

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 物理與天文學科

團隊合作獎

051804

瓶裝水中塑膠微粒檢驗及其光學分析

學校名稱：臺北市立大直高級中學

作者： 高二 張家婕 高二 吳姿穎 高二 許捷曦	指導老師： 陳秉貴
---	------------------

關鍵詞：塑膠微粒、螢光、拉曼光譜分析

摘要

本研究利用尼羅紅染料(Nile red)為親脂性的特色加入有機溶劑製作成尼羅紅螢光染劑，將瓶裝水染色，使用濾紙二次過濾後，以 UV 光照射觀測，找出實際塑膠微粒子，再利用拉曼光譜可以明確辨識分子的特性對塑膠微粒進行光學分析，做二次塑膠成分鑑定。我們檢測部分市售的礦泉水，利用精細設計的過濾步驟濾出塑膠微粒子檢體，再利用本研究方法確定所找出塑膠微粒子的成分，比對各種塑膠成分，找出瓶裝水中塑膠微粒的可能材質，進而推測其可能來源。

本研究使用的檢測方式已可有效的標記出瓶裝水裡的塑膠微粒子，在顯微尺度下找到，並取得部分檢體的拉曼光譜分析其材質。

壹、研究動機

在現今的社會中，「塑膠」扮演著不可或缺的角色，在生活中隨處可見的塑膠，難免會因為外界因素而產生脆化、剝落等情形。在一次的課外閱讀中，我們接觸到了一篇有關「塑膠雨」的文章，我們感到非常震驚，因為雨水裡面有塑膠，就代表蒸發、凝結、降水等水循環都有塑膠的存在，而水又在生活中扮演著不可或缺的角色，那不就成為塑膠通往世界各地最好的媒介了嗎？

既然到處都可能有塑膠的存在，而水又是搬移、傳播物體最好的媒介，那我們平時喝的水真的是乾淨的嗎？於是我們決定從平時身邊可隨時取得的瓶裝飲用水開始研究塑膠微粒的存在與否，並進一步以拉曼系統探討它們的材質，和此塑膠微粒材質可能的來源。拉曼系統是辨別物質成分最好的儀器，因為每一種物質都具有獨一無二的拉曼訊號，所以辨識度非常的高，就像指紋一樣，只要比對特徵峰就可以知道未知物的材質。

貳、研究目的

一、研究目的

- (一) 取得各種塑膠材質的拉曼光譜以利辨識塑膠微粒的材質。
- (二) 檢測以尼羅紅染色塑膠的可行性。
- (三) 探討瓶裝水中是否含有塑膠微粒。
- (四) 檢查觀測到的塑膠微粒材質為何，跟瓶裝水容器的材質是否符合？
- (五) 探討塑膠微粒可能的來源為何？

二、研究問題

- (一)探討尼羅紅染劑能否標示出瓶裝水的塑膠微粒
- (二)經 UV 光照射而發橘光的粒子是否為塑膠
- (三)經尼羅紅染後之塑膠的拉曼光譜是否與染色前的塑膠相同
- (四)探討塑膠微粒的成分
- (五)研究塑膠微粒的可能來源

三、基本理論

(一)拉曼系統理論:

當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態。當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。由於各種分子都有屬於自己獨特的拉曼光譜，因此藉由此系統可分析拉曼光譜中不同材質的特徵波峰而得知該分子的材質。

(二)尼羅紅染色塑膠原理:

因為塑膠具有疏水性的特性，於是我們使用具有親脂性的螢光染劑--尼羅紅，來作為標記塑膠微粒的染劑。尼羅紅染劑可以成功覆蓋在塑膠微粒的表面，在 UV 光的照射下使塑膠微粒發出發尼羅紅的螢光，以此來區分塑膠與非塑膠，為一個可以有效率且大範圍找出塑膠的方法。

參、研究設備及器材

一、研究設備

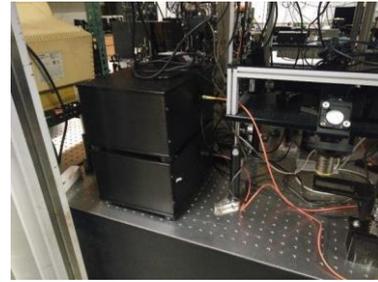
- (一)532 拉曼系統(圖一 A,B)
- (二)785 顯微拉曼系統 MicroRaman System(圖一 C,D)
- (三)ORIGIN 6.0 和 ImageJ 軟體
- (四)LED UV 光源(圖一 E,F)
- (五)燒杯(九)紙質濾紙(圖一 G)
- (六)漏斗(十)玻璃纖維濾紙(圖一 H)
- (七)刮勺(十一) 秤重機(圖一 I)
- (八)秤量紙(十二)紙盒



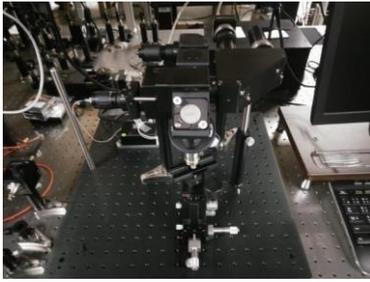
▲圖一 A (532 拉曼系統)



▲圖一 B(532 拉曼系統)



▲圖一 C(785 顯微拉曼系統)



▲圖一 D(785 顯微拉曼系統)



▲圖一 E(LED UV 光源)



▲圖一 F(LED UV 光源)



▲圖一 G(紙質濾紙)



▲圖一 H(玻璃纖維濾紙)



▲圖一 I(秤重機)

二、研究材料

(一)一到七號塑膠

(二)環保局提供的 PE 顆粒狀樣本

(三) 尼羅紅染劑

肆、研究方法與過程

首先，我們取一到七號塑膠的光譜並建立資料庫，以利後續比對塑膠材質。接下來我們用已知材質的各種塑膠模仿水中塑膠微粒，經尼羅紅染色後用濾紙將水中微粒過濾出來，以 UV 光照射濾紙找出微粒大約位置，再使用顯微鏡找到確切位置並測量拉曼訊號，確認整個實驗方法的可行性，並透過樣本實驗排除實驗中遇到的問題。確認完後，我們再以相同方法尋找礦泉水中的微粒並分析材質。

一、建立資料庫

一到七號塑膠(PET,HDPE,PVC,LDPE,PP,PS,其他)的拉曼光譜擷取

取得光譜後建立數據庫以利後續比對塑膠材質

(一)初步使用雷射光波長為 532nm 的拉曼光譜儀取得各種塑膠材質從 0 ~ 3500 波速的光譜並進行分析。

(二)為避免螢光光譜干擾，更換為雷射光波長為 785nm 的顯微拉曼光譜儀取得各種塑膠材質從 10 ~ 3500 波速的光譜並進行分析。

二、如何找到水中的塑膠微粒

(一)用尼羅紅染劑標定水中的塑膠微粒

以 250ml 的甲醇加 0.04g 的尼羅紅粉末配製尼羅紅染劑(圖二)。將樣本分別加入蒸餾水中，並以 50ml 蒸餾水加入 2ml 尼羅紅染劑的濃度，將其染色後靜待 30 分鐘後以濾紙過濾並晾乾。再以 UV 光照射濾紙找出其上的微粒位置。

(二)製作測試樣本實驗

為了測試以尼羅紅染色的方法可行性，我們先刻意將塑膠磨成顆粒加入蒸餾水中模擬塑膠微粒(圖二)進行樣本實驗，以確認尼羅紅染色後能快速找到塑膠微粒位置。

(三)實際使用尼羅紅染劑將瓶裝水染色

將三種牌子的瓶裝水分別以尼羅紅染劑染色後靜待 30 分鐘後以玻璃纖維濾紙過濾並晾乾(圖二)。



▲圖二(由左至右分別為尼羅紅染劑、塑膠微粒測試樣本、染色後的瓶裝水、以濾紙過濾)

三、如何取得塑膠微粒的拉曼光譜

利用 UV 光找到殘留於濾紙上的塑膠微粒大約位置，以鉛筆圈起標記編號後，將其移至顯微拉曼光譜儀下，在顯微尺度下配合 UV 光找到塑膠微粒。為了在顯微尺度上取得塑膠微粒的拉曼光譜，我們須要實驗前先在黑色影印紙上以雷射光打點，定位雷射在視野中的位置。在顯微鏡下將塑膠微粒移至雷射定位的位置後，使用拉曼系統取得塑膠微粒的光譜，以電腦軟體繪製光譜後進行分析比對。

我們一開始使用雷射波長為 532nm 的拉曼系統取得測試樣本的光譜，發現塑膠的拉曼光譜會因尼羅紅的螢光背景過強而蓋住塑膠拉曼特徵峰，於是我們改用雷射波長為 785nm 的顯微拉曼系統使螢光較不容易被激發，得以順利觀察到拉曼訊號。(圖三)

我們在取紙質濾紙上塑膠微粒的拉曼光譜時，發現雷射打在塑膠微粒上和打在濾紙上得到的拉曼光譜卻是相同的(圖四)。因此我們取了純濾紙的拉曼光譜來進行比對，發現紙濾紙的拉曼訊號很強而且大部分集中在塑膠拉曼訊號的位置，導致不易觀察到塑膠的拉曼特徵峰，無法確認塑膠微粒的確切材質。於是我們將紙濾紙更換成拉曼訊號較少的玻璃纖維的濾紙，避免背景拉曼訊號的干擾。(圖五)

