



行政院環境保護署委辦計畫

98年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」

期末報告(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：98年3月至99年12月

行政院環境保護署編印

中華民國98年12月

行政院環境保護署

行政院環境保護署委辦計畫

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(定稿)

計畫委託單位：行政院環境保護署

計畫執行期間：98年3月至98年12月

計畫執行經費：新台幣伍佰壹拾伍萬元整

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：劉紹臣教授、周崇光博士、許世傑博士

計畫參與人員：陳聖傑博士、古月萍博士、

黃薇如、郭哲倫、吳紫嘉、

林穎卉、黃政毓、陳宏達

行政院環境保護署編印

中華民國98年12月

「環境中奈米物質量測及特性分析技術」計畫期末報告基本資料表

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	98 年度	計畫編號	EPA-98-U1U1-02-103	
丁、研究性質	<input type="checkbox"/> 基礎研究	<input type="checkbox"/> 應用研究	<input checked="" type="checkbox"/> 技術發展	
戊、研究領域	環境工程			
己、計畫屬性	<input checked="" type="checkbox"/> 科技類		<input type="checkbox"/> 非科技類	
庚、全程期間	98年3月~98年12月			
辛、本期期間	98年3月~98年12月			
壬、本期經費	0 億 5,150 千元			
	資本支出		經常支出	
	土地建築	千元	人事費	2,340 千元
	儀器設備	千元	業務費	1,880 千元
	其 他	千元	材料費	930 千元
			其 他	千元
癸、摘要關鍵詞 (中英文各三則)	奈米微粒採樣分析, nanoparticle sampling and analysis			
	奈米微粒質量平衡, mass closure of nanoparticles			
	奈米物質環境安全衛生, EHS of nanomaterials			
參與計畫人力資料：(如僅代表簽約而未參與實際研究計畫者則免填以下資料)				
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，撰寫第五章及本報告之整合	交大環工所教授，明尼蘇達大學機械博士	9.5	(03)5727835 cjtsai@mail.nctu.edu.tw
劉紹臣	協助微粒元素及碳成分分析，微粒元素及碳分析部分報告整合	中研院環變中心主任，匹茲堡大學物理博士	9.5	(02)26539885#257 shawliu@gate.sinica.edu.tw
周崇光	協助微粒碳成分分析，撰寫微粒碳分析部分報告	中研院環變中心副研究員，中央環工博士	9.5	(02)26539885#254 ckchou@rcec.sinica.edu.tw
許世傑	協助微粒元素成分分析，撰寫微粒成分分析部分報告	中研院環變中心助研究員，台大海洋博士	9.5	(02)26539885#530 schsu815@rcec.sinica.edu.tw
陳聖傑	採樣工作及報告第一至四及第六章撰寫及整合	交大環工所博士後研究，交大環工博士	9.5	(03)5712121#55550 shawn.ev90g@nctu.edu.tw
古月萍	協助第五章知識缺口之回顧及撰寫	交大環工所博士後研究，台大地質博士	9.5	(03)5712121#55548 d90224003@ntu.edu.tw
黃薇如	協助微粒碳成分分析及數據整理	中研院環變中心研究助理，中央環工碩士	9.5	(02)26539885#438 weiru@gate.sinica.edu.tw

郭哲倫	協助微粒元素成分分析及數據整理	中研院環變中心研究助理	9.5	(02)26539885#265 clkuo@gate.sinica.edu.tw
吳紫嘉	協助樣品元素分析前處理及消化	中研院環變中心研究助理	9.5	(02)26539885#265 tzuchia@gate.sinica.edu.tw
林穎卉	協助微粒秤重及採樣工作	交大環工所研究助理,元培環衛系學士	9.5	(03)5712121#55525 yinghuei@mail.nctu.edu.tw
黃政毓	協助微粒秤重及採樣工作	交大環工所博士生	9.5	(03)5712121#55525 chengyu.ev96g@nctu.edu.tw
陳宏達	協助微粒秤重及採樣工作	交大環工所碩士生	9.5	(03)5712121#55525 gctain.ev96g@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：  
環境中奈米物質量測及特性分析技術開發
- 二、英文計畫名稱：  
Development of analytical tools for measuring and characterizing nanomaterials in the environment
- 三、計畫編號：  
EPA-98-U1U1-02-103
- 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，劉紹臣，周崇光，許世傑
- 六、執行開始時間：  
09/03/17
- 七、執行結束時間：  
09/12/31
- 八、報告完成日期：  
09/12/22
- 九、報告總頁數：  
427
- 十、使用語文：  
中文，英文
- 十一、報告電子檔名稱：  
EPA98U1U102103.DOC
- 十二、報告電子檔格式：  
WORD 5.0
- 十三、中文摘要關鍵詞：  
奈米微粒採樣及化學分析，奈米微粒質量平衡，奈米物質環境安全衛生，奈米微粒毒性，奈米微粒採樣分析，奈米微粒化學平衡，揮發性有機物固氣分離器
- 十四、英文摘要關鍵詞：  
nanoparticle sampling and analysis, mass closure of nanoparticles, EHS of nanomaterials, nanotoxicity, VOC denuder
- 十五、中文摘要

由於環境奈米微粒附著大量的有機物質、鹽類及重金屬，學者研究發現環境奈米微粒對細胞的毒性比一般工程製造的奈米粉體還高，因此準確地採集環境奈米微粒並分析其化學成分以做為暴露及風險評估之用十分重要。然而目前國際上尚沒有任何一個研究團隊能準確的採集並分析奈米微粒。透過本研究，本團隊已能準確地採集不同環境的奈米微粒並得到很好的化學質量平衡(主要化學成分的總質量比上秤重得到的質量)，主要化學成分包括有機碳(OC)、元素碳(EC)、水溶性離子(Ions)及金屬元素(Element)。過去學者無法得到好的微粒質量平衡是由於沒有修正濾紙吸附氣態有機碳所造成微粒有機碳(POC, particle organic carbon)濃度的高估，本研究則提出了一個使用QBQ (quartz behind quartz) +QBH (quartz behind HEPA)以修正POC的方法。研究結果已發表兩篇論文於Atmospheric Environment及Aerosol Science and Technology。本研究延續過去之成果，在一般民眾、駕駛乘客、遊客及作業勞工或工廠附近

居民容易長時間暴露奈米微粒的地方如路旁、隧道、森林及粉體廠等，探究人體暴露奈米微粒的濃度，也於汽、柴油車及機車動力檢測中心及柴油車排煙檢測站進行車輛排放奈米微粒的測量。

在具國際水平的研究方面，我們領先使用VOC denuder於奈米微粒的採樣，將VOC denuder加裝於MOUDI (micro-orifice uniform deposit impactor)上游來移除氣態有機物，結果顯示此Denuder可大幅減低石英濾紙吸附VOC情形，預期PAHs及水溶性有機酸等較微量的有害物質的濃度將來亦可準確的量測出來。我們也設計並製造更平滑的MOUDI噴嘴，來減低微粒在噴嘴中的損失及避免因噴嘴阻塞造成採樣結果的錯誤，此設計目前也正在申請專利中。最後我們也設計了一濕度控制裝置來改變微粒進入MOUDI或其它採樣器的相對溼度，可徹底解決微粒在慣性衝擊器中彈跳的問題，增加奈米微粒採集的精確性。前些研究都至極具國際競爭力。

本研究團隊於前兩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，並列出部份主題的國內研究現況及缺口，且舉行了國內專家座談會，作了具體的結論及建議。根據這兩年的研究報告，及目前在ICON資料庫、Environmental Science and Technology及Nano Letters期刊收集的2008-2009年的文獻，本年度再進一步回顧以下十個相當重要的議題：奈米物質的毒性評估、美國及歐盟對奈米物質的管制近況、奈米物質對水生物及環境生態的影響、奈米物質的風險評估、奈米物質的皮膚穿透、奈米物質的生命週期評估、奈米物質的暴露評估、奈米物質的暴露評估、奈米物質的暴露控制分組方法、奈米物質環境暴露控制與管理對策及奈米物質質量測分析與暴露評估技術，撰寫成國內奈米微粒暴露及風險評估缺口報告，分析國內研究能量，並提出行政面、法規面及技術面的具體建議。

#### 十六、英文摘要：

By comparing the cellular toxicity, researchers found that environmental nanoparticles are more toxic than manufactured nanoparticles due to bounded organic compounds, inorganic salts as well as trace metals on the particles. Therefore, it is important to measure the concentration of environmental nanoparticles and quantify its chemical compositions accurately for the study of nanoparticle exposure and nanotoxicology. However, there hasn't been any research team who is able to sample and analyze all chemical species of nanoparticles accurately.

As the results of this study, we demonstrated that the samples of nanoparticle could be collected accurately and good chemical mass closure (CMC) could be obtained. The analyzed chemical species include OC (organic carbon), EC (elemental carbon), water-soluble ions and elements. Good CMC was not achieved by previous researches due to VOC adsorption by the sampling filter leading to positive artifact of particle OC. This study proposed a method based on QBQ (quartz behind quartz) + QBH (quartz behind HEPA) to correct for the positive particle OC artifact. The research results were published in two journal papers in Atmospheric Environment and Aerosol Science and Technology, respectively. This year, we continued to conduct the samplings at the locations where city residents, students,

drivers, tourists as well as workers are likely to expose to nanoparticles. In addition, the nanoparticle study was conducted at the dilution tunnel of a dynamometer and at an inspection station of diesel vehicles.

In the aspect of developing world-class tools for measuring and characterizing nanomaterials, this study takes the lead in using the VOC denuder for nanoparticle sampling. The denuder was installed at the inlet of the MOUDI (micro-orifice uniform deposit impactor) to remove the gaseous VOCs. Test results showed that the denuder could reduce the adsorption of VOCs on the quartz filter effectively. It is foreseeable that the PAHs and trace organics could be quantified accurately in the future. We also made new micro-orifices for impactor nozzles which have smoother shapes than those of the MOUDI to reduce particle loss in the nozzles and prevent particles from clogging the nozzles. A patent application was filed for this invention. In addition, this study setup a humidify control system to reduce particle bounce in the MOUDI for increasing the accuracy of nanoparticle collection. These new researches are very competitive in the world.

In the past two years, this study has reviewed the latest literature and written reports to bridge the domestic knowledge gaps on exposure and risk assessments of nanomaterials. Workshops on these topics were also held, where research capacity and knowledge gaps in our country were pointed out and suggestions for government were made. Based on the reports and latest literature in the ICON website, Environmental Science and Technology and Nano Letter journals from 2008-2009, we further reviewed the following ten topics including “toxicity assessment of nanomaterials”, “Current control strategy of nanomaterials in USA and EU”, “Influence of nanomaterials on ecology and organisms in water”, “Risk assessment of nanomaterials”, “dermal penetration of nanomaterials”, “Life cycle assessment of nanomaterials”, “control banding of nanomaterial exposure”, “strategy of nanomaterial exposure control” and “nanomaterials measurement and exposure assessment in the environment”. The report of the domestic knowledge gaps in exposure and risk assessment were written, the domestic research capacity was analyzed and finally the recommendations in the aspects of administration, regulation and technology development were made.

# 目錄

<b>第一章 前言及研究目的</b>	<b>1</b>
1.1 環境奈米微粒的量測及成分分析	1
1.1.1 都會區的大氣、路旁及隧道中奈米微粒的量測	1
1.1.2 森林奈米微粒的量測	5
1.2 微粒中有機物質採樣及分析的相關問題	8
1.2.1 微粒中有機碳濃度的採樣誤差	8
1.2.2 微粒有機碳濃度轉換成總有機物質濃度	12
1.2.3 慣性衝擊器微粒彈跳問題	14
<b>第二章 計畫目標、內容及執行情形</b>	<b>17</b>
2.1 計畫目標	17
2.2 持續開發奈米物質量測及特性分析技術工作內容	17
2.2.1 環保署提出工作內容	17
2.2.2 本研究團隊執行情形	18
2.3 評估環境中奈米物質量測及特性分析以及暴露評估與風險評估的知識缺口工作內容	19
2.3.1 環保署提出工作內容	19
2.3.2 本研究團隊執行之情形	20
2.4 其它應配合事項	21
2.5 實際效益	21
2.6 執行進度	22
<b>第三章 研究方法</b>	<b>25</b>
3.1 開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析工具	25
3.1.1 MOUDI 微粒彈跳的研究	25
3.1.2 VOC denuder	28
3.1.3 採樣規劃、濾紙選用及微粒分析	29
3.1.4 MOUDI 及 SMPS 的奈米微粒重量濃度比較	30
3.1.5 品質管制 QA/QC	31
3.2 金屬成分分析	34
3.2.1 金屬成分分析	35
3.2.1 QA/QC	36
3.3 有機碳及元素碳之分析	38
3.3.1 儀器簡介	38
3.3.2 品質管制 QA/QC	39
3.4 微粒有機化學成份分析	42

3.4.1 PAHs 分析	42
3.4.2 品質管制 QA/QC	42
3.5 離子成分分析	42
3.5.1 品質管制 QA/QC	43
3.5.2 離子濃度計算	47
3.5.3 重複樣品分析	47
3.5.4 查核樣品分析	48
<b>第四章 結果與討論</b>	<b>51</b>
4.1 奈米微粒濃度量測	51
4.1.1 SMPS 奈米微粒濃度分佈	51
4.1.2 不同儀器的 PM 結果	55
4.1.3 黑碳濃度	58
4.1.4 新噴嘴 MOUDI 及 VOC denuder 測試	63
4.2 微粒化學組成	65
4.2.1 OC artifact	65
4.2.2 雪隧及路旁交通源之 OC/EC	65
4.2.3 雪隧及路旁交通源之 Ions 及 Element	66
4.2.4 化學質量平衡	68
4.3 元素成分	70
4.3.1 QA/QC 結果	70
4.3.4 結果及討論	73
4.4 有機碳及元素碳	84
4.4.1 雪山隧道	84
4.4.2 市區道路	89
4.4.3 機車排放	93
4.4.4 清境農場	95
4.5 多環芳香烴成分(PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbon)	99
4.6 離子成分	100
<b>第五章 環境中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</b>	<b>103</b>
5.1 奈米物質的毒性評估	103
5.1.1 致癌性評估	103
5.1.2 奈米物質的致癌性評估與最新毒性研究: 碳黑(carbon black)和碳煙(soot)、碳煙(soot)和奈米碳管(carbon nanotubes)	104
5.1.3 奈米微粒對哺乳類動物的毒性影響	108
5.1.4 國內對作業場所空氣中毒性粒狀物的管制	108

5.1.5 國內對於奈米物質毒性評估的研究近況	109
5.1.6 結論與建議	111
5.2 美國及歐盟對奈米物質的管制近況	133
5.2.1 美國環保署針對奈米碳管、奈米二氧化矽和奈米氧化鋁微粒的管制	133
5.2.2 歐盟對奈米物質的管制規範在未來兩年內將會有更大的進展	144
5.2.3 結論與建議	146
5.3 奈米物質對水生物及環境生態的影響	150
5.3.1 奈米微粒對魚類毒性影響的最新研究報告	150
5.3.2 奈米微粒對水中生物毒性影響之最新文獻整理 (Baun et al., 2008; Handy et al., 2008)	155
5.3.3 奈米微粒對水中生物之半致死劑量文獻整理 (Kahru and Dubourguier, 2009)	162
5.3.4 結論與建議	169
5.4 奈米物質的暴露評估	177
5.4.1 體內與體外細胞毒性測試方法比較	177
5.4.2 奈米 TiO <sub>2</sub> 的細胞毒性評估模式	181
5.4.3 奈米碳管細胞毒性的影響因子	186
5.4.4 結論與建議	194
5.5 奈米物質的皮膚穿透	197
5.5.1 量子點奈米微粒及奈米碳管	197
5.5.2 金屬粉體	199
5.5.3 防曬油中之奈米微粒	204
5.5.4 國內對於化妝品成分中奈米微粒的研究現況	206
5.5.5 結論與建議	206
5.6 奈米物質的生命週期評估	209
5.6.1 混合式 LCA	211
5.6.2 LCA 的案例探討	212
5.7 奈米物質的暴露評估	223
5.7.1 不同作業場所的奈米微粒暴露評估結果	223
5.7.2 單壁奈米碳管的實驗室化學分析結果	233
5.7.3 奈米銀在環境中的暴露	235
5.7.4 國內對於奈米物質暴露評估的研究現況	238
5.7.5 結論與建議	238
5.8 奈米物質的暴露控制分組方法(control banding approach)	240
5.8.1 英國的控制分組方法(control banding approach)	240
5.8.2 奈米控制分組工具(CB Nanotool)	243

5.8.3 結論及建議	251
5.9 奈米物質環境暴露控制與管理對策--重要資訊回顧(critical review)	252
5.9.1 前言	252
5.9.2 奈米物質職業風險管理	253
5.9.3 工程奈米微粒作業人員的臨時健康篩檢指引	256
5.9.4 世界各國的作業環境奈米物質控制指引	257
5.9.5 結論	266
5.10 奈米物質環境暴露控制與管理對策重要資訊整理(Critical review)	271
5.10.1 前言	271
5.10.2 都會區奈米微粒的研究	288
5.10.3 稀釋採樣系統量測車輛排放(EU5/6)	289
5.10.4 隧道中及路旁奈米微粒的量測	292
5.10.5 森林奈米微粒	299
5.10.6 大氣微粒的密度及含水研究	304
5.10.7 國內研發能量缺口及執行能量缺口	313
<b>第六章 結論及建議</b>	<b>323</b>
6.1 結論	323
6.2 建議	324
<b>第七章 參考文獻</b>	<b>325</b>
<b>第八章 附錄</b>	<b>331</b>
附錄一 評選審查委員意見回覆	331
附錄二 第一次工作進度報告意見回覆	337
附錄三 期中審查意見回覆	339
附錄四 現階段暴露評估之知識缺口審查意見回覆	343
附錄五 現階段風險評估之知識缺口審查意見回覆	350
附錄六 期末審查會議審查意見回覆	362
附錄七 QA/QC 規劃書及執行結果	368
附錄八 發表之期刊論文	422
附錄九 98 年度科技計畫成果效益自評表	424



## 表目錄

表 1.2.1 微粒態有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Rogge et al., 1993; Schauer, 1998)。	13
表 1.2.2 不同地點及燃燒不同木材的壁爐之微粒有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Turpin and Lim, 2001)。	14
表 2.6.1 本計畫之預定工作進度。	22
表 3.1.1 Denuder 去除 VOCs 的安全濃度(MAST Carbon International Ltd)。	29
表 3.2.1 ICP-MS 分析時使用參數。	35
表 4.3.4 期中報告後的數據，單位為 $\text{ng}/\text{m}^3$ 。	76
表 4.4.1 雪山隧道各粒徑的 OC、EC 質量濃度(單位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。	85
表 4.4.2 雪山隧道各粒徑的 OC、EC 佔總質量的比例。	89
表 4.4.3 學府路旁各粒徑的 OC、EC 質量濃度(單位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。	90
表 4.4.4 學府路旁各粒徑的 OC、EC 佔總質量的比例。	90
表 4.4.5 車輛排放奈米微粒的 OC、EC 質量濃度(單位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及佔總質量的比例。	94
表 4.4.6 農場與森林中各粒徑的 OC、EC 質量濃度(單位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。	95
表 4.4.7 農場與森林中各粒徑的 OC、EC 佔總質量的比例。	95
表 4.5.1 雪山隧道第三中繼站 $\text{PM}_{0.1-0.18}$ 、 $\text{PM}_{0.1}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及 $\text{PM}_{2.5-10}$ 之 PAHs 濃度。	99
表 4.6.1 本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限。	100
表 4.6.2 學府路旁及雪隧採樣 PM 中各離子濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及總和佔總質量之比例。	101
表 4.6.3 鹿林山採樣 PM 中各離子濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及總和佔總質量之比例。	101
表 5.2.1 PMN 或 SNUN 申請書表格。	138
表 5.5.2 殘留在皮膚樣本中鈷及鎳的量( $\mu\text{gcm}^{-2}$ ) (Larese Filon et al., 2009)。	200
表 5.5.3 實驗樣品的物化性質表(Carlotti et al., 2009)。	205
表 5.6.1 奈米物質的生命週期影響評估案例。	212
表 5.6.2 計算奈米材料在有無純化生產過程的 E-factor (Shedon, 1997)。	215
表 5.6.3 一噸二氧化鈦生產所需能量 (Osterwalder et al., 2006)。	220
表 5.6.4 不同有機先驅物生產一公噸的二氧化鈦所產生的 $\text{CO}_2$ 逸散量 (Osterwalder et al., 2006)。	220
表 5.6.5 硫酸鹽與氯化物流程所產生的 $\text{CO}_2$ 逸散量(Osterwalder et al., 2006)。	220
表 5.6.6 二氧化鋁不同製造流程所產生的 $\text{CO}_2$ 逸散量 (Osterwalder et al., 2006)。	222

表 5.7.1 濕式及乾式切割期間的暴露與不同複合材料的關係(污染源位置) (Bello et al., 2009)。	228
表 5.7.2 乾式切割期間的暴露與不同複合材料的關係(操作者的呼吸帶位置) (Bello et al., 2009)。	228
表 5.7.3 不同採樣日期與位置的 PM <sub>2.5</sub> 與微粒數目濃度 (Yeganeh et al., 2008)。	230
表 5.7.4 自單壁奈米碳管溶劑萃出物的質量 (Plata et al., 2008)。	234
表 5.7.5 nano-Ag、nano-TiO <sub>2</sub> 與 CNT 之來源及流向(Muller et al., 2008)。	236
表 5.7.6 nano-Ag、nano-TiO <sub>2</sub> 與 CNT 於空氣、水、土壤系統中之危險商數 (PEC/PNEC) (Muller et al., 2008)。	236
表 5.8.1 COSHH essentials 核心模式之考量因子(NIOSH, 2008)。	240
表 5.8.2 R-phrases 與危害分組的關係(Brooke, 1998)。	241
表 5.8.3 R-phrases 與危害特徵 (Brooke, 1998)。	241
表 5.8.4 四個控制分組 (Brooke, 1998)。	242
表 5.8.5 風險層級矩陣 (Paik et al., 2008)。	243
表 5.8.6 對於可能性與嚴重度每種考量因子之點數 (Paik et al., 2008)。	244
表 5.8.7 五種奈米相關作業活動之描述 (Paik et al., 2008)。	249
表 5.8.8 應用控制分組奈米工具給予五種作業活動之工程控制建議 (Paik et al., 2008)。	249
表 5.8.9 實驗性與經過修正後之控制分組奈米工具各項考量因子之最大點數 (Zalk et al., 2009)。	250
表 5.10.1 微粒態有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Rogge et al., 1993; Schauer, 1998)。	285
表 5.10.2 不同地點及燃燒不同木材的壁爐之微粒有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Turpin and Lim, 2001)。	285
表 5.10.3 都會區微粒中有機成分含氧與去掉氧的有機成分重量與有機碳重量之比例(Rogge et al., 1993; Schauer, 1998; Saxena and Hildemann, 1996; Pang et al., 2006)。	287
表 5.10.4 洛杉磯 7 個包括都會區與非都會區不同地點 OM-to-OC 及 Non-oxygen OM-to-OC ratios (Pang et al., 2006)。	287
表 5.10.5 CA-110 與 I-710 的高速公路路旁及背景採樣點的氣象條件、CO <sub>2</sub> 濃度及 PM <sub>2.5</sub> 微粒的 EC、OC 及重量濃度(Phuleria et al., 2007)。	294
表 5.10.6 CA-110 (a)與 I-710 (b)的高速公路路旁及背景採樣點微粒有機成份的平均濃度(ng/m <sup>3</sup> ) (Phuleria et al., 2007)。	295

## 圖目錄

圖 1.1.1 (a)有加觸媒轉化器的汽油車、(b)中型柴油車及(c)沒加觸媒轉化器的汽油車排放微粒之粒徑及化學成分的分布(Kleeman et al., 2000)。	4
圖 1.2.1 The quartz backup filter sampler 實驗系統(Subramanian et al., 2004)。	9
圖 1.2.2 VOC denuder 系統(Subramanian et al., 2004)。	10
圖 1.2.3 BQ-QBT 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。	11
圖 1.2.4 BQ-QBQ 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。	11
圖 3.1.1 三台 MOUDIs 並排採集大氣微粒 24 小時的比較。	26
圖 3.1.2 MOUDI-加濕及乾燥兩用系統(Humidifier, ACG Eng. Co., Ltd.)，上圖：結合 MOUDI 的實際照片，下圖：乾溼系統操作原理之示意圖。	27
圖 3.1.3 MSP (左)及本研究(右)所設計的 MOUDI 第九階噴嘴之示意圖。	28
圖 3.1.4 MAST Carbon International Ltd 生產之活性碳固氣分離器實際照片。	28
圖 3.1.5 微粒有效密度與溫度及相對溼度的關係。	31
圖 3.1.6 濾紙編號之規則。	32
圖 3.3.1 氣膠有機碳及元素碳分析儀功能及原理說明(Chow et al., 2004)。	38
圖 3.3.2 氣膠樣品有機碳及元素碳分析圖譜說明(Chow et al., 2001)。	40
圖 3.3.3 碳分析儀儀器基線及噪訊(TOR 矯正) (註：假設採樣體積為 12 m <sup>3</sup> )。	40
圖 3.3.4 碳分析儀儀器校正線。	41
圖 3.3.5 氣膠有機碳分析的再現性測試。	41
圖 4.1.1 學府路微粒粒徑、濃度及車流量隨時間變化的情形。	51
圖 4.1.2 雪隧第三中繼點微粒濃度變化。	51
圖 4.1.3 溪頭柳杉森林的微粒濃度分佈。	52
圖 4.1.4 不同排氣量柴機車排氣之粒徑分佈。	52
圖 4.1.5 某化學鍍膜實驗室製程反應腔排氣及腔外之粒徑分佈比較。	53
圖 4.1.6 氧化樹脂封裝材料製造廠混料區微粒數目及表面積濃度隨時間的變化。	54
圖 4.1.7 可呼吸性粉塵重量濃度分佈圖。	54

圖 4.1.8 各作業環境的 MOUDI 質量濃度分佈圖。	57
圖 4.1.9 各作業環境的微粒粒徑分佈圖。	58
圖 4.1.10 雪隧第 1 通風站(入口)及第 3 中繼站(出口) total PM 的黑碳濃度。	59
圖 4.1.11 不同位置的平均濃度。	60
圖 4.1.12 新竹市不同位置 BC 濃度隨時間變化的情形。	60
圖 4.1.13 溪頭連續 5 天 BC 的即時量測結果。	61
圖 4.1.14 碳煙廠 BC 濃度變化(A 洩露事故; B 工作期間; C 午休; D 工作期間; E 清掃過程; F 倉庫區, G 廠區; H 包裝區無作業; I 裝載車實驗)。	62
圖 4.1.15 不同時段 BC 濃度水準(A 洩露事故; B 工作期間; C 午休; D 工作期間; E 清掃過程; F 倉庫區, G 廠區; H 包裝區無作業; I 裝載車實驗)。	62
圖 4.1.16 台船公司 BC 變化特徵。	63
圖 4.1.17 VOC denuder 微粒損失的測試。	64
圖 4.2.1 路旁及雪隧 PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 及 PM <sub>0.1</sub> 所含各離子之濃度。	67
圖 4.2.2 路旁 PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 及 PM <sub>0.1</sub> 所含各元素之濃度。	68
圖 4.2.3 雪隧 PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 及 PM <sub>0.1</sub> 所含各元素之濃度。	68
圖 4.2.4 路邊、隧道以及森林 PM <sub>0.1</sub> 各化學成份佔為例總重的比例。	70
圖 4.3.1 元素粒徑分佈。	83
圖 4.4.1 雪山隧道內氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。	86
圖 4.4.2 雪山隧道內氣膠有機碳、元素碳的粒徑分佈 (3/19 無 PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> 資料; 5/9 無 PM <sub>0.1</sub> 資料)。	87
圖 4.4.3 雪山隧道內氣膠有機碳及元素碳在不同粒徑範圍的質量濃度。	88
圖 4.4.4 學府道路旁氣膠有機碳和元素碳濃度及組成比例。	91
圖 4.4.5 學府路旁氣膠有機碳、元素碳的粒徑分佈。	92
圖 4.4.6 學府路旁氣膠有機碳及元素碳不同粒徑的質量濃度及粒徑分佈。	93
圖 4.4.7 車輛排放氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。	94
圖 4.4.8 工廠排放氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。	96
圖 4.4.9 農場內氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。	97
圖 4.4.10 清境農場內排放微粒氣膠有機碳及元素碳的粒徑分佈。	98
圖 4.4.11 農場、森林內排放粗微粒氣膠有機碳及元素碳不同粒徑的質量濃度。	

	98
圖 5.1.1 大鼠的屍體解剖宏觀外觀。	106
圖 5.1.2 在大鼠體內形成的初期間皮瘤組織觀察結果。	107
圖 5.1.3 在大鼠體內形成的晚期間皮瘤的組織觀察結果。大鼠生前曾以單次陰囊 注入方式被注入多壁奈米碳管，注入量為 1mg/kg body weight。	107
圖 5.2.1 在第 180 天時，開始有 1 隻被灌注 MWCNT 的小鼠，因為間皮瘤而致死 (此圖擷取自 Takagi et al., 2008, Figure 8。其中，crocidolite 為一種藍色石 綿)。	135
圖 5.2.2 被灌注 LFA、NTlong1 或 NTlong2 的小鼠，其胸腔內有相同的病原性 (此 圖擷取自 Poland et al., 2008, Figure 1；其中，amosite 為一種棕色石綿)。	136
圖 5.2.3 纖維長度對腹腔巨噬細胞的吞噬作用能造成影響：	137
圖 5.3.1 幼魚暴露於測試溶液後(a)麩氨基硫(GSH)與(b)脂質過氧化(LPO)的變化	151
圖 5.3.2 斑馬魚卵孵化率與測試溶液濃度及暴露時間之關係(Zhu et al., 2009)。	152
圖 5.3.3 暴露溶液之濃度與魚胚胎心包水腫的關係。	152
圖 5.3.4 $Zn^{2+}$ 與奈米氧化鋅聚集微粒對斑馬魚胚胎孵化率之影響(Zhu et al., 2009)。	152
圖 5.3.5 奈米鎳微粒之 FE-SEM 圖。(A) 30 nm，(B) 60 nm，(C) 100 nm，(D)樹突 狀 60 nm (Ispas et al., 2009)。	154
圖 5.3.6 奈米鎳濃度及粒徑對斑馬魚致死率的關係。(A)30 nm，(B)60 nm，(C)100 nm，(D)樹突狀 60 nm (Ispas et al., 2009)。	154
圖 5.3.7 奈米微粒於水中生物食物鏈之傳遞途徑(Baun et al., 2008)。	158
圖 5.3.8 奈米環境毒物學仍需進一步研究之要點(Handy et al., 2008)。	158
圖 5.4.1 體內毒性終點。	178
圖 5.4.2 體外毒性終點(Sayes et al., 2009)。	179
圖 5.4.3 體外測試系統暴露於羰基鐵(CI)、晶型二氧化矽(CS)、非晶型二氧化矽 (AS)、奈米氧化鋅(NZO)與氧化鋅細微粒(FZO) 4 或 24 小時的劑量與反 應時間關係圖。(Sayes et al., 2009)。	180
圖 5.4.4 體外的肺泡巨噬細胞蛋白-2(macrophage inflammation protein 2, MIP-2)分 析。暴露於增加濃度(0.0052-520 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )的不同微粒懸浮液，在細胞中量 測到 MIP-2(mg/mL)的產生，暴露 24 小時 (Sayes et al., 2009)。	180

- 圖 5.4.5 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒粒徑和比表面積的關係，數據來源取自 7 篇不同文獻 (A) anatase TiO<sub>2</sub> (B) rutile TiO<sub>2</sub> (Liao et al., 2009)。  
181
- 圖 5.4.6 工作場所粒徑範圍-比表面積劑量表示的 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒暴露劑量(Liao et al., 2009)。  
182
- 圖 5.4.7 不同粒徑範圍 anatase 及 rutile TiO<sub>2</sub> 奈米微粒對包裝工人及表面處理工人肺部的負荷 (Liao et al., 2009)。  
183
- 圖 5.4.8 使用 Hill 模式重建得到的劑量-反應關係(Liao et al., 2009)。  
184
- 圖 5.4.9 細胞內溶小體及溶酶體攝入 anatase TiO<sub>2</sub> 奈米微粒濃度 (A)(B)在肺部表面(C)(D)在淋巴結 (Liao et al., 2009)。  
185
- 圖 5.4.10 多壁奈米碳管的穿透式顯微鏡影像(Liu et al., 2008)。  
186
- 圖 5.4.11 氣管灌注不同劑量多壁奈米碳管 90 天後老鼠的肺部組織光學顯微鏡影像圖(Liu et al., 2008)。  
187
- 圖 5.4.12 氣管灌注 3 mg/kg 後不同時間的老鼠肺部組織切片圖(A)1 天；(B)1 周；(C)一個月；(D)三個月(倍率:100 倍) (Liu et al., 2008)。  
187
- 圖 5.4.13 分散介質中單壁奈米碳管(左)和多壁奈米碳管(右)的穿透式顯微鏡影像圖(Erdely et al., 2009)。  
188
- 圖 5.4.14 暴露微粒 4 小時後對老鼠體內肺部和血液基因表現的影響 (Erdely et al., 2009)。  
189
- 圖 5.4.15 介面活性劑濃度對細胞毒性的影響(a) 0.2 mg/ml (b) 0.1 mg/ml (c) 0.05 mg/ml (Dong et al., 2008)。  
191
- 圖 5.4.16 介面活性劑和奈米碳管鍵結物細胞毒性與暴露時間的相關性 (Dong et al., 2008)。  
192
- 圖 5.4.17 改變奈米碳管的濃度和暴露時間對細胞毒性所產生的效應 (Dong et al., 2008)。  
192
- 圖 5.5.1. QD621 的高解析度電子顯微鏡影像(Leshuai et al., 2008)。  
197
- 圖 5.5.2 A. QD621 在角質層上的穿透式電子顯微鏡影像，B. 較高放大倍率之影像(Zhang et al., 2008)。  
198
- 圖 5.5.3 (A)未受 UVR 照射的老鼠的表皮樣本在 8 小時(i)及 24 小時(ii)下的影像。(B)暴露在 UVR 下的老鼠的表皮樣本在 8 小時(i)及 24 小時(ii)下的影像。(Mortensen et al., 2008)。  
198
- 圖 5.5.4 部分純化(黑點)及未純化(白點)的 SWCNT 在不同重量濃度下，JB6 P+ 的細胞存活度。  
199
- 圖 5.5.5. 實驗前後銀奈米微粒的穿透式電子顯微鏡影像(scale bar: 100nm)( Larese Filon et al., 2009)。  
201

圖 5.5.6 實驗開始 24 小時之後，銀奈米微粒對於皮膚的穿透量比較(Larese Filon et al., 2009)。	201
圖 5.5.7 銀奈米微粒皮膚穿透量隨著時間變化之情形(Larese Filon et al., 2009)。	202
圖 5.5.8 受銀奈米微粒穿透的皮膚切片樣本的穿透式電子顯微鏡影像(scale bar: 500 and 100nm) (Larese Filon et al., 2009)。	202
圖 5.5.9 三種不同粒徑下，皮膚樣本的穿透雷射掃瞄顯微鏡影像。a、b：40 奈米。c、d；750 奈米。e、f：1500 奈米之(Vogt et al., 2006)。	203
圖 5.5.10 各種樣本 MDA 產生的量(Carlotti et al., 2009)。	205
圖 5.6.1 奈米科技應用之生命週期評估工具(Meyer et al., 2009)。	209
圖 5.6.2 混合式 IOA 的架構 (Kim and Hur, 2009)。	211
圖 5.6.3 紡織品的生命週期 (Köhler et al., 2008)。	213
圖 5.6.4 半導體流程的範疇分析 (Krishnan et al., 2008)。	216
圖 5.6.5 工廠電力消耗分配圖 (Krishnan et al., 2008)。	217
圖 5.6.6 製程後、機台使用點處理設備後 post-point of use (POU)與工廠空氣的處理設備後含有的溫室氣體逸散量與成分(Krishnan et al., 2008)。	217
圖 5.6.7 製程(process)中的機台後方處處理對全球暖化潛勢影響 (Krishnan et al., 2008)。	218
圖 5.6.8 生命週期的主要能源需求(Krishnan et al., 2008)。	218
圖 5.6.9 奈米級二氧化鈦不同製造流程 (Osterwalder et al., 2006)。	219
圖 5.6.10 二氧化鋁不同的生產流程：氯化物流程以及有機先驅物流程。	221
圖 5.7.1 生產過程平均微粒數目及質量濃度隨時間變化(Demou et al., 2008)。	224
圖 5.7.2 不同生產階段的微粒平均粒徑分佈 (Demou et al., 2008)。	224
圖 5.7.3 帶鋸平台的佈置圖 (Bello et al., 2009)。	225
圖 5.7.4 在位置 1 進行乾式切割時，藉由 FMPS 與 APS 量測污染源和操作者呼吸帶的總微粒數目濃度。(Bello et al., 2009)。	225
圖 5.7.5 在位置 2 乾式切割時，藉由 FMPS)與 CPC 量測污染源的總微粒數目濃度。(Bello et al., 2009)。	226
圖 5.7.6 FMPS 與 APS 量測到的粒徑分佈(對應於圖 5.7.4)。	227
圖 5.7.7 2005 年 8 月 9 日在化學排煙櫃、工作區及背景的微粒數目濃度、PM <sub>2.5</sub> 質量及光電離潛勢隨時間變化的情形 (Yeganeh et al., 2008)。	229



圖 5.7.8 2006 年 6 月 21 日微粒數目濃度和 PM <sub>2.5</sub> 隨時間變化的情形 (Yeganeh et al., 2008)。	231
圖 5.7.9 2006 年 7 月 25 日微粒數目濃度和 PM <sub>2.5</sub> 隨時間變化的情形。	232
圖 5.7.10 2005 年 8 月 4 日在清掃期間超細微粒的平均與標準偏差粒徑分佈 (Yeganeh et al., 2008)。	232
圖 5.7.11 2006 年 6 月 21 日(左圖)和 7 月 25 日(右圖)的高峰期(粗線)與基線(細線)的微粒粒徑分佈比較 (Yeganeh et al., 2008)。	233
圖 5.7.12 單壁奈米碳管的碳同位素指紋圖譜。單壁奈米碳管的製造方法(Plata et al., 2008)	234
圖 5.7.13 圖(a)nano-Ag, 圖(b)nano-TiO <sub>2</sub> , 圖(c)CNT 的傳輸過程模型示意圖(Muller et al., 2008)。	237
圖 5.7.14 四種襪子在連續四次 24 小時的超純水中所釋放出的銀含量(Benn et al., 2008)。	238
圖 5.8.1 COSHH essentials 的控制方法與風險分級、污染物特性及使用量之關係 (COSHH essentials)。	242
圖 5.9.1 奈米物質的職業風險管理架構 (Schulte et al., 2008)。	253
圖 5.9.2 暴露控制的優先順序。	259
圖 5.10.1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖。	274
圖 5.10.2 掃描式微粒電動度分析儀 SMPS 的實際照片(左)及構造示意圖(右)。	274
圖 5.10.3 TSI 公司單一奈米微粒化學成分質量分析儀。	275
圖 5.10.4 Aerodyne Research 公司生產之次微米微粒化學成分質量分析儀。	275
圖 5.10.5 ATOFMS 量測的微粒數目濃度與化學分析結果的比較。	276
圖 5.10.6 AMS 的構造示意圖(Jayne et al., 2000)。	277
圖 5.10.7 Subramanian et al. (2004)用來探討大氣微粒有機碳濃度的採樣系統 (Subramanian et al., 2004)。	279
圖 5.10.8 Subramanian et al. (2004)中使用的 denuder 系統(Subramanian et al., 2004)。	281
圖 5.10.9 BQ-QBT 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。	282
圖 5.10.10 BQ-QBQ 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。	282

- 圖 5.10.11 歐盟所定訂一般汽、柴油轎車的排放標準(EU, 2007)。 290
- 圖 5.10.12 EU5/6 微粒數目濃度量測系統之示意圖，(Giechaskiel et al., 2008)。 291
- 圖 5.10.13 有加觸媒轉化器的汽油車(a)、中型柴油車(b)及沒加觸媒轉化器的汽油車(c)排放微粒之粒徑及化學成分的分布(Kleeman et al., 2000)。 291
- 圖 5.10.14 秤重及化學分析所得 PM<sub>2.5-10</sub> (a), PM<sub>0.18-2.5</sub> (b)及 PM<sub>0.18</sub> (c)在隧道 Bore 1 (both LDVs and HDVs permitted)及 Bore 2 (only LDVs permitted)之比較。 293
- 圖 5.10.15 標準化後(normalized)CA-110 及 I-710 測得的 hopanes 及 steranes 濃度(上圖)與 PAHs 及 EC 濃度(下圖)之比較，(Phuleria et al., 2007)。 297
- 圖 5.10.16 路旁與隧道 hopanes 及 steranes 濃度之比較，a: CA-110; b: I-710，(Phuleria et al., 2007)。 298
- 圖 5.10.17 單帖烯與 OH、NO<sub>3</sub> 自由基及 O<sub>3</sub> 反應生成有機酸化合物，Kavouras et al. (1998)。 300
- 圖 5.10.18 微粒中有機成分定性及定量的分析方法，Gogou et al. (1996; 1998)。 301
- 圖 5.10.19 微粒的粒徑及濃度隨時間的變化。 302
- 圖 5.10.20 Monoterpene、O<sub>3</sub>、OH·、PS(PP)、PS(GP)、SS(PP)及 SS(GP)濃度、及溫度隨時間變化的情形；PS、SS、(PP)及 (GP)分別為一次有機物質、二次有機物質、微粒態及氣態。 304
- 圖 5.10.21 產生及量測單徑及多徑微粒濃度的實驗配置圖(Sioutas et al., 1999b)。 305
- 圖 5.10.22 引擎負荷為 50 %時 dm 對應 da 之關係圖，(Park et al., 2003)。 307
- 圖 5.10.23 有效密度代入 SMPS 的數據後，與 MOUDI 的數據進行比較的結果 (Park et al., 2003)。 308
- 圖 5.10.24 MOUDI 各粒徑區間的重量濃度與 SMPS-APS 體積濃度的比較 (Khlystov et al., 2004)。 310
- 圖 5.10.25 不同微粒電動度下，微粒有效密度與大氣含水量的關係，(Spencer et al., 2007)。 313

# 報告大綱

本報告第一章為文獻回顧，內容包括研究緣起及相關文獻回顧，說明研究目的及國際上針對環境中奈米物質質量測及特性分析的現有方法、技術及研究成果，以做為本研究參考的基礎及研究結果的比對。

第二章包括環保署計畫招標時評選須知所列之計畫目標、研究的工作內容及執行情形。

第三章為本研究針對奈米物質質量測及特性分析的研究方法。包括採樣地點的選擇、採樣及微粒各項化學成分分析的方法等，此外各分析方法的品質管制 QA/QC 也在此章節中呈現。

第四章為本研究的結果與討論。結果依次呈現即時儀器 SMPS 所測不同採樣地點包括：雪山隧道內、森林中、道路旁及奈米粉體廠的奈米微粒粒徑分佈及濃度。接著說明不同採樣地點微粒(PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>及 PM<sub>0.1</sub>)的化學成分佔微粒重量的比例及 PMs 的特徵。

第五章為奈米物質及特性分析以及未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口文獻回顧，共有十個小節，內容依次為：奈米物質的毒性評估、美國及歐盟對奈米物質的管制近況、奈米物質對水生物及環境生態的影響、奈米物質的風險評估、奈米物質的皮膚穿透、奈米科技的生命週期評估、奈米物質的暴露評估、奈米物質的暴露控制分組方法、奈米物質環境暴露控制與管理對策-重要資訊回顧及奈米物質質量測分析與暴露評估技術-重要資訊回顧。報告中回顧目前國際上最新的研究成果，此章內容可供政府及相關研究單位參考。

第六章針對研究結果做了一些簡要的結論及建議，也提出一些可繼續研究的方向。第七章為參考文獻，而第八章為附錄，包含審查會議委員的意見及本研究的回覆、QA/QC 的作法及結果及現階段國內、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。

## 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：環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發

計畫編號：**EPA-98-U1U1-02-103**

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，劉紹臣，周崇光，  
許世傑

計畫期程：98年3月17日起98年12月31日止

計畫經費：5,150千元

### 摘要

由於環境奈米微粒附著大量的有機物質、鹽類及重金屬，學者研究發現環境奈米微粒對細胞的毒性比一般工程製造的奈米粉體還高，因此準確地採集環境奈米微粒並分析其化學成分以做為暴露及風險評估之用十分重要。然而目前國際上尚沒有任何一個研究團隊能準確的採集並分析奈米微粒。透過本研究，本團隊已能準確地採集不同環境的奈米微粒並得到很好的化學質量平衡(主要化學成分的總質量比上秤重得到的質量)，主要化學成分包括有機碳(OC)、元素碳(EC)、水溶性離子(Ions)及金屬元素(Element)。過去學者無法得到好的微粒質量平衡是由於沒有修正濾紙吸附氣態有機碳所造成微粒有機碳(POC, particle organic carbon)濃度的高估，本研究則提出了一個使用QBQ (quartz behind quartz) +QBH (quartz behind HEPA)以修正POC的方法。研究結果已發表兩篇論文於Atmospheric Environment及Aerosol Science and Technology。本研究延續過去之成果，在一般民眾、駕駛乘客、遊客及作業勞工或工廠附近居民容易長時間暴露奈米微粒的地方如路旁、隧道、森林及粉體廠等，探究人體暴露奈米微粒的濃度，也於汽、柴油車及機車動力檢測中心及柴油車排煙檢測站進行車輛排放奈米微粒的測量。

在具國際水平的研究方面，我們領先使用VOC denuder於奈米微粒的採樣，將VOC denuder加裝於MOUDI (microorifice uniform deposit impactor)上游來移除氣態有機物，結果顯示此Denuder可大幅減低石英濾紙吸附VOC情形，預期PAHs及水溶性有機酸等較微量的有害物質的濃度將來亦可準確的量測出來。我們也設計並製造更平滑的MOUDI噴嘴，來減低微粒在噴嘴中的損失及避免因噴嘴阻塞造成採樣結果的錯誤，此設計目前也正在申請專利中。最後我們也設計了一濕度控制裝置來改變微粒進入MOUDI或其它採樣器的相對溼度，可

徹底解決微粒在慣性衝擊器中彈跳的問題，增加奈米微粒採集的正確性。前些研究都至極具國際競爭力。

本研究團隊於前兩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，並列出部份主題的國內研究現況及缺口，且舉行了國內專家座談會，作了具體的結論及建議。根據這兩年的研究報告，及目前在ICON資料庫、Environmental Science and Technology及Nano Letters期刊收集的2008-2009年的文獻，本年度再進一步回顧以下十個相當重要的議題：奈米物質的毒性評估、美國及歐盟對奈米物質的管制近況、奈米物質對水生物及環境生態的影響、奈米物質的風險評估、奈米物質的皮膚穿透、奈米物質的生命週期評估、奈米物質的暴露評估、奈米物質的暴露評估、奈米物質的暴露控制分組方法、奈米物質環境暴露控制與管理對策及奈米物質量測分析與暴露評估技術，撰寫成國內奈米微粒暴露及風險評估缺口報告，分析國內研究能量，並提出行政面、法規面及技術面的具體建議。

By comparing the cellular toxicity, researchers found that environmental nanoparticles are more toxic than manufactured nanoparticles due to bounded organic compounds, inorganic salts as well as trace metals on the particles. Therefore, it is important to measure the concentration of environmental nanoparticles and quantify its chemical compositions accurately for the study of nanoparticle exposure and nanotoxicology. However, there hasn't been any research team who is able to sample and analyze all chemical species of nanoparticles accurately.

As the results of this study, we demonstrated that the samples of nanoparticles could be collected accurately and good chemical mass closure (CMC) could be obtained. The analyzed chemical species include OC (organic carbon), EC (elemental carbon), water-soluble ions and elements. Good CMC was not achieved by previous researches due to VOC adsorption by the sampling filter leading to positive artifact of particle OC. This study proposed a method based on the QBQ (quartz behind quartz) + QBH (quartz behind HEPA) to correct for the positive particle OC artifact. The research results were published in two journal papers in Atmospheric Environment and Aerosol Science and Technology, respectively. This year, we continued to conduct the samplings at the locations where city residents, students, drivers, tourists as well as workers are likely to expose to nanoparticles. In addition, the nanoparticle study was conducted at the dilution tunnel of a dynamometer and at an inspection station of diesel vehicles.

In the aspect of developing world-class tools for measuring and

characterizing nanomaterials, this study takes the lead in using the VOC denuder for nanoparticle sampling. The denuder was installed at the inlet of the MOUDI (micro-orifice uniform deposit impactor) to remove the gaseous VOCs. Test results showed that the denuder could reduce the adsorption of VOCs on the quartz filter effectively. It is foreseeable that the PAHs and trace organics could be quantified accurately in the future. We also made new micro-orifices for impactor nozzles which have smoother shapes than those of the MOUDI to reduce particle loss in the nozzles and prevent particles from clogging the nozzles. A patent application was filed for this invention. In addition, this study setup a humidify control system to reduce particle bounce in the MOUDI for increasing the accuracy of nanoparticle collection. These new researches are very competitive in the world.

In the past two years, this study has reviewed the latest literature and written reports to bridge the domestic knowledge gaps on exposure and risk assessments of nanomaterials. Workshops on these topics were also held, where research capacity and knowledge gaps in our country were pointed out and suggestions for government were made. Based on the reports and latest literature in the ICON website, Environmental Science and Technology and Nano Letter journals from 2008-2009, we further reviewed the following ten topics including “toxicity assessment of nanomaterials”, “Current control strategy of nanomaterials in USA and EU”, “Influence of nanomaterials on ecology and organisms in water”, “Risk assessment of nanomaterials”, “dermal penetration of nanomaterials”, “Life cycle assessment of nanomaterials”, “control banding of nanomaterial exposure”, “strategy of nanomaterial exposure control” and “nanomaterials measurement and exposure assessment in the environment”. The report of the domestic knowledge gaps in exposure and risk assessment were written, the domestic research capacity was analyzed and finally the recommendations in the aspects of administration, regulation and technology development were made.

## 前 言

Chow and Watson (2007)回顧一些學者(共 25 篇研究)探討人為排放超細微粒(Ultrafine Particle, UP<100 nm or nanoparticle)的相關研究(大部份在都會區),包括採樣的方法、即時監測的方法及微粒成分分

析的方法等。文獻中微粒粒徑分佈(即時監測)多使用掃瞄式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)。UP 化學組成的量測一般取多階慣性衝擊器下面幾階收集到的 UP 微粒做分析而得，其中十階微孔均勻沉降衝擊器 Multiple-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI, Model 110, MSP Corporation, Minneapolis, MN)是最常被拿來採集 UP 及量測其重量濃度的採樣器。本研究使用 SMPS 及 MOUDI (MSP Model 110)作為奈米微粒的即時監測儀器及採樣器。UP 中的元素分析常用 XRF (X-ray Fluorescence), PIXE (Proton Induced X-ray Emission) 和 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)；有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)常用 thermal/optical- reflectance (TOR) 或 transmission (TOT) 方法；離子分析常用離子層析儀 (ion chromatography, IC)。

Cass et al. (2000)研究發現加州七都會區的 UP (56-100 nm) 質量濃度介於 0.55-1.16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值可作為本研究中都會區(路旁)人為產生奈米微粒採樣時間的選擇及比較之用。加州都會區 UP 典型的化學組成為：32~67%的有機碳(OC)、3.5~17.5%的元素碳(EC)、1~18%的硫酸鹽(Sulfate)、0~19%的硝酸鹽(Nitrate)、0~9%的銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )、1~26%的金屬及金屬氧化物(metals and metal oxides)、0~2%的鈉離子( $\text{Na}^+$ )以及 0~2%的氯離子( $\text{Cl}^-$ )。此 7 個測站的平均的 UP (0.056-0.1  $\mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{0.056-0.1}$ )濃度為 0.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，有機成分佔 50%，微量金屬氧化物有 14%，元素碳 8.7%，硫酸鹽 8.2%，硝酸鹽 6.8%，銨離子 3.7%，鈉離子及氯離子各有 0.6%和 0.5%。佔較大量、對人體有毒性的指標金屬有 Fe (186  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), Ti (43  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), Cr (6.7  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), Zn (3.8  $\text{ng}/\text{m}^3$ )及 Ce (1  $\text{ng}/\text{m}^3$ )。根據測得的平均  $\text{PM}_{0.056-0.1}$  濃度 0.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，Cass et al. (2000)推測加州洛杉磯每日的  $\text{PM}_{0.1}$  ( $\text{PM}_{0.056}$  質量濃度低所以也算在內)質量排放量約為 13 公噸，其中約 43.1%為車輛排放所貢獻，32.2%為燃料燃燒(電力廠等)，10%為非路上行駛車輛引擎及冷氣冰箱等馬達所排放，其餘為工業、垃圾焚燒排放等所貢獻。由此可知車輛排放為一般都會區  $\text{PM}_{0.1}$  的主要貢獻來源。

Sardar et al. (2005)同樣於洛杉磯盆地，進行四個不同地點、三個季節(夏天、秋天和冬天)的 UP 採樣及其粒徑的即時量測。在假設微粒的密度為 1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$  之下，結果顯示 4 個測站的 SMPS 測得 UP (10-180 nm)的質量濃度為 0.86-3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最高濃度則是發生在秋天；10-100 nm 的 UP 濃度則為 0.43-1.29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值與 Cass et al. (2000)的結果(56-100 nm, 0.55-1.16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )接近。MOUDI  $\text{PM}_{0.056-0.18}$  樣本的化學成分分析結果顯示 OC 為 32-69%，EC 為 1-34%，硫酸鹽為 0-24%



而硝酸鹽為 0-4%，這些結果與 Cass et al. (2000)的結果也很相近。所有測站、不同季節  $PM_{0.056-0.18}$  各主要化學成分的平均為：有機碳 52%，元素碳 10%，硫酸鹽 8%，硝酸鹽 6.8%，此結果也跟 Cass et al. (2000)相近(如上個段落所示)。Sardar et al. (2005)發現夏天 18-56 nm 微粒含有較高量的有機碳成分，推測可能是光化學反應生成的二次有機氣膠，硝酸鹽跟硫酸鹽成分只在粒徑較大的 UP (56-180 nm)中測到；另外每小時 56-180 nm 微粒的數目濃度變化與 CO 及  $NO_x$  濃度有良好的相關性，因此推斷 56-180 nm 的微粒為交通污染所貢獻。較小微粒 0-56 nm 的數目濃度分佈在夏天時與臭氧濃度變化的相關性很高，說明在夏天時新微粒及 SOA 的生成作用旺盛。Cass et al. (2000)及 Sardar et al. (2005)兩篇文獻皆沒有呈獻  $PM_{0.056}$  奈米微粒化學成份的數據，較為可惜。

評估空氣品質的模式大都將機汽車的污染排放率考慮進去，因其排放為都會區細及超細微粒的最大貢獻來源。就微粒態的污染物來說，過去通常是使用稀釋採樣系統外加車體動力計，將車子操作在一般行車型態下(driving cycles)，量測從排氣管排出微粒的粒徑分佈，並分析微粒中的化學成份(chassis dynamometer method, Hildemann et al., 1991)，此方法的優點為可了解“純”汽車排氣中微粒的主要化學成分。美國及歐盟及日本等國皆使用此方法來檢定使用中及新生產(新車型及新車)柴油車是否符合排放標準，而我國也用相同的查驗方法。這些國家針對一般小型車(light-duty vehicles, LDVs, 淨重小於 6,000 磅或 2,700 公斤)通常是以接近都會區的行車型態，來進行車子的排放測試；對於較大的車種如重型車(heavy-duty vehicle, HDV, 淨重大於 19,500 磅或 8,800 公斤)，則有稍微簡化的測試方法，在此不作討論。美國方面於 2000 年之後進一步改進聯邦標準測試程序 72 (Federal Test Procedure 72, FTP72)，除保留原有的冷暫態(cold start phase)及穩定態(transient phase)行車型態，增加一熱暫態(hot start phase)行車型態作為新測試方法，名為 FTP75。此行車型態模擬一般車輛於都會區的行駛狀況(Urban Dynamometer Driving Schedule, UDDS)，總共測試時間為 1874 秒，總行走距離為 17.77 公里，平均車速 34.1 公里/小時。歐盟方面，1998 年開始以 98/69/EC 方法來查驗柴油車的排放，此方法同樣是模擬都市行車型態，但 98/69/EC 與 FTP72 相似，並沒有熱暫態行車的測試。國內於 95 年 1 月 1 日以後出廠 3500 公斤以下的新柴油車皆以 98/69/EC 為標準測試方法，3500 公斤以上的客貨車是以 FTP75 為標準測試方法。而 95 年 10 月 1 日以後出廠的柴油車的排放標準也隨著歐盟五及六期(EU5/6, 之後說明)所訂限值的加嚴也大幅降低限值，歐盟的排放標準如圖 5.10.11 所示。就 3500 公斤以下的柴油車，歐盟五及六期的限值為 0.005 g/km (後

續可能將濃度限值降低至 0.003 g/km)，而我國為 0.006 g/km。FTP75 及 98/69/EC 的總塵採樣都是使用濾紙採樣器，採樣流量 50 L/min。

大氣中的自然產生非甲烷有機碳氫化合物(NMHCs, non-methane hydrocarbons)中約有 98-99% 是由地表植物所排放，平均的年排放量約有 491-1150 Tg，是人為排放的 10 倍之多(Iinuma et al., 2004)。其中主要的 NMHCs 是由針葉樹(Conifers)排放出的單帖烯(Monoterpene)與落葉性植物(Deciduous)釋放出的異戊間二烯(Isoprene) (Seinfeld and Pandis, 1998)。Monoterpene 會與  $O_3$ ， $OH\cdot$  和  $NO_3\cdot$  等大氣自由基進行光氧化反應，產生具較低揮發性的有機酸，例如：Pinonic acid, Norpinonic acid, Pinic acid, Pinonaldehyde 和 Nopinone 等，這些酸因為飽和蒸汽壓較低的關係，容易透過核化作用而生成二次有機氣膠 (Secondary Organic Aerosol, SOA)。Andreae and Crutzen (1997) 計算出全球森林所排出的 SOA (Secondary Organic Aerosol) 大約有 30-270 Tg/yr，這個量與自然及人為排放的硫酸鹽微粒的總量(各別約有 90 和 140 Tg/yr)相當。

為了對大氣的微粒作定性定量，微粒的密度為相當重要的一項資訊，因為它是轉換微粒史托克粒徑為氣動直徑，轉換數目濃度分佈為重量濃度分佈，也是為粒傳輸的重要參數。一般微粒的密度是透過採樣並分析微粒的化學組成來取得，但是一般大氣中的微粒因組成成分相當複雜，所以很難準確地被定量出來，例如微粒中的有機成分尚有很多是未知的物質(McMurry et al., 2002)。

大氣氣膠會隨著大氣相對溼度的提高而增加其含水量(Hanel, 1976; Rader and McMurry, 1986; Stanier et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Spencer et al., 2007)。當相對溼度(RH, relative humidity)達 80% 以上，水份為微粒中最主要的成分，而甚至在低 RH (~30%)，水分子也是微粒中重要的組成(Hanel, 1976)。大氣微粒吸水不僅會改變微粒的大小、化學組成、生命週期(lifetime)且會影響其化學反應及散光效應(light scattering)。

## 研究方法

本研究依據前期計畫的經驗，繼續選定路旁及雪山隧道為交通源，並進一步研究雪隧進及出口奈米微粒的濃度及化學組成；鹿林山背景測站、溪頭台大實驗林及台大梅峰農場為自然源；國內某二氧化矽樹脂廠、某碳煙製造廠及某化學鍍膜製程實驗室之週界及排放管道為粉體工廠源，進行奈米微粒量測及採樣。 $PM_{0.18-0.1}$  及  $PM_{0.1}$  的採樣是使用 MOUDI (MSP Model 110)； $PM_{2.5}$  及  $PM_{2.5-10}$  使用 Dichotomous

(Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA), 即時監測則是使用 SMPS (TSI 3936); 另外使用一碳黑個人採樣器 Aethalometer (MicroAeth Model AE51, Magee Scientific Co., CA) 進行不同環境之採樣, 所得到的數據可與手動方法相比。另外各使用一台 MOUDI 及 Dichotomous, 在其入口處過濾微粒, 以求取濾紙的 VOC 正誤差 (positive artifact), 以改正濾紙因吸附 VOC 所造成高估微粒有機碳成分的誤差。我們將使用一溼度控制系統來探討微粒在 MOUDI 中彈跳的問題及微粒含水率對微粒有效密度的影響, 此外 VOC denuder 也在本研究中開始進行測試, 期能大幅改進濾紙吸附 VOCs 造成高估微粒有機成份含量的問題。最後我們也開始設計並利用半導體製程製造低微粒損失的平滑 MOUDI 噴孔片, 並申請專利, 此新設計已達國際水準。微粒化學成份分析方面, 以 TOR (USEPA, IMPROVE) 分析微粒的有機及元素碳的量; 以 GC-MS (Gas chromatograph-mass spectrometry) 進一步分析有機碳中的 PAHs; 以 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) 方法分析微粒主要元素及金屬成分; 最後利用統計方法 PCA 及 PMF 推估微粒的來源組成。

本研究團隊於前兩年的研究計畫中曾針對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, 並列出部份主題的國內研究現況, 且舉行了國內專家座談會(蔡, 2007(a), 2008(a)), 作成了具體的結論及建議。根據這兩年的研究報告, 及目前在 ICON 資料庫 (ICON, <http://icon.rice.edu/virtualJournal.cfm>), Environmental Science and Technology 及 Nano Letters 期刊收集的 2008-2009 年的文獻, 本計畫書提出十大回顧主題, 並已分類研讀及整理至本報告中。

## 結 果

本研究在新竹學府路路旁、雪山隧道及溪頭森林的採樣次數較多, 所得到的結果較為完整, 因此針對此三地奈米微粒的物化特性作較深入的探討, 另外在其它區域量測得到的 PMs 特徵也在以下做說明。

過去兩期計畫所得到雪隧、路旁及森林的 PMs 濃度結果已發表於期刊論文 Chen et al. (2009a; b), 詳細的討論請參閱論文。簡述之三地的 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 濃度分別為雪隧: 92.8±11.4、73.3±10.0 及 33.2±6.5 μg/m<sup>3</sup>; 路旁: 62.1±27.9、30.4±14.7 及 2.2±0.6 μg/m<sup>3</sup>; 森林: 13.2±3.1、9.1±1.5 及 0.65±0.31 μg/m<sup>3</sup>。本期計畫截至目前已進行了 19 批次的採樣, 時間為 3 月 19 日至 10 月 23 日間各地採樣的 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub>

及 PM<sub>10</sub> 重量濃度。在 MOUDI 與 SMPS 比較 PM<sub>0.1</sub> 重量濃度方面，本期與前期的結果皆顯示 MOUDI 測得的奈米微粒濃度比 SMPS 高約 30%，在尚未使用微粒加濕系統之前，我們不針對兩者的比較作深入的探討。

3 月 19 日及 5 月 8-9 日所做雪隧第三中繼站(接近隧道出口)的 PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的濃度與前期的結果相近，PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的平均分別約為 100、85 及 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。為了解空氣污染物及奈米微粒在雪隧中的累積及成長的情形，本研究在 7 月 1 日的雪隧採樣改在入口約 2 公里附近的第一通風站進行，結果發現 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的濃度相對比第三中繼站來的低，分別只有 54.0、42.7 及 10.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而隔天 7/2 日，我們在將採樣移回第三中繼站，結果發現 PM 的濃度明顯比以往的測值低，與坪林行控中心連絡後，得知以往幾乎不開啟的噴流風扇，目前在白天時段 08:00-20:00 皆會正常運作，以降低隧道內污染物停留的時間與降低隧道中的溫度及污染物濃度。所以本研究發現就 PM 的濃度而言，開啟車道上方的噴流風扇可降低 PM 的濃度為原來的 50-80%。

在新竹市柴油車排煙站直接量測柴油車排氣的結果顯示，3.5 ton 柴油貨車的奈米微粒排放質量濃度比 16.5 ton 的大巴士還高一倍，結果與 SMPS 的數據相符(數目濃度高約一倍)，不過相反地大巴士 PM<sub>10</sub> 比 PM<sub>2.5</sub> 貨車來的高。機車的奈米微粒的排放濃度相對排煙站的柴油車低，但採集機車排放時，我們是在廢氣進入稀釋系統，與乾淨大氣混合後才取樣，稀釋的空氣約為機車排氣量的 10 倍，所以如果我們將兩台機車的奈米微粒濃度粗略地乘上 10，則可見機車的奈米微粒排放量也相當的高。此計算雖然忽略微粒氣、固相轉化的機制，不過得到的結果也是值得被參考。學府路路旁的奈米微粒重量濃度與前期的結果相當，值約落在 1.0-3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之間。

清境梅峰農場及鹿林山背景測站的 PM 濃度都很低，梅峰農場的 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 分別為 17.6 及 13.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，因為該次採樣為初次探勘順道所做，因此我們沒有使用 MOUDI 進行 PM<sub>0.1</sub> 的取樣。鹿林山背景測站的 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 更僅有 9.24、6.86 及 0.26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，本次的採樣為鹿林山背景測站首次的奈米微粒取得，如與原有的大氣長程傳輸觀測所得到的數據結合，相信價值必定很高。本次在鹿林山我們也有使用 SMPS 做奈米微粒粒徑分佈的觀測，不過僅得到數目濃度很低的數據，並沒有觀察到大氣核化的現象，故在此不做數據呈現。同樣地，在梅峰農場我們也是沒觀測到核化現象。

從分析 QBH 及 QBH1 的 OC 濃度 OC<sub>QBH</sub> 及 OC<sub>QBH1</sub>，本研究發現

學府路旁、雪山隧道及溪頭的  $PM_{0.1}$  (MOUDI) 的  $OC_{QBH}$  及  $OC_{QBH1}$  相近，顯示 MOUDI 終端石英濾紙在此三個採樣地點雖採樣時間不同，但卻都已達 VOC 吸附的平衡，此外  $OC_{QBH}$  及  $OC_{QBH1}$  也與  $OC_{QBQ}$  相近，顯示  $PM_{0.1}$  的 POC 可以  $POC=OC_{BQ}-OC_{QBQ}$  算得。在學府路旁及溪頭可達平衡可能是因為採樣時間夠長，而在雪隧可能與該地氣態 VOCs 濃度很高有關。除了  $PM_{0.1}$  的 QBH 與 QBH1 濃度相近，我們也發現  $PM_{2.5}$  (Dichot) 的石英濾紙在三地也都達到平衡，應該與其採樣流量也不低有關。 $PM_{2.5-10}$  因為採樣流量比  $PM_{0.1}$  及  $PM_{2.5}$  低很多，不意外地其三地皆  $OC_{QBH}>OC_{QBH1}$ ，也就是說 QBH1 還未達平衡，因此  $PM_{2.5-10}$  的 POC 不可直接以  $OC_{BQ}-OC_{QBQ}$  求取，而須以  $POC=OC_{BQ}-OC_{QBQ}-0.68$  計算。

本研究發現石英濾紙吸附 VOC 造成高估奈米微粒( $PM_{0.1}$ ) OC 濃度的情形相當嚴重。雪隧、學府路旁及溪頭森林的 OC 正誤差分別高達  $20\pm 5.4$ 、 $51.6\pm 10.7$  及  $85.6\pm 10.7\%$  奈米微粒的質量濃度，路旁及森林的正誤差較雪隧高是因為奈米微粒的濃度較低，及採樣時間較長吸附 VOCs 較久所致。 $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的正誤差則相對較  $PM_{0.1}$  來的低， $PM_{2.5}$  在此三採樣地點的誤差分別為： $12.9\pm 4.1$ 、 $7.5\pm 2.8$  及  $23.1\pm 7.7\%$ ； $PM_{10}$  則為： $16.7\pm 4.4$ 、 $5.6\pm 1.3$  及  $19.8\pm 6.6\%$ 。路旁  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的 VOC 誤差不大，這或許是過去國內外學者在進行都會區量測時不易察覺濾紙吸附 VOCs 問題的主因，但當採樣的地點是在 VOC 濃度較高或 PM 濃度較低的地方，如本研究中的隧道及森林中， $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  有高達 20% 微粒質量的誤差，不容忽略。此外從以上數據可見，當我們研究的微粒粒徑進入奈米的尺寸，以路旁來說，高達 50% 的誤差確實需加以修正，以避免因採樣所造成過高 OC 濃度的誤解，導致後續微粒各有機成分(PAHs 及有機酸等)分析的更大誤差。

由於濾紙吸附 VOCs 的情形相當嚴重，尤其是針對奈米微粒的採樣，因此本研究發展的 VOC denuder 對此問題的解決相當的重要，本 denuder 的微粒損失對 50-200 nm 範圍的微粒很低，本研究以完成校園大氣低 VOCs 濃度的測試，初步結果顯示此 denuder 可大移除 80% 的有機氣體。將來預計先在雪隧作此 denuder VOCs 吸附效率的測試，預期可直接得到雪隧微粒的 POC 濃度。

根據攝影機的記錄，雪隧白天(9AM-9PM)的平均車流量為  $1250\pm 280$  輛/時，其中轎車、輕柴油貨車及大型巴士的比例分別為  $91.6\pm 3.6$ 、 $6.5\pm 2.7$  及  $1.9\pm 0.4\%$ ，轎車中又有大約 5% 為柴油車。在 Weingartner et al. (1997) 中的表 3 比較了文獻中隧道中汽油車及柴油貨車所排放  $PM_{1.3}$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$  及 TSP 的排放係數 EF，mg/km，結果顯示柴油貨車的  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  排放係數分別為汽油車的 66 及 45

倍。因此雖然雪隧中通行的車輛大多為汽油引擎轎車，從學者的排放係數可算出雪隧中的  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  分別是由柴油貨車貢獻 80 及 85%。另外 Cadle et al. (1999)發現柴油引擎排放  $PM_{10}$  的 OC 比 EC (OC/EC)約 0.3-0.9，汽油車的 OC/EC 則為  $>2.0$ 。Schauer et al. (1999; 2002)則發現柴油及汽油引擎排放  $PM_{1.8}$  的 OC/EC 分別為 0.6 及 4.3。以上從學者的研究發現汽、柴油車排放的粗及細微粒的 OC/EC 分別有相近的值，然而就汽、柴油排放  $PM_{0.1}$  的 OC/EC 而言，目前尚沒有相關文獻的發表。

同時假設汽油車排放  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的 OC/EC 為 3.5 (約為以上學者得到的值得平均)，柴油車排放  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的 OC/EC 為 0.6，及根據攝影機記錄的車種組成，本研究算出雪隧  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的 OC/EC 都為 1.2 (未考慮 OC artifact)，而根據採樣分析所得到  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$  的 OC/EC 則都為  $1.0\pm 0.1$  (未考慮 OC artifact)。也就是說雪隧各粒徑微粒的 OC/EC 都有相似的值，在考慮 OC artifact 後，雪隧 PMs 的 OC/EC 都為  $0.8\pm 0.1$ 。

在學府路旁方面，攝影機記錄顯示每日平均車流量為  $1130\pm 95$  輛/時，其中機車、轎車、輕柴油貨車及大型巴士的比例分別為  $56.3\pm 6.2$ 、 $40.6\pm 1.7$ 、 $2.0\pm 0.8$  及  $1.2\pm 0.2\%$ 。雖然機車為數最大，但它們的微粒排放係數很低，約僅有汽油轎車的 10% (Yang et al., 2005)。同理根據車種的組成及汽、柴油車的排放係數，可推算出路旁  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  分別有 82 及 75% 為柴油車所貢獻。既然計算出路旁  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  為柴油車所貢獻的比例與雪隧相近，路旁微粒的 OC/EC 應與雪隧相當，然而採樣分析所得到的結果卻與之相去甚多，路旁  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$  的 OC/EC 分別為  $4.4\pm 1.3$ 、 $2.7\pm 0.6$  及  $1.5\pm 0.7$ ，從雪隧與路旁 PMs 的 OC/EC 比較，可得車輛排放為主要 PM 貢獻源的雪隧中 OC/EC 較低，而背景大氣為主要 PM 貢獻源的路旁的 OC/EC 較高，此外從兩地  $PM_{0.1}$  的 OC/EC 有相近且較小的值顯示路旁  $PM_{0.1}$  受交通排放的衝擊遠比  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  高，也就是說路旁  $PM_{0.1}$  有較  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  高的質量比例是車輛所貢獻。

雪隧各粒徑 ( $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$ ) 微粒的水溶性離子 ( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  等) 佔微粒質量比例都低於 10%，而路旁各粒徑微粒的水溶性離子佔微粒質量比例都高於 25%。雪隧  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$  的水溶性離子含量分別為質量的  $7.5\pm 3.0$ 、 $5.9\pm 3.2$  及  $3.0\pm 1.6\%$ ；而路旁則為  $32.0\pm 7.2$ 、 $36.2\pm 6.5$  及  $24.8\pm 9.3\%$ 。路旁微粒含離子成分較高是因為路旁微粒在大氣中停留時間較久 (aged aerosols)，以致能附著較多  $SO_2$  及  $NO_x$  經光化反應生成的二次硫酸鹽、硝酸鹽及其它無機鹽 (Cass et al., 2000; Sardar et al., 2005; Lin

et al., 2009)。反之隧道微粒大都為車輛排放的一次新鮮微粒，其在隧道中停留時間較短，且二次鹽類尚無足夠的時間生成，因此微粒無足夠時間來吸附二次鹽類，所以離子含量較低。此外從隧道 PM 隨著粒徑增大而有較高的離子含量的發現，說明隧道外界較高離子含量的粗及細微粒比奈米微粒(損失)容易從隧道入口傳輸到第三中繼站，此外隧道中車輛排放的奈米微粒佔總奈米微粒的比重遠比粗及細微粒來的高也是另外一個奈米微粒離子含量最低的理由。

$\text{SO}_4^{2-}$  為路旁各粒徑微粒中含量最高的離子成分，平均佔總水溶性離子的  $45.3 \pm 13.1\%$ ，接著也有較高含量的離子為  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$ ，平均有  $16.8 \pm 5.5$ 、 $15.1 \pm 6.9$  及  $7.5 \pm 2.1\%$ 。隧道的各離子的含量高與路旁相似。雖然路旁的微粒濃度較隧道低，但由於其離子含量佔質量較高，以致路旁  $\text{PM}_{10}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  的總離子濃度較隧道高。與 Wall et al. (1998) 及 Zhuang et al. (1999) 在都會區的量測結果比較，兩地各粒徑的離子比例組成和他們有相似的結果，主要是因為兩地的離子來源與學者的一樣主要都是由大氣背景微粒所貢獻。

為了不重覆計算微粒中的 Ca、K、Mg 及 Na 的含量，它們元素態的濃度是以 ICP-MS 或 ICP-AES 分析得到的濃度減去 IC 分析得到的水溶性離子的濃度。雪隧  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  的總元素(19 種元素)含量分別為質量的  $11.3 \pm 2.6$ 、 $9.1 \pm 2.1$  及  $11.6 \pm 2.6\%$ ；而路旁則為  $6.9 \pm 1.9$ 、 $7.8 \pm 2.0$  及  $11.3 \pm 3.3\%$ 。從上述數據可見各粒徑微粒的總元素含量相近，與 OM 的情形相似。不過路旁  $\text{PM}_{0.1}$  的元素質量比例稍稍比  $\text{PM}_{10}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  高，此與 EC 的情形相似，再一次說明了車輛排放直接影響  $\text{PM}_{0.1}$  比  $\text{PM}_{10}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  高。

路旁及雪隧 PMs 所含各元素之濃度比較顯示隧道  $\text{PM}_{0.1}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{10}$  的主要元素(地殼：Na, Mg, Al, K, Ca, Fe 及 Si)平均濃度分別為  $2.49 \pm 0.22$ 、 $5.13 \pm 0.49$  及  $7.85 \pm 1.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；而次要元素(人為：S, Zn, Ni, Cu, Mn, Sr, Ag, Ba, Pb, V, Cr 及 Ti)則分別有  $0.83 \pm 0.16$ 、 $1.50 \pm 0.23$  及  $2.78 \pm 0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。相較之下主要元素在路旁  $\text{PM}_{0.1}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{10}$  的平均濃度分別為  $0.13 \pm 0.04$ 、 $1.23 \pm 0.17$  及  $2.95 \pm 0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；而次要元素則分別有  $0.10 \pm 0.02$ 、 $0.57 \pm 0.09$  及  $1.19 \pm 0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。相對於離子的含量，隧道微粒含有比路旁微粒較高的元素比例。進一步的分析得到隧道次要元素的  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  及  $\text{PM}_{0.1}/\text{PM}_{10}$  分別為 0.54 及 0.30，然而路旁則為 0.48 及 0.08。路旁的  $\text{PM}_{0.1}/\text{PM}_{10}$  值明顯較雪隧來的低顯示路旁大氣背景貢獻較多的次要元素至  $\text{PM}_{10}$  比  $\text{PM}_{0.1}$  高。



根據分析出來的 EC、OM (路旁：OC\*1.6；雪隧：OC\*1.4；森林：OC\*2.1，Turpin et al., 2000, Geller et al., 2005)、Ions 及 Elements，並利用 QBQ 及 QBH 方法修正 POC 的高估，我們可得到三地 PMs 的化學質量平衡(chemical mass closure, CMC)，也就是化學物質總和(TCh, EC+OM+Ion+Element)與秤重的結果(TM, total mass)相比，TCh/TM。結果顯示三地 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的 CMC 介於 70-98%，詳細結果請參考 Chen et al. (2009a)，在此不做說明，以下僅針對 PM<sub>0.1</sub> 的部份作細部的討論。

PM<sub>0.1</sub> 各主要化學物質的比較顯示三地的 TCh/TM 值介於 60%-90%之間。雪隧、學府路旁及溪頭森林 PM<sub>0.1</sub> 的 CMC 分別為：73.8±5.3、89.4±9.6 及 62.8±9.5%。雪隧 PM<sub>0.1</sub> 最主要的成份為 OM 及 EC，分別佔 PM<sub>0.1</sub> 的 31.6%及 29.7%，離子在雪隧 PM<sub>0.1</sub> 僅有 2.6%，元素約有 11.6%。溪頭森林的 OM 及水為主要的成分，各佔 PM<sub>0.1</sub> 的 30.4%及 37.2%左右。學府路的結果顯示，有機成份為 PM<sub>0.1</sub> 最主要的成分，約有 38.7%，而離子有 23.3%，元素有 16.1%，由汽機車現場排放所致。根據分析得到的 CMC 及假設為分析出的比例為水分，本研究可進行三地 PM<sub>0.1</sub> 密度的推估。以下是假設未知比例為水分的根據。

大氣氣膠會隨著大氣相對溼度的提高而增加其含水量(Hanel, 1976; Rader and McMurry, 1986; Stanier et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Spencer et al., 2007)。大氣微粒吸水不僅會改變微粒的大小、密度、化學組成、生命週期(lifetime)且會影響其化學反應及散光效應(light scattering)。Hanel (1976)指出當在低相對溼度 30%時，水仍然是大氣總塵裡主要的成分。Tsai and Kuo (2005)研究發現當相對溼度為 60%氣溫 25°C 時，台灣南部的一個城市的 PM<sub>2.5</sub> 中水分的含量佔微粒質量的 22~27%。而 Aggarwal and Kawamura (2009)發現當相對溼度及溫度分別為 71%及 23.6°C 時，日本札幌大氣次微米(15-750 nm)微粒中的水約佔總質量 30%。由此可知在大氣環境下，水份是各粒徑微粒的主要成分。

一般情況下大氣微粒由複合的化學成分所組成，通常包含一次及二次有機物、無機鹽如：硫酸鹽、硝酸鹽、氯及鈉等、元素碳、元素(包括金屬)及水。Pilinis et al. (1989)指出複合的大氣微粒與單一種鹽類相似，皆存在著隨相對溼度變化而潮解與結晶的物化程序。他們預測都會區大氣微粒的潮解點約為 60% RH，此結果與 Nenes et al. (1998)使用 ISORROPIA 計算出的結果相近。Pilinis et al. (1989)進一步計算出在 25°C 時，當 RH 從微粒潮解點以上的 85%下降至 35%，都會區大氣微粒的水分約會從 65%的微粒質量下降至 25%左右。另外有研

究發現微粒潮解點會隨著溫度上升而下降的趨勢(Tang and Munkelwitz, 1993; Seinfeld and Pandis, 1998)。

對於含有有機物的微粒，Demou et al. (2003)發現這些微粒吸附的有機物很多都是水溶性的物質。大氣中有機微粒的成長基本上是透過大氣氣態有機物質接連凝結在原本就懸浮在大氣中的微粒所致，Ellison et al. (1999)指出懸浮微粒在大氣中其表面的有機物會不斷的與大氣氧化物如 OH<sup>·</sup>, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>·</sup>及鹵化物等進行反應，而原來疏水性的微粒表面性質會漸漸地變成親水性，然後再成為大氣水氣或有機物的凝結場所。Demou et al. (2003)發現含有機酸的有機微粒會跟含複合鹽類微粒一樣有潮解及延遲結晶的現象。微粒的水分会隨著大氣相對溼度從 100%下降而稍微下降，直到相對溼度低至 35%左右，水分才大量的被釋出。Chen et al. (2009b)發現都會區路旁及森林 PM<sub>0.1</sub> 微粒在經 40-45%相對溼度的濾紙調理之後，含水量分別還有約有 10.6 及 37.2%。

根據以上分析出微粒的主要成分比例，我們計算出路旁、雪隧及森林微粒為 1.49, 1.29 及 1.22 g/cm<sup>3</sup>，結果與以 Spencer et al. (2007)方法所得到的結果相當接近，誤差在 6%以下，因此我們建議可利用 Spencet et al. (2007)的方法來計算大氣奈米微粒的有效密度，轉換 SMPS 量測出的微粒數目濃度為重量濃度。

本研究團隊於前兩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，並列出部份主題的國內研究現況及缺口，且舉行了國內專家座談會(蔡, 2007(a), 2008(a))，作了具體的結論及建議。根據這兩年的研究報告，及目前在 ICON 資料庫、Environmental Science and Technology 及 Nano Letters 期刊收集的 2008-2009 年的文獻，本年度再進一步回顧以下十個相當重要的議題：奈米物質的毒性評估、美國及歐盟對奈米物質的管制近況、奈米物質對水生物及環境生態的影響、奈米物質的風險評估、奈米物質的皮膚穿透、奈米物質的生命週期評估、奈米物質的風險評估、奈米物質的暴露評估、奈米物質的暴露控制分組方法、奈米物質環境暴露控制與管理對策及奈米物質量測分析與暴露評估技術。本研究團隊共收集到近五百篇上述主題相關之文獻，並已詳加研讀及撰寫整理成書面資料彙整於此報告中，內容也包括各研究領域國內的研發能量及缺口，十大主題中的最後兩項為重要資訊回顧 critical review。

## 結 論

奈米樣品受微粒彈跳，有機氣體污染物干擾而影響數據正確性，

本研究已大幅克服微粒碳跳的問題，並合理修正濾紙吸附有機氣體的正誤差效應。所得到的奈米微粒的化學質量平衡(60~100%)比國際上所有學得的結果都還要好。我們計算出雪隧、路旁及溪頭 PM<sub>0.1</sub> 的微粒有效密度分別為 1.31, 1.50 及 1.20 g/cm<sup>3</sup>；而使用 Spencer et al. (2007) 的方法算出的有效密度分別為 1.25, 1.50 及 1.10 g/cm<sup>3</sup>，兩者相當接近。根據此結果，我們可將 SMPS 作為奈米微粒重量濃度的分析儀器，往後更可進一步分析出不同環境下奈米微粒的表面積濃度，作為奈米微粒暴露研究及毒性研究的有用資訊。

本研究進一步使用 VOC denuder 來移除氣態有機物以減少濾紙吸附 VOCs 造成微粒有機碳分析濃度正誤差的問題。此外我們也開發一個個人奈米採樣器作為個人奈米暴露之量測。以上研究成果皆具國際水準，也相當有競爭力。

### 建議事項

可利用 Subramanian et al. (2004) 所提出 QBQ (quartz behind quartz) 及 Chen et al. (2009a) 提出 QBH (quartz behind HEPA) 有機碳採樣誤差的方法修正各粒徑 PMs POC 的定量，包括 PM<sub>0.1</sub>。當  $OC_{QBH}=OC_{QBH1}$ ， $POC=MQ-QBQ$ ，而當  $OC_{QBH}>OC_{QBH1}$ ，則  $POC=MQ-QBQ-0.68$ 。將來本研究所使用的 VOC denuder 系統來探討奈米微粒有機碳的濃度，並與 QBQ 結合 QBH 的結果做比較。

根據 Turpin and Lim (2001) 的結果，都會區微粒有機碳濃度乘上 1.6 可當作微粒總有機物質的濃度，非都會區有機碳濃度乘上 2.1 可當作微粒總有機物質的濃度。可利用 Phuleria et al. (2007) 所提出採樣點比上背景點的 CO<sub>2</sub> 濃度，來當作大氣稀釋的程度，進而比較大氣採樣不同來源排放的污染物濃度。雪隧及路旁的奈米微粒含高量的次要金屬，顯示受現場交通排放影響很大。PAHs 的分析將有助於了解雪隧中奈米微粒毒性暴露的情形。

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<sub>2.5</sub> 微粒，建議國內學者及環保署能同時針對 PM<sub>2.5</sub> 及奈米微粒 PM<sub>0.1</sub> 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。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。

## 第一章 前言及研究目的

### 1.1 環境奈米微粒的量測及成分分析

Xia et al. (2006)的研究發現，環境奈米微粒對細胞的毒性比一般工程製造的奈米粉體還高，因微粒附著有機物質、鹽類及重金屬等成份(Donaldson et al., 2002 及 Oberdörster et al., 2005)。Xia et al. (2006)使用的環境奈米微粒是加州都會區的大氣微粒，人造奈米微粒則有：二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、碳黑(carbon black)、富勒醇(fullerol)及聚苯乙烯(polystyrene)。根據 Xia et al. (2006)的研究結果，準確地量測並分析環境奈米微粒的化學成分則相當的重要，因為所得到的數據可供人體暴露及健康危害相關研究之用。Chow and Watson (2007)回顧探討人為排放超細微粒(Ultrafine Particle, UP<100 nm or nanoparticle)的相關研究(大部份在都會區)，包括採樣的方法、即時監測的方法及微粒成分分析的方法等。文獻中微粒粒徑分佈(即時監測)多使用掃描式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)。UP 化學組成的量測一般取多階慣性衝擊器下面幾階收集到的 UP 微粒做分析而得，其中十階微孔均勻沉降衝擊器 Multiple-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI, Model 110, MSP Corporation, Minneapolis, MN)是最常被拿來採集 UP 及量測其重量濃度的採樣器。這些研究發現 UP 中最多的成分是有機物質；靠近工業區所採到的 UP 會含有較多量的金屬元素，例如 Ca, K 和 Fe；小於 50 nm 的 UP 微粒大部份是半揮性成份，如引擎油內的 hopanes 及一些高分子量的 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbon)，或是二次有機酸等。

UP 中的元素分析常用 XRF (X-ray Fluorescence), PIXE (Proton Induced X-ray Emission)和 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)；有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)常用 thermal/optical- reflectance (TOR)或 transmission (TOT)方法；離子分析常用離子層析儀(ion chromatography, IC)，而有機成份常用 GC-MS (gas chromatography coupled with mass spectrometry)、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)或 TFAMS (Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry)。

#### 1.1.1 都會區的大氣、路旁及隧道中奈米微粒的量測

Cass et al. (2000)研究發現加州七都會區的 UP (56-100 nm)質量濃度介於  $0.55\text{-}1.16\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值可作為本研究中都會區(路旁)人為產生奈米微粒採樣時間的選擇及比較之用。加州都會區 UP 典型的化學組成為：32~67%的有機碳(OC)、3.5~17.5%的元素碳(EC)、1~18%的硫酸鹽(Sulfate)、0~19%的硝酸鹽(Nitrate)、0~9%的銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )、1~26%的金屬及金屬氧化物(metals and metal oxides)、0~2%的鈉離子( $\text{Na}^+$ )以及 0~2%的氯離子( $\text{Cl}^-$ )。此 7 個測站的平均的 UP ( $0.056\text{-}0.1\ \mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{0.056\text{-}0.1}$ )濃度為  $0.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，有機成分佔 50%，微量金屬氧化物有 14%，元素碳 8.7%，硫酸鹽 8.2%，硝酸鹽 6.8%，銨離子 3.7%，鈉離子及氯離子各有 0.6%和 0.5%。佔較大量、對人體有毒性的指標金屬有 Fe ( $186\ \text{ng}/\text{m}^3$ )，Ti ( $43\ \text{ng}/\text{m}^3$ )，Cr ( $6.7\ \text{ng}/\text{m}^3$ )，Zn ( $3.8\ \text{ng}/\text{m}^3$ )及 Ce ( $1\ \text{ng}/\text{m}^3$ )。根據測得的平均  $\text{PM}_{0.056\text{-}0.1}$  濃度  $0.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，Cass et al.

(2000)推測加州洛杉磯每日的  $PM_{0.1}$  ( $PM_{0.056}$  質量濃度低所以也算在內) 質量排放量約為 13 公噸，其中約 43.1% 為車輛排放所貢獻，32.2% 為燃料燃燒(電力廠等)，10% 為非路上行駛車輛引擎及冷氣冰箱等馬達所排放，其餘為工業、垃圾焚燒排放等所貢獻。由此可知車輛排放為一般都會區  $PM_{0.1}$  的主要貢獻來源。

Sardar et al. (2005) 同樣於洛杉磯盆地，進行四個不同地點、三個季節(夏天、秋天和冬天)的 UP 採樣及其粒徑的即時量測。在假設微粒的密度為  $1.6 \text{ g/cm}^3$  之下，結果顯示 4 個測站的 SMPS 測得 UP (10-180 nm) 的質量濃度為  $0.86\text{-}3.5 \mu\text{g/m}^3$ ，最高濃度則是發生在秋天；10-100 nm 的 UP 濃度則為  $0.43\text{-}1.29 \mu\text{g/m}^3$ ，此值與 Cass et al. (2000) 的結果(56-100 nm,  $0.55\text{-}1.16 \mu\text{g/m}^3$ ) 接近。MOUDI  $PM_{0.056\text{-}0.18}$  樣本的化學成分分析結果顯示 OC 為 32-69%，EC 為 1-34%，硫酸鹽為 0-24% 而硝酸鹽為 0-4%，這些結果與 Cass et al. (2000) 的結果也很相近。所有測站、不同季節  $PM_{0.056\text{-}0.18}$  各主要化學成分的平均為：有機碳 52%，元素碳 10%，硫酸鹽 8%，硝酸鹽 6.8%，此結果也跟 Cass et al. (2000) 相近(如上個段落所示)。Sardar et al. (2005) 發現夏天 18-56 nm 微粒含有較高量的有機碳成分，推測可能是光化學反應生成的二次有機氣膠，硝酸鹽跟硫酸鹽成分只在粒徑較大的 UP (56-180 nm) 中測到；另外每小時 56-180 nm 微粒的數目濃度變化與 CO 及 NO<sub>x</sub> 濃度有良好的相關性，因此推斷 56-180 nm 的微粒為交通污染所貢獻。較小微粒 0-56 nm 的數目濃度分佈在夏天時與臭氧濃度變化的相關性很高，說明在夏天時新微粒及 SOA 的生成作用旺盛。Cass et al. (2000) 及 Sardar et al. (2005) 兩篇文獻皆沒有呈獻  $PM_{0.056}$  奈米微粒化學成份的數據，較為可惜。

Arhami et al. (2009) 是少數較完整研究都會區 PM 包含 56 nm 以下微粒化學質量平衡的一篇研究。作者利用 SKC Sioutas<sup>TM</sup> impactor (SKC Inc., PA, USA) 的三階慣性衝擊器採集洛杉磯海港附近六個地方的粗( $PM_{2.5\text{-}10}$ )、累積( $PM_{0.25\text{-}2.5}$ )及半超細(quasi-ultrafine,  $PM_{0.25}$ )微粒，並分析微粒化學質量平衡。結果顯示  $PM_{0.25}$  化學濃度總合皆比秤重來的小，大約小 6.7-26%，但其中有兩採樣點的化學濃度比秤重小很多，分別為 36 及 45%，作者推論是因 OC-to-OM 的比例用太小(1.4)，及秤重(鐵氟龍)與化學分析(除 Elements 其餘 Ions, OC, EC 皆是分析石英濾紙樣本)的採樣器及濾紙不同所造成，另外值得一提的是作者也發現濾紙吸附氣態 OC 的濃度在加州都會區大約是  $1.0\text{-}1.5 \mu\text{g/m}^3$  (Sardar et al., 2005)，不過他們並沒有做修正。而他們不同採樣點的  $PM_{2.5\text{-}10}$  及  $PM_{0.25\text{-}2.5}$  則頻繁出現化學濃度總合大於秤重，化學比上秤重介於 92-128%，作者歸咎可能是分別定義質量濃度跟化學濃度的採樣器的截取粒徑有差所造成，另外 OC-to-OM 的 1.4 值是否合理的使用也是造成兩者相差的原因。Chen et al. (2009) 發現造成化學質量平衡不佳的主因應為：慣性衝擊器微粒彈跳問題及 OC 正誤差等。

由於車輛排放與都會區的空氣品質息息相關，歐盟陸續訂定日益嚴格的汽、柴油車的排放標準來改善空氣品質。最新的歐盟 5 及 6 期規定(EU5/6, EU5: 2009/09~2014/09; EU6: 2014/09~)，汽油車需開始管制其排氣中的總塵質量濃度 ( $<0.005 \text{ g/km}$ )；柴油車除延續 1~4 期，繼續管制總塵質量濃度外 ( $<0.005 \text{ g/km}$ )，因排放標準的日趨嚴格，柴油車排放的微粒總質量也愈來愈難利用秤重去定其量，因此歐盟 5~6 期開始以微粒核凝計數器量測  $PM_{2.5}$  的總數目濃度來管制柴油車的排放，其限值為  $5 \times 10^{11} \text{ \#/km}$ 。由此可見控制汽機車排放為歐洲先進國家改善空氣

品質的重要策略，我國也正朝相同嚴格的管制濃度在為環境保護盡一份力。

評估空氣品質的模式大都將機汽車的污染排放率考慮進去，因其排放為都會區細及超細微粒的最大貢獻來源。就微粒態的污染物來說，過去通常是使用稀釋採樣系統外加車體動力計，將車子操作在一般行車型態下(driving cycles)，量測從排氣管排出微粒的粒徑分佈，並分析微粒中的化學成份(chassis dynamometer method, Hildemann et al., 1991)，此方法的優點為可了解“純”汽車排氣中微粒的主要化學成分。美國及歐盟及日本等國皆使用此方法來檢定使用中及新生產(新車型及新車)柴油車是否符合排放標準，而我國也用相同的查驗方法。這些國家針對一般小型車(light-duty vehicles, LDVs, 淨重小於 6,000 磅或 2,700 公斤)通常是以接近都會區的行車型態，來進行車子的排放測試；對於較大的車種如重型車(heavy-duty vehicle, HDV, 淨重大於 19,500 磅或 8,800 公斤)，則有稍微簡化的測試方法，在此不作討論。美國方面於 2000 年之後進一步改進聯邦標準測試程序 72 (Federal Test Procedure 72, FTP72)，除保留原有的冷暫態(cold start phase)及穩定態(transient phase)行車型態，增加一熱暫態(hot start phase)行車型態作為新測試方法，名為 FTP75。此行車型態模擬一般車輛於都會區的行駛狀況(Urban Dynamometer Driving Schedule, UDDS)，總共測試時間為 1874 秒，總行走距離為 17.77 公里，平均車速 34.1 公里/小時。歐盟方面，1998 年開始以 98/69/EC 方法來查驗柴油車的排放，此方法同樣是模擬都市行車型態，但 98/69/EC 與 FTP72 相似，並沒有熱暫態行車的測試。國內於 95 年 1 月 1 日以後出廠 3500 公斤以下的新柴油車皆以 98/69/EC 為標準測試方法，3500 公斤以上的客貨車是以 FTP75 為標準測試方法。而 95 年 10 月 1 日以後出廠的柴油車的排放標準也隨著歐盟五及六期(EU5/6, 之後說明)所訂限值的加嚴也大幅降低限值，歐盟的排放標準如圖 5.10.11 所示。就 3500 公斤以下的柴油車，歐盟五及六期的限值為 0.005 g/km (後續可能將濃度限值降低至 0.003 g/km)，而我國為 0.006 g/km。FTP75 及 98/69/EC 的總塵採樣都是使用濾紙採樣器，採樣流量 50 L/min。

最新的車輛動力計採樣的研究(Kleeman et al., 2008)發現當要使用 dynamometer method 來定量車子排放微粒的質量或粒徑分布時，稀釋煙道的稀釋空氣量為一重要參數，因為透過大量的乾淨空氣稀釋才能真實反映車輛於大氣環境下的排放，且不會受其它大氣污染物所污染。Kleeman et al. (2008)指出稀釋空氣量應儘可能的被加大(異相或同質氣固轉化, heterogeneous or homogeneous gas-to-particle)，以求得較接近車輛排放在大氣中真實的粒徑分布，但稀釋的空氣量也須考慮採集之總塵(total PM)重量是否足夠做進一步的化學定量分析。他們使用的採樣器為 Andersen 公司生產的周界採樣器 reference ambient air sampler (RAAS, Andersen, Smyrna, GA, USA)，採氣流量為 16.7 L/min 及採氣流量為 30 L/min 的 MOUDI，因此每台車所需使用的稀釋倍率會有些許不同。根據 Kleeman et al. (2008) 的實驗，重型柴油車(heavy-duty diesel vehicle)所需的稀釋倍率為 129-584 倍，輕型汽油車(light-duty gasoline vehicle)則為 124-393 倍。

Kleeman et al. (2000)參考 Hildemann et al. (1991)的方法，使用一稀釋採樣系統探究 3 種不同車種的引擎，所排放微粒的粒徑分佈及化學成分，車種包括有加及沒加觸媒轉化器的汽油車(catalyst and noncatalyst - equipped gasoline-powered vehicles)及中型柴油車(medium-duty diesel vehicles)，結果如圖 1.1.1 (a)-(c)所示。圖 1.1.1(a)、(b)及(c)(由左至右)分別為有加觸媒轉化器的汽油車、中型柴油車及沒加

觸媒轉化器的汽油車排放微粒之粒徑及化學成分的分佈。每張圖的上圖為結合即時儀器 OPC(光學微粒測徑器, 0.09-3  $\mu\text{m}$ )及 SMPS (0.02-0.25  $\mu\text{m}$ )所測得的粒徑分佈, 作者假設  $1.5 \text{ g/cm}^3$ , 結果顯示即時儀器與 MOUDI (每張圖的上圖)測得的微粒質量濃度分佈相當一致。從圖 1.1.1 可看出 3 種引擎排微粒的質量濃度分佈為單峰, 且波峰發生在粒徑約 100-200 nm 的地方。此外汽油車微粒的主要成分為有機化合物, 約佔微粒質量的 80%以上, 而柴油車則是元素碳佔最多, 其次為有機化合物, 這三種車輛排放的細微粒( $\text{PM}_{1.8}$ )及奈米微粒( $\text{PM}_{0.056-0.1}$ )的離子成份皆相當低, 皆不到 5%, 此結果可作為雪隧採樣的參考。

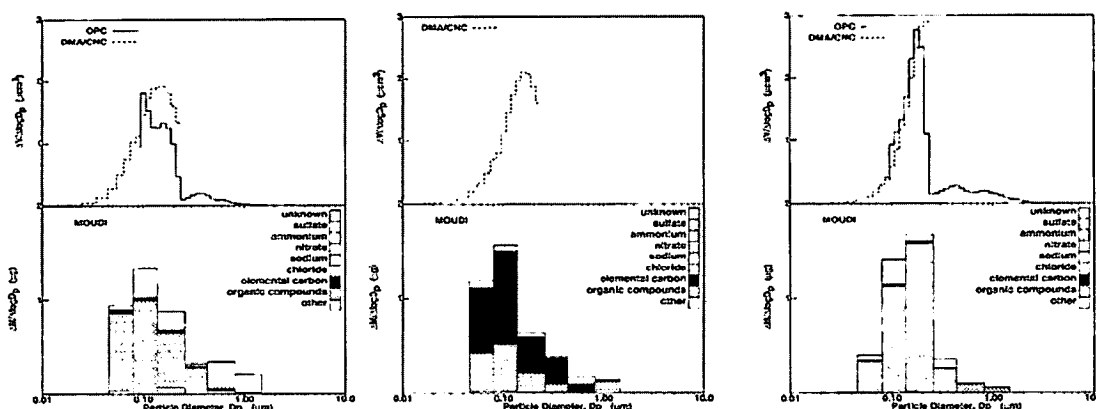


圖 1.1.1 (a)有加觸媒轉化器的汽油車、(b)中型柴油車及(c)沒加觸媒轉化器的汽油車排放微粒之粒徑及化學成分的分佈(Kleeman et al., 2000)。

但由於稀釋採樣系統方法除了不容易、花費高且只考慮到從排氣管排出的微粒, 並沒將輪胎及煞車皮磨損時所逸散出的微粒考慮進去, 一個相當可行的替代方法是採集大量行進駛在隧道中的車輛在隧道中所產生的微粒(Huang et al., 2006)。Huang et al. (2006)在中國廣州的一個隧道中, 進行汽機車排放微粒的採樣, 並分析微粒的粒徑分佈及各粒徑微粒 EC、OC 及無機離子(inorganic ion)的含量, 期能提供一些有用的數據。結果發現細微粒(0.056-1.8  $\mu\text{m}$ )的 OC/EC 為 0.57, 顯示此隧道中的 EC 主要是由柴油車所貢獻, 因為一些文獻中發現柴油車 OC/EC 的值約介於 0.28-0.92, 而汽油車的 OC/EC 值則大於 2 (Allen et al., 2001; Cadle et al., 1999)。而 EC 和 OC 的 MMAD 皆約為 0.42  $\mu\text{m}$ , 此值相對北美所作出的數據, EC 的 MMAD 為 0.1  $\mu\text{m}$  大相當多, 根據理論分析, 作者發現在此隧道中 EC 的 MMAD 會如此大, 並不是因微粒從車子排放出來後, 進行核凝成長所致, 而是因為當地柴油車的高引擎負荷及引擎燃燒效率不佳所致。此外 Huang et al. (2006)將得到的 OC 濃度乘上 1.2 來當作 OM 的濃度(Kleeman et al., 2000), 進而計算出隧道中奈米微粒(56-100 nm)的 OM, EC 及 Ion(總水溶性離子)之和為  $12.5 \mu\text{g/m}^3$ , 奈米微粒的 OM/EC 約為 1.0。值得注意的是作者發現細微粒及奈米微粒的總水溶性離子成份佔微粒質量的比例皆低於 10%。

然而雖然在隧道中採樣可確保大部分的微粒為車輛所貢獻, 但隧道採樣往往只能捕捉到行進中車輛的排放, 無法得知冷車時的情況(cold-start), 而隧道中的稀

釋作用及溫溼度也與真實大氣環境不同，導致微粒的成長、轉化及化學變化必與一般大氣環境有所不同，且對通勤者及住在高速公路附近的人而言，較高的交通微粒暴露環境是在高速公路附近，所以 Phuleria et al. (2007)及 Ntziachristos et al. (2007)在高速公路的路旁進行採樣，以探討交通微粒的物理及化學特性。

Phuleria et al. (2007)在加州洛杉磯的一條只限汽油車(LDVs, light-duty vehicles)通行(CA-110)及另一條汽油及柴油車(HDVs, heavy-duty vehicles)混合通行(I-710)的高速公路進行車輛產生微粒之採樣，目的為探討此兩高速公路上車輛所排放微粒中之有機成分的化學特性之差異。作者直接比較兩高速公路路旁的總 PAHs 及 hopanes-steranes 濃度，發現 CA-110 比 I-710 高，而一般來說 HDVs (I-710)排放的 hopanes 及 steranes 濃度會比 LDVs 高約 10 倍，但實驗結果卻得到純汽油車(LDVs)行走的 CA-110 路旁微粒的 hopanes 及 steranes 濃度較高，作者歸結主要是因為 CA-110 的大氣稀釋作用較 I-710 低，而稀釋作用可從 CO<sub>2</sub> 的濃度來判斷，CO<sub>2</sub> 的濃度愈高，則稀釋作用愈弱(Ntziachristos et al., 2007)。數據顯示 CA-110 的 CO<sub>2</sub> 濃度比 I-710 高，說明 CA-110 的大氣稀釋作用較弱，導致 PAHs 及 hopanes-steranes 的濃度在 CA-110 較高。作者利用簡單的公式進一步將大氣稀釋作用除去，結果發現高分子量 PAHs、hopanes 及 steranes 主要是汽油車排放所致，而低分子量的 PAHs 及 EC 主要由柴油車所貢獻。Kleeman et al. (2008)利用稀釋採樣系統探討汽、柴油車的潤滑油及燃油對車輛所排放微粒的貢獻，他們發現稀釋系統的稀釋倍率對柴油車須加大至 129-584 倍，汽油車 124-393 倍，使可得到較接近真實引擎大氣排放的粒徑分佈。

如先前 1.1 節所述，Donaldson et al. (2002)及 Oberdörster et al. (2005)發現隨著微粒粒徑的減小，附著金屬或元素的微粒其毒性會提高，因此 Ntziachristos et al. (2007)研究超細微粒(PM<sub>0.18</sub>)及累積模式微粒(PM<sub>0.18-2.5</sub>, accumulation mode)中的金屬及元素濃度，期能提供相關的數據作為超細及細微粒的毒性研究之用。與 Phuleria et al. (2007)一樣，Ntziachristos et al. (2007)也在加州 I-710 高速公路旁進行採樣，此高速公路約有 20%的柴油車通行量。除了路旁，作者也在下風處約一英哩的位置進行背景點採樣，微粒中金屬及元素濃度的分析方法為 ICP-MS。結果發現累積模式微粒中含量較高的元素為：S (138 ng/m<sup>3</sup>), Na (129 ng/m<sup>3</sup>)及 Fe (89 ng/m<sup>3</sup>)；而 PM<sub>0.18</sub> 中含量較高的元素為：S (35 ng/m<sup>3</sup>)及 Fe (35 ng/m<sup>3</sup>)，PM<sub>0.18-2.5</sub> 及 PM<sub>0.18</sub> 的總元素質量佔微粒質量皆不到 5%。而幾種元素包括：Mg, Al, Zn, Ca, Cu 及 Pb 等的濃度並沒有隨著粒徑的增加(PM<sub>0.18</sub>→ PM<sub>0.18-2.5</sub>)而提高其在微粒中重量的比例，作者推測應該是有高速公路現場的排放存在所致，此外作者認為雖然超細微粒中的元素及金屬的濃度不高，但還是相當值得去了解它們的濃度，因為它們還是很可能對人體產生傷害。

然而 Matthew et al. (1998)及 Phuleria et al. (2007)的研究並沒有考慮大氣中的有機氣體被石英濾紙吸附而造成微粒有機成份高估的情形，此因素會嚴重影響微粒有機物質成分分析的正確性(Subramanian et al., 2004)。

### 1.1.2 森林奈米微粒的量測

大氣中的自然產生非甲烷有機碳氫化合物(NMHCs, non-methane hydrocarbons)中約有 98-99% 是由地表植物所排放，平均的年排放量約有 491-1150 Tg，是人為



排放的 10 倍之多 (Inuma et al., 2004)。其中主要的 NMHCs 是由針葉樹 (Conifers) 排放出的單帖烯 (Monoterpene) 與落葉性植物 (Deciduous) 釋放出的異戊間二烯 (Isoprene) (Seinfeld and Pandis, 1998)。Monoterpene 會與  $O_3$ 、 $OH\cdot$  和  $NO_3\cdot$  等大氣自由基進行光氧化反應，產生具較低揮發性的有機酸，例如：Pinonic acid, Norpinonic acid, Pinic acid, Pinonaldehyde 和 Nopinone 等，這些酸因為飽和蒸汽壓較低的關係，容易透過核化作用而生成二次有機氣膠 (Secondary Organic Aerosol, SOA)。Andreae and Crutzen (1997) 計算出全球森林所排出的 SOA (Secondary Organic Aerosol) 大約有 30-270 Tg/yr，這個量與自然及人為排放的硫酸鹽微粒的總量 (各別約有 90 和 140 Tg/yr) 相當。

Mäkelä et al. (1997) 於 1996 年的 2-3 月利用兩台結合差分式電動性分析儀 DMA (differential mobility analyzer, Vienna type) 和凝結微粒計數器 CPC (Condensation Particle Counter, TSI 3022) 的差分式電動性微粒分析儀 DMPS (differential mobility particle sizer) 在芬蘭南部的森林直接量測大氣中微粒的粒徑及濃度隨時間變化的情形，他們發現森林中通常可輕易觀測到兩個模式的微粒，一為 40-70 nm 的艾肯模式 (Aitken mode) 和 150-250 nm 的累積模式 (accumulation mode)。在晴天時他們觀察到中間粒徑為 5-6 nm 核化模式 (nucleation mode) 的微粒出現在森林的大氣中，它們通常在中午過後出現，之後以每小時幾奈米的速度慢慢成長 (few nanometer/hr)，大約在晚上的時候 (奈米微粒出現後 6-12 小時) 成為艾肯模式。作者從量測結果發現，新微粒生成只發生在晴朗、太陽輻射強的天候，且清晨及中午氣溫相差較大、相對濕度明顯降低的時候。森林自然產生微粒的粒徑隨時間改變的機制作者並沒有詳細探究，但從他們的研究，我們可以確定的是森林會自然產生粒徑小於 100 nm 的微粒。

Kavouras et al. (1998) 是第一篇在桉樹 (尤加利樹) 森林 (Eucalyptus forest) 現場同時量測大氣中的氣體 ( $O_3$ ,  $NO_x$ , non-methane hydrocarbons, isoprene 及 terpenes) 及微粒 (3-200 nm) 的研究，結果發現植物排出的碳氫化合物經光氧化反應會生成有機酸 (如 pinonic acid)，這些有機酸因核凝作用而形成 SOA，因此森林可能透過大量的 SOA 排放而影響氣象 (透過 cloud-condensation-nuclei formation) 和大氣異相化學反應，另一方面也可能造成人體健康上的危害，所以森林大氣中 SOA 的數量和成分是相當值得探討的研究。在 Kavouras et al. (1998) 的研究中，他們利用超細核凝計數器 (Ultra-fine Condensation Particle Counter, TSI 3025A) 結合一台擴散器組 diffusion battery (TSI 3040) 在森林中進行每 15 分鐘的核凝粒子濃度及粒徑分佈的即時量測 (3-200 nm)。在定性及定量微粒的有機物成分部分，他們利用一台高流量採樣器 (GMWL2000, General Metal Works, OH 45002, USA; flow rate 60-75  $m^3/h$ )，每日分三個時段將微粒收集在經過高溫 (550°C) 淨化過的玻璃纖維濾紙，白天時分兩時段採集微粒，每次連續採 6 小時 (08:00-14:00, 14:00-20:00)，夜間時進行第三時段 (20:00-08:00)。此外作者亦使用一台五階慣性衝擊器 (Sierra Andersen Model 230 impactor) 來作微粒分徑的採樣，採樣共進行三次每次連續採樣 12 小時，三次時段分別為 08:00-20:00, 20:00-08:00 及 08:00-20:00。此採樣器各階的截取氣動直徑分別為：7.2, 3.0, 1.5, 0.96 和 0.5  $\mu m$ 。

Kavouras et al. (1998) 在森林現場的即時監測發現微粒的平均粒徑和數目濃度幾乎是呈現相反的趨勢，例如：微粒在夜晚時數目濃度變化不大，可是到了白天，

濃度則逐漸增加，下午時達到最高值，相對地，微粒粒徑在夜晚時較大，約為 60-100 nm，可是在下午時則只有 20-40 nm，這個結果和 Mäkelä et al. (1997)的結果相當符合。根據這樣的量測結果，Kavouras et al. (1998)推論這些 20-40 nm 的微粒(Aitken nuclei)應是現場新生成的，因為這個粒徑的微粒壽命(lifetime)約只有數分鐘，不可能是經由長距離的傳輸所致，且微粒濃度要保持一定甚至有持續增高的趨勢(中午至下午)，代表有一個產生源的存在。

Kavouras et al. (1999a)進一步在桉樹森林的研究發現，森林中微粒的粒徑及濃度會隨一日時間的變化，微粒在中午過後剛生成時的粒徑介於 2-10 nm；經過 3 小時後，微粒因核凝長大至 20-70 nm；再經 3 小時後，微粒的變成雙峰分佈，有一部分微粒大到進入累積模式；再經 6 小時後，微粒繼續因核凝作用及水氣的影響，大部份進入累積模式變成高斯分佈。作者亦發現微粒數目濃度在下午時最高，之後隨著時間而降低，此外微粒粒徑在任何時段小於 100 nm 的量都佔了大部份。Kavouras et al. (1999b)另外在希臘中部一處的針葉樹林量測大氣中微粒的濃度及粒徑隨時間的變化情形，他們發現一天當中微粒數目濃度會出現兩次高值(~20000 #/cm<sup>3</sup>, ~10 nm)，除了在入夜後(6 p.m. - 9 p.m.)微粒濃度會因氣溫下降，核凝作用旺盛而增加外，早晨太陽升起時(6 AM-8 AM) Monoterpene 開始與 OH· 及 O<sub>3</sub> 進行光氧化作用，除了產生有機氣體外，同時也開始產生微粒。

從不同時段採集到微粒的有機成分分析結果，Kavouras et al. (1998)發現 Monoterpene ( $\alpha$ -pinene)和臭氧反應的光氧化產物 pinonic acids 包括 cis-和 trans-pinonic acid 為細微粒(<500 nm，利用分析五階慣性衝擊器最後一階採集到的微粒而得)中主要的成分，在下午 Aitken nuclei 濃度達高峰時，此兩種羧基酸(carboxylic acids)佔了微粒總質量的 18.4-40.5%，所以 $\alpha$ -pinene的光氧化產物 pinonic acids 對新微粒的生成相當有關，作者進一步推論，新微粒是經由 pinonic acids 與森林中其他有機物或無機物之間相互作用而生成。

Kavouras et al. (1999a)另外發現 Monoterpene ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene)的光氧化產物除了有 pinonic acids 外，另外有 cis-和 trans-norpinonic acid, pinonaldehyde, nopinone 和 pinic acid，他們也都是下午時段生成的新微粒中的主要成分，它們佔微粒總質量可高達 50%。此外森林中有一些從樹木直接排放出(primary biogenic emissions)較大顆的脂類微粒，包括：n-alkanes, n-alkanols, n-alkanals 和  $\alpha$ -alkanoic acids，它們的粒徑約為 1-7  $\mu$ m。根據 Kavouras et al. (1999a)的實驗數據及假設微粒密度為 1 g/cm<sup>3</sup> (Novakov and Penner, 1993)，我們可算得桉樹森林傍晚時段大氣中奈米微粒(20-100 nm)的質量濃度約為~0.1-1.0  $\mu$ g/m<sup>3</sup>，此值可作為本研究設定採樣時間的依據及採樣結果的比較。

Kavouras and Stephanou (2002)是第一篇嘗試在森林大氣中的 SOA 生成將一次有機氣膠(Primary Organic Aerosol, POA)的影響考慮進去的研究，他們設計並使用一個可分離氣相及固體相(微粒)和去除氧化劑(O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>·, OH·)的固氣分離採樣器(Kavouras et al. 1999b)，用來探討有機微粒中固體及氣體組成的量。在分析不同時段的有機微粒中固體及氣體組成量的結果，及根據 gas/particle partitioning absorption model (Pankow 1994a; 1994b)和 Odum et al. (1996)推導出的二次氣膠產率公式，他們發現二次氣膠的形成主要是透過異相異種分子核凝機制的作用，其發生的兩大要素為：(1)一次有機微粒的存在；(2)環境溫度低或明顯下降。因此在

夜間會有較多的 SOA 生成，其中微粒中所含所有  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene 的光氧化產物 (如 pinonic acids 等等) 的濃度可達  $10 \text{ ng/m}^3$ 。此外他們的實驗發現 POA 的濃度大約有  $50\text{-}120 \text{ ng/m}^3$ , Monoterpene 濃度約為  $0.2\text{-}1.5 \text{ ppbv}$ 。

## 1.2 微粒中有機物質採樣及分析的相關問題

### 1.2.1 微粒中有機碳濃度的採樣誤差

有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)為大氣  $\text{PM}_{2.5}$  中主要的成分，一般是以石英濾紙來收集微粒並以加熱法來分析微粒中的有機碳含量(POC, particulate organic carbon)，然而使用石英濾紙往往會造成微粒 OC 濃度(particulate organic carbon)定量的誤差(artifact)，例如氣態有機碳吸附在石英濾紙造成正的誤差(positive artifact)，反之收集在濾紙上的微粒隨採樣進行而揮發造成負誤差(negative artifact)，而此兩效應往往同時發生，所以很難分別定義出此兩效應的量(Turpin et al., 2000)。研究發現高估  $\text{PM}_{2.5}$  有機碳的量可能高達 50% 及低估達 80% (Kirchstetter et al., 2001; Turpin et al., 1994; Anderson et al., 2002; Eatough et al., 1993)。

McDow and Huntzick (1990) 及 Turpin et al. (1994) 的實驗發現，採樣器的種類、採樣條件、採樣地點、採樣濾紙的氣流面速度及採樣時間等都是造成誤差的主要因素。Eatough et al. (1993) 在石英濾紙上游加裝一固氣分離器 denuder 來去除氣態有機碳，藉此減低濾紙吸附造成的正誤差，然而他們發現微粒有機成份揮發的量相當的大，反而造成嚴重的負誤差；Kirchstetter et al. (2001) 及 Turpin et al. (1994) 的研究發現，當採樣器只用一張石英濾紙(bare quartz filter)而不用 denuder 預先將氣態 OC 移除，則會大量高估微粒有機碳的量(POC)。過去採樣造成 OC 濃度誤差的研究大多針對  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{10}$ ，奈米微粒  $\text{PM}_{0.1}$  方面直到 Chen et al. (2009a, b) 的研究才首次被提出，Chen et al. (2009a, b) 是利用 Subramanian et al. (2004) 研究  $\text{PM}_{2.5}$  的方法推展至  $\text{PM}_{0.1}$ 。

Subramanian et al. (2004) 利用 TQQQ (Teflon Quartz Quartz Quartz, quartz backup filter sampler) 實驗系統來研究  $\text{PM}_{2.5}$  微粒採樣的有機碳誤差，如圖 1.2.1 所示。實驗中在第一片石英濾紙(BQ, Bare Quartz)後方加放一片石英濾紙(QBQ, quartz behind quartz)來定量正誤差，QBQ 的 OC 量( $\text{OC}_{\text{QBQ}}$ )可用來修正第一片石英濾紙( $\text{OC}_{\text{BQ}}$ ) OC 濃度的高估量，所以此方法定義 POC 為：

$$\text{POC} = \text{OC}_{\text{BQ}} - \text{OC}_{\text{QBQ}} \quad (1.1)$$

另一方法為在旁通道以並聯的方式另組一採樣管，此採樣管的第一片濾紙使用鐵氟龍濾紙，接著在鐵氟龍濾紙下游加放一片石英濾紙(QBT, quartz behind Teflon)，用來修正 BQ 高估的 OC 量。一般情形下鐵氟龍濾紙並不會吸附氣態有機碳，所以後方的石英濾紙暴露在和 BQ 相同的氣態有機碳濃度下，所以此濾紙的有機碳濃度(positive artifact)即為石英濾紙高估有機碳的量，此方法所定義的 POC 為：

$$POC = OC_{BQ} - OC_{QBT} \quad (1.2)$$

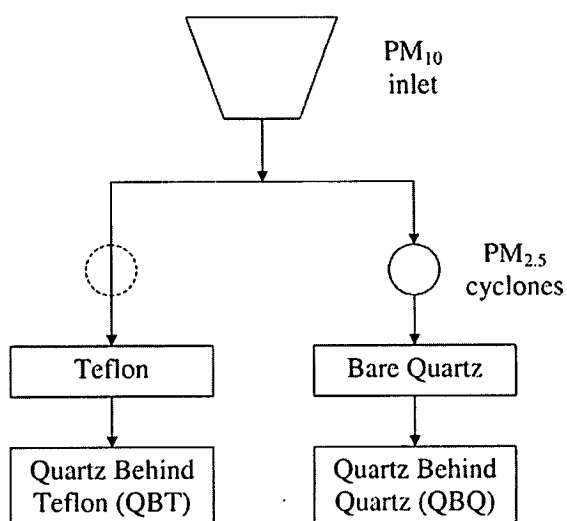


圖 1.2.1 The quartz backup filter sampler 實驗系統(Subramanian et al., 2004)。

另外在 Subramanian et al. (2004)的研究中，EC 是直接分析 BQ 而得。Mader and Pankow (2001)研究發現當採用 BQ-QBQ 方法時，兩片石英濾紙需吸附氣態有機碳達平衡的狀態，否則會低估正誤差的量。在一般的情形下第二片石英在第一片未達飽和時(較短時間採樣)所暴露的氣態有機碳濃度是較第一片為低，所以 BQ-QBQ 方法如要與 BQ-QBT 方法有接近的正誤差量，往往需要有較大的採樣體積或較長的採樣時間(>12-14 h, Hart and Pankow, 1994)。Subramanian et al. (2004)發現，當採樣時間較短或採氣體積較小，POC 濃度約為 BQ-QBT\*0.8。

除了使用 BQ-QBT, BQ-QBQ 方法定義 POC 外，Subramanian et al. (2004)也使用 VOC denuder 系統研究 POC，如圖 1.2.2 所示。採樣開始後，denuder 預先吸附氣態的有機碳，微粒被收集在 denuder 之後為石英濾紙，系統最後有一片塗敷活性碳的玻璃纖維濾紙(carbon impregnated glass-fiber, CIG)用來吸附穿透 denuder 及微粒揮發出來的有機碳氣體。Subramanian et al. (2004)的實驗共進行了一年，每次採樣時間為連續 24 小時(low frequency)及 4 或 6 小時(high frequency)，其中加裝 denuder 的實驗共做了 75 次，而 BQ-QBT, BQ-QBQ 的系統共做了超過 300 次，作大量的實驗數據才足以比較出這些方法的優劣性及定義出 OC artifact。

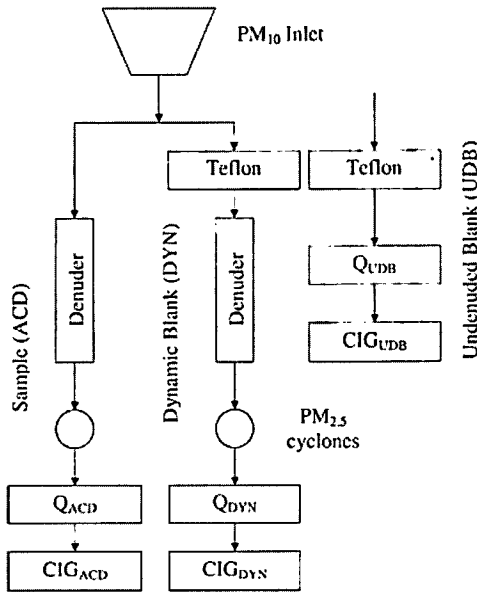


Figure 1. The denuder sampler used in the PMDS. Ambient POC is estimated as  $[(Q_{ACD} + CIG_{ACD}) - (Q_{DYN} + CIG_{DYN})]$ . The UDB line is used to estimate the denuder efficiency in conjunction with the DYN line, see Equation (1).

圖 1.2.2 VOC denuder 系統(Subramanian et al., 2004)。

圖 1.2.3 及 1.2.4 分別為 BQ-QBT 及 BQ-QBQ 與 denuder 系統量測出的 POC 之比較。從圖 1.2.3 可看出 BQ-QBT 的結果與 denuder 系統的結果相近，不過在長時間的採樣方面，BQ-QBT 高估了正誤差達 16%，短時間的採樣則高估了 20%，雖然 BQ-QBT 方法雖然高估了 POC 的量，但事實上提供了短時間及長時間採樣時濾紙正誤差的量。BQ-QBT 高估濾紙吸附有機碳的量可能是因為石英濾紙吸附了收集在鐵氟龍濾紙上的微粒所揮發出來的有機氣體所致。在一般情況下，收集在鐵氟龍濾紙上的微粒不太可能比收集在石英上的微粒揮發出高很多的有機氣體量，然而作者卻發現用來補集  $Q_{ACD}$  負 POC 的  $CIG_{ACD}$  幾乎為零，顯示石英上的微粒不容易發生揮發損失，作者推論可能是因為石英濾紙較厚，且濾紙上的微粒被收集在較上層的位置，當揮發發生時，揮發的有機物質隨即被吸附在石英濾紙較下層的部位。

從圖 1.2.4 可見，較簡單的 BQ-QBQ 長時間採樣結果與 denuder 系統的結果相當接近，但是短時間的採樣就與 denuder 系統的結果差比較多。在較長的採樣時間下，兩片石英濾紙皆達到 OC 的氣固平衡，加上石英濾紙上的微粒幾乎不會揮發出氣態有機碳( $CIG_{ACD}=0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，與空白濾紙的 OC 濃度  $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  接近)，所以 BQ-QBQ 方法可準確的修正正誤差。Kirchstetter et al. (2001) 的研究也發現，當濾紙的氣流面速度為 50 cm/s、採樣時間為 14 小時時，BQ-QBQ 系統可準確修正 POC 的正誤差，然而當採樣時間為 2, 4 或 8 小時時，則還是會高估 POC 的濃度。所以當採樣時間夠長，較簡單的 BQ-QBQ 將提供準確的濾紙正誤差修正。本研究也將使用 denuder 系統量測 POC 的濃度。

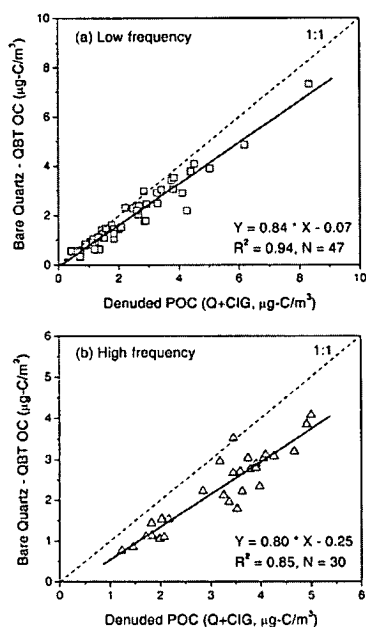


Figure 11. QBT-corrected bare quartz OC compared to the denuded POC for (a) low-frequency, 24 h samples and (b) high-frequency samples (24 h averages of the 4-6 h TQOQ samples). The solid lines represent the linear regressions indicated in the figures (see Table 5 for the regression parameters through the origin).

圖 1.2.3 BQ-QBT 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。

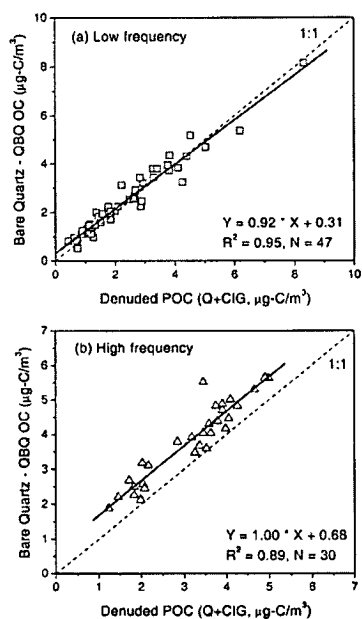


Figure 13. The QBQ corrected bare quartz OC versus the denuder POC for (a) low-frequency, 24 h samples and (b) high-frequency samples (24 h averages of the 4-6 h TQOQ samples). The solid lines show the linear regressions indicated in the figures (see Table 5 for the regression parameters through the origin).

圖 1.2.4 BQ-QBQ 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。

雖然 Subramanian et al. (2004)發展出來修正微粒有機碳正誤差(positive artifact)的方法是針對 PM<sub>2.5</sub> 微粒，不過由於目前尚未有任何文獻針對奈米微粒有機碳的

誤差提供修正的方法，因此 Chen et al. (2009a) 採用類似 Subramanian et al. (2004) 的方法在 MOUDI 終端濾紙採集 PM<sub>0.1</sub> 的有機碳分析上，探討此方法的適用性。經過一連串的試驗，Chen et al. (2009a) 修改 Subramanian et al. (2004) 中 TQQQ 的 TQ (圖 5.10.7 左半部)，也就是將原本的 Teflon 濾紙改以 HEPA 取代，然後原本 Teflon 後的僅一片石英濾紙也改成重疊的兩片，名為 QBH (quartz behind HEPA) 及 QBH1 (quartz behind QBH)。

在此修改之下微粒也可如原本的鐵氟龍濾紙一樣可被 HEPA 所去除，但不同的是 HEPA 所造成的壓損相對鐵氟龍濾紙低很多，並不太會改變下游 MOUDI 中的壓力，而氣態的有機物則也通過 HEPA 被終端濾紙的兩片石英濾紙所吸附。Chen et al. (2009a) 發現透過 QBH 及 QBH1 兩片石英濾紙 OC 濃度的比對，可判別濾紙吸附氣態 OC 是否已達到平衡，當兩片有接近的 OC 濃度，不需考慮採樣體積或時間，微粒態的 OC 可以公式 1.3 計算，而當  $OC_{QBH} > OC_{QBH1}$ ，表示尚未達平衡，POC 也可以圖 1.2.4 下圖的結果進行計算：

$$POC = OC_{BQ} - OC_{QBQ} - 0.68 \quad (1.3)$$

Chen et al. (2009a, b) 利用微粒化學質量平衡，驗證了公式(1.1)及(1.3)可同時用於 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的 POC 濃度修正。

### 1.2.2 微粒有機碳濃度轉換成總有機物質濃度

微粒中的有機碳含量一般是以燃燒法(thermal)或熱光學法(thermal optical)技術分析濾紙上碳的質量來定量(Chow et al., 1993; Huntzicker et al., 1982)，然而由於分析方法上的限制，所以如果要由測出的有機碳含量來估算微粒中總有機化合物的質量(organic mass, OM)，一般需將測得的碳量乘上 1.2-1.4 (OM/OC, OM-to-OC factor)來修正分析所造成的限制，這個比例是根據過去一些研究所測得有機化合物單位碳重量之平均分子重量(average molecular weight per carbon weight, MWt/CWt)而得(White and Roberts, 1977; Countess et al., 1980; Japar et al., 1984)。

Turpin and Lim (2001) 研究發現可利用已知的微粒有機成分的比例來推算較正確的 OM/OC。大氣微粒中有一些極性多官能基有機化合物(highly polar multifunctional compounds)以 GC/MS 技術尚無法得知其正確的化學結構，除非發展出針對其任一極性物質的萃取方法(derivatization)，但至少可確定的是隨著極性的增加，有機物種的 MWt/CWt 也會隨之增加，因此由於目前分析技術上的限制，所以將有機碳重量乘上 1.4 來當作微粒有機成分的重量，可能還是會低估微粒總有機成分的含量。

當微粒在大氣中傳輸，它的化學組成會因吸收了光化學反應產生的較低及半揮發性的有機產物而漸漸改變(二次有機氣膠之生成)，二次有機微粒因為含有較多的氧及極性物質，所以會造成微粒平均 MWt/CWt 的增加，Hegg et al. (1997) 在他們的研究中也發現了這個問題，所以他們使用 1.7 來修正測得的總有機碳質量，作為微粒中有機化合物的總質量。表 1.2.1 為一些常見微粒態有機化合物之 MWt/CWt，由表可見 MWt/CWt 為 1.0-3.8 之間，隨著不同有機物種類，MWt/CWt 會有不同的

範圍。低溶解度有機化合物除了 Aromatic polycarboxylic acids 的 MWt/CWt 有達 1.7-2.1, 其餘的都較低, 值介於 1.1-1.5; 反觀高溶解度的有機化合物(極性物質, more polar)其 MWt/CWt 值相對較高, 達 1.5-3.8。Turpin and Lim (2001) 提出如能準確評估出微粒平均 MWt/CWt 之值, 將會幫助縮小化學成份質量總和與微粒秤重數據的差異及幫助微粒來源推估研究的進行等。

表 1.2.2 為 Turpin and Lim (2001) 利用其他學者的數據計算出不同地點(都會區與非都會區)及燃燒不同木材的壁爐之 PM<sub>2.5</sub> 微粒有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt)。由表可見除了較早所做的研究(Grosjean and Friedlander, 1975) 得到的 MWt/CWt 為較低的 1.36 及 1.39 外, 都會區微粒的 MWt/CWt 值都稍比過去常用的 1.4 為高, 非都會區微粒的 MWt/CWt 值尤其更高, 所以非都會區如使用 1.4 進行修正的話, 則會造成明顯的低估。Turpin and Lim (2001) 最後建議分別將有機碳重量乘上 1.6±0.2 及 2.1±0.2 來作為都會區及非都會區微粒有機物質的重量。

Turpin and Lim (2001) 發現, 如果將他們較早之前在 Meadview, AZ 以 MOUDI 進行採樣所得到 PM<sub>2.5</sub> 的有機碳濃度(Turpin et al., 1997) 乘以 2.1 來修正為總有機物質, 則微粒化學成分總和與秤重結果相比(mass balance)可從 74%(原以 1.4 倍修正) 增加至 87%, 另外 Turpin and Lim (2001) 也將 Turpin et al. (1997) 同時以 IMPROVE 採樣方法所得到的數據做 2.1 倍的修正, 結果顯示化學成分的總和佔微粒重量的比例從 64% 增加至 70%, 作者認為沒有被分析出來的 10-30% 成份有一部份是水分。根據以上的探討, 我們可發現當微粒的有機成分比例越高, 則修正參數對質量平衡的結果越敏感, 此外我們也看到微粒化學成分總和一般僅達到微粒總重量的 70%-87%, 此結果可作為本團隊執行環保署研究所得到的數據之參考。最後 Turpin and Lim (2001) 根據微粒有機化學成份的組成, 推算出洛杉磯微粒有機成分的密度約為 1.2 g/cm<sup>3</sup>。

表 1.2.1 微粒態有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Rogge et al., 1993; Schauer, 1998)。

Molecular weight per carbon weight (MWt/CWt) of particle-phase organic compounds measured by Rogge et al. (1993b) or Schauer (1998)	
Compound class	MWt/CWt
n-Alkanes (C23-C34)	1.2
n-Alkanoic acids (C9-C32)	1.3-1.5
n-Alkenoic acids (C17-C18)	1.3-1.5
n-Alkanols (C25-C32)	1.2
n-Alkanals (C9, C26-C32)	1.2-1.3
Aliphatic dicarboxylic acids (C2-C9)	1.7-3.8
Ketocarboxylic acids (C2-C5)	1.9-3.1
Diterpenoid acids (C20)	1.3
Other multifunctional aliphatic acids (C3-C6)	2.5-3.1
Aromatic polycarboxylic acids (C8-C10)	1.7-2.1
Polycyclic aromatic hydrocarbons (C16-C24)	1.0-1.1
Polycyclic aromatic ketones and quinones (C17-C19)	1.1-1.2
Steroids (Cholesterol, C27)	1.2
Nitrogen-containing compounds (C6-C10)	1.2-1.9
Carbonyls (C2)	2.4
Phenol and substituted phenols (C6-C7)	1.5
Guaiacol and substituted guaiacols (C7-C11)	1.4-1.6
Syringol and substituted syringols (C8-C12)	1.2-1.7
Mono-, sesqui-, and triterpenoids (C10-C12, C30)	1.3
Sugars (levoglucosan, C6)	2.3



表 1.2.2 不同地點及燃燒不同木材的壁爐之微粒有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Turpin and Lim, 2001)。

Table 4  
Average molecular weight per carbon weight estimates calculated as the mass-weighted average of measured compounds from molecular level data sets

Location	Organic molecular weight/carbon weight			% mass	Reference
	All data	More water soluble	Less water soluble		
Pasadena					Grosjean and Friedlander (1975)
May 16, 1973	1.36				
July 25, 1973	1.39				
Los Angeles Basin (annual avg.)				7-15%	Rogge et al. (1993b)
Downtown	1.65	3.29 <sup>c</sup>	1.34		
West LA	1.63				
Rubidoux	1.77				
St Nicholas Is.	1.29 <sup>d</sup>				
San Joaquin Valley (Dec 26, 1995; Jan 4, 1996)					Schauer (1998)
Fresno	2.54; 2.24			5-10%	
Bakersfield	2.52; 2.58			5-10%	
Kern Refugue	1.82; 3.04			<1%	
Tokyo				5-20% of water soluble	Sempere and Kawamura (1994)
2 days, Feb.		3.12			
2 days, July		3.24			
Smoky Mts.					
Acids by ion chromatography		2.55			Koutrakis and Lawrence (1993)
Water and solvent-soluble organics by GC/MS <sup>e</sup>		2.1-2.3	1.3-1.5	3%	Shulman et al. (1997)
Fireplace wood combustion				38-43%	Schauer (1998)
Pine	1.9				
Oak	1.9				
Eucalyptus	2.1				
Leaf abrasion products				8%	Rogge et al. (1993a)
Los Angeles basin mix	1.2				

Ratios listed under "more" and "less water soluble" are calculated using only measured compounds with water solubilities of more or less than 1 gram per 100 grams of water, respectively.

"% mass" indicates the percentage of the organic mass that was identified at the molecular level and upon which the ratio is based.

<sup>c</sup>Numerous compounds were below detection limits at this background site.

<sup>d</sup>With an oxalic acid estimate.

<sup>e</sup>The ratios derived from solvent soluble and water soluble organics are listed under "less" and "more" water-soluble categories, respectively, despite the fact that the definitions are not necessarily the same.

### 1.2.3 慣性衝擊器微粒彈跳問題

微粒彈跳是造成多階式慣性衝擊器採樣的誤差也是長期存在的問題。Khlystov et al. (2004)、Shen et al. (2002)及 Park et al. (2003)等的研究都發現 MOUDI 因微粒彈跳造成其高估奈米微粒的重量濃度。微粒在衝擊器中的彈跳一般可利用燒結金屬片滴油衝擊板(Oil-soaked sintered impactor stages)的使用，大幅降低微粒彈跳 (Reischl and John, 1978; Turner and Hering, 1987; Pak et al., 1992)，此方法是利用毛細作用，使衝擊在此衝擊板的微粒一直被油品所覆蓋。

Gulijk et al. (2003) 在 ELPI 中使用燒結金屬片塗油衝擊板作為衝擊基質，同時比較使用標準衝擊板(鋁箔塗敷矽油)測量引擎燃燒所排放出的微粒，他們發現標準衝擊板會因為微粒的負荷量超過衝擊板所能容許的負荷上限或是因微粒堆疊在衝擊板上，導致 ELPI 高估微粒數目濃度以及衝擊器分離出錯誤的微粒粒徑，但是使用燒結塗油衝擊板，可以提高 ELPI 約 50 倍的微粒負荷量，並提高 ELPI 量測微粒濃度的準確性。然而使用此方法會使微粒埋入油中，使得不易進行進一步的微粒觀測(SEM)及化學成份分析(Pak et al., 1992)。此外，所塗的油是否隨採樣的進行而揮發損失，截至目前尚未有文獻進行探究。

Pak et al. (1992)測試 MOUDI 衝擊板的矽油塗敷厚度對微粒彈跳的影響，他們利用噴灑器，噴灑 0.3、0.5、0.7 及 9 μm (相對矽油重量為 0.212-6.36 mg)四種均勻厚度的矽油在 37 mm 的濾紙上(polycarbonate film)當做 MOUDI 的衝擊基質，測試

的微粒為 0.527-1.46  $\mu\text{m}$  的 PSL。結果發現任一厚度的矽油噴灑皆能使微粒彈跳降至很低( $< 7\%$ )，然而 Pak et al. (1992)測試的微粒濃度很低( $100 \text{ \#/cm}^3$ )，因其發展此方法是要作為潔淨室的採樣，且一般 MOUDI 的下面幾階( $D_{\text{pa}50} < 0.18 \mu\text{m}$ )，微粒需被收集好幾層才能較準確的被秤出重量，所以如要使用此方法作為大氣採樣( $\sim 10^4 \text{ \#/cm}^3$ )甚至濃度很高的隧道採樣( $\sim 10^5 \text{ \#/cm}^3$ )，微粒彈跳勢必還是可能會發生。

Marple and Robow (1976)及 Markowski (1984)曾在多階慣性衝擊器中配置兩階相同的衝擊器(duplicate stages)來觀察微粒再揚起及微粒彈跳的情形。此方法的原理為將原本較小截取粒徑的衝擊器置換成上一階的衝擊器，如此一來就有兩階相同的衝擊器，例如將原本 MOUDI 截取粒徑為 0.1  $\mu\text{m}$  的第九階衝擊器的噴嘴換成截取粒徑為 0.18  $\mu\text{m}$  的第八階噴嘴，這樣 MOUDI 就有兩個第八階。作者發現就算減低噴嘴的氣流速度，微粒再揚起及彈跳依然會發生。不過此方法可運用在了解微粒在衝擊器中是否有彈跳的測試。

### 大氣相對溼度與奈米微粒彈跳關係的研究

大氣氣膠會隨著大氣相對溼度的提高而增加其含水量(Hanel, 1976; Rader and McMurry, 1986; Stanier et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Spencer et al., 2007)。當相對溼度(RH, relative humidity)達 80 % 以上，水份為微粒中最主要的成分，而甚至在低 RH ( $\sim 30$ )，水分子也是微粒中重要的組成(Hanel, 1976)。大氣微粒吸水不僅會改變微粒的大小、化學組成、生命週期(lifetime)且會影響其化學反應及散光效應(light scattering)。

過去學者的研究發現，大氣相對溼度與奈米微粒彈跳有很大的關連。Stein et al. (1994)利用 DMA 篩選的氣動直徑值為 0.112  $\mu\text{m}$  之大氣微粒導入 MOUDI 中做微粒收集效率測試，結果發現使用未塗矽油的鋁箔收集表面的 MOUDI，微粒彈跳比例會隨著微粒相對溼度的降低而急遽增加，當微粒相對溼度大於 70 % 以上，微粒彈跳現象就可忽略，表示使用未塗矽油收集表面的 MOUDI 在採集大氣微粒時，相對溼度須大於 70 %，才可避免微粒的彈跳問題發生。然而過高的相對溼度卻容易造成粒徑量測之誤差，因為當空氣通過高速噴嘴時會因冷卻而使相對溼度增加，使得微粒吸附水份而成長，但是微粒的水分也會因為慣性衝擊器內的低壓力而揮發，使得量測到的粒徑小於原本粒徑。Fang et al., (1991)發現相對溼度低於 80 % 時，MOUDI 在量測微粒粒徑分佈時不會受到溼度的影響，粒徑大小不準確性的影響可以被忽略，而溼度高於 80 % 時則微粒的粒徑分佈會受到溼度的影響。

根據上述研究結果，Vasiliou et al. (1999)在 MOUDI 入口處裝置相對溼度控制器，將大氣溼度保持在 70 %~80 %。結果顯示當相對溼度大於 70 % 時，可以有效抑制微粒的反彈現象，且當相對溼度大於 80 % 時，可以降低收集效率曲線的偏移，準確的採得微粒的質量濃度分佈。但此相對溼度控制系統使用飽和的食鹽水作溼度控制，易產生微粒樣本的污染，因此有必要對相對溼度控制系統進一步加以改良，且控制微粒反彈的有效性必須對不同奈米微粒之衝擊器各階層做驗證，以確認所需的溼度控制範圍。

本研究依據前期計畫的經驗，繼續選定路旁及雪山隧道為交通源，並進一步研究雪隧進及出口奈米微粒的濃度及化學組成；鹿林山背景測站、溪頭台大實驗

林及台大梅峰農場為自然源；國內某二氧化矽樹脂廠、某碳煙製造廠及某化學鍍膜製程實驗室之週界及排放管道為粉體工廠源，進行奈米微粒量測及採樣。PM<sub>0.18-0.1</sub>及PM<sub>0.1</sub>的採樣是使用 MOUDI (MSP Model 110)；PM<sub>2.5</sub>及PM<sub>2.5-10</sub>使用 Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)，即時監測則是使用 SMPS (TSI 3936)；另外使用一碳黑個人採樣器 Aethalometer (MicroAeth Model AE51, Magee Scientific Co., CA)進行不同環境之採樣，所得到的數據可與手動方法相比。另外各使用一台 MOUDI 及 Dichotomous，在其入口處過濾微粒，以求取濾紙的 VOC 正誤差(positive artifact)，以改正濾紙因吸附 VOC 所造成高估微粒有機碳成分的誤差。我們將使用一溼度控制系統來探討微粒在 MOUDI 中彈跳的問題及微粒含水率對微粒有效密度的影響，此外 VOC denuder 也在本研究中開始進行測試，期能大幅改進濾紙吸附 VOCs 造成高估微粒有機成份含量的問題。最後我們也開始設計並利用半導體製程製造低微粒損失的平滑 MOUDI 噴孔片，並申請專利，此新設計已達國際水準。微粒化學成份分析方面，以 TOR (USEPA, IMPROVE) 分析微粒的有機及元素碳的量；以 GC-MS (Gas chromatograph-mass spectrometry) 進一步分析有機碳中的 PAHs；以 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)方法分析微粒主要元素及金屬成分；最後利用統計方法 PCA 及 PMF 推估微粒的來源組成。

本研究團隊於前兩年的研究計畫中曾針對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，並列出部份主題的國內研究現況，且舉行了國內專家座談會(蔡, 2007(a), 2008(a))，作成了具體的結論及建議。根據這兩年的研究報告，及目前在 ICON 資料庫 (ICON, <http://icon.rice.edu/virtualJournal.cfm>)，Environmental Science and Technology 及 Nano Letters 期刊收集的 2008-2009 年的文獻，以及本計畫評選需知的要求，本計畫書提出十大回顧主題，並已分類研讀及整理至本報告中。

## 第二章 計畫目標、內容及執行情形

### 2.1 計畫目標

根據 貴署「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」研究案評選須知，其所詳載之計畫目標為：

- 一、持續開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析技術。
- 二、針對環境中奈米物質量測及特性分析以及未來暴露評估與風險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。
- 三、完成二篇與「奈米物質量測分析技術與暴露評估」及「奈米物質可能環境暴露與管理對策」有關之最新(二年內)資訊整理(critical review)文件。

### 2.2 持續開發奈米物質量測及特性分析技術工作內容

#### 2.2.1 環保署提出工作內容

- 一、該技術必須包括環境中奈米微粒採樣技術及檢測分析技術，期使能與國際水平相當或更為前瞻有競爭力；使用採樣技術必須有效增加微粒收集量，提昇傳統分析方法之偵測極限與準確度；檢測分析方法必須能直接分析微粒成分，提高檢測分析品質及能力。(劃線部分是本計畫最重要的技術指標，請在應徵計畫書中指出，以便遴選)
- 二、選擇國內一粉體工廠進行實測，提出選擇的特徵、原因；採樣包括排放管道及場界，分析包括有機及無機成分元素、對有機碳組成的進一步分析技術的開發等。配合微粒成長機制、介質傳輸等進行相關之採樣分析。受體及情境假設依採樣現況做必要之了解、記錄及推估。(此一實測對象，最好與本署 98 年度預執行之細胞毒理研究一致)。
- 三、選擇國內一自然粉體來源進行實測，提出選擇的特徵、原因(例如火山口或海邊鹽粒)以及採樣、分析。暴露受體、暴露情境等依採樣情況做必要之了解、記錄及推估。
- 四、選擇國內一車輛移動源進行實測，提出選擇的特徵、原因(例如隧道、交通要道、背景地區)以及採樣、分析。暴露受體、暴露情境等依採樣情況做必要之了解、記錄及推估。
- 五、為開發符合國際水準，能廣受國際同儕肯定之分析技術，下列二項作法依執行團隊傾向，擇一付諸實現：
  - (一) 該技術必須與國際先進單位有具體的連結或互相認證，年度計畫完成前至少完成一個國際先進單位具體合作計畫的執行(例如：透過國科會與加拿大政府的奈米合作計畫既有管道，建立本計畫檢測技術平台之合作連結，使我國檢測數據之品質獲得國際認同及進一步互惠)。
  - (二) 實際量測及技術應用之成果，必須與環保署相關同仁共同發表英文文章一篇於國際研討會或國際期刊(以送出為原則，不必登出)。

- 六、以上實務推動(粉體工廠、自然粉體及車輛排放),均需詳細規劃監測區域、量測時段、粒徑範圍、監測設備、分析方法、檢測項目及數量數據取得、處理及解釋應用等內容。
- 七、綜合以上不同產生源之實務推動,歸納出環境中奈米微粒可能的預防、收集、貯存、處理及處置等風險降低的有效方法的建議。
- 八、請應徵單位依據上述基本要求項目以及應徵團隊更好的構想,提出該技術開發之具體內容,若有新增項目,請在應徵計畫書及簡報中明列,作為驗收之依據。

### 2.2.2 本研究團隊執行情形

在奈米產生源的選定方面,本研究選擇一般民眾、學生、駕駛乘客、遊客及作業勞工或工廠附近居民容易長時間暴露奈米微粒的地方作為奈米微粒暴露評估的研究地點。本期根據前期研究繼續選定雪山隧道及路旁為交通源,並與工研院機械所與三陽工業合作進行機車及柴油車動力計稀釋採樣;選擇環保署鹿林山背景測站、台大溪頭實驗林及台大梅峰農場為自然源;國內某二氧化矽樹脂廠、某碳煙製造廠、某造船廠之切割及焊接工作區域及其廠界及某化學鍍膜製程實驗室之週界及排放管道為人為製造奈米粉體源,進行奈米微粒採樣及分析。所有採樣工作皆詳細規劃監測區域、量測時段、粒徑範圍、監測設備、分析方法、檢測項目及數量數據取得、處理及解釋應用等。根據量測結果及以上不同產生源之實務推動,本研究將歸納出環境中奈米微粒可能的預防、收集、貯存、處理及處置等風險降低的有效方法的建議。

採樣擬用 MOUDI (MSP Model 110)及噴嘴改良的 MOUDI 與 Dichot (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)進行  $PM_{0.1}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的採集;即時監測則是使用 SMPS (TSI 3936)。國際學者常用 MOUDI 來收集奈米微粒,但此儀器採樣時可能發生微粒彈跳問題。目前本研究所採用的 MOUDI 衝擊板配置及設計,也就是 0-8 階為塗敷矽油的鋁箔作為衝擊基質,超細微粒被收集在第 9 階( $PM_{0.1-0.18}$ )及終端濾紙( $PM_{0.1}$ ),已能大幅降低微粒彈跳造成奈米微粒量測的誤差小於 30%,不過當微粒濃度更高時,透過新設計的微粒加濕裝置,增加微粒的含水率,預期不僅可再降低微粒彈跳以增加奈米微粒收集的準確性及提高收集量。因加濕控制所導致微粒粒徑之偏移,可利用計算將粒徑矯正回來,但須考慮因微粒成分的不同成長係數也不同。另外本研究嘗試使用相對溼度控制設備探討不同大氣相對溼度或不同絕對含水量下 MOUDI 收集奈米微粒的正確性,驗證文獻中的發現,是否當相對溼度達 70%,微粒因含水量增加的關係,彈跳會明顯降低,此結果將使用於高濃度粉塵收集的應用。另外本研究也嘗試在 MOUDI 入口處加裝一活性碳固氣分離器,將氣態有機物移除,以改正濾紙因吸附 VOC 所造成高估微粒有機碳成分的誤差,所得到的數據將與利用 QBQ 方法修正的結果比較。

在微粒化學成份分析方面,以 TOR (USEPA, IMPROVE)分析微粒的有機及無機碳的總濃度,並進一步探究不同大氣環境下 OC 中 OC1-OC4 及 EC 中 EC1-EC3 濃度的變化。利用 ICP-MS 分析微粒中 Elemental species。以 PMF (Positive Matrix Factorization)方法針對 EC、OC 及 Elements 進行來源分析(source apportionment)。此 OC1-4 的濃度須先以 QBQ 及 VOCs denuder 方法所得到的

artificat 進行修正。以 GC-MS (Gas chromatograph-mass spectrometry) 進一步分析有機碳的 PAH。

為求本項計畫的開發案能符合國際水準，本年度與國際先進單位具體合作案有以下兩項：

- 一、邀請美國 University of Massachusetts-Lowell Professor Michael Ellenbecker 及 Dr. Candace SJ Tsai 來台，已於 98 年 4 月 24 日舉辦研討會“Occupational and Environmental Health and Safety Aspects of Working with Engineered Nanoparticles”，兩人於研討會中講授工程奈米控制策略及風險評估相關的議題。
- 二、98 年度將與捷克國家科學院 Dr. Jiri Smolik 進行台捷(克)雙方合作研究計畫人員交流計畫，計畫名稱為“都會區人為微粒物質及奈米微粒對空氣品質的影響”。

實際量測及技術應用之成果，以環保署相關同仁為共同作者投稿三篇英文文章於國際期刊，文章篇名為 1. Chemical Mass Closure and Chemical Characteristics of Ambient PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a Highway Tunnel and at a Roadside (Aerosol Science and Technology, in revision)、2. Ultrafine Particles at Different Sampling Locations in Taiwan (Atmospheric Environment, in press)及 3. Characterization of carbon fractions and elemental species for fine and nanoparticles in a highway tunnel in Taiwan (Atmospheric Environment, submitted).

