以上。

經濟合作發展組織的工程奈米物質工作小組於 2011 年 3 月在法國巴黎召開了第八次工程奈米物質工作小組工作會議(Tour de Table) [2]，會議報告指出部份 OECD 會員國針對工程奈米物質的定義尚在形成共識中。澳洲國家工業化學品通告與評估署(National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, NICNAS)提出獲得利害相關者同意的工程奈米物質定義為：工程奈米物質為有意地生產、製造或設計以擁有在奈米尺度的獨特性質或特定成份的物質，此尺度的大小範圍通常在 1-100 nm，並為奈米物體(nano-object)或奈米結構。NICNAS 將含有 10 %或以上數目的奈米微粒之物質也視為奈米物質。加拿大健康署(Health Canada)發表對工程奈米物質定義的臨時政策聲明(Interim Policy Statement)，並邀請利害相關者給予

評論，大眾諮詢期已於 2010 年 8 月 31 日結束，加拿大健康署正在檢視這些評論。紐西蘭環境風險管理局(Environmental Risk Management Authority, ERMA)，對含有奈米微粒的化粧品以化粧品類標準(Cosmetic Products Group Standard)進行管制，奈米微粒在此標準中定義為具有不可溶性或生物持久性及故意製造的物質，其結構至少有一維或內部結構具有 1-100 nm 的尺度。在 2010 年 7 月 6 日歐盟新興及新鑑定健康風險科技委員會(Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, 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。

第一次草案已於 2010 年 10~11 月提出以供大眾評論，歐盟正在根據大眾的意見作最後的建議。

參考資料：

[1] 宋清潭，奈米科技發展風險管理評析，2010 環境奈米科技論壇論文集，民國 99 年 12 月 16 日，台北市

[2] OECD ENV/JM/MONO(2011)12

● ISO TR 13121 奈米物質風險評價程序

隨著奈米技術快速發展，在各個產業奈米物質的運用越來越廣泛，而商業化奈米產品的種類也日趨增多，其產品涵蓋範圍包含食品、飲料，家庭園藝、健康、衣物及美容、汽車、電氣產品、兒童用品等，最常見的有化粧品、防晒油、塑膠強化劑、防菌塗層、自淨建材及含奈米銀的商業產品。為了保障民眾身體健康及避免對環境造成更大的危害，學者建議應儘早對奈米材料的健康風險進行評估、管理與溝通，製造商也必須說明奈米產品的潛在危害資訊，以確保監管機構、工作人員及消費者的安全。如何降低奈米物質在工作場所和環境中可能造成的污染與健康危害是當前政府的重點工作，為了協助廠商訂定出一套有效評估及管理奈米物質在生命週期中可能造成潛在風險的方法，本團隊選擇回顧 ISO/TR 13121 (2011)技術報告，並針對奈米物質可能造成的危害和暴露風險，以及如何制定及執行風險管理，進行詳細的說明。

特定的奈米作業場所的工作人員在製程、包裝、搬運、卸料的過程中，其暴露於奈米微粒環境的可能性非常大。為了降低作業人員暴露過量的奈米微粒而導致的人體不良健康反應，工廠必須對奈米微粒的暴露及可能造成的健康風險進行評估與控制的工作。ISO/TR 13121(2011)技術報告歸納出奈米物質風險評價(nanomaterial risk evaluation)的程序，如下述 6 個步驟：(1)奈米材料及其應用的說明；(2)物質資料檔；(3)評價風險；(4)評估風險管理；(5)決策、文件化與行動；(6)審查與更改。

參考資料：ISO/TR 13121 (2011). Nanotechnologies — Nanomaterial risk evaluation.

● ISO/WD 27891 氣膠微粒數目濃度-凝結微粒計數器之校正(此標準尚未正式發表，現為草案階段)

核凝微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)為量測奈米微粒數目濃度最常用之儀器，它利用光散射技術偵測並計數已知體積流量內的微粒數目。此技術和光學微粒計數器(Optical Particle Counter, OPC)類似，兩者的主要差異在於 CPC 多了微粒核凝成長的機制，讓 CPC 可偵測到更小的微粒。原理為讓微粒在通過偵測計數器之前因吸收酒精或水而長大，使得原本因粒徑太小導致散射光線不足的微粒成長至偵測器可測得粒徑。微粒計數的原理與粒子電荷無關，因此可偵測到絕對的微粒數目。CPC 計數的正確性受到很多因素影響，如流量、高濃度的計數損失、極小微粒的核凝效果不佳及微粒由進口到偵測部位的傳輸損失等因素，均會造成量測上的誤差。因此 CPC 需定期進行校正，才能確保量測結果的準確性。

CPC 通常以法拉第杯氣膠靜電計(Faraday-cup aerosol Electrometer, FCAE)作為其校正之參考標準。在許多情況下，校正的主要目的是為了確認 CPC 對極小微粒的偵測極限，而會選擇 FCAE 的原因是因為它對於任何粒徑微粒的偵測效率皆一致。所謂的 CPC 的偵測效率為偵測同一數目的單電荷單徑微粒時，CPC 測出的濃度與參考 FCAE 所偵測出的濃度比值。

ISO/WD 27891 提供了兩種 CPC 的標準校正方法：參考 FCAE (reference FCAE)及參考 CPC (reference CPC)的比對。若採用前者的比對方法，則還須對作為參考用的 FCAE 進行驗證。上述兩種作為參考驗證用的儀器對於偵測微粒數目濃度、粒徑大小以及微粒組成皆須要有標準的校正認證書，該證書必須出自於以下兩個單位其中之一：(1)被 ISO/IEC 17025 認可的實驗室，所提供的校正種類以及範圍也需在認可的範圍之內；(2)由國家量測機構(National Measurement Institute)所提供之相關校正服務。

CPC 與 FCAE 的量測差異主要來自於多重帶電微粒(Multiply-charged particles)以及校正時 CPC 和參考儀器的進口處的微粒濃度偏差，故 CPC 之校正程序須針對上述影響因素進行評估且須加以修正。

參考資料：ISO/WD 27891 (2010). Aerosol particle number concentration — Calibration of condensation particle counters.

3 奈米物質對水生生物及環境生態的影響

● 高效率生物檢測方法的開發

由於環境奈米物質的種類繁多且物化特性變異極大，越來越多奈米材料的安全性受到關注，因此有必要建構一套高效率且針對奈米物質的生物毒性篩選方法，以進行各種奈米物質的危害性評估。開發一套結合多項生物毒性終點(包括斑馬魚急毒及慢毒性以及細胞毒性效應等)的自動化生物毒性檢測系統，可有效地對市售的金屬/氧化金屬奈米顆粒進行毒性鑑定及篩選。測試的奈米材料必須通過物理化學特性分析(particle characterization)，並將所有材料特性資料建立查詢系統。在 HTS 毒性篩選(High Through-put Toxicity Screening, HTS)方面，此系統首先以表面螢光顯微鏡追蹤測試之奈米材料對細胞損傷的反應，包括細胞死亡、活性氧物種的生成、細胞內的鈣離子流、粒線體的去極化及細胞膜的通透性等特性。再將大量的細胞毒性資料整合起來，以熱圖(hot map)的方式呈現奈米物質的體外危害排序，各種奈米顆粒間相似及相異的毒性反應也可運用調整熱圖中之參數而呈現出來。結果顯示在測試的材料中，量子點及奈米氧化鋅的細胞毒性最高，而鉑、銀、二氧化矽、氧化鋁及金可引發細胞損傷或氧化壓力等非致死效應，但並無造成細胞毒性。為了比較生物活體(in vivo)及體內(in vitro)可能造成不同的毒性反應，各個營養階層的模式生物將被用來檢測奈米材料的活體毒性效應。

參考資料：Thomas, C. R., S. George, et al. (2011). "Nanomaterials in the environment: from materials to high-throughput screening to organisms." ACS Nano 5(1): 13-20.

4 空氣中奈米物質的監測方法

● 氣膠質譜儀

氣膠質譜儀(Aerosol mass spectrometer, AMS)為目前使用率最高的即時氣膠質譜儀儀器，可量測微粒粒徑及分析化學組成，但價格十分昂貴且體積龐大，操作不易。AMS 的微粒粒徑的量測係透過兩個散射光源測量微粒在真空中飛行的時間(Time of flight, TOF)，再搭配飛行距離計算微粒速度換算成由微粒氣動直徑；粒徑測量也可透過散射光的強度的測量(Murphy and Thomson, 1995)或使用不同的氣膠粒徑儀器測量[1]。

氣膠化學成分偵測儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)為簡易型的 AMS，其技術原理和氣膠質譜儀(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)相同之處在於將氣動粒子匯集成束、高真空熱粒子蒸發、電子衝擊游離以及質譜儀。ACSM 有兩個不同於 AMS 的重要設計： (1)使用較低成本的殘餘氣體分析器(residual gas analyzer, RGA)，及四極柱式質量分析儀來取代 AMS 上高性能之四極柱和 TOF 光譜儀 (2)但無測量微粒飛行時間以得到微粒粒徑資訊的快速數據收集系統及粒子束截斷系統，另外由於 ACSM 沒有測量微粒飛行時間的真空腔體因此可縮小體積，但 ACSM 就無法同 AMS 一樣測量微粒粒徑，因此對於微粒的解析度相對比 AMS 低。ACSM 的最大好處是體積小，重量輕，價錢低且更易於操作，能長時間執行例行性的即時氣膠化學成份的監測工作[2]。

參考資料：

[1] Murphy, D. M., and Thomson, D. S. (1995). Laser Ionization Mass Spectroscopy of Single Aerosol Particles, Aerosol Sci. Technol. 22: 237-249.

[2] Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L., Jayne, J. T. (2011). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, Aerosol Sci. Technol., 45: 780–794.

5 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

● 以影響奈米材料傳輸與宿命之因子-奈米材料的聚合作用(Aggregation)為例

實驗室有關人工奈米材料的團聚作用的研究文獻，已由 Petosa 等學者彙整，CNT 在水中的團聚作用仍遵循傳統的 Schulze-Hardy 法則[1]。多壁碳管的研究量遠多於單壁碳管，因為單壁碳管具高度的團聚力，即使利用超音波亦不容易分散，故相關之研究較少。相反的，MWCNT 具負電性電泳移動能力(electrophoretic mobility)因此在一般水體環境條件下呈穩定狀態，如有天然有機質的存在更能增加其穩定性。奈米碳管的表面若能增加酸性官能基，則有助於提升其親水性，進而增強在水中的穩定性。然而，已有研究指出黏土(clay)會破壞 MWCNT 的穩定性，可能是黏土吸附了原本用以穩定 MWCNT 的界面活性劑或黏土透過界面活性劑與 MWCNT 結合。值得注意的是，Li 與 Huang 針對單壁碳管的最新研究發現，以臭氧/超音波氧化修飾過之單壁碳管，於存在腐植酸的條件下可提升碳管的穩定性，然而，如果水中存在二價或三價陽離子時，腐植酸的作用將可忽略[2]。

在富勒烯的研究上，初步的研究顯示富勒烯奈米顆粒在一價與二價離子鹽溶液中的穩定性與 DLVO 理論相吻合，如有腐植酸存在則可增強其穩定性。在相同極性溶液條件下，不同種類富勒烯的團聚能力為 $nC_{60} > nC_{70} > nC_{mix}$。富勒烯與奈米碳管皆是以碳為基材的奈米材料(carbon-based nanomaterial)，除了水化學因子外，材料本身的物

化特性亦是影響其穩定性的重要原因。

在奈米鐵的研究上可能是最受重視的一項奈米材料之一。然而，與富勒烯與奈米碳管不同的是，奈米鐵的殼核結構使其具有 Fe_2O_3 的外殼薄層與元素鐵的內層核心，但奈米鐵的表面特性對其穩定性影響不大，主要影響因子為添加作為分散劑使用之界面活性劑的特性。奈米鐵在現地應用上的需求是，如何提高注入濃度的同時，仍能維持奈米鐵的懸浮性。Jiemvarangkul 等人利用 polyvinyl alcohol-co-vinyl acetate-co-itaconic acid (PV3A)、poly(acrylic acid)(PAA)與豆漿(soy protein)為分散劑，穩定高濃度的奈米鐵(10g/L)，發現提高 PAA 濃度會增加穩定懸浮的奈米鐵的量，在 PAA 濃度高於 50%的零價鐵的重量濃度之後，約有 40%奈米鐵會維持懸浮性。雖然 PV3A 的穩定能力較 PAA 為佳，但目前費用偏高，尚不適合於實際應用[3]。

參考資料：

[1] Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R. (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions, Environ. Sci. Technol., 44: 6532–6549.

[2] Li, M., Huang, C. P. (2010). Stability of oxidized single-walled carbon nanotubes in the presence of simple electrolytes and humic acid, Carbon, 48: 4527–4534.

[3] Jiemvarangkul, P., Zhang, W.-X., Lien, H.-L. (2011). Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media, Chem. Eng. Jour., 170: 482–491.

6 活動訊息

- **2011 台灣奈米科技展**

  活動時間：2011/10/05~2011/10/07　　與會地點：台北世貿一館 B 區

  主辦單位：奈米國家型科技計畫辦公室

- **2011 年環境奈米科技論壇**

  活動時間：2011/10/24

  與會地點：台大集思會議中心蘇格拉底廳(台北市羅斯福路 4 段 85 號 B1)

  主辦單位：行政院環保署永續發展室、國立交通大學環工所

- **2011 年台灣氣膠學會年會暨第十八屆國際氣膠科技研討會**

  活動時間：2011/10/12

  與會地點：國立成功大學

  主辦單位：國立成功大學環境工程學系

- **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

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

2011 年第 3 期

發行日期: 2011/10/28
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)，並定期發行電子報。

本期電子報為 2011 年第 3 期，首先為奈米 EHS 議題的學者專家專訪報導，專訪行政院環境保護署環境檢驗所所長—阮國棟所長。阮所長係美國西北大學環境工程博士，現任行政院環境保護署環境檢驗所所長，多年來推動環境奈米科技、分子生物科技、環境法醫技術、計畫品質提升計畫、風險評估與風險管理及推動 77 座空氣品質監測站建置計畫等綠色科技與永續發展工作，績效卓著。除此之外，本期電子報尚針對奈米科技的法規與政策、ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題、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傳輸、轉化及宿命等四項議題作最近進展的介紹。本電子報指出，歐盟執行委員會於 2011 年 2 月公佈奈米安全研究群計畫概要(Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster)第二版，之前第一版著重於整合毒性研究及暴露監測的新技術，此第二版發行的主要目的則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。本期電子報也專文介紹歐盟奈米安全研究群計畫中與工程奈米微粒量測和宿命相關的兩個計畫—NANODEVICE 與 NanoFATE。OECD 修訂代表性工程奈米物質代表性工程奈米物質清單，在 2008 年選定的 14 種代表性工程奈米物質已於 2010 年進行修正，刪除聚苯乙烯 (Polystyrene)與碳黑(Carbon black)，新增奈米金微粒 (Gold nanoparticles) 。另外針對奈米物質對水生生物及環境生態的影響，也以青鱂魚生物檢測法討論奈米生態毒理學相關研究的發展潛力及奈米物質對細菌生態的影響專文討論。奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命的議題方面，奈米銀在商業化後可能造成的污染問題，及奈米材料的表面改質技術則對奈米材料的穩定性的影響等，均在本期的電子報作扼要的介紹。

下期電子報內容將會針對奈米微粒在環境中的宿命及奈米技術在環境中的應用等國外最新文獻進行介紹，如廢水處理廠中奈米銀微粒的宿命、用於分離與定量富勒烯 C_{60} 的奈米感測器與以正矩陣因子法(PMF)分析主要公路上微粒來源等主題。

本期內容

1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪
- 行政院環境保護署環境檢驗所所長—阮國棟所長訪問稿

2 奈米科技的法規與政策
- 2011 年歐盟奈米安全研究群計畫
- 歐盟奈米安全研究群計畫中的 NANODEVICE 及 NanoFATE 計畫
- 在歐盟奈米安全研究群網站公佈的最新消息及活動訊息

3 ISO / OECD 奈米科技 EHS 議題
- OECD 修訂代表性工程奈米物質代表性工程奈米物質清單

4 奈米物質對水生生物及環境生態的影響
- 青鱂魚生物檢測法於奈米生態毒理學相關研究的發展潛力
- 奈米物質對細菌生態的影響

5 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命
- 奈米銀在污水處理廠現蹤跡
- 表面修飾影響奈米材料在水中的穩定性

6 活動訊息

本期全文

1 奈米 EHS 議題的學者專家專訪

● 行政院環境保護署環境檢驗所所長—阮國棟所長訪問稿



一、訪問目的

阮所長係美國西北大學環境工程博士，現任行政院環境保護署環境檢驗所所長，過去曾擔任環保署永續發展室執行秘書、科技顧問室主任、水質保護處處長、環境衛生及毒物管理處處長、環境監測及資訊處處長等要職，多年來推動環境奈米科技、分子生物科技、環境法醫技術、計畫品質提升計畫、風險評估與風險管理及空氣品質監測站建置計畫等工作，績效卓著。阮所長在服務環保署 23 年經歷之前，亦曾在工研院從事廢水處理技術研發 14 年。我們希望能透過阮所長了解國內奈米科技環境健康安全(EHS)的發展近況及未來的重點工作。

二、採訪方式

面訪

三、採訪時間

2011 年 8 月 31 日

四、採訪問題

1.請阮所長與讀者分享環檢所近年來在奈米科技環境議題的發展方向、重要成果及其影響？

環檢所近年來推動的細懸浮微粒($PM_{2.5}$)量測技術，具有承先啟後作用，亦即由懸浮微粒(PM_{10})到 $PM_{2.5}$，再演進為超細微粒($PM_{0.1}$)的研究。正確地量測奈米物質在環境中的物理化學特性十分重要，環檢所利用過去在精密儀器設備的優良使用及操作經驗，將可作為發展環境奈米技術的基礎，並了解奈米物質在環境中的來源、傳輸、轉化及宿命等多項問題。環檢所擁有可以量測各種環境中污染物的檢測技術及儀器約 50 種，其清單可上網(http://www.niea.gov.tw/windows/instrument/01.環檢所精密儀器功能中英對照表 1000825.doc)查詢。

環檢所在環境污染物的生物毒性測試也有很好的基礎，可以藉此邁向奈米銀、奈米金及其他奈米物質與生物交互作用的研究，應用於檢測方法的發展、驗證及評鑑；且環檢所在品保與品管(QA/QC)具有豐富的經驗，將有助於環境奈米的檢測工作。未來環檢所將會繼續發展的工作項目，包括奈米物質量測方法及建議、生物毒性及其風險評估等。在前瞻性的究項目方面，可進行的研究為生態風險評估，以生態特性(ecological trait)的觀點，針對生物的分佈、遷徙及不同物種的生態特性(如體積、表面積、生殖系統等)進行研究，利用奈米微粒的物理化學特性與生態特性之間的關連性，作為未來外插推估研究時的基礎；再如高通量(high throughput)、高效率的毒性篩選研究，將風險評估及健康風險與環境奈米科技作連結。另外，開發認證的奈米參考物質或利用奈米技術做一些檢測前處理材料之開發，例如分子拓印（Molecular Imprint,MIP）之產品，未來也希望針對底渣、灰渣戴奧辛的參考物質進行更多的研究。最後，環檢所未來在奈米科技環境議題的發展方向，將著重在發展具有奈米特色的綠色科技(nano-enhanced green technology)，例如綠色奈米科技產品、奈米物質生產過程的污染防治及具有奈米特色的綠色製程，可能都會在檢測技術上有很大的幫助。

2.請問以阮所長對於奈米科技環境健康安全(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健康安全(EHS)趨勢有何看法？台灣應該如何因應？

目前國際上對奈米 EHS 議題有兩個發展趨勢，其一為迫切的提出相關的 EHS 規範，其二為急於進行國際分工合作，如經濟合作發展組織之工程奈米物質工作小組的國際分工即是。我提出兩點台灣的因應之道：第一，我國由於資源有限，應慎選研究題目；第二，研究計畫應有無窮創意，才能迎頭趕上。以上兩點同樣是環保署執行國家型奈米計畫環境議題第二期六年規劃的目標（Carry the achievements of phase I (2003-2008) information-based towards the development of a knowledge - based responsible nanotechnology ; Converting nanoscience-based cutting- edge research into high- quality products, effective processes, and new catalysts or new materials that can benefit to the environment and compete in today's global marketplace, which includes emerging competitors.）。我國由以上策略切入國際分工，發展具有競爭力的技術，可對國際合作交流作出貢獻，亦有創新及迎頭趕上的可能。

3.對於台灣奈米科技環境健康安全(EHS)往後相關研究及政策，阮所長有何建議？

(1)在研究方面，建議要碰觸核心問題，以檢測方法的研發為例，需要找到良好的績效評估(performance evaluation)方法，如檢量線、回收率、準確度，甚至利用穩定性同位素進行檢測方法的確認，鑽研到核心問題可提升研究計畫的價值；其次，應勇於面對國際共同問題之挑戰，如生物毒性研究應同時研究分子生物及奈米物質，此類研究主題的挑戰性較高，光是交界面和交互作用的研究就有其困難度，但碰觸核心問題並找出有價值的研

究，研究成果才有機會在國際間領先。

(2)在政策面的建議方面，這些年下來發現政府對於奈米技術 EHS 的投入經費很少，國外文獻曾指出，若長期鼓吹奈米產品的功效但最後才發現該產品有害，將會使奈米技術工業前功盡棄，因此以適當經費去執行預防發生的工作，用於確認奈米技術產品無害，未來甚至更應放大奈米產品的益處並降低其風險，如此才是國家科技政策的正確方向。

4.最後，請阮所長是否可以對於年輕學者投入奈米科技環境健康安全(EHS)研究說幾句話？

我認為奈米科技引起科技界的「尋根之旅」，所有科技問題追根究底均回歸到直接起源的超微小根源，很有啟發性，其所帶動的產業發展及科技精進，是無可限量的。綠色產業為未來 21 世紀的產業機會，年輕人應勇於站在最前端，研發奈米技術找出未來的綠色產業。以奈米技術為基礎，我鼓勵年輕學者應正視此發展趨勢，勇於接觸奈米技術產業的相關研究，相信將來不論在就業領域或是學術視野方面都會有更寬廣的天空。

資料來源：交通大學環工所團隊整理

2 奈米科技的法規與政策

● 2011 年歐盟奈米安全研究群計畫

歐盟執行委員會於 2011 年 2 月公佈奈米安全研究群計畫概要(Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster) 第二版 (http://www.nanosafetycluster.eu/)。歐盟自發行奈米安全研究群的概要手冊第一版以來，一些大型計畫已啟動了，著重於整合毒性研究及暴露監測的新技術。過去十年內有多個重大的報告和研究指出奈米技術的人體健康及環境安全之研究需求，也有許多指引文件發表，此第二版的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)。

歐盟至 2011 年為止的 7 年內，共執行奈米 EHS 大型計畫 30 個，研究經費高達 1 億 1 仟 2 佰萬歐元(約 45 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。

2011 年歐盟第二版的奈米安全研究群計畫概要，共列出 24 個計畫之執行概要，其清單如下：

1. ENNSATOX: 工程奈米微粒對水環境的影響：結構、活性和毒理學 (執行期限：2009-2010)
2. ENPRA: 工程奈米微粒的風險評估 (執行期限：2009-2012)
3. EURO-NanoTox: 歐洲奈米毒理學中心 (執行期限：2007-至今)
4. HINAMOX: 工程金屬和金屬氧化物奈米微粒對健康的影響：在細胞與身體層次的反應、生物成像及分佈 (執行期限：2009-2012)
5. InLiveTox: 腸、肝和內皮的奈米微粒毒性—發展和評估一個高通量數據產生的創新工具 (執行期限：2009-2013)
6. MARINA: 奈米物質的風險管理 (執行期限：2011-2015)
7. ModNanoTox: 奈米微粒毒性的模擬：原理、方法、創新方法 (執行期限：2011-2015)
8. NANEX: 發展人造奈米物質的暴露情境 (執行期限：2009-2010)
9. NANODEVICE: 利用新穎的概念、方法與科技製造便於攜帶及易使用的儀器以測量及分析工作場所中的懸浮工程奈米微粒 (執行期限：2009-2013)
10. NanoFATE: 奈米微粒的宿命評估及其在環境中的毒性 (執行期限：2010-2014)
11. NanoHouse: 用於家庭塗料的奈米微粒產品之生命週期 (執行期限：2010-2013)
12. NanoImpactNet: 奈米物質對歐洲系統所造成的健康和環境影響 (執行期限：2008-2012)
13. NanoLyse: 食品中的奈米微粒—檢測和特性量測的分析方法 (執行期限：2010-2012)
14. NANOMMUNE: 工程奈米物質對免疫系統的危害影響廣泛評估 (執行期限：2008-2011)
15. NanoPolyTox: 在各種工業應用中聚合奈米複合材料的加工、老化產生的奈米物質的毒性衝擊 (執行期限：2010-2013)
16. NanoReTox: 工程奈米微粒的反應性和毒性—對環境和人體健康的風險 (執行期限：2008-2010)
17. Nanosafe 2: 奈米物質的安全生產和使用之整合計畫 (執行期限：2005-2009)
18. NanoSustain: 以危害特性量測和生命週期評估為基礎發展奈米科技產品的永續解決方法 (執行期限：2010-2013)
19. NanoTransKinetics: 奈米微粒與細胞交互作用和傳輸時的基礎與動力學模擬 (執行期限：2011-2014)
20. NanoValid: 發展工程奈米物質之危害辨識、風險評估和生命週期評估的參考方法 (執行期限：2011-2014)
21. NEPHH: 在奈米物質的生命週期中與其相關的環境污染與健康危害 (執行期限：2009-2012)
22. NeuroNano: 奈米微粒是否會誘發神經退化性疾病？了解奈米微粒的存在造成活性氧化物種類的起源和蛋白質團聚與錯誤折疊的現象 (執行期限：2009-2012)
23. QNano: 奈米物質安全測試品管的泛歐盟科研架構 (執行期限：2011-2015)
24. SIINN: 創新奈米科學和奈米技術的安全應用 (執行期限：2011-2014)

以上的計畫有些已執行完畢，有些尚在執行，有6個計畫則剛於2011年起動，分別為MARINA, ModNanoTox, NanoTransKinetics, NanoValid, QNano及SIINN。以上這些計畫的目的、執行人員、聯絡方式、計畫成果或預期成果等，均可在第二版的奈米安全研究群計畫概要手冊中獲得(http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendium.html)。

參考資料：歐盟 Nano Safety Cluster 網站
http://www.nanosafetycluster.eu/

● 歐盟奈米安全研究群計畫中的 NANODEVICE 及 NanoFATE 計畫

本文介紹歐盟奈米安全研究群計畫中，與工程奈米微粒量測和宿命相關的兩個計畫 —NANODEVICE (http://www.nano-device.eu/), NanoFATE (http:// www.nanofate.eu)。

NANODEVICE 的研究動機起源於廣泛使用的工程奈米微粒(engineered nanoparticles, ENP)之健康效應目前仍存在知識缺口，及缺乏具有現場價值及經濟效益的方法(特別在即時量測)，以確實評估工作場所空氣中 ENP 的暴露層級。

由於 ENP 的特殊性質，目前 ENP 已用於許多全新應用並帶來經濟與科技的重要性。然而 ENP 的部份特性已產生健康方面的疑慮，特別是表面活性，因而也促成科學家、執法者及工業界尋找安全生產和使用不同形式的 ENP 時的共識準則。

目前仍缺乏有現場價值及經濟效益的方法(特別在即時量測)以確實評估工作場所空氣中 ENP 的暴露層度。除了粒徑分佈之外，懸浮 ENP 安全評估的主要不確定性來自於物理化學特性及暴露層度的不確定性。監測 ENP 的一個特別的挑戰為如何從不同來源的 ENP 分離出到處均存在的背景奈米微粒。

NANODEVICE 的主要目標為利用適用於工作場所的新型、可攜帶式及易於操作的儀器，發展創新概念與可信賴的方法量測工作場所空氣中 ENP 的特性。

NANODEVICE 的另外研究目標為：(1)辨識懸浮 ENP 的相關物理化學特性及尺度，並建立參考物質；(2)探究 ENP 物理化學特性與毒性之間的相關性；(3)分析工作場所空氣中來自於工業製程產生的 ENP；(4)發展在真實及模擬暴露情境下校正及測試新型儀器的方法；(5)透過指引、標準規範及教育來宣傳研究成果以提倡 ENP 的安全使用，並達成 ENP 生產與處理的安全目標，及利用舉辦國際奈米安全論壇的方式以提倡與奈米安全相關的合作。

NANODEVICE 除了可提供 ENP 在物理化學特性與毒性的新資訊外，同時也將發展新的量測儀器評估工作場所空氣中 ENP 暴露的情形。NANODEVICE 也會透過指引、標準規範及教育以提倡 ENP 的安全使用，並達成 ENP 生產與處理的安全目標，及舉辦國際奈米安全論壇以提倡與奈米安全相關的合作。

NanoFATE 的構想為填補阻礙 ENP 的完整環境風險評估的知識及方法缺口。NanoFATE 的願景為評估 ENP 在環境中的宿命及風險，如不易回收再利用的高用量產品：燃料添加物、亮光劑、生活用品及抗菌用品等。為了代表這些產品，NanoFATE 選擇商用 ENP 中的氧化鈰、氧化鋅及銀(由粒徑、表面及核心化學性質而定)等，跟隨它們的產後生命週期，亦即廢棄處理過程到它們的最終宿命及潛在毒性效應，測試現有宿命和風險評估方法的適用性，與找出早期評估 ENP 的改進方法。

NanoFATE 的目標為執行上列所選 ENP 的環境宿命及毒性的系統性研究，共可分為以下九大目標：(1) ENP 的設計、標示及生產；(2) 分析 ENP 與生物及非生物體間的交互作用；(3) 發展在水體和底泥土壤中 ENP 暴露的預測模式；(4) 研究廢水處理過程中 ENP 的宿命和行為；(5) 決定急性及慢性生態毒性；(6) 評估物理化學特性對 ENP 生物可利用度的影響；(7) 定義攝入、內部傳輸及毒性的機制；(8) 發展空間風險評估模式；(9) 增進對 ENP 風險的了解。

NanoFATE 將發展最新技術來符合上述計畫目標的知識基線及要點，NanoFATE 整理如下：(1) 設計及製造標示的 ENP，用於宿命和毒性研究的追蹤；(2) 發展可預測 ENP 在水體和土壤中的可能濃度和狀態的模式；(3) 使用先進的顯微技術和物理分析設備，分析 ENP 和環境與生物體之間的交互作用；(4) 研究廢水處理過程和土壤中 ENP 的宿命和行為；(5) 決定不同性質的 ENP 的慢性毒性，包括與其他應激物(stressors)的共同暴露(如吸收 UV 光和燃燒的衍生污染物)；(6) 建立和模擬廢水、自然水體及土壤中的環境物化特性如何控制 ENP 的參數，如穩定性、土壤-溶液分配、傳輸與轉化(如溶解)等，這些最終均可能影響有機體的生物可利用度；(7) 建立 ENP 攝入、內部傳輸及毒性的機制；(8) 發展在產後生命週期中整合 ENP 的宿命、可利用度、累積性和毒性的風險評估模式，包括提供完整生命週期評估所需的數據；(9) 增進利害相關者對 ENP 風險的了解。

參考資料：歐盟 Nano Safety Cluster 網站
http://www.nanosafetycluster.eu/

● 在歐盟奈米安全研究群網站公佈的最新消息及活動訊息

歐盟聯合研究中心(European Commission's Joint Research Centre, JRC)起動第一個歐洲奈米物質資料庫，其中包括 25 個具有代表性的不同類型奈米參考物質，提供奈米安全評估：用以保護消費者並建立對奈米創新應用與產品的信心。奈米技術是當今最有前途的技術發展之一，透過建立一致的風險評估方式，此資料庫可以促成奈米技術及其產品的成功。標準化的方法和材料都可確保全球測試

結果的可比較性，並提供可靠的數據以供奈米物質的政策與法規決策之用。

NanoImpactNet 訓練課程將在斯洛伐克醫學大學於 2011 年 10 月 12 日至 14 日舉行「奈米物質的影響評估：在體內和體外的測試策略」研討會，參加人員主要為從事奈米物質宿命與生命週期、生態毒性、奈米物質的體外和體內毒性、人體暴露和奈米物質的健康危害、危害評估、風險評估與管理、人造奈米物質的影響評估方法和測試策略等相關領域的博士生與年輕學者，研討會的重點將放在奈米醫學議題上。

參考資料：歐盟 Nano Safety Cluster 網站
http://www.nanosafetycluster.eu/

3 ISO/OECD 奈米科技 EHS 議題

● OECD 修訂代表性工程奈米物質清單

OECD 的工程奈米物質工作小組(WPMN, Working Party on Manufactured Nanomaterials)設立於 2006 年，並於 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。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。這 14 個代表性的奈米物質均為以上市或即將上市的奈米物質，可當成支持奈米物質測量、毒性及風險評估的參考物質 [1]。制定測試終點項目表的目的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徵、宿命、生態毒性及哺乳動物毒性資料檔。

OECD 代表性工程奈米物質 2008 年最初版

1. 富勒烯 (Fullerenes (C_{60}))
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. 碳黑 (Carbon black)
7. 二氧化鈦 (Titanium dioxide)
8. 氧化鋁 (Aluminium oxide)
9. 氧化鈰 (Cerium oxide)
10. 氧化鋅 (Zinc oxide)
11. 二氧化矽 (Silicon dioxide)
12. 聚苯乙烯 (Polystyrene)
13. 樹狀聚合物 (Dendrimers)
14. 奈米黏土 (Nanoclays)

對代表性工程奈米物質而言，必須強調的是，它們是被 WPMN 視實際條件所選出的，故不必然會一直維持在優先名單上。選擇的依據主要是該物質是否已商品化或接近商品化，其他條件尚包括產量的規模等。由於奈米科技的快速發展，名單反映出的其實只是在特定時間內對該奈米物質的即時快照(snapshot in time)而已，隨時會有異動的可能。因此，在 2008 年選定的 14 種代表性工程奈米物質已於 2010 年進行修正，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，如下所示[2]：

OECD 代表性工程奈米物質 2010 年修訂版：

1. 富勒烯 (Fullerenes (C_{60})*)
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. 奈米鐵微粒 (Iron nanoparticles)
6. 二氧化鈦 (Titanium dioxide)
7. 氧化鋁 (Aluminium oxide)
8. 氧化鈰 (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)(2010 年新增)

參考資料：

[1] ENV/JM/MONO(2008)13/REV, List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing Programme.
[2] ENV/JM/MONO(2010)46, List of Manufactured Nanomaterails and List of Endpoints for Phase One of the Sponsorship Programme for the Testig of Manufactured Nanomaterails: Revision.

