

計畫編號：EPA-102-1602-02-01

行政院環境保護署環境檢驗所委辦計畫

**102年度「環境中奈米物質
量測及特性分析技術開發」研究案**

期末報告(定稿)

委託單位：行政院環保署環境檢驗所

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

執行期間：102年3月至102年12月

中華民國 102 年 12 月
行政院環保署環境檢驗所編印

計畫編號：EPA-102-1602-02-01

行政院環境保護署環境檢驗所委辦計畫

**102年度「環境中奈米物質
量測及特性分析技術開發」研究案**

期末報告(定稿)

委託單位：行政院環保署環境檢驗所

執行期間：102年3月至102年12月

執行經費：新台幣參百陸拾貳萬元整

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：許世傑博士

計畫參與人員：劉俊男、洪毅弘、曾能駿、林思帆、李國瑞、郭慧娟、黃譯檉

中華民國 102 年 12 月
行政院環保署環境檢驗所編印

「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」計畫基本資料表

甲、委辦單位	行政院環境保護署環境檢驗所			
乙、執行單位	國立交通大學環境工程研究所			
丙、年 度	102 年度	計畫編號	EPA-102-1602-02-01	
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	102 年 3 月~102 年 12 月			
辛、本期期間	102 年 3 月~102 年 12 月			
壬、本期經費	0 億_3,620_千元			
	資本支出		經常支出	
	土地建築____千元		人事費_1,155_千元	
	儀器設備____千元		業務費_1,699_千元	
	其 他____千元		差旅費_437_千元	
			其 他_329_千元	
癸、摘要關鍵詞 (中英文各三則)	奈米微粒採樣及化學分析, <u>nanoparticle sampling and analysis</u> 奈米微粒質量平衡, <u>mass closure of nanoparticles</u> 奈米物質環境安全衛生, <u>EHS of nanomaterials</u>			
參與計畫人力資料：				
參與計畫人員姓名	工作要項或撰稿章節	現職與簡要學經歷	參與時間(人月)	聯絡電話及 e-mail 帳號
蔡春進	工作事項之規劃、執行與進度掌握及本報告之整合	交大環工所教授，明尼蘇達大學機械博士	10	(03)5727835 cjtsai@mail.nctu.edu.tw
許世傑	協助 LA-ICP/MS 技術開發及微粒元素成分分析	中研院環變中心副研究員，台大海洋博士	10	(02)26539885#530 schsu815@rcec.sinica.edu.tw
劉俊男	採樣工作規劃及報告撰寫及整合	交大環工所博士生	10	(03)5712121#55524 gym1986.ev97g@nctu.edu.tw
洪毅弘	測站採樣分析及報告撰寫	交大環工所助理	10	(03)5712121#55524 yhhong.ev98g@nctu.edu.tw
曾能駿	協助不規則微粒物理特性實驗	交大環工所助理	10	(03)5712121#55524 vic.ev99g@nctu.edu.tw
李國瑞	協助採樣工作	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 gray0988.ev00g@nctu.edu.tw

林思帆	協助採樣工作	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 sflin.ev00g@nctu.edu.tw
郭慧娟	協助微粒化學分析工作	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 a33333135@nctu.edu.tw
黃譯檣	協助 LA-ICP/MS 技術開發及微粒元素成分分析	中研院研究助理	10	(02)26539885#530 yitang@gate.sinica.edu.tw

行政院環境保護署環境檢驗所計畫書中英文摘要(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-102-1602-02-01

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，許世傑

六、執行開始時間：

102/03/04

七、執行結束時間：

102/12/31

八、報告完成日期：

102/12/24

九、報告總頁數：

310

十、使用語文：

中文，英文

十一、報告電子檔名稱：

EPA-102-1602-02-01.DOC

十二、報告電子檔格式：

WORD 2003

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。

十四、英文摘要關鍵詞：

nanoparticle sampling and analysis, mass closure of nanoparticles, EHS of nanomaterials.

十五、中文摘要

本研究持續至新莊、中山及竹東三個空氣品質監測站採集大氣 PM 樣本，並結合前期計畫的數據，對各測站的微粒粒徑分佈、質量濃度、水溶性離子成分、金屬成分的季節變化及污染物來源作整合分析。

本研究也針對空品測站貝他計 $PM_{2.5}$ 測值和本研究手動採樣結果間系統性誤差成因作深入探討。結果顯示貝他計(beta attenuation monitor, BAM)所使用的玻璃纖維濾紙吸附酸氣所造成的正向干擾為造成其 $PM_{2.5}$ 測值高估的主因。建議未來以獲 FEM 認證之機種取代測站現有未獲 FEM 認證之 BAM，或將 BAM 所使用的濾紙更換為不易吸附酸氣的鐵氟龍材質濾紙。

為了評估手動採樣器與自動即時監儀器之間的 $PM_{2.5}$ 量測誤差以及探討傳統濾紙採樣器可能產生的採樣干擾，本研究也利用本團隊過去自行開發的多濾紙 PM_{10} - $PM_{2.5}$ 採樣器(Multi-Filter PM_{10} - $PM_{2.5}$ Sampler, MFPPS)和市售之手動採樣器(WINS $PM_{2.5}$ sampler, Dichot)及自動即時監測器 TEOM-FDMS (tapered element oscillating microbalance with filter dynamic measurement system)進行比對採樣。研究結果顯示，手動採樣在採樣過程中確實會因為微粒揮發而造成負向誤差的問題，且此揮發量會隨濾紙過濾速度的增加或是濾紙上微粒量降低而提高。這些揮發性物質之中以無機鹽類為主，有機物質揮發不明顯。TEOM-FDMS 和手動採樣器比對的結果顯示，前者可確實修正採樣誤差，提供正確的 $PM_{2.5}$ 測值，故本研究也編撰了該儀器之標準操作程序，可供國內將來欲使用 TEOM-FDMS 之相關單位作參考。

在探討奈米產品使用中可能產生的奈米微粒逸散的研究方面，本研究發現市售三種奈米銀襪清洗後的空氣逸散量與水中金屬釋放量皆明顯降低。本研究也另外分析襪子在不同部位的含銀量，結果顯示銀含量最多的地方為襪子的腳趾部位。在本研究所測試的三雙襪子中，僅其中一雙列於(Project on Emerging Nanotechnologies, PEN)網頁中的襪子腳趾部測出有較多的銀含量，其值為 $567.98 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，且此襪子有良好的抑菌效果。而另外兩雙襪子中的其中一雙具有台灣奈米標章，另一雙則無，此兩雙襪子所測出之含銀量均相當低分別為 2.74 與 $7.82 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，且抑菌效果不佳，與文獻中的銀含量大於 $18 \mu\text{g Ag/g sock}$ 才具有明顯抑菌效的結果相符。

最後本研究也評估以雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)分析添加內標物之標準品來定量環境微粒樣品中金屬濃度之技術的可行性。結果顯示大部分之金屬元素(如 Sn、Sb、Pb) 以添加聚合物後之標準品所做出的檢量線均能有良好

的線性關係($R^2 > 0.90$)，且不同批次檢量線的穩定性良好。本團隊進一步利用 LA-ICP-MS 技術分析雪山隧道所採集的樣本，發現該技術確實可有效、快速地分析樣本中的金屬元素成分。預期未來可將該技術用於探討短時間內的金屬濃度變化之相關研究。

十六、英文摘要：

This study continuously conducted ambient aerosol sampling at three Taiwan air monitoring stations (TAMSs), namely Sinjhuang, Jhongshan, and Judong stations. The sampling data were also incorporated with those from previous project for analyzing the seasonal variation of particle size distribution, mass concentration, composition of water-soluble ions, and metal compositions, etc. for each station.

Measurement difference between the $PM_{2.5}$ concentrations measured by the dichotomous sampler ($PM_{2.5,D}$) and those by the beta attenuation monitor (BAM, $PM_{2.5,B}$) which is used in the TAMS was also investigated. Results show that the major reason for the systematic overestimation of $PM_{2.5,B}$ is the positive artifact due to acid gases adsorption by the glass fiber filter tape used by the BAM. It is suggested that the current non-FEM-designated BAMs used in the TAMS should be replaced by those with FEM designation or the glass fiber filter tapes used in the BAM should be replaced by those made by the material which is inert to acid gases adsorption such as Teflon filter.

In order to evaluate the $PM_{2.5}$ measurement difference between manual samplers and real-time monitors and to investigate the sampling artifacts of traditional filter-based samplers, a home-made multi-filter PM_{10} - $PM_{2.5}$ sampler (MFPPS) was collocated with the commercial available manual samplers (Dichot and WINS $PM_{2.5}$ sampler) and a tapered element oscillating microbalance-filter dynamic measurement system (TEOM-FDMS) at National Chiao Tung University (NCTU) campus and Judong air monitoring station for sampling comparison. Results show that the evaporation loss is severe during sampling process for filter-based sampler, and is increases with an increasing filter face velocity and a decreasing particle loading amount on the filter. For these two sampling sites, the major volatile components were found to be inorganic species, while the evaporation loss in organic matter was insignificant. The results of the comparison between TEOM-FDMS and manual

samplers show that the former is able to correct sampling artifact and therefore to provide an accurate PM_{2.5} measurement. Hence, the standard operation procedure of the TEOM-FDMS was also edited in a hope to provide a reference to the community who intends to apply the TEOM-FDMS in the future.

For the assessment of nanoparticle emission during the use of nanoparticle incorporated products, it is found that for the three commercial available Ag-socks tested in this study, both the number concentration of nanoparticles emitted into the air and the amount of metal released into the water decreased after they have been washed. The Ag amounts contained in different parts of the sock were also measured, in which the toe part was found to have the highest amount. Among these three types of socks tested in this study, only the one listed in the Project on Emerging Nanotechnologies (PEN) web site was found to have a significant Ag amount (567.98 µg Ag / g sock) in the toe part of the sock, and its antibacterial ability was found to be good. However, the other two types of socks, one has the Taiwan nano-mark and the other has none, were found to have a very little Ag amount (2.74 and 7.82 µg Ag / g sock), and their antibacterial ability were found to be poor.

Finally, the feasibility of quantifying the metal concentration in ambient aerosol sample by the technique of using the Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to analysis the internal standard sample was also evaluated. Results show that the calibration curves of most of the metal elements have good correlation ($R^2 > 0.9$), and the results from different tests are stable. This technique was further validated by analyzing the aerosol sampler collected in Syueshan highway tunnel. Results show that this technique is able to analyze the metal elements in aerosol sample efficiently and quickly. It is expected that the LA-ICP-MS technique can be used to measure the time-varying metal concentration with a short time interval.

目錄

第一章 前言	1
1.1 緣起與背景說明	1
1.2 本團隊過去執行環保署計畫之研究成果	4
1.2.1 慣性衝擊器微粒彈跳問題	6
1.2.2 NCTU 奈米微粒採樣器之開發	8
1.2.3 奈米微粒化學質量平衡及有效密度研究	12
1.2.4 隧道內微粒碳成分特性分析研究	13
1.2.5 鹿林山背景測站採樣	15
1.2.6 國內空品測站的 PM 貝他計自動監測器測值高估的問題	16
1.2.7 利用正矩陣因子法分析 PM ₁₀ 、PM _{2.5} 和 PM _{0.1} 的汙染來源特徵	17
1.2.8 採樣及樣本調理過程對 PM _{2.5} 濾紙樣本產生的干擾	18
1.3 大氣奈米微粒的特性及其監測檢測技術	18
1.3.1 大氣奈米微粒的特性	18
1.3.2 奈米微粒的採樣技術	23
1.4 大氣細微粒的監測檢測技術	25
1.4.1 台灣空品測站自動貝他計 PM _{2.5} 測值高估的問題	26
1.4.2 手動濾紙採樣器可能產生的採樣干擾	28
1.4.3 連續自動 PM 質量濃度監測儀器	30
1.5 大氣微粒中金屬元素來源與分析方法	36
1.6 奈米科技產品的微粒逸散特性量測	40
1.6.1 工程奈米材料的暴露特性與規範	41
1.6.2 奈米技術紡織品的微粒逸散特性	46
第二章 計畫目標、內容及效益	53
2.1 計畫目標	53
2.2 計畫之工作內容	53
2.3 其它應配合事項	55
2.4 預期效益	55
第三章 研究方法	57
3.1 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析	58
3.1.1 空品測站介紹	60
3.1.2 採樣方法	63
3.1.3 離子成份分析方法	65
3.1.4 微粒碳成分分析	69
3.1.5 PMF 來源分析方法	71
3.1.6 濾紙材質對 PM _{2.5} 採樣結果的影響評估	75
3.2 細微粒量測結果正確性之評估	77
3.2.1 TEOM-FDMS 和手動採樣器之質量濃度比對	77
3.2.2 手動採樣干擾之評估	77
3.3 新興奈米產品於使用過程中逸散之定性定量分析	83

3.3.1	漢姆克滾筒試驗	83
3.3.2	量測及採集系統	85
3.4	研究探討以雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀法(LA-ICP-MS)內標定量環境 微粒樣品之可行技術	88
3.4.1	LA-ICP-MS 分析技術簡介	88
3.4.2	傳統濾紙消化處理	91
3.4.3	ICP-MS	93
3.4.4	執行雪山隧道微粒 (MOUDI) 採樣，佐以傳統微波消化分析元素 含量，並應用雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)方法直接定 量，互為驗證比較。	95
3.5	其它應配合事項	98
第四章	結果與討論	99
4.1	國內北部空品測站採樣分析結果	99
4.1.1	微粒質量濃度	99
4.1.2	微粒水溶性離子成分	107
4.1.3	微粒微量元素成分	115
4.1.4	微粒有機碳及元素碳成分	120
4.1.5	空品測站汙染來源分析	126
4.1.6	自動貝他計和手動採樣器之 PM _{2.5} 量測結果差異探討	132
4.2	濾紙採樣器與 TEOM-FDMS 之 PM _{2.5} 採樣結果討論	140
4.2.1	濾紙採樣器之採樣干擾評估	140
4.2.2	TEOM-FDMS 和手動採樣器所量測之 PM _{2.5} 濃度的比對	151
4.2.3	TEOM-FDMS 之標準操作程序制定	154
4.3	奈米銀襪使用及清洗之逸散特性量測	155
4.3.1	酸消化奈米銀襪	155
4.3.2	奈米銀襪經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒特性	157
4.3.3	奈米銀襪逸散出氣懸微粒的 TEM 及 EDS	166
4.3.4	奈米銀襪的抑菌測試	170
4.4	LA-ICP-MS 之分析技術開發	172
4.4.1	LA-ICP-MS 檢量線標準濾紙製備	172
4.4.2	雪山隧道 MOUDI 採樣結果	182
第五章	結論與建議	193
5.1	結論	193
5.2	建議	196
5.3	本研究各年度重點工作及主要研究成果	197
參考文獻	203
附錄一	評選審查會議紀錄及審查意見回覆	221
附錄二	第一次進度報告會議紀錄及審查意見回覆	225
附錄三	期中進度報告會議紀錄及審查意見回覆	226
附錄四	期末進度報告會議紀錄及審查意見回覆	231
附錄五	空氣中粒狀污染物自動檢測方法－裝設有濾紙動態量測系統的錐狀震盪 天平法	236
附錄六	空品測站金屬元素分析結果原始數據	245

附錄七 TEOM-FDMS 和手動採樣器之 PM _{2.5} 測值原始數據	257
附錄八 清洗水樣的金屬成分分析總表	259
附錄九 品保品管規畫書	260
附錄十 LA-ICP-MS 大氣氣膠微粒分析流程	305
附錄十一 102 年度科技計畫成果效益自評表	308

圖目錄

圖 1. 1 在不同 RH 下 M2(無塗油鋁箔)及 M3(無塗油鐵氟龍)所測 PM 質量濃度比上 M1(塗油鋁箔)所測的值。	7
圖 1. 2 NCTU MCI 及 MSP MOUDI 第 7 至 10 階衝擊器的微粒收集效率曲線。 ..	9
圖 1. 3 經過高濃度微粒採樣後 NCTU MCI (A)第 7、(C)第 8、(E)第 9 和(G)第 10 階噴嘴及 MSP MOUDI (B)第 7、(D)第 8、(F)第 9 和(H)第 10 階噴嘴的顯微鏡攝影圖。	10
圖 1. 4 MSP MOUDI 與 NCTU MCI 現場採樣比對結果圖。	11
圖 1. 5 TEOM-FDMS 示意圖。	32
圖 1. 6 (A) TEOM-FDMS 和 FRM 採樣器及(B)BAM 和 FRM 採樣器於美國紐約市皇后區量測之 PM _{2.5} 質量濃度的比較結果(Schwab et al. 2006)。	33
圖 1. 7 TEOM-FDMS 和 FRM 採樣器於美國紐約市艾笛生鎮的 PM _{2.5} 質量濃度之比較結果(Schwab et al. 2006)。	33
圖 1. 8 TEOM-FDMS 及 TEOM 和 FRM 採集器於 2004 年度之質量濃度差異變化情形(Schwab et al. 2006)。	34
圖 1. 9 四個測站的(a)PM _{2.5} 與(b)PM _{10-2.5} 的中位數質量濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)隨時間的變化圖 (Clements et al. 2012)。	35
圖 1. 10 Alsup 測站的(a)PM _{2.5} 及(b)PM _{10-2.5} 與風速、風向關係之 NPR 分析結果 (Clements et al. 2012)。	36
圖 1. 11 實驗設置系統及氣膠逸散速率的質量平衡方程式(Quadros and Marr, 2012)。	42
圖 1.12 不同噴霧產品每按壓一次所噴出總氣膠微粒(銀膠與其他微粒)的粒徑分布 (Quadros and Marr, 2012)。	44
圖 1.13 Hunters 噴霧產品的：(a)銀膠微粒 TEM 影像；(b)銀膠微粒的 SEM 影像與 EDS 分析；(c)觀察到的銀膠粒徑分布(數目：28) (Quadros and Marr, 2012)。	45
圖 1.14 七種含銀紡織品經清洗及漂洗後所釋放出來的銀含量(bdl 為低於偵測極限) (Lorenz et al., 2012)。	48
圖 1. 15 七種含銀紡織品經清洗前後的抗菌能力(Lorenz et al., 2012)。	48
圖 1. 16 三種不同形式的奈米襪經過連續 4 次(24 小時)清洗前後釋放出銀的累積質量(Benn and Westerhoff, 2008)。	50
圖 3. 1 本計畫工作流程圖。	57
圖 3. 2 環境空氣中奈米微粒採樣計畫執行之組織及職責。	58
圖 3. 3 環境空氣中奈米微粒採樣計畫工作流程圖。	59
圖 3. 4 新莊測站採樣點位置及周圍地理環境。	61
圖 3. 5 中山測站採樣點位置及周圍地理環境。	62

圖 3.6 竹東測站採樣點位置及周圍地理環境。	62
圖 3.7 採樣現場儀器示意圖。	63
圖 3.8 水溶性離子的檢量線(以 2012/10/15 為例)	66
圖 3.9 Sunset Model 4 半自動氣膠碳成份分析儀外觀。	70
圖 3.10 固氣分離器。	70
圖 3.11 MFPPS 示意圖(Liu et al. 2011)。	78
圖 3.12 PDS 示意圖。	79
圖 3.13 平行平板式碳濾紙固氣分離器。	81
圖 3.14 漢姆克滾筒結構圖	84
圖 3.15 空氣取樣管結構圖	85
圖 3.16 新興奈米產品於使用過程中逸散特性分析之實驗流程圖	86
圖 3.17 氣懸微粒量測及採集系統圖。	86
圖 3.18 轉動腔體測試平台之背景數目濃度分布。	87
圖 3.19 LA-ICP-MS 配置圖，右後方為雷射剝蝕系統、前方為質譜儀。	90
圖 3.20 四極柱 ICP-MS 的組成。(http://www.perkinelmer.com/)	93
圖 3.21 雪山隧道內各粒徑樣本中元素間的相關性。	96
圖 3.22 雪山隧道內七月 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。	97
圖 4.1 2011 年春季至 2012 年秋季的七日平均微粒逆軌跡運算結果。	100
圖 4.2 中山測站(a)PM _{0.1} 、(b) PM _{2.5} 、(c) PM ₁₀ 、(d)CO、(e)O ₃ 及(f)雨量的季節性變化。	102
圖 4.3 新莊測站(a)PM _{0.1} 、(b) PM _{2.5} 、(c) PM ₁₀ 、(d)CO、(e)O ₃ 及(f)雨量的季節性變化。	103
圖 4.4 竹東測站(a)PM _{0.1} 、(b) PM _{2.5} 、(c) PM ₁₀ 、(d)CO、(e)O ₃ 及(f)雨量的季節性變化。	104
圖 4.5 新莊、中山及竹東 3 個測站所量測的質量濃度分佈季節性變化圖。	106
圖 4.6 2012 年 01 月至 2013 年 10 月(a)中山、(b)新莊及(c)竹東測站 PM _{0.1} 微粒中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比(%)。	109
圖 4.7 2012 年 01 月至 2013 年 10 月(a)中山、(b)新莊及(c)竹東測站 PM _{2.5} 微粒中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比(%)。	109
圖 4.8 2012 年 01 月至 2013 年 10 月(a)中山、(b)新莊及(c)竹東測站 PM ₁₀ 微粒中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比(%)。	109
圖 4.9 陰陽離子在中山、新莊及竹東測站的當量比(a)PM _{0.1} (b)PM _{2.5} (c) PM ₁₀ 。	110
圖 4.10 (a)中山(b)新莊(c)竹東(d)交大校園內，以 Dichot 樣本經揮發校正前後以及 PDS 所量測之結果所計算出之[NH ₄ ⁺]/[SO ₄ ²⁻]與[NO ₃]/[SO ₄ ²⁻]莫耳濃度比值的關係。	112

圖 4.11 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 對於 NH_4^+ 在(a)中山、(b)新莊、(c)竹東及(d)交大校園之奈米莫耳當量平衡關係。	113
圖 4.12 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 Cl^- 對於 NH_4^+ 在(a)中山、(b)新莊、(c)竹東及(d)交大校園之奈米莫耳當量平衡關係。	114
圖 4.13 新莊、中山、竹東測站 Dichot 樣本的濃度變化。	116
圖 4.14 新莊、中山、竹東測站各粒徑樣本之地殼富集值。	120
圖 4.15 (a)用來計算校正常數的實驗結果圖以及(b)OCEC 監測儀在不同標準含碳量下的測值驗證結果。	121
圖 4.16 OCEC 分析儀採樣空白測試系統圖	122
圖 4.17 交通大學校園內 OCEC 濃度日變化圖，其中(a)及(b)分別為 2013 年之前儀器未經過任何校正所測得的 OC 及 EC 濃度；(c)及(d)分別為 2013/07/09-07/15 修正採樣空白濃度之後的 OC 及 EC 濃度。	123
圖 4.18 本研究於 2013/07/15-07/25 在竹東測站使用 TEOM-FDMS 所測得之 $\text{PM}_{2.5,\text{F(b-r)}}$ 濃度和 OM 及 EC 濃度的時序變化圖。	124
圖 4.19 本研究所測得之(a)OM、(b)EC 及(b) $\text{PM}_{2.5}$ 濃度和竹東測站所測得之(d) O_3 、(e)CO 濃度以及(f)OC 及 EC 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 比例的日變化圖。	125
圖 4.20 本研究於 2013/10/17-10/26 在交通大學使用 TEOM-FDMS 所測得之 $\text{PM}_{2.5,\text{F(b-r)}}$ 濃度和 OM 及 EC 濃度的時序變化圖。	126
圖 4.21 新莊測站 PMF 分析結果: (a) $\text{PM}_{0.1}$; (b) $\text{PM}_{2.5}$; (c) PM_{10} (單位:百分比)。	127
圖 4.22 中山測站 PMF 分析結果: (a) $\text{PM}_{0.1}$; (b) $\text{PM}_{2.5}$; (c) PM_{10} (單位:百分比)。	128
圖 4.23 竹東測站 PMF 分析結果: (a) $\text{PM}_{0.1}$; (b) $\text{PM}_{2.5}$; (c) PM_{10} (單位:百分比)。	129
圖 4.24 新莊測站 CPF 分析結果: (a) 二次氣膠; (b) 工業排放; (c) 海鹽; (d) 汽機車排放; (e) 地表揚塵。	131
圖 4.25 中山測站 CPF 分析結果: (a) 二次氣膠; (b) 工業排放; (c) 海鹽; (d) 汽機車排放; (e) 地表揚塵。	131
圖 4.26 竹東測站 CPF 分析結果: (a) 二次氣膠; (b) 工業排放; (c) 海鹽; (d) 汽機車排放; (e)地表揚塵。	132
圖 4.27 $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 和 $\text{PM}_{2.5,\text{D}}$ 在(a)新莊、(b)中山及(c)竹東測站的比對結果。	133
圖 4.28 以新莊及竹東站之採樣數據所計算出之微粒含水量和 RH 間之關係。	133
圖 4.29 新莊及竹東測站之 $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 和(a) $\text{PM}_{2.5,\text{D}} + W_{\text{ISO}}$ 及(b) $\text{PM}_{2.5,\text{D}} + W_{\text{AIM}}$ 之間的關係。	134
圖 4.30 在新莊及竹東測站之 EM_{D} 佔 $\text{PM}_{2.5,\text{D}}$ 之比例和 EM_{B} 佔 $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 之比例的比對圖(EM_{D} 及 EM_{B} 分別為 $\text{PM}_{2.5,\text{D}}$ 及 $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 內所輝發出之硝酸銨濃度)。	135
圖 4.31 $\text{PM}_{2.5,\text{DT}}$ 和 $\text{PM}_{2.5,\text{DG}}$ 在(a) 交通大學校園內(樣本數:17)、(b) 新莊(樣本數:9)、(c) 中山(樣本數:6)及(d) 竹東測站(樣本數:14)的比對結果。	137
圖 4.32 MFPPS 和 WINS(樣本數: 17)及 Dichot(樣本數: 28)所測得之 $\text{PM}_{2.5}$ 質量的比對。	140

- 圖 4.33 本研究在交大校園內以 MFPPS 測得之 $PM_{2.5}$ 化學成分濃度以及質量濃度並和 TEOM-FDMS 之 $PM_{2.5}$ 測值的比對結果。(a): 以 MFPPS 量測的微粒半揮發成分僅包含無機鹽類(樣本數: 26)。(b): 半揮發性有機碳與無機鹽類均有量測(樣本數: 7)。
.....142
- 圖 4.34 本研究在竹東測站以 MFPPS 所測得之微粒質量濃度與化學成分，並與 TEOM-FDMS 之 $PM_{2.5}$ 測值的比對結果(樣本數: 7)。
.....142
- 圖 4.35 經固氣分離器後之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度和未經過固氣分離器之鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度以及實際離子濃度的比對情形(樣本數: 26; 採樣點: 交大校園內)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。
.....144
- 圖 4.36 經固氣分離器後之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度和未經過固氣分離器之鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度以及實際離子濃度的比對情形(樣本數: 7; 採樣點: 竹東測站)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。
.....145
- 圖 4.37 調理過程揮發之 $PM_{2.5}$ 佔 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 比率和濾紙調理天數間之關係。(a) 交大校園內，樣本數: 20 (b) 竹東測站，樣本數: 7。
.....147
- 圖 4.38 採樣後立即進行萃取分析所測得之無機鹽類濃度($C_{ion, MT0}$)和濾紙分別經由 24 ($C_{ion, MT1}$)及 120 小時 ($C_{ion, MT5}$)調理後再進行萃取分析之無機鹽類濃度的比對(樣本數: 20; 採樣點: 交大校園內)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。
.....148
- 圖 4.39 比較採樣完直接萃取($C_{ion, MT0}$)、調理 24 小時 ($C_{ion, MT1}$)與調理 120 小時($C_{ion, MT5}$)後大氣樣本中(a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 、(c) Cl^- 及(d) SO_4^{2-} 的離子濃度(樣本數: 7; 地點: 竹東測站)。
.....149
- 圖 4.40 濾紙過濾速度和 PDS 所測得之(a)採樣過程中無機鹽類揮發量及(b)總無機鹽類濃度間之關係(測試數: 6)。
.....150
- 圖 4.41 $PM_{2.5, MT1}$ 和採樣過程中揮發之 $PM_{2.5}$ 佔 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 比率間之關係(樣本數: 26)。
.....151
- 圖 4.42 TEOM-FDMS 和 WINS (樣本數: 45)及 Dichot (樣本數: 43)的 $PM_{2.5}$ 量測結果之比對(採樣點: 交大校園內)。
.....152
- 圖 4.43 在交大校園內以 TEOM-FDMS 和 MFPPS 的 $PM_{2.5}$ 比對結果。◇: 未對採樣過程揮發損失作修正的結果(樣本數: 23); △: 僅對採樣過程無機鹽類揮發損失作修正的結果(樣本數: 23); ●: 對採樣過程無機鹽類與有機物質損失作修正的結果(樣本數: 7)。
.....153
- 圖 4.44 在交大校園內以手動採樣器所測得之採樣過程無機鹽類揮發量(樣本數: 23)以及有機物質與無機鹽類揮發量(樣本數: 7), 和 TEOM-FDMS 所測得之微粒揮發量的比對結果。
.....154
- 圖 4.45 奈米銀襪在酸消化的部位(腳趾、腳背與腳跟)155
- 圖 4.46 三種奈米銀在襪腳趾部位纖維的 SEM 與 EDS: (A)襪子 A; (B)襪子 B; (C)襪子 C。
.....157
- 圖 4.47 三種奈米銀襪子(剛開封, 未經清洗前) 經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。
.....158

圖 4.48 三種奈米銀襪子(清洗 1 次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。	159
圖 4.49 三種奈米銀襪子(清洗 3 次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。	161
圖 4.50 三種奈米銀襪子(清洗 5 次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。	162
圖 4.51 三種奈米銀襪子(清洗 10 次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。	163
圖 4.52 三種奈米銀襪子經清洗不同次數清洗後所逸散的氣懸微粒數目特性。	164
圖 4.53 襪子經轉動所逸散出的氣懸微粒 TEM 影相與 EDS 分析：(A)襪子 A；(B)襪子 B；(C)襪子 C。	165
圖 4.54 襪子 A 的清洗水樣中各金屬元素所占比例。	166
圖 4.55 襪子 B 的清洗水樣中各金屬元素所占比例。	167
圖 4.56 襪子 C 的清洗水樣中各金屬元素所占比例。	168
圖 4.57 三種奈米銀襪經不同次數清洗後所釋放出鈉與銀的累積百分比。	169
圖 4.58 清洗水樣之顏色。	169
圖 4.59 清洗水中之微粒 SEM 與 EDS：(A)襪子 A；(B)襪子 B；(C)襪子 C。	170
圖 4.60 聚合物 PLU、MGO 與 PSS 吸水測試結果，相片由左至右為吸水前、吸水後、靜置 8 小時後。	173
圖 4.61 聚合物耐熱測試。	174
圖 4.62 聚合物吸水前、後與加熱後(~80°C)之記錄相片。	174
圖 4.63 聚合物再加熱之記錄相片。	175
圖 4.64 聚合物 CAB 與 PSP 研磨結果。	175
圖 4.65 雷射剝蝕待測樣本。	177
圖 4.66 LA-ICP-MS 標準濾紙的分析結果。	177
圖 4.67 雷射剝蝕待測樣本。	178
圖 4.68 LA-ICP-MS 標準濾紙的分析結果_PSP。	180
圖 4.69 雪隧採樣現場示意圖。	182
圖 4.70 雪山隧道 MOUDI 採樣現場照片，左(26.4KM、入口處)、右(17.5KM、出口處)。	182
圖 4.71 雪山隧道北上車道(a)26.4 公里與(b)17.5 公里處 MOUDI 樣本質量濃度粒徑分佈。	183
圖 4.72 雪隧採樣期間北上車道車流量變化。	185
圖 4.73 雪隧 MOUDI 樣本元素間之相關性_入口處 (單位：ng/m ³)。	187
圖 4.74 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_入口處(五月)	189

表目錄

表 1.1 NCTU MCI 及 MSP MOUDI 第 7 至 9 階衝擊器的校正結果。	9
表 1.2 各式多階衝擊器及其截取直徑 (Chow and Watson, 2007)。	23
表 1.3 不同產品的液體中銀濃度分布(平均值±標準偏差, ppm)(Quadros and Marr, 2012)。	43
表 1.4 不同產品的氣膠銀微粒逸散因子與特性(平均值±標準偏差) (Quadros and Marr, 2012)。	43
表 1.5 不同產品在每按壓一次所噴出的銀膠微粒重量(ng) (Quadros and Marr, 2012)。	45
表 1.6 不同紡織品的描述與總銀含量(bdl:低於偵測極限 1.25 µg/g)(Lorenz et al., 2012)。	47
表 1.7 六種奈米銀襪的詳細參數(bdl:低於偵測極限 1.25µg/g)(Benn and Westerhoff, 2008)。	51
表 3.1 三個進行人工與即時儀器比對之測站的相關資訊。	60
表 3.2 查核樣品分析(以 2012/10/29 為例)	66
表 3.3 各離子之方法偵測極限。	67
表 3.4 空白樣品測試結果(單位: ppbw)。	69
表 3.5 各來源因子所對應的特定金屬元素。	73
表 3.6 新莊測站 PM _{2.5} 採樣資料之 Base Runs 和 Fpeak Runs 的 dQ 值比較。...	74
表 3.7 新莊測站 PM _{0.1} 採樣資料之 Base Runs 和 Fpeak Runs dQ 值比較。.....	75
表 3.8 由 F1 及 F2 玻璃纖維濾紙帶所裁剪下來之濾紙片上所分析出之背景水溶性離子濃度(單位: µg/m ³)。	76
表 3.9 MFPPS 各個 PM _{2.5} 採樣頻道的設定及分析方法。	80
表 3.10 LA-ICP-MS 分析時使用參數。	91
表 3.11 標準品 NIST SRM1648 分析結果, 包括準確值及精確值。	92
表 3.12 ICP-MS 分析時使用參數。	94
表 4.1 2012 年 1 月至 2013 年 10 月 PM _{0.1} 各離子濃度(µg/Nm ³)。	108
表 4.2 2012 年 1 月至 2013 年 10 月 PM _{2.5} 各離子濃度(µg/Nm ³)。	108
表 4.3 2012 年 1 月至 2013 年 10 月 PM ₁₀ 各離子濃度(µg/Nm ³)。	108
表 4.5 中山、新莊及竹東測站所測得之 PM _{0.1} 、PM _{2.5} 及 PM ₁₀ 水溶性離子中 nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻ 、nss-K ⁺ /K ⁺ 、nss-Mg ²⁺ /Mg ²⁺ 及 nss-Ca ²⁺ /Ca ²⁺ 的比例 (%)。	111
表 4.5 OCEC 分析儀採樣空白測試結果。	122
表 4.6 3 個測站修正 PM _{2.5} 離子濃度揮發前後的 PMF 來源分析結果(單位: %)	129
表 4.7 分別使用(a)原始數據、(b)修正後離子揮發後及(c)修正離子揮發並加入 OCEC 數據所分析出之竹東測站各 PM _{2.5} 污染物來源的比例 (單位, %)	130

表 4. 8	交通大學校園內鐵氟龍及玻璃纖維濾紙所採集的 PM _{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度(樣本數 = 17) (單位：μg/m ³)。	138
表 4. 9	新莊測站鐵氟龍。及玻璃纖維濾紙所採集的 PM _{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度(樣本數 = 9) (單位：μg/m ³)。	138
表 4. 10	中山測站鐵氟龍及玻璃纖維濾紙所採集的 PM _{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度(樣本數 = 6) (單位：μg/m ³)。	139
表 4. 11	竹東測站鐵氟龍及玻璃纖維濾紙所採集的 PM _{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度(樣本數 = 14) (單位：μg/m ³)。	139
表 4. 12	實驗室空白、現場空白及採樣 CIG 濾紙所分析出之碳濃度 (單位：μg/m ³)。	146
表 4.13	三種奈米銀襪的金屬含量。	156
表 4.14	奈米銀襪(剛開封，未經清洗前)逸散出的微粒數目特性。	159
表 4.15	奈米銀襪(清洗 1 次後)逸散出的微粒數目特性。	160
表 4.16	奈米銀襪(清洗 3 次後)逸散出的微粒數目特性。	161
表 4.17	奈米銀襪(清洗 5 次後)逸散出的微粒數目特性。	162
表 4.18	奈米銀襪(清洗 10 次後)逸散出的微粒數目特性。	163
表 4.19	奈米銀襪不同部位的抗菌效率。	171
表 4. 20	聚合物吸水測試。	173
表 4. 21	LA/MW-ICP-MS 比值。	179
表 4. 22	雪山隧道 MOUDI 樣本質量濃度與 PM ₁ 及 PM _{0.1} 佔 PM ₁₀ 的比例(%)。	184
表 5. 1	新莊、中山及竹東測站各年度及各季節之 PM _{0.1} PM _{2.5} 及 PM ₁₀ 質量濃度整理	193
表 5.2	各年度重點工作及主要研究成果，以及未來幾年建議的研究方向。	197

報告大綱

本報告第一章為前言，內容包括研究緣起及相關文獻回顧，說明研究目的及國際上針對環境中奈米物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。另外也將過去本計畫所發表的國際論文進行完整的回顧。

第二章包括環保署計畫招標時評選須知所列之計畫目標、研究的工作內容及本計劃實際的執行成果。

第三章為本研究針對環境微粒量測及特性分析的研究方法，包括採樣地點的地理環境、採樣方法、微粒樣本質量和化學成分分析的方法以及後續分析污染物來源的方法等，各分析方法的品質管制 QA/QC 也在此章節中呈現。此外有關細微粒採樣誤差評估的實驗方法、新興奈米產品使用過程中逸散之定性定量分析以及 LA-ICP-MS 的內標準品製作方式在此章節也有完整的說明。

第四章為結果與討論。結果依序呈現國內環境空氣中粗微粒、細微粒及奈米微粒之採樣分析結果，包含微粒質量濃度及化學特性及來源分析。接著探討細微粒手動採樣與即時監測間量測誤差等結果，以及奈米銀襪使用及清洗之逸散特性量測結果。最後針對 LA-ICP-MS 之分析技術開發及其應用結果進行說明。

第五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。最後為參考文獻及附錄，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。

行政院環境保護署環境檢驗所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-102-1602-02-01

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)：蔡春進教授，許世傑博士

計畫期程：102年3月04日起 102年12月31日止

計畫經費：3,620千元

摘要

本研究持續至新莊、中山及竹東三個空氣品質監測站採集大氣 PM 樣本，並結合前期計畫的數據，對各測站的微粒粒徑分佈、質量濃度、水溶性離子成分、金屬成分的季節變化及污染物來源作整合分析。

本研究也針對空品測站貝他計 PM_{2.5} 測值和本研究手動採樣結果間系統性誤差成因作深入探討。結果顯示貝他計(beta attenuation monitor, BAM)所使用的玻璃纖維濾紙吸附酸氣所造成的正向干擾為造成其 PM_{2.5} 測值高估的主因。建議未來以獲 FEM 認證之機種取代測站現有未獲 FEM 認證之 BAM，或將 BAM 所使用的濾紙更換為不易吸附酸氣的鐵氟龍材質濾紙。

為了評估手動採樣器與自動即時監儀器之間的 PM_{2.5} 量測誤差以及探討傳統濾紙採樣器可能產生的採樣干擾，本研究也利用本團隊過去自行開發的多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS)和市售之手動採樣器(WINS PM_{2.5} sampler, Dichot)及自動即時監測器 TEOM-FDMS (tapered element oscillating microbalance with filter dynamic measurement system)進行比對採樣。研究結果顯示，手動採樣在採樣過程中確實會因為微粒揮發而造成負向誤差的問題，且此揮發量會隨濾紙過濾速度的增加或是濾紙上微粒量降低而提高。這些揮發性物質之中以無機鹽類為主，有機物質揮發不明顯。TEOM-FDMS 和手動採樣器比對的結果顯示，前者可確實修正採樣誤差，提供正確的 PM_{2.5} 測值，故本研究也編撰了該儀器之標準操作程序，可供國內將來欲使用 TEOM-FDMS 之相關單位作參考。

在探討奈米產品使用中可能產生的奈米微粒逸散的研究方面，本研究

發現市售三種奈米銀襪清洗後的空氣逸散量與水中金屬釋放量皆明顯降低。本研究也另外分析襪子在不同部位的含銀量，結果顯示銀含量最多的地方為襪子的腳趾部位。在本研究所測試的三雙襪子中，僅其中一雙列於 (Project on Emerging Nanotechnologies, PEN) 網頁中的襪子腳趾部測出有較多的銀含量，其值為 567.98 $\mu\text{g Ag/g sock}$ ，且此襪子有良好的抑菌效果。而另外兩雙襪子中的其中一雙具有台灣奈米標章，另一雙則無，此兩雙襪子所測出之含銀量均相當低分別為 2.74 與 7.82 $\mu\text{g Ag/g sock}$ ，且抑菌效果不佳，與文獻中的銀含量大於 18 $\mu\text{g Ag/g sock}$ 才具有明顯抑菌效的結果相符。

最後本研究也評估以雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)分析添加內標物之標準品來定量環境微粒樣品中金屬濃度之技術的可行性。結果顯示大部分之金屬元素(如 Sn、Sb、Pb) 以添加聚合物後之標準品所做出的檢量線均能有良好的線性關係($R^2 > 0.90$)，且不同批次檢量線的穩定性良好。本團隊進一步利用 LA-ICP-MS 技術分析雪山隧道所採集的樣本，發現該技術確實可有效、快速地分析樣本中的金屬元素成分。預期未來可將該技術用於探討短時間內的金屬濃度變化之相關研究。

This study continuously conducted ambient aerosol sampling at three Taiwan air monitoring stations (TAMSs), namely Sinjhuang, Jhongshan, and Judong stations. The sampling data were also incorporated with those from previous project for analyzing the seasonal variation of particle size distribution, mass concentration, composition of water-soluble ions, and metal compositions, etc. for each station.

Measurement difference between the $\text{PM}_{2.5}$ concentrations measured by the dichotomous sampler ($\text{PM}_{2.5,D}$) and those by the beta attenuation monitor (BAM, $\text{PM}_{2.5,B}$) which is used in the TAMS was also investigated. Results show that the major reason for the systematic overestimation of $\text{PM}_{2.5,B}$ is the positive artifact due to acid gases adsorption by the glass fiber filter tape used by the BAM. It is suggested that the current non-FEM-designated BAMs used in the TAMS should be replaced by those with FEM designation or the glass fiber filter tapes used in the BAM should be replaced by those made by the material which is inert to acid gases adsorption such as Teflon filter.

In order to evaluate the $\text{PM}_{2.5}$ measurement difference between manual samplers and real-time monitors and to investigate the sampling artifacts of traditional filter-based samplers, a home-made multi-filter PM_{10} - $\text{PM}_{2.5}$ sampler

(MFPPS) was collocated with the commercial available manual samplers (Dichot and WINS PM_{2.5} sampler) and a tapered element oscillating microbalance filter dynamic measurement system (TEOM-FDMS) at National Chiao Tung University (NCTU) campus and Judong air monitoring station for sampling comparison. Results show that the evaporation loss is severe during sampling process for filter-based sampler, and is increases with an increasing filter face velocity and a decreasing particle loading amount on the filter. For these two sampling sites, the major volatile components were found to be inorganic species, while the evaporation loss in organic matter was insignificant. The results of the comparison between TEOM-FDMS and manual samplers show that the former is able to correct sampling artifact and therefore to provide an accurate PM_{2.5} measurement. Hence, the standard operation procedure of the TEOM-FDMS was also edited in a hope to provide a reference to the community who intends to apply the TEOM-FDMS in the future.

For the assessment of nanoparticle emission during the use of nanoparticle incorporated products, it is found that for the three commercial available Ag-socks tested in this study, both the number concentration of nanoparticles emitted into the air and the amount of metal released into the water decreased after they have been washed. The Ag amounts contained in different parts of the sock were also measured, in which the toe part was found to have the highest amount. Among these three types of socks tested in this study, only the one listed in the Project on Emerging Nanotechnologies (PEN) web site was found to have a significant Ag amount(567.98 µg Ag / g sock) in the toe part of the sock, and its antibacterial ability was found to be good. However, the other two types of socks, one has the Taiwan nano-mark and the other has none, were found to have a very little Ag amount (2.74 and 7.82 µg Ag / g sock), and their antibacterial ability were found to be poor.

Finally, the feasibility of quantifying the metal concentration in ambient aerosol sample by the technique of using the Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to analysis the internal standard sample was also evaluated. Results show that the calibration curves of most of the metal elements have good correlation ($R^2 > 0.9$), and the results from different tests are stable. This technique was further validated by analyzing the aerosol sampler collected in Syueshan highway tunnel. Results show that this technique is able to efficiently and quickly analyze the metal elements in aerosol sample. It is expected that the LA-ICP-MS technique can be used to measure the

time-varying metal concentration with a short time interval.

前 言

許多流行病學及毒物學的研究結果顯示，大氣中懸浮微粒會對人體健康造成不良的影響(Anderson 2000; Kan et al. 2007; Samoli et al. 2005; Dockery et al. 1994; Atkinson et al. 2001)，其中細微粒(氣動直徑小於 2.5 μm 之微粒，PM_{2.5})的濃度和人體致病率及死亡率之間有很大的關聯性(WHO 2003)。Pope et al. (2002)自 1982 年開始，追蹤美國 120 萬人之健康狀況與相關記錄，在歷經 17 年之追蹤研究的結果發現，當空氣中 PM_{2.5} 濃度每增加 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一般民眾的死亡率將增加 4 %、心肺有關疾病之死亡率將增加 6 %，肺癌的死亡率將增加 8 %。台灣大學鄭尊仁教授利用台灣空氣品質監測站的資料，結合衛生署歷年死因檔及健保歸人檔，並以模式推估過去的 PM_{2.5} 濃度，進行短期及長期暴露流行病學研究(鄭，99 年)，結果發現短、中及長期之 PM_{2.5} 暴露值分別超過 32、30 及 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 時就會對健康造成負面效應。為了維護國人健康，環保署於 101 年 5 月 24 日公告了我國 PM_{2.5} 的空氣品質標準，將 24 小時平均值訂為 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均值為 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此標準值與 2006 年美國及 2009 年日本所發布之 PM_{2.5} 空氣品質標準值一致，為目前國際間的一個嚴格標準。

空氣品質符合上述標準與否，則是透過美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)所指定的手動採樣器所測得的 PM_{2.5} 濃度來判定。然而 FRM 採樣器為傳統的濾紙採樣器，它僅利用單一濾來紙採集微粒供後續秤重分析，使其測值的準確性常會受到採樣干擾(sampling artifact)的影響(Waston and Chow 2011)。過去許多研究已開發出多種的固氣分離採樣器，並搭配使用背襯濾紙，來解決採樣干擾的問題。除此之外，最近國外也發展了一種裝有濾紙動態量測系統的錐狀震盪微量天平(tapered element oscillating microbalance with filter dynamic measurement system, TEOM-FDMS)。該系統可即時的修正採樣過程中所產生的干擾，並提供每小時的 PM 監測值。

除了細懸浮微粒之外，近年來由於奈米科技的迅速發展，奈米微粒對健康所造成的影響也逐漸受到人們的重視。許多體內暴露研究顯示，奈米微粒會引起肺部的發炎反應及肺部外的器官效應。近年來也越來越多研究探討奈米產品在使用時可能產生的逸散情形。國內已有相當多的奈米銀紡

織品在市面上銷售，但奈米銀紡織品的相關研究也多侷限於抗菌能力的測試，對於環境暴露與健康風險評估仍無充分的資訊。已發表的文獻指出奈米銀紡織品在清洗後可能會釋放出奈米銀，並會影響到其抗菌能力。但在這些文獻中，很少有學者針對微粒的空氣逸散與特性進一步的探討。過去的研究已指出奈米微粒的吸入與不良的健康效應有關(Quadros and Marr, 2010; Oberdorster et al., 2005)，Soto et al. (2005)發現細胞暴露於奈米銀所造成的細胞毒性會比其奈米他材料(如二氧化鈦，氧化鐵)造成的毒性大。Stebounova et al. (2011)也認為奈米銀的長期暴露還是會造成慢性的不良危害，因此近年來更加深了奈米銀暴露的疑慮。

雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)方法早在 90 年代初開始被用在地質樣本(Gray, 1985)，之後迅速應用在其他方面，例如在海洋研究方面，分析貝類外殼中的 Mg、Sr、Ba、Mn 等元素，元素濃度的變化也記錄著過去環境的變異(Lazareth et al., 2003)。在大氣氣膠研究方面，Wang et al. (1997; 1998; 1999)及 Tanaka 與其團隊 (Tanaka et al., 1998; Narita et al., 1999; Okuda et al., 2004; 2006; 2007; 2008)成功將其應用於大氣微粒之金屬元素分析，Okuda et al. (2008)甚至用以長期分析北京大氣微粒中之毒性重金屬，發現燃煤是最主要的污染來源。LA-ICP-MS 具有許多分析優點，諸如多元素分析、偵測極限低、線性範圍廣、直接、快速、免前處理、節省實驗試劑(所以乾淨、環保)、近於非破壞性(破壞的相當有限，樣本可以作為其他分析)、可以了解樣本空間上的變化特性。在另一方面，LA-ICP-MS 亦具有一些缺點，包含因為大顆粒不完全揮發及揮發性成份(元素)易於剝蝕(Kuhn and Günther, 2004)所造成的元素分化(Elemental fractionation)，及剝蝕後之不同大小氣膠顆粒傳輸速度不一、不同材質輸送管之材質影響輸送效率等等，但最重要的往往是欠缺與樣本基質匹配的標準品提供準確定量之依據。

研究方法

本研究在新北市的新莊測站、臺北市的中山測站及新竹縣的竹東測站以 MOUDI 及 Dichot 進行採樣，分別量測微粒質量濃度分佈以及 PM_{2.5} 和 PM_{0.1} 的質量濃度。PM_{2.5} 及 PM₁₀ 質量濃度數據也將與各採樣測站所量測的數值作相互驗證，比較不同採樣方法之間量測誤差。微粒化學成份分析方面，水溶性離子由本團隊自行以離子層析儀(Ion chromatography, IC)分

析，元素成分則交由中研院利用 ICP-MS 分析。本研究也利用正矩陣因子法 (Positive matrix factor, PMF) 針對這些採樣分析數據做污染物來源探討，以釐清都會區奈米微粒之污染排放來源及人為活動的影響。

關於前期計畫中發現台灣空品測站所使用之貝他計(beta attenuation monitor, BAM) PM_{2.5} 測值有高估手動採樣結果的問題，本研究也在本期計畫詳細探討其主要的影響因素。探討的因子包括微粒含水量、樣本上微粒揮發量以及濾紙材質差異。在 PM_{2.5} 濃度即時量測技術的評估以及手動採樣過程中所產生的正負向誤差方面的研究，本團隊則是利用改裝後之多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(multi-filter PM₁₀-PM_{2.5} sampler, MFPPS)和市售之 FRM 手動採樣器(Dichot 及 WINS PM_{2.5} 採樣器)與自動即時監測儀器(TEOM-FDMS 及 Sunset OC/EC 分析儀)進行比對實驗，再利用 MFPPS 多個頻道內的濾紙做不同方式的分析，以探討各種在採樣過程中或是濾紙調理過程中可能產生的採樣干擾。

在探討奈米產品可能產生的奈米微粒逸散量的研究方面，本研究參考潔淨工作服驗證規範(FTTS-FP-118)建立一套轉動滾筒測試機(rotating drum)，以測試國內市面上的奈米銀紡織商品經轉動所釋放出的氣懸微粒逸散特性，並以迴轉式震盪器(Orbital Shaker, model TS-500, 詠欣有限公司, 新竹台灣)模擬清洗過程，最後清洗水樣會使用雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)法內標定量釋於清洗水中銀的釋出。同時，本研究也將對三種市售奈米銀襪進行抗菌能力與抗菌耐久性測試，以探討奈米銀襪的清洗是否對抗菌能力有所影響。

為了製備與氣膠標本相仿基質的濾紙標準品，本研究將標準參考樣品(NIST SRM1648 & 1633b)與添加內標之聚合物，依不同比例來製備，再將備置好的標準參考樣品以粉末分散器(Small Scale Powder Dispenser, Model-3433, TSI, USA)均勻的分散在鐵氟龍濾紙上。希望藉由內標準品的校正，提高檢量線分析的穩定度；而標準參考樣品與聚合物依不同比例的混合，可使檢量線的線性範圍擴大，以提高分析的準確度。

結 果

本團隊自今年 3 月起至期末報告前已至新莊、中山及竹東測站分別進行了 10 次、9 次及 17 次總共 36 次的空品測站採樣，進度已達每季至各測站

執行 3 次的採樣目標(至期末報告前為本年度第三季)。在本章節中，亦將前期計畫的數據加入進行統整分析，這些數據加入之後，新莊、中山及竹東所累積的數據分別為 55、55 及 62 筆，共 172 筆。為了對 PMs 來源做進一步分析，本研究利用美國國家海洋及大氣管理局(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)所開發的 HYSPLIT 模式進行七日的逆軌跡運算(backward trajectories)(NOAA, <http://www.arl.noaa.gov>)，以探討微粒主要來源於哪個地區。結果顯示除了夏季的微粒主要來自於菲律賓西方的中國南海及菲律賓東方的菲律賓海之外，其餘季節的微粒均主要來自於大陸或其北方的俄羅斯及蒙古。在質量濃度的季節性變化方面，在春季時因受到來自中國大陸長程傳輸的亞洲塵土及大氣循環不良的影響，使得三個測站的 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 濃度較高。三個測站的 PM_{0.1} 濃度主要均受到光化反應的影響，其中中山站因距離道路較近，交通排放也是奈米微粒主要貢獻源。粒徑分佈的結果顯示除了中山測站 2011 年春季受到特殊污染物事件的影響及新莊測站 2012 年夏季採樣期間受到到颱風影響而呈單峰分佈外，三個測站的微粒質量粒徑分布均呈現典型交通排放源的雙峰分佈，其中中山及新莊測站附近交通流量較大，使其使其累積模式的粒徑最小。

綜觀三站的水溶性離子分析數據可發現，離子佔總微粒質量的比例在 PM_{0.1} (14 - 20%)樣本中均低於 PM_{2.5} (39 - 46 %)及 PM₁₀ (36 - 40 %)樣本，造成此現象之主因為 PM_{0.1} 微粒的主要來源為在大氣中剛形成不久的原生微粒如 OC、EC 及 SO₂ 等(Cao et al. 2013)，其所含的無機鹽類成分較低，而 PM_{2.5} 及 PM₁₀ 這些較大的微粒因滯留在大氣的時間較長，微粒表面會因具有凝結的水分而和大氣中的無機氣體反應或是受到光化反應而產生二次氣膠，使其微粒成分中無機鹽類所佔比例較高。探討 SO₄²⁻、K⁺、Mg²⁺ 及 Ca²⁺ 離子為人為排放或天然海鹽來源的結果顯示，這些離子中僅 Mg²⁺ 離子有較多的比例係由海鹽所貢獻，其中又以新莊測站 PM₁₀ 樣本中最為明顯，其餘三種離子的來源幾乎由人為排放所貢獻。分析離子酸鹼當量平衡的結果可看出，三測站均具有高 NH₄⁺濃度的區域特性。

另外本研究在計畫執行初期使用半自動氣膠 OC/EC 分析儀 (Semi-Continuous OC-EC Field Analyzer, Model-4, Sunset laboratory, USA) 時，常有背景值雜訊過高、碳成分測值過高或是測出負值等不合理的狀況發生，多次與廠商聯絡並自行以實驗探討原因後，發現主要因為管線內

的背景濃度所造成。利用扣除儀器管線內造成的背景濃度值的方式，本研究目前已可用 Sunset OCEC 半自動監測儀準確地量測大氣 OC 及 EC 濃度。竹東測站的 OC/EC 監測結果顯示，EC 主要由交通排放所貢獻，OM 則是早上由交通排放貢獻，中午則由光化反應所貢獻，EC 及 OM 兩者在晚上則受到交通排放及空氣擴散不佳所影響。交通大學的監測結果則顯示，OM 主要來源由光化反應貢獻。

在探討造成 BAM 與 Dichot 兩者之間 $PM_{2.5}$ 濃度量測差異的因素方面，本研究以兩部分別放置玻璃纖維($PM_{2.5,DG}$)及鐵氟龍濾紙($PM_{2.5,DT}$)的 Dichots 在交通大學校園內、新莊、中山與竹東三個空品測站進行採樣比對，結果顯示 $PM_{2.5,DG}$ 在上述四個採樣點分別較 $PM_{2.5,DT}$ 分別高估了 19.5 ± 10.3 、 17.2 ± 8.5 、 22.3 ± 9.3 及 $19.8 \pm 4.1\%$ ，此高估量略低於 BAM 與 Dichot 之間 $PM_{2.5}$ 濃度量測差異，但已可解釋大部分的差異成因。 $PM_{2.5,DG}$ 和 $PM_{2.5,DT}$ 樣本的化學分析結果則顯示， $PM_{2.5,DG}$ 較 $PM_{2.5,DT}$ 高出的總無機離子濃度和兩者之間的質量濃度差異相近，且這些額外多出的離子中又以硫酸根及硝酸根為主。由上述實驗結果可知，BAM 和 Dichot 之間的採樣誤差主要係由 BAM 所使用之玻璃纖維濾紙吸附酸性氣體所造成，其中又以二氧化硫及硝酸為主要的吸附氣體。本研究也另外估算了採樣期間的大氣含水量以及 BAM 和 Dichot 於採樣過程中樣本上揮發性硝酸銨的揮發量，結果顯示兩者對 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之間採樣誤差並無顯著的影響。未來除了建議環保署空品測站須更換為已獲 FEM 認證之相關監測儀器之外，對於已獲 FEM 認證之 BAM-1020，本研究也建議可將 BAM-1020 所使用的玻璃纖維濾紙更換成塗敷鐵氟龍的玻璃纖維濾紙或是由其他較不易吸附酸性氣體之材料所製成的濾紙，以根本解決濾紙吸附酸性氣體形成正向干擾進而造成 BAM-1020 測值高估的問題。

本研究以 MFPPS 分別在交大校園內及竹東測站探討採樣干擾的實驗結果顯示，採樣過程產生的正向干擾對於 $PM_{2.5}$ 質量的影響不大，僅對 NO_3^- 濃度略有影響。而採樣過程的揮發損失嚴重，且此揮發量會隨著濾紙面速度(V_f)增加或是濾紙上的微粒負荷量降低而提高。將這些揮發離子濃度加總可算出採樣過程之總離子揮發濃度平均佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的比例為 $17.0 \pm 8.0\%$ (交大)； $13.8 \pm 3.7\%$ (竹東)。濾紙調理過程中也可發現揮發損失，但相較於採樣過程中的情況較不嚴重。當濾紙調理 24 小時之後，以採樣後立即將

濾紙進行萃取以及調理 24 小時之後再進行萃取之離子濃度差異所計算出之微粒揮發損失約佔 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的 $3.5 \pm 1.8\%$ (交大); $2.3 \pm 4.3\%$ (竹東)。當濾紙調理時間延長至 48、72、96 及 120 小時之後，以秤重分析所評估出的揮發損失佔 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的比例則分別為 $5.1 \pm 1.7\%$ 、 $6.2 \pm 2.5\%$ 及 $8.5 \pm 3.2\%$; $3.6 \pm 1.4\%$ 、 $5.0 \pm 1.5\%$ 、 $6.1 \pm 1.2\%$ 及 $6.5 \pm 1.5\%$ (竹東)。進一步改裝 MFPPS 採樣頻道以評估有機物質在採樣過程中的揮發量的結果顯示，在交大校園內所採集的微粒成分中，半揮發性有機物損失對總 $PM_{2.5}$ 濃度的影響並不大，平均僅佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的 $4.0 \pm 4.7\%$ ，所測得之採樣過程中總半揮發性有機物與無機鹽類的揮發損失量約佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的比例為 $21.7 \pm 13.7\%$ 。建議未來可至有機物質含量較多的地點如鄰近道路旁的中山測站進行類似的實驗，以同時探究半揮發性有機與無機成分損失對 $PM_{2.5}$ 濃度的影響。

TEOM-FDMS 和手動濾紙採樣器比對的結果則顯示，由於採樣過程以及濾紙後續調理過程微粒揮發損失的影響，WINS、Dichot 及 MFPPS 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度平均會分別較 TEOM-FDMS 之量測結果低了 $16.6 \pm 9.0\%$ 、 $15.2 \pm 10.6\%$ 及 $12.5 \pm 8.8\%$ 。當 MFPPS 的數據以多孔金屬片固氣分離器採樣器 (porous-metal denuder sampler, PDS) 所測得之微粒揮發量加以修正之後，其測值會和 TEOM-FDMS 接近，兩者之間的相對誤差會降至 $5.4 \pm 7.0\%$ 。

分析奈米產品之奈米微粒逸散量之研究結果顯示，市售三種奈米銀襪清洗後，空氣逸散量與水中金屬釋放量皆明顯降低，而在清洗水樣中的銀釋出非常微量，其中以具奈米標章的襪子 B 逸散量最少。在襪子腳趾、腳跟與腳背部位的三個部位中，以收錄於 PEN 網頁的襪子 A 的銀含量最高為 $567.98 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，並都集中在腳趾部位，此部位具有顯著的抑菌效果；一雙具奈米標章與未具認證的奈米銀襪的銀含量皆非常低，分別為 2.74 與 $7.82 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，兩者皆無明顯的抑菌效果。

在評估 LA-ICP-MS 技術用於分析大氣微粒樣本的可行性研究方面，本研究以通過吸水性、耐熱度、研磨及回收測試的兩種聚合物，摻入內標準品後收集在濾紙上進行檢量線製作。結果顯示大部分之金屬元素 (如 Sn、Sb、Pb) 的檢量線均能有良好的線性關係 ($R^2 > 0.90$)，且不同批次檢量線的穩定性良好。本團隊進一步利用 LA-ICP-MS 技術分析雪山隧道所採集的樣本，發現該技術確實可有效、快速地分析樣本中的金屬元素成分。預期未來可將該技術用於探討短時間內的金屬濃度變化相關研究。

結 論

1. 本年度空品測站的採樣結果顯示，中山及竹東測站 2012 春季均有受到亞洲塵土(Asian Dust, AD)影響而造成 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 濃度升高的現象。各測站 PM_{0.1} 濃度在夏季主要受光化反應影響較大，其他季節則受到交通排放或大氣循環不良所影響。三個測站的 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 的濃度變化趨勢相似，顯示粗微粒(PM_{2.5-10})在各站的季節性變化並不明顯，PM₁₀ 濃度的變化主要還是受到 PM_{2.5} 濃度的影響。
2. 新莊測站微粒的離子濃度較低，其次為中山測站，竹東測站最高。3 個測站微粒離子組成中主要的成分皆以衍生性氣膠 SO₄²⁻、NO₃⁻及 NH₄⁺為主，其中又以 SO₄²⁻含量最多。探討 SO₄²⁻、K⁺、Mg²⁺及 Ca²⁺離子為人為排放或天然海鹽來源的結果顯示，這些離子中僅 Mg²⁺離子有較多的比例係由海鹽所貢獻，其中又以新莊測站 PM₁₀ 樣本中最為明顯，其餘三種離子的來源幾乎由人為排放所貢獻。分析離子酸鹼當量平衡的結果可看出，三測站均具有高 NH₄⁺濃度的區域特性。
3. 新莊測站 PM_{2.5} 樣本中平均濃度最高的三個元素為 Na、Fe 及 K，中山測站為 Na、Fe 及 K，而竹東測站為 Na、K 及 Al。各測站 PM_{2.5-10} 樣本中平均濃度最高的三個元素各為，新莊 Na、Ca 及 Al，中山 Fe、Na 及 Ca，竹東 Ca、Na 及 Al。此外三測站各元素在不同粒徑的地殼富集值，變化趨勢一致，且各測站金屬元素的來源特性與 2012 年的研究結果相同。
4. 利用扣除儀器管線內造成的背景濃度值的方式，本研究目前已可用 Sunset OCEC 半自動監測儀準確地量測大氣 OC 及 EC 濃度。竹東測站的 OC/EC 監測結果顯示，EC 主要由交通排放所貢獻，OM 則是早上由交通排放貢獻，中午則由光化反應所貢獻，EC 及 OM 兩者在晚上則受到交通排放及空氣擴散不佳所影響。交通大學的監測結果則顯示，OM 主要來源由光化反應貢獻。
5. PMF 分析的結果顯示，新莊及中山測站的 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 均主要是來自汽機車排放物與二次氣膠，而 PM₁₀ 則是來自於地表揚塵及工業排放。竹東測站之 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 以光化學作用產生的二次氣膠為其主要之污染源，而 PM₁₀ 的來源則是以路面揚塵為大宗。以修正微粒揮發量後之數據所得 PM_{2.5} PMF 分析結果更為合理，相較於未對揮發量修正之數

- 據，路面揚塵的來源比例均降至 10% 以下。
6. 玻璃纖維濾紙帶吸附酸性氣體造成的正向干擾為造成 BAM 及 Dichot 之間 $PM_{2.5}$ 濃度量測差異的主因。未來除了建議環保署空品測站須更換為已獲 FEM 認證之相關監測儀器之外，對於已獲 FEM 認證之 BAM-1020，本研究也建議可將 BAM-1020 所使用的玻璃纖維濾紙更換成塗敷鐵氟龍的玻璃纖維濾紙或是由其他較不易吸附酸性氣體之材料所製成的濾紙，以根本解決濾紙吸附酸性氣體形成正向干擾進而造成 BAM-1020 測值高估的問題。
 7. 本研究以 MFPPS 分別在交大校園內及竹東測站探討採樣干擾的實驗結果顯示，採樣過程產生的正向干擾對於 $PM_{2.5}$ 質量的影響不大，僅對 NO_3^- 濃度略有影響。而採樣過程的揮發損失嚴重，且此揮發量會隨著濾紙面速度 (V_f) 增加或是濾紙上的微粒負荷量降低而提高。濾紙調理過程中也可發現揮發損失，但相較於採樣過程中的情況較不嚴重。
 8. 進一步改裝 MFPPS 採樣頻道以評估有機物質在採樣過程中的揮發量的結果顯示，在交大校園內所採集的微粒成分中，半揮發性有機物損失對總 $PM_{2.5}$ 濃度的影響並不大，平均僅佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的 $4.0 \pm 4.7\%$ ，所測得之採樣過程中總半揮發性有機物與無機鹽類的揮發損失量約佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的比例為 $21.7 \pm 13.7\%$ 。建議未來可至有機物質含量較多的地點如鄰近道路旁的中山測站進行類似的實驗，以同時探究半揮發性有機與無機成分損失對 $PM_{2.5}$ 濃度的影響。
 9. 由於採樣過程以及濾紙後續調理過程微粒揮發損失的影響，WINS、Dichot 及 MFPPS 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度平均會分別較 TEOM-FDMS 之量測結果低了 16.6 ± 9.0 、 15.2 ± 10.6 及 $12.5 \pm 8.8\%$ 。當 MFPPS 的數據以 PDS 所測得之微粒揮發量加以修正之後，其測值會和 TEOM-FDMS 接近。
 10. 市售三種奈米銀襪經過清洗後，其空氣逸散量與水中金屬釋放量皆明顯降低。洗滌水樣中銀的釋出非常微量。襪子銀含量最多的為腳趾部位。其中收錄於 PEN 網頁中的襪子的銀含量最高為 $567.98 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，並都集中在腳趾部位，此部位具有顯著的抑菌效果；一雙具奈米標章與未具認證的奈米銀襪的銀含量皆非常低，分別為 2.74 與 $7.82 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，兩者皆無明顯的抑菌效果。
 11. LA-ICP-MS 標準濾紙添加內標的部分，總共測試了九種聚合物，其 11.

中有兩種聚合物(CAB, PSP)通過測試，將這兩種聚合物與標準參考樣本(SRM1648、1633b)進行混合並以 LA-ICP-MS 進行分析的結果顯示，添加聚合物後大部分之金屬元素(如 Sn、Sb、Pb)均能有良好的線性關係($R>0.90$)，且不同批次檢量線的穩定性良好。

12. 雪山隧道四次 MOUDI 樣本的質量濃度分析結果顯示出口處奈米微粒的濃度顯著高於入口處，顯示奈米微粒除了受到汽車尾氣排放影響之外，亦可能受活塞效應的影響，致使尾氣與微粒往車行方向的出口處生成、累積。此外將入、出口處交通源相關之指標元素進行相關性探討發現，在入口處 Sb 與 Fe、Sb 與 Ba、Sb 與 Cu、Sb 與 Sn、Ga 與 Ba、Ga 與 Cu 兩元素間均呈線性關係，且各粒徑的比值亦相當，且出口處也有相同的結果，顯示這五個元素來自相同污染源。
13. 利用 LA-ICP-MS 直接定量大氣氣膠微粒樣品重金屬含量的方法具可行性，過去採樣後的樣本需要經過酸消化處理才能以 ICP-MS 分析其金屬成分，過程中可能受到污染，也較花費時間，本研究團隊利用所發展的 LA-ICP-MS 方法，預期可有效、快速地分析樣本中的金屬元素成分，特別是可用於探討短時間內的濃度變化的研究。

建議事項

1. 建議環保署空品測站須將目前未獲 FEM 認證之相關監測儀器更換為已認證的儀器，並對已獲 FEM 認證之 BAM-1020 所使用的玻璃纖維濾紙，更換成塗敷鐵氟龍的玻璃纖維濾紙或是由其他較不易吸附酸性氣體之材料所製成的濾紙。
2. 由於交大及竹東兩個採樣點之氣膠特性均含有較少量的半揮發性有機物，因此在探討有機物質揮發量對 $PM_{2.5}$ 濃度之影響時，均看不出顯著的影響。建議未來可至大氣中含有較多半揮發性有機物質的地點，如鄰近道路旁的中山測站，進行相同的採樣，以同時評估半揮發性有機及無機物質損失對 $PM_{2.5}$ 的影響。
3. $PM_{2.5}$ 的 OC/EC 自動監測器有背景值需要扣除的問題，且不同的環境 SVOC 濃度下的背景值可能也會不同，因此有必要在不同的測站進行更多的比對監測研究，以得到正確的 OC/EC 逐時監測數據。
4. TEOM-FDMS 和手動採樣器在交大的比對結果良好，其中以 MFPPS 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度再以 PDS 所測的揮發量加以修正之後的 $PM_{2.5}$ 濃度會

和 TEOM-FDMS 的測值相近，兩者間的相對差異僅 5%。但不同地點會有不同的微粒特性，所測得的揮發量也會不同，因此有必要於其他具有不同微粒特性的採樣點進行類似的比對實驗。

5. 由於 PM_{2.5} 濾紙採樣器的微粒物質揮發對於化學質量平衡及 PMF 的污染來源分析有影響，建議將來可以在不同的測站進行此影響的比較研究，並同時探討 PM_{0.1} 濾紙採樣器的微粒物質揮發問題及校正研究。
6. 建議之後針對市售的奈米產品進行更多的奈米微粒的環境釋放探討，以確保其安全性。在奈米紡織品的研究方面，將來可以加入更多變數進行考量，如脫水及烘乾，以更真實模擬利用洗衣機清洗衣物時可能產生的奈米材料釋出。此外，也可加入一些常用的洗衣精、洗衣粉或漂白劑，更進一步的探討洗潔劑對奈米材料釋出的影響。

第一章 前言

奈米技術在環境及各個領域均有很大的運用潛能，但是也可能會產生新的環境及人體健康危害的問題。奈米微粒的監測與控制技術，以及奈米技術的環境安全衛生議題，國際間已有許多法規、標準及指引的進展，但仍有許多研究正在進行中。我國環保署永續發展室在國家型奈米計劃的經費資助下，針對環境中奈米物質的量測及分析技術的開發相關研究，歷經工研院(兩期)、清華大學(一期)及交通大學(七期)等單位的執行。本期為民國 99 年起開始的國家型奈米計劃第二期第 5 年，其重點工作內容包括：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，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。此外必須符合「環保署環境奈米科技第二期六年規劃藍圖」中所訂定的目標及策略，目標充分發揮奈米特性利基且具環境效益的創新應用技術，策略以創新領先代替迎頭趕上，開發具永續發展、能解決國內或國際弱勢人民或地區問題，提升人類優質生活的關鍵、核心及實用技術。基於上述目標及策略之達成，本計畫書中針對預定開發技術目前國內外發展狀況、技術標竿(benchmark)等有完整回顧及指出預定領先之量化技術指標。

1.1 緣起與背景說明

奈米技術在各個產業的應用越來越重要，商業化奈米產品愈來愈多(NIOSH, 2009; Tsai and Pui, 2009; PEN, 2010)。根據統計至 2010 年為止，奈米相關的消費性產品已高達 1000 項以上，涵蓋食品及飲料，家庭及園藝，健康、衣物及美容，汽車，電子及電腦，工具，小孩用品及其它(PEN, 2010)，其中較常見產品有化粧品、防晒油、塑膠強化劑、防菌塗層、自淨的建材及防臭含奈米銀的襪子等不勝枚舉。當奈米產品為我們的生活帶來便利的同時，其在製造的過程中，工人是否會暴露在有奈米物質逸散的環境下？或產品使用時是否會釋出奈米物質，造成一般大眾的暴露？這些議題是許多政府及研究單位現階段正在進行的重點研究。美國萊斯

大學 International Council on Nanotechnology (ICON) 資料庫 nanoEHS Virtual Journal 統計 2000 到 2010 年間有關 EHS 全球同儕審查的期刊文章，發現共已發表了 3361 篇，其中與人造奈米微粒有關者就佔了 89.6% (3013 篇) (International Council on Nanotechnology 網站)，且呈逐年大幅成長的趨勢。可見世界各國無不投入大量的資源，研究奈米技術 EHS 的問題。

在奈米技術 EHS 的法規及標準指引方面，世界上主要先進國家與組織已有許多進展(蔡，99 年度-1)。美國環保署透過毒性物質管理法(toxic substance control act, TSCA)執行奈米物質的產前通知 (Pre-manufacture Notice, PMN)及顯著新使用通知 (Significant New Use Rule, SNUR)以管制奈米物質。歐盟將奈米物質視為化學物質，並利用化學品管理條例(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH) 制度全面管制奈米物質及其相關產品。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。而一個已經以塊材物質(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、危害和風險，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危害，現有的測試指南(test guidelines)可能需被修改。

在奈米技術蓬勃發展的同時，ISO (國際標準組織)近年也開始整合世界先進國家的研發能量，以分工的方式朝奈米技術相關的標準制定努力。TC 229 為 ISO 與 EHS 相關的研究計畫，而 TC 229 下設的 WG3 計畫研究更是 EHS 領域現階段的重點研究。至 2011 年為止奈米技術 EHS 有關的 ISO 標準已有 21 個，包含奈米物質的標準命名、定義、分類的方法及奈米作業場所相關安全及健康的實務、利用 GC/MS 方法對單壁奈米碳管中的揮發性物質做定性定量、利用近紅外線光譜儀對單壁奈米碳管做定性定量、吸入性毒性測試所使用的暴露腔中奈米微粒的特性描

述及利用蒸發/核凝法製備奈米金屬微粒以作吸入性毒性測試之用等標準方法，另外尚有 23 個標準也正在研擬中。以上 ISO 已發表或未發表的標準中以呼吸毒性暴露腔的奈米微粒特徵分析、利用蒸發/核凝法製備奈米金屬微粒以作吸入性毒性測試、奈米粉體的揚塵測試、作業場所的奈米微粒污染源逸散測試、作業場所的奈米微粒暴露評估方法、奈米微粒計數器的校正及奈米技術實驗室的最佳控制實務等，與我國相關政府單位(環檢所及勞研所)正進行中的研究或擬制定的標準較有關係。

經濟合作與發展組織 (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)，在 2006 年成立了一個工程奈米物質工作小組 (Working Party on Manufactured Nanomaterials, WPMN)，以協助會員國有效地處理奈米物質在安全問題上面臨的挑戰。目前為止，OECD 的 WPMN 已發表了 32 個奈米物質安全的一系列報告，包括研究及活動的路標、目前的奈米物質安全及發展活動、奈米物質工作計畫、OECD 測試指引於奈米物質的適用性初步評估等。本團隊已回顧了當中六項 OECD 的相關指引及報告(蔡，99 年度及 100 年度)。

過去幾年來，在我國政府相關政策制定會議中，陸續揭櫫重要之奈米科技政策，整合國內有限之相關資源從事奈米基礎科學與應用技術的發展，期在短時間內我國奈米技術發展，可與先進國家同步甚至超越，使我國在奈米科技產業全面開展時，可以領先成為奈米科技新產品的製造國及技術的擁有者。94 年 9 月「行政院 2005 年產業科技策略會議」結論更進一步指出『建置環境、健康與安全共同平台，規劃風險評估、風險管理、風險溝通，並投入資源和重點，以制定良好規範，建立管理體系。』，開始重視奈米科技可能產生的環境與人體的衝擊。本研究團隊執行民國 96-100 年的環保署國家奈米計畫五年，也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，作成了具體的結論及建議(蔡春進 96-100)。報告內容可在「環境友善奈米知識平台」(<http://sta.epa.gov.tw/cooperation/nanotech/KM/main/main.aspx>)獲取。

我國環保署在第一期國家型奈米科技計畫(2003-2008)，共投入總經費 5452 萬元在奈米技術環境相關議題之研究發展計畫 19 項，其中推動負責奈米研發及產業環境類別，共 10 項，佔總經費 55%；另外應用奈米技術在環境保護工作類別，

共 9 項，佔總經費 45%；除了國家奈米計畫外，環保署另外在"環保創新科技研發計畫"中投入了 10 項研究計畫，總經費共 1675 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。在第二期國家型奈米科技計畫(2009-2014)的前二年(2009-2010)，環保署共投入 13 項計畫，總經費為 2807 萬元，全部用於奈米技術環境相關議題之研究發展，以推動負責任奈米研發及產業環境；在"環保創新科技研發計畫"中，環保署另外投入了 2 項研究計畫，總經費共 260 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。

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

基於上述的發展重點項目，環保署參考美國奈米科技辦公室所發表"2011 年 NNI 環境、健康、安全研究策略"草案中的核心需求，和美國環保署在 2009 年的"奈米物質研究策略報告"中的聚焦研究主題，並考量經費限制、過去的研究成果及各單位的分工協調情況，提出了 2011 年國家型奈米計畫環境議題的優先發展項目的規畫如下(蔡，99 年度-1)：

1. 知識庫平台建置
2. 檢測監測技術平台
3. 污染源、宿命、傳輸和暴露
4. 政府法規架構研究

1.2 本團隊過去執行環保署計畫之研究成果

本研究團隊執行環保署「環境中奈米物量測及特性分析」計畫至今已進入第 7 年，至今已完成許多環境奈米微粒採樣技術及特性研究的成果，已有 12 篇國際期刊論文如下所列，其中 11 篇已刊登，另有 1 篇已投稿並通過第一次審查正在修正中。

1. Sheng-Chieh Chen, Chuen-Jinn Tsai*, Charles C.-K. Chou, Gwo-Dong Roam, Sen-Sung Cheng and Ya-Nan Wang, 2010, Ultrafine Particles at three Different Sampling Locations in Taiwan, Atmospheric Environment. Vol. 44, No. 4, pp. 533-540.
2. Sheng-Chieh Chen, Chuen-Jinn Tsai*, heng-Yu Huang, Hong-Dar Chen, Shui-Jen Chen, Chih-Chung Lin, Jen-Hsiung Tsai, Charles C-K Chou, Shih-Chun Candice Lung, Wei-Ru Huang, Gwo-Dong Roam, Wan-Yi Wu, Jiri Smolik, Lucie Ondrackova, 2010, Chemical Mass Closure and Chemical Characteristics of Ambient Ultrafine Particles and other PM Fractions, Aerosol Science and Technology, Vol. 44, pp. 713-723.
3. Chong-Shu Zhu, Cheng-Chieh Chen, Jun-Ji Cao, Chuen-Jinn Tsai*, Charles C-K Chou, Shaw-Chen Liu, Gwo-Dong Roam, 2010, Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel, Atmospheric Environment, Vol. 44, No. 23, pp. 2668-2673.
4. Sheng-Chieh Chen, Chuen-Jinn Tsai*, Hong-Dar Chen, Cheng-Yu Huang, Gwo-Dong Roam, 2011, The influence of relative humidity on nanoparticle concentration and particle mass distribution measurements by the MOUDI, Aerosol Science and Technology, Vol. 45, issue 5, 596-603.
5. Shih-Chieh Hsu, Chih-An Huh, Chuan-Yao Lin, Wei-Nai Chen, Shaw-Chen Liu Charles C. K. Chou, Mao-Chang Liang, Chuen-Jinn Tsai*, Fei-Jan Lin, Jen-Ping Chen, Yi-Tang Huang, 2011, Dust transport from non-East Asian sources to the Pacific, Geophysical Research Letters, Vol. 39, Article Number: L12804.
6. Chong-Shu Zhu, Chuen-Jinn Tsai*, Sheng-Chieh Chen, Jun-Ji Cao, Gwo-Dong Roam, 2012, Positive sampling artifacts of organic carbon fractions for fine particles and nanoparticles in a tunnel environment, Atmospheric Environment, Vol. 54, pp. 225-230.
7. Sheng-Chieh Chen, Shih-Chieh Hsu, Chuen-Jinn Tsai*, Charles C. -K. Chou, Neng-Huei Lin, Chung-Te Lee, Gwo-Dong Roam, David Y.H. Pui, 2013, Dynamic variations of ultrafine, fine and coarse particle characteristics at the Lu-Lin background site, Taiwan, Atmospheric Environment. Vol. 78, pp. 154-162.
8. Balakrishnaiah Gugamsetty, Han Wei, Chun-Nan Liu, Amit Awasthi, Shih-Chieh Chen, Chuen-Jinn Tsai*, Gwo-Dong Roam, Yue-Chuen Wu, Chung-Fang Chen,

- 2012, Source Characterization and Apportionment of PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{0.1} using Positive Matrix Factorization in Shinjung Station, Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 12, No. 4, pp. 472-491.
9. Chun-Nan Liu, Amit Awasthi, Yi-Hung Hung, Chuen-Jinn Tsai*, 2013, Collection efficiency and interstage loss of nanoparticles in micro-orifice based cascade impactor, *Atmospheric Environment*, Vol 69, pp. 325-333.
 10. Chun-Nan Liu, Amit Awasthi, Yi-Hung Hung, Balakrishnaiah Gugamsetty, Chuen-Jinn Tsai*, Yueh-Chuen Wu, Chung-Fang Chen, 2013, Difference between the PM_{2.5} concentration of the beta attenuation monitor (BAM) and the Dichotomous sampler, *Atmospheric Environment*, Vol 75, pp. 341-347.
 11. Chong-Shu Zhu, Jun-Ji Cao, Chuen-Jinn Tsai, Zhen-Xing Shen, Yong-Ming Han, Sui-Xin Liu, Zhu-Zi Zhao, 2013, Comparison and implications of PM_{2.5} carbon fractions in different environments. *Science of the Total Environment*, Vol. 466-467, pp. 203-209.
 12. Chun-Nan Liu, Sih-Fan Lin, Amit Awasthi, Chuen-Jinn Tsai*, Yueh-Chuen Wu, Chung-Fang Chen, 2013, Sampling and conditioning artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers. *Atmospheric Environment*. (submitted)

本研究團隊過去的研究成果介紹如下：

1.2.1 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)等的研究都發現微孔均勻沉降衝擊器(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI, Model 110, MSP Corp., MN, USA)會因微粒彈跳使得微粒質量分布產生系統性誤差並高估奈米微粒質量濃度的情形。過去許多研究也曾針對微粒彈跳的問題提出解決方式，如在衝擊基質上塗敷矽黃油(Pak et al., 1992)及在採樣進口裝上相對溼度控制器(Vasiliou et al. 1999)。此外，也有學者針對大氣相對濕度對微粒彈跳的影響進行評估(Stein et al. 1994; Fang et al., 1991)，但這些研究僅針鋁箔的衝擊基質作探討。

為了使樣本可進行後續的化學分析，本研究延伸了大氣濕度對微粒彈跳影響的相關研究，除了鋁箔之外，也探討未塗敷鐵氟龍濾紙在不同相對濕度下進行採

樣的可行性。該研究先以各階均放置塗油鋁箔的 MOUDI 和掃描式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)同時進行大氣微粒採樣以及微粒即時監測，結果顯示使用塗油鋁箔的 MOUDI 確實可大幅減低微粒彈跳的發生，此做為參考的 MOUDI 標記為 M1。另外使用兩台 MOUDIs，其衝擊基質分別使用未塗敷之鋁箔及鐵氟龍濾紙來研究相對濕度及不同衝擊基質的彈跳效應，其分別標記為 M2(無塗敷鋁箔)及 M3(鐵氟龍濾紙)。實驗方法為將 3 台 MOUDIs 同時進行大氣微粒採樣，共約進行 40 次，並利用濕度控制系統(可控制 RH : 20~99%)設定 MOUDI 進口端的溼度，最後比較三台 MOUDIs 各階的微粒濃度，評估在各不同溼度下 M2 及 M3 的微粒彈跳情形。實驗結果如圖 1.1 所示，由圖可見 M2 及 M3 分別在 RH 小於 75 及 65 時開始發生明顯的彈跳，此結果與 Stein et al. (1994)及 Vasiliou et al. (1999)的發現相符。M2 及 M3 分別在 RHs >~75 及 >~65% 時採集和 M1 相近的 PM_{0.1} 濃度，相差都在 5%以下。但是在 RH=25 及 50%時，M2 分別嚴重地高估 PM_{0.1} 達 180 及 95%，而 M3 高估 PM_{0.1} 較不嚴重，分別為 55 及 25%。

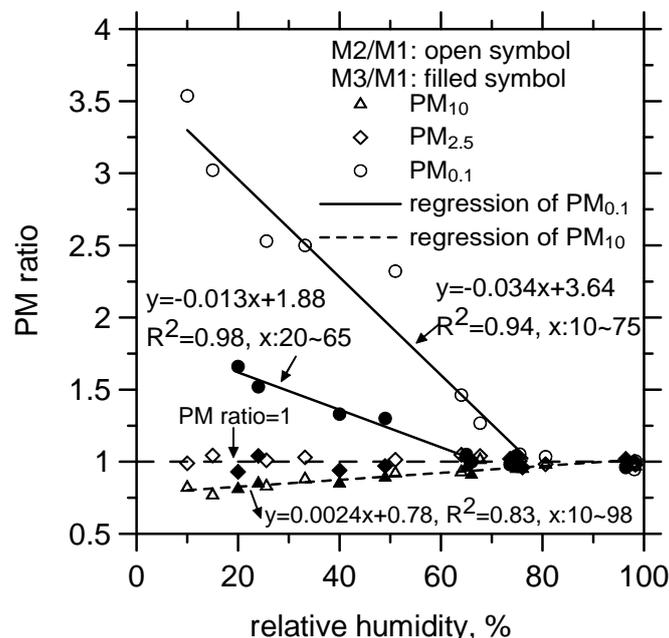


圖 1.1 在不同 RH 下 M2(無塗油鋁箔)及 M3(無塗油鐵氟龍)所測 PM 質量濃度比上 M1(塗油鋁箔)所測的值。

在 RH=25 及 50%時，較大的微粒彈跳至終端濾紙造成 M2 及 M3 高估 PM_{0.1} 的濃度至少 30 %。研究發現 M2 及 M3 的第 8 及 9 階濃度較 M1 低，推論 M2 及

M3 多採集的 $PM_{0.1}$ 是原本應該被收集在第 8 及 9 階的 100-180 及 180-320 nm 的微粒。M3 在 RH=25 % 時高估 $PM_{0.1}$ 約 55 % 與 Vasiliou et al. (1999) 的實驗結果相近。比對中發現在 RH=25 或 50 % 時，M3 比 M2 彈跳不嚴重，推測是因為鐵氟龍有較軟的表面，因此吸收了微粒衝擊的動能，所以彈跳較少。根據此研究的結果及 Fang et al. (1991) 發現 MOUDI 的分徑誤差在 RH>80% 時發生，可歸結當 MOUDI 使用無塗敷鐵氟龍及鋁箔作為衝擊基質時，RH 分別在 65-80 % 及 75-80 % 範圍下，微粒彈跳並不會影響 $PM_{0.1}$ 採集的正確性。

1.2.2 NCTU 奈米微粒採樣器之開發

除了大氣相對濕度對微粒彈跳的影響外，MOUDI 因噴嘴係以雷射製程的關係，其第九階噴嘴版還有噴嘴形狀不均勻、易碎且易阻塞之缺點。為解決此問題，本研究利用 LIGA (Lithography, Electroplating, and Molding) 製程，開發出具有比 MSP 原廠 MOUDI 更平滑噴嘴的 NCTU 奈米微粒採樣器 (micro-orifice cascade impactor, MCI)。為了驗證裝上本研究此自行研發之多微孔噴嘴的 NCTU MCI 也具有和 MSP 原廠 MOUDI 有相同的微粒分徑能力，本研究也對其進行現場比對與實驗室校正。圖 1. 2 及表 1. 1 分別為校正的效率曲線圖及校正結果的整理表。結果顯示，經適當調整各階衝擊器之 S/W 值之後，NCTU MCI 及 MSP MOUDI 第 7 至第 10 階衝擊器的 d_{pa50} 均和 Marple et al. (1991) 文獻中的設計值相當接近。另外，實驗結果也顯示當上游各個階層的衝擊器均裝上後，相較於單一階層校正時，第 9 及 10 階效率曲線會向左邊偏移進而造成 d_{pa50} 分別有 9 及 15 % 下降情形。

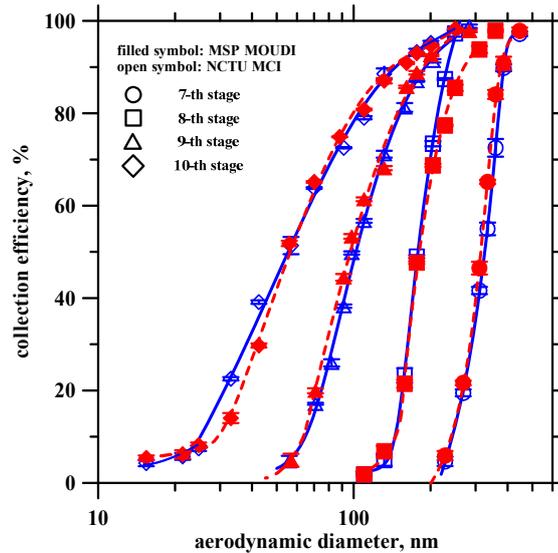


圖 1.2 NCTU MCI 及 MSP MOUDI 第 7 至 10 階衝擊器的微粒收集效率曲線。

表 1.1 NCTU MCI 及 MSP MOUDI 第 7 至 9 階衝擊器的校正結果。

階層	Marple et al. (1991)	MSP MOUDI				NCTU MCI			
	d_{pa50} 設計值 (nm)*	d_{pa50} (nm)	噴嘴 dia. (μm)	$^a S/W$	$^b P/P_0$	d_{pa50} (nm)	噴嘴 dia. (μm)	$^a S/W$	$^b P/P_0$
7	320	314.4	135	5.56	0.95	323	138.7	2.52	0.95
8	180	180.8	102	11.18	0.87	178.5	109.5	3.01	0.89
9	100	97	57	9.3	0.72	102	54.3	13.44	0.72
10	56	56.5	52.3	10.9	0.47	55.7	50.9	24.75	0.34

^aS: 噴嘴至衝擊板之距離；W: 噴嘴直徑。

^bP: 當上游階層均存在時，當階衝擊器下游之絕對壓力值； P_0 : 大氣絕對壓力。

為了驗證本研究所開發之新型噴嘴可改善噴嘴阻塞的問題，本研究也進行噴嘴阻塞測試。實驗方法為將兩者同時進行高濃度的煙煙採樣，由觀察兩者內部壓損於採樣過程中的變化來評估噴嘴是否阻塞。此外，於採樣結束後，本研究也將以光學顯微鏡觀察兩者噴嘴阻塞之情形。研究結果顯示在 45 分鐘的高濃度採樣下，MSP MOUDI 內壓損上升的情況較 NCTU MCI 多，顯示其內部噴嘴阻塞的情況較為嚴重。圖 1.3 則為 NCTU MCI 及 MSP MOUDI 在經過高濃度微粒採樣後，各階噴嘴的顯微鏡攝影圖。MSP MODUI 第 7 至 10 皆的噴嘴皆可明顯看出有阻塞的情形，然而 NCTU MCI 中除了第 7 階噴嘴有阻塞的情況，第 8 至 10 階噴嘴阻塞的情形均不明顯。

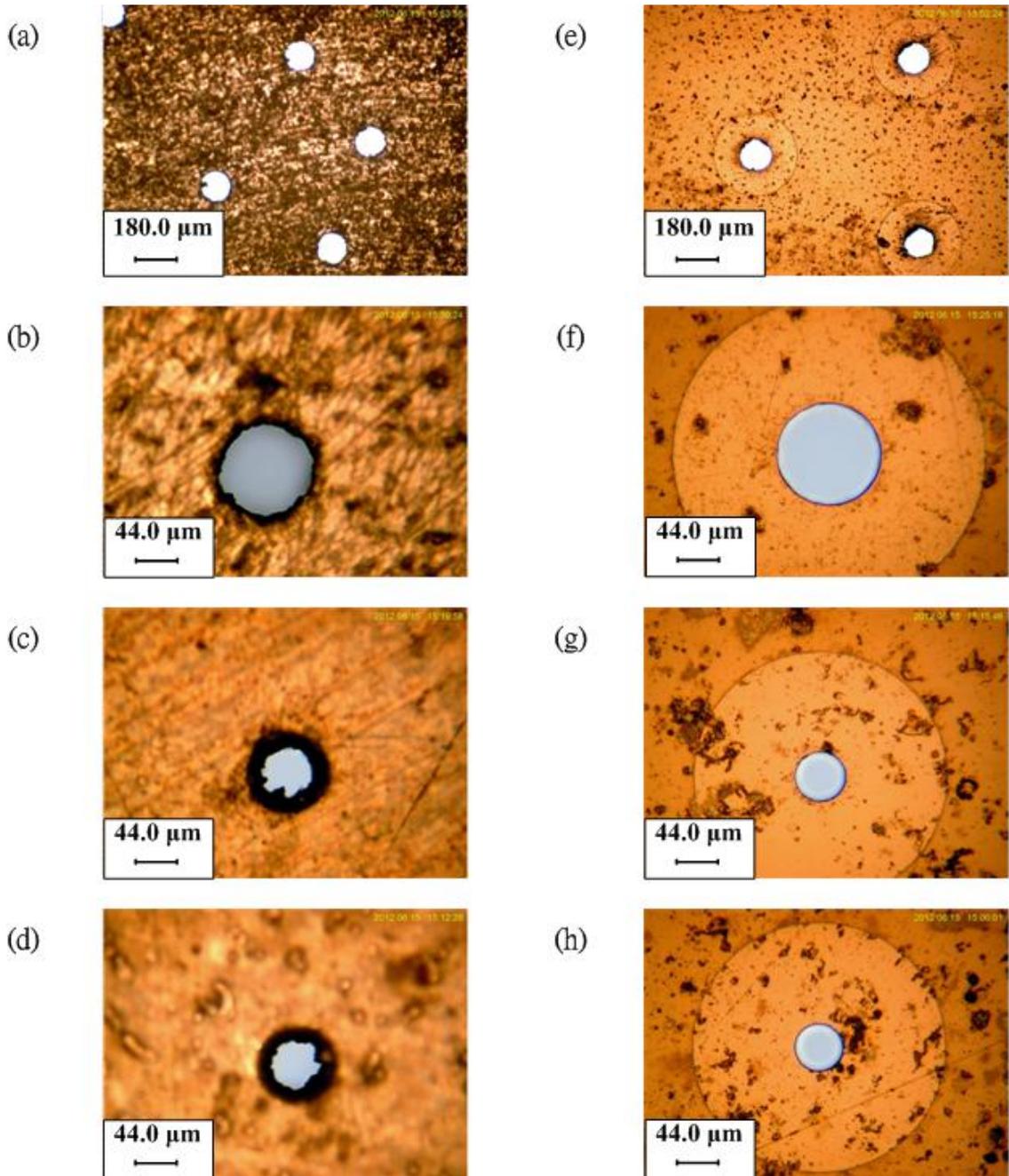


圖 1. 3 經過高濃度微粒採樣後 NCTU MCI (A)第 7、(C)第 8、(E)第 9 和(G)第 10 階噴嘴及 MSP MOUDI (B)第 7、(D)第 8、(F)第 9 和(H)第 10 階噴嘴的顯微鏡攝影圖。

圖 1. 4 為 NCTU MCI 和 MSP MOUDI 在環保署空氣品質監測站進行採樣比對的結果，由圖可看出兩者所量測到的質量粒徑分布相當接近，0 到 9 階的誤差均在 10 % 以內，惟第 10 階及終端濾紙的誤差較大，推測原因為採樣濃度過低，受秤重誤差影響所致。

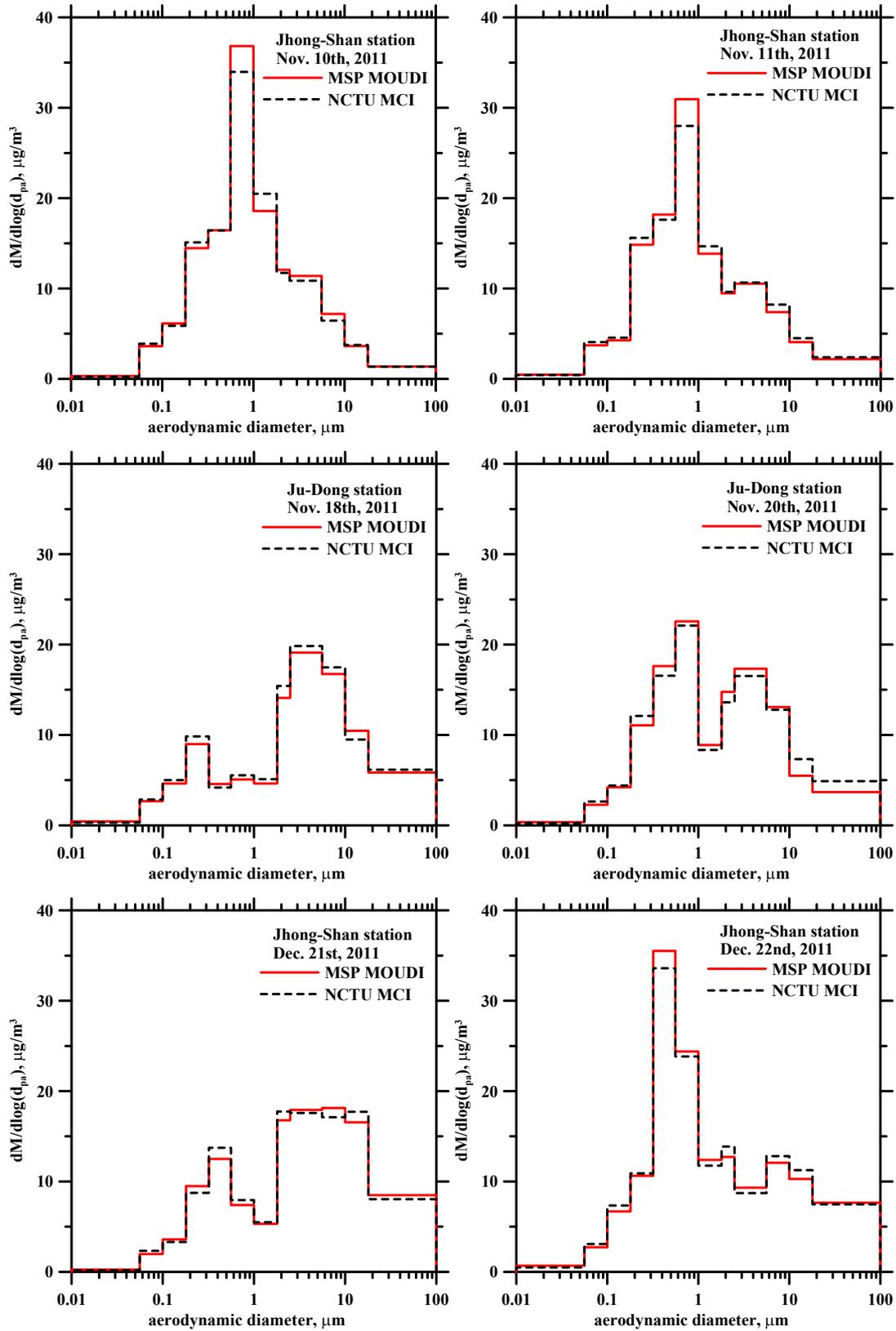


圖 1. 4 MSP MOUDI 與 NCTU MCI 現場採樣比對結果圖。

1.2.3 奈米微粒化學質量平衡及有效密度研究

除了奈米粒採樣技術的相關研究之外，本團隊也於計畫執行期間至各種具有不同特性的環境進行採樣，如新竹市區內道路旁、雪山隧道、溪頭及鹿林山背景測站等地點，相關研究結果如下。

本團隊於2010年發表了一篇與交通排放奈米微粒有關的論文(Chen et al., 2010a)，當中對於交通及都會區奈米微粒的特徵有許多深入的探討，透過有機碳正向干擾的修正，該論文領先國際得到很好的PM_{0.1}化學質量平衡(chemical mass closure)。研究中利用MOUDI及SMPS在一市區道路旁及一長隧道(12.9 km)中進行奈米微粒的採樣及粒徑分佈量測。結果顯示路旁PM_{0.1}的平均濃度為 $2.2 \pm 0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=6)，與Cass et al. (2000)在加州7個都會區及Sardar et al. (2005)在洛杉磯盆地做的實驗所得到的UPs濃度相近。Cass et al. (2000)量測的微粒粒徑為0.056-0.1 μm ，濃度為0.55-1.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；Sardar et al. (2005)量測的微粒粒徑為0.01-0.18 μm ，濃度為0.86-3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。利用得到的有效密度(Chen et al., 2010b)，轉換SMPS奈米微粒數目濃度為質量濃度，結果與MOUDI的數據相當接近，差異僅為15%以內。研究中亦使用雙通道採樣器(Dichotomous sampler, Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)同步量測PM₁₀與PM_{2.5}質量濃度，結果與MOUDI非常接近，差異在10%以內。

在雪山隧道採樣及即時量測的結果顯示，隧道中微粒的粒徑分佈隨進入隧道的距離增加而偏右移，坪林入口的眾數粒徑約為20 nm，到了靠近宜蘭出口的第三中繼站，眾數粒徑增大至約50-70 nm。奈米微粒的濃度在白天時高達 $32.2 \pm 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=10，平均車流量~1000 輛/小時)；週末交通尖峰時(平均車流量~2000 輛/小時)奈米微粒的濃度高達40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上(軸流風扇有啟動)；凌晨低車流量時(~500 輛/小時)也還有10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右，與路旁相比(~2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，雪隧在夜晚時奈米微粒的背景濃度還是相當高。

路旁及隧道中有機揮發性氣體的濃度很高，導致石英濾紙因吸附有機氣體而造成濾紙上的有機碳成分提高，本研究利用 Subramanian et al. (2004)提出修正濾紙吸附造成PM_{2.5}的OC正向干擾的方法，QBQ (Quartz Behind Quartz)或QBT (Quartz Behind Teflon)，套用至PM_{0.1}、PM_{2.5}及PM_{2.5-10}，結果推算出微粒OC的濃度相當合理。如不進行修正，吸附造成路旁及隧道PM_{0.1}的有機碳正向干擾分別可達微粒質量的 $51.6 \pm 10.7\%$ and $20.0 \pm 5.4\%$ ，也就是說高估OC的濃度100%以上，所以必須進

行修正。在路旁正向干擾較嚴重是因為路旁 $PM_{0.1}$ 的濃度較低且採樣時間較長所致。

路旁微粒的化學成分分析結果顯示，OM (organic mass, =OC*1.6)、EC、離子與元素在 PM_{10} 所佔的質量比例分別為 33.7 ± 6.6 、 5.0 ± 1.3 、 32.0 ± 7.2 及 6.9 ± 1.9 %；各成份佔 $PM_{2.5}$ 的比例分別為 37.5 ± 9.7 、 8.6 ± 2.3 、 36.2 ± 6.5 及 7.8 ± 2.0 %；佔 $PM_{0.1}$ 比例分別為 38.7 ± 3.3 、 16.1 ± 7.5 、 24.8 ± 9.3 及 11.3 ± 3.3 %。路旁微粒的成分分析結果顯示主要成分為 OM，約佔微粒質量 50 %。雪隧微粒的化學成分分析結果顯示，OM (organic mass, =OC*1.4)、EC、離子與元素在 PM_{10} 所佔的質量比例分別為 37.2 ± 5.5 、 32.6 ± 4.5 、 7.5 ± 3.0 及 11.3 ± 2.6 %；各成份佔 $PM_{2.5}$ 的比例分別為 43.8 ± 6.9 、 39.1 ± 5.8 、 5.9 ± 3.2 及 9.1 ± 2.1 %；佔 $PM_{0.1}$ 比例分別為 31.4 ± 5.1 、 27.8 ± 5.4 、 3.0 ± 1.6 及 11.6 ± 2.6 %。路旁及雪隧微粒的成分分析結果顯示主要成分皆為 OM，約佔微粒質量~40 %；雪隧 EC 濃度明顯比路旁高，因隧道中微粒主要為引擎排放；離子濃度在路旁遠高於雪隧則因隧道微粒較新鮮而路旁微粒較高齡。路旁 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 化學重量濃度(OM+EC+Ions+Elements)與秤重數據相比分別為 80.5 ± 5.7 、 91.6 ± 12 及 93.9 ± 9.6 %；而雪隧則分別為 88.0 ± 5.0 、 99.4 ± 8.5 及 78.0 ± 5.3 %。

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，也是微粒在大氣中傳輸的重要參數。國內在微粒密度與含水量的研究不多，本團隊最近發表一篇有關奈米微粒密度與含水量的研究論文(Chen et al., 2010b)。研究中分別在一道路旁，雪山隧道及一處森林中進行奈米微粒 $PM_{0.1}$ 的採樣。根據 Chen et al. (2010a)所得到的 $PM_{0.1}$ 化學質量平衡，並假設路旁、隧道及森林 $PM_{0.1}$ 無法分析出的 10.6、26.2 及 37.2 %質量為水份，本研究計算出路旁、隧道及森林 $PM_{0.1}$ 微粒的有效密度分別為 1.45、1.29 及 1.22 g/cm^3 ，此結果與利用 Spencer et al. (2007)所提出之方法推估出的密度相近。此結果也提高了未來以 SMPS 作為奈米微粒質量濃度的監測儀器的可能性。

1.2.4 隧道內微粒碳成分特性分析研究

本研究團隊也針對了上述於雪山隧道樣本中的碳成分做進一步分析，相關結果也已刊登於國際期刊(Zhu et al. 2010)。本團隊以 IMPROVE 之熱光學反射法

(Thermo-Optical reflectance, TOR)分析樣本中共 8 種的有機碳(organic carbon, OC)及元素碳(elemental carbon, EC)成分,其中依照不同揮發或氧化溫度可分為 4 種 OC 濃度(OC1-OC4)、3 種 EC 濃度(EC1-EC3)和 1 個修正濃度(OP)。分析結果顯示,PM_{2.5} 樣本中 OC 濃度及 EC 濃度分別為 23.9 及 18.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC/EC 比為 1.26, 而 PM_{0.1} 樣本中 OC 濃度及 EC 濃度分別為 4.7 及 7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC/EC 比則為 0.67。PM_{2.5} 樣本中 4 種 OC 占總碳成分的比例介於 4.6 至 15.2%, 而在 PM_{0.1} 樣本中所佔比例則是介於 2.6 至 14.0%。EC 的分析結果則顯示, PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中分別以 EC1 及 EC2 為主, 造成此差異的原因推測是由煤灰(soot)被金屬催化劑氧化所造成。此外, 本團隊也將樣本中的 EC 再細分成焦碳 EC(char-EC)及煤灰 EC(soot-EC)進行探討, 其中 char-EC 是由 EC1 減去 OP 所算出, 成分主要為在較低溫的燃燒溫度下所產生之粒徑較大的微粒; 而 soot-EC 則是由 EC2 加上 EC3 所算出, 成分主要為較高燃燒溫度下產生之較小的奈米微粒再經由聚集而形成結構鬆散的團聚微粒。結果顯示, PM_{2.5} 樣本中以 char-EC 為主, 約佔 96%, 而 PM_{0.1} 樣本中則是以 soot-EC 為主, 約佔 87%。本團隊也利用 PMF 分析方法探討微粒來源, 結果顯示 PM_{2.5} 中的 EC1 及 PM_{0.1} 中的 EC2 主要來源均為車輛的汽油及柴油引擎所排放的微粒。

由於上述的採樣係以可修正向干擾(postive artifact)的 QBQ 作為採樣濾紙, 故本團隊也利用這些數據針對隧道內 OC 異常生成物的問題做進一步地探討, 相關成果也已發表於國際期刊(Zhu et al. 2012)。QBQ 方法係利用兩片重疊的石英濾紙進行採樣, 第一張為主要用來採樣的前置濾紙(front quartz filter, FQ), 第二張則是用來修正正向異常生成物的背襯濾紙(backup quartz filter, BQ)。研究結果顯示, PM_{2.5} 濾紙中 BQ 所採集到的 OC 濃度介於 3.56 至 11.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值為 6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 而 PM_{0.1} BQ 中的 OC 濃度則介於 2.62 至 7.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值為 4.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而在 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中的 OC 均以 OC1 所占比例最高, 分別為 56.9 及 41.1%。此外, 本研究也發現在兩種 PM 樣本的 BQ 中, EC 的濃度甚少, 低於儀器的最低偵測極限, 由此可知隧道內 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中的正向異常生成物均是由 OC 所貢獻。比對未經過異常生成物修正及修正過後的數據發現, PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中未修正的的 OC/EC 比值會較修正過後的結果分別高出 30 及 107%, 由此可知 PM_{0.1} 的 FQ 中會有較多的 OC 正向干擾。

1.2.5 鹿林山背景測站採樣

鹿林山背景測站(Lulin Atmospheric Background Station, LABS)位於台灣中部玉山國家公園內，海拔 2862 公尺的鹿林前山，於 2006 年 4 月啟用至今。由於該測站的背景濃度值相當低，對於遠程傳輸與大氣垂直對流傳輸的污染物相當敏感，十分利於大氣傳輸的相關研究。本團隊也在 98 至 99 年度計畫執行期間至 LABS 進行採樣，以探討大氣中微粒核化作用、森林中奈米微粒的數目濃度變化、密度及有機化學成分，並使用 NOAA HYSPLIT Model 進行逆軌跡運算(backward trajectory)推估微粒來源，探究污染物境外傳輸的問題。相關成果已發表於國際期刊(Chen et al. 2012)。

研究結果顯示 LABS 的 PM 濃度相當低，PM₁₀、PM_{2.5}及 PM_{0.1} 質量濃度平均值分別為 5.4、4.0 及 0.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。除了質量濃度分析外，本團隊也將樣本進行了後續的 OC/EC、水溶性離子及微量元素分析。此外，將樣本中 OC 的異常生成物進行修正後，也得到了相當不錯的化學質量平衡結果，其中 PM_{0.1}、PM_{2.5}及 PM₁₀ 樣本中的 OC 異常生成物分別較本身樣本的質量高出 240±90 %、18.6±12.7 %及 13.4±9.3 %。

MOUDI 採樣的質量濃度分佈結果顯示除了在有雨天氣型態的分佈成雙峰分佈外，一般無雨的天氣型態時皆符合中高對流層呈單峰分佈的特徵，質量中間粒徑接近 1 μm ，此結果與 Leitch and Isaac (1991)的結果相同。此外，本研究也利用氣象資料及氣狀污染物數據包括氣溫、大氣相對溼度、風速、風向、CO 及 O₃ 濃度來解釋由 SMPS 所測得的奈米微粒粒徑分布，結果顯示當微粒數目中間粒徑(number median diameter, NMD)隨著溫度、輻射強度及 O₃ 的消耗量增加時，奈米微粒的數目濃度也會隨之提高。此外，將微粒粒徑分布、濃度及時間繪製成變化圖後也可觀察出典型的香蕉狀(banana-shaped)分布，表示現場有二次有機氣膠(Secondary Organic Aerosol, SOA)的產生。各 PM 樣本的化學分析結果顯示 LABS 的微粒主要分成由現場森林排放及長程傳輸兩種，其中在有降雨的時候微粒來源以前者為主，而當放晴時，兩種機制均為微粒的主要產生源。

本研究分析 2010 年 9/29-10/2 日及 10/2-10/5 日兩次採樣的數據，觀察到 PM_{0.1} 微粒的化學組成以 OM 為主，但 PM_{2.5}及 PM₁₀ 微粒化學組成則是以水溶性離子為主，其中 Cl⁻、Na⁺及 K⁺等海洋性離子佔不少的比例。由 NOAA HYSPLIT Model

的逆軌跡推估也顯示該採樣時間內微粒主要由西太平洋吹向臺灣。固推測該時段 $PM_{0.1}$ 微粒的主要成分為森林排放 SOA 所貢獻的有機物(organic matter, OM)，而 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 微粒化學組成除了受森林排放外影響外，大氣長程傳輸也是重要的貢獻來源。另外在 2010 年 9/9-9/12 日的採樣結果則發現， $PM_{0.1}$ 樣本中的化學成分仍是以 OM 為主，但 Al、Fe、K、Mn、Ba、Zn、Cu、Pb 及 Rb 等元素質量濃度相當高，佔 $PM_{0.1}$ 微粒總質量濃度的 7%，比其它次採樣所佔的比例高出 4.5 倍。此外， $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 的微量元素比例也較其它次採樣結果高，顯示高空的垂直氣流帶來大量含高比例微量元素的微粒。逆軌跡模式推估的結果則顯示微粒主要源自於中國大陸中部地區 5000-6000 公尺的高空，經過東南地區後下降到海拔 3000-4000 公尺，之後再傳送至鹿林山背景測站，此一模式推估結果也和化學分析結果相符。

