

計畫編號：EPA-101-1602-02-08



行政院環境保護署環境檢驗所

**101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所

執行期間：101年3月至101年12月

行政院環保署環境檢驗所編印

中華民國101年12月

計畫編號：EPA-101-1602-02-08

行政院環境保護署環境檢驗所

101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)

執行期間：101年3月至101年12月

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、林盈禎、張瑞喬、
李國瑞、林思帆、危涵、郭慧娟、黃譯樞、
Amit、Balakrishna

行政院環保署環境檢驗所編印

中華民國101年12月

「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	101 年度	計畫編號	EPA-101-1602-02-08	
丁、研究性質	<input type="checkbox"/> 基礎研究	<input type="checkbox"/> 應用研究	<input checked="" type="checkbox"/> 技術發展	
戊、研究領域	環境工程			
己、計畫屬性	<input checked="" type="checkbox"/> 科技類	<input type="checkbox"/> 非科技類		
庚、全程期間	101 年 3 月～101 年 12 月			
辛、本期期間	101 年 3 月～101 年 12 月			
壬、本期經費	0 億 4,116 千元			
	資本支出	經常支出		
	土地建築_____千元	人事費__ 1,486__千元		
	儀器設備_____千元	業務費__ 1,914__千元		
	其 他_____千元	差旅費__ 342__千元		
		其 他__ 374__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，本團隊之國際合作事務	交大環工所教授，明尼蘇達大學機械博士	10	(03)5727835 cjtsai@mail.nctu.edu.tw
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	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 vic.ev99g@nctu.edu.tw
林盈禎	協助微粒化學分析工作	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 eva770117.ev99g@nctu.edu.tw
張瑞喬	協助微粒化學分析工作	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 juichiao.ev00g@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
危涵	協助 PMF 分析	交大環工所碩士生	10	(03)5712121#55524 pcsh310512.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	3	(03)5712121#55524 a33333135@nctu.edu.tw
Amit	協助測站採樣及分析工作	交大環工所博士後研究員	10	(03)5712121#55537 awasthitiet@gmail.com
Balakrishna	協助 PMF 分析	交大環工所博士後研究員	10	(03)5712121#55538 drgbkroyal@gmail.com
黃譯檣	協助採樣工作	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-101-1602-02-08

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：

101/03/12

七、執行結束時間：

101/12/31

八、報告完成日期：

101/12/24

九、報告總頁數：

346

十、使用語文：

中文，英文

十一、報告電子檔名稱：

EPA-101-1602-02-08.DOC

十二、報告電子檔格式：

WORD 2007

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、中山及竹東三個空品測站進行大氣 PM 採樣，並結合前期計畫的數據，對各測站微粒的粒徑分佈、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。此外報告中也針對空品測站貝他計測值和本研究手動採樣結果間系統性之誤差做深入探討。此外，本研究也利用濃縮片將樣本濃縮，解決了前期 Dichot 樣本上微粒分布不均勻導致 LA-ICP/MS 的分析結果不佳的問題。

今年度的另一目標為解決 LA-ICP-MS 量測標準品與真實樣本測值差異太大的問題。結果顯示雷射剝蝕系統經過能量強度的最佳化之後，大部份元素的校正曲線均有明顯的改善，且檢量線均能有良好的回歸。

為了找出合適本國大氣條件的細微粒分徑器，本研究也針對 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器做微粒收集效率曲線的校正以及現場採樣比對測試。結果顯示 VSCC 旋風器相較 WINS 衝擊杯有較準確的截取氣動直徑(d_{pa50})及較高的微粒負荷能力。因此基於監測數據準確性及分徑器維護成本的考量，本研究建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。

本研究也利用改裝後的多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS)和市售之手動採樣器(Partisol®-FRM Model 2000 Air Sampler with WINS, Dichotomous)及自動即時監測器(TEOM-FDMS)進行並列採樣，探討細微粒手動採樣與自動即時監測間之誤差以及細微粒採樣誤差問題。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，這些揮發性物質又以無機化合物為主，有機物質揮發不明顯。

在不規則微粒物理特性研究方面，本團隊使用包覆氣流(sheath flow rate, Q_{sh})控制在 5 及 9 L/min 的微分電移動度篩分器(differential mobility analyzer, DMA)，篩選出 30-300 nm 範圍內的單徑銀團粒，再以掃描式電移動度微粒粒徑分析儀(scanning mobility particle sizer, SMPS)量測所篩選出微粒的數目中間粒徑

(number median diameter, NMD)。結果顯示六種篩選出之微粒的 NMD 與 DMA 所設定篩選的粒徑之間的平均相對偏差介於在-2.0%及-4.0%之內，若降低 Q_{sh} 則會使篩選出來之粒徑偏小進而增加兩者間的相對偏差。此外，本團隊也發現可利用動力形狀因子(dynamic shape factor, D_f)與碎形維度(fractal dimension, κ)的變化來描述微粒經燒結後形貌的變化趨勢。

最後，本研究也對氣膠質譜儀(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)的技術理論以及 AMS 在環境氣膠中之應用方面相關的文獻做了詳盡的回顧，可供國內將來欲使用 AMS 之相關單位作參考。

十六、英文摘要：

This study continues to conduct ambient PM studies at Shinjhung, Zhongshan and Judong air monitoring stations. The sampling data were incorporated with those from previous year's project for the seasonal variation analysis of particle size distributions, mass concentrations, water soluble ions and metal elements and pollutant sources analysis. The difference between the $PM_{2.5}$ data measured by the beta attenuation monitor (BAM, Model 1020, Met One) and those by the Dichotomous sampler (Dichot, Model SA241, Andersen) were discussed. Furthermore, after using a concentrating filter cassette to concentrate the samples, the problem of nonuniform particle deposition on Dichot filter samples, which resulting poor LA-ICP/MS analysis, was solved.

One of the main objectives of this project is to overcome the problem of a large difference between the LA-ICP-MS measurement data of standard samples and those of actual samples. Results show that after optimizing the energy strength of the Laser ablation system, the calibration curves of most of elements were improved with good regression coefficient.

In order to choose a suitable size-selective inlet for fine particles in the atmospheric conditions of our country, the collection efficiency curves of the WINS impactor and very sharp cut cyclone (VSCC) were calibrated, and the field sampling comparison by the sampler equipped with the WINS and that with the VSCC were also conducted. Results show that the VSCC has more accurate cutoff aerodynamic diameter (d_{pa50}) and higher particle loading ability as compared to the WINS. To obtain more accurate monitoring data and lower maintenance cost for the classifier, the VSCC was

recommended to replace the WINS impactor which is currently used in all air monitoring stations in our country.

To evaluate the fine particle artifacts of manual samplers, the ambient fine particle sampling were conducted by using the modified Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler (MFPPS) and other collocated instruments including Partisol®-FRM Model 2000 Air Sampler with WINS, Dichot and TEOM-FDMS. Negative artifacts due to particle evaporation during manual sampling process was found, in which the inorganic compounds were the main volatile species. The evaporation of organic matters was not significant.

For the study of physical characteristics of irregular particles, the differential mobility analyzer (DMA) with sheath flow rate (Q_{sh}) of 5 and 9 L/min was used to classify monodisperse silver agglomerate particles with diameter from 30 to 300 nm. The number median diameters (NMDs) of classified particles were measured by a scanning mobility particle sizer (SMPS). Results show that when the Q_{sh} is 9 L/min, the average relative difference between the NMD of classified particles and the DMA classifying size ranges from -2.0 to -4.0 %. This difference will increase and the NMD of classified particle will become smaller when the Q_{sh} is decreased to 5 L/min. Moreover, the dynamic shape factor (D_f) and the fractal dimension (κ) were obtained to describe the morphologies of sintered agglomerate particles.

Finally, the literature related to the technology and theory of Aerosol Mass Spectrometer (AMS) and its application in ambient aerosol studies were reviewed in details in a hope to provide a reference to the community who intends to apply the AMS in the future.

目錄

第一章 前言及研究目的	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
1.3 大氣奈米微粒及細微粒的特性和監測檢測技術.....	18
1.3.1 大氣奈米微粒的特性	18
1.3.2 奈米微粒數目濃度的即時監測技術	25
1.3.3 奈米微粒即時化學成分的檢測方法	31
1.3.4 奈米微粒的採樣技術	34
1.3.5 大氣微粒中金屬元素來源與分析方法	35
1.3.6 大氣細微粒的監測檢測技術	39
第二章 計畫目標、內容及效益	51
2.1 計畫目標.....	51
2.2 計畫之工作內容.....	51
2.3 其它應配合事項.....	52
2.4 預期效益.....	53
第三章 研究方法	55
3.1 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析	56
3.1.1 空品測站介紹	58
3.1.2 採樣方法	60
3.1.3 品質管制 QA/QC	63
3.1.4 離子成份分析方法	63
3.1.5 OC/EC 自動即時監測	68
3.1.6 PMF 來源分析方法	70
3.2 空氣中奈米微粒之採樣及雷射剝離-感應耦合電漿質譜儀 (LA-ICP-MS)分析技術研究	74

3.2.1 LA-ICP-MS 分析技術簡介.....	75
3.2.2 傳統濾紙消化處理.....	78
3.2.3 ICP-MS.....	79
3.2.4 品質管制 QA/QC.....	81
3.3 不規則微粒物理特性之探討.....	84
3.4 細微粒分徑器之適用性評估.....	88
3.4.1 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器實驗室內校正.....	88
3.4.2 微粒負荷對分徑效果影響之評估.....	89
3.5 TEOM-FDMS 之細微粒質量測值比對.....	89
3.5.1 TEOM-FDMS 和標準手動採樣方法之質量濃度比對.....	90
3.5.2 手動採樣誤差之評估.....	90
3.6 評估氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒之可行性.....	95
3.7 其它應配合事項.....	95
第四章 結果與討論.....	97
4.1 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析.....	97
4.1.1 空品測站採樣分析結果.....	97
4.1.2 微粒化學成分分析.....	104
4.1.3 各測站 PMs 的污染來源分析.....	123
4.1.4 細微粒手動採樣結果與自動即時監測儀器測值誤差之探討.....	128
4.1.5 樣本濃縮片適用性之評估.....	134
4.2 LA-ICP-MS 之分析技術開發.....	136
4.3 不規則微粒物理特性之探討.....	141
4.3.1 不規則微粒經燒結後電移動度粒徑的變化情況.....	142
4.3.2 不規則團粒經燒結後的形狀特性分析.....	145
4.3.3 團粒的碎形維度.....	150
4.3.4 團粒的動力形狀因子.....	152
4.4 細微粒分徑器之適用性評估.....	155
4.4.1 WINS 及 VSCC 之微粒收集效率曲線校正.....	155
4.4.2 WINS 及 VSCC 現場採樣比對.....	155
4.5 細微粒之手動與即時監測間誤差之探討.....	156
4.5.1 TEOM-FDMS 和標準手動採樣方法之質量濃度比對.....	156
4.5.2 手動採樣誤差之評估.....	158
4.6 氣膠質譜儀(AMS)相關之文獻回顧.....	167

4.6.1 AMS 之理論與技術探討	167
4.6.2 AMS 於環境氣膠分析中之應用	174
4.6.3 Aerodyne 氣膠質譜儀採樣數據的應用及質量濃度計算方法的建立	182
4.6.4 結論與建議	186
第五章 結論與建議	187
5.1 結論.....	187
5.2 建議.....	192
5.3 本研究各年度重點工作及主要研究成果.....	192
參考文獻.....	197
附錄.....	225
附錄一 評選審查委員意見	225
附錄二 第一次工作進度報告意見回覆	229
附錄三 期中進度報告意見回覆	230
附錄四 期末進度報告意見回覆	237
附錄五 測站採樣質量濃度及粒徑分佈結果	242
附錄六 微量元素分析結果	267
附錄七 PMF 各來源指紋(profile).....	279
附錄八 細微粒分徑器適用性評估實驗的採樣相關天候數據	288
附錄九 品保品管規劃書	291
附錄十 發表之期刊論文	336
附錄十一 101 年度科技計畫成果效益自評表	344

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。 ..	8
圖 1. 3 高濃度採樣過程中，NCTU MCI 和 MSP MOUDI 內壓損隨採樣時間之變化圖。	9
圖 1. 4 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. 5 MSP MOUDI 與 NCTU MCI 現場採樣比對結果圖。	11
圖 1. 6 掃描式微粒電動度分析儀 SMPS(資料來源：TSI Website, http://www.tsi.com/Model.aspx?Mid=145)。	28
圖 1. 7 DEG SMPS 系統簡圖(Jiang et al., 2011)。	29
圖 1. 8 快速微粒電動度粒徑分析儀 FMPS (資料來源：TSI Website, http://www.tsi.com/documents/3091FMPS.pdf)。	30
圖 1. 9 FMPS 內部構造示意圖(TSI FMPS user manual, 2006)。	31
圖 1. 10 氣膠採樣腔體中的空氣動力鏡。	32
圖 1. 11 氣膠質譜儀示意圖(Jimenez et al., 2003)。	33
圖 1. 12 去年度本計畫 MOUDI、Dichot、環保署測站及中央大學 PM _{2.5} 計畫採集的(a)PM ₁₀ 及(b)PM _{2.5} 質量濃度的比對結果。	41
圖 1. 13 TEOM-FDMS 和 FRM 採樣器的 PM _{2.5} 採樣比對結果(Grover et al. 2005)。	44
圖 1. 14 比較利用鐵氟龍及尼龍濾紙於四個不同地區收集微粒，硝酸鹽之揮發量 (Yu et al., 2005)。	46
圖 1. 15 比較利用鐵氟龍及尼龍濾紙於五個不同地區收集微粒，銨鹽之揮發量 (Yu et al., 2006)。	47
圖 1. 16 TEOM-FDMS 示意圖。	50
圖 3. 1 本計畫工作流程圖。	55
圖 3. 2 環境空氣中奈米微粒採樣計畫執行之組織及職責。	56
圖 3. 3 環境空氣中奈米微粒採樣計畫工作流程圖。	57
圖 3. 4 新莊測站採樣點位置及周圍地理環境。	59
圖 3. 5 中山測站採樣點位置及周圍地理環境。	59
圖 3. 6 竹東測站採樣點位置及周圍地理環境。	60
圖 3. 7 採樣現場儀器示意圖。	61
圖 3. 8 裝上濃縮塑膠片濾紙匣的(a)上視圖、(b)剖面圖及(c)實體圖與濃縮濾紙匣的(d)上視圖、(b)剖面圖及(c)實體圖。	63

圖 3.9 水溶性離子的檢量線(以 2012/10/15 為例)	65
圖 3.10 Sunset Model 4 半自動氣膠碳成份分析儀外觀。	69
圖 3.11 固氣分離器。	69
圖 3.12 LA-ICP-MS 組裝構造示意圖 (Günther and Hattendorf, 2005)。	76
圖 3.13 LA-ICP-MS 配置圖, 右後方為雷射剝蝕系統、前方為質譜儀。	77
圖 3.14 四極柱 ICP-MS 的組成(http://www.perkinelmer.com/)。	79
圖 3.15 不規則團粒的量測及採集系統。	85
圖 3.16 溫度分佈曲線:(a)產生爐之高溫管內部;(b)燒結爐之高溫管內部。	86
圖 3.17 外加電場式個人奈米微粒採樣器。	87
圖 3.18 濃縮過濾式奈米採樣器示意圖。	87
圖 3.19 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器微粒收集效率曲線校正系統圖。	89
圖 3.20 MFPPS 示意圖(Liu et al. 2011)。	91
圖 3.21 MFPPS 頻道 3 修改成揮發 POC 量測模組示意圖。	93
圖 3.22 CIF 濾紙在經過不同烘烤溫度變化情形。(a) 300 °C 烘烤 15 分鐘、(b) 400 °C 烘烤 15 分鐘、(c) 400 °C 烘烤 30 分鐘、(d) 450 °C 烘烤 5 分鐘、(e) 450 °C 烘烤 30 分鐘。	94
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。	98
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)雨量的季節性分佈。	99
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)雨量的季節性分佈。	100
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)雨量的季節性分佈。	101
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。	103
圖 4.6 中山測站(a)PM ₁₀ 、(b)PM _{2.5} 及(c)PM _{0.1} 微粒中水溶性離子成分的季節分佈。	104
圖 4.7 新莊測站(a)PM ₁₀ 、(b)PM _{2.5} 及(c)PM _{0.1} 微粒中水溶性離子成分的季節分佈。	105
圖 4.8 竹東測站(a)PM ₁₀ 、(b)PM _{2.5} 及(c)PM _{0.1} 微粒中水溶性離子成分的季節分佈。	105
圖 4.9 9/25 前後 PM ₁₀ 、PM _{2.5} 及 PM _{0.1} 水溶性離子當量平衡關係圖。(註:9/25 後, 樣本由採樣點運送至實驗室過程均以-18 °C 冰箱保存, 且在秤重後立即進行水溶性離子成份分析。)	108
圖 4.10 新莊測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)	110
圖 4.11 新莊測站各元素於不同粒徑之比例	111
圖 4.12 新莊測站各元素之地殼富集值	111
圖 4.13 中山測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)	113

圖 4.14	中山測站各元素於不同粒徑之比例	114
圖 4.15	中山測站各元素之地殼富集值	114
圖 4.16	竹東測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)	116
圖 4.17	竹東測站各元素於不同粒徑之比例	117
圖 4.18	竹東測站各元素之地殼富集值	117
圖 4.19	中山測站 2012/08/10-09/26 PM _{2.5} 微粒中 OC/EC 監測數據。	118
圖 4.20	(A)2012/09/01、(B)2012/09/28 兩日 OC/EC 分析儀空白測試結果。	118
圖 4.21	2012/09/01-09/10 中山測站(a)PM _{2.5} 、(b)OC、(c)EC、(d)CO、(e)O ₃ 及 (f)OC/EC 比的日變化圖。	120
圖 4.22	本研究於新莊測站 PM _{2.5} 各化學成分估算質量濃度和秤重結果。	123
圖 4.23	本研究於新莊測站以秤重和利用化學成分估算的 PM _{2.5} 質量濃度的比對結果。	123
圖 4.24	新莊測站之(a) PM _{0.1} 、(b)PM _{2.5} 及(c)PM ₁₀ PMF 分析結果，單位:百分比。	124
圖 4.25	中山測站之(a) PM _{0.1} 、(b)PM _{2.5} 及(c)PM ₁₀ PMF 分析結果，單位:百分比。	125
圖 4.26	竹東測站之(a) PM _{0.1} 、(b)PM _{2.5} 及(c)PM ₁₀ PMF 分析結果，單位:百分比。	126
圖 4.27	新莊測站二次氣膠(SA)、工業排放(IE)、汽機車排放(VE)、地表揚塵(SD)及海鹽(SS)五個來源之 CPF 分析結果。	127
圖 4.28	中山測站二次氣膠(SA)、工業排放(IE)、汽機車排放(VE)、地表揚塵(SD)及海鹽(SS)五個來源之 CPF 分析結果。	127
圖 4.29	竹東測站二次氣膠(SA)、工業排放(IE)、汽機車排放(VE)、地表揚塵(SD)及海鹽(SS)五個來源之 CPF 分析結果。	128
圖 4.30	微粒含水量與相對濕度的關係。	130
圖 4.31	考慮微粒含水量(a)前(b)後，PM _{2.5,B} /PM _{2.5,D} 和大氣相對濕度的關係圖。	130
圖 4.32	考慮微粒含水量前後，PM _{2.5,B} 和 PM _{2.5,D} 之比對結果。	131
圖 4.33	考慮微粒含水量(a)前(b)後，在相對溼度大於或小於 75%的情況下，PM _{2.5,B} /PM _{2.5,D} 與和負荷量的關係。	132
圖 4.34	利用公式 4.9 推估之 PM' _{2.5,B} 和 BAM 實際測值之比對結果。	134
圖 4.35	Dichot 粗微粒樣本經濃縮(a)前(b)後之微粒分佈情形。	134
圖 4.36	Dichot (a) PM _{10-2.5} 及(b) PM _{2.5} 的濃縮樣本和一般樣本所採集到的質量濃度比對結果。	135
圖 4.37	LA-ICP-MS 各元素之檢量線分析結果。	137
圖 4.38	LA-ICP-MS 各元素之檢量線分析結果	138
圖 4.39	12LA#1(MOUDI)各元素之檢量線	139

圖 4. 40 12LA#4(濃縮 Dichot_PM _{2.5})各元素之檢量線.....	139
圖 4. 41 12LA#5(濃縮 Dichot_PM _{2.5-10})各元素之檢量線	140
圖 4. 42 (a)電移動度粒徑為 200 nm 的銀微粒 TEM 影像；(b)原始微粒數目分佈(產生溫度為 1150°C)。	142
圖 4. 43 以蒸發/冷凝法產生奈米銀微粒的原始數目濃度分佈。	143
圖 4. 44 不規則奈米銀團粒經不同燒結溫度燒結後，微粒電移動度粒徑的變化。微粒在燒結管停留的時間為 2.8 秒(其中 d_{m1} 為在未燒結前之微粒電移動度粒徑， d_{m2} 為經各個不同溫度燒結後的微粒電移動度粒徑)。	145
圖 4. 45 未燒結的團聚銀微粒 TEM 影像：(a) 30 nm；(b) 80 nm；(c) 150 nm；(d) 200 nm；(e) 250 nm；(f) 300 nm。	147
圖 4. 46 經 800°C 燒結(停留時間 2.8 秒)的銀微粒 TEM 影像：(a) 30 nm；(b) 80 nm；(c) 150 nm；(d) 200 nm；(e) 250 nm；(f) 300 nm。	148
圖 4. 47 最大投影長度(L)與等似投影面積粒徑(d_{proj})的關係。	149
圖 4. 48 等似投影面積粒徑與電移動度粒徑的關係。	150
圖 4. 49 經不同溫度燒結後的 d_m 與 d_{cl} 關係(停留時間為 2.8 秒)。	151
圖 4. 50 不同燒結溫度下，銀團粒的碎形維度的變化。	152
圖 4. 51 不同燒結溫度且燒結停留時間為 2.8 秒的條件下， $d_m=30、80、150、200、250$ 及 300 nm 微粒的趨勢。	153
圖 4. 52 不同燒結溫度且燒結停留時間為 2.8 秒的條件下， $d_m=30、80、150、200、250$ 及 300 nm 微粒的形狀控制因子的趨勢。	154
圖 4. 53 VSCC 及 WINS 衝擊杯的微粒收集效率曲線。	155
圖 4. 54 分別裝上 WINS 及 VSCC 之 PM _{2.5} 採樣器經 5 天採樣後，兩者採樣結果差異和分徑器內微粒負荷量之關係。	156
圖 4. 55 PM _{2.5, F(b-r)} 與 PM _{2.5, D} 及 PM _{2.5, w} 的比對結果。	158
圖 4. 56 PM _{2.5, Fb} 作質量濃度修正(a)前(b)後與 PM _{2.5, D} 及 PM _{2.5, w} 的比對結果。	158
圖 4. 57 MFPPS 和 WINS 及 Dichot 的 PM _{2.5} 測值比對。	159
圖 4. 58 MFPPS、Dichot 及 WINS 採樣器所採集之濾紙樣本在經過調理及秤重分析後，樣本中水溶性離子濃度之平均值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。	160
圖 4. 59 採樣過程中總揮發性微粒濃度佔 PM _{2.5} 質量濃度的比例。	160
圖 4. 60 採樣過程無機鹽微粒的總揮發量與樣本質量濃度(PM _{2.5MTI})之間的關係。	161
圖 4. 61 PM _{2.5, MdT} 和 PM _{2.5, Md(T+N)} 或 PM _{2.5, Md(T+G)} 所採集到的(a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 、(c) Cl^- 及(d) SO_4^{2-} 離子濃度比較結果。	162
圖 4. 62 經不同調理時間後，(a)金屬粉體與(b)大氣細微粒樣本質量濃度改變量佔總質量濃度比例的變化情形。	163
圖 4. 63 在採樣後直接萃取、調理 24 及 120 小時後，大氣樣本中之(a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 、(c) Cl^- 及(d) SO_4^{2-} 離子濃度。	164

圖 4. 64 $PM_{2.5, Md}$ 及 $PM_{2.5, MT1}$ 分別和(a) $PM_{2.5, Fb}$ 及(b) $PM_{2.5, F(b-r)}$ 的比對結果。	165
圖 4. 65 ATOFMS 示意圖(Prather et al. 1994)。	170
圖 4. 66 AMS 與 ATOFMS 化學成份表現方式比較圖。	170
圖 4. 67 氣膠質譜儀(Jayne et al. 2000)	171
圖 4. 68 利用 FLUENT 模擬空氣動力鏡將粒子集結成束的結果(Jayne et al. 2000)。	172
圖 4. 69 氣膠化學成分偵測儀(Ng et al., 2011)。	173
圖 4. 70 利用氣膠質譜儀所量測出北半球各重要城市大氣氣膠的化學成分 (Jimenez et al. 2009)。	175
圖 4. 71 利用 AMS 所測得的氣膠質譜(O'Dowd et al. 2002a)。	178
圖 4. 72 氣膠形成反應機制(O'Dowd et al. 2002a)。	178
圖 4. 73 (a)額外增加濃縮碘蒸氣通量在不同反應時間下產生的碘蒸氣濃度；(b) 額外增加濃縮碘蒸氣通量在不同反應時間下產生的微粒濃度(O'Dowd et al. 2002a)。	178
圖 4. 74 (a)墨西哥市人口密度分佈圖；(b)商業活動分佈圖；(c)燃燒垃圾所產生的一次有機氣膠通量分佈圖；(d)墨西哥市每日燃燒垃圾所排放的氣膠比率 (Hodzic et al. 2012)。	180
圖 4. 75 (a)人為污染源產生的一次有機氣膠；(b)一次有機氣膠濃度因垃圾燃燒所產生的改變量(質量濃度)；(c) 一次有機氣膠濃度因垃圾燃燒而產生的改變量(百分比率)；(d)總有機碳因垃圾燃燒而產生的改變量(百分比率)；(e) $PM_{2.5}$ 因垃圾燃燒而產生的改變量(百分比率)(Hodzic et al. 2012)。	182
圖 4. 76 ACSM 與 HR-ToF-AMS 對(a)有機物、(b)硫酸鹽、(c)硝酸鹽、(d)銨鹽及(e) 氯化物。	185

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 商用 CPC 的規格。	26
表 1.3 各式多階衝擊器及其截取直徑 (Chow and Watson, 2007)。	34
表 3.1 三個進行人工與即時儀器比對之測站的相關資訊。	58
表 3.2 查核樣品分析(以 2012/10/29 為例)	65
表 3.3 各離子之方法偵測極限。	66
表 3.4 空白樣品測試結果(單位：ppbw)。	68
表 3.5 各來源因子所對應的特定金屬元素。	71
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。...	73
表 3.7 新莊測站 PM _{0.1} 採樣資料之 Base Runs 和 Fpeak Runs dQ 值比較。	73
表 3.8 LA-ICP-MS 分析時使用參數。	78
表 3.9 傳統濾紙消化前處理中各階段升溫程式。	79
表 3.10 ICP-MS 分析時使用參數。	80
表 3.11 方法偵測極限(MDL)，單位為 ng/m ³ 。	81
表 3.12：標準品 NIST SRM1648 分析結果，包括準確值及精確值。	84
表 3.13 銀微粒產生與燒結參數。	86
表 3.14 評估手動採樣器無機鹽採樣誤差時，MFPPS 中各採樣頻道的設定及分析方法。	92
表 4.1 (a)新莊、(b)中山及(c)竹東測站各季節 PM _{0.1} 、PM _{2.5} 及 PM ₁₀ 微粒中水溶性離子 nss-SO ₄ ²⁻ 濃度(μg/m ³)及比例(%)。	106
表 4.2 交通大學環工館 PM _{2.5} 微粒中的化學組成(%)。	121
表 4.3 LA-ICP-MS 對 MW-ICP-MS 的濃度比值(下表為過去分析結果)	141
表 4.4 文獻中以蒸發/核凝法產生的團聚銀微粒中的原始微粒粒徑(d ₀)。	143
表 4.5 不同燒結溫度下的銀微粒數目中間電移動度粒徑。	144
表 4.7 電移動度粒徑為 30、80、150、250 與 300 nm 團聚銀微粒的 L _{avg} 、W _{avg} 、β 與 d _{proj} 等形狀參數。	146
表 4.8 八種燒結溫度下，d _m =30、80、150、200、250 及 300 nm 的單徑銀微粒的值。	153
表 4.9 利用石英濾紙評估 PM _{2.5} 採樣過程中產生之 OC 負向誤差的結果。(單位：μg/m ³)	166
表 4.10 線上即時氣膠質譜儀規格分類表(多顆微粒量測)(Pratt and Prather, 2011)	168
表 4.11 線上即時氣膠質譜儀規格分類表(單顆微粒量測)(Pratt and Prather, 2011)	169

表 4. 12 ACSM(Aerosol Chemical Specification Monitor)規格表	173
表 4. 13 Aerodyne AMS 與 ACSM 的價格及用途	174
表 4. 14 墨西哥市垃圾燃燒清單 (Hodzic et al. 2012) 。	180
表 4. 15 人為排放源及垃圾燃燒所排放的有機氣狀污染物、揮發性有機碳及一次有機氣膠 (Hodzic et al. 2012) 。	181
表 5.1 奈米微粒量測技術之量測誤差範圍及修正指標	191
表 5.2 細微粒量測技術之量測誤差範圍及修正指標	191
表 5.3 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。	192

報告大綱

本報告第一章為文獻回顧，內容包括研究緣起及相關文獻回顧，說明研究目的及國際上針對環境中奈米物質質量測及特性分析的現有方法、技術及研究成果，以做為本研究參考的基礎及研究結果的比對。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。此外有關奈米微粒物化特性分析技術的開發，以及細微粒採樣誤差評估的實驗方法在此章節也有完整的說明。

第四章為本研究的結果與討論。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、來源分析及質量重建等。接著說明 LA-ICP-MS 之分析技術開發、不規則微粒物理特性之探討、細微粒分徑器之適用性評估、探討細微粒手動採樣與即時監測間誤差等結果。此外氣膠質譜儀(AMS)相關之文獻包含理論、技術與應用皆有完整的最新資訊回顧。

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：環境中奈米物質量測及特性分析技術開發

計畫編號：EPA-101-1602-02-08

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：101年3月12日起 101年12月31日止

計畫經費：4,116千元

摘要

本研究持續至新莊、中山及竹東三個空品測站進行大氣 PM 採樣，並結合前期計畫的數據，對各測站微粒的粒徑分佈、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。此外報告中也針對空品測站其他計測值和本研究手動採樣結果間系統性之誤差做深入探討。此外，本研究也利用濃縮片將樣本濃縮，解決了前期 Dichot 樣本上微粒分布不均勻導致 LA-ICP/MS 的分析結果不佳的問題。

今年度的另一目標為解決 LA-ICP-MS 量測標準品與真實樣本測值差異太大的問題。結果顯示雷射剝蝕系統經過能量強度的最佳化之後，大部份元素的校正曲線均有明顯的改善，且檢量線均能有良好的回歸。

為了找出合適本國大氣條件的細微粒分徑器，本研究也針對 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器做微粒收集效率曲線的校正以及現場採樣比對測試。結果顯示 VSCC 旋風器相較 WINS 衝擊杯有較準確的截取氣動直徑(d_{pa50})及較高的微粒負荷能力。因此基於監測數據準確性及分徑器維護成本的考量，本研究建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。

本研究也利用改裝後的多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器 (Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS) 和市售之手動採樣器 (Partisol®-FRM Model

2000 Air Sampler with WINS, Dichot)及自動即時監測器(TEOM-FDMS)進行並列採樣，探討細微粒手動採樣與自動即時監測間之誤差以及細微粒採樣誤差問題。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，這些揮發性物質又以無機化合物為主，有機物質揮發不明顯。

在不規則微粒物理特性研究方面，本團隊使用包覆氣流(sheath flow rate, Q_{sh})控制在 5 及 9 L/min 的微分電移動度篩分器(differential mobility analyzer, DMA)，篩選出 30-300 nm 範圍內的單徑銀團粒，再以掃描式電移動度微粒粒徑分析儀(scanning mobility particle sizer, SMPS)量測所篩選出微粒的數目中間粒徑(number median diameter, NMD)。結果顯示六種篩選出之微粒的 NMD 與 DMA 所設定篩選的粒徑之間的平均相對偏差介於在 -2.0%及-4.0%之內，若降低 Q_{sh} 則會使篩選出來之粒徑偏小進而增加兩者間的相對偏差。此外，本團隊也發現可利用動力形狀因子(dynamic shape factor, D_f)與碎形維度(fractal dimension, κ)的變化來描述微粒經燒結後形貌的變化趨勢。

最後，本研究也對氣膠質譜儀(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)的技術理論以及 AMS 在環境氣膠中之應用方面相關的文獻做了詳盡的回顧，可供國內將來欲使用 AMS 之相關單位作參考。

This study continues to conduct ambient PM studies at Shinjhung, Jhongshan and Judong air monitoring stations. The sampling data were incorporated with those from previous year's project for the seasonal variation analysis of particle size distributions, mass concentrations, water soluble ions and metal elements and pollutant sources analysis. The difference between the PM_{2.5} data measured by the beta attenuation monitor (BAM, Model 1020, Met One) and those by the Dichotomous sampler (Dichot, Model SA241, Andersen)

were discussed. Furthermore, after using a concentrating filter cassette to concentrate the samples, the problem of nonuniform particle deposition on Dichot filter samples, which resulting poor LA-ICP/MS analysis, was solved.

One of the main objectives of this project is to overcome the problem of a large difference between the LA-ICP-MS measurement data of standard samples and those of actual samples. Results show that after optimizing the energy strength of the Laser ablation system, the calibration curves of most of elements were improved with good regression coefficient.

In order to choose a suitable size-selective inlet for fine particles in the atmospheric conditions of our country, the collection efficiency curves of the WINS impactor and very sharp cut cyclone (VSCC) were calibrated, and the field sampling comparison by the sampler equipped with the WINS and that with the VSCC were also conducted. Results show that the VSCC has more accurate cutoff aerodynamic diameter (d_{pa50}) and higher particle loading ability as compared to the WINS. To obtain more accurate monitoring data and lower maintenance cost for the classifier, the VSCC was recommended to replace the WINS impactor which is currently used in all air monitoring stations in our country.

To evaluate the fine particle artifacts of manual samplers, the ambient fine particle sampling were conducted by using the modified Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler (MFPPS) and other collocated instruments including Partisol®-FRM Model 2000 Air Sampler with WINS, Dichot and TEOM-FDMS. Negative artifacts due to particle evaporation during manual sampling process was found, in which the inorganic compounds were the main volatile species. The evaporation of organic matters was not significant.

For the study of physical characteristics of irregular particles, the differential mobility analyzer (DMA) with sheath flow rate (Q_{sh}) of 5 and 9 L/min was used to classify monodisperse silver agglomerate particles with

diameter from 30 to 300 nm. The number median diameters (NMDs) of classified particles were measured by a scanning mobility particle sizer (SMPS). Results show that when the Q_{sh} is 9 L/min, the average relative difference between the NMD of classified particles and the DMA classifying size ranges from -2.0 to -4.0 %. This difference will increase and the NMD of classified particle will become smaller when the Q_{sh} is decreased to 5 L/min. Moreover, the dynamic shape factor (D_f) and the fractal dimension (κ) were obtained to describe the morphologies of sintered agglomerate particles.

Finally, the literature related to the technology and theory of Aerosol Mass Spectrometer (AMS) and its application in ambient aerosol studies were reviewed in details in a hope to provide a reference to the community who intends to apply the AMS in the future.

前 言

細微粒(氣動直徑小於 2.5 μm 之微粒, $\text{PM}_{2.5}$)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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 PM_{10} 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 PM_{10} 質量濃度的數據。有鑑於細微粒($\text{PM}_{2.5}$)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 $\text{PM}_{2.5}$ 監測儀器。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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 14 日公告了我國 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 空氣品質標準值一致，為目前國際間的一個嚴格標準。

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粗細微粒和奈米微粒的質量濃度。 $\text{PM}_{2.5}$ 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，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。此外，為了改善濾紙樣本上微粒分布不均進而導致 LA-ICP-MS 分析結果不佳的問題，本研究也利用濃縮濾紙匣將 Dichot 樣本濃縮。

關於細微粒分徑器在國內大氣環境下之適用性評估的研究方面，本團隊則是針對 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器的微粒收集效率曲線做校正，並比對兩者的微粒負荷能力。在奈米微粒數目濃度分布即時量測技術方面，本期計畫的研究內容則是針對 SMPS 對不規則形狀微粒的量測結果作探討。關於細微粒質量濃度的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的研究，本團隊則是利用改裝後之多濾紙 PM_{10} - $\text{PM}_{2.5}$ 採樣器(MFPPS)和市售之 FRM 手動採樣器(Dichotomous 及 Partisol®-FRM Model

2000 Air Sampler with WINS)與自動即時監測儀器(TEOM-FDMS)進行實驗，利用 MFPPS 多個頻道內的濾紙做不同的分析的方式，對各種採樣過程中或是濾紙調理過程中可能產生的誤差做進一步地探討。

本計畫也自行以混合 SRM-1633b 與 NIST-1648 兩種標準品，製備出不同混合比例的大氣微粒標準品。此大氣標準品可用來探討基質效應，也可用來製備最擬真實樣本的標準品，進而增加檢量線的分析範圍。此外，在採樣的部分也會增加樣本的顆粒量，或者利用上述改良的 Dichot 樣本濃縮裝置，使顆粒集中，提高分析的準確度。

結 果

本團隊自去年 5 月起至期末報告前已完成 121 次空品測站採樣，分別為新莊測站 38 次、中山測站 41 次以及竹東測站 42 次。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，使其累積模式的粒徑最小。

水溶性離子分析結果顯示，新莊站及中山站 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 離子佔質量濃度的比例相當接近，平均介於 32 至 35 % 之間，此比例和 Chen et al. (2010) 於道路旁的採樣結果相近。竹東站各 PM 樣本中水溶性離子佔微粒質量的比例則是最高，因其環境中大部分為存於空氣中較久吸附較多無機鹽類的高齡微粒。元素成分分析方面，新莊測站 Al、Fe、Ti 在 PM₁₀ 中都是以 2011 年春季的平均濃度最高，濃度分別為 964、742、73 ng/m³，Ca 則是以 2012 年秋季的濃度最高，平均濃度為 988 ng/m³。而 2012 年春、夏季的濃度明顯較 2011 年低，應與 2012 年春、夏季的雨量較高有關。中山測站 PM₁₀ 中的 Al 以 2011 年的春季平均濃度最高(528 ng/m³)，Fe、Ti 以 2011 的夏季較高，平均濃度分別為 542、50 ng/m³，而 Ca 以 2012 的秋季最高(873 ng/m³)，各元素的平均濃度均比新莊站略低。竹東站 Al、Fe、Ca 在 PM₁₀ 中平均濃度最高的季節同為 2012 年夏季，平均濃度分別為 619、497 與 1061 ng/m³，而 Ti 則是 2011 年冬季(43 ng/m³)。這些元素在夏季 PM_{2.5} 的比例有升高的趨勢，與新莊、中山站的結果相似，推測是受到當地的揚塵所影響。碳成分分析結果顯示，中山測站 EC 濃度受到交通排放影響較大，OC 濃度則同時受到光化反應與交通排放影響。以新莊測站採樣結果及化學分析數據進行 PM_{2.5} 質量重建的結果顯示，質量重建和秤重分析的結果有不錯的平衡，12 次估算結果的平均比值為 0.89 ± 0.22。

本研究已完成 WINS 及 VSCC 之微粒收集效率曲線校正，結果顯示 VSCC 具有較準確的細微粒分徑能力，其 d_{pa50} 為 2.49 μm，然而另外兩個 WINS 的 d_{pa50} 則分別為 2.27 及 2.03 μm，兩者不僅均偏離 2.5 μm 的設計值，且 d_{pa50} 之間也有差異。微粒負荷實驗的結果也顯示，當分徑器內的微粒負

荷量大於 3 mg 以上時，以 WINS 為分徑器的採樣器所量測的結果會低於裝有 VSCC 採樣器的測值 10 % 以上。

本研究也利用改良後的 MFPPS 和 WINS、Dichot 及 TEOM-FDMS 進行採樣測值比對。結果顯示 FRM 手動採樣器之 $PM_{2.5}$ 採樣結果會低於 TEOM-FDMS 的測值，但卻和 TEOM-FDMS 中未作採樣過程誤差修正之結果(基線流之測值)接近。由此可知，手動採樣會因部分揮發性物質在採樣過程中揮發而有低估 $PM_{2.5}$ 濃度的情況。細微粒手動採樣在採樣過程中無機鹽類有顯著揮發情形，揮發量佔總 $PM_{2.5}$ 質量的比例平均為 17 %，其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 的揮發量分別為 52、56 及 80 %，且採樣過程中無機鹽類的揮發量均有隨著溫度的增加而提高的趨勢。而經過 120 小時的調理時間後，樣本揮發的情形對總 $PM_{2.5}$ 質量濃度變化不顯著，但卻會對 NO_3^- 及 Cl^- 濃度有影響，其變化量分別為 -90 至 22 % 及 -70 至 50 %。此外也發現 TEOM-FDMS 所測得的揮發性物質質量高於手動採樣 32 %，推測是由未採集到的揮發性 OC 所造成。

結 論

1. 本研究統整前期計畫至今的 MOUDI 採樣數據，結果顯示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，使其累積模式的粒徑最小。在探討季節性變化方面，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 PM_{10} 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。

2. 化學成份分析方面，水溶性離子分析結果顯示，三個測站皆以人為排放貢獻的非海鹽類 SO_4^{2-} 為主要的水溶性離子成分。在各測站中，竹東測站的水溶性離子所占比例最高，顯示竹東站大部分為存於空氣中較久吸附較多無機鹽類的高齡微粒。此外，本研究也發現，以攜帶型冰箱將樣本以 -18°C 的低溫環境保存運送，且針對樣本的分析時間點作嚴格控管後，可讓陰陽離子當量濃平衡的結果更佳。元素分析的結果則顯示，新莊測站 Al、Fe、Ti 在 PM_{10} 中都是以 2011 年春季的平均濃度最高，Ca 則是以 2012 年秋季的濃度最高。而 2012 年春、夏季的濃度明顯較 2011 年低，應與 2012 年春、夏季的雨量較高有關。中山測站 PM_{10} 中的 Al 以 2011 年的春季平均濃度最高，Fe、Ti 以 2011 的夏季較高，而 Ca 以 2012 的秋季最高，各元素的平均濃度均比新莊站略低。竹東站 Al、Fe、Ca 在 PM_{10} 中平均濃度最高的季節同為 2012 年夏季，而 Ti 則是 2011 年冬季。這些元素在夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 的比例有升高的趨勢，與新莊、中山站的結果相似，推測是受到當地的揚塵所影響。碳成分分析結果顯示，中山測站 EC 濃度受到交通排放影響較大，OC 濃度則同時受到光化反應與交通排放影響。以新莊測站採樣結果及化學分析數據進行 $\text{PM}_{2.5}$ 質量重建的結果顯示，質量重建和秤重分析的結果有不錯的平衡，12 次估算結果的平均比值為 0.89 ± 0.22 。
3. PMF 分析的結果顯示，新莊測站的 $\text{PM}_{0.1}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 主要是來自於粒徑較小的二次污染物，而 PM_{10} 主要則是來自於路面揚塵及工業排放。中山測站的 $\text{PM}_{0.1}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 均主要來自於汽機車排放和二次污染物，而 PM_{10} 則是以路面揚塵和工廠排放為其主要污染物來源。竹東測站之 $\text{PM}_{0.1}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 主要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。本研究也另外探討數據量多寡對 PMF 分

析結果的影響，結果顯示，相較於前期計畫個測站均使用 17 筆數據，本期計畫在中山、新莊及竹東測站分別使用 38、35 及 36 筆數據之後，分析結果的合理性與品質明顯改善。

4. 從前期計畫執行以來，本研究即發現空品測站以貝他計(BAM)所測得之 $PM_{2.5}$ 結果($PM_{2.5,B}$)幾乎都有高出本研究自行以 Dichot 所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度($PM_{2.5,D}$)的情況。造成此現象的主因為本國氣候過於潮濕，BAM 進口端的 smart heater 無法有效地將氣體除溼，微粒中的含水量使得 BAM 所測得之 $PM_{2.5}$ 值較高所致。另外本研究在考慮微粒含水量之後，也發現有部分在高濕度($RH>75\%$)情況下 BAM 所測得之數據低於 Dichot 的情況，此現象為負荷在 WINS 衝擊杯內之微粒讓 WINS 之截取氣動直徑下降所致。本研究認為，要改善手動採樣和目前測站即時監測結果之差異的方式，首先須提高 WINS 衝擊杯維護的頻率，或是改成微粒負荷量較佳的 VSCC 做為新的 $PM_{2.5}$ 分徑器，以確保其分徑效果不受微粒負荷影響。此外，未來也須考慮更換效果較佳的氣流除溼系統，以確保在本國潮濕的氣候之下自動監測儀器所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度仍不受水份的干擾。
5. 本研究以一個自行設計的濃縮濾紙匣和一片中心開孔的塑膠片，分別用來濃縮 Dichot 中的粗微粒和細微粒樣本。該裝有濃縮裝置的 Dichot 和一般 Dichot 的比對採樣結果顯示，兩者所採集的濃度相當接近，誤差均在 8 % 以內，LA-ICP/MS 分析結果顯示濃縮 Dichot 樣本的分析結果均比過去未濃縮樣本的分析結果更好，由此可見樣本的均勻性仍是 LA-ICP-MS 分析的關鍵。
6. 雷射剝蝕系統經過能量強度的最佳化之後，大部份元素如 Na、Al、K、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sr 等校正曲線均有明顯的改善，檢量線均能有良好的回歸。Al、Fe、Ti、Rb 等元素在粗粒徑樣本 LA-ICP-MS 對

MW-ICP-MS 的比值多接近於 1，但 Al、Fe、Ti 在細粒徑樣本的分析偏差較大，推測與細粒徑樣本中各元素的濃度較低有關。

7. 本團隊使用 DMA 篩選出 30-300 nm 範圍內的六種單徑銀團粒，並控制 Q_{sh} 分別為 9 及 5 L/min，再以 SMPS 量測所篩選出微粒的粒徑分布及數目中間粒徑，研究結果顯示 DMA 在 Q_{sh} 為 9 L/min 條件下，六種單徑銀微粒的相對偏差分別為 -1.3、-0.6、-1.0、-0.2、-1.0 及 -2.0%，若將 Q_{sh} 降低至 5 L/min，篩選出的粒徑與欲篩選粒徑的差異則變大且篩出來了粒徑皆偏小，相對偏差分別為 -2.6、-2.0、-2.8、-3.6、-3.0 及 -4.0%。此外，本團隊也發現可利用 D_f 及 κ 的變化來描述微粒形貌變化趨勢，當燒結溫度由 24°C 提升至 300°C， D_f 由 1.98 快速提升至 3 而 κ 則由 3.65 明顯降低 1.08，表示微粒的形貌有非常劇烈的變化，由原本鬆散且不規則快速變成緊密堆積且接近球狀。當燒結溫度高於 300°C 後，六種單徑微粒已融合成較緊密的團粒，此時 D_f 及 κ 值的變化都已非常不明顯，分別為 3 及 1。
8. 本研究已完成 WINS 及 VSCC 之微粒收集效率曲線校正，結果顯示 VSCC 具有較準確的細微粒分徑能力，其 d_{pa50} 為 2.49 μm 。微粒負荷實驗的結果也顯示，當分徑器內的微粒負荷量大於 3 mg 以上時，以 WINS 為分徑器的採樣器所量測的結果會低於裝有 VSCC 採樣器的測值 10 % 以上。基於監測數據準確性及維護成本的考量，本研究建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。
9. FRM 手動採樣器之 $\text{PM}_{2.5}$ 採樣結果會低於 TEOM-FDMS 的測值，但卻和 TEOM-FDMS 中未作採樣過程誤差修正之結果(基線流之測值)接近。由此可知，手動採樣會因部分揮發性物質在採樣過程中揮發而有低估 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度的情況。

10. 利用改裝後之 MFPPS 和市售之 FRM 手動採樣器(Dichot 及 Partisol® 2000-WINS)與自動即時監測儀器(TEOM-FDMS)進行比對的結果顯示，細微粒手動採樣在採樣過程中無機鹽類有顯著揮發情形，揮發量佔總 PM_{2.5} 質量的比例平均為 17 %。其中 NH₄⁺、NO₃⁻及 Cl⁻的揮發量分別為 52、56 及 80 %，且採樣過程中無機鹽類的揮發量均有隨著溫度的增加而提高的趨勢。而經過 120 小時的調理時間後，樣本揮發的情形對總 PM_{2.5} 質量濃度變化不顯著，但卻會對 NO₃⁻及 Cl⁻濃度有影響，其變化量分別為-90 至 22 %及-70 至 50 %。
11. AMS 為目前使用最普遍的即時氣溶膠質譜儀，可同時進行粒徑大小分佈的量測以及利用質譜儀分析微粒化學成分，但價格高、體積龐大及操作不易。而 ACSM 則是簡易型的 AMS，其體積更小、價錢低且更易於操作，雖無法量測大氣氣膠的粒徑分佈，但若搭配 SMPS 及 CPC 即可長時間執行例行性的即時氣膠物理化學特性監測工作，值得國內引進。此外，目前國內皆利用手動式標準採樣方法來研究大氣的氣膠物理化學特性。然而手動式採樣方法往往會產生許多人為誤差如微粒間相互作用、氣體與微粒之交互作用，氣體在濾紙的吸附(正異常生成物)，收集在濾紙上的揮發性微粒因濾紙及濾餅的壓損而揮發(負異常生成物)等及異常化學物質的生成，因此需要一套線上即時監測儀器來驗證手動採樣的準確性。這種即時監測儀器也可用來協助研究學者瞭解誤差及異常生成物生成的原因。此研究方向可供國內相關領域研究學者參考。

建議事項

1. 完成北部三個空品測站大氣微粒微粒特性的研究，包括季節性的微粒質量、化學成分變化及來源分析，並發表論文。

2. VSCC旋風器相較WINS衝擊杯有較準確的分徑能力及較高的微粒負荷能力，基於監測數據準確性及維護成本的考量，本研究建議應以VSCC旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的WINS衝擊杯。
3. 持續進行細微粒揮發性物質揮發對採樣誤差影響的實驗。
4. 國內目前尚無相關不同形貌的奈米微粒(奈米NaCl, 奈米銀, 奈米TiO₂)過濾效率研究，含數目、表面積及質量的過濾效率的差異，及其與質量負荷與壓損的關係，此為未來需要研究的課題。
5. 以今年LA-ICP-MS的分析結果看來，濃縮Dichot樣本的分析結果均比過去MOUDI樣本的分析結果更好，顯示樣本的均勻性仍是LA-ICP-MS分析的關鍵。部份元素的校正曲線良好，但是樣本的分析結果不佳，未來將持續針對標準濾紙的製備方法進行改善，擴大校正曲線的線性範圍。同時，也將探討於標準濾紙與樣本中添加內標準品的可行性。

第一章 前言及研究目的

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(六期)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 4 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、技術標準(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，使我們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，其中推動負責任奈米研發及產業環境類別，共 10 項，佔總經費 55%；另外應用奈米技術在環境保護工作類別，

共 9 項，佔總經費 45%；除了國家奈米計畫外，環保署另外在"環保創新科技研發計畫"中投入了 10 項研究計畫，總經費共 1675 萬元，應用奈米技術於環境保護的研究。在第二期國家型奈米科技計畫(2009-2014)的前二年(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」計畫至今已進入第六年，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 8 篇已刊登，另有 4 篇已完成投稿。

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, 2012, Dynamic variations of ultrafine, fine and coarse particle characteristics at the Lu-Lin background site, Taiwan, Atmospheric Environment. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.029> (published on-line)
 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, Chuen-Jinn Tsai*, 2012, Collection efficiency and interstage loss of nanoparticles in micro-orifice based cascade impactor, *Atmospheric Environment*. (accepted)
 10. Amit Awasthi, Yi-Hung Hung, Chun-Nan Liu, Balakrishnaiah Gugamsetty, Chuen-Jinn Tsai*, Yueh-Chuen Wu, Chung-Fang Chen, 2012, Difference between the PM_{2.5} concentration of the beta attenuation monitor (BAM) and the Dichotomous sampler, *Atmospheric Environment*. (in revision)
 11. Chong-Shu Zhu, Jun-Ji Cao, Chuen-Jinn Tsai, Yong-Ming Han, Zhen-Xing Shen, Sui-Xin Liu, Zhu-Zi Zhao, 2012, Comparisons and implications of PM_{2.5} carbon fractions for rural, urban, tunnel and remote environments. *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，相關研究成果已刊登於國際期刊(Chen et al., 2011)。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 %。

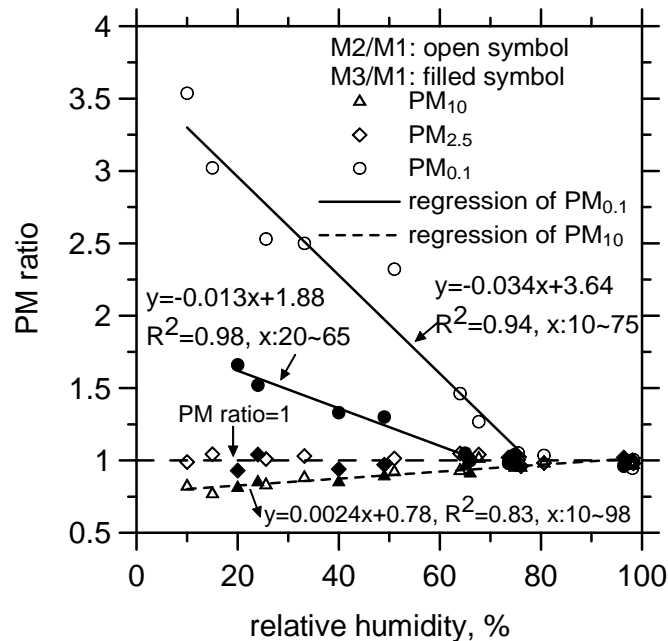


圖 1.1 在不同 RH 下 M2(無塗油鋁箔)及 M3(無塗油鐵氟龍)所測 PM 質量濃度比上 M1(塗油鋁箔)所測的值。

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，我們可歸結當 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 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。

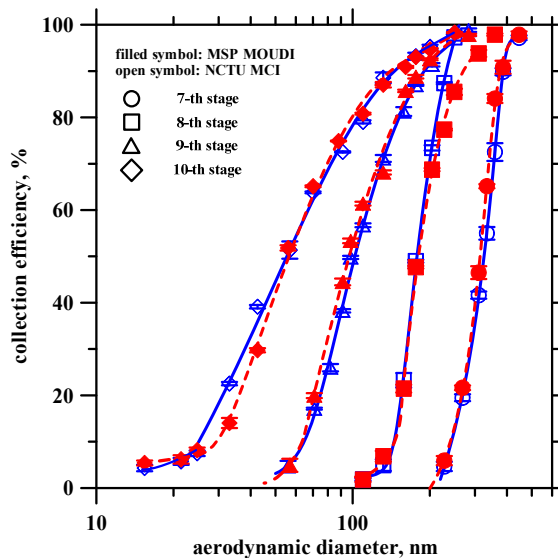


圖 1. 2 NCTU MCI 及 MSP MOUDI 第 7 至 10 階衝擊器的微粒收集效率曲線。

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)	$^a\text{S/W}$	$^b\text{P/P}_0$	d_{pa50} (nm)	噴嘴 dia. (μm)	$^a\text{S/W}$	$^b\text{P/P}_0$
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。圖 1.3 為 NCTU MCI 和 MSP MOUDI 在高濃度採樣過程中, 兩者內部壓損隨時間變化的情況。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 1.4 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。

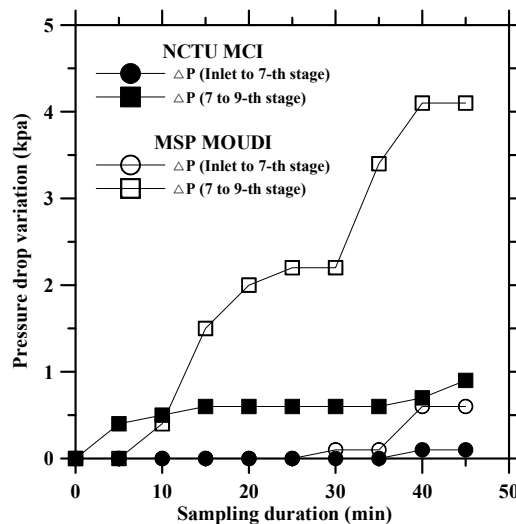


圖 1.3 高濃度採樣過程中, NCTU MCI 和 MSP MOUDI 內壓損隨採樣時間之變化圖。

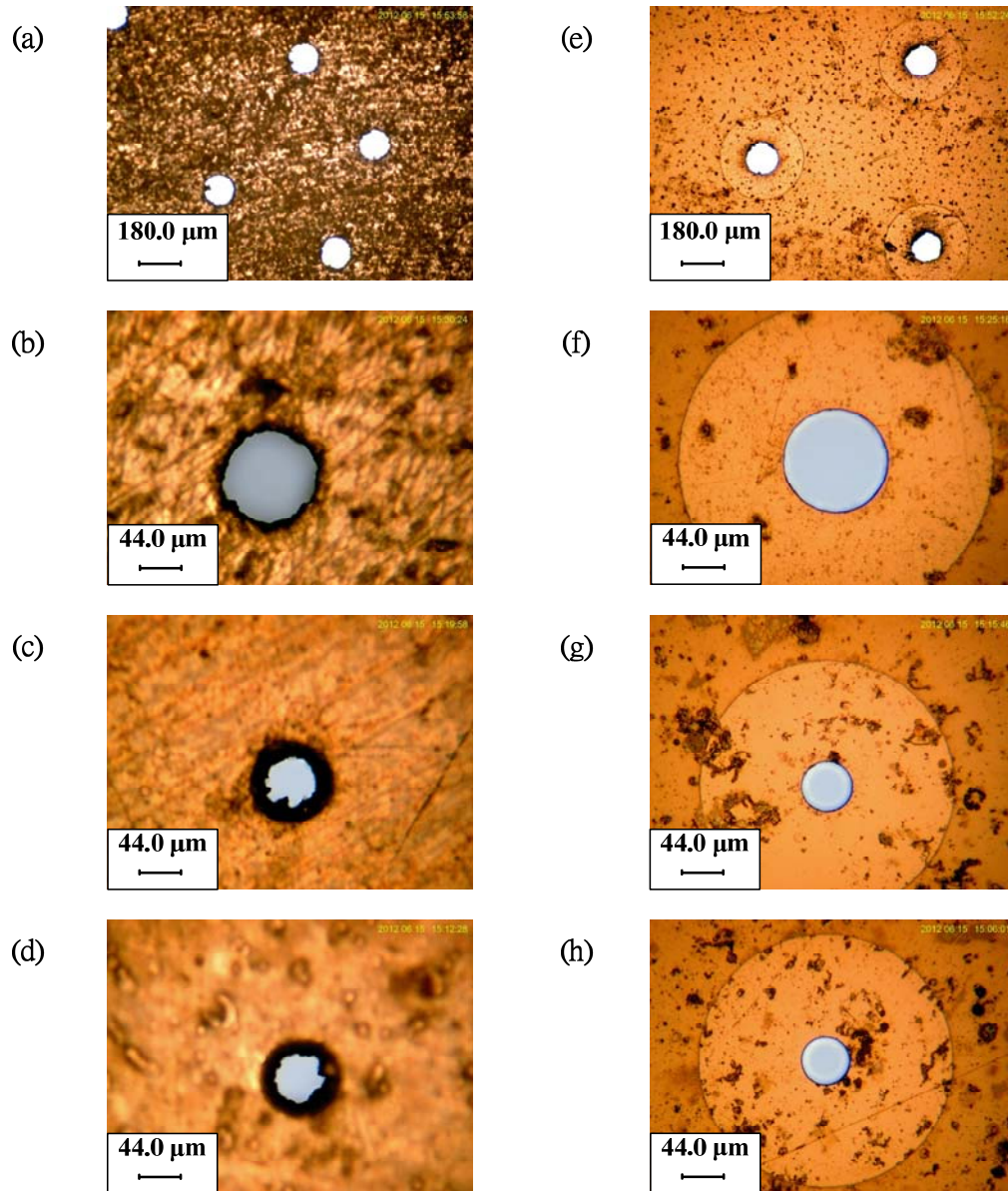


圖 1. 4 經過高濃度微粒採樣後 NCTU MCI (A)第 7、(C)第 8、(E)第 9 和(G)第 10 階噴嘴及 MSP MOUDI (B)第 7、(D)第 8、(F)第 9 和(H)第 10 階噴嘴的顯微鏡攝影圖。