4 奈米物質對水生生物及環境生態的影響

● 青鱂魚生物檢測法於奈米生態毒理學相關研究的發展潛力

魚類因其種類繁多、分佈廣泛及容易採樣與觀察等特性，因此常被用來做為*定義*水體水質及自然環境生態系統健康度的*指標生物*。以往國內常利用鯉魚作為水質毒性測試對象，但鯉魚對於某些農藥毒害較不敏感，加上其體型較大需較大的實驗空間，故不容易進行長時間之暴露實驗[1]。青鱂魚是一種小型淡水魚種，最早在日本的水稻田中被發現，故又稱稻米魚(rice fish)或日本青鱂魚(Oryzias latipes, medaka)。青鱂魚已被廣泛地應用於脊椎動物的胚胎發育、疾病研究、藥物篩選及毒物測試等方面的研究，主要原因如下：(1)體型小(成魚體長約 3-4 公分)、性成熟快(6-8 週)及產卵量多(10-30 顆/天)；(2)整隻動物可直接進行毒性及藥效測試；(3)胚胎小、發育快，故所需藥劑量少；(4)胚胎在體外發育故易於觀察及研究藥效；(5)所需的養殖及管理

費用遠低於老鼠[2, 3]。青鱂魚被認為是研究環境荷爾蒙的理想模式生物，因其基因型性別(genotypic sex)及表徵型性別(phenotypic sex)明顯；胚胎受精後即決定性別(雄魚為 XY；雌魚為 XX)，且雌雄成魚的第二性徵用肉眼即可分辨。台灣種青鱂魚(Oryzias latipes latipes)為台灣本土特有亞種，俗名為青豆娘或魚目娘，其體型雖和日本青鱂魚相似，但兩者的基因體差異甚大。早期在台灣中、北部的溝渠、池沼和水田的水表層皆可發現野生台灣青鱂魚。近來因台灣水域環境污染嚴重，以及受到外來魚種的強勢競爭下，除了在台北、宜蘭及新竹一帶的乾淨水域尚存少數族群，現在幾乎很難在野外發現台灣青鱂魚的蹤跡[4]。由於青鱂魚易於野外環境繁殖且具有本土代表性，因此青鱂魚在本土環境科學及生態毒理學的發展具有相當大的潛力。目前國內外已有許多研究團隊利用青鱂魚為模式生物來探討特定奈米材料(如螢光塑膠奈米顆粒、奈米鐵或中孔徑氧化矽奈米顆粒)在青鱂魚體內的分佈、生物累積或毒性效應等議題[5, 6, 7]。

參考資料：

[1] 行政院環境保護署環境檢驗所: http://www.niea.gov.tw/

[2] Ishikawa, Y. (2000). "Medakafish as a model system for vertebrate developmental genetics." BioEssays 22(5): 487.

[3] Wittbrodt, J., A. Shima, et al. (2002). "Medaka--a model organism from the far East." Nat Rev Genet

[4]台灣魚類資料庫: http://fishdb.sinica.edu.tw/chi/home.php

[5] Lin, W.-C., C.-W. Chiang, et al. (2011). "Confocal viviperception of a transparent medaka fish (Oryzias latipes) using functionalized mesoporous silica nanoparticles (MSNs)." Chemistry Letter 40,: 533-535.

[6] Chen, P. J., C. H. Su, et al. (2011). "Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (Oryzias latipes) fish." Mar Pollut Bull 63(5-12): 339-346.

[7] Shosaku Kashiwada, Distribution of nanoparticles in the see-through medaka (Oryzias latipes), Environ Health Perspect 114:1697-702. 2006

● 奈米物質對細菌生態的影響

細菌是微生物界中數量和種類最多的族群，其在環境中同時扮演生產者及分解者的角色，使得自然界元素得以在生態圈中循環生生不息，一但環境中的細菌族群(豐富度及多樣性)受到外來汙染物的破壞，將影響到環境中其他的生物的生長，且整個生態的功能將遭到破壞。根據奈米物質的使用現況，奈米材料進入水域(表面水或地下水)的機會相當高，因此，水域環境的微生物將首當其衝。目前已知許多奈米材料(如 C_{60}、奈米碳管、奈米銀及其他奈米金屬氧化物)都具有抗菌或殺菌的能力，然而不同奈米物質往往呈現不同程度的殺菌功效，則和奈米材本身的物理及化學特性(化學組成、粒徑、形狀、表面化學特性、光催化或氧化還原能力等)相關[1]。由於奈米銀相關產品的大量開發及使用，目前針對奈米銀的殺菌能力相關研究非常完整。目前的研究顯示奈米銀對細菌的 LC_{50} 約為 $\mu g\ L^{-1}$，然而不同粒徑、形狀及表面批覆劑皆會影響奈米銀的殺菌能力；不同細菌種類對奈米銀的敏感度有些許的差異。一般而言，奈米銀顆粒毒性大於銀離子，但在部分研究則顯示奈米銀顆粒相較於銀離子較不具毒性。奈米銀顆粒會藉由釋放銀離子來達到殺菌的功效，較小顆粒之奈米粒子具有較多之反應表面，而較容易釋出銀離子或接觸到生物體，因此具有較高之毒性。此外，界面活性劑(如 SDS 或 Tween 80)的添加可增加奈米粒子之穩定度及生物有效性，因而提高其殺菌能力；但有機質的添加卻降低奈米銀的細菌毒性[2]。奈米銀顆粒對於微生物之毒性遠大於其他水生生物，因此奈米銀累積於水體中將有可能改變不同細菌物種的消長，甚至影響到水域微生物生態之多樣性。

參考資料：

[1] Zhang, L., D. Pornpattananangku, et al. (2010). "Development of nanoparticles for antimicrobial drug delivery." Curr Med Chem 17(6): 585-594.

[2] Fabrega, J., S. N. Luoma, et al. (2011). "Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment." Environ Int 37(2): 517-531.

5 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

● 奈米銀在污水處理廠現蹤跡

Fabrega 等學者指出，奈米銀的產量於 2008 年的資料已高達 500 噸/年，由模式推估，釋放於環境中的奈米銀主要是進入都市污水處理廠與衛生掩埋場，另有部份會到焚化爐處理。都市污水處理廠的流水將奈米銀排入河川水體中，底泥可能是其宿命終點[1]。奈米銀因具備殺菌效果，已有商業化的應用例如含有奈米銀的襪子。因此，可以想見的，在清洗襪子的同時，無可避免地會造成奈米銀顆粒的脫落與釋出，進入都市的污水處理廠。Kaegi 等學者以都市污水處理模廠為例，探討在未曝氣的活性污泥池中加入商用奈米銀後(初始濃度 2400 μg/L)，奈米銀在污水處理廠的宿命[2]。研究指出，不論是活性污泥曝氣池或放流水皆可發現奈米銀的蹤跡，放流水的濃度在初期可達 85 μg/L。本研究的重要發現是，奈米銀在都市污水處理廠中會很快的與水中的硫化氫反應生成 Ag_2S，這物質的溶解性極低，故其環境風險遠低於奈米銀本身，同時，奈米銀與活性污泥等生物固體(biosolid)的吸附性亦較過去預期為高。

研究指出奈米銀的一般特性，在極酸的條件下，奈米銀將溶解為銀離子，隨著 pH 的提高，奈米銀顆粒開始發生團聚，水溶液顏色則由無色轉成黃色，到中性條件下成為黑色。奈米銀在中性條件

下呈穩定狀態，隨著 pH 的下降其穩定性下降之後在極酸的條件下轉成穩定[3]。相關奈米銀之研究亦提到奈米銀在環境中的宿命與其他奈米材料類似，受水化學、表面修飾劑等因子所影響，且在傳輸實驗中遵循 DLVO 理論[4, 5]。

參考資料：

[1] 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. International 37: 517–531.

[2] Kaegi R.; Voegelin A.; Sinnet B. et al. (2011) Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. Environ. Sci. Technol. 45: 3902-3908.

[3] Elzey S.; Grassian V. H. (2010) Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. J. Nanopart. Res. 12: 1945-1958.

[4] Tolaymat T. M.; El Badawy A. M.; Genaidy A. et al. (2010) An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. Sci. Total Environ. 408: 999-1006.

[5] Tian Y.; Gao B.; Silvera-Batista C. et al. (2010) Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media. J. Nanopart. Res. 12: 2371-2380.

- **表面修飾影響奈米材料在水中的穩定性**

表面改質技術對奈米材料的穩定性有很大的影響。多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)經氧化劑處理後，表面的氧含量多寡與碳管的穩定性有顯著之相關性。Smith 等學者利用 HNO_3、$KMnO_4$ 與 HNO_3/H_2SO_4 等三種強氧化劑處理 MWCNT，探討碳管表面之氧含量與其穩定性之關係[1]。他們發現表面氧含量與表面電荷、碳管的水動力直徑(hydrodynamic diameter)、發生混凝的臨界濃度(critical coagulation concentrations, CCC)等因子相關，但與電泳能力無關(electrophoretic mobility)。表面氧含量增加，表面負電荷隨之增加，CCC 值也會提高，但碳管的水動力直徑的增加速率則隨表面含氧量提高而降低。在較高的表面含氧量下，碳管的水動力直徑隨時間的增加速率較低。當表面含氧量為 12.8%時，CCC 值約 128 mM NaCl(表示當水中 NaCl 濃度高於 128 mM 時，MWCNT 開始發生混凝)，然而，當表面含氧量降低到 4.3%時，CCC 值降為 55 mM NaCl。這些相關性皆反映出 MWCNT 表面氧含量越多，MWCNT 在水中的穩定性越高(圖一)。MWCNT 表面的含氧的官能基種類繁多，如氫氧基(hydroxyl,C-OH)、羰基(carbonyl, C=O)、羧酸基(carboxylic acid C-OOH)。近一步的研究發現，羧酸基是提供 MWCNT 穩定性的主要官能基。

表面改質的方法除了化學性的氧化法外，物理性的紫外光照射(UV irradiation)法亦是其中一種技術。研究發現，經 UV 照射改質之 nC_{60} 會使其表面官能基發生改變，影響氧含量的比例。在含有鈣離子的溶液中，UV 改質之 nC_{60} 的穩定性會降低，因為表面經改質後的電荷與鈣離子中和，解除了顆粒的穩定性。然而，在系統中添加腐植酸後，由於吸附於 nC_{60} 上的鈣離子加速腐植酸的吸附，反而使系統中的 nC_{60} 重新恢復穩定狀態[2]。

參考資料：

[1] Smith B.; Wepasnick K.; Schrote K. E. et al. (2009) Influence of Surface Oxides on the Colloidal Stability of Multi-Walled Carbon Nanotubes: A Structure-Property Relationship. Langmuir 25: 9767-9776.

[2] Qu X.; Hwang Y. S.; Alvarez P. J. J. et al. (2010) UV Irradiation and Humic Acid Mediate Aggregation of Aqueous Fullerene (nC(60)) Nanoparticles. Environ. Sci. Technol. 44: 7821-7826.

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

- **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

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

2011 年第 4 期

發行日期: 2011/11/28
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)，並定期發行電子報。

本期電子報為 2011 年的第 4 期，共有五大議題，包含奈米科技的環境應用、奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命、奈米物質的監測及檢測方法、奈米科技的生命週期評估及奈米科技的評論等。本電子報的內容探討添加二氧化矽增加二氧化鈦(P25)奈米微粒的光催化作用，以解決飲用水消毒問題；探討奈米銀微粒於汙水處理廠的行為，及含有不同有機披覆劑的金奈米微粒與天然有機物間的交互作用；在監測及檢測方面，本期探討應用於富勒烯(C_{60})定量分析之奈米感測器、微粒在大氣中的累積及去除作用對 $PM_{2.5}$ 質量濃度及次微米微粒數目濃度分佈的影響、以連續採樣的方式研究主要道路旁交通源空氣汙染物的分布、使用 PMF 分析主要公路上大範圍粒徑的微粒分佈、澳洲沙塵暴期間大氣粗微粒及超細微粒的特性、由交通交叉路口車輛排放之超細微粒數目濃度及化學組成的瞬時變化探討汽機車汙染；在生命週期評估方面，本期探討以生命週期評估(LCA)方法比較添加奈米銀、殺菌劑及未添加的圓領衫，在製造、使用與處置階段時對環境的益處及衝擊。本期最後為奈米銀使用於消費性產品及對人體健康的影響的評論，學者認為奈米銀使用於消費性產品的安全性需更多的評估資訊作佐證。

本期內容

1. **奈米科技的環境應用**
   - 添加二氧化矽增加二氧化鈦(P25)奈米微粒的光催化作用

2. **奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命**
   - 奈米銀微粒於污水處理廠的行為
   - 由不同有機披覆劑合成的金奈米微粒與天然有機物間的交互作用

3. **奈米物質的監測及檢測方法**
   - 應用於富勒烯(C_{60})定量分析的奈米感測器
   - 波河流域都會區背景測站的微粒數目粒徑分佈及質量濃度
   - 以連續採樣的方式研究主要道路旁交通源空氣汙染物的分布
   - 使用 PMF 分析主要公路上之大範圍微粒粒徑分佈
   - 澳洲沙塵暴期間(2009/9/23)大氣粗微粒及超細微粒的特性
   - 由交通交叉路口車輛排放之超細微粒數目濃度及化學組成的瞬時變化探討汽機車汙染對奈米微粒的貢獻

4. **奈米科技的生命週期評估**
   - 含奈米銀的圓領衫之環境生命週期評估

5. **奈米科技的評論**
   - 消費性產品中的奈米銀及人體健康：吾人需要更多的安全評估資訊

6. **活動訊息**

本期全文

1 奈米科技的環境應用

● 添加二氧化矽增加二氧化鈦(P25)奈米微粒的光催化作用

飲用水處理不足為病原體的主要來源，2004年世界衛生組織(WHO)估計在使用點利用飲用水的加氯消毒，可避免因不安全之飲用水供應、公共衛生及個人衛生而得到痢疾死亡的1.58百萬人中的39%免於死亡。雖然加氯消毒可有效地殺死飲用水中過濾性病毒，但卻會產生消毒副產物，特別是當水中含有高濃度的有機物時。因此近年來飲用水處理逐漸以UV消毒取代加氯消毒，但有些病菌可抵抗UV輻射，一些與微粒結合的病菌被微粒遮蔽而使UV輻射失效。使用高級氧化程序(Advanced oxidation processes)與光催化處理飲用水為另一可選用的方法，可克服傳統消毒方法的問題。由於二氧化鈦無毒、且在環境條件下較穩定，因此很適合應用於水處理。Jafry et al. (2010) 利用摻雜二氧化矽的奈米TiO_2(P25)微粒降解噬菌體(MS2)，以測試TiO_2(P25)本身的光催化活性。

TiO_2(P25)之直徑為30 nm，平均表面積為49 m^2/g，其粉末包含70 %的銳鈦礦及30 %的金紅石，為一種標準的商業材料。由於TiO_2(P25)的高表面積及混和相，因此，作者利用它進行有機汙染物和有機物質的分解。因二氧化鈦的本身具有高效率的電子結合特性，會減低光催化之效率，故有許多人利用一些摻雜物來促進二氧化鈦光催化效率。經過一系列的測試後，Jafry et al. (2010)發現在密封的玻璃燒杯中處理TiO_2(P25)，會使二氧化鈦的催化劑活性明顯增加，且添加2.5 wt %矽與TiO_2(P25)反應，會使催化劑活性效率常數增加3倍。

Jafry et al. (2010)利用超純水、病菌儲備液及懸浮微粒混合於燒杯中製成 3×10^7 PFU/mL MS2 和 100 mg/L 的催化劑濃度，並另外以加入 99 %的甲醇溶液(最終催化劑濃度為 400 mM)來決定去除氫氧根對 MS2 殺菌效果的影響。研究結果發現，比起沒有摻雜二氧化矽的材料，預混的TiO_2(P25)-SiO_2可以產生較多的氫氧自由基，增加催化劑對MS2的吸附及氫氧自由基對MS2的暴露增加，或兩者反應均同時產生，且TiO_2(P25)-SiO_2樣本含有甲醇時，氫氧自由基被消除時，TiO_2(P25)-SiO_2的活性會呈明顯的降低。

參考資料：Jafry, H. R., Liga, M. V., Li, Q. and Barron, A. R. (2011). Simple Route to Enhanced Photocatalytic Activity of P25 Titanium Dioxide Nanoparticles by Silica Addition. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 1563–1568.

2 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命

● 奈米銀微粒於污水處理廠的行為

人們對於銀抗菌活性的認知已有幾百年的歷史，因而發展了許多含銀殺菌產品已(Monteiro et al., 2009)。許多學者已針對銀及銀化合物的毒性研究得很透徹(Ratte et al., 1999)，發現除了銀離子外，小粒徑的奈米銀微粒亦會有額外的殺菌效果。在硝化菌生長試驗中顯示，相對於銀離子或氯化銀顆粒，奈米銀微粒擁有較強的抑制作用(Choi et al., 2008)。奈米銀微粒釋出於環境中是無法完全被避免的，且已經在奈米銀處理過的紡織品及含奈米銀的油漆塗料在使用過程中被發現在釋出的情形(Kaegi et al., 2010)。

Kaegi et al. (2011) 研究奈米微粒在一個污水處理模廠中的行為。處理模廠由一個未曝氣池、曝氣池及一座二級澄清池組成。奈米銀微粒自未曝氣池加入，水樣自曝氣池及放流水採集。自曝氣池及出流水收集到的水樣以感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)分析，穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)觀測污泥表面，X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy, XAS)分析水樣中的銀的存在形式。

ICP-MS 分析的結果顯示，銀濃度與以質量平衡預測的結果吻合。TEM 分析證實，在污泥及放流水中的生物固體會吸附奈米銀微粒，且 XAS 量測結果指出大部份的銀在污泥及放流水中是以硫化銀的形式存在。此銀在生物固體中轉化成硫化銀(Ag_2S)的結果與 Kim et al. (2010)一致，後者發現在全尺寸的污水處理廠的污泥裡亦存在奈米硫化銀。

由於硫化銀具極低的溶解度，使得它的毒性較以其他形式存在的銀低(Ratte et al., 1999; Hirsch et al., 1998)，此結果與文獻上提及硫化物能有效降低金屬奈米銀微粒的毒性數據相符(Choi et al., 2009)。目前關於奈米銀微粒於水中的行為缺乏可靠的數據(一般奈米微粒也是如此)，近期有關奈米銀微粒的暴露模型是建立在進入污水處理廠的奈米銀微粒會有一定比例傳送至放流水的假設上(Gottschalk et al., 2009)。奈米銀微粒在污水處理廠的物理性質及化學轉化控制著奈米銀微粒的宿命、傳輸、毒性及生物利用度，因此在未來的風險評估中需將這些因素列入考量。

參考資料：Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M. and Siegrist, H. (2011). Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3902– 3908.

● 由不同有機披覆劑合成的金奈米微粒與天然有機物間的交互作用

天然有機物(Natural Organic Matter, NOM)吸

附在天然膠體表面與工程奈米微粒的表面對其表面特性與團聚情況有很大影響。控制天然膠體表面及工程奈米微粒的表面特性及聚集行為，可影響奈米微粒對NOM的吸附情況。因此，了解奈米微粒在自然系統中的宿命、傳輸及毒性，必須了解預測奈米微粒吸附情況的基礎架構。

Stankus et al. (2011)利用五種不同的披覆劑，分別為：巰基三乙銨戊烷(mercaptopentyl(trimethyl- ammonium))、聚維酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)、2,2,2-巰基乙氧乙氧基乙醇 (2,2,2-[mercaptoethoxy(ethoxy)]ethanol, MEEE)、檸檬酸鹽 (citrate, CIT)及單寧酸 (tannic acid, TAN)合成一系列金奈米微粒(AuNPs)，並研究表面官能基的作用、天然有機物的存在與否、水溶液的化學成分(如：pH值、離子強度、背景電解質)對每種AuNP表面電荷及膠體穩定性的影響。

Stankus et al. (2011)發現當蘇瓦納河腐質酸(Suwannee river humic acid, SRHA)濃度為5 mg TOC /L時，界達電位(zeta potential)會呈現大幅下降趨勢，此現象證明每種AuNP皆會吸附SRHA。Stankus et al. (2011)亦發現濃度為5 mg TOC/L的SRHA在低離子強度和只有一價離子存在時，NOM可使微粒穩定；而提高二價陽離子的濃度，則會導致微粒團聚。另外，當溶液中無NOM時，奈米微粒的膠體穩定度，取決於披覆劑、pH值、離子強度及電解質價數；有NOM存在時，則披覆劑不是影響穩定度的因素，NOM的吸附將是主要控制因素。

Stankus et al. (2011)認為此實驗的結果主要是建立在單一濃度、單一形式的NOM於單純的實驗水樣本上。但這種研究，對於了解由披覆劑合成的NPs在自然環境中的行為是必要的第一步驟。不過，應該要將這種研究的條件擴展到更廣泛、更具代表性的範圍。透過了解NPs在環境中的行為，能夠對適當暴露情況及目標生物的毒性研究作出有根據的決策。

Stankus et al. (2011)亦指出，環境宿命及傳輸模式的關鍵參數應該包含於描述結構穩定劑的大小、電荷及 NOM 吸附的傾向，故 NOM 吸附的定量化與披覆劑種類間的關係是判斷微粒穩定性的指標。未來，應持續進行相同的實驗，但使用不同的 NOM (例如：不同來源的腐質酸 (humic)、黃腐酸 (fulvic acid))及不同自然水樣的水溶液化學成分代表，以觀察是否有類似的效果。此外，NPs表面吸附 NOM 的機制與披覆劑總類，以及金原子核的關係目前仍在研究中。

參考資料：Stankus, D.P., Lohse, S.E., Hutchison, J.E. and Nason, J. A. (2011). Interactions between Natural Organic Matter and Gold Nanoparticles Stabilized with Different Organic Capping Agents. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3238– 3244.

3 奈米物質的監測及檢測方法

● 應用於富勒烯(C_{60})定量分析的奈米感測器

1985 年，富勒烯的發現開創了工程奈米物質的應用及產品爆發性的成長，奈米技術的迅速發展及奈米物質產品及製程的增加成為當前最大的挑戰，到目前為止，由於奈米物質的開發、操控及廣泛應用的風險認知不足，奈米物質對人類健康以及環境的潛在影響仍具不確性。為了瞭解富勒烯與其他奈米物質的傳輸與宿命的首要步驟為開發可靠的量測方法及感測器，以提供奈米物質的新篩檢及監測方法。奈米感測器可分為兩型：(i) 利用奈米技術的感測器或本身為奈米尺度或是含有奈米物質或組件之感測器 (ii) 可量測奈米特性之感測器。

Kikandi et al. (2011)研發一種靈敏的奈米質量感測器，可應用於分離及定量工程富勒烯奈米微粒，但可排除與富勒烯結構相似之混合物。Kikandi et al. (2011)利用石英晶體微天秤(quartz crystal microbalance, QCM)的質量檢測能力，將工程富勒烯奈米微粒錯合至環糊精上，而發展出第二種類的奈米感測器。

Kikandi et al. (2011)使用氨基修飾後的β-環糊精(beta-cyclodextrin, β-CD-NH2)，使其組裝於石英晶體微感測器之鍍金電極表面，再使用 N-二環己基碳二亞胺/N-羥基丁二醯亞胺(N-dicyclohexylcarbodiimide /N-hydroxysuccinimide, DCC/NHS) 的表面固定化學反應形成一個具選擇性之分子結構的(Au)-S-$(CH_2)_2$-CONH-beta-CD 感測器。利用 QCM 感測器上的質量變化得以選擇性定量分析在 C_{60}/C_{70} 與土壤混合樣品中的 C_{60}，可成功的定量約 10^{14} 至 10^{16} 的 C_{60} particles/cm^2。

場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy, FESEM)與飛行時間二次離子質譜儀(time-of-flight secondary-ion mass spectrometry) 確認感測器曝露於富勒烯前後的表面化學，並成功測量土壤中添加 C_{60} 的濃度；研究發現在土壤中及純化甲苯中的 C_{60} 感測靈敏度也類似，因此在複雜環境基質中本技術是可行的，將來類似的感測器技術將用於廢水樣品、消耗性產品及食品的監測。

參考資料：Kikandi, S. N., Okello, V. A., Wang, Q. and Sadik, O. A. (2011). Size-Exclusive Nanosensor for Quantitative Analysis of Fullerene C_{60}. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 5294– 5300.

● 波河流域都會區背景測站的微粒數目粒徑分佈及質量濃度

為探討微粒在大氣中的累積及去除作用對 $PM_{2.5}$ 質量濃度及次微米微粒數目濃度分佈的影響，Bigi and Ghermandi (2011)從 2008 年 2 月至 8 月在義大利波河流域中的一座中小型城市 Modena 進行大氣微粒採樣，該城市位於米蘭及 Adriatic 海

中間並與兩者有段距離，因此該地區的空氣品質不受大城市的人為活動及工廠排放汙染影響。採樣時間跨越冬季及夏季以探討季節性變化，並分析大氣微粒在冬季與夏季的日變化以及平日與週日的週變化。

該研究使用一台錐形元件振盪微量天平(Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM)及掃瞄式電動式微粒分析儀 (Scanning mobility particle sizer, SMPS)量測大氣中 $PM_{2.5}$ 質量濃度及次微米(10-700 nm)微粒的數目濃度分佈。TEOM採樣器入口使用美國環保署建議的 PM_{10} 衝擊器及 $PM_{2.5}$ sharp cut cyclone，並內置一套過濾器動力量測系統(Filter Dynamics Measurement System, FDMS)來修正傳統 TEOM 採樣上的誤差。

採樣結果顯示 $PM_{2.5}$ 質量中間濃度的在冬季(25-50 $\mu g/m^3$)比夏季(20-25 $\mu g/m^3$)高且變化較大，除了因為在冬季微粒排放量較多外，冬季氣溫較低使得大氣垂直對流較不旺盛使得微粒較易累積也是另外一個原因。冬季平日 $PM_{2.5}$ 質量的最大值發生在晚上 11 點，此時間比夜間交通顛峰發生的時間晚了幾個小時，可能原因為夜間逆溫現象使微粒不易傳送而造成的累積現象所致。冬季週日 $PM_{2.5}$ 質量濃度比平日稍低且變異不明顯，最大值發生在凌晨 1-3 點，此結果除了因夜間環境大氣穩定造成微粒累積之外也與週末夜間車流較多有關。夏季時 $PM_{2.5}$ 質量濃度日變化的變異維持在一個很窄的範圍，僅有在早上交通顛峰時刻變化較大，平日 $PM_{2.5}$ 質量中間值的峰值發生在早上 9 點，此結果與冬季平日的結果不同，而週日質量中間峰值發生在凌晨 3 點，此結果則與冬季週日的結果相同。

在冬季的採樣結果顯示，平日微粒的總數目濃度有兩個峰值，第一個峰值發生在早上 8 點的交通顛峰時刻，此時微粒的幾何平均粒徑(D_g)落在核凝模式，約為 25 nm，主要為車輛排放所致。第二個峰值在下午 6 點開始升起後便維持在高濃度直到午夜 12 點。在冬季週日，微粒的總數目中間濃度在凌晨 1 點至早上 10 點則是維持穩定狀態，總微粒數目濃度的最高峰值及變化較大的情形發生在一天結束的時候，而最低數目濃度發生在下午 2 點至 4 點，此時受制於混合層完全發展的影響。在冬季平日及週日有發現微粒的凝結現象(coagulation)，微粒核凝模式的 D_g 從中午 12 點的 10 nm 增加到晚上 8 點的 25 nm，此現象在冬季週末及平日皆開始發生於下午 3 點，只是週末因下午交通排放較少，使得微粒的成長速率較為平穩。冬季平日及週末微粒核凝模式的幾何平均粒徑在中午 12 點至下午 4 點間粒徑較小，可能原因為微粒因凝結現象使得核凝模式的數目濃度減少所致，而冬季週日白天核凝模式的 D_g 比平日較小也是因為週日白天數目濃度較少。

夏季微粒總數目濃度的日變化情形則與冬季不同，當大氣混合層較高的時候，微粒總數目中間濃度在夏季週日及平日非常相近，然而在早上及下午尖峰時刻，平日的數目中間濃度較高，在凌晨 1 點至 5 點時則是週日較高。平日整天的微粒濃度範圍則較周末高。平日白天因車輛排放使得濃度變異量較大，並可在艾肯模式及核凝模式見到數個峰值，儘管如此，平日微粒的數目中間濃度仍與週日相似，原因可能為該研究在夏季的採樣剛好遇上學期結束，平日白天的車流量較少，使得平日整體數目中間濃度變低而與週日相似。平日及週日在晚上八點過後，混合層厚度下降造成夜間大氣穩定或形成逆溫層，使得微粒凝結成超細微粒。在夏季週日，微粒總數目濃度的峰值發生在凌晨 1 點到 3 點，可能是由於車輛排放造成凌晨 0 點到 3 點時，核凝模式與艾肯模式的為數目增加，並造成 $PM_{2.5}$ 質量濃度增加。在凌晨 4 點至白天微粒數目開始下降，除了歸咎於車輛排放減少，夏季白天日出較早使得混合層厚度增加也是一個原因。當累積模式的幾何平均粒徑增加時，累積模式的數目濃度便會減少。

參考資料：Bigi, A. and Ghermandi, G. (2011). Particle Number Size Distribution and Weight Concentration of Background Urban Aerosol in a Po Valley Site. *Water Air Soil Pollute.*, 220: 265- 278.