1.2.6 國內空品測站的 PM 貝他計自動監測器測值高估的問題

除了以上的研究成果外，本研究團隊在去年至國內新莊、中山及竹東三個空品測站以 Dichot 進行大氣粗微粒與細微粒採樣，並和三測站內的自動即時監測器-貝他計(Beta attenuation monitor, BAM, Model 1020, Met One Instruments Inc., Washington, USA)之 $PM_{2.5}$ 測值作比對。

採樣結果顯示，貝他計在新莊、中山及竹東測站的 $PM_{2.5}$ 濃度監測值($PM_{2.5,B}$)會分別較雙通道採樣器所量測到的 $PM_{2.5}$ 濃度($PM_{2.5,D}$)高出 29.78、58.4 及 28.42 %。其中由於中山站的測值差異明顯較新莊及竹東測站的量測差異大，且其所使用 BAM 的廠牌(Model F701, VEREWA, Germany)異於新莊及竹東兩站(Model 1020, Met One Instruments Inc., Washington, USA)，因此本研究僅針對新莊及竹東測站的量測差異作進一步地探討。

為了探討濾紙材質差異對採樣干擾造成的影響，本研究另外以兩部分別放置玻璃纖維及鐵氟龍濾紙的 Dichots 在交通大學校園進行採樣比對，結果顯示前者所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度($PM_{2.5,DG}$)高出後者($PM_{2.5,DT}$)約 24.3 %，此正向干擾也和上述在新莊及竹東測站 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之間的差距相近。 $PM_{2.5,DG}$ 和 $PM_{2.5,DT}$ 樣本的化學分析結果則顯示， $PM_{2.5,DG}$ 較 $PM_{2.5,DT}$ 高出的總無機離子濃度和兩者之間的質量濃度差異相近，且這些額外多出的離子中又以硫酸根及硝酸根為主。由上述實驗結果

可知，BAM 和 Dichot 之間的採樣干擾主要係由 BAM 所使用之玻璃纖維濾紙吸附酸性氣體所造成，其中又以二氧化硫及硝酸為主要的吸附氣體。本研究也另外估算了採樣期間的大氣含水量以及 BAM 和 Dichot 於採樣過程中樣本上揮發性硝酸銨的揮發量，結果顯示兩者對 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之間採樣干擾並無顯著的影響。

1.2.7 利用正矩陣因子法分析 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{0.1}$ 的污染來源特徵

本研究也將上述在新莊測站的數據，以美國環保署提供的正矩陣因子法 (Positive Matrix Factorization, PMF) 軟體進行分析，探討 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 污染物的主要來源。主要進行分析的污染物來源有路面揚塵、汽機車排放、海鹽、二次氣膠以及工業排放。路面揚塵主要的判別元素為 Fe、Ca、Na、Mg、Al 及 K；汽機車排放主要的判別元素為 Cu、Zn 和 Sb，其中 Cu 和 Sb 來自剎車皮磨損碎屑，海鹽主要的判別元素則是 Na 和 Cl 離子；二次污染物則是利用 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} ，離子進行判別；最後工業污染排放則是利用元素 Cr、Fe、Ni、As 和 Mn 來判別。分析結果顯示，上述五種污染物來源對 PM_{10} 的貢獻比例分別為 34、25、8.4、24 及 8 %；對 $PM_{2.5}$ 的貢獻比例分別為 20、33、1.12、22 及 23 %；對 $PM_{0.1}$ 的貢獻比例則分別為 12、34、1.16、37 及 16 %。另外，由於新莊測站有進行 $PM_{2.5}$ 的有機碳 (Organic Carbon, OC)/元素碳 (Element Carbon, EC) 的分析，故本研究也將 OC/EC 數據加入，並新增石化燃料燃燒及生質燃燒兩項污染來源，再對 $PM_{2.5}$ 的進行進一步的污染來源分析。分析結果顯示，二次氣膠、路面揚塵、汽機車排放、生質燃燒、工業排放、海鹽及石化燃料燃燒，對 $PM_{2.5}$ 的貢獻比例分別為 18、16.84、14.73、12.7、4.7、3.55 及 29.5 %。除了 PMF 分析，本研究也利用地殼富集值 (enrichment factors, EF) 判別元素的來源主要為自然排放或人為排放。結果顯示，Sb、Cd 和 Pb，主要為人為排放；K、Rb、Ba、Ni、Cu 和 Zn，可能同時有人為排放及自然排放；Al、Fe、Ti、Mn、Mg、Co、Ca、V、Sr、Cr 及 Na，則主要來源為自然排放。

最後本研究也利用條件機率函數 (Conditional probability function, CPF)，將 PMF 執行的結果加入各時刻的風向分析，以判別測站附近的固定污染源。結果顯示，二次污染物及路面揚塵主要來自東北方及西南方，汽機車排放主要來自東北方和西北方，而海鹽主要來自西南方和東南方，也就是海洋相對於新莊測站的位置，其中新莊測站主要的盛行風為東北風，也是主要為測站帶來污染源的方向。

1.2.8 採樣及樣本調理過程對 PM_{2.5} 濾紙樣本產生的干擾

除了上述於空品測站的採樣研究之外，本團隊也在去年的計畫中利用本團隊過去自行開發之多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(multi-filter PM₁₀-PM_{2.5} sampler, MFPPS, Liu et al. 2011)來評估傳統手動濾紙採樣器所採集下來樣本中的 PM_{2.5} 質量及化學成分所受到的採樣干擾，同時也評估了濾紙過濾速度及濾紙上微粒負荷量對於揮發損失程度的影響。此外，本研究也比對了一部可即時修正採樣干擾的即時 PM 量測儀器-裝設濾紙動態量測系統之錐狀震盪微量天秤(tapered element oscillating microbalance with filter dynamic measurement system, TEOM-FDMS)和手動濾紙採樣器(包括 MFPPS、Dichot 及 WINS PM_{2.5} 採樣器)之間的量測差異。

研究結果顯示，採樣過程中 PM_{2.5} 濾紙樣本上的微粒質量濃度有相當顯著的揮發損失，該損失量佔將揮發量加以修正後之 PM_{2.5} 濃度(PM_{2.5,Mcorr})的 5.8 至 36.0 %，且此比例有隨著濾紙上微粒負荷量減少而增加或濾紙過濾速度增加而增加的趨勢。而在採樣過程中 NH₄⁺、NO₃⁻ 及 Cl⁻ 的揮發量佔 PM_{2.5,Mcorr} 的比例平均分別為 9.5 ± 6.2、5.4 ± 3.7 及 2.0 ± 1.3 %；佔各個離子實際濃度的比例則分別為 46.4 ± 19.2、66.9 ± 18.5 及 74.4 ± 14.0 %。當濾紙調理 24 小時之後，以採樣後立即將濾紙進行萃取以及調理 24 小時之後再進行萃取之離子濃度差異所計算出之微粒揮發損失約佔 PM_{2.5,Mcorr} 的 3.5 ± 1.8 %。當濾紙調理時間延長至 48、72、96 及 120 小時之後，以秤重分析所評估出的揮發損失佔 PM_{2.5,Mcorr} 的比例則分別為 5.1 ± 1.7、6.2 ± 2.5 及 8.5 ± 3.2 %。由於上述這些揮發損失的關係，WINS、Dichot 及 MFPPS 所測得之 PM_{2.5} 濃度會分別較 TEOM-FDMS 平均低了約 16.6 ± 9.0、15.2 ± 10.6 及 12.5 ± 8.8 %。當 MFPPS 的數據以多孔金屬片固氣分離器(Porous-metal denuder sampler, PDS)所測得之微粒揮發量加以修正之後，其測值會和 TEOM-FDMS 接近。

1.3 大氣奈米微粒的特性及其監測檢測技術

1.3.1 大氣奈米微粒的特性

以下本團隊將對典型的都會區及交通排放源的奈米微粒(nanoparticles, NPs, 指粒徑小於 100 nm 以下的微粒，或以 PM_{0.1} 示之)特性之相關文獻進行回顧，這些文獻的實驗方法及數據結果均可作為本研究參考之用。

典型都會區排放

Cass et al. (2000)利用 SMPS、電子式氣膠分析儀(electrical aerosol analysers, EAA)及兩台 MOUDI 在加州七個都會區進行採樣。研究結果顯示，以 MOUDI 第 10 階衝擊器所採集到的 NPs($d_p = 56-100$ nm)的質量濃度介於 $0.55-1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ave. $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，這些微粒的成分分別為 32-67%的有機碳(OC, ave. 50%)、3.5~17.5%的元素碳(EC, ave. 8.7 %)、1-18%的硫酸鹽(SO_4^{2-} , ave. 8.2 %)、0-19%的硝酸鹽(NO_3^- , ave. 6.8 %)、0-9%的銨根離子(NH_4^+ ave. 3.7 %)。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 ($1 \text{ ng}/\text{m}^3$)。另外 Cass et al. (2000)也推算出加州洛杉磯每日的奈米微粒排放量約為 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。

Sardar et al. (2005)這篇研究則是在不同的季節於洛杉磯內四個不同的測站進行 UPs 的採樣與即時量測，以探討都會區內 UPs 特性的季節性變化。研究結果顯示，4 個測站 NPs 的質量濃度為 $0.86-3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其中最高濃度發生在秋天。化學成分分析的結果則顯示，夏天時粒徑較小的 NPs (18-56 nm)有較高含量的 OC 成分，且其數目濃度的變化趨勢和臭氧(O_3)濃度的變化趨勢相近，表示這些微粒的主要來源為光化學反應所生成的二次有機氣膠(secondary organic aerosol, SOA)。分析粒徑較大之 NPs (56-180 nm)的化學成分則發現，其主要成分為 NO_3^- 跟 SO_4^{2-} ，且其數目濃度變化的趨勢和一氧化碳(CO)及氮氧化物(NO_x) 濃度的變化趨勢有良好的相關性，因此 Sardar et al. (2005)推測這些微粒的主要係由交通排放源所貢獻。

由於 NPs 質量濃度佔總微粒質量濃度的比率非常低，造成採樣及秤重上的困難，因此也有相當多的學者會以即時儀器來探討 UPs 的數目濃度或是粒徑分佈在都會區環境下的特性。例如 Lonati et al. (2011)利用一部 SMPS 以及一部 OPC，在義大利米蘭的一個都市背景監測點量測粒徑範圍介於 10 至 20000 nm 的微粒粒徑分佈。研究結果顯示，每日的總微粒(Total Particle, TP)數目濃度均在 10^4 \#/cm^3 數量級之內，且冬天的微粒數目濃度日平均值高於夏天，此結果和過去許多於都會地區進行微粒量測的結果相符。每日的微粒數目分佈結果則顯示，峰值濃度(10^5 \#/cm^3)主要發生在交通尖峰時刻，而最低濃度則是發生在夜晚，且上午交通顛峰時刻的

微粒濃度約為下午時的兩倍。週末的微粒數目濃度則較週間的結果低 30 %，且由於週末的主要排放源及前驅物排放源較少，使其 NPs 的濃度也較週間的濃度低。在所有的微粒數目分佈數據中，NPs 及次微米級微粒分別占 TP 的 80 % 和 20 %，而超微米級微粒所佔的比例極低，可被忽略。

Lonati et al. (2011) 進一步分析這些微粒數目濃度的資料也發現，微粒數目分佈主要為含有一個核化艾肯模式(nucleation Aitken mode, 20 至 100 nm)及兩個累積模式(accumulative mode, 100 至 1000 nm)的三峰分佈。在交通尖峰時刻時，微粒分佈主要為核化艾肯模式，表示新鮮的一次交通排放源為都會區 NPs 的主要來源且會嚴重影響都會區的背景空氣品質。在夜晚時，微粒則會藉由核化模式成長為較小的累積模式，此現象在冬季更為顯著。

交通排放源

由於都會區內的主要微粒來源係由交通排放所貢獻，故本研究也特別針對了近期所發表和交通排放相關的文獻進行回顧，並在以下作介紹。Kudo et al. (2012) 在日本及德國的道路旁進行 NPs 及細微粒(fine particles, FPs，指粒徑小於 2.5 μm 以下的微粒，或以 $\text{PM}_{2.5}$ 示之)的採樣，並分析樣本中的化學成分，以探討這兩個汽車工業大國都會區內空氣品質受交通排放源影響的問題。該研究中用來採集 NPs 與 FPs 的儀器分別為慣性纖維濾紙採樣器(Inertial Fibrous Filter Sampler, INF sampler, Kanomax Japan, Inc., Osaka, Japan)以及 URG 旋風器採樣器(URG, Chapel Hill, NC, USA)。研究結果顯示，在日本及德國 FPs 樣本內的 OC 成分中大約分別有 34.5 及 25.0 % 存在於 NPs，而 FPs 樣本內的 EC 成分中則分別有 3.3 及 6.4 % 存在於 NPs。由此可知，相較於德國，日本的交通排放特性會造成 NPs 成分內含有較高比例的 OC 以及較低比例的 EC。Kudo et al. (2012) 認為造成此現象之主因為日本的汽機車大多添加汽油，然而德國的汽機車則是較常使用柴油，其中汽油引擎會排放較大比例的 OC 而柴油引擎則會排放較大比例的 EC 所致。

為了探討交通排放源之 NPs 的化學成分日夜變化，以及和交通排放源間距離的關係，該研究團隊也進一步地在日本埼玉縣內的一條交通繁忙的道路旁的四個距離附近的一個岔路口分別為 5、30、80 及 150 m 的採樣點採集 NPs 和 FPs，並分析其有機與無機化學成分(Kim et al. 2013)。研究結果顯示，在白天時，NPs

中的 EC 和 OC 占總炭(total carbon, TC)的比例分別為 83-86 %和 14-17 %；而在夜晚上述的比例則會變為 87-90 %和 10-13 %。FPs 樣本中也有類似的趨勢，在白天時，EC/TC 和 OC/TC 值分別為 65-75 %和 25-35 %；而在夜晚時兩種比例會分別改變為 71-78 %和 22-29 %。Kim et al. (2013)指出，造成 NPs 及 FPs 樣本中白天 EC/TC 的比例高於夜晚的主要因素和白天的汽機車排放源較為相關，而夜晚 OC/TC 比例高於白天的主因除了汽機車排放量較低之外，夜晚溫度較低使得氣態 OC 凝結成微粒也是另一項重要因素。另外觀察不同採樣點中的微粒成分也可發現，EC 在總微粒成分中所佔的比例會隨著採樣點和交叉路口之間的距離增加而減少，顯示汽機車的排放源對於 NPs 及 FPs 的成分有相當大的影響。該研究也提出另外一項較特別的發現，在其中一個附近的交通特性為車輛常急速或加速的採樣點，相較於其他三個採樣點，其 NPs 中所含的 OC 成分會較低，而 FPs 中的 EC1 成分則是最高，Kim et al. (2013)認為交通壅塞以及附近經常有急速或加速的交通特性為造成此微粒特性的主因。無機鹽類成分的分析結果則顯示，NPs 樣本中的 SO_4^{2-} 與 NO_3^- 濃度有明顯的日夜變化趨勢，但在 FPs 樣本中的卻僅看得出長期的季節性變化趨勢，Kim et al. (2013)指出這是由於小微粒較易受到環境因素的影響所致，例如大氣中的氧化與解離作用等等。

由於交通排放源的微粒特性易受交通流量影響且變化甚大，故有部分的研究會利用較高時間解析度的監測儀，如快速電移動度粒徑分析儀(Fast Mobility Particle Sizer, FMPS)來探討交通排放源所產生的微粒數目濃度變化的情形。近期類似的研究有 Klems 等學者的研究團隊在路邊進行的微粒數目濃度監測研究。Klems et al. (2010)於美國德拉威州威明頓內一個位於十字路口旁的空氣品質監測點以凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)及 FMPS 分別紀錄每秒鐘環境的微粒數目濃度及粒徑分佈，以觀察交通匯及路口 NPs 的瞬時變化特性。量測結果顯示，微粒數目濃度呈現許多幾秒至幾十秒長的瞬時峰值，而這些峰值的發生週期約為 106 至 118 秒，此週期和採樣點旁十字路口交通號誌的 108 秒週期相當接近，表示微粒數目濃度峰值和該十字路口的交通流量有關。另外由部分較窄的峰值也可看出這些峰值是由停在十字路口的汽機車在交通號誌由紅燈轉綠燈時，由原本停止狀態轉成瞬間加速時所排放的微粒所造成。

該研究團隊進一步地將上述研究中所測得之 CPC 濃度和 FMPS 所取得的微粒

粒徑分佈，在峰值事件發生時和奈米氣膠質譜儀(nano aerosol mass spectrometer, NAMS)所測得粒徑範圍在19-25 nm之間的微粒成分進行相關分析，以評估汽機車汙染排放源在總超細微粒質量中的貢獻比例(Klems et al. 2011)。研究結果顯示，NAMS測得的微粒中，低O/C比的含碳物質(O/C原子比小於0.25)含量和FMPS數據中粒徑介於18至25 nm時呈現的相對峰值強度(relative spike intensity)有高度的正相關，表示造成這些峰值事件的微粒主要是由排氣管所排放的低O/C比的含碳物質所貢獻。此外，相較於NAMS所測得的粒徑範圍(19-25 nm)，在CPC所測得的總粒徑範圍之中，其微粒成分中的 SO_4^{2-} 所占比例相較於低O/C比的含碳物質會有些微增加的趨勢。相較於一般火星塞式引擎車輛，硫的排放和柴油引擎車輛較為相關，因此由上述結果可推知柴油車比火星塞式車輛在NAMS所量測的範圍(19-25 nm)之外貢獻了較多的微粒數目濃度及化學成份。此結果也和火星塞式車輛所排放出之微粒粒徑分佈較柴油車小的結果一致。

沙塵暴對奈米微粒的影響

台灣為海島型國家，其大氣微粒特性除了受到當地都會區交通及工廠等人為旁放影響之外，也常受到境外傳輸微粒如沙塵暴的影響。故本研究也針對了一篇探討沙塵暴影響都會區內微粒特性的研究進行回顧。

Jayarathne et al. (2011)在2009年9月23日澳洲發生沙塵暴期間，在澳洲布里斯本監測微粒的數目濃度、粒徑分佈、能見度、 PM_{10} 及 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度與各種氣候條件，以探討沙塵暴對環境所造成的影響。研究結果顯示此時的 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_{10} 質量濃度每小時平均分別為高達814及6460 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (澳洲 PM_{10} 質量濃度標準為50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。微粒光散射係數(coefficient of light scattering by particles, Bsp)在沙塵暴高峰期達到1000 M/m(平日為22 M/m)，能見度也迅速下降，直到深夜Bsp仍高達83 M/m。由APS所量測到的氣動粒徑數目濃度分佈顯示在下午4點時氣動粒徑在0.5-20 μm 的微粒總數目濃度為17.3 $\#/\text{cm}^3$ ，數目濃度分佈呈幾合常態分佈，其眾數與幾合平均粒徑分別為1.6及1.9 μm 。另外由APS量測的體積濃度分佈顯示微粒質量主要由2.5 μm 以上的微粒所貢獻， $\text{PM}_{2.5}$ 微粒質量佔總微粒質量的比例不到10%，而 PM_{10} 則佔68%。SMPS量測的結果顯示在早上11點沙塵暴尚未影響前超細微粒($\text{PM}_{0.1}$)的數目濃度為 $5 \times 10^3 \#/\text{cm}^3$ ，在12點沙塵抵達後立即下降到 $3 \times 10^3 \#/\text{cm}^3$ ，原因為都市內由車輛排

放的超細微粒擴散至較大的沙塵顆粒上產生多徑微粒聚集 (polydisperse coagulation)，進而降低超細微粒的數目濃度，總微粒質量濃度則不受影響。在沙塵高峰過後，PM_{2.5}質量濃度也逐漸下降，超細微粒數目濃度仍持續緩慢的下降，下午2點後下降至 $1 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ 以下，此結果顯示UPs的數目濃度減少原因除了微粒聚集外，同時還有其它的機制在運作。

1.3.2 奈米微粒的採樣技術

奈米微粒的監測與控制技術，國際間仍處於研究階段，資訊相當有限。本研究團隊執行環保署「環境中奈米物量測及特性分析」計畫至今已第五年，在前期計畫中已建立相當多關於奈米微粒採樣技術成果，本節將整合比較 96~99 年針對 MOUDI 及其它奈米微粒採樣量測技術研究成果，內容包括奈米微粒採樣器的選擇與改良、大氣微粒含水量與有效密度探討、慣性衝擊器微粒彈跳問題研究與微粒中有機物採樣干擾之修正以及品質管制 QA/QC 之建立。

Chow and Watson (2007)回顧常被學者用來採集NPs的多階慣性衝擊器為低壓衝擊器(low pressure impactor, LPI)及MOUDI，表1.2為這些衝擊器的操作條件、可截取NPs的階數、截取粒徑等。表中除了MOUDI及Nano-MOUDI外，其餘皆為LPI族群。LPI的操作壓力通常需要在低壓下(<0.1大氣壓)，也就是儀器的壓損相對很高，需要抽力極大的真空幫浦才能運作。相較之下MOUDI的壓損較小，僅約0.5大氣壓，因此較常被使用。

表 1.2 各式多階衝擊器及其截取直徑 (Chow and Watson, 2007)。

衝擊器	流量 (L/min)	衝擊板階數	截取微粒範圍 (μm)	可截取奈米微粒的階數	奈米微粒截取粒徑 (nm)
LPI	10 or 30	13	<0.03–10	5	30, 60, 108, 170
BLPI	30	8	0.034–11.3	4	34, 65, 94, 160
ELPI	10 or 30	13	0.007–10	4	30, 60, 108, 170
SDI	11	12	0.045–8.5	3	45, 90, 150
	22.2	12	0.056–9.5	2	56, 130
ALPI	20	12	0.06–11	2	60, 120
	24.2	11	0.11–11	1	110
	24.5	13	0.01–10.85	3	10, 50, 120
MOUDI	10 or 30	10	0.056–18	3	56, 100, 180
Nano-MOUDI	10 or 30	13	0.01–18	4	10, 18, 32, 56

電子式低壓衝擊器(Electrical Low Pressure Impactor, ELPI)為改良後的LPI，近年來常被許多學者用在各種微粒來源的特性研究，如柴油(Shi and Harrison, 1999; Arnold et al., 2006; Mamakos et al., 2006)、汽油(Maricq et al., 1999)、樹木燃燒(Hays et al., 2003)及發電廠逸散(Yi et al., 2006)等。ELPI其結合了氣膠靜電計與衝擊器的功能，可同時進行微粒採樣和微粒數目濃度的即時監測。ELPI的採樣進口端設有一個單極電暈充電器，使進採樣器內的微粒樣本帶電，各階的衝擊板皆為電流計(類似法拉第杯)，當不同粒徑範圍的帶電微粒衝擊至各階的衝擊板上時，即會產生電流訊號。此訊號的大小和微粒的數目濃度及粒徑大小成正比關係，因此利用此一訊號即可得知微粒的即時數目濃度分佈。而採樣結束後，衝擊在各階衝擊板上的微粒樣本也可供後續的秤重及化學分析。

ELPI在使用上有許多問題，如因為微粒在低壓的環境下被收集，在分析微粒的化學成分時會低估揮發性物質的含量(Otani et al., 2007)。另外微粒的充電效率也會影響靜電計量測的數值，造成數目濃度的誤差。由於ELPI的衝擊器不會旋轉，採集的微粒會集中在衝擊板上的某些點，因此容易發生彈跳。在Gulijk et al. (2003)的研究中指出使用ELPI的標準衝擊板測量引擎燃燒所排放出的微粒時，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量測到錯誤的微粒數目濃度以及衝擊器分離出錯誤的微粒粒徑等問題。為了防止這些錯誤的發生，必須使用ELPI的製造廠商(Dekati Ltd., Finland)所提供的浸油燒結衝擊板(Oil-soaked sintered impactor stages)來改善以上的缺點，並可以提高約50倍的微粒負荷量。然而使用此方法會使微粒埋入油中，因此不易進行微粒的觀測(SEM)及化學成份的分析(Pak et al., 1992)。相較之下MOUDI較沒有上述的問題。MOUDI的壓力降較LPI少，因此揮發性物質損失的問題較小。MOUDI可利用馬達帶動各階層轉動，使得噴嘴與衝擊板相對轉動，微粒會較均勻的收集在衝擊板上，彈跳的問題較少。

本團隊曾比較過 ELPI 與 MOUDI 在環境現場採樣的結果 (蔡, 97 年)，結果發現 MOUDI 與 SMPS 結果相近，而 ELPI 則高估奈米微粒約 2-20 倍。基於上述對兩採樣器的優缺點分析，MOUDI 對於奈米微粒的採樣較為正確，本研究也將採用 MOUDI 進行空氣品質測站內的微粒採樣。

1.4 大氣細微粒的監測檢測技術

除了 NPs 之外，PM_{2.5} 的濃度和人體致病率及死亡率之間也有很大的關聯性 (WHO 2003)。Pope et al. (2002)自 1982 年開始，追蹤美國 120 萬人之健康狀況與相關記錄，在歷經 17 年之追蹤研究的結果發現，當空氣中 PM_{2.5} 濃度每增加 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一般民眾的死亡率將增加 4 %、心肺有關疾病之死亡率將增加 6 %，肺癌的死亡率將增加 8 %。我國空氣品質標準在民國 81 年開始設有 PM₁₀ 標準值，因此從環保署建立空氣品質監測網以來，各監測站就有 PM₁₀ 質量濃度的數據。有鑑於細微粒(PM_{2.5})對人體健康更具有負面影響，近年來全國各地的監測站也陸續增設了 PM_{2.5} 監測儀器，直至 2005 年 8 月全國的大氣細懸浮微粒監測網才趨於完備。台灣大學鄭尊仁教授更進一步利用這些監測站資料，結合衛生署歷年死因檔及健保歸人檔，並以模式推估過去的細懸浮微粒濃度，進行短期及長期暴露流行病學研究(鄭，99 年)，結果發現短、中及長期之 PM_{2.5} 暴露值分別超過 32、30 及 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 時就會對健康造成負面效應。為了維護國人健康，環保署於 101 年 5 月 24 日公告了我國 PM_{2.5} 的空氣品質標準，將 24 小時平均值訂為 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均值為 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此標準值與 2006 年美國及 2009 年日本所發布之 PM_{2.5} 空氣品質標準值一致，為目前國際間的一個嚴格標準。

為了更進一步瞭解國內 PM_{2.5} 微粒的現況，環保署於 100 年初提出了「細懸浮微粒(PM_{2.5})質量濃度與人工採樣分析先驅計畫」，該計畫於全國 8 處具空間代表性的空品測站進行 63 次 PM_{2.5} 微粒量濃度與成分之手動採樣與自動監測比對，並引進 PM_{2.5} 相關監測技術及建立監測技術規範，評估 PM_{2.5} 採樣分析技術在台灣的適用性。該計畫結果顯示 PM_{2.5} 手動採樣與自動監測的比值介於 0.57 至 0.89，並建議我國環保署宜定出可接受的比值規範，使我國空品監測系統的 PM_{2.5} 自動監測濃度可以換算為手動採樣濃度。由於國際間皆以手動採樣方法為標準檢驗方法，因此我國環保署目前暫時以 0.7 作為校正自動監測測值的比值。

為了持續驗證手動採樣與自動監測測值的相關性，環保署於 101 年底提出「細懸浮微粒(PM_{2.5})手動監測計畫(北、中、南區)」計畫，於全國 30 處空品測站加設手動監測，委託合格機構執行，以 3 天 1 次、每次 24 小時的採樣頻率進行手動監測，監測結果在經過約 20 天的處理程序後會上傳至環保署空氣品質監測網以供各

界參考，空品監測網已於 102 年 1 月起開始公佈手動監測結果。

由上述文獻可知 PM_{2.5} 手動採樣與自動監測間的誤差為目前急需解決的研究問題，以下將對手動採樣與自動監測的各別誤差來源進行文獻探討。

1.4.1 台灣空品測站自動貝他計 PM_{2.5} 測值高估的問題

Dichot 及貝他計(Beta attenuation mass monitor, BAM)在台灣常被用來量測環境中的大氣 PM_{2.5} 質量濃度。Dichot 是 PM₁₀ FRM 手動採樣器，該儀器時是利用濾紙採樣採集 24 小時的微粒樣本，再由秤重分析決定樣本質量並推算 PM_{2.5} 的日平均濃度。這些樣本也可做後續的化學成分分析，供相關的 PM_{2.5} 來源推估研究。此外，除了 PM_{2.5} 樣本之外，Dichot 也可同時採集粗微粒(PM_{10-2.5})樣本，因此該儀器在台灣常被用來做大氣微粒(particulate matter, PM)的相關研究(Tsai and Perng, 1998; Chen et al. 2010; Zhu et al. 2010; Liu et al. 2011; Gugamsetty et al. 2012)。BAM 是一部可每小時提供 PM_{2.5} 平均濃度的連續自動監測器，該儀器也被台灣空氣品質監測站用來監控大氣 PM_{2.5} 濃度。BAM 主要是利用貝他射線的強度在通過有負荷微粒之濾紙後會衰減的原理來推算 PM_{2.5} 的質量濃度，貝他射線強度和微粒收集質量之間的關係可由以下公式表示(Jaklevic et al. 1981)：

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.1)$$

其中 I 及 I_0 分別為強度衰減前後的被計強度(counts/s)， μ 為質量吸收係數， x 則為濾紙上微粒的質量面積密度(kg/m²)。

過去有許多文獻均顯示手動採樣所測得的 PM 濃度和 BAM 的量測結果有相當程度的差異，且此差異在高濕度的環境下會更為嚴重。過去有學者發現當環境相對濕度(relative humidity, RH)大於 85 %時，Wedding 貝他計(USEPA FEM, EQPM-0391-081)所測得的 PM₁₀ 濃度會因微粒吸水的影響造成其測值高於高流量 PM₁₀ 手動採樣器(Sierra-Andersen Model SA1200)所量測的結果(Chang et al. 2001; Tsai et al., 2006)。Chang and Tsai (2003)更進一步地建立了一套模式來評估 RH 對 PM₁₀ 被他計測值的影響，結果顯示當 RH 高於 85 %時，微粒中所吸附的水分無法

完全揮發，進而造成貝他計測值高於高流量 PM₁₀ 手動採樣器的量測結果。其他許多相關研究也顯示 BAM 的 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 測值和手動採樣結果有相當程度之差異 (Arends et al., 2000; Hauck et al., 2004; Huang and Tai, 2008; Salminen and Karlsson, 2003; Shin et al. 2011; Takahashi et al., 2008; Watanabe et al., 2000)。為解決此問題，由 MetOne 公司在其所生產的 BAM (Model 1020, Met One Instruments Inc., Washington, USA, 後續以” BAM-1020”表示)上加裝一個智慧型加熱器 (smart heater)，將進入儀器內的氣流相對濕度降至 35 %或更低，以降低微粒含水量對監測結果造成的正向干擾 (positive artifact)。

Gobeli et al. (2008)發現較早生產的 BAM-1020 即使有使用 smart heater，其測值仍有約高估手動採樣結果約 10-15 %的情形。造成此情況的可能原因為 BAM-1020 所使用的濾紙為玻璃纖維濾紙，該種濾紙在採樣過程會吸收 HNO₃ 及 SO₂ 等酸性氣體進而形成 NO₃⁻ 及 SO₄²⁻ 微粒而造成正向干擾 (Coutant, 1977; Liberti et al. 1978; Appel et al. 1984; Lipfert, 1994; Hsu et al. 2007)，然而一般手動採樣器所使用的鐵氟龍濾紙則不易吸附這些氣體。因此 MetOne 也進一步對較新版本的 BAM-1020 做控制修正，推測該修正應是調整內部用來轉換 PM_{2.5} 濃度的 μ ，讓上述 BAM-1020 和手動採樣器之間的差異降低，而該儀器也於 2008 年進一步地獲得美國聯邦等似方法 (federal equivalent method, FEM) 的認證 (EQPM-0308-170)。此新版本的 BAM-1020 和裝有 VSCC 旋風器 FRM 手動採樣器 (BGI Model PQ-200) 的現場比對的結果也符合美國 EPA 的比對標準，其比對結果的線性斜率介於 0.94 至 1.02，截距則介於 -0.96 至 0.56 (Gobeli et al., 2008)。然而由 (Gobeli et al., 2008) 報告中的圖 1 至圖 4 仍可看出儘管比對的線性斜率介於 0.94 至 1.02，兩者之間仍有些量測差距，應是不同採樣地點的酸性氣體濃度不同進而導致不同的正向干擾所致。

目前台灣空氣品質監測站 (Taiwan air monitoring stations, TAMS) 總共有 74 部未經過 FEM 認證的 BAM，其中一半是較早期生產的 BAM-1020 而另一半為 VEREWA 公司生產的 BAM (Model F701, VEREWA, Germany, 後續以” VEREWA-F701”表示)。在 TAMS 中所使用的 BAM-1020 為 2005 年所購入未通過 FEM 認證之舊機種，因此其測值也預期和手動採樣器的量測結果有差異。

除了上述的影響因子之外，收集在樣本上的微粒於採樣過程中的揮發量也可能造成 BAM 和 Dichot 量測結果的誤差。半揮發性物質如 NH₄Cl 及 NH₄NO₃ 可能

因採樣過程中環境溫壓或通過濾紙壓損的改變而有揮發的情形(Wang and John 1988; Zhang and McMurry, 1987, 1992; Cheng and Tsai, 1997)。由於 BAM 與手動採樣器所使用的濾紙材質及過濾面速度不同，因此也可能造成不同程度的揮發量。

有鑑於此，為了探究本國空品測站 BAM 測值準確度的問題，本團隊將利用 Dichot 至北部三個空品測站進行現場採樣，以探討 BAM 的 PM_{2.5} 測值和手動採樣結果之間的差異，並探討造成此差異的主要原因。探討的影響因子包括有微粒含水量、採樣過程中半揮發性微粒的損失量以及玻璃纖維濾紙上因吸附酸性氣體而產生的正向干擾。

1.4.2 手動濾紙採樣器可能產生的採樣干擾

目前許多先進國家包括美國、台灣、中國、日本及韓國等均已頒布了 PM_{2.5} 的管制標準，而空氣品質通過這些標準與否，則是透過美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)所指定的手動採樣器所測得的 PM_{2.5} 濃度來判定。然而 FRM 採樣器為傳統的濾紙採樣器，它僅利用單一濾紙來採集微粒供後續秤重分析，使其測值的準確性常會受到採樣干擾(sampling artifact)的影響(Waston and Chow 2011)。

採樣干擾並不會對微粒中的元素成分產生影響(Tsai et al., 1997; Chen et al., 2010a, 2010b)，但會受到有機和無機成分物質的影響而產生正向或負向的干擾。正向干擾主要是由收集在濾紙上之微粒或濾紙本身吸附大氣中的無機或有機氣體所造成。過去有學者利用 QBQ(石英濾紙後再放置一片石英濾紙 a quartz filter behind a quartz filter)的採樣方法，評估出在隧道內以石英濾紙進行採樣會分別對 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中的微粒有機碳成分(particulate organic carbon, POC)造成 21.7 %及 48.0 %的正向干擾(Zhu et al. 2012)。Liu et al. (2013)的研究則顯示，因玻璃纖維濾紙吸附大氣中的酸性無機氣體，使得裝有玻璃纖維濾紙之 Dichot 較裝有鐵氟龍濾紙之 Dichot 所量測到的 PM_{2.5} 濃度高出約 21.2 %。過去許多研究也開發出了各式各樣的固氣分離器(denuder)來吸附這些干擾氣體，如用來吸附有機碳氣體的活性炭擴散固氣分離器(activated charcoal diffusion denuder) (Eatough et al. 2001; Arhami et al. 2006); 而用來吸附無機干擾氣體的則有環形固氣分離器(annular denuder, Possanzini et al. 1983)、盤繞式固氣分離器(coiled denuder, Pui et al. 1990)、蜂巢式固氣分離器

(Koutrakis et al. 1993)以及多孔金屬片固氣分離器(porous-metal denuder sampler, PDS, Tsai et al. 2001a; Tsai et al. 2001b; Huang et al., 2001; Tsai et al. 2003)等。最近則有研究使用由 MetOne 公司所開發之活性碳蜂巢式固氣分離器(activated carbon honeycomb denuder)來同時吸附氣態有機碳(organic carbon, OC)以及硝酸氣體(Cheng et al. 2012)。然而該研究並未提供此固氣分離器吸附其他無機氣體如氨氣的數據。

負向干擾主要是由採樣過程中半揮發性物質(semi-volatile material, SVM)損失所造成。當固氣分離器放置於採樣濾紙上游端吸附干擾氣體避免正向干擾的同時，更會因為這些氣體被去除後破壞了原有大氣中微粒-氣體之間的平衡，進而造成採集在濾紙上的 SVM 產生更嚴重的揮發損失(Zhang and McMurry 1991; Yu et al. 2006)。解決此問題之方法則是在採樣濾紙後方，放置一片或多片具有特殊氣體吸附性質或是經由化學處理過後之背襯濾紙，來吸附這些由被採集在前方濾紙上之 SVM 所揮發出的氣體。例如，可用來吸附半揮發性有機物質(semi-volatile organic material, SVOM)的塗敷炭之玻璃纖維濾紙(carbon impregnated glass fiber filter, CIG, Eatough et al. 2001)或是 XAD 石英濾紙(XAD-impregnated quartz filter, XAD-Q, Fan et al. 2003; Swartz et al. 2003)。半揮發性無機物質(semi-volatile inorganic material, SVIM)如 HCl 和 HNO₃ 可利用尼龍濾紙吸附，而 NH₃ 則可利用塗敷檸檬酸之玻璃纖維濾紙加以吸附(Tsai and Perng 1998; Tsai et al. 2000)。

半揮發性微粒於採樣過程中的損失程度會受到許多因子的影響。例如，Cheng and Tsai (1997)發現上游微粒的濃度對於 NH₄NO₃ 的揮發損失有相當程度的影響。微粒的損失程度在微粒濃度低時較大，但隨著收集在濾紙上之微粒的增加，微粒損失率也會隨之下降。Zhang and McMurry (1991)所提出之微粒揮發理論模式則顯示，微粒揮發的程度會受到採樣氣流通過濾紙所產生之壓差以及揮發性物種之氣體和微粒濃度的平衡比值的影響。此外，也有學者探討濾紙面速度(filter face velocity, V_f)和微粒揮發程度之間的關係(Ashbaugh and Eldred 2004)。該研究針對了美國的加州酸沉降監測計畫(California Acid Deposition Monitoring Program, CADMP, V_f : 23.8 cm/s)以及環境視野保護監測機構(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments, V_f : 100 cm/s)之採樣器的量測結果加以評估，並做出了濾紙過濾速度對 NH₄NO₃ 微粒揮發程度無顯著影響之結論。然而，由於 CADMP

及 IMPROVE 採樣器並未並列同時進行採樣，使得兩者之間微粒揮發損失的差異未被發現，因此本研究也認為此議題仍待進一步的評估。

除了採樣過程之外，濾紙在採樣結束後之後續貯存或調理過程中也可能會造成採集在濾紙上之 SVM 的揮發。Witz et al. (1990)將以高流量 PM₁₀ 採樣器所採集之石英濾紙 PM₁₀ 樣本貯存於室溫及並暴露於實驗室內的空氣中一個星期，發現樣本中的 NH₄⁺、NO₃⁻及 Cl⁻的損失量分別為 51、19 及 65 %。Tsai and Perng (1998)將相同種類之樣本於 20 ± 3 °C 及 40 ± 5 % RH 的環境之下調理 24-h 後，發現 NH₄⁺、NO₃⁻及 Cl⁻的損失量分別為 8、5 及 6 %。而那些由目前市面上常用之 PM_{2.5} 濾紙採樣器所採集下來之鐵氟龍濾紙樣本於後續調理過程中微粒揮發的情況也值得本研究加以評估。

除了上述手動的固氣分離器採樣器之外，TEOM-FDMS 也被許多研究用來即時量測大氣的 PM 濃度並同時修正採樣過程中的採樣誤差(Grover et al. 2005; Grover et al. 2006; Schwab et al. 2006; Wilson et al. 2006; Favez et al. 2007; Green et al. 2009; Grimm and Eatough 2009, Clements et al. 2012)。TEOM-FDMS 操作原理及應用的相關研究將在下一小節作介紹。

由上述文獻可知，傳統濾紙採樣器所測出的 PM_{2.5} 濃度值並無法反映大氣真實的濃度，因此本團隊另一個研究重點微探討 PM_{2.5} 質量濃度及化學成分於採樣過程和濾紙後續調理過程中所產生的採樣干擾。此外，也將評估濾紙過濾速度以及濾紙上微粒負荷量對於採集在樣本上之微粒揮發程度的影響。最後本研究也將比對濾紙採樣器和 TEOM-FDMS 的 PM_{2.5} 濃度量測結果，評估 TEOM-FDMS 未來在本國空品測站的適用性。

1.4.3 連續自動 PM 質量濃度監測儀器

連續自動監測儀器也是利用採樣進口移除大於截取氣動直徑(d_{pa50})的微粒後，小於 d_{pa50} 的微粒再由其下方的儀器進行即時量測。相較於手動採樣，連續自動監測除了可提供即時的大氣微粒濃度數據，以進行法規的符合度比較及污染源的推估研究外，也可作為空氣品質預報之用，讓一般市民可提前進行防護準備。我國目前所公告之周界空氣粒狀物標準自動監測方法有兩種，除了前述目前我國

測站所採用的 BAM 之外，另一項技術則是震盪錐狀微量天平(tapered element oscillating microbalance, TEOM)。

TEOM 是由美國 R&P 公司(目前已併入 Thermo 公司)所發展的儀器(Patashnick and Rupprecht, 1991)。該儀器將微粒收集於特製之濾紙(TX 40)上，濾紙則置於一震盪錐狀微量天平上，由於天平之震盪頻率與濾紙上微粒之質量大小有關且對於質量改變相當敏感，故可藉由天平震盪頻率之量測，換算求得空氣中懸浮微粒質量濃度，其偵測極限可達 $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由於 TEOM 的測值易受到環境溫度及溼度的影響，因此整個裝置會放置於一溫度約為 50°C (後來降至 30°C)的恆溫箱中，但是在這兩個溫度之下不是會造成大部分半揮發性微粒的損失(50°C)就是溫度不足以有效將氣流除溼(30°C)。為了避免此情況發生，Meyer et al. (2000)發展了 SES-TEOM(sample equilibration system-TEOM)，該系統將 TEOM 維持在 30°C ，避免半揮發性微粒損失，氣流水分則是利用進口端的乾燥管(nafion dryer)去除，但是許多現場採樣比對的結果顯示 SES-TEOM 仍會造成部分的半揮發性物質的損失 (Schwab et al. 2006; Grover et al. 2005; Wilson et al. 2006)。

Patashnick et al. (2001)進一步發展出加裝靜電沉降器(electrostatic precipitator, ESP)的 D-TEOM (differential TEOM)。該系統每 6 分鐘啟動一次 ESP，持續開啟 6 分鐘後再關閉，並重複循環。當 ESP 啟動時，微粒會完全被 ESP 收集，此時 TEOM 所測得之微粒質量改變，完全是由濾紙上半揮發性微粒揮發所造成之損失(負異常生成物)或是氣流中有部分氣體吸附於濾紙上所造成的質量增加(正異常生成物)所造成。因此將未啟動 ESP 時 TEOM 所測得的微粒質量，加上或減去啟動 ESP 時 TEOM 所測得之改變量，即可量測出實際環境中之微粒質量濃度。此方法已被證實能正確測得含半揮發性微粒之微粒質量濃度(Hering et al. 2004; Jaques et al. 2004)。TEOM-FDMS 亦為了有效監測大氣中含半揮發性微粒之微粒質量濃度所設計，其原理和 D-TEOM 類似。如圖 1.5 所示，TEOM-FDMS 將進入系統的流程利用分向閥以每 6 分鐘的頻率在基線流(base flow)及參考流(reference flow)兩個頻道之間做切換。基線流會將微粒直接導入 TEOM 中測其質量，此時的情況和未開啟 ESP 的 D-TEOM 相同，而當系統切換至參考流時，微粒會被導入一個被維持在 4°C 的石英濾紙中，以過濾含有半揮發性物質的所有微粒，最後再進入 TEOM，此時

TEOM 所測得的質量改變量即和開啟 ESP 之 TEOM 的情況類似，完全是由半揮發性微粒的揮發或氣體吸附所造成。利用參考流的變化量對基線流的量測結果做修正，TEOM-FDMS 即可測得正確的質量濃度。Grover et al. (2005)實場測試的結果也顯示 TEOM-FDMS 的量測結果和 D-TEOM 一樣優越。D-TEOM 已停產，市面上販售的微粒質量濃度即時監測儀器以 TEOM-FDMS 為主，目前該儀器也已被美國環保署列入聯邦等似方法中，分別為僅可對 $PM_{2.5}$ 做即時監測，型號為 1405-F 的監測器(EQPM-0609-181)，以及可同時對 $PM_{2.5-10}$ 及 $PM_{2.5}$ 做即時監測，型號為 1405-DF 的監測器(EQPM-0609-182)。

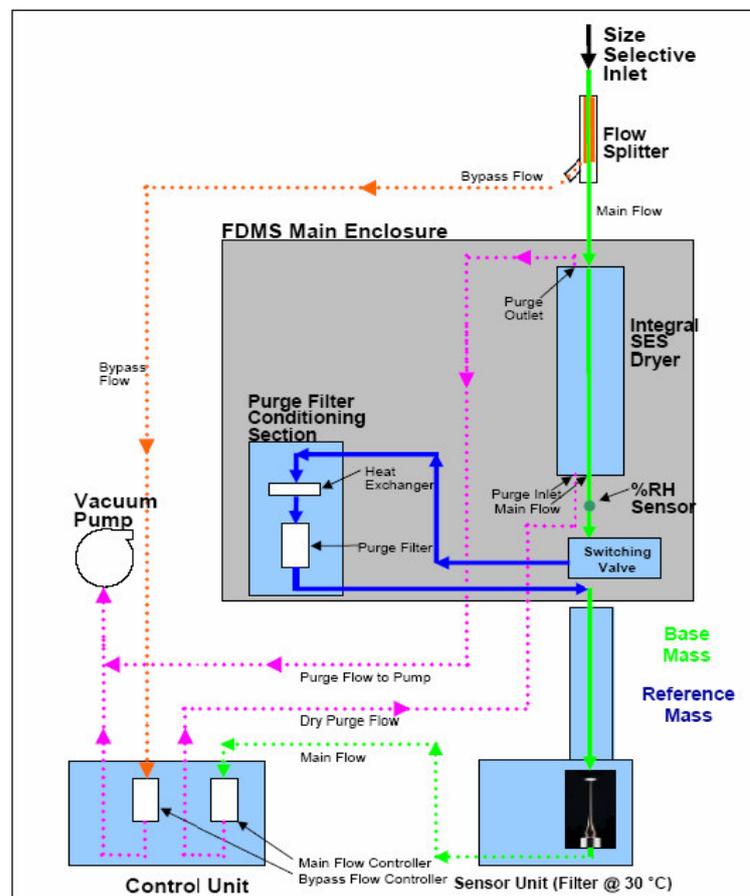


圖 1.5 TEOM-FDMS 示意圖。

TEOM-FDMS 之相關研究

Schwab et al. (2006)利用三部自動即時監測器及一部FRM手動 $PM_{2.5}$ 採樣器於美國紐約州的皇后區(Queens)和艾笛生鎮(Addison)進行大氣 $PM_{2.5}$ 微粒質量濃度之評估，並比對各個監測器及採樣器的結果。其中該研究所使用的即時監測器包括

TEOM-FDMS、TEOM及BAM。另外，該研究也利用物種組成趨勢網絡(Speciation Trends Network, STN)監測和匯集細微粒的質量濃度及化學成份。

圖1. 6(A)及(B)分別為Schwab et al. (2006)於2004年利用FDMS及BAM和FRM採樣器於皇后區之PM_{2.5}質量濃度的比較結果。由該圖可看出FRM所採集到的質量濃度均低於FDMS及BAM之測值，平均約低了25 %。圖1. 7則為在另一採樣地點，艾笛生鎮之PM_{2.5}質量濃度之比較結果。由該圖也可看出TEOM-FDMS所測得的PM_{2.5}質量濃度較FRM採樣器高出約10 %。Schwab et al. (2006)認為上述誤差均是由揮發性物質在手動採樣過程揮發所致，而艾笛生鎮則是因附近大氣環境中的揮發性物質較少使得TEOM-FDMS和FRM採樣器結果間的差異較小。

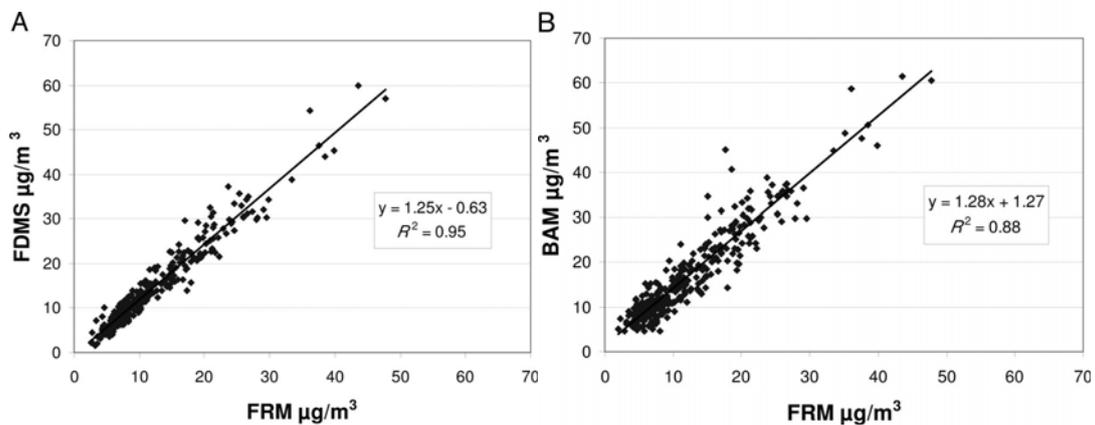


圖 1. 6 (A) TEOM-FDMS 和 FRM 採樣器及(B)BAM 和 FRM 採樣器於美國紐約市皇后區量測之 PM_{2.5} 質量濃度的比較結果(Schwab et al. 2006)。

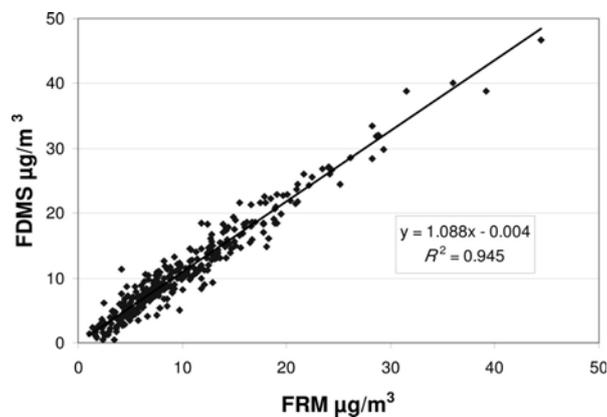


圖 1. 7 TEOM-FDMS 和 FRM 採樣器於美國紐約市艾笛生鎮的 PM_{2.5} 質量濃度之比較結果(Schwab et al. 2006)。

圖1. 8則為TEOM-FDMS及TEOM兩種監測器的測值和FRM採樣器之採樣結果在整年度的差異比較，圖中虛線表示TEOM-FDMS和FRM比較結果，實線表示TEOM和FRM比較結果，而兩者皆以FRM為比較基準。由結果可看出TEOM-FDMS之測值在全年度均高於FRM手動採樣器之採樣結果，主要是由於TEOM-FDMS可修正採樣過程中揮發性物質揮發所造成的負向誤差所致。由圖中實線則可看出FRM採到的微粒質量濃度在整年度均高於TEOM的測值，其中在冬季時誤差較大，而夏季時之誤差較小，Schwab et al. (2006)認為造成此現象之原因為TEOM內的操作溫度為 50°C ，遠高於FRM手動採樣器內的溫度，使得微粒較容易揮發，而在冬季時，此溫差會更大，造成更多微粒揮發，進而使得TEOM和FRM手動採樣器在冬季時的測值差異較大。

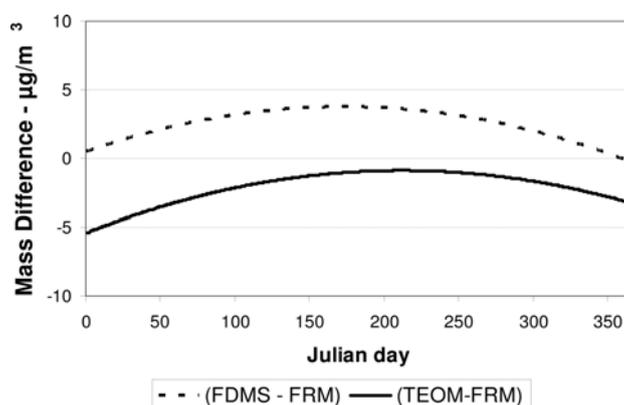


圖 1. 8 TEOM-FDMS 及 TEOM 和 FRM 採集器於 2004 年度之質量濃度差異變化情形(Schwab et al. 2006)。

Clements et al. (2012)於美國科羅拉多州內進行鄉村與都市粗微粒來源與人體健康研究計畫(Colorado Coarse Rural Urban Sources and Health study, CCRUSH)，探討粗微粒質量濃度($\text{PM}_{2.5-10}$)對人體健康的影響。該研究分別在丹佛市內選擇兩個都市站(Edison與Alsup)以及在格裏利市內選擇兩個鄉村站(Maplewood與McAuliffe)進行採樣，所使用的儀器為TEOM-FDMS (Model 1405-DF, Thermo)，該儀器可同時對 $\text{PM}_{10-2.5}$ 與 $\text{PM}_{2.5}$ 的質量濃度作即時監測並同時修正採樣誤差。該研究也利用非參數回歸(Nonparametric Regression, NPR)對採樣數據進行分析，探討不同地區的 $\text{PM}_{10-2.5}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 與風速及風向之間的關係。

Clements et al. (2012)的研究結果顯示，四個測站的 $PM_{2.5}$ 濃度介於7.7至9.2 $\mu g/m^3$ ， $PM_{2.5-10}$ 濃度則是介於9至15.5 $\mu g/m^3$ ，而此兩種濃度均以丹佛市內的兩個都市站測值較高。圖1. 9(a)及(b)為四個測站 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{2.5-10}$ 測值的日平均變化趨勢，其中結果可看出 $PM_{2.5-10}$ 的日變化趨勢較 $PM_{2.5}$ 大，其中又以Alsup測站的 $PM_{10-2.5}$ 濃度日變化趨勢最大，Clements et al. (2012)推測造成此現象之原因為Alsup測站位於工業區，較易受到工業活動所排放出之粗微粒影響所致。

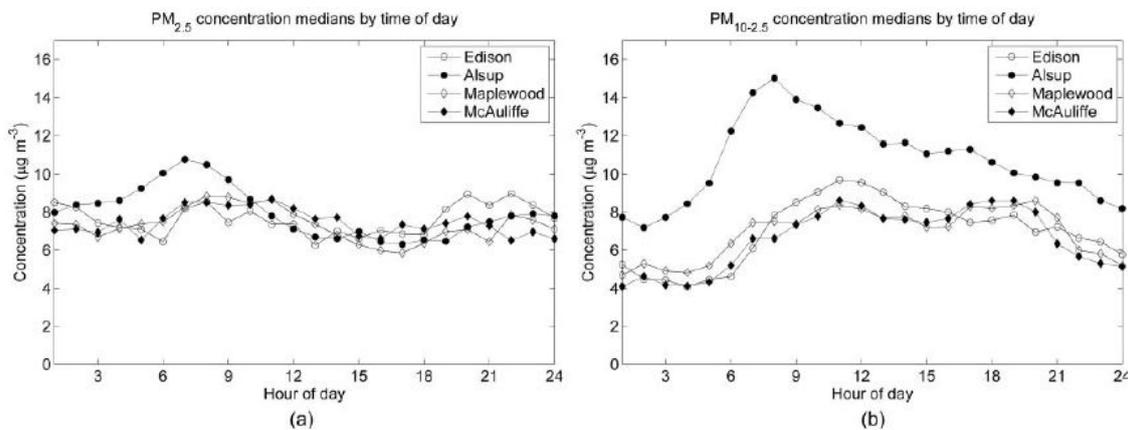


圖 1. 9 四個測站的(a) $PM_{2.5}$ 與(b) $PM_{10-2.5}$ 的中位數質量濃度($\mu g/m^3$)隨時間的變化圖 (Clements et al. 2012)。

Alsup 這個都市測站中的人口與交通均密集，且工業發達，而藉由 PM 與風向的 NPR 分析，可以判斷污染源的方向。圖 1. 10(a)及(b)為 Alsup 測站 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{2.5-10}$ 濃度和風向及風速的 NPR 分析結果，由該圖可看出，當吹西南風時，Alsup 測站則會偵測到較高的 $PM_{2.5}$ 濃度，Clements et al. (2012)推測可能是因為該測站西邊的高速公路揚起的砂石所導致。另外觀察風速的影響則可發現，當風速增加時， $PM_{2.5}$ 濃度會因稀釋效應而降低，然而 $PM_{10-2.5}$ 濃度則會因微粒在揚起效應(re-suspension effects)而增加。其他三個測站也有類似的結果。

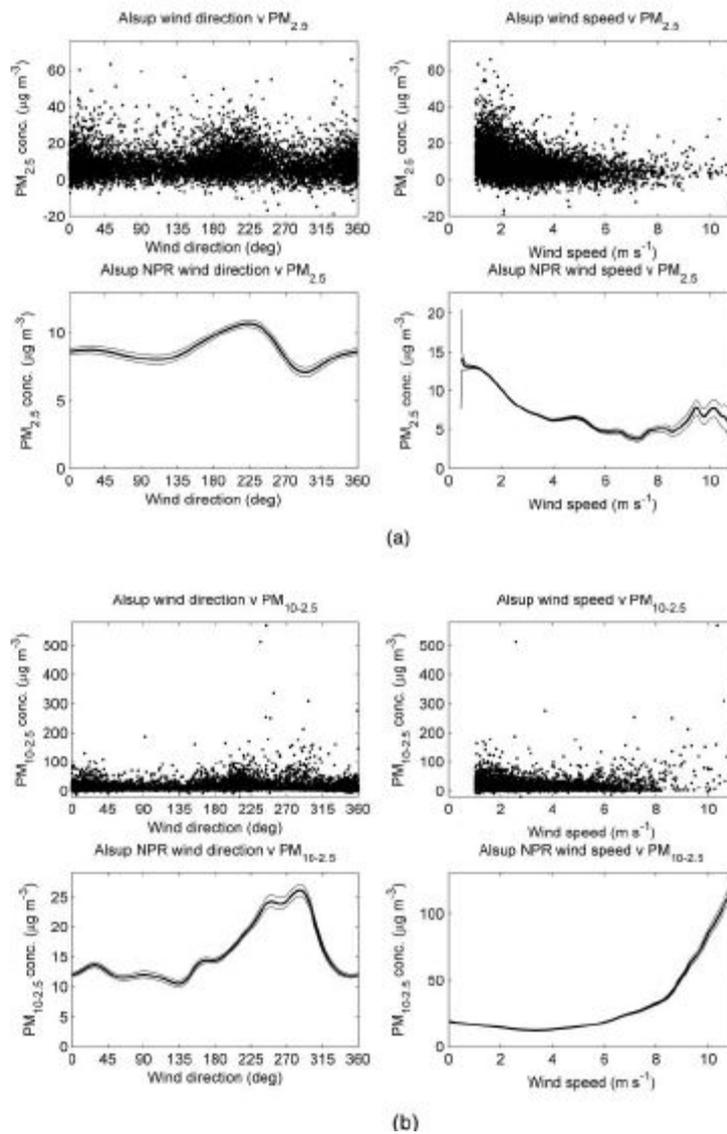


圖 1.10 Alsup 測站的(a)PM_{2.5} 及(b)PM_{10-2.5} 與風速、風向關係之 NPR 分析結果 (Clements et al. 2012)。

1.5 大氣微粒中金屬元素來源與分析方法

大氣微粒中之金屬元素是由環境自然產生或人為因素排放，不論來自人為因素或自然排放，大多數是以粒狀物型態排至大氣中，經大氣傳輸與重力沉降作用而廣泛分佈於環境中(James et al., 1995)。

1. 自然環境產生

自然環境產生之金屬元素其來源包括：火山爆發、森林火災及海洋產生之飛沫，這些不同來源主要產生的金屬如下：

- (1) 沙塵暴：全球每年溢散至大氣中的量 2500Tg (Mahowald et al., 2010)，最新估計為沙塵顆粒富及許多鹼金屬、鹼土金屬、過度金屬以及稀土元素。
- (2) 火山爆發：產生 Hg、Fe、Mn、V、Zn 及 Co 等金屬。
- (3) 森林火災：可能是自然環境中 Mo 之主要來源之一(Nriagu, 1988)。
- (4) 海洋：海水飛沫中含有 Na 與 Mg 等金屬(Nriagu, 1988)。

2. 人為因素排放

Nriagu and Pacyna (1988)考慮的人為源包含了燃煤、燃油、金屬冶煉、採礦、鋼鐵製造、廢棄物燃燒、施肥、水泥生產、木頭燃燒，他們進而以金屬元素之排放係數推估其在大氣環境中自然環境產生與人為因素排放之比例，發現大多數金屬元素皆以人為因素之排放居多。估算藉由人為因素經排放至大氣環境之 As、Cd、Cu、Hg、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、V 及 Zn 等金屬之排放量依序分別為 120、30、2150、11、110、470、1160、72、79、71 及 2340 kton/yr，而排放至自然環境之金屬元素其總毒性超過放射性物質及有機物。一般人為因素排放金屬之污染源如下：

- (1) 固定污染源：包括來自焚化爐、燃煤鍋爐、鋼鐵工業及各種工業製程之排氣 (Elderred et al., 1997)，以及農廢燃燒。
- (2) 移動污染源：由於汽機車的排放(Singh et al., 1997)。
- (3) 逸散污染源：街道及工程揚塵(含有金屬 Fe、Mn、Zn、Pb、Al、Si、Ca、K 與 Mg 等元素)。

Pacyna et al. (2007) 估算 2000 年時歐洲地區排放至大氣中的幾個重金屬污染源排放量：As 為 763 噸：Cd 為 590 噸：Cr 為 2711 噸：Ni 為 4797 噸：Pb 為 13156 噸。前四者的來源主要是用作電力及熱能源燃料之燃燒、有色金屬冶煉、鐵及不銹鋼生產、及水泥生產及其他。Pb 除這些來源外，最重要的還包含汽油燃燒，以及少量來自廢棄物燃燒。

Singh et al. (2002)在洛杉磯之研究結果顯示：街道揚塵中的 Al、Si、K、Ca、Fe 及 Ti 等為地殼主要元素，其主要分佈在超微米(supermicron)之微粒上，而具潛在毒性之金屬(如 Pb、Sn、Ni、Cr、V 及 Ba)有 70~85%分佈於次微米(submicron)微粒上，Pb、Sn 及 Ba 則為道路交通工具排放之指標元素。Al、Si、Ca 及 K 主要分佈在粗微粒(coarse mode)上，其中 60~80%之質量濃度分佈在此粒徑範圍上，而

15~30%則分佈於中間粒徑(intermediate mode)上。粗微粒上 Si 和 Ca、Ti、Mn、Fe、K 及 V 等元素之相關係數之範圍在 0.75~0.98 之間，顯示粗微粒上之 Si 和 Ca、Ti、Mn、Fe、K 及 V 等元素與揚塵有關。Pb、Ni、Cr 及 V 大部分存於 PM_{0.18-2.5} 及 PM_{0.18} 上，其中 70~85%分佈在次微米上，超過 40% 存於粒徑小於 0.35 μm 上，這些金屬元素主要來自人為排放(anthropogenic sources)，包括來自交通工具排放之廢氣、工業製程排放及燃燒污染源等產生之細微粒。

柴油車排放微粒上金屬成分主要來自潤滑油或油料觸媒之添加及引擎摩擦所產生。Wang et al. (2003)之研究結果顯示，台灣地區柴油車排放之地殼元素(Al、Ca、Fe、Mg 及 Si)及人為污染元素(Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sr、Ti、V、Zn、As 及 Hg)分別為 269,000 及 58,700 kg/yr，其年排放量較燃煤電廠(90,100 及 1,660 kg/yr)、電弧爐廠(2,060 及 173 kg/yr)及焦炭爐廠(60,500 及 3,740 kg/yr)為高。Kerminen (1997)以實驗室柴油引擎，探討排放廢氣粒狀物之特性，發現引擎廢氣的微粒上含有 Na、K、Mg、Ca、Zn 及 Fe 等金屬元素。Altaf (1997)在 Saudi Arabia 兩條馬路上進行野生植物吸附重金屬元素之調查，研究發現其中一條馬路(柴油車佔總交通量 40%)植物上 Zn 的含量較另一馬路(個人汽車佔總交通量 90%)高。

Fanelli (1997)指出在 1984~1985 年間含鉛汽油中鉛含量最高濃度曾達 840 mg/L，含鉛汽油被認為是環境中鉛曝露之主要來源。Facchetti (1989)指出一般大眾可經由直接或間接途徑吸收含鉛汽油之鉛添加劑。Thomas et al. (1999)探討人體血液中鉛濃度與含鉛汽油使用量之相關性，他們發現人體血液中鉛濃度與汽油中鉛含量有良好的相關性($R^2 = 0.94$)。在 20 世紀，排放至環境中的鉛已危害整個地球生態，為減少鉛對人體健康的危害，世界各國已全面使用無鉛汽油。

Fernández et al. (2001)在西班牙進行金屬粒徑分佈研究，研究結果顯示具毒性之金屬會累積在極小的微粒上，因此通盤了解分佈於極小微粒上之重金屬成分及其毒性顯得相當重要。有 50%以上的微粒(數目濃度)是分佈在粒徑 0.61 μm 以下，且具毒性之 V、Ni、Pb 及 Cd 等佔大部分微粒的成分(Fernández et al., 2001)。有些研究以體外試驗模擬呼吸環境或以動物進行體內試驗，研究結果顯示大氣微粒上金屬成分對肺具有毒性效應(Pritchard et al., 1996; Gavett et al., 1997; Costa and Dreher, 1997; Kodavanti et al., 1998; Dye et al., 2001; Sun et al., 2001)。汽機車排放的廢氣內含的 Pb、Fe、Cu、Zn、Ni 及 Cd 等各種重金屬，以及輪胎磨損產生的 Zn，

為交通源微粒上主要金屬指標元素(Pacyna, 1986)。大氣微粒中微量金屬元素分佈於不同粒徑範圍，其粒徑分布不僅影響吸入顆粒之金屬毒性，且影響經由大氣傳輸擴散沉降於地面之速率。除此之外，經由呼吸系統吸入之微粒大小及其組成成分嚴重影響身體健康，而吸入及呼吸沉澱之微粒數亦取決於微粒粒徑大小(Hinds, 1999)，而特定毒性物質之間接毒性則影響了微粒毒性(Spurny, 1998)。

Thomaidis et al. (2003)的研究指出雅典地區冬季期間 PM_{2.5} 微粒上 Pb 之含量較高；以主成分分析金屬來源，發現微粒上 Pb、As 及 Ni 可能來自相同污染源，如汽機車尾氣、油品燃燒和道路落塵之再懸浮作用；Cd 及部份 As 則來自工業活動所產生。Puxbaum et al. (2004)之研究指出：維也納都會區大氣微粒上 Cd、Ni、Pb 和 Zn 等金屬元素之濃度較高，PM_{2.5} 上較高濃度之微量金屬元素包括 Cd、Co、Cu、Fe 及 V 等。Sun et al. (2004) 的研究結果發現，由於道路揚塵再懸浮及汽機車排放廢氣，造成北京市交通測站大氣微粒上 Al 之濃度升高；而在工業區，PM₁₀ 微粒上 Al 濃度增加則主要與工廠煤灰排放及道路揚塵再懸浮有關；冬季期間住宅區 PM₁₀ 微粒上 Zn 及 Pb 之濃度最高，而在工業區大氣 PM₁₀ 微粒則以 Fe 及 Pb 之濃度最高。Hsu et al. (2008) 基於長期監測資料發現，台北 PM₁₀ 中的 Al 主要是來自亞洲沙塵顆粒，呈現單峰分佈，質量平均粒徑為 3.6 μm。Var et al. (2000)於 1974-1996 年期間利用網路即時監測日本 16 個測站，進行大氣微粒上金屬元素探討，其結果顯示：大氣微粒上地殼元素(Al、Ca、Fe、Mn、Sc、Ti)主要來自於土壤塵土；此外，金屬工業製程或燃料燃燒亦是地殼元素來源之一；As 主要來自於燃料燃燒、V 主要來自汽油燃燒、Pb 來自含有鉛添加物之汽油燃燒、Zn 則來自於燃燒煤、木材及車輛輪胎行駛過程時摩擦所產生。Hrsak et al. (2001)於克羅埃西亞境內某處廢棄物傾倒場附近進行微粒之重金屬探討，結果發現大氣微粒上 Pb、Mn 及 Cd 之濃度較低，而 Hg 之濃度則最高；Pb 和 Cd 具高度相關性，顯示 Pb 和 Cd 可能來自同一污染源；Hg 之濃度與大氣溫度及高度呈正相關。

Lopez et al. (2005)探討西班牙薩拉戈薩市大氣環境中之金屬來源，結果發現大氣微粒上之 Cr、Cu、Fe、Mn、Pb 及 Zn 等主要來自交通及工業活動，Al、K、Mg 及 Na 等主要來自地殼元素及海水飛沫，Ca 及 Sr 主要來自交通再懸浮之揚塵顆粒所貢獻，Ba 及 Co 亦受地殼元素影響，而 V 則來自石油燃料燃燒所貢獻。Kemp (2002)

探討丹麥三城市大氣微粒上金屬成分來源，發現交通工具與家庭暖氣機及大氣長距離傳輸為主要污染源；大氣微粒上 Pb 含量會隨汽油中 Pb 含量之減少而明顯降低。此外，當地交通工具的排放為 Cu、Cr 及 Zn 的主要來源，且濃度有漸漸增加的趨勢。K 除來自地殼及海水飛沫外，另有相當比例來自生質燃燒及燃煤，常呈現雙峰分佈，Hsu et al. (2009) 即以此元素作為生物煙塵 (biosmoke) 的指標，估算東北季風期間台北大氣 P M₁₀ 顆粒中之 K，約有 50-75% 源自長程輸送之亞洲污染物，且往往伴隨各種重金屬 (如 As、Se、Mn 及 Pb 等)，元素之間質量比值近乎固定。Hsu et al. (2010) 發現金門東北季風時期的 P M₁₀ 及 PM_{2.5} 濃度異常高，分析其化學成分，許多重金屬濃度甚至相較台灣本島高，他們進一步發現 Fe/Al 質量比值相較平均地殼成分明顯低，配合各種資料，研究者歸因於金門大氣微粒主要源自其東北方的福建晉江地區的陶瓷工業及做為燃料的燃煤污染。

本研究團隊 2010 年於屏東海生館、竹東工研院、雪山隧道及鹿林山的研究結果顯示，屏東海生館的 Na 與 Mg 濃度明顯高於其它站，峰值均為 5.6-10 μm，表示此處受海鹽顆粒之影響顯著。竹東工研院的特徵元素有 Al、K、V、Pb 等，其中 Al 集中在細粒徑，顯示此測站之 Al 並非由地殼源所貢獻。而雪山隧道內的特徵元素有 Fe、Ba、Ti、Cu、Cd、Sb、Mo 與 Sn，且這些元素之粒徑峰值均在 1.0-1.8 μm 之粒徑範圍，此結果與國內交通運輸量密集地區 (Lin et al., 2005) 之結果一致。另隧道中 Ba、Cu、Sb 三元素之間的相關性非常好，其比值可作為交通(煞車皮、輪胎磨損)的來源指標。而鹿林山因屬背景測站，各元素之濃度均相當低，故特徵不明顯。

1.6 奈米科技產品的微粒逸散特性量測

新興奈米科技計畫 (PEN, The Project on Emerging Nanotechnologies) 的奈米產品資料庫中，台灣的 28 項奈米消費產品 (包含化妝品、日常用品、濾材及抗菌產品等) 便有 7 項是含奈米銀的紡織品。我國自 2003 年至 2008 年由國科會主導，提出六年的國家型奈米發展計畫，奈米標章的建立與推廣為其中之一：「奈米產品驗證體系計畫」，由經濟部工業局主辦，委託工業技術研究院量測技術發展中心執行。此計畫目的為配合國家型奈米計畫之發展，促進奈米技術之產業化，同時由

於國內市場標榜著奈米的產品日漸充斥，為保護消費者權益，避免對消費者造成混淆，希望對於真正奈米產品且具一定水準者，授予奈米標章以資識別且對優良奈米產品授予奈米標章，可以鼓勵優良廠商永續經營，並藉奈米標章之國內外廣宣，使取得奈米標章之產品，提升其品質形象及國內外市場競爭力。

在奈米標章產品的34家廠商中，即有6家在生產奈米銀紡織品，其他分別為含銀消毒劑、除臭劑、含銀抗菌膜與含銀抗菌瓷磚等。由此可知國內已有相當多的奈米銀紡織品在市面上銷售，但國內對奈米銀紡織品的相關研究也多侷限於抗菌能力的測試，對於環境暴露與健康風險評估仍無充分的資訊。根據上述已發表的文獻，許多研究都指出奈米銀紡織品在清洗後會釋放出奈米銀，並且部分襪子的抗菌能力會受影響，但卻未針對微粒的空氣逸散與特性進一步的探討。

1.6.1 工程奈米材料的暴露特性與規範

工程奈米材料(engineered nanomaterials, ENM)的暴露風險評估必須清楚的了解ENM在環境中轉化及宿命的過程，因為ENM不僅會以直接逸散至環境中的形式存在，從消費性產品中所釋放出的ENM更是重要的來源。不同的逸散過程中，ENM於環境的轉化及宿命亦會有明顯的差異。Nowack et al. (2012)提出四種假設案例進行探討，包括防曬品及化妝品中的二氧化鈦、紡織品中的奈米銀、含有奈米碳管的複合結構及含有氧化鈾之燃料在柴油引擎中的燃燒過程所釋放出的ENM，以了解不同的釋放及轉化過程是否會產生類似或更多種類的ENM及對環境的影響，最後建議在評估使用ENM時的風險，不能只探討初始的ENM，也必須考慮ENM改變及轉化的過程。

在多種ENM中，奈米銀微粒(奈米銀)為目前常添加在產品中以達抗菌與除臭的目的地(Marambio-Jones and Hoek, 2010; Majestic et al., 2010)，但卻很少人知道奈米銀的吸入暴露潛勢。國際上有相當多的學者在探討奈米銀對人體與環境所造成的影響及危害(Blaser et al., 2008; Wijnhoven et al., 2009; Johnston et al., 2010; Marambio-Jones and Hoek, 2010; Scheringer et al., 2010; Tolaymat et al., 2010; Nowack et al., 2011)。在使用一些奈米技術產品(如噴霧器、奈米紡織品、增濕器與吹風機等)可能會產生ENM的吸入危害，但國內目前對於風險評估相當重要的氣膠逸散速率與特性量測的資訊目前仍相當不完善。

過去的研究已證實了奈米微粒的吸入與不良的健康效應有關(Quadros and Marr, 2010; Oberdorster et al., 2005)，並且近年來的研究更加深了奈米銀暴露的疑慮。Soto et al. (2005)發現細胞暴露於奈米銀所造成的細胞毒性會比其奈米他材料所造成的毒性大(如二氧化鈦，氧化鐵)。Sung et al. (2009)在大鼠的暴露實驗中，發現亞長期的暴露於氣懸銀微粒下，大鼠會罹患慢性肺泡炎，而銀累積的主要器官為肺及肝。即使許多研究已指出銀微粒僅會造成微量的毒性，Stebounova et al. (2011)仍認為長期暴露於奈米銀還是會造成慢性的不良危害。目前對於銀粉塵與煙煙的吸入性暴露指標，都是以質量濃度為法規制定的基準。如美國政府工業衛生師協會(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)建議金屬銀與可溶性銀化合物的閾限值(threshold limit value, TLV)分別為0.1與0.01 mgm^{-3} ；美國職業安全與健康管理局(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)也制定了金屬銀與可溶性銀化合物的允許暴露值(permissible exposure limit, PEL)皆為0.01 mgm^{-3} ；美國環境保護署(Environmental Protection Agency, EPA)並沒有特別管制吸入的銀濃度，但是有規定食入的參考劑量為0.005 $\text{mg kg}^{-1}\text{day}^{-1}$ 。

Quadros and Marr (2012)研究由含奈米銀微粒或銀離子的噴霧產品所噴出氣懸銀微粒特性且建立逸散與產品溶液的關係，最後評估在產品使用過程中的銀吸入性的暴露潛勢。作者建立了一套實驗系統，如圖 1. 11，以量測三種不同的市售奈米噴霧產品(包括兩瓶 Hunters 生產的除臭劑、AgION 生產的表面消毒劑與 Source Naturals 生產的噴喉劑)所噴出銀微粒的特性。

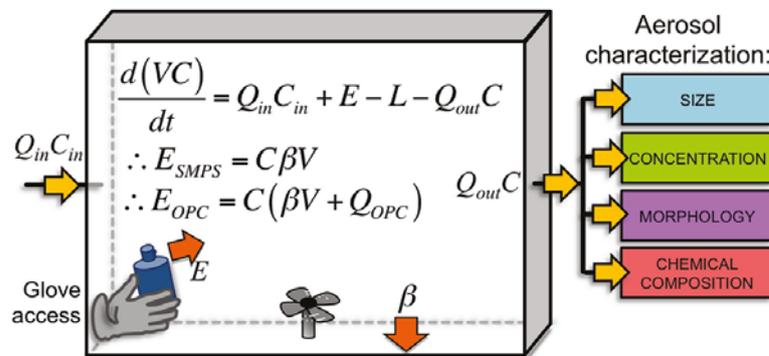


圖 1. 11 實驗設置系統及氣膠逸散速率的質量平衡方程式(Quadros and Marr, 2012)。

作者指出噴霧器產生出的氣膠微粒包含了水、溶質、固體，而部分的水會蒸

發直到與氣膠微粒達到平衡，平衡的條件則會與初始微粒粒徑、環境濕度及溶質濃度有關。表 1.3 及表 1.4 分別為不同產品的液體銀濃度分布(ppm)及氣膠微粒逸散因子與特性，各個不同截取粒徑範圍內所收集到的微粒可能含有銀、其他元素與水分。Hunters 除臭劑與 Source Naturals 噴喉劑的液體中的銀膠微粒粒徑分布，超過 90%以上的銀膠微粒粒徑都大於 500 nm。AgION 的表面消毒劑的液體中因為主要成分為銀離子僅有少量的銀膠微粒，所以無法使用衝擊器採集。

表 1.3 不同產品的液體中銀濃度分布(平均值±標準偏差, ppm)(Quadros and Marr, 2012)。

截取粒徑	Hunter 除臭劑 2	消毒劑	噴喉劑
>1000 nm	6.5 ± 2.1	0.2 ± 0.5	4.8 ± 0.9
450-1000 nm	2.8 ± 0.7	0.4 ± 0.3	0.7 ± 0.1
100-450 nm	0.8 ± 0.2	1.6 ± 1.3	0.8 ± 0.2
3 Kda-100 nm	1.7 ± 0.1	1.8 ± 0.7	16.5 ± 0.2
<3 KDa	0.7 ± 0.1	26.6 ± 0.4	0.8 ± 0.1
total (bulk)	12.5 ± 1.8	27.5 ± 0.4	23.7 ± 1.2

表 1.4 不同產品的氣膠銀微粒逸散因子與特性(平均值±標準偏差) (Quadros and Marr, 2012)。

粒徑	Hunter 除臭劑 1	Hunter 除臭劑 2	消毒劑	噴喉劑
Emissions Per Spray Action				
<0.75 μm	(5.6 ± 0.5)x10 ⁷	(1.5 ± 0.1)x10 ⁷	(4.0 ± 0.6)x10 ⁷	(7.3 ± 0.9)x10 ⁶
0.3-10 μm	(4.4 ± 0.4)x10 ⁶	(8 ± 3)x10 ⁶	(7 ± 1)x10 ⁶	(3 ± 1)x10 ⁶
Emissions Per mL of Product				
<0.75 μm	(7.5 ± 0.6)x10 ⁷	(1.9 ± 0.1)x10 ⁷	(2.6 ± 0.4)x10 ⁸	(4.1 ± 0.5)x10 ⁷
0.3-10 μm	(5.9 ± 0.6)x10 ⁶	(1.4 ± 0.2)x10 ⁷	(4.4 ± 0.6)x10 ⁷	(2.5 ± 0.4)x10 ⁷
median diameter(nm)	167 ± 9	217 ± 23	150 ± 12	219 ± 27
product volume per spray action (ml)	0.747 ± 0.008	0.778 ± 0.013	0.157 ± 0.005	0.181 ± 0.001

圖 1.12 為不同噴霧產品每按壓一次所噴出總氣膠微粒(包含銀與其他微粒)的粒徑分布，根據該圖可發現三種不同的噴霧產品所噴出的粒徑分布範圍非常廣泛，從奈米級的到將近 10 μm 的都有。Hunters 第一瓶的除臭劑與 AgION 消毒劑

的粒徑分布呈雙峰分布，第一個峰值在 20 nm 附近，另一個峰值則在 500 nm 附近。Hunters 第二瓶噴霧瓶裝的除臭劑與 Source Naturals 噴喉劑的粒徑分布較相似，兩者的峰值都大於 500 nm。有趣的是，Quadros and Marr (2012)發現兩瓶 Hunters 的除臭劑卻噴出不一樣的粒徑分布。兩瓶除臭劑購買的時間相差了約五個月，雖然瓶子上貼有相同的包裝、標籤、說明且具有相同的噴嘴，但在液體的外觀上卻呈現出明顯的差異，第一瓶的液體非常清澈，第二瓶的呈現乳白色。因此這也證明了，產品的液體特性與噴嘴確實會影響噴出來的氣膠粒徑分布。

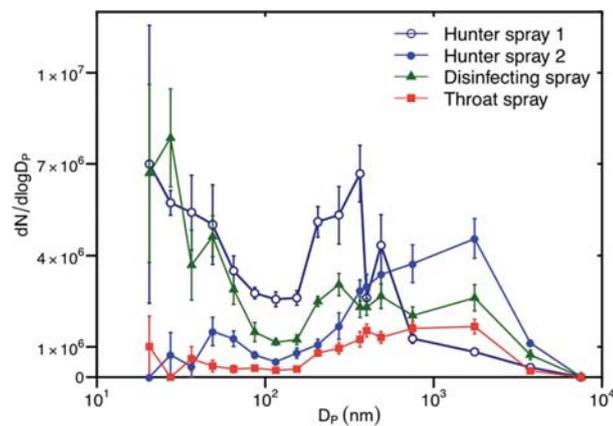


圖 1.12 不同噴霧產品每按壓一次所噴出總氣膠微粒(銀膠與其他微粒)的粒徑分布 (Quadros and Marr, 2012)。

經由上述結果，作者指出產品的液體特性與瓶子的噴霧機制都會影響噴出來的總氣膠粒徑分布，並且從噴霧產品所噴射出銀膠的粒徑與在液相中銀的粒徑分布也不盡相同。由 TEM、SEM 發現銀膠微粒的呈圓球狀並且非常多樣化，如圖 1.13 所示，粒徑範圍由 13 nm 至 400 nm 不等，但大多數的粒徑都小於 100 nm。所有粒徑大於 100 nm 的微粒都是由數個 100 nm 左右的微粒團聚而成。根據 EDS 的分析結果，一些微粒的成分除了銀以外也含有氯的成分。

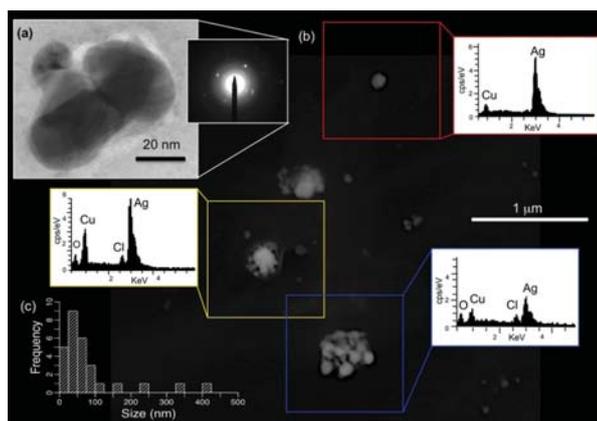


圖 1.13 Hunters 噴霧產品的：(a)銀膠微粒 TEM 影像；(b)銀膠微粒的 SEM 影像與 EDS 分析；(c)觀察到的銀膠粒徑分布(數目：28) (Quadros and Marr, 2012)。

表 1.5 為不同產品在每按壓一次所噴出的銀膠微粒重量(ng)，根據該表可發現三種噴霧產品每按壓一次可以噴出的銀膠量大約由 0.24 至 56 ng 不等，Hunters 生產的第二種噴霧瓶裝的除臭劑與 Source Naturals 生產的噴喉劑所噴出的銀膠微粒質量分布非常類似，並且都集中在 1-2.5 μm 最多。

表 1.5 不同產品在每按壓一次所噴出的銀膠微粒重量(ng) (Quadros and Marr, 2012)。

截取粒徑	Hunter 除臭劑 2	消毒劑	噴喉劑
>2.5 μm	2.4 \pm 0.3	0.04 \pm 0.02	16.6 \pm 2.8
1-2.5 μm	6.1 \pm 1.8	0.04 \pm 0.02	24.9 \pm 7.3
0.5-1 μm	2.6 \pm 0.8	0.10 \pm 0.08	10.2 \pm 3.1
0.25-0.5 μm	0.7 \pm 0.3	0.04 \pm 0.01	2.8 \pm 0.9
after filter	0.1 \pm 0.1	0.03 \pm 0.02	1.2 \pm 0.2
total	12.0 \pm 2.7	0.24 \pm 0.12	55.6 \pm 8.2

奈米科技的產品對健康與環境影響的評估需要微粒在產品的生命週期中逸散的正确描述。在產品的使用過程中，逸散出的奈米微粒的形式不一定與其添加至產品中的形式相同。除了工程奈米微粒之外，奈米科技產品可能也含有其他成分都會與微粒進行交互作用，如介面活性劑、穩定劑或增味劑。因此，噴霧型成的奈米微粒的物化特性可能會不同於初始的奈米材料。Quadros and Marr (2012)建議微粒的逸散速度與粒徑分布將可用於風險評估的模式輸入條件。結果可以用來

指引在奈米毒性測試所需的相關微粒的度量選擇，同時也可以預測由奈米科技產品逸散出來的微粒暴露量，最後則可提供定法規制定的依據，以確保消費者的安全。

1.6.2 奈米技術紡織品的微粒逸散特性

在消費產品中使用奈米材料已經成為普遍的工業實務(Chuanererkkul and Sangsuk 2008; Gleiche et al. 2006; Lloyd's 2007; Mihranyan et al. 2012)，如化妝品、紡織品或其他產品都廣泛的應用了奈米材料(Fender 2008; Mihranyan et al. 2012; Mu and Sprando 2010; Nohynek et al. 2008)。目前已經證實在使用某些產品時可能會對人體造成奈米材料的暴露(Benn et al. 2010; Donaldson et al. 1998; Hagendorfer et al. 2010; Nazarenko et al. 2011)，但是暴露的強度與相關的風險仍然未知且需要更深入的研究(Bradford et al. 2009; Keenan et al. 2009; Liou et al. 2010)。純奈米材料的毒理學在數年內已經成為研究的主題(Ostrowski et al. 2009)。然而，針對奈米科技的產品時，研究界至今仍無法對相關健康危害潛勢下定論。

當人在使用奈米技術的產品，此時人體吸入的氣懸微粒很有可能攜帶了奈米材料，其形式可能為自由的奈米微粒、團粒以及附著或結合成較大的奈米微粒。在人體呼吸系統中，沉積微粒的尺寸大小與沉積部位的資訊非常重要，因為相同成分的物質會根據其尺寸大小、結構狀態以及吸入後沉積部位不同而有完全不同的毒性、及連帶生物與健康效應(Brunekreef and Holgate 2002; Lee 2011; Nel et al. 2006; Oberdorster et al. 2005a; Tsuji et al. 2009; Wardak et al. 2008)。

市面上已經可以發現有大量的奈米銀的抗菌產品，如添加在奈米銀抗菌襪/衣物等，其優點為減少汗水中因細菌滋生所釋放的臭味，以及降低因捕捉纖維中的微生物所造的皮膚過敏反應(Dastjerdi and Montazer, 2010)。Pollini et al. (2012)發展出一種將奈米銀抗菌披覆於羊毛纖維的技術，藉由調配不同含銀纖維比率的編織布料以決定最佳抑菌活性的比率，及最佳化最終產品的成本效益。掃描式電子顯微鏡的影像顯示出銀的奈米團簇均勻分布在纖維上。熱重分析的結果則呈現經過多次沖洗的銀披覆層的穩定性及耐久性。研究中，作者利用大腸桿菌的抗菌試驗來評估銀披覆基質的抗菌活性，結果顯示即使在較低的銀含量下，此技術仍呈現很強的抑菌活性。

Rivero et al. (2012)開發一種可含次微米電紡(electrospun)及具高親水性的奈米銀纖維墊，此纖維墊具有強效的抑菌作用，可以應用在傷口癒合及皮膚再生的過程。生產方法分為兩個步驟，首先將丙烯酸和 β -環狀糊精的次微米纖維製成靜電紡絲，再利用熱處理法使之穩定，便可產出直徑從100 nm到數個微米的穩定態水凝膠狀纖維。接著將銀離子摻雜入纖維中，再進行原位(in-situ)還原反應成奈米銀微粒。研究中調整電紡的參數以達到所需要的纖維墊性質(如密度、大小)，奈米銀微粒的特性(如總量、大小及聚合)則藉由控制奈米銀離子的摻雜來調整。結果顯示高效能的抗菌表面具有超過99.99%的抑菌效率，兩步驟的製程改善了纖維墊的再製性及耐久性。此方法為世界上第一個使用電紡法產生具有強效抑菌作用的穩定態水凝膠狀纖維。

奈米銀已大量被應用在紡織產品中，但經過清洗後的奈米銀紡織品是否會釋放出奈米銀微粒及其抗菌能力等問題仍廣受研究界所矚目。目前的研究已證實奈米銀紡織品的清洗為造成銀釋放於水中的一個重要程序。Lorenz et al. (2012)研究八種不同的銀紡織品，包括三種含奈米銀的紡織品(標記或由製造資訊所證實)、一種使用金屬銀線與四種含有未經宣告的銀成分，經過清洗或漂洗而產生的銀釋放的情形。各項產品的描述如表1.6所示，由該表可發現產品上所標示的初始的銀含量介於1.5-2925 $\mu\text{g Ag/g}$ 不等，但經過清洗後只有4項產品的清洗水中有檢測出含銀成分，如圖1.14所示。

表 1.6 不同紡織品的描述與總銀含量(bdl:低於偵測極限 1.25 $\mu\text{g/g}$)(Lorenz et al., 2012)。

樣品	產品	生產國	纖維成分	產品標示的含銀資訊	其他資訊	總銀含量 ($\mu\text{g/g}$)
1	襪子	德國	41%聚丙烯, 31%含銀尼龍, 18%棉, 10%羊毛	含銀尼龍纖維	-	18 \pm 2
2	襪子	瑞士	100%聚丙烯	銀	-	1.5 \pm 0.9
3	襪子	日本	100% 棉	超細銀纖維	可見銀線	761 \pm 31
4	T-Shirt	瑞士	83%聚酯纖維, 17%羊毛	銀	含奈米銀微粒	183 \pm 10
5	T-Shirt	瑞士	100%聚酯纖維	銀離子	-	45 \pm 8.0
6	襪子	英國	80%棉, 20%彈性紗	棉纖維摻入奈米銀微粒	-	2925 \pm 19
7	褲子	德國	93%聚丙烯, 7%彈性纖維	-	含奈米氯化銀微粒	41 \pm 0.4
8	襪子	德國	75%棉, 23%聚酯纖維, 2% 彈性纖維	經消毒後的銀	-	bdl

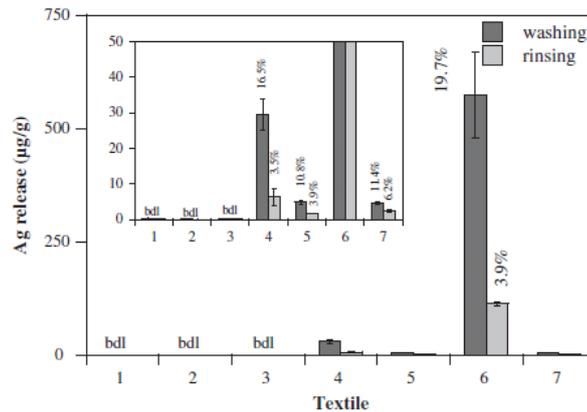


圖1.14 七種含銀紡織品經清洗及漂洗後所釋放出來的銀含量(bdl為低於偵測極限)(Lorenz et al., 2012)。

此外，作者也測試了紡織品在清洗前後的抑菌能力，如圖1. 15所示，結果發現銀含量極低的紡織品(產品2、3及8)在清洗前後都不具抗菌能力，而以銀離子為主添加成分的紡織品(產品8)經過清洗後抗菌能力明顯降低了許多。作者使用電子顯微鏡分析各種不同產品的清洗水溶液中的釋出微粒，分別發現了Ti/Si-AgCl奈米複合物、AgCl奈米微粒、大顆的AgCl奈米微粒、奈米銀硫化物與金屬奈米銀，而且奈米微粒主要都以極度的團聚形式存在。經驗證為奈米銀的抗菌能力最好，含金屬銀線與含銀成分最低的紡織品則不具任何的抗菌能力。研究結果也顯示了不同的銀紡織品在經過清洗時，會釋放出不同型式的銀，而在清洗水中常見的化學成分為AgCl。

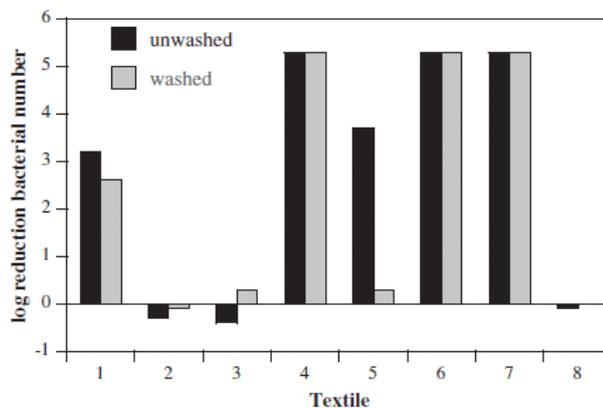


圖1.15 七種含銀紡織品經清洗前後的抗菌能力(Lorenz et al., 2012)。

Quadros et al. (2013)分析了兒童用的一些奈米產品(如絨毛玩具、布織產品、母乳儲存袋、鴨嘴杯、清潔產品、加濕器及加濕器配件)所產生銀暴露在的生物可利用性(bioavailable silver)。該研究量測含銀奈米技術產品釋出銀離子及銀微粒於水、柳橙汁、牛奶產品、合成唾液、汗及尿液(以1:50等分液體質量稀釋)、在空氣中及人體皮膚表層擦拭紙的銀暴露量。研究結果顯示在液體介質中，奈米產品在汗及尿液會有最高的銀釋出，且釋出的銀占產品中銀含量最高可達38%，在自來水中的銀釋出比例最低，其比例小於1.5%。其中布織產品、絨毛玩具及清潔產品最有可能釋出銀。作者指出兒童有較高的銀暴露風險，原因為：(1)兒童有較高的代謝率及表面積-質量比；(2)兒童的器官及身體組織仍在生長中；(3)兒童有更長的餘命較有可能長期暴露在新興材料當中，導致健康危害；(4)兒童容易將手及物品放置在嘴巴中。Quadros et al. (2013)最後認為銀的釋出主要由溶解作用所造成，特別是在高鹽度的情況下所釋出銀越多。若是在正常使用奈米產品的情況下，兒童可能暴露的銀濃度預期非常低，且預期生物利用銀預期是以銀離子的形式為主而非銀微粒。

Goetz et al.(2013)評估在人體運動時，因衣物的磨耗及拉伸奈而造成奈米物質及其聚集體及團粒(nanoobjects and their aggregates and agglomerates, NOAA)從市售紡織品釋出至汗水的情形。作者同時利用物理應力與鹼、酸性人造汗水的浸漬，以模擬人體運動時紡織品的最壞暴露情境。測試品中三件含有銀、五件含有二氧化鈦，另外一件同時具有銀及二氧化鈦。實驗結果顯示，一件T型圓領衫及長褲被檢測出有粒徑<450 nm且濃度23-74 $\mu\text{g}/\text{g}/\text{L}$ 的銀釋於人造汗水中，而添有二氧化鈦的抗UV紡織物則未明顯發現有粒徑<450 nm的二氧化鈦釋出，一件標榜具有抗菌能力的T型圓領衫則被驗出同時具有粒徑<450 nm的銀及二氧化鈦微粒的釋出。

作者計算出成人使用一次奈米技術紡織衣物所產生的銀暴露最大劑量為17.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其中<450 nm的銀微粒最大劑量占了8.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而二氧化鈦微粒最大劑量為11.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。大多數人假設工程奈米微粒釋出後會立即沉積於人體皮膚上，但部分的銀仍會重新沉積於紡織物上，因此導致人體暴露劑量被高估。作者也指出衣物的潮濕至乾燥過程可以減少汗水的釋出，因而降低了銀之暴露。運動結束後立即淋浴也可以清洗沉積在皮膚上的銀/二氧化鈦，大幅減少了暴露NOAA的機會。

Geranio et al. (2009)探討含奈米銀紡織品，在不同 pH 值(pH=7, 10)溶液、界面活性劑及氧化劑下對銀釋出的影響。研究結果顯示在 pH=10 的情況下，奈米銀溶解度遠低於 pH 7 將近 10 倍。然而，漂白劑(如雙氧水或過醋酸)的使用會加速銀溶解的速率。作者也指出從纖維釋放出銀的型態，不管是銀離子或奈米銀微粒皆與當初摻入纖維中之銀型態有關。在經過第一次機械清洗後，不同產品所釋出的銀比例也不盡相同(1~45%)，銀微粒粒徑分佈主要為>450 nm(至少占 50-75%)，並且清洗次數與漂白劑的添加對銀微粒的粒徑分佈不會造成顯著的影響。

Yan et al.(2012)也分析了參雜奈米銀的紡織品在三種不同pH值汗水的銀釋放量。研究結果顯示銀的釋放量會與與汗水接觸的時間有關，延長接觸時間，銀釋放出的量即相對較多，並且在不同pH值下的銀釋放量也有明顯的差異。在酸性的汗水溶液中，含奈米銀紡織品所釋放出的銀被證實為次微米級的微粒與銀離子。在鹼性的汗水溶液中，銀的最終型態大多為銀離子。然而在鹽性的汗水溶液中，儘管部分為聚集體，但大多數釋出的銀還是以奈米微粒形式存在。

Benn and Westerhoff (2008)測試了6種市面上可購買到的含有奈米銀的抗菌除臭襪，在經過4次的清洗前後釋放於清洗水中的銀特性，產品描述如表1.7，根據該表可發現襪子2、4及5雖然標示含有銀成分，但是經過清洗後卻不會釋放出銀。作者也指出奈米襪的製程差異將會影響銀在水體中所釋放的量，由圖1. 16可發現襪子1b與襪子3在清洗4次後，還是會釋放出銀含量，而襪子1a與襪子6經過4次清洗後，皆已不會在釋放出銀含量。

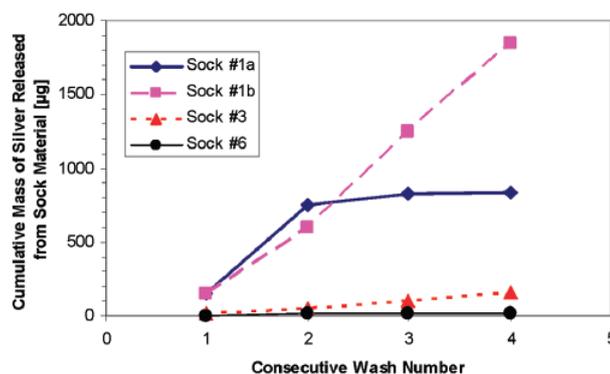


圖1. 16 三種不同形式的奈米襪經過連續4次(24小時)清洗前後釋放出銀的累積質量(Benn and Westerhoff, 2008)。

表 1.7 六種奈米銀襪的詳細參數(bdl:低於偵測極限 1.25 $\mu\text{g/g}$)(Benn and Westerhoff, 2008)。

樣品	製造商	樣式(顏色)	價格	酸消化分析			清洗分析
				單位銀含量 ($\mu\text{g Ag/g sock}$)	平均襪子質 量 (g)	襪子中總銀 含量 (μg)	經 4 次 24 小時 清洗後所累積 銀質量 e (μg)
1a	Sharper Image	長筒(綠色)	\$2.47	25.8	29.3	756	836
1b	Sharper Image	長筒(藍色)	\$2.47	57.8	27.3	1578	1845
2	Sharper Image	運動襪(白 色)	\$1.65	2.1	28.6	60	bdl
3	Fox River (Xstatic)	休閒襪(黑 色)	\$13	1358.3	23	31,241	165
4	Arctic Shield (E47)	小腿加壓襪 (綠色)	\$14	35.9	58.6	2104	bdl
5	Zensah	籃球專用襪 (黑色)	\$13	bdl	24.2	bdl	bdl
6	AgActive London	休閒襪(黑 色)	£6.99	0.9	21.9	20	19

第二章 計畫目標、內容及效益

本章節詳列環保署環境檢驗所提出的計畫目標、各項細部的工作內容及預期的效益等，本報告也於本章節將各項工作內容進行方式做簡短的說明。

2.1 計畫目標

根據環保署「環境中奈米物質質量測及特性分析」研究案評選須知，本計畫目標為開發前瞻性的環境奈米物質質量測及特性分析技術。

2.2 計畫之工作內容

本計畫主要為開發前瞻性的環境奈米物質質量測及特性分析技術，以下列出本年度詳細的工作內容：

1. 持續進行新莊站、中山站及竹東站等 3 處空氣品質監測站之 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 的手動及自動懸浮微粒之實際採樣量測及驗證，採樣頻率每季至少執行 3 次，分析探討手動採樣與自動監測的比對結果與誤差之影響性：

本研究在新北市的新莊測站、臺北市的中山測站及新竹縣的竹東測站進行採樣，以 MOUDI 及 Dichot 分別量測微粒質量濃度分佈及粗細微粒質量濃度。量測出之 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 質量濃度數據也將與各採樣測站所量測的數值作相互驗證，比較不同採樣方法之間的量測誤差。微粒化學成份分析方面，將以 IC 分析樣本中的無機鹽類，以 LA-ICP-MS 方法及傳統 ICP-MS 方法分析微粒主要元素及金屬成分，再利用正矩陣因子法(PMF, positive matrix factorization)推估微粒的來源貢獻。最後各個量測的結果也將進行時序分析，以探討不同季節都會區奈米微粒濃度及成分的差異。此外，關於探討空品測站貝他計測值高估手動採樣結果的部分，本期計畫也針對濾紙材質這項影響因素作深入探討。

2. 執行安裝濾紙動態量測系統(Filter Dynamics Measurements System, FDMS)的擺動式錐狀微量天平(Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM)

(TEOM-FDMS)之細微粒質量濃度即時量測技術於國內空氣品質量測誤差來源探討及適用性，以制訂量測標準操作程序（內容包括：1.適用範圍與限制 2.設備與材料 3.干擾因子 4.試劑 5.採樣步驟 6.檢測步驟 7.檢測結果 8.品質管制 9.參考文獻）：

本研究延續前期計畫內容，使用美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)中的手動採樣器-WINS PM_{2.5}採樣器(Thermo, Model 2000-FRM)及雙通道採樣器(Dichotomous sampler, Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)和 FDMS-TEOM 系統(Thermo, Model 1405-DF)進行並列採樣。採樣地點除了在前期計畫已進行的新竹市交通大學之外，本期計畫也擬於竹東的空氣品質監測站進行實驗。另外也將延續前期的計畫，利用本團隊自行開發之多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5}採樣器(Multi-filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS)和 FDMS-TEOM 進行並列採樣，持續對各種在採樣過程中所產生的採樣誤差做深入的探討。

3. 針對不同新興奈米產品(如：家用產品及紡織品)，在使用過程中造成奈米物質逸散等問題進行定性及定量的研究，探討奈米產品對環境奈米物質所造成的影響：

本研究參考潔淨工作服驗證規範建立一套類似漢姆克滾筒試驗(Helmke Dust Test)系統，測試市面上可購買到的奈米銀紡織商品經外力作用後所釋放出的氣懸微粒逸散特性，並以迴轉式震盪器(Orbital Shaker, model TS-500, 詠欣有限公司, 新竹台灣)模擬清洗過程中的轉動，分析在清洗水中析出的銀特性，最後過濾完的水樣將會使用雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)法內標定量釋於清洗水中的銀樣品，詳細請參閱第三節實驗方法。本研究不僅嘗試量化微粒的逸散速率，同時也會使用表面積濃度測定儀(Nanoparticle Aerosol Monitor AeroTrak™ 9000, TSI Inc., USA)量測逸散出微粒所造成的表面積濃度，評估沉積在人體氣管/支氣管或肺泡區的微粒表面積濃度，以作為日後暴露風險評估的參考依據。

4. 研究探討以雷射剝離-感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)法內標定量環境微粒樣品之可行技術：

本研究自行製備大氣微粒之濾紙標準品，利用 NIST SRM-1648、NIST

SRM-1633b 與黏著劑以不同比例混合，並將標準品的量減少以符合真實樣本的顆粒重，也將嘗試添加多內標元素，建立檢量線標準品製備之標準方法，並分析真實大氣樣本。

5. 執行雪山隧道微粒採樣以評估雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)直接定量微粒 (MOUDI) 樣品元素含量之精密度與準確度：

此部分為評估雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀分析雪隧微粒(MOUDI)樣本的可行性。以上述濾紙標準品所建立之元素檢量線分析雪山隧道微粒樣本之元素成份，重點在於改善因濾紙上顆粒分佈不均所造成的分析誤差，以提高分析的準確度。

2.3 其它應配合事項

- (一) 國家型計畫辦公室要求之評鑑或期末審查報告等，必須依照要求提報。
- (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) 配合本署業務需求，提供必要之專業技術服務。

2.4 預期效益

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

- 1. 累積更多國內北部三個空品測站的採樣資料，有助於深入了解各測站的微粒質量濃度分佈及化學成分。另外透過PMF分析，也可對污染物來源有進一步的瞭解。
- 2. 可找出較適用於國內其他計的濾紙，以確保其測值的正確性。
- 3. 完成國內FDMS-TEOM和手動採樣的比對，制定出FDMS-TEOM之量測標準操作程序。
- 4. 可提供新興奈米產品於使用中逸散情形之定性定量數據，以作為日後奈米微粒

暴露風險評估的參考依據。

5. 建立LA-ICP-MS分析流程及條件，於參考標準品中添加內標，製備與真實樣本基質相符之參考標準品，進而定量分析真實樣本。
6. 評估以LA-ICP-MS分析雪山隧道微粒(MOUDI)樣本之可行性，並據以建立交通排放源之指紋特徵（尤其是元素比值）。

第三章 研究方法

本研究延續過去6年的研究經驗，以過去所建立的採樣方法在三個環保署空氣品質測站進行空氣中奈米微粒之實際採樣量測及驗證，期能深入了解都會區大氣奈米微粒質量分佈與成分組成及不同儀器間的誤差比對。除了手動採樣外，也評估奈米微粒數目濃度分佈與細微粒質量濃度即時量測技術，探討各量測技術之誤差來源、範圍及準確性，以篩選出最適合國內的即時量測技術。相關的工作流程圖如圖3.1所示

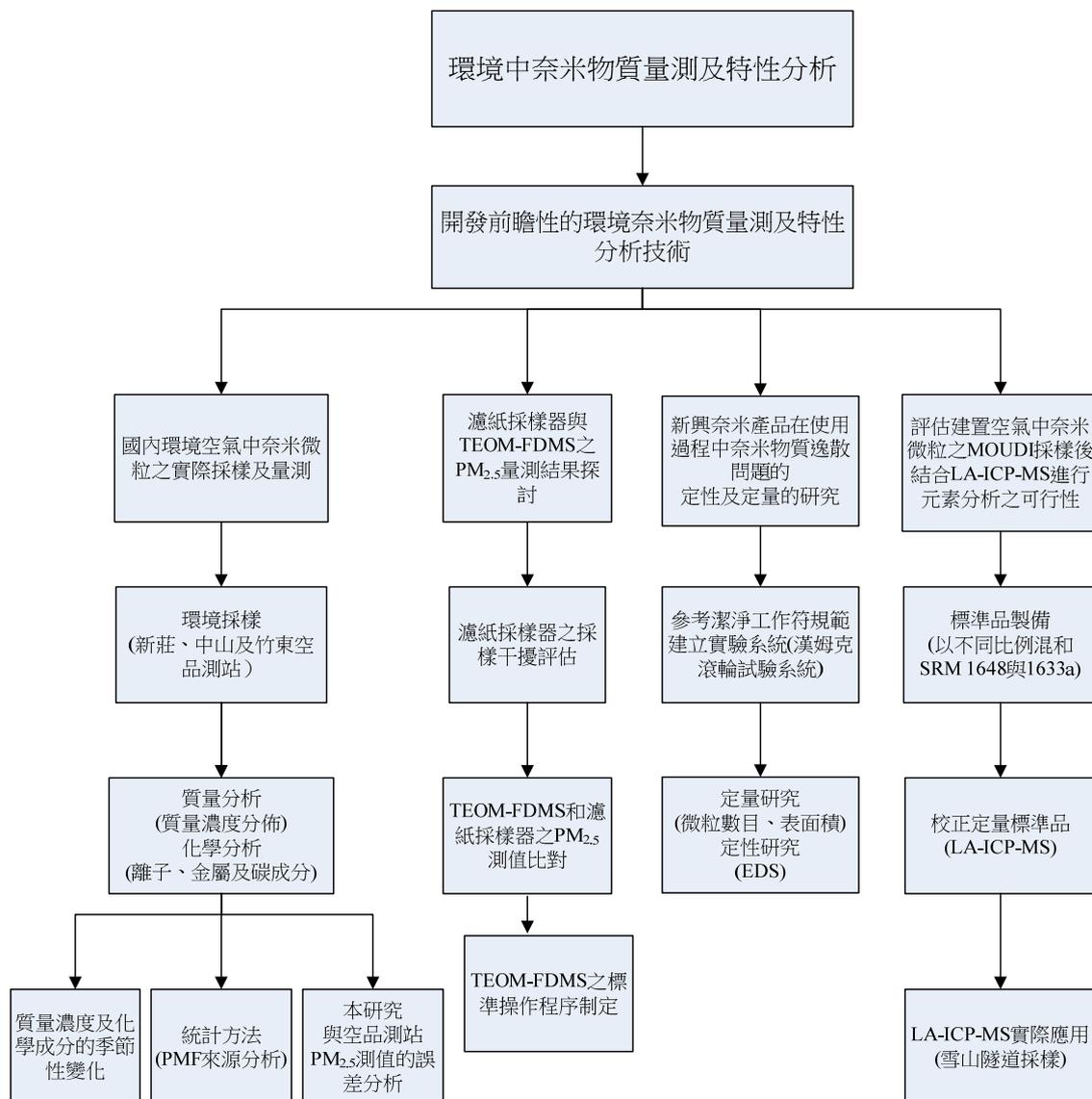


圖 3.1 本計畫工作流程圖。

3.1 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析

大氣懸浮微粒不同於氣體污染物，它具有各種不同粒徑和化學成分，對於環境和國民健康的危害影響重大。為了提升對國民健康的保障，我國已設有 PM₁₀ 標準值，但對於 PM_{2.5} 卻受限於監測數據的不足，特別是化學成分數據的缺乏，以致健康風險界閥值瞭解的不足。

為了能夠得到較完整的粒徑分佈以及各粒徑區間之化學成分資訊，今年將延續 100 年及 101 年完成之環保署空品測站相關 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 的質量濃度數據研究成果，針對新莊站、中山站及竹東站 3 站持續進行微粒採樣量測，本期計畫預計每個月至少至各個測站執行 1 次大氣微粒採樣，最後將會整合採樣結果進行完整之季節性變化及微粒來源分析，以作為未來奈米微粒量測之參考。本採樣計畫執行之組織與職責及採樣流程如圖 3.2 與圖 3.3 所示。