圖 1. 5 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。

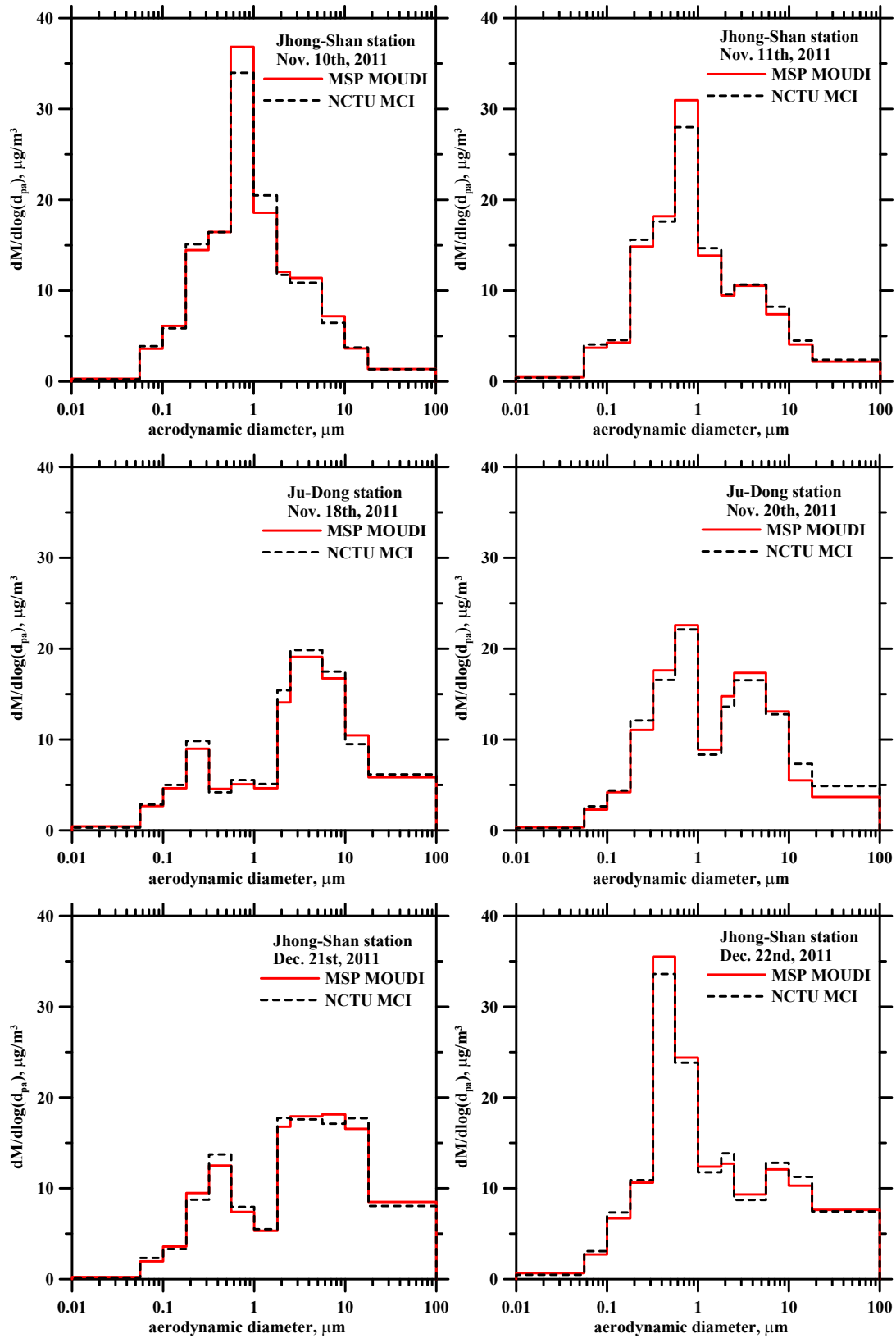


圖 1.5 MSP MOUDI 與 NCTU MCI 現場採樣比對結果圖。

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，透過有機碳正誤差的修正，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Dichot (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正誤差的方法，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}的有機碳正誤差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。在路旁正誤差較嚴重是因為路旁 $PM_{0.1}$ 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 $33.7\pm 6.6\%$ 、 $5.0\pm 1.3\%$ 、 $32.0\pm 7.2\%$ 及 $6.9\pm 1.9\%$ ；各成份佔 $PM_{2.5}$ 的比例分別為 $37.5\pm 9.7\%$ 、 $8.6\pm 2.3\%$ 、 $36.2\pm 6.5\%$ 及 $7.8\pm 2.0\%$ ；佔 $PM_{0.1}$ 比例分別為 $38.7\pm 3.3\%$ 、 $16.1\pm 7.5\%$ 、 $24.8\pm 9.3\%$ 及 $11.3\pm 3.3\%$ 。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 $37.2\pm 5.5\%$ 、 $32.6\pm 4.5\%$ 、 $7.5\pm 3.0\%$ 及 $11.3\pm 2.6\%$ ；各成份佔 $PM_{2.5}$ 的比例分別為 $43.8\pm 6.9\%$ 、 $39.1\pm 5.8\%$ 、 $5.9\pm 3.2\%$ 及 $9.1\pm 2.1\%$ ；佔 $PM_{0.1}$ 比例分別為 $31.4\pm 5.1\%$ 、 $27.8\pm 5.4\%$ 、 $3.0\pm 1.6\%$ 及 $11.6\pm 2.6\%$ 。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 $80.5\pm 5.7\%$ 、 $91.6\pm 12\%$ 及 $93.9\pm 9.6\%$ ；而雪隧則分別為 $88.0\pm 5.0\%$ 、 $99.4\pm 8.5\%$ 及 $78.0\pm 5.3\%$ 。

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異常生成物(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 正向異常生成物。

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。研究結果發現國內自動監測站的貝他計測值($PM_{2.5,B}$)均有高於 Dichot 測值($PM_{2.5,D}$)的情形，其中在中山、新莊及竹東測站， $PM_{2.5,B}$ 平均分別高出 $PM_{2.5,D}$ 約 18、34 及 31 %。

為探討可能影響此採樣誤差的環境或人為因素，本研究分析大氣中的微粒含水量及貝他計上 WINS 分徑器內的微粒負荷量和 Dichot 及 BAM 測值間誤差的關係。其中微粒含水量係以將水溶性離子和採樣當時的溫溼度等數據帶入 ISOROPIA-II 軟體進行計算而得。而 WINS 衝擊杯內部的總微粒負荷量則是計算自上一次 WINS 維護至該次採樣結束後的這段期間內，測站內每小時所測得之 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 濃度差值換算成質量之總和而得。

研究結果發現，Dichot 數據在加入微粒含水量之後， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的平均比值會由 1.25 ± 0.22 降為 0.97 ± 0.25 ，顯示微粒含水量是造成 BAM 測值高於 Dichot 之主因。然而本研究發現，在環境濕度較高的情況下($RH > 75\%$)，若考慮微粒含水量後，大部分 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的比值均會小於 1。另外本研究也發現，在考慮

微粒含水量之後， $PM_{2.5,B}$ 與 $PM_{2.5,D}$ 之間的相關性有降低的情形，其相關係數(R^2)會由 0.86 降為 0.53。基於上述結果，本研究推測除了微粒含水量之外還有其他因素影響會 $PM_{2.5,B}$ 之測值。因此本研究也進一步探討 WINS 衝擊杯內之微粒負荷量與 $PM_{2.5,B}$ 與 $PM_{2.5,D}$ 測值間誤差之關係。結果顯示當 RH 大於 75 %時，在考慮微粒含水量之後， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的平均比值會隨著微粒負荷量的增加而有較顯著下降的情形，且該比值大部分均低於 1。WINS 衝擊杯內在負荷微粒後會使其截取器動直徑下降，而在高濕度的情況下微粒又不易產生彈跳，在此兩個因素的影響下，使得在考慮含水量的情況下， $PM_{2.5,B}$ 之測值在 $RH > 75\%$ 時會低於 $PM_{2.5,D}$ 。由此結果也可看出 WINS 衝擊杯內之微粒負荷量為另一個影響 $PM_{2.5,B}$ 測值的因素。

本研究另外再將這些因子以多元線性迴歸方法建立一個預測 $PM_{2.5}$ 微粒濃度的公式，用來估算 $PM_{2.5}$ 微粒的質量濃度。該公式如下： $PM_{2.5,B} = \alpha PM_{2.5,D} + \beta Wat + \gamma L + \delta$ ，其中當 $RH < 75\%$ 與 $RH > 75\%$ 時，各參數分別為 $\alpha = 1.181$ 與 1.117 、 $\beta = 0.688$ 與 0.001 、 $\gamma = -0.001$ 與 -0.002 及 $\delta = 1.114$ 與 5.732 。分析結果發現，三個測站的 $PM_{2.5,D}$ 代入該公式後所計算出來的值會和 $PM_{2.5,B}$ 相當接近，兩者之相對誤差為 $12.1 \pm 9.1\%$ ， R^2 為 0.889。

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。

1.3 大氣奈米微粒及細微粒的特性和監測檢測技術

1.3.1 大氣奈米微粒的特性

Chow and Watson (2007)回顧 25 篇探討人為排放超細微粒(Ultrafine Particles, UPs<100 nm)的相關文獻(地點大部份在都會區內)，匯整超細微粒的採樣、即時監測、微粒成分分析等方法。文獻中微粒粒徑分佈多使用掃描式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)及光學微粒計數器 OPC (Optical particle counter)。UPs 的化學組成量測一般需在實驗室取多階慣性衝擊器下面幾階收集到的微粒做分析而得，其中微孔均勻沉降衝擊器 (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI, Model 110, MSP Corp., MN, USA) 以及低壓衝擊器(Low Pressure Impactor, LPI)是最常被拿來採集 UPs 的設備，本研究在下面章節將針對兩者的優缺點進行評估，說明何者為較適合的 UPs 採樣器。UPs 中的元素分析在文獻中常用 XRF (X-ray Fluorescence)，PIXE (Proton Induced X-ray Emission)和 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)；碳分析使用 thermal/optical- reflectance (TOR)或 transmission (TOT)方法；離子分析常用離子層析儀(IC)。以下文獻分別為典型都會區及交通排放源的奈米微粒特性和沙塵暴對其之影響的研究結果，數據可作為本研究的參考。

典型都會區排放

Cass et al. (2000)以 SMPS、EAA (electrical aerosol analysers)及兩台 MOUDI_s 在加州七個都會區進行採樣，研究結果發現 UPs (56-100 nm)的質量濃度介於 0.55-1.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值可作為本研究中都會區人為產生奈米微粒採樣時間的選擇及比較之用。加州都會區 UPs 典型的化學組成為：32~67%的有機碳(OC)、3.5~17.5%的元素碳(EC)、1~18%的硫酸鹽(Sulfate)、0~19%的硝酸鹽(Nitrate)、0~9%的銨根離子(NH_4^+)、1~26%的金屬及金屬氧化物(metals and metal oxides)、0~2%的鈉離子(Na^+)以及 0~2%的氯離子(Cl^-)。此 7 個測站的平均的 UP (0.056-0.1 μm , $\text{PM}_{0.056-0.1}$) 濃度為 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，有機成分佔 50%，微量金屬氧化物有 14%，元素碳 8.7%，硫酸鹽 8.2%，硝酸鹽 6.8%，銨離子 3.7%，鈉離子及氯離子各有 0.6%和 0.5%。佔較大量、對人體有毒性的指標金屬有 Fe (186 ng/m^3)、Ti (43 ng/m^3)、Cr (6.7 ng/m^3)、Zn (3.8 ng/m^3)及 Ce (1 ng/m^3)。根據測得的平均 $\text{PM}_{0.056-0.1}$ 濃度 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，Cass et al. (2000)推測加州洛杉磯每日的 $\text{PM}_{0.1}$ ($\text{PM}_{0.056}$ 質量濃度低所以也算在內)質量排放量約為 13 公噸，其中約 43.1%為車輛排放所貢獻，32.2%為燃料燃燒(電力廠等)，10%為非路上行駛車輛引擎及冷氣冰箱等馬達所排放，其餘為工業、垃圾焚燒排放等所貢獻。

Sardar et al. (2005)於洛杉磯盆地進行四個不同測站、三個不同季節(夏天、秋天和冬天)的 UPs 採樣及其粒徑的即時量測。在假設微粒的密度為 1.6 g/cm^3 之下，結果顯示 4 個測站的 SMPS 測得 UPs (10-180 nm)的質量濃度為 0.86-3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最高濃度則是發生在秋天；10-100 nm 的 UP 濃度則為 0.43-1.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值與 Cass et al. (2000)的結果(56-100 nm, 0.55-1.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)接近。MOUDI $\text{PM}_{0.056-0.18}$ 樣本的化學成分分析結果顯示 OC 為 32-69%，EC 為 1-34%，硫酸鹽為 0-24%而硝酸鹽為 0-4%，這些結果與 Cass et al. (2000)的結果也很相近。所有測站、不同季節 $\text{PM}_{0.056-0.18}$ 各主要化學成分的平均為：有機碳 52%，元素碳 10%，硫酸鹽 8%，硝酸鹽 6.8%，此結果也跟 Cass et al. (2000)相近(如上個段落所示)。Sardar et al. (2005)發現夏天 18-56 nm 微粒含有較高量的有機碳成分，推測可能是光化學反應生成的二次有機氣膠，硝酸鹽跟硫酸鹽成分只在粒徑較大的 UP (56-180 nm)中測到；另外每小時 56-180 nm 微粒的數目濃度變化與 CO 及 NO_x 濃度有良好的相關性，因此推斷 56-180 nm 的微粒為交通污染所貢獻。較小微粒 0-56 nm 的數目濃度分佈在夏天時

與臭氧濃度變化的相關性很高，說明在夏天時新微粒及 SOA 的生成作用旺盛。

由於超細微粒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，因此有些學者以即時儀器量測微粒數目濃度來研究超細微粒的粒徑分佈。Lonati et al. (2011) 利用一部微分電移動度微粒粒徑分析儀(Differential Mobility Particle Sizer, DMPS)以及一部光學微粒計數器(Optical Particle Sizer, OPC)，於 2003 年 11 月至 2004 年 8 月在義大利米蘭的一個都市背景監測點量測粒徑範圍介於 10 至 20000 nm 的微粒粒徑分佈。該研究針對每日總微粒(Total Particle, TP)、超細微粒(Ultrafine Particle, UFP, $D_p < 100$ nm)及次微米微粒(Submicron Particle, SMP, $100 < D_p < 1000$ nm)數據的季節(冷及熱季節)及星期(周間及周末)變化進行分析。研究結果顯示每日的 TP 數目濃度均在 10^4 \#/cm^3 數量級之內，且冬天的微粒數目濃度日平均值高於夏天，此結果和過去許多於都會地區進行微粒量測的結果相符。每日的微粒數目分佈結果顯示，峰值濃度(10^5 \#/cm^3)主要發生在交通尖峰時刻，而最低濃度則是發生在夜晚，且上午交通顛峰時刻濃度為下午的兩倍。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，使其超細微粒的濃度也較週間的濃度低。在所有的微粒數目分佈數據中，UFPs 及 SMPs 分別占 TP 的 80% 和 20%，而超微米級微粒所佔的比例極低，可被忽略。利用因子分析(factor analysis)及疊代最小平方擬合法(iterative least-squares fitting procedure)，該研究計算出每筆數目分佈資料的多對數常態分布模式(multi-lognormal models)所需的參數，利用這些參數畫出分佈擬合曲線，發現微粒數目分佈主要為含有一個核化艾肯模式(nucleation Aitken mode, 20 至 100 nm)及兩個累積模式(accumulative mode, 100 至 1000 nm)的三峰分佈。在交通尖峰時刻時，微粒分佈主要為核化艾肯模式，表示新鮮的一次交通排放源為都會區超細微粒的主要來源且嚴重地影響都會區的背景空氣品質。在夜晚時，微粒則由核化模式成長為較小的累積模式，此現象在冬季更為顯著，主要因為較低的氣溫易使微粒膠結凝結成長成粒徑較大的微粒。

交通排放源

Klems et al. (2010)於 2009 年的夏天及冬天在美國德拉威州威明頓內一個位於十字路口旁的空氣品質監測點以凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter,

CPC)及快速電移動度粒徑分析儀(Fast Mobility Particle Sizer, FMPS)分別紀錄每分鐘環境的微粒數目濃度及粒徑分佈，以觀察交通匯及路口超細微粒的瞬時變化特性。量測結果顯示，微粒數目濃度呈現許多幾秒至幾十秒長的瞬時峰值。為了得知各個峰值發生的時間間隔，該研究使用傅立葉轉換(Fourier transform)將原始數據中的峰值頻率分佈轉換成峰值週期分佈。結果顯示微粒數目濃度峰值的發生週期約為 106 至 118 秒，此週期和採樣點旁十字路口交通號誌的 108 秒週期相當接近，表示微粒數目濃度峰值和該十字路口的交通流量有關。由這些較窄的峰值可看出這些峰值是由停在十字路口的汽機車在交通號誌由紅燈轉綠燈時，由原本停止狀態轉成瞬間加速時所排放的微粒所造成。Klems et al. (2010)也以小波演算法(wavlet-based algorithm)將 CPC 及 FMPS 數據分解成峰值及基線微粒數目濃度(baseline number concentration)的貢獻。發現這些微粒數目濃度峰值約占日微粒數目濃度的 6 至 35%，有時甚至可占小時濃度的 50%以上。造成這些比例變化的主因為該十字路口的交通流量及種類或天氣情況隨時間的變化所造成。由 FMPS 的微粒數目濃度分布數據也可發現微粒數目濃度峰值約占每日 $PM_{0.1}$ 濃度的 20%。比對冬夏兩季的數據則發現，夏季時微粒數目濃度峰值所占每日微粒數目濃度的比例略低於冬季，其所占比例分別為 $15\pm 3\%$ 和 $19\pm 4\%$ 。最後研究也發現當微粒排放源和採樣點的距離增加時，微粒會因為有較長的時間成長使得粒徑分佈有向大粒徑變化的趨勢。

Klems et al. (2011)進一步地將CPC濃度和FMPS所取得的微粒粒徑分佈在峰值事件發生時和NAMS所測得粒徑範圍在19-25 nm之間的微粒成分進行相關分析，以評估汽機車污染排放源在總超細微粒質量中的貢獻比例。研究結果顯示，NAMS測得的微粒中，低O/C比的含碳物質(O/C原子比小於0.25)含量和FMPS數據中，粒徑介於18至25 nm時呈現的相對峰值強度(relative spike intensity)有高度的正相關，表示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，結果也顯示相較於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

出之微粒粒徑分布較柴油車小的結果一致。

此外，該研究也針對了夏季與冬季的量測結果進行比較，比對峰值事件發生時的微粒化學成分發現，僅有在夏天升高的高O/C比的含碳物質有較明顯的季節性變化，推測是由於夏天光化反應較旺盛所致。冬季的化學成分除了有較多低O/C比的含碳物質之外還包含大量的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ ，這些微粒可能從鄰近高速公路的車輛排放後隨著風吹向位於下風處的量測站，或是由測站路邊車輛所排放的微粒所造成，但與峰值濃度增加無關。夏季的微粒化學成分中， SO_4^{2-} 佔了將近一半的總質量比例，幾乎是冬季的兩倍，第二多的成分為低O/C比的含碳物質。

為了估算車輛對背景大氣奈米微粒的貢獻，Klems et al. (2011)假設車輛排在背景大氣化學成分貢獻的比例可由峰值事件時的車輛化學組成算出，且低O/C比的含碳物質皆為車輛排放所貢獻，而非其它燃燒源。依據此假設將背景大氣化學組成分解析成車輛排放貢獻與其它貢獻，結果發現車輛排在冬季與夏季時對峰值事件大氣的總微粒質量的貢獻分別為 48 ± 2 及 $16\pm 1\%$ ，而對背景大氣微粒質量的貢獻則分別為 29 ± 3 及 $8\pm 3\%$ 。

沙塵暴對奈米微粒的影響

Jayaratne et al. (2011)在2009年9月23日澳洲發生沙塵暴期間，在澳洲布里斯本監測微粒的數目濃度、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。Jayaratne et al. (2011)在布里斯本內的兩處地點使用氣動粒徑分析儀(Aerodynamic Particle Sizer, APS, TSI Model 3321)量測氣動直徑在 $0.5\text{-}20\ \mu\text{m}$ 範圍內的微粒粒徑分佈，微粒計數器(water-based Condensation Particle Counter, CPC, TSI Model 3782)量測超細微粒的數目濃度分佈，粉塵監測儀(DustTrak Aerosol Monitor, TSI Model 8520)及TEOM量測 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度分佈，掃描式電動式微粒分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, TSI Model 3936)量測粒徑範圍在 $4\text{-}100\ \text{nm}$ 間的微粒粒徑分佈。氣候條件、能見度及 PM_{10} 質量濃度等數據則是取自昆士蘭州環境資源管理部門(DERM)所管理的大氣監測站。由於監測沙塵暴並非原本的實驗計畫，因此這些儀器分散在兩個監測點，其中DustTrak與CPC在另一個距離500公尺遠的採樣點，但DustTrak與TEOM在沙塵暴期間所量測的 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度相關性非常高($R^2=0.99$)，顯示兩者有非常良好的一致性，因此所取

得的數據均可進行後續的分析比對。

大量沙塵從距離布里斯本西方 1400 公里遠的內陸沙漠區被強風夾帶出來，在 9/23 日中午 12 點至下午 1 點達到最高峰，此時 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 質量濃度每小時平均分別為高達 814 及 6460 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (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 量測的氣動粒徑數目濃度分佈顯示在下午 4 點時氣動粒徑在 0.5-20 μm 的微粒總數目濃度為 17.3 $\#/ \text{cm}^3$ ，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， $PM_{2.5}$ 微粒質量佔總微粒質量的比例不到 10%，而 PM_{10} 則佔 68%。SMPS 量測的結果顯示在早上 11 點沙塵暴尚未影響前超細微粒($PM_{0.1}$)的數目濃度為 $5 \times 10^3 \#/ \text{cm}^3$ ，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，此結果顯示超細微粒的數目濃度減少原因除了微粒聚集外，同時還有其它的機制在運作。

國內空品監測現況

為了評估空氣污染對民眾健康及自然環境的危害，發展及驗證具預測能力的空品擴散模式，以評量管制策略的有效性及判知法規的符合性，我國環保署利用了長期運轉的監測系統以有效掌握空氣品質。空品測站也利用了周延的支援作業，包括定期的維護、品保及校正，以獲得具代表性的可靠數據。目前國內已建置了 57 個普通測站、5 個工業測站、6 個交通測站、4 個背景測站及 2 個國家公園測站等，監測項目包括微粒及氣體污染物的濃度及相關氣象數據： PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 SO_2 、 CO 、 O_3 、 NO_x 、THC、NMHC、 CH_4 、溫濕度、風速風向及降雨量等。因現有空氣品質監測站針對 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 微粒僅有質量濃度測值，缺乏微粒之化學成分濃度，因此超級測站增加 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 微粒化學濃度的測量。此外，目前國內的空品測站也尚未有量測奈米微粒的相關儀器，有鑑於此，本團隊也於 100 年 5 月至

11 月前期計畫的執行期間，在中山、新莊及竹東三個空品測站內以 MOUDI 及 SMPS 分別進行奈米微粒的採樣與數目濃度即時監測。

前期的研究結果顯示，新莊、中山及竹東三個空品測站在平常的大氣環境條件之下，所採集到的微粒質量分佈皆呈雙峰分佈，累積模式的粒徑介於 300 至 500 nm 之間，粗微粒模式的粒徑則介於 5-7 μm 之間，僅在一些特殊事件如新莊測站的沙塵事件，會使得原本典型的雙峰分布變為單峰分布。此沙塵事件不只改變了質量濃度分布，也降低了奈米微粒的濃度，在受沙塵影響的期間，新莊測站所測得 $\text{PM}_{0.1}$ 的數目濃度僅平時的 1/10，此現象和 Jayaratne et al. (2011) 在沙塵暴期間發現 $\text{PM}_{0.1}$ 的數目濃度有下降趨勢的結果類似，Jayaratne et al. (2011) 認為此現象是由部分奈米微粒擴散至粒徑較大的沙塵顆粒上產生多徑微粒聚集 (polydisperse coagulation) 所造成。

比較各個測站奈米微粒的數據則發現，新莊及中山測站 $\text{PM}_{0.1}$ 的質量濃度相當接近，平均值分別為 1.5 ± 0.5 及 $1.4 \pm 0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，竹東測站則較前兩者低，僅 $0.7 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。造成此差異原因為竹東測站所在位置較偏離大都市，車流量及人為活動所旁放出的微粒不及新莊及中山站所致。觀察奈米微粒月份變化的結果，可發現三個測站的 $\text{PM}_{0.1}$ 濃度均在 6 至 8 月時最高，推測為這些月份的氣候較為炎熱，強烈的陽光下促成旺盛的光化反應進而產生大量奈米微粒所致。

本團隊也將各個測站所採集的微粒質量濃度、由 ICP-MS 所分析樣本中的 25 種元素 (Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb、V、Cr、As、Se、Rb、Ga)、由 IC 所分析樣本中 5 種離子的濃度 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+)、元素碳以及有機碳等數據，以美國環保署提供 PMF (Positive Matrix Factorization) 3.0 版程式進行污染物來源分析，結果顯示，新莊測站的 $\text{PM}_{0.1}$ 貢獻量以二次污染物 (38.9 %) 為最大宗，其次依序分別為汽機車排放 (28.6 %)、工廠排放 (15.3 %)、路面揚塵 (9.63 %) 及海鹽 (7.6 %)；中山測站 $\text{PM}_{0.1}$ 的來源主要也是由二次污染物 (27.12 %) 所貢獻，其次依序為汽機車排放 (24.5 %)、路面揚塵 (20.8 %)、海鹽 (20 %)、及工廠排放 (7.6 %)。上述兩測站的分析結果均顯示二次污染物為主要污染物，由於汽機車排放之廢氣經過大氣中的化學變化易產生二次污染物，故上述結果符合附近交通繁忙的情況。竹東測站 $\text{PM}_{0.1}$ 的主要來源也為二次污染物，佔 47.5 %，其次依序為汽機車排放 (24.4 %)、路面揚塵 (11.24 %)、

海鹽(10.5%)及燃煤(6.3%)，由結果可看出竹東測站的奈米微粒主要來源也和上述兩測站相同，以二次污染物為主，但由於竹東地區除汽機車排放外，仍有其他可能產生二次污染物的來源，例如燃燒事件以及植物排放等，故竹東站所測得二次污染物的比例較其他兩站高。

本團隊已於前期計畫中自 100 年 5 月起至 11 月，於三個空品測站完成了 44 站次的採樣，但有多次採樣期間遇到降雨的情形，使那些站次的採樣數據無法有效地呈現當地的微粒特性。此外，前期計畫也僅執行了 7 個多月，並未反應到所有季節的變化對數據產生的影響，固本團隊將持續地至三個測站進行採樣，使數據更加完整。

1.3.2 奈米微粒數目濃度的即時監測技術

空氣中的細微粒及超細微粒大部份源自於交通車輛的排放，目前已有許多國外學者利用各種監測方法評估交通源排放之奈米微粒特性。由於奈米微粒具有較高的數目濃度，數量約在 10^4 至 10^5 cm^{-3} 之間，但其質量濃度卻僅佔其他 PM 濃度的一小部分，因此許多研究均以量測數目濃度及粒徑分布的方式探討奈米微粒的特性。奈米微粒數目濃度監測儀有掃描式電動度粒徑分析儀(SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer)、快速電移動度粒徑分析儀(FMPS, Fast Mobility Particle Sizer)、引擎排氣粒徑分析儀(EEPS, Exhaust Engine Particle Sizer)、凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)等，以下將針對上述儀器的監測技術、量測範圍及準確性進行探討。

凝結微粒計數器(CPCs)

微粒計數器主要是利用光學偵測技術來偵測和計數微粒，但由於遮光(light blocking)或散射光(scattering)對過小的微粒偵測效率低，因此光學偵測技術並不適用於粒徑小於 50 nm 的微粒。凝結微粒計數器(CPCs)解決了奈米微粒的偵測問題，其內部增加了可讓微粒凝結成長的機制，原理為利用過飽合的蒸氣包覆微粒，使微粒的外圍會附著一層液體進而成長至可被光學偵測器量測的大小。目前的 CPC 根據凝結液體使用種類的不同，主要可分為使用正丁醇的 CPC 與使用蒸餾水的 WCPC (如表 1.2)。一般的 CPC 無法偵測到粒徑 <10 nm 的微粒，因而低估微粒的

數目濃度，為了解決這個問題，TSI 公司生產了兩款可偵測到粒徑小至 3 nm 微粒的 Ultrafine CPC。

表 1.2 商用 CPC 的規格。

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

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

近幾年有許多研究針對不同種類的 CPC 的量測結果進行探討。如 Biswas et al. (2005)比較 WCPC(water based CPC)及 BCPC(btuanol based CPC)對 NH₄SO₄、NH₄NO₃、戊二酸及己二酸氣膠的偵測性能。研究發現當粒徑範圍介於 10-50 nm 時，BCPC 與 WCPC 量測到微粒數目濃度的比值為 1.1(BCPC/WCPC)，當偵測到的微粒小於 15 nm 時，該比值將略為提高。Hering et al. (2005)比較 UWPCP (ultrafine water-based CPC, TSI 3785)與 BCPC(TSI 3025)的量測結果，結果顯示兩台 CPC 對於粒徑為 80 nm 的油酸微粒及粒徑為 50 nm 的氯化鈉微粒的量測結果十分相近，兩者間的誤差小於 3 %。此外 Hering et al. (2005)也發現 WCPC 對於粒徑小至其偵測極限附近的微粒會因微粒成分的不同而有不同的反應靈敏度，當微粒含有水溶性物種時，WCPC 對於其可偵測到最小的微粒會有較高的偵測效率。

Iida et al. (2008)比對了 WCPC (TSI 3786)與 BCPC (TSI 3025)在高速公路隧道

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

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

掃描式電移動度微粒光譜儀(SMPS)

SMPS 為結合微分電移動度分析儀(DMA, Differential Mobility Analyzer)與 CPC 的儀器，可以即時測量奈米微粒的粒徑分佈，為目前研究奈米微粒之重要儀器，但是它無法採集奈米微粒以進行化學分析。圖 1. 6 為掃描式微粒電動度分析儀 SMPS 的實際照片及構造示意圖。在進入 SMPS 主體 DMA 之前，多徑微粒會先通過一慣性衝擊器去除 500 nm 以上的微粒，和一個靜電中和器使微粒帶電情形成波茲曼分佈。DMA 有兩種可替換，一種為尺寸較短、可用來量測 2-150 nm 的 Nano-DMA 如圖中所示；一種為較長、可用來量測 10-1000 nm 的 Long-DMA。帶電荷成波茲曼分佈的微粒進入 DMA 之後，因帶有電壓的 DMA 中心柱和不帶電的圓筒內壁形成一電場，此時帶有和中心柱相反電性、且電移動度剛好的微粒，就

會從中心柱下方一小缺口被分離出來，分離出的微粒就成單徑分佈的微粒，接著單徑微粒被導入CPC來計算微粒的數目。從中心柱電壓大小可計算出微粒的粒徑，配合波茲曼分佈數據和CPC測到微粒的數目，可推算出此粒徑微粒進入SMPS之前的濃度，如果控制中心柱電壓隨時間而慢慢變大，則我們就可得到整個多徑微粒的濃度及粒徑分佈。

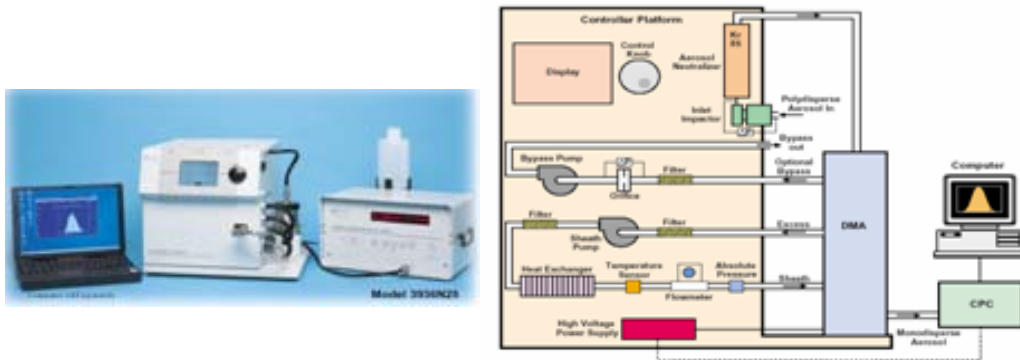


圖 1.6 掃描式微粒電動度分析儀 SMPS(資料來源：TSI Website, <http://www.tsi.com/Model.aspx?Mid=145>)。

SMPS 可掃描到的最小粒徑主要受限於核凝微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC) 可活化(activated, 使微粒受核凝作用而成長至可被光散射法偵測到的大小)或可量測到的最小粒徑。而目前市面上的 CPC 可偵測到的最小粒徑約為 2.5 至 3 nm。

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

Jiang et al., (2011)則進一步設計了一組連結 DEG CPC 的 SMPS(DEG SMPS)，以掃描到粒徑範圍小至 1 nm 的微粒粒徑分佈。DEG SMPS 系統如圖 1.7 所示，該系統主要由一個氣膠充電器、一個奈米微分電移動度篩分器(nanoDMA, TSI 3085)、

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

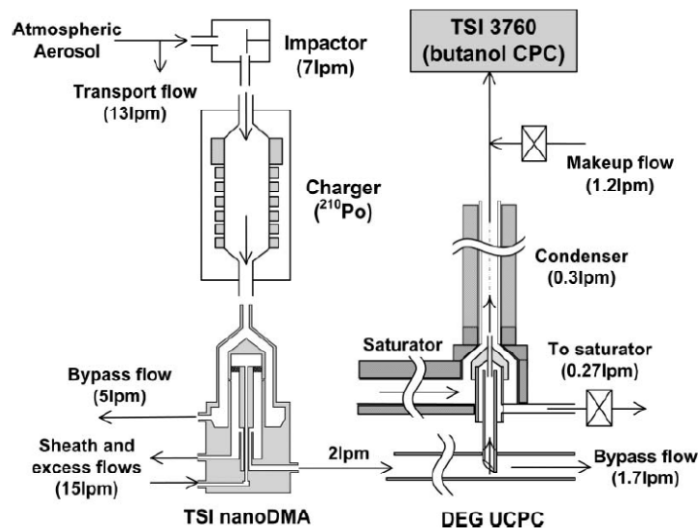


圖 1. 7 DEG SMPS 系統簡圖(Jiang et al., 2011)。

Jiang et al., (2011)也針對微粒充電效率測試及測試氯化鈉、銀及四烷基銨離子三種不同微粒的活化效率等作進一步測試，包括。研究結果顯示雙極充電模式較單極充電模式對於粒徑小於 2 nm 的微粒有較高的外部充電效率(extrinsic charging efficiency)，而活化效率則是氯化鈉微粒最高，其次為銀微粒，四烷基銨離子最低。為了驗證 DEG SMPS 的量測準確度，該研究也將 DEG SMPS 和傳統的 SMPS 系統(量測範圍 3-500 nm)於現場量同時測粒徑介於 1 至 10 nm 的微粒粒徑分佈，結果顯

示兩套系統所量測出的粒徑分佈結果(> 3 nm)十分接近。該研究目前也正利用此套系統進行大氣微粒核化作用及微粒成長速率等相關研究。

快速電移動度粒徑分析儀(FMPS)與引擎排氣粒徑分析儀(EEPS)

有別於SMPS以CPC作為微粒計數器使用靜電中和器來控制微粒的帶電量；如圖1. 8所示的FMPS使用擴散充電的方式來控制微粒的帶電量，並利用許多並連的靜電計作為微粒計數器，有效的降低了掃描微粒的粒徑範圍所需要的時間，能夠每秒得到一筆微粒粒徑分佈的資料，其粒徑範圍介於5.6-560 nm。而使用相同量測原理的EEPS則能每0.1秒得到一筆粒徑分佈的資料。由於FMPS與EEPS的量測原理相同，因此本文僅整理FMPS的量測原理。

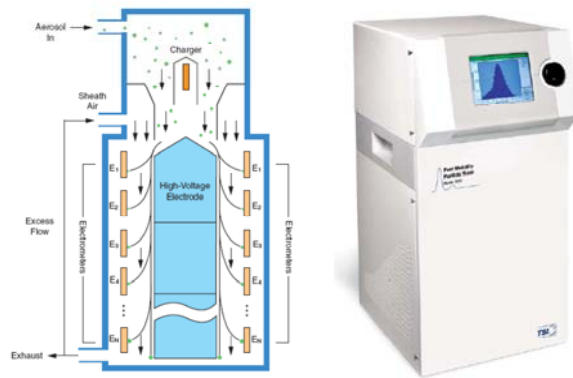


圖 1. 8 快速微粒電動度粒徑分析儀 FMPS (資料來源：TSI Website, <http://www.tsi.com/documents/3091FMPS.pdf>)。

FMPS 的實際照片及內部構造示意圖即如圖 1. 9 所示。在 FMPS 的採樣入口處，設置有一個旋風集塵器(cyclone)，先將多徑微粒中氣動直徑大於 1 μ m 的微粒去除，接著氣流以 10 L/min 之速度先後經過兩個單極充電器(Unipolar Charger)，第一個充電器會使微粒帶負電荷，目的是降低微粒攜帶的正電荷量以及降低微粒通過第二個充電器後微粒發生多餘帶電的狀況，而第二個充電器會使微粒帶上可預估的正電荷量，且在第二個充電器旁邊會通入 0.6 L/min 的乾淨氣體，以保持充電器電極的潔淨。帶有正電荷的微粒由量測圓柱中心的正上方進入之後，微粒會以徑向向外的形式偏離中心，並且會依各自的電移動度不同，而被收集在量測圓柱外壁上的絕緣電極，其中有 2 L/min 的氣流會從中心圓柱內被移走，因為此區域的氣流充

電較不均勻。當微粒接觸到電極之後，即可偵測到電流訊號，故微粒的數目濃度即可由一系列的電極偵測到的電流訊號來轉換，之後再藉由微粒的數目濃度進一步來計算微粒的表面積、體積和質量濃度。

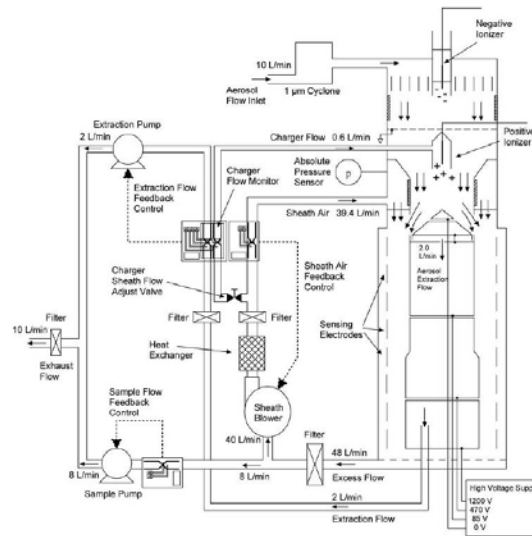


Figure B-3
Flow Schematic of the EEPS™ Spectrometer

圖 1.9 FMPS 內部構造示意圖(TSI FMPS user manual, 2006)。

此儀器偵測的微粒範圍為 5.6-560 nm，微粒的解析度為 16 通道(channel)，量測微粒的電子分徑器，為一個有著不同電壓及直徑的中心圓柱，而在圓柱外側的壁面上設置有多個電極，當帶有正電荷的微粒通過中心圓柱與圓柱外側的壁面之間隙時，會因中心圓柱與圓柱外側的壁面之間所形成的電場(圓柱通有正高電壓，圓柱外側的壁面沒有接電壓)，而被收集在圓柱外側的壁面上。有許多參數會影響電流計的電流偵測，影響電流計的電流偵測包括:當微粒流經微粒偵測區時，若是沒有與電極接觸則會形成映像電荷 (image charge)，造成偵測電流被低估，此外電移動度較高的微粒 (小微粒)會在中心圓柱的上端被偵測到，而電移動度較低的微粒 (大微粒)則會在較下游的地方被偵測到，因此同時進入儀器的微粒會因為電移動度的不同而在不同的時刻被偵測到，即會有偵測延遲的現象發生。為此需要使用反演算 (inversion algorithm) 來回算和校正數據。

1.3.3 奈米微粒即時化學成分的檢測方法

本研究團隊去年曾回顧奈米微粒即時化學成分的檢測方法，含即時氣膠質譜

儀 (real-time aerosol mass spectrometry, RTAMS)，氣膠質譜儀 (Aerosol mass spectrometer, AMS)，氣膠化學成分偵測儀 (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM) 及熱脫附化學電離質譜儀 (TDCIMS) 等 (蔡, 100 年度-1)。

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

在 AMS 內氣膠經特殊的空氣動力鏡後會集中成一個粒子束 (圖 1.10)，粒子束打擊在電阻式加熱表面而使得揮發性以及半揮發性的成分蒸發，分子成分受電子衝擊 (electron impact, EI) 而游離，正離子再由四極柱式質譜儀 (quadrupole mass spectrometry) 分析。

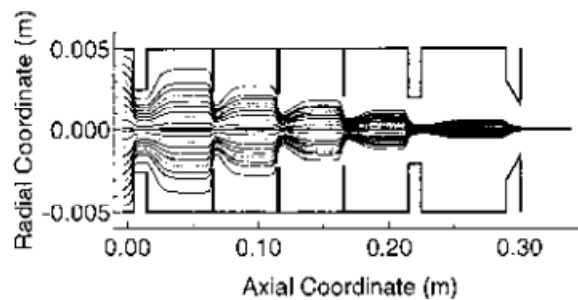


圖 1.10 氣膠採樣腔體中的空氣動力鏡。

如圖 1.11 所示，氣膠質譜儀主要分為三個構造：氣膠採樣腔體 (Aerosol Sampling Chamber)、粒徑量測腔體 (Particle Sizing Chamber) 以及微粒偵測腔體 (Particle Detection Chamber)。第一部分氣膠採樣腔體又分成兩個小部分，一是將粒子收集入採集室內並匯集成束，第二部分為真空系統，收集粒子的構造為一帶有濾鏡 (空氣動力鏡) 的管子，由六個濾鏡將管子分隔，其上帶有小孔，入口處直徑最大 (5 mm) 至出口處最小 (3 mm)，可將微粒匯集成直徑 1 mm 的微粒束，其傳輸效率接近 100%，最後射出的微粒束直徑控制在約 1 mm，內含的微粒粒徑約在 70 nm~500 nm 之間，之後入射至只有 10^{-3} torr 的真空區內。第二部分微粒粒徑分析，管中的壓力利用 550L/s 之渦輪幫浦維持在 10^{-5} torr，偵測粒子的飛行時間 (Time of

flight)，搭配粒子在管內飛行的距離，可進而得到粒子速度，再計算得粒子的氣動直徑(aerodynamic diameter)。第三部分為粒子偵測腔體(Particle Detection Chamber)，測完粒徑的微粒束直接打在一約 600°C 高溫的表面，之後微粒進入成分分析腔體，微粒中的揮發及半揮發性的成分因高溫而蒸發，例如 NH_4NO_3 , DOP 及 PSL 分別在溫度為 420, 320 及 600°C 時可被蒸發。氣化的化合物接著被電子束撞擊而生成帶正電的離子，然後被導入會改變電位的四極柱式(quadrupole)質譜分析儀並被放大離子強度以利偵測，根據質荷比之測量及訊號強弱，可判定微粒中含有哪些化合物及其濃度大小。

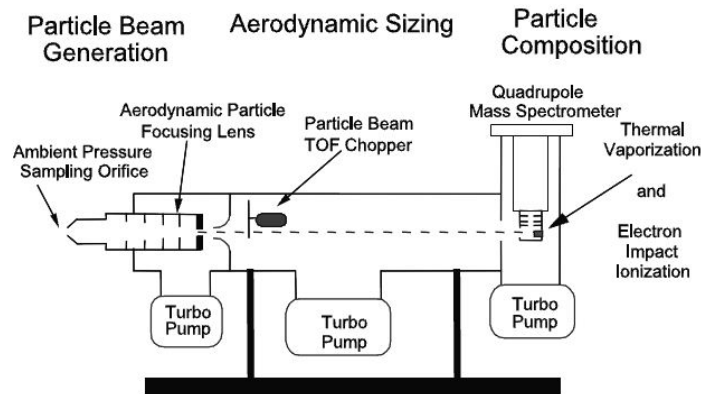


圖 1. 11 氣膠質譜儀示意圖(Jimenez et al., 2003)。

氣膠質譜儀 AMS 雖然為目前使用率最高的即時氣膠質譜儀儀器，但價格十分昂貴且體積龐大，操作不易。最近發展出的氣膠化學成分偵測儀 ACSM 為簡易型的 AMS，其技術原理和氣膠質譜儀(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)相同之處在於將氣動粒子匯集成束、高真空熱粒子蒸發、電子衝擊游離以及質譜儀。ACSM 有兩個不同於 AMS 的重要設計：(1)使用較低成本的殘餘氣體分析器(residual gas analyzer, RGA)，及四極柱式質量分析儀來取代 AMS 上高性能之四極柱和 TOF 光譜儀 (2)但無測量微粒飛行時間以得到微粒粒徑資訊的快速數據收集系統及粒子束截斷系統，另外由於 ACSM 沒有測量微粒飛行時間的真空腔體因此可縮小體積，但 ACSM 就無法同 AMS 一樣測量微粒粒徑，因此對於微粒的解析度相對比 AMS 低。ACSM 的最大好處是體積小，重量輕，價錢低且更易於操作，能長時間執行例行性的即時氣膠化學成分的監測工作，值得國內引進。在國外 AMS 及 SMPS 已

大量使用，相較之下國內在奈米微粒的即時監測技術落後國外，建議未來國內可發展個人暴露測量、即時奈米微粒的物性及化學測量、標準參考物質的研究等方向。

1.3.4 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「環境中奈米物質量測及特性分析」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誤差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奈米微粒的多階慣性衝擊器為 LPI及MOUDI，表1.3為這些衝擊器的操作條件、可截取奈米微粒的階數、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 1.3 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。

1.3.5 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, 1989)。
- (4) 海洋：海水飛沫中含有 Na 與 Mg 等金屬(Nriagu, 1989)。

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。楊(1998)研究發現柴油引擎排放廢氣之粒狀物中含的主要金屬(major metal)有 Al、Ca、Fe、Na、Cr、Ba、Ni、Mg、K 等；微量金屬(trace metal) 有 Mn、Zn、Pb、Ca、Cd、V 及 Sr 等，主要金屬含量最高之兩種元素為 Al (約 48 mg/g)及 Fe (約 77 mg/g)，而微量金屬則以 Mn (5.2 mg/g)、Zn (3.7 mg/g)、Pb (1.8 mg/g)及 Cu (2.4 mg/g)之含量較高。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 PM_{10} 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 PM_{10} 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。

1.3.6 大氣細微粒的監測檢測技術

除了奈米微粒之外，細微粒(氣動直徑小於 $2.5 \mu\text{m}$ 之微粒， $PM_{2.5}$)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 PM_{10} 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 PM_{10} 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 $\mu g/m^3$ 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 14 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 $\mu g/m^3$ ，年平均值為 15 $\mu g/m^3$ ，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。

由於本國的細懸浮微粒監測網啟用至今僅 6 年餘， $PM_{2.5}$ 監測數據仍顯不足，特別是化學成分的數據。有鑑於此，環保署在 100 年初提出了「細懸浮微粒($PM_{2.5}$) 質量濃度與成分人工採樣分析先驅計畫」研究案。該計畫是由中央大學的李崇德教授所主持，研究中於全台各空品區選擇 8 個較具空間代表性的測站進行 $PM_{2.5}$ 的質量濃度與成分分析，每 6 天進行一次進行人工採樣與即時儀器之比對，以充實懸浮微粒相關監測資料。本研究團隊亦於前期的計畫(蔡，100 年)在新莊、中山及竹東 3 個空品測站，使用 MOUDI 及 Dichot 採集 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 樣本並進行重量濃度及化學成分分析，研究結果也和環保署空品測站及中央大學 $PM_{2.5}$ 計畫的結果進行比對，以相互驗證數據的準確性。其中環保署空品測站係利用一個 PM_{10} 採樣進口及 USEPA WINS $PM_{2.5}$ 衝擊式篩選器分別做為 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 的分徑器，再由下方的貝他計(BAM-1020, Met One Instruments, Inc.)即時量測微粒的質量濃度，每小時可提供一筆數據，中央大學則是使用 R&P Model 2300 及 Model 2000 兩台採樣器進行 $PM_{2.5}$ 採樣。

圖 1. 12(a)及(b)分別為本研究團隊前期計畫中，以 MOUDI 和 Dichot 採集的 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 質量濃度和環保署測站及中央大學 $PM_{2.5}$ 計畫採集的比對結果。結果顯示，空品測站所測得的 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 濃度均明顯較本研究的結果高，平均分別約高出 40.6 及 40.7 %。由於空品測站的維護人員約每個星期才會對 PM_{10} 採樣進口及 WINS $PM_{2.5}$ 衝擊器進行維護，在進行相關清理時常發現 PM_{10} 採樣進口中有累積微粒，WINS $PM_{2.5}$ 衝擊器內用來防止微粒彈跳的真空油也常有揮發乾掉的情況，噴嘴下方的衝擊板上也有微粒堆積的現象，上述的情況均有可能造成固體微粒彈跳使得下方的貝他計高估微粒的質量濃度。

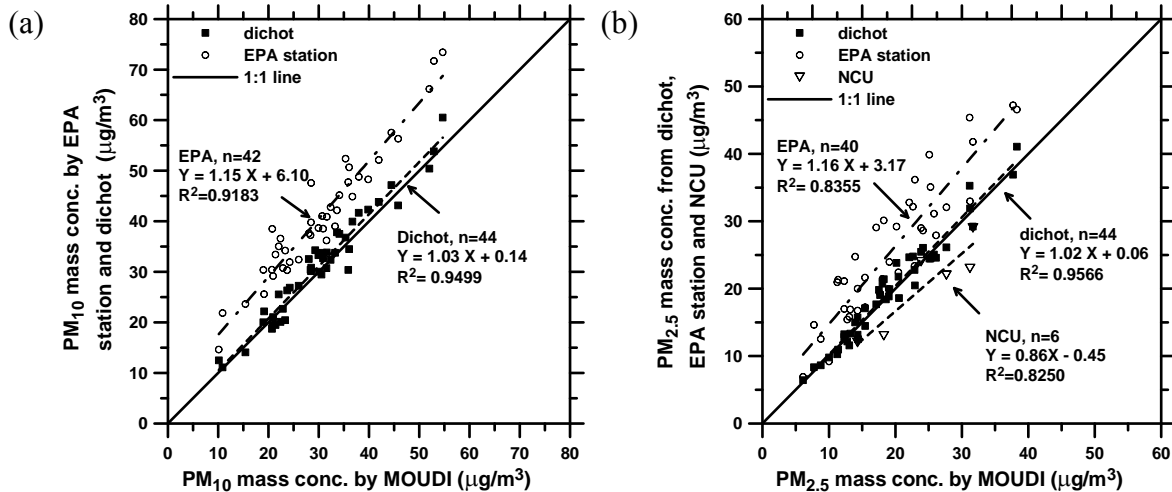


圖 1.12 去年度本計畫 MOUDI、Dichot、環保署測站及中央大學 PM_{2.5} 計畫採集的 (a)PM₁₀ 及 (b)PM_{2.5} 質量濃度的比對結果。

除了微粒彈跳之外，大氣相對溼度也有可能對貝他計的量測結果造成影響。本研究在前期計畫中發現，PM₁₀ 及 PM_{2.5} 的量測誤差與相對濕度呈正相關，其 R^2 值分別為 0.4287 及 0.6983，相關性分別達到中度及高度相關，顯示 RH 與貝他計量測誤差間確實有一定的關聯。此外，由量測誤差與 RH 的趨勢線斜率可觀察出相對濕度對 PM_{2.5} 的影響較 PM₁₀ 大，當 RH 上升時，PM_{2.5} 的量測誤差上升的幅度幾乎會 PM₁₀ 的兩倍。目前空品測站內所使用的貝他計均有裝設用來控制大氣 RH 的加熱裝置，本研究在前期報告中推測造成此誤差之主因為台灣氣候較潮濕，整年度 RH 平均約在 70 至 80 % 以上，如此高濕度的環境和國外有相當大的差異，內部的加熱裝置是否應維持貝他計 RH 至 35 % 仍值得進一步探討。

除了和測站的測值有差異之外，由圖 1.12(a) 也可看出中央大學的採樣結果較本研究低，平均約少了 16.6 %。因本研究及中央大學所採用的儀器中的 PM_{2.5} 分徑器皆不相同，其中 Dichot 為虛擬衝擊器，MOUDI 為傳統的多孔衝擊器，而中央大學所採用的 R&P Model 2000 則為 WINS 衝擊杯 (impaction cup)。Liu et al. (2011) 比較過使用 Thermo Model 2000 (和 R&P Model 2000 為相同儀器) 與 Dichot 採樣的結果，也發現到前者所採集到的 PM_{2.5} 濃度平均約較 Dichot 的結果低 10 %。Chow et al. (2008) 回顧了過去許多採樣相關的文獻後也得出 FRM 採樣器所採集的 PM_{2.5} 濃

度平均會較 Dichot 及 MOUDI 低 3 至 12 % 的結論。因此，推測不同分徑器的影響應是造成採樣誤差的主因。

由上述結果可知，造成細微粒採樣結果差異的原因為微粒分徑器的差異、衝擊器微粒彈跳以及大氣濕度對即時質量監測儀器的影響。以下將針對國際上相關的文獻進行回顧。

採樣分徑進口

目前大氣細微粒的質量濃度檢測主要分成傳統手動採樣和自動監測兩種，兩者在採樣進口端均會加裝一微粒分徑器，再分別由下方的濾紙採集微粒或由感測裝置來決定粒徑小於該分徑器截取氣動直徑(d_{pa50})的微粒的總質量濃度，這些分徑器依分徑原理不同主要分成衝擊器(impactor)或旋風器(cyclone)兩種。

Well Impactor Ninety-Six (WINS) 為美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)中 $PM_{2.5}$ 採樣器所採用的採樣進口，也是目前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)。WINS 為一衝擊杯，相較於傳統之衝擊器其主要特點為使用杯狀結構讓衝擊表面可負載大量的真空油，以提高衝擊器的微粒負荷量。WINS 的 d_{pa50} 為 $2.48 \mu m$ ，微粒收集效率曲線的幾何標準偏差(Geometry standard deviation, GSD)為 1.18 (Peters et al. 2001)。Vanderpool et al. (2001) 的研究結果顯示，在經過 120 小時的採樣後，13 個 WINS 衝擊器 d_{pa50} 的變化均在標準許可的 5 % 範圍以內。美國環保署依此研究結果建議每 5 次 24 小時之採樣後，應該要清理 WINS 之衝擊表面並重新注入適量的真空油(U.S. EPA, 2011)。然而目前國內空品測站的維護頻率約每周才進行一次，是否因此原因而造成 WINS 衝擊器 d_{pa50} 的變化或是微粒彈跳值得探討。

相較於衝擊器，傳統的旋風器雖然有較好的微粒負荷能力但其微粒收集效率曲線較不陡峭，並不適用於大氣採樣，過去大部分僅用於可呼吸性微粒(Respirable Particulate Matter, RPM)採樣。為了將旋風器高微粒負荷量的優點引入大氣微粒採樣器中，Kenny et al. (2000) 研發了一種微粒收集效率曲線陡峭的旋風器--Sharp-Cut Cyclone (SCC)，並針對 SCC 和 WINS 的微粒負荷能力進行比較。結果顯示，兩者同時在一座停車場內進行為期四週的微粒採樣之後，SCC 的 d_{pa50} 下降了約 4.5 %，

而 WINS 的 d_{pa50} 則下降了約 12 %，顯示 SCC 確實較 WINS 有較好的微粒負荷能力。為了再提升微粒分徑器的品質，Kenny et al. (2004) 又進一步發展了一款微粒收集效率曲線更為陡峭，負荷量更佳的旋風器--Very Sharp-Cut Cyclone (VSCC)，該分徑器目前也為美國聯邦相等方法(Federal Equivalent Method, FEM)的 $PM_{2.5}$ 採樣進口，其 d_{pa50} 及 GSD 分別為 2.5 μm 及 1.16。Kenny et al. (2004) 於實驗室內的測試結果顯示，經過 90 天 24 小時的高濃度(150 $\mu g/m^3$)採樣後，VSCC 的 d_{pa50} 幾乎沒有產生變化且 GSD 僅些微上升至 1.2。由於 VSCC 有相當高的微粒負荷能力，內部清潔頻率也相較於 WINS 低，目前已有許多連續監測儀器或是手動採樣器已採用 VSCC 作為其採樣分徑進口(Watson et al. 2000)。為了提升國內空品監測數據的品質，本研究也將針對 VSCC 取代 WINS 衝擊器的可行性作評估。

手動採樣器的質量濃度誤差

手動 $PM_{2.5}$ 濾紙採樣器會因為半揮發性物質的揮發而影響秤重的結果。圖 1. 13 為 Grover et al. (2005) 於夏天在加州進行 $PM_{2.5}$ 採樣比對的結果，由該圖可看出 FRM $PM_{2.5}$ 採樣器所採集到 $PM_{2.5}$ 質量濃度較安裝 FDMS (Filter Dynamics Measurements System) 系統的 TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM-FDMS, TEOM 1405-DF, Thermo Science, USA) 的測值低估了 32 %，原因為半揮發性物質在 FRM 採樣器上的損失所造成，此 TEOM-FDMS 為一種可準確量測含半揮發性微粒的即時微粒質量濃度監測儀，其原理將在下方說明。Schwab et al. (2006) 在紐約市區及郊區的採樣結果顯示 FRM 分別較 TEOM-FDMS 低估了 25 及 9 %。Schwab et al. (2006) 於 2004 年在紐約使用進口端有加裝自動加熱裝置(smart heater)的貝他計 (Beta Attenuation Monitor, BAM)，讓進入採樣器內的相對溼度(relatively humidity, RH)維持在 45 % 以下，並和 TEOM-FDMS 及 FRM 採樣器進行採樣比對。結果顯示進口端加裝 smart heater 的 BAM 和 TEOM-FDMS 的結果十分接近，兩者誤差均在 2 % 以內，但仍高出 FRM 採樣器約 28 %，此結果和 Chow et al. (2006) 發現加裝 smart heater 之 BAM 高出 FRM 採樣器採樣質量濃度 30 % 的結果相似。Chow et al. (2008) 回顧了過去許多的大氣採樣文獻，指出 $PM_{2.5}$ FRM 採樣器易低估 $PM_{2.5}$ 質量濃度，低估量約在 10 到 40 % 之間，且當大氣中硝酸銨及半揮發性物質含量越多低

估量越大。由上述文獻可明顯看出，目前的 FRM 或是一般的手動 PM 採樣器會因半揮發性微粒損失的影響導致濃度測值低估，無法準確地提供 PM 質量濃度數據。

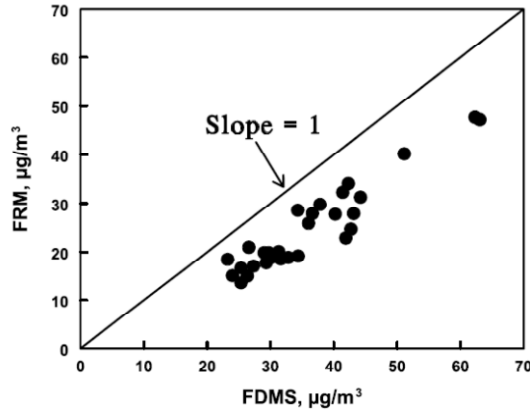


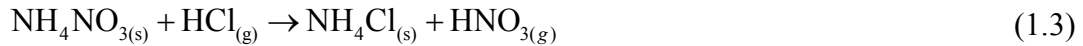
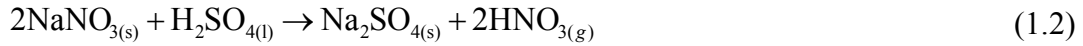
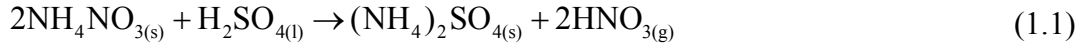
圖 1.13 TEOM-FDMS 和 FRM 採樣器的 PM_{2.5} 採樣比對結果(Grover et al. 2005)。

無機物產生的採樣誤差

傳統手動採樣器於採樣期間或採樣過後的濾紙調理過程，微粒所發生的化學或物理變化會讓樣本產生正向誤差(positive artifacts)或負向誤差(negative artifacts)，進而影響微粒質量濃度的測值及微粒成分的分析結果。例如：傳統手動採樣器無法從採樣器前端去除前驅氣體，易使收集在樣本上的微粒和氣體相互作用，或是讓部分酸鹼氣體被濾紙或收集在其上方之微粒所吸附，進而產生正向誤差，導致質量濃度的高估。而在採樣期間，微粒和微粒間之相互作用也會使半揮發性物質如硝酸銨及氯化銨揮發，產生讓質量濃度低估的負向誤差(Appel et al. 1979; Dasch et al. 1989; Chow et al. 2005; Cheng and Tsai 1997; Tsai and Perng 1998; Schaap et al. 2004; Pathak et al. 2004; Pathak and Chan 2005)。

Tsai and Perng (1998)曾以同心圓固氣分離器系統(ADS, Annular denuder-filter pack system)為標準，研究 PM₁₀ 高流量採樣器及 Dichot 採樣器在採樣過程中，對各種不同離子產生的採樣誤差，結果發現硝酸鹽、氨鹽及氯鹽微粒在濾紙採樣器的揮發情形嚴重，尤其是 PM_{2.5} 樣本，該研究量測到 PM_{2.5} 樣本上最高的硝酸鹽揮發量可達 54%。也有學者利用蜂巢管固氣分離器(HDS, Harvard honeycomb denuder)分別於香港的都市及鄉村地區進行採樣，進一步探討採樣過程中微粒之間及微粒與氣體之間的相互作用，對 PM_{2.5} 樣本的質量濃度及化學成分誤差的貢獻程度

(Pathak and Chan 2005)。被收集在濾紙上微粒揮發的相關化學反應式如下所示(Tsai and Perng 1998)：



而 SO_2 氣體被吸附在玻璃纖維濾紙(Appel et al. 1979; Appel et al. 1980; Coutant, 1977; Spicer and Schumacher, 1979; Pierson et al. 1976; Pierson et al. 1980)，或 HNO_3 氣體被石英及玻璃纖維濾紙吸附(Appel and Tokiwa, 1981; Appel et al. 1984)則會產生正向誤差。Vecchi et al. (2009)提到若在採樣濾紙之前利用固氣分離器去除干擾性的前驅氣體雖然可避免採樣過程的正向誤差，但卻會因為改變了污染物在微粒和氣體間的分配比例，進而讓收集在濾紙上的微粒揮發更嚴重。因此，目前學者大多針對採樣過程中半揮發性微粒之揮發程度進行評估，其中又以研究硝酸銨微粒居多。

過去文獻指出，影響採樣誤差程度之因素包括了濾紙種類、濾紙上的微粒負荷量、大氣溫濕度、採樣時間及氣體通過濾紙之面速度(Turpin et al. 2000; Kim et al. 2001; Schaap et al. 2004)。另外也有學者認為，採樣後濾紙的調理過程亦會發生採樣誤差(Tsai and Perng 1998；Vecchi et al. 2009)。

Hering and Cass (1999)於加州北部的城市採樣，發現利用鐵氟龍濾紙採集到的平均硝酸鹽濃度會比尼龍濾紙採集到的濃度低。Ashbaugh and Eldred (2004)於加州及一些 IMPROVE 的監測點採樣研究也發現了鐵氟龍濾紙樣本上硝酸鹽的損失量相當顯著。Yu et al. (2005) 利用一組 ADS 系統(URG-3000C)分別於美國的伊利諾伊州、加州、亞利桑那州及新澤西州的城市內進行採樣，探討硝酸鹽在尼龍、鐵氟龍濾紙上之揮發情形。該研究利用以下公式計算由濾紙上所揮發的硝酸鹽比例 (BNO_3^- , %)：

$$\text{BNO}_3^- (\%) = \frac{\text{BNO}_3^-}{\text{NO}_3^- (\text{prefilter}) + \text{BNO}_3^-} \times 100\% \quad (1.4)$$