● 以連續採樣的方式研究主要道路旁交通源空氣汙染物的分布

車量排放為工業化國家及都市環境的主要空氣汙染源(Health Effects Institute, 2010)，其中在這些車輛排放源中的汙染物又以 NO_x、CO、VOCs 及 $PM_{2.5}$ 為主(MOE, 2008)。為了針對這些交通排放源汙染物濃度隨空間的變化作進一步的探討，MacAdam et al. (2011)於 2009 年 6 月 17 日至 8 月 5 日這段期間內，在加拿大的柏林頓市內距離一條主要道路以兩部可攜型的空氣採樣器(airpointer, recordum Messtechnik GmbH)量測路邊的 SO_2、O_3、CO、NO、NO_2、NO_x 及 $PM_{2.5}$ 濃度。為了探討各個汙染物的濃度隨空間變化的關係，該研究將兩部採樣器在三種不同的採樣方案下分別進行採樣，分別為 a. 兩部採樣器均放置在平地，距離主要道路分別為 30 及 60 公尺，採樣時間為 14 天。b. 兩部採樣器均放置在平地，距離主要道路分別為 30 及 10 公尺，採樣時間為 14 天。c. 一部採樣器放置平地且距主要道路 30 公尺，另一部則放置在距平地 9 公尺的高度且距主要道路 10 公尺的位置，採樣時間為 16 天。其中放置於平地的採樣器，進口高度約為 2.5 公尺。

結果顯示 SO_2、O_3 及 CO 三種汙染物的濃度並不會隨著距地面高度增加或是和道路距離增加而降低。$PM_{2.5}$ 濃度的變化則較不明顯，其在平地且距離道路 10 及 60 公尺和距平地 9 公尺且距道路 10 公尺所測得的濃度分別為在平地且距離道路 30 公尺所測得濃度的 83 %、45 %及 54 %。

NO、NO_2 及 NO_x 三種汙染物濃度則有較明顯隨著和道路距離增加而降低的趨勢，在距道路 10

及 30 公尺這段距離之間 NO、NO_2 及 NO_x 分別下降了 44 %、3 %及 19 %，其中僅 NO 有較明顯的下降。而在距道路 30 及 60 公尺這段距離之間 NO、NO_2 及 NO_x 濃度下降趨勢較為顯著，下降量分別為 70 %、20 %及 32 %。

針對各污染物濃度距地面高度影響的結果則顯示在距平地 9 公尺高且距道路 10 公尺所測得的 NO、NO_2 及 NO_x 濃度和在平地且距道路 30 公尺的濃度相近。而在距平地 9 公尺高且距道路 10 公尺所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度則明顯較在平地且距道路 30 公尺的濃度高出 37 %，根據此結果該研究也指出靠近路邊的 $PM_{2.5}$ 暴露量不會因為隨著垂直距離的增加而降低。

參考資料：MacAdam, K., Steer, P. and Perrotta, Kim. (2011). Using continuous sampling to examine the distribution of traffic related air pollution in proximity to a major road. *Atmos. Environ.*, 45: 2080- 2086.

● 使用 PMF 分析主要公路上之大範圍微粒粒徑分佈

Harrison et al. (2011) 以正矩陣因子法 (Positive Matrix Factorization, PMF)，利用微粒粒徑分佈數據(粒徑分布：15 nm~10 μm，監測天數：21 天)，結合CO及NO_x的濃度數據、交通流量以及氣象資料，分析在倫敦市中心交通繁忙道路旁的一個超級測站所測得的微粒來源。該研究共分析了10種汙染物因子，其中5種為主要因子(>8 %)，而各種汙染因子的來源主要由粒徑分布、風速風向、日夜變化、其他氣象條件以及交通影響變數所確認。

PMF執行出前五個污染因子的結果，第一個因子顯示粒徑分布在0.1 μm左右，並且與大氣條件無相關性而與NO_x有少許相關性，由日夜變化的情況判斷可能與交通來源有極大的關聯。第二個因子顯示出方向性，由西南風帶來交通尖峰時刻產生之汙染物，並且與微粒的體積濃度有很大的關聯性，推測可能與當地交通造成之揚塵有關。第三個因子在微粒數目濃度部分有很大的貢獻量，其數目濃度分布在50 nm時明顯上升，而體積濃度分布在320 nm時有明顯上升，表示此汙染源中有微粒團聚的情形，此現象和Shi et al.(2006)提出柴油引擎排放之固態碳相似，此外，從主要汙染物NO_x及時序圖的日夜變化中判斷與交通來源有極大的相關性。第四個因子顯示與早晨交通尖峰時刻以及西南風向有很大的關聯，而其數目濃度在20 nm時有很明顯的上升，表示為柴油引擎排放後經稀釋產生。第五個因子則較難歸類，其與建築物之間氣流造成北面空氣抬升的現象有關，而上升的氣流帶來都市內的交通汙染。

PMF執行出後五個污染因子的結果，第六個因子主要與北風相關，因而推論汙染物來自背景大氣，而非來自Marylebone路上的交通源，大氣背景中的硝酸鹽氣膠或當地晚間排放之汙染物為主要影響的因子。第七個因子顯示與氮氧化物和重型車輛的排放有關，其濃度較高的時間出現在早晨交通尖峰時刻。第八個因子主要和北方的風帶來之大氣背景汙染物有關，並從日夜變化中看出濃度較高的時候出現在中午，與臭氧濃度變化相關。第九個因子則與西南風和東北風有強烈的相關性，由日夜變化圖中判斷主要汙染產生時間為晚上，其微粒數目分布在20 nm時最高，而體積濃度分布在320 nm時最高，表示微粒有團聚現象，推測可能為家庭汙染造成之有機汙染物。第十個因子主要貢獻的風向為北風，但日夜變化圖上顯示的並不明顯，由粒徑分布觀察可能為當地產生的高齡微粒。

Harrison et al. (2011) 利用了 PMF 有效地分辨了各種交通汙染物以及其他汙染來源，該研究也建議可將粒徑分布以及其他大氣背景資料加入分析，以分辨出更細部的汙染來源。

參考資料：Harrison, R. M., Beddows, D. C. S. and Dall'Osto, M. (2011). PMF Analysis of Wide-Range Particle Size Spectra Collected on a Major Highway. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 5522- 5528.

● 澳洲沙塵暴期間(2009/9/23)大氣粗微粒及超細微粒的特性

Jayaratne et al. (2011)在2009年9月23日澳洲發生沙塵暴期間，在澳洲布里斯本監測微粒的數目濃度、微粒粒徑分佈、能見度、微粒PM_{10}及$PM_{2.5}$質量濃度與各種氣候條件，以探討沙塵暴對環境所造成的影響。Jayaratne et al. (2011)在布里斯本內的兩處地點使用氣動粒徑分析儀(Aerodynamic Particle Sizer, APS, TSI Model 3321)量測氣動直徑在0.5-20 μm範圍內的微粒粒徑分佈，微粒計數器(water-based Condensation Particle Counter, CPC, TSI Model 3782)量測超細微粒的數目濃度分佈，粉塵監測儀(DustTrak Aerosol Monitor, TSI Model 8520)及錐形元件振盪微量天平(tapered element oscillating microbalance, TEOM)量測$PM_{2.5}$質量濃度分佈，掃瞄式電動式微粒分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, TSI Model 3936)量測粒徑範圍在4-100 nm間的微粒粒徑分佈。氣候條件、能見度及PM_{10}質量濃度等數據則是取自昆士蘭州環境資源管理部門(DERM)所管理的大氣監測站。由於監測沙塵暴並非原本的實驗計畫，因此這些儀器分散在兩個監測點，其中DustTrak與CPC在另一個距離500公尺遠的採樣點，但DustTrak與TEOM在沙塵暴期間所量測的$PM_{2.5}$質量濃度相關性非常高(R^2=0.99)，顯示兩者有非常良好的一致性，因此所取得的數據均可進行後續的分析比對。

大量沙塵從距離布里斯本西方 1400 公里遠的內陸沙漠區被強風夾帶出來，在 9/23 日中午 12 點至下午 1 點達到最高峰，此時 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 質量濃度每小時平均分別為高達 814 及 6460 $\mu g/m^3$(澳洲 PM_{10} 質量濃度標準為 50 $\mu g/m^3$)。微粒光散射係數(coefficient of light scattering by

particles, Bsp)在沙塵暴高峰期達到1000 M/m(平日為22 M/m)，能見度也迅速下降，直到深夜Bsp仍高達83 M/m。

由APS量測的氣動粒徑數目濃度分佈顯示在下午4點時氣動粒徑在0.5-20 μm的微粒總數目濃度為17.3 #/cm^3，數目濃度分佈呈幾合常態分佈，其眾數與幾合平均粒徑分別為1.6及1.9 μm。另外由APS量測的體積濃度分佈顯示微粒質量主要由2.5 μm以上的微粒所貢獻，$PM_{2.5}$微粒質量佔總微粒質量的比例不到10%，而PM_{10}則佔68%。

SMPS量測的結果顯示在早上11點沙塵暴尚未影響前超細微粒($PM_{0.1}$)的數目濃度為 5x10^3 #/cm^3，在12點沙塵抵達後立即下降到 3x10^3 #/cm^3，原因為都市內由車輛排放的超細微粒擴散至較大的沙塵顆粒上產生多徑微粒聚集(polydisperse coagulation)，進而降低超細微粒的數目濃度，總微粒質量濃度則不受影響。在沙塵高峰過後，$PM_{2.5}$質量濃度也逐漸下降，超細微粒數目濃度仍持續緩慢的下降，下午2點後下降至1 x 10^3 #/cm^{3}以下，此結果顯示超細微粒的數目濃度減少原因除了微粒聚集外，同時還有其它的機制在運作。

參考資料：Jayaratne, E.R., Johnson, G.R., McGarry, P., Cheung, H.C. and Morawska, L. (2011). Characteristics of airborne ultrafine and coarse particles during the Australian dust storm of 23 September 2009. *Atmos. Environ.*, 45: 3996- 4001.

● 由交通交叉路口車輛排放之超細微粒數目濃度及化學組成的瞬時變化探討汽機車汙染對奈米微粒的貢獻

Klems et al. (2011)於2009年的夏天及冬天在美國德拉威州威明頓內一個位於十字路口旁的空氣品質監測點以凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC, Model 3025A, TSI)、快速電移動度粒徑分析儀(Fast Mobility Particle Sizer, FMPS, Model 3091, TSI)及奈米氣膠質譜儀(nano aerosol mass spectrometer, NAMS)分別紀錄每秒鐘環境的微粒數目濃度、粒徑分佈及單顆微粒的化學組成，並將CPC濃度和FMPS所取得的微粒粒徑分佈在峰值事件時和NAMS所測得粒徑範圍在19-25 nm之間的微粒成分進行相關分析，以評估汽機車汙染排放源在總超細微粒質量中的貢獻比例。

研究結果顯示，NAMS測得的微粒中低O/C比的含碳物質(O/C原子比小於0.25)含量和FMPS數據中粒徑介於18至25 nm時呈現的相對峰值強度(relative spike intensity)有高度的正相關，表示這些峰值事件時微粒的主要成分為由排氣管所排放的低O/C比的含碳物質。此外，結果也顯示在CPC量測範圍內微粒中的SO_4^{2-}相較於低O/C比的含碳物質有些微的增加。由於相較於一般火星塞式引擎車輛，硫的排放和柴油引擎車輛較為相關，因此由上述結果可推知柴油車比火星塞式車輛在NAMS所量測的範圍(19-25 nm)之外貢獻更多的數目濃度及化學成份。此結果也和火星塞式車輛所排放出之微粒粒徑分布較柴油車小的結果一致。

該研究也針對了夏季與冬季的結果進行比較，在峰值事件時微粒化學成分的比對發現，僅有在夏天升高的高O/C比的含碳物質有較明顯的季節性變化，推測是由於夏天光化反應較旺盛所致。冬季的化學成分除了有較多低O/C比的含碳物質之外還包含大量的SO_4^{2-}、NO_3^-及NH_4^+。這些微粒可能從鄰近高速公路的車輛排放後隨著風吹向位於下風處的量測站，或是由測站路邊車輛所排放的微粒所造成，但與峰值濃度增加無關。夏季的化學成分中，SO_4^{2-}佔了將近一半的總質量比例，幾乎是冬季的兩倍，第二多的成分為低O/C比的含碳物質。

為了估算車輛對背景大氣奈米微粒的貢獻，Klems et al. (2011)假設車輛排放在背景大氣化學成分貢獻的比例可由峰值事件時的車輛化學組成算出，且低O/C比的含碳物質皆為車輛排放所貢獻，而非其它燃燒源。依據此假設將背景大氣化學組成分解析成車輛排放貢獻與其它貢獻，結果發現車輛排放在冬季與夏季時對峰值事件大氣的總微粒質量的貢獻分別為48±2及16±1%，而對背景大氣微粒質量的貢獻則分別為29±3及8±3%。

參考資料：Klems, J. P., Pennington, M. R., Zordan, C. A., McFadden, L. and Johnston, M. V. (2011). Apportionment of Motor Vehicle Emissions from Fast Changes in Number Concentration and Chemical Composition of Ultrafine Particles Near a Roadway Intersection. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 5637- 5643.

4 奈米科技的生命週期評估

● 含奈米銀的圓領衫之環境生命週期評估

奈米科技可用於許多不同的用途，如環境保護、減少醫療支出、改善醫療技術及克服能源與資源短缺等。然而奈米微粒的逸散也可能與環境風險與不良的健康效應有關，因此學者建議應於奈米產品發展初期進行環境評估，以發掘奈米產品的優劣點，生命週期評估(Life cycle assessment, LCA)即為此種全面性評估的重要工具。過去許多學者曾使用LCA評估奈米的產品，大都著重於生產階段，如生產階段能源與材料的使用，只有些評估考慮到使用階段的評估，大部分的評估未包括奈米材料釋放至環境的影響。

Walser et al. (2011) 使用LCA比較三種不同的圓領衫，包括添加奈米銀，添加殺菌劑(triclosan, 三氯沙)及傳統(未添加)三種，評估其於製造、使用與處置(disposal)階段時對環境的益處及衝擊。奈米銀圓領衫的製程有兩種，電漿聚合- 銀共濺鍍法(plasma polymerization with silver cosputtering, PlaSpu)，以及已商用的火焰噴霧熱解法(Flame

spray pyrolysis, FSP)，後者產生奈米銀(nanoAg)與奈米銀-磷酸三鈣微粒(nanosized silver-tricalciumphosphate particles, nanoAg-TCP)。

結果顯示，不同的奈米微粒生產技術中產生的環境負荷(environmental burdens)有顯著差異。生產含奈米銀圓領衫"搖籃至大門"的氣候足跡(climate footprint)分別為2.70 CO_2- equiv kg (FSP)與7.67-166 CO_2- equiv kg (PlaSpu)；而傳統製程中不論是否加入三氯沙，氣候足跡皆為2.55 CO_2-equiv kg。

在使用階段時，假設清洗圓領衫評估之項目為水及能源使用和排放、清洗能量、清洗機器之耗材。模擬結果為廢水處理廠銀與三氯沙的去除率分別為91與12 % w/w，放流水中銀為溶解態(29% w/w)或是與廢水中的配體形成強複合物(71 % w/w)並因而失去毒性。

儘管釋出量與去除率不同，奈米銀與三氯沙對乾淨水體的毒性影響相似。但乾淨水體的結果相反的是，於海水中不可降解的銀對環境的毒性影響遠大於降解速度慢的三氯沙。於處置階段時，與奈米銀相比三氯沙更加容易固定於衣物纖維中，導致大部份的三氯沙會棄置於垃圾焚化廠，預期可完全地被破壞。

雖然氣候足跡評估是個成熟的方法，但評估環境中奈米銀的毒性效應仍屬於初期研究階段。為了進一步發展用於奈米材料的LCA方法，應量測影響奈米物質毒性的主要參數。某些物質而言，若以奈米尺度存在時會有較大的毒性，這類物質應被考慮於LCA研究中。然而由於團聚與聚集，逸散奈米物質可能會增大至微米尺度，因而使奈米材料失去奈米尺度下的毒性效應。因此應於盤查與評估時定義適當之計量尺度(measurement metrics)，如表面積、數目濃度等，如此可改善暴露與效應間的關聯，並有助於完成奈米物質的LCA分析。

參考資料：Walser, T., Demou, E., Lang, D. J. and Hellweg, S. (2011). Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 4570–4578.

5 奈米科技的評論

● 消費性產品中的奈米銀及人體健康：吾人需要更多的資訊

本文是對於"奈米銀120年的歷史：給決策者的意涵"(Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 1177-1183)所做的評論。作者指出，一些體外及動物的研究顯示奈米銀(特別是小於30 nm)可能會對人體健康產生一種特別的潛在毒性，而最近的研究顯示奈米物質的披覆層(coating)對生物系統和奈米物質之交互作用有很大的影響。因此評估奈米物質的安全時需考慮到奈米物質的披覆層的影響。奈米銀以微粒或是經由黏液溶出銀離子後進入體內仍是未知數的，人體攝取奈米銀的途徑了解尚有限。雖然有證據顯示25 nm 銀微粒可能會穿過人體皮膚滲透至體內，然而就體內負荷而言，其他可能較為重要的暴露路徑沒有報告可作比較。過去，老鼠的研究中明確的顯示，腸胃及呼吸系統為奈米銀主要的吸收途徑，口服60 nm的微粒會導致銀在一些組織內呈劑量效應的累積現象，吸入15 nm的微粒會被肺吸收並轉移至體內循環系統。另外，學者證實老鼠的嗅覺神經是奈米微粒進入腦部的一個入口，繞過了保護中樞神經組織的血腦屏障。

根據從2013年生效的歐盟法規1223/2009，在將化妝品投入市場之前必須通知歐盟執行委員會，通知內容應包含規格、毒理報告、奈米物質的安全資料、奈米物質在產品中的數量，和預期的暴露情況；且歐盟法規規定在塑膠產品與和食品接觸的容器中，奈米銀是不得使用的。從2011年5月1日起生效的指令10/2011/EC第23段開始說明了"傳統的物質的微粒尺寸並不涵蓋工程奈米微粒"，然而大多消費性產品使用奈米銀時卻未提供足夠甚至任何資訊。然而為了充分了解任何可能風險，至少產品中奈米銀的濃度、尺寸、存在型式(聚集、團聚)、可能暴露途徑、從物質中的釋出的可能性(移動/磨損)的完整資訊是必須的。

因此奈米銀產品中銀微粒的物理化學特性，消費者使用奈米銀產品時的暴露濃度，奈米銀在器官中的宿命及影響仍缺乏足夠的資訊，導致無法進行可靠的安全性評估。本文的作者呼籲奈米產品工業需提供相關安全性評估報告給執法機關作相關的決策，並且在不確定因素未消除前，應避免大量使用奈米銀於消費性產品中。

參考資料：Schäfer, B., Tentschert, J. and Luch, A. (2011). Nanosilver in Consumer Products and Human Health: More Information Required! *Environ. Sci. Technol.* 45: 7589– 7590.

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

- **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

附錄四 「2011 年環境奈米科技論壇」相關資料

2011 年環境奈米科技論壇

為促進國內環境奈米科技知識交流，環保署自民國 92 年起舉辦奈米科技環境領域應用論壇，迄今已經 8 年，共計辦理 13 場論壇。

本次論壇議題將以奈米科技的環境挑戰與負責任發展為主軸，議程同時涵括環保署在 100 年度環境奈米科技相關計畫執行成果發表，包括：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；奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗証方法；水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究；環境奈米科技知識管理及整合計畫；綠色奈米技術之開發及應用等。期望透過環境奈米科技論壇的舉辦，與國內各界進行技術交流及計畫成果分享。

會議資訊

一、主辦單位：行政院環保署永續發展室、國立交通大學環工所

二、時間：100 年 10 月 24 日（星期一）9：00～16：30

三、 地點：台大集思會議中心蘇格拉底廳（台北市羅斯福路 4 段 85 號 B1）

四、參加對象：產官學研有興趣之人員

五、費用：免費（會中提供午餐）

六、公務人員可核發學習時數（上午 2 小時，下午 4 小時，出席全日 6 小時）

七、報名方式：(報名截止日：100 年 10 月 14 日)

網路報名：請至環境奈米科技知識平台(http://ehs.epa.gov.tw)線上報 名，進入網站後點選「活動訊息」-->「研討會」。

八、本案聯絡人：交通大學環工所　葉小姐

電話：(03) 571-2121 分機 55548

傳真：(03) 572-5958

e-mail：fenny.yeh.ie@gmail.com

2011 年 環 境 奈 米 科 技 論 壇
現 場 報 名 表

姓　　名		性　別	
服務單位		職　稱	
聯絡地址	□□□		
聯絡電話	(公司) _____－_____ (手機) _____		
傳真號碼	_____－_____		
E-Mail			
用　　餐	午餐　□ 葷　□ 素　□ 不用餐　(請擇一勾選)		

★ **主辦單位**：行政院環保署永續發展室、國立交通大學環工所
★ **時間**：100 年 10 月 24 日（星期一）9：00～16：30
★ **參加對象**：產官學研有興趣之人員
★ **費用**：免費（會中提供午餐）
★ **公務人員可核發學習時數**（上午 2 小時，下午 4 小時，出席全日 6 小時）

2011 年環境奈米科技論壇　貴賓簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	備註
1	行政院環保署 環境檢驗所	阮國棟　所長		
2	行政院環保署 永續發展室	劉宗勇　執秘		
3	台灣大學 職業醫學 與工業衛生所	鄭尊仁　教授		
4	國家衛生研究院 環 衛職醫研究組	劉紹興　主任		
5	財團法人安全衛生技 術中心	余榮彬　博士		
6	國立交通大學 環境工程研究所	蔡春進　教授		
7	東華大學 海洋生物 多樣性及演化研究所	陳德豪　教授		
8	國立中山大學 環境工程研究所	楊金鐘　教授		
9	國立台灣大學 農業化學系	施養信　教授		
10	台灣大學 農業化學 系	陳佩貞　教授		
11	高雄大學 土木與環 境工程學系	連興隆　教授		
12	清華大學 生醫工程 與環境科學系	董瑞安　教授		
13	國立中興大學 生物醫學研究所	闕斌如　教授		
14	國立成功大學 環醫所	蔡朋枝　教授		

2011年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
1	行政院環保署永續發展室	張宜武					
2	行政院環保署永續發展室	蘇鈺珊	蘇鈺珊		蘇鈺珊	蘇鈺珊	
3	行政院環保署永續發展室	林妍希	林妍希		林妍希	林妍希	
4	行政院環保署環境檢驗所	許令宜	許令宜		許令宜	許令宜	
5	行政院環保署環境檢驗所	王世冠	王世冠		王世冠	王世冠	
6	行政院環保署回收基管會	吳柏宏	吳柏宏		吳柏宏	吳柏宏	
7	行政院環保署回收基管會	翁文穎					
8	行政院環保署環境督察總隊	黃淑泓	黃淑泓		黃淑泓	黃淑泓	
9	核能研究所	林森男	林森男		林森男	林森男	
10	核能研究所	余慶聰	余慶聰		余慶聰	余慶聰	
11	核能研究所	李凌嵩	李凌嵩				
12	核能研究所	陳鈺沛	陳鈺沛				
13	核能研究所	楊榮澤	楊榮澤				
14	核能研究所	許寧遠	許寧遠		許寧遠	許寧遠	

2011 年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
15	核能研究所	吳秀珠	吳秀珠		吳秀珠	吳秀珠	素
16	國家衛生研究院	廖慧儀	廖慧儀				
17	國家衛生研究院	李維津	李維津				
18	國家衛生研究院	王昭晴	王昭晴				
19	國家衛生研究院	鍾禹德	鍾禹德				
20	國家衛生研究院	戴麟露					
21	國家衛生研究院奈米醫學研究中心	黃東明					
22	國家衛生研究院學術發展處	張素芝					素
23	勞委會勞工安全衛生研究所	林沼秀	林沼秀		林沼秀	林沼秀	
24	勞委會勞工安全衛生研究所	熊映美	熊映美		熊映美	熊映美	
25	勞委會勞工安全衛生研究所	楊秀宜					素
26	勞委會勞工安全衛生研究所	陳旺儀	陳旺儀		陳旺儀	陳旺儀	素
27	勞委會勞工安全衛生研究所	陳春萬	陳春萬			陳春萬	
28	勞委會勞工安全衛生研究所	汪禧年	汪禧年		汪禧年	汪禧年	不用餐

2011年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
29	行政院衛生署科技發展組	郭士維	郭士維				
30	國科會	劉錦龍					
31	屏東縣政府環境保護局	沈雪麗	沈雪麗		沈雪麗	沈雪麗	
32	食品藥物管理局	顧祐瑞	顧祐瑞		顧祐瑞	顧祐瑞	
33	新竹市環境保護局	洪建志					
34	新竹縣環境保護局	周常華	周常華		周常華	周常華	素
35	經濟部工業局	鄭明威					
36	經濟部工業局	林奮裕	林奮裕		林奮裕	林奮裕	
37	毒豐公所	王士誠					
38	環保局	蔡國聖					
39	工研院電光所	羅兆君					
40	工研院量測中心	陳朝榮	陳朝榮				
41	工研院量測中心	陳秀貞	陳秀貞				
42	工研院量測中心	潘善鵬	潘善鵬				

2011 年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場 簽退	下午場 簽退	
43	財團法人紡織產業綜合研究所	林伯儒					
44	財團法人紡織產業綜合研究所	簡煥聲	簡煥聲				
45	財團法人紡織產業綜合研究所	黃政強	黃政強				
46	財團法人紡織產業綜合研究所	彭鳳鶯	彭鳳鶯				
47	財團法人紡織產業綜合研究所	林政助	林政助				
48	財團法人安全衛生技術中心	周晏如	周晏如				
49	財團法人塑膠工業技術發展中心	溫筱宛	溫筱宛				
50	Empire State Economic Development of New York State	Nan-Loh Yang					
51	中山醫學大學	盧士一					
52	中國醫藥大學	卓冠宇	卓冠宇				
53	National Taiwan University	Waycer					素
54	台灣大學環工所	吳佩勳	吳佩勳				
55	台灣大學環工所	陳俊嘉	陳俊嘉				
56	台灣大學環工所	王安琪	王安琪				不用餐

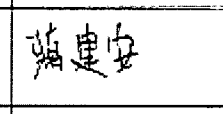
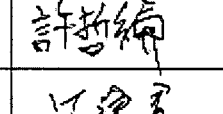
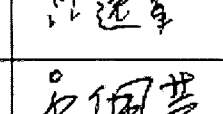
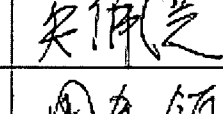
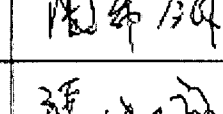
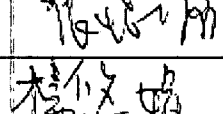
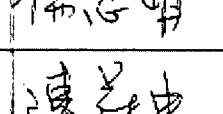
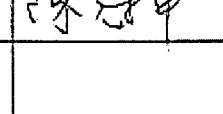
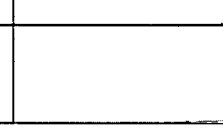
2011 年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
57	台灣大學職衛所	張慧嫻					
58	台灣大學職衛所	黃鈺芳					
59	台灣大學職衛所	胡靜君					
60	台灣大學職衛所	林映君					
61	台灣大學職衛所	鄭廷芳					
62	台灣大學農化系	吳宛霖					
63	台灣大學農化系	黃秋菊					
64	台灣大學環工所	張晏禎					
65	台灣大學環工所	李念勳					
66	宜蘭大學環工系	謝哲隆					
67	高雄第一科技大學 環衛系	陳錫添					
68	高雄第一科技大學 環安系	陳勝一					
69	高雄第一科技大學 環安所	謝曜宇					不用餐
70	高雄第一科技大學 環安所	江思瑩					不用餐

2011 年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
71	東南科技大學	黃建勳	黃建勳				
72	東南科技大學	吳明軒	吳明軒				
73	東南科技大學	胡雅涵	胡雅涵				
74	東南科技大學	張良祺	張良祺				
75	東南科技大學	陳俐伶	陳俐伶				
76	東南科技大學	華梅英	華梅英				素
77	東南科技大學	曾暐翔	曾暐翔				
78	東南科技大學	李忠倫	李忠倫				
79	東南科技大學	張克勤	張克勤				
80	東南科技大學	卓思妤					
81	東南科技大學	吳柏緯	吳柏緯				
82	東南科技大學	吳贊鋒					
83	東南科技大學	馮宇柔	馮宇柔				
84	東南科技大學	夏聰惠	夏聰惠				

2011年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
85	東南科技大學	蔡景松					
86	東南科技大學	詹久毅					
87	東南科技大學	蔣建安					
88	東南科技大學	許哲綸					
89	東南科技大學	江逸群					
90	長榮大學職安系	吳佩芝					不用餐
91	東吳大學	周希領					
92	東吳大學微生物學系	張怡塘					
93	東華大學自然資源與環境學系	楊悠娟					
94	屏東科技大學	陳冠中					
95	國防醫學院	李佳煒					
96	國防醫學院生命科學所	蘇庭耀					
97	淡江大學化學系	鄧金培					
98	陸軍專科學校	劉明哲					

2011 年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
99	朝陽科技大學	蔡圖拱					
100	義守大學	牛正基					
101	聖約翰科技大學	鄭耀文					素
102	臺北市立教育大學	張育傑					
103	臺北醫學大學	鍾兆春					
104	中興大學	林禹豪					
105	中興大學	郭家宏					
106	中興大學環工系	黃立綸					
107	交通大學環工所	簡誌良					
108	交通大學環工所	劉俊男					
109	交通大學環工所	葉芳竹					
110	交通大學環工所	劉佳芬					
111	交通大學環工所	RODRIGO					
112	交通大學環工所	曾能駿					

2011 年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場 簽退	下午場 簽退	
113	交通大學 環工所	危涵					
114	交通大學 環工所	武紅幸	Vu Hong Hanh		Vu Hong Hanh	Vu Hong Hanh	
115	交通大學 環工所	雲威德	Viet		Viet	Viet	
116	交通大學 環工所	劉怡伶	劉怡伶		劉怡伶	劉怡伶	
117	交通大學 環工所	吳栢森					
118	交通大學 環工所	盧緯	盧緯		盧緯	盧緯	
119	交通大學 環工所	洪毅弘					
120	交通大學 環工所	林盈禎	林盈禎		林盈禎	林盈禎	
121	交通大學 環工所	許香茹	許香茹		許香茹	許香茹	素
122	交通大學 環工所	林思帆	林思帆		林思帆	林思帆	
123	交通大學 環工所	李國瑞	李國瑞		李國瑞	李國瑞	
124	交通大學 環工所	徐偉恩	徐偉恩				
125	交通大學 環工所	王秉才	王秉才		王秉才	王秉才	
126	交通大學 環工所	洪紹銘	洪紹銘		洪紹銘	洪紹銘	

2011年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
131	HITACHI Plant Technologies	張乃平					
132	三晃股份有限公司	王棋商					素
133	中油公司	紀佳維					不用餐
134	友達光電	卓崧琰					
135	台旭環境科技中心(股)	江誠榮					
136	台積電	洪煜堂	洪煜堂				素
137	台積電	蔡佩蓉	蔡佩蓉				
138	台積電	林若婷	林若婷				素
139	台積電	許芳銘	許芳銘				
140	台積電	孫讀文					
141	台積電	蔡佩憲	蔡佩憲				
142	康城工程顧問公司	梁又心	梁又心				
143	康城工程顧問股份有限公司	宋宜均	宋宜均				
144	康城工程顧問股份有限公司	陳　婕	陳婕				

2011年環境奈米科技論壇　出席簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
145	晶元光電	游妙娟					
146	量測科技公司	劉有台					
147	順倉公司	王治平					不用餐
148	龍強納米股份有限公司	陳駿璿					
149	龍強納米股份有限公司	陳健任					
150	鑫村科技股份有限公司	朱　鵬					素
151	台灣區塑膠製品工業同業公會	謝勝海					
152	永光化學奈米技術部	羅南					
153	科瑞帝系統股份有限公司	白斌傑					
154	一般民眾	高維欣					
155	一般民眾	廖志光					
156	一般民眾	鄭竹晏					

2011年環境奈米科技論壇　現場報名簽到單

編號	機關單位	姓名	簽名處	公務員研習時數			備註
				身分證字號	上午場簽退	下午場簽退	
1	交通大學環工所	張瑞喬	張瑞喬		張瑞喬	張瑞喬	
2	交大環工	LE THI CUC	LE THI CUC		LE THI CUC	LE THI CUC	
3	中興環工	慕仕喜	慕仕喜				不領
4	環保署	張益武	張益武		張益武	張益武	
5	環保署	林燕秉	林燕秉		林燕秉	林燕秉	
6	臺北市政府環境保護局	施中鈞	施中鈞		施中鈞	施中鈞	
7	偉盟工業	劉志仁	劉志仁				
8	工研院	許育松	許育松				
9	奈米所	莫仁傑	莫仁傑		莫仁傑	莫仁傑	
10	郭益昇	〃	郭益昇				
11	台北市立教育大學	黃忠賢	黃忠賢				
12	中原大學	林俊德	林俊德				
13	成功大學	王應然	王應然			王應然	
14	元智特約專	吳國山	吳國山				