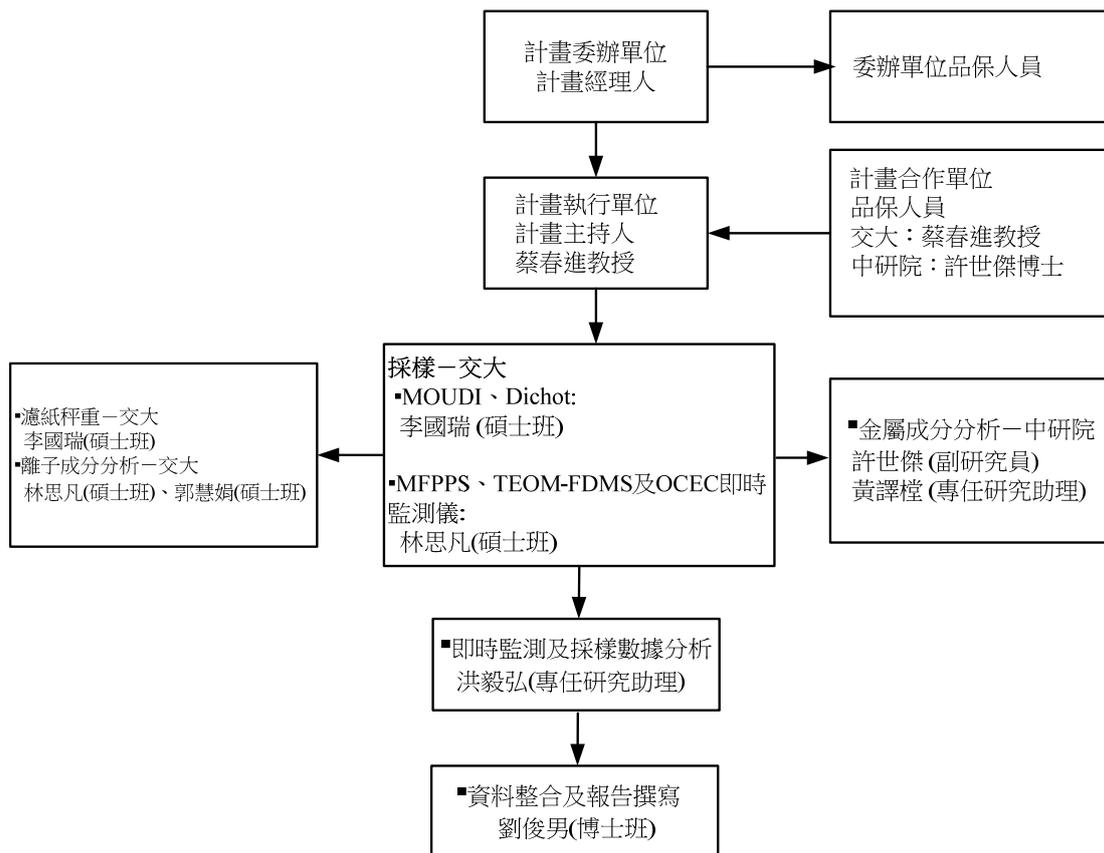


圖 3.2 環境空氣中奈米微粒採樣計畫執行之組織及職責。

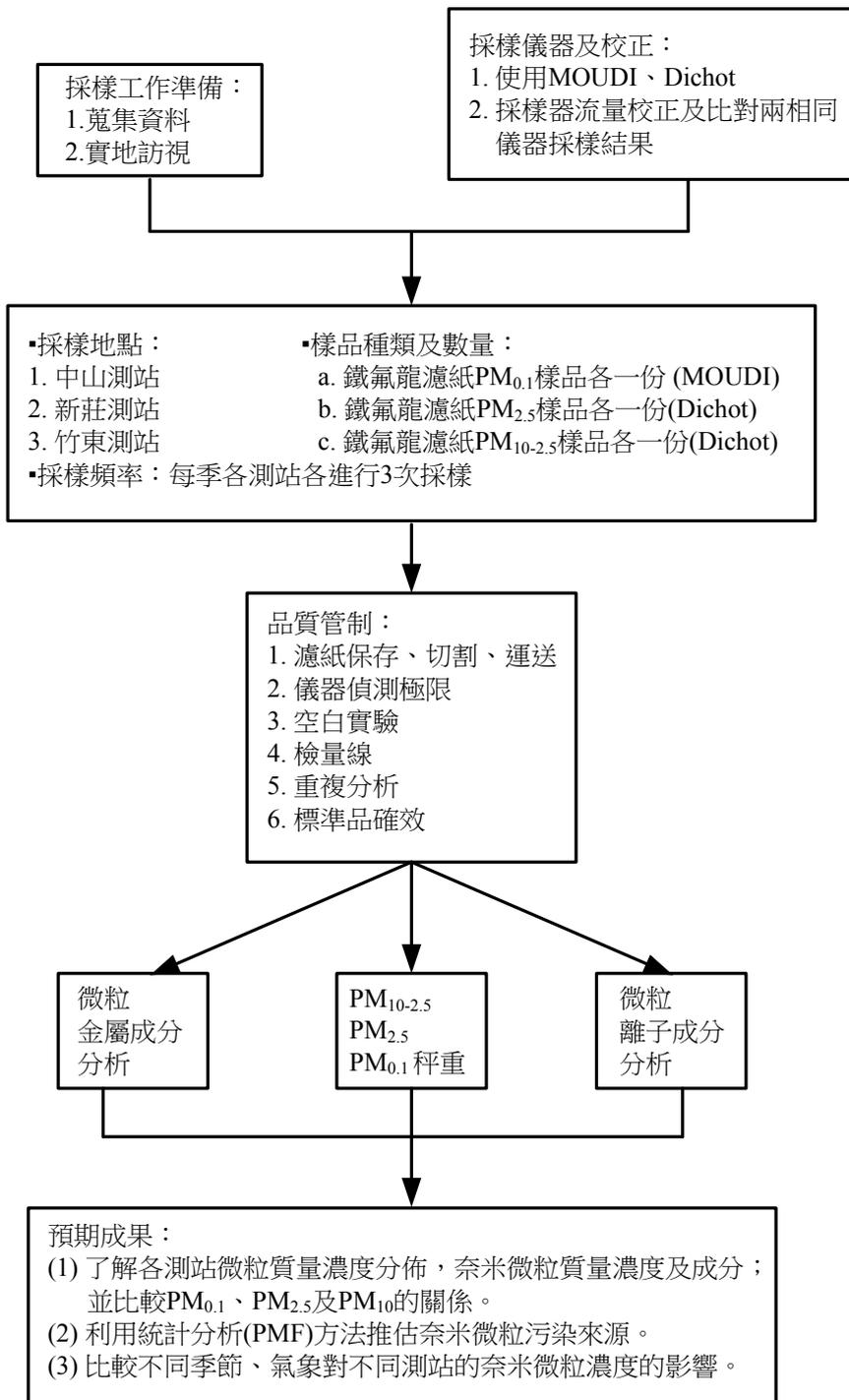


圖 3.3 環境空氣中奈米微粒採樣計畫工作流程圖。

3.1.1 空品測站介紹

本研究將至新北市新莊測站、臺北市中山測站以及新竹縣竹東測站進行採樣，此 3 個測站皆座落於都會區內，因此皆具有都會區之空間代表性，所採集到的數據除了可用來評估都會區內民眾奈米微粒暴露之健康風險之外，也可和環保署空品測站測值作相互驗證。表 3.1 為此 3 個測站之相關資訊，各測站均使用 WINS 衝擊杯作為 PM_{2.5} 分徑器，再由下游的貝他計對 PM_{2.5} 質量濃度作即時監測，所使用之濾紙皆為玻璃纖維濾紙。新莊及竹東測站所使用之貝他計為 Met One 公司所生產，型號為 BAM-1020，該儀器於 2008 年已被美國環保署認證為 FEM 自動即時監測器(EQPM-0308-170)，然而本國所使用之儀器卻是 2005 年之前所生產之舊機種。中山測站所使用之貝他計則由 VEREWA 公司所生產，型號為 F-701，該儀器尚未通過美國環保署認證。以下也另外針對新莊、中山及竹東測站的周遭地理環境及可能的微粒排放來源作進一步的介紹。

表 3.1 三個進行人工與即時儀器比對之測站的相關資訊。

測站名稱	測站類別	監測項目	監測儀器廠牌及型號	測站位置
新莊	一般測站	SO ₂ , CO, O ₃ , PM ₁₀ , NO _x , NO, NO ₂ , PM _{2.5} 溫度, 濕度, 風速, 風向, 雨量	MET ONE BAM-1020	新北市 輔仁大學
中山	一般測站	SO ₂ , CO, O ₃ , PM ₁₀ , NO _x , NO, NO ₂ , THC, NMHC, CH ₄ , PM _{2.5} 溫度, 濕度, 風速, 風向, 雨量	VEREWA F-701	台北市 新興國中
竹東	一般測站	SO ₂ , CO, O ₃ , PM ₁₀ , NO _x , NO, NO ₂ , PM _{2.5} 溫度, 濕度, 風速, 風向, 雨量	MET ONE BAM-1020	新竹縣 大同國小

新莊空品測站

新莊空品測站位於新北市新莊區輔仁大學校內一棟 4 樓建築物的頂樓，採樣點及周圍地理環境如圖 3.4 所示。在採樣點南方 200 公尺處的中正路及北方 700 公尺處的中山路均為交通流量較大的道路，在北方 3.5 公里處則是中山高速公路，這三條道路在上下班時間車流會明顯增加，為主要的交通污染源。東方 1.5 公里處的新莊市區也有不小的交通流量，因此也被視為主要的交通污染源之一。此外，在新莊測站附近也有許多工業區及石化廠，分別為東北方 3.5 公里處的五股工業

區、北方 3.5 公里處的泰山工業區及西北邊 6 公里處的林口工二、工三工業區，污染物可能會隨風向飄至測站，因此該測站除了考慮交通排放之貢獻外，也必須考慮工廠排放造成的影響。



圖 3.4 新莊測站採樣點位置及周圍地理環境。

中山空品測站

中山測站位於臺北市中山區新興國中一棟 4 層樓建築物樓頂，採樣點及周圍地理環境如圖 3.5 所示，其北方的民權東路及東方的新生高架橋均屬於中高車流量的道路。除了上述的兩條道路外還有其他重要的交通排放源，如北方 1.5 公里處的中山高速公路、東北方 2 公里處的松山機場及南方 2 公里處的臺北火車站附近的道路，這些地點均為較大量的交通排放源，易藉由風力的傳輸而擴散至採樣點。



圖 3.5 中山測站採樣點位置及周圍地理環境。

竹東空品測站

竹東空品測站位於新竹縣竹東鎮大同國小內一棟 4 層樓建築物頂樓，採樣點及周圍地理環境如圖 3.6 所示。附近主要的交通排放源為東北方 200 公尺處的一條快速道路，以及附近的竹東市區，西部為山區故視為汙染源較少之區域。相較於新莊與中山測站，竹東測站所在的竹東市區內交通流量較小，故推測竹東測站所測得的微粒濃度相對前兩個大台北地區的測站會較低。



圖 3.6 竹東測站採樣點位置及周圍地理環境。

3.1.2 採樣方法

本研究將於上述 3 個測站中使用 1 台微孔均勻沉降衝擊器(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI, Model 110, MSP Corp., MN, USA)採集 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本，1 台雙通道採樣器(Dichotomous sampler, Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)採集 PM_{2.5} 與 PM_{2.5-10} 樣本。採集下來的微粒會先透過秤重取得質量濃度，再進行化學分析求取各 PMs 之化學濃度。

MOUDI 採樣器使用十階噴嘴，所篩分的粒徑範圍從 18 μm 至 56 nm。第 0 至第 9 階的衝擊基質皆使用噴灑矽黃油的鋁箔來防止微粒彈跳，提高 PM_{0.1} 採集的正確性，第 10 階及終端濾紙則使用直徑為 47 mm 的鐵氟龍濾紙(Teflo R2PL047, Pall Corp., New York, USA)。Dichot 則使用直徑為 37 mm 的鐵氟龍濾紙(Teflo R2PL037, Pall Corp., New York, USA)收集 PM_{2.5} 與 PM_{2.5-10} 之微粒。噴灑矽黃油的鋁箔僅做秤重分析，鐵氟龍濾紙則是在秤重分析過後再進一步進行離子及元素分析。採樣現場的儀器示意如圖 3.7 所示。

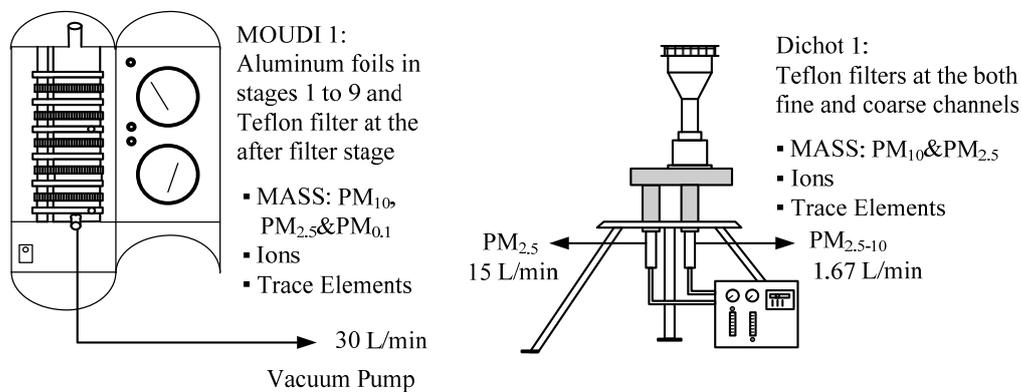


圖 3.7 採樣現場儀器示意圖。

採樣過後，本研究將使用六位數微量天平(Model CP2P-F, Sartorius, Germany)對微粒樣本進行質量定量，以計算 PM_{0.1}、PM_{2.5} 及 PM₁₀ 的質量濃度。秤重室環境控制標準參考美國環保署與我國發佈的空氣中懸浮微粒(PM_{2.5})之檢測方法－衝擊式手動法(NIEA A205.10C)，各種條件的詳述如下：

- (1) 平均溫度：20 至 23 °C。
- (2) 溫度控制：24 小時內溫度變化在 ± 2 °C。
- (3) 平均溼度：一般為相對溼度 30 至 40 %，然而，在採樣期間採樣環境的相對溼度如已知為小於 30 % 時，調理時之相對溼度可以為採樣環境平均相對溼度之 ± 5 % 內，但不得低於 20 %。
- (4) 溼度控制：24 小時內相對溼度變化控制在 ± 5 % 內。
- (5) 調理時間：不少於 24 小時。

除此之外，為了讓秤重結果更加穩定，本研究也使用靜電中和風扇(Model CSD-0911, MELSEI, Japan)去除濾紙表面的靜電荷，該風扇的靜電去除效果較美國環保署建議的 ^{210}Po 去靜電板的效果佳。秤重結束後，本研究也將使用離子層析儀 (Ion chromatograph, IC)分析鐵氟龍濾紙樣本上的水溶性陰、陽離子的濃度，包括硫酸根離子(SO_4^{2-})、硝酸根離子(NO_3^-)、氯離子(Cl^-)、銨根離子(NH_4^+)等主要成分；使用雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)直接分析濾紙樣本的元素濃度，並與以傳統 ICP-MS 分析得到的數據進行比較。

本研究使用多模態粒徑分佈模式 (multi-modal size distributeon model)來擬合微粒的粒徑分佈，一般使用對數常態分佈來表示微粒的粒徑區間，此模式使用下列方程式計算(Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$\frac{dN}{d(\log D_p)} = \sum_{i=1}^j \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \cdot \log D_p} \cdot \exp\left[-\frac{(\log D_p - \log D_{pg,i})^2}{2 \cdot \log^2 \sigma_{g,i}}\right] \quad (3.1)$$

其中 J 為對數常態分佈下模式(mode)的數量，每個模式需要 3 個參數來描述，分別為幾何平均粒徑 $D_{pg,i}$ (geometric mean diameter, GMD)、幾何標準偏差 $\sigma_{g,i}$ (geometric standar deviation, GSD)，及數目濃度 N_i 。使用公式 3.1 擬合量測數據，得到上面 3 個參數的估計值就能定義其中 1 個模式，再將多模態分佈的其他模式都定義出來即可得到此多峰的粒徑分佈。

3.1.3 離子成份分析方法

本研究所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 IC，其中陰離子分析管柱為 IonPac AS12A，分析的離子包含 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ，陽離子分析管柱為 IonPac CS12，可分析的離子有 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 $NaHCO_3$ 調配而成的溶液作為流洗液，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。

品質管制 QA/QC

檢量線建立及查核

本研究針對樣本中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等離子成份進行分析，在分析前會先以濃度為 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 1、3、5、10、20、40、50、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，並以超純水當做檢量線零點，確認配製動作是否有干擾污染。本研究為分析微量 PMs 離子，以上 10 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。圖 3.8 檢量線建立結果，由圖可看出 R^2 值皆大於 0.995。另外本研究於每次樣品分析之前，皆會取濃度為 10、40 及 80 ppb ($\mu\text{g/L}$) 的標準品溶液作為品管查核濃度，以確認檢量線是否適用，查核標準為各離子濃度的相對誤差值皆須落在 $\pm 15\%$ 以內，否則須重新製作檢量線。一般情況下每次分析前皆須重新製作檢量線，表 3.2 為某次查核檢量線結果，結果顯示陰、陽離子相對誤差為 -6.78 至 4.49%，誤差皆落於 $\pm 15\%$ 內。

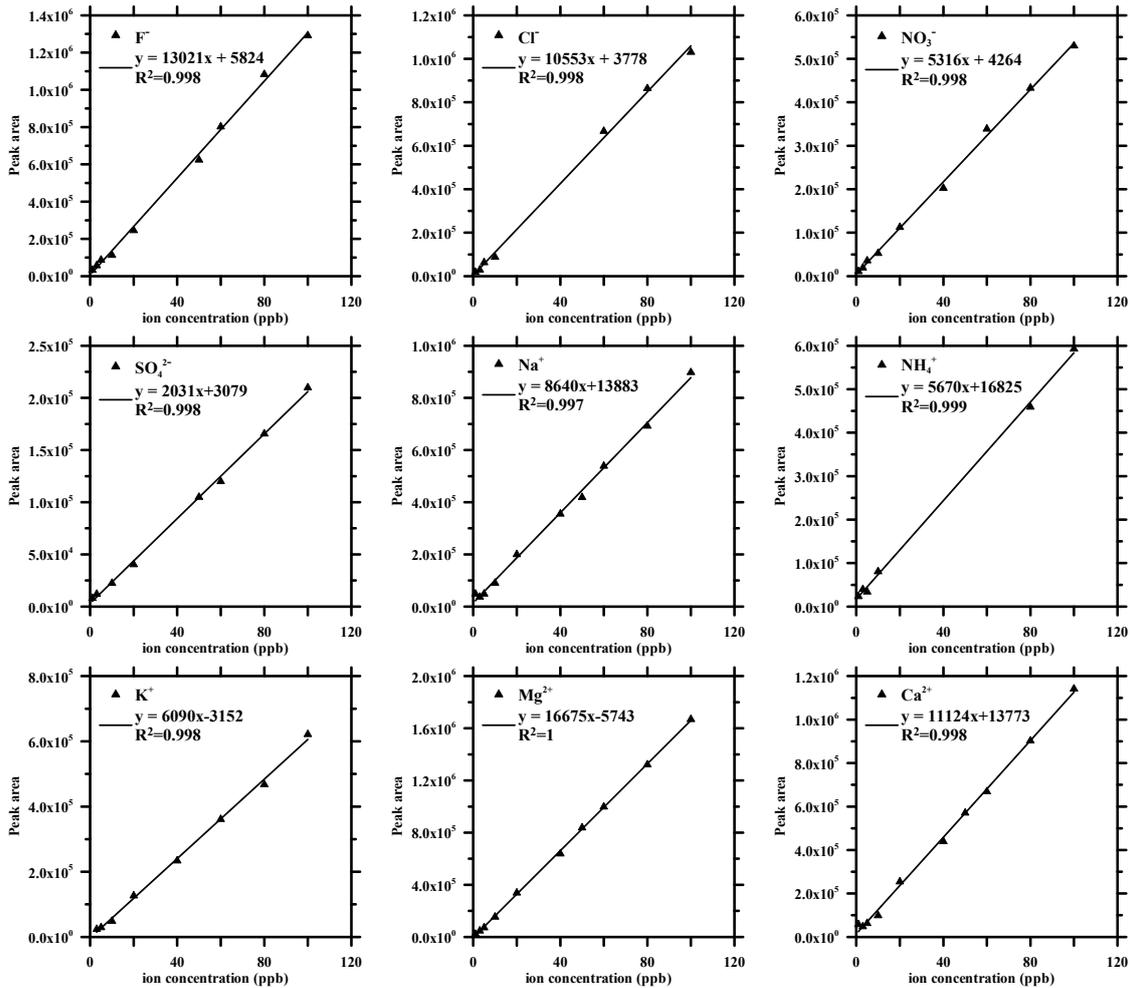


圖 3.8 水溶性離子的檢量線(以 2012/10/15 為例)

表 3.2 查核樣品分析(以 2012/10/29 為例)

配置濃度 (ppb)	10ppb		40ppb		80ppb	
	量測濃度 (ppb)	相對誤差 (%)	量測濃度 (ppb)	相對誤差 (%)	量測濃度 (ppb)	相對誤差 (%)
Na ⁺	10.24	2.42	38.99	-2.52	78.19	-2.26
NH ₄ ⁺	10.26	2.64	40.1	0.26	80.37	0.47
K ⁺	9.7	-2.95	37.98	-5.04	78	-2.51
Mg ²⁺	9.41	-5.95	41.2	3.01	77.2	-3.5
Ca ²⁺	10.45	4.49	37.29	-6.78	79.99	-0.01
F ⁻	10.41	4.13	39.22	-1.96	79.7	-0.38
Cl ⁻	10.32	3.24	38.89	-2.76	81.21	1.52
NO ₃ ⁻	9.84	-1.63	40.83	2.08	80.42	0.53
SO ₄ ²⁻	9.88	-1.24	39.99	-0.03	81.02	1.27

方法偵測極限

本研究之方法偵測極限(method detection limit, MDL)採用曾經測得之 MDL 值作為預估值，方法其測定為利用標準溶液配製七個待測樣品，分析完成後取七次測定值之 3 倍標準偏差(S)作為 MDL 值。由於上述之 MDL 值為樣本萃取出之水溶液中的 MDL，若欲換算成大氣中之 MDL 則須再分別除上採樣體積，以流量為 30L/min 的 MOUDI 及流量為 16.7 L/min 的 Dichot 為例，經過 24 小時採樣後需再分別除上 43.2 及 24 m³。各離子之方法偵測極限如表 3.3 所示。

表 3.3 各離子之方法偵測極限。

濃度 次數	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
	2 µg/L	2 µg/L	2 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	2 µg/L	2 µg/L	2 µg/L	2 µg/L
1	1.93	1.91	2.18	1.02	1.03	2.05	2.48	2.05	2.19
2	2.16	2.15	2.15	1.08	1.04	2.29	2.49	2.06	2.25
3	2.22	2.13	2.2	1.01	1.07	2.06	2.11	2.09	2.18
4	2.12	2.05	2.22	1.09	1.15	2.22	2.11	2.11	2.13
5	2.2	2.16	2	0.96	1.15	2.27	2.10	2.14	2.20
6	1.84	2.13	2	0.9	1.12	2.30	2.09	2.48	2.24
7	2.08	2.21	1.85	1.03	1.14	2.28	2.03	2.22	2.33
Ave.	2.08	2.11	2.09	1.01	1.10	2.21	2.20	2.16	2.22
S.D.	0.14	0.10	0.14	0.07	0.05	0.11	0.19	0.15	0.06
MDL µg/L	0.43	0.30	0.41	0.20	0.16	0.33	0.58	0.45	0.19
MOUDI* µg/Nm ³	0.0003	0.0002	0.0003	0.0001	0.0001	0.0002	0.0004	0.0003	0.0001
Dichot* µg/Nm ³	0.0005	0.0004	0.0005	0.0003	0.0002	0.0004	0.0007	0.0006	0.0002

* Dichotomous與MOUDI 皆表示：萃出液 30 mL，採樣流量分別為16.7 L/min 與 30 L/min，採樣24小時之偵測極限。

樣品保存方法

大氣採樣後之樣品在運送過程均以攜帶型冰箱控制在-18°C的環境下保存。樣品送至實驗室後先在控制溫度在 21±1°C 及相對濕度 37±2%之恆溫恆濕箱內進行調理，去除濾紙及微粒上多餘之水份，以確保樣本稱重結果的正確性。稱重後會將濾紙裁切並置於 100 mL 容器中，加入超純水 30 mL，放入超音波震盪機中 60 分鐘。震盪完畢後，將萃出液以離子層析儀進行離子成分分析。

離子濃度計算

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_l (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_l (μg)，在採樣時間內之氣體總體積 $Q_g \times t$ (m^3) 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_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，計算公式如下：

$$W_l = C_l \times V_l \quad (3.2)$$

$$C_g = \frac{W_l}{Q_g \times t \times 10^{-3}} \quad (3.3)$$

其中 C_g 為微粒中某水溶性離子重量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)， W_l 為利用採樣器採樣之分析樣品中分析物重量 (μg)， C_l 為水溶性離子在水的混合比 (ppb, $\mu\text{g}/\text{L}$)， V_l 為萃取液體積 (L)， Q_g 為採樣器之氣體採樣體積流率 (L/min)， t 為採樣時間 (min)。

陰陽離子平衡

陰陽離子平衡比 (ion ratio) 的定義為陰離子當量濃度總和 (A) 除以陽離子當量濃度總和 (C)，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：

$$C = [\text{Na}^+]/23 + [\text{NH}_4^+]/18 + [\text{K}^+]/39.1 + [\text{Mg}^{2+}]/12 + [\text{Ca}^{2+}]/20 \quad (3.4)$$

$$A = [\text{F}^-]/19 + [\text{Cl}^-]/35.5 + [\text{NO}_3^-]/62 + [\text{SO}_4^{2-}]/48 \quad (3.5)$$

$$\text{Ion ratio} = A/C \text{ or } C/A \quad (3.6)$$

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 3.4 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 0.5 $\mu\text{g/L}$ (ppbw)。實驗室空白測試方面，所有離子的濃度皆低於 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。現場空白的值一般與採樣環境有關，表中分別呈現三個測站的測試結果，結果顯示濃度比溶劑空白及實驗室空白稍高，其中以 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 及 Ca^{2+} 較高，不過仍低於 3.0 ppbw，顯示濾紙僅受背景鹽類物質輕微汙染。

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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 為參考，假設採樣進行 24 小時，採樣流率 30 L/min，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 0.17 μg 溶入 30 mL 水溶液中，離子濃度約為 5.7 ppbw (換成空氣中濃度為 0.0075 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，本研究以此值作為空白實驗的限值，當大於 5 ppb 視為血清瓶有離子殘留或濾紙受汙染，須再進一步清洗血清瓶或探究濾紙受汙染原因。

表 3.4 空白樣品測試結果(單位：ppbw)。

離子	溶劑 空白	方法 空白	實驗室 空白	現場空白 (新莊測站 n=28)	現場空白 (中山測站 n=24)	現場空白 (竹東測站 n=24)
F^-	ND	ND	ND	0.31	ND	ND
Cl^-	ND	ND	ND	1.23	0.82	0.86
NO_3^-	ND	0.38	0.88	2.57	2.14	1.95
SO_4^{2-}	ND	0.41	0.96	2.89	2.60	1.81
Na^+	ND	ND	0.35	1.10	1.49	1.45
NH_4^+	ND	ND	ND	0.37	ND	ND
K^+	ND	ND	ND	0.83	0.56	ND
Mg^{2+}	ND	ND	0.56	1.72	0.98	1.06
Ca^{2+}	ND	0.21	0.74	2.39	1.01	1.09

3.1.4 微粒碳成分分析

除了上述量測微粒質量濃度及無機鹽類濃度的採樣分析實驗之外，為了能夠獲得更完整的微粒化學成分數據，本研究也將分別使用自動即時監測儀器及手動採樣的方式來量測微粒的有機碳及無機碳成分，並比較兩者之間的差異。以下將對使用的儀器或採樣方法做說明。

Sunset 半自動氣膠 OC/EC 分析儀

Sunset 實驗室發展的半自動氣膠 OC/EC 分析儀 (Semi-Continuous OC-EC Field

Analyzer, Model-4, Sunset laboratory, USA)針對大氣微粒中的有機碳及元素碳的濃度進行量測分析(如圖3. 9所示)。SunSet OC/EC分析儀是目前少數可以對大氣氣膠的OC及EC含量進行自動量測的儀器，該儀器的設計操作參數是以美國國家職業安全衛生研究所(National Institute of Occupational Safety and Health, NIOSH)的第5040號分析方法為基礎。



圖 3. 9 Sunset Model 4 半自動氣膠碳成份分析儀外觀。

Sunset OC/EC分析儀可每小時提供一筆數據，大氣樣本在進入該分析儀之前會先通過一個PM_{2.5} SCC旋風器(Sharp-Cut Cyclone)及一個揮發性有機碳固氣分離器(VOC denuder)(如圖3. 10所示)分別去除粒徑大於2.5 μm的微粒以及可能對微粒有機碳分析產生干擾的氣態有機碳。該儀器之操作流量為8 L/min，每個循環的採樣時間為45分鐘，大氣微粒進入儀器內後會被收集在直徑1.6 cm的石英濾紙上，有效面積為1.13 cm²，採樣完畢後先使用氬氣吹拂系統管路(purge)，之後立刻以NIOSH TOT方法進行分析，分析時間為15分鐘。



圖 3. 10 固氣分離器。

Sunset Model 4以NIOSH公告的thermal/optical transmission (TOT)分析方法為基礎。TOT係利用兩階段的升溫模式及不同載流氣體環境分別量測微粒中的有機碳及元素碳。第一階段以純氮氣為載流氣體，石英爐的溫度則分段加熱至600 °C及840 °C，因高熱釋出的有機化合物及熱解產物藉MnO₂氧化為CO₂，再經由非分散性紅外光(non-dispersive infrared, NDIR)偵測器偵測載流氣體中CO₂的含量，由CO₂的量經換算可得有機碳的質量(μg)。在分析元素碳時，石英爐的溫度將會先升至840 °C之後再降低至550 °C，並且將載流氣體換成2 % O₂及98 % He的混合氣，之後石英爐的溫度再度加熱至850 °C，這個階段是在有氣(2 % O₂及98 % He)環境下使元素碳氧化為CO₂進行偵測，同樣由CO₂的量可換算得元素碳的質量(μg)。最後分別用有機碳和元素碳的質量除以採樣時總氣流量，可算出大氣微粒中有機碳和元素碳的質量濃度(μg/m³)。在此分析方法中假設元素碳具有足夠的熱穩定性，不會在溫度840 °C以下發生變化，因此在第一階段分析過程中所量測到的碳均應當源自於樣品中的有機物質。

OC/EC手動採樣法

在OC/EC手動採樣方面，本研究將參考Subramanian et al. (2004)中的方法，將兩片重疊的石英濾紙放在Dichot細微粒頻道中，其中第一片及第二片石英濾紙分別稱為BQ (bare quartz)及QBQ (quartz behind quartz)。BQ做為PM_{2.5}採樣用，而QBQ則是用來吸附氣態的OC。最後再將BQ所採集到的OC總量(OC_{BQ})扣除QBQ所採集到的氣態OC量(OC_{QBQ})，即可將BQ上因吸附氣態OC而對POC造成的正向採樣誤差作修正。由於上述Sunset OC/EC監測儀也可讓使用者自行放入採樣濾紙做碳成分分析，每次分析時間約15分鐘。故未來本研究在自動監測與手動採樣比對結束之後，也會立即在現場將手動採樣的石英濾紙以Sunset OC/EC監測儀分析碳成分，盡量避免濾紙上可能造成的有機碳揮發。

3.1.5 PMF 來源分析方法

Positive Matrix Factorization (PMF)

為探討微粒的來源，過去學者常根據採樣分析所得到的微粒化學成份數據，利用統計方法如PCA (principle component analysis)、CMB (chemical mass balance)及

PMF 進行分析。這些統計方法大多使用在大氣微粒的來源追蹤，鑑別大氣微粒的來源及各種來源貢獻之比例或相關性，是一個提供政府相關單位制定法規及管制政策的有利工具。最近幾年相關的文章以使用 PMF 方法的為多，美國環保署網站目前有提供 PMF 3.0 版本免費的下載 (<http://www.epa.gov/heaasd/products/pmf/pmf.html>)，另有免費方法原理及操作手冊的電子檔。

PMF 的基本原理是根據質量守恆，將樣本矩陣(X)拆解成因子貢獻量矩陣(factor contribution, G)、因子指紋矩陣(factor profile, F)及殘差矩陣(E)，如下所示：

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3.7)$$

其中 x_{ij} 為 X 矩陣中的元素，代表的意義為第 j 個樣本中第 i 個物種的濃度， f_{kj} 為 F 矩陣中的元素，其代表的意義為第 k 個污染源中第 i 個物種濃度， g_{ik} 則為 G 矩陣中的元素，代表的意義為第 k 個污染源對第 j 個樣本的貢獻量， e_{ij} 為殘差矩陣(E)中的元素，即第 j 個樣本中第 i 個物種的濃度測量值與預測值之差值， p 為因子數。PMF 雖然有不同的運算方法，但最終目的仍是讓目標函數(object function, Q)收斂，其定義為：

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (3.8)$$

其中 s_{ij} 為 S 不確定值(uncertainty)矩陣中的元素，係由使用者自行設定。為了簡化問題的複雜度，PMF 運算是基於以下的假設(Watson et al., 1979)：

1. 各污染源排放之污染物性質不同
2. 各污染物之間不相互反應
3. 污染物排放至大氣後即均勻分佈
4. 污染物的物理化學特性不變
5. 採樣與分析誤差在每一個污染源中均有特定的追蹤元素

污染物來源因子判別

PMF 執行出來的結果為各種污染物在各來源因子中所佔的比例，其中在各個來源因子中所佔比例較高的幾個污染物為可被用來判定污染源的指標元素(trace elements)。各污染源具有特定的成分，表 3.5 為從各個文獻中整理出各種金屬元素所對應的污染物來源。利用各個來源因子中的指標元素和此表對照，即可判別出該來源因子所屬的污染源。

表 3.5 各來源因子所對應的特定金屬元素。

來源	追蹤元素	參考文獻
地表揚塵及地殼元素	Al, Si, Ca, Fe, K, Cr, Mn, Ti, OC	Marcazzan et al., 2001; Al-Momani, 2003; Singh et al., 2002.
汽機車排放	Br, Pb, Cu, Fe, K, Zn, Ni, Cd, Ti, Sn, Ba, Mn, OC, EC	Marcazzan et al., 2001; Al-Momani, 2003; Pacyna, 1986; Manoli et al., 2002; Singh et al., 2002; Monaci et al., 2000; Swietlicli et al., 1996.
工業排放	Zn, Mn, As, Cr, Cu	Marcazzan et al., 2001; Pacyna, 1986.
火力發電廠	Cr	Singh et al., 2002.
石化燃料燃燒	Cr, Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, Fe, Mn	Al-Momani, 2003; Pacyna, 1986; Manoli et al., 2002; Singh et al., 2002; Swietlicli et al., 1996.
燒煤	As, Se	Manoli et al. (2002); Swietlicli et al. (1996).
輪胎磨損	Zn	Pacyna (1986); Manoli et al. (2002); Singh et al. (2002); Swietlicli et al. (1996).
剎車磨損	Fe, Cu, Sb	Manoli et al. (2002); Weckwerth (2001).
汽油燃燒	Pb	Swietlicli et al. (1996).
柴油燃燒	Cu	Swietlicli et al. (1996); Manoli et al. (2002).
柴油燃燒	(Fe, Ca, Al, Si, Mo, Cr, Mg, Ni, Zn, Cu, Mn, Sr, Co, Sb, Ti, Pb)*	Wang et al. (2003)

*: Abundant elements.

除了以上幾種金屬元素，可使用離子分析儀(Ion Chromatography, IC)分析二次污染物 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 NH_4^+ 的數據用於 PMF 的分析。 NO_x 主要由化石燃料燃燒產生，可能的來源有火力發電、汽機車排放、生物來源及工業製造過程產生，其中硝酸銨在美國被視為是二次污染物的重要指標。 SO_x 同樣為化石燃料燃燒產生之重

要汙染物之一，可能的來源有因能量循環產生、工業製造過程產生及汽機車排放，硫酸銨在美國被定義為天然來源(海洋、火山噴發及森林火災)產生之 $PM_{2.5}$ 微粒中的主要成分。 NH_3 主要由畜牧業、肥料使用及汗水中產生，另外也有汙染源來自汽機車排放、燃燒事件及工業製造過程， NH_3 在硝酸鹽和硫酸鹽的化學反應中為一重要的化合物，其天然來源有原狀土及野生動物。

有機碳(Organic Carbon, OC)及元素碳(Elemental Carbon, EC)同樣為利用 PMF 進行汙染來源分析的重要指標。有機碳指的是微粒含有有機物成分中的碳，而元素碳大多由柴油引擎中產生，微粒大小介於 20 nm~30 nm 之間，但由於元素碳有較大的表面積-體積比(surface-to-volume ratio)及活性表面，可在釋放於大氣中之後很快與其他物質結合。事實上要區分有機碳以及元素碳並不容易，因為元素碳大部分會在氧氣中燃燒，而有機碳則會在氧氣不充足的情況下不完全燃燒。

最佳因子數量

PMF 程式執行時主要分為基礎分析(base runs)和 F 峰值分析(Fpeak runs)兩步驟，其中前者為程式初步的執行結果，之後再利用後者來判斷程式執行結果的好壞。此外，此兩步驟除了分析結果外，也會提供一個用來判斷所選用之來源因子數量好壞的 dQ 值，分析出之 dQ 值最小者為最佳解。以新莊測站 $PM_{2.5}$ 之採樣數據為例，如表 3.6 所示，本研究選擇 3 至 8 個因子進行分析，可分別得到基礎分析和 F 峰值分析的 dQ 值，在排除未收斂(non-converged)的情況後，在基礎分析中跑出最低 dQ 值所選用的來源數目為 5，故選擇 5 個來源因子所分析出的結果最佳。

表 3.6 新莊測站 $PM_{2.5}$ 採樣資料之 Base Runs 和 Fpeak Runs 的 dQ 值比較。

因子數	dQ (base runs)	dQ (Fpeak runs)
3	1.36	5.6
4	1.039	10.8
5	0.998	15.6
6	1	50.5
7	1	45.8 (non-converged)
8	1	69.6 (non-converged)

然而在某些情況下，如原始資料濃度過低或資料筆數較少時，不同因子數量之基礎分析所跑出的 dQ 值會皆為 1，無法辨別最佳因子數量，此時就必須藉由判

斷 F 峰值分析的 dQ 值來輔助判斷。以新莊測站 PM_{0.1} 之採樣資料為例，如表 3.7 所示，選擇 3 至 8 個因子時，基礎分析所得到的所有 dQ 值皆為 1，而 F 峰值分析中以選擇 5 種因子時所跑出之 dQ 值最小，故新莊測站之 PM_{0.1} 數據用 5 種因子進行 PMF 分析可得到最佳的結果。

表 3.7 新莊測站 PM_{0.1} 採樣資料之 Base Runs 和 Fpeak Runs dQ 值比較。

因子數	dQ (base runs)	dQ (Fpeak runs)
3	1	31.3
4	1	18.7
5	1	17.5
6	1	66.1
7	1	79.6 (non-converged)
8	1	113 (non-converged)

條件機率函數(Conditional probability function, CPF)

CPF 為計算在特定風向範圍內各來源貢獻量超過一定濃度及一定風速的情況發生的機率。CPF 的計算需使用 PMF 計算得到的結果，整理出逐時的來源貢獻資料，結合採樣地點的風向風速資料後，去除小於 25 % 貢獻量及風速小於 1m/s 的資料，利用以下公式計算在各風區內發生的機率(Watson et al., 2008)：

$$CPF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (3.9)$$

其中 $m_{\Delta\theta}$ 為 $\Delta\theta$ 角內超過最小風速的次數，本研究使用的最小風速為 1 m/s， $n_{\Delta\theta}$ 為 $\Delta\theta$ 角內的總風速數據。為了減少大氣稀釋的作用，CPF 僅使用單一來源的貢獻量而非總來源的貢獻量計算。本研究分成 12 個風區作探討，故每一個風區角度為 30 度。最後將該機率搭配所屬的風向繪製於風玫瑰圖上。由風玫瑰圖上可清楚比較出各風向內 CPF 值的大小，找到該來源主要的貢獻方向。

3.1.6 濾紙材質對 PM_{2.5} 採樣結果的影響評估

在前兩期的計畫中，本團隊發現目前國內空品測站之貝他計測值均有高估本研究以手動採樣器量測出之結果。由於過去許多研究均顯示鹼性的玻璃纖維濾紙易吸附酸性氣體使其測到較多的微粒質量進而造成正向採樣誤差，故本研究推

測，除了前期探討的 PM_{2.5} 分徑器內微粒彈跳及大氣相對濕度的影響之外，貝他計使用玻璃纖維濾紙帶作為其採樣濾紙也有可能是造成其測值較高的原因。

為了針對此議題作進一步地研究，本研究將利用兩部 Dichot 進行並列採樣，其中一部裝有鐵氟龍濾紙(Teflo R2PL037, Pall Corp., New York, USA)，另一部則裝有貝他計所使用的玻璃纖維濾紙(400-80031, Hario Sci.)。採下的樣本經過秤重分析，比對兩者差異之後，會再進一步的萃取並用 IC 分析樣本中的成分，確認玻璃纖維濾紙上是否含有較多的 SO₄²⁻及 NO₃⁻等會造成正向採樣誤差的離子成分。本研究係直接以採樣用的玻璃纖維濾紙上所分析出之無機鹽類濃度扣除現場空白濾紙上所分析出之無機鹽類濃度，來計算在採樣過程中玻璃纖維濾紙上淨增加的無機鹽類濃度。鐵氟龍濾紙也以相同的方式決定出濾紙上淨增加的無機鹽類濃度。最後再由玻璃纖維濾紙上淨增加的無機鹽類濃度扣除鐵氟龍濾紙上淨增加的無機鹽類濃度即可算出酸性氣體對玻璃纖維濾紙所產生的正向干擾。

本團隊一開始是使用向儀器商索取一小段由一卷尚未使用完的濾紙捲所裁剪下來的濾紙帶進行測試，以下以 F1 稱之，但分析結果發現，由 F1 裁剪下來的濾紙片之背景無機鹽類濃度跳動範圍大，顯示這段裁濾紙帶上的無機鹽成分有分布不均勻的現象，推測應是濾紙帶受汙染所致。如表 3.8 所示，總離子濃度跳動相當大，如此會造成採樣濾紙在扣除背景濃度時會偶有負值發生的情況。有鑒於此，本團隊再重新向儀器商購買全新的濾紙捲，以下以 F2 稱之。由表 3.8 可看出由 F2 裁剪下來的濾紙片之背景無機鹽類濃度值差異不大，後續實驗以採樣濾紙扣除空白濾紙的背景濃度所算出的數據也較為合理，未再有負值發生的情況發生。

表 3.8 由 F1 及 F2 玻璃纖維濾紙帶所裁剪下來之濾紙片上所分析出之背景水溶性離子濃度(單位：μg/m³)。

	N	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total ions
(a) F1	7	0.01± 0.01	0.1± 0.05	0.09± 0.04	3.26± 3.16	4.66± 0.32	0.00± 0.00	0.55± 0.09	0.06± 0.01	0.28± 0.10	9.01± 3.21
(b) F2	44	0.04± 0.02	0.23± 0.08	0.11± 0.07	2.55± 0.39	3.13± 0.51	0.02± 0.05	0.37± 0.12	0.11± 0.12	0.05± 0.06	6.62± 0.82

註：假設以流量 16.7 L/min 經過 24 小時採樣的平均濃度。

3.2 細微粒量測結果正確性之評估

FDMS-TEOM (tapered element oscillating microbalance with filter dynamic measurement system)為一部可修正採樣正向及負向干擾的即時值量測儀器，因此可較為準確測出微粒質量濃度。該儀器也是目前美國 FEM 的即時監測器。然而我國目前僅有少數的研究單位引進 FDMS-TEOM，該儀器於本土內所進行的測試研究仍相當缺乏，故本團隊也將利用目前美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)中的手動採樣器和 FDMS-TEOM 在不同地點進行量測比對，測試手動採樣和自動即時監測兩種方法之間的差異。在上述比對採樣中，本研究也將加入過去本團隊自行開發的多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5}採樣器(Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS)進行評估異常生成物的實驗。最後本研究也將利用上述相關的實驗結果，以及參考目前國外現有的 FDMS-TEOM 認證報告(TÜV-Report: 936/21209885/A)，制定出適合我國的 FDMS-TEOM 之量測標準操作程序。

3.2.1 TEOM-FDMS 和手動採樣器之質量濃度比對

本研究延續前期計畫內容，使用美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)中的手動採樣器-WINS PM_{2.5}採樣器(Thermo, Model 2000-FRM)及 Dichot 和 TEOM-FDMS 系統(Thermo, Model 1405-DF)進行並列採樣。其中 WINS PM_{2.5}採樣器符合我國環保署環檢所公告的標準採樣方法"空氣中懸浮微粒(PM_{2.5})之檢測方法--衝擊式手動法" (NIEA A205.10C)。採樣地點除了在前期計畫已進行的新竹市交通大學內之外，本期計畫也擬於竹東的空氣品質監測站進行實驗。手動採樣與即時監測兩者每次的比對採樣時間均為 24 小時，其中手動採樣所使用的濾紙為鐵氟龍濾紙。手動採樣完畢後，會將濾紙置入一個環境相對濕度控制在 $35 \pm 2\%$ 且溫度控制在 $21 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫濕度調節箱中進行 24 小時的調理，再利用微量天平對濾紙進行秤重分析，在秤重過程也會利用靜電消除器將濾紙本身所帶的靜電電荷消除，使秤重結果更穩定。

3.2.2 手動採樣干擾之評估

多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器

在上述的比對採樣中，本研究也會把 MFPPS 加入並列採樣，以探討採樣過程

中及濾紙調理過程中可能產生的採樣干擾。圖 3.11 為 MFPPS 示意圖，MFPPS 和 FRM 採樣器一樣也配有主動式流量控制系統，可使採樣體積流率不受環境溫壓改變影響，維持總流量在 33.4 L/min。微粒進入採樣器後會先通過一個 PM₁₀ 衝擊器，去除粒徑大於 10 μm 的微粒，通過衝擊器之後的主氣流會再被分成兩道 16.7 L/min 的氣流，一道直接進入 4 個 PM₁₀ 濾紙匣，另一道則是先通過 PM_{2.5} 衝擊器再由其下方 4 個濾紙匣採集 PM_{2.5} 樣本。MFPPS 最大特點為僅利用兩部質量流量控制器即可將 8 個頻道的流量穩定地維持在 4.17 L/min，其方法為在各個濾紙匣下方裝上特定孔徑的流孔板，將每個頻道的壓損略為提高，使得原本因每個頻道的濾紙壓損不同而造成的流量不均勻問題可以獲得解決。

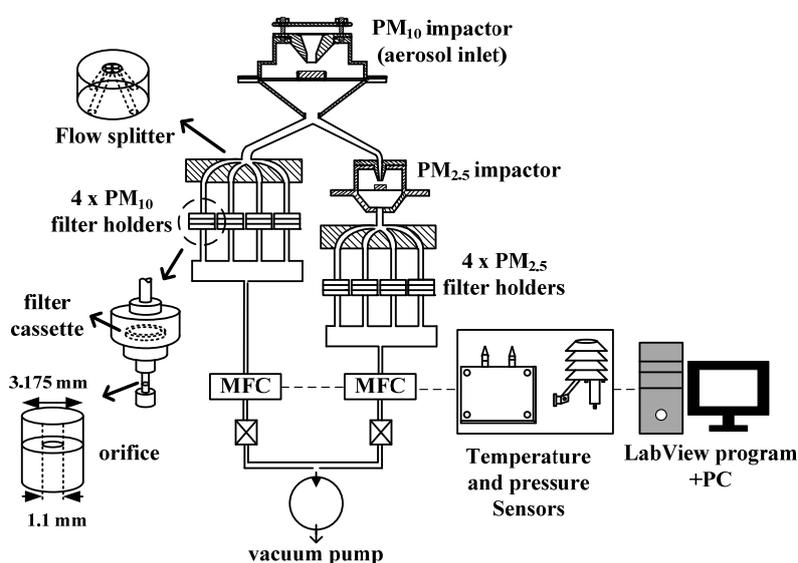


圖 3.11 MFPPS 示意圖(Liu et al. 2011)。

無機鹽採樣誤差之評估

本研究中，MFPPS 僅其中 4 個 PM_{2.5} 採樣頻道被用來採樣，且其中幾個頻道也由原本的放置鐵氟龍濾紙的濾紙匣改成多孔金屬片固氣分離器(Porous-metal denuder sampler, PDS) (Tsai et al. 2001)或是改為由 VOC denuder、鐵氟龍濾紙及塗敷碳之濾紙片(Carbon impregnated filter, CIF)組合而成的採樣頻道，以利本研究做各種有機與無機物質採樣干擾的評估，如表 3.9 所示。此外，由於 PDS (約 50-100 cm H₂O)和鐵氟龍濾紙匣 (約 10-15 cm H₂O)之間的壓損差異大，因此本研究也將原

本用來維持各頻道間流量均勻度的流孔板改為針閥，將各個頻道的總壓損調整成相同值，以達到各頻道之間流量均勻之目的。

如圖 3.12 所示，PDS 內在進口端後依序裝有塗敷 1 %碳酸鉀及 1 %甘油的多孔金屬片和塗敷 1 %檸檬酸及 1 %甲醇的多孔金屬片，分別用來吸附酸性及鹼性氣體，以防止氣體和後方鐵氟龍濾紙上採集的微粒反應而產生採樣誤差。接著放置用來收集微粒的鐵氟龍濾紙，在鐵氟龍濾紙的後方則會分別放置一張尼龍濾紙及一張塗敷 1 %檸檬酸及 1 %甲醇的玻璃纖維濾紙，主要用來吸附由鐵氟龍濾紙上收集之微粒所揮發出的酸性(HCl 及 HNO₃)及鹼性(NH₃)氣體，以修正採樣負誤差。

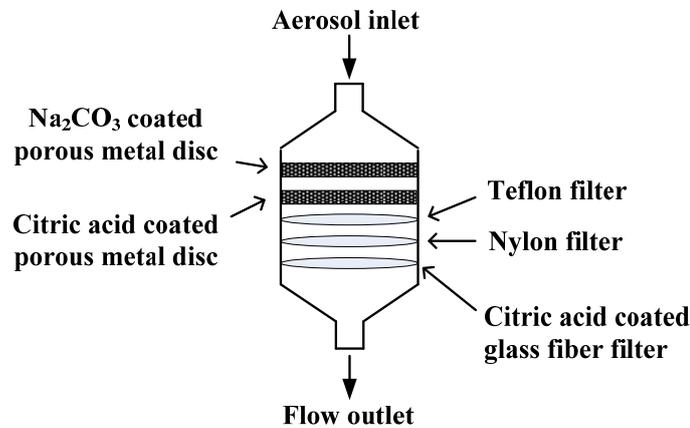


圖 3.12 PDS 示意圖。

如表 3.9 所示，採樣頻道在配置 A 中僅有頻道 2 被改為 PMS 而其他頻道則維持原本使用之鐵氟龍濾紙匣。由該頻道配置所採集下來的樣本則是用來評估採樣過程以及濾紙後續調理過程中所產生的 PM_{2.5} 採樣干擾。當採樣頻道改為配置 B 時，除了頻道 1 之外，其他所有頻道均被改為 PDS，此時所採集的樣本則是用來評估濾紙過濾速度(V_f)對微粒揮發程度的影響。這些 PDS 均使用相同的操作流量 (4.17 L/min)但不同的過濾速度。其中裝載在頻道 2 之 PDS 的 V_f 維持在原本的 10 cm/s (有效濾紙直徑: 29.8 mm)。對於裝載在頻道 3 (PDS_w)及頻道 4 (PDS_D)的 PDS，本研究會在其鐵氟龍濾紙前方覆蓋一片中心開孔之直徑分別為 20.9 及 14.9 mm 的圓形塑膠片，使其過濾速度和 WINS 及 Dichot 相等，分別為 22 及 36 cm/s。

表 3.9 MFPPS 各個 PM_{2.5} 採樣頻道的設定及分析方法。

頻道	配置種類	頻道設定	樣本分析方式
1	A ^a , B ^b , C ^c	鐵氟龍濾紙	經 24-h 調理後再秤重及萃取
2	A, B, C	PDS (V_f : 10 cm/s)	所有濾紙均於採樣結束後立即萃取
3	A, C	鐵氟龍濾紙	採樣後立即萃取
	B	PDS (V_f : 22 cm/s)	所有濾紙均於採樣結束後立即萃取
4	A	鐵氟龍濾紙	經 24、48、72、96 及 120-h 調理後再秤重， 並經 120-h 調理後再萃取
	B	PDS (V_f : 36 cm/s)	所有濾紙均於採樣結束後立即萃取
	C	VOC denuder、鐵氟龍濾紙、 CIG 濾紙	CIG 濾紙於採樣結束後立即以 OCEC 監測儀 分析

^a: 配置 A 係用來評估採樣及濾紙調理過程中無機鹽類揮發的情形。

^b: 配置 B 係用來評估濾紙過濾速度對於樣本上微粒揮發程度的影響。

^c: 配置 C 係用來評估採樣過程中 SVOC 揮發的情形。

本研究也另外利用 Pich (1964)所提出一套用來計算當微粒通過一內徑突縮流孔板時，微粒損失在此流孔板上游表面的模式來估算當濾紙有效過濾面積降至不同大小時，可能造成的微粒損失(η)，此模式如下所示：

$$\eta = \frac{2S}{1+G} - \frac{S^2}{(1+G)^2} \quad (3.10)$$

$$S = 2A + 2A^2[\exp(-1/A) - 1] \quad (3.11)$$

$$A = St_0 \sqrt{G} \quad (3.12)$$

$$G = \sqrt{A_o / A_i} / (1 - \sqrt{A_o / A_i}) \quad (3.13)$$

A_o 及 A_i 分別為縮減過後及原本的濾紙有效過濾面積(m^2)，而 St_0 為史托克斯數，其定義為：

$$St_0 = \frac{\rho_p D_p^2 U_i C_c}{9\mu D_o} \quad (3.14)$$

其中 ρ_p 為微粒密度(kg/m^3)、 D_p 為微粒粒徑(m)、 U_i 為在原始有效過濾面積下之流速(m/s)、 C_c 為微粒滑動校正因子、 μ 為空氣黏滯係數(Ns/m^2)而 D_o 則為縮減過後的濾紙有效過濾直徑(m)。由於對於微米級微粒，微粒損失機制主要為重力沉降或慣

性衝擊，當微粒粒徑越小，此機制所造成的損失會越小，此外，本研究主要針對細微粒做不同流速下之揮發量探討。故本研究僅針對粒徑為 $2.5\ \mu\text{m}$ 的微粒來計算在不同縮減有效面積下之微粒損失。計算結果顯示，當 D_0 降至本研究所使用的塑膠片內徑 20.9 及 14.9 mm 時，微粒損失率分別為 0.06 及 0.04 %，此損失量可被忽略。

有機碳揮發之評估

除了無機鹽類之外，另一項在採樣過程中主要會揮發的揮發性物質為有機碳微粒(Particulate Organic Carbon, POC)。本團隊將針對 MFPPS 中的頻道 3 作修改，使得氣流進入該頻道之後會先通過一個平行平板式碳濾紙固氣分離器(parallel plate carbon filter denuder, Sunset)，將大氣中的氣態 OC 去除，接著再由下方的鐵氟龍濾紙收集微粒，最後再放置一片用來吸附 POC 揮發產生之半揮發性 OC (semi-volatile OC, SVOC)的吸附材。該碳濾紙固氣分離器如圖 3.13 所示，其內部放置有 15 片長度為 200 mm 寬度為 31 mm 的塗敷活性碳之玻璃纖維濾紙片(Carbon impregnated glass fiber filter, CIG, ref. 10320163, Schleicher and Scheull, Inc.)，每片濾紙之間由兩條長度為 200 mm，直徑為 2 mm 的鋼條隔開，使採樣氣流可從濾紙片之間的夾縫通過，利用氣體擴散來吸附氣流中 SVOC。



圖 3.13 平行平板式碳濾紙固氣分離器。

本研究過去曾嘗試採用 VOC 固氣分離器內的碳濾紙片(Carbon impregnated filter, CIF)作為 SVOC 的吸附材，然而本研究測試濾紙的耐溫性後發現，濾紙於 $400\ ^\circ\text{C}$ 時即會產生燃燒現象。為了確保儀器不受損，因此本研究當時暫以石英濾紙作為 SVOC 吸附材來進行實驗。

然而使用石英濾紙作為 SVOC 吸附材是建構在其可完全吸附微粒所輝發出之氣態 OC 的假設上(李, 101 年度), 但實際上部分 OC 氣體仍可能穿透石英濾紙, 造成揮發量的低估。為了更進一步準確地量測 OC 在採樣過程中產生的負向誤差, 本期計畫將延續前期計畫的實驗, 並將上述之 SVOC 吸附材改為國外學者常使用的 CIG 濾紙 (Subramanian et al. 2004; Grover et al. 2008; Grover et al. 2009), 該濾紙對於 SVOC 的吸附效率可達 95 % (Eatough et al. 2003; Ding et al. 2002; Tang et al. 1994)。

在分析 CIG 上所吸附之 OC 氣體時, Sunset 監測儀內的加溫程序也和一般量測 POC 時不同, 其所使用的加溫程序共有三個階段, 且均在氮氣環境下進行。當氣流通過 VOC 固氣分離器時, 會有部分具有較低分子量的氣態 OC 會無法被吸附而造成穿透的情形(break through), 而 Eatough et al. (2001)的研究指出, 這類氣態 OC 被 CIG 所吸附後, 加溫至 200 度左右可將其再釋放出, 而被 CIF 所吸附的 OC 氣體則會再 250 至 350 左右的溫度下被釋出。因此為了區別 CIF 上所吸附穿透固氣分離器的氣體和 OC 氣體, 第一階段的樣本萃取溫度會加到 190 度, 以去除大部分的穿透氣體。第二階段則是會增溫至 220 度, 以確保這些穿透氣體被完全移除。最後階段則會增溫至 450 度, 將 CIG 上所吸附由前方微粒濾紙樣本揮發之 OC 氣體完全脫附(Grover et al. 2008; Grover et al. 2009)。

本研究所採用的 CIF 為 Whatman 公司所生產, 其型號為 1842-047, 和 Cheng et al. (2010)中所使用的濾紙相同。Cheng et al. (2010)曾測試該款濾紙在不同溫度的氮氣環境下的分析情形, 結果顯示在 250 及 300 度的溫度下, 該款 CIF 本身所塗敷的碳會被釋放出來, 進而干擾 OC 的分析結果。而當溫度降至 200 度時, 此情況即可避免, 因此該研究即使用 200 度作為此款 CIF 的分析溫度。本研究也參考 Cheng et al. (2010)使用相同的 CIF 分析溫度。

由於用來收集微粒的鐵氟龍濾紙並無法進行 POC 的分析, 故上述將頻道 3 改裝的實驗僅可量測由鐵氟龍濾紙上所輝發出之 SVOC。為了能進一步得到 POC 的數據, 本研究在使用 MFPPS 進行 SVOC 揮發量評估實驗的同時, 也會放置一部 OC/EC 即時監測儀, 以同時量測大氣中的 POC。

3.3 新興奈米產品於使用過程中逸散之定性定量分析

3.3.1 漢姆克滾筒試驗

此測試方法為本國機能性暨產業用紡織品認證與驗證評議委員會所訂定出的潔淨工作服規範之標準方法，其類似模擬潔淨工作服在使用時，微粒由紡織品逸散出來的情形。漢姆克滾筒試驗常用於定量評估在標準狀態條件下，紡織品經外力而逸散出的微粒數目。試驗儀器包含(1)漢姆克滾筒(如圖3.14)，由球磨機(ball mill)改裝而成，轉速控制在 10 ± 0.1 rpm；(2)空氣採樣管(如圖3.15)，其開口端應平行於旋轉軸心，位於旋轉栓與取樣管2.5 cm間距且於入口端約5 cm之距離，取樣管的角度從滾桶前端看應為順時鐘11點鐘之方向；(3)微粒計數器，總採樣流量為28.3 L/min ($1\text{ ft}^3/\text{min}$)，其操作及安裝應依ASTM F50之規定；(4)一個計時器；(5)經清潔與去毛邊處理的316不銹鋼棒，長500 mm(20 inch)，直徑8 mm(0.3 inch)。

在進行測試時，須將漢姆克滾筒放至於潔淨等級為ISO Class 5 (Class 100)或更乾淨的潔淨室中，且滾筒需接地，並且以計時器確認漢姆克滾筒的旋轉速度為 10 ± 0.1 rpm，將旋轉速度紀錄於實驗資料表上。接著先量測背景微粒濃度值，使用微粒計數器量測潔淨室內量測潔淨室內接近滾筒負載端 $\geq 0.3\ \mu\text{m}$ 微粒濃度，此端量測到的微粒數目濃度可視為潔淨室之濃度。使用40 cm (15.7 inch)可彎曲導電塑膠管，連接微粒計數器與取樣管。連接管應過當選擇且避免任何突發性之收縮或膨脹的情況發生，微粒計數器應避免放置於造成取樣管產生彎取過度之位置。滾筒內的微粒濃度應為潔淨室微粒子濃度背景值10%以內，其中最小的粒徑在背景值確認上視為參考粒徑值，且當滾筒內部微粒子濃度達到潔淨室背景值10%以內水準時，記錄參考與較大粒徑的微粒子濃度。

在量測完背景微粒濃度後，方可進行正式的樣品取樣與分析。首先，移開滾筒面板，保留取樣管於原來位置，再從乾淨的封口袋中，將代側潔淨工作服在沒有摺到的狀態下拿出進行測試。在這過程當中，潔淨工作服不要接觸到操作人員、地板及其他物品的表面，而且不要抖動潔淨工作服。滾筒在靜止及微粒計數器在準備計數狀態下，在代側潔淨工作服放入滾筒內時，需注意先以袖口或褲口端進入(此時袖口或褲口部位是離滾筒開口最遠)。放入代測品後，啟動漢姆克滾筒，同時開始計數微粒數目。測試中應密切注意代測物品在滾筒內整個轉動的情形，因

為如果在轉動的過程中，衣服退縮至原來的皺摺狀態，而非自由的翻滾，或覆蓋住空氣取樣管的入口皆會影響到測試的結果。另外也可以從微粒計數器的採樣流速及數目辨識採樣狀態是否正常，若空氣取樣管的入口被塞住，微粒數目將會被低估。量測滾筒內衣服所產生的平均微粒數目濃度，應於轉動的第一個 10 分鐘期間內完成。最後可由下列公式求得平均微粒逸散速率 $G(d)$ ：

$$G(d) = Q \left[\frac{TC(d)}{10} - B(d) \right] \quad (3.15)$$

其中 $G(d)$ 為平均微粒逸散速率($\#/min$)， Q 為微粒計數器的採樣流量(m^3/min)， $TC(d)$ 為測試10分鐘的微粒總數目濃度($\#/m^3$)， $B(d)$ 為未放入代測紡織品滾筒內時，1分鐘平均背景微粒總濃度($\#/m^3$)。

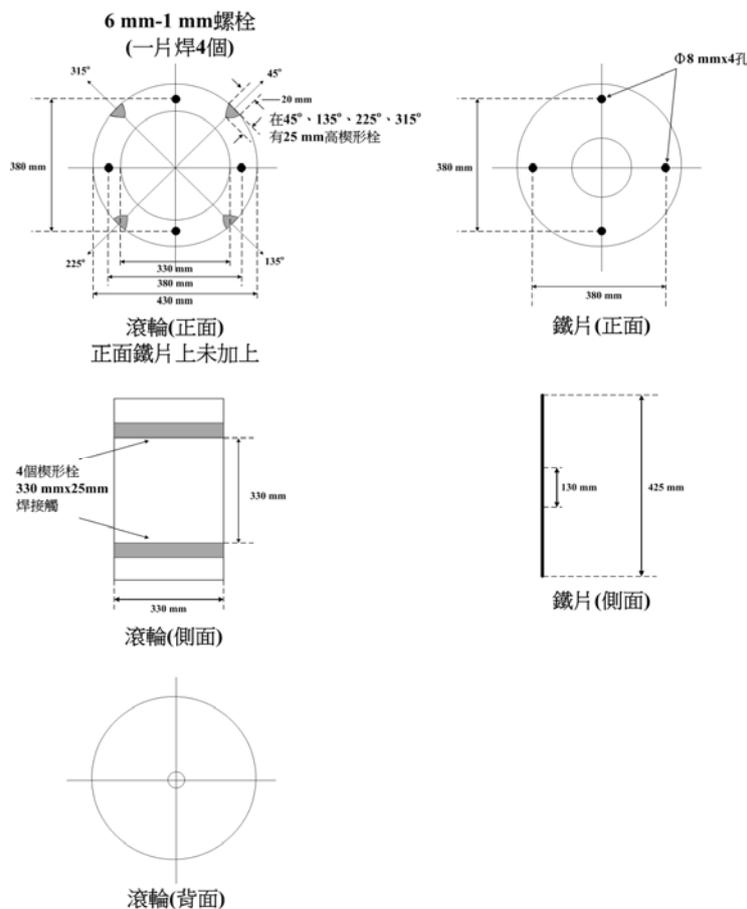


圖3.14 漢姆克滾筒結構圖

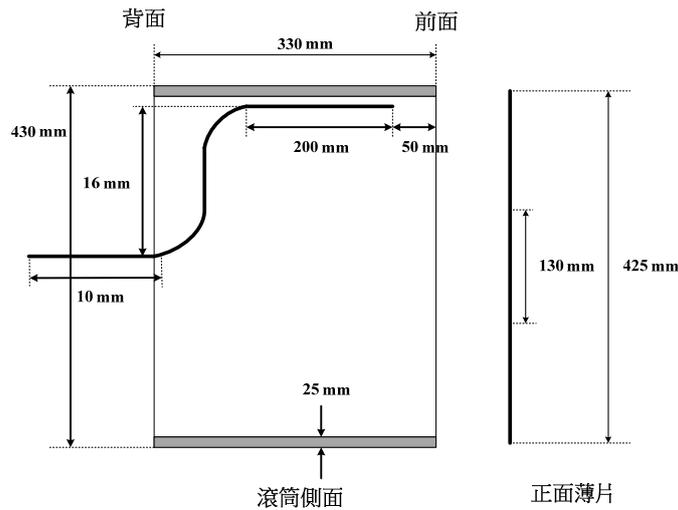


圖 3.15 空氣取樣管結構圖

3.3.2 量測及採集系統

本國目前尚無測試紡織品在使用所造成微粒逸散的特性量測的標準方法，所以本研究將建立一套轉動腔體測試機(rotating drum)，以測試奈米銀襪經1-5次轉動所釋放出的氣懸微粒逸散特性，並參考Benn and Westerhoff (2008)的實驗方法，使用一迴轉式震盪器(Orbital Shaker, model TS-500, 詠欣有限公司, 新竹台灣)固定轉速在 50 ± 2 rpm(此轉數為一般洗衣機在清洗時之轉動速度，40-60 rpm)，將代測奈米銀襪放入1 L的血清瓶後倒入0.5 L的超純水，以模擬奈米銀襪經清水清洗過程。此模擬清洗階段主要探討奈米銀襪子經清水清洗後所造成的銀釋放，所以不加入任何清潔劑以去處其造成的干擾。經過1小時的震盪後，清洗水樣品會先經過孔洞為 $0.45 \mu\text{m}$ 的濾紙過濾以分離銀微粒與銀離子，最後過濾完的水樣將會使用LA-ICP-MS法內標定量釋於清洗水中的銀成分，實驗流程如圖3.16所示。測試用的奈米銀抗菌襪將由PEN所收錄的奈米銀遠紅外線抗臭健康襪(黑色，500 NT/雙)、具有奈米標章的奈米銀抗菌襪(黑色，200 NT/雙)以及一雙無認證含奈米銀的抗菌襪(黑/灰色，105 NT/雙)。

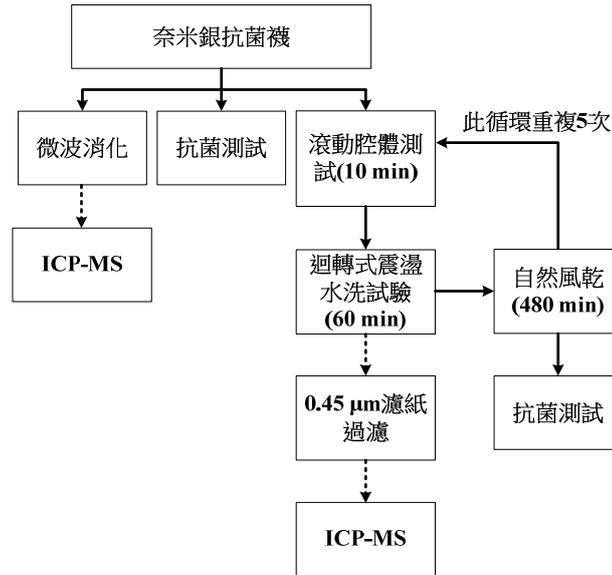


圖3.16 新興奈米產品於使用過程中逸散特性分析之實驗流程圖

圖3. 17為實驗設置圖，本研究根據潔淨工作服規範之標準測試方法，固定滾筒轉速為 10 ± 0.1 rpm，總流量控制在 28.3 L/min，後端使用掃描式電移動度粒徑分析儀(SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer, Model 3936, TSI Incorporated, St. Paul, MN, USA)以及氣動粒徑分析儀(APS, Aerodynamic Particle Sizer, Model , TSI Incorporated, St. Paul, MN, USA)量測未放置代測紡織品在滾筒腔內的微粒數目濃度分布，量測的時間為10分鐘，並將其濃度平均且定義為背景值。在未轉動與轉動(未放入襪子)時轉動腔體內部的微粒數目濃度可降至 $0-3$ #/cm³以下，如圖3.18所示，微粒的表面積濃度也可將低至 $0-0.02$ μm²/cm³以下。在完成背景值測定後，便可將代測紡織品放至滾筒內開始正式的轉動腔體測試。

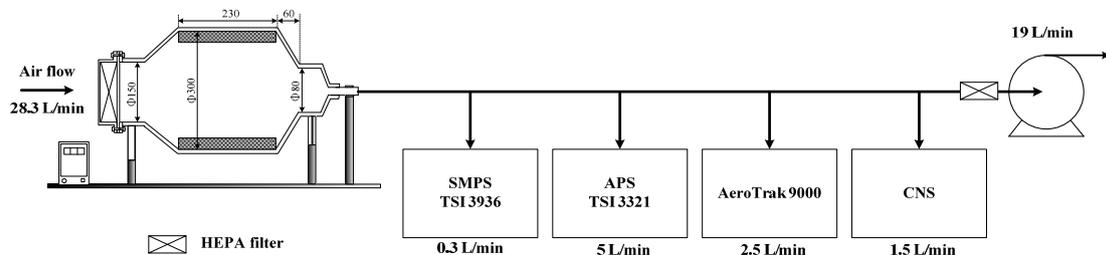


圖 3. 17 氣懸微粒量測及採集系統圖。

此外，本研究將使用本團隊自行研發的濃縮奈米採樣器 (CNS, Microorifice-based Concentrated Nanoparticle Sampler) 採集由代測物品逸散出的微粒樣品，供穿透式電子顯微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscopy) 觀察微粒形貌，同時使用能量散射光譜儀 (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) 分析微粒元素成分，以探討逸散微粒的特性。

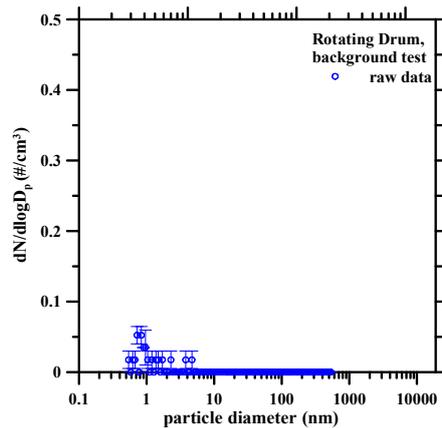


圖 3.18 轉動腔體測試平台之背景數目濃度分布。

本研究為了觀察微粒形貌以及分析微粒成分，已研發出一濃縮奈米採樣器供掃描式電子顯微鏡 (SEM, Scanning electron microscope)、穿透式電子顯微鏡 (TEM, Transmission electron microscope) 與能量散射光譜儀 (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) 之樣品製備用。此採樣器包含一個旋風器和一個濃縮微孔過濾器。本濃縮過濾式裝置具有一多微孔噴嘴 (含 137 個直徑為 55 μm 的噴嘴)，相較於其他樣品製備方法，此設計不僅可將微粒集中於各個噴嘴下方也可縮減採樣時間。本採樣器依照後端 CPC 的操作流量 (high flow mode, 2 L/min) 下，所產生的壓損為 69 cm H₂O。採樣之前，在噴嘴下方各放置一片 PCTE 濾紙及一銅網，即可同時將奈米微粒收集至兩種樣本基質上且完成 TEM 及 SEM 影像觀察的樣品製備程序。

3.4 研究探討以雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀法(LA-ICP-MS)內標定量環境微粒樣品之可行技術

3.4.1 LA-ICP-MS 分析技術簡介

傳統上，固態樣本都是先經過消化或萃取處理為溶液，經霧化器後以載體導入，再以 ICP-MS 分析其金屬成分。而 LA-ICP-MS 是利用雷射光剝蝕未經處理的原固態樣本表面後，再以 Ar 氣將樣品載至 ICP 焰炬游離，逕以 ICP-MS 分析，近年來逐漸被採用以分析樣本中元素成分。目前已發展多種固態直接分析方法用於分析地質、環境及材料樣本，有定性、半定量、及定量的，除 LA-ICP-MS 外，尚有如 INAA、ED-XRF、PIXE、TOFMS 及 SIMS 等。

該 LA-ICP-MS 方法早在 90 年代初開始被用在地質樣本(Gray, 1985)，尤其是岩石中所包覆之結晶體(Heinrich et al., 2003)，之後迅速應用在其他方面，例如在海洋研究方面，分析貝類外殼中的 Mg、Sr、Ba、Mn 等元素，元素濃度的變化也記錄著過去環境的變異(Lazareth et al., 2003)。Takesue and Van Geen (2004)於湧升流地區找到一種貝類，其殼體中的 Mg/Ca 比值可與當地的大氣溫度變化呈現良好的關係。分析魚耳石來瞭解水質環境及遷移歷史(Hamer et al., 2003; Gemperline et al., 2002)；分析珊瑚中之微量元素，以瞭解過去環境及氣候變遷(Wyndham et al., 2004; Runnalls and Coleman, 2003)。

在大氣氣膠研究方面，Wang et al. (1997; 1998; 1999)及 Tanaka 與其團隊(Tanaka et al., 1998; Narita et al., 1999; Okuda et al., 2004; 2006; 2007; 2008)成功將其應用於大氣微粒之金屬元素分析，Okuda et al. (2008)甚至用以長期分析北京大氣微粒中之毒性重金屬，發現燃煤是最主要的污染來源。此外，該法亦可應用於地質研究上同位素比值分析，做為定年依據，唯該法通常需連接高解析感應耦合電漿質譜儀或多接收器之磁場感應耦合電漿質譜儀。Motelica-Heino et al. (2001)將馬路揚塵壓成錠狀後以 LA-ICP-MS 分析其中的白金族元素(Pt、Pd、Rh)，偵測極限可至 100ng/g、RSD <3%。

因為雷射剝蝕只需要破壞非常微小的區域，該方法也應用於考古學的研究上，Devos et al. (1999)分析了古董銀器上的 Zn、Cu、Pb、Bi 等元素，雷射的剝蝕孔徑只有 100 μm ，即使分析後也很難以肉眼察覺。Wanner et al. (1999)分析了中世

紀時期鐵器上的 V、Cr、Mn、Ni、Cu 等元素。

LA-ICP-MS 具有許多分析優點，諸如多元素分析、偵測極限低、線性範圍廣、直接、快速、免前處理、節省實驗試劑(所以乾淨、環保)、近於非破壞性(破壞的相當有限，樣本可以作為其他分析)、可以了解樣本空間上的變化特性，不過關於最後這項優點，大氣濾紙樣本一般與岩石、珊瑚、樹輪、魚耳石不同，在分析大氣濾紙樣本時希望濾紙上的顆粒需均勻分布，或者分析的面積要夠大以具有足夠的代表性。基本上，該方法可偵測濃度低至 ppm 甚至 ppb 級，但隨測定元素、樣本基質、以及雷射剝蝕系統之參數仍有差異。

在另一方面，LA-ICP-MS 亦具有一些缺點，包含因為大顆粒不完全揮發及揮發性成份(元素)易於剝蝕(Kuhn and Günther, 2004)所造成的元素分化(Elemental fractionation)，及剝蝕後之不同大小氣膠顆粒傳輸速度不一、不同材質輸送管之材質影響輸送效率等等，但最重要的往往是欠缺與樣本基質匹配的標準品提供準確定量之依據。目前 LA-ICP-MS 應用於分析氣膠樣本時，其標準品的製備方式有以下幾種，

1. 將標準溶液滴於空白濾紙上，乾燥後即可為標準濾紙，可將標準品稀釋至適當濃度(Rauch et al., 2010; Tanaka et al., 1998; Hsieh et al., 2011; Okuda et al., 2008; Brown et al., 2011)。
2. 將標準粉末收集在濾紙上，可混合多種標準粉末來製備(Chin et al., 1999; Wang et al., 1998)。
3. 將單一標準粉末與黏著劑依不同比例混合後再以壓錠方式製成(Stankova et al., 2011)。
4. 購買市售之標準參考濾紙(NIST-2783)，但是其樣本是收集於 PC(PolyCarbonate) 濾紙上(Gligorovski et al., 2008)。

上述方法 1 在製備上較方便、快速，但在分析時必須確認雷射量能完全將樣本剝蝕，且此方法有基質不符的困擾。方法 2 可製備與樣本基質相符之標準品，但是檢量線的線性範圍小，且過去研究所用標準濾紙上的顆粒量過大，與真實樣本差異太大。方法 3 所製備的檢量線線性範圍可控制，但是黏著劑的種類與比例也會影響與樣本基質的差異，且此方法的分析誤差較大。方法 4 的標準品售價相當昂貴，僅限於少數元素，基質過於簡化，不適合用於常規的分析，且目前只有

PC 濾紙，而非 Teflon 濾紙，由上述各種方式看來，在製備檢量線標準品的方法上仍有改善的空間，這也是本研究的目標之一。

本研究分析微粒中金屬成分的方法有兩種，一種是以 LA-ICP-MS，利用雷射將樣品剝蝕，另一種為傳統微波消化法，將濾紙樣本消化後再分析，而檢測方法則同為使用 ICP-MS 分析樣品中微量金屬元素。使用微波消化法時，先以霧化器 (Nebulizer) 將待測消化液先經霧化處理後，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。以下將進一步介紹這些方法。

LA-ICP-MS 是將雷射剝蝕系統 (Laser Ablation System, UP213, New Wave Research, USA) 連接於質譜儀的前端，直接以雷射將樣本剝蝕後由載流氣體帶進質譜儀分析，此方法比 MW-ICP-MS 更節省時間且可避免過多前處理所造成的汙染，圖 3.19 為本研究實驗所使用的雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀。

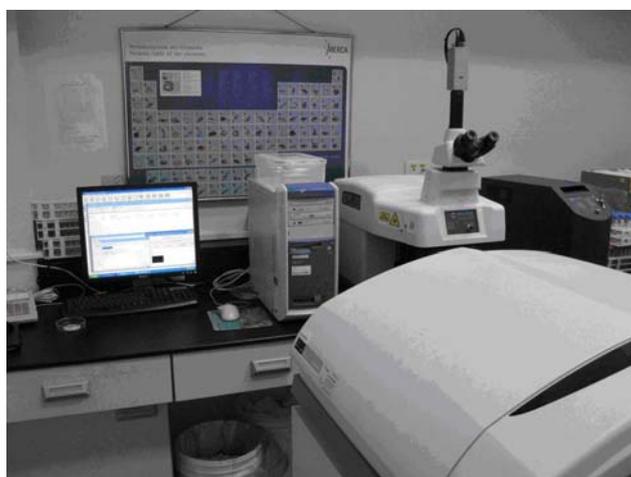


圖 3.19 LA-ICP-MS 配置圖，右後方為雷射剝蝕系統、前方為質譜儀。

與傳統質譜儀的分析相同，雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀為了有較好的分析結果，在進行分析之前會針對儀器的各項參數進行最佳化並確認儀器的狀況。分析時的各項參數如表 3.10 所示。

表 3. 10 LA-ICP-MS 分析時使用參數。

ICP-MS	Argon Gas Flow Rate (L/min)	1.2
	RF Power (Watts)	1250
	Lens Voltage (Volts)	7.5
	Analog Stage Voltage (Volts)	-1950
	Pulse Stage Voltage (Volts)	1250
	Scanning Mode	Peak Hopping
	Dwell Time (ms)	100
	Detector Mode	Dual (Pulse & Analog)
Laser Ablation	Wavelength (nm)	213
	Ablation Rate (Hz)_ Aerosol	1
	Ablation Rate (Hz)_ NIST612	10
	Spot Size (μm)_ Aerosol	40
	Spot Size (μm)_ NIST612	100
	Fluence (mJ)	2~6
	Scan Speed ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	15

3.4.2 傳統濾紙消化處理

本研究是以 CEM 公司所生產之高效能微波消化系統(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 HNO₃ (MERCK,GR 級) 加 1.5ml MQ-water 來清洗，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 HNO₃ 及 1.5ml HF (皆為 MERCK, Ultrapur 等級)進行消化，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。清洗及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)
清洗	1600	70	10	170	18
消化	1600	90	8	170	7
	1600	100	7	200	20

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 ICP-MS 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 HNO₃ 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 HNO₃ (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 ICP-MS 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，結果如表 3.11。

表 3.11 標準品 NIST SRM1648 分析結果，包括準確值及精確值。

	Certified value (µg/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

	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Accuracy (%) (n = 5)	Precision (%) (n = 5)
Pb	6550	93	2
V	127	100	1
Cr	403	93	1
As*	99	108	1
Y*	13	115	4
Se	27	105	8
Ge*	12	118	4
Rb*	52	92	3

*NIST 僅提供 non-certified 或 reference values.

3.4.3 ICP-MS

感應耦合電漿質譜儀是現今靈敏度最佳、偵測極限最低、精密度高、線性範圍寬廣之微量元素分析設備，而且具分析快速、可同時量測的元素多的優點，商業化後很快應用在不同領域，涵蓋地質、材料、環境、醫藥、生技、食品、工業等。一般而言，該設備包含幾個主要部分：進樣系統、感應耦合電漿離子源、以及質譜儀。其中感應耦合電漿離子源的部分又可包括焰炬 (torch)、取樣介面、真空系統及透鏡 (Lens)；而質譜儀部分又可包括四極柱、偵測器及資料處理與系統控制器 (圖 3. 20)。ICP-MS 分析最棘手的問題是遭遇質譜干擾，造成同質量光譜干擾的背景離子，主要來自氬氣產生 Ar 離子或溶液樣本中的無機酸在電漿裡產生的離子，目前已有許多改善方法，如採用超音波霧化器、同心圓式微小霧化器、以及使用冷電漿等，另外在霧化器中導入少量氮氣亦可降低某些背景離子。

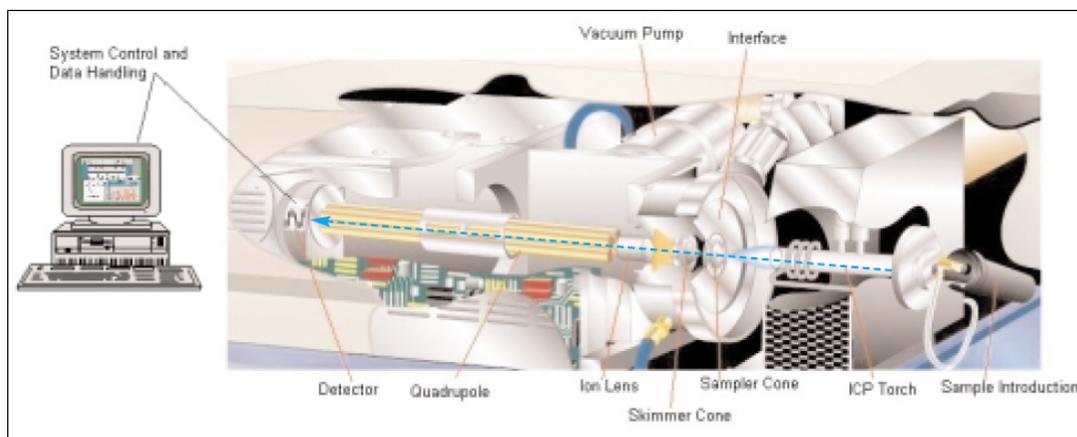


圖 3. 20 四極柱 ICP-MS 的組成。(<http://www.perkinelmer.com/>)

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)，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、Ag、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、Cr、As、Y、Se、Rb、Cs、及 Ga 等微量元素，分析時的各項參數如下：

表 3. 12 ICP-MS 分析時使用參數。

Nebulizer Gas Flow Rate (L/min)	0.88
RF Power (Watts)	1250
Lens Voltage (Volts)	7.5
Analog Stage Voltage (Volts)	-1950
Pulse Stage Voltage (Volts)	1250
Scanning Mode	Peak Hopping
Dwell Time (ms)	100
Detector Mode	Dual (Pulse & Analog)

3.4.4 執行雪山隧道微粒 (MOUDI) 採樣，佐以傳統微波消化分析元素含量，並應用雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)方法直接定量，互為驗證比較。

車輛污染物排放的研究，過去是量測汽車於一般行車模式下由排氣管所排放的微粒，並進一步分析微粒中的化學成分(Hildemann et al., 1991)，此方法的優點在於可瞭解汽車排氣中微粒的化學成分，但是其缺點為採樣不易、花費較高且只考慮從排氣管排出的微粒，並未將微粒成長及擴散、不同車輛排氣的混合、輪胎與煞車皮磨損的貢獻及路面揚塵的影響等納入考量。

過去(Allen et al., 2001; Geller et al., 2005; Huang et al., 2006; Duong and Lee, 2011; Hays et al., 2011)也曾於隧道與道路旁針對汽機車排放的微粒進行粒徑分佈及化學成分的研究。研究結果顯示，僅限小型車通行與混合通行(大、小型車)隧道中的成分特徵有明顯差異，其它影響因素還包括車流量、行車速度及路面種類等。雖然上述研究針對微粒樣本中金屬成分的粒徑分布資料仍有不足，但是其結果仍可當作本研究參考之依據。

Chang et al. (2007)曾於雪山隧道通車前後測量不同交通流量下 CO、SO₂、NO_x 及 PM₁₀ 的濃度，並建議可依這些氣體濃度當作隧道風扇開啓的指標，但是當時並未針對細顆粒及奈米顆粒的濃度與化學成分進行採樣及分析。本研究團隊 2010 年曾於雪山隧道的入口及後段進行奈米微粒的成分分析，當時使用了 MOUDI 及 Dichot 兩種採樣器，收集後的濾紙樣本共分析了金屬元素、有機碳及元素碳、有機化學成份及陰陽離子等，雖只進行四次的採樣，但也獲得金屬成分的粒徑分佈資料與其它結果，初步結果如下：

雪山隧道內的標本，其金屬元素（包括 Fe、Ba、Ti、Mn、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Cr、Ga）濃度皆高於隧道出口，其中 Ba、Cu、Mo、Sn 和 Sb，顯然與煞車皮與輪胎磨損，以及汽車尾氣排放有關(Lin, et al., 2005; Furusjo, et al., 2007; Hjortenkrans, et al., 2007; Canepari, et al., 2008; Johansson, e al., 2009)。進一步分析部份元素間(Cu/Fe、Ba/Fe、Sb/Fe、Ba/Cu、Mo/Cu、Sb/Cu)的相關性，結果如圖 3. 21。由圖可看出這些元素間在三種粒徑範圍(PM_{2.5-10}、PM_{0.32-2.5} 及 PM_{0.32})內的相關性都非常好，這些特徵關係(比值)有潛力成為特定污染來源，尤其是車輛排放（包括剎車皮與輪胎磨損，以及尾氣排放）的指標。

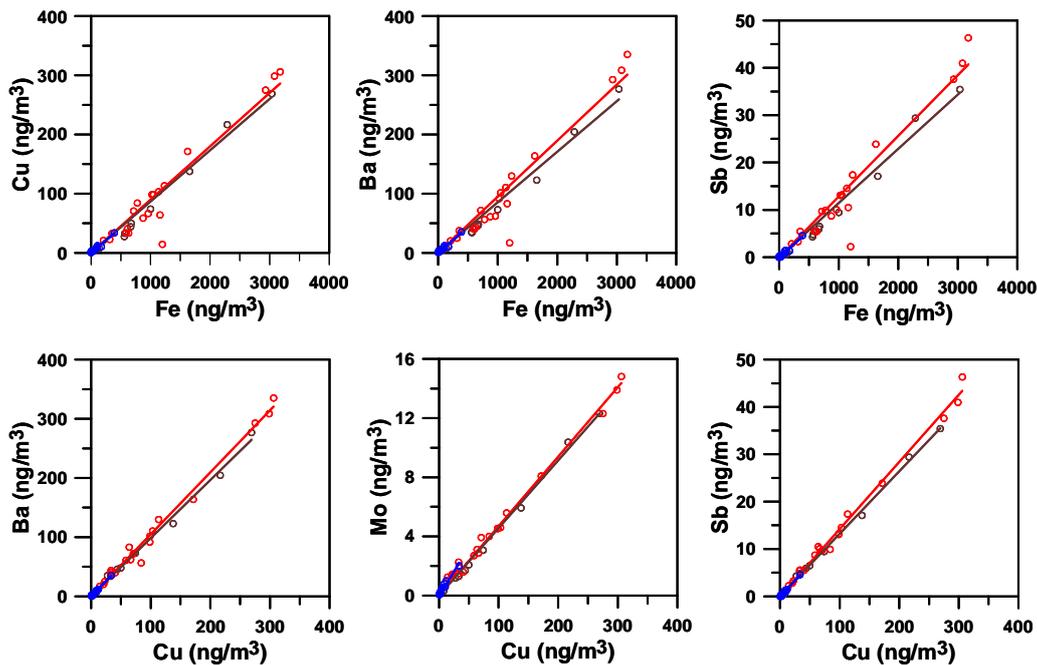


圖 3.21 雪山隧道內各粒徑樣本中元素間的相關性。

此外，金屬元素粒徑分佈之型態也提供了與來源相關的重要訊息(如圖 3.22)，雪山隧道的採樣基本上是在七月及八月的週六和周日進行，在這期間雪山隧道內異常嚴重塞車，周日塞車情況又甚於週六。結果發現幾次的隧道採樣除了隧道內金屬濃度甚高於隧道口外，周日的濃度又明顯高於週六，尤其是隧道內不少重金屬濃度異常地高。雪山隧道內之特徵元素有 Ba、Cu、Cd、Zn、Sb 與 Sn，且這些元素之粒徑峰值均在 1.0-1.8 μm ，此研究結果與國內交通運輸量密集地區(Lin et al., 2005)之結果一致，此外值得注意的是 Cr、Pb、V 的峰值同時出現在 0.32-0.56 μm ，為更小的粒徑範圍，推測與雪山隧道內目前已開放大客車(柴油車)，受交通源尾氣燃燒排放之影響有關(Wang et al., 2003)。

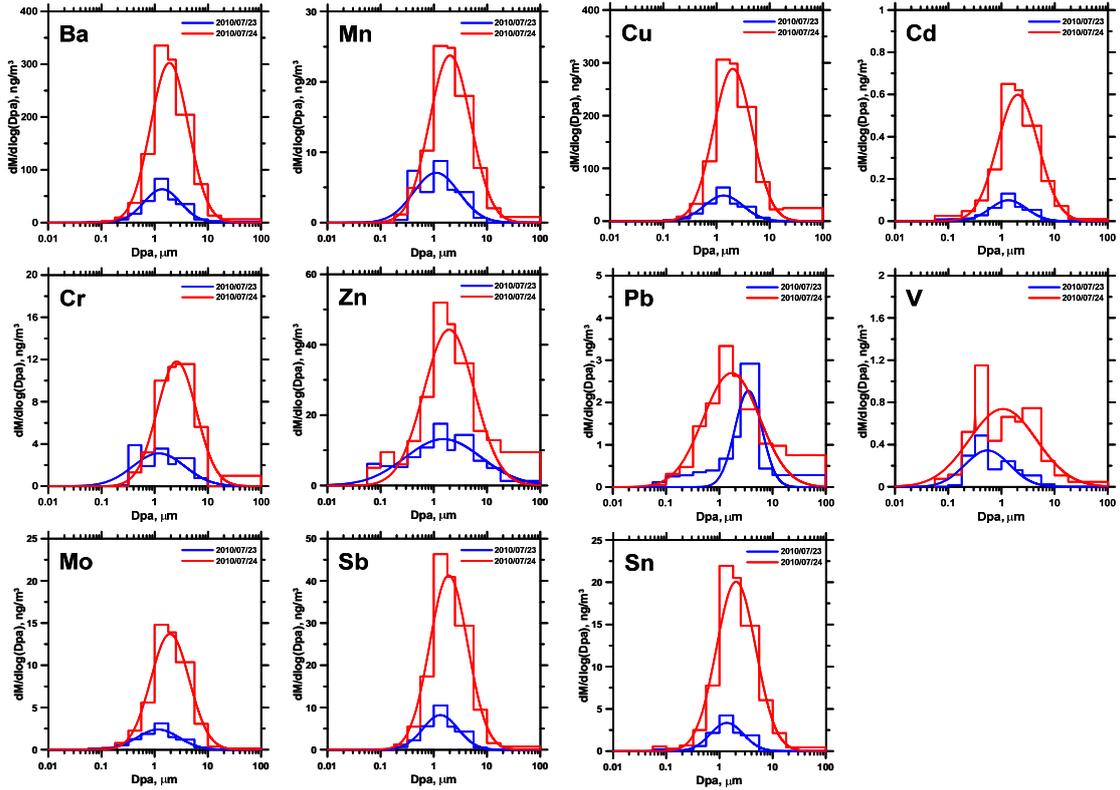


圖 3.22 雪山隧道內七月 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。

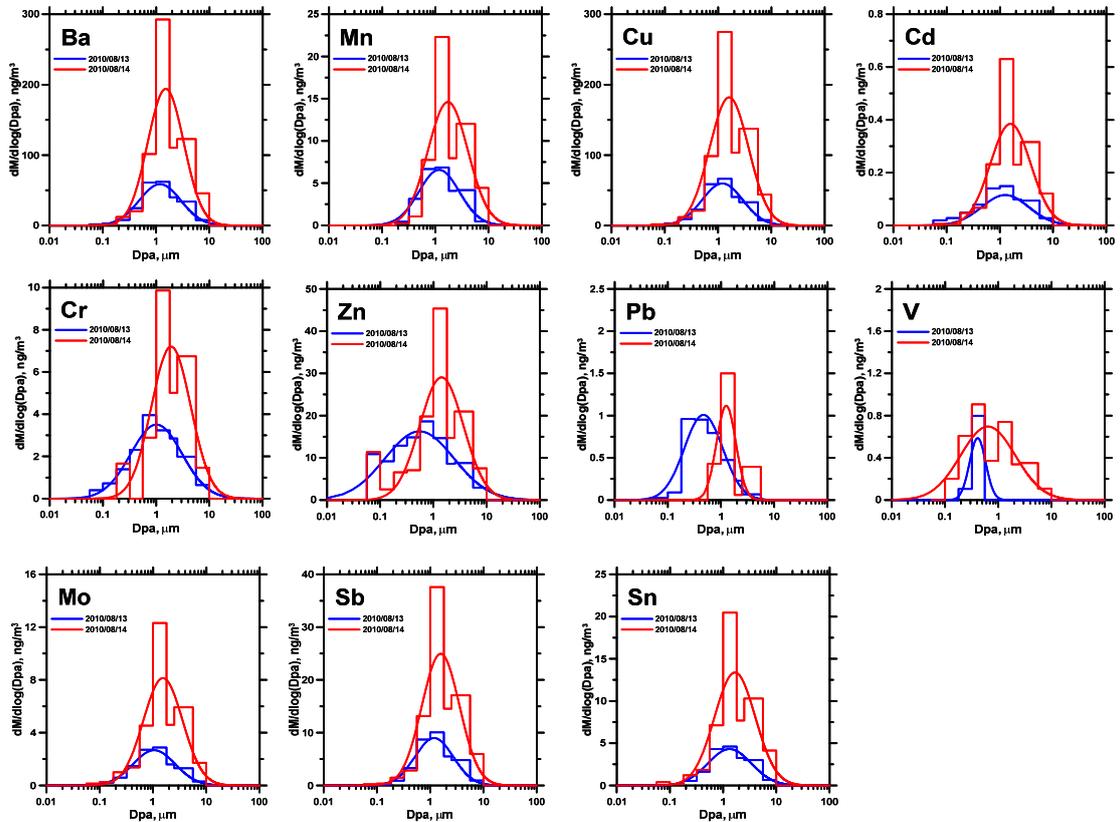


圖 3.22 續 雪山隧道內八月 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。

由上述結果來看，目前雪山隧道因通行車輛種類仍屬單純，在車輛尾氣排放的特徵元素濃度或指標元素間比值的研究上仍是絕佳的地點。過去所累積的數據仍嫌不足，因此未來還值得進行深入的研究。過去採樣後的樣本需要經過酸消化處理才能以 ICP-MS 分析其金屬成分，過程中可能受到汙染，也較花費時間，本研究團隊利用所發展的 LA-ICP-MS 方法，預期可有效、快速的分析樣本中的金屬元素成分，加上隧道中的元素濃度均比一般大氣環境中的高，因此更可用於探討短時間內的濃度變異與其它突發事件的研究。

本研究所使用的採樣器為 MOUDI，採樣所用的濾紙為鐵氟龍濾紙(Pall, 47mm diameter, 1 μ m pore size)，濾紙在採樣前後均先經過調理(48Hrs、25 $^{\circ}$ C、40%RH)，調理後的濾紙在天秤室中以六位數電子天平(MettlerToledo, MX5, Switzerland)進行稱重，微粒樣本金屬元素的分析方法同上，一半是以 LA-ICP-MS，利用雷射將樣品剝蝕，另一半為傳統微波消化法，將濾紙樣本消化後再分析，而檢測方法則同為使用 ICP-MS 分析樣品中微量金屬元素，進而比對 LA-ICP-MS 直接定量微粒 (MOUDI) 樣品元素含量之精密度與準確度。

3.5 其它應配合事項

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

- (1) 本計畫最終成果將撰寫成英文論文一篇，與貴署參與計畫同仁共同發表於國外研討會或投稿至國際期刊。
- (2) 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。
- (3) 明確訂定每月執行進度、預期成效及查核點。
- (4) 配合管考作業，按月提報本計畫執行摘要、進度及工作成果。
- (5) 期中、期末審查外，每季提進度報告供貴署審查。
- (6) 另外配合貴署業務需求，提供必要之專業技術服務。

第四章 結果與討論

本章節內容包括有本研究至國內北部三個空品測站採樣分析的結果、濾紙採樣器與 TEOM-FDMS 之 $PM_{2.5}$ 量測結果探討、奈米銀襪使用及清洗之逸散特性量測、LA-ICP-MS 之分析技術開發及 LA-ICP-MS 在雪隧樣本的應用。

4.1 國內北部空品測站採樣分析結果

本團隊自今年 3 月起至期末報告前已至新莊、中山及竹東測站分別進行了 10 次、9 次及 17 次總共 36 次的空品測站採樣，進度已達每季至各測站執行 3 次的採樣目標(至期末報告前為本年度第三季)。在本章節中，亦將前期計畫的數據加入進行統整分析，這些數據加入之後，新莊、中山及竹東所累積的的數據分別為 55、55 及 62 筆，共 172 筆。在各個測站的採樣結果方面，本研究將探討各測站微粒軌跡、質量濃度及粒徑分佈的季節性變化、微粒中包含水溶性離子、微量元素、有機碳及無機碳等化學成分及微粒的污染物來源分析。此外，本團隊於前期計畫中也發現空品測站之 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 測值有高估本研究以手動採樣器所測得之結果的情形，因此本研究也將會針對此議題作深入的探討。

4.1.1 微粒質量濃度

微粒軌跡之季節性變化

為了探討懸浮微粒的來源區域，本研究利用美國國家海洋及大氣管理局 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) 所開發的 HYSPLIT 模式進行 7 日的逆軌跡運算(backward trajectories) (NOAA, <http://www.arl.noaa.gov>)，以研究在採樣時間點前 7 日內大氣氣流通過的地區。本研究將數據分為春夏秋冬四個季節進行討論，其個別代表的月份分別為 3 至 5 月、6 至 8 月、9 至 11 月及 12 至 2 月。

圖 4.1 為 2011 春季(僅 5 月)至 2013 秋季的逆軌跡運算結果。由圖可看出，這段期間內除了夏季的微粒分別來自於菲律賓西方的中國南海及菲律賓東方的菲律賓海之外，其餘季節的微粒均主要來自於大陸或其北方的俄羅斯及蒙古。

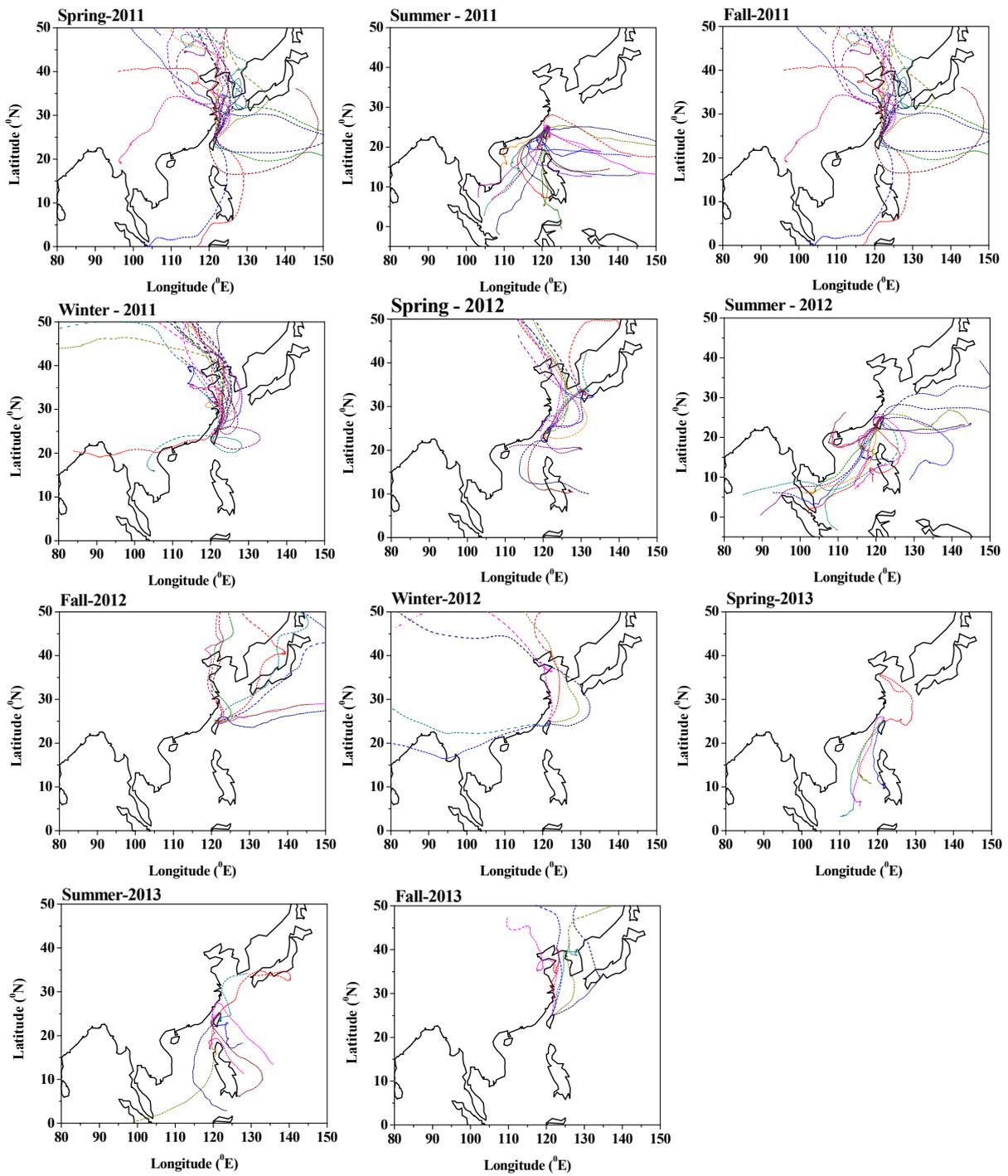


圖 4.1 2011 年春季至 2012 年秋季的七日平均微粒逆軌跡運算結果。

微粒質量濃度

本研究將由雙通道採樣器(Dichotomous sampler, Dichot, Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)採集到的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及由微孔均勻沉積衝擊器(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI, Model 110-R, MSP, USA)採集到的 $PM_{0.1}$ 質量濃度數據，依季節區分探討其季節變化趨勢，並結合環保署空品測站測得的 CO 、 O_3 、風速及降雨量資料探討其相關性。

圖 4. 2 至圖 4. 4 則分別為中山、新莊及竹東測站的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及化學成分數據。中山測站自 2011 年春季至 2013 年秋季的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 平均濃度分別為 30.77 ± 10.61 、 19.32 ± 7.70 及 $1.49 \pm 0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，若依計季節區分， PM_{10} 在春、夏、秋及冬的平均濃度分別為 30.80 ± 15.44 、 30.29 ± 9.02 、 31.21 ± 9.63 及 $30.54 \pm 12.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{2.5}$ 為 19.91 ± 10.71 、 17.86 ± 6.67 、 20.07 ± 9.56 及 $19.94 \pm 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{0.1}$ 則為 2.04 ± 0.85 、 1.87 ± 0.61 、 1.13 ± 0.28 及 $1.08 \pm 0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由圖 4. 2 可看出中山測站的 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 濃度則是在 2012 年的春季有較高的情況，平均濃度分別為 37.83 及 $23.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此現象主要為受到中國大陸長程傳輸的亞洲塵土(Asian dust, AD)影響所致(Chang et al. 2010; Lee et al. 2006; Lin et al. 2005; Lin, 2001)。此一推論除了來自於上述文獻之外，也符合圖 4. 1 的微粒逆軌跡運算結果。除此之外，由結果也可看出 2012 年春季的 CO 濃度相對其他季節也有偏高的趨勢，由於 CO 在大氣中不易與其他物質反應，可被視為空氣流動情況的指標，固可再推測除了 AD 影響之外，中山測站附近的大氣擴散循環不良也是造成該季節 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 濃度較高的原因。Chang et al. (2010)分析 2002 至 2008 年新莊超級測站的空氣品質數據時，也曾發現 PM 和 CO 濃度之間的關連性。另外觀察的本期計畫採樣結果也可發現，在 2013 年夏季， PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 濃度都有略高的情況。而觀察該季節的雨量及 O_3 的數據則可發現那幾次的採樣日均為晴天，幾乎無任何雨量，使大氣中有較強的光化反應讓 O_3 濃度提升。故推測光化反應為造成 2013 年夏季 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 濃度提升的主因。觀察該測站 $PM_{0.1}$ 的數據則可看出 $PM_{0.1}$ 和 CO 濃度在 2011 年春季至 2013 年春季的變化趨勢類似，兩者間的數據呈中度相關性($R^2 = 0.44$)，由於 CO 主要來源為汽機車排放，且中山測站又緊鄰交通繁忙的道路，因此可推測由該處所測得之奈米微粒主要是由交通源所貢獻。2013 年夏季的 $PM_{0.1}$ 數據則是和 CO 的變化趨勢相反，但和 O_3 的變化趨勢相同，故推測該季節的 $PM_{0.1}$

主要由光化反應所貢獻。另外本研究也發現 $PM_{0.1}$ 和風速之間也呈現中度相關性 ($R^2=0.45$)，當風速越高 $PM_{0.1}$ 濃度越低，顯示氣流擴散循環好壞也是影響 $PM_{0.1}$ 濃度的因素之一。

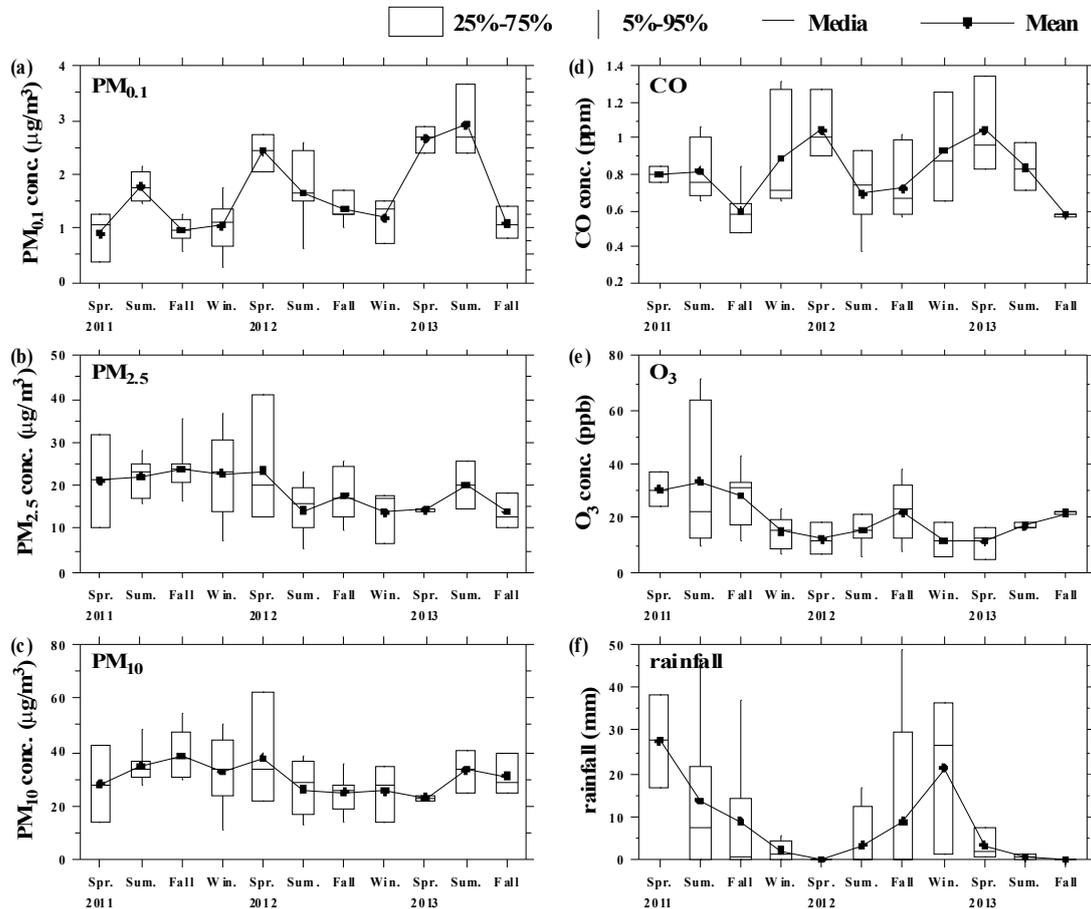


圖 4.2 中山測站(a) $PM_{0.1}$ 、(b) $PM_{2.5}$ 、(c) PM_{10} 、(d)CO、(e) O_3 及(f)雨量的季節性變化。

新莊測站自 2011 年春季至 2013 年秋季的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 平均濃度分別為 33.16 ± 14.76 、 20.14 ± 8.9 及 $1.21 \pm 0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其中 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 有高於中山站的情況，但 $PM_{0.1}$ 較中山站低。若依計季節區分， PM_{10} 在春、夏、秋及冬的平均濃度分別為 31.78 ± 12.95 、 29.54 ± 13.09 、 41.78 ± 15.46 及 $24.83 \pm 10.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{2.5}$ 為 20.77 ± 10.07 、 18.27 ± 8.07 、 23.62 ± 9.13 及 $16.07 \pm 6.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{0.1}$ 則為 1.29 ± 0.57 、 1.39 ± 0.52 、 1.19 ± 0.33 及 $0.96 \pm 0.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。觀察圖 4.3 可看出新莊測站的 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 在和 O_3 濃度有相當類似的變化趨勢，兩者和 O_3 的數據之間均呈現高度的相關性，相關係數分別為 0.68 與 0.79，故可推測光化反應也是該測

站 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 的主要貢獻來源。另外觀察 $PM_{0.1}$ 的數據則可發現，除了夏季之外，其變化趨勢也和 CO 濃度的變化趨勢類似，在扣除夏季的數據之後，兩者之間的數據也呈現高度的相關性($R^2 = 0.73$)，表示除夏季之外，新莊測站的 $PM_{0.1}$ 來源係以交通排放為主，而夏季則是由光化反應為主要貢獻來源。另外觀察雨量的數據可發現，2012 夏季與 2013 春季的雨量較高，進而造成此兩季節 $PM_{2.5}$ 與 PM_{10} 的濃度下降。