四、檢測實驗過程是否有塑膠汙染

將蒸餾水以尼羅紅染劑染色後靜待 30 分鐘後以玻璃纖維濾紙過濾並晾乾。

利用 UV 光照射濾紙觀察是否有因過程汙染而出現的塑膠微粒子(圖六、圖七比較)

五、尼羅紅染劑染色前後的拉曼光譜比對

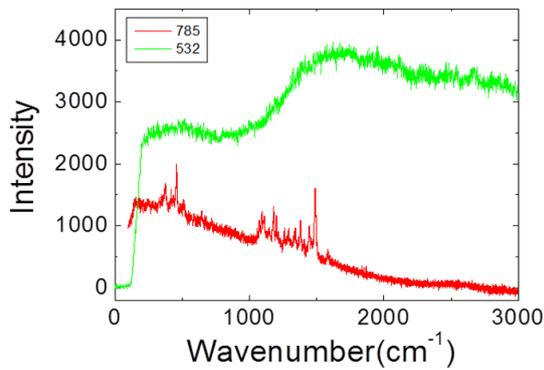
為了確保塑膠經尼羅紅染色後不會影響材質的拉曼特徵峰導致比對材質錯誤，於是我們將尼羅紅染劑直接滴在 PE 片狀樣本上，待其陰乾後取得拉曼光譜並進行分析比對。(圖八)

六、瓶裝水的容器材質檢測

為了檢測水中微粒是否為瓶身或瓶蓋造成，我們取得瓶裝水的瓶蓋及瓶身拉曼光譜並與塑膠微粒之拉曼光譜進行分析比對。(圖九)

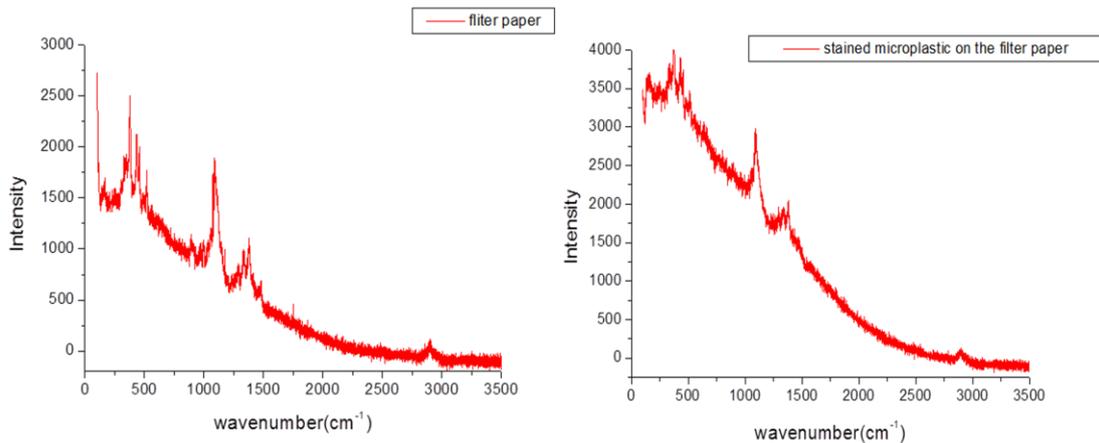
七、加入礦物質考量因素

由於礦泉水中有許多礦物質，雖然礦物質在水中通常以離子的形式存在，但無法保證不會產生沉澱。於是我們檢測了幾種礦物的拉曼光譜來觀察礦物質是否會影響我們檢測塑膠微粒。



◀(圖三)以雷射波長分別為532nm與785nm的拉曼系統所取得的光譜。

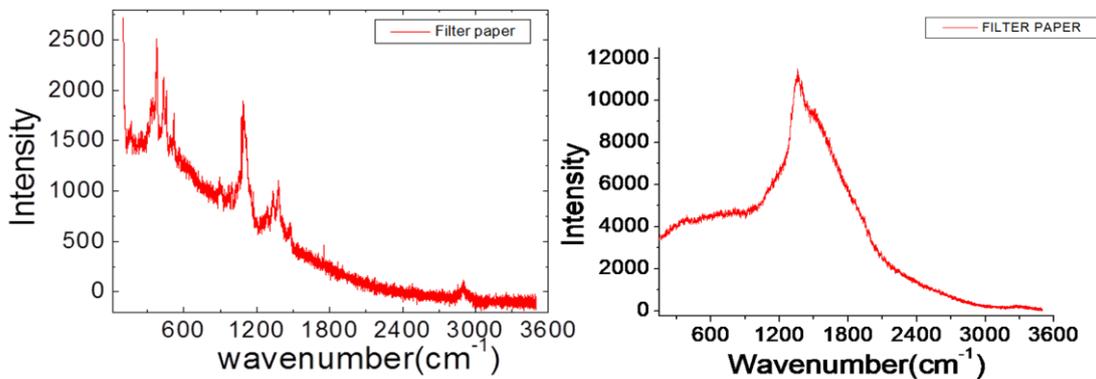
由圖可見，532nm波長雷射取得的光譜有明顯連續高起的螢光訊號，幾乎觀測不到物質的拉曼訊號，以至於沒有分子的特徵峰可有比對其成分。而785nm波長雷射所取得的光譜中，可以清楚的觀察到拉曼特徵峰，並透過特徵峰所出現的位置來辨別材質。



▲(圖四)左圖為乾淨的紙質濾紙的光譜，

右圖為濾紙上的塑膠微粒的光譜。

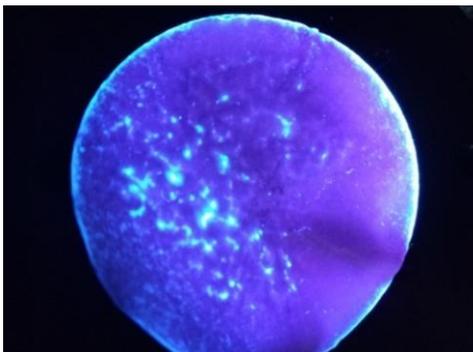
由圖可見，右圖(濾紙上的微粒子光譜)的左方光譜圖形因尼羅紅染劑的影響呈現較左圖(紙質濾紙光譜)高起的螢光訊號，然而其餘拉曼訊號的位置近乎吻合。



▲(圖五)左圖為紙質濾紙之拉曼光譜

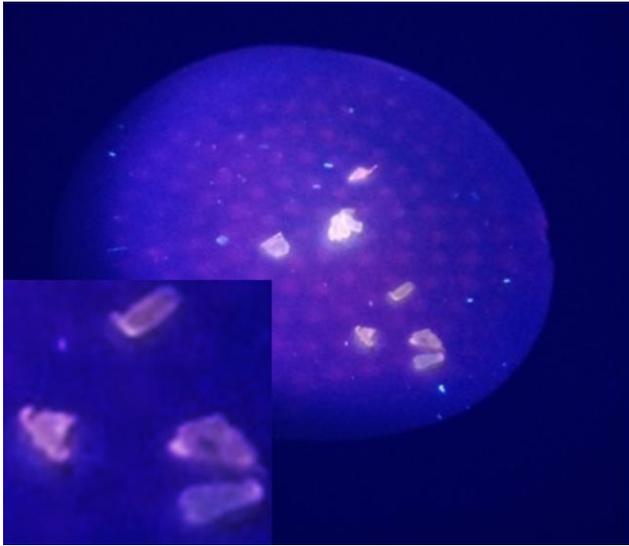
右圖為玻璃纖維濾紙之拉曼光譜

由兩圖比較可見，紙質濾紙相較於玻璃纖維濾紙多了很多拉曼特徵峰。

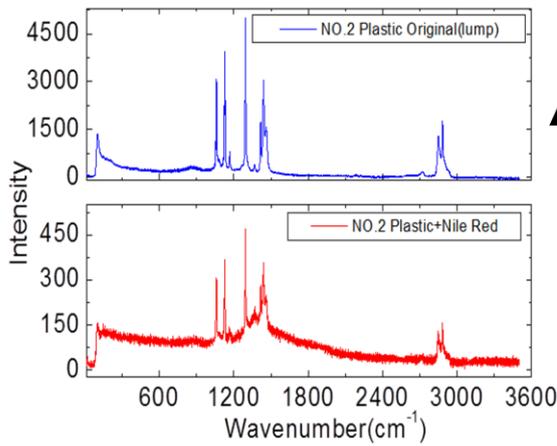


▲(圖六)蒸餾水以尼羅紅染劑染色、過濾後的濾紙在UV光下呈現的模樣。

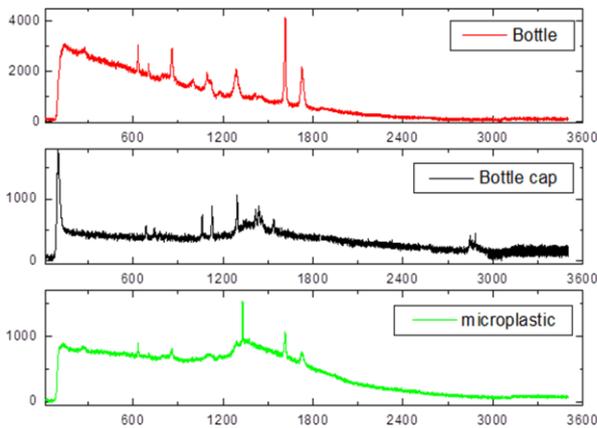
由圖可見，濾紙上並無殘留任何橘色發光粒子。由此可知，在染色流程中並無發生因實驗汙染而出現的塑膠微粒子。