行政院環境保護署

2011年環境奈米科技論壇

論文集

主辦單位：行政院環境保護署永續發展室

國立交通大學環工所

台北市台大集思會議中心

中華民國100年10月24日

目錄

一、 奈米微粒呼吸毒理研究.....1

二、 奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究.....17

三、 環境中奈米物質的量測技術與暴露評估.....51

四、 二氧化鈦奈米顆粒對斑馬魚的發育及行為毒性研究.....111

五、 水環境介質中二氧化鈦奈米懸浮微粒之轉變.....126

六、 Toxicity Assessments of Nanoscale Zerovalent Iron using Medaka (Oryzias latipes) Fish.....140

七、 應用奈米零價鐵金屬去除畜牧廢水中硝化氮之探討.....152

八、 奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗証方法.....161

九、 異核金-磁鐵礦奈米材料對硝基酚化合物的分解轉換.....171

十、 工作場所奈米微粒暴露與控制實務.....184

附錄五 現階段暴露評估與風險評估之知識缺口審查意見回覆

會議名稱：「環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口(一)」研商會議

會議記錄

一、時間：100 年 8 月 3 日（星期三）下午 1 時 30 分

二、地點：本署 4 樓第 6 會議室

三、主席：劉執秘宗勇　　紀錄：蘇技士鈺珊

四、出（列）席單位及人員：如簽到單

五、執行單位簡報：交通大學環境工程研究所（略）

六、主席致詞：(略)

七、委員意見：詳委員意見表

八、散會：下午 3 時 30 分

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
國立台灣大學職業醫學與公共衛生研究所 鄭尊仁教授	
1. 文獻回顧及報告撰寫完整。	1. 謝謝委員肯定。
2. 國外健康研究方面(P.16)，劉教授有關奈米作業人員計畫之描述宜保守，暴露評估部分比較不清楚，所以觀察到的相關結果，有待進一步檢驗。	2. 同意此看法，已在小結中加入"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"。請參考期末報告定稿本第 76 頁。
3. 奈米材料或廢棄物於水中的傳輸、宿命等研究，國外已經有一些研究，將來可以加強這方面的研究。	3. 同意此看法。此議題為目前文獻回顧的重點工作之一，環保署可將此議題列入研究計畫項目。
4. 奈米微粒對水中生物的影響，近年的報告成長快速，也是值得研究的項目	4. 同意此看法。建議未來環保署的計畫可投入此議題的研究。
5. 奈米標章是台灣的特產，如何結合暴露評估及宿命評估，從材料的奈米特性評估到產品的環境及健康危害，是奈米國家型計畫在 EHS 上可聚焦努力，同時爭取 ISO/OECD 研究項目對國際作出貢獻的地方。	5. 同意此看法。奈米標章對奈米技術產品的驗證重點，包括產品的奈米性及功能性，將來可結合 EHS 議題，增加安全性。建議政府相關部門參考，挹注研究經費投入此議題的研究。
國立台灣海洋大學水產養殖學系 龔紘毅助理教授	
1. 美國杜克大學環境奈米科技發展中心(CEINT)的研究主軸，目標及策略說明。其中三項主要研究主題之"Theme#2 Cellular & Organismal Response" 應為細胞及生物個體的反應較恰當，而不是細胞及器官的反應。	1. 謝謝指正，已在期末報告定稿本第 108 頁中修正。
2. 國內已有學者研究應用奈米銀在養殖環境水質殺菌上之功能活性研究。以奈米銀設備殺菌可能造成養殖環境水及底泥之奈米銀暴露，使養殖魚蝦貝類之生物累積，可能進一步危害人體食用安全。未來在水產品檢驗上宜加入奈米物質，尤其是奈米金屬 ex.奈米銀(包含在總銀量)及奈米碳管的檢測。或應評估是否適合使用奈米銀於養殖水體殺菌?	2. 謝謝龔教授的建議，此議題為值得重視的研究方向。

委員意見	意見回覆
3. 報告中引用但在參考文獻中未加入國內學者陳德豪博士之研究文獻：Chen, T. H., Lin, C. Y., Tseng, M. C. (2011). Behavioral effects of titanium dioxide nanoparticles on larval zebrafish (Danio rerio), Marine Pollution Bulletin, 63: 303-308.	3. 已在期末報告定稿本第 265 頁中加入此文獻。
4. 建議逐漸使用台灣亞種青鱂魚取代同種之日本青鱂魚，因雖為同種但其 morphology 已有很大不同。真正落實至本土魚種，也可包含台灣養殖產業重要魚種吳郭魚為指標生物。	4. 陳佩貞老師實驗室也有養殖台灣亞種青鱂魚，將建議陳老師視研究需求及計畫執行情況應用此品系之青鱂魚。
5. 應可組成國內奈米環境生態毒理、生理遺傳之研究團隊，加強國內研發能量。	5. 此意見可提供政府相關部門參考，挹注研究經費投入此議題的研究。
環境保護署環境檢驗所 阮國棟 所長	
1. 4.1.1 節中「兩種奈米碳管，另一種奈米碳管，第三種奈米碳管」在整段文字中，所指並不明確。	1. 謝謝委員意見，此段落已作了更正。
2. 4.1.1 節中「歐洲委員會」或「歐盟執委會」對 EC 的中文譯名請統一。	2. 謝謝委員意見，此段落已於修正稿統一為「歐盟執行委員會」。
3. 建議 4.1.1 節增加「小結」。	3. 謝謝委員意見，已於修正稿新增「小結」。
4. 4.2.1 節中「ISO/TC 229 已發表的標準」因還在 working group 討論的草案，尚非正式 ISO 的標準，似乎可改為已發表的標準草案。	4. 同意委員意見，已於報告 4.2.1 節中做修正。
5. 4.2.2 節 ISO10801 方法似乎可以做為我們毒性測試研究計劃的參考。	5. 同意委員看法。本研究團隊正在進行相關之研究，預期可建立符合此標準的呼吸毒性用的奈米微粒產生平台。
6. 4.2.2 節 ISO TR 13121 其中的(3).4"警慎"宜改成"謹慎"。	6. 謝謝委員意見，已修改於期末報告定稿本第 228 頁。
7. 4.1.2 節樣本準備及計量的一般議題，似乎可以做為環保署毒性測試研究計劃之參考。	7. 同意委員意見。此 4.1.2 節可提供環保署的研究計畫參考。

委員意見	意見回覆
8. 4.1.1 節小結中第 1 點建議似可建議工業局納入工廠輔導計劃去執行。	8. 同意委員意見，已在 4.1.1 小結中加入"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。"
9. 4.1.10 節，Electrospray Ionization 有另一譯名為電灑法。	9. 謝謝委員意見，已將另一譯名加至此名詞後，請參考期末報告定稿本第 205 頁。
10. 4.1.10 節小結中指出很好的方向，是國內能量可能可以達到的：穩定性同位數標識或放射性同位素標識，MIP(分子拓印)以及 LC-ESI-MS 等。對實驗及分析的品保、品管才能提昇數據的真正科學性，尤其在奈米粒子的流佈也要有新方法。	10. 謝謝委員意見，目前國內學者致力於分子拓印之研究，已可用於製備雙酚 A 感測器，對於細胞毒性及污染物偵測有一定程度的發展。奈米粒子的流佈則需要透過國內學者共同合作，以發展出新的方法並深入探討。
11. 4.1.5 節的研究方法非常好，內容也非常完整，很有用。	11. 謝謝委員肯定。
12. 4.1.5 節美國杜克大學 CEINT 發展高效率的生物檢測方法以及 5.2(7)毒性檢測策略(High-Throughput Screening to Organisms)(參考資料 Thomas, George, 2011)為目前 US EPA 及例推動 Risk 21 及 Toxic 21 的大計畫中的一部分，值得應用考慮在奈米物質的生物毒性篩選方法研究計畫，尤其對生態風險評估的觀念與過去不同，要有新方法。	12. 謝謝阮所長的建議，未來將建議國內相關研究團隊以發展高效率的生物檢測方法為研究目標，並鼓勵相關團隊提出研究計畫書以爭取研究經費來加速奈米物質的生物毒性篩選及生態風險評估等工作的進行。
國立台灣大學農業化學系 李教授達源	
1. 請探討並考量我國有關環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露控制評估應著重之重點為引進先進國家已建立之標準或方法，或是著重於由國內之研發單位/人員研發我國自己的方法，並供其他國家參考。本計畫有關「研發能量」或「執行能量」，我國產業應著重的是「研發能量」或「執行能量」建議能有所探討。	1. 因受限於國內研究人力及資源，建議應多參考 OECD 及 ISO 之標準及指引，發展具有競爭力的技術，並尋求跨部會及國際合作的機會。

委員意見	意見回覆
2. 有關奈米物質對環境和健康的影響，搜尋所得資料之實際條件以及對照組之設計建議能加以預測，並強調其對結果之影響。	2. 同意委員看法。建議未來環保署可將此議題列入下年度計畫的知識缺口文獻回顧。
3. 水環境及其他空氣中奈米物質檢測方法應積極研究建立，(不管是自國外引進或國內研發)，環保署、環檢所應可積極參與此方面之研發工作，協助國內建立環境中奈米物質之檢測方法。	3. 同意委員看法。目前環保署和環檢所已進行相關的檢測研究工作。
4. 奈米物質對水中生物及環境生態之影響，國內也應積極建立評估方法，建議環保署、環檢所也能積極參與此方面之研發工作，協助國內建立這方面之評估方法。	4. 同意委員看法。部份研究工作，已有國科會計畫在進行中，建議環保署和環檢所未來也可規劃此方面的研究計畫。

會議名稱：「環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口(二)」研商會議

會議記錄

一、時間：100 年 8 月 3 日（星期三）下午 3 時 30 分

二、地點：本署 4 樓第 6 會議室

三、主席：劉執秘宗勇　　紀錄：蘇技士鈺珊

四、出（列）席單位及人員：如簽到單

五、執行單位簡報：交通大學環境工程研究所（略）

六、主席致詞：(略)

七、委員意見：詳委員意見表

八、散會：下午 5 時 30 分

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
台灣大學職業醫學與公共衛生研究所 吳章甫助理教授	
1. 4.1.6 節可提及奈米物質於空氣環境之應用。	1. 謝謝委員的建議。由於今年度「環境奈米科技知識缺口」奈米物質在環境中的應用部分，本團隊著重於奈米物質在水中及土壤中的應用。而奈米物質於空氣環境之應用，本團隊會建議環保署將此建議納入明年度的「環境奈米科技知識缺口」部分。
2. 是否可綜合 4.1.6 節(正面運用)與 4.1.4 節(環境宿命與影響)。	2. 根據環保署的計畫評選須，本年度必須探討十項議題，因而分列於兩節進行深入討論，已調整該十項議題的順序，並於 4.1.4 及 4.1.6 小節中已補強了討論內容，以提高閱讀的順暢度。
3. 可考慮討論 4.1.8 節相關議題未來發展方向。	3. 在 4.8.1 小結中已建議加入個人曝露測量、即時奈米微粒的物性及化學測量、標準參考奈米物質的研究等方向。
4. 圖 4.1.8.1 建議以與 UFPs 相關之圖替代。	4. 謝謝委員的建議，已於期末報告做修改(圖 4.1.8.1)。
5. 4.1.8 節可考慮討論 ACSM 對奈米微粒之運用性。	5. 謝謝委員的建議，本團隊已增加了 ACSM 的規格表(表 4.1.8.5)及適用性的內容。
6. 4.1.9 節光電廠採用濕式洗滌塔時 PM 去除效率不佳，是否可延伸討論或強調對環境與健康之影響。	6. 謝謝委員的建議，關於部分廠房 PM 處裡效率不佳後續的建議已加在 4.1.9 節。
7. 4.1.4 節是否可討論碳黑被移出於優先名單之可能性與影響。	7. 由 OECD 公佈之資料中僅說明，基於對工程奈米物質的使用與生產的現況知識，工程奈米物質工作小組於第七次工程奈米物質工作小組工作會議做出移除聚苯乙烯與碳黑的決定(ENV/JM/MONO(2010)46)，然而，對照 OECD 公佈之會議紀錄，並未對此有特別之說明，惟加拿大在例行報告中提及，該國目前持續對 8 種奈米物質依據該國之環保法規 (Canadian

委員意見	意見回覆
	Environmental Protection Act, CEPA, 1999) 進行優先篩選 (ENV/JM/MONO(2010)42)。進一步了解發現，加拿大在今年一月份公佈了有關碳黑的優先篩選的結果報告初稿 (Draft Screening Assessment for the Challenge— Carbon Black, 2011)，報告的結論是：碳黑進入環境中的量或濃度不會對環境或生物多樣性造成立即或長期的危害。這類最新的風險評估資訊的揭露，提供了 OECD 更多的判斷依據，或許是促使 OECD 做出移除碳黑等奈米物質決定的原因之一。
義守大學生物醫學工程系 張慧柔教授	
1. 標準參考奈米物質部份：(1) 一、二段內容翻譯不夠順暢；(2) 內容流暢性不佳，參雜有錯誤；(3) 對國內未來研究發展的建議不夠具體。	1. 已於計畫報告中修改。建議國內相關部會編列預算及加強與國外之研究機構合作 (如 IRMM 或 AIST 等)。
2. 奈米微粒的採樣及量測分析技術部份：(1) 應該就國際上目前所採用到之方法技術進行說明；(2) 可增加對國內未來研究發展建議部份。	2. 謝謝委員的建議，本團隊已在 4.1.9 節加入對國內未來研究發展的建議，並且於該節中新增了回顧國際上相關的文獻。
3. 每一個主題最後應該花很大的篇幅討論如何以這些統合的知識，建議國內研發能量缺口及執行能量缺口，可以建議多點，以簡單到難的方式，供執行單位參考。	3. 已於計畫報告的每一主題加入小結提供執行單位參考。
4. 因為是知識的整合，所以全文的流暢性要再加強，不然讀者很難理解。	4. 已於計畫報告重新潤飾每一主題的文獻回顧文章。
勞工安全研究所 汪禧年博士	
1. 關於奈米物質在環境中的應用，署內曾經有多個關於水處理的應用，建議將國內相關報告列入內容。	1. 此部分本團隊於 4.1.6 節「國內奈米物質在環境中應用之近況」提及。
2. 奈米 RM 物質如何 certify，其申請過程、對象或機構、要求，建議在文中說明。	2. 通常 RM 是由不同的測試聯盟或機構間的相互比對而得到驗證。
3. 4.1.8 節、4.1.9 節、4.1.10 節三章撰寫非常詳細，在監測方法中列出多種監測儀	3. 已在 4.8.1 小結中加入各種監測儀器及採樣器在國內的需求性。

委員意見	意見回覆
器，建議列出各儀器在國內的需求性，供環檢所依需要及預算，分別採購，以及供年輕學者參採。	
環境保護署環境檢驗所 阮國棟所長	
1. 4.1.7 節奈米參考物質中「因為微粒粒徑量策的不確定性遠小於目前毒性測試的不確定」造成整段文字的語意不清，請釐清真正要表達的意思。	1. 已於計畫報告中 4.1.7 節修正。
2. 4.1.7 節美國 NIST 宜翻譯成「局」，非「學會」。	2. 已於計畫報告中修正為美國國家標準與技術局，請參考期末報告定稿本第 159 頁。
3. 4.1.7 節國內的 RMs 合成 polystyrene Latex 大小只到 100 nm 以上，是基於聚苯乙烯乳膠的球狀特性，已很早用在 coulter counter 儀器上，是否算在奈米的 RMs，值得探討。NIST 及 ISO 的作法及規定均要遵守。	3. 根據 ISO 與 OECD 對奈米物質之界定，國內合成之 100 nm 以上的 PSL 微粒嚴格來說不算奈米的 RMs，但奈米 RMs 的製作並不容易，因此國內先行合成 100 nm 以上之 PSL 微粒，100 nm 以下的 PSL 微粒正在開發中。
4. 4.1.4 節的研究方法很好，補我國知識缺口，Petosa (2010)ES&T 的回顧文章是很適合的參考文件。	4. 謝謝委員肯定。
清華大學生醫工程與環境科學系 董瑞安教授	
1. 奈米物質在環境中的應用相當多樣，整理與聚焦不易。可以參考國際趨勢及美國環保署的發展重點，以飲用水處理技術及檢測定量技術的開發應用為主。	1. 謝謝委員的建議。本團隊會建議環保署將飲用水納入明年度的「環境奈米科技知識缺口」部分。
2. 奈米參考物質的發展是件相當困難的工作，奈米材料沒有辦法像 CRM 或 SRM 般找到國際認證實驗室確定標準濃度，但可以藉由目的導向發展參考物質，同時參酌 NanoImpactNet 的建議規範，比較有機會開發出適合國內甚至成為國際通用的 RM 材料。	2. 同意此看法，除了無國際認證實驗室認證，對奈米物質相關量測標準也正在訂定中(ISO TC229)。國內可針對 NanoImpactNet 建議的用於毒性研究的奈米 RMs 進行開發，且建立相關之量測方法與標準。

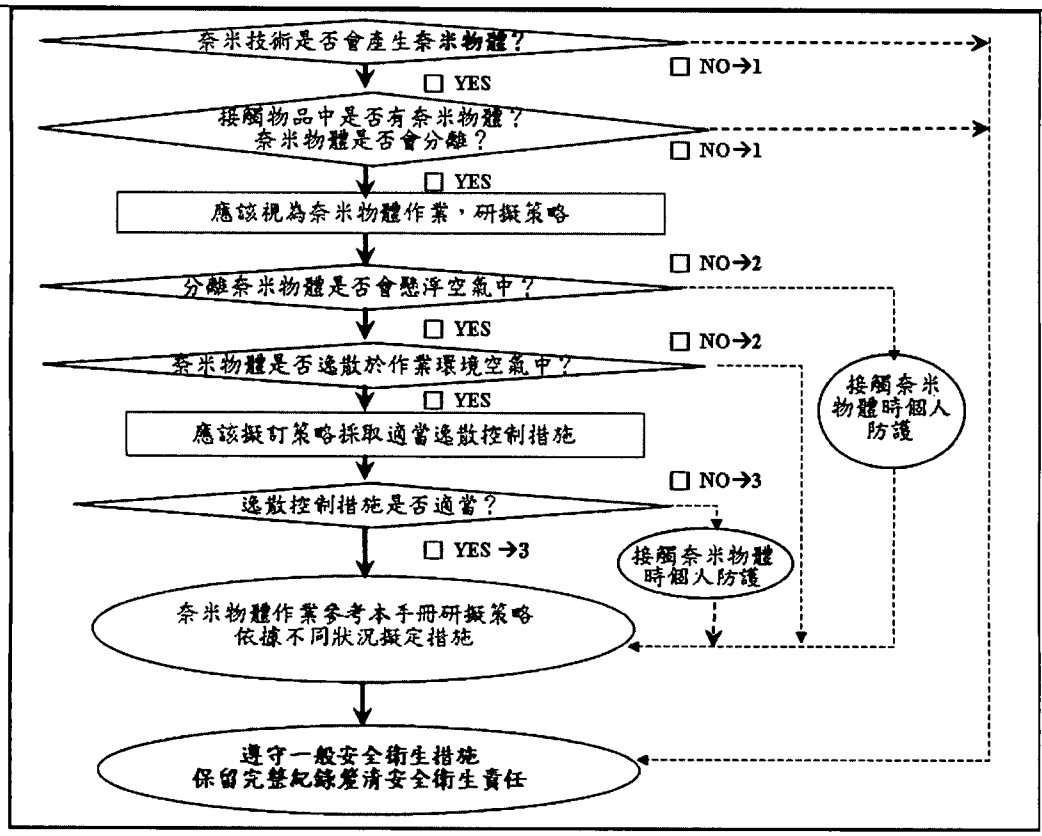
委員意見	意見回覆
3. 空氣中奈米物質的採樣監測常以數目或質量濃度表示，但目前並無規範是以數目或質量濃度為宜。在報告中如能整理或進行不同條件的研發，確定數目或質量濃度的適用條件，對國內空氣奈米微粒採樣監測技術的研發與執行能量會有幫助。	3. 謝謝委員的建議，本團隊會建議環保署將此議題列入明年的奈米科技知識缺口。
4. 奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命研究多數集中於水體環境中的穩定性與粒徑變化，有關轉化及宿命的研究較少，由知識缺口及研發能量來考量，轉化研究應該是值得研究及重視的議題。	4. 謝謝委員的寶貴意見，我們非常認同。我們也注意到現階段國際間的研究主要是以奈米物質在水環境中的的傳輸(transport)為主，因此強調的是奈米物質的團聚與沉降作用；然而，對於奈米物質在傳輸過程或結束後的轉化程序(transformation)則少有相關論文之發表。此一結果當然限制了對奈米物質宿命與衍生而出的環境風險的了解，不過也實際反映出對奈米物質在水環境中轉化研究的高困難度。就知識缺口及研發能量的角度來考量，轉化程序應該是值得研究及重視的議題。建議相關之研究可由易而難的進行，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/化學性交互作用等等。

附錄六 台灣奈米技術實驗室奈米物體暴露控制手冊—執行表格

附表 一　奈米技術實驗室安全衛生管理策略自我評估表

實驗室名稱	_____(單位) _____(研究室、實驗室)
作業內容的描述	→ → → → → → → →

評估是否為奈米物體作業？分類等級
→□ 1 (非奈米物體作業，定期評估)
→□ 2 (溼式奈米物體作業，請填附表二)
→□ 3 (乾式奈米物體作業，請填附表三)



奈米物體危害性	□ 已有疑似的危害報告，採保守謹慎措施。 □ 仍無任何危害報告，視為不確定性，採保守措施。
評估內容確定性	□ 確定→於更改作業時再評估。 □ 不確定性→現有儀器可評估，但仍不確定，有更新儀器時再評估。 □ 不確定性→無法評估，有更新技術時再評估。
參與作業規劃及危害評估的人員	單位：_____姓名：_____日期：_____ 單位：_____姓名：_____日期：_____

。

附表二　奈米物體作業基本措施建議表(溼式奈米物體作業)

一、奈米物體作業人員管理。

姓名	職務	接觸奈米物體名稱數量	接觸奈米物體狀況	接觸時間頻率與長度	告知風險	健康檢查
		名稱：_____ 數量：_____ (公斤(奈米物體)/每月)	□奈米物體溶液 □廢液	頻率：____次/週 長度：____小時/次	□有 □無	□有 □無
			□奈米物體溶液 □廢液	頻率：____次/週 長度：____小時/次	□有 □無	□有 □無

二、空氣中奈米物體暴露評估→

□溼式奈米物體作業，經驗判斷無逸散情形。

□儀器測定無逸散情形，儀器型號_____，背景濃度_____(#/ cc)，操作時濃度_____(#/ cc)。

三、奈米物體暴露控制。

人員及奈米物體	採取措施
	□個人防護具→□手套(類型_____) □防塵口罩(型號_____)，□其他_____
	□個人防護具→□手套(類型_____) □防塵口罩(型號_____)，□其他_____

四、火災及爆炸預防→□溼式奈米物體作業，不會有火災及爆炸。

五、奈米物體及奈米廢棄物的管理(標示)→

□採用不滲漏之外包裝，且有標示內部奈米物體情形。

□採用不滲漏之外包裝，但無標示內部奈米物體情形。

□外包裝可能滲漏，正尋求處理方式。

六、奈米物體議外釋出管理 →

□已準備個人防護具、擦拭紙、不滲漏包裝，將採溼式處理溢出奈米物體。

□已準備個人防護具及附 HEPA 之吸塵器，將採吸塵方式處理。

□正研究意外釋出奈米物體管理方式。

評估期間 評估人員及作業人員	評估適用期間：自___年___月___日至___年___月___日 單位：_____姓名：_____日期：_____ 單位：_____姓名：_____日期：_____

附表三　奈米物體作業基本措施建議表(乾式奈米物體作業)

一、奈米物體作業人員管理。

姓名	職務	接觸奈米物體名稱數量	接觸奈米物體狀況	接觸時間頻率與長度	告知風險	健康檢查
		名稱：_____ 數量：_____ (公斤(奈米物體)/每月)	□乾式奈米物體 □奈米物體溶液 □乾式廢棄物	頻率：____次/週 長度：____小時/次	□有 □無	□有 □無
		名稱：_____ 數量：_____ (公斤(奈米物體)/每月)	□乾式奈米物體 □奈米物體溶液 □乾式廢棄物	頻率：____次/週 長度：____小時/次	□有 □無	□有 □無
		名稱：_____ 數量：_____ (公斤(奈米物體)/每月)	□乾式奈米物體 □奈米物體溶液 □乾式廢棄物	頻率：____次/週 長度：____小時/次	□有 □無	□有 □無

更多之奈米物體作業人員管理措施_____

_____

二、空氣中奈米物體暴露評估。

測定地點 (含控制措施)	測定情形	判斷逸散情形
	□經驗判斷 □測定儀器型號_____，背景濃度_____(#/ cc)，操作時濃度_____(#/ cc)	□無逸散 □逸散 □未確定_____
	□經驗判斷 □測定儀器型號_____，背景濃度_____(#/ cc)，操作時濃度_____(#/ cc)	□無逸散 □逸散 □未確定_____
	□經驗判斷 □測定儀器型號_____，背景濃度_____(#/ cc)，操作時濃度_____(#/ cc)	□無逸散 □逸散 □未確定_____

更多之空氣中奈米物體暴露評估措施_____

_____

_____

_____

_____

_____

三、奈米物體暴露控制。

作業點	採取措施
	□局部排氣，→控制後測定無逸散。仍要求防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後測定無逸散。不需防塵口罩。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後未測定。經驗判斷無逸散。 □未採用通風措施(原因_____)，只要求防塵口罩_____(型號)。
	□局部排氣，→控制後測定無逸散。仍要求防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後測定無逸散。不需防塵口罩。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後未測定。經驗判斷無逸散。 □未採用通風措施(原因_____)，只要求防塵口罩_____(型號)。
	□局部排氣，→控制後測定無逸散。仍要求防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後測定無逸散。不需防塵口罩。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後未測定。經驗判斷無逸散。 □未採用通風措施(原因_____)，只要求防塵口罩_____(型號)。
	□局部排氣，→控制後測定無逸散。仍要求防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後測定無逸散。不需防塵口罩。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後逸散已改善，搭配防塵口罩_____(型號)。 □局部排氣，→控制後未測定。經驗判斷無逸散。 □未採用通風措施(原因_____)，只要求防塵口罩_____(型號)。

更多之奈米物體暴露控制措施_____

四、火災及爆炸預防。

作業點	採取措施
	□奈米粉體量非常少，經驗判斷不會有火災及爆炸問題。 □奈米粉體環境溼度很高，經驗判斷不會有火災及爆炸問題。 □已採取去除靜電措施。 □已採取增加濕度措施。
	□奈米粉體量非常少，經驗判斷不會有火災及爆炸問題。 □奈米粉體環境溼度很高，經驗判斷不會有火災及爆炸問題。 □已採取去除靜電措施。 □已採取增加濕度措施。
	□奈米粉體量非常少，經驗判斷不會有火災及爆炸問題。 □奈米粉體環境溼度很高，經驗判斷不會有火災及爆炸問題。 □已採取去除靜電措施。 □已採取增加濕度措施。

更多之奈米物體火災及爆炸預防措施_____

_____

五、奈米物體及奈米廢棄物的管理(標示) →

□採用不滲漏之外包裝，且有標示內部奈米物體情形。

□採用不滲漏之外包裝，但無標示內部奈米物體情形。

□外包裝可能滲漏，正尋求處理方式。

更多之奈米物體及奈米廢棄物的管理措施_____

_____

六、奈米物體議外釋出管理 →

□已準備個人防護具、擦拭紙、不滲漏包裝，將採溼式處理溢出奈米物體。

□已準備個人防護具及附 HEPA 之吸塵器，將採吸塵方式處理。

□正研究意外釋出奈米物體管理方式。

評估期間	評估適用期間：自___年___月___日至___年___月___日
評估人員及作業人員	單位：_____姓名：_____日期：_____ 單位：_____姓名：_____日期：_____

附錄七 國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫

環保署已建置六年之奈米科技 EHS 資料庫(2006-2011)，重點涵蓋奈米科技於環境應用面及衝擊面等相關資訊，過去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。本年度環境奈米科技知識平台 (Taiwan Nanotechnology EHS Database)規劃資料庫網站的建置朝向以下四大目標：

(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。

一、國內外奈米科技 EHS 的知識源

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)，本年度新增 5 筆新的知識源。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 Nanomaterisls, 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。

表 1 奈米科技 EHS 議題相關之知識源(廖，民國 98 年)。

分類	知識源名稱	特色	議題屬性	潛在受惠者
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) (*http://www.oecd.org/home/*)	• 具跨國性奈米科技工作小組 • 發展長期具延續性之奈米科技 EHS 議題之研究	EHS	官
	EU NanoSafety Cluster* (*http://www.nanosafetycluster.eu/*)	• 具跨國性奈米科技工作小組	EHS	官、產
	FP7-Framing Nano (歐盟第七期架構) (*http://www.framingnano.eu/index.php*)	• 統整全歐盟區奈米科技政策之機構 • 發展長期具延續性之奈米科技 EHS 議題之研究	EHS	官
	IRGC-International Risk Governance Council (國際風險控管委員會) (*http://www.irgc.org/*)	• 國際奈米科技應用風險控管政策	EHS	官、產
政府組織	BfR-Bundesinstitut für Risikobewertung (聯邦風險評估研究所)* (*http://www.bfr.bund.de/en/home.html*)	• 德國負責奈米安全的三大機構之一	S	官
	US EPA-United States Environmental Protection Agency (美國環保署) (*http://www.epa.gov/*)	• 提供美國具體奈米科技 EHS 議題相關之政策及研究成果 • 白皮書極具參考價值	E	官
	NNI-The National Nanotechnology Initiative (美國奈米科技辦公室) (*http://www.nano.gov/*)	• 統整美國所有有關奈米科技的相關研究及政策	EHS	官
	SafeNano (*http://www.safenano.org/*)	• 英國收錄資料最豐富的奈米科技 EHS 議題網站	EHS	官
	國家型奈米科技計畫辦公室 (*http://www.twnpnt.org/*)	• 我國奈米計畫主管機關	EHS	官
	Nanotechjapan (*https://nanonet.nims.go.jp/*)	• 日本奈米科技 EHS 相關議題最大網站 • 線上雜誌	EHS	官、學
	NIOSH-The National Institute for Occupational Safety and Health (美國國家職業衛生安全研究所) (*http://www.cdc.gov/niosh/*)	• 提供詳細的與奈米科技有關的美國職業安全政策及報告	SH	官、產

分類	知識源名稱	特色	議題屬性	潛在受惠者
	NIEHS-National Institute of Environmental Health Sciences (美國國家環境健康科學研究所) (*http://www.niehs.nih.gov/*)	• 美國環境健康安全報導	H	官
	NIA-Nanotechnology Industries Association (奈米技術產業協會)* (*http://www.nanotechia.org/*)	• 負責工業的奈米技術的供應鏈。	EHS	官、產
學術研究單位	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) (*http://www.cns.ucsb.edu/*)	• 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
	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) (*http://www.cein.ucla.edu/*)	• 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) (*http://ceint.duke.edu/*)	• 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 (*http://icon.rice.edu/*)	• 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) (*http://www.nsec.wisc.edu/NS--Home.php*)	• 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) (*http://www.london-nano.com/*)	• 英國新成立的奈米科技研究中心	EHS	產、學
	工研院奈米中心 (*http://www.itri.org.tw/chi/index.asp*)	• 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 (*http://gc.chem.sinica.edu.tw/*)	• 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

分類	知識源名稱	特色	議題屬性	潛在受惠者
民間機構	PEN (*http://www.wilsoncenter.org/*)	• 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
	Foresight Institute (*http://www.foresight.org/*)	• 提供奈米科技 EHS 議題的藍圖	EHS	官、學
	NanoWerk (*http://www.nanowerk.com/*)	• 「Spotlight」專區提供最新最即時的奈米科技相關報導	EHS	學
	Nanotechnology Now (*http://www.nanotech-now.com/*)	• 奈米科技新聞報導	EHS	學
	Nanotechweb.org/IOP (*http://nanotechweb.org/*)	• 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 (*http://www.nanolawreport.com/*)	• 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* (*http://www.nanoregnews.com/*)	• 奈米科技新聞報導	EHS	產、學
	Nanotechnology Law Blog* (*http://nanotech.lawbc.com/*)	• 奈米科技新聞報導	EHS	產、學