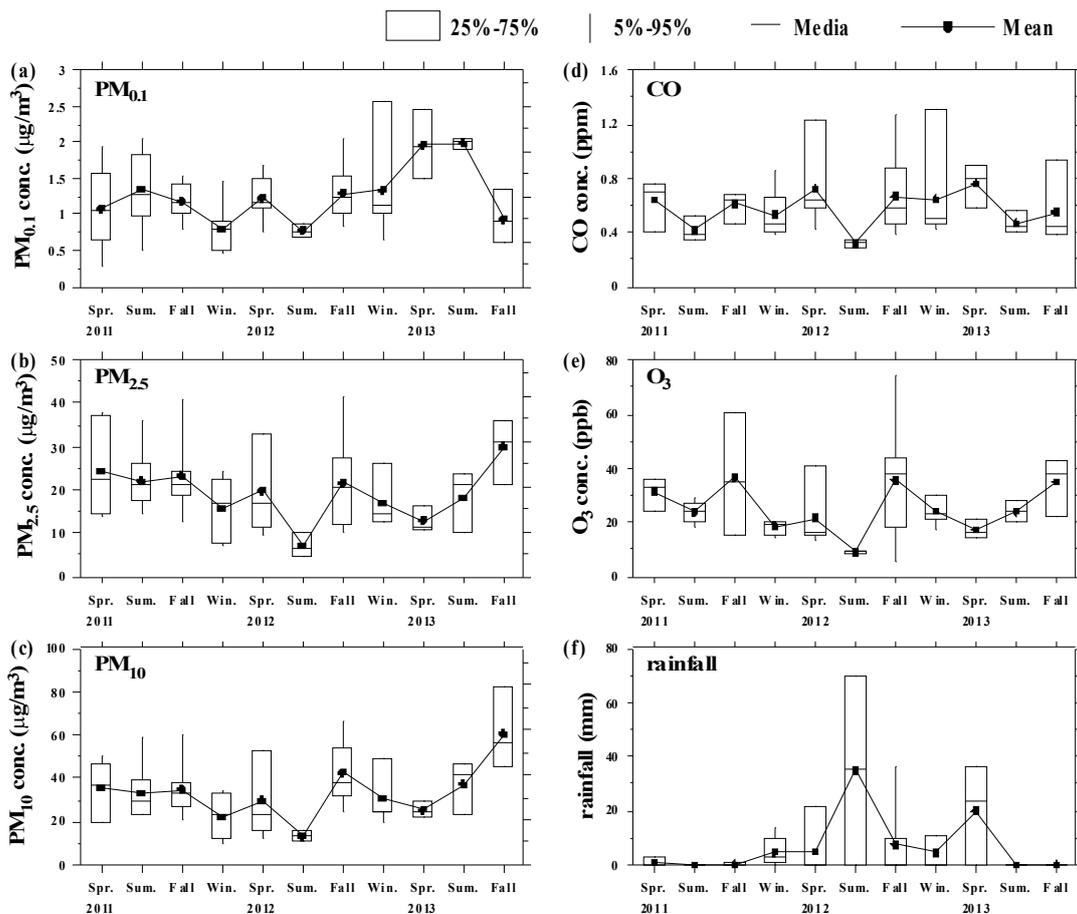


圖 4.3 新莊測站(a) $PM_{0.1}$ 、(b) $PM_{2.5}$ 、(c) PM_{10} 、(d)CO、(e) O_3 及(f)雨量的季節性變化。

竹東測站自 2011 年春季至 2013 年秋季的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 平均濃度分別為 29.87 ± 11.56 、 16.44 ± 8.47 及 $1.03 \pm 0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其各 PM 濃度均較其他兩個測站低。若依計季節區分， PM_{10} 在春、夏、秋及冬季的平均濃度分別為 29.92 ± 13.31 、 27.89 ± 9.91 、 31.24 ± 12.38 及 $30.97 \pm 10.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{2.5}$ 為 16.16 ± 9.7 、 15.41 ± 7.23 、 17.51 ± 9.52 及 $16.81 \pm 6.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{0.1}$ 則為 1.18 ± 0.59 、 1.21 ± 0.35 、 0.70

± 0.23 及 $0.92 \pm 0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。圖 4.4 為竹東測站的污染物季節變化圖，由該圖可看出該站的 PM_{10} 及 $\text{PM}_{2.5}$ 和中山測站相同均為 2012 年的春季最高，且其變化趨勢也和 CO 濃度相近，因此 AD 大陸長程傳輸及大氣循環不良均可視為竹東站在 2012 年春季主要的粗細微粒貢獻來源。另外由圖可看出 2011 年春夏兩季採樣期間的平均降雨量都偏高，故降雨是造成 2011 年春季及夏季測出較低 PM 濃度的主因。觀察該站 $\text{PM}_{0.1}$ 濃度變化情形可看出該濃度在 2011 及 2012 年夏季最高，其平均濃度分別為 1.13 及 $1.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由於該測站附近的交通排放源較少，故推測光化反應為其 $\text{PM}_{0.1}$ 的主要貢獻來源。

最後本研究也發現，三個測站的 PM_{10} 及 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度的變化趨勢均有相當高的相似度，在中山、新莊及竹東站，兩者間的相關係數分別為 0.64 、 0.80 及 0.87 。此結果顯示 PM_{10} 濃度的變化主要還是受到 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度的影響，其中的粗微粒 ($\text{PM}_{2.5-10}$) 在各站的季節性變化並不明顯。

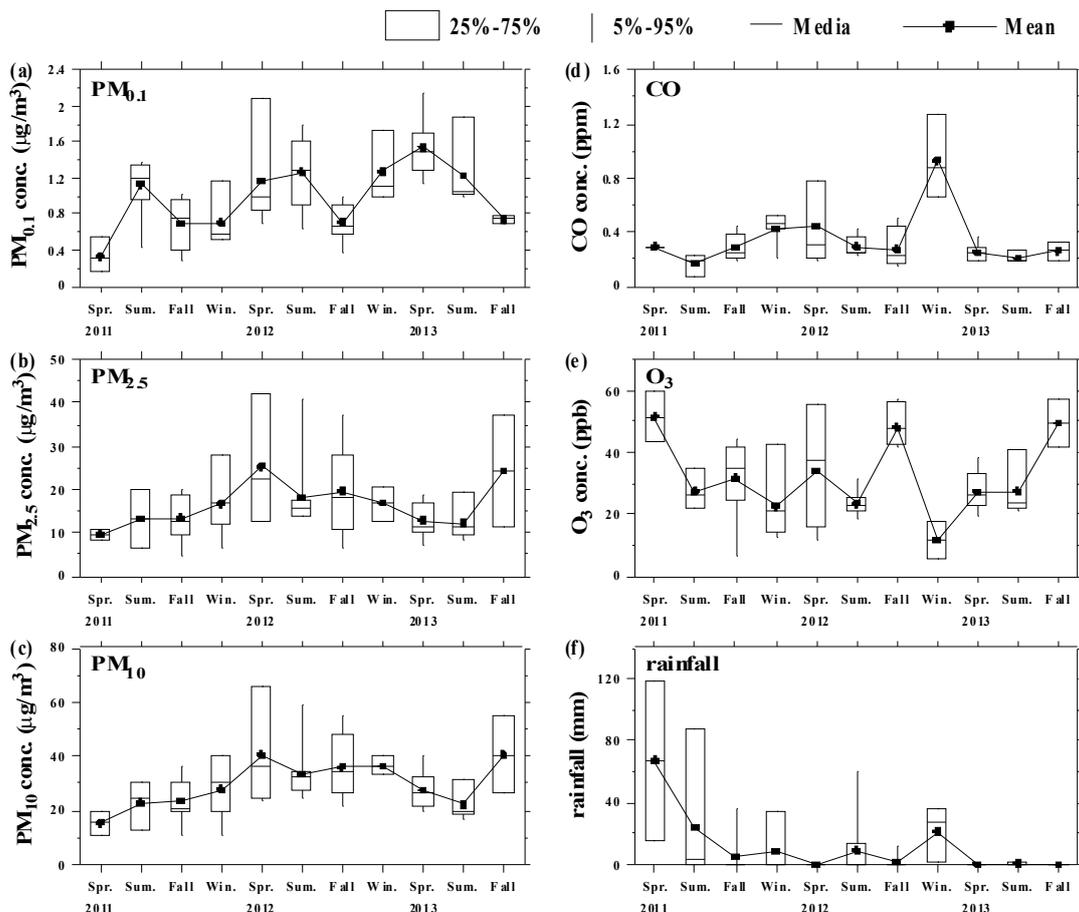


圖 4.4 竹東測站(a) $\text{PM}_{0.1}$ 、(b) $\text{PM}_{2.5}$ 、(c) PM_{10} 、(d) CO 、(e) O_3 及(f)雨量的季節性變化。

微粒粒徑分佈

圖 4. 5 為本研究在新莊、中山及竹東三個測站，各個季節的質量粒徑分佈平均值。其中質量分佈是使用公式 3.1 與 MOUDI 所測得的原始數據進行擬合。結果顯示，除了 2011 年春季中山測站及 2012 年夏季新莊測站的採樣結果之外，其餘的質量粒徑分佈均呈現典型的都會區雙峰分佈，其累積模式及粗微粒模式的質量中間氣動直徑(Mass Median Aerodynamic Diameter, MMAD)分別為 0.44 與 5.47、0.40 與 5.64 及 0.42 與 5.38 μm 。中山測站 2011 的單峰分布微粒均集中在次微米集微粒，MMAD 為 0.89 μm ，推測造成此情況的原因為受到特殊污染物事件的影響所致。而新莊測站 2012 年夏季單峰分布的微粒則主要分布在粗微粒，其 MMAD 為 6.34 μm ，且總值量濃度偏低，造成此情況的原因為採樣期間碰到颱風，測站周遭的交通及工廠排放源微粒受到稀釋，以及大氣中含有颱風所攜帶粒徑較大的海鹽影響所致。

三個測站的平均質量粒徑分佈雖然類似，但由圖 4. 5 (a)也可看出新莊測站與中山測站累積模式的峰值略高於粗微粒模式，反之竹東測站的雙峰分佈是比較偏向粗微粒模式。主要原因為新莊及中山測站交通及工廠排放來源較多，因此空氣中主要以細微粒為主。中山測站因距離道路最近，易受到車輛所排放出新生微粒影響(Chen et al., 2010)，因此其累積模式的 MMAD 也低於其他兩個測站。而竹東測站則較靠近郊區，相較於新莊及中山測站，竹東測站的交通或工廠排源較少，產生的新生微粒也相對較少，因此在空氣中存在的微粒大部分為粒徑較大的高齡微粒，使其粗微粒模式較明顯。

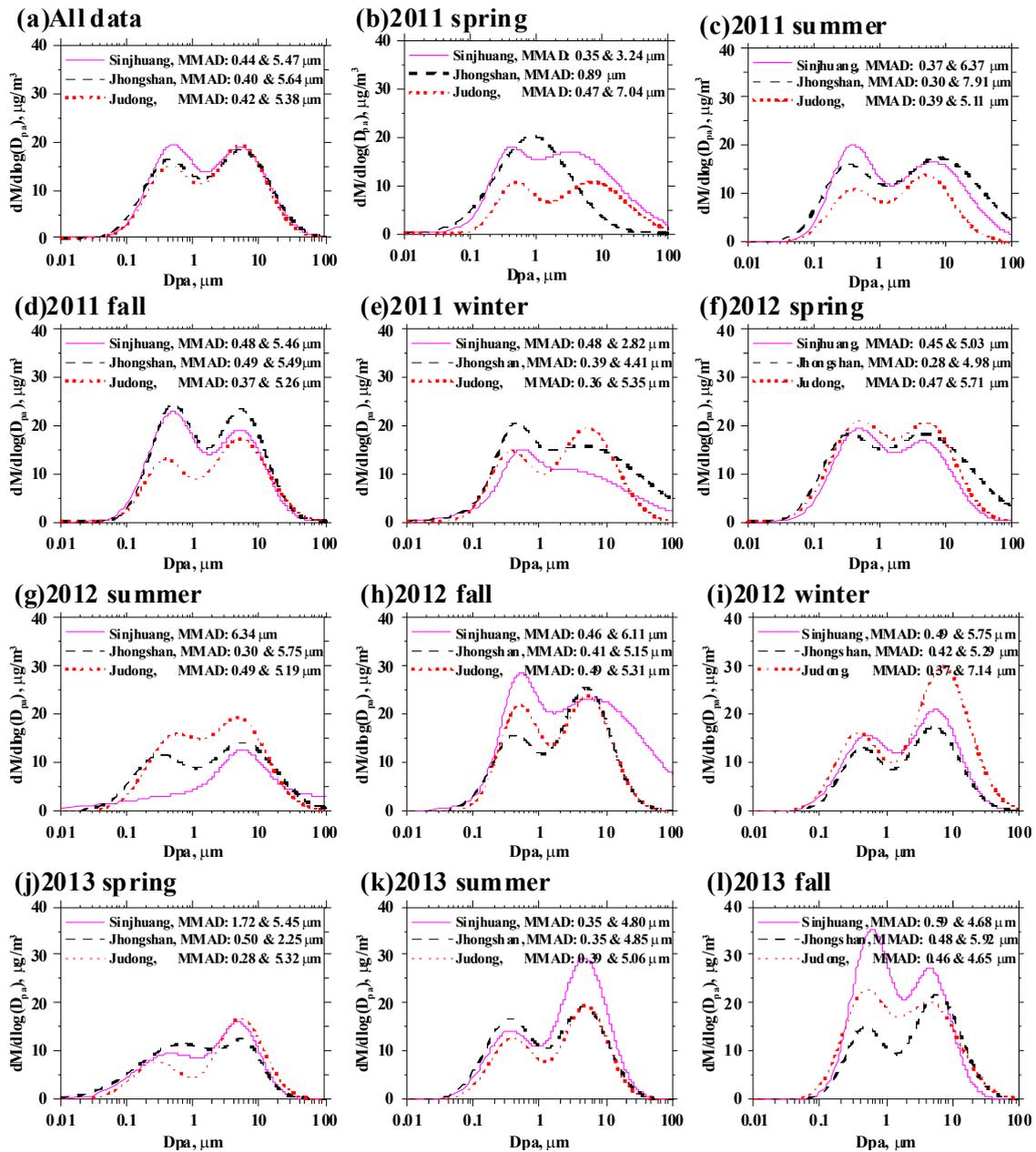


圖 4.5 新莊、中山及竹東 3 個測站所量測的質量濃度分佈季節性變化圖。

4.1.2 微粒水溶性離子成分

各測站之無機鹽類濃度

表 4.1 至表 4.3 分別為中山、新莊及竹東測站於 2012 年 01 月至 2013 年 10 月的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 樣本中水溶性離子成分的質量濃度。綜觀三站的數據可發現，離子佔總微粒質量的比例在 $PM_{0.1}$ (14 - 20%) 樣本中均低於 $PM_{2.5}$ (39 - 46 %) 及 PM_{10} (36 - 40 %) 樣本，造成此現象之主因為 $PM_{0.1}$ 微粒的主要來源為在大氣中剛形成不久的原生微粒如 OC、EC 及 SO_2 等(Cao et al. 2013)，其所含的無機鹽類成分較低，而 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 這些較大的微粒因滯留在大氣的時間較長，微粒表面會因具有凝結的水分而和大氣中的無機氣體反應或是受到光化反應而產生二次氣膠，使其微粒成分中無機鹽類所佔比例較高。

另外由結果也可看出，中山站及新莊站 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 離子佔質量濃度的比例相當接近，平均介於 36 至 39 % 之間，此比例和 Chen et al. (2010) 於道路旁的採樣結果相近。這是由於前者位於交通繁忙的都會盆地地區，主要會受到交通汙染所影響，而後者則是位於工廠林立工業及交通繁忙的地區，汙染物除了受到汽機車排放廢氣影響外，更受到各工廠每日排放不同的廢氣影響。然而觀察兩站 $PM_{0.1}$ 中離子佔質量濃度的比例則發現，中山站約為 13.85 % 明顯低於新莊站的 19.09 %，造成此現象之原因推測為相較於新莊站，中山站的位置較鄰近一條交通繁忙的道路，使其容易採集到由汽機車所排放較新鮮且成分大部分為 EC 的奈米微粒，因而降低了中山測站水溶性離子在奈米微粒中佔有的比例。竹東站 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 樣本中水溶性離子佔微粒質量的比例則是最高，平均分別為 37.18、46.08 及 19.69 %。竹東測站的空氣樣本中具有較高離子成分的原因為相較於其他兩個測站，竹東站位處郊區，交通排放源少，且附近較少有會排放出有機物種及金屬的汙染源，使大氣中大部分均為存於空氣中較久吸附較多無機鹽類的高齡微粒(aged particles)，或是受到光化反應而產生的二次無機鹽類。過去一些研究也指出，高齡微粒含有較高的水溶性離子成分(Cass et al. 2000; Sardar et al. 2005; Lin et al. 2009; Chen et al. 2010)。

表 4.1 2012 年 1 月至 2013 年 10 月 PM_{0.1} 各離子濃度(μg/Nm³)。

採樣地點	樣本數量	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	A/C	總離子濃度(μg/m ³)	總微粒濃度(μg/m ³)	離子占微粒質量之比率(%)
中山	41	0.01± 0.01	0.01± 0.02	0.02± 0.03	0.14± 0.1	0.02± 0.01	0.04± 0.03	0.02± 0.01	0.01± 0.01	0.01± 0.01	1.04± 0.23	0.24± 0.2	1.65± 0.7	13.85± 6.3
新莊	41	0.01± 0.01	0.03± 0.04	0.02± 0.05	0.11± 0.07	0.02± 0.02	0.03± 0.02	0.02± 0.03	0±0	0.01± 0.03	1.06± 0.20	0.23± 0.15	1.26± 0.52	19.09± 13.54
竹東	46	0.01± 0.01	0.01± 0.01	0.01± 0.01	0.12± 0.06	0.02± 0.01	0.03± 0.02	0.02± 0.01	0.01±0	0.01± 0.01	1.03± 0.18	0.22± 0.1	1.15± 0.4	19.69± 9.08

表 4.2 2012 年 1 月至 2013 年 10 月 PM_{2.5} 各離子濃度(μg/Nm³)。

採樣地點	樣本數量	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	A/C	總離子濃度(μg/m ³)	總微粒濃度(μg/m ³)	離子占微粒質量之比率(%)
中山	41	0.05± 0.06	0.08± 0.09	0.31± 0.62	4.74± 3.92	0.24± 0.2	1.32± 0.95	0.14± 0.11	0.07± 0.07	0.08± 0.12	1.1± 0.21	6.94± 4.99	17.28± 7.89	39.11± 16.43
新莊	41	0.08± 0.08	0.15± 0.17	0.43± 0.74	4.89± 3.75	0.23± 0.17	1.55± 1.05	0.2± 0.14	0.05± 0.05	0.07± 0.06	1.11± 0.33	7.55± 5.17	18.57± 9.1	39.67± 14.35
竹東	46	0.03± 0.03	0.09± 0.11	0.21± 0.38	5.47± 3.51	0.28± 0.19	1.61± 1.09	0.19± 0.14	0.08± 0.07	0.12± 0.18	1.05± 0.27	7.98± 4.69	17.45± 9.23	46.08± 9.91

表 4.3 2012 年 1 月至 2013 年 10 月 PM₁₀ 各離子濃度(μg/Nm³)。

採樣地點	樣本數量	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	A/C	總離子濃度(μg/m ³)	總微粒濃度(μg/m ³)	離子占微粒質量之比率(%)
中山	41	0.09± 0.11	0.73± 0.99	1.44± 1.09	5.97± 4.45	0.96± 0.75	1.45± 0.97	0.21± 0.15	0.21± 0.19	0.37± 0.39	1.03± 0.19	11.38± 7.37	28.31± 10.64	39.62± 20.14
新莊	41	0.14± 0.16	1.08± 1.71	1.8± 2.11	6.13± 4.04	1.01± 0.98	1.62± 1.13	0.3± 0.19	0.22± 0.23	0.41± 0.34	1.06± 0.21	12.62± 9.01	33.71± 17.07	36.39± 12.01
竹東	46	0.06± 0.05	0.69± 1.05	1.21± 1.01	6.9± 4.03	0.93± 0.73	1.71± 1.14	0.3± 0.2	0.21± 0.17	0.43± 0.45	1.03± 0.22	12.02± 5.75	31.96± 11.47	37.18± 9.45

各離子濃度佔總離子濃度之比率

圖 4.6 -圖 4.8 分別為三個測站的 PM_{0.1}、PM_{2.5} 及 PM₁₀ 樣本中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比。如圖 4.6 所示，三個測站各 PM 樣本中均以 SO₄²⁻ 為其主要的水溶性離子，此結果也和過去許多在其他國家所進行的採樣研究有類似的結果 (Kim et al. 2003; Connell et al. 2005; Lai et al. 2007; Cheng et al. 2010; Chen et al. 2010; Lin et al. 2011)。另外，比對三個測站的 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 的數據也可發現，後者的二次氣膠成分(SO₄²⁻、NO₃⁻ 及 NH₄⁺)所佔比例均顯著高於前者，顯示光化反應為三個測站之 PM_{2.5} 的主要貢獻來源。另外觀察三個測站的 PM₁₀ 微粒樣本中，發現除了衍生性離子之外還含有不少 Na⁺、Mg²⁺ 等海洋性離子及 K⁺、Ca²⁺ 等地殼元

素，然而這四種元素在 PM_{2.5} 中的濃度卻明顯較低，顯示海洋及塵土微粒以粗微粒為主。

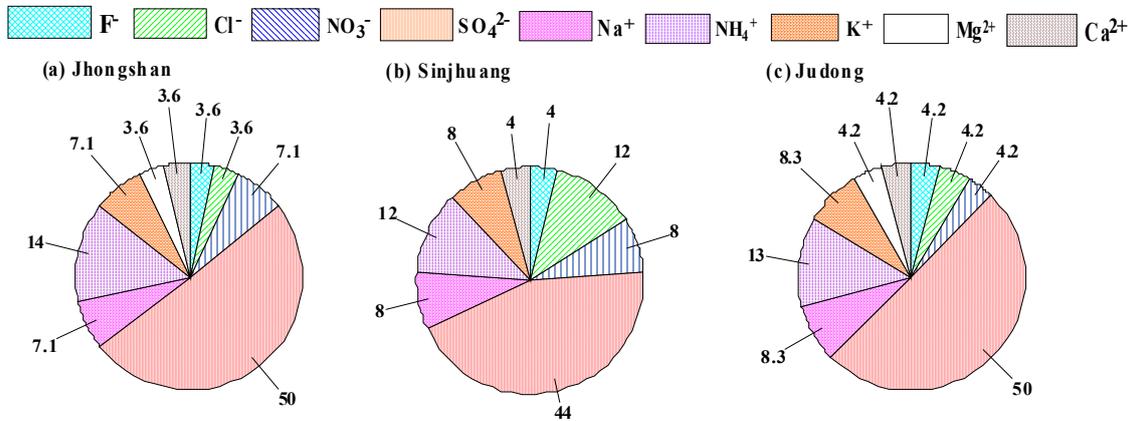


圖 4.6 2012 年 01 月至 2013 年 10 月 (a) 中山、(b) 新莊及 (c) 竹東測站 PM_{0.1} 微粒中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比(%)。

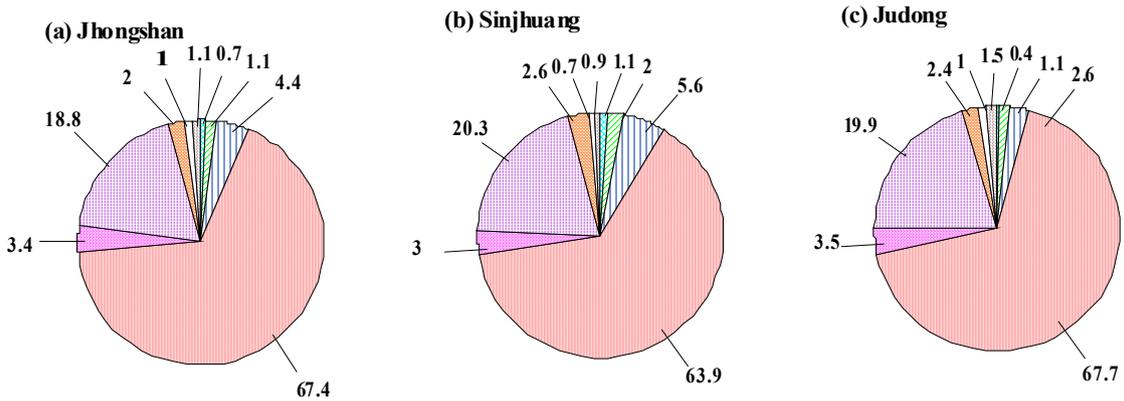


圖 4.7 2012 年 01 月至 2013 年 10 月 (a) 中山、(b) 新莊及 (c) 竹東測站 PM_{2.5} 微粒中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比(%)。

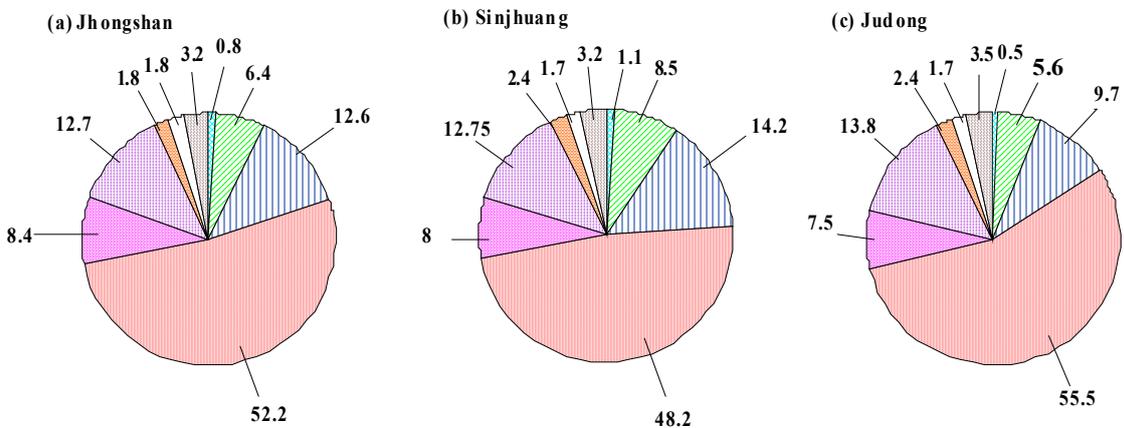


圖 4.8 2012 年 01 月至 2013 年 10 月 (a) 中山、(b) 新莊及 (c) 竹東測站 PM₁₀ 微粒中各水溶性離子濃度佔總離子的百分比(%)。

陰陽離子平衡比

圖 4.9 (a)-(c)分別三個測站 PM_{0.1}、PM_{2.5} 及 PM₁₀ 樣品中水溶性離子當量比的關係。由結果可看出中山、新莊及竹東測站 PM_{0.1} 陰陽離子當量比值平均分別為 1.04 ± 0.23、1.06 ± 0.20 及 1.03 ± 0.18；PM_{2.5} 分別為 1.10 ± 0.21、1.11 ± 0.33 及 1.05 ± 0.27；PM₁₀ 則分別為 1.03 ± 0.19、1.06 ± 0.21 及 1.03 ± 0.22。大部分的樣品之陰陽離子當量比皆在正負 20% 以內，顯示本研究分析結果有不錯的正確性。

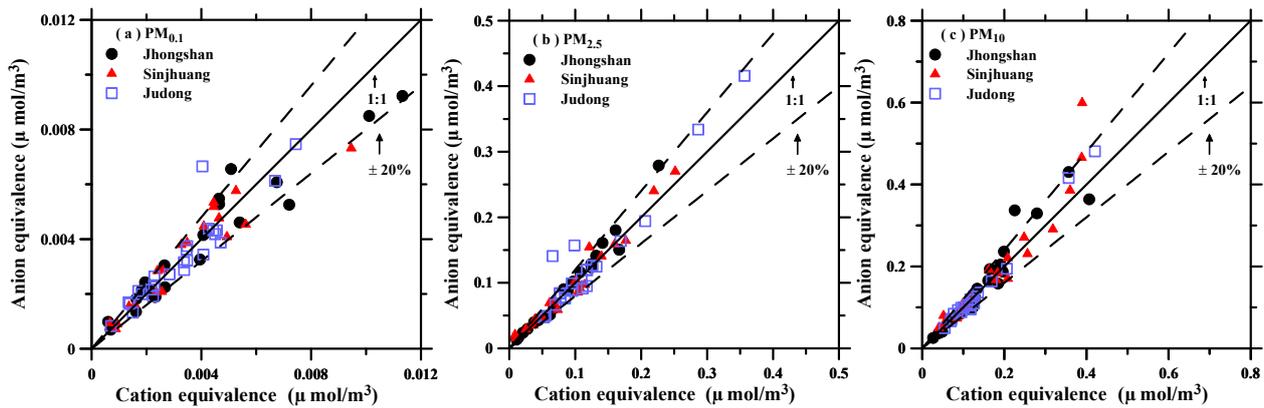


圖 4.9 陰陽離子在中山、新莊及竹東測站的當量比(a)PM_{0.1} (b)PM_{2.5} (c) PM₁₀。

SO₄²⁻、K⁺、Mg²⁺ 及 Ca²⁺ 來源探討

上述結果顯示所有 PM 樣本中的無機成分均以 SO₄²⁻ 為主，由於該離子主要來自於天然的海鹽(sea salt)以及由石化燃料燃燒及工業排放的非海鹽(non-sea-salt, nss)，為了區分其來源，本研究假設水溶性離子中的 Na⁺ 均來自海鹽，並利用以下公式推算微粒樣本中的 nss-SO₄²⁻ (Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.252 \quad (4.1)$$

除了 SO₄²⁻ 離子之外，其他尚有 K⁺、Mg²⁺ 及 Ca²⁺ 等離子也可能來自海鹽，因此為了探討此三種離子係由天然海鹽或人為汙染所貢獻，本研究也利用 Lee et al., (2011) 所提出類似的計算公式來計算的 nss-K⁺、nss-Mg²⁺ 及 nss-Ca²⁺ 濃度：

$$[\text{nss} - \text{K}^+] = [\text{K}^+] - [\text{Na}^+] \times 0.037 \quad (4.2)$$

$$[\text{nss} - \text{Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.118 \quad (4.3)$$

$$[\text{nss} - \text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.038 \quad (4.4)$$

其中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{K}^+]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 及 $[\text{Na}^+]$ 分別為本研究所測得樣本中各個離子的濃度，計算結果如表 4.4 所示。結果顯示，三個測站各 PM 中 nss- SO_4^{2-} 佔總 SO_4^{2-} 的比例幾乎都高於 95 %，表示 SO_4^{2-} 幾乎均由人為排放所貢獻，此結果和 Lai et al. (2007)於珠江三角洲採樣的結果類似。 K^+ 跟 Ca^{2+} 離子各 PM 各測站的結果也類似，其非海鹽比例大都高於 80 %以上，顯示人為排放為主要來源。而 nss- Mg^{2+} 佔總 Mg^{2+} 的比例較低，其中又以新莊測站的 PM_{10} 比例最低，為 0.46。由此結果可推測各測站微粒樣本中的大部分係由海鹽所貢獻，其中又以新莊測站 PM_{10} 樣本中最為明顯。

表 4.4 中山、新莊及竹東測站所測得之 $\text{PM}_{0.1}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_{10} 水溶性離子中 nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 、nss- K^+/K^+ 、nss- $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 及 nss- $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的比例 (%)。

	$\text{PM}_{0.1}$	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}
	nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$
中山	0.97	0.98	0.96
新莊	0.96	0.98	0.95
竹東	0.96	0.98	0.96
	nss- K^+/K^+	nss- K^+/K^+	nss- K^+/K^+
中山	0.95	0.92	0.81
新莊	0.95	0.95	0.85
竹東	0.96	0.92	0.85
	nss- $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	nss- $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	nss- $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
中山	0.68	0.71	0.61
新莊	0.65	0.62	0.46
竹東	0.69	0.63	0.61
	nss- $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	nss- $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	nss- $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$
中山	0.92	0.79	0.83
新莊	0.90	0.86	0.85
竹東	0.92	0.79	0.78

校正揮發量後樣本中離子酸鹼平衡的關係

圖 4.10 分別為各測站樣本中所分析出之離子莫耳濃度的 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 與 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值關係。其中三角形符號為 Dichot 樣本上分析出之原始濃度所計算的結果，而圓形符號則為 Dichot 樣本上分析出之原始濃度經修正揮發量後所計

算的結果。揮發量係利用 Liu et al. (2013)中所測得各離子濃度修正揮發量前後所作之關係圖，圖中的斜率加以修正。由結果可看出在四個測站 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值以交大校園內最低，介於 2-8 之間，而以新莊測站最高，介於 2-16 之間。另外由結果也可看出，當 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 莫耳比值大於 2 時， $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 會隨 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加而呈線性遞增的關係。由於 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 離子之間有較強的化學鍵結，故相較於 NH_4^+ 和 NO_3^- 離子， NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 離子會先形成鍵結。而當 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 莫耳比值大於 2 時，表示大部分的 SO_4^{2-} 均已和 NH_4^+ 產生鍵結，多餘的 NH_4^+ 會再和 NO_3^- 產生鍵結，進而使得 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 隨著 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加而呈線性遞增的關係 (Hung et al. 2011)。

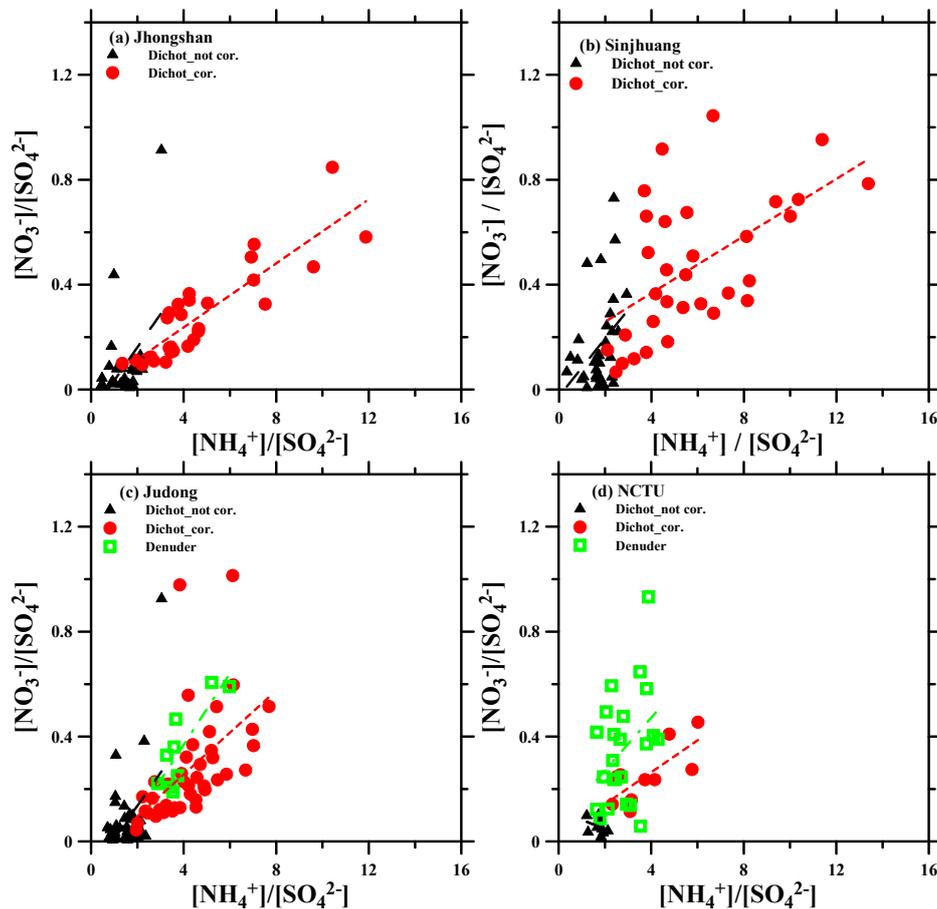


圖 4.10 (a)中山(b)新莊(c)竹東(d)交大校園內，以 Dichot 樣本經揮發校正前後以及 PDS 所量測之結果所計算出之 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 與 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 莫耳濃度比值的關係。

為了探討 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 之間的酸鹼平衡關係，本研究也進一步分析三種離子之間的當量平衡關係，分析結果如圖4.11所示。由該圖可看出，經揮發量校正

過後，大部分的 NH_4^+ 離子濃度仍高於兩倍 SO_4^{2-} 及一倍 NO_3^- 的濃度總和，顯示除了 NH_4NO_3 及 $(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$ 兩種微粒之外， NH_4^+ 離子尚有其他來源。因此本研究也進一步把 Cl^- 離子濃度加入探討， NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 Cl^- 之間的酸鹼平衡關係則如圖4.12所示。由圖可看出把 Cl^- 離子加入平衡後，改變並不大，仍無法平衡三者的當量濃度總和，顯示四個採樣點均具有高 NH_4^+ 濃度的區域特性，Han et al. (2008)在韓國首爾、蔚山及春川三個地點所做的研究也有類似的結果。另外由把離子加入平衡後改變不大的結果也可推論，這些四個採樣點中僅有少量的 NH_4Cl 的微粒。

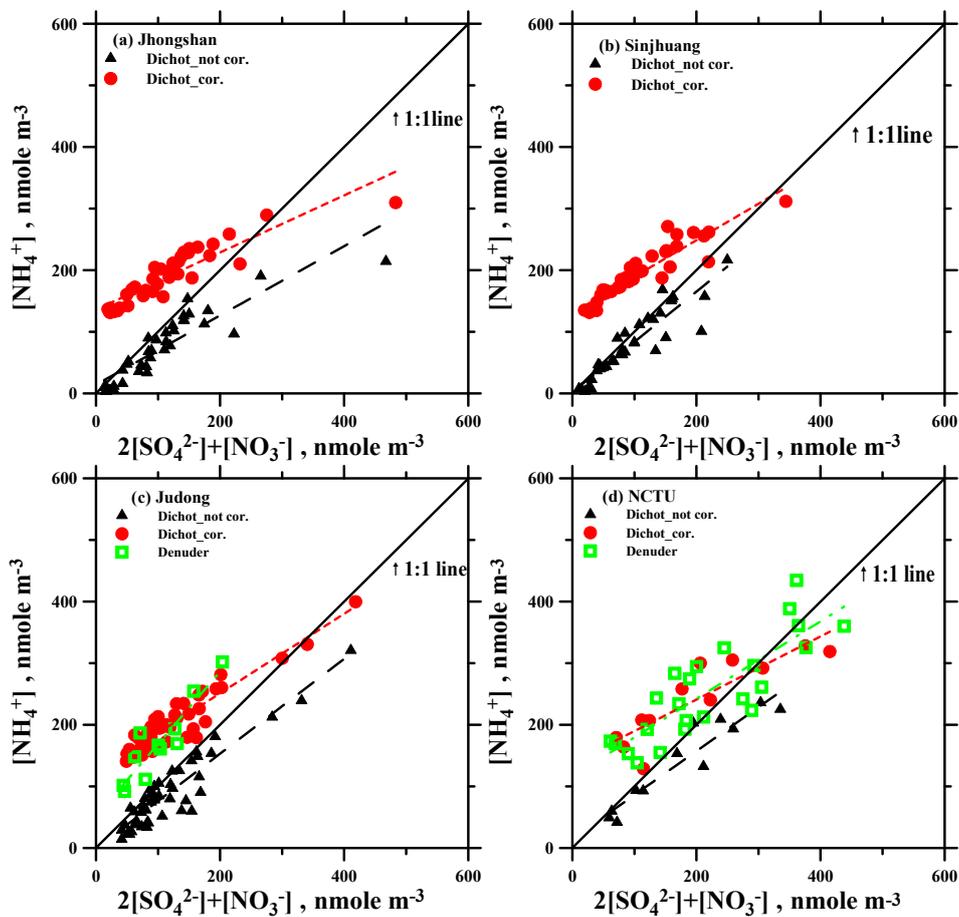


圖 4.11 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 對於 NH_4^+ 在(a)中山、(b)新莊、(c)竹東及(d)交大校園之奈米莫耳當量平衡關係。

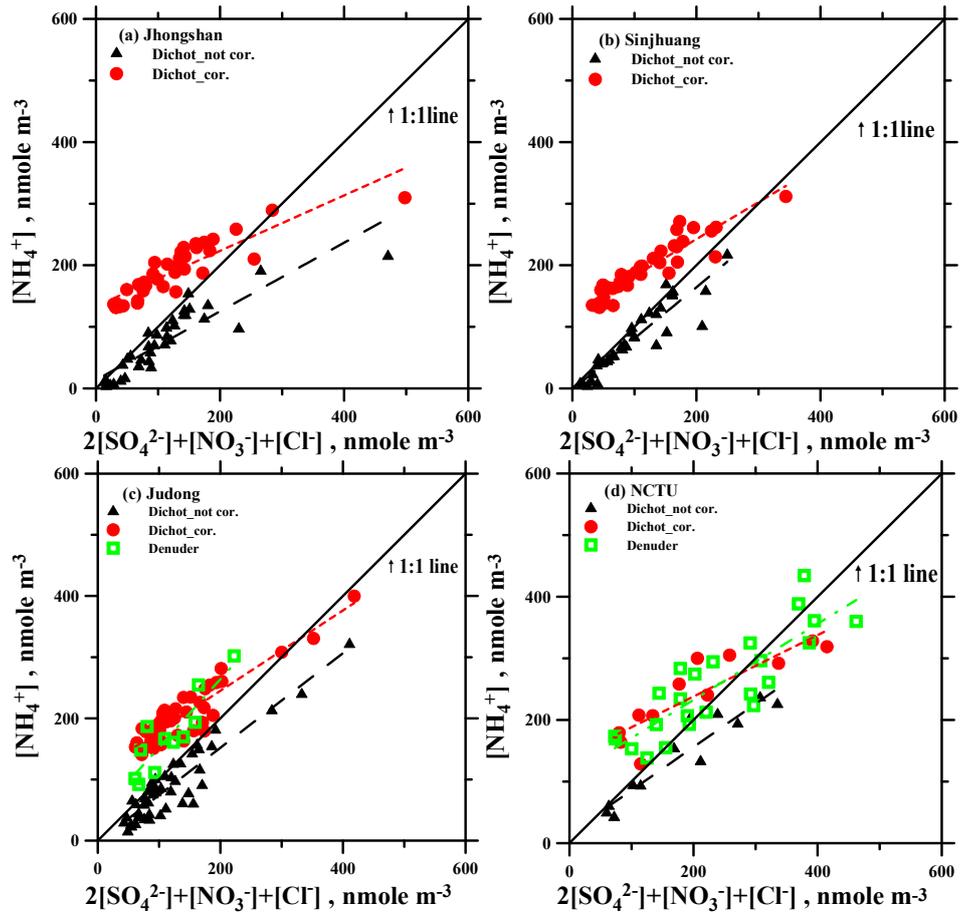


圖 4.12 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 Cl^- 對於 NH_4^+ 在 (a) 中山、(b) 新莊、(c) 竹東及 (d) 交大校園之奈米莫耳當量平衡關係。

4.1.3 微粒微量元素成分

今年本計劃持續於新莊、中山及竹東等三個空品測站進行採樣及金屬元素分析的工作。各測站均自五月開始進行採樣工作，採樣儀器有 MOUDI 及 Dichot 兩種，其中用來分析金屬元素的樣本為 Nano-MOUDI 的 $PM_{0.056-0.1}$ 及 $PM_{0.056}$ 兩階，Dichot 樣本則為 $PM_{2.5}$ 與 $PM_{2.5-10}$ 。新莊與中山測站在 5、6 與 10 月份進行採樣，而竹東測站則於 5、6、7 與 10 月進行採樣。

新莊、中山與竹東三個測站 Dichot 樣本及 Nano-MOUDI 樣本的分析結果原始數據如附錄六。新莊測站 $PM_{2.5}$ 樣本中平均濃度(ng/m^3)最高的 3 個元素為 Na:333±173、Fe:233±81、K:202±125，中山測站為 Na:148±86、Fe:117±104、K:75±59，而竹東測站為 Na:145±116、K:111±68、Al:78±67。各測站 $PM_{2.5-10}$ 樣本中平均濃度最高的 3 個元素各為，新莊 Na:980±884、Ca:566±368、Al:494±347，中山 Fe:411±194、Na:400±343、Ca:330±122 及竹東 Ca:730±857、Na:314±274、Al:254±137。

圖 4.13 為新莊、中山與竹東三個測站 Dichot 樣本的元素濃度比較，各測站 Al、Fe、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、Y、Zr、Nb 等元素的粗粒徑 ($PM_{2.5-10}$) 濃度較高，而 K、Mn、Co、Ni、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、As、Se、Ge 等元素則以細粒徑 ($PM_{2.5}$) 濃度較高。分析各元素的 $PM_{2.5}$ 濃度佔 PM_{10} 之比例，其中百分比少於 30 % 之元素有 Ca、Ti、Mg、Sr、Ba 與 Zr，另 Cr 及 Co 約佔 40 %，而新莊與竹東測站 Cu 之比例平均為 50 %，換言之其在 $PM_{2.5}$ 與 $PM_{2.5-10}$ 中的比例相當；另達 60 % 以上之元素分別有 Ni、V、Zn、Pb、As、Cd 及 Se，其中具毒性的元素 As、Cd 與 Se 之比例更可達 88 % 以上，突顯其對人體健康危害的潛在影響(Chen and Lippmann, 2009)。三測站大氣微粒中各元素於粗、細粒徑中之比例，與國內台北地區(Hsu et al., 2004)、高雄地區(Wang et al., 2006)之研究結果一致。新莊測站地殼元素(Al、Fe 及 Ti)的濃度明顯高於中山與竹東測站，但竹東測站 Ca 的濃度則明顯高於新莊與中山測站。中山測站的 Cu 與 Sb 主要集中在 $PM_{2.5-10}$ ，推估此測站受交通源排放之影響顯著，可呼應中山測站為交通測站的特性。

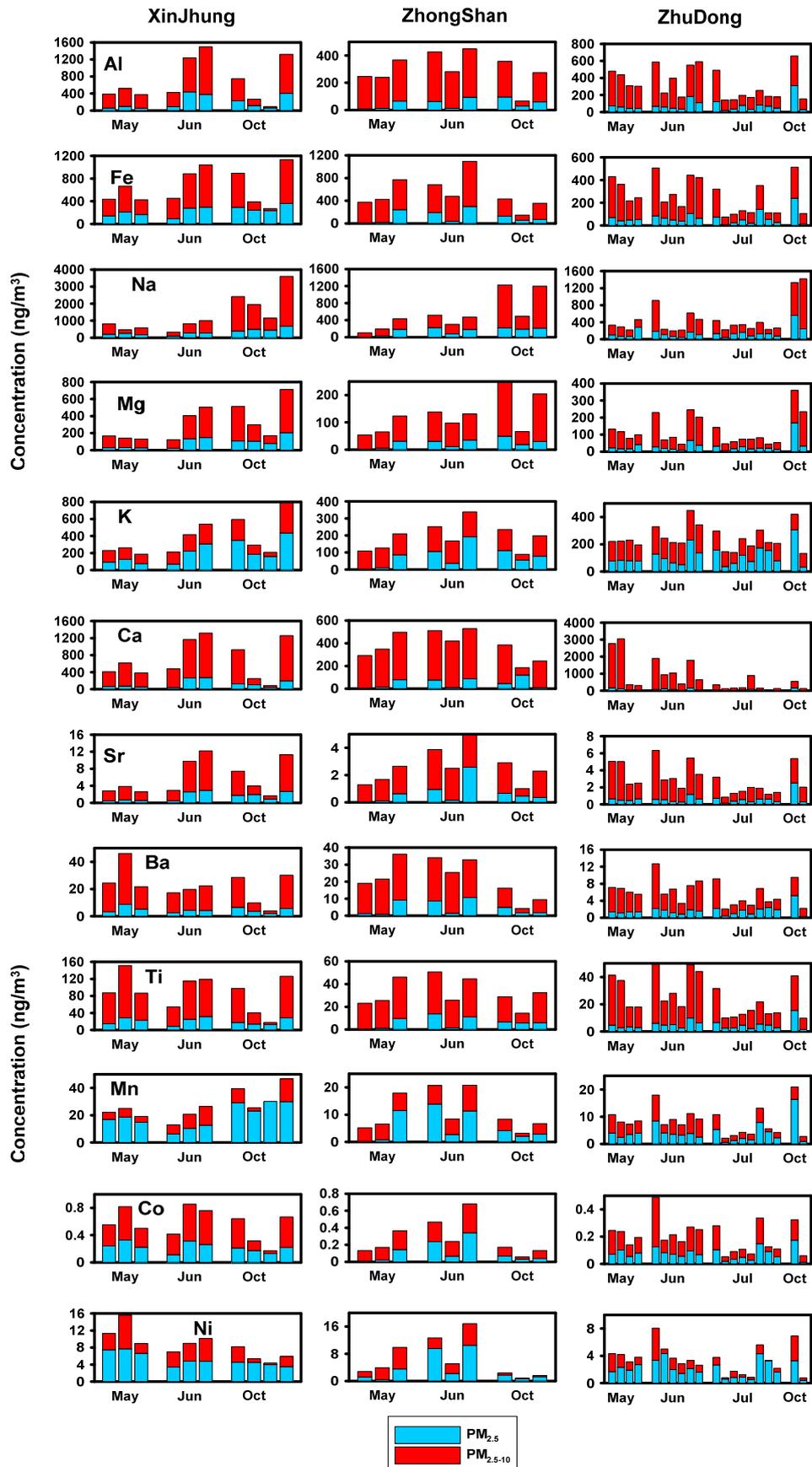


圖 4.13 新莊、中山、竹東測站 Dichot 樣本的濃度變化。

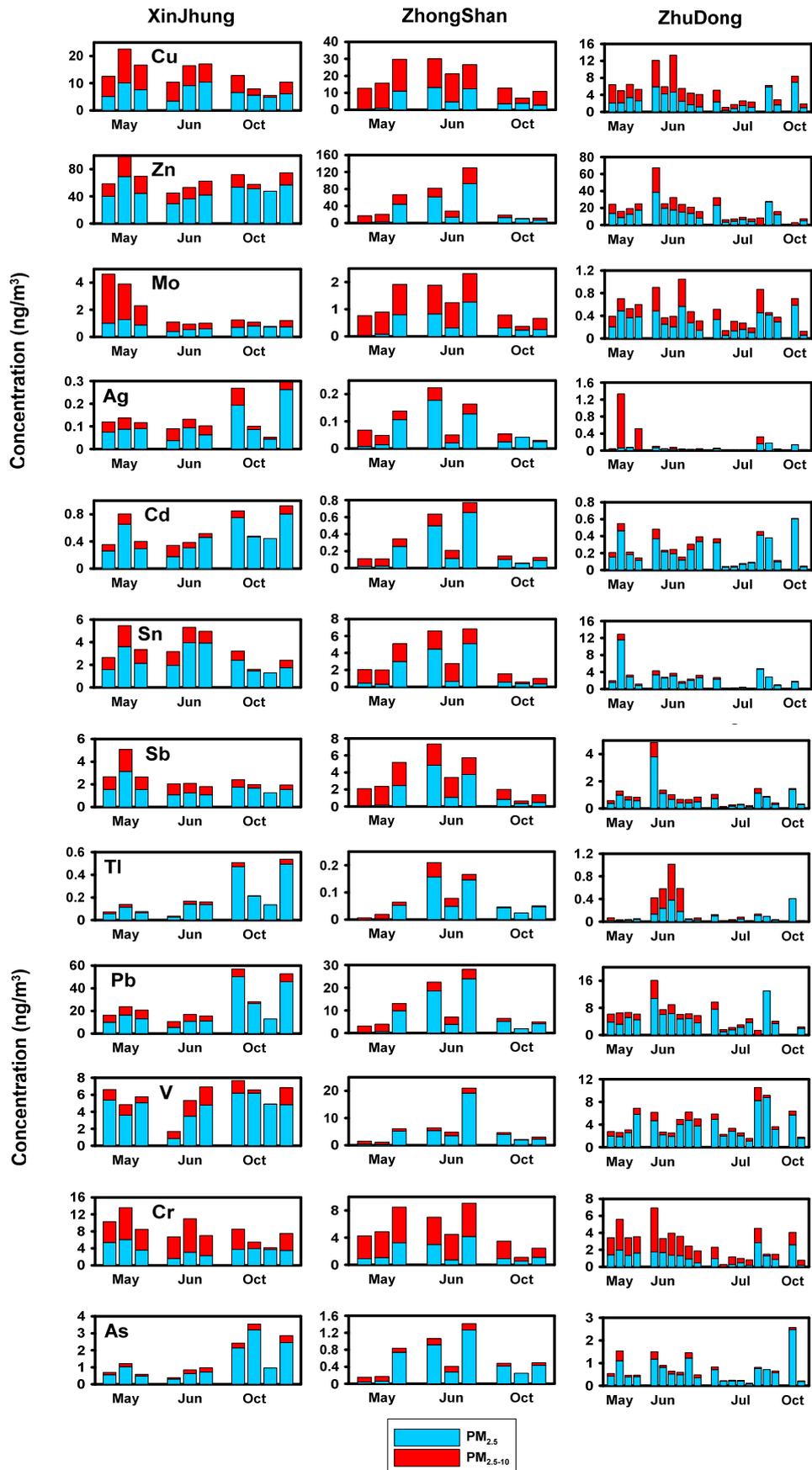


圖 4.13 續 新莊、中山、竹東測站 Dichot 樣本的濃度變化。

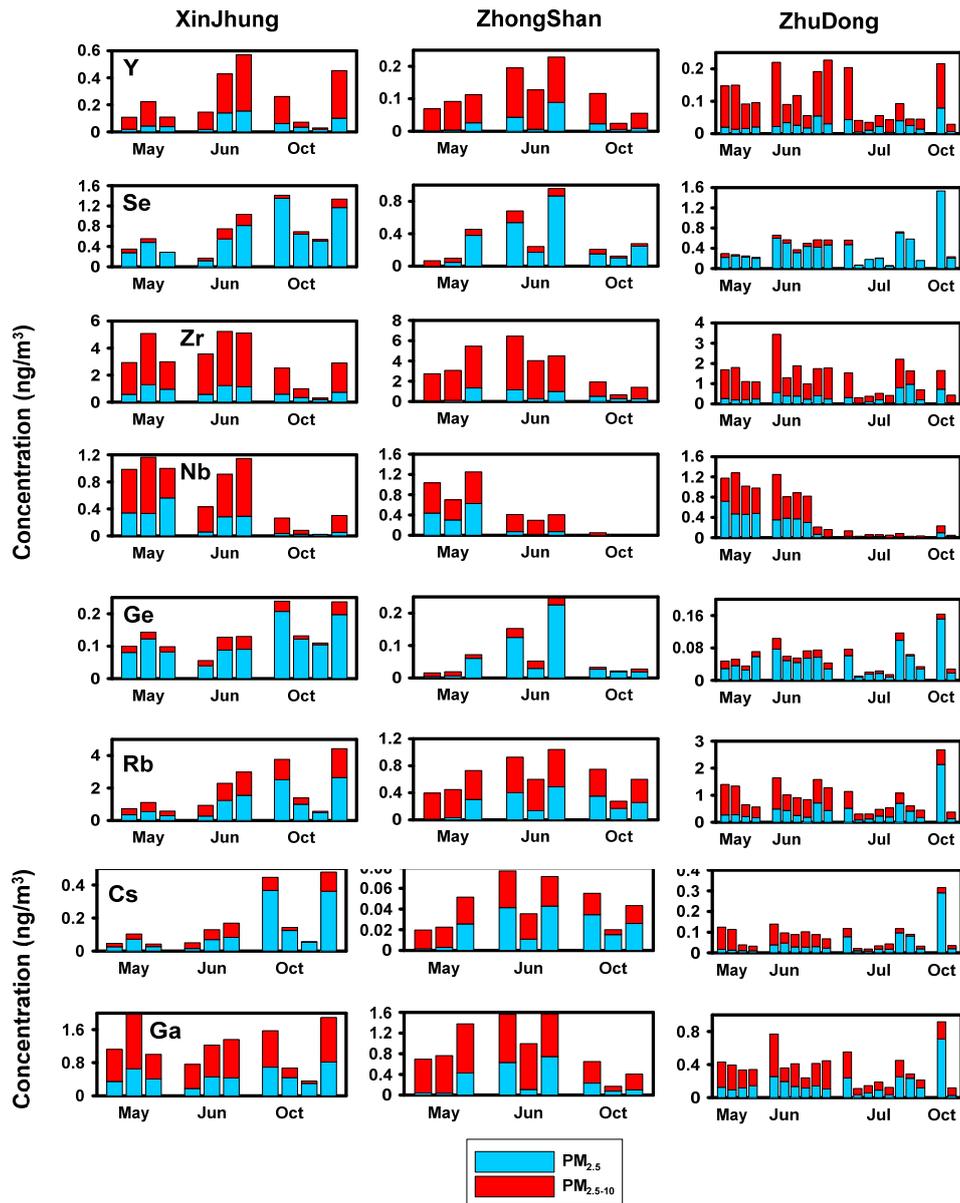


圖 4.13 續 新莊、中山、竹東測站 Dichot 樣本的濃度變化。

為了瞭解各元素的來源與分類，本研究計算了各元素的地殼富集值，富集值 (Enrichment Factor, EF)的計算方法如下:

$$EF = (E/I)_{\text{aerosol}} / (E/I)_{\text{reference}} \quad (4.5)$$

其中 E 為欲鑑定之元素，而 R 為參考元素 (Reference element)，一般以平均地殼組成作為參考物質(Taylor, 1964)，而 Al 為地殼來源的參考元素，地殼富集值

(EF_{crust}) ≤ 2 表示元素主要為地殼來源，若 EF_{crust} 值介於 2~10 表示元素有部份為地殼來源，當 EF_{crust} 值 >10 表示元素不是以地殼來源為主，可能是人為汙染等來源。

新莊、中山、竹東三個測站各元素的 EF_{crust} 平均值如圖4. 14所示，本研究將 Nano-MOUDI合併成 $PM_{0.1}$ 的樣本再與Dichot的 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{2.5-10}$ 來進行討論。三測站各元素在不同粒徑的地殼富集值，變化趨勢一致，其中新莊站Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、Cr、As、Se等元素在三個不同粒徑的樣本中，地殼富集值均遠高於10，Cu、Zn、Sb主要來自於剎車墊片與輪胎的磨損 (Amato, 2011; Duan, 2012; Furrusjo, 2007)，Pb、Ni也是引擎廢氣的指標性元素(Balakrishnaiah, 2012)，而Cr、Ni、As、Mn等元素主要來自金屬加工或燃燒工業廢棄物所排放 (Balakrishnaiah, 2012)，顯示這些元素絕大部分來自人為排放源。Mg、Ti、Y等元素在三個粒徑的地殼富集值均接近於1，表示這些元素均以地殼來源為主。其餘元素 (K、Mn、Co、V、Ge) 的地殼富集值在不同粒徑樣本中的差異頗大，代表這些元素在粗細粒徑間的各有不同的來源。K在 $PM_{2.5}$ 與 $PM_{0.1}$ 的地殼富集值較高，但也都在10以內，應是受到其他來源的影響(如生質燃燒)所致。 $PM_{2.5-10}$ 的Y、Ge多來自地殼源，另外，部分元素(Fe、Sr、Zr)的地殼富集值介於2~10之間，顯示除了地殼來源之外，也同時受到其他來源的影響。

中山站 Mg、Ti、Y 等元素的地殼富集值在各粒徑均接近 1，代表這些元素在各粒徑均是以地殼來源為主，Fe、K、Ca、Sr、Zr、Nb、Rb 等元素，其地殼富集值介於 2~10 之間，意味著除了地殼源之外還有其他的來源所影響。Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、Cr、As、Se 等元素在各粒徑的地殼富集值與新莊相同均遠高於 10，也大多是來自交通與人為汙染來源。竹東站各元素的特性與新莊及中山大致上並無明顯差異，除了 $PM_{0.1}$ 中 Na、K、Ca 與 Y 的地殼富集值較其他兩站高，除 Y 外，其餘元素的地殼富集值都高於 10，顯示當地也受到汙染源影響，除此之外，各測站金屬元素的來源特性與 2012 年的研究結果相同，顯示各測站的環境沒有太大的改變。將目前結果與國內台北都會區(Hsu et al., 2004)及高雄地區 (Wang et al., 2006)之研究比較，本計畫之分析結果與此兩大都會區相似，其中 Al、Ti、Mg、K、Fe、Sr 與 Ca 之地殼富集值均趨近於 1，源自地殼源貢獻的特徵明顯，而污染性元素 Cu、As、Zn、Pb、Cd 與 Sb 則主要來自人為排放的貢獻。

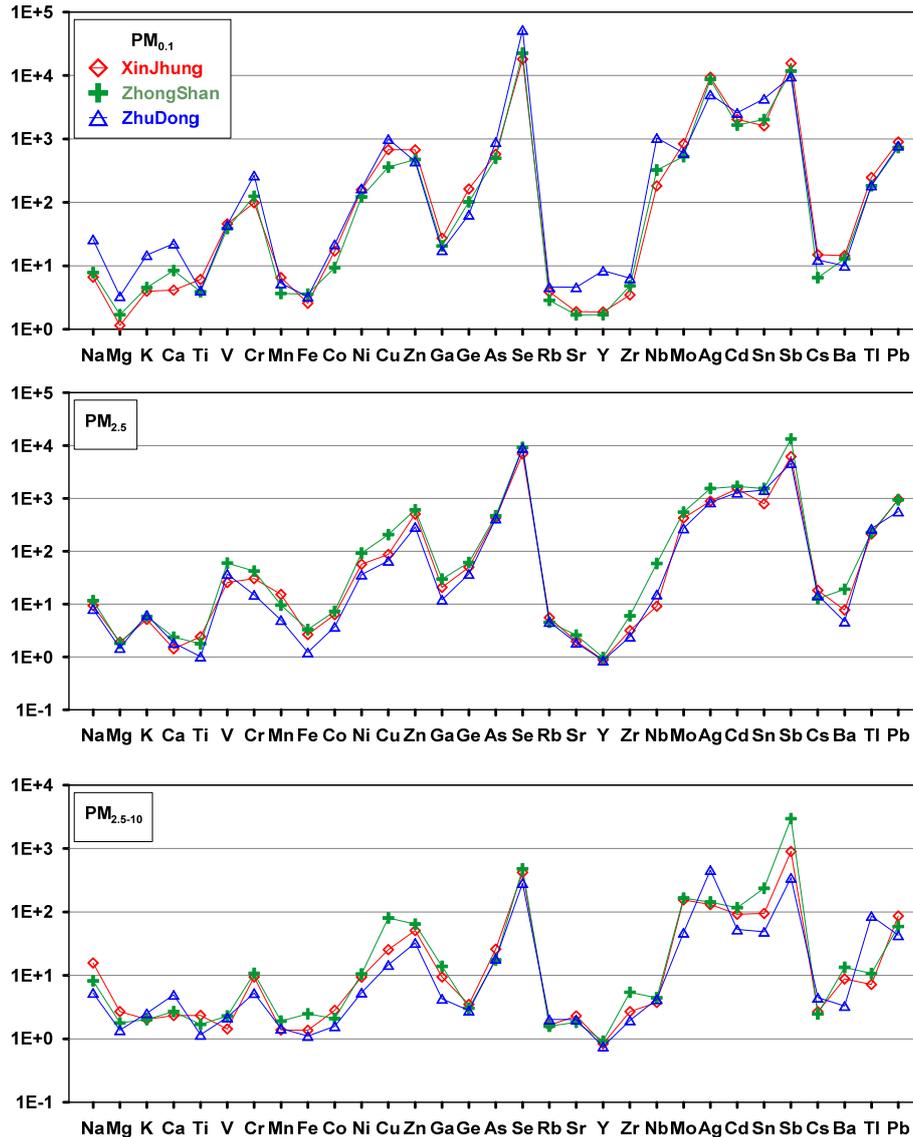


圖 4.14 新莊、中山、竹東測站各粒徑樣本之地殼富集值。

4.1.4 微粒有機碳及元素碳成分

由於本研究所使用的半自動氣膠 OC/EC 分析儀(Semi-Continuous OC-EC Field Analyzer, Model-4, Sunset laboratory, USA)在本計畫執行初期，常有背景值雜訊過高、碳成分測值過高或是測出負值等不合理的狀況發生，因此本團隊也陸續和代理商連絡研討解決辦法，最後在廠商協助更換內部 NDIR 零件以及本研究自行於實驗室內進行碳成分和背景值校正之後，儀器測值已恢復正常。以下將先介紹碳成分及儀器背景值校正的結果，接著再呈現於交大校區以及竹東測站較為正確的 OCEC 即時測值。

在儀器碳成分校正的部分，本研究係以原廠規定利用蔗糖標準液進行校正的方式來進行。首先配置濃度為 10 g/L 的蔗糖標準液，再分別將 0-10 μl 的標準液滴入一放置在 OCEC 監測儀石英管內的石英濾紙上。不同量的標準液之含碳量也可藉由蔗糖分子($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)中的碳原子所占比例所估算出。最後把儀器在不同標準液所分析出的 NDIR 訊號面積(y 軸)以及不同標準液所含的標準總碳量(x 軸)作出關係圖(如圖 4. 15 (a)所示)，再把圖中相關的資訊輸入以下公式中計算校正常數(cal. constant):

$$\text{Cal. constant} = \frac{\text{Area}_{\text{ACP}} - \text{Int}}{S} \quad (4.6)$$

其中 Area_{ACP} 為每次樣本分析完後儀器本身自行注入甲烷氣體進行校正時 NDIR 所分析出之訊號面積的平均值，、Int 及 S 分別為圖 4. 15 (a)中數據線性擬合線在 y 軸的截距以及該擬合線的斜率。最後再於一個名為”scinstlpar.txt”的檔案內，將原本舊的校正常數以上述計算出之新的校正常數更新之，即完成儀器的蔗糖碳成分校正。

完成蔗糖校正之後，本研究也注入不同量之標準液供儀器分析，比對標準總碳量和儀器所分析出之標準總碳量，以驗證儀器分析的準確度，結果如圖 4. 15(b)所示。由該圖可看出儀器分析出之總碳量和標準總碳量十分吻合，兩者之間的線性斜率為 0.99，迴歸係數(R^2)為 0.999。

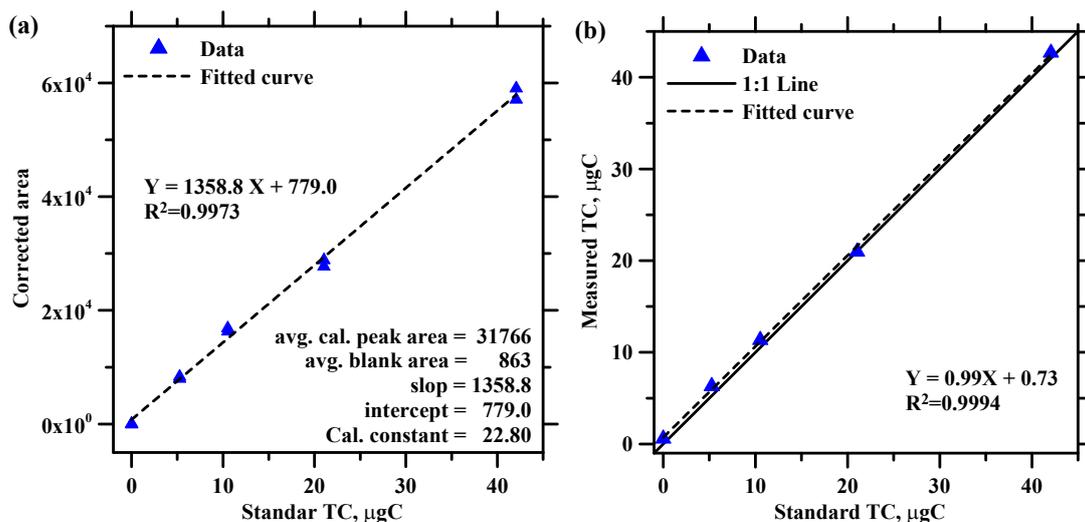


圖 4. 15 (a)用來計算校正常數的實驗結果圖以及(b)OCEC 監測儀在不同標準含碳量下的測值驗證結果。

驗證儀器之測值後，本研究也進一步評估儀器在採樣過程所產生的背景值。實驗方法如圖 4.16 所示，本研究會於活性碳固氣分離器前端再加裝一個內部放置有鐵氟龍濾紙及 CIF 的濾紙匣，以過濾進入儀器內之氣流內含的全部微粒。經過一段採樣時間後，再由分析儀器內石英濾紙上的採樣空白含碳量，測試結果如表 4.5 所示。結果顯示當本研究以非導電黑管作為採樣管線時，儀器有相當高的採樣背景濃度，經原廠建議將採樣管更換為金屬管材後，此採樣背景值有大幅下降情況，其中又以不鏽鋼管的效果較好，但是仍有少量的背景濃度，約介於 0.9-1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間。再次和原廠討論後得知此採樣背景濃度無法消除，因此後續以該儀器進行 OCEC 即時量測時，會將儀器的測值直接減去此採樣背景濃度，以提供較正確的量測結果。另外，本研究也至環檢所對所內的 OCEC 監測儀進行相同的測試，如表中標記為”#h”的測試結果所示。由此結果可看出環檢所內的 OCEC 監測儀具有更高的採樣背景濃度，3 次測試之平均值為 $6.84 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。因此也建議未來貴所欲使用此儀器做大氣碳成分即時量測時，需再仔細清潔內部管件，並以上述的方式量出採樣空白濃度，供即時測值修正用。

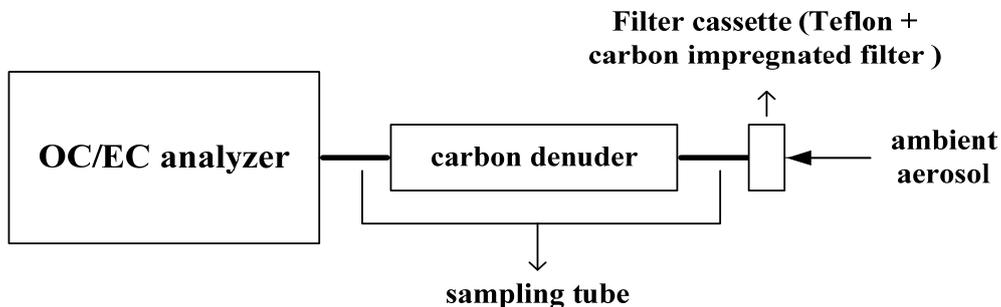


圖 4.16 OCEC 分析儀採樣空白測試系統圖

表 4.5 OCEC 分析儀採樣空白測試結果。

	採樣時間 (min)	樣本數	總碳量 (μg)	總碳濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	採樣管材質	分析法
#a	60	2	6.78 ± 0.02	14.01 ± 0.06	非導電黑管	NIOSH 5040
#b	60	3	0.61 ± 0.15	1.26 ± 0.32	銅管	NIOSH 5040
#c	45	7	0.45 ± 0.08	1.38 ± 0.26	銅管	NIOSH 5040
#d	30	4	0.41 ± 0.16	1.70 ± 0.67	銅管	NIOSH 5040
#f	45	26	0.38 ± 0.09	1.11 ± 0.28	不鏽鋼管	NIOSH 5040
#g	46	14	0.32 ± 0.12	0.90 ± 0.33	不鏽鋼管	IMPROVE-A
#h*	45	3	2.44 ± 0.49	6.84 ± 1.35	不鏽鋼管	NIOSH 5040

*#h: 環檢所內的 OCEC 分析儀。

圖 4. 17 為本研究在交大校區內分別於 2013 年之前(未經過任何實驗室內校正)及近期內儀器經過校正並修正採樣空白濃度之後，以 OCEC 監測儀所測得的 OC 及 EC 濃度日變化圖。由結果可看出相較於之前儀器未經校正的結果，經過採樣空白後修正之後，在相同地點所測出的 OC 平均濃度顯著地由 6.93 ± 0.81 降低至 $1.13 \pm 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，EC 則無太大改變，平均值僅由 1.02 ± 0.32 降至 $0.95 \pm 0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。此修正後之 OCEC 結果也和本團隊過去在相同地點進行實驗所做出該採樣點中之大氣主成分為無機鹽類的結論較為吻合(Liu et al. 2013)。

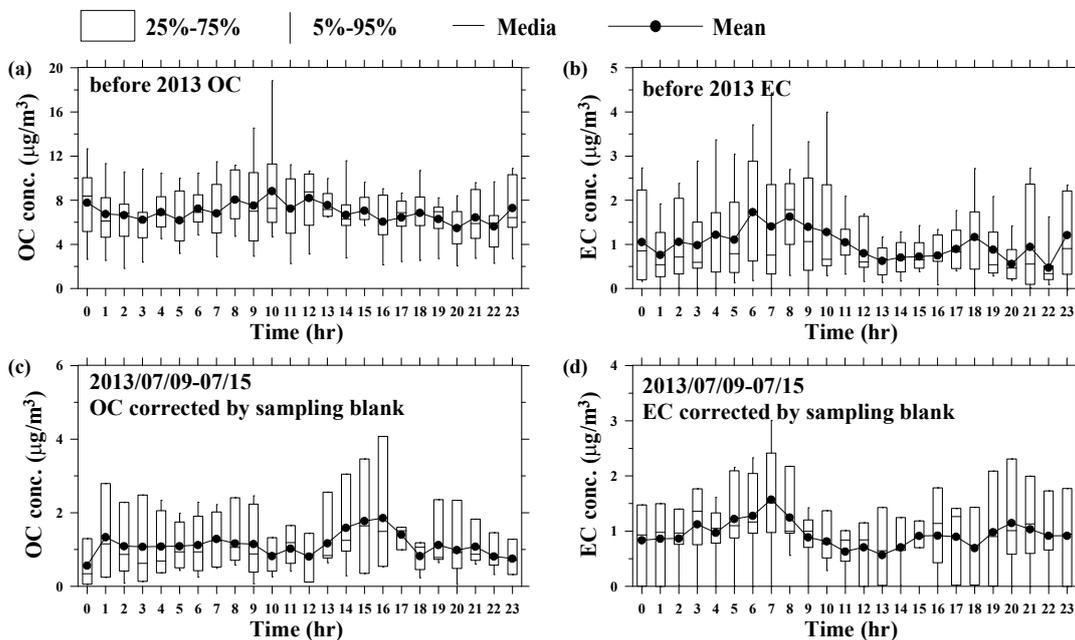


圖 4. 17 交通大學校園內 OCEC 濃度日變化圖，其中(a)及(b)分別為 2013 年之前儀器未經過任何校正所測得的 OC 及 EC 濃度；(c)及(d)分別為 2013/07/09- 07/15 修正採樣空白濃度之後的 OC 及 EC 濃度。

OCEC 監測儀於於交大校園內完成測試後，本研究也將其移至竹東測站和 TEOM-FDMS 同時進行即時量測。圖 4. 18 為本研究於 2013/07/15-07/25 在竹東測站使用 TEOM-FDMS 所測得有將採樣過程之採樣干擾修正後之 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度 ($\text{PM}_{2.5,\text{F(b-r)}}$)和 OM 及 EC 濃度的時序變化圖，由於竹東站的交通排放源較不明顯，環境特性偏向郊區，故該測站的 OM 時係由 OC 濃度乘上 1.8 估算之。在監測時段內 OM 及 EC 濃度不高，平均濃度為 2.1 ± 1.6 及 $0.9 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此外由該圖可看出

竹東測站大氣中的 OM 及 EC 濃度佔 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 的比例也不高，在此採樣期間的平均比例分別為 13.7 ± 7.98 及 $5.54 \pm 3.97\%$ 。

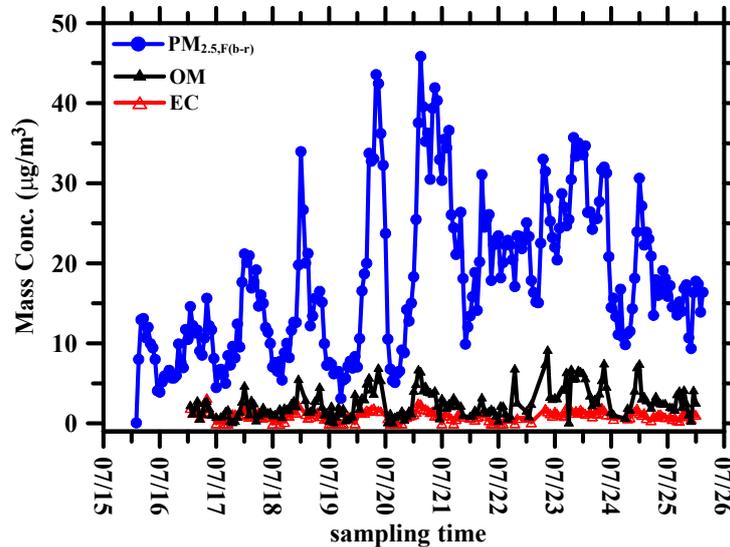


圖 4. 18 本研究於 2013/07/15-07/25 在竹東測站使用 TEOM-FDMS 所測得之 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 濃度和 OM 及 EC 濃度的時序變化圖。

另外，由於 $PM_{2.5}$ 微粒含有許多不同的化學成分，且會和許多不同物質共存或相互作用(Connell et al. 2005)，因此除了 OC 和 EC 數據之外，本研究也將會把其他污染物的數據一併列入討論。

圖 4. 19(a)-(f)為 2013/7/16 至 7/22 OM 濃度、EC 濃度以及以 TEOM-FDMS 所測得之 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 濃度、竹東測站所測得的 CO 及 O_3 濃度和 OC 及 EC 佔 $PM_{2.5}$ 比例的日變化圖。觀察 EC 及 CO 的數據可發現，兩者的變化趨勢相近($R^2 = 0.52$)，均由早上五點開始升高，至上午 7、8 點之間達到第一個峰值後再下降，而在晚上約 7、8 點附近達到另一個峰值。由於 EC 和 CO 均為車輛排放之指標污染物，且峰值出現的時間點也和上下班的尖峰時間點相近，固可確認 EC 及 OM 均由車輛排放所貢獻。另外在仔細觀察兩者的數據，均可發現晚上的峰值濃度有高於早上峰值濃度的情形，推測應是晚上溫度較低，空器擴散不佳使得交通排放源較不易被稀釋所造成。接著比對 OM 和 O_3 的趨勢變化則可發現，兩者濃度均是由早上 9 點開始上升直至中午 12 點達到峰值。由於 O_3 主要由氮氧化物(NO_x)與揮發性有機物(VOCs)經一連串光化反應而形成，可視為光化反應的指標污染物，故可推測相較

於交通排放，光化反應對於竹東測站中午前 OM 濃度的貢獻較為重要。但是到了下午 3 點過後， O_3 濃度則會因光化反應減弱而有降低的趨勢，但 OM 濃度卻是和 EC 及 CO 相同，到了晚上 8 後才開始下降，故推測晚上的 OM 濃度可能和交通排放及空氣擴散不佳有關。

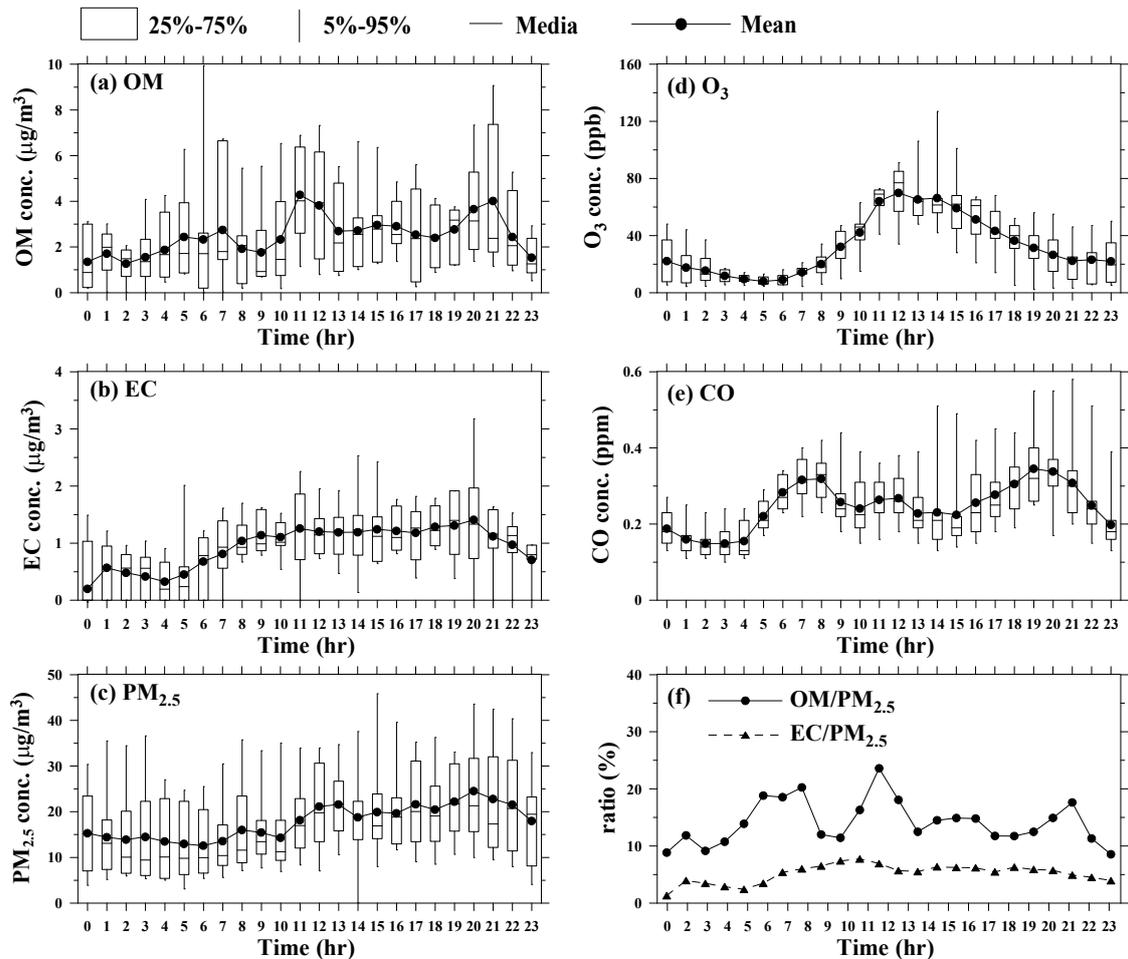


圖 4.19 本研究所測得之(a)OM、(b)EC 及(b)PM_{2.5}濃度和竹東測站所測得之(d)O₃、(e)CO 濃度以及(f)OC 及 EC 佔 PM_{2.5}比例的日變化圖。

在今年期中過後到期末之間，由於需進行本計畫另一項評估半揮發性有機物質損失的實驗，因此將 OC/EC 監測儀搬回交大，並在 2013/10/17-10/26 這段期間和 TEOM-FDMS 同時進行即時量測，以持續探討有機物質佔 PM_{2.5} 濃度比例的關係。結果如圖 4.20 所示，其中估算 OM 的係數與竹東測站相同均使用 1.6。由結果可看出在這段期間內，OM 及 EC 平均濃度分別為 2.2 ± 1.7 及 $1.1 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，

略高於竹東測站的結果，但 OM 及 EC 濃度佔 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 的比例並不高，在此採樣期間的平均比例分別為 8.8 ± 4.4 及 6.2 ± 3.3 %，低於竹東測站的結果(OM 佔 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 比例： 13.7 ± 7.98 ，EC 佔 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 比例： 5.54 ± 3.97 %)。另外由結果也可看出 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 與 OM 的變化趨勢非常相似，兩者之間的 R^2 高達 0.80，而 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 和 EC 之間的變化趨勢相關性則較不明顯，兩者間的 R^2 僅 0.56。由於 OC 可能由交通排放或光化反應所產生，但 EC 卻是交通排放的主要來源，因此由上述結果可推知，交大校園內的 OC 來源主要由光化反應所產生，交通排放源的影響不顯著。

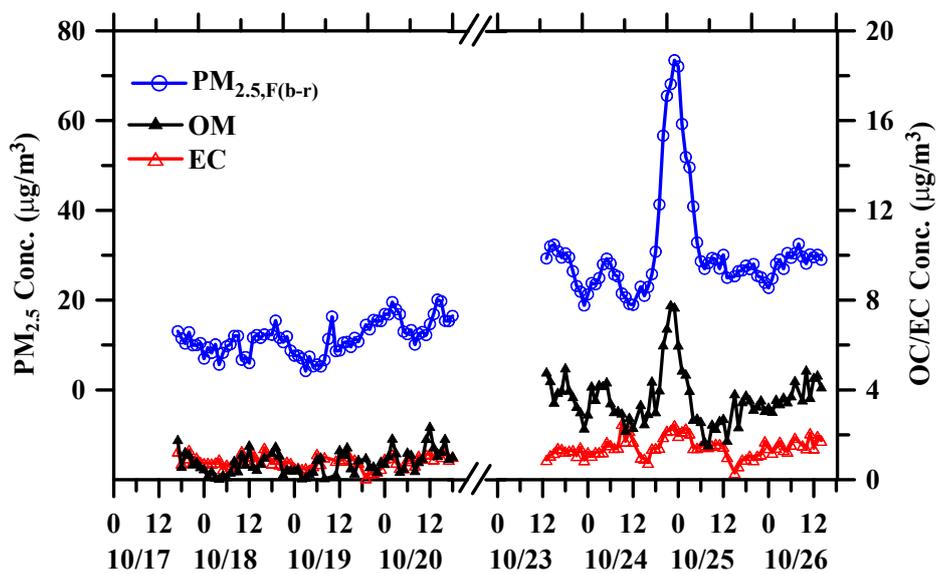


圖 4. 20 本研究於 2013/10/17-10/26 在交通大學使用 TEOM-FDMS 所測得之 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 濃度和 OM 及 EC 濃度的時序變化圖。

4.1.5 空品測站污染來源分析

本研究將 2011 年 5 月至今在新莊、中山及竹東測站所採集的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{0.1}$ 微粒質量濃度(新莊：55 筆、中山：55 筆及竹東：62 筆)，以及樣本中的所分析出的 25 種元素、5 種水溶性離子、元素炭及有機碳等數據，輸入美國環保署所提供的 PMF (Positive Matrix Factorization) 3.0 版程式進行各測站的污染物來源分析。其中各種元素的標準偏差是由物種之分析不確定性(0.05)加上 0.2 倍偵測極限所計算出。對各測站的 PM 數據做 dQ 值分析，結果顯示各個測站所有的 PM 數據最佳的分析因子數目皆為 5 種，故以下皆選用 5 種因子對污染物來源進行分析。

PMF 分析結果

觀察新莊測站附近地形可發現，新莊測站附近均有交通流量大的幹道，工廠分布主要為東北方 3.5 公里處的五股工業區、北方 3.5 公里處的泰山工業區及西北邊 6 公里處的林口工二、工三工業區，這些工業區主要以傳統工業為主，其中對空氣品質影響最顯著的為石油以及煤製品的製造廠。此外，由於本國為海島地形，因此也需考慮海鹽微粒的貢獻，故本研究初步設定新莊測站附近的污染物來源為汽機車排放、工業排放、路面揚塵、海鹽及二次污染物五個來源。圖 4.21 為新莊測站 PMF 分析結果，結果顯示汽機車排放、工業排放、路面揚塵、海鹽及二次污染物五個來源對 $PM_{0.1}$ 來源的貢獻百分比分別為 38.0、21.0、15.1、4.0 及 21.6%，對 $PM_{2.5}$ 來源的貢獻百分比分別為 35.0、31.0、9.0、7.4 及 17.6%，而對 PM_{10} 來源的貢獻百分比則分別為 17.0、29.0、31.0、7.6 及 15.6%。由上述的分析結果可看出，新莊測站的細微粒及超細微粒都以汽機車排放及二次污染物為主要污染源，符合新莊測站位於新莊市區的污染條件。粗微粒中則以地表揚塵以及工業排放為主要污染源，符合新莊測站周圍工業區的現況。

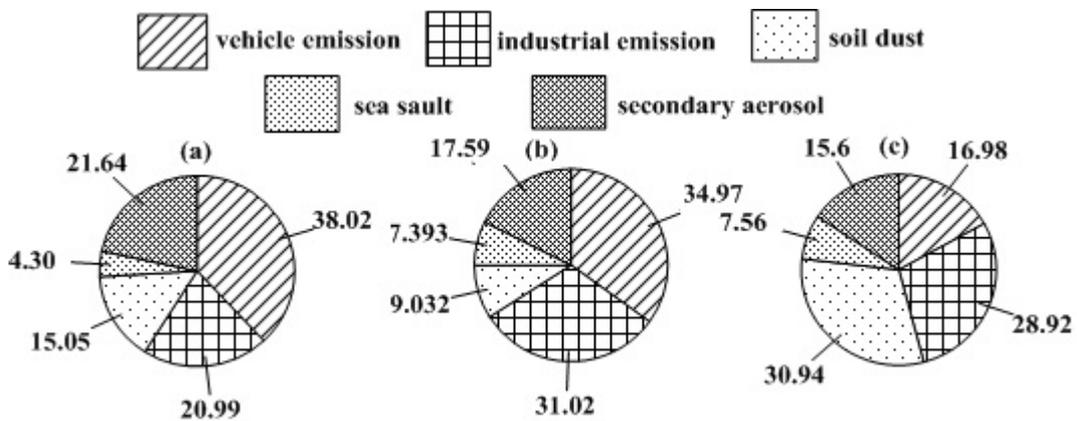


圖 4.21 新莊測站 PMF 分析結果: (a) $PM_{0.1}$; (b) $PM_{2.5}$; (c) PM_{10} (單位:百分比)。

中山測站位於交通繁忙的台北市地區，附近有許多高架橋以及當地的主要幹道，此外在測站西北方及西方分別有北投及頂崁工業區，其地理條件和新莊測站類似，故本研究也以相同的污染物來源進行分析。圖 4.22 為中山測站 PMF 的分析結果，結果顯示汽機車排放、工業排放、路面揚塵、海鹽及二次污染物對 $PM_{0.1}$ 貢獻來源百分比分別為 36.1、18.5、16.0、6.3 及 23.2%，對 $PM_{2.5}$ 貢獻來源百分比

分別為 34.4、17.6、8.8、7.7 及 31.6 %，而對 PM_{10} 貢獻來源百分比則分別為 19.7、24.4、31.6、5.2 及 19.2 %。由上述的分析結果可看出，中山測站的 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 均主要來自汽機車排放及二次污染物，中山測站位於交通繁忙的台北市，交通排放之污染物經過光化學反應後將轉化為二次污染物，因此當地二次污染物之貢獻量相當高。而 PM_{10} 則是以路面揚塵和工廠排放為其主要污染源。

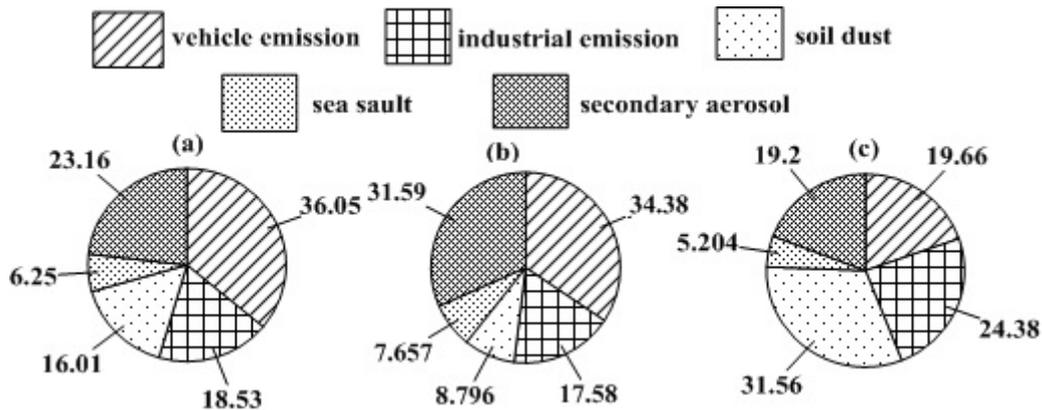


圖 4.22 中山測站 PMF 分析結果: (a) $PM_{0.1}$; (b) $PM_{2.5}$; (c) PM_{10} (單位:百分比)。

竹東測站附近除了當地市區內的交通排放源，其東邊還有一條東西向快速道路，附近也有一座水泥工廠，所選用的污染物因子也同上述兩測站。圖 4.23 為竹東測站 PMF 分析結果，其中 $PM_{0.1}$ 所佔上述污染物來源的百分比分別為 30.5、9.8、13.9、6.0 及 39.8 %， $PM_{2.5}$ 所佔上述污染物來源的百分比分別為 26.4、20.0、8.4、6.7 及 38.4 %，而 PM_{10} 所佔上述污染物來源的百分比則分別為 15.2、14.8、43.0、5.9 及 21.1 %。竹東測站相對於新莊及中山測站位置偏南，受到日照時間較長，微粒受光化學作用明顯，因此在 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 中二次污染物都占有極高的比例，而交通污染的貢獻則不如上述兩個測站明顯。在 PM_{10} 中則以地表揚塵為主要污染源，由於竹東測站附近的工廠相對於前兩個測站較少，因此工廠排放在竹東測站所占的貢獻量並不顯著。

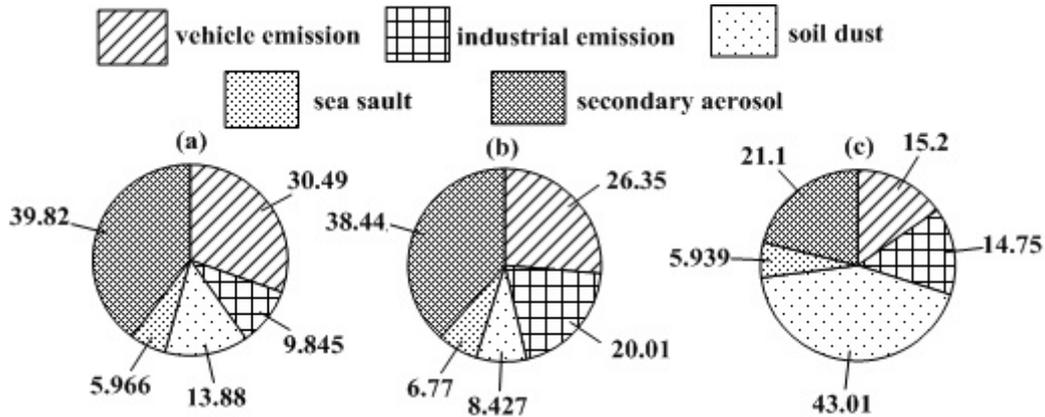


圖 4.23 竹東測站 PMF 分析結果: (a)PM_{0.1}; (b) PM_{2.5}; (c) PM₁₀ (單位:百分比)。

修正PM_{2.5}離子濃度揮發前後的PMF來源分析結果

由於在過去研究中發現PM_{2.5}微粒中的Cl⁻、NO₃⁻及NH₄⁺離子會因揮發而造成濃度低估，為了探討這些揮發的離子是否影響PMF分析的結果，本研究利用Liu et al. (2013)中所測得各離子濃度修正揮發量前後所作之關係圖，圖中的斜率加以修正PM_{2.5}微粒中的Cl⁻、NO₃⁻及NH₄⁺濃度，並比較修正前後PMF分析結果的差異，如表4.6所示。由表可見在修正PM_{2.5}微粒中的Cl⁻、NO₃⁻及NH₄⁺揮發的濃度後，發現3個測站路面揚塵來源的比例皆下降至10%以下。由於路面揚塵屬於大顆的粗微粒，因此PM_{2.5}來源中路面揚塵此來源的比例理應不高，由此可知在修正離子揮發後的PMF結果更貼近真實情況。此外也發現在修正後中山測站PM_{2.5}的汽機車排放遠高於新莊及竹東測站，以地理位置來說，中山測站北方10公尺處便是一條車流量極大的道路(民權東路)，而新莊測站位於輔大校園內，距離最近道路約200公尺，竹東測站則是位於郊區，附近車流遠比另外兩測站低，因此此修正後的PMF結果合乎現況。

表 4.6 3 個測站修正 PM_{2.5} 離子濃度揮發前後的 PMF 來源分析結果(單位:%)。

	新莊 PM _{2.5}		中山 PM _{2.5}		竹東 PM _{2.5}	
	修正前	修正後	修正前	修正後	修正前	修正後
汽機車排放	30.0	35.0	36.3	34.4	23.1	26.4
工業排放	22.1	31.0	20.6	17.6	12.0	20.0
路面揚塵	11.1	9.0	10.1	8.8	15.4	8.4
海鹽	10.3	7.4	5.2	7.7	8.9	6.7
二次污染物	26.6	17.6	27.8	31.6	40.7	38.4

加入PM_{2.5} OC/EC數據後的PMF來源分析結果

除了使用修正後的離子數據進行 PMF 分析外，本研究也嘗試加入 PM_{2.5} 的 OC/EC 數據，期望能得到更好的來源分析結果。本研究選定竹東測站有同時進行手動採樣及 OC/EC 監測的數據重新進行 PMF 來源分析，由於加入 OC/EC 數據後便可再多分析生質燃燒造成的影響，因此本研究也將生質燃燒列入來源因子進行分析。表 4. 7 為竹東測站 PM_{2.5} 微粒在修正揮發後的離子濃度並加入 OC/EC 濃度後所得到的 PMF 來源分析結果。結果顯示，加入 OC/EC 的數據後以二次氣膠(24.3 %)、汽機車排放(34.3 %)及生質燃燒(21.3 %)為主要污染來源，由於竹東附近為郊區，也有許多農業活動，因此生質燃燒也是當地 PM_{2.5} 來源之一，在加入 OC/EC 數據後由於能分析生質燃燒造的來源，可以使 PMF 來源分析結果更貼近現況。此外也發現海鹽的比例也降低了，由於海鹽也是屬於大顆的粗微粒，在前面離子成分結果也顯示粗微粒中有不少 Na⁺、Mg²⁺等海洋性離子，因此本研究認為海鹽來源降低的結果更為合理。

表 4. 7 分別使用(a)原始數據、(b)修正後離子揮發後及(c)修正離子揮發並加入 OCEC 數據所分析出之竹東測站各 PM_{2.5} 污染物來源的比例 (單位，%)。

竹東測站 PM _{2.5}	(a)原始數據	(b)修正後離子揮發後	(c)修正離子揮發並加入 OCEC 數據
汽機車排放	23.1	26.4	24.3
工業排放	12.0	20.0	10.7
路面揚塵	15.4	8.4	5.6
海鹽	8.9	6.7	3.7
二次污染物	40.7	38.4	34.3
生質燃燒	--	--	21.3

條件機率函數分析

前一節的結果為判定各個污染源的貢獻比例，本研究也進一步利用 CPF 來分析這些污染物的方位，再配合觀察測站周遭的地形、工廠分布、河川分布及盛行季風，對這些污染源可能的來源做進一步地探討。圖 4. 24 為新莊測站的分析結果，圖中顯示各種污染物來自各個方向所佔的比例，這五個污染源分別為二次氣膠、工業排放、海鹽、汽機車排放及地表揚塵。分析結果顯示，二次氣膠主要來自於北方和西南方，主要是受到幹道交通排放源在光化作用後的產物影響；工業

排放則是以東北方及西北方為主要來源方位，與附近工業區相對位置吻合；海鹽主要來源於南方，應是受到夏季季風影響所致；汽機車排放測站附近均有交通繁忙的道路環繞，使各個方位幾乎都有所貢獻；地表揚塵以東北方為主，主因為新莊測站所在之大台北地區長年受東北季風影響所致。

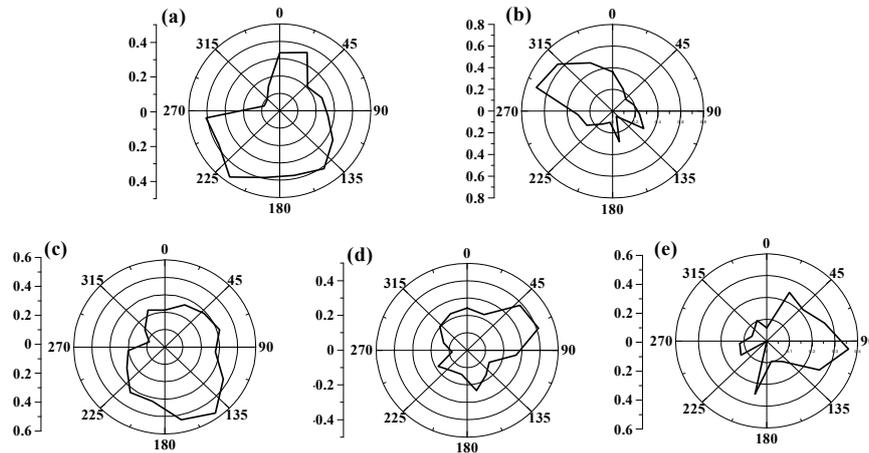


圖 4.24 新莊測站 CPF 分析結果: (a) 二次氣膠; (b) 工業排放; (c) 海鹽; (d) 汽機車排放; (e) 地表揚塵。

中山測站的分析結果如圖 4.25 所示，其中二次氣膠是以西北及東南方為主要貢獻方向，推測應是丘陵高齡微粒或交通排放源經光化反應的產物所貢獻；工業排放以北部和西北部為主，與附近工業區相對位置吻合；海鹽來源於東北方，應是受到東北季風影響；汽機車排放則因該測站附近均有交通繁忙的道路環繞，使各個方位幾乎都有所貢獻，其中又以北方為主要貢獻方位；地表揚塵的主要來源為東北方及西南方，推測分別由夏季及冬季盛行西南季風及東北季風所致。

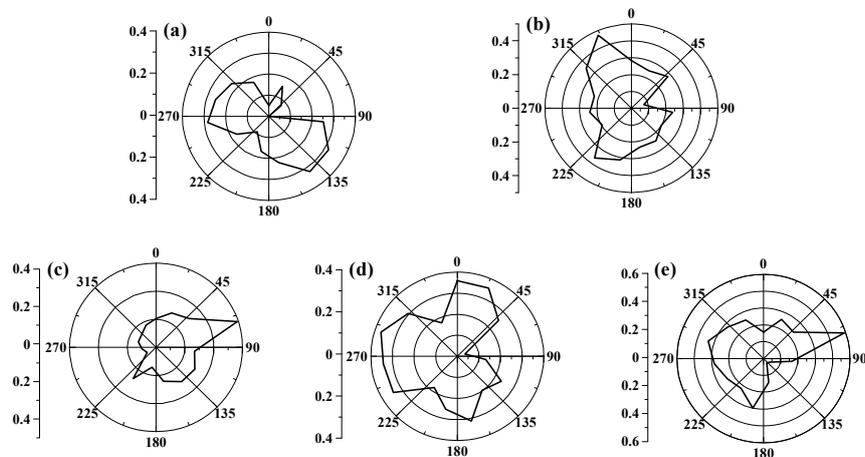


圖 4.25 中山測站 CPF 分析結果: (a) 二次氣膠; (b) 工業排放; (c) 海鹽; (d) 汽機車

排放; (e) 地表揚塵。

竹東測站的分析結果如圖 4. 26 所示。由分析結果可看出，二次氣膠主要來自西南方，森林所貢獻的高齡微粒應是主要來源；工業排放則以西北及東南方為主要來源方位，推測應是受到地形缺口及附近水泥工廠排放的影響所致；海鹽則來源於西南及東北方，可能受夏季及冬季盛行西南季風及東北季風影響；汽機車排放以東北方為主要來源，此與附近的東西向快速道路位置以及盛行東北季風的條件吻合；地表揚塵則來自南方及西北方，由衛星地圖推測應是其南方及西北方丘陵上之裸露地所貢獻。

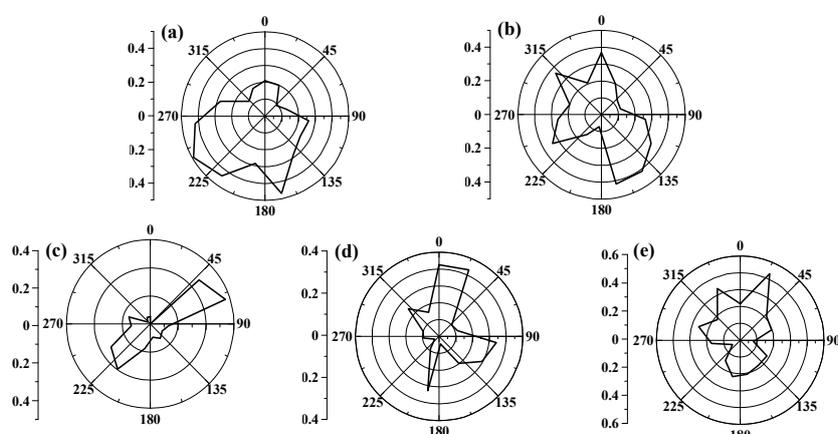


圖 4. 26 竹東測站 CPF 分析結果: (a) 二次氣膠; (b) 工業排放; (c) 海鹽; (d) 汽機車排放; (e) 地表揚塵。

4.1.6 自動貝他計和手動採樣器之 $PM_{2.5}$ 量測結果差異探討

圖 4. 27 (a)-(c)分別為在新莊、中山及竹東測站 BAM ($PM_{2.5,B}$)和 Dichot ($PM_{2.5,D}$)的 $PM_{2.5}$ 量測結果比對圖。由圖可看出在新莊及竹東測站， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的線性關係良好，斜率分別為 1.33 及 1.25 (截距為 $0.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，相關係數(R^2)分別為 0.84 及 0.94。且 $PM_{2.5,B}$ 均有高於 $PM_{2.5,D}$ 的情況，在新莊及竹東測站分別高出 34.9 ± 23.3 及 26.6 ± 16.7 %。然而在中山測站， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之間的線性關係較低($R^2 = 0.40$)，且兩者間的差異較大(63.9 ± 37.8 %)。此差異可能係因儀器廠牌不同所導致，其中新莊及竹東所使用的為 BAM-1020，中山則是使用 VEREWA-F701。

可能造成此量測誤差的主因包括微粒含水量、無機鹽類的揮發以及玻璃纖維濾紙吸附酸氣造成的正向干擾將在以下進行討論。另外由於 VEREWA-F701 至今仍未獲得 FEM 認證，且其和 Dichot 之間的差異也較 BAM-1020 大上許多，因此後

續將不針對中山測站的數據作探討。

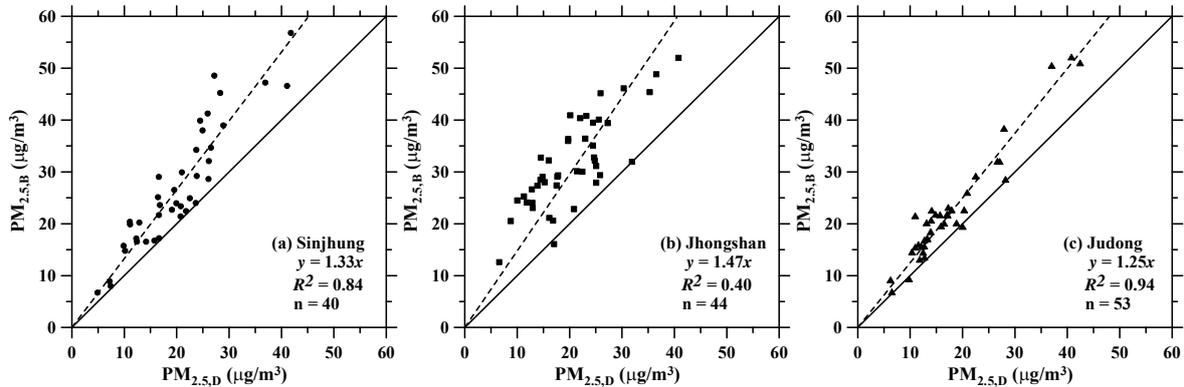


圖 4.27 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 在(a)新莊、(b)中山及(c)竹東測站的比對結果。

氣膠含水量的影響

過去即有研究指出當環境的潮解點過高時，BAM 的測值會因無機微粒吸水收水分而受到影響(Pilinis et al., 1989; Lee et al., 2001; Chang et al., 2001; Khlystov et al., 2005)。為了檢驗此影響因素，本研究也利用 ISORROPIA II (Fountoukis et al., 2007) (W_{ISO} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)及 E-AIM 模式(Wexler and clegg, 2002) (W_{AIM} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)計算 $PM_{2.5,D}$ 中的微粒含水量(W , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。 W 主要受到氣膠中無機鹽類的影響，當環境 RH 低於 50 % 時，部分的水溶性無機物 (water-soluble organic carbon, WSOC) 也會影響 W 。然而大部分台灣大氣的 RH 均高於 60 % (如圖 4.28 所示)，因此本研究僅考慮無機鹽類對 W 的貢獻。

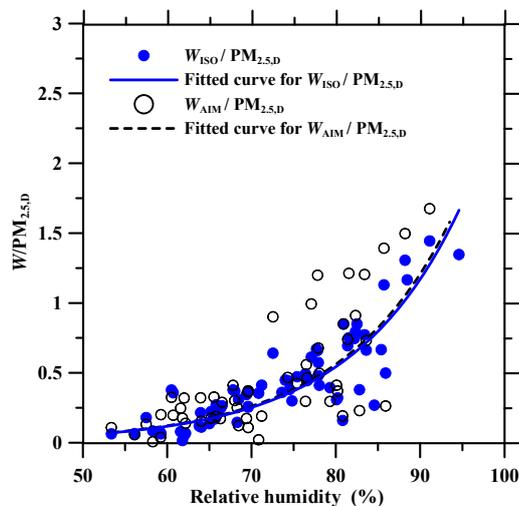


圖 4.28 以新莊及竹東站之採樣數據所計算出之微粒含水量和 RH 間之關係。

圖 4. 28 為 W 跟 $PM_{2.5,D}$ 之比例和 RH 的關係。由圖可看出幾乎所有的採樣日內 RH 都高於 60 % 且 $W/PM_{2.5,D}$ 值也相當高，顯示台灣的氣候相當潮溼。另外也可看出 $W/PM_{2.5,D}$ 會隨著 RH 的增加而呈指數增加的趨勢，當 RH 高於 80-85 % 時，該比值也會高於 0.5。由於在這些採樣日內，本研究並未對 BAM 內被加熱器除溼過後之氣流的 RH 做監測，因此無法估算有多少微粒含水量被去除，因此本研究也直接將估算出來的 W 直接加入 $PM_{2.5,D}$ 內和 $PM_{2.5,B}$ 作比對。圖 4. 29(a)及(b)分別為 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D} + W_{ISO}$ 及 $PM_{2.5,D} + W_{AIM}$ 於新莊及中山測站的比對結果，另外也加入 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的比對結果做對照。結果顯示， $PM_{2.5,B}$ 在這兩測站平均高出 $PM_{2.5,D}$ 約 $28.96 \pm 19.46 \%$ ，且 R^2 為 0.90。把 W_{ISO} 或 W_{AIM} 加入 $PM_{2.5,D}$ 之後，雖然 BAM-1020 和 Dichot 之間的量測差異會分別降低至 7.0 ± 22.6 或 $8.3 \pm 26.5 \%$ ，但原本良好的相關性也消失了， R^2 會由 0.90 分別降低至 0.62 或 0.56。此結果顯示氣膠含水量並非影響 $PM_{2.5,B}$ 與 $PM_{2.5,D}$ 之間差異的主要因素，需針對其他可能的因素作進一步地探討。加入 W 後，BAM 和 Dichot 之間量測誤差的降低也僅是巧合。

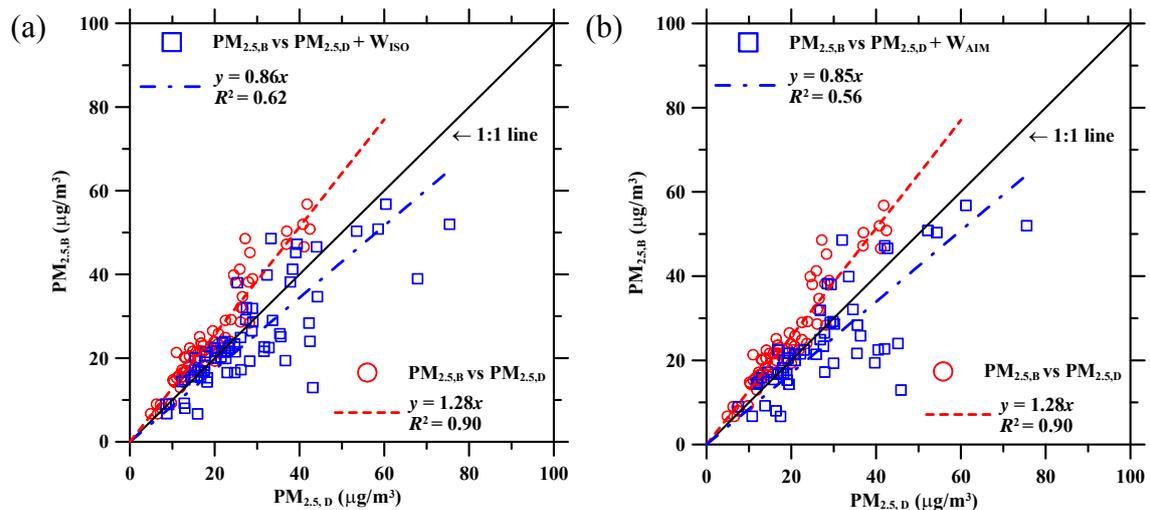


圖 4. 29 新莊及竹東測站之 $PM_{2.5,B}$ 和(a) $PM_{2.5,D} + W_{ISO}$ 及(b) $PM_{2.5,D} + W_{AIM}$ 之間的關係。

無機微粒揮發的影響

半揮發性物質如硝酸銨及氯化銨於採樣過程中容易有揮發的情況發生。為了檢驗此因素對 $PM_{2.5,B}$ 與 $PM_{2.5,D}$ 之間差異的影響，本研究也利用 Zhang and McMurry (1991) 的模式來推算 BAM-1020 及 Dichot 內於採樣過程中無機鹽類的揮發量。半

揮發性物質的採樣效率(η_e)可定義為：

$$\eta_e = \frac{1}{1 + \xi \left[\frac{\rho_0}{\rho_e} + (\eta_e - \frac{\rho_0}{\rho_e}) / \delta \right] \rho_e / C_m} \quad (4.7)$$

其中 ρ_0 為揮發性微粒的在採樣進口的氣相濃度； ρ_e 為大氣平衡狀態下的氣體濃度； ξ 和 δ 則為無因次壓降，分別定義為 $\Delta P / (P_0 - \Delta P)$ 和 $\Delta P / P_0$ 。 P_0 為採樣器進口端的大氣壓力而 ΔP 則為通過濾紙的壓損； C_m 為被收集在濾紙上之微粒內的無機鹽類濃度，詳細的計算過程可參閱 Liu et al. (2013)。由於新莊及竹東測站在採樣期間樣本上所分析出的無機鹽類成分以 NH_4^+ 及 NO_3^- 為主要的半揮發成分，因此本研究僅針對硝酸銨的揮發作探討。