## 2.3 評估環境中奈米物質質量測及特性分析以及暴露評估與風險評估的知識缺口工作內容

### 2.3.1 環保署提出工作內容

- 一、針對環境中奈米物質質量測及特性分析以及未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口進行國內專家討論及評估。

(一) 環保署在 2007 年及 2008 年計畫中已針對下列 10 項議題(國內知識缺口)進行評估：2009 年工作主要以國外文獻(1 年內最新發表文章及知名網站資訊)研析，以及國內專家討論及意見彙整評估為主，協助環保署針對未來工作先預作必要之準備。

下列主題亦即以國際趨勢文獻為背景，但針對國內政府、民間、企業、研究單位等能量(包括研發、執行等軟硬體)做對應分析。

1. 調查目前在工業界檢測環境中(廠外及周界)奈米物質的測定方法。
2. 決定何者是量測及檢測環境中人造奈米微粒逸散最關鍵的測定參數。
3. 開發及確認與單一微粒分析法一致的樣本採集計畫，包括土壤中採集的奈米微粒代表性，水中採集的奈米微粒代表性，空氣中採集的奈米微粒代表性。
4. 發展及驗證將奈米微粒從土壤、水中及空氣中分離的方法。
5. 考量基本生命週期議題，例如奈米鐵在土壤或地下水復育中使用是否仍然有吸入暴露之可能；又如奈米產品中奈米物質於生命週期釋出於環境

的可能。

6. 發展評估奈米物質對水生物影響的方法。
7. 調查目前所認知(發表或未發表的)應用於奈米研究以及奈米製程的防護儀器、設備等進程及效果。
8. 針對影響釋放至環境中的奈米微粒物理特性，決定或設計可靠有效方法，並且測定這些特性是否(以及如何)隨時間而改變，或隨濕度、電場及溫度變異的反應。
9. 監測技術與現行超級監測站之整合：經由回顧、檢討及整合過去環保署已執行空氣品質超級測站微粒監測之工作，提出綜合建議，建置未來與超級測站整合後的運作模式。
10. 環境中奈米物質未來管理法規之討論：就各項可能的法律規章的知識缺口及國內適用(包括研發及執行能量)情形，予以討論評估。

2009年必須以此為基礎，進一步討論及評估未來在風險管理上最重要的暴露評估及管制工作二項工作中是否仍存在知識缺口，及國內能量缺口如何彌補或加強。

- (二) 為達成上述議題之充分資訊及討論，本計畫在期中報告應篩選其中 5 項主題收集到的背景資料，並在下半年陸續召開產官學研等各界組成的專家座談會至少 2 場，每場產官學研專家至少 10 人，每場就上述 2 項主題進行研商並做成書面意見彙整，於期末報告中做成結論報告。
- (三) 請應徵單位根據上述基本要求項目以及應徵團隊更好的構想，提出議題討論更佳之作法，若有新增項目，請在應徵計畫書及簡報中明列，以作為驗收之依據。

### 2.3.2 本研究團隊執行之情形

本研究團隊於前兩年的研究計畫中曾針對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，並列出部份主題的國內研究現況，且舉行了國內專家座談會(蔡, 2007(a), 2008(a))，作成了具體的結論及建議。根據這兩年的研究報告，及目前在 ICON 資料庫 (ICON, <http://icon.rice.edu/virtualJournal.cfm>)，Environmental Science and Technology 及 Nano Letters 期刊收集的 2008-2009 年的文獻，以及本計畫評選需知的要求，本計畫書提出的主題為：

- 一、奈米物質的毒性評估
- 二、美國及歐盟對奈米物質的管制近況
- 三、奈米物質對水生物及環境生態的影響
- 四、奈米物質的風險評估
- 五、奈米物質的皮膚穿透
- 六、奈米科技的生命週期評估

- 七、奈米物質的暴露評估
- 八、奈米物質的暴露控制分組方法
- 九、奈米物質環境暴露控制與管理對策-重要資訊回顧
- 十、奈米物質質量測分析與暴露評估技術-重要資訊回顧

本研究團隊目前已根據上述主題收集到近參佰篇相關之文獻，並已分類研讀及整理，在此期末報告已完成全部十大主題的報告撰寫，國內的研發能量及研發進展也作進一步分析，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作成具體的結論及建議。

根據文獻回顧的結果，本計畫將完成二篇與「奈米物質質量測分析與暴露評估技術」及「奈米物質環境暴露控制與管理對策」有關之最新資訊整理(critical review)文件。並至少在環保署「環境奈米科技知識庫」中具名發表，以供各界參採。

## 2.4 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。
- 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，每季提進度報告供本署審查。
- 五、 另外配合本署業務需求，提供必要之專業技術服務。
- 六、 本計畫邀請委員審查及出席會議，其審查費及出席費或差旅費應於當日當場以現金發放。

## 2.5 實際效益

本計畫工作內容執行完成對於推動負責任的奈米科技發展有下列幾項效益：

- 一、 本計畫使用十階 MOUDI 採集奈米微粒，透過衝擊器噴嘴的改良，可準確收集奈米微粒(<100 nm, UP 或 PM<sub>0.1</sub>)。透過 QBQ 及 QBH (本研究所開發)方法的使用正確的修正濾紙吸附 VOC 造成微粒 OC 濃度的高估。並透過 VOCs denuder 的使用，改善 MOUDI 各階濾紙及終端濾紙吸收 VOC 而高估微粒有機物質濃度的問題，並進一步分析奈米微粒之中的 PAHs 成份，以上皆為國際水平相當或更為前瞻及有競爭力。
- 二、 完成國內三個以上的粉體工廠及奈米製程實驗室的週界及排放管道、環保署鹿林山背景測站溪頭森林、雪山隧道進行車輛及機、柴油車動力計稀釋煙道等的實測，並計算通行雪隧的車輛及機、柴油車(稀釋採樣系統)的奈米微粒質量及主要化學成分的濃度。
- 三、 建立以上三種不同大氣環境中奈米微粒的逐時數目濃度分佈，平均質量濃度及各成份的濃度數據(EC/OC, 元素, 及離子成分, PAHs 等), 自然源及移動源的微粒成份以 EC 及 OC 為主, 粉體廠則是以元素為主(也受大氣背景影響)。



- 四、 建立三種不同大氣環境中 PM<sub>0.1</sub> 與 PM<sub>2.5</sub> 細微粒和 PM<sub>2.5-10</sub> 粗微粒之間的濃度比例及各成份的關係。
- 五、 藉由 SMPS 量測與 MOUDI 質量濃度的比對，求得不同大氣奈米微粒的密度，進一步用於奈米微粒逐時表面積濃度及質量濃度的推估之用。
- 六、 將實際量測及採樣分析之成果，與環保署相關同仁共同發表英文文章至少三篇於國際期刊。
- 七、 根據奈米科技的 EHS 的主要知識庫及期刊的文獻及報告，針對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、美國及歐盟對奈米物質的管制近況、生命週期評估、奈米物質的風險評估、量測分析與暴露評估技術及奈米物質環境暴露控制與管理對策，探討國內的研發能量及研發進展，並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作成具體的結論及建議。
- 八、 完成「奈米物質量測分析與暴露評估技術」及「奈米物質環境暴露控制與管理對策」二篇資訊整理(critical review)文件，並至少在環保署「環境奈米科技知識庫」中具名發表，以供各界參考。

## 2.6 執行進度

表 2.6.1 為期初審查時提出的預定進度。根據此表本團隊須於 8/15 進行期中審查，而本研究實際期中審查是在 8/18 進行，符合規劃。根據本研究已執行三種不同奈米源(自然、交通及工廠等)共 15 次以上的量測。10 份期末報告初稿於期限內 11/30 日繳送至環保署。完成奈米知識缺口回顧及兩場專家討論會的召開，專家的意見也已加入此報告中。兩篇 critical review 也已完成資料的收集及撰寫，此外再加上創新的研究，目前總進度已達 100%。

表 2.6.1 本計畫之預定工作進度。

期程 工作項目	98 年									
	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月
一、開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析工具	(1)					(2)			(3)	
	3/31					8/15			11/30	
二、針對環境中奈米物質 量測及特性分析以及 未來暴露評估與風險 評估現階段知識缺口 進行國內專家討論及 評估	(4)					(5)			(6)	
	3/31					8/15			11/30	

期程 工作項目	98 年										
	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	
三、完成二篇與”奈米物質 量測分析技術與暴露 評估”及”奈米物質可 能環境暴露與管理對 策”有關之最新(二年 內)資訊整理(critical review)文件	(7)					(8)			(9)		
	3/31					8/15			11/30		
四、其它事務性達成項目	(10)					(11)			(12)		
	3/31					8/15			11/30		
第一次進度報告	(13)										
	3/31										
期中報告						(14)					
						8/15					
期末報告									(15)		
									11/30		



## 第三章 研究方法

本研究延續過去兩年的研究經驗，並以改良的採樣方法持續在雪山隧道第三中繼站(接近出口的位置)、溪頭森林及學府路旁進行奈米微粒的研究。本期計畫新增一些值得深入研究的採樣地點，包括：1.環保署鹿林山背景採樣站、2.雪山隧道第一通風站(接近入口的位置)、3.一間碳煙工廠、4.二氧化矽樹脂廠的週界及其排放管道、5.一造船廠金屬切割焊接區、6. 碳酸鈣粉體廠廠區及周界、7.一化學鍍膜實驗室之排放管道、8.新竹市柴油車排煙檢測站 9.工研院機車及 10.某公司柴油車動力計稀釋採樣系統等，共有十處新採樣點，這些地點涵蓋本計畫所規劃之自然源、粉體工廠源及交通排放源等三奈米微粒產生源。

### 3.1 開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析工具

本研究分析的項目包括奈米微粒的粒徑分佈、數目與重量濃度及化學成分，包括 OC, EC, Ions, Elements 及 PAHs 等。此外我們同時量測 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub>，以求取各排放源較完整的濃度分佈，並獲取更多的相關數據。

研究中所採用之大氣奈米微粒採樣方法是參考 Chow and Watson (2007)，而柴、機車動力計稀釋採樣則是參考 Kleeman et al. (2008)。使用兩台十階 MOUDI<sub>s</sub> (Model 110, MSP Corp., MN)來採集微粒，採樣的同時也同步使用 1 台 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)量測奈米微粒的濃度分佈。為了能有更多的實驗數據可用於與 MOUDI 的 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 數據作比較，也使用 1 台虛擬衝擊器(Dichotomous)量測 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的濃度，並分析各 PM 之化學成分。

MOUDI 收集下來的奈米微粒，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 ICP-MS 方法分析(MOUDI 第九階及終端濾紙的奈米微粒)微粒的金屬成分。由於大氣的奈米微粒的有機碳含量高且組成複雜，必須使用最先進且廣被採用的分析方法才能正確的測得碳成分濃度，此工作是由中央研究院環境變遷中心的周崇光博士實驗室負責，使用的方法為 Chow et al. (1993)發表之 Thermo-Optical Reflection (TOR)分析技術，此方法為美國環保署建議的標準程序；微粒離子成分將由交通大學環境工程研究所蔡春進教授實驗室負責以 IC 進行分析，PAHs 是由朝陽科大楊錫賢教授協助分析。

#### 3.1.1 MOUDI 微粒彈跳的研究

根據 Stein et al. (1994)的研究，發現微粒彈跳比例會隨著微粒相對溼度的降低而急遽增加，當微粒相對溼度大於 70 %以上，微粒彈跳現象就可忽略，因此本研究將首先探討不同大氣相對溼度下，微粒彈跳的情形，以 SMPS 作為標準。另外為了證明使用塗敷矽油的鋁箔作為衝擊基質可減少微粒彈跳，我們另外使用兩台不塗敷矽油的鋁箔及常用來做後續分析的鐵氟龍作為 MOUDI 的衝擊基質來進行彈跳比較，這些基礎的測試將有助於釐清微粒彈跳的問題及文章的發表，所以相當重要。在此之前，每台 MOUDI 採集微粒所得到的濃度須先做比較，以確保不同儀器間造成的變異可降至最低，圖 3.1 為本研究 3 台 MOUDI<sub>s</sub> 並排採集

大氣微粒 24 小時的比較，此 3 台 MOUDIs 中的衝擊基質全部為塗敷矽油的鋁箔濾紙，從圖可見 3 台儀器同時對 0.32  $\mu\text{m}$  以下的微粒定義出幾乎相同的濃度，顯示 3 台儀器的幾無差異，因此可做後續的彈跳測試研究。

在前期的研究，我們發現使用塗敷矽油(0.3-0.5 mg)的鋁箔作為 MOUDI 的衝擊基質，可大幅降低微粒彈跳的問題，MOUDI 測得的奈米微粒濃度約為 SMPS 的 1.3 倍左右(國外文獻最佳只達能 2 倍以上)。不過為了能更進一步準確的採集奈米微粒，本研究將在實驗室測試結合加濕及乾燥(可控制 RH: 5~99%)系統的 MOUDI 的奈米微粒收集效率(如圖 3.1.2 所示)，驗證提高相對溼度(圖 3.1.2 下圖 IN 處提供水或水氣)是否能有效降低微粒彈跳問題，反之降低溼度(圖 3.1.2 下圖 IN 處提供乾燥過之空氣)，微粒的彈跳是否變嚴重。此外我們也將探討不同相對溼度下，不同粒徑及材質微粒在 MOUDI 中的彈跳情形。此研究為一基礎研究，對國際奈米微粒採樣相關之研究將會有很高的貢獻。

MOUDI 是否有微粒彈跳可利用 Markowski et al. (1984)所提的方法(duplicate stage setup for cascade impactor)來進行測試，但在選擇 duplicate stage 方面，本研究做了一項調整，根據測試的單徑微粒粒徑，Markowski et al. (1984)選擇的 duplicate stage 是用比此粒徑大的衝擊器，但本研究將使用比測試微粒小的衝擊器，例如：如果測試的微粒粒徑為 0.7  $\mu\text{m}$ ，Markowski et al. (1984)選擇的 duplicate stage 為第五階( $D_{pa50}=1.0 \mu\text{m}$ )；本研究則是選擇第六階( $D_{pa50}=0.56 \mu\text{m}$ )，因為根據 MOUDI 的校正曲線(Marple et al., 1991)，第六階對 0.7  $\mu\text{m}$  微粒的收集效率接近 100%，因此如果 duplicate stage 的第二階有收集到微粒，則表示微粒有彈跳。本測試亦可在第一個六階的下游改接上 SMPS 取代第二個第六階衝擊版，偵測彈跳微粒的粒徑分佈。

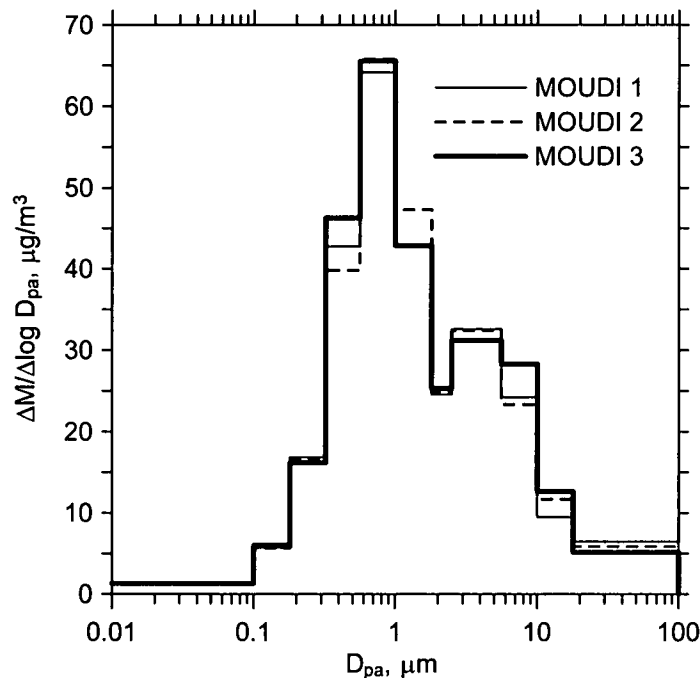


圖 3.1.1 三台 MOUDIs 並排採集大氣微粒 24 小時的比較。

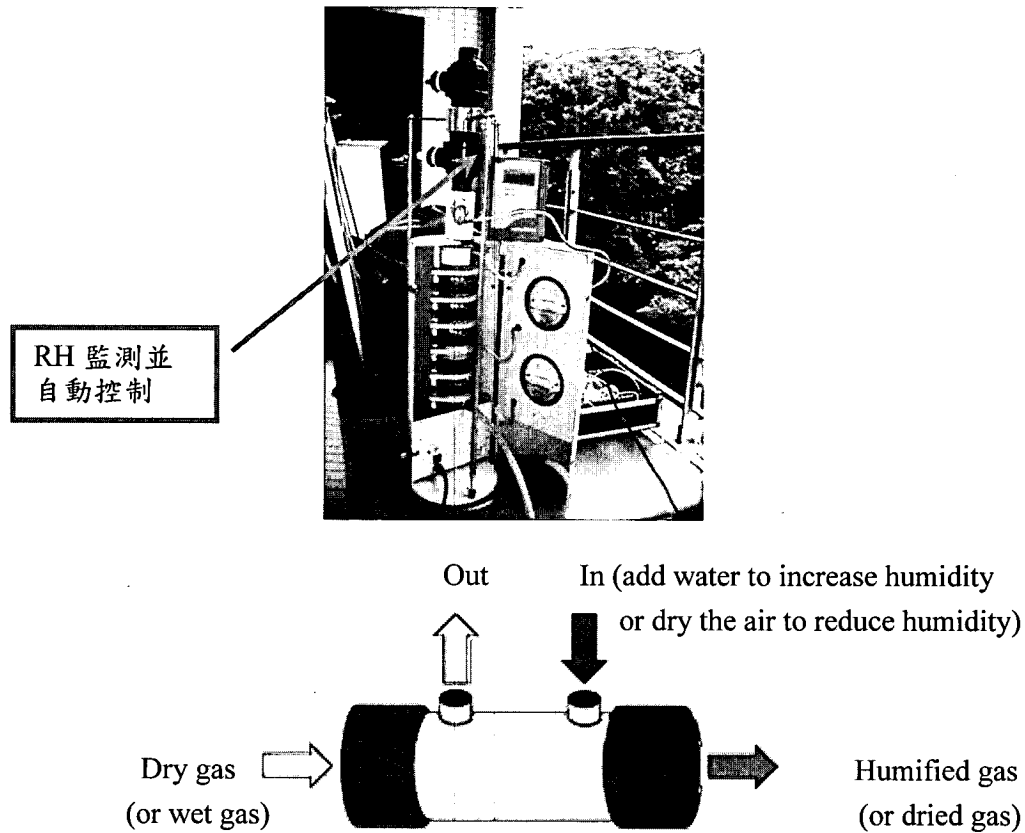


圖 3.1.2 MOUDI-加濕及乾燥兩用系統(Humidifier, ACG Eng. Co., Ltd.)，上圖：結合 MOUDI 的實際照片，下圖：乾溼系統操作原理之示意圖。

在實驗室使用 small scale powder disperser (TSI 3433) 產生單徑的固體微粒 (PSL) 來測試 MOUDI 的彈跳情形，預計使用的微粒粒徑有 0.7、0.4、0.25、0.13 及 0.08  $\mu\text{m}$  等，較大顆的微粒在本研究量測的地點因濃度不高，所以在此暫不進行測試。根據前段 duplicate stage 選擇的規則，微粒為 0.7、0.4、0.25、0.13 及 0.08  $\mu\text{m}$  時的 duplicate stage 分別為第五、六、七、八及九階，更小的微粒因已進入奈米尺度，因此不做彈跳測試，本研究不再將 100 nm 以下的微粒作分徑。不同微粒濃度及微粒收集量下的彈跳情形在本研究中也將進行探究。

除了微粒彈跳之問題之外，使用 MOUDI/nano-MOUDI 也常會有噴嘴阻塞的現象，其中以第七階及第七階以下的各階層阻塞最嚴重。國內外學者已發現 MOUDI 有噴嘴孔阻塞的問題，Ji et al. (2006) 於大氣環境採樣結束之後，使用光學顯微鏡觀察到 8 階 MOUDI 的最後三階(第六、七與八階)噴嘴孔的阻塞現象，接著對阻塞噴嘴孔進行微粒收集效率的實驗室測試，結果發現各階微粒截取氣動直徑值較原本設計值小，收集效率曲線有明顯左移現象，且各階的壓差也較原設計值大，意味著微粒阻塞於微孔噴嘴會造成質量濃度分佈之不正確。本研究團隊也曾利用光學顯微鏡觀測 MOUDI 第九階之噴嘴孔，結果發現微孔呈現階梯式不平滑的形狀，極可能是造成微粒容易阻塞於孔洞內的原因，因此需要微孔將改成圓滑形狀以避免微粒的阻塞發生。

本研究利用半導體製程製造比 MOUDI MSP 原廠平滑的噴嘴，圖 3.1.3 為

MSP 及本研究所設計 MOUDI 第九階噴嘴的示意圖。從圖可見 MSP 噴嘴的深處幾乎呈直角，氣流容易在此形成死區，增加微粒的損失，反觀本研究的噴嘴呈現平順的錐狀，氣流不容易產生迴流，微粒損失應會較低。我們使用此技術製造的噴嘴有第 7-10 階，第六階以上因噴嘴直徑較大，不需使用此製程來製作。各階新的噴嘴的製造皆已完成，目前將開始進行實驗室之校正及與原廠之比對。

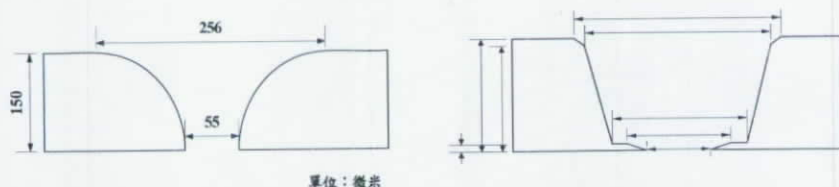


圖 3.1.3 MSP (左)及本研究(右)所設計的 MOUDI 第九階噴嘴之示意圖。

### 3.1.2 VOC denuder

本研究使用 MAST Carbon International Ltd 公司生產之活性炭固氣分離器，如圖 3.1.4 所示，將裝於 MOUDI 之上游(正在施做接頭)來移除進入 MOUDI 的氣流中之有機氣體，以降低石英濾紙吸附 VOC 造成高估微粒有機成分的問題。利用電極加熱的方法，使此分離器中的活性炭具有再生的能力。在加裝此固氣分離器於 MOUDI (或 Dichot)上游做為大氣採樣之前，必須先了解奈米微粒在 30 L/min，MOUDI 的設計採樣流量下，通過此分離器時的損失情形，及塊狀活碳是否有被吹出粉狀活性炭的情況。在確定此裝置對所通過 30 nm 微粒的擴散損失在 10% 以下(森林及雪隧微粒大多 >30 nm)，及活性炭被吹出的數目濃度 <0.1 #/cm<sup>3</sup>，則方可將此裝置用於大氣採樣。表 3.1.1 為原廠所作採樣流量為 5-80 L/min 時，此 VOC denuder 對部分 VOC 去除效率的校正數據。從表可見此 VOC denuder 的 VOCs 去除能力很高，大氣環境 VOCs 濃度遠比表中的安全值低。

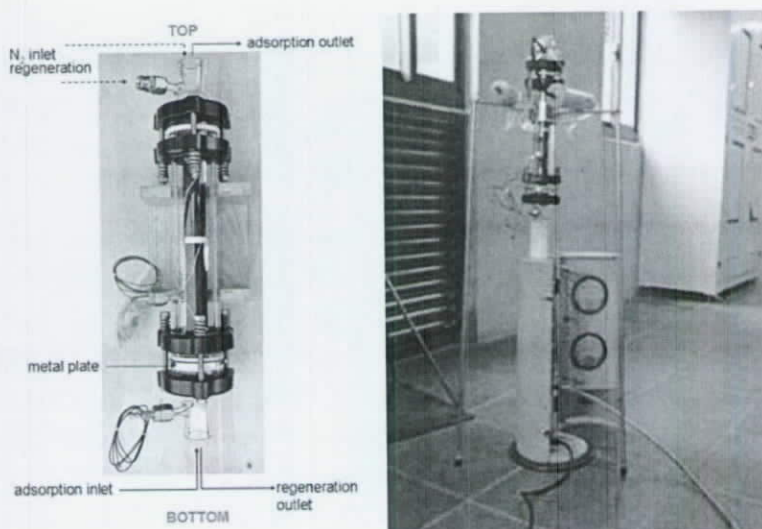


圖 3.1.4 MAST Carbon International Ltd 生產之活性炭固氣分離器實際照片。

表 3.1.1 Denuder 去除 VOCs 的安全濃度(MAST Carbon International Ltd)。

VOC	safe concentration	VOC	safe concentration
butane	50 vol%	n-hexane	1500 ppm
R134a	15 vol%	trichloroethylene	500 ppm
dichloromethane	7.5 vol%	toluene	100 ppm
ethanol	5000 ppm	n-octane	10 ppm

### VOC denuder 效率測試方法

欲將此 denuder 用於 PM 採樣的 VOCs 移除前須先測試其 VOCs 的移除效率。圖 3.1.4 的右圖為實驗時的實際照片，也就是在 MOUDI 的上游裝接此 Denuder，而在 Denuder 的上游則再裝載 HEPA filter 以移除微粒。本研究僅針對粒徑較小的微粒進行測試，因此只於第八(180-320 nm)、九(100-180 nm)及終端濾紙匣(<100 nm)放置石英濾紙來吸附氣態的 VOCs，其中終端濾紙階也運用 QBH 及 QBH1 方法來探討吸附是否達平衡的問題。理論上當 Denuder 的效率為 100% 時，這些石英濾紙的 OC 濃度應該與空白濾紙相近。另外我們可透過現在加裝 Denuder 後濾紙的 OC 濃度(denuded OC)與過去沒有使用 Denuder 卻有用 HEPA 時的濾紙 OC 濃度(undenuded OC)的比較，計算出 Denuder 的效率。

### 3.1.3 採樣規劃、濾紙選用及微粒分析

在進行實驗室微粒彈跳、固氣分離器微粒損失及大氣相對溼度對微粒彈跳的影響測試的同時，本研究將繼續以 QBQ 及 QBH 方法進行各排放源的採樣。本研究使用三台 MOUDI 及三台 Dichot 來採集 PM<sub>10-2.5</sub> (Dichot)、PM<sub>2.5</sub> (Dichot)、PM<sub>0.18-0.1</sub> (MOUDI)、及 PM<sub>0.1</sub> (MOUDI)，並作微粒的化學成份分析，使用 Dichot 的目的為得取 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的數據，以了解大氣各粒徑微粒間的關係。三台 MOUDIs 的第十階噴嘴皆不使用，則終端濾紙收集<100 nm 之奈米微粒(PM<sub>0.1</sub>)。

三台 MOUDI 的 0-8 階(收集 0.18-10 μm 的微粒)的衝擊基質皆使用噴灑矽黃油的鋁箔濾紙來防止微粒的彈跳，提高 180 nm 以下微粒採集的正確性，而噴灑矽黃油的鋁箔僅做秤重。其中一台 MOUDI 的第九階及終端濾紙使用鐵氟龍濾紙(M1) (Zefluor P5PJ037-047 or Teflo R2PL037-047, Pall Corp., New York, USA)，另外兩台 MOUDIs 改在第九階及終端濾紙使用石英濾紙(Tissuquartz 2500QAT-UP, Pall Corp., New York, USA)來收集微粒或探討濾紙吸附 VOCs 的問題。

其中一台裝配石英濾紙的 MOUDI (M3)，我們在入口加裝 HEPA 來將微粒濾除，任其兩張終端石英濾紙：QBH (quartz behind HEPA)及 QBH1 (quartz behind QBH)吸附氣流中的 VOCs (Chen et al., 2009a;b)，此方法與 Subramanian et al. (2004)中的 QBT 類似。當兩片石英濾紙的 OC 濃度相近，則代表 QBH 及 QBH1 皆吸附 VOCs 已經達到飽和。另一台石英 MOUDI (M2)入口不加裝過濾器，所以微粒及氣體皆會進入 M3 中。M3 的終端石英濾紙也放兩片，此方法與 Subramanian et al. (2004)的 QBQ 相同。根據 Subramanian et al. (2004)的實驗發現，當 QBH 及 QBH1 的 OC 濃度相近，則微粒的有機碳濃度則為  $POC = OC_{BQ} - OC_{QBQ}$  (公式 1.1)，不過當 QBH > QBH1，則以公式(1.3)計算 POC。3 台 Dichots 的濾紙配置方式與 MOUDIs 相同，一台使用鐵氟龍濾紙，另兩台使用石英濾紙。所有鐵氟龍濾紙的



樣本有做秤重，石英濾紙不做秤重。

除了利用即時儀器分析微粒的粒徑、數目濃度分佈，MOUDI 中的鋁箔濾紙及鐵氟龍濾紙也有做秤重，以求得 PM<sub>10-2.5</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及奈米微粒的重量濃度。本研究亦分析 MOUDI (PM<sub>0.18-0.1</sub> 及 PM<sub>0.1</sub>) 及 Dichot (PM<sub>10-2.5</sub> 及 PM<sub>2.5</sub>) 所採集各粒徑區間微粒的化學成分，包括：有機碳、無機碳、水溶性離子、元素及有機成份。碳分析是使用 Thermo-Optical Reflection 技術分析石英濾紙樣本；元素分析是使用傳統的微波消化 ICP-MS 方法分析鐵氟龍濾紙樣本；離子分析是使用離子層析儀 (IC) 分析鐵氟龍濾紙樣本，有機成份是使用 HPLC-MS (High performance Liquid Chromatograph Mass Spectrometry)。此外我們也比較 SMPS 量測微粒的即時濃度分佈與 MOUDI 的採樣結果，期能找出微粒的有效密度，進而使 SMPS 可作為奈米微粒重量濃度的即時監測儀器。

### 3.1.4 MOUDI 及 SMPS 的奈米微粒重量濃度比較

由於本研究同時使用 MOUDI 及 SMPS 量測奈米微粒的濃度，所以如能利用此兩儀器所得到的數據，準確地推算出 SMPS 量測奈米微粒的即時重量濃度，並判別 MOUDI 採集奈米微粒的濃度是否正確，應是相當值得進行的研究。轉換 SMPS 微粒電動度粒徑為氣動直徑可用 Spencer et al. (2007) 提出的方法來決定微粒的有效密度。首先需先算得大氣中水分子的含量。利用下述公式計算採樣時當時溫度下的水分子飽和蒸汽壓， $p_{H_2O}^0(T)$ ：

$$p_{H_2O}^0(T) = p_s \exp[13.3185a - 1.976a^2 - 0.6445a^3 - 0.1299a^4] \quad (3.1)$$

其中 T 為溫度，ps 為 1013.25 mb,  $a=1-(T_s/T)$ ,  $T_s=373.15$  K。當  $p_{H_2O}^0(T)$  算出後，採樣時在某一相對溼度 RH 下，水分子的混合比可以公式(3.2)計算。

$$[H_2O] = 10 \times RH \frac{p_{H_2O}^0}{p}, \quad (mMol / Mol) \quad (3.2)$$

圖 3.1.5 是利用公式(3.1)-(3.2)所算出不同溫度、壓力及相對溼度下大氣水分子毫莫耳比率(mMol / Mol)，圖中 760 及 660 mmHg 分別為平地(路旁及雪隧)與溪頭採樣時的氣壓。將求得的莫耳比率代至 Spencer et al. (2007)之圖 4，即可找出微粒的有效密度， $\rho_{eff}$ 。下式為氣動直徑與 SMPS 測得微粒電動度粒徑之間的轉換式 (Sioutas et al., 1999; Khlystov et al., 2004)：

$$d_m = \frac{d_a}{X} \sqrt{\frac{C(d_a)}{C(d_m)}}, \quad X = \sqrt{\frac{\rho_p}{\kappa\rho_0}} = \sqrt{\frac{\rho_{eff}}{\rho_0}} \quad (3.3)$$

其中  $d_m$  為電動度粒徑， $d_a$  為氣動直徑， $C(d_a)$  為  $d_a$  所對應的微粒滑動校正因子， $C(d_m)$   $d_m$  所對應的微粒滑動校正因子， $X$  微粒徑修正係數(size-correction factor, Hand and Kreidenweis, 2002)， $\kappa$  為動力形狀因子， $\rho_p$  為微粒密度， $\rho_0$  為單位密度 ( $1 \text{ g/cm}^3$ )。利用公式(3.3)可找出對應氣動直徑 100 nm 的 SMPS 電動度粒徑，利用下式並帶入求得的有效密度(Spencer et al., 2007 提出的方法)，可將此粒徑以下各粒徑區間微粒的數目濃度轉算為重量濃度，並與 MOUDI (終端濾紙)測得的奈米微粒重量濃度相比，來判別 MOUDI 是否能準確的採集奈米微粒，如果 MOUDI 測得的濃度比 SMPS 高，表示 MOUDI 有微粒彈跳的問題。

$$C_m = \frac{\pi}{6} \rho_{eff} N_c d_m^3 \quad (3.4)$$

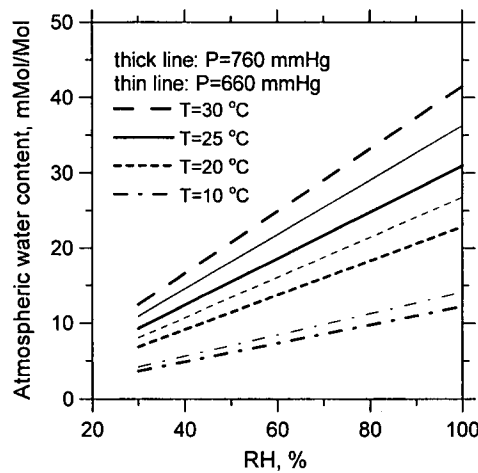


圖 3.1.5 微粒有效密度與溫度及相對溼度的關係。

### 3.1.5 品質管制 QA/QC

採樣工作的 QA/QC，包括採樣器(MOUDI 及 Dichot)的使用、清潔及校正；濾紙調理、切割及運送；濾紙編號；相關採樣現場記錄表；等都已撰寫成一份「98 年度專案計畫品保品管規劃書」中，以下僅做簡略的說明。

#### MOUDI

MOUDI 第七及八兩階( $0.25$  及  $0.18 \mu\text{m}$ )的噴嘴容易被微粒塞住，所以當流量還是  $30 \text{ L/min}$ ，但壓損有明顯變大時，即表示噴嘴有塞住。不可將 MOUDI 的任何一部份放入超音波震盪器中清洗(會損壞噴嘴)，正確的方式為先將要清洗的部份浸入加少許洗潔精的清水中或其他清潔用的溶劑，一段時間後(約 24 小時或更久)，用蒸餾水或酒精漂洗。取下噴嘴時要相當小心，因為很容易損壞噴嘴。本研究新設計之噴嘴可直接放入超音波震盪器清洗，並無容易破損之問題。

為防止設備採樣期間產生漏氣現象，需先進行測漏實驗，步驟如下：(1)將各階衝擊板置入採樣器中。(2)在 MOUDI 入口接上真空計(或壓力計)及針閥，真空計在針閥與入口之間，並開啟馬達讓衝擊器旋轉。(3)打開真空幫浦並關閉針閥，當真空計讀值大於  $80 \pm 5 \text{ kPa}$  (壓力計則小於  $20 \pm 5 \text{ kPa}$ )，關閉幫浦。(4)觀察

並記錄真空計讀值的變化，當洩漏率小於 25 Pa/s 則表示通過測漏。

### Dichot PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> 採樣器

Dichot 的測漏步驟如下：(1) 置入乾淨的濾紙於採樣器兩濾紙托盤並向上鎖緊。(2) 取下採樣器入口部分(環形入口及用來篩除 10 μm 以上的衝擊器)。(3) 打開電源熱機至少 5 分鐘。(4) 入口處套上入口轉接器並慢慢使之密閉。(5) 將兩個浮子流量計的閥開至全開並開啟幫浦。(6) 待控制箱總真空計的讀值達到約 23 inch-Hg 時，關閉電源。(7) 壓力不可在 60 秒以內降至為 0。

使用 Dichot 每經三至四次採樣後，需將採樣器各部分拆開清理，特別是各管內壁，需清理乾淨，並將 PM<sub>10</sub> Inlet 塗佈 grease，而各部分接縫及 O-ring 需塗以油脂，避免漏氣發生。

### 濾紙及秤重

本研究採樣時使用的濾紙有四種，包括：鐵氟龍(Zefluor P5PJ037-047 or Teflo R2PL037-047, Pall Corp., New York, USA)、石英(Tissuquartz 2500QAT-UP, Pall Corp., New York, USA)及鋁箔濾紙。其中鋁箔濾紙僅用於 MOUDI 中防止微粒彈跳(塗敷矽黃油)及秤重。濾紙秤重是使用一台六位數天平(Sartorius CP2P-F)，可測的最小重量為 0.001 mg (物重<0.5 g)。濾紙在秤重之前須先以靜電消除器 constant ionizing air blower (Model CSD-0911, MEISEI, Japan)去除靜電，增加秤重的正確性。

濾紙編號的方式以採樣時間、何種採樣器及其號碼、濾紙材質等為規則，例如使用 Dichot 採樣時，我們在濾紙編號最後一碼分別用 C 和 F 來辨識粗流量 (PM<sub>10-2.5</sub>)和細流量(PM<sub>2.5</sub>)通道的濾紙。此外，鐵氟龍及石英實驗室(Lab)空白及現場(Field)空白濾紙也都各有兩片，作為查核之用。圖 3.1.6 為詳細的濾紙編號說明。

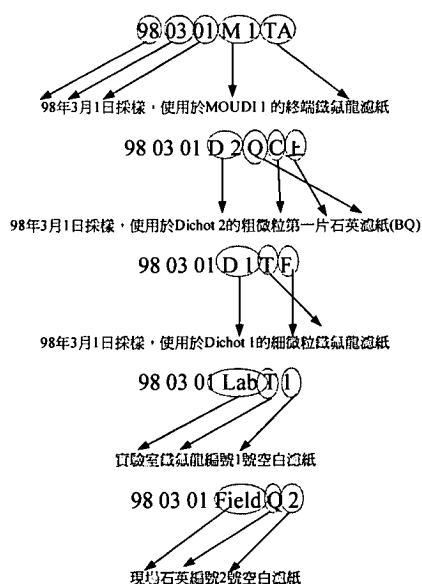


圖 3.1.6 濾紙編號之規則。

### 鐵氟龍濾紙

調理：濾紙置入及從恆溫、恆溼箱取出均需填寫「濾紙使用管制表」，採樣前與採樣後的所有濾紙樣本，秤重前必須進行以下的調理：(1)平均溫度：21至23°C。(2)溫度控制：24小時內溫度變化在 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 。(3)平均溼度：相對溼度 $40\pm 5\%$ 。(4)溼度控制：24小時內相對溼度變化控制在 $\pm 5\%$ 內。(5)調理時間：不少於24小時。

秤重程序：(1)新買的濾紙必須立刻儲放在調理環境進行調理，直到採樣前5天內再進行秤重，採樣前1天需再進行部份濾紙重量的查核，每十片查核一片，查核的任一片重量差異不得高於 $\pm 5\ \mu\text{g}$ 。(2)分析天平必須被置於與調理濾紙相同的控制環境中，調理過之濾紙應立刻秤重，不可在調理後秤重前這段時間內再暴露於其它環境條件。(3)採樣前後濾紙秤重之調理條件必須是相同的(相對溼度維持在 $\pm 5\%$ 以內)。(4)採樣前後濾紙的秤重必須使用相同的天平，以靜電消除器去除濾紙靜電。濾紙採樣前後之秤重儘量由同一個人執行。(5)天平使用者於每次秤量前執行零點檢查，每個月以經校正之標準砝碼執行刻度校正，每六個月以經校正之標準砝碼執行重複校正。參考砝碼質量校正：參考砝碼應定期送校(校正頻率三年一次)，以確認有否因砝碼使用過久或污染而造成誤差。(6)採樣前秤重之結果必須填寫在濾紙秤重記錄表，MOUDI 中使用的鐵氟龍濾紙重量記錄於「MOUDI 中使用濾紙秤重記錄表」；Dichot 中使用的鐵氟龍濾紙重量記錄於「Dichot 中使用鐵氟龍濾紙秤重記錄表」。(7)採樣完成當天內由採樣人員收回採樣後樣品濾紙，以避免濾紙放置過久被污染。(8)由採樣器上取下的採樣完成濾紙需裝於壓克力濾紙匣內，於一日內送回實驗室秤重，填寫「樣品濾紙監管記錄表」並移交分析人員及，並於二星期內分析完成，以避免濾紙上物質起變化。

### 石英濾紙

石英濾紙因要做碳分析，所以須先放入烤箱經高溫 $900^{\circ}\text{C}$ 烘烤3小時，以除去濾紙表面可能殘留的有機物質。石英濾紙不做秤重，但因要做碳分析，所以保存及運送要特別注意，在採樣後全程需將樣品放入 $4^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏。

### 鋁箔濾紙

鋁箔濾紙調理與秤重程序與鐵氟龍濾紙類似，惟鋁箔濾紙有經噴灑矽黃油的動作。以下為矽黃油噴灑的步驟：(1)先清洗用來放置鋁箔的壓克力板，並用空氣噴槍吹乾。(2)將壓克力板(裁有9個直徑約1.5 inch圓孔的壓克力板)底座置於報紙上，放上鋁箔、並用壓克力蓋上(注意取出及放置鋁箔時、不要讓鋁箔有凹折)。(3)在鋁箔斜上方距離約50公分處，以水平方向將矽黃油往鋁箔上方噴灑，使其均勻散佈於鋁箔上(剛按下時的矽黃油顆粒較大，不要噴灑於鋁箔上)。(4)將噴灑完矽黃油的鋁箔移至烘箱中，控制溫度為 $65^{\circ}\text{C}$ ，進行烘乾90分鐘(若烘完後發現油沒乾，可能是噴灑太多矽黃油，可考慮延長烘乾時間)。(5)進行與鐵氟龍濾紙相同的調理與秤重工作。(6)Coating 前後的鋁箔重量需填寫於「鋁箔Coating 前後重量記錄表」。

### 濾紙保存切割及運送

濾紙保存：採樣結束後馬上將濾紙從採樣器中取出，並裝於壓克力濾紙盒內，於當日送回實驗室秤重，以避免濾紙放置過久被污染。測量結果填寫於濾紙監管記錄表並移交分析人員(中央研究院環境變遷中心周崇光博士、許世杰博士及朝陽科技大學楊錫賢教授)，OC 及 EC 並於 1 星期內分析完成，Elements 則在 4 星期內分析完畢，以避免濾紙上物質起變化。採樣後樣品是否於運送途中受到污染。避免強力搖動濾紙存放之壓克力盒或倒置壓克力盒而導致誤差。

濾紙切割及運送：本研究中的其中一台 MOUDI 的石英濾紙整片轉交給中央研究院周崇光博士實驗室進行碳成份分析；另一台的石英濾紙給朝陽科技大學楊錫賢老師實驗室進行 PAHs 分析。鋁箔濾紙也不需切割，僅做重量量測，但鐵氟龍濾紙則需進行裁切，以利後續的微粒成分分析。切割的方式為：1/2 給中研院許世杰老師實驗室進行金屬成份分析；1/2 由本研究室做離子成份分析。切割前須先完成秤重，秤重過程需全程用鑷子小心操作，慎防微粒掉落，影響結果及後續分析。

鐵氟龍濾紙切割時使用鐵氟龍或陶瓷剪刀裁剪，切下的濾紙須先秤重，了解濾紙切割之比例，再置於乾淨壓克力盒並個別運送至各實驗室，當面交給負責的分析人員或代收人員。石英濾紙運送不可用快遞或郵寄的方式，要以專責人員以搭車或自行開車的方式來運送，將樣品全程放置在攜帶型的小冷藏箱，以確保樣品的新鮮與完整。

## 3.2 金屬成分分析

本研究是以 CEM 公司所生產之高產量微波消化系統 (MARSXpress, CEM; Corporation, Matthews, NC) 來進行樣本的全消化。本系統具有快速、安全、低污染且試劑用量少等優點，每一個批次可處理 14-40 個樣本，樣本與試劑置於密閉的鐵氟龍材質消化管內以微波加熱至高溫 (200°C) 來進行消化，也可依樣本量選擇適當之消化管，同時有溫度及壓力的即時光纖偵測器以確保實驗的安全。

所有的消化管在使用前以 1.5ml HNO<sub>3</sub> (MERCK,GR 級) 加 1.5ml MQ-water 來清洗，清洗的升溫程式如下：

	微波功率 (W)	輸出功率 (%)	升溫時間 (min)	溫度(°C)	加熱時間(min)
Stage1	1600	70	10	170	18

待系統冷卻後，以 MQ-water 將消化管清洗兩次，即可將樣本放入消化管中，加入 1.5ml HNO<sub>3</sub> 及 1.5ml HF (皆為 MERCK, Ultrapur 等級)，消化的升溫程式如下：

	微波功率 (W)	輸出功率 (%)	升溫時間 (min)	溫度(°C)	加熱時間(min)
Stage1	1600	90	8	170	12
Stage2	1600	100	7	200	25

待系統冷卻後，將消化管取出，確認樣本已完全消化，否則需再次消化至乾淨為止。

消化之後的樣本要進行濃縮（或稱為趕酸）的處理，因為此時溶液中仍有 HF，會對 ICPMS 的進樣系統造成損害。濃縮時會利用外部的真空馬達將酸氣與水氣抽離，而系統中會利用一組監測瓶，內置 HNO<sub>3</sub> 與 MQ-water，以光纖探針監測瓶中的溫度變化，進而控制系統的結束時間，濃縮的升溫程式如下：

	最大功率 (W)	輸出 (%)	升溫時間 (min)	溫度差 (°C)	溫度 (°C)
Stage1	800	100	7	15	80

濃縮完成之後的樣本會加入 2ml HNO<sub>3</sub> (MERCK, Ultrapur) 再消化，其升溫程式與消化步驟相同，待系統冷卻後，將樣本以 MQ-water 沖出、添加內標準品 (In) 及定量至 20 公克之後，即可供 ICPMS 分析。另外在每一批次實驗中至少有 3 個消化空白來檢視實驗過程中的品質狀況，整個實驗中也消化了標準參考樣本 SRM1648 (NIST, USA) 以確保實驗及分析結果的可信度。

### 3.2.1 金屬成分分析

微量元素是以感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS, Elan 6100, Perkin Elmer™ SCIEX, USA) 來分析，其原理是先以霧化器 (Nebulizer) 將待測萃取液經霧化處理後，再以載送氣體輸送，將形成含待分析元素之氣膠 (Aerosol) 輸送至電漿 (Plasma) 中，樣品受熱後，經由一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將電漿中待分析元素形成單價正離子，再透過真空界面傳輸進入質譜儀 (Mass spectrometer)，配合質量分析器 (Mass-analyzer) 將各特定質荷比 (Mass-to-charge ratios) 之離子予以解析後，再以電子倍增器加以檢測，並進行多元素之定性及定量。本儀器使用四極柱質量分析器，幾乎可在同一時間狀況下作多元素的分析，因此感應耦合電漿質譜儀具有分析速度快、偵測極限低及樣本消耗量少的優點。

質譜儀在當天分析之前會以校正溶液 (10 ppb, Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ce, Ba, Pb, and U, Perkin Elmer) 來調機並確認儀器的狀況。檢量線是由各元素標準液 (1000 ppm Stock Solution, Merck) 混合、酸化並稀釋至適當濃度之後分析所得。另外為確保實驗及分析結果的可信度，在每一批次分析的同時都會分析標準參考樣本 (SRM1648)，及並分析內標準品 (In) 監視儀器飄移狀況，消化空白則是用來扣除試劑及實驗過程中的背景。

本研究以感應耦合電漿質譜儀分析了以下 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、Cr、As、Y、Se、Ge、Rb、Cs、及 Ga 等微量元素，分析時的各項參數如下表：

表 3.2.1 ICP-MS 分析時使用參數。

Nebulizer Gas Flow Rate (L/min)	0.87
RF Power (Watts)	1200
Lens Voltage (Volts)	7.75

Analog Stage Voltage (Volts)	-1900
Pulse Stage Voltage (Volts)	800
Scanning Mode	Peak Hopping
Dwell Time (ms)	100
Detector Mode	Dual (Pulse & Analog)

### 3.2.1 QA/QC

1. 所有品管數據應加以保存以利日後參考或查閱。
2. 儀器偵測極限(IDL)以  $\mu\text{g/L}$  為單位，至少每 3 個月重新製作 IDL 一次並保存紀錄。IDL 係連續分析 7 次試劑空白溶液，以其 3 倍之標準偏差值表示。
3. 本實驗亦以空白濾紙的分析值三倍標準偏差值計算了方法偵測極限 (MDL)，其中假設 MOUDI 的採樣體積量分別為 5 及 50 立方米的情況，並且比較了兩種不同廠牌的鐵氟龍濾膜結果，如表 4.3.1。
4. 分析過程中須監測內標準品信號強度之變化情形，當樣品中任何內標準元素之信號強度衰減至最初檢量線中內標準品信號強 30% 以下時，則可能發生基質效應，儀器之偵測極限會因基質干擾效應之發生而改變。當發生上述情形時，可依下列程序檢查導致內標準品信號衰減之原因：首先可利用分析檢量線空白溶液中之內標準信號，確認儀器之檢測效能 (Analytical performance) 是否有明顯地漂移現象，若檢量線空白溶液中之內標準信號強度亦出現明顯衰減現象，則需終止所有分析工作，待查明原因，並解決導致儀器分析效能改變因素後，始得重新建立檢量線，並分析導致基質效應之樣品；如導致內標準品信號衰減原因不是源自儀器效能之飄移時，則可利用稀釋方式，降低樣品中基質濃度，以達到移除基質干擾之目的。此時，可根據內標準品信號衰減之嚴重程度選擇適當之稀釋倍數進行樣品稀釋，並重新添加適量內標準品進行分析，如果第一次稀釋無法消除基質干擾問題，即必須重複上述稀釋程序直到內標準品信號強度提升至檢量線標準溶液中內標準品信號強度 30% 以上。
5. 每 12 小時或於開始分析樣品前，需以干擾查驗液進行分子離子干擾之查核工作。由於干擾查驗液中部分元素有可能會發生沉澱問題，故在檢測過程中應注意是否有類似問題發生。
6. 為得到高品質分析數據，藉由同時測量分析物以外之干擾離子，作為決定是否須使用校正方程式之依據。當儀器分析過程若有質譜性干擾，於分析結果中必須針對被干擾之元素，並註明被校正之干擾信號佔所有分析信號之百分比及校正方程式中未置入校正之干擾物種。
7. 儀器檢量線查核
  - A. 以檢量線空白溶液和檢量線確認溶液進行檢量線查核。
  - B. 每分析 10 個樣品，須以檢量線確認溶液和檢量線空白溶液進行檢量線查核。另外，在分析樣品前後，也必須以上述查核溶液進行檢量線查核。

C. 檢量線確認溶液之分析結果均必須小於配製值之 10%，否則必須停止分析，待問題修正後，再重新利用檢量線確認溶液進行儀器之校正查核。另外，當發現檢量線查核結果不符時，受影響之樣品應利用重新製作之檢量線再次進行分析。

D. 每個元素之檢量線空白值必須小於 2 倍 MDL 值。若發現檢量線空白值大於 2 倍 MDL 值時，必須檢查誤差原因並改善後，受影響之樣品亦必須重新分析。

8. 配製空白分析主要為確認待測樣品是否於樣品分析過程中遭受污染。對於每一批次樣品之分析測定，至少需包括一個以上之方法空白樣品，且該樣品必須依循完整之樣品製備程序處理。方法空白樣品之製備為與樣品採樣相同過程進行空白採樣，並與萃取樣品微粒上金屬成分相同步驟進行萃取，再以完整分析程序進行分析。分析步驟包括前處理、消化處理、樣品稀釋、過濾處理和分析測定等。
9. 實驗室品管樣品(LCS)應以與待測樣品相同之前處理方法、測定及品質管制程序進行分析，每批樣品或至少每 20 個樣品應進行一個實驗室品管樣品分析。
10. 同一批次或 20 個樣品做一次重複分析，若同時有不同基質之樣品時，每種基質之樣品均需進行重覆分析。對於分析物濃度大於儀器偵測極限值 100 倍之樣品而言，其重覆分析之相對百分偏差值範圍必須在 $\pm 20\%$ 以內。
11. 於消化後之樣品或經稀釋樣品中添加適量之標準品，其回收率應在 75~125% 之間或是在實驗室自訂之管制標準內。如果添加標準品之回收率不在管制範圍內，樣品必須加以稀釋並重新分析，以確認是否已有效抑制低基質效應。亦可直接利用標準添加法進行定量的工作。

#### 12. 稀釋測試：

如果樣品中分析物之濃度落在儀器線性範圍內，即可利用稀釋法來確認是否有非質譜性之干擾存在。一般而言，若稀釋 5 倍之分析值與未稀釋樣品分析值間之差異超過 10% 以上時，則可能發生非質譜性干擾效應。同一基質之批次樣品中，至少每 20 個樣品必須做一個稀釋測試，以確認是否有非質譜性干擾。

#### 13. 分析標準參考品 SRM1648：

本研究中使用 NIST SRM1648 標準參考品做為最終驗證數據品質之依據，標準參考品亦依標本的微波消化處理與隨後 ICP-MS 分析之流程，其結果（準確度與精確度）如表 4.3.2。並且在標本進行 ICP-MS 分析時，檢量線製做好後，旋即分析 SRM1648 消化溶液，回收率必須多落在  $100\pm 10\%$  以內才能繼續分析，否則重新分析。一旦開始分析，每分析 15 至 20 個標本後，必須再分析 SRM1648。



### 3.3 有機碳及元素碳之分析

#### 3.3.1 儀器簡介

本計畫採用之分析儀器是依據 Chow et al. (1993)發表之 Thermo-Optical Reflection (TOR)分析技術所設計，圖 3.3.1 為儀器基本單元及功能之示意圖。採集於石英濾紙上的氣膠樣品置於充滿氦氣的反應腔中，腔內溫度將依實驗需求分段升溫至 550°C，樣品中的有機成分將因其蒸汽壓的差異而在不同的溫度揮發出來，並隨攜帶氣流(He)導入還原管中轉化為 CH<sub>4</sub>，後方串連之 FID 將連續檢測氣流中 CH<sub>4</sub> 的濃度，此一濃度可直接換算成各溫度條件下揮發出的“有機碳”質量。在樣品的加熱期間，一組 632.8 nm 之雷射光源及偵測儀將用於連續監測樣品表面對該雷射光束之反射量，依據 Chow et al. (1993)的研究結果，在 200°C 以上時，該反射強度就會開始逐漸降低，顯示樣品中的“元素碳”有增加的現象，此一增加量即為有機成分“碳化”所致。在 400~550°C 間，雷射光反射量將急遽降低而後達到穩定，顯示樣品中的有機成分已經完全揮發或碳化。

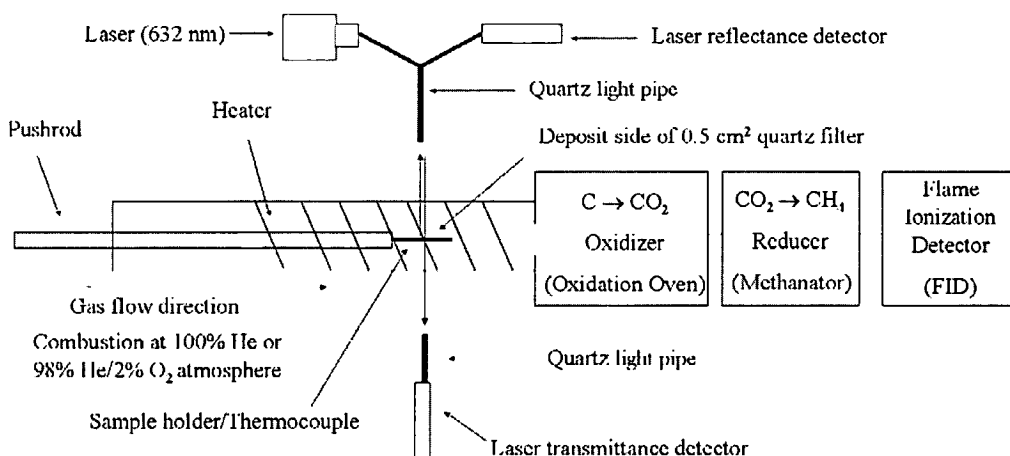


圖 3.3.1 氣膠有機碳及元素碳分析儀功能及原理說明(Chow et al., 2004)。

在有機成分已經完全揮發或碳化後，將導入 2% 的氧氣，樣品中的“元素碳”將被氧化而自濾紙上揮發，揮發出的 CO<sub>2</sub> 經還原成 CH<sub>4</sub> 之後將由 FID 偵測其濃度。此一氧化過程將使雷射光反射量急遽增加，當雷射光反射量回復至原始樣本的程度時，代表因碳化而增加的“元素碳”已被去除，此一過程中 FID 測得之 CH<sub>4</sub> 濃度可作為有機成分碳化反應的修正值。雷射光反射量回復至原始樣本的程度後，反應腔內的溫度將逐步分段增加至 850°C，樣品中的“元素碳”將持續被氧化而自濾紙樣本中去除，雷射光反射量亦將持續增加直到回復至空白濾紙的程度。此一過程中 FID 測得之 CH<sub>4</sub> 濃度可直接換算成各溫度條件下揮發出的“元素碳”質量。圖 3.4 為一典型之樣本分析圖譜，一個樣品完成分析時，有機碳和元素碳可依揮發或氧化溫度分出七個階段的碳濃度(OC1-OC4, EC1-EC3)，其中 EC1 的 FID 訊號依據雷射光反射量切割成兩個部份：在雷射訊號復原至初始值之前的部份定義為 OCpyro，剩餘的部份則屬於樣品中原有的元素碳成分，因此總有機碳的量為 OC1+OC2+OC3+OC4+OCpyro，而總元素碳則定義為

EC1+EC2+EC3—OCpyro。

另外本研究開始使用一碳黑個人採樣器 Aethalometer (MicroAeth Model AE51, Magee Scientific Co., CA)進行不同環境之採樣，所得到的數據可與 TOR 方法相比。

### 3.3.2 品質管制 QA/QC

#### 零值與偵測極限

本實驗室採用同一張空白濾紙做重複分析，由量測結果的標準偏差獲得儀器本身的噪訊強度。將噪訊強度除上假設的採樣體積  $12 \text{ m}^3$  (假設為連續 12 小時，採樣流量  $16.7 \text{ L/min}$ )，可得到特定採樣條件下的零值濃度。圖 3.3.2 為 TOR 對同一空白濾紙重複分析十次的平均結果， $\text{OC}_{\text{pyro}}$  結果為零，OC、EC 平均濃度分別為  $0.04 \pm 0.04 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  及  $0.003 \pm 0.006 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。依據空白分析的結果，並以三倍的標準偏差定義偵測極限，得到 OC 的偵測極限為  $0.12 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ，EC 的偵測極限則為  $0.02 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。

#### 標準品與儀器校正

由於“有機碳”及“元素碳”皆非化學上的純物質，無法在實驗室中複製與實際樣品具相同組成的標準品，因此在實務上，碳分析儀的校正過程是針對儀器中的偵測器(FID)進行校正。本實驗室採用鄰苯二甲酸氫鉀(potassium hydrogen phthalate, KHP)作為儀器校正之標準品。校正過程以 KHP 標準品配置 6 種不同的濃度 (90、225、450、900、1350 及 1800 ppm) 之水溶液，再以定量吸管各取  $10 \text{ } \mu\text{L}$  滴於濾紙上 (換算濃度分別為 0.9、2.25、4.5、9、13.5 及  $18 \text{ } \mu\text{g}$ )，接著進行與一般採樣的樣本相同的分析。圖 3.3.3 為典型之校正結果，校正線之  $R^2$  為 0.9995，顯示儀器對樣品中含碳量的反應在線性範圍中。

#### 再現性與精確度

儀器量測除了準確度之外，分析數據的再現性也是需要考量的因素，本實驗室以 KHP 標準品進行測試，挑選濃度  $6.75 \text{ } \mu\text{g}$  及  $9 \text{ } \mu\text{g}$  的標準品溶液滴在濾紙上進行分析，各別重複分析十次，得到平均濃度為  $6.84 \pm 0.15 \text{ } \mu\text{g}$  及  $9.63 \pm 0.41 \text{ } \mu\text{g}$  (如圖 3.3.4)，依據重複分析的標準偏差與平均值的比值，在 6-9  $\mu\text{g}$  的範圍，本實驗室對氣膠有機碳分析的精確度約為 5%。

#### 濾紙雜質之干擾

在實際採樣時，每次採樣濾紙是隨機取用，並且濾紙並不會重複使用，因此每個樣品的分析結果必然會受到濾紙不同程度的干擾，所以也需對濾紙的穩定度做測試，以瞭解採樣分析結果受到濾紙的背景影響。本實驗室隨機分析 10 張空白濾紙(假設採樣流量為  $16.7 \text{ L/min}$ ，連續採樣 12 小時的體積為  $12 \text{ m}^3$ )，得到 EC 的平均濃度幾乎為零，標準偏差為  $0.001 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ；OC 濃度為  $0.119 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ，標準偏差等於  $0.105 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。顯示由濾紙所影響的不確定性低於儀器本身的噪訊強度，因此在實際的樣品分析中將忽略濾紙的差異。

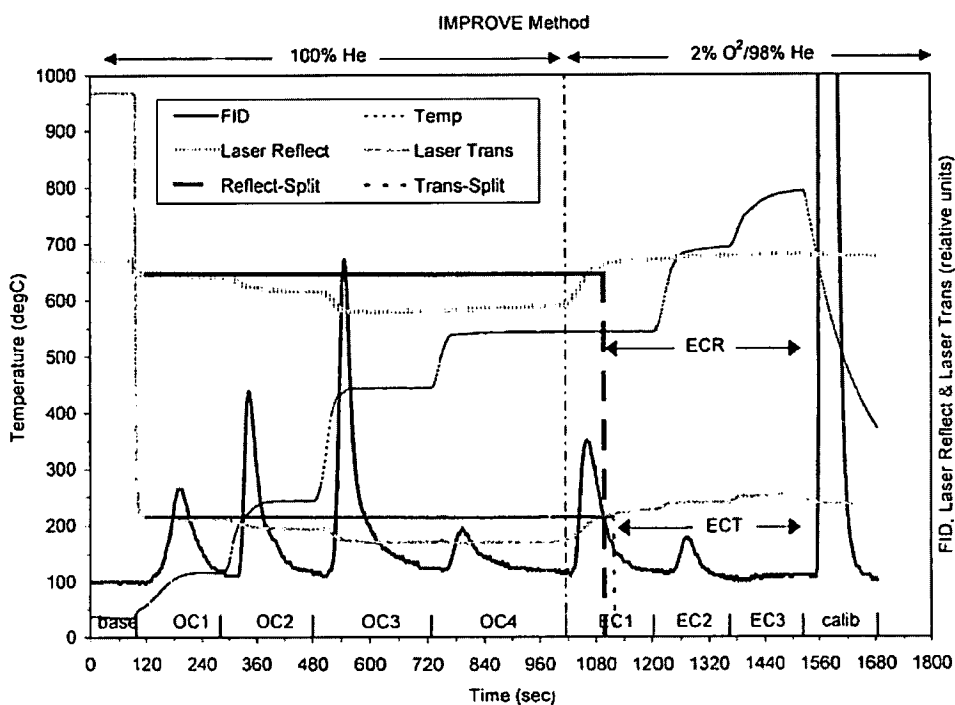


圖 3.3.2 氣膠樣品有機碳及元素碳分析圖譜說明(Chow et al., 2001)。

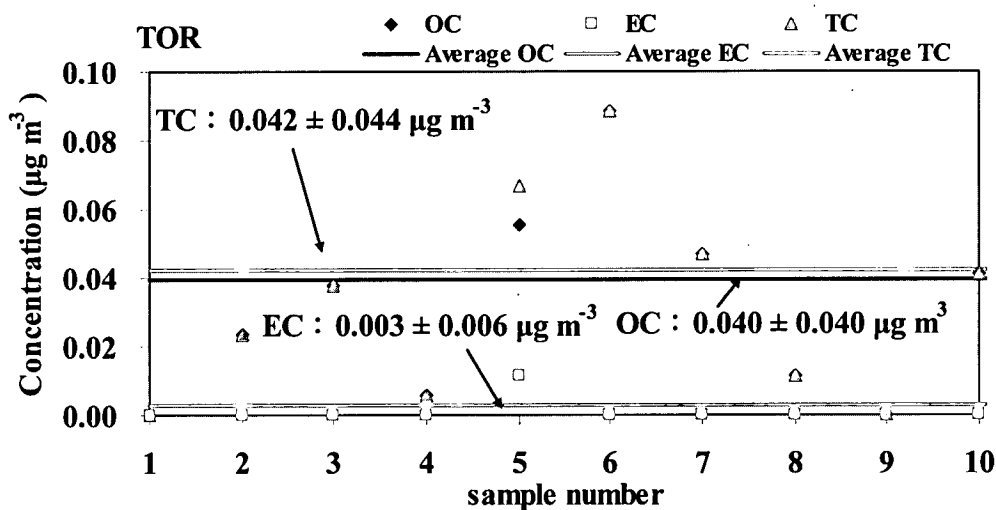


圖 3.3.3 碳分析儀儀器基線及噪訊(TOR 矯正)(註：假設採樣體積為 12 m<sup>3</sup>)。

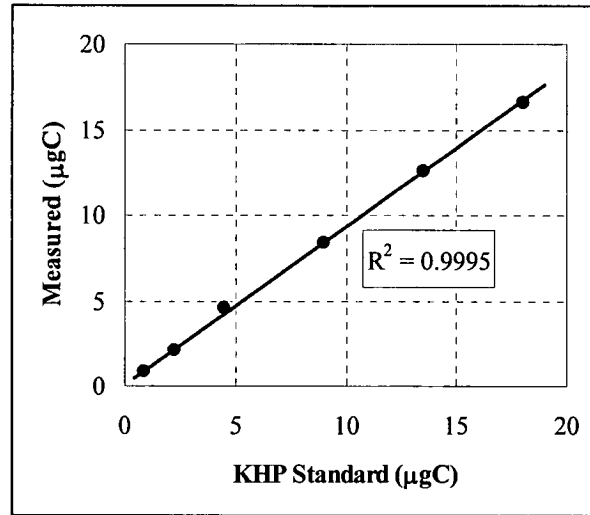


圖 3.3.4 碳分析儀儀器校正線。

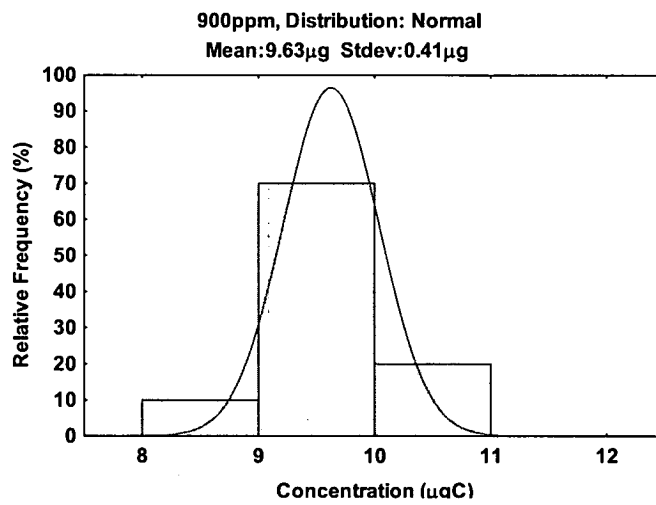
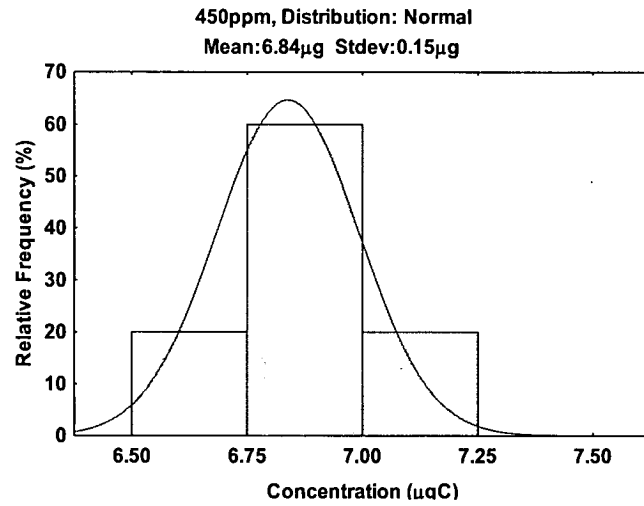


圖 3.3.5 氣膠有機碳分析的再現性測試。

### 3.4 微粒有機化學成份分析

#### 3.4.1 PAHs 分析

本計畫嘗試分析利用 QBQ 及 QBH 方法所取得樣本的 PAHs 濃度，包括美國環保署列為優先污染物(priority pollutant)清單的十六種 PAHs: naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Acp), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fl), pyrene (Pyr), benz[a]anthracene (B[a]A), chrysene (Chry), benzo[b]fluoranthene (B[b]F), benzo[k]fluoranthene (B[k]F), benzo[a]pyrene (B[a]P), indeno[1,2,3-c,d]pyrene (Ind), dibenz[a,h]anthracene (DBA), 及 benzo[g,h,i]perylene (B[ghi]P)。分析的方法與文獻 Eiguren-Fernandez et al. (2003)的方法相似。

將濾紙加入回收標準品後放入 40ml 樣本瓶中。倒入 1:1 的 Hexane : dichloromethane(DCM)混合萃取液 10ml 後，以鐵氟龍膠帶密封瓶口放入鐵架中固定。以振盪器振盪 15 分鐘，靜置 10 分鐘後，以 pipette 移至 40ml 樣本瓶中。重複以上步驟，總共萃取 3 次。再以氮氣濃縮樣本至 1ml 左右。以無水硫酸鈉，DCM 浸潤的 Silica Gel，填充淨化管柱，以 25ml 的 DCM : Hexane 混合液沖洗管柱，收集淨化液。再以氮氣濃縮樣本至 1ml 左右，注入內標準品。採用 Agilent 公司型號 6890 的氣相層析儀(Gas Chromatograph)及 Agilent 5980N 質譜儀偵測器(Mass Spectrometry)，來分析十八種 PAHs 類化合物。

#### 3.4.2 品質管制 QA/QC

- (i) 實驗室空白：每一批次之分析，皆需有 10%的濾紙做為實驗室空白，以檢驗分析過程中，所可能受到的污染。
- (ii) 準確度與精密度：樣品應作重覆分析及品質樣品分析，若確知有基質干擾則應作標準添加。
- (iii) 回收率：以樣本添加做回收率分析。
- (iv) 方法偵測極限(method detection limit, MDL)：將以空白樣品，計算各分析物質之 MDL。
- (v) 樣品濃度超過檢量線範圍時，須稀釋後再重新分析。
- (vi) 將針對樣本可能之濃度範圍做初始檢量線，分析時每隔十個樣品，以標準品做一次檢量線檢驗，若結果與校正曲線相差大於 5%時，須重新做檢量線及樣品分析

### 3.5 離子成分分析

本研究採集之大氣微粒上的水溶性陰陽離子成份，是利用離子層析法進行分析，所使用的分析儀器為離子層析儀(IC, Ion Chromatography, Model 120, Dionex Corp., California, USA)，其中陰離子分析管柱為 IonPac AS12A，陽離子分析管柱為 IonPac CS12，分析的離子包含  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  等離子。陰離子分析係以 2.7 mM  $Na_2CO_3$  / 0.3 mM  $NaHCO_3$  作為流洗液，帶動樣品在分析管柱中移動，並於抑制器中形成  $H_2CO_3$  低解離性酸，將沖

提液所引起之導電度干擾降至最低，以提高偵測極限，流洗液流量為 1.5 mL/min；而陽離子分析則以 20 mM 甲磺酸(Methane sulfonic acid)作為流洗液，流量則為 1 mL/min。

### 3.5.1 品質管制 QA/QC

#### 檢量線建立

本研究以 1000 mg/L 的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  混合陰離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液及 100 mg/L 的  $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  混合陽離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，將綜合標準溶液配製為 2、5、10、20、30、60、80、100 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) 已知濃度的標準品，注入離子層析儀中，建立標準檢量線，本實驗分析微量 PMs 離子，以上 7 點濃度是針對  $PM_{0.1}$  來配製，一般採樣以都會區所收集到的離子比率較高(如  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ )，所以在分析上會針對  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  粒徑的水溶液離子做稀釋。此各離子之檢量線  $R^2$  值必須大於 0.995。每次樣品分析前，取 10、30、80 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) 標準品溶液，作為品管查核濃度，並查核檢量線是否適用，各離子若相對誤差值皆落在  $\pm 15\%$  以內，則初始檢量線仍然有效，否則須重新製作檢量線。以下陰陽離子檢量線，為其中一次實驗中所做的線性。

#### 方法偵測極限測定

本研究之方法偵測極限(MDL)測定步驟，係依環檢所 PA107 環境檢驗方法偵測極限測定指引三、(一)、1、(2)待測物於試劑水、適當溶劑或基質中，儀器重複測定值之標準偏差的 3 倍濃度為其預估 MDL 值。於試劑水中添加待測物配製成 7 個待測樣品，使其濃度為預估 MDL 值之 1 至 5 倍。取 7 個樣品分別經過完整的分析步驟，用以計算方法偵測極限值。第二次或以後反覆計算 MDL 值時，利用最近一次 MDL 重複測試之變異數( $S^2$ )值及前次 MDL 重複測試之  $S^2$  值，計算 F 比例再與 3.05 做比較，並計算最後的 MDL 值。

本研究方法偵測極限之測定，係取 7 個血清瓶分別放入 7 張鐵氟龍濾紙，並分別加入配製適當低濃度之  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$  及  $SO_4^{2-}$  標準液，與超純水 30 mL，以超音波震盪萃取 60 分鐘後，再以離子層析儀測定之。 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$  及  $Ca^{2+}$  等陽離子測試亦依上述步驟操作。

由分析結果計算方法偵測極限值。其變異數( $S^2$ )、標準偏差(S)和方法偵測極限(MDL)的方法如下：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{\left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right] \quad (3.5)$$

$$S = (S^2)^{1/2}$$

$$MDL = 3S$$

由三、(一)2(4)求得 7 次測定值之標準偏差，利用 1.測得之 MDL 重複測試之

變異係數( $S^2$ )值及 2.測得之 MDL 重覆測試之  $S^2$  值,計算 F 比例 (如三、(-)4(2))。F 比例之計算是將較大之  $S^2$  值放分子,稱為  $S_A^2$ ,另一個  $S^2$  放在分母,稱為  $S_B^2$ ,先計算 F 比例再與 3.05 做比較,若  $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ,利用下述公式計算共同的標準偏差(Pooled Standard Deviation,  $S_{pooled}$ ):

$$S_{pooled} = \left[ \frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

若  $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ,重新添加最新計算得到之待測物 MDL 濃度。依下述公式計算最後的 MDL 值(如三、(-)4(4))

$$MDL = 2.681 \times (S_{pooled}) \quad (3.7)$$

換算 MOUDI 及 Dichotomous 採樣流量分別為 16.7 L/min(24 小時採樣體積為 24  $m^3$ )與 30 L/min (24 小時採樣體積為 43.2  $m^3$ ),周界採樣 24 小時之周界濃度時之偵測極限(萃出液 30 mL)。

表 3.5.1 各離子之方法偵測極限。

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
次數	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度
	2 µg/L	3 µg/L	2 µg/L	2 µg/L	2 µg/L	5 µg/L	5 µg/L	5 µg/L	5 µg/L
1	3.25	1.96	1.7	3.31	3.42	5.81	3.74	8.32	6.72
2	3.28	1.87	1.75	3.41	3.52	6.98	3.77	8.45	5.73
3	3.21	2.07	1.65	3.31	3.39	6.24	3.77	8.92	7.05
4	3.23	2.12	1.64	3.36	3.38	5.16	3.78	8.24	7.5
5	3.25	2.11	1.79	3.47	3.47	4.56	3.79	7.96	7.49
6	3.33	2.15	1.7	3.36	3.41	6.09	3.76	8.87	7.89
7	3.26	2.12	1.8	3.36	3.39	6.22	3.82	8.96	7.77
Average	3.268	2.057	1.703	3.354	3.416	5.866	3.776	8.531	7.164
SD	0.037	0.103	0.079	0.065	0.054	0.792	0.023	0.390	0.751
MDL	0.110	0.3097	0.238	0.195	0.163	2.376	0.070	1.170	2.252
次數	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度
	1 µg/L	2 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	3 µg/L	3 µg/L	3 µg/L	3 µg/L
1	2.21	1.45	0.79	2.37	2.64	3.68	3.74	6.8	4.46

2	2.21	1.41	0.76	2.51	2.72	3.52	3.74	6.8	4.11
3	2.25	1.39	0.79	2.5	2.71	4.28	3.74	7	4.28
4	2.23	1.38	0.77	2.59	2.76	3.53	3.75	6.95	4.18
5	2.26	1.37	0.8	2.54	2.75	3.35	3.74	7.54	4.66
6	2.25	1.36	0.76	2.55	2.74	2.32	3.74	7.2	4.46
7	2.28	1.34	0.77	2.62	2.78	3.17	3.8	6.7	4.44
Average	2.24	1.386	0.78	2.552	2.729	3.407	3.750	6.999	4.370
SD	0.026	0.036	0.016	0.046	0.046	0.592	0.022	0.290	0.190
Spool	0.032	0.077	0.057	0.056	0.050	0.699	0.023	0.344	0.547
MDL ( $\mu\text{g/L}$ )	0.086	0.207	0.153	0.151	0.135	1.875	0.061	0.921	1.468

### 空白樣品分析

為了確認血清瓶及未採樣濾紙沒有受其它化學物質污染，因此必須進行空白分析實驗。空白實驗包括以下三種：將 30 mL 超純水裝入血清瓶為溶劑空白，以及血清瓶裝入 30 mL 超純水並放入空白濾紙為方法空白，血清瓶裝入 30 mL 超純水並放入現場空白濾紙為現場空白。以超音波震盪器震盪水浴萃取 60 分鐘，再以離子層析儀分析萃出液，即可測得空白值。表 3.5.2 為空白樣品測試之結果。溶劑空白皆為 ND，方法空白的結果顯示，大部份水溶性離子的濃度皆低於 4.5  $\mu\text{g/L}$ 。實驗室空白測試方面，所有離子的濃度皆低於 6.3  $\mu\text{g/L}$ 。現場空白測試的結果顯示，離子濃度比溶劑空白及實驗室空白稍高，其中以  $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{Ca}^{2+}$  較高，值分別為 6.9、5.2 及 5.0ppb，濾紙受背景鹽類物質輕微汙染。

表 3.5.2 空白樣品測試結果。

空白濃度( $\mu\text{g/L}$ )				
離子	溶劑空白	方法空白	實驗室空白	現場空白
$\text{F}^-$	ND	ND	6.27	6.84
$\text{Cl}^-$	ND	ND	ND	ND
$\text{NO}_3^-$	ND	2.97	1.88	2.82
$\text{PO}_4^{3-}$	ND	ND	ND	ND
$\text{SO}_4^{2-}$	ND	1.44	1.96	5.21
$\text{Na}^+$	ND	4.52	2.35	4.02
$\text{NH}_4^+$	ND	ND	ND	ND



K <sup>+</sup>	ND	ND	ND	1.95
Mg <sup>2+</sup>	ND	1.40	1.56	2.99
Ca <sup>2+</sup>	ND	3.6	4.96	5.03

以 Cass et al. (2000) 在加州七個都會區所做奈米微粒採樣結果，都會區奈米微粒平均重量濃度約為 1.5 µg/m<sup>3</sup> 為參考，假設採樣進行 24 小時，則濾紙可收集奈米微粒約 65 µg，取其 0.5 % (大氣微粒的離子質量比例大多比此值高) 重量 0.33 µg 溶入 30 mL 水溶液中，離子濃度為 10 ppb，本研究以此值作為空白實驗的限值，當大於 10 ppb 視為血清瓶有離子殘留或濾紙受污染，須再進一步清洗血清瓶或探究濾紙受污染原因。

### 濾紙添加萃取測試

在空白濾紙上添加一定濃度之標準品，共同以超音波震盪器震盪水浴萃取 60 分鐘，再以離子層析儀分析萃出液，測試標準品添加回收率。在濾紙中添加 10 (0.3µg)、30ppb (0.9µg) 之標準品作為低濃度 MOUDI 樣品，並添加 500 (15µg)、600ppb (18µg) 之標準品模擬 Dichot 高濃度樣品之萃取情形。

由表 3.5.3 濾紙添加樣品測試結果得知，溶劑空白及方法空白 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 測值均在 3 ppb 以下，顯示溶劑、血清瓶與空白濾紙無污染干擾之虞，而標準品之回收率介於 92-103 %，代表檢量線在適用範圍內。而濾紙添加 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之回收率為 100-110 %。在低濃度(10-30 ppb)時，添加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 回收的率介於 124-128 %，高濃度(500-600 ppb)添加時，回收率則接近 100 %。

表 3.5.3 濾紙添加樣品測試結果(ppb)。

Sample	標準品添加	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
		檢出濃度	回收率(%)	檢出濃度	回收率(%)
標準品	10	9.33	93.25	9.80	97.97
	30	29.48	98.26	27.85	92.84
	60	60.03	100.05	56.11	93.51
	80	82.92	103.66	76.58	95.72
濾紙添加	10	12.83	128.31	10.96	109.62
	30	37.35	124.49	30.89	102.97
	500	502.45	100.50	504.96	100.99
	600	612.83	102.14	612.28	102.05

### 檢量線查核

本研究以 1000 mg/L 的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  混合陰離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液及 100 mg/L 的  $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  混合陽離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，將標準溶液配製為 2、5、10、20、30、60、80、100 ppb ( $\mu\text{g/L}$ )已知濃度的標準品，注入離子層析儀中，建立檢量線。圖 3.4.4 為某一次之主要水溶性陰、陽離子  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$  及  $Mg^{2+}$  之檢量線，各離子之檢量線  $R^2$  值皆大於 0.995。每次樣品分析前，取 10、30、80 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) 標準品溶液，作為品管查核濃度，並查核檢量線是否適用，若相對誤差值皆落在  $\pm 15\%$  以內，則初始檢量線仍然有效，否則須重新製作檢量線。一般情況下陽離子檢量線查核的結果比較容易通過，但陰離子則非，因此每次分析樣本我們通常重新製作新的檢量線。

### 3.5.2 離子濃度計算

利用各離子檢量線所得出的迴歸方程式，將 peak Area 轉換成溶液 ppb 型式，而溶液  $\text{ppb} = \mu\text{g/L}$ ，故將萃取液的體積乘上，即可轉換成  $\mu\text{g}$ ，將  $\mu\text{g}$  除上採樣器流量及採樣時間，便可得出表示單位為  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  粒狀污染物之濃度。

$$C_{\text{water}, PM_{0.1}} \times l = C_{\text{air}, PM_{0.1}} \times V \times t \quad (3.8)$$

$$C_{\text{air}, PM_{0.1}} = \frac{C_{\text{water}, PM_{0.1}}}{V \times t} = \frac{m_{PM_{0.1}}}{V \times t} \quad (3.9)$$

其中  $C_{\text{water}, PM_{0.1}}$  (ppb<sub>water</sub>):  $PM_{0.1}$  可溶性離子水中濃度;  $l$  ( $\text{m}^3$ ): 萃取液體積,  $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ;  $C_{\text{air}, PM_{0.1}}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):  $PM_{0.1}$  可溶性離子重量濃度;  $V$  ( $\text{m}^3/\text{min}$ ): 採樣氣體體積流率;  $t$  (hr): 採樣時間 24 小時;  $m_{PM_{0.1}}$  ( $\mu\text{g}$ ): 細微粒可溶性離子重量。

### 陰陽離子平衡 (Ionic equilibrium)

陰陽離子平衡比(ion ratio)的定義為陰離子當量濃度總和除以陽離子當量濃度總和，其目的為確認：(1)檢驗樣本中主要離子是否已被確實分析，(2)剔除不確定性較高的數據，以增加分析結果之可信度。陰陽離子比必須要落在 0.75-1.25 之間，水溶性離子的分析結果才具有較佳的可信度及代表性。計算微粒中水溶性離子陰、陽離子之當量濃度，計算公式如下：

$$C(\text{陽離子當量濃度}) = [Na^+]/23 + [NH_4^+]/18 + [K^+]/39.1 + [Mg^{2+}]/12 + [Ca^{2+}]/20$$

$$A(\text{陰離子當量濃度}) = [F^-]/19 + [Cl^-]/35.5 + [PO_4^{3-}]/26.3 + [NO_3^-]/62 + [SO_4^{2-}]/48 \quad (3.10)$$

$$\text{Ion ratio} = A/C \text{ or } C/A \quad (3.11)$$

### 3.5.3 重複樣品分析

本實驗是參考環檢所文件編號 NIEA-PA105 來建立本實驗室之管制圖。重複樣品分析是將同一樣品做二次分析所得到的測定值  $X_1$ 、 $X_2$ ，依下式計算其相對差異百分比 RPD：本期做 6 個 RPD 繪製管制圖。

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad (3.12)$$

RPD(%)：相對差異百分比

$X_1$ ：第一次樣品濃度(ppb)

$X_2$ ：重覆分析樣品濃度(ppb)

一般建議需進行重複分析 15 次，得到 15 個 RPD，然後計算  $\overline{RPD}$  及 S 如下：

$$\overline{RPD} = \frac{\sum_{i=1}^n RPD_i}{n} \quad (3.13)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (RPD_i - \overline{RPD})^2 / n - 1} \quad (3.14)$$

$\overline{RPD}$ ：重複樣品相對差異百分比之平均值(%)

RPDi：個別重複樣品之相對差異百分比

n：測定值數目

S：標準偏差

依下式分別計算警告上限值(UWL)、管制上限值(UCL)以及管制下限值(LCL)：

$$UCL : \overline{RPD} + 3S \quad (3.15)$$

$$UWL : \overline{RPD} + 2S \quad (3.16)$$

$$LCL : 0 \quad (3.17)$$

### 3.5.4 查核樣品分析

查核樣品是為同一濃度而不同來源之標準品，所配製成的樣品，於每批次樣品檢驗時，應同時執行查核樣品之驗，查核樣品一般均選用固定濃度，如若檢驗以盲樣型式來執行，則其濃度應介於當初評估管制範圍之查核樣品濃度的

80%~120%之間。在此範圍內，管範圍才不至於有太大的變化。本期實驗進行 8 次查核分析值所繪製成管製圖，依下式計算測定值之平均值  $\bar{X}$  及標準偏差 S。

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (3.18)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n - 1} \quad (3.19)$$

$X_i$  = 查核樣品之個別測定值

$\bar{X}$  = 查核樣品測定值之平均值

n = 測定值數目

S = 標準偏差

依下式分別計算警告上限值(UWL)，警告下限值(LWL)、管制上值(UCL)以及管制下限值(LCL)。

$$UCL : \bar{X} + 3S \quad (3.20)$$

$$UWL : \bar{X} + 2S \quad (3.21)$$

$$LCL : \bar{X} - 3S \quad (3.22)$$

$$LWL : \bar{X} - 2S \quad (3.23)$$



## 第四章 結果與討論

本章內容包括討論不同地點的採樣結果、說明一些正在開發的奈米微粒量測及特性分析設備，包括 VOCs denuder，新型 MOUDI 噴嘴板及加濕及乾燥系統等的校正數據，最後提出將來可能的研究方向。本研究的微粒採樣及化學成份分析都依照第三章及附錄六所述之 QA/QC 來進行數據取得及分析。

### 4.1 奈米微粒濃度量測

#### 4.1.1 SMPS 奈米微粒濃度分佈

由於研究結果顯示本期在雪隧、新竹學府路及溪頭的奈米微粒粒徑分布與前期的結果類似，因此以下僅針對本期新採樣地點的量測結果作討論，而有些採樣地點我們並沒有使用 SMPS，所以沒有數據的探討。雪隧、新竹學府路及溪頭的奈米微粒粒徑分布之結果如圖 4.1.1-4.1.3 所示，詳細的討論請參閱前期期末報告 (EPA-97-U1U1-02-106)。

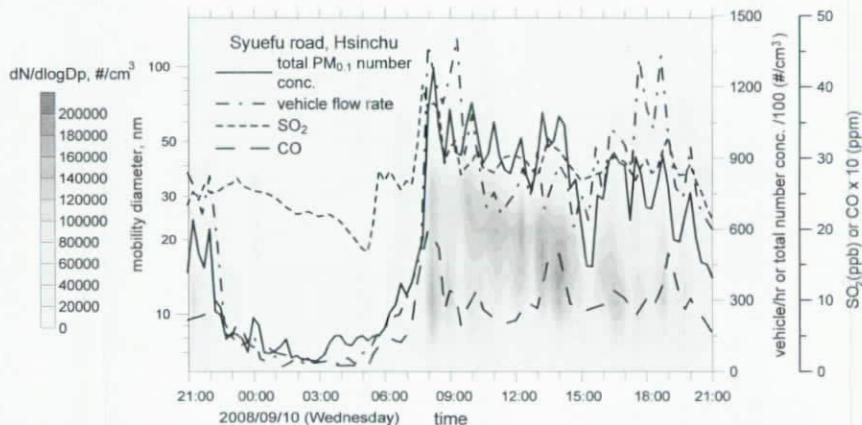


圖 4.1.1 學府路微粒粒徑、濃度及車流量隨時間變化的情形。

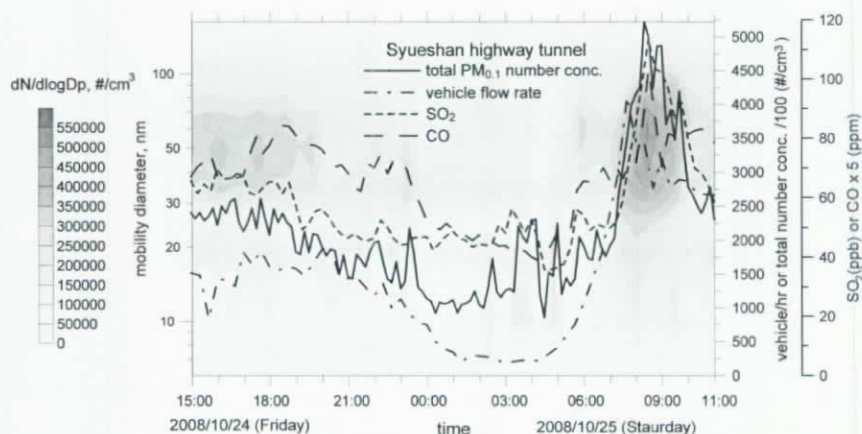


圖 4.1.2 雪隧第三中繼點微粒濃度變化。

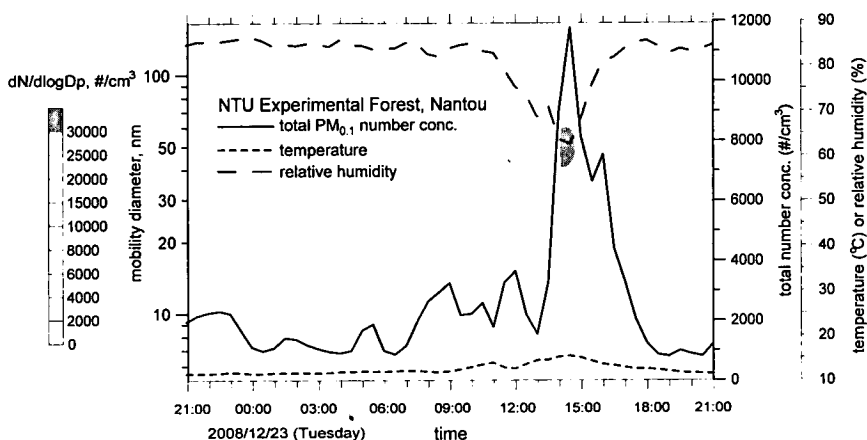


圖 4.1.3 溪頭柳杉森林的微粒濃度分佈。

除了以上三地的奈米微粒分佈外，圖 4.1.4 為不同排氣量汽油機車(M)、柴油車(D-V)及柴油巴士(D-B)排氣之微粒粒徑分佈。由圖可見 3.5 ton 的待複檢柴油車的奈米微粒排放最為嚴重，其次為 16.5 ton 的待複檢柴油巴士，由此可知使用中的車輛的排放多寡與車子的排氣量不一定成正比，應與車輛本身老舊與維護不佳的關係最高。這兩台柴油引擎車所排放微粒的眾數粒徑相近，大約落在 100 nm 附近，此粒徑微粒對人體肺部的穿透率較高，須特別注意。

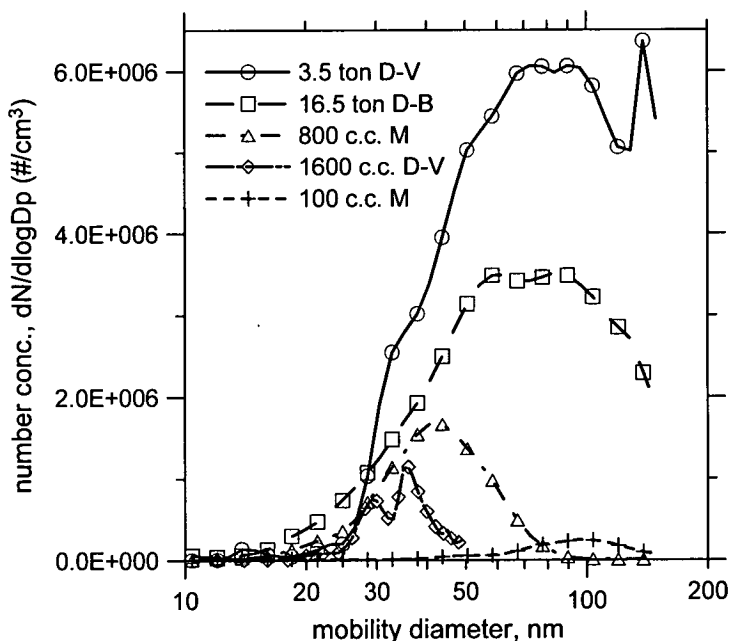


圖 4.1.4 不同排氣量柴機車排氣之粒徑分佈。

重型機車所排放的奈米微粒濃度也不低，眾數粒徑在 50 nm 附近，此分佈為重機正處於非市區行車型態週期(高速行駛)時所量得，所以數目濃度也相當高。圖中的菱形為某汽車廠新柴油車的排放結果，有此可見其排放量不高，應與目前法規規定柴油車排氣須加裝微粒捕捉器有關。工研院測試的 100 c.c.機車為里程

數不到 2000 公里的新車，因此排放量不高是可以預期的，但值得注意的是 100 c.c. 排放微粒的粒徑分佈要較重機偏向大粒徑，幾乎與柴油貨車及巴士相當，值得進一步在研究此原因。由此量測數據，我們可說使用中的老舊車輛的奈米微粒數目濃度排放量為新車及機車的數倍至數十倍之多。本研究在排煙檢測站做採樣的同時，目視發現檢測車輛的黑煙排放情形相當的嚴重，但由於法規不嚴格，複檢車輛的通過率還是很高。環保署於民國 81 年 7 月公告「交通工具空氣污染物排放標準」之第五條規定，使用中柴油引擎車排氣管排放黑煙，係以濾紙反射式煙度計法測之。82 年 7 月以前為第一期，至 88 年 7 月 1 日之間為第二期，至 95 年 10 月 1 日之間為第三期，之後歸為第四期，這四期的排放標準分別為 50, 40, 35 及 30%，對於越是老舊的車輛政府應加嚴排放標準來加速嚴重污染車輛的淘汰率。歐盟於 2011 年將開始把車輛排放的微粒數目濃度納入 5 期(5plus)的排放標準，因為許多研究認為柴油引擎排放之微粒數目濃度與人體健康有顯著的相關性，值得環保署相關單位關注。

圖 4.1.5 為某化學鍍膜實驗室製程反應腔排氣及腔外大氣之粒徑分佈比較。反應腔排氣中的微粒數目濃度在所量測的粒徑範圍中(5-150 nm)幾乎隨著粒徑增大而增加，在此粒徑量測範圍內，微粒總數目濃度達  $10^6$  #/cm<sup>3</sup>，排放量與圖 4.1.4 中的柴油巴士相當，值得注意的是在儀器偵測極限的 150 nm 左右排氣中微粒的數目達到最高濃度，且有繼續升高的趨勢，因此推測排氣中數目濃度最高的微粒粒徑是落在 150 nm 以上，在下次的研究可嘗試改用 longDMA 來探究反應腔 150 nm 粒徑以上微粒的數目濃度。而腔外大氣的微粒濃度則與一般環境的濃度相當，顯示微粒沒有從腔內逸散至實驗室環境。

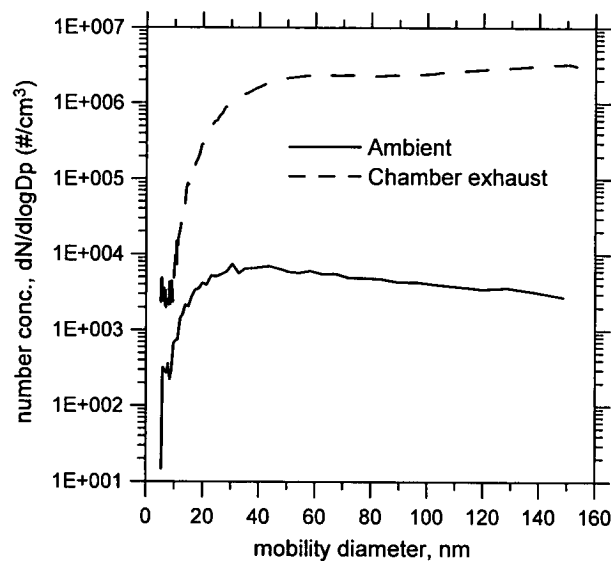


圖 4.1.5 某化學鍍膜實驗室製程反應腔排氣及腔外之粒徑分佈比較。

氧化樹脂封裝材料(含 SiO<sub>2</sub>)製造廠混料區微粒數目及表面積濃度量測結果為如圖 4.1.6 所示。如圖可見微粒濃度與粉體入料時間具有很高的相關性，且 SMPS 和 CPC 3007 的微粒數目濃度分佈趨勢與 AeroTrak 所得到的微粒表面積濃度趨勢很相似，當在進行混料作業時此區的微粒數目濃度就會隨之提高。值得再進一步說明的是雖然 SMPS 測出的微粒數目濃度不高，但表面積儀器得到的數



據卻不低(與過去在石原二氧化鈦廠的數據相比), 主要的原因是本氧化樹脂封裝廠使用為量不低的奈米 SiO<sub>2</sub>, 而這些奈米微粒雖然聚集成微米級, 但仍然保有奈米微粒高表面積的特性, 值得對於該廠場界及排放管道須在作進一步的研究。圖 4.1.7 為混料區的可呼吸性微粒濃度分佈圖, 可得知在越靠近球磨機入料口所量測到的可呼吸性重量濃度就越高, 其原因為在粗砂入料口和球磨機入料時所產生的微粒逸散所導致, 其中粗砂入料時所產生的微粒逸散情況較球磨機入料時嚴重, 因為在粗砂入料時此區呈現煙霧瀰漫的情形, 而在球磨機入料時則較不嚴重。MOUDI 所量測的可呼吸性微粒重量濃度為 3353.41 μg/m<sup>3</sup>, 奈米微粒重量濃度為 1.91 μg/m<sup>3</sup>, 所以在混料作業時所造成的微粒逸散都是以微米級微粒居多。入料時會添加約 1-5% 重量(體積很大)的奈米二氧化矽, 但因入料的奈米 SiO<sub>2</sub> 很快就聚集成為微米級微粒, 故所量測到的微粒仍是以微米等級的微粒為主, 另外由 MOUDI 所量測的可呼吸性微粒重量濃度與 IOSH 旋風器的採樣結果具有明顯的差異, 主因為混料作業的所逸散的微米級微粒濃度很高, 故會在 MOUDI 前面 4 階的內壁上沉積造成微粒損失, 因而比 IOSH 旋風器量測到的濃度低。

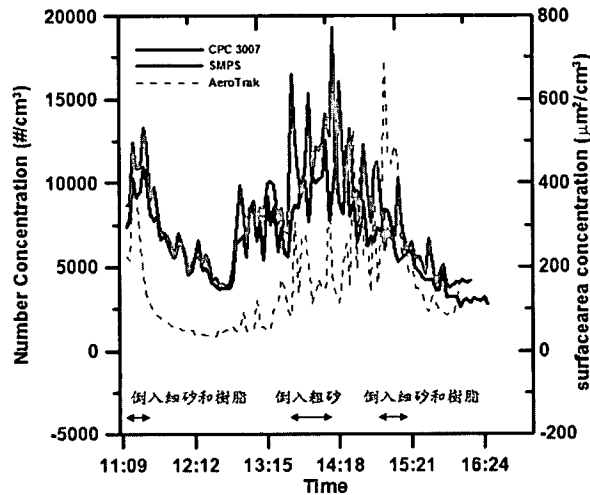


圖 4.1.6 氧化樹脂封裝材料製造廠混料區微粒數目及表面積濃度隨時間的變化。

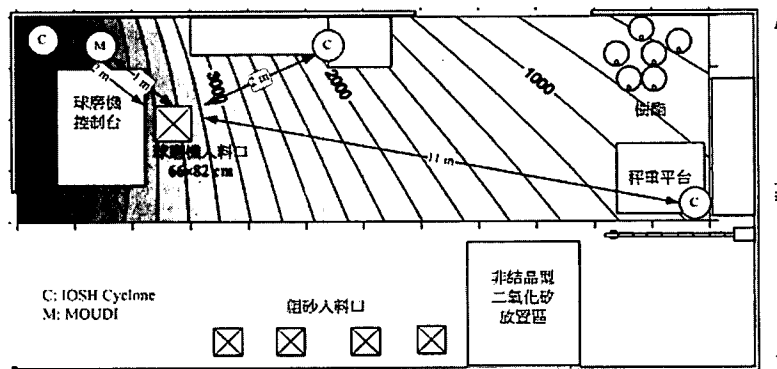


圖 4.1.7 可呼吸性粉塵重量濃度分佈圖。

### 4.1.2 不同儀器的 PM 結果

#### 交通及森林的結果

過去兩期計畫所得到雪隧、路旁及森林的 PMs 濃度結果已發表於期刊論文 Chen et al. (2009a;b)，詳細的討論請參閱論文。簡述之三地的 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 濃度分別為雪隧：92.8±11.4、73.3±10.0 及 33.2±6.5 μg/m<sup>3</sup>；路旁：62.1±27.9、30.4±14.7 及 2.2±0.6 μg/m<sup>3</sup>；森林：13.2±3.1、9.1±1.5 及 0.65±0.31 μg/m<sup>3</sup>。本期計畫截至目前已進行了 19 批次的採樣，表 4.1.1 為 3 月 19 日至 10 月 23 日間各地採樣的 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 重量濃度。表中的 M 為使用鐵氟龍濾紙的 MOUDI 1 (M1) 的秤重結果，其它 MOUDIs 的 PM<sub>0.1</sub> 及 PM<sub>0.18</sub> 的石英濾紙直接做 OC/EC 及 PAHs 分析，並沒作秤重。各台 MOUDI 的鋁箔濾紙秤重結果顯示，當不考慮 PM<sub>0.1</sub> 及 PM<sub>0.1-0.18</sub> 的重量，三台 MOUDIs 的 PM<sub>0.18-10</sub> 重量相差約在 10% 以內。表中的 D 為使用鐵氟龍濾紙的 Dichot (D1) 所測出的 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 濃度，\* 表示該次採樣沒有使用 Dichot，結果顯示 MOUDI 與 Dichot 的 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的濃度相當接近。在 MOUDI 與 SMPS 比較 PM<sub>0.1</sub> 重量濃度方面，本期與前期的結果皆顯示 MOUDI 測得的奈米微粒濃度比 SMPS 高約 30%，在尚未使用微粒加濕系統之前，我們不針對兩者的比較作深入的探討。

從表可發現，3 月 19 日及 5 月 8-9 日所做雪隧第三中繼站(接近隧道出口)的 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的濃度與前期的結果相近，PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的平均分別約為 100、85 及 35 μg/m<sup>3</sup>。為了解空氣污染物及奈米微粒在雪隧中的累積及成長的情形，本研究在 7 月 1 日的雪隧採樣改在入口約 2 公里附近的第一通風站進行，結果發現 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的濃度相對比第三中繼站來的低，分別只有 54.0、42.7 及 10.04 μg/m<sup>3</sup>。而隔天 7/2 日，我們在將採樣移回第三中繼站，結果發現 PM 的濃度明顯比以往的測值低，與坪林行控中心連絡後，得知以往幾乎不開啟的噴流風扇，目前在白天時段 8-20 皆會正常運作，以降低隧道內污染物停留的時間與降低隧道中的溫度及污染物濃度。所以本研究發現就 PM 的濃度而言，開啟車道上方的噴流風扇可降低 PM 的濃度約 1.5-2 倍。

在新竹市柴油車排煙站直接量測柴油車排氣的結果顯示，3.5 ton 柴油貨車的奈米微粒排放質量濃度比 16.5 ton 的大巴士還高一倍，結果與 SMPS 的數據相符(數目濃度高約一倍)，不過相反地大巴士 PM<sub>10</sub> 比 PM<sub>2.5</sub> 貨車來的高。從下表可見機車的奈米微粒的排放濃度相對排煙站的柴油車低，但採集機車排放時，我們是在廢氣進入稀釋系統與乾淨大氣混合後才取樣，稀釋的空氣約為機車排氣量的 10 倍，所以如果我們將表中兩台機車的奈米微粒濃度粗略地乘上 10，則可見機車的奈米微粒排放量也相當的高。此計算雖然忽略微粒氣固相轉化的機制，不過得到的結果也是值得被參考。學府路路旁的奈米微粒重量濃度與前期的結果相當，值約落在 1-3 μg/m<sup>3</sup> 之間。

清境梅峰農場及鹿林山背景測站的 PM 濃度都很低，梅峰農場的 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 分別為 17.6 及 13.2 μg/m<sup>3</sup>，因為該次採樣為初次探勘順道所做，因此我們沒有使用 MOUDI 進行 PM<sub>0.1</sub> 的取樣。鹿林山背景測站的 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 更僅有 9.24、6.86 及 0.26 μg/m<sup>3</sup>，本次的採樣為鹿林山背景測站首次的奈米微粒取得，如與原有的大氣長程傳輸觀測所得到的數據結合，相信價值必定很高。本次在鹿林山我們也有使用 SMPS 做奈米微粒粒徑分佈的觀測，不過僅得到數目濃度很低的數據，並沒有觀察到大氣核化的現象，故在此不做數據呈現。同樣地，

在梅峰農場我們也是沒觀測到核化現象。

表 4.1.1 不同儀器的 PM 量測結果。

微粒濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>0.1</sub>
	M	D	M	D	M
採樣地點					
雪隧(10) (March 19)	149.0	N.A.*	132.8	N.A.	32.6
學府路(5)(April 21~22)	78.7	81.6	40.3	45.7	2.21
柴油車排煙站 16.5 ton (May 5)	66910	N.A.	49310	N.A.	6356
柴油車排煙站 3.5 ton (May 5)	46250	N.A.	42110	N.A.	12200
雪隧(11) (May 8)	114.7	100.4	109.2	98.3	42.6
雪隧(11) (May 9)	104.3	101.0	92.5	89.2	29.4
化工廠(1) (May 15)	4812	N.A.	1692.5	N.A.	1.91
工研院機械所(1) 800CC 機車(June 4)	220.3	N.A.	197.1	N.A.	113.6
工研院機械所(1) 100CC 機車 (June 5)	76.6	N.A.	72.9	N.A.	24.7
工研院機械所(2) 800CC 機車(June 10)	126.0	N.A.	120.2	N.A.	66.5
工研院機械所(2) 100CC 機車(June 10)	125.4	N.A.	110.4	N.A.	45.2
梅峰農場(1) (June 17)	N.A.	17.6	N.A.	13.2	N.A.
學府路(6) (June 19~20)	27.6	27.5	16.2	18.0	1.55
化工廠(1) (June 26)	4156	N.A.	3065	N.A.	<1.0
雪隧(12) (July 1)	47.3	54.0	37.9	42.7	10.0
雪隧(12) (July 2)	73.0	88.8	63.9	77.6	22.2
鹿林山(1) (July 6~9)	9.24	N.A.	6.86	N.A.	0.26
某化學鍍膜實驗室反應腔排氣(1) (July 21)	285475	N.A.	213400	N.A.	635.4
造船廠(1) (Aug. 14)	724.2	N.A.	651.8	N.A.	50.8
合成橡膠(1) (Aug. 27)	1000	N.A.	229.2	N.A.	12.3
碳酸鈣廠(1) (Oct. 23)	195.6	N.A.	62.4	N.A.	1.9

\*: not available

#### 各粉體廠環境採樣結果

化學鍍膜實驗室採樣的結果發現，排放管道中 PM<sub>0.1</sub> 的質量濃度為 635.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而在實驗室環境中(反應腔外)，並無發現微粒的逸散，PM<sub>0.1</sub>，PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub>

的質量濃度分別僅有 1.62, 28.0 及 33.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，與一般大氣環境的濃度相近。反應腔排氣中  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{10}$  的濃度則相當的高，各為 213.4 及 285.5  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，此濃度為大氣環境平均濃度的 4000 倍以上，須特別加以處理再排放，以免污染空氣，危害人體健康，尤其此微粒為具腐蝕性。

圖 4.1.8 為四家工廠採樣的微粒質量濃度分佈圖，由圖可發現造船廠的微粒質量中間直徑(Mass Median Aerodynamic diameter, MMAD)為 426 nm，遠較其它三廠為低，因造船廠作業環境的污染以電焊及切割的金屬煙為主，金屬煙通常為奈米級或次微米級。碳酸鈣製造廠因包裝機上裝有氣罩(hood)，使得微粒逸散質量較其它作業環境少，其總塵質量濃度大約只有 233  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，比大氣背景沒有高很多，顯示該廠的氣罩有效降低環境的微粒濃度。各作業場所的  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  的質量濃度請參閱表 4.1.1。由表 4.1.1 及圖 4.1.8 可知作業環境的微粒質量粒徑大多以微米為主，奈米粉塵質量濃度僅於造船廠發現有較高的值(50.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )，其它三工廠的奈米質量濃度都很低，其值介於 1.9-12.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，接近本研究在都會區路旁測得的濃度。

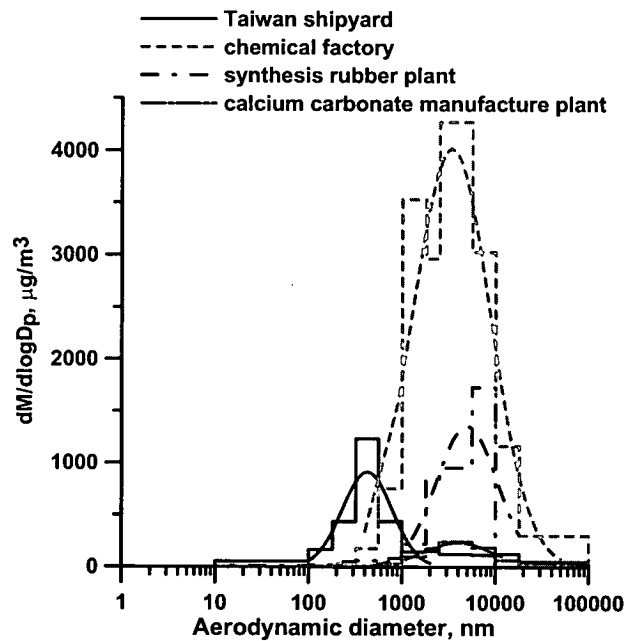


圖 4.1.8 各作業環境的 MOUDI 質量濃度分佈圖。

以 SMPS 量測各作業環境微粒的數目濃度與粒徑分佈如圖 4.1.9 所示。由圖可見造船廠、合成橡膠廠及化工廠的數目粒徑大部分小於 200 nm，且造船廠數目濃度的峰值約為  $2.9 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$  較其它兩廠高出許多，而化工廠添加氧化樹脂和少量(1-5%質量比例)奈米二氧化矽於球磨機內混合，逸散的微粒數目濃度小於合成橡膠廠的碳煙包裝機，主要是因球磨機有藉加蓋以減少微粒逸散，及奈米二氧化矽容易聚集的揚塵特性。合成橡膠廠的碳煙包裝機則無任何控制設備，且碳煙經濕式製粒過程後才進行包裝，而製粒後的碳煙粒徑可達毫米級，逸散的微粒質量多集中於微米範圍，奈米級的微粒貢獻推測是來自廠內堆高機的排放。碳酸鈣製造廠在當天所生產的碳酸鈣粉體粒徑約為 150 nm，但因粉體間會因凡得瓦

爾力而產生聚集，故 SMPS 所量測到的微粒數目中間粒徑為 350 nm，而微粒數目濃度的峰值約為  $4.3 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$ 。比較圖 4.1.7 與圖 4.1.8 可知雖然微粒質量大部份皆落在微米級，但微粒數目在奈米級與次微米級仍是相當多。由四工廠的採樣及量測結果得知微粒數目濃度的高低與粒徑分佈應與各工廠的生產製程、作業內容及逸散的微粒物質類型有極大的關係，若要控制微粒的逸散情況，除了改變生產或作業的製程之外，亦必需加裝微粒控制設備(如：局部排氣裝置)來降低作業環境中微粒的逸散，佩戴合適的個人呼吸防護具，並依照標準作業程序進行作業將可顯著的降低作業環境中微粒的逸散情況。

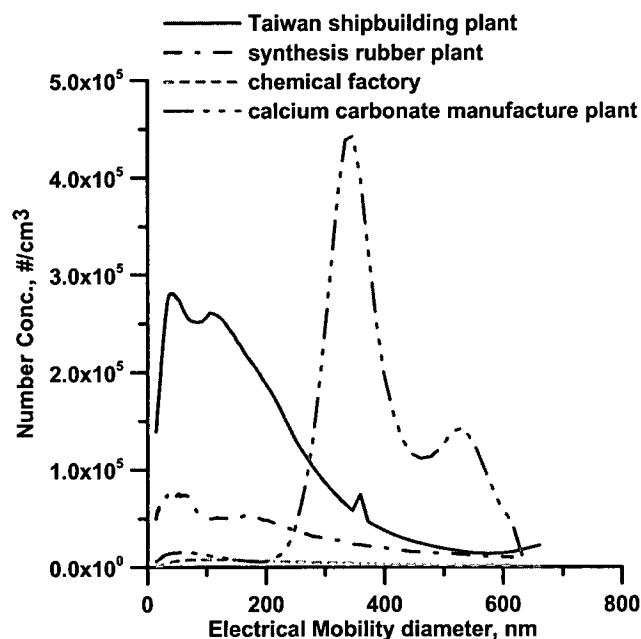


圖 4.1.9 各作業環境的微粒粒徑分佈圖。

### 4.1.3 黑碳濃度

本研究利用一台個人採樣器 Aethalometer (MicroAeth Model AE51, Magee Scientific Co., CA)進行不同環境黑碳之測量。其原理是利用 Aethalometer 內部裝載的石英濾紙其收集的粒子對光的吸收造成的衰減情形，屬於光學煙度測量法。採用此方法測量 BC 時，BC 的品質消光截面  $\sigma \text{ (m}^2\text{/g)}$  是一個關鍵參數， $\sigma$  值受 BC 的來源、在大氣中存在的時間及混合狀態的影響而在一定範圍內變化。本次採樣所用黑碳測量儀平均每 1 min 獲取一個資料，流量設為 50 c.c./min，採集的微粒為總 PM。圖 4.1.8 為 7/1 雪隧第 1 通風站(入口)及 7/2 日第 3 中繼站(出口) total PM 的黑碳濃度。由圖可見第 3 中繼站黑碳的濃度在相同時段明顯都比第 1 通風站高，在採樣時段內第 3 中繼站黑碳的濃度最高可達  $40 \mu\text{g/m}^3$ 。由於第 3 中繼站的微粒幾乎是由車輛排氣所貢獻，因此大微粒的濃度應該不高，且過去在第 3 中繼站的採樣數據顯示粗微粒  $\text{PM}_{2.5-10}$  的重量濃度僅佔  $\text{PM}_{10}$  的 10-15% 左右，因此可推測第 3 中繼站  $\text{PM}_{10}$  佔 total PM 比例很高，所以 Aethalometer 在雪隧中量得的數據應可直接與採樣然後以 TOR 法分析的  $\text{PM}_{10}$  的 EC 濃度相比。結果顯示第三  $\text{PM}_{10}$  的 EC 濃度為  $24.9 \mu\text{g/m}^3$ ，與 Aethalometer 測出的值為  $25.7 \mu\text{g/m}^3$  (平均)相

當吻合。再次說明 Aethalometer 的值稍高是因為 Aethalometer 多採集了大於  $10\ \mu\text{m}$  的微粒。而在第 1 通風站因為離入口較近，且豎井補充隧道外的空氣進入隧道中，所以 Aethalometer 的值應該要明顯高於 TOR 法的數據，結果顯示 TOR 的值為 9.5，果然明顯比 Aethalometer 的值 15.0 低。根據此兩點的比對結果(往後會進行更多不同地點的比對)，顯示 Aethalometer 不僅快速又準確地測出 total PM 的 BC 值。

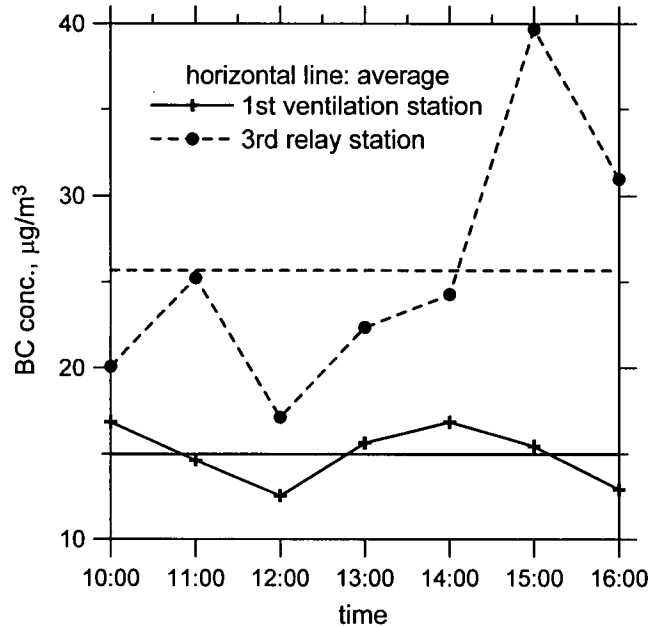


圖 4.1.10 雪隧第 1 通風站(入口)及第 3 中繼站(出口) total PM 的黑碳濃度。

圖 4.1.11 為利用 Aethalometer 在新竹市不同位置測出 BC 的平均濃度，而圖 4.1.10 為這些位置 BC 濃度隨時間變化的情形。由圖 4.1.9 可見光復路與食品路的 BC 濃度較高，平均有  $10\text{-}14\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，主要是這兩條馬路上大量的車流所貢獻。而清、交校園及宿舍區與十八尖山的濃度很低，只有  $2\text{-}4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在量測光復路的濃度時(8:30-9:00)，我們將儀器帶至離路旁 50 m 的公園內，發現 BC 濃度馬上從  $10.5$  降為  $2.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，由此可知 BC 濃度很容易隨距離增加的降低，在沒有必要的情况下，建議儘量不要留在路旁過長的時間。由圖 4.1.12 可進一步看出各量測點量測的時間，與濃度變化的情形。在圖中的 J 時段，我們將帶著儀器從交大的宿舍區移往清華大學校園，中間經過一條小馬路(機車數目多)，停留時間僅 10 秒，可看到 Aethalometer 馬上大幅升高至  $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，不過進入清大校園後濃度就降低且穩定。

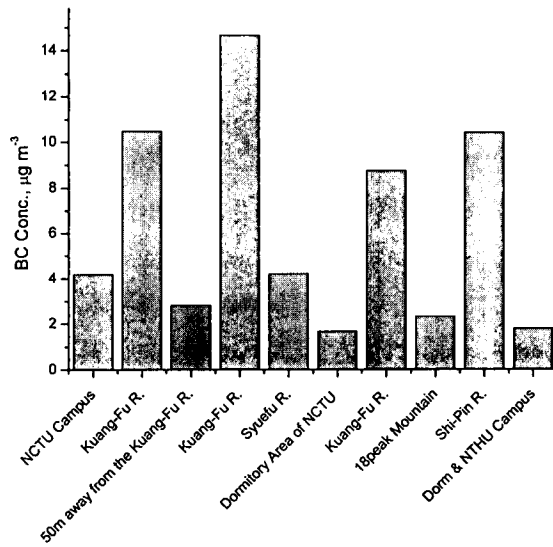


圖 4.1.11 不同位置的平均濃度。

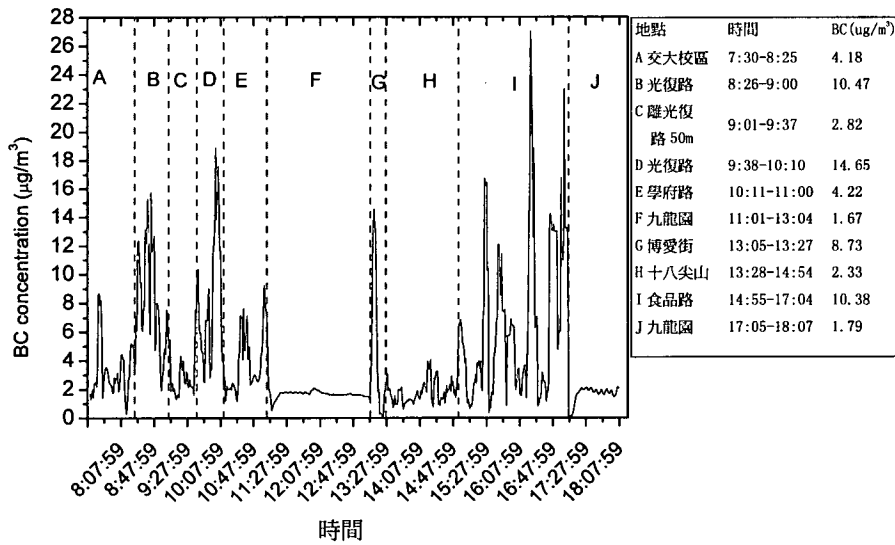


圖 4.1.12 新竹市不同位置 BC 濃度隨時間變化的情形。

### 溪頭森林區域 BC 變化特徵

溪頭森林區域在採樣點周邊沒有 BC 排放源的存在，但由於遊客駕車到此休閒，停車場及道路距此不是很遠(約 1 公里)，可導致車輛排放傳輸到採樣點的情況。圖 4.1.13 為連續 5 天進行的即時採樣，可以看出 BC 濃度整體保持在很低的水準，在所觀測期間 BC 平均濃度值為  $0.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，BC 濃度變化區間為  $0-9.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而絕大多時間 BC 濃度分布在  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下。溪頭森林區域 BC 在一日內的變化幅度較小，但仍有高峯值出現在中午時段，而此時段也是遊人數較多的時間，車輛數量的增加導致 BC 排放增加。這與城市區域的日內變化特徵有不同之處，一般城市區域在中午以後由於太陽輻射增強，垂直對流加強而導致污染物

質的稀釋擴散能力提升會出現濃度下降情況。因此該背景區域的 BC 排放來源取決於前來休閒的車數量。

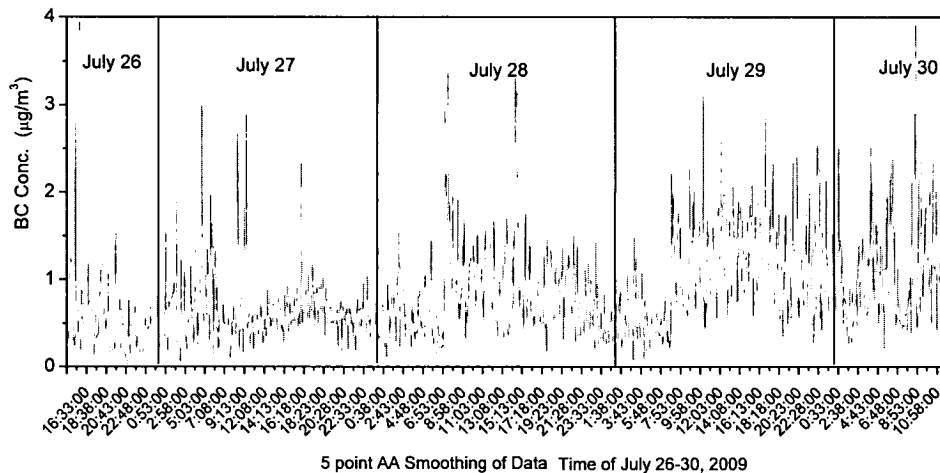


圖 4.1.13 溪頭連續 5 天 BC 的即時量測結果。

#### 碳煙廠 BC 污染特徵分析

本次重點針對碳煙廠包裝區在勞作期間以及廠區其他地點 BC 暴露水準進行了觀測(圖 4.1.14-15)。整個觀測期間的 BC 平均濃度為  $54.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，發生洩露事故時 BC 濃度為  $145.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，上午和下午正常工作期間的 BC 濃度分別為  $67.9$  和  $75.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此外在對工作場所進行清掃時也觀測到 BC 濃度值高達  $110.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；在工人午休期間時包裝區、倉庫區、廠區以及無作業時包裝區所觀測到的 BC 濃度都較低，分別為  $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $16.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $13.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。觀測結果顯示包裝區在進行作業時存在嚴重的 BC 污染問題，其中發生的意外洩露事故是最為嚴重的污染來源，其次工作場所的清掃過程會導致 BC 顆粒物的二次揚起，也容易導致較高濃度的污染。而在正常的工作期間，BC 的濃度也達到了週邊廠區濃度的 10 倍左右，遠高於非作業期間包裝區以及廠區等其它觀測點的濃度值。此外本研究還針對包裝區使用的推高機的排放進行了觀測，其排放的 BC 濃度達到了  $85.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，但應該考量到儀器距離推高機很近的緣故，BC 顆粒物排放後沒有得到有效稀釋的情形。而推高機在搬運過程中對於地面沉降的 BC 顆粒物的再揚起也是導致包裝區高濃度 BC 的一個來源。因而必須加強工作人員的個人防護措施，建議佩帶口罩，以減少對於 BC 顆粒物的吸入。其次要改善工作場所的清掃方式，避免使用易導致二次揚起的傳統方式，可採用吸塵器或水沖洗等方式及時清理，減少 BC 顆粒物在地表的沉降量，從而減少因人員行走或推高機運輸等導致的 BC 再揚起。



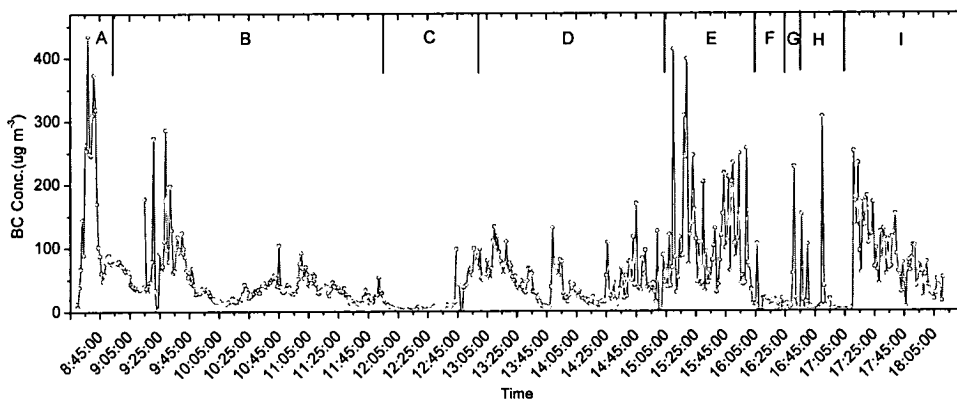


圖 4.1.14 碳煙廠 BC 濃度變化(A 洩露事故; B 工作期間; C 午休; D 工作期間; E 清掃過程; F 倉庫區, G 廠區; H 包裝區無作業; I 裝載車實驗)。

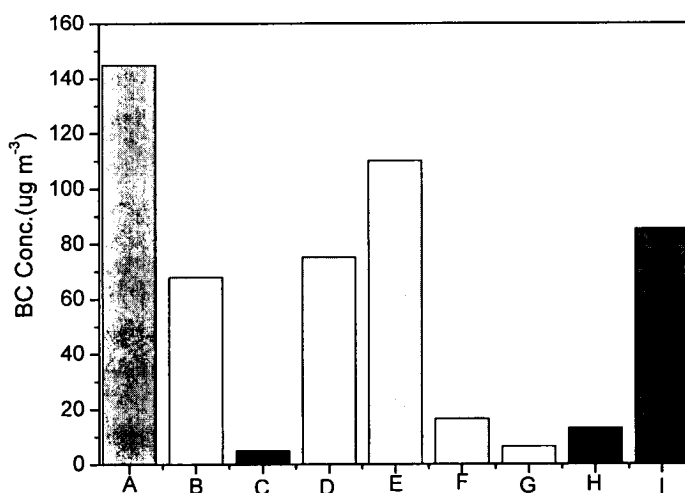


圖 4.1.15 不同時段 BC 濃度水準(A 洩露事故; B 工作期間; C 午休; D 工作期間; E 清掃過程; F 倉庫區, G 廠區; H 包裝區無作業; I 裝載車實驗)。

### 造船公司 BC 特徵

圖 4.1.16 為某造船廠電焊作業區 BC 濃度量測結果。本次測量分為三個階段分別是上午焊接作業、中午休息和下午焊接作業。三個階段 BC 平均濃度分別為 21.0, 2.1 和 13.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。三個階段 BC 的濃度變化範圍分別為：2.8-84.0, 0.2-11.0 和 3.5-33.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可見焊接過程排放的 BC 顆粒濃度非常高，如果以沒有作業時的午休時段如果作為背景值，上午焊接過程排放的 BC 高於背景值達到 10 倍之高，下午焊接過程亦有 6 倍多。因而勞工在操作焊接時所暴露的 BC 濃度是很高的，務必要加強勞工個人防護措施。

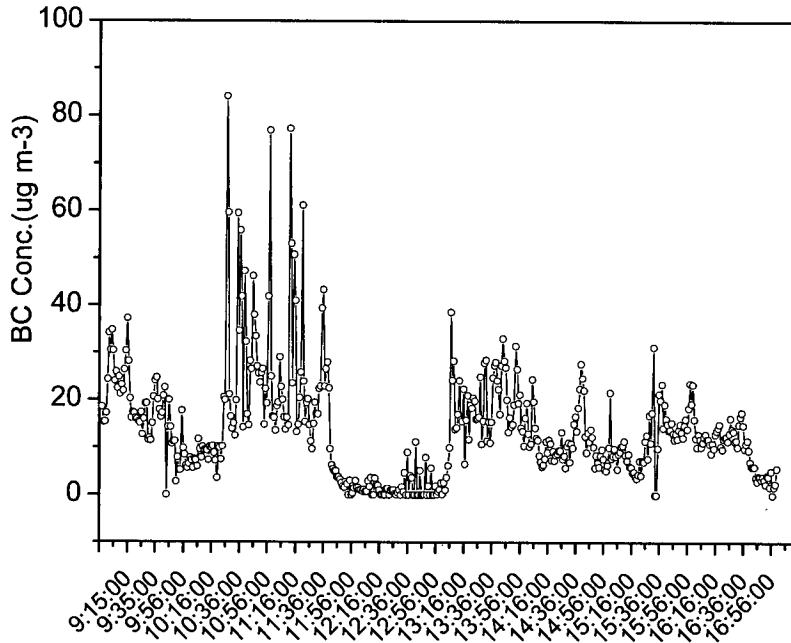


圖 4.1.16 台船公司 BC 變化特徵。

#### 4.1.4 新噴嘴 MOUDI 及 VOC denuder 測試

表 4.1.3 為使用新設計第九階噴嘴(cut size=100 nm)與 MSP 原廠 MOUDI 並排採樣結果之比較，兩台 MOUDI 僅有第九階的噴嘴相異，其餘各階噴嘴皆保留為原廠設計。結果發現兩台採集的總濃度相當接近，差距較多的是小於 100 nm 的終端濾紙階，裝新噴嘴的 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  比原廠的稍高，我們推測是因為新噴嘴較不會造成奈米微粒的損失。我們下一步的工作等其餘各階加工完成後，進行與原廠的比對，再來就是進行阻塞實驗，驗證新噴嘴確實擁有較不會造成微粒阻塞的能力。

表 4.1.3 MOUDI 第九階使用 MSP nozzle 與新 nozzle 之比較。

收集粒徑( $\mu\text{m}$ )	MSP 測得濃度除以使用新噴嘴 MOUDI 的濃度	標準偏差
>18	1.01	$\pm 0.21$
10-18	0.87	$\pm 0.15$
5.6-10	0.99	$\pm 0.08$
2.5-5.6	1.00	$\pm 0.02$
1.8-2.5	0.97	$\pm 0.09$
1.0-1.8	1.02	$\pm 0.02$
0.56-1.0	0.91	$\pm 0.02$
0.32-0.56	1.10	$\pm 0.02$
0.18-0.32	1.02	$\pm 0.09$
0.1-0.18	1.02	$\pm 0.03$
<0.1	0.86	$\pm 0.09$

圖 4.1.17 為微粒通過 VOC denuder 的測試結果。實驗中將 30 L/min 的大氣導入 denuder，我們以 SMPS 量測不通過(上游濃度)及通過(下游濃度)denuder 的微粒粒徑分佈，探究在 MOUDI 操作流量 30 L/min 下各粒徑微粒在 denuder 損失的情形。由圖可見 50-200 nm 微粒通過 denuder 的損失在 5% 以內，但隨著粒徑減小或增大而損失增加，15-20 nm 微粒的損失率約為 10%，200-500 nm 微粒在 denuder 中的損失約 5-15%。雪隧第 3 中繼站的微粒數目濃度多數介於 30-100 nm，正好是 denuder 損失率低的粒徑範圍，所以目前應可將此 VOC denuder 嘗試運用在雪隧第 3 中繼站的採樣。在進行現場實用之前，須先測試本 denuder 的吸附效率。

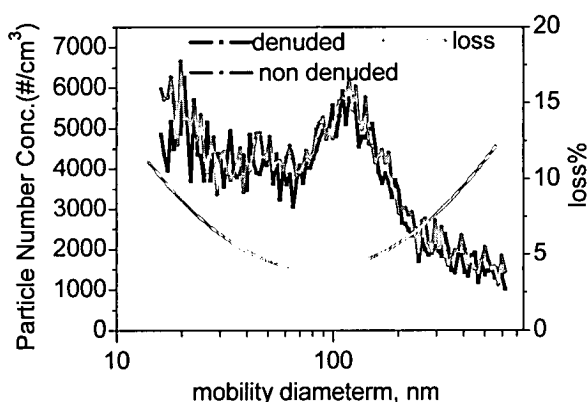


圖 4.1.17 VOC denuder 微粒損失的測試。

VOC denuder 移除 VOCs 效率的結果顯示此 Denuder 明顯降低石英濾紙所吸附 VOCs 的濃度。過去在學府路路旁 undenuded  $PM_{0.1-0.18}$  之 OC 濃度為  $1.18 \pm 0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；undenuded  $PM_{0.1}$  的 QBH 為  $1.04 \pm 0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，QBH1 為  $1.07 \pm 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而以一般都會區  $PM_{0.1-0.18}$  及  $PM_{0.1}$  的質量濃度平均為 1-3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，可見如不修正此效應，VOCs 的正誤差可高達微粒質量的 50%。透過 VOC denuder 的使用本研究發現 denuded  $PM_{0.18-0.32}$  及  $PM_{0.1-0.18}$  之 OC 濃度分別可降至  $0.29 \pm 0.04$  及  $0.27 \pm 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，也就是 OC 正誤差的削減率為 80%；denuded QBH 之 OC 濃度可降至  $0.53 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  而 QBH1 之 OC 濃度可降至  $0.43 \pm 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，削減率約為 50%。就都會區較低濃度的  $PM_{0.18-0.32}$  及  $PM_{0.1-0.18}$  而言，本 Denuder 已成功的大幅降低 VOCs 的干擾，不過  $PM_{0.1}$  仍有進步的空間，後續可從 Denuder 再生的改進來繼續提昇 Denuder 的效率。以都會區  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的濃度約有 20-30 及 40-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  而言，及 Dichot 的採氣流量約只有 MOUDI 的一半，預期此 Denuder 如用於  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的採樣，吸附 VOCs 的能力可達 90% 以上。此外過去的實驗結果顯示在雪隧中 undenuded PMs 濃度相對路旁高很多， $PM_{0.1-0.18}$  的 OC 濃度為  $7.86 \pm 0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ； $PM_{0.1}$  的 QBH OC 濃度為  $7.40 \pm 0.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，QBH1 OC 濃度為  $7.67 \pm 0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而雪隧  $PM_{0.1-0.18}$  及  $PM_{0.1}$  的濃度平均高達 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  左右，本 VOC denuder 以目前的吸附能力或許已成功運用於雪隧  $PM_{0.1}$  或其它粒徑更高 PMs 的採樣。

## 4.2 微粒化學組成

本研究在新竹學府路路旁、雪山隧道及溪頭森林的採樣次數較多，所得到的結果較為完整，因此此節針對此三地奈米微粒的物化特性作較深入的探討。

### 4.2.1 OC artifact

從分析 QBH 及 QBH1 的 OC 濃度  $OC_{QBH}$  及  $OC_{QBH1}$ ，本研究發現學府路旁、雪山隧道及溪頭的  $PM_{0.1}$  (MOUDI) 的  $OC_{QBH}$  及  $OC_{QBH1}$  相近，顯示 MOUDI 終端石英濾紙在此三個採樣地點雖採樣時間不同，但卻都已達 VOC 吸附的平衡，此外  $OC_{QBH}$  及  $OC_{QBH1}$  也與  $OC_{QBQ}$  相近，顯示  $PM_{0.1}$  的 POC 可以公式(1.1)求得，也就是  $POC = OC_{BQ} - OC_{QBQ}$ 。在學府路旁及溪頭可達平衡可能是因為採樣時間夠長，而在雪隧可能與該地氣態 VOCs 濃度很高有關。除了  $PM_{0.1}$  的 QBH 與 QBH1 濃度相近，我們也發現  $PM_{2.5}$  (Dichot) 的石英濾紙在三地也都達到平衡，應該與其採樣流量也不低有關。 $PM_{2.5-10}$  因為採樣流量比  $PM_{0.1}$  及  $PM_{2.5}$  低很多，不意外地其三地皆  $OC_{QBH} > OC_{QBH1}$ ，也就是說 QBH1 還未達平衡，因此  $PM_{2.5-10}$  的 POC 不可直接以公式(1.1)求取，而須以公式(1.3)計算。

本研究發現石英濾紙吸附 VOC 造成高估奈米微粒( $PM_{0.1}$ ) OC 濃度的情形相當嚴重。雪隧、學府路旁及溪頭森林的 OC 正誤差分別高達  $20 \pm 5.4$ 、 $51.6 \pm 10.7$  及  $85.6 \pm 10.7\%$  奈米微粒的質量濃度，路旁及森林的正誤差較雪隧高是因為奈米微粒的濃度較低，及採樣時間較長吸附 VOCs 較久所致。 $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的正誤差則相對較  $PM_{0.1}$  來的低， $PM_{2.5}$  在此三採樣地點的誤差分別為： $12.9 \pm 4.1$ 、 $7.5 \pm 2.8$  及  $23.1 \pm 7.7\%$ ； $PM_{10}$  則為： $16.7 \pm 4.4$ 、 $5.6 \pm 1.3$  及  $19.8 \pm 6.6\%$ 。路旁  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的 VOC 誤差不大，這或許是過去國內外學者在進行都會區量測時不易察覺濾紙吸附 VOCs 問題的主因，但當採樣的地點是在 VOC 濃度較高或 PM 濃度較低的地方，如本研究中的隧道及森林中， $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  有高達 20% 微粒質量的誤差，不容忽略。此外從以上數據可見，當我們研究的微粒粒徑進入奈米的尺寸，以路旁來說，高達 50% 的誤差確實需加以修正，以避免因採樣所造成過高 OC 濃度的誤解，導致後續微粒各有機成分(PAHs 及有機酸等)分析的更大誤差。

由於濾紙吸附 VOCs 的情形相當嚴重，尤其是針對奈米微粒的採樣，因此本研究發展的 VOC denuder 對此問題的解決相當的重要，根據前節所述，本 denuder 的微粒損失對 50-200 nm 範圍的微粒很低，因此本研究將來預計先在雪隧(第三中繼站微粒的粒徑大多落在此區間)作此 denuder VOCs 吸附效率的測試，預期可直接得到微粒的 POC 濃度，數據將相當的有價值。

### 4.2.2 雪隧及路旁交通源之 OC/EC

根據攝影機的記錄，雪隧白天(9AM-9PM)的平均車流量為  $1250 \pm 280$  輛/時，其中轎車、輕柴油貨車及大型巴士的比例分別為  $91.6 \pm 3.6$ 、 $6.5 \pm 2.7$  及  $1.9 \pm 0.4\%$ ，轎車中又有大約 5% 為柴油車。在 Weingartner et al. (1997) 中的表 3 比較了文獻中隧道中汽油車及柴油貨車所排放  $PM_{1.3}$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$  及 TSP 的排放係數 EF，mg/km，結果顯示柴油貨車的  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  排放係數分別為汽油車的 66 及 45 倍。因此雖然雪隧中通行的車輛大多為汽油引擎轎車，從學者的排放係數可算出

雪隧中的 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 分別是由柴油貨車貢獻 80 及 85%。另外 Cadle et al. (1999) 發現柴油引擎排放 PM<sub>10</sub> 的 OC 比 EC (OC/EC) 約 0.3-0.9，汽油車的 OC/EC 則為 >2.0。Schauer et al. (1999; 2002) 則發現柴油及汽油引擎排放 PM<sub>1.8</sub> 的 OC/EC 分別為 0.6 及 4.3。以上從學者的研究發現汽、柴油車排放的粗及細微粒的 OC/EC 分別有相近的值，然而就汽、柴油排放 PM<sub>0.1</sub> 的 OC/EC 而言，目前尚沒有相關文獻的發表。

同時假設汽油車排放 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的 OC/EC 為 3.5 (約為以上學者得到的值得平均)，柴油車排放 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的 OC/EC 為 0.6，及根據攝影機記錄的車種組成，本研究算出雪隧 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的 OC/EC 都為 1.2 (未考慮 OC artifact)，而根據採樣分析所得 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的 OC/EC 則都為 1.0±0.1 (未考慮 OC artifact)。也就是說雪隧各粒徑微粒的 OC/EC 都有相似的值，在考慮 OC artifact 後，雪隧 PMs 的 OC/EC 都為 0.8±0.1。

在學府路旁方面，攝影機記錄顯示每日平均車流量為 1130±95 輛/時，其中機車、轎車、輕柴油貨車及大型巴士的比例分別為 56.3±6.2、40.6±1.7、2.0±0.8 及 1.2±0.2%。雖然機車為數最大，但它們的微粒排放係數很低，約僅有汽油轎車的 10% (Yang et al., 2005)。同理根據車種的組成及汽、柴油車的排放係數，可推算出路旁 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 分別有 82 及 75% 為柴油車所貢獻。既然計算出路旁 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 為柴油車所貢獻的比例與雪隧相近，路旁微粒的 OC/EC 應與雪隧相當，然而採樣分析所得的結果卻與之相去甚多，路旁 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的 OC/EC 分別為 4.4±1.3、2.7±0.6 及 1.5±0.7，從雪隧與路旁 PMs 的 OC/EC 比較，可得車輛排放為主要 PM 貢獻源的雪隧中 OC/EC 較低，而背景大氣為主要 PM 貢獻源的路旁的 OC/EC 較高，此外從兩地 PM<sub>0.1</sub> 的 OC/EC 有相近且較小的值顯示路旁 PM<sub>0.1</sub> 受交通排放的衝擊遠比 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 高，也就是說路旁 PM<sub>0.1</sub> 有較 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 高的質量比例是車輛所貢獻。

#### 4.2.3 雪隧及路旁交通源之 Ions 及 Element

雪隧各粒徑 (PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub>) 微粒的水溶性離子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等) 佔微粒質量比例都低於 10%，而路旁各粒徑微粒的水溶性離子佔微粒質量比例都高於 25%。雪隧 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的水溶性離子含量分別為質量的 7.5±3.0、5.9±3.2 及 3.0±1.6%；而路旁則為 32.0±7.2、36.2±6.5 及 24.8±9.3%。路旁微粒含離子成分較高是因為路旁微粒在大氣中停留時間較久 (aged aerosols)，以致能附著較多 SO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 經光化反應生成的二次硫酸鹽、硝酸鹽及其它無機鹽 (Cass et al., 2000; Sardar et al., 2005; Lin et al., 2009)。反之隧道微粒大都為車輛排放的一次新鮮微粒，其在隧道中停留時間較短，且二次鹽類尚無足夠的時間生成，因此微粒無足夠時間來吸附二次鹽類，所以離子含量較低。此外從隧道 PM 隨著粒徑增大而有較高的離子含量的發現，說明隧道外界較高離子含量的粗及細微粒比奈米微粒 (損失) 容易從隧道入口傳輸到第三中繼站，此外隧道中車輛排放的奈米微粒佔總奈米微粒的比重遠比粗及細微粒來的高也是另外一個奈米微粒離子含量最低的理由。

圖 4.2.1 為路旁及雪隧 PMs 所含各離子的比較。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 為路旁各粒徑微粒中含量最高的離子成分，平均佔總水溶性離子的 45.3±13.1%，接著也有較高含量的離子為 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及 Ca<sup>2+</sup>，平均有 16.8±5.5、15.1±6.9 及 7.5±2.1%。隧道的各離

子的含量高低與路旁相似。雖然路旁的微粒濃度較隧道低，但由於其離子含量佔質量較高，以致路旁 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的總離子濃度較隧道高。與 Wall et al. (1998) 及 Zhuang et al. (1999) 在都會區的量測結果比較，兩地各粒徑的離子比例組成和他們有相似的結果，主要是因為兩地的離子來源與學者的一樣主要都是由大氣背景微粒所貢獻。

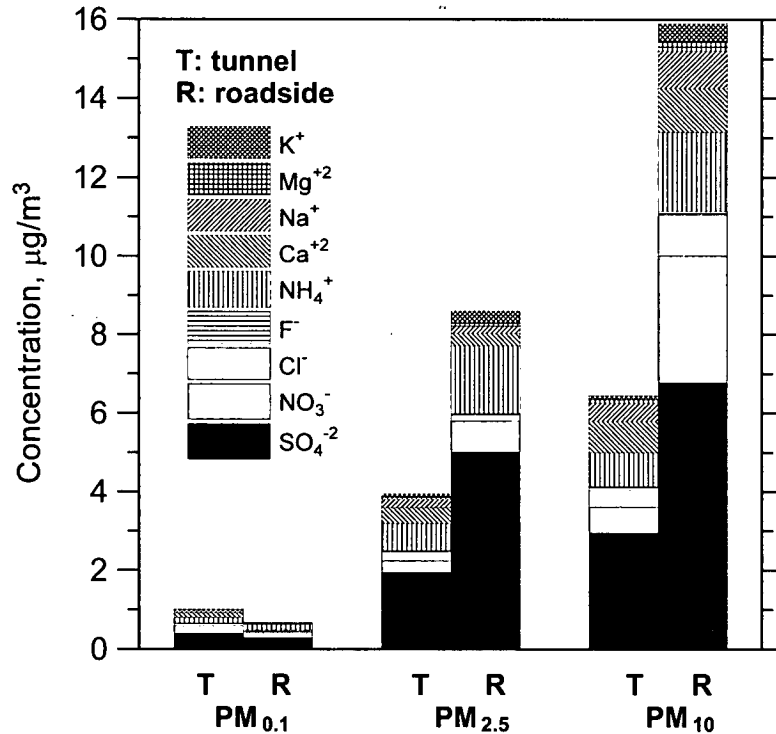


圖 4.2.1 路旁及雪隧 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 所含各離子之濃度。

為了不重覆計算微粒中的 Ca、K、Mg 及 Na 的含量，它們元素態的濃度是以 ICP-MS 或 ICP-AES 分析得到的濃度減去 IC 分析得到的水溶性離子的濃度。雪隧 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的總元素(19 種元素，如 3.2 節所述)含量分別為質量的 11.3±2.6、9.1±2.1 及 11.6±2.6%；而路旁則為 6.9±1.9、7.8±2.0 及 11.3±3.3%。從上述數據可見各粒徑微粒的總元素含量相近，與 OM 的情形相似。不過路旁 PM<sub>0.1</sub> 的元素質量比例稍稍比 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 高，此與 EC 的情形相似，再一次說明了車輛排放直接影響 PM<sub>0.1</sub> 比 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 高。

圖 4.2.2 及圖 4.2.3 分別路旁及雪隧 PMs 所含各元素之濃度比較。圖中元素被分成主要(地殼：Na, Mg, Al, K, Ca, Fe 及 Si)及次要(人為：S, Zn, Ni, Cu, Mn, Sr, Ag, Ba, Pb, V, Cr 及 Ti)。隧道 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的主要元素平均濃度分別為 2.49±0.22、5.13±0.49 及 7.85±1.02 µg/m<sup>3</sup>；而次要元素則分別有 0.83±0.16、1.50±0.23 及 2.78±0.33 µg/m<sup>3</sup>。相較之下主要元素在路旁 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的平均濃度分別為 0.13±0.04、1.23±0.17 及 2.95±0.33 µg/m<sup>3</sup>；而次要元素則分別有 0.10±0.02、0.57±0.09 及 1.19±0.18 µg/m<sup>3</sup>。相對於離子的含量，隧道微粒含有比路旁微粒較高的元素比例。進一步的分析得到隧道次要元素的 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>0.1</sub>/PM<sub>10</sub> 分別為 0.54 及 0.30，然而路旁則為 0.48 及 0.08。路旁的 PM<sub>0.1</sub>/PM<sub>10</sub>

值明顯較雪隧來的低顯示路旁大氣背景貢獻較多的次要元素至  $PM_{10}$  比  $PM_{0.1}$  高。

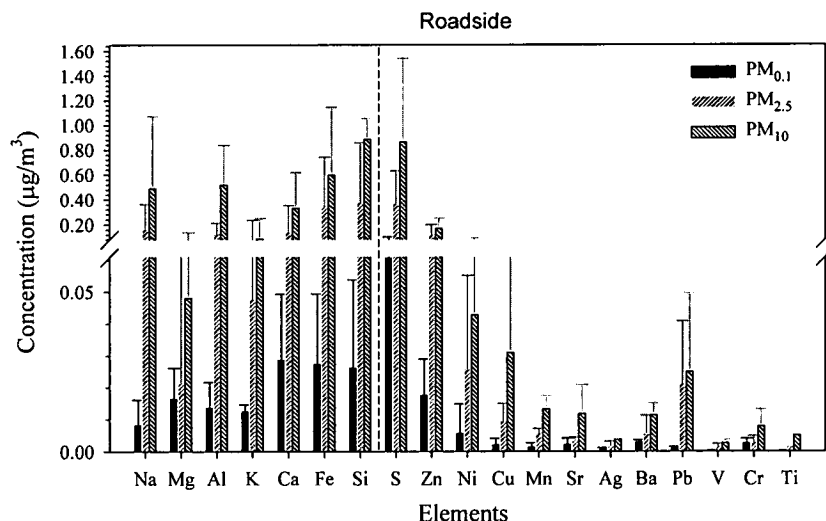


圖 4.2.2 路旁  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$  所含各元素之濃度。

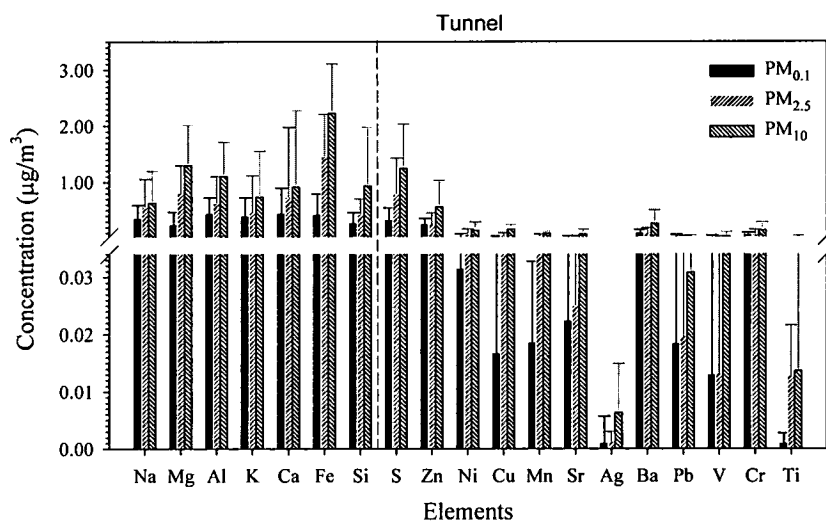


圖 4.2.3 雪隧  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$  所含各元素之濃度。

#### 4.2.4 化學質量平衡

根據分析出來的 EC、OM (路旁： $OC*1.6$ ；雪隧： $OC*1.4$ ；森林： $OC*2.1$ ，Turpin et al., 2000, Geller et al., 2005)、Ions 及 Elements，並利用 QBQ 及 QBH 方法修正 POC 的高估，我們可得到三地 PMs 的化學質量平衡(chemical mass closure, CMC)，也就是化學物質總和(TCh, EC+OM+Ion+Element)與秤重的結果(TM, total mass)相比，TCh/TM。結果顯示三地  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的 CMC 介於 70-98%，詳細結果請參考 Chen et al. (2009a)，在此不做說明，以下僅針對  $PM_{0.1}$  的部份作細部的討論。

圖 4.2.4 為三地  $PM_{0.1}$  各主要化學物質的比較，另外三地的 TCh/TM 值介於 60%-90% 之間。雪隧、學府路旁及溪頭森林  $PM_{0.1}$  的 CMC 分別為：73.8±5.3、89.4±9.6 及 62.8±9.5%。雪隧  $PM_{0.1}$  最主要的成份為 OM 及 EC，分別佔  $PM_{0.1}$  的 31.6% 及 29.7%，離子在雪隧  $PM_{0.1}$  僅有 2.6%，元素約有 11.6%。溪頭森林的 OM 及水為主要的成分，各佔  $PM_{0.1}$  的 30.4% 及 37.2% 左右。學府路的結果顯示，有機成份為  $PM_{0.1}$  最主要的成分，約有 38.7%，而離子有 23.3%，元素有 16.1%，由汽機車現場排放所致。根據分析得到的 CMC 及假設為分析出的比例為水分，本研究可進行三地  $PM_{0.1}$  密度的推估。以下是假設未知比例為水分的根據。

大氣氣膠會隨著大氣相對溼度的提高而增加其含水量(Hanel, 1976; Rader and McMurry, 1986; Stanier et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Spencer et al., 2007)。大氣微粒吸水不僅會改變微粒的大小、密度、化學組成、生命週期(lifetime)且會影響其化學反應及散光效應(light scattering)。Hanel (1976)指出當在低相對溼度 30% 時，水仍然是大氣總塵裡主要的成分。Tsai and Kuo (2005)研究發現當相對溼度為 60% 氣溫 25°C 時，台灣南部的一個城市的  $PM_{2.5}$  中水分的含量佔微粒質量的 22~27%。而 Aggarwal and Kawamura (2009)發現當相對溼度及溫度分別為 71% 及 23.6°C 時，日本札幌大氣次微米(15-750 nm)微粒中的水約佔總質量 30%。由此可知在大氣環境下，水份是各粒徑微粒的主要成分。

一般情況下大氣微粒由複合的化學成分所組成，通常包含一次及二次有機物、無機鹽如：硫酸鹽、硝酸鹽、氯及鈉等、元素碳、元素(包括金屬)及水。Pilinis et al. (1989)指出複合的大氣微粒與單一種鹽類相似，皆存在著隨相對溼度變化而潮解與結晶的物化程序。他們預測都會區大氣微粒的潮解點約為 60% RH，此結果與 Nenes et al. (1998)使用 ISORROPIA 計算出的結果相近。Pilinis et al. (1989)進一步計算出在 25°C 時，當 RH 從微粒潮解點以上的 85% 下降至 35%，都會區大氣微粒的水分約會從 65% 的微粒質量下降至 25% 左右。另外有研究發現微粒潮解點會隨著溫度上升而下降的趨勢(Tang and Munkelwitz, 1993; Seinfeld and Pandis, 1998)。

對於含有有機物的微粒，Demou et al. (2003)發現這些微粒吸附的有機物很多都是水溶性的物質。大氣中有機微粒的成長基本上是透過大氣氣態有機物質接連凝結在原本就懸浮在大氣中的微粒所致，Ellison et al. (1999)指出懸浮微粒在大氣中其表面的有機物會不斷的與大氣氧化物如  $OH\cdot$ 、 $O_3$ 、 $NO_3\cdot$  及鹵化物等進行反應，而原來疏水性的微粒表面性質會漸漸地變成親水性，然後再成為大氣水氣或有機物的凝結場所。Demou et al. (2003)發現含有機酸的有機微粒會跟含複合鹽類微粒一樣有潮解及延遲結晶的現象。微粒的水分会隨著大氣相對溼度從 100% 下降而稍微下降，直到相對溼度低至 35% 左右，水分才大量的被釋出。Chen et al. (2009b)發現都會區路旁及森林  $PM_{0.1}$  微粒在經 40-45% 相對溼度的濾紙調理之後，含水量分別還有約有 10.6 及 37.2%。

根據以上分析出微粒的主要成分比例，我們計算出路旁、雪隧及森林微粒為 1.49, 1.29 及 1.22  $g/cm^3$ ，結果與以 Spencer et al. (2007)方法所得到的結果相當接近，誤差在 6% 以下，因此我們建議可利用 Spencet et al. (2007)的方法來計算大氣奈米微粒的有效密度，轉換 SMPS 量測出的微粒數目濃度為重量濃度。



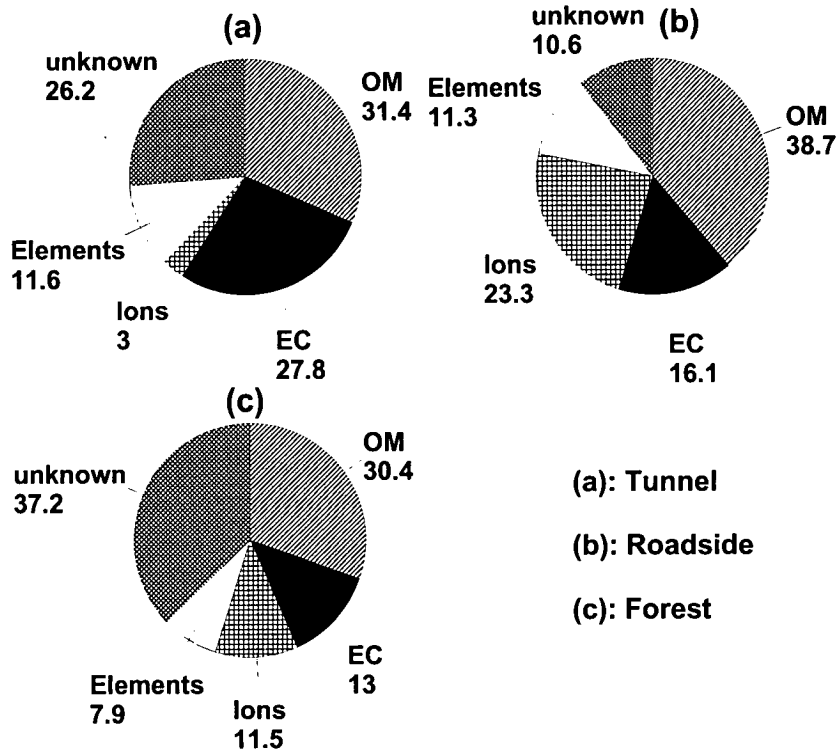


圖 4.2.4 路邊、隧道以及森林 PM<sub>0.1</sub> 各化學成份佔為例總重的比例。

### 4.3 元素成分

#### 4.3.1 QA/QC 結果

本實驗亦以空白濾紙的分析值三倍標準偏差值計算了方法偵測極限 (MDL)，其中假設 MOUDI 的採樣體積量分別為 5 及 50 立方米的情況，並且比較了兩種不同型號的鐵氟龍濾膜結果，如表 4.3.1 所示。

表 4.3.1 方法偵測極限 (MDL)，單位為 ng/m<sup>3</sup>。

	If filtrated air volume = 5 m <sup>3</sup>			If filtrated air volume = 50 m <sup>3</sup>		
	MOUDI P5PJ037&047 (n=6)	MOUDI R2PL047 (n=2)	Dichot R2PL047 (n=3)	MOUDI P5PJ037&047 (n=6)	MOUDI R2PL047 (n=2)	Dichot R2PL047 (n=3)
Al	37	17	39	3.7	1.7	3.9
Fe	22	4.9	48	2.2	0.5	4.8
Na	99	35	41	9.9	3.5	4.1
Mg	4.0	4.0	2.2	0.4	0.4	0.2
K	46	30	17	4.6	3.0	1.7
Ca	51	40	35	5.1	4.0	3.5
Sr	2.4	1.5	0.1	0.2	0.15	0.01

Ba	16	4.6	1.7	1.6	0.5	0.2
Ti	2.0	1.8	2.2	0.2	0.18	0.22
Mn	0.4	0.2	0.6	0.04	0.02	0.06
Co	0.06	0.1	0.1	0.006	0.01	0.01
Ni	0.7	0.5	0.9	0.07	0.05	0.09
Cu	0.7	0.4	0.6	0.07	0.04	0.06
Zn	20	4.2	1.7	2.0	0.42	0.17
Mo	0.2	0.01	0.2	0.02	0.00	0.02
Cd	0.50	0.001	0.2	0.050	0.00	0.02
Sn	5.0	0.5	20	0.5	0.05	2.05
Sb	0.10	0.3	0.13	0.0	0.026	0.013
Tl	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	0.2	0.8	0.2	0.02	0.08	0.02
V	0.04	0.004	0.1	0.004	0.000	0.012
Cr	1.6	1.0	1.0	0.2	0.10	0.10
As	0.50	0.35	0.003	0.050	0.035	<0.001
Y	0.2	0.09	0.003	0.02	0.01	<0.001
Se	0.04	0.09	0.2	0.004	0.01	0.02
Zr	1.0	0.5	0.4	0.10	0.05	0.04
Nb	1.00	1.2	0.07	0.10	0.12	0.01
Ge	0.2	0.09	0.07	0.02	0.009	0.007
Ga	1.2	0.5	0.1	0.1	0.05	0.01

本研究中使用 NIST SRM1648 標準參考品做為最終驗證數據品質之依據，標準參考品亦依標本的微波消化處理與隨後 ICP-MS 分析之流程，其結果（準確度與精確度）如表 4.3.2。並且在標本進行 ICP-MS 分析時，檢量線製做好後，旋即分析 SRM1648 消化溶液，回收率必須多落在 100±10% 以內才能繼續分析，否則重新分析。一旦開始分析，每分析 15 至 20 個標本後，必須再分析 SRM1648。

表 4.3.2：標準品 NIST SRM1648 分析結果，包括準確值及精確值。

	Certified value ( $\mu\text{g/g}$ )	Accuracy (%) (n = 5)	Precision (%) (n = 5)
Al	34200	96	3
Fe	39100	95	1

Na	4250	102	3
Mg	8000	98	2
K	10500	95	3
Ca*	53810	108	2
Sr*	237	92	2
Ba	737	99	2
Ti	4000	97	2
Mn	786	100	3
Co	18	95	4
Ni	82	105	4
Cu	609	92	1
Zn	4760	96	3
Mo*	15	107	5
Cd	75	95	3
Sn*	124	108	4
Sb	45	103	1
Tl*	1.9	125	3
Pb	6550	93	2
V	127	100	1
Cr	403	93	1
As*	99	108	1
Y*	13	115	4
Se	27	105	8
Zr*	128	108	5
Nb*	29	102	4
Ge*	12	118	4
Rb*	52	92	3

\*NIST 僅提供 non-certified 或 reference values.