*交大環工所團隊 2011/11 新增

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)，為本計劃之重要參考知識源，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。本年度結合國內環保署、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。

二、本國的台灣奈米技術的環境奈米科技知識平台 (Taiwan Nanotechnology EHS Database)

本研究團隊參考上述國外網站及配合本國奈米科技 EHS 相關資源，於去年度建置完成環境奈米科技知識平台(Taiwan Nanotechnology EHS Database)，如圖 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。本計畫已完成發行電子報 4 則，電子報之創刊號已於 100 年 7 月 8 日正式發行，第 4 期的電子報預計於 11 月 29 日發行。本計畫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 2)，圖 3 為電子報第一期發行內容，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 4)。目前環境奈米科技知識平台的會員人數已增加為 415 人，含專家學者 103 人，且瀏覽人數已大幅增加至 9361 次 (統計日期：2011 年 12 月 29 日)。

環境奈米科技知識平台網站首頁架構畫面如圖 1 所示。

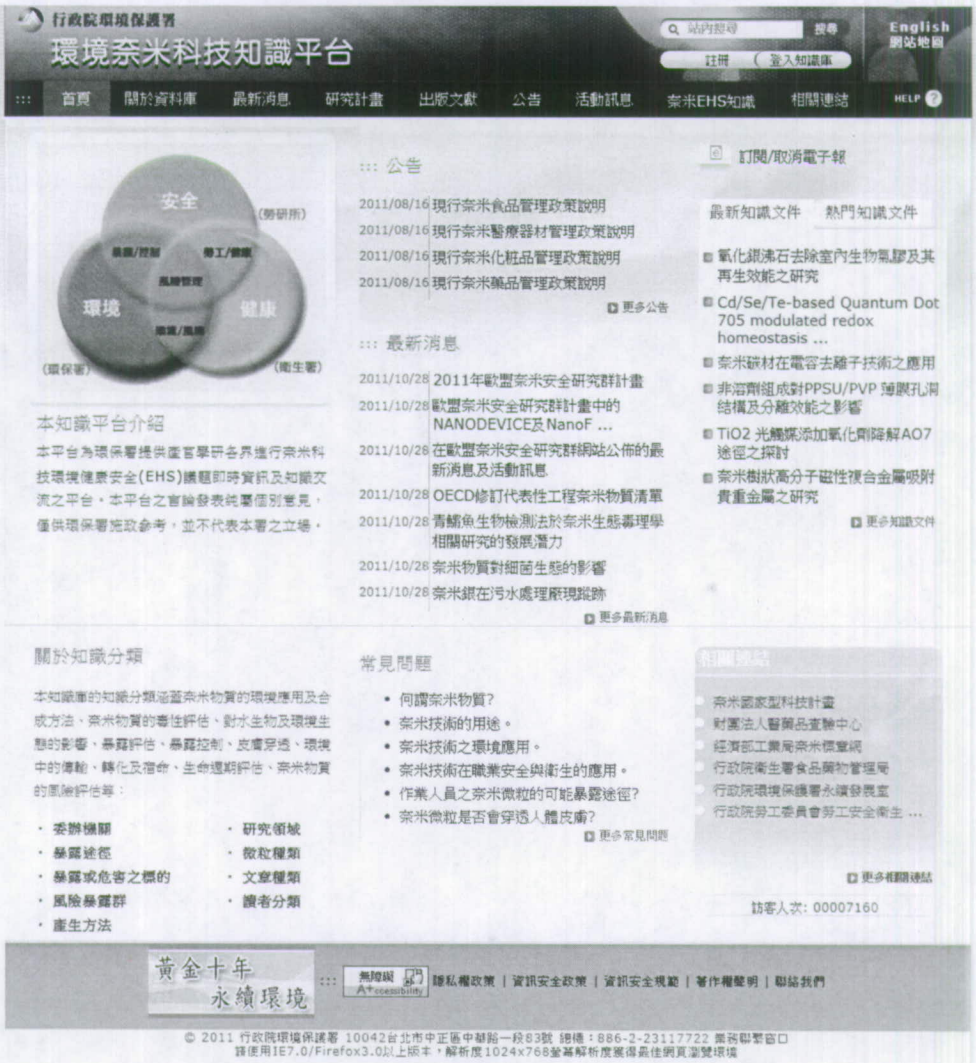


圖 1 環境奈米知識平台首頁

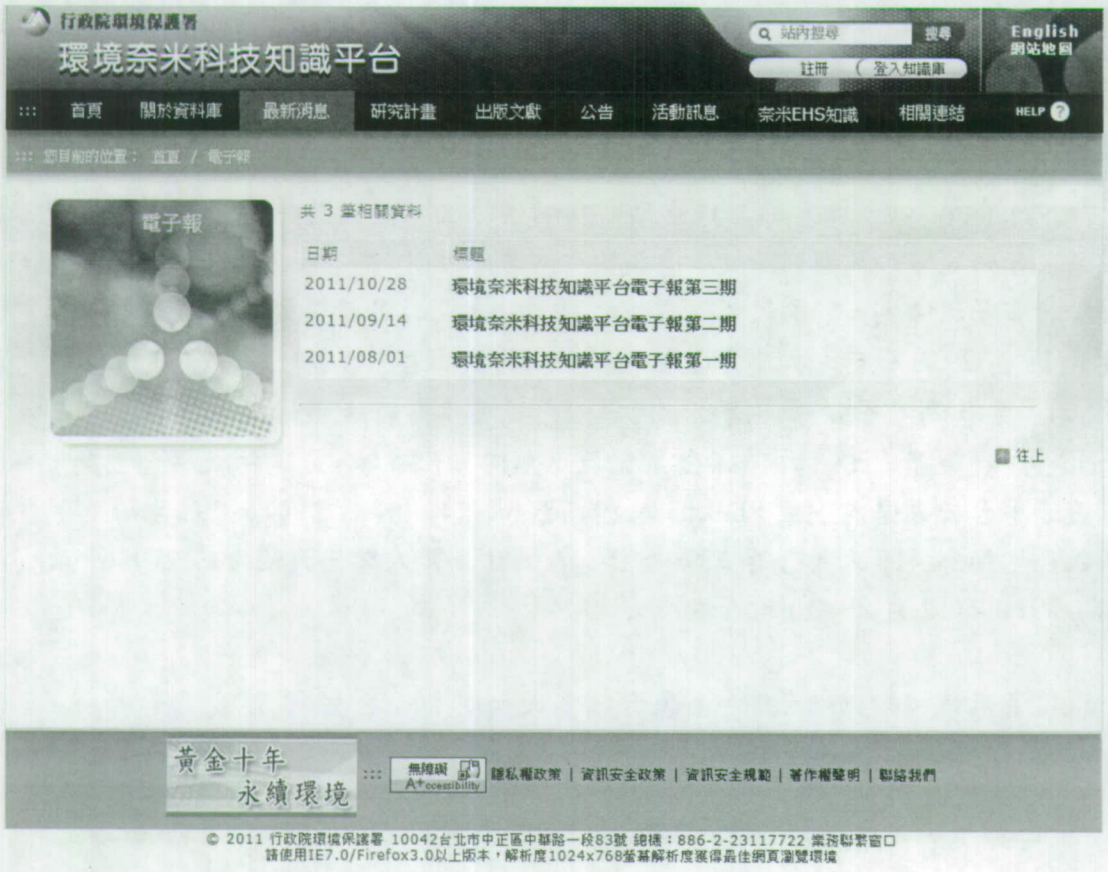

行政院環境保護署
環境奈米科技知識平台
站內搜尋
搜尋
English
網站地圖
註冊
登入知識庫
首頁
關於資料庫
最新消息
研究計畫
出版文獻
公告
活動訊息
奈米EHS知識
相關連結
HELP
您目前的位置： 首頁 / 電子報
電子報
共 3 筆相關資料
日期
標題
2011/10/28
環境奈米科技知識平台電子報第三期
2011/09/14
環境奈米科技知識平台電子報第二期
2011/08/01
環境奈米科技知識平台電子報第一期
往上
黃金十年
永續環境
無障礙
隱私權政策 | 資訊安全政策 | 資訊安全規範 | 著作權聲明 | 聯絡我們
© 2011 行政院環境保護署 10042台北市中正區中華路一段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螢幕解析度瀏覽最佳網頁瀏覽環境

圖 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

第一期 | 出報日：2011/07/08

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



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)，並定期發行電子報。

本期電子報為創刊號，共有奈米科技相關的法規與政策、ISO / OECD的EHS議題、奈米物質的毒性、監測及檢測方法、環境生態的影響、奈米科技的環境應用，及奈米微粒的採樣及量測分析技術等七項內容，在本期的電子報作扼要的介紹，將持續和本園讀者分享。



奈米科技的法規與政策

- 美國環保署發布新多壁奈米碳管的顯著新使用規則
- 美國職工安全衛生研究所於2011年4月發表二氧化鈦CIB

ISO/OECD奈米科技EHS議題

- 經濟合作發展組織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

奈米物質的毒性

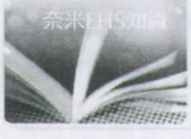
- 奈米經120年的歷史：給決策者的意涵
- 工程奈米微粒的現階段毒性知識回顧

奈米科技的環境應用

- 應用於微量污染物偵測及環境整治之奈米材料

奈米微粒的採樣及量測分析技術

- 利用一個連接二氧膜模版微孔計數器的電移動度光譜儀量測粒徑範圍小至1奈米的微粒粒徑分佈
- 交通繁集路口旁之超細微粒濃度的瞬時變化特性
- 義大利米蘭的多連續微粒粒徑分佈之日變化圖



科普知識

- 何謂奈米物質?
- 奈米技術的用途



第三屆國際奈米技術與職業及環境衛生研討會

- 舉行時間：2011/08/09
- 舉會地點：Westin Boston Waterfront Hotel, Boston, MA, USA
- 主辦單位：University of Massachusetts Lowell

2011台灣奈米科技展

- 舉行時間：2011/10/05
- 舉會地點：台北世貿一館B區
- 主辦單位：奈米國家型科技計畫辦公室

2011年台灣氣膠學會年會暨第十八屆國際氣膠科技研討會

- 舉行時間：2011/10/12
- 舉會地點：國立成功大學
- 主辦單位：國立成功大學環境工程學系

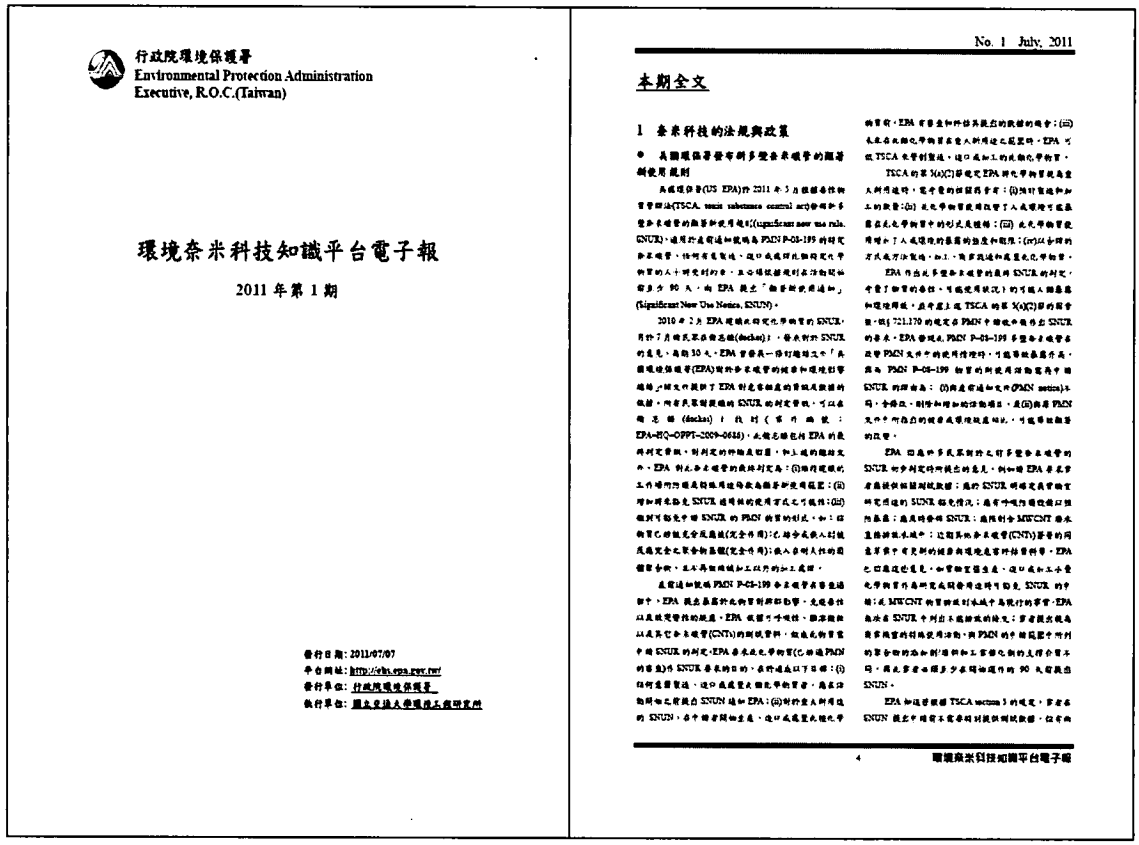
下期內容預告

下一期電子報將會有奈米EHS議題的學者專家專訪報導，專訪台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所所長一劉興仁教授，劉教授係美國哈佛大學公共衛生學院暴露生物博士，多年來致力於奈米科技環境職業醫學相關領域及奈米科技風險認知的研究。

首頁 | 免費/取消訂閱 | 加入會員 | 聯絡我們

Copyright © 2011 行政院環境保護署. All rights reserved.

圖 3 電子報創刊號圖樣



行政院環境保護署
Environmental Protection Administration
Executive, R.O.C.(Taiwan)

環境奈米科技知識平台電子報

2011 年第 1 期

發行日期: 2011/07/07
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: 國立中興大學環境工程研究所

No. 1 July, 2011

本期全文

1 奈米科技的法規與政策

● 美國環保署發布新多壁奈米碳管的重要新使用規則

美國環保署(US EPA)於 2011 年 5 月根據毒性物質管理法(TSCA, toxic substances control act)發佈新多壁奈米碳管的新重要新使用規則(significant new use rule, SNUR)，適用於在前述組織編為 PMN P-08-199 的研究和商業碳管，任何有意製造、進口或處理化學物質作為物質的人士。研究例外的人，且必須依據規則在活動開始前至少 90 天，向 EPA 提出「新重要新使用通知」(Significant New Use Notice, SNUN)。

2010 年 2 月 EPA 環境化學研究學物質的 SNUR，月於 7 月前民眾意見期(docket)，發表新於 SNUR 的意見，為期 30 天。EPA 曾發表一份討論報告中「美國環境保護署(EPA)對於奈米碳管的減害和環境影響趨勢」研究的說明了 EPA 對產業組織的資訊及數據的依據，兩者民眾對環境的 SNUR 的制定管理，可以在網意期 (docket) 找到 (案件編號：EPA-HQ-OPPT-2009-0643)，此報告總包括 EPA 的最終制定管制，制制定的物質包括：加工過的碳納文件，EPA 對此奈米碳管的最終制定為：(1)物質環境的工作場所均須在開始製造或為商業目的使用前報告；(2)增加研究和免 SNUR 通知前的使用方式之可能性；(3)個別可能免予 SNUR 的 PMN 物質的形式，如：(a)物質已部份氧化分成為組(完全作用)；(b)結合成為人封裝成為完全化學物為組(完全作用)；(c)人自明人性的固體形狀，且不再經過加工以外的加工處理。

在前述組織 PMN P-08-199 奈米碳管有意通知中，EPA 提出暴露於此物質的影響。先前發佈以及被管理的報告，EPA 根據引申吸收、腸道物質以及其它奈米碳管(CNTs)的測試資料，做成此物質免除 SNUR 的制定。EPA 要求此化學物質(已知通 PMN 的要求)於 SNUR 要求的目的，在於通知以下目標：(1)任何重要製造、進口或處理此物質的資者，應在任物開始之前提出 SNUN 通知 EPA；(2)對於重人的用途的 SNUN，在中間者開始生產、進口或處理此化學物質前，EPA 有資生和評估其提出的風險的機會；(3)未來在此化學物質重要人的用途之限制時，EPA 可依 TSCA 化學制製造、進口或加工的此物化學物質。

TSCA 的第 5(a)(2)條規定 EPA 對化學物質規為重大新用途時，需考慮的相關因素有：(1)預計製造和加工的數量；(2)此化學物質釋放到整個人或環境可能暴露在此化學物質中的形式及途徑；(3)此化學物質使用或將會下人或環境可能暴露的數量和期間；(4)以合理的方式處理、加工、使用或處和處置此化學物質。

EPA 作出此多壁奈米碳管的重新 SNUR 的制定，考慮了物質的毒性，可能使用狀況，可能個人暴露基和環境釋放，與考慮上述 TSCA 的第 5(a)(2)節的因素後，將 721.1370 的規定在 PMN 中物質中做修正 SNUR 的要求。EPA 發現此 PMN P-08-199 多壁奈米碳管在前 PMN 文件中的使用情形，可能導致暴露作為，與為 PMN P-08-199 物質的新使用活動需符合 SNUR 的理由為：(1)與產前通知文件(PMN notice)不同，會釋放、制造和增加的活動項目，及(2)與前 PMN 文件中所指出的物質環境釋放量相比，可能導致物質的改變。

EPA 因為許多民眾對於之前多壁奈米碳管的 SNUR 的多利定特別關注的意見，例如前 EPA 要求要有最新的相關測試數據；最的 SNUR 明確定義管物質研究得到的 SUNR 報告情況；應有中環內環境釋出預的基準；應該特參與 SNUR；應該制含 MWCNT 排水直接排放水域中；這類其他奈米碳管(CNTs)排管的同意等等有更新的相關物質環境釋放資料等，EPA 已回應這些意見，如管物質暴露生產、進口或加工分管化學物質作為研究或開發用途時可豁免 SNUR 的考慮；或 MWCNT 物質的研究對水域中為現行的管管。EPA 亦在 SNUR 中列出不應排放的論文；要者提出報為商業機密的材料使用活動，與 PMN 的申請同屬中所列的管各物的為如附增加和工管理之新合管不同，因此要者必須多少在相關項作的 90 天前提出 SNUN。

EPA 知道根據 TSCA section 5 的規定，要者在 SNUN 提出中時需不需要新到提供測試數據，但有些

4 環境奈米科技知識平台電子報

圖 4 電子報創刊號之全文圖樣

環境奈米科技知識平台以國內的研究成果為主題，含研究報告、期刊論文、會議論文、專利及技轉，資料庫的主要分類規劃如下：(1)委辦機關；(2)研究領域；(3)暴露途徑；(4)微粒種類；(5)暴露或危害之標的；(6)文章種類；(7)風險暴露群；(8)讀者分類；(9)產生方法 (如圖 5 所示)。

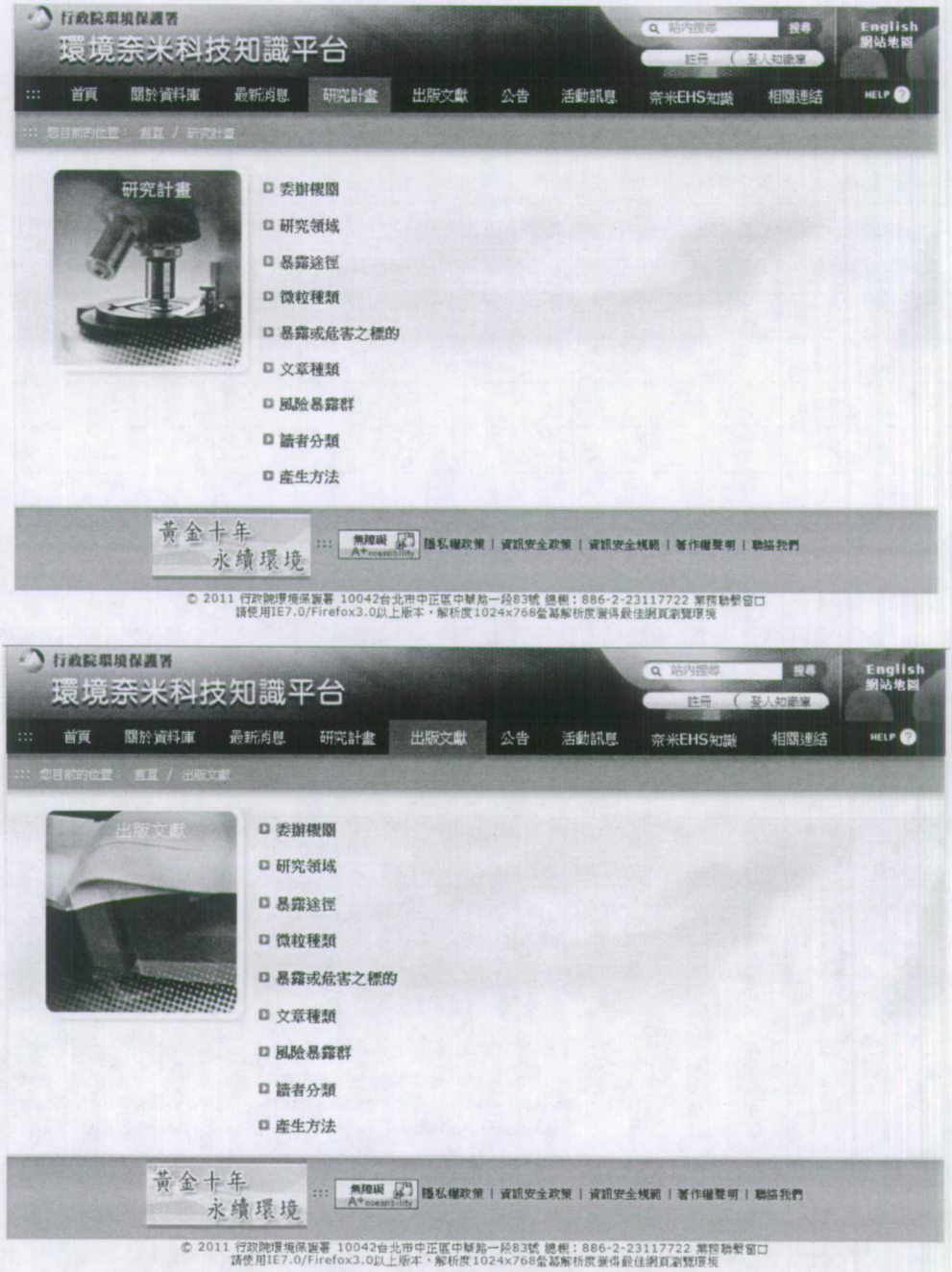


圖 5 研究成果的資料庫分類

本團隊協助環保署進行 100 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已上傳至「環境奈米科技知識平台」，以充實網站的內容及增加可讀性。目前已整理並完成上傳的研究報告及出版文獻中英文篇數已大幅增加，統計如以下表 1 所示：

表 1 已上傳知識平台的研究報告及出版文獻篇數統計。

委辦機關	中文版網站 研究報告全文	英文版網站 研究報告摘要	中文版網站 出版文獻全文	英文版網站 SCI 論文連結
環保署	42	42	183	6
勞工安全衛生研究所	36	36	7	12
衛生署	0	0	10	10
國科會	24	22	78	61
奈米國家型計劃辦公室	0	0	0	0
工研院	0	0	8	0
其他委辦機關	0	0	1	2
總計	102	100	287	91

研究報告及出版文獻於網站上之呈現，可見圖 6 至圖 7 所示如下：

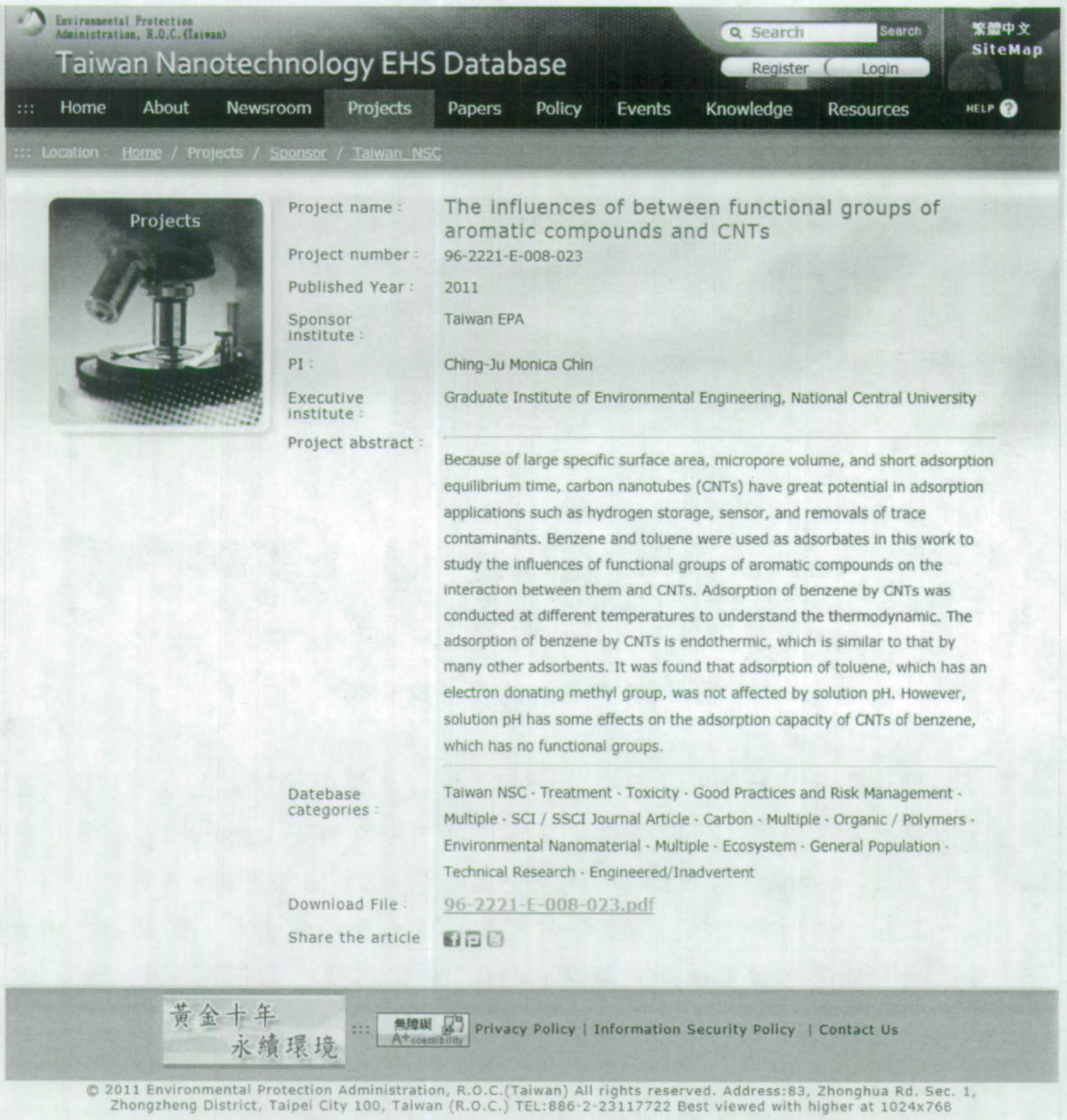


圖 6 英文版網站提供研究報告摘要及部分文章之全文下載

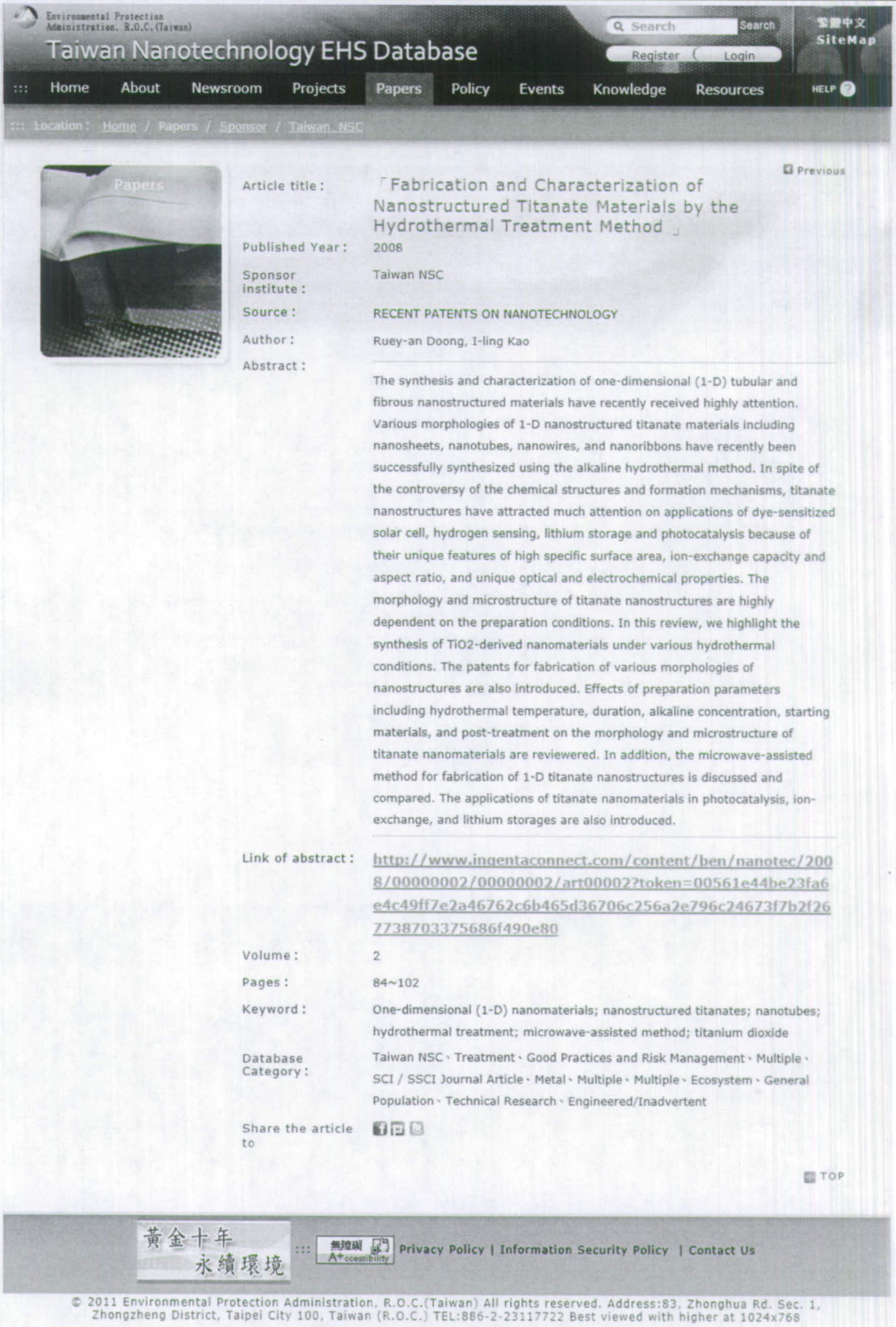


圖 7 英文版網站提供 SCI 論文連結

本團隊並以知識庫為平台，舉辦論壇、社群討論、實務輔導等活動，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。有關國際及國內研討會、論壇等活動訊息，可透過平台的活動訊息專區發佈，目前已有 12 筆訊息發佈(如圖 8)。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 9)。