其中 NO_3^- (prefilter)及 BNO_3^- 分別為用來收集微粒的鐵氟龍或尼龍濾紙及濾紙後方 denuder 所分析到的 NO_3^- 。研究結果如圖 1. 14 所示顯示，收集在尼龍濾紙上的 $\text{PM}_{2.5}$ 微粒在上述四個採樣點的平均硝酸鹽揮發量均在 2.2 % 以下，然而以鐵氟龍濾紙收集微粒時，上述之揮發量則分別增為 18 至 52 %，由此結果可看出在採樣過程中，利用尼龍濾紙收集微粒較不易造成硝酸鹽較的揮發。

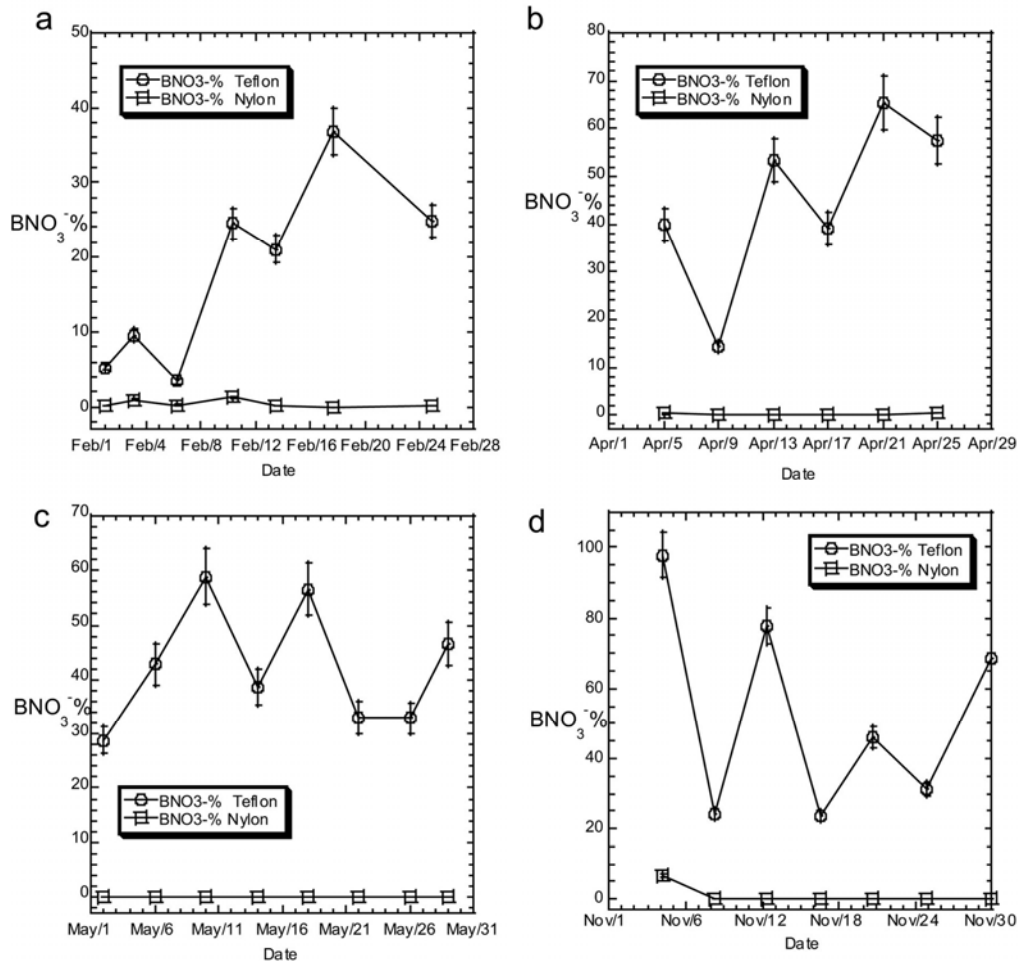


圖 1. 14 比較利用鐵氟龍及尼龍濾紙於四個不同地區收集微粒，硝酸鹽之揮發量 (Yu et al., 2005)。

Yu et al. (2006) 利用了類似的方法探討銨鹽在尼龍濾紙及鐵氟龍濾紙之揮發情形。該 ADS 系統先分別以塗敷 Na_2CO_3 及亞磷酸溶液的 denuder 吸附大氣中的酸鹼氣體，再由一張尼龍或鐵氟龍濾紙收集微粒，最後再由鐵氟龍濾紙後方的尼龍濾紙及塗敷亞磷酸溶液的 denuder 吸附鐵氟龍濾紙上收集之微粒揮所發出的氨氣。研

究結果如圖 1. 15 所示，由該圖可發現尼龍濾紙上銨鹽揮發量略高於鐵氟龍濾紙，Yu et al. (2006)推測是尼龍濾紙壓損較大所造成。

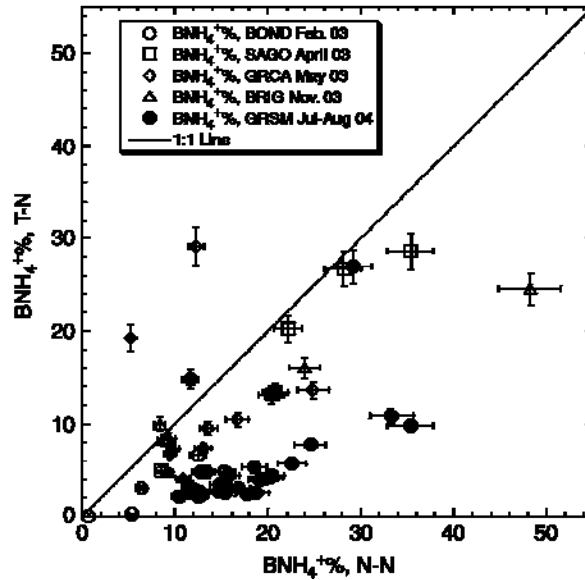


圖 1. 15 比較利用鐵氟龍及尼龍濾紙於五個不同地區收集微粒，銨鹽之揮發量 (Yu et al., 2006)。

Vecchi et al.(2009)分別在夏季及冬季利用石英及鐵氟龍濾紙評估無機鹽及有機物質的採樣誤差。結果發現夏季時鐵氟龍及石英濾紙上硝酸鹽的平均揮發量分別為51及22 %，而冬季時兩種濾紙上的硝酸鹽揮發則可被忽略。顯示夏季使用鐵氟龍濾紙時，硝酸鹽較容易被低估。

Wang and John (1988)將上方負荷有93至208 μg 硝酸銨微粒的47 mm鐵氟龍濾紙以溫度為35 $^{\circ}\text{C}$ ，相對濕度為18 %及流量為30 L/min的乾淨空氣通過6至24小時，觀察採樣過程中硝酸銨微粒與濾紙負荷量的關係。結果發現當濾紙上的硝酸銨揮發量高達80至95%，然而當濾紙上的硝酸銨微粒負荷量大於2500 μg 時，揮發量則會小於10 %。Cheng and Tsai (1997)在實驗室將相對濕度控制低於潮解點 (deliquescent point)，再利用ADS研究硝酸銨微粒在採樣過程中的揮發情形，並與理論模式相比，結果發現微粒揮發量會受到微粒的大小及其在濾紙上的負荷量影響，當微粒愈小揮發量愈大，微粒的負荷量愈小揮發比率也會愈大。Nie et al. (2010)使用參考環境氣膠採樣器(Reference Ambient Aerosol Sampler, RAAS)、蜂槽式固氣

分離器、微孔均勻沉積衝擊器(Micro-orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI)及大氣離子即時監測器(AIM, URG9000B)量測大氣中PM_{2.5}之硫酸鹽及硝酸鹽濃度時也發現類似的結果。Nie et al. (2010)的研究結果顯示，當採樣過程中濾紙上有濾餅形成時，會抑制硝酸銨微粒揮發，使硝酸鹽之揮發量因樣本微粒負荷量的不同而改變。

Forrest et al. (1980)將一張負荷有700 μg硝酸銨的47 mm石英濾紙以大氣通過3-5小時，發現當相對濕度低於60 %時，會有大量的硝酸銨揮發，當相對濕度接近100 %時，此揮發量可被忽略。Schaap et al. (2004)於義大利利用不同採樣器及濾紙組合成九種不同的採樣方法，探討採樣過程揮發量與環境溫度及濾紙種類之間的關係。研究結果發現石英濾紙較鐵氟龍濾紙更適合採集硝酸鹽，且當溫度超過25°C時，硝酸銨微粒幾乎完全揮發，當溫度介於20-25°C時，平均約有50 %的微粒揮發量，但此揮發量變化大，當溫度低於20 °C時，微粒則不易揮發。Yu et al. (2005)亦討論採樣過程中硝酸鹽揮發量和大氣溫溼度變化的關係。該學者提及當夜晚的溫度降低及相對濕度增加時，較容易形成硝酸銨微粒，而當中午的溫度升高及相對濕度降低時，硝酸銨較容易揮發。

由上述文獻可知，不同濾紙會因本身的材質、壓損而影響採樣過程揮發性無機鹽類的揮發量，其中又以石英濾紙較適合採集硝酸銨微粒，而使用鐵氟龍濾紙收集微粒則較易造成硝酸鹽濃度的低估，尼龍濾紙則較易低估銨鹽濃度。另外，微粒的揮發量亦和濾紙負荷量、大氣環境溫濕度及採樣時間有關。當微粒收集的量越大，會抑制揮發性無機鹽類在採樣過程的揮發，使得揮發情形較不顯著。而當採樣環境溫度越高，濕度越低時，揮發性微粒揮發越顯著，反之則越不明顯。

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，分別為貝他計(beta attenuation monitor, BAM)和震盪錐狀微量天平(tapered element oscillating

microbalance, TEOM)。BAM 主要利用貝他射線穿透物質時會造成遞減效應的原理來量測微粒的質量，但其測值容易受到水氣影響而有高估的情形。本研究團隊曾比對過 Wedding PM₁₀ 貝他計的測值和兩部高流量 PM₁₀ 採樣器(Andersen SA1200 及 Wedding)的採樣結果(Chang et al. 2001)，結果顯示當大氣 RH 低於潮解點(deliquescent point)時，BAM 測值和手動採樣器的結果相近，其測值和 Andersen 及 Wedding 採樣結果的比值分別為 1.08 ± 0.06 及 1.09 ± 0.12 ，但當大氣 RH 高於潮解點時，BAM 測值即有高估的情況，其測值和 Andersen 及 Wedding 採樣結果的比值分別為 1.22 ± 0.22 及 1.27 ± 0.15 。為了避免水氣影響 BAM 的測值，目前市面上已有加裝自動加熱裝置(smart heater)的 BAM。Schwab et al. (2006)於 2004 年在紐約使用此種加裝 smart heater 的 BAM，讓進入採樣器內氣流的 RH 維持在 45 % 以下，並和 TEOM-FDMS 測值比對，結果顯示兩者差異僅在 2 % 以內。

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，氣流水份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(Meyer et al. 2002)，其原理和 D-TEOM 類似。如圖 1. 16 所示，TEOM-FDMS 將進入系統的流量利用分向閥以每 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，二者可望成為美國 EPA 未來微粒質量濃度連續監測之標準方法(Solomon et al. 2007)。D-TEOM 已停產，目前市面上販售的微粒質量濃度即時監測儀器以 TEOM-FDMS 為主。

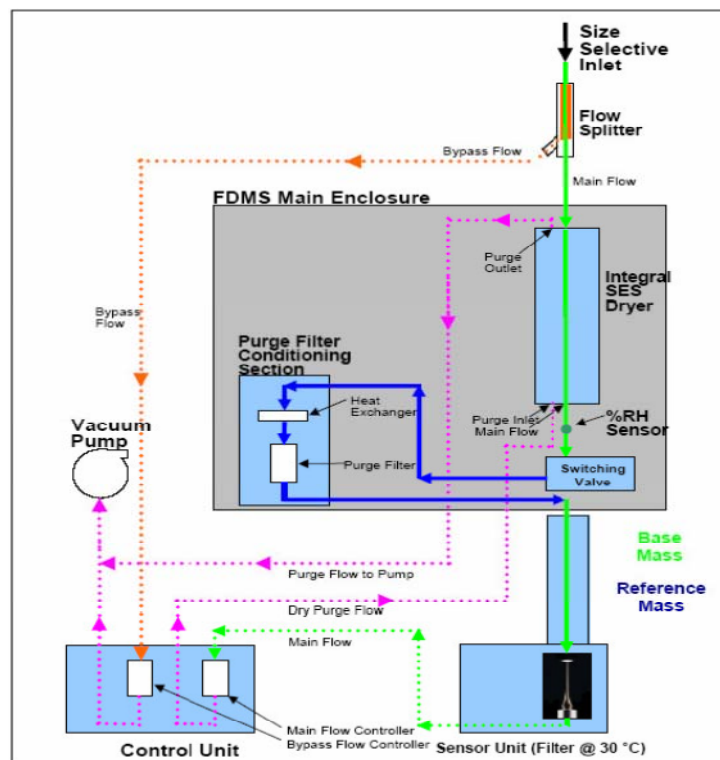


圖 1. 16 TEOM-FDMS 示意圖。

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. 收集並評估國際上各種空氣中奈米微粒數目濃度分布與質量濃度即時量測技術，並針對上述量測技術進行誤差來源分析，以篩選出國內最適合量測技術並建立標準量測方法：

本研究將針對過去本團隊於 96~100 年所執行環保署計畫之研究成果做統整，詳細內容於 1.2 節中呈現。關於奈米微粒數目濃度分布即時量測技術，本年度將針對 SMPS 對不規則形狀微粒的量測結果作探討；關於細微粒質量濃度的即時量測技術，本年度將比對環檢所公告之標準手動採樣方法和 TEOM-FDMS 系統的測值，以評估兩者間之差異。

2. 國內環境空氣中奈米微粒之實際採樣量測及驗證：

本研究將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、Dichot 及 SMPS 分別量測微粒質量濃度分佈、PM_{2.5} 與 PM_{2.5-10} 質量濃度及奈米微粒的數目濃度。本研究將利用微粒金屬成分分析及其它更多數據資料(如風速、風向、溫濕度等)並配合 PMF 方法進行統計分析，探討微粒的來源，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，量測出之 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，將以 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，並利用正矩陣因子法(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。

以上各採樣點之研究均已詳細規劃監測區域、量測時段、粒徑範圍、監測設備、分析方法、檢測項目及數量數據取得、處理及解釋應用。詳細採樣規劃於 3.1 節作說明。

3. 本土化奈米微粒粒徑分徑器適用性評估結果建立：

本研究針對 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器的微粒負荷能力進行探討，並評估兩者於國內的適用性，以解決因維護頻率過低使微粒累積、彈跳造成空品測站高估微粒濃度的問題。先於實驗室進行各 PM_{2.5} 粒徑分徑器的微粒校正曲線，再以大氣採樣的方式進行微粒負荷實驗。詳細實驗方法在 3.4 節介紹。

4. 建置空氣中奈米微粒之 MOUDI 採樣串聯雷射剝離感應耦合電漿質譜儀 (LA-ICP/MS)進行元素分析標準方法：

本研究以 SRM-1633b 與 NIST-1648 混合成不同比例用來製備大氣氣膠之濾紙標準品，一來可探討基質效應，二來可能製備最擬真實樣本的標準品，也可增加檢量線的分析範圍。此外，在採樣的部分會增加樣本的顆粒量，或者改良 Dichot 收集裝置，使顆粒集中，以提高分析的準確度。

5. 評估氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒之可行性。

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，對於推動負責任的奈米科技發展將有下列幾項預期效益：

1. 完成國內北部三個空品區測站的實測，了解各測站微粒質量濃度分佈，奈米微粒微粒數目濃度分佈，奈米微粒質量濃度及成分；比較PM_{0.1}、PM_{2.5}及PM₁₀的關係及相關性，並與環保署PM_{2.5}計畫所測得之PM_{2.5}與PM₁₀之質量濃度及成分進行比較。
2. 比較不同季節、氣象對不同測站的奈米微粒濃度的影響。並針對三個測站的成分分析結果，利用統計分析(PMF)方法推估奈米微粒污染來源。
3. 建立最佳之 LA-ICP-MS 分析流程及條件，並製備最擬真實大氣樣本之參考標準品，為國際同儕所認可。
4. 可找出最合適之粒徑篩分裝置，以解決因分徑器維護周期過長造成量測誤差的問題。
5. 預期可找出大氣相對濕度對硝酸銨揮發進而影響細微粒質量濃度的關係。
6. 可藉由比較不規則形狀微粒不同物理特性(如動態形狀因子與有效密度)對 SMPS 的量測結果的影響，並與 TEM(或 SEM)的影像比較，釐清量測結果差異的原因。
7. 有助於環保署評估應用氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒之可行性。

第三章 研究方法

本研究延續過去5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

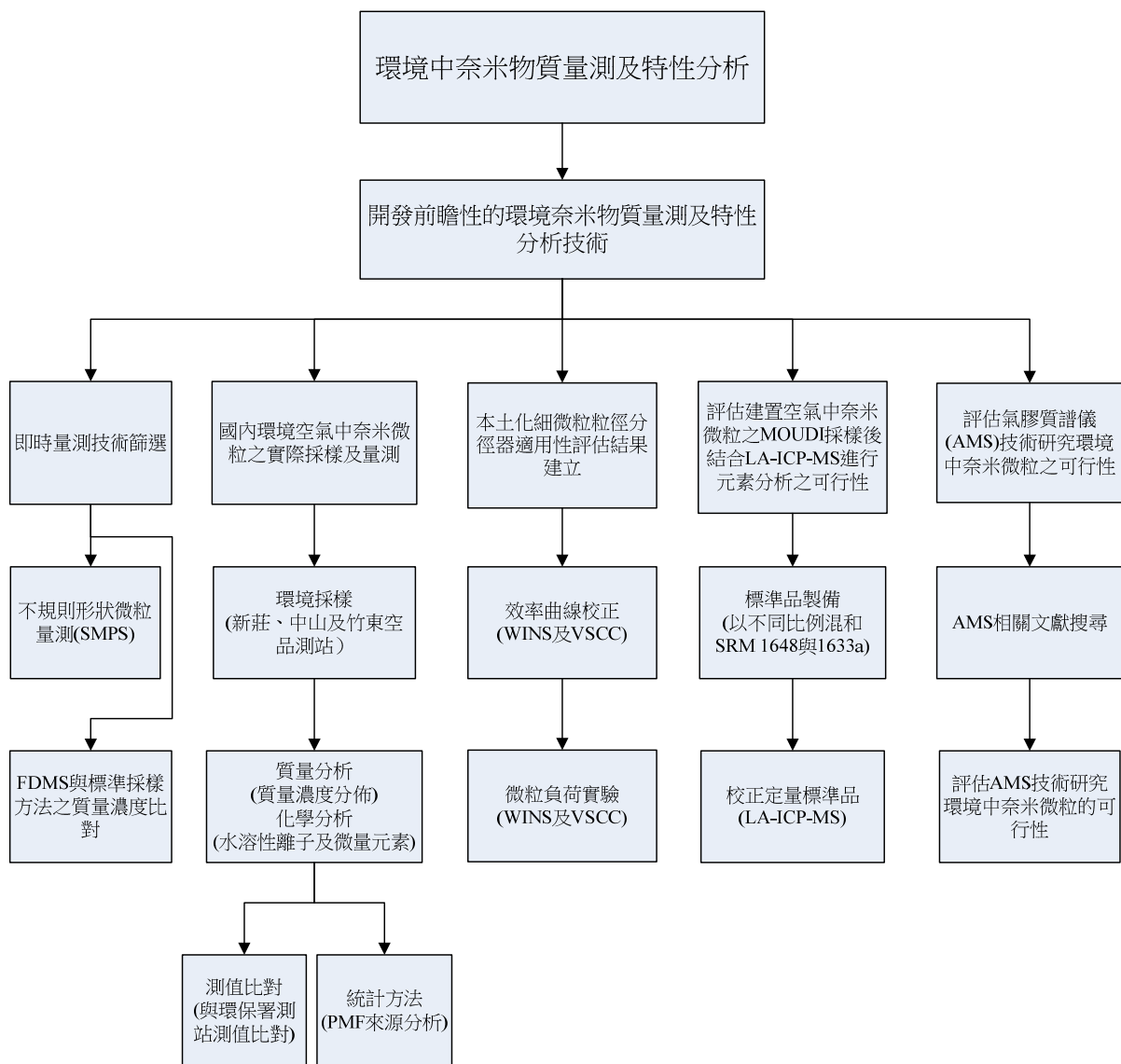


圖 3.1 本計畫工作流程圖。

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，以致健康風險界闕值瞭解的不足。有鑑於此，學者李崇德教授於 100 年承接環保署「細懸浮微粒(PM_{2.5})質量濃度與成分人工採樣分析先驅計畫」，於北、中、南部挑選 8 座空氣品質監測站進行 PM_{2.5} 質量濃度及化學成分監測。由於該計畫的進行，目前國內已於 101 年 5 月 14 日通過 PM_{2.5} 空氣品質標準。

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，本研究於前期配合上述計畫於 8 個空氣品質測站中的新莊及中山測站及另外選定的竹東測站進行微粒的分徑採樣，包含粗、細微粒及奈米微粒採樣。今年已延續 100 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，本期計畫目前共執行了 58 站次之大氣微粒採樣分析，並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。

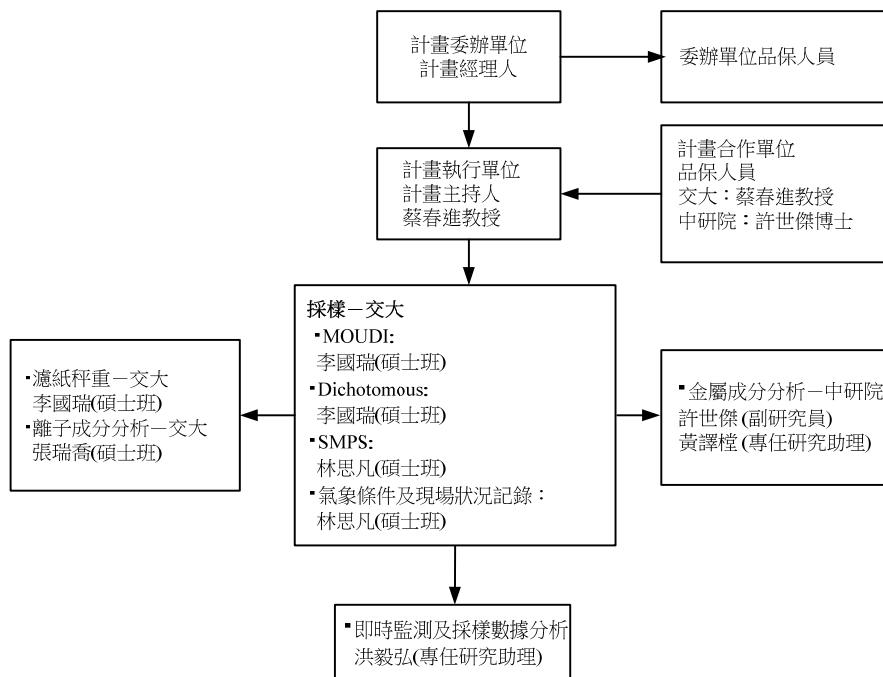


圖 3.2 環境空氣中奈米微粒採樣計畫執行之組織及職責。

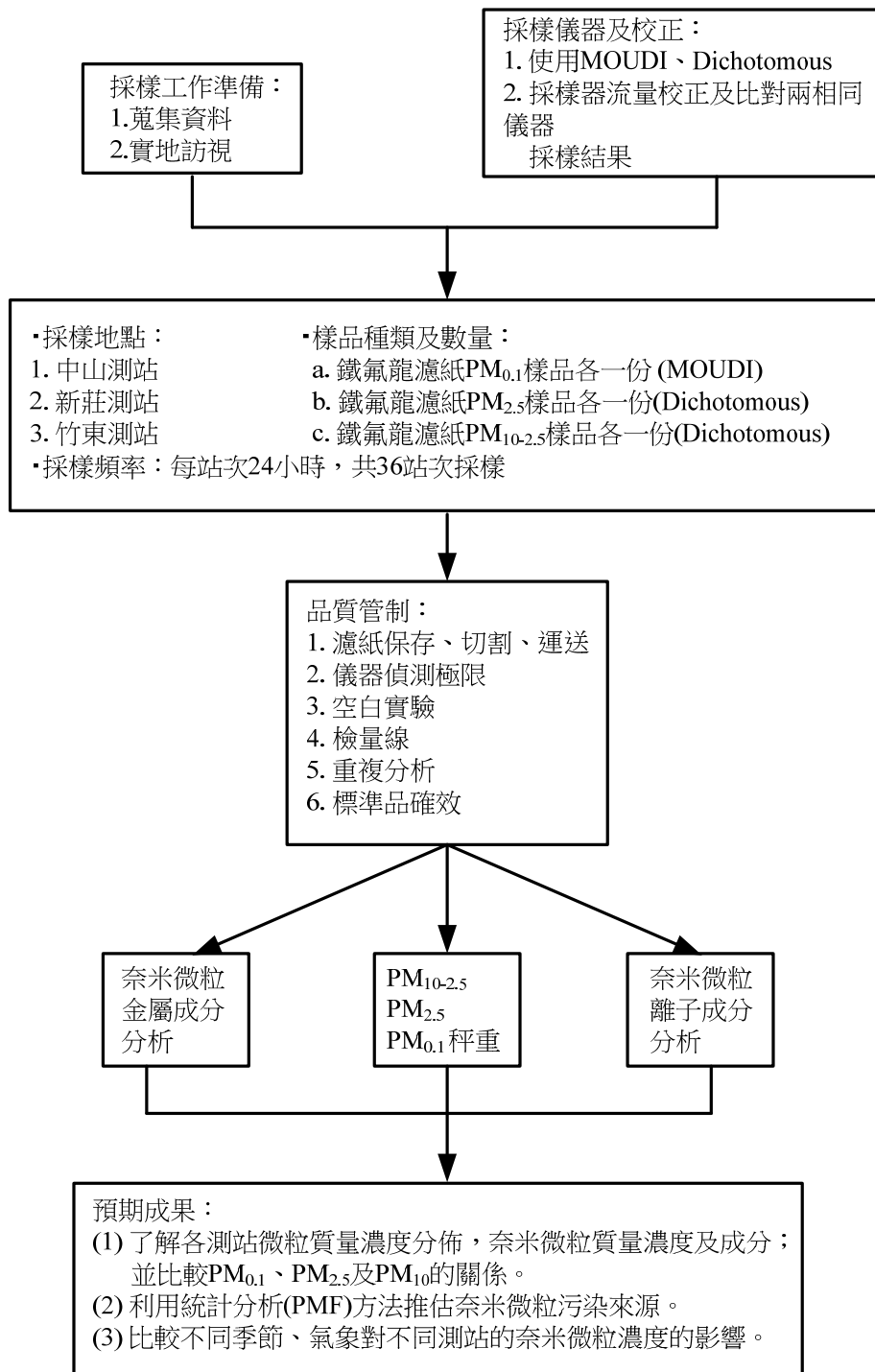


圖 3.3 環境空氣中奈米微粒採樣計畫工作流程圖。

3.1.1 空品測站介紹

本研究進行採樣的 3 個測站分別為新北市新莊測站、臺北市中山測站以及新竹縣竹東測站，此 3 個測站的詳細資料如表 3.1 所示。上述 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上述 PM_{2.5} 採樣計畫之數據作相互驗證。以下針對此三個測站的周遭地理環境及可能的微粒排放來源作介紹。

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	測站種類	監測項目	測站位置
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	台北市 新興國中
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	新北市 輔仁大學
竹東	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	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 MOUDI (Model 110, MSP Corp., MN, USA)採集 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本，1 台 PM₁₀ 虛擬衝擊器(Dichotomous, 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。此外，本研究也會使用 1 台 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN, USA)對奈米微粒的數目濃度分佈進行即時監測，以分析各測站奈米微粒數目濃度分佈之時序變化。

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。

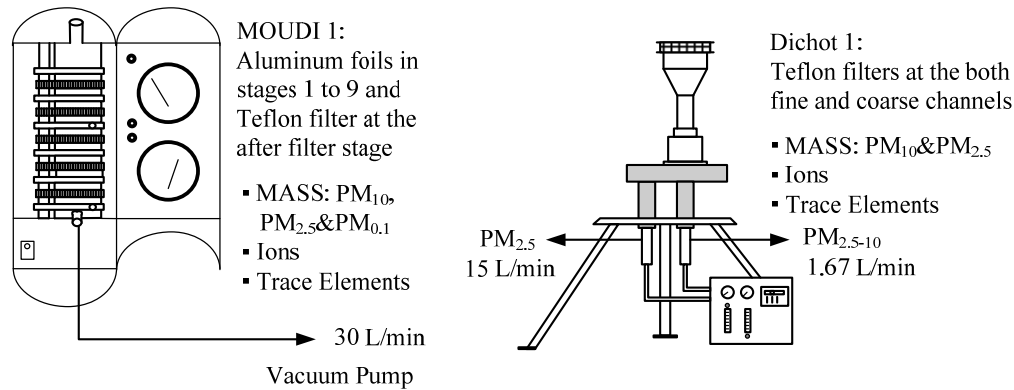


圖 3.7 採樣現場儀器示意圖。

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 PM_{10} 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。

(本研究秤重時實際溫度： 21 ± 1 °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。

(本研究秤重時實際溼度： 37 ± 2 %)

(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。

樣本濃縮片適用性之評估

前期計畫中發現，LA-ICP-MS 會因微米級微粒在樣本中分佈零散等問題，造成分析結果差異較大或是不準確的情形。為改善此情況，本研究原先將 Dichot 的粗微粒和細微粒濾紙上覆蓋一片中心開孔的塑膠片，如圖 3.8 (a) 所示，以期達到樣本濃縮的效果。然而將裝上濃縮塑膠片的 Dichot 及一般的 Dichot 做現場採樣比對的結果卻顯示，前者所採集到的粗微粒質量會略低於後者 (詳細比對於 4.1.5 節中做說明)，然而在細微粒樣本中確未觀察到此情形。推測造成粗微粒樣本低估之原因為粗微粒質量較重，易受到重力沉降影響使得部分微粒損失在濃縮片之圓環面上所致。為了改善此問題，本研究也將粗微粒濾紙匣做修改，將其內徑改成斜角漸縮的形狀，如圖 3.8(b) 所示。

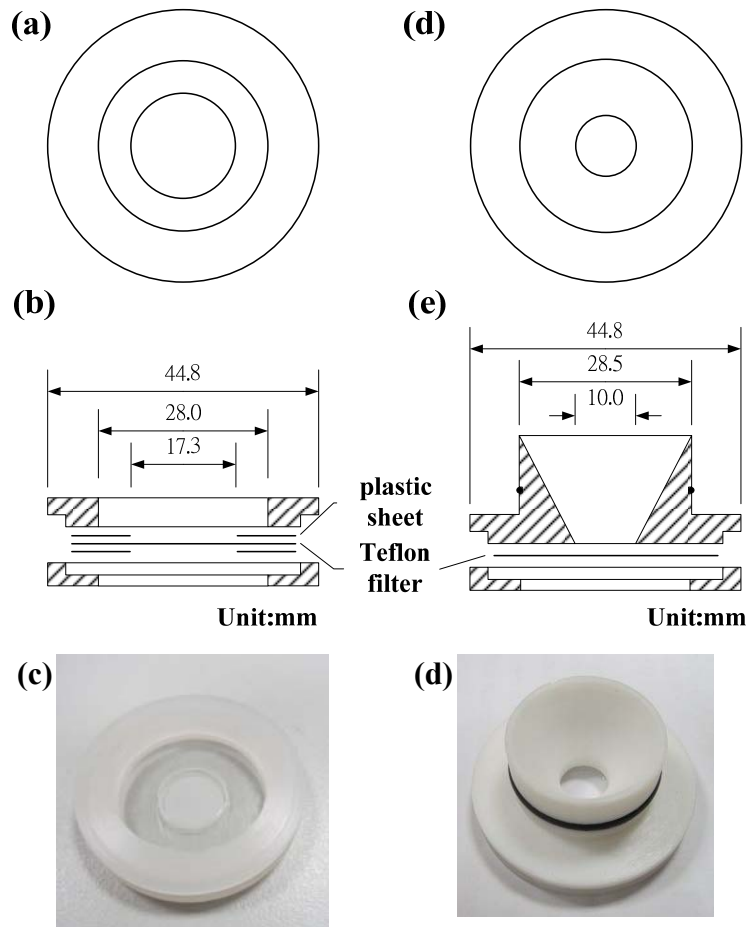


圖 3.8 裝上濃縮塑膠片濾紙匣的(a)上視圖、(b)剖面圖及(c)實體圖與濃縮濾紙匣的(d)上視圖、(b)剖面圖及(c)實體圖。

3.1.3 品質管制 QA/QC

採樣工作的 QA/QC，包括 MOUDI 及 Dichot 的使用、清潔及校正；濾紙調理、切割及運送；濾紙編號；相關採樣現場記錄表等，都已撰寫成一份「101 年度專案計畫品保品管規劃書」置於附錄中。

3.1.4 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，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 $\text{PM}_{0.1}$ 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。圖 3.9 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。

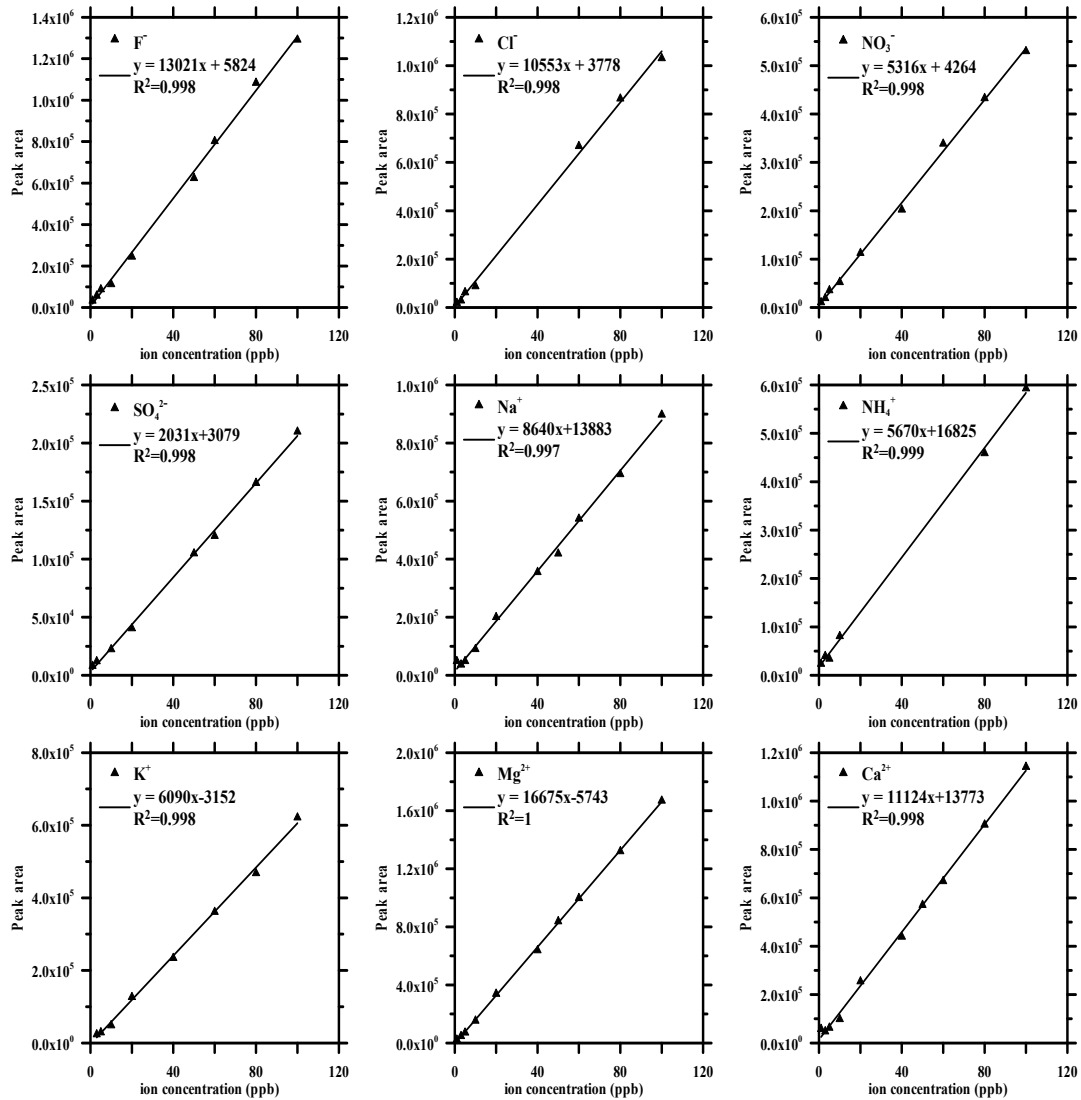


圖 3.9 水溶性離子的檢量線(以 2012/10/15 為例)

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，以確保樣本秤重結果的正確性。秤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_1 (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_1 (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：

$$W_1 = C_1 \times V_1 \quad (3.2)$$

$$C_g = \frac{W_1}{Q_g \times t \times 10^{-3}} \quad (3.3)$$

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_1 為利用採樣器採樣之分析樣品中分析物重量 (μg)， C_1 為水溶性離子在水的混合比 (ppb, $\mu\text{g}/\text{L}$)， V_1 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

3.1.5 OC/EC 自動即時監測

本研究使用Sunset實驗室發展的半自動氣膠OC/EC分析儀(Sunset Laboratory Model 4 Semi-Continuous OC/EC Field Analyzer)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. 10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. 10 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. 11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，採樣完畢後先使用氮氣吹拂系統管路(purge)，之後立刻以NIOSH TOT方法進行分析，分析時間為15分鐘。



圖 3. 11 固氣分離器。

Sunset Model 4以NIOSH(1999)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，這個階段是在有氧(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。

3.1.6 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 (positive matrix factorization)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/heasd/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; Swietlicli et al., 1996.
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.

來源	追蹤元素	參考文獻
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)
汽油燃燒	(Ca, Al, Mg, Si, Fe, Ba, Sr, Zn, Cr, Mo, Ti, Pb)*	Chen (2002).

*: 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污染物之一，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 $\text{PM}_{2.5}$ 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，另外也有污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 進行污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。

3.2 空氣中奈米微粒之採樣及雷射剝離-感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)分析技術研究

本研究分析微粒中金屬成分的方法有兩種，一種是以雷射剝離-感應耦合電漿質譜儀(Laser Ablation- Inductively coupled plasma-mass spectrometry: 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

3.2.1 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，分析魚耳石來瞭解水質環境及遷移歷史；分析珊瑚及樹輪中之微量元素，以瞭解過去環境及氣候變遷；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，為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。

Laser 一詞之原意 light amplification by the simulated emission of radiation，即光輻射的受激發射放大現象。常用的雷射：二氧化碳雷射 CO₂ laser，釹鈮鋁石榴石雷射 (Nd:YAG --Neodymium:Yttrium Aluminum Garnet laser)或釹玻璃雷射 (Nd-glass laser)，以及準分子雷射 (Excimer lasers)。本研究使用的將是 Nd:YAG 213 nm (New Wave Up 213)，ICP-MS 將是四極柱感應耦合電漿質譜儀(Elan 6100, Perkin Elmer)其連接其組裝結構如圖 3. 12 所示。

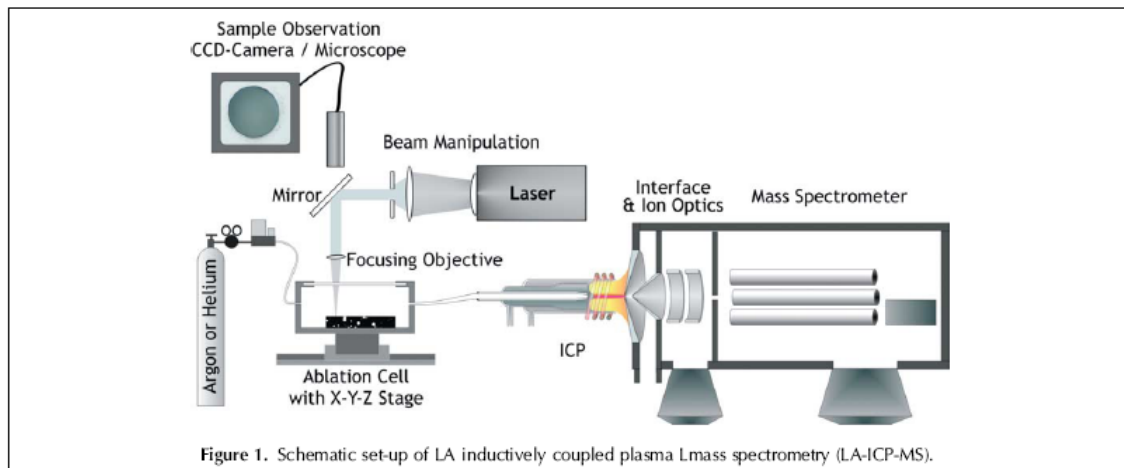


圖 3. 12 LA-ICP-MS 組裝構造示意圖 (Günther and Hattendorf, 2005)。

該 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。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、以及光束大小仍有差異。不過關於樣本空間上的變化特性，大氣濾紙樣本一般與岩石、珊瑚、樹輪、魚耳石不同，要求的是濾紙上的顆粒成分需均勻分布。但另一方面，該方法亦具有一些缺點，包含元素分化(Elemental fractionation)、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(Kroslakova and Gunther 2007; Garcia et al. 2009; Hu et al. 2011; Koch et al. 2011;)。元素分化現象主要可能導因於大顆粒不完全揮發化、揮發性成分(元素)利於剝蝕、樣本剝蝕後的傳輸效率及樣本與標準品基質不同等因素。因此，為降低元素分化的影響，首先必須確保樣本被完全剝蝕，縮短雷射系統至質譜儀距離及以相同基質之標準樣本來進行分析。

清大王竹方教授團隊(Hsieh, 2011)以電子式低壓衝擊器(Electrical Low Pressure Impactor, ELPI)在新竹地區採樣，利用 LA-ICP-MS 分析濾紙上不同粒徑之大氣顆粒元素成分，在其研究中採用以標準溶液滴于濾紙上再乾燥的方式，製備校正檢量線，此法與 Tanaka 團隊使用的方式雷同；不過 Wang et al. (1998)更早之前亦曾以用自製淘淨器製備 SRM1648 的濾紙標準品。王的研究仍有採樣及分析上之缺點，如

ELPI 有彈跳及顆粒在濾紙上分佈不均勻的可能性，以及所用校正定量標準品之基質與真實樣本不盡相同。

Brown et al.(2011)也曾比較了三種 LA-ICP-MS 檢量線的分析結果，一種是將標準溶液滴在空白濾紙上，乾燥後使用；另外兩種方法是將 NIST 的標準樣本與石墨粉依不同比例混合均勻後，分別壓成錠狀及沾黏於膠帶上。分析結果顯示以第一種檢量線方式較為穩定，但是與傳統酸消化感應耦合電漿質譜(MW-ICP-MS)的結果仍有差異。因此，文中提到以 LA-ICP-MS 分析氣膠樣本時，要如何製作成分均勻且基質相同的檢量線樣本仍屬不易。

本研究是以雷射剝蝕系統(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 3.13 為本研究實驗所使用的雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀。



圖 3.13 LA-ICP-MS 配置圖，右後方為雷射剝蝕系統、前方為質譜儀。

為了備製與氣膠標本相同基質的檢量線標準品，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、乾淨且前秤的鐵氟龍濾紙上。

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 3.8 所示。

表 3. 8 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

3.2.2 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。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。各階段的升溫程式如表 3. 9 所示。

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。

表 3.9 傳統濾紙消化前處理中各階段升溫程式。

		微波功率(W)	輸出功率(%)	升溫時間(min)	溫度(°C)	加熱時間(min)
清洗	Stage1	1600	70	10	170	18
消化	Stage1	1600	90	8	170	7
	Stage2	1600	100	7	200	20
濃縮	Stage1	800	100	7	15	80

3.2.3 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 3.14)。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。

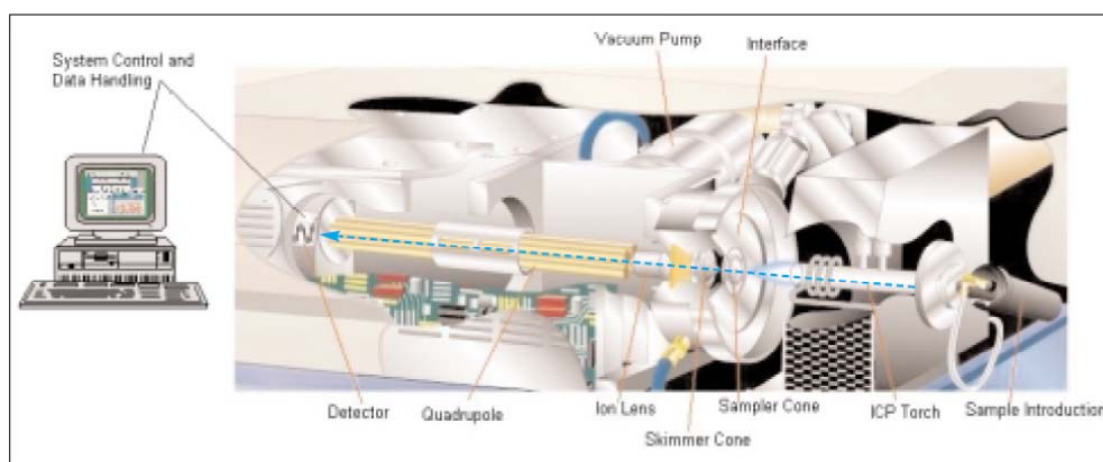


圖 3.14 四極柱 ICP-MS 的組成(<http://www.perkinelmer.com/>)。

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. 10 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)

3.2.4 品質管制 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 及 Dichot 的採樣體積量分別為 45 及 25 立方米的情況，如表 3.11。

表 3.11 方法偵測極限(MDL)，單位為 ng/m^3 。

	MOUDI, n=5 (If filtrated air volume = 45 m ³)	Dichot, n=5 (If filtrated air volume = 25 m ³)
Al	1.11	1.81
Fe	1.88	8.38
Na	1.39	2.29
Mg	0.17	0.40
K	3.36	2.57
Ca	1.98	3.17
Sr	0.001	0.014
Ba	0.101	0.022
Ti	0.086	0.063
Mn	0.037	0.056
Co	0.002	0.008
Ni	0.034	0.059
Cu	0.042	0.053
Zn	0.159	0.049
Mo	0.007	0.033
Ag	0.017	0.038
Cd	0.002	0.004
Sn	0.005	0.059
Sb	0.013	0.023
Pb	0.025	0.028
V	0.012	0.002
Cr	0.304	0.396
As	0.035	0.028
Se	0.041	0.050
Rb	0.001	0.001
Ga	0.002	0.009

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。亦可直接使用標準添加法進行定量的工作。
12. 稀釋測試(序列稀釋)：

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. 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 3.12。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。

表 3. 12：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
Ge*	12	118	4
Rb*	52	92	3

3.3 不規則微粒物理特性之探討

大氣微粒與工程奈米材料通常以團聚且不規則的形式存在(Shin et al., 2009)，如柴油引擎排放出的碳煙微粒與工程奈米微粒中的銀、氧化鋅、二氧化鈦即是。過去的研究結果指出不規則微粒的結構與其傳輸特性有關，也會影響微粒在大氣中的停留時間與在人體呼吸系統的沉積區(Park et al., 2004)。在作業場所中，若員工暴露於團聚奈米微粒將會對健康危害造成不良的影響。因此如何量測與描述上述不規則微粒的特性以提供風險評估正確的資訊將成為日後重要方向。目前對於圓球狀微粒的量測已有很好的方法，但對不規則的團聚奈

米微粒的特性量測仍尚未完善。根據去年度研究結果發現氣膠微粒量測儀器在量測不規則微粒的測值可能會與量測圓球微粒時有所差異(蔡, 100 年度)。Shin et al. (2010)控制微分式電移動度分析儀(DMA, Differential mobility analyzer)的包覆空氣流量(Q_{sh} , sheath air flowrate)篩選出 300 nm 的銀團粒，並以掃描式電移動度分析儀(SMPS, Scanning mobility particle analyzer)量測其所篩出單徑微粒的數目濃度分布，結果顯示由 DMA 篩選出的團粒電移動度直徑(d_m , electrical mobility diameter)將會受團粒在 DMA 篩選區域內的排列(alignment)所影響。當 Q_{sh} 越小時，DMA 所篩選出的團粒 d_m 與欲篩選的粒徑差異則會越大。因此，本研究為了更深入描述不規則微粒的物理特性，將使用 SMPS 量測不規則形貌單徑奈米銀微粒的數目濃度分布，並同時使用本團隊自行研發的濃縮式奈米微粒採樣器(CNS, microorifice-based concentrated nanoparticle sampler)製備 TEM 樣品，並觀察其形貌、粒徑及長寬比(aspect ratio, β)等參數，並觀察由不同包覆空氣流量的 DMA 所篩選出的微粒數目中間粒徑(NMD, number median diameter)的差異。

團粒粒徑量測及採集系統

實驗系統如圖 3. 15 所示，首先本研究使用高溫爐加溫高純度銀粉(silver powder, 2-3.5 μm , 99.9⁺%, Sigma-Aldrich, USA)促成蒸發形成氣懸奈米銀微粒，微粒產生參數如表 3. 13，以乾淨空氣作為載流氣體利用質量流量控制器(MFC, mass flow controller)控制在 1.1 L/min，而經蒸發/冷凝後之銀微粒將會被導入團聚槽體內，此時微粒會因碰撞而團聚成長(停留時間為 320 秒)，接著在兩種不同 Q_{sh} 的條件，9 與 5 L/min，以 DMA(Model 3081, TSI Inc., USA)篩選出 30、80、150、200、250 及 300 nm 的單徑奈米銀微粒，再進入第二台高溫爐進行微粒的燒結，最後則會分別進入 SMPS 及本團隊研發的 CNS。

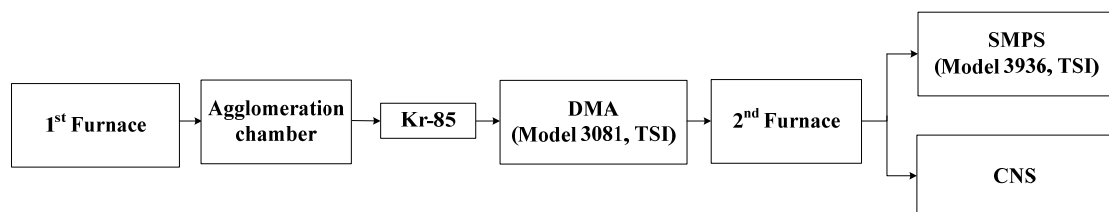


圖 3. 15 不規則團粒的量測及採集系統。

表 3. 13 銀微粒產生與燒結參數。

Type	Dimensions	Residence time, s	Temperature, °C
Generation furnace	Length:89 cm I.D.:1.43 cm	2.6	1150
Agglomeration chamber	Volume:6.7 L	320	25
Sintering furnace	Length:89 cm I.D.:1.43 cm	2.8	25-800

在實驗進行前，本團隊使用熱電偶(Thermocouple thermometer, Model: ST-54 Type K, SUNTEX, Inc)量測微粒產生管及微粒燒結管之溫度分佈如圖 3. 16 所示，量測結果顯示設定溫度與實際溫度間的誤差皆在 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 內。

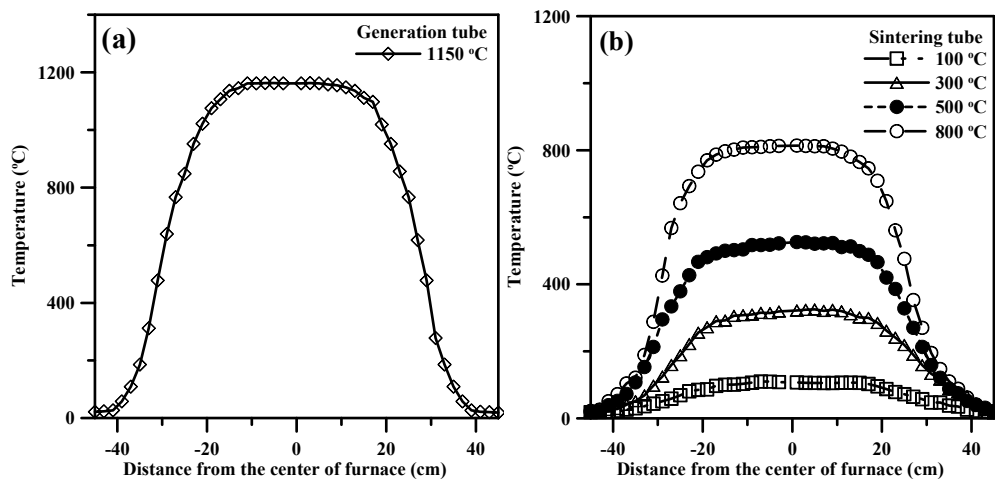


圖 3. 16 溫度分佈曲線：(a)產生爐之高溫管內部；(b)燒結爐之高溫管內部。

目前市面上 TEM 與 SEM 的樣本製備大多為商業化儀器，如 NAS(nanometer aerosol sampler 3089)。當研究人員使用電子顯微鏡去觀察奈米微粒時，常因微粒收集在銅網上的位置過於分散而不易觀察，因此在去年的研究中(蔡，101 年)，本研究團隊曾自行研發出奈米微粒 TEM 及 SEM 樣品製備儀器-外加電場式個人奈米微粒採樣器(PENS, Personal Nanoparticle Sampler)，如圖 3. 17 所示，以觀察不同粒徑的銀微粒形貌。若使用本研究研發的外加電場式 PENS 即可將奈米微粒收集在多微孔噴嘴下方的的衝擊板上，利於顯微鏡觀測，其優點為成本低且可使微粒集中於樣品載體上。

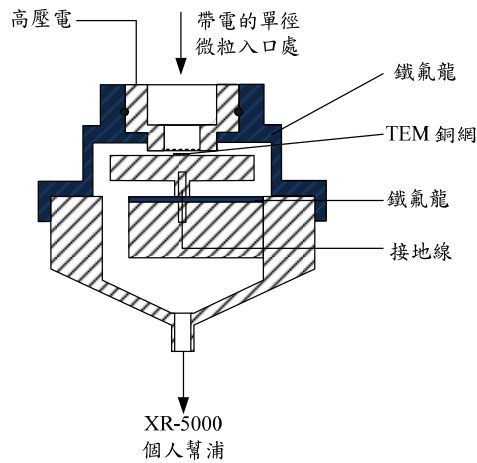


圖 3.17 外加電場式個人奈米微粒採樣器。

根據去年的研究結果顯示由本團隊所研發的外加電場式 PENS 可有效地將微粒集中於載體上，便於顯微鏡觀測。但採樣時的操作流量為 0.3 L/min ，造成採樣時間較長，約為數小時左右。所以本團隊以縮短採樣時間為目標而設計出新的濃縮過濾式奈米採樣器(CNS, microorifice-based concentrated nanoparticle sampler)供製備 TEM 與 SEM 樣品之用，以取代舊的外加電場式個人奈米微粒採樣器。此採樣器包含一個旋風器和一個濃縮微孔過濾器，示意圖如圖 3.18 所示。在本研究中，本採樣器依照後端 CPC 的操作流量(high flow mode)為 1.5 L/min 的操作條件下，所產生的壓損為 $69 \text{ cm H}_2\text{O}$ 。本濃縮過濾式裝置具有一多微孔噴嘴(含 137 個粒徑為 $55 \mu\text{m}$ 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。採樣時在噴嘴下方各放置一片 PCTE(Polycarbonate membrane filter)濾紙及銅網，即可同時將奈米微粒收集至兩種樣本基質。

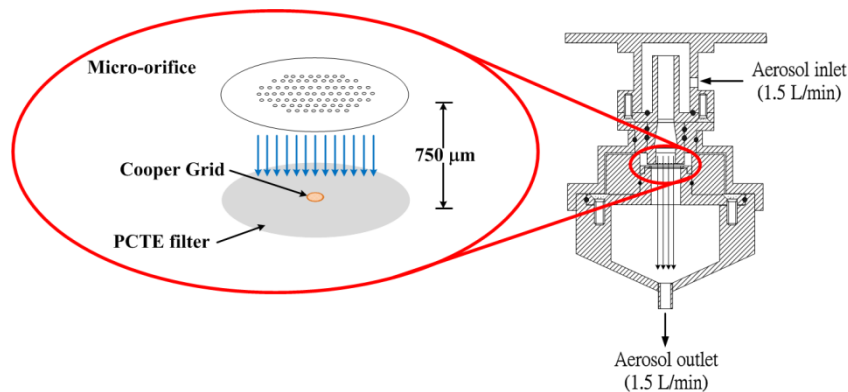


圖 3.18 濃縮過濾式奈米採樣器示意圖。

3.4 細微粒分徑器之適用性評估

在前期的研究中，我們發現了目前國內空品測站所使用的 WINS 衝擊杯會因為維護頻率過低而造成微粒彈跳，進而使下方貝他計質量濃度測值高估的情形。回顧了過去的文獻也發現，目前國際上已有許多學者以微粒負荷能力較佳的 VSCC 旋風器取代了 WINS 衝擊杯。為了提升國內空品監測數據的品質，本研究也將針對 VSCC 在本國的適用性進行探討。

3.4.1 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器實驗室內校正

本研究擬先於實驗室內針對尚未負荷任何微粒的 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器進行校正，並和文獻中的效率曲線及截取直徑作比對，以確認本研究校正結果的正確性。此外，也可利用此一數據和未來分徑器在微粒負荷之後的校正結果作比對，使本研究可評估出微粒負荷對其分徑效果的影響。

本研究利用粒徑範圍介於 0.7 至 10 μm 的微米級 Al_2O_3 固體(QF-Al-8000, Sipernat, Japan)對 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器進行校正，圖 3. 19 為詳細的實驗系統圖。如圖 3. 19 所示， Al_2O_3 微粒係由微小粉末分散器(Small-Scale Powder Dispenser, SSPD, TSI, Model 3433)所產生，並導入混合腔體內和乾淨空氣進行混合。混合後的微粒經由 Kr-85 靜電中和器(TSI Model 3054)去除微粒靜電後再由氣動微粒粒徑分析儀(Aerodynamic Particle Sizer, APS, Model 3321, TSI)量測分徑器上下游的微粒粒徑分佈。分徑器上游微粒粒徑分佈的量測方式為將微粒直接導入 APS 內，由於 APS 原廠設定的流量僅為 5 L/min，故本研究也在分徑器下游多加上一部真空幫浦進行抽氣，使得流量可達分徑器設計值的 16.7 L/min。而下游的微粒粒徑分佈則是將微粒導入分徑器之後再導入下游的 APS 內進行量測，此時真空幫浦也會進行抽氣，讓通過分徑器的總流量也維持在 16.7 L/min。最後由以下公式可計算出可 WINS 衝擊杯或是 VSCC 旋風器的微粒收集效率 η (%)：

$$\eta = \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) \times 100\% \quad (3.10)$$

其中 N_1 和 N_2 分別為 WINS 衝擊杯或是 VSCC 旋風器進口及出口端的微粒數目濃

度。

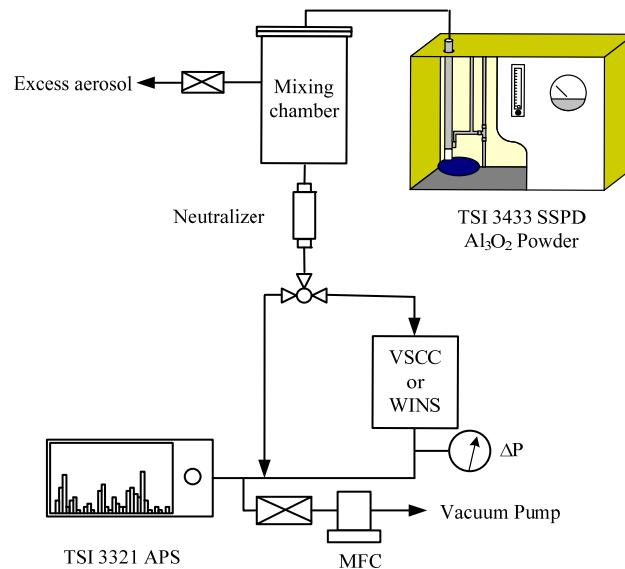


圖 3. 19 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器微粒收集效率曲線校正系統圖。

3.4.2 微粒負荷對分徑效果影響之評估

本研究將以分別裝上 WINS 及 VSCC 的 PM_{2.5} 手動採樣器(Thermo, Model 2000)，在竹東測站同時進行連續多天的現場採樣測試。其中兩分徑器均於每五天進行一次清潔維護，藉由比對連續多天兩者採樣結果間的差異，可評估出 VSCC 及 WINS 衝擊杯用於國內 PM_{2.5} 空氣採樣的分徑器時，其內部微粒負荷量對採樣結果的影響。

3.5 TEOM-FDMS 之細微粒質量測值比對

由前節所回顧的文獻可知，安裝 FDMS (Filter Dynamics Measurements System) 系統的 TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM-FDMS, TEOM 1405-DF, Thermo Science, USA) 為一部可修正採樣正向及負向異常生成物且可較為準確測出微粒質量濃度的即時量測儀器。然而我國目前僅有少數的研究單位引進 TEOM-FDMS，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 TEOM-FDMS 的量測結果進行比對，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。此外，部分文獻也提及大氣相對濕度也會影響質量濃度的測值，尤其在富含硝酸銨(NH₄NO₃)的大氣環境下，故本研究也將針對此一議題進行探討。

3.5.1 TEOM-FDMS 和標準手動採樣方法之質量濃度比對

本研究擬使用美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)中的手動採樣器- Partisol® 2000-WINS 採樣器 (Partisol®-FRM Model 2000 Air Sampler with WINS, Thermo, USA)及雙道 PM₁₀ 採樣器(Dichotomous PM₁₀ sampler, Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA) 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)。採樣地點在新竹市交通大學內，採樣時間每次為 24 小時，採樣濾紙為鐵氟龍濾紙(Teflo R2PL047, Pall Corp., New York, USA)。採樣完畢後，會將濾紙置入一個環境相對濕度控制在 35 ± 2 %且溫度控制在 21 ± 1 °C 的溫濕度調節箱中進行 24 小時的調理，再利用微量天平(Model CP2P-F, Sartorius, Germany)對濾紙進行秤重分析，在秤重過程也會利用靜電消除器(Model CSD-0911, MEISEI, Japan)將濾紙本身所帶的靜電電荷消除，使秤重結果更穩定。