圖 4. 30 為硝酸銨的在 BAM 內揮發濃度(EM_B)佔 $\text{PM}_{2.5,B}$ 的比例和硝酸銨的在 Dichot 內揮發濃度(EM_D)佔 $\text{PM}_{2.5,D}$ 的比例之間的關係圖。結果可看出大部分的數據均顯示 BAM-1020 內的揮發量較 Dichot 多，造成此情況之主因為 BAM-1020 內的壓損較大所致。然而 EM_B 及 EM_D 均非常低，兩者分別介於 0.06 至 1.04 及 0.001 至 1.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，平均僅分別佔 $\text{PM}_{2.5,B}$ 的 1.16 % 及 $\text{PM}_{2.5,D}$ 的 0.34 %。此結果也顯示微粒的揮發對 $\text{PM}_{2.5,B}$ 與 $\text{PM}_{2.5,D}$ 之間的差異並無太大之影響。

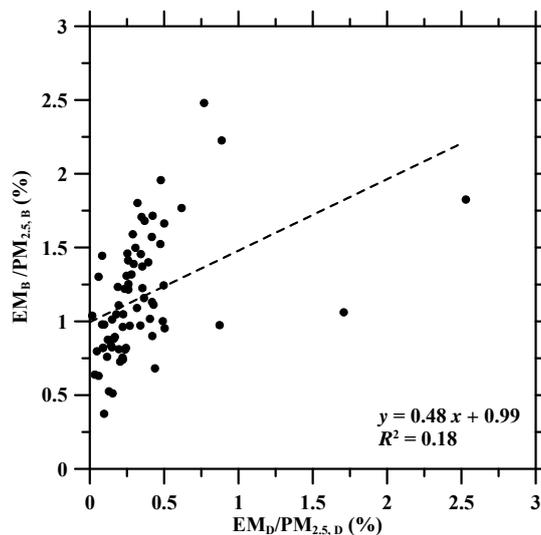


圖 4. 30 在新莊及竹東測站之 EM_D 佔 $\text{PM}_{2.5,D}$ 之比例和 EM_B 佔 $\text{PM}_{2.5,B}$ 之比例的比對圖(EM_D 及 EM_B 分別為 $\text{PM}_{2.5,D}$ 及 $\text{PM}_{2.5,B}$ 內所揮發出之硝酸銨濃度)。

玻璃纖維濾紙吸附酸性氣體的影響

圖 4. 31 (a)-(d)為裝有鐵氟龍濾紙之 Dichot 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度($PM_{2.5,DT}$ ，範圍：5.2 - 68.0 $\mu g/m^3$)與裝有玻璃纖維濾紙之 Dichot 所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度($PM_{2.5,DG}$ ，範圍：6.7 - 83.3 $\mu g/m^3$)分別於交大校園內、新莊、中山及竹東測站的比對結果，各採樣點鐵氟龍及玻璃纖維濾紙樣本上的平均無機鹽類濃度也整理在表 4. 8-表 4. 11 中。結果顯示，在交大校園內、新莊、中山及竹東測站，玻璃纖維濾紙較鐵氟龍濾紙多採集到的離子濃度平均值(average ion_{G-T})分別為 3.15 ± 2.88 、 3.72 ± 2.39 、 3.36 ± 1.10 及 2.35 ± 0.92 $\mu g/m^3$ ，該數值係由計算玻璃纖維及鐵氟龍濾紙上所分析到的總離子濃度差異而得。 $PM_{2.5,DG}$ 濃度減去玻璃纖維濾紙上多採集到之離子濃度($PM_{2.5,DG} - ion_{G-T}$)的數據也呈現在圖 4. 31 (a)-(d)中作比對。結果顯示 $PM_{2.5,DT}$ 和 $PM_{2.5,DG}$ 兩者間呈相當良好的線性關係，在交大校園內、新莊、中山及竹東測站比對結果中的斜率分別為 1.15、1.13、1.17 及 1.19 (截距均為 0.0 $\mu g/m^3$)， R^2 均在 0.95 以上，而 $PM_{2.5,DG}$ 在各採樣點較 $PM_{2.5,DT}$ 分別高估了 19.5 ± 10.3 、 17.2 ± 8.5 、 22.3 ± 9.3 及 $19.8 \pm 4.1\%$ 。其中新莊及竹東站 $PM_{2.5,DG}$ 較 $PM_{2.5,DT}$ 的高估量略低於在新莊及竹東站 $PM_{2.5,B}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 之間的差異，但仍然十分相近。另外結果也顯示將 $PM_{2.5,DG}$ 減去玻璃纖維濾紙上多採集到的離子濃度後的質量濃度($PM_{2.5,DG} - ion_{G-T}$)和 $PM_{2.5,DT}$ 相近，兩者間的平均差異在各個測站均低於 3.2 %。由表 4. 8 至表 4. 11 也可看出許多離子在玻璃纖維濾紙中的空白濃度均高於鐵氟龍濾紙，Waston et al. (2012)也發現許多元素濃度在 BAM 所使用的玻璃纖維濾紙中也有類似高空白值的情形。在各採樣點玻璃纖維濾紙多採集到的成分中均以 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 二種酸性離子為主，其中在交大校園內、新莊、中山及竹東測站所測得此兩種多採集到之酸性離子站所有多採集到之離子濃度總和的比例分別為 53.33、70.16、67.56 及 70.64 %。由上述結果可推論，造成在新莊及竹東測站以未獲 FEM 認證之 BAM-1020 測出較高的 $PM_{2.5}$ 濃度的主要因素為 BAM-1020 所使用的玻璃纖維濾紙帶吸附酸氣進而造成正向干擾。

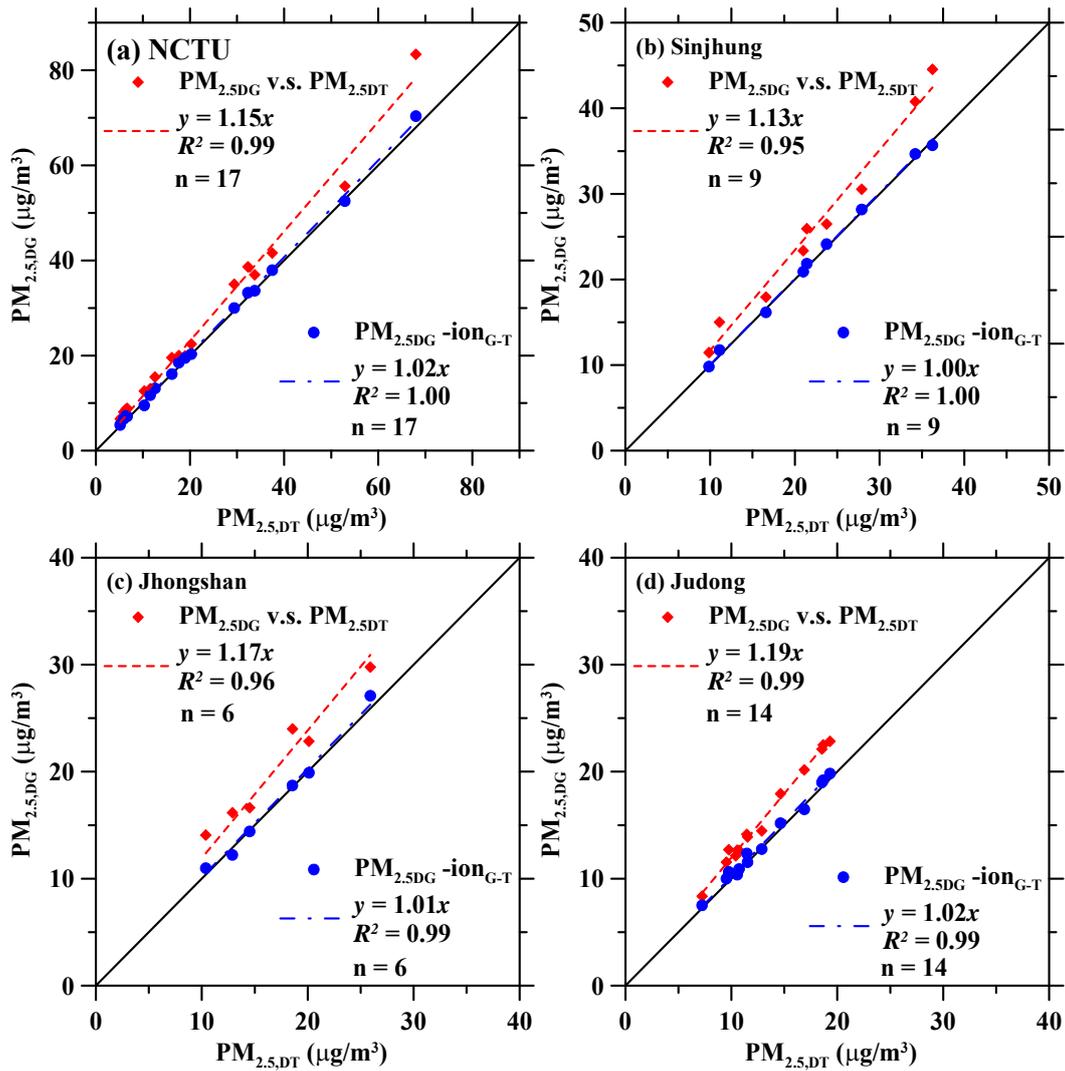


圖 4.31 PM_{2.5,DT} 和 PM_{2.5,DG} 在(a) 交通大學校園內(樣本數: 17)、(b) 新莊(樣本數: 9)、(c) 中山(樣本數: 6)及(d) 竹東測站(樣本數: 14)的比對結果。

表 4. 8 交通大學校園內鐵氟龍及玻璃纖維濾紙所採集的 PM_{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度(樣本數 = 17) (單位：μg/m³)。

NCTU		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total ions
Teflon	FB ^a	ND ^c	0.01± 0.01	ND	0.02± 0.01	0.03± 0.03	ND	0.01± 0.02	0.01± 0.01	0.01± 0.01	0.09± 0.06
	S ^b	0.05± 0.05	0.12± 0.24	2.23± 3.09	8.57± 4.59	0.46± 0.42	3.39± 2.82	0.45± 0.45	0.22± 0.19	0.10± 0.06	15.59± 10.83
	S - FB	0.04± 0.05	0.11± 0.23	2.23± 3.09	8.56± 4.60	0.42± 0.41	3.39± 2.82	0.44± 0.46	0.22± 0.19	0.09± 0.07	15.5± 10.85
Glass fiber	FB ^a	0.03± 0.03	0.17± 0.08	0.11± 0.05	3.81± 2.71	3.98± 1.52	ND	0.46± 0.17	0.11± 0.07	0.18± 0.12	8.85± 3.83
	S ^b	0.08± 0.07	0.81± 0.49	3.16± 3.58	13.21± 5.17	4.69± 2.01	3.66± 3.54	1.22± 0.51	0.32± 0.27	0.35± 0.14	27.5± 11.82
	S - FB	0.05± 0.06	0.64± 0.46	3.05± 3.58	9.41± 5.36	0.71± 0.73	3.66± 3.54	0.76± 0.57	0.21± 0.23	0.17± 0.15	18.65± 12.88
Diff. ^d		0.00± 0.04	0.53± 0.34	0.83± 0.76	0.85± 1.25	0.29± 0.70	0.27± 0.99	0.32± 0.25	-0.01± 0.08	0.07± 0.14	3.15± 2.88
Per. ^e		0.00 %	16.83 %	26.35 %	26.98 %	9.21 %	8.57 %	10.16 %	-0.32 %	2.22 %	100 %

^a: 現場空白濾紙的平均濃度。 ^b: 24 小時採樣的平均濃度(16.7 L/min), 未扣除現場空白濃度。 ^c: 表示低於偵測極限。
^d: 扣除現場空白後, 鐵氟龍及玻璃纖維濾紙樣本間的差異。 ^e: 各離子濃度差與總離子濃度差的百分比。

表 4. 9 新莊測站鐵氟龍。及玻璃纖維濾紙所採集的 PM_{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度(樣本數 = 9) (單位：μg/m³)。

Sinjhung		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total ions
Teflon	FB ^a	ND	0.01± 0.01	0.02± 0.02	0.01± 0.02	0.01± 0.01	ND	0.01± 0.01	0.14± 0.60	ND	0.22± 0.60
	S ^b	0.07± 0.04	0.09± 0.08	0.28± 0.20	6.99± 5.96	0.40± 0.23	1.83± 1.23	0.28± 0.17	0.23± 0.40	0.03± 0.03	10.19± 7.43
	S - FB	0.07± 0.04	0.07± 0.07	0.26± 0.20	6.98± 5.97	0.38± 0.23	1.83± 1.23	0.27± 0.17	0.09± 0.07	0.03± 0.03	9.97± 7.56
Glass fiber	FB ^a	0.03± 0.01	0.27± 0.07	0.13± 0.09	2.49± 0.38	2.68± 0.56	0.02± 0.02	0.3± 0.05	0.04± 0.04	0.01± 0.02	5.98± 0.36
	S ^b	0.04± 0.01	0.61± 0.34	1.30± 0.71	11.17± 7.59	3.39± 0.62	1.99± 1.43	0.75± 0.23	0.25± 0.14	0.11± 0.10	19.6± 9.34
	S - FB	0.01± 0.01	0.34± 0.28	1.16± 0.66	8.68± 7.30	0.71± 0.37	1.97± 1.44	0.45± 0.22	0.21± 0.13	0.10± 0.10	13.63± 9.46
Diff. ^d		0.00± 0.04	0.27± 0.23	0.91± 0.49	1.70± 1.77	0.33± 0.31	0.14± 0.55	0.18± 0.11	0.12± 0.08	0.07± 0.09	3.72± 2.39
Per. ^e		0.00%	7.26%	24.46%	45.70%	8.87%	3.76%	4.84%	3.23%	1.88%	100%

^a: 現場空白濾紙的平均濃度。 ^b: 24 小時採樣的平均濃度(16.7 L/min), 未扣除現場空白濃度。 ^c: 表示低於偵測極限。
^d: 扣除現場空白後, 鐵氟龍及玻璃纖維濾紙樣本間的差異。 ^e: 各離子濃度差與總離子濃度差的百分比。

表 4. 10 中山測站鐵氟龍及玻璃纖維濾紙所採集的 PM_{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度 (樣本數 = 6) (單位：μg/m³)。

Jhongshan		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total ions
Teflon	FB ^a	0.01±	0.01±	0.04±	0.05±	0.08±	0.01±	0.06±	0.03±	ND	0.29±
		0.04	0.01	0.07	0.08	0.09	0.01	0.09	0.04		0.33
	S ^b	0.03±	0.05±	0.16±	5.36±	0.20±	1.68±	0.14±	0.06±	0.01±	7.69±
		0.03	0.05	0.12	1.34	0.09	0.50	0.04	0.03	0.01	1.87
S - FB	0.02±	0.04±	0.12±	5.31±	0.12±	1.67±	0.08±	0.03±	0.01±	7.40±	
	0.02	0.04	0.13	1.36	0.13	0.5	0.07	0.03	0.01	1.87	
Glass fiber	FB ^a	0.06±	0.22±	0.11±	2.22±	2.53±	0.03±	0.33±	0.06±	ND	5.56±
		0.02	0.18	0.06	1.12	0.28	0.05	0.05	0.02		1.14
	S ^b	0.07±	0.48±	1.18±	8.87±	3.18±	1.80±	0.47±	0.24±	0.05±	16.33±
		0.02	0.29	0.31	2.85	0.23	0.50	0.14	0.09	0.02	3.41
S - FB	0.00±	0.26±	1.07±	6.64±	0.65±	1.77±	0.14±	0.19±	0.05±	10.77±	
	0.01	0.13	0.35	2.00	0.26	0.48	0.1	0.1	0.02	2.67	
Diff. ^d	0.00±	0.22±	0.94±	1.33±	0.53±	0.10±	0.06±	0.16±	0.04±	3.36±	
	0.02	0.13	0.36	1.22	0.19	0.14	0.06	0.13	0.02	1.10	
Per. ^e	0.00%	6.55%	27.98%	39.58%	15.77%	2.98%	1.79%	4.76%	1.19%	100%	

^a: 現場空白濾紙的平均濃度。 ^b: 24 小時採樣的平均濃度(16.7 L/min), 未扣除現場空白濃度。 ^c: 表示低於偵測極限。
^d: 扣除現場空白後, 鐵氟龍及玻璃纖維濾紙樣本間的差異。 ^e: 各離子濃度差與總離子濃度差的百分比。

表 4. 11 竹東測站鐵氟龍及玻璃纖維濾紙所採集的 PM_{2.5} 樣本平均水溶性離子濃度 (樣本數 = 14) (單位：μg/m³)。

Judong		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total ions
Teflon	FB ^a	0.01±	0.01±	0.01±	0.02±	0.03±	0.01±	0.03±	0.02±	0.0±	0.13±
		0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01	0.05	0.03	0.01	0.14
	S ^b	0.02±	0.02±	0.10±	3.92±	0.15±	1.31±	0.12±	0.06±	0.08±	5.78±
		0.03	0.04	0.09	1.51	0.09	0.53	0.09	0.06	0.27	2.16
S - FB	0.02±	0.03±	0.10±	3.90±	0.12±	1.30±	0.09±	0.05±	0.01±	5.62±	
	0.03	0.04	0.09	1.51	0.09	0.53	0.07	0.06	0.01	1.96	
Glass fiber	FB ^a	0.03±	0.24±	0.09±	2.16±	3.21±	0.01±	0.44±	0.15±	0.02±	6.35±
		0.02	0.08	0.04	0.68	0.09	0.02	0.18	0.19	0.04	0.99
	S ^b	0.04±	0.31±	0.68±	7.03±	3.50±	1.41±	0.77±	0.31±	0.03±	14.08±
		0.03	0.04	0.37	1.38	0.26	0.35	0.07	0.06	0.02	1.93
S - FB	0.02±	0.07±	0.79±	4.87±	0.29±	1.42±	0.33±	0.16±	0.02±	7.97±	
	0.03	0.08	0.5	1.93	0.28	0.61	0.10	0.10	0.02	2.83	
Diff. ^d	0.00±	0.04±	0.69±	0.97±	0.17±	0.11±	0.24±	0.11±	0.02±	2.35±	
	0.02	0.08	0.50	0.55	0.22	0.24	0.15	0.12	0.02	0.92	
Per. ^e	0.00%	1.70%	29.36%	41.28%	7.23%	4.68%	10.21%	4.68%	0.85%	100%	

^a: 現場空白濾紙的平均濃度。 ^b: 24 小時採樣的平均濃度(16.7 L/min), 未扣除現場空白濃度。 ^c: 表示低於偵測極限。
^d: 扣除現場空白後, 鐵氟龍及玻璃纖維濾紙樣本間的差異。 ^e: 各離子濃度差與總離子濃度差的百分比。

4.2 濾紙採樣器與 TEOM-FDMS 之 $PM_{2.5}$ 採樣結果討論

4.2.1 濾紙採樣器之採樣干擾評估

MFPPS、WINS 及 Dichot 之 $PM_{2.5}$ 量測結果比對

圖 4.32 為 MFPPS ($PM_{2.5,MT1}$, MFPPS 所採集到之鐵氟龍濾紙樣本經調理 1 天後之秤重結果)和 WINS ($PM_{2.5,W}$)及 Dichot ($PM_{2.5,D}$)所測得之 $PM_{2.5}$ 質量濃度的比對結果。結果顯示 $PM_{2.5,MT1}$ 和 $PM_{2.5,W}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 相當接近，之間的絕對相對誤差值分別為 4.1 ± 4.6 及 4.9 ± 4.5 %，且均有良好的線性相關，其線性相關係數(R^2)分別為 0.99 及 0.98。此結果顯示 MFPPS 的各個頻道可採集正確的 $PM_{2.5}$ 濃度樣本，這些樣本也可用作後續採樣干擾之相關研究。

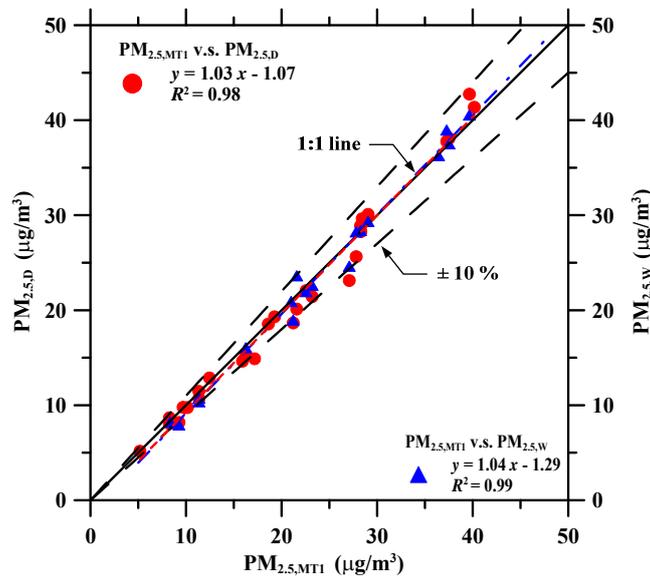


圖 4.32 MFPPS 和 WINS(樣本數: 17)及 Dichot(樣本數: 28)所測得之 $PM_{2.5}$ 質量濃度的比對。

採樣點之氣膠特性

圖 4.33 為本研究在交大校園內以 MFPPS 測得之 $PM_{2.5}$ 化學成分濃度以及質量濃度的量測結果。其中在圖 4.33 (a)中以 MFPPS 量測的半揮發性物質僅包含無機鹽類(採樣期間: 2012/06/01-2013/05/13)，而圖 4.33 (b)則是呈現近期本研究以 MFPPS 所測得包含半揮發性無機鹽類與有機物質的數據(採樣期間: 2012/10/17-2013/11/11)。圖 4.33 (a)中所呈現的數據包含有殘留在鐵氟龍濾紙上的

非揮發性無機物($C_{ion,MT1}$), MFPPS 所採集之鐵氟龍濾紙樣本經 1 天調理後, 濾紙上的無機物種濃度, 濃度範圍: $3.6 - 28.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非揮發性其他物種的濃度(由 $\text{PM}_{2.5,MT1}$ 減去 $C_{ion,MT1}$ 而得, 濃度範圍: $1.6 - 20.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 以及於採樣過程中所揮發之無機鹽類濃度($C_{ion,Md(N+G)}$), 裝於 MFPPS 上之 PDS 內的背襯尼龍及玻璃纖維濾紙上的無機物種濃度, 濃度範圍: $1.1 - 6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。而在圖 4. 33 (b)中, 除了上述數據之外, 還包括了非揮發性有機物質(C_{nvom})以及半揮發性有機物質(C_{svom}), 其中 C_{nvom} 係由和 MFPPS 同時進行並列量測之 Sunset OC/EC 分析儀所測得的 POC 濃度, 再參考 Xing et al. (2013)中 OM/OC 的比例將 POC 乘上 1.6 所算出, 而 C_{svom} 則是由 MFPPS 頻道 4 中鐵氟龍濾紙後方之 CIG 濾紙上所測得之 OC 濃度再乘上 1.6 所算出。圖 4. 33 (b)中的非揮發性其他物種則是由 $\text{PM}_{2.5,MT1}$ 減去 $C_{ion,MT1}$ 及 C_{nvom} 而得。最後 TEOM-FDMS 所測得之包含所有非揮發性及半揮發性物質的 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度 ($\text{PM}_{2.5,F(b-r)}$), 經過參考流修正過後之基線流濃度, 濃度範圍交大: $9.0 - 43.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 竹東: $9.1 - 22.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)也繪於圖上供比對。

由結果可看出在交大校園內的主要微粒成分為無機鹽類, 其佔 MFPPS 所測得之修正 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度($\text{PM}_{2.5,Mcorr}$, 濃度範圍: $6.9 - 46.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的比例平均為 $67.9 \pm 13.1\%$ 。其中圖 4. 33 (a)中的 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 為 MFPPS 所測得之 $\text{PM}_{2.5,MT1}$ 濃度經由裝在其中一頻道之 PDS 所測得之揮發性無機鹽類的修正結果, 係由 $\text{PM}_{2.5,MT1}$ 加上 $C_{ion,Md(N+G)}$ 而得, 而圖 4. 33 (b)中的 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 則是 $\text{PM}_{2.5,MT1}$ 濃度再加上 PDS 所測得之無機鹽類揮發量以及 CIG 所測得之 OC 揮發量所算出。由圖 4. 33 (b)中的結果可看出揮發性有機物的濃度相當低, C_{svom} 佔 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 的比例平均僅有 $4.0 \pm 4.7\%$, 另外將所測得之採樣過程中總半揮發性有機物與無機鹽類的揮發損失量相加後發現, 總揮發量佔總 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度的比例為 $21.7 \pm 13.7\%$ 。由上述結果可知, SVOM 揮發對於 $\text{PM}_{2.5}$ 量測準確度之影響較不重要, 固本研究目前僅針對 SVIM 的採樣干擾做後續詳細地探討。

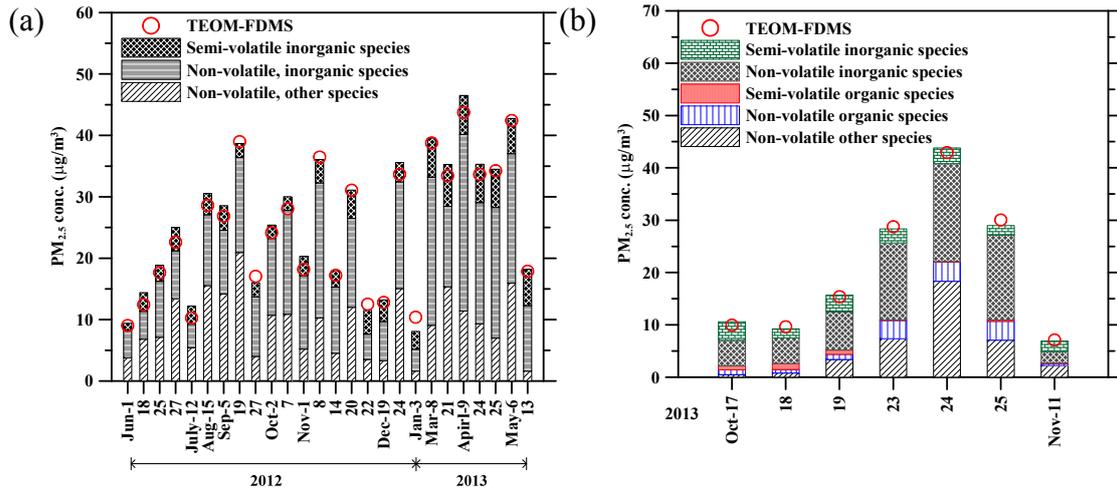


圖 4.33 本研究在交大校園內以 MFPPS 測得之 PM_{2.5} 化學成分濃度以及質量濃度並和 TEOM-FDMS 之 PM_{2.5} 測值的比對結果。(a): 以 MFPPS 量測的微粒半揮發成分僅包含無機鹽類(樣本數: 26)。(b): 半揮發性有機碳與無機鹽類均有量測(樣本數: 7)。

圖 4.34 則為本研究於 2013/06/29-07/05 以竹東測站以 MFPPS 做類似採樣的實驗結果，這些數據僅包含半揮發性無機鹽類。由結果可看出竹東測站的氣膠微粒成分中也以無機鹽類為主，但其佔總 PM_{2.5} 的比例有略低於交大校園的情況，平均為 $49.7 \pm 5.6\%$ 。另外雖然該採樣點並未量測 SVOM 的揮發量，但藉由 PM_{2.5, Mcorr} 和 PM_{2.5, F(b-r)} 均相當接近，兩種濃度者間的平均絕對相對誤差僅為 $6.6 \pm 4.8\%$ 的結果仍可推知，竹東測站有類似於交大校園內 SVOM 揮發量對於 PM_{2.5} 量測準確度無影響的氣膠特性。

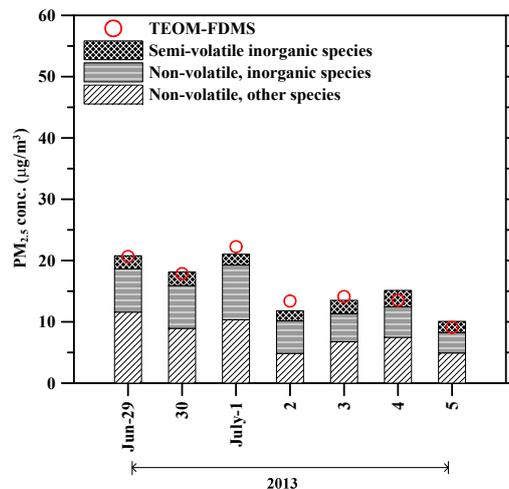


圖 4.34 本研究在竹東測站以 MFPPS 所測得之微粒質量濃度與化學成分，並與 TEOM-FDMS 之 PM_{2.5} 測值的比對結果(樣本數: 7)。

採樣過程中產生之干擾-無機鹽類

圖 4.35 及圖 4.36 為本研究在交大校園內及竹東測站，所測得經固氣分離器後 (denuded) 之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度 ($C_{ion,MdT}$ ，PDS 內之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度) 和未經固氣分離器 (non-denuded) 之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度 ($C_{ion,MT0}$ ，MFPPS 採集之鐵氟龍濾紙樣本於採樣後立即萃取分析而得知離子濃度) 及由 $C_{ion,MdT}$ 加上 $C_{ion,Md(N+G)}$ 所算出之實際離子濃度 ($C_{ion,actual}$) 的比對結果。

在交大校園內的結果顯示，僅 NO_3^- 的 $C_{ion,MT0}$ 高於 $C_{ion,MdT}$ ，平均高出 $21.0 \pm 34.55\%$ ，而其他無機鹽類的 $C_{ion,MT0}$ 及 $C_{ion,MdT}$ 濃度均相當接近，兩者間的平均誤差均小於 6.5% (如圖 4.35 的空心符號所示)。此結果表示在交大校園的採樣期間內，僅有 NO_3^- 對 non-denuded 鐵氟龍濾紙樣本會產生較顯著之正向干擾，而此正向干擾在 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 及實際 NO_3^- 濃度中佔的比例分別為 $0.4 \pm 0.4\%$ 及 $5.0 \pm 6.5\%$ 。而由圖 4.36 的空心符號則可看出，在竹東測站除了 NO_3^- 的 $C_{ion,MT0}$ 有較顯著高於 $C_{ion,MdT}$ 的情況之外 (平均高出 $32.3 \pm 24.7\%$)， NH_4^+ 及 NO_3^- 也有類似的情況但較不顯著，兩者 $C_{ion,MT0}$ 較 $C_{ion,MdT}$ 的平均高估量分別為 9.6 ± 7.3 及 $24.3 \pm 68\%$ ，而 SO_4^{2-} 的 $C_{ion,MT0}$ 與 $C_{ion,MdT}$ 的濃度則相當接近，兩者之間的平均誤差小於 3.4% 。此結果顯示在竹東測站採樣的這幾天內，non-denuded 鐵氟龍濾紙樣本內的 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 成分均有受到正向干擾的情況，而這些成分受到的正向干擾佔各個離子實際濃度的比例分別為 4.3 ± 2.6 、 9.1 ± 7.4 及 $6.5 \pm 18.2\%$ ，佔 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 的比例則分別為 0.8 ± 0.5 、 0.4 ± 0.2 及 $0.2 \pm 0.3\%$ ，由此也可看出這些無機鹽類成分的正向干擾對於 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度幾無影響。

另外觀察圖 4.35 及圖 4.36 的實心符號可看出，在交大及竹東測站所採集的樣本中， NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 均有 $C_{ion,actual}$ 顯著高於 $C_{ion,MdT}$ 濃度的情況，顯示這三種無機鹽類在此兩個採樣點的採樣過程中均有嚴重的揮發損失。由於 SO_4^{2-} 為非揮發物種，因此其在此兩種濃度中之間的誤差並不顯著。分析結果顯示，採樣過程揮發掉的 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 濃度平均佔 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 的比例分別為 9.5 ± 6.2 、 5.4 ± 3.7 及 $2.0 \pm 1.3\%$ (交大)； 9.4 ± 4.0 、 2.8 ± 1.1 及 $1.6 \pm 0.8\%$ (竹東)，而在各物種中 $C_{ion,actual}$ 平均所佔的比例則分別為 46.4 ± 19.2 、 68.8 ± 19.9 及 $74.4 \pm 14.0\%$ (交大)； 52.3 ± 15.3 、 68.4 ± 12.6 及 $57.3 \pm 16.1\%$ (竹東)。將這些揮發的濃度加總後可算出採樣過程中的總無機鹽類揮發濃度約在 $\text{PM}_{2.5,Mcorr}$ 中所佔比例平均為 $17.0 \pm 8.0\%$ (交

大)； $13.8 \pm 3.7\%$ (竹東)。

分析這些數據也可發現揮發掉之 Cl^- 濃度和實際 Cl^- 離子濃度的比值約為發掉之 NO_3^- 濃度和實際 NO_3^- 離子濃度的比值的 1.25 倍，這是由於 NH_4Cl 相較於 NH_4NO_3 具有較大之解離常數(Seinfeld 1986; Harrison et al. 1990)以及 HCl 相較於 HNO_3 具有較大的擴散係數所致。

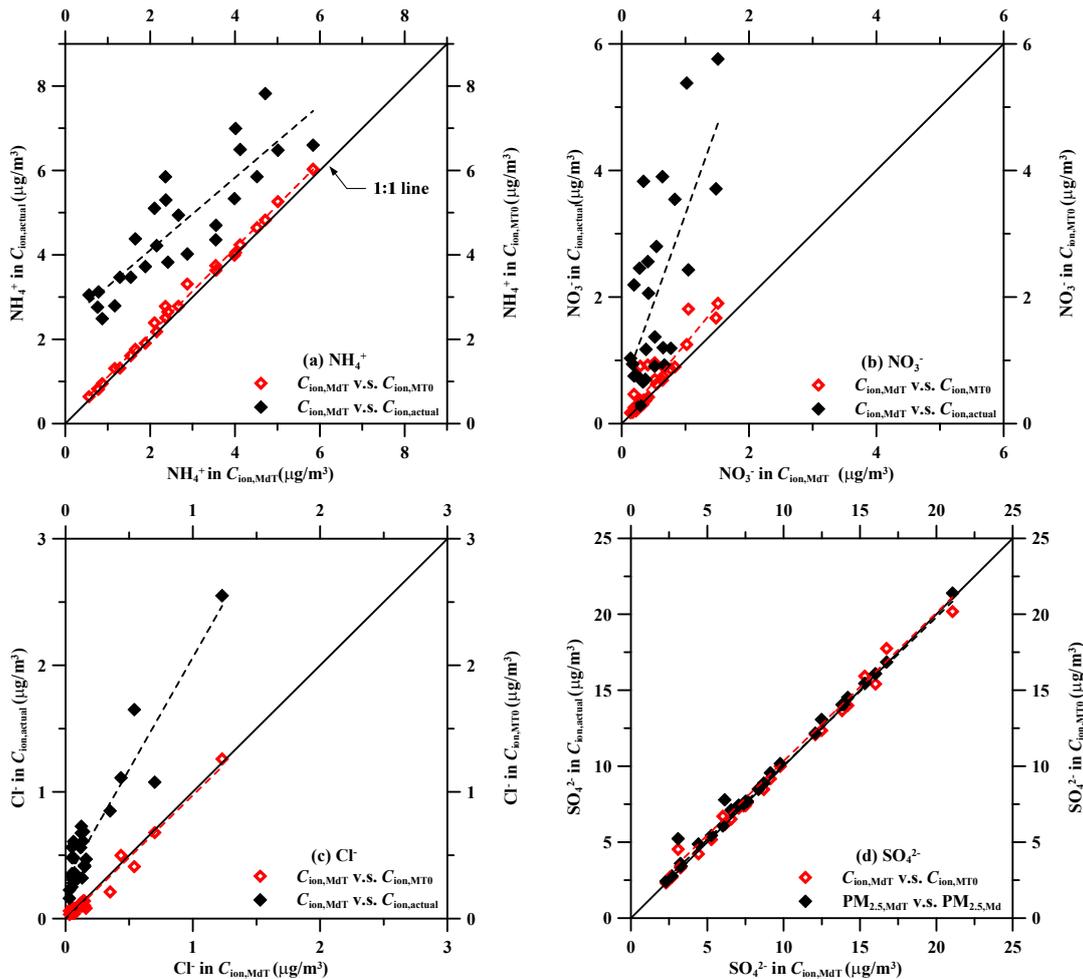


圖 4.35 經固氣分離器後之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度和未經過固氣分離器之鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度以及實際離子濃度的比對情形(樣本數: 26; 採樣點: 交大校園內)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。

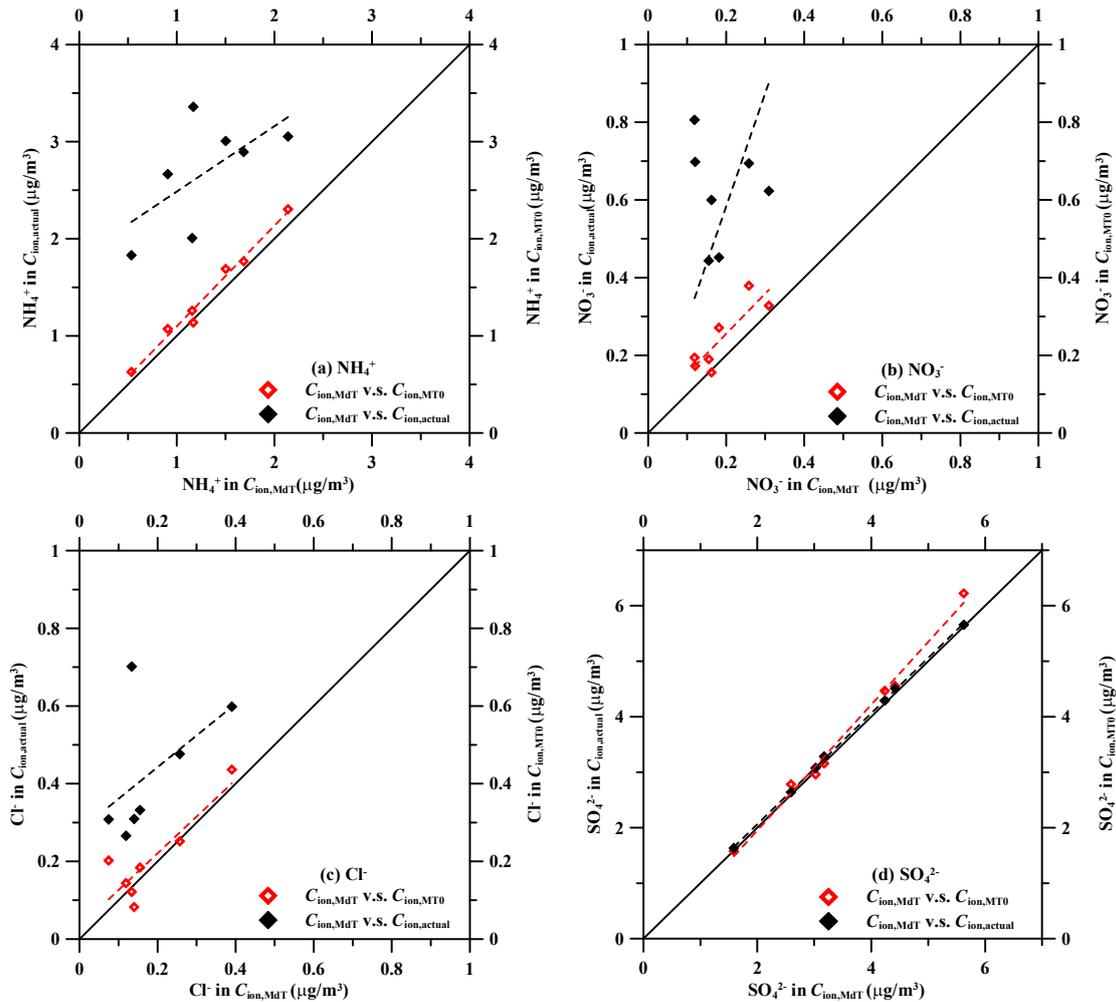


圖 4. 36 經固氣分離器後之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度($C_{ion, Mdt}$)和未經過固氣分離器之鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度($C_{ion, MT0}$)以及實際離子濃度($C_{ion, actual}$)的比對情形(樣本數: 7; 採樣點: 竹東測站)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。

採樣過程中產生之干擾-有機物質

表 4. 12 為實驗室空白(C_{lb})、現場空白(C_{fb})及採樣 CIG 濾紙(C_s)所分析出之碳濃度，此三種濾紙係由一片直徑為 47 mm 的 CIG 濾紙經烘烤過後，再裁切成三片面積相等，直徑均為 1.25 mm 的較小片的濾紙而得。其中 C_{fb} 在裁切之後即直接進行分析，以量測濾紙上經烘烤後仍殘留的 OC 量， C_s 放置在 MFPPS 頻道內進行採樣，而 C_{fb} 則是放置在一個上游端接有 VOC 固氣分離器，下游端由封口膜包住的濾紙匣內，此濾紙匣放置在 MFPPS 旁作為現場空白用， C_s 及 C_{fb} 均在採樣結束後立即進行分析。最後由 $C_s - C_{fb}$ 及 $C_{fb} - C_{lb}$ 即可得知採樣濾紙及現場空白濾紙在採樣過程中以及裝配至濾紙匣或放入儀器內分析的過程中可能吸附大氣中氣態 OC 的量，而由 $C_s - C_{fb}$ 則可算出採樣過程中正確的 OC 揮發量。

由該表可看出，CIF 即使經過烘烤完但未進行採樣之前，仍可測得些微的 OC 濃度(0.07-0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，推測是濾紙由烤箱拿出至放入分析儀這段期間濾紙吸附部分大氣中有機氣體所造成。由 $C_{fb}-C_{lb}$ 的數據可看出現場空白濾紙放置一天後，濾紙上吸收的 OC 濃度介於 0.12-0.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間，而由的 C_s-C_{lb} 數據則可看出 MFPPS 頻道內經一天採樣後所吸收到的 SVOC 濃度介於 0.20-1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間，最後由 C_s-C_{fb} 的數據則可看出採樣過程中正確的 OC 揮發量介於 0.03-0.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間。表中 POC 為和 MFPPS 同時進行 24 小時並列採樣的 Sunset OC/EC 分析儀所測得的微粒碳成分濃度，其濃度介於 0.42-2.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間。將正確的 OC 揮發量加上 POC 的濃度可算出總 OC 濃度(OC_{total} ，0.45-2.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，再將正確的 SVOC 揮發量除上 OC_{total} 即可算出 SVOC 占總 OC 的比例，為 0.85-62.83 %。然而此揮發量佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的比例平均僅有 $4.0 \pm 4.7\%$ ，對 $PM_{2.5}$ 濃度的影響並不大。

表 4. 12 實驗室空白、現場空白及採樣 CIG 濾紙所分析出之碳濃度 (單位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

Date	SVOC						^a POC	^b OC_{total}	^c $f_{oc,loss}$ (%)
	C_{lb}	C_{fb}	C_s	C_s-C_{lb}	$C_{fb}-C_{lb}$	C_s-C_{fb}			
2013/10/17	0.20	0.74	1.25	1.05	0.54	0.51	0.56	1.07	47.66
2013/10/18	0.36	0.78	1.49	1.13	0.42	0.71	0.42	1.13	62.83
2013/10/19	0.52	0.64	1.15	0.63	0.12	0.51	0.63	1.14	44.74
2013/10/23	0.47	0.67	0.75	0.28	0.20	0.08	2.18	2.26	3.54
2013/10/24	0.30	0.48	0.50	0.20	0.18	0.02	2.34	2.36	0.85
2013/10/25	0.36	0.54	0.73	0.37	0.18	0.19	2.25	2.44	7.79
2013/11/11	0.07	0.31	0.34	0.27	0.24	0.03	0.42	0.45	6.67

^a 取自 Sunset OC/EC 即時監測儀的 24 小時平均數據。

^b 總 OC 濃度，係由微粒碳成分(POC)加上半揮發性 OC(C_s-C_{fb})所計算出。

^c 半揮發性 OC 占總 OC 的比率，係由(C_s-C_{fb})/ OC_{total} 所算出。

濾紙調理過程中造成的揮發損失

為了評估 $PM_{2.5}$ 濃度於採樣過程中的揮發損失，本研究將 MFPPS 頻道 3 所採集下來之鐵氟龍濾紙樣本在經過 24、48、72、96 及 120 小時的調理後各別進行一次秤重分析，在交大校園內及竹東測站所採集樣本之分析的結果如圖 4. 37(a)及(b)所示，其中圖中 y 軸的質量揮發比率係由揮發的 $PM_{2.5}$ 質量濃度除上 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 所算出。另外，本研究也利用微小粉末分散器將非揮發性的二氧化鈦(AERODISP® P25, Degussa, Germany)以及三氧化二鋁(QF-Al-8000, Sipernat, Japan)粉體加以分散

並用鐵氟龍濾紙採集，此揮發性樣本同時也跟著上述 $PM_{2.5}$ 樣本在不同調理天數後進行秤重，結果也繪於圖中做為對照組。由於鐵氟龍濾紙樣本在秤重前必須經過至少 24 小時的調理過程，因此本研究係以計算採樣後立即萃取分析以及樣本經過 24 小時調理過後再萃取分析兩者之間離子濃度的差異，來評估濾紙在採樣結束後 24 小時內的揮發損失量。計算出的損失量平均約佔 $PM_{2.5, Mcorr}$ 的 $3.3 \pm 1.8 \%$ (交大)； $2.3 \pm 4.3 \%$ (竹東)，詳細的結果將會在下一段落作探討。當濾紙調理時間超過 24 小時，揮發的 $PM_{2.5}$ 濃度將由調理 24 小時和其他調理時間之秤重結果間的差異加以估算之。結果顯示在此兩個採樣點所評估出的結果相當類似，樣本經過 48、72、96 及 120 小時之後， $PM_{2.5, Mcorr}$ 濃度會再分別降低 5.1 ± 1.7 、 6.2 ± 2.5 、 7.4 ± 3.3 及 $7.4 \pm 3.3 \%$ (交大)； $3.6 \pm 1.4 \%$ 、 $5.0 \pm 1.5 \%$ 、 $6.1 \pm 1.2 \%$ 及 $6.5 \pm 1.5 \%$ (竹東)。

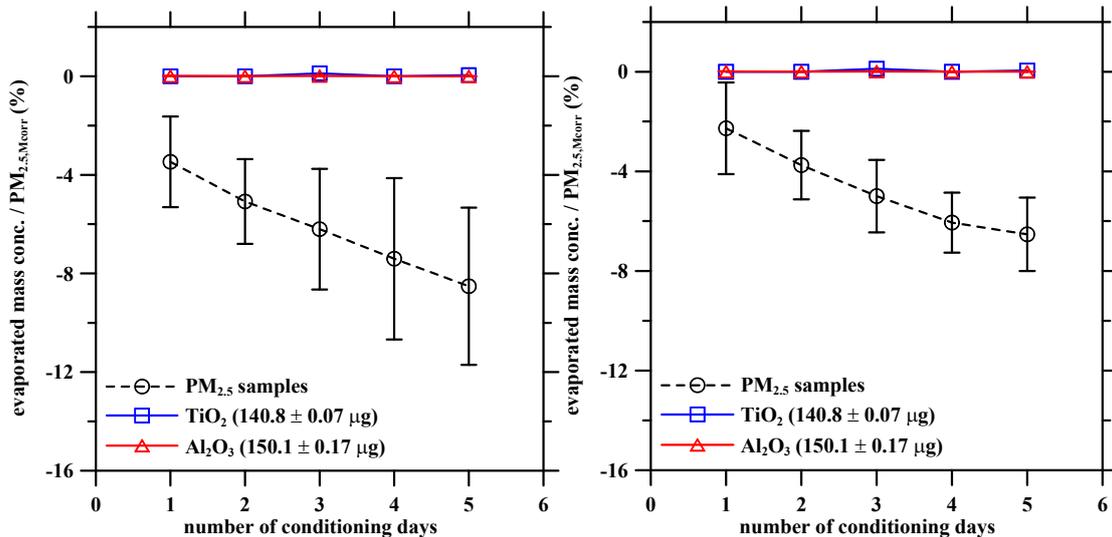


圖 4.37 調理過程揮發之 $PM_{2.5}$ 佔 $PM_{2.5, Mcorr}$ 比率和濾紙調理天數間之關係。(a)交大校園內，樣本數: 20 (b)竹東測站，樣本數: 7。

圖 4.38 及圖 4.39 為在交大校園內及竹東測站所採集之濾紙樣本經過 24 及 120 小時調理後再萃取所分析出的無機鹽類濃度。由兩張圖均可看出，除了非揮發性的 SO_4^{2-} 之外，其他三種無機鹽類在調理過程中均可發現有揮發損失的情況。結果顯示，於交大所採集之濾紙在分別調理 24 及 120 小時之後，各個離子的揮發濃度和 $C_{ion, actual}$ 的比值分別為， NH_4^+ ： -4.0 ± 4.3 及 $-7.6 \pm 6.7 \%$ 、 NO_3^- ： -8.0 ± 7.1 及 $-14.3 \pm 11.6 \%$ 和 Cl^- ： -4.0 ± 3.8 及 $-5.7 \pm 4.7 \%$ ；於竹東測站所採集樣本分析之結果也相當類似，上述相對應之比值分別為， NH_4^+ ： -4.6 ± 8.6 及 $-7.3 \pm 7.9 \%$ 、 NO_3^- ： $-17.1 \pm$

12.0 及 $-37.7 \pm 15.5 \%$ 和 Cl^- : -20.1 ± 22.7 及 $-35.7 \pm 21.1 \%$ 。

將這些揮發的離子濃度加總後，可算出經過 24 及 120 小時的調理過程後，總無機鹽類的揮發量會分別佔 $\text{PM}_{2.5, \text{Mcorr}}$ 的比例分別為 3.3 ± 1.8 及 $5.4 \pm 5.3 \%$ (交大)； 1.0 ± 0.9 及 $1.8 \pm 1.0\%$ (竹東)。比對濾紙調理 120 小時之後 $\text{PM}_{2.5}$ 質量及離子濃度揮發的結果也可發現，總離子揮發量佔 $\text{PM}_{2.5, \text{Mcorr}}$ 的比例 (交大: $5.4 \pm 5.3 \%$ ；竹東: $1.8 \pm 1.0 \%$) 均低於總 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度揮發量在 $\text{PM}_{2.5, \text{Mcorr}}$ 中所佔的比例 (交大: $8.5 \pm 3.2 \%$ ；竹東: $6.5 \pm 1.5 \%$)，顯示除了揮發性的無機鹽類之外，濾紙在調理過程中尚有其他半揮發性物質如 SVOM 或是殘存在微粒之中的水分揮發的情況。經由計算濾紙調理 120 小時之後總離子揮發量及總 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度揮發量之間的差異，本研究估算出此揮發損失約為 $4.0 \pm 3.1 \%$ (交大)； $4.7 \pm 1.2 \%$ (竹東)。

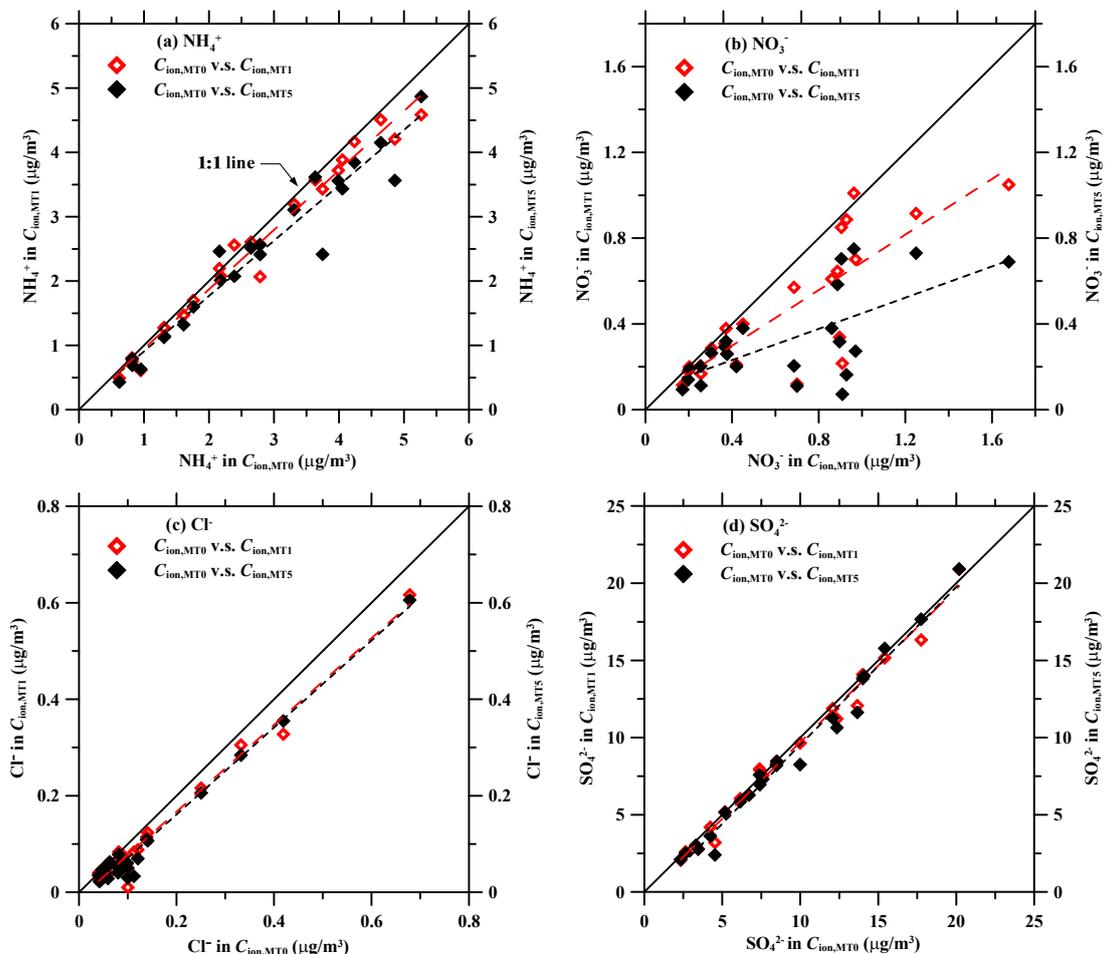


圖 4.38 採樣後立即進行萃取分析所測得之無機鹽類濃度($C_{\text{ion,MT0}}$)和濾紙分別經由 24 ($C_{\text{ion,MT1}}$)及 120 小時 ($C_{\text{ion,MT5}}$)調理後再進行萃取分析之無機鹽類濃度的比對(樣本數: 20; 採樣點: 交大校園內)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。

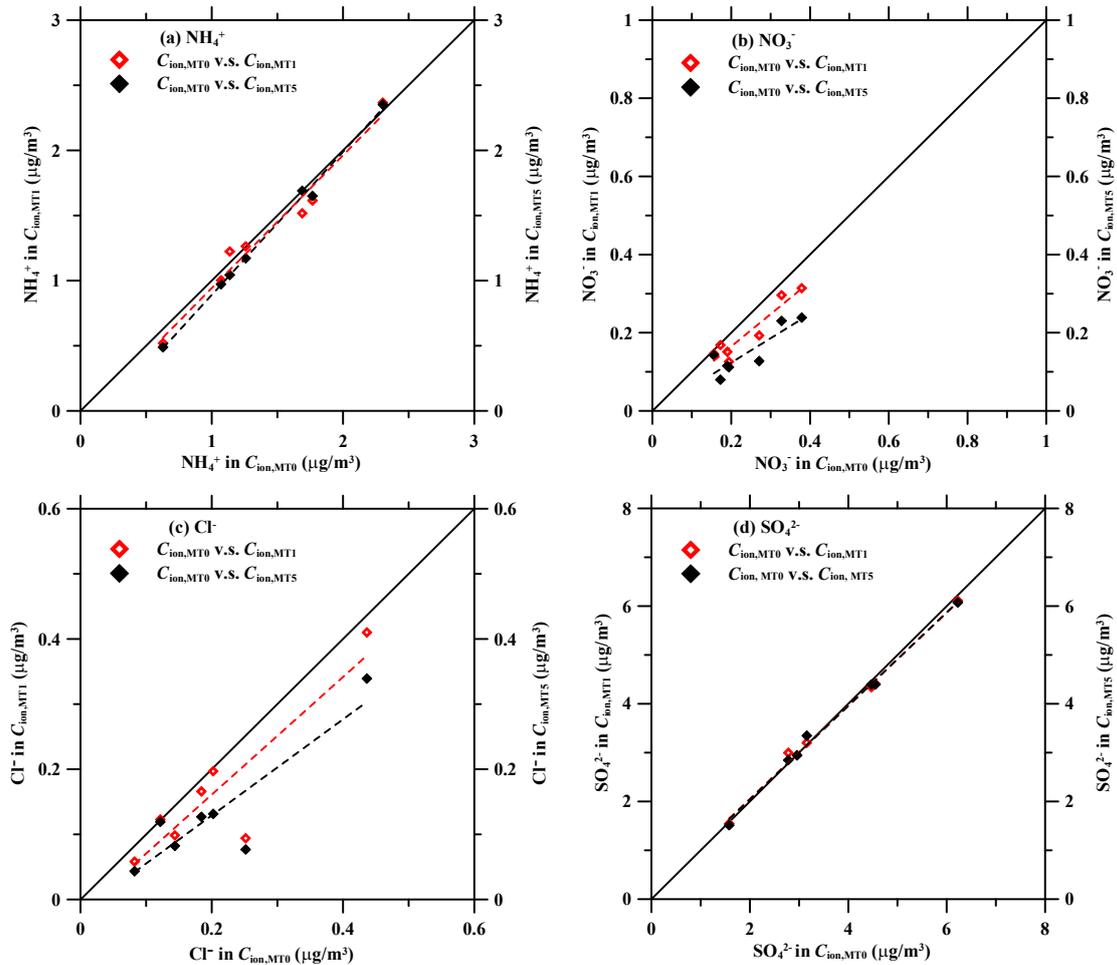


圖 4.39 比較採樣完直接萃取($C_{ion, MT0}$)、調理 24 小時 ($C_{ion, MT1}$)與調理 120 小時($C_{ion, MT5}$)後大氣樣本中(a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 、(c) Cl⁻及(d) SO_4^{2-} 的離子濃度(樣本數: 7; 地點: 竹東測站)。

濾紙面速度以及微粒負荷量對揮發損失的影響

圖 4.40 (a)為具有不同面速度之 PDS 所測得在採樣過程中的揮發離子濃度($PM_{2.5, Md(N+G)}$)的結果。由圖可看出 PDS 內之鐵氟龍濾紙上的微粒揮發量會隨著 V_f 的增加而增加，其中 PDS_W ($V_f = 20$ cm/s)及 PDS_D ($V_f = 36$ cm/s)所測得的揮發離子濃度會分別較 PDS ($V_f = 10$ cm/s)所測得的濃度平均高出 16.3 ± 10.5 及 33.4 ± 11.7 %。為了進一步驗證不同 PDS 之間的量測精確度，本研究也比對了三個 PDS 所測得之 $C_{ion, actual}$ 濃度，如圖 4.40 (b)所示。由圖可看出三個 PDS 在六次的測試中所測得之 $C_{ion, actual}$ 濃度均相當接近，變異數分析(ANOVA test)的結果也顯示六次的測試

中，三組 PDS 的 $C_{ion,actual}$ 測值並無顯著差異($p > 0.05$)。由此結果也可看出不同 PDS 之背襯濾紙上所測得的離子濃度差異確實是由前方鐵氟龍濾紙上不同程度的微粒揮發量所造成，而非量測上的誤差。

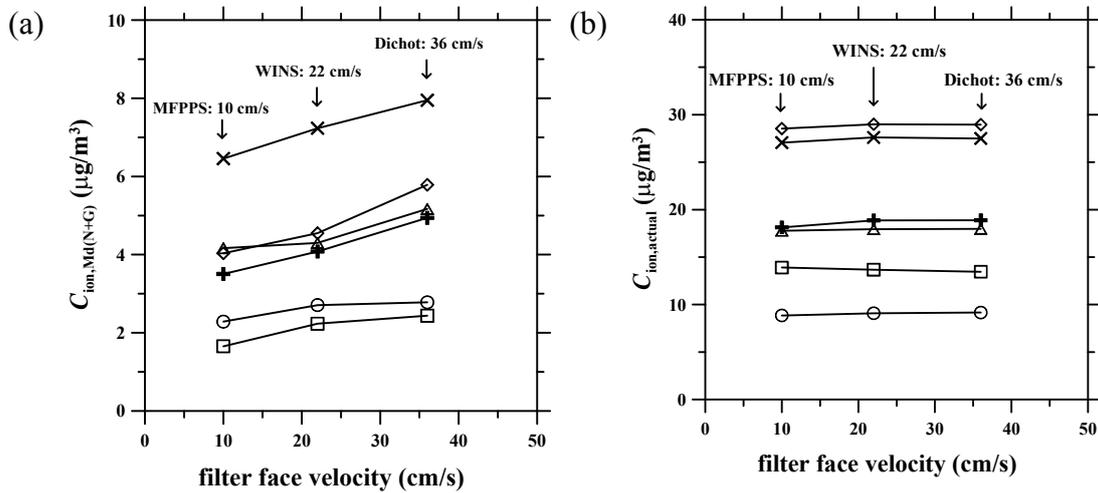


圖 4.40 濾紙過濾速度和 PDS 所測得之(a)採樣過程中無機鹽類揮發量及(b)總無機鹽類濃度間之關係(測試數: 6)。

為了探討濾紙上微粒負荷量對揮發損失的影響，本研究也將圖 4.33 的採樣數據重新繪製成 $C_{ion,Md(N+G)}$ 佔 $PM_{2.5,Mcorr}$ 之比例和 $PM_{2.5,MT1}$ 之間的關係圖，如圖 4.41 所示。結果顯示，此揮發比例介於 5.8 至 36.0 %之間(平均值: 16.3 ± 7.3 %)，且可明顯看出此比例有隨著 $PM_{2.5,MT1}$ 降低而增加的趨勢。造成此現象之原因為當 $PM_{2.5}$ 質量濃度低時，濾紙上所形成之微粒粉塵餅的厚度較薄，使微粒跟氣體間有較大的質量傳輸雪耳伍德數(mass transfer Sherwood number, Sh)，進而造成更多的揮發損失。相反地，當 $PM_{2.5}$ 質量濃度高時，濾紙上會形成較後的粉塵餅，此時的 Sh 較低，進而減緩微粒揮發率的提升(Cheng and Tsai 1997)。

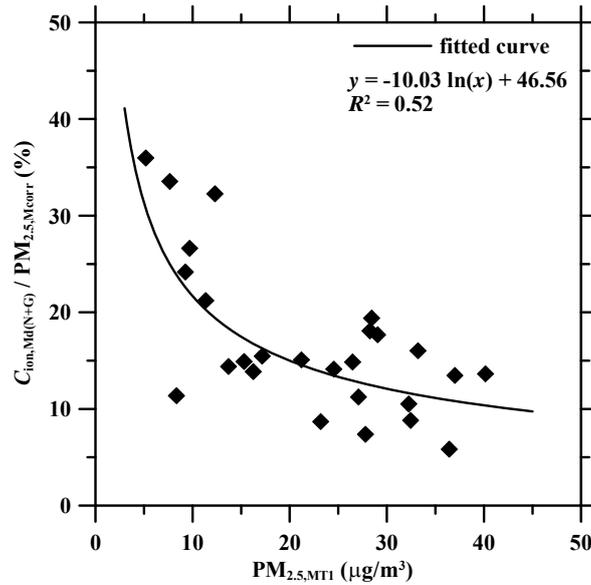


圖 4. 41 $PM_{2.5,MTI}$ 和採樣過程中揮發之 $PM_{2.5}$ 佔 $PM_{2.5,Mcorr}$ 比率間之關係(樣本數: 26)。

4.2.2 TEOM-FDMS 和手動採樣器所量測之 $PM_{2.5}$ 濃度的比對

圖 4. 42 為 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 和 $PM_{2.5,W}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 的比對結果。由於上述採樣過程及濾紙調理過程中所造成的 SVM 揮發損失, $PM_{2.5,W}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 均低於 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 。Grover et al. (2005) 於美國加州比對 FRM 採樣器和另一型號之 TEOM-FDMS (Model 8500, Rupprecht & Patashnick, Co., Inc.) 的量測結果, 也發現類似的情形。結果顯示, $PM_{2.5,W}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 分別較 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 平均低了 16.6 ± 9.0 及 15.2 ± 10.6 %, 而 Grover et al. (2005) 利用 FRM 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度則較其利用 TEOM-FDMS 所測得之結果平均低了 33.7 ± 9.1 %。造成本研究相較於 Grover et al. (2005) 具有較少的手動採樣低估值的原因, 推測為 TEOM-FDMS 型號、濾紙過濾速度及大氣中微粒特性的差異所致(Grover et al. 2005 中之採樣點的微粒成分可能具有較多 SVM)。而此議題也值得未來做進一步地探討。

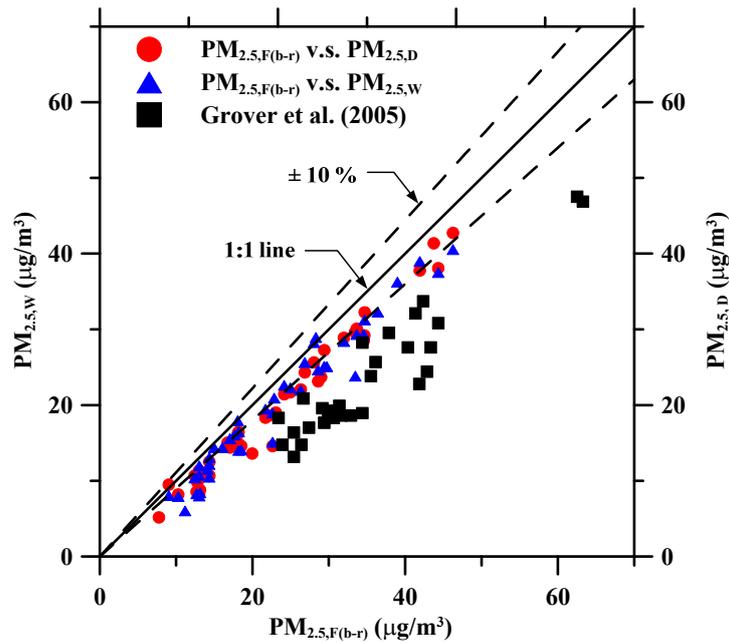


圖 4. 42 TEOM-FDMS 和 WINS (樣本數: 45)及 Dichot (樣本數: 43)的 $PM_{2.5}$ 量測結果之比對(採樣點: 交大校園內)。

MFPPS 和 TEOM-FDMS 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度的比對結果則如圖 4. 43 所示，詳細的原始數據如附錄七所示。結果顯示，和上述情況類似， $PM_{2.5,MT1}$ 也有低於 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 的情況，平均低了約 $12.5 \pm 8.8\%$ 。此低估量略低於 WINS ($16.6 \pm 9.0\%$) 及 Dichot ($15.2 \pm 10.6\%$) 相較於 TEOM-FDMS 的低估量，推測原因為 MFPPS 相較於 WINS 及 Dichot 具有較低的 V_f ，進而造成較少的揮發量所致。另外，因 MFPPS 樣本上的微粒量均較 WINS 及 Dichot 上的負荷量低，且如前節所述低微粒負荷量的樣本具有較大之揮發量，但結果卻顯示 $PM_{2.5,MT1}$ 較 $PM_{2.5,W}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 的揮發量低，因此本研究推測濾紙面速度相較於濾紙上微粒負荷量，對於微粒揮發量的影響更為重要。以 PDS 所測得的微粒揮發量 ($C_{ion,Md(N+G)}$) 對 $PM_{2.5,MT1}$ 加以修正的結果如圖 4. 43 中空心三角形符號所示，而以 $C_{ion,Md(N+G)}$ 和 CIG 所測得之有機物揮發量 (C_{svom}) 對 $PM_{2.5,MT1}$ 加以修正的結果則如圖 4. 43 中實心圓形符號所示。由空心三角形符號可看出對 $PM_{2.5,MT1}$ 作半揮發性無機鹽類的揮發損失修正之後的濃度會變得和 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 相當接近，兩者間的相對差異平均為 $4.0 \pm 5.6\%$ ，而由實心圓形符號則可看出，對 $PM_{2.5,MT1}$ 作半揮發性無機鹽類與有機物質的揮發損失修正之後的濃度，和僅對無機鹽類揮發損失作修正的濃度差異不大，此結果再次證實在交大校園內

這個採樣點，有機物質的揮發損失對於 $PM_{2.5}$ 濃度的影響並不大。

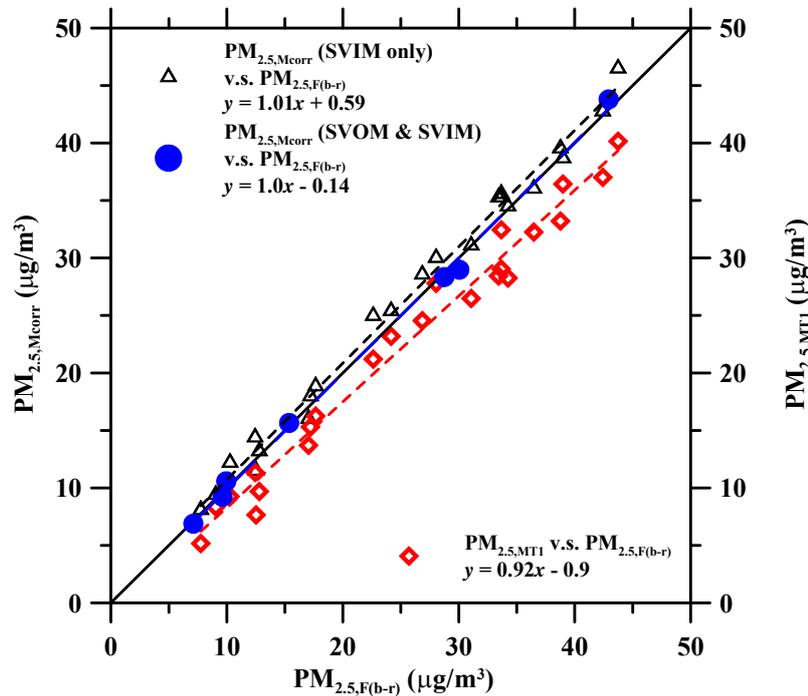


圖 4. 43 在交大校園內以 TEOM-FDMS 和 MFPPS 的 $PM_{2.5}$ 比對結果。◇: 未對採樣過程揮發損失作修正的結果(樣本數: 23); △: 僅對採樣過程無機鹽類揮發損失作修正的結果(樣本數: 23); ●: 對採樣過程無機鹽類與有機物質損失作修正的結果(樣本數: 7)。

最後，本研究也將 MFPPS 手動所測得的半揮發性物質的揮發量和 TEOM-FDMS 參考流所測得之濃度進行比對，結果如圖 4. 44 所示。由該圖可看出 $C_{ion,Md(N+G)}$ 有略低於 $PM_{2.5,Fb}$ 的情況，前者平均較後者低了約 $11.2 \pm 7.9\%$ 。當 $C_{ion,Md(N+G)}$ 加上 C_{svom} 之後再和 $PM_{2.5,Fb}$ 比對，可看出兩者間的差異有略微變小，但前者仍較後者平均低了約 $2.0 \pm 7.25\%$ ，顯示多考慮有機物質的揮發量後會讓手動與自動量測方法之間所測得的半揮發性濃度差異降低，但是由於該採樣點的半揮發性有機物濃度太低，使得此改變量並不明顯。另外本研究也探討手動與自動所測得半揮發性損失差異的原因，推測主因可歸咎於兩者之間 V_f 的差異，其中 TEOM-FDMS (37.7 cm/s) 之 V_f 約為 PDS (10 cm/s) 的 3.8 倍，進而造成前者會測得較大的揮發量。

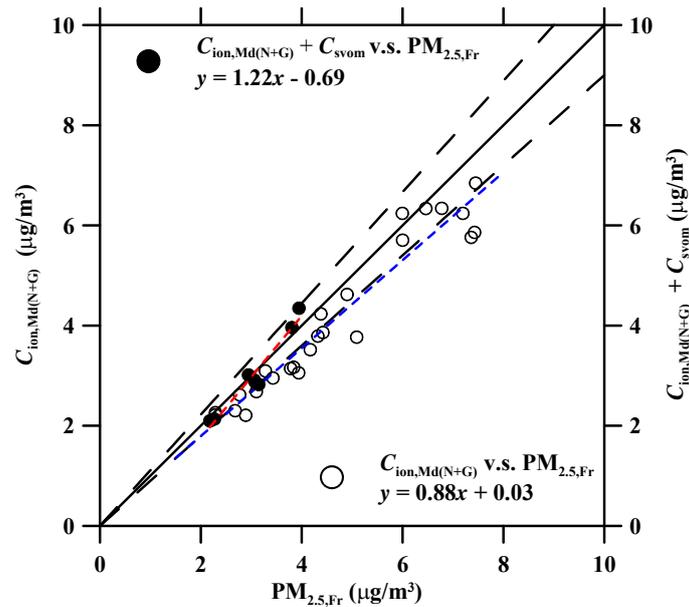


圖 4. 44 在交大校園內以手動採樣器所測得之採樣過程無機鹽類揮發量(樣本數: 23)以及有機物質與無機鹽類揮發量(樣本數: 7)，和 TEOM-FDMS 所測得之微粒揮發量的比對結果。

4.2.3 TEOM-FDMS 之標準操作程序制定

由上述結果可看出 TEOM-FDMS 為一部可針對採樣過程中產生之干擾加以修正並正確地量測 PM_{2.5} 質量濃度的即時監測儀器。有鑑於此，環保署也採納本研究團隊的建議，計畫未來將引進該儀器至國內的空品測站，以解決目前測站內現行使用之 BAM 常有測值不準確的問題。

在引進該儀器前，本研究擬先針對該儀器方法概要、量測範圍、適用環境、可能產生之干擾、儀器校正等制定標準的操作程序。完整之 TEOM-FDMS 之標準操作程序已放置於本報告的附錄五中。

4.3 奈米銀襪使用及清洗之逸散特性量測

4.3.1 酸消化奈米銀襪

本團隊與許世傑博士合作分析市售奈米銀襪在未經清洗的情況下，腳趾、腳背與腳跟部位纖維的金屬含量，襪子部位示意圖如圖4.45。在分析的過程中，三種部位各取出0.2 g的奈米襪並添加2 ml HNO₃進行酸消化，消化完畢後在以ICP-MS分析之，消化方法如先前報告中提到的微波消化的程式，其中未進行趕酸(濃縮)的步驟。



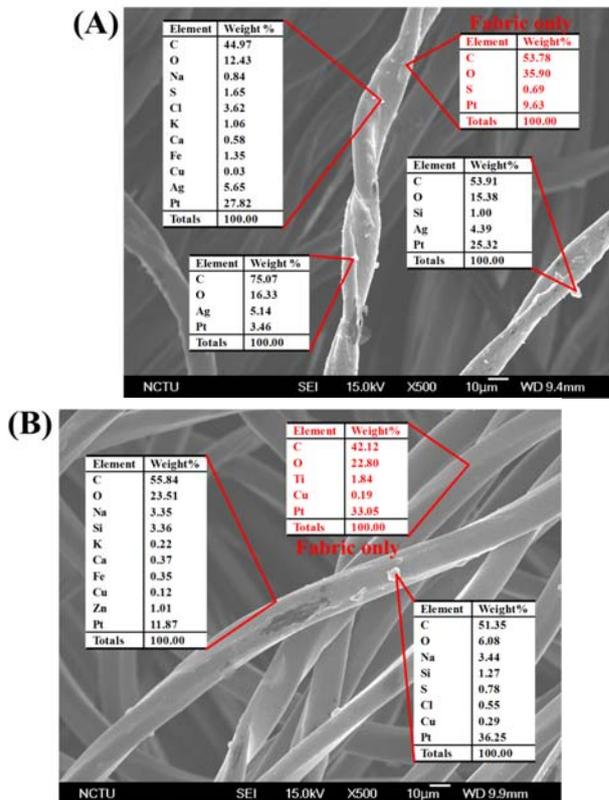
圖 4.45 奈米銀襪在酸消化的部位(腳趾、腳背與腳跟)

三種襪子經酸消化後的金屬含量分析結果如表4.13所示，三種奈米銀襪的各個部位當中，都含有Na元素且所佔金屬成分比例介於30-90%之間。相較於Na金屬成分，其他金屬成分的比例則較低，Al、Fe、Mg、Ca、Ti與Zn的含量約佔10-20%不等，Sr、Ba、Mn、Co、Ni與Cu所佔的比例則非常為量，所佔比例皆低於1%。本團隊發現三種奈米銀襪在不同部位的銀含量也都不盡相同，襪子A的總銀含量為三者中最高，其中最高的是在腳趾部分，銀含量高達567.98 $\mu\text{g Ag/g sock}$ ，佔各全部金屬元素的61%，而腳背與腳跟的部分銀含量皆非常微量，所佔比例皆低於1%以下。相較於襪子A，襪子B的總銀含量非常低，各部位的銀含量接介於2.82-2.99 $\mu\text{g Ag/g sock}$ 間且在三個部位中分布均勻，佔全部金屬元素的1%。襪子C的主要銀含量貢獻在腳趾的部分，含為7.82 $\mu\text{g Ag/g sock}$ ，約佔全體金屬元素的8%，腳跟跟腳背的部分測出的銀含量非常低，分別為0.03與0.02 $\mu\text{g Ag/g sock}$ 。

表 4.13 三種奈米銀襪的金屬含量。

		酸消化分析-金屬成分($\mu\text{g} / \text{g sock}$)														
樣品	部位	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
	腳趾	13.27	3.56	273.92	17.72	5.89	18.73	0.35	0.10	18.58	0.46	0.48	0.04	1.07	1.45	567.98
襪子 A	腳背	6.07	3.38	37.57	62.08	2.96	68.38	0.25	0.05	31.06	1.74	13.98	0.05	0.11	0.61	0.23
	腳跟	8.36	4.12	285.53	25.35	18.39	33.52	0.58	0.12	20.13	0.81	2.68	0.04	0.15	3.07	0.25
襪子 B	腳趾	4.46	6.54	49.46	67.92	12.84	46.12	0.59	0.18	7.13	0.27	0.10	0.15	0.20	6.63	2.74
	腳背	4.43	5.61	64.17	72.47	15.88	44.44	0.57	0.21	6.94	0.28	0.12	0.12	0.21	11.09	2.88
襪子 C	腳趾	4.64	2.58	42.35	5.71	2.98	3.77	0.07	0.05	14.13	0.32	0.06	0.04	8.57	4.73	7.82
	腳背	5.65	3.04	385.74	20.56	5.80	5.14	0.06	0.06	11.53	0.46	0.08	0.08	0.09	10.26	0.03
襪子 C	腳趾	4.71	2.86	366.82	17.66	4.76	4.27	0.06	0.04	12.06	0.43	0.02	0.07	0.08	1.67	0.02

根據酸消化分析的結果，有必要更深入的分析與探討參雜在襪子纖維上的奈米材料的形式與特性，因此本研究同時利用SEM與EDS觀察纖維上銀的形狀、參雜方式與成分，三種襪子的各部位總共分析了將近65張SEM與70組的EDS，酸消化結果指出腳趾部位的銀含量最高，所以在此部分會特別針對腳趾的部分進行探討。



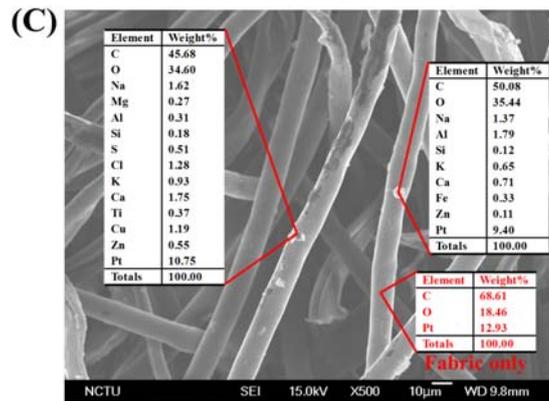


圖4.46為三種奈米銀襪在腳趾部分纖維的SEM與EDS分析結果，本研究分析了襪子A、B與C的腳趾、腳背與腳跟的纖維，結果僅在襪子A的腳趾纖維樣品的EDS分析結果中發現銀訊號，其他兩雙襪子皆未發現銀訊號，但可以發現其他金屬的訊號，如Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Ti與Zn，這些金屬訊號在酸消化結果中也可以找到。本研究推測可能的原因為襪子A所參雜的銀量相對高於其他兩雙非常多，因而導致EDS無法在纖維上找出銀訊號。此外，在三種襪子的各部纖維中，EDS所分析出來的成分皆含有Na的訊號，此結果與酸消化的結果相符。

綜合上述分析結果，襪子含銀成分最高的部位在腳趾，且由EDS分析之結果，本團隊在襪子A的襪子纖維上發現有銀的訊號，此結果顯示了靠近腳趾的位置是業者主要會使用含奈米銀技術的地方，其原因為在人體正常活動中常常會使腳出汗，此時最容易孳生細菌的部位即為腳趾與腳趾間的縫隙，有鑑與此，業者想出在腳趾的部分若添加奈米銀抗菌的功能，便可以增強抗菌與除臭之功能。因此民眾可以發現許多市面上的抗菌、除臭襪都會標註腳趾端的纖維有參雜一些奈米材料(奈米銀，奈米銀纖維)，以有效達到抗菌與除臭的功用。同時，在三雙襪子的纖維當中，也包含了許多其他的金屬，如Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Ti與Zn等，其中以Na為最常出現的金屬，其可能與廠商使用的化學染料有關。

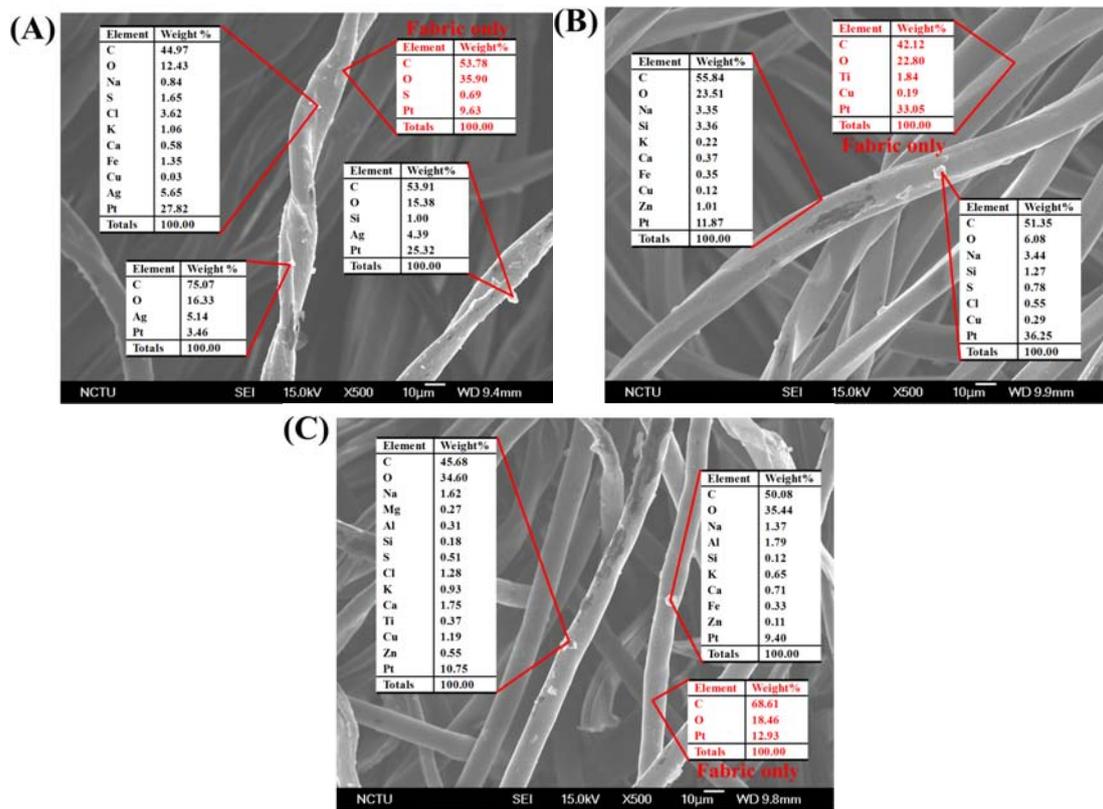


圖 4.46 三種奈米銀在襪腳趾部位纖維的 SEM 與 EDS：(A)襪子 A；(B)襪子 B；(C)襪子 C。

4.3.2 奈米銀襪經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒特性

圖4.47分為襪子A、襪子B以及襪子C(剛開封且未清洗的情況下)，在轉動時所逸散的微粒數目濃度分布結果。根據APS與SMPS的數據結果，由APS得到的數據為一常態分布曲線，但SMPS的數據則有較大的跳動幅度，導致無法呈現出一完美的鐘型常態分布曲線。SMPS所測得的數據跳動較大，因其獲得一筆數據的時間至少要兩分鐘以上，較無法呈現出即時的數據，所以在測試結果終沒辦法呈現出一完整的分部曲線。但APS每一秒都可以得到一筆數據，所以可以量測到即時的數據。

本團隊經由圖4.47發現襪子A、襪子B及襪子C逸散出的氣懸微粒數目濃度分布的主要小於530 nm(SMPS數據)，其微粒數目濃度約在8-64 #/cm³。APS量測到的峰值(NMD, number median diameter)在800-900 nm附近，其值分別為888.36 nm、901.48 nm與838.78nm， $d_{pa} > 530$ nm的數目濃度約為1-10 #/cm³。三雙襪子中，以襪子B(具有奈米標章)所逸散出氣懸微粒總的數目濃度最低，襪子C逸散出的微粒總數目濃度最高。

同時，本團隊也列出了未經清洗的奈米銀襪在轉動滾筒測試10分鐘內的平均微粒數目濃度與總數微粒數，並將微粒粒徑分別三個區間分別為 $d_m < 100$ nm、 $d_m = 100-530$ nm以及 $d_{pa} > 530$ nm，以了解三種市售奈米銀襪逸散出的微粒特性，結果如表4.14所示。根據該表，襪子A、襪子B及襪子C所逸散出微粒的總數以襪子C最高，10分鐘內逸散的總數高達 2.10×10^7 個，襪子A次之，值為 6.40×10^6 個，最低的為襪子B為 2.60×10^6 個。三雙奈米銀襪逸散出的微粒尺寸分布有所差異，在 $d_m < 100$ nm分別占總微粒逸散比例的75%、30%與12%， $d_m = 100-530$ nm分別占19%、46%與74%， $d_{pa} > 530$ nm分別占6%、24%與14%。由上述結果可發現，在剛開封且未經清洗的情況下，襪子A逸散出的微粒大部分都是 $d_m < 100$ nm為主，占了整體逸散比例的75%。襪子B逸散出的微粒粒徑則較廣，在三個粒徑區間內都有，各個區間大約都佔25-45%。襪子C逸散出的微粒則以 $d_m = 100-530$ nm占多數。

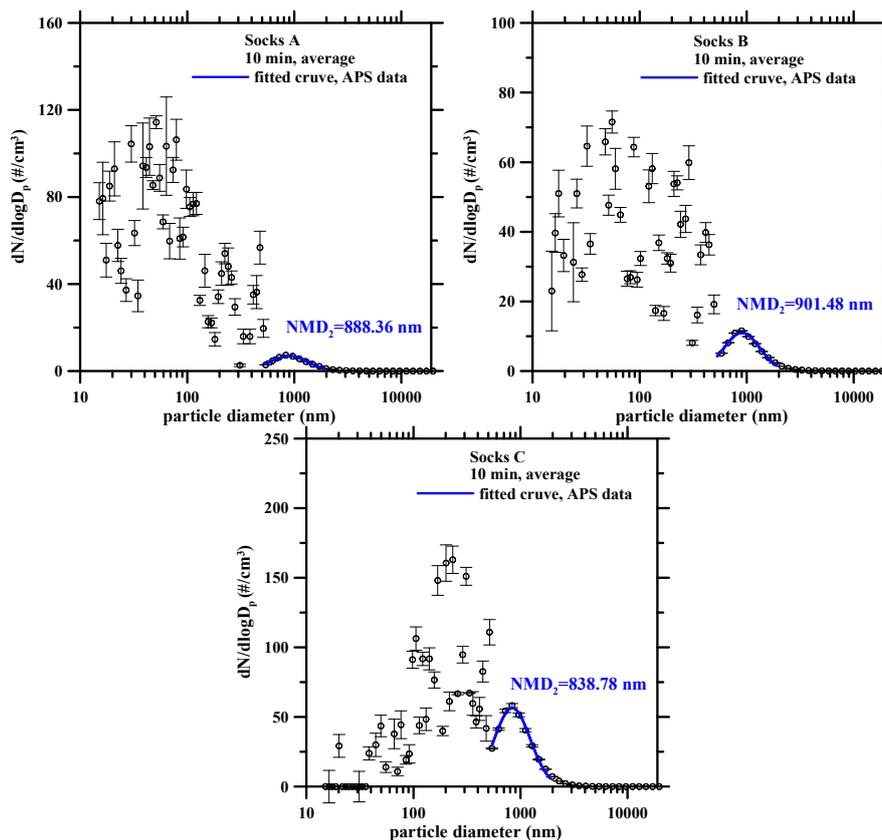


圖4.47 三種奈米銀襪子(剛開封，未經清洗前) 經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。

表4.14 奈米銀襪(剛開封，未經清洗前)逸散出的微粒數目特性。

樣品名稱	10 分鐘平均	SMPS		APS	total
		$d_m < 100$ nm	$d_m = 100-530$ nm	$d_{pa} > 530$ nm	

襪子 A	微粒數目濃度, #/cm ³	17.28±2.92	4.49±0.92	1.42±0.19	23.19±4.03
	總微粒數, #	4.89x10 ⁶	1.27x10 ⁶	3.96x10 ⁵	6.43x10 ⁶
襪子 B	微粒數目濃度, #/cm ³	3.78±0.22	4.27±0.44	2.18±0.29	9.23±0.95
	總微粒數, #	1.07x10 ⁶	1.21x10 ⁶	6.08x10 ⁵	2.87x10 ⁶
襪子 C	微粒數目濃度, #/cm ³	8.59±0.72	55.07±6.59	10.78±2.65	74.44±9.96
	總微粒數, #	2.43x10 ⁶	1.56x10 ⁷	3.05x10 ⁶	2.17x10 ⁷

圖4.48為三雙襪子在經過第1次清洗(自然風乾12小時),進行轉動滾筒測試所量測到的逸散微粒數目濃度分布結果。經過第1次清洗後,襪子A、襪子B及襪子C所逸散出的數目濃度都明顯降低,總數目濃度降低至7-25 #/cm³。而APS量測到的NMD依然維持在800 nm左右變化不大,分別為837.10 nm、867.91 nm與818.91 nm,數目濃度為0.8-3 #/cm³不等。

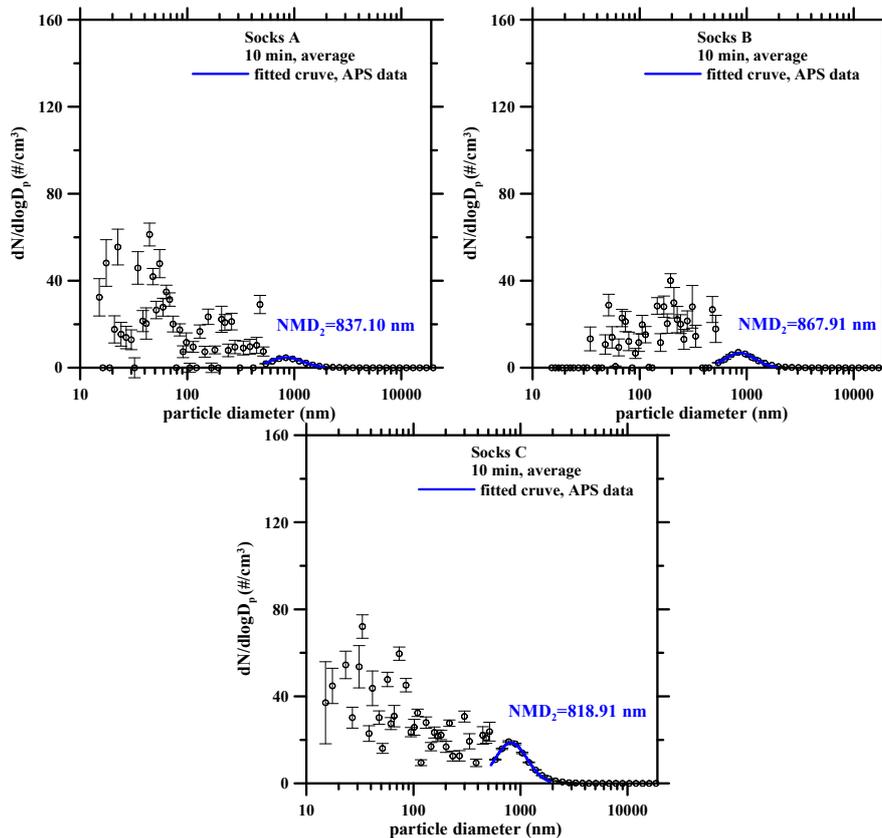


圖4.48 三種奈米銀襪子(清洗1次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。

表4.15為以轉動滾筒測試平台測試三雙襪子(經1次清洗後)所逸散的微粒數目濃度與微粒總數。在清洗第1次後,襪子A、襪子B及襪子C逸散於空氣的總微粒數明顯降低,總微粒數分別將低至5.09x10⁶個、2.21x10⁶個與6.92x10⁶個,各降低了

51%、41%及77%。根據上述結果，襪子C逸散出的微粒數目濃度依然是最高，襪子A次之，逸散量最少的襪子B。根據上述結果，以清水清洗便可以有效降低襪子釋放在空氣中微粒的數目濃度與總數，其中又以具有奈米標章的襪子B逸散出的微粒數目量最低。經過1次清洗後，三雙奈米銀襪逸散出的微粒尺寸分布的差異不大，襪子A逸散出的微粒大部分都是 $d_m < 100$ nm為主，襪子B逸散出的微粒粒徑則較廣，在三個粒徑區間內都有，襪子C逸散出的微粒則以粒徑 $d_m = 100-530$ nm占多數。

表4.15 奈米銀襪(清洗1次後)逸散出的微粒數目特性。

樣品名稱	10 分鐘平均	SMPS		APS	total
		$d_m < 100$ nm	$d_m = 100-530$ nm	$d_{pa} > 530$ nm	
襪子 A	微粒數目濃度, #/cm ³	12.64±1.72	4.33±2.19	0.797±0.12	17.96±4.03
	總微粒數, #	3.58x10 ⁶	1.26x10 ⁶	2.26x10 ⁵	5.09x10 ⁶
襪子 B	微粒數目濃度, #/cm ³	2.98±0.22	3.42±1.24	1.45±0.41	7.85±1.87
	總微粒數, #	8.21x10 ⁵	9.68x10 ⁵	4.10x10 ⁵	2.21x10 ⁶
襪子 C	微粒數目濃度, #/cm ³	9.76±0.72	11.09±3.59	3.62±1.15	24.57±5.46
	總微粒數, #	2.76x10 ⁶	3.14x10 ⁶	1.02x10 ⁶	6.92x10 ⁶

圖4.49為三雙襪子在經過第3次清洗(自然風乾12小時),以轉動滾筒測試所量測到的逸散微粒數目濃度分布結果。經過第3次清洗後，三種襪子逸散出的數目濃度持續降低，總數目濃度降低至5-17 #/cm³。而APS量測到的NMD依然維持在800-830 nm間變化不大，分別為801.20 nm、813.44 nm與828.37 nm，數目濃度為0.6-2.5 #/cm³不等。表4.16為三種襪子(經3次清洗後)逸散出的微粒數目濃度與微粒總數，相較於未清洗前的結果，在清洗第3次後，襪子A、襪子B及襪子C逸散於空氣的總微粒數持續降低，總微粒數將低至3.23x 10⁶個、1.32x10⁶個與4.80x10⁶個，相較於清洗前已降低了63%、54%及85%。經過3次清洗後，三雙奈米銀襪逸散出的微粒尺寸分布的差異不大，襪子A逸散出的微粒還是以 $d_m < 100$ nm為主，襪子B逸散出的微粒粒徑則集中在 $d_m = 100-530$ nm較多，襪子C逸散出的微粒則以 $d_m = 100-530$ nm占多數。

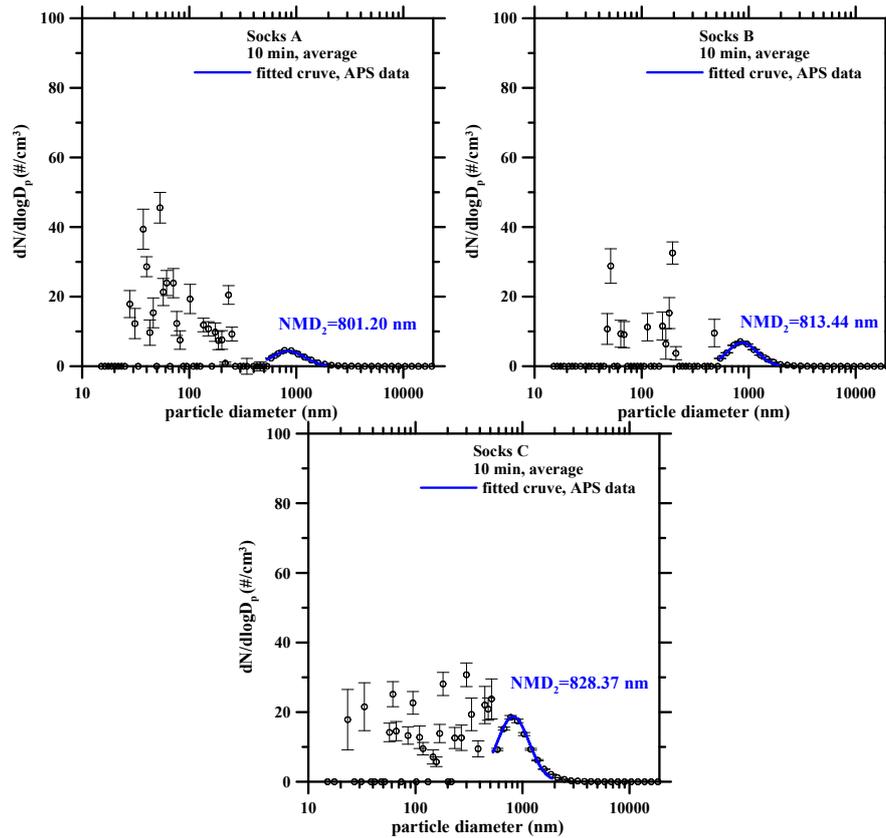


圖4.49 三種奈米銀襪子(清洗3次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。

表4.16 奈米銀襪(清洗3次後)逸散出的微粒數目特性。

樣品名稱	10 分鐘平均	SMPS			total
		$d_m < 100 \text{ nm}$	$d_m = 100-530 \text{ nm}$	$d_{pa} > 530 \text{ nm}$	
襪子 A	微粒數目濃度, $\#/cm^3$	7.85 ± 1.11	2.96 ± 1.06	0.612 ± 0.07	11.42 ± 2.14
	總微粒數, #	2.22×10^6	8.38×10^5	1.73×10^5	3.23×10^6
襪子 B	微粒數目濃度, $\#/cm^3$	1.35 ± 0.42	2.94 ± 1.09	1.17 ± 0.63	5.46 ± 2.02
	總微粒數, #	3.82×10^5	8.32×10^5	3.31×10^5	1.32×10^6
襪子 C	微粒數目濃度, $\#/cm^3$	6.03 ± 1.72	7.46 ± 3.59	2.46 ± 1.15	16.95 ± 5.44
	總微粒數, #	1.71×10^6	2.11×10^6	9.79×10^5	4.80×10^6

圖4.50為三雙襪子在經過第5次清洗(自然風乾12小時),以轉動滾筒測試所量測到的逸散微粒數目濃度分布結果。經過第5次清洗後,三種襪子逸散出的數目濃度明顯降低,總數目濃度降低至4-12 $\#/cm^3$ 。而APS量測到的NMD依然維持在800-830 nm間變化不大,分別為793.54 nm、822.65 nm與841.21 nm,數目濃度為0.6-2.3 $\#/cm^3$ 不等。表4.17為三種襪子(經5次清洗後)逸散出的微粒數目濃度與微粒總數,相較於未清洗前的結果,在清洗第3次後,襪子A、襪子B及襪子C逸散於空氣的總微粒數持續降低,總微粒數分別將低至 2.42×10^6 個、 1.19×10^6 個與 3.35×10^6 個,相較於清洗

前各降低了87%、75%及92%。三雙奈米銀襪逸散出的微粒尺寸分布，其中襪子A逸散出的微粒還是以 $d_m < 100$ nm為主，襪子B逸散出的微粒粒徑明顯在 $d_m = 100-530$ nm，襪子C逸散出的微粒以 $d_m = 100-530$ nm占多數。

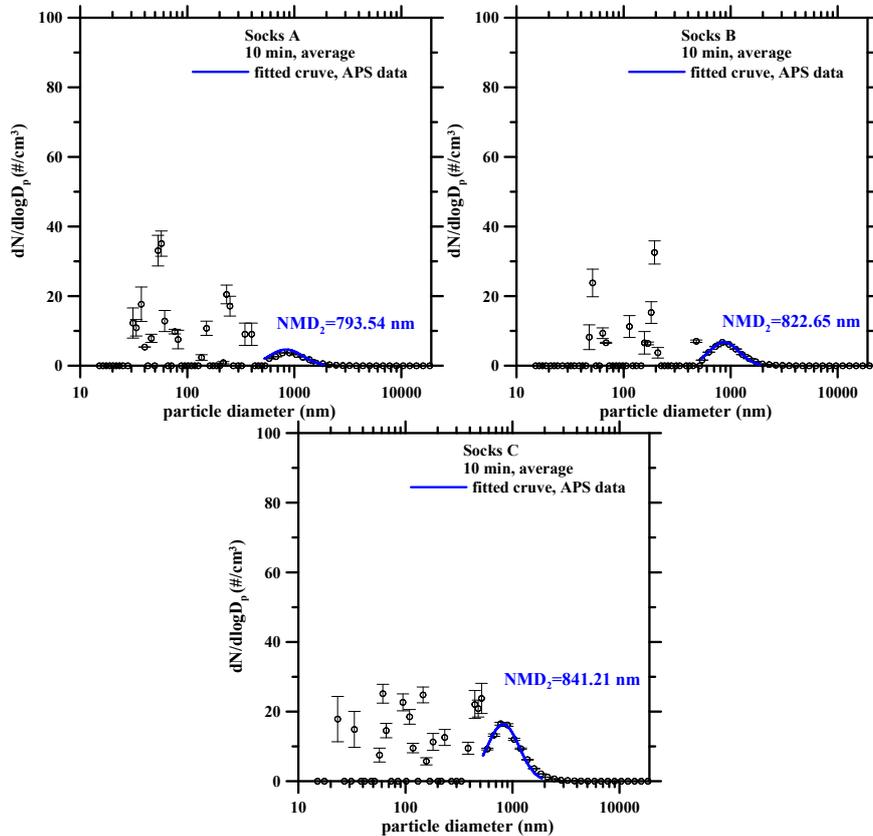


圖4.50 三種奈米銀襪子(清洗5次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。

表4.17 奈米銀襪(清洗5次後)逸散出的微粒數目特性。

樣品名稱	10分鐘平均	SMPS		APS	total
		$d_m < 100$ nm	$d_m = 100-530$ nm	$d_{pa} > 530$ nm	
襪子 A	微粒數目濃度, #/cm ³	4.92±0.81	2.19±0.86	0.654±0.12	7.76±1.86
	總微粒數, #	1.39x10 ⁶	8.38x10 ⁵	1.85x10 ⁵	2.42x10 ⁶
襪子 B	微粒數目濃度, #/cm ³	1.26±0.42	2.15±1.09	0.83±0.63	4.45±1.56
	總微粒數, #	3.57x10 ⁵	6.08x10 ⁵	2.30x10 ⁵	1.19x10 ⁶
襪子 C	微粒數目濃度, #/cm ³	3.91±1.33	4.62±1.42	2.30±1.01	11.83±3.74
	總微粒數, #	1.11x10 ⁶	1.31x10 ⁶	6.51x10 ⁵	3.35x10 ⁶

圖4.51為三雙襪子在經過第10次清洗(自然風乾12小時)，以轉動滾筒測試所量測到的逸散微粒數目濃度分布結果。經過第10次清洗後，三種襪子逸散出的總數目濃度明顯降低至4-12 #/cm³。而APS量測到的NMD依然維持在770-820 nm間，分

別為772.35 nm、813.24 nm與791.54 nm，數目濃度為0.2-0.7 #/cm³。表4.18為三種襪子(經10次清洗後)逸散出的微粒數目濃度與微粒總數，相較於未清洗前的結果，在清洗第10次後，襪子A、襪子B及襪子C逸散於空氣的總微粒數持續降低，總微粒數分別將低至8.72x10⁶個、6.59x10⁵個與1.63x10⁶個，相較於清洗1次後各降低了36%、30%及31%。三雙奈米銀襪逸散出的微粒尺寸分布，其中襪子A逸散出的微粒還是以d_m<100 nm為主，襪子B逸散出的微粒粒徑明顯在d_m=100-530 nm，襪子C逸散出的微粒以d_m=100-530 nm占多數。

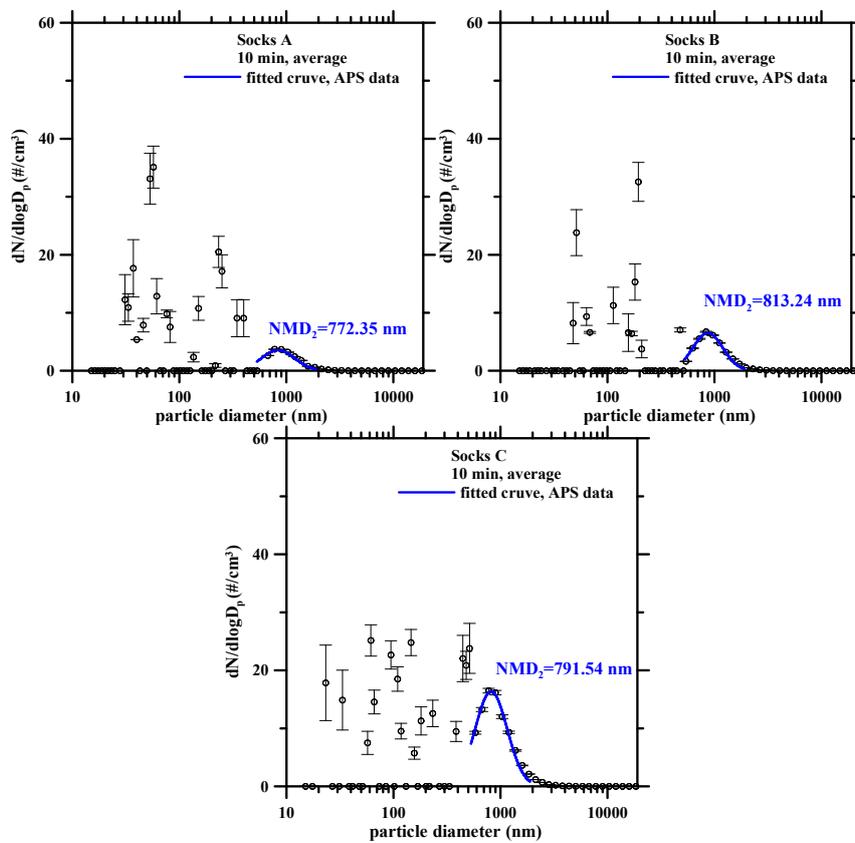


圖4.51 三種奈米銀襪子(清洗10次後)經轉動滾筒測試所逸散的氣懸微粒數目濃度分布。

表4.18 奈米銀襪(清洗10次後)逸散出的微粒數目特性。

樣品名稱	10 分鐘平均	SMPS		APS	total
		d _m <100 nm	d _m =100-530 nm	d _{pa} >530 nm	
襪子 A	微粒數目濃度, #/cm ³	1.82±0.39	1.01±0.27	0.25±0.09	3.08±0.66
	總微粒數, #	5.15x10 ⁵	2.86x10 ⁵	7.08x10 ⁴	8.72x10 ⁵
襪子 B	微粒數目濃度, #/cm ³	0.86±0.26	1.24±0.42	0.23±0.03	2.33±0.48
	總微粒數, #	2.43x10 ⁵	3.51x10 ⁵	6.51x10 ⁴	6.59x10 ⁵
襪子 C	微粒數目濃度, #/cm ³	2.41±0.63	2.62±0.77	0.73±0.11	5.76±1.54
	總微粒數, #	6.82x10 ⁵	7.41x10 ⁵	2.07x10 ⁵	1.63x10 ⁶

圖4.52為三種奈米銀襪經不同次數的清洗所逸散出微粒的數目濃度與粒徑特性。根據該圖，本研究發現三種奈米襪所逸散出的微粒數目濃度皆會隨著清洗次數的增加而明顯下降，特別是在清洗3次後，三種襪子逸散出的微粒數目濃度皆低於未清洗前的51%、41%與77%，其中總逸散量還是以襪子C逸散出的微粒濃度最高。在清洗10次後，三種襪子經轉動所逸散出的微粒數目濃度則分別將低至原本的87%、75%與92%。但本研究發現清洗次數增加對襪子逸散出的粒徑分布特性的影響不顯著，在未清洗前到清洗10次之後，三種襪子逸散出的微粒分布特性變化都不大，襪子A逸散出最多的為 $d_m < 100$ nm為主，襪子B與襪子C則是以 $d_m = 100-530$ nm占多數。

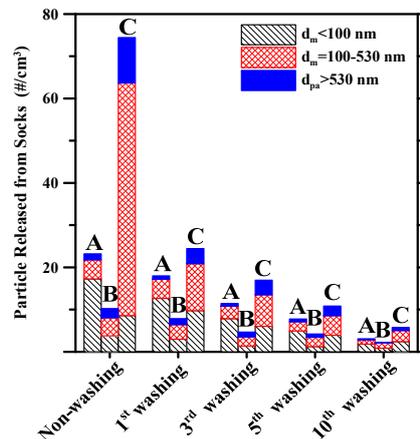


圖4.52 三種奈米銀襪子經清洗不同次數清洗後所逸散的氣懸微粒數目特性。

圖4.53分別為襪子經轉動後所逸散出的氣懸微粒TEM影相與EDS分析。本團隊各別分析了三雙奈米銀襪逸散出的氣懸奈米微粒(每雙皆分析10-30顆不等)，結果發現襪子A經轉動滾筒測試而逸散出的氣懸微粒，呈現不規則狀，並且由數十顆粒徑約為5-30 nm不等的原始微粒所組成微粒徑約50-150 nm不等的團聚微粒，如圖4.53(A)，其中EDX分析出微粒的主成分為鈦居多，但是也包含了一些矽的成分，卻未發現銀成分(其中的碳、氧與銅元素為TEM鍍碳銅網所產生的背景值)。襪子B經轉動滾筒所逸散出的氣懸微粒，其形貌非常接近橢圓狀，組成團粒的原始微粒粒徑約為60-100 nm並且明顯大於襪子A之原始微粒如圖4.53(B)，EDS分析出的主成分同樣含有鈦、矽，無銀成分。襪子C經轉動滾筒所逸散出的氣懸微粒，其團粒

形貌也接近橢圓狀，組成團粒的原始微粒粒徑約為80-120 nm，原始微粒也明顯大於襪子A與襪子B，如圖4.53(C)，主成分為鋅，未發現有銀成分。上述EDS所分析的逸散微粒金屬成分，如鈦及鋅很有可能都是來自於襪子本身，在先前的酸消化襪子中也有發現到含有鈦及鋅的成分。