圖 8 活動訊息專區

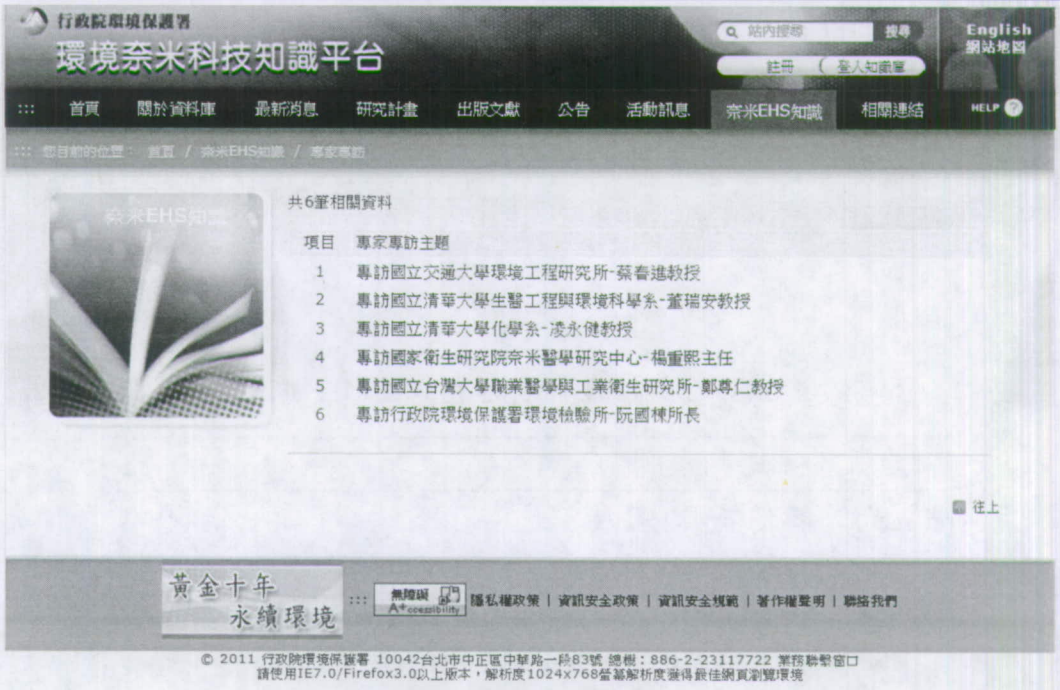


圖 9 專家專訪專區

三、環境奈米科技知識平台網站之預期效益

本資料庫網站的建置對於推動負責任的奈米科技發展將有下列幾項效益：

(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。

參考文獻

BfR 網站，http://www.bfr.bund.de/

Centers for Disease Control and Prevention 網站，http://www.cdc.gov/

NIOSH，CDC-The National Institute for Occupational Safety and Health，http://www.cdc.gov/niosh/

EU Nano Safety Cluster 網站，http://www.nanosafetycluster.eu/

ICON 網站，International Council on Nanotechnology，http://icon.rice.edu/

NanoReg News 網站，http://www.nanolawreport.com/

Nanotechnology Law Blog 網站，http://nanotech.lawbc.com/

NIA 網站，http://www.nanotechia.org/

NIOSH 網站，NIOSH Safety and Health Topic，http://www.cdc.gov/niosh/

PEN 網站，The Project on Environmental Nanotechnologies，http://www.nanotechproject.org/

US EPA 網站，National Center for Environmental Research: Nanotechnology，http://www.epa.gov/ncer/nano/

行政院環境保護署，環境奈米科技知識平台，http://ehs.epa.gov.tw/

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。

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。

附錄

表 1 環境奈米知識平台 93 位專家型會員名單

專家	任職單位
張宣武	環保署永續發展室
阮國棟	環保署環境檢驗所
劉紹興	國家衛生研究院-環境衛生與職業醫學組
陳春萬	勞工安全衛生研究所
蔡春進	交通大學環境工程研究所
白曛綾	交通大學環境工程研究所
黃志彬	交通大學環境工程研究所
施養信	台灣大學農業化學系
鄭尊仁	台灣大學職業醫學與工業衛生研究所
陳志傑	台灣大學職業醫學與工業衛生研究所
闕蓓德	台灣大學環境工程學研究所
張書奇	中興大學環境工程學系
闕斌如	中興大學 生物醫學研究所
王尚禮	中興大學土壤環境科學系
林耀東	中興大學土壤環境科學系
謝永旭	中興大學環境工程學系
董瑞安	清華大學生醫工程與環境科學系
吳劍侯	清華大學生醫工程與環境科學系
黃鈺軫	清華大學生醫工程與環境科學系
凌永健	清華大學化學系
連興隆	高雄大學土木與環境工程學系
林啟琪	高雄大學土木與環境工程學系
袁菁	高雄大學土木與環境工程學系
賴文亮	大仁科技大學環境資源管理系
吳建一	大葉大學生物產業科技學系
林啟文	大葉大學環境工程學系
陳姿名	工研院

李文亮	中山醫學大學職業安全衛生學系
秦靜如	中央大學環境工程研究所
周子傑	中國醫藥大學環境醫學研究所
楊禮豪	中國醫藥大學職業安全與衛生學系
王建文	中華醫事科技大學環境與安全衛生工程系
林錕松	元智大學化學工程與材料科學學系
江右君	元智大學機械工程學系
席行正	台北科技大學環境工程與管理研究所
陳叡瑜	台北醫學大學公共衛生學系
方國權	弘光科技大學環境工程系
王建明	弘光科技大學環境工程系
吳玉琛	弘光科技大學環境工程系
胡慶祥	弘光科技大學環境工程系
范煥榮	弘光科技大學環境工程系
陳志成	弘光科技大學環境工程系
羅金翔	弘光科技大學環境工程系
陳炳宏	成功大學化工系
王鴻博	成功大學環境工程學系
邱應志	宜蘭大學環境工程學系
張章堂	宜蘭大學環境工程學系
謝哲隆	宜蘭大學環境工程學系
官文惠	明志科技大學環境與安全衛生工程系
程裕祥	明志科技大學環境與安全衛生工程系
林奇剛	東南科技大學環境與安全衛生工程系
鄧宗禹	東海大學環境科學與工程系
魏玉麟	東海大學環境科學與工程系
張瓊芬	東海大學環境科學與工程學系
黃輝源	虎尾科技大學
華沐怡	長庚大學化材系
陳冠中	屏東科技大學環境工程與科學系
陳瑞仁	屏東科技大學環境工程與科學系
黃國林	屏東科技大學環境工程與科學系
廖秋榮	屏東科技大學環境工程與科學系
蔡易縉	致遠管理學院環境資源工程學系
蔡振章	高雄大學應用化學系
林銳敏	高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系
陳錫添	高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

戴華山	高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系
蔡政賢	高雄應用科技大學化學工程與材料工程系
曹俊文	崑山科技大學環境工程系
黃昭銘	崑山科技大學環境工程系
李奇旺	淡江大學水資源及環境工程學系
王文裕	朝陽科技大學環境工程與管理系
林宏嶽	朝陽科技大學環境工程與管理系
章日行	朝陽科技大學環境工程與管理系
楊錫賢	朝陽科技大學環境工程與管理系
劉敏信	朝陽科技大學環境工程與管理系
袁又罡	雲林科技大學環境與安全衛生工程系
張艮輝	雲林科技大學環境與安全衛生工程系
郭昭吟	雲林科技大學環境與安全衛生工程系
李中光	萬能科技大學環境工程系
張家源	嘉南藥理科技大學環境工程與科學系
蔡瀛逸	嘉南藥理科技大學環境工程與科學系
盧明俊	嘉南藥理科技大學環境資源管理系
余瑞芳	聯合大學環境與安全衛生工程學系
張坤森	聯合大學環境與安全衛生工程學系
張煥宗	臺灣大學化學系
葉樹開	臺北科技大學化學工程與生物科技學系
許耀明	國立政治大學科技法律所
鄧金培	淡江大學化學系
廖宜賢	中央研究院化學研究所

表 2 台灣的 91 篇奈米 EHS SCI 論文(範例)

2011/11/3	Size Distributions of Nano/micron Dicarboxylic Acids and Inorganic Ions in Suburban PM Episode and Non-episodic Aerosol (Y.I. Tsai)
2011/6/28	Fabrication and Characterization of Nanostructured Titanate Materials by the Hydrothermal Treatment Method (Ruey-an Doong)
2011/6/29	Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions (Chungsying Lu)
2011/7/28	Cd/Se/Te-based quantum dot 705 modulated redox homeostasis with hepatotoxicity in mice. (Chung-Shi Yang)
2011/7/5	Exposure assessment of nano-sized and respirable particles at different workplaces (Chuen-Jinn Tsai)
2011/7/5	The Influence of Relative Humidity on Nanoparticle Concentration and Particle Mass Distribution Measurements by the MOUDI (Chuen-Jinn Tsai)
2011/6/29	Sorption kinetics, thermodynamics and competition of Ni2+ from aqueous solutions onto surface oxidized carbon nanotubes (Chungsying Lu)

2011/6/29	Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles (Hung Y. Kang)
2011/6/29	Total scatter-to-backscatter ratio of aerosol derived from aerosol size distribution measurement (Wei-Nan Chen)
2011/6/29	NH_4^+, NO_3^-, and SO_4^{2-} in roadside and rural size-resolved particles and transformation of NO_2/SO_2 to nanoparticle-bound NO_3^-/SO_4^{2-}(Shui-Jen Chen)
2011/6/29	Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters (Chao-Yin Kao)

附錄八 「國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫」研商會議審查意見回覆

會議名稱：「國際及台灣的奈米科技 EHS 資料庫」研商會議

會議記錄

一、時間：100 年 11 月 14 日（星期一）下午 1 時 30 分

二、地點：本署 4 樓第 7 會議室

三、主席：劉執秘宗勇　　記錄：蘇鈺珊

四、出（列）席單位及人員：如簽到單

五、執行單位簡報：交通大學環境工程研究所（略）

六、主席致詞：(略)

七、委員意見：詳委員意見表

八、散會：下午 2 時 50 分

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
環境檢驗所 阮國棟 所長 1. 規劃建置的六大目標: (1) 每一項目標是否為獨立的，例如(二)與(三)兩項似可合併。 (2) 每一目標是否有獨立對應的工作內容及成果?在撰寫期末報告時最好有良好的對應。 (3) 「本年度新增並分類完成 5 筆新的知識源」，這件工作成果嘗試歸到 6 大目標時，不知應歸到哪一項較妥適? 2. 促進奈米科技在醫藥領域之檢測的學者專家轉移到環境領域之檢測及處理技術應用，成為我們的 EHS 學者專家，可能是我們未來的努力方向，除育成計畫增加計劃數目可以加速促成外，最近一期中國化學會的刊物"Chemistry"專題「新一代生物感測器」的八篇作者，雖然都是以醫藥應用起家，但技術都可應用在環境領域，也可依其意願納入。	1. (1) 感謝委員意見，本團隊已於期末報告中合併(二)與(三)及(四)與(六)，調整後之四大目標如 3.3 節所示。 (2)感謝委員意見，調整後之四大目標已可獨立提供其工作內容及成果。 (3)感謝委員意見，將「本年度新增並分類完成 5 筆新的知識源」歸納至調整後之四大目標，可將其歸於目標(三)。 2. 感謝委員意見，本團隊將以勞委會、衛生署之專家名單為基礎，擴大邀請不同領域之專家學者，依其個人意願納入。
財團法人中技社 鄒倫 主任 1. 計畫經多年努力，已具成效，尤其電子報的發行助益甚大，值得肯定。 2. 未來努力方向及下一階段目標建意下列幾點: (1)領域擴大，將 EHS 擴大連結至材料、醫學等其他(從學術擴大至應用); (2)讀者群擴大，電子報發送對象增加，電子報發送頻率可增加; (3)國際化，包括國內研究成果的彙總及傳遞。	1. 謝委員肯定。 2. 感謝委員意見，本團隊將以勞委會、衛生署之專家名單為基礎，擴大邀請不同領域之專家學者，依其個人意願納入。本計畫目前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，以宣傳本知識平台及吸引更多有興趣的人士加入會員及瀏覽知識平台網頁。電子報的發送頻率方面，因國際上之奈米相關之法規政策及 EHS 研究的進展很慢，因此本團隊建議發送頻率以四期為限。本團隊持續充實網站英文內容，並已上傳國內之研究成果，如連興隆(奈米物質在環

委員意見	意見回覆
	境中的傳輸、轉化及宿命、應用奈米零價鐵金屬去除畜牧廢水中硫化氫之探討)、闕斌如(奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗証方法)、陳佩貞(奈米物質對水生生物及環境生態的影響)...等國內專家學者之研究成果。
勞委會勞工安全衛生研究所 陳秋蓉 副所長	
1. 首先對於環保署建置的奈米科技環境健康安全(EHS)資料庫平台，內容豐富又能提供最新國際資訊給予高度肯定。	1. 感謝委員肯定。
2. 一般登錄為會員者，除定期收到電子報(現已有三期)外，可否增選分類項目，除最新消息或政策公告等等，而加入及時通知至電子信箱之功能?	2. 目前本計畫已提供網站會員此功能，針對其初始登錄感興趣的議題於網站發布時，會一併寄至會員的電子信箱。
3. 請問本 EHS 資料庫平台之資訊更新頻率為何?如 ICON 相關資訊之即時連線更新或是按周定期更新。	3. 本知識平台目前每天會更新最新消息，但經過濾將優先呈現中文的消息，且由於國際之 EHS 研究成果，及 EHS 的法規及政策資訊更新的速度很慢，因此本團隊平均每個月至少會更新 1~2 次，若期間獲取最新的資訊時，也會即時上傳。
4. 國內標準局等是否亦有相關奈米檢測技術等資訊，建議可納入知識來源之一。	4. 感謝委員意見，目前經濟部標準檢驗局提供奈米相關的檢測及收費標準等，將繼續收集整理並上網。
5. 建議本 EHS 資料庫平台之文章下載時須留意智財權之相關規定。	5. 感謝委員意見，目前本平台大多只提供連結使讀者可連至來源網站下載全文檔案，少數提供全文下載之檔案多為環保署之研究報告及出版文獻，餘勞研所、衛生署及國科會(含會議論文)的出版品，均需經作者同意後上傳。
6. 勞委會、勞研所每年 3、4 月會統一將前一年之研究計畫印製成冊，屆時可提供中英文摘要及連結至本所出版中心下載完整中文版研究報告。	6. 感謝委員之意見及協助，屆時將整理並上傳相關文獻報告至本網站，以充實內容。

委員意見	意見回覆
7. 資料庫瀏覽人數身分別分析?會員、非會員比例與區別?多鼓勵加入會員,與其他相關單位、企業之超連結。	7. 目前本網站尚於推廣期間，因此對於會員與非會員之權益並無差異，希望能透過電子報等主動宣傳方式廣招會員，以宣導本網站之宗旨。
8. 勞研所將持續協助增加專家資料，相關研究成果應用於其他的資料等。	8. 感謝委員之協助。
行政院衛生署科技發展組 郭士維 博士	
1. 國外法規統整部份優良。	1. 謝謝委員肯定。
2. 常見問題可與近期消息(最熱門標題)結合。	2. 「常見問題」的屬性為解答一般民眾之科普知識,「熱門知識文件」則主動篩選出最多人次瀏覽之知識文件(感興趣的文章)，因此本團隊建議應獨立。
3. 活動訊息稍少。	3. 本團隊未來將朝擴大資訊來源的方向，邀請其他單位協助資源共享，以廣納活動/研討會訊息。
4. 可與 TFDA、CDE 等單位詢問，其教育訓練之資訊，將有限資源做最大利用。	4. 感謝委員意見，本團隊未來將朝擴大資訊來源的方向，邀請其他單位協助資源共享，以廣納活動/研討會訊息。
5. 雖然不同部會署研究有些許不同，但可統整衛生署、勞委會及環保署計畫，看其相似題目，可否互相比較參考。	5. 本網站已上傳環保署的研究報告42篇及出版文獻 183 篇，國衛院較多英文 SCI 期刊的報告，且較少論及 EHS 議題。
6. 會員分類可能可以與電子報發送的標準做結合。	6. 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，以宣傳本知識平台及吸引更多有興趣的人士加入會員及瀏覽知識平台網頁。
逢甲大學 環境工程與科學學系喻家駿 教授	
1. 環境奈米科技知識平台提供奈米相關資訊，提供國人國內外最新的關於奈米對環境、健康、安全的資訊，建立該奈米知識平台誠屬不易，應予以維護，能永續營運該網站。	1. 謝謝委員肯定，本團隊致力於宣揚此網站之宗旨，以使本網站能永續經營。

委員意見	意見回覆
2. 該知識平台的網址可否加入 nano 或 nanotech，以符合該網站奈米的屬性。	2. 感謝委員提供之意見，將請環保署評估網址變更之影響及技術可行性。
3. 該知識平台"公告"對應英文"policy"，在英文部分尚未建置其內容。又公告的英文是否翻譯為"policy"。	3. 中文版網站設計時將法規與政策歸於公告下，希望能對台灣的法規與政策有較詳細的介紹，在英文版的網站設計僅規劃 Policy 一塊，但沒內容，將來會將之刪除。
4. 電子報應廣泛透過電子郵件發給產官學研等單位及個人，使相關領域的研究學者都能善於利用該奈米知識平台。	4. 本計畫目前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，以宣傳本知識平台及吸引更多有興趣的人士加入會員及瀏覽知識平台網頁。

附錄九 「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期中報告審查意見回覆

會議名稱：100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期中報告審查會議紀錄

會議記錄

一、 時間：中華民國 100 年 9 月 2 日(星期五)下午 2 時 0 分

二、 地點：本署 4 樓第 3 會議室

三、 主席：劉執行秘書宗勇　　紀錄：蘇技士鈺珊

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：本計畫期中報告審查通過，請參採委員所提意見修正，並納入後續工作及期末報告書中，另請執行單位檢據俾憑辦理第 2 期款撥款事宜。

九、 散會：下午 3 時 55 分

100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期中報告審查意見表

委員意見回覆對照表

委員意見	回覆意見(交通大學)
元智大學機械工程學系 陳清南教授	
1. 本案工作進度表累計進度在工作項目一、二、三項已達 90%以上，進度超前，在專家座談部分，專家學者的意見亦請說明。工作進度可改放在前面部分(p.276)	1. 感謝委員意見。針對專家座談會之學者意見及本團隊回覆情形，請參考期末報告附錄五。工作進度表在期末報告中免附。
2. 在摘要部份輸入中文計畫研究報告與國內發表 SCI 論文摘要 86 篇公開於平台上，是否請將其分門別類整理，供相關單位參考。	2. 目前環境奈米科技知識平台的資料庫分類已規劃如下：委辦機關、研究領域、暴露途徑、微粒種類、暴露或危害之標的、文章種類、風險暴露群、讀者分類及產生方法。學者專家於上傳研究報告及 SCI 論文時，即需勾選文章的分類。
3. 請在期末報告列出成果總表以利採用資料及參考內容之用。	3. 針對本計畫的研究成果，請參考期末報告之詳細版摘要。
4. 本案在國際相關技術訊息之蒐集資料有效整理供學校單位與業者參考。	4. 國際相關 EHS 訊息已透過今年四期的電子報即時的提供給各單位參考，謝謝委員肯定。
5. 本案在研究過程範圍相當大，對環境危害有影響，這方面有必要予以探討。	5. 本研究團隊於前四年(96-99 年)的研究計畫中已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，並已作出具體的結論及建議，詳細內容可參考本團隊今年 4.1.3 及 4.1.5 節之內容及過去期末報告的內容。
6. 環境奈米科技知識平台電子報之資料，建議多加宣導，以廣為被利用。	6. 謝謝委員意見。本計畫目前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，以宣傳本知識平台及吸引更多有興趣的人士加入會員及瀏覽知識平台網頁。

委員意見	回覆意見(交通大學)
7. 相關資料之完整性有待加強；請持續努力。	7. 謝謝委員指教。本團隊每個年度的計畫只針對最近一、兩年之文獻進行回顧，有部分文獻資料在過去的報告已呈現過，故未再重複。
8. 工作進度表放在第六章，請修正放置前面。	8. 由於期末報告中免再附進度表，未來在期中報告時會依委員意見修正。
9. 專家學者之討論意見請予以整理，列入工作內容供參考。	9. 針對專家座談會之學者意見及本團隊回覆情形，請參考期末報告附錄五。
10.摘要與成果：總表請置於第一章「前言」之前面。	10. 本團隊於撰寫期末報告時依據環保署的期末報告撰寫要求，進行內容的編排，並寫出詳細的摘要(5 頁)。
聯合大學環安系 林澤聖教授	
1. 摘要是否考慮包含對奈米微粒相關研究國內研發能量缺口，及執行能量缺口的部分(如：於"建議"部分之陳述)	1. 感謝委員意見。本計畫之期末報告的詳細版摘要已整理國內研發能量及執行能量的缺口，並作出具體建議。
2. 4.1 包含之十項議題之陳述是否考慮在順序上做調整，利於閱讀。	2. 本團隊已將4.1.10與4.1.4節的順序對調，使得 4.1.3~4.1.5 之內容集中在奈米物質之宿命及影響，4.1.7~4.1.10 內容集中在奈米物質的監測及檢測方法，以利閱讀。
中山大學環工研究所 袁中新教授	
1. 整體而言，本期中報告文獻蒐集完善，資料彙整豐富，唯內容過於發散，較缺乏重點，建議做系統性分析。	1. 感謝委員指教。本報告針對各項議題均已提出具體之結論及建議，請參閱章節 4.1 和 4.2 各小節最後之小結。
2. 部分內容之文獻說明應力求完整；另缺乏中文文獻，尤其缺乏國內碩博士論文，醫學及健康，奈米材料製備等文獻。	2. 本報告收集之國內外文獻依規定須為近一年之最新研究成果，並經過同儕審查及發表於國際期刊上，在學術上之可信度較國內一般碩博士論文為佳。關於國內之研究成果，則可參考本網站已上傳之研究報告全文 102 篇、出版文獻全文 287 篇，如連興隆(奈米物質在環境中的傳輸、轉化及宿命、應用奈米零價鐵金屬去除畜牧廢水中硫化氫之探討)、闕斌如(奈米微

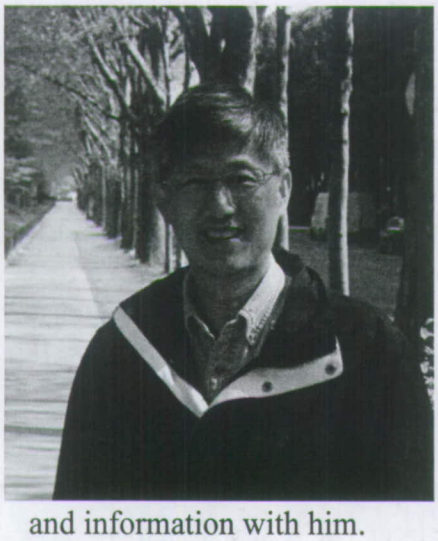
委員意見	回覆意見(交通大學)
	粒對細胞毒性篩選技術及驗証方法)、陳佩貞(奈米物質對水生生物及環境生態的影響)...等國內專家學者之研究成果。
3. 部分內容之文字仍有錯誤(如：p.64，line 10，line 23；p.65，line 4 等)情形。	3. 已於期末報告中修正，請參考期末報告第 65 及 66 頁。
4. 針對表 4.1.2.1(p.63)之相關奈米物質，在 MSDS 物質安全資料表中，亦應納入奈米毒性性質。	4. 奈米物質的毒性及MSDS資料表之內容，為國際間尚在研究之議題，表 4.1.2.1 僅為OECD最新建議的代表性工程奈米物質。
5. 建議環境奈米科技知識平台採開放方式，可由學者專家依指定格式自行填入文獻資料，加速文獻資料蒐集及彙整枝完整性，並擴大交流。	5. 謝謝委員意見。知識平台已具有此功能，且本團隊已積極邀請本國專家學者 500 人以上，以專家身分加入會員，並上傳 EHS 相關報告及文獻。
6. 建議針對評選委員意見，納入本計畫報告中。	6. 謝謝委員意見。本團隊在執行過程中，即已依照評審委員建議之方向進行。
中山大學環工研究所 楊金鐘教授	
1. 資料蒐集豐富，但撰寫的邏輯有待加強，不易閱讀。另外，部分章節不夠清楚。	1. 謝謝委員意見。本團隊已於期末報告重新潤飾每一主題的文獻回顧文章，並已將 4.1.10 與 4.1.4 節的順序對調，使得 4.1.3~4.1.5 之內容集中在奈米物質之宿命及影響，4.1.7~4.1.10 內容集中在奈米物質的監測及檢測方法，以利閱讀。
2. 建議執行單位能針對國內之研發能量及新的知識缺口能明確指出並提出具體建議供委託單位參考。甚至進而 call for proposals。	2. 謝謝委員意見。已於期末報告中的每一主題加入小結，提供執行單位參考。
3. 部分內容(例如：p.139-142)有失真或錯誤之處，請修正。	3. 謝謝委員指正，已參考楊教授學生之論文後，於期末報告中修正如第 166~168 頁(4.1.5 節)。
4. 部分內容之資料來源不明；另有部份內文中之文獻並未在「參考文獻」中出現	4. 謝謝委員指正。已於期末報告的參考文獻中加入此文章出處。

委員意見	回覆意見(交通大學)
(例如：Weinber et al., 2011)。	
5. 部分內容可能摘錄自他處，但內容出現的「本研究團隊成員...」、「本院...本系...」等字句與事實不符，請修正。	5. 謝謝委員指正，本團隊已加強校稿。
6. 「摘要」內容稍嫌簡要，不足以呈現本計畫成果之精華，可考慮增加篇幅。	6. 謝謝委員意見。環保署的期中報告撰寫要求並未規定摘要的撰寫格式，本計畫之期末報告會提供詳細版摘要。
7. 本報告中之錯別字不少，請加強校稿。	7. 謝謝委員指正，本團隊已加強校稿。
環檢所 阮國棟所長	
1. 本計畫已發揮國內外學者連結的功能：(1) 例如 p.311 審查委員(龔紘毅教授)建議「逐漸使用台灣亞種青鱂魚取代日本青鱂魚」，台大農化系陳佩貞教授實驗室就有養殖台灣亞種青鱂魚，並將於 2011 年 9 月 7 日邀請日本研究日本青鱂魚的風險專家 Dr. Kashiwada Shosaku 到環檢所訪問，與環檢所專家討論生物毒性測試問題(包括奈米粒子)。(2) 環檢所已經利用本計畫收集之數百篇資料，於 2011 年 8 月 22 日提報以 24 篇為基礎的與檢測主題有關的，做成專題報告。	1. 謝謝委員肯定。
2. 「是否可組成國內奈米環境毒理等研究團隊？」(p.311)是否有好的方法(由政府某單位用怎樣的方式去 call for proposal？或補助經費？)	2. 目前國內有國家奈米計畫、國科會永續計畫及環保署等多個單位可執行環境毒理研究，建議政府相關部門加強協調工作，挹注經費執行多年期的計畫，投入此議題之研究。
3. 奈米物質在特定環境中的轉化問題(p.318)值得國內發展配合同位素等標識，可能是可以「迎頭趕上」的議題。	3. 同意此看法，如何將有害之奈米物質轉化成功能相當但毒性降低的奈米物質十分重要，建議未來環保署的計畫可投入此議題的研究。
4. 明年度作法的可能建議： 多年期程的策略規劃，永續室已有結論未來似乎可以將目前的 10 項議題，回歸到策略規劃的議題的上面，就會比較聚焦。	4. 同意此看法。

委員意見	回覆意見(交通大學)
5. 「國內外文獻收集」容易引起誤解，而且也不必要，本計畫原意宜強調「最新(例如最新 2 年)國內外文獻」才有意義。知識缺口是動態的，太舊的資料已可能不能呈現目前的知識發展狀態。略做本計畫所列參考資料，以 2009、2010 及 2011 三年之英文已有 160 篇，已足足有餘，而且 2010 及 2011 佔多數。	5. 謝謝委員指教。本團隊進行知識缺口的文獻收集時，即已鎖定過去一至兩年的奈米技術 EHS 的最新國際 SCI 期刊論文為主。

附錄十 鄭尊仁教授英文訪問報導

An Interview with Professor Tsun-Jen Cheng



1. Purpose of interview

Professor Cheng received his Ph. D. in Cancer Biology from the Institute of Public Health of Harvard School. Now he is the professor of the Institute of Occupational Medicine and Industrial Hygiene, College of Public Health, National Taiwan University. In the past years, he has devoted to the nanotechnology in environmental, occupational medicine and risk perceptions. 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

Jun. 22, 2011.

4. Content of the interview

(1) Please share with the readers the direction, important achievements and the impacts of your research teams.

My research on nanotechnology conducted since 2002 is mainly in inhalation toxicology, risk management and communication. The researches in atmospheric particles have been shifted to research ultrafine particles. In view of the potential toxicity of nanotechnology and engineered particles, we have started to study the toxicology of nanoparticles and related risks.

At first, my laboratory established the methods to proceed the cell and non-cell line experiments and tried to build the testing platform for oxidative stress and cytotoxicity tests. However, there are lots of problems in toxicological researches on nanoparticles. For example, we don't have the standard reference materials and standard testing methods yet. And we can't avoid nanoparticles agglomeration and it is hard to character nanoparticles' properties. Therefore, we started to focus on the researches in inhalation toxicology by using animal experiments. Despite that producing nanoparticles to conduct animal inhalation tests is not easy, but problems in the cell and non-cell line tests mentioned above can be solved.

We invited Dr. Chien, Hung-Min from ITRI, to help us build the system to produce nanoparticles to incorporate into the whole body and nasal cavity exposure chambers. After

many tests, now we can produce nanosized and ultrafine zinc oxide particles, and have completed the animal experiments. We found not only the surface area but mass concentration can be used as the dose of the toxicity of zinc oxide nanoparticles. The toxicity of insoluble nanoparticles is usually based on their surface areas. For soluble zinc oxide nanoparticles, the results from past cell line experiments revealed the toxicity of zinc ion is the most important factor. However, according to our animal experiments, we find the toxicity is due to both zinc ions and particles, and other research teams also found the similar results recently. It reveals the complexity of toxicological properties of nanoparticles and the necessity of doing further research by animal experiments. In addition to the acute toxicological studies, our team is trying to gain more information about the toxicity of relatively soluble nanoparticles by conducting the chronic exposure animal experiments.

Despite that animal experiments are not popular currently and people hope to use cell line experiments to substitute for animal experiments, there are some studies reveal that the results from cell or non-cell line experiments did not match with the results from animal experiments, and not to mention with the inhalation experiments. So we are going to conduct the chronic exposure experiments and compare both cell line and animal experiments.

Besides researches in nanotoxicology, we are also interested in the management and communication of health risk on nanotechnology, particularly in the field of risk perceptions.

Different stakeholders were studied in the nanotechnology projects of NSC SDRC and EPA. With the information from public through national telephone interview, we found there are about 90 percent of participants who have heard about nanotechnology and the rate is perhaps higher than most of other countries in the world. And they think the advantages of nanotechnology should be more than its disadvantages. But there are some Taiwanese worry about the safety of nanotechnology due to the lack of confidence in the government and industry in controlling the risks of nanotechnology. We did further studies about this and found the risk perception is not necessarily related to whether public have enough knowledge of nanotechnology but to the perception that nanotechnology has advantages. It is interesting that the risk perception is related to the public trusts in government and industry too. Even if we give public enough knowledge about nanotechnology, it's still hard to change their minds on risk perception. There are some similar results found in domestic and foreign issues which also contain uncertainties, such as the electromagnetic field, Mad Cow Disease and genetically modified food.

(2) What are the recent international advances and trend in nano-EHS based on your research experience in this field? How to catch up with these advances in Taiwan?

Various countries not only develop nanotechnology but also emphasize its impacts on EHS. But the field of nano-EHS issues is too comprehensive. The international trend is to establish related regulations through international cooperation. OECD and ISO are actively establishing the standards and guidelines. Countries can take the lead if the standards are established. For example, South Korea has invested lots of resources in the application of nanosilver, and sponsored the research projects in nanosilver in ISO/OECD.

In addition to participating international organizations and activities to obtain the latest information from the world, Taiwan should integrate domestic resources to sponsor the EHS

research projects which international organizations are interested in to increase the nanotechnology competitiveness and contribute to international society.

There are some core laboratories for domestic developments on the science and technology of nanotechnology, but none exist for nano-EHS. Besides the regular communication platform that Taiwan EPA (Environmental Protection Agency), DOH (Department of Health) and IOSH (Institute of Occupational Safety and Health) have, there are no basic and core laboratories for nano-EHS which become the major barrier for the domestic researchers to conduct related studies. Therefore I suggest the office of national program nanotechnology program establish core laboratories for nano-EHS immediately to enhance the domestic research capabilities.

(3) What are the latest advances of toxicity test in nanomaterials in the world?

There are many published reports and papers for toxicity tests of nanomaterials. However, just like the development of organic chemistry in the past, there are too many kinds of nanomaterials in the world making it hard for completing the tests for each substance. Researchers currently agree the properties of nanomaterials should be assessed first. Then the results of toxicity tests should be correlated with these properties for studying the toxicological mechanisms of nanomaterials and the factors influencing them.