3.5.2 手動採樣誤差之評估

多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器

在上述的比對採樣中，本研究也將加入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) (Liu et al. 2011)進行實驗，以探討採樣及調理過程對中所產生的採樣誤差對細微粒質量濃度及水溶性離子濃度的影響。圖 3. 20 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。

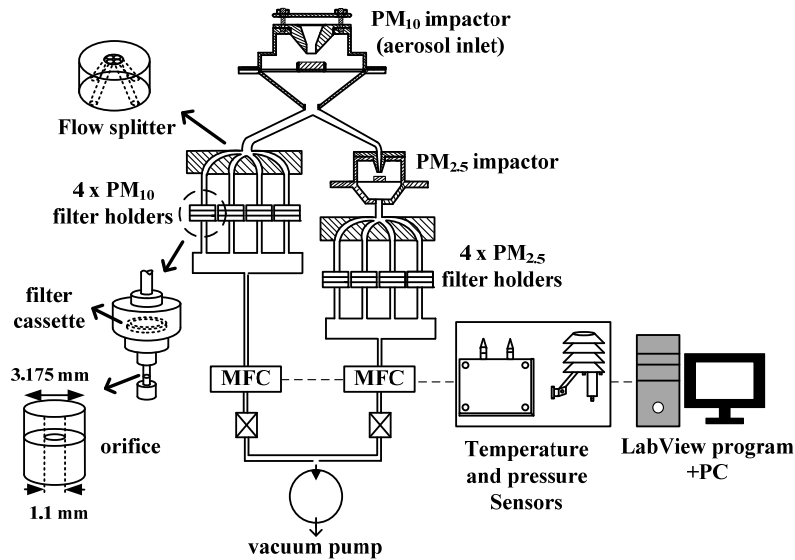


圖 3. 20 MFPPS 示意圖(Liu et al. 2011)。

無機鹽採樣誤差之評估

在該實驗中，MFPPS 其中一個 $PM_{2.5}$ 的採樣頻道將會被置換成多孔金屬片固氣分離器(Porous metal denuder, PMD)(Tsai et al. 2001)。四個 $PM_{2.5}$ 頻道的設定及後續分析方式如表 3. 14 所示。其中頻道 1 所放置的鐵氟龍濾紙(Teflo R2PL037, Pall Corp., New York, USA)在採樣結束後立即萃取，進行水溶性離子濃度分析，代號為 $PM_{2.5, MT0}$ (M: MFPPS, T:Teflon filter, 0 表示立即分析，調理時間為 0 天)；頻道 2 所放置的鐵氟龍濾紙則和一般手動採樣分析程序相同，先進行 24 小時調理後再進行秤重和水溶性離子分析，該頻道的採樣結果代號為 $PM_{2.5, MT1}$ (其中 M 和 T 和上述相同，1 則表示濾紙於調理 1 天後進行離子分析)；頻道 3 內的鐵氟龍濾紙則是在調理 24 小時之後進行秤重，之後每隔一天再進行秤重，直至第五天的秤重之後再作水溶性離子分析，其代號為 $PM_{2.5, MT5}$ (5 表示調理 5 天之後進行離子分析)；頻道 4 的 PMD 內則是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，代號為 $PM_{2.5, MdT}$ (其中 M 表示 MFPPS, d 表示 Denuder, T 則表示鐵氟龍濾紙)；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及鹼性氣體，以修正採樣負誤差，其代號分別為 $PM_{2.5, MdN}$ 及 $PM_{2.5, MdG}$ (N 及 G 分別表示尼龍及玻璃纖維濾紙)。

表 3. 14 評估手動採樣器無機鹽採樣誤差時，MFPPS 中各採樣頻道的設定及分析方法。

頻道	採樣頻道配置	後續分析方式	代號
1	鐵氟龍濾紙	採樣後直接進行萃取分析。	$PM_{2.5, MT0}$
2	鐵氟龍濾紙	置於恆溫濕箱內進行 24 小時調理，秤重之後再進行萃取分析。	$PM_{2.5, MT1}$
3	鐵氟龍濾紙	置於恆溫濕箱內進行 24 小時調理，秤重之後再繼續調理 96 小時，再進行萃取分析。	$PM_{2.5, MT5}$
4	多孔金屬片固氣分離器	內部所有濾紙均於採樣結束後直接進行萃取分析。	鐵氟龍濾紙： $PM_{2.5, MdT}$ 尼龍濾紙： $PM_{2.5, MdN}$ 玻璃纖維濾紙： $PM_{2.5, MdG}$

採樣結束後，本研究會將多孔金屬片放入低壓血清瓶中並加入 15 mL 超純水，利用低壓真空抽氣(0.2 atm)輔以超音波震盪萃取 30 分鐘。而置於鐵氟龍濾紙後方的兩張濾紙則分別置於 30 mL 的超純水中，輔以超音波震盪萃取 60 分鐘。待萃取結束後再分別以離子層析儀對萃取液進行分析。

實驗結束後，各個頻道的採樣結果可進行相互比較，以評估採樣誤差，各個頻道的比對方式及評估的項目如下所示：

- (1) $PM_{2.5, MT1}$ 、 $PM_{2.5, D}$ 和 $PM_{2.5, W}$ ：確保 MFPPS 所採集之 $PM_{2.5}$ 濃度的準確度。
- (2) $PM_{2.5, MT0}$ 、 $PM_{2.5, MT5}$ 及 $PM_{2.5, MT1}$ ：評估大氣 $PM_{2.5}$ 濾紙樣本經過不同調理秤重時間後，其質量濃度的變化以及 5 天之後水溶性離子濃度揮發的情形。

- (3) $PM_{2.5, MT0}$ 、 $PM_{2.5, MdT}$ 、 $PM_{2.5, MdN}$ 及 $PM_{2.5, MdG}$ ：評估採樣過程中無機鹽揮發量及此揮發量對 $PM_{2.5}$ 質量濃度的影響。
- (4) $PM_{2.5, MdN}$ 及 $PM_{2.5, MdG}$ 和 $PM_{2.5, Fr}$ ：評估自動監測及手動採樣在採樣過程中所產生的誤差。
- (5) $PM_{2.5, MT1}$ 和 $PM_{2.5, Md(G+N)}$ 的總合為 **PMD** 對採樣過程中產生之誤差做修正後的手動採樣結果，之後以 $PM_{2.5, Md}$ 表示之。

有機碳誤差之評估

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)。此外，本研究在上述的無機鹽類採樣誤差實驗結果中也發現，以 **PMD** 進行手動採樣所測得的總無機鹽類揮發量會略低於 **TEOM-FDMS** 參考流中所測得的總揮發性物質濃度，本研究推測此手動採樣較自動監測低估的部分應是未量測 **OC** 所致(詳見第四章結果與討論)。基於上述原因，本研究將針對 **MFPPS** 頻道 3 作修改，以進一步量測 **POC** 於採樣過程中的揮發量。修改方式如下圖 3. 21 所示，氣流進入 **MFPPS** 頻道 3 之後會先通過一個 **VOC** 固氣分離器，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，最後再放置一片石英濾紙，用來吸附 **POC** 揮發產生之 **OC** 氣體。

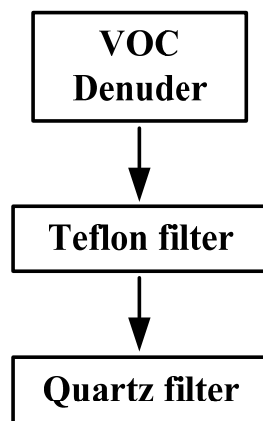


圖 3. 21 **MFPPS** 頻道 3 修改成揮發 **POC** 量測模組示意圖。

在此使用鐵氟龍濾紙而非石英濾紙來收集微粒的主要因為為了維持該頻道的濾紙在採樣過程的條件，如濾紙材質、壓損及面速度，和頻道 4 中的 **PMD** 相同，

以確保兩頻道內濾紙上所收集的 POC 揮發量相當。另一原因為採樣後，該片鐵氟龍濾紙還是可進行上述於不同調理時間對微粒揮發量評估的實驗。

關於上述放置於鐵氟龍濾紙後方用來吸附氣態 OC 的濾材，本研究原先參考過去文獻(Subramanian et al. 2004; Grover et al. 2008; Grover et al. 2009)，欲使用塗敷活性碳的玻璃纖維濾紙(Carbon impregnated glass fiber filter, CIG)，但詢問多家廠商後仍無法購得該款濾紙。後來改嘗試採用 VOC 固氣分離器內的碳濾紙片(Carbon impregnated filter, CIF)，在使用前，本研究也將該濾紙放入實驗室的高溫爐內，測試其是否有可能會傷害儀器的情况發生如燃燒，測試結果如圖 3.22 所示。結果顯示，濾紙在經過 300 °C 烘烤後並無明顯的改變，但經過 400 °C 烘烤 15 分鐘後濾紙表面已有些許灰燼產生，當溫度升高至 450 °C 烘烤 15 分鐘後，大部分濾紙已成灰燼，相同溫度烘烤至 30 分鐘後，所有濾紙已燒成灰燼。由於分析 CIF 時，OC/EC 監測儀內的溫度需加熱至 400 °C 左右才能將樣本中所有的氣態 OC 燒出(Grover et al. 2008; Grover et al. 2009)。由上述烘烤濾紙測試的結果可看出濾紙在 400 °C 時已有灰燼產生，表示濾紙曾有燃燒現象，為了確保儀器不受損，固本研究將先參考過去學者使用石英濾紙吸附前端濾紙上微粒所揮發出 OC 的方式(李，101 年度)，暫以石英濾紙取代 CIF 濾紙進行後續的實驗。石英濾紙在採樣前也會置於高溫爐中，以 900 °C 高溫烘烤 4 小時，以去除石英濾紙內可能殘留的碳成分。

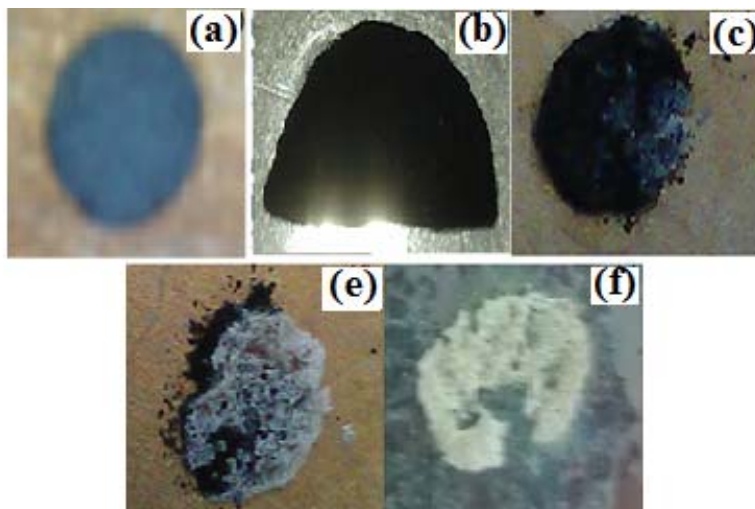


圖 3.22 CIF 濾紙在經過不同烘烤溫度變化情形。(a) 300 °C 烘烤 15 分鐘、(b) 400 °C 烘烤 15 分鐘、(c) 400 °C 烘烤 30 分鐘、(d) 450 °C 烘烤 5 分鐘、(e) 450 °C 烘烤 30 分鐘。

3.6 評估氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒之可行性

本團隊目前已於 Atmospheric Chemistry and Physics、Journal of Geophysical Research-Atmospheres、Environmental Science and Technology 及 Aerosol Science and Technology 等國際知名期刊收集了 89 篇和 AMS 相關之文獻，包含了 62 篇主要著重在 AMS 技術或理論的探討，以及 27 篇著重在 AMS 環境中應用的相關研究。本團隊將上述文獻整理成回顧論文，交由環保署未來規劃相關工作之用。

3.7 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

本章節內容包括國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析的結果與討論、LA-ICP-MS 之分析技術開發、不規則微粒物理特性之探討、細微粒分徑器之適用性評估、細微粒之手動與即時監測間誤差之探討及氣膠質譜儀(AMS)相關之文獻回顧。

4.1 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析

本團隊自今年 3 月起至期末報告前已完成 58 次空品測站採樣，分別為新莊測站 15 次、中山測站 20 次以及竹東測站 23 次，進度已超出本期計畫 36 站次採樣的目標。其中新莊測站於今年 4 月中至 7 月中進行測站搬遷作業，因此採樣次數較少。在本章節中，本研究將會把前期計畫的數據加入並進行統整分析，這些數據加入之後，新莊、中山及竹東所累積的數據分別為 38、41 及 42 筆，共 121 筆。在各個測站的採樣結果方面，本研究將探討 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 的季節變化、平均質量粒徑分布、微粒中水溶性離子及金屬成分以及利用 PMF 分析微粒的污染物來源。此外，本團隊於前期計畫中也發現空品測站之 PM 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 空品測站採樣分析結果

微粒軌跡之季節性變化

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。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 2012 秋季(至 10 月)的逆軌跡運算結果。由圖可看出，這段期間內除了 2011 及 2012 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。

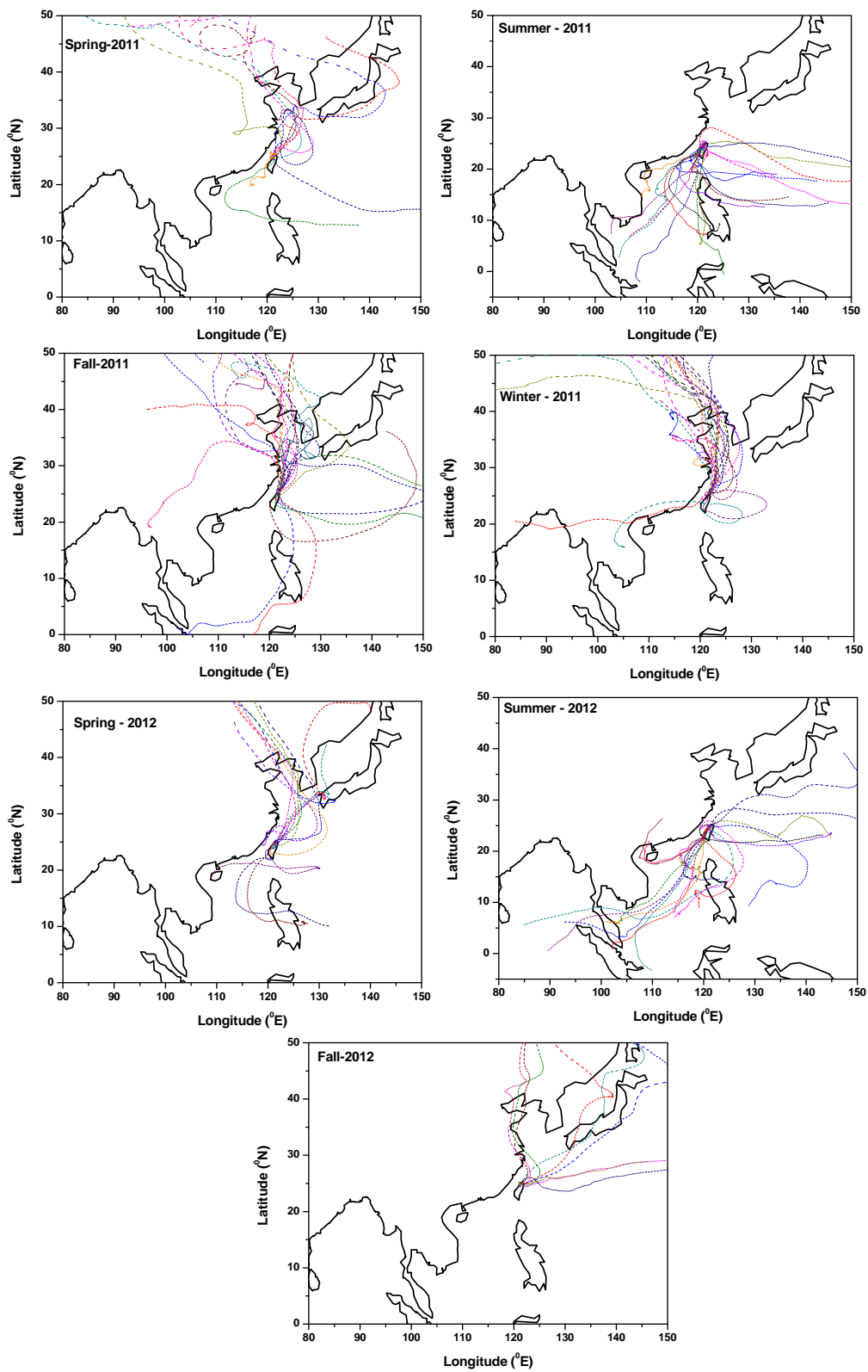


圖 4.1 2011 年春季至 2012 年秋季的七日平均微粒逆軌跡運算結果。

微粒質量濃度

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。由圖 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。此外，由該圖也可看出 CO 在這 2012 年春季的濃度也較高，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，因此推測另一造成此段期間 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 濃度升高的原因為該測站附近的大氣循環不良。Chang et al. (2010)分析 2002 至 2008 年新莊超級測站的空氣品質數據時，也曾發現類似的結果。觀察該測站 $PM_{0.1}$ 的數據則可看出 $PM_{0.1}$ 和 CO 濃度有相同的變化趨勢，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。

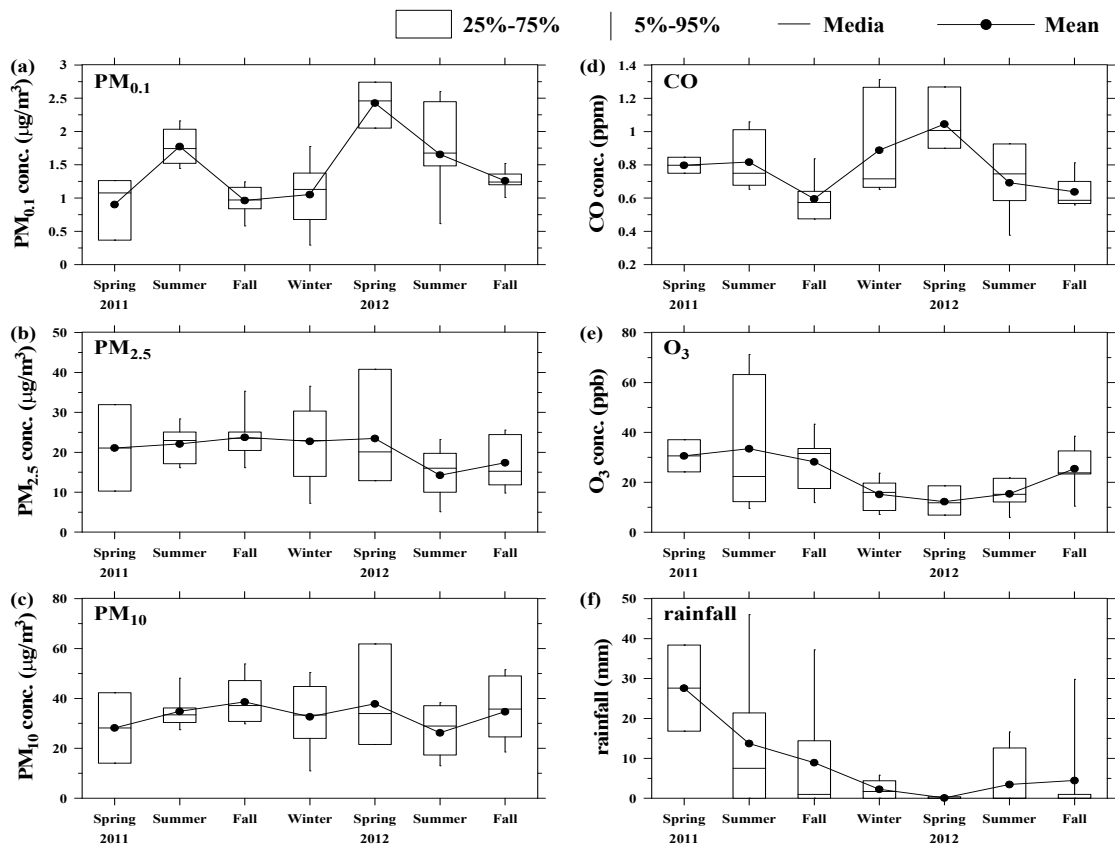


圖 4.2 中山測站(a) $PM_{0.1}$ 、(b) $PM_{2.5}$ 、(c) PM_{10} 、(d)CO、(e) O_3 及(f)雨量的季節性分佈。

觀察圖 4. 3 可看出新莊測站的 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 在 2011 及 2012 年春季均有較高的現象，其中在 2011 和 2012 年春季 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 的濃度分別為 35.60 及 24.29 和 29.60 及 19.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。除了和上述中山測站相同，PM₁₀ 及 PM_{2.5} 主要均由長程傳輸的 AD 以及由通風不良以致 CO 濃度升高所造成之外，由該圖也可看出 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 的變化趨勢也和 O₃ 類似。由於 O₃ 為光化反應的指標污染物，故可推測光化反應也是該測站 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 的貢獻來源。觀察該測站 PM_{0.1} 的數據則可看出，除了 2011 年夏季之外，其餘季節的 PM_{0.1} 變化情形均和 CO 及 O₃ 濃度變化情況呈現相同的趨勢，故推測 PM_{0.1} 主要是由汽機車排放以及光化反應所貢獻。

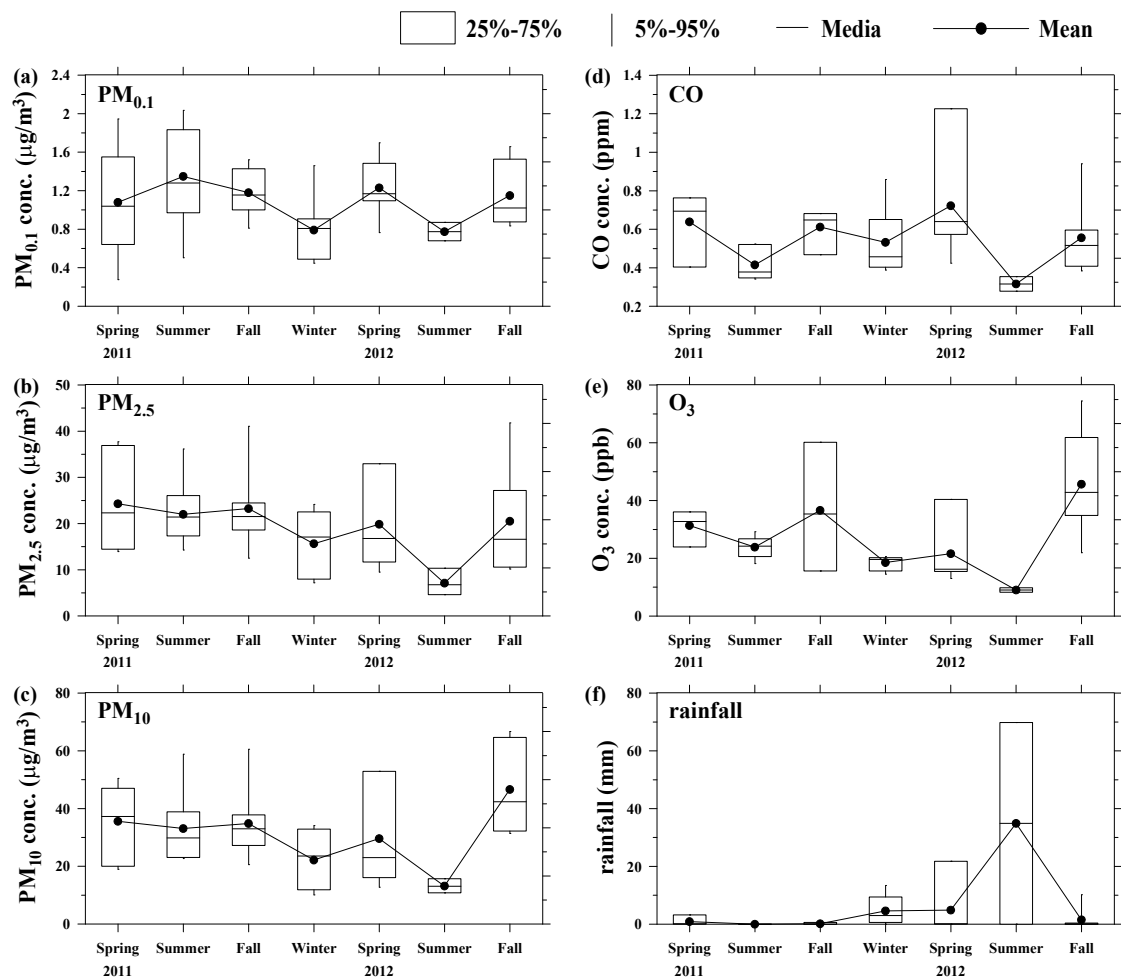


圖 4. 3 新莊測站(a)PM_{0.1}、(b) PM_{2.5}、(c) PM₁₀、(d)CO、(e)O₃ 及(f)雨量的季節性分佈。

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 $PM_{2.5}$ 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 大陸長程傳輸及通風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 年春季的採樣期間的平均降雨量都偏高，故本研究推測降雨是造成 2011 年春季測出較低 PM 濃度的主因。觀察該站 $PM_{0.1}$ 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 $PM_{0.1}$ 的主要貢獻來源。

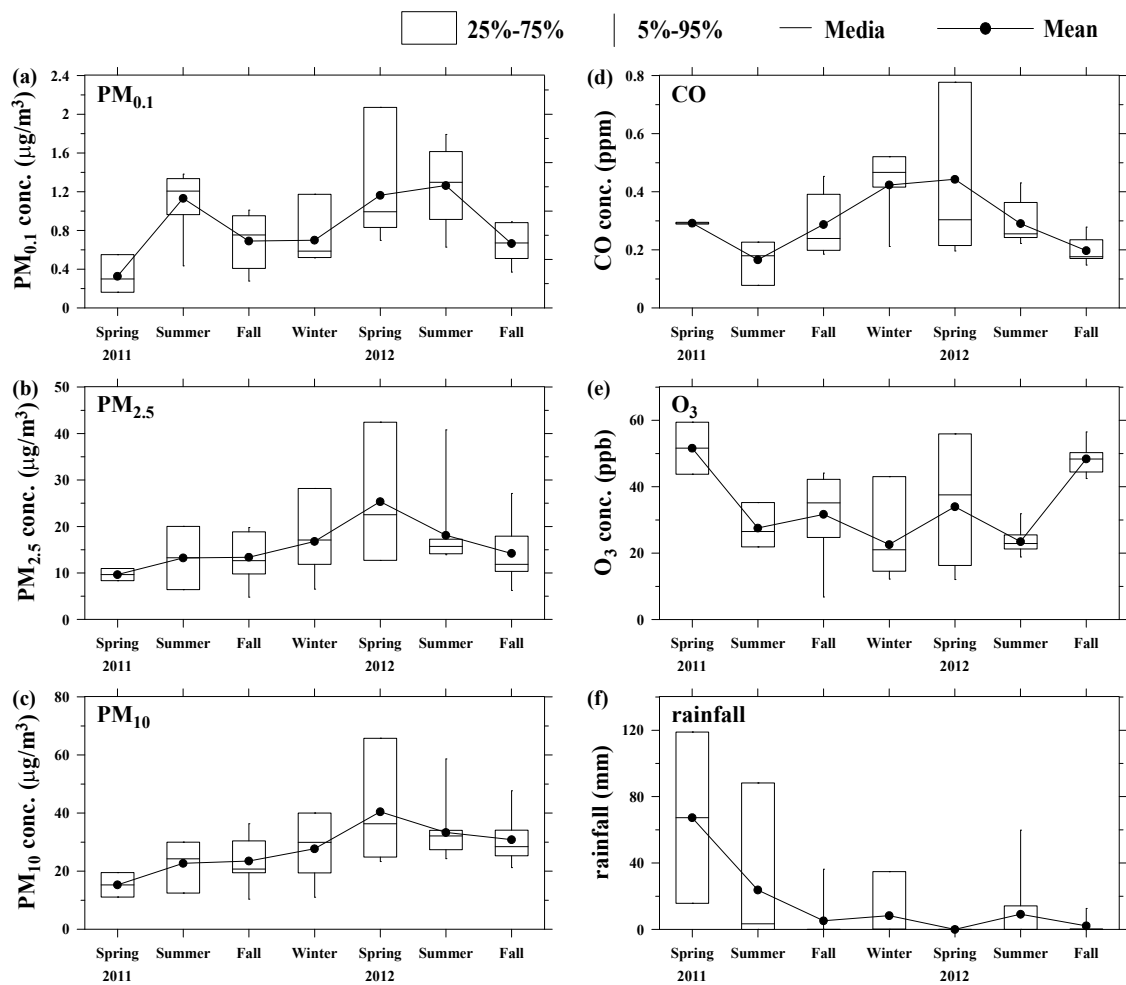


圖 4. 4 竹東測站(a) $PM_{0.1}$ 、(b) $PM_{2.5}$ 、(c) PM_{10} 、(d)CO、(e) O_3 及(f)雨量的季節性分佈。

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布平均值。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，其餘的質量粒徑分布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 0.41 與 3.95、0.34 與 5.42 及 0.44 與 5.29 μm 。中山測站 2011 年春季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(h)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。分析奈米微粒的數據則發現，新莊、中山及竹東的年平均 $\text{PM}_{0.1}$ 值分別為 1.12、1.38 及 0.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由於交通排放源也會產生大量奈米微粒，此結果也和新莊及中山站附近交通較為繁忙，中山測站較接近路邊，竹東測站交通流量較低之環境現況符合。

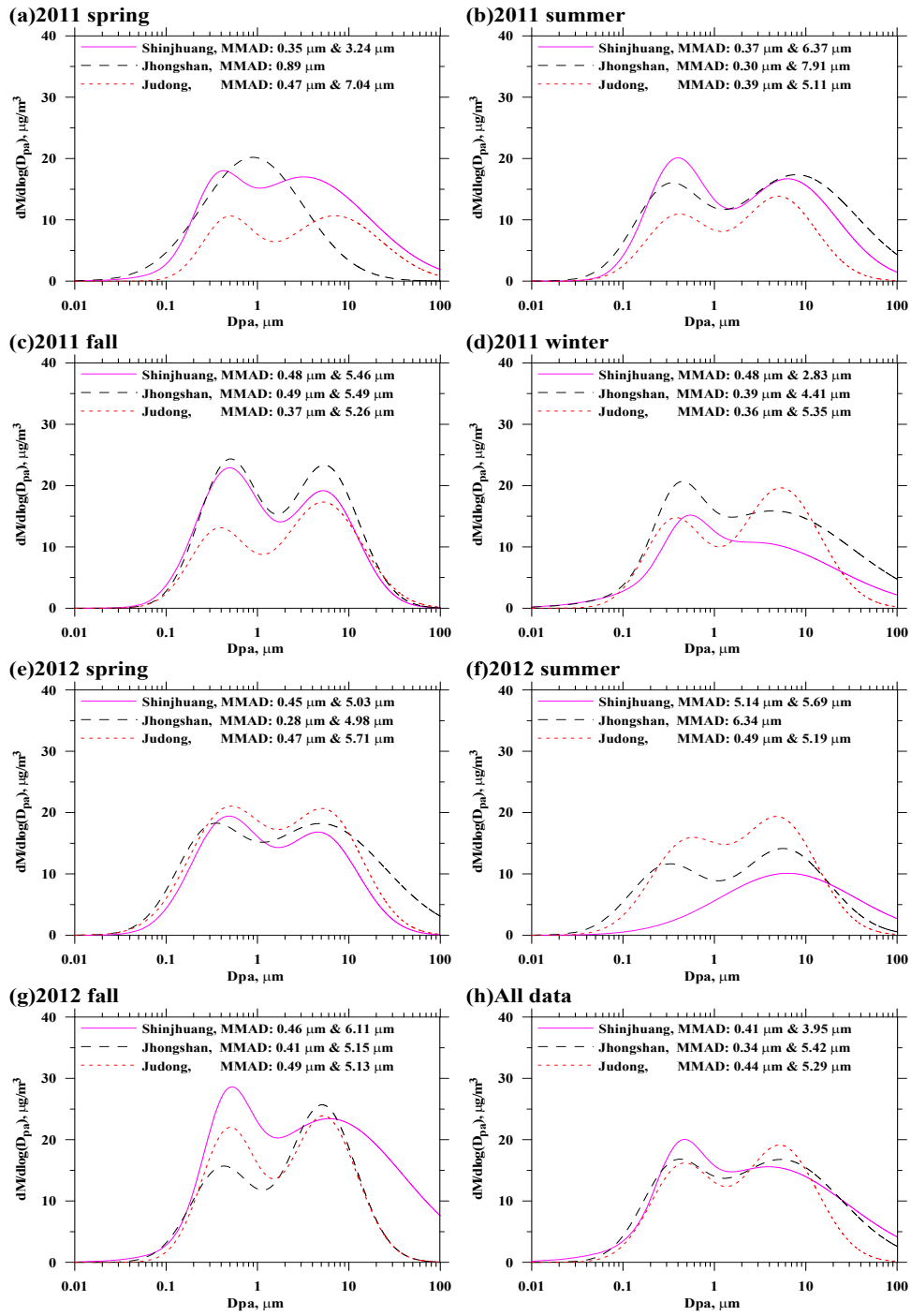


圖 4.5 新莊、中山及竹東 3 個測站所量測的質量濃度分佈季節性變化圖。

4.1.2 微粒化學成分分析

微粒水溶性離子濃度

圖 4.6 至圖 4.8 分別為三個測站於各個季節中的 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中水溶性離子成分的質量濃度。由結果可看出，新莊站及中山站 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 離子佔質量濃度的比例相當接近，平均介於 32 至 35 % 之間，此比例和 Chen et al. (2010) 於道路旁的採樣結果相近。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 16.7 % 明顯低於新莊站的 25.1 %，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 PM₁₀、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 43.0 %、47.3 及 27.0 %。於該測站採集到的樣本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，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，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)。

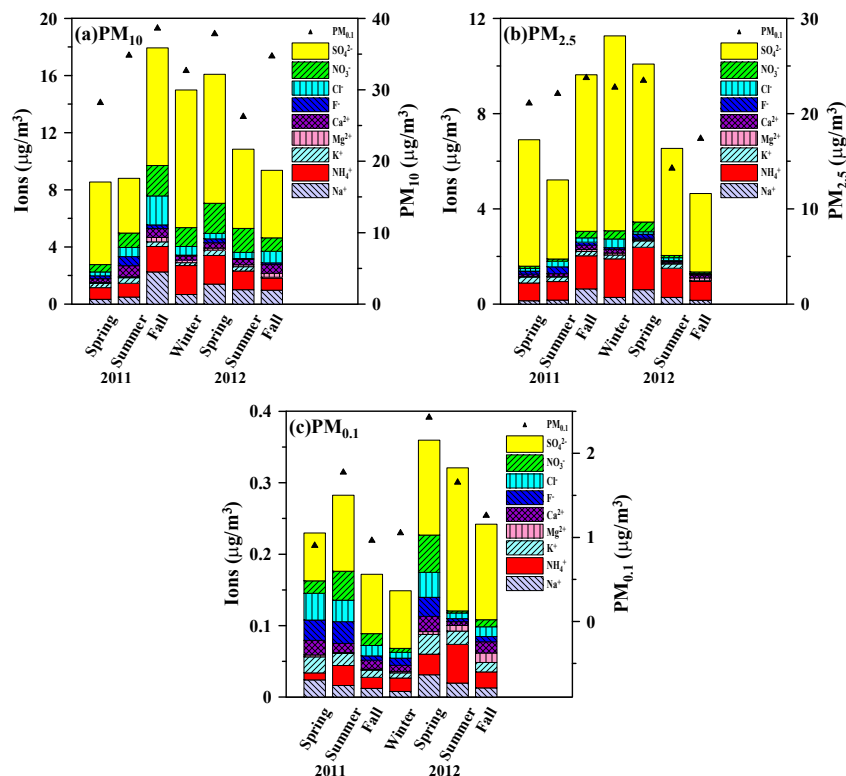


圖 4.6 中山測站(a)PM₁₀、(b)PM_{2.5} 及(c)PM_{0.1} 微粒中水溶性離子成分的季節分佈。

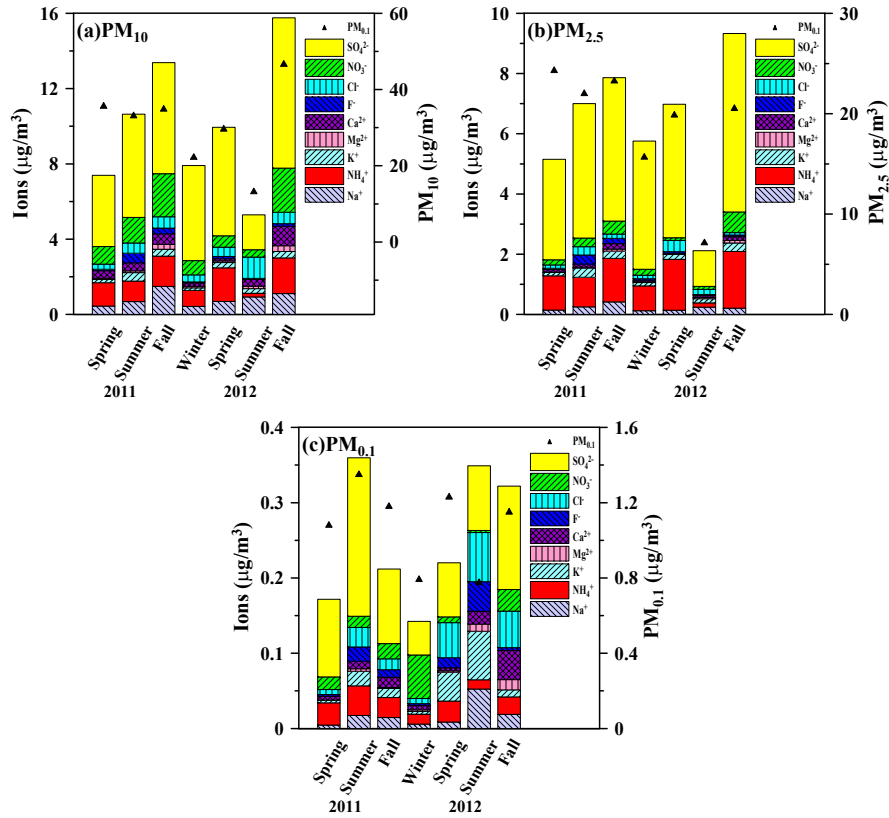


圖 4.7 新莊測站(a)PM₁₀、(b)PM_{2.5} 及(c)PM_{0.1} 微粒中水溶性離子成分的季節分佈。

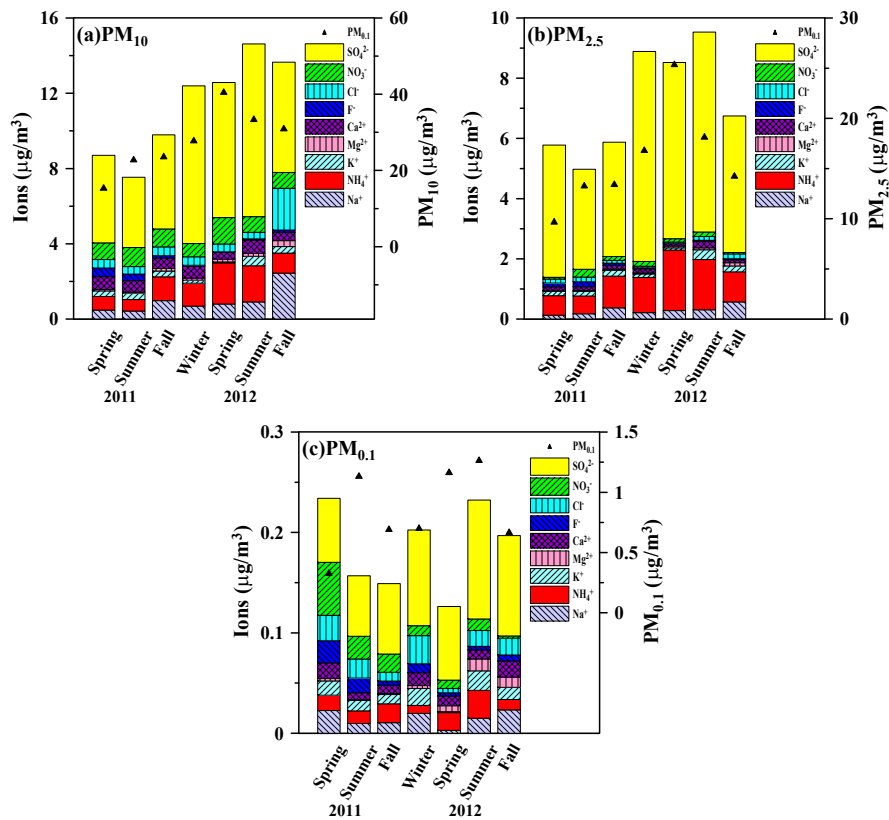


圖 4.8 竹東測站(a)PM₁₀、(b)PM_{2.5} 及(c)PM_{0.1} 微粒中水溶性離子成分的季節分佈。

觀察三個測站的離子濃度，可發現所有離子中均以 SO_4^{2-} 所佔比例最高，過去許多大氣採樣的研究也均有類似的結果(Kim et al. 2003; Connell et al. 2005; Cheng et al. 2010; Chen et al. 2010)。另外也可發現 SO_4^{2-} 在三個測站 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及 $\text{PM}_{0.1}$ 總離子質量濃度中所佔比例均相當接近，分別為 53-55 %、66-71 % 及 44-48 %。由於 SO_4^{2-} 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- SO_4^{2-} 濃度(Seinfeld and Pandis, 1998)：

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

其中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 及 $[\text{Na}^+]$ 分別為本研究所測得的 SO_4^{2-} 及 Na^+ 離子濃度，計算結果如表 4.1 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。然而這些數據中仍有少數幾筆 nss- SO_4^{2-} 佔總 SO_4^{2-} 的比例相對較低的情況，分別為新莊測站在 2012 夏季以及竹東測站在 2012 秋季的數據，顯示此兩測站樣本中含有相對較多的海鹽。由圖 4.1 逆軌跡運算的結果推知此兩季的海鹽分別由台灣南方的南海以及東北方日本海及東海所貢獻。

表 4.1 (a)新莊、(b)中山及(c)竹東測站各季節 $\text{PM}_{0.1}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_{10} 微粒中水溶性離子 nss- SO_4^{2-} 濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)及比例(%)。

(a)新莊		$\text{PM}_{0.1}$	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}
		nss- $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$
2011	Spring	0.99	0.99	0.97
	Summer	0.98	0.99	0.97
	Fall	0.96	0.98	0.94
	Winter	0.97	0.99	0.98
2012	Spring	0.97	0.99	0.97
	Summer	0.85	0.95	0.88
	Fall	0.96	0.99	0.97

(b)中山		PM _{0.1}	PM _{2.5}	PM ₁₀
		nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻
2011	Spring	0.91	0.99	0.99
	Summer	0.96	0.99	0.97
	Fall	0.96	0.98	0.93
	Winter	0.98	0.99	0.98
2012	Spring	0.94	0.98	0.96
	Summer	0.98	0.98	0.96
	Fall	0.99	1.00	0.99

(c)竹東		PM _{0.1}	PM _{2.5}	PM ₁₀
		nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻
2011	Spring	0.91	0.99	0.97
	Summer	0.96	0.99	0.97
	Fall	0.96	0.98	0.95
	Winter	0.95	0.99	0.98
2012	Spring	0.99	0.99	0.97
	Summer	0.97	0.99	0.98
	Fall	0.89	0.96	0.85

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。

陰陽離子當量平衡

圖 4.9 為三個測站 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中水溶性離子當量平衡的關係圖。在 9/25 前的採樣，樣本由採樣點運送至實驗室的過程中均以常溫保存，且樣本有時會延宕至 2 至 3 天以上才萃取進行水溶性離子分析，圖 4.9 中三角形符號為 9/25 前的當量平衡結果，由圖可看出雖然大部分的數據都在 ± 20 % 的範圍之內，但仍有少部分的 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 數據有陰陽離子當量濃度誤差高於 20 % 的情況，其中 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本的平均 A/C 比分別為 0.996 ± 0.108、1.091 ± 0.155 及 1.021 ± 0.189。為了讓陰陽離子當量濃度有更佳的平衡結果，本研究也在 9/25 之後使用攜帶型冰箱將樣本從採樣點運送至實驗室的過程中以 -18 °C 的低溫環境保存，且針對樣本的分析時間點作嚴格控管，所有樣本均在 24 小時調理秤重後即進行萃取分析，圖 4.9 中的菱形符號為樣本保存程序做上述改善後的陰陽離子當量濃度平衡結果。結果

顯示，陰陽離子當量濃度誤差均有降低的情況，其中 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本的平均 A/C 比分別為 0.996 ± 0.102、1.035 ± 0.090 及 1.010 ± 0.106。

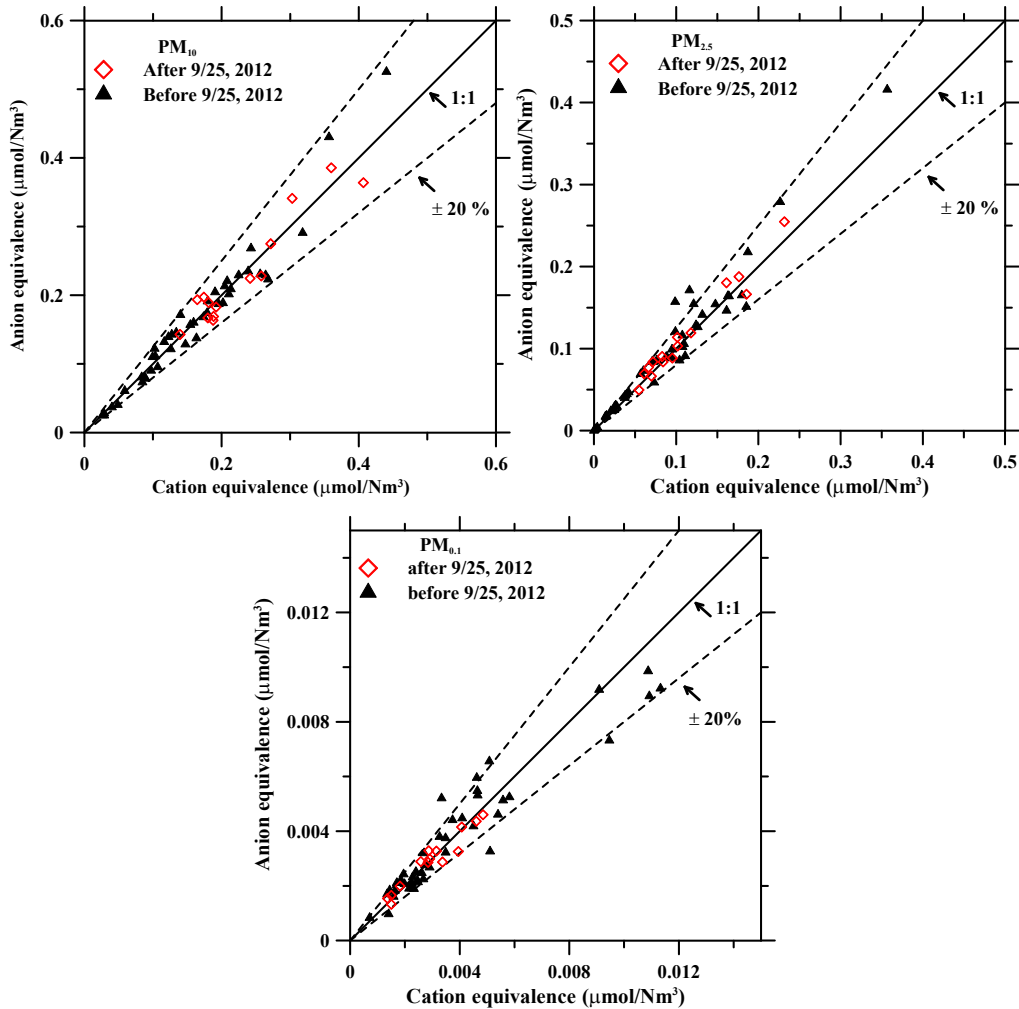


圖 4. 9 9/25 前後 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 水溶性離子當量平衡關係圖。(註：9/25 後，樣本由採樣點運送至實驗室過程均以 -18 °C 冰箱保存，且在秤重後立即進行水溶性離子成份分析。)

微粒中的金屬元素濃度

圖 4. 10 新莊測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)為新莊測站各元素在 PM_{0.1}、PM_{2.5} 及 PM₁₀ 三種粒徑中的季節分佈，Al、Fe、Ti 在 PM₁₀ 中都是以 2011 年春季的平均濃度最高，濃度分別為 964、742、73 ng/m³，Ca 則是以 2012 年秋季的濃度最高，平均濃度為 988 ng/m³。而 2012 年春、夏季的濃度明顯較 2011

年來的低，應與 2012 年春、夏季的雨量較高有關。樣本標準偏差值較大的原因應是部份季節的樣本數量較少(下雨、測站搬遷)所致。

新莊站各元素於不同粒徑之比例如圖 4. 11，Al、Fe、Ca、Ti 這四個元素主要都分佈在粗粒徑的部分，比例約佔 64~79%。由圖 4. 12 新莊測站各元素之地殼富集值可看出，Fe、Ti、Ca 等元素在不同粒徑的地殼富集值均接近 1，代表這幾個元素都是以地殼來源為主。由資料顯示，此三個元素的地殼富集值於各測站春季 PM₁₀ 中均有下降的趨勢，顯示春季仍是大陸沙塵影響較明顯的季節(Uematsu et al. 2002; Zhao et al. 2007; Hsu et al. 2008)。此外，Al、Fe、Ca、Ti 在 2011 年秋季 PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例明顯較高於其他季節，但是由這些元素地殼富集值都接近於 1 的結果看來，應是受到當地揚塵所影響。

新莊站的 Na 在 PM₁₀ 中平均濃度最高的季節是 2011 年的秋季(1295 ng/m³)，Mg 在 PM₁₀ 中平均濃度最高的季節是 2011 年的春季(216 ng/m³)，其粒徑分佈以粗粒徑為主，比例約為 70~72%。元素 K 具多重來源的特性(Andreae 1983; Chester 1990; Lee et al. 2005; Hsu et al. 2009)，在 PM₁₀ 中平均濃度最高的季節是 2012 年的秋季(390 ng/m³)，其 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例分別為 1%、49%，粗細粒徑的比例各約一半，若以季節變化來看，PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例在冬季時較高(約 68%)，而夏季時較低(28~56%)，此與 Hsu et al.(2009)的研究結果相似，冬季來自污染源的 K 伴隨東北季風南下，使細粒徑的比例明顯增加，而在夏季時，主要是受到當地或自然來源的 K 所影響。

污染來源的元素 Zn、Cu、Pb 則是以細粒徑為主，PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例分別為 1~3%、50~65%。Cu 在 PM_{2.5} 中平均濃度最高的季節與濃度分別為 2011 夏季(10 ng/m³)、Zn 則是 2011 春季(57 ng/m³)與 Pb 為 2012 秋季(27 ng/m³)。由圖 4. 12 也可看到這三個元素在各粒徑的地殼富集值均遠大於 1，且在細粒徑的富集值較高於粗粒徑，此結果與 Zhang et al.(2010), Lee and Hieu (2011)的結果一致，污染源的元素主要來自汽機車與工業所排放的廢氣及燃煤等來源，而這些都集中在細顆粒的部份(Moreno et al. 2008; Zhang et al. 2010; Lee and Hieu 2011)。此外，新莊站 2012 年春、夏季的降雨對大氣中的氣膠顆粒產生清除效應，因此造成各元素的濃度明顯下降。

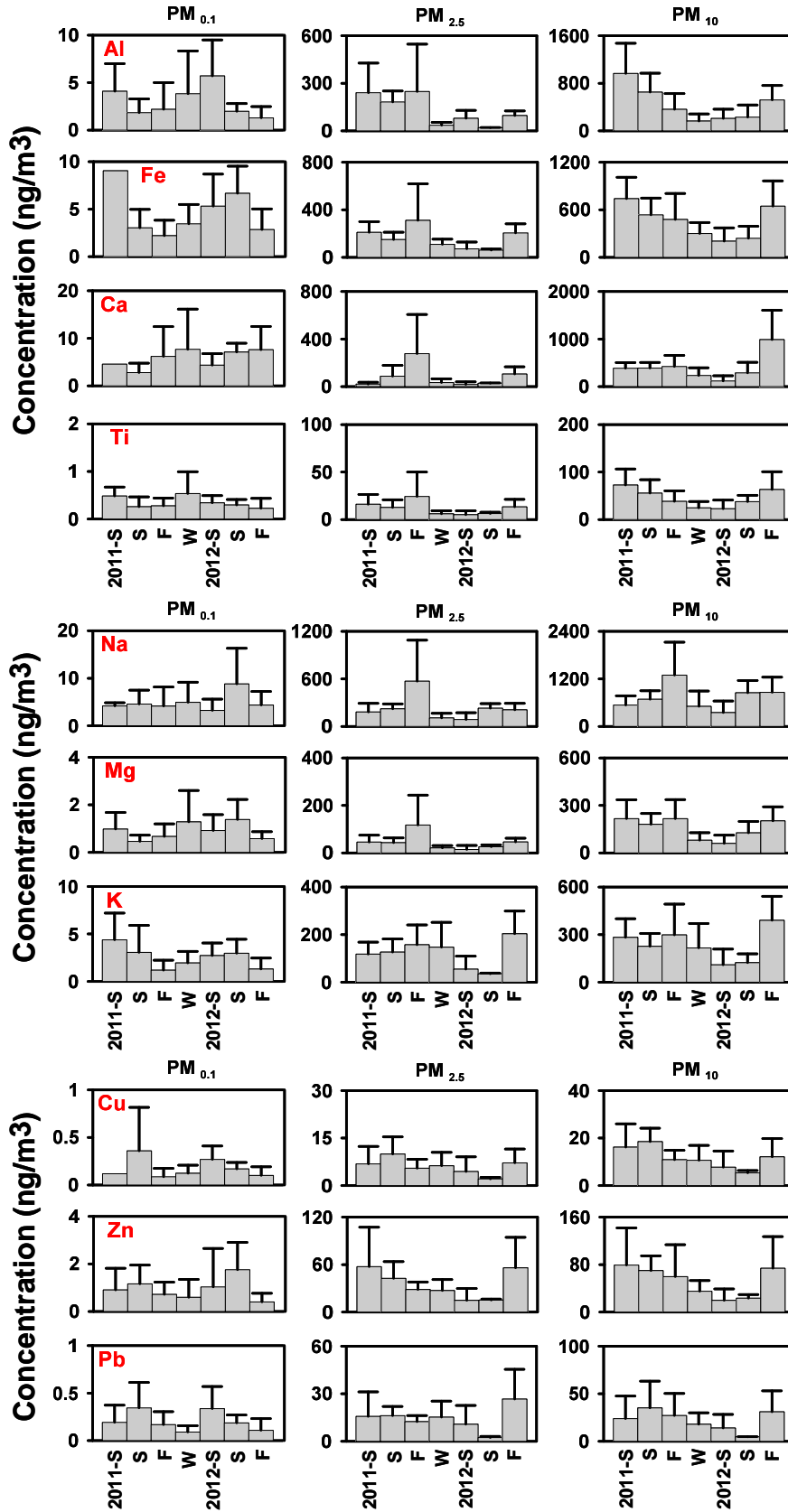


圖 4. 10 新莊測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)

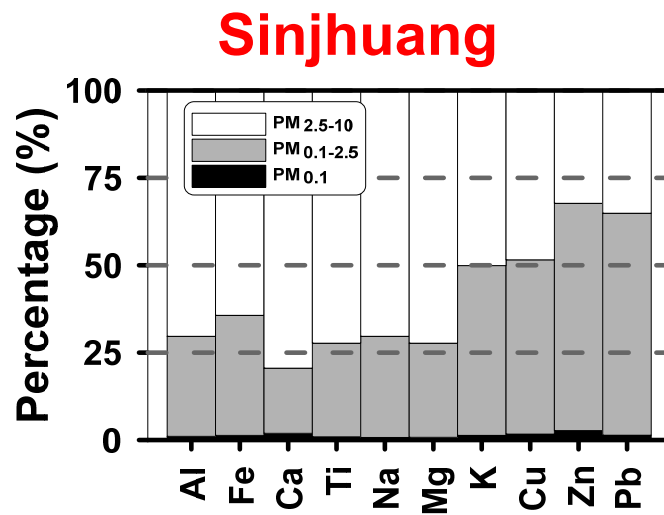


圖 4.11 新莊測站各元素於不同粒徑之比例

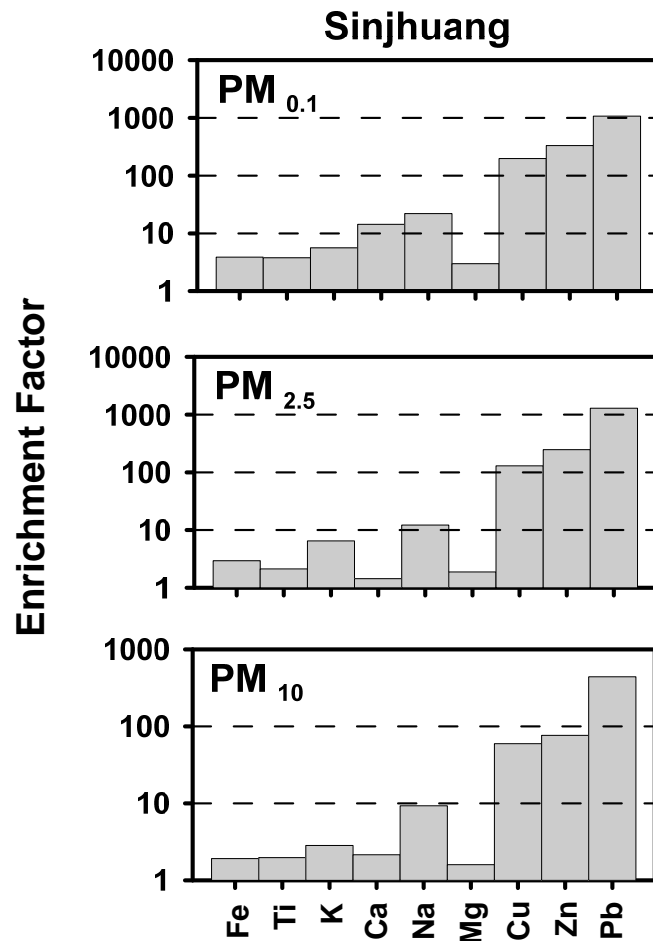


圖 4.12 新莊測站各元素之地殼富集值

圖 4. 13 為中山測站各元素在 $PM_{0.1}$ 、 $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 三種粒徑中的季節分佈， PM_{10} 中的 Al 以 2011 年的春季平均濃度最高(528 ng/m^3)，Fe、Ti 以 2011 的夏季較高，平均濃度分別為 542 、 50 ng/m^3 ，而 Ca 以 2012 的秋季最高(873 ng/m^3)，各元素的平均濃度均比新莊站略低，此外，中山站 Fe、Ti 的最高濃度出現在夏季，與新莊站的春季不同。由圖 4. 14 中山測站各元素於不同粒徑之比例來看，地殼來源的 Al、Fe、Ca、Ti 其粗粒徑佔 PM_{10} 的比例約為 60~71%，與新莊站的比例相似。且 Fe、Ca、Ti 於 2011 夏、秋季時， $PM_{2.5}$ 的比例有升高的趨勢，推測與新莊站同樣是受到當地揚塵影響所致。

Na、Mg 以 2011 年秋季的濃度最高，平均濃度為 2090 、 294 ng/m^3 ，濃度略高於新莊站，其比值(0.14)與海水平均成分比值(0.12)相近。此外， $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 佔 PM_{10} 的比例分別為 1%、34~36%，與新莊站的比例相近。元素 K 其 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 佔 PM_{10} 的比例分別為 1%、53%，其 PM_{10} 的平均濃度以 2011 年秋季的平均濃度最高(355 ng/m^3)，由圖 4. 15 可看到 K 在 $PM_{0.1}$ 與 $PM_{2.5}$ 的地殼富集值均接近 10，與新莊站相似，顯示細粒徑的部份可能來自汙染或其他非地殼來源。

中山站 Zn、Cu、Pb 其 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 佔 PM_{10} 的比例分別為 1~2%、45~75%，皆以細粒徑為主， $PM_{2.5}$ 中 Zn 及 Cu 平均濃度最高的季節都是 2011 年夏季，濃度分別是 28 及 11 ng/m^3 ，而 Pb 為 2011 冬季(20 ng/m^3)。