#### 4.3.4 結果及討論

金屬元素濃度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) 分析結果如表 4.3.3 (期中之前) 及 4.3.4 (期中之後) 所列。雖然表中許多測值低於 MDL，但仍為列出，主要原因是這些值是正的，仍值得參考。整體而言，數據的變異相當大，尤其是不同的採樣批次之間，似乎存在系統性差異，不過仍有幾項較明顯特徵。

- (一) 柴油車排煙測試站有較高濃度的金屬元素，特別是 Ba、Zn、Cr 及 Ga 濃度異常高，但 100 nm 與 after filter 之間並沒有一定的大小關係。
- (二) 第十與第十一次雪隧採樣標本的金屬濃度都不高，但 after filter 濃度大多比 100 nm 高。
- (三) 長春樹脂化工的 Sn 異常高。
- (四) 竹東工研院的樣本金屬濃度變異大，兩組的 after filter 的 Fe、Mn、Ni、Zn 濃度高，都有些元素則有一組高、一組低的現象，如 Al、Na、K、Ba、Cd、Sn、Ga，100 nm 的 Se 明顯高於 after filter。
- (五) 我們特別將第十一次及第十二次的雪山隧道的 Dichot 粗、細粒徑標本的分析結果比較於表 4.3.5，清楚顯示 Fe、Cu、Mo、Sb、Zr 及 Cr 的濃度特別高，主要是交通工具的來源（如輪胎及剎車皮磨損）。
- (六) 第四次溪頭的 MOUDI 採樣時間較長，有足夠標本，且該次採樣使用 PALL 濾膜，偵測極限可較低（如後敘），因此特別繪製該組標本的元素粒徑分佈（如圖 4.3.1），其中 Ba、Ga、Zn 及 Ni 的總濃度都有相對偏高的現象，且分佈型態亦是特別，如他們在粗粒徑的部分竟然像地殼元素（如 Al、Ti），但前三者在  $<0.1 \mu\text{m}$  濃度又突然增加。該採樣時間剛好是旅遊旺季的夏天，是否大量遊客的交通工具排放已造成污染，值得注意。
- (七) 對 ICP-MS 而言，許多元素的儀器偵測極限都可以到 ppb 甚至 ppt，因此方法偵測極限之關鍵在於濾膜的背景值與標本採氣量；換言之，濾膜背景值必須低且穩定，而採氣量（標本量）需足夠，當然採樣時間可視環境中微粒濃度而定，建議一般周界空氣的採樣時間需介於 12 至 48 小時。在本計畫中大部分做為金屬分析的採樣，都是採用 Pall 廠牌，編號 P5PJ037&047 的鐵氟龍濾膜，研究後期改用 Pall，編號 R2PL047&037 的濾膜，根據表 4.3.1 的結果，顯然後者優於前者，因此爾後之採樣都將採用 Pall\_R2PL047&037。甚至處理流程控制得宜，依據計畫協同主持人之經驗，許多元素的 MDL 仍可大幅降低數倍。

表 4.3.3：期中報告前之金屬元素數據，主要是 PM<sub>0.1-0.18</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的數據，單位為 ng/m<sup>3</sup>。

採樣地點	Experiment	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
<b>PM<sub>0.1</sub>, nozzle cutsize=100 nm</b>															
第十次雪隧採樣	980319M1T9上	12	12	ND	5	ND	19	ND	ND	2.4	ND	ND	ND	ND	ND
第五次學府道路旁	980421 M1-T9	6	31	7	1.7	11	74	0.2	7.6	1.2	0.7	0.06	0.76	3.3	2.1
一次新竹市柴油車排煙	980505 M1-T9(2)	3450	260	6617	ND	2802	3339	132	4533	ND	3.3	ND	ND	31	2256
測試站	980505 M1-T9(3)	555	369	ND	ND	ND	55	ND	ND	ND	13	0.88	70	6.4	ND
第十一次雪隧	980508 M1-T9	ND	28	ND	4	7	ND	ND	ND	7.2	0.5	0.01	0.32	1.0	ND
第一次長春樹脂化工	980515 M1-T9	ND	8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.1	0.5	0.07	ND	2.0	ND
一次竹東工研院機械與	980604 M1-T9	374	195	204	12	ND	698	ND	ND	ND	ND	0.03	3.46	ND	0.8
系統研究所	980605 M1-T9	386	65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	6.06	2.6	ND
<b>PM<sub>0.1</sub>, after filter</b>															
第十次雪隧採樣	980319MITA上	73	0.5	1.2	1.4	30	74	0.03	ND	3.3	0.2	ND	ND	ND	ND
第五次學府道路旁	980421 M1-TA	ND	23	ND	1.9	ND	19	ND	ND	0.9	0.2	0.03	0.21	0.4	ND
一次新竹市柴油車排煙	980505 M1-TA(2)	2833	2856	7100	ND	3564	138	78	3180	107	24	0.48	ND	203	2389
測試站	980505 M1-TA(3)	1304	182	2273	ND	1802	ND	40	1400	52	1.1	0.29	ND	17	2693
第十一次雪隧	980508 M1-TA第一片	387	182	ND	10	0.6	0.1	ND	ND	4.6	1.6	0.21	1.88	6.7	ND
第十一次雪隧	980508 M1-TA第二片	151	94	138	2	18	3	0.3	ND	ND	0.7	0.05	0.78	2.0	35
第一次長春樹脂化工	980515 M1-TA	129	23	226	8	75	176	5.2	135	3.1	0.7	0.09	ND	0.6	66
一次竹東工研院機械與	980604 M1-TA	ND	2281	ND	9	ND	727	ND	ND	8.4	11.1	0.60	6.15	22	174
系統研究所	980605 M1-TA	2691	2257	9896	85	2028	1898	88	3550	97	18.2	0.43	5.94	0.9	2100

表 4.3.3 續

採樣地點	Experiment	Mo	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Ge	Rb	Cs	Ga
<b>10階MOUDI, nozzle cutsize=100 nm</b>																
第十次雪隧採樣	980319M1T9上	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	0.08	ND	ND	ND	ND
第五次學府道路旁	980421 M1-T9	0.11	0.30	3.2	0.2	0.007	4.1	0.42	0.7	0.16	0.012	0.07	0.011	0.1	0.004	ND
第一次新竹市柴油車	980505 M1-T9(2)	ND	ND	ND	0.6	ND	8.7	1.83	51	ND	5.514	ND	0.492	2.7	ND	108
排煙測試站	980505 M1-T9(3)	6.15	ND	ND	3.9	ND	15	2.65	112	1.12	ND	0.68	0.623	ND	ND	ND
第十一次雪隧	980508 M1-T9	ND	0.27	14.7	0.1	ND	0.8	0.14	ND	0.00	ND	0.004	0.002	0.03	ND	ND
第一次長春樹脂化工	980515 M1-T9	ND	0.98	36.8	0.4	ND	0.4	0.20	ND	0.00	ND	ND	0.002	ND	ND	ND
第一次竹東工研院機	980604 M1-T9	ND	ND	ND	0.0	ND	ND	0.08	ND	0.01	ND	0.78	ND	0.2	ND	3.83
械與系統研究所	980605 M1-T9	0.62	ND	ND	0.0	ND	7.5	0.14	ND	ND	ND	1.14	0.169	ND	ND	ND
<b>10階MOUDI, after filter</b>																
第十次雪隧採樣	980319M1TA上	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.030	0.27	ND	0.1	ND	ND
第五次學府道路旁	980421 M1-TA	0.09	ND	ND	0.1	0.003	0.8	0.43	0.7	0.07	ND	0.04	0.005	ND	ND	ND
第一次新竹市柴油車	980505 M1-TA(2)	ND	ND	8.8	0.9	ND	9.2	1.33	34	0.07	5.935	2.41	ND	3.4	ND	97
排煙測試站	980505 M1-TA(3)	0.59	ND	ND	0.1	ND	30	0.33	58	0.04	1.641	ND	0.870	1.8	ND	67
第十一次雪隧	980508 M1-TA第一片	0.11	ND	ND	0.1	ND	0.9	0.30	7.4	0.00	ND	0.03	0.001	0.1	ND	ND
第十一次雪隧	980508 M1-TA第二片	0.18	12	287	0.0	ND	0.3	0.05	1.6	0.00	ND	0.003	0.002	0.02	ND	1.99
第一次長春樹脂化工	980515 M1-TA	ND	4.60	107	0.6	ND	0.5	0.54	ND	0.02	0.185	0.04	ND	0.1	ND	3.47
第一次竹東工研院機	980604 M1-TA	ND	ND	ND	0.7	ND	0.4	0.28	ND	ND	ND	0.06	0.093	ND	ND	ND
械與系統研究所	980605 M1-TA	2.02	191	4286	0.9	ND	ND	2.02	29	ND	ND	ND	0.137	2.9	ND	87

表 4.3.4 期中報告後的數據，單位為 ng/m<sup>3</sup>。

採樣地點	採樣器及粒徑	Experiment	Al	Fe	Na	Mg	K
第二次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(1RUN)	362	324	7718	102	324
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(1RUN)	3104	2386	5113	87	1513
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(2RUN)	ND	ND	ND	ND	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(2RUN)	ND	2595	ND	8	ND
第一次清境農 場	PM <sub>2.5-10</sub>	970617-D1TC	86	68	69	19	68
	PM <sub>2.5</sub>	970617-D1TF	53	23	29	4	26
第六次學府道 路旁	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980619M1T9	50	3	120	4	51
	PM <sub>0.1</sub>	980619M1TA	65	1.8	91	2.1	38
	PM <sub>2.5-10</sub>	980619D1TC	153	209	824	93	131
	PM <sub>2.5</sub>	980619D1TF	70	112	424	54	171
第十二次雪山 隧道	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980701M1T9	70	10	163	4.1	54
	PM <sub>0.1</sub>	980701M1TA	ND	46	53	1.4	6
	PM <sub>2.5-10</sub>	980701D1TC	488	2281	261	ND	146
	PM <sub>2.5</sub>	980701D1TF	135	1245	134	57	181
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980702M1T9	14	2.0	157	2.2	66
	PM <sub>0.1</sub>	980702M1TA	ND	5.3	ND	ND	ND
	PM <sub>2.5-10</sub>	980702D1TC	161	2941	89	89	75
	PM <sub>2.5</sub>	980702D1TF	192	3286	186	119	327
第一次南投鹿 林山	PM <sub>2.5-10</sub>	980706 M4T2-T3	75	37	94	22	53
	PM <sub>1.0-2.5</sub>	980706 M4T4-T5	29	28	37	12	24
	PM <sub>0.32-1.0</sub>	980706 M4T6-T7	30	2.8	82	1.5	36
	PM <sub>0.1-0.32</sub>	980706 M4T8-T9	1.1	ND	16	0.3	3.6
	PM <sub>0.1</sub>	980706 M4 TA	ND	ND	ND	ND	ND
第四次溪頭	>PM <sub>18</sub>	980726M1T0	22	5.1	17	2.1	15
	PM <sub>10-18</sub>	980726M1T1	3.7	2.5	7.3	0.8	8.8
	PM <sub>5.6-10</sub>	980726M1T2	36	11	35	6.7	59
	PM <sub>2.5-5.6</sub>	980726M1T3	29	22	49	15	71
	PM <sub>1.8-2.5</sub>	980726M1T4	10	6.2	11	3.0	9.0
	PM <sub>1.0-1.8</sub>	980726M1T5	8.2	8.7	9.4	2.1	13.6
	PM <sub>0.56-1</sub>	980726M1T6	7.6	2.8	3.9	0.5	5.4
	PM <sub>0.32-0.56</sub>	980726M1T7	0.7	1.2	3.9	0.2	5.0
	PM <sub>0.18-0.32</sub>	980726M1T8	1.8	0.01	3.4	0.2	2.2
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980726M1T9	3.6	ND	3.1	0.2	2.7
	PM <sub>0.1</sub>	980726M1TA	4.7	ND	11	0.2	4.5
第三次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(一)	13	87	699	ND	312
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(一)	ND	6152	ND	ND	ND
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(二)	ND	ND	367	ND	196
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(二)	ND	1662	ND	ND	ND
第一次高雄中 橡採樣	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980827M1T9	ND	2.8	2.0	ND	5.3
	PM <sub>0.1</sub>	980827M1TA	ND	9.4	20	1.1	20

表 4.3.4 續 1

採樣地點	採樣器及粒徑	Experiment	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn
第二次竹東工研院機械與系統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(1RUN)	1091	17	ND	21	7.4
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(1RUN)	1454	66	1816	32	17
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(2RUN)	201	ND	ND	ND	1.4
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(2RUN)	235	ND	ND	ND	17
第一次清境農場	PM <sub>2.5-10</sub>	970617-D1TC	61	0.3	1.5	5.0	1.4
	PM <sub>2.5</sub>	970617-D1TF	35	0.1	1.1	2.1	1.5
第六次學府道路旁	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980619M1T9	25	1.5	49	1.5	0.1
	PM <sub>0.1</sub>	980619M1TA	20	1.3	40	1.7	0.1
	PM <sub>2.5-10</sub>	980619D1TC	130	1.4	12	10.5	3.6
	PM <sub>2.5</sub>	980619D1TF	49	0.9	5.1	28	5.7
第十二次雪山隧道	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980701M1T9	67	2.1	68	5.2	0.4
	PM <sub>0.1</sub>	980701M1TA	ND	0.6	26	1.7	0.4
	PM <sub>2.5-10</sub>	980701D1TC	402	4.2	104	56	22
	PM <sub>2.5</sub>	980701D1TF	177	2.3	98	38	16
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980702M1T9	14	0.5	5.5	0.7	0.3
	PM <sub>0.1</sub>	980702M1TA	ND	ND	ND	1.0	0.5
	PM <sub>2.5-10</sub>	980702D1TC	300	5.1	184	56	24
	PM <sub>2.5</sub>	980702D1TF	297	6.0	238	73	30
第一次南投鹿林山	PM <sub>2.5-10</sub>	980706 M4T2-T3	53	1.0	30	3.5	0.9
	PM <sub>1.0-2.5</sub>	980706 M4T4-T5	13	0.5	14	2.1	0.6
	PM <sub>0.32-1.0</sub>	980706 M4T6-T7	9	1.1	42	0.4	0.2
	PM <sub>0.1-0.32</sub>	980706 M4T8-T9	ND	0.2	8	1.1	0.01
	PM <sub>0.1</sub>	980706 M4 TA	ND	ND	ND	ND	ND
第四次溪頭	>PM <sub>18</sub>	980726M1T0	5.1	0.1	2.3	0.4	0.2
	PM <sub>10-18</sub>	980726M1T1	1.8	0.04	1.2	0.1	0.03
	PM <sub>5.6-10</sub>	980726M1T2	13	0.2	5.9	0.8	0.3
	PM <sub>2.5-5.6</sub>	980726M1T3	18	0.3	2.1	1.9	0.6
	PM <sub>1.8-2.5</sub>	980726M1T4	2.9	0.1	2.6	0.6	0.2
	PM <sub>1.0-1.8</sub>	980726M1T5	4.4	0.1	1.9	0.6	0.6
	PM <sub>0.56-1</sub>	980726M1T6	4.9	0.1	1.8	0.1	0.3
	PM <sub>0.32-0.56</sub>	980726M1T7	ND	0.1	1.9	0.04	0.2
	PM <sub>0.18-0.32</sub>	980726M1T8	ND	0.1	1.9	0.03	0.04
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980726M1T9	ND	0.04	1.6	0.04	0.04
	PM <sub>0.1</sub>	980726M1TA	0.3	0.2	6.3	0.03	ND
第三次竹東工研院機械與系統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(一)	567	14	325	5.9	5.4
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(一)	ND	ND	ND	29	53
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(二)	166	5.6	175	0.8	0.5
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(二)	21	ND	ND	3.5	9.3
第一次高雄中樑採樣	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980827M1T9	2.3	0.1	ND	ND	0.2
	PM <sub>0.1</sub>	980827M1TA	15	0.05	ND	0.1	0.5



表 4.3.4 續 2

採樣地點	採樣器及粒徑	Experiment	Co	Ni	Cu	Zn	Mo
第二次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(1RUN)	0.80	782	5.8	99	2.31
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(1RUN)	0.50	9.5	16	1360	1.98
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(2RUN)	0.32	ND	ND	ND	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(2RUN)	ND	ND	4.1	68	0.91
第一次清境農 場	PM <sub>2.5-10</sub>	970617-D1TC	0.02	ND	0.2	2.3	0.07
	PM <sub>2.5</sub>	970617-D1TF	0.09	ND	0.3	6.1	0.08
第六次學府道 路旁	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980619M1T9	0.02	0.46	0.3	26	0.05
	PM <sub>0.1</sub>	980619M1TA	0.01	0.23	0.2	21	0.08
	PM <sub>2.5-10</sub>	980619D1TC	0.06	0.30	10.3	10.1	0.44
	PM <sub>2.5</sub>	980619D1TF	0.14	2.85	6.1	36	0.89
第十二次雪山 隧道	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980701M1T9	0.07	1.12	0.7	29	0.10
	PM <sub>0.1</sub>	980701M1TA	0.02	0.83	0.8	20	0.07
	PM <sub>2.5-10</sub>	980701D1TC	0.26	27	130	32	3.94
	PM <sub>2.5</sub>	980701D1TF	0.31	3.66	82	48	4.92
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980702M1T9	0.04	0.30	0.8	31	0.09
	PM <sub>0.1</sub>	980702M1TA	0.02	0.22	0.4	ND	0.12
	PM <sub>2.5-10</sub>	980702D1TC	0.25	1.38	171	41	7.07
第一次南投鹿 林山	PM <sub>2.5-10</sub>	980706 M4T2-T3	0.02	0.23	0.1	13	ND
	PM <sub>1.0-2.5</sub>	980706 M4T4-T5	0.01	0.57	0.1	7.6	0.06
	PM <sub>0.32-1.0</sub>	980706 M4T6-T7	0.004	0.13	0.1	21	0.003
	PM <sub>0.1-0.32</sub>	980706 M4T8-T9	ND	0.02	ND	3.5	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980706 M4 TA	ND	ND	ND	ND	ND
第四次溪頭	>PM <sub>18</sub>	980726M1T0	0.24	4.26	0.7	2.3	0.01
	PM <sub>10-18</sub>	980726M1T1	0.002	0.28	0.1	0.5	0.002
	PM <sub>5.6-10</sub>	980726M1T2	0.01	4.59	0.7	7.4	0.002
	PM <sub>2.5-5.6</sub>	980726M1T3	0.02	1.05	1.1	2.3	0.005
	PM <sub>1.8-2.5</sub>	980726M1T4	0.005	0.32	0.3	2.1	ND
	PM <sub>1.0-1.8</sub>	980726M1T5	0.01	0.38	0.2	2.7	0.03
	PM <sub>0.56-1</sub>	980726M1T6	0.002	0.19	0.5	1.3	0.04
	PM <sub>0.32-0.56</sub>	980726M1T7	0.002	0.26	0.1	1.2	0.04
	PM <sub>0.18-0.32</sub>	980726M1T8	0.001	0.04	0.1	0.9	0.01
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980726M1T9	0.003	0.12	0.2	1.0	0.02
第三次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1</sub>	980726M1TA	ND	ND	0.1	3.4	ND
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(一)	ND	ND	50	329	0.25
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(一)	0.25	0.60	26	1496	0.76
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(二)	ND	1.08	ND	159	0.39
第一次高雄中 橡採樣	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(二)	ND	ND	37	481	0.38
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980827M1T9	0.04	1.75	0.5	1.6	0.08
	PM <sub>0.1</sub>	980827M1TA	0.09	2.69	2.3	12.7	0.17

表 4.3.4 續 3

採樣地點	採樣器及粒徑	Experiment	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb
第二次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(1RUN)	595	19255	1.4	ND	1.3
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(1RUN)	69	2321	0.5	ND	0.4
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(2RUN)	10	347	ND	ND	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(2RUN)	43	1441	0.3	ND	ND
第一次清境農 場	PM <sub>2.5-10</sub>	970617-D1TC	0.20	6.5	0.2	0.007	0.3
	PM <sub>2.5</sub>	970617-D1TF	0.03	ND	0.2	0.008	1.5
第六次學府道 路旁	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980619M1T9	0.73	23	0.1	0.003	0.6
	PM <sub>0.1</sub>	980619M1TA	0.53	17	0.1	0.006	0.6
	PM <sub>2.5-10</sub>	980619D1TC	0.21	6.5	1.1	0.002	0.9
	PM <sub>2.5</sub>	980619D1TF	0.28	2.4	1.0	0.029	14
第十二次雪山 隧道	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980701M1T9	0.08	29	0.2	ND	1.2
	PM <sub>0.1</sub>	980701M1TA	ND	ND	0.02	ND	0.1
	PM <sub>2.5-10</sub>	980701D1TC	0.18	4.2	12.8	0.017	4.0
	PM <sub>2.5</sub>	980701D1TF	5.73	174.9	12.7	0.025	10.8
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980702M1T9	0.17	31.2	0.1	ND	0.5
	PM <sub>0.1</sub>	980702M1TA	1.10	66.1	0.1	ND	0.6
	PM <sub>2.5-10</sub>	980702D1TC	2.14	72.0	25.4	ND	3.0
	PM <sub>2.5</sub>	980702D1TF	11.71	373.4	32.3	0.022	10.4
第一次南投鹿 林山	PM <sub>2.5-10</sub>	980706 M4T2-T3	0.10	9.7	0.02	0.001	0.2
	PM <sub>1.0-2.5</sub>	980706 M4T4-T5	ND	4.9	0.02	0.001	0.3
	PM <sub>0.32-1.0</sub>	980706 M4T6-T7	ND	ND	0.03	0.001	0.4
	PM <sub>0.1-0.32</sub>	980706 M4T8-T9	0.08	9.6	0.01	ND	0.1
	PM <sub>0.1</sub>	980706 M4 TA	ND	ND	ND	ND	0.02
第四次溪頭	>PM <sub>18</sub>	980726M1T0	0.001	0.001	0.01	ND	0.05
	PM <sub>10-18</sub>	980726M1T1	ND	ND	ND	ND	0.02
	PM <sub>5.6-10</sub>	980726M1T2	0.003	0.0	0.003	0.001	0.1
	PM <sub>2.5-5.6</sub>	980726M1T3	0.01	0.1	0.01	0.001	0.3
	PM <sub>1.8-2.5</sub>	980726M1T4	0.003	0.0	0.002	0.001	0.1
	PM <sub>1.0-1.8</sub>	980726M1T5	0.01	0.1	0.02	0.002	0.6
	PM <sub>0.56-1</sub>	980726M1T6	0.01	0.1	0.01	0.001	0.2
	PM <sub>0.32-0.56</sub>	980726M1T7	0.01	0.1	0.01	0.001	0.2
	PM <sub>0.18-0.32</sub>	980726M1T8	0.003	0.0	ND	ND	0.1
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980726M1T9	0.01	0.1	0.004	ND	0.1
	PM <sub>0.1</sub>	980726M1TA	0.004	0.1	ND	ND	0.1
第三次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(一)	0.06	9.2	1.7	ND	0.3
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(一)	8.08	275.3	2.2	ND	6.2
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(二)	0.04	1.6	0.6	ND	0.5
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(二)	2.82	92.2	0.8	ND	1.0
第一次高雄中 橡採樣	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980827M1T9	0.02	0.3	0.2	ND	0.4
	PM <sub>0.1</sub>	980827M1TA	0.03	0.9	0.1	ND	1.9

表 4.3.4 續 4

採樣地點	採樣器及粒徑	Experiment	V	Cr	As	Y	Se
第二次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(IRUN)	0.64	52	0.26	0.225	1.19
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(IRUN)	1.80	24	0.05	2.285	1.12
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(2RUN)	ND	ND	0.06	ND	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(2RUN)	1.37	13.0	0.06	0.363	0.49
第一次清境農 場	PM <sub>2.5-10</sub>	970617-D1TC	0.24	0.4	0.01	0.011	ND
	PM <sub>2.5</sub>	970617-D1TF	1.30	0.5	0.15	ND	0.13
第六次學府道 路旁	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980619M1T9	0.57	0.7	0.12	0.053	0.06
	PM <sub>0.1</sub>	980619M1TA	0.38	0.3	0.14	0.042	0.10
	PM <sub>2.5-10</sub>	980619D1TC	0.50	ND	ND	0.042	0.03
	PM <sub>2.5</sub>	980619D1TF	7.85	ND	0.92	0.035	0.87
第十二次雪山 隧道	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980701M1T9	0.32	1.2	0.08	0.059	0.05
	PM <sub>0.1</sub>	980701M1TA	0.18	0.9	0.04	0.007	ND
	PM <sub>2.5-10</sub>	980701D1TC	0.90	9.4	0.13	0.166	0.02
	PM <sub>2.5</sub>	980701D1TF	4.29	6.0	0.75	0.033	0.33
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980702M1T9	0.28	0.1	0.07	0.034	0.02
	PM <sub>0.1</sub>	980702M1TA	0.11	ND	0.04	ND	0.02
	PM <sub>2.5-10</sub>	980702D1TC	1.08	11.0	0.15	0.104	0.12
	PM <sub>2.5</sub>	980702D1TF	3.95	13.1	0.84	0.053	0.24
第一次南投鹿 林山	PM <sub>2.5-10</sub>	980706 M4T2-T3	0.14	0.1	0.01	0.033	0.01
	PM <sub>1.0-2.5</sub>	980706 M4T4-T5	0.24	1.2	0.03	0.012	0.02
	PM <sub>0.32-1.0</sub>	980706 M4T6-T7	0.48	ND	0.05	0.033	0.04
	PM <sub>0.1-0.32</sub>	980706 M4T8-T9	0.09	ND	0.02	ND	0.01
	PM <sub>0.1</sub>	980706 M4 TA	ND	ND	0.002	ND	0.01
第四次溪頭	>PM <sub>18</sub>	980726M1T0	0.02	0.1	ND	0.002	0.01
	PM <sub>10-18</sub>	980726M1T1	0.02	0.0	ND	ND	0.002
	PM <sub>5.6-10</sub>	980726M1T2	0.07	0.2	ND	0.009	0.003
	PM <sub>2.5-5.6</sub>	980726M1T3	0.17	0.3	ND	0.007	0.02
	PM <sub>1.8-2.5</sub>	980726M1T4	0.08	0.1	ND	0.004	0.004
	PM <sub>1.0-1.8</sub>	980726M1T5	0.59	0.2	0.06	0.003	0.03
	PM <sub>0.56-1</sub>	980726M1T6	0.41	0.1	0.04	0.002	0.02
	PM <sub>0.32-0.56</sub>	980726M1T7	0.29	0.1	0.05	0.001	0.01
	PM <sub>0.18-0.32</sub>	980726M1T8	0.08	0.02	0.01	0.002	0.004
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980726M1T9	0.07	0.02	0.04	0.002	ND
第三次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1</sub>	980726M1TA	0.01	0.01	ND	0.006	ND
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(一)	0.16	2.1	1.33	ND	1.80
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(一)	1.09	16.4	0.76	ND	2.02
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(二)	0.11	0.8	ND	ND	0.62
第一次高雄中 橡採樣	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(二)	0.84	5.3	0.18	ND	0.38
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980827M1T9	2.16	0.3	0.06	ND	0.05
	PM <sub>0.1</sub>	980827M1TA	2.43	0.5	0.10	ND	0.02

表 4.3.4 續 5

採樣地點	採樣器及粒徑	Experiment	Ge	Rb	Cs	Ga	Zr
第二次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(1RUN)	0.222	0.2	ND	14.11	10.7
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(1RUN)	0.215	1.0	ND	87.32	16.3
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980610M1T9(2RUN)	ND	ND	ND	ND	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980610M1TA(2RUN)	0.282	ND	ND	ND	24.3
第一次清境農 場	PM <sub>2.5-10</sub>	970617-D1TC	0.008	0.2	0.017	0.08	0.2
	PM <sub>2.5</sub>	970617-D1TF	0.020	0.05	0.009	0.07	0.04
第六次學府道 路旁	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980619M1T9	0.007	0.05	ND	2.28	0.4
	PM <sub>0.1</sub>	980619M1TA	0.008	0.04	ND	1.88	0.4
	PM <sub>2.5-10</sub>	980619D1TC	0.010	0.3	0.010	0.52	3.1
	PM <sub>2.5</sub>	980619D1TF	0.104	0.3	0.020	0.32	2.0
第十二次雪山 隧道	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980701M1T9	0.014	0.1	ND	3.04	0.5
	PM <sub>0.1</sub>	980701M1TA	0.014	0.003	ND	1.46	0.4
	PM <sub>2.5-10</sub>	980701D1TC	0.029	0.7	0.043	4.27	21.5
	PM <sub>2.5</sub>	980701D1TF	0.081	0.3	0.029	3.88	16.6
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980702M1T9	0.014	0.04	ND	0.20	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980702M1TA	0.014	0.02	ND	ND	ND
	PM <sub>2.5-10</sub>	980702D1TC	0.036	0.3	0.023	7.64	36.1
	PM <sub>2.5</sub>	980702D1TF	0.070	0.5	0.026	9.83	40.0
第一次南投鹿 林山	PM <sub>2.5-10</sub>	980706 M4T2-T3	0.002	0.14	0.008	1.16	0.6
	PM <sub>1.0-2.5</sub>	980706 M4T4-T5	0.004	0.07	0.005	0.54	0.6
	PM <sub>0.32-1.0</sub>	980706 M4T6-T7	0.004	0.04	0.002	1.68	0.5
	PM <sub>0.1-0.32</sub>	980706 M4T8-T9	0.002	0.001	ND	0.24	0.04
	PM <sub>0.1</sub>	980706 M4 TA	ND	ND	ND	ND	ND
第四次溪頭	>PM <sub>18</sub>	980726M1T0	0.001	0.02	ND	0.11	0.01
	PM <sub>10-18</sub>	980726M1T1	ND	0.01	ND	0.05	0.004
	PM <sub>5.6-10</sub>	980726M1T2	0.001	0.1	0.001	0.27	0.03
	PM <sub>2.5-5.6</sub>	980726M1T3	0.001	0.1	0.002	0.10	0.04
	PM <sub>1.8-2.5</sub>	980726M1T4	0.001	0.02	0.001	0.11	0.02
	PM <sub>1.0-1.8</sub>	980726M1T5	0.002	0.04	0.002	0.08	0.01
	PM <sub>0.56-1</sub>	980726M1T6	0.002	0.01	0.001	0.09	0.003
	PM <sub>0.32-0.56</sub>	980726M1T7	0.002	0.01	ND	0.09	0.002
	PM <sub>0.18-0.32</sub>	980726M1T8	0.001	0.002	ND	0.08	0.003
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980726M1T9	0.001	0.004	ND	0.07	0.001
	PM <sub>0.1</sub>	980726M1TA	0.001	0.004	ND	0.28	0.02
第三次竹東工 研院機械與系 統研究所	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(一)	ND	0.1	ND	28.37	3.1
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(一)	ND	0.1	ND	ND	ND
	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980812M1T9(二)	ND	0.1	ND	14.64	1.2
	PM <sub>0.1</sub>	980812M1TA(二)	0.208	ND	ND	5.72	ND
第一次高雄中 橡採樣	PM <sub>0.1-0.18</sub>	980827M1T9	0.013	0.005	ND	0.62	ND
	PM <sub>0.1</sub>	980827M1TA	0.013	0.02	ND	0.55	0.04

表 4.3.5 雪山隧道 Dichot 樣本元素濃度值統計結果 (平均值±標準偏差及範圍)。

	PM <sub>2.5-10</sub> (n = 4)		PM <sub>2.5</sub> (n = 4)	
	Mean ± S.D.	Range	Mean ± S.D.	Range
Fe	3988 ±2066	2281–6372	2962 ±1641	1245–5243
Ti	79 ±32	56–113	66 ±30	38–110
Mn	36 ±20	22–59	29 ±13	16–49
Co	0.4 ±0.2	0.2–0.6	0.4 ±0.1	0.3–0.5
Ni	4.3 ±12.4	1.4–27.3	2.6 ±2.0	0.7–5.4
Cu	231 ±120	130–361	197 ±126	82–388
Mo	10 ±8	4–20	12 ±7	5–21
Ag	0.2 ±0.1	0.1–0.3	0.3 ±0.2	0.2–1
Sb	32 ±23	13–61	30 ±18	13–56
Pb	5.3 ±2.7	3.0–9.0	12.5 ±2.4	10.4–15.2
V	1.3 ±0.5	0.9–1.9	3.7 ±0.5	3.2–4.3
Cr	13 ±5	9–20	11 ±5	6–18
As	0.15 ±0.08	0.09–0.27	0.54 ±0.25	0.30–0.84
Zr	42 ±22	22–68	33 ±18	17–59
Nb	0.4 ±0.3	0.2–0.9	0.4 ±0.2	0.2–0.8
Ge	0.05 ±0.02	0.03–0.08	0.08 ±0.01	0.07–0.10
Rb	0.54 ±0.16	0.33–0.66	0.45 ±0.17	0.32–0.70
Cs	0.04 ±0.02	0.02–0.06	0.05 ±0.07	0.03–0.17

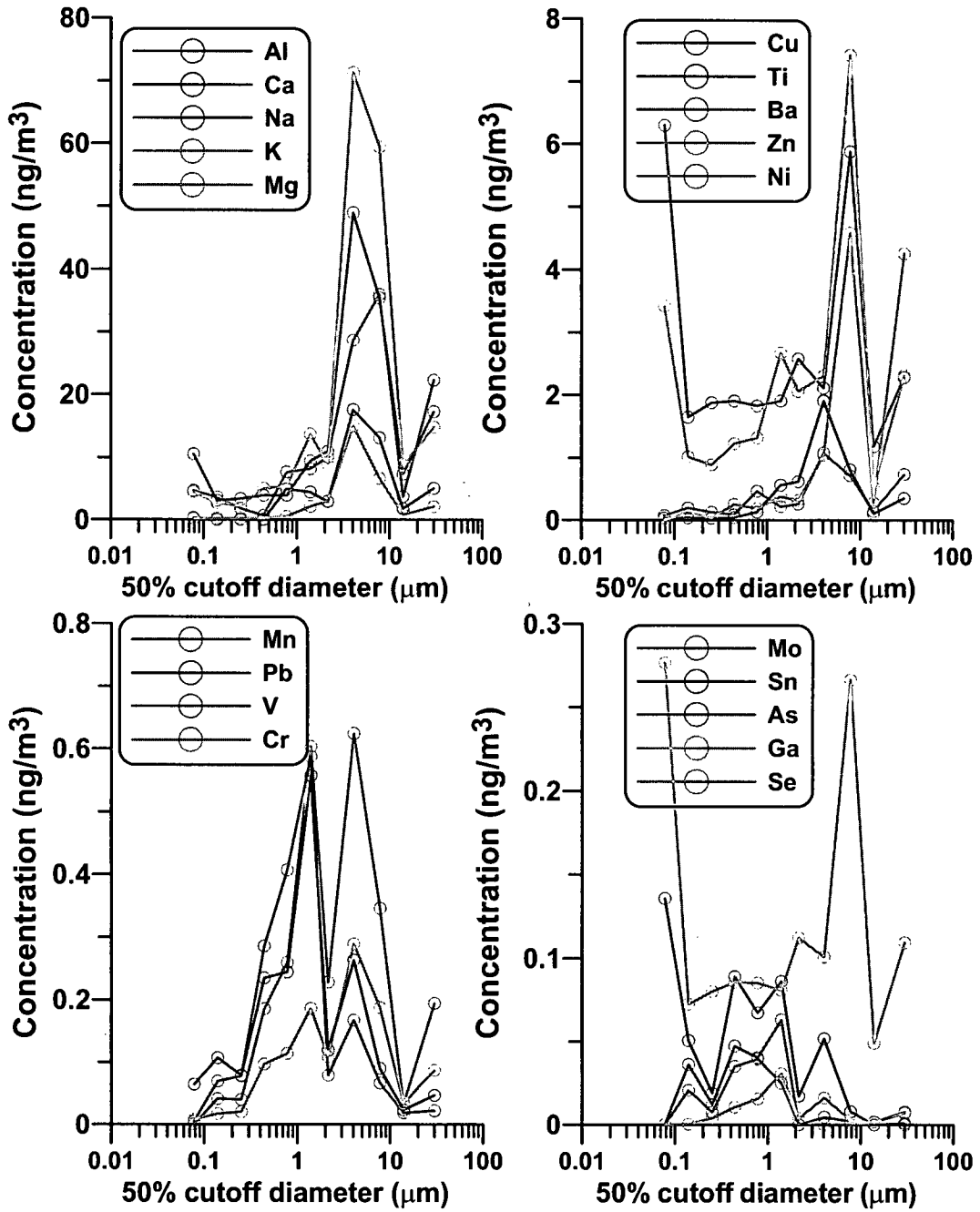


圖 4.3.1 元素粒徑分佈。

#### 4.4 有機碳及元素碳

本實驗室隨機分析 10 張空白濾紙(假設採樣流量為 16.7 L/min, 連續採樣 12 小時的體積為 12 m<sup>3</sup>), 得到 EC 的平均濃度幾乎為零, 標準偏差為 0.001 μg/m<sup>3</sup>; OC 濃度為 0.119 μg/m<sup>3</sup>, 標準偏差等於 0.105 μg/m<sup>3</sup>, 顯示由濾紙所影響的不確定性低於儀器本身的噪訊強度, 因此在實際的樣品分析中將忽略濾紙的差異。

TOR 對同一空白濾紙重複分析十次的平均結果, 顯示 OC<sub>pyro</sub> 為零, OC、EC 平均濃度分別為 0.04 ± 0.04 μg/m<sup>3</sup> 及 0.003 ± 0.006 μg/m<sup>3</sup>。依據空白分析的結果, 並以三倍的標準偏差定義偵測極限, 得到 OC 的偵測極限為 0.12 μg/m<sup>3</sup>, EC 的偵測極限則為 0.02 μg/m<sup>3</sup>。

標準品與儀器校正以 KHP 標準品配置 6 種不同的濃度 (90、225、450、900、1350 及 1800 ppm) 之水溶液, 再以定量吸管各取 10 μL 滴於濾紙上 (換算濃度分別為 0.9、2.25、4.5、9、13.5 及 18 μg/m<sup>3</sup>), 接著進行與一般採樣的樣本相同的分析。結果得到校正線之 R<sup>2</sup> 為 0.9995, 顯示儀器對樣品中含碳量的反應在線性範圍中。

挑選 KHP 標準品濃度 6.75 μg 及 9 μg 的標準品溶液滴在濾紙上進行分析再現性與精確度分析, 得到平均濃度為 6.84 ± 0.15 μg 及 9.63 ± 0.41 μg, 依據重複分析的標準偏差與平均值的比值, 在 6-9 μg 的範圍, 本實驗室對氣膠有機碳分析的精確度約為 5%。

##### 4.4.1 雪山隧道

本計畫在今年度進行了五次雪山隧道的微粒組成採樣分析實驗, 詳細的有機碳及元素碳分析數據列如表 4.4.1。在奈米微粒(PM<sub>0.1</sub>)的部分, OC 及 EC 的濃度範圍分別為 3.7~7.4 μg/m<sup>3</sup> 及 2.9~11.5 μg/m<sup>3</sup>, 其中以 3 月 19 日的 OC 及 EC 濃度分別為 7.4 及 11.5 μg/m<sup>3</sup> 為最高, 3 月 19 日的奈米碳粒濃度與去年度的調查數據比較也是偏高的。5 月 8 日的奈米碳粒濃度 OC 為 5.5 μg/m<sup>3</sup>, EC 為 9.6 μg/m<sup>3</sup>, 則接近去年的平均值(OC、EC 濃度分別為 5.9±3.2 μg/m<sup>3</sup> 及 9.6±3.2 μg/m<sup>3</sup>), 7 月 1 日的 OC 與 EC 濃度分別為 3.7 μg/m<sup>3</sup> 及 2.9 μg/m<sup>3</sup> 明顯低於其他三次結果, 但 OC 濃度與去年 12 月的濃度相當, EC 則為遠低於今年與去年的結果。綜合兩個年度總計十四次的研究資料, 雪山隧道中 PM<sub>0.1</sub> 的平均 OC 濃度約 5.8±2.7 μg/m<sup>3</sup>, 平均 EC 濃度約 9.1±3.3 μg/m<sup>3</sup>。今年 5 月 8 日(採樣時間 12:45~16:45)、5 月 9 日(採樣時間 8:10~11:10)及 7 月 2 日(採樣時間 10:30~17:00) 三次採樣中, PM<sub>2.5</sub> 的 OC 濃度在 21.5~26.3 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>10</sub> 微粒 OC 濃度為 27.2~28.9 μg/m<sup>3</sup>, EC 的微粒濃度 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 範圍分別為 21.8~36.0 μg/m<sup>3</sup> 及 24.9~37.8 μg/m<sup>3</sup>, 同樣在 7 月 1 日的 OC/EC 碳粒濃度, PM<sub>2.5</sub> 為 8.1/5.5 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>10</sub> 為 12.0/7.1 μg/m<sup>3</sup> 也是明顯低於其他三次的濃度, 兩年度觀測數據的統計結果如表所示, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 微粒的平均 OC 濃度為 22.2±7.1 μg/m<sup>3</sup> 及 25.8±7.9 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的 EC 平均濃度為 29.3±13.5 μg/m<sup>3</sup> 及 31.2±12.9 μg/m<sup>3</sup>。

今年度四次實驗中, OC 佔 PM<sub>0.1</sub> 氣膠質量的比例範圍為 12.3~37.2%, 其中又以今年 7 月 1、2 日的比值最高, 達到 30% 以上。PM<sub>2.5</sub> 的 OC/PM 在今年 5 月及 7 月的範圍約 18.9~30.6%, 平均 26.7±5.4% 與十四次實驗的平均結果(27.6±5.5%)相

當。在  $PM_{10}$  的部分 OC/PM 範圍為 22.2~30.6%，今年度四次實驗的平均為  $27.2 \pm 3.6\%$ ，略高於全期計畫十四次實驗的平均值( $25.7 \pm 4.7\%$ )。今年度的實驗數據(不含 7 月 1 日)顯示元素碳佔氣膠質量的比例平均為 28.3 ( $PM_{0.1}$ )、35.2( $PM_{2.5}$ )及 31.9( $PM_{10}$ )。

全程計畫得到不同粒徑範圍 EC/PM 的平均值分別為  $29.4 \pm 4.9\%$ ( $PM_{0.1}$ )、 $35.6 \pm 9.9\%$ ( $PM_{2.5}$ )及  $30.2 \pm 6.5\%$ ( $PM_{10}$ )。兩個年度中所得到的結果並無顯著的差異，顯示此項觀測參考有很高的穩定度。

雪山隧道中不同粒徑( $PM_{0.1}$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$ )的氣膠含碳分析結果整理於圖 4.4.1，彙整三個粒徑範圍的濃度分析結果，可以得到隧道中有機碳和元素碳的粒徑分布如圖 4.4.2，將三個粒徑再細分成  $PM_{0.1}$ 、 $PM_{0.1-2.5}$  及  $PM_{2.5-10}$  的氣膠含碳結果則整理於圖 4.4.3。依據圖示的實驗結果，隧道中的 OC 及 EC 質量濃度與去年分析結果一致，主要來自於 0.1-2.5 微米的氣膠微粒所貢獻。在奈米氣膠的部份，OC/EC 的範圍為 0.6~1.3，排除 7 月 1 日的異常值後，其他 3 次 OC/EC 平均值等於 0.7，與去年結果 0.6 相當。依據文獻的記錄(例如：Kleeman et al., 2000)，汽油引擎產生的氣膠微粒應有較高的 OC/EC 比，OC/EC < 1 通常被視為柴油引擎的排放特徵，例如珠江隧道中 OC/EC 的比值為 0.56(Huang et al., 2006)，以此推測柴油車輛可能是雪山隧道中奈米碳粒的主要產生源，但是這項推測仍需更嚴謹的車輛排氣實驗來驗證。

表 4.4.1 雪山隧道各粒徑的 OC、EC 質量濃度(單位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

採樣地點	採樣日期	$PM_{0.1}$		$PM_{2.5}$		$PM_{10}$	
		OC	EC	OC	EC	OC	EC
雪山隧道	980319	7.4	11.5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	980508	5.5	9.6	26.3	36.0	28.9	37.8
	980509	NA	NA	24.6	29.7	27.5	30.3
	980701	3.7	2.9	8.1	5.5	12.0	7.1
	980702	6.7	7.9	21.5	21.8	27.2	24.9
	970603	9.5	12.5	29.2	35.7	35.9	37.7
	970820 AM	7.5	10.9	27.6	29.6	31.6	30.6
	970820 PM	6.5	10.8	22.7	29.1	28.5	30.5
	970915	6.3	12.5	27.4	33.4	27.7	35.0
	971024	5.1	10.0	18.4	31.2	22.3	32.2
	971025	11.6	13.2	36.2	66.8	40.9	67.3
	971205	1.4	4.1	17.4	19.8	23.3	22.8
971206	2.0	4.3	19.8	19.0	25.2	27.0	



	971229	4.2	8.5	16.9	28.7	16.3	29.4
	971230	4.5	8.8	14.1	23.6	14.6	24.5
	平均值	5.8	9.1	22.2	29.3	25.8	31.2
	標準偏差	2.7	3.3	7.1	13.5	7.9	12.9
	項目個數	14	14	14	14	14	14

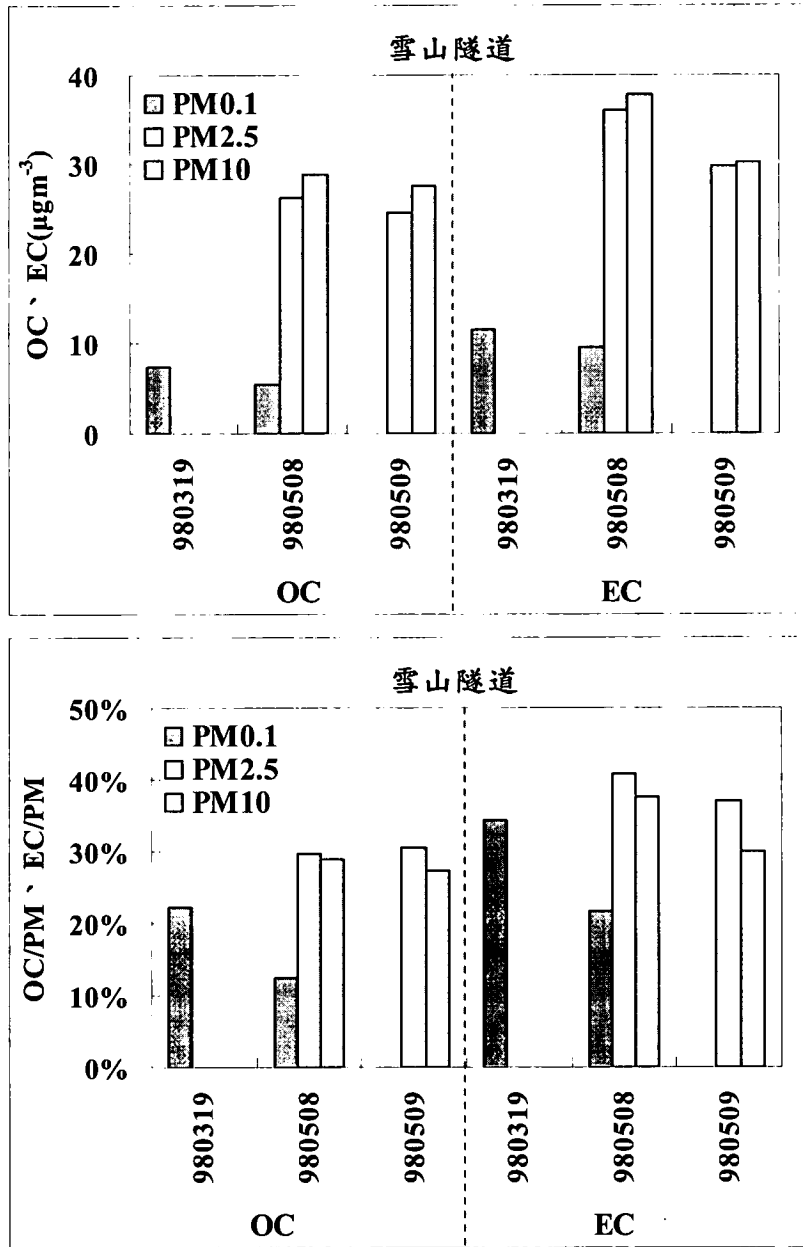


圖 4.4.1 雪山隧道內氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。

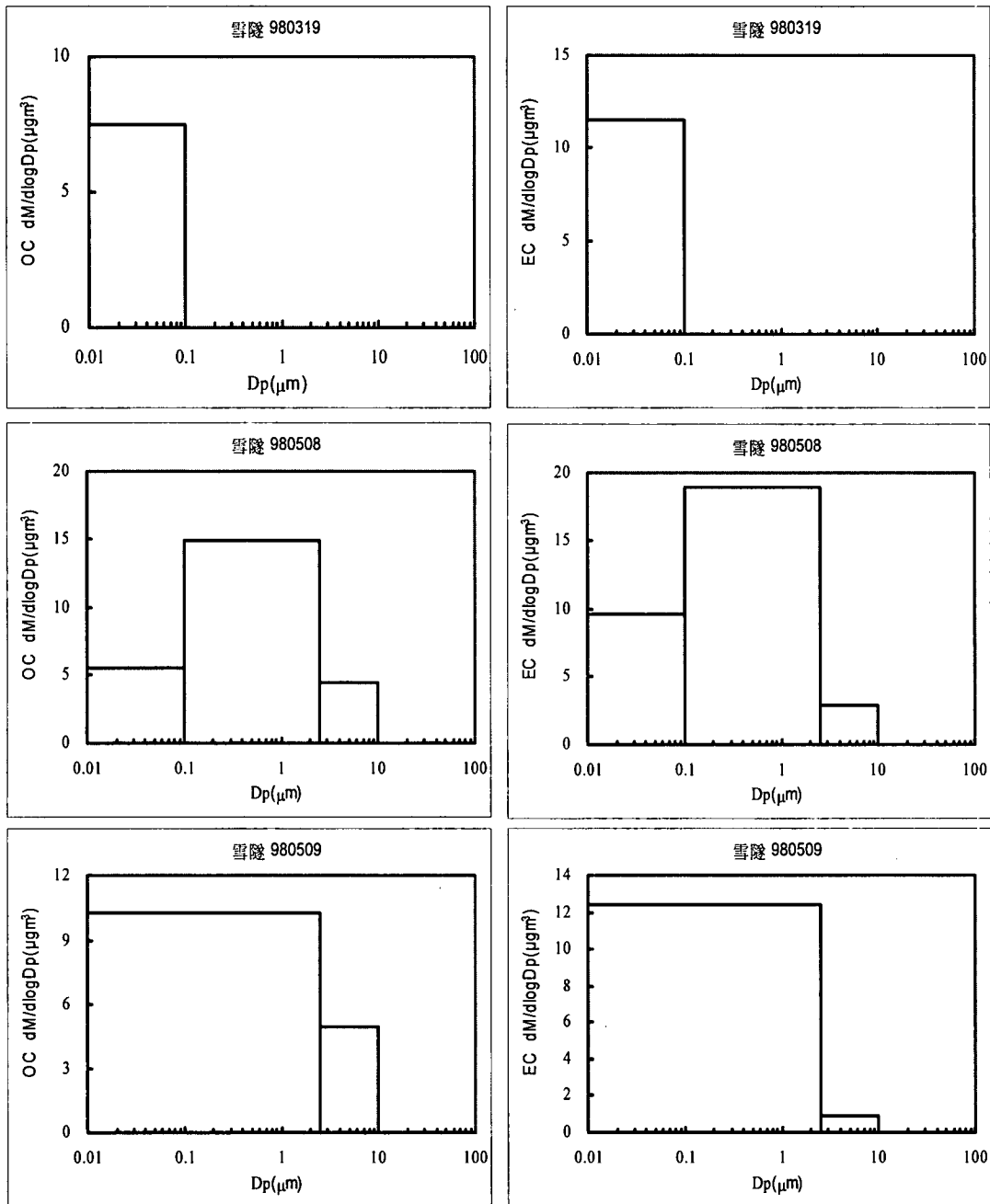


圖 4.4.2 雪山隧道內氣膠有機碳、元素碳的粒徑分佈 (3/19 無  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  資料；5/9 無  $\text{PM}_{0.1}$  資料)。

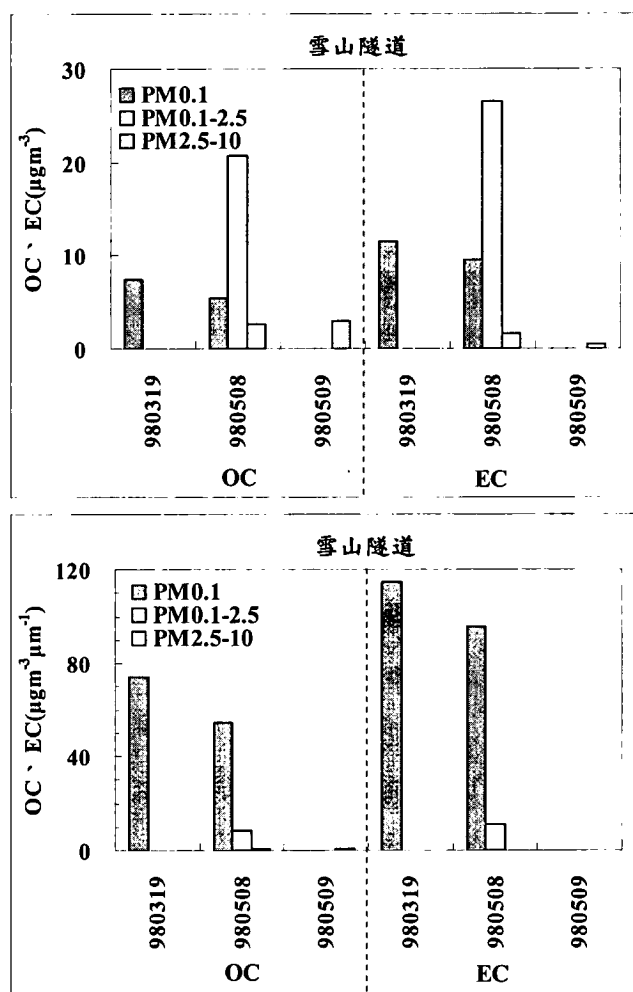


圖 4.4.3 雪山隧道內氣膠有機碳及元素碳在不同粒徑範圍的質量濃度。

OC/PM 及 EC/PM 比例見表 4.4.2，雪山隧道中 OC 佔氣膠質量的比例，PM<sub>0.1</sub> 在前兩次採樣結果分別為 22.24% 及 12.32%，兩次平均為 17.28% 與去年平均結果一致(17.08%)，奈米有機碳微粒佔質量濃度的比例在 3/19 高出 5/8 將近兩倍；5/8 及 5/9 PM<sub>2.5</sub> 的 OC/PM 結果為 29.69% 及 30.58%，在 PM<sub>10</sub> 的部分此兩日結果為 28.83 及 27.28%，兩日結果差異不大，PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的平均分別是 30.14% 及 28.06%，略高於去年的平均(28.02% 及 25.07%)。奈米微粒中 EC/PM 在 3/19 為 34.35%，與去年 10/24 最高比例 34.10% 相當，3/19 及 5/8 兩次結果差異達 12.76%，比 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的差異明顯，兩日差異分別為 3.72% 及 7.65%，PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的 EC/PM 比例範圍約 29.97~40.74%。整體而言，PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的碳含量比較穩定，奈米微粒的組成變異則相對較高，導致此項變異的原因仍有待進一步探討。

在奈米氣膠的部份，OC/EC 的平均值等於 0.61 (與去年結果 0.57 相當)。依據文獻的記錄(例如：Kleeman et al., 2000)，汽油引擎產生的氣膠微粒應有較高的 OC/EC 比，OC/EC < 1 通常被視為柴油引擎的排放特徵，例如珠江隧道中 OC/EC 的比值為 0.56 (Huang et al., 2006)，以此推測柴油車輛可能是雪山隧道中奈米碳粒的主要產生源，但是這項推測仍需更嚴謹的車輛排氣實驗來驗證。

表 4.4.2 雪山隧道各粒徑的 OC、EC 佔總質量的比例。

採樣地點	採樣日期	PM <sub>0.1</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>	
		OC/PM	EC/PM	OC/PM	EC/PM	OC/PM	EC/PM
雪山隧道	980319	22.2%	34.4%	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	980508	12.3%	21.6%	29.7%	40.7%	28.8%	37.6%
	980509	N.A.	N.A.	30.6%	37.0%	27.3%	29.9%
	980701	37.2%	28.3%	18.9%	12.9%	22.2%	13.2%
	980702	30.1%	35.5%	27.7%	28.0%	30.6%	28.0%
	970603	24.9%	32.7%	30.9%	37.8%	31.3%	32.9%
	970820 AM	20.9%	30.2%	37.9%	40.7%	32.4%	31.4%
	970820 PM	18.0%	30.0%	27.1%	34.7%	27.6%	29.5%
	970915	16.8%	33.5%	36.4%	44.3%	29.8%	37.6%
	971024	17.3%	34.1%	28.4%	48.0%	22.3%	32.2%
	971025	26.9%	30.6%	24.1%	44.4%	20.2%	33.3%
	971205	7.4%	21.5%	27.6%	31.4%	26.9%	26.3%
	971206	9.6%	20.9%	21.4%	20.4%	21.2%	22.8%
	971229	13.9%	28.5%	26.5%	44.9%	20.7%	37.4%
	971230	15.1%	29.6%	20.0%	33.6%	18.3%	30.7%
	平均值	19.5%	29.4%	27.6%	35.6%	25.7%	30.2%
	標準偏差	8.2%	4.9%	5.5%	9.9%	4.7%	6.5%
	項目個數	14	14	14	14	14	14

#### 4.4.2 市區道路

本計畫今年在新竹市學府路旁進行兩次氣膠採樣，由表 4.4.3 可看到奈米有機碳(PM<sub>0.1</sub>)的濃度為 0.4/0.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的 OC 濃度分別為 3.9/4.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  及 6.5/6.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，接近於去年 9 月的採樣結果，兩次實驗的 PM<sub>0.1</sub> 平均佔 PM<sub>10</sub> 有機碳比例為 6.2% 及 6.3%，遠低於雪隧 5 月 8 日及去年雪隧十次實驗的平均量測結果(19.0% 及 21.8±8.2%)。市區道路旁的 PM<sub>10</sub> EC 絕對濃度為 2.2 及 1.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，奈米元素碳(PM<sub>0.1</sub>)的濃度為 0.2 及 0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，兩日分別佔 PM<sub>10</sub> 元素碳 9.1% 及 21.4%，低於雪山隧道內十三次實驗的平均量測值 29.8±7.8%。綜合今年和去年的結果，並比較雪山隧道內和市區道路旁的奈米氣膠濃度，雪山隧道中奈米有機碳濃度大於市區將近 13 倍，奈米元素碳濃度則是市區的 36 倍。OC 及 EC 各佔 PM 質量濃度的結果見表 4.4.4，與雪隧不同的是，市區道路的有機碳佔質量濃度的比例高於元素碳，而 OC/PM(16.7% 及 24.1%) 及 EC/PM(10.3% 及 15.9%) 以 PM<sub>0.1</sub> 最高，其次是

PM<sub>2.5</sub>(OC/PM 為 8.6%及 22.8%, EC/PM 為 3.3%及 5.7%), PM<sub>10</sub> 所佔比例最小(OC/PM 為 8.0%及 22.8%, EC/PM 為 2.7%及 5.0%)。

圖 4.4.4 顯示氣膠有機碳和元素碳濃度隨粒徑範圍的累積狀況，以此為基礎可推導出有機碳和元素碳的粒徑分布(如圖 4.4.5)。市區道路的兩次採樣，OC/PM 及 EC/PM 隨粒徑增加而減少(見圖 4.4.4)，這是由於粗微粒中含有較多的揚塵或鹽類物質，單以 OC 和 EC 的質量濃度而言，圖 4.4.5 的粒徑分佈結果顯示隨粒徑增加而增加的趨勢，基本上反映了道路旁的氣膠特徵。圖 4.4.6 為 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>0.1-2.5</sub> 及 PM<sub>2.5-10</sub> 的質量濃度及粒徑分佈，三種粒徑的質量濃度以 PM<sub>0.1-2.5</sub> 最高，OC 及 EC 平均各為 3.6 μg/m<sup>3</sup> 及 1.0 μg/m<sup>3</sup>。

在奈米微粒(PM<sub>0.1</sub>)的組成方面，有機碳和元素碳平均佔 PM<sub>0.1</sub> 質量的 20.4%和 13.1%，將 OC 乘上 1.6 倍換算出的有機物(OM)的質量比例為 32.7%。Cass et al. (2000) 在南加州的調查研究顯示，PM<sub>0.056-0.1</sub> 的組成有相當大的地區差異，OM 的質量比例在 32.1-67.2%之間，EC 的質量比例則在 3.5-17.5%之間。Sardar et al. (2005) 在洛杉磯地區的觀測數據指出，OC 和 EC 佔 PM<sub>0.18</sub> 的質量比例分別為 52%和 10%。Ning et al. (2007) 在同一地區的研究也指出，OM 和 EC 分別佔 PM<sub>0.18</sub> 質量濃度的 50-73% 和 1-11%。若是將本研究的結果與上述三項南加州的研究結果相比較，新竹市的奈米微粒中 OC 的含量較低而 EC 的含量則與南加州相當。

表 4.4.3 學府路旁各粒徑的 OC、EC 質量濃度(單位 μg/m<sup>3</sup>)。

採樣地點	採樣日期	PM <sub>0.1</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>	
		OC	EC	OC	EC	OC	EC
學府道路旁	980421	0.37	0.23	3.92	1.50	6.54	2.22
	980619	0.38	0.25	4.10	1.02	6.35	1.40
	970909~0910	0.43	0.36	3.03	0.92	6.63	1.20
	971127	0.63	0.21	5.71	2.09	9.05	2.99

表 4.4.4 學府路旁各粒徑的 OC、EC 佔總質量的比例。

採樣地點	採樣日期	PM <sub>0.1</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>	
		OC/PM	EC/PM	OC/PM	EC/PM	OC/PM	EC/PM
學府道路旁	980421	16.7%	10.3%	8.6%	3.3%	8.0%	2.7%
	980619	24.1%	15.9%	22.8%	5.7%	22.8%	5.0%
	970909~0910	23.9%	20.1%	32.9%	10.0%	25.9%	4.7%
	971127	22.3%	7.4%	16.1%	5.9%	11.8%	3.9%

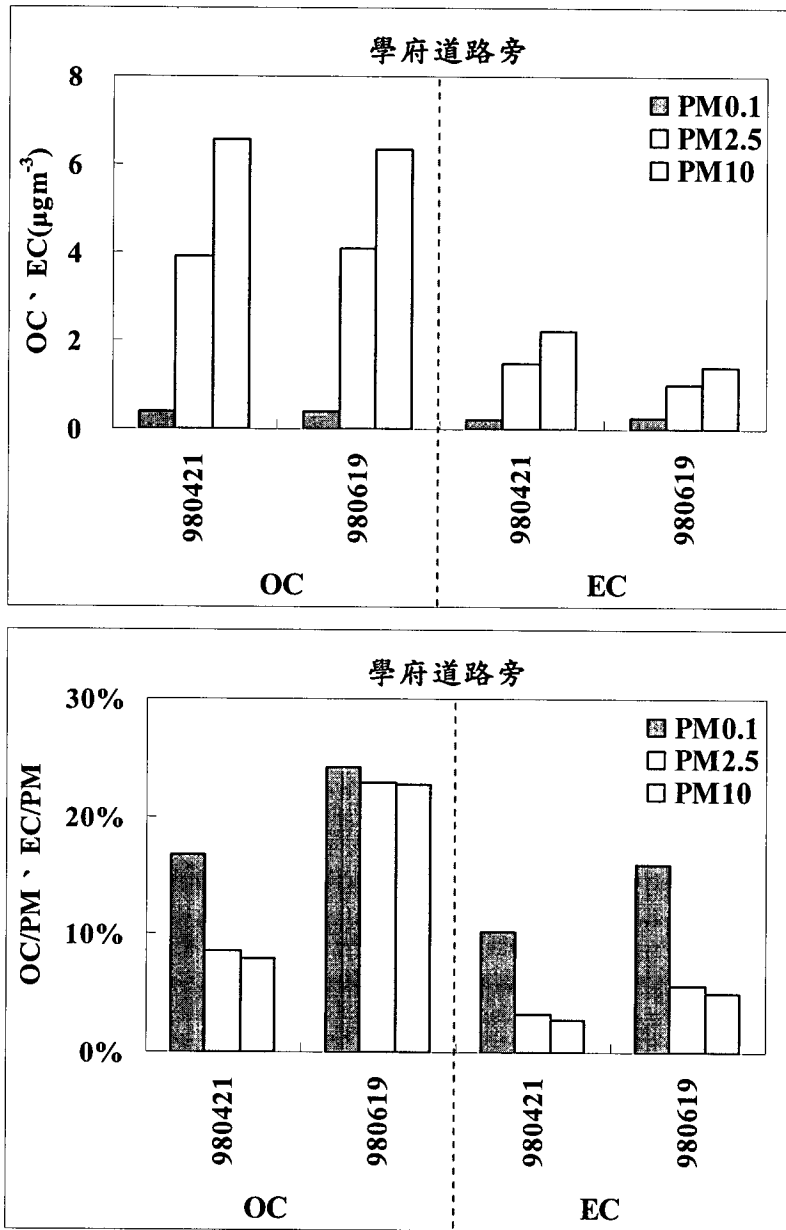


圖 4.4.4 學府道路旁氣膠有機碳和元素碳濃度及組成比例。

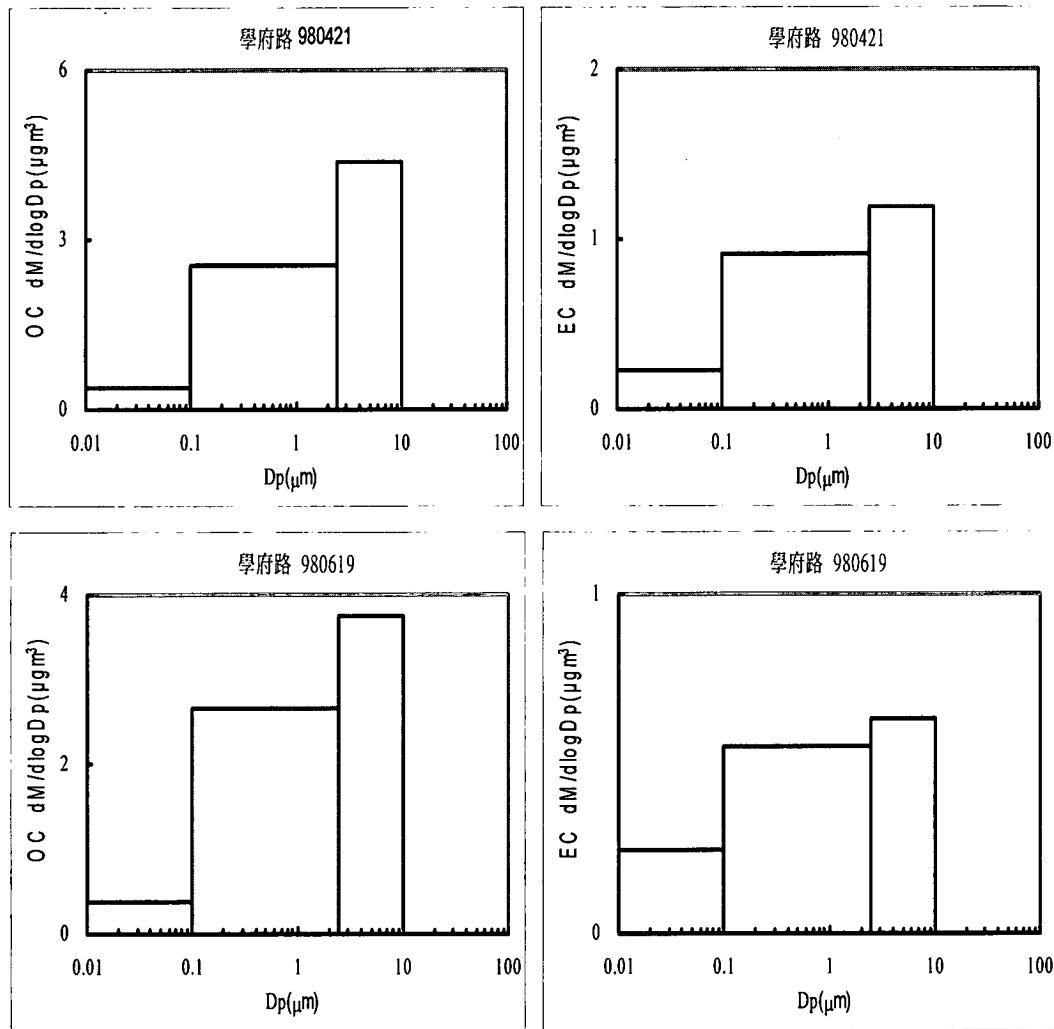


圖 4.4.5 學府路旁氣膠有機碳、元素碳的粒徑分佈。

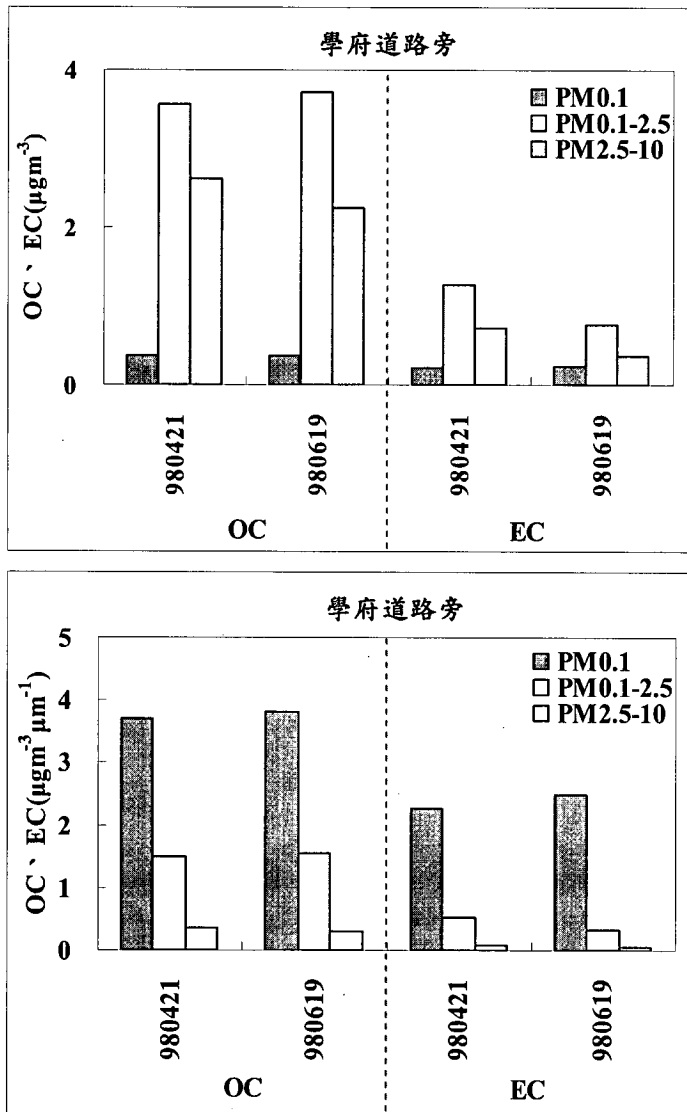


圖 4.4.6 學府路旁氣膠有機碳及元素碳不同粒徑的質量濃度及粒徑分佈。

#### 4.4.3 機車排放

為了瞭解機車排放奈米氣膠的影響，在竹東工研院機械所進行三日的實驗，6月5日、6月10日(二)及8月12日(一)為100cc輕型機車測試，6月10日(一)及8月12日(二)為800cc重型機車測試，測試結果見表4.4.5。圖4.4.7顯示車輛排放奈米氣膠的碳成分濃度及質量濃度比例。OC濃度變化在 $10.4\sim 38.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，以8月12日的重型機車濃度最高，8月12日輕型機車次之，由圖可看出重型機車的OC濃度並不穩定，EC濃度範圍在 $1.8\sim 7.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，仍然以8月12日的濃度最高，OC/EC比例為 $2.7\sim 13.5$ ，以6月10日的輕型機車最高，若將最高與最低的兩次OC/EC結果忽略，則其他三次變化在0.2範圍內，OC/EC平均為5.5；碳佔質量濃度的比例以6/10重型機車的結果最低，OC/PM範圍在 $19.5\sim 71.5\%$ 及EC/PM範圍為 $3.6\sim 16.7\%$ ，顯示車輛排放奈米微粒結果以OC為主，但是濃度變化和機車型式的



關連性仍無法確立。

表 4.4.5 車輛排放奈米微粒的 OC、EC 質量濃度(單位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及佔總質量的比例。

採樣地點	採樣日期及機車型式	PM <sub>0.1</sub>		PM <sub>0.1</sub>	
		OC	EC	OC/PM	EC/PM
工研院機械所	980605 輕型機車	10.4	3.8	45.7%	16.7%
	980610(一) 重型機車	18.0	3.3	19.5%	3.6%
	980610(二) 輕型機車	24.4	1.8	57.9%	4.3%
	980812(一) 輕型機車	29.1	5.5	71.5%	13.4%
	980812(二) 重型機車	38.9	7.0	52.1%	9.4%
高雄中橡	980827	0.6	3.2	7.0%	34.8%

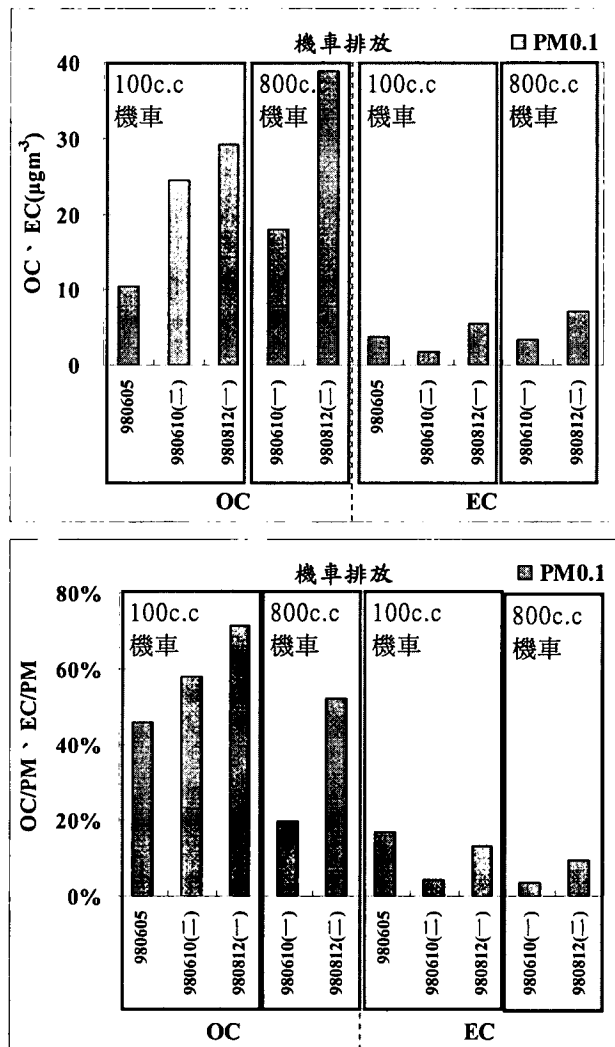


圖 4.4.7 車輛排放氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。

## 4.4.4 清境農場

本計畫今年前往清境農場進行氣膠採樣分析，並與去年的溪頭林區採樣結果比較，相關數據列表於表 4.4.6 及表 4.4.7。清境農場於 6 月 17 日的樣本 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的 OC 濃度為 2.6 及 4.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，為溪頭四次實驗結果(PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 的 OC 平均濃度分別為 1.5 $\pm$ 0.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  及 2.7 $\pm$ 0.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的 1.7 及 1.5 倍，EC 的 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 濃度分別為 0.6 及 0.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，為溪頭四次實驗 (PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的 EC 平均濃度為分別為 0.7 $\pm$ 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  及 0.8 $\pm$ 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )結果的 86~88%，並未如預期高於溪頭森林，推測是溪頭在去年 9 月、12 月及今年 7 月的採樣是跨假日及暑假的，可能有人為污染的影響，清境 6 月與溪頭 6 月的採樣是屬於平常日，因此此兩次 EC/PM 比例也較為相近。清境農場的 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 有機碳各佔質量濃度的 19.7%及 22.9%，元素碳佔質量濃度的 4.8%及 4.0%；PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 之 OC/EC 比例分別為 4.3 及 5.7，大於溪頭森林四次實驗的平均結果(PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 為 2.4/4.0)。圖 4.4.9~圖 4.4.11 為清境農場 OC/EC 的質量濃度和粒徑分布，農場的 EC 成分和溪頭一樣同屬細粒徑 (PM<sub>2.5</sub>)為主要來源，農場和溪頭(四次實驗平均)PM<sub>2.5</sub> 的 EC 佔 PM<sub>10</sub> 的 EC 分別為 85.7%及 85.8 $\pm$ 9.6%，但溪頭的 OC 成分不同去年的結果以粗粒徑(PM<sub>2.5-10</sub>)為主要貢獻，粗粒徑的 OC 微粒含量約 PM<sub>10</sub> 的 73.3%，高於去年三次實驗的平均結果 (32.6 $\pm$ 8.4%)。

表 4.4.6 農場與森林中各粒徑的 OC、EC 質量濃度(單位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

採樣地點	採樣日期	PM <sub>0.1</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>	
		OC	EC	OC	EC	OC	EC
清境農場	980617	N.A.	N.A.	2.59	0.63	4.03	0.71
溪頭	980726	N.A.	N.A.	0.8	0.4	3.0	0.5
	970630~0704	0.47	0.13	1.75	0.46	2.96	0.60
	970919~0922	0.31	0.05	2.05	0.79	3.17	0.98
	971219~1223	0.21	0.07	1.33	0.91	1.73	0.94

表 4.4.7 農場與森林中各粒徑的 OC、EC 佔總質量的比例。

採樣地點	採樣日期	PM <sub>0.1</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>	
		OC/PM	EC/PM	OC/PM	EC/PM	OC/PM	EC/PM
清境農場	980617	N.A.	N.A.	19.7%	4.8%	22.9%	4.0%
溪頭	980726	N.A.	N.A.	10.9	5.7	22.2%	3.7%
	970630~0704	46.9%	12.7%	22.3%	5.8%	17.7%	3.6%
	970919~0922	56.4%	9.7%	19.5%	7.5%	17.1%	5.3%
	971219~1223	51.5%	16.7%	11.7%	8.0%	9.9%	5.4%

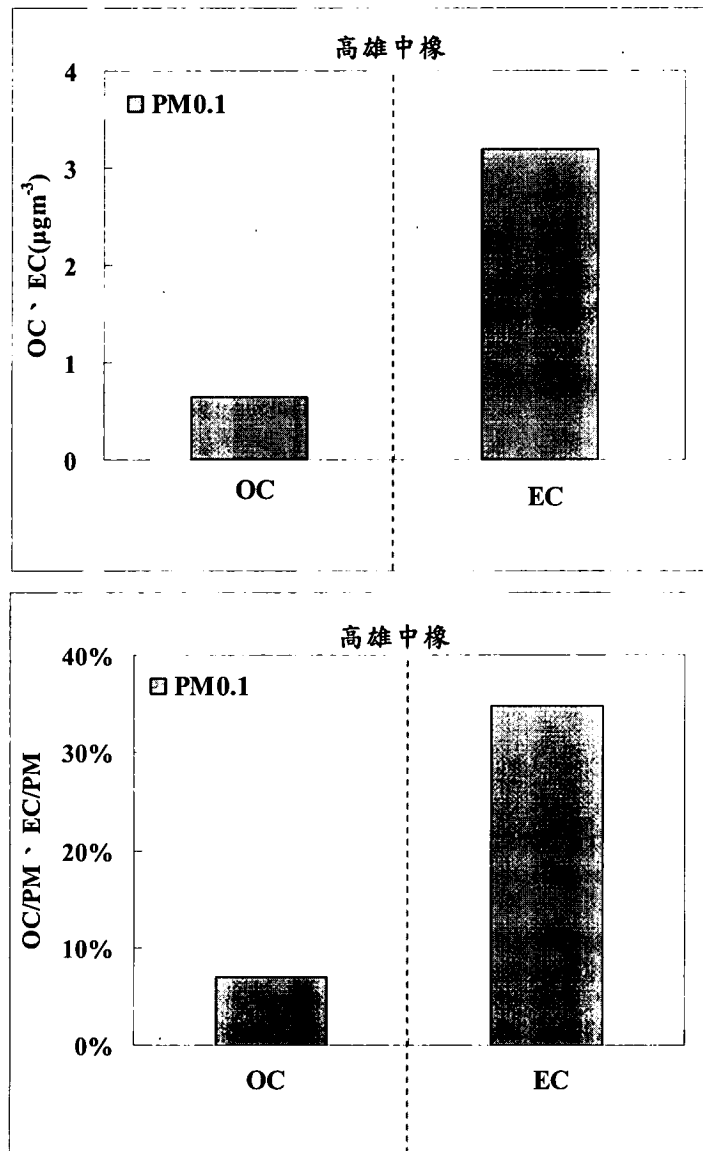


圖 4.4.8 工廠排放氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。

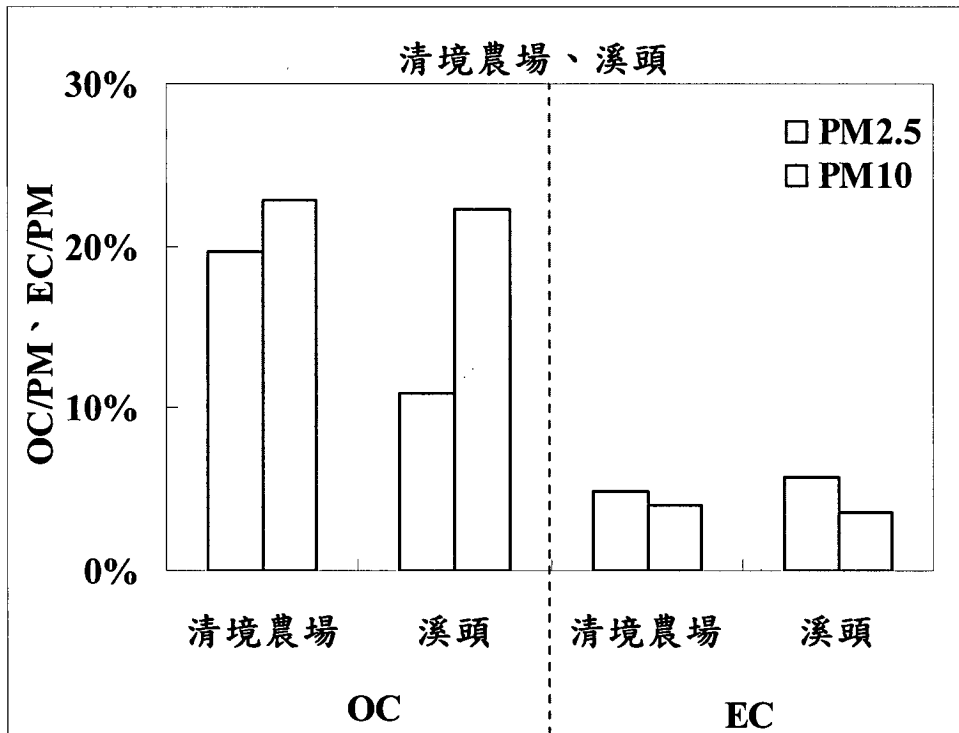
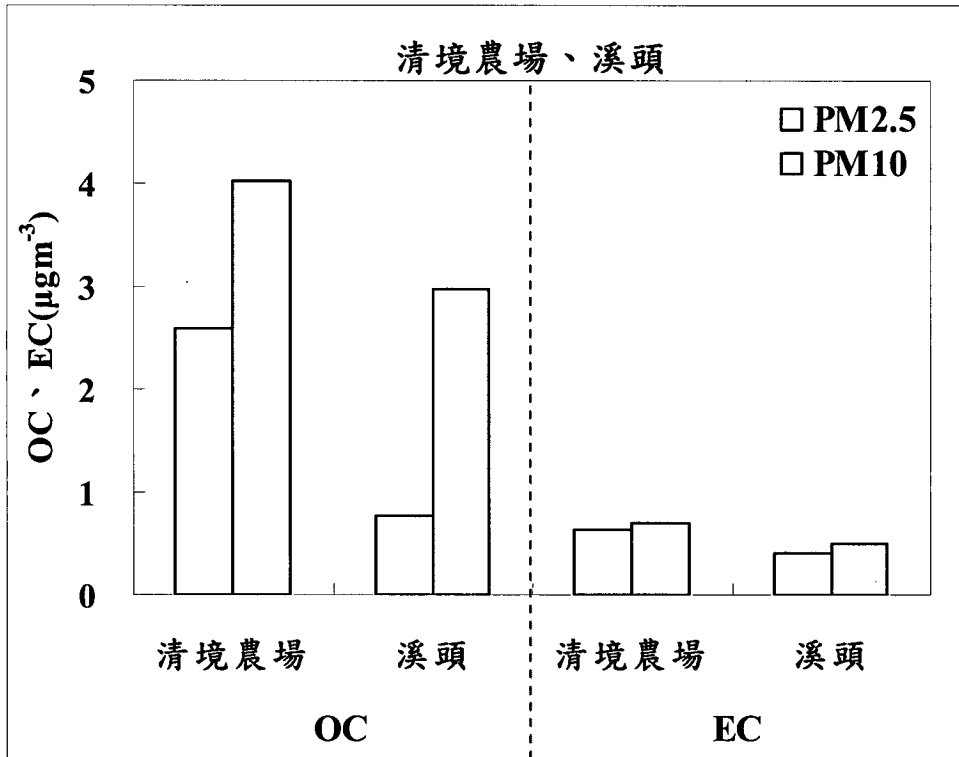


圖 4.4.9 農場內氣膠有機碳、元素碳的質量濃度和質量比例。

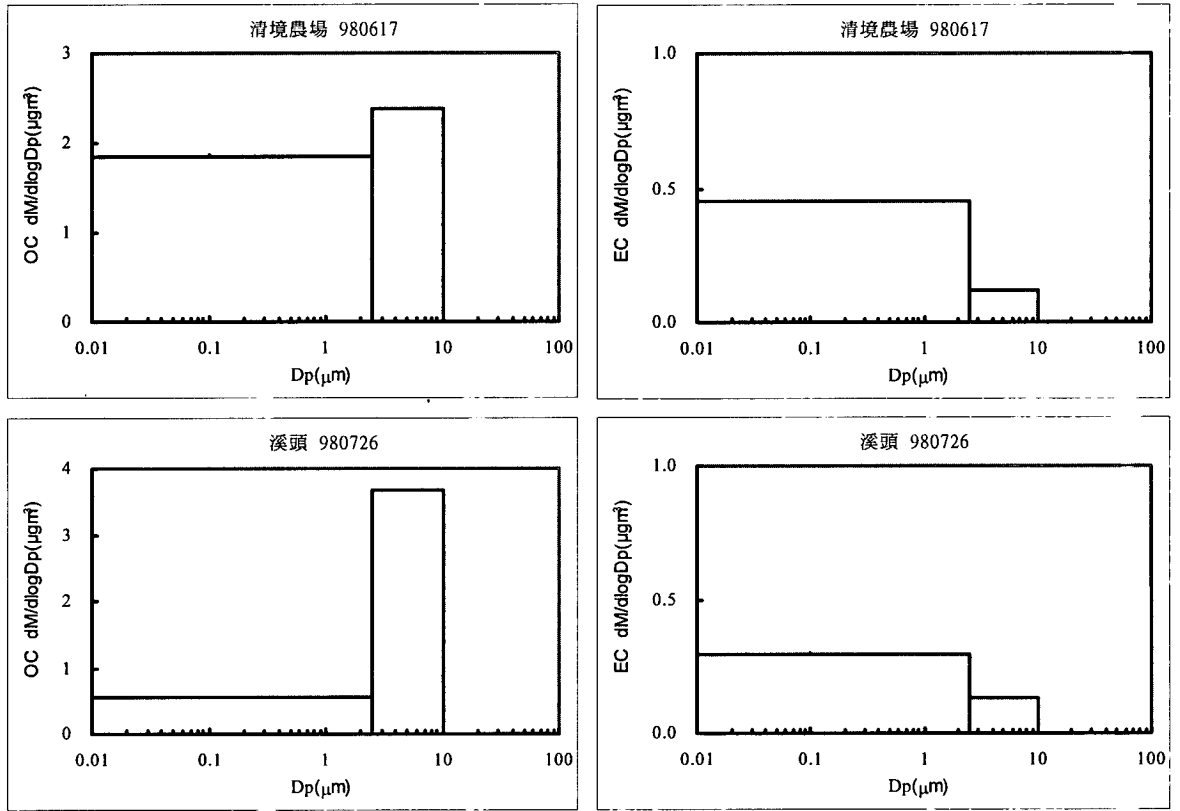


圖 4.4.10 清境農場內排放微粒氣膠有機碳及元素碳的粒徑分佈。

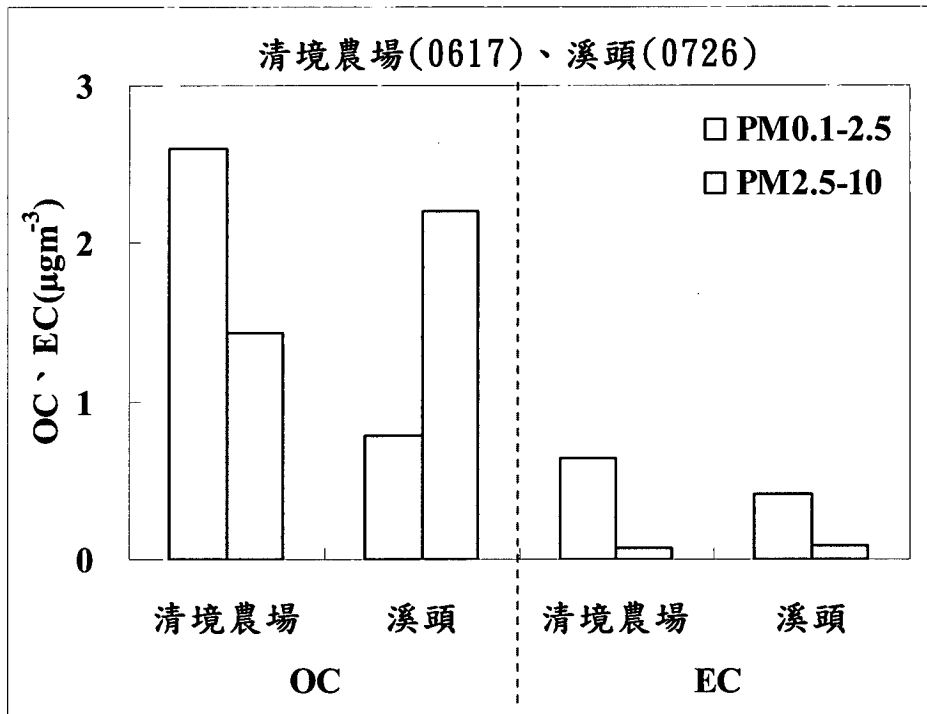


圖 4.4.11 農場、森林內排放粗微粒氣膠有機碳及元素碳不同粒徑的質量濃度。

#### 4.5 多環芳香烴成分(PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbon)

本研究不僅為了分析 POC 濃度而使用 QBQ 方法來扣除濾紙吸附 VOC 的正誤差外，亦將 QBQ 方法運用在作 PAHs 分析的石英濾紙，此方法在國際學術論文中尚未有相關的研究發表，本研究預期此方法與將來使用 VOC denuder 的研究數據比較，必定可得到相當重要的數據。由於 PAHs 在一般大氣的濃度很低，除了高揮發性的萘 Nap，故本研究嘗試於預期有高濃度 PAHs 的雪隧中進行奈米及細微粒之 PAHs 濃度研究。本節所述之數據僅供以後之比較，並不真正代表雪隧微粒中實際 PAHs 之濃度。表 4.5.1 為分析雪山隧道第三中繼站 PM<sub>0.1-0.18</sub>, PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>2.5-10</sub> 濾紙包括 BQ (上片) 及 QBQ (下片) 之 PAHs 濃度。低分子量的 Nap 濃度較高(表中無呈現)，其餘 PAHs 的濃度相對很低。此外我們發現現場空白的 PAHs 不低，部分採樣濾紙扣除空白背景值後出現接近於零的負值，本研究直接假設其為 nd (not detected)，此結果也顯示採集的微粒量可能依然不足，需在提高採樣時間。而且 QBQ 在較低分子量(較易揮發)的 PAHs 的濃度明顯比 BQ 還高，而在高分子量則相當，本研究可歸納出以下幾點結論：1. 上及下兩片石英濾紙吸附氣態 PAHs 離飽和還有一大段差距，以致 PPAHs (particulate PAHs)=BQ-QBQ 不可用；2. BQ 上收集的微粒的 PAHs 隨採樣的進行又揮發出來而被 QBQ 所吸附，導致第二片的 QBQ 有比較高濃度的 PAHs；3. 微粒態 PAHs 的濃度相較氣態的濃度低很多，所以氣態影響微粒態的 PAHs 濃度之定量很大；4. 過去學者利用高流量採樣定義總塵或 PM<sub>10</sub> 之 PAHs 濃度是需要作進一步的修正，不過從來沒有學者這樣做；5. 利用本研究即將測試的 VOC denuder，嘗試先將氣態 PAHs 移除，來定義出較正確的微粒 PAHs 濃度，微粒揮發的 PAHs 可在下游加裝一泡棉來捕集。如果本研究將可較準確的量測出不同大氣環境奈米微粒的 PAHs 濃度，將對人體暴露及健康危害相關研究做出很大的貢獻。

表 4.5.1 雪山隧道第三中繼站 PM<sub>0.1-0.18</sub>, PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>2.5-10</sub> 之 PAHs 濃度。

樣品編號	980702 M3-Q9	980702 M3-QA(上)	980702 M3-QA(下)	980702 D2-QC(上)	980702 D2-QC(下)	980702 D2-QF(上)	980702 D2-QF(下)
粒徑範圍	PM <sub>0.1-0.18</sub>	PM <sub>0.1</sub>	PM <sub>0.1</sub>	PM <sub>2.5-10</sub>	PM <sub>2.5-10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
採樣時間 (h)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
實際採氣體積 (m <sup>3</sup> )	11.7	11.7	11.7	6.5	6.5	6.5	6.5
標準採氣體積 (m <sup>3</sup> )	11.27	11.27	11.27	6.26	6.26	6.26	6.26
GC 小瓶樣品量 (mL)	1	1	1	1	1	1	1
樣品濃度 (ng/m <sup>3</sup> )							
Acy	2.277	0.423	1.343	1.283	1.512	1.331	1.218
Acp	4.925	nd	4.917	5.156	6.359	3.847	2.463
Flu	10.527	0.250	8.337	7.463	9.972	5.272	5.026
Phe	29.407	2.624	16.367	12.703	16.678	9.334	14.614
Ant	3.057	0.596	1.329	1.464	1.421	1.204	1.826

FL	7.692	2.729	4.726	3.548	4.147	4.481	8.387
Pyr	8.317	0.678	3.660	4.089	4.110	4.266	3.902
B[a]A	0.257	nd	nd	nd	nd	0.023	0.076
Chry	1.980	nd	0.335	0.186	0.143	0.451	1.007
B[b]F	2.066	nd	nd	nd	nd	0.181	0.259
B[k]F	1.829	0.017	nd	nd	nd	0.337	0.847
B[a]P	2.396	1.353	nd	nd	nd	nd	nd
Ind	1.012	1.988	2.599	0.877	2.123	0.187	0.646
DBA	0.944	0.018	0.023	nd	nd	0.067	0.425
B[ghi]P	10.287	2.052	3.177	2.007	2.790	3.989	8.187
15PAHs (Nap excluded)	86.97	12.73	46.81	38.78	49.25	34.97	48.88

#### 4.6 離子成分

表 4.6.1 為本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限(樣本溶液 30 ml)，結果顯示本研究的微粒偵測下限相當低，最高的空氣中質量濃度也僅有 0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (以 Dichot 24 小時採樣而言)，因此微粒離子濃度在此研究應可準確的分析出來。

表 4.6.1 本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限。

Unit / Ion	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
* $\mu\text{g}/\text{L}$	3.40	4.21	3.75	4.37	3.26	1.38	1.70	3.35	3.41
**Dichot ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.002	0.002	0.004	0.004
**MOUDI ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002

備註：\*：離子層析儀之儀器偵測下限；\*\*：Dichotomous (16.7 L/min)與 MOUDI (30 L/min) 24 小時採樣之微粒離子濃度偵測下限。

#### 學府路旁與雪山隧道採樣分析結果

由於各次雪隧的採樣數據相近，表 4.6.2 僅列出同為交通源的第五次學府路旁 (1)及第十二次雪隧(2)、(3)採樣得到各 PM 中水溶性離子的分析結果。從表中可看到，微粒中最主要的離子成份以衍生性氣膠 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>為主。其中學府路總水溶性離子分別佔 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>及 PM<sub>0.1</sub>比例為 26.3、23.6 及 16.2%，此結果與本研究前期及國外學得在都會區量測的結果相近(Cass et al., 2000; Sardar et al., 2005)。

雪山隧道 7/01(第一通風站，距隧道入口 2 公里)及 7/02 (第三中繼站，距隧道入口 11.5 公里)的採樣結果顯示，PM<sub>2.5</sub>及 PM<sub>10</sub>的離子佔微粒質量的比例比前期的平均值高出許多，可能與採樣期間每 25 分鐘左右行控中心就會啟動隧道的軸流風

扇有關，風扇及豎井的通風帶入更多外界含較多離子比例的微粒。不過 PM<sub>0.1</sub> 的離子含量與前期的結果類似，均小於 5%，可能與奈米微粒的生命週期較短有關，外界微粒較影響不到採樣點的奈米微粒組成。比較隧道入口及出口的離子濃度，發現兩者的濃度相當接近，顯示加強通風使外界的氣流也可順利的傳送到靠近隧道出口、一般污染情形較嚴重的第三中繼站。比較隧道與路旁微粒的離子含量，還是以大氣背景微粒為主要貢獻源的路旁較車輛貢獻為主的隧道有較高的離子含量。

表 4.6.2 學府路旁及雪隧採樣 PM 中各離子濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及總和佔總質量之比例。

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fraction %	質量 濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
(1)PM <sub>10</sub>	nd	0.0282	1.427	0.401	3.544	0.590	0.73	0.144	nd	0.125	7.320	26.3	27.89
(2)PM <sub>10</sub>	0.022	0.224	0.602	0.184	3.066	0.29	1.16	0.189	0.116	0.383	6.235	11.6	53.965
(3)PM <sub>10</sub>	0.038	0.879	0.732	0.645	2.733	1.86	1.50	0.502	0.327	0.954	10.167	11.4	88.843
(1)PM <sub>2.5</sub>	nd	0.205	nd	0.301	2.861	0.130	0.620	0.075	nd	0.032	4.245	23.6	17.963
(2)PM <sub>2.5</sub>	nd	0.185	0.110	0.153	2.691	0.15	1.01	0.125	0.082	0.183	4.688	11.0	42.675
(3)PM <sub>2.5</sub>	nd	0.839	0.537	0.614	2.300	1.77	1.36	0.436	0.289	0.723	8.861	11.4	77.594
(1)PM <sub>0.1</sub>	nd	0.007	0.003	0.010	0.084	0.01	0.012	0.014	nd	0.005	0.255	16.2	1.575
(2)PM <sub>0.1</sub>	nd	0.038	nd	0.031	0.102	0.04	0.09	0.022	0.014	0.036	0.374	3.7	10.040
(3)PM <sub>0.1</sub>	0.025	0.037	0.028	0.031	0.255	0.03	0.160	0.03	0.01	0.03	0.643	2.9	22.185

註：(1) 第五次學府路 2009/06/19 17:55~6/20 17:55；(2) 第十二次雪隧 2009/07/01 10:30~7/1 17:00；(3) 第十二次雪隧 2009/07/02 10:30~7/2 17:00；nd: not detected

### 南投鹿林山分析結果

表 4.6.3 為鹿林山採樣水溶性離子分析之結果。由於 PM<sub>0.1</sub> 質量濃度相當的低，造成 PM<sub>0.1</sub> 的離子濃度也很低，各離子成份濃度接近偵測極限，總離子含量僅佔 PM<sub>0.1</sub> 濃度 5.3%，此分析出的數據可能有誤差。而 PM<sub>10</sub> 的離子佔微粒質量比例比 PM<sub>2.5</sub> 高與一般背景採樣的結果相符，PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的離子之比例分別為 19.5% 及 11.5%。

表 4.6.3 鹿林山採樣 PM 中各離子濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及總和佔總質量之比例。

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fraction %	質量濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM <sub>10</sub>	0.014	0.003	0.057	0.055	0.165	0.068	0.452	0.058	0.036	0.098	1.801	19.5	9.242
PM <sub>2.5</sub>	0.013	nd	0.002	0.018	0.114	0.045	0.443	0.044	0.030	0.061	0.788	11.5	6.865
PM <sub>0.1</sub>	0.002	nd	0.002	nd	0.004	nd	0.002	nd	nd	0.001	0.014	5.3	0.258

註：第一次鹿林山 2009/07/06 18:27~7/9 13:27 共採 67hr





## 第五章 環境中奈米物質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

由於本章為文獻回顧，因此相當多的圖表為直接擷取自文獻，在此特作說明。

### 5.1 奈米物質的毒性評估

根據美國國家奈米科技方案(National Nanotechnology Initiative, NNI) (<http://www.nano.gov>) 的定義，奈米技術(Nanotechnology) 係了解和控管尺寸大約介於1-100 nm 的物質。在廣泛定義上，奈米物質(Nanoscale material) 係指一種合成物質，其在三個維度裡，至少一個維度的長度界於1-100 nm (NNI, 2006; ASTM, 2006)。理論上，奈米物質可以透過任何化學物質被製造出來，其應用範圍廣泛且新穎。它以工業產品、消費者產品或是給藥配方的方式存在。奈米物質對人類的暴露機率，不同於塊材物質(bulk materials) (<http://ntp.niehs.nih.gov>)。奈米物質的物理化學特性獨特且多樣，其毒理性質也有別於化學成分相似且粒度較大的物質之毒性 (<http://ntp.niehs.nih.gov>)，但是目前對於工程製造的奈米物質的潛在的毒性研究，卻仍極為有限。

奈米物質被視為化學品，當一新化學品被研發時，它的安全性是未知的，需透過各階段的評估後，新化學品的安全性才能漸被了解 (Tsuda et al, 2006)，而階段評估項目，包含 (1) 在工廠處理此化學品的人，處理時是否安全；(2) 化學品被大量商業化製作時，是否對人類健康造成影響；(3) 化學品被長期營運製造時，是否會有毒性，以及 (4) 化學品被釋放進入環境時，對生物是否造成危害。在評估物質安全性時，流行病學資料以及動物實驗數據為兩項重要的科學根據。但是，流行病學的佐證往往需要較長時期的觀察 (Kumar, 2006)。在奈米技術快速發展以及奈米物質已商業化之同時，評估奈米物質安全性的較快速方法為先充分了解奈米物質對人類的暴露方式，再透過動物暴露實驗和細胞暴露實驗以提出評估其安全性的科學證據 (Tsuda et al, 2006)。

#### 5.1.1 致癌性評估

在1960年，美國和歐洲已開始透過公司行號本身聘雇的或是管理機構聘僱的專業毒理學家，評估其公司或境內生產的化學品安全特性，以提供科學證據來確保此化學品在進入其國內市場後，不會對健康和環境造成危害。體制比較健全的歐、美國家較能提供充分科學數據以協助評估奈米科技的潛藏危害 (Tsuda et al, 2006)。

在1965以及1978年，世界衛生組織的國際癌症研究中心 (International Agency for Research on Cancer, IARC) (<http://monographs.iarc.fr>) 以及美國政府的健康與民眾服務部 (Department of Health and Human Services) 的全國毒物計畫 (National Toxicology Program, NTP) (<http://ntp.niehs.nih.gov>) 分別開始依據長期的

流行病學觀察數值，蒐集的動物和細胞實驗資料，以及動物和細胞試驗結果，評估不同化學品的致癌性，並對評估的物質進行致癌等級歸類，再以定期專刊或報告的方式，發行 IARC 或 NTP 對物質致癌性的評估結果，以供各界作為了解化學品潛藏毒性的參考資料。IARC 使用的歸類等級有 5 級，分別為 1-確定為致癌因子、2A-極有可能為致癌因子、2B-可能為致癌因子、3-無法歸類為致癌因子和 4-極有可能為非致癌因子；NTP 使用的致癌性歸類等級則僅有 2 級，分別為 1-已知的人類致癌物，2-可被合理地預期為致癌物。

自 1971 年以來，IARC 評估的化學物質已超出 900 種。其中被 IARC 評定為人類致癌因子或是可能為人類致癌因子的物質，約有 400 種 (<http://monographs.iarc.fr>)，表 5.1.1 所示者為奈米物質有關的分級，例如二氧化矽晶體的致癌性等級為 1、砷及其無機化合物為 1、砷化鎵為 1、二氧化鈦為 2B、鎳為 2B、碳黑為 2B、五氧化二鈳粉塵為 2B、不含石綿纖維的滑石為 3 和以內醯胺粉塵為 4。在 2000 年 NTP 亦將可呼吸性微粒的二氧化矽晶體歸類為已知的人類致癌物 (<http://ntp.niehs.nih.gov>)。除了化學物質之外，IARC 亦評估產業作業環境的致癌性等級，例如橡膠工業的致癌性等級為 1、鋼鐵鑄造業為 1、漆工為 1 以及紡織業為 2B (<http://monographs.iarc.fr>)。

在 2003 年，NTP 開始關注工程奈米物質潛藏的毒性問題 (<http://ntp.niehs.nih.gov>)。在未來 1-5 年內，NTP 將持續透過奈米科技安全方案計畫 (Nanotechnology Safety Initiative - Projects)，完成美國境內主要 6 種工程奈米物質的致癌性評估，這 6 種物質包含金屬氧化物、螢光半導體晶體(量子點)、富勒烯、奈米碳管、奈米銀以及奈米金(<http://ntp.niehs.nih.gov>)。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 (IARC, 2008)。

在 NTP 及 IARC 正在進行上述奈米物質致癌性評估之際，國內外的奈米物質毒性研究也快速的再進行。根據國際奈米科技委員會 (International council on nanotechnology, ICON) 網站的環境、健康與安全資料庫 (Environment, health and safety database, EHS database) (<http://icon.rice.edu/report.cfm>)，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，試驗類型包含體外試驗 (*in vitro* test) 以及活體內試驗 (*in vivo* test)，毒性測試的奈米物質包含工程奈米物質 (例如：含碳物質、金屬、氧化物、半導體晶體以及有機聚合物) 以及由自然生成或人為活動伴隨生成的奈米物質 (例如：碳煙, soot)。發表的研究中，暴露方式包含皮膚暴露、注入試驗、吸入暴露和灌注試驗等。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、奈米金、奈米銀、氧化鐵、奈米二氧化矽微粒以及固態脂質奈米粒子 (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)。

### 5.1.2 奈米物質的致癌性評估與最新毒性研究：碳黑(carbon black)和碳煙(soot)、碳煙(soot)和奈米碳管(carbon nanotubes)

眾多奈米物質裡，兩種奈米物質可能為大眾較常觸及的：分別為工程奈米物質的碳黑 (carbon black)，以及由自然和人為活動伴隨生成的碳煙 (soot, 包含黑碳, black carbon)。另一種工程奈米物質-奈米碳管 (CNTs, carbon nanotubes)，則被預期為重要的奈米材料之一 (Sakamoto et al., 2009)。

碳黑係低溶解度的工程奈米微粒，主要由元素碳組成。碳黑的製作係透過氣相或液相碳氫化合物的未完全熱分解生成，它常被用來製作橡膠以及汽車產品（例如：輪胎），也是各式塗料、塑膠和墨水的常見成分 (Santhanam et al., 2008)。在 1996 年 IARC 依據流行病學以及動物實驗資料，首次評估碳黑的致癌性 (IARC, 1996)，IARC 認為支持碳黑對人類足以造成致癌性的流行病學證據有限，且動物實驗證據亦有限或不足，因此，將碳黑的致癌性歸類為 2B (IARC, 1996)。在 2007 年碳黑的致癌性歸類，IARC 仍維持為 2B 的等級 (Baan, 2007) (表 5.1.2、5.1.3)；NTP 則未將碳黑列入其歸類 (<http://ntp.niehs.nih.gov>)。近兩年的動物實驗顯示，大鼠在吸入碳黑後，會出現暫時性的鼻炎以及黏膜損傷 (Santhanam et al., 2008)；氣管灌注碳黑的大鼠，其肺部上皮細胞以及肺部組織細胞，會出現損壞的現象 (Qian et al., 2007; Inoue et al., 2009) (表 5.1.4)。細胞試驗顯示，碳黑毒性的來源係源自顆粒本身，而非碳黑表層吸附的多環芳香族碳氫化合物 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) (Goulaouic et al., 2008) (表 5.1.5)；若和單壁奈米碳管產生的細胞毒性相比較，碳黑產生的細胞毒性較低 (Herzog et al., 2007) (表 5.1.6)。水體裡的雙枚貝暴露於碳黑後，會出現早期細胞死亡的現象 (Canesi et al., 2008)；海洋褐藻暴露於碳黑後，其受精成功率會降低 (Nielsen et al., 2008) (表 5.1.7)。

1985 年 IARC 的專刊報導指出，清潔煙囪的人員，易暴露於碳煙之中，園藝處理者或是其他職業者也會暴露於碳煙 (IARC, 1985)，而一般民眾也可能因家庭取暖用燃料的燃燒而暴露於碳煙 (IARC, 1985)。廚房天然氣的燃燒、蠟燭燃燒、木頭燃燒或是汽車輪胎高溫磨耗等過程，也能生成碳煙 (Garza et al., 2008; Soto et al., 2008a and 2008b)。在 1980 年和 1985 年，NTP 和 IARC 依序將碳煙之致癌等級歸類為 1，亦即認為碳煙為已知的人類致癌物和確定碳煙為致癌因子 (IARC, 1987; NTP, 2005)。在 2005 年出刊的報告和在 2009 年的網站更新訊息顯示，NTP 及 IARC 對碳煙的致癌等級評估仍維持為 1 的等級 (NTP, 2005; <http://monographs.iarc.fr>) (表 5.1.8、5.1.9)。最近兩年的研究文獻資料顯示，人類肺部上皮細胞以及小豬肺泡巨噬細胞在暴露於碳煙後，其細胞活性的衰減程度以及碳煙表層吸附的 PAH 濃度含量，兩者之間並無對應關係。此意味著對於碳煙毒性的來源，似乎仍未明確 (Garza et al., 2008; Lin et al., 2008; Soto et al., 2008a and 2008b) (表 5.1.10)。細胞試驗顯示，暴露於雙壁奈米碳管的人類肺部上皮細胞，其細胞凋零出現比率高於暴露於碳煙的人類肺部上皮細胞 (Garza et al., 2008; Soto et al., 2008a; b) (表 5.1.11)。碳煙進入表層水體或是沉降於水底成為沉積物之後，卻能降低水體或是沉積物裡微量污染物（例如：農藥）對水中生物或是底棲生物的危害性 (Knauer et al., 2007; Yang et al., 2009) (表 5.1.12、5.1.13)。但是，堆積在土壤或海底沉積物的碳煙，在歷經一段時期後，沉積物裡的碳濃度會逐漸衰減（稱之為碳濃度翻轉，turnover）。在沉積物中流失的碳，可能進而影響生物化學循環以及全球變遷。以往的研究資料認為，其翻轉所需的時間為百萬年尺度，但是在 2008 年的 1 篇研究裡，Hammes et al. 根據俄國的土壤剖面資料提出，沉積物中碳濃度的翻轉，可能僅需 212-541 年 (Hammes et al., 2008; Wutzler, 2008)。

奈米碳管係一種由碳元素組成的工程奈米物質，它具有獨特的纖維結構和界面化學特性，適用於多項工業產品，如用於高強度材料、電子產品以及生醫設備等。過去幾年的資料顯示，奈米碳管的製造量以及使用量正逐漸增加當中 (Donaldson et al., 2006)，NTP 和 IARC 也已預計在未來 1-5 年內完成奈米碳管的致

癌性評估 (<http://ntp.niehs.nih.gov>; IARC, 2008)。目前已經有許多研究指出，奈米碳管的毒性有別於化學組成相似的其他工程奈米物質。例如：動物實驗顯示，大鼠和小鼠分別暴露在相同劑量的單壁奈米碳管和超細粒徑碳黑時，暴露在單壁奈米碳管的大鼠和小鼠會出現肺部肉芽腫，而暴露在超細粒徑碳黑的大鼠和小鼠，則未發現肺部肉芽腫 (Shvedova et al., 2005; Lam et al., 2004)。奈米碳管的獨特纖維結構和界面化學特性如何影響著奈米碳管的毒性，仍為未知 (CDC & NIOSH, 2009)，但是在 2008 年 Wang et al. 曾指出 CNTs 的毒性，可能原自 CNTs 製造過程裡的金屬催化劑或是 CNTs 的結構特性。另外在近幾年，化工工廠提供的毒性測試報告和學術研究也已經紛紛提出 CNTs 對動物能產生危害的證據。例如在 2008 年 7 月，USEPA 曾接獲一封來自德國化工公司-BASF-的 CNTs 毒性測試報告信函 (BASF, 2008) (註: BASF 係一家生產化學藥品、藥劑、油、氣和塑膠等物品的全球性大型化工公司，其利用 CNTs 做為塑料生產的添加物)，信函內容摘錄 BASF 對大鼠進行 CNTs 的亞慢性呼吸暴露試驗結果，試驗結果顯示，唯有在暴露濃度  $<0.1\text{mg}/\text{m}^3$  時，CNTs 才不會對大鼠造成肉芽腫、肺重增加、嗜中性球增生、肉芽腫性炎、脂蛋白堆積現象和嗜中性白血球浸潤等危害 (表 5.1.14)。除此之外，Takagi et al. (2008) 以及 Poland et al. (2008) 指出 CNTs 以及石棉纖維在動物體內的行為和產生的毒性效應是相同的。2009 年 3 月 CDC & NIOSH 發行的一份報告「Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials」，過去幾年裡有關 CNTs 動物毒性試驗的多項研究結果。結果顯示，在呼吸暴露、咽喉灌注、氣管滴注、肺部灌注或是腹腔注入的試驗暴露途徑下，CNTs 會對大鼠或是小鼠造成肉芽腫、間質纖維化、肺部炎症、肺功能降低、主動脈發炎、心臟組織發炎、間皮瘤、腹腔腫瘤或是死亡 (表 5.1.15)。除此之外，在單次陰囊注入多壁奈米碳管或是藍色石棉纖維的暴露途徑試驗裡，大鼠的組織學研究亦指向多壁奈米碳管會對大鼠造成致癌性危害 (圖 5.1.1) (Sakamoto et al., 2009)。Sakamoto et al 認為，多壁奈米碳管在大鼠體內形成的間皮瘤組織 (圖 5.1.2-5.1.3)，其結構特徵和其他學者發表的動物或是人類在暴露於石棉纖維或是其他人造礦物纖維後所形成的間皮瘤組織特徵，兩者之間互相符合。

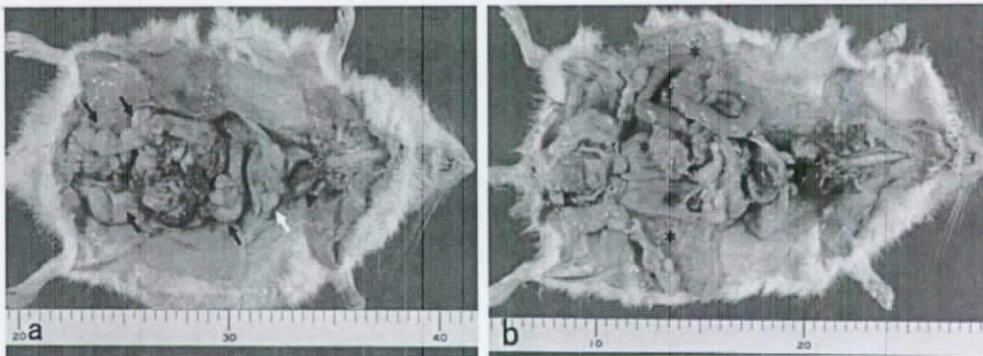


圖 5.1.1 大鼠的屍體解剖宏觀外觀。

大鼠生前曾以單次陰囊注入方式被注入多壁奈米碳管；注入量為  $1\text{mg}/\text{kg}$  body weight。被注入多壁奈米碳管的大鼠共有 7 隻，其中 6 隻，在被注入後的 37-40 週之間發生死亡或是瀕臨垂死。大鼠的死亡原因為腹腔內伴隨血性腹水的擴散性間皮瘤。(a) 在腹膜(黑色箭頭)、心外膜(三角形)以及橫隔膜和肝臟(白色箭頭)部位出



現腫瘤；內臟器官出現嚴重的纖維性沾粘。(b) 在腔壁以及內臟腹膜出現小瘤(星號);在腹膜的多處部位發現沉積的黑色多壁奈米碳管。(此圖擷取自 Sakamoto et al., 2009, Figure 3)

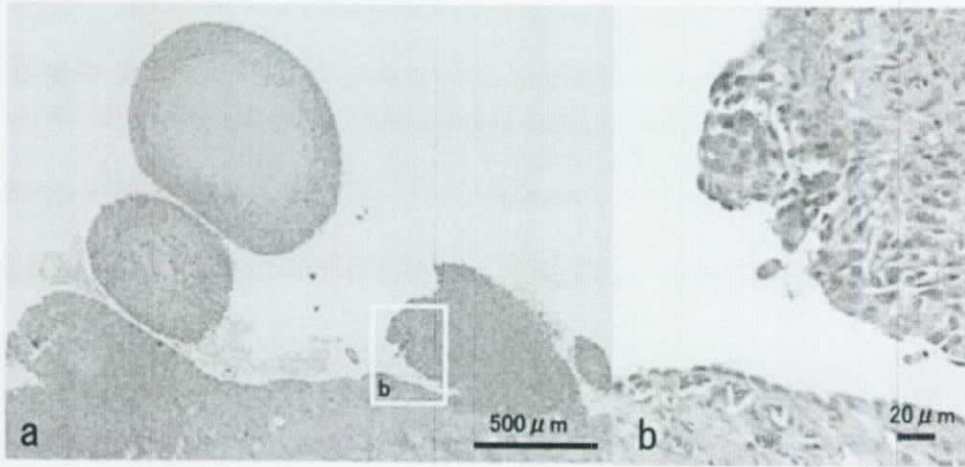


圖 5.1.2 在大鼠體內形成的初期間皮瘤組織觀察結果。

大鼠生前曾以單次陰囊注入方式被注入多壁奈米碳管；注入量為 1mg/kg body weight。(a) 在腹腔表層出現間皮瘤；小瘤的中心部位則為壞死組織和/或纖維基質。在高倍率觀察下，可發現 (b) 在息肉型的間皮瘤或乳突狀的間皮瘤周圍出現增生的嗜鹼性間皮瘤腫瘤細胞。(此圖擷取自 Sakamoto et al., 2009, Figure 4)。

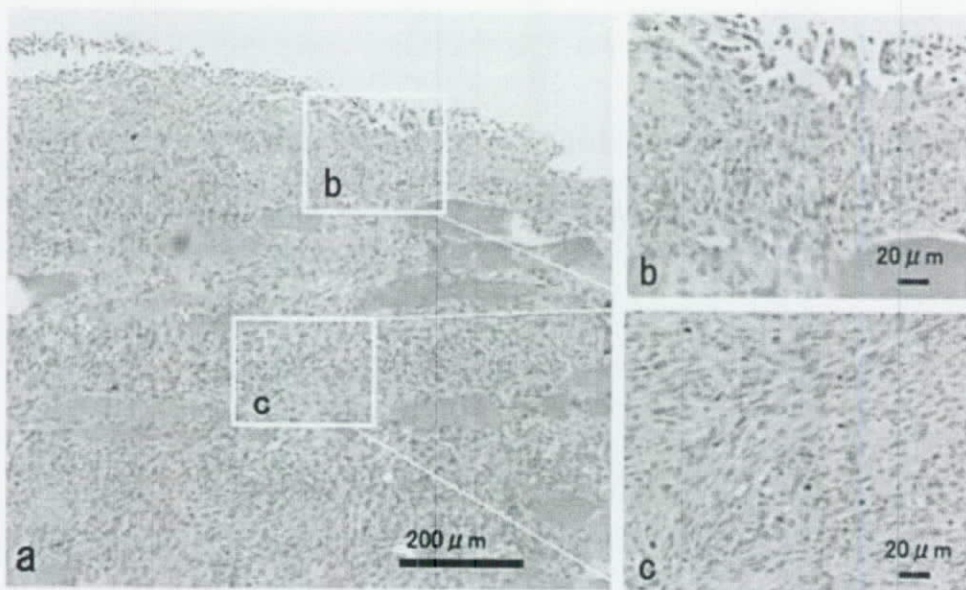


圖 5.1.3 在大鼠體內形成的晚期間皮瘤的組織觀察結果。

大鼠生前曾以單次陰囊注入方式被注入多壁奈米碳管，注入量為 1mg/kg body

weight。(a) 間皮瘤細胞侵入且破壞周圍器官或組織 (此圖所示為橫膈膜) 的平滑肌層。在高倍率觀察下,可發現腫瘤的結構組織包含 (b) 表層的間皮瘤細胞 以及 (c) 深層的紡錘型肉瘤細胞。(此圖擷取自 Sakamoto et al., 2009, Figure 5)。

### 5.1.3 奈米微粒對哺乳類動物的毒性影響

奈米微粒對於哺乳動物呼吸系統之健康與發炎反應已有多年的研究基礎 (Maynard and Aitken, 2007)。表 5.1.16 為 Handy et al. (2008) 針對奈米微粒對於老鼠之毒性試驗的相關文獻整理。當小鼠暴露在 0.5 mg 之單壁奈米碳管 7 天後,會出現 56% 的死亡率,在暴露後的 90 天當中,老鼠會產生體重減輕、肺部損傷、肺部細胞產生壞疽、巨嗜細胞及肉芽腫、支氣管管壁發炎等症狀 (Lam et al., 2004)。此外,當大鼠暴露在含有奈米氧化鎘之環境中 6 小時後,老鼠體內之嗜中性白血球增加且肺泡發炎;當暴露於含有  $550 \mu\text{g}/\text{m}^3$  奈米微粒之環境中後,50% 的老鼠血液中之 Cd 增加,此一結果證實了奈米微粒會藉由血液循環傳輸於老鼠體內 (Takenaka et al., 2004)。

根據上述討論,Handy et al. (2008) 認為奈米微粒會對於老鼠體內分泌黏液之上皮組織產生毒性反應,因此也有可能對於水中生物如魚類或無脊椎動物分泌黏液的組織如魚鰓、腸道組織等產生毒性影響。近年來也有相關研究證實奈米微粒會對於魚類的鰓以及腸道的上皮組織產生毒性影響 (Federici et al., 2007; Smith et al. 2007)。此外,目前奈米微粒對於老鼠之毒性試驗皆利用高濃度的微粒進行實驗,不符合真實環境情況,因此長時間及低濃度之老鼠毒性試驗必須進一步的研究。最後,除了微粒的粒徑外,在進行哺乳類動物毒性實驗時也必須考量微粒的生物溶解性及形狀等重要參數;當微粒以吸入性的方式進如生物體的肺部時,上述的參數皆會產生不同的病狀及毒性影響 (Maynard and Aitken, 2007)。

### 5.1.4 國內對作業場所空氣中毒性粒狀物的管制

為防止職業災害,保障勞工安全與健康,1974 年我國公告勞工安全衛生法,最近一次的修正為 2002 年 (<http://www.iosh.gov.tw>)。依據勞工安全衛生法第五條「僱主對左列事項應有符合標準之必要安全衛生設備」規定,1974 年內政部發布「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」:規範僱主應使勞工作業環境空氣中有害物濃度,不得超過法令規定容許濃度標準 (<http://www.iosh.gov.tw>)。現行「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」之第 2 條條文,制定「僱主應使勞工作業環境空氣中有害物濃度,不得超過附表一或附表二之規定,附表一中未列有容許濃度值之有害物經測出者,視為超過標準」 (<http://laws.cla.gov.tw>)。目前國內使用的容許濃度標準係 2003 年行政院勞工委員會修正後的標準 (<http://laws.cla.gov.tw>)。附表一共列有 483 個空氣中有害物的容許濃度標準。其中大部份的有害物為氣狀污染物,而和粒狀污染物有關的為碳黑 (容許濃度  $3.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、木粉 (容許濃度  $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、氯化銨燻煙 (容許濃度  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、砷及其無機化合物 (容許濃度  $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、己內醯銨粉塵 (容許濃度  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、鈷金屬燻煙及粉塵 (容許濃度  $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、銅燻煙 (容許濃度  $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、銅粉塵及液滴 (容許濃度  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、棉塵 (容許濃度  $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、氧化鐵燻煙 (容許濃度  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、鉛及其無機物 (容許濃度  $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、氧化鎂燻煙 (容許濃度  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ )、錳燻煙

(容許濃度  $1 \text{ mg/m}^3$ )、滑石 (容許濃度  $2 \text{ mg/m}^3$ )、鉍金屬及粉塵 (容許濃度  $5 \text{ mg/m}^3$ )、五氧化二鈮粉塵 (容許濃度  $0.5 \text{ mg/m}^3$ )、五氧化二鈮燻煙 (容許濃度  $0.1 \text{ mg/m}^3$ )、氯化鋅燻煙 (容許濃度  $1 \text{ mg/m}^3$ ) 以及氧化鋅燻煙 (容許濃度  $5 \text{ mg/m}^3$ )，未有碳煙的容許濃度。附表二共列有 4 種特定粉塵的容許濃度，分別為含游離二氧化矽 10% 以上之礦物性粉塵 (可呼吸性粉塵容許濃度  $10 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$ )；總粉塵容許濃度  $30 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$ )、未滿 10% 游離二氧化矽之礦物性粉塵 (可呼吸性粉塵容許濃度  $1 \text{ mg/m}^3$ )；總粉塵容許濃度  $4 \text{ mg/m}^3$ )、石綿纖維 (可呼吸性粉塵容許濃度為每立方公分 1 根) 以及厭惡性粉塵 (可呼吸性粉塵容許濃度  $5 \text{ mg/m}^3$ )；總粉塵容許濃度  $10 \text{ mg/m}^3$ )。

有鑒於危害因子健康效應之新研究成果不斷地出現在各種文獻中，在 2006 年至 2008 年，我國勞工安全衛生研究所共陸續完成 16 份職場危害因子的容許標準預期建議更新值文件 (<http://www.iosh.gov.tw>; 勞工委員會勞工安全衛生研究所，2008)。例如：對於可呼吸性結晶型游離二氧化矽粉塵的容許濃度建議值為  $0.025 \text{ mg/m}^3$  (TWA, Time Weighted Average) (索，2007)；對於可溶性鎳化合物的建議值為  $0.1 \text{ mg/m}^3$  (TWA)；對於鎳金屬以及不可溶性鎳化合物的容許濃度建議值則為  $1 \text{ mg/m}^3$ 。勞工安全衛生研究所提出的容許標準建議值文件，需發文送行政院勞工委員會，以建議委員會參採修正相關法規。

此外，為防止粉塵作業引起之危害，在 1981 年，內政部依勞工安全衛生法第五條規定，訂定「粉塵危害預防標準」，目前使用的法規係在 2003 年完成修正的 (<http://www.iosh.gov.tw>)。此法規共有 25 條條例，規範了 22 項「粉塵作業」的相關事業雇主應防止「粉塵作業」裡的粉塵發散。這 25 條條例包含雇主必須 (1) 在其「粉塵作業」的「特定粉塵發生源」，設置密閉設備、設置局部排氣裝置或維持其濕潤狀態；(2) 在其「粉塵作業」以外之粉塵作業之室內作業場所或坑內作業廠所，設置整體換氣裝置或具同等以上性能之設備；但若其「粉塵作業」屬於臨時性作業、作業時間短暫或作業期間短暫，且供給勞工使用適當之呼吸防護具時，則不在此限；(3) 確保上述設備為專業人員設計；(4) 維持上述設備之性能；(5) 設置符合規定之局部排氣裝置；(6) 通告全體有關勞工，關於預防粉塵危害之注意事項以及 (7) 每月應定期使用真空吸塵器或以水沖洗等不致發生粉塵飛揚之方法，清理室內作業場所之地面和設備等。而被規範的「粉塵作業」包含 (1) 積載有礦物等(不包括濕潤物)車荷台以翻覆或傾斜方式卸礦場所之作業；(2) 水泥、飛灰或粉狀之礦石、碳原料或碳製品之乾燥、袋裝或裝卸場所之作業；(3) 以粉狀之礦物等或碳原料為原料或材料物品之製造或加工過程中，將粉狀之礦物等石、碳原料或含有此等之混合物之混入、混合或散布場所之作業等，共計 22 項。而此法規第 3 條「本標準用辭定義如下：」第 4 項條文，將此法規所用「礦物」一辭定義為「礦物等：指下列之一之物質。(一) 存在於地殼中之土石、岩石或礦物。(二) 化學及物理性質與前款相同且均一之人工固體物質者。」

### 5.1.5 國內對於奈米物質毒性評估的研究近況

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物學系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)。

#### 5.1.6 結論與建議

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度較大的微粒的毒性。
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. 近年的動物實驗證據顯示 CNTs 會對大鼠造成致癌性危害，長度在 15 $\mu$ m 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。

表 5.1.1 IARC 的致癌性等級分類以及致癌因子例子。

歸類級別	歸類說明	致癌因子例子	參考資料
1, 確定為致癌因子	流行病學證據充分	砒、二氧化砷晶體、砷化鎂、 氫氧化鎂、鎘和鎘化合物	IARC (2009)
2A, 極有可能為致癌因子	流行病學證據有限或不足，但動物實驗證據充分	鉛及其無機物	
2B, 可能為致癌因子	流行病學證據有限，且動物實驗證據有限或不足	二氧化鈦、碳黑、鎳、焊接煙、鈷金屬煙及粉塵、五氧化二鈮粉塵	
3, 無法歸類為致癌因子	流行病學證據不足，且動物實驗證據亦不足或無法歸入其他類別	非晶質二氧化矽、銅粉塵或液滴、不含石棉纖維的滑石	
4, 極有可能為非致癌因子	人類及動物均欠缺致癌性，或是流行病學證據不足且動物致癌性欠缺	以內醃胺粉塵	

表 5.1.2 IARC 視破黑之致癌性等級為 2B 的證據：(1) 流行病學證據。

觀察對象	流行病學觀點	參考文獻
- 製造者	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 美國：                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 在 1980 年，報導其無癌症死亡率 (Robertson and Ingalls, 1980)。</li> <li>- 持續追蹤研究：                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- 各種癌症的風險率為 1.1；皮膚癌的風險率為 0.9 (Robertson and Ingalls, 1989)。</li> <li>- 無明顯肺炎，和暴露時間無明顯關聯 (Blair et al., 1990)。</li> <li>- 各種癌症的 SMR 為 0.7；呼吸癌症的 SMR 為 0.8 (Robertson and Ingalls, 1996)。</li> <li>- 至 2003 年的追蹤，顯示無癌症危害，長期服務者未出現較高的危害。(但是，其未考量吸煙史，亦未報導暴露層級) (Dell et al., 2006)</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>	Baan (2007)
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 英國：                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 在 1985 年，報導其有呼吸癌症死亡率 (SMR=1.5) (Hodgson and Jones, 1985)。</li> <li>- 持續追蹤研究：                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- 至 1996 年之追蹤，顯示其肺癌及支氣管癌的死亡率 (SMR=161) 超過英國國人；工作超過一年者死亡率較高 (SMR=173)。但個人吸煙史為未知。呼吸癌症危害並未增加。其他癌症的危害未發現超過英國人。(Sorachan et al., 2001)</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>	

- 德國：
  - 其肺癌及支氣管癌的死亡率(SMR=218)較德國國人高出兩倍；考慮個人吸煙史，發現其危害並未隨暴露時間較長而較高(但其危害評估的精確性低)。其他癌症(食道、胃及膀胱)的危害未發現超過德國國人(但其總個體數很小)。(Wellmann et al., 2006)
  - 在考量菸草吸煙史以及區域性癌症變化後，發現有肺癌的傷害。(Buechte et al., 2006; Morfeld et al., 2006a and 2006b)
- 使用者
  - 輪胎及橡膠製造廠工作者
    - 未造成皮膚癌 (Bourgnet et al., 1987)。
    - 尿道上皮細胞癌；但無統計上的意義 (Steineck et al., 1990)。
- 橡膠製造廠工作者
  - 德國：
    - 在暴露時間分別長於一年及十年時，肺癌及胃癌的年齡調整相對危險比，會增高(肺癌:RR=1.5; 胃癌:RR=5.3)。但是，在考量其他同時吸入的物質後，單獨由碳黑造成的危害(肺癌:RR=1.1; 胃癌:RR=1.5)則無統計意義。(Straif et al., 2000)
  - 特殊職業者(油漆、列印及橡膠業，
    - 食道癌、腎癌及肺癌風險率分別為 2.2、1.9 以及 1.6。(Siemietycki, 1991) 少數碳黑製造業)
- 搬運者
  - 船塢工作者 (搬運碳黑) (在 1947-1957 年之間，搬運碳黑 8000-12000 tonnes)
    - 間皮癌及惡性黑色素瘤危害增加 (但是，並非由碳黑造成)；出現膀胱癌危害；肺癌、胃癌等則未有超出危害的報導。(Puntoni et al., 2001)

表 5.1.3 IARC 視碳黑之致癌性等級為 2B 的證據：(2) 動物實驗證據。

試驗方式	實驗動物	測試微粒	微粒粒徑	微粒表面積	暴露參數	觀測結果	參考文獻
吸入試驗	female Crl: NMR1-furnace BR mice	black Printex 90	14 nm	227±18.8 m <sup>2</sup> /g	7.4 mg/m <sup>3</sup> : -18 h/day, 5- days/wk, 4 mo 12.2 -mg/m <sup>3</sup> : 9.5 mo clean air: -9.5 mo	觀察鼻腔、副鼻腔、 喉、氣管及肺的組織 病理學；腫瘤僅發現 在肺部（但與對照 動物實驗無明顯差 異）。(Heinrich et al., 1995)	Baan (2007)
吸入試驗	female Wistar (WI)BR rats	Crl: furnace -Printex 90	15 nm	230 m <sup>2</sup> /g	6 mg/m <sup>3</sup> : -17 h/day, 5- days/wk, 43 wk clean air: 86 wk	肺腫瘤比率：18 % （部份為惡性腫瘤）。	
吸入試驗	female Wistar (WI)BR rats	Crl: furnace -Printex 90	14 nm	227±18.8 m <sup>2</sup> /g	6 mg/m <sup>3</sup> : -17 h/day, 5 days/wk, 86 wk clean air: 43 wk	肺腫瘤比率：8 % （部份為惡性腫 瘤）。(Heinrich et al., 1994)	
吸入試驗	female Wistar (WI)BR rats	Crl: furnace -Printex 90	14 nm	227±18.8 m <sup>2</sup> /g	7.4 mg/m <sup>3</sup> : -18 h/day, 5 days/wk, 4 mo 12.2 -mg/m <sup>3</sup> : 20 mo clean air: 6 mo	- 100 隻被觀察的大 鼠中，39 隻出現肺 腫瘤（其中 11 隻為 良性囊狀角化鱗狀 細胞腫瘤）。 (Heinrich et al., 1995)	

吸入試驗	Male and female Fischer 344/N rats	furnace black - (Eiftex-12)	1.95 $\mu\text{m}$ (67%), 0.10 $\mu\text{m}$ (33%)	0, 2.5, or 6.5 mg/m <sup>3</sup> : 16 h/day, 5 days/wk, 24 mo clean air: until mortality reached 90%	- 三種劑量下，出現惡性肺贅瘤的大鼠個數與總大鼠數量的比例分別為 2/214, 8/213 以及 25/211。(Mauderly et al., 1994; Nikula et al., 1995)
氣管灌注	female Wistar	furnace black -Printex 90	270 m <sup>2</sup> /g	3 mg/rat, once a week for 15 wk Experiment t was terminated at 131 wk	- 24 隻大鼠 (65%) 出現原發性肺腫瘤。(Pott and Roller, 1994; Pott et al., 1994)
氣管灌注	female Wistar (WJ)BR rats	Printex 90, lampblack -101, 以甲苯去除被吸的有機物質	14 nm 95 nm	1 mg/rat, once a week for 16-17 wk	- 27 個月後，48 隻大鼠裡，有 10 隻大鼠出現良性及惡性肺腫瘤。 - 27 個月後，48 隻大鼠裡，有 4 隻大鼠出現良性鱗狀細胞腫瘤。(Heinrich, 1994; Dasenbrock et al., 1996)
氣管灌注	Female (HsdCpb:WU) rats	Wistar furnace black -Printex 90	14 nm 337 m <sup>2</sup> /g	1.5, 3, or 6 mg/rat, once a	- 在 100-112 週時，倖存的大鼠僅剩 50%。發現良性及惡

				week for 5 wk 10 mg/rat, once a week for 10 wk 6 mg/rat, in 104-108 weeks, 50% survival of rats. Only 5% of rats developed benign and malignant lung tumors. (Pott and Roller, 2005)
	lampblack 101	95 nm	18.4 m <sup>2</sup> /g	300 mg 注射後 20 個月，皮下 -肉瘤發生率高: (18 隻 /46 隻)
皮下注射	furnace black, 包含 300 mg/kg benzo(a)pyrene e 利用苯類從破 -黑萃取出的物 質 furnace black, 以苯類處理後的 furnace black。 channel black 以及 0.09 mg benzo(a)pyrene e	80 nm	15 m <sup>2</sup> /g	(22 隻/45 隻) (1 隻/37 隻)
腹(膜)腔內給藥	Furnace black -Corax L	23 nm	150 m <sup>2</sup> /g	20 mg, - 在 132 週以後, 35 隻大鼠中, 有一隻 once a week for 4 wk 大鼠腹腔裡出現肉 瘤 (Pott et al., 1991)。



表 5.1.4 和碳黑毒性有關的近期文獻內文整理：(1) 動物實驗。

試驗方式	實驗動物	測試微粒	微粒粒徑	微粒表面積	暴露參數	觀測結果	參考文獻
吸入試驗	Female Fischer 344 rats	Carbon black nanoparticles (HSBC) - (Degussa-Huels); PAH content : 0.039 mg/kg	17 nm	300 m <sup>2</sup> /g	-0, 1, 7 or 50 mg/m <sup>3</sup> : 6 h/day, 5 days/week for 13 week; 暴露 1day、13 weeks or 11 months 後犧牲大 鼠	曝露於中、高劑量的大 鼠，一天後出現鼻炎、 黏膜損傷。 鼻炎在 13 weeks 時已 消退；但是，黏膜損傷 在 11 months 時仍存在 (高劑量曝露)。 曝露於低劑量的大 鼠，一天後出現輕微黏 膜損傷。黏膜損傷在 13 weeks 時已消退。	Santhanam et al. (2008)
		(LSBC) (Cabot); PAH - content : 8.8 mg/kg	70 nm	37 m <sup>2</sup> /g	-50 mg/m <sup>3</sup> : 6 h/day, 5 days/week for 13 week; 暴露 1day、13 weeks or 11 months 後犧牲大 鼠	曝露於高劑量的大 鼠，一天後出現輕微黏 膜損傷。 黏膜損傷在 13 weeks 時已消退。	
氣管灌注	12-week-old Male Wistar rats; 250-300 g/rat	Printex 90	14 nm		-0, 1.6, 8.0, or 40.0 mg/kg (顆粒物/體 重): once per day for 3 days; 最後一次染毒後 24 hr 犧牲大鼠	生化指標顯示，在中、 高濃度劑量下，可造成 急性肺損傷。 肺灌注液中，LDH、 - AKP、ACP 指標隨劑量	Qian et al. (2007)

濃度升高而增高；意味  
著生物膜受損、實質細  
胞損傷，可引起肺組織  
細胞損傷。ALB、TP2  
指標隨劑量增加而升  
高；意味有肺水腫、出  
血傾向，可引起毛細血  
管內皮細胞損傷、肺泡  
血管屏障破壞。  
MDA、NOS 的升高，  
代表氧自由基增加，可  
引起細胞損傷。

氣管灌注	ten-week-old female ICR mice, 實驗前先灌 注脂多糖(LPS) 讓其肺組織(包含 氧-血屏障)損傷	Printex 90	14 nm	- LPS-PBS suspension: 7.5 EU (0.05 ml); Air: 0.15 ml 五分鐘後灌注 Particle-PBS suspension: 62.5 µg (0.05 ml); Air: 0.15 ml; 五分鐘後犧牲大鼠	Inoue et al. (2009)
				- 察其肺部，發現有碳黑 聚集的肺上皮細胞損 壞、破裂，碳黑可從血 -血屏障遷移至毛細血 管；碳黑讓肺泡巨噬細 胞更活躍，進而加強細 胞放游離基和促炎性細 胞激素。因而，碳黑可 促使急性炎症發生。	

表 5.1.5 和碳黑毒性有關的近期文獻內文整理：(2) 毒性來源。

測試微粒	顆粒粒度	試驗細胞	暴露參數	觀察結果	參考文獻
- fine carbon black particles	260 nm	in vitro : THP-1 macrophage-like cell	24 or 48 hr	吸附與未吸附 PAH 的碳黑，兩者對早期炎症細胞激素分泌造成的影響，差異不大；因而認為，其毒性的來源，主要來自顆粒本身；特別是顆粒的粗細特性。	Goulaouic et al. (2008)
- ultrafine carbon black particles	14 nm				

表 5.1.6 和碳黑毒性有關的近期文獻內文整理：(3) 細胞毒性比較。

細胞	微粒	微粒粒徑	暴露參數	試驗結果	參考文獻
人肺泡癌上皮細胞系(A549)、人正常支氣管上皮細胞系(BEAS-2B) 以及人角化細胞系(HaCaT)	- Printex 90 carbon black - HiPco® single-walled carbon nanotubes (SWCNT) - Arc discharge SWCNT	14 nm 800 nm (long), 0.8-1.2 nm (diameter) 2-5 µm (long) (可聚集至 20 µm), 1.2-1.5 nm (diameter)	0-400 µg/ml, 7 or 10 day	兩種 SWCNT 產生的細胞毒性反應 (觀察集落細胞數量和大小) 均較碳黑產生的細胞毒性反應強。	Herzog et al. (2007)

表 5.1.7 和碳黑毒性有關的近期文獻內文整理: (4) 對水中生物的影響。

物種	觀察現象	測試微粒	微粒粒徑	微粒表面積	暴露參數	觀察結果	參考文獻
- <i>Mytilus</i> 紫貽貝 (雙枚貝)	in vitro response: 免疫反應、炎症反應	Commercial nanosized carbon black (Degussa)	35±12 nm (Aggregates: 400±160 nm)	338±0.8 m <sup>2</sup> /g	1, 5, 10 µg/ml; 30 min-4 h	- 增加溶酶體水解酶釋放、猛爆性氧化作用、NO 生成、線粒體損害以及早期細胞死亡。進而損傷生理吞噬力，增加其他細胞的細胞毒潛能、降低細胞活性。 - 血球會攝取碳黑。 - 不影響溶酶體膜的穩定性。	Canesi et al. (2008)
- 海洋褐藻-齒緣墨角藻 (Fucus serratus)	繁育、早期發展	manufactured carbon black			50 or 100 mg/L	- 在 100 mg/L 濃度劑量下，碳黑微粒和精子產生膠結，降低受精的成功性。 - 在 50 mg/L 濃度劑量下，正確的確的體軸(極軸)排列降低。因為，膠結物覆蓋合子，阻擋入射光。 - 萌芽發育及根伸長則不受影響，因為兩者均和光線無關。	Nielsen et al. (2008)

表 5.1.8 NTP 和 IARC 視碳煙致癌性等級為 1 的證據:(1) 流行病學證據。

流行病學證據已累積 200 多年	參考文獻
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 在 1775 年，首次報導煙囪清理人員因暴露於碳煙而罹患陰囊癌。</li> <li>- 後續的流行病學研究報導亦證實煙囪清理人員罹患陰囊癌和其他皮膚癌的風險高。除了肺癌死亡率高之外，歐洲許多國家之研究報導則指出其罹患白血病、食道癌和腎臟癌的風險也較高。</li> <li>- 透過瑞典的煙囪清理人員相關資料，顯示人體其他組織部位罹癌的風險也高，包含前列腺癌、淋巴癌以及生血癌。</li> </ul>	IARC (1987); NTP (2005)

表 5.1.9 NTP 和 IARC 視碳煙之致癌性等級為 1 的證據:(2) 動物實驗證據。

測試微粒	實驗動物	暴露方式	結果	參考文獻
Coal soot	小鼠	全身暴露	證據不足	IARC (1987); NTP (2005)
Coal soot 的萃取物	小鼠	皮膚暴露	證據不足	
Wood soot 的萃取物	小鼠	皮膚暴露	證據不足	
Wood soot	大鼠	皮膚暴露	雌性大鼠有肉瘤的現象；雄性大鼠則無。	
Fuel-oil soot 的萃取物	小鼠	皮膚暴露	證據不足	
油頁岩燃燒生成的碳煙萃取物質	小鼠	皮膚暴露	皮膚腫瘤	
油頁岩燃燒生成的碳煙萃取物質	大鼠	氣管滴注	肺腫瘤	

表 5.1.10 和碳煙毒性有關的近期文獻內文整理: (1) 毒性機制。

測試微粒	顆粒粒度	試驗細胞	暴露參數	觀察結果	參考文獻
利用高空氣流量玻璃纖維過濾器採集的多種室內和室外破煙 (包含蠟燭、木材、柴油引擎、輪胎、天然氣燃燒生成的破煙) 和製造業製作的多種奈米材料 (包含黑碳代用品、MWCNTs、TiO <sub>2</sub> (銳鈦礦) 以及石綿)	由原始粒度為 20-80 nm 的球體, 構成複雜結構	immortalized human lung epithelial carcinoma cell line (A549)	暴露時間為 48 h。其中, 製造業製作的奈米材料, 其暴露濃度為 5 μg/ml。	細胞活性的衰減或是細胞氧分子的生成, 均和測試微粒的 PAH 濃度含量, 無對應關係。破煙的毒性, 和 PAH 成分無關; 其毒性和細胞氧分子的生成有關。	Garza et al. (2008)
利用高空氣流量玻璃纖維過濾器採集的多種室內和室外破煙 (包含蠟燭、木材、柴油引擎、輪胎、廚房裡天然氣燃燒生成的破煙) 和製造業製作的多種奈米材料 (包含破黑、MWCNTs、TiO <sub>2</sub> 、nano-Ag、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 、Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 和石綿)	奈米微粒	immortalized A549 human epithelial lung cell line	室內和室外破煙, 暴露時間為 48 h。製造業製作的奈米材料, 其暴露濃度為 5 μg/ml 或是 0.5 μg/ml; 暴露時間分別為 48 h 以及 336 h。	結果顯示, 促炎症和呼吸系統疾病的發生, 和環境奈米微粒的存在有關。但是, 細胞活性的衰減和測試微粒的 PAH 濃度含量, 兩者無對應關係。細胞呈現的毒性反應, 也無法清楚地被驗證為源自顆粒粒徑、形態、結晶度、化學成分或表面積。	Soto et al. (2008a and 2008b)
利用微孔均勻沉積衝擊器採集高流量車道附近的微粒	依據粒徑大小, 將 0.01-18 μm 的微粒, 劃分為 13 組顆粒粒徑範圍, 分別進行細胞毒性試驗。	alveolar macrophage cell of healthy male piglets	每組試驗的細胞暴露時間為 24 h。	結果顯示, 在兩種微粒粒徑範圍 (0.01-0.18 μm 和 5.6-18 μm) 試驗裡, 細胞活性出現較明顯衰減的現象。但是, 這兩種粒徑範圍裡的微粒, 其 PAHs 濃度卻未高於其它粒徑範圍微粒 (0.18-5.6 μm) 的 PAHs 濃度值。	Lin et al. (2008)

表 5.1.11 和碳煙毒性有關的近期文獻內文整理:(2) 毒性比較。

測試微粒	顆粒粒度	試驗細胞	暴露參數	觀察結果	參考文獻
利用高空氣流量玻璃纖維過濾 器採集的多種室內和室外破煙 (包含蠟燭、木材、柴油引擎、 輪胎、天然氣燃燒生成的破煙) 和製成業製造的多種奈米材料 (包含黑碳代用品、 MWCNTs、TiO <sub>2</sub> (銳鈦礦)以及 石綿)	由原始粒度為 20-80 nm 的球體， 構成複雜結構	immortalized human lung epithelial carcinoma cell line (A549)	暴露時間為 48 h。其中，製成業 製造的奈米材 料，其暴露濃度 為 5 µg/ml。	試驗結果為相對比較的結果，並無定性的意 味。其相對比較的結果顯示：細胞在各種測試微 粒暴露之下，細胞凋零的出現比率，由高至低 排列，其微粒種類依序為 MWCNTs、石棉、黑 碳代用品、天然氣燃燒生成的破煙、輪胎生成 的破煙、柴油引擎生成的破煙、木材燃燒生成 的破煙、蠟燭燃燒生成的破煙以及 TiO <sub>2</sub> 。細胞 氧分子生成，由高至低排列，其微粒種類依序 為 MWCNT-N(Ni-catalyst-grown multiwall carbon nanotube)、黑碳代用品、石棉、 MWCNT-R(arc evaporation-grown multiwall carbon nanotube)、天然氣燃燒生成的破煙、 TiO <sub>2</sub> 、柴油引擎生成的破煙、蠟燭燃燒生成 的破煙、木材燃燒和輪胎生成的破煙。	Garza et al. (2008)
利用高空氣流量玻璃纖維過濾 器採集的多種室內和室外破煙 (包含蠟燭、木材、柴油引擎、 輪胎、廚房裡天然氣燃燒生成 的破煙)和製成業製造的多種 奈米材料顆粒(包含碳黑、 MWCNTs、TiO <sub>2</sub> 、Ag、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 、Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 和石綿)	奈米微粒	immortalized A549 human epithelial lung cell line	室內和室外破 煙，暴露時間為 48 h。製成業製 造的奈米材料，其 暴露濃度為 5 µg/ml 或是 0.5 µg/ml；暴露時間 分別為 48 h 以 及 336 h。	細胞毒性測試結果顯示：細胞暴露於製成業製 造的多種奈米微粒之後，均會造成明顯的細胞 凋零現象。細胞暴露在室內或室外環境生成的 破煙之後，也能觀察到細胞凋零的現象。若和 製成業製造的 MWCNT-R 造成的細胞凋 零程度，由高至低排列，依序為 MWCNT-R、 天然氣燃燒生成的破煙以及由輪胎、柴油引 擎、木材、蠟燭生成的破煙。	Soto et al. (2008a and 2008b)

表 5.1.1.12 和碳煙毒性有關的近期文獻內文整理：(3) 對水中生物的影響。

試驗目的	測試微粒	試驗物質	試驗生物	試驗參數	觀察結果	參考文獻
評估水體中的黑碳，對表層水中微汙染物生物毒性的影響	fork lift diesel particulate soot standard (National Institute of Standards and Technology, NIST 2975) (BC <sub>native</sub> )以及去除非熱源有機碳的 NIST 2975(BC <sub>combust</sub> )	達有龍(diuron)農藥。(為一種苯脲型除草劑，可抑制光合作用，用來去除園地雜草。)	淡水絲狀綠藻 ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )細胞	達有龍農藥濃度: 0.31-80 $\mu\text{g/L}$ 。 黑碳濃度: 1, 5, 10, 20 和 50 $\text{mg/L}$ 。 添加試驗生物細胞之前，在培養基裡，達有龍與黑碳的平衡時間: 24 h 或 2 週。 細胞添加濃度: $3 \times 10^5$ cells/ml。 螢光照射: $40 \mu \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ for 2 h。	水體中，添加 15 $\text{mg/L}$ 的 BC <sub>native</sub> 或是 BC <sub>combust</sub> 之後，達有龍農藥 (5 $\mu\text{g/L}$ ) 對淡水絲狀綠藻光合作用的抑制效應，可分別降低約 10±2 % 以及 100 % (即恢復光合作用)；亦即可降低表層水中微量汙染物對生物的危害，降低農藥的生物利用度。此外，上述結果亦顯示，黑碳對達有龍農藥的吸附作用，係源自黑碳顆粒本身的有機質(如: BC <sub>combust</sub> )，而非黑碳表層的有機質(如: BC <sub>native</sub> )。	Knauer et al. (2007)



表 5.1.13 和碳煙毒性有關的近期文獻內文整理:(4) 對底棲生物的影響。

試驗目的	測試微粒	試驗沉積物	試驗物質	試驗生物	試驗參數	觀察結果	參考文獻
評估水體中的黑碳，對沉積物內微生物毒性影響	椰子殼生成的木碳(黑碳的一種)，顆粒粒徑小於2 mm。	聖地牙哥溪河床沉積的底部泥。底泥取自上部10 cm堆積的河床沉積物；顆粒粒徑小於2 mm。	除蟲菊農藥(pyrethroid)。(城市及農藝使用的農藥。其經由侵蝕及地表逕流作用，可進入表層水和沉積物中。)	水生昆蟲 <i>Chironomus tentans</i> 。(此昆蟲喜棲息腐敗、有機物多之水域；以淤泥為巢、有機物為生。)	沉積物中添加農藥濃度: 1.0 mg/kg。每 30 g 上述混合物質裡，添加之木碳濃度為 0, 0.19, 0.38, 0.57, 0.75 和 1.5 %。 水和混合物的比例為 2:1。	結果顯示: - 沉積物中的木碳濃度增加時，其除蟲菊農藥生物利用度會降低；亦即可降低沉積物中微量汙染物對生物的危害。 - 在木碳濃度為 1-1.0 % 時，除蟲菊農藥濃度可減少 5.7-9.1 %。 - 沉積物、木碳和農藥的平衡時間愈久(如: 26 天)，昆蟲體內和沉積物中，兩者的除蟲菊農藥濃度比值會降低。在木碳濃度為 1-1.0 % 時，兩者的農藥濃度比值可減少 20-27 %。 - 隨著沉積物木碳濃度的增加，在 <i>C. tentans</i> 細胞顆粒、細胞碎片、細胞器和蛋白質內，量測到的除蟲菊農藥濃度，也逐漸降低。	Yang et al. (2009)

表 5.1.14 奈米微粒對小型哺乳類動物的毒性影響 (Handy et al., 2008)。

奈米物質/微粒特性	暴露途徑	測試物種	毒性測試結果	參考文獻
- 單壁奈米碳管，1.4 nm，會凝聚成 30 nm 線狀微粒，含有 5 % 的鈷及 5 % 的鈷，將微粒置入磷酸鹽緩衝液及 Tween 80 乳化劑並利用均質乳化機使其分散。	吸入氣管內 (intratracheal)	大鼠	肺部出現巨嗜細胞及肉牙腫 (granulomas)	Warheit et al. (2004)
- 單壁奈米碳管，純度較低的奈米碳管含 26.9 % Fe、0.78 % Ni 與微量 Cu、Mo 及 Zn。較純的奈米碳管含 2.14 % Fe。利用超音波震盪使及分散於老鼠血清裡。	吸入氣管內	小鼠	0.5 mg 致死率為 56 %，體重減輕，肺部損傷。肺部細胞產生壞疽、巨嗜細胞及肉牙腫，支氣管管壁發炎。	Lam et al. (2004)
- 單壁奈米碳管，純度 80-90 %，80 % 純度之奈米碳管含有 <0.01 mg/L 的 Fe，置入含有 1 % 乳化劑之磷酸鹽緩衝液中分散。	吸入氣管內	天竺鼠 (Guinea pigs)	造成肺炎及肺部損傷。	Grubek-Jaworska et al. (2006)
- 單壁奈米碳管。粒徑分佈為 7.6-15.2 nm。長度為 5.9 μm。純度為 97.8-98 %。	吸入氣管內	大鼠	完整的奈米碳管會造成肺部產生含有膠質的肉牙腫，產生發炎及纖維化反應。	Muller et al. (2005)
- 單壁奈米碳管，粒徑為 0.8-2.2 nm，含有 1-1.5 % 的 Fe，無分散，完整的植入於生物體內。	皮下植入	小鼠	在 CD4+/CD8+ T 細胞內會產生主要組織相容性複合體。	Koyama et al. (2006)
- 奈米 TiO <sub>2</sub> 微粒，微粒粒徑為 21 nm。無分散，完整吸入於生物體內。	氣膠吸入	大鼠、小鼠、倉鼠	暴露於 10 mg/m <sup>3</sup> 之大鼠與小鼠肺部有發炎現象。發炎現象包括巨嗜細胞與嗜中性白血球增加。大鼠肺部進一步產生肺部纖維化，增加乳酸脫氫酶的產生。	Bermudez et al. (2004)

環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發

<p>- TiO<sub>2</sub> 棒或點，銳鈦礦，粒徑為 200×35 nm，加入磷酸鹽緩衝液中分散。</p>	<p>暴露濃度為 1 到 5 mg，複原期為 3 個月。</p>	<p>大鼠</p>	<p>暴露 24 小時後奈米 TiO<sub>2</sub> 棒或點會造成老鼠短暫發炎及細胞受損，與暴露於 TiO<sub>2</sub> 微粒中產生之反應並無不同。肺部會產生發炎及纖維化反應。 Warheit (2006)</p>
<p>- 奈米氧化鎘</p>	<p>暴露濃度為 70 µg/m<sup>3</sup>，暴露時間為 6 小時，暴露後觀察時間為 0、1、4、7 天，或暴露濃度為 550 µg/m<sup>3</sup>，暴露時間 6 小時，暴露後觀察時間 0 與 1 天。</p>	<p>大鼠</p>	<p>第零天嗜中性白血球增加，第零天與第 1 天肺部發炎，暴露於高濃度奈米微粒之老鼠血液中之 Cd 增加。 Takenaka et al. (2004)</p>
<p>- 奈米鎳</p>	<p>暴露濃度 0.15、1.14 及 2.54 mg/m<sup>3</sup>，暴露時間 5 小時。暴露後觀察時間 1、3、7、14 及 21 天。</p>	<p>大鼠</p>	<p>肺部鎳濃度增加，肺部嗜中性白血球累積，造成肺部脂蛋白沈積病 (Alveolar Lipoproteinosis)。 Serita et al. (1999)</p>

參考文獻

- ASTM International (2006). Standard terminology relating to nanotechnology. Standard E2456-06. American Society for Testing and Materials (ASTM) International, in partnership with American Institute of Chemical Engineers (AIChE), American Society of Mechanical Engineers (ASME), Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), NSF International, Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI).
- Baan, R. A. (2007). Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: Recent evaluations by an IARC monographs working group. *Inhalation Toxicology*, 19(Suppl. 1): 213-228.
- BASF (2008). Notice in accordance with Section 8(e): Results of a subchronic inhalation study in Wistar rats with carbon nano tube. (Available at [http://www.epa.gov/opptintr/tsca8e/pubs/8ehq/2008/aug08/8ehq\\_0808\\_17208a.pdf](http://www.epa.gov/opptintr/tsca8e/pubs/8ehq/2008/aug08/8ehq_0808_17208a.pdf))
- Bermudez E., Mangum J. B., Wong B. A., Asgharian B., Hext P. M., Warheit D. B., and Everitt J. I. (2004). Pulmonary responses of mice, rats, and hamsters to subchronic inhalation of ultrafine titanium dioxide particles, *J. Toxicol. Sci.*, 77:347-357.
- Canesi, L., Ciacci, C., Betti, M., Fabbri, R., Canonico, B., Fantinati, A., Marcomini, A. and Pojana, G (2008). Immunotoxicity of carbon black nanoparticles to blue mussel hemocytes. *Environ. Int.*, 34(8):1114-1119.
- CDC & NIOSH (2009). Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials: Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, March 2009.
- Chou, C. C., Hsiao, H. Y., Hong, Q. S., Chen, C. H., Peng, Y. W., Chen, H. W. and Yang, P. C. (2008). Single-walled carbon nanotubes can induce pulmonary injury in mouse model. *Nano Lett.*, 8(2): 437-445.
- Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G. and 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.
- Garza, K. M., Soto, K. F. and Murr, L. E. (2008). Cytotoxicity and reactive oxygen species generation from aggregated carbon and carbonaceous nanoparticulate materials. *Int. J. Nanomedicine dnlm*, 3(1): 83-94.
- Goulaouic, S., Foucaud, L., Bennisroune, A., Laval-Gilly, P. and Falla, J. (2008). Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon black particles on pro-inflammatory cytokine secretion: Impact of PAH coating onto particles. *J. immunotoxicol.*, 5(3): 337-345.
- Grubek-Jaworska H., Nejman P., Czuminiska K., Przybylowski T., Huczko A., Lange H., Bystrzejewski M., Baranowski P., and Chazan R. (2006). Preliminary results on the pathogenic effects of intratracheal exposure to one-dimensional nanocarbons, *Carbon*, 44: 1057-1063.
- Hammes, K., Torn, M. S., Lapenas, A. G. and Schmidt, M. W. I. (2008). Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil. *Biogeosci. Discuss.*, 5:661-683.
- Handy R. D., Kammer F. von der, Lead J. R., Hassellöv M., Owen R., and Mark C.