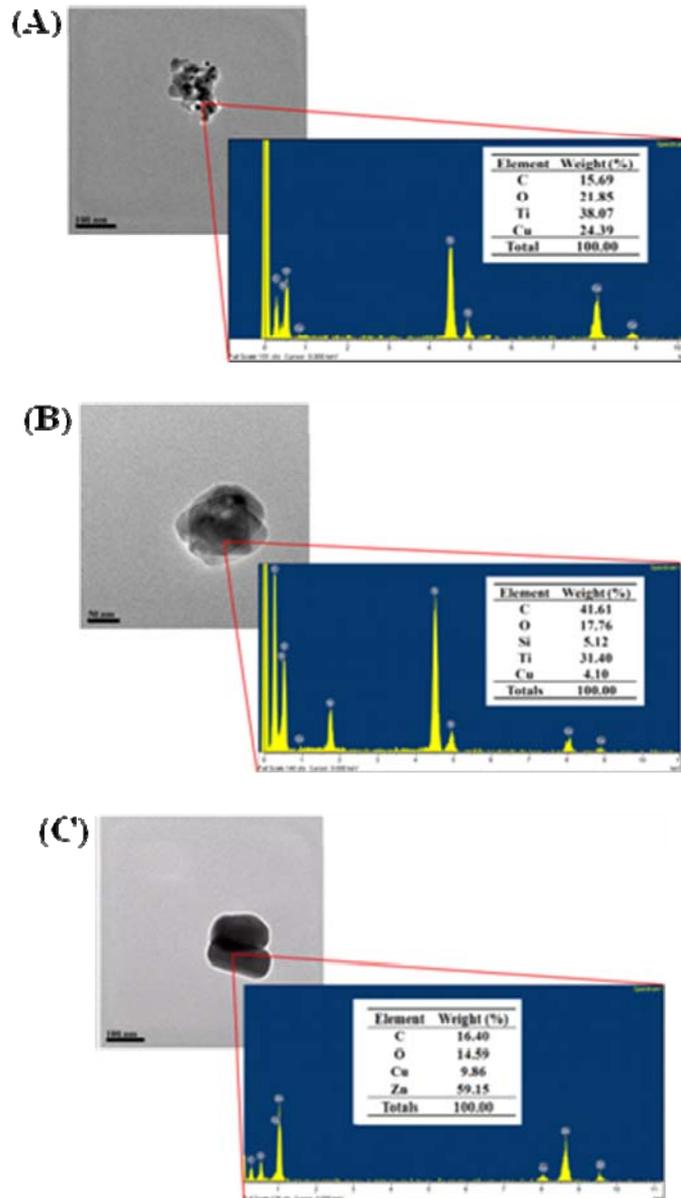


圖4.53 襪子經轉動所逸散出的氣懸微粒TEM影相與EDS分析：(A)襪子A；(B)襪子B；(C)襪子C。

4.3.3 奈米銀襪逸散出氣懸微粒的TEM及EDS

經過1、2、3、5、10、15與20次純水清洗後，三雙襪子釋於清洗水中的金屬含量結果，如附錄八所示。清洗水樣中的金屬含量會隨著清洗的次數增加而逐漸下降，以襪子A釋於清洗水樣中的總金屬元素量最多，其次為襪子C，最後則為襪子B。同時，本團隊發現在所有的清洗水樣中，鈉含量都非常高，幾乎占了全部金屬元素的80-90%，其中廠商標示有使用的奈米材料，如鋅與銀的釋出比例皆占不到全部釋出金屬元素的1%。圖4. 54為襪子A的清洗水樣中各金屬元素所占比例，根據該圖，本研究發現襪子A的第1、3、5、10、15與20次的清洗水樣中，以Na占的比例最多，其次為K，而Ag釋出量所占的比率則會落在0.03-0.57%之間。相較於Na與K成分，Al、Fe、Mg、Ca所占的比例則皆遠低於1%，Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、與Zn所占的比例則非常接近0%。

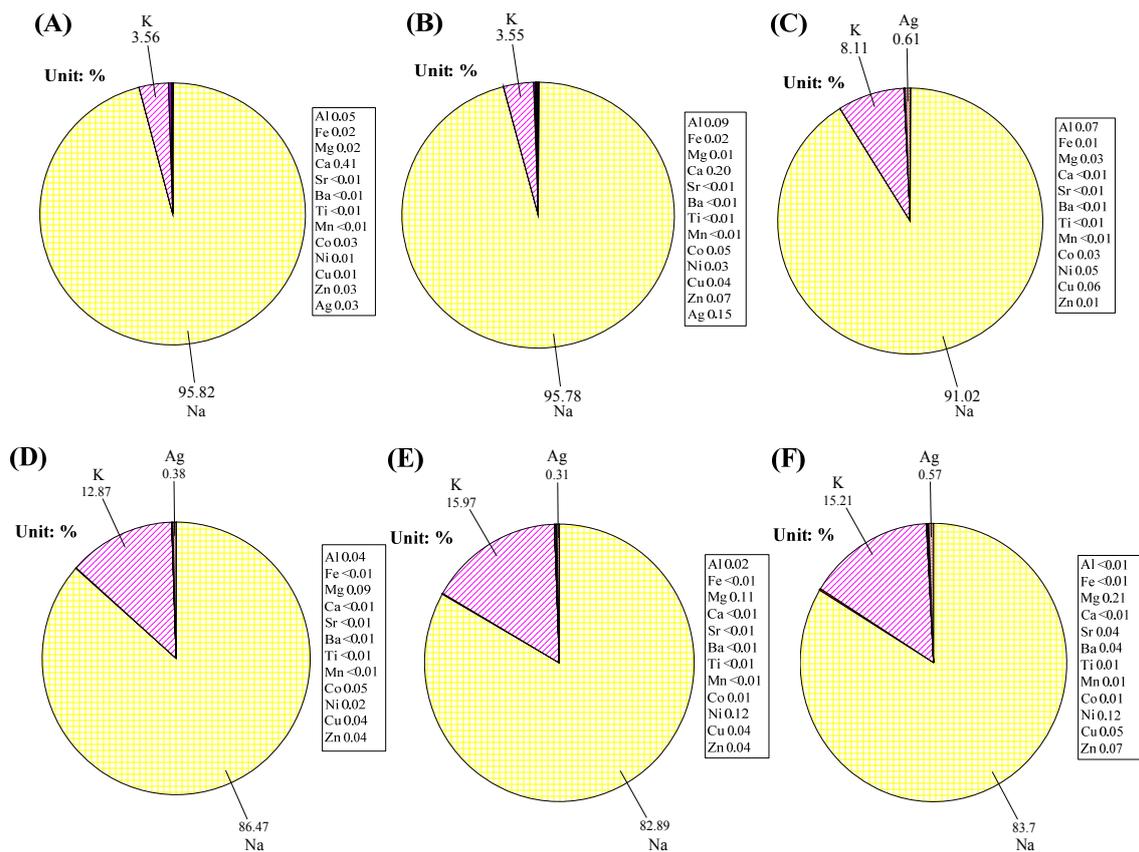


圖 4.54 襪子 A 的清洗水樣中各金屬元素所占比例。

圖4. 55為襪子B的清洗水樣中各金屬元素所占比例，在襪子B的第1、3、5、10、15與20次清洗水樣的金屬元素比例分析結果中，本團隊發現隨著清洗次數提高，Na所占的比例會逐漸下降，約占了40-80%不等，K所占的比例則會慢慢升高，比例約占14-40%不等。在清洗次數為10次之後，由於Na釋出的量逐漸下降，因而造成其他金屬元素所占比例都有相對提高的趨勢，如在清洗10次後Mg與Zn所占比例都逐漸提高，分別占0-5%以及0.2-7%。在所以金屬元素中，Ag釋出量非常接近0，其所占比例都低於0.01%。Al、Fe、Mg所占的比例則皆遠低於1%，Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni與Cu所占的比例則非常接近0%。

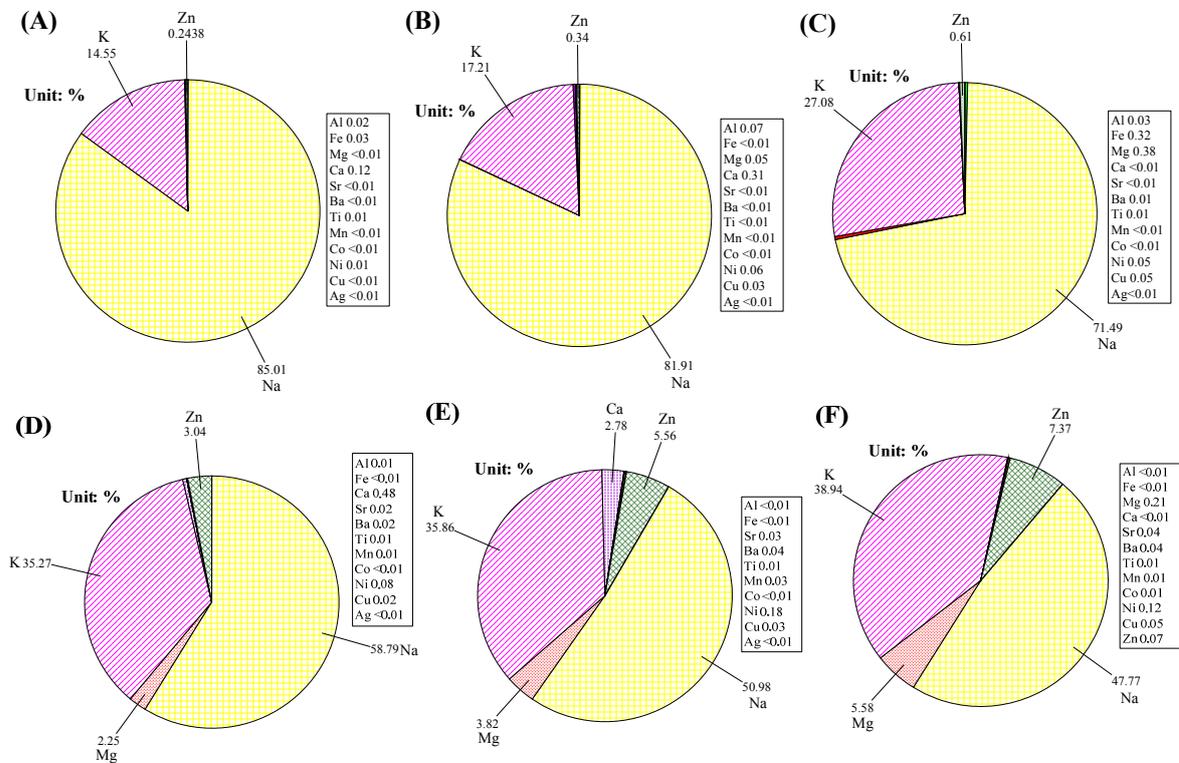


圖4. 55 襪子B的清洗水樣中各金屬元素所占比例。

圖4. 56為襪子C的清洗水樣中各金屬元素所占比例，此結果與襪子A之結果有些相似。在所以釋出金屬元素所占比例中，以Na所占比例最多，占了80-90%，而K所占的比例為1-16%，Mg則占0.4-3%，Zn占0.1-1.5%。隨著清洗次數提高，同樣也會因Na釋出的量逐漸下降，而造成其他金屬元素所占比例都有相對提高的趨勢。Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu與Ag所占比例都接近0%。

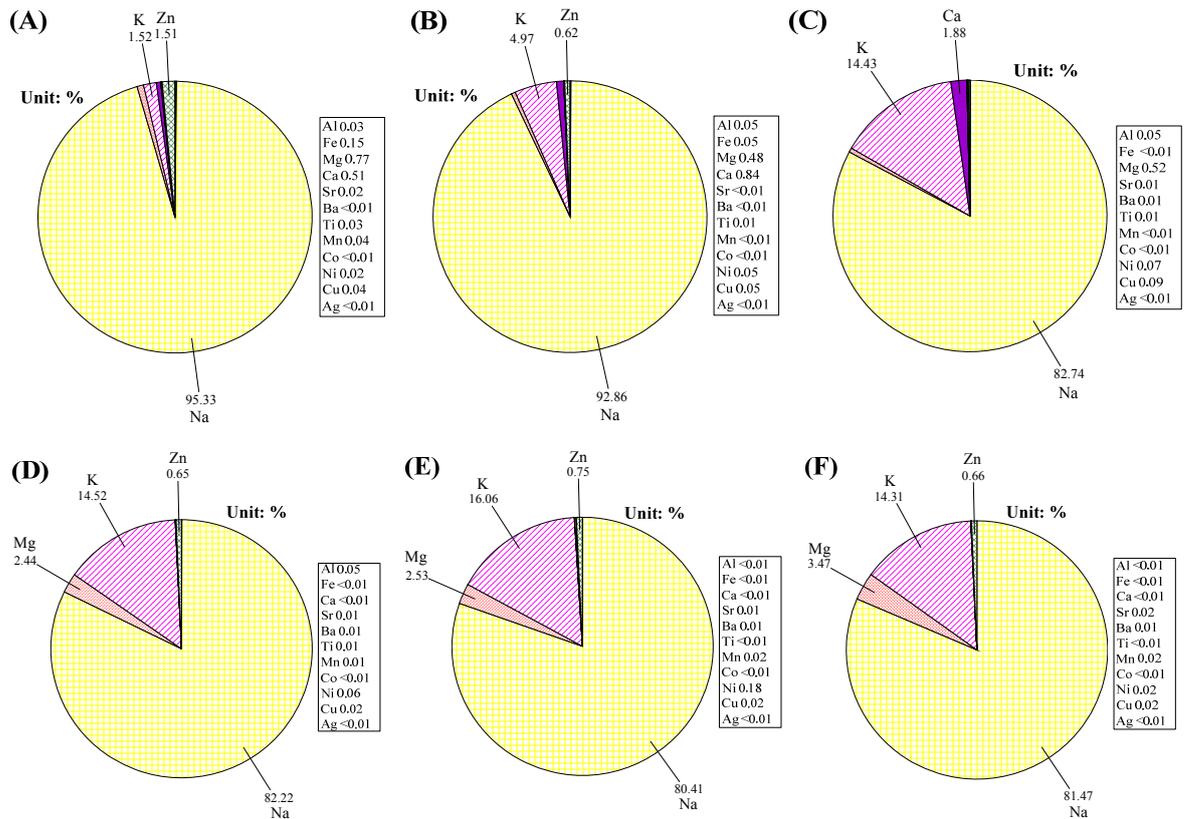


圖4.56 襪子C的清洗水樣中各金屬元素所占比例。

圖4.57為三種奈米銀襪經不同次數清洗後所釋放出鈉與銀的累積百分比。本團隊利用酸消化奈米銀襪及奈米銀襪剪裁秤重的結果進行換算，得知每雙奈米銀襪的原始金屬含量，藉此方法得知金屬的總釋出比例。本團隊發現在清洗5次過後，襪子A、B與C的累積鈉百分比分為98.33%、76.56%與91.27%，累積銀百分比分別為0.088%、0.034%與0.014%。在清洗10次與20次後，釋出累積百分比的差異都低於5%，若持續增加清洗次數釋出累積百分比會慢慢穩定並且趨近一定值。在清洗次數大於5次之後，清洗次數對累積百分比的影響已不顯著。

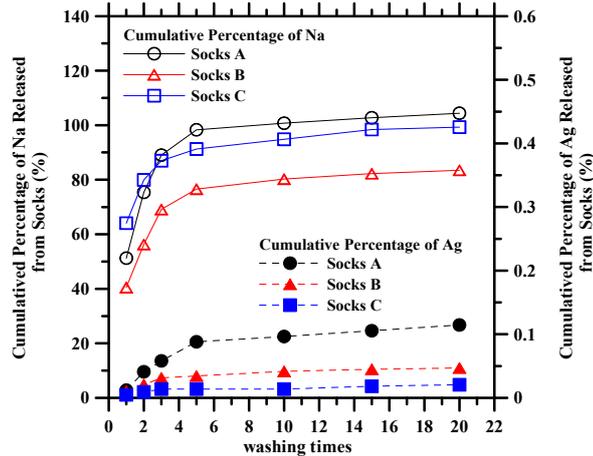


圖4.57 三種奈米銀襪經不同次數清洗後所釋放出鈉與銀的累積百分比。

隨著清洗次數提高後，三種襪子的清洗水樣所含的金屬含量都有明顯降低的趨勢，其中以鈉含量降低的趨勢最為明顯，降低了50-70%。本團隊推測造成清洗水樣中鈉含量非常高的原因，可能與廠商將襪子染色所添加的染料有關。在常用的染料中，黑色直接染料為C.I.直接黑166(直接黑N-BN)、C.I.酸性黑210(酸性黑NT)、C.I.酸性黑234與C.I.直接黑117(Crey C-RL)，其中大多數的染料組成成分皆含有鈉元素。同時根據清洗水樣的顏色也可以略估金屬成分含量的多寡。第5次清洗水樣經過ICP-MS分析的結果顯示，襪子釋於清洗水樣中的金屬含量皆已明顯降低，特別是鈉含量降低非常多，且清洗水樣的顏色也已經由原本的黑灰色逐漸變成半透明色，第20次清洗水樣中的鈉含量已遠低於第1次清洗水樣的鈉含量將近20倍之多，可觀察其水樣顏色也已變成與超純水有相通的透明色澤，如圖4.58所示。

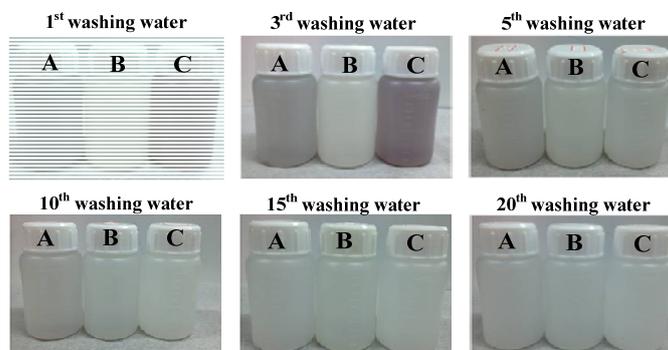


圖4.58 清洗水樣之顏色。

圖4.59為三種襪子清洗水中的微粒SEM與EDS，本研究總共觀察了40張SEM(每張皆有1-30顆不等的微粒)以及分析了25組EDS，結果發現在40張SEM中的微粒EDS分析結果都可以發現Na、Cl、K以及少數的S元素的訊號(C、O、Si與Pt為樣品載體的背景值)，但皆未發現Ag、Ti與Zn訊號。本研究推測造成此結果的原因可能為在襪子僅在清洗的過程中釋出微量的Ag，因此SEM與EDS皆很難找出Ag訊號。相對來說，Na與K的釋出較Ag高出許多，所以在SEM與EDS的分析中較容易觀察到Na與K的訊號。

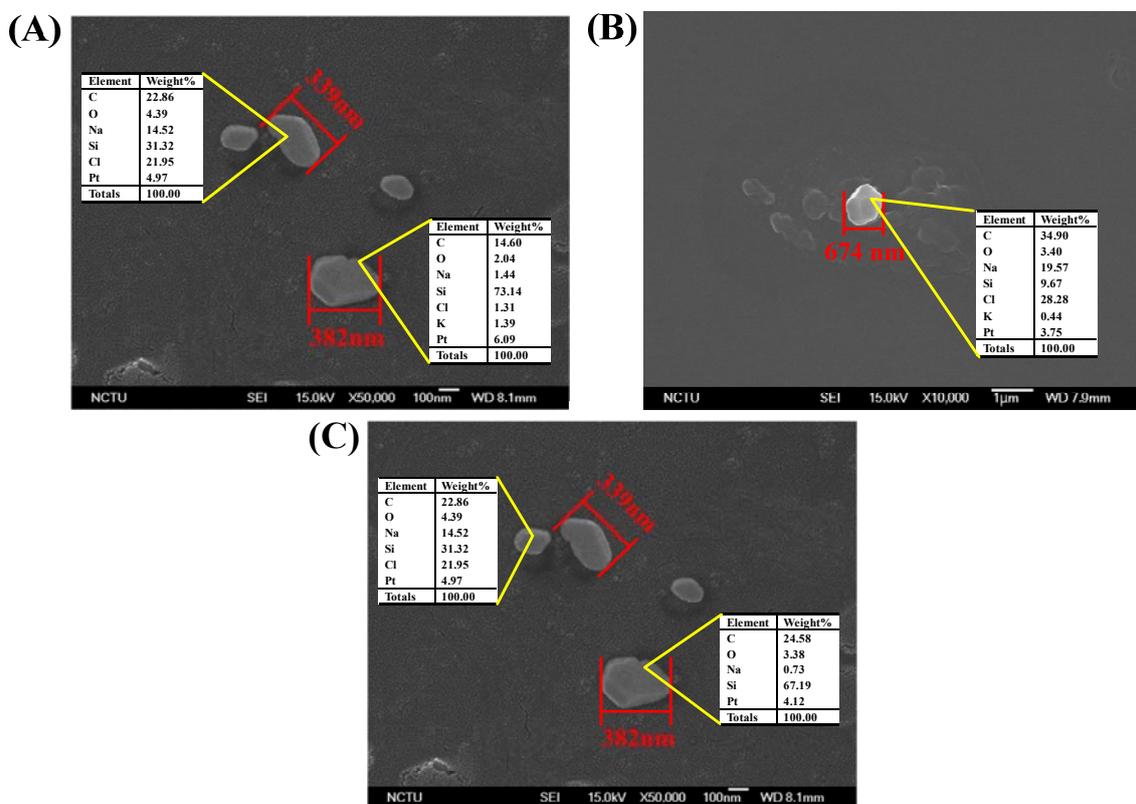


圖4.59 清洗水中之微粒SEM與EDS：(A)襪子A；(B)襪子B；(C)襪子C。

4.3.4 奈米銀襪的抑菌測試

本研究參考奈米銀抗菌襪驗證規範(TN-017)的奈米銀抗菌襪抗菌性試驗方法，以測試市售三種奈米銀抗菌襪在未清洗、清洗3、5、10與20次後的抗菌能力。其中所使用的菌株為常見的大腸桿菌(*Escherichia, E. coli*)，在襪子的腳趾、腳跟與腳背部位各剪出三片直徑為48 mm的圓形試片以進行抗菌測試，並選擇一雙不含銀成分的襪子為實驗的空白對照組，以進行抗菌率的計算。

測試時，先將空白對照樣品立即以100 ml中性緩衝溶液(加入8.5 g氯化鈉加入

蒸餾水稀釋至1000 ml)沖刷，用試管震盪器將其充分混合，將調配好濃度的菌液分別以 10^1 、 10^2 、 10^3 倍率稀釋後，吸取1 ml之各稀釋後之菌液至9 cm平板培養皿中，加入14~20 mL濕潤劑充分混和置於 $(37\pm 2)^\circ\text{C}$ 培養箱，培養後 18~24小時後取出計算生菌數，此時即可得到對照樣品，在無培養條件下立即洗出回收之菌數(A)。接著，將以調配好濃度的菌液分別植入空白對照或測試樣本置於 $(37\pm 2)^\circ\text{C}$ 培養箱，培養後 18~24小時後取出，以100 ml中性緩衝溶液沖刷，用試管震盪器將其充分混合，將調配好濃度的菌液分別以 10^1 、 10^2 、 10^3 倍率稀釋後，同樣也是取1 ml之各稀釋後之菌液至9 cm平板培養皿中，加入約14~20 ml濕潤劑充分混和冷卻後，置於 $(37\pm 2)^\circ\text{C}$ 培養箱培養18~24小時後，取出分別計算試驗樣品生菌數(B)。抗菌率(R)%計算公式如下：

$$\text{抗菌率(R) \%} = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] \times 100 \quad (4.8)$$

其中A為對照樣品或純棉無加工處理織物，無培養立即洗出回收之菌數。B為試驗樣品培養(18~24)小時後之菌數。

表4.19為三雙奈米銀襪在剛拆封且未清洗情況下，腳趾、腳跟與腳背的抗菌效率初步結果表(3、5、10與20次清洗後三雙奈米銀襪不同部位的抗菌試驗目前尚在進行中)。該表中，襪子A的腳趾部位具有明顯的抗菌效果，抗菌率為49.08%，但腳跟與腳背的部位沒有明顯抗菌效果，本研究推測襪子A在腳趾部位有較高的銀含量($567.98 \mu\text{g Ag/g Sock}$)因此才會有明顯的抗菌能力，而在腳跟與腳背的部位銀含量非常為量($<0.56 \mu\text{g Ag/g Sock}$)，因此並沒有顯著的抗菌能力。襪子B與襪子C的三個部位皆不具明顯的抗菌能力，根據酸消化分析結果顯示襪子B與C僅含有少量的銀，因此很有可能因為銀含量過低而造成抗菌效果不佳的結果。

表4.19 奈米銀襪不同部位的抗菌效率。

	抗菌效率 (%)								
	Socks A			Socks B			Socks C		
	腳趾	腳跟	腳背	腳趾	腳跟	腳背	腳趾	腳跟	腳背
without washing	49.08	-140.74	-504.33	-78.80	-23.04	-42.24	-106.64	-124.18	-314.58

4.4 LA-ICP-MS 之分析技術開發

4.4.1 LA-ICP-MS 檢量線標準濾紙製備

為了製備與氣膠標本相仿基質的濾紙標準品，本研究以粉末分散器(Small Scale Powder Dispenser, Model-3433, TSI, USA)將標準參考樣品(NIST SRM1648 & 1633b)與添加內標之聚合物，依不同比例來製備，過程中以均速且穩定的抽取至擴散室，這些標準參考樣品在擴散室內分散後再以抽氣幫浦將標準參考樣品過濾、收集於事前準備、乾淨且已前秤的鐵氟龍濾紙上。希望藉由內標準品的校正，提高檢量線分析的穩定度；而標準參考樣品與聚合物依不同比例的混合，可使檢量線的線性範圍擴大，以提高分析的準確度。

本研究團隊於製備標準濾紙已有相當的經驗，過去也分析了環境中的 MOUDI、Dichot 及 RP 等樣本，但仍有部分元素(Na、Mg)的檢量線結果不盡理想。因此，今年嘗試添加內標於聚合物，再混合於標準品粉末中，藉以提高分析的穩定度。因此在聚合物的選擇上，此聚合物應該具備吸水、耐熱及可研磨等特性，以下是測試步驟：

1. 吸水性測試:聚合物需有一定的吸水力，才能吸附所添加的內標準品溶液。
2. 耐熱度測試:吸附內標後的聚合物將以烘箱加熱($\sim 80^{\circ}\text{C}$)烘乾，之後將置於加熱板上加熱至 180°C ，觀察是否能具黏性，後續與標準參考樣品混合、加熱後將更能與鐵氟龍濾紙黏合，以提高分析的穩定性。
3. 研磨測試:通過步驟 2 測試的聚合物將進行研磨，使顆粒更細，後續與標準參考樣品混合時能更均勻。
4. 回收率測試:將上述聚合物以酸消化後利用 ICP-MS 分析內標的回收率，確保所添加的內標不會在前處理過程中流失。

符合上述條件的聚合物才會以不同比例與 NIST SRM-1648 或 SRM-1633b 等混合，進而製備成檢量線標準濾紙。本研究目前共測試了九種聚合物，以下為詳細的測試結果。

吸水性的測試方式是將各聚合物取 1g 置於燒杯中，緩慢添加含 1% HNO_3 的水溶液，靜置一段時間至無法再吸收（假設飽和），即為聚合物的飽和吸水量。目前所測試九種聚合物的名稱、代號及吸水測試結果如表 4. 20。結果顯示吸水能力

最好的聚合物為 PSP，吸水量平均可達 30.7 (ml/g 聚合物)，約為其他聚合物(2 ml/g 聚合物)的 15 倍。而在此九種聚合物中，PLU 的吸水效果並不均勻，經 8 小時後仍有團塊存在(如圖 4. 60)，聚合物 MGO 與 PSS 也同樣因為吸水效果不佳，因此未通過第一階段的測試，除此之外，其餘六種聚合物進行第二階段的耐熱度測試。

表 4. 20 聚合物吸水測試。

聚合物名稱	代號	吸水量 (ml/g 聚合物)
Cellulose Acetate	CA	2.5
Cellulose Acetate Butyrate	CAB	2.5
Poly(acrylic acid), partial Sodium salt- <i>graft</i> -Poly (ethylene oxide)	PSP	30.7
Poly(Arylic Acid Sodium salt)	PAAS	2.0
Poly(1-Vinylpyrrolidone- <i>co</i> -vinyl Acetate)	PVA	2.7
Polyvinylpyrrolidone	PVP	1.6
MgO	MGO	X
Pluronic	PLU	X
Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate)	PSS	X

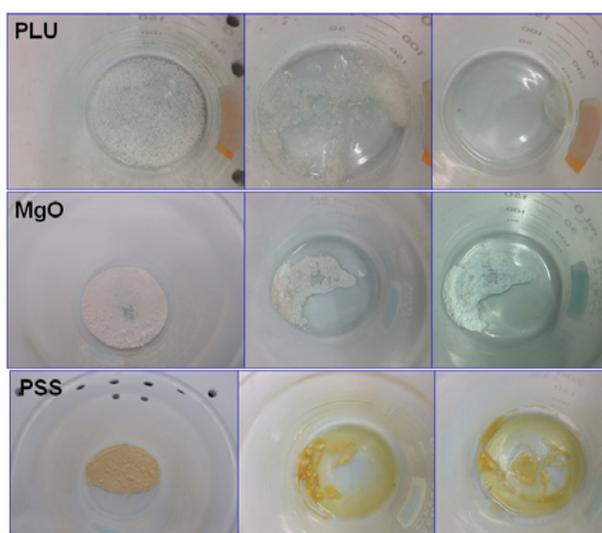


圖 4. 60 聚合物 PLU、MGO 與 PSS 吸水測試結果，相片由左至右為吸水前、吸水後、靜置 8 小時後。

將上述六種吸水後的聚合物以烘箱(~80°C)加熱，並記錄其重量與外觀的變化，圖 4. 61 為聚合物加熱、蒸乾的重量變化趨勢。聚合物 PSP 約 140 分鐘後才將水分蒸乾，其餘聚合物約需 50~70 分鐘。同時也在聚合物吸水前、後與加熱後各

階段進行拍照記錄，觀察其受熱後的穩定度，圖 4. 62 即為聚合物於各階段的紀錄相片。

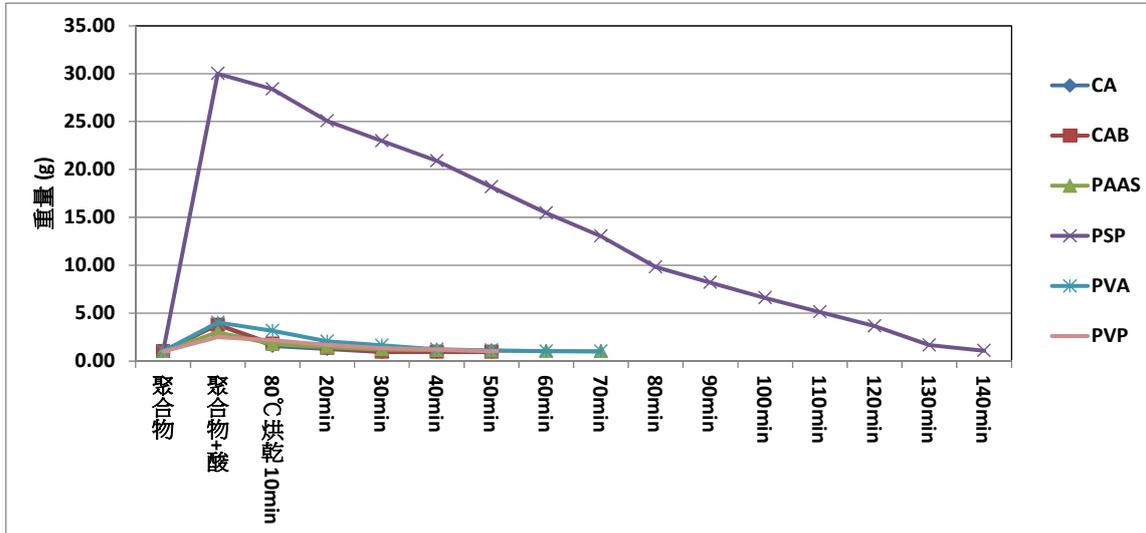


圖 4. 61 聚合物耐熱測試。

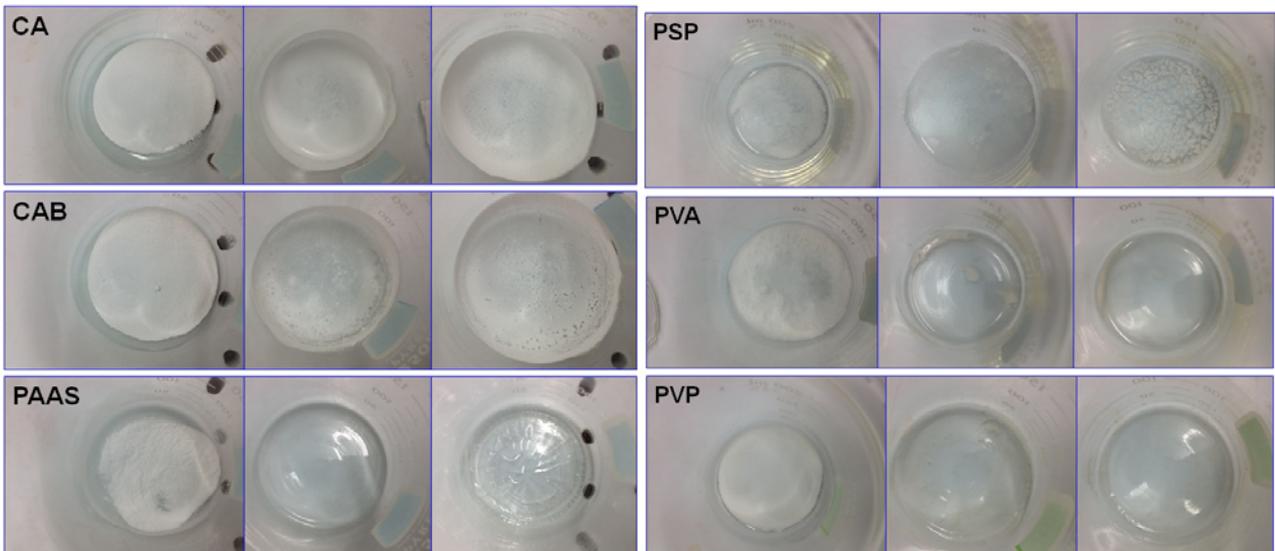


圖 4. 62 聚合物吸水前、後與加熱後(~80°C)之記錄相片。

這六種聚合物經過烘箱加熱後，再分別以加熱板加熱至 180°C，我們希望聚合物在此溫度區間能具有黏性，但是若溫度高於 180°C 則不適用，因為鐵氟龍濾紙的耐熱溫度至 200°C，溫度過高會使濾紙變質、軟化。圖 4. 63 為各聚合物於加熱板再加熱的紀錄相片。

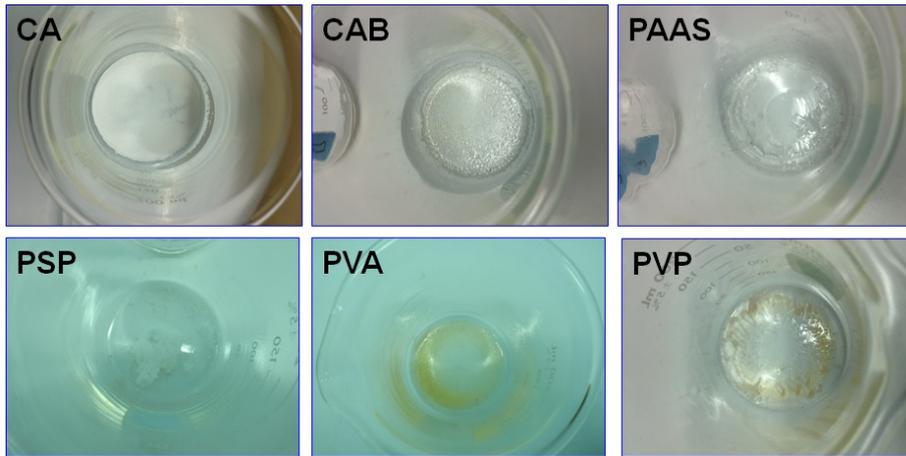


圖 4. 63 聚合物再加熱之記錄相片。

六種聚合物再加熱的結果如下，聚合物 CA 加熱至 180°C 之後仍與烘箱加熱後一樣呈現粉狀；PAAS 加熱至 100°C 以上即呈現脆片狀，至 180°C 也是如此；PVA 加熱至 120°C 時稍具黏性，但是冷卻之後即固化，無法由燒杯上刮除；PVP 與 PVA 的結果相似，加熱至 100°C 時具有黏性，但是在冷卻之後無法將其刮除，因此這四種聚合物不符合需求。而 CAB 加熱至 170°C、PSP 至 100°C 時即具黏性，且兩者於冷卻後可以刮除，未有殘留的問題，因此以這兩種聚合物進行第三階段研磨測試。我們將添加內標(5ppm Sc, Rh, Bi)的聚合物 CAB 與 PSP 以研磨機進行研磨，結果如圖 4. 64，兩種聚合物均能順利研磨，研磨之後均呈白色粉狀。



圖 4. 64 聚合物 CAB 與 PSP 研磨結果。

在與標準參考樣本混合之前，聚合物還需通過回收率的測試。各聚合物取 0.02g

並加入 2ml HNO₃ 以微波消化器進行消化，再以 ICP-MS 分析 Sc、Rh 及 Bi 等內標準品的回收率，分析結果顯示 CAB 的平均回收率為 86±4.8%，PSP 的回收率為 88±8.5%，三個內標中以 Rh 的回收率(94%)較好，而 Sc 和 Bi 的回收率為分別為 82、85%。由以上結果顯示 CAB 與 PSP 兩種聚合物於添加內標、加熱、研磨之後仍能維持良好的內標回收率，因此將以這兩種聚合物與標準參考樣品(NIST SRM-1633b)依不同比例進行混合，並以 SSPD 將粉末收集至鐵氟龍濾紙上，再以 LA-ICP-MS 分析。原本規劃將鐵氟龍濾紙以加熱板加熱，使聚合物與標準參考樣品膠結，但是鐵氟龍濾紙環受熱後會變形、彎曲，造成濾紙上的粉末無法均勻受熱，因此目前先以未加熱的濾紙進行 LA-ICP-MS 分析，再依分析結果進行調整。

目前標準參考樣品與聚合物的測試比例共有三種，9:1、7:3、5:5，即#1(90% 1633b+ 10% PSP)；#2(70% 1633b+ 30% PSP)；#3(50% 1633b+ 50% PSP)；#4(90% 1633b+ 10% CAB)；#5(70% 1633b+ 30% CAB)；#6(50% 1633b+ 50% CAB)，以上共六張濾紙樣本。粉末的總重量約為 40mg，經 SSPD 混合後，粉末的回收量介於 0.15~0.41mg，回收比例僅為 0.4~1.0%，甚至低於過去粉末的回收比例(1.0~1.6%)。

本研究將六張濾紙樣本、空白濾紙及 NIST SRM-612 置於雷射剝蝕載台上(如圖 4. 65)進行分析，其中#2 與#4 這兩張濾紙樣本上金屬元素的感度異常低，推測與這次粉末重量回收率偏低有關，或是標準參考樣品與聚合物混合不夠均勻，導致影響 SSPD 在抽取粉末時造成不平均，使粉末流失。此外，先前 CAB 與 PSP 這兩種聚合物的分析結果顯示，除所添加的內標準品成分之外，其他金屬元素的含量均接近或低於偵測極限(除 PSP 含有大量 Na，因此 Na 未列入後續討論)，所以聚合物可視為未含待測元素，代表上述相同混合比例的兩種濾紙標準品中金屬元素的濃度是相同的，即#1 與#4、#2 與#5 以及#3 與#6 金屬元素的濃度是相同的，所以本研究將 LA-ICP-MS 分析的結果以三種比例來呈現，圖 4. 66 為各金屬元素的檢量線，由圖 4. 66 可看到除 V 之外，其餘金屬元素的檢量線在 X 軸均有正向的截距，可視為本次 LA-ICP-MS 分析的偵測極限。此外，添加聚合物後大多金屬元素均能呈現良好的線性關係($R>0.99$)，如 Ti、V、Co、Cu、Sb、Cs、Pb 等，其他金屬元素的線性關係(R)也多能在 0.88 以上。



圖 4.65 雷射剝蝕待測樣本。

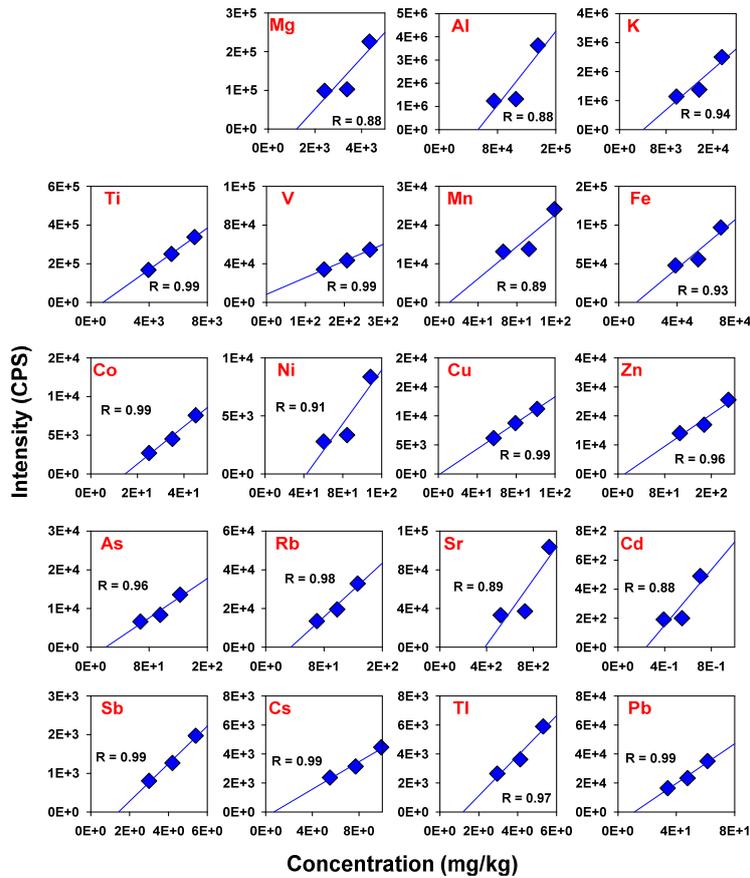


圖 4.66 LA-ICP-MS 標準濾紙的分析結果。

但本研究也發現先前添加內標準品(5 ppm Sc, Rh, Bi)的濃度太低，不利於用來校正其他元素的感度，因此將內標的濃度提高至 100 ppm，再依不同比例與標準參考樣本 SRM1648& 1633b 進行混合、分析，但是這些標準濾紙經 LA-ICP-MS 分析後發現內標感度並未呈現合理的變化趨勢，因此並未使用內標來進行感度飄移的修正。

添加於聚合物的內標雖未用於修正原始感度，但是因為將標準參考樣本與聚合物混合後，使檢量線標準濾紙上的顆粒附著的更牢固，相對增加了分析的穩定性。因本研究將兩種標準參考樣本 SRM1648、SRM1633b 與聚合物依以下比例再次混合，混合比例共有五種，9:0:1、7:2:1、4.5:4.5:1、2:7:1、0:9:1，即#1(90% 1648+ 10% PSP)；#2(70% 1648+ 20% 1633b+ 10% PSP)；#3(45% 1648+ 45% 1633b+ 10% PSP)；#4(20% 1648+ 70% 1633b+ 10% PSP)；#5(90% 1633b+ 10% PSP)，另外再以同樣比例只是將 PSP 聚合物改為 CAB，同樣也是五張濾紙樣本。因為前次粉末的回收比例偏低(0.4~1%)，因此本研究將粉末的總重量由 40 mg 提高至 60 mg，這些粉末經粉末分散器混合後所得的淨重介於 0.66~1.08 mg，粉末的回收比例約為 1.1~1.8%，較高於前次的回收比例。之後將這些標準濾紙與其他待測樣本製成雷射剝蝕待測樣本，以進行 LA-ICP-MS 的分析。本研究今年除探討自行製備添加內標之濾紙標準品技術之外，同時也在雪山隧道執行微粒採樣，並以 LA-ICP-MS 直接定量微粒(MOUDI)樣品元素含量。本研究選擇雪隧 5、7、8 及 9 月出口端 MOUDI 樣本(粒徑 0.56~3.2 μm)共 12 組、合計 36 張樣本進行分析。為標準化作業流程，本研究撰寫 LA-ICP-MS 大氣氣膠微粒分析流程詳列於附錄九中。

圖 4. 67 為雪隧 MOUDI 樣本、空白濾紙、標準品濾紙與 NIST 玻璃標準品製成雷射剝蝕待測樣本的結果，5、8 月樣本是以添加 PSP 聚合物的標準濾紙來分析，而 7、9 月是以添加 CAB 聚合物的標準濾紙來分析，各組樣本的檢量線分析結果如圖 4. 68 所示。因為 PSP 聚合物中含有高濃度的 Na，因此添加 PSP 的標準濾紙未建立元素 Na 的檢量線。由圖 4. 68 可見大部份元素的檢量線均有良好的線性關係($R>0.90$)，各元素在不同批次分析中的穩定性良好。

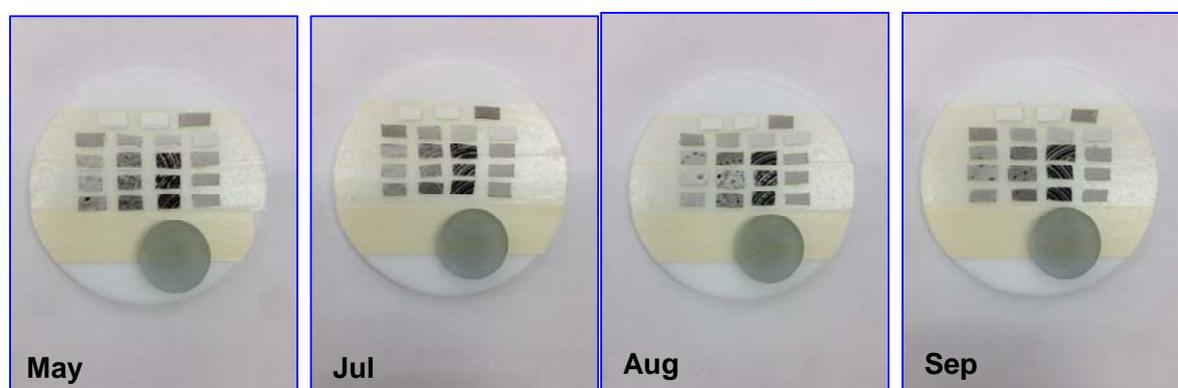


圖 4. 67 雷射剝蝕待測樣本。

雪隧樣本 LA-ICP-MS 與 MW-ICP-MS 分析結果比較如表 4. 21 所示，各元素分析結果中 LA/MW-ICP-MS 的比值以 Pb 為最佳，整體的幾何平均比值為 1.0，添加 PSP 與 CAB 的各為 1.0 與 0.8，其次為 Sn，整體的幾何平均比值為 0.8，添加 PSP 與 CAB 各為 0.8 與 0.8，此外，元素 Sb、Tl、Ni 整體的幾何平均比值也低於 2，其他如 Ti、V、Co、Cu、Cd 等元素的比值介於 2~3.5 之間，Zn、Sr 的比值則大於 5。

表 4. 21 LA/MW-ICP-MS 比值。

	Al	K	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
All (n=30)	5.3	4.1	3.1	3.0	5.4	5.5	3.2	1.7	2.2
PSP_STD (n=16)	6.6	4.2	2.6	3.2	6.0	4.9	3.2	1.7	2.5
CAB_STD (n=14)	4.2	3.9	3.7	2.7	4.9	6.3	3.2	1.7	1.9
	Zn	Rb	Sr	Cd	Sn	Sb	Cs	Tl	Pb
All (n=30)	6.9	5.8	7.5	3.4	0.8	1.5	4.7	1.6	0.9
PSP_STD (n=16)	7.3	6.4	6.3	3.5	0.8	1.3	5.5	1.4	1.0
CAB_STD (n=14)	6.6	5.2	9.4	3.3	0.8	1.7	3.9	1.8	0.8

Sn、Pb、Sb 等元素分析結果較好的原因應與線性良好的檢量線有關(如圖 4. 68)，而 Mn、Rb、Sr 等元素偶有偏差較大的標準濾紙造成檢量線的偏差，導致這些元素的分析結果較差。除了檢量線的原因之外，標準濾紙與氣膠樣本間顆粒淨重的差異也影響分析的準確性，標準濾紙的顆粒淨重約為 0.66~1.08mg，而雪隧 MOUDI 氣膠樣本的顆粒淨重約為 0.11~0.38mg，不同的顆粒淨重一定會影響所分析的感度結果，因此在原始感度的處理上都會標準化各濾紙的顆粒淨重以降低此影響。而影響標準濾紙顆粒淨重的因素是粉末分散器的回收率不易掌控，目前回收率的變化約為 0.4~2%，若能將回收率改善至較穩定的比例，即可針對真實大氣樣本的顆粒淨重來製備標準濾紙。

綜觀以上結果，本研究認為以 LA-ICP-MS 直接定量大氣氣膠微粒樣品元素含量的方法實具可行性，過去採樣後的樣本需要經過酸消化處理才能以 ICP-MS 分析其金屬成分，過程中可能受到污染，也較花費時間，本研究團隊利用所發展的 LA-ICP-MS 方法，預期可有效、快速的分析樣本中的金屬元素成分，加上隧道中的元素濃度均比一般大氣環境中的高，因此更可用於探討短時間內的濃度變異與其它突發事件的研究。

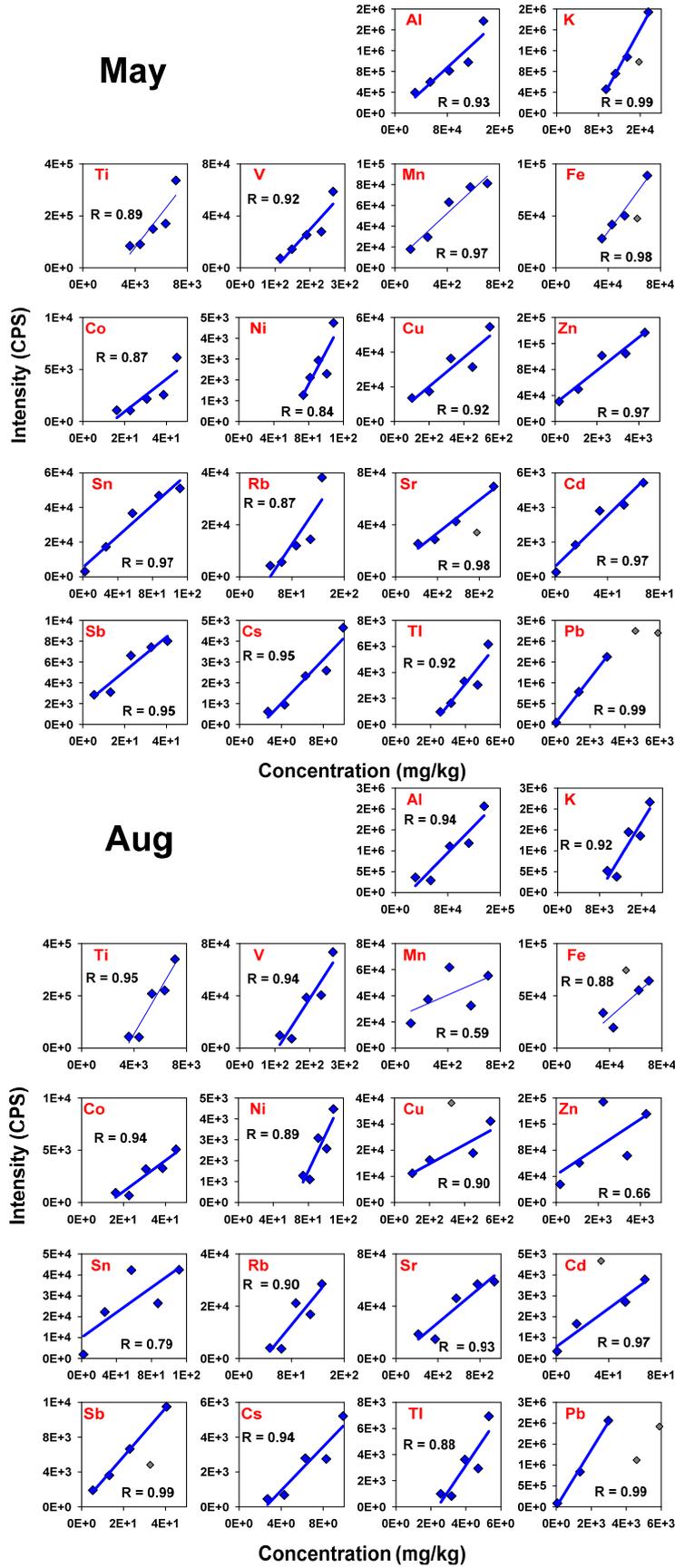


圖 4. 68 LA-ICP-MS 標準濾紙的分析結果_PSP。

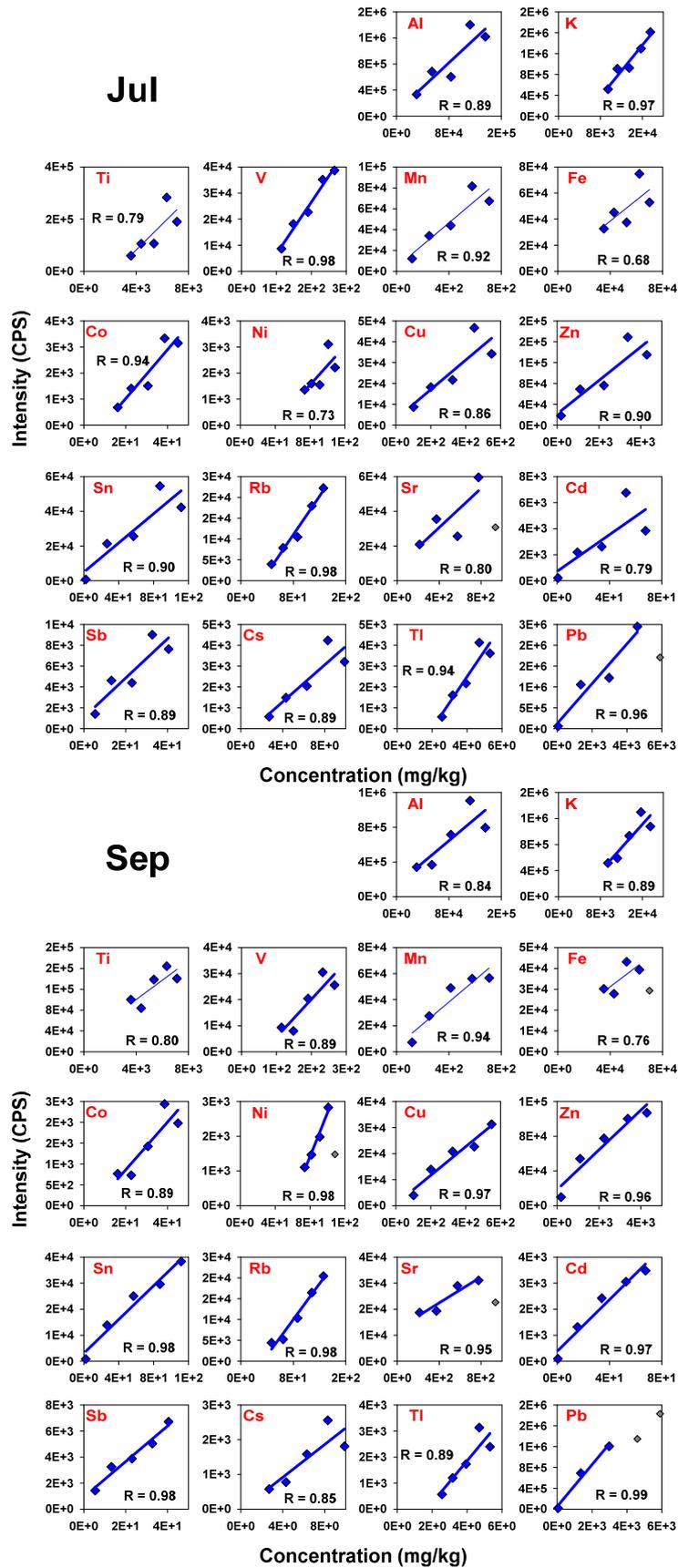


圖 4. 68 續 LA-ICP-MS 標準濾紙的分析結果_CAB。

4.4.2 雪山隧道 MOUDI 採樣結果

本計畫分別於五月、七月、八月與九月期間，每次進行連續三日的採樣，並挑選車流量多的週末時段進行，五月份於 5/17(週五)、5/18(週六)及 5/19(週日)，七月份於 7/19(週五)、7/20(週六)及 7/21(週日)，八月份於 8/8(週四)、8/9(週五)及 8/10(週六)，九月份則於 9/27(週五)、9/28(週六)及 9/29(週日)進行採樣，每次均在雪山隧道內之北上車道進行，採樣器分別設置於 26.4 公里(入口處)與 17.5 公里 (出口處)進行同步採樣，採樣點距離最近的出入口皆約為 1.7 公里，圖 4. 69 為採樣現場示意圖，圖 4. 70 為採樣當天於現場的照片。

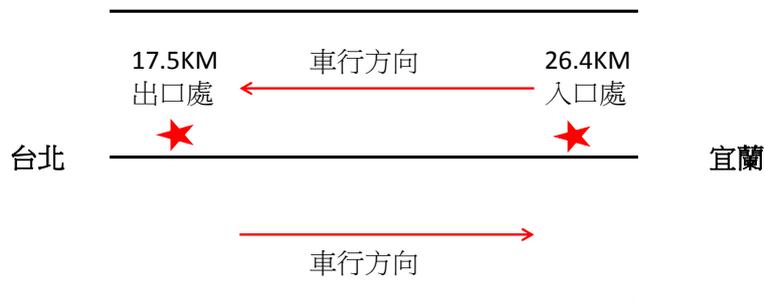


圖 4. 69 雪隧採樣現場示意圖。



圖 4. 70 雪山隧道 MOUDI 採樣現場照片，左(26.4KM、入口處)、右(17.5KM、出口處)。

兩站同步採樣的質量濃度粒徑分佈如圖 4. 71 所示，在入口處的四次採樣結果粒徑均屬雙峰分佈，峰值出現在粗粒徑及次微米，五月份的質量中數粒徑分別介

於 0.21–0.37 μm 及 4.7–5.2 μm ，七月份的質量中數粒徑分別介於 0.13–0.37 μm 及 3.5–5.5 μm ，八月份的質量中數粒徑分別介於 0.21–0.30 μm 及 4.6–6.0 μm ，九月份的質量中數粒徑則分別介於 0.14–0.38 μm 及 4.4–4.6 μm ，各月份的採樣結果，粒徑分佈一致，顯示入口端除受交通源排放影響之外，也受到車行揚塵與地表揚塵的影響，此由入口端微粒的金屬元素分析結果亦可佐證。另於出口處，四次採樣之連續三日的粒徑分佈亦相當一致，各次粒徑均呈現單峰分佈，且質量中數粒徑亦相當一致，分別介於 0.12–0.19 μm 、0.13–0.23 μm 、0.11–0.28 μm 與 0.13–0.28 μm 之間。出口處之微粒特性與入口處明顯不同，且出口處部分樣本之質量中數粒徑已相當接近超微粒(ultrafine mode, $D_p < 100 \text{ nm}$)的範圍，顯示此測點受車行尾氣排放之影響顯著。

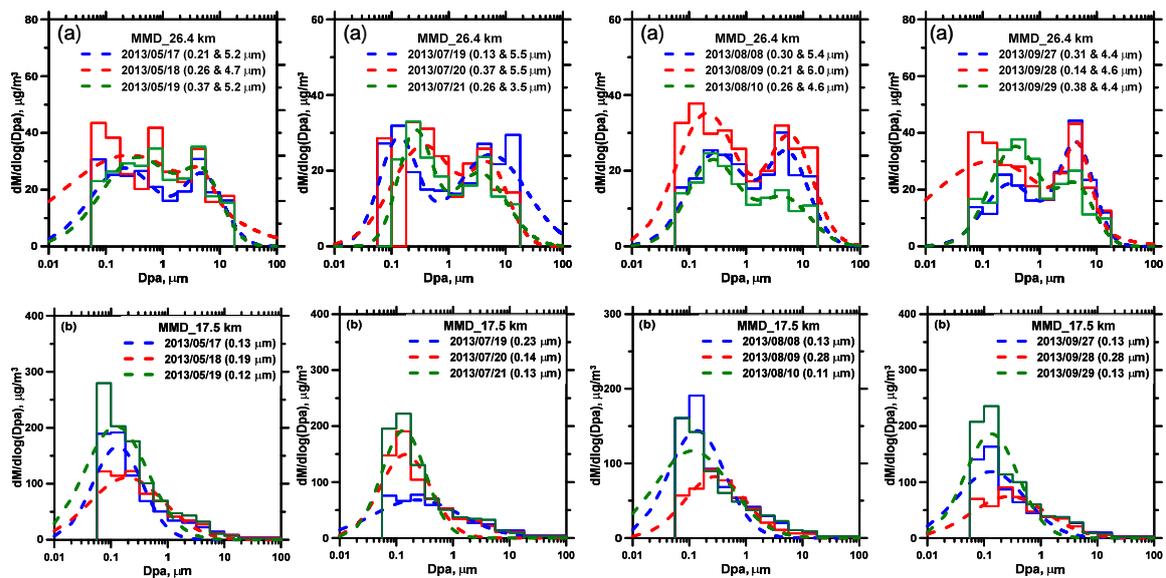


圖 4.71 雪山隧道北上車道(a)26.4 公里與(b)17.5 公里處 MOUDI 樣本質量濃度粒徑分佈。

表 4.22 為雪山隧道四次 MOUDI 樣本的質量濃度分析結果，各次連續三天密集採樣結果顯示出口處的質量濃度($\text{PM}_{0.1}$ 、 PM_1 與 PM_{10})均顯著高於入口處。出口處的 $\text{PM}_{0.1}$ 、 PM_1 與 PM_{10} 分別介於 14-70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、83-208 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 與 106-242 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；入口處的 $\text{PM}_{0.1}$ 、 PM_1 與 PM_{10} 則分別介於 3.5-11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、22-43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 與 35-67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。出口處 $\text{PM}_{0.1}/\text{PM}_{10}$ 約為 14~29%，而 $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ 約為 77~86%；然入口處 $\text{PM}_{0.1}/\text{PM}_{10}$

僅約為 7~17%，而 PM_1/PM_{10} 約為 45~67%，出口處超微粒的濃度顯著高於入口處，顯示超細顆粒除受車行尾氣排放影響外，亦可能受活塞效應的影響，致使尾氣及/或微粒往車行方向的出口處累積，尾氣濃度增加，核化及顆粒生成作用顯著。

表 4. 22 雪山隧道 MOUDI 樣本質量濃度與 PM_1 及 $PM_{0.1}$ 佔 PM_{10} 的比例(%)。

	26.4 km(入口)					17.5 km (出口)				
	PM_{10} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$PM_{0.1}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_1 / PM_{10}	$PM_{0.1}$ / PM_{10}	PM_{10} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$PM_{0.1}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_1 / PM_{10}	$PM_{0.1}$ / PM_{10}
2013/5/17	53	32	7.7	60	14	180	155	48	86	26
2013/5/18	67	43	11.0	63	16	157	128	31	81	20
2013/5/19	60	35	5.8	59	10	242	208	70	86	29
2013/7/19	47	27	6.9	58	15	108	83	19	77	18
2013/7/20	53	34	7.2	64	14	166	142	37	86	22
2013/7/21	50	33	8.5	67	17	198	168	49	85	25
2013/8/8	47	26	3.9	56	8	168	142	40	85	24
2013/8/9	63	39	8.2	62	13	106	87	14	82	14
2013/8/10	35	23	3.5	66	10	151	126	40	83	27
2013/9/27	49	22	3.5	45	7	154	125	35	82	23
2013/9/28	65	39	10.1	60	16	110	85	18	77	16
2013/9/29	53	34	4.2	64	8	208	180	52	86	25

採樣期間的車流量變化如圖 4. 72 所示，四次採樣期間的車流量逐時變化相當一致，每日在早上 7 時至 9 時即有尖峰車潮，並由上午 11 時起，小客車流量即大幅上升，並持續至當日晚上 22 時，週六及週日期間，尖峰時段小時車流量更可達 2500 輛以上，且週日總車流量更可突破 3 萬 3 千輛。另由於雪山隧道內目前仍只開放大客車通行，其在週末時段分別在 13 時至 15 時及 17 時至 19 時會有尖峰車流，推估與夏季期間宜蘭之旅遊活動盛行，中午過後返回北部有關，然大客車的比例約僅占總車輛的 5%。另由於大客車主要以柴油作為燃料且排氣量大，相較於汽油小客車、小型柴油貨車及休旅車排放懸浮微粒之特性及對隧道內空氣品質之影響，仍需進一步評估。

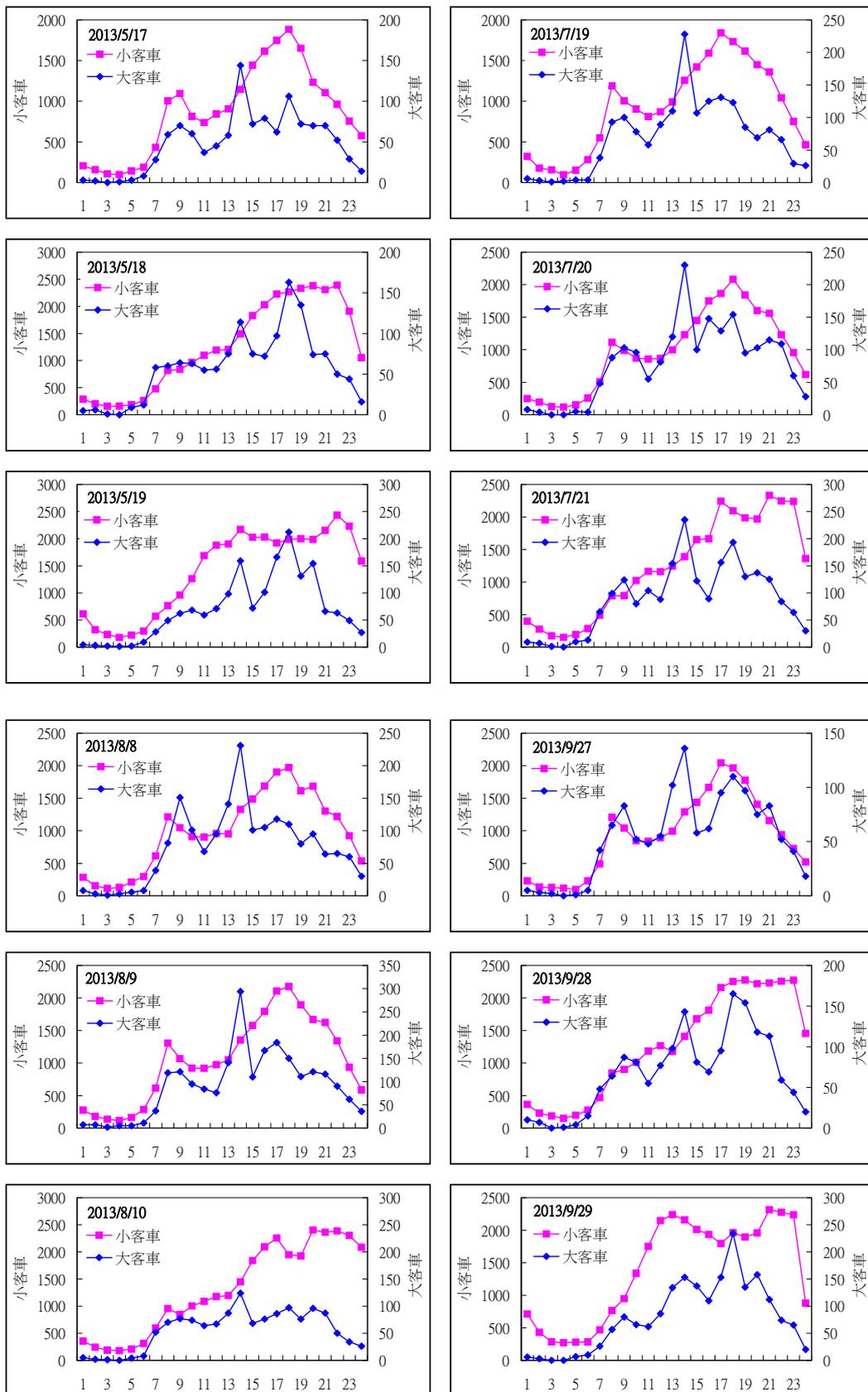


圖 4.72 雪隧採樣期間北上車道車流量變化。

本研究挑選了交通排放源相關之指標元素如 Sb、Cu、Zn、Pb、Cr、Mn、Ba、Mo 及 Cd 來進一步討論，上述之元素除經由尾氣排放外，亦會經由柏油路面、輪胎及煞車墊片之磨損而貢獻，故其分別存在氣膠微粒之細粒徑與粗粒徑中(Pant and Harrison, 2013)。本年度計畫為延續 2010 年在雪山隧道內之研究成果，進一步在隧道入口處與出口處進行同步採樣，探討國內車行長隧道環境中懸浮微粒的元素特徵及空間分佈的特性。本研究將入口處與出口處的元素進行相關性分析，結果分別如圖 4.73 所示，並將粒徑區分三個範圍($PM_{3.2-10}$ 、 $PM_{1-3.2}$ 及 PM_1)進行討論。在入口處 Sb 與 Fe、Sb 與 Ba、Sb 與 Cu、Sb 與 Sn、Ga 與 Ba、Ga 與 Cu 兩元素間均呈線性關係，且各粒徑的比值亦相當，Sb/Fe 介於 0.0081–0.010，Sb/Ba 介於 0.12–0.13，Sb/Cu 介於 0.13–0.14，Sb/Sn 介於 1.2–1.4，Ga/Ba 介於 0.032–0.033，Ga/Cu 介於 0.034–0.035，而出口處這五個元素兩兩之間亦呈線性關係，且各粒徑的比值亦相當一致，Sb/Fe 介於 0.0088–0.010，Sb/Ba 介於 0.13–0.15，Sb/Cu 介於 0.13–0.15，Sb/Sn 介於 1.4–1.6，Ga/Ba 介於 0.032–0.034，Ga/Cu 介於 0.028–0.034，顯示這五個元素來自相同污染源。

除 Fe、Sb、Cu、Ba 與 Sn 為煞車墊片磨損排放外，Grieshop et al. (2006)亦將 Ga 列為墊片磨損之指標元素，顯示可將 Ga 列為國內追蹤車行排放的特徵元素，並可進一步推估交通源的排放量。另 Sb 主要是添加在煞車墊片中作為固態潤滑劑，以控制摩擦係數(Iijima et al., 2009)，而依據 Iijima et al. (2009)與 Dongarrà et al. (2009)之調查結果顯示，日規品牌與歐規品牌絕大多數之汽車，均會添加 Sb_2S_3 作為煞車墊片之固態潤滑劑，Iijima et al. (2008)則進一步推估每部汽車減速煞車一次，在 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 中分別可釋出 32 μg 及 22 μg 的 Sb，由此顯示交通排放密集區域的微粒中 Sb 因交通車輛煞車墊片磨損所貢獻之比例相當高。此外柴油車尾氣排放亦是大氣懸浮微粒中 Sb 之污染源之一，比較雪山隧道內 Sb/Cu 在入口處及出口處三粒徑的比值均一致約介於 0.13–0.15，低於歐洲地區的 0.20–0.26 (Sternbeck et al., 2002; Wåhlin et al., 2006)，但接近於日本地區的 0.10 (Iijima et al., 2009)，是否因國內使用日產車居多所致，還需進一步評估。

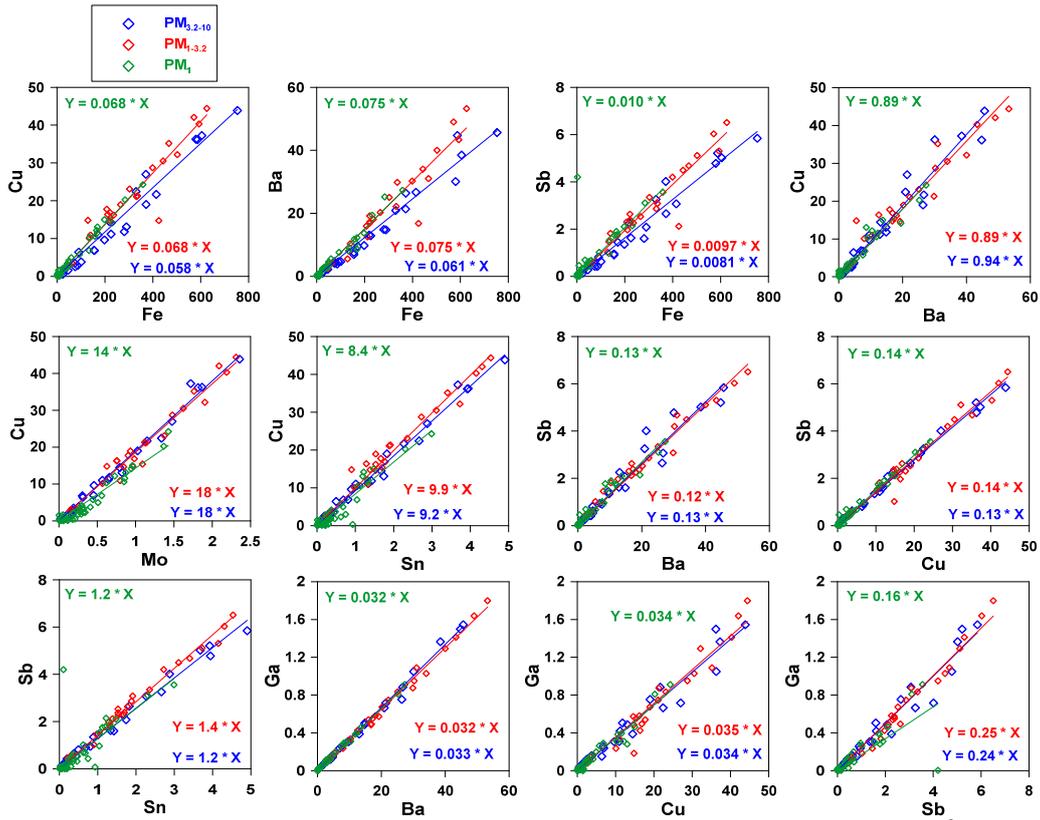


圖 4.73 雪隧 MOUDI 樣本元素間之相關性_入口處 (單位：ng/m³)。

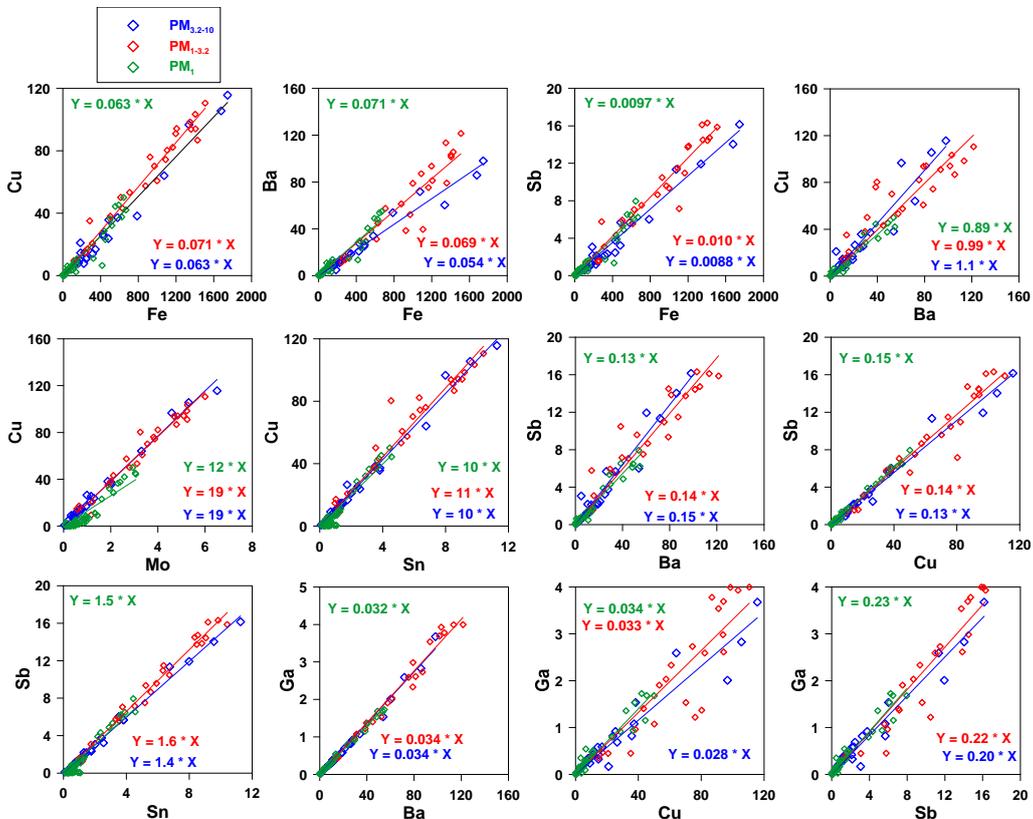


圖 4.73 續 雪隧 MOUDI 樣本元素間之相關性_出口處 (單位：ng/m³)。

各交通源元素的粒徑分佈如圖 4.74 所示，入口處四次採樣中各元素的粒徑特性變化不大，Ba、Sb 與 Cu 多呈現單峰分佈，MMD 分別介於 1.8–3.0 μm ，1.1–2.9 μm 與 0.79–2.9 μm 之間；V 與 Pb 亦呈單峰分佈，MMD 分別介於 0.29–0.51 μm 與 0.17–0.92 μm 之間，主要集中於次微米，顯示由燃燒生成，由於國內自 2000 年起已全面禁止使用含鉛汽油，然 Wang et al. (2003) 曾分析柴油中 Pb 的含量仍可達 2.0 mg L^{-1} ，顯示 Pb 仍會由柴油車之尾氣排放。另 Mn、Zn 與 Mo 主要呈雙峰分佈，分別在粗粒徑與次微米有峰值，推測除受輪胎與墊片磨損外，也受油品添加劑(如潤滑油)經燃燒生成有關。Kuo et al. (2009) 曾評估大量重型運輸車輛對住宅環境的衝擊，於柴油車往來密集之主要幹道旁，進行大氣微粒中元素濃度的觀測，其研究成果顯示，於柴油車行駛密集的測點，微粒中交通排放相關元素(Mo、Zn、Cu 與 Pb)的濃度均顯著高於相對背景測點的濃度，其中又以 Mo 的濃度增加最為顯著，增幅可達 4 倍，推測與油品中添加含 Mo 化合物作為引擎抗磨損與潤滑有關。出口處四次採樣中各元素的粒徑特性變化亦不大，Ba、Sb 與 Cu 亦多呈現單峰分佈，MMD 分別介於 1.2–2.2 μm ，1.2–2.3 μm 與 1.3–2.3 μm 之間；V 與 Pb 亦呈單峰分佈，MMD 分別介於 0.27–0.66 μm 與 0.37–0.91 μm 之間，主要集中於 submicron mode，顯示由燃燒所生成。

此外，Sb 也可能經由柴油尾氣排放，依 Wang et al. (2003) 分析柴油中 Sb 的含量可達 973 $\mu\text{g L}^{-1}$ ，該研究並分析柴油車尾氣排放中 Sb 的含量，約介於 1150 $\mu\text{g g}^{-1}$ ~ 1440 $\mu\text{g g}^{-1}$ 之間，並進一步推估台灣地區每年經由柴油車尾氣排放之 Sb 可達 1.64 公噸，顯示經由柴油車尾氣排放仍具一定比例。此外，假日期間(尤其在週日時段)由於車流量多且車速低致使易踩煞車，尤其又以入口處測點更為顯著，假日期間北上隧道自入口端 2 公里外即大量堵車，故墊片及輪胎磨損指標元素(Sb、Cu、Ba、Zn 與 Ga)的各粒徑濃度多高於非假日期間，如圖 4.74 所示，顯示惰速車經磨損元素的排放量多於高速行駛車輛，此與 Grieshop et al. (2006) 之研究結果相符。因此，未來可藉由降低油品中元素的含量，尤其針對具毒性元素(As、Cd、Ni 及 Pb 等)，將可減少尾氣排放微粒中的元素含量，進而降低對人體健康的危害程度。

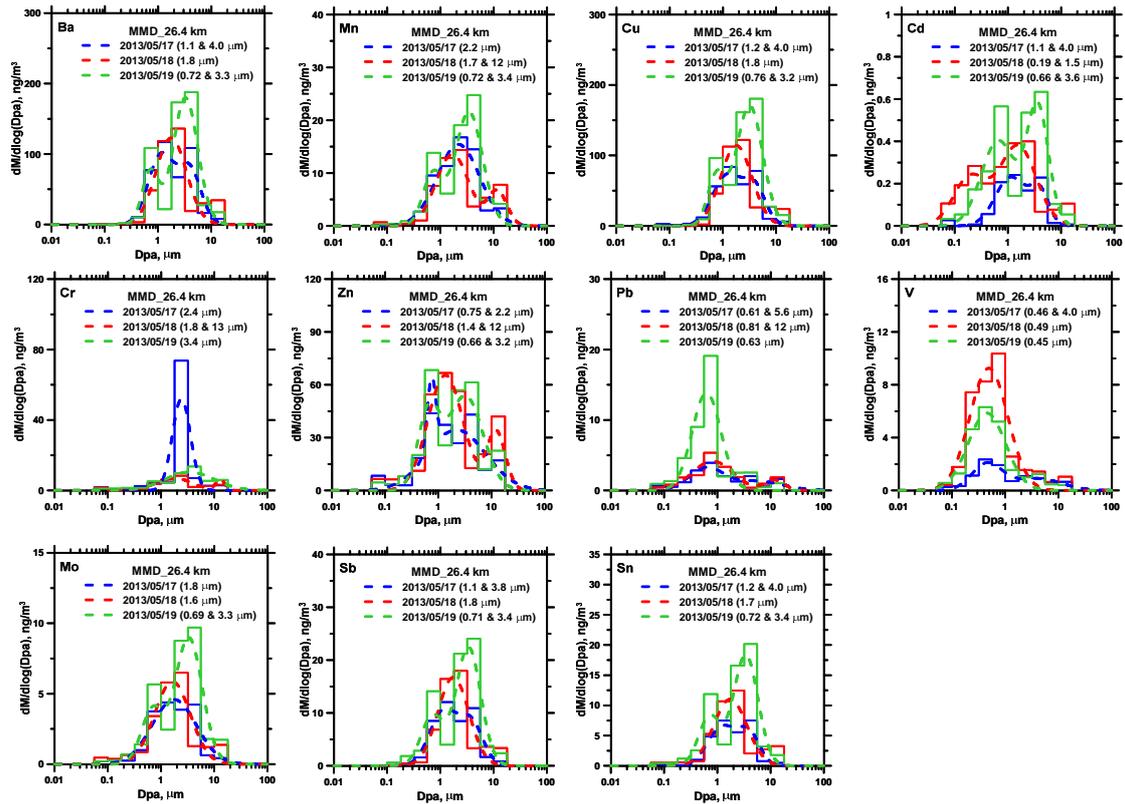


圖 4.74 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_入口處(五月)

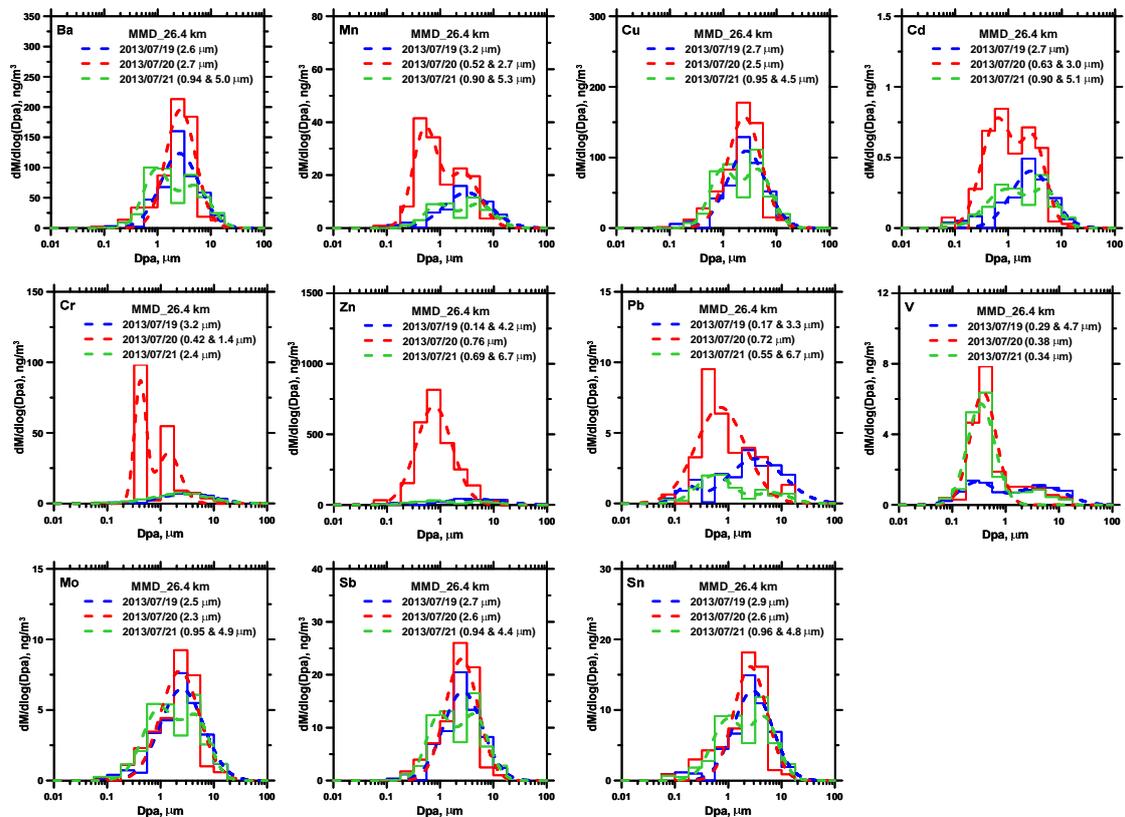


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_入口處(七月)

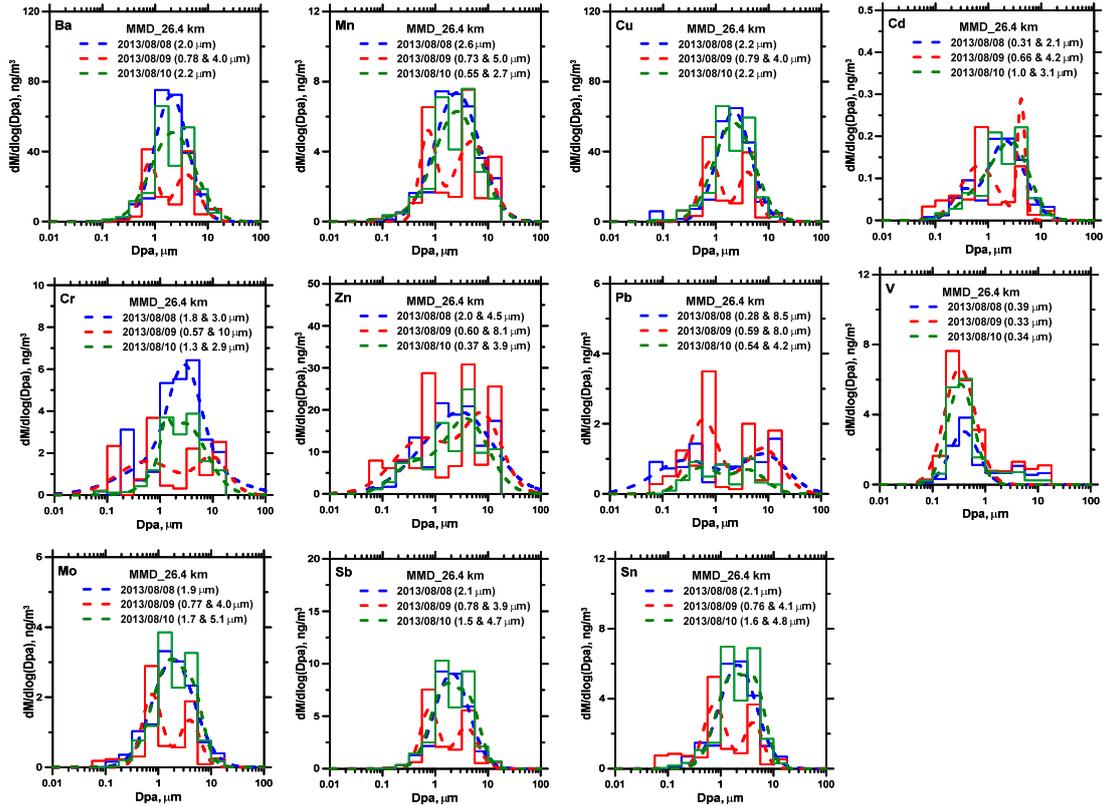


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_入口處(八月)

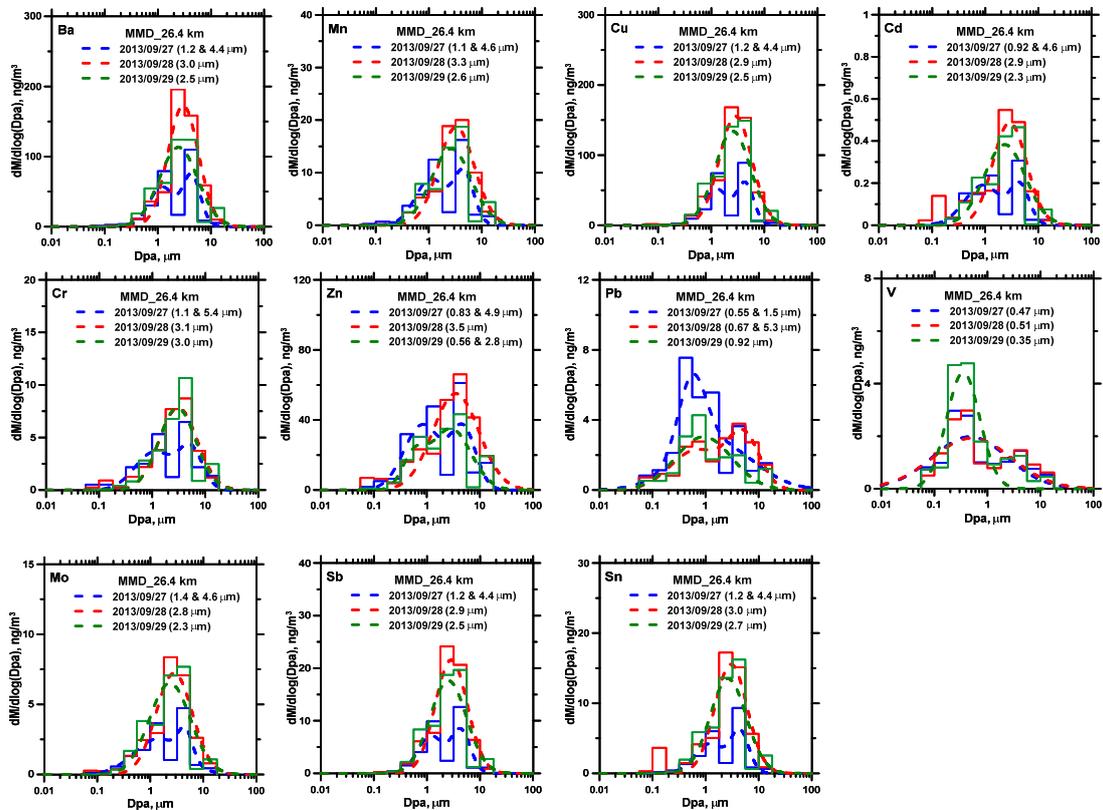


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_入口處(九月)

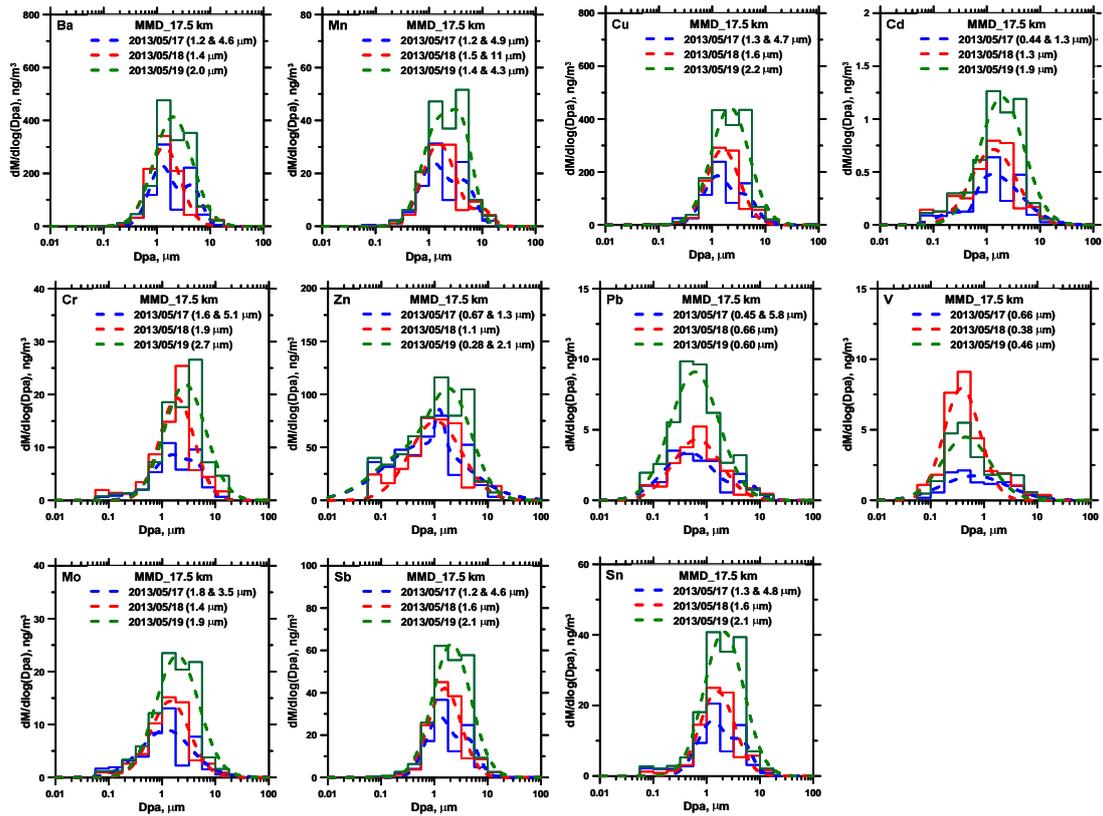


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_出口處(五月)

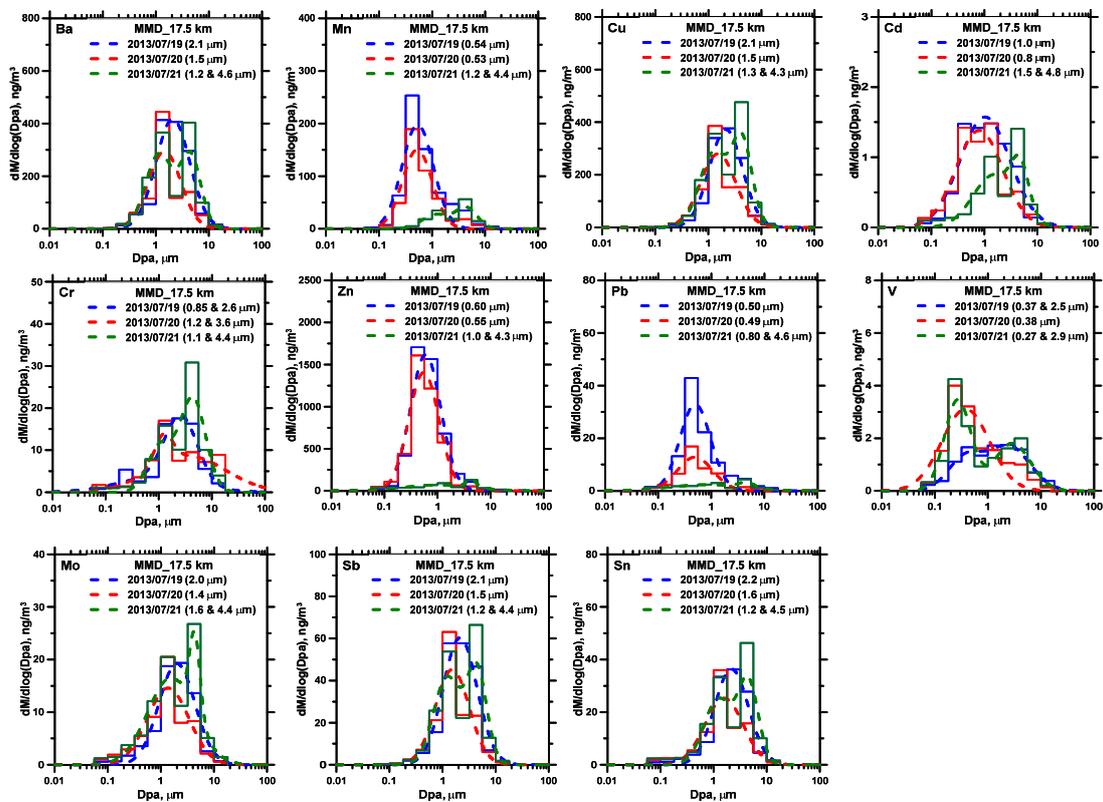


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_出口處(七月)

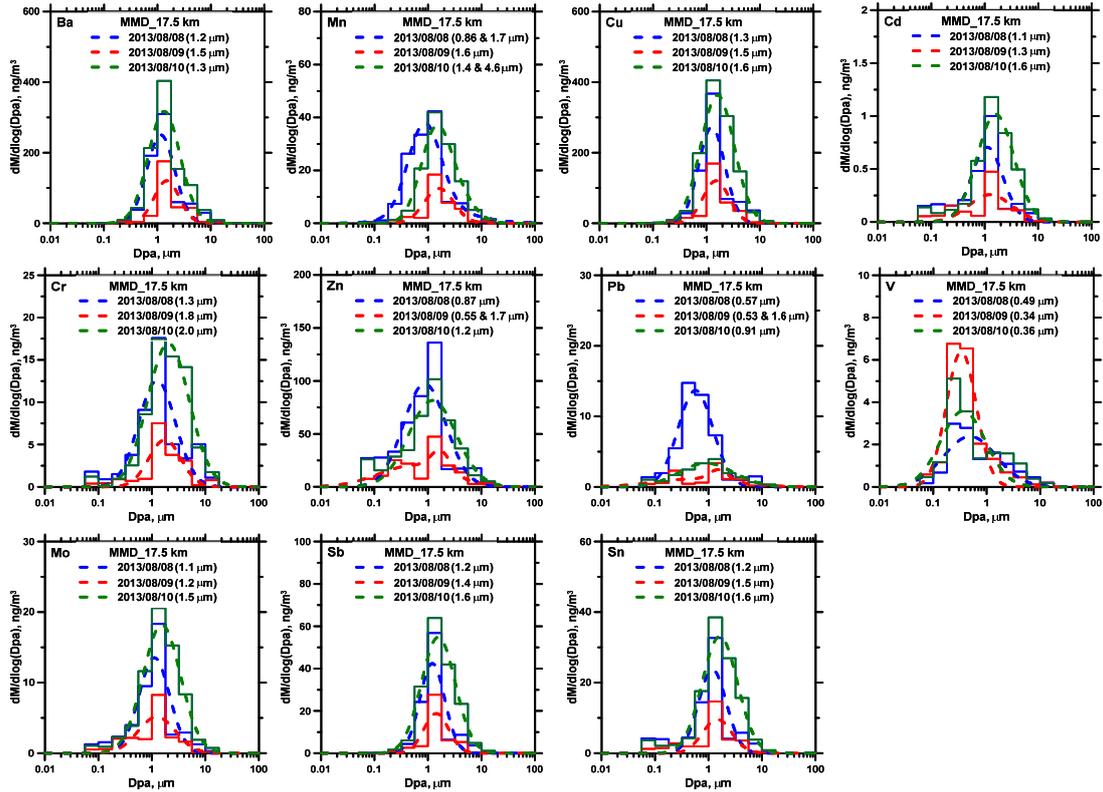


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_出口處(八月)

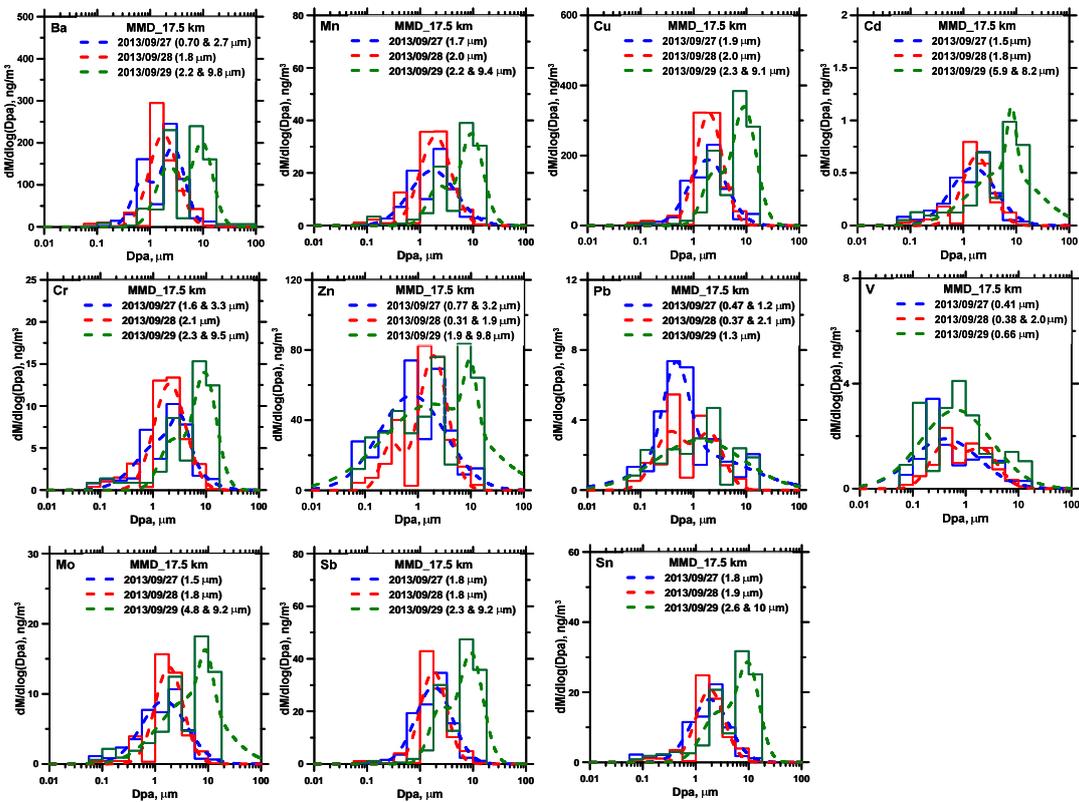


圖 4.74 續 雪隧 MOUDI 元素濃度粒徑分佈_出口處(九月)

第五章 結論與建議

本期研究的成果可歸結以下幾項結論及建議。另列表說明本研究過去 7 年(含本期)的研究成果及未來 1 年可能的研究方向及預期成果。

5.1 結論

1. 本年度空品測站的採樣結果顯示，中山及竹東測站 2012 春季均有受到亞洲塵土(Asian Dust, AD)影響而造成 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 濃度升高的現象。各測站 PM_{0.1} 濃度在夏季主要受光化反應影響較大，其他季節則受到交通排放或大氣循環不良所影響。三個測站的 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 的濃度變化趨勢相似，顯示粗微粒 (PM_{2.5-10})在各站的季節性變化並不明顯，PM₁₀ 濃度的變化主要還是受到 PM_{2.5} 濃度的影響。新莊、中山及竹東測站各年度及各季節之 PM_{0.1}PM_{2.5} 及 PM₁₀ 質量濃度整理於表 5.1。

表 5.1 新莊、中山及竹東測站各年度及各季節之 PM_{0.1}PM_{2.5} 及 PM₁₀ 質量濃度整理

μg/m ³	新莊			中山			竹東		
	PM _{0.1}	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{0.1}	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{0.1}	PM _{2.5}	PM ₁₀
全年度	1.21± 0.49	20.1± 8.9	33.2± 14.8	1.49± 0.67	19.3± 7.7	30.8± 10.6	1.03± 0.46	16.4± 8.5	29.9± 11.6
2011	1.11± 0.44	21.2± 8.3	31.2± 11.7	1.24± 0.49	22.9± 7.2	35.2± 10.3	0.77± 0.38	13.9± 5.9	23.6± 9.2
2012	1.24± 0.46	17.8± 9.6	32.5± 16.5	1.62± 0.57	16.9± 7.9	27.3± 10.6	1.07± 0.43	19.9± 9.9	36.0± 11.6
2013	1.56± 0.61	21.3± 9.4	42.9± 19.5	2.22± 0.95	16.2± 4.7	29.2± 7.2	1.35± 0.41	14.1± 6.98	27.5± 9.5
春	1.29± 0.57	20.8± 10.1	31.8± 13.0	2.04± 0.85	19.9± 10.7	30.8± 15.4	1.18± 0.59	16.2± 9.7	29.9± 13.3
夏	1.39± 0.52	18.3± 8.1	29.5± 13.1	1.87± 0.61	17.9± 6.7	30.3± 9.0	1.21± 0.35	15.4± 7.2	27.9± 9.9
秋	1.19± 0.33	23.6± 9.1	41.8± 15.5	1.13± 0.28	20.1± 9.6	31.2± 9.6	0.70± 0.23	17.5± 9.5	31.2± 12.4
東	0.96± 0.51	16.1± 6.2	24.8± 10.5	1.08± 0.44	19.9± 6.5	30.5± 12.2	0.92± 0.42	16.8± 6.6	31.0± 10.5

2. 新莊測站微粒的離子濃度較低，其次為中山測站，竹東測站最高。3 個測站微粒離子組成中主要的成分皆以衍生性氣膠 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 為主，其中又以 SO_4^{2-} 含量最多。探討 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 離子為人為排放或天然海鹽來源的結果顯示，這些離子中僅 Mg^{2+} 離子有較多的比例係由海鹽所貢獻，其中又以新莊測站 PM_{10} 樣本中最為明顯，其餘三種離子的來源幾乎由人為排放所貢獻。分析離子酸鹼當量平衡的結果可看出，三測站均具有高 NH_4^+ 濃度的區域特性。
3. 新莊測站 $\text{PM}_{2.5}$ 樣本中平均濃度最高的三個元素為 Na、Fe 及 K，中山測站為 Na、Fe 及 K，而竹東測站為 Na、K 及 Al。各測站 $\text{PM}_{2.5-10}$ 樣本中平均濃度最高的三個元素各為，新莊 Na、Ca 及 Al，中山 Fe、Na 及 Ca，竹東 Ca、Na 及 Al。此外三測站各元素在不同粒徑的地殼富集值，變化趨勢一致，且各測站金屬元素的來源特性與 2012 年的研究結果相同。
4. 利用扣除儀器管線內造成的背景濃度值的方式，本研究目前已可用 Sunset OCEC 半自動監測儀準確地量測大氣 OC 及 EC 濃度。竹東測站的 OC/EC 監測結果顯示，EC 主要由交通排放所貢獻，OM 則是早上由交通排放貢獻，中午則由光化反應所貢獻，EC 及 OM 兩者在晚上則受到交通排放及空氣擴散不佳所影響。交通大學的監測結果則顯示，OM 主要來源由光化反應貢獻。
5. PMF 分析的結果顯示，新莊及中山測站的 $\text{PM}_{0.1}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 均主要是來自汽機車排放物與二次氣膠，而 PM_{10} 則是來自於地表揚塵及工業排放。竹東測站的 $\text{PM}_{0.1}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 以光化學作用產生的二次氣膠為其主要之污染源，而 PM_{10} 的來源則是以路面揚塵為大宗。以修正微粒揮發量後之數據所跑出之 $\text{PM}_{2.5}$ 結果更為合理，相較於未對揮發量修正之數據所跑出之結果，原本路面揚塵的來源比例均降至 10 % 以下。
6. 玻璃纖維濾紙帶吸附酸性氣體造成的正向干擾為造成 BAM 及 Dichot 之間 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度量測差異的主因。未來除了建議環保署空品測站須更換為已獲 FEM 認證之相關監測儀器之外，對於已獲 FEM 認證之 BAM-1020，本研究也建議可將 BAM-1020 所使用的玻璃纖維濾紙更換成塗敷鐵氟龍的玻璃纖維濾紙或

- 是由其他較不易吸附酸性氣體之材料所製成的濾紙，以根本解決濾紙吸附酸性氣體形成正向干擾進而造成 BAM-1020 測值高估的問題。
7. 本研究以 MFPPS 分別在交大校園內及竹東測站探討採樣干擾的實驗結果顯示，採樣過程產生的正向干擾對於 $PM_{2.5}$ 質量的影響不大，僅對 NO_3 濃度略有影響。而採樣過程的揮發損失嚴重，且此揮發量會隨著濾紙面速度(V_f)增加或是濾紙上的微粒負荷量降低而提高。濾紙調理過程中也可發現揮發損失，但相較於採樣過程中的情況較不嚴重。
 8. 進一步改裝 MFPPS 採樣頻道以評估有機物質在採樣過程中的揮發量的結果顯示，在交大校園內所採集的微粒成分中，半揮發性有機物損失對總 $PM_{2.5}$ 濃度的影響並不大，平均僅佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的 $4.0 \pm 4.7\%$ ，所測得之採樣過程中總半揮發性有機物與無機鹽類的揮發損失量約佔總 $PM_{2.5}$ 濃度的比例為 $21.7 \pm 13.7\%$ 。建議未來可至有機物質含量較多的地點如鄰近道路旁的中山測站進行類似的實驗，以同時探究半揮發性有機與無機成分損失對 $PM_{2.5}$ 濃度的影響。
 9. 由於採樣過程以及濾紙後續調理過程微粒揮發損失的影響，WINS、Dichot 及 MFPPS 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度平均會分別較 TEOM-FDMS 之量測結果低了 16.6 ± 9.0 、 15.2 ± 10.6 及 $12.5 \pm 8.8\%$ 。當 MFPPS 的數據以 PDS 所測得之微粒揮發量加以修正之後，其測值會和 TEOM-FDMS 接近。
 10. 市售三種奈米銀襪經過清洗後，其空氣逸散量與水中金屬釋放量皆明顯降低。洗滌水樣中銀的釋出非常微量。襪子銀含量最多的為腳趾部位。以收錄於 PEN 網頁的襪子 A 的銀含量最高為 $567.98 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，並都集中在腳趾部位，此部位具有顯著的抑菌效果；一雙具奈米標章與未具認證的奈米銀襪的銀含量皆非常低，分別為 2.74 與 $7.82 \mu\text{g Ag/g sock}$ ，兩者皆無明顯的抑菌效果。
 11. LA-ICP-MS 標準濾紙添加內標的部分，總共測試了九種聚合物，其中有兩種聚合物(CAB, PSP)通過測試，將這兩種聚合物與標準參考樣本(SRM1648、1633b)進行混合，並以 LA-ICP-MS 進行分析，結果顯示添加聚合物後大部分之金屬元素(如 Sn、Sb、Pb)均能有良好的線性關係($R > 0.90$)，且不同批次檢量線的穩定性良好。

12. 雪山隧道四次 MOUDI 樣本的質量濃度分析結果顯示出口處奈米微粒的濃度顯著高於入口處，顯示奈米微粒除了受到汽車尾氣排放影響之外，亦可能受活塞效應的影響，致使尾氣與微粒往車行方向的出口處生成、累積。此外將入口、出口處交通源相關之指標元素進行相關性探討發現，在入口處 Sb 與 Fe、Sb 與 Ba、Sb 與 Cu、Sb 與 Sn、Ga 與 Ba、Ga 與 Cu 兩元素間均呈線性關係，且各粒徑的比值亦相當，且出口處也有相同的結果，顯示這五個元素來自相同污染源。
13. 利用 LA-ICP-MS 直接定量大氣氣膠微粒樣品重金屬含量的方法具可行性，過去採樣後的樣本需要經過酸消化處理才能以 ICP-MS 分析其金屬成分，過程中可能受到污染，也較花費時間，本研究團隊利用所發展的 LA-ICP-MS 方法，預期可有效、快速地分析樣本中的金屬元素成分，特別是可用於探討短時間內的濃度變異與其它突發事件的研究。

5.2 建議

1. 建議環保署空品測站須將目前未獲 FEM 認證之相關監測儀器更換為已認證的儀器，並對已獲 FEM 認證之 BAM-1020 所使用的玻璃纖維濾紙，更換成塗敷鐵氟龍的玻璃纖維濾紙或是由其他較不易吸附酸性氣體之材料所製成的濾紙。
2. 由於交大及竹東兩個採樣點之氣膠特性均含有較少量的半揮發性有機物，因此在探討有機物質揮發量對 PM_{2.5} 濃度之影響時，均看不出顯著的影響。建議未來可至大氣中含有較多半揮發性有機物質的地點，如鄰近道路旁的中山測站，進行相同的採樣，以同時評估半揮發性有機及無機物質損失對 PM_{2.5} 的影響。
3. PM_{2.5} 的 OC/EC 自動監測器有背景值需要扣除的問題，且不同的環境 SVOC 濃度下的背景值可能也會不同，因此有必要在不同的測站進行更多的比對監測研究，以得到正確的 OC/EC 逐時監測數據。
4. TEOM-FDMS 和手動採樣器在交大的比對結果良好，其中以 MFPPS 所測得之 PM_{2.5} 濃度再以 PDS 所測的的揮發量加以修正之後的 PM_{2.5} 濃度會和 TEOM-FDMS 的測值相近，兩者間的相對差異僅 5 %。但不同地點會有不同的

微粒特性，所測得的揮發量也會不同，因此有必要於其他具有不同微粒特性的採樣點進行類似的比對實驗。

5. 由於 PM_{2.5} 濾紙採樣器的微粒物質揮發對於化學質量平衡及 PMF 的污染來源分析有影響，建議將來可以在不同的測站進行此影響的比較研究，並同時探討 PM_{0.1} 濾紙採樣器的微粒物質揮發問題及校正研究。
6. 建議之後針對市售的奈米產品進行更多的奈米微粒的環境釋放探討，以確保其安全性。在奈米紡織品的研究方面，將來可以加入更多變數進行考量，如脫水及烘乾，以更真實模擬利用洗衣機清洗衣物時可能產生的奈米材料釋出。此外，也可加入一些常用的洗衣精、洗衣粉或漂白劑，更進一步的探討洗潔劑對奈米材料釋出的影響。
7. LA-ICP-MS 未來的改善重點如下：尋找其他標準粉末來進行混合，增加檢量線的線性範圍；提高粉末分散器的回收穩定性，減少標準品與真實樣本間的重量差異。

5.3 本研究各年度重點工作及主要研究成果

表 5.2 為環境中奈米物質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，以及未來幾年建議的研究方向及預期結果。