▲(圖七)以尼羅紅染色、過濾後的塑膠測試塊狀樣本。
 由圖可見，染色後的塑膠塊在UV光的照射下會被激發出肉眼可的橘色螢光
 (此樣本由台大凝態中心張玉明教授實驗室協助製作)



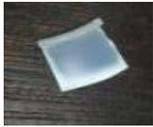
▲(圖八)二號塑膠(PE)片狀樣本染色前後的光譜比較
 由圖可見，下方(染色後的PE光譜)的光譜圖形因尼羅紅染劑的影響在波速約1400的位置呈現較上方(未染色的PE光譜)高起的螢光訊號，然而其餘拉曼訊號的位置皆吻合。可得知尼羅紅染劑不會影響拉曼光譜圖形。



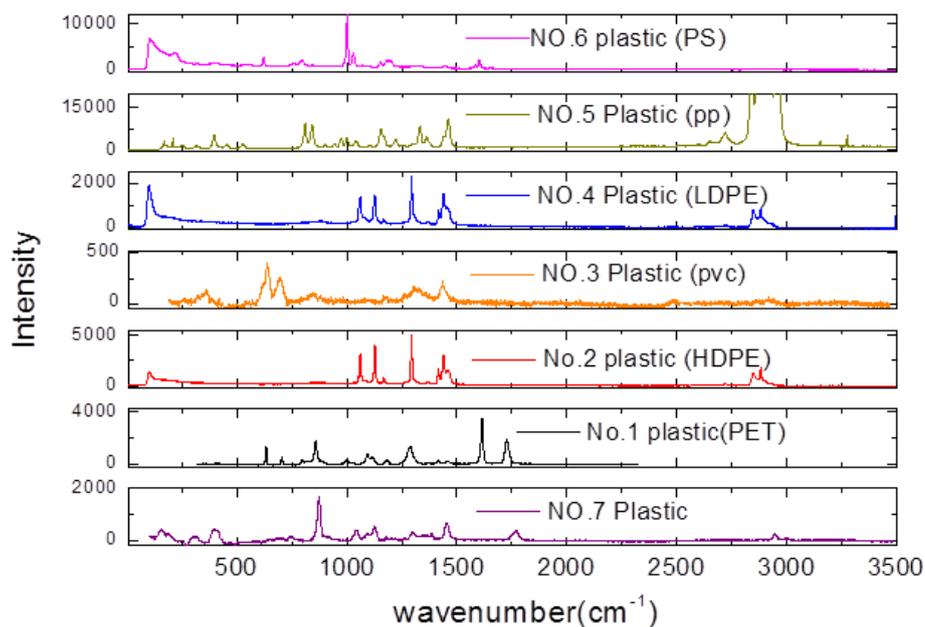
▲(圖九)由圖可見瓶蓋和瓶蓋的拉曼特徵峰與瓶裝水內塑膠微粒的特徵峰除了在1350波速位置的peak外，其餘圖形都很相似，故塑膠微粒可能來自保特瓶瓶身。

伍、實驗結果

一、(1-7 號表格)樣本照+光譜照

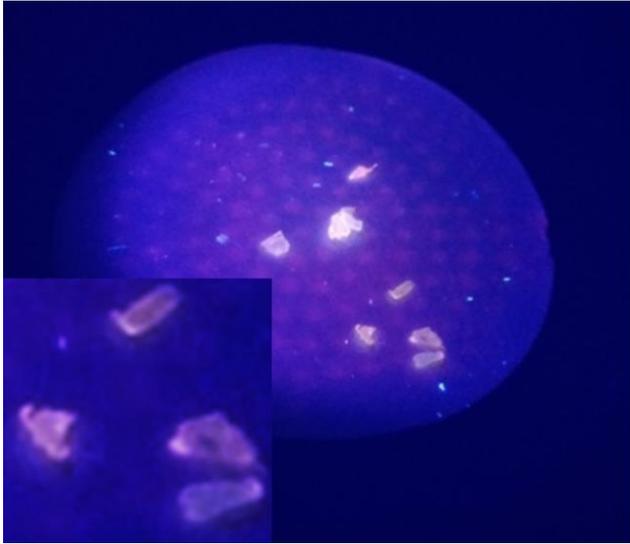
			
1 號塑膠 聚乙烯對苯二甲酸酯 Polyethylene terephthalate (PET)	2 號塑膠 高密度聚乙烯 High-density polyethylene (HDPE)	3 號塑膠 聚氯乙烯 Polyvinyl chloride (PVC)	4 號塑膠 低密度聚乙烯 Low-density polyethylene (LDPE)
			
5 號塑膠 聚丙烯 Polypropylene (PP)	6 號塑膠 聚苯乙烯 Polystyrene (PS)	7 號塑膠 其他類	

▲(圖十)塑膠樣本材質表

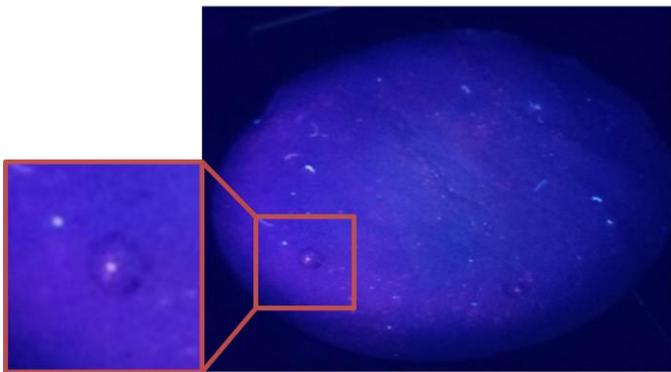


▲(圖十一)1-7 號塑膠光譜圖

- 二、大多數的塑膠光譜特徵峰都出現在波速 10-3500 的位置，且具有明顯的特徵鋒以利後續辨別材質。(圖十一)
- 三、經塑膠微粒子測試實驗可確認塑膠染尼羅紅之後經 UV 光照射會被激發出橘紅色波段的螢光(圖十二)。
- 四、經由 UV 光的照射可以大範圍且有效率的找到經尼羅紅染劑染色後殘留於濾紙上的微粒子(也可量化)。(圖十三)
- 五、找到微粒子並標記位置後，經由用 785nm 顯微拉曼系統可以在顯微尺度下找到微粒子並取得其粒子的拉曼光譜。(圖十四)
- 六、用 785 拉曼能夠成功避免因尼羅紅螢光背景過強而導致塑膠拉曼特徵鋒被蓋過的問題(圖十五)。
- 七、普通濾紙有許多拉曼特徵峰，以至於難以取得微粒子的拉曼光譜進行比對。在更換為玻璃纖維的濾紙後，濾紙的拉曼訊號明顯少了很多(圖十六)，只有微弱的螢光訊號，因此在取得微粒子光譜時可更明顯確定的得到其拉曼訊號並比對其材質。
- 八、經由 PE 片狀樣本染色前後的光譜比對，可得知塑膠不會經尼羅紅染劑染色而改變其拉曼光譜。(圖十七)
- 九、經由分析比對微粒子的拉曼特徵峰可以辨識其材質(圖十八-1,2)。
- 十、經由瓶裝水中的微粒子檢測實驗可得知，瓶裝水中的確存在有塑膠微粒且可取得其拉曼光譜並進行比對。其中，我們取得了兩顆塑膠微粒子的拉曼光譜，進行比對後我們發現，第一顆發現的塑膠微粒子光譜和寶特瓶的瓶身(PET)光譜較相似(圖十九)，可能為 PET 材質。而第二顆發現的塑膠微粒子光譜和六號塑膠(PS)的光譜較相似。(圖二十)。
- 十一、由我們檢測的幾種礦物質的光譜比對可知其拉曼訊號皆與資料庫中塑膠的拉曼光譜圖形不同。(圖二十一)