- (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17: 287-314.
- Herzog, E., Casey, A., Lyng, F. M., Chambers, G., Byrne, H. J. and Davoren, M. (2007). A new approach to the toxicity testing of carbon-based nanomaterials-The clonogenic assay. *Toxicol. Lett.*, 174: 49-60.
- Huang, D. M., Chung, T.H., Hung, Y., Lu, F., Wu, S. H., Mou, C. Y., Yao, M. and Chen, Y. C. (2008). Internalization of mesoporous silica nanoparticles induce transient but not sufficient osteogenic signals in human mesenchymal stem cells. *Toxicol. appl. pharmacol.*, 231: 208-215.
- Huang, J. H., Parab, H. J., Liu, R. S., Lai, T. C., Hsiao, M., Chen, C. H., Sheu, H. S., Chen, J. M., Tsai, P. D. and Hwu, Y. K. (2008). Investigation of the growth mechanism of iron oxide nanoparticles via a seed-mediated method and its cytotoxicity studies. *J. Phys. Chem. C*, 112(40): 15684-15690.
- Huang, D. M., Hsiao, J. K., Chen, Y. C., Chien, L. Y., Yao, M., Chen, Y. K., Ko, B. S., Hsu, S. C., Tai, L. A., Cheng, H. Y., Wang, S. W., Yang, C. S. and Chen, Y. C. (2009). The promotion of human mesenchymal stem cell proliferation by superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Biomaterials*, 30: 3645-3651.
- IARC (1985). Polynuclear aromatic 4. Bitumens, coal tars and derived products, shale oils and soots. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 35, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer (IARC), 271pp. (Available at <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol35/soots.html>)
- IARC (1987) Overall evaluations of carcinogenicity. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Suppl. 7, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer (IARC), 440pp. (Available at <http://www.inchem.org/documents/iarc/suppl7/soots.html>)
- IARC (1996). Printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 65, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer (IARC), 578pp.
- IARC (2008). New nominations for review in future IARC Monographs. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Advisory group to recommend priorities for IARC Monographs during 2010-2014, Lyon, France: 17-20 June 2008 (Available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/2008Nominations-Agents.pdf>)
- IARC (2009). Complete list of agents evaluated and their classification: Agents reviewed by the IARC Monographs, vol. 1-100A. 02 April 2009 updated. (Available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Listagentsalphorder.pdf>)
- Inoue, H., Shimada, A., Kaewamatawong, T., Naota, M., Morita, T., Ohta, Y., Inoue, K. and Takano, H. (2009). Ultrastructural changes of the air-blood barrier in mice after intratracheal instillation of lipopolysaccharide and ultrafine carbon black particles. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 61: 51-58.
- Knauer, K., Sobek, A. and Bucheli, T. D. (2007). Reduced toxicity of diuron to the freshwater green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* in the presence of black carbon. *Aquat. Toxicol.*, 83: 143-148.
- Koyama H., Haniu H., and Kuroiwa N. (2006). Role of systemic T-cells and histopathological aspects after subcutaneous implantation of various carbon

- nanotubes in mice, *Carbon*, 44: 1079-1092.
- Kumar, C. S. S. R. (2006). *Nanomaterials: Toxicity, health and environmental issues*. Wiley, 351pp (ISBN: 978-3-527-31385-3). (<http://books.google.com.tw/books?id=trF2duc7YBoC&printsec=frontcover>)
- Kuo, Y. C. and Kuo, C. Y. (2008). Electromagnetic interference in the permeability of saquinavir across the blood–brain barrier using nanoparticulate carriers. *Int. J. Pharm.*, 351: 271-281.
- Kuo, C. W., Lai, J. J. Wei, K. H. and Chen, P. (2008). Surface modified gold nanowires for mammalian cell transfection. *Nanotechnology*, 19, doi:10.1088/0957-4484/19/02/025103.
- 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, *Toxicol. Sci.*, 77: 126-134.
- Lin, C. C., Chen, S. J., Huang, K. L., Lee, W. J., Lin, W. Y., Tsai, J. H. and Chung, H. C. (2008). PAHs, PAH-induced carcinogenic potency, and particle-extract-induced cytotoxicity of traffic-related nano/ultrafine particles. *Environ. Sci. Technol.*, 42(11): 4229-4235.
- Maynard A. D., and Aitken R. J. (2007). Assessing exposure to airborne nanomaterials: current abilities and future requirements, *Nanotoxicology*, 1: 26-41.
- Muller J., Huaux F., Moreau N., Misson P., Heilier J. F., Delos M., Arras M., Fonseca A., Nagy J. B., and Lison D. (2005). Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes, *Toxicol. Applied. Pharmacol.*, 207: 221–231.
- Nielsen, H., Berry, L. S., Stone, V., Burridge, T. R. and Fernandes, T. F. (2008). Interactions between carbon black nanoparticles and the brown algae *Fucus serratus*: Inhibition of fertilization and zygotic development. *Nanotoxicology*, 2(2):88-97.
- NNI (2006). Environmental, health, and safety research needs for engineered nanoscale materials. National Nanotechnology Initiative (NNI). Nanoscale Science, Engineering, and Technology Subcommittee (NSET), Committee on Technology (CT), National Science and Technology Council (NSTC).
- NTP (2005). Report on carcinogens, eleventh edition, January 2005, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program (NTP). (Available at: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/toc11.html>)
- 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 Nanotechnology*, 3:423-428.
- Qian, X. L., Song, W. M. and Zhao, J. Z. (2007). Study on acute pulmonary effects of rats induced by ultrafine carbon black. *J. Environ. Occup. Med.*, 24(2):150-152.
- Sakamoto, Y., Nakae, D., Fukumori, N., Tayama, K., Maekawa, A., Imai, K., Hirose, A., Nishimura, T., Ohashi, N. and Ogata, A. (2009). Induction of mesothelioma by a single intrascrotal administration of multi-wall carbon nanotube in intact male fischer 344 rats. *J. Toxicol. Sci.*, 34:65-76.
- Santhanam, P., Wagner, J. G., Elder, A., Gelein, R., Carter, J. M., Driscoll, K. E., Oberdorster, G. and Harkema, J. R. (2008). Effects of subchronic inhalation exposure to carbon black nanoparticles in the nasal airways of laboratory rats. *Int. J. Nanotechnol.*, 5(1):30-54.
- Serita F., Kyono H., and Seki Y. (1999). Pulmonary clearance and lesions in rats after a

- single inhalation of ultrafine metallic nickel at dose levels comparable to the threshold limit value, *Ind. Health.*, 37:353-363.
- Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S. and 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.
- Soto, K. F., Garza, K. M., Shi, Y. and Murr, L. E. (2008a). Direct contact cytotoxicity assays for filter-collected, carbonaceous (soot) nanoparticulate material and observations of lung cell response. *Atmos. Environ.*, 42:1970-1982.
- Soto, K. F., Murr, L. E. and Garza, K. M. (2008b). Cytotoxic responses and potential respiratory health effects of carbon and carbonaceous nanoparticulates in the Paso del Norte airshed environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 5(1):12-25.
- Su, H. L., Chou, C. C., Hung, D. J., Lin, S. H., Pao, I. C., Lin, J. H., Huang, F. L., Dong, R. X., and Lin, J. J. (2009). The disruption of bacterial membrane integrity through ROS generation induced by nanohybrids of silver and clay. *Biomaterials*, 30:5979-5987.
- Takagi, A., Hirose, A., Nishimura, T., Fukumori, N., Ogata, A., Ohashi, N., Kitajima, S. and Kanno, J. (2008). Induction of mesothelioma in p53<sup>+/-</sup> mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. *J. Toxicol. Sci.*, 33(1):105-116.
- Takenaka S., Karg E., Kreyling W. G., Lentner B., Schulz H., Ziesenis A., Schramel P., and Heyder J. (2004). Fate and toxic effects of inhaled ultrafine cadmium oxide particles in the rat lung, *Inhal. Toxicol.*, 16:83-92.
- Tsuda, H., Takatsuki, M. and Ozawa, E. (2006). Nanonet special talk: Nanomaterials – their safety assessment. *JNNB*, 68<sup>th</sup> Issue, April 13, 2006.
- Wang, L., Castranova, V., Rojanasakul, Y., Lu, Y., Scabilloni, J., and Mercer, R. R. (2008). Direct fibrogenic effects of dispersed single walled carbon nanotubes on human lung fibroblasts. *Toxicologist*, 102, A1499.
- Warheit D. B. (2006). What is currently known about the health risks related to carbon nanotube exposures, *Carbon*, 44: 1064-1069.
- Warheit D. B., Laurence B. R., Reed K. L., Roach D. H., Reynolds G. A. M., and Webb T. R. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats, *J. Toxicol. Sci.*, 77:117-125.
- Wutzler, T. (2008). Interactive comment on “Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil” by K. Hammes et al. *Biogeosci. Discuss.*, 5: S250–S255.
- Yang, Y., Hunter, W., Gan, J. and Tao, S. (2009). Effects of black carbon on pyrethroid availability in sediments. *J. Agric. Food Chem.*, 57: 232-238.
- 勞工委員會勞工安全衛生研究所，2008，96年度甲苯等五種職場危害因子容許標準建議值研定，勞委會安全衛生研究所，共119頁。
- 索任，2007，游離二氧化矽健康危害及管制標準探討，工業安全科技，第62期，第2-6頁。

## 5.2 美國及歐盟對奈米物質的管制近況

### 5.2.1 美國環保署針對奈米碳管、奈米二氧化矽和奈米氧化鋁微粒的管制

美國環保署 (US EPA, United States Environmental Protection Agency) 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、健康和安全的潛藏風險，開始以毒性物質管理法(TSCA, Toxic Substances Control Act) 法定權限規範奈米物質潛藏的風險，不再只是採取志願先導階段。

1976 年美國頒佈 TSCA，以確保美國國內化學製品在商業製造、引進、加工處理或銷售，或是化學製品在使用或是使用後的處置過程，不會對人類健康或環境構成危害。TSCA 核心管理條例包含化學物質和混合物的測試(TSCA section 4)、製造和加工的通知(TSCA section 5)、危險化學物質和混合物的管理(TSCA section 6) 以及資訊的報導和取得(TSCA section 8)。TSCA section 8(b)授權由 US EPA 整合、更新、公告在美國境內製造或加工的每一種化學物質；TSCA section 3(2)(A)說明「化學物質」係指任何具有特別分子身分(molecular identity)的有機或無機物質。另一方面，TSCA section 3(2)(B)說明已經被美國其它法令管理的化學物質則不包含在 TSCA 法令，例如食品和食品添加物、殺蟲劑、藥物、化妝品、菸草、核能材料或是軍需品。US EPA 在 1979 年首次公佈 TSCA 化學物質清單(Chemical Substance Inventory)，清單中的新化學物質不斷增加，截至 2009 年 1 月，清單中的化學物質已超過 83,000 種，包含有機物、無機物、聚合物以及未知或易變組成化學物質、複雜反應物和生化材料。

TSCA 提供 US EPA 一個強而有力的架構，來確保新化學物質和已有化學物質在被製造及被使用過程中不會對人類健康或環境構成危害。例如：TSCA 要求新化學物質(不在清單裡的化學物質)在其製造或引進市場前，需提供 US EPA 必須的資訊以供審核；對於市場已有的化學物質，US EPA 能要求廠商提出報告或建立必須的資訊；對人類健康或環境構成危害的化學製品，US EPA 能採取行動以確保這些化學製品被有效控制。為配合及支持對奈米物質的管理，US EPA 推行奈米物質管理計畫(NMSP, Nanoscale Materials Stewardship Program)，此計畫係協助 US EPA 能透過製造商、進口商、加工者及使用者來蒐集境內奈米物質已有的資料和資訊、建立 US EPA 奈米物質知識庫，以及鼓勵在發展或奈米物質商業化時作適當風險管理。NMSP 蒐集的資料可協助 US EPA 在奈米科技的環境健康和安全的問題上，作出明確的決策並妥當的管理。

根據 2005 年 6 月以及 2007 年 8 月舉行的兩場公聽會和會後大眾評論書(US EPA, 2005; US EPA, 2007a)，以及 2006 年 10 月以及 2007 年 9 月舉行的兩場科學諮詢會議(US EPA, 2007b and 2007c)，US EPA 於 2008 年 1 月 23 日說明在 TSCA 對化學物質清單的定義前提下，US EPA 對於奈米物質是否為清單中未列的新化學物質或已有的化學物質，仍維持 TSCA section 3(2)(A)依據分子身分作辨識的詮釋(US EPA, 2008)。奈米物質的風險管理，則由 US EPA 和 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)持續合作(US EPA, 2007b)。US EPA 在 2008 年 1 月 28 日的聯邦政府公報中公布 NMSP 計畫開始執行與執行方式(Federal Register, 2008a)，並邀請感興趣的業者志願參予此計畫。截至 2008 年 9 月 1 日，志願參予 NMSP 的業者共有 21 家，總共提出境內奈米物質 106 種(包含：多壁奈米碳管



(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)、單壁奈米碳管(SWCNT, single-walled carbon nanotube)、碳黑、富勒烯和二氧化鈦等，經 US EPA 審核後它們被分類為 52 種化學物質。截至 2008 年 12 月 8 日，志願參予的業者增加至 29 家、被提出的境內奈米物質共有 123 種。在 2009 年 1 月，US EPA 宣佈將持續邀請業者志願參予 NMSP 至 2010 年 1 月(US EPA, 2009a)。US EPA 審視 NMSP 搜集的境內奈米物質資料，於 2008 年年底首次以 TSCA 管理境內奈米物質，目前被管理的奈米物質有 3 種(CNTs、矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒)。

### 2008 年 10 月 US EPA 發佈 CNTs 為新化學物質

在 2008 年 10 月 31 日，US EPA 發佈 CNTs 的分子身份可能不同於石墨及非奈米尺寸碳的同素異形物(Federal Register, 2008b)，而將 CNTs 列為新化學物質，任何製造者及進口者在製造 TSCA 化學物質清單中不存在的 CNT 時，必須在 90 天前向 US EPA 提出「產前通知」(PMN, Premanufacture Notice) (TSCA section 5(a)(1))，製造商也可提出事實文件(*bona fide*, TSCA section 5)來確定欲製造或進口的 CNT 是否已在 TSCA 化學物質清單中。US EPA 申明在 2009 年 3 月 1 日後開始監督業者是否遵從 TSCA section 5 對 CNTs 的規定。在 2009 年 4 月 8 日的聯邦政府公報(Federal Register, 2009a)中 NIOSH 公布其在 2009 年 5 月 15 日前公開徵求 6 項 CNTs 資訊以用來建立 CNTs 的科學資料與相關文件、傳達 CNTs 可能帶來的健康風險，以及建議安全處理 CNTs 的方法。徵求的 6 項資訊包含：毒性測試報告與發現、暴露者可能的健康影響、有 CNTs 的工作場所與製品、可能暴露的作業場景、工作場所暴露資料以及控制方法。

此外，在 2009 年 6 月 24 日，US EPA 曾經以直接最後定案的法規(Direct final rule) 對其審核的「產前通知」編號為 P-08-177 和 P-08-328 的多壁奈米碳管以及單壁奈米碳管發佈「顯著新使用規則」(SNUR, Significant New Use Rule)。當時，US EPA 認定這 2 件物質的相關商業活動可能會對人類或是環境造成危害，因此，除了發佈「顯著新使用規則」，US EPA 同時還以美國毒性物質管理法的「風險基準」承諾命令(“Risk-based” Consent Orders) (TSCA section 5(e)(1)(A)(ii)(I))要求和這 2 件審核物質有關的活動必須有保護措施，以限制這 2 件物質的暴露或是減少其危害。然而，在 2009 年 8 月 21 日，US EPA 於聯邦政府公報公告其撤銷日前對文件編號為 P-08-177 和 P-08-328 的多壁奈米碳管和單壁奈米碳管所發佈的「顯著新使用規則」(Federal Register, 2009c)。撤銷原因係 US EPA 在 7 月 22 日接獲一封由律師屬名其將呈遞不利或批評意見的通知信函 (Votaw, 2009)，因此，US EPA 必須依據「顯著新使用規則」執行規則撤銷當時尚未正式生效的「顯著新使用規則」公告，並在將來再為此二個新化學物質擬定「顯著新使用規則」後公告並提供 30 天的時間讓大眾評論。

### 與 CNTs 管制有關的科學根據

US EPA 在宣佈 CNTs 為新物質之後，即透過 NIOSH 向外界徵求更多 CNTs 毒性測試及其他資訊，以充實管制的科學根據，並試圖以「顯著新使用規則」進行管制。然而許多文獻均指出 CNTs 具有不尋常的毒性特性，可能是促成此項管制

的原因，特別是奈米碳管會促進間葉細胞(mesenchymal cell)成長，並導致肉芽腫瘤及纖維化(Donaldson et al., 2006)。許多研究發現奈米碳管比相同重量的碳奈米微粒和石英具有更大的毒性，如 Lam et al. (2004)、Warheit et al. (2004)、Muller et al. (2005) 及 Shvedova et al. (2005)的研究，但這些研究均直接將 CNT 注入動物呼吸系統進行研究，且劑量較高。最近更引起世人注意的研究結果為 Poland et al. (2008)的動物毒性實驗，他們指出在小鼠體內「長型的 CNT」和「長型的石綿纖維」具有相同的毒性。

纖維對人體的毒害，源自其極薄的厚度(<5  $\mu\text{m}$ ，能進入肺)、其長度太長(>15  $\mu\text{m}$  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)。人體吸入纖維後會造成發炎、癌腫瘤以及間皮瘤，病症潛伏期可長達 20-30 年(World Health Organization, 2006)。在 1931 年，英國石棉工業法規曾估計在相關工作者暴露於石綿纖維 15-19 年後，每 3 個相關工作者中將有 1 名工作者罹患石綿塵肺症；在 1955 年，上述說法獲得證實(Asbestos: the evil history, 1995)。石綿纖維目前在多個國家是被禁止的，例如：歐洲聯盟、澳大利亞以及智利等(World Health Organization, 2006)。在 1989 年，US EPA 曾依據 TSCA section 6 禁止多數的含石綿纖維製品(Federal Register, 1989)；在 1991 年，此管理案經由紐奧良聯邦上訴法院第五巡迴審判庭判決修正為禁止特定的含石綿纖維製品，並持續禁止使用石綿纖維做為有別於以往的新使用(new uses) (ABPO Rule, 1999)。

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. 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) (圖 5.2.1)，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。

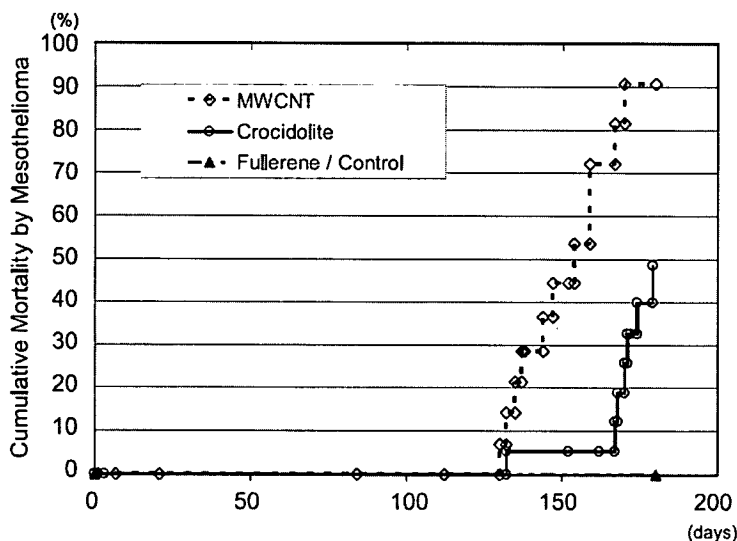


圖 5.2.1 在第 180 天時，開始有 1 隻被灌注 MWCNT 的小鼠，因為間皮瘤而致死 (此圖擷取自 Takagi et al., 2008, Figure 8。其中，crocidolite 為一種藍色石綿)。

英國愛丁堡大學炎症研究中心的 Poland et al.，於同年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。圖 5.2.2 顯示 Poland et al. 為 8 群小鼠(n=3-6)分別灌注 50  $\mu\text{g}$  的 VEH (vehicle control)、NPCB (nanoparticulate carbon black, 奈米微粒碳黑)、SFA (short-fibre amosite, 短型的石綿纖維)(amosite 為一種棕色石棉)、NT<sub>tang1</sub> (curled/tangled MWNT, 由短型 MWCNT 糾纏形成的可呼吸性球狀聚集物)、NT<sub>tang2</sub> (curled/tangled MWNT, 由長型的 MWCNT 糾纏成的中長型 MWCNT 可呼吸性聚集物)、LFA (long-fibre amosite, 長型石棉纖維)、NT<sub>long1</sub> (long MWNT, 分散的長型和中型 MWCNT)或 NT<sub>long2</sub> (long MWNT, 長度一致的長型 MWCNT)，並在灌注後的 24 h 和 7 天進行細胞觀察的結果。結果顯示被灌注 LFA、NT<sub>long1</sub> 或 NT<sub>long2</sub> 的小鼠，其腹腔內有相同的病原性。

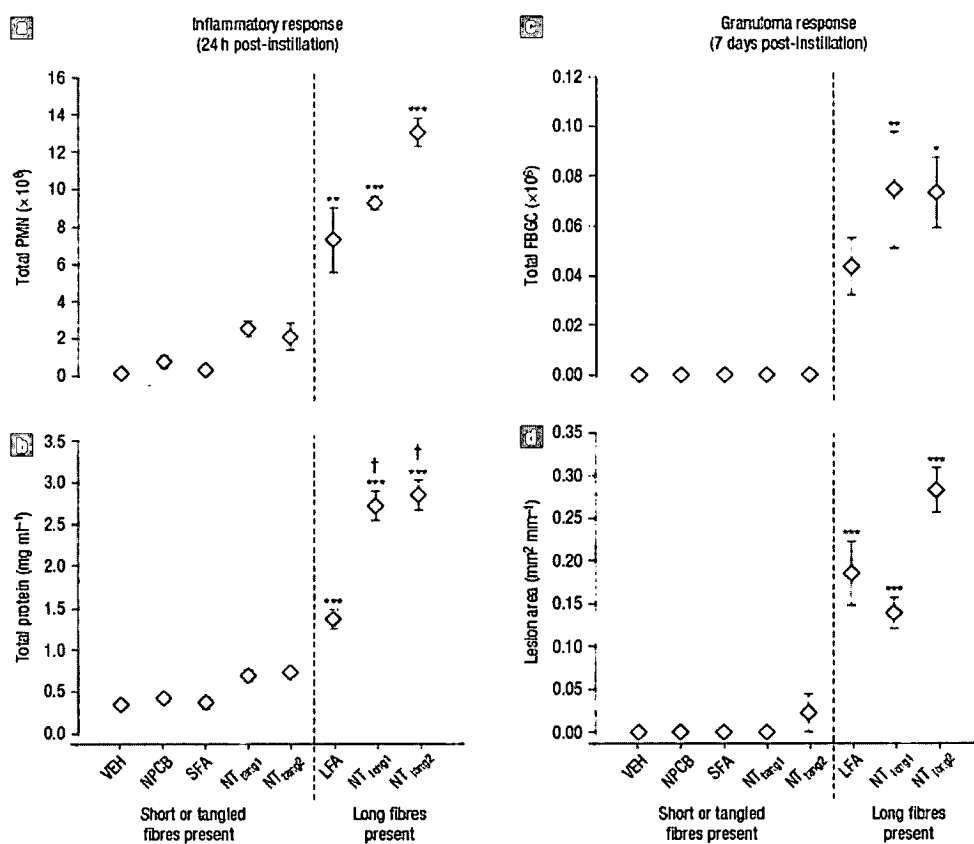


圖 5.2.2 被灌注 LFA、NT<sub>long1</sub> 或 NT<sub>long2</sub> 的小鼠，其胸腔內有相同的病原性 (此圖擷取自 Poland et al., 2008, Figure 1；其中，amosite 為一種棕色石棉)。

在觀察小鼠腹腔灌洗液的組織切片後，Poland et al. 發現纖維的長度會對腹腔巨噬細胞的吞噬作用造成影響 (圖 5.2.3)。短型的石綿纖維 (SFA) 或是由短型

MWCNT 糾纏形成的可呼吸性球狀聚集物 ( $NT_{\text{tangl}}$ ) 能成功地被巨噬細胞吞噬 (圖 5.2.3b、e)；長型石棉纖維 (LFA) 或是長度一致的長型 MWCNT ( $NT_{\text{long2}}$ ) 則因為其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 (圖 5.2.3a、d)。吞噬作用失效後，在長型石棉纖維或是長型 MWCNT 的刺激下，巨噬細胞開始釋放能造成發炎的中界物。這種炎症性環境 (包含細胞因子環境)，能促使巨噬細胞發生融合，形成巨型細胞 (異物巨細胞)，將長型石棉纖維或是長型 MWCNT 包覆 (圖 5.2.3c、f)。而暴露於短型石棉纖維、短型 MWCNT 或是奈米微粒碳黑的小鼠，其腹腔灌洗液的組織切片觀察結果，均未發現異物巨細胞。

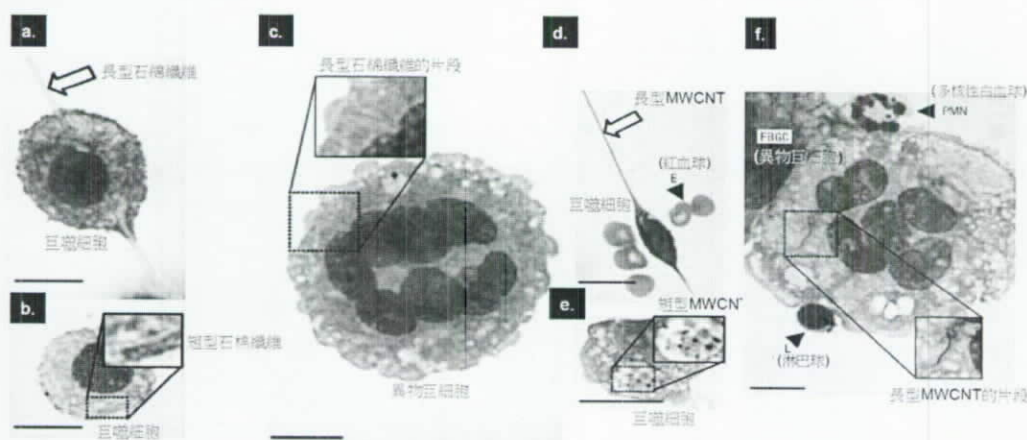


圖 5.2.3 纖維長度對腹腔巨噬細胞的吞噬作用能造成影響：

注入長纖維時，吞噬作用失效 (a, d)；注入短纖維時，吞噬作用成功 (b, e)；吞噬作用失效後，巨噬細胞開始釋放能造成發炎的中界物，炎症性環境則促使巨噬細胞發生融合，進而形成異物巨細胞 (c, f)。(此圖擷取自 Poland et al., 2008, Figure 3；影像解析為 1,000 倍，比例尺代表長度為 5  $\mu\text{m}$ )。

### 2008 年 11 月 US EPA 針對奈米二氧化矽和奈米氧化鋁微粒發佈「顯著新使用規則」

除了 CNTs 之外，在 2008 年 11 月 5 日，US EPA 對已有的化學物質-矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒-發佈「顯著新使用規則」(Federal Register, 2008c)；亦即這兩種奈米物質一旦涉及有別於以往的製造活動，業者應於製造、進口或加工前 90 天向 US EPA 提出「顯著新使用通知」(SNUN, Significant New Use Notice)。以下為 PMN 或 SNUN 申請書內之主要內容：

#### PMN 或 SNUN 申請書

PMN 或 SNUN 申請書要求列出所有可獲得的資料(表 5.2.1)(US EPA Form 7710-25)，包含化學物質身份、生產、使用、環境釋放、處置方法以及人體暴露資料等。對於合成物質，如果製造者不了解一些反應物成份或是物質本身成份，為了讓 US EPA 能獲得完整的身份資訊，包含美國境內、境外的供應商或製造商的第

三方可適時向 US EPA 提出相關文件。

US EPA 也要求申請者提供下列資訊：申請者、母公司或分公司已持有的健康和環境資料、申請者對已持有資料的描述以及 New Chemicals Program 要求提供的資訊。US EPA 審查這些資訊後，再決定此物質可能造成的危害風險程度。

當審核者無法從申請者提出的資料以及相關的危害資訊清楚地判斷此物質可能造成的危害程度時，New Chemicals Program 能要求申請者提供任何額外資料，包含以測試的方法建立的資料。在 PMN 表格隨附的 PMN 使用手冊已解釋了資料報告的重要性，可供參考。

在資料審核期間，若申請者收到或獲知可信的測試資料或是其它資訊，而這些資訊能讓潛藏危害的判斷更為完整時，在申請者收到或獲知資訊的 10 天內，申請者能郵寄此資訊至 PMN 表格上顯示的地址；若是此資訊的獲知時間是在審核倒數 5 天期限內，申請者必須以電話通知 US EPA。

這些法律上的義務(40 CFR Section 720.40(f))還包含提供額外的毒理資訊、製造細節、處理過程、使用和處置過程、可能的工作者暴露和環境釋放、產品化學成分的革新與改良、以及安全作業方法。

表 5.2.1 PMN 或 SNUN 申請書表格。

申報書類型 (page 1)
保證證明 (page 2)
第一部分：一般資訊
A. 申請者的資料 (page 3)
B. 化學物質的身份資訊 (pages 4-4a)
1. 非聚合物
-有特定化學結構 (class 1)或無特定化學結構 (class 2)。
-化學物質名稱。
-註明此表格所列的化學物質身份資訊的鑑別方法。
-分子式。
-若為 class 1 化學物質，提供完整且正確的化學結構圖。
-若為 class 2 化學物質，提供正確可知的代表性或是部份的化學結構圖、先驅物質名稱、反應性質或製程的描述、化學組成成分範圍和標準組成成分。
2. 聚合物 (pages 5-5a)
-最小分子量組成成分的平均分子量。
-分子量小於 500 以及 1000 的組成成份分別占據的最大重量百分比。
-用來製造聚合物的單體或其它反應物的化學物質名稱。
-每一種單體或其它反應物在聚合物中占據的標準重量百分比。
-在聚合物被製造成商業用途時，每一種單體或其它反應物殘存在聚合物裡的最大重量百分比。
(可額外標註哪些填寫的資訊為機密資訊， US EPA 不會對外公開。)

-標註此表格所列的化學物質身份資訊的鑑別方法。

-聚合物名稱。

-提供正確可知的代表性或是部份的化學結構圖。

### 3. 雜質 (page 6)

-在化學物質被製造成商業用途時，哪些雜質可能存在於化學物質裡。

-估計每一種雜質占據的最大重量百分比。

-若有無法辨識身份的雜質，估計這類雜質的總重量百分比。

(可額外標註哪些填寫的資訊為機密資訊，US EPA 不會對外公開。)

### 4. 化學物質的別名 (page 6)

### 5. 貿易識別名稱 (page 6)

### 6. 通用化學名稱 (page 6)

-若在上述列表裡，標註填寫的化學物質身份為機密資訊，則必須為其提供其通用化學名稱。

### 7. 副產品 (page 6)

-在製造、處理、使用或棄置此化學物質時，產生的副產品。

### C. 生產、進口和使用資訊 (page 7)

(可額外標註哪些填寫的資訊為機密資訊，USEPA 則不會對外公開其填寫資訊。)

### 1. 生產量 (page 7)

-正式生產後，第一年(前 12 個月)的最大生產量估計值。

-正式生產後，前三年裡，每期 (12 個月為一期) 的最大生產量估計值。

### 2. 使用資訊 (page 7)

-使用範疇。

-依據其功用及應用類型分類。

-在前三年裡，每一種使用範疇規範的化學物質生產量，佔總生產量的百分比例。

-每一種使用範疇下，在申請者控管的廠址裡，此化學物質被製造為商業用途時 (例如被規劃製作成混合物、懸浮物、乳膠、溶液或溶膠時)，此化學物質所佔的百分比例估計值。

-每一種使用範疇下，預期的最大生產量。

-若列出的使用範疇包含「消費者」使用，則需描述此化學物質在消費產品裡的效用。在預期的消費產品裡，此化學物質的濃度估計值。在預期的消費產品裡，此化學物質會透過何種化學反應而流失。

-若在上述列表裡，標註所填寫的使用範疇項目為機密資訊，則需額外為機密使用範疇項目，提供一般性描述。

### 3. 危害資訊 (page 7)

危害資訊的告示，為一份合理據實的危害警告聲明、警告標語、物質安全資料表或是其他能提供給暴露於此化學物質者的資訊 (例如: 安全處理、搬運、使用或處置此類物質時所需要的相關防護設備及作業方法。

第二部分: 人體暴露和環境釋放 (pages 8-11)

A. 申請者控制的工業廠址

(可額外標註哪些填寫的資訊為機密資訊，US EPA 不會對外公開。)

任何類型的製作、處理或使用作業，均需填寫此項表單項目。對進口商而言，若化學物質不在美國境內作業，則無須完成此項表單項目；然而，若此化學物質在被進口後，仍有進一步的工業處理或使用作業，則仍須填寫此項表單項目。

1. 作業描述 (pages 8-8a)

- 作業工廠的名稱和地址
- 作業類型 (製作、處理或使用)
- 數量和期間
- 若為批次生產，則需填寫每批作業的最大生產重量 (Max. Kg/batch)和作業時數(Hours/batch)以及每年的作業次數 (Batches/year); 若為連續生產，則需填寫每天的最大生產重量 (Max. Kg/day)和作業時數 (Hours/day)以及每年的作業天數 (Days/year)。
- 過程描述
- 以流程圖的方式，顯示單元操作步驟和化學轉化步驟。包含暫時儲存及運送過程裡，使用的容器 (例如：5 加侖桶、55 加侖桶、軌道車、油罐車等)。
- 流程圖裡，需提供每一單元操作步驟的特性、大約生產重量 (Kg/batch 或 Kg/day)，標註初始材料和原料 (包含反應物溶劑及催化劑等) 以及標註所有的產物、再循環物料及廢料。清潔劑以及清潔劑的使用頻率，亦須被註明。
- 需以數目標示化學物質在環境的釋放點，包含微量以及間歇釋放。在同一操作步驟內，若釋放化學物質至兩種物質時，則需針對第二個介質再另作標示。

2. 職場暴露 (page 9)

- 工作者活動的描述 (袋裝物傾倒、搬運物裝填、桶裝物卸拆、取樣、清理); 透過這些活動，工作者可能被暴露於此類化學物質。
- 保護工作者的防護設備和工業控制描述。
- 描述此化學物質的物理形式 (例如：固態、晶體、粒狀、粉末或灰); 暴露時，此化學物質所佔比例。
- 估計所有廠址裡每一種活動的最多工作人數。
- 估計工作者進行此活動的最長運作時間 (Hours/day 和 days/year)。

3. 環境釋放和處理 (page 9a)

- 輸入製程中的化學物質的釋放點的號碼。
- 估計此物質被直接釋放進入環境的釋放量或是釋放進入控制技術的釋放量 (單位為 kg/day 或 kg/batch)。
- 確認媒介物質 (煙囪空氣、逸散空氣)、表層水、現地或是非現地堆填、焚化、公設處理廠或其他釋放出此化學物質的位置。
- 若使用控制技術限制此化學物質對環境的釋放，則描述控制技術和其控制效率。若使用土地處置處理化學物質的釋放時，則需描述此處置法的內容以及說明此處置法是否符合廢管規定。針對每一場址，若有

其他處置方法時需陳述之，並說明此廢料是否會在現址作第二或第三次的處置。

- 經由控制技術處理後，對環境的釋放量估計值（單位為 kg/day）。
- 確認最終被排入水體的位置。

#### B. 其他人控制的工業廠址 (page 10-10a)

在不是申請者控制的廠址進行新化學物質的一般製程或應用時需填寫此項表單項目。對進口商而言，若化學物質不在美國境內作業，則無須完成此項表單項目；然而若此化學物質在被進口後，仍有進一步的加工製程或使用作業，則仍須填寫此項表單項目。若同一作業會在一個以上的廠址完成時，則需描述共同的作業內容。（可額外標註哪些填寫的資訊為機密，US EPA 不會對外公開。）

##### 1. 作業描述

- 以流程圖顯示單元操作步驟和化學轉化。包含暫時儲存及運送過程裡，使用的容器（例如：5 加侖桶、55 加侖桶、軌道車、油罐車等）。流程圖裡，標示工作者的每種活動，並簡要說明之。
- 提供每一作業步驟的特性、大約生產重量 (Kg/batch 或 Kg/day)，標註原料（包含反應物溶劑及催化劑等）以及標註所有的產物、再循環物料及廢料。清潔劑以及清潔劑的使用頻率亦須被註明。
- 以數值標示新化學物質在環境中的釋放點，包含微量以及間歇釋放。
- 為每一工業廠址進行編號並註明其廠址。

##### 2. 工作者暴露/環境釋放

- 複寫作業描述流程圖裡工作者的每種活動。
- 估計暴露於這些工業廠址的工作人數。
- 估計每一工作者的暴露時間 (Hours/day)。
- 描述此化學物質在暴露時，其物理形式及其百分比（若為混合物）。若有使用任何防護設備以及工程控制，請描述之。
- 依據規劃，在包裝或使用最終產品時，此化學物質在產品中所佔的百分比估計值。
- 在上述作業流程圖裡，以數字編號標示每一個釋放位置。
- 估計此物質被直接釋放進入環境的量或是透過控制技術再釋放進入環境的量（單位為 kg/day 或 kg/batch）。
- 確認媒介物質（煙囪空氣、逸散空氣）、表層水、現地或是非現地處置、焚化、公設處理廠或其他釋放出此化學物質的位置。若使用控制技術限制此化學物質對環境的釋放，則描述控制技術和其控制效率。
- 確認作業中產生的副產品。

#### 可選擇性填寫的污染防治資訊 (pages 10a-11)

在此欄位，申請者可提供上列表單中未被報告的資訊，用來說明申請者在製造、處理、使用和處置作業時致力於降低或減小潛藏危害的資訊。污染防治相關資訊，包含源頭削減、回收活動以及較安全的處理或由此化學物質製造的較安全產品。源頭削減包含透過技術改良、處理和製程改良、產品的再規劃、原始材料的取代以及/或清單控制的方式，來降低化學廢料的產量或毒性。回收係指廢料中化學成份的再生利用；這些廢料的處理或



釋放方式，可為氣體排放、水排放或土地處置。污染防治、源頭削減以及回收活動的描述，應以定性或定量方式陳述潛藏危害的降低。US EPA 對此資訊感興趣，並用來評估毒性或環境釋放量的降低以及暴露的程度降低。此外，申請者亦可提供有關此化學物質以及可能的替代物質，兩者的製造成本或是性能特性資訊。(在審視此化學物質時，申請者於此欄位提供的所有資訊，將被納入考量)。

敘述預期的淨效益，例如：對人類健康或是環境整體危害的降低、製造量的降低、廢料生成的降低 (透過再生利用或源頭削減等方法來達成)、潛藏毒性或人類暴露和/或環境釋放的降低、產品性能的增加、生產成本的降低和作業效率的增進 (藉由此化學物質和現有化學物質的比較來描述)、此化學物質能取代現有且對健康環境有較大危害之化學物質的程度。

### 第三部分: 附錄資料 (page 12)

針對這整份表格所列各項目，若表格預留篇幅不足填寫時，請於此頁之後以附件方式，開始附加延伸表格以及測試資料、其他資料 (包含物理/化學性質和結構/活性資訊) 以及可選擇性填寫的污染防治資訊，以確認附件資料和上列表格所列項目之間的關係。

-附件表格：

#### -物理和化學性質資料表 (page 13)

為協助 US EPA 審核申請者提出的物理和化學性質資料，請填寫下列資料表，並將此資料表放在這份通知書裡。確認所測的性質資料、標示每種性質資料在這份通知書中出現的頁面、性質資料使用的單位以及是否為機密資料。應提供純化學物質的物理資料，量測的物質特性也以純化學物質測得。若物質為混合物時，則需註明各化學物質的百分比。雖然申請者未被要求申報這份資料表，然而 US EPA 強烈建議申請者申報這份資料表，以簡化審核程序。申請者應該申報這份資料表，來補充說明申請者申報的測試資料，但無法取代測試資料。

表格所列的物理和化學性質項目包含：

- 純物質的物理形式
- 蒸氣壓 (在溫度為 °C時)
- 密度/相對密度
- 溶解度 (在溫度為 °C時、溶劑為 時)
- 在水中的溶解度 (在溫度為 °C時)
- 熔融溫度
- 沸點/昇華溫度
- 光譜
- 解離常數
- 粒徑分布
- 辛醇/水分配係數
- 亨利常數
- 在水中的揮發

- 在土壤中的揮發
- pH 值 (在濃度為 時)
- 易燃性
- 爆炸性
- 吸附率/係數
- 其它

### 支持 US EPA 作上述奈米二氧化矽和奈米氧化鋁微粒管制的可能科學根據

在 2009 年 CDC & NIOSH 發行的一份報告「Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials」中引用 ICRP (1994) 以及 Tinkle et al. (2003) 的研究資料，指出「微粒透過吸入途徑進入人體時，奈米微粒會比粒徑稍大的可呼吸性粉塵更易堆積在肺部；而粒徑小於 1  $\mu\text{m}$  的微粒，則可能經由和皮膚接觸而穿入皺褶的皮膚」。低溶解度的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒，其物理特性符合上述條件。目前 US EPA 尚無法認定這些奈米微粒不會造成健康危害，並且關心這些奈米微粒可能藉由吸入暴露和皮膚暴露兩種途徑進入工作者體內，進而對其肺部和其他器官造成危害。同樣地，US EPA 亦無法認定在實際製造、加工或使用這些奈米微粒時，會對工作者造成危害。因此，目前 US EPA 對矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒發佈 SNUR，並認為在下列 3 項條件裡，這些奈米微粒可能會對工作者造成嚴重健康危害(Federal Register, 2008c)，3 項條件分別為工作者未配戴適當手套或是 NIOSH 核許的 APF(Assigned Protection Factor)至少為 10 的口罩、在處理過程中這些物質以粉體型式存在或是不同於 40 CFR 721.10119 或 721.10120 所述的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒使用方式(包含使用形式(例如：添加劑)或是其暴露與釋放程度改變時)。此外，US EPA 亦建議 SNUN 申請者，能提供 90 天的吸入毒性測試報告，以協助了解矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒和奈米氧化鋁微粒對人類健康的影響(Federal Register, 2008c)。

### 2009 年 9 月 US EPA 公佈奈米物質研究策略

為了進一步了解工程奈米材料 (manufactured nanomaterials) 對人體健康和生態環境的潛藏危害，在 2009 年 9 月 29 日 US EPA 開始展開新的研究策略：奈米物質研究策略 (NRS, Nanomaterial Research Strategy) (US EPA, 2009b)。NRS 說明了 US EPA 在未來幾年將補助的科學研究，用以提供有關安全使用奈米技術和產品的資訊，以支持 US EPA 對奈米材料所發布的各項安全決策。而研究方向也包含應用奈米科技處理環境中的有毒化學品以及其他永續應用。

US EPA 的任務為研究奈米技術的潛在危害以及發展能降低或減少預期危害的方法，因此部分研究著重在被廣泛使用的奈米材料，例如奈米碳管、二氧化鈦以及奈米銀。US EPA 將和其他聯邦機構、業界和國際合作，以全方位地研究環境中的奈米材料，包含製造、使用到處理或回收過程。依據 US EPA 的專業科學知識以及尚未被其他組織機構考量的議題之後，US EPA 提出的 NRS 著重在下列 4 項議題：

1. 鑑定奈米材料的來源、宿命、傳輸和暴露；
2. 了解奈米材料對人類健康和生態環境的影響，以發展風險評估和測試方法；
3. 發展風險評估方法；
4. 預防和減少風險。

上述 4 項議題，共衍生出下列 8 個科學性問題：

1. 現有分析技術有哪些？能否被改善或是必須發展成能偵測和量化環境介質裡或是生物樣本裡的工程奈米材料？
2. 哪些過程和/或特性，決定了奈米材料的環境宿命、傳輸和轉化？它們和奈米材料的物理和化學性質有何關聯？
3. 奈米材料的釋放，會造成何種暴露？
4. 奈米材料以及其應用會造成哪些健康影響？如何量化和預測這些影響？
5. 奈米材料以及其應用會造成哪些生態影響？如何量化和預測這些影響？
6. 考量奈米物質的特殊性質，風險評估方法需要作何種改善？
7. 從生命週期的觀點來看，哪些奈米物質逸散的潛勢較高？為了減少奈米材料在其生命週期裡所造成的風險，有哪些方法和作法能被運用？
8. 在污染物的處理和整治方面，如何促成奈米材料的永續利用？

上述科學問題的研究，將協助 US EPA 決策者回答下列 4 項問題：

1. 哪些奈米材料、哪些型式的奈米材料最可能造成環境危害？
2. 奈米材料的哪些特殊性質提高了其毒性？
3. 具有上述性質的奈米材料，是否會以過高的濃度出現在環境介質或是生物體系？就危害風險而言，其意義為何？
4. 可否改變上述奈米材料的性質或是降低其造成的危害？

US EPA 相信透過這些研究，將能幫助 US EPA 做出一種既能減少潛藏環境危害，又能增加社會效益的決策。

### 5.2.2 歐盟對奈米物質的管制規範在未來兩年內將會有更大的進展

在 2004 年，歐盟執行委員會(European Commission)在和議會(European Parliament)以及理事會(Council)的報告中說明「在研發奈米技術的同時，必需同時進行奈米技術造成的可能健康和環境危險的科學研究及評估」(European Commission, 2004)。因此，「完整，安全和負責任的方法」已經成為歐盟奈米技術的核心政策(European Commission, 2008a)。目前絕大多數的奈米物質風險已經被歐盟法令規範，為了能更完善防範奈米物質風險，歐盟執行委員會承諾將在未來兩年內(即 2011 年年底之前)完成歐盟條例(EU regulation)的審查(Dimas, 2009)。

在 2005 年的歐盟通訊中，歐盟執行委員會闡述「所有奈米科學、奈米技術的申請和使用，必須遵守歐盟共同體核定的大眾健康、安全、消費者和從業人員保護以及環境保護標準」並宣佈將「審查適用在奈米物質的歐盟法令(EU legislation)」(European Commission, 2005)。在 2008 年的歐盟通訊中，歐盟執行委員會說明其對奈米物質適法性的審查情形(European Commission, 2008a)，結果認為現行歐盟法令足以處理絕大多數和奈米物質有關的風險，這些風險能被現行的法令架構(legislative framework)管理。這些現行法令被分類在多項管理條例裡，這些管理條例包含化學品(chemicals)、勞工保護(worker protection)、產品(products，包含化妝品和食品等)以及環境保護(包含水、空氣、廢料等)。歐盟執行委員會在「Commission staff working document」文件中闡述各管理條例和奈米物質風險有關的主要法令規章項目(European Commission, 2008b)。然而，在 2008 年，歐盟執行委員亦說明這些法令仍需要被更深入地審查以確保法令能有效處理奈米物質風險。例如：奈米物質的安全測試方法是否適當以及哪些安全資訊需要被提供(European Commission, 2008c)。另一方面，為了讓法令能被適當的制定、修正和履行，歐盟執行委員強調奈米物質的基礎科學知識亦需要同時加強。在科學訊息充足之情形下，現行法令將可能被修改；例如：在部分法令中所訂定的閾值標準(thresholds) (European Commission, 2008a)。在 2009 年 10 月，歐盟執行委員會向歐盟議會承諾將在未來兩年內完成相關法令的審查，並考量奈米物質在其生命週期中對健康、環境或安全上的潛在衝擊，以確保奈米物質被應用在各項產品時的安全(Dimas, 2009)。

#### 歐盟化學品管理條例 REACH 和奈米物質

化學品為現今社會帶來許多福利，若在非適當的使用情形下，化學品卻同時能嚴重損害人類健康。在 19 世紀晚期，化學品法規首次於歐洲制定(<http://ec.europa.eu/environment/chemicals>)。在歐盟執行委員會的統籌之下，一項用來保護人類健康和環境的歐盟化學品管理條例 REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)於 2007 年開始生效。在歐盟執行委員會的籌備之下，歐洲化學品管理署(ECHA, European Chemicals Agency)在 2008 年於芬蘭的首都赫爾辛基開始正式接受登記申請(<http://ec.europa.eu/environment/chemicals>)。REACH 管理條例涉及的化學物質約有 3 萬種。這 3 萬種化學物質將在未來 11 年內(即 2018 年 6 月 1 日以前)，進行化學物質註冊、評估、授權和限制之程序。

REACH 提供的法令適用於製造、上市和使用的物質，包含物質本身、製品中的物質以及成品中的物質。REACH 的規定以「預防原則 (precautionary principle)」為基礎，以規範製造者、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。目前的條款規定雖未被明確地指出奈米物質一詞，但是，奈米物質已被涵蓋在 REACH 所定義的「物質 (substance)」中(European Commission, 2008a-c)。

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 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)。ECHA 在對物質進行評估時，可以向申請人要求物質的任

何資訊。而一個已經以 bulk substance 形式存在於市場的已存在化學物質(an existing chemical substance)被以奈米物質形式(nanomaterial form, nanoform)上市時，申請人必須更新註冊檔案，並敘述奈米形式的物質具有的特殊性質、奈米物質的分級和標示以及奈米物質的風險管理措施，並讓供應鏈(supply chain)獲得相關的風險管理措施以及操作條件資訊。為了了解奈米物質的特殊性質、災害和風險，申請人可能被要求對申請物質進行額外測試以及提供相關訊息。為了確定和奈米物質有關的災害，現有的測試指南(test guidelines)可能需被修改。在測試指南尚未被修正之前，申請人必須依據現行的測試指南對奈米物質進行測試。對於危害性高的物質(substances of very high concern)必需先獲得允許使用以及上市的授權，對於在製造、使用或上市時會造成風險的奈米物質，則必須有管制程序以降低風險，此授權和管制之要求不受產量或上市量之限制。這些危害性高的物質包含致癌、致突變性及生殖毒物(CMR)，持久性、生物累積且具毒性物質(PBT)，持久性及生物累積性強(vPvB)，或具有相同危害性之物質。

歐盟執行委員會將會持續監督奈米物質在 REACH 的執行情形，並根據更新的科學資訊（例如奈米物質的毒性或是物理化學性質）評估現行條款是否需要修訂，例如：需要呈遞註冊檔案的物質之每年製造量或使用量的最低門檻值(thresholds)、在註冊檔案中需要提供的訊息以及測試的方法。此外，勞工保護、化妝品以及環境保護管理條例也都將參考 REACH 管理條例規範之下蒐集到的奈米物質資料(European Commission, 2008a)。

### 5.2.3 結論與建議

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 safety 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 safety 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 對奈米材料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。

### 參考文獻

ABPO Rule, 1999, EPA asbestos materials ban (ABPO Rule): Clarification. May 18,

- 1999.
- Asbestos: the evil history, 1995, In: Asbestos Hazards Handbook – Chapter 13. London Hazards Center, UK.
- CDC & NIOSH (2009). Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials: Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, March 2009.
- Dimas, S., 2009, Nanotechnologies...challenges for the future. Stakeholder conference on nanomaterials on the market. Brussels, 9 October 2009. Speech/09/460.
- Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G. and 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.
- European Commission, 2004, Communication from the commission. Towards a European strategy for nanotechnology. Brussels, 12.5.2004. COM(2004) 338 final.
- European Commission, 2005, Communication from the commission to the council, the European parliament and the economic and social committee. Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for European 2005-2009. Brussels, 7.6.2005. COM(2005) 243 final.
- European Commission, 2008a, Communication from the commission to the European Parliament, The Council and European economic and social committee. Regulatory aspects of nanomaterials. [SEC(2008) 2036]. Commission of the European Communities. Brussels, 17.6.2008 COM(2008) 366 final.
- European Commission, 2008b, Commission staff working document. Accompanying document to the communication from the commission to the European Parliament, The Council and European economic and social committee. Regulatory aspects of nanomaterials. Summary of legislation in relation to health, safety and environment aspects of nanomaterials, regulatory research needs and related measures. {COM(2008) 366 final}. Commission of the European Communities. Brussels, 17.6.2008 SEC(2008) 2036.
- European Commission, 2008c, Follow-up to the 6<sup>th</sup> meeting of the REACH competent authorities for the implementation of regulation (EC) 1907/2006. Brussels, 16 December 2008. Doc. CA/59/2008 rev.1.
- Federal Register, 1989, Asbestos: Manufacture, importation, processing, and distribution in commerce prohibitions; Final Rule (54 FR 29460, July 12, 1989).
- Federal Register, 2008a, Nanoscale materials stewardship program. *Federal Register*, 73(18), January 28, 2008/ Notices.
- Federal Register, 2008b, Toxic substances control act inventory status of carbon nanotubes. *Federal Register*, 73(212), October 31, 2008/ Notices.
- Federal Register, 2008c, Significant new use rules on certain chemical substances. *Federal Register*, 73(215), November 5, 2008/ Rules and regulations.
- Federal Register, 2009a, Request for information on carbon nanotubes (CNTs) including single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *Federal Register*, 74(66), April 8, 2009/ Notices.
- Federal Register, 2009b, Significant new use rules on certain chemical substances. *Federal Register*, 74(120), June 24, 2009/ Rules and regulations.
- Federal Register, 2009c, Certain chemical substances; withdrawal of significant new use rules. *Federal Register*, 74(161), August 21, 2009/ Rules and regulations.
- ICRP, 1994, Human respiratory tract model radiological protection. Oxford, England:

- Pergamon, Elsevier Science Ltd., International Commission Radiological Protection, Publication No. 66.
- 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. *J. Toxicol. Sci.*, 77, 126-134.
- Muller, J., Huaux, F., Moreau, N., Misson, P., Heilier, J. F., Delos, M., Arras, M., Fonseca, A., Nagy, J. B. and Lison, D., 2005, Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *J. Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 207, 221-231.
- 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 Nanotechnology*, 3, 423-428.
- Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S. and 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. Epub 2005 Jun 10.
- Takagi, A., Hirose, A., Nishimura, T., Fukumori, N., Ogata, A., Ohashi, N., Kitajima, S. and Kanno, J., 2008, Induction of mesothelioma in p53<sup>+/-</sup> mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. *J. Toxicol. Sci.*, 33(1), 105-116.
- Tinkle, S. S., Antonini, J. M., Rich, B. A., Robert, J. R., Salmen, R., DePree, K. and Adkins, E. J., 2003, Skin as a route of exposure and sensitization in chronic beryllium disease. *Environ. Health Perspect.*, 111(9), 1202-1208.
- US EPA, 2005, Overview of issues for public discussion and consideration by NPPTAC. 9/21/05., Interim Ad Hoc work group on nanoscale materials, National Pollution Prevention and toxics advisory committee (NPPTAC), U.S. Environmental Protection Agency.
- US EPA, 2007a, Meeting summary report nanoscale materials stewardship program (August 2, 2007 Meeting). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics. August 8, 2007.
- US EPA, 2007b, Final meeting summary report risk management practices for nanoscale materials (October 29 and 20, 2006 meeting). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics. March 13, 2007.
- US EPA, 2007c, Meeting summary report material characterization of nanoscale materials (September 6 and 7, 2007, Peer consultation meeting). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics. October 15, 2007.
- US EPA, 2008, TSCA inventory status of nanoscale substances – general approach. January 23, 2008.
- US EPA, 2009a, Nanoscale materials stewardship program. Interim report. January 2009. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics.
- US EPA, 2009b, Nanomaterial research strategy. June 2009. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- US EPA Form 7710-25. Premanufacture Notices (PMN) Form. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic Substances.
- Votaw, 2009, Notice of intent to submit adverse or critical comments. July 22 2009. (Docket Id. No. EPA-HQ-OPPT-2008-0252) (Available at

<http://www.regulations.gov>)

Warheit, D. B., Laurence, B. R., Reed, K. L., Roach, D. H., Reynolds, G. A., and Webb, T. R., 2004, Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *J. Toxicol. Sci.*, 77, 117-125.

World Health Organization, 2006, Elimination of asbestos-related diseases. World Health Organization, Geneva.



### 5.3 奈米物質對水生物及環境生態的影響

在過去兩年，本計畫已針對奈米物質對水中生物及生態環境的影響的相關研究作了許多文獻回顧及整理（蔡春進等人，2007 及 2008），包括奈米微粒對水蚤的影響(*Daphnia Magna*) (Zhu et al., 2006; Lovern and Klaper, 2006; Lovern et al., 2007; Roberts et al., 2007; Oberdörster et al., 2006; Griffitt et al., 2008)、奈米微粒對魚類的影響：大嘴鱸魚幼苗(juvenile largemouth bass)(Oberdörster, 2004)，呆鱒魚(fathead mirrow) (Zhu et al., 2006); Oberdörster et al., 2006)，鱒魚(trout) (Smith et al., 2007)，菊池氏細鯽(*Oryzias latipes*) (Oberdörster et al., 2006; Kashiwada, 2006)，斑馬魚(Zebra fish) (Griffitt et al., 2007; Asharani et al., 2008; Zhu et al., 2007)及奈米微粒對其他水中生物種的影響：片腳類動物(*Hyalella azteca*)與橈腳類動物(Harpacticoid copepod)( Oberdörster et al., 2006)。

最近仍有不少的學者仍在進行奈米物質對水生物之影響研究，如水中懸浮富勒烯對鱒魚之毒性影響(Blickley and Green, 2008)、奈米氧化鋅聚集微粒對斑馬魚的毒性影響(Zhu et al., 2009)及不同粒徑形狀之奈米鎳對斑馬魚之毒性影響(Ispas et al., 2009)等研究。此外，為了進一步統整近幾年奈米微粒對水中生物毒性試驗之研究結果，Baun et al. (2008)、Handy et al. (2008)及 Kahru and Dubourguier (2009)針對奈米微粒環境毒性與生態化學有關之文獻做了仔細的整理，這三位學者也提出了他們對目前奈米微粒對水中生物毒性試驗所遭遇的瓶頸，以及未來的研究方向等見解供研究學者參考。本文將在下面各節中介紹這些研究成果。

#### 5.3.1 奈米微粒對魚類毒性影響的最新研究報告

Blickley and Green (2008)利用水中懸浮富勒烯調查含有碳成分之奈米微粒在海水中對於不同生長階段之鱒魚的毒性影響。首先參考 Oberdörster (2006)之方法製成水中富勒烯( $C_{60}$ )20.5 mg/L 之儲備溶液，再利用 20%之無菌去離子鹽水將儲備溶液分別稀釋成 0, 2.6, 5.1, 10.2 mg/L 之濃度製成測試溶液。為瞭解測試溶液對於魚卵的毒性影響，96 個成功受精之胚胎被置於 0.5 mL 之測試溶液中，並在其暴露於測試溶液期間定時觀察胚胎腦部、眼部、心臟、及泌尿系統發育的變化。針對幼魚及成魚的毒性影響，作者將魚苗暴露於 0, 1, 2.5, 10 mg/L 之測試溶液中測試幼魚脂質過氧化的情形。研究結果顯示，在魚卵暴露於測試溶液的過程中，並沒有發現顯著的畸形、發育遲緩或是死亡的現象，且孵化率高達 88%。這是因為水中富勒烯懸浮微粒會在鹹水環境下凝聚成較大的微粒，大部分的微粒皆會被阻擋在絨毛膜外，不會直接對胚胎產生毒性。針對幼魚的毒性暴露試驗，實驗結果發現在暴露 96 小時後，暴露於濃度 1, 2.5 及 10 mg/L 水溶液中之幼魚麩氨基硫的濃度是對照組中幼魚麩氨基硫的 2.5, 4.1 及 3.3 倍，如圖 5.3.1 (a)所示，且脂質過氧化亦隨著暴露微粒濃度增加而降低，如圖 5.3.1 (b)所示。這是因為幼魚體內之抗氧化劑麩氨基硫抑制了因富勒烯在細胞內失去一個電子而產生的活性氧化物質(ROS)對於魚體的傷害，此一結果也間接造成脂質過氧化(LPO, Lipid peroxidation)程度的降低。本研究發現在水中懸浮  $C_{60}$  微粒之濃度為 10 mg/L 時對於鱒魚之魚卵、幼魚及成魚皆無毒性影響。

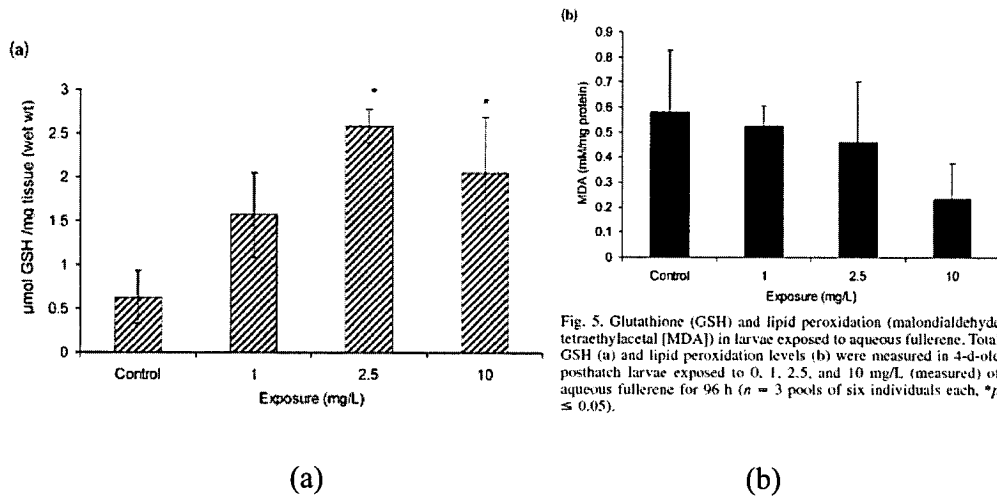


圖 5.3.1 幼魚暴露於測試溶液後(a)麩胱基硫(GSH)與(b)脂質過氧化(LPO)的變化 (Blickley and Green, 2008)。

Zhu et al. (2009)利用奈米氧化鋅聚集而成的大微粒與其沈澱後與底泥混和所形成的沈澱物質來研究氧化鋅微粒對於斑馬魚之毒性影響。測試溶液之配置方法為將奈米氧化鋅(20 nm, 純度: 99.7%, 比表面積 $\geq 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )至入含有 64.75 mg/L  $\text{NaHCO}_3$ 、5.75 mg/L  $\text{KCl}$ 、123.25 mg/L  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  及 294 mg/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之水溶液中, 利用磁石攪拌機在室溫下攪拌 2 小時後, 配置成 100 mg/L 之儲備溶液。針對氧化鋅對魚卵之毒性測試, 作者分別利用 100、50、10、5、1、0.5 及 0.1 mg/L 之測試溶液進行測試。在暴露測試結束後, 作者會利用石墨爐原子吸收光譜儀來量測測試溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  濃度, 以瞭解測試溶液是否會釋放出  $\text{Zn}^{2+}$  並對斑馬魚產生毒性影響。實驗結果顯示, 隨著測試溶液中奈米氧化鋅之聚集微粒的濃度增加, 與對照組相比, 魚卵的孵化率有減少的現象 (圖 5.3.2), 84 小時之  $\text{EC}_{50}$  為 23.06 mg/L。此外, 如圖 5.3.3 所示, 暴露於越高濃度測試溶液之魚卵, 其心包水腫 (為一種生物的心血管病變, 常出現在暴露於有毒物質之生物體中) 的比率也越高。針對測試溶液所釋放出之  $\text{Zn}^{2+}$  離子對斑馬魚毒性影響之測試, 實驗結果發現不管是 5、10、50 或是 100 mg/L 之水溶液中釋放出的  $\text{Zn}^{2+}$  離子皆約為 1.0 mg/L, 且比較 1.0 mg/L 之  $\text{Zn}^{2+}$  水溶液與 10 mg/L 奈米氧化鋅聚集微粒水溶液對斑馬魚之胚胎孵化率的影響發現, 1.0 mg/L 之  $\text{Zn}^{2+}$  水溶液對魚卵孵化率並沒有顯著的影響, 如圖 5.3.4 所示。針對奈米氧化鋅聚集微粒與底泥混和後所形成的沈澱物對於胚胎之毒性影響測試, 結果發現當在測試溶液中加入由 219 g 之砂子、1242 g 泥砂淤泥混和物、77.3 g 之纖維素、0.15 g 之腐植酸及 7.5 g 之白雲石所構成之底泥時, 混和物並不會對斑馬魚胚胎造成孵化率降低的影響或是使幼魚體產生畸形。此結果顯示底泥可以減輕奈米氧化鋅聚集微粒對斑馬魚的毒性影響。

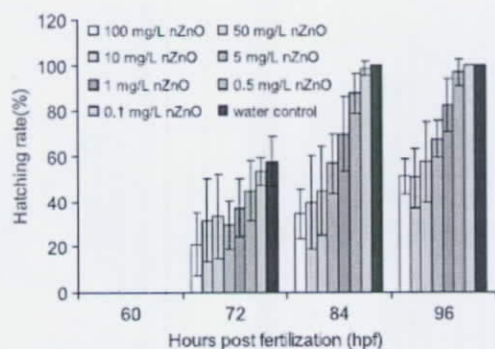


圖 5.3.2 斑馬魚卵孵化率與測試溶液濃度及暴露時間之關係(Zhu et al., 2009)。

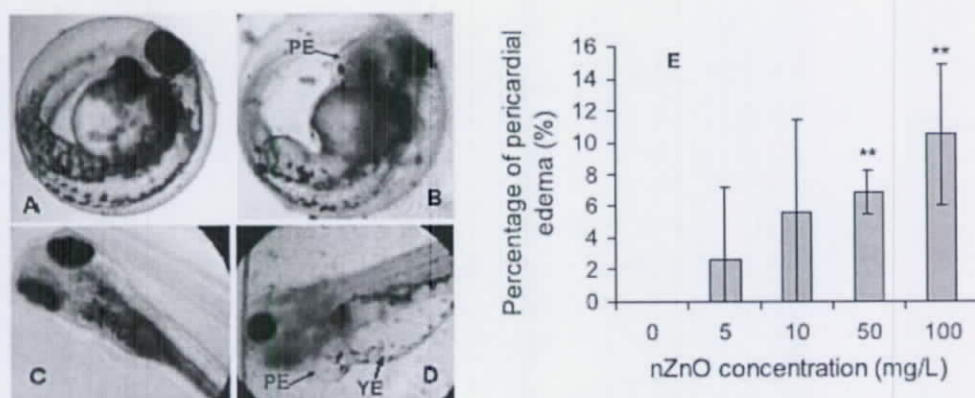


圖 5.3.3 暴露溶液之濃度與魚胚胎心包水腫的關係。

(A)控制組之魚卵胚胎，(B)暴露 72 小時後心包水腫之現象，(C)控制組之魚卵胚胎，(D)暴露 168 小時後心包水腫之現象，(E)暴露 96 小時後，暴露溶液濃度與斑馬魚胚胎心包水腫比率之關係(Zhu et al., 2009)。

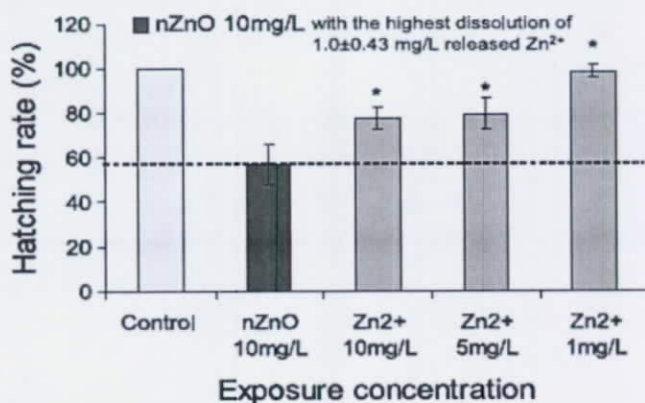


圖 5.3.4 Zn<sup>2+</sup>與奈米氧化鋅聚集微粒對斑馬魚胚胎孵化率之影響(Zhu et al., 2009)。

為探討單一微粒之不同粒徑及形狀對於斑馬魚之毒性影響，Ispas et al. (2009) 利用 30、60、100 nm 之奈米鎳微粒及 60 nm 之樹突狀的奈米鎳微粒 (圖 5.3.5) 進行斑馬魚毒性測試，並與可溶性鎳鹽的毒性作比較。測試溶液配置方法為將不同粒徑的微粒至入胚胎培養溶液中(含有 5 mM NaCl、0.17 mM KCl、0.33 mM CaCl<sub>2</sub>、0.33 mM MgSO<sub>4</sub>)，利用超音波震盪 30 分鐘，配製成 10-1000 mg/L 之測試溶液。實驗結果顯示，60 nm 之樹突狀奈米鎳對魚斑馬魚的毒性影響最大，LD10 及 LD50 分別為 21 及 115 mg/L，如圖 5.3.6 及表 5.3.1 所示。當三種粒徑之微粒濃度增加到 1000 mg/L 時，斑馬魚的致死率達到約 100%。此外，作者也發現許多奈米鎳微粒會聚集成較大的顆粒並累積在斑馬魚胚胎的咽頭及腸道內。可溶性之鎳離子產生的毒性反應與奈米鎳微粒相當或略高，而樹突狀奈米鎳微粒則是所有奈米鎳微粒中毒性最強者。當斑馬魚胚胎暴露在 60 nm 之樹突狀奈米鎳微粒之水溶液中發育五天後，暴露劑量 LD10 時，腸道上皮細胞有發育遲緩的現象。當奈米微粒濃度持續上升到 LD50 時，斑馬魚胚胎之骨骼肌纖維與軀幹產生分離的現象。但是當斑馬魚胚胎暴露在可溶性 Ni 離子溶液中，且暴露劑量為 LD10 及 LD50 時，並沒有產生腸道或是骨骼損害的現象；當暴露濃度上升到 800 mg/L 時，軀幹與骨骼肌纖維產生分離的現象。由上述結果推論，作者認為奈米鎳微粒造成斑馬魚產生毒性反應的主要影響因子為形狀而非粒徑，且影響毒性的生物機制與鎳離子不同。

表 5.3.1 不同粒徑之奈米微粒對魚斑馬魚之 10% 致死劑量及半致死劑量(Ispas et al., 2009)。

**TABLE 2. Toxicity of Ni Nanoparticles and Soluble Ni on Zebrafish Embryos in mg/L. LD10 = 10% Lethal Concentration and LD50 = Median Lethal Concentration<sup>a</sup>**

nickel	LD10	LD50
30 nm spheres	187 (143–229)	328 (299–357)
60 nm spheres	189 (111–264)	361 (315–404)
100 nm spheres	172 (140–188)	221 (212–231)
dendritic particles of aggregated 60 nm spheres	21 (9–43)	115 (90–168)
soluble nickel	63 (40–96)	221 (181–271)

<sup>a</sup> Values in parentheses are 95% confidence intervals.

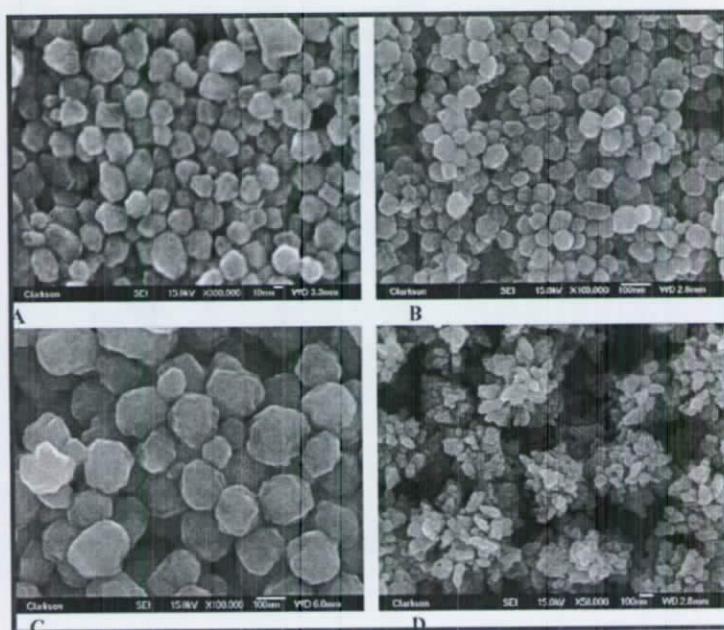


圖 5.3.5 奈米鎳微粒之 FE-SEM 圖。(A) 30 nm，(B) 60 nm，(C) 100 nm，(D)樹突狀 60 nm (Ispas et al., 2009)。

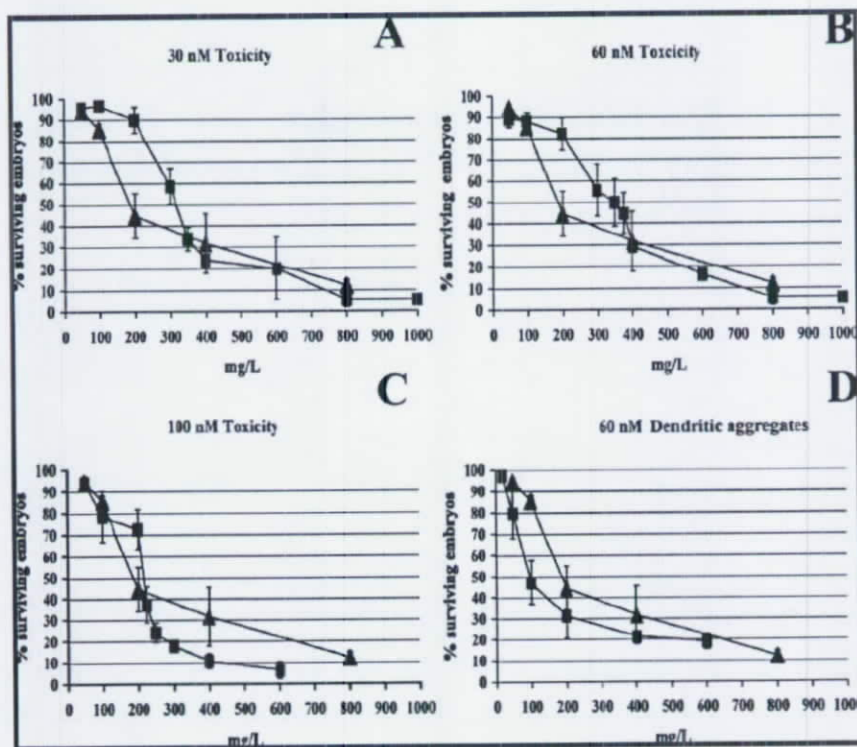


圖 5.3.6 奈米鎳濃度及粒徑對斑馬魚致死率的關係。(A)30 nm，(B)60 nm，(C)100 nm，(D)樹突狀 60 nm (Ispas et al., 2009)。

綜觀上述三篇文獻回顧，我們可以瞭解奈米微粒對於魚類的毒性影響取決於微粒的粒徑、形狀及型態。除了奈米微粒外，金屬微粒之可溶性離子亦是環境毒物學家關心的重點。目前已發現  $Zn^{2+}$  及  $Ni^{2+}$  並不會對斑馬魚造成顯著的毒性影響。此外，先前的研究發現奈米銅及銀微粒在經過 48 小時之斑馬魚暴露測試後，其溶解在水溶液中之銅及銀離子的濃度皆不會造成斑馬魚的死亡；反之雖然經過 48 小時的暴露實驗後銀離子濃度不會造成水蚤死亡，但是銅離子及鎳離子卻會產生約 20% 及 40% 的死亡率(Griffitt et al., 2008)。此結果顯示不同種類的奈米微粒之水溶性離子對於不同種類的水中生物所產生的毒性皆不相同，因此需要針對不同生物種利用不同種類的奈米微粒進行毒性影響測試。

### 5.3.2 奈米微粒對水中生物毒性影響之最新文獻整理 (Baun et al., 2008; Handy et al., 2008)

有鑑於科學家對奈米微粒對水中生物的毒性研究日趨重視，Baun et al. (2008) 及 Handy et al. (2008) 將近三年內奈米微粒對水蚤及其他無脊椎水中生物的相關研究進行整理，如表 5.3.2 所示，並且歸納出目前仍待研究的要點為何(Baun et al., 2008; Handy et al., 2008)：

1. 水中奈米微粒的宿命以及生物利用率可利用短期的且標準的無脊椎動物實驗進行測試。標準化實驗的好處在於它已有充足的其他化學試驗基礎，且對於奈米物質在水介質中的狀態有較清楚之描述，易於系統化的實驗測試與理論模式推估，此標準方法可以用來測試奈米微粒的毒性及吸收機制，並且可瞭解其與已存在於環境中之污染物的互動行為。此外，由文獻回顧可知，生物體現址位置的試驗(in situ)必須進一步的加強測試，且無脊椎動物對於奈米微粒的攝食、奈米微粒於生物活體表面之傳輸及附著情形亦需更多的測試。許多研究已發現水蚤會攝取奈米微粒，最後奈米微粒會累積在水蚤的腸道中，水蚤的身體表面會附著聚集的微粒。
2. 長時間低濃度的無脊椎動物慢性終點測試為目前缺乏的研究之一。當奈米微粒置入水中時，其化學組成、形成特性與聚集情形皆因水溶液置備方法不同而有所差異，因此我們無法在短時間利用單一微粒特性來判定其是否對於生物具有毒性。作者建議利用小型的甲殼綱物種和水蚤進行長時間慢性毒性終點測試，約在三個星期內可完成一次完整的生命週期測試。此外，在進行長時間測試同時，也可瞭解微粒聚集的情形，以及微粒進入生物體內後的傳輸情形。
3. 必須加強無脊椎動物之奈米微粒生物累積試驗。許多不易分解之奈米微粒往往會被水中過濾生物如貽貝捕食，之後貽貝再被二級消費者捕食而進入較大型水中生物體內，或是奈米微粒直接被生物攝取而進入體內，如圖 5.3.2 所示。此外，奈米微粒亦會聚集成較大微粒而沉降於水體底部形成底泥，並且與原先存在的污染物共同對水中生態造成影響。因此生物累積測試有助於瞭解在一個生物體內奈米微粒在其生命週期中所扮演的角色。
4. 某些毒性影響指標可參考臨床或是哺乳動物毒性測試的相關文獻來獲得瞭解。對於同門中之不同種微生物需進行完整的環境毒性測試。



5. 不要過份依賴標準環境毒物學中的測試物種進行實驗，需針對不同物種進行完整的測試。此外，除了研究人造奈米微粒對於環境與生物的影響外，自然界中本身存在之奈米微粒對於生物的毒性影響，以及自然界中之奈米微粒與人造奈米微粒產生化學反應後形成的新物質的生物毒性也需要探討（圖 5.3.3）。
6. 針對奈米微粒的物化特性而言，Handy et al. (2008)認為下列微粒特性會影響環境毒性：1 聚集化學特性及人造奈米微粒在水中的分散性；2 微粒的形狀、粒徑、表面積及表面帶電量；3 人造奈米微粒附著於微生物體表面的現象；4 其他影響參數如環境 pH 值、鹽度、水的硬度及自然有機物質的影響。
7. 根據第六點所提出之參數影響，Handy et al. (2008)認為對於奈米微粒的物化特性，環境毒物學家需關心的重點包括下列 6 點：1 人造奈米微粒在海水及淡水中之宿命及特性皆不相同，因此其造成的環境毒性亦不相同；2 淡水中的奈米微粒其環境毒性容易受到有機物質的存在、pH 值的改變及水中陽離子的存在而改變；3 吸附及聚集現象會提升底泥、生物膜或海洋表層中人造奈米微粒的濃度；4 奈米微粒附著現象會對微生物造成生物體表面毒性影響；5 奈米微粒是否進入微生物體內取決於微粒的聚集特性，以及微粒在生物體液中的表現行為；6 奈米微粒毒性與微粒粒徑及形狀有關，此為奈米微粒及微米級微粒間的差異性。

表 5.3.2 近三年來之奈米微粒對水中生物毒性測試文獻整理(Baun et al., 2008; Handy et al., 2008)

測試微粒	測試物種	測試項目	測試溶液準備方法	研究結果	微粒粒徑	參考文獻
C <sub>60</sub> , TiO <sub>2</sub>	水蚤	急毒性	溶劑(THF)/ 超音波震盪	TiO <sub>2</sub> :EC <sub>50,48h</sub> :5.5 ml/L (THF)。劑量反應無法利用超音波震盪之水溶液測定。C <sub>60</sub> : EC <sub>50,48h</sub> :460 µg/L (THF), 7.9 ml/L(超音波震盪)。	TiO <sub>2</sub> : 10-20 nm。 C <sub>60</sub> :0.72 nm。 螢光乳膠球:93 nm。	Lovern and Klaper (2006)
SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO	水蚤	急毒性	強烈搖動混和	毒性: ZnO>SiO <sub>2</sub> >TiO <sub>2</sub> 。0.5 mg/L ZnO: 死亡率 100%。10 mg/L SiO <sub>2</sub> : 死亡率 70%。20 mg/L TiO <sub>2</sub> : 死亡率 40%。微粒粒徑與毒性無關。	TiO <sub>2</sub> :66, 950, 44 nm。 SiO <sub>2</sub> :14, 930, 60 nm。 ZnO:67, 820, 44 nm。	Adams et al. (2006)
TiO <sub>2</sub>	水蚤	急毒性	超音波震盪	TiO <sub>2</sub> (P25, d <sub>p</sub> =25 nm)比大微粒(Homobikat UV100, d <sub>p</sub> =100 nm)較具有毒性。模擬日光照射懸浮微粒會增加微生物的固定性。	Degussa P25: 25 nm。 Hombikat UV 100: 100 nm。	Hund-Rinke and Simon (2006)
TiO <sub>2</sub> (coated)	水蚤	急毒性	未說明	TiO <sub>2</sub> 塗覆 Si/Al (90/7/1 wt % TiO <sub>2</sub> /Al/Si): EC <sub>50,48h</sub> >100 mg/L。TiO <sub>2</sub> 之晶相為 79 %金紅石, 21 %銳鈦礦, 水中微粒中間粒徑為 140 nm, 比表面積為 38.5 m <sup>2</sup> /g。	140 nm	Warheit et al. (2007)
TiO <sub>2</sub> , C <sub>60</sub> , C <sub>60</sub> HxC <sub>70</sub> Hx	水蚤	行為模式與生理狀態的改變	溶劑(THF)	暴露於 260 µg/L C <sub>60</sub> 會增加水蚤之心跳速率。暴露於 260 µg/L C <sub>60</sub> HxC <sub>70</sub> Hx與 C <sub>60</sub> 皆會增加跳躍頻率與附屬器官的移動率。暴露於 TiO <sub>2</sub> 之水溶液中對水蚤並沒有太大的影響。	C <sub>60</sub> 與 C <sub>60</sub> HxC <sub>70</sub> Hx : 10-20 nm。 TiO <sub>2</sub> : 30 nm。	Lovern et la. (2007)

第五章 環境中奈米物質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

C <sub>60</sub>	水蚤	修改參數對累積污染物質的毒性影響	延長攪拌時間	增加 5-8 mg/L C <sub>60</sub> 會使菲(phenanthrene)增加 10 倍毒性。菲被攝食的速度較 C <sub>60</sub> 快。	聚集而成之微粒粒徑：2 nm-數微米。	Baun et al. (2008)
單壁奈米碳管(血溶性磷酸脂鹼膽鹼塗敷單壁奈米碳管)	水蚤	急毒性	超音波震盪	水蚤會藉由攝食作用降低單壁奈米碳管的水溶性。暴露 20 mg/L 之水溶液 48 小時後致死率為 100 %。	1.2 nm	Roberts et al. (2007)
螢光聚苯乙烯 TiO <sub>2</sub> ·碳黑	水蚤	急毒性與生物累積	未說明	20 nm 之螢光聚苯乙烯微粒會累積在水蚤的腸道。當水蚤暴露於 TiO <sub>2</sub> (25 nm) 與碳黑(14 nm) 水溶液中後，其脫皮頻率上升。碳黑之 LC <sub>50,96h</sub> 為 0.4 mg/L。	螢光聚苯乙烯：20 nm。 TiO <sub>2</sub> :25 nm。 碳黑：14 nm。	Rosenkranz et al. (2007)
C <sub>60</sub>	水蚤、片腳類動物、橈腳類動物	急毒性與生殖行為	延長攪拌時間	暴露濃度過低無法得知半致死劑量。水蚤在暴露 0.5-5.0 mg/L 之水溶液 21 天後，後代數目減少，脫皮時間延遲。暴露於 0.5 mg/L 濃度中之蟲卵孵化率下降。暴露濃度分別為水蚤:35 mg/L, 片腳類動物：7 mg/L, 橈腳類動物：22.5 mg/L。當暴露濃度為 2.5 mg/L 時會造成水蚤死亡，並使其繁殖力下降。	聚集而成之微粒粒徑：10-200 nm。	Oberdörster et al. (2006)
C <sub>60</sub>	水蚤	致死率	溶劑/延長攪拌時間	C <sub>60</sub> 對水蚤的毒性影響取決於溶液的製備方法。LC <sub>50,48h</sub> 分別為：0.8 mg/L (加入溶劑)，35 mg/L (延長攪拌時間)。	聚集而成之微粒粒徑：10-200 nm。	Zhu et al. (2006)
CdTe 量子點	貽貝 <i>Elliptio complanata</i>	半致死劑量終點、免疫能力、氧化壓力與基因毒性	離心透析，置於 pH=10 之蒸餾水中並稀釋	CdTe 會產生聚集現象。暴露於 1.6、4 及 8 mg/L 之 CdTe 中不會造成死亡。CdTe 量子點會造成鰓部與消化系統氧化壓力上升。暴露於 0.5 mg/L 之 CdSO <sub>4</sub> 原子中亦會增加鰓部氧化壓力。Cd <sup>2+</sup> 與膠狀 CdTe 皆會造成毒性反應。	80 % 之微粒聚集為 >450 nm 之微粒。	Gagné et al. (2008)
單壁奈米碳管(懸浮於水中後進行分餾)	橈足亞綱生物 <i>Amphiascus tenuiremis</i>	致死率、生長與生殖	利用硝酸氧化單壁奈米碳管後置入水中分散	暴露於 10 mg/L 水溶液中平均累積生命週期死亡率為 36±11 %。性別比率以及後代數目沒有被顯著影響，但受精率大幅減低。	螢光奈米碳管：長度<18 nm，直徑 1 nm。純單壁奈米碳管長度 50-100 nm，直徑<10 nm。	Templeton et al. (2006)
單壁奈米碳管，多壁奈米碳管	寡足綱生物 <i>Lumbriculus variegatus</i>	奈米碳管的攝食與純化	超音波震盪	奈米碳管不會被微生物的組織立即吸收。在微生物體內被觀察到之奈米碳管為腸道內剩餘的沈澱物。	多壁奈米碳管:30- 70nm。 單壁奈米碳管:1-2 nm。	Petersen et al. (2008)



Point sources / Accidental release /  
Non-point source / Intentional release

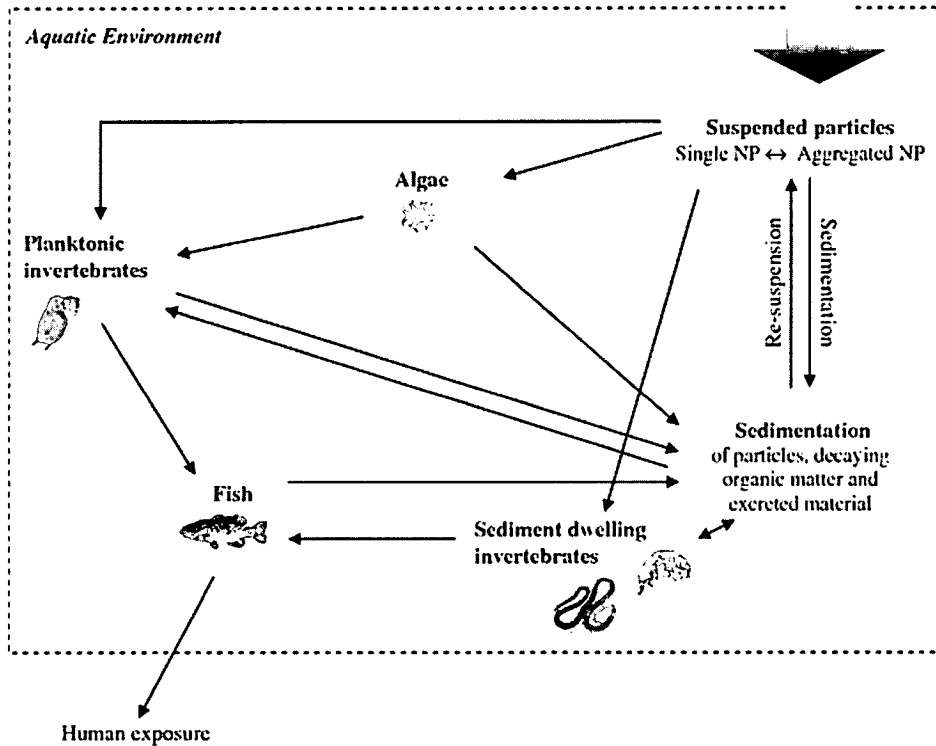


圖 5.3.7 奈米微粒於水中生物食物鏈之傳遞途徑(Baun et al., 2008)。

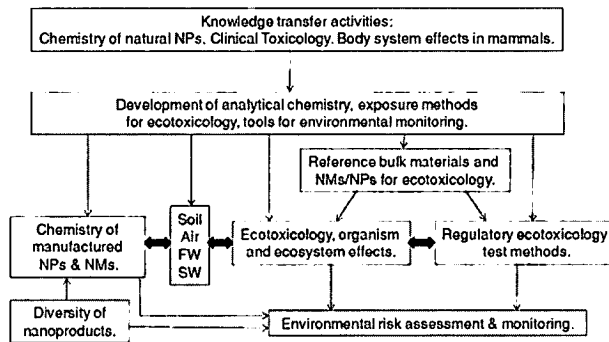


Fig. 1 Key challenges and knowledge gaps in the ecotoxicology of nanoparticles (NPs) and nanomaterials (NMs). Development of methods for analytical chemistry so that exposure mediums can be fully characterised before ecotoxicity experiments are conducted is critical. There is an opportunity for knowledge transfer of the physico-chemical techniques established for natural nanomaterials and colloids to manufactured NMs. Similarly, for the ecotoxicology, some indications of the types of toxic effects might be derived from studying the clinical or mammalian literature. There remain many challenges once the basic features of the physico-chemistry of a NP or NM, and an outline of the exposure method, have been established. These include differences in aggregation chemistry and behaviour of NP in different environmental matrices such as air, soils/sediments, freshwater (FW), and seawater (SW), with resultant differences in toxicity. There is also a need to perform ecotoxicological research on

many different organisms across all the major phyla. The current literature shows over reliance on standard regulatory ecotoxicology test species and over reliance on FW organisms. Fundamental research should be used to inform and revise regulatory testing protocols that may require changes and additions to work well for NMs, perhaps including the use of new reference materials. All these aspects will need to be used to inform environmental risk assessments. At this early stage, some uncertainty in data interpretation seems likely given the need for method development in both the ecotoxicology and chemistry. Also, the large variety of nanoproducts, and lack of knowledge on adverse effects on a wide variety of wildlife, adds uncertainty about what products to prioritise for risk assess first; and whether or not the concept of protecting "most of the organisms most of the time" is achievable in the immediate future

圖 5.3.8 奈米環境毒物學仍需進一步研究之要點(Handy et al., 2008)。

Handy et al. (2008)針對奈米微粒對水中魚類之毒性測試結果作整理,如表 5.3.3 所示,本報告亦將先前進行奈米微粒對斑馬魚毒性測試之文獻回顧內容整理在表 5.3.3 當中:

表 5.3.3 奈米微粒對水中生物的毒性影響(Handy et al., 2008; 蔡 2008)。

奈米微粒/化學特性	暴露濃度與暴露時間	測試物種	毒性試驗結果	參考文獻
單壁奈米碳管, 粒徑 1.1 nm, 長度 5-30 $\mu\text{m}$ , 置入十二烷基硫酸鈉並超音波震盪使其分散, 不純物: Al:0.08%, Cl: 0.41%, Co:2.91%, S:0.29%。	0.1-0.5 mg/L, 10 天。	彩虹鱒魚	氣體進出魚鰓的速度增加, 魚鰓產生病變並分泌黏液。腦部與魚鰓 Zn 與 Cu 的濃度產生改變, 三磷酸腺苷酶在魚鰓與腸內作用速率增加。硫代巴比妥酸反應物質在魚鰓、大腦與肝臟濃度下降。總麩氨基硫在魚鰓與肝臟增加。肝臟與大腦產生病變。	Smith et al. (2007)
富勒烯, 置入四氫呋喃內使其分散, 未使用超音波震盪, 聚集成粒徑為 30-100 $\mu\text{m}$ 之微粒, 99.5% 的碳與 0.5% 的不純物。	0.5-1.0 mg/L, 48 小時。	大嘴鱸魚	肝臟與魚鰓脂質過氧化降低(暴露於 0.5 mg/L 之濃度中), 腦部組織脂質過氧化上升(暴露於 0.5 及 1 mg/L 之濃度中), 麩氨基硫在魚鰓部位降低 (0.5 mg/L)。	Oberdörster (2004)
富勒烯, 置入水中攪拌 2 個月使其分散, 聚集成 10-200 nm 之微粒, 99.5% 的碳與 0.5% 的不純物。	0.5 mg/L, 96 小時。	呆鱒魚	PMP70(過氧化物酶脂質轉換蛋白)增加 42%, CYP 酵素沒有改變, 日本青鱈暴露 48 小時後沒有受到影響。	Oberdörster (2006)
富勒烯, 置入水中攪拌 2 個月使其分散, 聚集成 10-200 nm 之微粒, 99.5% 的碳與 0.5% 的不純物。	0.5 mg/L, 48 小時。	呆鱒魚	魚鰓與腦部脂質過氧化程度提高。CYP2 類酵素濃度增加造成 P450 蛋白質表現產生變化。	Zhu et al. (2006)
奈米螢光乳膠球, 粒徑分佈範圍: 39.4、474、932、18600、42000 nm, 暴露實驗在胚胎培養皿中進行。	1-30 mg/L。	日本青鱈魚卵及幼魚。	魚卵暴露在濃度 1 mg/L 之測試溶液 3 天後沒有造成死亡, 螢光乳膠球附著在絨毛膜上。微粒粒徑會影響其螢光特性, 且增加水溶液鹽度會增加微粒沈降的劑量。螢光乳膠球在幼魚體內的鰓、腸、血液中及其他內部器官中被發現。	Kashiwada (2006)
TiO <sub>2</sub> 奈米微粒。利用超音波震盪使其分散, 平均粒徑為 24 nm。	0-1.0 mg/L, 14 天。	彩虹鱒魚	雖然三磷酸腺苷酶產生改變, 但是血液及離子濃度並沒有受到干擾。組織中硫代巴比妥酸改變, 表示有氧化壓力的現象。魚鰓及其他內部器官產生病變。	Federici et al. (2007)
富勒烯聚集微粒	0-1.5 mg/L, 96 小時。	斑馬魚	胚胎發育遲緩, 孵化率下降。加入麩氨基硫可降低毒性反應。	Zhu et al. (2007)
粒徑 80 nm 以下銅奈米微粒	硫酸銅溶液 (0.25 mg/L Cu <sup>2+</sup> )、低濃度銅奈米微粒溶液 (0.25 mg/L)、高濃度銅奈米微粒溶液 (1.5 mg/L) 及純水中, 暴露 48 小時後觀測斑馬魚的存活比率。	斑馬魚	暴露於硫酸銅溶液 48 小時後, 對於母斑馬魚之半致死劑量為 0.25 mg/L。奈米銅微粒會抑制魚鰓之鈉鉀三磷酸腺苷酶的活性, 同時血漿中的尿素氮值也被提高, 造成離子平衡失調。	Griffitt et al. (2007)
可溶性馬鈴薯澱粉及牛血清蛋白 (Bovine serum albumin, BSA) 覆蓋奈米銀微粒。平均粒: 5-20 nm	0-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$	斑馬魚	奈米微粒之濃度上升為 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 時, 在胚胎絨毛膜(chorion)內部出現一層褐色薄膜。隨著微粒濃度上升, 胚胎內部產生白色混濁物。當微粒濃度大於 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 時, 有 60%-90% 之存活胚胎會產生體型畸形的現象。胚胎之心跳速率及孵化率會隨著奈米微粒之濃度增加而下降, 死	Asharani et al. (2008)

			亡率則隨著濃度增加而上升。	
--	--	--	---------------	--

Handy et al. (2008)亦針對自然界中可能存在的奈米微粒種類及存在位置、近幾年來奈米微粒製備方法所產生的致死濃度、奈米微粒濃度及化學組成測試方法及測試之奈米微粒粒徑作一系列的整理，分別如表 5.3.4-6 所示。

表 5.3.4 自然界中存在的奈米物質及其可能造成的環境毒性(Handy et al., 2008)

存在的位置	微粒種類及潛在環境毒性	參考文獻
火山塵	1985 年在平流層發現氧化鋇奈米微粒，與 1980 年火山噴發物質有關。	Rietmeijer and Mackinnon (1997)
火山灰	結晶型二氧化矽由火山灰中萃取出來，此物質造成老鼠肺部發炎及淋巴結產生肉牙腫。	Lee and Richards (2004)
海洋表面(1000 μm)	含有膠狀物質、次微米浮游植物及碳微粒。一些有機污染物可能會附著在膠狀物質上並傳輸到水體中。	El Nemr and Abd-Allah (2003) and Obernosterer et al. (2005)
土壤	含有礦物質微粒、孔隙水中含有膠狀物質，這些物質會附著上一些污染物。	Reid et al. (2000)
淡水	自然界中的淡水含有複雜的膠狀物質，其中含有無機礦物質及有機物質如腐殖質，一些奈米微粒會累積在這些物質當中。	Lead and Wilkinson (2006)
其他自然界中水體	奈米微粒存在於海洋、表面水、地下水、大氣中及飲用水。奈米微粒存在於自然界中的各個地方。	Wigginton et al. (2007)
冰核	奈米碳管、富勒烯與奈米二氧化矽結晶被發現在年代為 10000 年前的冰核裡。	Murr et al. (2004)
歷史沈積物	在白堊紀第三紀的地層中發現了赤鐵礦與矽酸鹽。赤鐵礦平均粒徑為 16-27 nm。此證據顯示隕石的撞擊會改變地層中奈米微粒的形成。	Verma et al. (2002)

表 5.3.5 奈米微粒製備方法與水中生物致死濃度的關係(Handy et al., 2008)

奈米微粒	置備方法	48 小時半致死劑量(LC50)	48 小時無可測影響濃度 (NOEC)	48 小時最低可測影響濃度 (LOEC)	48 小時 100 % 死亡率濃度	參考文獻
TiO <sub>2</sub>	過濾	5.5	NM*	2	10	Lovern and Klaper (2006)
富勒烯	利用超音波震盪使其分散	7.9	02	0.5	NM	
富勒烯	加入四氫呋喃使其分散	0.46	0.18	0.26	0.88	
富勒烯	利用攪拌分散	>35	NM	NM	NM	Zhu et al. (2006)
富勒烯	加入四氫呋喃使其分散	0 8	NM	NM	NM	

\*NM：未測試。

表 5.3.6 測試奈米微粒濃度及化學組成之方法(Handy et al., 2008)

方法	測試過程	樣品準備	優點	限制
重量測定法	藉由濾紙過濾樣本的方法測得樣品質量濃度。	濾紙過濾、清理、乾燥樣品。使用濾紙： 1000 MWCO Amicon, 15 nm PC-track-etched, 或 20 nm Whatman Anopore 薄膜濾紙。	設備操作簡單、需要準確度高之天秤。被收集之微粒粒徑可藉由濾紙最小截取粒徑得知。可作進一步樣品分析。	低微粒濃度需大量的樣品體積，微粒可能因為微生物存在而損失，小於濾紙截取粒徑之微粒會損失。粉塵餅會降低濾膜最低截取粒徑。
濁度測定法	微粒在樣品中呈現混濁狀態，會改變光的穿透及散射。微粒濃度可被預測。	微粒需懸浮於樣品中，並至入透明小容器內進行量測。	使用光度計及分光光度計進行量測，非侵入性測量，可作進一步樣品分析。	敏感度較低，可偵測濃度為 mg/L 而非 $\mu\text{g/L}$ 。會受到溶解性有機碳吸光的影響。量測結果取決於微粒尺寸、形狀及折射率，與微粒濃度無關。
懸液計測量懸液	濁度偵測器置於入射光 $90^\circ$ 之處，微粒濃度可被測得。	微粒需懸浮於樣品中，並至入透明小容器內進行量測。	敏感度較一般濁度量測方法高，非侵入性測量，可作進一步樣品分析。	需要利用特殊的濁度計進行量測。量測結果取決於微粒尺寸、形狀及折射率，與微粒濃度無關。
總有機碳分析	化學方法或分光光度計量測有機碳。可應用在量測人造奈米碳管濃度。	樣品需為液相，碳微粒需懸浮於水中，溶液中可有有機溶劑存在。	利用總有機碳分析儀來量測，樣品體積只需 ml 等級，不需大量體積的樣品。	所有溶解性、膠狀或微粒狀有機碳機會量測到。吸附在較大表面積物質上之奈米微粒不易量測，奈米微粒的量測會受到樣品背景碳濃度的影響。
激光感生擊穿偵測 (Laser induced breakdown detection, LIBD)	利用高能量之雷射光激發微粒。微粒濃度及平均微粒粒徑可被測得。	需稀釋懸浮微粒。	樣品體積需求小，敏感度最高 ( $<1\text{ mg/L}$ )，可量測微粒濃度及粒徑。	儀器還未商業化，需要非常仔細小心的進行儀器校正。
紫外光譜儀分析 (UV-VIS spectrometry)	不同波長的近紫外光 (200–400nm) 依次照一定濃度的被测樣品溶液時，就會發現部分波長的光被吸收。 ( <a href="http://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%B4%AB%E5%A4%96%E5%85%89%E8%B0%B1">http://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%B4%AB%E5%A4%96%E5%85%89%E8%B0%B1</a> )。	微粒需懸浮於液體中，並至入透明小容器內進行量測。	利用分光光度計進行量測。非侵入性測量，可作進一步樣品分析。	會受到因微粒所產生之濁度的干擾。
能量分散 X 光穿透式電子顯微鏡 (energy dispersive X-ray transmission electron microscopy, EDX-EM)	藉由微粒表面釋放出之電磁波的衍射與散射所產生不同的反射波長量測樣品的組成。	分散的或單一微粒可置於濾紙薄膜上或樣品支撐架上進行觀察。	在高解空間析度情況下 ( $<10\text{ nm}$ ) 可測量樣品的組成及濃度。	適用於分析重元素。
電子能量損失光譜儀 (electron energy loss spectrometry, EELS)	利用一特定能量之電子束施加在欲量測的樣品上，然後接收非彈性碰撞的電子，此時電子隨著樣品的化學成分不同而有不同的損失能量，因此可已經由能量損失位置而得知材料的元素成分 ( <a href="http://brighter.myweb.hinet.net/main/word.htm">http://brighter.myweb.hinet.net/main/word.htm</a> )。	將乾燥樣品置於適當的基材上，樣品形成一個非常薄的膜。	樣品型態資訊可利用 TEM 測得。	樣品準備過程需非常仔細，量測及數據分析較昂貴，操作人員需具有高度分析技巧。
穿透式電子顯微鏡	藉由 TEM 觀察由物體產生之繞	在樣品支撐架上進	具有高解析度，可	只是用於 TEM，不

射儀 (TEM-diffractometry)	射光型態。可偵測微粒的晶體結構。	行觀察。	觀測晶體結構。	適用於 SEM。
X 光繞射儀(X-ray diffractometry, XRD)	非破壞性分析技術，可用於揭示物質的晶體結構、化學組成以及物理性質。這些技術都是以觀測 X 射線穿過樣品後的 <u>散射強度</u> 為基礎，並根據散射角度、極化度和入射 X 光波長對實驗結果進行分析。可以用於研究分子的構象或形態。 <a href="http://zh.wikipedia.org/wiki/X%E5%85%B0%E6%95%A3%E5%B0%84%E6%8A%80%E6%9C%AF">http://zh.wikipedia.org/wiki/X%E5%85%B0%E6%95%A3%E5%B0%84%E6%8A%80%E6%9C%AF</a>	樣品需為乾燥粉末，需置於陶瓷支架上。	為一廣泛使用的技術。	空間解析度及靈敏度較 TEM 低，需較大量的樣品。

### 5.3.3 奈米微粒對水中生物之半致死劑量文獻整理 (Kahru and Dubourguier, 2009)

Kahru and Dubourguier (2009)對近年來奈米生態毒物學的發展及相關文獻上奈米微粒之微生物半致死劑量的研究數據做相當仔細的整理，其目的是為了使環境學家更清楚且系統的瞭解毒性最高的奈米微粒及對奈米毒性反應最敏感的微生物為何，並提供相關的生態毒物測試結果以作為未來風險評估之依據。針對奈米生態毒性相關研究在未來所遭遇之挑戰，例如需選用何種奈米微粒進行生態毒性測試，需在實驗前、實驗中及實驗後測試奈米微粒的物化特性、聚集性及沉降性，需評估在不同環境下微生物攝取到人造奈米微粒之途徑及微生物物種之選擇與奈米微粒之終點試驗 (Behra and Krug, 2008)，針對這些問題 Kahru and Dubourguier (2009)參考許多文獻做出了下列的建議：

1. 代表性人造奈米微粒之選擇：根據經濟合作發展組織(Organization for Economic Co-operation and Development, OECD)在 2008 年發表的報告(ENV/JM/MONO (2008) 13/REV)指出，目前有 14 種人造奈米微粒可作為代表性的生物毒性測試微粒，所謂“代表性”是指這些微粒較早或較晚進入奈米科技領域當中，並且可作為毒性測試及風險評估之參考微粒。這些微粒包括 8 種無機奈米微粒：銀 (silver NPs)、鐵(iron NPs)、二氧化鈦(titanium dioxide)、氧化鋁(zinc oxide)、氧化鈾(cerium oxide)、氧化鋅(zinc oxide)、二氧化矽(silicon dioxide)、奈米黏土(nanoclays)及 6 種有機奈米微粒：碳黑(carbon black)、富勒烯(fullerenes)、單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotubes)、多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes)、聚苯乙烯(polystyrene)、樹狀高分子(dendrimers)。
2. 不同環境下人造奈米微粒之生物利用度：奈米微粒的生物利用度在人造奈米微粒對生物毒性評估試驗中是一個很重要的參數，其取決於微粒的物化特性（如聚集及溶解度）、奈米微粒與微生物接觸的環境及標的微生物是否會攝取奈米微粒。因此在進行環境中人造奈米微粒風險評估時，需在實驗前、實驗中及實驗後瞭解微粒的特性，以評估不同奈米微粒的生物利用度。
3. 微生物物種之選擇（一系列的測試）奈米微粒之終點試驗：進行環境風險評估時，需針對具有不同型態、生理構造及生長生態之微生物物種進行評估。例如針對純化學物質之生態毒性測試，可利用魚類(OECD Guideline 203)、水蚤(OECD Guidelines 202, 211)及水藻(OECD Guideline 201)同時進行測試。針對奈

米物質之終點試驗項目，經濟合作發展組織在 ENV/JM/MONO (2008) 13/REV 報告中列出下列數點：(1) 奈米物質的相關資訊：奈米物質的名稱、奈米物質 CAS 標號（化學物質編號）、結構式、奈米物質之組成物、基本型態、表面化學的描述、主要的商業用途、已知的催化特性及生產的方法。(2) 物化特性：聚集性、水溶性、晶相、粉體狀態、晶格尺寸、代表性之 TEM 照片、微粒粒徑分佈、比表面積、界達電位、表面化學、光催化特性、密度、孔隙率、正辛醇/水分配係數（平衡狀態下化合物在正辛醇和水相中濃度的比值）、氧化還原電位、自由基形成電位及其他相關資訊。(3) 環境宿命：水中分散穩定性、生物分解性、表面水最終分解模擬測試、土壤模擬測試、底泥模擬測試、污水處理模擬測試、鑑別分解產物、無生命物質分解性及宿命、水解特性（針對表面改質之奈米物質）、吸附及脫附、土壤及底泥吸附、生物累積潛在性及其他相關資訊。(4) 環境毒物學：海洋物種毒性影響（短時間及長時間測試）、底泥生物毒性影響（短時間及長時間測試）、土壤物種毒性影響（短時間及長時間測試）、陸地上生物之毒性影響、微生物之毒性影響及其他相關資訊。(5) 哺乳類動物毒物學：藥物動力學測試（藥物在機體內的吸收、分佈、代謝及排泄的過程）、急毒性測試、重覆劑量毒性測試、慢性毒性測試、生殖與發育毒性測試、基因毒性測試、人類暴露試驗及其他相關資訊。(6) 物質安全：燃燒特性、爆炸特性及相容性。

針對奈米微粒之微生物半致死劑量的研究，Kahru and Dubourguier (2009) 將近年來的研究數據整理如表 5.3.7-5.3.12 所示，其中測試微粒為奈米二氧化鈦、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（水蚤）、細菌、水藻、魚類、纖毛蟲、線蟲類及酵母菌。經過數據統計整理後發現，奈米銀微粒及奈米氧化鋅微粒之毒性最高，半致死劑量為 <0.1 mg/L，為具極端毒性之微粒 (extremely toxic)，皆下來是奈米富勒烯及奈米氧化銅，半致死劑量為 0.1-1 mg/L，為非常毒之微粒 (very toxic)，單壁及多壁奈米碳管為毒性微粒 (toxic)，半致死劑量為 1-10 mg/L，奈米二氧化鈦為有害微粒 (harmful)，半致死劑量為 10-100 mg/L，而水蚤及水藻為最容易受到奈米微粒危害之微生物。

表 5.3.7 七種奈米微粒對甲殼綱生物的半致死劑量 (文獻資料整理) (Kahru and Dubourguier, 2009)。

微粒種類	暴露時間、 毒性影響濃 度單位	參考 文獻 數量	最大 值	中間 值	最小 值	平均 值	測試之生物種 (皆為不同種類之水 蚤)	參考文獻
奈米微粒								
奈米二氧化鈦 (Nano TiO <sub>2</sub> )	48 h or 24 h EC50, mg-Ti/L	10	11987	41	0.90	2443	Daphnia magna (5), D. Pulex (2), Ceriodaphnia dubia, Thamnocephalus platyurus, Chydorus sphaericus	Hund-Rinke and Simon , 2006; Lovern and Klaper, 2006; Warheit et al., 2007; Griffitt et al., 2008; Heinlaan et al., 2008; Velzeboer et al., 2008; Klaper et al., 2009; Zhu et al., 2009
奈米氧化鋅 (Nano ZnO)	48 h or 24 h EC50, mg Zn/L	3	2.6	0.50	0.18	1.09	D. magna (2), T. Platyurus (1)	Heinlaan et al., 2008; Zhu et al., 2009
奈米氧化銅 (Nano CuO)	48 h or 24 h EC50, mg Cu/L	2	2.6	2.15	1.70	2.15	D. magna (1), T. Platyurus (1)	Heinlaan et al., 2008
奈米銀 (Nano-Ag)	48 h LC50, mg Ag/L	1	0.04	0.04	0.04	0.04	D. pulex	Griffitt et al., 2008
單壁奈米碳管 (SWCNT)	24 h or 48 h or 96 h LC50, mg/L	3	100	15	1.31	39	D. magna (2), T. Platyurus (1)	Roberts et al., 2007; Blaise et al., 2008; Zhu et al., 2009
多壁奈米碳管 (MWCNT)	48 h EC50, mg/L	1	8.7	8.7	8.7	8.7	D. magna	Zhu et al., 2009
富樂烯 (C60)	24 or 48 h L(E)C50, mg/L	5	9344	35	5.0	1966	D. magna (3), D. pulex (1), T. platyurus (1)	Lovern and Klaper, 2006; Zhu et al., 2006; Blaise et al., 2008; Klaper et al., 2009; Zhu et al., 2009
參考測試微粒								
二氧化鈦塊材 (Bulk TiO <sub>2</sub> )	48 h or 24 h EC50, mg-Ti/L	3	11987	11987	165	8046	D. magna (2), T. Platyurus (1)	Heinlaan et al., 2008; Zhu et al., 2009
氧化鋅塊材 (Bulk ZnO)	48 h or 24 h EC50, mg-Zn/L	3	7.1	0.39	0.19	2.6	D. magna (2), T. Platyurus (1)	Heinlaan et al., 2008; Zhu et al., 2009
氧化銅塊材 (Bulk CuO)	48 h or 24 h EC50, mg-Cu/L	2	132	104	76	104	D. magna (1), T. Platyurus (1)	Heinlaan et al., 2008
鋅離子 (Zn <sup>2+</sup> )	24 h or 48 hr L(E)C50 or 21 day LC50, mg-Zn/L	4	1.4	0.192	0.13	0.479	D. magna (2), C dubia (1), T. Platyurus	Nelson and Roline, 1998; Muysen et al., 2007; Heinlaan et al., 2008
銅離子 (Cu <sup>2+</sup> )	24 h or 48 hr L(E)C50 or 21 day LC50, mg-Cu/L	8	0.58	0.029	0.0019	0.116	D. magna (2), C dubia (3), T. Platyurus (1), D. pulex (1), D. similis (1)	Nelson and Roline, 1998; de Oliveira-Filho et al., 2004; Apte et al., 2005; Muysen et al., 2007; Griffitt et al., 2008; Heinlaan et al., 2008
五氯酚 (Pentachlorophenol,PCP)	48 h LC50, mg/L	3	2.0	0.48	0.34	0.94	D. magna (2), D. pulex (1)	Canton and Adema, 1978; Kühn et al., 1989
苯胺(Aniline)	48 h LC50, mg/l	3	0.64	0.30	0.10	0.35	D. magna (2), D. pulex (1)	Canton and Adema, 1978; Kühn et al., 1989

NF:無數據

表 5.3.8 七種奈米微粒對細菌的半致死劑量 (文獻資料整理) (Kahru and Dubourguier, 2009)。

微粒種類	暴露時間、毒性影響濃度單位	參考文獻數量	最大值	中間值	最小值	平均值	測試之生物種	參考文獻
奈米微粒								
奈米二氧化鈦	30-min till 2h IC50*, mg-Ti/L	4	11987	361	12	3180	革蘭氏陰性桿狀菌( <i>Vibrio fischeri</i> )，枯草桿菌，( <i>Bacillus subtilis</i> )，大腸桿菌( <i>Escherichia coli</i> )，螢光假單胞菌( <i>Pseudomonas fluorescens</i> )	Heinlaan et al., 2008; Velzeboer et al., 2008; Hu et al., 2009; Jiang et al., 2009
奈米氧化鋅	30-min till 2h IC50, mg-Zn/L	3	17	16	1.50	12	革蘭氏陰性桿狀菌，枯草桿菌，大腸桿菌，螢光假單胞菌	Heinlaan et al., 2008; Hu et al., 2009; Jiang et al., 2009
奈米氧化銅	30-min till 2h LD50, mg-Cu/L	2	63	58	52	58	革蘭氏陰性桿狀菌，大腸桿菌	Heinlaan et al., 2008; Hu et al., 2009
奈米銀	MIC, MKC (minimal killing concentration) 抑制生長濃度	5	75	7.6	0.195	22	10種不同的革蘭氏陰性、陽性菌，大腸桿菌，綠色螢光蛋白質大腸桿菌，硝化菌，綠膿桿菌( <i>P. aeruginosa</i> )，霍亂弧菌( <i>V. cholera</i> )，立克次體( <i>S. typhus</i> )	Morones et al., 2005; Gogoi et al., 2006; Panáček et al., 2006; Choi et al., 2008; Choi and Hu, 2008
單壁奈米碳管	15-min till 1 hr, inhibition of growth or EC50	2	225	163	100	163	鼠傷寒沙門氏菌( <i>Salmonella typhimurium</i> )，枯草桿菌，金黃色葡萄球菌( <i>Staphylococcus aureus</i> )，革蘭氏陰性桿狀菌	Blaise et al., 2008; Arias and Yang, 2009
多壁奈米碳管	15-min till 1h, 抑制生長濃度 (mg/L)	1	500	500	500	500	鼠傷寒沙門氏菌，枯草桿菌，金黃色葡萄球菌	Arias and Yang, 2009
富樂烯	15-min EC50 or EC25 or MIC, mg/L	4	100	0.813	0.375	26	金黃色葡萄球菌，枯草桿菌，革蘭氏陰性桿狀腐生生物菌( <i>P. putida</i> )	Fang et al., 2007; Blaise et al., 2008; Velzeboer et al., 2008
參考測試微粒								
二氧化鈦塊材	30-min EC50, mg-Ti/L	1	11987	11987	11987	11987	革蘭氏陰性桿狀菌	Heinlaan et al., 2008
氧化鋅塊材	30 min EC50 til 2h IC50, mg-Zn/L	3	16.1	16.1	1.4	11.2	大腸桿菌，螢光假單胞菌，枯草桿菌，金黃色葡萄球菌	Heinlaan et al., 2008; Jiang et al., 2009
氧化銅塊材	30-min EC50, mg-Cu/L	1	3049	3049	3049	3049	革蘭氏陰性桿狀菌	Heinlaan et al., 2008
鋅離子	5 min or 30 min EC50, or 24 h MIC, mg-Zn/L	5	20.1	3.5	0.25	7.66	革蘭氏陰性桿狀菌，革蘭氏陰性桿狀腐生生物菌，大腸桿菌	Nelson and Roline, 1998; Heinlaan et al., 2008; Leedjävrv et al., 2008; Mortimer et al., 2008
銅離子	5 min or 30 min EC50, or 2 h EC50, mg-Cu/L	4	7	0.47	0.002	1.99	革蘭氏陰性桿狀菌(3)，植物病原菌( <i>Erwinnia sp.</i> )(1)	Nelson and Roline, 1998; Apte et al., 2005; Heinlaan et al., 2008; Mortimer et al., 2008
五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP)	5-min or 30 min EC50 (螢光抑制)，22 h 生物螢光抑制, mg/L	4	10.3	2.9	0.009	4.0	革蘭氏陰性桿狀菌(3)，革蘭氏陰性生物螢光菌( <i>Photobacterium phosphoreum</i> )(1)	Froehner et al., 2000; Radix et al., 2000; Kahru, 2006
苯胺 (Aniline)	5-min EC50 or MIC (6 h 生長抑制), mg/L	2	139	135	130	135	革蘭氏陰性桿狀菌，革蘭氏陰性桿狀腐生生物菌，大腸桿菌	Sloof et al., 1983; Kahru, 2006

\*IC50: 最大半抑制濃度，某化學物質在某濃度值時會抑制 50 % 的生物反應



(<http://en.wikipedia.org/wiki/Ic50>)，NF:無數據。

表 5.3.9 七種奈米微粒對水藻的半致死劑量 (文獻資料整理) (Kahru and Dubourguier, 2009)。

微粒種類	暴露時間、毒性影響濃度單位	參考文獻數量	最大值	中間值	最小值	平均值	測試之生物種	參考文獻
奈米微粒								
奈米二氧化鈦	72 h EC50 (3 篇文獻)，4.5 h EC50(一篇文獻)，mg-Ti/L	4	59.9	39	5.8	36	綠藻 ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )(3)，綠藻 ( <i>Desmodesmus subspicatus</i> )(1)	Hund-Rinke and Simon, 2006; Warheit et al., 2007; Velzeboer et al., 2008; Aruoja et al., 2009
奈米氧化鋅	72 h EC50, mg-Zn/L	2	0.068	0.055	0.042	0.055	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Franklin et al., 2007; Aruoja et al., 2009
奈米氧化銅	72 h EC50, mg-Cu/L	1	0.71	0.71	0.71	0.71	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Aruoja et al., 2009
奈米銀	1 h or 2 h EC50, mg-Ag/L	2	0.356	0.235	0.113	0.235	單胞綠藻 ( <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> )	Navarro et al., 2008
單壁奈米碳管	72 h EC25, mg/L	1	1.04	1.04	1.04	1.04	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Blaise et al., 2008
多壁奈米碳管		NF	NF	NF	NF	NF	NF	
富勒烯	72 h EC25, mg/L	1	100	100	100	100	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Blaise et al., 2008
參考測試微粒								
二氧化鈦塊材	72 h EC50, mg-Ti/L	1	35.9	35.9	35.9	35.9	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Aruoja et al., 2009
氧化鋅塊材	72 h EC50, mg Zn/L	2	0.046	0.042	0.037	0.042	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Aruoja et al., 2009
氧化銅塊材	72 h EC50, mg Cu/L	1	11.6	11.6	11.6	11.6	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Aruoja et al., 2009
鋅離子	72 h EC50, mg Zn/L	2	0.06	0.051	0.042	5.31	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Franklin et al., 2007; Aruoja et al., 2009
銅離子	48 h or 72 EC50, mg-Cu/L	3	0.119	0.02	0.004	0.048	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )，綠藻 ( <i>Rhaphidocelis subcapitata</i> )，綠藻 ( <i>Chlorella sp.</i> )	de Oliveira-Filho et al., 2004; Apte et al., 2005; Aruoja et al., 2009
五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP)	72 h EC50, 生長抑制, mg/L	1	0.24	0.24	0.24	0.24	綠藻 ( <i>P. Subcapitata</i> )	Radix et al., 2000
苯胺 (Aniline)	48 h or 96 h EC50, 生長抑制, mg/L	3	68	11	10	30	綠藻 ( <i>Scenedesmus subcapitata</i> )，綠藻 ( <i>S. capricornutum</i> )，綠藻 ( <i>C. pyrenoidosa</i> )	Sloof et al., 1983; Kühn and Pattard, 1990

NF:無數據

表 5.3.10 七種奈米微粒對魚類的半致死劑量 (文獻資料整理) (Kahru and Dubourguier, 2009)。

微粒種類	暴露時間、毒性影響濃度單位	參考文獻數量	最大值	中間值	最小值	平均值	測試之生物種	參考文獻
奈米微粒								
奈米二氧化鈦	48 h (孵化率), 48 h LC50, 96 h LC50, mg-Ti/L	4	300	180	6.0	166	斑馬魚( <i>Danio rerio</i> ), 斑馬魚魚卵, 彩虹鱒魚( <i>rainbow trout</i> )	Warheit et al., 2007; Griffitt et al., 2008 ; Zhu et al., 2008
奈米氧化鋅	48 h(孵化率), 96 h LC50, mg-Zn/L	2	1.7	1.5	1.4	1.5	斑馬魚魚卵	Zhu et al., 2008
奈米氧化銅		NF	NF	NF	NF	NF		
奈米銀	48 h LC50, mg-Ag/L	1	7.1	7.1	7.1	7.1	斑馬魚魚卵	Griffitt et al., 2008
單壁奈米碳管		NF	NF	NF	NF	NF		
多壁奈米碳管		NF	NF	NF	NF	NF		
富勒烯	32 days, INH%, 0-96 h after fertilization, survival of embryos, 48 h LC50, mg/L	3	1.5	1.0	0.5	1.0	斑馬魚魚卵, 金魚( <i>Carassius auratus</i> ), 呆鱒魚( <i>Pimephales promelas</i> )	Zhu et al., 2006; Zhu et al., 2007; Zhu et al., 2008
參考測試微粒								
二氧化鈦塊材	48 h 孵化率, 96 h LC50, mg-Ti/L	2	300	300	300	300	斑馬魚魚卵	Zhu et al., 2008
氧化鋅塊材	48 h 孵化率, 96 h LC50, mg-Zn/L	2	1.7	1.45	1.25	1.45	斑馬魚魚卵	Zhu et al., 2008
氧化銅塊材		NF	NF	NF	NF	NF		
鋅離子	48 h LC50, mg-Zn/L	1	36.9	36.9	36.9	36.9	鰱魚(Mullet)	Taylor et al., 1985
銅離子	48 h or 96 h LC50, mg/L	13	1.40	0.21	0.03	0.47	斑馬魚(4), 彩虹鱒魚(2), 鱒魚(2), 鯉魚(common carp), 普魯士鯉魚(Gibel carp), 鰱魚	Fogels and Sprague, 1977; Taylor et al., 1985; de Boeck et al., 2004; de Oliveira-Filho et al., 2004; Griffitt et al., 2008; Oliva et al., 2009; Welsh et al., 2008
五氯酚(Pentachlorophenol, PCP)	48 h or 96 h LC50, mg/L	5	1.74	0.23	0.20	0.70	斑馬魚, 美國鎔魚(flagfish), 彩虹鱒魚( <i>Salmo gairdneri</i> ), 呆鱒魚	Fogels and Sprague, 1977; Sloof et al., 1983
苯胺(Aniline)	96 h LC50, mg/L	3	65	49	43	52.3	彩虹鱒魚, 高體雅羅魚( <i>Leuciscus idus</i> ), 呆鱒魚	Sloof et al., 1983

NF:無數據

表 5.3.11 七種奈米微粒對纖毛蟲的半致死劑量 (文獻資料整理) (Kahru and Dubourguier, 2009)。

微粒種類	暴露時間、毒性影響濃度單位	參考文獻數量	最大值	中間值	最小值	平均值	測試之生物種	參考文獻
奈米微粒								
奈米二氧化鈦	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	
奈米氧化鋅	4h EC50, mg-Zn/l	1	4.3	4.3	4.3	4.3	四膜蟲( <i>Tetrahymena thermophila</i> )	Mortimer et al., 2009
奈米氧化銅	4h EC50, mg-Cu/L	1	127	127	127	127	四膜蟲	Mortimer et al., 2009
奈米銀	1h LC50, mg-Ag/L	1	39	39	39	39	單細胞草履蟲( <i>Paramecium caudatum</i> )	Kvitek et al., 2009
單壁奈米碳管	3 days, 發育能力, mg/L	1	6.8	6.8	6.8	6.8	四膜蟲	Ghafari et al., 2008
多壁奈米碳管	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	
富勒烯	24 h EC50, mg/L	1	0.25	0.25	0.25	0.25	四膜蟲	Zhao et al., 2006
參考測試微粒								
二氧化鈦塊材	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	
氧化鋅塊材	4h EC50, mg-Zn/L	1	3.9	3.9	3.9	3.9	四膜蟲	Mortimer et al., 2009
氧化銅塊材	4h EC50, mg-Cu/L	1	1580	1580	1580	1580	四膜蟲	Mortimer et al., 2009
鋅離子	4h EC50, 24 h LC50, 48 h LC50, mg-Zn/L	4	196	9.75	3.58	54.8	四膜蟲(2), 四膜蟲( <i>T. sp RT2</i> ), 四膜蟲( <i>T. pyriformsi</i> )	Nicolau et al., 2004; Gallego et al., 2007; Mortimer et al., 2009; Rico et al., 2009
銅離子	4h EC50, 24 h LC50, 48 h LC50, mg-Cu/L	5	30	1.1	0.09	6.99	四膜蟲, 四膜蟲( <i>T. sp RT2</i> ), 四膜蟲( <i>T. pyriformsi</i> ) 及四種淡水纖毛蟲	Nicolau et al., 2004; Madoni et al., 2006; Gallego et al., 2007; Mortimer et al., 2009; Rico et al., 2009
五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP)	24 h 生長抑制, mg/L	1	0.15	0.15	0.15	0.15	四膜蟲( <i>T. pyriformsi</i> )	Yoshioka et al., 1985
苯胺 (Aniline)	24 or 48 h EC50 (生長抑制), mg/L	2	250	220	190	220	草履蟲( <i>C. paramecium</i> ), 四膜蟲( <i>T. pyriformsi</i> )	Sloof et al., 1983; Yoshioka et al., 1985

NF:無數據

表 5.3.12 七種奈米微粒對線蟲及酵母菌的半致死劑量 (文獻資料整理) (Kahru and Dubourguier, 2009)。

微粒種類	暴露時間、毒性影響濃度單位	參考文獻數量	最大值	中間值	最小值	平均值	測試之生物種	參考文獻
<b>線蟲</b>								
奈米二氧化鈦	24 h LC50, mg-Ti/L	1	48	48	48	48	秀麗隱桿線蟲 ( <i>Caenorhabditis elegans</i> )	Wang et al., 2009
奈米氧化鋅	24 h LC50, mg-Zn/L	1	1.8	1.8	1.8	1.8	秀麗隱桿線蟲	Wang et al., 2009
二氧化鈦塊材	24 h LC50, mg-Ti/L	1	82	82	82	82	秀麗隱桿線蟲	Wang et al., 2009
氧化鋅塊材	24 h LC50, mg-Zn/L	1	1.8	1.8	1.8	1.8	秀麗隱桿線蟲	Wang et al., 2009
鋅離子	24 h LC50, 48 h LC100 (致死濃度)	3	131	111.0	1.40	81.0	秀麗隱桿線蟲幼蟲	Tatara et al., 1997; Chu and Chow, 2002; Wang et al., 2009
銅離子	24 h LC50, 48 h LC100 (致死濃度)	2	84.5	45.2	5.9	45.2	秀麗隱桿線蟲幼蟲	Tatara et al., 1997; Chu and Chow, 2002
<b>酵母菌</b>								
奈米二氧化鈦	8h LC50, mg-Ti/L	1	11987	11987	11987	11987	釀酒酵母 ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> )	Kasemets et al., 2009
奈米氧化鋅	8h LC50, mg-Zn/L	1	97.4	97.4	97.4	97.4	釀酒酵母	Kasemets et al., 2009
奈米氧化銅	8h LC50, mg-Cu/L	1	16.6	16.6	16.6	16.6	釀酒酵母	Kasemets et al., 2009
二氧化鈦塊材	8h LC50, mg-Ti/L	1	11987	11987	11987	11987	釀酒酵母	Kasemets et al., 2009
氧化鋅塊材	8h LC50, mg-Zn/L	1	108	108	108	108	釀酒酵母	Kasemets et al., 2009
氧化銅塊材	8h LC50, mg-Cu/L	1	1036	1036	1036	1036	釀酒酵母	Kasemets et al., 200
鋅離子	8h LC50 or MIC (6 h 生長抑制), mg-Zn/L	2	75.2	62.6	50	62.6	釀酒酵母, 海水酵母菌 ( <i>Candida intermedia</i> )	Fujs et al., 2005; Kasemets et al., 2009
銅離子	8h LC50 or MIC (6 h 生長抑制), mg-Cu/L	2	11.4	8.2	5	8.2	釀酒酵母, 海水酵母菌 ( <i>Candida intermedia</i> )	Fujs et al., 2005; Kasemets et al., 2009

NF: 無數據

### 5.3.4 結論與建議

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洲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](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。

## 參考文獻

- Adams L. K., Lyon D. Y., McIntosh A., and Alvarez P. J. (2006). Comparative toxicity of nano-scale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions. *Water Sci. Technol.*, 54 :327-334.
- Apte, S.C., Batley, G.E., Bowles, K.C., Brown, P.B., Creighton, N., Hales, L.T., Hyne, R.V., Julli, M., Markich, S.J., Pablo, F., Rogers, N.J., Stauber, J.L., and Wilde, K. (2005). A comparison of copper speciation measurements with the toxic responses of three sensitive freshwater organisms, *Environ. Chem.*, 2 :320-330.
- Arias, L.R., and Yang, L. (2009). Inactivation of bacterial pathogens by carbon nanotubes in suspensions, *Langmuir*, 25:3003-3012.
- Aruoja, V., Dubourguier, H.C., Kasemets, K., and Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Sci. Total. Environ.*, 407, (4):1461-1468.
- Blaise, C., Gagné, F., Férard, J.F., and Eullaffroy, P. (2008). Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms, *Environ Toxicol.*, 23:591-8.

- Blickley T. M., Green P. M. (2008). Toxicity of aqueous Fullerene in adult and larval *Fundulus Heteroclitus*, 27:1964-1971.
- Baun A., Hartmann N. B., Grieger K., and Kusk K. O. (2008). Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing, *Ecotoxicology*, 17:387-395.
- Baun A., Sørensen S. N., Rasmussen R. F., Hartmann N. B., and Koch C. B. (2008). Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C<sub>60</sub>, *Aquat. Toxicol.*, 86:379-387.
- Bermudez E., Mangum J. B., Wong B. A., Asgharian B., Hext P. M., Warheit D. B., and Everitt J. I. (2004). Pulmonary responses of mice, rats, and hamsters to subchronic inhalation of ultrafine titanium dioxide particles, *Toxicol. Sci.*, 77:347-357.
- Canton, J. H. and Adema, D. M. M. (1978). Reproducibility of short-term and reproduction toxicity experiments with *Daphnia magna* and comparison of the sensitivity of *Daphnia magna* with *Daphnia pulex* and *Daphnia cucullata* in short-term experiments, *Hydrobiologia*, 2:135-140.
- Choi, O., and Hu, Z. Q. (2008). Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 42:4583-4588.
- Chu, K.W., and Chow, K. L. (2002). Synergistic toxicity of multiple heavy metals is revealed by a biological assay using a nematode and its transgenic derivative, *Aquatic Toxicol.*, 61: 53-64.
- De Boeck G, Meeus W, De Coen W, and Blust R. (2004). Tissue-specific Cu bioaccumulation patterns and differences in sensitivity to waterborne Cu in three freshwater fish: rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), common carp (*Cyprinus carpio*) and gibel carp (*Carassius auratus gibelio*), *Aquatic Toxicology*, 70:179-188.
- de Oliveira-Filho, E.C., Lopes, R.M., and Paumgartten, F.J. (2004). Comparative study on the susceptibility of freshwater species to copper-based pesticides, *Chemosphere*, 56:369-374.
- El Nemr A., and Abd-Allah A. M. A. (2003). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurfacewaters along Alexandria coast, *Egypt.*, *Chemosphere*, 52:1711-1716.
- Fang, J., Lyon, D.Y., Wiesner, M.R., Dong, J., and Alvarez, P.J. (2007). Effect of a fullerene water suspension on bacterial phospholipids and membrane phase behavior, *Environ. Sci. Technol.*, 41:2636-2642.
- Federici G., Shaw B. J., and 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.
- Fogels, A. and Sprague, J.B. (1977). Comparative short-term tolerance of zebrafish, flagfish, and rainbow trout to five poisons including potential reference toxicants. *Water Res*, 11:811-817.
- Franklin, N., Rogers, N., Apte, S., Batley, G., Gadd, G., Casey, P. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalgae (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility, *Environ. Sci. Technol.*, 41:8484-8490.
- Froehner, K., Backhaus, T., and Grimme, L.H. (2000). Bioassays with *Vibrio fischeri* for the assessment of delayed toxicity, *Chemosphere*, 40:821-828.
- Fujis, S., Gazdag, Z., Poljsak, B., Stibilj, V., Milacic, R., Pesti, M., Raspor, P., and Batic, M. (2005). The oxidative stress response of the yeast *Candida intermedia* to copper,

- zinc, and selenium exposure, *J. Basic Microbiol.*, 45:125-135.
- Gagné F., Auclair J., Turcotte P., Fournier M., Gagnon C., Sauvé S., and Blaise C. (2008). Ecotoxicity of CdTe quantum dots to freshwater mussels: impacts on immune system, oxidative stress and genotoxicity, *Aquat. Toxicol.*, 86:333-340.
- Gallego, A., Martín-González, A., Ortega, R., and Gutiérrez, J. C. (2007). Flow cytometry assessment of cytotoxicity and reactive oxygen species generation by single and binary mixtures of cadmium, zinc and copper on populations of the ciliated protozoan, *Tetrahymena thermophila*, *Chemosphere*, 68:647 – 661.
- Ghafari, P., St-Denis, C.H., Power, M.E., Jin, X., Tsou, V., Mandal, H.S., Bols N.C., and Tang X. (2008). Impact of carbon nanotubes on the ingestion and digestion of bacteria by ciliated protozoa, *Nat. Nanotechnol.*, 3:347 – 351.
- Griffitt, R. J., Luo, J., Gao, J., Bonzongo, J. C., and Barber, D. S. (2008). Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27 :1972–1978.
- Gogoi, S.K., Gopinath, P., Paul, A., Ramesh, A., Ghosh, S.S., and Chattopadhyay, A. (2006). Green fluorescent protein-expressing *Escherichia coli* as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles, *Langmuir*, 22:9322-9328.
- Grubek-Jaworska H., Nejman P., Czumincka K., Przybylowski T., Huczko A., Lange H., Bystrzejewski M., Baranowski P., and Chazan R. (2006). Preliminary results on the pathogenic effects of intratracheal exposure to one-dimensional nanocarbons, *Carbon*, 44:1057-1063.
- Handy R. D., Kammer F. von der, Lead J. R., Hassellöv M., Owen R., and Mark C. (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17:287-314.
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.-C., and Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*, *Chemosphere*, 71:1308 – 1316.
- Hu, X., Cook, S., Wang, P., and Hwang, H.M. (2009). *In vitro* evaluation of cytotoxicity of engineered metal oxide nanoparticles, *Sci Total Environ.*, 407:3070-3072.
- Hund-Rinke K., and Simon M. (2006). Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles TiO<sub>2</sub> on algae and daphnids, *Environ. Sci. Poll. Res.*, 13:1-8.
- Jiang, W., Mashayekhia, H., and Xin, B. (2009). Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles, *Environ. Pollut.*, 157:1619-1625.
- Kahru, A. (2006). Ecotoxicological tests in non-ecotoxicological research: contribution to 3Rs. Use of luminescent photobacteria for evaluating the toxicity of 47 MEIC reference chemicals, *ALTEX*, 23:302-308.
- Kahru, A., Dubourguier, H.C., Blinova, I., Ivask, A., and Kasemets, K. (2008). Biotests and biosensors for ecotoxicology of metal oxide nanoparticles: a minireview, *Sensors*, 8:5153–5170.
- Kahru, A., Dubourguier, H.-C. (2009). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*, doi:10.1016/j.tox.2009.08.016.
- Kasemets, K., Ivask, A., Dubourguier, H.-C., and Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Toxicol. In Vitro*, 22:1116–1122.
- Kashiwada S. (2006). Distribution of nanoparticles in the see-through Medaka (*Oryzias*

- latipes), *Environ. Health Perspect*, 114:1697-1702.
- Klaper, R., Crago, J., Barr, J., Arndt, D., Setyowati, K., and Chen, J. (2009). Toxicity biomarker expression in daphnids exposed to manufactured nanoparticles: changes in toxicity with functionalization, *Environ Pollut*, 157:1152-1156.
- Koyama H., Haniu H., and Kuroiwa N. (2006). Role of systemic T-cells and histopathological aspects after subcutaneous implantation of various carbon nanotubes in mice, *Carbon*, 44:1079-1092.
- Kühn, R., Pattard, M., Pernak, K.D., and Winter, A. (1989). Results of the harmful effects of selected water pollutants (anilines, phenols, aliphatic compounds) to *Daphnia magna*, *Water Res.* 23:495-499.
- Kühn, R., and Pattard, M. (1990). Results of the harmful effects of water pollutants to green algae (*Scenedesmus subspicatus*) in the cell multiplication inhibition test, *Water Res.*, 24:31-38.
- Kvitek, L., Vanickova, M., Panacek, A., Soukupova, J., Dittrich, M., Valentova, E., Prucek, R., Bancirova, M., Milde, D. and Zbo, R. (2009). Initial study on the toxicity of silver nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*, *J. Phys. Chem., C*, 113:4296-4300.
- 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.
- Lead J. R., and Wilkinson K. J. (2006). Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends, *Environ. Chem.*, 3:159-171.
- Lee S. H., and Richards R. J. (2004). Montserrat volcanic ash induces lymph node granuloma and delayed lung inflammation, *Toxicology*, 195:155-165
- Leedjårv, A., Ivask, A., and Virta, M. (2008). The interplay of different transporters in the mediation of divalent heavy metal resistance in *Pseudomonas putida* KT2440. *J. Bact.*, 190:2680-2689.
- Lovern S. B., and Klaper R. (2006). *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles, *Environ. Toxicol. Chem.*, 25:1445-1447.
- Lovern S. B., Strickler J. R., and Klaper R. (2007). Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (Titanium dioxide, nano-C<sub>60</sub>, and C<sub>60</sub>HxC<sub>70</sub>Hx), *Environ. Sci. Technol.*, 41:4465-4470.
- Madoni, P., and Romeo, M.G. (2006). Acute toxicity of heavy metals towards freshwater ciliated protists, *Environ Pollut.*, 141:1-7.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., and Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16:2346-2353.
- Mortimer, M., Kasemets, K., Heinlaan, M., Kurvet, I., and Kahru, A. (2008). Highthroughput kinetic *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for study of toxic effects of nanoparticles, *Toxicology in Vitro*, 22:1412-1417.
- Mortimer, M., Kasemets, K., and Kahru, A. (2009). Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa *Tetrahymena thermophila*, *Toxicology*, doi: 10.1016/j.tox.2009.07.007, this issue.
- Muller J., Huaux F., Moreau N., Misson P., Heilier J. F., Delos M., Arras M., Fonseca A., Nagy J. B., and Lison D. (2005). Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes, *Toxicol. Applied. Pharmacol.*, 207:221-231.
- Murr L. E., Esquivel E. V., Bang J. J., de la Rosa G., and Gardea-Torresdey J. L. (2004). Chemistry and nanoparticulate compositions of a 10,000 year-old ice core melt



- water, *Water Res.*, 38:4282-4296.
- Muysen, B.T., and Janssen, C.R. (2007). Age and exposure duration as a factor influencing Cu and Zn toxicity toward *Daphnia magna*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 68:436-442.
- Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Kägi, R., Odzak, N., Sigg, L. and Behra, R. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*, *Environ. Sci. Technol.*, 42:8959-8964.
- Nelson, S.M., and Roline, R. A. (1998). Evaluation of the sensitivity of rapid toxicity tests relative to daphnid acute lethality tests. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 60:292-299.
- Nicolau, A., Mota, M., and Lima, N. (2004). Effect of different toxic compounds on ATP content and acid phosphatase activity in axenic cultures of *Tetrahymena pyriformis*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 57 :129-135.
- OECD (2008). OECD guideline for testing of chemicals. Draft revised guideline 203: fish, acute toxicity test. <http://www.oecd.org/dataoecd/45/30/41888165.pdf>.
- Oberdörster E. (2004). Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass, *Environ. Health Perspect*, 112:1058-1062.
- Oberdörster E., Zhu S., and Blickley C. M. (2006). Ecotoxicity of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C<sub>60</sub>) on aquatic organisms, *Carbon*, 44:1112-1120.
- Oliva, M., Garrido, M., Sales Maquez, D., and Gonzales de Canales, M.L. (2009). Sublethal and lethal toxicity in juvenile Senegal sole (*Solea senegalensis*) exposed to copper: A preliminary toxicity range-finding test, *Exp Toxicol Pathol.*, 61:113-121.
- Panacek, A., Kvítek, L., Prucek, R., Kolar, M., Vecerova, R., Pizúrova, N., Sharma, V.K., Nevecna, T., and Zboril, R. (2006). Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity, *J Phys Chem B.*, 110:16248-53.
- Petersen E. J, Huang Q., and Weber W. J. (2008). Ecological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Limnoria variegata*, *Environ. Health Persp.*, 113:1-32.
- Radix, P., Leonard, M., Papantoniou, C., Roman, G., Saouter, E., Gallotti-Schmitt, S., Thiebaud, H., and Vasseur, P. (2000). Comparison of 4 chronic toxicity tests using algae, bacteria and invertebrates assess with 16 chemicals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 47:186-194.
- Reid B. J., Jones K. C., and Semple K. T. (2000). Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment, *Environ. Pollut.*, 108:103-112.
- Rico D, Martín-González A, Díaz S, de Lucas P, and Gutiérrez JC. (2009). Heavy metals generate reactive oxygen species in terrestrial and aquatic ciliated protozoa, *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, 149:90-96.
- Rietmeijer F. J. M., and Mackinnon I. D. R. (1997). Bismuth oxide nanoparticles in the stratosphere, *J. Geophys. Res-Planet*, 102:6621-6627.
- Roberts A. P., Mount A. S., Seda B., Souther J., Qiao R., Lin S. J., Ke P. C., Rao A. M., and Klaine S. J. (2007). In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*, *Environ. Sci. Technol.*, 41:3025-3029.
- Rosenkranz P., Fernandes T. F., Chaudhry Q., and Stone V. (2007). Effects of a model nanoparticle and manufactured nanoparticles on *Daphnia magna*, Proceedings from Nanotoxicology, 2<sup>nd</sup> Information Conference, 19-21 April 2007, San Servolo,

- Venice, Italy, 42-43.
- Serita F., Kyono H., and Seki Y. (1999). Pulmonary clearance and lesions in rats after a single inhalation of ultrafine metallic nickel at dose levels comparable to the threshold limit value, *Ind. Health.*, 37:353-363.
- Sloof, W.J., Canton, H., and Hermens, J. L. M. (1983). Comparison of the susceptibility of 22 freshwater species to 15 chemical compounds. I. (Sub)acute toxicity tests, *Aquatic Toxicol.*, 4:113-128.
- Smith C. J., Shaw B. J., and Handy R. D. (2007). Toxicity of single walled carbon nanotubes on rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects, *Aquat. Toxicol.*, 82:94-109.
- Takenaka S., Karg E., Kreyling W. G., Lentner B., Schulz H., Ziesenis A., Schramel P., and Heyder J. (2004). Fate and toxic effects of inhaled ultrafine cadmium oxide particles in the rat lung, *Inhal. Toxicol.*, 16:83-92.
- Tatara, C.P., Newman, M.C., McCloskey, J.T., and Williams, P.L. (1997). Predicting relative metal toxicity with ion characteristics: *Caenorhabditis elegans* LC50, *Aquatic Toxicol.*, 39:279-290.
- Taylor, D., Maddock, B.G., and Mance, G. (1985). The acute toxicity of nine 'grey list' metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium and zinc) to two marine fish species: Dab (*Limanda limanda*) and grey mullet (*Chelon labrosus*), *Aquatic Toxicol.*, 7:135-144.
- Templeton R. C., Ferguson P. L., Washburn K. M., Scrivens W. A., and Chandler G. T. (2006). Life-cycle effects of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on an estuarine meiobenthic copepod, *Environ. Sci. Technol.*, 40:7387-7393.
- Velzeboer, I., Hendriks, A.J., Ragas, A.M., and van de Meent, D. (2008). Aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27:1942-1947.
- Verma H. C., Upadhyay C., Tripathi A., Tripathi R. P., and Bhandari N. (2002). Thermal decomposition pattern and particle size estimation of iron minerals associated with the cretaceous-tertiary boundary at Gubbio, *Meteorit Planet Sci.*, 37, 901-909.
- Wang, H., Wick, R.L., and Xing, B. (2009). Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> to the nematode *Caenorhabditis elegans*, *Environ. Pollut.*, 157:1171-1177.
- Warheit D. B. (2006). What is currently known about the health risks related to carbon nanotube exposures, *Carbon*, 44:1064-1069.
- Warheit D. B., Hoke R. A., Finlay C., Donner E. M., Reed K. L., and Sayes C. M. (2007). Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO<sub>2</sub> particles as a component of nanoparticle risk management. *Toxicol. Lett.*, 171:99-110.
- Warheit D. B., Laurence B. R., Reed K. L., Roach D. H., Reynolds G. A. M., and Webb T. R. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats, *Toxicol. Sci.*, 77:117-125.
- Welsh, P.G., Lipton, J., Mebane, C.A., and Marr, J. C. A. (2008). Influence of flowthrough and renewal exposures on the toxicity of copper to rainbow trout, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 69:199-208.
- Wigginton N. S., Haus K. L., and Hochella M. F. (2007). Aquatic environmental nanoparticles, *J. Environ. Monitor*, 9:1306-1316.
- Yoshioka, Y., Ose, Y., and Sato, T. (1985). Testing for the toxicity of chemicals with *Tetrahymena pyriformis*, *Sci Total Environ.*, 43:149-57.
- Zhao, Q.-F., Zhu, Y., Ran, T.-C., Li, J.-G., Li, Q.-N., and Li, W.-X. (2006).

- Cytotoxicity of fullerenols on *Tetrahymena pyriformis*., *Nuclear Sci. Tech.*, 17:280-284.
- Zhu S., Oberdörster E., and Haasch M. L. (2006). Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C60) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow, *Mar. Environ. Res.*, 62:5-9.
- Zhu X. S., Zhu L., Li Y., Duan Z. H., Chen W., and Alvarez P. J. J. (2007). Developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: Buckminster fullerene aggregates (nC(60)) and fullerol, *Environ. Toxicol. Chem.*, 26:976-979.
- Zhu X, Zhu L, Duan Z, Qi R, Li Y, and Lang Y. (2008). Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 43:278-284.
- Zhu, Z., Zhu, L., Lang, Y., and Chen, Y. (2008). Oxidative stress and growth inhibition in the freshwater fish *Carassius auratus* induced by chronic exposure to sublethal fullerene (C60) aggregates, *Env. Toxicol. Chem.*, 27:1979-1985.
- Zhu, X., Zhu, L., Yongsheng C, and Tian, S. (2009). Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna*, *J. Nanopart. Res.*, 11:67-75.
- <http://ecb.jrc.it/classlab/4397a5.doc>
- <http://gwater.agec.ntu.edu.tw/~tasgep/overws/paper/970115ppt.pdf>
- <http://genome.ym.edu.tw/manuals/L12.htm>
- [http://www.nhri.org.tw/nhri\\_org/mm/main1\\_12.htm](http://www.nhri.org.tw/nhri_org/mm/main1_12.htm)
- [http://www.oilis.oecd.org/olis/2008doc.nsf/LinkTo/NT00000E8A/\\$FILE/JT03243507.P](http://www.oilis.oecd.org/olis/2008doc.nsf/LinkTo/NT00000E8A/$FILE/JT03243507.P)

DF

- 蔡春進、陳瑞仁、周崇光，「開發環境中奈米物質質量測及特性分析技術」，行政院環境保護署 EPA-96-U1U1-02-104 期末報告，2007。
- 蔡春進、陳瑞仁、王亞男、周崇光、龍士俊，「環境中奈米物質質量測及特性分析技術」，行政院環保署 EPA-97-U1U1-02-106 期末報告，2008。

## 5.4 奈米物質的暴露評估

### 5.4.1 體內與體外細胞毒性測試方法比較

奈米材料的風險評估需要有毒性資料與暴露評估，大部分有效的奈米毒性研究為體內實驗，然體外細胞株的試驗較為快速、簡單及便宜，可以當成奈米物質的毒性篩選之用，故體外細胞株的試驗方法非常值得發展，但體外測試是否能代表體內實驗之結果仍有待研究。

Sayes et al. (2009)利用發炎與細胞毒性為終點(endpoints)，比較體外及體內的毒性測試結果，共測試了五種不同類型顆粒分別為羰基鐵(carbonyl iron)、非晶型二氧化矽(precipitated amorphous silica)、晶型二氧化矽(crystalline silica)與氧化鋅微粒(fine-sized zinc oxide)及奈米氧化鋅(nano-sized zinc oxide)。體內測試是由老鼠的氣管注射 1 mg/kg(實驗設定為低注射劑量)或 5 mg/kg(實驗設定為過量注射劑量)的測試微粒(老鼠重量為 250 mg)，相當於肺部負荷約 0.25 mg 與 1.25 mg 的微粒注射劑量，並分別在 24 小時、一周、一個月、三個月後觀察其肺部發炎情況與細胞毒性終點。體內肺部危害測試的結果顯示，注射羰基鐵微粒所產生的毒性很小，非晶型與晶型二氧化矽微粒的暴露會造成初期肺部發炎與細胞毒性，但僅有晶型二氧化矽會維持且持續肺部發炎與細胞毒性反應並使肺纖維化；暴露於細氧化鋅微粒或奈米氧化鋅微粒則會產生強而有力但典型的「金屬燻煙熱(metal fume fever)」，如圖 5.4.1 所示。

而體外測試利用三種細胞培養系統，分別為 L2 老鼠的上皮細胞株(epithelial cell)、肺泡巨噬細胞株(alveolar macrophages)與上皮細胞(epithelial cell)/巨噬細胞(macrophage)混合細胞株。分析則使用不同的毒性終點來評估，分別為細胞毒性支氣管肺泡灌洗分析(BAL, bronchoalveolar lavage analyses)及 MTT(活細胞代謝物還原劑的一種，死細胞不能將 MTT 還原)分析，發炎情形與細胞激素：肺泡巨噬細胞蛋白-2 (Macrophage inflammation protein-2, MIP-2)等方法來判斷其毒性反應。微粒注入劑量的設定範圍較廣，分別為 0、0.0052、0.052、0.52、5.2、52 和 520  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。並分別在 1 小時、4 小時、24 小時、48 小時後觀察其毒性反應。體外測試系統所得到的毒性反應與體內測試系統未得到一致，體外毒性測試方法結果如圖 5.4.2、圖 5.4.3、圖 5.4.4 所示。整體來說，由體外毒性測試結果發現，將微粒暴露於肺部上皮細胞所產生的細胞毒性反應較為敏感，而巨噬細胞較適合用來做暴露非晶型與晶型二氧化矽微粒 24 小時的 MIP-2 細胞激素生長分析。

Sayes et al. (2009)的研究結果顯示，體外細胞毒性測試結果未能與體內測試結果有一致性，例如體外實驗無法模擬非晶型二氧化矽或奈米及細氧化鋅的發炎、細胞毒性的體內暫態反應，原因是微粒在肺泡管分叉處的肺部表皮細胞上沈積，有巨噬細胞的清除機制及肺泡管至細胞間質間的移轉機制，但此現象無法完全由細胞株的實驗模擬出來。但為了未來可以用快速有效的方法來建立奈米物質毒性資料庫，Sayes et al. (2009)認為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，以下歸納出發展體外細胞毒性測試方法的幾個需要考慮的參數：

- (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。

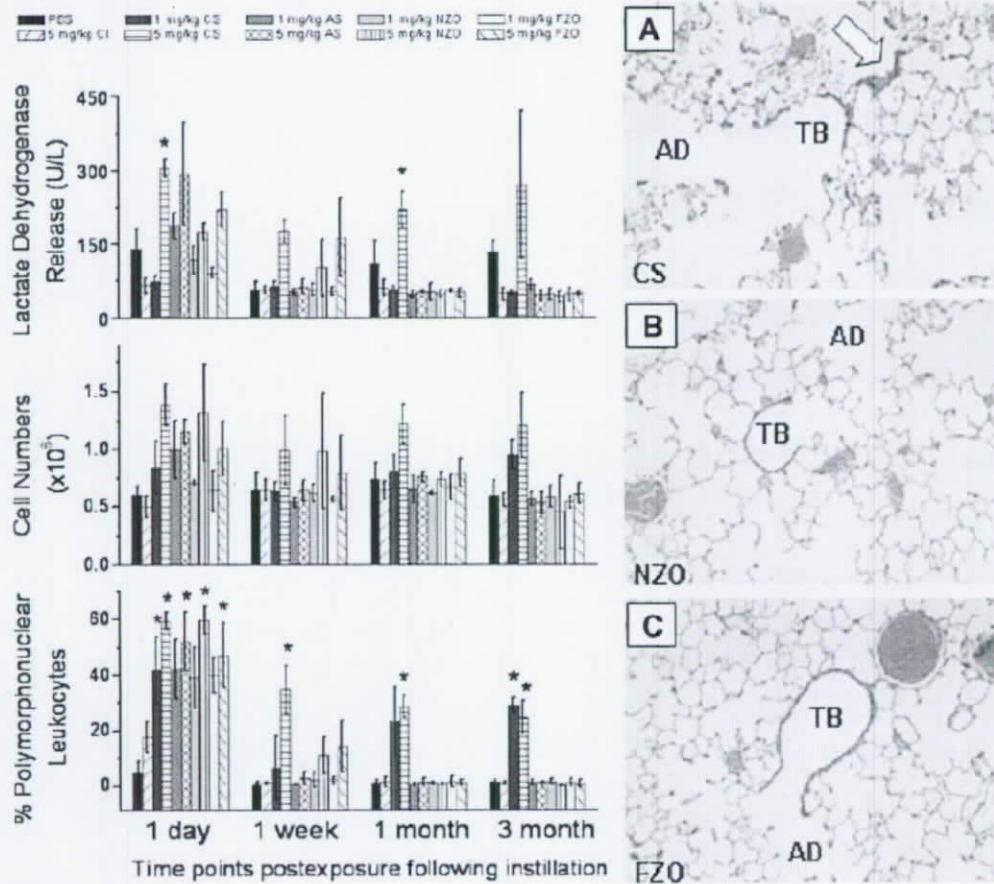


圖 5.4.1 體內毒性終點。

左圖分別為老鼠 BAL (bronchoalveolar lavage, 支氣管肺泡灌洗液)流體中的 LDH(lactate dehydrogenase, 乳酸脫氫酶)值、細胞總數目與 %PMNs (polymorphonuclear leukocyte, 分葉核白細胞)暴露於 PBS (phosphate buffered saline solution, 磷酸緩衝食鹽水)、羧基鐵(CI)、晶型二氧化矽(CS)、非定晶二氧化矽(AS)、奈米尺寸的氧化鋅(NZO)、細氧化鋅微粒(FZO) 24 小時、一週、一個月、三個月後之結果。右圖為老鼠暴露於 5mg/kg 的測試微粒三個月後的肺部組織光學顯微鏡照相圖。每張圖指示出其終端細支氣管(terminal bronchial, TB)與相對應的肺泡管(alveolar ducts, AD)。(A)晶型二氧化矽微粒：圖中顯示出泡沫狀肺泡巨噬細胞的累積與肺泡間質組織增厚的情況(白色箭頭)。(B)奈米氧化鋅微粒與(C)氧化鋅細微粒，顯示暴露於氧化鋅之肺部構造並無異狀。顯微照片 a 中巨噬細胞移動至終端細支氣管肺泡注入的晶型二氧化矽微粒的位置。充滿脂質的巨噬細胞累積、沒有自清能力和組織層增厚是結晶型二氧化矽引發肺部疾病的共通特點 (Sayes et al., 2009)。

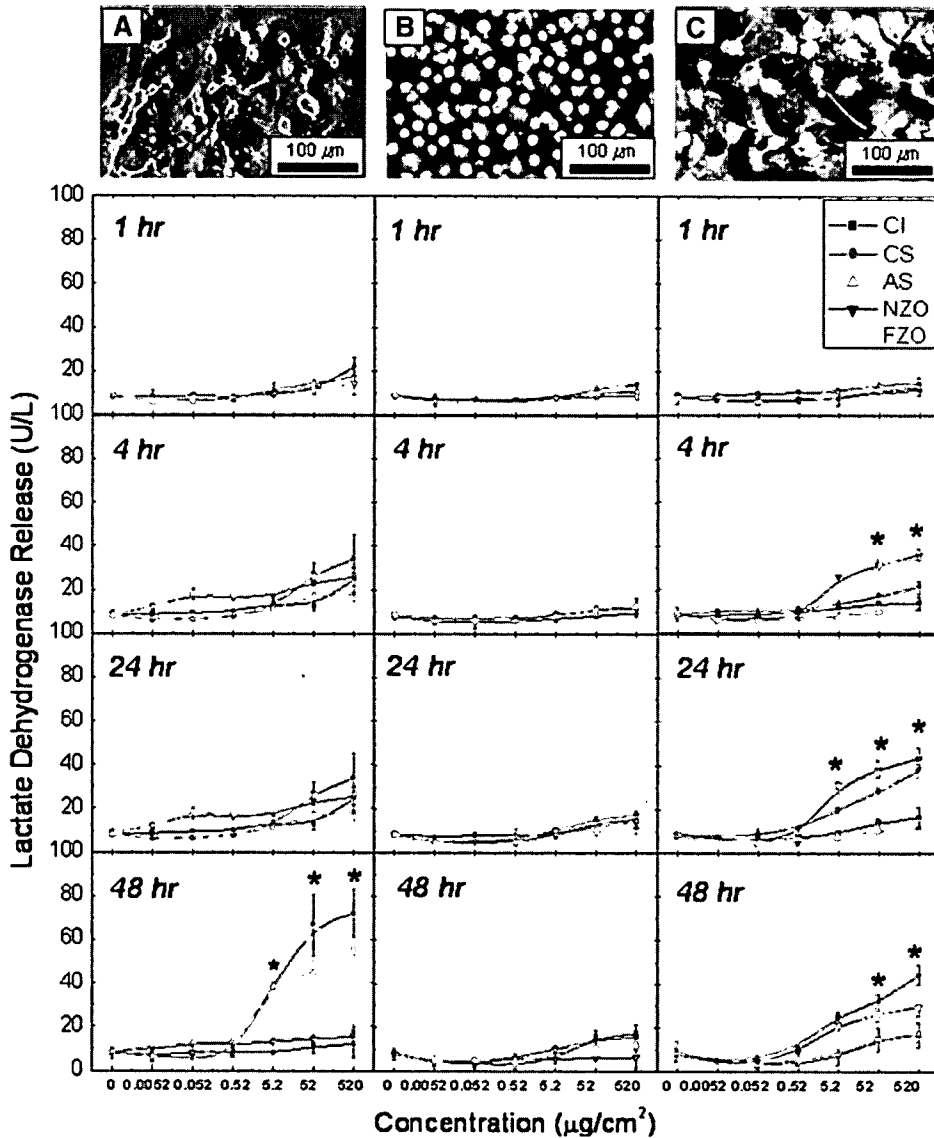


圖 5.4.2 體外毒性終點。

上方 SEM 照相圖顯示各個體外測試系統的型態。顯微照相顯示(A)老鼠肺部上皮細胞株，(B)最初的肺泡巨噬細胞株(從未暴露於微粒之老鼠支氣管肺泡灌洗液收集)與(C)肺部上皮細胞/肺泡巨噬細胞混合細胞株。下方為微粒在各個體外測試系統中細胞毒性反應的劑量效應與時間過程關係圖。細胞被暴露於羰基鐵(CI)、晶型二氧化矽(CS)、非晶型二氧化矽(AS)、奈米氧化鋅(NZO)與氧化鋅細微粒(FZO)。量測劑量濃度從 0.0052 至 520  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  之細胞乳酸脫氫酶釋放量以觀察其毒性反應 (Sayes et al., 2009)。

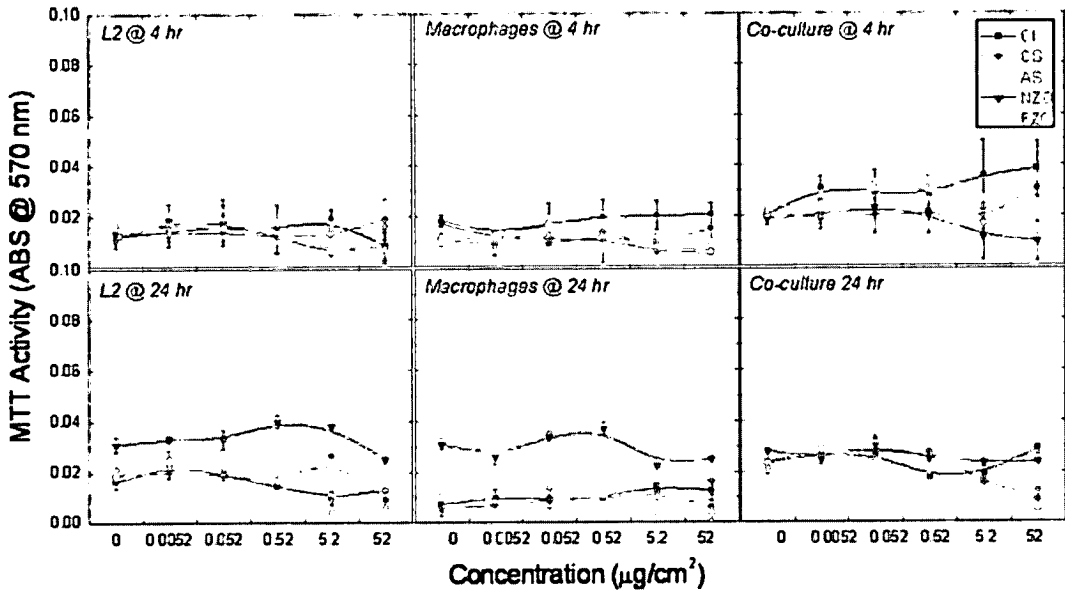


圖 5.4.3 體外測試系統暴露於羧基鐵(CI)、晶型二氧化矽(CS)、非晶型二氧化矽(AS)、奈米氧化鋅(NZO)與氧化鋅細微粒(FZO) 4 或 24 小時的劑量與反應時間關係圖。暴露濃度在 0.0052 至 52  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  時，細胞存活率使用 MTT 分析方法來量測(吸收光@570 nm) (Sayes et al., 2009)。

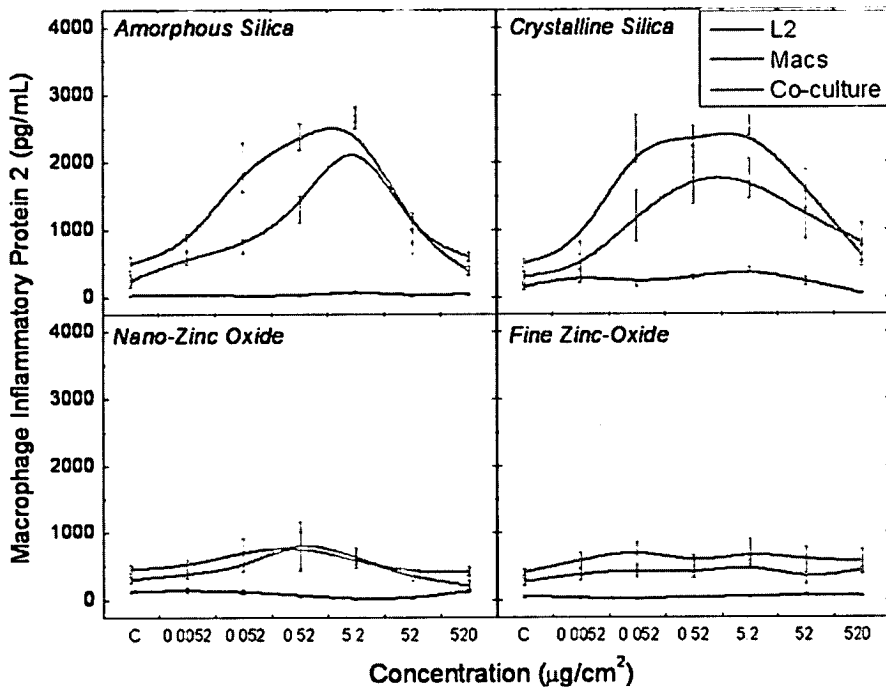


圖 5.4.4 體外的肺泡巨噬細胞蛋白-2(macrophage inflammation protein 2, MIP-2)分析。暴露於增加濃度(0.0052-520  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )的不同微粒懸浮液，在細胞中量測到 MIP-2(mg/mL)的產生，暴露 24 小時 (Sayes et al., 2009)。

### 5.4.2 奈米 TiO<sub>2</sub> 的細胞毒性評估模式

國內學者台大生物環境系統工程系廖中明教授(Liao et al., 2009)以理論模式計算工作場所空氣中二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)奈米微粒對細胞毒性的半數反應劑量與微粒大小、結晶型態(phase composition)及作業場所的不同作業的關係。Liao et al. (2009)重新分析過去已發表的文獻中，製造過程產生 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒粒徑分佈資料，結合肺部沉積-細胞模式，並利用劑量-反應數據及蒙地卡羅法作風險分析，評估 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒對人體的細胞造成的負荷及反應。

圖 5.4.5 為 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒粒徑和比表面積的關係，資料來源為 7 篇不同文獻。圖 5.4.5(A) 為銳鈦礦(anatase) TiO<sub>2</sub> 微粒粒徑和比表面積的線性關係結果 ( $\ln Y = 6.12 - 0.56 \ln X$ ,  $r^2 = 0.90$ ,  $n = 8$ )，圖 5.4.5(B) 為金紅石(rutile) TiO<sub>2</sub> 微粒粒徑和比表面積的線性關係結果 ( $\ln Y = 5.52 - 0.46 \ln X$ ,  $r^2 = 0.91$ ,  $n = 9$ )。

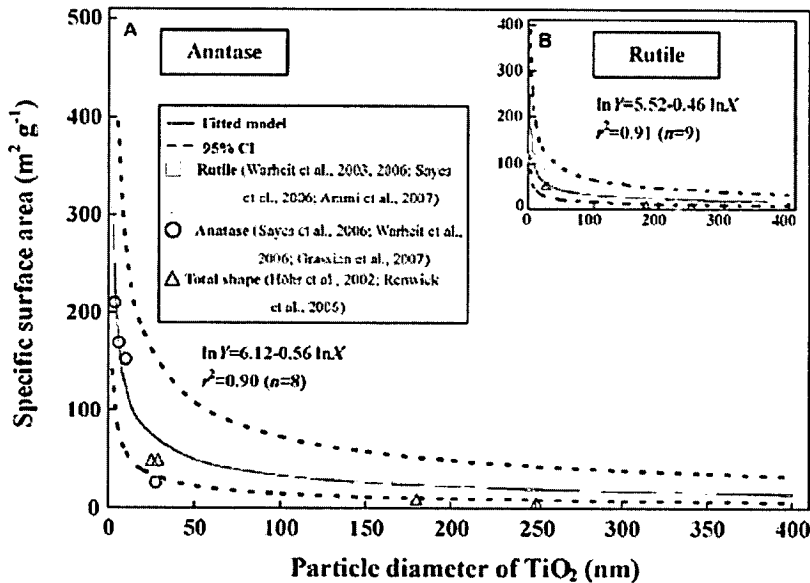


圖 5.4.5 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒粒徑和比表面積的關係，數據來源取自 7 篇不同文獻 (A) anatase TiO<sub>2</sub> (B) rutile TiO<sub>2</sub> (Liao et al., 2009)。

在暴露評估方面，Liao et al. (2009)引用 Fryzek et al. (2003)及 Boffetta et al. (2003)兩篇文獻的數據，使用下列公式評估包裝工人及表面處理工人接受到的暴露劑量，以粒徑範圍-比表面積劑量表示：

$$\begin{aligned} \text{Size range - specific surface area} &= \text{conversion factor of particle percentage}(\%) \\ &\times \text{mass concentration}(\text{mg} / \text{m}^3) \times V(\text{m}^3) \\ &\times \text{SSA}(\text{m}^2 / \text{g}) \times 10^{-3}(\text{g} / \text{mg}) \end{aligned}$$



其中 TiO<sub>2</sub> 微粒粒徑分佈分成 5 個區間(10–20、20–30、30–50、50–80、80–300 nm)，轉換係數是微粒在這 5 個區間所佔的比率，*V* 是工作場所體積，*SSA* 是比表面積。圖 5.4.6 為工作場所以粒徑範圍-比表面積劑量表示的 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒暴露劑量，圖 5.4.6(A) 為包裝工人暴露於 anatase TiO<sub>2</sub>，圖 5.4.6(B) 為包裝工人暴露於 rutile TiO<sub>2</sub>，圖 5.4.6(C) 為表面處理工人暴露於 anatase TiO<sub>2</sub>，圖 5.4.6(D) 為表面處理工人暴露於 rutile TiO<sub>2</sub>。在粒徑 10–50 nm 的範圍，包裝工人暴露於 anatase TiO<sub>2</sub> 的劑量為 0.081–0.105 nm<sup>2</sup>，包裝工人暴露於 rutile TiO<sub>2</sub> 的劑量為 0.065–0.074 nm<sup>2</sup>，表面處理工人暴露於 anatase TiO<sub>2</sub> 的劑量為 0.187–0.241 nm<sup>2</sup>，表面處理工人暴露於 rutile TiO<sub>2</sub> 的劑量為 0.095–0.148 nm<sup>2</sup>。

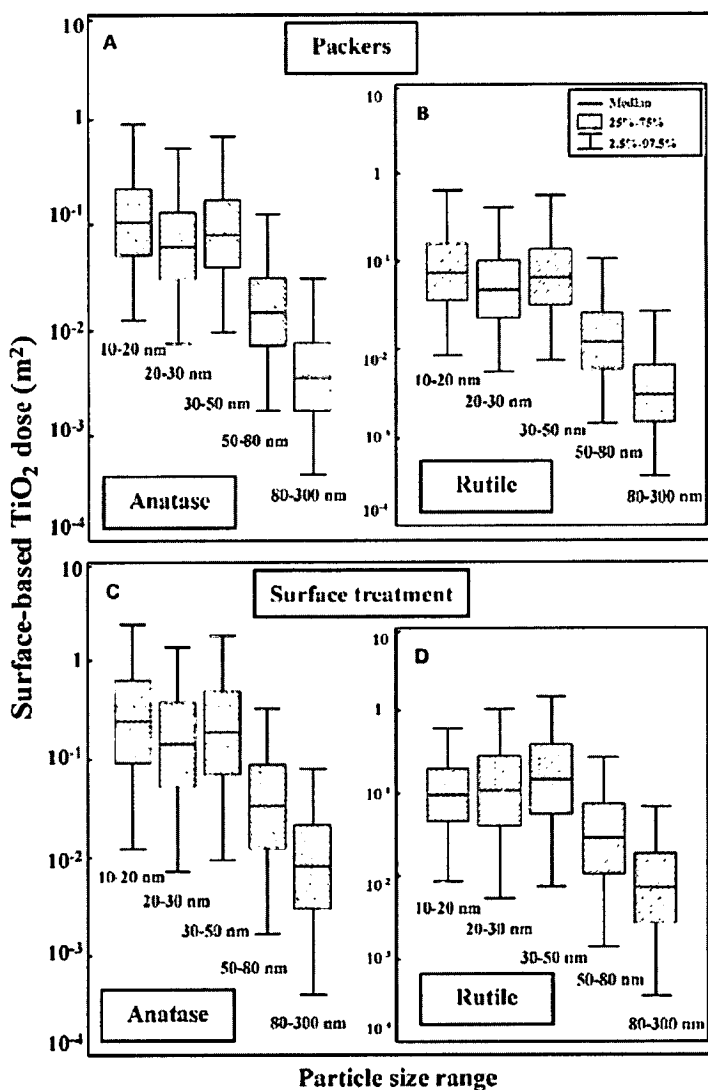


圖 5.4.6 工作場所以粒徑範圍-比表面積劑量表示的 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒暴露劑量 (A) 包裝工人暴露於 anatase TiO<sub>2</sub> (B) 包裝工人暴露於 rutile TiO<sub>2</sub> (C) 表面處理工人暴露於 anatase TiO<sub>2</sub> (D) 表面處理工人暴露於 rutile TiO<sub>2</sub> (Liao et al., 2009)。

圖 5.4.7 為不同粒徑範圍 anatase 及 rutile TiO<sub>2</sub> 奈米微粒對包裝工人及表面處理工人肺部的負荷。TiO<sub>2</sub> 奈米微粒在包裝工人肺部表面負荷的最高值落在粒徑範圍 10–20 nm，為 0.174 m<sup>2</sup>(anatase)及 0.122 m<sup>2</sup>(rutile)，相較於粒徑範圍 80–300 nm，負荷為 0.002 m<sup>2</sup>(anatase)及 0.0017 m<sup>2</sup>(rutile)，如圖 5.4.7(A)及 5.4.7(B)所示。表面處理工人的 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒在肺部表面負荷會相對高於包裝工人，在粒徑範圍 10–20 nm，為 0.4 m<sup>2</sup>(anatase)及 0.28 m<sup>2</sup>(rutile)。另一方面，TiO<sub>2</sub> 奈米微粒對間質性肉芽腫(interstitial granuloma)負荷會高於在肺部表面負荷。TiO<sub>2</sub> 奈米微粒在表面處理工人間質性肉芽腫負荷的最高值落在粒徑範圍 10–20 nm，為 2.248 m<sup>2</sup>(anatase)及 1.574 m<sup>2</sup>(rutile)，相較於同粒徑範圍的包裝工人負荷，為 0.98 m<sup>2</sup>(anatase)及 0.686 m<sup>2</sup>(rutile)，如圖 5.4.7(C)所示。

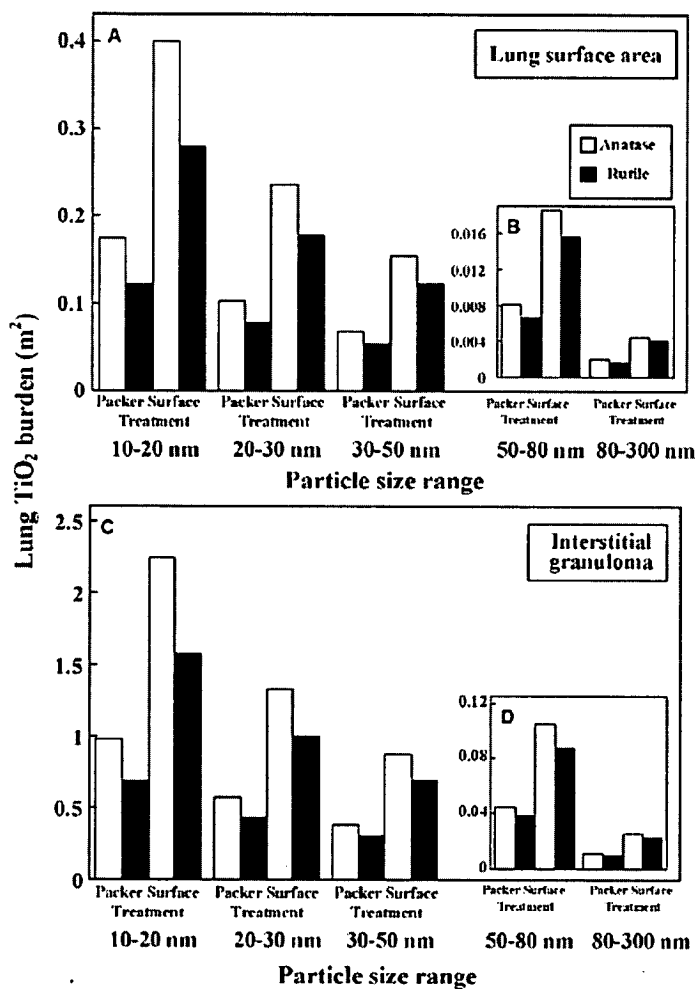


圖 5.4.7 不同粒徑範圍 anatase 及 rutile TiO<sub>2</sub> 奈米微粒對包裝工人及表面處理工人肺部的負荷 (A)(B)在肺部表面 (C)(D)在間質性肉芽腫 (Liao et al., 2009)。

趨化因子(chemokines)是吸引免疫細胞造成局部浸潤的蛋白質，在鼻咽癌組織中可以偵測到多種趨化因子的表現，包括介白素-8 (IL-8)，IL-8 和腫瘤生成、血管

新生、腫瘤細胞的轉移有關。Liao et al. (2009)引用 Sayes et al. (2006)的數據，使用 Hill 模式探討  $\text{TiO}_2$  劑量-反應關係，anatase  $\text{TiO}_2$  引發對人體真皮纖維組織母細胞的細胞活性( $r^2 = 0.93$ )，如圖 5.4.8(A)所示，發炎反應以人體肺部發炎介質(IL-8)產生來表示( $r^2 = 0.89$ )，如圖 5.4.8(B)所示。人體真皮纖維組織母細胞(fibroblasts)對細胞毒素的有效 anatase  $\text{TiO}_2$  奈米微粒半數效應濃度(EC50)的估計中間值為 24.84 (95%信賴區間: 7.3–70.2) nmol/mL，及人體肺部上皮細胞對發炎反應的 EC50 為 5414 (95%信賴區間: 3370–7479) nmol/mL。

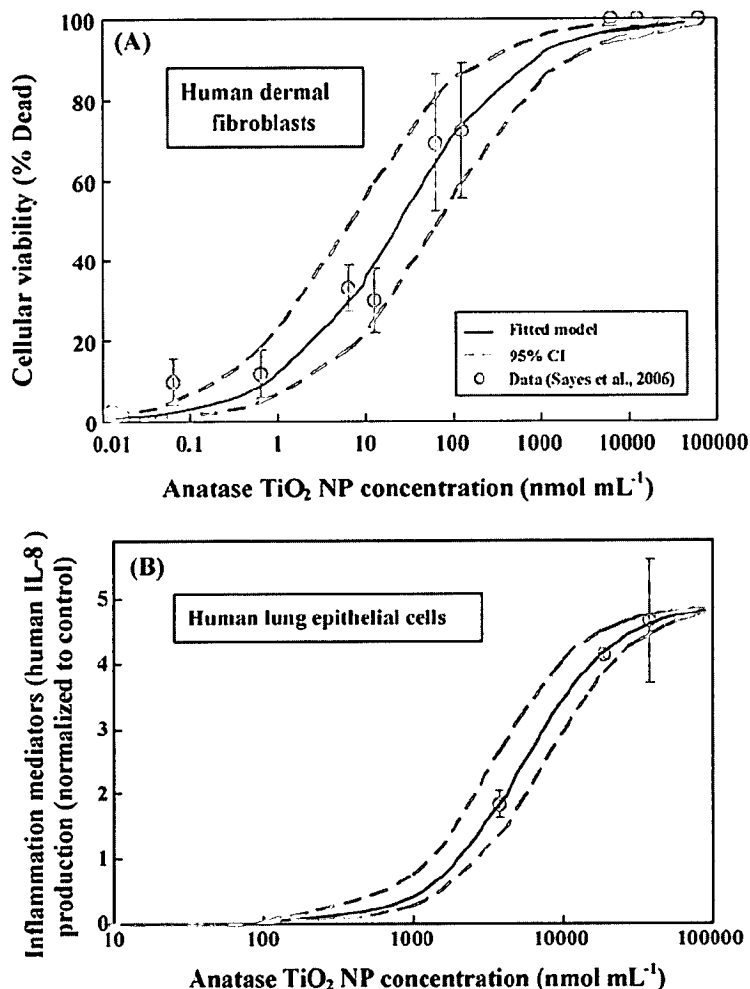


圖 5.4.8 使用 Hill 模式重建得到的劑量-反應關係 (A) $\text{TiO}_2$  引發對人體真皮纖維組織母細胞的細胞活性 (B)肺部發炎介質產生於人體肺部上皮細胞 (Liao et al., 2009)。

圖 5.4.9 為在肺部表面及淋巴結(lymph nodes)細胞內溶小體(lysosomes)及溶酶體(lysosomes)攝入 anatase  $\text{TiO}_2$  奈米微粒濃度，暴露時間(天)和攝入量分別呈現線性和指數關係。圖 5.4.9(A)顯示肺部表面細胞核內體(endosomes)攝入 anatase  $\text{TiO}_2$  奈米微粒的最大量在粒徑範圍 10–20 nm (2184.95 nmol/ml，第 12 天)，接著依序為

20–30 nm (1411.72 nmol/ml), 30–50 nm (1229.63 nmol/ml), 50–80 nm (528.98 nmol/ml)。圖 5.4.9(C)顯示淋巴結細胞核內體(endosomes)攝入 anatase TiO<sub>2</sub> 奈米微粒的最大量在粒徑範圍 10–20 nm (124.47 nmol/ml), 接著依序為 20–30 nm (80.42 nmol/ml), 30–50 nm (70.05 nmol/ml), 50–80 nm (30.14 nmol/ml)。在肺部表面及淋巴結細胞內溶酶體攝入 anatase TiO<sub>2</sub> 奈米微粒濃度則不顯著, 濃度範圍介於 10<sup>-13</sup>–10<sup>-11</sup> nmol/ml, 如圖 5.4.9(B)及 5.4.9(D)所示。

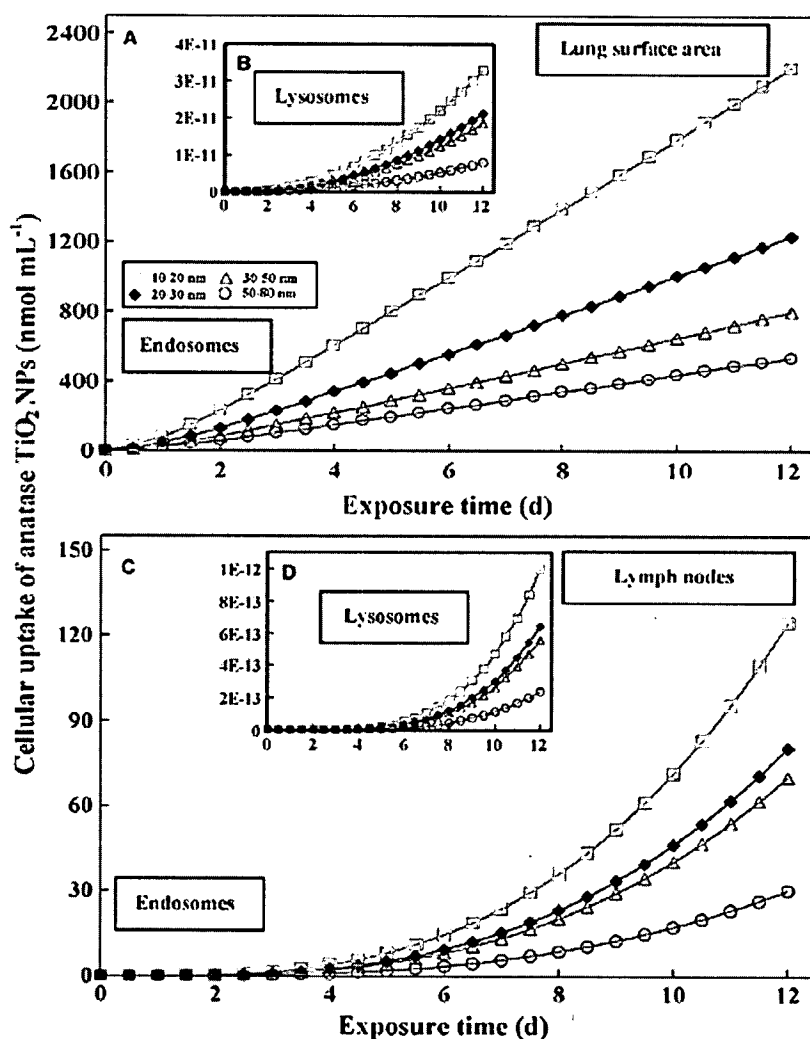


圖 5.4.9 細胞內溶小體及溶酶體攝入 anatase TiO<sub>2</sub> 奈米微粒濃度 (A)(B)在肺部表面 (C)(D)在淋巴結 (Liao et al., 2009)。

本文綜合了實驗室劑量反應數據、現場粒徑分佈數據及模式模擬結果, 獲得以下兩點發現: (1)人體真皮纖維組織母細胞(fibroblasts)對細胞毒素的有效銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒半數效應濃度(EC50)的估計中間值為 24.84 (95%信賴區間: 7.3–70.2) nmol/mL, 及人體肺部上皮細胞對發炎反應的 EC50 為 5414 (95%信賴區間: 3370–7479) nmol/mL; (2) TiO<sub>2</sub> 奈米微粒對於製造工人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<sub>2</sub> 奈米微粒，對人體真皮細胞毒素反應有顯著的風險。

### 5.4.3 奈米碳管細胞毒性的影響因子

#### (i) 單壁或多壁奈米碳管

奈米碳管依其組成方式分成單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)，奈米微粒會因其比表面積(表面積/質量)和尺寸不同而造成不同的生物反應效應。一般在毒性試驗中顯示當奈米碳管具有越大的比表面積時，其所造成的奈米毒性效應就越高。單一單壁奈米碳管具有較高的比表面積，但因在管壁間具有比多壁奈米碳管更強的凡德瓦爾力，故單壁奈米碳管比多壁奈米碳管更容易因團聚作用而降低其比表面積。多壁奈米碳管為由多數的同軸單壁奈米碳管所組成的物質，具有比單壁奈米碳管低的比表面積。不同於單壁奈米碳管，多壁奈米碳管的壁面上經常鍵結羧基(carboxylate group)，故多壁奈米碳管的團聚能力較單壁奈米碳管低。Jia et al. (2005) 對不同含碳奈米物質進行肺泡巨噬細胞的毒性反應，在經過 6 小時的暴露後，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(平均粒徑 1.4 nm)具有比多壁奈米碳管(平均粒徑 10~20 nm)較高的細胞毒性，即使在 0.38  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  的低暴露劑量下仍會誘發肺泡巨噬細胞的損害，相似的細胞毒性只有發生在多壁碳管濃度為 3.06  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  的情況，然而 Fiorito et al. (2006) 指出當老鼠巨噬細胞暴露到純單壁奈米碳管時(經由化學氣相沉積合成)，少數單壁奈米碳管會進入細胞，雖然此試驗中的暴露濃度高達 30 mg/mL 和 60 mg/mL，但仍顯示單壁奈米碳管具有輕微的細胞毒性。Liu et al. (2008) 利用多壁奈米碳管進行老鼠的毒性反應試驗，試驗中所使用的多壁奈米碳管管徑為 40~60 nm，長度為 0.5~500  $\mu\text{m}$ ，其外貌如圖 5.4.10 所示。

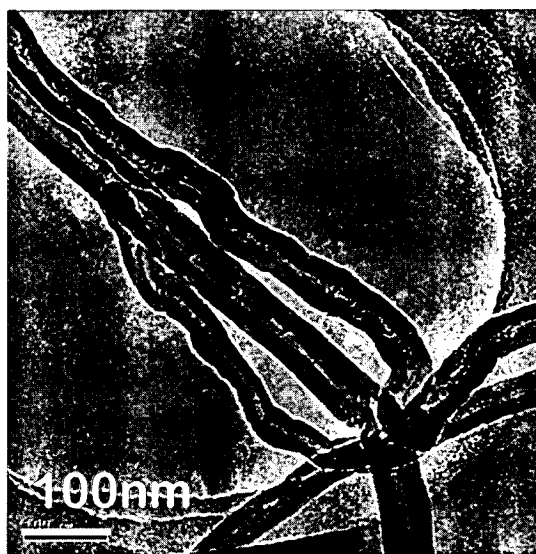


圖 5.4.10 多壁奈米碳管的穿透式顯微鏡影像(Liu et al., 2008)。

此研究的暴露方式為利用氣管灌注(intratracheal instillation)的方式且灌注濃度分別為 0、1、3、5、7 mg/kg，以顯微鏡觀察在暴露後 1 天、1 週、1 個月和 3 個月的老鼠肺部組織切片。結果為隨著多壁奈米碳管的注入劑量增加，老鼠體內的毒性反應也隨之嚴重，如圖 2 所示，注入高劑量的老鼠顯是在其肺部具有明顯的發炎現象，主因為大量的發炎細胞如巨噬細胞(macrophages)、淋巴球(lymphocytes)、嗜中性白血球(neutrophils)、嗜酸性白血球(eosinophils)和其它發炎細胞會穿過肺泡間隙，造成肺泡隔膜會變厚且有些肺泡破裂，如圖 5.4.11(b)~(d)所示。

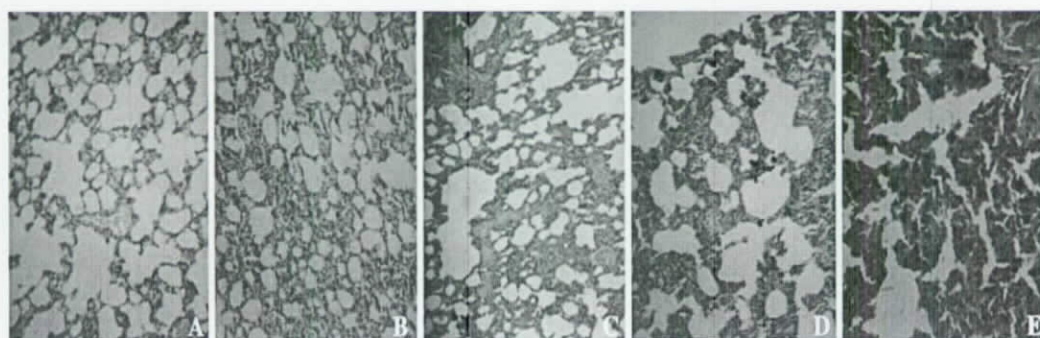


圖 5.4.11 氣管灌注不同劑量多壁奈米碳管 90 天後老鼠的肺部組織光學顯微鏡影像圖(A)控制組:0 mg/kg；(B)1 mg/kg；(C)3 mg/kg；(D)5 mg/kg；(E)7 mg/kg(倍率:100 倍)(Liu et al., 2008)。

圖 5.4.12 為老鼠注入濃度為 3 mg/kg 的毒性反應，在注入後一天肺泡隔膜稍微變厚且少量的發炎細胞會進入肺泡間隙，三週後肺部損害變得很嚴重，經由此試驗可知老鼠肺部的毒性反應會隨著灌注劑量和暴露時間成正比。

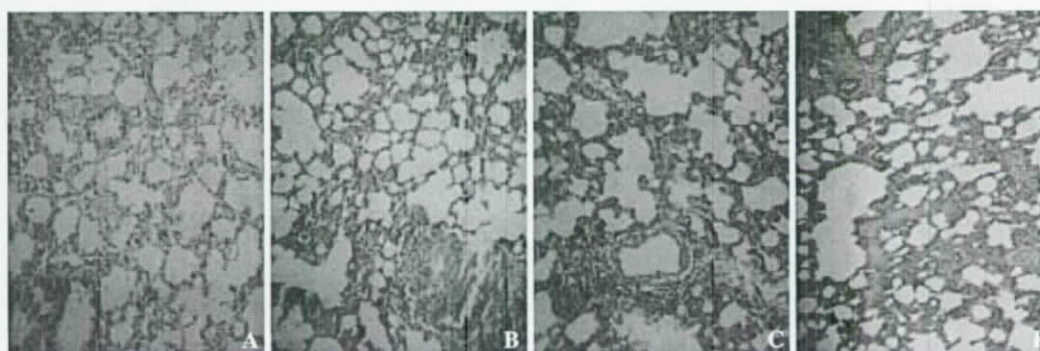


圖 5.4.12 氣管灌注 3 mg/kg 後不同時間的老鼠肺部組織切片圖(A)1 天；(B)1 周；(C)一個月；(D)三個月(倍率:100 倍)(Liu et al., 2008)。

Erdely et al. (2008) 假設肺部暴露到一個快速系統反應會影響心血管系統導致



在血液中一系列的生物標記(biomarker)濃度上升。為了驗證此假設，此研究將 C57BL/6 老鼠以咽喉嗆入(pharyngeal aspiration)分散介質(0.3 mg/mL 老鼠血清抗原和 5 µg/mL DSPC-1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine)、奈米碳黑、單壁奈米碳管和多壁奈米碳管，每隻老鼠暴露 40 µg 後 4 小時進行安樂死，之後收集血液以進行血清抗原分析和整體基因表現分析。試驗中奈米碳黑的粒徑為 14 nm；單壁奈米碳管的直徑為 0.8~12 nm，其長度為 0.1~1 µm；多壁奈米碳管直徑約為 80 nm，其長度為 10~20 µm。圖 5.4.13 為單壁和多壁奈米碳管經分散後的穿透顯微鏡影像圖，顯示多壁奈米碳管在分散介質中較單壁奈米碳管具有較高的分散性。

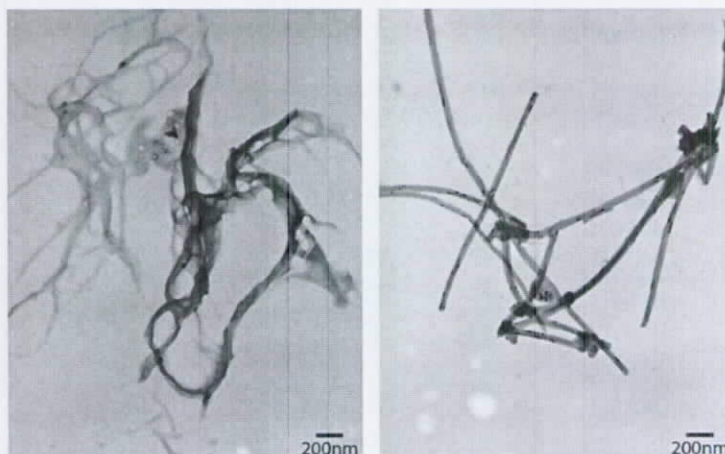


圖 5.4.13 分散介質中單壁奈米碳管(左)和多壁奈米碳管(右)的穿透式顯微鏡影像圖 (Erdely et al., 2009)。

在所有微粒試驗群組中，暴露到奈米碳黑的老鼠肺泡支氣管沖提液(bronchoalveolar lavage, BAL)總細胞數和嗜中性白血球細胞數較奈米碳管少，而多壁奈米碳管又較單壁奈米碳管高，主因為多壁奈米碳管的分散性較單壁奈米碳管分散性佳，如表 5.4.1 所示。

表 5.4.1 暴露分散介質、奈米碳黑、單壁奈米碳管、多壁奈米碳管後 4 小時的老鼠肺泡支氣管沖提液總細胞數和不同細胞數(Erdely et al., 2009)。

BAL	cell no. (10 <sup>5</sup> )			
	total cells	macrophages	neutrophils	eosinophils
DM	3.52 ± 0.44	3.49 ± 0.45 (99%)	0.03 ± 0.01 (1%)	0.00 ± 0.00 (0.00%)
UFCB	2.81 ± 0.51	2.40 ± 0.40 <sup>a</sup> (87% <sup>c</sup> )	0.40 ± 0.13 (13% <sup>c</sup> )	0.01 ± 0.01 (0.42%)
SWCNT	3.95 ± 0.34	2.42 ± 0.19 <sup>b</sup> (62% <sup>c</sup> )	1.49 ± 0.20 <sup>c</sup> (37% <sup>c</sup> )	0.04 ± 0.00 (0.93%)
MWCNT	4.51 ± 0.44	1.93 ± 0.13 <sup>b</sup> (44% <sup>c</sup> )	2.51 ± 0.43 <sup>c</sup> (55% <sup>c</sup> )	0.08 ± 0.06 (1.42%)

blood	cell no. (10 <sup>6</sup> )				
	total cells	lymphocytes	monocytes	neutrophils	eosinophils
DM	2.56 ± 0.20	2.14 ± 0.19 (84%)	0.03 ± 0.01 (1.4%)	0.36 ± 0.04 (14%)	0.02 ± 0.01 (0.7%)
UFCB	3.03 ± 0.22	2.25 ± 0.25 (74%)	0.04 ± 0.02 (1.5%)	0.72 ± 0.12 <sup>c</sup> (24%)	0.02 ± 0.01 (0.6%)
SWCNT	3.68 ± 0.23	2.44 ± 0.25 (66% <sup>b</sup> )	0.03 ± 0.01 (0.9%)	1.15 ± 0.15 <sup>b</sup> (32% <sup>b</sup> )	0.06 ± 0.01 (1.7%)
MWCNT	2.47 ± 0.12	1.38 ± 0.12 <sup>c</sup> (56% <sup>c</sup> )	0.02 ± 0.01 (0.9%)	1.04 ± 0.06 <sup>b</sup> (43% <sup>c</sup> )	0.02 ± 0.01 (0.9%)

<sup>a</sup> Each value represents the mean ± standard error of five mice. <sup>b</sup> *p* < 0.05 vs DM. <sup>c</sup> *p* < 0.05 vs all groups.