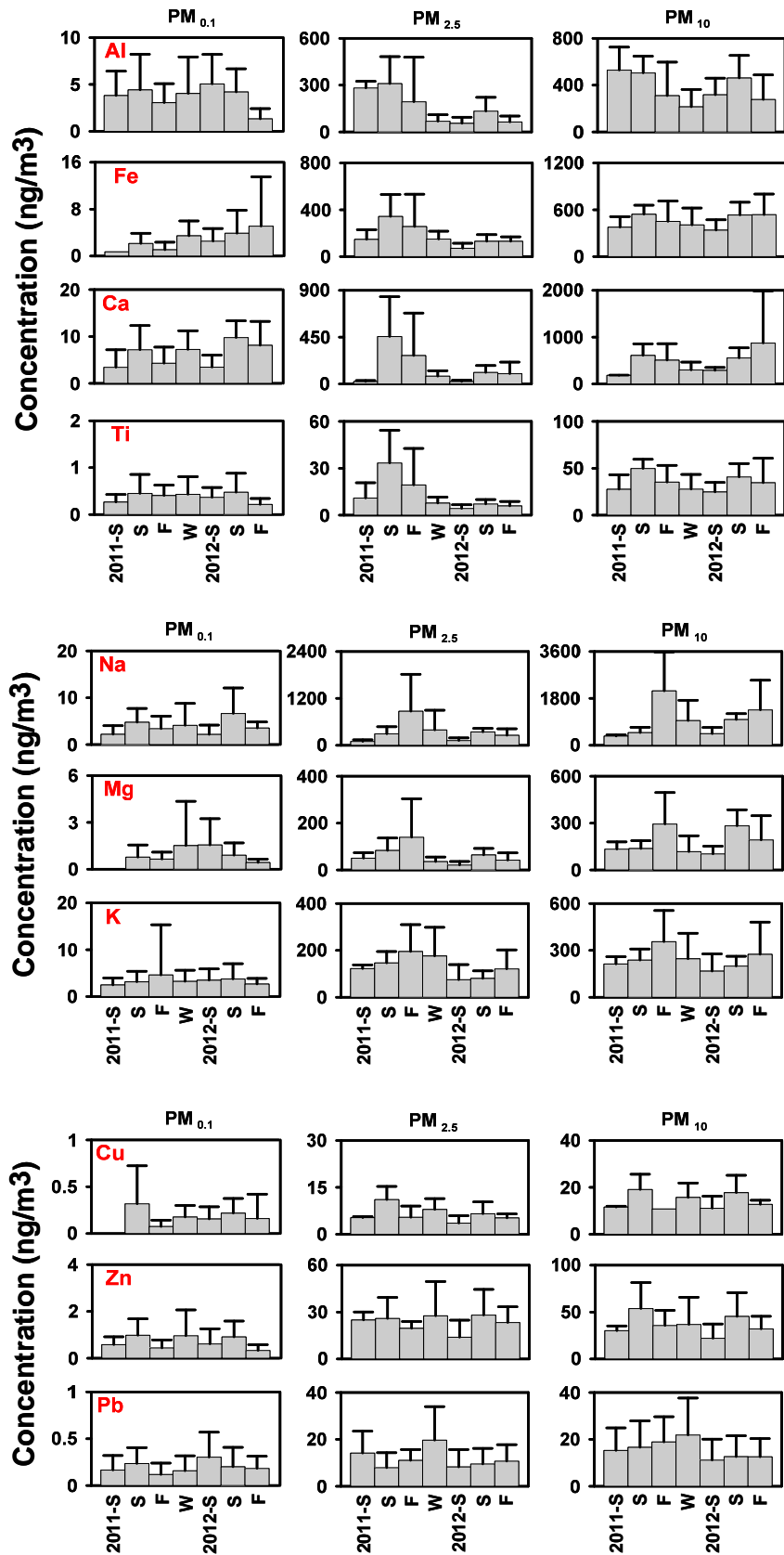


圖 4.13 中山測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)

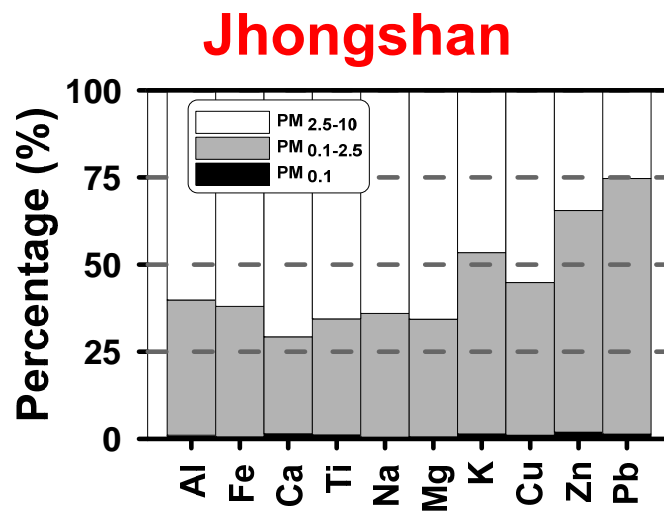


圖 4.14 中山測站各元素於不同粒徑之比例

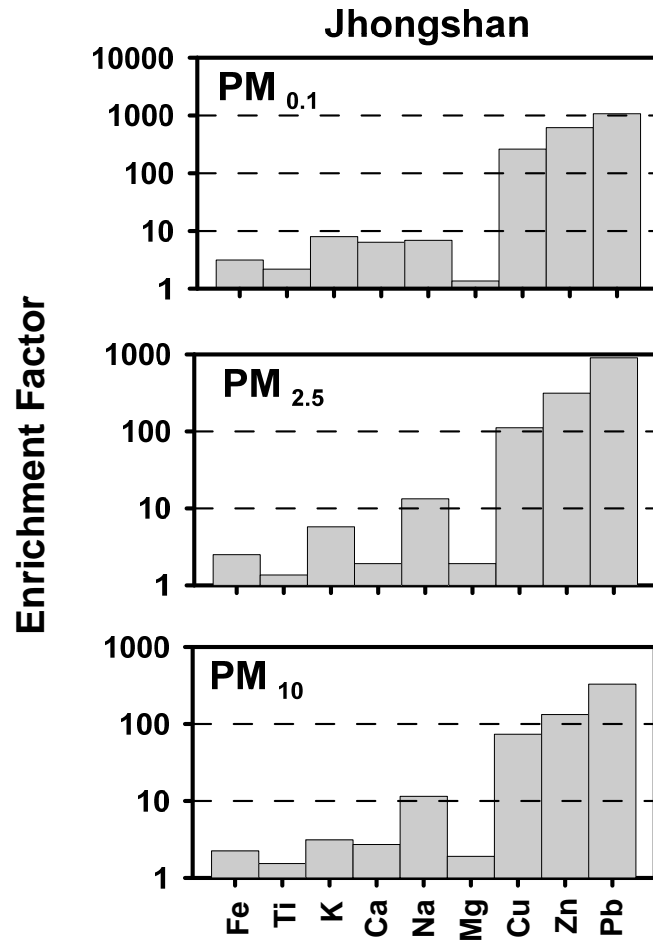


圖 4.15 中山測站各元素之地殼富集值

圖 4. 16 為竹東站各元素於不同粒徑之季節分佈，元素 Al、Fe、Ca 在 PM₁₀ 中平均濃度最高的季節同為 2012 年夏季，平均濃度分別為 619、497 與 1061 ng/m³，而 Ti 則是 2011 年冬季(43 ng/m³)，竹東站 2012 年夏季 Ca 的濃度(1061 ng/m³)較高於新莊與中山站，也比其他季節高，推測是受到當地人為排放所影響。Al、Fe、Ca、Ti 其粗粒徑佔 PM₁₀ 的比例分別為 68~78%(如圖 4. 17)。圖 4. 18 為竹東測站各元素之地殼富集值，Fe、Ti 等元素的地殼富集值相較於新莊與中山站更接近於 1，應與竹東站較靠近郊區，交通或工廠排放源較少有關。

竹東站 Na、Mg 其 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例分別為 1%、28~32%，Na 以 2012 年秋季最高(1484 ng/m³)，Mg 則是 2012 的夏季最高(353 ng/m³)。K 在 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例分別為 2%、51%，以 2012 的夏季最高，平均濃度為 469 ng/m³。元素 Zn、Cu、Pb 其 PM_{0.1} 及 PM_{2.5} 佔 PM₁₀ 的比例分別為 1~3%、58~80%，明顯以細顆粒為主，Zn 於 PM_{2.5} 中以 2011 年冬季的平均濃度最高(36 ng/m³)，而 Cu、Pb 濃度最高的季節為 2012 年夏季，平均濃度分別為 11、14 ng/m³。由資料顯示，竹東站 2011 年冬季 Cu 的粒徑分佈與其他月份相異，該季的 Cu 以粗粒徑為主(粗粒徑佔 80%)，且該季的地殼富集值也明顯較高，詳細原因仍有待釐清。目前各測站樣本已分析至 10 月份，各樣本的分析結果詳見附錄。

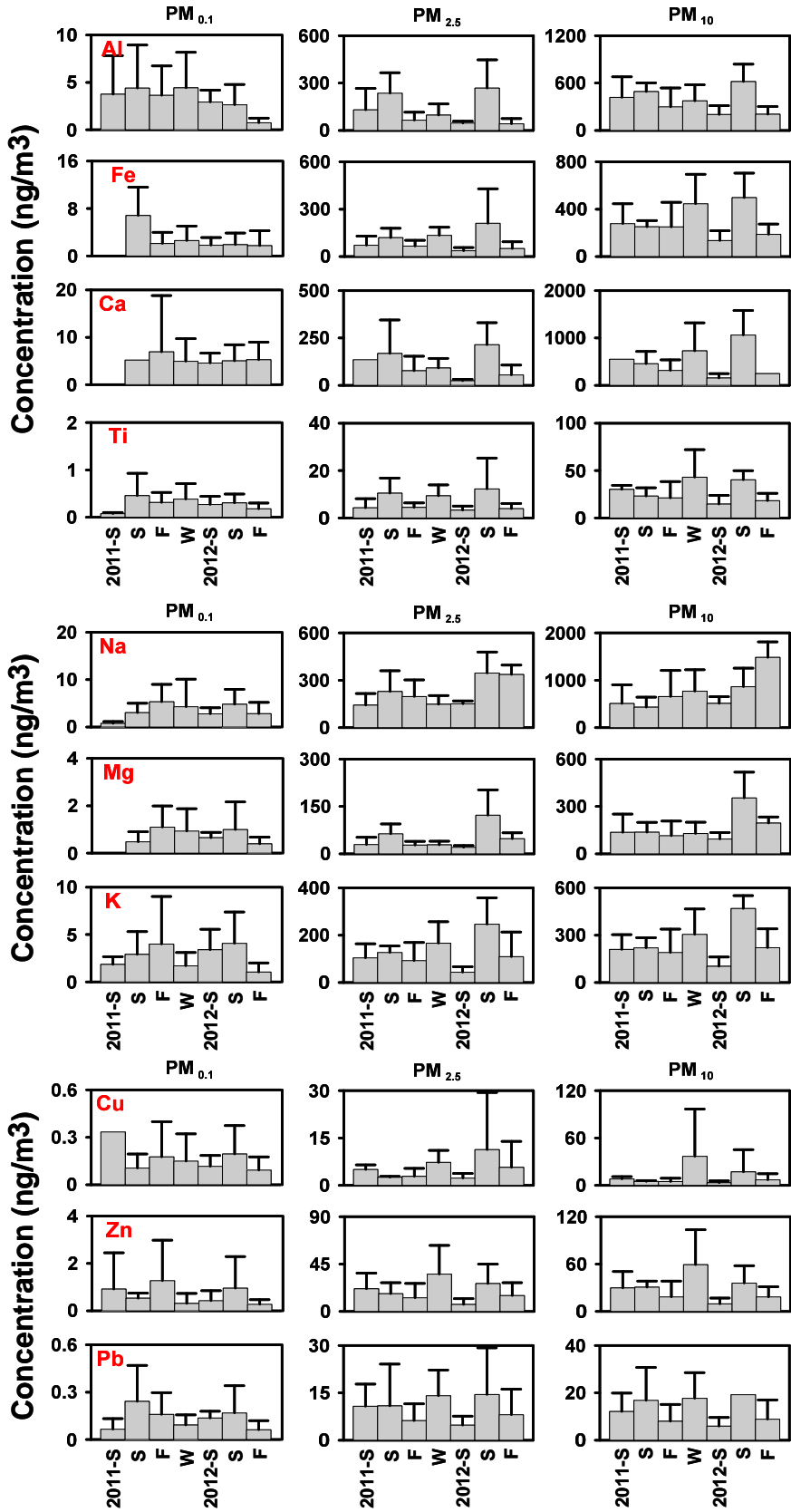


圖 4. 16 竹東測站各元素於不同粒徑之季節分佈(Mean+S.D.)

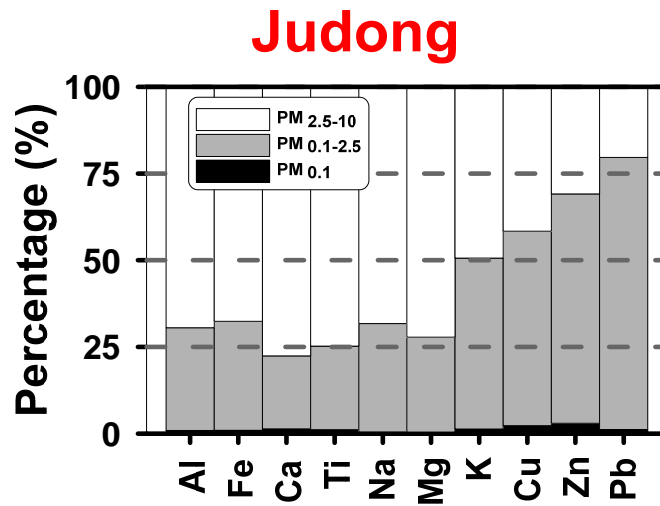


圖 4.17 竹東測站各元素於不同粒徑之比例

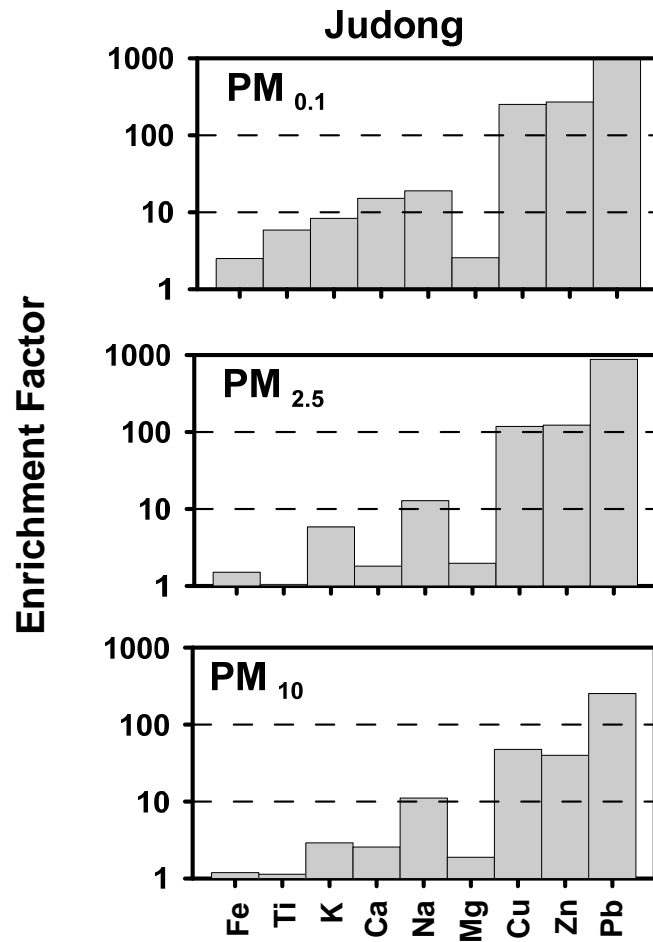


圖 4.18 竹東測站各元素之地殼富集值

微粒碳成分

圖 4. 19 為中山測站 2012/08/10 至 09/26 PM_{2.5} 的 OC/EC 監測數據，由該圖可看出 9/1 日之前的數據均偏低，其中 OC 及 EC 的濃度分別介於 1~4 及 0.01~0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間。由於中山測站位於一條交通繁忙的道路旁，因此本研究認為上述之測值過低，推測可能為儀器本身的問題。在 9/1 日更換儀器內部的石英濾紙後，數據則變得較為正常，OC 及 EC 的濃度分別介於 4~30 及 0.04~5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。然而在 9/13 日過後，又開始有 OC 及 EC 濃度大幅度跳動的數據異常現象。檢查每日例行的儀器空白測試結果發現，數據大幅震盪這段期間內的在進行空白測試時，圖譜上會有許多雜訊，如圖 4. 20(b)所示，此乃儀器內部的 NDIR 零件老舊所造成，而數據穩定的期間內則無此情況發生(圖 4. 20(a))。因此，本研究將針對 2012/09/01 至 09/13 這段期間內所測得的數據進行討論。

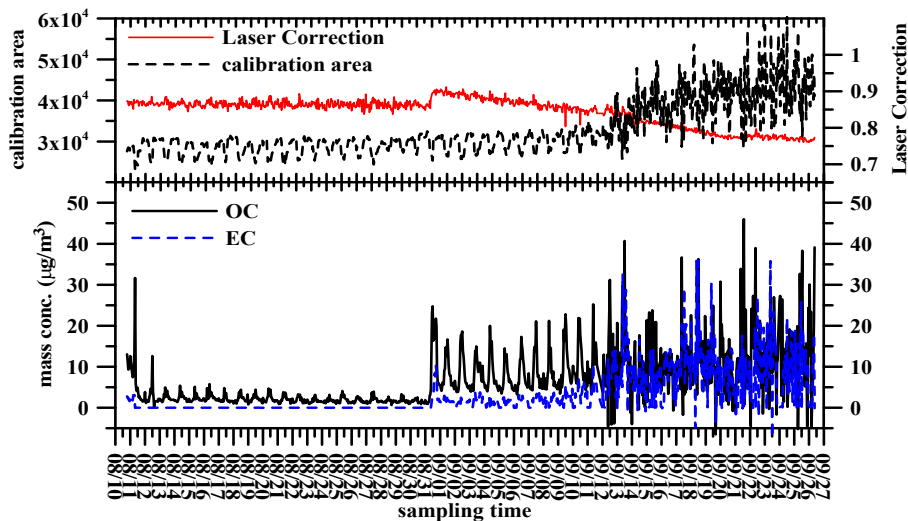


圖 4. 19 中山測站 2012/08/10-09/26 PM_{2.5} 微粒中 OC/EC 監測數據。

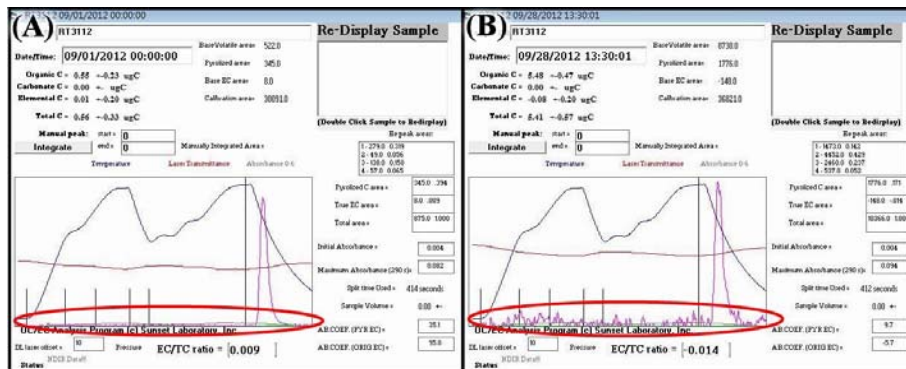


圖 4. 20 (A)2012/09/01、(B)2012/09/28 兩日 OC/EC 分析儀空白測試結果。由於 PM_{2.5} 微粒含有許多不同的化學成分，且會和許多不同物質共存或相互作用

用(Connell et al., 2005)，因此除了 OC 和 EC 數據之外，以下本研究也會把其他污染物的數據一併列入討論。圖 4. 21 為 2012/09/01 至 09/10 本研究自行測得的 OC 和 EC 平均濃度以及中山測站所測得的 PM_{2.5}、CO 及 O₃ 平均濃度日變化圖。結果顯示，EC 與 CO 呈現中度相關 ($R^2=0.67$)，且這段期間內兩者的平均濃度日變化皆呈現雙峰分布，峰值出現時間分別在早上 9~10 點及下午 6~7 點，由於這兩種物質均為車輛排放的指標污染物，且峰值又出現在上下班的尖峰時刻，固可確認 EC 及 OC 主要是由汽機車排放所貢獻。OC 的變化也呈雙峰分佈，其第一個峰值和 EC 相同出現在早上 10 點左右，故推測此峰值濃度也應是由汽機車排放所貢獻，然而其第二個峰值卻出現在約下午 1 點左右，和 EC 不同。Koo et al. (2003)曾指出 OC 除了可能與 EC 同樣來自於引擎燃燒排放之外，碳氫前驅氣體的光化反應也有可能產生 OC。此外，由 OC 與 O₃ 的相關係數可見兩者呈高度相關 ($R^2=0.84$)，觀察 O₃ 濃度變化也發現，其峰值出現的時間點和 OC 的第二個峰值相同，其中 O₃ 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，可視為光化反應現象的指標污染物。綜觀上述，可推測 OC 出現在下午 1 點的第二個峰值主要是由光化反應所造成。圖 4. 21(f)為 OC/EC 比值變化的情形，由該圖可看出此比例在半夜及中午時均各有一高峰值，其中前者並非日照強烈時段且車流量較少，因此推測應是 EC 濃度太低而提升了此比例，而後者則如前述是由於 OC 濃度受光化反應而提升了此比例。Chang et al. (2010)也曾利用此 OC/EC 比例的平均日變化圖，發現在中午時段該比例均偏高，進而從交通排放源中區別出光化反應對 OC 濃度的貢獻。

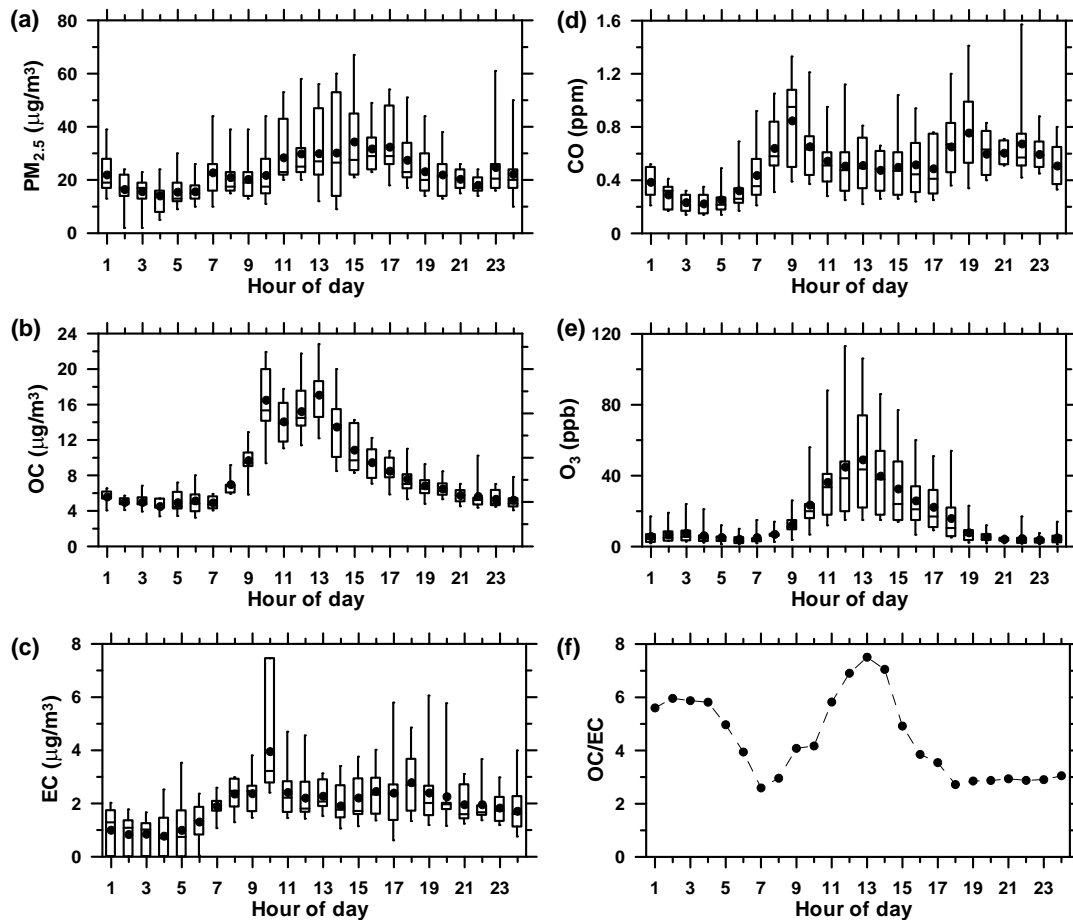


圖 4.21 2012/09/01-09/10 中山測站(a)PM_{2.5}、(b)OC、(c)EC、(d)CO、(e)O₃ 及(f)OC/EC 比的日變化圖。

PM_{2.5} 化學質量平衡(chemical mass closure)與質量重建(mass reconstruction)

表 4.2 為本研究在交大環工館二樓進行 PM_{2.5} 採樣的化學質量平衡結果，其中離子成分的數據為本研究以 MFPPS 採集的樣本再利用 IC 分析而得，OC 及 EC 的數據是取 SunSet OC/EC 即時監測儀的在採樣過程中每小時數據的平均值。一般在計算 OM 時是以 OC 的數據乘上一介於 1.2 至 2.5 的係數估算之(Turpin and Lim, 2001)。由於交大附近圍繞著交通繁忙道路及高速公路，屬典型都會區環境，故本研究使用的係數為 Turpin and Lim, (2001)建議的 1.6，該係數也被過去許多探討都會區氣膠成分的研究所採用(Wang et al. 2005; Viana et al. 2007; Vecchi et al. 2008; Chen et al. 2010)。微量元素部分因未量測，故無列入化學平衡之探討。結果顯示，除了 9/19 日以化學成分分析出的數據佔 PM_{2.5} 質量的比例，可能因為分析出水份而低於 80 %之外(Turpin and Lim 2001)，其餘的化學成分均略高於 PM_{2.5} 質量，而

這六次採樣結果中各化學組成總和和總質量比值平均為 $103.2 \pm 11.2\%$ 。由於此數據尚未考慮微量元素，因此本研究認為此化學質量平衡的結果有稍微偏高的情況。由該表也可看出，離子成分高於有機物質，平均佔總 $PM_{2.5}$ 質量的比例分別為 56.5 及 42.7 %。由於環工館位於交大最內側，離交通繁忙道路仍有段距離，故此結果也符合採樣點附近的環境現況。

表 4.2 交通大學環工館 $PM_{2.5}$ 微粒中的化學組成(%)。

Date	Ion	OM	EC	Total
2012/9/19	42.6	31.7	5.0	79.4
2012/10/2	53.8	53.1	2.8	109.7
2012/10/7	60.9	41.3	2.1	104.3
2012/11/8	68.2	31.5	3.7	103.4
2012//11/14	59.0	50.7	4.3	113.9
2012/11/20	54.7	48.2	6.0	108.9
Avg.	56.5 ± 7.8	42.7 ± 8.6	4.0 ± 1.3	103.2 ± 11.2

本研究也另外對較為完整的採樣數據作 $PM_{2.5}$ 質量濃度重建分析，所選用的數據為本團隊至新莊測站採樣的結果，其中質量濃度及水溶性離子均由本團隊自行分析，元素則交由中研院分析，OC/EC 則是取用新莊測站的監測數據。此外，由於 OC/EC 分析儀於 2011 年 7 月才遷入新莊測站，該儀器於 2012 年 1 月之後又陸續發生儀器維修和數據異常等問題，因此本研究僅針對 2011 年 7 月至 2012 年 1 月這段期間的採樣數據作探討。

進行 $PM_{2.5}$ 質量重建時，本研究將所有微粒化學成分的數據分成 6 大類，分別為地殼元素(crustal material, CM)、微量元素(trace element, TE)、有機物質(organic matter, OM)、元素碳(elemental carbon, EC)、海鹽(sea salt, SS)及二次離子(secondary ions, SI)，最後再將這 6 大類成分加總即為重建的 $PM_{2.5}$ 質量(reconstructed $PM_{2.5}$ mass)。以下將分別介紹這 6 大類成分的計算方式。

CM 的計算方式將所有典型地殼元素如 Al、K、Fe、Ca、Mg、Ti 及 Si 等元素分別乘上不同的係數來估算其氧化物的質量(Chow et al. 1994; Marcazzan et al. 2001; Hueglin et al. 2005)，最後再對這些估算的氧化物質量作加總，如下式：

$$CM = 1.89Al + 1.21K + 1.43Ca + 1.66Mg + 1.7Ti + 2.14Si \quad (4.2)$$

其中 Si 元素無法以 ICP-MS 量測，故本研究參考 Hueglin et al. (2005) 的方法以 Al 乘上 3.41 估算之。TE 則是除了上述五種地殼元素之外的所有元素。由於新莊測站也屬於典型的都會區環境，故 OM 的計算同上方於交大環工館的採樣數據，以 1.6 估算之。EC 則是直接使用監測數據，未做任何修正。在計算 SS 時，本研究先假設樣本中所有的 Na^+ 均由海鹽所貢獻，接著再利用標準海水成分中 Na^+ 和 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 之間的關係，推算出這些離子的海鹽成分 (Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$SS = Na^+ + ssCl^- + ssMg^{2+} + ssK^+ + ssCa^{2+} + ssSO_4^{2-} \quad (4.3)$$

其中 $ssCl^- = 1.8 * Na^+$ 、 $ssMg^{2+} = 0.12 * Na^+$ 、 $ssK^+ = 0.036 * Na^+$ 、 $ssCa^{2+} = 0.038 * Na^+$ 及 $ssSO_4^{2-} = 0.252 * Na^+$ 。SI 則是由非海鹽的 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 及 NO_3^- 的總和所算出，其中非海鹽 SO_4^{2-} 則是由 SO_4^{2-} 減去 $ssSO_4^{2-}$ 估算之。

目前已利用上述方法重建了 12 個 $PM_{2.5}$ 質量濃度，如圖 4.22 所示。由結果可看出，在 2011 年 7 月至 2012 年 1 月這段期間， $PM_{2.5}$ 樣本中以 SI 及 OM 為主要成分，其佔 $PM_{2.5}$ 重建質量比例分別為 $39.0 \pm 11.3\%$ 及 $35.5 \pm 8.9\%$ ，此結果也符合附近有交通繁忙道路及工廠的環境現況。其餘成分依所佔比例多寡分別為 CM 的 $9.1 \pm 5.1\%$ 、EC 的 $7.3 \pm 2.4\%$ 、SS 的 $5.2 \pm 4.1\%$ 及 TE 的 $4.0 \pm 3.6\%$ 。

本研究也另外比對了 $PM_{2.5}$ 的質量重建以及秤重分析的結果，如圖 4.23 所示。由該圖可看出兩者有相當不錯的線性關係 ($R^2 = 0.75$)，此結果也優於 Cheung et al. (2011) 針對 457 組採樣數據作質量重建的結果，該研究數據的 R^2 為 0.69。本研究 12 筆質量重建和秤重分析數據的平均比值為 0.89 ± 0.22 ，此比值也介於過去研究所估算結果的範圍 0.73 至 0.96 之內 (Hueglin et al. 2005; Sillanpaa et al. 2006; Terzi et al. 2010)。另外觀察數據可發現，上述的比值偏低的數據均為 2011 年 7 月至 9 月的結果，這些數據點的平均值為 0.75 ± 0.06 ，顯示在夏季及初秋時，無法辨識的微粒質量 (unidentified mass) 所佔比例較高，此情況和 Cheung et al. (2011) 的研究結果

相同，並和過去許多研究發現夏季時無法辨識的微粒質量會高於冬季的結果類似 (Ho et al. 2005; Hueglin et al. 2005)。Cheung et al. (2011)認為上述用來計算 OM 以及元素氧化物的係數的不確定性，是造成這些微粒質量無法辨識的主因。

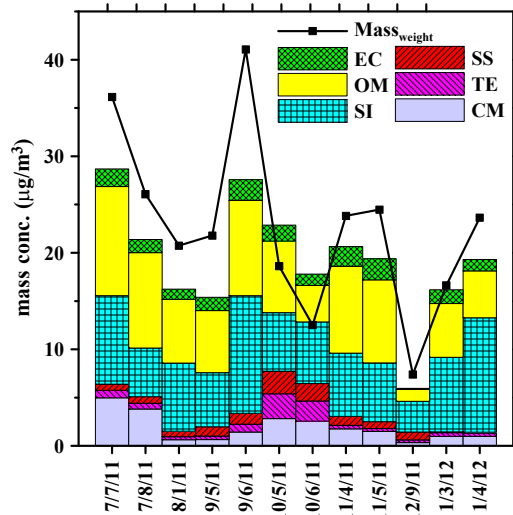


圖 4.22 本研究於新莊測站 PM_{2.5} 各化學成分估算質量濃度和秤重結果。

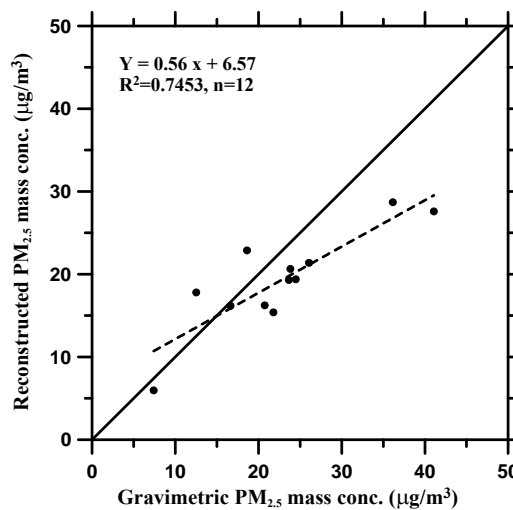


圖 4.23 本研究於新莊測站以秤重和利用化學成分估算的 PM_{2.5} 質量濃度的比對結果。

4.1.3 各測站 PMs 的污染來源分析

本團隊將使用 MOUDI 於 2011 年 5 月至 2012 年 9 月在新莊、中山及竹東測站的 PM₁₀、PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 微粒質量濃度，以及樣本中的 25 種元素、5 種水溶性離子、元素碳以及有機碳等數據，以美國環保署提供 PMF (Positive Matrix Factorization)

3.0 版程式進行污染物來源分析。對各測站 PMs 做 dQ 值分析，結果顯示各測站所有 PMs 數據皆以 5 種因子為最佳，故各測站的 PMs 數據均選用 5 種來源因子進行分析。以下分別列出各測站的 PMF 來源分析結果，各污染物之來源指紋(profile)則置於附件中。

新莊測站

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、路面揚塵、工業排放、二次污染物及海鹽五個來源。

圖 4. 24 為新莊測站 PMF 分析結果，結果顯示，在汽機車排放、路面揚塵、工業排放、二次污染物及海鹽五個來源對 PM_{0.1} 來源的貢獻百分比分別為 16.86、9.57、28.85、31.72 及 12.99%，對 PM_{2.5} 來源的貢獻百分比分別為 20.23、9.33、22.04、41.91 及 6.484%，而對 PM₁₀ 來源的貢獻百分比則分別為 19.9、32.7、36.4、6.5 及 4.5%。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二次污染物為其主要污染源，這是由於新莊測站觀測位置並非位於會直接受到交通排放源影響的道路旁，而是位於輔仁大學內，因此所採集之微粒大多是已是光化學作用的產物。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。

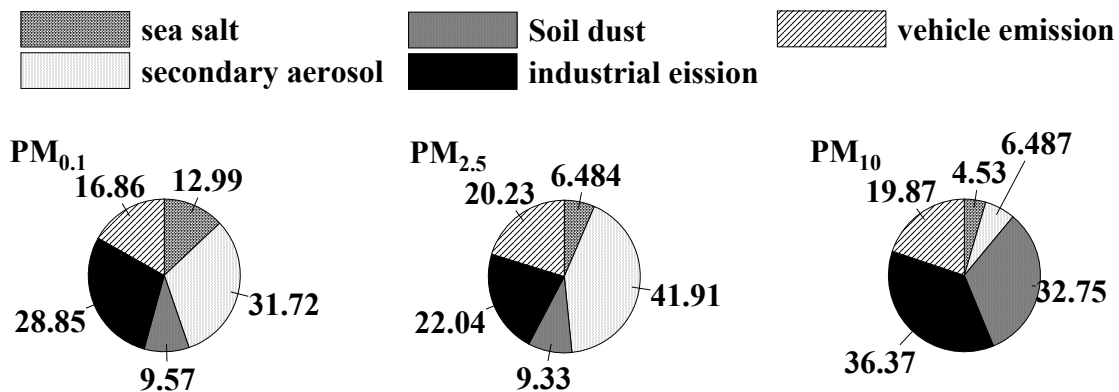


圖 4. 24 新莊測站之(a) PM_{0.1}、(b)PM_{2.5}及(c)PM₁₀ PMF 分析結果，單位:百分比。

中山測站

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. 25 為中山測站 PMF 的分析結果，結果顯示，二次污染物、海鹽、路面揚塵、工業排放及汽機車排放對 $PM_{0.1}$ 貢獻來源百分比分別為 25.7、10.36、15.7、21.4 及 26.82 %，對 $PM_{2.5}$ 貢獻來源百分比分別為 18.4、7.6、19、8.96 及 46 %，而對 PM_{10} 貢獻來源百分比則分別為 4.2、2、25.5、37.9 及 30.5 %。由上述的分析結果可看出，中山測站的 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 均主要來自於汽機車排放，且所占比例高於新莊測站，此結果也符合中山測站相較於新莊站更接近道路之環境現況。而 PM_{10} 則是以路面揚塵和工廠排放為其主要污染物來源。

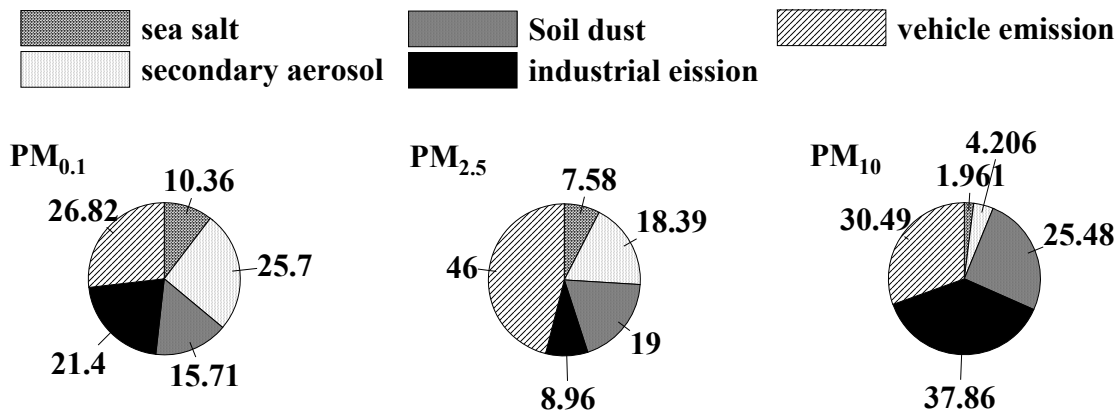


圖 4. 25 中山測站之(a) $PM_{0.1}$ 、(b) $PM_{2.5}$ 及(c) PM_{10} PMF 分析結果，單位:百分比。

竹東測站

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. 26 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 53.2、5.2、3.9、16.7 及 20.9 %， $PM_{2.5}$ 所佔上述污染物來源的百分比分別為 45.5、7.9、14.2、10.9 及 21.4 %，而 PM_{10} 所佔上述污染物來源的百分比則分別為 15.3、12.6、23.7、29.1 及 19.3%。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，在

PM₁₀ 中則以汽機車排放及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。

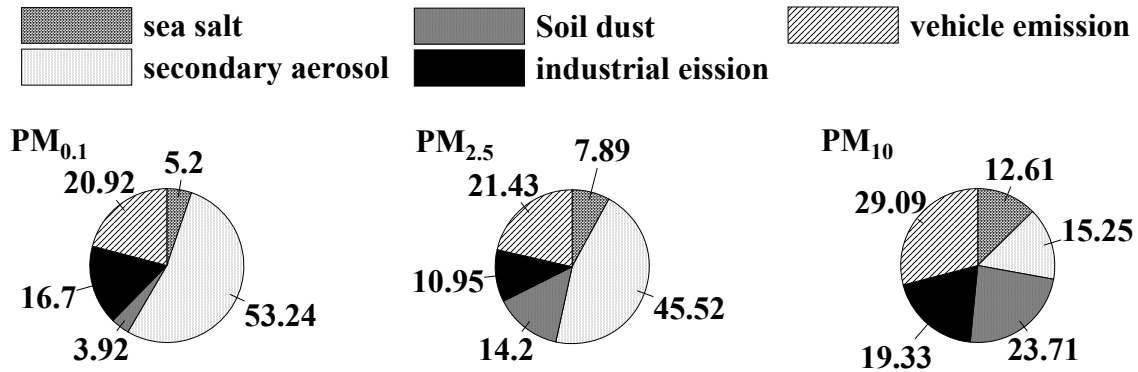


圖 4. 26 竹東測站之(a) PM_{0.1}、(b)PM_{2.5}及(c)PM₁₀ PMF 分析結果，單位:百分比。

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. 27 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，這五個污染物來源分別為二次污染物(secondary aerosol, SA)、地表揚塵(soil dust, SD)、汽機車排放(vehicle emission, VE)、工廠排放(industrial emission, IE)以及海鹽(sea salt, SS)。分析結果顯示，SS 主要來源於南方，應是受到夏季季風影響所致；IE 則是以北方、東北方及西南方為主要來源方位，與附近工業區相對位置吻合；VE 則以東北及西南方為主，造成此情形之主要原因可能為附近的交通排放源受到測站西北方的丘陵阻隔，以及該地點長年受東北季風影響所致；SD 則無特定的來源方向；而 SA 主要來自於西北方和東南方，主要是受到幹道交通排放源在光化作用後的產物影響。

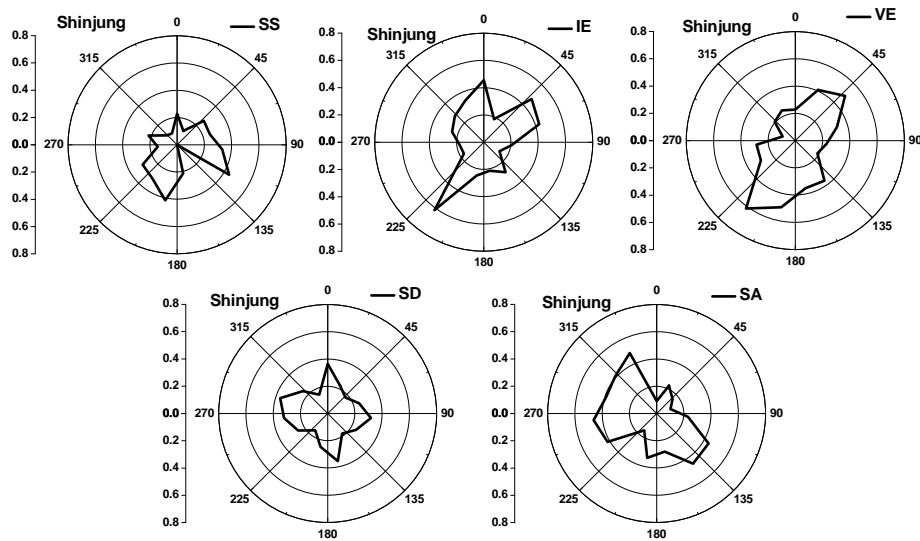


圖 4.27 新莊測站二次氣膠(SA)、工業排放(IE)、汽機車排放(VE)、地表揚塵(SD)及海鹽(SS)五個來源之 CPF 分析結果。

中山測站的分析結果如圖 4.28 所示，其中 SS 來源於東方，應是受到東北季風影響；IE 的來源則較無特定方位；VE 則因該測站附近均有繁忙道路環繞，使各個方位幾乎都有所貢獻；SD 的主要來源為西方及南方，推測分別主要是由位於相對方位的淡水河及新店溪河床沙塵所貢獻；而 SA 是以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；。

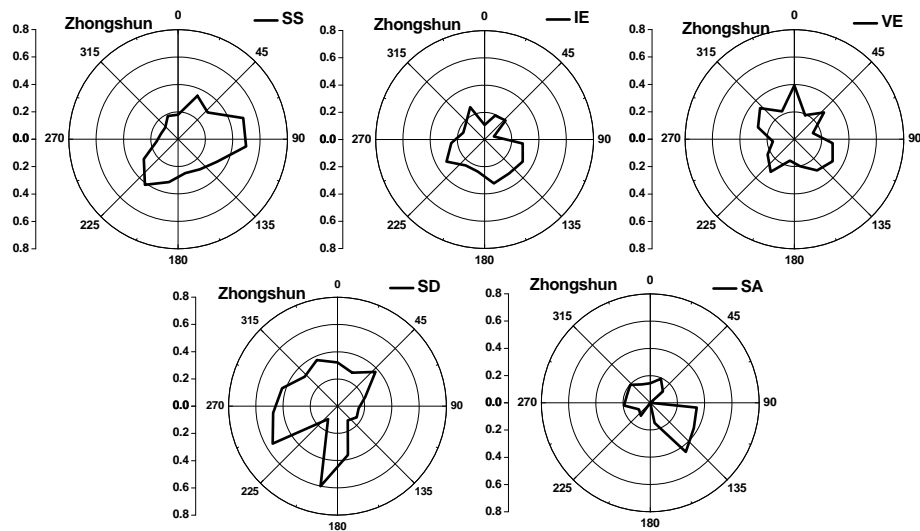


圖 4.28 中山測站二次氣膠(SA)、工業排放(IE)、汽機車排放(VE)、地表揚塵(SD)及海鹽(SS)五個來源之 CPF 分析結果。

竹東測站的分析結果如圖 4. 29 所示。由分析結果可看出，SS 則來源於西南方，可能受到夏天西南氣流影響所致；IE 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；VE 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；SD 則來自西南方，由衛星地圖推測應是其西南方丘陵上之裸露地所貢獻；而 SA 則主要來自東南方，森林所貢獻的高齡微粒應是主要來源。

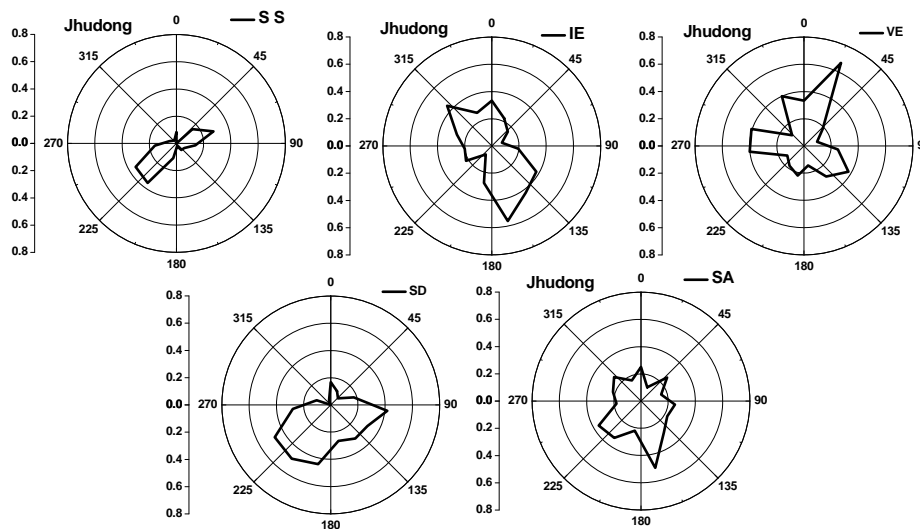


圖 4. 29 竹東測站二次氣膠(SA)、工業排放(IE)、汽機車排放(VE)、地表揚塵(SD)及海鹽(SS)五個來源之 CPF 分析結果。

4.1.4 細微粒手動採樣結果與自動即時監測儀器測值誤差之探討

本研究自 2011 年 5 月至 2012 年 7 月在新莊、中山及竹東測站以 Dichot 所測得的 $PM_{2.5}$ 質量濃度(以下均以 $PM_{2.5,D}$ 表示之)的總平均值分別為 21.62 ± 8.70 、 22.76 ± 8.23 及 $16.65 \pm 8.12 \mu g/m^3$ ，而各測站的 BAM 即時監測數據(以下均以 $PM_{2.5,B}$ 表示之)的平均值則分別為 24.83 ± 11.75 、 32.61 ± 8.55 及 $20.32 \pm 8.63 \mu g/m^3$ 。結果顯示新莊、中山及竹東測站所測得的 $PM_{2.5,B}$ 數值分別較 $PM_{2.5,D}$ 高出 3.21、9.85 及 4.84 $\mu g/m^3$ ，以百分比形式表示則分別高出約 15、42 及 26%。會造成測站數值比較高的原因推測是本國環境濕度較高，在本國的高濕度環境之下，BAM 內部所使用的 smart heater 並無法有效地將大氣中的水份去除。此外，以 Dichot 採集下來之濾紙樣本，在經過 24 小時的調理過程後，大部分吸附在濾紙上的水份均會蒸發掉(Chang

and Tsai, 2003)，使其測出來的結果較 $PM_{2.5,B}$ 低。本研究將在此章節探討微粒含水量及其他因素對 Dichot 及 BAM 測值間誤差的所造成影響。

微粒含水量的影響

微粒含水量是指微粒組成中的吸濕性鹽類(hygroscopic salt)在高濕度大氣環境中因潮解(deliquesce)反應時所吸附的水量，因此微粒中的含水量會受到相對溼度、吸濕性鹽類物種及溶質重量莫耳濃度的影響。本研究使用ISORROPIA-II軟體計算微粒含水量，其含水量的計算方法是使用ZSR公式(Zdanovskii-Stokes-Robinson equation)。相較於其他的計算方法，ZSR法在計算上較為簡單且與其他方法沒有明顯差異，因此，現在多數模式如SEQUILIB、SCAPE2、GFEMN、ISORROPIA等，皆選擇以較為簡單之ZSR法進行計算(Kim, 1993)。ZSR公式表示如下：

$$W = \sum_i \frac{M_i}{m_{i0}(a_w)} \quad (4.4)$$

其中 W 為氣膠中水份的質量濃度(kg/m^3)、 M_i 為物種 i 在空氣中之莫耳濃度(mol/m^3)、 m_{i0} 為物種 i 在水份中之重量莫耳濃度(mol/Kg)、 a_w 則為氣膠之水活性(water activity)，即為大氣相對溼度(RH)。

由於微粒含水量和微粒中的離子成分及大氣RH相關，本研究也以計算出之微粒含水量和 $PM_{2.5,D}$ 比值對大氣RH作圖，結果如圖圖4. 30所示。由該圖可看出，在本國高濕度的環境影響之下，大部分採樣期間的RH均在60 %以上且 $PM_{2.5,D}$ 內含有相當多的水份。由圖A也可看出微粒中水份重量和微粒乾重的比例有隨著RH增加而成指數增長的情形，使得該比值在RH大於80-85 %的情況下均會高過0.5。

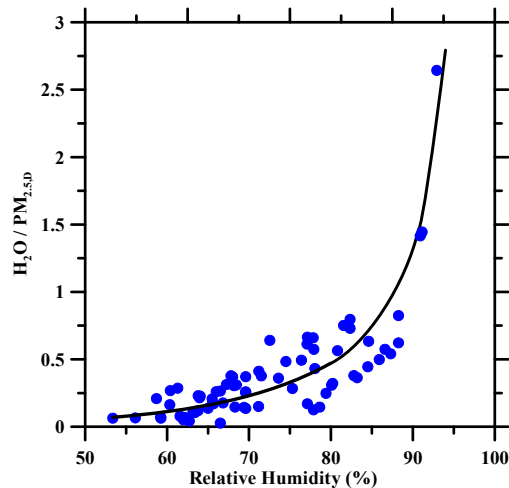


圖 4.30 微粒含水量與相對濕度的關係。

圖 4.31(a)與(b)分別為考慮微粒含水量前後， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 比值和 RH 的關係圖。由這兩張圖可看出考慮微粒含水量之後， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的平均比值會由 1.28 ± 0.23 降至 0.98 ± 0.26 ，此結果顯示 Dichot 樣本中在加入含水量後之 $PM_{2.5}$ 值和 BAM 之測值會較接近。圖 4.32 則為 $PM_{2.5,B}$ 和有無考慮含水量之 $PM_{2.5,D}$ 的比對結果，由該圖也可看出 Dichot 之 $PM_{2.5}$ 樣本在加入微粒含水量之後會較接近 $PM_{2.5,B}$ 之測值。由上述結果可推知微粒含水量是造成 BAM 測值高於 Dichot 之主因。另外，由圖 4.31(b)中可看出，當考慮微粒含水量時，在高溼度($RH > 75\%$)的情況之下，大部分 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 的比值均偏低，由圖 4.32 也可看出在考慮微粒含水量之後 $PM_{2.5,B}$ 與 $PM_{2.5,D}$ 之間的相關係數也降低。基於上述兩種情況，本研究認為除了微粒含水量之外，還有其他因素影響 BAM 及 Dichot 測值間之差異。

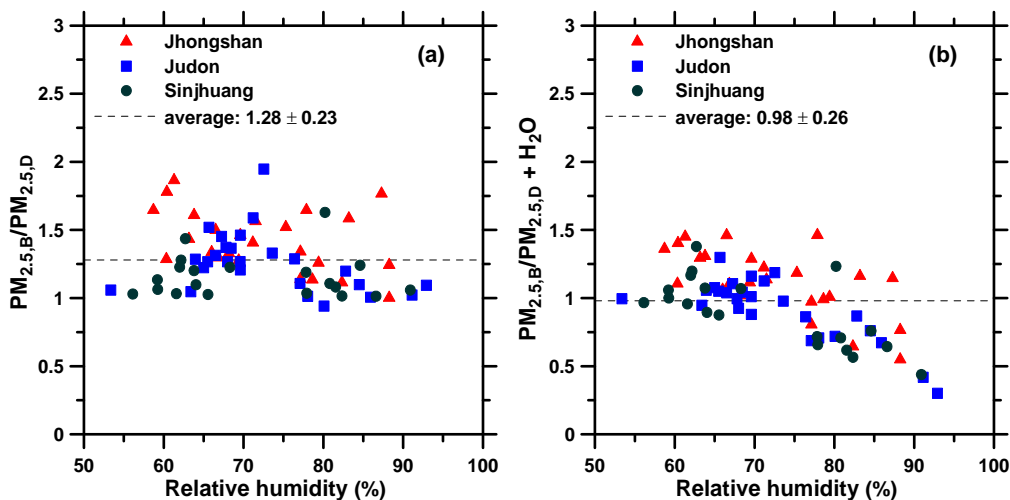


圖 4.31 考慮微粒含水量(a)前(b)後， $PM_{2.5,B}/PM_{2.5,D}$ 和大氣相對濕度的關係圖。

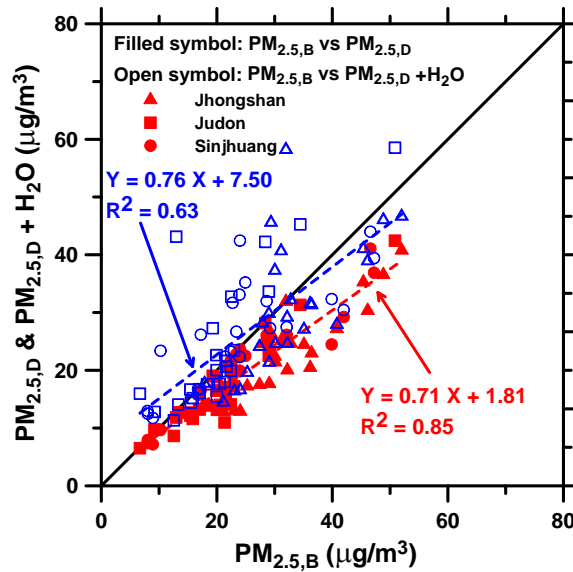


圖 4.32 考慮微粒含水量前後， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比對結果。

WINS 衝擊杯內微粒負荷量的影響

本研究推測另一影響因素應為 WINS 衝擊杯內的微粒負荷量，為驗證此一推測，本研究也進一步地探討在高濕度($RH > 75\%$)或低濕度($RH < 75\%$)的大氣條件下，WINS 衝擊杯內部微粒負荷量對 BAM 及 Dichot 測值間差異的影響。WINS 內的微粒負荷量是利用計算自上一次 WINS 維護至該次採樣結束後的這段期間內，測站內每小時所測得之 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 濃度差值換算成質量之總和而得，計算公式如下所示：

$$L = \sum_i (PM_{10,i} - PM_{2.5,i}) \times V_i \quad (4.5)$$

其中 $PM_{10,i}$ 及 $PM_{2.5,i}$ 分別為空品測站 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 的每小時測值，而 V_i 則為每小時的採樣體積，為 1 m^3 。由於空品測站係使用兩台獨立的 BAM 分別對 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 進行即時監控，偶爾擷取到部分不合理如 PM_{10} 測值等於或小於 $PM_{2.5}$ 測值的數據。本研究也會將這些不合理之數據刪除，改以當次採樣期間之平均測值取代之。

圖 4.33(a)及(b)分別為考慮有無含水量， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比值在 RH 大於或小於 75% 時和 WINS 內負荷量的關係。由圖 4.33(a)可看出，無論在 RH 大於或小

於 75 % 的情況下，當未考慮微粒含水量時， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比值均會隨著 WINS 內的微粒負荷量而降低，也就是當 WINS 內的微粒負荷量增加會讓 $PM_{2.5,B}$ 之測值降低，且此情況在高溼度的情況下更為明顯。另外由圖 4. 33(a) 也可看出在高溼度的情況下， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 間之差值會較少且兩者比值會較接近 1。由圖 4. 33(b) 則可觀察到當考慮微粒含水量之後，在高溼度的情況下，大部分 $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比值均小於 1，且此比值隨著 WINS 內微粒負荷量增加而降低的情況更為明顯，然而在低溼度的情況下， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比值並未觀察到隨著 WINS 內微粒負荷量變化的情形。由此可看出考慮微粒含水量後，在低溼度情況下，微粒負荷量對 $PM_{2.5,B}$ 測值的影響並不明顯。過去有研究發現衝擊器內固體微粒彈跳的情形在低 溼度的情況下較為明顯(Chen et al. 2011)。因此，本研究推測在低溼度的情況下，微粒彈跳造成的正向誤差會和上述隨 WINS 內微粒負荷量增加而造成 $PM_{2.5,B}$ 測值降低的負向誤差相互抵銷，進而造成圖 4. 33(b) 中在低溼度情況下， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比值未隨著 WINS 內微粒負荷量變化的情形。而在高溼度的情況之下，微粒則不會有彈跳的情況，使得當 WINS 內微粒負荷量增加時，僅有上述 $PM_{2.5,B}$ 測值降低的負向誤差在影響 BAM 之測值，進而讓圖 4. 33(b) 高溼度的情況下， $PM_{2.5,B}$ 和 $PM_{2.5,D}$ 之比值隨著 WINS 內微粒負荷量有更明顯降低的情形。

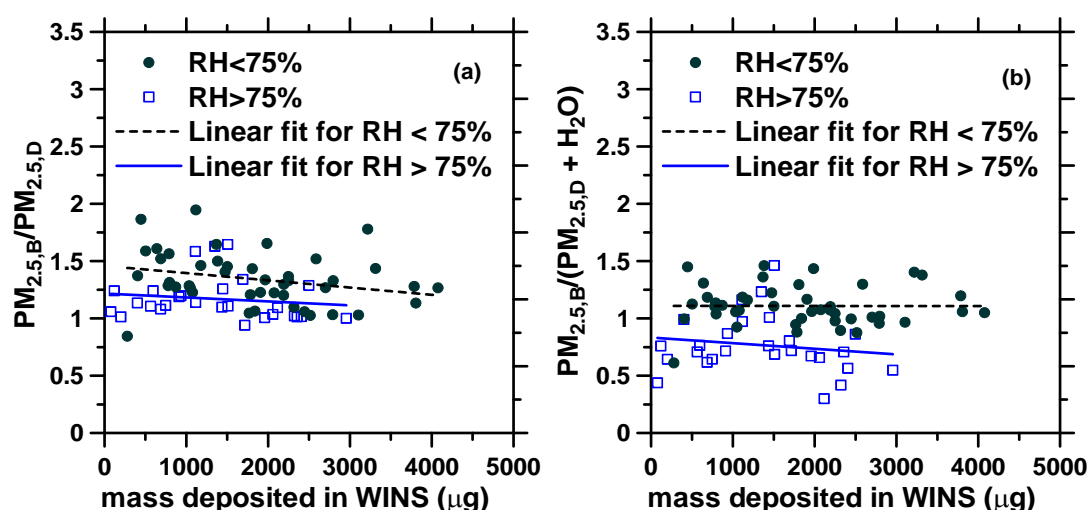


圖 4. 33 考慮微粒含水量(a)前(b)後，在相對溼度大於或小于 75% 的情況下， $PM_{2.5,B}/PM_{2.5,D}$ 與和負荷量的關係。

利用 Dichot 量測結果推算 BAM 測值之擬合公式

本研究也將微粒含水量(Wat, $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、WINS 內微粒負荷量(L, μg)及大氣相對濕度(RH, %)等因子以多元線性迴歸方法(Multi-linear regression)，建立了一個可利用 $\text{PM}_{2.5,\text{D}}$ 來推算 BAM 測值($\text{PM}'_{2.5,\text{B}}$) 的公式，如下所示：

$$\text{PM}'_{2.5,\text{B}} = 1.218\text{PM}_{2.5,\text{D}} - 0.195\text{Wat} + 2.486, R^2 = 0.861 \quad (4.6)$$

$$\text{PM}'_{2.5,\text{B}} = 1.247\text{PM}_{2.5,\text{D}} - 0.226\text{Wat} - 0.001\text{L} - 3.974, R^2 = 0.870 \quad (4.7)$$

$$\text{PM}'_{2.5,\text{B}} = 1.233\text{PM}_{2.5,\text{D}} - 0.158\text{Wat} - 0.058\text{RH} - 0.001\text{L} + 8.206, R^2 = 0.871 \quad (4.8)$$

其中公式4.6至4.8分別為陸續加入各種影響因素後之分析結果。結果顯示，影響因子增加之後，分析結果之相關係數(R^2)有逐漸增加的情形。比對由公式4.6至4.8預測的 $\text{PM}'_{2.5,\text{B}}$ 與實際 $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 測值，也發現兩者之絕對誤差有下降的趨勢分別為 15.2 ± 11.5 、 14.8 ± 11.2 及 14.6 ± 10.7 %，此結果顯示微粒含水量、負荷在 WINS 內部的微粒負荷量及相對濕度都是影響 Dichot 與 BAM 之間誤差的重要因素。

另外由前述圖4.36的結果可知， $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 與 $\text{PM}_{2.5,\text{D}}$ 的比值在相對濕度大於或小於75%的情況下，因微粒彈跳與否，該比值會隨著 WINS 內微粒負荷量而有不同的趨勢。為了進一步分析此差異，本研究也再次利用多元線性迴歸方法進一步對 RH 大於或小於75%的數據進行分析，所用的公式如下：

$$\text{PM}'_{2.5,\text{B}} = \alpha\text{PM}_{2.5,\text{D}} + \beta\text{Wat} + \gamma\text{L} + \delta, R^2 = 0.873 \quad (4.9)$$

其中當 $\text{RH} < 75\%$ 與 $\text{RH} > 75\%$ 時，各參數分別為 $\alpha = 1.215$ 與 1.236 、 $\beta = 0.119$ 與 -0.163 、 $\gamma = -0.001$ 與 -0.001 及 $\delta = 3.863$ 與 2.229 。分析結果如圖4.34所示，由該圖可看出和上述所有推測公式相比，公式4.9預測的 $\text{PM}'_{2.5,\text{B}}$ 值與實際量測的 $\text{PM}_{2.5,\text{B}}$ 值最為接近，兩者之絕對誤差為 $13.6 \pm 9.5\%$ ， R^2 為 0.873 。