Since we don't have a good understanding of the properties of nanomaterials yet, it's still hard to do the systemic comparisons. In addition, the methods of preparing testing nanomaterials and solutions have not been standardized yet for comparing the results with other laboratories. These difficulties exist in studying nanotoxicity and are pending for improvement. That's the reason why international organizations want to take the lead in the international cooperation. By sharing the work and standardization, it is hoped that the currently problems we are facing in the toxicity tests for nanoparticles can be resolved.

(4) What is the difference between in vitro and in vivo toxicity tests on nanomaterials? What is the challenge of in vivo test?

The toxicity test usually starts from simple in vitro cell line experiments. If we have some preliminary results from cell experiments, we will begin animal experiments. Comparing to animal experiments, it is easier to control environmental conditions in vitro cell line experiments. In vitro cell line experiments can also be reproduced easily without the moral issues in animal experiments. Also they cost less time and money than animal experiments do.

Despite that the cell line experiments have these advantages, the results of cell experiments are still far from being consistent with animal experiments. For instance, the ionized ion concentration plays an important role in cell experiments. However, the toxicities caused by particle are sometimes observed to be more severe than by ions in animal experiments. Apparently, cell experiments cannot provide researchers with information about the impacts of nanoparticles interacting with animal's organ systems and tissues. Therefore, before we use cell line experiments to substitute for animal experiments, improvement and breakthrough in researches are needed.

Furthermore, we can't conduct long-term exposure tests in cell line experiments, which

can only be observed in animal models. The organism's assimilation distribution and excretion data are usually used in exposure assessment models. However, these data are currently not adequate and have to be obtained from animal experiments. In the study of inhalation toxicology, intratracheal instillation is the common exposure method which is able to reveal the information of toxicology and its mechanism. But if we want to find the dose-response relationship, we still have to rely on the inhalation exposure study. The generation of nanoparticles plays an important role in the inhalation exposure study. But the problems such as how to produce nanoparticles with different properties, how to monitor the particle diameter, concentration, morphology and surface area, which are relevant to toxicity, and how to correlate these results with animal experimental data properly, all need further improvements,

(5)What are your suggestions to future researches and policy in nano-EHS in Taiwan?

When European and American countries are developing nanotechnology, they also realized the potential impacts on the EHS issues. United Kingdom and European Union proposed methods to deal with the potential risk of nanotechnology in 2004, and US National Nanotechnology Initiative (NNI) also pointed out the EHS issues are important to developing nanotechnology. But in Taiwan, the focus on the industrialization of nanotechnology is still being emphasized with less effort made in the declaration and action on nano-EHS issues.

Recently, the Taiwan's Industrial Technology Research Institute with the efforts of domestic nanotechnology specialists published the "The Taiwan's position on nanotechnology" to help the government deal with nano-EHS risks. This report provides some important suggestions, and the first of which recommends that Taiwan should establish the sole responsible agency to oversight the domestic nano-EHS policy and management. I hope the government adopts this suggestion and acts accordingly. Recently, the incident of Plasticizer reveals that Taiwan government should do better to control domestic chemicals. Similarly, our country already has lots of nanoproducts but without related regulation for controlling the sources, manufacture, use and environmental distribution of domestic nanomaterials. Government should start to establish the regulations to trace nanomaterials immediately.

In the aspect of risk management and communication, I suggest that besides the assimilation of the knowledge of nanotechnology, government should encourage the public to participate in the nano-related policies and management too with more transparent and open ways. Currently, all studies conducting with animal experiments using relative a large exposure dose would not really affect public risk perceptions. However, if there are human cases published, then the public perceptions will be greatly impacted. So I recommend this kind of studies to grasp the public perceptions for risk management in the next several years or when a severe incident occurs.

(6) Professor Cheng, could you please give few words to our young researchers who are interested in nano-EHS?

Studying the Nano-EHS is a great challenge which not only requires interdisciplinary cooperation with different experts but also needs lots of resources, especially the use of

precious instruments. I recommend the young researchers cooperate with suitable and experienced scholars or research teams in the integrated projects first, and then search for further development in the future.

附錄十一 阮國棟所長英文訪問報導

An Interview with Director Gwo-Dong Roam

1. Purpose of interview



Director Roam received his Ph. D degree from the department of Environmental Engineering, Northwestern University, USA in 1988. Now he is the general director of the Environmental Analysis Labs (EAL) of the Taiwan EPA, Executive Yuan. In the past 23 years, he has been responsible for many programs successfully with outstanding performance, such as the environmental nanotechnology, molecular biotechnology, environmental forensic technique, project quality improvement program, risk assessment and management program and establishment of the air quality monitoring stations. Before serving in the Taiwan EPA, Director Roam had 14 years experiences in the division of waste water treatment technology in the Industrial Technology Research Institute (ITRI). 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

Aug. 31, 2011.

4. Content of the interview

(1) Please share with the readers the direction, important achievements and the impacts of EAL in nanotechnology issue.

EAL has been implementing the measurement technologies for fine particulate matters ($PM_{2.5}$) for the last several years. The experience has been accumulated since the period of PM_{10} regulation and will be extended to ultrafine particles ($PM_{0.1}$). To measure the physical and chemical characteristics of nanomaterials accurately in the environment is very important. The EAL has excellent experiences in the use and operation of the precision instruments which will set the foundation in the environmental nanotechnology development, in addition to understanding the sources, transport, transformation and fate of nanomaterials in the environment. The EAL owns about 50 monitoring and inspection techniques and equipments for measuring various environmental contaminants. The list can be found at the EAL website. (http://www.niea.gov.tw/windows/instrument/01. 環檢所精密儀器功能中英對照表1000825.doc).

On the sound basis of the biological toxicity testing for environmental contaminants, EAL has started to investigate how nano-silver, nano-gold and other nanomaterials interact

with organisms, and apply the knowledge to the development, validation and assessment of testing methods. Moreover, EAL's abundant experiences in the QA/QC programs will assist in testing environmental nanonaterials. In the future, EAL will proceed to develop the testing method and recommendation, biological toxicity and risk assessment of nanomaterials. One of the potential advanced researches is the ecological risk assessment. In view of ecological trait, the bio-distribution, migration and ecological properties of different species (e.g. volume, surface area and reproductive system) can be studied. The correlation between the physical and chemical characteristics of nanomaterials and ecological trait serves as the basis for future researches on the extrapolation estimation. In addition, the high throughput and high efficiency toxicity screening studies will be able to correlate the risk assessment and health risk with environmental nanotechnology. In the future, the certified reference nanomaterials and the pre-treated materials for testing purposes using nanotechnology, such as the molecular imprint (MIP) products, will be developed. Also, the reference materials for the bottom ash and ash dioxin will be further studied. Finally, in regard to the direction of the environmental nanotechnology issues, EAL will focus on the development of the nano-enhanced green technologies with nano-features. For example, green-nanotechnology products, pollution prevention and control during the manufacturing processes of nanomaterials, and green processes with nano-features may be of great help for the development of monitoring and inspection techniques.

(2) 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?

Currently, there are two international trends in the nano-EHS issues. One is to establish the EHS-related guidelines as early as possible. The other is to promote the international collaboration actively such as the Working Party on Manufactured Nanomaterials of OECD. I propose two suggestions for Taiwan to respond to the above two trends. First, the researchers should select the research topics carefully because of limited resources. Secondly, the research projects should be executed with creativity to catch up with the progress of the advanced countries. These are also Taiwan EPA's objectives in the environmental issues in the 2nd phase (2009-2014) of the National Nanotechnology Program (NNP). By the above strategies, Taiwan can develop competitive techniques and contribute to the international collaboration. It is hoped that innovations in Taiwan will lead to the standard of the advanced countries is possible.

(3) What are your suggestion to future researches and policy in nano-EHS in Taiwan?

For researches, it is recommended to study the core issues. To take the development of testing methods as an example, it is necessary to find out better performance evaluation methods such as calibration curve, recovery, accuracy, and even validate the testing methods by stable isotope. The value of project will be enhanced when studying the core issues. Moreover, we should face the challenges of international common issues. For example, molecular biology and nanomaterials should be both studied when studying biological toxicity. These research subjects are high challenge works as well as the interface and interaction studies. However, to study the core issues and find out the valuable researches makes possible research results ahead of the international countries.

Regarding the recommendations for policy, the budget invested in nanotechnology EHS issues by government was few in the recent years. In the open literature, it is indicated that the efforts put in the nanotechnology industry will be in vain if we advocate the efficacy of nanotechnology products for a long time but eventually finding out they are harmful to health. Therefore, it is necessary to invest a certain percentage of the budget in the prevention work to identify the nanotechnology products as harmlessness. One should further enhance the benefits and reduce the risk of nanotechnology products. This is the right direction of policies in the national science and technology.

(4) Director Roam, could you please give few words to our young researchers who are devoted to nano-EHS researches?

Nanotechnology induces tracing origins in the scientific field. All the roots of the scientific problems come from the nano/ultra origins with inspiration, leading to the unlimited industrial development and technology progress. Green industry is an opportunity in the 21st century. Young researchers should aggressively join the nanotechnology researches to find out the future green industries. On the basis of nanotechnology, I encourage them to face this trend and get into the researches related to nanotechnology industry. They will have a wider vision both in the employment and academia.

附錄十二 環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃 (中文版)

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。本策略規劃基於過去已擬定的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2012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[1]。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。

本策略規劃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)前三年的進度及去年的策略規劃[2]，最後再介紹環保署的 2012 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 2011 年間有關 EHS 全球同儕審查的期刊文章，發現共已發表了 4625 篇，其中與人造奈米微粒有關者就佔了 91.6% (4238 篇)[3]，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[4-6]。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_{50})，經常作為生態毒性分類的依據。學者發現奈米銀微粒及奈米氧化鋅微粒之毒性最高，接下來是奈米富勒烯及奈米氧化銅，其次為單壁及多壁奈米碳

管，奈米二氧化鈦的毒性最低[7-8]。過去的研究也指出銀離子或銅離子均分別比同一質量濃度的奈米銀或奈米氧化銅的毒性高，而奈米銀或奈米氧化銅也分別比其較大的微粒毒性高；但是鋅離子與同一質量濃度的奈米氧化鋅及氧化鋅塊材的毒性相當，這個現象和氧化鋅易溶解於水而奈米銀及奈米銅不易溶於水有關。因此除了微粒的分散特性之外，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[7-8]。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[9]。

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[10]，且比相同重量的碳奈米微粒和石英具有更大的毒性[11-14]；最近的動物毒性實驗更指出小鼠體內的 10-20 μm 長奈米碳管和長的石綿纖維具有相同的毒性[15]，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(parietal pleura)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[16]。

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。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 $\mu g/m^3$ (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[17]。接著 NIOSH 又在 2011 年 4 月發表 TiO_2 的最新研究報告(CIB, current intelligence bulletin)，針對 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 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 μm，即奈米微粒)提出的 REL 以時量平均濃度值 TWA 分別為 2.4 mg/m^3，及 0.3 mg/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[18]。

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(USEPA)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。USEPA 並持續發佈奈米物質的顯著新使用規則(SNUR)，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。此外，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。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，絕大多數的奈米物質已經受到歐盟的 REACH 規範，歐盟執行委員會承諾將在 2011 年年底之前完成歐盟條例的審查，並根據更新的科學資訊評估現行條款是否需要修訂，對奈米物質的定義和地位也持續研究中。

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[19]。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 100 年 11 月為止，ISO/TC229 已發表 19 個標準，研究中的標準、指引及研究群計畫(PG, project group)則尚有 25 個之多，有些 PG 才剛獲得委員會同意開始執行，25 個進行中的標準及計畫的內容，包括奈米碳管的 TEM、SEM、EDXA 的觀測方法，呼吸毒性測試腔內奈米微粒的特性測量，CNT 的 IR、EGA 等測量方法，奈米微粒的測量指引，奈米二氧化鈦、碳酸鈣的特性及測量方法，奈米物質安全操作及處置指引，職業風險分組控制評估指引等。

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)[20]:

1. C_{60} 富勒烯 (C_{60} 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. 氧化鈰 (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。

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。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」[21]，提供國內奈米產業擬訂奈米物質暴露及控制策略參考，並於本年度委託成功大學環境醫學研究所，從事奈米技術實驗室奈米物質暴露控制管理的輔導計畫。

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[22]：

(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術，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[23]，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。在新的 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 年預估美國環保署的經費為 1710 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"[24]，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[23]：

(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)[25]，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 2011 年為止的 7 年內，共執行奈米 EHS 大型計畫 30 個，研究經費高達 1 億 1 仟 2 佰萬歐元(約 45 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。2011 年歐盟執行委員會奈米安全研究群計畫概要的第二版(Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster) (http://www.nanosafetycluster.eu/) 共列出其中的 24 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。此第二版的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)[26]。

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[27]，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–2003～2011 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)的前三年(2009-2011)，環保署共投入 16 項計畫，總經費為 4092 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 3 項研究計畫，總經費共 423.8 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。環保署在 2011 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篩選技術及驗証方法」、「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」、「環境奈米科技知識管理及整合計畫」及「綠色奈米技術之開發及運用」；在"環保創新科技研發計畫"的 1 項研究計畫為「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」。環保署在 2003-2011 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。2009 年 11 月並獲經濟部採納，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，為我國及國際之創舉。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[28]；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[29]，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[30]，發表同儕審查制度的期刊論文(如 Chen et al., 2009; Chen et al., 2010; Zhu et al., 2010; Chen et al., 2011)[31-34]，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鋯電解質薄膜，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 -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_2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。

（六）環境奈米科技知識平台的建置

環保署持續蒐集國內外相關研究資訊，建構"環境奈米科技知識平台"(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，重點涵蓋奈米技術對於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。透過此網站平台的建置，持續累積及擴充研究資源，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。目前環保署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。目前環境奈米科技知識平台的會員人數已大幅增加至 412 人，含專家學者 101 人，且瀏覽人數亦大幅增加至 8313 次。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：中文版網站--研究報告全文 102 篇、出版文獻全文 287 篇；英文版網站--研究報告摘要 100 篇、SCI 論文連結 91 篇。

（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，以達化學質量完封；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；奈米物質的濕式靜電濃縮及液中電泳沈降方法；奈米物質的液相分散及特性量測方法，及影響參數的研究等，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。目前也已開始利用濕式靜電濃縮及液相中電泳沈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。

（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。

4. 環保署執行環境奈米科技立場–2012 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)，目前已執行三年。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"[35-36]，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2012年策略規劃，係根據環保署在2011年提出的"環保署2011年負責任奈米技術的策略規劃"[2]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、及提昇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

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「以生命周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。目前環保署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。

環保署參考了美國奈米科技辦公室所發表"2011年NNI環境、健康、安全研究策略"中的六大核心需求，和美國環保署在2009年的"奈米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題。在經費限制下，並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，環保署提出2012年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目規劃如下：

1. 知識庫平台建置

增加網頁的使用率、提升讀者閱讀及鼓勵國內研究學者上傳自己的研究成果。

2. 檢測監測技術平台

可發展空氣中奈米物質的檢測監測平台、水環境奈米物質的檢測監測平台及複雜介質中奈米物質的檢測監測平台。

3. 污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露

可發展奈米物質或表面經特定官能基修飾之奈米物質在環境中的來源、傳輸、轉化、生物可分解性、奈米物質與環境因子間的生物/化學交互作用。

4. 友善環境奈米技術

可發展具有奈米特色的綠色科技，例如奈米物質生產過程的污染防治、具有奈米特色的綠色製程。

其餘的發展重點項目的執行，則需視環保署的預算，及與國科會、國家奈米計畫辦公室、工研院、勞委會及衛生署的分工協調結果而定。

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。本年度則參考了美國奈米科技辦公室所發表"2011年 NNI 環境、健康、安全研究策略"中的六大核心需求，和美國環保署在 2009 年的"奈

米物質研究策略報告"中的四個聚焦研究主題。在經費限制下，並考量過去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，環保署規劃了 2012 年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目為：(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。

參考資料

1. The Project on Emerging Nanotechnology, http://207.58.186.238/inventories/ (accessed on Nov. 11, 2011)
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-99-U1U1-02-105，2011。
3. International Council on Nanotechnology, http://icon.rice.edu/virtualjournal.cfm/ (accessed on Jan. 22, 2011)
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(1), 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(5), 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
20. ENV/JM/MONO(2010)46, List of manufactured nanomaterails and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testig of manufactured nanomaterails: Revision.
http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocument/?cote=env/jm/mono(2010)46&doclanguage=en
21. 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
22. USEPA (2007). Nanotechnology White Paper, EPA 100/B-07/001, http://www.epa.gov/ord/lrp/pdfs/epa-nanotechnology-whitepaper-0207.pdf
23. NNI (2011). National Nanotechnology Initiative, 2011 Environmental, Health, and Safety Strategy, http://strategy.nano.gov/
24. USEPA (2009). Nanomaterial Research Strategy, Office of Research and Development, June 2009.
25. Roco, M. C., Mirkin, C. A., Hersam, M. C. (2010). Nanotechnology research directions for societal needs in 2020—Retrospective and outlook, Springer Publishing Company.
26. EU NanoSafety Cluster 網站, European NanoSafety Cluster Compendium
http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendiu. html (2011年7月20日瀏覽)。
27. 宋清潭，潘恩郁，蘇宗粲 (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
28. Roco, M. C. (2005). Environmentally Responsible Development of Nanotechnology, Environ. Sci. Technol., 39 (5), 106A–112A.
29. 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
30. 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。http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F_Publish_Detail/3120?c=18&p=9
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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。
36. 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。

附錄十三 環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃 (英文版)

Taiwan EPA's 2012 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology

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 domestics 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 "2012 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 [1]. 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 three years of the 2nd phase of the NNP (2009-2014) and the 2011 strategic plan [2] will be followed. Finally the Taiwan EPA's 2012 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 2011 there are 4625 published nanotechnology EHS articles in the peer-review journals in which 91.6% of them (4238 articles) are related to engineered nanoparticles [3]. 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 [4-6]. Nano-TiO_2, 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_{50} (50 % lethal concentration). The LC_{50} of these two species are often used to classify the eco-toxicity of nanomaterials. Researchers found that nano-siver and nano-ZnO had the highest eco-toxicity, followed by nano-fullerene and nano-CuO, SWCNT and MWCNT, and nano-TiO_2 had the least eco-toxicity. Previous researches also indicated that silver ions or copper ions had higher toxicity than the corresponding nano-silver or nano-CuO of the same mass concentration, and the toxicity of nano-silver or nano-CuO was higher than the corresponding particles of larger size. In comparison, the toxicity of Zn ion was similar to that of nano-ZnO and larger ZnO particles of the same mass concentration. These differences were attributed to high solubility of ZnO in water compared to the relative insoluble properties of nano-silver and nan-CuO in water. Therefore, 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 [7-8]. 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) [9].

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 nanometerials 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 [10], and showed more adverse effects than NP carbon and quartz of the same mass concentration [11-14]. Animal studies revealed that carbon nanotubes in the form of long fibers (10-20 m) showed a similar propensity to produce inflammation and fibrosis to that produced by long asbestos [14]. 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 [16].

Regulations, standards and guidelines

Advanced countries around the world have continued to make considerable progress in nanotechnology-EHS laws and regulations. Because of the unusual toxicity of CNT and CNF, NIOSH is recommending a REL of 7 $\mu g/m^3$ 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 [17]. The NIOSH announced "Current Intelligence Bulletin: Occupational Exposure to Titanium Dioxide" in April, 2011, in which the literature of the toxicity of TiO_2 nanoparticles was reviewed and quantitative risk assessment was performed. The recommended occupational exposure limits (RELs) for fine and ultrafine TiO_2 was proposed by the NIOSH 2.4 mg/m^3 and 0.3 mg/m^3, 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 [18].

Most of the members of the OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) have regulations for registration, assessment and control of nanomaterials; the US EPA adopted PMN (Pre-manufacture Notice) and SNUR (Significant New Use Rule) for nanomaterials under TSCA (toxic substance control act). The EPA continues to issue SNURs for nanomaterials and requests for additional test data. To date EPA has issued SNURs for less than 40 new nanomaterials, but the information of only 5 SNURs goes public. Besides, the EPA announced and asked for public comments on its proposed decision to conditionally register a pesticide product containing nanosilver as a new active ingredient for a period of 4 years. In Europe, European Union considers nanomaterials as chemical substances and uses the REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) system to regulate nanomaterials and their related products. Most of nanomaterials have been regulated under the REACH and the European Commission has promised to complete review of EU regulations by the end of 2011. The science-based definition of nanomaterials, which is still being discussed and revised, will be used to amend the existing legislation.

ISO (International Organization for Standardization) created TC 229 technical committee to develop standards for nanomaterials in 2005 [19]. 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 November 2011, ISO/TC 229 has published 19 standards. The number of standards under development and project groups is 25. These 25 standards and/or project groups are

TEM, SEM, and EDXA in the characterization of single walled carbon nanotubes (SWCNTs); generation and characterization of metallic nanoparticles; characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing; use of UV-Vis-NIR, IR, TGA, EGA in the characterization of carbon nanotubes; guidance on nanoparticle measurement methods and their limitations; characteristics and measurement methods of nano-TiO_2 and nano-$CaCO_3$; guidance on safe handling and disposal of nanomaterials; and guidelines for occupational risk management, etc.

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)[20]:

1. C_{60} 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.

So far, the regulatory legal framework has not been completed for controlling nanomaterials in Taiwan. 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. In January 26, 2011,

the Taiwan IOSH (Institute for Occupational Safety and Health) published a guideline of "Nanomaterial exposure control manual for the nanotechnology laboratory" [21] that provides domestic nanotechnology industry a reference for drafting the strategic plan for nanomaterials exposure and control. A project was given to the Department of Environmental and Occupational Health, National Cheng Kung University to help nanotechnology laboratory 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 [22]:

(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 [25].

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%). In 2010, the US EPA investments were estimated as 17,100 K USD.

According to "Nanomaterial Research Strategy" [24] 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 [23]:

(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) [25]. 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, thirty projects have either been completed or still on-going which represent a total RTD investment of 112M€ (about NTD 450 million) 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 24 projects is listed in the Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster – 2011 second 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 second edition 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 [26].

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" 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. [7]

3. Major Achievements of the Taiwan EPA from 2003 to 2011

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 3 years of the 2nd phase of the NNP (2009-2014), all 18 projects with a total budget of NT 40.92 millions were funded for the researches on environmental implication of nanotechnology. Besides these national nanotechnology projects, the Taiwan EPA also funded 3 projects with a total of NT 4.238 millions, through " Research and Development of Environmental Innovative Technologies projects", for conducting researches on environmental applications of nanotechnology. In 2011, the Taiwan EPA funded five projects, including "Evaluation of in vitro cytotoxicity assessment of nanoparticles", "Developing analytical tools for measuring and characterizing nanomaterials in the environment", "The fate and transformation of nanoparticles in water environmental media", "Knowledge management and integration of environmental nanotechnology" and "Development and application of green nanotechonology". In addition, one project entitled "Development of Nano-quantum dots applied for the environmental pathogenic microorganism bio-chip" 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. These guidelines were carefully checked and adopted in 2009/11 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 products based on precautionary principle. The Taiwan EPA continues to work closely with other government agencies in developing and applying similar "best practices" for nanomaterials and other nanotechnology 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 [26]. 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 [27]. 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[28], publication of peer-reviewed journal papers (such as, Chen et al., 2009; Chen et al., 2010; Zhu et al., 2010; Chen et al., 2011)[29-32], 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 Al_2O_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 TiO_2 sol and various metals were added as the co-catalysts. 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 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.

(6) Established Environmental Nanotechnology Knowledge Platform

The Taiwan EPA has continued gathering nanotechnology relevant information for establishing the "Environmental Nanotechnology Knowledge Platform" (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 resources to eventually form a learning type knowledge platform for all stakeholders to understand and participate in environmental nanotechnology. Recently, 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. So far, the website has attracted 407 member registrations, including 101 experts in nano-EHS related issues. The number of visiting to the website is increased to 8313. Up to now, 102 research reports with fulltexts, 287 papers (includes conference papers) and 91 SCI paper with abstracts and fulltexts from domestic instituions have been uploaded in the website.

(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 nanoparticls, 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); wet electrostatic precipitation and concentration, and electrophoretic precipitation of nanomaterials in liquid; dispersion and characterization methods of nanomaterials in liquid phase, and the studies of the influencing parameters 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_2, nano-$CaCO_3$, nano-carbon, fine-TiO_2 and fine-ZnO. Wet electrostatic collection, concentration, and electrophoretic precipitation techniques are also being used to test the in-vitro toxicity of engineered nanomaterials and environmental nanoparticles.

(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.

4. The Planning of Taiwan EPA's 2012 National Nanotechnology Program in Environmental Issues

The second phase (2008-2014) of the NNP has been executed for three years. In 2008, The Taiwan EPA's "The Planning of the second phase of national nanotechnology program in environmental issues" [33-34] 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 2012 strategic plan is modified based on "EPA 2011 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology " [2] in 2010 and the NNI's 2011 strategic plan[25].

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 and monitoring 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. Recently, 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 and monitoring 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 "2012 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" were proposed as

1. Knowledge-base platform
2. Sampling, analysis and monitoring technology platform
3. Sources, fate, transport, convert and exposure
4. Environmental friendly nanotechnology

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 "2012 Strategic Plan for Responsible Nanotechnology" were proposed as (1) Knowledge-base platform; (2) Sampling, analysis and monitoring technology platform; (3) Sources, fate, transport, convert and exposure; (4) Friendly Environmental friendly nanotechnology.

References

1. The Project on Emerging Nanotechnology, http://207.58.186.238/inventories/ (accessed on Nov. 11, 2011)
2. Tsai, C. J. (2011). Knowledge management and integration of environmental nanotechnology, final report, Taiwan EPA, project no. EPA-99-U1U1-02-105. (in Chinese)
3. International Council on Nanotechnology, http://icon.rice.edu/virtualjournal.cfm/ (accessed on Jan. 22, 2011)
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(1), 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(5), 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 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
20. ENV/JM/MONO(2010)46, List of manufactured nanomaterails and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testig of manufactured nanomaterails: Revision.
http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocument/?cote=env/jm/mono(2010)46&doclanguage=en
21. Taiwan IOSH (2011). Nanomaterial exposure control manual for the nanotechnology laboratory, http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=597
22. USEPA (2007). Nanotechnology White Paper, EPA 100/B-07/001, http://www.epa.gov/ord/lrp/pdfs/epa-nanotechnology-whitepaper-0207.pdf
23. NNI (2011). National Nanotechnology Initiative, 2011 Environmental, Health, and Safety Strategy, http://strategy.nano.gov/
24. USEPA (2009). Nanomaterial Research Strategy, Office of Research and Development, June 2009.
25. Roco, M. C., Mirkin, C. A., Hersam, M. C. (2010). Nanotechnology research directions for societal needs in 2020—Retrospective and outlook, Springer Publishing Company.
26. EU NanoSafety Cluster (Website), European NanoSafety Cluster Compendium

http://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendiu. html (accessed on July, 20, 2011)

27. Song , T. T. ، Pan E. Y. ، Su, T. T. (2011). ITRI (2011). Nano Technology Research Center of Industrial Technology Research Institute, Taiwan's Position on Nano Risk Governance, August, 2011, http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F_Publish_Detail/3547?c=23&p=9
28. Roco, M. C. (2005). Environmentally Responsible Development of Nanotechnology, Environ. Sci. Technol., 39 (5), 106A–112A.
29. 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
30. EPA ، 2011 Environmental Nanotechnology Forum theses, Taiwan EPA, Oct. 24, 2011, Taipei. (in Chinese) http://ehs.epa.gov.tw/Publications/F_Publish_Detail/3120?c=18&p=9
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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)
36. 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)

附錄十四 「環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃」研商會議審查意見回覆

會議名稱：「環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規劃」研商會議

會議記錄

一、時間：100 年 11 月 14 日（星期一）下午 3 時 0 分

二、地點：本署 4 樓第 7 會議室

三、主席：劉執秘宗勇 (阮國棟所長 代)　　記錄：蘇鈺珊

四、出（列）席單位及人員：如簽到單

五、執行單位簡報：交通大學環境工程研究所（略）

六、主席致詞：(略)

七、委員意見：詳委員意見表

八、散會：下午 4 時 30 分

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
國立清華大學材料系　李紫原教授	
1. 本策略規劃收集分析目前的奈米知識，完整、細膩，相當不易，是一份非常實用的報告。	1. 謝謝委員的肯定。
2. 已收集全世界各國投入之研發經費，於各種領域給我們相當好的了解，在那方面是全世界重視的。	2. 謝謝委員的肯定。
3. 目前 TC 229 成立四個工作小組，WG 3 是關係著 EHS，然似乎仍須注意 WG 4 的進度，因為 WG 4 定義了奈米材料，我們必須依據 WG 4 的規範來作 EHS，才能使我們的工作更有意義。	3. 本團隊在去年及今年度的期末報告中，所收集回顧的 ISO TC 229 標準主要與奈米技術 EHS 相關。建議將來環保署執行奈米科技 EHS 研究時，應參考 WG 4 工作小組發表的標準。
國立台灣大學農化系　李達源教授	
1. 贊同提出之環保署 2012 年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目之規劃。	1. 謝謝委員指教。
2. 在優先發展項目中，有關「知識庫平台建置」，請著重國外先進國家資訊之引入，以供我國參考及應用。	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、USEPA 網站及 NIOSH 網站等，並已參考美國 NNI 在 2011 年發表的奈米 EHS 研究策略報告。
3. 有關「檢測監測技術平台」項目，建議能著重國外先進國家已建立技術之引入，並加以驗證其在我國實施之可行性，並朝著「公告方法」之建立的方向邁進。	3. 謝謝委員建議。建議環保署可考慮建立 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 的不同標準採樣方法。
4. 有關「污染源、傳輸、轉化、宿命和暴露」項目，請著重調查了解奈米物質在我國環境中之傳輸、轉化、宿命和暴露，以供了解我國目前可能存在之問題。	4. 奈米物質在環境中之傳輸、轉化、宿命和暴露為國際間的研究趨勢，建議環保署未來可提高水環境及空氣環境中奈米物質之來源及暴露研究補助比例。
5. 有關「友善環境奈米技術」項目，請鎖定我國較有競爭力之方向來加以研發。	5. 謝謝委員的意見。本團隊已在優先發展項目「友善環境奈米技術」中，加入可發展的細項"可發展具有奈米特色的綠

委員意見	意見回覆
	色科技，例如奈米產品生產過程的污染防治、具有奈米特色的綠色製程"。請參閱期末報告第 445 頁。
工研院奈米中心　宋清譚博士	
1. 策略規劃內容，有關國外 EHS 發展現況(p1~p2)描述奈米粒子對水中生物的毒性，e.g. ZnO 及 Ag 為極端毒性等措詞，在內容上建議再修正。1~2 篇 paper 的結論，是否合適作為 EPA 的策略規劃內容可再思考。	1. 已依委員意見修正。請參閱期末報告第 431 頁。
2. p5，勞工安全衛生研究所「奈米技術實驗室奈米物質暴露控制手冊」可增加資料參考來源放在參考文獻。	2. 已依委員意見修正，增加資料的參考來源。請參閱期末報告第 447 頁，參考資料(#21)。
3. 參考文獻的寫法應一致，如 ref 19、25、28 等應修正。	3. 已依委員意見修正。在期末報告中，此三篇參考文獻在策略規劃的編號為 20、27、30。請參閱期末報告第 448 頁。
4. 策略規劃內容詳細說明國外 EHS 的現況，如可以再將各國/組織發展的 EHS 部份再進一步重點列出與 EPA 有關的內容或策略上的補充，則可以與我們 EPA 的發展策略相對應。	4. 本年度的策略規劃係參考先進歐美國家對奈米技術 EHS 未來之架構規劃、美國 NNI 的策略規劃及美國環保署發表的奈米物質研究略規畫，規劃 2012 年的優先發展項目。
5. 2012 年 EPA 優先發展項目只列出 5 個項目，建議強調每個項目內容說明，更能顯示出執行內容完整性。	5. 謝謝委員的意見。本團隊已在各個優先發展項目，加入可發展的細項。請參閱期末報告第 442~445 頁。
6. 建議現有 EPA 法規管理毒性化學品，有那些法規適合作為奈米相關產業的管理，可作為議題延伸之一。	6. 環保署曾於 2010 年 11 月 10 日舉行「環境中奈米物質量測及特性分析技術及未來暴露評估與風險評估的知識缺口」的研商會議，會中專家學者曾對本國的奈米物質法規提出以下的意見，可供國內制定或檢討奈米技術法規時的參考(本回覆僅列舉數項建議)： (1) 由有機氯化合物紛紛禁用之經驗，建議奈米物質規納為全新化學物質，甚至以"毒性化學物質"管理。 (2) 訂定管理規範及去列管的標準，修訂毒管法、食品衛生法及勞工安全