在肺部基因表現上，暴露到奈米碳管會導致老鼠在血液中許多嗜中性白血球的生物標記濃度上升，如 CXCL2、S100a8、IL-8γβ 和 Mac-1，如圖 5.4.14(A)、(B)

所示。在壓力反應基因(stress-response genes)如 MT-1、組織缺氧誘發因子 3 $\alpha$ (hypoxia inducible factor 3 alpha, Hif-3 $\alpha$ )、金屬蛋白酶 9(matrix metalloproteinase 9, MMP-9)和精胺酸酶(arginase 2)在暴露到多壁奈米碳管後會被誘發出來進入循環血液和肺部中，此外在暴露後 4 小時許多基因會在循環血液裡被活化而不是在肺部中，如圖 5.4.14(A)、(C)所示。骨橋素(osteopontin)、細胞增生生長因子-1(colony stimulating factor 1, CSF-1)和胰島素生長因子(insulin growth factor receptor 1, IGF-1R)的濃度值代表血液中巨噬細胞的反應情形，如圖 5.4.14(D)、(E)所示。由血液和肺部基因表現分析結果顯示與肺泡支氣管沖提液的研究結果一致，暴露到奈米碳黑的老鼠具有較輕微的肺部危害反應，且證實老鼠咽喉嚥入奈米微粒會導致一系列的生物標記濃度上升。

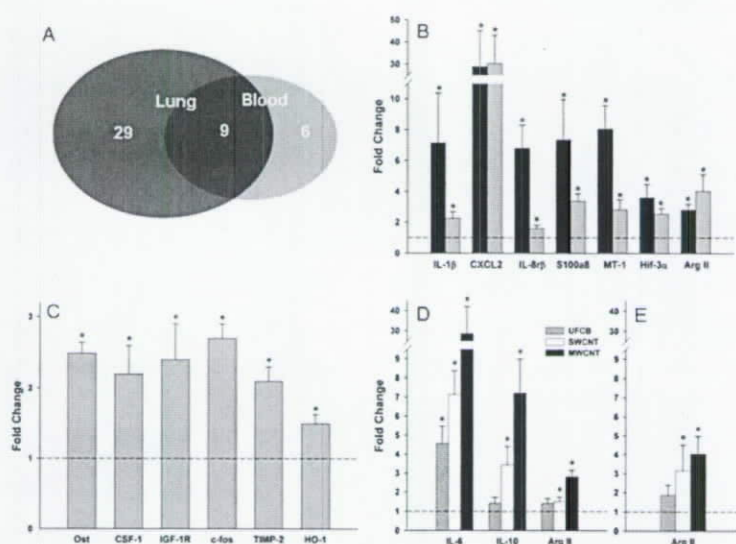


圖 5.4.14 暴露微粒 4 小時後對老鼠體內肺部和血液基因表現的影響 (A)比較暴露到多壁奈米碳管血液和肺部基因增加的反應；(B)暴露到多壁奈米碳管的肺部(黑條)和全血液細胞數(灰條)代表基因表現；(C)暴露到多壁奈米碳管的全血液細胞代表基因表現；(D)比較奈米碳管、單壁奈米碳管和多壁奈米碳管對肺部基因表現的影響；(E)奈米碳管、單壁奈米碳管和多壁奈米碳管對血液中精胺酸酶基因表現的影響(Erdelyi et al., 2009)。

### 奈米碳管的長度、直徑和長寬比(aspect ratio)

Sato et al. (2005) 研究奈米碳管因其長度不同所造成的生物效應差異，試驗樣本為平均長度為 220 nm 和 825 nm 的多壁奈米碳管，結果發現這兩種多壁奈米碳管皆會誘發巨噬細胞產生 TNF- $\alpha$ ，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吞。Bai et al. (2004) 研究多壁奈米碳管因粒徑和劑量不同，在天竺鼠(guinea pig)巨噬細胞上所造成的毒性差異，實驗中奈米碳管的粒徑為 10~20 nm、40~60 nm、60~100 nm，結果發現多壁奈米碳管的粒徑越大所誘發的細胞毒性就越嚴重。Magrez et al. (2006) 利用 MTT 方法比較人體胸部腫瘤細胞株(H546、H446



和 Calu-1) 暴露到含碳的奈米物質所造成細胞毒性差異，其中奈米物質包括多壁奈米碳管(平均粒徑為 20 nm 且長寬比為 80~90)、碳奈米纖維(平均粒徑為 150 nm 且長寬比為 30~40)和碳黑(粒徑分布為次微米等級且長寬比大約為 1)，細胞毒性的結果顯示碳黑 > 碳奈米纖維 > 多壁奈米碳管，此學者認為因長寬比所造成的含碳奈米微粒細胞毒性差異主要是取決於旋擺鍵(dangling bond)的存在，因奈米微粒的尺寸甚小，所以其表面未飽和原子及懸擺鍵比例相對變大，且表面晶格受到大幅度扭曲使表面能亦相對提昇，此種表面效應造成奈米粒子的表面活性遽增。一般而言，碳黑表面存在高密度的旋擺鍵，然而在奈米碳管中的旋擺鍵通常存在於晶格塌陷或是其末端處。

### 奈米碳管的水溶性官能基改質及團聚作用

奈米碳管進行細胞毒性評估時與一般化學物質不同的地方在於奈米碳管具有團聚能力，因為奈米碳管因高分子量及凡德瓦爾力導致奈米碳管會彼此交纏在一起。在細胞毒性試驗中當細胞暴露到含有奈米碳管的懸浮液時，奈米碳管會因團聚作用而沉積在試驗瓶底部，此現象造成難以去定量細胞毒性和難達到實驗的準確性及再現性。為了要降低奈米碳管的團聚能力，Muller et al. (2005) 比較腹部巨噬細胞在懸浮及沉積的多壁奈米碳管的細胞毒性差異，結果發現沉積的奈米碳管會誘發與劑量相關的細胞毒性與生長激素 TNF- $\alpha$  上升。然而懸浮奈米碳管的細胞毒性與 TNF- $\alpha$  濃度明顯比沉積的奈米碳管低，造成這現象可能是因為細胞毒性與前述的奈米碳管的長度有關。在細胞毒性評估中為了要降低奈米碳管的團聚效應，許多研究人員嘗試在奈米碳管的表面連結親水性官能基以達到奈米碳管能懸浮在水溶液中，其中最常使用的水溶性官能基改質方法為將奈米碳管加入濃酸中，經由氧化反應後，氫氧基及羧基將會連結在奈米碳管的側壁或是端點上，如此將可改質成親水性的奈米碳管。

最近許多報告針對奈米碳管的細胞毒性，尤其是在當做藥物載體的奈米碳管的細胞毒性，此方法常廣泛地運用水溶性改質的奈米碳管。Kam et al. (2005) 利用 2.5M 的硝酸及超音波震盪器產生純功能化的單壁奈米碳管，試驗細胞為人體原髓細胞白血病細胞(promyelocytic leukemia, HL60)，暴露濃度為 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  及暴露時間為 24 及 48 小時，結果並沒有明顯的細胞死亡，這顯示功能化的奈米碳管對 HL60 細胞產生的毒性很低。另外此作者使用同樣的試驗細胞暴露在濃度為 0.025  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的蛋白質鍵結單壁奈米碳管下 24 小時，結果發現細胞暴露到鍵結蛋白質的單壁奈米碳管後並不會對細胞增生產生影響。Isobe et al. (2006) 發現奈米碳管在加入氨基鈉中後同時迴流氫水溶液 3 小時，將會產生水溶性氨基奈米碳管，此種改質的奈米碳管也發現在濃度為 0.1  $\text{mg}/\text{mL}$  的情況下不會產生細胞毒性，即使濃度提高至 1  $\text{mg}/\text{mL}$  所產生的細胞毒性也只是同重量的石英微粒的 1/10。另外利用易水溶性的多壁奈米碳管進行對人體 Hela 細胞的毒性試驗，其長度為 600 nm 且直徑為 40~100 nm，結果發現水溶性多壁奈米碳管會產生與暴露濃度相關的毒性反應，在更進一步的試驗中顯示在細胞介質中血清蛋白(serum protein)有助於分散多壁奈米碳管，所以當奈米碳管被分散至含有血清的細胞介質中時所誘發的細胞毒性將低於沒有血清蛋白的情況，這個結果也與具有良好水溶性的奈米碳管對細胞產生的毒性較低相同。

單壁奈米碳管因具有特殊的結構和電子特性，單壁奈米碳管常被當成非病毒的生物分子傳輸介質。在這方面的應用上，奈米碳管在被使用前需純化和分散成不易聚集的奈米碳管，因為剛合成的奈米碳管會與其他非純物(催化性微粒和非晶型碳碎片)聚集。分散奈米碳管的方法主要分成共價修飾和表面活性劑穩定奈米碳管的疏水性表面，其中表面活性劑穩定的優點為此過程為可逆反應和不會改變奈米碳管的結構、光學、電子特性，目前在工業和實驗室中常使用十二烷基硫酸鈉(sodium dodecyl sulfate, SDS)、十二烷基磺酸鈉(sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)和膽酸鈉(sodium cholate, SC)當作介面活性劑。過去有許多研究顯示奈米碳管的細胞毒性會因與其鍵結的分子種類而有所不同，Dong et al. (2008) 將單壁奈米碳管分別鍵結 SDS、SDBS、SC 和單鏈 DNA(single-stranded DNA, ssDNA) 介面活性劑探討對人體星形細胞瘤細胞的細胞毒性，結果顯示細胞暴露到 SDS、鍵結 SDS 的奈米碳管和鍵結 SDBS 的奈米碳管會產生有害反應，而 SC、鍵結 SC 的奈米碳管、DNA 和鍵結 DNA 的奈米碳管不會產生負面效應，如圖 5.4.15、圖 5.4.16 所示。

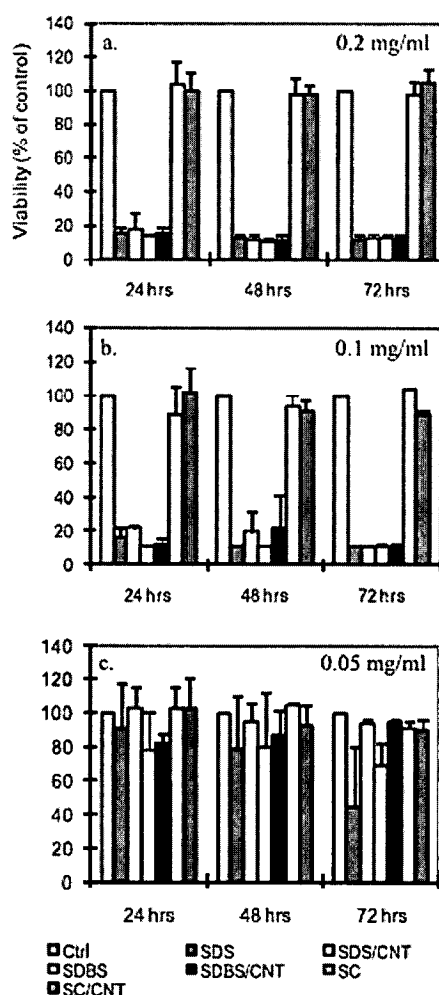


圖 5.4.15 介面活性劑濃度對細胞毒性的影響(a) 0.2 mg/ml (b) 0.1 mg/ml (c) 0.05 mg/ml (Dong et al., 2008)。

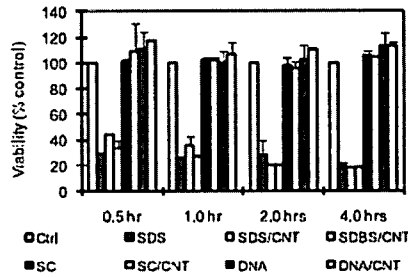


圖 5.4.16 介面活性劑和奈米碳管鍵結物細胞毒性與暴露時間的相關性 (Dong et al., 2008)。

若將細胞暴露到只含有奈米碳管的水溶液(濃度為 0.2~3.2  $\mu\text{g/ml}$ )，細胞不會因濃度和暴露時間的增加而發生明顯的毒性反應，故星形細胞瘤細胞生存率與奈米碳管的濃度和暴露時間沒有相關，如圖 5.4.17 所示。

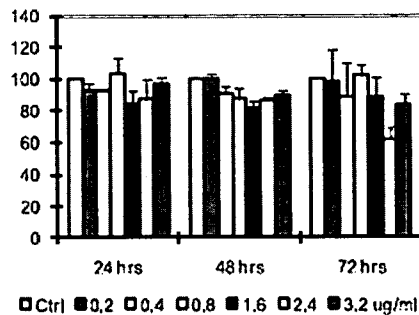


圖 5.4.17 改變奈米碳管的濃度和暴露時間對細胞毒性所產生的效應 (Dong et al., 2008)。

由以上研究可知奈米碳管的毒性與介面活性劑分子具有很大的關連性，如上述中 SDS 和 SDBS 單一存在於水溶液中時，均會對星形細胞瘤細胞產生細胞毒性，而當 SDS 和 SDBS 與奈米碳管鍵結後也會對細胞產生毒性效應。奈米碳管的功能化可以使其具有水溶性及穩定懸浮能力，然而最重要的是經由功能化達到奈米碳管水溶化的過程中，若要排除毒性反應則要避免使用表面活性劑，許多學者嘗試利用特殊的物化方法使奈米碳管功能化而具有水溶性特性，最近的研究指出奈米碳管的生物相容性主要取決於表面功能化，而不是與其粒徑、形狀或是材質。Magrez et al. (2006) 利用肺部腫瘤細胞研究多壁奈米碳管和其他含碳奈米物質的長寬比與表面化學對細胞毒性的影響，結果發現含碳奈米物質具有毒性且當經過酸處理後所產生的功能化奈米物質會使毒性增加。但是有些學者所得到試驗結果卻是相反，Sayes et al. (2006) 的研究結果顯示細胞毒性與單壁奈米碳管的功能化程度沒有相關，此論點與 Kam et al.(2005)、Isobe et al. (2006) 相同，相反地當鍵結在單壁奈米碳管的功能化官能基增加所導致的細胞毒性卻比較少。

在上述研究中含碳奈米微粒的細胞毒性並不能單獨因其外貌或是長寬比差異而造成生物危害，有關奈米物質產生細胞毒性的真正機制仍需要更進一步的研

究。奈米碳管的細胞毒性試驗結果都會存在差異性，Hussain et al. (2009) 對相關的細胞毒性試驗進行歸納如表 5.4.2 所示，此學者認為細胞試驗毒性主要取決於奈米碳管的存在的介質，表中含懸浮於細胞介質中的奈米碳管、存在於土壤底層中、靜態附著於聚苯乙烯表面及奈米碳管複合物質。結論為當奈米碳管懸浮在細胞介質中的試驗結果都顯示奈米碳管具有毒性，然而在土壤底層的奈米碳管、靜態附著的奈米碳管及奈米碳管複合物質的試驗皆顯示不會對生物細胞造成毒性反應。

表 5.4.2 不同存在形式的奈米碳管細胞毒性試驗(Hussain et al., 2009)。

試驗物質	試驗細胞	毒性試驗結果
奈米碳管的懸浮液 懸浮在細胞介質中	人體HEK293細胞(Cui et al., 2005)、人體纖維組織母細胞(Tian et al., 2006)、3T3 纖維組織細胞(Nimmagadda et al., 2006)、間皮瘤細胞株(MSTO-211 H)(Wick et al., 2007)、肺部腫瘤細胞株(H596、H446、Calu-1)(Magrwez et al., 2006)、人體表皮纖維母細胞(HSF42)及人體胚胎肺纖維細胞(IMR-90)(Ding et al., 2005)、人體A549肺部細胞株(Davoren et al., 2007)、平滑肌細胞(Raja et al., 2007)、幹細胞(Zhu et al., 2007)	有毒
土壤底層的奈米碳管及靜態附著的奈米碳管 地層結構中的非團聚單壁奈米碳管(Meng et al., 2006)、化學改質奈米碳管成中性及帶負電(Zanello et al., 2006)、聚苯乙烯上塗敷一層單壁奈米碳管(Kalbacova et al., 2006)、利用奈米碳管當做神經元細胞成長的基質(Hu et al., 2004)	3T3-L1 老鼠纖維組織細胞(Meng et al., 2006)、造骨細胞(Zanello et al., 2006)、間葉細胞、單核白血球/巨噬細胞(Kalbacova et al., 2006)、神經元(Hu et al., 2004)	無毒
奈米碳管複合物質 奈米纖維和聚碳酸酯氨基甲酸酯的複合物(Khang et al., 2005)、多壁奈米碳管和羧磷灰石的複合物(Balani et al., 2005; Li et al., 2007)、奈米碳管和膠原質的複合物(Macdonal et al., 2005)、多孔超短單壁奈米碳管的複合物(Shi et al., 2007)、聚苯乙烯和單壁奈米碳管的複合物(Gilmore et al., 2007)	造骨細胞(Khang et al., 2005; Balani et al., 2005; Li et al., 2007)、老鼠大動脈的平滑肌細胞(Macdonal et al., 2005)、骨髓基質細胞(Shi et al., 2007)、老鼠纖維組織細胞(L-929)(Gilmore et al., 2007)	無毒

#### 5.4.4 結論與建議

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。

#### 參考文獻

- Bai, R., Wang, W., Jin, X. L., Song, W. H. (2007). Review on biological security of nanomaterials. *J Environ. Health*, 24(1): 59–61
- Balani, K., Andersonb, R., Lahaa, T., Andaraa, M., Terceroa, J., Crumplerb, E. and Agarwala, A. (2007). Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts *in vitro*. *Biomaterials*, 28: 618–624.
- Boffetta, P., Soutar, A., Weiderpass, E., Cherrie, J., Granath, F., Andersen, A., Anttila, A., Blettner, M., Gaborieau, V., Klug, S., Langard, S., Luce, D., Merletti, F., Miller, B., Mirabelli, D., Pukkala, E., Adami, H. O. (2003). Historical Cohort Study of Workers Employed in the Titanium Dioxide Production Industry in Europe, Results of mortality follow-up, Final Report, Department of Medical Epidemiology, Karolinska Institutet, Stockholm.
- Chou, C. C., Hsiao, H. Y., Hong, Q. S., Chen, C. H., Peng, Y. W., Chen, H. W., Yang, P. C. (2008). Single-Walled Carbon Nanotubes Can Induce Pulmonary Injury in Mouse Model, *Nano Lett.*, 8(2): 437-445.
- Cui, D., Tian, F., Ozkan, C. S., Wang, M. and Gao, H. (2005). Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells. *Toxicol.Lett.*, 155: 73–85.
- Davoren, M., Herzog, E., Casey, A., Cottineau, B., Chambers, G., Byrne, H. J. and Lyng, F. M. (2007). *In vitro* toxicity evaluation of single walled carbon nanotubes on human A549 lung cells. *Toxicol. in Vitro*, 21: 438–448.

- Ding, L. H., Stilwell, J., Zhang, T. T., Elboudwarej, O., Jiang, H. J., Selegue, J. P., Cooke, P. A., Gray, J. W., Chen, F. F. (2005). Molecular characterization of the cytotoxic mechanism of multiwall carbon nanotubes and nano-onions on human skin fibroblast. *Nano Lett.*, 5: 2448–2464.
- Dong, L., Joseph, L. K., Witkowski, C. M., Craig, M. M. (2008). Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes suspended in various surfactants, *Nanotechnology*, 19(25): 255702.
- Erdely, A., Hulderman, T., Salmen, R., Liston, A., Zeidler-Erdely, P. C., Schwegler-Berry, D., Castranova, V., Koyama, S., Kim, Y. A., Endo, M., Simeonova, P. P. (2009). Cross-Talk between Lung and Systemic Circulation during Carbon Nanotube Respiratory Exposure. Potential Biomarkers, *Nano Lett.*, 9(1): 36-43.
- Fiorito, S., Serafino, A., Andreola, F., Bernier, P. (2006). Effects of fullerenes and single-wall carbon nanotubes on murine and human macrophages. *Carbon*, 44: 1100–1105
- Fryzek, J. P., Chadda, B., Marano, D., White, K., Schweitzer, S., McLaughlin, J. K., Blot, W. J. (2003). A Cohort Mortality Study among Titanium Dioxide Manufacturing Workers in the United States, *J. Occup. Environ. Med.*, 45: 400–409.
- Gilmore, K. J., Moulton, S. E. and Wallace, G. G. (2007). Incorporation of carbon nanotubes into the biomedical polymer poly (styrene-bisobutylene-b-styrene). *Carbon*, 45: 402–410.
- Hu, H., Ni, Y., Montana, V., Haddon, R. C. and Parpura, V. (2004). Chemically unfunctionalized carbon nanotubes as substrates for neuronal growth. *Nano Lett.*, 4: 507–511.
- Jia, G., Wang, H. F., Lei, Y., Wang, X., Pei, R. J., Yan, T., Zhao, Y. L., Guo, X. B. (2005). Cytotoxicity of carbon nanomaterials: Single-wall nanotube, multiwall nanotube, and fullerene. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1378–1383
- Kalbacova, M., Kalbac, M., Dunsch, L., Kataura, H. and Hempel, U. (2006). The study of the interaction of human mesenchymal stem cells and monocytes/macrophages with single-walled carbon nanotube films. *Phys. Stat. Sol. B*, 243: 3514–3518.
- Khang, D., Sato, M. and Webster, T. J. (2005). Directed osteoblast functions on micro-aligned patterns of carbon nanofibers on a polymer matrix. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 10: 205–208.
- Liao, C. M., Chiang, Y. H., Chio, C. P. (2009). Assessing the Airborne Titanium Dioxide Nanoparticle-related Exposure Hazard at Workplace, *J. Hazard. Mater.*, 162: 57–65.
- Liu, A., Sun, K., Yang, J., Zhao, D. (2008). Toxicological effects of multi-wall carbon nanotubes in rats. *J. Nanopart. Res.*, 10: 1303-1307.
- Macdonal, R. A., Laurenzi, B. F., Viswanathan, G., Ajayan, P. M. and Stegemann, J. P. (2005). Collagen-carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 74: 489–496.
- Magrez, A., Kasas, S., Salicio, V., Pasquier, N., Seo, J. W., Celio, M., Catsicas, S., Schwaller, B., Forró, L. (2006). Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials. *Nano. Lett.*, 6: 1121–1125.
- Meng, J. Song, L., Meng, J., Kong, H., Zhu, G., Wang, C., Xu, L., Sishen Xie, S., Xu, H. (2006). Using single-walled carbon nanotubes nonwoven films as scaffolds to enhance long-term cell proliferation *in vitro*. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 79: 298–306.

- Mercer, R. R., Scabilloni, J., Wang, L., Kisin, E., Murray, A. R., Schwegler-Berry, D., Shvedova, A. A., Castranova, V. (2008). Alteration of deposition pattern and pulmonary response as a result of improved dispersion of aspirated single-walled carbon nanotubes in a mouse model, *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.*, 294: L87–L97.
- Nimmagadda, A., Thurston, K., Nollert, M. U. and McFetridge, P. S. (2006). Chemical modification of SWCNT alters *in vitro* cell-SWCNT interactions. *J. Biomed. Mater. Res.*, A76: 614–625.
- Raja, P. M. V., Connolley, J., Ganesan, G. P., Ci, L., Ajayan, P. M., Nalamasu, O. and Thompson, D. M. (2007). Impact of carbon nanotube exposure, dosage and aggregation on smooth muscle cells. *Toxicol. Lett.*, 169: 51–63.
- Sato, Y., Yokoyama, A., Shibata, K., Akimoto, Y., Ogino, S., Nodasaka, Y., Kohgo, 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.
- Sayes, C. M., Wahi, R., Kurian, P. A., Liu, Y., West, J. L., Ausman, K. D., Warheit, D. B., Colvin, V. L. (2006). Correlating Nanoscale Titania Structure with Toxicity: A Cytotoxicity and Inflammatory Response Study with Human Dermal Fibroblasts and Human Lung Epithelial Cells, *Toxicol. Sci.*, 92: 174–185.
- Sayes, C. M., Reed, K. L., Subramoney, S., Abrams, L., Warheit, D. B. (2009). Can *in vitro* assays substitute for *in vivo* studies in assessing the pulmonary hazards of fine and nanoscale materials ?, *J. Nanopart. Res.*, 11: 421–431.
- Schipper, M. L., Ratchford, N. N., Davis, C. R., Kam, N.W. S., Chu, P., Sun. X., Dai, H., Gambhir, S. S. (2008). A pilot toxicology study of single-walled carbon nanotube in a small sample of mice, *nature nanotechnology*, Vol. 3.
- Shvedova, A. A., Kisin, E., Murray, A. R., Johnson, V. J., Gorelik, O., Arepalli, S., Hubbs, A. F., Mercer, R. R., Keohavong, P., Sussman, N., Jin, J., Yin, J., Stone, S., Chen, B. T., Deye, G., Maynard, A., Castranova, V., Baron, P. A., Kagan, V. E. (2008). “Inhalation vs. aspiration of single-walled carbon nanotubes in C57BL/6 mice: inflammation, fibrosis, oxidative stress, and mutagenesis”, *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.*, 295: L552–L565.
- Supronowicz, P. R., Ajayan, P. M., Ullmann, K. R., Arulanandam, B. P., Metzger, D. W. and Bizios, R. (2002). Novel current-conducting composite substrates for exposing osteoblasts to alternating current stimulation. *J. Biomed. Mater. Res.*, 59: 499–506.
- Tian, F., Cui, D., Schwarz, H., Estrada, G. G. and Kobayashi, H. (2006). Cytotoxicity of single-wall carbon nanotubes on human fibroblasts. *Toxicol. in Vitro*, 20:1202–1212.
- Wick, P., Manser, P., Limbach, L. K., Dettlaff-Weglikowska, U., Krumeich, F., Roth, S., Stark, W. J., Bruinink, A. (2007). The degree and kind of agglomeration affect carbon nanotube cytotoxicity. *Toxicol. Lett.*, 168: 121–131.
- Zhu, L., Chang, D. W., Dai, L. and Hong, Y. (2007). DNA damage induced by multiwalled carbon nanotubes in mouse embryonic stem cells. *Nano Lett.*, 7: 3592–3597.
- Zanello, L. P., Zhao, B., Hu, H. and Haddon, R. C. (2006). Bone cell proliferation on carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 6: 562–567.

## 5.5 奈米物質的皮膚穿透

### 5.5.1 量子點奈米微粒及奈米碳管

量子點奈米微粒(quantum dot nanoparticles, QD)具有較為新穎的光學特性，使其可應用在生物醫學及電子學上。圖 5.5.1 為 QD621 在電子顯微鏡下的高解析度影像，它是一種由硫化鋅或鎘化鋅包覆著鎘/硒核心的釘狀物質，其平均寬度約為  $5.78 \pm 0.97$  奈米，長度約為  $8.4 \pm 1.9$  奈米。當 QD621 受到氧化侵蝕或暴露在紫外光下，核心中的鎘會釋放到容易介質當中，對於人體的肝細胞會產生毒性。

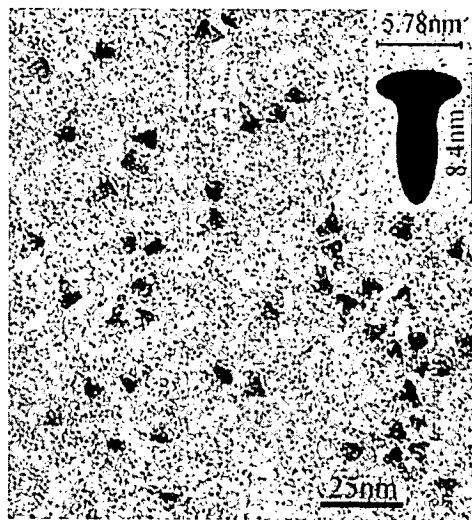


圖 5.5.1. QD621 的高解析度電子顯微鏡影像(Leshuai et al., 2008)。

Zhang et al., (2008)在動物皮膚上做 QD 穿透性實驗，包括使用流動式擴散法(flow-through diffusion)持續 24 小時以濃度分別為  $1\mu\text{M}$ 、 $2\mu\text{M}$  及  $10\mu\text{M}$  的 QD 評估在豬皮上的穿透性，以及觀察 QD 在人體角質化細胞(human epidermal keratinocytes, HEK)上的反應，藉此研究人體細胞對於 QD 的攝取、細胞毒性試驗以及發炎的評估。研究結果指出在動物的皮膚上的穿透性會受到表皮角質層的限制，若皮膚受傷使 QD 直接接觸到皮膚或是表皮細胞(keratinocytes)就會開始有發炎的症狀產生。Zhang et al. (2008)的研究中也利用穿透式電子顯微鏡觀察 QD 在皮膚上的分布，發現 QD 主要分布在角質層表面的脂雙層細胞間隙內(見圖 5.5.2A，圖 5.5.2B 為較高放大倍率之影像)，由該圖可看出角質層表面的脂雙層中較清楚的釘狀 QD。

Mortensen et al., (2008)研究紫外線輻射(Ultraviolet radiation, UVR)對奈米微粒對於皮膚穿透性的影響，實驗方法為將羧酸化的 QD 加入甘油中並塗在兩隻實驗鼠(SKH-1 mice)的皮膚上，其中一隻實驗鼠暴露在 UVR 下，另一隻則未受 UVR 照射，分別在 8 小時及 24 小時後分析其表皮組織，實驗結果顯示未受 UV 照射的老鼠之表皮組織樣本(圖 5.5.3A)在 8 小時及 24 小時後的 QD 穿透量均小於受 UV 光照射的老鼠之表皮組織樣本(圖 5.5.3B)，而由(圖 5.5.3B)也可看出表皮組織的 QD 主要分布在角質層及毛囊的孔洞中。



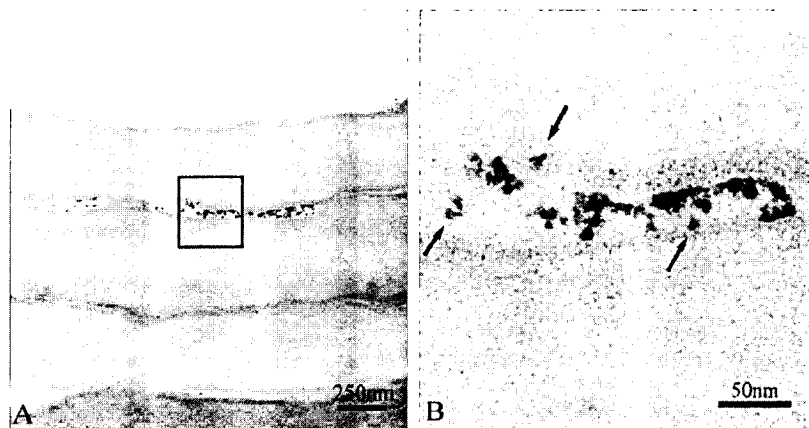


圖 5.5.2 A. QD621 在角質層上的穿透式電子顯微鏡影像，B. 較高放大倍率之影像 (Zhang et al., 2008)。

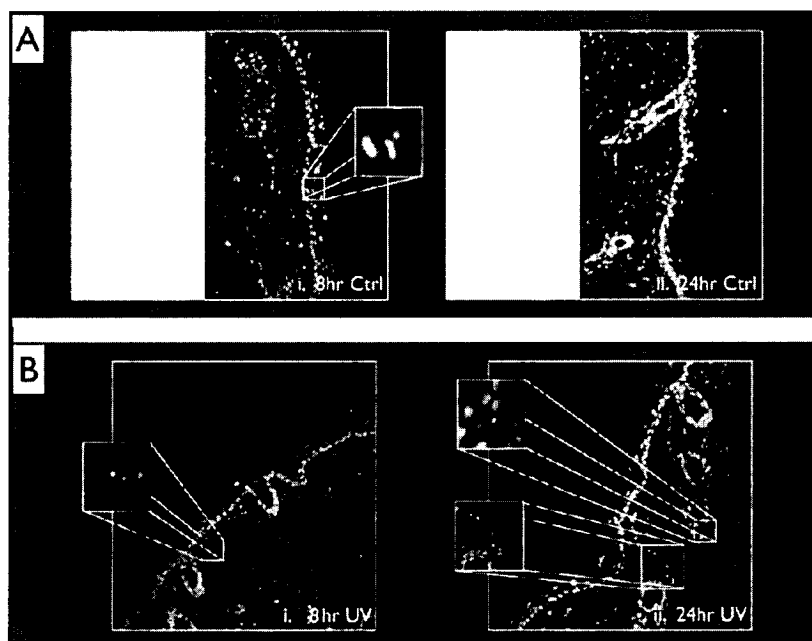


圖 5.5.3. (A)未受 UVR 照射的老鼠的表皮樣本在 8 小時(i)及 24 小時(ii)下的影像。(B)暴露在 UVR 下的老鼠的表皮樣本在 8 小時(i)及 24 小時(ii)下的影像。(Mortensen et al., 2008)。

Mortensen et al. (2008)的實驗驗證了受 UVR 破壞的皮膚會導致 QD 的穿透。而 UVR 破壞皮膚的方式是其會減損肌膚的鈣離子梯度(epidermal calcium gradient)，使得角質層脂質裂開，接著 UVR 便會經由鬆散的細胞鍵結穿透角質層使肌膚受到更嚴重的傷害。

單壁奈米碳管(Single walled carbon nanotubes, SWCNT)具有獨特的物理及化學性質，使其可應用在高強度材料、量子線(quantum wires)、機械記憶(mechanical

memory)等材料上，SWCNT 的直徑約為 1.5 奈米，長度約為 1-100 微米，其製造過程需利用過渡金屬(如鐵、鈷、鎳)催化，所以 SWCNT 尚未純化的原始成品中會含有約 30%的催化金屬(Maynard et al., 2004)。

Murray et al., (2009)使用工程皮膚(EpiDerm FT)，老鼠表皮細胞(JB6 P+)、及免疫無毛老鼠(SKH-1)做體內以及體外評估 SWNT 影響皮膚的實驗。圖 5.5.4 為該研究以一種名為 alamar blue 的螢光偵測染劑來評估 JB6 P+暴露 SWCNT 下的細胞存活度的結果:

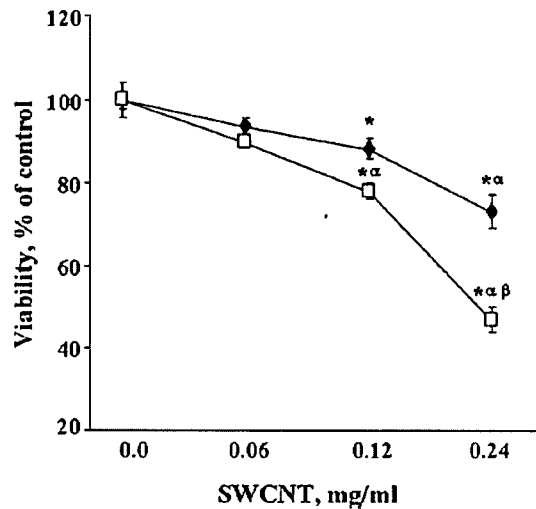


圖 5.5.4 部分純化(黑點)及未純化(白點)的 SWCNT 在不同重量濃度下，JB6 P+的細胞存活度。

由圖 5.5.4 可看出 JB6 P+的存活度會隨著 SWCNT 的濃度增加而降低，且暴露在未純化 SWCNT 下的 JB6 P+存活度在各個濃度下都較部分純化的 SWCNT 低。該研究也陸續做了許多試驗，結果指出皮膚暴露在尚未純化(含 30%鐵)的 SWCNT 下會導致自由基的產生、氧化應力、發炎反應，進而對皮膚產生毒性。

另外研究最後也提出由於約 20%的 SWCNT 會有聚結的情況，因此難以有效地評估其對角質層的穿透量，並建議未來研究方向為有效地評估 SWCNT 或其他類型奈米碳管對皮膚的穿透量。

### 5.5.2 金屬粉體

在工業化城市中，人們經常在環境或工作場所中暴露在化學物質、金屬粉體或其他污染物當中。目前大約有 1 至 10%的人患有一種名為過敏性接觸性皮膚炎(allergic contact dermatitis)的皮膚病(Guin, 1995)，而鎳、鈷、鉻三種金屬粉體則為最常造成過敏性皮膚病的物質，主要因為金屬釋出離子而穿透皮膚所造成。銀奈米微粒(silver nanoparticle)則因具有殺菌的特性，使其被廣泛應用在藥品、紡織等產業上，但人們對於其皮膚穿透性的了解甚少，以下將介紹最近關於金屬粉體

對皮膚穿透性的相關研究。

Larese Filon et al. (2009)針對微米級鎳粉體(粒徑 2.2-3.0  $\mu\text{m}$ )、鈷粉體(粒徑 $\leq 2 \mu\text{m}$ )及鉻粉體(粒徑 $< 10 \mu\text{m}$ )以體外實驗方式來評估其對人體皮膚的穿透性，該實驗將醫療外科用之廢棄人體腹部皮膚，去除皮下脂肪及毛髮後，以擴散法(Franz diffusion cell)來進行實驗。受損以及完整的皮膚樣本分別夾在供應體(donor phase)及接受體(receptor phase)之間，供應體中之溶液會擴散穿過皮膚樣本而流至接受體當中，經過 24 小時之後，藉由分析皮膚樣本以及接受體當中之金屬殘留量來評估金屬粉體的穿透。其中供應體為溶入金屬粉體的人造汗水(synthetic sweat)，體積濃度約為 3%、pH 值為 4.5，受體之體積約為 14(ml)，維持在 32( $^{\circ}\text{C}$ )下。實驗數據已由重量濃度( $\mu\text{gcm}^{-3}$ )轉成總穿透量( $\mu\text{gcm}^{-2}$ )，結果如表 5.5.1 及表 5.5.2:

表 5.5.1. 接受體中鈷及鎳的含量( $\text{ngcm}^{-2}$ ) (Larese Filon et al., 2009)。

實驗	中位數	25%	75%	最小值	最大值
鈷					
實驗空白	1.5	1.0	2.0	1.0	2.0
完整皮膚	8.4	4.9	13.4	0.9	30.6
受損皮膚	3566	2296	4977	100	6288
鎳					
實驗空白	7.2	4.8	9.6	4.8	9.5
完整皮膚	31.0	19.4	41.9	16.1	54.6
受損皮膚	2631	1369	4961	1110	10180
鉻					
實驗空白	4.7	4.6	4.9	4.6	4.9
完整皮膚	5.0	4.5	5.5	3.5	5.5
受損皮膚	4.6	4.3	9.4	4.2	11.2

表 5.5.2 殘留在皮膚樣本中鈷及鎳的量( $\mu\text{gcm}^{-2}$ ) (Larese Filon et al., 2009)。

實驗	中位數	25%	75%	最小值	最大值
鈷					
實驗空白	0.13	0.11	0.16	0.11	0.16
完整皮膚	29.6	25.2	41.4	22.4	43.9
受損皮膚	48.7	41.7	89.2	40.1	209
鎳					
實驗空白	0.14	0.08	0.20	0.08	0.20
完整皮膚	14.4	11.3	21.0	11.2	60.6
受損皮膚	62.1	50.9	103	42.9	143
鉻					
實驗空白	0.16	0.14	0.18	0.14	0.18
完整皮膚	14.4	11.3	21.0	11.2	60.6
受損皮膚	62.1	50.9	103	42.9	143

由表 5.5.1 可看出在皮膚受損的樣本中，接受體的鈷及鎳含量明顯高於完整皮膚中的含量，但鉻的含量在兩種樣本下卻沒有太大的差異，表 5.5.2 則顯示在皮膚受損的樣本中，三種金屬粉體在皮膚樣本的含量均明顯高於完整皮膚樣本中的含量。由此實驗結果可知三種金屬粉體均可穿透人體皮膚，且受損皮膚的穿透量明顯高於完整皮膚的穿透量，且鈷及鎳粉體的穿透性較鉻粉體來的高。

Larese Filon et al. (2009) 也以類似上述的實驗方法探討銀奈米微粒對於人體皮膚的穿透性，實驗中將所使用的銀奈米微粒塗敷聚乙炔吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone)，使微粒在實驗過程中不會聚結，其粒徑分布相當均勻，大小約為 25 奈米(如圖 5.5.5)。

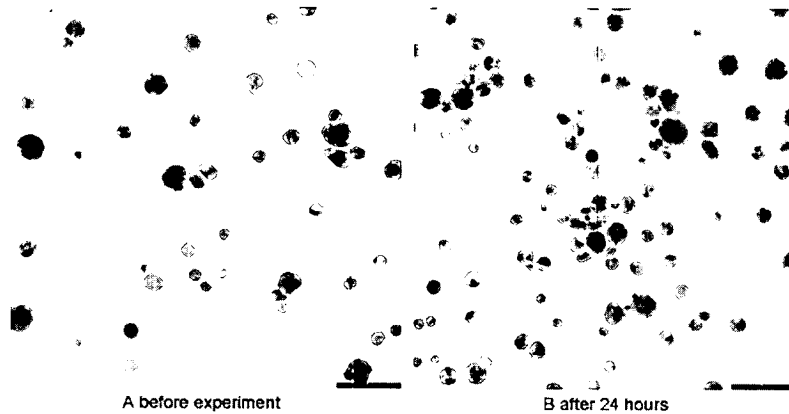


圖 5.5.5. 實驗前後銀奈米微粒的穿透式電子顯微鏡影像(scale bar: 100nm) (Larese Filon et al., 2009)。

圖 5.5.6 為經由 24 小時後，完整皮膚和受損皮膚穿透量的比較，圖 5.5.7 則為完整及受損皮膚的穿透量隨時間變化的情形，由此兩張圖可明顯看出受損皮膚的穿透量高於完整皮膚的穿透量，且穿透量會隨著時間的增加而提高。

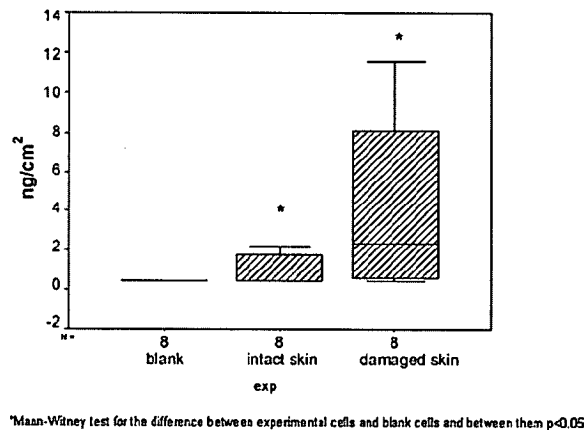


圖 5.5.6 實驗開始 24 小時之後，銀奈米微粒對於皮膚的穿透量比較(Larese Filon et al., 2009)。

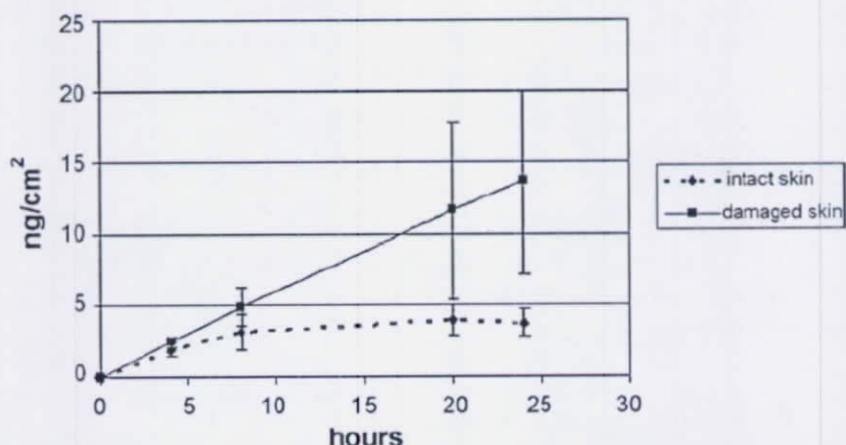


圖 5.5.7 銀奈米微粒皮膚穿透量隨著時間變化之情形(Larese Filon et al., 2009)。

Larese Filon et al., (2009)也以穿透式電子顯微鏡觀察銀奈米微粒穿透的情形，圖 5.5.8 為受銀奈米微粒穿透的皮膚切片樣本的穿透式電子顯微鏡影像，由該圖可看出銀奈米微粒穿透的位置只到達深層的角質層，但尚未穿透至表皮層之中，此結果與 Barolo et al., (2007)粒徑小於 10 奈米的金屬微粒可經由角質脂細胞及毛囊孔洞穿透至較深的角質層中，只有少部份會穿透至表皮最外層，但無法穿透至表皮層內的研究結果有相同的結論。

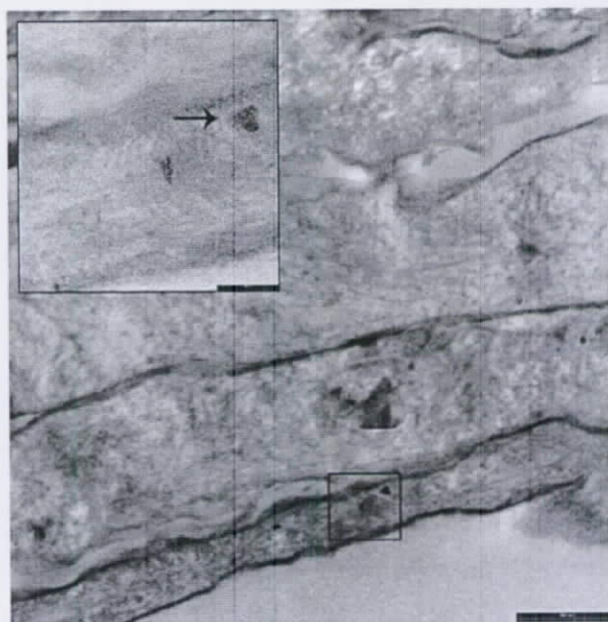


圖 5.5.8 受銀奈米微粒穿透的皮膚切片樣本的穿透式電子顯微鏡影像(scale bar: 500 and 100nm) (Larese Filon et al., 2009)。



影響皮膚穿透的因素除了皮膚的本身狀況外，粒徑大小也是另一個奈米微粒對於皮膚穿透性的重要參數，Alvarez-Roman et al. (2004)的研究顯示粒徑為 20 至 200 奈米的聚苯乙烯微粒較易堆積在毛囊中；粒徑為 7 至 20 奈米的微粒幾乎只會在漏斗狀毛囊中(hair follicle infundibulum)或其下方被觀察到(Schaefer et al., 1990; Lauer et al., 1996; Toll et al., 2004; Meidan et al., 2005)；Vogt et al. (2006)的研究則是將粒徑分別為 40、750、1500 奈米的微粒作皮膚穿透性的比較，其研究結果如圖 5.5.9。

圖 5.5.9 顯示粒徑為 40 奈米的微粒會經由毛囊而穿透毛囊周圍的真皮層組織內(圖 5.5.9a 中，“\*”表示毛囊附近真皮層內的組織)，而粒徑 750 奈米及 1500 奈米之微粒則累積在較表層的毛囊孔洞中，並無穿透至真皮層內的情形。

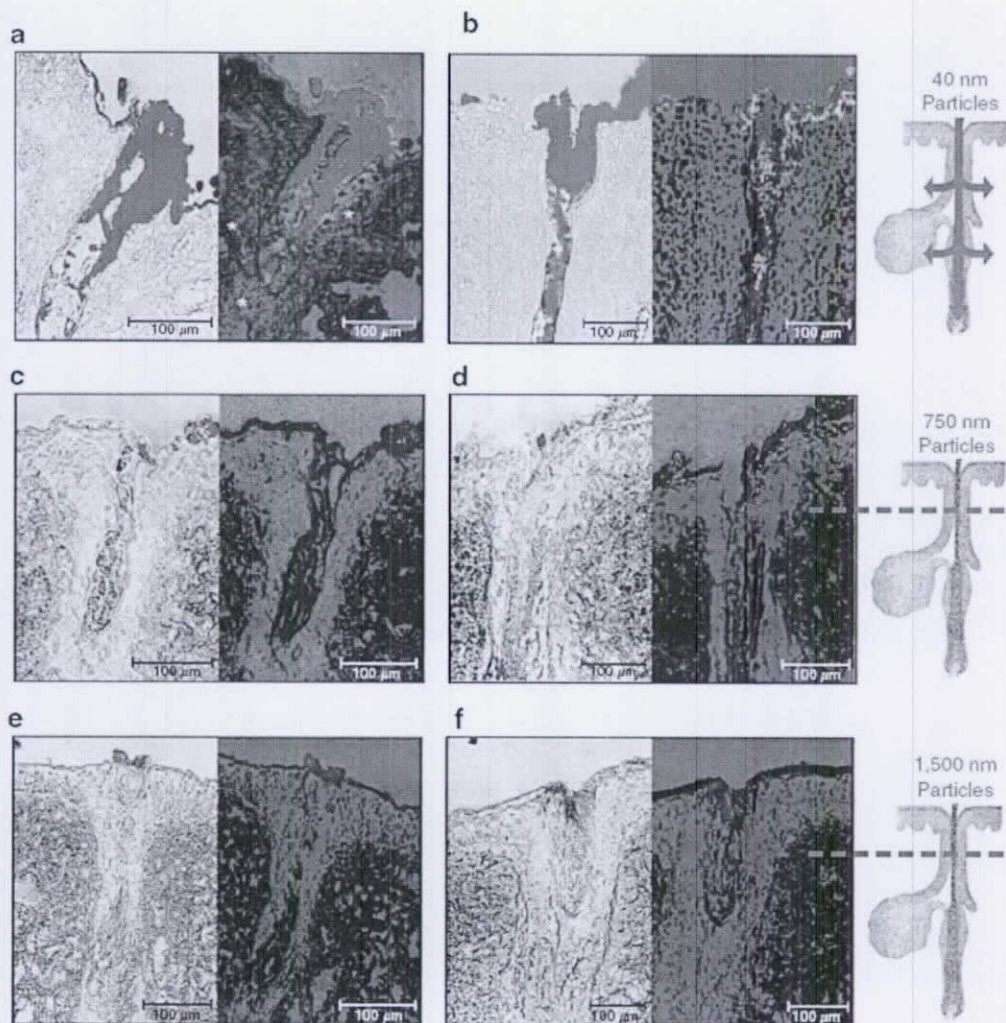


圖 5.5.9 三種不同粒徑下，皮膚樣本的穿透雷射掃瞄顯微鏡影像。a、b：40 奈米。c、d：750 奈米。e、f：1500 奈米之(Vogt et al., 2006)。

### 5.5.3 防曬油中之奈米微粒

紫外線(UV)依其波長大致可分為 UVC、UVB、UVA 三種，其中 UVC 在穿過大氣時即被臭氧隔離對人體較無影響，UVB 之波長為 290~320 (nm)，會對皮膚產生立即的傷害，如曬傷、皮膚暗沉等，而 UVA 之波長為 320~400 (nm)，對皮膚會造成長期、慢性和持久的損傷，如致癌、老化等。

防曬油除了須具備防止 UVA 及 UVB 之穿透皮膚外，還須具備生物、化學活性低、防水及塗抹在人體皮膚上時須非常穩定等特性，奈米級的 TiO<sub>2</sub> 因具備安全、穩定且可吸收 UVA 及 UVB 的特性，被視為防曬油中最理想的原料。TiO<sub>2</sub> 最主要的應用為光觸媒材料上，其受 UV 光照射後具有殺菌、表面自淨等功效，同樣的，塗抹在皮膚表面的 TiO<sub>2</sub>，在受 UV 照射後也會產生類似的作用，光催化反應會釋放出破壞 DNA 及 RNA 的活性氧 (Reactive Oxygen Species, ROS) 並引起脂質產生過氧化反應進而對皮膚造成傷害。目前市面上的防曬油為了避免其成分中的 TiO<sub>2</sub> 受 UV 照射後對皮膚產生上述影響，製造業者會在其表面塗敷各種物質以防止光催化反應的發生。然而 Sayre et al. (2000) 卻指出塗敷的 TiO<sub>2</sub> 微粒無法保證能夠完全避免光催化反應的發生，如 TiO<sub>2</sub> 微粒一般均塗敷含鋁、矽或銦等元素之化合物，形成水合化合物之後可捕捉光化反應後產生的氫氧基並且降低 TiO<sub>2</sub> 本身的光敏感度，但也有研究持相反的論點，如 Dunford et al. (1997) 的研究即指出塗敷 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 SiO<sub>2</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 微粒反而會增強其本身的光催化反應。

Carlotti et al. (2009) 對於市面上許多的防曬油作了不同的測試，主要探討其成分包含不同塗敷 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒的產品在光照下是否會產生光化反應以及光化反應後所造成的影響。由於脂質的過氧化反應的最終降解產物為丙二醛 (malondialdehyde, MDA)，該實驗則藉由量測受 UVB 照射的樣品中之 MDA 含量來評估該樣本受脂質過氧化反應的程度。其實驗方法為將 1% w/w (重量百分濃度) 的亞油酸，及分別為 0.05% w/w、1% w/w 的 TiO<sub>2</sub> 加入 4% w/w 的 12 烷基硫酸鈉 (sodium dodecyl sulphate, SDS) 微膠粒溶液中，以增強 UVB 對於亞油酸 (linoleic acid) 的過氧化反應，此樣本溶液的 pH 值控制在 4，樣本受 UVB 照射的時間為 2 小時，其樣本的物化性質及實驗結果分別如表 5.5.3 及圖 5.5.10 所示：

由實驗結果可知，在各種不同用來塗敷 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒的物質中，以 SiO<sub>2</sub> 塗敷的 TiO<sub>2</sub> 受 UV 光照後最不易引起光化反應，最適合塗敷在防曬油成分中 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒上的物質。

大部分研究均顯示奈米微粒並不會穿透皮膚，但過去仍然有部分研究結果持反對立場，如 Tinkle et al. (2003) 的研究結果即顯示奈米微粒會穿過撓曲的皮膚 (如彎曲的手腕部位)，但 Nohynek et al. (2008) 指出這些研究所使用的皮膚樣本過薄 (300-400 μm)，當真正應用在人體皮膚時未必會有穿透的現象發生，且部份研究結果將機械運動造成累積在毛囊孔洞中的微粒解釋成經由皮膚穿透的結果，且這些研究數據甚至不被其他研究機構所採納 (Robert, personal commun., 2007)。另外最近也有幾份研究支持奈米微粒穿透皮膚的論點，但這些研究僅限於某些較為特殊的情況，如在撓曲皮膚上成分為苯丙氨酸的富勒希氨基酸 (phenylalanine-based fullerene amino acid) 粒徑為 3.5 (nm) 的奈米微粒，及部分粒徑為 5-7 (nm) 的金屬奈米微粒。

由過去的研究整體看來，奈米微粒是否穿透皮膚的議題仍然處於一個模糊的灰色地帶，Nohynek et al. (2008)則根據目前的研究證據，認為運用在防曬油中較大以及非可溶性的奈米微粒是不會穿透人體皮膚的，且不會有隨著循環系統轉移至身體其他部位的現象，此結論也和他在 2007 年發表的文獻回顧相同。

表 5.5.3 實驗樣品的物化性質表(Carlotti et al., 2009)。

樣(商)品名稱	成份 (%)	結晶相 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	主要微粒大小 (nm)、形狀
Maxlight F-TS20	TiO <sub>2</sub> : 75 SiO <sub>2</sub> : 22	金紅石: 100	55	100
PW Covasil S-1	TiO <sub>2</sub> : >90 TMCS*: <5	銳鈦礦: 80 金紅石: 20	40	28-32
Tego Sun TS plus	TiO <sub>2</sub> : >50 SiO <sub>2</sub> : 10-25	銳鈦礦: 80 金紅石: 20	60	
T-Lite SF	TiO <sub>2</sub> : 84 Al(OH) <sub>3</sub> : 7 TiO <sub>2</sub> : 78	金紅石: 100	76	30-60 *10、 釘狀
T-Lite SF-S	Al(OH) <sub>3</sub> : 3.5 SiO <sub>2</sub> : 7.5 二甲矽油: 5.5	金紅石: 100	71	30-60 *10、 釘狀
Aeroxide P 25	TiO <sub>2</sub> : 100	銳鈦礦: 80 金紅石: 20	53	21、球狀

\*TMCS: 三甲氧基辛醯矽烷 (Trimethoxycaprylylsilane)。

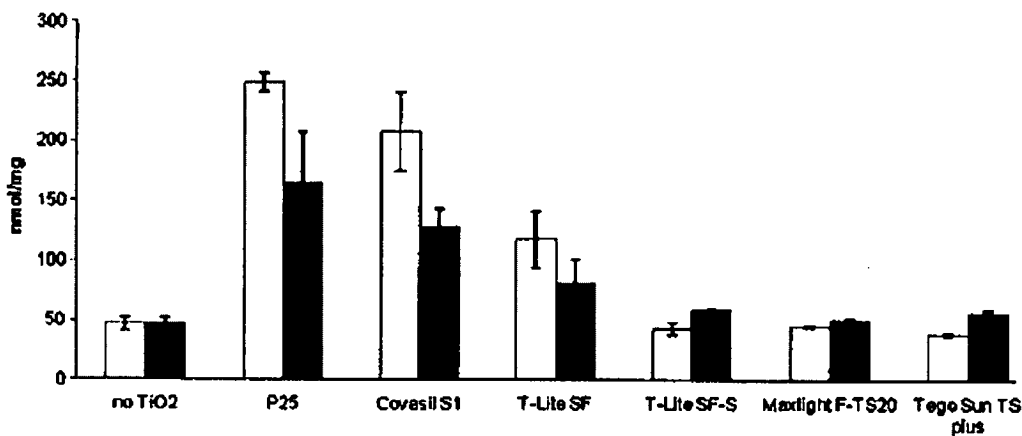


圖 5.5.10 各種樣本中取 0.05% w/w (白線)或 1.0% w/w (黑線)的 TiO<sub>2</sub> 加入 1% w/w 亞油酸溶入 4% w/w SDS, pH 值為 4 的溶液當中，經 UVB 照射 2 小時後，MDA 產生的量(Carlotti et al., 2009)。



#### 5.5.4 國內對於化妝品成分中奈米微粒的研究現況

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粧品科技研究所及弘光科技大學化粧品應用系等，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<sub>2</sub>奈米微粒做細胞毒性分析，成份分析顯示由這五家化妝品中的奈米微粒成分主要為TiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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，另外本研究也未提及防晒油的奈米TiO<sub>2</sub>微粒是否有SiO<sub>2</sub>的塗敷，這些均為國內學者可以再努力的方向。

#### 5.5.5 結論與建議

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<sub>2</sub> 塗敷之 TiO<sub>2</sub> 奈米微粒，受 UV 光照後最不易引起光化反應，為 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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，另外本研究也未提及防晒油的奈米 TiO<sub>2</sub> 微粒是否有 SiO<sub>2</sub> 的塗敷，這些均為國內學者可以再努力的方向。

參考文獻

- Alvarez-Romanm, R., Naik, A., Kalia, Y. N., Guy, R. H., and Fess, H. (2004). Skin penetration and distribution of polymeric nanoparticles, *J. Control Release*, 99:53-62.
- Butz, T., (2007). Quality of skin as barrier to percutaneous uptake of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from Sunscreens, tutorial course note, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanotechnology, *Occupational and Environmental Health, Taipei, Taiwan*, Aug. 29 to Sep. 1, 2007.
- Carlotti, M. E., Ugazio, E., Sapino, S., Fenoglio, I., Greco, G., and Fubini, B. (2009). Role of particle coating in controlling skin damage photoinduced by titania nanoparticles, *Free Radic. Res.*, 43(3): 312-322.
- Dunford, R., Salimaro, A., Cai, L., Serpone, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., and Knowland, J. (1997). Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients, *FEBS. Lett.*, 418:87-90.
- Guin, J. D. (1995). Practical contact dermatitis. McGraw-Hill Inc. New York.
- Huang, J. H., Parab, H. J., Liu, R. S., Lai, T. C. Hsiao, M., Chen, C. H., Hwu, Y. K. Characterization of functional nanoparticles in cosmetics and its cytotoxic effects, *ICBME 2008, Proceedings*, 23: 806-809.
- Larese, F. F., Agostin, F. D., Crosera, M., Adami, G., Renzi, N., Bovenzi, M., and Maina, G. (2009). Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin, *Toxicology*, 255(2009): 33-37.
- Larese Filon, F., D'Agostin, F., Crosera, M., Adami, G., Bovenzi, M., and Maina, G. (2009). In vitro absorption of metal powder through intact and damaged human skin, *Toxicol. In vitro*, 16: 731-740.
- Lauer, A. C., Ramachandran, C., Lieb, L. M., Niemiec, S., and Weiner, N. D. (1996). Targeted delivery to the pilosebaceous unit via liposomes, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 18: 311-324.
- Median, V. M., Bonner, M. C., and Michniak, B. B. (2005). Transfollicular drug delivery-is it a reality? *Int. J. Pharm.*, 306: 1-14.
- Mortensen, L. J., Oberdorster, G., Pentland, A. P., and DeLouise, L. A. (2008). In vivo skin penetration of quantum dot nanoparticles in the murine model: The effect of UVR, *Nano. Lett.*, 8(9): 2779-2787.
- Murray, A. R., Kisin, E., Leonard, S. S., Young, S. H., Kommineni, C., Kagan, V. E., Castranova, V., and Shvedova, A. A. (2008). Oxidative stress and inflammatory response in dermal toxicity of single-walled carbon nanotubes, *Toxicology*, (article in press)
- Nohynek, G. J., Dufour, E. K., and Roberts, M. S. (2008). Nanotechnology, cosmetics and the skin: Is there a health risk? 21:136-149.
- Sayre, R. H., and Dowdy, J. C. (2000). Titanium dioxide and zinc oxide induce photooxidation of unsaturated lipids, *Cosmet. Toiletries*, 115:75-82.
- Schaefer, H., Watts, F., Brod, J., and Illel, B. (1990). Follicular penetration . In: Scott, R. C., Guy, R. H., Hadgraft, J. (Eds.), Prediction of Percutaneous Penetration. Method, Measurements, Modelling, 163. IBC Technical Services, London, p. 732.
- Toll, R., Jacobi, U., Richter, H., Laedmann, J., Shaefer, H., and Blume-Peytavi, U. (2004). Penetration profile of microspheres on follicular targeting of terminal hair follicles, *J. Invest. Dermatol*, 123: 168-176.
- Vogt, A., Combadiere, B., Hadam, S., Stieler K. M., Lademann, J., Schaefer, H., Autran, B., Sterry, W., and Blume-Peytavi, U. (2006). 40nm, but not 750 or 1500nm,

Nanoparticle Enter Epidermal CD1a+ Cells after Transcutaneous Application on Human Skin, *J. Invest. Dermatol.*, 126: 1316-1322.

Zhang, L. W., Yu, W. W., Colvin, V. L., and Monteiro-Riviere, N. A. (2008a). Biological interactions of quantum dot nanoparticles in skin and in human epidermal keratinocytes, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 228(2): 200-211.

林維炤, 張火炎, 方嘉良, 奈米微粒皮膚暴露評估技術探討, 勞工安全衛生研究所委託研究報告, IOSH95-H103, 民國95年。

## 5.6 奈米物質的生命週期評估

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。

Meyer et al. (2009) 認為任何奈米物質的潛在衝擊評估上，可利用生命週期中的四個主要流程作為評估參考，分別為材料選擇(material selection)、製造(manufacturing)、應用(application)以及處置(disposal)，如圖 5.6.1 所示。雖然大部分的研究專注在奈米成分暴露後的毒性影響評估上，但了解奈米物質在加進產品或不同流程時所產生的衝擊或其產生的影響，在總影響衝擊上的貢獻比例也是值得被探討。

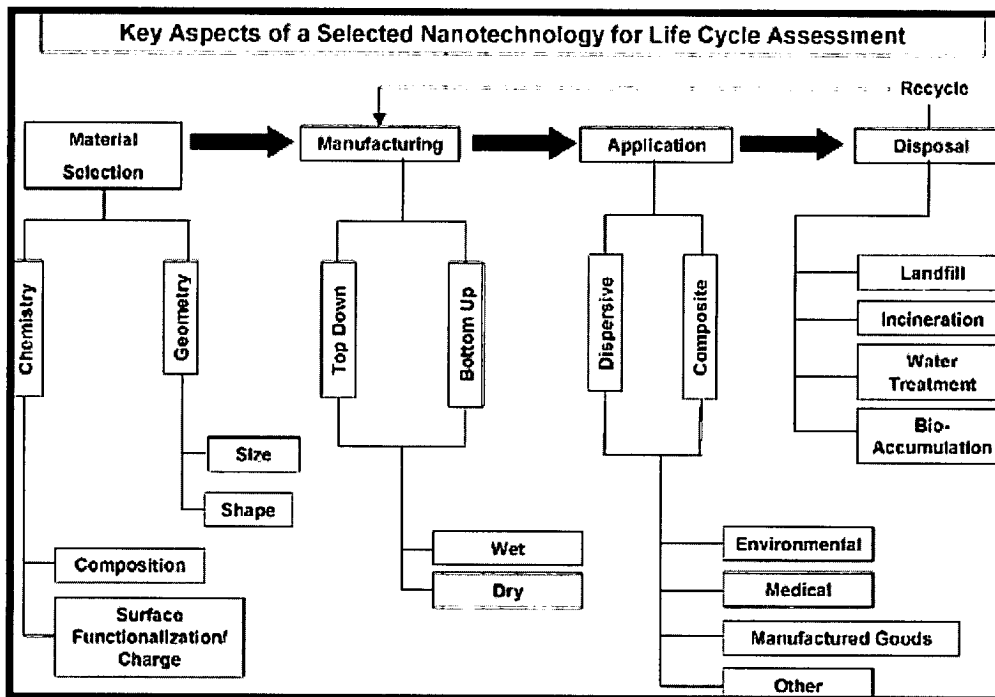


圖 5.6.1 奈米科技應用之生命週期評估工具(Meyer et al., 2009)。

Meyer et al. (2009)架構圖中材料的選擇分成奈米成分的組成以及物理特性。物理特性包括材料大小與形狀(圓型、柱狀、環狀、管狀)，依造不同的合成方法而有所差異；奈米成份的組成包含有機(樹狀分子、聚合物)、無機物(金屬、金屬氧化物、金屬氫氧化物)、含碳類(奈米碳管、巴克球)或者是一些材料的結合。物理特

性關係著材料間的相互傳輸以及接觸面積，如果奈米物質逸散到環境中，物理特性將是影響奈米物質毒性高低的主要關鍵。奈米成分的組成則決定製造流程的型態，可用於了解奈米物質大量製造時將對何種環境衝擊產生最大衝擊，因此材料的不同流程將影響特定奈米成分的全部生命週期。例如奈米微粒產品製造時需要研磨金屬或礦物，此時會造成大量的能源損耗、消耗自然資源、產生廢棄物以及大量的土地利用。

製造方面，奈米成分的製造包括多方面的合成技術，這些技術可歸類成 top-down 或 bottom-up，依照使用溶劑的不同可分為溼式與乾式流程。Top-down 製造方法為奈米成分利用大量的材料當成一個起跑點 (starting block) 之創造方法，例如平版印刷廠利用電腦晶片進行蝕刻來製造金屬奈米微粒，即為此種方法；Bottom-up 製造方法則是由原子或分子開始製造奈米微粒。溼式流程指的是溶劑或溶液試劑的使用，在平板印刷應用上與利用化學磷酸鹽類生產一些奈米結構物時常使用到溼式流程；乾式流程包含研磨、熱分解 (thermolysis)、雷射剝離法 (laser ablation)、蒸氣沉積 (vapor deposition)、熱裂解 (pyrolysis) 以及電漿電弧放電 (plasma arc discharge)。

乾式合成方法常被用在薄膜的塗敷應用以及奈米微粒的生產上。不同的乾溼流程的選擇將產生不同的能源以及廢棄物產生之影響 (Osterwalder et al., 2006)，例如因蝕刻與化學磷酸鹽所產生的液相溶液將會帶來額外的廢液 (waste stream)，進而使得在處理廢棄物上的成本急速上升。在半導體製程中，一些化學的蝕刻劑具有高度毒性，因此需要更縝密更安全的去計算潛在人體危害。一般而言，LCI 分析方法在製造流程中較常見的有兩種，第一種是 Bottom-up，屬於較傳統的方式，另一種為 IOA (Input-Output method)。前者使用特定廠址 (site-specific) 的資料作為 LCI 分析，缺點在於資料不易收集，特別是職業安全與健康的資料，所以無法完整的建立 LCI 的架構；相對地，後者以建立 LCI 架構為主，因此在資料的收集上，著重於個別工廠、個人部門的生產與消耗統計後的資料為主，不過會存在資料不相符的問題 (Kim and Hur, 2009)。

在應在面方面，奈米材料以自然分散方式或複合物方式廣泛地應用在環境、醫療、消費性產品或其他特殊用途上(例如建材、電子產品等)。自然分散方式的奈米材料保持了本身的奈米特性，因此在釋出於環境時會具有更大的移動性與反應性，不過這些奈米材料的潛在人體與生態毒性還未完全地被了解，使用分散的奈米零價鐵來復育地下水為其中的一個例子。若奈米物質當成複合材料的填料時，由於它與基質結合，除非材質被破壞，要不然奈米物質在使用階段時不易釋出而造成人體與生態的影響，然而在處置階段時則可能發生材質破裂而造成奈米物質的逸散。儘管奈米產品在應用階段需考量其危害性，但是使用奈米產品時也會產生一定的利益。

處置方面，直接處置方法包含土地掩埋法 (landfill)、焚化法 (incineration)、水處理法 (water treatment) 以及生物累積法 (bio-accumulation)。Mueller and Nowack (2008) 評估主要的奈米合成物(銀、二氧化鈦以及奈米碳管)的潛在物質流向，建議在化妝品、繪畫、油漆、以及清潔劑上的奈米微粒高達 95% 使用水處理法處置。主要使用在塑膠品、運動設備以及電子合成材料上的奈米碳管，以土地掩埋或焚化作為最後處置。若這些材質不被焚化或水處理處置掉，或者土地掩埋場不夠封

閉造成奈米微粒逸散至環境中，則最後會在環境中經由生物累積而處置掉。

### 5.6.1 混合式 LCA

生命週期評估在產品的生命週期永續管理的研究上也扮演著很重要的腳色，特別是在電子產品上，因為此類的產品一般大眾會有較多安全疑慮上的問題，尤其是當產品使用至壽命終結的這段時間。在2006年，建立在IT基礎上的環境資訊整合系統已被呈現，其優點在於改善混合式生命週期評估系統的完整性與增加其結果可靠性。混合式LCA是建立在結合上游流通的輸入-輸出資料與公司場址邊界LCA資料的基礎上。輸入-輸出資料在實際應用上面臨最大的障礙為每個部門的環境資訊因為是分開的，因此無法有效連結在一起，雖然有部分排放清單的資料庫可供使用，但因為這些資料庫因年份或工業需求而分散，因此無法有效的將這些資料建構成有意義的環境資訊。

混合式LCA方法 (Hybrid LCA Methodology)，它是將LCA場址的程序和輸入-輸出 (IO, Input-Output)的資料結合，以建立一個由搖籃到大門 (cradle-to-gate)的生命週期評估模型。此方法首先以bottom-up的經營管理模式建立產品在特定廠址工廠內GtG (gate to gate)的資料，再利用IOA的方法使GtG的資料可擴展至生產的上游程序。第一層級GtG輸入的資料會與IOA方法連結，而GtG輸出的資料則與傳統LCI所建立的資料庫結合，根據GtG的資料、IO表單和資料庫匯整出一完整的生命週期目錄，如圖5.6.2所示。

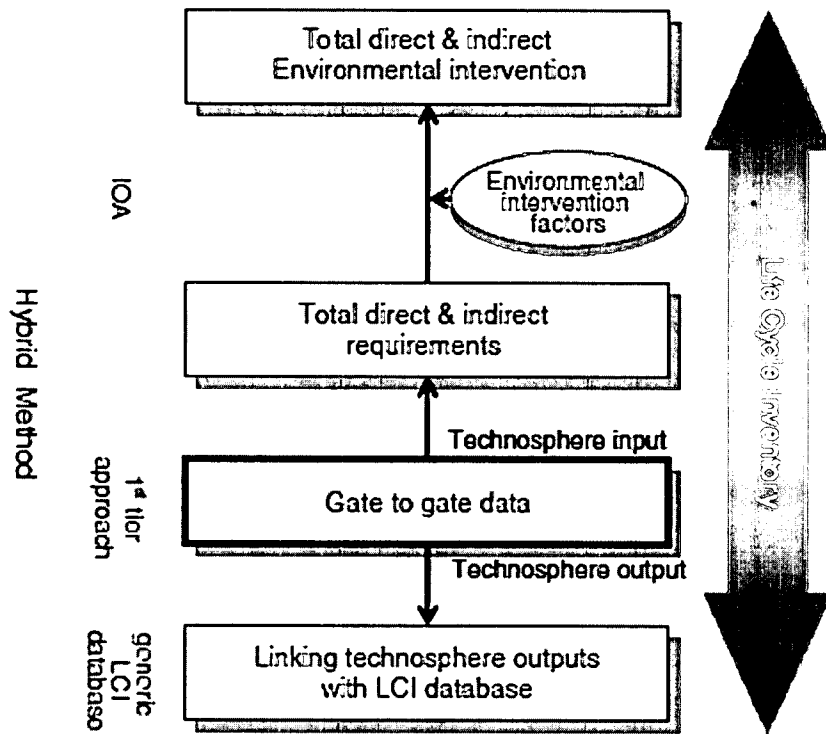


圖 5.6.2 混合式 IOA 的架構 (Kim and Hur, 2009)。

## 5.6.2 LCA 的案例探討

表 5.6.1 為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。表 5.6.1 中部份學者的案例本研究團隊已於前兩年的研究報告中探討過，最近幾年 Köhler et al. (2008)、Khanna et al. (2009)、Osterwalder et al. (2006)以及 Krishnan et al. (2008)等人的案例，將在此節中討論。

表 5.6.1 奈米物質的生命週期影響評估案例。

文獻	奈米物質	評估類型	評估影響種類
Khanna et al. (2009)	奈米碳纖維	搖籃至大門 (cradle-to-gate)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢、臭氧層破壞、輻射、生態毒性、酸化、優養化以及土地使用
Khanna et al. (2008)	奈米碳纖維	搖籃至墳墓 (cradle-to-grave)	全球暖化潛勢、臭氧層破壞、輻射、可呼吸有機或無機物、生態毒性、酸化、優養化以及土地使用
Lloyd and Lave (2003)	汽車車板的奈米合成物	搖籃至墳墓 (cradle-to-grave)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢、毒性逸散以及成本
Lloyd et al. (2005)	汽車引擎的奈米鈾類觸媒	搖籃至墳墓 (cradle-to-grave)	非可再生能源使用、資源使用、全球暖化潛勢以及毒性逸散
Rose et al. (2007)	汽車車板、農用薄膜、包裝膜的奈米合成物	搖籃至大門 (cradle-to-gate)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢、臭氧層破壞、礦物資源耗竭、酸化、光化物生成、優養化以及成本
Pietrini et al. (2007)	奈米蒙脫土塑膠填料	搖籃至墳墓 (cradle-to-grave)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢
Bauer et al. (2008)	奈米氮化鈦、鋁氮化鈦以及奈米碳管	搖籃至墳墓 (cradle-to-grave)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢、臭氧層破壞、輻射、生態毒性、酸化、優養化、人體毒性以及光化物生成
Osterwalder et al. (2006)	奈米級二氧化鈦、奈米級二氧化鋁	搖籃至大門 (cradle-to-gate)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢、能源使用
Krishnan et al. (2008)	矽晶片	工廠內 (gate-to-gate)	非可再生能源使用、全球暖化潛勢、能源使用

### 案例探討—CNT 在產品生命週期的可能逸散

應用 CNT 在紡織品上有三個方式：1. 借由紡絲技術可使人造絲(yarns)從 CNT 裡單獨被製造出來，再將純 CNT 人造絲與天然或合成聚合物人造絲織合。2. 在天然或合成纖維的外層使用純 CNT 塗敷。3. 將 CNT 加入合成聚合物纖維中產生新的複合材料。純 CNT 人造絲生產價格是非常昂貴的，大部分選擇第三種方式來增加奈米碳管與聚合物的特性，CNT 可當成一個添加物使得聚合物的物化特性改善，此篇也專注於 CNT 在合成纖維中的分散，須了解紡織品的生命週期，圖 5.6.3 列出紡織品從材料的生產、製造到最終處置之所有過程。然而因奈米碳管易於聚合在一起，使得 CNTs 不易在合成基體(matrix)中均勻分散，故需要使用化學方法來改善分散不均的問題。

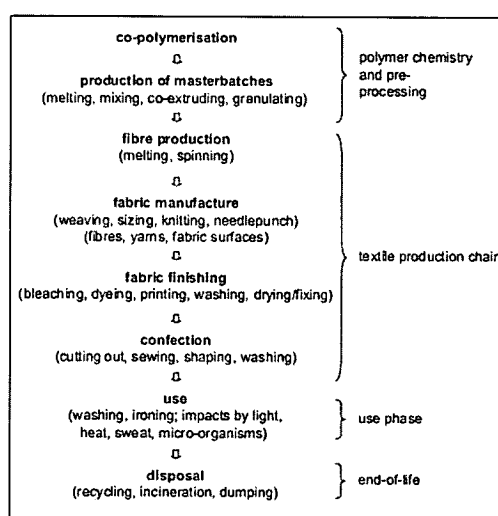


圖 5.6.3 紡織品的生命週期 (Köhler et al., 2008)。

在紡織品的生產階段方面，奈米碳管混入聚合物時 CNT 的潛在逸散可能性甚高，CNT 與聚合物混合的方式許多，其中包含乾粉末混合法、超音速能量的液相延散法、現址聚合技術或是使用雙螺旋的擠壓機。紡織專家不認為微粒會在紡織階段逸散出來，但是在進行布的精製及裁縫時可能會導致纖維碎片之產生。

紡織品的使用階段方面，造成 CNT 的逸散可能原因為合成紡織品中基體材料產生降解作用(degradation)，然而去評估從紡織品中逸散出來的微粒狀添加物是非常困難的，因此關於 CNT 的逸散方式需以各別聚合物的降解特性分開探討。聚合物的降解主要由外在的物理與化學因子所影響，例如高溫、紫外線照射、水、物理撕裂與磨損。此外內在材質的老化即聚合物分子被氧化則需要長時間才會發生。

紡織品的回收階段方面，合成紡織品的回收也常被當成建材，如絕緣材料。若想將回收紡織品再製成相關物品，紡織品則是經先破碎、過篩與清洗，與其他纖維相混後在編織。在這回收階段中，紡織品經由物化與熱處理，可能使得合成纖維中 CNT 發生潛在的微粒逸散。



紡織品的處置階段方面，在英國至少有 75% 的紡織品不被循環利用，而以掩埋方式處理掉。在瑞士每年每個住戶約產生 5.5 公斤的紡織品都被都市焚化爐燒掉。若殘存下來的奈米碳管進入廢氣系統，他們也會與其它粉塵微粒聚合在一起，最後被濾材所收集。露天燃燒處理因燃燒溫度不夠高而使得 CNT 不會被破壞，需要的溫度應為 850°C 以上，沒被破壞的 CNT 隨後進入燃燒所產生的煙與灰裡進而產生逸散。

CNT 與材料的結合方式和降解機制會決定 CNT 的逸散方式。CNT 不僅在生產階段中 CNT 混入聚合物時最可能發生逸散，在使用與處置階段也有逸散的可能。因 CNT 具有物理、化學或生物上的異常韌性，使其在環境中存活較久，因此在 CNT 的應用上建議應採取謹慎的態度，以避免它對人體及環境的可能危害。

### 案例探討—奈米碳纖維聚合物的生命週期能量使用評估

Khanna et al. (2009) 比較混合奈米碳纖維(carbon nanofiber, CNF)的奈米聚合物(polymer nanocomposites, PNC)與鋼材在同樣材料韌性(stiffness)下製造小型汽車車體，評估其生命週期之優異性。

此篇聚丙烯數據之來源為 simaPro7.0 demo version, PlasticsEurope data module 軟體獲得的生命週期盤查資料；CNF 盤查資料由先前 Khanna et al. (2008) 論文獲得；CNF 與 CNF-GF 混合之奈米聚合物的數據則由 Finegan et al. (2003)、Howe et al. (2006)、Hattum et al. (2006)、Wu et al. (2007)、Gordeyev et al. (2000) 以及 Gang (2007) 等人文獻獲得。

為了比較奈米產物與傳統產物之優異，比較基礎須先建立在同功能單位(function unit)上，Khanna et al. (2009) 使用 Ashby et al. (1980) 所提出的方法，比較奈米聚合物與鋼材等不同材料在同一機械強度或硬度時應用在汽車車板上的生命週期優異比較，硬度基準為一標準鋼板大小為 48 in. 寬、96 in. 長以及 0.1875 in. 厚度的硬度。比較上的功能單位為一台鋼製或奈米聚合物製造的中型汽車，重量約為 3300 lbs，行走 150000 英里遠之生命週期。

鋼材與 PNCs 的製造主要以非可再生產生的能源當成能源損耗，如天然石油、天然氣與煤礦。此篇文獻以八種不同的奈米聚合物與鋼材做比較，其中五種聚合物種類為聚丙烯(polypropylene, PP)，其餘三種為非飽和聚酯樹脂(unsaturated polyester resin, UPR)，不同聚合物在根據不同纖維型態與 CNF 體積混合比下產生不同性質材質。因 PNCs 的楊氏模數比起鋼材還要低上很多，為了達到同樣的韌性，PNCs 厚度上比起鋼材還要厚上 3.2 至 5.3 倍。車體的重量主要減少是因為使用較輕的奈米聚合物當成車板，車盤為次要重量減少因素。

PNCs 製造的車板比起鋼材可節省汽油 1.4~10% 的汽油量。相同韌性考量下，從生產至廢棄過程中，混合 CNF 的 PNC 比起鋼材還多需要 1.6~12 倍的能量需求(energy intensive)。能量節省方面主要是因使用較少燃料而得到的利益，PNC 製造的車板比起鋼材可節省汽油 1.4~10% 的汽油使用量。雖然使用奈米複合材料可節省能源，但在同樣材料韌性的考量下，汽車車板比鋼材增加 3.2~5.3 倍的厚度，可能會因美觀問題而增加汽車設計和製造上的限制，在污染排放及環境衝擊上也要再加以考慮。

案例探討—奈米物質對環境衝擊的定量方法—E-factor (E-因子)

Eckelman et al. (2008) 藉由綠色化學的尺度 (green chemistry metric) 的 E-factors，定量多種特定奈米物質在傳統合成過程的環境衝擊，如奈米碳管 (CNT)、富勒烯與金屬奈米微粒 (TiO<sub>2</sub>) 以及奈米含金元素微粒 (gold nanoparticles)。奈米碳管普遍使用電弧放電法 (arc discharge)、雷射脈衝蒸發法 (pulsed-laser vaporization) 以及化學蒸氣沉積 (chemical vapor deposition, CVD)。此三種方法中 CVD 方法可在合理的產能下生產較高純度的 CNT，但是卻需要金屬成長觸媒，這可能是最花錢與時間的部份。一般而言，E-factor 在不同生產過程中的大小差異可達幾個數量級，如含金的奈米微粒有六種不同的生產方式，其 E-factors 的範圍從 100~100000 都有，可以從中得知找出較為綠色的生產方式。

奈米物質產品的 E-factor 分析方面，E-factor 只考慮材料在生產階段的生命週期，它已被化學家普遍用來量測環境衝擊與其永續性。E-factor 以下列公式計算產品與全部投入之比例 (或者全部材料在生產過程的使用量) (Shedon, 1997)：  
(E-factor)E = (kg material inputs)/(kg product)。E-factor 的計算包括生產過程中的所有化學藥品，但是能量與水的投入量通常不計算在內。而且 E-factor 是一種條件式的效率計算 (conditional efficiency)，表現出在特定條件與環境下在一程序裡的使用效率。

其 E-factor 實例計算如表 5.6.2 所示，表 5.6.2 顯示在奈米微粒生產階段期間，多種合成物 E-factor 最大貢獻幾乎都來自於溶劑以及純化階段 (purification)，CNT 合成技術之 E-factor 之所以不高，主要其原料幾乎是氣態而非液態溶劑。

此方法雖未與毒性與環境、人體健康危害作為結合，但是可作為一奈米物質之定量方法，藉以清楚各材料的使用效率。

表 5.6.2 計算奈米材料在有無純化生產過程的 E-factor (Shedon, 1997)。

(Nanomaterial) Synthesis technique	E-factor with purification	E-factor without purification
(CNTs) Chemical vapor deposition	170	22
(Fullerenes) Benzene-oxygen flame	950	950 <sup>a</sup>
(TiO <sub>2</sub> ) Hydrolysis- calcination	17,800	44
(Gold nanoparticles) Phosphine-stabilized (Schmid et al. 1981)	7,200	1,760
Phosphine-stabilized (Weare et al. 2000)	19,200	200
Thiol-stabilized liquid-liquid	3,320	340
Thiol-functionalized ionic liquids	99,400	96,400
Uptake by alfalfa	163	- <sup>b</sup>
Starch-glucose	29,600	29,600 <sup>c</sup>

案例探討—半導體流程的生命週期能量使用評估

半導體設備在電子產業中普遍存在，現代半導體製程中包含了一系列複雜的奈米製造流程，製造流程中也會造成能源、資源消耗以及產生大量的廢棄物，因此我們需要充分了解半導體製程的每一程序對環境造成的影響以便後續的管制策略。半導體的應用範圍有上升的趨勢，例如微機電技術、平板顯示與太陽能發電。Krishnan et al. (2008) 建立典型 gate-to-gate 物質與能量需求的資料庫，並使用 LCA 與 EIO 兩套方法評估半導體設備製程中的能量需求量，此方法常被用來改善電子業對環境的衝擊。

過去幾年來 LCA 已經逐漸地被使用在評估半導體製造對環境的衝擊，一篇 2002 年的研究專著在半導體設備的製造與上游環境衝擊的重要性；其它研究則努力朝工廠內(gate-to-gate)半導體製造業盤查資料的發展邁進，這些資料有些學者注重在氣相逸散的研究，有些則是在物質與電力的輸入。Krishnan et al. (2008) 首先發展一個關於半導體製造的 bottom-up 與 with-fab 之生命週期盤查，另外作者也加入了物質與能源的評估。

現代的半導體設備的製造可能包含數百種不同的流程步驟。Krishnan et al. (2008) 在金屬氮氧化物半導體設備作一探討，在高純度的矽晶片上製造一個完整的電路，並以直徑 300mm 的矽晶片作為 LCA 的功能單位。圖 5.6.4 為此半導體設備的製造流程，Krishnan et al. (2008) 將上游的化學製造、矽晶片生產以及製造設備時所消耗資源還有半導體製造時所消耗的能源等四項作為能量消耗與廢棄物逸散的主要評估項目。

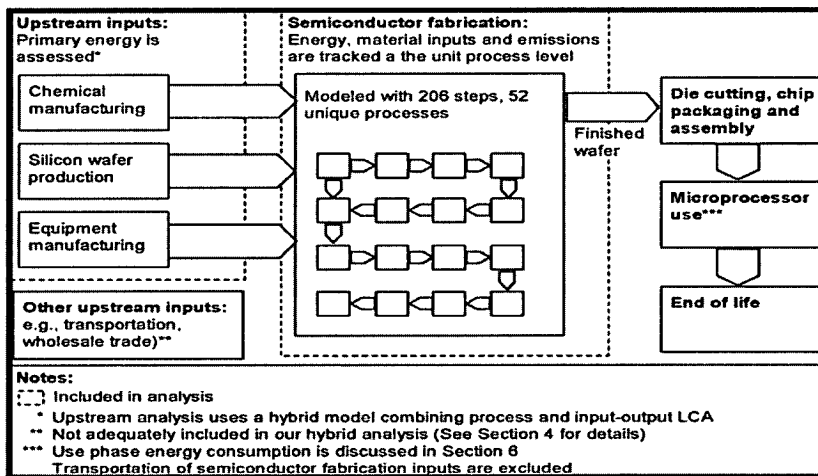


圖 5.6.4 半導體流程的範疇分析 (Krishnan et al., 2008)。

圖 5.6.5 為半導體廠的總電力消耗分配圖，總電力的三分之二為製造矽晶片需要，而剩下的三分之一為工廠內部用電，不直接使用在矽晶片製造上，半導體製造流程中以沉降與蝕刻步驟屬於高度耗電力的兩步驟，各佔總電力的 24%與 13%，而工廠內的耗電主要在冷卻無塵室的空氣部分，佔總電力的 20%。

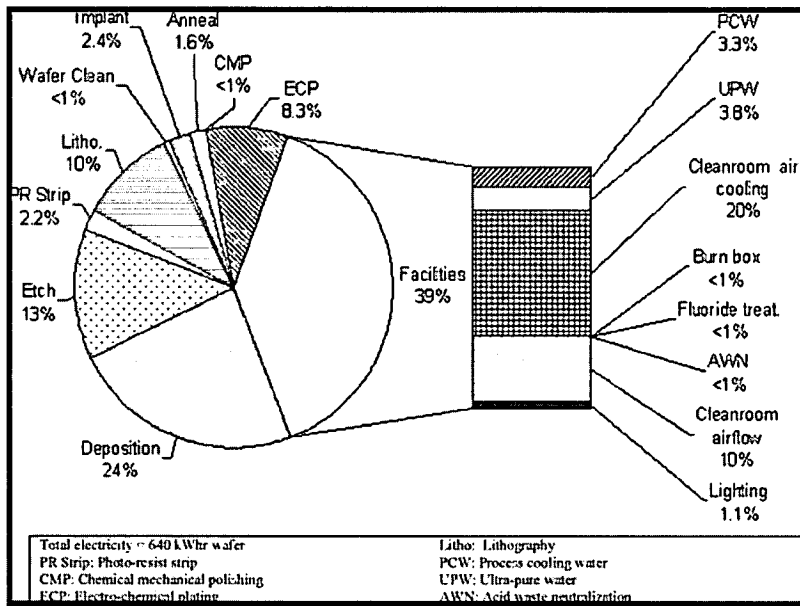


圖 5.6.5 工廠電力消耗分配圖 (Krishnan et al., 2008)。

製造過程中全氟化碳的使用以及逸散常會造成高度全球暖化潛勢，圖 5.6.6 為製程後、機台使用點處理設備後(post-point of use, POU)與工廠空氣的處理設備後含有的溫室氣體逸散量與成分，POU 處理可藉由燃燒以及電漿技術來降低溫室氣體的逸散。圖 5.6.6 中 post-POU 值由 61kg 降低至 13kgCE/wafer，有將近 80% 的去除率，而工廠的空氣處理則是利用洗滌沉降技術去除。處理完後的氣體其逸散量可以有效下降至 13 kgCE/wafer。然而機台後方處理後的廢氣成分主要來自 PECVD(一種沉積製程)以及蝕刻，見圖 5.6.7，而蝕刻所佔有比例之所以很高是因為  $N_2O$  及  $CF_4$  在製程中逸散的緣故。

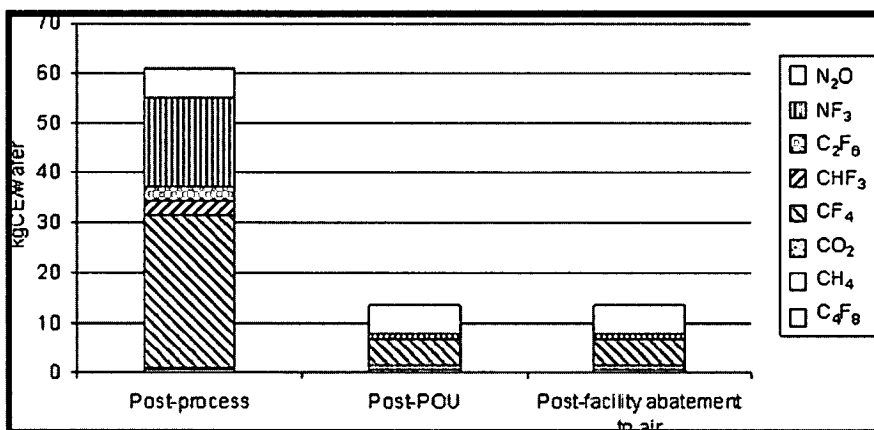


圖 5.6.6 製程後、機台使用點處理設備後 post-point of use (POU)與工廠空氣的處理設備後含有的溫室氣體逸散量與成分(Krishnan et al., 2008)。

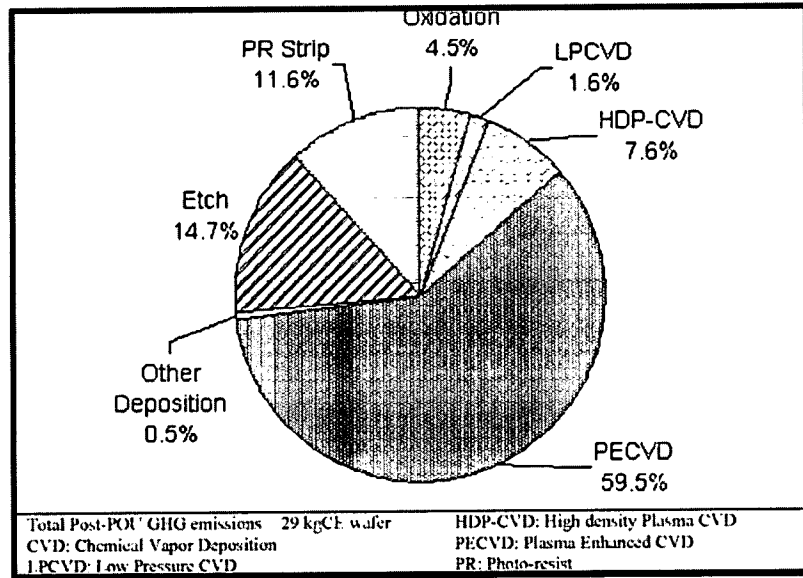


圖 5.6.7 製程(process)中的機台後方處處理對全球暖化潛勢影響 (Krishnan et al., 2008)。

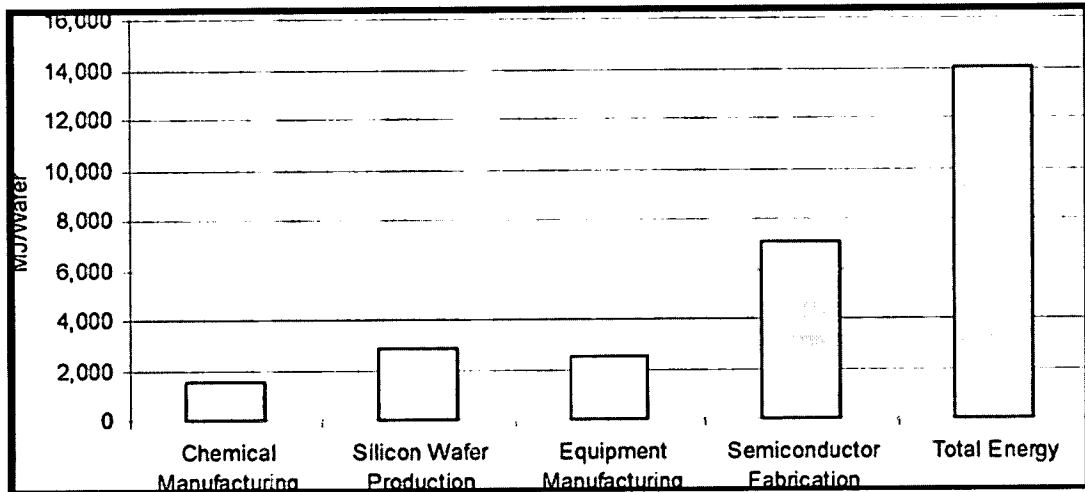


圖 5.6.8 生命週期的主要能源需求(Krishnan et al., 2008)。

上游輸入的三個部分，化學製造主要能源消耗為數百種化學物質的使用以及純化，它是以 gate to gate LCI 方式評估，此部份消耗 1510 MJ/wafer，見圖 5.6.8，矽晶片生產部份消耗約為 2900MJ/wafer，設備生產則為 2500 MJ/wafer，總能量需求為 14100 MJ/wafer，製造過程中就佔 7100 MJ/wafer 為總消耗能量的二分之一。使用階段部分，能量需求約為 93~124 GJ/wafer，為生產階段(上游+製造階段)的八倍之多。

半導體製造業的能量消耗主要在使用階段與製造階段，製造階段以沉積與蝕刻為主要能量消耗步驟，而製程中所產生的廢氣以  $\text{NF}_3$  與  $\text{CF}_4$  為主，分別為製程產生廢氣的 30%與 50%，而經過燃燒處理後的廢氣組成主要為  $\text{N}_2\text{O}$  以及  $\text{CF}_4$  各約

估處理後廢棄的 38%。

案例探討—奈米金屬的生命週期能量使用評估

Osterwalder et al. (2006) 探討不同的乾溼製造流程生產相同產品之生命週期評估，作者舉出兩個案例，分別為二氧化鈦與二氧化鋇的製造流程，不同的製造方法的選擇將會影響到能源與二氧化碳的消耗與產生。

典型的二氧化鈦製程有乾式與溼式兩種方法如圖 5.6.9，溼式屬於硫酸鹽流程，乾式屬於氯化物流程，氯化物流程比硫酸鹽流程可以產生更小的二氧化鈦微粒。硫酸鹽流程從礦石開始，並經過硫酸濃縮、水煮、鍛燒程序，最後產生較粗的二氧化鈦。氯化物流程開始從紅金石中的四氯化鈦開始提煉，分別加入氯氣合成與氧氣燃燒最後產生較小的二氧化鈦，此過程需要清洗流程中殘留的氯氣。較新的二氧化鈦為電漿、雷射以及有機先驅物燃燒方法，此篇以有機先驅物燃燒方法為主，使用有機先驅物純化從氯化物流程中產生的四氯化鈦。

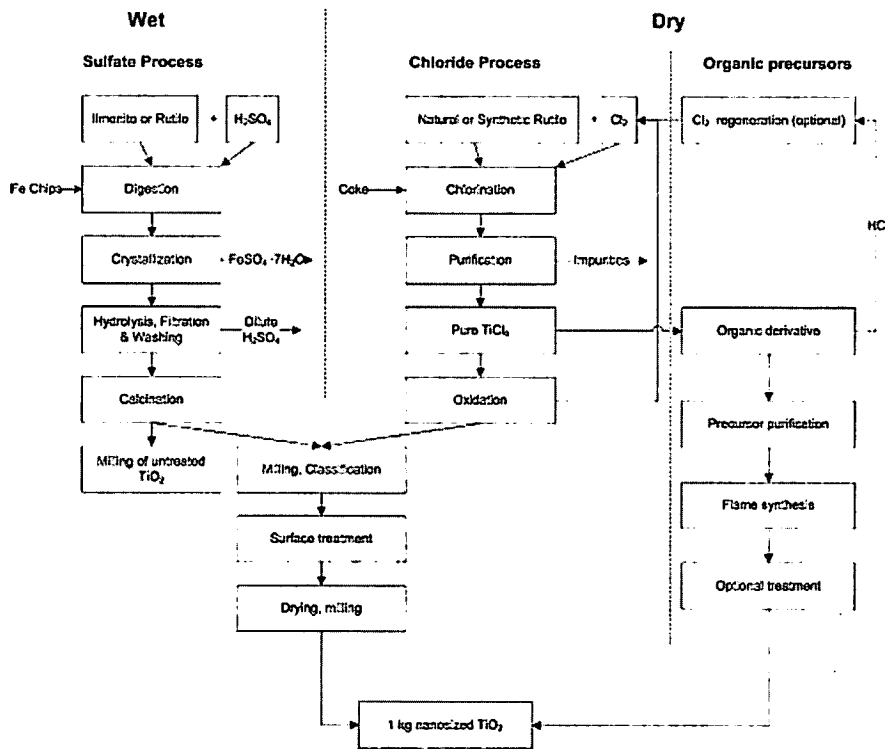


圖 5.6.9 奈米級二氧化鈦不同製造流程 (Osterwalder et al., 2006)。

二氧化鈦能量評估設定範圍方面，Osterwalder et al. (2006)的系統評估邊界設定為搖籃至大門 (cradle-to-gate)，也就是從原料開始評估至產品完成，此評估不包括使用階段，由表 5.6.3 可知氣相流程的製造過程比起液相流程最多可節省一倍能源消耗。

表 5.6.3 一噸二氧化鈦生產所需能量 (Osterwalder et al., 2006)。

Process	Energy [GJ/t]	TiO <sub>2</sub> manufacturing	Follow up treatment	Acid concentration and filter salt decomposition	Total
Sulfate <sup>a</sup>	Electric Energy	1.5 2.3	0.6 1.4	0.1 1.3	2.2 5
	Steam	3.7 7.7	6.7 10.4	0 5	10.4 23.1
	Gas	7.3 11.8	2.3 4.2	0 0.1	9.6 16.1
	Coal			5 8	5 8
	Total Energy	12 20	9 14	5 15	32 40
Chloride <sup>b</sup>	Electric Energy	1.5	0.8		2.3
	Steam	1.7	7.6		9.3
	Gas	2.8	4.2		7
	Coal				
	Total Energy	6	12.6		~19

硫酸鹽流程可分為三個主要步驟：1. 二氧化鈦製造 2. 後續的處理(研磨與乾燥) 3. 硫酸回收。在二氧化鈦製造流程中，因為液態溶液大量被轉換與加熱，因此成為二氧化鈦製程中最主要的能源消耗階段。氯化物流程則分割成兩個主要步驟：1. 二氧化鈦製造 2. 後續的處理 (follow-up)，後續處理的能量消耗與硫酸鹽流程則是差異不大，因此氣相處理較能節省能源。若將較新的二氧化鈦製造方法(有機先驅物燃燒)方法列進比較，此方法就酸性與後續處理來講，此方法較佔優勢，其主要能量需求為將溶液中的金屬濃縮，表 5.6.4 分別為三種不同有機先驅物，此方法無論是哪種先驅物所逸散的 CO<sub>2</sub> 都遠遠較氯化物與硫酸鹽流程高出許多，見表 5.6.5。主要原因是因鈦原子量低 (48g/mol)而價位高(4 價)，由化學反應式即可預測其有機物殘留及二氧化碳的產生會較高。

表 5.6.4 不同有機先驅物生產一公噸的二氧化鈦所產生的 CO<sub>2</sub> 逸散量 (Osterwalder et al., 2006)。

Precursor	kg precursor/kg TiO <sub>2</sub>	Production <sup>a</sup> kg CO <sub>2</sub> eq/kg TiO <sub>2</sub>	kg CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> /kg TiO <sub>2</sub>	kg CO <sub>2</sub> <sup>c</sup> /kg TiO <sub>2</sub>	Total CO <sub>2</sub> emission/kg
Ti-octanoate	7.8	10	18	2	30
Ti-pentanoate	5.7	7	11	2	20
Ti-isopropoxide	3.6	6	7	2	15

<sup>a</sup>CO<sub>2</sub> equivalents for the production of x kg organic precursor (Althaus et al., 2003).

<sup>b</sup>CO<sub>2</sub> emission by combustion of the precursor.

<sup>c</sup>CO<sub>2</sub> emissions for the production of TiCl<sub>4</sub>.

表 5.6.5 硫酸鹽與氯化物流程所產生的 CO<sub>2</sub> 逸散量(Osterwalder et al., 2006)。

Process type	Precursor	kg precursor/kg TiO <sub>2</sub>	kg CO <sub>2</sub> /kg TiO <sub>2</sub>
Sulfate Process	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	5 <sup>a</sup>
Chloride Process	TiCl <sub>4</sub>	2.4	4 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>As obtained according to (Althaus et al., 2003).

二氧化鋯屬於較重分子量的種類，製造方法與二氧化鈦相似，為氯化物流程，汽油含有的碳 (petrol carbon) 以及二氧化鋯礦物 (baddeleyite) 先經過混和、加熱、研磨以及蒸餾純化後產生四氯化鋯，四氯化鋯再經水解為二氧化鋯，最後再鍛燒與研磨為所需微粒粒徑，流程見圖 5.6.10。另一種製造方法為溶膠-凝膠溼相法，它需要有機二氧化鋯先驅物的加入，此流程由氯化物流程產生的四氯化鋯開始。電漿流程為另一種可替換方法在氣相流程中製造奈米微粒，它是現今唯一可在氣相中大規模產生奈米金屬的方法，此流程先蒸發固體或粉塵再經濃縮或再次氧化成奈米微粒。

能量需求方面，因為準備鋯碳化物需消耗大量能量，因此生成四氯化鋯較四氯化鈦所消耗的能量高出許多，此部份與生產二氧化鋯所需經歷的流程相同，若比較不同流程，氯化物流程主要能量消耗在將團塊的二氧化鋯研磨成奈米微粒。由表 5.6.6 可知，若比較二氧化鈦的有機先驅物生產流程，高分子量的鋯每產生一公斤二氧化鋯產生的二氧化碳的逸散量低許多，主要是因為二氧化鋯分子量為 123g/mol 而二氧化鈦的分子量為 80g/mol。而電漿技術因為需要高溫度去達到製造所需的氣體傳導性，因此造成高度的電能消耗，能量消耗遠大於溼式有機先驅物流程。

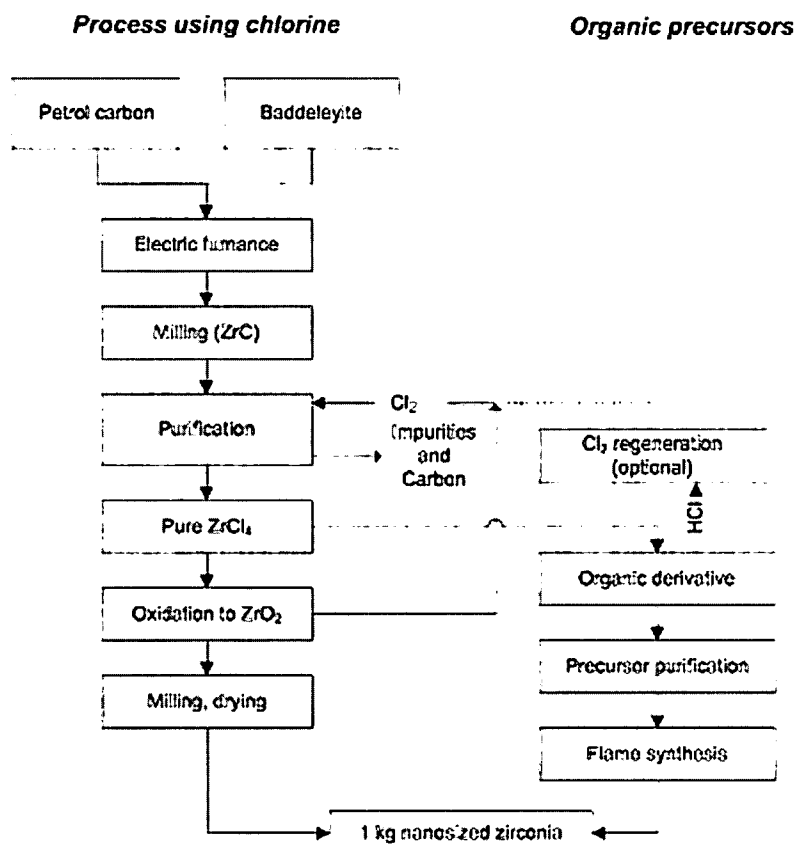


圖 5.6.10 二氧化鋯不同的生產流程：氯化物流程以及有機先驅物流程 (Osterwalder et al., 2006)。



表 5.6.6 二氧化鋯不同製造流程所產生的 CO<sub>2</sub> 逸散量 (Osterwalder et al., 2006)。

Methods	kg precursor/kg ZrO <sub>2</sub>	Production <sup>a</sup> kg CO <sub>2</sub> eq/kg ZrO <sub>2</sub>	kg CO <sub>2</sub> <sup>c</sup> /kg ZrO <sub>2</sub>	Total CO <sub>2</sub> emission <sup>d</sup> /kg CO <sub>2</sub> /kg ZrO <sub>2</sub>
ZrCl <sub>4</sub> , hydrolysis	1.9			5
Zr-octanoate	5.4	7	11	20
Zr-pentanoate	4	5	7	14
Zr-isopropoxide	2.7	3	4	9
Zr, Plasma	0.7	40 <sup>b</sup>		~40
ZrO <sub>2</sub> , nano-milling	1	5		~35

<sup>a</sup>CO<sub>2</sub> equivalents for the production of x kg organic precursor (Althaus et al., 2003).

<sup>b</sup>CO<sub>2</sub> equivalents for electricity and production of Zr metal (DEFRA, 2004).

<sup>c</sup>CO<sub>2</sub> emission by combustion of the precursor.

<sup>d</sup>Including estimated CO<sub>2</sub> emissions for the production of ZrCl<sub>4</sub>.

現行大多數的產品可以經過燃燒、電漿合成或是相似的乾燥、高溫方法得到，使用有機先驅物幫助燃燒合成下，有機物所殘留的數量將決定總能量需求量，然而殘留數量則因目標產物的平均分子量與價位高低而決定，低分子量與高價位適用在典型的準備方法，例如二氧化鋯使用氯化流程對環境較好，而高分子量與低價位物質製造則被使用在有機先驅物燃燒方法。

#### 參考文獻

- Echelman, M. J., Zimmerman, J.B., and Anastas, (2008). Toward green nano E-factor analysis of several nanomaterial syntheses. *J. Ind. Ecol.*,12:316-328.
- Khanna, V., and Bakshi, B.R., (2009). Carbon nanofiber polymer composites: Evaluation of life cycle energy use. *Environ Sci. Technol.*, 43:2078-2084.
- Kim, I., and Hur, T., (2009). Integration of working environment into life cycle assessment framework. *Int. J. life cycle assess.*, 14:290-301.
- Köhler, A. R., Som, C., Helland, A., and Gottschalk, F., (2008). Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *J. Clean. Prod.*, 16:927-937.
- Meyer, D. E., Curran, M.A., and 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.
- Osterwalder, N., Cappello, C., Hungerbühler, K., and Stark W., (2006). Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis. *J. Nanopart. Res.*, 8:1-9.
- Sarahboyd, N., Sebastienraoux, A., Clark, D., and Dornfeld, D., (2008). A hybrid life cycle inventory of nano-scale semiconductor manufacturing. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 3069-3075.
- Sheldon, R. A., (1997). Catalysis: The key to waste minimization. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68(4): 381-388.

## 5.7 奈米物質的暴露評估

目前已有許多奈米物質的生產與應用工廠及與奈米科技有關的高科技產業，因此勞工於作業環境中暴露奈米物質的風險增加，故需要更進一步量測作業環境中奈米物質的粒徑分佈、表面積與質量濃度等暴露因子，以了解奈米物質是否對勞工的健康造成影響。現今奈米科技的發展是相當快速的，但對於暴露人造奈米物質的潛在危害認知卻非常少。許多研究指出當微粒被吸入時，以同樣質量的物質而言奈米微粒的毒性比大微粒高。微粒的表面積、化學組成及溶解度皆與健康影響有關。暴露於奈米物質的高濃度大部分可能發生在製造過程的期間，針對奈米物質在生產期間的微粒特性描述是相當重要的。目前也已有學者已利用模式針對奈米物質在環境中的暴露濃度進行預測，同時也有學者量測奈米襪在清洗過程釋出奈米銀的問題及研究以生物技術處理的可行性，奈米物質在環境中的暴露評估也正受到國際間的重視。

### 5.7.1 不同作業場所的奈米微粒暴露評估結果

#### 某奈米微粒試驗工廠

Demou et al. (2008) 調查生產奈米微粒試驗工廠的製造工人於生產過程時暴露於空氣中奈米微粒的濃度，該試驗工廠的奈米微粒生產方法為高溫氣相製程，最終產物為含有多孔氧化物的金屬奈米微粒。在生產、維護及處理過程中，調查奈米微粒的濃度及大小在時間及空間上的分佈。實驗監測時間總共為在 25 天內的 113 小時，微粒監測點為距離生產機器不同位置的 7 個點。圖 5.7.1 為在所有的監測時間及監測位置，生產過程平均微粒數目及質量濃度隨時間變化的盒鬚圖，圖中盒子長度代表內四分位數的範圍，顯示了中位數(50th 百分位數)及 25th、75th 百分位數，盒子上下界為鬚(whisker)代表排除界外值(outliers)後的最大與最小值，空心圓代表界外值(大於 1.5 倍的四分位間距)。圖 5.7.1 顯示穩定態時日平均數目及質量濃度分別為 59,100 #/cm<sup>3</sup> 與 0.188 mg/m<sup>3</sup>，最大數目濃度落在第 17 天為 136,000 #/cm<sup>3</sup>，最大質量濃度落在第 8 天為 1.34 mg/m<sup>3</sup>。在反應器清理、開始生產及穩定態之間的變異值在 1 個數量級以上，穩定態的下降趨勢及穩定態結束時變化性的增加，顯示了生產率的改變及反應器操作時間。平均數目濃度圖可以描述一系列的生產階段，舉例來說，清理反應器時數目濃度會些微上升，開始生產時數目濃度有 1 小時的時間會穩定上升直到穩定態，結束生產時持續 3 小時的時間數目濃度會急遽下降直到背景值，然而從圖中平均質量濃度和生產流程並無觀察到相關性。

圖 5.7.2 為第 25 天的不同生產階段微粒平均粒徑分佈，觀察到的粒徑區間為 20–630 nm，由圖中可看出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，開始生產時最大濃度位於 160 nm，然而穩定態及早期下降階段最大濃度位於 200 nm，後期下降階段的粒徑分佈代表所有粒徑區間的濃度較低，但是和之前的階段相較，微粒粒徑相對較大。

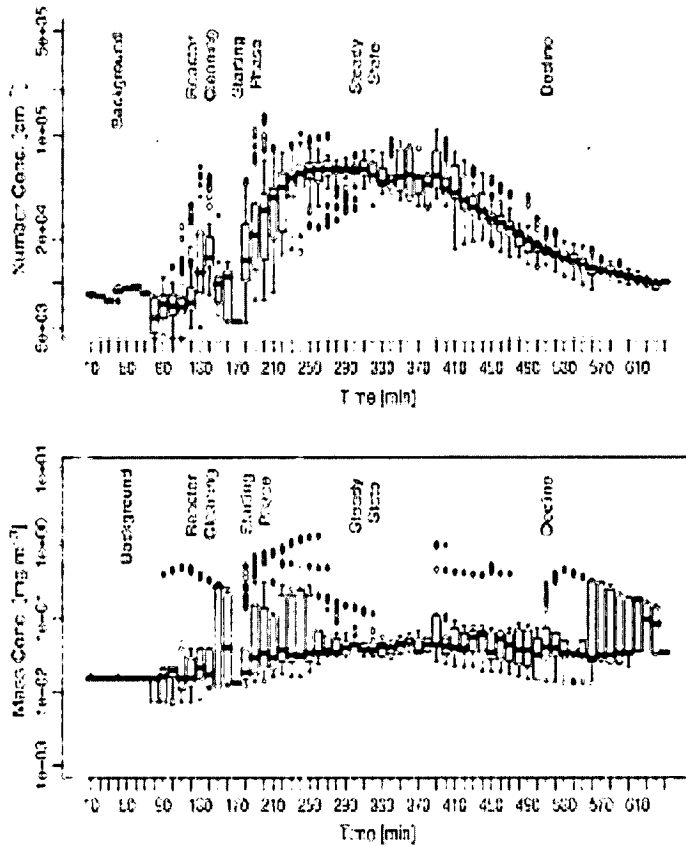


圖 5.7.1 生產過程平均微粒數目及質量濃度隨時間變化 (Demou et al., 2008)。

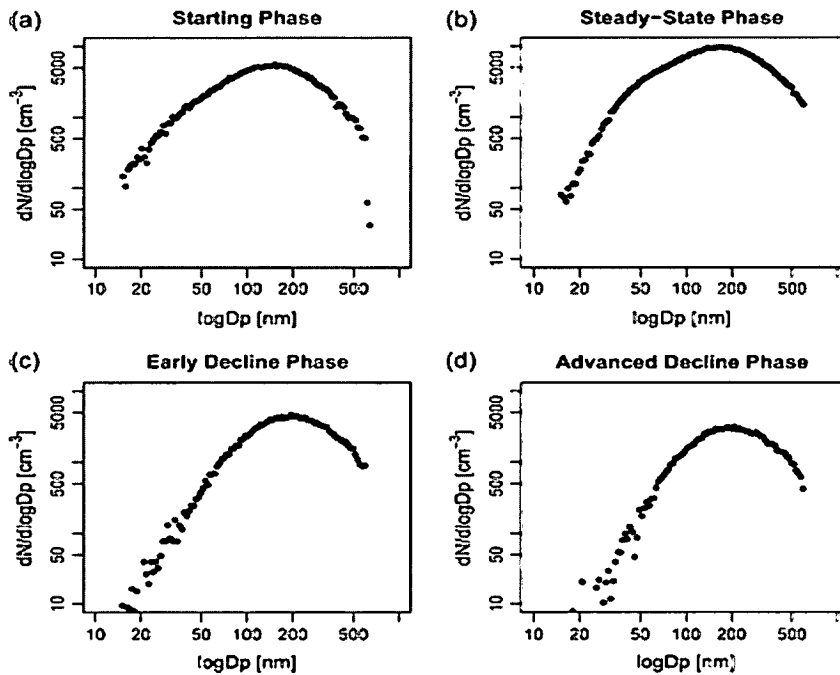


圖 5.7.2 不同生產階段的微粒平均粒徑分佈 (Demou et al., 2008)。

含奈米碳管之高等複合材料在機械加工期間的奈米微粒及纖維的暴露

Bello et al. (2009) 調查研磨加工期間含奈米碳管之高等複合材料產生的奈米微粒及纖維的暴露，高等複合材料內含有奈米碳管、微米直徑的纖維（碳或鋁）和熱固聚合物基質。奈米微粒與纖維的暴露是以一系列的儀器來做評估，包括電子顯微鏡及微粒數目濃度和粒徑分佈的即時監測，如：快速電移動度粒徑分析儀(Fast Mobility Particle Sizer, TSI FMPS Model 3091)、氣動粒徑分析儀(Aerodynamic Particle Sizer, TSI APS 3321)、TSI Dust-Trak™、凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, TSI CPC 3007)，以及在污染源和操作者的呼吸帶對纖維與可呼吸性微粒做採樣。乾式切割期間，在污染源量測位置 1 與 2 以 FMPS、APS 及 CPC 量測總微粒數目濃度，而量測位置如圖 5.7.3 所示。監測的結果如圖 5.7.4A (FMPS)、圖 5.7.4B (APS)、圖 5.7.5A (FMPS)與圖 5.7.5B (CPC)所示。

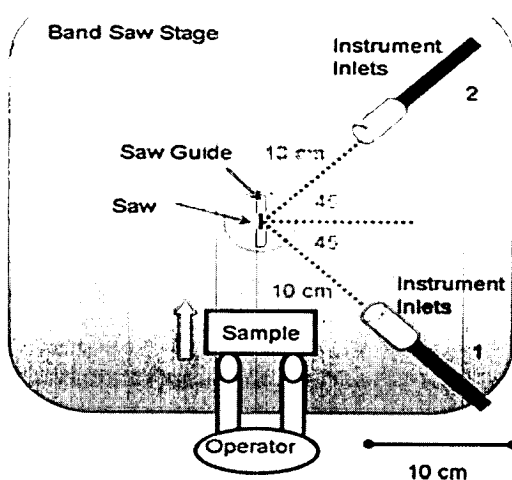


圖 5.7.3 帶鋸平台的佈置圖 (Bello et al., 2009)。

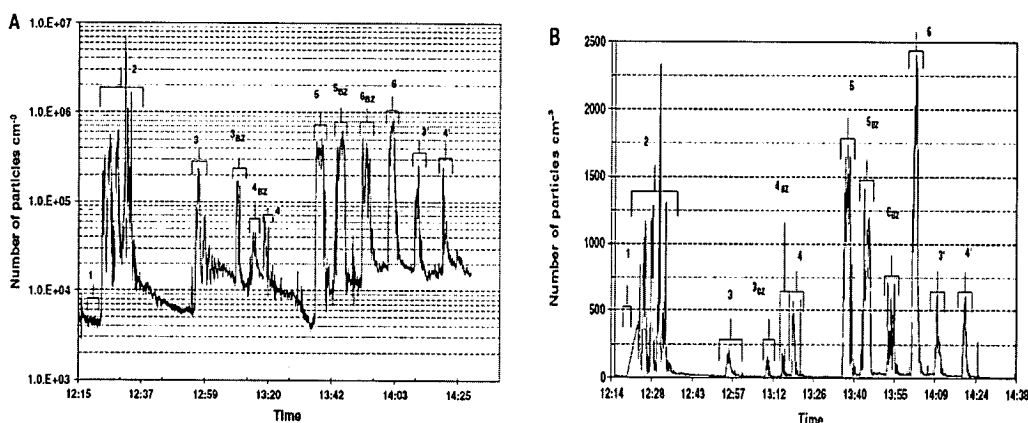


圖 5.7.4 在位置 1 進行乾式切割時，藉由 FMPS (A: 5.6–560 nm)與 APS (B: <0.5–20 μm)量測污染源和操作者呼吸帶的總微粒數目濃度。BZ：呼吸帶；1.背景值 2. 各種複合材料的磨邊。3-6 為乾式切割，3. 基板-氧化鋁(base-alumina)；4. CNT-alumina；5. 基板-碳(base-carbon)；6. CNT-carbon (Bello et al., 2009)。

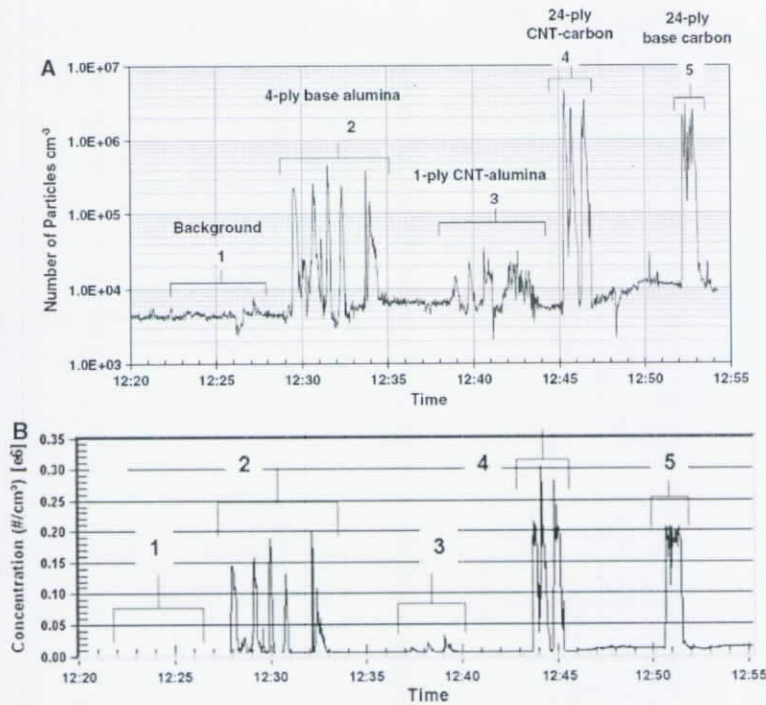


圖 5.7.5 在位置 2 乾式切割時，藉由 FMPS (A：5.6–560 nm)與 CPC (B：<10 nm–1 μm)量測污染源的總微粒數目濃度。2. five cuts；3. four cuts；4. four cuts；5. five cuts (Bello et al., 2009)。

圖 5.7.4A 和 5.7.5A 顯示在 5.6–560 nm 範圍的微粒背景值約為 4000 #/cm<sup>3</sup>，且在不同的複合材料切割時微粒數目濃度會顯著上升。CNT-carbon 和基板-碳 (base-carbon) 兩種複合材料產生最大濃度值在位置 2 與 1 分別為 2–5E +6 #/cm<sup>3</sup> (圖 4A) 和 5–7E +6 #/cm<sup>3</sup> (圖 3A)。在二個相同量測位置 4 層基板-氧化鋁 (4-ply base-alumina) 複合材料比 1-4 層 (1-4 ply) CNT-alumina 產生明顯較高的微粒數目濃度。基板-氧化鋁總微粒數目濃度最大值約為 2 E +5 #/cm<sup>3</sup>，而 CNT-alumina 則為 2–5E +4 #/cm<sup>3</sup>。由圖 5.7.4B 發現 CNT-carbon 複合材料以 APS 量測的最大總微粒數目濃度從 15 #/cm<sup>3</sup> (背景值) 到最大值 2400 #/cm<sup>3</sup>。另外，平均總微粒數目濃度值由 11 (背景值) 到 1004 #/cm<sup>3</sup> (base-carbon)。乾式切割期間在 10–1000 nm 的總微粒數目 (圖 5.7.5B) 由背景值 3–4E +4 #/cm<sup>3</sup> 增加至 >100000 #/cm<sup>3</sup>，且與 FMPS 的量測數據非常相似。總微粒數目濃度的差異在 Base alumina、base-carbon 與 CNT-carbon 三種複合材料之間的小於 FMPS 的數據，可能是因 CPC 偵測器飽和所導致。平均呼吸帶的總微粒數目濃度 (位置 1) 低於污染源量測結果的 2–5 倍 (表 5.7.1 和 5.7.2)，而 base-carbon 的 FMPS 量測濃度結果則稍高於污染源。

在 5.6–20 nm 範圍的粒徑分佈量測結果 (位置 1)，如圖 5.7.6 所示。粒徑分佈為一般多徑分佈，而濃度峰值發生於 12, 20, 230±20 nm 及 1±0.1 μm。base-carbon 和 CNT-carbon 兩種複合材料在污染源與呼吸帶的分佈情形相似，這些微粒數目濃度的峰值因不同的複合材料及微粒大小而異，範圍由 0.5–6.0E +5 (12 nm) 到 200–1340 #/cm<sup>3</sup> (1 μm)。複合材料的磨邊產生與含奈米碳管複合材料相似的粒徑分佈與總微粒數目濃度，顯示生成的氣膠大部分來自複合材料本身的破裂所致。



base-carbon 複合材料濕式切割的期間產生的微粒粒徑分佈如圖 5.7.6 與 C-1 所示，與其他複合材料乾式切割的粒徑分佈不同，為一個寬廣的單峰分佈且濃度高值為  $1.92E+5 \text{ \#/cm}^3$ ，峰值粒徑為 165 nm。

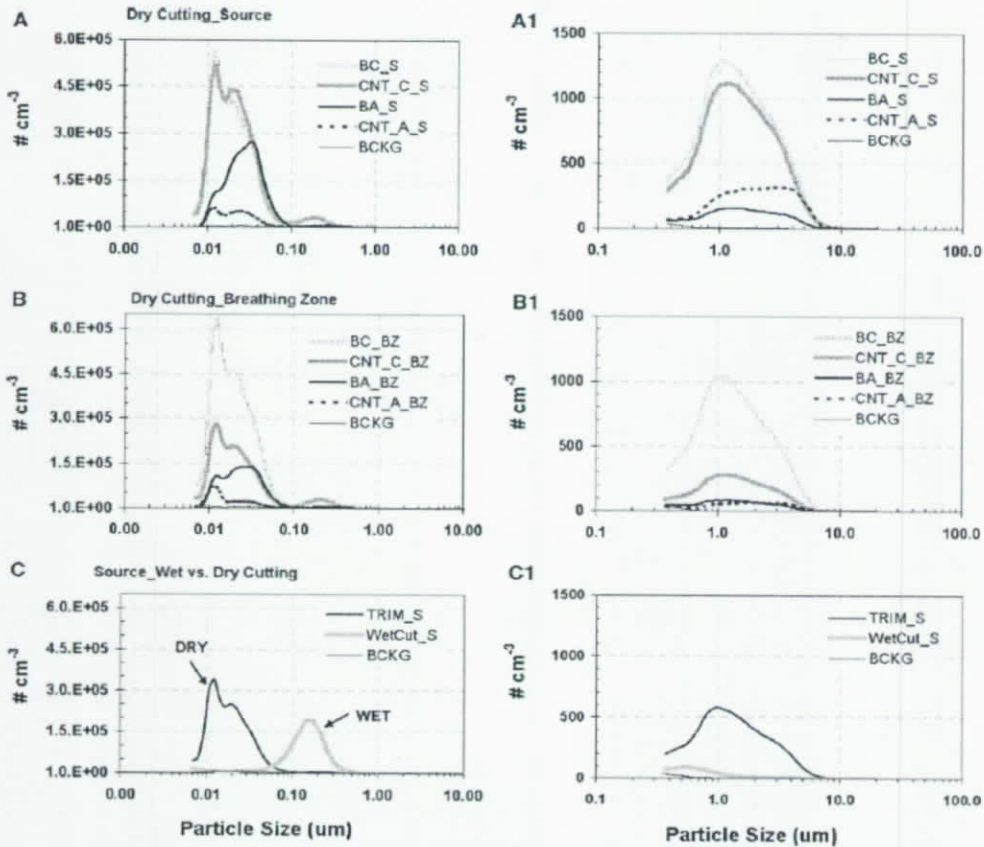


圖 5.7.6 FMPS 與 APS 量測到的粒徑分佈(對應於圖 5.7.4)。圖 A, B, C 表示結合 FMPS 與 APS 的粒徑分佈，而 A1, B1, C1 僅為 APS 的部分。\_S, 污染源; \_BZ, 呼吸帶; BC, base-carbon; CNT\_C, CNT-carbon; BA, base-alumina; CNT\_A, CNT-alumina; BCKG, background air; TRIM, trimming of composite edges (Bello et al., 2009)。

微粒表面積由微粒數目濃度測量而得，如表 5.7.1 與表 5.7.2 所示，主要分成奈米( $\leq 100 \text{ nm size}$ )、細微粒( $> 0.1 \text{ to } \leq 1 \text{ }\mu\text{m}$ )、可呼吸性( $> 1 \text{ to } \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ )及胸腔性( $> 10 \text{ to } 20 \text{ }\mu\text{m}$ )四個範圍。在污染源微粒的平均總表面積變化從  $1.3E+3$  (背景值)到  $4.6E+5$  (base-carbon)  $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ 。base-carbon 複合材料的濕式切割產生一個  $1.2E+5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  的微粒總表面積，比乾式切割低 3.8 倍，氣膠表面積的來源可能大部分為水，但仍待確認。

複合材料切割時以 Dust-Trak 量測  $\text{PM}_{10}$  粉塵質量濃度，量測結果彙整於表 5.7.1 與表 5.7.2。在量測位置 2 的平均粉塵值低於位置 1，但以 FMPS 及 CPC 量測的總微粒數目濃度卻是高於位置 2。最新的濕式切割試驗結果中  $\text{PM}_{10}$  平均為  $0.054 \text{ mg/m}^3$ ，大約是背景值的 4 倍，但比乾式切割小  $\sim 10\text{-}100$  倍，顯示溼式切割可以抑制粉塵的產生。

表 5.7.1 濕式及乾式切割期間的暴露與不同複合材料的關係(污染源位置) (Bello et al., 2009)。

Composite	Laminate specifications		AM (SEM) of total number concentration (# cm <sup>-3</sup> )		AM surface area (µm <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> ) by size range (its fraction of the total surface area)				Σ	RF <sup>a</sup> (F cm <sup>-3</sup> )	AM PM <sub>10</sub> dust (mg m <sup>-3</sup> )
	No. plies	CNT fraction (# cm <sup>-3</sup> )	FMPS	APS	d <sub>p</sub> ≤ 0.1 µm	0.1 < d <sub>p</sub> ≤ 1.0 µm	1 < d <sub>p</sub> ≤ 10 µm	10 < d <sub>p</sub> ≤ 20 µm			
Background	-	-	4.82E + 3 (0.63E + 4)	11.4 (0.08)	286 (0.26)	340 (0.29)	642 (0.44)	10 (0.00)	1,279 (1.0)	-	0.013
Wet cutting (with broken guard) of base-carbon	24	-	9.4E + 4 (0.28E + 4)	47.6 (2.0)	12,580 (0.11)	99,373 (0.85)	4,077 (0.04)	68 (0.00)	116,098 (1.0)	-	0.054
Dry cutting											
Base-alumina	4	-	1.48E + 5 (3.7E + 4)	135.2 (4.8)	6,367 (0.10)	4,429 (0.06)	65,551 (0.83)	863 (0.01)	77,211 (1.0)	1.6	1.19
CNT-alumina	4	2.0 E + 12	0.38E + 5 (0.13E + 4)	285.3 (19.1)	1,118 (0.01)	17,046 (0.14)	214,506 (0.84)	2,281 (0.01)	234,950 (1.0)	1.6	2.11
Base-carbon	24	-	2.83E + 5 (9.5E + 4)	1003.8 (33.5)	6,914 (0.02)	35,056 (0.09)	411,140 (0.89)	3,944 (0.01)	457,053 (1.0)	3.8	5.61
CNT-carbon	24	1.5 E + 11	2.94E + 5 (1.7E + 4)	867.1 (52.2)	7,809 (0.04)	40,898 (0.25)	339,971 (0.71)	4,386 (0.01)	393,063 (1.0)	<sup>b</sup>	8.38

d<sub>p</sub>: Aerodynamic diameter; AM, arithmetic mean; SEM, standard error of mean; FMPS, fast mobility particle sizer instrument; APS, aerodynamic particle sizer instrument; Σ, sum; RF, respirable fibers (length > 5.20 µm, aspect ratio >3) measured in fibers per cubic centimeter (F cm<sup>-3</sup>); PM<sub>10</sub>, particulate matter < 10 µm (equivalent to respirable dust) measured by Dust Track, background corrected. All laminates 2.9-mm thick.  
<sup>a</sup> In five prior tests exposures during wet cutting were statistically not different from background and no fiber sampling was conducted during this last session. Reported source exposures for wet cutting are from the machine with a broken guard.  
<sup>b</sup> Pump failure, unreliable measurement.

表 5.7.2 乾式切割期間的暴露與不同複合材料的關係(操作者的呼吸帶位置) (Bello et al., 2009)。

Composite	Laminate specifications		AM (SEM) of total number concentration (# cm <sup>-3</sup> )		AM surface area (µm <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> ) by size range (its fraction of the total surface area)				Integrated sampling			
	No. plies	CNT fraction (# cm <sup>-3</sup> )	FMPS	APS	d <sub>p</sub> ≤ 0.1 µm	0.1 < d <sub>p</sub> ≤ 1.0 µm	1 < d <sub>p</sub> ≤ 10 µm	10 < d <sub>p</sub> ≤ 20 µm	Σ	RF (F cm <sup>-3</sup> )	R. dust (mg m <sup>-3</sup> )	AM PM <sub>10</sub> dust (mg m <sup>-3</sup> )
Base-alumina	4	-	0.88E + 5 (0.51E + 4)	72.2 (4.6)	3,102 (0.13)	4,053 (0.16)	24,768 (0.71)	44 (0.00)	31,966 (1.0)	0.2	2.0	0.73
CNT-alumina	4	2.0 E + 12	0.28E + 5 (0.69E + 3)	62.2 (4.6)	711 (0.04)	10,517 (0.29)	33,374 (0.67)	54 (0.00)	44,656 (1.0)			0.80
Base-carbon	24	-	3.19E + 5 (1.12E + 4)	777.5 (26.1)	7,311 (0.03)	32,487 (0.12)	27,0961 (0.85)	769 (0.00)	312,528 (1.0)			5.41
CNT-carbon	24	1.5 E + 11	1.53E + 5 (0.77E + 4)	215.7 (11.5)	1,150 (0.05)	30,917 (0.34)	79,899 (0.61)	544 (0.00)	115,509 (1.0)			2.40

d<sub>p</sub>: Aerodynamic diameter; AM, arithmetic mean; SEM, standard error of mean; FMPS, fast mobility particle sizer instrument; APS, aerodynamic particle sizer instrument; Σ, sum; RF, respirable fibers (length > 5.20 µm, aspect ratio >3) measured in fibers per cubic centimeter (F cm<sup>-3</sup>); R. Dust, respirable dust from integrated sampling in micrograms m<sup>-3</sup>; PM<sub>10</sub>, particulate matter < 10 µm (equivalent to respirable dust) measured by Dust Track, background corrected. All laminates 2.9-mm thick.

### 含碳奈米物質生產期間的懸浮微粒特性

Yeganeh et al. (2008) 研究在商業化奈米設備中生產含碳奈米物質時的懸浮微粒特性，生產的產品為富勒烯和奈米碳管。測量的項目包含細微粒(PM<sub>2.5</sub>)質量濃度、次微米的粒徑分佈、光電離潛勢(photoionization potential, 微粒含碳量的指標)，測量位置分別在製造奈米物質的化學排煙櫃內部、化學排煙櫃外側(工作區)及背景。測量對於工程奈米物質是沒有選擇性的，且可能包含兩種工程的奈米物質及自然發生或人為產生的微粒。測量儀器依不同的測量項目而異，使用光散射氣膠光度計(TSI Dustrak 8520)來測量細微粒(aerodynamic diameter < 2.5 µm, PM<sub>2.5</sub>)

的質量濃度；次微米的微粒數目濃度與粒徑分佈使用掃描式電移動度粒徑分析儀 (TSI SMPS 3936NL and CPC3025A)，以 Long DMA 與 Nano DMA 分別量測 14–673 nm 與 4–160 nm 之間的粒徑分佈；光電離潛勢及表面化學組成的顯示則是使用光電氣膠感測器 (EcoChem PAS 2000)，PAS 的反應與已經被證實與多環芳香煙、微粒的元素碳和/或碳煙的組成成正比，且 PAS 被當作含碳微粒組成的指標。

圖 5.7.7 呈現 2005 年 8 月 9 日在化學排煙櫃、工作區及背景的微粒數目濃度、PM<sub>2.5</sub> 質量及光電離潛勢隨時間變化的情形。在這三個位置中化學排煙櫃內和背景的微粒數目及 PM<sub>2.5</sub> 是最高的，而在工作區則是最底的。在化學排煙櫃內微粒數目濃度隨著時間增加而降低，可能是由於開始採樣前在化學排煙櫃以真空吸塵器清掃，導致初始的微粒數目濃度提高再隨時間減少。在化學排煙櫃內 PM<sub>2.5</sub> 和 PAS 訊號的峰值發生在反應器清掃的期間。對照之下，在工作區或背景 PM<sub>2.5</sub> 和 PAS 的訊號在清掃期間是沒有增加的，且全部時間內在工作區與背景 PAS 的訊號皆是 2 fA 或更低。此結果顯示微粒懸浮在化學排煙櫃內部靠近反應器含有碳成份，且性質不同於背景的微粒。2005 年 8 月 4 日被觀察到類似的結果，在化學排煙櫃內部 PAS 的訊號達到 41 fA，但在工作區或背景未超過 7 fA，即使在兩個位置的 PM<sub>2.5</sub> 與微粒數目濃度曾有短暫的增加情形。

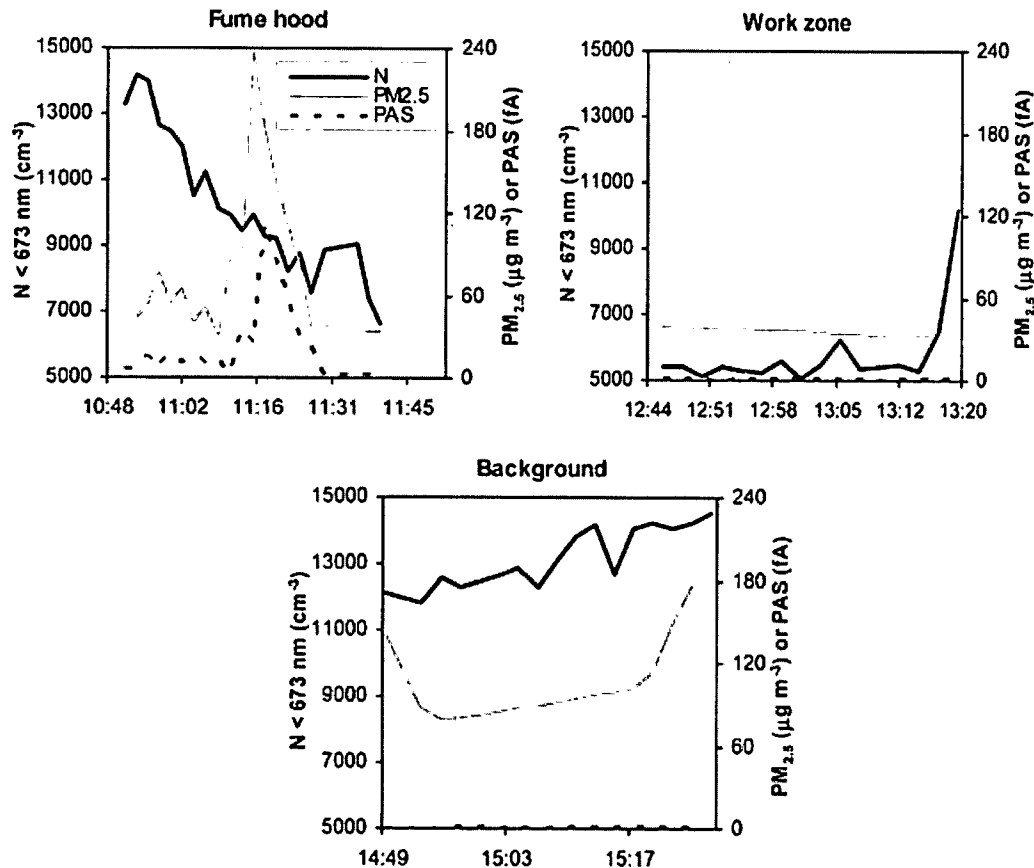


圖 5.7.7 2005 年 8 月 9 日在化學排煙櫃、工作區及背景的微粒數目濃度、PM<sub>2.5</sub> 質量及光電離潛勢隨時間變化的情形 (Yeganeh et al., 2008)。



表 5.7.3 為不同採樣日期與位置的 PM<sub>2.5</sub> 與微粒數目濃度數據，結果顯示在一個生產作業下的全部平均數據上並未發現某一位置的質量濃度高於另一位置的關係，而在四天中有三天在化學排煙櫃內數目濃是最高的。2006 年 7 月 25 日環境空氣的 PM<sub>2.5</sub> 與數目濃度在 11:27 到 12:45 之間平均分別為 69±15 μg/m<sup>3</sup> 與 95894±35869 #/cm<sup>3</sup>。平均室內 PM<sub>2.5</sub> 和數目濃度的值為室外測量值的 0.36–1.2 倍。在電弧反應期間在化學排煙櫃內的數目濃度明顯高於工作區，但在任何一個位置在不同作業期間內並無一致性的差異。

表 5.7.3 不同採樣日期與位置的 PM<sub>2.5</sub> 與微粒數目濃度 (Yeganeh et al., 2008)。

**TABLE 1. Summary of PM<sub>2.5</sub> and Particle Number Concentrations (Average ± Standard Deviation) by Sampling Date and Location during Production Activities**

date	location	PM <sub>2.5</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	total number (cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>
4 August 05	fume hood	150 ± 29	5350 ± 769 <sup>c</sup>
	work zone	123 ± 7	4761 ± 829 <sup>c</sup>
	background	128 ± 13	4617 ± 2625 <sup>c</sup>
9 August 05	fume hood	85 ± 122	10 269 ± 1774 <sup>b</sup>
	work zone	36 ± 3	5486 ± 413 <sup>b</sup>
	background	90 ± 12	13 017 ± 827 <sup>b</sup>
21 June 06	fume hood	52 ± 4	78 982 ± 40 484
	work zone	52 ± 11	53 615 ± 10 061
	background	77 ± 61	63 145 ± 43 472
25 July 06	fume hood	81 ± 16	105 856 ± 30 748
	work zone	85 ± 48	63 130 ± 9107
	background	57 ± 4	34 694 ± 7240
	outside	69 ± 15	95 894 ± 35 869

<sup>a</sup> Total number concentration of particles between 14–673 nm, unless indicated otherwise. <sup>b</sup> Average during sweeping and vacuuming only, not including arc reaction. <sup>c</sup> Total number concentration of particles between 4–160 nm, measured using the NDMA.

圖 5.7.8 和圖 5.7.9 顯示 2006 年 6 月 21 日和 7 月 25 日三個不同位置在 14–673 nm 之間微粒的數目濃度隨時間變化的情形，微粒的數目範圍為濃度小於 30 nm、30 與 100 nm 之間及大於 100 nm。在三個不同位置上短期 PM<sub>2.5</sub> 和/或總數目濃度的峰值發生在清掃期間，以及在用真空吸塵器清除之後和其它背景活動的期間(圖 5.7.8 和圖 5.7.9)。在某些時候 PM<sub>2.5</sub> 的增加並未伴隨著總 sub-673 nm 微粒數目的增加，如 7 月 13:34 和 13:52 之間即是(圖 5.7.9)。除了 7 月 25 日(圖 5.7.9)在工作區清掃前外，全部的情況均顯示小於 100 nm 微粒濃度的增加占了 sub-673 nm 間數目濃度增加的大部份。圖 5.7.9 亦顯示第一次真空吸塵器後及第一次兩個清掃後均導致 PM<sub>2.5</sub> 大幅的增加。

圖 5.7.10 為 2005 年 8 月 4 日三個不同位置在清掃期間的超細微粒粒徑分佈，圖 5.7.10 三個粒徑分佈皆有相似的形狀，當微粒的尺寸變大時，微粒的數目濃度也隨之增加。在大部分的時間小於 10 nm 的微粒數目濃度是幾乎為 0。圖 5.7.10 當天顯示在清掃期最高的微粒總數目濃度(4–160 nm)發生在化學排煙櫃內，平均為  $5352 \pm 832 \text{ \#/cm}^3$ ；在工作區次之為  $4834 \pm 925 \text{ \#/cm}^3$ ；而背景最低為  $3667 \pm 1311 \text{ \#/cm}^3$ 。最小微粒粒徑(小於 10 nm)的數目濃度，在化學排煙櫃內( $146 \pm 154 \text{ \#/cm}^3$ )高於工作區( $79 \pm 130 \text{ \#/cm}^3$ )與背景( $65 \pm 97 \text{ \#/cm}^3$ )，但數目濃度的變化很大。

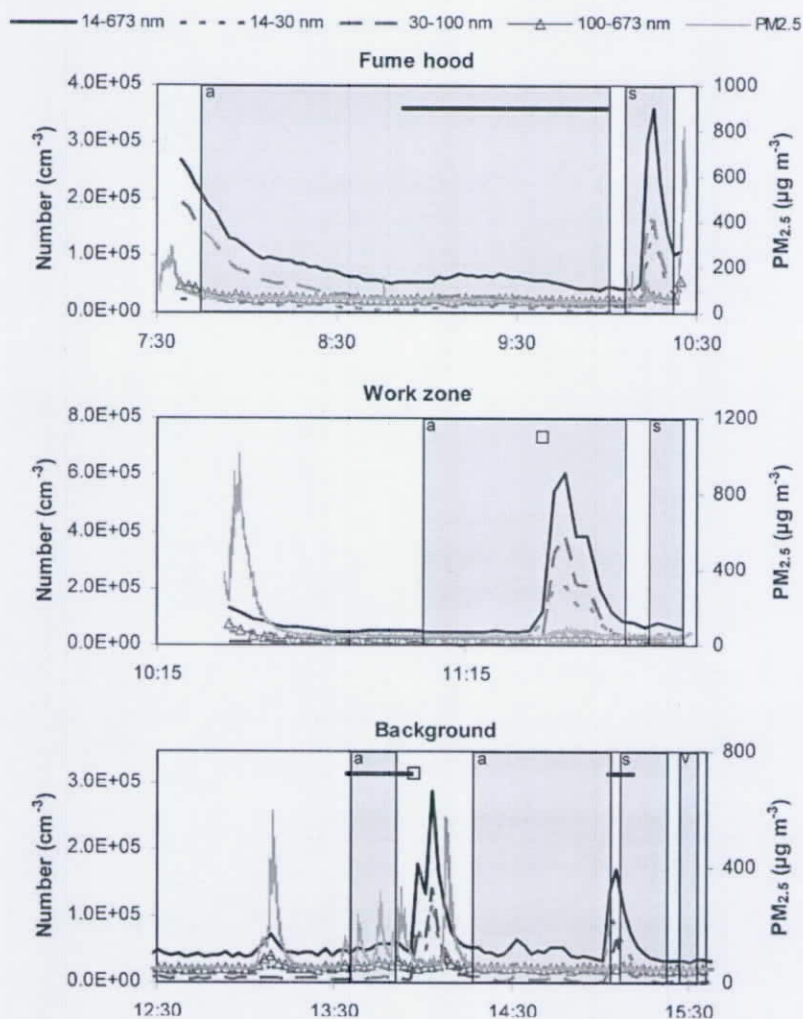


圖 5.7.8 2006 年 6 月 21 日微粒數目濃度和 PM<sub>2.5</sub> 隨時間變化的情形，陰影區域指出(a)電弧反應期間(s)清掃(v)用真空吸塵器清除，在頂端的橫條和正方形顯示持續期間或其他生產活動的開始時間 (Yeganeh et al., 2008)。

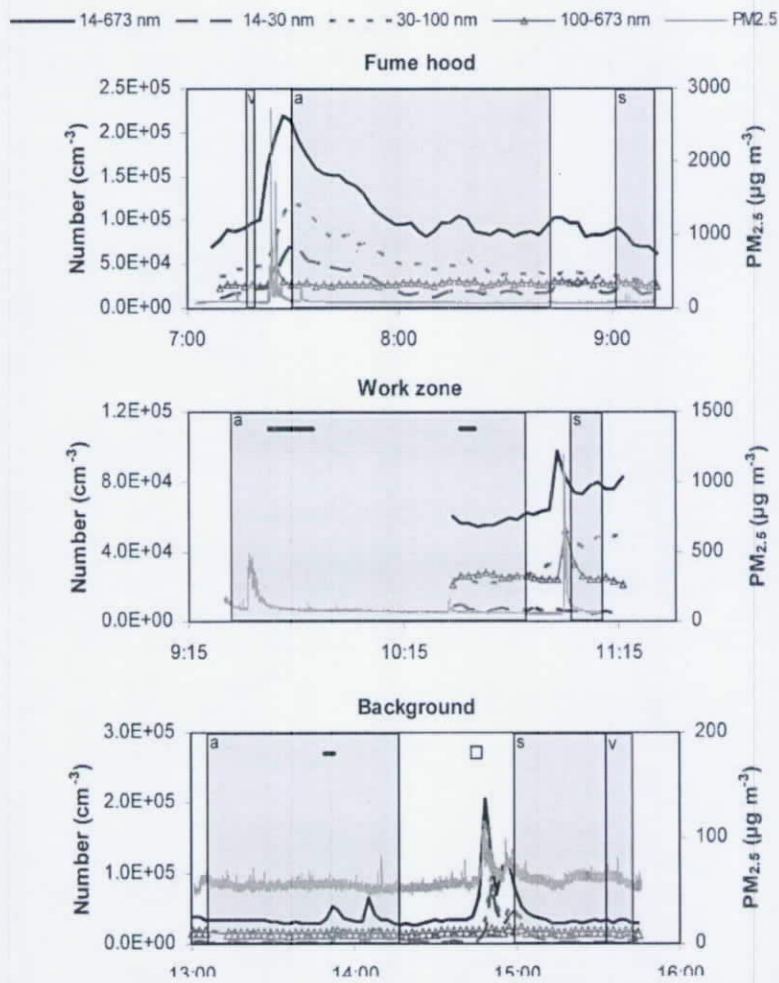


圖 5.7.9 2006 年 7 月 25 日微粒數目濃度和 PM<sub>2.5</sub> 隨時間變化的情形，陰影區域指出(a)電弧反應期間(s)清掃(v)用真空吸塵器清除，在頂端的橫條和正方形顯示持續期間或其他生產活動的開始時間 (Yeganeh et al., 2008)。

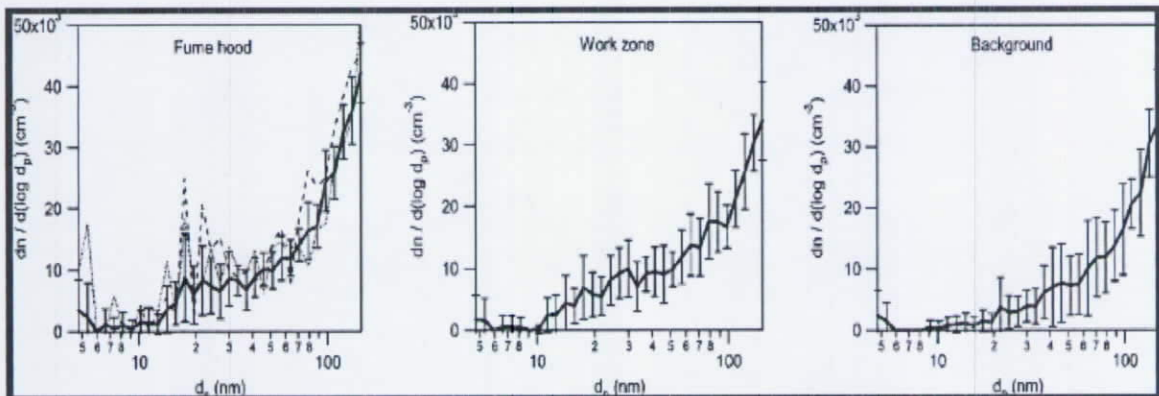


圖 5.7.10 2005 年 8 月 4 日在清掃期間超細微粒的平均與標準偏差粒徑分佈 (在每一個位置  $n=11$ )，最左邊的圖也包含了兩個個別的 SMPS 數據，以點線與虛線呈現，顯示在 5 和 20 nm 附近濃度升高 (Yeganeh et al., 2008)。



圖 5.7.11 為說明出現在圖 5.7.8 和圖 5.7.9 峰值期的微粒粒徑分佈(14–673 nm)。基線的微粒粒徑分佈每一個峰期一致，以顏色相同的細線顯示。基線表示一個在濃度峰值出現前的單一 4–11 分鐘 SMPS 掃描，此時微粒數目濃度尚未開始增加。第一天(圖 5.7.11 左圖)，基線的粒徑分佈為單峰分佈，峰值粒徑約為 100 nm。第一天所有的作業活動主要導致 20–50 nm 微粒濃度的增加，只有在 15:05 時的活動在此粒徑範圍尾端產生相對較少的微粒。相較於第一天，第二天(圖 5.7.11 右圖)的每個基線粒徑分佈差異較大，且在工作區清掃期間可觀察到雙峰分佈，且 200–500 nm 微粒濃度呈現獨有的增加現象。

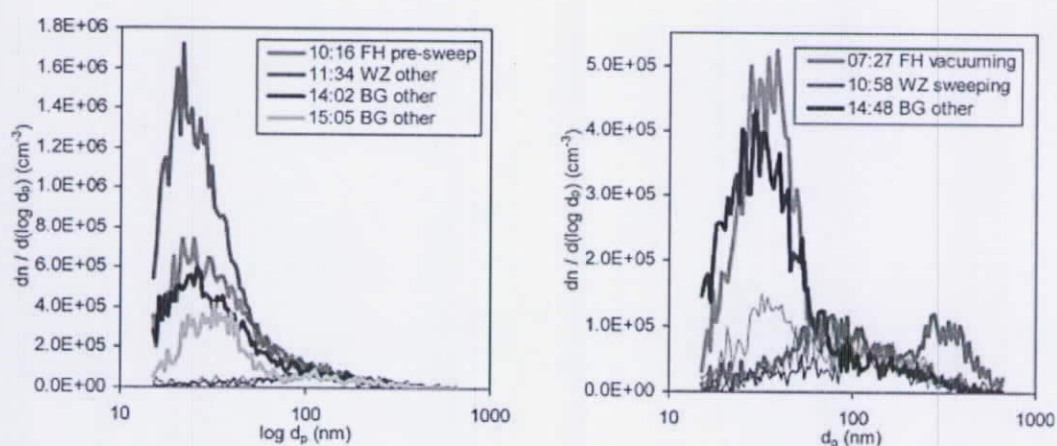


圖 5.7.11 2006 年 6 月 21 日(左圖)和 7 月 25 日(右圖)的高峰期(粗線)與基線(細線)的微粒粒徑分佈比較 (Yeganeh et al., 2008)。

### 5.7.2 單壁奈米碳管的實驗室化學分析結果

Plata et al. (2008) 分析不同廠商生產的單壁奈米碳管(SWCNT, single-walled carbon nanotubes)的元素、分子及碳同位素的組成成份。研究發現未經純化的 SWCNT 的觸媒金屬成份在 1.3–29 % 之間，而純化的 SWCNT 仍含有不在預期內的金屬成份(如 Cr, Cu, Pb)，濃度為 0.02–0.3 ppt。作者認為可能的原因是酸處理為 SWCNT 的常見製造過程，SWCNT 的殘餘酸液會導致和金屬的 SWCNT 製造設備接觸，將微量金屬轉移至 SWCNT，因此 SWCNT 在環境中扮演微量金屬攜帶者的角色，這種觸媒金屬及其他微量金屬毒性物質的釋放將對環境造成衝擊。另外，不同製程如電弧放電法、化學氣相沉積法(CVD)及 CO-CVD(CO-化學氣相沉積法)產生的 SWCNT 含有濃度不等的  $^{13}\text{C}$  同位素，如圖 5.7.12 所示，和自然界中碳來源焦炭、生物源甲烷和植物所含的  $^{13}\text{C}$  同位素相較，可建立具有參考價值的 SWCNT 指紋圖譜，SWCNT 中的特殊微量金屬也可建立指紋圖譜，兩者均可用於環境中 SWCNT 的來源定量。

SWCNT 的溶劑萃取物總質量(TSEM, total solvent-extractable material)的濃度很低，以二氯甲烷萃取時 <1%，以甲苯萃取時 <5%，主要的原因是由於 SWCNT 含有金屬元素，溶出的金屬會和二氯甲烷形成氯甲基的自由基，而這些自由基會和

TSEM 裡的 PAH 反應，這種轉化會導致鹵素萃取溶劑中的 PAH 損失，因此造表 5.7.4 所示的不同 SWCNT 中的 TSEM 含量較低。故 SWCNT 中的金屬的反應性造成環境中其他物質轉化的影響不可忽略。

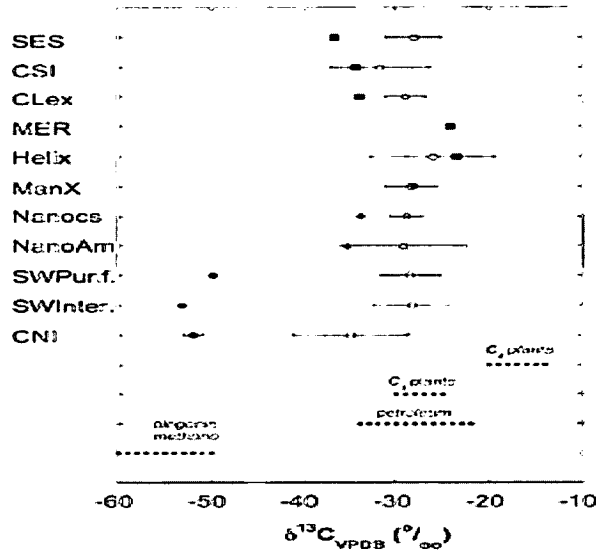


圖 5.7.12 單壁奈米碳管的碳同位素指紋圖譜。單壁奈米碳管的製造方法：(■)電弧法、(◆)化學氣相沉積法、(●)CO-化學氣相沉積法 (Plata et al., 2008)

表 5.7.4 自單壁奈米碳管溶劑萃出物的質量 (Plata et al., 2008)。

**Table 5. Mass of solvent-extractable material from SWCNTs.**

SWCNT supplier	Total solvent-extractable material (TSEM)	
	DCM extraction	Toluene extraction
	GC <sup>a</sup> -amenable mass <sup>b</sup> (mg (g SWCNT) <sup>-1</sup> )	GC-amenable mass <sup>b</sup> (mg (g SWCNT) <sup>-1</sup> )
<b>Arc</b>		
SES	0.23 ± 0.03	0.16 ± 0.03
CSI	0.13 ± 0.01	0.20 ± 0.03
CLex	0.052 ± 0.002	0.05 ± 0.01
MER	<sup>c</sup> —	<sup>c</sup> —
Helix	1.2 ± 0.8	23.6 ± 0.7
<b>CVD</b>		
ManX	0.25 ± 0.05	8.2 ± 0.3
NanoAm	0.8 ± 0.1	13 ± 3
Nanocs	0.3 ± 0.1	<sup>c</sup> —
SWPurified	0.11 ± 0.02	2.23 ± 0.09
SWIntermed.	0.07 ± 0.02	2.93 ± 0.02
CNI	0.8 ± 0.3	49.2 ± 0.1

<sup>a</sup>GC = gas chromatography.