▲(圖十二)以尼羅紅染色、過濾後的塑膠測試塊狀樣本。由圖可見，染色後的塑膠塊在UV光的照射下會被激發出肉眼可的橘色螢光



▲(圖十三)一號塑膠粉狀測試樣本在UV光照下呈現的模樣。由圖可見，在UV光的照射下可以區分出因尼羅紅染劑染色而被激發出橘色螢光的微粒子。



白光下的塑膠微粒



UV光下的塑膠微粒

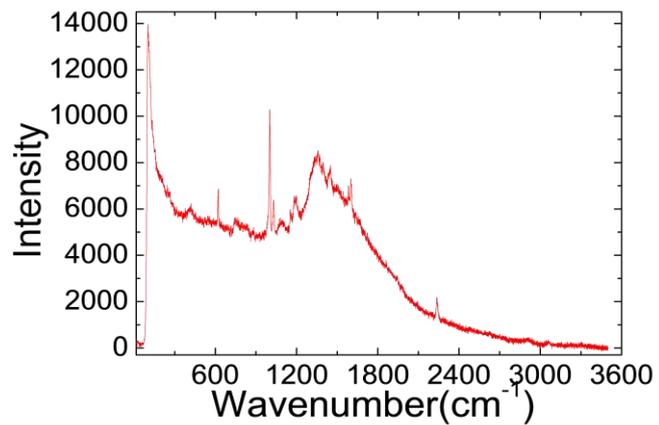
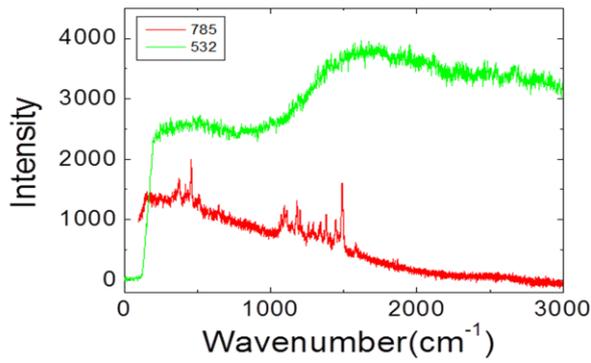
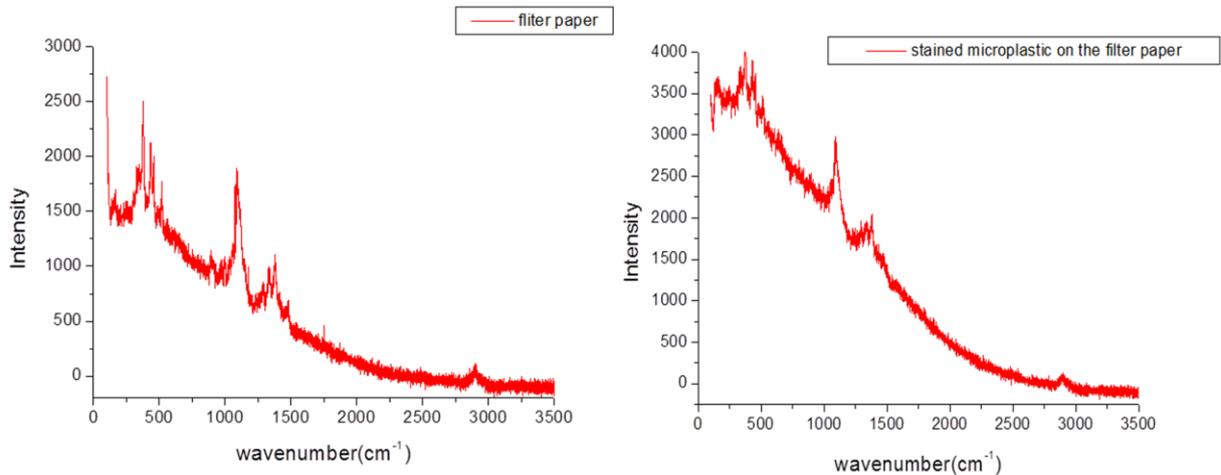


圖8 在顯微尺度下的PET塑膠微粒子測試樣本及其光譜

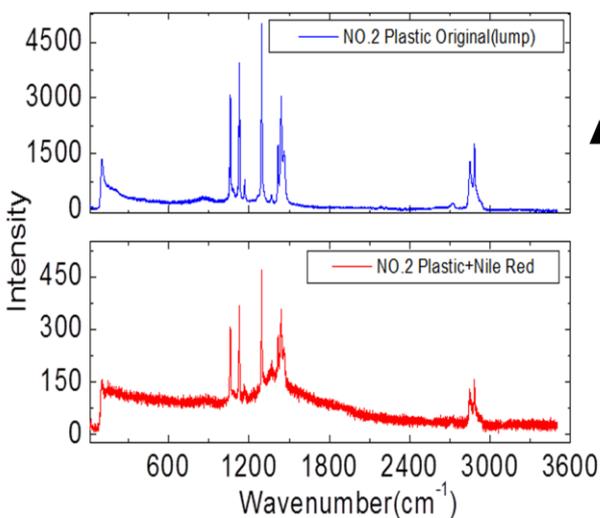


▲ (圖十五)以雷射波長分別為532nm與785nm的拉曼系統所取得的光譜。由圖可見，532nm波長雷射取得的光譜有明顯連續高起的螢光訊號，幾乎觀測不到物質的拉曼訊號，以至於沒有分子的特徵峰可有比對其成分。而785nm波長雷射所取得的光譜中，可以清楚的觀察到拉曼特徵峰，並透過特徵峰所出現的位置來辨別材質。

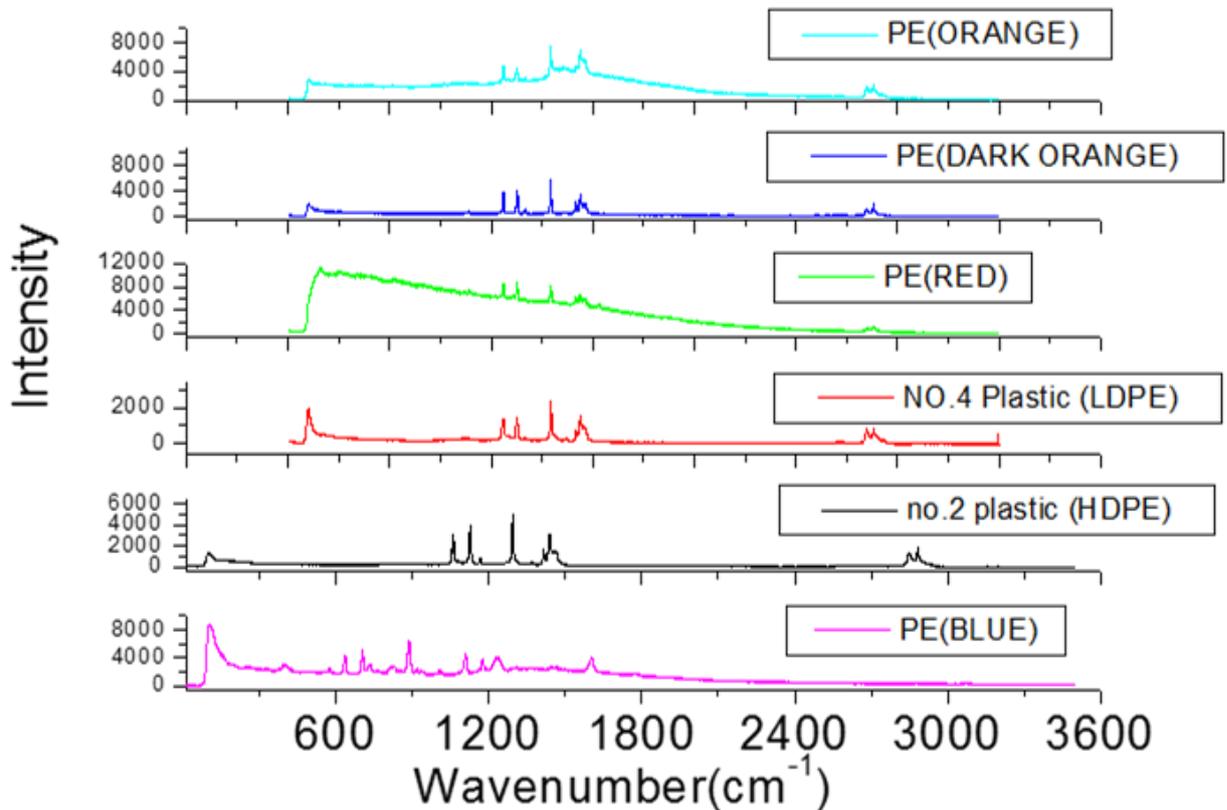


▲ (圖十六)左圖為乾淨的紙質濾紙的光譜，右圖為濾紙上的塑膠微粒的光譜。

由圖可見，右圖(濾紙上的微粒子光譜)的左方光譜圖形因尼羅紅染劑的影響呈現較左圖(紙質濾紙光譜)高起的螢光訊號，然而其餘拉曼訊號的位置近乎吻合。



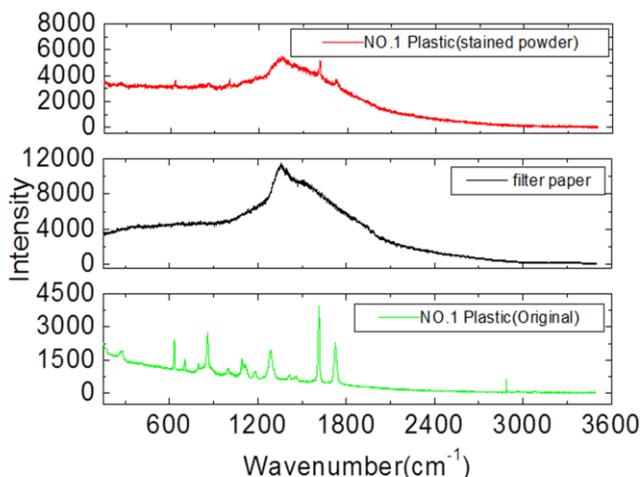
▲ (圖十七)二號塑膠(PE)片狀樣本染色前後的光譜比較。由圖可見，下方(染色後的PE光譜)的光譜圖形因尼羅紅染劑的影響在波速約1400的位置呈現較上方(未染色的PE光譜)高起的螢光訊號，然而其餘拉曼訊號的位置皆吻合。可得知尼羅紅染劑不會影響拉曼光譜圖形。