委員意見	意見回覆
	衛生法，增加奈米管理法規之規定。 其他內容已收錄在台灣奈米技術產業發展協會出版的「第 24 期台灣奈米會刊」。
國立中山大學環工所　楊金鐘教授	
1. 書面資料豐富，大致完善，值得肯定。	1. 謝謝委員的肯定。
2. 針對 2012 年之策略規劃方向建立可利用類似 SWOT 分析的方式呈現，並據次提出更具體之發展重點及細項。	2. 謝謝委員的意見。本團隊已在各個優先發展項目，加入可發展的細項，將來可再加強規劃方向的 SWOT 分析。請參閱期末報告第 442~445 頁。
3. "EHS" 之英文似乎以 "Environment, Health, and Safety"為宜。	3. 此段落在策略規畫中文版的原文為"奈米技術環境、健康與安全議題的進展"，"環境、健康與安全"相對應的英文為"Environmental, Health, and Safety"，以形容詞"Environmental"修飾名詞"議題"，文法上並無錯誤。國際間權威的奈米技術 EHS 網站如：ICON、美國國家奈米科技辦公室(NNI)及美國國家科學基金會(NSF)等組織的官方網站皆如此書寫。
4. 美國有關奈米技術 SBIR 計畫名稱，建議可置於知識庫平台及電子報，以供國內學研人員參考。	4. 謝謝委員建議。美國 SBIR 之研究方向及進度可作環保署將來規劃的參考。
環保署環境檢驗所　阮國棟所長	
1. 今年度進行明年度的策略規劃，由於預算額度沒有大的變動，所做的規劃，可能也無法做大的變動，仍以繼續推動 100 年度的為主要策略，方向不宜改變。	1. 同意委員看法。
2. 國際上認為 2007 年即會有初步成果的奈米技術最有可能應用為感測器的應用(sensing technology)，我國工研院打算開始急起直追，我們在 biosensor 及環境應用上可以投入，但可能不必是環保署或勞委會等。例如 LSPR 原理加上螢光標記等專一性很強，偵測極限又低，很	2. 同意委員看法，此建議可提供奈米國家型科技計畫辦公室執行跨領域研究時的參考。

委員意見	意見回覆
有潛力。	
3. 如果我國奈米計畫還有第3期6年計畫，目前倒值得去規劃中長程的「技術路徑規畫」(Nanotechnology EHS Roadmapping)，發展3~6年期程的策略規劃。	3. 此建議可提供環保署參考。
4. 承上，101年委辦計畫規格中，永續室似可決定是否進行上述3~6年的roadmapping，工作量大，經費可能要調整。	4. 同意委員看法，若將來需作路徑圖規劃，建議環保署可提高此項工作的經費補助比例。
5. 雖然2012年策略不變，但實施的品質要提升，例如做出量測方法，或增加外加標記等技術，或型態等奈米特性要能具體。	5. 同意委員看法，建議各委辦計畫參考國際間的EHS標準、指引及論文，提高計畫品質。

附錄十五 環保署 2003-2011 年國家奈米科技計畫成果的回顧

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)的前三年(2009-2011)，環保署共投入 18 項計畫，總經費為 4092 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 3 項研究計畫，總經費共 423.8 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。

環保署於 2011 年國家奈米科技計畫下共執行五項研究計畫，分別為"水環境介質中奈米微粒量測、轉換及宿命研究" (施養信，EPA-100-U1U1-02-102)、"環境中奈米物質量測及特性分析技術開發" (蔡春進，EPA-100-1602-02-01)、"環境奈米科技知識管理及整合計畫" (蔡春進，EPA-100-U1U1-02-105)、"毒性篩選技術及驗証方法" (闕斌如, EPA-100-1605-02-01)、"綠色奈米技術之開發及運用" (董瑞安，EPA-100-U1U1-02-101)，另外於環保創新科技研發計畫下執行"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" (陳中庸，EPA-100-U1U4-04-001)，五項計畫總經費共 1448.8 萬元。本年度的計畫成果已於今年在台北市台大集思會議中心舉行的 2011 年環境奈米科技論壇中發表，和國內的產官學研各界共 139 人分享及討論。除了以上的計畫成果發表外，在論壇中也邀請國內知名的專家學者發表奈米科技 EHS 論文，包括鄭尊仁教授的"奈米微粒呼吸毒理研究"、劉紹興教授的"奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究"、陳德豪教授的"二氧化鈦奈米顆粒對斑馬魚的發育及行為毒性研究"、陳佩貞教授的"以青鱂魚(Medaka)進行奈米零價鐵的毒性評估"、連興隆教授的"應用奈米零價鐵金屬去除畜牧廢水中硫化氫之探討"及蔡朋枝教授的"工作場所奈米微粒暴露與控制實務"，這些成果均為國科會及各部會的國家奈米科技計畫經費下支持完成的。以上各講題的論文全文均已在環保署的環境奈米科技知識平台上公告(http://ehs.epa.gov.tw)，2003-2010 年的主要成果已在去年度的期末報告中回顧(蔡，100 年)，有關於 2011 年的計畫成果將說明如後，以下就環保署 2011 年國家奈米計畫成果作簡要說明。

環保署的 2011 年國家奈米科技計畫成果

二氧化鈦 (TiO_2) 奈米材料已廣泛地被使用，二氧化鈦奈米顆粒的相關研究多集中於奈米級顆粒的微結構特性鑑定與光催化反應，對於其在水體環境中轉變的相關研究較少，尤其沉降方面之探討，特別是以穩定懸浮之商業化產品，因此施等人(2011)的研究將針對二氧化鈦奈米懸浮液在不同水環境參數下聚集與沉降特性之探討，以利未來評估奈米材料在生態環境之風險。施等人(2011)的研究探討模擬在一般自然水樣的 pH 值、水中鹽類與腐植酸作用之下，二氧化鈦奈米顆粒聚集與沉降之效應，並藉由動態光散射

儀測定奈米顆粒的粒徑大小隨時間變化、界達電位等，討論其表面電荷與顆粒聚集速率及沉降特性之關係。研究發現 TiO_2 奈米懸浮液於 25℃水溶液中，TiO_2 奈米粒子在其等電點 (pHpzc 6.47) ±1.2，明顯的顆粒聚集與沉澱現象。當添加不同鹽類於系統中時，二價 SO_4^{2-} 離子會較一價 Cl^- 離子容易使 TiO_2 顆粒表面電位由趨向零電荷點，當 TiO_2 顆粒表面電位下降，會促使奈米顆粒聚集而後沉降。而當鹽類濃度低於臨界聚集(沉降)濃度時，TiO_2 奈米顆粒可能聚集但不會快速沉降，所以仍需注意其對於環境之風險。另外，腐植酸濃度除了在 20 mg/L 附近，會造成 TiO_2 奈米顆粒的聚集，但在更高腐植酸濃度反而會因吸附腐植酸而帶負電，所以促進 TiO_2 奈米顆粒的懸浮。環境中水體各項因子對顆粒的作用，將對其在環境中轉變、分佈與毒性影響重大，所以仍需深入了解，尤其對於穩定懸浮之奈米材料可能存在較高潛在環境風險

蔡等人(2011)為了可正確地量測大氣微粒的數目分布，針對常用於量測微粒數目分布的掃描式電移動度粒徑分析儀(SMPS)進行粒徑量測正確性的比對，以及數目濃度校正。其中於 SMPS 量測正確性比對中，研究使用驗證奈米參考物質，粒徑標準品-聚苯乙烯(PSL)微粒進行校正比對。並進一步地使用 SMPS 與 TSI 新開發的快速電移動度分析儀(FMPS)比對量測數據。SMPS 校正比對的結果顯示，SMPS 可正確量測微粒的粒徑與數目濃度，粒徑量測偏差於 3- 5%內(1- 2 nm)。而 SMPS 與 FMPS 比對的結果中，與 SMPS 比較，FMPS 量測到的數目分布皆往小粒徑的方向偏移，且數目中間直徑(NMD)越大的偏移越多。

蔡等人(2011)的研究團隊另外於環保署新莊、中山及竹東三個空品測站進行大氣微粒採樣，量測環境奈米微粒的質量及特性分析。研究使用兩台微孔多階衝擊器(MOUDI, Model 110, MSP)與兩台雙通道採樣器(Dichotomous, Anderson SA-241)採集 $PM_{0.1}$、$PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 的微粒樣本，並使用已校正完成的 SMPS 進行微粒粒徑分佈的即時監測，量測的粒徑範圍為 5.5-210 nm。研究項目為 $PM_{0.1}$、$PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 的質量、數目濃度、微粒粒徑分佈及化學成分，並將以上結果和各個測站的氣象及汙染物監測值做相互的時序比對及分析，部分樣本也由本計畫合作單位中央研究院環境變遷中心許世傑博士實驗室用利用 ICP-MS 方法分析各個樣本的金屬成分。結果顯示新莊測站微粒的質量分佈除了受交通污染源影響外，工廠排放也是一個重要的來源，中山測站則是純粹的受交通排放影響，竹東測站除了交通排放外影響，森林排放的微粒及光化反應產生的微粒也是一個重要的來源。此外，蔡等人(2011)的研究所採集的 $PM_{0.1}$、$PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 質量也和空品測站及中央大學 $PM_{2.5}$ 計畫的結果進行比對，初步結果顯示測站 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 的結果均約較本研究高出 40 %，而中央 $PM_{2.5}$ 的結果則較本研究低了 17 %。

蔡等人(2011)另針對世界上主要先進國家與組織的奈米技術 EHS 法規進行回顧，主要包括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，以上的回顧文獻可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。

在 2010 年六月新修訂的"Guidance manual for the testing of manufactured nanomaterials: OECD's sponsorship programme; First revision"中提及的 Project 7: The role

of Alternative Methods in Nanotoxicology，這個方案主要是研擬替代的測試方法，希望能 1) 降低在探討奈米物質危害所使用的動物數量，2) 減少在測試過程中對動物的傷害，3) 或改用非動物的其他實驗模式。這些替代的測試方法的選定有個 3R 定律為主要原則，即精緻化 (Refinement)、減少化 (Reduction)、及可替代化 (Replacement)；OECD 也建議這些替代的測試方法能用在大部份的奈米物質危害評估中，因此可以大量並快速篩選的方法也是非常重要的。因此體外細胞株毒性測試的實驗模式，就成了具潛力的動物模式的替代方法。但在這個建議指導中也指出，目前大多數的體外模式測試方法的適用性及有效性仍舊不清楚，而尋找適用性及有效性高的替代方法，首要就是強調其再現性 (Reproducibility) 及準確性 (Predictability)。

闕等人(2011)利用細胞連續生長分析儀 (Roche Diagnostics Company) 對細胞進行無損傷的即時定量檢測，其原理為以電子感測器檢測細胞電阻以反應細胞生理狀態，而 cell index 就是將所量測的細胞電阻做定量的轉換，其數值可反應出細胞數量、細胞形態和細胞黏附強度等多種細胞生理狀態。闕等人(2011)在研究計劃中測試以細胞連續生長分析儀來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。研究中以不同的細胞株做適切性的探討，不同的培養條件會影響細胞的生長，例如改變培養液血清之濃度，因血清蛋白被證實會影響奈米微粒分散的程度，並且高濃度的血清則會提高細胞的生存能力，可能使得其對奈米微粒的刺激影響變小。目前推論為：培養條件中血清濃度若在 5-10% 間，是可以用為細胞培養適切的條件；而使用豬腎臟細胞 (PK15)、綠猴腎臟細胞 (Vero)、或人類肺纖維母細胞 (MRC-5)，在分析儀可以清楚的分析出，依細胞數目的多寡而有生長速率快慢的區分，但在細胞數目低於 7500 顆時，會有比較良好的線性生長曲線。闕等人(2011)隊因而將以這三種細胞株進行後續的研究。第二階段的計劃將持續以細胞連續及即時生長分析儀進行奈米金的毒性測試，並佐以傳統細胞計數法作毒性測試。

在奈米科技的環境應用面上，董等人(2011)的研究主要在於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_3O_4 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。研究結果發現熱分解法可成功製備金-磁鐵礦異核結構，藉由改變金奈米粒子的尺寸，可合成啞鈴形與花朵形的金-磁鐵礦異核結構，並應用於 4-硝基酚與 2,4-二硝基酚的還原催化反應。研究結果發現，所製備出的金-磁鐵礦異核結構具有良好的磁性與催化特性，然而，由於啞鈴形與花朵形金-磁鐵礦異核結構間的磊晶成長方式(epitaxial growth)不同，導致其在磁性與催化活性上有所不同。以啞鈴形金-磁鐵礦異核結構而言，其對硝基酚化合物擬一階反應速率常數為 0.63-0.72 min^{-1}，而對於花朵形奈米粒子而言，其擬一階反應速率常數為 0.38-0.46 min^{-1}。除此之外，所製備而得的奈米粒子具有磁性回收能力及高達 6 次以上的再使用率。

結論及建議

(1) 定期舉辦環境奈米科技論壇，以增加各利益相關者的奈米科技 EHS 認知及關心十分重要，建議持續舉辦。

(2) 由於經費及人力限制，建議可以結合國科會及各部會的科技計畫及奈米國家計畫，共同向外徵求奈米 EHS 計畫書，以增加執行奈米 EHS 課題的研究能量，並定期檢討研究成果及修正研究方向。

(3) 除政策配合外，鼓勵各部會的國家奈米計畫成果發表於國際知名 SCI 期刊以增加國際曝光率及提高論文的正確性。

(4) 計畫執行時建議按國際發展趨勢作適當調整，並加強國際合作的可能性。

參考文獻

施養信，水環境介質中二氧化鈦奈米懸浮微粒之轉變，2011 年環境奈米科技論壇論文集，p.126-139，台北市台大集思會議中心，中華民國 100 年 10 月 24 日。

蔡春進，環境中奈米物質的量測技術與暴露評估，2011 年環境奈米科技論壇論文集，p.51-110，台北市台大集思會議中心，中華民國 100 年 10 月 24 日。

闕斌如，奈米微粒對細胞毒性篩選技術及驗証方法，2011 年環境奈米科技論壇論文集，p.161-170，台北市台大集思會議中心，中華民國 100 年 10 月 24 日。

董瑞安，異核金-磁鐵礦奈米材料對硝基酚化合物的分解轉換，2011 年環境奈米科技論壇論文集，p.171-180，台北市台大集思會議中心，中華民國 100 年 10 月 24 日。

蔡春進，環保署 99 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期末報告，p.340-344，台北市，100 年 1 月 28 日。

附錄：環保署 2008–2011 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 100 年(國家奈米計畫總經費 1285 萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費 163.8 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証方法	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	1	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	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	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

民國 97 年(國家奈米計畫總經費 1460 萬元，環保創新科技研發計畫補助總經費 133 萬元)

計畫編號	計畫年度	計畫	計畫名稱	計畫屬性	計畫經費
*EPA-97-U1 U1-02-106	民國 97 年	蔡春進	環境中奈米物質量測及特性分析技術	1	394 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-105	民國 97 年	廖宜賢	環境奈米科技知識庫之強化及推廣	1	350 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-103	民國 97 年	鄭尊仁	奈米科技之風險認知研究	1	178 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-104	民國 97 年	施養信	水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究	1	170 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-101	民國 97 年	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)	2	182 萬元
*EPA-97-U1 U1-02-102	民國 97 年	陳郁文	綠色奈米技術之開發及應用－奈米金屬改質光觸媒於水中污染物及揮發性有機物控制之研究	2	186 萬元
EPA-97-U1U 4-04-004	民國 97 年	林錕松	表面改質二氧化鈦奈米管應用於環境中有機及硝酸鹽污染物去除技術之研發	2	133 萬元

*國家奈米計畫

附錄十六 「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期末報告審查意見回覆

會議名稱：100 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」期末報告審查會議

會議紀錄

一、 時間：100 年 12 月 16 日(星期五)上午 9 時 0 分

二、 地點：本署 4 樓第 7 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。

散會：上午 10 時 30 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
臺灣大學生物環境系統工程學系 張尊國教授	
1. 本計畫已將委託目標之工作內容完成，期末報告內容豐富完整。	1. 謝謝委員肯定。
2. 宜增加國家奈米計畫之架構，任務分工，以及環保署所擔當之角色。為何將重點聚焦於 EHS 相關議題，是否亦包括奈米技術之應用於環保技術。	2. 在 Page. 9 已加入一段內容，敘述各部會的分工: " 我國環保署配合國科會奈米國家型辦公室，與勞研所、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。勞研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。"
3. 計畫中是否可增加因奈米產品之廣泛使用，而對環保相關法規如毒管、廢清、水、空氣，檢測是否需要修正或新訂法規，需求之建議。	3. 政府目前已修訂毒管法將 TSCA 及 REACH 精神納入，將來會加強奈米物質的管制工作。因奈米技術的 EHS 議題影響國家經濟效益甚大，因此建議政府投入奈米物質檢測監測技術之開發並積極推動奈米物質的管制工作。
4. 有關第四章內容之協調，如奈米環境科技在水污染監測、處理有較多之著墨，而空氣部分則著重在奈米微粒本身之被量測技術為主，本章內容之廣度與細度平衡可適度調整。	4. 謝謝委員意見。本團隊於 98 及 99 年度已回顧空氣及水的相關文獻，並整理於期末報告中，請參閱 98 及 99 年度的期末報告第四章。
5. 報告排版印刷，頁頭與內容不符（第四章內容，第五章頁頭），每頁排印字數過多，宜調整使之更友善閱讀。	5. 謝謝委員指正，本團隊已加強校稿，並已調整排版及行距，以利讀者閱讀。第四章及第五章頁頭已修正，請參閱期末報告定稿本 Page. 97~244。
中央大學大氣科學系 林能暉教授	
1. 報告格式可作適度調整，例如，第四章結果與討論或可分成三章；知識缺口、平台、其他會議及行政配合。參考文獻及附錄不編章節。第五章結論及建議 2 部分，或可分 3~4 大項分別條列重點。	1. 謝謝委員意見。本團隊已調整第四章為「知識缺口及執行能量缺口的結果與討論」、第五章為「環境奈米科技知識整合及交流的結果與討論」及第六章為「結論及建議」，請參閱期末報告定稿本第四章、第五章及第六章。

委員意見	意見回覆
2. 4.1 節有關國際法規資訊整理主要為歐盟及美國，則其他如日本等國情形為何？	2. 針對其他國家奈米技術EHS法規發展情形，本團隊已於去年整理OECD對於9個先進國家之24種法規制度的調查分析，分別為澳大利亞、加拿大、歐洲聯盟、日本、紐西蘭、瑞典、瑞士、英國和美國。請參閱99年度的期末報告。
3. 在知識缺口資訊整理側重在技術面上，資訊豐富，就評析上，建議可以列表呈現。(可就研發及執行能量2面向)。	3. 謝謝委員意見，本團隊已於期末報告定稿本4.1.11節列表整理知識缺口及執行能量缺口及建議，請參閱期末報告定稿本Page. 210~ 214。
4. 知識平台所列專家主要側重在環工領域，在化工、材料、衛生、勞安相關領域是否納入？	4. 本團隊寄發電子報及會員註冊邀請函的對象為奈米技術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，未來將持續邀請不同領域之專家學者註冊知識平台會員。
5. 部分用語宜斟酌，例如5.2建議之第4點，「氣溶膠」→「氣膠」，「風險評價」→「風險評估」。	5. 謝謝委員指教。此部份為期末報告定稿本中的6.2節，已將「氣溶膠」修正為「氣膠」。在ISO/TR 13121報告中，風險評價的原文為"risk evaluation"，有別於風險評估 (risk assessment)。
6. 5.2建議是否增加本計畫後續發展及執行重點。 文中太多「了」之口語化用字，或可刪除。	6. 謝謝委員意見。此部份為期末報告定稿本中的6.2節，本團隊已整理建議後續發展及執行重點，請參閱期末報告定稿本Page. 261~263。已修正文中之贅字。
中山大學環工研究所 袁中新教授	
1. 建議以圖表方式呈現各工作項目已執行進度狀況。	1. 本計畫之工作項目係依據招標規範的要求，並依環保署期末報告撰寫要求，進行內容的編排。各工作項目皆已如期完成，故未再列出工作進度表。
2. 期末報告部份內容，建議將「本研究」改為「本計畫」。	2. 謝謝委員建議，本團隊已於期末報告定稿本中將「本研究」修改為「本計畫」，請參閱期末報告定稿本 Page. 41、216及262。

委員意見	意見回覆
3. 「2011 年環境奈米科技論壇」之人數究係 175 人(摘要簡要版)或 139 人(P. IV)？	3. 謝謝委員意見，本團隊已於摘要簡要版中修正為「共 175 人報名，139 人參加」，以避免讀者解讀錯誤。
4. (P.2) 遺漏 ISO/TC 229 WG 3 之第六項？	4. 謝謝委員指正，本團隊已修正該處，未有第六項。
5. (P.7) 第二段文字謂「目前全球奈米產品每週不斷的增加，.....」其依據為何？	5. 謝謝委員指正，本團隊已修正該處為「目前全球奈米產品不斷的增加」，請參閱期末報告定稿本 Page. 7。
6. 現行台灣參與國際奈米標準制定之進展如何？是否能充份參與並表達相關建議。	6. 目前台灣奈米標準技術諮議會(TNSC)的奈米標準技術第三工作組(TWA3)負責奈米技術 EHS 的規劃，並透過亞太奈米聯盟(ANF)向國際組織提供意見。
7. 期末報告中似仍缺產業界相關資訊彙整。(如：專利)。	7. 產業界(如台積電)每年皆會參與環境奈米科技論壇，共同討論目前國際法規與政策等與產業界相關的資訊。針對專利相關的資訊，可建議環保署明年納入。
8. 建議針對協助環保署參與「2011 台灣奈米科技展」成果予以描述。	8. 謝謝委員意見，本團隊已新增協助環保署參與「2011 台灣奈米科技展」之成果照片，請參閱期末報告定稿本 Page. 259。
9. 部份內容繕打錯誤如下： (1) (P.7) 阮所長之職稱錯誤，應為環境檢驗所所長。 (2) (P.8) 蘇俄應為俄羅斯。 (3) (P.9) WPMN 2007-2008 推動六項計畫之翻譯有誤，另二年期延續計畫中(1)奈米科技的統計架構亦有誤。 (4) (P.12) 1.2.1 節 1.粒質應為粒徑。	9. 謝謝委員指正。本團隊已修正於期末報告定稿本中，請參閱期末報告定稿本 Page. 7、8、9 及 12。
10. 1.2.10 節國內重要奈米相關文獻，將提供本實驗室研究成果供參考。	10. 謝謝委員提供資料。
環保署環境檢驗所　阮國棟所長	
1. 本計畫延續多年經驗，架構及工作定位均甚完備且逐年均有進步。本年度計畫質量均符原合約規範。	1. 謝謝委員肯定。

委員意見	意見回覆
2. 水環境 $CNTs$ 的量測方法，最近一期 ES&T 有一篇長達二十頁的 Critical Review 的文章，對毒理等交互作用也包括在內，所使用的 FFF 儀器（Field-Flow Fractionation）費用太高，在國內是否有單位購買及使用，環檢所近期亦即評估。	2. 謝謝委員的建議。
3. 訪問稿中英文均寫得很好很專業，在阮所長一文中有二處 Direct 應為 Director。	3. 謝謝委員指正。已修正於期末報告定稿本 Page. 397。
4. 檢討國內研發的能量缺口已有進步：例如 101 年奈米顆粒與生物毒性的研究已能進入基因表現的影響評估並用 qPCR 驗證，空氣奈米粒子的量測除與 $PM_{2.5}$ 連結外，已在品質管理的許多規範做更明確的研究（檢測方法的建立），在水質奈米物質的量測，宿命研究方面也將強化品質管理的規範建立。	4. 謝謝委員的建議。
5. 毒管法修正已在環保署完成草案，草案中將管理架構回歸到類似美國 TSCA，有既有化學物質清單。所以未來奈米物質（新化學物質）的列管及基本資料提供及審查將與 TSCA 更容易互為支援。	5. 謝謝委員的建議。此建議可提供環保署參考。
6. 未來若持續擴充平台的使用端對象，各大專院校的研究生可能最具體有效。二期六年的國家奈米計畫，未來至少還有三年（1/4）的運作，前瞻方向還是要針對（2/3）產業化的這一塊成果，與本平台的搭橋做為最重點方向。	6. 謝謝委員的建議。此建議可提供環保署參考。
中山大學環工研究所 楊金鐘教授	
1. 報告內容資料豐富，但彙整方面有改善空間。	1. 謝謝委員意見。本團隊已重新檢視並潤飾報告內容。
2. 有關國內研發能量缺口及執行能量缺口方面之計畫成果建議有單獨之章節加以全面性的呈現。	2. 謝謝委員意見。本團隊已重新檢視並編排報告內容。
3. 本報告內容在編輯（Editing）方面尚有	3. 謝謝委員指正。

委員意見	意見回覆
不少待修正之處： (1) 名詞之中譯未統一(例如：Aggregation“ 在 P.65 及 P.89 之譯名不同；”Abiotic“在 P.66 及 P.89 之譯名不同)。	(1) 本團隊已統一 aggregation 之中譯為「聚合作用」，並修正 Abiotic 的中譯為「非生物」。請參閱期末報告定稿本 Page. 57、78、85 及 86。
(2) 本文中之“參考文獻”有數個在真正之“參考文獻”章節並未出現(例如：P.155，(洪等人，2011)；P.221，(ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站))。	(2) ICP-AES Analysis of Nanoparticles 網站的文獻資料列於 Page.287；(洪等人，2011) 的文獻資料已新增至文獻資料，請參閱期末報告定稿本 Page.287。
(3) 第五章內之“圖”與“表”之編號似乎誤植為“第四章”。	(3) 謝謝委員指正，本團隊已加強校稿，並已修正第四章之頁頭，請參閱期末報告定稿本 Page. 97~244。
(4) “第六章　參考文獻”建議將“第六章”刪除。	(4) 謝謝委員意見，已修改。請參閱期末報告定稿本 Page. 265。
(5) 本文內有一人以上作者之英文文獻其呈現有錯誤之處(例如：P.209，”Chang et al.(2011)”應修正為”Chang and Chen (2011)”，另外，作者三人以上之文獻其呈現方式不一(例如：P.150，(Asharani et al., 2008) VS. P.129，(Lee, Mahendra et al. 2010))。	(5) 謝謝委員指正，已修改為張和陳(Chang and Chen, 2011)，請參閱期末報告定稿本 Page. 209；並統一作者三人已上文獻之呈現方式如(Lee et al., 2010)。
(6) 化學反應方程式中之上下標錯誤 (例如：P.168)。	(6) 謝謝委員指正，已將內文修正為 $4Fe^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O \rightarrow 4Fe^0 + 3H_2BO_3^- + 12H^+ + 6H_2$，請參閱期末報告定稿本 Page. 147。
(7) P.167 之”Yang et al. (2009)“與 P.301 之”Yang et al. (2009)”係不同之研究團隊，應修正。	(7) 謝謝委員指正，已將內文修正為 Yang et al. (2007)。
(8) 本文中尚有不少錯別字(例如：P.159，“表 4.1.6.2”中之“鉻”應修正為“鎘”；P.217，“XRD”之”衍射“應修正為”繞射“。)	(8) 謝謝委員指正，已將表 4.1.6.2” 中之“鉻” 修正為 “鎘” ，“XRD” 修正為” 繞射 “；請參閱期末報告定稿本 Page. 138、195。
(9) 整體而言，本計畫執行成果豐碩，希望能對國內產、官、學、研各界有實質貢獻。	(9) 謝謝委員肯定。

附錄十七 100 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『環境奈米科技知識管理及整合計畫』

審議編號 EPA-100-U1U1-02-105

計畫期程 100 年 5 月至 100 年 12 月

全程經費 0 億 2,000 千元 100 年度經費 0 億 2,000 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）

本計畫的主要目標為：1. 針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估可能的國內研發能量缺口及執行能量缺口進行國內專家討論及評估；2. 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；3. 協助環保署「環境奈米科技知識平台」計畫資訊提供整合及知識交流討論；4. 以知識庫為平台，舉辦論壇、社群討論、實務輔導等活動，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；5. 協助奈米群組計畫計畫管理及績效成果彙整；6. 配合奈米國家型計畫辦公室，協辦年度台灣奈米科技展。

本計畫已完成"環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估"十個主題的國內研發能量缺口及執行能量缺口的報告，及 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回顧，並經由國內專家學者的座談會作成了具體的結論及建議。

本計畫參考了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、過去的研究成果及國內各單位的分工協調情況，修正了「環保署 2012 年負責任奈米技術的策略規畫」中英文文件，並提出 2012 年的環境奈米計畫優先發展項目。另外本計畫回顧環保署在 2003 - 2011 年的國家型環境奈米計畫的主要成果，並已完成「環保署 2003-2011 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。

為了加強奈米技術的風險認知及溝通，本計畫舉辦了「2011 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，139 人參加，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：台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所鄭尊仁教授及環檢所阮國棟所長，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

本計畫發表 2 篇國內研討會論文：

1. 劉宗勇、張宣武、蘇鈺珊、阮國棟、簡誌良、蔡春進 (2011) 環保署 2011 年負責任奈米技術的策略規畫，第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，第 12-19 頁，民國 100 年 5 月。
2. 蔡春進、古月萍、劉宗勇、張宣武、蘇鈺珊 (2011) 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，第八屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，第 350-358 頁，民國 100 年 5 月。

本計畫舉行「2011 環境奈米科技論壇」，共發表論文 10 篇如下：

1. 賀萌、阮泓慈、劉蓉燕、簡弘民、鄭尊仁 (2011) 奈米微粒呼吸毒理研究，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 1-16 頁，民國 100 年 10 月。
2. 劉紹興、鄒粹軍、李立安、江宏哲、王淑麗、李慧玲、李婉芬、林嬪嬪、林洺秀、徐儆暉、何俊傑、陳秋蓉、石東生 (2011) 奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 17-50 頁，民國 100 年 10 月。
3. 蔡春進、劉俊男、吳柏森、洪毅弘、許香茹、葉芳竹 (2011) 環境中奈米物質的量測技術與暴露評估，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 51-110 頁，民國 100 年 10 月。
4. 陳德豪、林純瑤、曾美珍 (2011) 二氧化鈦奈米顆粒對斑馬魚的發育及行為毒性研究，第 111-125 頁，民國 100 年 10 月。
5. 施養信、熊佳恩、蔡宜君、董瑞安 (2011) 水環境介質中二氧化鈦奈米懸浮微粒之轉變，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 126-139 頁，民國 100 年 10 月。
6. 陳佩貞、覃世偉 (2011) Toxicity Assessments of Nanoscale Zerovalent Iron using Medaka (Oryzias latipes) Fish，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 140-151 頁，民國 100 年 10 月。
7. 連興隆、楊嘉葦 (2011) 應用奈米零價鐵金屬去除畜牧廢水中硫化氫之探討，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 152-160 頁，民國 100 年 10 月。
8. 闕斌如、莊秀美、曾咨銘 (2011) 奈米微粒作業人員健康危害流行病學研究，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 161-170 頁，民國 100 年 10 月。
9. 董瑞安、林芳新、楊沐恩 (2011) 異核金-磁鐵礦奈米材料對硝基酚化合物的分解轉換，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 171-183 頁，民國 100 年 10 月。
10. 蔡朋枝、林子賢、楊禮豪、陳春萬 (2011) 工作場所奈米微粒暴露與控制實務，2011 年環境奈米科技論壇論文集，第 184-198 頁，民國 100 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 2 篇國內研討會論文，及舉行「2011 年環境奈米科技論壇」，共發表論文 10 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 2,000 千元，主要各項經費為：48.2 %人事費、41.9 %業務費、9.9 %管理費，共有 2 位博士班研究生、5 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。

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，我國政府目前已修訂毒管法將 TSCA 及 REACH 精神納入，將來會加強奈米物質的管制工作。因奈米技術的 EHS 議題影響國家經濟效益甚大，因此建議我國政府投入奈米物質檢測監測技術之開發並積極推動奈米物質的管制工作。

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：

本計畫已在環境、健康、安全（EHS）知識整合平台發揮了效益，蒐集的國際 EHS 資訊亦極具參考價值，環境奈米知識庫平台、電子報發行、環境奈米論壇均逐漸發揮了推廣功能，有利於未來環境奈米科技之發展。

主管簽名：劉玉春

統一編號：EPA084100009

*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