表 5.2 各年度重點工作及主要研究成果，以及未來幾年建議的研究方向。

	重點工作	主要研究成果
96 年度	<ol style="list-style-type: none"> 1. 建立奈米微粒採樣分析 QA/QC 標準作業程序。 2. 研究以不同儀器採集及分析大氣奈米微粒的準確性。 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。 	<ol style="list-style-type: none"> 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。 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。 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。 4. 主要產出為國際研討會論文一篇。

	重點工作	主要研究成果
97 年度	<ol style="list-style-type: none"> 1. 研究奈米微粒採樣分析濃度受到 VOC 濃度的影響。 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。 3. 研究奈米微粒在不同環境中的污染來源。 	<ol style="list-style-type: none"> 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_{2.5} OM(有機物質)的研究文獻, 進行 PM_{0.1}、PM_{2.5} 及 PM₁₀ 之 OM 濃度校正, 除了解決國內過去 PM₁₀, PM_{2.5} 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。 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, 可應用於利用 SMPS 作為奈米微粒即時質量濃度測量之用。 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。 4. 主要成果為國際研會論文一篇, 國際 SCI 期刊論文 1 篇。本研究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。
98 年度	<ol style="list-style-type: none"> 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的濃度問題。 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。 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。 4. 以隧道研究交通源的奈米微粒排放係數。 	<ol style="list-style-type: none"> 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, 目前論文以及將刊登在 Aersol Science Technology。 3. 有機碳固氣分離器可同時採集奈米微粒與氣態與半揮發態有機碳氣體, 可解決奈米微粒採樣誤差的問題。尚需更多的測試驗證。 4. 可準確的測量交通源的奈米微粒排放量。 5. 發表 SCI 期刊論文 3 篇。

	重點工作	主要研究成果
		6. 可建議一個標準的氣懸奈米微粒採樣分析分法。
99 年度	<ol style="list-style-type: none"> 1. 奈米微粒細胞毒性測試平台建立。 2. 交通排放奈米微粒 (PM_{0.056-0.1}, PM_{0.032-0.056}, PM_{0.018-0.032}, PM_{0.01}) 之研究。 3. 在 MOUDI 入口處加裝一 PAHs 固氣分離。 4. 鹿林山背景測站耐米微粒光化反應。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可產生奈米銀於不同液相介質，進行細胞毒性試驗。液相靜電沉積系統及微粒濃縮系統為國際首創，需產生更多實驗數據。 2. 交通排放奈米微粒數據及鹿林山的量測結果尚在整理中。 3. PAHs 實驗發現奈米微粒微粒態的 PAHs 濃度很低，過去學者的研究明顯高估 PAHs 濃度。 4. 鹿林山研究成果目前已寫成論文投稿 SCI 期刊論文。
100 年度	<ol style="list-style-type: none"> 1. 奈米微粒產生、監測與檢測平台的建立。 2. NCTU 大氣奈米微粒採樣器的開發。 3. 新莊、中山及竹東環境大氣微粒的實測，並探討手動採樣與測站自動儀器間的誤差。 4. 研究 LA-ICP-MS 作為大氣微粒元素快速分析之可行性評估，及其標準品製備。 5. 大氣中 PAH 的採樣及分析技術與方法。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究的奈米微粒物化平台提供許多可供吸入毒性測試參考的參數，如數目濃度分佈、質量濃度分佈及有效密度等，更校正與比對許多即時量測儀器，如 SMPS、APM 與 FMPS，確認其正確性。 2. NCTU 大氣奈米微粒採樣器已完成實驗室校正與現場採樣比對，將來將可作為環境奈米微粒的採樣儀器。 3. 測站的自動儀器確實會高估微粒的質量濃度，未來將繼續進行相關研究以解決高估 PM 濃度的問題。 4. LA-ICP-MS 目前較適用於次微米顆粒樣本，主要的原因是顆粒分佈均勻。自行配置的標準品以 Pb 的分析結果最好。目前評估結果為未來有發展的空間。 5. 以上結果在 1 年內預計可發表 SCI 論文 2-3 篇。

	重點工作	主要研究成果
101 年度	<ol style="list-style-type: none"> 1. 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析。 2. LA-ICP-MS 之分析技術開發。 3. 細微粒分徑器之適用性評估。 4. 細微粒之手動與即時監測間誤差與之探討 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 將過去於國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析結果進行完整分析。 2. LA-ICP-MS 之分析技術開發。 3. 建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。 4. 採樣過程中揮發性物質揮發影響 PM_{2.5} 質量及其化學成分濃度準確度很大。 5. 已發表 SCI 論文 3 篇，另有 4 篇投稿審查中。
102 年度	<ol style="list-style-type: none"> 1. 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析。 2. 細微粒量測結果正確性之評估 3. 奈米銀襪的逸散特性 4. LA-ICP-MS 之分析技術開發及應用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 探討過去三年內國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之質量及化學成分的變化趨勢，並進行來源分析。 2. 空品測站 PM_{2.5} 自動監測儀器 BAM1-020 的濾紙種類為造成 PM_{2.5} 間測值高估的主因，建議更換為塗敷鐵氟龍或其他不易吸附酸氣的濾紙。 3. 完整針對大氣細微粒量測誤差原因進行探討，包含採樣過程及調理過程中有機及無機揮發性物質揮發的影響、不同面速度及微粒負荷量的影響，並對以上影響造成的量測誤差進行定量。 4. 已開發出適用於大氣樣本之 LA-ICP-MS 標準品，並於雪隧進行實際應用。 5. 市售三種奈米銀襪中，僅收錄在 PEN 網站的襪子 A 具顯著抑菌效果，未收錄在網站上的奈米襪 B 及 C，無論有無奈米標章，皆不具明顯抑菌效果。三雙襪子在清洗後，銀釋出量皆微量。 6. 已發表 SCI 論文 2 篇，另有 2 篇投稿審查中。

	重點工作	主要研究成果
102 年以後 1 年	<p>建議的工作項目</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 研究不同測站有機及無機物質的揮發影響，並與 TEOM-FDMS 比較。(1-2 年) (主要可執行單位：交通大學)。 2. 研究都會區微粒來源，利用修正揮發後的化學成分、校正背景值後的 OCEC 測值及改善後的 LA-ICP-MS 所測得正確的化學成分，並以 PMF 進行分析。(2-3 年) (主要可執行單位：交通大學)。 3. 研究奈米紡織品在更真實的使用情況下(水洗、脫水及烘乾)奈米材料逸散特性(1-2 年) (主要可執行單位：交通大學)。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 本期預計可發表 SCI 期刊論文 2-3 篇。

參考文獻

- Allen, J. O., Mayo, P. R., Hughes, L. S. and Salmon, L. G. (2001). Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 35(21):4189-4197
- Al-Momani, I. F. (2003). Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmos. Environ.*, 37: 4507-4515.
- Altaf, W. J. (1997). Effect of motorway traffic emissions on roadside wild-plants in Saudi Arabia. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217:91-94.
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., and Querol, X. (2011). Sources and variability of inhalable road dust particles in the three European cities. *Atmos. Environ.*, 45.6777-6787.
- Appel, B. R., Tokiwa, Y., Haik, M. and Kothny, E. L. (1984) Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media. *Atmos. Environ.*, 18:409.
- Arends, B. G., Nell, J. and Rutten, S. M. (2000). Field comparison of four PM₁₀ samplers in a polluted area in the Netherlands. *Journal of Aerosol Science.*, 31: 512-513.
- Arhami, M., Kuhn, T., Fine, P.M. and Sioutas, C. (2006). Effect of sampling artifacts and operating parameters on the performance of a semicontinuous particulate elemental carbon/organic carbon monitor. *Environ. Sci. Technol.*, 40(3): 945-954.
- Arnold, F., Pirjola, L., Aufmhoff, H., Schuck, T., Lähde, T. and Hämeri, K. (2006). First Gaseous Sulfuric Acid Measurements in Automobile Exhaust: Implications for Volatile Nanoparticle Formation. *Atmos. Environ.*, 40:7097-7105.
- Balakrishnaiah, G., Wei, H., Liu, C. N., Awasthi, A., Hsu, S. C., Tsai, C. J., Roam, G. D., Wu, Y. C. and Chen, C. F. (2012). Source characterization and apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by using positive matrix factorization. *Aerosol Air Qual. Res.*, 12: 476-491.
- Benn, T., Cavanagh, B., Hristovski, K., Posner, J. D. and Westerhoff, P. (2010). The Release of nanosilver from consumer products used in the home. *J. Environ. Qual.*, 39(6):1875-1882.
- Benn, T. M. and Westrthoff, P. (2008). Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. *Environ. Sci. Technol.*, 42:4133-4139.
- Blaser, S. A., Scheringer, M., MacLeod, M. and Hungerbuhler, K. (2008). Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nanofunctionalized plastics and textiles. *Sci. Total Environ.*, 390: 396-409.
- Bradford, A., Handy, R. D., Readman, J. W., Atfield, A. and Muñhling, M. (2009). Impact of silver nanoparticle contamination on the genetic diversity of natural bacterial assemblages in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 43(12):4530-4536.
- Brown, R. J. C., Kim, E. J., Benoit, A. D. and Sharon, L. G. (2011). An investigation of calibration materials for the measurement of metals in ambient particulate matter on filters by LA-ICP-MS. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, DOI: 10.1080/03067319.2011.592950.
- Brunekreef, B. and Holgate, S. T. (2002). *Air pollution and health.*, Lancet 360(9341):1233-1
- Canepari, S., Perrino, C. and Olivieri, F. (2008) Characterisation of the traffic sources of

- PM through size-segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis. *Atmos. Environ.*, 42(35): 8161-8175.
- Cao, J., Chow, J. C., Lee, F. S. C., and Watson, J. G. (2013). Evolution of PM_{2.5} measurements and standards in the U.S. and future perspectives for China. *Aerosol and Air Quality Research*, 13: 1197–1211
- 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.
- Chang, C. T. and Tsai, C. J., (2003). A model for the relative humidity effect on the readings of the PM₁₀ beta-gauge monitor. *J. Aerosol Sci.*, 34: 1685-1697.
- Chang, C. T., Tsai, C. J., Lee, C. T., Cheng, M. T. and Chein, H. M., (2001). Differences in PM₁₀ Concentrations Measured by Beta-gauge Monitor and Hi-vol Sampler". *Atmos. Environ.*, 35(33):5741-5748.
- Chang, T. C., Lin, S. H., Cheng, M. T., Jeng, F. T., Liu, C. H., Chou, Y. H. and Lin, Y. T. (2007). Study on the influence of the traffic flow pattern on the air quality in the Hsueh-shan tunnel, *A&WMA Abstract.*, Pittsburgh, Pennsylvania, A-628
- Chen, L. C. and Lippmann, M. (2009). Effects of Metals within Ambient Air Particulate Matter (PM) on Human Health. , *Inhalation Toxicology.*, 21(1). 1-31.
- Chen, S. C., Tsai, C. J., Huang, C. Y., Chen, H. D., Chen, S. J., Lin, C. C., Tsai, J. H., Chou, C. C. K., Lung, C., Huang, W. R., Roam, G. D., Wu, W. Y., Smolik, J. and Dzumbova, L. (2010a). Chemical Mass Closure and Chemical Characteristic of Ambient Ultrafine Particles and other PM Fractions. *Aerosol Sci. Technol.*, 44: 713-723.
- Chen, S. C., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Roam, G. D., Cheng, S. S. and Wang, Y. N. (2010b). Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan. *Atmos. Environ.*, 44(4):533-540
- Chen, S. C., Hsu, S. C., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Lin, N. H., Lee, C. T., Roam, G. D. and Pui, D. Y. H. (2012). Dynamic variations of ultrafine, fine and coarse particles at the Lu-Lin. *Atmos. Environ.*, (submitted)
- Cheng, Y. H. and Tsai, C. J. (1997). Evaporation Loss of Ammonium Nitrate Particles during Filter Sampling. *J. Aerosol Sci.*, 28: 1553-1568.
- Cheng, Y., Duan, F. K., He, K. B., Du, Z. Y., Zheng, M. and Ma, Y. L. (2012). Sampling artifacts of organic and inorganic aerosol: Implication for the speciation measurement of particulate matter. *Atmos. Environ.*, 55: 229-233.
- Cheng, Y., He, K. B., Duan, F. K., Zheng, M., Ma, Y. L., Tan, J. H. and Du, Z. Y. (2010). Improved measurement of carbonaceous aerosol: evaluation of the sampling artifacts and inter-comparison of the thermal-optical analysis methods. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 8533-8548.
- Chin, C. J., Wang, C. F. and Jeng, S. L. (1999). Multi-element analysis of airborne particulate matter collected on PTFE-membrane filters by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, 14(4): 663-668.
- Chow, J. C. (1995). Critical Review: Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 45: 320-382.
- Chow, J. C., and Watson, J. G. (2007). Survey of measurement and composition of ultrafine particles. *Aerosol Air Qual. Res.*, 7:121-173.
- Chuankrerkkul, N. and Sangsuk, S. (2008). Current status of nanotechnology consumer

- products and nano-safety issues. *J Miner Met Mater Soc.*, 18(1):75–79.
- Clements, N., Piedrahita, R., Ortega, J., Peel, J. L., Hannigan, M., Miller, S. L. and Milford, J. B. (2012). Characterization and nonparametric regression of rural and urban coarse particulate matter mass concentrations in northeastern Colorado. *Aerosol Science and Technology*, 46: 108-123.
- Connell, D.P., Withum, J.A., Winter, S.E., Statnick, R.M. and Bilonick, R.A. (2005). The Steubenville Comprehensive Air Monitoring Program (SCAMP): overview and statistical considerations., *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 55: 467-480.
- Costa, D. L. and Dreher, K. L. (1997). Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environ. Health Perspect.*, (Supplement 5)105:1053-1060.
- Coutant, R. W. (1977). Effects of environment variables on collection of atmospheric sulfates. *Environ. Sci. Technol.*, 11:873-878.
- Dastjerdi, R. and Montazer, M. (2010). A review on the application of inorganic nanostructured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. *Colloids Surfaces B-Biointerfaces.*, 79:5–18.
- Devos, W., Moor, C. and Lienemann, P. (1999). Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) . *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY* ., 14(4):621-626.
- Ding, Y. M., Pang, Y. B. and Eatough, D. J. (2002). High-volume diffusion denuder sampler for the routine monitoring of fine particulate matter: I. Design and optimization of the PC-BOSS, *Aerosol Sci. & Tech.*, 36(4): 369-382
- Donaldson, K., Li, X. Y. and MacNee, W. (1998). Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *J Aerosol Sci.*, 29(5–6): 553–560.
- Dongarrà, G., Manno, E. and Varrica, D. (2009). “Possible Markers of Traffic-related Emissions,” *Environmental Monitoring and Assessment.*, 154: 117-125
- Duan, J., Tan, J., Wang, S., Hao, J. and Chai, F. (2012). Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing. *J. Environ. Sci.*, 24(1):87-94.
- Duong, T. T. T. and Lee, B. K. (2011). Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *J. Environ. Manag.*, 92:554-562.
- Dye, J. A., Lehman, J. R., McGee, J. K., Winset, D. W., Ledbetter, A. D., Everitt, J. I., Ghio, A. J. and Costa, D. L. (2001). Acute pulmonary toxicity of particle matter filter extracts in rats, coherence with epidimiologic studies in Utah Valley residents. *Health Perspect.*, 109:395-403.
- Facchetti, S. (1989). Lead in petrol. The isotopic lead experiment. *Accounts Chem. Res.*, 22:370–374.
- Fan, X. H., Brook, J. and Mabury, S. A. (2003). Sampling atmospheric carbonaceous aerosols using an integrated organic gas and particulate sampler. *Environmental Science and Technology.*, 37 (14), 3145-3151.
- Fanelli, J. (1997). An Analysis of Worldwide Studies Detailing the Effects of the Reduction of Gasoline Lead on Air and Blood. *Princeton University for Energy and Environmental Studies Report 300.*,
- 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.
- Eatough, D. J., Eatough, N.L., Obeidi, F., Pang, Y.B., Modey, W. and Long, R. (2001). Continuous determination of PM_{2.5} mass, including semi-volatile species. *Aerosol Science and Technology*, 34 (1), 1-8.
- Eatough, D. J., Long, R. W., Modey, W. K. and Eatough, N. L. (2003). Semi-volatile secondary organic aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge, *Atoms. Environ.*, 37(9):1227-1292
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J. and Moullec, Y. L. (2007). Characterization and contribution to PM_{2.5} of semi-volatile aerosols in Paris (France). *Atmospheric Environment*, 41, 7969-7976.
- Fernández Espinosa, A. J., Rodriguez, M. T., Barragan de la Rosa, F. J. and Jimenez Sanchez, J. C. (2001). Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmos. Environ.*, 35:2595-2601.
- Fender, J. K. (2008). The FDA and Nano: Big Problems with Tiny Technology. *Chic Kent Law Rev.*, 83:1063–1095.
- Elderred, R. A., Cahill, T. A. and Flochini, R. G. (1997). Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in the IMPROVE network. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47:194-201.
- Fountoukis, C. and Nenes, A. (2007). ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺ - Ca²⁺ - Mg²⁺ - NH₄⁺ - Na⁺ - SO₄²⁻ - NO₃⁻ - Cl⁻ - H₂O aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:4539–4659.
- Furusjo, E., Sternbeck, J. and Cousin, A.P. (2007). PM10 source characterization at urban and highway roadside locations. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 387(1-3): 206-219.
- Gavett, S. H., Madison, S. L., Dreher, K. L., Winsett, D. W., McGee, J. K. and Costa, D. L. (1997). Metal and sulfate composition of residual oil fly ash determines airway hyperreactivity and lung injury in rats. *Environ. Res.*, 72:162-172.
- Geller, V. D., Sardar, S. B., Phuleria, H. and Fine, P. N. (2005). Measurements of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 39(22):8653-8663.
- Gemperline, P. J., Rulifson, R. A. and Paramore, L. (2002). Multi-way analysis of trace elements in fish otoliths to track migratory patterns. *CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS*, 60(1-2):135-146.
- Geranio, L., Heuber, M. and Nowack, B. (2009). The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. *Environ. Sci. Technol.*, 43:8113-8118
- Gleiche, M., Hoffschulz, H. and Lenhert, S. (2006). Nanotechnology in consumer products. *Du¨sseldorf*, Germany.
- Gligorovski, S., Johannes, T., Van, E. and Irena, G. (2008). A multi-element mapping approach for size-segregated atmospheric particles using laser ablation ICP-MS combined with image analysis. *Science of the Total Environment*, 407:594-602.
- Gobeli, D., Schloesser, H. and PottbergMet, T. (2008). Met one instruments BAM-1020 beta attenuation mass monitor US-EPA PM_{2.5} Federal equivalent method field test results, Paper # 2008-A-485-AWMA.
- Goetz, N. V., Lorenz, C., Windler, L., Nowack, B., Heuberger, M. and Hungerbühler, K. (2013). Migration of Ag- and TiO₂- (Nano)particles from Textiles into Artificial Sweat under Physical Stress: *Experiments and Exposure Modeling. Environ. Sci. Technol.*, XXX:XXX–XXX.
- Gray, A. L. (1985). Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled

- plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110:551.
- Green, D. C., Fuller, G. W. and Baker, T. (2009). Development and validation of the volatile correction model for PM₁₀ – an empirical method for adjusting TEOM measurement for their loss of volatile particulate matter. *Atmospheric Environment*, 43:2132-2141.
- Grieshop, A. P., Lipsky, E. M., Pekney, N. J., Takahama, S. and Robinson, A. L. (2006). “Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season,” *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp. S287-S298.
- Grimm, H. and Eatough, D. J. (2009). Aerosol measurement: The use of optical scattering for the determination of particulate size distribution, and particulate mass, including the semi-volatile fraction. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59:101-107.
- Grover, B. D., Eatough, N. L., Eatough, D. J., Chow, J. C., Weston, J. G., Ambs, J. L., Meyer, M. B., Hopke, P. K., Al-Horr, R., Later, D. W. and Wilson, W. E. (2006). Measurement of both nonvolatile and semi-volatile fractions of fine particulate matter in Fresno, CA. *Aerosol Science and Technology*, 40:811-826.
- Grover, B. D., Eatough, N. L., Woolwine, W. R., Eatough, D. J. and Cary, R. A. (2009). Modifications to the Sunset Laboratory Carbon Aerosol Monitor for the Simultaneous Measurement of PM_{2.5} Nonvolatile and Semi-Volatile Carbonaceous Material, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 59(8): 1007-1017.
- Grover, B. D., Kleinman, M., Eatough, N. L., Eatough, D. J., Cary, R. A., Hopke, P. K. and Wilson, W. E. (2008). Measurement of fine particle matter nonvolatile and semi-volatile organic material with the Sunset laboratory carbon aerosol monitor, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 58(1): 72-77
- Grover, B. D., Kleinman, M., Eatough, N. L., Eatough, D. J., Hopke, P. K., Long, R. W., Wilson, W. E., Meyer, M. B. and Ambs, J. L. (2005). Measurement of Total PM_{2.5} Mass (Nonvolatile Plus Semivolatile) with the Filter Dynamic Measurement System Tapered Element Oscillating Microbalance Monitor. *J. Geophys. Res.*, 110: D07-S03. doi: 10.1029/2004JD004995.
- Gugamsetty, B., Wei, H., Liu, C. N., Awasthi, A., Chen, S. C., Tsai, C. J., Roam, G. D., Wu, Y. C. and Chen, C. F. (2012). Source characterization and apportionment of PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{0.1} using positive matrix factorization in Shinjung Station, Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, 12:472–491.
- 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.
- Hagendorfer, H., Lorenz, C., Kaegi, R., Sinnet, B., Gehrig, R. and Goetz, N. V. (2010). Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles. *J. Nanopart Res.*, 12(7):2481–2494.
- Hamer, P. A., Jenkins, G. P. and Gillanders, B. M. (2003). Otolith chemistry of juvenile snapper *Pagrus auratus* in Victorian waters: natural chemical tags and their temporal variation. *MARINE ECOLOGY PROGRESS SERIES*, 263:261-273.
- Han, Y. J., Kim, T. S. and Kim, H., (2008). Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities. *Atmospheric Environment*, 42:4735–4746.
- Harrison, R. M., Sturges, W. T., Kitto, A. M. N. and Li, Y. (1990). Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols. *Atmospheric Environment*, 24A:1883-1888.

- Hays, M. D., Cho, S. H., Baldauf, R., Schauer, J. and Shafer, M. (2011). Particle size distribution of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. *Atmos. Environ.*, 45:925-934.
- Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter, W. E., Aigner-Torres, M., Audetat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M. and Horn, I. (2003). Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass- spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 67:3473-3497.
- Hering, S., Fine, P. M., Sioutas, C., Jaques, P. A., Ambs, J. L., Hogrefe, O. and Dermerjian, K. L. (2004). Field assessment of the dynamics of particulate nitrate vaporization using differential TEOM and automated nitrate monitors. *Atmos. Environ.*, 38: 5183-5192.
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R. and Cass, G. R. (1991). CHEMICAL-COMPOSITION OF EMISSIONS FROM URBAN SOURCES OF FINE ORGANIC AEROSOL. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. 25(4): 744-759.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, second edition. Wiley-Interscience, New York.
- Hjortenkrans, D. S. T., Bergback, B. G. and Haggerud, A. V. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: Case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. 41(15):5224-5230.
- Hrask, J., Sisovic, A., Skrbec, A. and Sega, K. (2001). Seasonal differences in the levels of suspended particulate matter and heavy metals in the vicinity of a waste dump.
- Hsieh, Y. K., Chen, L. K., Hsieh, H. F., Huang, C. H. and Wang, C. F. (2011). Elemental analysis of airborne particulate matter using an electrical low-pressure impactor and laser ablation/inductively coupled plasma mass spectrometry. *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, 7:1502-1508.
- Hsu, S. C., Liu, S. C., Lin, C. Y., Hsu, R. T., Huang, Y. T. and Chen, Y. W. (2004). Metal Compositions of PM10 and PM2.5 Aerosols in Taipei during Spring, 2002. *Terrestrial. Atmospheric and Oceanic Sciences.*, 15(5):925-948.
- Hsu, S. C., Liu, S. C., Huang, Y. T., Lung, C. S. C., Kao, S. J., Tsai F. and Tu, J. Y. (2008). A criterion for identifying Asian dust events based on Al concentration data collected from northern Taiwan between 2002 and early 2007. *J. Geoph. Res.*, 113:D18306, doi:10.1029/2007JD009574.
- Hsu, S. C., Liu, S. C., Huang, Y. T., Chou, C. C. K., Lung, S. C. C., Liu, T. H., Tu, J. Y. and Tsai, F. (2009). Long-range southeastward transport of Asian biosmoke pollution: Signature detected by aerosol potassium in Northern Taiwan. *J. Geophy. Res.*, 114: doi:10.1029/2009JD011725.
- Hsu, S. C., Wong, T. F. G., Gong, G. C., Shiah, F. K., Huang, Y. T., Kao, S. J., Tsai, F., Lung, C. S. C., Lin, F. J., Lin, I. I., Hung, C. C. and Tseng, C. M. (2010). Source, solubility and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Marine Chemistry.*, 120, 116-127.
- Hsu, Y. M., Kollett, J., Wysocki, K., Wu, C. Y., Lundgren, D. A. and Birky, B. K. (2007). Positive artifact sulfate formation from SO₂ adsorption in the silica gel sampler used in NIOSH method 7903, *Environ. Sci. & Tech.*, 41(17): 6205-6209
- Huang, C. H., and Tai, C. Y., (2008). Relative humidity effect on PM_{2.5} reading recorded by collocated beta attenuation monitors. *Environmental Engineering Science.*, 25:1079-1089.

- Huang, C. H., Tsai, C. J. and Shih, T. S. (2001). Particle collection efficiency of an inertial impactor with porous metal substrates. *Journal of Aerosol Science.*, 32 (9):1035-1044.
- Huang, X., Qiu, R., Chan, C. K., and Kant, P. R. (2011) Evidence of high PM_{2.5} strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]=1.5$, *Atmospheric Research* 99 (2011) 488–495
- 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. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 40(17):5355-5360.
- Iijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., Fujimori, E., Saito, Y., Tanabe, K., Ohara, T., Kozawa, K. and Furuta, N. (2009). Clarification of the Predominant Emission Sources of Antimony in Airborne Particulate Matter and Estimation of Their Effects on the Atmosphere in Japan. *Environmental Chemistry.*, Vol. 6, pp. 122-132.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, M., Kato, K., Kozawa, K. and Furuta, N. (2008). “Emission Factor for Antimony in Brake Abrasion Dusts as One of the Major Atmospheric Antimony Sources,” *Environmental Science & Technology.*, Vol. 42, pp. 2937-2942.
- Jaklevic, J. M., Gatti, R. C., Goulding, F. S. and Loo, B. W. (1981). A β -gauge method applied to aerosol samples. *Environmental Science and Technology.*, 15:680–686.
- James, P. S., Raveendra, V. I., and Timothy, E. (1995). Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford harbor marine sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 29:1781-1788.
- Jaques, P. A., Ambs, J. L., Grant, W. L. and Sioutas, C. (2004). Field evaluation of the differential TEOM monitor for continuous PM_{2.5} mass concentrations. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1): 49-59.
- Jayarathne, E. R., Johnson, G. R., McGarry, P., Cheung, H. C. and Morawska, L. (2011). Characteristics of airborne ultrafine and coarse particles during the Australian dust storm of 23 September 2009, *Atom. Environ*, 45(24): 3996-4001.
- Johansson, C., Norman, M. and Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT.*, 43(31):4681-4688.
- Johnston, H. J., Hutchison, G., Christensen, F. M., Peters, S., Hankin, S. and Stone, V. (2010). A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity. *Crit. Rev. Toxicol.*, 40:328–346.
- Keenan, C.R., Goth-Goldstein, R., Lucas, D. and Sedlak, D. L. (2009). Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells. *Environ. Sci. Technol.*, 43(12):4555–4560.
- Kemp, K. (2002). Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. *Methods Phys. Res.*, 189(B):227-232.
- Kerminen, V. M., Mäkelä, T. E., Ojanen, C. H. and Hillamo, R. E. (1997). Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel Car. *ES&T.*, 31:1883-1889 .
- Kim, E., Hopke, P. K. and Edgerton, E. S. (2003). Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *J. Air&Waste Manage. Assoc.*, 53: 731-739.
- Kim, K. H., Sekiguchi, K., Kudo, S., Kinoshita, M. and Sakamoto, K. (2013). Carbonaceous and

- ionic components in ultrafine and fine particles at four sampling sites in the vicinity of roadway intersection. *Atmospheric Environment.*, 74:83-92.
- Khlystov, A., Stanier, C. and Pandis, S. N. (2004). An algorithm for combining electrical mobility and a erodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):229-238.
- Khlystov, A., Stanier, C. O., Takahama, S. and Pandis, S. (2005). Water content of ambient aerosol sampling during the Pittsburgh air quality study. *Journal of Geophysical Research.*, 110:D07S10.1–D07S10.10.
- Klems, J. P., Pennington, M. R., Zordan, C. A. and Johnston, M. V. (2010). Ultrafine particles near a roadway intersection: Origin and changes in concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7903–7907.
- Klems, J. P., Pennington, M. R., Zordan, C. A., McFadden, L. and Johnston, M. V. (2011). Apportionment of Motor Vehicle Emissions from Fast Changes in Number Concentration and Chemical Composition of Ultrafine Particles Near a Roadway.
- Kodavanti, U. P., Hauser, R., Christiani, D. C., Meng, Z. H., McGee, J., Ledbetter, A., Richards, J. and Costa, D. L. (1998). Pulmonary responses to oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals. *Toxicol. Sci.*, 43(2):204-212.
- Koutrakis, P., Sioutas, C., Ferguson, S. T., Wolfson, J. M., Mulik, J. D. and Burton, R. M. (1993). Development and Evaluation of a Glass Honeycomb Denuder Filter Pack System to Collect Atmospheric Gases and Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2497-2501.
- Kudo, S., Sekiguchi, K., Kim, K. H., Kinoshita, M., Möller, D., Wang, Q., Yoshikado, H. and Sakamoto, K. (2012). Differences of chemical species and their ratios between fine and ultrafine particles in the roadside environment. *Atmospheric Environment.*, 62:172-179.
- Kuo, C. Y., Wang, J. Y., Chang, S. H. and Chen, M. C. (2009). Study of Metal Concentrations in the Environment near Diesel Transport Routes. *Atmospheric Environment.*, Vol. 43, pp. 3070-3076
- Lai, S. C., Zou, S. C., Cao, J. J., Lee, S. C. and Ho, K. F. (2007). Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China. *J. Environ. Sci.*, 19: 939-947
- Lazareth, C. E., Vander Putten, E. and Andre, L. (2003). High-resolution trace element profiles in shells of the mangrove bivalve *Isognomon ehippium*: a record of environmental spatio-temporal variations? *ESTUARINE COASTAL AND SHELF SCIENCE.*, 57:1103-1114.
- Leaitch, W. R. and Isaac, G. A., (1991). Tropospheric aerosol size distributions from 1982 to 1988 over Eastern North America. *Atmos. Environ.*, 25A:601–619.
- Lee, C. T., Chuang, M. T., Lin, N. H., Wang, J. L., Sheu, G. R., Chang, S. C., Wang, S. H., Huang, H., Chen, H. W., Liu, Y. L., Weng, G. H., Lai, H. Y. and Hsu, S. P. (2011). The enhancement of PM 2.5 mass and water-soluble ions of biosmoke transported from Southeast Asia over the Mountain Lulin site in Taiwan. *Atmospheric Environment.*, 45: 5784-5794
- Lee, C. T., Tsuang, M. T., Chan, C. C., Cheng, T. J. and Hung, S. L. (2006). Aerosol characteristics from Taiwan aerosol supersite in Asian yellow-dust periods in 2002, *Atmo. Environ.*, 40: 3409-3418.
- Lee, K. W. and Mukund, R. (2001). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*, 2nd Edition, Chapter9, Wiley: New York
- Lee, S. B. (2011). Nanotoxicology: toxicity and biological effects of nanoparticles for

- new evaluation standards. *Nanomedicine.*, 6(5):759–761.
- Liberti, A., Brocco, D. and Possanzini, M. (1978). Adsorption and oxidation of sulfur dioxide on particles. *Atmosphere Environment.*, 12:255–261.
- 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. Y., Liu, S. C., Chou, C. K., Huang, S. J., Liu, C. M., Kuo, C. H. and Young, C. Y. (2005). Longrange transport of aerosols and their impact on the air quality of Taiwan. *Atmos. Environ.*, 39: 6066-6076.
- Lin, Y. H., Knipping, E. M., Edgerton, E. S., Shaw, S. L., and Surratt, J. D. (2013) Investigating the influences of SO₂ and NH₃ levels on isoprene-derived secondary organic aerosol formation using conditional sampling approaches. *Atmos.Chem.Phys.*,13, 8457–8470
- Lioy, P. J., Nazarenko, Y., Han, T. W., Lioy, M. J. and Mainelis, G. (2010). Nanotechnology and exposure science: what is needed to fill the research and data gaps for consumer products. *Int J. Occup Environ Health.*, 16(4):376–385.
- Lipfert, F. W. (1994). Filter artifacts associated with particulate measurements: Recent evidence and effects on statistical relationships. *Atmospheric Environment.*, 28: 3233–3249.
- Liu, C. N., Awasthi, A., Hung, Y. H., Gugamsetty, B., Tsai, C. J., Wu, Y. C. and Chen, C. F. (2013). Difference in 24-h average PM_{2.5} concentrations between the beta attenuation monitor (BAM) and the dichotomous sampler (Dichot). *Atmospheric Environment.*, 75, 341-347.
- Liu, C. N., Chen, S. C. and Tsai, C. J. (2011). A Novel Multifilter PM₁₀–PM_{2.5} Sampler (MFPPS). *Aerosol Sci. Technol.*, 45(12)1480-1487
- Lloyd's. (2007). Nanotechnology recent developments, risks and opportunities. Lloyd's, London.
- Lonati, G., Crippa, M., Gianelle, V. and Dingenen, R. V. (2011). Daily patterns of the multi-modal structure of the particle number size distribution in Milan, Italy. *Atoms. Environ.*, 45:2434–2442.
- Lopez, J. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., de la Cruz, M. T. and Mastral, A. M. (2005). Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environ. Res.*, 99:58-67.
- Lorenz, C., Windler, L., von Goetz, N., Lehmann, R. P., Schuppler, M., Hungerbuhler, K., Heuberger, M., Nowack, B. (2012). Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles, *Chemosphere.*, 89:817–824.
- Mahowald, N. M. Kloster, S., Engelstaedter, S., Moore, J. K., Mukhopadhyay, S., McConnell, J. R., Albani, S., Doney, S. C., Bhattacharya, A., Curran, M. A. J., Flanner, M. G., Hoffman, F. M., Lawrence, D. M., Lindsay, K., Mayewski, P. A., Neff, J. C., Rothenberg, D., Thomas, E., Thornton, P. E. and Zender, C. S. (2010). Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, 10:10875–10893.
- Majestic, B. J., Erdakos, G. B., Lewandowski, M., Oliver, K. D., Willis, R. D., Kleindienst, T. E. and Bhawe, P. V. (2010). A review of selected engineered nanoparticles in the atmosphere, sources, transformations, and techniques for sampling and analysis. *Int. J. Occup. Environ. Health.*, 16 (4):488–507.
- Mamakos, A., Ntziachristos, L. and Samaras, Z. (2006). Evaluation of the Dekati Mass Monitor for the Measurement of Exhaust Particle Mass Emissions. *Environ. Sci.*

- Technol.*, 40:4739-4745.
- Manoli, E., Voutsas, D. and Samara, C. (2002). Chemical characterization and source identification/ apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki. *Atmos. Environ.*, 36: 949-961.
- Marambio-Jones, C., Hoek, E. M. V., (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanopart. Res.*, 12 (5): 1531-1551.
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G. and Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmos. Environ.*, 35(27): 4639-4650.
- Maricq, M. M., Podsiadlik, D. H. and Chase, R. E. (1999). Gasoline Vehicle Particle Size Distributions: Comparison of Steady State, FTP, and US06 Measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 33:2007-2015.
- Marple, V. A., RUBOW, K. L. and BEHM, S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI) - description, calibration, and use. *Aerosol Sci. Technol.*, 14:434-446.
- Meyer, M. B., Patashnick, H., Ambs, J. L. and Rupperecht, E. (2000). Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50: 1345-1349.
- Mihrianyan, A., Ferraz, N. and Strømme, M. (2012). Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics. *Prog Mater Sci.*, 57(5):875–910.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D. and Bargagli, R. (2000). Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environ. Pollut.*, 107: 321-327.
- Motelica-Heino, M., Rauch, S. and Morrison, G. M. (2001). Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS. *ANALYTICA CHIMICA ACTA.*, 436(2):233-244.
- Mu, L. and Sprando, R. (2010). Application of nanotechnology in cosmetics. *Pharm. Res.*, 27(8):1746–1749.
- Narita, Y., Tanaka, S. and Santosa, S.J. (1999). A study on the concentration, distribution, and behavior of metals in atmospheric particulate matter over the North Pacific Ocean by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation. *J. Geophys. Res.*, 104:26859-26866.
- Nazarenko, Y., Han, T. W., Lioy, P. J. and Mainelis, G. (2011). Potential for exposure to engineered nanoparticles from nanotechnology- based consumer spray products. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 21:515–528.
- Nel, A., Xia, T., Mäddler, L. and Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science.*, 311:622–627.
- NIOSH (2009a). Strategic plan for NIOSH nanotechnology research and guidance: Filling the knowledge gaps. Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, November 2009.
- NIOSH (2009b). 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.
- Nohynek, G. J., Dufour, E. K. and Roberts, M. S. (2008). Nanotechnology, cosmetics and the skin: is there a health risk? *Skin Pharmacol Physiol.*, 21(3):136–149.
- Nowack, B., Krug, H. F. and Height, M. (2011). 120 years of nanosilver history: implications for policy makers. *Environ. Sci. Technol.*, 45:1177–1183.

- Nowack, B., Ranville, J. F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J. A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A. A. and Klaine, S. J. (2012). Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment, *Environ. Toxicol. Chem.*, 31: 50–59.
- Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature.*, 3:134-139.
- Oberdorster, G., Oberdorster, E. and Oberdorster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.*, 113 (7): 823-839.
- Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Yu, X., Duan, F. and Lei, Y., (2004). Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols. *Science of the Total Environment.*, 330:145–158.
- Okuda, T., Katsuno, M., Naoi, D., Nakao, S., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Lei, Y. and Jia, Y. (2008). Trends in hazardous trace metal concentrations in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006. *Chemosphere.*, 72:917-924.
- Okuda, T., Nakao, S., Katsuno, M. and Tanaka, S. (2007). Source identification of nickel in TSP and PM2.5 in Tokyo, Japan. *Atmos. Environ.*, 41:7642-7648.
- Okuda, T., Tenmoku, M., Kato, J., Mori, J., Sato, T., Yokochi, R. and Tanaka, S., (2006). Long-term observation of trace metal concentration in aerosols at a remote Island, Rishiri, Japan by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation. *Water, Air and Soil Pollution.*, 174: 3–17.
- Ostrowski, A. D., Martin, T., Conti, J., Hurt, I. and Harthorn, B. H. (2009). Nanotoxicology: characterizing the scientific literature, 2000–2007. *J. Nanoparticle Res.*, 11:251–257
- Otani, Y., Eryu, K., Furuuchi, M., Tajima, N. and Tekasakul, P. (2007). Inertial Classification of Nanoparticles with Fibrous Filters. *Aerosol and Air Qual. Res.*, 7(3): 343-352.
- Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H. and Friedrich, R. (2007). Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmos. Environ.*, 41:8557-8566.
- Pacyna, J. M. (1986). Atmospheric Trace Elements from Natural and Anthropogenic Sources, in Nriagu, In Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (Eds.). *Toxic Metals in the Atmosphere.*, Wiley, New York.
- Pak, S. S., Liu, B. Y. H. and Rubow, K. L. (1992). Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactors. *Aerosol Sci. Technol.*, 16:141-150.
- 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.
- Pant, P. and Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment.*, Vol. 77, pp. 78-97.
- Patashnick, H. and Repprecht, E.G. (1991). Continuous PM-10 measurements using the tapered element oscillating microbalance. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 41: 1079-1083.
- PEN website, The Project on Environmental Nanotechnologies,

- <http://www.nanotechproject.org/>. Accessed Dec. 20, 2010.
- Pich, J. (1964). Impaction of aerosol particles in neighborhood of circular hole. *Collection of Czechoslovakia Chemical Communications*, 29, 2223–2227.
- Pilinis, C., Seinfeld, J. H. and Grosjean, D. (1989). Water content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 23:1601–1606.
- Pollini, M., Paladini, F., Licciulli, A., Maffezzoli, A., Nicolais, L. and Sannino, A. (2012). Silver-coated wool yarns with durable antibacterial properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 125:2239–2244.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. and Thurston, G. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA-Journal of the American Medical Association*, 287: 1132-1141.
- Possanzini, M., Febo, A. and Liberti, A. (1983). New Design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment*, 17: 2605–2610.
- Pritchard, R. J., Ghio, A. J., Lehmann, J. R., Winsett, D. W., Tepper, J. S., Park, P., Gilmour, M. I., Dreher, K. L. and Costa, D. L. (1996). Oxidant generation and lung injury after particulate air pollutant exposure increase with the concentrations of associated metals. *Inhal. Toxicol.*, 8:457-477.
- Puxbaum, H., Gomisek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O. and Hauck, H. (2004). A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna. Austria. *Atmos. Environ.*, 38:3949-3958.
- Quadros, M. E. and Marr, L. C. (2010). Environmental and human health risks of aerosolized silver nanoparticles. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 60(7):770-781.
- Quadros, M. E. and Marr, L. C. (2012). Silver Nanoparticles and Total Aerosols Emitted by Nanotechnology-Related Consumer Spray Products. *Environ. Sci. Technol.*, (45):10713-10719.
- Quadros, M. E., Raymond Pierson, I. V., Tulve N. S., Robert Willis, Kim Rogers, Thomas T. A. and Marr, L. C. (2013). Release of Silver from Nanotechnology-Based Consumer Products for Children. *Environ. Sci. Technol.*, 47:8894–8901.
- Rauch, S., Carugati, G. and Cao, Y. (2010). Direct determination of metals in PM₁₀ filters by Laser Ablation- ICP-MS. *Urban Airborne Particulate Matter*, DOI : 10.1007/978-3-642-12278-1_11
- Rivero, P. J., Urrutia, A., Goicoechea, J., Rodriguez, Y., Corres, J. M., Arregui, F. J. and Matias, I. R. (2012). An antibacterial submicron fiber mat with in situ synthesized silver nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 126:1228–1235.
- Runnalls, L. A. and Coleman, M. L. (2003). Record of natural and anthropogenic changes in reef environments (Barbados West Indies) using laser ablation ICP-MS and sclerochronology on coral cores. *CORAL REEFS*, 22(4):416-426.
- Salminen, K. and Karlsson, V. (2003). Comparability of low-volume PM₁₀ sampler with b-attenuation monitor in background air. *Atmospheric Environment*, 37: 3707–3712.
- 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.
- Scheringer, M., MacLeod, M., Behra, T., Sigg, L. and Hungerbühler, K. (2010). Environmental risks associated with nanoparticulate silver used as biocide.

- Household Pers. Care Today.*, 1:34–37.
- Schwab, J. J., Felton, H. D., Rattigan, O. V. and Demerjian, K. L. (2006). New York State Urban and Rural Measurements of Continuous PM_{2.5} Mass by FDMS, TEOM, and BAM. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56: 372-383.
- Seinfeld, J. H. (1986). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley, NY.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, Hoboken, N. J.
- 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_{2.5}, PM₁₀ and coarse (PM_{2.5-10}) concentration. *Atmos. Environ.*, 36:3939-3950.
- Shi, J. P. and Harrison, R. M. (1999). Investigation of Ultrafine Particle Formation During Diesel Exhaust Dilution. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3730-3736.
- Shin, S. E., Jung, C. H. and Kim, Y. P. (2011). Analysis of the measurement difference for the PM₁₀ concentrations between beta-ray absorption and gravimetric methods at Gosan. *Aerosol and Air Quality Research.*, 11:846–853.
- Singh, M., Jaques, P. A. and Sioutas, C. (2002). Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.*, 36:1675-1689.
- Singh, N., Pandey, V., Misra, J., Yunus, M. and Ahmad, K. J. (1997). Atmospheric lead pollution from vehicularemisions-measurements in plants, soil and milk samples. *Environ. Monit. Assess.*, 45:9-19.
- Soto, K. F., Carrasco, A., Powell, T. G., Garza, K. M. and Murr, L. E. (2005). Comparative in vitro cytotoxicity assessment of some manufactured nanoparticulate materials characterized by transmission electron microscopy. *J. Nanopart. Res.*, 7(2-3): 145-169.
- Spencer, M. T. and Prather, K. A. (2007). Measurements of the density of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 41:1303-1309.
- Spurny, K. R. (1998). On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA): new advances. *Toxicol. Lett.*, 96:253–261.
- Stankova, A., Gilon, N., Dutruch, L. and Kanicky, V. (2011). Comparison of LA-ICP-MS and LA-ICP-OES for the analysis of some elements in fly ashes. *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, 26(2): 443-449.
- Stebounova, L. V., Adamcakova-Dodd, A., Kim, J. S., Park, H., O’Shaughnessy, P. T., Grassian, V. H. and Thorne, P. S. (2011). Nanosilver induces minimal lung toxicity or inflammation in a subacute murine inhalation model. *Particle and Fibre Toxicology.*, 8 (5):1-12.
- Stein, S. W., Turpin, B. J., Cai, X., Huang, P. and McMurry, P. H. (1994). Measurements of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-impactor technique. *Atmos. Environ.*, 28: 1739-1746.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å. and Andréasson, K. (2002). Metal Emissions from Road Traffic and the Influence of Resuspension-Results from Two Tunnel Studies. *Atmospheric Environment.*, Vol. 36, pp. 4735-4744.
- 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.
- Sun, G., Crissman, K., Norwood, J., Richards, J., Slade, R., and Hatch, G. E. (2001). Oxidative interactions of synthetic lung epithelial lining fluid with

- metal-containing particulate matter. *American Journal of respiratory cell and molecular biology*, 34:158-166.
- Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z. and Hao, Z. (2004). The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources. *Atmos. Environ.*, 38:5991-6004.
- Sung, J. H., Ji, J. H., Park, J. D., Yoon, J. U., Kim, D. S., Jeon, K.S., Song, M. Y., Jeong, J., Han, B. S., Han, J. H., Chung, Y. H., Chang, H. K., Lee, J. H., Cho, M. H., Kelman, B. J. and Yu, I. J. (2009). Subchronic inhalation toxicity of silver nanoparticles. *Toxicol. Sci.*, 108 (2): 452-461.
- Swartz, E., Stockburger, L. and Vallero, D.A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons and other semivolatile organic compounds collected in New York City in response to the events of 9/11. *Environmental Science and Technology*, 37 (16):3537-3546.
- Takahashi, K., Minoura, H. and Sakamoto, K. (2008). Examination of discrepancies between beta-attenuation and gravimetric methods for the monitoring of particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42:5232–5240.
- Takasue, R. K. and Van Geen, A. (2004). Mg/Ca, Sr/Ca, and stable isotopes in modern and holocene *Protothaca staminea* shells from a northern California coastal upwelling region. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 68(19): 3845-3861.
- Tanaka, S., Yasushia, N., Satoa, N., Fukasawaa, T., Santosab, S.J., Yamanakac, K. and Ootoshid, T. (1998). Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13: 135-140.
- Tang, H., Lewis, E. A., Eatough, D. J., Burton, R. M. and Farber, R. J. (1994). Determination of the particle size distribution and chemical composition of semi-volatile organic compounds in atmospheric fine particles with a diffusion denuder sampling system. *Atmos. Environ.*, 28(5):939-947
- Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1273-1285.
- Thomaidis, N. S., Bakeas, E. B. and Siskos, P. A. (2003). Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM_{2.5} particles in the Athens atmosphere. *Greece. Chemosphere*, 52:959-966.
- Thomas, V. M., Socolow, R. H., Fanelli, J. J. and Spiro, T. G. (1999). Effects of reducing lead in gasoline: An analysis of the international experience. *Environ. Sci. Technol.*, 33:3942-3948.
- Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, K. G., Luxton, T. P. and Suidan, M. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Sci. Total Environ.*, 408:999–1006.
- Tsai, C. J. and Perng, S. N. (1998). Artifacts of ionic species for hi-vol PM₁₀ and PM₁₀ dichotomous samplers. *Atmos. Environ.*, 32: 1605-1613.
- Tsai, C. J. and Pui, Y. H. (2009). Recent Advances and New challenges of Occupational and Environmental Health of Nanotechnology. *J. Nanoparticle Res.*, Vol. 11, pp. 1-4. (SCI, Jan)
- Tsai, C. J., Chang, C. T. and Huang, C. H. (2006). Direct field observation of the relative humidity effect on the β -gauge readings. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56:834–840.

- Tsai, C. J., Huang, C. H. and Wang, S. H. (2001b). Collection efficiency and capacity of three samplers for acidic and basic gases. *Environmental Science and Technology*, 35:2572-2575.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Lin, Y. C., Shih, T. S. and Shih, B. H. (2003). Field test of a porous-metal denuder sampler. *Aerosol Science and Technology*, 37:967-974.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Wang, S. H. and Shih, T. S. (2001a). Design and testing of a porous metal denuder. *Aerosol Science and Technology*, 35 (1):611-616.
- Tsai, C. J., Shih, T. S. and Sheu, R. N. (1997). Characteristics of lead aerosols in different work environments. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 58 (9):650-656.
- Tsai, C. J., Perng, S. B. and Chiou, S. G. (2000). Use of two different acidic aerosol samplers to measure acidic aerosols in Hsinchu, Taiwan. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50: 2120-2128.
- Tsuji, J. S., Mowat, F. S., Donthu, S. and Reitman, M. (2009). Application of toxicology studies in assessing the health risks of nanomaterials in consumer products. In: Sahu SC, Casciano DA (eds) *Nanotoxicity*. Wiley, Chichester., pp 543–580.
- Var, F., Narita, Y. and Tanaka, S. (2000). The concentration, trend and seasonal variation of metals in the atmosphere in 16 Japanese cities shown by the results of National Air Surveillance Network (NASN) from 1974 to 1996. *Atmos. Environ.*, 34:2755-2770.
- Vasiliou, J. G., Sorensen, D. and McMurry, P. H. (1999). Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor. *Atmos. Environ.*, 33:1049-1056
- Wählin, P., Berkowicz, R. and Palmgren, F. (2006). Characterization of Traffic-generated Particulate Matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp. 2151-2159.
- Wang, C. F., Chin, C. J., Luo, S. K. and Men, L. C. (1999). Determination of chromium in airborne particulate matter by high resolution and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 389: 257-266.
- Wang, C. F., Jeng, S. L. and Shieh, F. J. (1997). Determination of arsenic in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12:61-67.
- Wang, C. F., Jeng, S. L., Lin, C. C. and Chiang, P. C. (1998). Preparation of airborne particulate standards on PTFE-membrane filter for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 368:11-19.
- Wang, H. C. and John, W. (1988). Characteristics of the Berner impactor for sampling inorganic ions. *Aerosol Science and Technology*, 8:157–172.
- Wang, Y. F., Huang, K. L., Li, C. T., Mi, H. H., Luo, J. H. and Tsai, P. J. (2003). Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmos. Environ.*, 37:4637-4643.
- Wang, Y. F., Tsai, Y. I., Mi, H. H., Yang, H. H. and Chang, Y. F. (2006). PM10 Metal Distribution in an Industrialized City. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77(4):624-630.
- Wanner, B., Moor, C. and Richner, P. (1999). Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace element determination of solids using an autofocus system. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, 54(2):289-298.
- Wardak, A., Gorman, M. E., Swami, N. and Deshpande, S. (2008). Identification of

- risks in the life cycle of nanotechnology-based products. *J. Ind. Ecol.*, 12(3):435–448.
- Watanabe, I., Endo, O., Goto, S., Tanabe, K., Mizoguchi, T. and Matsushita, H. (2000). A comparison study of measured values for ambient suspended particulate matter using β attenuation method and gravimetric high-volume method. From intermittent monitoring data at two sites in Tokyo for a decade. *Journal of Environmental Chemistry.*, 10:557–572.
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos. Environ.*, 35: 5525-5536.
- Wexler, A. S. and Clegg, S. L. (2002). Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- and H_2O . *Journal of Geophysical Research.*, 107, No. D14, art. no. 4207.
- Wijnhoven, S. W. P., Peijnenburg, W. J. G. M., Herberts, C. A., Hagens, W. I., Oomen, A. G., Heugens, E. H. W., Roszek, B., Bisschops, J., Gosens, I., Van De Meent, D., Dekkers, S., De Jong, W. H., van Zijverden, M., Sips, A. J. A. M. and Geertsma, R.E. (2009). Nanosilver-a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology.*, 3:109–138.
- Wilson, W. E., Grover, B. D., Long, R. W., Eatough, N. L. and Eatough, D. J. (2006). The measurement of fine particulate semivolatile material urban aerosols. *Journal of the Air & Waste Management Association.*, 56:384-397.
- Witz, S., Eden, R. W., Wadley, M. W., Dunwoody, C., Papa, R. P. and Torre, K. J. (1990). Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage. *Air & Waste Management Association.*, 40:53-61.
- Wyndham, T., McCulloch, M. and Fallon, S. (2004). High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA.* 68(9): 2067-2080.
- Xing, L., Fu, T. M., Cao, J. J., Lee, S. C., Wang, G.H., Ho, K.F., Cheng, M.C., You, C.F., Wang, T.J. (2013). Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 13:4307-4318.
- Yan, Y., Yang H. F., Li, J., Lu, X. J., Wang, C. (2012). Release Behavior of Nano-Silver Textiles in Simulated Perspiration Fluids. *Textile Research Journal.* 82:1422-1429.
- Yi, H. H., Hao, J. M., Duan, L., Li, X. H. and Guo, X. M. (2006). Characteristics of Inhalable Particulate Matter Concentration and Size Distribution From Power Plants in China. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56: 1243-1251.
- Yu, X. Y., Lee, T., Ayres, B., Kreidenweis, S. M., Malm, W. and Jr, J. L. C. (2006). Loss of fine particle ammonium from denuded nylon filters. *Atmos. Environ.*, 40: 4797-4807.
- Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1987). Theoretical analysis of evaporative losses from impactor and filter deposits. *Atmospheric Environment.*, 21:1779–1789.
- Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1991). Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling. *Environmental Science and Technology.*, 25:456–459.
- Zhu, C. S., Chen, C. C., Cao, J. J., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Liu, S. C. and Roam, G. D. (2010). Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmos. Environ.*, 44(23):2668-2673
- Zhu, C. S., Tsai, C. J., Chen, S. C., Cao, J. J. and Roam, G. D. (2012). Positive sampling

artifacts of organic carbon fractions for fine particles and nanoparticles in a tunnel environment. *Atmospheric Environment.*, 54:225-230.

- 李崇德，**100** 年度「細懸浮微粒(PM_{2.5})質量濃度與成分人工採樣先驅計畫(暨後續擴充)」，期末報告，EPA-FA11-03-A088，民國 101 年。
- 蔡春進，**97** 年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術」，期末報告，EPA-97-U1U1-02-106，民國 97 年。
- 蔡春進，**99** 年度-1「環境奈米科技知識管理及整合計畫」，期末報告，EPA-99-U1U1-02-105，民國99-1年。
- 蔡春進，**99** 年度「環境中奈米物質質量測、特性分析及及時毒性測試平台技術開發」，期末報告，EPA-99-U1U1-02-103，民國99-2年。
- 蔡春進，**100**年度「環境中奈米物質質量測、特性分析及即時毒性測試平台技術開發」，期末報告，EPA-100-1602-02-01，民國100年。
- 蔡春進，**100**年度-1「環境奈米科技知識管理及整合計畫」，期末報告，EPA-100-U1U1-02-105，民國100年。
- 蔡春進，**101**年度「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」，期末報告，EPA-101-1602-02-08，民國101年。
- 鄭尊仁，**99** 年度「環保署/國科會空污防制科研合作計畫」，期末報告，NSC

附錄一 評選審查會議紀錄及審查意見回覆

「102 年度環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發計畫」
評選會議紀錄

- 一、 時間：中華民國 102 年 2 月 7 日上午 10 時 00 分
- 二、 地點：本所 4 樓 M408 會議室
- 三、 主席：王家麟委員 紀錄：陳重方
- 四、 出（列）席單位及人員：
王家麟委員（公推會議主席）
張木彬委員
陳志成委員
蘇國澤委員
巫月春委員
工作小組 陳重方、程惠生、康玉珍
投標單位 國立交通大學
- 五、 主席致詞：（略）
- 六、 工作小組報告：
（一）受評廠商廠商分項計畫經費需求概算部分計算有誤。
（二）受評廠商於各評選項目之差異性：僅一家廠商投標，無法評議與其他廠商之差異性。
- 七、 投標廠商簡報：（略）
- 八、 評選委員審查意見：
（一）王家麟委員
1. LA-ICP-MS 加入內標以清除系統性偏差是正確的方向，值得投入適當資源深入研究，以解決高度變動的問題。
2. 雪隧與商品微粒釋放為本年度較往年不同的工作項目；對商品釋放研究時，應先就製造流程有所了解。
3. 手動與自動分析的差異因地點而易，簡單的以單一係數校正似乎不可行，本年度仍有持續進行比對的目的與必要性。
- （二）張木彬委員
1. 空品測站採樣分析部分，自動與手動之差異程度除地點之變異外，季節及天候狀況對其影響之程度應該也納入考量。
2. 雪隧採樣除掌握各重要金屬元素之濃度變化外，應進一步瞭解其來源，並更精確掌握各金屬濃度與不同粒徑的關聯性。
3. 奈米科技產品的微粒逸散性量測部分，國際上是否有標準的測試方法？建議再多蒐集相關資料。
- （三）陳志成委員
1. 建議補充說明不同微粒之離子萃取及微波消化之回收率差異為何？
2. 奈米科技產品之微粒逸散特性量測工作中，是否先行分析其中主要成

分？以作為量測結果判讀之參考。

(四) 蘇國澤委員

1. 不同測站有不同污染源，其特性亦不同，建議增加或更換測站，以了解更多測站的特性。
2. 本計畫擬於雪隧建立交通排放源之指紋特徵，使用王水或氫氟酸消化後量測重金屬含量，建議考慮直接量測空氣中之陽離子或陰離子，避免產生對環境不友善之廢液。
3. 建議蒐集國內外相關研究報告之奈米科技產品脫落或逸散量測方法，以利與國際比較。

(五) 巫月春委員

1. TEOM-FDMS 與公告方法採樣比對地點代表性選擇以竹東測站及交通大學內是否適當？此兩地點是否足以評估區域環境因子（濕度、VOC 含量）之變異度，另設備數量是否足以評估精密度？建議納入統計原理考量設計。
2. 陰離子分析之查核樣品及 MDL 製備，請再檢討製備程序與欲達之目的。
3. 預定進度工作項目一、開發前瞻性環境奈米物質量測及特性分析技術為本計畫最重要工作內容，其工作細項之期程，建議細列。
4. 輪胎/煞車皮磨損與引擎廢棄之指標元素為 Zn，以 MOUDI 測定雪山隧道微粒，其樣品元素間之相關性是否可以 Zn 作為指標？
5. 奈米科技產品的微粒逸散特性量測中利用 SMPS 等量測數目濃度之結果，可否以此推算 Mass concentration？

九、評選結果：

- (一) 出席委員審查結果，國立交通大學總點數 5 點，全數委員並給予 70 分以上及格分數，取得議價權。
- (二) 審查委員意見請列表說明送環境檢驗所審查。

十、散會：中午 12 時 30 分。

審查委員意見回覆

委員意見	意見回覆
(一) 王家麟委員	
1. LA-ICP-MS 加入內標以清除系統性偏差是正確的方向，值得投入適當資源深入研究，以解決高度變動的問題。	1. 謝謝委員建議，此項目將是本年度的目標之一。
2. 雪隧與商品微粒釋放為本年度較往年不同的工作項目；對商品釋放研究時，應先就製造流程有所了解。	2. 感謝委員意見，部分的市售奈米商品會在產品說明中加註製造流程，有些則不會敘述。因此，本團隊在實驗前，都會根據產品說明的敘述加以了解其製造流程。
3. 手動與自動分析的差異因地點而易，簡單的以單一係數校正似乎不可行，本年	3. 同意委員意見，影響各採樣點 PM _{2.5} 質量濃度的因素眾多，今年也將在此三測

委員意見	意見回覆
度仍有持續進行比對的目的與必要性。	站持續進行採樣及驗證。
(二) 張木彬委員	
1. 空品測站採樣分析部分，自動與手動之差異程度除地點之變異外，季節及天候狀況對其影響之程度應該也納入考量。	1. 謝謝委員意見，去年已針對季節及天氣狀況等因素進行探討，今年也會一併考量。
2. 雪隧採樣除掌握各重要金屬元素之濃度變化外，應進一步瞭解其來源，並更精確掌握各金屬濃度與不同粒徑的關聯性。	2. 本團隊過去已於雪隧有過採樣及分析的經驗，今年將持續累積足夠的樣本量，以探討各元素來源。
3. 奈米科技產品的微粒逸散性量測部分，國際上是否有標準的測試方法？建議再多蒐集相關資料。	3. 目前尚無量測由奈米產品逸散微粒的標準方法，國外及國內僅有針對產品在特定環境(如潔淨室)中氣懸微粒或污染物的標準量測方法(如美國的 IEST-RP-CC003.3 與台灣的 FTTS-FP-118)，本團隊擬參考其標準方法以建立出一套用於量測奈米紡織品的微粒逸散量測系統。
(三) 陳志成委員	
1. 建議補充說明不同微粒之離子萃取及微波消化之回收率差異為何？	1. 本團隊微波消化的 QA/QC 標準參考品為 NIST SRM1648A，回收率可達 100±10%，離子萃取之回收率將於未來報告中呈現。
2. 奈米科技產品之微粒逸散特性量測工作中，是否先行分析其中主要成分？以作為量測結果判讀之參考。	2. 謝謝委員意見，本研究團隊在量測逸散微粒特性前，會以微波消化之方式對待測奈米產品進行成分分析，以供量測結果參考之用，詳細的實驗流程請參閱 3.4 節內容。
(四) 蘇國澤委員	
1. 不同測站有不同污染源，其特性亦不同，建議增加或更換測站，以利了解更多測站的特性。	1. 謝謝委員意見，持續選定此三個測站的主要原因為本團隊在此三測站已有足夠的經驗確認數據的合理性，此外，PM _{2.5} 法規也規定 PM _{2.5} 濃度採連續三年的平均值，因此今年環檢所方面決定持續於此三測站進行採樣。
2. 本計畫擬於雪隧建立交通排放源之指紋特徵，使用王水或氫氟酸消化後量測重金屬含量，建議考慮直接量測空氣中之陽離子或陰離子，避免產生對環境不友善之廢液。	2. 謝謝委員意見，要建立排放源之指紋特徵，若純以陰陽離子的資料，恐有不足之處，仍須配合微量金屬成份的資料才可行。
3. 建議蒐集國內外相關研究報告之奈米科技產品脫落或逸散量測方法，以利與國際比較。	3. 感謝委員意見，本研究已參考 Benn and Westerhoff (2008)對奈米銀襪所作逸散研究方法，以設計本實驗系統，期望將

委員意見	意見回覆
	研究結果與預期比較。
(五) 巫月春委員	
1. TEOM-FDMS 與公告方法採樣比對地點代表性選擇以竹東測站及交通大學內是否適當？此兩地點是否足以評估區域環境因子(濕度、VOC 含量)之變異度，另設備數量是否足以評估精密度？建議納入統計原理考量設計。	1. 謝謝委員意見，受限於儀器體積及計畫經費，因此本團隊選擇的比對地點以距離較近的採樣點為考量，目前也積極與儀器商研討儀器借用事宜。以目前本團隊的人力及物力無法進行更多的採樣點比對，建議貴所可以另編計畫實行之。
2. 陰離子分析之查核樣品及 MDL 製備，請再檢討製備程序與欲達之目的。	2. 感謝委員意見，考量本計畫為技術開發之研究，故水溶性離子之品保品管方式係依照本研究團隊實驗室內的作業程序進行，關於委員提出查核樣品及 MDL 製作部分，將會進一步檢討改善。
3. 預定進度工作項目一、開發前瞻性環境奈米物質量測及特性分析技術為本計畫最重要工作內容，其工作細項之期程，建議細列。	3. 謝謝委員意見，預定進度已根據工作內容重新細列於服務建議書第五章內。
4. 輪胎/煞車皮磨損與引擎廢棄之指標元素為 Zn，以 MOUDI 測定雪山隧道微粒，其樣品元素間之相關性是否可以 Zn 作為指標？	4. 由過去資料顯示，除元素 Zn 之外，仍有其他元素可作為指標元素，如 Cu、Ba、Sb 等元素，本研究將嘗試找出更多的指標元素，以供參考。
5. 奈米科技產品的微粒逸散特性量測中利用 SMPS 等量測數目濃度之結果，可否以此推算 Mass concentration？	5. 感謝委員意見，若想要由數目推算出質量濃度，必須先得知微粒的有效密度，此值的獲得非常不易，由於奈米產品所逸散出來微粒將很有能會以團聚的方式存在，此時的密度將會與塊材密度有很大的差異，本研究將會嘗試推算微粒的質量濃度。

附錄二 第一次進度報告會議記錄及審查意見回覆

「環境中奈米物質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紀錄

- 一、 時間：102 年 4 月 2 日（星期二）下午 3 時 30 分
- 二、 地點：本所 M408 會議室
- 三、 主席：巫組長月春 紀錄：陳重方
- 四、 出（列）席單位及人員：
計畫執行單位 蔡教授春進、許研究員世傑
本所第二組 巫組長月春、陳重方
- 五、 主席致詞：(略)
- 六、 建議事項：
(一) 巫組長月春
1. 雪山隧道採樣行程確定後請通知本所。
2. 執行本計畫時請掌握各項工作進度。
(二) 第二組
執行奈米銀襪之空氣逸散特性測試後，結果呈現時應避免出現可辨認資料，照片上之廠牌亦應一併覆蓋。
- 七、 主席結論：
1. 建議事項請計畫執行單位研究辦理。
2. 本計畫第一次進度報告已達契約要求，請依規定辦理後續撥款事宜。
- 八、 散會：下午 4 時 30 分。

審查委員意見回覆

委員意見	意見回覆
(一) 巫月春委員	
1. 雪山隧道採樣行程確定後請通知本所。	1. 謝謝委員意見，待確定行程後即會通知貴所。
2. 執行本計畫時請掌握各項工作進度。	2. 謝謝委員意見，將遵照辦理。
(二) 工作小組	
1. 執行奈米銀襪之空氣逸散特性測試後，結果呈現時應避免出現可辨認資料，照片上之廠牌亦應一併覆蓋。	1. 謝謝委員建議，已將各廠牌之可辨認資料覆蓋。

附錄三 期中進度報告會議紀錄及審查意見回覆

「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」計畫
期中報告審查會議紀錄

- 一、 時間：中華民國 102 年 8 月 15 日（星期四）下午 1 時 30 分
- 二、 地點：本所一樓 M110 會議室
- 三、 主席：蘇主任秘書國澤 紀錄：陳重方
- 四、 出（列）席單位及人員：
 中央大學 張委員木彬
 台灣大學 陳委員志傑（請假，提書面意見）
 弘光大學 陳委員志成（請假，提書面意見）
 本所 巫委員月春
 工作小組 陳重方
 報告單位 交通大學 蔡教授春進、許世傑博士
- 五、 主席致詞：（略）
- 六、 工作小組報告：（略）
- 七、 報告單位簡報：（略）
- 八、 審查委員審查意見：（如下表）
- 九、 結論：本期中報告經委員審查通過，請依契約書規定辦理撥款事宜。
- 十、 散會：下午 3 時 30 分。

審查委員意見回覆

委員意見	意見回覆
(一) 張委員木彬	
1. 報告內容豐富，惟內容所用文字之正確性宜再加強校對，如基本摘要所列“各測站 PM _{0.1} ...”或“通風不良的影響”是否正確？Semi-continuous OC/EC analyzer 拼字錯誤。	1. 謝謝委員意見。此兩個句子已改為”各測站所測得之 PM _{0.1} 濃度...”以及”受到交通排放或空氣滯留導致擴散不佳的情況所影響”。拼字錯誤已改正。
2. 奈米襪於第二次清洗水樣之銀逸散量皆較第一次清洗高，原因為何？是否正確？宜再確認，又 EDS 分析奈米襪皆未檢出 Ag，數據之正確性宜再確認。	2. 感謝委員意見，本團隊已在後續的實驗中進行確認，根據 1-20 次清洗後的水樣金屬元素分析結果，襪子 A 所釋出 Ag 的量基本上是在一個範圍內，約落在 0.85-3.3 不等，並未發現有任何的趨勢。襪子 B 與襪子 C 釋出的 Ag 量非常微量，非常接近 0。 期中報告內容中的 EDS 分析為轉動測試後所逸散出的氣懸微粒，皆未檢出 Ag，僅發現 Ti、Si 與 Zn 等成分。本團隊已觀

委員意見	意見回覆
	察了襪子纖維與奈米材料鑲嵌的狀況，結果僅在襪子 A 的腳趾部分的纖維中發現有 Ag 的訊號，其他襪子皆未發現 Ag 訊號，詳細結果請參閱報告 3.4.3 節。
3. 表 4.12 所列 5/19 於雪山隧道北上 17.5km 處測得之 PM _{0.1} 達 122(μg/m ³)，數據是否正確？又其主要成分為何？	3. 謝謝委員意見，經檢查原始數據後發現當初資料處理有誤，已於期末報告中一併修正。此外，雪隧 MOUDI 樣本金屬元素的分析結果也將於本期末報告中呈現，詳見 4.5 節。
(二) 陳委員志傑 (書面意見)	
1. 第一章的內容安排宜再做比較有系統的整理與評論，片段式的陳述並不太容易去掌握今年度研究內容的焦點以及其重要性。	1. 謝謝委員意見，我們已將第一張文獻回顧的部分重新做系統性的編排，並額外再分出多個小節，每個小節的文獻回顧內容均可呼應這次計畫的主要工作內容。除此之外，我們也另外加入了一些近期發表的新文獻。
2. 部分章節僅就特定文獻作詳實的翻譯，如此作法是否恰當，應審慎為之。	2. 謝謝委員意見，我們已將原本過於冗長的文獻精簡，部分也已刪除。整個文獻回顧部分已重新整理。
3. 第 21 頁、第 1 段、倒數第 2 行：「溫度」對於微粒之「膠結」與「膠凝」的影響是不同的。	3. 謝謝委員意見，該字詞的原文為”condensation”，將其改為「凝結」較恰當。但該句子已在文獻重新編排整理後被刪減掉。
4. 第 28 頁、第 2 段、第 7 行：是否可以進一步說明奈米技術產品 (如吹風機) 在正常使用下，產生工程奈米微粒逸散的機制。	4. 感謝委員建議，本團隊已回顧更多奈米技術產品(如奈米紡織品、衣物、奈米噴霧器)的文獻，詳見 1.6.1 節。
5. 第 45 頁、第 1 段、第 6 行：「...其原理將在下方說明」。下方並無有關 FDMS 的原理說明 (FDMS 原理說明在第 57 頁出現)。	5. 該段敘述已改為” TEOM-FDMS 操作原理及應用的相關研究將在下一小節作介紹”。中間有許多文獻回顧部分已移除，故在期末報告中，TEOM-FDMS 的原理說明這一小節會緊接著在下方呈現。
6. 圖 3.19~圖 3.24：是否提供滾筒未轉動之前所量測之微粒粒徑分布資料以作為比較。	6. 感謝委員意見，在未轉動時滾動腔體內部的微粒數目濃度可降至 0-3 #/cm ³ ，已將粒徑分布的背景圖加至報告 3.4.2 節。
7. 結果 4.3.3：EDS 分析的結果有鈦、矽、鋅 (但無銀) 等，是否說明分析微粒的數量；另外，含這些成分的微粒是否源自於襪子本身？	7. 本團隊分析的氣懸微粒數量大約為每雙襪子的 10-30 顆，報告中 4.3.3 節的氣懸微粒 EDS 分析結果皆未發現 Ag 成分，但大多數微粒都含有 Ti、Si、Zn 等成分。同時酸消化襪子的金屬離子分析結

委員意見	意見回覆
	果也顯示襪子本身含有 Ti、Si、Zn 等成分，因此本團隊推測 EDS 偵測到的氣懸微粒很有可能是由襪子逸散。
8. 襪子清洗後的總微粒逸散量雖然下降，但部分粒徑區間的逸散量卻有增加的現象，是否進一步說明？	8. 根據清洗 1、3、5 與 10 次後的氣懸微粒逸散數目濃度結果，本團隊發現在清洗後的總微粒逸散量與各粒徑區間內的逸散量都有逐漸下降的趨勢，詳細結果可參閱報告 3.4.3 節。
9. 英文全名不需一再重複出現；部分英文縮寫出現早於全名。	9. 謝謝委員意見，此問題已修正。
10. 部分文獻資料並無於參考資料中被完整列出（如第 23 頁：Jayarantne et al., 2001）或缺漏（如第 37 頁：James et al., 1995）。	10. 謝謝委員意見，我們已重新校對過參考文獻。
（三）陳委員志成（書面意見）	
1. Page 100，濾紙微波消化之濾紙樣品量為多少克？請補充。Page 101，微波消化趕酸方式是否足以趕掉 HF？（是否加入硼酸？）趕酸後加入硝酸再消化之用意為何？	1. 謝謝委員意見，各測站大氣微粒樣本的重量差異頗大，Dichot 樣品量約為 20~100 μ g，Nano-MOUDI 樣品量約為 150~600 μ g。 目前微波消化於趕酸階段一定會將 HF 完全蒸乾，才會進行下一階段的處理。此外，趕酸後樣本會呈現白餅狀，需加入硝酸將樣本消化至液態供後續儀器分析使用。
2. 圖 4.5 重複出現 4 次（Page 119，120，122，123 這四張圖都一樣），請確認是否誤植？圖 4.16 重複出現 2 次（Page 141，142 這二張圖一樣），請確認是否誤植？	2. 謝謝委員意見，此兩張圖確實為誤植，已在期末報告中刪除多餘的圖。
3. PMF 污染物來源分析中，本研究設定五個污染物來源之追蹤元素與測項分別有哪些？請補充列表說明（Page 143）。	3. 測項分別有 PM ₁₀ 、PM _{2.5} 及 PM _{0.1} 之微粒、離子及金屬濃度。地殼元素之追蹤元素有：Al、Si、Ca、Fe 及 K，汽機車排放之追蹤元素有：Pb、Sb、Cu 及 Zn，工廠排放之追蹤元素有：Mn、As、Cr 及 Cu，二次氣膠之追蹤元素有：NH ₄ ⁺ 、NO ₃ ⁻ 及 SO ₄ ²⁻ ，海鹽之追蹤元素有：Cl ⁻ 及 Na ⁺ 。
4. Page 169，奈米銀含量分析結果應換算成 μ g/g 表示。	4. 感謝委員意見，本團隊已將銀含量單位進行換算成 μ g Ag/g sock。

委員意見	意見回覆
<p>5. Page 175，奈米銀襪經滾筒測試所逸散微粒之 EDS 分析結果顯示主要成分為 Ti、Si、Zn、Cu 等金屬而無銀成分？此結果與 Page 169，表 3.1 之分析結果不符，其原因為何？</p>	<p>5. 表 3.1 中的結果為奈米襪酸消化後的金屬成分分析結果，其中襪子 A 腳趾部位有最高的 Ag 量。相較於襪子 A，襪子 B 與襪子 C 僅發現非常微量的 Ag 量。但根據期中報告 Page 175 中的 EDS 分析結果，本團隊發現經過轉動測試後，含 Ag 微粒不會逸散至空氣中，但相對的一些含 Ti、Si、Zn、Cu 等的微粒很有可能會逸散至空氣中。</p>
<p>6. Page 184，表 4.11 LA-ICP-MS 標準濾膜之部分金屬檢量線的線性關係較低 (Al、Mg、Cd)，其可能原因為何？</p>	<p>6. 少數元素檢量線線性關係不佳，可能與其本身含量低或感度差有關，本團隊已進行改善，相關結果詳見 4.4 節。</p>
<p>(四) 巫委員月春</p>	
<p>1. BAM 採樣干擾中，季節、氣溫變異之效應如何？另二氧化硫及硝酸等酸性氣體吸附干擾之濃度效應是否有具體之數據區別。</p>	<p>1. 我們已針對濕度、溫度、SO₂ 濃度及 NO_x 濃度四項因素和 PM_{2.5,DG} 及 PM_{2.5,DT} 之間的差異做相關性分析，其中僅溫度和濕度有些微的相關性 ($R^2=0.20$)，其他因素的 R^2 均在 0.05 以下。由此可看出這些因素對於 BAM 的採樣干擾並不會造成直接的影響。</p>
<p>2. BAM 採樣用玻璃纖維濾紙後再扣除酸性氣體之干擾，但玻璃纖維濾紙本身即有 SO₄²⁻、NO₃⁻ 之背景存在，且分布不均勻，其扣除方式如何執行？建請敘明或列舉。</p>	<p>2. 謝謝委員意見。我們一開始跟儀器商索取一小段由一捲尚未使用完的濾紙捲所裁剪下來的濾紙帶進行測試時，確實有發現裁剪下來的濾紙上有背景無機鹽類濃度不均的問題。但後來再向儀器商購買全新的濾紙捲後，其裁下來的濾紙經分析後發現背景無機鹽類濃度值差異不大，相關數據及說明已加在 3.1.6 節。因此本研究係直接以採樣用的玻璃纖維濾紙上所分析出之無機鹽類濃度扣除現場空白濾紙上所分析出之無機鹽類濃度，來計算在採樣過程中玻璃纖維濾紙上淨增加的無機鹽類濃度。鐵氟龍濾紙也以相同的方式決定出濾紙上淨增加的無機鹽類濃度。最後再由玻璃纖維濾紙上淨增加的無機鹽類濃度扣除鐵氟龍濾紙上淨增加的無機鹽類濃度即可算出酸性氣體對玻璃纖維濾紙所產生的正向干擾。</p>

委員意見	意見回覆
3. 本計畫進行PM _{2.5} FRM與FEM方法實地比對測試獲得約有 15 或 16%之低估，建議於期末報告提供詳細原始測值、扣除之方法、扣除數據，以了解比對結論推得之原始環境條件。	3. 謝謝委員意見，FRM 手動採樣器測值與 TEOM-FDMS 的原始比對數據已整理成表，並放置於附錄中。
4. LA-ICP-MS 檢量線建立時如何均勻分散標準品，建議補充於期末報告。	4. 謝謝委員意見，已於期末報告中補充製備 LA-ICP-MS 檢量線標準濾紙的操作流程。
(五) 工作小組陳重方	
1. 部分目錄中標示之章節頁碼有誤，請再確認。	1. 謝謝委員意見，此問題已修正。
2. 圖文內容多處錯字或重複情形，請再確認修正。	2. 謝謝委員意見，此問題已修正。

附錄四 期末進度報告會議紀錄及審查意見回覆

「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」計畫 期末報告審查會議紀錄

- 一、 時間：中華民國 102 年 12 月 9 日（星期一）下午 1 時 30 分
- 二、 地點：環境檢驗所 M408 會議室
- 三、 主席：蘇主任秘書國澤 紀錄：陳重方副研究員
- 四、 出（列）席單位及人員：
中央大學 王委員家麟
中央大學 張委員木彬
成功大學 吳委員義林
本所 巫委員月春
第二組 程惠生研究員 陳重方副研究員
報告單位 交通大學 蔡教授春進、許世傑博士、劉俊男、洪毅弘、黃譯檣
- 五、 主席致詞：（略）
- 六、 報告單位簡報：（略）
- 七、 審查委員審查意見：（如下表）
- 八、 結論：
 - i. 計畫已達到目標，符合合約要求。
 - ii. 本期末報告經委員審查修正後通過，請依審查委員意見修訂期末報告，定稿後送本所，並依契約書規定辦理計畫經費撥款事宜。
- 九、 散會：下午 3 時 00 分。

審查委員意見回覆

審查委員意見	意見回覆
(一) 王委員家麟	
1. 雪隧結果提供了一個純交通的觀測結果，可與三測站之結果相互比較，以剖析交通源對測站之貢獻，尤其可在各金屬組成比例上的特性比較。	1. 感謝委員建議，此與在報告中提到之研究目的一致，即欲利用雪隧結果得到的交通源元素指紋特徵，來評估周界中交通源對重金屬之貢獻，包括計畫中的三測站。
2. 表 4.21 之結果，比值差異明顯偏大（偏離 1）。疑似標準品與真實樣品間的顆粒較重有別，更證明內標之重要性。	2. 本研究分析所添加的內標，其變化趨勢與重複分析的檢量線標準品並不一致，因此後續並未以內標進行修正。而標準品與真實樣品間的顆粒重量差異，將有待未來改善粉末分散器的回收比例。

審查委員意見	意見回覆
3. 聚合物作為基質之 surrogate 是否適合，品質指標為何？(如粒徑，重量，孔隙性，比重...)	3. 本研究的標準品主要是以 NISI SRM1648 與 SRM1633b 為主，添加之聚合物僅佔標準品之 10%，因此基質上與真實樣本仍相近。此外，本研究使用之聚合物已通過吸水性、耐熱度、研磨及回收率等特性測試。
4. BAM 使用的玻璃纖維濾紙因吸收酸氣導致系統性的高估，為此計畫之重要發現。	4. 感謝委員肯定，改善 BAM 測值高估為目前迫切解決的問題，本團隊目前也將此結果反應給相關單位進行改善。
5. 報告書撰寫認真，鉅細靡遺，且參考文獻充分。	5. 感謝委員肯定，本團隊會秉持精益求精的精神繼續維護研究品質，以持續獲得更好的研究成果。
(二) 張委員木彬	
1. 表 4.6.3 顯示修正後，中山站 PM _{2.5} 的來源中，汽車排放佔 47.9%，遠高於新莊與竹東測站，原因為何？建議可再作進一步的深入分析。	1. 謝謝委員意見。以地理位置來說，中山測站旁便是一條車流量極大的道路，而新莊測站位於輔大校園內，竹東測站則是位於郊區，因此此修正後的 PMF 結果合乎現況，說明不足的部分也在該段進行補充。
2. 雪山隧道出口處 PM _{0.1} 濃度之變化甚大，低者 14 µg/m ³ ，高者達 70µg/m ³ ，原因為何？與交通流量是否相關？建議再作解析。	2. 謝謝委員意見。造成此濃度變化的原因應是隧道出口處受活塞效應影響，使微粒往出口處累積。另一原因在於本研究欲分析微粒之金屬成份，因此濾紙上並未塗敷油品，使上層顆粒彈跳所致。
3. 市售奈米襪之抗菌效果不佳，應適度反應給主管機關，以作為後續控管之參改。	3. 謝謝委員意見，奈米標章產品的查核機制尚待改進，本團隊已向相關單位進行反應。
(三) 吳委員義林	
1. 請依第二章之工作內容確認所有結果均納入於報告中，例如：LA-ICP-MS 精密度與準確度。	1. 感謝委員建議。本研究主要是發展標準濾紙，以用於 LA-ICP-MS 分析大氣微粒樣本之可行性，所以並未如微波消化方法可提供精密度與準確度。
2. 請分析 OM=1.6*OC 何以會小於 EC 濃度，另計 EC 濃度之 MDL 值為何？	2. 謝謝委員意見，確實有些數據內的 split time 跑掉，目前已修正。EC 的 MDL 為 0.3 µg/m ³ 。
3. 揮發性成份之影響因素，請以目前累積數年之數據分析其影響。	3. 謝謝委員意見，揮發性成份之影響因素目前較為完整的僅交大 7 筆數據，待數據計績累積後便會分析其影響。

審查委員意見	意見回覆
<p>4. 由於周界監測樣品即於單測站為 17 站次(竹東站)，因而與 PMF 使用手冊之規範不符合。故如何確認 PMF 之分析結果，例如：Sea-salt 於 PM_{2.5} 比例大於 PM₁₀ 與 131 頁圖 4.24 等。</p>	<p>4. 謝謝委員意見，竹東測站 17 次是指今年新增的數據，實際上在用 PMF 進行分析時是以全部的 62 次進行分析，PMF 程式操作上是建議有 100 組以上的數據，但受限於採樣方法、人力與經費，本團隊尚無法累積至此數據量，以目前本研究的結果可知道數據的完整性(是否有 OCEC)與正確性(校正揮發)會影響 PMF 的結果，本團隊也會持續朝獲得完整且正確的數據的方向進行努力，因此委員提到的 Sea-salt 於 PM_{2.5} 比例大於 PM₁₀ 與 131 頁圖 4.24 等問題，本團隊會在收集一定數量的完整正確數據後進行釐清。</p>
<p>5. LA-ICP-MS 之標準濾紙分析何以僅為三個不同濃度另外允收標準為何？例如：r<0.95 者、例如 Cd,Mn,Al 等。</p>	<p>5. 委員所提應為聚合物於測試階段所製備之標準濾紙，當時主要在測試標準粉末添加聚合物之後的分析效果。本研究最終分析雪隧微粒樣本時均使用五個不同濃度的標準濾紙檢量線。</p>
<p>(四) 蘇委員國澤</p>	
<p>1. 請補充說明 PM_{0.1} 與 PM_{2.5} 表面積一樣之理論基礎及計算方式。</p>	<p>1. 謝謝委員意見，經委員提點後確實如委員所說，PM₁ 的部分應包含 PM_{0.1}，所以正確的說法為 PM_{0.1} 佔 PM₁ 表面積一半。</p>
<p>2. 本計畫所獲得之數據頗多，建議做進一步分析並探討其原因。</p>	<p>2. 謝謝委員意見。本團隊目前已著手對數據進行進一步分析，並針對有研究價值的部分繼續進行研究。</p>
<p>3. 若無機鹽類(NH₄⁺,NO₃⁻,Cl⁻...)易揮發致測值低估，建議分開量測，以利釐清其原因。</p>	<p>3. 謝謝委員意見。以目前來說使用 denuder 進行採樣才可量測揮發性物質的揮發量，未來也會將 denuder 使用在環境採樣中。此外本研究研發的 MFPPS 可使用四個頻道同時進行採樣也是本研究能獲得正確數據的主因，未來也會推廣使用此儀器。</p>
<p>(五) 巫委員月春</p>	

審查委員意見	意見回覆
1. 建議就中山、新莊 PM _{0.1} 質量濃度夏季、春季高於秋季之原因，加以說明其可能原因。	1. 謝謝委員意見，以目前數據來看中山 PM _{0.1} 與 CO 相關性較高，新莊則是風速，這兩樣因子都是大氣擴散循環的指標。不過若只是以 CO 或風速來代表大氣循環狀態又太簡略，例如 CO 同時也是交通排放的指標，因此本團隊傾向利用逆溫層溫度計算混合層高度來判斷大氣循環狀態，再以此探討對 PM _{0.1} 的影響，預計明年呈現此研究結果。
2. 部分 LA-ICP-MS 測試結果顯示感度不佳，例如 As、Co、Pb，其可能原因為何？建議進一步探討。	2. 已遵照委員意見，加強探討原因。
3. 建議報告中將各種儀器採樣操作之環境條件、儀器操作條件(包括 IC、OC/EC 與天平)於相對位置敘明清楚。每項採樣分析方法操作以附件方式將程序補充。	3. 謝謝委員意見，已補充各項採樣分析方法於附錄九中。
4. 報告內文圖或表均使用黑白印刷，無法顯示，建議適當調整，部分文字誤植，亦請一併檢視。	4. 謝謝委員意見，已調整圖表顯示方式並將誤植文字進行修正。
5. 有關美國 Pope et al. (2002) 進行 17 年 PM _{2.5} 與健康狀況之文獻，建議提供其檢測方法(PIV)，其是否進行揮發物或其他修正？	5. Pope et al. (2002) 所取得的 PM _{2.5} 數據來自兩個自動監測網，分別為 IPMN (inhalable particle monitoring network) 及 AIRS (aerometric information retrieval system)，所使用的採樣器並未對揮發性物質進行修正。
6. 圖 1.8 TEOM-FDMS 與 TEOM 和 FRM 採樣之質量濃度變化情況是否符合國內之情況？	6. 謝謝委員意見，該圖是 FDMS 及 TEOM 分別與 FRM 方法進行比較，由於 FDMS 會進行揮發校正，因此測出知質量濃度會較高，而 TEOM 由於內部溫度較高，因此會有揮發的情形，所以測得的質量濃度會較低，此結果也符合國內之情況。
7. Ni 使用 LA-ICP-MS 分析與酸消化之關係似不理想，有無改善之方法？	7. LA-ICP-MS 分析結果顯示，部份元素較不理想的原因可能與檢量線的線性範圍太小有關，未來可考慮依據目標元素不同，使用不同標準品來混合製備標準濾紙。
8. 第五章結論部分，建議將中山、竹東，由 100 到 102 年之 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 及 PM _{0.1} 之數據整理摘列。	8. 謝謝委員意見，已將相關數據整理並於 5.1 節補充。
(六) 環檢所第二組 (工作小組)	

審查委員意見	意見回覆
1. P.179 添加內標後經 LA-IPC-MS 分析感度並未呈現合理變化趨勢，可能原因為何？	1. 造成此現象的原因可能是內標準品並未被聚合物完整、均勻的吸收，因此聚合物與標準粉末混合後分佈不均所致。
2. 部分簡報中之圖尚未呈現於期末報告中(例如簡報 P.6)，請補充。	2. 謝謝委員意見，該圖其實與本報告中圖 4.19 相同，只是簡報中特別將當中的 2 天畫出，不過以結果呈現的方式還是圖 4.19 較合適。
3. 針對 LA-ICP-MS 分析方法後續之改進方式是否有具體建議？建議補充至「5.2 建議」中。	3. 感謝委員建議，資料已補充。

附錄五 空氣中粒狀污染物自動檢測方法－裝設有濾紙動態量測系統的錐狀震盪天平法

一、方法概要

空氣中的粒狀污染物經由粒徑篩分器篩選出欲量測的粒徑範圍，以適當的吸引量將微粒吸入系統中，進行質量量測。本自動檢測方法中質量量測方法與環檢所公告之 NIEA A207.10C 慣性質量法相同，不同處為在質量量測元件前加裝一濾紙動態量測系統(Filter Dynamics Measurements System, FDMS)以作為修正採樣干擾(sampling artifact)的裝置。透過 FDMS 中的參考流(reference flow)定量出採樣中揮發性物質的揮發量或濾紙上微粒吸附干擾氣體所產生的採樣干擾，再將這些採樣干擾修正基線流(base flow)的測值，即可測得正確的微粒質量濃度。

二、適用範圍

本方法適用於經我國環保署認可的粒徑篩分器所篩選之粒徑小於 10 微米(PM₁₀)或小於 2.5 微米(PM_{2.5})以下的粒狀污染物濃度之自動測定，其適用濃度範圍介於 $0\sim 1\times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($1 \text{ g}/\text{m}^3$)。

三、干擾

- (一)環境溫度過高可能造成濾紙動態量測系統無法下降至預設溫度，因此建議儀器本身應安置於溫度介於 8-25°C 的環境中。
- (二)水氣可能會干擾量測結果，建議使用原廠提供之 Nafion 擴散乾燥管為除濕裝置。

四、設備

以裝設有濾紙動態量測系統的錐狀震盪天平法為原理之自動分析儀器，其性能需符合表一所列規範。此自動檢測儀的空氣採樣流程及重要單元如圖一所示，主要元件如下：

(一)粒徑篩分器及分流器：

1. 粒徑篩分器：需能篩除氣動粒徑大於 10 微米之粒狀污染物，其 50 % 收集效率下之粒徑截斷點(D₅₀)為 $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ，及(或)能篩除氣動粒徑大於 2.5 微米之粒狀污染物，其 D₅₀ 為 $2.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 。
2. 採樣空氣分流器：可視需要設置採樣空氣分流器，使經過粒徑篩分器之採樣流以等速流體方式分成兩部分，主流量進入檢測元件進行檢測，輔助流量由旁路濾出。

(二)濾紙動態量測系統：

篩分後的粒狀物後之採樣氣流進入濾紙動態量測系統之後，會先被一

個 Nafilon 擴散乾燥器將其相對濕度(relative humidity, RH)降低至 10 % 以下，以降低微粒含水量對於量測準確度的影響。除溼過後之氣流會接著被導入一個分向閥中(switching valve)，將氣流以每 6 分鐘的頻率導入基線流(base flow)或參考流(reference flow)中進行量測。在基線流中，微粒會直接被收集在 TEOM 內的 TX-40 濾紙上，此時也可能會產生採樣干擾。而在參考流中，氣流會先被導入一個冷卻在 4 °C 的濾紙，以過濾掉包括 SVM 在內的所有微粒。接著此道被過濾過後無微粒 (particle-free)之氣體會再被引入 TX-40 濾紙，淨洗(purge)這些在前一個基線流中被收集在濾紙上的微粒，而 TEOM 在此時所測得的微粒質量也可能因 SVM 的揮發而減輕或因微粒吸附干擾氣體而增加。此於參考流中 TEOM 所測得的質量改變也被假設和基線流中產生的微粒干擾相等。因此藉由將基線流所測得的濃度減去參考流中所測得的濃度即可達到修正採樣干擾的目的。

(三)錐狀震盪天平：

將採樣濾紙直接裝置在慣性錐狀震盪天平的尾端上，流體中的粒狀物會被採集在濾紙上，藉由檢測元件擺動頻率改變直接量測粒狀物質量。

(四)控制單元：

須有採樣流量控制、數值計算及紀錄、濾紙負載指示等功能。

(五)真空吸引泵(Vacuum pump)：

真空吸引泵及其流量，必須能使整體採樣順利操作。

五、試劑

(一)採樣濾紙：採用被覆鐵弗龍之玻璃纖維濾紙(Teflon - coated glass fiber filter cartridges；Pallflex EMFAB TX40HI20WW)，若欲作化學分析，則可使用其他特殊材質濾紙。濾紙之採集效率應由原製造商出廠時，經過鄰 - 苯二甲酸二辛酯試驗(o - Dioctyl Phthalate test；DOP test)，確認對於粒徑 0.3 μm 之粒狀物具有 99.5 % 之捕集效率。

(二)標準濾紙：材質與採樣濾紙相同，且經精密天平(可追溯之標準微量天平，如 NIST - traceable microbalance)秤重，質量確認，精秤到 0.001 mg。

六、採樣與保存

本檢測方法為現場直接自動採樣檢測，樣品無須保存及運送。

七、步驟

(一)操作程序：

將粒狀污染物自動檢測儀器設置妥當後，先行檢查管路系統等配

備，確定無誤後方可進行檢測工作。儀器操作方法會因廠牌不同而異，一般操作程序如下：

1. 依分流器之型式設定主流量與輔助流量，總流量應等於主流量與輔助流量之和。
2. 視需要設定除濕溫度。
3. 裝上收集濾紙。
4. 起動儀器，完成自動暖機程序後，開始採樣檢測。

(二) 流量檢查：

採用小孔流量校正器(可追溯性之標準如 NIST - traceable)及差壓計，把粒徑篩分器(採樣頭)取下，直接把小孔流量校正器套在分流器上，讀取壓差值，代入公式(1)，計算流量：

$$Q_{act} = \left[m \left(\sqrt{\frac{(\Delta P)(T_{amb})}{(P_{amb})}} \right) \right] + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

Q_{act} ：小孔流量校正器實際流量。(L / min)

m ：小孔流量校正器參數。(常數)

b ：小孔流量校正器參數。(常數)

ΔP ：差壓計讀值。(水柱)

T_{amb} ：當時之凱氏溫度。(K = °C + 273)

P_{amb} ：當時之大氣壓力。(atm)

(三) 流量校正：

1. 零點流量 / 全幅流量校正：

(1) 在流量校正前需將所有流量控制器類比輸出 / 輸入之電壓校正後，方可進行。

(2) 連接流量計和主流量控制器。

(3) 打開儀器電源，待儀器穩定後，開始進行流量校正。(暖機時間依各廠牌設計不同，一般而言，流量校正前未運轉者，暖機 30 分鐘；流量校正之前是在運轉狀態者則暖機 5 分鐘)。

(4) 零點流量校正：將流量控制器流量設定為 10 % 之全幅，調撥電子接點以使主流量誤差在 ± 0.03 L / min 以內；輔助流量誤

差在 $\pm 0.2 \text{ L / min}$ 以內。

(5)全幅流量校正：將流量控制器流量設定為 90 % 之全幅，調撥電子接點以使主流量誤差在 $\pm 0.03 \text{ L / min}$ 以內；輔助流量誤差在 $\pm 0.2 \text{ L / min}$ 以內。

2.操作流量檢查：將流量控制器流量設定為實際操作之流量，檢查主流量誤差是否在 $\pm 0.03 \text{ L / min}$ 以內；輔助流量誤差是否在 $\pm 0.2 \text{ L / min}$ 以內，否則應重新做校正。

八、結果處理

(一)在慣性質量系統中，質量的大小與振動頻率的關係如公式(2)：

$$F = \sqrt{\frac{K}{M}} \dots\dots\dots (2)$$

F ：頻率(radians / sec)

K ：彈簧常數(Spring rate)

M ：質量(Mass)

由於 K 是常數，所以可得質量改變與頻率的關係如公式(3)：

$$dm = k_0 \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \dots\dots\dots (3)$$

dm ：質量的變化量

K_0 ：彈簧常數

f_0 ：初始頻率(Hz)

f_1 ：最終頻率(Hz)

(二)慣性質量法粒狀污染物自動檢測儀濃度計算如公式(4)：

$$C = \frac{m}{Q \cdot t} \times 10^3 \dots\dots\dots (4)$$

C ：濃度($\mu\text{g} / \text{m}^3$)

m ：粒狀物質量(μg)

Q ：採樣流量(L / min)

t ：採樣時間(min)

半揮發性物質校正如公式(5)：

$$MC = \text{Base-MC} - \text{Reference-MC} \dots\dots\dots (5)$$

MC ：微粒質量濃度(mass concentration)($\mu\text{g} / \text{m}^3$)

Base-MC：基線流質量濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，一般為正值。

Reference-MC：參考流質量濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，可能因濾紙上的半揮發性物質揮發而為負值或因微粒吸附干擾氣體而為正值。

(三)由於自動檢測儀器有微電腦處理系統可自行計算，使用者直接讀取儀器輸出資料即可。

九、品質管制

(一)洩漏檢查

每次更換濾紙或每季應定期執行系統管路洩漏檢查，儀器主流量與輔助流量之洩漏檢查都必須低於 $0.15 \text{ L} / \text{min}$ 以下。

(二)流量校正

每季需以標準流量計依七、(三)執行流量校正。

(三)質量校正

每季應執行質量校正，其步驟如下：

- 1.取一個已知重量(m)的慣性質量法校正用標準濾紙，此濾紙應經過精密天平(可追溯性之標準微量天平如 NIST - traceable microbalance)秤重後保存於乾燥器中。
- 2.將採樣濾紙自慣性質量元件上取下，使儀器維持操作狀態，待儀器頻率穩定時，記錄當時操作頻率(f_0)。
- 3.再將校正用標準濾紙裝上，使儀器維持操作狀態，待儀器頻率穩定時，記錄當時操作頻率(f_1)。
- 4.將(f_0)、(f_1)及慣性質量法校正用標準濾紙的重量(M_{Filter})代入公式(6)計算 K_0 校正值：

$$K_0 = \frac{M_{\text{Filter}}}{\left\{ \frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right\}} \dots\dots\dots (6)$$

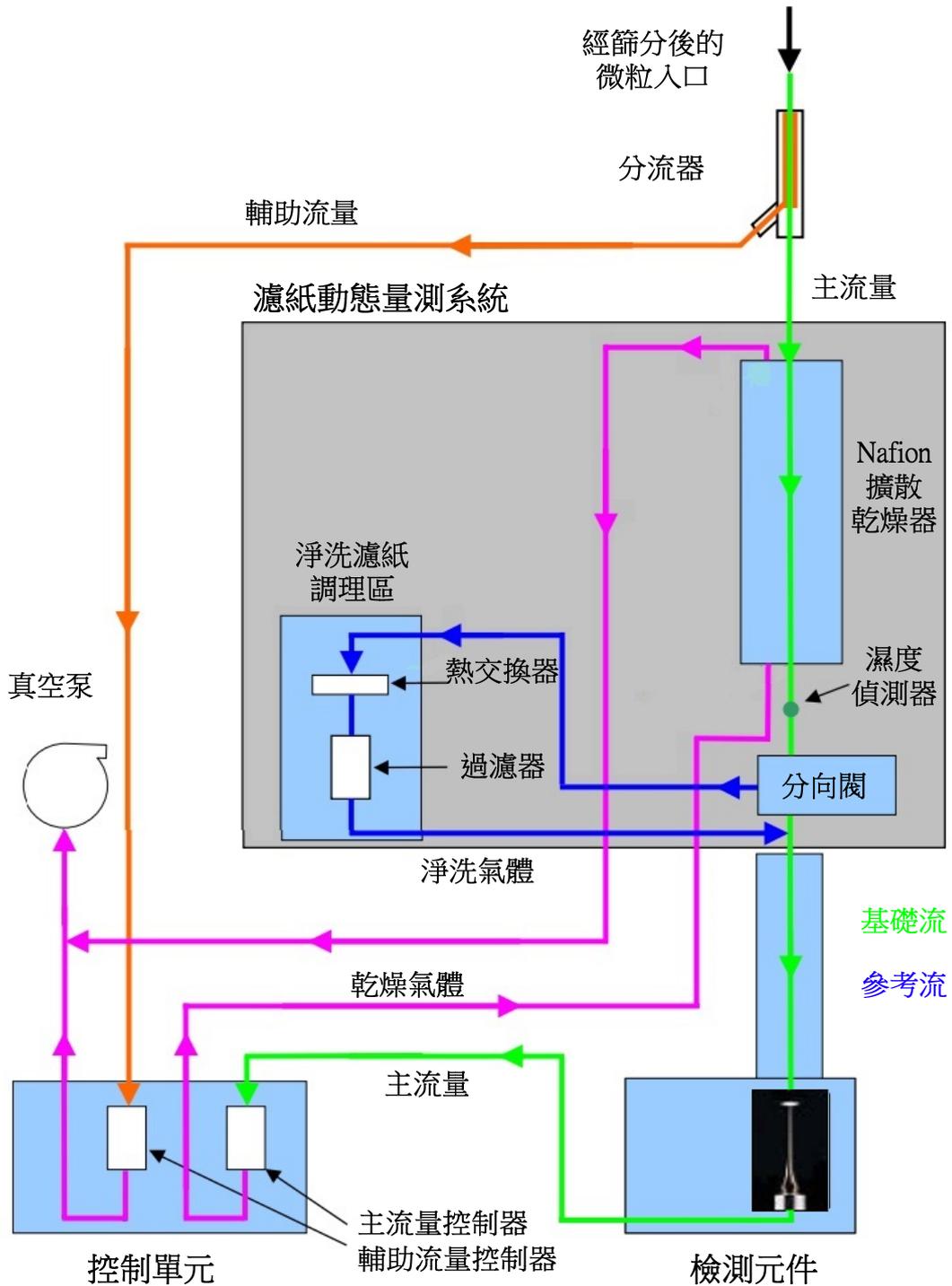
K_0 校正值(Implied K_0)；此值與儀器出廠時的原始 K_0 值之差異需低於 $\pm 2.5\%$ ，若高於此範圍時需再重做一次，其結果仍高於此範圍時應進行維修調整。

(四)儀器新設置、移動、儀器停機三日以上或故障修復後應重覆上述步驟。

(五)應定期對有疑議之測站以手動採樣法進行 PM_{10} 或(及) $\text{PM}_{2.5}$ 數據數值比對測試。

十、準確度及精密度

準確度(Accuracy) : $\pm 0.75\%$; 精密度(Precision) : $\pm 1.5 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 。



圖一、系統氣體流程示意圖。

表一、空氣中 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 粒狀物檢測儀器測試規範

規格	PM ₁₀	PM _{2.5}			PM _{2.5-10}	
		類型 I	類型 II	類型 III	類型 II	類型 III
1.可接受濃度範圍(R _j) μg / m ³	15-300	3-200	3-200	3-200	3-200	3-200
2.測試站的最少數量	2	1	2	4	2	4
3.每站候選方法儀器的最少數量	3	3	3	3	3	3
4.每站參考方法儀器的最少數量	3	3	3	3	3	3
5.1 每站最少可接受之樣品組數量--PM ₁₀ 方法： R _j < 80 μg/m ³ R _j > 80 μg/m ³ 總數	3 3 10					
5.2 每站最少可接受之樣品組數量--PM _{2.5} 及 PM _{2.5-10} 方法： R _j < 30 μg/m ³ 之 24 小時樣本或 R _j < 20 μg/m ³ 之 48 小時樣本 R _j > 30 μg/m ³ 之 24 小時樣本或 R _j > 20 μg/m ³ 之 48 小時樣本 每個季節 每站總和		3 3 10 10	23 23(兩季 46)	23 23	23 23(兩季 46)	23 23
6.參考方法之重複精密度 (P _j 或 RP _j) (PM _{2.5} 類型 II、III 或 PM _{2.5-10} 之 RP 以最大值表示)	5 μg/m ³ 或 7 %	2 μg/m ³ 或 5 %	10 %	10 %	10 %	10 %
7.候選方法之精密度 (CP) (PM _{2.5} 或 PM _{2.5-10})			10 %	15 %	15 %	15 %
8.參考方法與候選方法間之迴歸關係斜率	1 ± 0.10	1 ± 0.05	1 ± 0.10	1 ± 0.10	1 ± 0.10	1 ± 0.12

規格	PM ₁₀	PM _{2.5}			PM _{2.5-10}	
		類型 I	類型 II	類型 III	類型 II	類型 III
9. 參考方法與候選方法間之迴歸關係截距($\mu\text{g} / \text{m}^3$)	0 ± 5	0 ± 5	介於 13.55 - (15.05×斜率)(但不小於 -1.5) 及 16.56 - (15.05×斜率)(但不大於 1.5)	介於 13.55 - (15.05×斜率)(但不小於 -1.5) 及 16.56 - (15.05×斜率)(但不大於 1.5)	介於 13.55 - (15.05×斜率)(但不小於 -1.5) 及 16.56 - (15.05×斜率)(但不大於 1.5)	介於 13.55 - (15.05×斜率)(但不小於 -1.5) 及 16.56 - (15.05×斜率)(但不大於 1.5)
10. 參考方法與候選方法兩者間之相關性	≥ 0.97	≥ 0.97	≥ 0.93 ，當 $CCV \leq 0.4$ ； $\geq 0.85 + 0.2 \times CCV$ ，當 $0.5 \geq CCV \geq 0.4$ ； ≥ 0.95 ，當 $CCV \geq 0.5$ 。			

附註：1. 參考方法(reference method)係泛指人工稱重檢測方法。

2. 候選方法(candidate method)係指欲進行測試之方法。

3. R_j 表示參考方法檢測儀器採樣所得濃度範圍。

4. P_j 係參考方法檢測儀器所得濃度 $< 80 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 時，其精密度以計算樣品偏差值表示。

5. RP_j 係參考方法檢測儀器所得濃度 $> 80 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 時，其精密度以計算樣品偏差百分比表示。

6. 計算公式：

(1) 計算平均濃度

$$\bar{R}_j = \frac{\sum_{i=1}^3 R_{ij}}{3}$$

$$\bar{C}_j = \frac{\sum_{i=1}^3 C_{ij}}{3}$$

R_{ij} ：第 j 組檢測樣品中，參考方法之第 i 個採樣器所得濃度值($\mu\text{g} / \text{m}^3$)。

C_{ij} ：第 j 組檢測樣品中，候選方法之第 i 個採樣器所得濃度值($\mu\text{g} / \text{m}^3$)。

\bar{R}_j ：第 j 組檢測樣品中，參考方法之 3 個採樣器濃度平均值($\mu\text{g} / \text{m}^3$)。

\bar{C}_j ：第 j 組檢測樣品中，候選方法之 3 個採樣器濃度平均值($\mu\text{g} / \text{m}^3$)。

(2) 計算參考方法採樣器檢測所得濃度值之精密度

A. 當第 j 組檢測樣品之參考方法採樣器濃度範圍 $< 80 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 時，參考方法重複採樣之精密度計算公式為

$$P_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 R_{ij}^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{i=1}^3 R_{ij} \right]^2}{2}}$$

P_j ：第 j 組檢測樣品中，參考方法之重複採樣偏差值($\mu\text{g} / \text{m}^3$)。

B. 當第 j 組檢測樣品之參考方法採樣器濃度範圍 $> 80 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 時，參考方法重複採樣之精密度計算公式為

$$RP_j = \frac{1}{R_j} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 R_{ij}^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{i=1}^3 R_{ij} \right]^2}{2}} \times 100 \%$$

RP_j ：第 j 組檢測樣品中，參考方法之重複採樣偏差百分比(%)。

- (3) 篩選可接受之檢測樣品組。當第 j 組檢測樣品中參考方法之樣品濃度超過 $30 - 300 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 之範圍時，或者當精密度 P_j 或 RP_j 超過 $5 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 或 7% 之限值時，均需捨棄該 j 組全部檢測樣品。至少選擇 2 個位址進行測試，每個檢測位址上，篩選後可接受之檢測樣品組數目必須達 10 組(含)以上。
- (4) 線性回歸運算候選方法與參考方法樣品平均濃度，以決定該候選方法檢測儀器是否測試通過。針對每個檢測位址上，各組候選方法樣品之平均濃度(\bar{C}_j)與參考方法樣品之平均濃度(\bar{R}_j)進行線性回歸運算，當每個檢測位址均達到斜率符合 1 ± 0.1 、截距符合 $0 \pm 5 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 、相關係數符合 ≥ 0.97 之限值時，該候選方法檢測儀器為測試通過。

附錄六 空品測站金屬元素分析結果原始數據

表 A 新莊測站 Nano-Moudi 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag
		新莊 空品測站 第一次採樣															
1020520 M1T10	PM0.056-0.1	2.07	4.03	4.73	0.14	2.74	11.87	0.03	0.02	0.05	0.24	0.02	0.76	1.50	1.39	0.05	0.01
1020520 M1TA	PM0.056	1.79	4.46	1.43	0.23	2.83	9.63	0.00	0.17	0.20	0.11	0.01	0.34	1.84	2.12	0.04	0.01
1020521 M1T10	PM0.056-0.1	13.74	6.81	5.70	2.29	4.41	33.49	0.18	0.17	0.76	0.24	0.02	1.03	4.35	2.67	0.07	0.03
1020521 M1TA	PM0.056	1.63	4.28	6.65	0.70	2.78	12.63	0.02	0.16	0.18	0.11	0.02	0.71	2.02	1.84	0.07	0.01
1020522 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	6.62	1.61	0.00	3.42	8.36	0.00	0.04	0.22	0.26	0.02	0.61	2.18	2.31	0.06	0.01
1020522 M1TA	PM0.056	1.74	2.99	0.00	0.23	1.64	12.01	0.01	0.08	0.10	0.06	0.01	0.10	4.99	1.58	0.03	0.01
		新莊 空品測站 第二次採樣															
1020624 M1T10	PM0.056-0.1	2.87	2.99	3.15	0.78	1.23	4.02	0.04	0.09	2.81	0.13	0.01	0.32	0.09	1.00	0.03	0.00
1020624 M1TA	PM0.056	1.08	3.51	2.16	0.81	0.77	0.28	0.01	0.10	2.01	0.08	0.01	0.22	0.25	2.22	0.02	0.01
1020625 M1T10	PM0.056-0.1	2.94	6.58	4.61	1.14	5.02	1.91	0.04	0.06	5.06	0.19	0.02	0.52	0.92	1.77	0.05	0.00
1020625 M1TA	PM0.056	5.33	4.26	2.22	0.90	1.67	2.32	0.02	0.08	5.70	0.12	0.02	0.57	0.74	1.65	0.04	0.01
1020626 M1T10	PM0.056-0.1	11.78	3.67	2.81	0.72	9.99	24.34	0.24	0.10	4.57	0.20	0.02	0.52	1.05	1.89	0.06	0.01
1020626 M1TA	PM0.056	3.37	2.71	0.92	0.26	4.29	4.04	0.05	0.08	3.81	0.11	0.02	0.57	0.68	2.10	0.06	0.01
		新莊 空品測站 第三次採樣															
1021021 M1T10	PM0.056-0.1	7.24	4.00	4.19	0.21	3.15	3.69	0.04	2.55	0.17	1.47	0.01	0.21	0.22	2.18	0.03	0.01
1021021 M1TA	PM0.056	4.54	3.87	7.44	1.31	2.04	4.41	0.02	0.39	0.59	0.20	0.00	0.12	0.19	0.61	0.03	0.00
1021022 M1T10	PM0.056-0.1	3.68	1.68	3.93	0.47	1.02	1.22	0.01	0.08	0.06	0.09	0.00	0.14	0.11	0.56	0.02	0.00
1021022 M1TA	PM0.056	2.10	2.55	3.84	0.88	0.97	0.95	0.01	0.18	0.13	0.09	0.01	0.14	0.13	0.53	0.02	0.00
1021023 M1T10	PM0.056-0.1	0.38	2.44	2.46	0.33	0.60	0.44	0.00	0.09	0.05	0.12	0.01	0.13	0.11	0.31	0.02	0.04
1021023 M1TA	PM0.056	2.00	1.84	4.83	0.79	0.69	0.03	0.01	0.09	0.05	0.06	0.00	0.11	1.01	0.53	0.01	0.00
1021024 M1T10	PM0.056-0.1	1.58	3.11	6.78	1.09	3.67	1.14	0.01	0.12	0.15	0.16	0.01	0.15	0.18	0.59	0.01	0.00
1021024 M1TA	PM0.056	0.97	3.09	4.44	0.70	2.12	1.25	0.01	0.07	0.02	0.12	0.01	0.13	0.31	0.38	0.02	0.00