▲(圖十八-1)環保局提供的PE顆粒狀樣本染色後光譜與二號塑膠(HDPE)及四號塑膠(LDPE)光譜圖形比對。

由上圖可見，在環保局提供的樣本中，在UV光下呈橘光的粒子拉曼光譜皆和HDPE、LDPE的光譜圖形吻合，則可得知其粒子成分皆確實為PE。而在UV光下呈藍色的顆粒拉曼光譜卻無法對上HDPE、LDPE的拉曼光譜。由此可知，經尼羅紅染劑標記塑膠後，可用拉曼系統來進行二次檢驗材質，且在環保局給的PE顆粒樣本中含有非PE的雜質。

環保局提供的PE顆粒狀樣本染色後在UV光照下呈現的模樣

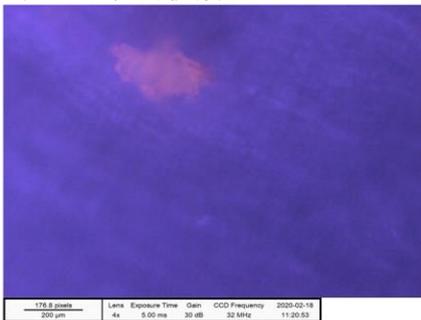


(圖十八-2)上圖一號塑膠(粉狀)樣本(已染色)光譜圖、中圖玻璃纖維濾紙圖與下圖一號塑膠(未染色)光譜圖比較。

由圖可見，用樣本光譜圖與資料庫塑膠光譜的拉曼特爭鋒比較後可以分析此樣本材質為一號塑膠。



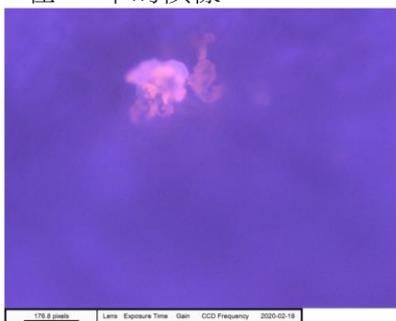
▲ 瓶裝水中的塑膠微粒
以白光為光源
在OM下的模樣



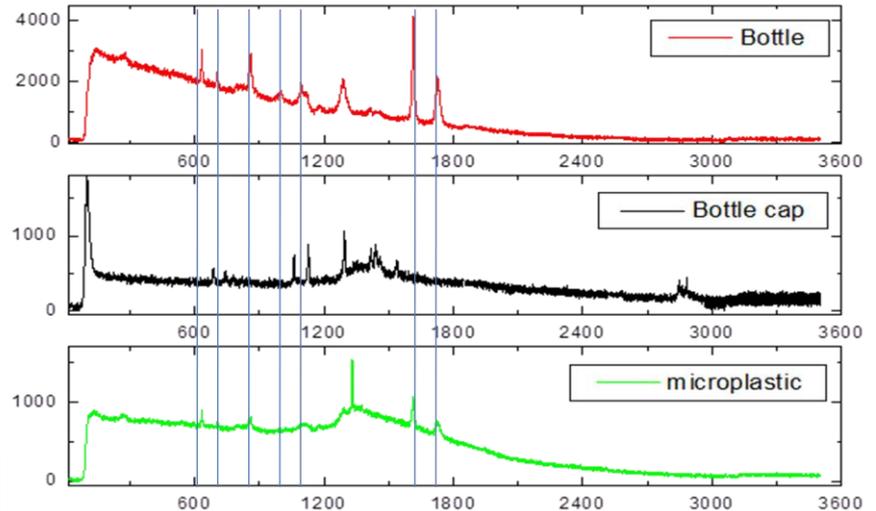
▲ 瓶裝水中的塑膠微粒
以UV光為光源
在OM下的模樣



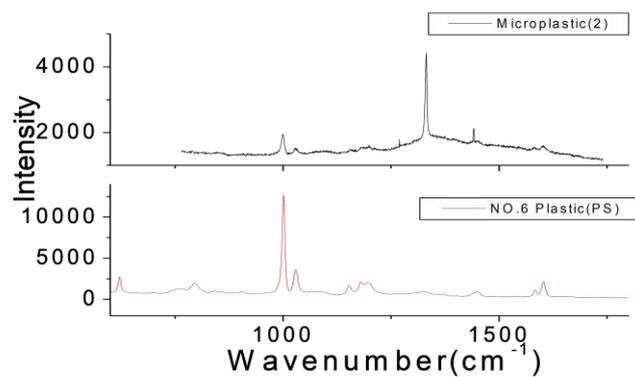
▲ 瓶裝水中的塑膠微粒
以白光為光源
在OM下的模樣



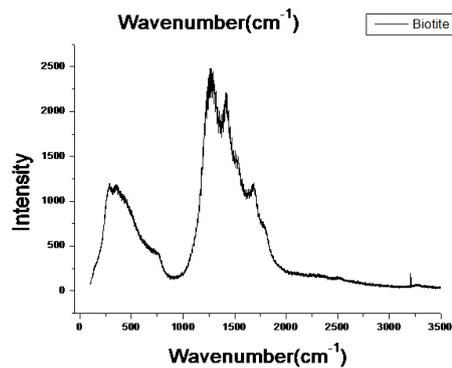
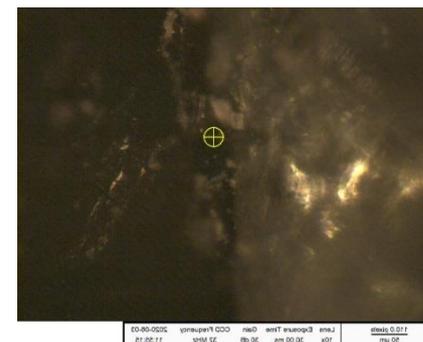
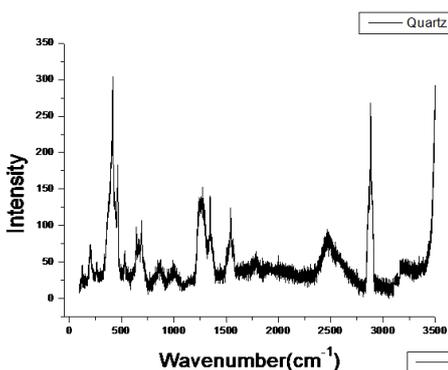
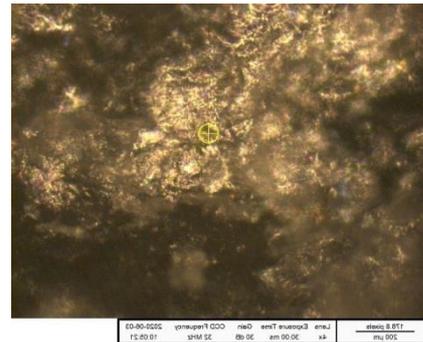
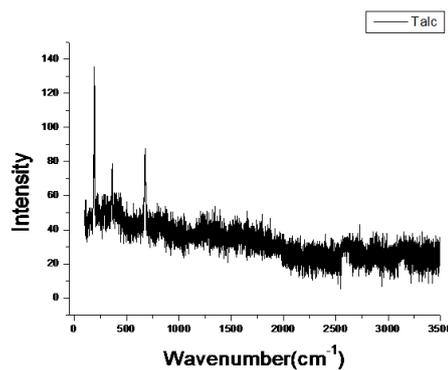
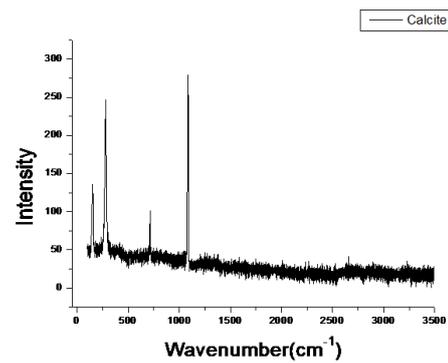
▲ 瓶裝水中的塑膠微粒
以UV光為光源
在OM下的模樣



▲ (圖十九)瓶裝水中的第一顆塑膠微粒(下)與保特瓶瓶身(上)、瓶蓋(中)的光譜比較圖。
由圖可見寶特瓶瓶身的拉曼特徵峰與瓶裝水內塑膠微粒的特徵峰除了在1350波速位置的peak外，其餘圖形都很相似，故塑膠微粒可能來自保特瓶瓶身。



▲ (圖二十)瓶裝水中的第二顆塑膠微粒(下)與六號塑膠(PS)的光譜比較圖。
由圖可見，瓶裝水內的第二顆塑膠微粒與PS的拉曼特徵峰有許多吻合，故此塑膠微粒可能是在製造瓶裝水的過程中汙染或是水源過濾不完全而造成的。