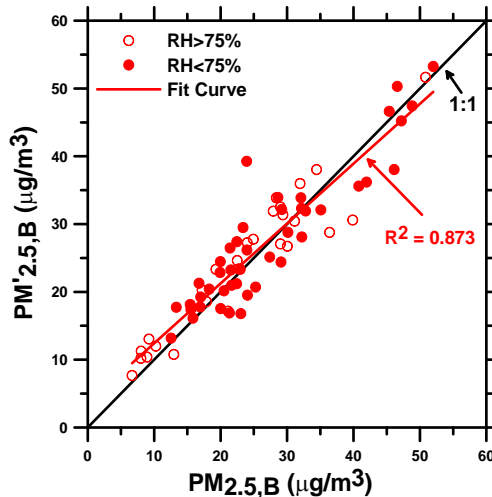


圖 4.34 利用公式 4.9 推估之 $PM_{2.5,B}$ 和 BAM 實際測值之比對結果。

由以上結果可推論水份為影響 BAM 與 Dichot 測值間誤差最重要的因素。但在高濕度的情況下，除了水份之外，微粒負荷量也對上述誤差有相當程度的影響。因此，本研究也建議對於本國的空品測站，提高 WINS 衝擊杯的維護頻率或是以具有更高微粒負荷能力的 VSCC (very sharp cut cyclone, BGI Inc., Waltham, MA) 取代現有的 WINS 分徑器，可降低 WINS 內微粒負荷量對 BAM 與 Dichot 測值間誤差的影響。

4.1.5 樣本濃縮片適用性之評估

為了解決微米級微粒在濾紙樣本中分佈不均勻的問題，本研究嘗試利用直接在濾紙樣本上下加裝中心開孔之塑膠薄片的方式來濃縮微粒樣本，當測試不同開孔大小的濃縮片之後發現，在可容許的壓損之下，中心開孔為 10 mm 之濃縮片可將 Dichot 中粗微粒頻道濾紙匣的過濾面積縮為原本的 11%，進而將樣本上的微粒濃縮至 9 倍，濃縮前後的樣本如圖 4.35 所示。

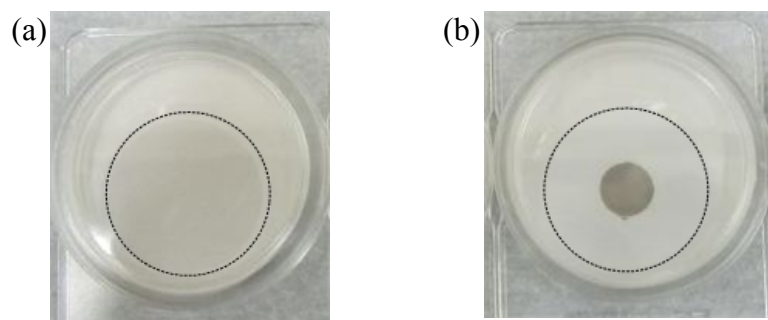


圖 4.35 Dichot 粗微粒樣本經濃縮(a)前(b)後之微粒分佈情形。

此外，本研究也進一步比對有無加裝濃縮片之 Dichot 所測出之粗微粒濃度，以確保樣本濃度不會受到濃縮片之影響。然而比對結果卻顯示，有加裝濃縮片之樣本所採集到的微粒質量濃度會低於無加裝濃縮片之樣本，平均少了約 10~30 %。推測造成此低估之原因為粗微粒質量較重，易受到重力沉降影響使得部分微粒損失在濃縮片之圓環面上。為了改善此問題，本研究也將粗微粒濾紙匣做修改，將其內徑改成斜角漸縮的形狀。圖 4. 36(a)為使用濃縮濾紙匣後，粗微粒濃縮樣本跟一般樣本所採集到的濃度比對結果。由該圖可看出濃縮濾紙匣確實減少了微粒損失的情形，進而使其測值和一般濾紙匣之測值接近，兩者誤差均在 8 %以內。

除此之外，本研究也嘗試濃縮 Dichot 中的細微粒樣本。由於 Dichot 中採集細微粒的頻道流量較大，約為 15 L/min，氣流通過濾紙所產生的壓損也較大，因此無法將濾紙的採樣面積降為和粗微粒樣本一樣小，經反覆測試後，本研究將細微粒頻道中濾紙收集微粒的面積降為原本的 33 %，樣本可濃縮約 3 倍。此外由於細微粒粒徑較小，受到重力沉降的影響較小，因此本研究僅以中心開孔之塑膠片來濃縮樣本。圖 4. 36(b)為使用濃縮塑膠片的濃縮細微粒樣本和一般樣本所採集到的細微粒質量濃度比對結果。結果顯示使用濃縮塑膠片的濃縮細微粒樣本所測得的微粒質量濃度也和一般的樣本相當接近，兩者間的誤差均在 8 %以內。

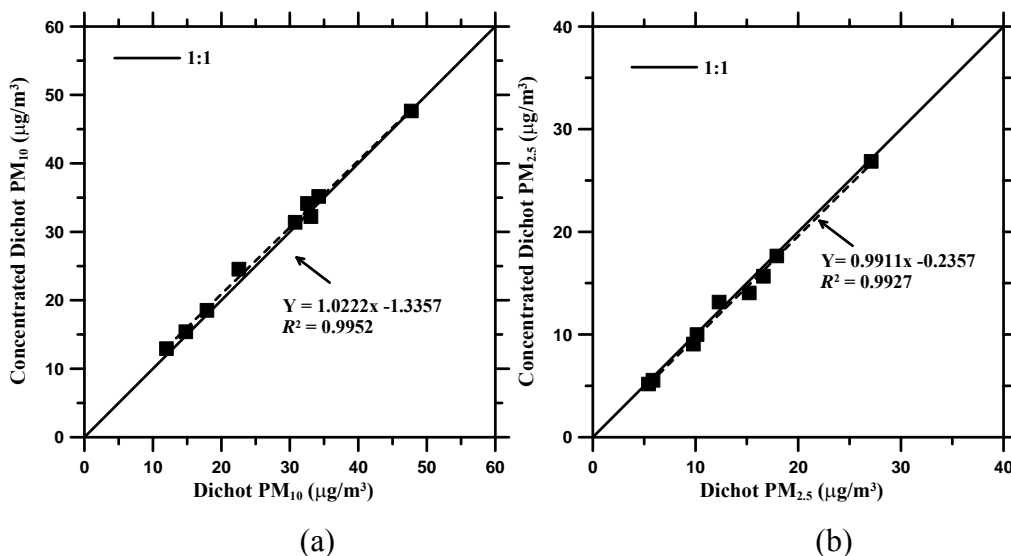


圖 4. 36 Dichot (a) $PM_{10-2.5}$ 及 (b) $PM_{2.5}$ 的濃縮樣本和一般樣本所採集到的質量濃度比對結果。

4.2 LA-ICP-MS 之分析技術開發

LA-ICP-MS 部份，由去年的研究結果顯示，濾紙標準品與真實樣本的顆粒量差異太大，需將元素的感度經顆粒量做標準化處理，此時秤重的資料就必須非常精準。今年計劃已將濾紙標準品上的顆粒量降低，以及周界粒徑分級 PM 採樣時間延長以增加樣本量，如此便可降低分析感度之比較基準差異。因此，今年濾紙標準品上的顆粒量與 MOUDI 濾紙上的樣本量已經調整至較接近的範圍，才進行化學分析，同時也與傳統酸消化的方式進行比較。

由去年的結果顯示，MOUDI 樣本在次微米顆粒的分析結果較好，粒徑過大的樣本，因為氣膠顆粒在濾紙上分佈不均勻，因此分析上的誤差較大。粒徑太小的樣本則因為顆粒量太少(濃度也太低)，加上若秤重不夠精確，在對重量進行標準化時會將誤差放大，分析結果也較不理想。今年本團隊將以交大自行發展-濃縮的 Dichot 樣本進行測試，此濃縮樣本可將氣膠顆粒收集在較小的範圍，以增加均勻性，此外也可縮短採樣的時間，增加樣本的時間解析能力。除了濃縮的 Dichot 樣本之外，本團隊也以雙道粒徑收集器(R & P-2025D, Thermo, USA)的細粒徑樣本(PM_{2.5})來進行測試。

濾紙標準品的製備方面，今年同樣是以蔡春進老師實驗室的粉末分散器來製備，今年製備了兩組濾紙標準品。第一組濾紙標準品的比例為 100% SRM-1648、50% SRM-1648 + 50% SRM-1633b、100% SRM-1633b，各標準品的顆粒淨重約為 0.3~0.5 mg，此標準品以 LA-ICP-MS 分析各元素的校正曲線如圖 4.37 所示，Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Cd、Pb 等元素的校正曲線均有良好的相關性($R^2 > 0.97$)，另外 Na、Mg、Ti、V、As 有一個標準品的分析結果偏差較大，因此未列入回歸。

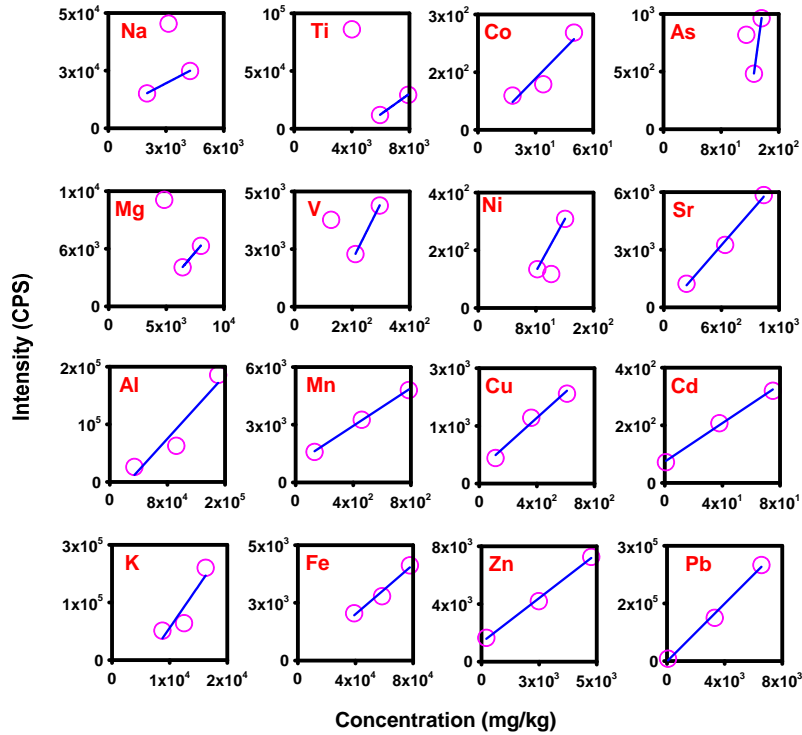


圖 4.37 LA-ICP-MS 各元素之檢量線分析結果。

第二次共製備 5 張濾紙標準品，其標準品的比例各為 100% SRM-1648、75% SRM-1648 + 25% SRM-1633b、50% SRM-1648 + 50% SRM-1633b、25% SRM-1648 + 75% SRM-1633b、100% SRM-1633b，各標準品的顆粒淨重約為 0.2~0.3 mg，濾紙標準品以 LA-ICP-MS 分析各元素的校正曲線如圖 4.38，K、V、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Cd、Pb 等元素的校正曲線相關性良好，標準品的偏差也較少，Ti、V 兩元素的校正曲線也較第一次改善，原本預計能修正 LA-ICP-MS 分析的結果，但是此時我們的雷射系統卻故障了，需要進行維修。因此，在雷射剝蝕系統維修之後，我們重新針對雷射能量的參數進行最佳化的調整。

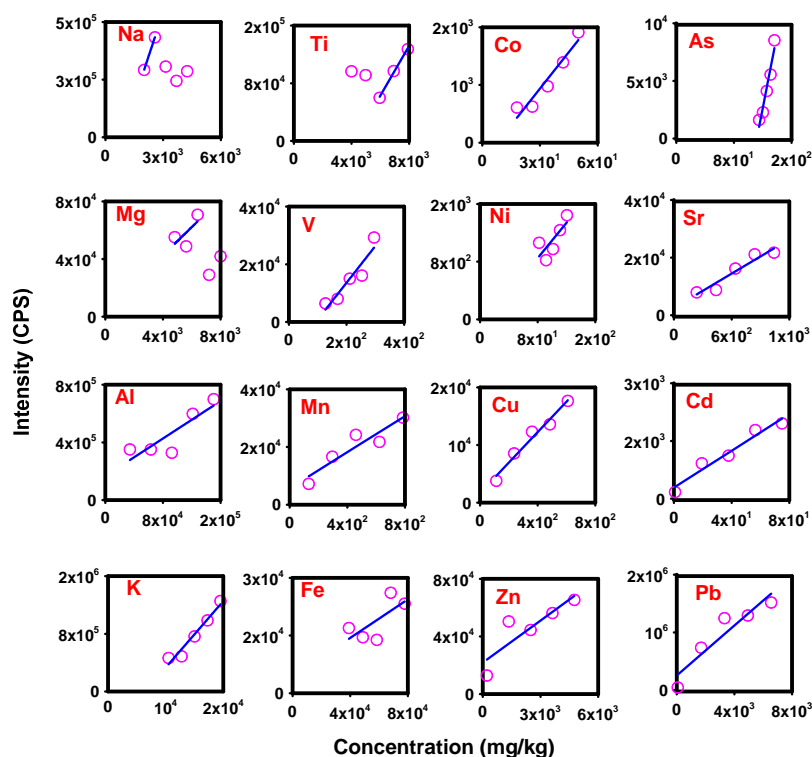


圖 4. 38 LA-ICP-MS 各元素之檢量線分析結果

過去濾紙標準品與樣本的分析參數中雷射能量均設為 40%，為了確認維修後雷射能量的狀況，我們進行了一組測試，測試內容是以空白濾紙、濾紙標準品及樣本各一，調整雷射能量由 10%~80%，並分析各能量強度下所得到的元素感度變化，以取得最佳的分析條件，分析結果顯示空白濾紙的感度變化不大，但是濾紙標準品與樣本的分析感度則會隨著雷射能量的增加而上升，尤其是能量由 20% 上升到 50% 的階段。在樣本的部份，各元素感度在能量 50% 時已達最大值，感度在 60%~80% 的部份則是維持不變，代表 50% 的能量已足夠將樣本剝蝕。但是對濾紙標準品來說則是要到 60% 的能量才能足夠將樣本剝蝕，因此為了分析的一致性，我們將雷射剝蝕的能量設定為 60% 以進行後續的分析工作。

雷射能量參數調整之後，我們以自行製備的濾紙標準品分析了 MOUDI、濃縮 Dichot 及 R&P 所採的樣本，共進行了六次分析，12LA#1~3 為分析三組 MOUDI 樣本，12LA#4 分析了 7 張濃縮 Dichot(PM_{2.5})樣本，12LA#5 分析了 10 張濃縮 Dichot(PM_{2.5-10})及 12LA#6 分析了 8 張 R&P(PM_{2.5})樣本，LA-ICP-MS 的分析結果最後仍會與 MW-ICP-MS 來比較。圖 4. 39 至圖 4. 41 為 LA-ICP-MS 校正曲線的分析

結果。

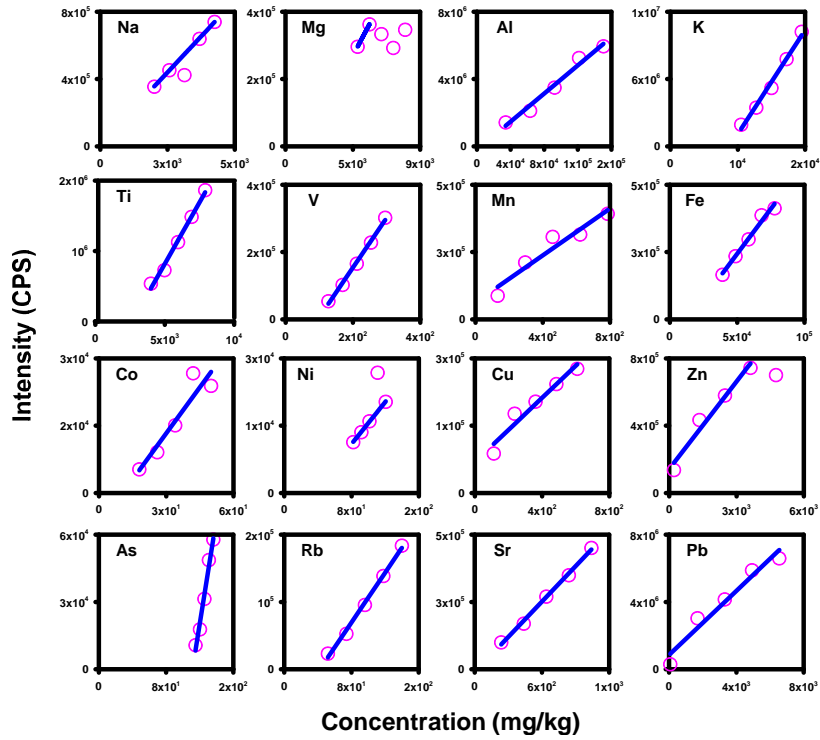


圖 4.39 12LA#1(MOUDI)各元素之檢量線

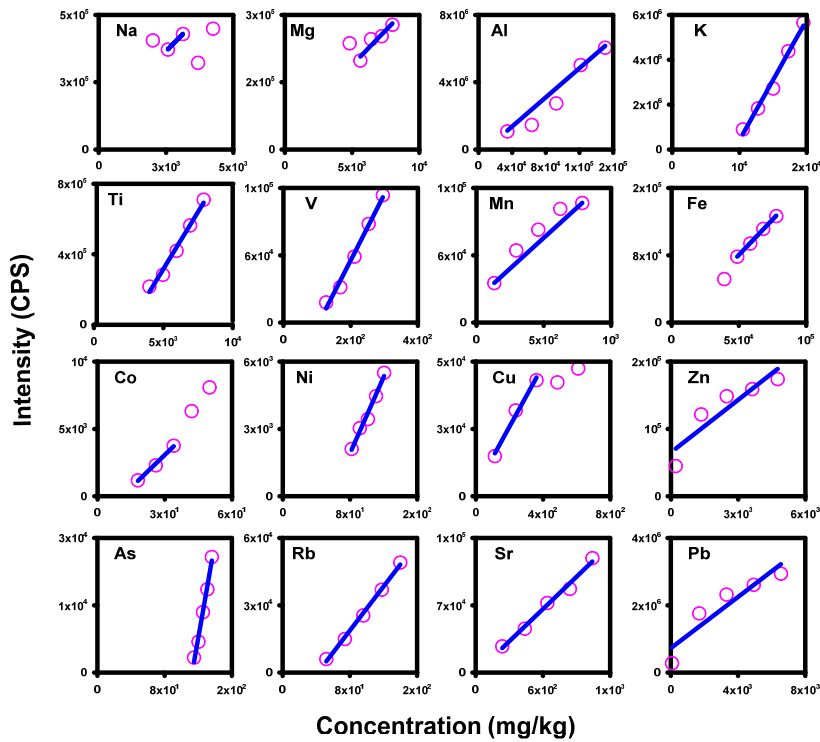


圖 4.40 12LA#4(濃縮 Dichot_{PM2.5})各元素之檢量線

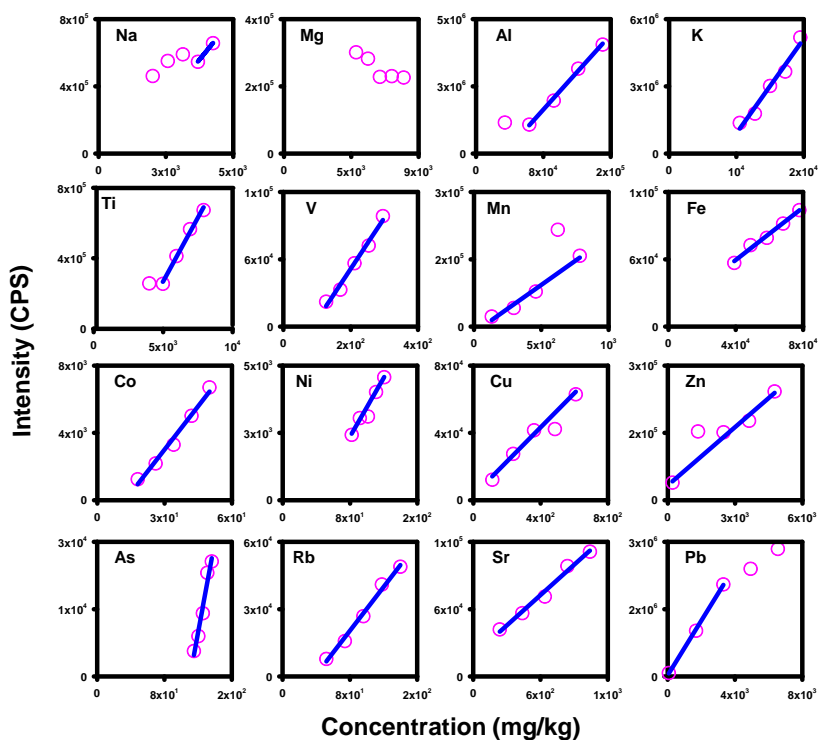


圖 4.41 12LA#5(濃縮 Dichot_PM_{2.5-10})各元素之檢量線

由圖 4.39 至圖 4.41 可看到，在調整雷射能量之後大部分元素的校正曲線比過去的分析結果(如圖 4.37 及圖 4.38)改善了許多，如 Na、Al、K、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sr 等元素，多數的濾紙標準品都能有良好的線性回歸。元素 Co、As、Cu、Zn 的校正曲線則與過去一樣良好，新增加的元素 Rb 也能有良好的校正曲線，Mg、Pb 兩元素有時會呈現兩段不同斜率的校正曲線，後續仍待改善。

我們將六組 LA-ICP-MS 的結果與 MW-ICP-MS 的分析進行比較，如表 4.3。由表 4.3 可看到 Al 在各粒徑的分析結果均優於過去，尤其是 MOUDI 樣本(1.8~3.2 μ m)的分析比值為 1.2，而濃縮 Dichot(PM_{2.5-10})樣本的分析結果也是比過去更好。R&P 樣本與濃縮 Dichot(PM_{2.5})雖屬同粒徑範圍，但本次 R&P 樣本的濃度較低，推測是造成分析誤差的主要原因。

K 以 MOUDI(0.56~1 μ m)的樣本最佳，而濃縮 Dichot 樣本的分析比值也可達 0.8，較以往改善許多。Ti 以 MOUDI(1.8~3.2 μ m)的樣本最佳，比例為 1，而濃縮 Dichot(PM_{2.5-10})樣本的分析比值為 1.3，也比過去改善許多。LA-ICP-MS 所分析 Mn 的濃度均比 MW-ICP-MS 的結果略低，Fe 在 MOUDI(1.8~3.2 μ m)、濃縮 Dichot(PM_{2.5-10})等粗粒徑樣本的分析比值均為 1.1，與 Al 的分析結果相似，而其

R&P 樣本的分析誤差應是樣本的濃度較低所致。

Rb 為今年新增的元素，其檢量線的線性回歸與分析均有良好的成果，除粒徑較小的樣本之外，其餘樣本的分析比值可達 1~1.2。Sr 以濃縮 R&P 樣本的分析比值最好(0.9)，而濃縮 Dichot(PM_{2.5-10})樣本的分析比值可達 1.2。Mg 以濃縮 Dichot(PM_{2.5})樣本的分析結果最好，比值為 0.9，且今年 MOUDI 各粒徑樣本的分析結果也優於過去成果，V 同樣在 MOUDI 樣本的分析結果較過去改善。Co 以濃縮 Dichot(PM_{2.5-10})樣本的分析結果最好，比值為 1。在 MOUDI 樣本方面，粒徑>1 μ m 樣本的分析較過去成果更好。

以今年 LA-ICP-MS 的分析結果看來，濃縮 Dichot 樣本的分析結果均比過去 MOUDI 樣本的分析結果更好，顯示樣本的均勻性仍是 LA-ICP-MS 分析的關鍵。其餘如 Na、As 等元素，雖然檢量線的線性回歸均有良好的線性關係，但是 LA-ICP-MS 所分析的結果仍不盡理想，將有待持續改進。

表 4.3 LA-ICP-MS 對 MW-ICP-MS 的濃度比值(下表為過去分析結果)

LA-ICP-MS to MW-ICP-MS Ratio (Mean \pm S.D.)											
D _{pa} (μ m)	Al	K	Ti	Mn	Fe	Rb	Sr	Mg	V	Co	
1.8-3.2	1.2 \pm 0.4	0.7 \pm 0.2	1.0 \pm 0.4	0.6 \pm 0.5	1.1 \pm 0.0	1.2 \pm 0.3	0.7 \pm 0.1	0.7 \pm 0.1	1.2 \pm 0.3	0.9 \pm 0.4	
MOUDI	1-1.8	1.7 \pm NA	0.8 \pm NA	2.3 \pm NA	0.8 \pm NA	1.7 \pm NA	1.2 \pm NA	1.6 \pm NA	1.3 \pm NA	1.0 \pm NA	1.6 \pm NA
0.56-1	4.8 \pm 4.7	0.9 \pm 0.5	6.7 \pm 2.9	0.1 \pm 0.0	2.9 \pm 0.9	1.3 \pm 0.5	1.0 \pm 0.8	1.2 \pm 0.3	0.9 \pm 0.1	2.5 \pm 2.0	
Dichot	2.5-10	1.5 \pm 0.5	0.8 \pm 0.2	1.3 \pm 0.3	0.7 \pm 0.3	1.1 \pm 0.5	1.0 \pm 0.4	1.2 \pm 0.6	1.5 \pm 0.5	1.3 \pm 0.3	1.0 \pm 0.6
Dichot	2.5	4.1 \pm 0.9	0.8 \pm 0.2	4.0 \pm 1.0	0.5 \pm 0.1	1.3 \pm 0.8	1.0 \pm 0.4	0.6 \pm 0.5	0.9 \pm 0.4	0.6 \pm 0.0	1.8 \pm 0.6
R&P	2.5	10.6 \pm 4.9	1.4 \pm 0.4	3.8 \pm 1.6	0.4 \pm 0.2	4.2 \pm 2.2	1.6 \pm 0.7	0.9 \pm 0.3	1.3 \pm 0.4	0.6 \pm 0.1	5.3 \pm 3.1
1.8-3.2	5.4 \pm 5.1	2.1 \pm 1.0	3.6 \pm 0.7	1.8 \pm 1.0	4.2 \pm 3.2	NA \pm NA	NA \pm NA	4.4 \pm 4.3	2.1 \pm 0.3	2.1 \pm 1.8	
MOUDI	1-1.8	8.7 \pm 6.2	2.1 \pm 0.2	5.1 \pm 1.9	3.1 \pm 1.4	4.8 \pm 2.2	NA \pm NA	NA \pm NA	5.5 \pm 4.6	1.8 \pm 0.2	3.0 \pm 1.9
0.56-1	NA \pm NA	1.3 \pm NA	22.4 \pm NA	1.0 \pm NA	6.5 \pm NA	NA \pm NA	NA \pm NA	1.3 \pm NA	1.5 \pm NA	NA \pm NA	

4.3 不規則微粒物理特性之探討

在許多的文獻中，學者皆以電子顯微鏡分析不規則團粒的形狀特性(Weber and Friedlander., 1997; Oh and Sorensen., 1997; Jang and Friedlander., 1998; Park et al., 2004; Kim et al., 2008; Scheckman et al., 2009; Shin et al., 2009)。其中由TEM或SEM二維影像所分析出的團粒的投影面積、長寬比(L/W)、原始微粒粒徑(d₀)及等似投影面積直徑(d_{proj})屬於二維分析，而微粒質量、微粒迴轉半徑(R_g)、原始微粒的數目(N)及微粒等似體積粒徑(d_{ve})則屬於三維的分析。在許多對不規則微粒的形狀特性

的研究中，以微粒的碎形維度(D_f)及動力形狀因子(κ)為最常用來描述不規則微粒的形狀特性參數。本研究為了更深入描述不規則微粒的物理特性，將使用SMPS量測不規則形貌單徑奈米銀微粒的數目濃度分布，並同時使用本團隊自行研發的濃縮式奈米微粒採樣器(microrifice-based concentrated nanoparticle sampler, CNS)製備TEM樣品以觀察其形貌、粒徑及長寬比(aspect ratio, β)等參數，並觀察由不同包覆空氣流量的DMA所篩選出的微粒數目中間粒徑(number median diameter, NMD)的差異。

4.3.1 不規則微粒經燒結後電移動度粒徑的變化情況

圖 4. 42(a)為銀團粒的 TEM 影像(因圖片眾多，在此僅以電移動度粒徑為 200 nm 的微粒為例)，可發現團聚銀微粒的結構為數十顆近乎圓球的原始奈米銀顆粒所組成，並且隨著微粒變大，團聚的就越嚴重。本研究分析了 381 顆原始銀微粒粒徑，發現原始微粒的平均粒徑分佈非常接近常態分佈，粒徑範圍由 5-25 nm，平均粒徑為 13.6 ± 2.1 nm，如圖 4. 42(b)。此結果與文獻中由蒸發/核凝法產生的 d_0 的比較結果如表 4. 4 所示，由表中可知團聚銀微粒的 d_0 與產生溫度呈現相關性，並且發現當產升溫度高於 1000°C 後 d_0 有小於 20 nm 的趨勢。

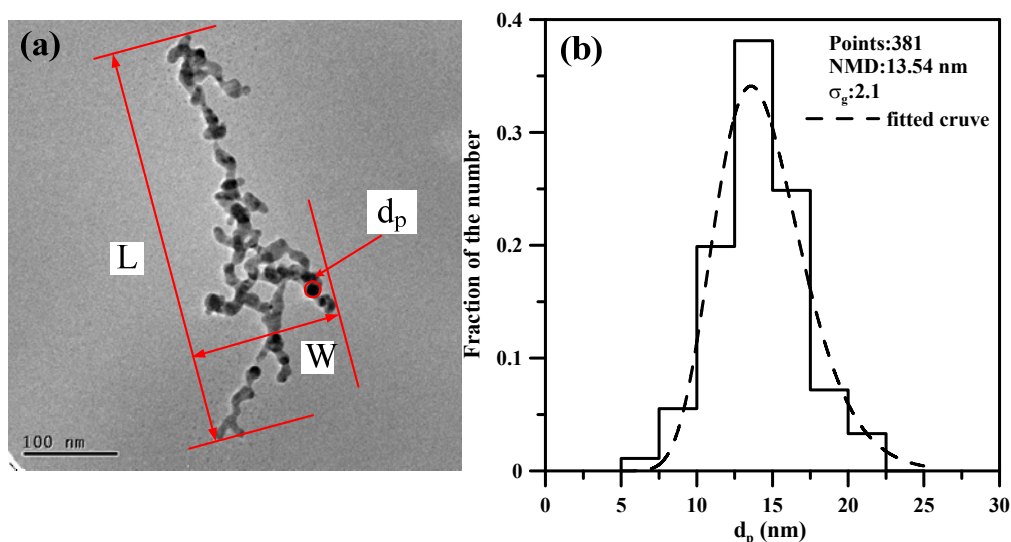


圖 4. 42 (a)電移動度粒徑為 200 nm 的銀微粒 TEM 影像；(b)原始微粒數目分佈(產生溫度為 1150°C)。

表 4.4 文獻中以蒸發/核凝法產生的團聚銀微粒中的原始微粒粒徑(d_0)。

Authors (years)	Generation Temp. (°C)	d_0 (nm)
Schmidt-Ott (1988)	1000	15
Weber and Friedlander (1997)	1050	13
Ku and Maynard (2006)	1500	20
Lall et al. (2006)	1050	18.5±3.5
Shin et al. (2009)	1100	13.8±2.5
Present work	1150	13.6±2.1

由上述方法所產生團聚奈米銀微粒的數目濃度分佈如圖 4.43 所示，微粒的數目中間粒徑(NMD, number median diameter)為 126.53 ± 3.58 nm， σ_g 為 1.71 ± 0.04 ，數目總濃度為 $4.51 \pm 0.29 \times 10^6$ #/cm³。此外，本團隊為了確認此系統產生的奈米銀微粒的濃度是否穩定，在實驗 6 小時後重新量測微粒的數目濃度分佈，結果發現 NMD 為 125.27 ± 4.52 nm， σ_g 則為 1.71 ± 0.05 ，而數目總濃度稍微降低至 $4.42 \pm 0.18 \times 10^6$ #/cm³，與 6 小時前的差異皆在 5%之內。

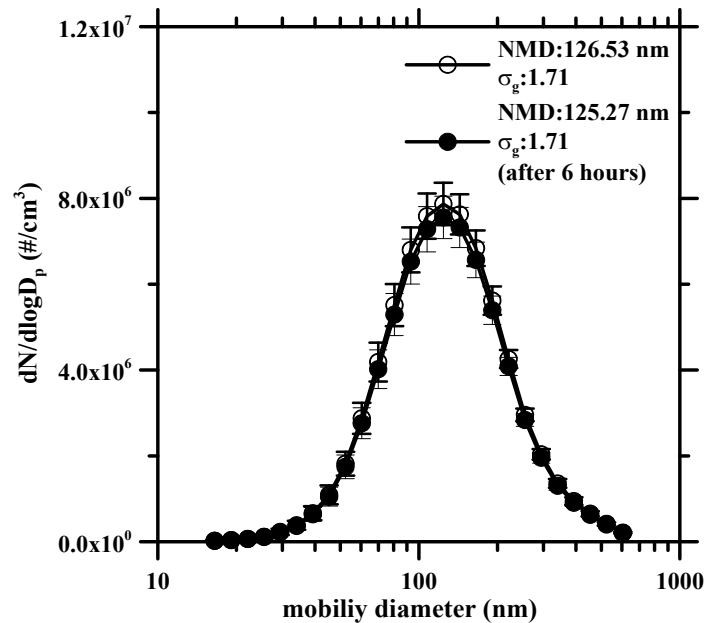


圖 4.43 以蒸發/冷凝法產生奈米銀微粒的原始數目濃度分佈。

表 4.5 為以 DMA 篩選出 30、80、150、200、250 及 300 nm 的不規則單徑奈米銀微粒，經第二台高溫爐在不同溫度的情況下燒結後 SMPS 測出的電移動度粒徑。由該表可發現未燒結時，高 Q_{sh} 條件(9 L/min)的 DMA 所篩選出來 30、80、150、200、250 及 300 nm 的單徑奈米銀微粒，由 SMPS 測得的 NMD 分別為 29.6、79.5、148.5、199.6、247.5 及 294 nm，此結果與欲篩選粒徑的相對誤差分別為-1.3、-0.6、-1.0、-0.2、-1.0 及-2.0%。當 Q_{sh} 降低至 5 L/min 後，由 SMPS 測得的 NMD 分別為 28.6、78.4、145.8、192.8、242.6 及 287.9nm，與欲篩選粒徑的相對誤差分別為-2.6、-2.0、-2.8、-3.6、-3.0 及-4.0%，相較於 Q_{sh} 為 9 L/min 所篩選出的粒徑結果，此結果與欲篩選單徑微粒粒徑的差異稍微增大且篩出來了粒徑皆有偏小的趨勢。

表 4.5 不同燒結溫度下的銀微粒數目中間電移動度粒徑。

sintering temperature (°C)	Number median mobility diameter (nm)					
24 ^a	29.2	78.4	145.8	192.8	242.6	287.9
24 ^b	29.6	79.5	148.5	199.6	247.5	294.0
100 ^b	29.5	77.2	143.5	191.2	231.5	272.1
150 ^b	25.7	58.6	94.0	120.7	141.6	157.9
200 ^b	23.7	51.2	75.8	91.2	104.3	115.9
250 ^b	24.0	50.9	74.4	88.6	102.9	113.2
300 ^b	24.2	49.7	71.2	85.9	98.6	110.5
400 ^b	23.8	48.5	72.1	85.6	98.2	108.6
500 ^b	23.7	49.2	73	86.3	98.1	107.4
600 ^b	24.1	48.6	72.6	86.3	98.0	107.5
800 ^b	23.6	47.8	72.1	86.1	97.2	107.3

^a Q_{sh} =5 L/min for DMA

^b Q_{sh} =9 L/min for DMA

根據圖 4.44，本團隊發現由 Q_{sh} 為 9 L/min 的 DMA 篩選出來的單徑奈米銀微粒經燒結過後，電移動度粒徑的變化可分為三個階段，第一階段為燒結溫度在 24-100°C，此時微粒燒結作用不明顯，電移動粒徑會緩慢縮小；第二階段為燒結溫度介於 100-300°C，在此階段中微粒燒結明顯，微粒電移動度粒徑明顯下降；第三階段則為燒結溫度 300-800°C，微粒已成緊密堆積，電移動度粒徑的變化非常不明顯，

此結果與 Weber and Friedlander (1997)和 Shin et al. (2010)有相同。

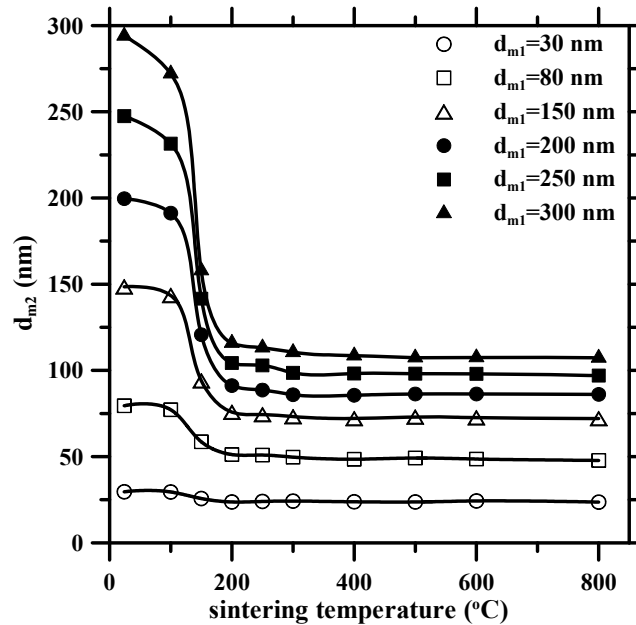


圖 4.44 不規則奈米銀團粒經不同燒結溫度燒結後，微粒電移動度粒徑的變化。微粒在燒結管停留的時間為 2.8 秒(其中 d_{m1} 為在未燒結前之微粒電移動度粒徑， d_{m2} 為經各個不同溫度燒結後的微粒電移動度粒徑)。

4.3.2 不規則團粒經燒結後的形狀特性分析

本研究以濃縮過濾式奈米採樣器採集TEM與SEM樣品，並且使用影像分析軟體(Image J)量測團粒的的原始微粒粒徑(d_0)、最大投影寬(W)、最大投影長(L)與團粒的投影面積(A_a)，在得知上述數據後便可計算出長寬比(aspect ratio, β) 與等投影面積直徑(d_{proj})等參數。在過去的文獻中，Park et al. (2004)也分析了許多團聚柴油微粒的形狀特性，結果顯示 d_{proj} 都非常接近 d_m ， β 值則會隨著微粒變大而變大，其中從50-220 nm分別的 β 值分別由1.5-3.4。Shin et al. (2009)分析了數顆 d_m 為80與150 nm的銀團粒，如表4.6所示。由該表可以發現在相同電移動度下，團聚銀微粒的 d_{proj} 也會非常接近 d_m ， β 值為1.71-1.79。

表 4.6 電移動度粒徑為 30、80、150、250 與 300 nm 團聚銀微粒的 L_{avg} 、 W_{avg} 、 β 與 d_{proj} 等形狀參數。

d_m (nm)	L_{avg} (nm)	W_{avg} (nm)	β	d_{proj} (nm)
30	42.5±10.3	25.5±6.0	1.72±0.47	28.7±3.5
80	206.7±76.8	135.7±78.5	1.70±0.55	81.0±10.2
	140.1±25.9 ^a	83.4±18.9 ^a	1.77±0.5 ^a	75 ^a
150	267.2±62.9	184.1±41.7	1.71±0.41	142.3±21.6
	321.6±65.7 ^a	186.4±37.1 ^a	1.79±0.5 ^a	145 ^a
200	420.2±61.9	282.9±54.4	1.67±0.45	193.8±11.8
250	620.1±130.8	301.1±60.2	1.84±0.44	242.2±24.3
300	793.0±131.9	435.7±129.8	1.93±0.51	296.8±40.3

^a Shin et al. (2009)之形態參數分析結果

本研究以 Image J 影像分析軟體分析未燒結時 d_m 為 30、80、150、200、250 與 300 nm 的銀團粒的形狀參數(各個粒徑皆分析 50 顆以上)，包括 L_{avg} 、 W_{avg} 、 β 與 d_{proj} 。圖 4.45 為不同粒徑下的團聚銀微粒 TEM 影像(其他 TEM 影像可參閱附錄，在此僅以一張為代表)，可以發現除了 30 nm 的微粒之外，其他粒徑的團聚銀微粒都很明顯是由許多顆原始銀微粒所組成，並且團聚的情況隨著 d_m 的增大而越來越嚴重。圖 4.46 為電移動度粒徑為 30、80、150、200、250 與 300 nm 的銀團粒經過 800°C 燒結後的 TEM 影像，由該圖可以發現當燒結溫度 800°C 時，六種粒徑的微粒形貌都由未燒結前的不規則狀融合成圓球狀。綜合上述銀團粒形貌結果、粒徑變化結果、有效密度分析結果，本團隊發現當持續提高燒及溫度的同時，銀團粒的形貌將會越來越接近圓球狀，直到燒結溫度達 800°C，此時團粒的形貌已完全融合成圓球狀。

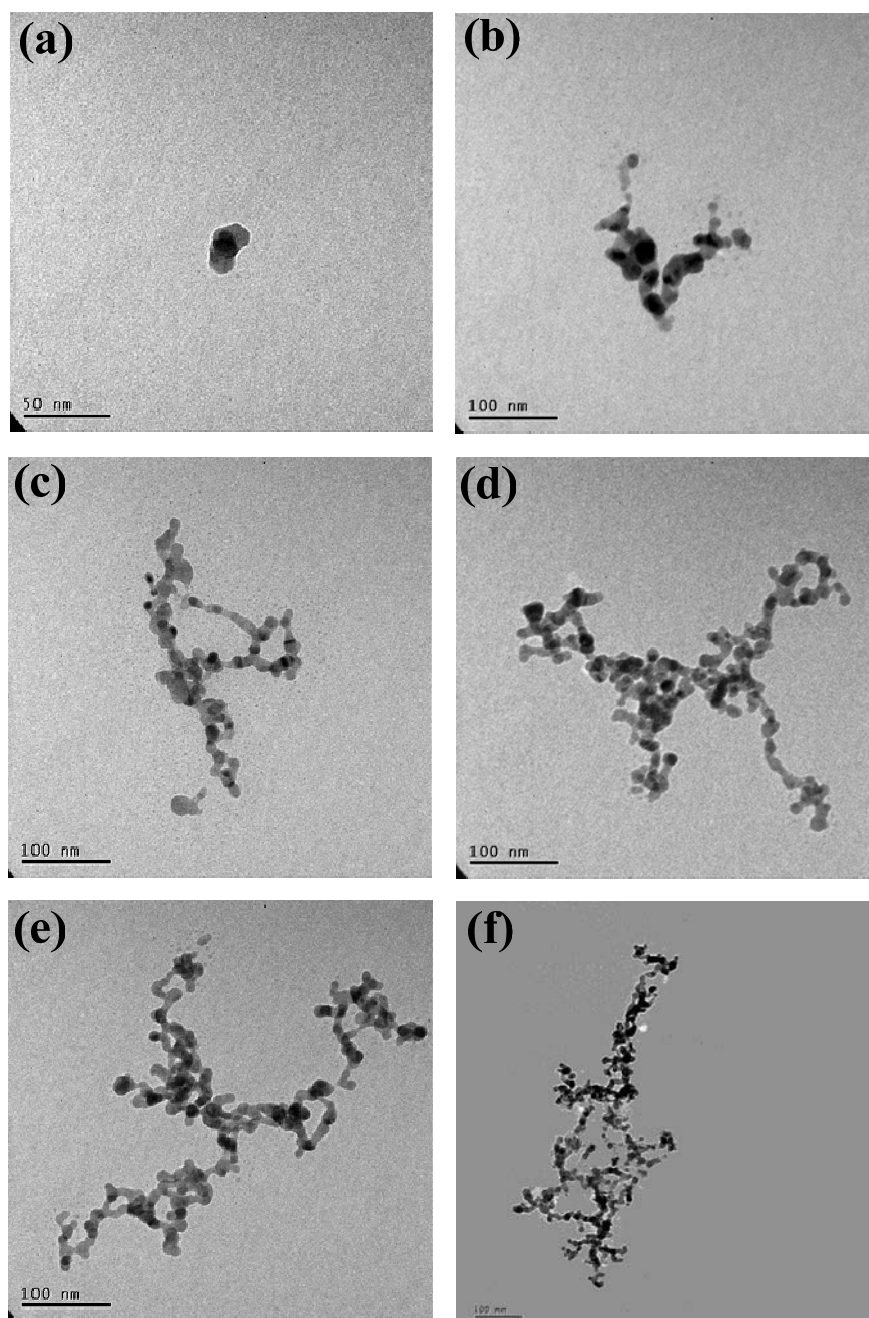


圖 4. 45 未燒結的團聚銀微粒 TEM 影像：(a) 30 nm；(b) 80 nm；(c) 150 nm；(d) 200 nm；(e) 250 nm；(f) 300 nm。

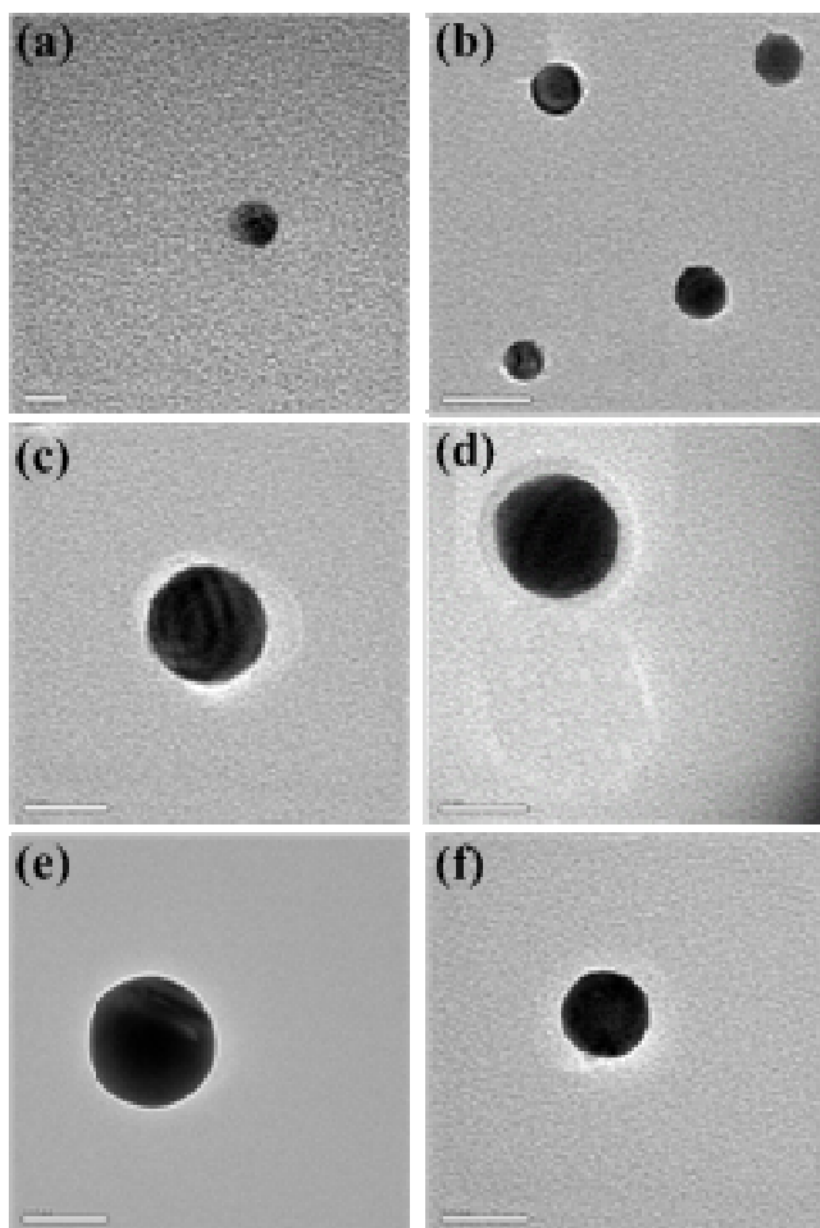


圖 4.46 經 800°C 燒結(停留時間 2.8 秒)的銀微粒 TEM 影像:(a) 30 nm;(b) 80 nm ;
(c) 150 nm ; (d) 200 nm ; (e) 250 nm ; (f) 300 nm 。

根據形狀參數的分析結果，我們發現較大的銀微粒將會有較大的 L_{avg} 、 W_{avg} ，其中以 L_{avg} 與 d_{proj} 作圖，如圖 4.47 所示，可得知微粒的 L_{avg} 與 d_{proj} 的關係為：

$$L_{avg} \sim d_{proj}^{1.20} \quad (4.10)$$

在 Shin et al. (2009)及 Park et al. (2004)也作了 L_{avg} 與 d_{proj} 的關係分別為 $L \sim d_{proj}^{1.19}$ 與 $L \sim d_{proj}^{1.26}$ 。電移動度粒徑在 30-200 nm 的 β 值則是在 1.67-1.1.72 之間，在此粒徑範圍內， β 值的變化並沒有任何的趨勢性，此結果與 Shin et al. (2009)中的結果非常相似。當微粒電移動度粒徑為 250 nm 及 300 nm 後， β 值卻又有變大的情況。造成上述結果的原因與團聚銀微粒內的原始微粒數目有關，所以本團隊就會對不同粒徑的微粒進行原始微粒數目的分析，以釐清 β 值的變化與原始微粒數目是否有相關性存在。由該上表 4.6 也可發現 d_m 為 30、80、150、250 與 300 nm 團聚銀微粒的 d_{proj} 分別為 28.7 ± 3.5 、 81.0 ± 10.2 、 142.3 ± 21.6 、 193.8 ± 11.8 、 242.2 ± 24.3 及 296.8 ± 40.3 nm，兩者的差距非常接近。

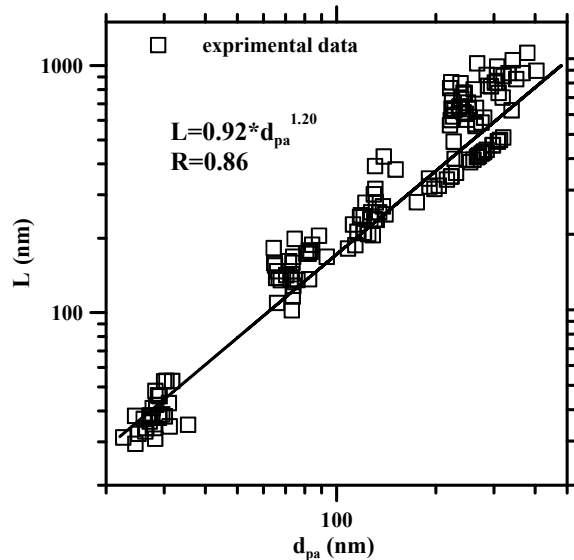


圖 4.47 最大投影長度(L)與等似投影面積粒徑(d_{proj})的關係。

此外，本研究也將上述結果與 Shin et al. (2009)及 Lall and Friedlander (2006)的結果進行比較，比較結果如圖 4.48 所示，可以發現本研究的結果與 Shin et al. (2009)的實驗結果相近， d_{proj} 與 d_m 之間皆為線性關係，而不是 Lall and Friedlander (2006)以理論估算的指數關係，原因可能為 Lall and Friedlander (2006)在使用理論公式推算時，假設微粒為完美的團粒並且假設團粒的體積不會因燒結或是核凝而改變，進而造成粒徑大於 200 nm 後 d_{proj} 就有低於實驗值的情況。

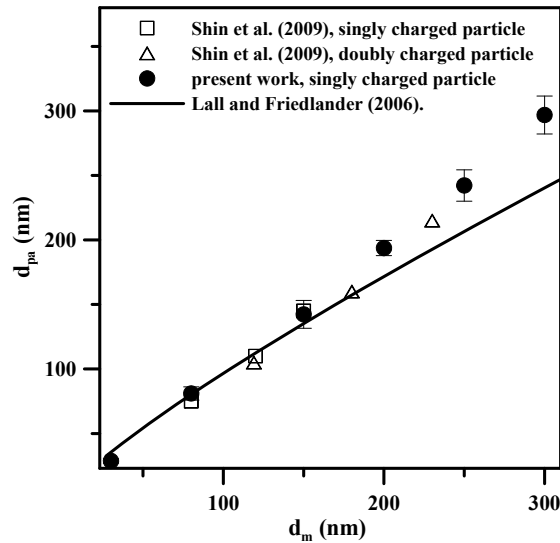


圖 4.48 等似投影面積粒徑與電移動度粒徑的關係。

4.3.3 團粒的碎形維度

本團隊利用 Schmidt-Ott (1988)提出的公式(4.11)表示團粒的原始微粒數目與碎形維度的關係：

$$N = A \cdot \left(\frac{d_m}{d_0}\right)^{D_f} \quad (4.11)$$

其中 N 為原始微粒數目； A 為前置係數； d_m 為團粒的電移動度粒徑； d_0 為原始微粒的粒徑； D_f 為微粒的碎形維度。Weber and Friedlander (1996)假設團粒在燒結前後，組成團粒中的原始微粒數目不會改變，並且由 TEM 影像結果發現微粒經 300 °C 燒結將會由未燒結時的鬆散不規則狀變為緊密堆積(close-packed)的型態，此時的 $D_{f,cl}$ 為 3。根據 Schmidt-Ott (1988)與 Weber and Friedlander (1996)的研究結果，當微粒達緊密堆積狀態的 N 與 $D_{f,cl}$ (此時為 3)：

$$N = A \cdot \left(\frac{d_{cl}}{d_0}\right)^{D_{f,cl}} = A \cdot \left(\frac{d_{cl}}{d_0}\right)^3 \quad (4.12)$$

其中 d_{cl} 為緊密堆積微粒的粒徑。接著將公式(4.11)與(4.12)合併與簡化，便可得到 d_{cl} 、 d_m 與的 D_f 關係可由下列公式表示：

$$d_{cl}^{\frac{3}{D_f}} \approx d_p \quad (4.13)$$

由銀微粒電移動度粒徑變化的結果，當燒結溫度在 300°C 後，團粒粒徑已不變化且達緊密堆積的型態，本團隊定義此粒徑為緊密堆積粒徑(d_{cl})，之後再與其他不同溫度下團粒粒徑(d_p)作圖，並同時對 x 與 y 軸取對數，如圖 4. 49，而此時的斜率即為 $3/D_f$ ，藉此即可得到不同燒結溫度下的 D_f 。

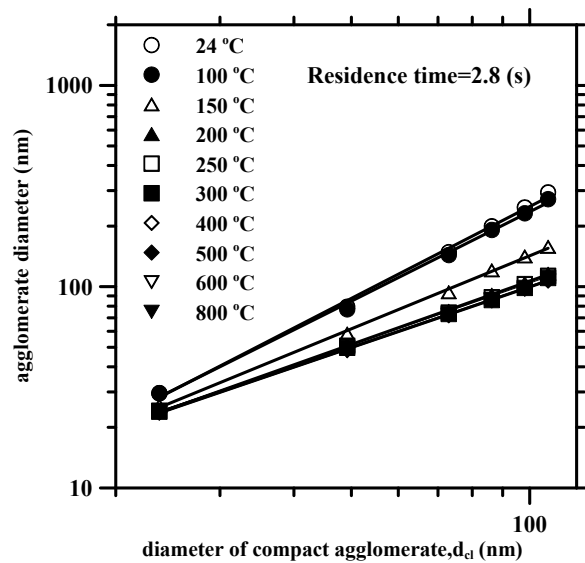


圖 4. 49 經不同溫度燒結後的 d_m 與 d_{cl} 關係(停留時間為 2.8 秒)。

圖 4. 50 顯示了本團隊控制不同燒結溫度且在燒結停留時間為 2.8 與 Weber and Friedlander (1996)以燒結停留時間為 1.46 秒所得到的微粒 D_f 值。根據該圖可以發現在燒結溫度為 100°C 時，銀微粒的 D_f 已經由未燒結時的 1.98 與 2.06 提升至 2.04，此結果顯示銀微粒已經形貌已經開始在變化。若持續提升燒結溫度為粒的 D_f 將會急遽的上升。當燒結溫度提升至 300°C 後， D_f 都已經非常接近 3，在燒結溫度大於 300°C 後，微粒的 D_f 皆不會有所變化。根據 D_f 的分析結果顯示，在兩種停留時間的條件中，銀微粒的結構都在燒結溫度為 100°C 時開始重組，而在燒結溫度為 300°C 時微粒已經完全成緊密堆積的結構，此時微粒的 D_f 已達 3。相較於 Weber and Friedlander (1996)的 D_f 值的趨勢線，在燒結溫度為 150、200 與 250°C 時，本研究求得的 D_f 值高於 Weber and Friedlander (1996)分別為 16、23 與 15%。

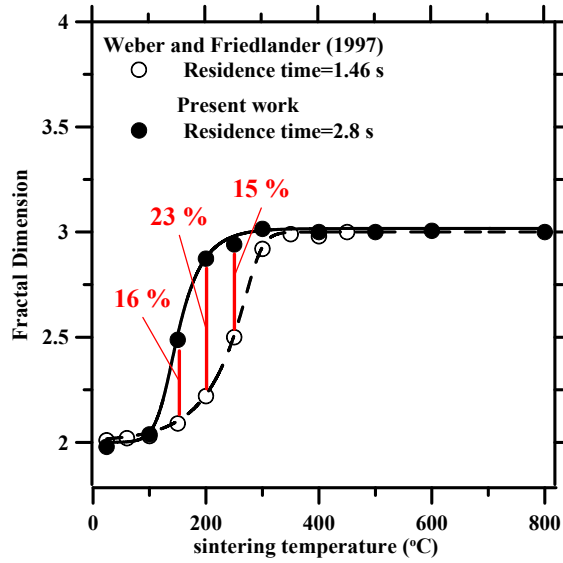


圖 4.50 不同燒結溫度下，銀團粒的碎形維度的變化。

4.3.4 團粒的動力形狀因子

微粒在流體中運動時會受拖曳力(drag force)影響而改變其運動的狀態。粒徑為 d_m 的圓球形微粒在一維的空間上運動，則受的拖曳力 ($F(d_m)$)以史脫克斯定律(Stokes law)計算：

$$F(d_m) = \frac{3\pi\mu d_m V_r}{C(d_m)} \quad (4.14)$$

其中 V_r 為微粒與流體的相對速度； μ 為流體之動力黏滯係數； $C(d_m)$ 為微粒滑動校正因子。當微粒微不規則狀時，則必須使用一校正因子，定義為動力形狀控制因子(dynamic shape factor, κ)，而其受的拖曳力($F(d_{ve})$)將被修正為：

$$F(d_{ve}) = \frac{3\pi\mu d_{ve} V_r \kappa}{C(d_{ve})} \quad (4.15)$$

其中 d_{ve} 為等似體積粒徑，即與不規則微粒具有相同體積的圓球微粒粒徑； $C(d_{ve})$ 為微粒滑動校正因子。本團隊利用 APM 量測不同燒結溫度下個別單徑微粒的質量，在使用銀塊材密度計算出各個單徑銀微粒的等似體積粒徑，且微粒在空氣中所受的拖曳力相同即可合併公式(4.14)及(4.15)，最後便可求出各個燒結溫度下單徑微粒的 κ 值，如下列公式(4.16)所示：

$$\kappa = \frac{F(d_m)}{F(d_{ve})} = \frac{3\pi\mu d_m V_r / C(d_m)}{3\pi\mu d_{ve} V_r / C(d_{ve})} = \frac{d_m / C(d_m)}{d_{ve} / C(d_{ve})} \quad (4.16)$$

圖 4. 51 為不同燒結溫度且燒結停留時間為 2.8 秒的條件下， $d_m=30$ 、80、150、200、250 及 300 nm 微粒形狀控制因子的趨勢變化結果，各別單徑銀微粒的 κ 值可參閱表 4. 7。根據該表，本團隊發現在未燒結及燒結溫度為 100°C 時，六種單徑微粒的 κ 值都大於 2，其平均 κ 值分別為 3.65 和 3.39，由此結果可以推測在上述兩種燒結溫度條件下，銀微粒乃呈現非常鬆散且不規則的形貌，此時的 κ 值將會遠大於 1。但是當燒結溫度提升至 150°C 時，各個粒徑微粒的 κ 值皆有明顯降低的趨勢，平均 κ 值則降低至 1.73，此值已經明顯小於未燒結時的 κ 值約 53%。在燒結溫度高於 200°C 後，所有的 κ 值的都越來越接近 1。根據上述結果可以發現在燒結溫度 150°C 時，銀微粒的結構已開始改變且從原本鬆散的不規則狀逐漸結合成緊密的圓球狀團粒，因而導致 κ 值明顯降低的趨勢。燒結溫度高於 200°C 後，基本上六種單徑微粒已融合成較緊密的團粒，此時的 κ 值的下降趨勢都已逐漸減緩且越來越接近 1。

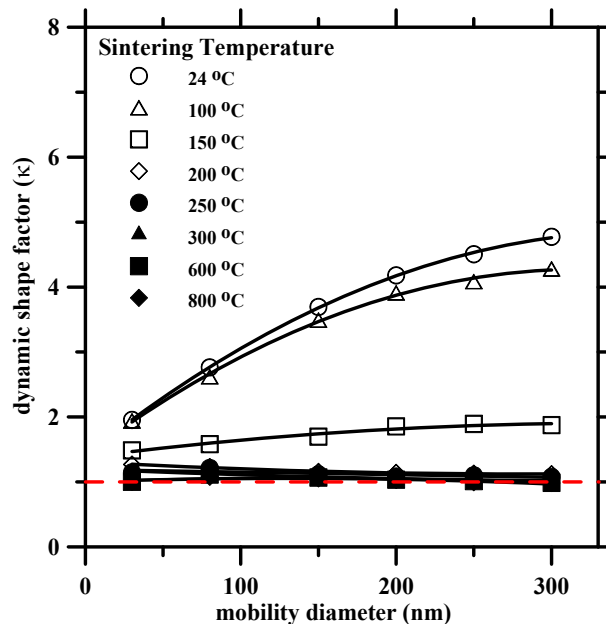


圖 4. 51 不同燒結溫度且燒結停留時間為 2.8 秒的條件下， $d_m=30$ 、80、150、200、250 及 300 nm 微粒的趨勢。

表 4. 7 八種燒結溫度下， $d_m=30$ 、80、150、200、250 及 300 nm 的單徑銀微粒的

值。

		Dynamic shape factor, κ							
$T_{\text{sint.}}$		24 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	600 °C	800 °C
d_m (nm)									
30		1.95	1.94	1.49	1.27	1.15	1.15	1.00	1.00
80		2.76	2.62	1.58	1.23	1.22	1.16	1.11	1.08
150		3.69	3.49	1.70	1.16	1.12	1.08	1.07	1.06
200		4.18	3.91	1.85	1.14	1.08	1.03	1.03	1.03
250		4.51	4.08	1.89	1.13	1.10	1.02	1.01	0.99
300		4.77	4.28	1.87	1.12	1.08	1.03	0.99	0.98
Avg.		3.65	3.39	1.73	1.17	1.12	1.08	1.04	1.02