<sup>b</sup> Mass determined by integrating total ion chromatogram and applying the response factor for pyrene.

<sup>c</sup> Sample not analyzed.

### 5.7.3 奈米銀在環境中的暴露

奈米銀為金屬元素銀的奈米微粒，尺寸介於 1~100nm 之間，常以 nano-Ag 來示，而大於 100nm 粒子或銀原子(Ag)、銀離子(Ag<sup>+</sup>)等單一粒子皆不屬於奈米銀的範圍，奈米銀的表面可能帶電或不帶電，也可能產生銀離子。因為奈米銀有殺菌的效用，所以常應用在抗菌產品如紡織品、食物保存器和個人防護用具等 (Kulinowski, 2008)。

Muller et al. (2008) 以生命週期的觀點，發展出銀、二氧化鈦、奈米碳管等三種奈米微粒在環境中暴露的模型，並以瑞士為例，了解奈米微粒對環境所造成的危害。評估的參數主要包含化學物質的世界總產量體積、在不同產品的使用狀況，生產過程中微粒產生的情形以及於環境中的流量係數(flow coefficient)等 4 種，推估出化學物質於環境中的預測濃度(PEC)與經文獻獲得之環境中無影響之預測濃度(PNEC)做比較，其中 PEC/PNEC 稱為危險商數(risk quotients)，當危險商數>1 時，代表此奈米微粒對環境將造成影響，進而評估出對環境可能造成的危害。此模式中各奈米物質的產生來源及最終流向如表 5.7.5 所示，傳輸之路徑圖如圖 5.7.13 所示，奈米物質傳輸的途徑會因處理的方式不同，如焚化處理、廢水處理及掩埋處理等等，使得奈米物質將在環境中的不同系統中傳輸，有著不同的宿命。由研究結果得知奈米二氧化鈦與奈米銀在空氣系統中的含量較水及土壤系統中少，而奈米碳管在空氣與土壤中幾乎不存在，在水中奈米二氧化鈦含量最多，奈米銀次之。nano-Ag、nano-TiO<sub>2</sub> 與 CNT 於空氣、水、土壤系統中之危險商數如表 5.7.6 所示，在水中之二氧化鈦奈米微粒 PEC 值達 0.7-16 µg/L，但其 PNEC 值小於 1 µg/L，危險商數接近或大於 1，將對水中的環境帶來危害。而奈米銀與奈米碳管，在各環境條件中危險係數均小於 1，並對環境造成不良的影響較小。值得注意的是奈米碳管由於尚未廣泛運用，其 PEC 值與其他兩奈米微粒相比均較低，但在未來價格降低後，用於消費產品的機會將大大提升，對環境造成的危害也將會上升。

現在市面上的衣物常會使用奈米銀做為抗菌劑，但奈米銀釋放到環境中的影響仍不清楚，所以 Benn et al. (2008) 研究市售含有奈米銀的襪子在水中奈米銀的逸散情形以及在污水處理廠(wastewater treatment plants, WWTPs)中的宿命。Benn 將襪子放在迴轉式震盪器中以超純水清洗，以 24 小時為一個週期，共重覆四個週期，並對銀膠體及離子釋放出的累積質量與連續清洗次數作圖，如圖 5.7.14 所示。由圖中可發現有三種襪子在水中會釋放銀，並隨著清洗的次數穩定的釋出。比較銀釋出的情形可推測不同製造過程的襪子會造成在水中不同的銀釋放量，且釋放的速率也不同，此現象也與製造時所使用的銀含量有關。在第一次水洗就釋放出較多量銀的襪子之除臭殺菌會較差。此外，Benn et al. 也使用物理分離方法和離子選擇電極可得知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 WWTP 的生物可以處理奈米銀的排放，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。

表 5.7.5 nano-Ag、nano-TiO<sub>2</sub> 與 CNT 之來源及流向(Muller et al., 2008)。

NP	product category	% of total amount	release	%	release
nano-Ag	textiles	10	abrasion during use	5	air
			abrasion during washing	5	STP
			disposal (WIP)	2.5	WIP
			recycling	0.5	leaving system
			export	2	leaving system
			dissolution	85	leaving system
	cosmetics	25	application	95	STP
			disposal	5	WIP
	sprays, cleaning agents	15	application	95	air (10%), STP (85%), soil (5%)
			disposal	5	WIP
	metal products	5	abrasion	5	STP
			recycling	47.5	leaving system
			disposal	2.5	WIP
	plastics	10	dissolution	45	leaving system
abrasion			5	STP	
disposal			50	WIP	
paint	35	dissolution	45	leaving system	
		run off	5	soil (50%), STP (50%)	
		disposal	45	leaving system	
nano-TiO <sub>2</sub>	plastics	2	abrasion	5	air (50%), STP (50%)
			disposal	95	WIP
	cosmetics	60	application	95	STP (95%), water (5%)
			disposal	5	WIP
	coatings	2	application	95	STP (95%), air (5%)
			disposal	5	WIP
	metals	1	abrasion	5	STP
			recycling	90	leaving system
			disposal	5	WIP
	energy storage/ production	10	disposal	25	WIP
recycling			75	leaving system	
paint	25	runoff	50	STP (50%), soil (50%)	
		disposal	50	disposal site	
CNT	plastics, sporting equipment	50	abrasion	5	air
			disposal	95	WIP
	electronics, batteries	50	recycling	40	leaving system
			disposal	10	WIP (50%), disposal site (50%)
			export	50	leaving system

表 5.7.6 nano-Ag、nano-TiO<sub>2</sub> 與 CNT 於空氣、水、土壤系統中之危險商數(PEC/PNEC) (Muller et al., 2008)。

	nano-Ag		nano-TiO <sub>2</sub>		CNT	
	RE	HE	RE	HE	RE	HE
air	nd	nd	0.0015	0.004	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$
water	0.0008	0.002	>0.7	>16	0.005	0.008
soil	nd	nd	nd	nd	nd	nd

<sup>a</sup> nd: not determined due to lack of ecotoxicological data.

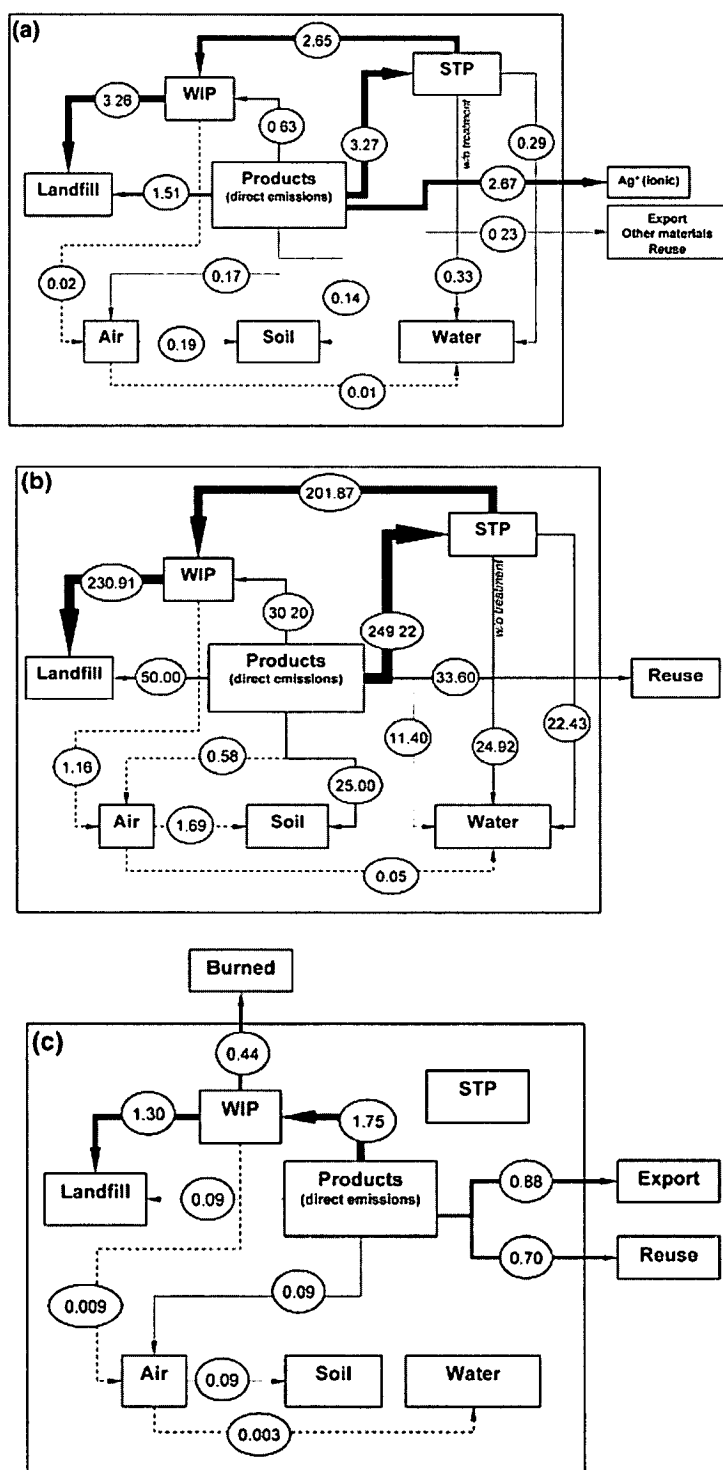


圖 5.7.13 圖(a)nano-Ag，圖(b)nano-TiO<sub>2</sub>，圖(c)CNT 的傳輸過程模型示意圖(Muller et al., 2008)。



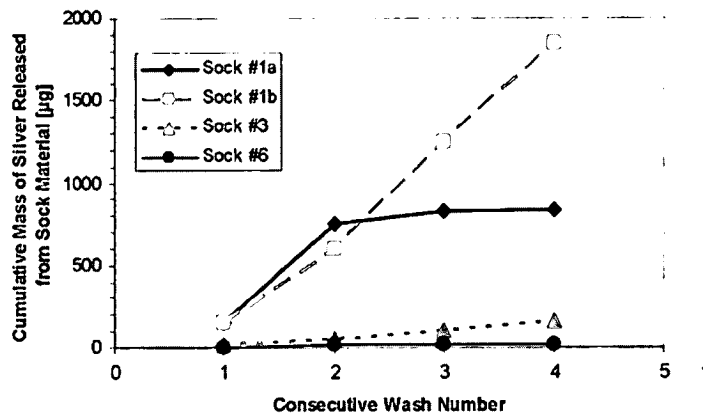


圖 5.7.14 四種襪子在連續四次 24 小時的超純水中所釋放出的銀含量(Benn et al., 2008)。

#### 5.7.4 國內對於奈米物質暴露評估的研究現況

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<sub>2</sub>)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)。

#### 5.7.5 結論與建議

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，但是本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. 奈米襪在水中會釋放銀，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。

### 參考文獻

- Bello D., Wardle B. L., Yamamoto N., deVilloria R. G., Garcia E. J., Hart A. J., Ahn K., Ellenbecker M. J., Hallock M. (2009). Exposure to Nanoscale Particles and Fibers during Machining of Hybrid Advanced Composites Containing Carbon Nanotubes, *J. Nanopart. Res.*, 11: 231–249.
- Benn, T. M., and P. Westerhoff. (2008). Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics, *Environ. Sci. Technol.*, 42(11): 4133-4139.
- Demou, E., Peter, P., Hellweg, S. (2008). Exposure to Manufactured Nanostructured Particles in an Industrial Pilot Plant, *Annals Occup. Hyg.*, 52: 695–706.
- Kulinowski, K. M. (2008). Environmental Impacts of Nanosilver, International Council on Nanotechnology.
- 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, *Nanotechnol.*, 19, 185706.
- Mueller, N. C., and B. Nowack (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12): 4447-4453.
- Tsai, C. J., Wu, C. H., Leu, M. L., Chen, S. C., Huang, C. Y., Tsai, P. J., Ko, F. H. (2009). Dustiness test of nanopowders using a standard rotating drum with a modified sampling train, *J. Nanopart. Res.*, 11:121-131.
- Tsai, C. J., and Pui, D. Y. H. (2009). Recent advances and new challenges of occupational and environmental health of nanotechnology, *J. Nanopart. Res.*, 11:1-4
- Yeganeh B., Kull C. M., Hull M. S., Marr L. C. (2008). Characterization of Airborne Particles during Production of Carbonaceous Nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4600–4606.

## 5.8 奈米物質的暴露控制分組方法(control banding approach)

### 5.8.1 英國的控制分組方法(control banding approach)

以職業暴露控制限值(OELs, occupational exposure limit)作為化學物質的管制規範十分困難，無法應付數目十分龐大、且日益增加的化學品。以美國為例，2003年美國化學學會(ACS, American Chemical Society)的化學摘要服務(CAS, Chemical Abstracts Service)登錄有 17,688,891 有機務和無機物質及 12,072,228 生物序列，在 CAS 線上化學目錄檔內則含有 1,323,227 個商業化及化學品，但在 CAS 管制化學品清單資料庫內只有 224,784 種物質，且在 ACGIH 列出的 TLV(threshold limit value) 只有 642 個化學物質，可見利用研究訂出 OELs 值作為工作場所暴露濃度之定量規範，並無法應付大量化學物質之管制需求。奈米物質之產品至 2007 年 10 月止的統計已達 580 項，若欲針對每種奈米微粒訂出 OELs 再加以規範，也是一件十分不容易的事。

控制分組方法為工作場所化學物質暴露評估及風險管理的方法，其主要之作法是根據化學品的物理、化學及毒性，暴露的潛勢(如使用量、揮發性及揚塵性)，將化學物質作 5 個分組(band A-E)，並針對每個分組作控制之建議，以期達到一個目標的暴露濃度範圍(target exposure concentration)。如同大部分的化學物質一樣，奈米微粒並未有職業暴露控制限值(OELs, occupational exposure limit)，因此雇主及作業人員針對奈米微粒之暴露濃度要控制到什麼程度，並未有適當的指引。因此利用控制分組之方法對一般化學物質及奈米微粒進行控制，為美國 NIOSH(2008) 正在研究之方向。

發展最完整的化學品分組控制評估模式由 UK HSE(Health and Safety Executive, 安全與衛生執行委員會)所完成，稱為 COSHH Essentials(COSHH 要件, Control of Substance Hazardous to Health)，其設計的目的在於協助中小企業依 COSHH 法令執行化學品及其混合物之風險評估。COSHH Essentials 的觀念認為雖然有很多化學品在市面流通，但是只有少數幾個層次的風險管理或控制分組，可以用於控制作業場所之化學品之暴露控制，因此 HSE 設計了一個簡易的線上風險管理系統 COSHH Essentials，供業者使用 (參考網站 [www.coshh-essentials.org.uk](http://www.coshh-essentials.org.uk))。COSHH Essentials 之核心模式之考量因子如表 5.8.1 所示。

表 5.8.1 COSHH essentials 核心模式之考量因子(NIOSH, 2008)。

Health hazard	÷ Exposure potential	→ Generic risk assessment	→ Control approach
Substances allocated to a hazard band using R-phrases	Substances allocated to a dustiness or volatility band and a band for the scale of use	Combination of health hazard and exposure potential factors determine desired level of control	Type of approach needed to achieve adequate control

COSHH Essentials 線上風險管理系統首先依據 Risk phrases(風險警示號碼, 簡稱 R-phrases)將物質列入某一風險分組(hazard band), 再依物質揚塵特性及使用量、使用頻率, 選擇需要一個控制層級, 及建議一個適當控制方法。表 5.8.2 列出風險分組, 目標暴露濃度與 R-phrases 之間之關係, 若業者按照建議的控制方法確實執行污染物的控制, 則預期可以將污染物的濃度降至表表 5.8.2 所列的目標濃度。

表 5.8.2 R-phrases 與危害分組的關係(Brooke, 1998)。

Hazard band	Target airborne concentration range (Note 1)	R-phrases
A	>1–10 mg/m <sup>3</sup> dust; >50–500 ppm vapor	R36, R38, all dusts and vapors not allocated to another band (Note 2)
B	>0.1–1 mg/m <sup>3</sup> dust; >5–50 ppm vapor	R20/21/22, R40/20/21/22
C	>0.01–0.1 mg/m <sup>3</sup> dust; >0.5–5 ppm vapor	R48/20/21/22, R23/24/25, R34, R35, R37, R39/23/24/25, R41, R43
D	<0.01 mg/m <sup>3</sup> dust; <0.5 ppm vapor	R48/23/24/25, R26/27/28, R39/26/27/28, R40 Carc. Cat. 3, R60, R61, R62, R63
E	See specialist advice	R40 Muta. Cat. 3, R42, R45, R46, R49
S: skin and eye contact	Prevention or reduction of skin and/or eye exposure	R34, R35, R36, R38, R41, R43, Sk (Note 3)

\*Abbreviations: ppm=parts per million; R-phrases=Risk Phrases; mg/m<sup>3</sup>=milligrams per cubic meter.

R-phrases 是 EU 的危險物質指令(67/548/EEC), 將危險物質依其爆炸、可燃性、呼吸毒性、水體毒性等特性分類而成, 其中與控制分組相關者有 R20~R28, R34~R48, R60~R63, 如表 5.8.3 所示:

表 5.8.3 R-phrases 與危害特徵 (Brooke, 1998)。

*R-phrases: indication of particular hazards*

R20 Harmful by inhalation	R39 Danger of very serious irreversible effects
R21 Harmful in contact with skin	R40 Possible risk of irreversible effects
R22 Harmful if swallowed	R41 Risk of serious damage to eyes
R23 Toxic by inhalation	R42 May cause sensitisation by inhalation
R24 Toxic in contact with skin	R43 May cause sensitisation by skin contact
R25 Toxic if swallowed	R45 May cause cancer
R26 Very toxic by inhalation	R46 May cause heritable genetic damage
R27 Very toxic in contact with skin	R48 Danger of serious damage to health by prolonged exposure
R28 Very toxic if swallowed	R49 May cause cancer by inhalation
R34 Causes burns	R60 May impair fertility
R35 Causes severe burns	R61 May cause harm to the unborn child
R36 Irritating to the eyes	R62 Possible risk of impaired fertility
R37 Irritating to the respiratory system	R63 Possible risk of harm to the unborn child
R38 Irritating to the skin	

針對不同分組之控制方法有四種(表 5.8.4)，依層級順序分為一般通風(控制方法 1)、工程控制(控制方法 2)、圍離(控制方法 3)及尋求專家之建議(控制方法 4)，層級越高，控制越嚴，這些方法均為作業場所常用的工程控制方法，當化學物質及毒性愈強，暴露潛勢愈高，則建議的控制方法層級愈高，預期可以達到的污染物目標濃度愈低，如圖 5.8.1 所示。

表 5.8.4 四個控制分組 (Brooke, 1998)。

<b>Control Approach 1—General ventilation.</b> Good standard of general ventilation and good working practices.
<b>Control Approach 2—Engineering control.</b> Ranging from local exhaust ventilation to ventilated partial enclosure.
<b>Control Approach 3—Containment.</b> Containment or enclosure, allowing for limited, small scale breaches of containments.
<b>Control Approach 4—Special.</b> Seek expert advice.

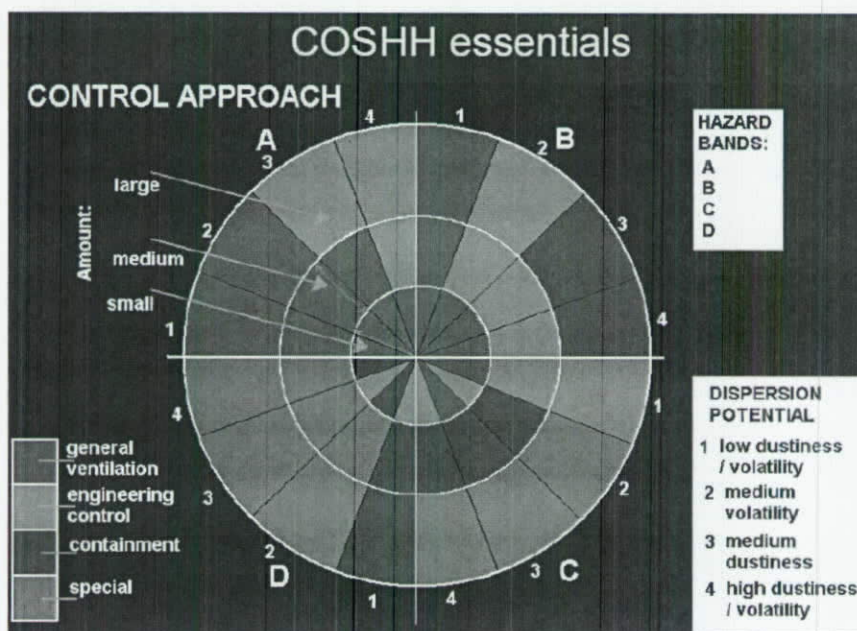


圖 5.8.1 COSHH essentials 的控制方法與風險分級、污染物特性及使用量之關係 (COSHH essentials)。

美國 NIOSH (2008) 針對控制分組的評估意見如下：

- (1) 控制分組可當成職業風險管理之入門管理工具或複雜控制及評估方法的輔助工具，若在一些特殊場合需要有準確的暴露數據以保障工人之健康時，則需要進行較複雜的控制及評估方法。
- (2) 控制分組方法是 UK HSE 為了在 COSHH 法令下協助中小企業執行化學品評估

之方法，在美國(和我國)並未要求企業對化學品執行風險評估，但是對於業者而言，控制分組之精神—有數千種化學物質但只有幾個層次之控制方法—仍相當有價值，因此可以將 COSHH Essentials 視為完整的風險管理計畫(含個人防護、訓練及健檢)之補充工具。

- (3) 控制分組方法需要以暴露評估決定其控制有效性，控制分組方法用於執行風險評估及選擇適當控制方法，但不能完全取代傳統之暴露監測及 OELs。
- (4) 另外應用控制分組模式時需提高此模式之認知及模式的標準化，驗證其控制技術的有效性，並將控制分組模式擴展到其他的安全衛生問題上(如經皮吸收、人因工程和火災及爆炸預防等)，並針對控制分組方法進一步進行研究發展。

### 5.8.2 奈米控制分組工具(CB Nanotool)

對奈米微粒而言，使用控制分組方法時需先建立奈米物質的 R-編號及影響奈米物質毒性的參數，但目前這些資料並不完整。Paik et al. (2008)利用現有的奈米材料毒性知識，並運用早期的控制分組架構發展出可作為奈米物質暴露控指引的控制分組工具，或稱為奈米控制分組工具(CB Nanotool)，針對作業人員在作業時可能會暴露到奈米物質，管理人員可利用控制分組來選擇對該作業流程最適合之暴露控制的策略。

奈米控制分組工具建立在特定作業流程之風險層級上(RL, risk level)，Paik et al. (2008)所建立的風險層級矩陣如表 5.8.5 所示，它由可能性(probability)與嚴重度(severity)決定。嚴重度與可能性皆有特定的分數，當嚴重度以及可能性的分數越高時，風險層級就越高，需要作較嚴格的暴露控制。若風險層級為 RL1 時則需使用一般通風(General Ventilation)、RL2 需使用排煙櫃或使用局部通風(Fume hoods or local exhaust ventilation)、RL3 需使用圍離(Containment)以及 RL4 需尋求專家之建議(Seek specialist advice)。

表 5.8.5 風險層級矩陣 (Paik et al., 2008)。

		可能性			
		低 (0-25)	中 (26-50)	高 (51-75)	極高 (76-100)
嚴重度	極高 (76-100)	風險層級 3	風險層級 3	風險層級 4	風險層級 4
	高 (51-75)	風險層級 2	風險層級 2	風險層級 3	風險層級 4
	中 (26-50)	風險層級 1	風險層級 1	風險層級 2	風險層級 3
	低 (0-25)	風險層級 1	風險層級 1	風險層級 1	風險層級 2

現今奈米材料產業普及，越來越多的大眾要求奈米材料需進行風險評估，然而定量奈米微粒的風險評估會遇到許多不確定性，列舉如下：

1. 奈米微粒的物理結構與其綜合毒性並未完全了解。
2. 同一物質的非奈米等級與奈米等級的微粒在肺部的沉積與肺葉的清除機制不相同。
3. 奈米物質暴露的測量尺寸並無一致性，如微粒尺寸、表面積等。
4. 在奈米物質暴露的情境與接受暴露的作業人員數目缺乏清楚而完整的資料。

控制分組奈米工具可在較缺乏毒性與暴露相關的資訊情況下，幫助工作者決定工作場所的奈米物質暴露控制策略。分組控制奈米工具最近由 Paik et al. (2008) 發展出，並在許多國家被利用，它利用定性的風險層級矩陣來作風險評估進而決定相對應的暴露控制方式。現在控制分組奈米工具還在測試階段，可進一步地衡量其應用效果，並邀請工業衛生專家(IH, industrial hygienist)作交流討論。

嚴重度與可能性的分數由許多因子決定，如表 5.8.6 所示，各項因子各擁有不同的分數，各項分數總和即可決定嚴重度與可能性的層級。決定嚴重度考量因子之分數為微粒到達呼吸區的能力、微粒沉降在呼吸區的能力、微粒被皮膚吸收的能力以及微粒誘發生物性反應之能力。可能性考量因子的分數是建立在奈米物質逸散後藉由空氣傳播的能力上。某項因子之特性為未知時，該項因子之分數即為該因子最大點數之 75%。舉例而言，可溶性為因子的最大點數為 10 分，若對於微粒之可溶性未知時，可溶性因子之分數即為 7.5 分。將所有因子分數相加後即可得到可能性與嚴重度的層級，即可進一步可決定風險層級。

表 5.8.6 對於可能性與嚴重度每種考量因子之點數 (Paik et al., 2008)。

嚴重度因子	最大點數	最大嚴重度總點數
表面化學特性(NM)	10	100
微粒型狀(NM)	10	
微粒粒徑(NM)	10	
可溶性(NM)	10	
致癌性(NM)	7.5	
生殖毒性(NM)	7.5	
致突變性(NM)	7.5	
皮膚毒性(NM)	7.5	
毒性(PM)	10	
致癌性(PM)	5	
生殖毒性(PM)	5	
致突變性(PM)	5	
皮膚危害潛能(PM)	5	

可能性因子	最大點數	最大可能性總點數
作業使用奈米材料總量	25	100
奈米材料為粉狀/霧狀	30	
可能接受暴露的作業人員數目	15	
作業頻率	15	
作業時間	15	

(NM：奈米材料；PM：原材料)

### 嚴重度因子(Severity factors)

每一項嚴重度因子可用來決定暴露奈米材料之總嚴重度，作為嚴重度因子的考量分別為微粒到達呼吸區的能力、微粒沉降在呼吸區的能力、微粒被皮膚吸收的能力以及微粒誘發生物性反應之能力。將各項嚴重度因子之分數累加起來可得到總嚴重度分數100分，其中奈米材料(NM, nano material)之因子占70分，而原材料(PM, parent material)之因子占30分。總嚴重度分數就可以代入風險層級矩陣裡決定該奈米作業的風險層級並提供適當的控制策略。以下為各項嚴重度因子的評分方法：

#### NM的表面化學特性：

表面化學性質是決定可吸入微粒之毒性的重要關鍵，微粒表面活性的強弱決定了該嚴重度因子之分數高低。

高：10 中：5 低：0 未知：7.5

#### NM的微粒形狀：

纖維狀或管狀之微粒分數為最高，而擁有不規則形狀之微粒其表面積比等向性(isotropic)或球型微粒大。

管狀、纖維狀：10 非等向性：5 結實/球狀：0 未知：7.5

#### NM的微粒直徑：

此嚴重度分數是由微粒沉降在呼吸區的能力決定，若有其他關於微粒尺寸與毒性相關的重要研究結果，則可用來提升這些考量因子的權重。

1-10 nm：10 11-40 nm：5 41-100 nm：0 未知：7.5

#### NM之可溶性：

低可溶性的吸入性微粒可能會造成氧化壓力(oxidative stress)，造成肺部發炎、



纖維化，或造成癌症。雖然可溶性微粒可能會溶解在血液裡並對身體造成不利的影響，但其影響程度較小。

不可溶：10          可溶：5          未知：7.5

*NM之致癌性：*

此嚴重度因子將奈米材料分類為致癌性或非致癌性，並不考量該材料為動物致癌性或人類致癌性，此考量因子之可用資訊較少。

是：10          否：5          未知：7.5

*NM之生殖毒性：*

此嚴重度因子的分數由上為該奈米物質是否擁有生殖毒性，該考量因子之可用資訊較少。

是：7.5          否：5          未知：5.625

*NM之致突變性：*

此嚴重度因子的分數由該奈米物質是否擁有致突變性而定，可用資訊較少。

是：7.5          否：5          未知：5.625

*NM之接觸毒性：*

此嚴重度因子以該奈米物質是否會造成接觸性危害而定出分數，可用資訊較少。

是：7.5          否：5          未知：5.625

*PM之毒性：*

此嚴重度因子以該塊材之職業暴露極限決定分數。

0-1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : 10      2-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : 5      <41-100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : 2.5  
>100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : 0      未知：7.5

*PM的致癌性：*

此嚴重度因子在分數考量上為該PM是否擁有致癌性。

是：5          否：0          未知：3.75

*PM*之生殖毒性：

此嚴重度因子的分數依PM是否擁有生殖毒性而定。

是：5      否：0      未知：3.75

*PM*之致突變性：

此嚴重度因子的分數依PM是否擁有致突變性而定。

是：5      否：0      未知：3.75

*PM*之皮膚危害潛能：

此嚴重度因子的分數依PM是否會造成接觸性危害而定。

是：5      否：0      未知：3.75

將各項嚴重度因子的分數加總，可得到總嚴重度分數，最大分數為100，當分數0-25為低嚴重度，26-50為中嚴重度，51-75為高嚴重度，76-100為極高嚴重度。

**可能性因子(Probability factors)**

作為每項可能性因子的主要考量為作業人員在作業時暴露奈米物質的潛能。

作業使用NM的總量

此可能性因子考量復合材料中，奈米材料的含量。

>100 mg：25      11-100 mg：12.5      0-10 mg：6.25      未知：18.75

*NM*為粉狀/霧狀：

作業人員可能暴露到乾性或濕性的奈米物質，此因子同時考量了此二種暴露的潛勢。

高：30      中：15      低：7.5      未知：22.5

可能接受暴露的作業人員數目：

此可能性因子依作業中可能暴露的作業人員數目而定，分數越高代表越多作業人員暴露。

>15人：15      11-15人：10      6-10人：5      未知：11.25

作業頻率：

此可能性因子的分數依作業頻率而定，作業頻率越高意味著作業人員的暴露潛勢越高。

每天：15      每個禮拜：10      每個月：5      少於每個月：0      未知：11.25

**作業時間：**

此可能性因子的分數依作業時間而定，作業時間越高意味著作業人員的暴露潛勢越高。

>4小時：15      1-4小時：10      30-60分鐘：5      <30分鐘：0      未知：11.25

將各項可能性因子的分數加總，可得到總可能性分數，最大分數為100，當分數0-25為低可能性，26-50為中可能性，51-75為高可能性，76-100為極高可能性。藉著嚴重度與可能性因子的分數，可決定風險層級並使用適合之暴露控制策略，如表5.8.5所示。

在傳統的風險評估上，一旦對危害相關資訊為未知或不確定時，對於所有危害的評估會自動假設為最壞狀況(worst-case)。在控制分組奈米工具中，當對於某項因子之相關資訊為未知或不確定時，則該項因子之分數即為該因子最大點數之75%。這意味著若某項奈米相關製程的所有資訊皆為未知時，在風險層級矩陣裡將達到風險層級3，需使用圍封控制。若以傳統的風險評估方法將所有未知危害性假設為最高，則在風險層級矩陣裡將達到風險層級4，需做最高等級的控制，如此一來在風險管理工作上便會造成不必要的負擔。

#### **奈米控制分組工具的驗證(Paik et al., 2008)**

為了測試奈米控制分組工具的可行性，Paik et al. (2008)針對五種作業活動收集可能性與嚴重度考量因子之相關資料進行風險評估，並根據風險層級給予不同工程控制的建議，如表 5.8.7 所示。這五種作業活動分別為(1)將去離子水與金屬奈米微粒混合成金屬泡沫，在手套箱內乾燥成粉末後再與其它奈米微粒混合並裝進塑膠容器、(2)使用火焰合成陶瓷奈米微粒、(3) 在管爐中合成奈米碳管、(4) 燒結陶瓷釉料之奈米微粒、(5)製備/乾燥二氧化鈾樣品。研究發現，藉由奈米工具的評估後所作工程控制的建議(表 5.8.8)，與工業衛生專家給予的工程控制建議(表 5.8.7)非常一致，其中作業活動(4)經由控制分組奈米工具評估後建議所作的工程控制層級甚至超越傳統工業衛生專家給予之建議，此結果可進一步確認控制分組奈米工具的實用性。雖然有時奈米分組控制工具會高估該作業流程之風險層級，然而工業安全衛生專家們均同意高估風險層級比低估風險層級適當。

表 5.8.7 五種奈米相關作業活動之描述 (Paik et al., 2008)。

作業活動代號	作業活動描述	CAS 登錄號	活動類別	現有之工程控制
1	將去離子水與金屬奈米微粒混合成金屬泡沫，在手套箱內乾燥成粉末後再與其它奈米微粒混合並裝進塑膠容器。	Ni : 7440-02-0 Cu : 7440-50-8 Ag : 7440-22-4	處理粉末狀之奈米微粒	圍離
2	使用火焰合成陶瓷奈米微粒。在排煙櫃內將輸送液注入火焰中並將輸送液藉由燃燒生成奈米微粒，形成之奈米微粒在抽氣時由濾材收集。	N/A	在氣相中生產奈米微粒	使用排煙櫃或使用局部通風
3	在管爐中合成奈米碳管。	N/A	在氣相中生產奈米微粒	圍離
4	燒結陶瓷釉料之奈米微粒。	許多種	處理粉末狀之奈米微粒	使用排煙櫃或使用局部通風
5	製備/乾燥二氧化鈾樣品	1344-57-6	處理粉末狀之奈米微粒	圍離

(N/A : 沒資料)

表 5.8.8 應用控制分組奈米工具給予五種作業活動之工程控制建議 (Paik et al., 2008)。

作業活動代號	評估之風險層級	建議之工程控制	是否該升級現有之工程控制
1	風險層級 3	圍離	否
2	風險層級 2	使用排煙櫃或使用局部通風	否
3	風險層級 2	使用排煙櫃或使用局部通風	否
4	風險層級 3	圍離	是
5	風險層級 3	圍離	否

#### 修正的奈米控制分組工具(Zalk et al., 2009)

控制分組奈米工具並非是一個靜態(static)的工具，它不但要考量在未知情形下的風險，而且必須考量到每一個構成控制分組奈米工具要素的相關評價。若一開始在特定作業流程上的一些風險為未知，當後來獲得更新的知識時，控制分組奈米工具應允許使用者有對該作業流程作重新風險評估的機會，因此一旦有新的研

究成果與知識時，控制分組奈米工具應被更新(update)。

表 5.8.9 表示原有的實驗性(pilot)控制分組奈米工具(Paik et al., 2008)與經過修正的(revised)分組奈米工具(Zalk et al., 2009)各項考量因子的最大點數，可以明顯看出在敏感度考量因子上有許多項做了變化。其中在敏感度因子上新增了一項致氣喘性(asthmagen)。大多數奈米物質的物化性質仍有待進一步確認，如微粒表面化學特性、表面積、可溶性、微粒數目，當物質到達奈米等級時，會因微粒的化學組成、尺寸、表面性質(表面靜電荷)的不同，使得奈米微粒在呼吸區的沉積速率有所改變。在目前研究上並無證據顯示奈米微粒可經由攝取與皮膚穿透等途徑發生暴露。此外有許多研究開始注意到奈米物質的毒性，有很多的原物質的致氣喘潛勢已被完整研究過，因此 Zalk et al (2009)在敏感度考量因子上新增了 NM 與 PM 的致氣喘性。

表 5.8.9 實驗性與經過修正後之控制分組奈米工具各項考量因子之最大點數(Zalk et al., 2009)。

嚴重度因子	最大點數 (pilot)	最大點數 (revised)	最大嚴重度 總點數
表面化學特性 (NM)	10	10	100
微粒型狀(NM)	10	10	
微粒粒徑(NM)	10	10	
可溶性(NM)	10	10	
致癌性(NM)	7.5	6	
生殖毒性(NM)	7.5	6	
致突變性(NM)	7.5	6	
皮膚毒性(NM)	7.5	6	
致氣喘性(NM)	N/A	6	
毒性(PM)	10	10	
致癌性(PM)	5	4	
生殖毒性(PM)	5	4	
致突變性(PM)	5	4	
皮膚危害潛能 (PM)	5	4	
致氣喘性(PM)	N/A	4	

可能性因子	最大點數	最大點數	最大可能性
-------	------	------	-------

	(pilot)	(revised)	總點數
作業使用奈米材料總量	25	25	100
奈米材料為粉狀/霧狀	30	30	
可能接受暴露的作業人員數目	15	15	
作業頻率	15	15	
作業時間	15	15	

(NM：奈米材料；PM：原材料；N/A：沒資料)

### 5.8.3 結論及建議

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。

### 參考文獻

- Brooke, I. M. (1998). A UK scheme to help small firms control health risks from chemicals: Toxicological considerations, *Ann. Occup. Hyg.*, 42: 377-390.
- COSHH essentials, Working Group on Action to Control Chemicals, [www.hse.gov.uk/aboutus/hsc/iacs/acts/watch/100604/p07.pdf](http://www.hse.gov.uk/aboutus/hsc/iacs/acts/watch/100604/p07.pdf)
- NIOSH, 2008, Qualitative risk characterization and management of occupational hazards (Control banding)—Literature Review and Critical Analysis, <http://www.cdc.gov/niosh/review/public/138/>
- Paik, S. Y., Zalk, D. M., and Swuste, P. (2008). Application of a Pilot Control Banding Tool for Risk Level Assessment and Control of Nanoparticle Exposures, *Ann. Occup. Hyg.*, 52: 419-428.
- Zalk, D. M., Paik, S. Y., and Swuste, P. (2009). Evaluating the control banding nanotool: a qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures, *J. Nanopart. Res.*, 11 : 1685-1704.

## 5.9 奈米物質環境暴露控制與管理對策--重要資訊回顧(critical review)

### 5.9.1 前言

奈米技術在各個產業的應用越來越重要，商業化奈米產品的種類愈來愈多，至2008年為止的統計發現，奈米相關的消費性產品已高達800項，產品涵蓋食品及飲料，家庭及園藝，健康、衣物及美容，汽車，電子及電腦，工具，小孩用品及其他(PEN, <http://www.nanotechproject.org/inventories/>, 2008)，常見者有化粧品、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袜子等不勝枚舉。當奈米產品與我們的生活關係愈來愈密切的同時，奈米物質對於人體健康的可能影響也受到世人所關注，如何降低奈米物質在工作場所和環境中可能造成的污染及危害是許多政府及研究單位現階段的重點工作。

作業人員在奈米材料生產、包裝、搬運、清潔、維護及保養等過程中最易暴露於奈米微粒，此外在奈米材料的最終處置階段或再循環利用期間也是奈米微粒可能的潛在暴露來源。影響奈米微粒暴露的因素包含奈米材料的生產及處理方式、材料的特性及其逸散性，逸散性大的乾粉體材料或會產生懸浮的噴霧或液滴過程較易造成暴露。

製造及使用奈米物質的作業人員是否會因奈米物質的暴露而造成健康危害尚無定論。動物實驗數據顯示，在高暴露劑量下，有些奈米物質會引起老鼠肺部的不良反應，如肺部發炎及漸進式的纖維症(Lam et al., 2004, 2006; Shedova et al., 2005)，及心血管的疾病，如發炎、血栓形成及敗血症(Radomski et al., 2005; Donaldson et al., 2006; Li et al., 2007)，有些難溶的奈米微粒比同一質量的大微粒更易引起動物的肺部發炎反應(Oberdörster et al., 1994; Lison et al., 1997; Zhang et al., 2000, 2003; Duffin et al., 2007)。另一方面，在過去曾有研究報告指出，暴露於非故意產生的超細微粒的柴油車排氣及焊接產生的作業人員有較高的罹患肺癌機率(Steenland et al., 1998; Autonini, 2003; Garshick et al., 2004)。由於上述的動物實驗數據及非故意產生的超細微粒對作業人員之健康危害證據，科學家開始擔心暴露於工程奈米微粒將可能造成作業人員的健康危害(Aitken et al., 2004; ASCC, 2006; Lam et al., 2006; Maynard 2007)。

為了避免作業人員暴露過量的奈米微粒而影響身體健康，奈米微粒的暴露濃度必需加以控制。奈米微粒於空氣中運動行為和氣體污染物及細微粒類似，因此密閉微粒的產生源及使用局部排氣通風的控制方法均能有效地捕獲及控制懸浮的奈米微粒。控制策略包括在密閉系統下生產製造、於局部密閉的製程環境下生產、局部負壓、使用通風系統、限制製程的工作人員數目、管制其他人進入製程區域、減少作業人員可能暴露時間、定期清潔工作環境及機台表面、使用適合的個人防護裝備、污染區內禁止飲食等。以上所述的控制為行政控制，一般常見的奈米微粒工程控制方法有氣罩、手套箱、空調系統(HVAC)、潔淨室(Cleanroom)、密閉製程、密閉管道系統、有害材料自動化系統層流工作台、生物安全設施、正/負壓艙及手套袋等(ICON, 2006)。

就暴露途徑觀點而言，吸入性暴露是奈米微粒最可能引起暴露風險的途徑(Brown, 2007)，因此管理階層應將生產奈米產品具有的潛在危害性告知相關製程從業人員，並提供相關的個人防護具及防護設備，評估和改善個人防護具及防護設

備的效率，開發適用於奈米製程的口罩，研究奈米材料穿透手套的可能性，以及妥善處理使用過的個人防護具。另外應該定期舉行教育訓練和演練相關的緊急應變措施，以減少奈米製程中可能的奈米微粒逸散並作好緊急應變措施(ICON, 2006)。

### 5.9.2 奈米物質職業風險管理

Schulte et al. (2008)回顧了文獻中控制奈米物質暴露的職業風險管理架構，如圖 5.9.1 所示。管理架構除了考慮暴露的潛在路徑、可能影響生物活性的因子及奈米物質的潛在毒性，也納入了傳統的工業安全衛生的控制優先順序(hierarchy of control)，包括消去、取代、工程控制、行政控制及使用個人防護器具等主要措施，及生物偵測與醫療篩檢等次要措施。目前只有初步的證據顯示工作場所的暴露和人體健康有關聯性，如何在奈米微粒的危害和風險尚未確知前，利用圖 5.9.1 的風險管理架構選擇控制方法一個重要課題。管理階層應認知工作場所的多樣性與不同工程奈米微粒的差異，再作合適的控制決策十分重要。預估全世界的奈米科技產業在未來 15 年之間，與奈米科技相關的工作場所作業人員數目(包含製造及使用等)將增加到約兩百萬人(<http://www.nano.gov/html/res/faqs.html>)，然而不同作業人員的奈米微粒暴露程度並不明確，主要的原因為目前尚缺乏適當的個人暴露測量儀器及採樣設備。

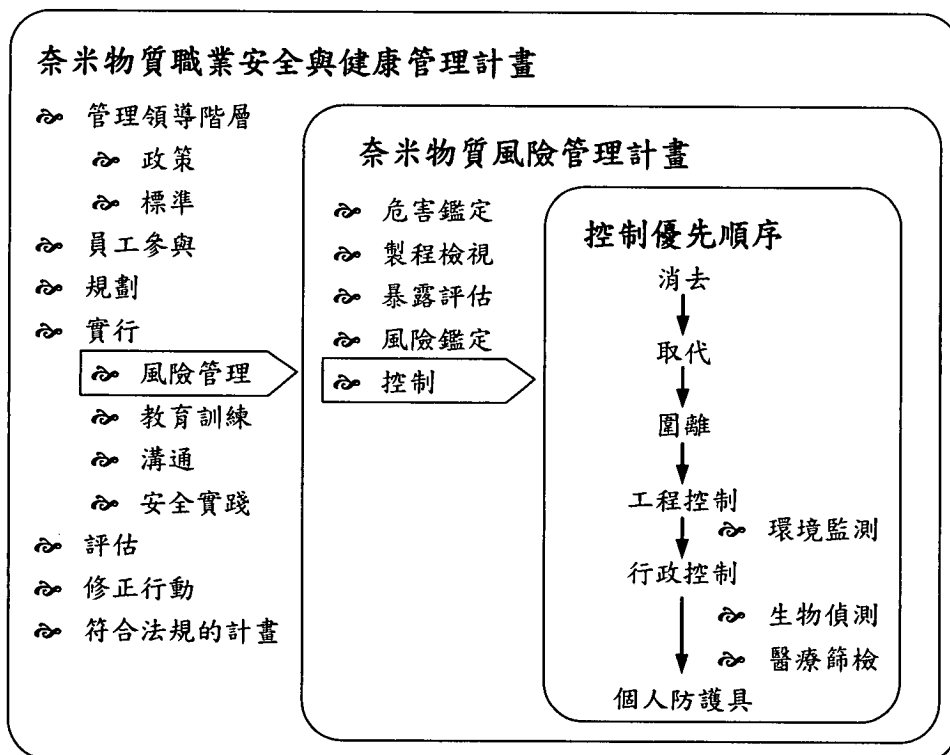


圖 5.9.1 奈米物質的職業風險管理架構 (Schulte et al., 2008)。



危害及風險評估為風險管理的首要步驟，定性的危害評估及風險管理工作先要辨識出何種作業程序及工作會增加奈米微粒暴露發生的機會。例如在非密閉環境下生產奈米微粒會增加其逸散至工作場所的機會，處理奈米結構的粉塵會產生懸浮的氣膠，無適當保護措施(如手套)下在液體介質進行奈米材料的作業會增加皮膚暴露的機率，在液體中倒入、混合或攪拌奈米材料會產生空氣中可吸入性或可呼吸性液滴，維護保養奈米材料的生產設備或製程管線會增加作業人員的暴露風險，清理及收集奈米微粒粉塵的控制設備會增加皮膚和吸入的暴露風險，研磨、鑽孔及機械方式破壞含有奈米微粒的材料會使奈米材料逸散至空氣中。

辨識了工作場所的潛在危害或風險後，經理人及決策者可利用工業安全衛生領域常用的控制優先順序，控制及預防奈米微粒的暴露(OTA, 1985)。當考慮奈米微粒的各種可能控制方法時，應知道懸浮奈米微粒會遵循氣膠物理及傳統流體力學之定律(Brown, 1993)。根據目前的研究成果，奈米微粒在過濾系統中的行為，已證明了奈米微粒的運動確實遵循這些已知的定律(Heim et al. 2005; Kim et al. 2007)，在實驗室的過濾效率測試研究發現，5種通過NIOSH認證的N95過濾呼吸面罩之最大穿透微粒粒徑接近40 nm，在嚴格的實驗測試條件下，40 nm微粒的平均穿透率僅為1.4-5.2%，這證明了工作場所的呼吸具可有效的捕捉奈米微粒(Rengasamy et al. 2007)。

辨識製造及使用奈米物質的暴露情境，是風險評估及管理計畫的重要工作。過去已有許多不同製程的粒狀物職業暴露的相關研究，然而目前針對工作場所的奈米微粒暴露的研究卻相當有限。有些研究著重於評估非故意產生的超細微粒職業暴露，並非測量工程奈米微粒的暴露(Peters et al., 2006)。雖然許多生產奈米微粒的製程也許在密閉的設備內進行，然而下游開放式的處理工作卻可能會導致逸散及潛在的暴露。NIOSH (2005)和Methner et al. (2007)評估人工加入乾的奈米碳纖維於樹脂中造成的潛在暴露，當奈米產品進入其生命週期時，產品的再加工可能會造成作業人員的潛在暴露，如鑽孔、磨碎、拋光及蝕刻等加工過程，評估這些過程釋放奈米微粒的研究目前尚無定論，未來需要更多的研究才行。過去在製藥工業的氣狀物或輻射氣膠細微粒控制經驗，應可用於工程奈米微粒的控制建議上(OTA, 1985; Naumann et al. 1996; Guest and Newton 1997)，但因奈米微粒具有更大的潛在毒性及不確定性，奈米微粒的控制程度需要比同一材料的一般微粒更為嚴苛。

對所有生產及使用奈米微粒的公司或工作場所而言，奈米微粒的風險管理計畫應為整體職業安全衛生管理計畫的一部份。當科技或設備改變時，或者當工作場所導入新的奈米材料時，風險管理計畫之重要工作為預測全新浮現的風險。管理階層有系統地收集資訊及評估作業人員的潛在危害因子，持續地觀察已知的風險，以預防風險的發生。國際間認為奈米微粒的危害及風險問題應為完整之職業安全衛生計畫之重要工作，且為工廠的完整管理計畫之一部分(HSE, 2004; RSRAE, 2004; NIOSH, 2007)。職業安全衛生管理中的要素為管理階層的領導、員工參與、計劃、實行與運作等，其中運作方式包括系統評估、矯正措施及持續審查。

另外，控制優先順序方法已廣泛地使用於降低工作場所的潛在危害暴露風險(OTA, 1985; Molyneux 1999)。根據圖 5.9.1 建議的控制優先順序，在使用最佳工作法則(或行政控制)及個人防護具之前，管理階層應先使用工程控制方法預防作業人

員暴露於有害物質中(Halperin 1996; HSE, 2004)，這些方法包含密閉製程、隔離作業人員區域、通風以移除有害物質及製程變更等。行政控制可加強工作場所安全衛生計畫的整體有效性，安全衛生計畫中的其他要素亦包括建立安全工作法則，如作業人員教育訓練、暴露監控、生物偵測及醫療篩檢等。

決定開始大規模生產奈米產品之前，可利用上市前測試(premarket testing)評估奈米微粒可能造成的健康風險。上市前測試是整體風險管理過程的一部份，它會使得控制優先順序的方法更為有效。Oberdörster et al. (2005a)提出一種初步測試奈米微粒毒性的方法，內容包括奈米物質的物理化學特性鑑定，及體外與二階段體內毒性測試。Nel et al. (2006)回顧當前與奈米微粒相關的生物機制，並說明了開發一個有系統的奈米毒性測試方法的必要性。由於奈米微粒的粒徑、型態、帶電量、組成、官能基、表面積及表面特性等參數均會影響其毒性，因此無法針對特定的奈米微粒作很詳盡的上市前測試，因此極需要有一套利用影響毒性的已知因子來推斷奈米微粒的毒性的方法，如定量結構-活性關係技術及數值模擬方法。

在環境監測方面，評估空氣中奈米微粒濃度對於暴露控制十分重要，它可以決定控制方法的使用及評估其有效性。進行微粒監測前的要務為了解測量的標的與測量的目的(NIOSH, 2007)。過去測量工作場所空氣中的污染物濃度常使用單位體積的質量( $\text{mg}/\text{m}^3$ )來表示，然而對同一質量的奈米微粒而言，微粒數目及表面積均會大於同質量的大微粒。毒性研究證明，相較於同質量、相同化學成分的大微粒，奈米微粒具有較大的生物活性及潛在危害(Oberdörster et al. 2005b; Nel et al. 2006; Kipen and Laskin 2006)，因此使用質量為基準的暴露限值是否恰當需要再重新評估，以確保作業人員的身體健康。針對奈米微粒而言，需研究建立一個較低的質量暴露值，使用微粒的數目或表面積為量測尺寸，以正確的描述同化學組成下不同粒徑微粒的劑量-反應關係(Oberdörster et al. 1992; Oberdörster et al. 1994; Zhang et al. 2000; Zhang et al. 2003)。

行政控制為使用人為手段預防作業人員暴露於有害物的方法，通常的作法為改變作業人員的暴露時間，及實施較佳的工作法則。在奈米科技實驗室中，行政控制也包括維持潔淨室內良好潔淨狀態的嚴格工作法則。

個人防護器具如呼吸面罩、手套及防護衣是預防作業人員暴露的最後選項。在奈米微粒造成的健康風險不確定與決定控制工作場所暴露有效性的數據不足的情況下，在工程控制無法使用或只發揮一部分的功效時，使用個人防護具有其重要性。呼吸面罩的過濾材料可有效地捕捉大部分的奈米微粒，通過 NIOSH 認證的呼吸面罩應可達到防止奈米微粒暴露的預期效果。使用防護衣預防奈米微粒的皮膚暴露是否有效尚待研究，奈米微粒對防護衣的穿透效率的研究也不足。然而一些目前的防護衣標準已納入奈米微粒的測試方法或測試結果，因而它們可作為防護衣的有效性的參考依據(ASTM Subcommittee F23.40, 2003)。

生物監測可作為確認危害暴露預防控制有效性的一種手段，其方法為量測生物檢體中(如血液或尿液)奈米微粒的濃度，以間接評估奈米微粒的暴露濃度。目前奈米微粒的生物監測參數所知有限，雖然有一些研究指出奈米微粒會從老鼠的肺部轉移(translocate)到血液循環系統及其他非肺部的器官(Kreyling et al. 2002; Geiser et al. 2005; Oberdörster et al. 2005b)，但在參與活體實驗的志願者的血液或肝臟中，並未測得奈米微粒(Brown et al. 2002; Wiebert et al. 2006)。雖然在動物的實

驗研究中微粒的表面化學特性、塗層及粒徑等特性均會影響肺部外的奈米微粒轉移，但是何種因子會影響生物檢體中奈米微粒的存在與濃度仍然未知(Oberdörster et al. 2005b)。

健康篩檢及檢查 (medical screening and examination)如同生物偵測一樣為另一種確認控制措施有效性的手段。健康篩檢為評估人員在罹病前的健康指標，可針對病症作早期的治療並提高治療之有效性。目前為止奈米微粒的危害暴露評估不足，因此如何找出疾病終點以作為醫療篩檢的重點十分困難。對慢性病而言，若暴露時間不夠長，則疾病不會發生，此時的作法為利用適當的生物標誌以找出可能產生的疾病風險。另一種確認控制措施有效性的手段為評估奈米科技作業人員的醫療病史，以辨識奈米微粒暴露可能造成健康問題的增加頻率，然而目前這方面的研究成果仍十分有限。以下介紹 NIOSH (2007)針對奈米微粒作業人員所訂出的臨時健康檢篩檢指引。

### 5.9.3 工程奈米微粒作業人員的臨時健康篩檢指引

NIOSH (2007)曾針對作業人員可能暴露於工程奈米微粒之作業人員制訂了臨時的健康篩檢指引。職業健康調查包括健康檢查及危害調查，針對暴露於有害物質的作業人員，NIOSH 建議以下的檢查計劃內容：

1. 初步的健康檢視及過去的健康和職業歷史資料收集。
2. 定期的週期性健康檢查，必要時含特殊的健康篩檢測試。
3. 根據以上的健康檢查結果視需要再進行更頻繁、仔細的健康檢查。
4. 在未控制或非例行式的暴露增加後(如：溢散)，執行事件後的健康檢查及篩檢。
5. 對職業人員進行特定危害暴露產生的可能症狀認知訓練。
6. 書面健檢報告。
7. 雇主針對潛在危害辨識後的行動方案。

#### 健康篩檢測試

健康篩檢測試(亦稱為健康監測)是健康檢查的一個方式，包括器官功能或疾病的早期徵兆測試，以決定病人是否需接受治療或採取進一步的應變措施(Ashford et al., 1990；Baker and Matte, 2005；Halperin et al., 1986；Harber et al., 2003；ILO, 1998)。傳統上安全衛生人員使用控制分層順序(消去、取代、暴露控制、環境監測、良好工作法則、個人呼吸防護及其他防護)，健康篩檢可為使安全和衛生管理工作更為完整。執行健康篩檢的可行性及合適性可根據既有的準則決定之(Halperin et al. 1986；Borak et al., 2006；Baker and Matte, 2005；Harber et al., 2003)，在所有準則中疾病之終點在選擇測試項目前即需知道。職業健康篩檢計畫的重要內容如下(Baker and Matte, 2005)：

1. 工作場所之危害評估

2. 辨識每個風險會引起的標的器官毒性
3. 選擇每項可篩檢的健康效應測試方法
4. 建立執行準則
5. 資料收集過程之標準化
6. 執行篩檢測試
7. 篩檢測試結果之解釋
8. 測試結果確認
9. 作業人員工作現況確認
10. 通知
11. 診斷評估
12. 評估及控制暴露
13. 紀錄

健康檢查計畫的數據評估中職業醫生可藉由評估一群作業人員的健康數據找出潛在健康效應的分佈型態(pattern)及趨勢，另外健檢結果可用於評估個人是否有重大的健康案例，在重大的案例發生時即意味著預防職業病或災害的暴露控制失效。

### **危害調查及風險管理**

危害調查包括作業場所的危害辨識，評估不同危害對作業人員之影響範圍，控制之有效性及控制措施之可靠性。針對工程奈米微粒而言，危害調查是職業健康檢查的重要一環，也是風險管理計畫的要項之一。一個風險管理計畫需包含降低潛在風險暴露的行動方案，針對健康資訊不足的奈米微粒而言，了解作業人員的暴露並採取適當的行動方案以降低暴露十分重要(如：工程控制，良好的工作法則及個人防護等)。

### **健康檢查之用途**

初期的健康檢查可用於決定作業人員是否適合某些特定的工作，作業員錄用前或錄用後的健康檢查可提供作業人員投入某一職場之健康基線資料，對奈米微粒而言，此健康基線資訊在將來作業人員暴露於奈米微粒引起健康問題時十分重要。作業人員在工作後的定期健康檢查及篩檢已在 OSHA 的標準內規定，針對一些含有奈米物質成分的有害物質作業，OSHA 即有健康檢查之規定。對於需配戴呼吸防護具的場合，雇主也要遵守 OSHA 呼吸防護標準中的健康檢查規定。對於實驗室的有害化學物質的意外釋出暴露，OSHA 亦訂定了意外釋出後的醫療諮詢的要求。

#### **5.9.4 世界各國的作業環境奈米物質控制指引**

針對奈米微粒的暴露控制，美國、日本、英國已陸續發表了奈米微粒作業環境控制的策略及指引，如 NIOSH (2006)、ASTM (2008)、BSI (2007)，日本厚生勞働省, 2008)等，國際標準組織下設的 ISO/TC 229 的委員會也於最近發表了相關的奈米科技標準的需求。另外，為了協助中小企業進行奈米微粒的風險評估及暴露控制，美國 NIOSH 也正在研究控制分組方法(control banding approach)使用於奈米微粒控制的可行性(NIOSH, 2008)，此控制分組方法的相關研究進展另於 5.8 節中描述。

以下描述世界各國的作業環境奈米物質控制指引，含英國國家安全奈米物質處理及處置指引(BSI, 2007)，美國 ASTM 工作場所懸浮工程奈米微粒處理標準指引(ASM, 2008)，日本奈米物質製造及處理作業環境現場暴露預防策略(日本厚生勞働省, 2008)。

#### A. 英國國家安全奈米物質處理及處置指引 (BSI, 2007)

英國的奈米微粒作業控制策略指引共分成十三節，含奈米物質之範圍、人造奈米物質之種類與特性、奈米微粒之暴露及風險、奈米微粒之一般風險管理方法、執行風險評估的人員的能力、資訊收集、奈米微粒之風險評估、暴露控制、健康檢查、暴露評估方法、溢出及意外釋放、廢棄物處置方法、火災及爆炸預防。其重要內容摘錄如下：

##### A.1 風險評估

在危害評估方面，建議可依奈米物質的特性將奈米微粒物質分為四大類：纖維狀的奈米物質，致癌、致突變、致氣喘或生殖毒素(CMAR, carcinogenetic, mutagenic, asthmagenic, or a reproductive toxin)，非可溶性奈米物質(非纖維或 CMAR 物質)，可溶性奈米物質(非纖維狀或 CMAR 物質)。纖維的奈米物質為長度-直徑比大、不可溶的纖維狀奈米物質，大微粒狀態下且有致癌或突變的奈米物質分類成為 CMAR，非可溶性奈米物質為不溶或溶解度極差、且不是纖維狀或 CMAR 的奈米物質，可溶性奈米物質為溶解性高且不是纖維狀或 CMAR 的奈米物質。暴露評估時應涵蓋使用奈米物質的目的、範圍、程度及方法，並估計個人或群組不同路徑下的暴露及劑量。在暴露評估時還必須了解何種工作使作業人員暴露於奈米微粒(製造、清潔、維修、運輸和儲存等)，在工作中誰會暴露於奈米微粒之環境中(工人、參觀者和管理者等)，人體暴露的途徑有哪些(吸入、食入和皮膚滲透等)，暴露發生的機會及程度及暴露控制的方法均需加以考慮。另外管理階層及作業人員對奈米物質的潛在危害和暴露需要有相當程度的了解，執行風險評估的優先順序由對健康之嚴重性、發生的快慢及可被處理的快慢來決定，其中以對健康危害程度最為優先。在作完風險評估後需要將資料建檔並隨時補充新的資訊。

##### A.2 暴露控制

在暴露的控制方面，本指引建議的控制優先順序(hierarchy of control)如圖 5.9.2 所示，可應用於吸入和皮膚接觸風險上，暴露控制的選擇以圖 5.9.2 中金字塔最上

端的控制方式為最優先，再依次選擇下層的暴露控制方式。

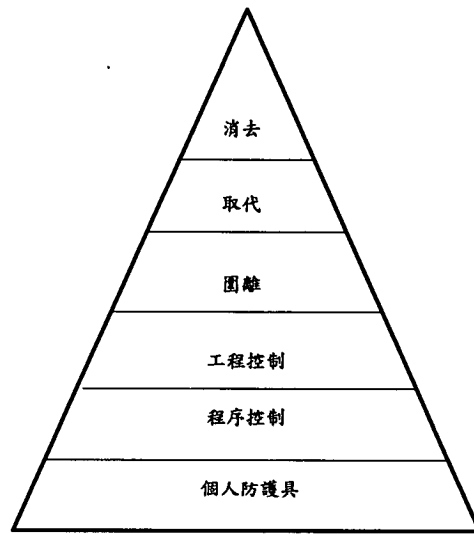


圖 5.9.2 暴露控制的優先順序。

1. 消除：避免使用有害的物質或會造成暴露的製程。假若奈米物質是因為它的特殊性質而被採用，則無法使用這個選項，然而業者應當考慮若使用奈米物質以改善物質的性質時，是否會造成風險的增加。
2. 取代：將原來的奈米物質或製程改成較低風險的替代物或製程，若是無法取代某項奈米物質時，則可使用一些方法來降低暴露的可能性，例如使用固體或液體來結合奈米物質，如果技術可行的話，應該盡量使用懸浮液、糊狀或丸狀的奈米物質來取代粉末狀的奈米物質。
3. 圍離：所有會釋放奈米物質於空氣中的的操作過程應該在密閉的設備內進行，或人員應該與製程隔離(例如：在小隔間內)，這包括產生氣相奈米物質與噴霧乾燥製程。其他利用乾式奈米物質的製程應該儘可能的被隔離。
4. 工程控制：所有的粉塵製程應該在抽氣通風系統內完成。可用的抽氣系統包括氣櫃、氣罩及粉塵控制設備。適當控制的選擇端看風險的等級而定。抽風設備必須定期維護測試，抽出的氣體在沒有經過排氣淨化之前不可再循環使用。可藉由工程改善方式避免奈米物質的飛濺及使用避免以手接觸液體之製程，均可降低皮膚的暴露風險。
5. 程序控制(或稱行政控制)：雖然某些場合在風險評估後可能會發現僅需利用程序控制即可完成暴露的改善，但它之前的工程控制仍是必要的控制方法。程序控制包括降低人員暴露數量或是減少人員停留在特定製程的時間、把製程限制在特別區域內、禁止未經授權之人員進入特定區域。相關作業人員應被告知游離奈米微粒的特定危害，特殊控制措施的需求，和暴露於粉塵中對健康的潛在效應，相關資訊應包括在操作手冊中，必要時應該進行例行性的奈米微粒監測與健康及醫療檢查。雇主應該負責清潔工作服，並與私人的衣

物分開儲存，且定期的清潔工作場所。

6. 個人防護具：人員防護是暴露控制的最後選項或是輔助性的選項。
  - a. 呼吸暴露防護：選擇與使用口罩的資訊可見於英國衛生安全局(HSE, 2003)。適當的呼吸防護具(RPE, respiratory protective equipment)包含可拋棄式過濾口罩、半罩或全罩面罩、供氣式的氣櫃、頭盔、工作服及外套等，其選擇方式取決於製程風險的評估結果。作業人員一定要使用高效率的濾材(P3 和 FFP3 種類)。所有穿著 RPE 的人員需經過面罩的密合度試驗，來確保正確穿戴及氣密性。個人防護具(特別是呼吸防護具)需要配合教育訓練、管理與維修來提供所需的防護等級，錯誤的選擇和密合度不良，或使用不當時均會造成防護效果不良。
  - b. 皮膚暴露防護：風險評估結果有時會指出作業人員顯示需要佩戴防護手套、附側邊的防護眼鏡和防護衣，但僅依據手套製造商所公佈的資訊來選用手套並不足以確保足夠的防護。若手套在正確的穿戴與維護的情況下，選用防護手套有四個基本準則：(1) 適用於所使用的風險和環境 (2) 應該適合穿戴者的健康狀態和符合人因工程的要求 (3) 適合穿戴者的尺寸 (4) 可防止暴露而不產生危害。

為了評估暴露控制的成效，本指引建議了以下四種危害性奈米微粒的標竿暴露濃度值(benchmark exposure levels)，但因這些值尚未經過嚴格的研究過程，因此只可當成一個實用的基準，不能被當成工作場所的奈米微粒安全暴露限值。四種危害性奈米微粒的標竿暴露值如下：

1. 纖維狀的奈米物質：目前最嚴格的空氣中纖維濃度標準為英國所訂的 0.01 纖維數/ml，此為石綿的清除機制的下限值。纖維的定義為微粒的長寬比大於 3:1 且微粒長度大於 5000 nm 時稱之，所使用的計數方法是相位差光學顯微鏡。本指引建議纖維奈米物質的標竿暴露限值為 0.01 纖維數/ml，此濃度可使用掃描式或穿隧式電子顯微鏡決定之。
2. 致癌、致突變、致氣喘、生育毒素的奈米物質：CMAR 奈米物質潛在增加的溶解度可能導致生物利用度增加。為了提供安全裕度，建議 0.1 x 物質 WEL(WEL, Workplace Exposure Limit) 為標竿暴露限值，以質量濃度表示。
3. 非可溶性奈米物質：對非可溶性奈米微粒而言，NIOSH 最近建議二氧化鈦微粒的暴露限值為 1.5 mg/m<sup>3</sup>，超細二氧化鈦微粒為 0.1mg/m<sup>3</sup>，均為時量平均容許濃度值(TWA, Time-Weighted Average) (NIOSH, 2005)，在沒有其他已發表的結果前，此可作為是建立其他奈米物質標竿暴露限值的合理基準，在此基準上，建議其他非可溶性奈米物質的標竿暴露限值為 0.066 x 物質的時量暴露限值，以質量濃度表示。另外本指引也建議可利用微粒數目濃度作為標竿暴露限值。在英國目前都市奈米微粒的濃度範圍在 20000~50000 #/ml 之間，因此建議以這個範圍的最低點 20000 #/ml 作為工作場所微粒濃度的適當標竿暴露限值。
4. 可溶性奈米物質：對於在任何情況下具高溶解度的物質，奈米微粒形式不可能導致較大的生物利用度，也不會產生非可溶性微粒相關的影響，因此對於

這些物質，本指引所建議之安全的標竿暴露限值為  $0.5 \times$  物質時量暴露極限。

### A.3 暴露評估方法

目前可以使用的儀器及方法已描述於 ISO/TR27628 標準中，其包含數目、質量和表面積的直接測量儀器，在數目方面有凝結微粒計數器(CPC, Condensation Particle Counter)，掃描式電動性粒徑分析儀(SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer)，電子顯微粒(SEM,TEM)；在質量方面有固定點分徑採樣器(大都使用可採集奈米微粒的多階衝擊器，但尚無個人的奈米微粒採樣器)及錐狀元件振盪天平(TEOM, Taper Element Oscillating Microbalance)等；在表面積方面有擴散充電器(diffusion charger)作成的表面積分析儀，靜電低壓衝擊器(ELPI, electrical low pressure impactor)及電子顯微粒等。以上 SMPS 及 ELPI 得到的數據可藉由密度、微粒的形貌資料間接轉換成不同量度單位的奈米微粒數據。

在暴露評估的採樣策略方面，NIOSH 建議採取多面向的採樣技術，第一步驟為汙染源的辨識，可以利用手提的 CPC 為之，但須先量測背景之奈米微粒濃度，再比較生產時的微粒濃度，才能測出人造奈米微粒的汙染來源。對於特別的奈米微粒物種(如  $\text{TiO}_2$ )，則須以濾紙採樣方式再以 TEM 決定微粒是否存在並分析微粒之粒徑分布。當汙染源辨識之後，再以表面積分析儀決定粒徑的表面積及利用 SMPS 或 ELPI 量測即時微粒的粒徑分布，目前已有個人配戴型的表面積分析儀可以使用。最後可使用個人的可呼吸性旋風式或衝擊式粉塵採樣器採集微粒，以便於化學分析。以上這些多面向的方法可以決定工作場所奈米微之暴露特性及濃度，但是由於這些方法以固定點採樣為主，與個人的實際暴露量之間會有差異。

### A.4 火災及爆炸預防

在英國火災與爆炸的問題已在 DSEAR 中規範(The Dangerous Substances and Explosive Atmospheres Regulation)，但奈米微粒火災、爆炸及催化預防和控制方法仍需再加以評估。細微粒之火災及爆炸預防可以應用於奈米微粒，但對於會氧化的奈米金屬粉體需特別注意。奈米微粒較易分散成懸浮微粒，在空氣中停留時間較久，電器設施在設計時需特別考慮防塵措施，以防止火災。為減少奈米微粒的火災與爆炸風險，應在製造過程控制氣壓，儲存過程使用二氧化碳、氮氣或其他氣體。為防止奈米粉體之點火爆炸風險，應降低靜電之產生，如使用抗靜電的鞋子及腳踏墊即為可行的方法。奈米物質若有反應性時，應避免其和不同的物質接觸。

## B. 美國 ASTM 工作場所懸浮工程奈米微粒處置標準指引 (ASTM, 2008)

美國的工作場所懸浮工程奈米微粒(UNP, unbound engineered nanosacle particle)的處理標準指引共分成十二節，含指引之範圍、參考文獻、術語定義、指引摘要、重要性及使用、建立控制原則、危害評估、奈米微粒之風險評估、減少奈米微粒暴露的方法、特定工作場所的暴露降低與處置、奈米微粒意外逸散時的緊急應變、個人防護具。重要內容如下：



## B.1 指引總結

本指引提出 UNP 處理及降低暴露的要素有六項:建立管理階層對控制原則之承諾,辨識及溝通潛在危害,工作場所 UNP 暴露的評估,在相關操作和活動中執行工程與行政控制的原則,建立文件檔案,定期審查控制之有效性。本指引的控制原則是工作場所的 UNP 濃度須降至最低合理可行的濃度。

## B.2 危害評估

奈米微粒之毒性及健康危害與粒徑的分佈、形狀(纖維長度、直徑、長度/直徑比)、聚集狀態、表面積、孔隙率、表面化學、微粒中的不純雜質成分、化學組成、物理性質及晶型有關。目前尚無 UNP 的法規職業暴露限值(OELs, Occupational Exposure Limits),只有對厭惡性粉塵及石英粉塵有 OELs。建議研究既有 OELs 限值的發展過程,以了解其是否適用於奈米微粒。

在沒有明確的 OELs 之前,最謹慎的做法是將奈米微粒暴露控制至最低合理可行的濃度。以下為在此過渡時期的一些 OELs,可提供 UNP 暴露控制之參考:

1. ACGIH 認為在恕限值(TLV, Threshold Limiting Value)訂定前,所有未定義微粒物質(PNOS, not otherwise specified)之可呼吸粉塵濃度應低於  $3 \text{ mg/m}^3$ ,可吸入粉塵濃度應低於  $10 \text{ mg/m}^3$ 。此 PNOS 限在適用於非可溶或難溶於水、毒性低的微粒,但因為未考慮到奈米微粒的差異性,因此可能無法適用於所有的奈米微粒。
2. NIOSH (2005)建議奈米  $\text{TiO}_2$  的 8~10 小時 TWA(Time-weighted Average)為  $0.1 \text{ mg/m}^3$ ,但是 Warheit 等人(2006)以不同形狀的  $\text{TiO}_2$  奈米桿及奈米點之研究顯示,增加表面積會使得奈米  $\text{TiO}_2$  微粒之毒性高於大的微粒;Sayes 等人(2006)發現奈米銳鈦礦石  $\text{TiO}_2$  的細胞毒性為金紅石奈米  $\text{TiO}_2$  的 100 倍,因而認為晶型比微粒的大小對於毒性的影響更為重要,但此結論仍待動物實驗証實。
3. 奈米碳管:2006 年 ACGIH 的總碳黑粉塵之 8 小時 TLV-TWA 為  $3.5 \text{ mg/m}^3$ ,可呼吸性石墨(除石墨纖維外)為  $2.0 \text{ mg/m}^3$ 。但這些暴露現值是否適用於奈米碳管仍待研究,奈米碳管之表面積、數目、質量濃度均有可能被列為製訂 OELs 之考量,其中所含之微量金屬通常有 OELs 之規範。有一些單壁奈米碳管(SWCNT)的毒性和石英之毒性相當(以質量濃度計),在過渡期間可使用可呼吸性石英粉塵之 8 小時 TLV-TWA  $25 \mu\text{g/m}^3$  作為 SWCNT 之 TLV-TWA,應會比 2006 ACGIH 對可呼吸性合成石墨粉塵之 TLV-TWA  $2000 \mu\text{g/m}^3$  更為適當,但仍應考慮 SWCNT 之聚集狀態、官能機及微量金屬。Donaldson 等人(2006)研究多壁奈米碳管(MWCNT)時發現其致纖維化及致發炎毒性很高,與貴橄欖石石棉(Chrysotile)相當,因而建議使用類似石棉的纖維數目評估方法作為 CNT 的風險評估方法,但是因 CNT 經常纏結成一團使得評估工作困難,目前 2006 ACGIH 8 小時可呼吸貴橄欖石、可呼吸性耐火陶瓷纖維及玻璃棉纖維的 TLV-TWA 分別為  $0.1 \text{ fiber/cm}^3(\text{f/cc})$ 、 $0.2 \text{ f/cc}$  或  $0.1 \text{ f/cc}$ (Donaldson et al., 2006)。另外 Donaldson 等人也認為 CNT 的表面積濃比質量濃度較適合作為評估的度量指標(metric)。CNT 最常用的微量金屬如鐵、鈷、鎳、錳等在 ACGIH 已有可吸入、可呼吸性、

總粉塵濃度的 OELs，將來 AGGIH 會陸續增加這些物質的胸腔區 OELs。

### B.3 奈米微粒之暴露評估

暴露降低之計畫取決於上節中的危害評估及本節中的暴露評估及風險計算結果。工作場所中的 UNP 暴露路徑有吸入、食入和皮膚接觸三種，其中以吸入之暴露路徑最有可能；吸入後之 UNP 在呼吸道中被清除後有可能再被嚥入食道系統，由手至口之 UNP 傳輸也是食入 UNP 之可能路徑；一些奈米微粒有可能會經由皮膚或眼球進入人體。以上的這些暴露與 UNP 之物理特性有關，如在奈米複合物質內的結合態(bound)UNP 在一般的處理狀態下不會有暴露之虞，但是在加工或燃燒時則有可能釋出 UNP。直徑在 500 nm 以上之 UNP 在人體呼吸道內之沉積與氣動直徑有關，500 nm 以下以擴散機制較重要，因而在呼吸道的沉積與幾何直徑有關，逸散性較大之奈米物質較易變成氣膠態而侵入人體。

對於工作場所內可能暴露之地點必需要有完整之紀錄文件，如奈米物質之接收及開封，生產及成品過程，實驗室的操作、儲存、包裝及運送，廢料管理活動，維修及清理操作，人員在 UNP 工作區之進出等，均有可能造成人員暴露於 UNP。當可能暴露點被辨識之後，再執行定性或定量之暴露評估，並完整的紀錄評估方法及結果，考慮之參數有不同製程點的 UNP 物質特性、使用量、製程設備之設計及性能，及行政及工程控制之方法等。對於新的製程而言，在設計階段即應執行暴露評估，以降低 UNP 之本質暴露，並於開工後、製程變更時作定期的執行評估。

UNP 定量風險評估之目的在於估計不同製程之暴露程度，辨識 UNP 污染來源及暴露分佈，評估工程控制、工作法則(work practices)及製程變更之效率，評估 UNP 之暴露量測尺度方法(metrics)並比較同一物質之既有 OELs 標準。但是定性及定量之暴露評估均有一些技術上之困難，目前仍有許多未有共識之處，如不同量測尺度方法之相對重要性，不同度量方法下的測量暴露特徵或最佳暴露量測技術，背景奈米微粒之影響等。

### B.4 減少奈米微粒暴露的方法

有三種方法可以降低 UNP 之暴露，包括(1)工程控制(如製程改變，密閉製程，通風系統及工作區域圍離等) (2)行政控制(如工作法則及規定) (3)個人防護設備(手套、防護衣及面罩)。工程控制為較好的控制方法，當工程控制及行政控制無法有效降低 UNP 暴露時，則使用個人防護設備。

#### 1. 工程控制

UNP 工程控制之方法與一般控制微粒與氣體污染物的方法類似，污染圍離、整體換氣及局部排氣均為有效的方法，製程管線密封，連鎖控制，機器人代操作等也是可行的方法。UNP 合成、製造、傳輸、產品回收及其他處理活動應在密閉之系統內進行，UNP 之處理應儘可能以密閉方式進行，如使用密閉反應室、密閉儲存容器、泵圍離、閘隔離等，一些 UNP 操作可在手套箱內進行。儘可能使用液態的製程，避免使用乾式粉體製程，以降低 UNP 的逸散。製程產生的 UNP 廢棄物儘可能減少，以降低廢棄物處理時 UNP 的污染。

整體換氣及局部通風對 UNP 之控制十分有效，但需將氣罩收集的 UNP 作有

效的濾除後再排放至大氣，以避免汙染環境或再汙染工作場所。局部排氣在使用時避免吹向粉體上面的空氣速度太高而造成揚塵，使用低速之手套箱、化學排煙櫃及平衡型的密封箱等；若使用高速之排煙櫃時，可在內部使用手套箱或密閉箱以避免揚塵。使用 HAVC 系統於 UNP 工作區時，需仔細的設計補充空氣及排氣系統，以避免將 UNP 自工作區帶至其他區域。若以清潔室作為 UNP 的圍離工作區，則內部應比其他區域之壓力低，避免 UNP 逸散至其他區域。在排氣通風系統內需裝設高效率 HEPA (high efficiency particulate air filter) 過濾器及其他有效之控制設備，如管道清潔孔及安全的濾材更換系統，避免濾材更換時 UNP 之逸散。

## 2. 行政控制

行政控制是工程控制的重要輔助控制手段，包含工作法則及操作程序，以降低 UNP 之暴露濃度。保持操作階段時的作業區表面清潔，避免 HEPA 真空吸塵器及控制設備的排氣造成 UNP 的二次汙染，避免使用壓縮空氣或吹風機清除表面的 UNP，其他擦拭、掃除等乾式清潔法也應避免。製程機台也要保持表面的清潔，每日應清除表面 UNP 粉塵。避免使用布面或多孔的家俱或設備，應使用光滑的材質以便於保持清潔。

在 UNP 工作區內禁止吃、喝、抽菸或使用化妝品，離開工作區時人員應洗手，UNP 工作區的人員該管制。製程安全管理對工程控制的順利操作十分重要，以避免 UNP 之意外逸散，製程流程圖、儀表及管路圖需齊備，試車前操作程序需文件化並由相關人員審查及核可。製程控制時需要有儀表測量相關製程變數，以提供安全的監控及緊急停機時機，避免 UNP 之意外洩露。檢視可能產生火災或爆炸之生產或製程作業，並安裝適當的控制設備以避免火災或爆炸之發生。當粒徑越小時，UNP 之爆炸風險會升高很多，十分惰性的物質奈米化後有可能變成可燃物質，不可不慎。通風及控制設備需要作定期檢查，以確認其操作正常。操作及維修人員需定期的訓練，以確保 UNP 不會有意外之逸散。UNP 之工作人員必須定期健康檢查，執行方式可參考 5.9.3 節 NIOSH 所完成的奈米微粒作業人員的健檢指引。

### B.5 特定工作場所暴露降低與處置

前節所述控制方法在特定工作場仍有許多應補充之處。例如當有身體暴露之虞時，實驗室之研究人員應穿著工作服，避免將工作服穿至 UNP 污染區之外。廠內清潔、預防保養及維修時易產生 UNP 之逸散，負責人員應建立適當的作業程序，並施以適當的訓練。使用 HEPA 過濾系統、負壓隔離減少 UNP 從工作場所逸散至其他區域。被 UNP 污染的物體從工作場所移除前應先用去污裝置去污。就地清潔技術 (CIP, cleaning in place) 可在清理過程中減少 UNP 的逸散。UNP 應儲存於容器中，除非必要時的填料或卸料外均應密封，儲存容器由塑膠或金屬製成，質地應堅硬、無毒、密封且 UNP 無法穿透，應存放在指定的地點。被 UNP 污染的容器與襯墊，需經過徹底清洗、擦拭或真空吸除後，才可重複利用。

### B.6 奈米微粒的意外逸散時的緊急應變

應建立 UNP 逸散時的緊急應變計畫，UNP 逸散的意外發生時須儘快將 UNP 清理乾淨，處理程序包括將工作人員撤離 UNP 逸散場所並限制人員進入，使用

HVAC system，減少 UNP 擴散至其他場所，提供特定暴露人員的檢查，受到 UNP 污染的物質應被密封儲存在容器中。

## B.7 個人防護具

### 1. 呼吸防護

不同的呼吸防護具提供不同程度的保護，應根據 UNP 的特性與暴露量來選擇，可參考 CFR, Title 29, Part 1910, Section 1910.134, 選擇適當的呼吸防護具 (<http://www.osha.gov/pls/oshaweb>)

### 2. 防護衣

使用防護衣或手套於防止 UNP 的暴露時，需針對奈米物質的特性及廠商提供之建議選擇適當的材質。ASTM 提供了防護衣計畫、選擇、使用及管理的指引。汙損的防護衣在脫下時要注意 UNP 揚起的問題，脫下前先要去汙 (decontamination)，且脫下防護衣時應佩戴防護面具 (ASTM, 1993)。

### 3. 眼睛保護

最低的眼睛防護措施為具有護邊的安全眼鏡，ANSI (2003) 提供了眼睛保護的指引，可供參考。

## C. 日本奈米物質製造及處理作業環境現場暴露預防策略 (日本厚生勞動省, 2008)

### C.1 奈米物質的對象

由元素的原物質製成的固體狀物質，至少有一維的尺寸小於 100nm 的奈米粒子及奈米構造物稱為奈米物質。

### C.2 作業人員的對象

以第一點所稱之奈米物質之製造及處理(含修理、預防保養，及研究製造場合)有關作業人員(含管理人員)為對象。

### C.3 暴露預防的方法

#### 1. 製造設備方面

原則上奈米物質製造設備應密閉，但是若有困難時應設置局部排氣系統，排出屋外的排氣口應加裝高性能的過濾器，且局部排氣設施應定期維修保養。

#### 2. 奈米物質的其他處理作業方面

奈米原物質之接收、原物質及製品的秤重、製造加工設備的投料、製造加工設備產品的回收、容器的移出更換、製造加工設備的清潔、點檢、維修或容器清洗等作業的作業人員，用以下的方法預防暴露：

- a. 以密閉化、無人化、自動化之方法，使作業人員不會暴露於奈米物質，有困難時應設置局部排氣系統，且排出屋外的排氣口應加裝高性能的過濾器。

- b. 局部排氣設施裝設後應定期維護保養。
- c. 直接處理奈米物質之作業人員應穿戴適當的防護具及作業衣服。

### 3. 作業管理方面

- a. 奈米物質處理有關的作業應研擬計畫，免於作業人員暴露於奈米物質。
- b. 作業場所之地面及作業台面的清掃須避免奈米物質之擴散，應使用高性能的真空吸塵器或以濕布擦拭，使用過後的抹布及濾材應妥善的處置。
- c. 應對作業人員施以奈米物質的物理化學特性及暴露預防的教育訓練。
- d. 奈米物質的製造加工場所或處理場所應與其他場所隔離，二者間應設置除汙區，勿使附著奈米物質污染至其他場所。
- e. 應限制與奈米物質的製造加工或處理作業無關的人員進入奈米物質的作業場所。

### 4. 防護具方面

- a. 使用適當的呼吸防護具防止奈米物質的吸入，管理人員需準備足夠的呼吸防護具並保持清潔有效。防塵口罩的規格須經國家認證(昭和 63 年 勞動省告示第 19 號)，粒子捕集效率在 99.9%以上或使用同等級的產品。
- b. 使用適當材質的手套避免奈米物質在皮膚附著。手套應保持清潔有效，使用後即丟棄，但需裝入袋中妥善的處置。
- c. 使用護目鏡，需備妥足夠的數目並保持清潔有效。
- d. 為防止來自作業衣上面的奈米物質暴露，需使用奈米物質專用的防護衣，一般此防護衣以不織布製成，須保持其清潔有效，且附著奈米物質之防護衣不得攜出作業場所之外。

## C.4 其他有關的資訊獲得

今後獨立行政法人勞動安全衛生綜合研究所之網頁首頁應設計連結，以公佈研究所的奈米物質研究成果及各國奈米物質控制指引有關的資訊。

### 5.9.5 結論

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。

本研究收集及整理英國、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。

### 參考文獻

- Aitken R. J., Creely K. S., Tran C. L. (2004). Nanoparticles: an occupational hygiene review. United Kingdom: Health and safety Executive. Research Report 274. HSE Books, Norwich UK.
- ANSI (2003). American National Standards Institute, Inc., Occupational and educational personal eye and face protection devices. ANSI Z87.1.
- Antonini (2003). Health effects of welding *Crit Rev Toxicol* 33(10):51-103.
- ASCC (Australian Safety and Compensation Council) (2006). A review of the potential occupational safety and health implications of nanotechnology (<http://www.ascc.gov.au/ascc/HealthSafety/EmergingIssues/Nanotechnology>).
- Ashford N. A., Spadafor C. J., Hattis D. B., and Caldart (1990). Monitoring the worker for exposure and disease. Baltimore, MD: The Johns Hopkins University Press.
- ASTM (2003). ASTM Subcommittee F23.40: Standard Test Method for Resistance of Materials Used in Protective Clothing to Penetration by Bloodborne Pathogens Using Phi-X174 Bacteriophage Penetration as A Test System (ASTM F1671-03). [Standard] West Conshohocken, Pa.: ASTM International.
- ASTM (2008). Standard E 2535-07, Standard guide for handling unbound engineered nanoscale particles in occupational settings.
- ASTM (1993), F1461, Standard practice for chemical protective clothing program.
- Baker E. L., and Matte T. P. (2005). Occupational health surveillance. In: Rosenstock L, Cullen E, Brodtkin R(eds). Textbook of clinical occupational and environmental medicine.
- Borak J., Woolf S. H., and Fields C. A. (2006). Use of beryllium lymphocyte proliferation testing for screening of asymptomatic individuals in evidence-based assessment. *J. Occup. Environmed*, 48:937-947.
- Brown, R. C. (1993). Air filtration: An integrated approach to the theory and applications of fibrous filters. Oxford, England: Pergamon Press.
- Brown, J. S., Zeman, K. L., and Bennett, W. D. (2002). Ultrafine particle deposition and clearance in the healthy and obstructed lung, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 166:1240-1247.
- Brown, S. (2007). Best practices for working with engineered nanomaterials, tutorial course note, 3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei, Taiwan.
- BSI (2007). Nanotechnologies-Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials, published document, PD6699-2.

- CFR, Code of Federal regulations, Title 29, Part1910, Section 1910.134:<http://www.osha.gov/pls/oshaweb>
- Duffin R., Tran L., Brown D., et al. (2007). Proinflammogenic effects of low-toxicity and metal nanoparticles in vivo and in vitro: highlighting the role of particle surface area and surface reactivity. *Part. Fibre Toxicol.* 19:849-856.
- Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forest, G., and Alexander, A. (2006). Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety, *Toxicol. Sci.*, 92:5–22.
- Garshick E., Laden F., Hart J. E., Rosner B., Smith T. J., Dockery D. W., and Speizer F. E. (2004). Lung cancer in railroad workers exposed to diesel exhaust. *Environ. Health Perspect*, 112(15):1539-1543.
- Geiser, M., Rothen-Rutishauser, B., and Kapp, N. (2005). Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells, *Environ. Health Perspect.*, 113:1555–1560.
- Guest, I., and Newton, D. (1997). Industrial hygiene in the pharmaceutical industry, *Occup. Med.*, 12:81–94.
- Halperin, W. E. (1996). The role of surveillance in hierarchy of prevention, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 29:321–323.
- Halperin, W. E., Ratcliffe J. M., Wilson L., Becker S. P., and Schulte P. (1986). Medical screening in the workplace: proposed principles. *J. Occup. Med*, 28(8):522-547.
- Harber P., Conlon C., and McCunney R. J. (2003). Occupational medical surveillance. In: McCunney R. J., (ed). A practical approach to occupational and environmental medicine. Philadelphia, PA: Lippincott, Williams, and Wilkins.
- Heim, M., Mullin, B., Wild, M., Meyer, J., and Kasper, G. (2005). Filtration efficiency of aerosol particles below 20 nanometers, *Aerosol Sci. Technol.*, 39:782–789.
- HSE, Health and Safety Executive (2003). HSG53: A guide to the selection and use of respirators.
- HSE, Health and Safety Executive (2004). Nanotechnology; horizons scanning information note No. HSIN1. London: HSE.
- ICON (International Council on Nanotechnology) (2006). A review of current practices in the nanotechnology industry, International Council on Nanotechnology.
- ILO (1998). Technical and ethical guidelines for workers' health surveillance (OSH No. 72). Geneva: International Labour Office.
- Kim, S. C., Harrington, M. S., and Pui, D. Y. H. (2007). Experimental study of nanoparticles penetration through commercial filter media, *J. Nanopart. Res.*, 9:117–125
- Kipen, H. M., and Laskin, D. L. (2006). Smaller is not always better: Nanotechnology yields nanotoxicology, *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.*, 289:L696–L697.
- Kreyling, W. G., Semmler, M., and Erbe, F. (2002). Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low, *J. Toxicol. Environ., HealthA65*:1513–1530.
- 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 C. W., James J. T., McCluskey R. et al. (2006). A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental risks. *Crit Rev. Toxicol*, 36:189-217.
- Lison D., Lardot C., Huaux F., Zanetti G., and Fubini B. (1997). Influence of particle

- surface area on the toxicity of insoluble manganese dioxide dusts. *Arch Toxicol.* 71(12):725-729.
- Li Z., Hulderman T., Salmen R., Leonard S. S., Young S. H., Shvedova A., Luster M. I., and Simeonova P. (2007). Cardiovascular effects of pulmonary exposure to single-wall carbon nanotubes. *Environ. Health persp.* 115:377-382.
- Maynard A. D. (2007). Nanotechnology: the next big thing or much ado about nothing. *Ann. Occ. Hyg.* 51:1-12.
- Methner, M. M., Birch, M. E., Evans, D. E., Ku, B. K., Crouch, K., and Hoover, M. D. (2007). Identification and characterization of potential sources of worker exposure to carbon nanofibers during polymer composite laboratory operations, *J. Occup. Environ. Hyg.*, 4:D125–D130.
- Molyneux, M. K. B. (1999). Organizing for risk assessment and risk management. In Occupational Health: Risk Assessment and Management, S. Sadhra and K. Rampal, editors. London: Blackwell Science, 22–40.
- Naumann, B. D., Sargent, E. V., Starkman, B. S., Fraser, W. J., Becker, G. T., and Kirk, G. D. (1996). Performance-based exposure control limits for pharmaceutical active ingredients, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 57:33–42.
- Nel, A. T., and Xia, L. M., Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science*, 311:622–627.
- NIOSH (2005). Health Hazard Evaluation Report, HETA #2005-0291-3025, University of Dayton Research Institute, Dayton, Ohio by M.M. Methner, M.E. Birch, D. Evans, and M.D. Hoover. Cincinnati, Ohio: NIOSH.
- NIOSH (2005), NIOSH Current Intelligence Bulletin: Evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide (draft).
- NIOSH (2006). Approaches to Safe Nanotechnology: An information exchange with NIOSH.
- NIOSH (2007). Approaches to safe nanotechnology: An information exchange with NIOSH, Available at <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/safenano/> (Accessed August 2, 2007).
- NIOSH (2008) Qualitative risk characterization and management of occupational hazards (Control banding)—Literature Review and Critical Analysis, <http://www.cdc.gov/niosh/review/public/138/>
- Oberdörster, G., Ferin, J., Gelein, R., Soderholm, S. C., and Finkelstein, J. (1992). Role of the alveolar macrophage in lung injury: Studies with ultrafine particles. *Environ. Health Perspect*, 97:193–199.
- Oberdörster, G., Ferin, J., and Soderholm, S. (1994). Increased pulmonary toxicity of inhaled ultrafine particles: Due to lung overload alone?, *Ann. Occup. Hyg.*, 38(Suppl 1) :295–302.
- Oberdörster, G., Maynard, A., and Donaldson, K. (2005a). Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: Elements of a screening strategy, *Part. Fibre. Toxicol.*, 2:8.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster J. (2005b). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health Perspect*, 113: 823–839.
- OTA, (1985), Preventing Illness and Injury in the Workplace (OTA-H-256). Washington, DC, Government Printing Office, Congress of the U.S., Office of Technology Assessment.
- PEN, The Project on Nanotechnologies, <http://www.nanotechproject.org/inventories/>



- Peters, T. M., W.A. Heitbrink, W. A., Evans, D. E., Slavin, T. J., and Maynard, A. D. (2006). The mapping of fine and ultrafine particles in an engine machining and assembly facility, *Ann. Occup. Hyg.*, 50: 249–257.
- Radomski A., Juraz P., Alonso-Escolano D., Drews M., Morandi M., Malinsk T., et al. (2005). Nanoparticle-induced platelet aggregation and vascular thrombosis. *Br. J. Pharmacol.* 146:882-893.
- Rengasamy, S., Verbofsky, R., King, W. P., and Shaffer, R. E. (2007). Nanoparticle penetration through NIOSH-approved N95 filtering-facepiece respirators, *J. Int. Soc. Respir. Protect.*, 24:49–50.
- RSRAE, The Royal Society&the Royal Academy of Engineering (2004). Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties. London: Royal Society and Royal Academy of Engineering.
- Sayes, C. M., Wahi, R., Kurian, P. A., Liu, Y., West, J. L., Ausman, K. D., Warheit, D. B., and Colvin, V. L. (2006). Correlating nanoscale titania structure with toxicity: A cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells, *Toxicol. Sci.*, 92:174–185.
- Schulte, P., Geraci, C., Zumwalde, R., Hoover, M., and Kuempel, E., (2008). Occupational risk management of engineered nanoparticles, *J. Occup. Environ. Hyg.*, 5:239–249.
- Shvedova A. A., Kisin E. R., Mercer R., Muray A. R., Johnson V. J., Potapovich A., et al. (2005) Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.* 289: L698-L708.
- Steenland K., Deddens J., and Stayner L. (1998). Diesel exhaust and lung cancer in the trucking industry: exposure-response analyses and risk assessment. *Am. J. Med.*, 34(3):220-228.
- Warheit D.B., Webb T.R., Sayes C. M., Colvin V. L. and and Reed K. L. (2006). Pulmonary Instillation Studies with Nanoscale TiO<sub>2</sub> Rods and Dots in Rats: Toxicity Is not Dependent upon Particle Size and Surface Area, *Toxicol. Sci.*, 91(1):227-236.
- Wiebert, P., Sanchez-Crespon, A., and Falk, R. (2006). Negligible clearance of ultrafine particles retained in healthy and affected human lungs, *Eur. Respir. J.*, 28:286–290.
- Zhang, Q., Kusaka, Y., and Donaldson, K. (2000). Comparative pulmonary responses caused by exposure to standard cobalt and ultrafine cobalt, *J. Occup. Health*, 42:179–184.
- Zhang, Q., Kusaka, Y., and Zhu, X. (2003). Comparative toxicity of standard nickel and ultrafine nickel in lung after intratracheal instillation, *J. Occup. Health*, 45:23–30.
- 日本厚生労働省，(2008)。日本奈米物質製造及處理作業環境現場暴露預防策略，平成 20 (2008)年 2 月。

## 5.10 奈米物質環境暴露控制與管理對策重要資訊整理(Critical review)

陳聖傑 蔡春進

國立交通大學環境工程研究所

### 摘要

有研究顯示車輛的排放是都會區大氣細微粒(PM<sub>2.5</sub>)及超細微粒(PM<sub>0.1</sub>)的大部分貢獻來源(Cass et al., 2000; Schauer et al., 1996),而有毒有機物如 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)、元素碳、金屬物及硫酸與硝酸鹽等通常為這些細小微粒的主要成分,這些對人體有害的成分會隨著微粒經呼吸系統進入肺泡的氣體交換區,進而造成身體嚴重的危害(Donaldson et al., 2002; Ntziachristos et al., 2007; Oberdörster et al., 2005),因此正確的量測出人體暴露這些有害物質的濃度相當重要。然而一般大氣環境的 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的質量濃度不高,PM<sub>0.1</sub> 在一般都會區的平均質量濃度僅約 1~2 μg/m<sup>3</sup>,而附著在微粒上的有害物質的濃度因此更低而造成定性及定量的困難。近年來國際上有關奈米物質質量測及分析研究的發表尚沒有很多,1980 至 2005 年發表有關懸浮微粒的研究文獻大多是以 PM<sub>2.5</sub> 為主題,約到了 1990 年末期以後開始有學者(Cass et al., 2000)利用多階慣性衝擊器採集都會區的大氣超細微粒(<180 nm),並分析微粒中的化學成分,至此以後大氣懸浮微粒的研究正式進入到了奈米的尺度,陸續也有一些文獻的發表,內容主要與不同大氣環境下奈米微粒的特性、開發新儀器(可即時量測微米及超細微粒之粒徑分佈及其成份)、採樣分析的方法的改良、人為造成採樣誤差的修正方法及車輛排放中指標污染物的相關研究為主,本報告將就這些主題做完整的回顧。

由於車輛排放與都會區的空氣品質息息相關,歐盟陸續訂定日益嚴格的汽、柴油車的排放標準來改善空氣品質。最新的歐盟 5 及 6 期規定(EU5/6, EU5: 2009/09~2014/09; EU6: 2014/09~),汽油車需開始管制其排氣中的總塵質量濃度(<0.005 g/km);柴油車除延續 1~4 期,繼續管制總塵質量濃度外(<0.005 g/km),因排放標準的日趨嚴格,柴油車排放的微粒總質量也愈來愈難利用秤重去定其量,因此歐盟 5~6 期開始以微粒核凝計數器量測 PM<sub>2.5</sub> 的總數目濃度來管制柴油車的排放,其限值為  $5 \times 10^{11}$  #/km。由此可見控制汽機車排放為歐洲先進國家改善空氣品質的重要策略,我國也正朝相同嚴格的管制濃度在為環境保護盡一份力。

### 5.10.1 前言

奈米微粒(nanoparticles, NP or ultrafine particle, UP, 粒徑 < 100 nm)在相同質量下,比大微粒具有更大的表面積,因此當進入生物體時,將可能對呼吸系統或其它器官造成嚴重的危害。環境中奈米微粒一般是被產生於大氣環境下,如車輛排放、工業或非工業燃燒、森林自然產生一次及二次氣膠等,藉由一些自然的物理機制如擴散、聚集或非聚集狀態下的乾、溼沉降或電場等可被去除,其在大氣中的平均生命週期約數分鐘至數小時(Seinfeld and Pandis, 1998),部分沒有被移除的奈米微粒則會進入水體之中。透過動態光散射分析儀(dynamic light scattering, DLS, ALV-5000, Langen, Germany)的觀測,Chen and Elimelech (2008)發現水中奈米微粒

很快的聚集成次微米或微米級大小的微粒，除非水環境中有腐植酸或其它有利保持微粒呈分散狀態的物質存在。腐植酸會藉由吸附於奈米微粒表面上而形成立體屏障，進而使奈米微粒穩定，亦會使臨界凝滯濃度上升。施等人(2008)發現TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>及ZnO等工程奈米粉體在水體中會形成3 μm以上之團粒而非奈米懸浮液，根據以上可說環境中的奈米微粒大部分的生命週期是存在大氣之中，因此本報告將僅針對大氣環境中的奈米物質的特徵及其量測與特性分析技術的資料做完整的陳述。

Carter et al. (1997)研究發現大氣微粒中的元素或金屬(particle-bound elements and metals)會產生毒性反應，因為這些元素或金屬會增加自由基的活性，進而產生或釋放出導致細胞發炎的中介物質。Donaldson et al. (2002)及Oberdörster et al. (2005)發現在相同的質量下，隨著微粒粒徑的減小(< 100 nm)，附著過渡金屬(transition metals)或有機物(organic chemicals)的微粒會提高人體肺部及循環系統細胞的活性氧化物(reactive oxygen species)產生率(提高氧化壓力)並導致發炎，因此有關奈米微粒之化學組成特性研究為一項極重要的課題。

環境中奈米微粒的成份經常以有機物質(OM, organic mass)佔的比例最高，且流行病學證實這些有機物質對人體健康有明顯的影響(Pope and Dockery, 2006)，所以正確的量得其濃度及成分相當重要。但奈米微粒的濃度低，使得奈米微粒的有機成份採樣分析困難。過去國外學者曾針對PM<sub>2.5</sub>有機碳的採樣誤差進行研究，透過修正可以得到較為正確的有機物質的濃度，使得秤重所得的微粒濃度與分析所得的各成份(水溶性離子、有機成份、元素碳及金屬成份)的總濃度較為相符。然而奈米微粒有機碳採樣誤差的研究在國際上尚未有相關的文獻發表，因此相當值得針對此課題深入的去探究。

此外藉由奈米微粒的粒徑分佈及微粒吸水的研究，將可瞭解微粒成長過程中之物理機制、特性、及其成長、傳輸及轉換機制。然而，微粒成長過程中不僅只有伴隨物理性反應，其與氣相物質間之化學變化，亦值得深入研究，例如自然及人為產生二次氣膠(secondary aerosol)之形成、酸性氣體(NO<sub>x</sub>或SO<sub>x</sub>)反應形成為無機鹽微粒(nitrate或sulfate)時其在奈米微粒中之分佈等，這些研究皆可對微粒在大氣中之化學反應及物理成長能有更深入瞭解。

元素碳(element carbon, EC)普遍存在於大氣氣膠中，它是吸收太陽光線的主要材質，扮演地球太陽熱輻射平衡的重要角色(Horvath, 1993)。在鄉村EC的總平均濃度約0.2~2.0 μg/m<sup>3</sup> (total PM)，在都會區的平均濃度較高，約1.5~2.0 μg/m<sup>3</sup> (Seinfeld and Pandis, 1998)。所有石化燃料的燃燒都會導致EC的產生，都會區中EC最主要的產生來源為汽機車等交通工具。

### 奈米微粒量測分析儀器及技術

Chow and Watson (2007)回顧一些學者(共25篇研究)探討人為排放超細微粒(Ultrafine Particle, UP<100 nm)的相關研究(大部份在都會區)，包括超細微粒的採樣方法、即時監測的方法、微粒成分分析的方法等。這些研究涵蓋的地域很廣，在美國有加州的洛杉磯、貝克爾斯菲、北加州、休士頓、巴爾地摩、亞特蘭大、和紐約；芬蘭的赫爾辛基及路基(Luukii)；日本的名古屋、下川、川崎、筑波及埼玉；

台灣南部及中國廣東，量測的地點大多在大城市內，實際位置則有道路旁、工業區、郊區、海邊等。微粒粒徑分佈(即時監測)大多使用掃描式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN), 光學微粒計數器 OPC (Optical particle counter)。UP 化學組成的量測一般需在實驗室取多階慣性衝擊器下面幾階收集到的 UP 微粒做分析而得，十階微孔均勻沉降衝擊器 Multiple-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI, Model 100, MSP Corporation, Minneapolis, MN)最常被拿來採集 UP 及量測其粒徑。UP 中的元素分析常用 XRF (X-ray Fluorescence), PIXE (Proton Induced X-ray Emission)和 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)；有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)常用 thermal/optical reflectance (TOR)或 thermal/optical transmission (TOT)方法；離子分析常用離子層析儀(ion chromatography, IC)，而有機成份常用 GC-MS (gas chromatography coupled with mass spectrometry)、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)、TOFAMS (Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry)及 AMS (Aerosol mass spectrometer)。其中 ATOFMS 及 AMS 為可及時量測微粒的粒徑及其化學成分，但因奈米微粒傳輸的損失問題，兩儀器分別僅能對 30 nm 及 70 nm 以上微粒作分析。

綜合這些研究的結果發現在 UP 中最多的成分比例是有機物質；靠近工業區採到的 UP 會居可能會含有較多量的金屬元素，例如 Ca, K 和 Fe 的含量在一些的樣品中就佔了很高的比例；小於 50 nm 的 UP 微粒大部份是半揮性成份，如引擎油內的 hopane，或是二次有機酸的物質，及 PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon)等。Chow and Watson (2007)最後認為到目前為止，衝擊器的進口及各階的截取粒徑需重新設計，以便能準確地收集或量測 UP；分析微粒成份的方法須標準化；濃度的單位、呈現結果的方法也都需標準化以比較不同採樣地點的 UP 成份，及比較不同的研究結果。

### 儀器簡介

圖5.10.1為MOUDI的實際照片及內部構造的示意圖。MOUDI是一台串聯式的多階慣性衝擊器(Model 110及100各有10及8個衝擊器)，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，大的微粒因慣性力較大，所以會先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採樣器中各階衝擊器的氣流速度隨著階數增加而提高，上層衝擊器噴嘴的數目較少，孔徑也較大，越是往下階層，衝擊器噴嘴的數目愈多，孔徑也愈小。在設計流量30 L/min的操作條件下，Model 110 (10階)各階的截取氣動直徑分別為：18、10、5.6、2.5、1.8、1.0、0.56、0.32、0.18、0.10、0.056及after filter，因此十階MOUDI可將微粒分成12個粒徑區間。

圖5.10.2為掃描式微粒電動度分析儀SMPS的實際照片及構造示意圖。微粒進入DMA之前會先利用一慣性衝擊器將某粒徑以上的微粒移除，一般設計為 $D_{pa50}=0.5-1.0 \mu\text{m}$ ，較大微粒去除後，小微粒接著被導入靜電中和器使之成波茲曼分佈。DMA有兩種可替換，一個為尺寸較短用來量測較小微粒粒徑3-300 nm (實際量測範圍較少，例如3-100 nm或5-200 nm,依操作流量而變動)的nano-DMA，如照片

所示。另一個較長的long-DMA可量測粒徑10-1000 nm的微粒。帶電成波茲曼分佈的微粒進入DMA後，因帶有電壓的DMA中心柱與不帶電的內壁形成一電場，此時帶有與中心柱相反電性且電移動度剛好的微粒(帶一顆電)就會從中心柱下方一缺口被篩出，篩出的微粒就成單徑分佈(有部份帶2顆以上具相同電移動度的微粒會一起被篩出，所以需做修正)，接著微粒被導入微粒核凝計數器量測微粒的數目，利用積分及波茲曼分布中該粒徑微粒帶單一顆電荷的比例即可積分算出微粒進入DMA時的真實微粒數目，當DMA的中心柱電壓呈穩定增加，則可得到微粒進入DMA之前完整的粒徑分佈。

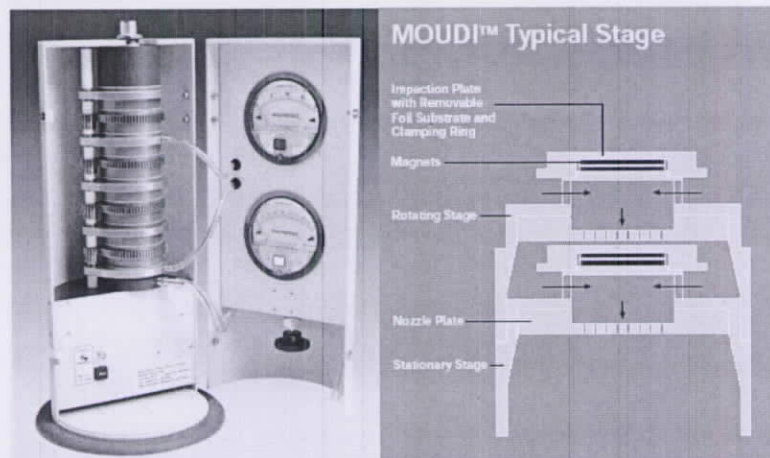


圖 5.10.1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖(MSP website, [http://www.mspscorp.com/air\\_sample.htm](http://www.mspscorp.com/air_sample.htm))。



圖 5.10.2 掃描式微粒電動度分析儀 SMPS 的實際照片(左)及構造示意圖(右) ([http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product\\_Information/Literature/Spec\\_Sheets/SMPS3\\_936-3034.pdf](http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Spec_Sheets/SMPS3_936-3034.pdf))。

由於人工式採樣(利用濾紙採集微粒)不僅手續繁複且容易於採樣及後續的秤重及化學分析時造成誤差，因此在1990年起陸續有學者投入研究開發微粒的即時化學分析儀器。經過十餘年的努力，在2002-2003開始已有兩套市售儀器問世，分別是由加州大學Kimberly A Prather教授協助TSI公司所開發的ATOFMS (Aerosol

Time-of-flight Mass Spectrometer), 如圖5.10.3所示; 及Douglas R. Worsnop教授與Charles E. Kolb博士合作開發的Aerodyne AMS (Aerosol Mass Spectrometer), 如圖5.10.4所示。不過TSI的ATOFMS目前是處於停產的階段, 但Prather教授實驗室仍然針對此儀器使用的便利性及偵測能力的提升等進行研發。

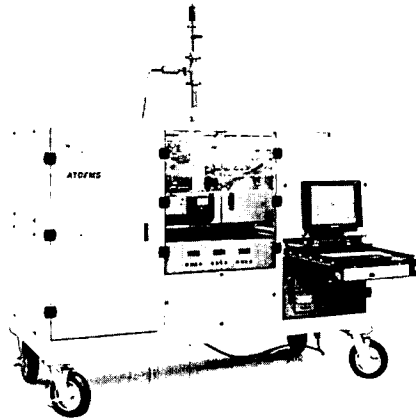


圖 5.10.3 TSI 公司單一奈米微粒化學成分質量分析儀(TSI 3800, ATOFMS [http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol\\_time-of-flight\\_mass\\_spectrometers.aspx](http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx))。

### ARI Aerosol Mass Spectrometer Models

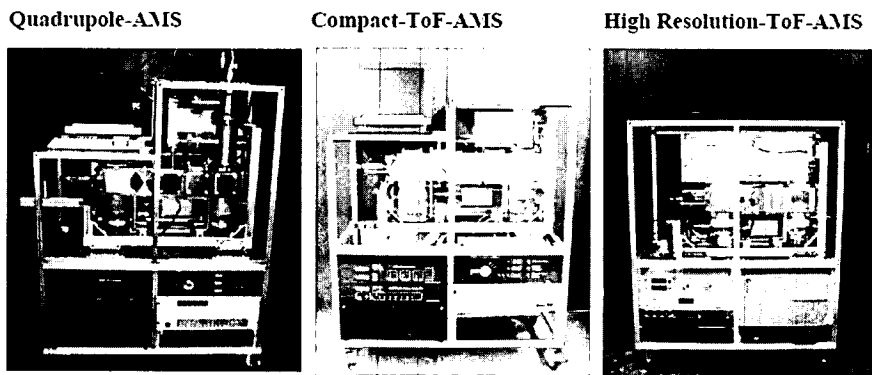


圖 5.10.4 Aerodyne Research 公司生產之次微米微粒化學成分質量分析儀(Aerodyne AMS) [http://www.aerodyne.com/products/aerosol\\_mass\\_spectrometer.htm](http://www.aerodyne.com/products/aerosol_mass_spectrometer.htm)。

由於儀器設計的不同, 此兩台儀器對微粒的解析能力有些許的不同, 簡言之, ATOFMS 可分析針對單一顆奈米微粒的粒徑(30-300 nm)及化學成份做分析, 因其利用高能量雷射將微粒離子化(desorption/ionization), 可解析的化學成份包括耐火(refractory)及非耐火(non-refractory)的成分做分析, 也就是包括有機碳(OC, organic carbon), 元素碳(EC, elemental carbon), 離子(Ions)及金屬與元素(Elements)都可解

析，除了微粒水。但缺點為：不足的解析能力造成總化學濃度與該儀器量測的微粒數目濃度轉換得到總質量濃度的結果有蠻大的差距，化學分析僅解析出約 40-50% 的微粒成份，如圖 5.10.5 所示。在 AMS 方面，它對微粒的解析能力只能到 70 nm 左右，因其將微粒離子化的技術與 ATOFMS 稍有不同，只能對微粒中非耐火性成份如：硫酸銨、硫酸鹽、氯化銨、硝酸銨及有機物等進行解析，也就是說 EC, Elements 及海鹽等無法被分析出來，同樣地微粒中的水也是無法準確的被定量。但其優點為該儀器對微粒化學成分的定量上比 ATOFMS 好很多，而其可解析的成分也與人體健康有較高的直接關係，所以較 ATOFMS 廣為被使用。綜合以上說明，可知此兩台即時儀器可方便的量測奈米或次微米微粒的化學成分，但兩者現階段尚都無法得到微粒的化學質量平衡。將來如能將兩儀器的優點整合，相信必能對大氣次微米微粒即時的定性及定量上做出很高的貢獻。以下就相關論文發表較多的 Aerodyne AMS 做進一步的介紹。

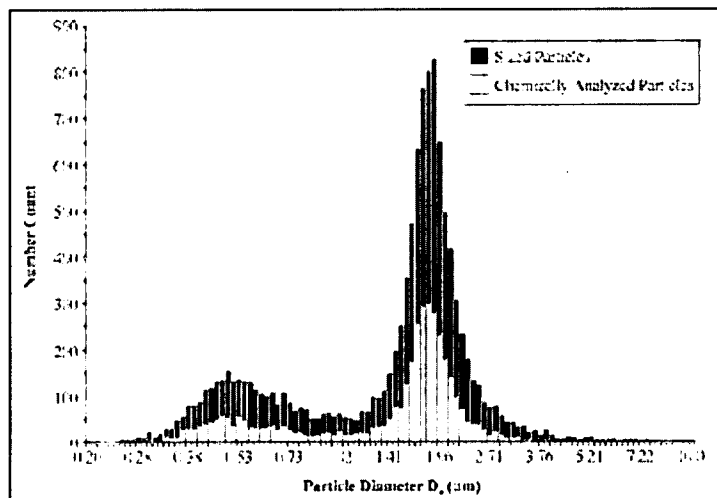


圖 5.10.5 ATOFMS 量測的微粒數目濃度與化學分析結果的比較(TSI website, [http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol\\_time-of-flight\\_mass\\_spectrometers.aspx](http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx))。

AMS 主要是由三個元件所組成，如圖 5.10.6 所示。分別為 1.微粒採樣腔體，2.粒徑量測腔體及 3.成分分析腔體，此三腔體分別由臨界流孔板所隔開，並各有一個渦輪幫浦將腔體氣體抽除。微粒在進入微粒採樣腔體前，須先通過一直徑為 0.1 mm 的臨界流孔板，此流孔板用來限定採樣流量為 0.1 L/min，氣流在此流孔板後的壓力降低至 2 torr。通過臨界流孔板的微粒接著進入 1.微粒採樣腔體，此腔體共裝載了六個流孔板，流孔的孔徑從第一個的 5 mm 漸縮至第六個的 3 mm，1-5 個流孔可將微粒流聚集在直徑 1 mm 的大小內，此流孔組對 70-500 nm 微粒有將近 100% 的傳輸率。

第 6 個流孔板可產生氣體膨脹及使微粒加速進入 2.測徑系統，此時小微粒因慣性較小所以速度較大，大微粒慣性大而較難被氣流加速，所以速度較慢，根據

已知的不同粒徑微粒對應速度的關係，量測微粒的飛行時間(TOF, time-of-flight)即可得知微粒的粒徑，微粒進入測徑腔的比例由一阻絕輪控制為 1.8% (1.8 c.c./min)，從阻絕輪到偵測器的距離為 39.7 公分。阻絕輪在 150Hz 的轉動頻率下，TOF 的測徑週期約為 0.007 秒，當阻絕輪的頻率提高，TOF 的測徑週期就會在縮短，以增加時間解析度，但後端微粒的揮發及成分分析的所需的時間至少需 0.007 秒左右，所以解析度也只能控制在此範圍。

測完粒徑的微粒束直接打在一約 600°C 的高溫的表面，微粒正式進入 3. 成分分析腔體。微粒中的揮發及半揮發性的成分因高溫而被蒸散出來，例如 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, DOP 及 PSL 分別在溫度為 420, 320 及 600°C 時可被蒸發。汽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，可決定微粒中含有哪些化合物及其濃度大小。

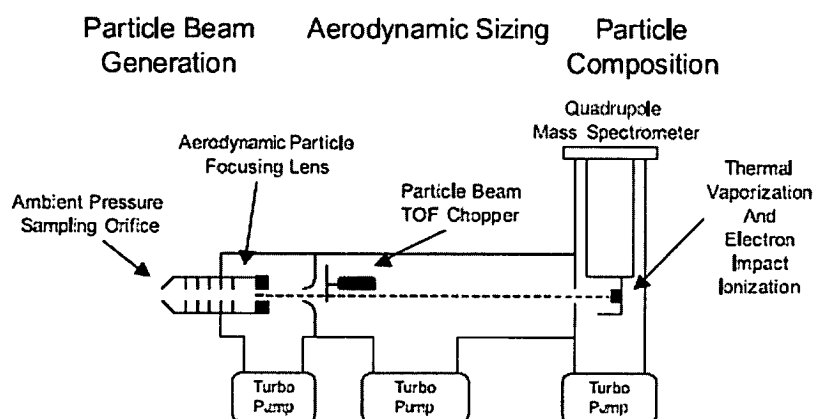


圖 5.10.6 AMS 的構造示意圖(Jayne et al., 2000)。

### 慣性衝擊器微粒彈跳問題

微粒彈跳是造成多階式慣性衝擊器採樣的誤差也是長期存在的問題。Khlystov et al. (2004)、Shen et al. (2002)及 Park et al. (2003)等的研究都發現 MOUDI 因微粒彈跳造成其高估奈米微粒的重量濃度。微粒在衝擊器中的彈跳一般可利用燒結金屬片滴油衝擊板(Oil-soaked sintered impactor stages)的使用，大幅降低微粒彈跳(Reischl and John, 1978; Turner and Hering, 1987; Pak et al., 1992)，此方法是利用毛細作用，使衝擊在此衝擊板的微粒一直被油品所覆蓋。

Gulijk et al. (2003) 在 ELPI 中使用燒結金屬片塗油衝擊板作為衝擊基質，同時比較使用標準衝擊板(鋁箔塗敷矽油)測量引擎燃燒所排放出的微粒，他們發現標準衝擊板會因為微粒的負荷量超過衝擊板所能容許的負荷上限或是因微粒堆疊在衝擊板上，導致 ELPI 高估微粒數目濃度以及衝擊器分離出錯誤的微粒粒徑，但是使用燒結塗油衝擊板，可以提高 ELPI 約 50 倍的微粒負荷量，並提高 ELPI 量測微粒濃度的準確性。然而使用此方法會使微粒埋入油中，使得不易進行進一步的微粒觀測(SEM)及化學成分分析(Pak et al., 1992)。此外所塗的油是否隨採樣的進行而揮



發損失，截至目前尚未有文獻進行探究。

Pak et al. (1992) 測試 MOUDI 衝擊板的矽油塗敷厚度對微粒彈跳的影響，他們利用噴灑器，噴灑 0.3、0.5、0.7 及 9  $\mu\text{m}$  (相對矽油重量為 0.212-6.36 mg) 四種均勻厚度的矽油在 37 mm 的濾紙上(polycarbonate film)當做 MOUDI 的衝擊基質，測試的微粒為 0.527-1.46  $\mu\text{m}$  的 PSL。結果發現任一厚度的矽油噴灑皆能使微粒彈跳降至很低( $< 7\%$ )，然而 Pak et al. (1992) 測試的微粒濃度很低( $100 \text{ \#/cm}^3$ )，因其發展此方法是要作為潔淨室的採樣，且一般 MOUDI 的下面幾階( $D_{\text{pa}50} < 0.18 \mu\text{m}$ )，微粒需被收集好幾層才能較準確的被秤出重量，所以如要使用此方法作為大氣採樣( $\sim 10^4 \text{ \#/cm}^3$ )甚至濃度很高的隧道採樣( $\sim 10^5 \text{ \#/cm}^3$ )，微粒彈跳勢必還是可能會發生。

Marple and Robow (1976) 及 Markowski (1984) 曾在多階慣性衝擊器中配置兩階相同的衝擊器(duplicate stages)來觀察微粒再揚起及微粒彈跳的情形。此方法的原理為將原本較小截取粒徑的衝擊器置換成上一階的衝擊器，如此一來就有兩階相同的衝擊器，例如將原本 MOUDI 截取粒徑為 0.1  $\mu\text{m}$  的第九階衝擊器的噴嘴換成截取粒徑為 0.18  $\mu\text{m}$  的第八階噴嘴，這樣 MOUDI 就有兩個第八階。作者發現就算減低噴嘴的氣流速度，微粒再揚起及彈跳依然會發生。不過此方法可運用在了解微粒在衝擊器中是否有彈跳的測試。

#### 微粒中有機碳濃度的採樣誤差

有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)為大氣  $\text{PM}_{2.5}$  中主要的成分，一般是以石英濾紙來收集微粒並以加熱法來分析微粒中的有機碳含量(POC, particulate organic carbon)，然而使用石英濾紙往往會造成微粒 OC 濃度(particulate organic carbon)定量的誤差(artifact)，例如氣態的有機碳吸附在石英濾紙造成正的誤差(positive artifact)，反之收集在濾紙上的微粒隨採樣進行而揮發造成負誤差(negative artifact)，而此兩效應往往同時發生，所以很難分別定義出此兩效應的量(Turpin et al., 2000)。研究發現高估  $\text{PM}_{2.5}$  有機碳的量可能高達 50% 及低估達 80% (Kirchstetter et al., 2001; Turpin et al., 1994; Anderson et al., 2002; Eatough et al., 1993)。

McDow and Huntzick (1990) 及 Turpin et al. (1994) 的實驗發現，採樣器的種類、採樣條件、採樣地點、採樣濾紙的氣流面速度及採樣時間等都是造成誤差的主要因素。Eatough et al. (1993) 在石英濾紙上游加裝一固氣分離器 denuder 來去除氣態有機碳，藉此減低濾紙吸附造成的正誤差，然而他們發現微粒有機成份揮發的量相當的大，反而造成嚴重的負誤差；Kirchstetter et al. (2001) 及 Turpin et al. (1994) 的研究發現，當採樣器只用一張石英濾紙(bare quartz filter)而不用 denuder 預先將氣態 OC 移除，則會大量高估微粒有機碳的量(POC)。過去採樣造成 OC 濃度誤差的研究大多針對  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{10}$ ，奈米微粒  $\text{PM}_{0.1}$  方面直到 Chen et al. (2009a, b) 的研究才首次被提出，而作者是利用 Subramanian et al. (2004) 研究  $\text{PM}_{2.5}$  的方法推展至  $\text{PM}_{0.1}$ ，因此以下將以 Subramanian et al. (2004) 所提出的方法開始探討採樣造成 OC 濃度誤差的問題。

Subramanian et al. (2004) 利用 TQQQ (Teflon Quartz Quartz Quartz, quartz backup filter sampler) 實驗系統來研究  $\text{PM}_{2.5}$  微粒採樣的有機碳誤差，如圖 5.10.7 所

示。實驗中在第一片石英濾紙(BQ, Bare Quartz)後方加放一片石英濾紙(QBQ, quartz behind quartz)來定量正誤差，QBQ 的 OC 量( $OC_{QBQ}$ )可用來修正第一片石英濾紙( $OC_{BQ}$ )分析出 OC 的高估量，所以此方法所定義的 POC 為：

$$POC = OC_{BQ} - OC_{QBQ} \quad (5.10.1)$$

另一方法為在旁通道以並聯的方式另組一採樣管，此採樣管的第一片濾紙使用鐵氟龍濾紙，接著在鐵氟龍濾紙下游加放一片石英濾紙(QBT, quartz behind Teflon)，用來修正 BQ 高估的 OC 量。一般情形下鐵氟龍濾紙並不會吸附氣態有機碳，所以後方的石英濾紙暴露在和 BQ 相同的氣態有機碳濃度下，所以此濾紙的有機碳濃度(positive artifact)即為石英濾紙高估有機碳的量，此方法所定義的 POC 為：

$$POC = OC_{BQ} - OC_{QBT} \quad (5.10.2)$$

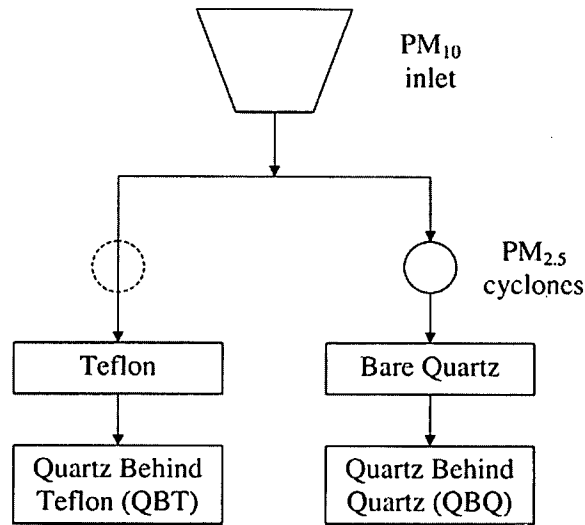


圖 5.10.7 Subramanian et al. (2004) 用來探討大氣微粒有機碳濃度的採樣系統 (Subramanian et al., 2004)。

基本上 BQ-QBQ 的方法較 BQ-QBT 為簡單，因為其只需要一組採樣套件。另外在 Subramanian et al. (2004) 的研究中，EC 是直接分析 BQ 而得。

Mader and Pankow (2001) 研究發現當採用 BQ-QBQ 方法時，需符合兩片濾紙吸附氣態有機碳皆達到平衡的狀態，不然會低估正誤差的量。在一般的情形下第二片濾紙在第一片未達飽和時(較短時間採樣)所暴露的氣態有機碳濃度是較第一片為低，所以 BQ-QBQ 方法如要與 BQ-QBT 方法有接近的正誤差量，往往需要較大的採樣體積或較長的採樣時間(>12-14 h) (Hart and Pankow, 1994)。

另一個消除正誤差的方法是在石英濾紙上游加裝一個固氣分離器來去除進入

採樣器氣流中的有機氣體(Kirchstetter et al., 2001)，不過此方法反而會造成負的誤差，因為將氣流中的有機氣體被除去，將會改變氣-固的平衡(gas-particle equilibrium)，導致微粒中的有機成份揮發出來，所以一般需在石英濾紙下游加裝一片充內含活性碳的濾紙(carbon impregnated filter)或塗敷 XAD 的石英濾紙來吸附由微粒揮發出來的有機氣體。然而固氣分離器的效率一般很難達到 100%，且因氣態有機氣體的濃度往往為微粒的有機碳(POC)濃度的十倍以上，導致下游濾紙吸附的有機碳大部分為穿透固氣分離器的有機氣體。Kirchstetter et al. (2001)同時比較 BQ-QBT, BQ-QBQ 及固氣分離器系統等方法得到的 POC 濃度，結果發現加裝固氣分離器的系統的石英濾紙測到的 POC 濃度比 Q-QBT-或 Q-QBQ 修正過的石英濾紙的 POC 都稍高，證明了石英濾紙吸附了穿透 denuder 的有機氣體。

除了使用 BQ-QBT, BQ-QBQ 方法定義微粒的 POC 外, Subramanian et al. (2004) 利用較新技術生產的塊狀活性碳所組成的 denuder 系統(圖 5.10.8)來定量 PM<sub>2.5</sub> 的 POC。使用的 denuder 是由 MastCarbon 公司生產的 activated carbon monolith denuder (MastCarbon Ltd, UK)，活性碳 BET 比表面積為 900 m<sup>2</sup>/g，denuder 長 25 公分，直徑 3 公分，在 16.7 L/min 下的停留時間為 0.2 秒。denuder 之後為石英濾紙，最後放置一片含活性碳的玻璃纖維濾紙(carbon impregnated glass-fiber, CIG)，用來吸附穿透 denuder 及微粒揮發出來的有機碳氣體。Subramanian et al. (2004)利用 NIOSH 5040 protocols (NIOSH Manual of Analytical Methods)方法在氬氣底下分段加熱石英濾紙至 910°C，來分析收集微粒的石英濾紙；而 CIG 濾紙則是在氬氣底下分段加熱至 330°C，來分析附著在 CIG 濾紙的有機氣體的有機碳含量。Modey et al. (2001)及 Anderson et al. (2002)的研究發現，CIG 濾紙的碳衰減的溫度大約為 300°C 左右，而 Subramanian et al. (2004)加熱了 200 張 CIG 濾紙到 330°C，並沒有發現 CIG 濾紙的碳有跑出的情形，所以在 330°C 下，測得的有機碳量是吸附的氣態有機碳。

圖 5.10.8 中最左邊的採樣管道即為主要的微粒採樣系統(ACD)，而 denuder 有機氣體穿透即是以中間的採樣管道(Dynamic Blank, DYN)來驗證，DYN 與 ACD 唯一的不同為 DYN 的最上游有加裝一片鐵氟龍濾紙來去除微粒，所以 denuder 系統定義的 POC 為：

$$POC=(OC_{QACD}+OC_{CIGACD})-(OC_{QDYN}+OC_{CIGDYN}) \quad (5.10.3)$$

其中式(5.10.3)中下標為圖 5.10.8 所示各道所對應的濾紙。而第三道管線不加裝 denuder 是用來量測有機氣體吸附在 quartz (OC<sub>QUDB</sub>)及 CIG (OC<sub>CIGQADB</sub>)濾紙的量，因此 denuder 的效率為：

$$\text{denuder efficiency}=1-[(OC_{QDYN}+OC_{CIGDYN})/(OC_{QUDB}+OC_{CIGQADB})] \quad (5.10.4)$$

此系統定義 EC 的量是直接分析 Q<sub>ACD</sub> 而得。Subramanian et al. (2004)的實驗共進行了一年，每次採樣時間為連續 24 小時(low frequency)及 4 或 6 小時(high frequency)，其中加裝 denuder 的實驗共做了 75 次(圖 5.10.7)，而 BQ-QBT, BQ-QBQ 的系統(圖 5.10.8)共做了超過 300 次，作者認為如此大量的實驗數據足以比較出這

些方法的優劣性及定義出人為誤差的量。

Subramanian et al. (2004)發現 MastCarbon denuder 的效率可高達  $94 \pm 3\%$ 。此外在微粒通過 denuder 的損失測試方面，Subramanian et al. (2004)在實驗室產生硫酸銨(ammonium sulfat)微粒進行測試，結果發現當微粒大於 100 nm，微粒穿透率大於 95%，然而當研究是針對 100 nm 以下的奈米微粒，微粒在 denuder 中的損失應該會提高，導致實驗的誤差變大，所以如要以 Subramanian et al. (2004)架設的 denuder 採樣系統進行大氣奈米微粒有機成份濃度的量測，需特別再測量微粒的穿透率。

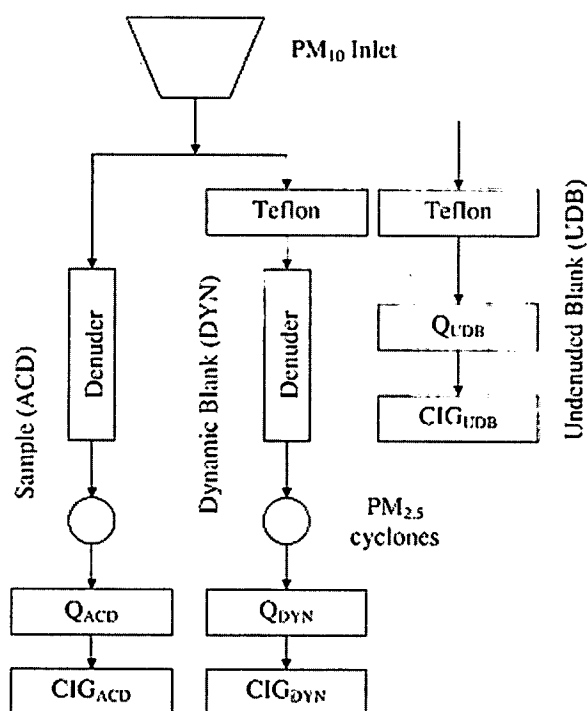


圖 5.10.8 Subramanian et al. (2004)中使用的 denuder 系統(Subramanian et al., 2004)。

圖 5.10.9 及 5.10.10 分別為 BQ-QBT 及 BQ-QBQ(圖 5.10.7)與 denuder 系統(圖 5.10.8)量測 POC 之比較，圖中 Low frequency 是指連續 24 小時的採樣，High frequency 是指連續 4 或 6 小時的連續採樣。從圖 5.10.9 可看出 BQ-QBT 的結果與 denuder 系統的結果相近，不過在長時間的採樣方面，BQ-QBT 超修了正誤差達 16%，短時間的採樣則超修了 20%，雖然 BQ-QBT 方法雖然超修了 POC 的量，但事實上提供了短時間及長時間採樣時濾紙正誤差的量。BQ-QBT 高估濾紙吸附有機碳的量可能是因為石英濾紙吸附了收集在鐵氟龍濾紙上的微粒所揮發出來的有機氣體所致。在一般情況下，收集在鐵氟龍濾紙上的微粒不太可能比收集在石英上的微粒揮發出高很多的有機氣體量，然而作者卻發現用來補集  $Q_{ACD}$  所揮發 POC 的  $CIG_{ACD}$  幾乎為零(圖 5.10.7)，顯示石英上的微粒不容易發生揮發損失，作者推論可能是因為石英濾紙較厚，且濾紙上的微粒被收集在較上層的位置，當揮發發生時，揮發的有機物質隨即被吸附在石英濾紙較下層的部位。

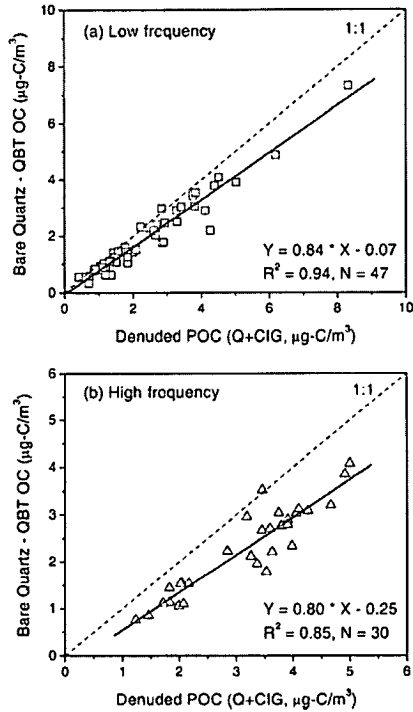


Figure 11. QBT-corrected bare quartz OC compared to the denuded POC for (a) low-frequency, 24 h samples and (b) high-frequency samples (24 h averages of the 4-6 h TQOQ samples). The solid lines represent the linear regressions indicated in the figures (see Table 5 for the regression parameters through the origin).

圖 5.10.9 BQ-QBT 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。

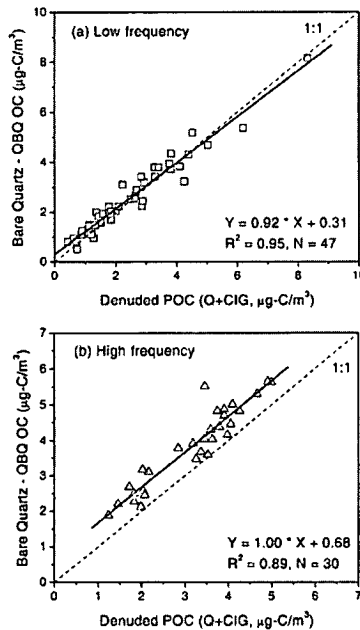


Figure 13. The QBO corrected bare quartz OC versus the denuder POC for (a) low-frequency, 24 h samples and (b) high-frequency samples (24 h averages of the 4-6 h TQOQ samples). The solid lines show the linear regression indicated in the figures (see Table 5 for the regression parameters through the origin).

圖 5.10.10 BQ-QBO 與 denuder 系統測得的 POC 之比較(Subramanian et al., 2004)。

從圖 5.10.10 可見，較簡單的 BQ-QBQ 長時間採樣結果與 denuder 系統的結果相當接近，但是短時間的採樣就與 denuder 系統的結果差比較多。在較長的採樣時間下，兩片石英濾紙皆達到 OC 的氣固平衡，加上石英濾紙上的微粒幾乎不會揮發出氣態有機碳( $CIG_{ACD}=0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，與空白濾紙的 OC 濃度  $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  接近)，所以 BQ-QBQ 方法(公式 5.10.1)可準確的修正正誤差。Kirchstetter et al. (2001)的研究也發現，當濾紙的氣流面速度為 50 cm/s、採樣時間為 14 小時時，BQ-QBQ 系統可準確修正 POC 的正誤差，然而當採樣時間為 2, 4 或 8 小時時，則還是會高估 POC 的濃度。所以當採樣時間夠長，較簡單的 BQ-QBQ 將提供準確的濾紙正誤差修正。

雖然 Subramanian et al. (2004)發展出來修正微粒有機碳正誤差(positive artifact)的方法是針對  $\text{PM}_{2.5}$  微粒，不過由於目前尚未有任何文獻針對奈米微粒有機碳的誤差提供修正的方法，因此 Chen et al. (2009a)套用 Subramanian et al. (2004)的方法在 MOUDI 終端濾紙採集  $\text{PM}_{0.1}$  的有機碳分析上，探究此方法的適用性，並進一步修改 Subramanian et al. (2004)中 TQQQ 的 TQ (圖 5.10.7 左半部)，也就是將原本的 Teflon 濾紙改以 HEPA 取代，然後原本 Teflon 後的僅一片石英濾紙也改成裝載重疊的兩片石英，名為 QBH (quartz behind HEPA)及 QBH1 (quartz behind QBH)。

在此修改之下微粒也可如原本的鐵氟龍濾紙一樣被 HEPA 所去除，但不同的是 HEPA 所造成的壓損相對鐵氟龍濾紙低很多，並不太會改變下游 MOUDI 中的壓力，而氣態的有機物則也通過 HEPA 被終端濾紙的兩片石英濾紙所吸附。Chen et al. (2009a)發現透過 QBH 及 QBH1 兩片石英濾紙 OC 濃度的比對，可判別濾紙吸附氣態 OC 是否已達到平衡，當兩片有接近的 OC 濃度，不需考慮採樣體積或時間，微粒態的 OC 可以公式 5.10.1 計算，而當  $\text{OC}_{\text{QBH}} > \text{OC}_{\text{QBH1}}$ ，表示尚未達平衡，POC 也可以圖 5.10.10 下圖的結果進行計算：

$$\text{POC} = \text{OC}_{\text{BQ}} - \text{OC}_{\text{QBQ}} - 0.68 \quad (5.10.5)$$

Chen et al. (2009a, b)利用微粒化學質量平衡，驗證了公式(5.10.1)及(5.10.5)可同時用於  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  的 POC 濃度修正。

#### 微粒有機碳濃度轉換成總有機物質濃度

微粒中的有機碳含量一般是以燃燒法(thermal)或熱光學法(thermal optical)技術分析濾紙上碳的質量來定義(Chow et al., 1993; Huntzicker et al., 1982)，然而由於分析方法上的限制，所以如要由測出的有機碳(organic carbon, OC)含量來估算微粒中總有機化合物的質量(organic mass, OM)，一般需將測得的碳量乘上 1.2-1.4 (OM-to-OC factor)來修正分析所造成的限制，這個比例是根據過去一些研究所測得有機化合物單位碳重量之平均分子重量(average molecular weight per carbon weight, MWt/CWt)而得(White and Roberts, 1977; Countess et al., 1980; Japar et al., 1984)且大多針對  $\text{PM}_{2.5}$ 。截至目前為止尚沒有任何人針對奈米微粒的 OM-to-OC factor 做過其有機化合物單位碳重量之平均分子重量的研究，僅有部分研究直接使用  $\text{PM}_{2.5}$  的 OM-to-OC factor (or OM/OC)套用在  $\text{PM}_{0.18}$  或  $\text{PM}_{0.1}$  (Geller et al., 2005; Huang et

al., 2006; Chen et al., 2009a, b)。以下是 PM<sub>2.5</sub> OM/OC 相關的研究經過。

Gray et al. (1986)、Wolff et al. (1982)及 Cahill et al. (1996)分別在美國不同的城市採集大氣 PM<sub>2.5</sub> 微粒，目的是要比較 PM<sub>2.5</sub> 的化學成份質量總和與微粒秤重數據的差異，這些研究的結果都顯示兩者相差不大，不過在靠近鄉村的地方，成分之中依然尚有 20-40%的質量沒有被定義出來，也就是說秤重的結果比化學總和的值大 20-40%。Turpin and Lim (2001)研究發現可利用已知的微粒有機成分的比例來推算負誤差，然而大氣微粒中有一些極性多官能基有機化合物 (highly polar multifunctional compounds) 以 GC/MS 技術尚無法得知其正確的化學結構，除非發展出針對其任一極性物質的萃取方法 (derivatization)，但至少可確定的是隨著極性的增加，有機物種的 MWt/CWt 也會隨之增加，因此由於目前分析技術上的限制，所以將有機碳重量成上 1.4 來當作微粒有機成分的重量，還是會低估微粒總有機成分的含量。

當微粒在大氣中傳輸，它的化學組成會因吸收了光化學反應產生的較低及半揮發性的有機產物而漸漸改變 (二次有機氣膠之生成)，二次有機微粒因為含有較多的氧及極性物質，所以會造成微粒平均 MWt/CWt 的增加，Hegg et al. (1997) 在他們的研究中也發現了這個問題，所以他們使用 1.7 來修正測得的總有機碳質量，作為微粒中有機化合物的總質量。表 5.10.1 為一些常見微粒態有機化合物之 MWt/CWt，由表可見 MWt/CWt 為 1.0-3.8 之間，隨著不同有機物種類，MWt/CWt 會有不同的範圍。低溶解度有機化合物除了 Aromatic polycarboxylic acids 的 MWt/CWt 有達 1.7-2.1，其餘的都較低，值介於 1.1-1.5，反觀高溶解度的有機化合物 (極性物質, more polar) 其 MWt/CWt 值相對較高，達 1.5-3.8。Turpin and Lim (2001) 提出如能準確評估出微粒平均 MWt/CWt 之值，將會幫助縮小化學成份質量總和與微粒秤重數據的差異及幫助微粒來源推估研究的進行等。

表 5.10.2 為 Turpin and Lim (2001) 利用其他學者的數據計算出不同地點 (都會區與非都會區) 及燃燒不同木材的壁爐之 PM<sub>2.5</sub> 微粒有機化合物單位碳重量之平均分子重量 (MWt/CWt)。由表可見除了較早所做的研究 (Grosjean and Friedlander, 1975) 得到的 MWt/CWt 為較低的 1.36 及 1.39 外，都會區微粒的 MWt/CWt 值都稍比過去常用的 1.4 為高，而非都會區如使用 1.4 進行修正的話，則會造成明顯的低估。Turpin and Lim (2001) 最後建議分別將有機碳重量乘上  $1.6 \pm 0.2$  及  $2.1 \pm 0.2$  來作為都會區及非都會區微粒有機物質的重量。

Turpin and Lim (2001) 發現，如果將他們較早之前在 Meadview, AZ 以 MOUDI 進行採樣所得到 PM<sub>2.5</sub> 的有機碳濃度 (Turpin et al., 1997) 乘以 2.1 來修正為總有機物質，則微粒化學成分總和與秤重結果相比 (mass balance) 可從 74% (原以 1.4 倍修正) 增加至 87%，另外 Turpin and Lim (2001) 也將 Turpin et al. (1997) 同時以 IMPROVE 採樣方法所得到的數據做 2.1 倍的修正，結果顯示化學成分的總和佔微粒重量的比例從 64% 增加至 70%，作者認為沒有被分析出來的 10-30% 成份有一部份是水分。根據以上的探討，我們可發現當微粒的有機成分比例越高，則修正參數對質量平衡的結果越敏感，此外我們也看到微粒化學成分總和一般僅達到微粒總重量的 70%-87%，此結果可作為本團隊執行環保署研究所得到的數據之參考。最後 Turpin and Lim (2001) 根據微粒有機化學成份的組成，推算出洛杉磯微粒有機成分的密度約為  $1.2 \text{ g/cm}^3$ 。

表 5.10.1 微粒態有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Rogge et al., 1993; Schauer, 1998)。

Molecular weight per carbon weight (MWt/C Wt) of particle-phase organic compounds measured by Rogge et al. (1993b) or Schauer (1998)	
Compound class	MWt/C Wt
n-Alkanes (C23-C34)	1.2
n-Alkanoic acids (C9-C32)	1.3-1.5
n-Alkenoic acids (C17-C18)	1.3-1.5
n-Alkanols (C25-C32)	1.2
n-Alkanals (C9, C26-C32)	1.2-1.3
Aliphatic dicarboxylic acids (C2-C9)	1.7-3.8
Ketocarboxylic acids (C2-C5)	1.9-3.1
Diterpenoid acids (C20)	1.3
Other multifunctional aliphatic acids (C3-C6)	2.5-3.1
Aromatic polycarboxylic acids (C8-C10)	1.7-2.1
Polycyclic aromatic hydrocarbons (C16-C24)	1.0-1.1
Polycyclic aromatic ketones and quinones (C17-C19)	1.1-1.2
Steroids (Cholesterol, C27)	1.2
Nitrogen-containing compounds (C6-C10)	1.2-1.9
Carbonyls (C2)	2.4
Phenol and substituted phenols (C6-C7)	1.5
Guaiacol and substituted guaiacols (C7-C11)	1.4-1.6
Syringol and substituted syringols (C8-C12)	1.2-1.7
Mono-, sesqui-, and triterpenoids (C10-C12, C30)	1.3
Sugars (levoglucosan, C6)	2.3

表 5.10.2 不同地點及燃燒不同木材的壁爐之微粒有機化合物單位碳重量之平均分子重量(MWt/CWt) (Turpin and Lim, 2001)。

Table 4  
Average molecular weight per carbon weight estimates calculated as the mass-weighted average of measured compounds from  
molecular level data sets

Location	Organic molecular weight/carbon weight				Reference
	All data	More water soluble	Less water soluble	% mass	
Pasadena					Grosjean and Friedlander (1975)
May 16, 1973	1.36				
July 25, 1973	1.39				
Los Angeles Basin (annual avg.)				7-15%	Rogge et al. (1993b)
Downtown	1.65	3.29 <sup>a</sup>	1.34		
West LA	1.63				
Rubidoux	1.77				
St Nicholas Is.	1.29 <sup>a</sup>				
San Joaquin Valley (Dec 26, 1995; Jan 4, 1996)					Schauer (1998)
Fresno	2.54; 2.24			5-10%	
Bakersfield	2.52; 2.58			5-10%	
Kern Refuge	1.82; 3.04			<1%	
Tokyo				5-20% of water soluble	Sempere and Kawamura (1994)
2 days, Feb.		3.12			
2 days, July		3.24			
Smoky Mts.					Koutrakis and Lawrence (1998)
Acids by ion chromatography		2.55			
Water and solvent-soluble organics by GC/MS <sup>b</sup>		2.1-2.3	1.3-1.5	3%	Shulman et al. (1997)
Fireplace wood combustion				38-43%	Schauer (1998)
Pine	1.9				
Oak	1.9				
Eucalyptus	2.1				
Leaf abrasion products				8%	Rogge et al. (1993a)
Los Angeles basin mix	1.2				

<sup>a</sup> Ratios listed under "more" and "less water soluble" are calculated using only measured compounds with water solubilities of more or less than 1 gram per 100 grams of water, respectively.

<sup>b</sup> "% mass" indicates the percentage of the organic mass that was identified at the molecular level and upon which the ratio is based.

<sup>c</sup> Numerous compounds were below detection limits at this background site.

<sup>d</sup> With an orotic acid estimate.

<sup>e</sup> The ratios derived from solvent soluble and water soluble organics are listed under "less" and "more" water-soluble categories, respectively, despite the fact that the definitions are not necessarily the same.



除了用以上採樣萃取方法來推算 OM-to-OC factor (OM/OC), Aiken et al. (2008) 利用 high-resolution AMS 即時微粒粒徑化學成分分析儀器推算 OM/OC。研究中利用 AMS 量測微粒原子氧與碳的比例(O/C), 當 O/C 愈大代表微粒氧化的程度愈高, 也就會有愈大的 OM/OC 值。一般微粒的 O/C 約為 0.2-0.8, 而在大氣中生存較久的微粒的 O/C 可高達 1.0, 而其 OM/OC 約為 2.5, 此值遠大於實驗室在腔體模擬的結果。而實驗室在腔體模擬生質燃燒所量測出的 O/C 與大氣生質燃燒的值接近, O/C 約 0.3-0.4 (OM/OC=1.6-1.7)。而引擎新鮮排氣中微粒的 O/C 約為 0.06-0.1, 其 OM/OC 約為 1.2-1.3, Aiken et al. (2008)的結果與大部份利用傳統方法所得的結果相近, 所以利用即時儀器 AMS 可快速準確的量測出不同地點微粒的 OM/OC。

Pang et al. (2006) 利用先前一些學者所作微粒有機成分的實驗數據(Rogge et al., 1993; Schauer, 1998; Saxena and Hildemann, 1996), 探究微粒有機氧(organic oxygen, OO)的含量對定量大氣微粒有機物質質量(OM)、預測有機微粒的溶解度及密度的重要性。表 5.10.3 為都會區微粒中有機成分含氧與去掉氧的有機成分重量與有機碳重量之比例(OM-to-OC ratio or Non-oxygen OM-to-OC ratio)。首先可從表 5.10.3 看到類似 Turpin and Lim (2001)所發現極性(易溶於水)有機物的 OM-to-OC ratio 較非極性(難溶於水)有機物高, 不過當微粒有機成分中的氧去掉, 則包括易溶於水、難溶於水或其它所有的有機成分的重量與有機碳的重量都變的相近(Non-oxygen OM-to-OC ratio), 比例約為 1.0-1.4, 因此可說氧的含量為造成 OM-to-OC ratio 變化最主要的因子。另外可從表 5.2.3 發現, 難溶於水有機物的氧-碳比例(oxygen-to-carbon)較低, 約介於 0-0.3, 反觀易溶於水有機物質有較高的氧-碳比例, 約為 0.4-2.0。

表 5.10.4 為洛杉磯 7 個包括都會區與非都會區不同地點 OM-to-OC 及 Non-oxygen OM-to-OC ratios, 從表可見不論都會區或非都會區, Non-oxygen OM-to-OC ratio 皆落在相當接近的範圍(1.11-1.14), 平均的值为  $1.13 \pm 0.02$ , 不確定性約為 Turpin and Lim (2001)以  $1.6 \pm 0.2$  修正都會區 OC 為 OM 及  $2.1 \pm 0.2$  修正非都會區 OC 為 OM 的十分之一, 所以可說如果微粒有機氧的含量(OO)為已知的話, 則可從微粒 OC 的重量, 準確的計算出微粒有機成分的重量, 即  $OM = OC * 1.13 + OO$ 。不過 Pang et al. (2006)認為需要更多不同地點的 Non-oxygen OM-to-OC ratio 數據來支持 1.13 的適用性。

相較一一分析微粒中所有的有機成分然後計算微粒有機成分的總重量, 分析微粒有機氧的含量應該會較容易。Benner et al. (1984)曾發展一種燃燒法來分析微粒的含氧量並驗證此法的可用性, 雖然他們的方法尚未被廣泛的運用, 不過 Cary et al. (2003)已更新並改良 Benner et al. (1984)分析微粒有機氧的方法。此外 Pang et al. (2006)認為利用 TOFAMS 應也可量測出微粒有機氧的濃度(Zhang et al., 2005)。

表 5.10.3 都會區微粒中有機成分含氧與去掉氧的有機成分重量與有機碳重量之比例(Rogge et al., 1993; Schauer, 1998; Saxena and Hildemann, 1996; Pang et al., 2006)。

TABLE 1  
Organic mass to organic carbon ratios, with and without oxygen, for classes of particle-phase organic compounds found in urban air (Rogge et al. 1993; Schauer 1998; Saxena and Hildemann 1996)

Compound class	OM-to-OC <sup>a</sup>	Non-oxygen OM-to-OC <sup>b</sup>	Oxygen-to-Carbon
<b>Low Aqueous Solubility<sup>c</sup></b>			
n-Alkanes	1.2	1.2	0
n-Alkanoic acids (C <sub>9</sub> -C <sub>30</sub> )	1.3-1.5	1.2	0.1-0.3
Polycyclic aromatic hydrocarbons (C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub> )	1.1	1.1	0
Polycyclic aromatic ketones and quinones (C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> )	1.1-1.2	1.0-1.1	0
<b>Soluble in Water<sup>c</sup></b>			
Aliphatic dicarboxylic acids (C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )	2.0-3.8	1.1-1.2	0.9-1.8
Glyoxal (C <sub>2</sub> )	2.4	1.1	1.3
Ketoacids (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	1.9-3.1	1.1	1.0-2.0
Polyols (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> )	1.5-2.6	1.1	0.4-1.3
p-Nitrophenol (C <sub>6</sub> )	1.9	1.3	0.7
Amines and amino acids	2.4-3.6	1.4-1.9	0.0-1.3 (0.4-1.3 without amines)
Misc. multifunctional (C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> )	2.4-3.1	1.1-1.2	1.3-2.0
<b>Other Compounds<sup>c</sup></b>			
n-Alkanols (C <sub>25</sub> -C <sub>32</sub> )	1.2	1.2	0.1
n-Alkanals (C <sub>9</sub> , C <sub>26</sub> -C <sub>32</sub> )	1.2-1.3	1.2	0.1
Aliphatic dicarboxylic acids (C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> )	1.7-1.9	1.1-1.2	0.6-0.8
n-Alkenoic acids (C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub> )	1.3-1.5	1.2	0.2
Aromatic polycarboxylic acids (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )	1.7-2.1	1.1	0.7-1.1
Steroids (Cholesterol, C <sub>27</sub> )	1.2	1.2	0.1
Nitrogen-containing compounds (C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	1.2-1.9	1.2-1.3	0.0-0.3
Phenol and substituted phenols (C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> )	1.5	1.1	0.4
Guaiacol and substituted guaiacols (C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> )	1.4-1.6	1.1	0.3-0.5
Syringol and substituted syringols (C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> )	1.4-1.7	1.1	0.4-0.6
Mono-, sesqui-, and triterpenoids (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> , C <sub>30</sub> )	1.3	1.1-1.2	0.1-0.2
Sugars (levoglucosan, C <sub>6</sub> )	2.3	1.1	1.1
Oligomers <sup>d</sup>	1.5-2.1	1.1	0.4-1.0

<sup>a</sup>From Turpin and Lim 2001.  
<sup>b</sup>This work.  
<sup>c</sup>Soluble (>1 g solute per 100 g water) and insoluble (<1 g solute per 100 g water) compounds are classified based on criteria used by Saxena and Hildemann (1996) and Turpin and Lim (2001). These authors did not cite solubility data for the classes grouped here as "Other Compounds."  
<sup>d</sup>From Figure 3 of Kalberer et al. 2004, assuming three routes for polymer formation.

表 5.10.4 洛杉磯 7 個包括都會區與非都會區不同地點 OM-to-OC 及 Non-oxygen OM-to-OC ratios (Pang et al., 2006)。

TABLE 2  
Average OM-to-OC and non-oxygen-OM-to-OC ratios calculated as mass-weighted averages, based on ambient organic speciation data and Table 1

Location	OM-to-OC ratio	non-Oxygen-OM-to-OC	%mass <sup>a</sup>	Reference
<b>Los Angeles Basin</b>				
(Annual avg.)			7-15%	Rogge et al. 1993
Downtown	1.65	1.11		
West LA	1.63	1.12		
Rubidoux	1.77	1.11		
San Nicolas Island <sup>b</sup>	1.29	1.14		
<b>San Joaquin Valley</b>				
(Dec. 26, 1995; Jan. 4, 1996)				Schauer 1998
Fresno	2.54 <sup>c</sup> ; 2.24 <sup>d</sup>	1.14 <sup>c</sup> ; 1.14 <sup>d</sup>	5-10%	
Bakersfield	2.52; 2.58	1.14; 1.14	5-10%	
Kern Refuge	1.82; 3.04	1.14; 1.14	<1%	

<sup>a</sup>% mass is the percentage of the organic mass identified at the molecular level and used in the ratio.  
<sup>b</sup>Numerous compounds were below detection limits at this background site.  
<sup>c</sup>for Dec. 26 1995.  
<sup>d</sup>for Jan. 4, 1996.