▲(圖二十一)由上而下分別為方解石 Calcite(碳酸鹽礦物)的拉曼光譜及其在 OM 下的模樣、滑石 Talc(矽酸鹽類)的拉曼光譜及其在 OM 下的模樣、石英 Quartz(矽酸鹽類)的拉曼光譜及其在 OM 下的模樣、黑雲母 Biotite(鋁矽酸鹽類)的拉曼光譜。由圖可見，這些礦物質的拉曼訊號皆與塑膠有明顯的不同。

陸、討論

- 一、因為甲醇的性質比丙酮溫和，較不易使塑膠變質或侵蝕，故我們使用甲醇泡製樣品以提高觀測到瓶裝水內塑膠微粒的機率。
- 二、拉曼訊號為一非常微弱的能量，通常取拉曼光譜需使用頻率較高的 532 波段雷射光，來增強訊號，但頻率較高的雷射光會同時產生較強的螢光背景。
- 三、取拉曼光譜時，適當的使用衰減片降低雷射能量，可避免能量過強而導致樣品損壞。
- 四、我們原本使用 532 波段雷射光量測多種塑膠拉曼光譜，但在取得拉曼光譜的過程中，發現大部分的塑膠都具有螢光，而螢光在拉曼光譜上呈現連續高起的訊號，容易蓋過拉曼訊號，以至於觀測不到特徵峰而無法辨別塑膠種類，於是我們將 532 波段換成 785 波段使螢光較難被激發。(圖十五)
- 五、由於紙質濾紙本身之拉曼訊號太強，不易辨別塑膠本身的拉曼光譜，所以我們將紙質濾紙更換成背景訊號較低的玻璃纖維濾紙，以利分析辨識塑膠種類。(圖十六)
- 六、透過將保鮮膜以尼羅紅染色並以 UV 光照射觀察後，可驗證文獻七的塑膠染色結果，且此方法可快速並大範圍的辨認塑膠。(圖十二)
- 七、在塑膠微粒測試樣本實驗中，我們發現，環保局提供的 PE 顆粒樣本中，以肉眼觀察下有三種顏色的粒子，但在 UV 光照射下，近距觀察下呈現四種不同顏色的螢光，分別為淺橘色、暗橘色、紅色、藍色。而淺橘色、暗橘色和紅色的 PE 粒子，在顯微尺度下配合 UV 光觀測，皆會發出橘色螢光，藍色粒子則發出藍光。經由顯微拉曼系統取得四種粒子的光譜後，和資料庫進行比對，發現顯微尺度下發橘色螢光的粒子皆為二號塑膠 (PE) 材質，而發藍光的粒子則非 PE 材質。(圖十八-1)
- 八、由於礦泉水內的塑膠微粒的拉曼訊號較低，且會有其他外來雜訊干擾，所以我們增加積分時間來提高訊雜比，拉曼訊號的特徵峰也會變得較明顯。
- 九、由我們取得的兩顆塑膠微粒光譜比對，得知第一顆塑膠微粒的材質可能為 PET，且可能來自寶特瓶瓶身或是外來汙染，而第二顆塑膠微粒的材質可能為 PS，且在瓶裝水的容器中並無 PS 材質的部分，因此可以推測其塑膠微粒可能是在製造瓶裝水的過程中汙染或是水源過濾不完全而造成的。由此可知，因過濾不完全而造成瓶裝水中含有塑膠微粒

子的可能性較高。

十、由我們取得的幾種無機物的拉曼光譜進行分析後發現，方解石和滑石的拉曼特徵峰皆出現在波數 $0 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ 之間，與塑膠有很大的差異。石英在波數 3500 cm^{-1} 有一特徵鋒，是塑膠沒有的。而黑雲母則有兩個高起的訊號，與塑膠尖銳的特徵鋒截然不同。

柒、結論

- 一、確認尼羅紅染劑能成功染上塑膠微粒並可有效的標出塑膠的位置。
- 二、經尼羅紅染色後，以 UV 光照射發出橘色螢光的物體即為塑膠。
- 三、使用 532nm 雷射做拉曼量測染過尼羅紅的塑膠時，會因螢光過強而無法取得拉曼光譜。用 785nm 雷射做拉曼量測能夠成功改善尼羅紅螢光背景過強導致蓋過塑膠拉曼特徵鋒的問題。
- 四、普通濾紙拉曼訊號太強會蓋過塑膠微粒之拉曼光譜，玻璃纖維濾紙的拉曼訊號較少，能夠觀測到塑膠較完整的拉曼訊號。
- 五、瓶裝水裡存在塑膠微粒子。
- 六、礦泉水中的塑膠微粒不是因實驗過程汙染而造成。
- 七、成功測量到礦泉水中塑膠微粒的拉曼訊號，可能為六號塑膠(PS)和一號塑膠 PET。
- 八、透過目前礦泉水中的塑膠微粒拉曼光譜和瓶裝水的瓶蓋和瓶身的拉曼光譜比對，可得知瓶裝水中的塑膠微粒並非裝入瓶裝水的容器裡後由瓶子剝落造成的，而是在裝瓶前就存在或是裝瓶過程中污染的。
- 九、透過分析礦物的光譜可得知就算瓶裝水中含有沉澱的微小礦物質粒子，經由顯微拉曼系統觀測後，也能辨識其材質不是塑膠，不會將其誤認成塑膠微粒，造成實驗誤差。

捌、參考資料與其他

一、行政院環境保護署環檢所

環保署公布自來水、海水、沙灘砂礫與貝類中微型塑膠含量首次調查結，臺灣沿海海水表層塑膠微粒.2018

二、黑潮二十・島航計畫臺灣沿海海水表層塑膠微粒初步調查報告財團法人黑潮海洋文教基金會.2019

三、別再喝瓶裝水了！研究證實：塑膠微粒比自來水多 22 倍聯合新聞網.2019

四、海洋中塑膠微粒之染色檢測及定量 2 黃欣怡(5112) 3 2019/03/20

五、Markham Heid ,et al.(2019)你該擔心手中的瓶裝水可能含有「塑膠微粒」嗎？,TIME

六、Rapid Plastic ID with Extended Range Raman,Wasatch Photonics

七、Roman Lehner, et al.(2019)Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health 2019 American Chemical Society ,53, 4, 1748-1765

八、Erni-Cassola, et al. (2017) Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1mm to 2 mm) in Environmental Samples. Environmental Science & Technology, 51, 13641-13648

九、Mason, S.A., et al. (2018) Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. Frontiers in Chemistry, 6, Article 407

【評語】 051804

本實驗作品主要以顯微拉曼光譜儀探討測試市售的礦泉水有無塑膠微粒。在設計上先以尼羅紅螢光染劑，將瓶裝水染色過濾後，以 UV 光找出實際塑膠微粒子，再利用顯微拉曼光譜可以明確辨識分子的特性對塑膠微粒進行光學分析。顯微拉曼光譜可以永用以辨識分子是拉曼光譜儀的已知特性，但用來偵測礦泉水有無塑膠微粒確是首創，比較可惜的是實驗只能偵測肉眼能看到之發螢光較大的微粒，無法在定量上偵測較小的微粒。本實驗團隊具合作精神，學生從中學到拉曼光譜的辨識與分析，具有教育的意義。

摘要

近年來塑膠對環境的危害逐漸受到各界的關注，且負面影響逐漸反饋到人類的健康安全中，於是我們決定由生活中不可或缺的水開始檢測塑膠的存在。

本研究利用尼羅紅染料(Nile red)為親脂性的特性加入有機溶劑製作成尼羅紅螢光染劑，將瓶裝水染色，使用濾紙二次過濾後，以UV光照射觀測，找出實際塑膠微粒子，再利用拉曼光譜可以明確辨識分子的特性對塑膠微粒進行光學分析，做二次塑膠成分鑑定。我們檢測部分市售的礦泉水，利用精細設計的過濾步驟濾出塑膠微粒子檢體，再利用本研究方法確定所找出塑膠微粒子的成分，比對各種塑膠成分，找出瓶裝水中塑膠微粒的可能材質，進而推測其可能來源。

本研究使用的檢測方式已可有效的標記出瓶裝水裡的塑膠微粒子，在顯微尺度下找到，並取得部分檢體的拉曼光譜分析其材質。

壹、研究動機

在現今的社會中，「塑膠」扮演著不可或缺的角色，在生活中隨處可見的塑膠，難免會因為外界因素而產生脆化、剝落等情形。在一次的課外閱讀中，我們接觸到了一篇有關「塑膠雨」的文章，我們感到非常震驚，因為雨水裡面有塑膠，就代表蒸發、凝結、降水等水循環都有塑膠的存在。

既然到處都可能有塑膠的存在，而水又是搬移、傳播物體最好的媒介，那我們平時喝的水真的是乾淨的嗎？於是我們決定從生活中可隨手取得的瓶裝飲用水開始研究塑膠微粒的存在與否，並進一步以拉曼系統探討它們的材質，和此塑膠微粒材質可能的來源。