此外，本團隊也將由上述公式計算出的 κ 值與 Shin et al. (2009) 的結果進行比較，如圖 4. 52。結果發現在未燒結及燒結溫度為 100°C 時所計算出的 κ 皆有高於 Shin et al. (2009) 的趨勢，原因為本研究產生出的原始銀微粒平均粒徑為 13.6 nm，小於 Shin et al. (2009) 中的 15.2 及 19.6 nm。若在相同電移動度粒徑下，由較大的原始微粒組成銀團粒中的原始微粒的數目會較少，因而造成微粒的 κ 值也較小。

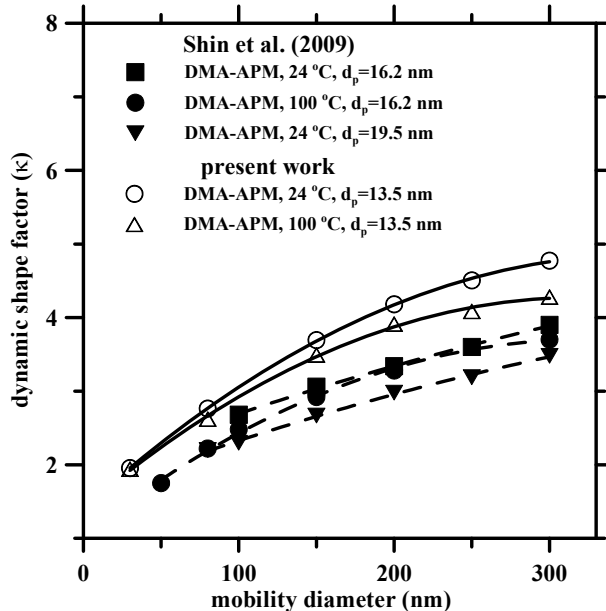


圖 4. 52 不同燒結溫度且燒結停留時間為 2.8 秒的條件下， $d_m=30$ 、80、150、200、250 及 300 nm 微粒的形狀控制因子的趨勢。

4.4 細微粒分徑器之適用性評估

4.4.1 WINS 及 VSCC 之微粒收集效率曲線校正

圖 4.53 為本研究針對內部均未負荷任何微粒的兩個 WINS 及一個 VSCC 的微粒收集效率曲線校正結果。由圖可看出 VSCC 的 d_{pa50} 為 $2.49 \mu\text{m}$ ，是較為準確的細微粒分徑器。然而另外兩個 WINS 的 d_{pa50} 則分別為 2.27 及 $2.03 \mu\text{m}$ ，兩者不僅均偏離 $2.5 \mu\text{m}$ 的設計值，且 d_{pa50} 之間也有差異。由此結果可明顯看出本實驗室所購買的三台細微粒分徑器中，VSCC 具有較準確的細微粒分徑能力。

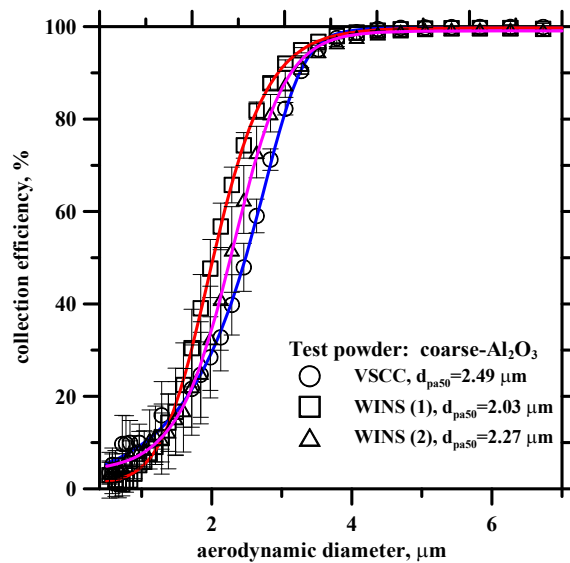


圖 4.53 VSCC 及 WINS 衝擊杯的微粒收集效率曲線。

4.4.2 WINS 及 VSCC 現場採樣比對

圖 4.54 為本研究以兩部分別裝上 WINS 及 VSCC 之 $\text{PM}_{2.5}$ 採樣器(Thermo, Model 2000)，經每五天一輪的連續採樣之後，兩者採樣結果之間的差異和分徑器內微粒負荷量之關係。其中兩者之間的差異(Diff_{wv})以 VSCC 的結果為基準，計算方式為：

$$\text{Diff}_{wv} = \frac{\text{PM}_{2.5,W} - \text{PM}_{2.5,V}}{\text{PM}_{2.5,V}} \quad (4.17)$$

其中 $\text{PM}_{2.5, w}$ 及 $\text{PM}_{2.5, v}$ 分別為裝上 WINS 及 VSCC 之採樣器的 $\text{PM}_{2.5}$ 採樣結果。

由圖 4. 54 可看出，隨著 WINS 及 VSCC 內微粒負荷量的增加，以前者為分徑器所採集的結果低於後者為分徑器之結果的情況會越來越明顯，此結果也和過去 Kenny et al. (2004)所做出 VSCC 具有較佳微粒負荷能力且其 d_{pa50} 幾乎不會改變，而 WINS 的 d_{pa50} 會隨其內部微粒負荷量增加而減少的結論類似。另外，由圖 4. 54 也可看出，在前兩輪的連續採樣中，當負荷量達接近約 3000 μg 時，兩者之間的差異會超過 10%，且達到此負荷量的時間約為 4 天，顯示原廠所建議的 5 天衝擊基質更換週期，以及目前本國各個測站所採行 7 天一次的週保養頻率仍然過低。

由上述針對 VSCC 及 WINS 進行微粒收集效率曲線以及分別裝有兩分徑器之採樣器的現場採樣比對的結果，並基於監測數據準確性及維護成本的考量，本研究建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。

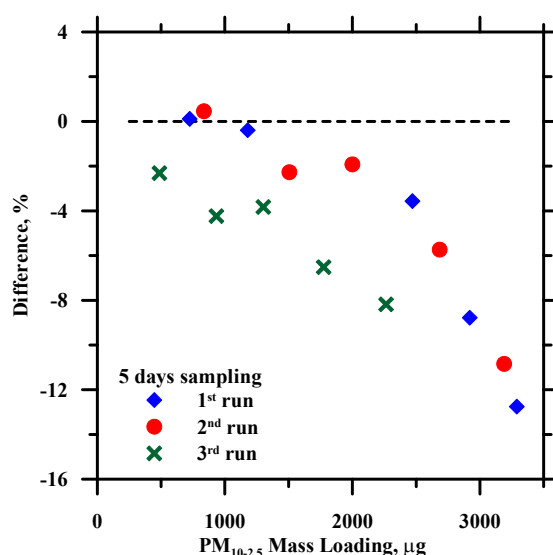


圖 4. 54 分別裝上 WINS 及 VSCC 之 $\text{PM}_{2.5}$ 採樣器經 5 天採樣後，兩者採樣結果差異和分徑器內微粒負荷量之關係。

4.5 細微粒之手動與即時監測間誤差之探討

4.5.1 TEOM-FDMS 和標準手動採樣方法之質量濃度比對

圖 4. 55 與圖 4. 56 分別為本研究以安裝 FDMS (Filter Dynamics Measurements System)系統的 TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM-FDMS, TEOM 1405-DF, Thermo Science, USA)中基線流(base flow)減去參考流(reference

flow)的數據($PM_{2.5, F(b-r)}$)與僅考慮基線流的數據($PM_{2.5, Fb}$)和 WINS ($PM_{2.5, w}$)及 Dichot ($PM_{2.5, D}$)採樣結果的比對情形，其中 $PM_{2.5, F(b-r)}$ 為 TEOM-FDMS 將採樣過程中的所產生的正負向誤差作即時修正的結果，而 $PM_{2.5, Fb}$ 則未作此修正。由圖 4. 55 可明顯看出 $PM_{2.5, w}$ 及 $PM_{2.5, D}$ 均較 $PM_{2.5, F(b-r)}$ 低，此結果也和 Grover et al. (2005) 以 TEOM-FDMS 和 FRM 手動採樣器的比對數據相近。然而從圖 4. 56 中則看出 $PM_{2.5, Fb}$ 和 $PM_{2.5, w}$ 及 $PM_{2.5, D}$ 均相當接近，由此結果可推知 $PM_{2.5, w}$ 及 $PM_{2.5, D}$ 較 $PM_{2.5, F(b-r)}$ 低的原因為採樣過程中揮發性物質的揮發造成負向誤差所致。

由於本研究所使用的 TEOM-FDMS 係利用虛擬衝擊器作為 $PM_{2.5}$ 微粒的分徑器，在分徑的過程中因粗微粒頻道中抽有 1.67 L/min 的流量用來將粗微粒導入 TEOM 中進行質量量測，此流量占總採樣流量的 10%。此流量中除了粗微粒之外也包含有 10% 的細微粒，使得細微粒頻道中的 $PM_{2.5}$ 濃度降低了 10%。所以一般在使用同為以虛擬衝擊器做為分徑器之 Dichot 進行採樣時，後續在計算細微粒濃度時還會將結果除上 0.9 作質量濃度修正。然而，本研究發現 TEOM-FDMS 並未對 $PM_{2.5}$ 濃度做此一修正，因此本研究也將 $PM_{2.5, Fb}$ 做上述修正後得到 $PM_{2.5, Fb^*}$ 和手動採樣器的結果再次做比較，如圖 4. 56(b)所示。然而由圖 4. 56(a)及(b)無法明顯看出修正前後的差異，因此本研究也利用均方根誤差(root mean square error, σ) 對數據做進一步分析，其中 σ 的計算方法如下：

$$\sigma = \sqrt{\frac{E_1^2 + E_2^2 + \dots + E_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum E_i^2}{n}} \quad (4.8)$$

E_n 為 $PM_{2.5, Fb}$ 或 $PM_{2.5, Fb^*}$ 和 $PM_{2.5, D}$ 或 $PM_{2.5, w}$ 測值之間的誤差，此誤差在計算時均以手動採樣的數據為基準， n 則為數據數目。分析結果顯示， $PM_{2.5, Fb}$ 在經過除上 0.9 的修正之後，和 $PM_{2.5, D}$ 及 $PM_{2.5, w}$ 之間的 σ 值會分別由 17.04 降至 14.9 及 16.03 降至 13.72，由此可看出對 $PM_{2.5, Fb}$ 測值作除上 0.9 的修正可讓結果更正確。

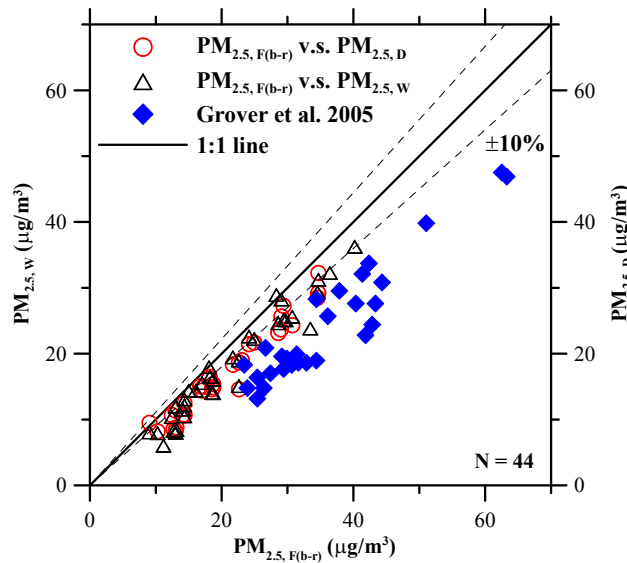


圖 4. 55 $PM_{2.5, F(b-r)}$ 與 $PM_{2.5, D}$ 及 $PM_{2.5, w}$ 的比對結果。

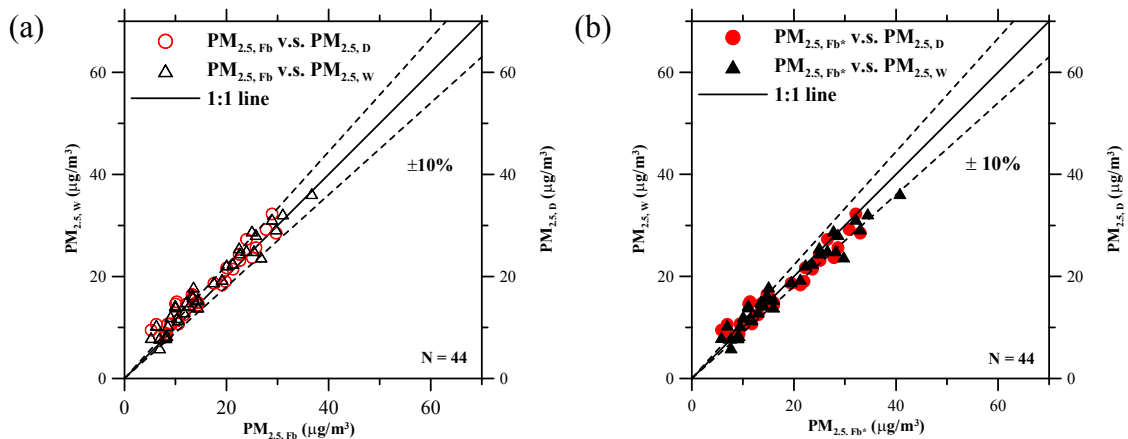


圖 4. 56 $PM_{2.5, Fb}$ 作質量濃度修正(a)前(b)後與 $PM_{2.5, D}$ 及 $PM_{2.5, w}$ 的比對結果。

4.5.2 手動採樣誤差之評估

MFPPS 之樣本數據驗證

由於本研究使用自行開發之 MFPPS 進行手動採樣誤差評估之相關實驗，為確認 MFPPS 採集 $PM_{2.5}$ 質量濃度的正確性，本研究也將其中一個頻道的鐵氟龍濾紙所採集到的結果($PM_{2.5, MT1}$)和 $PM_{2.5, D}$ 及 $PM_{2.5, w}$ 進行比對，結果如圖 4. 57 所示。由該圖可看出 $PM_{2.5, MT1}$ 有略微高於 $PM_{2.5, D}$ 及 $PM_{2.5, w}$ 的情形，平均分別高出 9.1 及 5.9%，此誤差仍在可接受範圍內。而造成此些微濃度差異的原因推測是通過濾紙的面速度不同所造成，面速度越快揮發量越多，其中通過採樣濾紙的面速度以

Dichot 最高，WINS 次之而 MFPPS 最低，分別為 0.394、0.222 及 0.098 m/s，符合三者所測得質量濃度多寡的結果。

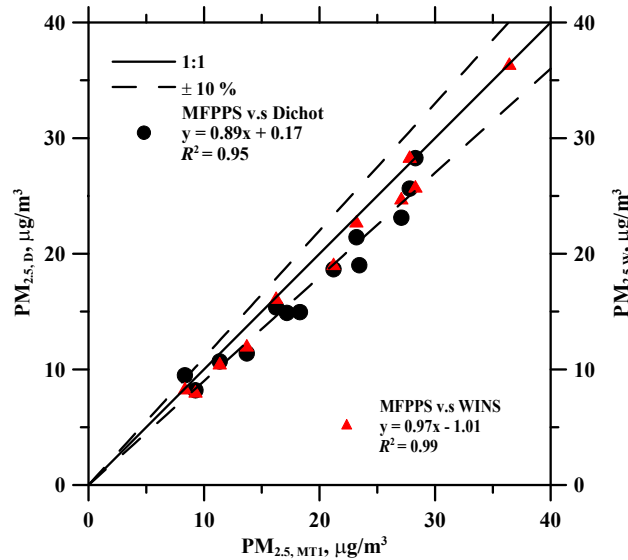


圖 4.57 MFPPS 和 WINS 及 Dichot 的 PM_{2.5} 測值比對。

本研究也另外比對三部採樣器每次所採集的濾紙樣本在經過調理秤重後的水溶性離子分析數據平均值，如圖 4.58 所示。結果顯示在這幾次採樣中，水溶性離子為 PM_{2.5} 微粒的主要成分，且 MFPPS、Dichot 及 WINS 採樣器所採集到的水溶性離子濃度相當接近，此結果也確保了後續 MFPP 採集水溶性離子樣本的正確性。這些樣本中的水溶性離子又以硫酸鹽含量最多，平均佔總離子濃度的 37%，接下來依序為佔 10% 的銨鹽、佔 1.76% 的硝酸鹽以及佔 0.28% 的氯鹽。造成本研究樣本中硝酸鹽含量偏低的原因為一般大氣中的硝酸鹽物質主要是由汽機車排放所貢獻，而本研究的採樣點位於交通大學環工所走廊，較不易受到這些人為污染物的影響所致。另一項主因為被濾紙所收集的硝酸銨及氯化銨微粒，容易在採樣過程中透過 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ 及 $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ 兩個化學反應式產生揮發的情形(Pathak et al. 2004)，進而導致採集微粒的濾紙樣本中所測得的硝酸鹽及氯鹽含量偏低。

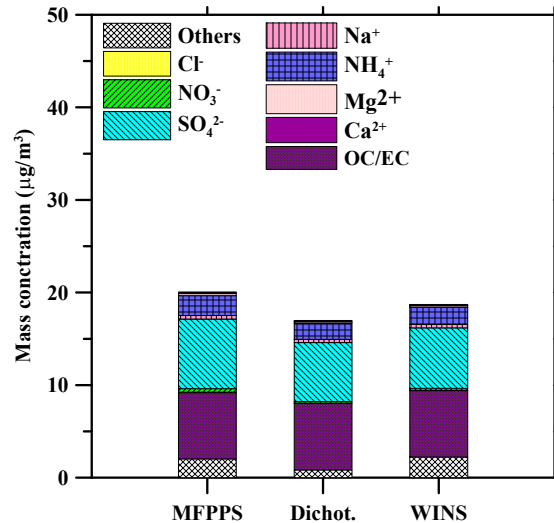


圖 4.58 MFPPS、Dichot 及 WINS 採樣器所採集之濾紙樣本在經過調理及秤重分析後，樣本中水溶性離子濃度之平均值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

採樣過程產生的質量及水溶性離子濃度誤差

採樣過程中總揮發性無機鹽類濃度佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的比例如圖 4.59 所示。由該圖可看出在採樣過程中，部分無機鹽類的揮發會對 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度產生相當程度的負向誤差，在 16 次採樣結果中，以 PMD 手動採樣所測得的微粒揮發量($\text{PM}_{2.5, \text{Md(N+G)}}$)，佔已針對採樣過程中之採樣誤差做修正之 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度($\text{PM}_{2.5, \text{Md}}$)的比例介於 5 至 40 % 之間，平均為 14.7 %。

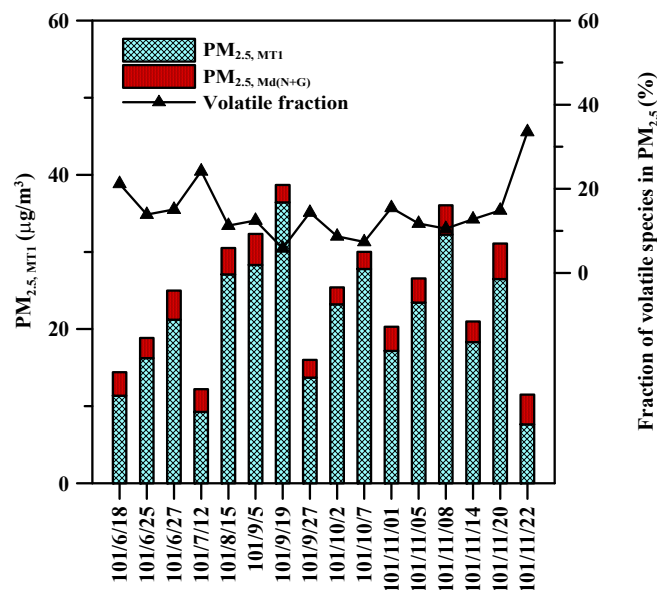


圖 4.59 採樣過程中總揮發性微粒濃度佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的比例。

本研究也針對這些在採樣過程中揮發無機鹽類佔總 $PM_{2.5}$ 樣本質量比率，和樣本質量濃度($PM_{2.5, MT1}$, $\mu g/m^3$)的關係進行探討，比對的情形如圖 4. 60 所示。由圖 4. 60(a)可看出，採樣過程中的總無機鹽類揮發量會隨著樣本質量濃度增加而降低，過去的文獻也曾提出過相同的結論(Wang and John 1988; Cheng and Tsai 1997)，Nie et al. (2010)進一步指出造成此現象的原因為硝酸銨微粒揮發的情況受到濾紙上負荷的微粒抑制所造成。

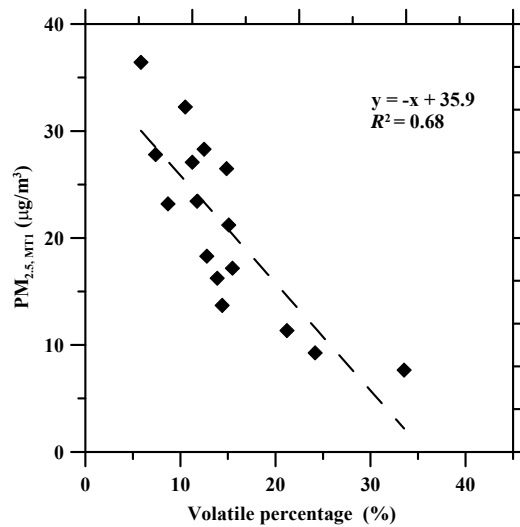


圖 4. 60 採樣過程無機鹽微粒的總揮發量與樣本質量濃度($PM_{2.5, MT1}$)之間的關係。

圖 4. 61(a)-(d)分別為 $PM_{2.5, MdT}$ 、 $PM_{2.5, MT0}$ 、 $PM_{2.5, Md(T+N)}$ 或 $PM_{2.5, Md(T+G)}$ 所測得 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 離子濃度的比對結果，其中 $PM_{2.5, Md(T+N)}$ 或 $PM_{2.5, Md(T+G)}$ 分別為頻道 4 中 Denuder 內，鐵氟龍濾紙加上尼龍濾紙或玻璃纖維濾紙所分析到的結果。由圖可看出 $PM_{2.5, MT0}$ 及 $PM_{2.5, MdT}$ 所分析到各個水溶性離子的濃度均相當接近，顯示這幾次採樣的採樣過程中，鐵氟龍濾紙樣本所採集到的質量濃度幾無受到氣體和微粒間相互作用或微粒吸收氣體所產生的正向誤差影響。分析 SO_4^{2-} 及 NH_4^+ 的莫爾濃度也發現兩者的比值平均約為 1.24，此結果也和 Pathak et al. (2004)的研究成果類似，該學者的實驗結果顯示當樣本中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的莫爾濃度比值小於 1.5 時，由被收集在濾紙上的微粒吸附 SO_2 氣體或和 SO_2 氣體反應所造成的正向誤差可被忽略。比對 $PM_{2.5, MdT}$ 和 $PM_{2.5, Md(T+N)}$ 或 $PM_{2.5, Md(T+G)}$ 所採集到的水溶性離子濃度(實心符號)則可發現，前者所分析到的 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 濃度均有低於後者

的情況，平均各離子的揮發量佔各離子總量的比例分別為 18-81 % (ave. 48 %)、35-90 % (ave. 62 %)及 59-91 % (ave. 80 %)。而由圖 4. 61(d)則可看出頻道 $PM_{2.5, MdT}$ 及 $PM_{2.5, Md(T+N)}$ 所採集到的 SO_4^{2-} 幾乎相等，兩者間的誤差均在 10 % 以內，顯示該種離子於採樣過程中對質量濃度產生的負向誤差可被忽略。

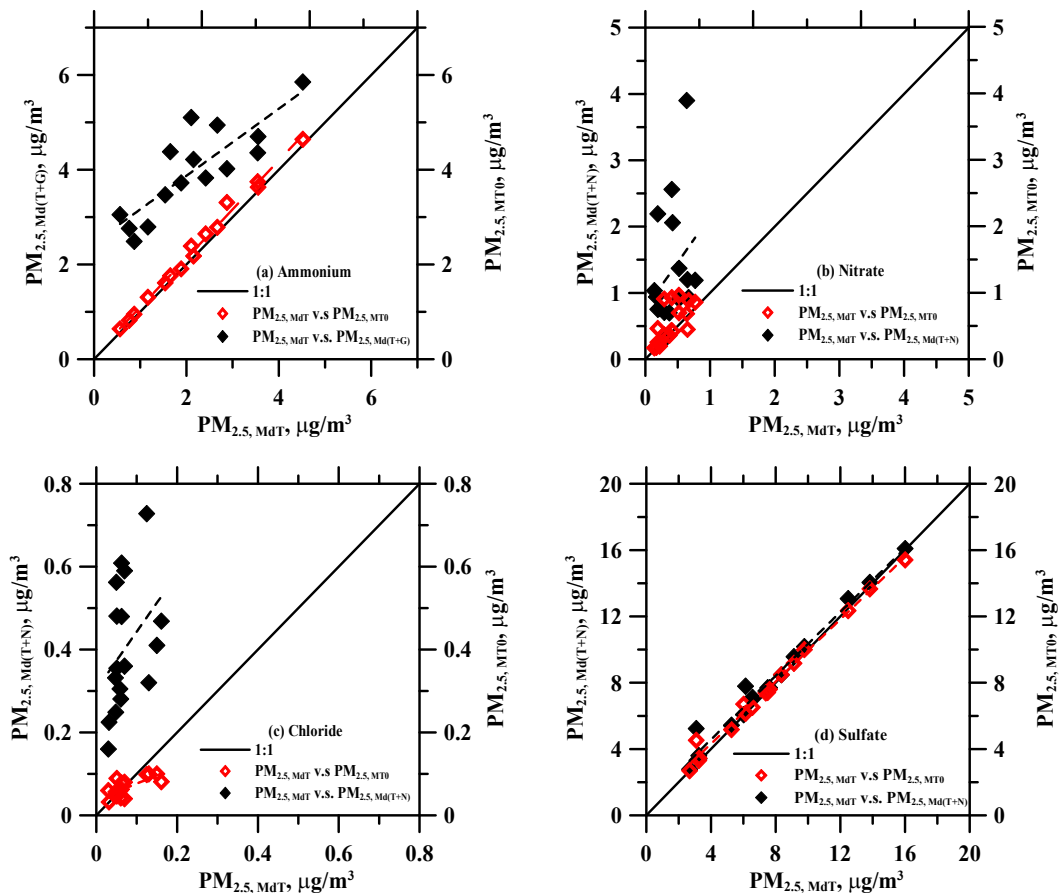


圖 4. 61 $PM_{2.5, MdT}$ 和 $PM_{2.5, Md(T+N)}$ 或 $PM_{2.5, Md(T+G)}$ 所採集到的 (a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 、(c) Cl^- 及 (d) SO_4^{2-} 離子濃度比較結果。

Padgett et al. (2001) 指出， NO_3^- 可能存在於由 HNO_3 或其前驅物和海鹽反應所生成的 $NaNO_3$ 及 $Ca(NO_3)_2$ 微粒中，然而大部分的環境氣膠監測網均假設 NO_3^- 主要來自於 NH_4NO_3 。Tsai and Perng (1998) 也曾提到 Cl^- 主要會由 NH_4Cl 揮發或 Cl^- 微粒和強酸作用所產生的 HCl 所貢獻。此外，分析本研究樣本中的 NH_4^+ 離子也可發現其莫爾濃度足以中和樣本中的 NO_3^- 及 Cl^- 離子，因此基於上述的文獻以及分析結果

可推測，背襯濾紙上所採集到的離子主要是由鐵氟龍濾紙上的 NH_4NO_3 及 NH_4Cl 微粒揮發氣體所貢獻。

除了採樣過程微粒揮發會對質量濃度產生負向誤差之外，Vecchi et al. (2009) 指出濾紙於調理的過程中，也可能會因微粒或水份揮發而對質量濃度產生負向誤差。因此，本研究亦針對其中 MFPPS 三個頻道的鐵氟龍濾紙分別於採樣過後立即萃取分析($\text{PM}_{2.5, \text{MT}0}$)，以及在濾紙調理時間經過 24 ($\text{PM}_{2.5, \text{MT}1}$)及 120 ($\text{PM}_{2.5, \text{MT}5}$)小時之後秤重再進行萃取分析，以探討大氣樣本經過不同調理時間後的質量濃度及無機鹽濃度變化情形。本研究也另外採集了非揮發性的金屬氧化物樣本(TiO_2 及 Al_2O_3 粉體)作為質量濃度比對實驗的對照組。圖 4. 62 為金屬微粒樣本和 11 組大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 樣本經過不同調理時間後的質量濃度改變量佔總質量濃度比例變化的情形。結果顯示相較於非揮發性樣本，大氣樣本的質量濃度在 48 小時內僅有些微變化，11 組樣本的下陷量比例均低於 3%，平均為 1%，經過 120 小時調理後，質量濃度才有略微下降的情形，下降量比例介於 1 至 7%，平均為 5%。由此結果可知，調理過程中因微粒揮發所產生的負向誤差對樣本質量濃度不會有太大的影響。

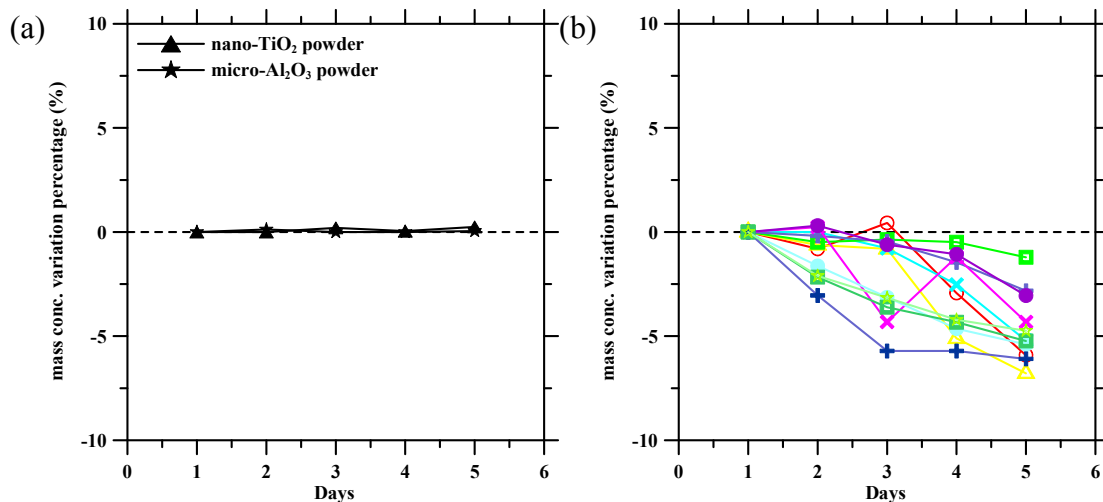


圖 4. 62 經不同調理時間後，(a)金屬粉體與(b)大氣細微粒樣本質量濃度改變量佔總質量濃度比例的變化情形。

圖 4. 63 為 $\text{PM}_{2.5, \text{MT}0}$ 和 $\text{PM}_{2.5, \text{MT}1}$ 及 $\text{PM}_{2.5, \text{MT}5}$ 中各種水溶性離子質量濃度的比對情形。結果顯示， NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 在經過不同 24 小時調理後，其揮發量平均分別為 6、26 及 19%，而經過 120 小時的調理時間後，揮發量則分別為 11、43 及

24 %。而 SO_4^{2-} 在此兩種調理時間下的濃度變化量則均小於 10 %。由上述結果可看出調理過程對於 NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 的濃度並無太大的影響，但卻會影響 Cl^- 及 NO_3^- 的濃度。由圖可看出大致上 Cl^- 及 NO_3^- 的濃度經調理過後均有下降的趨勢，但仍有少數幾筆是增加的情況。由於本研究濾紙均置於恆溫濕箱內進行調理，應不會有其他氣態污染物吸附或是粒狀物沉降在上方造成正向誤差的情況發生，故本研究推測是樣本濃度太低，使分析結果較易受到干擾所致。

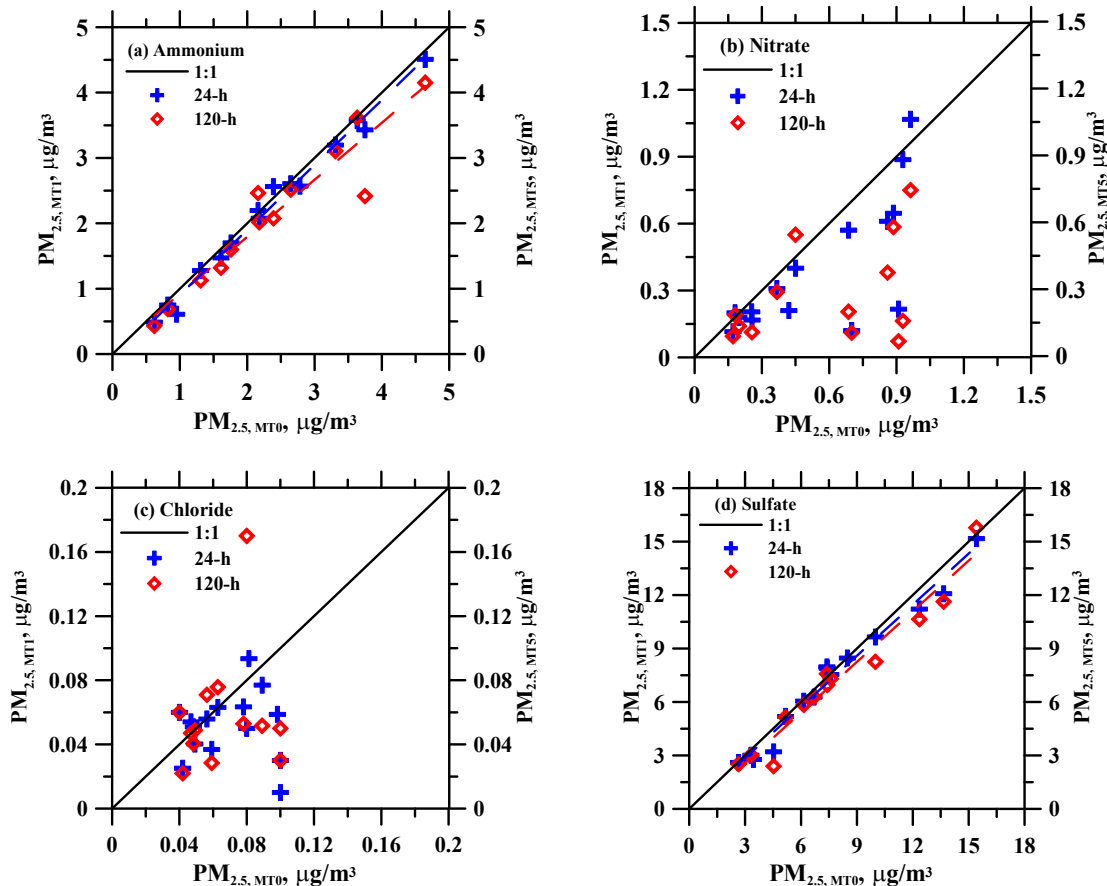


圖 4. 63 在採樣後直接萃取、調理 24 及 120 小時後，大氣樣本中之(a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 、(c) Cl^- 及(d) SO_4^{2-} 離子濃度。

本研究也另外比對了針對採樣過程中產生之誤差做修正前後的 $\text{PM}_{2.5}$ 手動採樣及自動監測的結果，其中手動採樣的結果為 $\text{PM}_{2.5, \text{MTI}}$ 及 $\text{PM}_{2.5, \text{Md(N+G)}}$ 加總後的數據，在此以 $\text{PM}_{2.5, \text{Md}}$ 表示之，比對結果如圖 4. 64 所示。由圖 4. 64(a)可看出 $\text{PM}_{2.5, \text{MTI}}$ 和 $\text{PM}_{2.5, \text{Fb}}$ 相近，顯示手動採樣與自動監測在未針對採樣過程中產生之誤差做修正前的結果相近，兩者之間的方均根誤差(σ)為 16.2 %，而本研究利用 Denuder

針對採樣過程中對 $PM_{2.5}$ 濃度產生之誤差做修正後，可看出 $PM_{2.5, Md}$ 有略高於 $PM_{2.5, Fb}$ 的情況，兩者間的 σ 增為 30.6%，此結果也再度證實採樣過程中確實讓部分微粒揮發而導致 $PM_{2.5}$ 質量濃度的低估。圖 4.64(b) 為 $PM_{2.5, F(b-r)}$ 分別和手動採樣結果對採樣過程中產生之誤差做修正前後的比對。由該圖可看出 $PM_{2.5, MT1}$ 略低於 $PM_{2.5, F(b-r)}$ ，兩者間的 σ 為 20.3%，此結果也和前述 Dichot 及 WINS 的採樣結果略低於 TEOM-FDMS 測值的情況相似。另外結果也顯示 $PM_{2.5, Md}$ 和 $PM_{2.5, F(b-r)}$ 相近，兩者間的 σ 為 10.7%，表示這幾次採樣過程中樣本上揮發的微粒成分以無機鹽類為主。

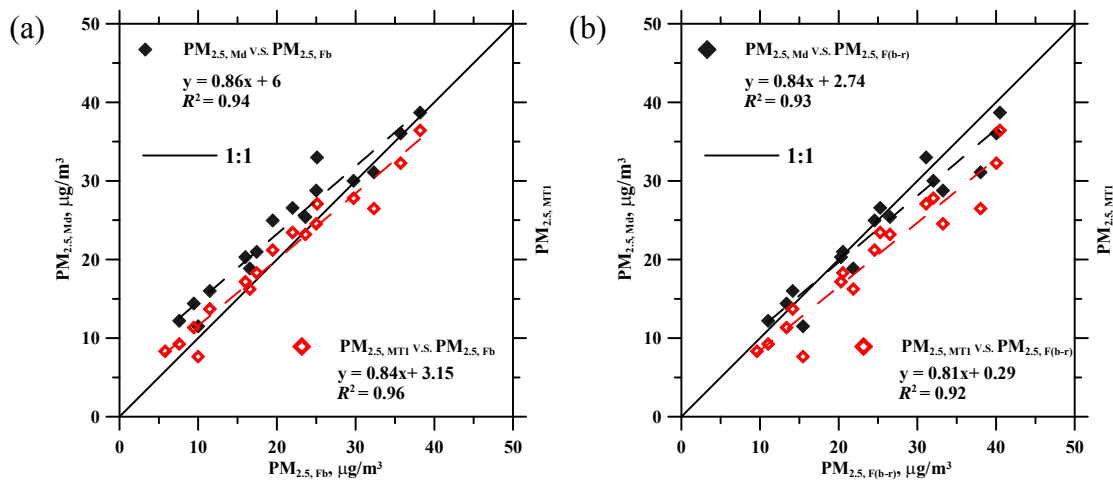


圖 4.64 $PM_{2.5, Md}$ 及 $PM_{2.5, MT1}$ 分別和(a) $PM_{2.5, Fb}$ 及(b) $PM_{2.5, F(b-r)}$ 的比對結果。

採樣過程中產生之 OC 負向誤差的評估

由於上述以 PMD 評估採樣過程的揮發物質僅包含無機鹽類，為了進一步探討樣本上 OC 揮發的情況，因此本研究也進一步將頻道 3 做修改，量測採樣過程中濾紙樣本上 OC 揮發量，其中前兩次的實驗(11/01 及 11/05)本研究使用兩片石英濾紙分別作為採樣用(Q_s)以及現場空白(Q_{fb})，再利用兩者之間的差值來估算 OC 在前端鐵氟龍濾紙上的揮發量。此外，為了探討採樣濾紙及現場空白濾紙上的 OC 淨增加量，在 11/07 之後的採樣，本研究將濾紙配置方式改為將一片預先烘烤過後的 47 mm 石英濾紙切成三個面積大小相同的圓形狀，其中一份在採樣前即預先分析，以量測濾紙內可能殘留的 OC 濃度，在此以 Q_{bs} 表示之，另外兩片則分別做為 Q_s 及 Q_{fb} ，最後將 Q_s 及 Q_{fb} 分別和 Q_{bs} 所分析到的濃度相減即可得到採樣濾紙及現場空白濾紙在採樣過程中 OC 的淨增加量。

分析結果如表 4.8 所示，由該表可看出石英濾紙即使經由 900 °C 烘烤 4 小時後未進行採樣之前，仍可測得些微的 OC 濃度，推測是濾紙由烤箱拿出至放入分析儀這段期間吸附部分大氣中有機氣體所造成。另外由結果也可看出現場空白濾紙上的 OC 濃度或 OC 濃度淨增加量常有高出採樣用濾紙的情況，造成此情況的原因推測為放置現場空白濾紙的濾紙匣，其進出口端並未以 VOC Denuder 將氣態 OC 去除，導致部分氣態 OC 進入隨空氣進入濾紙匣內被石英濾紙吸附造成。未來本研究也會在現場空白的濾紙匣進出口端自行加裝 VOC Denuder 以解決此問題。在採樣過程中，本研究也同時使用 SunSet OC/EC 即時監測儀針對大氣中碳成分做同步分析，由結果可看出採樣濾紙及現場空白濾紙上 OC 的淨增加量以及本研究利用石英濾紙所評估出之 OC 揮發量(Q_s-Q_{fb})，相較於即時監測儀所測得之總 OC 濃度均相當低，平均分別占總 OC 濃度的 $9\pm 7.6\%$ 、 $11.4\pm 10.4\%$ 及 $7.1\pm 5.6\%$ ，由此初步的結果可知以石英濾紙作為背襯濾紙所分析出之 OC 揮發量並不明顯。

上述以石英濾紙作為吸附由前端濾紙上微粒所輝發出之氣態 OC 的方法，是建構在石英濾紙可完全吸附微粒所輝發出之氣態 OC 的假設上(李，101 年度)，但實際上石英濾紙可能無法完全吸附這些揮發的氣態 OC，此也可能是造成上述方法測到 OC 揮發量偏低的原因。因此未來本研究也將參考 Su et al. (2010) 使用吸附揮發性物質效果佳的 Carboxen 1003 及 Carbotrap (Supelco, USA) 的混填物作為新的氣態 OC 吸附材，以期做出較正確的 OC 揮發量評估。

表 4.8 利用石英濾紙評估 PM_{2.5} 採樣過程中產生之 OC 負向誤差的結果。(單位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Date	Volatile OC						Total OC*
	Q_{bs}	Q_s	Q_{fb}	Q_s-Q_{bs}	$Q_{fb}-Q_{bs}$	Q_s-Q_{fb}	
2012/11/01	-	0.95	0.65	0.95	0.65	0.30	5.58
2012/11/05	-	0.74	1.52	0.74	1.52	-0.78	4.96
2012/11/07	0.53	0.72	1.38	0.19	0.85	-0.66	6.35
2012/11/14	0.32	0.42	0.51	0.1	0.20	-0.10	5.79
2012/11/20	0.26	0.38	0.45	0.12	0.19	-0.07	7.98
2012/11/22	0.22	1.08	0.61	0.86	0.38	0.48	5.50

*Total OC 取自 SunSet OC/EC 即時監測儀的 24 小時平均數據。

4.6 氣膠質譜儀(AMS)相關之文獻回顧

4.6.1 AMS 之理論與技術探討

近年來已有學者開發出具有高時間解析度的線上即時氣膠質譜儀(Aerosol mass spectrometer, AMS)用以分析大氣有機氣膠的粒徑及化學成分，包括結合熱脫附技術及電子電離技術的氣膠質譜儀(Williams et al., 2006; Canagaratna et al., 2007)、電離質譜儀(Smith et al., 2004; Dryfus and Johnston, 2008)與雷射消融法氣膠質譜儀(Murphy, 2007; Johnston et al., 2006)，其中又以 Aerodyne Research 公司所研發的 AMS 最為廣泛應用。最近，Pratt and Prather. (2012a; 2012b)也針對近年來 AMS 的設計開發及應用作了完整的文獻回顧。

現有的線上即時氣膠偵測儀分為測定單一微粒及測定多顆微粒的氣膠質譜儀兩種，各種質譜儀可再依照微粒的游離方法細分，相關分類如表 4.9 與表 4.10 所示。本研究在上一年度已針對 Aerodyne AMS, 氣膠化學成分偵測儀(ACSM)、即時氣膠質譜儀(RTAMS)及熱脫附化學游離質譜儀(TDCIMS)進行文獻回顧，本文也將去年度提及的氣膠質譜儀規格彙整於表 4.9 與表 4.10。此外，本文將在下列章節針對多顆微粒氣膠質質儀(Aerodyne AMS)及單顆微粒質譜儀(氣膠飛行時間質譜儀，ATOFMS)進行文獻回顧。

表 4.9 線上即時氣膠質譜儀規格分類表(多顆微粒量測)(Pratt and Prather, 2011)

游離方法	形式	可量測粒徑	分析微粒種類	數據傳輸數率	樣本流量	入口壓力	尺寸/重量	代表性參考文獻
電子衝擊游離法	Aerodyne 質譜儀	50-1000 nm	硫酸鹽,硝酸鹽, NH ₄ ⁺ , 氯化物, 有機物	1-10 s	100 sccm	2.1 torr	104 ×61 ×135 cm/ 280 kg	Jayne et al. (2000); Jimenez et al. (2009)
	熱脫附微粒束質譜儀 (TDPBMS)	20-500 nm	低揮發性有機氣膠, 二次有機氣膠 β-羥基硝酸鹽, 二羥基硝酸鹽, 三羥基硝酸鹽	<1 s	0.075 L/min	2.0 torr	NA	Tobias et al. (2000); Matsunaga and Ziemann (2009; 2010)
	熱脫附氣體層析儀/質譜儀 (TAG)	60 -2500 nm	有機物, n-鏈烷酸, 膽固醇, 多環芳香碳氫化合物, hopanes	1 hour	9 L/min	NA	NA	Williams et al. (2006); Lambe et al. (2010)
	其它電子衝擊游離法質譜儀	0.3-5 μm	固態硝酸三水化合物微粒, 水, 硝酸, 硫酸, 鹽酸	250 ms-60 s	15 cm ³ /s	150 mbar	NA	Schreiner et al. (1999b, 2002)
	氣膠化學成分偵測儀(ACSM)	40 nm-1 μm	有機物、硫酸鹽、硝酸鹽、氨鹽、氯鹽	30 min	85 cc/min	1 atm	53.34×49.5 3×86.36 cm/ 64 kg	Ng et al. (2011)
化學游離法	熱脫附化學游離法質譜儀 (TDCIMS)	4-100 nm	有機物,有機酸, 氫氧基有機酸, 硝酸鹽, 硫化物、氨	3 min	8 L/min	NA	NA	Voisin et al. (2003), Smith et al. (2004, 2005, 2008, 2009)
	氣膠化學游離法質譜儀 (aerosol CIMS)	NA	有機氣膠, 油酸/棕櫚酸混和微粒, 甲基油酸鹽微粒與臭氧混和微粒, bis(2-ethylhexyl) sebacate and 氯自由基, 氫氧自由基.	5 s	1.5 lpm	25 torr	NA	Hearn and Smith (2004, 2006),
	熱脫附離子飄移化學游離法質譜儀(TD-ID-CIMS)	≥100 nm	硫酸微粒, cis-pinonic acid ,	3 min	2 sccm	100 torr	NA	Fortner et al., (2004); Zhang et al. (2009a)
	質子轉移反應質譜儀 (PTR-MS)	NA	1,3,5-三甲基苯, α-蒎烯及 NO _x	100 ms	50-1000 sccm	NA	56×130×78 cm/80 kg	Hellén et al. (2008)
	質子轉移反應離子捕捉質譜儀(PTR-IT-MS)	≥0.45 μm	有機氣膠	1.14-2.14 s	1.8 L/min	13-27 mbar	NA	Thornberry et al. (2009)
	微孔揮發衝擊式氣膠化學游離法質譜儀(MOVI-CIMS)	≥0.13 μm	棕櫚酸, 油酸, 壬二酸	NA	2 L/min	60 torr	NA	Yatavelli and Thornton (2009)
光游離法	熱脫附質子轉移反應質譜儀 (TD-PTR-MS)	0.07-2 μm	臭氧分解β-石竹烯產生之二次有機氣膠, 檸檬烯, α-蒎烯	10-15 min	1 L/min	2-4 mbar	NA	Holzinger et al. (2010)
	光游離法氣膠質譜儀(PIAMS)	0.03-0.5 μm	有機物, 臭氧分解β-石竹烯產生之二次有機氣膠	10-15min	0.09 L/min	1.8 Torr	NA	Öktem et al. (2004); Tolocka et al. (2006a)

表 4.10 線上即時氣膠質譜儀規格分類表(單顆微粒量測)(Pratt and Prather, 2011)

游離方法	形式	可量測粒徑	分析微粒種類	數據傳輸數率	樣本流量	入口壓力	尺寸/重量	代表性參考文獻
雷射脫附游離法	快速單顆微粒質譜儀 (RSMS)	0.03-1.2 μm	鉛, 鋅, 鉀, 鈉微粒, 鐵、鏷、銻微粒	NA	NA	10^{-6} torr	NA	McKeown et al. (1991); Mallina et al. (2000); Bein et al. (2005); Reinard et al. (2007)
	雷射微粒分析質譜儀 (PALMS)	0.15-2.0 μm	對流層微粒、土壤中的礦物含碳物質, 鉛, 汞	NA	15 cm^3/s	150 mbar	NA	Murphy and Thomson (1995, 2006a, 2006b, 2007a, 2007b); Gallavardin et al. (2008a)
	氣膠飛行時間質譜儀 (ATOFMS)	0.07-3.0 μm	有機物, 硫酸鹽, 硝酸鹽, 氨, 氧化碳氧化物	10 min	20 mL/s	2 torr	183×71×15 2 cm/226.5 kg	Prather et al. (1994); Pratt et al. (2009c)
	雷射脫附單顆微粒生物氣膠質譜儀 (LDI-SPMS of biological aerosols)	0.5-10 μm	生物氣膠, 有機物質及無機物質微粒	10 min	1 L/min	2 torr	NA	Weiss et al. (1997); Stowers et al. (2006)
	奈米氣膠質譜儀	< 100 nm	二次有機氣膠, monoterpenes, α -及 β -蒎烯二次有機氣膠微粒中的寡聚物, 碳、氮、氧、硫	NA	NA	2 torr	NA	Johnston et al. (2006); Tolocka et al. (2006a); Heaton et al. (2007,2009); Zordan et al. (2008)
	二階段雷射脫附單一微粒質譜儀 (SPMS using two-step LDI)	0.07-3.0 μm	二次有機氣膠, 臨苯二甲酸二辛脂, 無機物, 元素碳, 有機碳, 多環芳香烴	10 min	20 mL/s	2 torr	NA	Morrical et al. (1998); Vaden et al. (2010); Bente et al. (2006)

單顆微粒氣膠質譜儀的代表性儀器為氣膠飛行時間質譜儀 (aerosol time-of-flight mass spectrometer, ATOFMS)。ATOOFMS 利用脈衝式雷射將個別分子從單一微粒上脫附出來，之後再利用偵測器量測微粒的數目比率、濃度及粒徑與化學成分的關係，可偵測到的最小微粒粒徑為 50-100 nm (Prather et al., 1994)。圖 4. 65 為 ATOFMS 的示意圖，包括下列組件：(1)氣膠導入介面，由一根毛細管及三個抽氣泵組成；(2)光散射區域，包括一個用來量測微粒速度及粒徑的 40-mW、488 nm 氬氣離子雷射及一個 10-mW，633 nm 氦氣雷射；(3)一個用來分析單顆微粒化學成分的反彈飛行時間質譜儀。分析出來的化學成分資訊如圖 4. 66 所示。

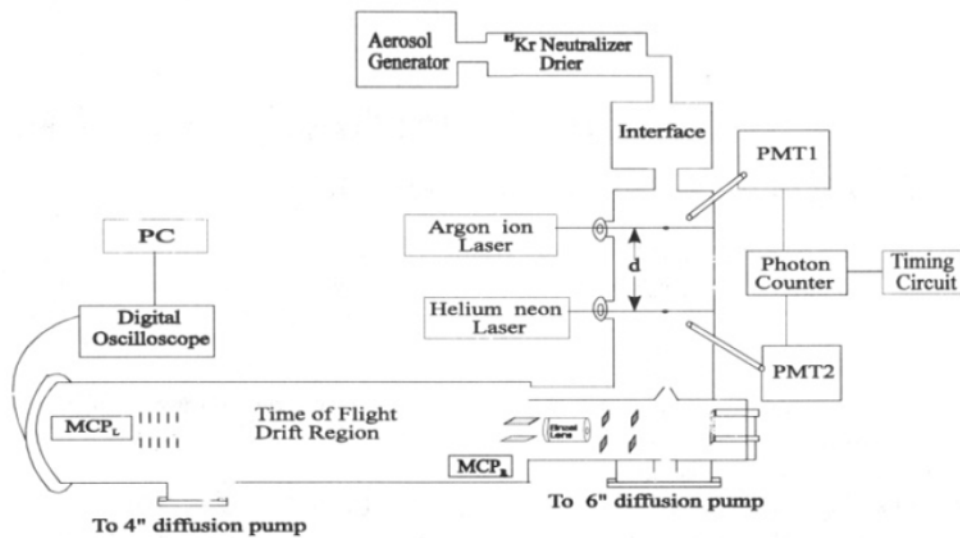


圖 4. 65 ATOFMS 示意圖(Prather et al. 1994)。

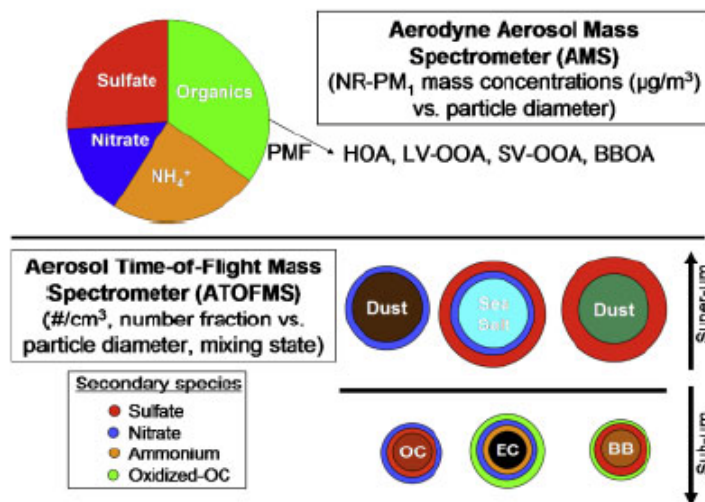


圖 4. 66 AMS 與 ATOFMS 化學成份表現方式比較圖。

多顆微粒氣膠質譜儀的代表性儀器為 Aerodyne 氣膠質譜儀(Jayne et al., 2000)。Aerodyne 氣膠質譜儀利用電子撞擊將微粒中各分子游離後利用加熱器使其揮發。他可提供微粒中有機物、硫酸鹽、硝酸鹽、氨鹽等非耐火性化學物質所佔的質量比率及濃度，亦可提供微粒的粒徑。Aerodyne 氣膠質譜儀如圖 4. 67 所示，由氣膠採樣腔體(air sampling chamber)、粒徑量測腔體(particle-sizeing chamber)及微粒偵測腔體(particle detection chamber)三部分所組成。

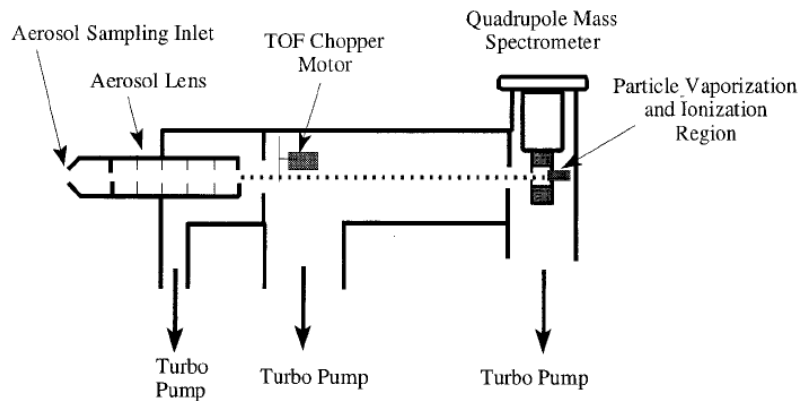


圖 4. 67 氣膠質譜儀(Jayne et al. 2000)

氣膠採樣腔體內包含氣體動力粒子束形成鏡(aerodynamic particle beam-forming lens)及真空系統(vacuum system)。氣體動力粒子束形成鏡由一內徑 1/2"、長度 12" 之不鏽鋼管柱及帶有微孔洞的六面濾鏡所形成，入口處濾鏡的小孔直徑為 5 mm，出口處之濾鏡小孔直徑為 3 mm，可將微粒匯集成直徑 1 mm 的微粒束，其傳輸效率接近 100%，最後射出的微粒束直徑控制在約 1 mm，內含的微粒粒徑約在 70~500 nm 之間，之後入射至只有 10^{-3} torr 的真空區內。

Jayne et al. (2000)利用數值模擬軟體 FLUENT 模擬氣體動力鏡將粒子匯集成束的情形，如圖 4. 68 所示，前五片濾鏡上的孔洞主要是將粒子束集中在管柱的中心線，最後一片濾鏡則使微粒加速進入真空系統中。當濾鏡入口處壓力為 2.1 torr、氣體流量為 97.3 sccm、溫度為 295 K 時，氣體動力鏡對於 100 nm、密度為 1 gm/cm^3 的球形微粒傳輸效率為 100 %。

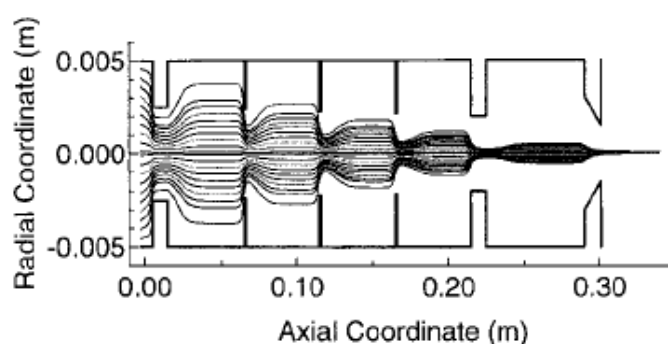


圖 4.68 利用 FLUENT 模擬空氣動力鏡將粒子集結成束的結果(Jayne et al. 2000)。

經由濾鏡形成的粒子束經過一個 2 mm 的截取錐(skimmer cone)後會進入粒徑量測腔體。此腔體由 550 L/s 的強力真空幫浦將壓力維持在 10^{-5} torr，腔體內含有一個旋轉輪形斷波器用來(rotating wheel chopper)調節粒子束，藉由微粒在腔內的飛行時間(time of flight, TOF)與移動距離的關係可測得微粒的氣動直徑。

第三部分為粒子偵測腔體(Particle Detection Chamber)，測完粒徑的微粒束直接打在一個約 600°C 高溫的表面，之後微粒進入成分分析腔體，微粒中的揮發及半揮發性的成分因高溫而蒸發，例如 NH_4NO_3 、DOP及PSL分別在溫度為 420 、 320 及 600°C 時可被蒸發。氣化的化合物接著被電子束撞擊而生成帶正電的離子，然後被導入會改變電位的四極柱式(quadrupole)質譜分析儀並被放大離子強度以利偵測，根據質荷比之測量及訊號強弱，可判定微粒中含有哪些化合物及其濃度大小。AMS提供的微粒化學成分資訊如圖4.66所示。

除了目前最廣為使用的ATOFMS及AMS外，亦有學者研發出氣膠化學成分偵測儀(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)。此偵測儀為簡易型的AMS，其技術原理和氣膠質譜儀(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)相同之處在於將氣動粒子匯集成束、高真空熱粒子蒸發、電子衝擊游離以及質譜儀。ACSM有兩個不同於AMS的重要設計：(1)使用較低成本的殘餘氣體分析器(residual gas analyzer, RGA)，及四極柱式質量分析儀來取代AMS上高性能之四極柱和TOF光譜儀 (2)但無測量微粒飛行時間以得到微粒粒徑資訊的快速數據收集系統及粒子束截斷系統，另外由於ACSM沒有測量微粒飛行時間的真空腔體因此可縮小體積，但ACSM就無法同AMS一樣測量微粒粒徑，因此對於微粒的解析度相對比AMS低 (Ng et al., 2011)。

ACSM的最大好處是體積小，重量輕，價錢低且更易於操作，能長時間執行例行性的即時氣膠化學成分的監測工作。

氣膠化學成分偵測儀由三個腔體組成(圖 4. 69)，在操作時氣動濾鏡可提高收集效率並匯集次微米微粒進入氣膠化學成分偵測儀，匯集成束的微粒由前兩個腔體轉換並在最後的質譜儀做分析，微粒受到衝擊並在高溫爐中快速蒸發，非耐火性成分就會蒸發(大約 600 °C時)，之後用 70 eV 電子衝擊四極柱式質譜儀可偵測其化學特性。ACSM 離子信號必須使用偵測區氣體的背景值做修正，透過圖 4. 69 中的過濾模式，環境中的微粒會被過濾器移除得到無微粒的樣本進入 ACSM 中；若在取樣模式，環境中的氣膠微粒便可直接進入 ACSM，因此由兩種不同模式之差值即為周界的微粒訊號(Ng et al., 2011)。ACSM 的規格表如表 4. 11 所示。表 4. 12 列出 Aerodyne AMS 與 ACSM 的價格及用途，可供國內的研究單位參考。