### 5.10.2 都會區奈米微粒的研究

Cass et al. (2000)研究發現加州七都會區的 UP (56-100 nm) 質量濃度介於 0.55-1.16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值可作為本研究中都會區(路旁)人為產生奈米微粒採樣時間的選擇及比較之用。加州都會區 UP 典型的化學組成為：32~67%的有機碳(OC)、3.5~17.5%的元素碳(EC)、1~18%的硫酸鹽(Sulfate)、0~19%的硝酸鹽(Nitrate)、0~9%的銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )、1~26%的金屬及金屬氧化物(metals and metal oxides)、0~2%的鈉離子( $\text{Na}^+$ )以及 0~2%的氯離子( $\text{Cl}^-$ )。此 7 個測站的平均的 UP (0.056-0.1  $\mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{0.056-0.1}$ )濃度為 0.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，有機成分佔 50%，微量金屬氧化物有 14%，元素碳 8.7%，硫酸鹽 8.2%，硝酸鹽 6.8%，銨離子 3.7%，鈉離子及氯離子各有 0.6%和 0.5%。佔較大量、對人體有毒性的指標金屬有 Fe (186  $\text{ng}/\text{m}^3$ )，Ti (43  $\text{ng}/\text{m}^3$ )，Cr (6.7  $\text{ng}/\text{m}^3$ )，Zn (3.8  $\text{ng}/\text{m}^3$ )及 Ce (1  $\text{ng}/\text{m}^3$ )。根據測得的平均  $\text{PM}_{0.056-0.1}$  濃度 0.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，Cass et al. (2000)推測加州洛杉磯每日的  $\text{PM}_{0.1}$  ( $\text{PM}_{0.056}$  質量濃度低所以也算在內)質量排放量約為 13 公噸，其中約 43.1%為車輛排放所貢獻，32.2%為燃料燃燒(電力廠等)，10%為非路上行駛車輛引擎及冷氣冰箱等馬達所排放，其餘為工業、垃圾焚燒排放等所貢獻。由此可知車輛排放為一般都會區  $\text{PM}_{0.1}$  的主要貢獻來源。

Sardar et al. (2005)同樣於洛杉磯盆地，進行四個不同地點、三個季節(夏天、秋天和冬天)的 UP 採樣及其粒徑的即時量測。在假設微粒的密度為 1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$  之下，結果顯示 4 個測站的 SMPS 測得 UP (10-180 nm)的質量濃度為 0.86-3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最高濃度則是發生在秋天；10-100 nm 的 UP 濃度則為 0.43-1.29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值與 Cass et al. (2000)的結果(56-100 nm, 0.55-1.16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )接近。MOUDI  $\text{PM}_{0.056-0.18}$  樣本的化學成分分析結果顯示 OC 為 32-69%，EC 為 1-34%，硫酸鹽為 0-24%而硝酸鹽為 0-4%，這些結果與 Cass et al. (2000)的結果也很相近。所有測站、不同季節  $\text{PM}_{0.056-0.18}$  各主要化學成分的平均為：有機碳 52%，元素碳 10%，硫酸鹽 8%，硝酸鹽 6.8%，此結果也跟 Cass et al. (2000)相近(如上個段落所示)。Sardar et al. (2005)發現夏天 18-56 nm 微粒含有較高量的有機碳成分，推測可能是光化學反應生成的二次有機氣膠，硝酸鹽跟硫酸鹽成分只在粒徑較大的 UP (56-180 nm)中測到；另外每小時 56-180 nm 微粒的數目濃度變化與 CO 及  $\text{NO}_x$  濃度有良好的相關性，因此推斷 56-180 nm 的微粒為交通污染所貢獻。較小微粒 0-56 nm 的數目濃度分佈在夏天時與臭氧濃度變化的相關性很高，說明在夏天時新微粒及 SOA 的生成作用旺盛。Cass et al. (2000)及 Sardar et al. (2005)兩篇文獻皆沒有呈獻  $\text{PM}_{0.056}$  奈米微粒化學成份的數據，較為可惜。

Arhami et al. (2009)是少數較完整研究都會區 PM 包含 56 nm 以下微粒化學質量平衡的一篇研究。作者利用 SKC Sioutas<sup>TM</sup> impactor (SKC Inc., PA, USA)的三階慣性衝擊器採集洛杉磯海港附近六個地方的粗( $\text{PM}_{2.5-10}$ )、累積( $\text{PM}_{0.25-2.5}$ )及半超細(quasi-ultrafine,  $\text{PM}_{0.25}$ )微粒，並分析微粒化學質量平衡。結果顯示  $\text{PM}_{0.25}$  化學濃度總合皆比秤重來的小，大約小 6.7-26%，但其中有兩採樣點的化學濃度比秤重小很多，分別為 36 及 45%，作者推論是因 OC-to-OM 的比例用太小(1.4)，及秤重(鐵氟龍)與化學分析(除 Elements 其餘 Ions, OC, EC 皆是分析石英濾紙樣本)的採樣器及濾紙不同所造成，另外值得一提是作者同意濾紙吸附氣態 OC 的濃度在加州都會區大約是 1.0-1.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Sardar et al., 2005)，不過他們並沒有做修正。而他們不同採樣點的  $\text{PM}_{2.5-10}$  及  $\text{PM}_{0.25-2.5}$  則頻繁出現化學濃度總合大於秤重，化學比秤重介於

92-128%。作者歸咎可能是分別定義質量濃度跟化學濃度的採樣器的截取粒徑有差所造成，另外 OC-to-OM 的 1.4 值是否合理的使用也是造成兩者相差的原因。不過 Chen et al. (2009)發現造成化學質量平衡不佳的主因應為：慣性衝擊器微粒彈跳問題及 OC 正誤差等。

### 5.10.3 稀釋採樣系統量測車輛排放(EU5/6)

評估空氣品質的模式大都將機汽車的污染排放率考慮進去，因其排放為都會區細及超細微粒的最大貢獻來源。就微粒態的污染物來說，過去通常是使用稀釋採樣系統外加車體動力計，將車子操作在一般行車型態下(driving cycles)，量測從排氣管排出微粒的粒徑分佈，並分析微粒中的化學成份(chassis dynamometer method, Hildemann et al., 1991)，此方法的優點為可了解“純”汽車排氣中微粒的主要化學成分。美國及歐盟及日本等國皆使用此方法來檢定使用中及新生產(新車型及新車)柴油車是否符合排放標準，而我國也用相同的查驗方法。這些國家針對一般小型車(light-duty vehicles, LDVs, 淨重小於 6,000 磅或 2,700 公斤)通常是以接近都會區的行車型態，來進行車子的排放測試；對於較大的車種如重型車(heavy-duty vehicle, HDV, 淨重大於 19,500 磅或 8,800 公斤)，則有稍微簡化的測試方法，在此不作討論。美國方面於 2000 年之後進一步改進聯邦標準測試程序 72 (Federal Test Procedure 72, FTP72)，除保留原有的冷暫態(cold start phase)及穩定態(transient phase)行車型態，增加一熱暫態(hot start phase)行車型態作為新測試方法，名為 FTP75。此行車型態模擬一般車輛於都會區的行駛狀況(Urban Dynamometer Driving Schedule, UDDS)，總共測試時間為 1874 秒，總行走距離為 17.77 公里，平均車速 34.1 公里/小時。歐盟方面，1998 年開始以 98/69/EC 方法來查驗柴油車的排放，此方法同樣是模擬都市行車型態，但 98/69/EC 與 FTP72 相似，並沒有熱暫態行車的測試。國內於 95 年 1 月 1 日以後出廠 3500 公斤以下的新柴油車皆以 98/69/EC 為標準測試方法，3500 公斤以上的客貨車是以 FTP75 為標準測試方法。而 95 年 10 月 1 日以後出廠的柴油車的排放標準也隨著歐盟五及六期(EU5/6, 之後說明)所訂限值的加嚴也大幅降低限值，歐盟的排放標準如圖 5.10.11 所示。就 3500 公斤以下的柴油車，歐盟五及六期的限值為 0.005 g/km (後續可能將濃度限值降低至 0.003 g/km)，而我國為 0.006 g/km。FTP75 及 98/69/EC 的總塵採樣都是使用濾紙採樣器，採樣流量 50 L/min。

最新的車輛動力計採樣的研究(Kleeman et al., 2008)發現當要使用 dynamometer method 來定量車子排放微粒的質量或粒徑分布時，稀釋煙道的稀釋空氣量為一重要參數，因為透過大量的乾淨空氣稀釋才能真實反映車輛於大氣環境下的排放，且不會受其它大氣污染物所污染。Kleeman et al. (2008)指出稀釋空氣量應儘可能的被加大(異相或同質氣固轉化, heterogeneous or homogeneous gas-to-particle)，以求得較接近車輛排放在大氣中真實的粒徑分布，但稀釋的空氣量也須考慮採集之總塵(total PM)重量是否足夠做進一步的化學定量分析。他們使用的採樣器為 Andersen 公司生產的周界採樣器 reference ambient air sampler (RAAS, Andersen, Smyrna, GA, USA)，採氣流量為 16.7 L/min 及採氣流量為 30 L/min 的 MOUDI，因此每台車所需使用的稀釋倍率會有些許不同。根據 Kleeman et al. (2008)的實驗，重型柴油車(heavy-duty diesel vehicle)所需的稀釋倍率為 129-584 倍，輕型

汽油車(light-duty gasoline vehicle)則為 124-393 倍。

EU Emission Standards for Passenger Cars (Category M <sub>1</sub> **), g/km						
Year	CO	HC	NOx	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PN
<b>Diesel</b>						
Euro 1*	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)
Euro 2, 1DI	1996.01	1.0	-	0.7	-	0.08
Euro 2, DI	1996.01 <sup>a</sup>	1.0	-	0.9	-	0.10
Euro 3	2000.01	0.64	-	0.56	0.50	0.05
Euro 4	2005.01	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro 5	2009.09 <sup>b</sup>	0.50	-	0.23	0.18	0.005 <sup>d,e</sup>
Euro 6	2014.09	0.50	-	0.17	0.08	0.005 <sup>d,e</sup>
<b>Petrol (Gasoline)</b>						
Euro 1*	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-
Euro 2	1996.01	2.2	-	0.5	-	-
Euro 3	2000.01	2.30	0.20	-	0.15	-
Euro 4	2005.01	1.0	0.10	-	0.08	-
Euro 5	2009.09 <sup>b</sup>	1.0	0.10 <sup>c</sup>	-	0.06	0.005 <sup>d,e</sup>
Euro 6	2014.09	1.0	0.10 <sup>c</sup>	-	0.06	0.005 <sup>d,e</sup>

\* At the Euro 1, 4 stages, passenger vehicles > 2,500 kg were type approved as Category M<sub>2</sub> vehicles  
 † Values in brackets are conformity of production (COP) limits  
 a - until 1999.09.30 (after that date DI engines must meet the 1DI limits)  
 b - 2011.01 for all models  
 c - and PMHC = 0.068 g/km  
 d - applicable only to vehicles using DI engines  
 e - proposed to be changed to 0.003 g/km using the PMP measurement procedure

圖 5.10.11 歐盟所定訂一般汽、柴油轎車的排放標準(EU, 2007)。

歐盟在五期及六期新增加了一些管制規範來保護空氣品質，例如新出廠的汽油車於 2009 年 9 月以後(EU5/6)也需檢測其總塵的排放量，排放限值與柴油車相同；另外同樣在 2009 年 9 月以後，因排放標準的日趨嚴格，柴油車總塵的排放總質量也愈來愈難利用秤重去定其量，因此歐盟開始以 PM<sub>2.5</sub> 的總數目濃度來管制柴油車的排放，其限值为  $5 \times 10^{11} \#/\text{km}$ 。測試總塵數目濃度是以圖 5.10.12 所示的 Particle number measurement system (PMP method, particle measurement programme)來進行量測。此系統包含一稀釋煙道(Dekati Fine Particle Sampler FPS 4000, Dekati Ltd., Finland)，可稀釋車輛排氣達 200 倍以上，以求得排氣被大氣稀釋的真實狀況；接著生成的微粒先通過一旋風器(URG-2000-30EP, NC, USA)將截取粒徑大於 2.5 μm 的微粒移除，一方面可避免後端光學微粒核凝計數器(CPC, Grimm 5.404 Condensation Particle Counter, Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Germany)承受過高的大微粒負荷，且此方法僅量測 PM<sub>2.5</sub> 的數目濃度；小於 2.5 μm 的微粒接著被導入一 150°C 的稀釋器(PND1)，稀釋比例可依測試車種的不同控制為 15:1 (diesel vehicles equipped with particulate filter, DPF), 50:1 (gasoline direct injection vehicles)及 250:1 (non-DPF vehicles)，微粒在稀釋器中加熱至 150°C 的目的是使揮發性微粒蒸發及降低氣態物質的分壓，使氣體物質不會在稀釋器出口附近因核凝而附著在微粒上；接著微粒進入 300°C、1 公尺長的加熱管中(evaporation tube, ET)，停留時間約 0.5 秒，以移除半揮發性微粒；然後微粒出了 ET 之後隨及又被導入一常溫的稀釋器(PND2)，此常溫稀釋器不僅讓微粒降溫，也可減少因熱泳作用所造成的微粒損失，更重要的是亦可降低揮發性氣體的分壓，避免新微粒的生成，PND2 的稀釋比例為 8.8:1，在此稀釋比例下，微粒濃度可小於 CPC 單顆微粒偵測模式(single count mode)的上限值  $10^4 \#/\text{cm}^3$ 。

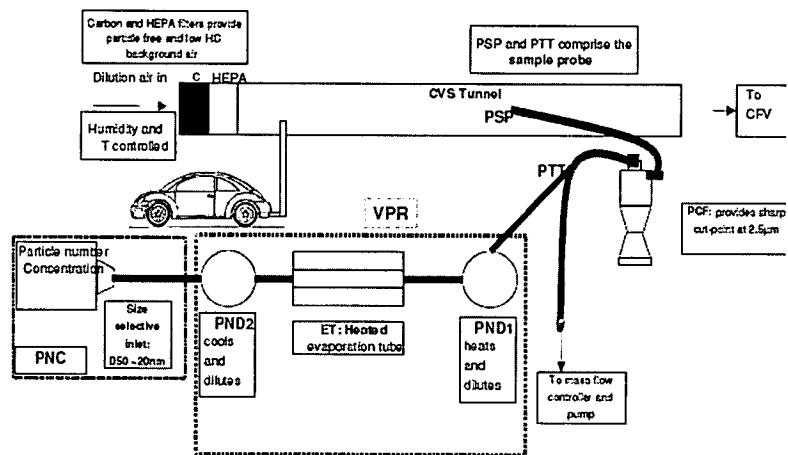


圖 5.10.12 EU5/6 微粒數目濃度量測系統之示意圖，(Giechaskiel et al., 2008)。

### 車輛動力計車輛排放量研究

Kleeman et al. (2000) 參考 Hildemann et al. (1991) 的方法，使用一稀釋採樣系統 (dilution source sampling system) 探究 3 種不同引擎所排放微粒的各粒徑的質量及化學成份分布，包括有加及沒加觸媒轉化器的汽油車 (catalyst and noncatalyst-equipped gasoline-powered vehicles) 及中型柴油車 (medium-duty diesel vehicles)。圖 5.10.13 (a)、(b) 及 (c) 分別為有加觸媒轉化器的汽油車、中型柴油車及沒加觸媒轉化器的汽油車微粒排放濃度之結果，每張圖的上圖為結合即時光學微粒測徑器 (OPC, 0.09-3.0 μm) 及 SMPS (0.02-0.25 μm) 所測得的微粒粒徑分佈。作者假設微粒密度為 1.5 g/cm<sup>3</sup>，結果顯示即時儀器與 MOUDI (每張圖的上圖) 測得的微粒質量濃度分布相當一致。從圖也可看出 3 種引擎所排微粒的質量濃度分布為單峰，眾數粒徑約為 100-200 nm。此外汽油車微粒的主要成分為有機化合物，約佔微粒質量的 80% 以上，而柴油車則是元素碳佔最多，其次為有機物。這三種車輛排放 PM<sub>1.8</sub> 及 PM<sub>0.056-0.1</sub> 的離子成份皆相當低，不到 5%。

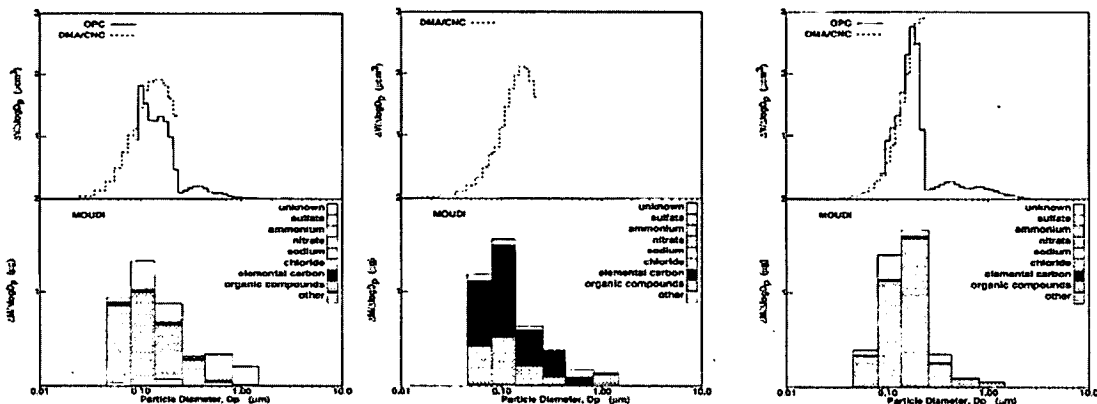


圖 5.10.13 有加觸媒轉化器的汽油車(a)、中型柴油車(b)及沒加觸媒轉化器的汽油車(c)排放微粒之粒徑及化學成分的分布(Kleeman et al., 2000)。

#### 5.10.4 隧道中及路旁奈米微粒的量測

由於 chassis dynamometer method 除了不容易、花費高且只考慮到從排氣管排出的微粒，並沒將微粒成長 (aging effect)、不同車輛排氣的混合、輪胎及煞車皮磨損時所逸散出的微粒及路塵再揚起等效應考慮進去，一種較能實際描述車輛所造成排放的方法是採集大量行駛在隧道中的車輛 (Huang et al., 2006; Geller et al., 2005) 所產生的微粒及在道路旁進行採樣 (Lin et al., 2005; Ntziachristos et al., 2007; Phuleria et al., 2006)。

Huang et al. (2006) 在中國廣州的一個隧道中進行汽機車排放微粒的採樣，並分析微粒的粒徑分布及各粒徑微粒 EC、OC 及無機水溶性離子 (water soluble inorganic ion) 的含量。結果發現細微粒 (0.056-1.8  $\mu\text{m}$ ) 的 OC/EC 為 0.57，顯示此隧道中的污染主要是由柴油車所貢獻，一些文獻發現柴油車 OC/EC 的值約介於 0.28-0.92，而汽油車的 OC/EC 值則大於 2 (Allen et al., 2001; Cadle et al., 1999)。而 EC 和 OC 的 MMAD 皆約為 0.42  $\mu\text{m}$ ，此值相對北美的研究所得到的數據，EC 的 MMAD 為 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  大相當多，作者推論發現在此隧道中 EC 的 MMAD 會如此大，並不是因微粒從車子排放出來後，進行核凝成長所致，而是因為當地柴油車的高引擎負荷及引擎燃燒效率不佳所致。此外 Huang et al. (2006) 將得到的 OC 濃度乘上 1.2 來當作 OM 的濃度 (Kleeman et al., 2000)，進而計算出隧道中奈米微粒 (56-100 nm) 的 OM，EC 及 Ion (總水溶性離子) 之和為 12.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，奈米微粒的 OM/EC 約為 1.0。值得注意的是作者發現細微粒及奈米微粒的總水溶性離子成份佔微粒質量的比例皆低於 10%，顯示車輛排放的細及超細微粒中的離子成分相對大氣週界細微粒 (30-50%，環保署，96 年) 及超細微粒 (~20%，Cass et al., 2000) 低很多。在 Huang et al. (2006) 的研究，粒徑小於 56 nm 微粒的重量濃度及化學成分，皆沒有相關的數據呈現。

Geller et al. (2005) 是唯一一篇完整探討隧道中超細微粒 ( $\text{PM}_{0.18}$ ) 的重量濃度及其主要化學成分包括：EC, OM (=OC\*1.4), ions 及 elements 的研究。研究中他們同時在隧道的入口及出口採樣，結果發現超細微粒秤重數據與各化學成分加起來的濃度相差很大，如圖 5.10.14 所示。從圖可見， $\text{PM}_{2.5-10}$  (a) 及  $\text{PM}_{0.18-2.5}$  (b) 秤重與化學分析比相差不多，化學分析僅高約 20%，反觀  $\text{PM}_{0.18}$  化學分析比秤重就高相當多，尤其是在僅限小型車 (light-duty vehicles, LDVs) 通行的 Bore 2 (Bore 1: 輕重型車混行 LDV&HDV, heavy-duty vehicle, gross vehicle weight greater than 19,500 pounds or 8,800 kg) 所得到的數據，作者推測是因石英濾紙吸附氣態有機氣體造成 OC 正誤差 (positive artifact) 所致，因此濾紙吸附造成的正誤差應該被考慮，才能準確量得超細微粒的化學組成。從下圖亦可發現，若以秤重結果來計算，Bore 2 車輛排放的超細微粒 ( $\text{PM}_{0.18}$ ) 及細微粒 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 分別佔  $\text{PM}_{10}$  各約 38.3% 及 90.1% (皆為秤重的數據)，這些結果可作為隧道中微粒各粒徑間質量比例的參考。

然而雖然在隧道中採樣可確保大部分的微粒為車輛所貢獻，但隧道採樣往往只能捕捉到行進中車輛的排放，無法得知冷車時的情況，而隧道中的稀釋作用及溫溼度也與真實大氣環境不同，導致微粒的成長、轉化及化學變化必與一般大氣環境有所不同，且對通勤者及住在高速公路附近的人而言，較高的交通微粒暴露環境是在高速公路附近，所以 Phuleria et al. (2007) 及 Ntziachristos et al. (2007) 在高速公路的路旁進行採樣，以探討交通微粒的物化特性。



Phuleria et al. (2007)在 CA-110 及 I-710 高速公路各選擇兩採樣點進行採樣，一點為接近高速公路的現場採樣及一點背景採樣。CA-110 現場場樣的位置為離 CA-110 北向車道外側護欄約 2.5 公尺的地方，背景採樣點為下風約 150 公尺的位置；而 I-710 的現場採樣則是直接在距離高速公路中心線約 10 公尺的車道上進行，該位置除了車輛的直接排放外，應該沒有其它瞬間的污染物，而背景採樣則是在下風處 1.6 公里的地方。採樣設備為一高流量多階慣性衝擊器，採樣流量為 450 L/min，使用的濾紙為經 550°C 烘烤過的石英濾紙。此採樣器有一個截取氣動直徑為 2.5  $\mu\text{m}$  的衝擊器，用來收集 PM<sub>10-2.5</sub>，一個截取氣動直徑為 0.18  $\mu\text{m}$  的衝擊器，用來收集 PM<sub>2.5-0.18</sub>，及一終端濾紙，收集粒徑 0.18  $\mu\text{m}$  以下的微粒(PM<sub>0.18</sub>，超細微粒)。此外，實驗中各使用一台 MOUDI 在現場及背景採樣點進行採樣，目的為利用量秤 MOUDI 中使用的鐵氟龍濾紙來求取 PM<sub>10-2.5</sub>、PM<sub>2.5-0.18</sub> 及 PM<sub>0.18</sub> 的重量濃度，MOUDI 與高流量多階慣性衝擊器類似，也僅使用兩個衝擊器及一個終端濾紙。元素碳(EC)及總碳(TC)是利用 thermal desorption/optical transmission 方法，此外作者亦利用 TSI 公司的 Qtrack plus 進行 CO/CO<sub>2</sub> 濃度的測量。

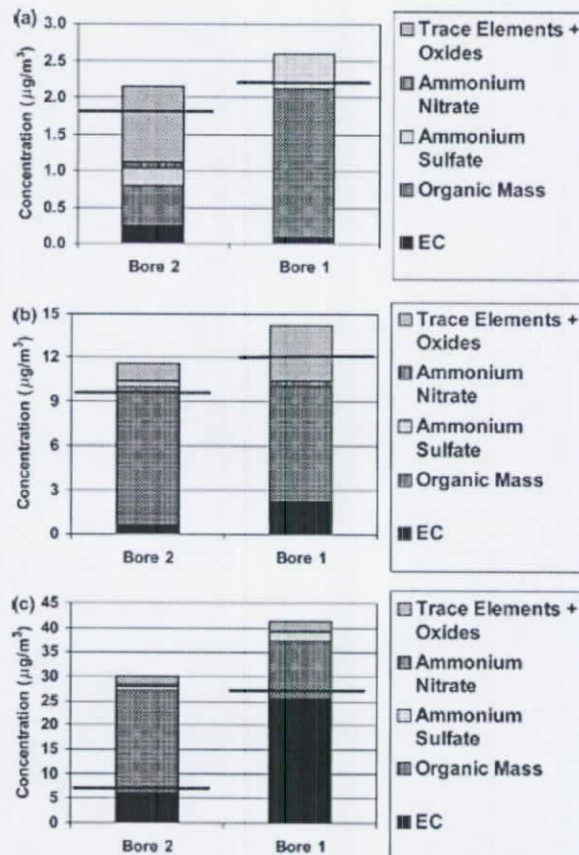


FIGURE 4. Size-resolved chemical composition in Bore 1 and 2 of the Caldecott Tunnel for (a) coarse (2.5–10  $\mu\text{m}$ ), (b) accumulation (0.18–2.5  $\mu\text{m}$ ), and (c) ultrafine (0–0.18  $\mu\text{m}$ ) modes. Horizontal lines represent the gravimetrically determined mass.

圖 5.10.14 秤重及化學分析所得 PM<sub>2.5-10</sub> (a), PM<sub>0.18-2.5</sub> (b)及 PM<sub>0.18</sub> (c)在隧道 Bore 1 (both LDVs and HDVs permitted)及 Bore 2 (only LDVs permitted)之比較。



作者針對有機碳的成分做進一步的分析，使用的方法是與 Phuleria et al. (2006) 中使用的方法相同，是以 GC/MSD (GC model 5890, MSD model 5973, Agilent) 系統來進行分析，分析的物種包括：3 種 deuterated PAHs、2 種 deuterated alkanolic acids、deuterated cholestane、deuterated cholesterol 及 C<sup>13</sup>-labeled levoglucosan。

表 5.10.5 為 CA-110 與 I-710 的高速公路路旁及背景採樣點的氣象條件、CO<sub>2</sub> 濃度及 PM<sub>2.5</sub> 微粒的 EC、OC 及重量濃度。從表 5.10.5 可見 CA-110 路旁 PM<sub>2.5</sub> 微粒的 OC、EC 及重量濃度都比背景採樣點高，不過兩者的差距並不大，主要因為背景點的位置與高速公路的距離不遠，導致背景點明顯受高速公路污染排放的衝擊，背景點受到明顯的交通排放衝擊亦可從該地 CO<sub>2</sub> 濃度比一般背景點高來得知，該地 CO<sub>2</sub> 濃度約為 427±44 ppm，而一般大氣的背景濃度約為 375-380 ppm (Ntziachristos et al., 2007)。

表 5.10.6 為 CA-110 (a) 與 I-710 (b) 的高速公路路旁及背景採樣點微粒有機成份的平均濃度 (ng/m<sup>3</sup>) 結果。作者發現 CA-110 路旁的超細微粒 (PM<sub>0.18</sub>) 的有機成份濃度只稍比背景點高，顯示 PM<sub>0.18</sub> 微粒的有機成份濃度損失不大，主要因為兩採樣點距離靠近，及這些有機成份大部份是存在在粒徑 50 nm 以上的微粒中，這些微粒的有機成份濃度隨距離增加而衰減 (揮發及與較大微粒碰撞) 的情形遠比粒徑小於 50 nm 的微粒較不嚴重 (Miguel et al., 2004)。此外由於小微粒 (PM<sub>0.18</sub>) 的生成主要是車輛直接排放所貢獻，所以 PM<sub>0.18</sub> 所含有機成份的濃度會遠比 PM<sub>2.5</sub> 高，兩者差約 10 倍，這樣的結果同樣也出現在 I-710 的量測，因此可說交通源排放的有機成份大部份是存在超細微粒中 (PM<sub>0.18</sub>)，大微粒的含量不高。

表 5.10.5 CA-110 與 I-710 的高速公路路旁及背景採樣點的氣象條件、CO<sub>2</sub> 濃度及 PM<sub>2.5</sub> 微粒的 EC、OC 及重量濃度 (Phuleria et al., 2007)。

Table 2  
Mean concentrations of the meteorological and bulk-chemical parameters measured near CA-110 and I-710 freeway

Parameters	CA-110		I-710					
	Freeway		Background					
	Mean	SD	Mean	SD				
CO <sub>2</sub> (ppm)	476	39	427	44	430	28	383	10
T (°C)	21.6	3.0	21.3	3.4	18.9	2.9	18.0	2.2
RH (%)	50.7	14.2	50.1	15.3	46.0	11.8	45.3	7.0
PM <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	20.0	11.2	15.7	5.6	15.4	5.1	12.0	6.0
EC <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	1.8	1.2	1.4	0.9	3.3	0.6	0.7	0.3
OC <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	14.9	5.2	11.4	6.6	6.9	1.8	5.4	1.6

從表 5.10.6 可得知 I-710 的路旁與背景點的 PM<sub>2.5</sub> 微粒的 OC 及重量濃度相差不多，不過 EC 的濃度卻有較明顯的差異，除了 EC 在兩地存在著明顯差異，有機成分分析的結果(表 5.10.6)也顯示，I-710 路旁 PM<sub>0.18</sub> 微粒中較輕分子量的 PAHs 的濃度約為背景點的 10 倍；分子量較重的 PAHs，如 BgP、coronene、hopanes 及 steranes 等的濃度則 I-710 比背景高約 3-4 倍，作者認為造成 EC 及有機成分濃度在路旁與背景點有明顯差異的主因為背景點離 I-710 較遠的關係，該地的 CO<sub>2</sub> 濃度也和一般大氣背景濃度相近，背景點受高速公路排放的衝擊明顯比 CA-110 的小。

表 5.10.6 CA-110 (a)與 I-710 (b)的高速公路路旁及背景採樣點微粒有機成份的平均濃度(ng/m<sup>3</sup>) (Phuleria et al., 2007)。

Mean mass concentration (in ng m<sup>-3</sup>) of the organic fraction measured near (a) CA-110 freeway and (b) I-710 freeway

Organic species	Ultrafine mode				Accumulation mode			
	Freeway		Background		Freeway		Background	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
<b>PAHs (a)</b>								
Pyrene	0.823	0.103	0.258	0.126	0.050	0.028	0.021	0.006
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	0.171	0.050	0.191	0.075	0.017	0.018	0.021	0.003
Benzo[ <i>a</i> ]anthracene	0.103	0.068	0.094	0.070	0.029	0.029	0.017	0.003
Chrysene	0.230	0.071	0.181	0.100	0.047	0.023	0.026	0.010
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene	0.149	0.078	0.123	0.090	0.015	0.013	0.025	0.003
Benzo[ <i>e</i> ]fluoranthene	0.211	0.095	0.183	0.133	0.044	0.017	0.015	0.009
Benzo[ <i>f</i> ]fluoranthene	0.016	0.021	0.019	0.019	0.015	0.004	0.004	0.001
Benzo[ <i>g</i> ]pyrene	0.210	0.057	0.179	0.121	0.046	0.016	0.015	0.010
Benzo[ <i>h</i> ]pyrene	0.172	0.128	0.159	0.132	0.043	0.017	0.014	0.011
Perylene	0.032	0.026	0.029	0.028	0.018	0.003	0.006	0.002
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	0.183	0.111	0.143	0.116	0.010	0.014	0.012	0.009
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	0.454	0.306	0.412	0.331	0.034	0.030	0.024	0.023
Indeno[1,2,3- <i>ghi</i> ]perylene	0.086	0.018	0.047	0.043	0.011	0.004	0.010	0.003
Dibenz[ <i>ah</i> ]anthracene	0.013	0.011	0.012	0.010	0.004	0.001	0.004	0.001
Coronene	0.215	0.193	0.271	0.290	0.047	0.020	0.041	0.017
<b>Hopanes and steranes</b>								
22,29,30-Triarthroprene	0.473	0.117	0.293	0.192	0.046	0.018	0.040	0.016
22,29,30-Triarthroprene	0.423	0.150	0.362	0.229	0.054	0.016	0.044	0.019
17 $\alpha$ (H)-21 $\alpha$ (H)-30-Norhopane	1.201	0.503	0.951	0.725	0.151	0.059	0.129	0.046
18 $\alpha$ (H)-25-Norhopane	0.335	0.159	0.286	0.201	0.037	0.016	0.027	0.009
17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-30-Hopane	1.367	0.883	1.362	1.157	0.186	0.078	0.126	0.064
22 $\beta$ -Hopane	0.536	0.289	0.401	0.327	0.069	0.011	0.056	0.021
22 $\alpha$ -Hopane	0.478	0.238	0.364	0.311	0.064	0.030	0.054	0.028
22 $\beta$ -Hopane	0.232	0.116	0.230	0.172	0.044	0.020	0.027	0.015
22 $\alpha$ -Hopane	0.254	0.138	0.196	0.156	0.034	0.014	0.026	0.012
22 $\beta$ -Triarthroprene	0.203	0.072	0.171	0.127	0.041	0.021	0.029	0.014
22 $\alpha$ -Triarthroprene	0.132	0.069	0.099	0.078	0.022	0.013	0.018	0.006
20 $R$ + 5 $\beta$ - <i>epi</i> -Cholestane	0.072	0.023	0.056	0.034	0.017	0.003	0.014	0.007
20 $R$ - <i>anti</i> -Cholestane	0.077	0.031	0.294	0.179	0.030	0.023	0.024	0.023
20 $R$ + 5 $\beta$ - <i>epi</i> -Ergostane	0.102	0.048	0.102	0.065	0.023	0.009	0.024	0.011
20 $R$ + 5 $\beta$ - <i>epi</i> -Stigmastane	0.474	0.194	0.333	0.292	0.114	0.044	0.090	0.034
<b>PAHs (b)</b>								
Pyrene	0.991	0.201	0.681	0.020	0.023	0.009	0.010	0.004
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	0.486	0.104	0.060	0.025	0.013	0.014	0.021	0.006
Benzo[ <i>a</i> ]anthracene	0.307	0.138	0.011	0.001	0.011	0.002	0.010	0.004
Chrysene	0.264	0.123	0.057	0.025	0.030	0.014	0.015	0.010

Table 1 (continued)

Organic species	Ultrafine mode				Accumulation mode			
	Freeway		Background		Freeway		Background	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	0.125	0.067	0.012	0.017	0.012	0.002	0.013	0.011
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	0.194	0.062	0.078	0.016	0.051	0.020	0.039	0.011
Benzo[ <i>c</i> ]fluoranthene	0.062	0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[ <i>e</i> ]pyrene	0.250	0.103	0.075	0.022	0.037	0.014	0.011	0.013
Benzo[ <i>g</i> ]pyrene	0.147	0.035	0.057	0.023	0.024	0.010	0.029	0.010
Perylene	0.044	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	0.233	0.093	0.033	0.023	ND	ND	ND	ND
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	0.511	0.193	0.190	0.064	0.020	0.003	0.020	0.011
Indeno[1,2,3- <i>ghi</i> ]perylene	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Dibenz[ <i>ah</i> ]anthracene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coronene	0.292	0.115	0.111	0.030	0.009	NA	0.015	0.007
<b>Hopanes and steranes</b>								
22,29,30-Triarthroprene	0.257	0.093	0.062	0.023	0.025	0.012	0.014	NA
22,29,30-Triarthroprene	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
17 $\alpha$ (H)-21 $\alpha$ (H)-30-Norhopane	0.814	0.249	0.157	0.057	0.056	0.014	0.048	0.008
18 $\alpha$ (H)-25-Norhopane	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-30-Hopane	0.434	0.215	0.111	0.044	0.053	0.016	0.037	0.004
22 $\beta$ -Hopane	0.192	0.103	0.049	0.023	0.030	0.005	0.023	0.005
22 $\alpha$ -Hopane	0.159	0.096	0.049	0.023	0.025	0.013	0.015	0.007
22 $\beta$ -Triarthroprene	0.139	0.023	0.043	NA	0.009	NA	0.014	NA
22 $\alpha$ -Triarthroprene	0.073	0.020	0.019	NA	0.019	NA	0.009	NA
22 $\beta$ -Triarthroprene	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
22 $\alpha$ -Triarthroprene	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
20 $R$ + 5 $\beta$ - <i>epi</i> -Cholestane*	0.282	0.106	0.095	0.023	0.025	0.015	0.023	NA
20 $R$ - <i>anti</i> -Cholestane	0.250	0.122	0.031	0.045	0.029	0.020	0.025	NA
20 $R$ + 5 $\beta$ - <i>epi</i> -Ergostane*	0.330	0.192	0.036	0.009	0.023	NA	ND	ND
20 $R$ + 5 $\beta$ - <i>epi</i> -Stigmastane*	0.376	0.229	0.050	0.087	0.055	0.030	0.040	NA

ND = not detected, NR = not reported, NA = not applicable.  
\*R and S isomers measured separately and summed to give.

CA-110 與 I-710 兩路旁的 PM<sub>2.5</sub> 濃度相近，且有機成份佔 PM<sub>2.5</sub> 總質量濃度的比例相當低，約 10% 或不到 10%。總結表 5.10.6 所得到的量測結果：Pyrene, benzo(ghi)fluoranthene, benzo(a)anthracene, BgP 和 coronene 為高速公路路旁 PAHs 中的主要物種；Benzo(b)fluoranthene 為路旁及背景 PM<sub>2.5</sub> 中濃度最高的 PAH；PM<sub>0.18</sub> 的 hopanes 及 steranes 在路旁都比背景點高約 3-4 倍，但 PM<sub>2.5</sub> 在路旁的 hopanes 及 steranes 則和背景點相近。

直接比較兩高速公路路旁的總 PAHs 及 hopanes-steranes 濃度，發現 CA-110 比 I-710 高，而一般來說，HDVs (I-710) 排放的 hopanes 及 steranes 濃度會比 LDVs 高約 10 倍，但實驗結果卻得到純汽油車(LDVs)行走的 CA-110 路旁微粒的 hopanes 及 steranes 濃度較高，作者歸結主要是因為 CA-110 的大氣稀釋作用較 I-710 低，而稀釋作用可從 CO<sub>2</sub> 的濃度來判斷，CO<sub>2</sub> 的濃度愈高，則稀釋作用愈弱(Ntziachristos et al., 2007)。從表 5.10.5 可見 CA-110 的 CO<sub>2</sub> 濃度比 I-710，顯示 CA-110 的大氣稀釋作用較弱，導致 PAHs 及 hopanes-steranes 的濃度在 CA-110 較高。為了要比較實際這兩條高速公路排放的汙染，作者利用簡單的公式進一步將大氣稀釋作用除去，計算標準化後(normalized) PAHs 及 hopanes-steranes 由 CA-110 及 I-710 所貢獻的濃度。計算的方法如 5.10.13 式所示：

$$\text{標準化後有機污染物的濃度} = (P_{FW} - P_{BG}) / (CO_{2FW} - CO_{2BG}) \quad (5.10.6)$$

其中 P<sub>FW</sub> 及 P<sub>BG</sub> 分別為在高速公路旁及背景點所測得有機物種的濃度，而 CO<sub>2FW</sub> 及 CO<sub>2BG</sub> 分別為在路旁及背景點所測得的 CO<sub>2</sub> 濃度。圖 5.10.15 為標準化後 CA-110 及 I-710 測得的 hopanes 及 steranes 濃度(上圖)與 PAHs 及 EC 濃度(下圖)之比較。結果發現高分子量 PAHs、hopanes 及 steranes 主要是汽油車排放所致，而低分子量的 PAHs 及 EC 主要由柴油車所貢獻。

Phuleria et al. (2007) 的另一主要目的為比較路旁採樣得到車輛排放指標有機分子 (vehicular organic molecular markers, hopanes 及 steranes) 的濃度及作者先前在隧道中(Caldecott tunnel)採樣所得到的排放係數(EFs)，為了有一相同的單位來進行比較，作者以 hopanes 及 steranes 佔總碳的比例(fraction of TC, in units of ng/ g TC) 來進行比較，結果如圖 5.10.16 所示。由圖可見 CA-110 的濃度比高 Caldecott tunnel 高約 1 倍，而相較之下，I-710 則與 Caldecott tunnel 較接近，作者認為造成 Caldecott tunnel 的總 hopanes 及 steranes 濃度比 CA-110 低的主要因為隧道中的濾紙會因吸附有機氣體而造成高估微粒有機成分濃度的情形，所以隧道中的總碳濃度會被高估，進而低估隧道 hopanes 及 steranes 佔總碳的比例。另外作者文中提到 hopanes 及 steranes 主要是因使用潤滑油所造成，與汽油或柴油無關(Zielinska et al., 2004)。然而當將隧道與路旁 hopanes 及 steranes 的濃度標準化(normalized)，如同先前考慮大氣稀釋的作用，則隧道與路旁 hopanes 及 steranes 的濃度就變的相當接近，結果如圖 5.10.16 所示。由於隧道所做排放係數的結果與路旁的結果相近，因此作者建議以他們先前在隧道所得到的排放係數來推估交通排放的 hopanes 及 steranes 的濃度，此外高分子量的 PAHs 如 BgP 及 coronene 作者也認為可用排放係數來推估，

但較低分子量的 PAHs 則容易受油品種類、大氣稀釋條件、氣象條件及汽油-柴油車比例不同而明顯改變，所以無法從隧道的研究求得較準確的排放係數。

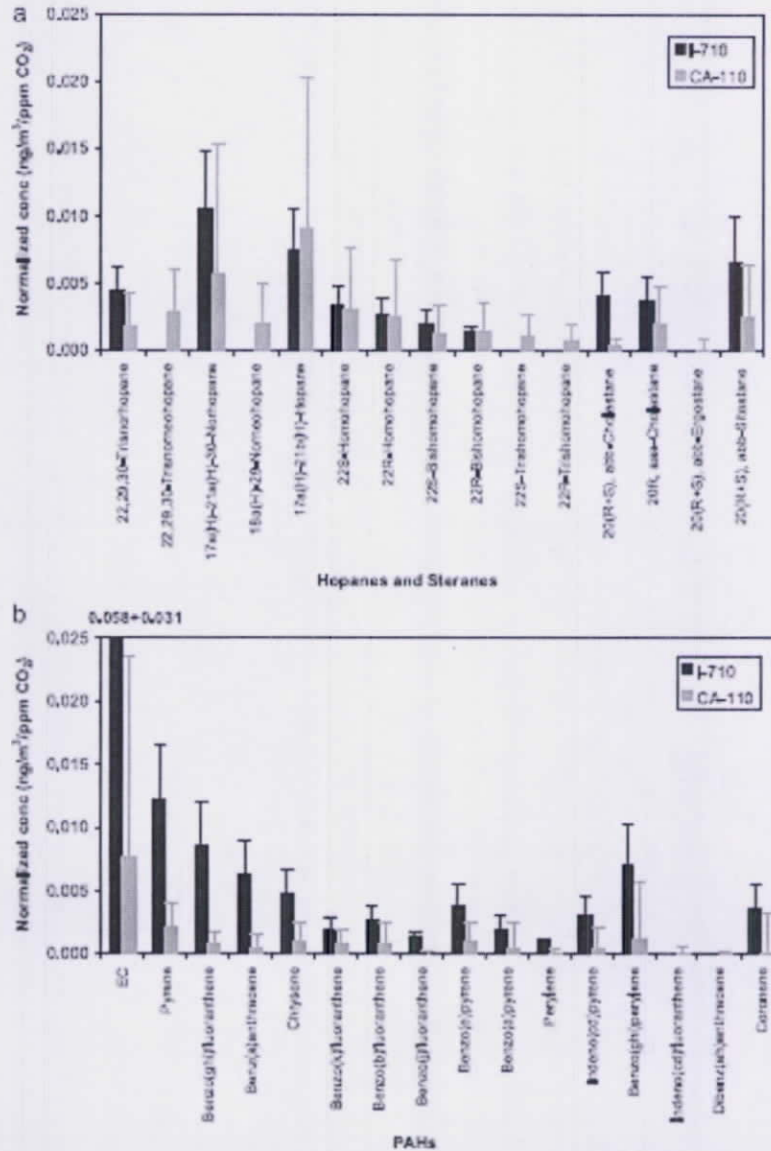


Fig. 3. Comparison of measured—(a) hopanes and steranes (normalized to  $\Delta CO_2$ ), and (b) PAHs and EC (normalized to  $\Delta CO_2$ )—between CA-110 and I-710 in  $PM_{2.5}$  size mode. Error bars represent SE. The comparison between two freeways is expressed as background subtracted freeway concentration normalized to  $\Delta CO_2$  corresponding to Eq. (1) in the text.

圖 5.10.15 標準化後(normalized)CA-110及 I-710 測得的 hopanes 及 steranes 濃度(上圖)與 PAHs 及 EC 濃度(下圖)之比較，(Phuleria et al., 2007)。

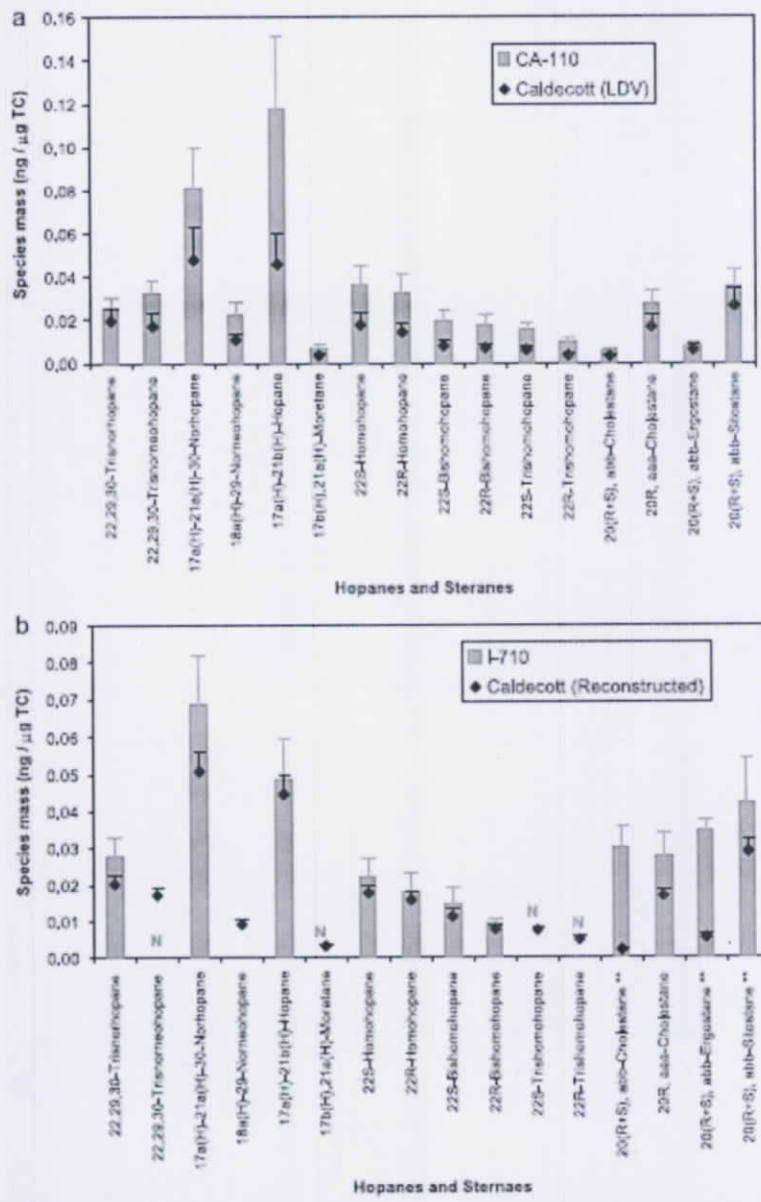


Fig. 4. Chemical profile of hopanes and steranes (normalized to TC) in PM<sub>2.5</sub> size mode in (a) CA-110 study and Caldecott (LDV) study; and (b) I-710 study and reconstructed Caldecott study. Error bars represent SE. Reconstructed Caldecott profile is obtained using Eq. (2) in the text.

圖 5.10.16 路旁與隧道 hopanes 及 steranes 濃度之比較，a: CA-110; b: I-710，(Phuleria et al., 2007)。

Phuleria et al. (2007)的研究並沒有考慮大氣中的有機氣體被採樣石英濾紙吸附而造成微粒有機成份的高估，及微粒中的有機物質隨著採樣進行而揮發損失，這些因素皆會造成微粒有機物質成分分析準的正確性(Subramanian et al., 2004)。

### 5.10.5 森林奈米微粒

大氣中的自然產生非甲烷有機碳氫化合物(NMHCs, non-methane hydrocarbons)中約有 98-99% 是由地表植物所排放，平均的年排放量約有 491-1150 Tg，是人為排放的 10 倍之多(Iinuma et al., 2004)。其中主要的 NMHCs 包括由針葉樹(Conifers)排放出的單帖烯(Monoterpene)與落葉性植物(Deciduous)釋放出的異戊間二烯(Isoprene) (Seinfeld and Pandis, 1998)。Monoterpene 會與 O<sub>3</sub>，OH 和 NO<sub>3</sub> 等自由基進行光氧化反應，產生具較低揮發性的有機酸，例如：Pinonic acid, Norpinonic acid, Pinic acid, Pinonaldehyde 和 Nopinone，這些酸因為飽和蒸汽壓較低的關係，相當容易透過核化作用而生成二次有機氣膠(Secondary Organic Aerosol, SOA)。相較於 Monoterpene，Isoprene 的光氧化產物則因具較高的飽和蒸汽壓，所以幾乎不會進一步形成 SOA (Kavouras et al., 1999)。Andreae and Crutzen (1997)研究發現全球大氣中的 SOA (Secondary Organic Aerosol)主要是由森林所排出，大約有 30-270 Tg/yr，這個量不比自然和人為排放的硫酸鹽微粒的量(各別約有 90 和 140 Tg/yr)來的少。

關於森林 SOA 的濃度分佈及特性的研究方面，Mäkelä et al. (1997)於 1996 年的 2-3 月利用兩台結合 DMA (differential mobility analyzer, Vienna type)和凝結微粒計數器 CPC (Condensation Particle Counter, TSI 3022) 的 DMPS (differential mobility particle sizer)在芬蘭南部的森林直接量測大氣中微粒的粒徑及濃度隨時間變化的情形。他們通常可觀測到兩個模式的微粒，一為 40-70 nm 的艾肯模式(Aitken mode)和 150-250 nm 的累積模式(accumulation mode)。在晴天時他們才觀察到眾數粒徑為 5-6 nm 的核化模式(nucleation mode)微粒出現在森林的大氣中，它們通常在中午過後出現，之後以每小時幾奈米的速度慢慢成長(few nanometer/hr)，大約在晚上的時候(奈米微粒出現後 6-12 小時)成為艾肯模式。作者從量測結果發現，新微粒生成只發生在晴朗、太陽輻射強的天候，且清晨及中午氣溫相差較大、相對濕度明顯降低的時候。森林自然產生微粒的粒徑隨時間改變的機制作者並沒有詳細探究，但從他們的研究，可以確定的是森林中有為數不低的奈米微粒。

根據 Novakov and Penner (1993)的研究，雲中的凝結核(cloud condensation nuclei)及大氣中的微粒組成大部分為有機成分。這些有機微粒是在大氣中經由核凝而形成微粒(gas-to-particle conversion)，而植物排出的 VOCs 則是生成這些微粒前驅物，但在此之前，尚無研究對自然排放的 VOCs 影響有機氣膠生成做定性上討論。Kavouras et al. (1998)是第一篇透過在桉樹(尤加利樹)森林(Eucalyptus forest)現場量測大氣中的氣體及微粒，發現植物排出的碳氫化合物單帖烯經光氧化反應會生成有機酸，如圖 5.10.17 所示。這些有機酸因核凝作用而形成 SOA，因此森林可能透過大量的 SOA 排放而影響氣象(透過 cloud-condensation-nuclei formation)和大氣異相化學反應，另一方面也可能造成人體健康上的危害，所以森林大氣中 SOA 的數量和成分是相當值得深入探討。在 Kavouras et al. (1998)的研究中，他們利用超細核凝計數器(Ultra-fine Condensation Particle Counter, TSI 3025A)結合一台擴散器組 diffusion battery (TSI 3040)在森林中進行每 15 分鐘的核凝粒子濃度及粒徑分佈的即時量測(3-200 nm)。在定性及定量微粒的有機物成分部分，他們利用一台高流量採樣器(GMWL2000, General Metal Works, OH 45002, USA; flow rate 60-75 m<sup>3</sup>/h)，每日分三個時段將微粒收集在經過高溫(550°C)淨化過的玻璃纖維濾紙，白天時分兩時段採集微粒，每次連續採 6 小時(08:00-14:00, 14:00-20:00)，夜間時進

行第三時段(20:00-08:00)。此外作者亦使用一台五階慣性衝擊器(Sierra Andersen Model 230 impactor)來作微粒分徑的採樣，採樣共進行三次每次連續採樣 12 小時，三次時段分別為 08:00-20:00, 20:00-08:00 及 08:00-20:00。此採樣器各階的截取氣動直徑分別為：7.2, 3.0, 1.5, 0.96 和 0.5 m。

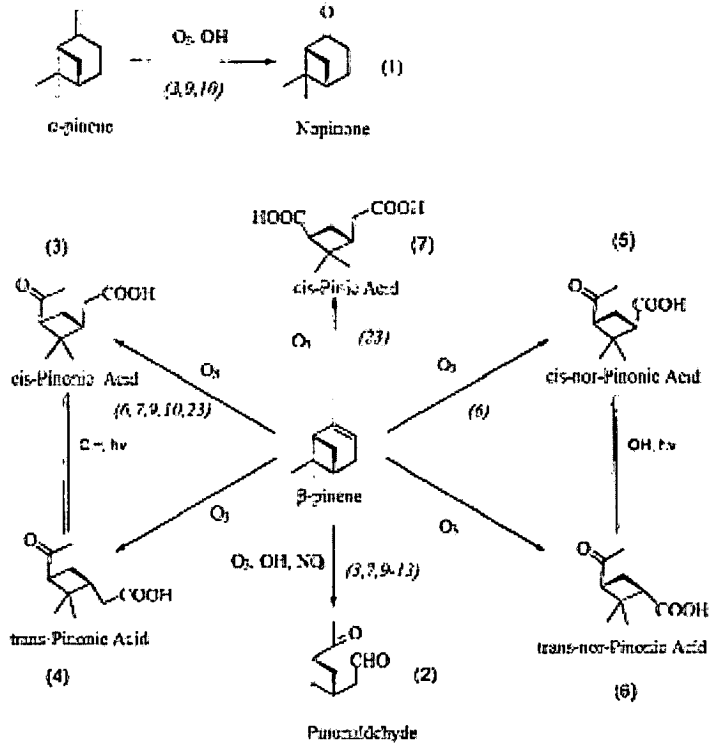


FIGURE 5. Chemical structures of the photooxidation products of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene determined in the forest aerosol.

圖 5.10.17 單帖烯與  $OH$ 、 $NO_3$  自由基及  $O_3$  反應生成有機酸化化合物，Kavouras et al. (1998)。

利用高流量採樣器收集下來的微粒，其中有機物淬取、分離的程序在 Gogou et al. (1996; 1998) 中有詳細介紹。簡言之，微粒中的全部有機物先利用亞甲基氯 (methylene chloride) 和 甲醇 (methanol) 萃取出，接著將有機物蒸發，然後再溶入正己烷並利用矽膠吸附性速分管柱層析分配，接著利用不同的溶劑將不同的有機物洗提出來，例如：脂肪族使用正己烷；PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) 使用甲苯；羰基化合物 (carbonyl compounds) 使用 methylene chloride；羧基化合物 (carboxyl compounds) 使用乙基醋酸鹽；羧基酸 (carboxylic acid) 使用純甲酸加入甲醇，最後使用高解析度氣相層析儀 (high resolution gas chromatography) 和 gas chromatography-mass spectrometry in the electron impact (GC/EI-MS) 來決定有機成分的種類和數量。圖 5.10.18 為分析方法的概略圖 (Gogou et al., 1998)：

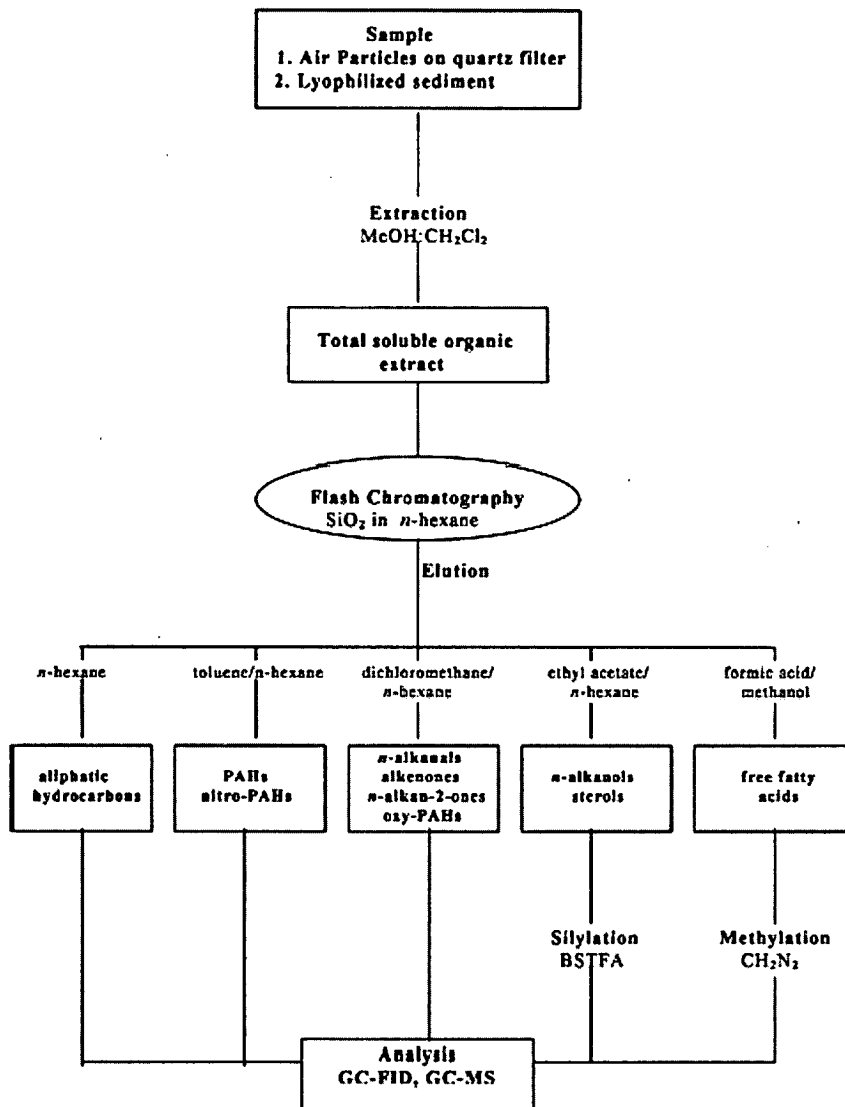


圖 5.10.18 微粒中有機成分定性及定量的分析方法，Gogou et al. (1996; 1998)。

Kavouras et al. (1998)在森林現場的即時監測發現微粒的平均粒徑和濃度幾乎是呈現相反的趨勢，例如：微粒在夜晚時濃度變化不大，可是到了白天，濃度則逐漸增加，下午時達到最高值，相對地，微粒粒徑在夜晚時較大，約為 60-100 nm，可是在下午時則只有 20-40 nm，這個結果和 Mäkelä et al. (1997)的結果相當符合。根據這樣的量測結果，Kavouras et al. (1998)推論這些 20-40 nm 的微粒(Aitken nuclei)應是現場新生成的，因為這個粒徑的微粒壽命(lifetime)約只有數分鐘，不可能是經由長距離的傳輸所致，且微粒濃度要保持一定甚至有持續增高的趨勢(中午至下午)，代表有一個產生源的存在。Kavouras et al. (1999a)進一步在桉樹森林的研究發現，森林中微粒的粒徑及濃度隨時間的變化如圖 5.10.19 所示。

從圖中可看出微粒在剛生成時的粒徑介於 2-10 nm (圖 5.10.19, 1A)；經過 3 小時後(圖 5.10.19, 1B)，微粒因核凝長大至 20-70 nm；再經 3 小時後(圖 5.10.19, 1C)，



微粒的變成雙峰分佈，有一部分微粒大到進入累積模式；再經 6 小時後，微粒繼續因核凝作用及水氣的影響，大部份進入累積模式變成高斯分佈(圖 5.10.19, 1D)。從圖 1.10 亦可發現微粒濃度在下午時最高，之後隨著時間而降低，此外微粒粒徑在任何時段小於 100 nm 的量都佔了大部份。Kavouras et al. (1999b)另外在希臘中部一處的針葉樹林量測大氣中微粒的濃度及粒徑隨時間的變化情形，他們發現一天當中微粒數目濃度會出現兩次高值( $\sim 20000 \text{ \#/cm}^3$ ,  $\sim 10 \text{ nm}$ )，除了在入夜後(6 p.m. - 9 p.m.)微粒濃度會因氣溫下降，核凝作用旺盛而增加外，早晨太陽升起時(6 AM-8 AM) Monoterpane 開始與 OH 及  $\text{O}_3$  進行光氧化作用，除了產生有機氣體外，同時也開始產生微粒。

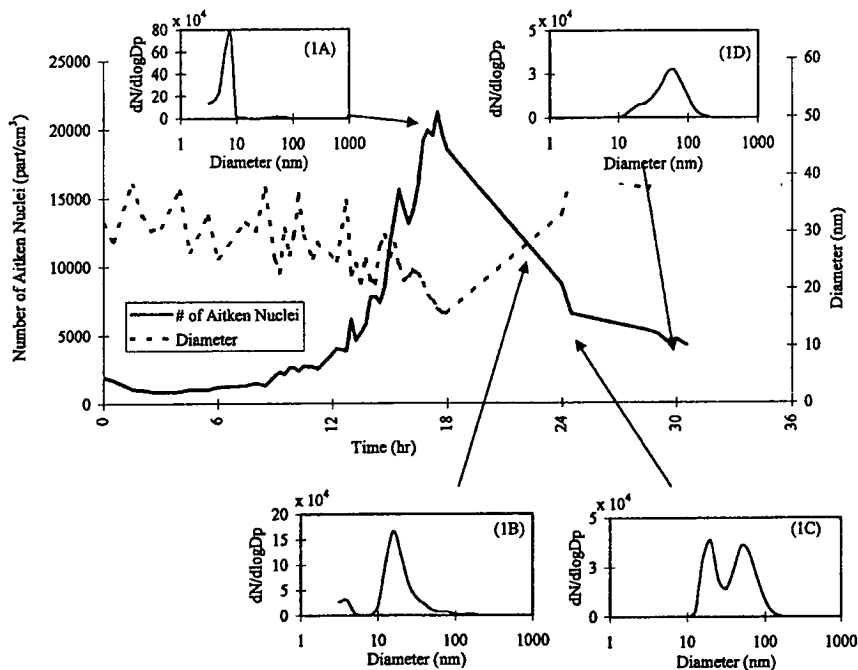


圖 5.10.19 微粒的粒徑及濃度隨時間的變化。(1A)為微粒生成時的粒徑及濃度分佈；(1B), (1C)及(1D)分別為新微粒經 3, 6 及 12 小時核凝成長後的粒徑及濃度分佈。

從不同時段採集到微粒的有機成分分析結果，Kavouras et al. (1998)發現 Monoterpane ( $\alpha$ -pinene)和臭氧反應的光氧化產物 pinonic acids 包括 cis-和 trans-pinonic acid 為細微粒( $< 500 \text{ nm}$ ，利用分析五階慣性衝擊器最後一階採集到的微粒而得)中主要的成分，在下午 Aitken nuclei 濃度達高峰時，此兩種羧基酸(carboxylic acids)佔了微粒總質量的 18.4-40.5%，所以 $\alpha$ -pinene的光氧化產物 pinonic acids 對新微粒的生成相當有關，作者進一步推論，新微粒是經由 pinonic acids 與森林中其他有機物或無機物之間相互作用而生成。

Kavouras et al. (1999a)進一步研究也發現 Monoterpane ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene)的光氧化產物除了有 pinonic acids 外，另外有 cis-norpinonic acid 和 trans-norpinonic acid, pinonaldehyde, nopinone 和 pinic acid，他們也都是下午時段生成的新微粒中的主要

成分，他們佔微粒總質量可高達 50%。此外森林中有一些從樹木直接排放出(primary biogenic emissions)較大顆的脂類微粒，包括：n-alkanes, n-alkanols, n-alkanals 和 a-alkanoic acids，他們的粒徑約為 1-7  $\mu\text{m}$ 。根據 Kavouras et al. (1999a) 的實驗數據及假設微粒密度為  $1 \text{ g/cm}^3$  (Novakov and Penner, 1993)，我們可算得桉樹森林傍晚時段大氣中奈米微粒(20-100 nm)的質量濃度約為 $\sim 0.1-1.0 \mu\text{g/m}^3$ ，此值可作為本研究設定採樣時間的依據及採樣結果的比較。

Kavouras and Stephanou (2002)是第一篇嘗試在森林大氣中的 SOA 生成將一次有機氣膠(Primary Organic Aerosol, POA)的影響考慮進去的研究，他們設計並使用一個可分離氣相及固體相(微粒)和去除氧化劑( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ )的採樣器(Kavouras et al. 1999b)，用來探討有機微粒中固體及氣體組成的量。在分析不同時段的有機微粒中固體及氣體組成量的結果，及根據 gas/particle partitioning absorption model (Pankow 1994a; 1994b)和 Odum et al. (1996)推導出的二次氣膠產率公式，他們發現二次氣膠的形成主要是透過異相異種分子核凝機制的作用，其發生的兩大要素為：(1)一次有機微粒的存在；(2)環境溫度低或明顯下降。因此在夜間會有較多的 SOA 生成，其中微粒中所含所有  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene 的光氧化產物(如 pinonic acids 等等)的濃度可達  $10 \text{ ng/m}^3$ 。此外他們的實驗發現 POA 的濃度大約有  $50-120 \text{ ng/m}^3$ ，Monoterpene 濃度約為  $0.2-1.5 \text{ ppbv}$ 。

圖 5.10.20 可完整說明一日之中森林中氣態(GP)或微粒態(PP)的原始有機物質(SS)(圖 5.10.20 C)，如何隨著溫度、 $\text{O}_3$  或  $\text{OH}\cdot$ 濃度而轉變成 GP 或 PP 二次有機物質(SS)(圖 5.10.20 D)。圖 5.10.20 A 為 Monoterpene、 $\text{O}_3$  及  $\text{OH}\cdot$ 濃度隨時間變化的情形；圖 5.10.20 B 為溫度隨時間變化的情形。夜晚時(18-06)由於沒有  $\text{OH}\cdot$ 加上  $\text{O}_3$  的濃度低，所以 Monoterpene 濃度很高，如圖 5.10.20 A 所示。

在日出至中午期間(06-12)期間，因為水分子的光分解而開始產生  $\text{OH}\cdot$ ， $\text{OH}\cdot$ 進而與 Monoterpene 反應，開始產生  $\text{O}_3$  及 SS(GP)(如 pinonic acid, pinic acid 及 pinonaldehyde)(圖 5.10.20 D)；相同在此期間(06-12)，由於氣溫低(283K, 圖 5.10.20 B)加上 Monoterpene 的氣體(PS(GP))濃度高及因飽和濃度低而產生的半揮發性微粒(PS(PP))的濃度高，因而幫助新微粒(SS(PP))的生成。在 12-18 期間 Monoterpene 與  $\text{O}_3$  及  $\text{OH}\cdot$ 持續反應，增加了 SS(GP)的產生(圖 5.10.20 D)，但因為環境溫度較高的關係，所以 SS(GP)較難核凝成 SS(PP)，所以 SS(PP)的濃度在此期間降至很低(圖 5.10.20 D)。隨著夜晚來臨，大氣溫度驟降，SS(GP)開始大量核凝成 SS(PP)，此作用可從圖 5.10.20 D 中看出，在 18-06 期間，SS(GP)的濃度下降，而 SS(PP)濃度增加。

總結森林中一天會出現兩次微粒的生成，第一次在日出後 06-09 間，因氣溫低加上有機氣體濃度高，此時的微粒濃度會隨粒徑變小而大大提高；第二次微粒生成發生在晚上 20-01 間，在一般情況下微粒數目濃度會一直增加，午夜時達到最大，主要因為溫度驟降，使得有機氣體核凝在一些液體有機微粒表面，並加大液體微粒的粒徑，此時段的微粒粒徑大約為 40-50 nm。

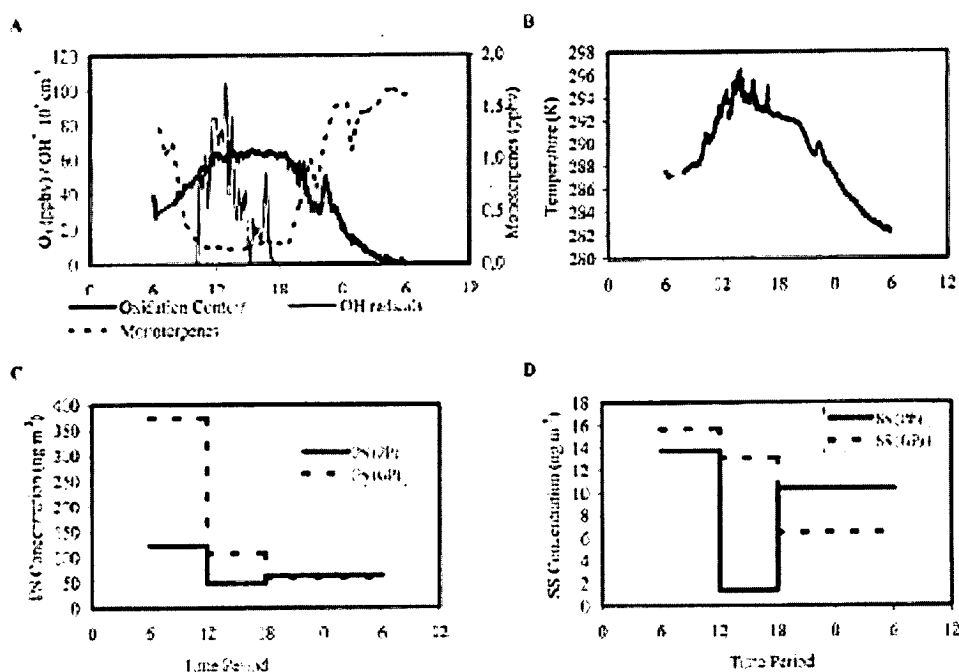


圖 5.10.20 Monoterpene、 $O_3$ 、 $OH$ 、PS(PP)、PS(GP)、SS(PP)及 SS(GP)濃度、及溫度隨時間變化的情形；PS、SS、(PP)及 (GP)分別為一次有機物質、二次有機物質、微粒態及氣態。

### 5.10.6 大氣微粒的密度及含水研究

為了對大氣的微粒作定性定量，微粒的密度為相當重要的一項資訊，因為它是轉換微粒史托克粒徑為氣動直徑，轉換數目濃度分佈為重量濃度分佈，也是為粒傳輸的重要參數。一般微粒的密度是透過採樣並分析微粒的化學組成來取得，但是一般大氣中的微粒因組成成分相當複雜，所以很難準確地被定量出來，例如微粒中的有機成分尚有很多是未知的物質(McMurry et al., 2002)。大氣氣膠會隨著大氣相對溼度的提高而增加其含水量(Hanel, 1976; Rader and McMurry, 1986)且會直接影響微粒的密度。

大氣中的微粒有些並不是圓球狀，例如柴油引擎排放的不規則碳微粒，所以微粒的真實材料密度(material density or inherent density)並不能真正代表此微粒的密度( $\rho_p$ )。一般情況下是以有效密度( $\rho_{eff}$ )，其為微粒材料密度除上動力形狀係數( $\chi$ ) (Sioutas et al., 1999a; Hand et al., 2002a; Hand and Kreidenweis, 2002b; DeCarlo et al., 2004)來代表微粒的特徵密度，也就是 $\rho_{eff} = \rho_p / \chi$ 。微粒形狀越破碎， $\chi$ 的值就越大。雖然微粒的有效密度相當重要，但是目前尚沒有單一儀器可直接、準確的量測微粒的有效密度，文獻中通常是將兩台即時量測儀器串聯或一台即時儀器加上多階慣性採樣器的結果，利用儀器不同的機制來量測微粒的不同粒徑(電動度粒徑、氣動直徑)或微粒重量，並透過簡易的公式來定出微粒的有效密度(Sioutas et al., 1999a; Hand and Kreidenweis, 2002b; Hand et al., 2002a; McMurry et al., 2002; Shen et al., 2002; DeCarlo et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Park et al., 2003; Stanier et al., 2004; Ku et al., 2006; Spencer et al., 2007)。

微粒密度實驗室測試

Sioutas et al. (1999a)以 SMPS 結合 APS (SMPS-APS)量測微粒的數目濃度，並比較濾紙採樣器(open-faced Teflon filter)的秤重結果來轉換 SMPS-APS 數目濃度為重量濃度。其實驗配置如圖 5.10.21 所示。此研究所使用的微粒為粒徑介於 0.05-9 μm 的單徑 PSL (polystyrene latex microspheres, 密度=1.05 g/cm<sup>3</sup>)微粒。PSL 由霧化器產生出來之後同時被導入 SMPS (TSI Model 3934)、APS (TSI Model 3310A)及一個開口朝上的鐵氟龍濾紙(pore size: 2 μm)採樣器(open-faced Teflon filter)進行採樣。SMPS 的流量被控制為 0.3 L/min，使得 SMPS 最大可量測的微粒粒徑提高為 0.7 μm，因此 SMPS 與 APS 可量測的重疊粒徑為 0.5-0.7 μm。除了單徑微粒，Sioutas et al. (1999a)也產生多徑、質量中間粒徑介於 0.1-0.3 μm 的 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(密度=2.66 g/cm<sup>3</sup>)和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(密度=1.73 g/cm<sup>3</sup>)，選擇此兩種微粒的主要用意是為了比較 MOUDI (Model 100, MSP, Co., MN)對揮發性(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)及非揮發性(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)微粒的收集效率差異。測試此兩種多徑微粒時，只將微粒導入 SMPS 及 MOUDI 進行採樣。

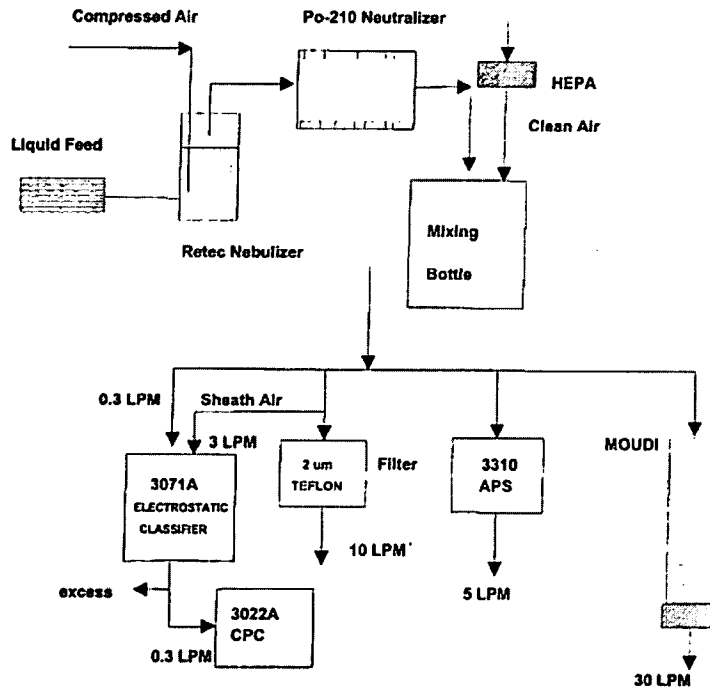


圖 5.10.21 產生及量測單徑及多徑微粒濃度的實驗配置圖，(Sioutas et al., 1999b)。

比較 SMPS 與 Teflon；SMPS 與 MOUDI 的採樣結果，Sioutas et al. (1999b)利用公式(5.10.7)轉換 SMPS 量測的微粒電動度粒徑為氣動直徑，公式如下：

$$\sqrt{C(d_a)}d_a = \sqrt{\frac{C(d_m)\rho_p}{x\rho_0}}d_m \quad (5.10.7)$$

其中  $C(d_a)$  為微粒氣動直徑為  $d_a$  時的滑動校正係數、 $d_a$  為微粒的氣動直徑(m)、 $C(d_m)$  為電移動度直徑為  $d_m$  時的滑動校正係數、 $\rho_p$  為微粒的密度( $\text{kg/m}^3$ )、 $\rho_0$  為單位密度( $1000 \text{ kg/m}^3$ )、 $d_m$  為微粒的等電移動度直徑(m)。由於研究中使用已知密度的微粒，所以公式(5.10.6)中僅剩微粒動力形狀係數 $\chi$ 為未知，其餘參數皆為已知，不過為簡化研究，Sioutas et al. (1999b)直接假設微粒為圓球( $\chi=1$ )，且  $C_a=C_m$ 。SMPS 測得的微粒數目濃度( $N_c, \#/\text{cm}^3$ )可用下式轉換為重量濃度( $C_m, \#/\text{cm}^3$ )：

$$C_m = \frac{\pi}{6} \rho_p N_c \left( \frac{d_a}{\sqrt{\rho_p}} \right)^3 \quad (5.10.8)$$

如果微粒不是圓球的話，如要轉化  $d_m$  為  $d_a$ ，則公式(5.10.8)可改寫成：

$$d_m = \frac{d_a}{X} \sqrt{\frac{C(d_a)}{C(d_m)}}, \quad X = \sqrt{\frac{\rho_p}{\kappa \rho_0}} = \sqrt{\frac{\rho_{eff}}{\rho_0}} \quad (5.10.9)$$

其中  $X$  為粒徑修正係數(size-correction factor, Khlystov et al., 2004; Hand and Kreidenweis, 2002b)。SMPS 測得的微粒數目濃度( $N_c, \#/\text{cm}^3$ )可用下式轉換為重量濃度( $C_m, \#/\text{cm}^3$ )：

$$C_m = \frac{\pi}{6} \rho_{eff} N_c d_m^3 \quad (5.10.10)$$

從單徑 PSL 的採樣，Sioutas et al. (1999b)發現，與鐵氟龍濾紙相比，SMPS 高估 0.2, 0.1 及 0.05  $\mu\text{m}$  微粒的重量濃度各有 54.2, 49.2 及 63.2%，當粒徑介於 0.36-0.5  $\mu\text{m}$  時，SMPS 的結果與 Teflon 相近(<13%)，當微粒大小介於 0.5-9.2  $\mu\text{m}$  之間 APS 則是可準確測得微粒的重量濃度。比較多徑  $\text{K}_2\text{SO}_4$  微粒重量濃度時，對 <0.094, 0.09-0.18 及 0.18-0.29  $\mu\text{m}$  此三種粒徑區間微粒而言，SMPS 分別比 MOUDI 高 42.8, 99.9 及 50.3%，此結果與 PSL 的結果相似。當  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  微粒的粒徑為 0.09-0.18  $\mu\text{m}$  時，SMPS 所量測到的微粒濃度高出 MOUDI 約 2.5 倍(當微粒 <0.094  $\mu\text{m}$ ，SMPS 高 9.95 倍)，主要的原因是  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  在 MOUDI 的下面幾階因低壓的關係而揮發損失掉，因此當使用 MOUDI 採集具有揮發性的微粒(含有機成分的微粒)時須防止此現象的發生。

Park et al. (2003)與 McMurry et al. (2002)利用 DMA-APM (APM, Aerosol Particle Mass Analyzer, Ehara et al., 1996)系統來評估柴油引擎所產生的微粒的有效密度。他們發現當引擎負荷高時(75%)，燃料燃燒較完全，微粒形成較大的團聚

(agglomerate,  $d_m \approx 200-300$  nm)，此時為粒的有效密度較小，約  $0.25-0.46$  g/cm<sup>3</sup>；而低引擎負荷時(10%)，微粒較小( $d_m \approx 80$  nm)，微粒的有效密度較大，約為  $1.2$  g/cm<sup>3</sup>。當固定引擎負荷為 50 %， $d_m$  對應  $d_a$  ( $\rho_{eff} \approx d_a/d_m$ ，如不考慮微粒滑動校正係數)的結果如圖 5.10.22 所示，由圖可見，隨著電動度粒徑增大，微粒有效密度隨之減小，尤其是當粒徑大於 100 nm。

為了確認有效密度的正確性，Park et al. (2003)在實驗後進一步利用 TEM 觀察粒徑範圍介於 50~200 nm 的微粒形狀，發現微粒的形狀與利用 DMA-APM 系統所計算得到的微粒形狀係數相當一致，雖有小部份的 TEM 顯示出微粒的形狀係數比推算的形狀係數大，推測是因為 TEM 的電子打在半揮發性微粒上造成微粒的氣化，因此可知利用 DMA-APM 系統可以得到正確度相當高的有效密度，最後 Park et al. (2003)將得到的有效密度轉換 SMPS 的電動度粒徑為氣動直徑，圖 5.10.23 為轉換得到的 SMPS 重量濃度與 MOUDI 的秤重結果之比較，由圖中可看出 SMPS 與 MOUDI 數據的關係性很高，除了在 100 nm 以下，粒徑約 20 nm 的地方 MOUDI 有出現明顯的微粒濃度，而 SMPS 的數據並沒有發生，作者推測此為微粒在 MOUDI 中彈跳所產生的誤差。

Park et al. (2003)的研究中，MOUDI 的衝擊板是使用塗敷矽油的鋁箔來減低微粒彈跳，可能是因為研究中的微粒來源為柴油車排氣的關係，因微粒濃度極高，MOUDI 微粒負荷過大，導致彈跳的發生；此外，可能造成彈跳微粒累積在 20 nm 階層的原因為，Park et al. (2003)使用的為 MOUDI/nanoMOUDI，此設備將 100 nm 以下的微粒再細分為 56-100, 30-56, 20-30, 10-20 及 <10 nm，如此一來可能會增加彈跳的機會。如果不將奈米微粒分如此多的粒徑區間，或許彈跳的問題可能會應塗敷矽油衝擊基質的使用而大幅被改善。

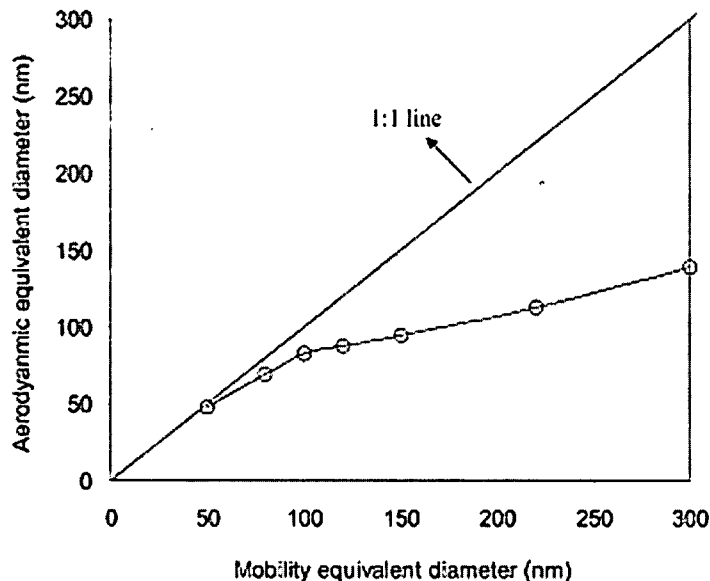


圖 5.10.22 引擎負荷為 50 % 時  $d_m$  對應  $d_a$  之關係圖，(Park et al., 2003)。

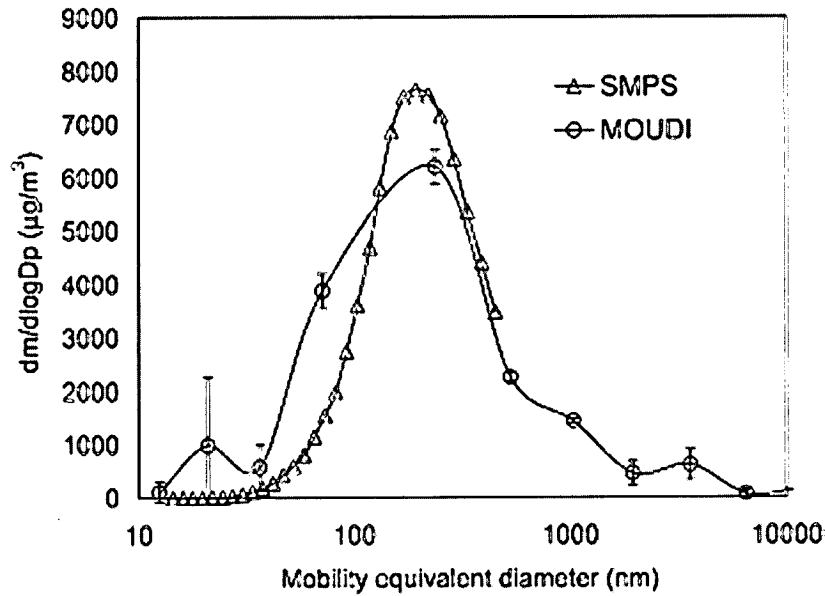


圖 5.10.23 有效密度代入 SMPS 的數據後，與 MOUDI 的數據進行比較的結果(Park et al., 2003)。

Ku et al. (2006)用同樣的 DMA-APM 系統對於奈米碳管的有效密度進行計算，並且在實驗後利用 TEM 觀察奈米碳管的形狀。在 Ku et al. (2006)的結果中顯示，當奈米碳管的電移動直徑從 100 nm 逐漸增加至 700 nm 時，奈米碳管的有效密度也會從  $1.2 \text{ g/cm}^3$  逐漸變小至  $0.4 \text{ g/cm}^3$ ，這是因為當膠結作用較大時會導致等靜電移動直徑的上升以及有效密度的下降，可見不同的微粒粒徑會伴隨著不同的有效密度。

### 大氣氣膠含水研究

大氣氣膠會隨著大氣相對溼度的提高而增加其含水量(Hanel, 1976; Rader and McMurry, 1986; Stanier et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Spencer et al., 2007)。大氣微粒吸水不僅會改變微粒的大小、密度、化學組成、生命週期(lifetime)且會影響其化學反應及散光效應(light scattering)。Hanel (1976)指出當在低相對溼度 30%時，水仍然是大氣總塵裡主要的成分。Tsai and Kuo (2005)研究發現當相對溼度為 60% 氣溫  $25^\circ\text{C}$  時，台灣南部的一個城市的  $\text{PM}_{2.5}$  中水分的含量佔微粒質量的 22~27%。而 Aggarwal and Kawamura (2009)發現當相對溼度及溫度分別為 71%及  $23.6^\circ\text{C}$  時，日本札幌大氣次微米(15-750 nm)微粒中的水約佔總質量 30%。由此可知在大氣環境下，水份是各粒徑微粒的主要成分。

一般情況下大氣微粒由複合的化學成分所組成，通常包含一次及二次有機物、無機鹽如：硫酸鹽、硝酸鹽、氯及鈉等、元素碳、元素(包括金屬)及水。Pilinis et al. (1989)指出複合的大氣微粒與單一種鹽類相似，皆存在著隨相對溼度變化而潮解與結晶的物化程序。他們預測都會區大氣微粒的潮解點約為 60% RH，此結果與 Nenes et al. (1998)使用 ISORROPIA 計算出的結果相近。Pilinis et al. (1989)進一步

計算出在 25°C 時，當 RH 從微粒潮解點以上的 85% 下降至 35%，都會區大氣微粒的水分約會從 65% 的微粒質量下降至 25% 左右。另外有研究發現微粒潮解點會隨著溫度上升而下降的趨勢(Tang and Munkelwitz, 1993; Seinfeld and Pandis, 1998)。

對於含有有機物的微粒，Demou et al. (2003) 發現這些微粒吸附的有機物很多都是水溶性的物質。大氣中有機微粒的成長基本上是透過大氣氣態有機物質接連凝結在原本就懸浮在大氣中的微粒所致，Ellison et al. (1999) 指出懸浮微粒在大氣中其表面的有機物會不斷的與大氣氧化物如 OH<sup>-</sup>, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及鹵化物等進行反應，而原來疏水性的微粒表面性質會漸漸地變成親水性，然後再成為大氣水氣或有機物的凝結場所。Demou et al. (2003) 發現含有有機酸的有機微粒會跟含複合鹽類微粒一樣有潮解及延遲結晶的現象。微粒的水分会隨著大氣相對溼度從 100% 下降而稍微下降，直到相對溼度低至 35% 左右，水分才大量的被釋出。Chen et al. (2009b) 發現都會區路旁及森林 PM<sub>0.1</sub> 微粒在經 40-45% 相對溼度的濾紙調理之後，含水量分別還有約有 10.6 及 37.2%。

最早的微粒含水研究大多是先使用慣性衝擊器將微粒收集在濾紙上，然後透過相對溼度的控制，利用微量天平觀測微粒重量隨相對溼度從 0 增加至 90% 的過程中的變化，微粒的採樣的地點包括有工業區的都會區、大西洋上、沙漠地區及阿爾卑斯山的 Hohenpeissenber 山頂(Thudium, 1978; Hanel and Lehmann, 1981)。結果發現這些不同地點的微粒吸水的情形相當不同，微粒含水量與在潮解點相對溼度以上或以下有很大的不同，有觀察到出微粒的結晶延遲現象。粒徑大於 2 μm 的微粒的吸水特性遠與 0.2-2.0 μm 微粒不同，大於 2 μm 的微粒的吸水與其為海洋微粒因含離子成分較多或沙漠微粒含地殼元素成份居多有很大的差別，簡言之微粒化學成分的粒徑分佈也會影響不同粒徑微粒吸水的不同。

(Liu et al., 1978) 是最早以 TDMA system (Tandem Differential Mobility Analyzer) 量測實驗室產生的硫酸微粒的吸水及潮解特性。TDMA system 主要由 DMA1, RH conditioner 及 DMA2+CNC 所組成，第一個 DMA 的主要作用是從產生的多徑氣膠流(或加州大氣中微粒)篩選出已知粒徑的單徑微粒，接著利用 RH conditioner 改變單徑微粒的相對溼度，然後再以第二個 DMA+CNC 量測改變相對溼度後的單徑微粒的粒徑分佈。Rader et al. (1987) 也使用 TDMA system 研究有機微粒的揮發速率。McMurry and Stolzenburg (1989) 也利用 TDMA system (Rader and McMurry, 1986) 研究實驗室產生的 NaCl 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 微粒吸水及潮解的特性，結果發現如預期的 TDMA 可觀察出這兩種微粒隨 RH 改變的吸水-潮解-結晶變化。接著作者利用 TDMA 測量加州大氣 50-500 nm 微粒隨 RH 變化造成微粒吸水而改變粒徑的情形。結果發現當 RH 從 50 上升至 90%，大氣 0.4 及 0.5 μm 微粒粒徑增大比例分別為 1.45 及 1.5；而較小 0.05 及 0.2 μm 微粒的增大比例則為較小的 1.12 及 1.19。反之當 RH 從 50 降至 7%，0.4 及 0.5 μm 微粒粒徑縮小比例約為 0.05-0.07，而 0.05 及 0.2 μm 較小微粒的縮小比例來的比大微粒還少，約僅有 0.02-0.03 倍。由 McMurry and Stolzenburg (1989) 的結果可推論，當 RH 從 50 上升至 90%，50 nm 微粒增加的含水量約為 28%  $\left(\frac{(1.12^3)-1}{1.12^3}\right)$ ，同理可算出當 RH 從 50 降至 7%，50 nm 微粒增加的含水量僅減少 6%，也就是在 7% RH 時 50 nm 微粒的水分還是有約 22% (6-28%) 微粒的重量。

Stanier et al. (2004) 利用控制良好的採樣環境(控制儀器附近溫度及相對溼度)



來探討不同相對溼度下，大氣微粒因吸水造成微粒體積(粒徑)改變的情形。他們使用 SMPS-APS 進行大氣乾採樣(“dry-ambient” sampling)和大氣採樣(“ambient” or “wet” sampling)，乾式採樣是在 SMPS 及 APS 微粒入口加裝一擴散乾燥管(nafion dryer, Perma Pure LLC, NJ, USA)，使得氣膠流的相對溼度控制在 10-35 % 之間。比較不同相對溼度下微粒體積分佈可得到微粒因相對溼度增加而造成的吸水增加量。

延續 Stanier et al. (2004)乾、溼同時進行的採樣方法，Khlystov et al. (2004) 除了使用 SMPS 及 APS 之外，同時亦利用 TEOM (R&P Co., Albany, NY, USA)及 MOUDI (MSP Corp., MN)採集大氣微粒，希望進一步找出大氣微粒的密度。圖 5.10.24 為 MOUDI 與 SMPS-APS 體積濃度與質量濃度的比較圖，除了 0.1  $\mu\text{m}$  以下微粒(圖 5.10.24 的左上圖)，其餘的粒徑區間，MOUDI 與 SMPS-APS 皆有不錯的相關性。將圖 5.10.24 左上圖的斜率乘上 1.5 (假設 0.1  $\mu\text{m}$  以下微粒的有效密度為 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ )，可得到 MOUDI 量得的重量濃度還是比 SMPS 高約一倍，作者認為主要的原因應是大微粒彈跳至收集小於 0.1  $\mu\text{m}$  微粒的濾紙上所致。粒徑 0.1-1  $\mu\text{m}$  區間的斜率介於 0.61-0.66 之間，算得對應的微粒有效密度為 1.52-1.64  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，此結果與作者先前比較 TEOM 與 SMPS-APS 得到的結果(1.5 $\pm$ 0.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ )相當接近，因此 Khlystov et al. (2004)發展出來的方法可準確推測大氣微粒的有效密度但是奈米微粒除外。

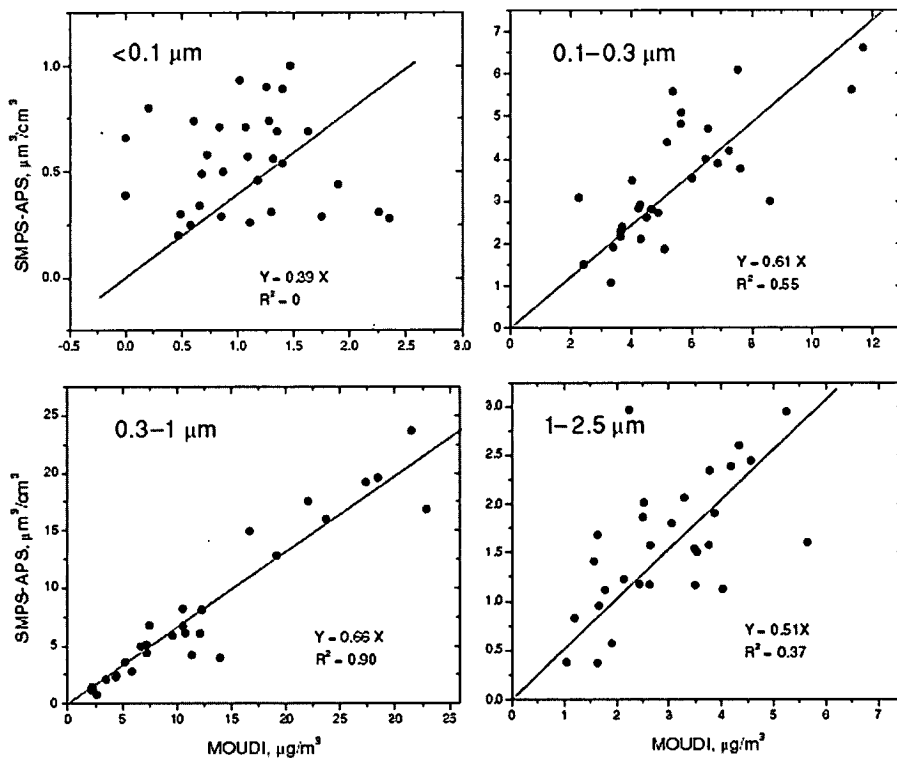


圖 5.10.24 MOUDI 各粒徑區間的重重量濃度與 SMPS-APS 體積濃度的比較 (Khlystov et al., 2004)。

除了 Khlystov et al. (2004)，另外 Shen et al. (2002)及 Park et al. (2003)等的研究也都發現 MOUDI 皆高估奈米微粒的重量濃度，因此使用 MOUDI 作為奈米微粒的採樣時，必須先克服微粒彈跳的問題。

Spencer et al. (2007)探討大氣含水量及相對溼度對微粒含水關係。他們利用 DMA (TSI Model 3080)串聯 UF-ATOFMS (ultrafine aerosol time-of-flight mass spectrometer, TSI Model 3800)量測大氣微粒的有效密度並直接分析微粒的化學成分。實驗中作者先利用上游的 DMA 篩選一電動度直徑的微粒，然後微粒被導入 UF-ATOFMS 前端的 Aerodynamic Focusing Lens (AFL)，AFL 可將微粒集中成很小的微粒束。通過 AFL 後，壓力降低至 < 2 torr，此時氣流已進入自由分子流範圍 (free molecular regime)。接著藉由不同大小真空氣動直徑的微粒有不同飛行速度 (time-of-flight) 的機制，量測微粒的真空氣動直徑 ( $d_{va}$ )。

在自由分子流狀況下，微粒的滑動校正因子可以下式來計算：

$$C(d_p) \cong \frac{2\lambda}{d_p(\alpha + \beta)} \quad (5.10.11)$$

其中  $\lambda$  為自由平均路徑長， $\alpha$  及  $\beta$  則皆為常數。將 (5.10.11) 式代入 (5.10.9) 式，則可得到微粒有效密度  $\rho_{eff}$  為：

$$\rho_{eff} = \frac{d_{va}}{d_m} \rho_0 \quad (5.10.12)$$

微粒通過 DMA 之後大部分是帶 1 單位的電荷，但還是有少部份會帶 2, 3 甚至 4 單位的電荷，這些帶不同單位電荷的微粒皆有相同的  $d_m$ ，但是有不同的  $d_{va}$ ，因此可藉由量測微粒的  $d_{va}$  來分辨這些具相同  $d_m$  的微粒。下式可用來計算在某供應電壓下，DMA 篩出帶不同單位電荷微粒的粒徑， $d_p$ ：

$$\frac{d_p}{C} = \frac{2neVL}{3\mu q_{sh} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (5.10.13)$$

其中  $n$  為微粒帶的單位電荷數， $e$  為單位電量， $V$  為 DMA 設定電壓， $q_{sh}$  為稀釋氣體流量， $L$ 、 $r_1$  及  $r_2$  分別為中心柱長度、DMA 內中心環空間的內徑及外徑。

Spencer et al. (2007) 在加州 Riverside 夏天 (7-8 月) 的不同天的 4 次採樣發現，當選擇的微粒電動度為 250 nm，大氣微粒的有效密度可能在 16 小時內達到 40% 的變化，微粒有效密度大約介於 1.1-1.5 g/cm<sup>3</sup> (四次採樣測得帶一單位電荷微粒的  $d_{va}$ )

各為 275, 315, 365 及 370 nm)；相同在加州的 Riverside，秋天 Santa Ana 焚風發生的乾燥氣象條件下，當選擇的微粒電動度為 450 nm，發現微粒的有效密度有  $\sim 0.27$ , 0.87 及  $0.93 \text{ g/cm}^3$  三種。

在夏天因溫濕度較高陽光較強，微粒多經二次反應，所以微粒中的成分多為鹽類，例如  $d_{va}$  為 275 nm 的微粒 ( $\rho_{eff}=1.1 \text{ g/cm}^3$ ) 其化學成分分析結果為：aged organic carbon-sulfate-nitrate (Aged-OC-SN) 是微粒主要的成分，約佔有 47%，其餘 vanadium-OC-sulfate-nitrate (vanadium-SN)、elemental carbon-sulfate-nitrate (EC-SN)、potassium-biomass (K-Biomass) 及 amine-sulfate-nitrate (Amine) 也都各佔有 17、13、7 及 13%； $d_{va}$  為 370 nm 的微粒的中 Aged-OC-SN、vanadium-SN、EC-SN、K-Biomass 及 Amine 的比例各為 29、13、15、21 及 19%。而在秋天 Santa Ana 焚風發生時，乾淨及較乾燥的氣象下，微粒大多是從污染源直接排放、未經反應的原始微粒，大多為有效密度較小的原始碳微粒(柴油車排放)、潤滑油液滴及微粒 (Park et al., 2003)。

為了瞭解大氣中哪些物理及化學程序是造成微粒有效密度改變的重要因素，Spencer et al. (2007) 比較大氣臭氧濃度、相對溼度及大氣絕對含水量與微粒有效密度的關係，結果發現大氣含水量與微粒有效密度的相關性最大(與相對溼度也有不錯的相關性)，其關係圖如圖 5.10.25 所示。隨著含水量的增加，微粒有效密度跟著降低，圖中可看出大氣微粒的有效密度大約介於  $1.1-1.55 \text{ g/cm}^3$ ，圖 5.10.25 的結果可用來預測大氣微粒的有效密度。

Spencer et al. (2007) 認為有效密度隨著大氣含水量增加或降低而降低或增大的現象主要有兩個解釋，第一，微粒中的水分雖在 AFL 中部份被揮發，但在通過 AFL 之後，水分可能再次凝結在微粒上；第二，在較高大氣含水量下，含較多水的微粒可在 AFL 中揮發較多的水分，所以被測得的  $d_{va}$  就較小，導致被認為有效密度較小 ( $\rho_{eff}=\rho_0*d_{va}/d_m$ )。不過作者認為應該再研究以在 DMA 之前先將微粒乾燥，進而探討微粒水分在 AFL 中揮發的現象，來確認以 DMA 串聯 UF-ATOFMS 量測微粒有效密度的正確性。在較早之前 Zelenyuk et al. (2006) 的研究發現大部分微粒(鹽類，除了 NaCl)在進入 AFL 之前乾燥或不乾燥，被測出的真空氣動直徑都差不多，因為微粒大部分的水分在 AFL 中幾乎被揮發殆盡，此結果可解釋 Spencer et al. (2007) 提出的第二個解釋。例如：假設同一微粒在相對溼度 50 及 80% 時的  $d_m$  分別為 100 及 125 nm，再假設 UF-ATOFMS 測出此兩微粒的  $d_{va}$  皆為 150 nm，則相對溼度為 50 及 80% 時微粒的  $\rho_{eff}$  則分別為 1.5 及  $1.25 \text{ g/cm}^3$ 。

Chen et al. (2009b) 根據圖 5.10.25 微粒有效密度與大氣絕對含水率的關係，推算出台灣地區一都會路旁、雪山隧道及溪頭森林  $\text{PM}_{0.1}$  的密度分別為：1.40、1.25 及  $1.15 \text{ g/cm}^3$ ，此結果與 Chen et al. (2009b) 利用得到的  $\text{PM}_{0.1}$  化學組成所計算的密度相當接近，三地  $\text{PM}_{0.1}$  的密度分別為：1.45、1.29 及  $1.22 \text{ g/cm}^3$ ，兩者的結果相差 6% 以內。根據此發現，透過大氣絕對含水量的量測進而推算出微粒的有效密度，SMPS 作為奈米微粒質量濃度即時偵測儀器的可能性將大大的提高。

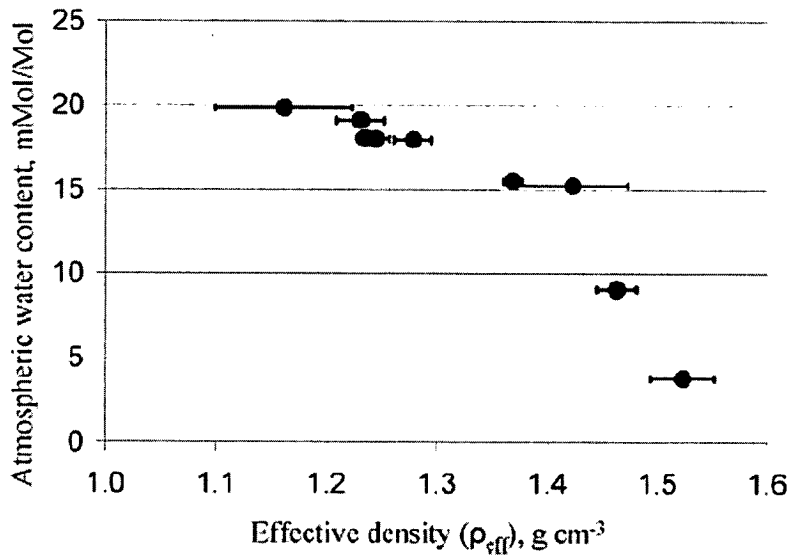


圖 5.10.25 不同微粒電動度下，微粒有效密度與大氣含水量的關係，(Spencer et al., 2007)。

#### 5.10.7 國內研發能量缺口及執行能量缺口

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  $\text{PM}_{2.5}$  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  $\text{PM}_{10}$ ；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  $\text{PM}_{10}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  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， $\text{PM}_{2.5-10}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  的組成以 OM, EC,  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  為主； $\text{PM}_{2.5-10}$  以海鹽沙塵及 OM 為主，其中  $\text{OM}=\text{OC}\times 1.6$ 。另外李教授發現以 TOR (Thermo/optical reflectance) 分析  $\text{PM}_{2.5}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  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<sub>10</sub> 或 PM<sub>2.5</sub>，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。

本研究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<sub>0.18</sub> 及 PM<sub>0.1</sub>)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., 2009a) 及 *Atmospheric Environment* (Chen et al., 2009b) 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。

### 建議事項

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<sub>2.5</sub> 微粒，建議國內學者及環保署能同時針對 PM<sub>2.5</sub> 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。

### 參考文獻

Aiken, C. A., Decarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A.,

- Baltensperger, U., and Jimenez, J. (2008). O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 4: 4478–4485.
- Allen, J. O., Ferguson, D. P., Gard, E. E., Hughes, L. S., Morrical, B. D., Kleeman, M. J., Gross, D. S., Galli, M. E., Prather, K. A., and Cass, G. R. (2000). Particle detection efficiencies of aerosol time of flight mass spectrometers under ambient sampling conditions. *Environ. Sci. Technol.* 34: 211–217.
- Allen, J. O., Mayo, P. R., Hughes, L. S., Salmon, L. G., and Cass, G. R., (2001). Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4189-4197.
- Andreae, M. O., and Crutzen, P. J., 1997, Atmospheric aerosol : constituent of airborne particle in atmospheric chemistry. *Science*, 276(5315): 1052-1058.
- Anderson, R. R., Martello, D. V., Rohar, P. C., Strazisar, B. R., Tamilia, J. P., Waldner, K., White, C. M., Modey, W. K., Mangelson, N. F., and Eatough, D. J. (2002). Sources and composition of PM<sub>2.5</sub> at the National Energy Technology Laboratory in Pittsburgh during July and August 2000, *Energy and Fuels*, 16(2):261–269.
- Arhami, M., Sillanpää, M., Hu, S., Olson, M. R., Schauer, J. J., and Sioutas, C. (2009). Size-segregated inorganic and organic components of PM in the communities of Los Angeles harbor, *Aerosol Sci. Technol.* 43:145–160.
- Benner, W. H., Hansen, A. D. A., Gundel, L., and Novakov, T. (1984). Determination of organic oxygen in ambient particulate matter, *Sci. Total Environ.* 36:271–276.
- Cadle, S. H., Mulawa, P. A., Hunsanger, E. C., Nelson, K., Ragazzi, R. A., Barrett, R., Gallagher, G. L., Lawson, D. R., Knapp, K. T., and Snow, R., (1999). Composition of light-duty motor vehicle exhaust particulate matter in the Denver, Colorado Area. *Environ. Sci. Technol.*, 33:2328-2339.
- Cahill, T. A., Morales, R., and Miranda, J. (1996). Comparative aerosol studies of Pacific Rim cities—Santiago, Chile (1987), Mexico city, Mexico (1987– 1990) and Los Angeles, USA (1973 and 1987), *Atmos. Environ.*, 30:747–749.
- Carter, J.D., Ghio, A.J., Samet, J.M., and Devlin, R.B., (1997). Cytokine production by human airway epithelial cells after exposure to an air pollution particle is metal-dependent. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 146 (2):180–188.
- Cary, R. A. Gundel, L. A., and Pang, Y. (2003). Advance Real-Time Monitoring of Particulate Carbon, Oxygen and Mass, Small Business Technology Transfer Research Grant No. DE-FG02-03ER86168, U.S. Department of Energy.
- Cass, G. R., Hughes, L. A., Bhave, P., Kleeman, M. J., Allen, J. O., and Salmon, L. G., (2000). The chemical composition of atmospheric ultrafine particles, *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*, 358:2581-2592.
- Chen, K.L., and Elimelech, M. (2007). Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 309:126-134.
- 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., and Dzumbova, L., (2009a). Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a highway tunnel and at a roadside. *Aerosol Sci. Technol.*, submitted for publication.
- Chen, S.C., Tsai, C.J., Chou, Charles C-K, Roam, G. D., Cheng, S. S., and Wang, Y. N. (2009b). Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan. *Atmos. Environ.* in press.

- Chow J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G. (1993). The DRI thermal optical reflectance carbon analysis system - description, evaluation and applications in the United States air quality studies, *Atmos. Environ.-A*, 27:1185–1120.
- Countess, R. J., Wolff, G. T., and Cadle, S. H. (1980). The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 30:1194–1200.
- DeCarlo, P., Slowik, J., Worsnop, D., Davidovits, P., and Jimenez, J., (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Sci. Technol.*, 38: 1185-1205.
- Demou, E., Visram, H., Donaldson, D.J., Makar, P.A., (2003). Uptake of water by organic films: the dependence on the film oxidation state. *Atmospheric Environment*, 37: 3529–3537.
- Donaldson, K., Brown, D., Clouter, A., Duffin, R., MacNee, W., Renwick, L., Tran, L., and Stone, V. (2002). The pulmonary toxicology of ultrafine particles, *Journal of Aerosol Medicine—Deposition Clearance and Effects in the Lung*. 15:213–220.
- Eatough, D. J., Wadsworth, A., Eatough, D. A., Crawford, J.W., Hansen, L. D., and Lewis, E. A. (1993). A multiple-system, multichannel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere, *Atmos. Environ. Part A* 27(8):1213–1219.
- Ehara, K., Hagwood, C., and Coakley, K. J (1996). Novel method to classify aerosol particle according to their mass-to-charge ratio Aerosol particle mass analyser, *J Aerosol Sci.*, 27(2):217-234.
- Ellison, G.B., Tuck, A.F., and Vaida, V., (1999). Atmospheric processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, D 104: 11633–11642.
- Geller M. D., Sardar S. B., Phuleria H., Fine P. M., and Sioutas C., (2005). Measurement of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment, *Environ. Sci. Technol.*, 39:8653-8663.
- Giechaskiel, B., Dilara, P., Sandbach, E., Andersson, J. (2008). Particle measurement programme (PMP) light-duty inter-laboratory exercise: comparison of different particle number measurement systems, *Meas. Sci. Technol.* 19:095401.
- Gogou, A. I., Stratigakis, N., Kanakidou, M., and Stephanou, E. G., (1996). Organic aerosols in eastern mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem.*, 25:79-96.
- Gogou, A. I., Apostolaki, M., and Stephanou, E. G., (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *J. Chromatography*, A799:215-232.
- Gray, H. A., Cass, G. R., Huntzicker, J. J., Heyerdahl, E. K., and Rau, J. A. (1986). Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.* 20:580–582.
- Grosjean, D., and Friedlander, S. K. (1975). Gas-particle distribution factors for organics and other pollutants in the Los Angeles atmosphere, *J. Air Pollution Control Assoc.* 25:1038–1044.
- Gulijk C. V., Marijnissen J. C. M., Makkee M. and Moulijn J. A. (2003). Technical note oil-soaked sintered impactors for the ELPI in diesel particulate measurements, *J. Aerosol Sci.*, 34:635-640.
- Hanel, G. (1976). The properties of atmospheric aerosol particles as functions of relative

- humidity at thermodynamic equilibrium with surrounding moist air. *Geophys.*, 19, 73-188.
- Hanel G. and Lehmann M. (1981). Equilibrium size of aerosol particle and relative humidity: New experimental data from various types and their treatment for cloud physics application. *Beitr. Phys. Atmosph.* 54: 57-71
- Hand, J. L., Kreidenweis, S. M., Kreisberg, N., Hering, S., Stolzenburg, M., Dick, W., and McMurry, P. H. (2002a). Comparisons of aerosol properties measured by impactors and light scattering from Individual particles: Refractive index, number and volume concentrations, and Size distributions, *Atmos. Environ.*, 36:1853-1861.
- Hand, J. L., and Kreidenweis, S. M. (2002b). A new method for retrieving particle refractive index and effective density from aerosol size distribution data, *Aerosol Sci. Technol.*, 36:1012-1026.
- Hart, K. M., and Pankow, J. F. (1994). High-volume air sampler for particle and gas sampling. 2. use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic-hydrocarbons to the front filter, *Environ. Sci. Technol.* 28(4):655-661.
- Hegg, D. A., Livingston, J., Hobbs, P. V., Novakov, T., and Russell, P. (1997). Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the Mid-Atlantic coast of the United States, *J. Geophys. Res.*, 102:25293-25303.
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., and Cass, G. R. (1991). Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 25:744-759.
- Horvath, H. (1993). Atmospheric light absorptions a review. *Atmos. Environ.*, 27A:293-317.
- Huang, X. F., Yu, J. Z., He, L. Y., and Hu, M. (2006). Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: Results of a tunnel study and atmospheric implications, *Environ. Sci. Technol.*, 40:5355-5360.
- Huntzicker, J. J., Johnson, R. L., Shah, J. J., and Cary, R. A. (1982). Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method. In particulate carbon: Atmospheric life cycle, edited by G. T. Wolff and R. L. Klimisch. *Plenum, New York*, pp. 79-88.
- Iinuma, T., Homma, S., Noda, T., Kufe, D., Ohno, T., and Toda, G. (2004). Prevention of gastrointestinal tumors based on adenomatous polyposis coli gene mutation by dendritic cell vaccine. *J. Clin. Invest.*, 113:1307-1317.
- Japar, S. M., Szkarlat, A. C., Gorse, Jr., R. A., Heyerdahl, E. K., Johnson, R. L., Rau, J. A., and Huntzicker, J. J. (1984). Comparison of solvent extraction and thermal optical carbon analysis methods: Application to diesel vehicle exhaust aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 18:231-234.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G. (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature.*, 395:683-685.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G. (1999a). Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environ. Sci. Technol.*, 33:1028-1037.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G. (1999b). Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photooxidation products over forests. *Geophys. Res. Letters.*, 26:55-58.



- Kavouras, I. G., and Stephanou, E. G. (2002). Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation. *Environ. Sci. Technol.*, 36:5083–5091.
- Khlystov, A., Stanier, C., and Pandis, S. N. (2004). An algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):229-238.
- Kirchstetter, T. W., Corrigan, C. E., and Novakov, T. (2001). Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters, *Atmos. Environ.* 35(9):1663–1671.
- Kleeman, M. J., Schauer, J. J., and Cass, G. R. (2000). Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1132-1142.
- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., and Jakober, C.A., (2008). Lubricating oil and fuel contributions to particulate matter emissions from light-duty gasoline and heavy-duty diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 235–242.
- Ku, B. K., Emery, M. S., Maynard, A. D., Stolzenburg, M. R., and McMurry, P. H. (2006), In situ structure characterization of airborne carbon nanofibers by a tandem mobility-mass analysis. *Nanotechol.*, 17, 3613-3621.
- Lin, C. C., Chen, S. J., and Huang, K. L. (2005). Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road *Environ. Sci. Technol.* 39:8113–8122.
- Lin, C. C., Huang, K. L., Chen, S. J., Liu, S. C., Tsai, J. H., Lin, Y. C., and Lin, W. Y. (2009).  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  in roadside and rural size-resolved particles and transformation of  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$  to nanoparticle-bound  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ , *Atmos. Environ.* 43:2731–2736.
- Liu, B. Y. H., Pui, D. Y. H., Whitby, K. T., Kittelson, D. B., Kousaka, Y., Mckenzie, R. L. (1978). The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols. *Atmos. Environ.* 12:99–104.
- Mader, B. T., and Pankow, J. F. (2001). Gas/Solid Partitioning of Semivolatile Organic Compounds (SOCs) to Air Filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOC and organic carbon (OC) when using teflon membrane filters and quartz fiber filters, *Environ. Sci. Technol.* 35(17):3422–3432.
- Mäkelä, J.M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavaiene, H., and Kulmala, M. (1997). Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Letter.*, 24:1219-1222.
- Markowski, G. R., (1984). Reducing blowoff in cascade impact measurements. *Aerosol Sci. Technol.*, 3:431–439.
- Marple, V. A., and Robow, K. L. (1976). Aerodynamic particle size calibration of optical particle counters, *J. Aerosol Sci.*, 7:425–438.
- McDow, S. R., and Huntzicker, J. J. (1990). Vapor adsorption artifact in the Sampling of organic aerosol—face velocity effects, *Atmos. Environ. (Part A)* 24(10):2563–2571.
- McMurry, P. H., and Stolzenburg, M. R. (1989). On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols. *Atmos. Environ.*, 23(2):497–507.
- McMurry, P. H., Wang, X., Park, K., and 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.

- Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P.A., Froines, J.R., Grant, B.L., Mayo, P.R., and Sioutas, C. (2004). Seasonal variation of particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. *Atmos. Environ.*, 38, 3241-3251.
- Modey, W. K., Pang, Y., Eatough, N. L., and Eatough, D. J. (2001). Fine particulate (PM<sub>2.5</sub>) composition in Atlanta, USA: Assessment of the particle Concentrator-Brigham Young University organic sampling system, PCBOSS, during the EPA supersite study, *Atmos. Environ.* 35:6493–6502.
- Nenes, A., Pilinis, C., and Pandis, S.N. (1998). ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent marine aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4:123–152.
- NIOSH. *NIOSH Manual of Analytical Methods*. Available at: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5040f3.pdf>
- Novakov, T. and Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations, *Nature.*, 365:823-826.
- Ntziachristos, L., Zhi, N., Geller, M.D., and Sioutas, C. (2007). Particle concentration and characteristics near a major freeway with heavy-duty diesel traffic. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (7): 2223-2230.
- Oberdörster, G., Oberdorster, E., and Oberdorster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health Perspectives*. 113:823–839.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 30:2580-2585.
- Pak, S.S., Liu, B.Y.H., and Rubow, K.L. (1992). Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactor, *Aerosol Sci. Technol.*, 16:141-150.
- Pang, Y., Turpin, B. J, and Gundel, L. A. (2006). On the important of organic oxygen for understanding organic aerosol particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 40:128–133.
- Pankow, J. F. (1994a). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 28:185-188.
- Pankow, J. F. (1994b). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, 28:189-193.
- Park, K., Cao, F., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H. (2003), Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particle, *Environ. Sci. Technol.*, 37:577-583.
- Park, K., Lee, D., Rai, A., Mukherjee, D., and Zachariah, M. R. (2005). Size-Resolved Kinetic Measurements of Aluminum Nanoparticle Oxidation with Single Particle Mass Spectrometry. *J. Phys. Chem. B.*, 109: 7290-7299.
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., and Grosjean, D. (1989). Water content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 23:1601 – 1606.
- Phuleria, H.C., Geller, M.D., Fine, P.M., and Sioutas, C. (2006). Size-resolved emissions of organic tracers from light- and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 40:4109-4118.
- Phuleria, H. C., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Fine, P. M., and Sioutas, C. (2007). Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmos. Environ.*, 41:4653-4671.
- Pope III, C.A., and Dockery, D.W. (2006). Health effects of fine particulate air

- pollution: lines that connect. *JAWMA* 56:709–742.
- Rader, D. J., and McMurry, P. H. (1986). Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation, *J. Aerosol Sci.* 17(5):771–787.
- Rader D. J., McMurry . P. and Smith S. (1987). Evaporation rates of monodispers aerosols in the 0.02 to 0.2  $\mu$  m diameter range. *Aersol Sci. Technol.*, 6:247-260
- Reischl, G. P. and John, W. (1978). The collection efficiency of impaction surfaces: a new impaction surface. *Staub-Reinhalt. Luft.*, 38:55.
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., and Cass, G. R. (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27:1309–1330.
- Sardar, S. B., Fine, P. M., Mayo, P. R., and Sioutas, C. (2005). Size-Fractionated measurements of ambient ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution, *Environ. Sci. Technol.*, 39:932-944.
- Saxena, P., and Hildemann, L. (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24:57–109.
- Schauer, J. J. (1998). Source contributions to atmospheric organic compound concentrations : Emissions measurements and model predictions, *Ph.D. dissertation thesis*, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., and Cass, G. R. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.* 30:3837-3855.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, John Wiley and Sons: New York.
- Shen, S., Jaques, P. A., Zhu, Y., Geller, M. D., and Sioutas, C. (2002). “Evaluation of the SMPS-APS system as a continuous monitor for measuring PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) concentration”, *Atmos. Environ.*, 36:3939-3950.
- Sioutas C., Kim S., and Chang M. C. (1999a). Development and evaluation of a prototype ultrafine particle concentrator. *J. Aerosol Sci.*, 30:1001-1017.
- Sioutas, C., Abt, E., Wolfson, J. M., and Koutrakis, P. (1999b). Evaluation of the measurement performance of the scanning mobility particle sizer and aerodynamic particle sizer, *Aerosol Sci. Technol.*, 30:84-92.
- Spencer, M. T., and Prather, K. A. (2007). Measurements of the density of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 41:1303-1309.
- Stanier, C. O., Khlystov, A. Y., and Pandis, S. N. (2004). Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh air quality study (PAQS), *Atmos. Environ.*, 38:3275-3284.
- Subramanian, R. Khlystov, A. Y., Cabada J. C., and Robinson, A. L. (2004). Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations, *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):27-48.
- Thudium J. (1976) A gas pycnometer (microliter) for determining the mean density of atmospheric aerosols. *J Aerool Sci.* 7:167-173
- Tsai, I.Y., and Kuo, S.C. (2005). PM<sub>2.5</sub> aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39:4827–4839.
- Turner, J. A. and Hering, S. V. (1987). Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces. *J. aerosol sci.*, 18:215–224.
- Turpin, B. J., Huntzicker, J. J., and Hering, S. V. (1994). Investigation of organic

- aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.* 28(19):3061–3071.
- Turpin, B. J., Saxena, P., Allen, C., Koutrakis, P., McMurry, P. H., and Hildemann, L. (1997). Characterization of the southwestern desert aerosol, Meadview, AZ, *J. Air Waste Manag.* 47:344–356.
- Turpin, B. J., Saxena, P., and Andrews, E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.*, 34: 2983-3013.
- Turpin, B. J., and Lim, H-J. (2001). Sercies contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.*, 35:602-610.
- White, W. H., and Roberts, P. T. (1977). On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the Los Angeles air basin, *Atmos. Environ.*, 11:803–812.
- Wolff, G. T., Ferman, M. A., Kelly, N. A., Stroup, D. P., and Ruthkosky, M. S. (1982). The relationship between the chemical composition of fine particles and visibility in the Detroit metropolitan area, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 32:1216–1220.
- Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L. (2005) Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 39:4938–4952.
- Zelenyuk, A., Cai, Y., and Imre, D. (2006). From agglomerates of spheres to irregularly shaped particles: determination of dynamic shape factors from measurements of mobility and vacuum aerodynamic diameters. *Aerosol Sci Technol.*, 40:197–217.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K., and Lawson, D. R. (2004). Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline- fueled vehicles. *JAWMA*, 54:1138-1150.
- 施養信，吳先琪，董瑞安，2008年，水環境介質中奈米微粒轉換及宿命研究，行政院環境保護署，EPA-97-U1U1-02-104



## 第六章 結論及建議

### 6.1 結論

比較環保署評選須知上的工作需求(第二章)與本研究的成果，顯示本研究之完成進度已達 100%。

利用 Chen et al. (2009a ; b)與 Subramanian et al. (2004)提出的 QBQ 及 QBH 方法可正確地修正石英濾紙吸附有機碳的濃度，並根據 Turpin and Lim (2001)及 Geller et al. (2005)提出的 OM/OC 將有機碳質量正確地轉換為總有機物質質量。本研究得到很好的奈米微粒質量平衡，總化學成分約佔奈米微粒重量 70-100%。根據 Chen et al. (2009a ; b)、Demou et al. (2003)及 Pilinis et al. (1989)的研究我們推測其中未分析出來的成份是水分。本研究的成果證明本研究可正確的採集環境中的奈米微粒，準確的分析出微粒的主要化學成分。

本期在新採樣地點的研究結果及結論如下：柴油車排煙檢測站的量測結果顯示，複檢之柴油車的奈米微粒排放數目濃度及質量濃度皆相當的高，雖檢驗結果合格，事實上對環境的污染還是相當的嚴重，值得政府相關機關重視。機車及柴油車稀釋採樣的研究結果顯示，在都會區行車型態下 800 c.c. 重型機車排放奈米微粒質量濃度及數目濃度比 100 c.c. 機車及 1600 c.c. 新柴油車的高。在不引擎此稀釋系統氣體污染物取樣的情況下，我們可加裝 MOUDI 及 SMPS 進行同步的奈米微粒粒徑分布及取樣的工作，之後可改變測試車輛及標準的行車型態，進行深入的使用中車輛及特殊行車型態的研究，以釐清汽機車污染氣體及奈米微粒排放的相關性及特徵。

彈跳影響奈米微粒採樣的正確性在本期研究的後半段也將著手開始進行，利用加濕裝置預期可找出控制彈跳的溼度及微粒含水率與大氣絕對含水量的關係，微粒含水造成其吸收水溶性鹽類及有機物質的機制也值得進一步研究。VOC denuder 的使用將有助於取得較正確的奈米微粒有機成分，在目前國際上直接量測奈米技術因微粒成分的複雜及受大氣影響造成結果的不確定之下，本研究手動的研究還是相當有價值。雪隧第 3 中繼站的微粒粒徑多數介於 50-200 nm，正好是 denuder 損失率最低的粒徑範圍，所以目前應可將此 VOC denuder 嘗試運用在雪隧第 3 中繼站的採樣。使用第九皆新噴嘴的 MOUDI 收集的奈米微粒質量濃度與 MSP 的相近，比 MSP 高約 10%，推測是新噴嘴較無微粒損失所致，將來可將 0-10 階新噴嘴組裝起來，與 MSP MOUDI 進行大氣採樣比對或實驗室比對。然後在高濃度的雪隧或以實驗室產生高濃度的微粒來進行新、舊 MOUDI 的噴嘴阻塞測試。此外本研究協助開發一個新的個人奈米採樣器，初步校正結果顯示本採樣器可正確的採集 PM<sub>0.1</sub>，後需將進行現場真實採樣的比對及採樣器改進。

在「環境中奈米物質質量測及特性分析以及未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口」方面，本研究團隊目前已根據上述主題收集到近參佰篇相關之文獻，並已分類研讀及整理，在此期末報告已完成全部十大主題。國內的研發能量及研發進展也作進一步分析，將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作成具體的結論及建議。根據文獻回顧的結果，完成二篇與「奈米物質質量測

分析與暴露評估技術」及「奈米物質環境暴露控制與管理對策」有關之最新資訊整理(critical review)文件。並已在環保署「環境奈米科技知識庫」中具名發表，以供各界參考。

## 6.2 建議

1. 本報告附錄七所述奈米微粒採樣分析之方法可供各界參用。
2. 目前可利用 Subramanian et al. (2004)所提出 QBQ 及 Chen et al. (2009a) 提出 QBH 實驗系統來修正 PM (包含 PM<sub>0.1</sub>)有機碳採樣的誤差。
3. 利用 VOC denuder 系統來探討奈米微粒有機碳的濃度，並與 TQQQ 系統的結果做比較。初步結果顯示本 VOC denuder 可大幅移除 VOC，並有很低的微粒損失。
4. 根據 Turpin and Lim (2001)的結果，都會區微粒有機碳濃度乘上 1.6 可當作微粒總有機物質的濃度，非都會區有機碳濃度乘上 2.1 可當作微粒總有機物質的濃度。
5. PAHs 的分析將有助於了解雪隧中奈米微粒毒性暴露的情形，無法透過 QBQ 方法進行定量，因以正在發展的 VOC denuder 來幫助採樣的正確性，待 VOC denuder 成功運用在本研究的大氣採樣，建議將來使用 TOT 或 TOR 方法分析微粒有機成分的實驗，需將此 denuder 配置在採樣器的上游，以解決石英濾紙吸附 VOCs 造成高估微粒有機碳濃度的問題。
6. 利用類似三陽工業及工研院的稀釋採樣系統，對機車及柴油車的排放做深入的探討。
7. 本研究開發的 MOUDI 噴嘴因較不會被微粒阻塞，將來可廣泛被用來在慣性衝擊器中，作微粒分徑之用。
8. 直接量測單一微粒的化學成分之儀器可進一步研究奈米微粒的物理化學轉化及成長機制。

## 第七章 參考文獻

- Aggarwal, S.G., Kawamura, K. Determination of aerosol water content under near ambient humidity condition. In: Asian Aerosol Conference, Bangkok, Thailand, Nov 24-27, AM-03, 2009.
- Allen, J. O., Mayo, P. R., Hughes, L. S., Salmon, L. G., and Cass, G. R., (2001). Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 35:4189-4197.
- Anderson, R. R., Martello, D. V., Rohar, P. C., Strazisar, B. R., Tamilia, J. P., Waldner, K., White, C. M., Modey, W. K., Mangelson, N. F., and Eatough, D. J., (2002). Sources and composition of PM<sub>2.5</sub> at the National energy technology laboratory in Pittsburgh during July and August 2000. *Energy and Fuels*, 16(2):261-269.
- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J., (1997). Atmospheric aerosol: constituent of airborne particle in atmospheric chemistry. *Science*, 276(5315):1052-1058.
- Arhami, M., Sillanpää, M., Hu, S., Olson, M. R., Schauer, J. J., and Sioutas, C. (2009). Size-segregated inorganic and organic components of PM in the communities of Los Angeles harbor, *Aerosol Sci. Technol.* 43:145-160.
- Benner, W. H., Hansen, A. D. A., Gundel, L., and Novakov, T., (1984). Determination of organic oxygen in ambient particulate matter. *Sci. Total Environ.*, 36:271-276.
- Cadle, S. H., Mulawa, P. A., Hunsanger, E. C., Nelson, K., Ragazzi, R. A., Barrett, R., Gallagher, G. L., Lawson, D. R., Knapp, K. T., and Snow, R., (1999). Composition of Light-duty Motor Vehicle Exhaust particulate Matter in the Denver, Colorado Area. *Environ. Sci. Technol.*, 33:2328-2339.
- Carter, J.D., Ghio, A.J., Samet, J.M., and Devlin, R.B., (1997). Cytokine production by human airway epithelial cells after exposure to an air pollution particle is metal-dependent. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 146 (2):180-188.
- Cass, G. R., Hughes, L. A., Bhave, P., Kleeman, M. J., Allen, J. O., and Salmon, L. G., (2000). The chemical composition of atmospheric ultrafine particles. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*, 358:2581-2592.
- 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., and Dzumbova, L., (2009a). Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a highway tunnel and at a roadside. *Aerosol Sci. Technol.*, submitted for publication.
- Chen, S.C., Tsai, C.J., Chou, Charles C-K, Roam, G. D., Cheng, S. S., and Wang, Y. N. (2009b). Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan. *Atmos. Environ.* in press.
- Chow, J. C., and Watson, J. G., (2007). Survey of measurement and composition of ultrafine particles. *Aerosol Air Qual. Res.*, 7:121-173.
- Chow J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G. (1993). The DRI thermal optical reflectance carbon analysis system -



- description, Evaluation and applications in the United States air quality studies. *Atmos. Environ.-A.*, 27:1185–1120.
- Countess, R. J., Wolff, G. T., and Cadle, S. H., (1980). The denver Winter aerosol: A comprehensive chemical characterization. *J. Air Pollut., Control Assoc.* 30:1194–1200.
- Demou, E., Visram, H., Donaldson, D.J., Makar, P.A., (2003). Uptake of water by organic films: the dependence on the film oxidation state. *Atmospheric Environment*, 37: 3529–3537.
- Donaldson, K., Brown, D., Clouter, A., Duffin, R., MacNee, W., Renwick, L., Tran, L., and Stone, V. (2002). The pulmonary toxicology of ultrafine particles, *Journal of Aerosol Medicine—Deposition Clearance and Effects in the Lung.* 15:213–220.
- Eatough, D. J., Wadsworth, A., Eatough, D. A., Crawford, J.W., Hansen, L. D., and Lewis, E. A., (1993). A multiple-system, multichannel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere, *Atmos. Environ., Part A* 27(8):1213–1219.
- Ellison, G.B., Tuck, A.F., and Vaida, V., (1999). Atmospheric processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research, D* 104: 11633–11642.
- Fang, C. P., McMurry, P. H., Marple, V. A. and Rubow, K. L. (1991). Effect of Flow-Induced Relative-Humidity Changes on Size Cuts for Sulfuric-Acid Droplets in the Microorifice Uniform Deposit Impactor (Moudi). *Aerosol Sci. Technol.*, 14:266-277.
- Geller M. D., Sardar S. B., Phuleria H., Fine P. M., and Sioutas C., (2005). Measurement of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment, *Environ. Sci. Technol.*, 39:8653-8663.
- Giechaskiel, B., Dilara, P., Sandbach, E., Andersson, J. (2008). Particle measurement programme (PMP) light-duty inter-laboratory exercise: comparison of different particle number measurement systems, *Meas. Sci. Technol.* 19:095401.
- Gulijk C. V., Marijnissen J. C. M., Makkee M. and Moulijn J. A., (2003). Technical note oil-soaked sintered impactors for the ELPI in diesel particulate measurements, *J. Aerosol Sci.*, 34:635–640.
- Hand, J. L., Kreidenweis, S. M., Kreisberg, N., Hering, S., Stolzenburg, M., Dick, W., and McMurry, P.H., (2002). Comparisons of aerosol properties measured by impactors and light scattering from individual particles: Refractive index, number and volume concentrations, and size distributions. *Atmos. Environ.*, 36:1853–1861.
- Hanel, G., (1976). The properties of atmospheric aerosol particles as functions of relative humidity at thermodynamic equilibrium with surrounding moist air. *Geophys.*, 19:73-188.
- Hart, K. M., and Pankow, J. F., (1994). High-volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic-hydrocarbons to the front filter. *Environ. Sci. Technol.*, 28(4):655–661.
- Hegg, D. A., Livingston, J., Hobbs, P. V., Novakov, T., and Russell, P., (1997). Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the Mid-Atlantic Coast of the United States. *J. Geophys. Res.*, 102:25293–25303.

- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., and Cass, G. R., (1991). Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 744-759.
- Huang, X. F., Yu, J. Z., He, L. Y., and Hu, M., (2006). Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: Results of a tunnel study and atmospheric implications. *Environ. Sci. Technol.*, 40:5355-5360.
- Huntzicker, J. J., Johnson, R. L., Shah, J. J., and Cary, R. A., (1982). Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method. in particulate carbon: Atmospheric life cycle, edited by G. T. Wolff and R. L. Klimisch. *Plenum*, New York, 79-88.
- Iinuma, T., Homma, S., Noda, T., Kufe, D., Ohno, T., and Toda, G., (2004). Prevention of gastrointestinal tumors based on adenomatous polyposis coli gene mutation by dendritic cell vaccine. *J. Clin. Invest.*, 113:1307-1317.
- Japar, S. M., Szkarlat, A. C., Gorse, Jr., R. A., Heyerdahl, E. K., Johnson, R. L., Rau, J. A., and Huntzicker, J. J., (1984). Comparison of solvent extraction and thermal optical carbon analysis methods: Application to diesel vehicle exhaust aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 18:231-234.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G., (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature.*, 395:683-685.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G., (1999a). Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environ. Sci. Technol.*, 33:1028-1037.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G., (1999b). Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photooxidation products over forests. *Geophys. Res. Letters.*, 26:55-58.
- Kavouras, I. G., and Stephanou, E. G., (2002). Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation. *Environ. Sci. Technol.*, 36:5083-5091.
- Khlystov, A., Stanier, C., and Pandis, S. N., (2004). An algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):229-238.
- Kirchstetter, T. W., Corrigan, C. E., and Novakov, T., (2001). Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmos. Environ.*, 35(9):1663-1671.
- Kleeman, M. J.; Schauer, J. J.; Cass, G. R., (2000). Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1132-1142.
- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., Jakober, C.A., (2008). Lubricating oil and fuel contributions to particulate matter emissions from light-duty gasoline and heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 42, 235-242.
- Lin, C. C., Chen, S. J., and Huang, K. L. (2005). Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road *Environ. Sci. Technol.* 39:8113-8122.

- Lin, C. C., Huang, K. L., Chen, S. J., Liu, S. C., Tsai, J. H., Lin, Y. C., and Lin, W. Y. (2009).  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  in roadside and rural size-resolved particles and transformation of  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$  to nanoparticle-bound  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ , *Atmos. Environ.* 43:2731–2736.
- Matthew P., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T., (1998). Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 32:2051-2060.
- Mäkelä, J.M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavaiene, H., and Kulmala, M., (1997). Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Letter.*, 24:1219-1222.
- Mader, B. T., and Pankow, J. F., (2001). Gas/solid partitioning of Semivolatile Organic Compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and Organic Carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters. *Environ. Sci. Technol.*, 35(17):3422–3432.
- Markowski, G. R., (1984). Reducing blowoff in cascade impact measurements. *Aerosol Sci. Technol.*, 3:431–439.
- Marple, V. A., and Robow, K. L., (1976). Aerodynamic particle size calibration of optical particle counters, *J. Aerosol Sci.*, 7:425–438.
- Marple, V. A., Robow, K. L., and Behm, S. M. (1991). A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use, *Aerosol Sci. Technol.* 14:434–446.
- McMurry, P. H., Wang, X., Park, K., and 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.
- Nenes, A., Pilinis, C., and Pandis, S.N. (1998). ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent marine aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4:123–152.
- Ning, Z., Geller, M. D., Moore, K. F., Sheesley, R., Schauer, J. J., and Sioutas, C. (2007). Daily variation in chemical characteristics of urban ultrafine aerosols and inference of their sources. *Environ. Sci. Technol.*, 41:6000-6006.
- Novakov, T. and pernner, J. E., (1993), Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature.*, 365:823-826.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., and Sioutas, C., (2007). Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmos. Environ.*, 41, 5684-5696.
- Oberdörster, G., Oberdorster, E., Oberdorster, J., (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health perspectives* 113 (7), 823 – 839.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 30:2580-2585.

- Pak, S.S., Liu, B.Y.H., Rubow, K.L., (1992). Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactor. *Aerosol Sci. Technol.*, 16:141-150.
- Pankow, J. F., (1994a). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 28:185-188.
- Pankow, J. F., (1994b). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, 28:189-193.
- Park, K., Cao, F., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H., (2003). Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particle. *Environ. Sci. Technol.*, 37:577-583.
- Phuleria, H. C., Sheesley, R. J., Schaaue, J. J., Fine, P. M., Sioutas, C., (2007). Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmos. Environ.*, 41, 4653-4671.
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., and Grosjean, D. (1989). Water content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 23:1601 - 1606.
- Rader, D. J., and McMurry, P. H. (1986). Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation, *J. Aerosol Sci.* 17(5):771-787.
- Reischl, G. P. and John, W., (1978). The collection efficiency of impaction surfaces: a new impaction surface. *Staub-Reinhalt. Luft.*, 38:55.
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., and Cass, G. R., (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27:1309-1330.
- Sardar, S. B., Fine, P. M., Mayo, P. R., and Sioutas, C., (2005). Size-fractionated measurements of ambient ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution, *Environ. Sci. Technol.*, 39:932-944.
- Schauer, J. J., (1998). Source contributions to atmospheric organic compound concentrations : Emissions measurements and model predictions, *Ph.D. dissertation thesis*, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N., (1998). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, John Wiley and Sons: New York.
- Shen, S., Jaques, P. A., Zhu, Y., Geller, M. D., and Sioutas, C., (2002). Evaluation of the SMPS-APS system as a continuous monitor for measuring PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) concentration, *Atmos. Environ.*, 36:3939-3950.
- Sioutas C., Kim S., and Chang M. C., (1999). Development and evaluation of a prototype ultrafine particle concentrator. *J. Aerosol Sci.*, 30:1001-1017.
- Sperner, M. T., and Prather, K. A., (2007). Measurements of the density of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 41:1303-1309.
- Stein, S.W., Turpin, B.J., Cai, X.P., Huang, C.P.F., McMurry, P.H., (1994). Measurements of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-Impactor technique. *Atmospheric Environment* 28, 1739-1746.
- Subramanian, R. Khlystov, A. Y., Cabada J. C., and Robinson, A. L., (2004). Positive

- and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1), 27-48.
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1993. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment* 27A, 467-473.
- Tsai, I.Y., Kuo, S.C., (2005). PM<sub>2.5</sub> aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan. *Atmospheric Environment* 39, 4827-4839.
- Turner, J. A. and Hering, S. V., (1987). Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces. *J. aerosol sci.*, 18:215-224.
- Turpin, B. J., Saxena, P., Allen, C., Koutrakis, P., McMurry, P. H., and Hildemann, L., (1997). Characterization of the Southwestern desert aerosol, Meadview, AZ. *J. Air Waste Manag.* 47:344-356.
- Turpin, B. J., Saxena, P., and Andrews, E., (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.*, 34: 2983-3013.
- Turpin, B. J., and Lim, H-J., (2001). Sources contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602-610.
- Turpin, B. J., Huntzicker, J. J., and Hering, S. V., (1994). Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.*, 28(19):3061-3071.
- Vasilou, J. G., Sorensen, D. and McMurry, P. H. (1999). Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor. *Atmos. Environ.*, 33:1049-1056.
- White, W. H., and Roberts, P. T., (1977). On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the Los Angeles air basin, *Atmos. Environ.*, 11:803-812.
- Wall, S. M., John, W., and Ondo, J. L. (1988). Measurement of Aerosol Size Distributions for Nitrate and Major Ionic Species, *Atmos. Environ.* 22:1649-1656.
- Xia, T., Kovoichich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J. I., Wiesner, M. R., Nel, A. E., (2006). Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. *Nano Lett.*, 6 (8):1794-1807.
- Zhang, Q., Alfara, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L. (2005) Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 39:4938-4952.
- 蔡春進、陳瑞仁、周崇光，「開發環境中奈米物質質量測及特性分析技術」，行政院環境保護署 EPA-96-U1U1-02-104 期末報告，2007。
- 蔡春進、陳瑞仁、王亞男、周崇光、龍士俊，「環境中奈米物質質量測及特性分析技術」，行政院環保署 EPA-97-U1U1-02-106 期末報告，2008。

## 第八章 附錄

### 附錄一 評選審查委員意見回覆

會議名稱：98 年度「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」計畫評選會議  
**會議記錄**

一、時間：中華民國 98 年 2 月 27 日（星期五）上午 9 時 30 分

二、地點：本署 4 樓第 3 會議室

三、主席：李委員茂榮                      記錄：吳婉怡技士

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 (略)

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（上午 11 時 0 分）

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
<p>阮委員國棟：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>建議設計一張表格或二張表格，敘明延續性計畫(本計畫三年)每年重點工作的差異性及共同點。(延續的必要性、關聯強度以及每年的產出區隔)。</li> <li>今年預期之技術 KPI 進展(或 benchmark 或改進/突破之處)以及政策行政管理面向的服務 KPI(例如廠商、場址、情境等)。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>已依照委員的意見，將 96-97 每年重點工作項目及重要成果表格化，如附表所示。本年度(98)的計畫工作重點項目及預期成果也已列出作比較，顯示本計畫執行的成果已符合國際水準，部份工作有延續的必要。針對將來數年內可以研究開發的項目也列在附表中可以供參考。</li> <li>今年預期之技術 KPI 進展以及政策行政管理面向的服務 KPI 包括：                     <p>主要技術的進展：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>溼度影響奈米微粒的採樣準確度很大，控制溼度可以解決 MOUDI 奈米微粒的採樣準備度。此項研究為國際上的創新研究。</li> <li>活性碳固氣分離器可同時採集奈米微粒與 VOC 氣體，可有效解決奈米微粒採樣誤差的問題。</li> <li>可準確地測量交通源的奈米微粒排放量。</li> <li>可發表 SCI 期刊論文 1-2 篇。</li> <li>可建議一個標準的奈米微粒採樣分析法。</li> </ol> </li> </ol>
<p>王委員欽戊：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>廠商代表過去的研發經驗及能力值得肯定。</li> <li>建議廠商代表須詳列所提出檢測技術的準確度及可靠性的評估數據，並提出該技術的檢測公信力如何建立。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>本研究已另外書寫一份"98 年度「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」QA/QC 報告書”，報告中已詳述量測與分析的儀器操作方法、校正</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p>李委員茂榮：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫為“環境中奈米物質測量及特性分析技術開發”，計畫書中建議加強說明要開發何種檢測技術。</li> <li>2. 計畫書中提到樣品採樣技術改進，建議於成果報告時，需說明其精準度或準確度。</li> <li>3. 人事費用編列稍高。</li> </ol>	<p>頻率、偵測極限等。有許多的內容可以作為環檢所將來制定奈米物質標準採樣分析方法的參考。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 依照委員意見，已將本年度要開發的檢測技術列於附表中。</li> <li>2. 成果報告時會依照委員意見辦理。</li> <li>3. 本研究由於採樣、分析、數據整理、論文研讀、方法開發及報告撰寫的工作繁重，因此需延聘1名專任助理(或專案工程師)，一位博士後研究員，及多名碩博士生兼任助理，且需要與擁有多種精密貴重儀器(ICP-MS, OC/EC TOR analyzer, HPLC, GC/MS等)的中央研究院環境變遷中心主任及二位研究人員合作，人事費用共為2,330,000元，約為總經費的44.3%，尚屬合理範圍。</li> </ol>



附表

環境中奈米物質量測及特性分析技術開發各年度重點工作及主要研究成果

	重點工作	主要研究成果
96 年度	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 建立奈米微粒採樣分析 QA/QC 標準作業程序。</li> <li>2. 研究以不同儀器採集及分析大氣奈米微粒的準確性。</li> <li>3. 研究以液態真空油取代矽油作為微孔均勻沈積衝擊器(MOUDI)收集表面的可能性，降低微粒彈跳造成奈米微粒濃度高估問題。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本標準程序可作為本國環保署制訂大氣奈米微粒的採樣分析標準之用。</li> <li>2. 發現電氣低壓衝擊器(ELPI)內奈米微粒容易彈跳，造成奈米微粒濃度及化學成份測值的高估，MOUDI 則為較準確。</li> <li>3. 發現一般的低黏度真空油揮發嚴重，造成終端濾紙易受 VOC 污染。</li> <li>4. 主要產出為國際研討會論文一篇。</li> </ol>
97 年度	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 研究奈米微粒採樣分析濃度受到 VOC 濃度的影響。</li> <li>2. 研究奈米微粒之密度，以及利用 SMPS 監測奈米微粒質量濃度的可行性。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究發現在 VOC 濃度高的環境中，奈米微粒 OM 濃度被嚴重高估。本研究依據 Turpin and Lim (2001) 及 Subramarian et al. (2004) 對 PM<sub>2.5</sub> OM(有機物質)的研究文獻，進行 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 之 OM 濃度校正，除了解決國內過去 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 的碳成份採樣問題外，本研究為目前世界上，採樣及化學分析的濃度與秤重濃度最相符合的研究。</li> <li>2. 研究出奈米微粒之有效密度與濕度、成份的關係，結果符合國際水準，可應用於利</li> </ol>

	<p>3. 研究奈米微粒在不同環境中的污染來源。</p>	<p>用 SMPS 作為奈米微粒即時質量濃度測量之用。</p> <p>3. 利用正確的奈米微粒採樣分析結果，成功的以 PCA(主成份分析法)推知不同環境中奈米微粒的來源。</p> <p>4. 主要成果為國際研會論文一篇，國際 SCI 期刊論文 1~2 篇(投稿中)。本研究成果可作為本國環保署制訂大氣奈米微粒的採樣分析標準之用。</p>
<p>98 年度 (本年度)</p>	<p>1. 研究不同濾紙材質、塗矽油與不塗矽油為衝擊表面時，MOUDI 衝擊器內微粒彈跳及高估奈米微粒的濃度問題。</p> <p>2. 研究大氣相對溼度與奈米微粒彈跳的關係，並以進氣控制方式解決微粒彈跳之問題關係。</p> <p>3. 在 MOUDI 入口處加裝一活性碳固氣分離器，研究奈米微粒中有機碳濃度的採樣誤差。</p> <p>4. 以隧道研究交通源的奈米微粒排放係數。</p>	<p>預期研究成果</p> <p>1 及 2. 溼度影響奈米微粒的採樣準確度很大，控制溼度可以解決 MOUDI 奈米微粒的採樣準確度。此項研究為國際上的創新研究。</p> <p>3. 活性碳固氣分離器可同時採集奈米微粒與 VOC 氣體，可有效解決奈米微粒採樣誤差的問題。</p> <p>4. 可準備的測量交通源的奈米微粒排放量。</p> <p>5. 可發表 SCI 期刊論文 1-2 篇。</p> <p>6. 可建議一個標準的奈米微粒採樣分析分法</p>
<p>99 年以後 5 年</p>	<p>建議的工作項目</p> <p>1. 研究以 MOUDI 結合</p>	<p>1. 預期可發表 SCI 期刊論文 3-5</p>

	<p>LA-ICP-MS 進行微量的環境奈米微粒的採樣分析技術(3-4 年) (主要可以執行的單位:中央研究院, 交大環工所等單位)</p> <p>2. 研究奈米微粒的標準秤重 QA/QC 程序, 研究溫溼度及靜電的影響(1-2 年)</p> <p>3. 即時奈米碳管(CNT)的監測技術 (2-3 年)</p> <p>4. 研究水中奈米微粒的分離, 監測及採樣分析技術 (3-4 年) (主要可以執行的單位:中山大學環工所, 交大環工所等)</p> <p>5. 新型 MOUDI 的開發及驗證(3-4 年)</p> <p>6. 以氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒(4-5 年) (主要可以執行的單位:中央研究院等單位)</p>	<p>篇</p> <p>2. 可建議 2-3 個水體及空氣環境中 2-3 個標準的奈米微粒監測, 秤重及採樣分析分法</p>
--	---	--

## 附錄二 第一次工作進度報告意見回覆

會議名稱：98 年度「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」計畫第一次工作進度報告會議

### 會議記錄

一、時間：98 年 6 月 1 日（星期一）上午 9 時 30 分

二、地點：本署 9 樓永續發展室會議室

三、主席：阮執行秘書國棟 記錄：吳婉怡技士

四、出（列）席單位及人員：如簽到單

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：

- （一） 本計畫執行進度超前，引用資料新穎，奈米粒子偵測技術對於汽機車第五期排放標準及汽機車產業均有實際的助益。
- （二） 本計畫執行單位除延續原有粉體廠採樣之工作內容外，另自行增加工研院機車動力計稀釋採樣系統等新的量測地點。
- （三） 有關本計畫「奈米物質毒性評估」等資訊，均係研究文獻，尚非結論。
- （四） 為增進計畫整體效益，本(98)年度本室擬安排奈米群組 5 項計畫期中、期末共同審查，俾利各子計畫間能做經驗交流與成果分享，以達計畫整合之目的。
- （五） 本計畫經審查第一次工作進度報告通過，敬請檢據俾憑辦理後續撥款事宜。

八、散會：上午 10 時 10 分

**委員意見回覆對照表**

委員意見	意見回覆
<p><b>阮委員國棟：</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫執行進度超前，引用資料新穎，奈米粒子偵測技術對於汽機車第五期排放標準及汽機車產業均有實際的助益。</li> <li>2. 本計畫執行單位除延續原有粉體廠採樣之工作內容外，另自行增加工研院機車動力計稀釋採樣系統等新的量測地點。</li> <li>3. 有關本計畫「奈米物質毒性評估」等資訊，均係研究文獻，尚非結論。</li> <li>4. 為增進計畫整體效益，本（98）年度本室擬安排奈米群組 5 項計畫期中、期末共同審查，俾利各子計畫間能做經驗交流與成果分享，以達計畫整合之目的。</li> <li>5. 本計畫經審查第一次工作進度報告通過，敬請檢據俾憑辦理後續撥款事宜。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員肯定。</li> <li>2. 謝謝委員指教。</li> <li>3. 謝謝委員指教。</li> <li>4. 謝謝委員指教。</li> <li>5. 會開始辦理後續撥款事宜。</li> </ol>

### 附錄三 期中審查意見回覆

會議名稱：98 年度「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」計畫期中審查

#### 會議記錄

- 一、時間：98 年 8 月 18 日（星期二）下午 14 時 0 分
- 二、地點：本署 4 樓第 5 會議室
- 三、主席：阮執行秘書國棟 記錄：吳婉怡技士
- 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：詳審查意見表
- 八、結論：本計畫期中報告審查通過，敬請參採委員及本室意見進行修正，並辦理後續請款等相關事宜。
- 九、散會：下午 16 時 0 分。

#### 委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
<p>中興大學化學系李教授茂榮</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 濃度單位有 ppb，ng/mL，<math>\mu\text{g/L}</math>，建議能統一。</li> <li>2. 檢測技術對不同化合物或離子的 MDL 值未於報告中列出，ND 的定義未說明。</li> <li>3. 雪山隧道中所測 OC/EC &lt; 1，與車子通過隧道的種類關係是否符合。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 物質在水溶液中的濃度固定以 ppb 表示，物質在空氣中固定以 <math>\mu\text{g/m}^3</math> 表示。</li> <li>2. 微粒中各化學成分的分析 MDL 已增補至本報告中，ND 為 not-detected。</li> <li>3. 根據攝影記錄的判讀，雪山隧道中汽油車比柴油車的車輛比例為 20：1，但由於柴油車的排放為汽油車的數十倍，所以 OC/EC 在雪隧中的值應介於純汽油車 OC/EC 的 &gt; 2 及純柴油車的 0.1~0.5，因此本研究的結果符合此原則。</li> <li>4. 負值為扣除現場空白濾紙分析的結</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p>4. 表 4.5.1 中為何有些 PAHs 測出值有負值？</p> <p>逢甲大學環工系喻教授家駿</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>為確保數據之 QA/QC，在奈米物質尤其是低濃度之分析，應列入數據統計之概念。</li> <li>在 70 頁中分析奈米 PAHs 之 Nap，數據值偏高，尤其在 980702 M3-QA（上）樣品編號，測值濃度是 <math>-6088.8 \text{ ng/m}^3</math>，請解釋。</li> <li>請澄清在 71 頁表 4.6.1 中所測的是 <math>\text{PO}_3^{2-}</math>，是否有誤？</li> <li>請列出各種檢測值之 Method Detection Limit (MDL) 值。</li> <li>請解釋 54 頁，有些樣品中之 Mo（鉬），數值異常部分。</li> </ol>	<p>果，我們已證明如不考慮石英濾紙在採樣過程中吸附氣體 VOC 的影響，則分析所得的濃度將包含氣態的干擾，其值將遠大於真正粒態的濃度。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>報告中的呈現的數據已考慮統計的概念。</li> <li>PAHs 之濃度值已重新計算，一些不合理的情況已在報告中說明。</li> <li>已改為 <math>\text{PO}_4^{3-}</math>。</li> <li>各物質檢測之 MDL 已列於報告中。</li> <li>此為濾紙背景之干擾，本研究於其中之後，鐵氟龍濾紙改用較低背景濃度的 P2PL037-047 鐵氟龍濾紙。</li> </ol>
<p>中正大學機電光整合工程研究所王教授欽戊</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>建議交通大學團隊應該就本計畫所採用的檢測設備和採樣技術等，其創新之處以及主要造成實驗不可靠度的原因作明確說明。</li> <li>本計畫能否在未來實驗規劃將奈米金屬顆粒對環境造成的影響列入相關研究。</li> <li>本執行團隊在簡報資料有提到奈米物質可能造成全球暖化，建議執行團隊應作明確的補充說明。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>已將委員所提檢測設備和採樣技術之創新及實驗不準的原因說明於摘要中。</li> <li>金屬顆粒對環境的影響為環保署其它計畫的執行內容。</li> <li>碳黑為造成溫室效應物質之一，而國外學者及本研究皆測得大氣中車輛排放奈米微粒中含有為量不少的 BC，約 20~40%，因此可說奈米物質可能造成全球暖化。</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p><b>中國科技大學通識中心謝教授子陽</b></p> <p>該計畫針對奈米顆粒量測技術提昇及知識缺口補充應有的明顯貢獻，謹就報告中內容請教：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 採樣分析 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 濃度在柴油車排煙站 (5 月) 溫度高低應會影響濃度分析結果。(報告中雪山隧道週六、日交通擁擠，溫度提昇會造成濃度上昇現象)。</li> <li>2. 文獻補足知識缺口是寶貴經驗，應可作為國內評估奈米後續研究的契機及評估，故本報告的成果如何擴散應用值得執行團隊思考。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一般情況下溫度改變並不會改變污染源排放出來的濃度，應與車流量有直接關係。</li> <li>2. 謝謝謝教授的肯定。</li> </ol>
<p><b>工業技術研究院南分院栗顧問愛綱</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫進行迄今有許多不同地點之奈米微粒之濃度、粒徑分佈、化學組成、採樣數據等頗具參考價值，但對所採樣之奈米微粒特性分析似稍薄弱。在後續執行期間宜強化此部分，並探討各個 Parameter 之間互動影響。</li> <li>2. 本計畫中對 Lit.Survey 工作做了很詳盡之整理。其中對奈米物質的毒性，美國對 CNT, Nano-Si 及 Nano-Al 之管制、奈米物質對水中生物及生態之影響、奈米物質的暴露評估、對皮膚穿透等等，有許多有意義的訊息可供參考。本計畫在後續執行工作中，應參考這些資訊與上一部份實際的採樣數據進行彙整與連結，以做為環境、工安、法規之修正、制定的依據或參數。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本報告遵照顧問意見，將多樣討論各地奈米微粒的特性，包含微粒的 EC/OC、含水率、密度、濃度、粒徑分佈等參數。</li> <li>2. 感謝顧問的肯定，相關彙整已完成在本報告中。</li> </ol>
<p><b>本署環境檢驗所莊組長士群</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究建議著重在人造奈米微粒化合態 (例：氧化態 TiO<sub>2</sub>、ZnO 等)，而非以自然產生者或以元素態方式</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一般微粒上的金屬元素即以氧化態存在。</li> </ol>



委員意見	意見回覆
<p>分析。</p> <p>2. 本研究由文獻 (P.76) 顯示較具毒性者為碳黑煤煙，而非附著在其上之 PAHs。</p> <p>3. 永續發展室在 2006 年得到之結論為以 Moudi 或 ELPI 結合 LA-ICP/MS 為最佳檢測技術；本報告僅強調使用 Moudi，並建議用 AMS 直測，是否可以先增列兩者之優缺點於報告中。</p> <p>4. 採樣器以 PM<sub>0.1</sub> 取得樣品，請記載最後一階濾紙的孔徑，以證明可取得 &lt;100nm 之樣品。</p> <p>5. ICP-MS 之 IDL 每三個月做一次，據瞭解已廢止，建議考慮增加 MDL 的制訂，且單位 ng/m<sup>3</sup> (P.51~P.53)。</p> <p>6. 開發一新檢測 (包括採樣) 技術，必須以實際場所確認，如確無適當地點，則才採模擬的方法進行。</p>	<p>2. 文獻為細胞毒性測試之結果與實際造成生物體的傷害尚無定論。</p> <p>3. 本報告將比較 MOUDI 及 ELPI-LA-ICP/MS 的優劣加寫於報告中。</p> <p>4. 最後一階濾紙的 poresize 為 1 μm，且經串聯兩片濾紙，而第二片濾紙的重量並無改變，表示微粒不會穿透。</p> <p>5. 已在期末報告中陳述 MDL 之制訂程序，並報告 MDL 結果。</p> <p>6. 委員的意見寶貴，遵照委員意見。</p>

#### 附錄四 現階段暴露評估之知識缺口審查意見回覆

會議名稱：98 年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」計畫現階段暴露評估之知識缺口審查

##### 會議記錄

一、時間：98 年 11 月 20 日（星期五）下午 13 時 30 分

二、地點：本署 4 樓第 7 會議室

三、主席：阮執行秘書國棟

記錄：林穎卉

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：詳委員意見回覆對照表

八、結論：

1. 本計畫已從「風險評估」的範圍縮小到「暴露評估」，旨在探討有關國內奈米物質暴露評估的檢測工具及方法，尚有哪些亟待建立或加強之知識缺口，同時這些缺口可能也是國際上同樣面臨的缺口。
2. 本計畫期末報告中宜釐清「暴露評估」為「風險評估」的四個步驟之一，涵蓋的內容與「風險評估」不同；「暴露評估」相關研究仍應由暴露點量測、情境分析、劑量重建等切入，討論國內外具備之情形。
3. 本次會議資料請參考委員意見做必要修正後，公開於環保署「環境奈米科技知識平台」，([http://sta.epa.gov.tw/portal\\_sgs/index.aspx](http://sta.epa.gov.tw/portal_sgs/index.aspx)) 以供各界參閱。
4. 為利於成果呈現，本次會議研商之 10 項議題資料，請執行單位就現階段國、內外的研究方法、法規及行政上的管制現況等進行比較並彙整成表，以簡化繁多資訊之呈現，並收斂轉化技術資訊到政策、法規等行政面，以利後續參考使用。

九、散會：下午 15 時 00 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
<p>環境檢驗所王所長碧</p> <p>1. 請就國內外收集之奈米微粒來源及其在環境中的宿命，推估預測台灣環境中奈米物質污染，包括交通污染、工業製程或民生消費品等在最近之未來之主要來源，以做為建立環境監測及暴露評估之參考。</p> <p>2. 建議於實驗室中建立奈米微粒對水生生物之毒性測試評估之優先或本土性奈米微粒之物種。</p>	<p>1. Cass et al. (2000)曾根據採樣分析所得加州七個都會區的大氣 PM<sub>0.1</sub> 的數據，以及過去 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 來源分析的數據，推測出加州洛杉磯市的每日 PM<sub>0.1</sub> 質量排放為 13 公噸，其中最主要貢獻者為車輛，有 43.1%，其次為 32.2% 的火力發電廠。由此研究可知在一般都會區奈米微粒主要由車輛所貢獻且量很大。根據本研究的現場實測，發現本國並無實質的大型奈米技術及粉體製造公司，因此目前及將來幾年並無工廠大量逸散奈米物質至環境中的問題。國內奈米產品中所使用的奈米材料多為進口而來，代理商將奈米粉體賣到哪些公司及數量目前並無管理，加工製造出的產品是否真有奈米物質釋出或逸散問題也無法得知，因此目前僅較有可能針對交通污染的奈米微粒排放進行推估。</p> <p>2. 根據本國研究單位及工廠較常使用的奈米物質，我們建議優先研究的物質有 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、碳黑、奈米黏土、奈米碳管、奈米鐵及奈米銀等物質。</p>
<p>工業技術研究院材料所洪主任健龍</p> <p>1. 奈米物質由於本質的不穩定性，在描述其物理參數(尺寸、表面積/化態)時與之後之特性評估一般有時間的落差，如何較精準連結兩者之關係是關</p>	<p>1. 因奈米物質易於擴散，易於膠結及應，因此濃度及粒徑容易隨時間而變化，且污染源也是主要的影響參數之一，因此量測時應作逐時的量測較具意</p>

委員意見	意見回覆
<p>鍵問題，技術上有困難，但值得量化建立較準確的關係。</p> <p>2. 國內奈米應用有二個型態，一為如半導體高科技之應用，因有嚴格控制及只是中間產品，問題不大。較大的問題為與民生應用有較相關產品，國內已有一些產業往奈米產品發展，建議由已取得奈米標籤或正在申請之廠商或學界有能力量產的材料如 CNT(奈米碳管)做較深入之了解，或找出已有之奈米材料與 CAS 所列出之相關資料做一交集整理分析，找到之資料可以做較詳細的分析，此部分對國內產業之需求較為直接，可多予整理。</p>	<p>義。</p> <p>2. 據了解，國內 2010 年起，申請奈米標章的產品需提出類似歐盟 REACH 所提出的”物質註冊檔案”，其內容應說明包括製造，上市或使用時物質不會嚴重影響人體健康及環境。</p>
<p>工業技術研究院能環所簡博士弘民</p> <p>1. 奈米微粒暴露評估的量測指標需要考慮表面積效應，風險評估同時考慮暴露評估及毒理反應，國內實際執行室內或室外暴露濃度的量測/監測，尚無法指出環境標準的濃度範圍。</p> <p>2. 作業環境的奈米微粒濃度量測比較能反應奈米微粒逸散暴露情形，但是國內實際生產的奈米材料工廠，並不是很多，規模也不過大，從業人口也不過多，須選擇適當奈米材料(奈米粉體)進行較深入研究探討。</p> <p>3. 目前比較困難的是奈米粉體產業並不</p>	<p>1. 訂定奈米微粒環境標準為世界各國努力的目標，目前我國尚無能力制訂此類標準。</p> <p>2. 同意委員的看法，目前本研究發現國內確實幾乎無大型的奈米技術及粉體製造工廠，僅有類似實驗室等級的奈米作業場所。不過作業場所有奈米物質逸散的工廠確實不少，例如有金屬切割、焊接及瓦斯窯作業的工廠，較屬於傳統產業。若根據本國研究單位及工廠較常使用的奈米物質，我們建議優先研究的物質有 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、碳黑、奈米黏土、奈米碳管、奈米鐵及奈米銀等物質。</p>

委員意見	意見回覆
<p>大，生產規模太小，所以執行奈米暴露評估，難以獲得具有代表性的數據。另外，進口奈米物質的管理及逸散評估，需要考慮。</p> <p>中國科技大學通識中心謝教授子陽</p> <p>資料豐富，茲提出建議及請教，供執行團隊參考：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 執行團隊進行奈米微粒採樣及化學分析進行改進(例如明顯改進濾紙吸收所造成誤差改進技術)，建議提供技術改進的成本分析與改進效率的比較，可朝即時監測或個人化設備設計或監製邁進。</li> <li>2. 針對美國及歐盟針對奈米物質的管制近況(如 CNT)，反觀是否對台灣的CNT(奈米碳管)或碳黑產業必須進行暴露評估或管制？如何做？(例如表格項目是否適合國內現況？)執行團隊也提到 C.C.C. Code 但對於原料或成品認定機制？暴露(原料)評估或產品釋放量檢測？建議執行團隊提出建言。(避免類似土污基管會管制油脂(徵收土汙費)，但礙於油脂類在 C.C.C. Code 管制上模糊可能引發管制上困難)。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>3. 同意委員意見，進口奈米物質的管理確實尚未執行，如能明確瞭解各工廠的使用量，對本國工廠奈米物質逸散評估及奈米產品管理將會有很大的幫助。因此建議本國可推動類似歐盟的 REACH 管理制度。</li> <li>1. 奈米物質的即時監測儀器開發是國際努力的目標，成本也應是考量之問題。</li> <li>2. 因國內目前產量尚小，確實不容易對產業訂定管制標準，國內奈米物質大部分均依賴進口，所以如前述，應加強了解進口奈米物質的流向，再針對使用量大的工廠進行作業人員及工廠周邊的暴露評估。</li> </ol>
<p>交通大學環境工程研究所白教授曠綾</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 探討之範圍宜縮小至排放到環境中之各種奈米顆粒之暴露評估與風險評估，如勞安或化妝品等僅供參考，不宜深入。</li> <li>2. 奈米物質之定義可更明確化，以目前</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究目前把奈米物質的暴露評估重點放在大氣環境中，與委員的意見一致。</li> <li>2. 本報告中所探討的奈米物質確實以顆粒態為主。</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p>之優先重點應為奈米顆粒，其他如奈米孔徑之材料，或是奈米薄膜等，可先不調查。</p> <p>3. 風險評估(或暴露評估)等之第一步驟應為確認國內使用量較大且已有文獻證明可能有致癌性者，因此奈米顆粒之產量、進口量及排放量等應為優先調查之項目。</p> <p>4. 在環境中之調查項目，以空氣中之奈米顆粒背景濃度及化學成分為最優先，水中其次。</p> <p>5. 以奈米碳管為例，研究文獻中是否明確說明其中之觸媒含量，研究中所造成的 CNT 治癌性是因 CNT 中的碳成分，或是其金屬觸媒所致。</p> <p>6. 台灣於取得各項知識之經費較有限，建議持續就國外文獻及各國管制現況給予經費補助，以進行文獻彙整分析工作。</p> <p>中央大學環境工程研究所秦教授靜如</p>	<p>3. 同意委員之意見，奈米物質的進口流向及數量有待正確的調查，以利後續排放量測對象之選定。根據本國研究單位及工廠較常使用的奈米物質，我們建議優先研究的物質有 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、碳黑、奈米黏土、奈米碳管、奈米鐵及奈米銀等物質。</p> <p>4. 空氣中的奈米物質調查為本研究的執行重點。</p> <p>5. 根據 Goulaouic et al.(2008)的研究發現，碳黑(BC)毒性的來源係源自顆粒本身，非其表面吸附的 PAHs。Herzog et al. (2007)研究發現 CNT 的毒性比 BC 高，主要因它具有獨特的纖維結構和界面化學特性，不過這些特性如何扮演它的毒性則尚待研究，因此毒性是否為金屬觸媒所致也尚待釐清。</p> <p>6. 同意委員的看法。</p>
<p>1. 奈米顆粒排放到環境中後，多自行聚集，除了聚集體本身之外可能已非奈米級，其反應性或反應程度與分散的奈米顆粒亦不同，此一問題可能需要</p>	<p>1. 此重要之基礎研究本團隊正在進行之中。</p>

委員意見	意見回覆
<p>先了解。</p> <p>2. 由於奈米材料在自然環境中的變化性質，且物理與化學性質與傳統運用生命週期評估法研究之對象迥異，因此傳統的生命週期評估法，是否適用於奈米顆粒與元件，如何修正，需在此類工作執行時特別留意。</p> <p>3. 水生生物範圍極廣，在評估奈米物質對水生生物影響之前提應確立，是以生態環境保育、水體保育、亦或人體危害等角度出發。</p> <p>4. 目前奈米物質的危害似乎以毒理為主，其中物質(哪些奈米材料)與對象(人與動植物，不同細胞組織)較確定，但怎麼進入討論對象，研究中分散的材料是否真實存在在傳播環境中，奈米材料(物質)從排放(逸散)等產生源，到受暴露者之間的轉變，及 fate &amp; transport 可能需要先釐清。</p> <p>5. 台灣雖較少奈米物質源頭製造，多倚賴進口，但既然有使用且所使用方向應可分類，若將產品使用可類別進行分類，並以此為依據去探討分析可能傳播途徑，可能有助於了解問題急迫性之優先順序。</p> <p>台灣大學公共衛生系吳教授章甫</p>	<p>2. 據了解，國內並無研究團隊進行此研究，待國外有探討此議題的成果發表，本團隊將把相關資訊再做整理。目前的困難點是各種奈米技術的製程及物質差異很大，很難有一致性的標準。</p> <p>3. 委員所提之議題正是國外研究討論的重點，目前研究較多的是在實驗中針對水中生物作毒性的測試。</p> <p>4. 環境中奈米物質的傳輸及宿命為美國環保署之研究重點，國內學者有施養信、董瑞安及吳先琪等教授正在進行研究中。</p> <p>5. 應加強奈米物質進口流向及數量的調查及管理。</p>
<p>1. dermal 建議個名詞之意義可更一致，如 (1)p.6 ...“表皮層之中”。</p>	<p>1. 已依委員意見修改。</p>

委員意見	意見回覆
<p>(2)p.9 ...不會“穿透皮膚”。</p> <p>2. 建議可討論環境濃度、微環境濃度，個人暴露之差異及目前文獻已提供之資訊。</p> <p>3. 建議可討論奈米微粒個人採樣器之發展現況(real-time or filter)。</p> <p>清華大學化學系凌教授永健</p> <p>1. 宜從風險觀點及國內現況建議國內優先研究或管制的奈米清單，暴露場所、熱點地區。</p> <p>2. 美國環保署以人工奈米物質為優先，可能因生產數，國內陸續也質疑半導體及光電廠透過排氣及放流水排放出奈米粒子，汙水處理廠底泥中沉澱的奈米粒子。此類奈米粒子的來源、環境傳輸、宿命、暴露(尤其水、土壤基質中奈米粒子分析方法)及特性變異，對生態、農作物、水產品影響能有知識缺口。</p> <p>3. 奈米粒子對皮膚穿透程度受到奈米粒子粒徑大小、型態、表面積、表面組成、動物物種、細胞內分布；皮膚狀態、暴露時間因素等影響。量測及毒理分析，牽涉到跨領域研究，建議有跨領域研究團隊。</p>	<p>2. 由於奈米微粒尚無個人採樣器(本團隊正在研發)，尚無法作個人的奈米微粒暴露評估。目前可用之即時儀器 SMPS 為定點式的，所測得之奈米微粒數目濃度與人體真正暴露量真正的關係，尚待研究。</p> <p>3. 目前國際上尚無相關發表，本團隊初步已成功開發出一個奈米個人採樣器，正在驗證其準確性。</p> <p>1. 同意委員意見，事實上交通要道為奈米微粒暴露的熱點。根據本國研究單位及工廠較常使用的奈米物質，我們建議優先研究的物質有 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、碳黑、奈米黏土、奈米鐵及奈米碳管、奈米銀等物質。</p> <p>2. 同意委員意見，如委員所言，工廠排放奈米物質不僅只有奈米粉體廠，一些高科技廠的化學反應腔也產生相當大量的奈米微粒，礙於目前並無法規管制，因此相關的量測數據也不多，值得相關單位重視。</p> <p>3. 同意委員意見，這是值得探討的課題。</p>



## 附錄五 現階段風險評估之知識缺口審查意見回覆

會議名稱：98 年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」計畫現階段風險評估之知識缺口審查

### 會議記錄

一、時間：98 年 11 月 20 日（星期五）下午 15 時 20 分

二、地點：本署 4 樓第 7 會議室

三、主席：阮執行秘書國棟 記錄：林穎卉

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：詳委員意見回覆對照表

八、結論：

1. 本計畫已從「風險評估」的範圍縮小到「暴露評估」，旨在探討有關國內奈米物質暴露評估的檢測工具及方法，尚有哪些亟待建立或加強之知識缺口，同時這些缺口可能也是國際上同樣面臨的缺口。
2. 本計畫期末報告中宜釐清「暴露評估」為「風險評估」的四個步驟之一，涵蓋的內容與「風險評估」不同；「暴露評估」相關研究仍應由暴露點量測、情境分析、劑量重建等切入，討論國內外具備之情形。
3. 本次會議資料請參考委員意見做必要修正後，公開於環保署「環境奈米科技知識平台」，([http://sta.epa.gov.tw/portal\\_sgs/index.aspx](http://sta.epa.gov.tw/portal_sgs/index.aspx)) 以供各界參閱。
4. 為利於成果呈現，本次會議研商之 10 項議題資料，請執行單位就現階段國、內外的研究方法、法規及行政上的管制現況等進行比較並彙整成表，以簡化繁多資訊之呈現，並收斂轉化技術資訊到政策、法規等行政面，以利後續參考使用。