貳、研究目的

- (一) 取得各種塑膠材質的拉曼光譜以利辨識塑膠微粒的材質。
- (二) 檢測以尼羅紅染色塑膠的可行性。
- (三) 探討瓶裝水中是否含有塑膠微粒。
- (四) 檢查觀測到的塑膠微粒材質為何，跟瓶裝水容器的材質是否符合？
- (五) 探討塑膠微粒可能的來源為何？

參、研究設備及器材

一、研究器材

- | | | |
|--|--------|-----------------|
| (一)532拉曼系統(圖1-A, B) | (五)燒杯 | (九)紙質濾紙(圖1-G) |
| (二)785顯微拉曼系統MicroRaman System(圖1-C, D) | (六)漏斗 | (十)玻璃纖維濾紙(圖1-H) |
| (三)ORIGIN 6.0和ImageJ 軟體 | (七)刮勺 | (十一) 秤重機(圖1-I) |
| (四)LED UV 光源(圖1-E, F) | (八)秤量紙 | (十二)紙盒 |



圖1-A 532拉曼系統



圖1-B 532拉曼系統

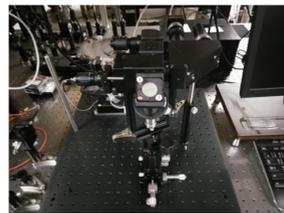


圖1-C 785顯微拉曼系統



圖1-D 785顯微拉曼系統

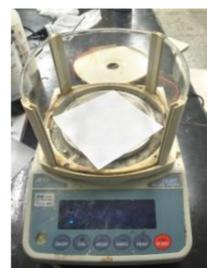
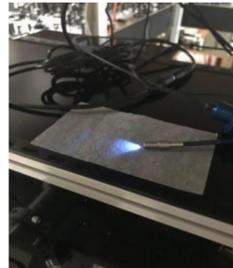
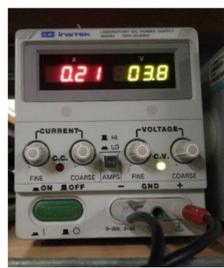


圖1-E UV光電源供電器 圖1-F LED UV光源 圖1-G 紙質濾紙 圖1-H 玻璃纖維濾紙 圖1-I 秤重機 圖1-J 尼羅紅染劑

二、研究材料

- (一)一到七號塑膠
- (二)環保局提供的PE顆粒狀樣本
- (三)尼羅紅染劑(圖一-J)

肆、研究過程及方法

首先，我們取一到七號塑膠的光譜並建立資料庫，以利後續比對塑膠材質。接下來我們用已知材質的各種塑膠模仿水中塑膠微粒，經尼羅紅染色後用濾紙將水中微粒過濾出來，以UV光照射濾紙找出微粒大約位置，再使用顯微鏡找到確切位置並測量拉曼訊號，確認整個實驗方法的可行性，並透過樣本實驗排除實驗中遇到的問題。確認完後，我們再以相同方法尋找礦泉水中的微粒並分析材質。

伍、研究結果

一、建立塑膠資料庫

1號塑膠 聚乙烯對苯二甲酸 酯 Polyethylene terephthalate (PET)	2號塑膠 高密度聚乙烯 High-density polyethylene (HDPE)	3號塑膠 聚氯乙烯 Polyvinyl chloride (PVC)	4號塑膠 低密度聚乙烯 Low-density polyethylene (LDPE)
5號塑膠 聚丙烯 Polypropylene (PP)	6號塑膠 聚苯乙烯 Polystyrene (PS)	7號塑膠 其他類	

圖2 塑膠樣本材質表

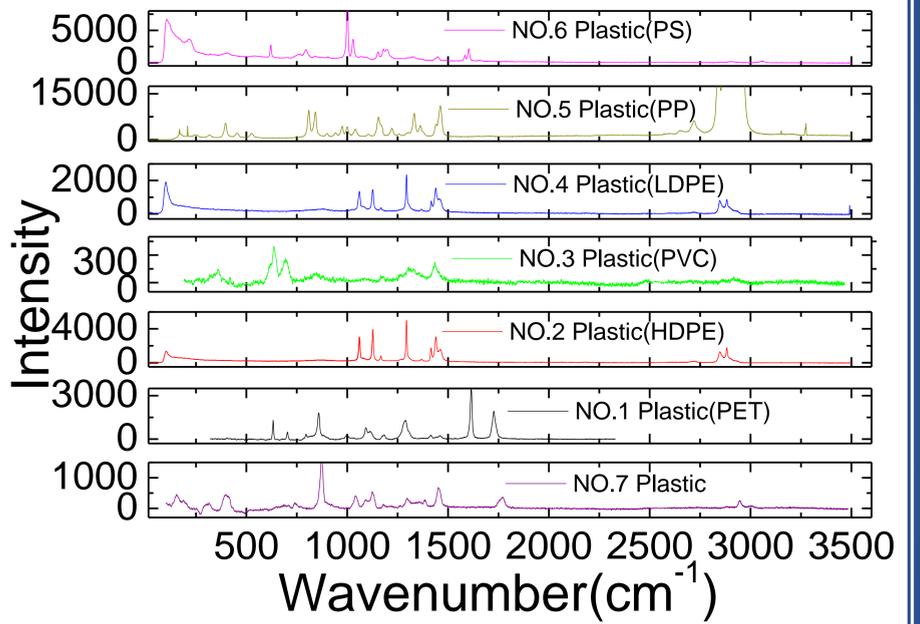


圖3 1-7號塑膠光譜圖

二、問題排除

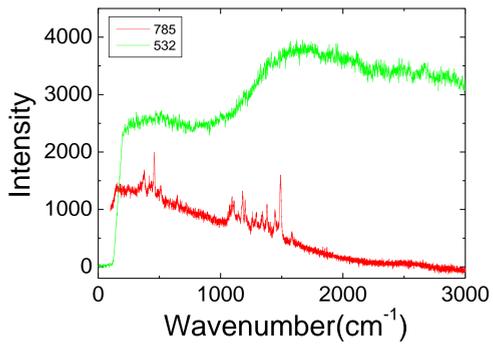


圖4 以雷射波長分別為532nm與785nm的拉曼系統所取得的光譜。

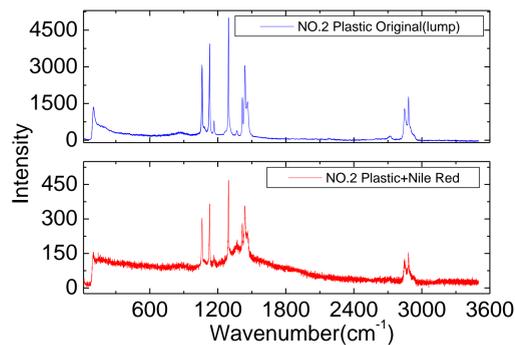


圖5 二號塑膠(PE)片狀樣本染色前後的光譜比較

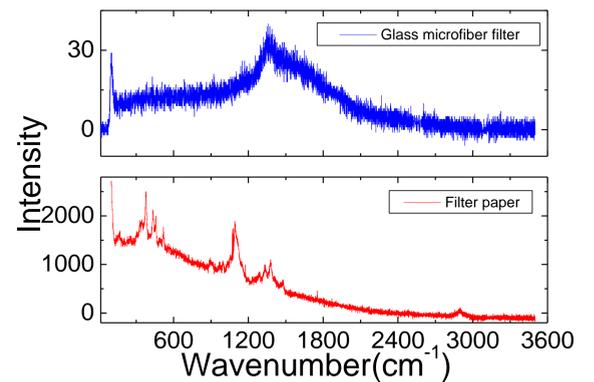
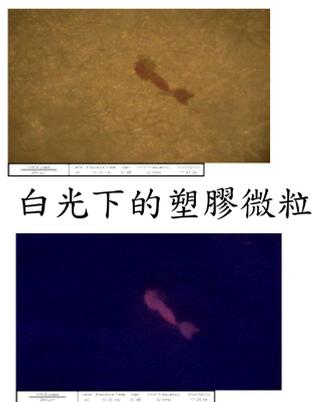


圖6 玻璃纖維濾紙(上)和紙質濾紙(下)之拉曼光譜



UV光下的塑膠微粒

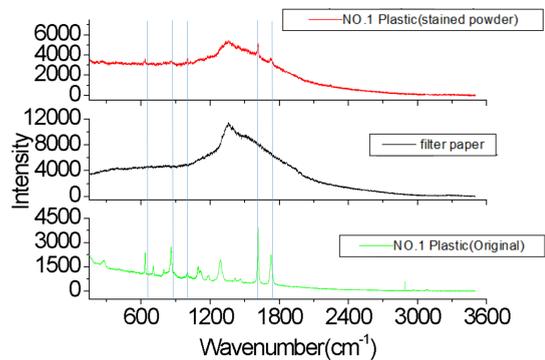


圖7 (上)一號塑膠(粉狀)樣本(已染色)光譜圖、(中)玻璃纖維濾紙圖與(下)一號塑膠(未染色)光譜圖比較。

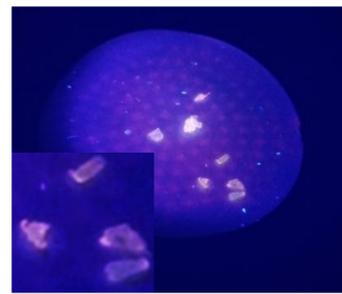


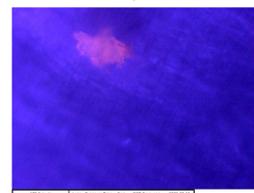
圖8 以尼羅紅染色、過濾後的塑膠測試塊狀樣本。由圖可見，染色後的塑膠塊在UV光的照射下會被激發出肉眼可見的橘色螢光。