表 A 續、新莊測站 Nano-Moudi 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Zr	Nb	Ge	Rb	Cs	Ga
		新莊 空品測站 第一次採樣															
1020520 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.15	0.00	0.32	0.24	0.66	0.02	0.01	0.03	0.03	0.29	0.00	0.01	0.00	0.01
1020520 M1TA	PM0.056	0.00	0.08	0.12	0.00	0.19	0.20	0.46	0.02	0.01	0.03	0.04	0.26	0.00	0.01	0.00	0.01
1020521 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.26	0.22	0.00	0.55	0.15	0.72	0.05	0.01	0.02	0.07	0.31	0.01	0.01	0.00	0.02
1020521 M1TA	PM0.056	0.02	0.20	0.16	0.00	0.34	0.22	0.87	0.05	0.00	0.04	0.04	0.35	0.01	0.01	0.00	0.01
1020522 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.14	0.15	0.01	0.52	0.23	0.52	0.03	0.01	0.05	0.05	0.27	0.01	0.01	0.00	0.02
1020522 M1TA	PM0.056	0.01	0.08	0.05	0.00	0.10	0.14	0.58	0.03	0.00	0.03	0.02	0.32	0.00	0.01	0.00	0.01
		新莊 空品測站 第二次採樣															
1020624 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.09	0.07	0.00	0.23	0.08	0.13	0.03	0.00	0.04	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
1020624 M1TA	PM0.056	0.01	0.13	0.06	0.00	0.28	0.06	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1020625 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.13	0.12	0.01	0.61	0.22	0.18	0.04	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01
1020625 M1TA	PM0.056	0.01	0.15	0.13	0.01	0.40	0.19	0.18	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01
1020626 M1T10	PM0.056-0.1	0.03	0.18	0.13	0.01	0.68	0.25	0.11	0.06	0.00	0.04	0.03	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02
1020626 M1TA	PM0.056	0.03	0.21	0.13	0.01	0.49	0.16	0.12	0.06	0.00	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01
		新莊 空品測站 第三次採樣															
1021021 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.07	0.00	0.38	0.18	0.16	0.02	0.00	0.02	0.02	0.10	0.01	0.02	0.00	0.09
1021021 M1TA	PM0.056	0.00	0.02	0.03	0.00	0.16	0.08	0.12	0.01	0.00	0.02	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00	0.02
1021022 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.03	0.03	0.00	0.10	0.19	0.06	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01
1021022 M1TA	PM0.056	0.00	0.04	0.04	0.00	0.14	0.09	0.16	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01
1021023 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.03	0.04	0.00	0.16	0.13	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
1021023 M1TA	PM0.056	0.01	0.03	0.02	0.00	0.38	0.06	0.34	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1021024 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.04	0.07	0.00	0.31	0.17	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01
1021024 M1TA	PM0.056	0.00	0.03	0.04	0.00	0.19	0.07	0.13	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01

表 B 中山測站 Nano-Moudi 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag
		中山 空品測站 第一次採樣															
1020513 M1T10	PM0.056-0.1	5.06	4.64	3.05	0.73	5.21	19.43	0.02	0.04	0.23	0.12	0.01	0.32	1.09	1.81	0.02	0.03
1020513 M1TA	PM0.056	1.09	3.28	2.33	1.08	3.57	16.17	0.01	0.02	0.04	0.08	0.00	0.09	0.91	0.89	0.02	0.02
1020514 M1T10	PM0.056-0.1	0.91	3.29	1.54	0.01	3.52	12.68	0.00	0.01	0.05	0.08	0.01	0.31	0.63	1.15	0.02	0.02
1020514 M1TA	PM0.056	2.63	4.64	9.13	1.69	5.43	16.97	0.03	0.07	0.09	0.17	0.01	0.29	0.79	0.87	0.02	0.02
1020515 M1T10	PM0.056-0.1	11.24	8.33	10.92	0.93	7.16	19.06	0.07	4.30	0.69	0.20	0.01	0.35	0.58	3.23	0.04	0.33
1020515 M1TA	PM0.056	1.98	3.32	5.39	2.83	2.49	13.37	0.01	0.27	0.00	0.04	0.00	0.10	0.84	0.92	0.02	0.01
		中山 空品測站 第二次採樣															
1020614 M1T10	PM0.056-0.1	1.42	12.74	3.60	0.87	1.52	8.19	0.01	0.14	2.39	0.12	0.01	0.32	0.22	0.70	0.03	0.00
1020614 M1TA	PM0.056	6.28	22.18	14.59	1.95	3.02	8.42	0.04	0.07	1.56	0.18	0.01	0.47	1.18	2.45	0.02	0.01
1020615 M1T10	PM0.056-0.1	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	3.57	0.01	0.00	0.43	0.00	0.00	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00
1020615 M1TA	PM0.056	*84	10.90	*38	4.63	2.66	*190	1.85	0.17	4.09	0.09	0.01	0.30	0.30	1.01	0.01	0.00
1020616 M1T10	PM0.056-0.1	1.51	12.65	3.65	0.63	1.89	3.26	0.02	0.02	1.64	0.22	0.01	0.49	0.39	1.22	0.06	0.00
1020616 M1TA	PM0.056	0.00	24.59	1.75	0.33	0.42	0.00	0.00	ND	0.40	0.22	0.01	0.27	0.31	0.73	0.05	0.00
		中山 空品測站 第三次採樣															
1021028 M1T10	PM0.056-0.1	3.06	3.86	7.34	1.49	2.22	2.18	0.02	0.07	0.10	0.09	0.00	0.09	0.09	0.10	0.00	ND
1021028 M1TA	PM0.056	3.00	2.54	7.76	1.54	2.13	2.73	0.02	0.19	0.25	0.08	0.00	0.08	0.20	0.31	0.01	0.00
1021029 M1T10	PM0.056-0.1	1.58	0.78	5.88	0.65	0.37	ND	0.00	0.08	0.04	0.03	0.00	0.12	0.03	0.19	0.00	0.01
1021029 M1TA	PM0.056	2.13	1.31	6.12	1.37	1.00	1.73	0.02	0.25	0.37	0.02	0.00	0.06	0.60	0.18	ND	ND
1021030 M1T10	PM0.056-0.1	5.87	2.13	5.05	1.10	1.35	1.33	0.02	0.10	0.20	0.04	0.00	0.08	0.05	0.28	0.02	0.00
1021030 M1TA	PM0.056	1.09	3.27	5.00	0.88	1.24	0.31	0.01	0.10	0.24	0.04	0.00	0.06	0.31	0.94	0.01	0.01

註:*數值表疑問數據，可能由於污染。

表 B 續、中山測站 Nano-Mouidi 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Zr	Nb	Ge	Rb	Cs	Ga
		中山 空品測站 第一次採樣															
1020513 M1T10	PM0.056-0.1	0.03	0.12	0.10	0.00	0.53	0.29	0.61	0.02	0.01	0.06	0.04	0.45	0.00	0.01	0.00	0.01
1020513 M1TA	PM0.056	0.01	0.09	0.04	0.00	0.24	0.11	0.58	0.02	0.00	0.04	0.02	0.37	0.00	0.01	0.00	0.00
1020514 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.07	0.00	0.22	0.11	0.55	0.01	0.00	0.03	0.05	0.34	0.00	0.01	0.00	0.00
1020514 M1TA	PM0.056	0.01	0.11	0.07	0.00	0.35	0.11	0.49	0.03	0.00	0.03	0.02	0.25	0.00	0.02	0.00	0.01
1020515 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.19	0.10	0.00	0.36	0.16	0.59	0.05	0.00	0.05	0.08	0.40	0.00	0.01	0.00	0.15
1020515 M1TA	PM0.056	0.00	0.10	0.03	0.00	0.13	0.06	0.49	0.03	0.00	0.05	0.03	0.38	0.00	0.01	0.00	0.01
		中山 空品測站 第二次採樣															
1020614 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.11	0.11	0.00	0.30	0.16	0.24	0.04	0.00	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01
1020614 M1TA	PM0.056	0.02	0.48	0.05	0.00	0.52	0.06	0.22	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
1020615 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.02	0.03	0.00	0.09	0.15	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	ND
1020615 M1TA	PM0.056	0.01	0.17	0.10	0.00	0.31	0.11	0.12	0.03	0.01	0.02	0.15	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02
1020616 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.23	0.09	0.00	0.33	0.29	0.29	0.07	0.00	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02
1020616 M1TA	PM0.056	0.01	0.23	0.05	0.00	0.16	0.14	0.25	0.07	0.00	0.03	0.01	0.01	0.03	0.00	ND	0.01
		中山 空品測站 第三次採樣															
1021028 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	ND	0.00	0.00	0.08	0.13	0.06	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
1021028 M1TA	PM0.056	0.00	0.02	0.02	0.00	0.17	0.07	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1021029 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.05	ND	0.00	0.03	0.07	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1021029 M1TA	PM0.056	0.00	0.00	ND	0.00	0.08	0.01	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
1021030 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	ND	ND	0.00	0.08	0.06	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	ND	0.00	0.01	0.00	0.00
1021030 M1TA	PM0.056	0.00	0.02	0.01	0.00	0.24	0.03	0.13	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00

表 C 竹東測站 Nano-Moudi 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (µm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag
竹東 空品測站 第一次採樣																	
1020527 M1T10	PM0.056-0.1	0.74	0.91	3.33	0.42	2.45	10.13	0.02	0.13	0.05	0.07	0.08	0.06	4.45	0.43	0.01	0.01
1020527 M1TA	PM0.056	1.93	2.26	*48	1.68	4.05	13.01	0.04	0.07	0.27	0.10	0.00	0.45	1.20	0.60	0.01	0.00
1020528 M1T10	PM0.056-0.1	2.32	2.60	6.02	1.33	6.37	7.72	0.02	0.02	0.12	0.14	0.01	0.13	0.09	0.73	0.06	0.01
1020528 M1TA	PM0.056	0.70	1.60	2.06	0.52	2.26	4.64	0.01	0.12	0.12	0.04	0.00	0.04	2.39	0.08	0.03	0.00
1020529 M1T10	PM0.056-0.1	0.61	3.08	2.35	0.30	3.97	3.41	0.02	0.04	0.03	0.11	0.01	0.18	2.21	0.40	0.04	0.00
1020529 M1TA	PM0.056	2.04	1.38	2.01	0.29	1.39	5.03	0.03	0.11	0.07	0.03	0.00	0.08	2.46	0.00	0.02	0.00
1020530 M1T10	PM0.056-0.1	2.34	0.50	13.53	1.60	4.02	5.42	0.03	0.05	0.06	0.04	0.00	0.20	1.20	0.99	0.01	0.01
1020530 M1TA	PM0.056	3.39	8.70	5.64	1.92	3.34	9.92	0.04	0.07	0.38	0.12	0.02	0.80	1.47	2.14	0.02	0.00
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1020603 M1T10	PM0.056-0.1	2.80	3.45	8.75	0.87	7.01	4.62	0.04	0.57	0.08	0.09	0.01	0.24	1.30	1.12	0.03	0.01
1020603 M1TA	PM0.056	2.47	5.00	6.13	1.35	2.64	7.96	0.04	0.10	0.26	0.04	0.00	0.30	0.30	0.36	0.01	0.00
1020604 M1T10	PM0.056-0.1	1.70	0.00	3.50	0.61	2.77	5.17	0.03	0.04	0.10	0.07	0.00	0.48	0.55	0.14	0.00	0.00
1020604 M1TA	PM0.056	5.94	*66	1.89	1.52	0.74	3.60	0.03	0.27	1.54	0.89	0.01	0.21	3.81	*36	0.01	0.03
1020605 M1T10	PM0.056-0.1	2.84	0.67	2.25	0.25	5.24	1.01	0.01	0.08	0.14	0.07	0.01	0.24	0.36	2.83	0.01	0.00
1020605 M1TA	PM0.056	0.48	7.79	6.06	0.71	2.65	4.92	0.03	0.08	0.17	0.17	0.01	0.61	0.36	0.83	0.02	0.00
1020606 M1T10	PM0.056-0.1	0.38	1.17	1.92	0.19	1.73	4.90	0.01	0.03	0.61	0.04	0.00	0.11	0.23	0.19	0.01	0.00
1020606 M1TA	PM0.056	0.13	0.35	1.53	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.13	0.10	0.00	0.00
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1020629 M1T10	PM0.056-0.1	3.48	2.92	5.00	0.49	7.02	19.91	0.05	0.10	0.39	0.04	0.00	0.08	0.03	0.29	0.01	0.00
1020629 M1TA	PM0.056	2.76	2.54	4.79	0.96	5.98	12.79	0.02	0.02	3.17	0.04	0.00	0.09	0.11	0.73	0.01	0.00
1020630 M1T10	PM0.056-0.1	2.81	1.72	7.64	0.94	3.53	22.77	0.05	0.04	0.10	0.02	0.00	0.06	0.01	0.26	0.00	0.00
1020630 M1TA	PM0.056	0.61	2.13	0.76	0.01	1.20	9.09	0.00	0.01	0.01	ND	0.00	0.03	0.03	0.05	0.00	0.00
1020701 M1T10	PM0.056-0.1	0.23	1.53	9.31	0.92	1.59	10.61	0.01	0.00	0.20	0.03	0.00	0.04	0.06	0.26	0.00	ND
1020701 M1TA	PM0.056	2.47	1.79	0.65	0.38	2.72	11.23	0.02	0.07	0.63	0.04	0.00	0.08	0.05	0.28	0.00	0.15
1020702 M1T10	PM0.056-0.1	0.31	1.42	6.95	0.40	12.58	13.54	0.01	0.02	0.49	0.02	0.00	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00
1020702 M1TA	PM0.056	0.74	0.67	20.34	3.08	1.03	3.76	0.02	ND	ND	0.00	0.00	0.01	0.02	0.16	ND	0.00
1020703 M1T10	PM0.056-0.1	0.16	0.17	2.93	0.35	0.33	17.39	0.01	0.01	0.05	0.01	0.00	0.07	0.02	0.02	0.00	0.00
1020703 M1TA	PM0.056	2.42	1.49	ND	ND	0.15	7.24	0.04	0.04	0.03	0.01	0.00	0.08	0.00	0.12	0.01	0.00
1020704 M1T10	PM0.056-0.1	0.68	3.93	23.80	3.16	8.45	11.07	0.04	0.07	0.44	0.12	0.00	0.29	0.05	0.75	0.01	0.00
1020704 M1TA	PM0.056	ND	ND	8.77	0.95	ND	0.55	0.00	0.00	ND	ND	0.00	0.03	ND	ND	0.00	0.00
1020705 M1T10	PM0.056-0.1	2.62	0.66	7.37	0.92	1.25	9.85	0.01	0.04	0.25	0.03	0.00	0.03	0.17	0.30	0.00	0.00
1020705 M1TA	PM0.056	*50	1.62	2.37	0.63	1.30	ND	ND	0.09	0.09	0.04	0.00	0.03	0.10	0.18	0.00	0.00
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1021002 M1T10	PM0.056-0.1	ND	ND	1.08	ND	0.02	2.90	ND	0.00	ND	ND	ND	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
1021002 M1TA	PM0.056	7.69	2.11	0.00	0.07	1.88	4.98	0.03	0.03	0.39	0.01	0.00	0.04	0.15	0.21	0.02	0.00
1021003 M1T10	PM0.056-0.1	2.29	0.85	3.50	0.17	1.36	9.98	0.07	0.03	0.07	0.01	0.00	0.14	0.05	0.18	0.01	ND
1021003 M1TA	PM0.056	3.06	0.04	1.43	ND	ND	8.75	0.07	0.10	0.11	ND	0.00	0.02	0.04	0.20	0.02	ND

表 C 續、竹東測站 Nano-Moudi 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Zr	Nb	Ge	Rb	Cs	Ga
竹東 空品測站 第一次採樣																	
1020527 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.12	0.03	0.00	0.12	0.07	0.48	0.02	0.00	0.03	0.02	0.26	0.00	0.01	0.00	0.01
1020527 M1TA	PM0.056	0.01	0.13	0.04	0.00	0.14	0.05	0.49	0.03	0.00	0.03	0.06	0.77	0.00	0.01	0.00	0.00
1020528 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.19	0.07	0.00	0.34	0.06	0.42	0.07	0.00	0.06	0.03	0.48	0.00	0.02	0.00	0.00
1020528 M1TA	PM0.056	0.01	0.08	0.03	0.00	0.08	0.03	0.45	0.02	0.00	0.05	0.03	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00
1020529 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.11	0.05	0.00	0.37	0.09	0.39	0.03	0.00	0.03	0.03	0.39	0.00	0.01	0.00	0.01
1020529 M1TA	PM0.056	0.00	0.06	0.03	0.00	0.13	0.04	0.31	0.02	0.00	0.03	0.01	0.29	0.00	0.00	ND	0.00
1020530 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.06	0.05	0.00	0.18	0.27	0.26	0.03	0.00	0.04	0.02	0.34	0.00	0.01	0.00	0.01
1020530 M1TA	PM0.056	0.00	0.06	0.03	0.00	0.05	0.09	1.32	0.02	0.00	0.05	0.02	0.61	0.00	0.01	0.00	0.00
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1020603 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.27	0.18	0.00	0.49	0.14	0.26	0.06	0.00	0.03	0.03	0.43	0.00	0.02	0.00	0.02
1020603 M1TA	PM0.056	0.01	0.12	0.06	0.00	0.11	0.05	0.81	0.02	0.00	0.02	0.02	0.39	0.00	0.01	0.00	0.00
1020604 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.09	0.02	0.00	0.07	0.05	0.25	0.02	0.00	0.03	0.02	0.29	0.00	0.01	0.00	0.00
1020604 M1TA	PM0.056	0.04	1.57	0.04	0.00	0.80	0.06	0.36	0.02	0.00	0.04	0.21	0.26	0.00	0.00	0.00	0.01
1020605 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.29	0.05	0.00	0.36	0.07	0.19	0.03	0.00	0.04	0.01	0.28	0.00	0.01	0.00	0.01
1020605 M1TA	PM0.056	0.02	0.32	0.05	0.00	0.18	0.06	1.06	0.03	0.00	0.04	0.01	0.26	0.00	0.01	0.00	0.00
1020606 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.08	0.02	0.00	0.14	0.15	0.23	0.02	0.00	0.01	0.01	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00
1020606 M1TA	PM0.056	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.19	0.01	0.01	0.04	0.01	0.25	0.00	0.00	ND	0.00
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1020629 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.14	0.03	0.00	0.19	0.11	0.11	0.06	0.00	0.03	0.02	0.21	0.00	0.01	0.00	0.01
1020629 M1TA	PM0.056	0.02	0.25	0.03	0.00	0.30	0.05	0.12	0.06	0.00	0.03	0.02	0.19	0.00	0.01	0.00	0.00
1020630 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.17	0.02	0.00	0.08	0.06	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
1020630 M1TA	PM0.056	0.01	0.15	0.01	0.00	0.03	0.02	0.07	0.01	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
1020701 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.04	0.01	0.00	0.05	0.04	0.06	0.00	0.00	0.02	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
1020701 M1TA	PM0.056	0.01	0.07	0.02	0.00	0.10	0.02	0.10	0.01	0.00	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
1020702 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00
1020702 M1TA	PM0.056	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.03	ND	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
1020703 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	ND	0.00	0.00	0.02	0.05	0.13	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1020703 M1TA	PM0.056	0.00	0.03	0.00	0.00	0.05	0.02	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
1020704 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.02	0.02	0.00	0.15	0.04	0.13	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
1020704 M1TA	PM0.056	0.00	0.00	ND	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00	0.04	ND	0.01	0.00	ND	0.00	0.00
1020705 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10	0.04	0.11	ND	0.00	0.03	0.00	ND	0.00	0.00	0.00	0.00
1020705 M1TA	PM0.056	0.00	0.03	0.01	0.00	0.10	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1021002 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.01	0.01	0.00	ND	0.10	ND	0.01	0.00	ND	0.01	0.27	0.00	0.00	0.00	ND
1021002 M1TA	PM0.056	0.00	0.04	0.01	0.00	0.56	0.02	0.03	0.02	0.00	0.02	0.01	0.16	0.00	0.01	0.00	0.00
1021003 M1T10	PM0.056-0.1	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00
1021003 M1TA	PM0.056	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00

表 D 新莊測站 Dichot 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag
		新莊 空品測站 第一次採樣															
1020520 D1TC	PM2.5-10	330	293	600	138	135	349	2.34	21.08	72.72	5.25	0.31	3.83	7.41	18.44	3.62	0.05
1020520 D1TF	PM2.5	59	143	206	29	94	63	0.48	3.36	14.72	16.90	0.24	7.48	5.11	40.04	1.01	0.07
1020521 D1TC	PM2.5-10	422	456	209	110	136	541	3.17	37.31	122.66	6.31	0.49	7.93	12.46	30.56	2.61	0.05
1020521 D1TF	PM2.5	96	210	259	32	124	73	0.69	8.78	28.91	18.71	0.33	7.67	10.12	69.16	1.28	0.09
1020522 D1TC	PM2.5-10	319	260	403	103	111	330	2.01	16.33	63.69	4.27	0.27	2.30	9.10	24.85	1.41	0.03
1020522 D1TF	PM2.5	57	166	182	28	75	55	0.57	5.25	23.04	14.83	0.22	6.64	7.59	44.46	0.88	0.09
		新莊 空品測站 第二次採樣															
1020624 D1TC	PM2.5-10	334	362	230	99	141	439	2.42	14.63	45.96	6.74	0.30	3.58	6.92	15.73	0.70	0.05
1020624 D1TF	PM2.5	92	92	100	23	69	39	0.50	2.59	8.61	6.22	0.11	3.42	3.44	29.24	0.40	0.04
1020625 D1TC	PM2.5-10	798	604	543	270	192	902	7.19	15.23	89.16	10.37	0.54	4.18	7.31	16.73	0.40	0.04
1020625 D1TF	PM2.5	439	281	278	134	223	266	2.58	4.43	25.46	10.40	0.31	4.80	9.12	36.38	0.54	0.09
1020626 D1TC	PM2.5-10	1118	742	726	355	231	1049	9.27	17.89	86.93	13.81	0.50	5.36	6.65	20.22	0.41	0.04
1020626 D1TF	PM2.5	378	296	279	149	306	272	2.93	4.33	31.73	12.64	0.26	4.77	10.41	42.12	0.61	0.06
		新莊 空品測站 第三次採樣															
1021021 D1TC	PM2.5-10	519	599	2023	404	245	800	5.67	21.88	79.90	10.30	0.43	3.63	6.23	18.46	0.54	0.08
1021021 D1TF	PM2.5	230	295	398	109	350	128	1.77	6.60	17.77	29.15	0.21	4.55	6.61	53.47	0.71	0.19
1021022 D1TC	PM2.5-10	152	147	1450	194	107	146	1.99	6.17	26.52	2.39	0.14	0.83	2.26	6.51	0.26	0.01
1021022 D1TF	PM2.5	117	243	495	105	186	106	1.96	3.67	13.94	23.15	0.17	4.52	5.61	51.12	0.82	0.09
1021023 D1TC	PM2.5-10	31	33	696	92	50	40	0.79	1.91	4.57	ND	0.04	0.38	0.68	ND	0.01	0.01
1021023 D1TF	PM2.5	62	237	452	78	159	43	0.88	2.05	13.20	30.16	0.13	4.00	4.82	47.59	0.75	0.04
1021024 D1TC	PM2.5-10	918	772	2920	507	361	1062	8.58	24.45	97.61	16.79	0.45	2.39	4.31	17.77	0.45	0.04
1021024 D1TF	PM2.5	403	361	681	205	434	198	2.70	5.73	28.81	29.91	0.22	3.50	6.11	56.89	0.74	0.26

表 D 續、新莊測站 Dichot 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Zr	Nb	Ge	Rb	Cs	Ga
		新莊 空品測站 第一次採樣															
1020520 D1TC	PM2.5-10	0.09	1.06	1.12	0.02	6.26	1.23	4.91	0.14	0.09	0.07	2.36	0.65	0.02	0.37	0.02	0.78
1020520 D1TF	PM2.5	0.26	1.59	1.55	0.06	10.04	5.39	5.39	0.56	0.02	0.28	0.58	0.34	0.08	0.35	0.03	0.35
1020521 D1TC	PM2.5-10	0.15	1.85	1.93	0.03	7.34	1.23	7.48	0.17	0.18	0.07	3.78	0.83	0.02	0.57	0.03	1.33
1020521 D1TF	PM2.5	0.66	3.61	3.14	0.11	16.46	3.61	6.06	1.04	0.04	0.48	1.30	0.33	0.12	0.54	0.07	0.66
1020522 D1TC	PM2.5-10	0.11	1.19	1.12	0.01	7.73	0.71	4.84	0.09	0.07	0.00	2.04	0.44	0.02	0.28	0.01	0.60
1020522 D1TF	PM2.5	0.29	2.14	1.54	0.07	13.07	5.06	3.58	0.49	0.04	0.29	0.95	0.56	0.08	0.30	0.03	0.41
		新莊 空品測站 第二次採樣															
1020624 D1TC	PM2.5-10	0.16	1.21	0.97	0.01	5.18	0.83	5.06	0.08	0.13	0.05	2.98	0.37	0.02	0.67	0.03	0.58
1020624 D1TF	PM2.5	0.18	1.95	1.08	0.03	5.45	0.86	1.64	0.31	0.02	0.12	0.58	0.06	0.04	0.27	0.02	0.18
1020625 D1TC	PM2.5-10	0.08	1.36	0.84	0.03	6.19	1.85	7.89	0.21	0.29	0.20	4.00	0.63	0.04	1.05	0.06	0.77
1020625 D1TF	PM2.5	0.31	3.96	1.25	0.14	10.81	3.49	3.08	0.63	0.14	0.55	1.23	0.28	0.09	1.24	0.07	0.46
1020626 D1TC	PM2.5-10	0.05	1.03	0.73	0.02	4.40	2.14	4.70	0.25	0.42	0.22	3.96	0.85	0.04	1.42	0.09	0.93
1020626 D1TF	PM2.5	0.46	3.93	1.08	0.14	11.20	4.79	2.30	0.72	0.15	0.82	1.15	0.29	0.09	1.56	0.08	0.43
		新莊 空品測站 第三次採樣															
1021021 D1TC	PM2.5-10	0.10	0.80	0.65	0.04	6.77	1.47	4.77	0.28	0.20	0.06	1.92	0.23	0.03	1.26	0.08	0.88
1021021 D1TF	PM2.5	0.75	2.41	1.76	0.47	50.33	6.20	3.75	2.14	0.06	1.35	0.59	0.04	0.21	2.52	0.37	0.69
1021022 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.12	0.29	0.00	1.53	0.37	1.50	0.34	0.04	0.05	0.65	0.05	0.01	0.38	0.02	0.23
1021022 D1TF	PM2.5	0.47	1.48	1.68	0.21	26.62	6.20	3.94	3.20	0.03	0.65	0.35	0.03	0.12	1.00	0.12	0.44
1021023 D1TC	PM2.5-10	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.44	ND	0.01	0.03	0.11	0.00	0.01	0.09	0.00	0.06
1021023 D1TF	PM2.5	0.44	1.29	1.26	0.13	13.01	4.89	3.72	0.95	0.02	0.51	0.20	0.02	0.10	0.48	0.05	0.30
1021024 D1TC	PM2.5-10	0.12	0.67	0.39	0.04	6.90	1.97	4.02	0.41	0.35	0.17	2.16	0.25	0.04	1.78	0.12	1.07
1021024 D1TF	PM2.5	0.80	1.75	1.56	0.49	45.91	4.85	3.51	2.45	0.10	1.17	0.74	0.05	0.20	2.65	0.36	0.82

表 E 中山測站 Dichot 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag
		中山 空品測站 第一次採樣															
1020513 D1TC	PM2.5-10	239	366	99	52	106	287	1.27	17.85	22.84	4.95	0.13	1.62	12.17	15.91	0.73	0.06
1020513 D1TF	PM2.5	7	9	4	2	2	5	0.03	1.17	0.34	0.23	0.01	1.18	0.49	0.77	0.03	0.01
1020514 D1TC	PM2.5-10	228	402	161	59	117	335	1.57	20.69	24.47	5.78	0.15	3.48	14.80	17.78	0.81	0.03
1020514 D1TF	PM2.5	12	20	29	6	10	15	0.11	0.86	1.08	0.78	0.02	0.43	0.91	2.75	0.08	0.01
1020515 D1TC	PM2.5-10	302	529	247	92	123	419	2.02	26.96	36.42	6.42	0.22	6.35	18.72	22.14	1.12	0.03
1020515 D1TF	PM2.5	66	241	185	31	86	78	0.63	9.19	9.73	11.51	0.14	3.54	11.04	44.21	0.80	0.11
		中山 空品測站 第二次採樣															
1020614 D1TC	PM2.5-10	363	491	293	107	144	435	2.93	25.44	36.93	6.79	0.23	3.06	16.91	20.11	1.06	0.05
1020614 D1TF	PM2.5	63	192	225	31	106	76	0.95	8.66	13.76	13.90	0.24	9.58	13.13	61.67	0.83	0.18
1020615 D1TC	PM2.5-10	268	441	224	86	131	409	2.35	23.84	24.35	5.69	0.17	2.87	16.48	14.37	0.93	0.03
1020615 D1TF	PM2.5	13	38	80	11	36	9	0.15	1.46	1.48	2.74	0.07	2.20	4.70	13.72	0.31	0.02
1020616 D1TC	PM2.5-10	354	795	287	96	146	441	2.42	22.11	33.37	9.42	0.34	6.36	14.21	37.50	1.05	0.04
1020616 D1TF	PM2.5	94	298	184	35	192	88	2.57	10.73	11.21	11.37	0.34	10.49	12.40	92.55	1.26	0.13
		中山 空品測站 第三次採樣															
1021028 D1TC	PM2.5-10	262	303	1003	199	123	340	2.24	11.34	22.11	4.21	0.10	0.66	9.20	5.68	0.48	0.03
1021028 D1TF	PM2.5	95	129	222	49	111	46	0.66	4.90	6.71	4.16	0.07	1.77	3.58	12.76	0.31	0.02
1021029 D1TC	PM2.5-10	36	91	304	47	34	65	0.54	2.49	8.65	1.09	0.03	0.08	3.11	0.70	0.14	ND
1021029 D1TF	PM2.5	29	57	188	19	55	120	0.46	1.80	5.76	2.07	0.03	0.74	3.84	9.63	0.23	0.04
1021030 D1TC	PM2.5-10	214	284	985	175	120	236	1.94	7.57	26.47	3.88	0.09	0.33	8.13	4.32	0.41	0.00
1021030 D1TF	PM2.5	60	71	212	30	79	8	0.35	1.88	5.99	2.86	0.04	1.27	2.77	7.30	0.25	0.03

表 E 續、中山測站 Dichot 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Zr	Nb	Ge	Rb	Cs	Ga
		中山 空品測站 第一次採樣															
1020513 D1TC	PM2.5-10	0.09	1.61	2.02	0.01	2.82	1.06	3.36	0.11	0.07	0.07	2.70	0.60	0.01	0.39	0.02	0.66
1020513 D1TF	PM2.5	0.02	0.45	0.07	0.00	0.26	0.42	0.91	0.04	0.00	0.00	0.04	0.44	0.00	0.01	0.00	0.04
1020514 D1TC	PM2.5-10	0.08	1.68	2.21	0.02	3.28	0.80	3.81	0.11	0.09	0.05	2.95	0.40	0.01	0.42	0.02	0.73
1020514 D1TF	PM2.5	0.02	0.33	0.15	0.00	0.66	0.33	1.07	0.06	0.00	0.05	0.12	0.30	0.01	0.03	0.00	0.04
1020515 D1TC	PM2.5-10	0.09	2.09	2.72	0.01	3.25	0.86	5.26	0.10	0.09	0.08	4.12	0.62	0.01	0.43	0.03	0.95
1020515 D1TF	PM2.5	0.26	3.00	2.47	0.05	9.84	5.18	3.23	0.74	0.03	0.38	1.35	0.63	0.06	0.30	0.03	0.43
		中山 空品測站 第二次採樣															
1020614 D1TC	PM2.5-10	0.14	2.13	2.49	0.05	3.92	1.00	4.03	0.14	0.15	0.14	5.31	0.34	0.03	0.53	0.04	0.93
1020614 D1TF	PM2.5	0.50	4.46	4.85	0.16	18.55	5.39	2.97	0.92	0.04	0.54	1.16	0.07	0.12	0.40	0.04	0.63
1020615 D1TC	PM2.5-10	0.09	2.11	2.33	0.03	3.14	1.23	3.73	0.13	0.12	0.07	3.74	0.28	0.02	0.46	0.02	0.89
1020615 D1TF	PM2.5	0.11	0.65	1.08	0.05	3.90	3.52	0.73	0.28	0.01	0.17	0.29	0.02	0.03	0.14	0.01	0.11
1020616 D1TC	PM2.5-10	0.12	1.73	1.97	0.02	4.05	1.82	4.91	0.15	0.14	0.09	3.51	0.33	0.02	0.55	0.03	0.83
1020616 D1TF	PM2.5	0.66	5.10	3.77	0.15	24.00	19.17	4.15	1.27	0.09	0.87	1.00	0.07	0.23	0.49	0.04	0.75
		中山 空品測站 第三次採樣															
1021028 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.98	1.18	0.00	1.30	0.65	2.57	0.07	0.09	0.05	1.40	0.05	0.01	0.40	0.02	0.42
1021028 D1TF	PM2.5	0.10	0.56	0.83	0.04	5.17	4.00	0.89	0.42	0.02	0.15	0.53	ND	0.03	0.35	0.03	0.23
1021029 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.19	0.29	ND	0.04	0.17	0.53	ND	0.02	0.02	0.39	0.00	0.00	0.10	0.00	0.09
1021029 D1TF	PM2.5	0.06	0.40	0.36	0.02	1.89	1.96	0.57	0.25	0.01	0.10	0.28	0.00	0.02	0.17	0.02	0.08
1021030 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.66	0.91	0.00	0.81	0.72	1.34	0.06	0.05	0.03	1.14	0.05	0.01	0.34	0.02	0.30
1021030 D1TF	PM2.5	0.09	0.35	0.48	0.05	4.13	2.29	1.10	0.43	0.01	0.25	0.27	ND	0.02	0.26	0.03	0.10

表 F 竹東測站 Dichot 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (µm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag
竹東 空品測站 第一次採樣																	
1020527 D1TC	PM2.5-10	407	360	229	109	143	2602	4.40	5.76	36.53	6.78	0.18	2.63	4.25	10.84	0.19	0.02
1020527 D1TF	PM2.5	73	70	102	23	78	172	0.65	1.38	4.70	4.02	0.07	1.69	2.12	13.66	0.21	0.02
1020528 D1TC	PM2.5-10	378	320	221	100	142	2929	4.54	5.76	34.65	5.59	0.14	1.89	2.81	7.16	0.21	1.28
1020528 D1TF	PM2.5	60	42	70	17	82	118	0.48	1.16	2.86	2.46	0.10	2.31	2.14	8.89	0.49	0.06
1020529 D1TC	PM2.5-10	264	169	154	61	150	315	1.92	4.63	14.61	3.69	0.08	1.22	3.08	6.67	0.16	0.00
1020529 D1TF	PM2.5	44	49	66	17	79	41	0.45	1.39	3.39	3.54	0.06	1.90	3.38	12.79	0.37	0.07
1020530 D1TC	PM2.5-10	258	191	179	57	118	272	1.85	4.11	15.09	4.49	0.11	1.09	2.71	7.41	0.21	0.49
1020530 D1TF	PM2.5	44	53	282	42	78	41	0.65	1.40	2.89	3.98	0.08	2.72	2.60	17.57	0.38	0.02
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1020603 D1TC	PM2.5-10	520	423	730	201	199	1829	5.74	10.52	43.42	9.46	0.36	4.72	6.19	28.69	0.42	0.03
1020603 D1TF	PM2.5	68	84	182	28	129	74	0.59	2.18	6.07	8.48	0.13	3.34	5.90	38.64	0.49	0.07
1020604 D1TC	PM2.5-10	164	141	123	50	151	806	2.31	3.75	17.68	3.06	0.09	0.66	1.72	5.38	0.12	0.01
1020604 D1TF	PM2.5	60	65	111	20	95	119	0.55	1.83	4.79	4.05	0.08	4.34	4.22	19.74	0.25	0.03
1020605 D1TC	PM2.5-10	350	223	130	70	150	962	2.69	5.58	23.00	5.44	0.14	1.67	8.69	14.66	0.18	0.04
1020605 D1TF	PM2.5	46	49	65	15	64	73	0.35	1.17	5.06	3.57	0.07	1.99	4.68	17.72	0.21	0.03
1020606 D1TC	PM2.5-10	141	129	173	36	158	373	1.61	2.53	15.74	3.83	0.11	1.43	3.00	9.00	0.48	0.01
1020606 D1TF	PM2.5	35	39	43	8	51	22	0.29	0.86	2.63	3.26	0.06	1.43	2.52	15.26	0.57	0.02
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1020629 D1TC	PM2.5-10	367	338	453	179	218	1632	4.25	5.67	39.19	7.29	0.17	1.18	2.75	7.25	0.19	0.01
1020629 D1TF	PM2.5	183	106	164	66	231	156	1.18	1.89	9.93	3.88	0.10	2.14	1.66	13.68	0.28	0.02
1020630 D1TC	PM2.5-10	482	356	359	165	206	600	2.89	7.06	37.73	6.54	0.18	1.04	2.90	7.58	0.16	0.02
1020630 D1TF	PM2.5	110	64	111	38	137	48	0.64	1.57	6.41	2.55	0.07	1.60	1.20	8.26	0.15	0.02
1020701 D1TC	PM2.5-10	370	247	304	109	140	303	2.48	7.01	24.82	5.44	0.18	1.10	2.76	9.00	0.18	0.02
1020701 D1TF	PM2.5	122	73	133	32	157	43	0.71	2.16	6.67	5.35	0.10	2.68	2.37	23.17	0.34	0.04
1020702 D1TC	PM2.5-10	123	69	179	41	110	119	0.71	1.62	7.40	1.53	0.03	0.20	0.69	2.81	0.08	0.00
1020702 D1TF	PM2.5	18	6	42	6	36	0	0.15	0.45	2.48	0.60	0.02	0.59	0.37	3.47	0.06	0.01
1020703 D1TC	PM2.5-10	110	75	198	40	81	133	0.92	2.08	8.03	1.82	0.06	0.91	0.92	2.69	0.17	0.01
1020703 D1TF	PM2.5	36	24	134	18	60	28	0.37	0.96	2.57	1.32	0.03	0.83	0.82	4.55	0.14	0.01
1020704 D1TC	PM2.5-10	117	80	180	44	122	129	0.96	2.21	7.99	2.18	0.06	0.37	1.11	2.30	0.11	0.01
1020704 D1TF	PM2.5	79	50	162	29	119	51	0.57	1.78	4.70	2.06	0.05	0.86	1.47	6.64	0.16	0.01
1020705 D1TC	PM2.5-10	139	94	174	58	114	812	1.69	2.04	13.25	2.11	0.05	0.31	1.29	3.23	0.08	0.01
1020705 D1TF	PM2.5	33	20	79	16	75	80	0.30	0.91	2.22	1.50	0.03	0.54	1.05	4.08	0.11	0.01
竹東 空品測站 第四次採樣																	
1020722 D1TC	PM2.5-10	172	210	266	62	131	113	1.29	4.74	16.31	5.23	0.19	1.31	ND	8.31	0.41	0.16
1020722 D1TF	PM2.5	82	143	129	20	173	35	0.61	2.08	5.49	7.94	0.15	4.31	*88	*75	0.46	0.16
1020723 D1TC	PM2.5-10	115	59	97	24	59	50	0.57	1.36	8.21	1.12	0.03	0.05	0.36	0.78	0.04	ND
1020723 D1TF	PM2.5	69	53	134	20	155	12	0.62	2.42	4.75	4.49	0.09	3.28	5.87	26.95	0.42	0.18
1020724 D1TC	PM2.5-10	129	82	187	39	128	117	1.09	2.45	11.01	1.84	0.06	0.57	1.21	3.59	0.08	0.01
1020724 D1TF	PM2.5	47	28	76	14	79	12	0.32	1.91	2.78	2.31	0.05	1.62	1.65	12.16	0.29	0.03
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1021002 D1TC	PM2.5-10	348	274	773	192	114	375	2.85	4.30	25.36	4.55	0.15	3.65	1.44	2.83	0.12	0.00
1021002 D1TF	PM2.5	310	240	560	169	307	171	2.52	5.20	15.49	16.37	0.17	3.28	6.97	*56	0.59	0.14
1021003 D1TC	PM2.5-10	126	94	1173	201	101	123	1.73	1.93	8.26	1.79	0.05	0.35	0.89	2.27	0.07	ND
1021003 D1TF	PM2.5	29	12	248	33	33	11	0.30	0.28	1.55	0.97	0.01	0.41	0.99	5.07	0.06	0.02

表 F 續、竹東測站 Dichot 標本之金屬元素分析結果(單位：ng/m³)。

Sample ID	Cutoff size (μm)	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	V	Cr	As	Y	Se	Zr	Nb	Ge	Rb	Cs	Ga
竹東 空品測站 第一次採樣																	
1020527 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.38	0.19	0.05	2.38	0.80	2.02	0.11	0.13	0.08	1.42	0.46	0.02	1.13	0.11	0.30
1020527 D1TF	PM2.5	0.16	1.57	0.38	0.02	3.82	1.97	1.41	0.43	0.02	0.22	0.27	0.72	0.03	0.27	0.02	0.13
1020528 D1TC	PM2.5-10	0.08	1.35	0.29	0.02	3.21	0.73	3.61	0.43	0.14	0.02	1.60	0.81	0.02	1.07	0.10	0.30
1020528 D1TF	PM2.5	0.46	11.59	0.99	0.02	3.24	1.88	1.97	1.11	0.01	0.25	0.20	0.47	0.04	0.27	0.01	0.10
1020529 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.45	0.23	0.02	1.48	0.53	2.08	0.08	0.08	0.02	0.89	0.56	0.01	0.43	0.03	0.22
1020529 D1TF	PM2.5	0.18	2.84	0.64	0.02	5.18	2.55	1.34	0.38	0.02	0.23	0.22	0.46	0.03	0.21	0.01	0.12
1020530 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.32	0.24	0.02	1.66	1.07	1.92	0.07	0.08	0.02	0.84	0.50	0.01	0.39	0.02	0.20
1020530 D1TF	PM2.5	0.12	0.83	0.57	0.04	4.54	5.81	1.63	0.41	0.02	0.20	0.25	0.48	0.06	0.17	0.01	0.14
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1020603 D1TC	PM2.5-10	0.11	0.93	1.06	0.29	5.32	1.49	5.17	0.33	0.20	0.06	2.88	0.90	0.03	1.15	0.10	0.51
1020603 D1TF	PM2.5	0.37	3.35	3.80	0.13	10.78	4.69	1.76	1.18	0.02	0.60	0.56	0.35	0.08	0.49	0.04	0.26
1020604 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.18	0.24	0.34	1.43	0.48	1.64	0.08	0.06	0.06	0.90	0.42	0.01	0.58	0.05	0.16
1020604 D1TF	PM2.5	0.22	2.58	1.12	0.24	6.05	2.21	1.69	0.81	0.03	0.51	0.40	0.39	0.05	0.43	0.05	0.19
1020605 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.58	0.34	0.63	2.60	0.61	2.57	0.11	0.09	0.06	1.50	0.51	0.01	0.65	0.06	0.27
1020605 D1TF	PM2.5	0.19	3.11	0.67	0.38	6.35	1.92	1.39	0.52	0.03	0.32	0.39	0.37	0.04	0.25	0.03	0.13
1020606 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.39	0.24	0.41	1.33	0.92	2.27	0.10	0.04	0.06	0.75	0.52	0.02	0.65	0.07	0.12
1020606 D1TF	PM2.5	0.12	1.37	0.43	0.18	4.77	4.01	1.32	0.49	0.02	0.44	0.24	0.30	0.05	0.19	0.03	0.12
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1020629 D1TC	PM2.5-10	0.06	0.29	0.24	0.02	1.39	1.46	1.51	0.23	0.14	0.15	1.34	0.14	0.02	0.87	0.06	0.27
1020629 D1TF	PM2.5	0.24	2.04	0.42	0.04	4.88	4.76	0.92	1.22	0.05	0.42	0.41	0.07	0.06	0.71	0.03	0.14
1020630 D1TC	PM2.5-10	0.06	0.57	0.34	0.04	2.13	1.23	1.40	0.13	0.20	0.10	1.53	0.15	0.01	0.84	0.04	0.34
1020630 D1TF	PM2.5	0.34	2.69	0.50	0.03	3.61	3.79	0.47	0.35	0.03	0.47	0.24	0.02	0.03	0.44	0.02	0.10
1020701 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.39	0.31	0.02	2.11	0.91	1.33	0.12	0.16	0.09	1.21	0.11	0.02	0.62	0.04	0.31
1020701 D1TF	PM2.5	0.33	2.33	0.73	0.10	7.60	4.94	0.97	0.71	0.04	0.47	0.31	0.03	0.06	0.52	0.08	0.24
1020702 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.05	0.07	0.00	0.63	0.31	0.27	0.02	0.04	0.00	0.27	0.03	0.00	0.22	0.01	0.07
1020702 D1TF	PM2.5	0.03	0.16	0.07	0.01	1.01	1.98	0.00	0.20	0.01	0.07	0.04	0.00	0.01	0.09	0.01	0.04
1020703 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.08	0.08	0.02	0.67	0.50	0.87	0.03	0.02	ND	0.27	0.04	0.00	0.18	0.01	0.09
1020703 D1TF	PM2.5	0.04	0.19	0.17	0.02	1.54	2.84	0.29	0.21	0.01	0.18	0.12	0.02	0.02	0.12	0.01	0.06
1020704 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.05	0.04	0.03	0.72	0.52	0.50	0.03	0.03	0.00	0.32	0.04	0.01	0.25	0.02	0.10
1020704 D1TF	PM2.5	0.07	0.30	0.27	0.05	2.30	2.03	0.48	0.21	0.02	0.20	0.21	0.02	0.02	0.23	0.02	0.09
1020705 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.07	0.08	0.00	0.97	0.44	0.63	0.03	0.04	0.00	0.37	0.05	0.01	0.33	0.03	0.09
1020705 D1TF	PM2.5	0.08	0.15	0.12	0.01	3.74	1.13	0.19	0.08	0.00	0.05	0.05	0.00	0.01	0.20	0.02	0.04
竹東 空品測站 第四次採樣																	
1020722 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.11	0.34	0.03	1.42	2.27	1.69	0.05	0.05	0.02	1.40	0.07	0.02	0.37	0.02	0.20
1020722 D1TF	PM2.5	0.41	4.68	1.13	0.11	*21	8.24	2.84	0.76	0.04	0.70	0.81	0.02	0.10	0.70	0.10	0.25
1020723 D1TC	PM2.5-10	ND	ND	0.02	ND	ND	0.40	0.19	ND	0.02	ND	0.66	0.02	0.00	0.19	0.01	0.05
1020723 D1TF	PM2.5	0.38	2.85	0.86	0.09	13.03	8.79	1.30	0.71	0.02	0.58	0.97	0.00	0.06	0.42	0.08	0.23
1020724 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.09	0.11	0.01	0.69	0.47	0.60	0.08	0.03	ND	0.48	0.04	0.01	0.27	0.01	0.10
1020724 D1TF	PM2.5	0.10	0.86	0.31	0.03	3.40	3.17	0.88	0.57	0.01	0.16	0.21	ND	0.03	0.18	0.02	0.12
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1021002 D1TC	PM2.5-10	0.00	0.15	0.07	ND	ND	0.70	1.46	0.09	0.14	ND	0.93	0.14	0.01	0.54	0.02	0.21
1021002 D1TF	PM2.5	0.60	1.68	1.40	0.41	*38	5.70	2.61	2.48	0.08	1.53	0.72	0.10	0.15	2.14	0.29	0.71
1021003 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.10	0.01	0.00	0.45	0.16	0.61	0.02	0.02	0.03	0.37	0.03	0.01	0.25	0.02	0.09
1021003 D1TF	PM2.5	0.04	0.09	0.31	0.01	1.99	1.59	0.18	0.19	0.01	0.21	0.06	0.02	0.02	0.13	0.02	0.03

附錄七 TEOM-FDMS 和手動採樣器之 PM_{2.5} 測值原始數據表 G TEOM-FDMS 和手動採樣器之 PM_{2.5} 測值比對數據。

Date	PM _{2.5,b}	PM _{2.5,r}	PM _{2.5,b-r}	PM _{2.5,d}	PM _{2.5,w}
2012/3/18	27.74	-6.91	34.65	29.20	-
2012/4/4	28.92	-5.77	34.69	32.25	31.24
2012/4/6	20.03	-4.91	24.94	21.68	22.26
2012/4/13	9.95	-5.04	14.99	-	14.36
2012/4/15	13.54	-4.54	18.07	16.17	17.96
2012/4/27	10.02	-8.50	18.53	14.60	14.06
2012/4/28	12.15	-10.48	22.63	14.58	15.11
2012/5/3	6.92	-4.25	11.17	-	6.03
2012/5/6	31.03	-5.40	36.43	-	32.28
2012/5/10	10.25	-6.50	16.75	15.04	-
2012/5/13	26.77	-6.70	33.47	-	23.82
2012/5/15	13.25	-4.94	18.18	16.46	16.47
2012/5/20	8.14	-4.88	13.02	8.23	7.99
2012/5/26	23.91	-5.49	29.40	27.26	25.12
2012/6/1	5.23	-3.81	9.04	9.49	8.05
2012/6/13	29.70	-4.86	34.56	28.49	29.33
2012/6/19	8.50	-3.93	12.43	10.69	10.38
2012/6/22	8.03	-4.65	12.68	8.55	8.28
2012/6/23	10.59	-3.52	14.11	10.70	11.51
2012/6/26	14.89	-2.77	17.65	15.35	16.04
2012/6/28	17.52	-5.09	22.62	18.66	18.96
2012/7/1	6.24	-8.09	14.34	10.62	10.49
2012/7/6	19.14	-2.56	21.70	18.33	19.46
2012/7/12	6.85	-3.43	10.27	8.20	7.94
2012/7/27	9.06	-5.28	14.34	10.71	12.17
2012/8/12	8.34	-4.80	13.13	8.79	8.42
2012/8/16	22.60	-6.00	28.60	23.14	24.63
2012/9/5	22.47	-4.38	26.86	24.32	25.62
2012/9/19	36.69	-2.29	38.98	-	36.24
2012/9/26	14.42	-2.63	17.05	14.39	15.56
2012/9/28	10.34	-2.68	13.02	11.34	11.97
2012/10/2	21.26	-2.89	24.15	21.43	22.62
2012/10/7	25.76	-2.29	28.05	25.64	28.24
2012/10/10	24.99	-3.31	28.30	-	28.93
2012/10/22	25.37	-4.36	29.73	-	25.08
2012/10/24	12.72	-3.33	16.05	-	14.38
2012/10/30	11.69	-2.66	14.35	12.50	13.06

2012/11/1	14.41	-3.78	18.19	14.89	14.02
2012/11/5	19.79	-3.28	23.07	19.01	-
2012/11/8	32.16	-4.32	36.47	-	-
2012/11/12	25.04	-3.94	28.99	23.68	-
2012/11/14	14.13	-3.09	17.22	14.95	-
2012/11/20	26.18	-4.90	31.07	-	-
2012/11/22	8.10	-4.42	12.52	-	-
2012/12/18	8.63	-4.17	12.80	9.78	-
2012/12/24	29.82	-3.84	33.66	-	-
2013/1/3	4.70	-3.06	7.75	5.16	-
2013/1/22	20.97	-5.35	26.32	22.06	21.96
2013/1/25	35.85	-6.07	41.92	37.77	38.97
2013/1/31	38.86	-7.39	46.26	42.74	40.54
2013/2/20	9.05	-3.95	13.00	-	10.73
2013/2/27	17.10	-5.74	22.85	-	20.92
2013/3/7	32.31	-6.46	38.77	-	-
2013/3/21	25.98	-7.45	33.43	29.63	-
2013/4/9	36.97	-6.78	43.74	41.37	-
2013/4/24	26.46	-7.19	33.66	30.09	29.33
2013/4/25	25.98	-5.99	31.98	28.88	28.40
2013/5/6	36.97	-7.36	44.33	38.08	37.51
2013/5/13	12.54	-7.43	19.97	13.6	-
2013/10/17	6.00	-3.95	9.95	6.47	-
2013/10/18	6.56	-3.07	9.63	6.68	-
2013/10/19	11.57	-3.80	15.37	11.31	-

註: PM_{2.5,b}: TEOM-FDMS 未對採樣干擾修正前之數據; PM_{2.5,r}: TEOM-FDMS 所測得知採樣干擾濃度; PM_{2.5,b-r}: TEOM-FDMS 對採樣干擾修正後之數據; PM_{2.5,d}: Dichot 的量測結果; PM_{2.5,w}: WINS PM_{2.5} 採樣器的量測結果。

附錄八 清洗水樣的金屬成分分析總表

表 H 三種奈米襪在使用前、第一次清洗後及第二次清洗後之微量元素分析結果

		酸消化分析-金屬成分(μg)														
		Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
		1 st 清洗水樣														
襪子 A		2.45±	1.34±	4442.56±	0.86±	165.02±	18.82±	0.02±	0.01±	0.15±	0.08±	1.25±	0.50±	0.62±	1.52±	1.34±
		1.34	0.44	545.20	0.35	32.28	9.02	0.00	0.01	0.01	0.08	0.09	0.12	0.09	0.40	0.14
襪子 B		0.61±	0.88±	2168.18±	ND	371.01±	3.05±	0.03±	0.06±	0.15±	0.02±	0.01±	0.34±	0.08±	6.22±	0.01±
		0.21	0.34	13.59		15.87	2.97	0.01	0.04	0.13	0.02	0.00	0.29	0.03	2.39	0.00
襪子 C		1.75±	7.83±	4957.89±	ND	78.94±	5.15±	0.02±	0.20±	1.41±	0.19±	0.23±	0.23±	1.13±	6.17±	0.01±
		0.31	1.05	1897.33		5.18	1.29	0.09	0.17	1.46	0.09	0.25	0.12	0.19	1.18	0.01
		2 nd 清洗水樣														
襪子 A		1.86±	0.52±	2092.35±	0.32±	77.49±	4.47±	0.01±	0.01±	0.10±	0.03±	1.05±	0.76±	0.83±	1.48±	3.21±
		0.19	0.32	56.95	0.40	5.18	0.64	0.00	0.01	0.01	0.01	0.25	0.27	0.28	0.19	0.30
襪子 B		0.76±	ND	844.67±	0.55±	177.47±	3.24±	0.01±	0.03±	0.04±	0.01±	0.01±	0.62±	0.27±	3.50±	0.01±
		0.15		84.67	0.43	15.01	2.50	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.12	0.09	0.86	0.00
襪子 C		0.71±	0.72±	1227.55±	0.25±	65.71±	3.74±	0.01±	0.04±	0.11±	0.04±	0.23±	0.65±	0.71±	2.13±	0.01±
		0.64	0.39	238.25	0.20	12.90	0.73	0.00	0.00	0.06	0.01	0.25	0.40	0.36	0.39	0.01
		3 th 清洗水樣														
襪子 A		1.18±	0.17±	1182.73±	0.49±	73.21±	4.40±	0.01±	0.04±	0.07±	0.02±	0.22±	1.18±	0.89±	1.11±	1.90±
		0.21	0.09	178.82	0.26	16.18	0.63	0.00	0.01	0.02	0.01	0.04	0.60	0.38	0.54	0.34
襪子 B		0.22±	ND	688.26±	1.31±	174.92±	ND	0.02±	0.03±	0.03±	0.01±	<0.01	0.82±	0.25±	3.23±	0.01±
		0.07		184.06	1.18	59.51		0.01	0.01	0.01	0.01		0.42	0.09	1.86	0.00
襪子 C		0.26±	ND	544.38±	0.10±	61.94±	ND	0.02±	0.03±	0.03±	0.01±	0.01±	0.45±	0.48±	1.39±	0.01±
		0.09		320.54	0.08	4.03		0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.18	0.36	0.63	0.01
		5 th 清洗水樣														
襪子 A		0.59±	0.01±	806.03±	0.30±	71.79±	ND	0.01±	0.04±	0.05±	0.01±	0.25±	0.45±	0.50±	0.09±	3.32±
		0.13	0.00	56.95	0.34	25.78		0.00	0.06	0.01	0.01	0.05	0.42	0.23	0.04	0.82
襪子 B		0.14±	ND	398.51±	2.10±	150.95±	ND	0.02±	0.04±	0.02±	0.01±	<0.01	0.34±	0.13±	3.37±	<0.01
		0.07		66.84	0.76	45.01		0.01	0.02	0.01	0.01		0.15	0.03	1.31	
襪子 C		0.20±	ND	332.21±	0.11±	57.95±	ND	0.03±	0.06±	0.05±	0.02±	<0.01	0.27±	0.37±	0.69±	<0.01
		0.22		178.12	0.09	3.74		0.02	0.03	0.04	0.01		0.16	0.33	0.30	
		10 th 清洗水樣														
襪子 A		0.09±	ND	209.25±	0.22±	31.15±	ND	<0.01	0.01±	0.01±	0.01±	0.11±	0.24±	0.13±	0.09±	0.92±
		0.06		23.21	0.13	7.3			0.01	0.01	0.01	0.02	0.12	0.02	0.04	0.83
襪子 B		0.04±	ND	197.53±	1.57±	118.51±	ND	0.06±	0.08±	0.02±	0.04±	<0.01	0.26±	0.06±	5.50±	<0.01
		0.02		40.47	0.92	33.08		0.02	0.03	0.01	0.01		0.13	0.03	0.86	
襪子 C		0.11±	ND	177.25±	0.13±	31.30±	ND	0.02±	0.03±	0.02±	0.02±	0.01±	0.12±	0.05±	1.39±	<0.01
		0.01		97.25	0.03	1.93		0.02	0.00	0.06	0.01	0.01	0.03	0.03	0.85	
		15 th 清洗水樣														
襪子 A		0.05±	ND	170.55±	0.23±	33.35±	ND	0.01±	0.01±	0.01±	0.01±	0.03±	0.36±	0.08±	0.16±	0.85±
		0.00		53.15	0.20	13.18		0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.21	0.04	0.06	0.43
襪子 B		ND	ND	106.62±	2.39±	74.57±	ND	0.07±	0.07±	0.03±	0.05±	<0.01	0.38±	0.04±	5.87±	<0.01
		15.37		1.43	13.01	0.04		0.01	0.02	0.02	0.14		0.01	2.23		
襪子 C		ND	ND	114.59±	ND	22.89±	ND	0.01±	0.02±	0.01±	0.03±	<0.01	0.26±	0.03±	1.06±	<0.01
		62.59		4.16		0.01		0.02	0.00	0.02	0.05		0.02	0.63		
		20 th 清洗水樣														
襪子 A		ND	ND	144.62±	0.38±	26.74±	ND	0.01±	0.01±	0.01±	0.01±	<0.01	0.21±	0.08±	0.11±	1.01±
		16.10		0.18	13.18	0.00		0.01	0.01	0.01	0.06		0.02	0.08	0.31	
襪子 B		ND	ND	66.01±	1.87±	53.81±	ND	0.06±	0.03±	0.02±	0.02±	<0.01	0.25±	0.02±	4.67±	ND
		21.67		0.73	3.38	0.03		0.02	0.02	0.02	0.08		0.00	2.86		
襪子 C		ND	ND	65.53±	ND	11.51±	ND	0.01±	0.01±	<0.01	0.02±	<0.01	0.02±	0.02±	0.53±	ND
		33.53		0.55		0.01		0.00	0.02	0.01	0.01		0.54			

附錄九 品保品管規畫書

行政院環境保護署環境檢驗所

102 年度專案計畫品保品管規劃書

計畫名稱：「環境中奈米物質質量測、特性分析技術開發」
研究案

執行期間：中華民國 102 年 3 月 ~ 102 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 102 年 12 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。

本研究將在國內三個空品測站進行環境中背景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。

本研究能在此三個測站得到較準確的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 102 年 3 月開始執行，102 年 12 月 31 日前完成，總計 9 個月。

1.4 計畫工作流程

如圖 1-1 所示。

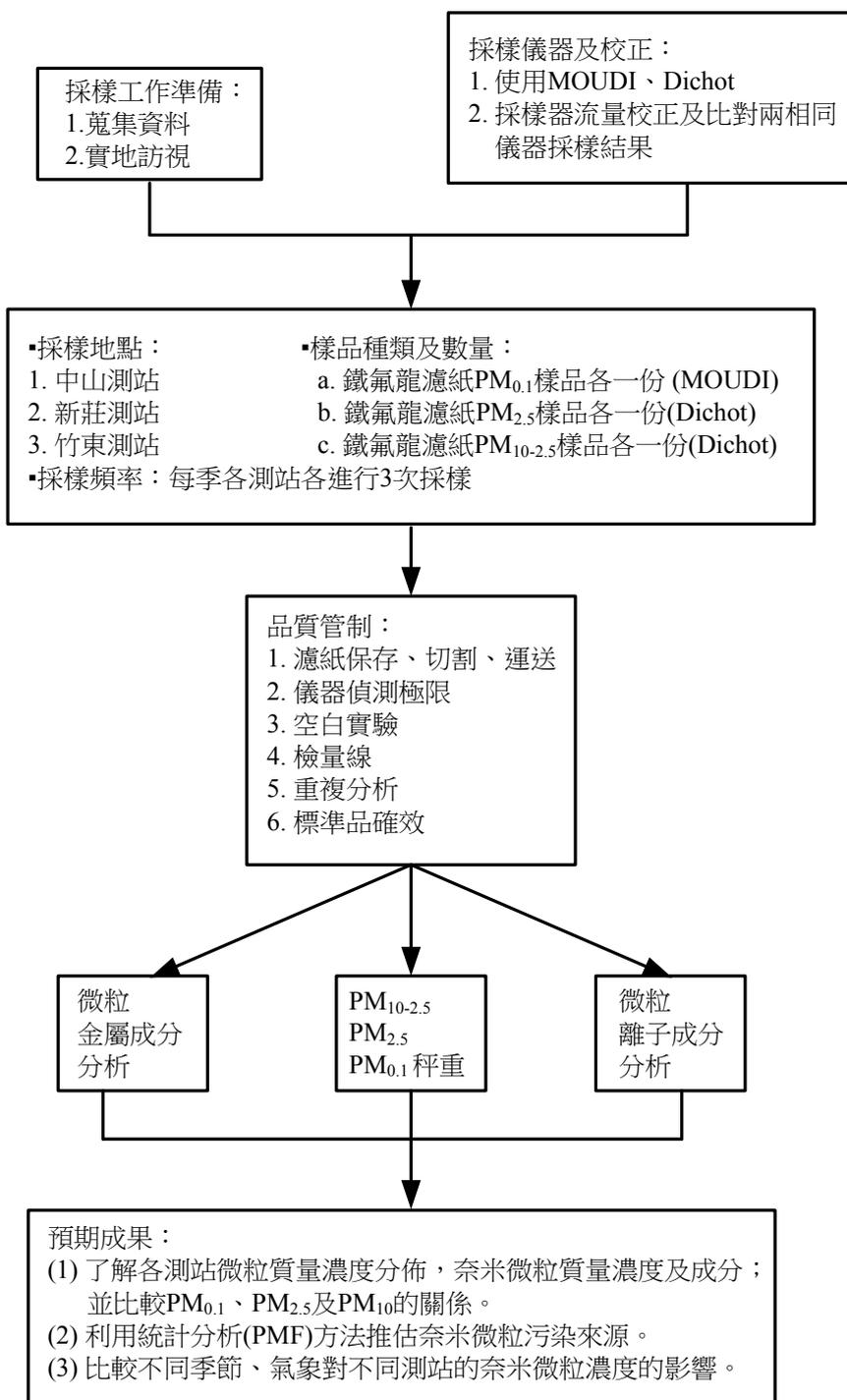


圖 1-1 計畫工作流程圖。

2. 計畫執行之組織及職責

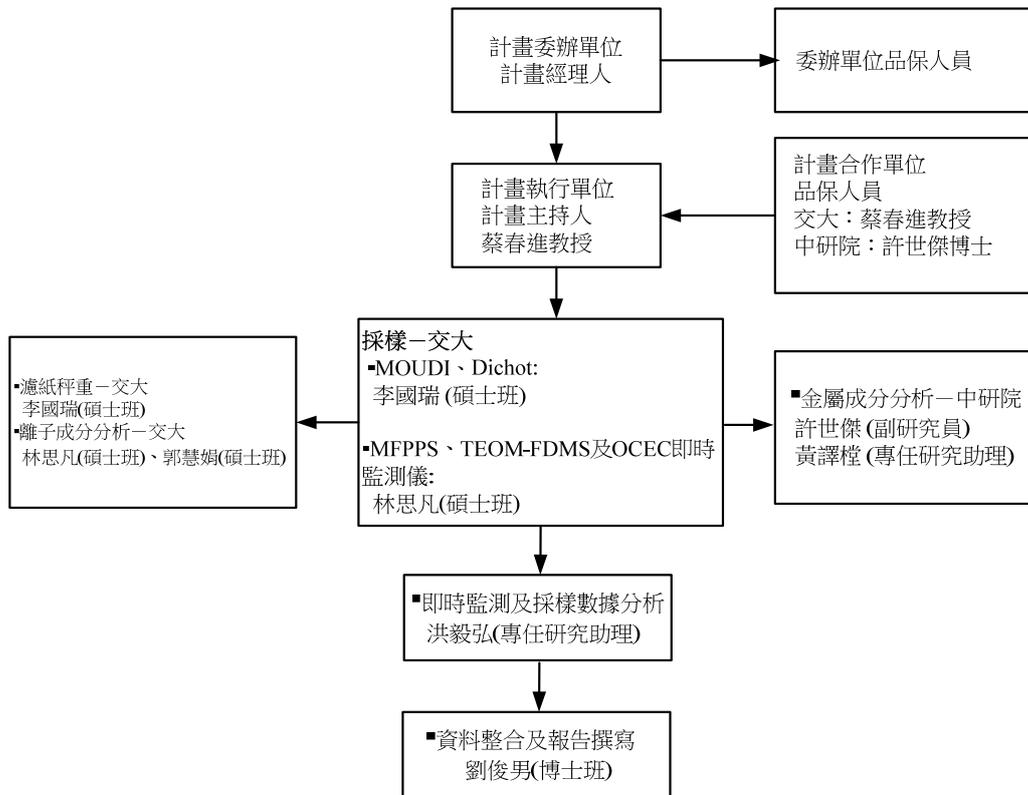


圖 1-2 計畫執行之組織及職責。

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。

$$R = \frac{|x_1 - x_2|}{\frac{1}{2}(x_1 + x_2)} \quad (3-1)$$

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

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n Ri}{n} \quad (3-2)$$

$$SD = \frac{\sum (Ri - R)^2}{n-1} \quad (3-3)$$

經過多次重複分析之後，需做出管制圖。

4. 取樣程序

本研究選擇國內新莊、中山及竹東三個空品測站進行微粒的量測及採樣，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PM_{2.5}及PM₁₀，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

PM_{0.1}是使用MOUDI Model 110 3台來進行採樣(MSP Corp., MN, USA); PM_{10-2.5} (=PM₁₀-PM_{2.5})及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 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 μm (after filter)等10個粒徑區間。

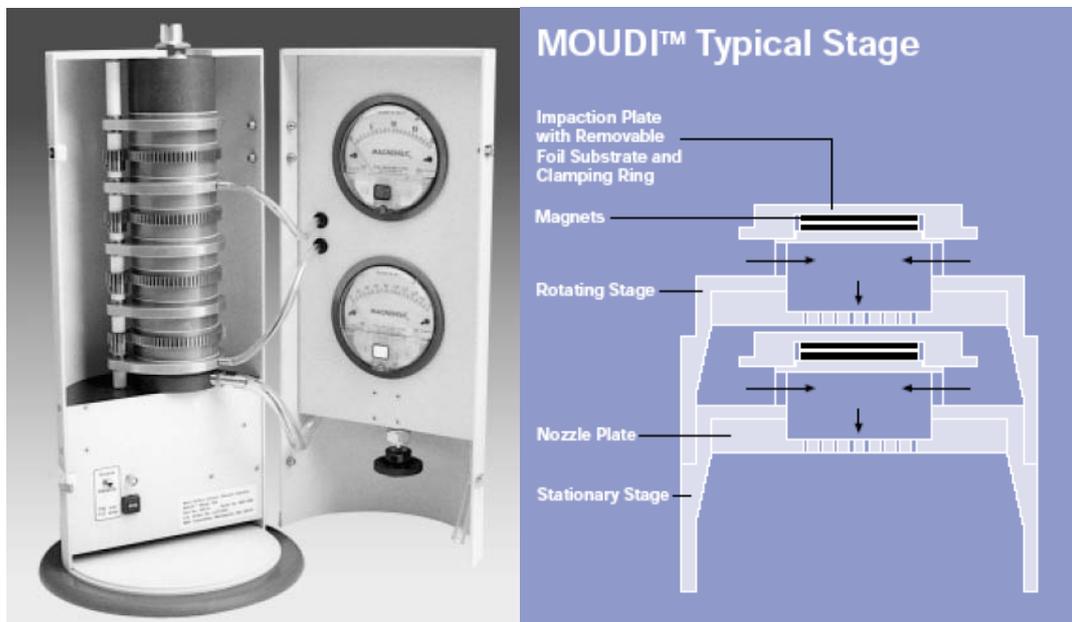


圖 4-1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖 (MSP website, http://www.mspscorp.com/air_sample.htm)。

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($PM_{0.1}$)。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 ± 5 kPa (壓力計則小於 20 ± 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 μm)的噴嘴容易被微粒塞住，所以當流量還是 30 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 PM_{10} 的衝擊器去除 10 μm 以上的微粒，小於 10 μm 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 μm)會直接進入噴嘴下方，吸取流量較小(1.67 L/min)的通道而被收集在濾紙上；較小的微粒(fine particle, < 2.5 μm)則跟隨氣流轉向，進入吸取流量較大(15 L/min)的通道而被收集在另一片濾紙上。

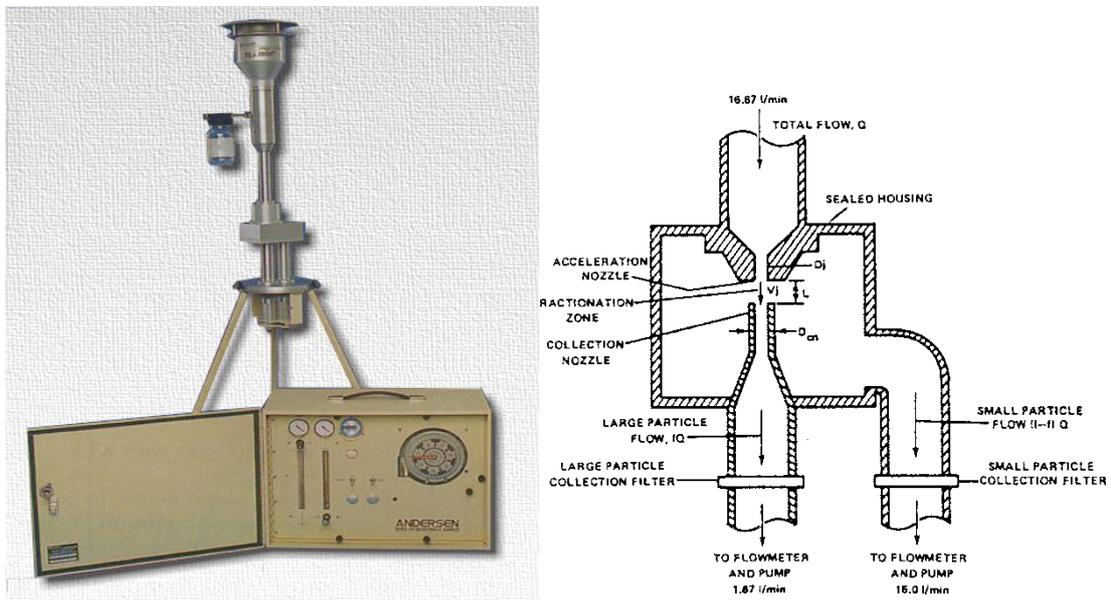


圖 4-2 雙通道 $\text{PM}_{10-2.5}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 虛擬採樣器(Dichotomous, Andersen SA-241)實體照片及構造示意圖(<http://www.pacwill.ca/dichot.htm>)。

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 $\text{PM}_{2.5}$ 或 $\text{PM}_{10-2.5}$ 、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 4-3)。
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 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 4-4)，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 4-4 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 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 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. PM₁₀ 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。

4.2 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_{10-2.5})和細微粒(PM_{2.5})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。

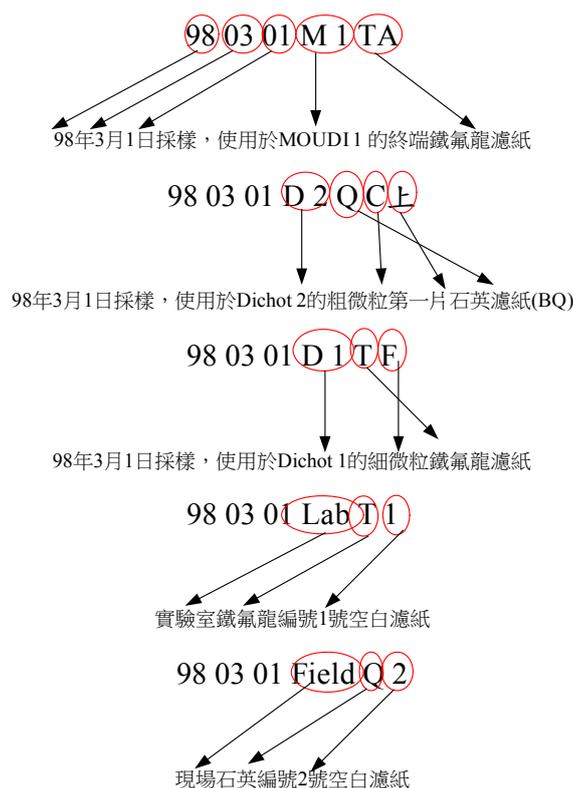


圖4-3 本研究濾紙編號的方式。

4.2.1 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±1 °C。
- (2)溫度控制：24 小時內溫度變化在±1 °C。
- (3)平均溼度：相對溼度 35-45 %。
- (4)溼度控制：24 小時內相對溼度變化控制在±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±5 %以內，溫度±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。

4.2.2 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-18 °C 冰箱冷藏。

4.2.3 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(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)。

4.3 濾紙保存切割及運送

4.3.1 濾紙保存

採樣結束後馬上將濾紙從採樣器中取出，並裝於壓縮機冰箱內，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。

4.3.2 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 ₂ O				開始 _____ inH ₂ O					
濾紙(ID)			結束 _____ cmH ₂ O				結束 _____ inH ₂ O					
			平均 _____ cmH ₂ O				平均 _____ inH ₂ O					
日期/時間	開始			採樣時間Δt				小時				
	結束							分鐘				
環境壓力	mmHg		氣溫				°C					
總壓差表設定： $Q_c = Q_{desire(30 L/min)} \left(\frac{T_c}{T_a}\right) \left(\frac{P_a}{P_c}\right)$ ， 校正公式：_____，下表壓差值=_____ inH ₂ O												
採樣標準流量 Q_{std} = _____ std L/min $Q_{std} = Q_c(P_a/T_a)(298/760)$ 以平均下表壓力計算 Q_c												
標準採樣體積 V_{std} = _____ m ³ ， $V_{std} = Q_{std} \times \Delta t$												
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 $W_n = W_f - W_i$ W _{n0} =_____, W _{n1} =_____, W _{n2} =_____, W _{n3} =_____, W _{n4} =_____, W _{n5} =_____, W _{n6} =_____, W _{n7} =_____, W _{n8} =_____, W _{n9} =_____, W _{n10} =_____, W _{nAF} =_____ mg												
各階濃度 $(C_0 \sim C_{AF}) = W_n \times 10^3 / V_{std}$ μg/m ³ 環保署測站PM ₁₀ _____, PM _{2.5} _____ 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 _{2.5} =_____, PM ₁₀ =_____												
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 4-3 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 _{10-2.5} 濾紙(ID)		總流量校正	m=____, b=____, CFR=____ L/min
PM _{2.5} 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	____ °C, ____ 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)____			
$TQa, CQa = 1/m \{ [平均(I)] - b \}$			
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 ³ ；總粗流量採樣體積(CVstd)____ m ³ $TVstd, CVstd = (Va)(10^{-3}) \left[\left(\frac{Pa}{Ta} \right) \left(\frac{298}{760} \right) \right]$ 總細流量採樣體積(FVstd)____ m ³ 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 ₁₀ Concentration____ μg/m ³		$\frac{(Mf + Mc)(10^3)}{TVstd}$	
PM _{2.5} Concentration____ μg/m ³		$\frac{(Mf/0.9)(10^3)}{TVstd}$	
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 4-6 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 _____ °C, _____ %								
Dp ₅₀ (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 採樣	1	2	3	4	5	平均	σ	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								
	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：						

4.4 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-H₂O，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)

$$Q_c = Q_{disire(30L/min)} \left(\frac{T_c}{T_a} \right) \left(\frac{P_a}{P_c} \right) \quad (5-1)$$

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 PM₁₀ 衝擊器從 Dichot 取下，並將接有一針閥的轉換器套入原本承接 PM₁₀ 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*)

$$Q_c = Q_{\text{desire}(16.7 \text{ or } 1.67 \text{ L/min})} \left[\left(\frac{T_c}{T_a} \right) \left(\frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5} \quad (5-2)$$

-
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 ₂ O 第 1 次 第 2 次 平均	下表壓差 inH ₂ 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：_____°C 壓力：_____mmHg 審核人員：_____ 備註：_____			
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px;"> <h3 style="text-align: center;">流量校正圖</h3> </div>			

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 _b)= _____	
校正曲線算得流量(Q _a)= _____	$Q_a = Q_c \left(\frac{T_a}{T_c}\right) \left(\frac{P_c}{P_a}\right)$
% 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： _____

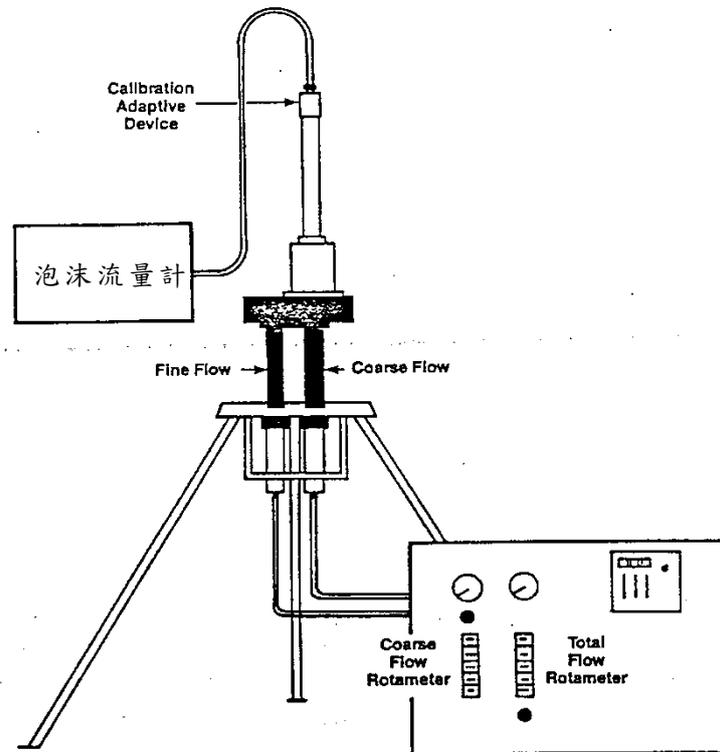
表 5-3 Dichot 採樣器多點校正記錄表。

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)] ^{0.5} ; 粗流量(CQc)= 1.67 [(Pa/Pc)(Tc/Ta)] ^{0.5}			
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
以採樣流量進行單點校正 $TQa=16.7$ L/min, $CQa=1.67$ L/min	
校正曲線算得總流量(TQc)=	$TQc = 16.7 \left[\left(\frac{T_c}{T_a} \right) \left(\frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5}$
校正曲線算得粗流量(CQc)=	$CQc = 1.67 \left[\left(\frac{T_c}{T_a} \right) \left(\frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5}$
$TSP, CSP = m(TQc, CQc) + b$	
TSP:總流量浮子設定點 CSP:粗流量浮子設定點	
泡沫流量計測得總流量(TQb)=	
泡沫流量計測得粗流量(CQb)=	
% TDifference (TD) = $\frac{16.7 - TQb}{16.7} \times 100\% =$ _____	
% CDifference (CD) = $\frac{1.67 - CQb}{1.67} \times 100\% =$ _____	
TD 和 CD 須同時在±7 % 以內才算合格	
是否合格： <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否	
操作人員： _____	審核者： _____
備註：	

(a)



(b)

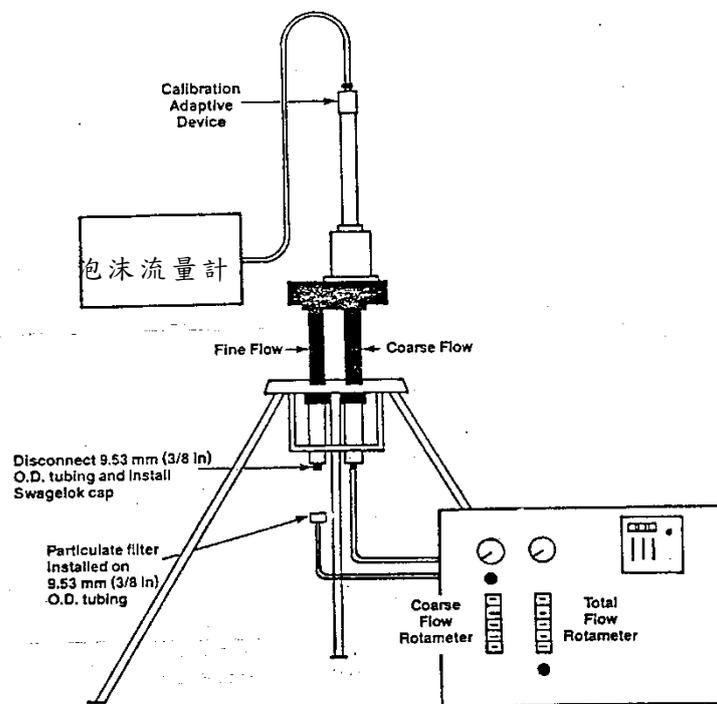


圖 5-1 Dichotomous 的示意圖及流量校正管線接法，(a)全流量校正；(b)粗微粒流量。

6. 分析程序

6.1 離子成分分析

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^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 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 μ L 樣品迴路及 10 μ S/cm 全比例(Full-scale)導電度偵測器，偵測極限可達 0.05 ~ 0.5 μ 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。
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. 濾紙：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 孔徑濾紙過濾，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。

採樣及樣品保存

經採樣器抽引 12-48 小時(約 21.6~86.4 m³ 空氣量)後之採樣濾紙，運送過程以攜帶型冰箱在-18°C 進行保存，樣品送至實驗室後先在恆溫恆濕箱以溫度 23±0.3°C 及相對濕度(RH) 40±5%進行調理，並取其採集面積 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，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 μs 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，先使通過濾紙)，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)之測定係利用曾經測得之 MDL 值作為預估之 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，該 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。

方法偵測極限測定步驟，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：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right] \quad (6-1)$$

$$S = (S^2)^{1/2} \quad (6-2)$$

$$MDL = 3S \quad (6-3)$$

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 m³)，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_l (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_l (μg)，在採樣時間內之氣體總體積 Q_g×t (m³)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_g (μg/m³)，計算公式如下：

$$W_l = C_l \times V_l \quad (6-4)$$

$$C_g = \frac{W_l}{Q_g \times t \times 10^{-3}} \quad (6-5)$$

其中 C_g 為微粒中某水溶性離子重量濃度(μg/m³)，W_l 為利用採樣器採樣之分析樣品中分析物重量(μg)，C_l 為水溶性離子在水的混合比(ppb, μg/L)，V_l 為萃取液體積 (L)，Q_g 為採樣器之氣體採樣體積流率(L/min)，t 為採樣時間(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(A)總和除以陽離子當量濃度(C)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 0.8-1.2 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：

$$C = [Na^+]/23 + [NH_4^+]/18 + [K^+]/39.1 + [Mg^{2+}]/12 + [Ca^{2+}]/20 \quad (6-6)$$

$$A = [F^-]/19 + [Cl^-]/35.5 + [NO_3^-]/62 + [SO_4^{2-}]/48 \quad (6-7)$$

$$\text{Ion ratio} = A/C \text{ or } C/A \quad (6-8)$$

品質管制

1. 檢量線建立及查核：

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。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。查核檢量線是每次樣品分析前，取 10、40、80 ppb ($\mu g/L$)，作為品管查核濃度，各離子若相對誤差值皆落在 $\pm 15\%$ 以內，則表示初始檢量線仍然有效，否則須重新製作檢量線。其相對誤差換算公式如公式(6-9)所示：

$$E = (|C_a - C_c| / C_c) \times 100\% \quad (6-9)$$

其中 E 為相對誤差(%), C_a 為量測濃度(ppb), C_c 為配置濃度(ppb)。

2. 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且每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析。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. 濾紙添加萃取測試：

為模擬萃取分析樣品的情形，本研究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。

4. 品質管制圖建立：

本研究為管制樣品品質，於分析樣品期間，已針對本研究的樣品進行相關的品質管制。

6.2 金屬成分分析

微量元素是以感應藕合電漿質譜儀(ICP-MS, Elan 6100, Perkin ElmerTM 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)

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紙結果，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。

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 $\pm 1 \mu\text{g}$ 以內，鐵氟龍濾紙重量差異在 $\pm 2 \mu\text{g}$ 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 $\pm 3 \mu\text{g}$ 以內。

7.2 離子成分分析

本研究所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 $2.7 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 / 0.3 \text{ mM NaHCO}_3$ 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 。

品質管制 QA/QC

檢量線建立及查核

本研究針對 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等離子成份進行分析，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 1 、 4 、 6 、 8 、 10 、 20 、 40 、 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，並以超純水當做檢量線零點，確認配製動作是否有干擾污染，圖 7-1 為某次檢量線建立結果。本研究為分析微量 PMs 離子，以上 10 點濃度是針對 $\text{PM}_{0.1}$ 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} 、 $\text{PM}_{2.5}$)，所以在分析上會針對 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 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 、 40 、 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，一般情況下每次分析前皆須重新製作檢量線。表 7-1 為某次查核檢量線結果，結果顯示陰、陽離子相對誤差為 -5.95 至 6.33% ，誤差皆落於 $\pm 15\%$ 內。

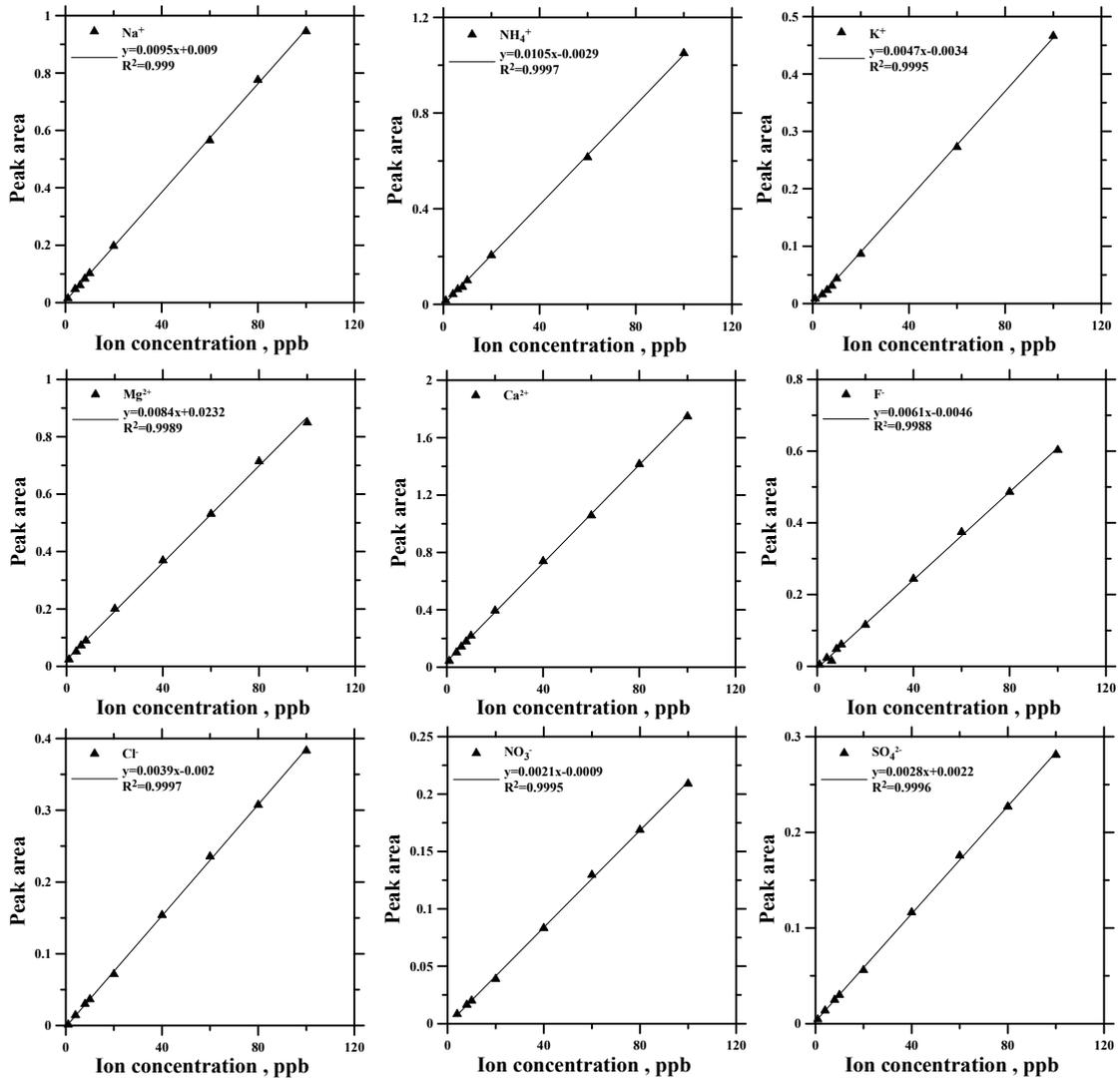


圖 7-1 各離子的檢量線(以 2013/11/21 為例)

表 7-1 查核樣品分析(以 2013/07/01 為例)

配置濃度 (ppb)	10ppb		40ppb		80ppb	
	量測濃度 (ppb)	相對誤差 (%)	量測濃度 (ppb)	相對誤差 (%)	量測濃度 (ppb)	相對誤 差(%)
Na ⁺	10.24	2.42	38.37	-4.07	78.19	-2.26
NH ₄ ⁺	10.26	2.64	41.62	4.05	80.37	0.47
K ⁺	9.7	-2.95	42.53	6.33	78	-2.51
Mg ²⁺	9.41	-5.95	39.49	-1.27	77.2	-3.5
Ca ²⁺	10.45	4.49	41.21	3.02	79.99	-0.01
F ⁻	10.41	4.13	38.14	-4.65	79.7	-0.38
Cl ⁻	10.32	3.24	38.46	-3.85	81.21	1.52
NO ₃ ⁻	9.84	-1.63	39.31	-1.73	80.42	0.53
SO ₄ ²⁻	9.88	-1.24	38.61	-3.47	81.02	1.27

方法偵測極限

本研究之方法偵測極限採用曾經測得之 MDL 值作為預估之 MDL 值。利用標準溶液配製七個待測樣品，分析完成後取七次測定值之 3 倍標準偏差(S)即為 MDL 值。表 7-2 為 2013 年 06 月 12 日所做各離子之方法偵測極限及換算 MOUDI 及 Dichotomous 採樣流量分別為 16.7 L/min(24 小時採樣體積為 24 m³)與 30 L/min(24 小時採樣體積為 43.2 m³)，周界採樣 24 小時之周界濃度時之偵測極限(萃出液 30 mL)。

表 7-2 各離子之方法偵測極限

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
濃度	2μg/L	2μg/L	3μg/L	2μg/L	3μg/L	2μg/L	2μg/L	2μg/L	2μg/L
次數									
1	2.13	1.93	2.29	2.15	2.94	2.17	1.78	1.84	2.30
2	2.23	2.17	3.07	2.19	2.72	2.32	1.97	2.28	2.36
3	2.14	2.12	3.08	2.24	3.06	2.25	1.99	1.62	2.01
4	2.30	2.10	3.01	2.27	3.05	2.12	2.21	1.84	2.30
5	2.16	2.11	3.07	2.08	3.08	2.25	2.21	2.17	2.19
6	2.23	2.19	3.04	2.28	3.27	2.17	2.21	1.95	2.01
7	2.32	2.12	3.06	2.48	3.27	2.32	1.84	1.84	1.90
Ave.	2.23	2.11	2.95	2.24	3.08	2.23	2.03	1.94	2.15
S.D.	0.07	0.08	0.29	0.13	0.20	0.08	0.18	0.22	0.18
MDL	0.22	0.25	0.87	0.38	0.61	0.23	0.54	0.67	0.54
μg/L									
MOUDI*	0.00015	0.00017	0.00060	0.00027	0.00042	0.00016	0.00038	0.00047	0.00037
μg/Nm ³									
Dichot*	0.00027	0.00031	0.00108	0.00048	0.00076	0.00029	0.00068	0.00084	0.00067
μg/Nm ³									

Dichotomous 與 MOUDI 皆表示：萃出液 30 mL，採樣流量分別為 16.7 L/min 與 30 L/min，採樣 24 小時之偵測極限。

空白樣品分析

表 7-3 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 0.5 μg/L (ppbw)。實驗室空白測試方面，所有離子的濃度皆低於 1.0 μg/L。現場空白的值一般與採樣環境有關，表中分別呈現三個測站的測試結果，結果顯示濃度比溶劑空白及實驗室空白稍高，其中以 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺ 及 Ca²⁺ 較高，不過值僅低於 3.0 ppbw，濾紙受背景鹽類物質輕微污染。

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/m³ 為參考，假設採樣進行 24 小時，採樣流率 30 L/min，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 0.17 μg 溶入 30 mL 水溶液中，離子濃度約為 5.7 ppbw (換成空氣中濃度為 0.0075 μg/m³)，本研究以此值作為空白實驗的限值，當大於 5 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。

表 7-3 空白樣品測試結果。(單位：ppbw)

離子	溶劑 空白	方法 空白	實驗室 空白	現場空白 (新莊 n=28)	現場空白 (中山 n=24)	現場空白 (竹東 n=24)
F ⁻	ND	ND	ND	0.31	ND	ND
Cl ⁻	ND	ND	ND	1.23	0.82	0.86
NO ₃ ⁻	ND	0.38	0.88	2.57	2.14	1.95
SO ₄ ²⁻	ND	0.41	0.96	2.89	2.60	1.81
Na ⁺	ND	ND	0.35	1.10	1.49	1.45
NH ₄ ⁺	ND	ND	ND	0.37	ND	ND
K ⁺	ND	ND	ND	0.83	0.56	ND
Mg ²⁺	ND	ND	0.56	1.72	0.98	1.06
Ca ²⁺	ND	0.21	0.74	2.39	1.01	1.09

7.3 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 7-5 所示，而 QA/QC 結果如表 7-5 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%)。

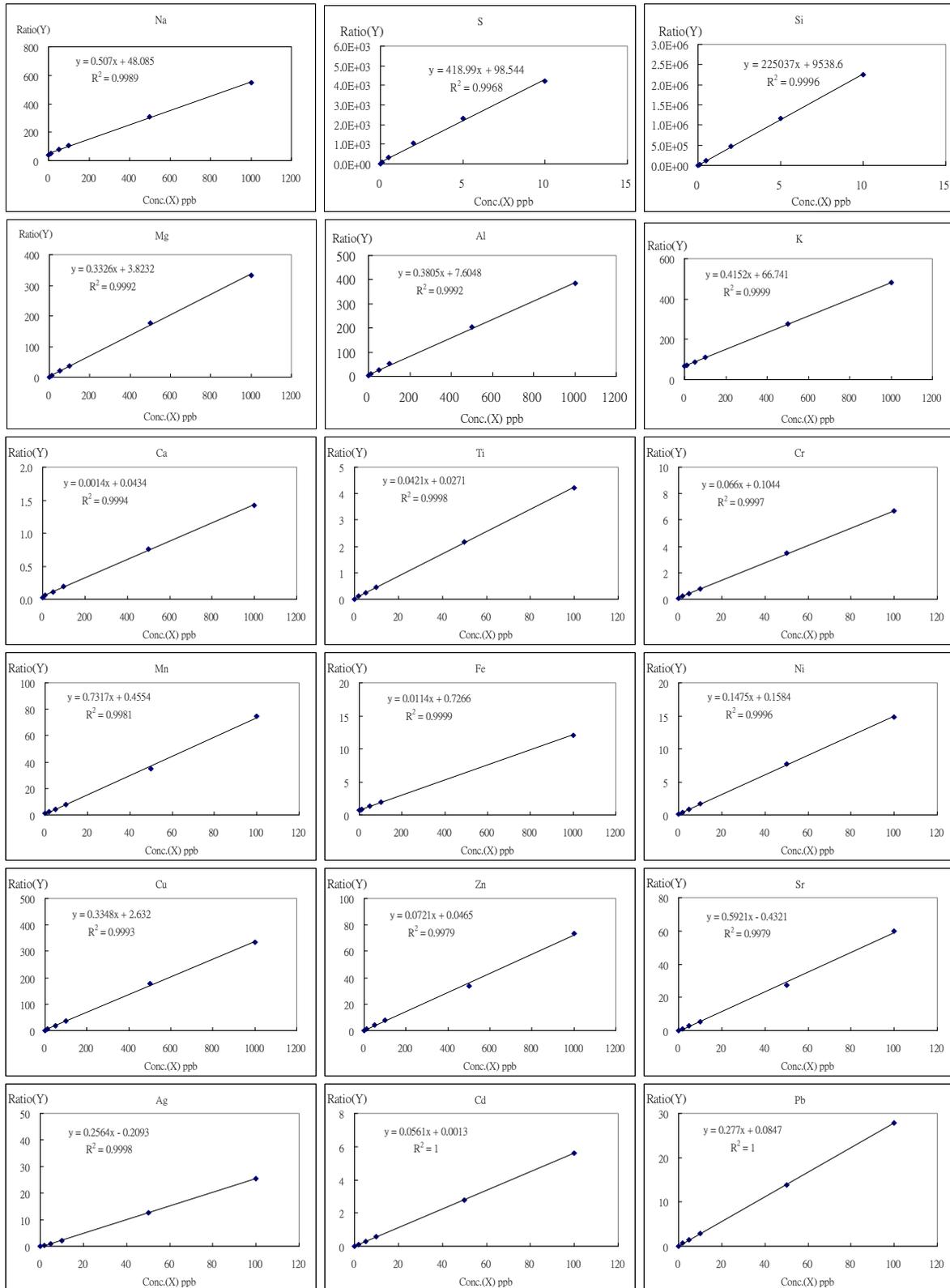


圖 7-5 金屬及元素分析之檢量線結果。

表 7-5 為本研究元素分析各元素之方法偵測極限結果。表 7-6 為準確性及精確性結果。

表 7-5 方法偵測極限(MDL)，單位為 ng/m³。

	If filtrated air volume = 5 m ³			If filtrated air volume = 50 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 7-6 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

附錄十 LA-ICP-MS 大氣氣膠微粒分析流程

LA-ICP-MS 是將雷射剝蝕系統連接於質譜儀的前端，直接以雷射將樣本剝蝕後由載流氣體帶進質譜儀分析，此方法比 MW-ICP-MS 更節省時間且可避免過多前處理所造成的汙染，此方法主要的限制在於缺乏與樣本基質相符之檢量線標準樣本，為此，本研究自行製備檢量線標準濾紙並據以分析真實大氣微粒樣本。以下將說明本研究所使用之設備及分析流程

一、設備

1. 感應耦合電漿質譜儀，ICP-MS, Elan 6100, Perkin Elmer™ SCIEX, USA
2. 雷射剝蝕系統，Laser Ablation System, UP213, New Wave Research, USA
3. 粉末分散器，Small-Scale Powder Dispenser, 3433, TSI, USA
4. 微量電子天平，Microbalance, MX5, Mettler Toledo, Switzerland
5. 烘箱
6. 研磨機

二、材料

1. 鐵氟龍濾紙，Teflo membrane, Pall, USA
2. 標準參考樣本，SRM1648 & 1633b, NIST, USA
3. 吸水聚合物，Poly(acrylic acid), partial sodium salt-graftpoly(ethylene oxide) (以下簡稱PSP)& Cellulose acetate butyrate (以下簡稱CAB), Sigma- Aldrich, USA
4. 內標準品溶液，Sc、Rh、Bi, 100ppm CertiPUR, Merck, USA
5. 玻璃標準品，SRM612, NIST, USA

三、實驗步驟

1. 製備檢量線標準濾紙
 - a. 將 13ml 及 2ml 100ppm 的內標準品溶液分別添加至 1g 的 PSP 與 CAB 聚合物中，待聚合物將溶液完全吸收後以烘箱烘乾，烘乾後的聚合物以研磨機磨至粉狀，將聚合物倒入玻璃瓶並置於防潮箱中保存。
 - b. 標準參考樣本(SRM1648 & 1633b)與上述聚合物在實驗前一天需以烘箱乾

燥(80°C，8 小時)，乾燥後即可依所需用量進行稱重、分樣。

本次實驗所用的重量比例如下表所示，

	SRM1648	SRM1633b	PSP/CAB
STD1	54	0	6
STD2	42	12	6
STD3	27	27	6
STD4	12	42	6
STD5	0	54	6

unit:mg

- c. 將各標準品所需之粉末與聚合物以粉末分散器混合後收集至已前秤好的鐵氟龍濾紙上(調理條件，48 小時，20~23°C，RH 40%)，待調理完進行後秤即為檢量線標準濾紙。

2. 製備雷射剝蝕待測樣本

將空白鐵氟龍濾紙、檢量線標準濾紙、大氣氣膠樣本裁切成 0.5*1cm 的大小，依序黏貼於雷射剝蝕載台上，本研究於分析 3 個大氣氣膠樣本後會重複分析一個檢量線標準濾紙，因此要注意樣本在載台上的位置不可超出範圍，以免雷射剝蝕系統無法進行剝蝕，最後將玻璃標準品 SRM612 置於最後，即完成雷射剝蝕待測樣本。

3. LA-ICP-MS 分析

a. 儀器設定參數

ICP-MS	Argon Gas Flow Rate (L/min)	1.2
	RF Power (Watts)	1250
	Lens Voltage (Volts)	7.5
	Analog Stage Voltage (Volts)	-1950
	Pulse Stage Voltage (Volts)	1250
	Scanning Mode	Peak Hopping
	Dwell Time (ms)	100
Laser Ablation	Detector Mode	Dual (Pulse & Analog)
	Wavelength (nm)	213
	Ablation Rate (Hz) Aerosol	1
	Ablation Rate (Hz) NIST612	10
	Spot Size (µm) Aerosol	40
	Spot Size (µm) NIST612	100
	Fluence (mJ)	2~6
Scan Speed (µm/sec)	15	

b. 為了有較好的分析結果，每次分析前均會針對儀器進行當天的確效(Daily Performance Check)，確認儀器的狀況良好。針對 LA-ICP-MS，本研究是以 NIST SRM612 作為確效分析之標準品，我們依過去經驗規範了儀器確效時元素的最低感度值，若當天分析未達標準，則須進行儀器調教至達到標準才可繼續分析。各元素之標準感度值如下。

Element	CPS
Na	3000000
Al	2000000
Ca	1000000
Ti	150000
Rb	30000
Cs	65000

c. 本研究分析順序為確效標準品、空白鐵氟龍濾紙*2、檢量線標準濾紙*5、大氣氣膠樣本*3、檢量線標準濾紙、大氣氣膠樣本*3、檢量線標準濾紙。空白鐵氟龍濾紙用以扣除背景感度，而樣本間重複分析的檢量線標準濾紙則是用來校正各元素的感度，修正儀器分析時感度(穩定性)的變化。

4. 檢量線計算

LA-ICP-MS 分析後的原始數據會先進行篩選，因為大氣氣膠樣本非均勻性之樣本，在分析結果上較傳統 MW-ICP-MS 的變化較大，因此必須先剔除原始數據中的偏差值才能計算平均感度，之後扣除空白濾紙的感度，再除上各濾紙上的顆粒淨重，最後所得之元素感度再與各元素之濃度作圖建立檢量線。

5. 大氣氣膠樣本的計算

大氣氣膠樣本的感度同樣先剔除原始數據中的偏差值，之後依重複分析標準濾紙中各元素的感度變化趨勢進行修正，之後扣除空白濾紙的感度，再除上各濾紙上的顆粒淨重，所得感度即可以檢量線公式算出樣本中各元素的濃度值。

附錄十一 102 年度科技計畫成果效益自評表

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	『環境中奈米物質量測及特性分析技術開發』
審議編號	EPA-102-1602-02-01
計畫期程	102 年 3 月至 102 年 12 月
全程經費	億 3620 千元 102 年度經費 億 3620 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開發前瞻性的環境奈米物質量測及特性分析技術。執行的工作內容包括：1. 持續進行新莊站、中山站及竹東站等 3 處空氣品質監測站之 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 的手動及自動懸浮微粒之實際採樣量測及驗證，分析探討手動採樣與自動監測的比對結果與誤差之影響性；2. 執行安裝濾紙動態量測系統(Filter Dynamics Measurements System, FDMS)的擺動式錐狀微量天平(Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM) (TEOM-FDMS)之細微粒質量濃度即時量測技術於國內空氣品質量測誤差來源探討及適用性，以制訂量測標準操作程序；3. 針對不同新興奈米產品(如：家用產品及紡織品)，在使用過程中造成奈米物質逸散等問題進行定性及定量的研究，探討奈米產品對環境奈米物質所造成的影響；4. 研究探討以雷射剝離-感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)法內標定量環境微粒樣品之可行技術以及 5. 執行雪山隧道微粒採樣以評估雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)直接定量微粒 (MOUDI) 樣品元素含量之精密度與準確度。以上這些研究項目皆具國際水準，足以說明執行內容符合計畫目標。

參、計畫已獲得之主要成就與成果

本研究也針對空品測站貝他計 PM_{2.5} 測值和本研究手動採樣結果間系統性誤差成因作深入探討。結果顯示貝他計(beta attenuation monitor, BAM)所使用的玻璃纖維濾紙吸附酸氣所造成的正向干擾為造成其 PM_{2.5} 測值高估的主因。建議未來以獲 FEM 認證之機種取代測站現有未獲 FEM 認證之 BAM，或將 BAM 所使用的濾紙更換為不易吸附酸氣的鐵氟龍材質濾紙。

為了評估手動採樣器與自動即時監儀器之間的 PM_{2.5} 量測誤差以及探討傳統濾紙採樣器可能產生的採樣干擾，本研究也利用本團隊過去自行開發的多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS)和市售之手動採樣器(WINS PM_{2.5} sampler, Dichot)及自動即時監測器 TEOM-FDMS (tapered element oscillating microbalance with filter dynamic measurement system)進行比對採樣。研究結果顯示，手動採樣在採樣過程中確實會因為微粒揮發而造成負向誤差的問題，且此揮發量會隨濾紙過濾速度的增加或是濾紙上微粒量降低而提高。這些揮發性物質之中以無機鹽類為主，有機物質揮發不明顯。TEOM-FDMS 和手動採樣器比對的結果顯示，前者可確實修正採樣誤差，提供正確的 PM_{2.5} 測值，故

本研究也編撰了該儀器之標準操作程序，可供國內將來欲使用 TEOM-FDMS 之相關單位作參考。

在探討奈米產品使用中可能產生的奈米微粒逸散的研究方面，本研究發現市售三種奈米銀襪清洗後的空氣逸散量與水中金屬釋放量皆明顯降低。本研究也另外分析襪子在不同部位的含銀量，結果顯示銀含量最多的地方為襪子的腳趾部位。在本研究所測試的三雙襪子中，僅其中一雙列於(Project on Emerging Nanotechnologies, PEN)網頁中的襪子腳趾部測出有較多的銀含量，其值為 567.98 $\mu\text{g Ag/g sock}$ ，且此襪子有良好的抑菌效果。而另外兩雙襪子中的其中一雙具有台灣奈米標章，另一雙則無，此兩雙襪子所測出之含銀量均相當低分別為 2.74 與 7.82 $\mu\text{g Ag/g sock}$ ，且抑菌效果不佳，與文獻中的銀含量大於 18 $\mu\text{g Ag/g sock}$ 才具有明顯抑菌效的結果相符。

最後本研究也評估以雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)分析添加內標物之標準品來定量環境微粒樣品中金屬濃度之技術的可行性。結果顯示大部分之金屬元素(如 Sn、Sb、Pb) 以添加聚合物後之標準品所做出的檢量線均能有良好的線性關係($R^2 > 0.90$)，且不同批次檢量線的穩定性良好。本團隊進一步利用 LA-ICP-MS 技術分析雪山隧道所採集的樣本，發現該技術確實可有效、快速地分析樣本中的金屬元素成分。預期未來可將該技術用於探討短時間內的金屬濃度變化之相關研究。

肆、計畫主要成就與成果之價值與貢獻度(output)

如何正確的量測及採集大氣微粒為目前國際上正在進行的研究，本團隊今年已針對目前各種影響採樣誤差的因素進行完整的探討，預期此結果能對提升細微粒採樣結果準確性上有實質的貢獻。相關研究結果至目前為止已發表 11 篇 SCI 期刊論文，在今年度發表的有 2 篇，另有 1 篇已接受。

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，部分計畫內容與本計畫主持人所執行由勞工安全衛生研究所委辦的奈米銀微粒特性分析與應用測定計畫相關，另外協同主持人許世傑博士執行相關微粒元素成分分析計畫也與本計畫部分內容直接相關，由此可看出本計畫與其他相關計畫之配合程度相當高。

陸、計畫經費的適足性與人力運用的適善性

本計畫總經費 3620 千元，主要各項經費為：31.9 %人事費、46.9 %業務費、12.1%差旅費及 9.1 %管理費，共有 1 位博士班研究生、6 位碩士班研究生及 2 位專案助理投注於此計畫中，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

建議未來可至大氣中含有較多半揮發性有機物質的地點，如鄰近道路旁的中山測站，以 MFPPS 進行採樣，以同時評估半揮發性有機及無機物質損失對 $\text{PM}_{2.5}$ 的影響，並與 TEOM-FDMS 比較。 $\text{PM}_{2.5}$ 的 OC/EC 自動監測器有背景值需要扣除的問題，且不同的環境 SVOC 濃度下的背景值可能也會不同，因此有必要在不同

的測站進行更多的比對監測研究,以得到正確的 OC/EC 逐時監測數據。LA-ICP-MS 方面,未來的改善重點除尋找其他標準粉末來進行混合,增加檢量線的線性範圍外,也可提高粉末分散器的回收穩定性,減少標準品與真實樣本間的重量差異。利用上述修正揮發後的化學成分、校正背景值後的 OCEC 測值及改善後的 LA-ICP-MS 所測得正確的化學成分,並以 PMF 進行分析,以研究正確的都會區微粒來源。

此外建議之後針對市售的奈米產品進行更多的奈米微粒的環境釋放探討,以確保其安全性。在奈米紡織品的研究方面,建議未來在更真實的使用情況下,如水洗、脫水、烘乾及添加洗潔精,研究奈米紡織品內奈米材料釋出的特性。

捌、檢討與展望

本團隊今年持續針對各種影響採樣誤差的因素進行探討,包括揮發性物質揮發影響、濾紙材質及 OC 背景值問題等,在確認這些因素的影響後本團隊也提出各種解決方案,如選用能校正揮發的 PM_{2.5} 自動監測儀器(TEOM-FDMS)、OCEC 自動監測儀需扣除背景以及測站 PM_{2.5} 自動監測儀器(BAM-1020)需更換濾紙材質,其中測站監測儀濾紙材質問題為目前需盡快解決的問題,本團隊已向相關單位進行反應。此外奈米銀襪中奈米銀含量稀少的問題,也顯示奈米標章產品的查核機制尚待改進。

如何正確且完整的採集及量測大氣微粒濃度為本團隊一直努力的目標,明年除了以正確的方法進行採樣及量測外,本團隊會秉持精益求精的精神繼續維護研究品質,以持續獲得更好的研究成果,進而對社會做出貢獻。本報告之定稿本除寄送本署環境檢驗所、政府相關機關及學術單位圖書館作為學術參考及往後政策制定之用。測站環境微粒特性及細微粒採樣干擾的研究成果,將在 1 年內可再發表 1-2 篇具國際競爭力的論文。

計畫主持人簽名： 蔡春進

填表人： 蔡春進 聯絡電話： 03-5712121#55511

主管部會評估意見：

LA-ICP-MS 為微粒快速測之技術需求最佳可行之定量技術,探討內標技術仍為進展關鍵,本年度研究成果可提供微粒定量控制策略之參考。

主管簽名： 王月春

統一編號：EPA154102005

- *本報告僅係受託單位或個人之研究意見，僅供行政院環境保護署施政之參考
- *本報告之著作財產權屬行政院環境保護署環境檢驗所所有，非經行政院環境保護署環境檢驗所同意，任何人均不得重製、仿製或為其他之侵害