九、散會：下午 16 時 50 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
<p>環境檢驗所王所長碧</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 風險評估主要分為兩部分，一部分是奈米物質對人體健康風險之評估，奈米物質進入人體有潛在風險之主要途徑，及其對人體細胞毒性之相關研究，應是持續關注之主題；另一部分是奈米物質對生物危害性之評估，劑量一反應之數據應為重要之參據，另外現場實測之毒性測試數據亦同等重要，似乎現場實測部分會相當困難，請多收集相關資料。</li> <li>2. 國外之資料必定是未來訂定標準或管制之重要參據，唯應考慮台灣地區之差異性，此部分之研究宜關注並加強。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 奈米物質的風險評估涵蓋範圍甚廣且難，應從其中之一環：暴露評估著手，雖也不容易但只要以阮主任所提之觀點：暴露點量測、情境分析、劑量重建等切入，應可朝風險評估的結果前進，我們也將持續蒐集更多的奈米物質毒性的資料。</li> <li>2. 相當同意委員的意見，台灣與國外各方面之差異待政府主管部門委託學者深入的研究，本計畫若將來有延續性之計畫時，仍應持續分析及整理國外資料及相關標準，供國內參考。</li> </ol>
<p>中技社環境技術發展中心鄒主任倫</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 資料收集及分析相當豐富完整，值得肯定。</li> <li>2. 針對奈米物質管制，宜以人造為主，研究中亦應特別釐清。</li> <li>3. 對水中生物之研究，注重在奈米影響之中生物生長所造成水中環境及生物環之影響，而非對人體之風險評估。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的意見。</li> <li>2. 根據本研究之發現，國內製造及使用奈米物質之工廠的大氣環境逸散量不高，而水體方面的污染則尚待檢測，但因其他污染物共存及奈米物質的膠結的問題，使得量測工作不易進行。根據國外的報告，作業場所確實是最具有可能存在工程奈米暴露的地方。我國須加以規範以減低健康風險。</li> <li>3. 因為從生物累積及食物鏈的觀點而言，從奈米物質對水生物影響開始研究，有其正確性。將來再擴及人體之健康。</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p>4. 風險路徑中，接觸性之風險是否會增加可先了解，呼吸性風險應是主要風險來源，故建議以空汙法或空汙管制為基礎，加強或增加管制機制。</p> <p>5. 國內現有之重要製造業，是否有奈米物質的問題，有做為國內研究計畫的重點。</p> <p>6. 策略上可盡量參考國外的研究成果及管制策略，以 IARC2010-14 之研究時程，屆時應會有較清楚的風險評估結果，國內如以 2014 年做為奈米物質管理的起點，可擬出來五年之 Roadmap 做為準備工作之依據。</p>	<p>4. 同意，國內在法規制定上的相關研究能量不足，例如奈米物質的毒性及流病研究，因此宜參考國外的法規。</p> <p>5. 勞研所正進行此相關研究，目前根據本國研究單位及工廠較常使用的奈米物質，我們建議優先研究的物質有 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、碳黑、奈米黏土、奈米碳管、奈米鐵及奈米銀等物質。</p> <p>6. 同意，國內可根據國外將來逐年之研究成果於行政及法規制度上漸漸作奈米物質的管制。</p>
<p>生物技術開發中心林博士畢修平</p>	
<p>1. 米物質對水生物及環境生態的影響，國內專家學者應皆了解奈米微粒在環境中實受到很多環境因子的影響，故因就目前較毒性高的奈米銀及奈米氧化鋅在本地河川、湖泊、水庫現有的水質情形下，探討其半致死劑量，先行了解，一但有意外逸散事件發生時，可預估對當地域的影響。</p> <p>2. 用水蚤式藻類來測試，但樣本式水域是否有微生物存在，否則測試過程中除水蚤式水藻受奈米物質的影響，也連帶受到被微生物體外附著的奈米微粒影響。</p>	<p>1. 截至目前奈米物質對水生物毒性的研究上處於實驗室階段，國內有為數不少的水生物專家，或許可透過政府部門主導，組成跨領域的研究團隊進行真實水體中生物的奈米物質及半致死劑量研究。</p> <p>2. 真實水體的水生物奈米毒性研究是目前需要克服的瓶頸。</p>

委員意見	意見回覆
<p>3. 國內目前對奈米物質環境暴露控制與管制是否已有對策，應儘速立法，以維護工作人員及大眾安全為目標，可先參考英國 BSI、或美國 ASTM、日本厚生勞動者。</p>	<p>3. 同意委員意見，目前本國勞委會已完成奈米物質暴露控制策略及實驗室暴露控制手冊，正在準備推廣至業界使用。</p>
<p>工業技術研究院能環所張研究員敏超</p>	
<p>1. 資料收集及撰寫是少見的完整與流順。</p> <p>2. 個人認為國內可透過環保署做為平台結合中研院、分生所、生醫所、原分所及大學醫學院做奈米物質之毒性評估(如楊泮池院士與中正大學周教授之合作研究)。</p>	<p>1. 謝謝!</p> <p>2. 同意此意見，進行跨領域之合作才有可能克服此困難的研究議題。</p>
<p>3. 奈米銀是一種毒性很高之奈米物質，現在市面上有許多奈米銀殺菌產品，是否該由環保署提出禁用。</p> <p>4. 研究奈米材料之毒性，應使用 in situ 方是在探討體系(人體或生物體)產生奈米粒，才能研究真正之奈米材料之毒性(這樣就不會凝聚之困擾)。</p>	<p>3. 奈米銀釋放到環境中的影響仍不清楚，Bwnri and Westerhoff(2008)模擬研究發現 WWTP 的生物可處理奈米銀的排放，但處理廠的污泥會因銀含量過高而無法做為綠肥使用，所以是否該禁用仍待討論。</p> <p>4. 真實的暴露情況及劑量重建的研究相當重要，此之所以需有跨領域之研究方能真正了解奈米物質的風險，in situ 之奈米物質毒性為環保署及勞委會正在研究的方向。</p>
<p>台灣大學農業化學系陳教授佩貞</p>	
<p>1. 由於奈米物質的生物毒性和很多因子相關。舉例來說：奈米物質的物化特性(粒徑、形狀、表面積、表面修飾等)，測試生物的生理狀態(物種品系、年齡、性別等)及暴露方式(攝食、吸入或</p>	<p>1. 同意，此為將來的努力方向。</p>

委員意見	意見回覆
<p>皮膚接觸等)均會影響生物毒性測試結果。因此建議再整理或比較各種奈米物質的毒理資料更具參考價值。</p> <p>2. 關於奈米物質的毒性作用機制，報告中似乎沒有深入的探討，建議下列參考文獻：</p> <p>(1) Hussain, S. M. (2009). Toxicity evaluation for safe use of nanomaterials: recent achievements and technical challenges. <i>Advanced Materials</i> 21, 1.</p> <p>(2) Nancy A. Monteiro-Riviere (Editor), C. Lang Tran (Editor) <i>Nanotoxicology: Characterization, Dosing and Health Effects</i>. Infroma Healthcare, 2007.</p> <p>3. 報告中針對哺乳動物及水生生物的毒性評估所注重的奈米物質似乎不同。目前關於奈米毒理學的文獻資料能非常有限，建議將來如果收集到更多的毒理資料時，如能根據奈米物質的市場產量或使用頻率、對人類或環境生物的暴露風險高低、材料的物化特性(有機、無機或金屬氧化物)或毒性作用機制作分類後，再進一步做毒性評估，應可助於將來在規範奈米物質之優先順序(ranking and prioritization)上的抉擇。</p> <p>4. 在國內外關於奈米零價鐵於地下水污染的復育或廢水處理程序均有廣泛的文獻討論及實際應用例子，然而關於奈米鐵的毒性評估似乎在報告中沒有加以著墨。建議下列文獻作為參考：</p>	<p>2. 這些文獻會繼續研讀並將重點加以整理。</p> <p>3. 同意委員意見，建議將來的延續性計畫往此方向作努力。</p> <p>4. 這些文獻會加以研讀並整理。</p>

委員意見	意見回覆
<p>(1) Li, H., Zhou, Q., Wu, Y., Fu, J., Wang, T., and Jiang, G. (2009). Effects of waterborne nano-iron on medaka (<i>Oryzias latipes</i>): Antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology. <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i> 72, 684-692.</p> <p>(2) Keenan, C. R., Regine, G-G., Donald, L., and David, L. S. (2009). Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells. <i>Environmental Science &amp; Technology</i> 43, 4555-4560.</p> <p>(3) Phenrat, T. (2007). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. <i>Environmental Science &amp; Technology</i> 41, 284.</p> <p>5. 其它：建議專有名詞後要加上英文原文，如鱒魚、肺部肉芽腫、陰囊注射等。根據台灣魚類資料庫 (<a href="http://fishdb.sinica.edu.tw/chi/fishlist2.php?PHPSESSID=mudfjcdhm9gpip2i69tho5uav6&amp;T3=medaka&amp;T3_new_value=true&amp;R1=keyword&amp;psearch=">http://fishdb.sinica.edu.tw/chi/fishlist2.php?PHPSESSID=mudfjcdhm9gpip2i69tho5uav6&amp;T3=medaka&amp;T3_new_value=true&amp;R1=keyword&amp;psearch=</a>)，<i>Oryzias latipes</i> 翻譯青鱒魚較合適。</p> <p>朝陽科技大學環境工程與管理系莊教授順興</p> <p>1. 奈米學術研究現況說明了奈米物質對生物毒性毒理影響未明，唯考量長期環境安全，對奈米風險評估能建議以</p>	<p>5. 期末報告定稿將修正。</p> <p>1. 委員意見正是目前國外研究的結論。</p>

委員意見	意見回覆
<p>保守為宜。</p> <p>2. 資料顯示，奈米物質暴露途徑以吸入性為主，建議對顯著性吸入性暴露環境加以定義，釐清潛在急迫性環境問題點，作為我國環保署擬定風險管理對策之參考。</p> <p>3. 奈米物質種類廣泛，性質毒性及對環境生態影響差異大，建議對較明確之可能致癌因子奈米物質(如 IARC, NTP 定義之第 1 類與第 2 類)，評估是否建立國內管制對策，雖不適於以法規方式公告，建議考量以“建議事項”公告。</p> <p>嘉南藥理科技大學環境工程與科學系張教授家源</p> <p>1. 奈米毒性測試中，測試溶液種類與準備方式或對毒性測試結果影響極大，是否有 review 性的 paper 對不同測試溶液的影響有所論述。</p> <p>2. 氣相的奈米暴露評估似乎可以利用現行空汙法及安全衛生勞安法規予以加強規範，但在水體中之毒性暴露評估，國內外是否有廣泛的研究，或者此部分因 nanoparticle 易於水中形成團聚而不須以奈米汙染物予以規範。</p> <p>3. 複合材料的毒性影響是否須持續再追蹤文獻？</p> <p>長榮大學職業安全與衛生學系洪教授慶</p>	<p>2. 目前國外研究皆主張奈米作業場所為暴露工程奈米最高風險區域。事實上排放源的奈米物質排放也開始被歐盟在 Euro 5 及 6 立法管制。</p> <p>3. 此建議可作為政府相關部門之參考。</p> <p>1. Baun et al. (2008); Handy et al. (2008) 及 Kahru and Dubvvrquier (2009) 為較新文獻整理；內容包括委員所提水溶液製備方式對毒性的影響，請參考 5.3.2 及 5.3.3 節。</p> <p>2. 水體中之毒性評估以水生物為對象，本報告已做了整理。氣相的法規制定在國外有美國 NIOSH 針對工程 TiO<sub>2</sub> 提出 PM<sub>0.1</sub> 的建議管制濃度 0.1 mg/m<sup>3</sup>，英國則建議纖維奈米物質的標竿暴露限值為 0.01 根/ml，可供國內參考。</p> <p>3. 同意。</p>

委員意見	意見回覆
<p>宜</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>計畫已搜集豐富的文獻資料，並召開專家學者會議有助於促進國內研究風氣。資料顯示國內研究較缺乏如何在國際間找到國內研究特色、角色，如何發展研究才能提供環保署管制的行政作為參考，計畫各章節後已提供具體的結論與建議，相當值得參考。</li> <li>環保署原列出的 10 項議題對掌握環境效應相當重要，建議能將文獻資料中相關部分歸納 10 項議題的知識方向。</li> <li>目前資料以 Effect assessment 中的毒性資料較多，但 Exposure assessment 有關的環境劑量、傳導特性，反應則較少，此可能因為奈米物質測量方式瓶頸較高，發展快速、簡易的檢測方式應可促進此方向知識的累積。</li> <li>於行政管理上建議依毒性物質管理法概念，規範廠商於商品進口，上市前必須提供毒性資料及取的許可。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝肯定。</li> <li>本研究整理的文獻過去三年即是根據環保署原所列之 10 項議題，部分議題已在前兩年完成整理。本年度的 10 個主題是經環保署認同的新重要議題。</li> <li>Exposure assessment 在 5.10 節中有豐富的探討，請委員參閱。</li> <li>同意，目前國內使用的奈米物質多依賴進口，須從奈米物質進口開始做管理，始能進行下游使用商的暴露量測。</li> </ol>
<p>長榮大學生物科技學系黃教授慶昭菱</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>在 5.1 奈米物質的毒性評估之章節已明白指出「奈米物質被視為化學品，當一新的化學品被研發時，它的安全性是未知的」。因奈米技術之快速發展且部分奈米物質已商業化進入我們的生活圈，其毒性、致癌性評估更是刻不容緩。安全的奈米科技才是可以增進人類健康福祉，並保持環境長榮永續之雙贏局面。</li> <li>在奈米物質之毒性評估方面，其細胞毒性、細胞活性、胚胎發育與生殖毒</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>此為政府相關部門應重視的問題。</li> <li>委員意見寶貴，可作為後續相關研究的參考。</li> </ol>



委員意見	意見回覆
<p>性等影響較容易利用細胞暴露實驗與水生魚類之暴露實驗來評估之。然而，致癌是長期效應，致癌性之考量無法利用單純暴露後的短期細胞效應亦或在細胞系統所做的 Ames test 評估其基因毒性就可斷下結論。近來一些研究顯示，奈米碳管可以官能化或加上正價分子用以結合 DNA；C60 也對 DNA 有很強的結合能力，對 DNA 的穩定性及其功能有負面效應；奈米銀可以增加 DNA 複製之錯誤率等等。許多實驗顯示某些奈米物質有致癌潛能。在報告中亦清楚指出「IARC 預計在 2021-2014 年完成奈米碳管等數種工程奈米物質之致癌性評估」。可以想見奈米物質之致癌疑慮是最大的考量，也需要更多的高暴露環境之作業人員流病分析以及動物實驗，配合細胞暴露實驗以了解各種奈米分子進入細胞後，與細胞調控生長、分化、死亡等分子在分子生物層次之互動，共同整同出其潛在致癌力。</p> <p>3. 報告中指出「奈米碳管為將來最可能受到管制之奈米物質之一」，個人建議在未來充分足夠之毒性評估立法管制前，應當參考英、美、日各國已訂定之奈米物品作業環境控制指引，儘早建立國內奈米作業環境其降低暴露方法、廢棄物處理甚至意外逸散之緊急應變等。</p>	<p>3. 同意，針對奈米碳管國內確實須及早建立奈米作業環境控制指引。</p>

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。

項目	國外	國內	差異說明 及建議	報告中出現 之頁數
<p>一、奈米物質的檢測及量測方法</p> <p>1. 粒徑分布</p> <p>2. 質量濃度</p> <p>3. 化學成分分析</p> <p>4. 形貌</p> <p>5. 密度</p> <p>6. 含水率</p>	<p>1. 奈米微粒即時監測器使用 SMPS (空氣中), DLS (水中), 土壤中尚無即時監測器。</p> <p>2. 奈米微粒採樣器使用多階慣性衝擊器如 MOUDI 及 ELPI。無主動式奈米個人微粒採樣器。</p> <p>3.</p> <p>a. 金屬元素： ICP-MS, XRF, PIXE LA-ICP-MS</p> <p>b. OC/EC： TOR, TOT</p> <p>c. 水溶性離子： IC</p> <p>d. 有機物種： GC-MS, FTIR, IC, AMS, ATOFMS</p> <p>4. SEM, TEM</p> <p>5. 微粒化學分析結果，SMPS/APS-MOUDI, AMS, ATOFMS, APM analyzer</p> <p>6. 秤重實驗，TDMA</p>	<p>1. 相同。</p> <p>2. 相同。交通大學蔡春進教授研發的奈米個人採樣器，可準確量測個人奈米微粒的重量濃度。</p> <p>3.</p> <p>a. 金屬元素： ICP-MS, XRF, PIXE LA-ICP-MS</p> <p>b. OC/EC： TOR, TOT</p> <p>c. 水溶性離子： IC</p> <p>d. 有機物種： GC-MS, FTIR, IC</p> <p>4. SEM, TEM</p> <p>5. 微粒化學分析結果，SMPS/APS-MOUDI</p> <p>6. 秤重實驗，TDMA</p>	<p>國內外的人工奈米微粒的採樣及化學分析技術、表面積監測及數目濃度監測方法、SEM 及 TEM 技術大致相同。個人奈米微粒採樣技術國內領先國外。國外用於奈米微粒的即時粒徑及成份分析的氣膠質譜儀 AMS 及 ATOFMS 發展成熟，可用於無機及有機物的分析，對細微粒的有機物而言有 FTIR 技術，但這些技術均尚無法用於奈米微粒水份的即時量測。在人工的非破壞性分析方面，國內有 LA-ICP-MS 技術與國外相同，SIMS 技術正在發展中。國外在不規則奈米微粒的質量及密度的量測儀器 APM analyzer 發展成熟。以上之國外技術明顯領先國內，國內可以考慮發展。</p>	<p>奈米物質量測分析與暴露評估技術重要資訊整理 (pp. 271-321)</p>
<p>二、奈米物質的毒性評估</p>	<p>細胞株實驗，動物實驗，流病調查，測試樣品製備的標準化，致癌性評估，定量風險評估法。</p>	<p>細胞株實驗，老鼠實驗</p>	<p>在奈米物質的毒性測試方面，國內有能力進行細胞株及動物實驗，但無能力進行定量風險評估及致癌性評估，建議制訂毒性測試樣品的標準及研究現地的奈米物質毒性測試方法，以趕上國際水準。</p>	<p>奈米物質的毒性評估(pp. 103-132)</p>

<p>三、暴露評估方法</p> <p>1. 環境中奈米物質暴露濃度。</p> <p>2. 皮膚接觸</p> <p>3. 空氣中吸入</p> <p>4. 水中生物的暴露及毒性評估</p>	<p>1. 國外已有簡易模式用於估算水及空氣環境中的奈米物質濃度。</p> <p>2. 動態經皮吸收，貼布剝除實驗，紫外線輻射(Ultraviolet radiation, UVR)對奈米微粒對於皮膚穿透性的影響，以穿透式電子顯微鏡觀察銀奈米微粒穿透的情形，防曬油皮膚穿透測試。</p> <p>3. 國外以不同的監測儀器進行勞工暴露的研究，發現粉塵中小於 100 nm 以下的奈米物質數目濃度不高，且大多數的逸散微粒質量以聚集態的次微米及微米微粒存在，因此需針對可呼吸性粉塵(PM<sub>4</sub>)作勞工暴露的評估。</p> <p>4. 探討奈米微粒對水蚤、魚類及其它水中生物影響的研究很多，已制定標準的樣品製備方法，且已針對半致死濃度作了完整的整理。實驗均以實驗室製備的水環境進行，重點在於定量半致死濃度，最低可測影響濃度等，實際環境水體的實驗尚無。自然水體中的奈米物質相當容易聚集成為微米級甚至更大的微粒。</p>	<p>1. 未有相關研究。</p> <p>2. 動態經皮吸收及貼布剝除實驗方法與國外相同，曾有少數的研究。國內大學化妝品系的研究大都以美容及皮膚保養為主，很少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。</p> <p>3. 國內環保署及勞研所已開始研究國內粉體廠的環境及勞工暴露情形。</p> <p>4. 國內的奈米物質的水生物毒性研究很少。國內正於實驗室研究奈米物質於水體中分散及聚集的問題。</p>	<p>1. 水及空氣環境中的奈米物質濃度的預估值得國內發展及驗證。</p> <p>2. 含有奈米微粒的防曬油是否有細胞毒性、防曬油的奈米 TiO<sub>2</sub> 微粒是否有 SiO<sub>2</sub> 的塗敷，均為國內可以再努力的方向。</p> <p>3. 國內外均朝不同奈米物質的吸入暴露進行研究，但由於奈米粉體在大氣中容易團聚成次微米及微米及微粒，所以建議除奈米微粒外也針對可呼吸性粉塵的進行研究。</p> <p>4. 國內有很多水生生物的專家可投入此研究，國內外學者可嘗試進行實際自然水體的水生物暴露奈米物質毒性之研究。</p>	<p>奈米物質的皮膚穿透(pp. 197-208), 奈米物質的暴露評估 (pp. 223-239), 奈米物質對水生生物及環境生態的影響(pp. 150-176),</p>
<p>四、奈米物質的法規管制</p>	<p>美國針對奈米碳管、奈米二氧化矽和奈米氧化鋁微粒的管制，已有“產前通知”(PMN)及“顯著新使用規則”(SNUR)的規定。歐盟針對奈米物質以 REACH 進行管制。</p>	<p>國內無大型的奈米粉體產業，透過進口商申報得到進口總量，但對於購買廠商的流向相當不明。國內奈米標章之產品僅強調其功能性。</p>	<p>國內尚無法規管制任何奈米物質。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。針對國內奈米標章之產品可加強探討其使用過程中的安全性，例如釋出及逸散等問題做深入的研究，以確保消費者的安全。</p>	<p>美國及歐盟對奈米物質的管制近況(pp. 133-149)</p>
<p>五、行政管制</p> <p>1. 各單位的合作及分工</p> <p>2. 作業環境奈米物質控制指引及手冊</p>	<p>1. 勞工為最容易受到奈米微粒的暴露，因此大多針對奈米物質及奈米技術工廠進行管制。美國環保署及歐盟針對工程奈米物質進行管制，美國環保署進行大氣奈米物質的毒性，奈米物質對環境大氣及水體生物的影響進行研究，美國勞工安全研究所進行奈米物質毒性評估及作業勞工暴露研究。</p> <p>2. 已發表安全奈米物質處理及處置指引(如英國，美國，日</p>	<p>1. 國內進行奈米物質的環境監測、水體中的傳輸與宿命，奈米技術在環境整治及偵測上的應用。除工程奈米物質外，勞工安全衛生研究所也進行焊接場所的奈米物質暴露及毒性評估的研究。</p> <p>2. 本國勞工安全衛生研究所已有“奈米物質作業環境控制策</p>	<p>1. 建議可加強奈米物質的環境流佈調查及環境中的濃度模擬，但需有進口的管制措施配合，也可擴及至傳統工業及高科技工業的奈米物質，及柴油車的奈米碳煙排放管制。</p> <p>2. 可針對“奈米物質作業環境控制策略”及奈米技術實驗室暴露控制</p>	<p>奈米物質環境暴露控制與管理對策—重要資訊回顧(pp. 252-270), 奈米物質的暴露控制分組方法(pp. 240-251), 奈米物質量測分析與暴露評估技術重要資訊整理 (pp. 271-321)</p>

3. 奈米物質的暴露控制分組方法	本) 及奈米物質實驗室的最佳作業方法。  3. 英國 COSHH Essentials 線上風險管理系統，協助中小企業執行化學品評估之方法。美國尚無。	略”及”奈米技術實驗室暴露控制手冊”草案，尚待訓練及推行。  3. 無。	手冊”進行人員訓練及推行。  3. 國內可考慮引進奈米物質的暴露控制分組。	
------------------	---	--	---	--

縮寫符號說明：

SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer

DLS: Dynamic Light Scattering

FTIR: Fourier Transform Infra Red

APM analyzer: Aerosol Particle Mass Analyzer

PMN: Pre-manufacture Notice

SNUR: Significant New Use Rule

ELPI: Electric Low Pressure Impactor

APS: Aerodynamic Particle Sizer

IC: Ion Chromatograph

GC: Gas Chromatograph

OC: organic Carbon

EC: Elemental Carbon

TOT : Thermal-Optical-Transmittance

TOR: Thermal-Optical-Reflectance

XRF: X-Ray Fluorescence

PIXE: Proton Induced X-ray Emission

SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry

MOUDI: Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor

TDMA: Tandem Dynamic Mobility Analyzer

COSHH: Control of Substances Hazardous to Health

REACH: Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

LA-ICP-MS: Laser Abrasion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

## 附錄六 期末審查會議審查意見回覆

會議名稱：行政院環保署 98 年度「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」計畫期末審查會議

### 會議記錄

- 一、時間：98 年 12 月 14 日（星期一）下午 13 時 0 分
- 二、地點：本署 4 樓第 3 會議室
- 三、主席：阮執行秘書國棟 記錄：吳婉怡技士
- 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：詳審查意見表
- 八、結論：本計畫期末報告敬請參照委員及本室意見進行修正，並於文到 15 日內提送修正稿 1 份至本室確認，俟確認核可後再製作定稿本及辦理後續結案等相關事宜。
- 九、散會：下午 14 時 50 分。

## 委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
<p>環境檢驗所王所長碧</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 計畫報告及成果完整，值得稱許。在奈米微粒的採樣技術上，克服了微粒彈跳，濕度等之干擾，日趨成熟，強化檢測結果之可靠度，值得肯定及推廣。採樣是否需要發展恆溫恆濕之設備？</li> <li>2. 柴油車排放之奈米微粒偏高，值得後續的檢測，以評估未來管制之需求</li> <li>3. 奈米微粒中之重金屬及 PAHS 之檢測，不易有適當濃度之參考標準品來確認檢測之操作績效，是否可提供國外之資料做比對，以確認檢測結果之準確性。另 PAHs 之檢測，樣品在脂溶性之溶劑，直接進入水溶性移動之 HPLC/MS/MS 分析，請再確認其適當性。另請述明各目標化合物之多重監測離子。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝肯定。微粒粒徑、密度及形貌是會隨溼度而改變，因為微粒吸水的緣故，而溼度與溫度也有相依的關係。然而事實上採樣的目標是真實地反映環境及人體的暴露量，因此國際上積極研發即時儀器來縮小被動式採樣及實際暴露結果的差距。</li> <li>2. 老舊柴油車的污染確實很高，但柴油新車因有加裝微粒捕捉器而大幅降低其微粒的排放量。建議將來針對國內柴油車的污染及控制方法進行深入的研究。</li> <li>3. 本研究嘗試利用 QBQ 及 QBH 方法來量測 PAHs 的濃度，結果發現此法並不可行。一般定量微粒的 PAHs 需在微粒收集濾紙上游利用塗敷樹脂 (XAD-4 or 16) 的介質預將氣態 PAHs 吸附，並在下游再使用塗敷樹脂背襯濾紙或泡棉確認從微粒揮發的 PAHs 之量或吸附是否穿透等問題。98 頁中部份內容因有誤已移除，詳細的 PAHs 分析方法於 3.4 節作說明。PAHs 以掃描模式定量，以選擇離子法定性。</li> </ol>
<p>中興大學化學系李教授茂榮</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究提到有機碳中的 PAHs 的檢測為 GC-MS (Gas chromatography -mass spectrometry)(第 16 頁)但於結果與討論中為 LC-MS-MS(第 98 頁)，並未明列 LC-MS-MS 偵測極限值。</li> <li>2. 第 45 頁中提到現場空白測試，其中以 <math>\text{NO}_3^-</math> 及 <math>\text{NH}_4^+</math> 最高，應為 <math>\text{NO}_3^-</math> 及 <math>\text{SO}_4^{2-}</math> 筆誤，且數字與表 3.5.2 不合。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 98 頁中部份內容因有誤已移除，詳細的 PAHs 分析方法於 3.4 節作說明。本研究並無使用 LC-MS-MS 分析 PAHs，過去研究該方法是用來分析有機酸。另外 p98 所列的數據僅供以後之比較，並不真正代表雪隧微粒中實際 PAHs 之濃度。</li> <li>2. 表中之數據正確，文中已改正。</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p>逢甲大學環工系喻教授家駿</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 報告書內容豐富，研究工作具創新，但仍有少許小錯誤需做修正，使報告書更臻完善，例如：               <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) P.44 中間「24 小時採樣體積為 24L」應是 24m<sup>3</sup>。</li> <li>(2) P.45 表 3.5.2 中關於 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 之空白濃度與文中之敘述不符，請再確認。</li> <li>(3) 水溶液中污染物之濃度請統一用 µg/L 替代 ppb。</li> <li>(4) P.48 警告上限值(UWL):RPD+3 有誤差請修正。</li> </ol> </li> <li>2. P.74 表 4.3.3 到 P.76 表 4.3.4 的數據，請標示濃度單位。</li> <li>3. P.81 表 4.3.5，有些元素的標準偏差值 (S.D) 偏高，數據之 precision 較差，是否符合要求？</li> <li>4. P.153 表 5.3.1 等若引用文獻數據請自行打字，最好勿直接 copy。若寫 Review 報告引用文章之圖表請先說明。</li> <li>5. P.99 表 4.5.1 中 15 種 PAHS 化學名稱縮寫，請與 P.42 名稱縮寫一致。</li> <li>6. 本報告之結論 P.323，請依據計畫目標及 P.21 實際效益，並請評量計畫之達成率。</li> <li>7. 報告書內容豐富，但本報告之建議事</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝肯定。(1)-(4)皆已更正。</li> <li>2. 濃度為 ng/m<sup>3</sup> 且已標上。</li> <li>3. 該表為四次雪隧樣本的分析結果，因大氣變動快速且大，所以 S.D 較高是合理的。</li> <li>4. 修改在章節一開始就先說明引用圖表等問題。</li> <li>5. 已修改為一致。</li> <li>6. P.323 結論部份已依 P.21 實際效益修改，並自我評量達成率為 100%。</li> <li>7. 已依委員意見修改。</li> </ol>

委員意見	意見回覆
<p>項 P.334 應可寫得更具體。</p> <p>中國科技大學通識中心謝教授子陽</p> <p>本計畫資料豐富，包括創新性高、國際性期刊發表、奈米顆粒採樣裝置創新以及知識缺口補強等工作都值得肯定，謹就成果及報告格式提出建議，供執行團隊參考。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 執行團隊應可建議如何使用本計畫成果(包括測試法、設備及知識應用。)</li> <li>2. 在奈米微粒採樣工具的平滑噴嘴創新，收集粒徑是否有更小尺寸的資料？若有，對奈米顆粒蒐集將更有助益。</li> <li>3. 有關國內外奈米物質管制方法中的暴露評估，建議針對國外資料中，應界定係屬於製造過程或製成品的使用過程的暴露評估或危害(以雷射印表機為例，是碳粉匣製程或印製過程中的暴露量或危害較大。)</li> <li>4. 第二章撰寫方式非常仔細比對環保署要求及執行團隊貢獻(P.17~P.22)，建議格式上再行確認。</li> <li>5. 第六章的結論及建議可將前述第五章知識缺口的結論及建議的重點放入第六章(例如 P.314 第一項建議可作為環保署施政或未來計畫的重要建議。)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 建議如何使用本計畫成果之敘述已增加於結論之中。</li> <li>2. 本研究另外也有設計截取粒徑為 56 奈米的噴嘴，因此可將 PM<sub>0.1</sub> 分為兩階。</li> <li>3. 此方面的研究，國外正在進行中，國內也值得學者投入。</li> <li>4. 已照委員意見修改。</li> <li>5. 第六章內容已依照委員意見作修改。</li> </ol>
<p>中正大學機電光整合工程研究所王教授欽戊</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. MOUDI 奈米微粒檢測設備的改善雖</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本報告於附錄七詳述儀器操作之方</li> </ol>



委員意見	意見回覆
<p>然有其意義，但由於該檢測設備若由不同的採樣與檢驗人員來執行常有極大不同的數據，意味著該檢測設備的可信度仍有待評估，宜請研發團隊就此一部份有所改進。</p> <p>2. 本案的創新性仍嫌不足，充其量只是檢測技術的部分改善而已。</p> <p>3. 本案對國家、社會極具正面價值的貢獻，仍有待加強。</p>	<p>法步驟，可減少人為操作造成的問題。</p> <p>2. 將”創新”改為”具國際水準”。</p> <p>3. 本研究案的技術水準應該可以趕上或超越國技水準，將來會更努力做出對國家、社會極具正面價值的貢獻。</p>
<p>財團法人工業技術研究院南分院栗顧問愛網</p> <p>1. 參與 Subramanian et al 利用 TQQQ 實驗系統之概念，將 QBQ 方法運用在作 PAHs 分析，是在大氣環境奈米微粒 PAHS 濃度量測方法之創新改進，並設計製作更平滑之 MOUDI 噴嘴，以減低微粒之損失及噴嘴之阻塞，對量測精準度有助益，應予以肯定。</p> <p>2. 在諸多地點進行奈米微粒濃度量測，微粒化學組成分析及 OC/EC，PAHs 等，彙集許多實驗數據，可作為國內推動環保工作之參考資料。其中柴、汽油車及機車所排放之 PM 資料更應深入探討，可作為日後製作「交通工具空氣污染物排放標準」之 Data base。</p> <p>3. 為補足現階段暴露與風險評估的知識缺口所進行的十項主題文獻彙整工作相當 Comprehensive，其中有許多的資訊不為吾人所熟知或與學習知識相異之需(例如 LNT 之毒性主要是在其界面活性劑之選用，而非由其粒徑，形</p>	<p>1. 本研究尚有很多部分需加強努力。</p> <p>2. 柴、汽油車及機車所排放 PM 之研究本團對將來會持續努力。</p> <p>3. 知識缺口回顧的文章將發表於環保署奈米知識平台，讓更多人得到最新的奈米資訊。</p>

委員意見	意見回覆
<p>狀而定；LNT 經酸處理會使毒性增加等)，應將之散佈使大家對奈米物質瞭解更加正確。</p> <p>永續發展室</p> <p>期末報告尚有部分印製及撰寫格式未符本署之規定，檢附「報告印製與撰寫格式確認表」(如附)，請參照修正。</p>	<p>1. 已依規定修正。</p>

附錄七 QA/QC 規劃書及執行結果

行政院環境保護署

98 年度專案計畫品保品管規劃書

計畫名稱：「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」  
研究案

“Developing analytical tools for measuring and characterizing  
nanomaterials in the environment”

執行期間： 中華民國 98 年 3 月 ~ 98 年 12 月

計畫受委託單位： 國立交通大學環境工程研究所

中華民國 98 年 11 月

## 1. 計畫內容

### 1.1 目標說明及計畫源起

奈米技術在環境及各個領域均有很大的運用潛能，然而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，資訊相當有限。我國在積極發展奈米科技的同時，亦有感於「奈米科技對環境安全衛生(ESH)影響」之重要性，已開始執行 ESH 整合計畫，期望能確實掌握奈米產業對環境安全衛生之衝擊。

本研究將進行粉體工廠、車輛移動源及森林自然排放奈米微粒的現場採樣及其粒徑分佈及濃度的即時量測，採樣擬用 MOUDI (Model 110, MSP Corporation, Minneapolis, MN)及 Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)，即時監測則是使用 SMPS (Model 3034, TSI Incorporated, St. Paul, MN)，利用量測結果相關公式(Sioutas et al., 1999)，可得到不同來源的奈米微粒的密度，此外收集在濾紙上的微粒再進一步做碳、金屬及離子成分分析。

本研究能得到粉體工廠、車輛移動源及森林自然排放較準確的奈米微粒濃度及化學成分，並建立可達國際水準之採樣及分析技術。

### 1.2 所得數據之用途

數據可供環保署及政府相關部門如勞研所及衛生署使用，作為相關政策的參考。此外本研究的結果亦將投稿國際期刊。

### 1.3 預定開始及完成日期

本研究於 98 年 3 月 17 日開始執行，98 年 12 月 31 日前完成，總計 9.5 個月。

### 1.4 計畫工作流程

如圖 1-1 所示。

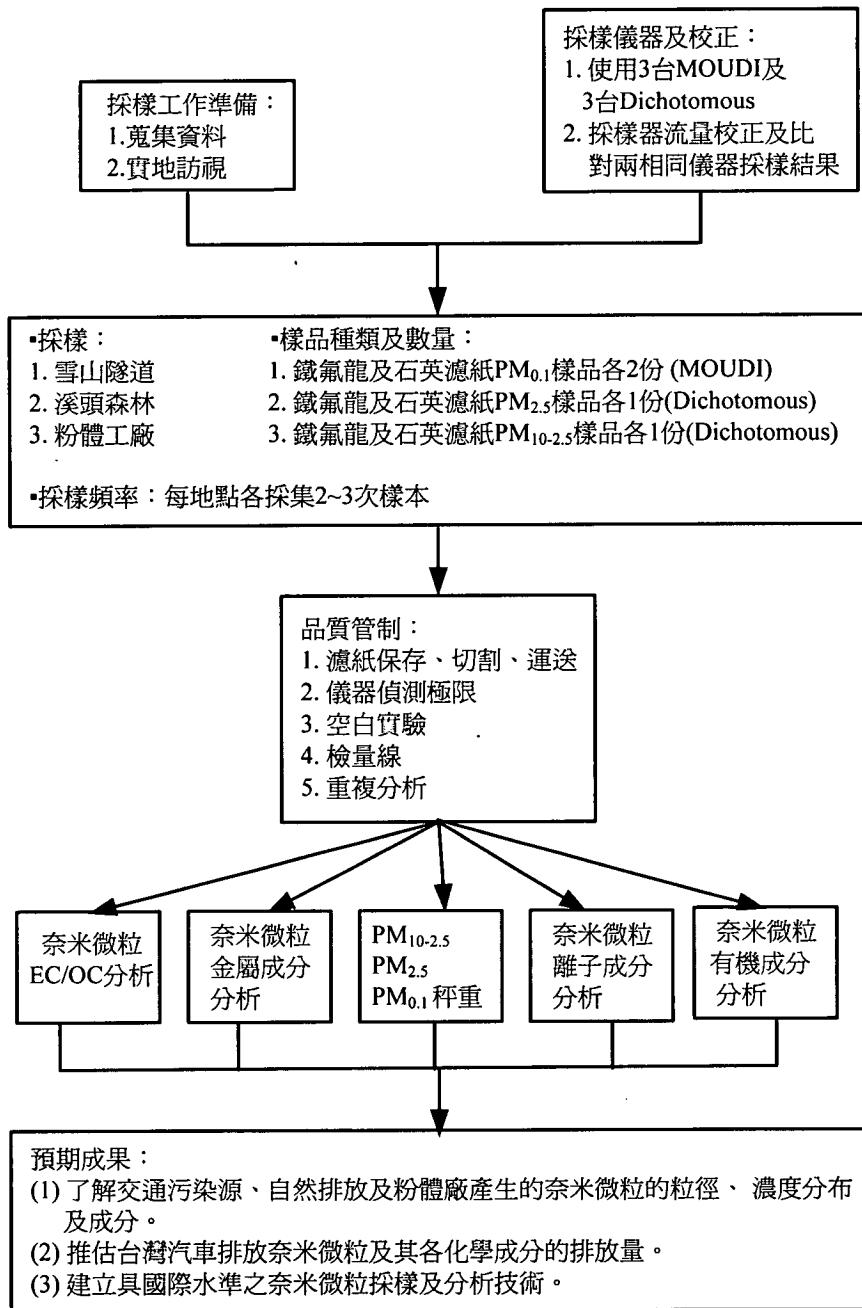


圖 1-1 計畫工作流程圖。

## 2. 計畫執行之組織及職責

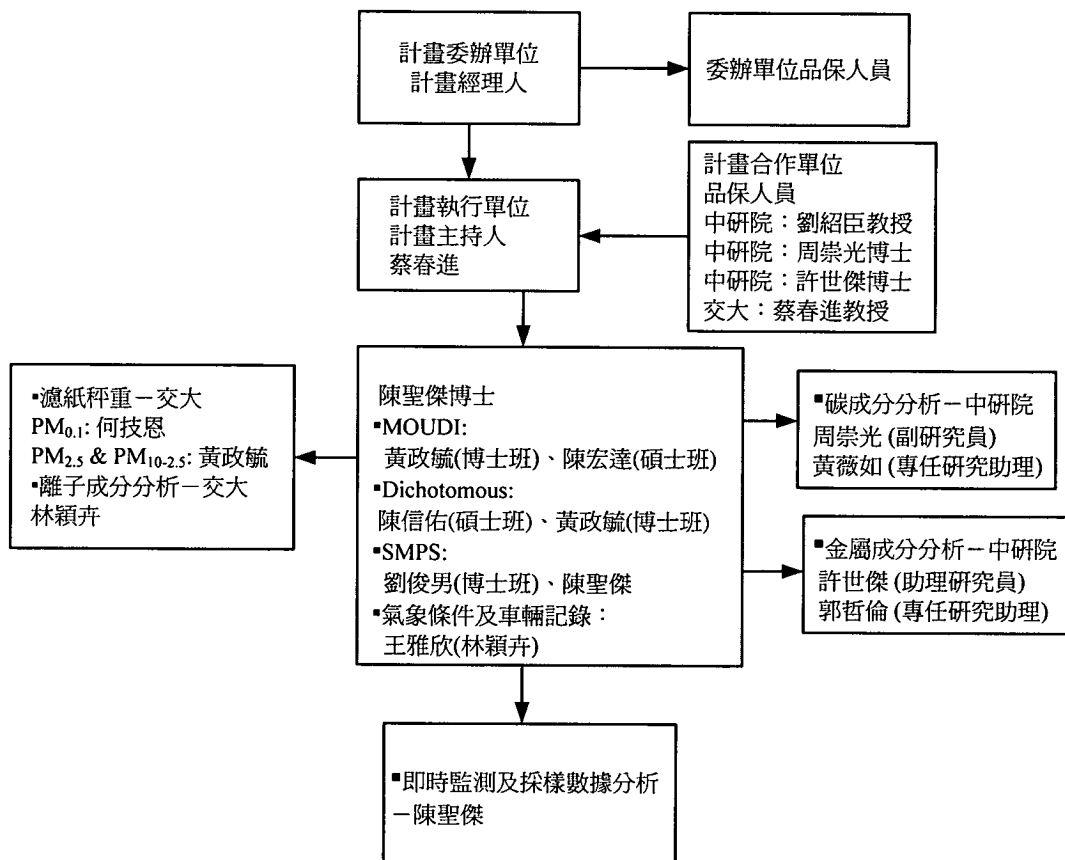


圖 2-1 計畫執行之組織及職責。

### 3. 數據品保目標

實驗室 QA/QC 制度的建立，基本上是協助分析人員與管理人員如何判定分析結果的準確性。在實驗室中或採樣現場，要從儀器設備要得到一個數據相當容易，但若要判斷結果之正確性，就需要嚴密的 QA/QC 管理制度。

#### 3.1 精確度(Precision)

良好的制度，對分析方法應有合理的流程，對數據有合理的追蹤、查核。某一樣品經重複分析多次，其分析值間的符合度，可以下列式子來表示相對百分偏差 R (Relative Percent Difference)，認定其精密度。

$$R = \frac{|x_1 - x_2|}{\frac{1}{2}(x_1 + x_2)}$$

$x_1, x_2$  為量測值。

除了另有規定外，通常十個樣品，至少應有一個樣品執行重複分析。並且求出

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n Ri}{n}$$

$$SD = \frac{\sum (Ri - \bar{R})^2}{n-1}$$

經過多次重複分析之後，需做出管制圖。

## 4. 取樣程序

本研究選擇雪山隧道、溪頭大實驗林森林及粉體工廠，進行車輛污染源、自然源及人造奈米等產生之奈米微粒( $< 100 \text{ nm}$ ,  $\text{PM}_{0.1}$ )的量測及採樣，分析項目包括微粒的粒徑分佈、數目與重量濃度及成分。此外我們亦將量測 $\text{PM}_{2.5}$ 及 $\text{PM}_{10}$ ，以求取各排放源較完整的濃度分布，並獲取更多的相關數據。

### 4.1 採樣儀器

$\text{PM}_{0.1}$ 是使用MOUDI Model 110 3台來進行採樣(MSP Corp., MN, USA);  $\text{PM}_{10-2.5}$  ( $=\text{PM}_{10}-\text{PM}_{2.5}$ )及 $\text{PM}_{2.5}$ 則是利用3台雙通道虛擬採樣器Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)。

#### 4.1.1 MOUDI

圖4-1為MOUDI的實際照片及內部構造的示意圖。MOUDI是一台串聯式的多階慣性衝擊器(Model 110有10個衝擊器)，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採樣器中各階衝擊器的氣流速度隨著階數增加而提高，上層衝擊器噴嘴的數目較少，孔徑也較大。在設計流量 $30 \text{ L/min}$ 的操作條件下，Model 110 (10階)(MOUDI 1)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 $< 0.056 \mu\text{m}$  (after filter)等10個粒徑區間。

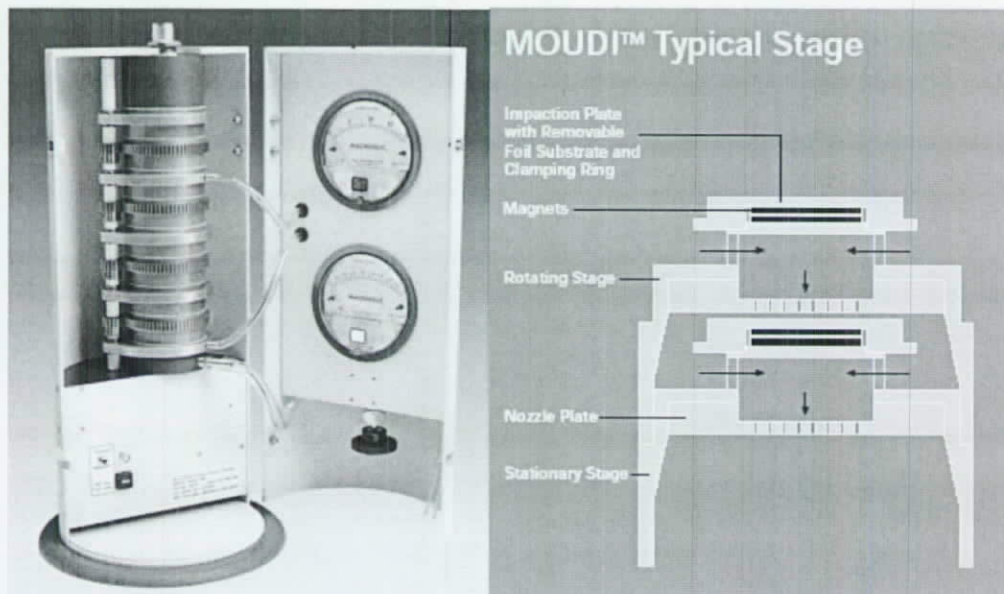


圖 4-1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖 (MSP website, [http://www.msppcorp.com/air\\_sample.htm](http://www.msppcorp.com/air_sample.htm))。



本研究在第九階及終端濾紙使用濾紙收集微粒，第九階收集 100-180 nm，將第十階收集 56-100 nm 微粒的衝擊器移除則終端濾紙收集 <100 nm 之微粒(PM<sub>0.1</sub>)。而噴灑矽黃油的鋁箔僅做秤重。其中一台 MOUDI 的第九階及終端濾紙使用鐵氟龍濾紙(M1) (Zefluor P5PJ037-047 or Teflo R2PL037-047, Pall Corp., USA)，另外兩台 MOUDIs 改在第九階及終端濾紙使用石英濾紙(Tissuquartz 2500QAT-UP, Pall Corp., New York, USA)來收集微粒，其中一台裝配石英濾紙的 MOUDI，入口使用 HEPA 先將微粒過濾(M2)，來研究濾紙吸附有機氣體的問題，此方法與 Subramanian et al. (2004)中的 QBT 類似，另一台石英 MOUDI (M3)入口不加裝過濾器，所以微粒及氣體皆會進入 MOUDI 中。在兩台石英 MOUDIs 中(M2&3)，終端石英濾紙階放兩片，此方法與 Subramanian et al. (2004)的 QBQ 相同，其中 M2 兩片終端濾紙的濃度可作為濾紙吸附 VOCs 是否飽和的根據，如果兩片濃度接近，顯示在濾紙的氣態及微粒態 VOCs 已達成平衡，因此真實微粒的有機碳濃度則為  $OC=MQ-QBQ$  (MQ: M3 終端濾紙的第一片石英濾紙)，如 M2 終端濾紙下片比上面一片低，顯示尚未達平衡，則  $OC=MQ-QBQ-0.68$  (Subramanian et al., 2004)。3 台 Dichots 的濾紙配置方式與 MOUDIs 相同，一台使用鐵氟龍濾紙，另兩台使用石英濾紙。所有鐵氟龍濾紙的樣本做秤重，石英濾紙不做秤重。

### 操作

1. 將噴灑過矽油並經烘烤、調理及秤重過的鋁箔濾紙平放在衝擊板上，然後用蓋環夾緊。
2. 在齒輪及 O-ring 塗上一層凡士林(每隔一段時間，約 2 星期)。
3. 測漏試驗(步驟如下節說明)。
4. 量測溫度及壓力，利用以下公式找出對應校正時的流量( $Q_c$ )，將  $Q_c$  帶入校正曲線(參考第 8 章—校正程序及頻率)算出需調整的壓差值，此時採樣的真實體積流率即為 30 L/min。
5. 啟動抽氣馬達，調整壓力表至真實採樣流量為 30 L/min 時之壓力，同時記錄採樣開始之時間、地點、及其他相關資訊於「MOUDI 現場採樣記錄表」(表 6-1)。
6. 採樣期間每隔 30 分鐘需記錄壓差表的讀值於「MOUDI 壓差記錄表」(表 6-2)以觀測採樣流量是否穩定及噴嘴是否有塞住的情形。
7. 採樣後將抽氣馬達關閉，同時記錄採樣結束之時間，將 MOUDI 帶回實驗室，小心取下濾紙並置入調理箱中，進行至少一天之調理工作，待溫溼度回復到濾紙採樣前的狀況，稱濾紙之末重，計算採樣結果，計算過程須遵照表 6-1 中的方法。

### 測漏

1. 將各階衝擊板置入採樣器中。
2. 在 MOUDI 入口接上真空計(或壓力計)及針閥，真空計在針閥與入口之間，並開啟馬達讓衝擊器旋轉。

3. 打開真空幫浦並關閉針閥，當真空計讀值大於  $80 \pm 5$  kPa (壓力計則小於  $20 \pm 5$  kPa)，關閉幫浦。
4. 觀察並記錄真空計讀值的變化，當洩漏率小於 25 Pa/s 則表示通過測漏。

### 清潔

MOUDI 的第 7 及 8 兩階( $0.32$  及  $0.18 \mu\text{m}$ )的噴嘴容易被微粒塞住，所以當流量還是  $30 \text{ L/min}$ ，但壓損有明顯變大時，即表示噴嘴有塞住。不可將 MOUDI 的任何一部份放入超音波震盪器中清洗(會損壞噴嘴)，正確的方式為先將要清洗的部份浸入加少許洗潔精的清水中或其它清潔用的溶劑如酒精，一段時間後(約 24 小時或更久)，用蒸餾水或酒精漂洗。取下噴嘴時要相當小心，因為很容易損壞噴嘴。

### 4.1.2 Dichot

圖 4-2 為雙通道  $\text{PM}_{10-2.5}$  (Coarse particle)及  $\text{PM}_{2.5}$  (Fine particle)虛擬採樣器 Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)的實體照片及構造示意圖。微粒進入 Dichotomous 上方的環形入口後，會先經過一  $\text{PM}_{10}$  的衝擊器去除  $10 \mu\text{m}$  以上的微粒，小於  $10 \mu\text{m}$  的微粒會通過加速噴嘴而進入虛擬衝擊器中(Virtual Impactor)，微粒因慣性力大小的不同會被分成兩股，較大顆的微粒(coarse particle,  $10-2.5 \mu\text{m}$ )會直接進入噴嘴下方，吸取流量較小( $1.67 \text{ L/min}$ )的通道而被收集在濾紙上；較小的微粒(fine particle,  $< 2.5 \mu\text{m}$ )則跟隨氣流轉向，進入吸取流量較大( $15 \text{ L/min}$ )的通道而被收集在另一片濾紙上。

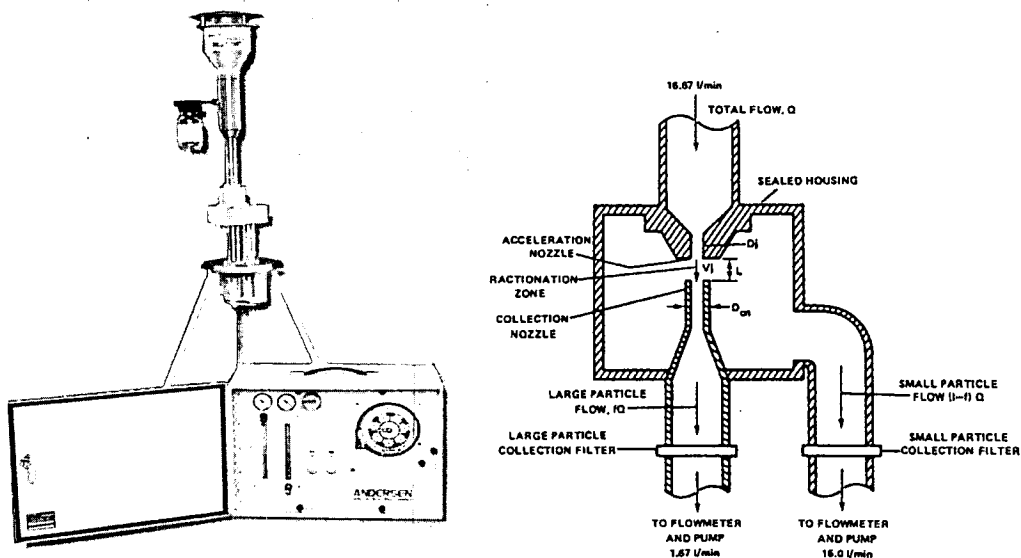


圖 4-2 雙通道  $\text{PM}_{10-2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  虛擬採樣器(Dichotomous, Andersen SA-241)實體照片及構造示意圖(<http://www.pacwill.ca/dichot.htm>)。

### 操作

1. 先確認乾淨、待置入採樣器的濾紙並無破損，如有破損必須更換好的濾紙。
2. 用鑷子將濾紙置入濾紙匣中，之後將濾紙匣放在有保護作用的有蓋小盒子，且小盒子上需註明包括：採  $PM_{2.5}$  或  $PM_{10-2.5}$ 、採樣器編號及採樣日期時間。
3. 採樣開始前，將採樣器上機械式或電子式的時間記錄器轉成“OFF”。
4. 將  $PM_{2.5}$  濾紙匣(內含預先秤重過的乾淨濾紙)置於細流量的濾紙托盤上，用手將拖盤旋入上方的不鏽鋼管並旋緊，完成後依相同步驟安裝  $PM_{10-2.5}$  濾紙匣。嚴禁嘗試同時將  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10-2.5}$  托盤同時旋入上方管件，因為此動作常常造成濾紙移位或破損。
5. 在濾紙拖盤上各有一個 O-ring，可以讓採樣器不會從此處漏氣，所以一定要檢查 O-ring 是否還在且無損壞。
6. 打開控制盤蓋，將機械式或電子式的時間記錄器打開“ON”。
7. 打開真空幫浦，熱機約 5 分鐘，同時記錄採樣時相關資料包括：採樣地點、採樣日期、濾紙編號、採樣器型式與序號、現場情況及採樣前後的濾紙壓差等於「Dichot 現場採樣記錄表」(表 6-3)。
8. 根據溫度、壓力及流量校正曲線(參考第 8 章—校正程序及頻率)調整浮子流量計刻度，使粗微粒及總實際採樣的體積流量各為 1.67 及 16.7 L/min。
9. 觀察並記錄控制箱的真空計讀值，使用 2  $\mu m$  孔隙(pore size)的濾紙時，總壓損值應約為 1 到 2 inch-Hg；粗流量壓損值應接近零。
10. 設定預計採樣的時間。
11. 採樣期間，每隔約 30 分鐘需記錄大氣溫溼度及浮子的刻度於「Dichot 浮子及溫溼度逐時變動記錄表」(表 6-4)，並觀察是否有流量不正確的情形發生。
12. 採樣後將抽氣馬達關閉，同時記錄採樣結束之時間，將 Dichot 帶回實驗室，小心取下濾紙並置入調理箱中，進行至少一天之調理工作，待溫溼度回復到濾紙採樣前的狀況，稱濾紙之末重，計算採樣結果，計算過程須遵照表 6-4 中的方法。

### 測漏

1. 置入乾淨的濾紙於採樣器兩濾紙托盤並向上鎖緊。
2. 取下採樣器入口部分(環形入口及用來篩除 10  $\mu m$  以上的衝擊器)。
3. 打開電源熱機至少 5 分鐘。
4. 入口處套上入口轉接器並慢慢使之密閉。
5. 將兩個浮子流量計的閘開至全開並開啟幫浦。
6. 待控制箱總真空計的讀值達到約 23 inch-Hg 時，關閉電源。
7. 壓力不可在 60 秒以內降至 0。

### 清潔

1. 每經三至四次採樣後，需將採樣器各部分拆開清理，特別是各管內壁，需清理乾淨。
2. PM<sub>10</sub> Inlet 需塗佈 grease。
3. 各部分接縫及 O-ring 需塗以油脂，避免漏氣發生。
4. 濾紙托盤需仔細擦拭乾淨，避免污染濾紙樣本。

### 4.3 濾紙之 QA/QC 管制

檢查每張新的採樣濾紙是否為正確之型式與大小？是否有小破洞及微粒？及其他不良處，不合格之濾紙應丟棄不用。每一張濾紙都應有其獨特之編號以及濾紙資訊。一般濾紙的編號無法直接標示在濾紙上面，可將濾紙置於保存容器中(例如直徑約 50mm 的壓克力小盒子)，將編號寫在貼紙上並貼於盒子底部。本研究採樣時共使用 MOUDI 及 Dichot 兩種儀器各兩台，用到的濾紙有四種，包括：鐵氟龍(Zefluor P5PJ037-047 or Teflo R2PL037-047, Pall Corp., USA)、石英(Tissuquartz 2500QAT-UP, Pall Corp., New York, USA)及鋁箔濾紙，其中鋁箔濾紙僅用於 MOUDI 中防止微粒彈跳(塗敷矽油)及秤重。編號的方式與採樣時間、何種採樣器及其編號、濾紙材質等，說明如圖 4-3 所示。

使用 Dichot 採樣時，我們在濾紙編號最後一碼分別用 C 和 F 來辨識粗微粒(PM<sub>10-2.5</sub>)和細微粒(PM<sub>2.5</sub>)的濾紙。此外鐵氟龍及石英實驗室(Lab)空白及現場(Field)空白濾紙也都各有兩片，作為查核之用。

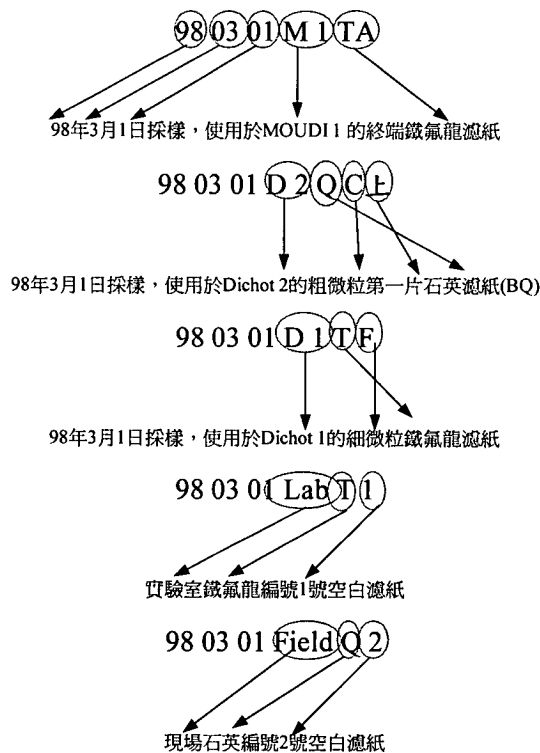


圖4-3 本研究濾紙編號的方式。

#### 4.3.1 鐵氟龍濾紙

##### 1. 調理

濾紙置入及從恆溫、恆溼箱取出均需填寫「濾紙使用管制表」(表4-5)，採樣前與採樣後的所有濾紙樣本，秤重前必須進行如下的調理：

- (1)平均溫度： $22 \pm 1$  °C。
- (2)溫度控制：24 小時內溫度變化在 $\pm 1$  °C。
- (3)平均溼度：相對溼度 40-45 %。
- (4)溼度控制：24 小時內相對溼度變化控制在 $\pm 5$  % 內。
- (5)調理時間：不少於 24 小時。

##### 2. 秤重程序

- (1)新買的濾紙必須立刻儲放在調理環境進行調理，直到採樣前 5 天內再進行秤重。
- (2)分析天平必須被置於與調理濾紙相同的控制環境中，調理過之濾紙應立刻秤重，不可在調理後秤重前這段時間內再暴露於其它環境條件。
- (3)採樣前後濾紙秤重之調理條件必須是相同的(相對溼度維持在 $\pm 5$  %以內，溫度 $\pm 1$  °C)。
- (4)採樣前後濾紙的秤重必須使用相同的天平，使用靜電中和器中和濾紙的靜電。濾紙採樣前後之秤重由同一個人執行。
- (5)天平使用者於每次秤量前執行零點檢查，每個月以經校正之標準砝碼執行刻度校正，每六個月以經校正之標準砝碼執行重複校正。參考砝碼質量校正：參考砝碼應定期送校(校正頻率三年一次)，以確認有否因砝碼使用過久或污染而造成誤差。
- (6)採樣前秤重之結果必須填寫在濾紙秤重記錄表，MOUDI 中使用的鐵氟龍濾紙重量記錄於「MOUDI 中使用濾紙秤重記錄表」(表 4-6)；Dichot 中使用的鐵氟龍濾紙重量記錄於「Dichot 中使用鐵氟龍濾紙秤重記錄表」(表 4-7)。
- (7)採樣完成當天內由採樣人員收回採樣後樣品濾紙，以避免濾紙放置過久被污染。
- (8)由採樣器上取下的採樣完成濾紙需裝於壓克力濾紙匣內，於一日內送回實驗室秤重，填寫「濾紙監管記錄表」(表 4-8)並移交分析人員及，並於二星期內分析完成，以避免濾紙上物質起變化。

#### 4.3.2 石英濾紙

石英濾紙因要做碳分析，所以須先放入烤箱經高溫 900 °C 烘烤 3 小時，以除去濾紙表面可能殘留的有機物質。石英濾紙不做秤重，但因要做碳分析，所以保存及運送要特別注意。從採樣器取出後如無法馬上進行分析時，需將樣品放入 4 °C 冰箱冷藏。

#### 4.3.1 鋁箔濾紙

鋁箔濾紙調理與秤重程序與鐵氟龍濾紙類似，惟鋁箔濾紙有經噴灑矽油的動作。以下為矽油噴灑的步驟：

1. 先清洗用來放置鋁箔的壓克力板，並用空氣噴槍吹乾。
2. 將壓克力板(載有 9 個直徑約 1.5 inch 圓孔的壓克力板)底座置於報紙上，放上鋁箔、並用壓克力蓋上(注意取出及放置鋁箔時、不要讓鋁箔有凹折。)
3. 在鋁箔斜上方距離約 50 公分處，以水平方向將矽油往鋁箔上方噴灑，使其均勻散佈於鋁箔上(剛按下時的矽油顆粒較大，不要噴灑於鋁箔上)。
4. 將噴灑完矽油的鋁箔移至烘箱中，控制溫度為 65 °C，進行烘乾 90 分鐘。
5. 矽油噴灑量需控制在 0.25-0.45 mg 之間，太多會造成採樣後矽油沾黏到濾紙壓環，太少會造成微粒彈跳的增加。
6. 進行與鐵氟龍濾紙相同的調理與秤重工作。
7. Coating 前後的鋁箔重量需填寫於「鋁箔 Coating 前後重量記錄表」(表 4-9)。

#### 4.4 濾紙保存切割及運送

##### 4.4.1 濾紙保存

採樣結束後馬上將濾紙從採樣器中取出，並裝於壓克力濾紙盒內，於當日送回實驗室秤重，以避免濾紙放置過久被污染。測量結果填寫於濾紙監管記錄表(表 4-8)並移交分析人員(中央研究院環境變遷中心周崇光博士及許世傑博士)，並於二星期內分析完成，以避免濾紙上物質起變化。採樣後樣品是否於運送途中受到污染。避免強力搖動濾紙存放之壓克力盒或倒置壓克力盒而導致誤差。

##### 4.4.2 濾紙切割及運送

本研究中的其中一台 MOUDI 的石英濾紙整片轉交給中央研究院周崇光博士實驗室進行碳成分分析；另一台的石英濾紙給中央研究院龍世俊博士實驗室進行有機成分分析。鋁箔濾紙也不需切割，僅做重量量測，但鐵氟龍濾紙則需進行裁切，以利後續的微粒成分分析。切割的方式為：1/2 給中央研究院環境變遷中心許世傑博士實驗室進行金屬成分分析；1/2 由本研究室做離子成分分析。切割前須先完成秤重，秤重過程需全程用鑷子小心操作，慎防微粒掉落，影響結果及後續分析。

鐵氟龍濾紙切割時使用陶瓷剪刀裁剪，切下的濾紙須先秤重，了解濾紙切割之比例，再置於乾淨壓克力盒再個別運送至各實驗室，當面交給負責的分析人員或代收人員。石英濾紙運送不可用快遞或郵寄的方式除非使用低溫宅急便，儘可能請專責人員以搭車或自行開車的方式來運送，將樣品全程放置在攜帶型的小冷藏箱，以確保樣品的新鮮與完整。

表 4-1 MOUDI 採樣現場記錄表。

MOUDI 現場記錄表													
地點			上表壓差				下表壓差						
編號	MOUDI _____		開始 _____ cmH <sub>2</sub> O				開始 _____ inH <sub>2</sub> O						
濾紙(ID)			結束 _____ cmH <sub>2</sub> O				結束 _____ inH <sub>2</sub> O						
			平均 _____ cmH <sub>2</sub> O				平均 _____ inH <sub>2</sub> O						
日期/時間	開始			採樣時間Δt								小時	
	結束												
環境壓力	mmHg		氣溫										℃
總壓差表設定： $Q_c = Q_{std}(30 L/min) \left(\frac{T_c}{T_o}\right) \left(\frac{P_o}{P_c}\right)$ ， 校正公式：_____，下表壓差值=_____ inH <sub>2</sub> O													
採樣標準流量 $Q_{std} =$ _____ std L/min $Q_{std} = Q_c (P_o/T_o) (298/760)$ 以平均下表壓力計算 $Q_c$													
標準採樣體積 $V_{std} =$ _____ m <sup>3</sup> ， $V_{std} = Q_{std} \times \Delta t$													
採樣前濾紙重： $W_{i0} =$ _____, $W_{i1} =$ _____, $W_{i2} =$ _____, $W_{i3} =$ _____, $W_{i4} =$ _____, $W_{i5} =$ _____, $W_{i6} =$ _____, $W_{i7} =$ _____, $W_{i8} =$ _____, $W_{i9} =$ _____, $W_{i10} =$ _____, $W_{iAF} =$ _____ mg													
採樣後濾紙重： $W_{f0} =$ _____, $W_{f1} =$ _____, $W_{f2} =$ _____, $W_{f3} =$ _____, $W_{f4} =$ _____, $W_{f5} =$ _____, $W_{f6} =$ _____, $W_{f7} =$ _____, $W_{f8} =$ _____, $W_{f9} =$ _____, $W_{f10} =$ _____, $W_{fAF} =$ _____ mg													
PM淨重 $W_p = W_f - W_i$ $W_{p0} =$ _____, $W_{p1} =$ _____, $W_{p2} =$ _____, $W_{p3} =$ _____, $W_{p4} =$ _____, $W_{p5} =$ _____, $W_{p6} =$ _____, $W_{p7} =$ _____, $W_{p8} =$ _____, $W_{p9} =$ _____, $W_{p10} =$ _____, $W_{pAF} =$ _____ mg													
各階濃度 $(C_p - C_{AF}) = W_p \times 10^3 / V_{std}$ μg/m <sup>3</sup> 環保署測站 PM <sub>10</sub> _____, PM <sub>2.5</sub> _____ $C_0 =$ _____, $C_1 =$ _____, $C_2 =$ _____, $C_3 =$ _____, $C_4 =$ _____, $C_5 =$ _____, $C_6 =$ _____, $C_7 =$ _____, $C_8 =$ _____, $C_9 =$ _____, $C_{10} =$ _____, $C_{AF} =$ _____, PM <sub>2.5</sub> = _____, PM <sub>10</sub> = _____													
階	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	After	
Cut (μm)	18	10	5.6	2.5	1.8	1.0	0.56	0.32	0.18	0.1	0.056	<0.056	
濾紙編號													
備註：													
操作者：						審核者：							

表 4-2 MOUDI 壓差記錄表。

MOUDI 壓差紀錄表		日期：			
時間(時/分)	MOUDI 1		MOUDI 2		記錄者
	上表壓差 (cmHg)	下表壓差 (inHg)	上表壓差 (inHg)	下表壓差 (inHg)	
備註：					
審核者：					



表 4-3 Dichot 現場記錄表。

Dichot現場記錄表			
地點		日期	____年____月____日
編號		粗流量校正	m=____, b=____, TFR=____ L/min
PM <sub>10-2.5</sub> 濾紙(ID)		總流量校正	m=____, b=____, CFR=____ L/min
PM <sub>2.5</sub> 濾紙(ID)		真空計讀值	總流量初始=____, 總流量結束=____
開始時間(日時分)	/ /		粗流量初始=____, 粗流量結束=____
結束時間(日時分)	/ /	採樣時間Δt	____小時____分鐘
環境壓力Pa	____mmHg	氣溫Ta	____℃, ____K
總流量校正： $TQc = 16.7 [(Pa/Pc)(Tc/Ta)]^{0.5}$ ；校正時的 $CQc = 1.67 [(Pa/Pc)(Tc/Ta)]^{0.5}$ TSP,CSP = m(TQc,CQc) + b			
採樣開始的TSP____ 採樣結束TSP____ 平均(I)____ 平均總流量(TQa)____			
採樣開始的CSP____ 採樣結束CSP____ 平均(I)____ 平均粗流量(CQa)____			
$TQa, CQa = I/m \{[\text{平均}(I)] - b\}$			
總採樣體積 (TVa)=TQa×Δt=____ L/min 採樣細流量(Qa)=____ L/min			
粗流量採樣體積 (CVa)=CQa×Δt=____ L/min FQa= TQa - CQa			
數據計算			
標準採樣體積(Vstd)：總標準採樣體積(TVstd)____ m <sup>3</sup> ；總粗流量採樣體積(CVstd)____ m <sup>3</sup>			
$TVstd, CVstd = (Va)(10^{-3}) \left[ \left( \frac{Pa}{Ta} \right) \left( \frac{298}{760} \right) \right]$			
總細流量採樣體積(FVstd)____ m <sup>3</sup> FVstd=TVstd-CVstd			
Filter Weight :			
細微粒：總重(Wg)____ mg		粗微粒：總重(Wg)____ mg	
濾紙重(Wt)____ mg		濾紙重(Wt)____ mg	
淨重(Mc)____ mg		淨重(Mc)____ mg	
PM <sub>10</sub> Concentration____ μg/m <sup>3</sup>		$\frac{(Mf + Mc)(10^3)}{TVstd}$	
PM <sub>2.5</sub> Concentration____ μg/m <sup>3</sup>		$\frac{(Mf/0.9)(10^3)}{TVstd}$	
TSP: 總流量浮子設定點 CSP: 粗流量浮子設定點			
備註：			
操作者：		審核者：	

表 4-4 Dichot 浮子及大氣溫溼度逐時變動記錄表。

Dichot 浮子及大氣溫溼度逐時變動記錄表							
操作日期： 年 月 日							
時間(時/分)	T(°C)	RH(%)	Dichot 1		Dichot 2		記錄者
			總流量浮子 刻度	粗流量浮子 刻度	總流量浮子 刻度	粗流量浮子 刻度	
備註：							
審核者：_____							

表 4-5 濾紙使用管制表。

濾紙使用管制表						
濾紙(ID)	恆溼恆溫箱編號	RH%	溫度℃	放入日期時間	取出日期時間	操作者
備註：						
審核者：						

表 4-6 MOUDI 中使用濾紙秤重記錄表。

MOUDI濾紙秤重記錄表		日期時間(年/月/日/時) _____ 溫溼度 _____℃, _____%								
Dp <sub>50</sub> (μm)	鋁箔濾紙 濾紙(ID)	次 採樣	1	2	3	4	5	平均	σ	重量 差異
18		前								
		後								
10		前								
		後								
5.6		前								
		後								
2.5		前								
		後								
1.8		前								
		後								
1.0		前								
		後								
0.56		前								
		後								
0.32		前								
		後								
0.18		前								
		後								
0.1		前								
		後								
<0.1		前								
		後								
鐵氟龍濾紙										
Lab1		前								
		後								
Lab2		前								
		後								
Field1		前								
		後								
Field2		前								
		後								
操作者：_____ 審核者：_____ MOUDI編號：_____										

表 4-7 Dichot 中使用鐵氟龍濾紙秤重記錄表。

Dichot 中使用鐵氟龍濾紙秤重記錄表		日期時間(年/月/日/時)_____							
		溫溼度 _____°C, _____%							
濾紙(ID)	次	1	2	3	4	5	平均	$\sigma$	重量 差異
	採樣								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								

操作者：\_\_\_\_\_ 審核者：\_\_\_\_\_

表 4-8 濾紙監管記錄表。

濾紙監管記錄表						
濾紙編號(ID)	採樣地點	採樣日期 dd/mm/yy	採樣時間 hh:mm→hh:mm	採樣前重 (mg)	採樣後重 (mg)	微粒淨重 (mg)
繳樣品人：		日期/時間：		收樣品人：		日期/時間：
備註：						

表 4-9 鋁箔濾紙 Coating 前後秤重記錄表。

鋁箔濾紙Coating 前後秤重記錄表		日期時間(年/月/日/時) _____ 溫溼度 _____°C, _____%							
濾紙(ID)	次 coating	1	2	3	4	5	平均	$\sigma$	重量 差異
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								

操作者：\_\_\_\_\_ 審核者：\_\_\_\_\_

#### 4.5 樣品管制

- (1)現場採樣之地點環境條件(溫度、壓力等)及特殊狀況均需詳細記載，承裝濾紙容器需貼上標籤以免混淆。
- (2)濾紙須保持面朝上，帶回實驗室處理，在運送過程避免震動或翻落，以免微粒脫落與飛散，造成誤差。
- (3)濾紙空白
  1. 實驗室舊空白，須在實驗室調理箱放置長期驗證用的鐵氟龍濾紙，每次採樣前及後秤濾紙前，須先驗證其重量是否與最先秤得重量差在 5  $\mu\text{g}$  以內。
  2. 新的現場空白(Field blank)濾紙需和每一批採樣濾紙一起進行採樣前秤重，現場空白濾紙需被運送到採樣地點，裝進採樣器但不進行採樣，取出空白濾紙重新秤重作為現場空白，採樣後較採樣前之秤重值差超過 5  $\mu\text{g}$  時，表示過程中遭受污染，應予檢視排除。
  3. 新的實驗室空白(Laboratory blank)濾紙需和每一批採樣濾紙一起進行採樣前秤重，在現場採樣期間實驗室空白濾紙置於保存容器中放置實驗室裡，並進行重新秤重以作為實驗室空白，採樣後較採樣前之秤重值差 5  $\mu\text{g}$  時，表示過程中遭受污染，應予檢視排除。
- (4)採樣器環境溫度、濾紙溫度與大氣壓力量測系統需要定期進行校正或校正的查證。
- (5)採樣器維護採樣器應依照如採樣器製造商在採樣器的操作指導手冊所述般維護，並符合使用者建立之品質保證計畫。



## 5. 校正程序及頻率

### 5.1 分析天平校正

1. 每年至少要由廠商校正一次。
2. 每週以適當重量之標準砝碼校正一次，標準砝碼要涵蓋天平常用之範圍。
3. 天平每次使用前須熱機十分鐘以上，用完清潔秤重盤。

### 5.2 MOUDI 流量校正與查證程序

1. 需先通過測漏試驗(4.1.1 節)。
2. 將 MOUDI 入口接上乾式流量計。
3. 記錄當時溫度及溼度。
4. 旋緊真空幫浦與 MOUDI 出口間的針閥。
5. 慢慢打開針閥，使下表的讀值為 10 inch-H<sub>2</sub>O，記錄對應的流量大小於「MOUDI 流量校正記錄表」(表 5-1)，同時也記錄上表壓差值。
6. 繼續調整針閥使下表值為 10、20、30、40、50 及 60，並記錄各點對應的流量，最大的對應流量需大於 30 L/min (約 35 L/min)。各點停留時間需約有 1 分鐘，使流量趨於穩定。
7. 重複步驟 5 及 6 的動作，不過此次壓差的調整是由大變小，依次為 60、50、40、30、20 及 10，記錄對應流量值。
8. 取兩次壓差表相同數值時的平均流量。
9. 利用線性迴歸，找出流量對應壓差的方程式，相關係數需大於 0.990。
10. 隨意選定一壓差值，利用迴歸的方程式算出對應的流量並與實際量測得的流量比較，兩者相差需在 3% 以內。否則須重新做校正。

表 5-2 為 MOUDI 單點流量校正記錄表，單點校正是用來查驗校正曲線的正確性，若單點校正之壓差帶入校正曲線，所求得的流量與單點校正實際量得之流量差在 3% 以上時，則需重新做多點校正以重建新的校正曲線，一般情況會選擇採樣時的流量 30 L/min 作為單點校正的查核點。採樣期間應每半小時觀察壓差表一次，確認壓差變動在採樣期間維持在± 2% 以內。

#### 校正計算

1. 量測採樣現地的溫度( $T_a$ )及壓力( $P_a$ )。
2. 由公式(5-1)計算對應校正曲線的流量( $Q_c$ )

$$Q_c = Q_{\text{desire}(30 \text{ L/min})} \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \left( \frac{P_a}{P_c} \right) \quad (5-1)$$

3. 將 $Q_c$ 帶回校正時得到的迴歸公式，計算需調整的下表壓差值。
4. 利用針閥調整幫浦抽力使下表壓差值與計算值相同。
5. 此時真實採樣體積流率即為30 L/min。

### 5.3 Dichot流量校正與查證程序

#### 5.3.1 總流量校正(Total flow)

1. 將採樣要用的乾淨濾紙置於兩濾紙托盤並鎖入 Dichot。
2. 將 Dichot 的環形入口及 PM<sub>10</sub> 衝擊器從 Dichot 取下，並將接有一針閥的轉換器套入原本承接 PM<sub>10</sub> 衝擊器的垂直入口管。
3. 將 Dichot 的電源打開，讓儀器熱機 5 分鐘左右。
4. 將針閥慢慢關閉，進行測漏試驗(4.1.2)。
5. 通過測漏試驗後，將針閥移除並改接一泡沫流量計。Dichot 總流量校正的組裝如圖 5-1(a)所示。
6. 將粗流量的浮子調至約 60 % 的高度(大約為 1.67 L/min)。
7. 將總流量的浮子調至約 90 % 的高度，記錄泡沫流量計的流量於「Dichot 採樣器多點校正記錄表」(表 5-3)。
8. 記錄校正時間及地點、溫度、壓力、採樣器編號及浮子的刻度。
9. 重複步驟 7，將浮子高度調為 80 %、60 %、50 %、35 %、20 %，記錄泡沫流量計的讀值，流量需涵蓋 12-19 L/min。
10. 利用迴歸公式找出浮子刻度與實際流量的線性關係，將斜率  $m$  與截距  $b$  填入表 5-3 中。

#### 5.3.2 粗流量校正(Coarse flow)

1. Dichot 粗流量校正的組裝如圖 5-1(b)所示。將細流量管線從濾紙托盤移開，並使用帽蓋接頭將托盤封住，建議將細流量管子接上一過濾器，避免微粒跑入真空幫浦。
2. 將 Dichot 的電源打開，讓儀器熱機 5 分鐘左右。
3. 將總流量的浮子調至為 16.7 L/min 的高度(先前總流量校正得到的結果)。
4. 將粗流量的浮子調至約 90 % 的高度，記錄泡沫流量計的流量於表 6-3。
5. 重複 5.3.1 步驟 7，將浮子高度調為 80 %、60 %、50 %、35 %、20 %，記錄泡沫流量計的讀值，流量需涵蓋 1.4-1.9 L/min。
6. 利用迴歸公式找出浮子刻度與實際流量的線性關係，將斜率  $m$  與截距  $b$  填入表 5-3 中。

### 校正計算

1. 量測採樣現地的溫度( $T_a$ )及壓力( $P_a$ )。
2. 由公式(5-2)計算對應校正曲線的流量( $Q_c$ )

$$Q_c = Q_{desire(16.7 \text{ or } 1.67 \text{ L/min})} \left[ \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \left( \frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5} \quad (5-2)$$

3. 將  $Q_c$  帶回校正時得到的迴歸公式(5-3)，計算需調整的浮子刻度 TSP(總流量浮子設定值)及 CSP(粗流量浮子設定值)。

$$\text{TSP, CSP} = m(\text{TQc, CQc}) + b \quad (5-3)$$

4. 利用浮子的針閥調整幫浦抽力使刻度與計算值相同。
5. 此時真實採樣總體積流率即為 16.7 L/min，粗流量體積流率即為 1.67 L/min。

表 5-1 MOUDI 多點流量校正記錄表。

MOUDI 多點流量校正記錄表			
NO.	上表壓差 inH <sub>2</sub> O 第 1 次 第 2 次 平均	下表壓差 inH <sub>2</sub> O 第 1 次 第 2 次 平均	實際流量 L/min
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

日期：\_\_\_\_\_ 上表校正曲線公式：\_\_\_\_\_ R=\_\_\_\_\_

操作人員：\_\_\_\_\_ 下表校正曲線公式：\_\_\_\_\_ R=\_\_\_\_\_

溫度：\_\_\_\_\_℃ 壓力：\_\_\_\_\_mmHg

審核人員：\_\_\_\_\_ 備註：\_\_\_\_\_

流量校正圖

表 5-2 MOUDI 單點流量校正記錄表。

MOUDI 單點流量校正記錄表	
MOUDI 編號： _____	dd / mm / yy
地點： _____	時間： ____ / ____ / ____
大氣壓力： _____ mmHg	溫度： _____ °C
上表壓差值： _____	
下表壓差值： _____	
泡沫流量計流量(Q <sub>b</sub> )= _____	
校正曲線算得流量(Q <sub>a</sub> )= _____	$Q_a = Q_c \left(\frac{T_a}{T_c}\right) \left(\frac{P_c}{P_a}\right)$
% Difference(D) = $\frac{Q_a - Q_b}{Q_a} \times 100\% =$ _____	
D 值需落在 ±5 % 才算合格	
是否合格： <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否	
操作人員： _____      審核人員： _____	

表 5-3 Dichot 採樣器多點校正記錄表。

Dichot校正記錄表			
日期	____年____月____日	總流量校正：	粗流量校正：
地點		m=____, b=____,	m=____, b=____,
編號		r=____	r=____
環境壓力Pa.	____mmHg	氣溫Ta	____°C, ____K
總流量校正點 (浮子位置)	浮子流量計讀值(I)	實際體積流率Qa(L/min)	
90%			
80%			
65%			
50%			
35%			
20%			
粗流量校正點 (浮子位置)	浮子流量計讀值(I)	實際體積流率Qa(L/min)	
90%			
80%			
65%			
50%			
35%			
20%			
採樣器校正座標關係 (Qc: X-軸, I: Y-軸).			
總流量: m = ____ b = ____ r = ____		粗流量: m = ____ b = ____ r = ____	
(TQc): ____ , 總流量浮子設定值(TSP): ____		(CQc): ____ , 粗流量浮子設定值(CSP): ____	
校正時的總流量(TQc)= 16.7 [(Pa/Pc)(Tc/Ta)] <sup>0.5</sup> ; 粗流量(CQc)= 1.67 [(Pa/Pc)(Tc/Ta)] <sup>0.5</sup>			
TSP, CSP = m(TQc, CQc) + b			
備註:			
操作者:		審核者:	

表 5-4 Dichot 採樣器單點校正記錄表。

Dichot 單點流量校正記錄表	
編號： _____	dd / mm / yy
地點： _____	時間： ____ / ____ / ____
大氣壓力： _____ mmHg	溫度： _____ °C
<p>以採樣流量進行單點校正 <math>TQa=16.7</math> L/min, <math>CQa=1.67</math> L/min</p> <p>校正曲線算得總流量(<math>TQc</math>)= <span style="float: right;"><math>TQc = 16.7 \left[ \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \left( \frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5}</math></span></p> <p>校正曲線算得粗流量(<math>CQc</math>)= <span style="float: right;"><math>CQc = 1.67 \left[ \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \left( \frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5}</math></span></p> <p><math>TSP, CSP = m(TQc, CQc) + b</math></p> <p>TSP:總流量浮子設定點    CSP:粗流量浮子設定點</p> <p>泡沫流量計測得總流量(<math>TQb</math>)= _____</p> <p>泡沫流量計測得粗流量(<math>CQb</math>)= _____</p> <p>% TDifference (TD) = <math>\frac{16.7 - TQb}{16.7} \times 100\% =</math> _____</p> <p>% CDifference (CD) = <math>\frac{1.67 - CQb}{1.67} \times 100\% =</math> _____</p> <p>TD 和 CD 須同時在 <math>\pm 7\%</math> 以內才算合格</p> <p>是否合格：        <input type="checkbox"/> 是        <input type="checkbox"/> 否</p> <p>操作人員： _____                      審核者： _____</p> <p>備註：</p>	

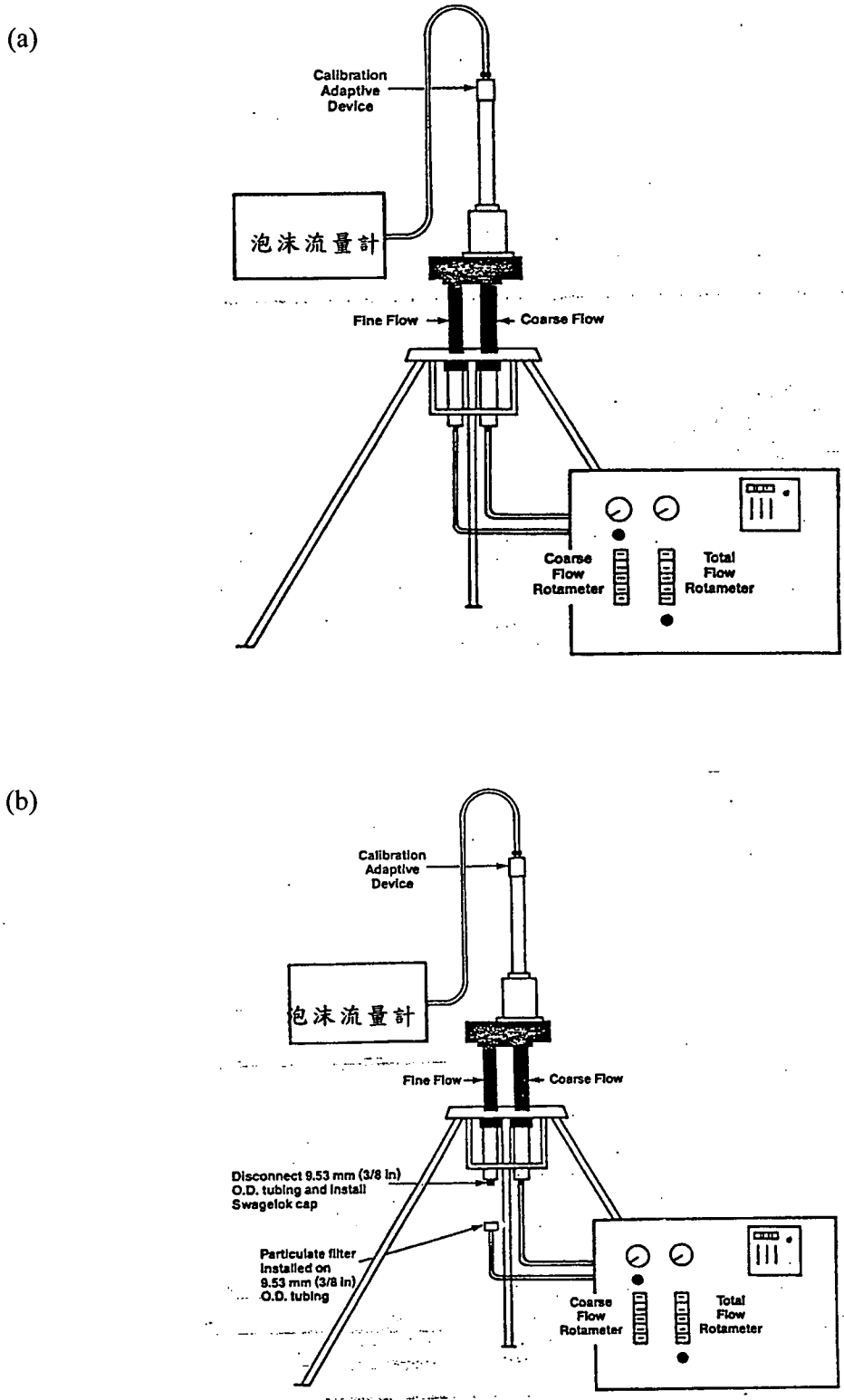


圖 5-1 Dichotomous 的示意圖及流量校正管線接法，(a)全流量校正；(b)粗微粒流量。



## 6. 分析程序

### 6.1 金屬成分分析

微量元素是以感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS, Elan 6100, Perkin Elmer™ SCIEX, USA) 來分析，其原理是先以霧化器(Nebulizer)將待測萃取液經霧化處理後，再以載送氣體輸送，將形成含待分析元素之氣膠(Aerosol)輸送至電漿(Plasma)中，樣品受熱後，經由一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將電漿中待分析元素形成單價正離子，再透過真空界面傳輸進入質譜儀(Mass spectrometer)，配合質量分析器(Mass-analyzer)將各特定質荷比(Mass-to-charge ratios)之離子予以解析後，再以電子倍增器加以檢測，並進行多元素之定性及定量。本儀器使用四極柱質量分析器，幾乎可在同一時間狀況下作多元素的分析，因此感應耦合電漿質譜儀具有分析速度快、偵測極限低及樣本消耗量少的優點。

質譜儀在當天分析之前會以校正溶液 (10 ppb, Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ce, Ba, Pb, and U, Perkin Elmer) 來調機並確認儀器的狀況。檢量線是由各元素標準液 (1000 ppm Stock Solution, Merck) 混合、酸化並稀釋至適當濃度之後分析所得。另外為確保實驗及分析結果的可信度，在每一批次分析的同時都會分析標準參考樣本 (SRM1648)，及並分析內標準品 (In) 監視儀器飄移狀況，消化空白則是用來扣除試劑及實驗過程中的背景。

本研究以感應耦合電漿質譜儀分析了以下 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、Cr、As、Y、Se、Ge、Rb、Cs、及 Ga 等微量元素，分析時的各項參數如下表：

表 6-1 ICP-MS 分析時使用參數。

Nebulizer Gas Flow Rate (L/min)	0.87
RF Power (Watts)	1200
Lens Voltage (Volts)	7.75
Analog Stage Voltage (Volts)	-1900
Pulse Stage Voltage (Volts)	800
Scanning Mode	Peak Hopping
Dwell Time (ms)	100
Detector Mode	Dual (Pulse & Analog)

### 6.2 金屬 QA/QC

1. 所有品管數據應加以保存以利日後參考或查閱。
2. 儀器偵測極限(IDL)以  $\mu\text{g/L}$  為單位，至少每 3 個月重新製作 IDL 一次並保存紀錄。IDL 係連續分析 7 次試劑空白溶液，以其 3 倍之標準偏差值表示。

3. 本實驗亦以空白濾紙的分析值三倍標準偏差值計算了方法偵測極限 (MDL)，其中假設 MOUDI 的採樣體積量分別為 5 及 50 立方米的情況，並且比較了兩種不同廠牌的鐵氟龍濾膜結果，如表 3.3.1。
4. 分析過程中須監測內標準品信號強度之變化情形，當樣品中任何內標準元素之信號強度衰減至最初檢量線中內標準品信號強 30% 以下時，則可能發生基質效應，儀器之偵測極限會因基質干擾效應之發生而改變。當發生上述情形時，可依下列程序檢查導致內標準品信號衰減之原因：首先可利用分析檢量線空白溶液中之內標準信號，確認儀器之檢測效能 (Analytical performance) 是否有明顯地漂移現象，若檢量線空白溶液中之內標準信號強度亦出現明顯衰減現象，則需終止所有分析工作，待查明原因，並解決導致儀器分析效能改變因素後，始得重新建立檢量線，並分析導致基質效應之樣品；如導致內標準品信號衰減原因不是源自儀器效能之飄移時，則可利用稀釋方式，降低樣品中基質濃度，以達到移除基質干擾之目的。此時，可根據內標準品信號衰減之嚴重程度選擇適當之稀釋倍數進行樣品稀釋，並重新添加適量內標準品進行分析，如果第一次稀釋無法消除基質干擾問題，即必須重複上述稀釋程序直到內標準品信號強度提升至檢量線標準溶液中內標準品信號強度 30% 以上。
5. 每 12 小時或於開始分析樣品前，需以干擾查驗液進行分子離子干擾之查核工作。由於干擾查驗液中部分元素有可能會發生沉澱問題，故在檢測過程中應注意是否有類似問題發生。
6. 為得到高品質分析數據，藉由同時測量分析物以外之干擾離子，作為決定是否須使用校正方程式之依據。當儀器分析過程若有質譜性干擾，於分析結果中必須針對被干擾之元素，並註明被校正之干擾信號佔所有分析信號之百分比及校正方程式中未置入校正之干擾物種。
7. 儀器檢量線查核
  - A. 以檢量線空白溶液和檢量線確認溶液進行檢量線查核。
  - B. 每分析 10 個樣品，須以檢量線確認溶液和檢量線空白溶液進行檢量線查核。另外，在分析樣品前後，也必須以上述查核溶液進行檢量線查核。
  - C. 檢量線確認溶液之分析結果均必須小於配製值之 10%，否則必須停止分析，待問題修正後，再重新利用檢量線確認溶液進行儀器之校正查核。另外，當發現檢量線查核結果不符時，受影響之樣品應利用重新製作之檢量線再次進行分析。
  - D. 每個元素之檢量線空白值必須小於 2 倍 MDL 值。若發現檢量線空白值大於 2 倍 MDL 值時，必須檢查誤差原因並改善後，受影響之樣品亦必須重新分析。
8. 配製空白分析主要為確認待測樣品是否於樣品分析過程中遭受污染。對於每一批次樣品之分析測定，至少需包括一個以上之方法空白樣品，且該樣品必須依循完整之樣品製備程序處理。方法空白樣品之製備為與樣品採樣相同過程進行空白採樣，並與萃取樣品微粒上金屬成分相同步驟進行萃取，再以完

整分析程序進行分析。分析步驟包括前處理、消化處理、樣品稀釋、過濾處理和分析測定等。

9. 實驗室品管樣品(LCS)應以與待測樣品相同之前處理方法、測定及品質管制程序進行分析，每批樣品或至少每 20 個樣品應進行一個實驗室品管樣品分析。
10. 同一批次或 20 個樣品做一次重複分析，若同時有不同基質之樣品時，每種基質之樣品均需進行重覆分析。對於分析物濃度大於儀器偵測極限值 100 倍之樣品而言，其重覆分析之相對百分偏差值範圍必須在 $\pm 20\%$ 以內。
11. 於消化後之樣品或經稀釋樣品中添加適量之標準品，其回收率應在 75~125% 之間或是在實驗室自訂之管制標準內。如果添加標準品之回收率不在管制範圍內，樣品必須加以稀釋並重新分析，以確認是否已有效抑低基質效應。亦可直接利用標準添加法進行定量的工作。
12. 稀釋測試：  
如果樣品中分析物之濃度落在儀器線性範圍內，即可利用稀釋法來確認是否有非質譜性之干擾存在。一般而言，若稀釋 5 倍之分析值與未稀釋樣品分析值間之差異超過 10% 以上時，則可能發生非質譜性干擾效應。同一基質之批次樣品中，至少每 20 個樣品必須做一個稀釋測試，以確認是否有非質譜性干擾。
13. 分析標準參考品 SRM1648：

本研究中使用 NIST SRM1648 標準參考品做為最終驗證數據品質之依據，標準參考品亦依標本的微波消化處理與隨後 ICP-MS 分析之流程，其結果（準確度與精確度）如表 3.2.1。並且在標本進行 ICP-MS 分析時，檢量線製做好後，旋即分析 SRM1648 消化溶液，回收率必須多落在  $100\pm 10\%$  以內才能繼續分析，否則重新分析。一旦開始分析，每分析 15 至 20 個標本後，必須再分析 SRM1648。

### 6.3 碳成分分析

本計畫碳成分之分析技術是依據 Chow et al. (1993)發表之 Thermo-Optical Reflection (TOR)分析技術所執行，此方法為美國環保署 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments)觀測網的標準實驗方法。

#### 零值與偵測極限

本實驗室採用同一張空白濾紙做重複分析，由量測結果的標準偏差獲得儀器本身的噪訊強度。將噪訊強度除上假設的採樣體積  $12\text{ m}^3$  (假設為連續 12 小時，採樣流量  $16.7\text{ L/min}$ )，可得到特定採樣條件下的零值濃度。圖 6-1 為 TOR 對同一空白濾紙重複分析十次的平均結果， $\text{OC}_{\text{pyro}}$  結果為零，OC、EC 平均濃度分別為  $0.04 \pm 0.04\ \mu\text{gC m}^{-3}$  及  $0.003 \pm 0.006\ \mu\text{gC m}^{-3}$ 。依據空白分析的結果，並以三倍的標準偏差定義偵測極限，得到 OC 的偵測極限為  $0.12\ \mu\text{gC m}^{-3}$ ，EC 的偵測極限則為  $0.02\ \mu\text{gC m}^{-3}$ 。

#### 標準品與儀器校正

由於“有機碳”及“元素碳”皆非化學上的純物質，無法在實驗室中複製與實際樣

品具相同組成的標準品，因此在實務上，碳分析儀的校正過程是針對儀器中的偵測器(FID)進行校正。本實驗室採用鄰苯二甲酸氫鉀(potassium hydrogen phthalate, KHP)作為儀器校正之標準品。校正過程以 KHP 標準品配置 6 種不同的濃度 (90、225、450、900、1350 及 1800 ppmC) 之水溶液，再以定量吸管各取 10  $\mu\text{L}$  滴於濾紙上 (換算濃度分別為 0.9、2.25、4.5、9、13.5 及 18  $\mu\text{gC}$ )，接著進行與一般採樣的樣本相同的分析。圖 6-2 為典型之校正結果，校正線之  $R^2$  為 0.9995，顯示儀器對樣品中含碳量的反應在線性範圍中。

### 再現性與精確度

儀器量測除了準確度之外，分析數據的再現性也是需要考量的因素，本實驗室以 KHP 標準品進行測試，挑選濃度 6.75  $\mu\text{g}$  及 9  $\mu\text{g}$  的標準品溶液滴在濾紙上進行分析，各別重複分析十次，得到平均濃度為  $6.84 \pm 0.15 \mu\text{g}$  及  $9.63 \pm 0.41 \mu\text{g}$  (如圖 6-3)，依據重複分析的標準偏差與平均值的比值，在 6-9  $\mu\text{gC}$  的範圍，本實驗室對氣膠有機碳分析的精確度約為 5%。

### 濾紙雜質之干擾

在實際採樣時，每次採樣濾紙是隨機取用，並且濾紙並不會重複使用，因此每個樣品的分析結果必然會受到濾紙不同程度的干擾，所以也需對濾紙的穩定度做測試，以瞭解採樣分析結果受到濾紙的背景影響。本實驗室隨機分析 10 張空白濾紙(假設採樣流量為 16.7 L/min，連續採樣 12 小時的體積為 12  $\text{m}^3$ )，得到 EC 的平均濃度幾乎為零，標準偏差為  $0.001 \mu\text{g m}^{-3}$ ；OC 濃度為  $0.119 \mu\text{g m}^{-3}$ ，標準偏差等於  $0.105 \mu\text{g m}^{-3}$ 。顯示由濾紙所影響的不確定性低於儀器本身的噪訊強度，因此在實際的樣品分析中將忽略濾紙的差異。

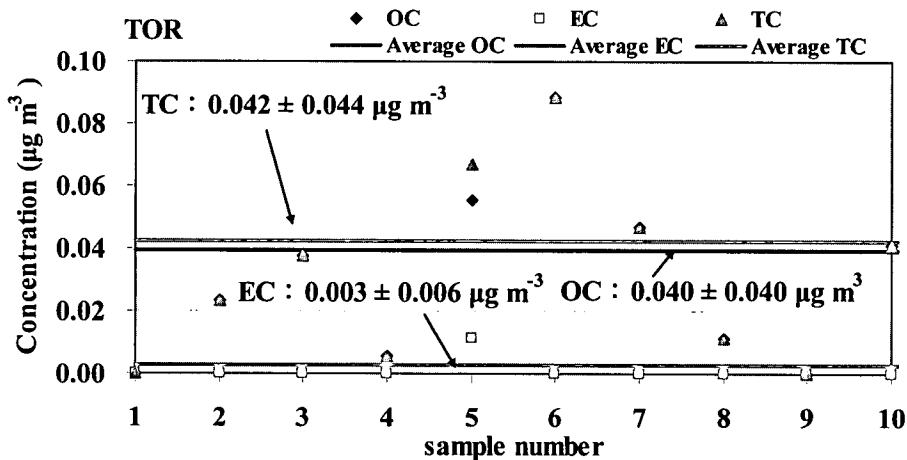


圖 6-1 碳分析儀儀器基線及噪訊(TOR 矯正)(註：假設採樣體積為 12  $\text{m}^3$ )。

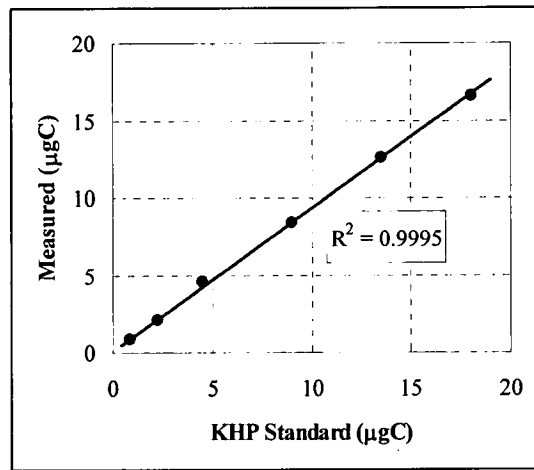


圖 6-2 碳分析儀儀器校正線。

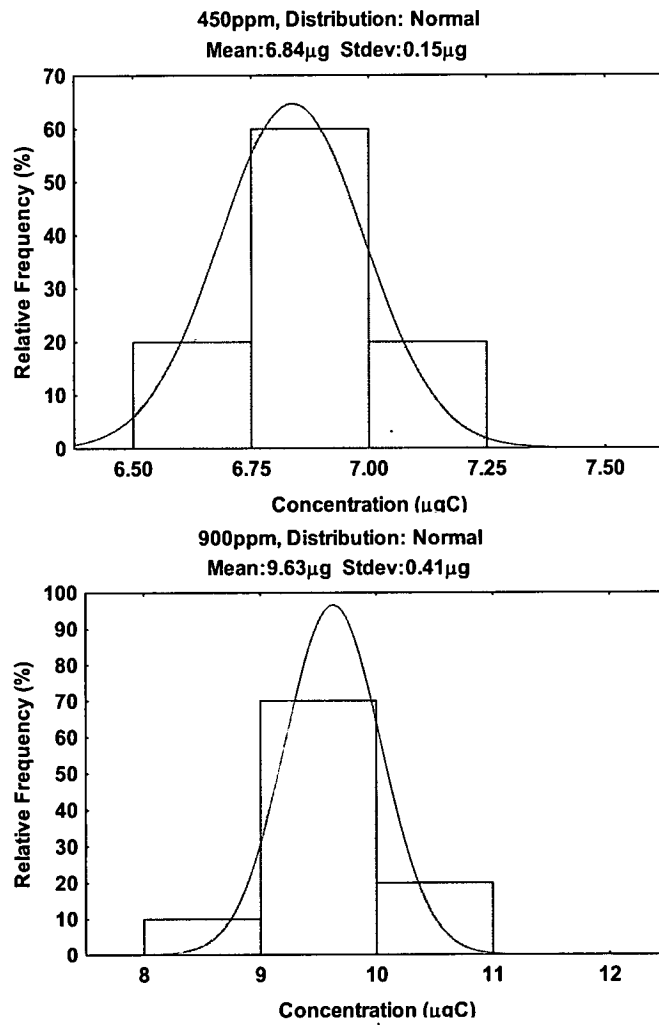


圖 6-3 氣膠有機碳分析的再現性測試。

## 6.4 離子成分分析

### 方法概要

本研究採用環檢所公告的標準方法「空氣粒狀污染物中硫酸鹽、氯鹽、硝酸鹽檢測方法-離子層析法，NIEA A451.10C」，進行所採集奈米微粒的水溶性陰陽離子成分分析。本方法主要是用於測定微粒所含的陰離子，但對陽離子的量測也相同適用，主要差別在於陰、陽離子交換樹脂的使用。

空氣中奈米微粒由 MOUDI 進行採樣，採樣結束後將收集奈米微粒的鐵氟龍濾紙置入裝有超純水的試劑瓶中，進行超音波震盪萃取離子，成為水溶液樣品。水樣中待測的離子，隨移動相溶液經一系列之低容薄層離子交換層析管時，因與樹脂間親和力不同而分離。經抑制裝置轉換後之待測離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

### 適用範圍

本方法適用於水溶性佳之鹽類，如： $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 之檢測。本方法偵測極限與樣品之注入體積及導電度偵測器之設定有關，對於使用 100  $\mu L$  樣品迴路及 10  $\mu S/cm$  全比例(Full-scale)導電度偵測器，偵測極限可達 0.05 ~ 0.5  $\mu g/m^3$ 。

### 干擾

1. 任何能產生與待測離子有相同滯留時間之波峰的物質，均會對該待測離子產生干擾，一般可利用適當稀釋水樣及梯度沖提予以排除。
2. 對於圖譜中未知之波峰，應利用標準品添加法，予以確認之。
3. 試劑水、玻璃器皿及採樣儀器等如遭污染，亦將對檢測結果造成干擾，尤其本方法檢測時所需水樣量相當少，操作時更應特別注意。
4. 單一離子之濃度如太高會對其他離子造成干擾，可利用稀釋或梯度沖提來改善。
5. 樣品前濃縮、梯度沖提及將沖提出之樣品再注射等技術，固然可減少干擾之發生，但仍應對個別成成的精密度與準確度作確認。

### 設備與材料

1. 離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管、抑制裝置、離子層析管、具溫度補償之電導度偵測器及記錄器或積分儀，且可提供 1 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 至 6900 kpa 的壓力或適用於各廠牌儀器之特殊規定。
2. 陰離子層析管柱：具苯乙烯 - 二乙烯基苯(Styrene divinylbenzene-based)之低容薄層層析管柱或類似材質之層析管柱對  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $NO_3^-$  有良好之分離效果者，參考圖一。
3. 保護管柱：與層析管具有相同材質者；用以保護層析管避免污染或損壞。(就特

定使用期間後應更換)

4. 抑制裝置：具陽離子交換樹脂薄膜或纖維，能連續將待測物及移動相溶液轉換成酸的型態，或其它類似有效的背景抑制裝置(註 1)。
5. 採集用濾紙須符合下列基本規格
  - a. 濾紙尺寸：20 × 25 cm (或 8 in × 10 in)。
  - b. 濾紙之有效採集面積：18 cm × 23 cm (或 7 in × 9 in)。
  - c. 濾紙材質：玻璃纖維、石英或鐵氟龍，以鐵氟龍材質為佳。
6. 濾膜：不含待測物之 0.45 μm 孔徑。
7. 天平：可精秤至 0.001 mg 者。
8. 過濾用濾紙：不含待測物之濾紙。

### 試劑

1. 試劑水：不含待測物之去離子水或蒸餾水，並經 0.45 μm 孔徑濾膜過濾，以避免堵塞管柱，導電度應在 0.1 μS/cm 以下者。
2. 移動相溶液
  - a. 碳酸氫鈉 - 碳酸鈉溶液 I：溶解 0.336 g (4 mM)之碳酸氫鈉和 0.424 g (4 mM)之無水碳酸鈉於水中，並以試劑水定容至 1 L。
  - b. 碳酸氫鈉 - 碳酸鈉溶液 II：溶解 0.143 g (1.7 mM)之碳酸氫鈉和 0.191 g (1.8 mM)之無水碳酸鈉於水中，並以試劑水定容至 1 L。
  - c. 或依各廠牌儀器分離管柱之特殊規定配製。
3. 再生溶液，0.025 N：稀釋 2.8 mL 濃硫酸至 4 L 或依各廠牌儀器之特殊規定配製。
4. 標準儲備溶液，1000 mg/L：取表 9-1 中所列之標準品(試藥級以上之等級)，於 105 °C 乾燥 8 小時後，參考表中所列之試藥取用量，將試藥溶解於試劑水中，並稀釋至 1 L，此溶液可保存 1 個月，或購買市售具濃度及保存期限說明之標準儲備溶液。
5. 標準中間溶液：配製適當之單一或混合標準中間溶液，分別各取標準儲備溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準中間溶液(100 mg/L)。
6. 檢量線標準工作溶液：依據待測陰離子濃度，將標準中間溶液配製成適當濃度範圍的標準工作溶液。

### 採樣及保存

經採樣器抽引 12-48 小時(約 21.6~86.4 m<sup>3</sup> 空氣量)後之採樣濾紙，取其採集面積 50%，即剪成半圓置於 100 mL 容器中，加入超純水 30 mL，放入超音波震盪機中，加入適當水量於震盪機後，開機震盪萃取 60 分鐘。震盪完畢後，於 4 °C 冷藏保存。將萃出液以離子層析儀進行離子成分分析。

## 步驟

### (一) 儀器準備

1. 打開離子層析儀電源，並調整移動相溶液流量(約 1 ~ 2 mL / min 或依各儀器建議值)，使之具有較佳之分離效果。
2. 調整導電度偵測器，通常設定在 10 至 30  $\mu\text{s}$  之間。使儀器溫機 15 至 20 min，觀察偵測器之圖譜基線，俟其達到平穩後，將偵測器之偏位歸零。
3. 調整抑制管試劑流量約 2.5 至 3 mL / min (或依各儀器建議值)。

### (二) 檢量線製備

1. 注入含有單一或混合化合物之標準溶液，在特定實驗條件下，各離子的滯留時間為一定值，則可依其滯留時間，予以定性。
2. 依據待測陰離子濃度，配製成適當濃度範圍的標準工作溶液，需要用五個濃度均勻分佈的檢量線標準溶液和一個零值標準溶液以製作檢量線。最低濃度必須小於待測物濃度或等於方法偵測極限(MDL)，最高濃度必須稍微超過待測物濃度，並依結果之波峰高度、面積或感應強度與注入濃度之關係，繪製各個待測陰離子之檢量線。

### (三) 真實水樣檢測

取適量之檢液，必要時稀釋(如有需要，先使通過濾膜)，選擇適當之樣品迴路(Sample Loop)將樣品注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，啟動注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中，並依波峰高度、面積或感應強度，由檢量線求得待測液中離子之含量。

### (四) 空白試驗

另取採樣用，同樣尺寸、材質之空白濾紙，依採樣與保存步驟分析空白樣品。

### (五) 方法偵測極限

本研究之方法偵測極限(MDL)測定步驟，係依環檢所 PA107 環境檢驗方法偵測極限測定指引三、(一)、1、(2)待測物於試劑水、適當溶劑或基質中，儀器重複測定值之標準偏差的 3 倍濃度為其預估 MDL 值。於試劑水中添加待測物配製成 7 個待測樣品，使其濃度為預估 MDL 值之 1 至 5 倍。取 7 個樣品分別經過完整的分析步驟，用以計算方法偵測極限值。第二次或以後反覆計算 MDL 值時，利用最近一次 MDL 重複測試之變異數( $S^2$ )值及前次 MDL 重複測試之  $S^2$  值，計算 F 比例再與 3.05 做比較，並計算最後的 MDL 值。

本研究方法偵測極限之測定，係取 7 個血清瓶分別放入 7 張鐵氟龍濾紙，並分別加入配製適當低濃度之  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  標準液，與超純水 30 mL，以超音波震盪萃取 60 分鐘後，再以離子層析儀測定之。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及



Ca<sup>2+</sup> 等陽離子測試亦依上述步驟操作。

由分析結果計算方法偵測極限值。其變異數(S<sup>2</sup>)、標準偏差(S)和方法偵測極限(MDL)的方法如下：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{\left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right] \quad (6-1)$$

$$S = (S^2)^{1/2}$$

$$MDL = 3S$$

由三、(-)2(4)求得 7 次測定值之標準偏差，利用 1.測得之 MDL 重複測試之變異係數(S<sup>2</sup>)值及 2.測得之 MDL 重覆測試之 S<sup>2</sup> 值，計算 F 比例 (如三、(-)4(2))。F 比例之計算是將較大之 S<sup>2</sup> 值放分子，稱為 S<sub>A</sub><sup>2</sup>，另一個 S<sup>2</sup> 放在分母，稱為 S<sub>B</sub><sup>2</sup>，先計算 F 比例再與 3.05 做比較，若 S<sub>A</sub><sup>2</sup>/S<sub>B</sub><sup>2</sup><3.05，利用下述公式計算共同的標準偏差(Pooled Standard Deviation, S<sub>pooled</sub>)：

$$S_{pooled} = \left[ \frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{1/2} \quad (6-2)$$

若 S<sub>A</sub><sup>2</sup>/S<sub>B</sub><sup>2</sup>>3.05，重新添加最新計算得到之待測物 MDL 濃度。依下述公式計算最後的 MDL 值(如三、(-)4(4))

$$MDL = 2.681 \times (S_{pooled}) \quad (6-3)$$

換算 MOUDI 及 Dichotomous 採樣流量分別為 16.7 LPM(24 小時採樣體積為 24 L)與 30 LPM(24 小時採樣體積為 43.2 m<sup>3</sup>)，周界採樣 24 小時之周界濃度時之偵測極限(萃出液 30 mL)。

### 結果處理

利用各離子檢量線所得出的迴歸方程式，將試樣測得波峰面積代入，可得各離子濃度，計算分析樣品的水中離子濃度 C<sub>i</sub> (ppb)，萃取液之體積量 (L)，來求得分析樣品中含某成分離子之重量 W<sub>i</sub> (μg)，在採樣時間內之氣體總體積 Q<sub>g</sub>×t (m<sup>3</sup>)含此離子之重量，即是空氣中粒狀物水溶性離子之重量濃度 C<sub>g</sub> (μg/m<sup>3</sup>)，計算公式如下：

$$W_i = C_i \times V_i \quad (6-4)$$

$$C_g = \frac{W_i}{Q_g \times t \times 10^{-3}} \quad (6-5)$$

$C_g$ ：微粒中某水溶性離子重量濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$W_i$ ：利用採樣器採樣之分析樣品中分析物重量， $\mu\text{g}$ 。

$C_i$ ：水溶性離子在水的混合比，ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )。

$V_i$ ：萃取液體積，L。

$Q_g$ ：採樣器之氣體採樣體積流率，L/min。

$t$ ：採樣時間，min。

### 陰陽離子平衡 (Ionic equilibrium)

陰陽離子平衡比(ion ratio)的定義為陰離子當量濃度總和除以陽離子當量濃度總和，其目的為確認：(1)檢驗樣本中主要離子是否已被確實分析，(2)剔除不確定性較高的數據，以增加分析結果之可信度。陰陽離子比必須要落在 0.75-1.25 之間，水溶性離子的分析結果才具有較佳的可信度及代表性。計算微粒中水溶性離子陰、陽離子之當量濃度，計算公式如下：

$$C(\text{陽離子當量濃度}) = [\text{Na}^+]/23 + [\text{NH}_4^+]/18 + [\text{K}^+]/39.1 + [\text{Mg}^{2+}]/12 + [\text{Ca}^{2+}]/20$$

$$A(\text{陰離子當量濃度}) = [\text{F}^-]/19 + [\text{Cl}^-]/35.5 + [\text{NO}_3^-]/62 + [\text{PO}_4^{3-}]/26.3 + [\text{SO}_4^{2-}]/48$$

$$\text{Ion ratio} = A/C \text{ or } C/A \quad (6-6)$$

### 品質管制

1. 檢量線：製備檢量線時，至少應包括五種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

本實驗以 1000 mg/L 的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  混合陰離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液及 100 mg/L 的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  混合陽離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，查核檢量線是每次樣品分析前，取 10、30、80 ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )，作為品管查核濃度，各離子若相對誤差值皆落在 $\pm 15\%$ 以內，則初始檢量線仍然有效，否則須重新製作檢量線。各離子之檢量線  $R^2$  值皆大於 0.995。表三為某一次檢量線結果，陽離子  $\text{Mg}^{2+}$  較不佳，其餘陽離子相對誤差值都落在 $\pm 15\%$ 以內。而陰子查核結果相當不佳，所以每次配製檢量線陰離子都會從新配製 (2、5、10、20、30、60、80、100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 之濃度。相對誤差換算公式如下：

$$\text{相對誤差} = \left( \left| \text{量測濃度} - \text{配製濃度} \right| / \text{配製濃度} \right) \times 100\%$$

2. 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析。

為了確認血清瓶及未採樣濾紙沒有其它化學物質污染，因此必須進行空白分

析實驗。空白實驗包括以下三種：將 30 mL 超純水裝入血清瓶為溶劑空白，以及血清瓶裝入 30 mL 超純水並放入空白濾紙為實驗室空白，血清瓶裝入 30 mL 超純水並放入現場空白濾紙為現場空白。以超音波震盪器震盪水浴萃取 30 分鐘，再以離子層析儀分析萃出液，即可測得空白值。

3. 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析並製作管制圖。

本實驗是參考環檢所文件編號 NIEA-PA105 來建立本實驗室之管制圖。重複樣品分析是將同一樣品做二次分析所得到的測定值  $X_1$ 、 $X_2$ ，依下式計算其相對差異百分比 RPD：本期共做 6 個 RPD 並繪製管制圖。

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad (6-7)$$

RPD(%)：相對差異百分比

$X_1$ ：第一次樣品濃度(ppb)

$X_2$ ：重覆分析樣品濃度(ppb)

進行重複分析  $n$  次，得到  $n$  個 RPD，利用下式計算平均 RPD,  $\overline{RPD}$ ，及  $S$ ：

$$\overline{RPD} = \frac{\sum_{i=1}^n RPD_i}{n} \quad (6-7)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (RPD_i - \overline{RPD})^2 / n - 1} \quad (6-8)$$

$\overline{RPD}$ ：重複樣品相對差異百分比之平均值(%)

RPDi：個別重複樣品之相對差異百分比

$n$ ：測定值數目

$S$ ：標準偏差

依下式分別計算警告上限值 (UWL)、管制上限值 (UCL) 以及管制下限值 (LCL)：

$$UCL : \overline{RPD} + 3S \quad (6-9)$$

$$UWL : \overline{RPD} + 3S \quad (6-10)$$

$$LCL : 0$$

4. 重複分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重複分析並製作管制圖。

查核樣品是為同一濃度而不同來源之標準品，所配製成的樣品，於每批次樣品檢驗時，應同時執行查核樣品之驗，查核樣品一般均選用固定濃度，如若檢驗以盲樣型式來執行，則其濃度應介於當初評估管制範圍之查核樣品濃度的80%~120%之間。在此範圍內，管範圍才不至於有太大的變化。本期實驗進行8次查核分析值所繪製成管制圖，依下式計算測定值之平均值 $\bar{X}$ 及標準偏差S。

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (6-11)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n - 1} \quad (6-12)$$

$X_i$  = 查核樣品之個別測定值

$\bar{X}$  = 查核樣品測定值之平均值

n = 測定值數目

S = 標準偏差

依下式分別計算警告上限值(UWL)，警告下限值(LWL)、管制上值(UCL)以及管制下限值(LCL)。

$$UCL : \bar{X} + 3S \quad (6-13)$$

$$UWL : \bar{X} + 2S \quad (6-14)$$

$$LCL : \bar{X} - 3S \quad (6-15)$$

$$LWL : \bar{X} - 2S \quad (6-16)$$

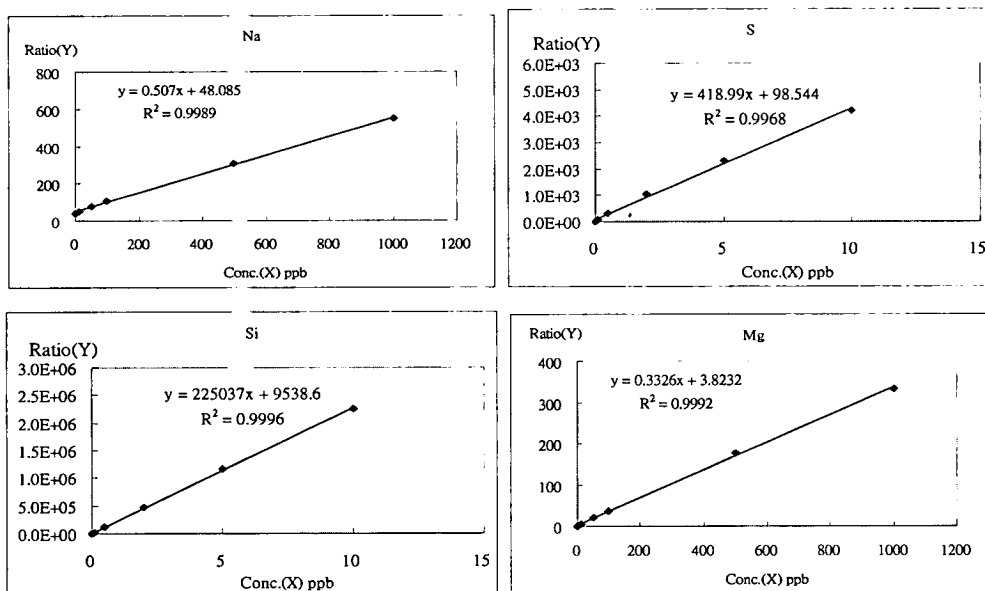
## 7. QA/QC 執行結果

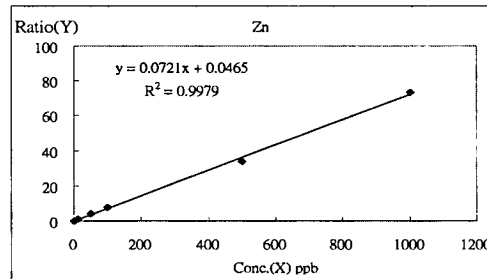
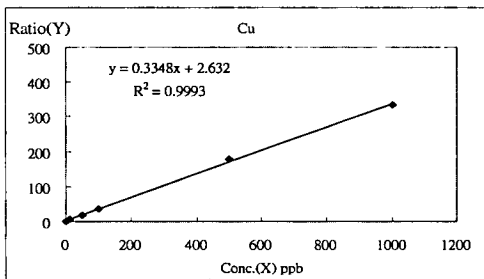
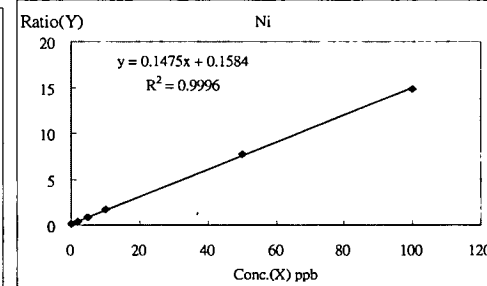
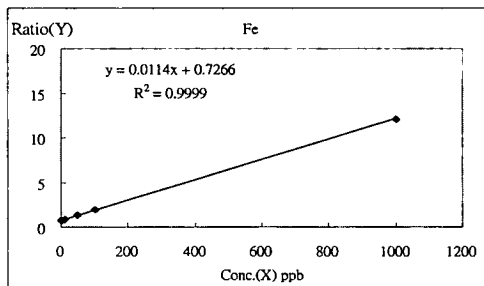
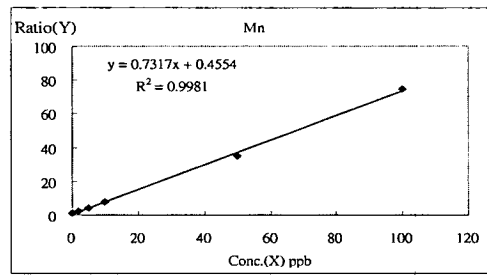
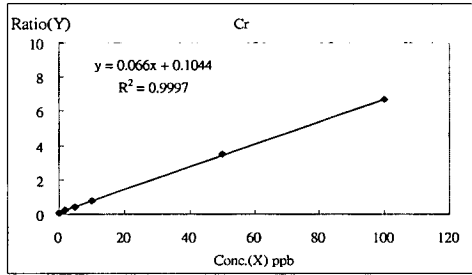
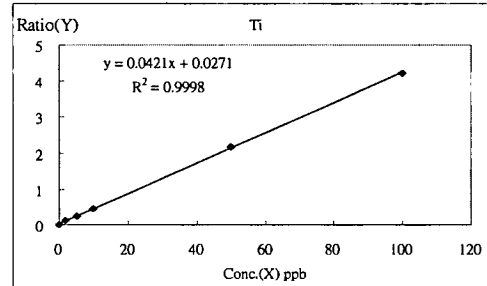
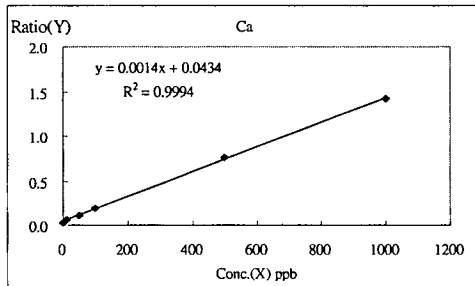
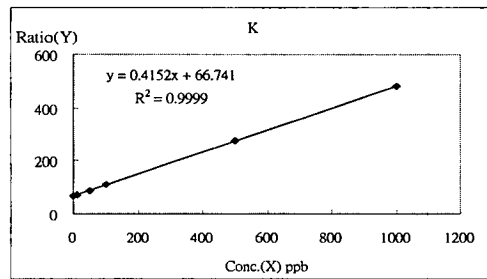
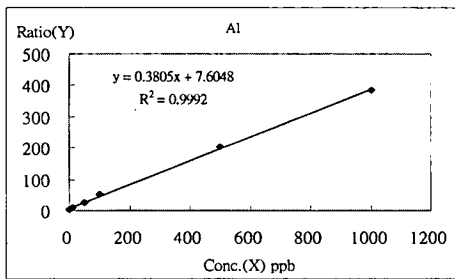
### 7.1 濾紙秤重

進行每次秤重之前，先查核實驗室長期濾紙空白，鋁箔濾紙重量差異在 $\pm 2 \mu\text{g}$ 以內，鐵氟龍濾紙重量差異在 $\pm 5 \mu\text{g}$ 以內始進行濾紙採樣前後的秤重。由於本研究嚴格控制濾紙調理及秤重環境的溫溼度，所以長期濾紙空白皆能達到設定的標準。此外每次採樣前亦準備當次採樣的實驗室及現場空白鐵氟龍濾紙，以做為當次採樣的濾紙秤重查驗，結果顯示當次的實驗室及現場空白鐵氟龍濾紙採樣前後的重量差都在 $\pm 5 \mu\text{g}$ 以內。

### 7.2 元素分析

本研究使用 ICP-MS 分析分析了以下 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、Cr、As、Y、Se、Ge、Rb、Cs、及 Ga 等微量元素，部分原素的檢量線如圖 7-1 所示，而 QA/QC 結果如表 7-1 所示。其結果顯示：所以分析物種檢量線之  $R^2$  值最低為 0.997；儀器 ICP-MS 之檢量線確認(ICV)項目其百分偏移之範圍為 0.5~8.9%(管制範圍為 0~10%)；持續檢量線項目其確認(CCV)百分偏移之範圍為 0.7~8.7%(管制範圍為 0~10%)；重複分析項目其 RPD 之範圍為 0.4~16.5%(管制範圍為 0~20%)；查核分析項目其回收率之範圍為 81.5~116.3%(管制範圍為 75~125%)；添加分析項目其回收率之範圍為 84.4~123.0%(管制範圍為 75~125%)。儀器 ICP-AES 之檢量線確認(ICV)項目其百分偏移分別為 9.3 及 5.2%(管制範圍為 0~10%)；持續檢量線項目其確認(CCV)百分偏移分別為 1.3 及 1.1%(管制範圍為 0~10%)；重複分析項目其 RPD 分別為 9.2 及 8.5%(管制範圍為 0~20%)；查核分析項目其回收率分別為 95.4 及 100.8%(管制範圍為 75~125%)；添加分析項目其回收率分別為 82.2 及 84.6%(管制範圍為 75~125%)。





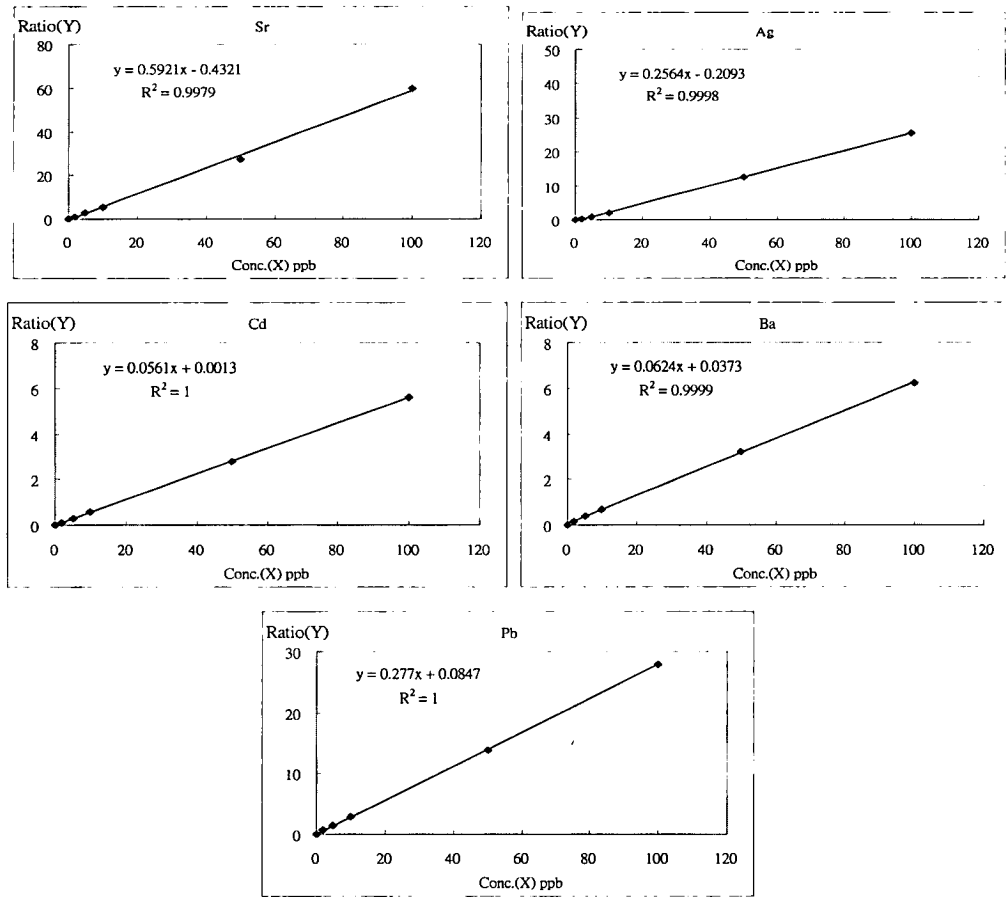


圖 7-1 金屬及元素分析之檢量線結果。

表 7-1 為本研究元素分析各元素之方法偵測極限結果。表 7-2 為準確性及精確性結果。

表 7-1 方法偵測極限 (MDL)，單位為  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。

	If filtrated air volume = $5 \text{ m}^3$			If filtrated air volume = $50 \text{ m}^3$		
	MOUDI Zefluor P5PJ037&0 (n=6)	MOUDI Pall R2PL047 (n=2)	Dichot Pall R2PL047 (n=3)	MOUDI Zefluor P5PJ037&0 (n=6)	MOUDI Pall R2PL047 (n=2)	Dichot Pall R2PL047 (n=3)
Al	37	17	39	3.7	1.7	3.9
Fe	22	4.9	48	2.2	0.5	4.8
Na	99	35	41	9.9	3.5	4.1

Mg	4.0	4.0	2.2	0.4	0.4	0.2
K	46	30	17	4.6	3.0	1.7
Ca	51	40	35	5.1	4.0	3.5
Sr	2.4	1.5	0.1	0.2	0.15	0.01
Ba	16	4.6	1.7	1.6	0.5	0.2
Ti	2.0	1.8	2.2	0.2	0.18	0.22
Mn	0.4	0.2	0.6	0.04	0.02	0.06
Co	0.06	0.1	0.1	0.006	0.01	0.01
Ni	0.7	0.5	0.9	0.07	0.05	0.09
Cu	0.7	0.4	0.6	0.07	0.04	0.06
Zn	20	4.2	1.7	2.0	0.42	0.17
Mo	0.2	0.01	0.2	0.02	0.00	0.02
Cd	0.50	0.001	0.2	0.050	0.00	0.02
Sn	5.0	0.5	20	0.5	0.05	2.05
Sb	0.10	0.3	0.13	0.0	0.026	0.013
Tl	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	0.2	0.8	0.2	0.02	0.08	0.02
V	0.04	0.004	0.1	0.004	0.000	0.012
Cr	1.6	1.0	1.0	0.2	0.10	0.10
As	0.50	0.35	0.003	0.050	0.035	<0.001
Y	0.2	0.09	0.003	0.02	0.01	<0.001
Se	0.04	0.09	0.2	0.004	0.01	0.02
Zr	1.0	0.5	0.4	0.10	0.05	0.04
Nb	1.00	1.2	0.07	0.10	0.12	0.01
Ge	0.2	0.09	0.07	0.02	0.009	0.007
Ga	1.2	0.5	0.1	0.1	0.05	0.01



表 7-2 標準品 NIST SRM1648 分析結果，包括準確值及精確值。

	Certified value ( $\mu\text{g/g}$ )	Accuracy (%) (n = 5)	Precision (%) (n = 5)
Al	34200	96	3
Fe	39100	95	1
Na	4250	102	3
Mg	8000	98	2
K	10500	95	3
Ca*	53810	108	2
Sr*	237	92	2
Ba	737	99	2
Ti	4000	97	2
Mn	786	100	3
Co	18	95	4
Ni	82	105	4
Cu	609	92	1
Zn	4760	96	3
Mo*	15	107	5
Cd	75	95	3
Sn*	124	108	4
Sb	45	103	1
Tl*	1.9	125	3
Pb	6550	93	2
V	127	100	1
Cr	403	93	1
As*	99	108	1

Y*	13	115	4
Se	27	105	8
Zr*	128	108	5
Nb*	29	102	4
Ge*	12	118	4
Rb*	52	92	3

### 7.3 碳分析

為確保樣本分析的數據品質，在樣本分析前會先對儀器基本功能做測試，確認儀器狀態正常後再進行樣本分析。本研究的碳分析實驗中，分析每批次樣本前的當日會先分析濾紙空白，確定結果在一定範圍內再做單點標準品的查核。

圖 7-2 為空白濾紙分析結果，本實驗室要求乾淨的空白濾紙的分析結果必須在 100 millivolt-seconds 以下，確保整個儀器分析系統的污染在最低情況下，才能繼續做標準品的單點查核。結果顯示所有空白濾紙的熱函最高約為 75 millivolt-seconds，此值比設定的標準為低。

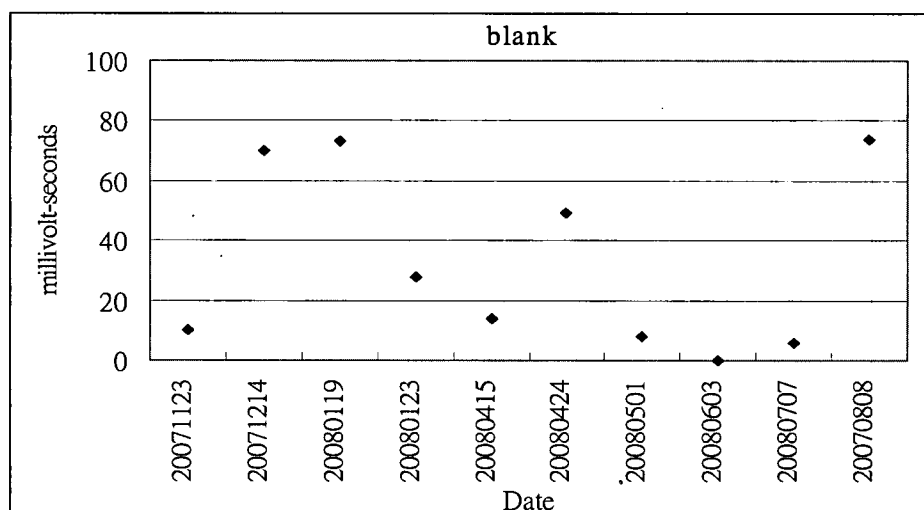


圖 7-2 空白濾紙分析結果。

分析前每批次樣本做的單點(900ppm)測試是使用 KHP (potassium hydrogen phthalate, 磷苯二甲酸氫鉀)標準品，圖 7-3 為測試的結果，從圖可見儀器分析的實際值皆落在理論值的 $\pm 5\%$ 以內，得到此結果才能開始分析採樣的樣本。

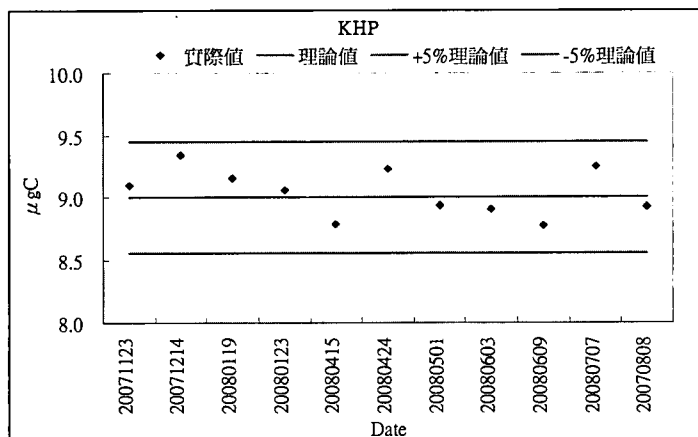
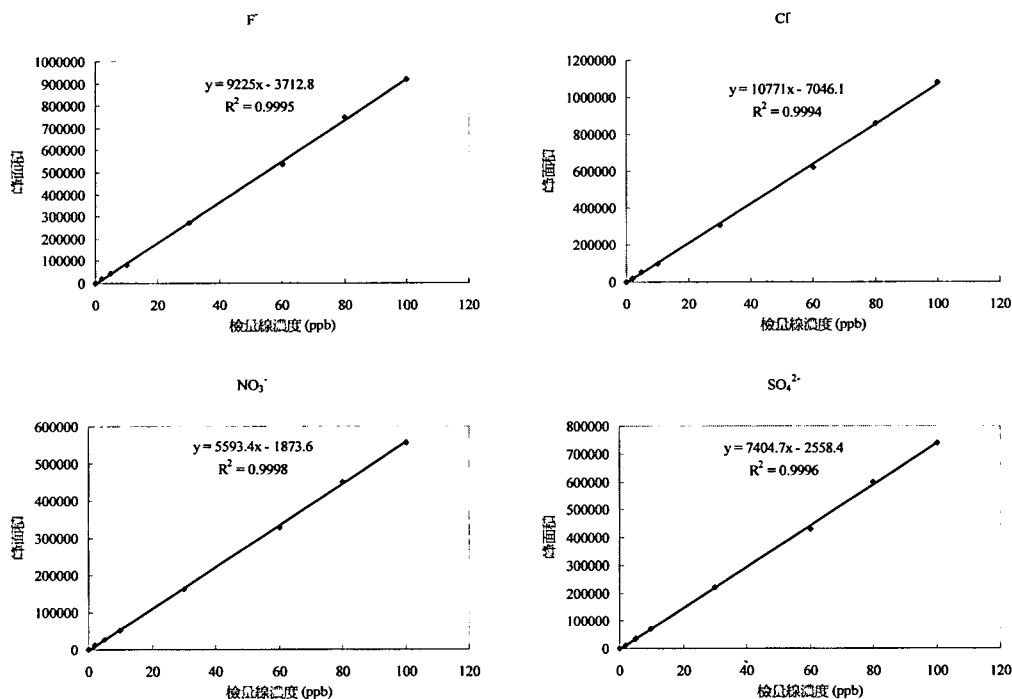


圖 7-3 KHP 溶液單點校正結果。

### 7.4 離子分析

#### 檢量線結果

本研究以 1000 mg/L 的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  混合陰離子標準品溶液及 100 mg/L 的  $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  混合陽離子標準品溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，將標準溶液配製為 2、5、10、20、30、60、80、100 ppb 已知濃度的標準品，注入離子層析儀中，建立檢量線。圖 7-4 為主要水溶性陰、陽離子  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$  及  $Mg^{2+}$  之檢量線，各離子之檢量線  $R^2$  值皆大於 0.995。



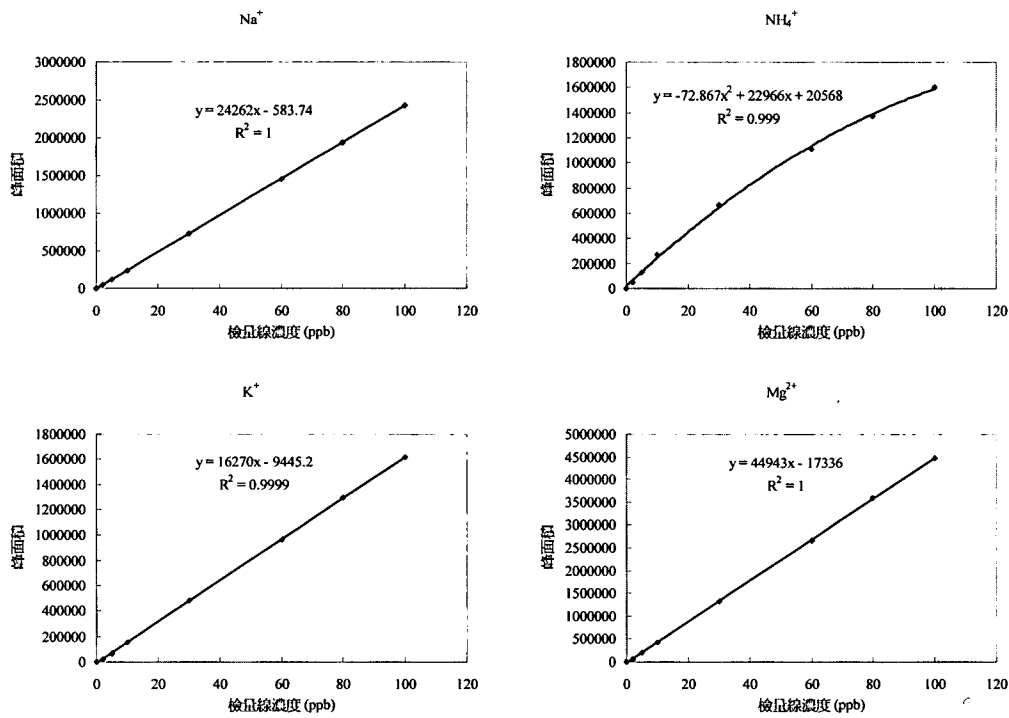


圖 7-4 主要水溶性陰陽離子之檢量線。

## 空白樣品的測試結果

表 7-2 為空白樣品的測試結果。由溶劑空白的分析各離子的濃度值皆 ND 的結果顯示分析所使用的水樣及血清瓶皆相當乾淨；從方法空白的結果可發現鐵氟龍濾紙有 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 Na<sup>+</sup> 微量的背景干擾，但因其值相當的低，所以並不會影響微粒離子濃度的結果；此外實驗室及現場空白的結果顯示當濾紙從濾紙盒取出後會受到大氣輕微的汙染，不過影響不高。

表 7-2 空白樣品測試結果

離子	空白濃度(μg/L)			
	溶劑空白	方法空白	實驗室空白	現場空白
F <sup>-</sup>	ND	ND	6.27	6.84
Cl <sup>-</sup>	ND	ND	ND	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ND	2.97	1.88	2.82
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ND	ND	ND	ND
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ND	1.44	1.96	5.21
Na <sup>+</sup>	ND	4.52	2.35	4.02

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ND	ND	ND	ND
K <sup>+</sup>	ND	ND	ND	1.95
Mg <sup>2+</sup>	ND	1.40	1.56	2.99
Ca <sup>2+</sup>	ND	3.6	4.96	5.03

方法偵測極限測定

表 7-3 為本研究各水溶性離子的方法偵測極限過程使用的離子濃度。表 7-4 為在 Dichot 及 MOUDI 採樣 24 小時下各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限(樣本溶液 30 ml)。結果顯示最高的空氣中微粒質量濃度也僅有 0.005 μg/m<sup>3</sup> (以 Dichot 24 小時採樣而言)，以本研究採樣地點中 PM<sub>0.1</sub> 濃度最低的森林約為 0.5-1.0 μg/m<sup>3</sup> 來說，此偵測極限足以正確地分析奈米微粒各離子的濃度。

表 7-3 各離子之方法偵測極限

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
次數	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度
	2 μg/L	3 μg/L	2 μg/L	2 μg/L	2 μg/L	5 μg/L	5 μg/L	5 μg/L	5 μg/L
1	3.25	1.96	1.7	3.31	3.42	5.81	3.74	8.32	6.72
2	3.28	1.87	1.75	3.41	3.52	6.98	3.77	8.45	5.73
3	3.21	2.07	1.65	3.31	3.39	6.24	3.77	8.92	7.05
4	3.23	2.12	1.64	3.36	3.38	5.16	3.78	8.24	7.5
5	3.25	2.11	1.79	3.47	3.47	4.56	3.79	7.96	7.49
6	3.33	2.15	1.7	3.36	3.41	6.09	3.76	8.87	7.89
7	3.26	2.12	1.8	3.36	3.39	6.22	3.82	8.96	7.77
Average	3.268	2.057	1.703	3.354	3.416	5.866	3.776	8.531	7.164
SD	0.037	0.103	0.079	0.065	0.054	0.792	0.023	0.390	0.751
MDL	0.110	0.3097	0.238	0.195	0.163	2.376	0.070	1.170	2.252
次數	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度	配製濃度
	1 μg/L	2 μ/L	1 μg/L	1 μg/L	1 μg/L	3 μg/L	3 μg/L	3 μg/L	3 μg/L
1	2.21	1.5	0.79	2.37	2.64	3.68	3.74	6.8	4.46
2	2.21	1.41	0.76	2.51	2.72	3.52	3.74	6.8	4.11
3	2.25	1.39	0.79	2.5	2.71	4.28	3.74	7	4.28

4	2.23	.38	0.77	2.59	2.76	3.53	3.75	6.95	4.18
5	2.26	1.37	0.8	2.54	2.75	3.35	3.74	7.54	4.66
6	2.25	1.36	0.76	2.55	2.74	2.32	3.74	7.2	4.46
7	2.28	1.34	0.77	2.62	2.78	3.17	3.8	6.7	4.44
Average	2.24	1.386	0.78	2.552	2.729	3.407	3.750	6.999	4.370
SD	0.026	0.036	0.016	0.046	0.046	0.592	0.022	0.290	0.190
Spool	0.032	0.077	0.057	0.056	0.050	0.699	0.023	0.344	0.547
MDL ( $\mu\text{g/L}$ )	0.086	0.207	0.153	0.151	0.135	1.875	0.061	0.921	1.468

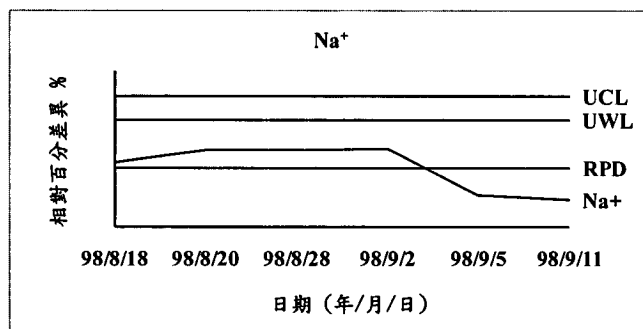
表 7-4 本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限。

Unit / Ion	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
* $\mu\text{g/L}$	3.40	4.21	3.75	4.37	3.26	1.38	1.70	3.35	3.41
**Dichot ( $\mu\text{g/m}^3$ )	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.002	0.002	0.004	0.004
**MOUDI ( $\mu\text{g/m}^3$ )	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002

備註：\*：離子層析儀之儀器偵測下限；\*\*：Dichotomous (16.7 L/min)與 MOUDI (30 L/min) 24 小時採樣之微粒離子濃度偵測下限。

### 重複樣品分析

圖 7-5 為微粒中主要水溶性離子的重複樣品查核結果。從圖可見這些離子皆落在管制範圍內，其它沒有呈現的離子亦然，顯示本研究的離子分析有達到一定程度的精確度。



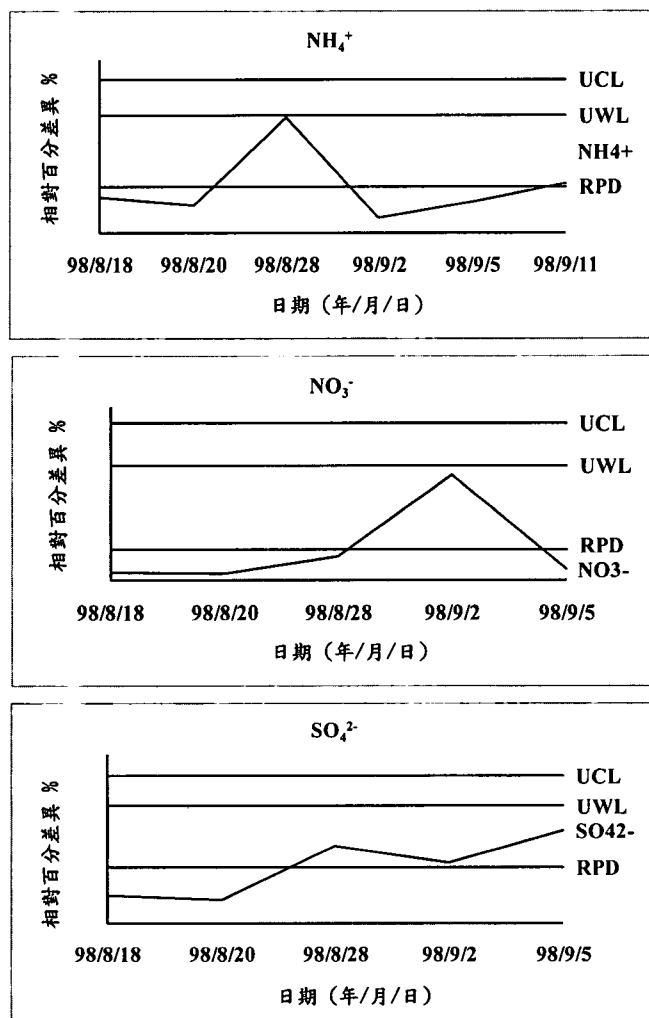
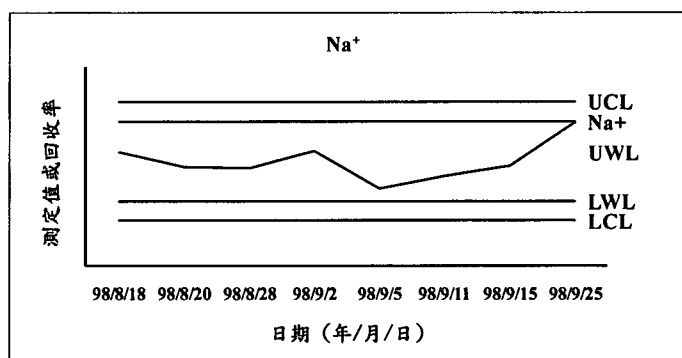


圖 7-5 主要離子重複樣品分析管制圖。

### 查核樣品分析

與重複樣品查核結果類似，本研究的樣品查核也都有落在管制範圍之內，顯示本研究的離子分析也有相當程度的準確度。



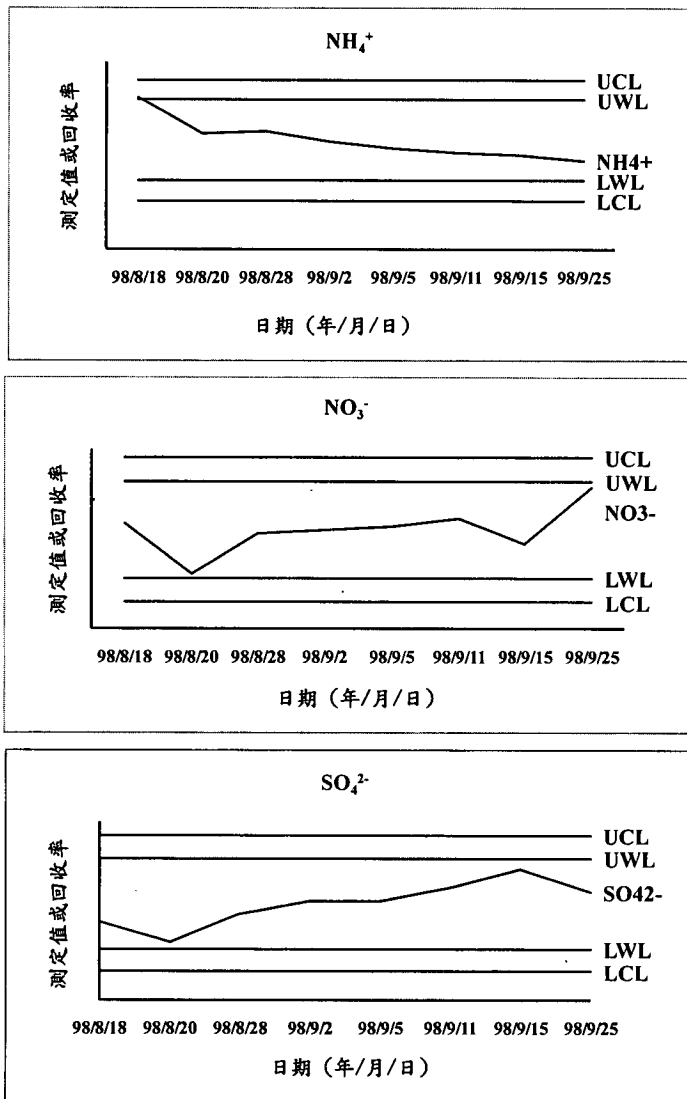


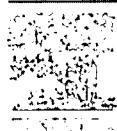
圖 7-6 陰離子查核樣品分析管制圖。



附錄八 發表之期刊論文

In press

Atmospheric Environment (2009) 43, 422–431



Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/atmosenv](http://www.elsevier.com/locate/atmosenv)



Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan

Sheng-Chieh Chen<sup>a</sup>, Chuen-Jinn Tsai<sup>a,\*</sup>, Charles C-K. Chou<sup>b</sup>, Gwo-Dong Roam<sup>c</sup>, Sen-Sung Cheng<sup>d</sup>, Ya-Nan Wang<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institute of Environmental Engineering, National Tsing Hua University, No. 101, University Road, Hsinchu 300, Taiwan

<sup>b</sup> Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, No. 128, Academia Road, Section 2, Taipei 101, Taiwan

<sup>c</sup> Office of Sustainable Development, Environmental Protection Administration, No. 83, Sec. 4, Jhuangshan Road, Taipei 109, Taiwan

<sup>d</sup> School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University, No. 1, Section 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan

ARTICLE INFO

Article history:  
Received 20 July 2009  
Received in revised form  
10 October 2009  
Accepted 20 October 2009

Keywords:  
Atmospheric aerosol  
Ultrafine particle  
Aerolol of organic carbon  
Chemical mass closure  
Particle effective density

ABSTRACT

Atmospheric ultrafine particles (UPs or PM<sub>0.1</sub>) were investigated at the roadside of Syuefu road in Hsinchu city, in the Sunyuan highway tunnel in Taipei and in the NTU Experimental Forest in Nantou, Taiwan. A SMPS (TSI 3936) and three MOUDI (MSP 110) were collocated to determine the number and mass concentrations of the PM<sub>0.1</sub> simultaneously. The filter samples were further analyzed for organic carbon (OC), element carbon (EC), water-soluble ions and trace elements. Taking into account the OC artifact of PM<sub>0.1</sub>, good chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass of PM<sub>0.1</sub>) was obtained with an unknown percentage of 10.6, 26.2 and 37.2% at the roadside, tunnel and forest, respectively. The unexplained mass was attributed to aerosol water in this study. The artifact at the roadside, tunnel and the forest PM<sub>0.1</sub> mass was found to be as high as 51.6 ± 10.7%, 20.0 ± 5.4% and 85.6 ± 18.4%, respectively. Finally, the effective density of the roadside, tunnel and forest PM<sub>0.1</sub> was calculated based on the results of chemical speciation and found to be 1.45, 1.29 and 1.22 g cm<sup>-3</sup>, respectively, which was in good agreement with that obtained by using the method of Spengler et al. (2007). Based on these results, it is foreseeable that the number concentration of the SMPS can be converted using the effective density determined by Spengler et al. (2007) for the real-time measurement of the PM<sub>0.1</sub> concentration.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Researchers have found associations between the adverse health effects and the exposure of ultrafine particles (UPs or PM<sub>0.1</sub>) (Donaldson et al., 2002; Oberdorster et al., 2005) which also could influence the visibility, global climate and participate the atmospheric chemistry (Seinfeld and Pandis, 1998). These adverse effects of UPs could be attributed to their small size, high number concentration as well as bounded elemental organic carbon, sulfate, elements and PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) on them. Therefore, it is very important to measure the mass and chemical species concentrations of PM<sub>0.1</sub> accurately to assess these effects.

The particle density is an important physical property of particles, which can be calculated according to chemical composition of particles (McMurry et al., 2002). However, it is often difficult to obtain the composition of particles accurately, especially UPs, due to its chemical complexity and the formation of OC artifact which leads to error on determining the concentration of POC (particulate

organic carbon). The OC artifact is resulted from the adsorption of gaseous OC or the volatilization from the collected particles on the filter (Chen et al., submitted for publication; Turpin et al., 2000). In our previous study (Chen et al., submitted for publication), the artifact was corrected adequately by using the QBQ (Quartz Behind Quartz) and QBT (Quartz Behind Teflon) methods proposed by Subramanian et al. (2004) and good chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass) for PM<sub>0.1</sub> was obtained.

The density can be used to determine the relationship between the Stokes and aerodynamic diameters and is obtained by taking the ratio of the gravimetric mass to the measured volume (calculated from size distribution). Stein et al. (1994) used the DMA (differential mobility analyzer)-impactor technique developed by Kelly and McMurry (1992) to measure the density of 0.1–0.25 μm atmospheric particles in Meadview, AZ. They found that the density ranged from 1.60 to 1.79 g cm<sup>-3</sup> and tended to decrease with increasing relative humidity. It is important to note that the combined measurement of mobility (SMPS, Model 3936, TSI Inc., MN, USA) and aerodynamic diameters (impactor, MOUDI, Model 110, MSP Corp., MN, USA) yields particle density only if the particles are spherical. However, most of the atmospheric particles are

\* Corresponding author. Tel.: +886 3 573 1830; fax: +886 3 572 7835.  
E-mail address: [cjtsai@mx.nctu.edu.tw](mailto:cjtsai@mx.nctu.edu.tw) (C.-J. Tsai).

1522-2205 – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.044

Please cite this article in press as: Chen, S.-C., et al., Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan, Atmospheric Environment (2009), doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.044

## Revision

Aerosol Science &amp; Technology

Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group

**Chemical Mass Closure and Chemical Characteristics of  
Ambient Ultrafine Particles and other PM Fractions in a  
Highway Tunnel and at a Roadside**

Journal:	<i>Aerosol Science &amp; Technology</i>
Manuscript ID:	AST-MS-2009-096.R1
Manuscript Type:	Original Manuscript
Date Submitted by the Author:	
Complete List of Authors:	<p>Chen, Sheng-Chieh; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineer          Tsai, Chuen-Jinn; National Chiao Tung University, Environmental Engineering Inst          Huang, Cheng-Yu; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineer          Chen, Hong-Dar; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineer          Chen, Shui-Jen; Department of Environmental Engineering and Science, National Pingtung University of Science and Technology          Lin, Chih-Chung; Department of Environmental Engineering and Science, National Pingtung University of Science and Technology          Tsai, Jen-Hsiung; Department of Environmental Engineering and Science, National Pingtung University of Science and Technology          Chou, Charles; Academia Sinica, Research Center for Environmental Changes          Lung, Shih-Chun; Academia Sinica, Research Center for Environmental Changes          Huang, Wei-Ru; Academia Sinica, Research Center for Environmental Changes          Roam, Gwo-Dong; Office of Sustainable Development, Environmental Protection Administration          Wu, Wan-Yi; Office of Sustainable Development, Environmental Protection Administration          Smolík, Jiri; Institute of Chemical Process Fundamentals, ASCR          Džumbova, Lucie; Institute of Chemical Process Fundamentals, ASCR</p>
Keywords:	artifact, aerosol characterization, mass closure, ultrafine

Editorial Office phone: 612-827-2421 <http://mc.manuscriptcentral.com/andf/ast>

## 附錄九 98 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	『環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發』
審議編號	EPA-98-U1U1-02-103
計畫期程	98 年 3 月至 98 年 12 月
全程經費	億 5150 千元 98 年度經費 億 5150 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)

本計畫的主要目的為：1. 持續開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析技術；2. 針對環境中奈米物質質量測及特性分析以及未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口進行國內專家討論及評估。本研究選擇新竹市交通大學博愛校區後門的學府路路旁及雪山隧道進行車輛污染源奈米微粒(< 100 nm, PM<sub>0.1</sub>)的量測及採樣，台大溪頭實驗林森林做自然源的量測，最後在數個粉體製造廠場界及排放管道進行採樣，此外汽、柴油車及機車的排放也做了分析，與計畫執行內容相符。計畫中所採用之奈米微粒採樣方法是參考 Chow and Watson (2007)之文獻回顧採樣。同時使用三台 MOUDIs 及三台虛擬衝擊器(Dichotomous)採集 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>0.1-0.18</sub> 及 PM<sub>0.1</sub>，同時分析所採集各粒徑區間微粒的化學成分。透過儀器操作的改善、採樣誤差的修正及嚴格的 QA/QC，且經由不同儀器比對的驗證，證明我們能準確地採集奈米微粒，並可靠的分析出各種微粒的化學成份，包括：有機碳、無機碳、水溶性離子及元素。碳分析是使用 thermal-optical reflection 技術分析石英濾紙樣本；元素分析是使用傳統的微波消化 ICP-MS 方法分析鐵氟龍濾紙樣本；離子分析是使用離子層析儀(IC)分析鐵氟龍濾紙樣本，執行內容及所得成果與執行目標相當符合。本研究實際開發了修正微粒有機碳誤差的方法及增加奈米微粒採集正確性的多圓孔噴嘴以及奈米個人採樣器等，這些開發皆是具國際水準的研究成果。

參、計畫已獲得之主要成就與成果

本研究針對一般民眾容易暴露奈米物質的地點，包括交通要道、長隧道、潛在逸散奈米物質的工廠等，利用最先進的設備及改良的技術，進行奈米物質的量測及成分分析。

SMPS 與 MOUDI 奈米微粒重量濃度比對進一步說明本研究較國際上學者更能準確的採集奈米微粒。先進的分析儀器及完善的 QA/QC，幫助對奈米物質的化學成分做定性及定量。微粒有機物質濃度採樣誤差的修正，使本研所得到的奈米微粒質量平衡比國際水準更高。計算出的奈米微粒密度，可進一步運用於 SMPS 作為奈米微粒質量濃度量測的工具。

#### 肆、計畫主要成就與成果之價值與貢獻度(output)

本研究發表兩篇與本計畫相關的期刊論文，為最主要的貢獻，另外成功開發了一組三階的個人奈米採樣器也是較有價值的貢獻。如何正確的量測及採集奈米微粒為目前國際上正在進行的研究，截至目前，尚未有研究團隊能準確的採集奈米微粒。研究中本團隊已證明我們所使用的方法能準確的採集奈米微粒，而開發出的技術對環工程領域已作出有價值的貢獻。

#### 伍、與相關計畫之配合程度

本研究的主要目的在於利用開發具國際水準的奈米物質量測及分析技術，與計畫主持人執行的勞研所計畫，工業奈米物質逸散測定相當有關，也與協同主持人周崇光博士執行相關微粒碳成分分析計畫有直接相關，所以與相關計畫之配合程度相當高。此外與勞研所合作成功開發了一組三階的個人奈米採樣器。

#### 陸、計畫經費的適足性與人力運用的適善性

本計畫總經費 5150 千元，主要各項經費為：45.4 % 人事費、26.6 % 業務費、10 % 管理費、18 % 耗材費，共有 2 位博士後研究員，1 位博士班研究生、4 位碩士班研究生及 3 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

研究不同濾紙材質、塗矽油與不塗矽油為衝擊表面時，MOUDI 衝擊器內微粒彈跳及高估奈米微的濃度問題。研究大氣相對溼度與奈米微粒彈跳的關係，並以進氣控制方式解決微粒彈跳之問題關係。在 MOUDI 入口處加裝一活性碳固氣分離

以上研究皆為國際上許多學者正積極投入的課題，因此可說相當妥適。

#### 捌、檢討與建議

可利用 Subramanian et al. (2004)所提出 QBQ (quartz behind quartz)及本研究提出 QBH (quartz behind HEPA)法修正不同大氣環境  $PM_{0.1}$ ,  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  有機碳採樣誤差的方法。本研究所提之 QBH 方法可明確指明  $POC=MQ-QBQ$  及  $POC=MQ-QBQ-0.68$  的適用性。本研究已開始利用類似 Subramanian et al. (2004)中使用的 VOC denuder 系統來探討奈米微粒有機碳的濃度，並與 TQQQ 系統的結果做比較，初步結果顯示本 VOC denuder 已可成功用於  $PM_{0.18-10}$  之採樣，大幅移除氣態 VOC，減低濾紙吸附的影響。

根據 Turpin and Lim (2001)的結果，都會區微粒有機碳濃度乘上 1.6 可當作微粒總有機物質的濃度，非都會區有機碳濃度乘上 2.1 可當作微粒總有機物質的濃度。根據 Pang et al. (2006)的研究發現，如可求出微粒有機氧的(有機物質中的氧分子)含量，則可以  $OM=1.13*OC+OO$  來推估微粒總有機物質的濃度。可利用 Phuleria et al. (2007)所提出採樣點比上背景點的  $CO_2$  濃度，來當作大氣稀釋的程度，進而比較大氣採樣不同來源排放的污染物濃度。

雪隧及路旁的奈米微粒含高量的次要金屬，顯示受現場交通排放影響很大。PAHs 的分析將有助於了解雪隧中奈米微粒毒性暴露的情形。

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。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。

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往後政策制定及學術參考之用外，亦函送一本至高工局，作為雪隧內空氣中奈米微粒濃度長期監控與管理之參考。

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：本計畫內容改良監測技術與國際競爭優勢，執行實質環境監測的實証研究，對環保署整體暴露評估及管理，將累積長期有用資訊。 陸國棟 2009.12.21.  
主管簽名：\_\_\_\_\_