三、實際檢測瓶裝水

瓶裝水中的塑膠微粒在OM下的模樣



以白光為光源



以UV光為光源

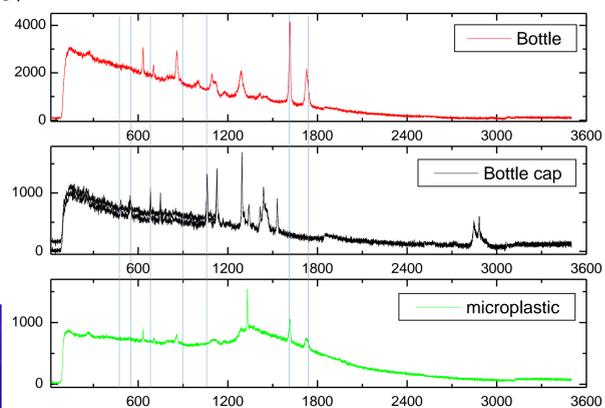
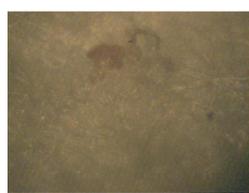
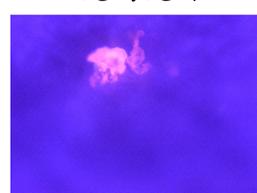


圖9 瓶裝水中的第一顆塑膠微粒(下)與保特瓶瓶身(上)、瓶蓋(中)的光譜比較圖。

瓶裝水中的塑膠微粒在OM下的模樣



以白光為光源



以UV光為光源

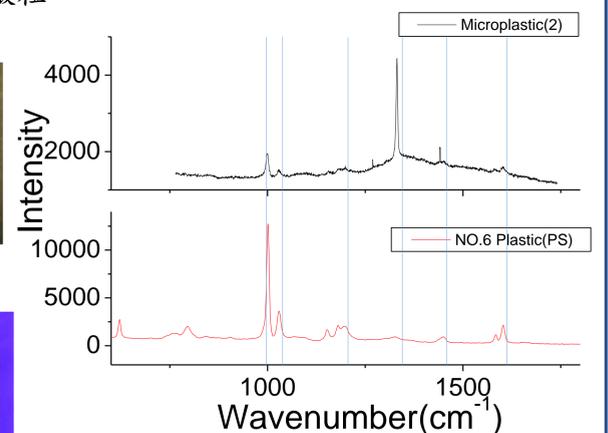
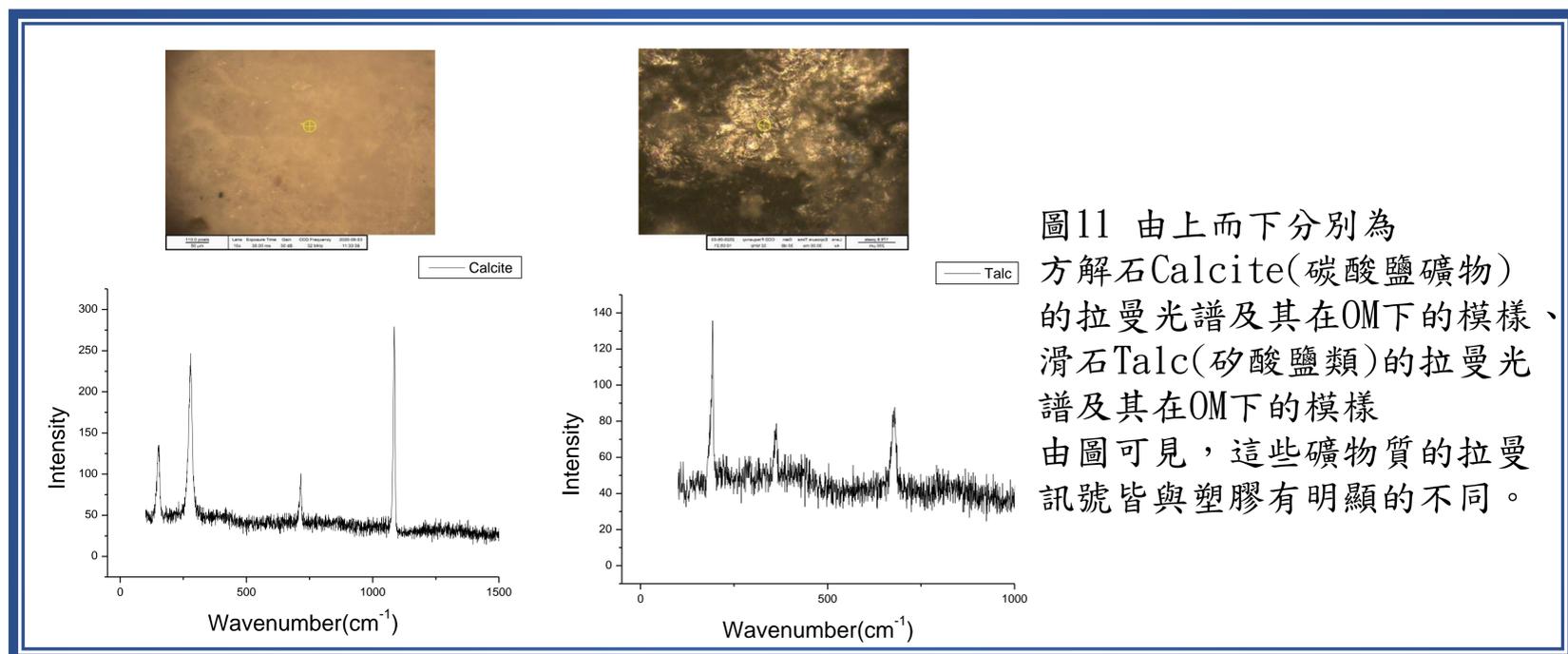


圖10 瓶裝水中的第二顆塑膠微粒(下)與六號塑膠(PS)的光譜比較圖。

四、追加測試實驗(NEW)



陸、討論

- 一、拉曼訊號為一非常微弱的能量，通常取拉曼光譜需使用頻率較高的532波段雷射光，來增強訊號，但在取得拉曼光譜的過程中，我們發現大部分的塑膠都具有螢光背景，容易蓋過拉曼訊號，導致不易辨別塑膠種類，於是我們將532波段的雷射換成785波段使螢光較難被激發。(圖4)
- 三、由於紙質濾紙本身之拉曼訊號太強，不易辨別塑膠本身的拉曼光譜，所以我們將紙質濾紙更換成拉曼訊號較少的玻璃纖維濾紙，以利辨識塑膠種類。(圖6)
- 四、透過將PE塊狀樣本以尼羅紅染色並以UV光照射觀察後，可知經尼羅紅染色後的塑膠在UV光照下會呈現橘色螢光。(圖8)
- 五、由取得的兩顆塑膠微粒光譜比對，得知第一顆塑膠微粒的材質可能為PET，可能來自寶特瓶瓶身或是外來汙染，第二顆塑膠微粒的材質可能為PS，且在瓶裝水的容器中並無PS成分，可以推測其塑膠微粒可能是在製造瓶裝水的過程中汙染或是水源過濾不完全而造成的。由此可知，因過濾不完全而造成瓶裝水中含有塑膠微粒子的可能性較高。(圖9, 10)

柒、結論

- 一、尼羅紅染劑可以有效並大範圍的標記出塑膠。
- 二、使用532nm雷射做拉曼量測染過尼羅紅的塑膠時，會因螢光過強而無法取得拉曼光譜。用785nm雷射做拉曼量測能夠成功改善尼羅紅螢光背景過強導致蓋過塑膠拉曼特徵鋒的問題。
- 三、紙質濾紙拉曼訊號太強會蓋過塑膠微粒之拉曼光譜，玻璃纖維濾紙的拉曼訊號較少，能夠觀測到塑膠較完整的拉曼訊號。
- 四、瓶裝水裡存在塑膠微粒子。
- 五、可以在顯微尺度下找到塑膠微粒子。
- 六、成功測量到礦泉水中塑膠微粒的拉曼訊號，分別為六號塑膠(PS)和一號塑膠(PET)。
- 七、瓶裝水中的塑膠微粒並非裝入瓶裝水的容器裡後由瓶子剝落造成的，而是在裝瓶前就存在或是裝瓶過程中污染的。

捌、參考資料及其他

- 一、Roman Lehner, et al. 2019 Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health 2019 American Chemical Society ,53, 4, 1748-1765
- 二、Erni-Cassola, et al. 2017 Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1mm to 2 mm) in Environmental Samples. Environmental Science & Technology, 51, 13641-13648
- 三、Mason, S.A., et al. 2018 Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. Frontiers in Chemistry, 6, Article 407