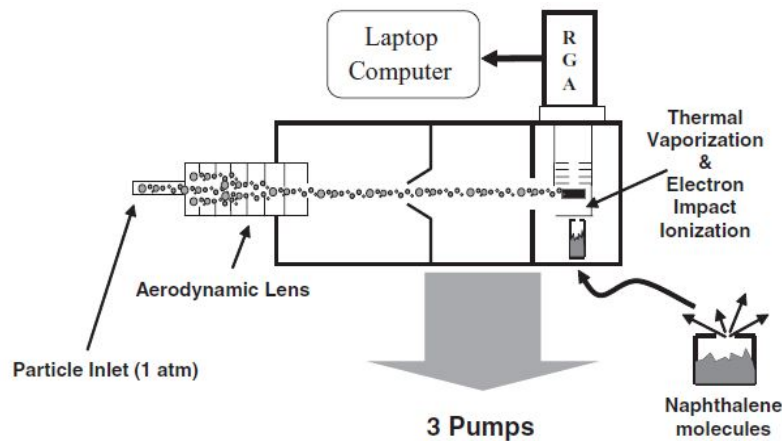


圖 4. 69 氣膠化學成分偵測儀(Ng et al., 2011)。

表 4. 11 ACSM(Aerosol Chemical Specification Monitor)規格表

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

表 4. 12 Aerodyne AMS 與 ACSM 的價格及用途

儀器名稱	價格	用途
即時氣溶膠質譜儀 (Aerosol Mass Spectrometry, AMS)	2000 萬 左右	目前使用率最高的即時氣膠質譜儀儀器，可量測微粒粒徑及分析化學組成，但價格十分昂貴且體積龐大，操作不易。
氣膠化學成分偵測儀 (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)	600 萬 左右	較簡易、可攜帶、解析度較差，適合測站長期使用監測。

4.6.2 AMS 於環境氣膠分析中之應用

Jimenez et al. (2003)於 1999 年利用 AMS 在美國亞特蘭大城附近的地面測站及波士頓郊區監測空氣中微粒的粒徑分佈及化學組成。實驗結果發現在這兩地區的氣膠主要化學成份為硫酸鹽及有機物質，次要成分為硝酸鹽，監測結果與其他兩種結合離子層析儀的監測儀器相同(Khlystov et al., 1995; Weber et al., 2003)。Jimenez et al. (2009)進一步利用 AMS 研究有機氣膠的物理化學特性及其對北半球氣候的影響。實驗數據顯示有機物的揮發特性及氧化狀態可用來建立一個 2-D 模型，用來描繪有機氣膠在大氣中的演化過程。許多研究顯示一次有機氣膠來自於石化燃料的燃燒、類碳氫化合物有機氣膠(hydrocarbon-like OA, HOA)或是生質燃燒，然而大部分的有機氣膠皆為氧化的有機氣膠(oxygenated organic aerosol, OOA)。氧化的有機氣膠的氧含量很高，其氧碳比(O:C ratio)為 0.5-1。此外，有許多證據顯示大部分的大氣氧化的有機氣膠為二次有機氣膠，原因是這些氧化的有機氣膠經由光化學反應生成。圖 4. 70 為北半球各重要城市大氣氣膠的化學成分。由圖可知許多城市含有兩種不同揮發性及氧碳比的氧化的有機氣膠，分別是低揮發性氧化的有機氣膠(low-volatility OOA, LV-OOA, 化學式:C₈O_{5.5}H₁₀)與半揮發性氧化的有機氣膠(semi-volatile OOA, SV-OOA, 化學式:C₈O₃H₁₀)。低揮發性氧化的有機氣膠具有高氧碳比且與硫酸鹽有高度的相關性，而半揮發性氧化的有機氣膠與硝酸銨及氯化銨有高度相關性，其氧碳比較低。這兩種氧化的有機氣膠之相對濃度會因周界溫度及光化學反應而有所改變。如圖 4. 70 所示，半揮發性氧化的有機氣膠只有在周界溫度高及光化學反應強的地區才會產生。

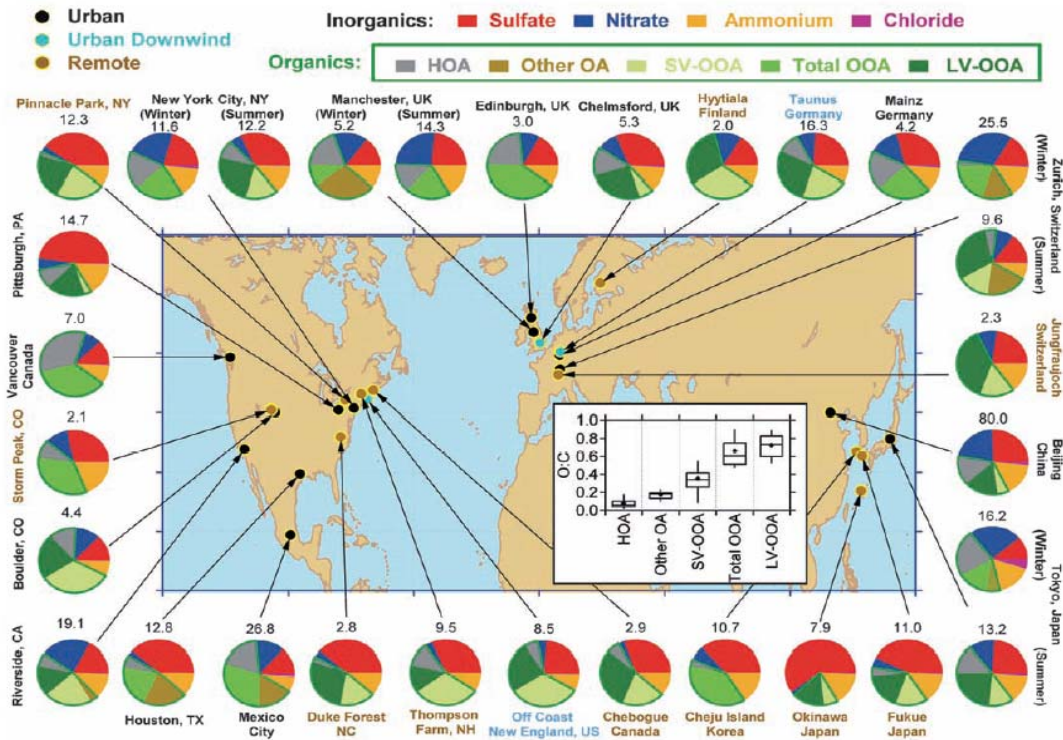


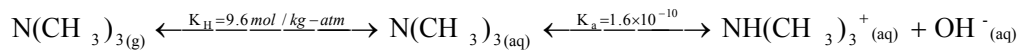
圖 4.70 利用氣膠質譜儀所量測出北半球各重要城市大氣氣膠的化學成分(Jimenez et al. 2009)。

其他近期和 AMS 於環境中應用的相關文獻則包括了，Zhang et al. (2011)針對 AMS 參數分析技術應用在大氣有機氣膠的相關研究所進行的文獻回顧；Middlebrook et al. (2012)利用氣膠採樣器結合離子層析儀針對大氣中酸性硫酸鹽微粒、具有高硝酸氨質量濃度的氣膠及一次生質燃燒所產生的氣膠的採樣數據，與氣膠質譜儀的採樣數據進行的比對，以及對 AMS 採樣效率的評估。

在 ATOFMS 的應用方面，Hatch et al. (2011a, b)利用 ATOFMS 來量測在大氣氣膠中佔有大比例的異戊二烯衍生之硫酸脂。量測地點為美國亞特蘭大城，量測時間為 2002 年氣膠核化及化學特性實驗(Aerosol Nucleation and Characterization Experiment)與 2008 年 8 月微小密集氣體氣膠實驗(Mini-Intensive Gas and Aerosol Study)。在微小密集氣體實驗中，實驗結果顯示硫酸脂氣膠微粒大小為次微米微粒，氣膠核化及化學特性實驗進一步顯示硫酸脂的濃度會隨著硫酸鹽濃度的增加而增加。此結果顯示微粒的粒徑大小與硫酸鹽濃度是兩個影響硫酸脂氣膠濃度的主要因素。而硫酸脂生成的過程如下：在日照下環氧化物(isoprene-derived epoxide,

IEPOX)會藉由異戊二烯光化學氧化反應而生成；在日間時，硫酸脂會藉由環氧化物與異戊二烯、硫酸鹽、硫酸氫鈉自由基與日照反應而生成，在夜間時，環氧化物會與酸酸進行反應生成硫酸脂。

Rehbein et al. (2011)在 2007 年的夏季與冬季利用 ATOFMS 來量測南安大略市區及郊區上空的三甲胺(trimethylamine, TMA)。量測結果發現在下列三種情況下氣態 TMA 會形成粒徑為 0.52-1.9 μm 的 TMA 微粒:(1)氣態 TMA 必須存在於大氣中，且微粒態 TMA 濃度會隨著氣態 TMA 濃度增加而增加;(2)大氣相對濕度趨近於 100 % ;(3)微粒狀 TMA 濃度會隨著酸性微粒濃度的增加而增加。氣態 TMA 轉變為微粒態 TMA 的機制如下：



其中 K_H 為亨利係數， K_a 為酸解離常數。為了瞭解氣膠對於雲的形成及氣候的影響，Creamean et al. (2011)利用 ATOFMS 量測北加州內華達山上空新生成微粒的雲凝結核活動。量測結果顯示內華達山上空形成的新微粒中，含有胺有機碳、老化有機碳、元素碳、元素碳混和有機碳、生質鹽類等。新生成微粒往往在大量的降雨、低相度濕度、高溫及大量的日照下發生。 SO_2 、 O_3 及胺在微粒生成的過程中扮演重要角色，他們主要來自於亞洲、光化學污染物或是農業排放。許多學者利用 AMS 來研究雲凝結結合生成的機制，以瞭解大氣氣膠對雲的影響。雲凝結結合的生成取決於新生成奈米微粒的利用性(Pratt and Prather, 2011a)。

由氣體形成二次微粒的步驟有二，首先蒸氣態的前驅物質會經由同質核凝的方式形成 1 nm、熱力穩定的結晶核，之後這些穩定的結晶核會經由膠結或凝結的方式在它們碰撞到大微粒並被捕獲前快速成長為 3-4 nm、半穩定態的的微粒。針對 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ 核凝模擬研究發現大氣在某種特定的 H_2SO_4 濃度下熱力穩定的結晶核會快速的產生，然而在 H_2SO_4 濃度不足的情況下藉由核凝成長所形成的新微粒並不容易產生；此外大氣環境中的新微粒也需要其他蒸氣態物種的參與才可產生。O'Dowd et al. (2002b)針對海岸環境的微粒生成進行研究，發現這些因生物過程所產生的微粒不受最高濃度的 H_2SO_4 所影響，並推測目前仍有未知的微粒生成機制。經由實驗測試發現這些微粒的化學成分含有 H_2SO_4 及碘(iodine)，因此

學者推測這些微粒是藉由生物產生的 CH_2I_2 的光分解作用所產生的。

為了驗證 O'Dowd et al. (2002b) 的假設, O'Dowd et al. (2002a) 在一個含有臭氧的腔體內模擬 CH_2I_2 的光分解過程, 並證明這是一個在大氣環境下微粒的產生機制。研究結果發現, 腔體內必須利用紫外光照射同時存在的 CH_2I_2 及臭氧才會有微粒生成。當 0.015~50 ppb 濃度的 CH_2I_2 與臭氧在腔體內均勻混和且經過紫外光照射後, 腔體內會產生結晶核, 之後再藉由膠結及核凝成長產生大微粒。降低 CH_2I_2 的濃度及紫外光強度並不會改變核凝、膠結及凝結成長的發生, 但是會延長其反應時間。圖 4. 71 為利用 AMS 所測得的氣膠質譜, 成分包括 OH^+ 、 H_2O^+ 、 I^+ 、 HI^+ 、 IO^+ 、 HIO^+ 、 IO_2^+ 、 HIO_2^+ 、 HIO_3^+ 、 IO_5^+ 、 I_2^+ 、 I_2O^+ 及 I_2O_3^+ 。圖 4. 72 為氣膠形成反應機制。形成濃縮碘蒸氣的反應程式有 3: 1. CH_2I_2 經由光迅速分解後釋放出碘原子, 碘原子與臭氧反應後產生 IO , IO 與其自身反應產生 OIO , 最後 OIO 核化後產生 I_2O_4 及其他氧化碘聚合物; 2. IO 可自身反應形成 I_2O_2 , 之後再參與氣膠生成反應; 3. IO 與 HO_2 反應後產生濃縮 HOI 。當 I_2O_2 的濃度為 20-200 ppt 時, HOI 為主要的濃縮碘蒸氣, 當 I_2O_2 濃度更高時, 碘氧化物為主要的濃縮碘蒸氣。

為驗證實驗的正確性, 作者亦利用海洋氣膠模式模擬濃縮碘蒸氣形成微粒的過程。結果如圖 4. 73 所示, 反應開始的時間為日出時, 此時二甲基硫被光化學分解, 造成硫酸產生的量增加, 其最高濃度為 $2.5 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$ 。在此情況下, 核化速率最高峰為 $4 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, 熱穩定的結晶核濃度可達到 5000 cm^{-3} 。若將濃縮碘蒸氣通量額外增加至 $10^3 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, 則幾個小時後微粒產生量將會微量增加。進一步增加濃縮碘蒸氣通量至 5×10^3 、 10×10^3 及 25×10^3 , 則濃縮碘蒸氣濃度增加為 2.5×10^6 、 5×10^6 及 $12 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$, 而微粒濃度由 518 cm^{-3} 增加至 555、614 及 804 cm^{-3} 。由此結果可知, 增加濃縮碘蒸氣的通量可增加微粒產生的速率。

為了進一步瞭解大氣中水蒸氣過飽和的情況下氣膠形成雲凝結核的過程，(Dusek et al., 2006)利用 AMS 測量德國非都會地區上空的雲凝結核活化特性，結果顯示雲凝結核的濃度取決於氣膠的濃度與粒徑分佈，而微粒的化學成分僅會對雲凝結核的活化產生次要影響。瞭解上述特性將有利於建立一個評估區域或全球的雲霧物理特性模式。

Aerodyne 氣膠質譜儀亦被廣泛的應用在大氣氣膠的監測工作上。Jimenez et al. (2003)利用氣膠質譜儀在 1999 年八月亞特蘭大商業區上空及波士頓郊區上空量測大氣氣膠的粒徑分佈及化學成分，結果顯示在這兩地區的氣膠微粒化學成分為硫酸鹽、有機物及少量的硝酸鹽。硝酸鹽的質量濃度呈現一個顯著的日循環，最高濃度及最低分別發生在早晨及下午。此結果顯示硝酸鹽的氣膠微粒會在低溫及高相對濕度的情況下形成。

Hodzic et al. (2012)利用氣膠質譜儀量測墨西哥市上空次微米微粒的質量濃度，並結合量測到的垃圾燃燒微粒排放係數來評估墨西哥市內垃圾燃燒對空氣品質的影響。首先作者結合人口密度資訊、經濟水準與垃圾燃燒微粒排放係數建立墨西哥市垃圾燃燒清單，如表 4. 13 所示。圖 4. 74 為墨西哥市內人口分佈，商業活動分佈、垃圾燃燒產生的一次有機氣膠濃度分佈及每日燃燒垃圾所產生的微粒排放比率。各物質的排放係數(排放出的物質質量/每公斤垃圾燃燒質量)分別為：一級有機氣膠：6.9g/kg 垃圾燃燒量；CO：45 g/kg 垃圾燃燒量；NO_x:3g/kg 垃圾燃燒量；銻：0.011g/kg 垃圾排放出之 PM_{2.5}。由於目前沒有可用的資料紀錄墨西哥市的垃圾燃燒情形，學者假設每日的垃圾燃燒微粒排放量皆相同，且每天垃圾燃燒的最高峰發生在下午時段。

由於銻為墨西哥市垃圾燃燒的潛在排放物質，作者利用氣膠質譜儀(AMS)量測墨西哥市內次微米銻微粒的濃度以評估垃圾燃燒的微粒排放量。量測點設置在住宅區及工業區鄰近處，且離主要道路 200 m 遠。AMS 高解析度圖譜中銻同位素 (¹²¹Sb、¹²³Sb)相應的峰值是利用絕對質量進行確認，其物質特性則是以同位素比率進行確認。當存在於週界中的銻物種之蒸汽壓低於其他金屬、氯化物及氧化物時，且在真空、600°C 狀況下數小時皆無法蒸發時，AMS 測得的銻資料會有低估的現象，其測量不確定性約為±50 %。銻的密度相當高(6.7 g/cm³)，但它在微粒中所佔的質量比率相當低，當某個含有銻元素的微粒也含有其他高密度的金屬元素時，其 AMS

的截取粒徑會遠小於 1 μm ，若此微粒含有較多的有機成分，則其截取粒徑(真空氣動直徑，vacuum aerodynamic diameter)將接近 1 μm 。最後作者將 AMS 測得之次微米銻微粒濃度結合 WRF/Chem 空氣污染擴散模式(Weather Research and Forecasting model coupled with chemistry)來評估墨西哥市垃圾燃燒微粒排放對空氣品質的影響。

表 4. 13 墨西哥市垃圾燃燒清單 (Hodzic et al. 2012)。

清單號碼	社會經濟發展程度	每人每天產生垃圾量(kg)	燃燒百分比
1	低	0.89	60
2	中低	0.96	60
3	中	1.04	30
4	中高	1.05	20
5	高	1.06	20

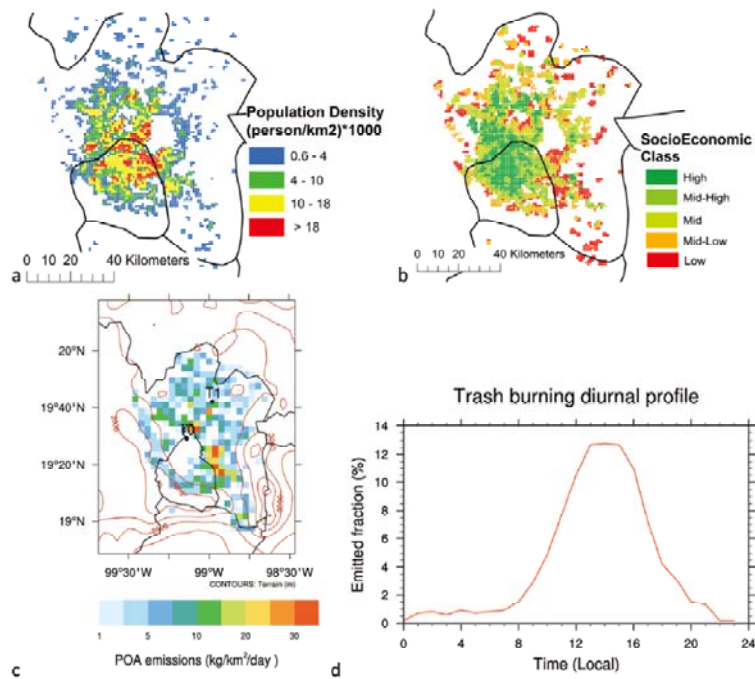


圖 4. 74 (a)墨西哥市人口密度分佈圖；(b)商業活動分佈圖；(c)燃燒垃圾所產生的一次有機氣膠通量分佈圖；(d)墨西哥市每日燃燒垃圾所排放的氣膠比率(Hodzic et al. 2012)。

表 4. 14 為墨西哥市人為排放有機物及垃圾燃燒排放有機物之相關資料。結果

顯示，垃圾燃燒所排放的氣體有機污染物如 CO(3%)、NO_x(3 %)或 VOC(2 %)所佔的比率與人為產生源所佔的比率相比，前者的比率相當低。垃圾燃燒所產生揮發性有機碳如甲苯的量相當低，這些物質為二次有機氣膠的前驅物，實驗結果顯示垃圾燃燒所產生的微粒對於大氣中二次有機氣膠的影響相當低。然而，垃圾燃燒所產生的一次有機氣膠的量(25 噸/天)與人為排放源所產生的量相當(29 噸/天)，且其排放通量從市區到城市周邊區域的上升量為 0 到 30-40 kg/km-day。

表 4. 14 人為排放源及垃圾燃燒所排放的有機氣壯污染物、揮發性有機碳及一次有機氣膠 (Hodzic et al. 2012)。

墨西哥市都會區 (公噸/天)	一氧化碳	NO _x	NH ₃	SO ₂	揮發性 有機物 ^c	一次有 機氣膠
人為排 (2006) ^a	5574	332	58	1193 ^b	1943	29
垃圾燃燒排放	166	11	4	2	38	25

^a包括移動污染源及工業排放源。^b二氧化硫人為排放包括火山排放及工業排放。^c揮發性有機物包括丙烯、苯類、甲苯、乙烯、乙酸、甲醛、甲醇、甲酸、乙炔、乙醛、丙酮。

圖 4. 75 為一次有機氣膠及總有機碳污染物因垃圾燃燒排放微粒所產生的變化情形。若與人為污染源相比(圖 4. 75a)，垃圾燃燒所排放的一次有機氣膠的預估值雖較低，但分佈較廣，如圖 4. 75b 所示，垃圾燃燒所產生的一次有機氣膠由商業區的 0.2-0.5 μg/m³ 上升到郊區的 1.5-2 μg/m³，且變化量最多的區域即為排放最多的區域(圖 4. 75c)。圖 4. 75d 顯示垃圾燃燒所產生的微粒造成總有機物質質量濃度上升的百分比。墨西哥市的二次有機氣膠佔總有機碳的 50 %，由於二次氣膠濃度受垃圾燃燒而產生的變化並不大，因此總有機碳濃度也沒有顯著的變化。圖 4. 75e 為墨西哥市鄰近地區因垃圾燃燒而產生的 PM_{2.5} 濃度。模擬結果顯示，垃圾燃燒所產生的 PM_{2.5} 濃度佔墨西哥的市中心 PM_{2.5} 總濃度不到 1%；佔城市北邊及南邊 PM_{2.5} 總濃度的 2-7%；佔垃圾燃燒源 PM_{2.5} 總濃度的 15%，質量濃度約為 5-8 μg/m³。

此研究證實墨西哥市中垃圾燃燒行為會對燃燒源的空氣品質產生衝擊，而對於其他區域的衝擊較小。減少垃圾燃燒行為可降低空氣污染物對人類健康的影響，尤其是居住在市區內一些較貧困的居民。

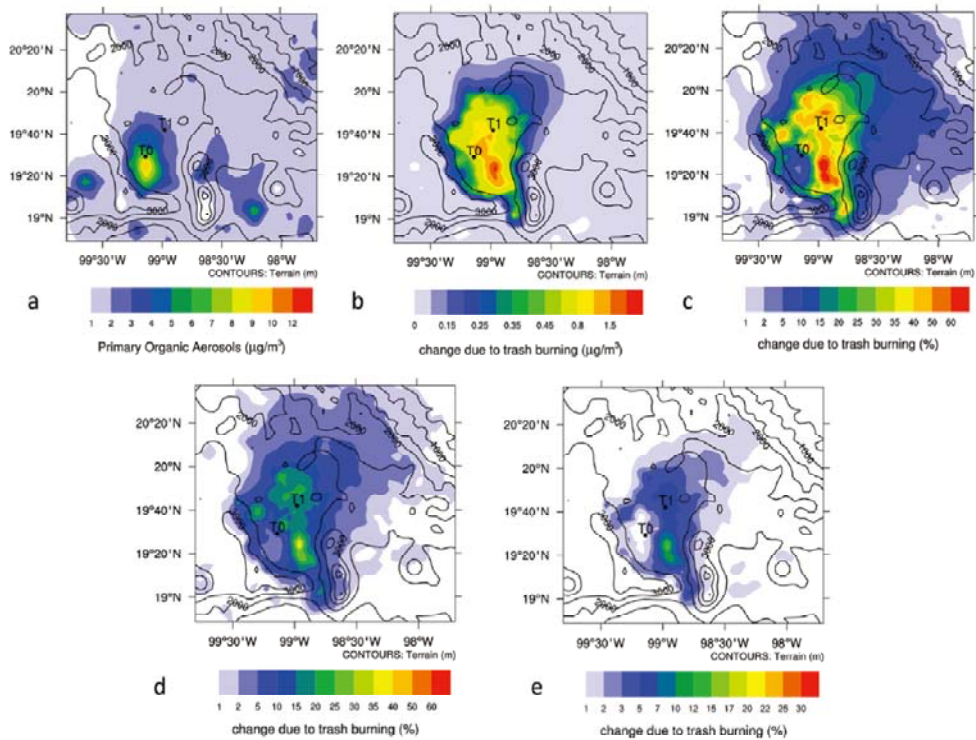


圖 4.75 (a)人為污染源產生的一次有機氣膠；(b)一次有機氣膠濃度因垃圾燃燒所產生的改變量(質量濃度)；(c) 一次有機氣膠濃度因垃圾燃燒而產生的改變量(百分比率)；(d)總有機碳因垃圾燃燒而產生的改變量(百分比率)；(e) PM_{2.5} 因垃圾燃燒而產生的改變量(百分比率)(Hodzic et al. 2012)。

4.6.3 Aerodyne 氣膠質譜儀採樣數據的應用及質量濃度計算方法的建立

近年來，氣膠質譜儀已廣泛的用來研究環境中微粒的非耐火性物質的化學成分。為了得到定量的實驗數據，必須了解氣膠質譜儀的收集效率，及氣膠質譜儀偵測到微粒的質量(數目)濃度相對於氣膠質譜儀收集到的質量(數目)濃度值。氣膠質譜儀的微粒收集效率(CE)可由下式表示：

$$CE(d_{va}) = E_L(d_{va}) \times E_S(d_{va}) \times E_b(d_{va}) \quad (4.19)$$

其中 E_L 為氣體動力鏡對圓球微粒的傳輸效率， E_S 為對非圓球微粒的捕捉效率， E_b 為微粒衝擊在噴霧器且被偵測到的效率， d_{va} 為真空氣動直徑。先前的研究根據氣膠的成分及採樣管線中的相度濕度將氣膠質譜儀的收集效率參數化。在此研究當中，Middlebrook et al. (2011)將氣膠質譜儀測得之樣品質量濃度與利用 PILS

(particle-into-liquid sampler)採樣器所測得之採樣結果進行比對，並建立一個演算法則，以評估氣膠質譜儀的收集效率。此研究針對三種氣膠微粒進行量測，分別為硫酸鹽微粒、硝酸氨微粒及一次生質燃燒氣膠，測試地點為德州休士頓市、科羅拉多州博爾德市及阿拉斯加北部。

採集含有高濃度酸性微粒的氣膠時，質譜儀之採樣效率可由下式計算：

$$CE_{dry} = MAX[0.45, 1.0 - 0.73 \times (NH_4 / NH_{4,predict})] \quad (4.20)$$

$$NH_{4,predict} = 18 \times (SO_4 / 96 \times 2 + NO_3 / 62 + Chl / 35.45) \quad (4.21)$$

其中 NH_4 、 SO_4 、 NO_3 及 Chl 代表質譜儀所測得之氨鹽、硫酸鹽、硝酸鹽及氯化物之質量濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。若是氣膠中含有高濃度之硝酸氨鹽，則質譜儀之採樣效率可由下式計算：

$$CE_{dry} = MAX[0.45, 0.0833 - 0.9167 \times ANMF] \quad (4.22)$$

$$ANMF = \frac{80 / 62 \times NO_3}{NH_4 + SO_4 + NO_3 + Chl + Org} \quad (4.23)$$

其中 Org 為質譜儀所測得之有機物質質量濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。當採樣管路內之相對濕度很高時，質譜儀之採樣效率可由下式計算：

$$CE = MAX[CE_{dry}, (5 \times CE_{dry} - 4) + (1 - CE_{dry}) / 20 \times RH] \quad (4.24)$$

其中 RH 為採樣管路內之相對濕度(%)。若是氣膠含有高濃度之酸性微粒或硝酸鹽，則根據上述之公式所計算出之氣膠質譜儀之收集效率值大於系統默認收集效率值 (default $CE=0.5$)。對於未含有酸性微粒或是硝酸鹽微粒的氣膠而言，收集效率為 0.45。若利用 0.5 之收集效率值來計算氣膠質譜儀所採集到樣品的質量濃度並與 PILS 的採樣值做比對時，兩者的採樣數據間有 81 % 的數據吻合且落於 95 % 信賴

區間內。然而若使用此研究建立之演算法則來修正氣膠質譜儀之質量濃度時，有 92 % 以上的數據吻合且落於 95 % 信賴區間內。此研究結果顯示利用氣膠質譜儀測試含有高濃度酸性微粒、硝酸鹽微粒或高相對濕度之氣膠時，此研究所建立的演算法則可有效的修正微粒的收集效率，使採樣結果更加準確。

Ng et al. (2011) 利用正矩陣因子分析法(positive matrix factorization, PMF) 分析氣膠質譜儀對 15 組都會區的採樣數據後，建立一個評估主要有機氣膠成分濃度的即時方法。這些數據分別在北京、河邊市、墨西哥市、匹茲堡、蘇黎世、東京、休士頓、紐約、溫哥華、曼徹斯特、美因茲及愛丁堡所測得。正矩陣因子分析法為一種多變量因數分析技術，可用來求解各污染物種質量守衡的問題，其公式如下所示：

$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} f_{pj} + e_{ij} \quad (4.25)$$

其中 x_{ij} 代表在時間 i 、質荷比(m/z) j 時所量測到污染物的濃度， g 為某物種 p 在時間 i 時的濃度， f 為在物種 P 之質譜中 j 離子片段的貢獻量， e_{ij} 為殘差量。正矩陣因子分析法可擷取出如類碳氫有機氣膠(hydrocarbon-like OA, HOA)、氧化有機氣膠(oxygenated OA, OOA)、低揮發性有機氣膠(low-volatility OOA, LV-OOA)、半揮發性有機氣膠(semivolatile OOA, SV-OOA)及生質燃燒有機氣膠(biomass burning OA, BBOA)等主要有機氣膠的質譜及質量濃度。作者利用上述分析方法找出污染物成分之質譜在各量測點的變化特性，再利用這個特性建立出一個用來即時評估物種濃度的標準圖譜。此方法為荷質比追蹤法及化學質量平衡法。研究結果顯示，利用荷質比追蹤法來評估類碳氫有機氣膠及氧化有機氣膠的質量濃度時，其濃度可分別由下式表示：

$$HOA \cong 13.4 \times (C_{57} - 0.1 \times C_{44}) \quad (4.26)$$

$$OOA \cong 6.6 \times C_{44} \quad (4.27)$$

其中 C_{57} 為荷質比 57 之當量質量濃度， C_{44} 為荷質比 44 之當量質量濃度。若利用化學質量平衡法來計算類碳氫有機氣膠及氧化有機氣膠的質量濃度，則需利用類碳氫有機氣膠及氧化有機氣膠的標準圖譜作為先前資訊(priori information)。上述兩種方法所推估出的類碳氫有機氣膠及氧化有機氣膠濃度與利用正矩陣因子分析法評估出來的結果誤差在 30%以內。

在ACSM的應用上，Ng et al. (2012)利用ACSM在紐約市皇后大學進行空氣品質監測，並將偵測結果與HR-ToF-AMS所測得的結果進行比對。針對無機鹽類的測試結果發現，這兩種儀器對無機鹽類及有機氣膠的質量濃度偵測結果皆相近，如圖 4. 76(a)-(e)所示。此結果顯示ACSM可長時間執行例行性的即時氣膠化學成分的監測工作。

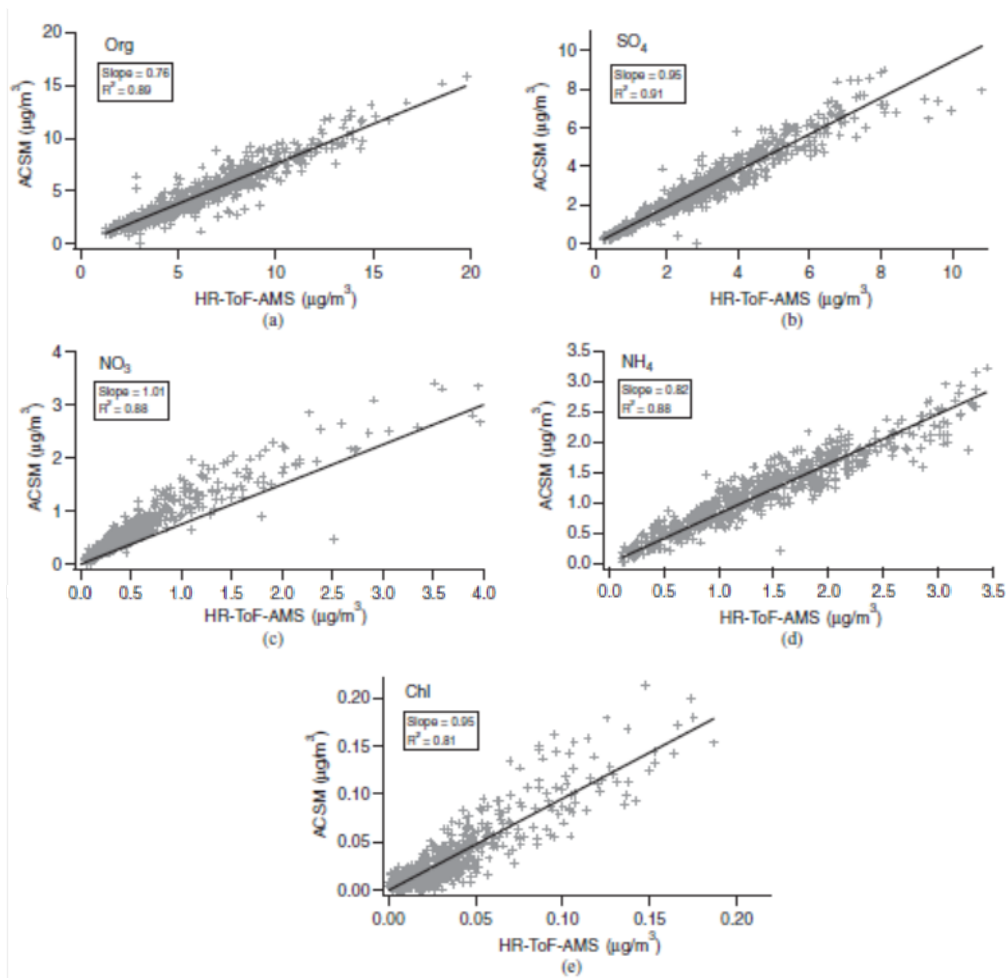


圖 4. 76 ACSM 與 HR-ToF-AMS 對(a)有機物、(b)硫酸鹽、(c)硝酸鹽、(d)銨鹽及(e)氯化物。

4.6.4 結論與建議

大氣有機氣膠已被證實會直接或間接影響氣候輻射驅動力，並對人類健康或生態環境造成負面的影響。因此，目前國際上已越來越重視大氣有機氣膠的物理化學特性研究及其在大氣演化的過程。AMS 為目前使用最普遍的即時氣溶膠質譜儀，可同時進行粒徑大小分佈的量測以及利用質譜儀分析微粒化學成分，但價格高、體積龐大及操作不易；本計畫在上一年度亦針對氣膠化學成分偵測儀進行文獻回顧。ACSM 為簡易型的 AMS，其體積更小、價錢低且更易於操作，雖無法量測大氣氣膠的粒徑分佈，但若搭配 SMPS 及 CPC 即可長時間執行例行性的即時氣膠物理化學特性監測工作，值得國內引進。

此外，目前國內皆利用手動式標準採樣方法來研究大氣的氣膠物理化學特性。然而手動式採樣方法往往會產生許多人為誤差如微粒間相互作用、氣體與微粒之交互作用，氣體在濾紙的吸附(正誤差)，收集在濾紙上的揮發性微粒因濾紙及濾餅的壓損而揮發(負誤差)等及異常化學物質的生成，因此需要一套線上即時監測儀器來驗證手動採樣的準確性。此研究方向可供國內相關領域研究學者參考。

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 6 年(含本期)的研究成果及將來 2 年可能的研究方向及預期成果。

5.1 結論

1. 本研究統整前期計畫至今的 MOUDI 採樣數據，結果顯示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，使其累積模式的粒徑最小。在探討季節性變化方面，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。
2. 三個測站的水溶性離子皆以人為排放貢獻的非海鹽類 SO₄²⁻ 為主要的水溶性離子成分。竹東測站的水溶性離子所占比例最高，顯示竹東站大部分為存於空氣中較久吸附較多無機鹽類的高齡微粒。本研究也發現，以攜帶型冰箱將樣本以 -18 °C 的低溫環境保存運送，且針對樣本的分析時間點作嚴格控管後，可讓陰陽離子當量濃平衡的結果更佳。元素分析的結果則顯示，新莊測站 Al、Fe、Ti 在 PM₁₀ 中都是以 2011 年春季的平均濃度最高，Ca 則是以 2012 年秋季的濃度最高。而 2012 年春、夏季的濃度明顯較 2011 年低，應與 2012 年春、夏季的雨量較高有關。中山測站 PM₁₀ 中的 Al 以 2011 年的春季平均濃度最高，Fe、Ti 以 2011 的夏季較高，而 Ca 以 2012 的秋季最高，各元素的平均濃度均比新莊站略低。竹東站 Al、Fe、Ca 在 PM₁₀ 中平均濃度最高的季節同為 2012 年夏季，而 Ti 則是 2011 年冬季。這些元素在夏季 PM_{2.5} 的比例有升高的趨勢，與新莊、中山站的結果相似，推測是受到當地的揚塵所影響。碳成分分析結果顯示，中山測站 EC 濃度受到交通排放影響較大，OC 濃度則同時受到光化反應與交通排放影響。以新莊測站採樣結果及化學分析數據進行 PM_{2.5} 質量重建的結果顯示，質量重建和秤重分析的結果有不錯的平衡，兩者在 12 次估算的平均比值為 0.89 ± 0.22 。

3. PMF 分析的結果顯示，新莊測站的 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 主要是來自於粒徑較小的二次污染物，而 PM_{10} 主要則是來自於路面揚塵及工業排放。中山測站的 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 均主要來自於汽機車排放和二次污染物，而 PM_{10} 則是以路面揚塵和工廠排放為其主要污染物來源。竹東測站之 $PM_{0.1}$ 及 $PM_{2.5}$ 主要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。
4. 從前期計畫執行以來，本研究即發現空品測站以貝他計(BAM)所測得之 $PM_{2.5}$ 結果($PM_{2.5,B}$)幾乎都有高出本研究自行以 Dichot 所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度($PM_{2.5,D}$)的情況。造成此現象的主因為本國氣候過於潮濕，BAM 進口端的 smart heater 無法有效地將氣體除溼，微粒中含有水份使得 BAM 所測得之 $PM_{2.5}$ 值較高所致。另外本研究在考慮微粒含水量之後，也發現有部分在高濕度($RH > 75\%$)情況下 BAM 所測得之數據低於 Dichot 的情況，此現象為負荷在 WINS 衝擊杯內之微粒讓 WINS 之截取氣動直徑下降所致。本研究認為，要改善手動採樣和目前測站即時監測結果之差異的方式，首先須提高 WINS 衝擊杯維護的頻率，或是改成微粒負荷量較佳的 VSCC 做為新的 $PM_{2.5}$ 分徑器，以確保其分徑效果不受微粒負荷影響。此外，未來也須考慮更換效果較佳的氣流除溼系統，以確保在本國潮濕的氣候之下自動監測儀器所測得的 $PM_{2.5}$ 濃度仍不受水份的干擾。
5. 本研究以一個自行設計的濃縮濾紙匣和一片中心開孔的塑膠片，分別用來濃縮 Dichot 中的粗微粒和細微粒樣本。該裝有濃縮裝置的 Dichot 和一般 Dichot 的比對採樣結果顯示，兩者所採集的濃度相當接近，誤差均在 8 % 以內。LA-ICP/MS 分析結果顯示，濃縮 Dichot 樣本的分析結果均比過去未濃縮樣本的分析結果更好，由此可見樣本的均勻性仍是 LA-ICP-MS 分析的關鍵。
6. 雷射剝蝕系統經過能量強度的最佳化之後，大部份元素如 Na、Al、K、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sr 等校正曲線均有明顯的改善，檢量線均能有良好的回歸。Al、Fe、Ti、Rb 等元素在粗粒徑樣本 LA-ICP-MS 對 MW-ICP-MS 的比值多接近於 1，但 Al、Fe、Ti 在細粒徑樣本的分析偏差較大，推測與細粒徑樣本中各元素的濃度較低有關。
7. 本研究已完成 WINS 及 VSCC 之微粒收集效率曲線校正，結果顯示 VSCC 具有較準確的細微粒分徑能力，其 d_{pa50} 為 $2.49\ \mu m$ 。微粒負荷實驗的結果也顯示，

當分徑器內的微粒負荷量大於 3 mg 以上時，以 WINS 為分徑器的採樣器所量測的結果會低於裝有 VSCC 採樣器的測值 10% 以上。基於監測數據準確性及維護成本的考量，本研究建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。

8. 本團隊使用 DMA 篩選出 30-300 nm 範圍內的六種單徑銀團粒，並控制 Q_{sh} 分別為 9 及 5 L/min，再以 SMPS 量測所篩選出微粒的粒徑分布及數目中間粒徑，研究結果顯示 DMA 在 Q_{sh} 為 9 L/min 條件下，六種單徑銀微粒的相對偏差分別為 -1.3%、-0.6%、-1.0%、-0.2%、-1.0% 及 -2.0%，若將 Q_{sh} 降低至 5 L/min，篩選出的粒徑與欲篩選粒徑的差異則變大且篩出來了粒徑皆偏小，相對偏差分別為 -2.6%、-2.0%、-2.8%、-3.6%、-3.0% 及 -4.0%。此外，本團隊也發現可利用 D_f 及 κ 的變化來描述微粒形貌變化趨勢，當燒結溫度由 24°C 提升至 300°C， D_f 由 1.98 快速提升至 3 而 κ 則由 3.65 明顯降低 1.08，表示微粒的形貌有非常劇烈的變化，由原本鬆散且不規則快速變成緊密堆積且接近球狀。當燒結溫度高於 300°C 後，六種單徑微粒已融合成較緊密的團粒，此時 D_f 及 κ 值的變化都已非常不明顯，分別為 3 及 1。
9. FRM 手動採樣器之 $PM_{2.5}$ 採樣結果會低於 TEOM-FDMS 的測值，但卻和 TEOM-FDMS 中未作採樣過程誤差修正之結果(基線流之測值)接近。由此可知，手動採樣會因部分揮發性物質在採樣過程中揮發而有低估 $PM_{2.5}$ 濃度的情況。本研究另外以 PMD 進行有將採樣過程誤差做修正的手動採樣，該結果也和 TEOM-FDMS 的測值接近，顯示採樣過程中所揮發的物質以無機鹽類為主。
10. 利用改裝後之 MFPPS 和市售之 FRM 手動採樣器(Dichot 及 Partisol® 2000-WINS 採樣器)與自動即時監測儀器(TEOM-FDMS)進行比對的結果顯示，細微粒手動採樣在採樣過程中無機鹽類有顯著揮發情形，16 次的採樣實驗中所測得的無機鹽類揮發量佔總 $PM_{2.5}$ 質量的比例平均為 14.7%，且此揮發量會隨著濾紙上的微粒負荷量增加而降低，其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl 的平均揮發量分別為 48%、62% 及 80%，而這些揮發物質主要為 NH_4NO_3 及 NH_4Cl 微粒。評估調理過程對樣本質量濃度及各離子濃度的影響結果顯示，在 48 及 120 小時的調理時間內質量濃度僅分別下降 2% 及 8%，顯示調理過程中對質量濃度影響

不大，但卻會對 NO_3^- 及 Cl^- 的分析結果有影響，其經過 24 和 120 小時調理後的濃度變化量分別為 26 及 19 % 和 43 及 24 %。

11. 評估採樣過程中 OC 揮發量的實驗結果顯示，現場空白濾紙上的 OC 濃度常有高出採樣濾紙的情況，推測是放置現場空白濾紙的濾紙匣的進出口端並未以 VOC Denuder 將氣態 OC 去除，導致部分氣態 OC 進入隨空氣進入濾紙匣內被石英濾紙吸附造成，未來本研究也會針對此問題做改善。在採樣過程中，本研究也同時使用 SunSet OC/EC 即時監測儀針對大氣中碳成分做同步分析，結果顯示，採樣濾紙及現場空白濾紙上 OC 的淨增加量以及本研究所量測到前端濾紙上之 OC 揮發量，相較於即時監測儀所測得之總 OC 濃度均相當低，平均分別占總 OC 濃度的 $9 \pm 7.6\%$ 、 $11.4 \pm 10.4\%$ 及 $7.1 \pm 5.6\%$ ，由此初步的結果可知以石英濾紙作為背襯濾紙所分析出之 OC 揮發量並不明顯。此外，由於此利用石英濾紙來吸附揮發氣態 OC 的方法是建構在這些氣體可完全被其吸附的假設上，但實際上石英濾紙可能無法完全吸附這些揮發的氣態 OC，因此未來本研究也將參考 Su et al. (2010) 使用吸附揮發性物質效果佳的 Carboxen 1003 及 Carbotrap (Supelco, USA) 的混填物作為新的氣態 OC 吸附材，以期做出較正確的 OC 揮發量評估。
12. AMS 為目前使用最普遍的即時氣溶膠質譜儀，可同時進行粒徑大小分佈的量測以及利用質譜儀分析微粒化學成分，但價格高、體積龐大及操作不易。而 ACSM 則是簡易型的 AMS，其體積更小、價錢低且更易於操作，雖無法量測大氣氣膠的粒徑分佈，但若搭配 SMPS 及 CPC 即可長時間執行例行性的即時氣膠物理化學特性監測工作，值得國內引進。此外，目前國內皆利用手動式標準採樣方法來研究大氣的氣膠物理化學特性。然而手動式採樣方法往往會產生許多人為誤差如微粒間相互作用、氣體與微粒之交互作用，氣體在濾紙的吸附(正異常生成物)，收集在濾紙上的揮發性微粒因濾紙及濾餅的壓損而揮發(負異常生成物)等及異常化學物質的生成，因此需要一套線上即時監測儀器來驗證手動採樣的準確性。這種即時監測儀器也可用來協助研究學者瞭解誤差及異常生成物生成的原因。此研究方向可供國內相關領域研究學者參考。
13. 本團隊根據目前已探討之細微粒及奈米微粒的量測技術，整理其量測誤差範圍及修正指標，如表 5.1 及表 5.2 所示：

表 5.1 奈米微粒量測技術之量測誤差範圍及修正指標

儀器	粒徑範圍	量測項目	誤差來源	誤差範圍	修正指標
EEPS (TSI model 3090)	5.6-560 nm	數目濃度	非球形微粒 (團聚微粒)	相較於 SMPS 的量測數據, EEPS 低估了多徑銀團粒的數目中間直徑約 15 至 28 %, 總數目濃度則會高估約 20 %, 對不同粒徑的單徑銀團粒 (30- 300 nm) EEPS 則會低估粒徑 32.9 至 53.5 %。	利用團粒單極充電理論修正 EEPS 的單徑銀團粒量測數據後, 與 SMPS 的差異皆在 10 % 內。
SMPS (TSI model 3936)	2.5-1000 nm	數目濃度			
UWCPC (TSI model 3786)	2.5-1000 nm	數目濃度	待測微粒濃度、儀器內部微粒損失。	當微粒數目濃度介於 $3 \times 10^3 - 6 \times 10^4$ #/cm ³ 時, UWCPC 與 AE 的濃度比值約等於 1, 但是當數目濃度介於 6×10^4 #/cm ³ - 1×10^5 #/cm ³ 時該比值則介於 0.96- 0.98 間。	稀釋待測微粒數目濃度至 1×10^5 #/cm ³ 之內可改善此情況。
AE (TSI model 3068)	10- 500 nm	數目濃度			
MOUDI (MSP model 110R)	0.056-18 um	質量濃度	微粒彈跳、噴嘴阻塞。	使用未塗敷矽黃油的鋁箔及鐵氟龍濾紙時, 當大氣濕度分別低於 75 及 65 % 時, 衝擊器內部會發生微粒彈跳的情形。MOUDI 原廠噴嘴易阻塞且不易清理, 久而久之會造成衝擊器內部壓損提高及下方階層衝擊器的 d_{p50} 下降。	若欲使用未塗敷之衝擊基質, 建議將 MOUDI 入口氣流加濕。建議使用本團隊所開發內部噴嘴形狀圓滑之噴嘴片, 以降低噴嘴阻塞及解決不易清理的問題。

表 5.2 細微粒量測技術之量測誤差範圍及修正指標

儀器	粒徑範圍	誤差來源	誤差範圍	修正指標
TEOM-FDMS (Thermo model TEOM 1405-DF)	PM ₁₀ 、PM _{2.5}	虛擬衝擊器造成的次流量影響。	作次流量影響修正(除上 0.9)後, TEOM-FDMS 基線流測值與 Dichot、WINS 採樣結果之間的均方根誤差會分別由 17.04 與 16.03 % 降至 14.79 與 13.72 %。	細微粒濃度需除以修正係數 0.9。
BAM (MetOne model 1020)	PM ₁₀ 、PM _{2.5}	大氣含水量及微粒負荷量。	在三個測站測得的 BAM PM _{2.5} 測值高估了 Dichot 採樣結果 15-42 %。	利用大氣相對濕度、分徑器內微粒負荷量等影響因子, 以多元回歸分析求出 BAM 與 Dichot 日平均 PM _{2.5} 的轉換公式, 修正後三測站之絕對誤差降至 13 % 以下。
Thermo model 2000-WINS	PM _{2.5}	截取粒徑及分徑器內微粒負荷量	VSCC 的 d_{p50} 為 2.49, 本團隊另兩個 WINS 的 d_{p50} 則分別為 2.03 及 2.27 μm 。WINS 衝擊杯的微粒負荷大於 3 mg 後, 與 VSCC 的採樣結果會有明顯差異(>10 %)	VSCC 比 WINS 有更準確的截取粒徑及更高的微粒負荷量, 建議使用 VSCC 作為 PM _{2.5} 分徑器。
Thermo model 2000-VSCC	PM _{2.5}			

5.2 建議

1. 完成北部三個空品測站大氣微粒微粒特性的研究，包括季節性的微粒質量、化學成分變化及來源分析，並發表論文。
2. VSCC旋風器相較WINS衝擊杯有較準確的分徑能力及較高的微粒負荷能力，基於監測數據準確性及維護成本的考量，本研究建議應以VSCC旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的WINS衝擊杯。
3. 持續進行細微粒揮發性物質揮發對採樣誤差影響的實驗。
4. 國內目前尚無相關不同形貌的奈米微粒(奈米NaCl, 奈米銀, 奈米TiO₂)過濾效率研究，含數目、表面積及質量的過濾效率的差異，及其與質量負荷與壓損的關係，此為未來需要研究的課題。
5. 以今年LA-ICP-MS的分析結果看來，濃縮Dichot樣本的分析結果均比過去MOUDI樣本的分析結果更好，顯示樣本的均勻性仍是LA-ICP-MS分析的關鍵。部份元素的校正曲線良好，但是樣本的分析結果不佳，未來將持續針對標準濾紙的製備方法進行改善，擴大校正曲線的線性範圍。同時，也將探討於標準濾紙與樣本中添加內標準品的可行性。

5.3 本研究各年度重點工作及主要研究成果

表 5.3 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 5.3 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 	<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

	重點工作	主要研究成果
	度高估問題。	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。
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。本研究成果可作為本國環保署制訂大氣奈米微粒的採樣分析標準之用。
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。 	<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 Aerosol 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

	重點工作	主要研究成果
	4. 以隧道研究交通源的奈米微粒排放係數。	<p>試驗證。</p> <p>4. 可準確的測量交通源的奈米微粒排放量。</p> <p>5. 發表 SCI 期刊論文 3 篇。</p> <p>6. 可建議一個標準的氣懸奈米微粒採樣分析分法。</p>
99 年度	<p>1. 奈米微粒細胞毒性測試平台建立。</p> <p>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。</p> <p>3. 在 MOUDI 入口處加裝一 PAHs 固氣分離。</p> <p>4. 鹿林山背景測站耐米微粒光化反應。</p>	<p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>4. 鹿林山研究成果目前已寫成論文投稿 SCI 期刊論文。</p>
100 年度	<p>1. 奈米微粒產生、監測與檢測平台的建立。</p> <p>2. NCTU 大氣奈米微粒採樣器的開發。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>5. 大氣中 PAH 的採樣及分析技術與方法。</p>	<p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p>

	重點工作	主要研究成果
		5. 以上結果在 1 年內預計可發表 SCI 論文 2-3 篇。
101 年度	<ol style="list-style-type: none"> 國內環境空氣中 PM 及奈米微粒之採樣分析。 LA-ICP-MS 之分析技術開發。 細微粒分徑器之適用性評估。 細微粒之手動與即時監測間誤差與異常生成物之探討 	<ol style="list-style-type: none"> 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。 LA-ICP-MS 之分析技術開發。 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。 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。 已發表 SCI 論文 3 篇，另有 4 篇投稿審查中。
102 年以後 2 年	<p>建議的工作項目</p> <ol style="list-style-type: none"> 研究以 MOUDI 結合 LA-ICP-MS 進行微量的環境奈米微粒的採樣分析技術(2-3 年) (主要可以執行的單位：中央研究院，交大環工所等單位)。 研究奈米微粒的標準秤重 QA/QC 程序，研究溫溼度及靜電的影響(1-2 年)。 即時奈米碳管(CNT)的監測技術(2-3 年)。 新型 MOUDI 的開發及驗證 (2-3 年)。 研究自動監測高估微粒濃度的可能因素(儀器構造不同、相對濕度濕度、揮發性物質影響)，以解決高估 PM 濃度的方法。(1-2 年)(主要可以執行的單位：中央大學、環檢所及交通大學) 以氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒(3-4 年) (主要可以執行的單位：中央研究院等單位，環檢所)。 研究都會區交通排放奈米微粒 	<ol style="list-style-type: none"> 本期預計可發表 SCI 期刊論文 2-3 篇，五年內 8-10 篇。

	重點工作	主要研究成果
	的特性。(主要可以執行的單位：中央研究院、屏東科技大學及交通大學)。 8. 以本研究所建立的奈米微粒產生、監測與檢測平台研究	

參考文獻

- Alleman L., Lamaison L., Perdrix E., Robache A. and Galloo J. (2010). PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmos. Res.*, 96: 612-625.
- 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.
- Andreae, M. O. (1983). Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols, *Science*, 220, 1148- 1151.
- Appel, B. R., Wall, S. M., Tokiwa, Y. and Haik, M. (1979). Interference effects in sampling particulate nitrate in ambient air. *Atmos. Environ.* 13:319-325.
- Appel, B. R. and Tokiwa, Y.(1981).Atmospheric particulate nitrate sampling errors due to reactions with particulate and gaseous strong acids. *Atmos. Environ.* 15:1087-1089.
- Appel, B. R., Haik, M., Kothny, E. L., Wall, S. M. and Tokiwa, Y. (1980). Simultaneous nitric acid, particulate nitrate and acidity measurements in ambient air. *Atmos. Environ.* 14:559-563.
- Arimoto, R., Duce, R. A. and Savoie, D. L. (1996). Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West, *J. Geophys. Res.* 101(D1): 2011-2023.
- 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.
- Ashbaugh, L. L. and Eldred, R. A. (2004). Loss of Particle Nitrate from Teflon Sampling Filters: Effects on Measured Gravimetric Mass in California and in the IMPROVE Network. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 54:93-104.
- 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.
- Bein, K. J., Zhao, Y., Wexler, A. S. and Johnston, M. V. (2005). Speciation of size-resolved individual ultrafine particles in Pittsburgh, Pennsylvania. *J. Geophys. Res.*, 110: DOI: 10.1029/2004JD004708.
- Bente, M., Adam, T., Ferge, T., Gallavardin, S., Sklorz, M., Streibel, T. and Zimmermann, R. (2006). An on-line aerosol laser mass spectrometer with three, easily interchangeable laser based ionisation methods for characterisation of inorganic and aromatic compounds on particles. *Int. J. Mass Spectrom.*, 258:86–94.
- Bigi, A. and Ghermandi, G. (2011). Particle Number Size Distribution and Weight Concentration of Background Urban Aerosol in a Po Valley Site. *Water Air Soil Pollut.*, 220:265–278
- Biswas, S., Fine, P., Geller, M. D., Hering, S. V. and Sioutas, C. (2005). Performance evaluation of a recently developed water-based condensation particle counter. *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 419–427.
- 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.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J.T., Jimenez, J. L., Allen, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P. and Worsnop, D. R. (2007). Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrom Rev.*, 26:185–222.
- 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., 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, 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, S. C., Chou, C. C. K., Chan, C. C. and Lee, C. T. (2010). Temporal characteristics from continuous measurements of PM_{2.5} and speciation at the Taipei Aerosol Supersite from 2002 to 2008, *Atmos. Environ.*, 44: 1088-1096
- 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 Dzubova, 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., Tsai, C. J., Chen, H. D., Huang, C. Y. and Roam, G. D. (2011). The influence of relative humidity on nanoparticle concentration and particle mass distribution measurements by the MOUDI. *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 596-603.
- 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.
- Chester, R. (1990), *Marine Geochemistry*, 698 pp., Unwin Hyman, London, U. K.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M. M., Ning, Z., Schauer, J. J. and Sioutas, C. (2010). Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmos. Environ.* 45: 2651-2662
- Chow, J. C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z.Q., Lawson, D.R. and Ashbaugh, L.L. (1994). Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air-quality study. *Atmos. Environ.* 28(12): 2061-2080.
- 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., Watson, J. G. and Lowenthal, D. H. (2005). Loss of PM_{2.5} Nitrate from Filter Samples in Central California. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 55:1158–1168.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Chen, L. W. A., Tropp, R.J., Park, K. and Magliano, K. L. (2006). PM_{2.5} and PM₁₀ Mass Measurements in California's San Joaquin Valley. *Aerosol Sci. Technol.*, 40: 796-810.
- Chow, J. C., and Watson, J. G. (2007). Survey of measurement and composition of ultrafine particles. *Aerosol Air Qual. Res.*, 7:121-173.
- Chow, J. C., John, P. D., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Ho, S. S. H. and Sodeman, D. A. (2008). Advanced in integrated and continuous measurement for particle mass and chemical composition, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 58: 141-163.
- Chueinta W., Hopke P. K., and Paatero P. (2000). Investigation of Sources of Atmospheric Aerosol at Urban and Suburban Residential Areas of Thailand by Positive Matrix Factorization. *Atmos. Environ.*, 34: 3319-3329.
- 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.
- Creamean, J. M., Ault, A. P., Hovee, J. E. T., Jacobson, M. Z. and Prather, K. A. (2011) Measurements of aerosol chemistry during new particle formation events at a remote rural mountain site. *Environ. Sci. Technol.*, 45:8208–8216.
- Dasch, J. M., Cadle, S. H., Kennedy, K. G., and Mulawa, P. A. (1989). Comparison of Annular Denuders and Filter Packs for Atmospheric Sampling. *Atmos. Environ.* 23:2775-2782.
- Dreyfus, M. A and Johnston, M. V. (2008). Rapid sampling of individual organic aerosol species in ambient air with the photoionization aerosol mass spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, 42(1):18–27.
- 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.
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S. and Andreae, M. O. (2006). Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science.*, 312:1375-1378.
- 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 epidemiologic studies in Utah Valley residents. *Health Perspect*, 109:395-403.
- 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.
- Fang, G., Chang, C. and Wu Y. (2002). Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998–2001, *Atmos. Environ.*, 36(12): 1921–1928.
- Facchetti, S. (1989). Lead in petrol. The isotopic lead experiment. *Accounts Chem. Res.*, 22:370–374.
- 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.
- 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.
- Forrest, J., Tanner, R. L., Spandau, D., D'Ottavio, T. and Newman, L. (1980). Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filter. *Atmos. Environ.* 14:137.
- Fortner, E. C., Zhao, J. and Zhang, R. (2004). Development of ion drift-chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 76:5436–5440.

- Furusjö, E., Sternbeck, J. and Cousins, A.P. (2007). PM₁₀ source characterization at urban and highway roadside location. *Sci. Total Environ.*, 387, 206-219.
- Gallavardin, S., Lohmann, U. and Cziczo, D. (2008a). Analysis and differentiation of mineral dust by single particle laser mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 274:56–63.
- 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.
- Gray A. L. (1985). Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110, 551.
- 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.
- Hatch, L. E., Creamean, J. M., Ault, A. P., Surratt, J. D., Chan, M. N., Seinfeld, J. H., Edgerton, E. S., Su, Y. and Prather, K. A. (2011a). Measurements of Isoprene-Derived Organosulfates in Ambient Aerosols by Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry - Part 1: Single Particle Atmospheric Observations in Atlanta. *Environ. Sci. Technol.*, 45:5105–5111.
- Hatch, L. E., Creamean, J. M., Ault, A. P., Surratt, J. D., Chan, M. N., Seinfeld, J. H., Edgerton, E. S., Su, Y. and Prather, K. A. (2011b). Measurements of Isoprene-Derived Organosulfates in Ambient Aerosols by Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry—Part 2: Temporal Variability and Formation Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 45:8348–8655.
- Hearn, J. D. and Smith, G. D. (2004). A chemical ionization mass spectrometry method for the online analysis of organic aerosols. *Anal. Chem.*, 76:2820–2826.
- Hearn, J. D. and Smith, G. D. (2006a). A mixed-phase relative rates technique for measuring aerosol reaction kinetics. *Geophys. Res. Lett.*, 33: DOI:10.1029/2006GL026963.
- Hearn, J. D. and Smith, G. D. (2006b). Reactions and mass spectra of complex particles using Aerosol CIMS. *Int. J. Mass Spectrom.*, 258:95–103.

- Heaton, K. J., Dreyfus, M. A., Wang, S. and Johnston, M. V. (2007). Oligomers in the early stage of biogenic secondary organic aerosol formation and growth. *Environ. Sci. Technol.*, 41:6129–6136.
- Heaton, K. J., Sleighter, R. L., Hatcher, P. G., Hall, W. A. and Johnston, M. V. (2009). Composition domains in monoterpene secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 43:7797–7802.
- 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.
- Helle'n, H., Dommen, J., Metzger, A., Gascho, A., Duplissy, J., Tritscher, T., Prevot, A. S. H. and Baltensperger, U. (2008). Using proton transfer reaction mass spectrometry for online analysis of secondary organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 42:7347–7353.
- Hering, S. and Cass, G. (1999). The Magnitude of Bias in the Measurement of PM_{2.5} Arising from Volatilization of Particulate Nitrate from Teflon Filters. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 49: 725-733.
- Hodzic, A., Wiedinmyer, C., Salcedo, D. and Jimenez, J. L. (2012). Impact of Trash Burning on Air Quality in Mexico City. *Environ. Sci. Technol.*, 46:4950-4957.
- Holzinger, R., Williams, J., Herrmann, F., Lelieveld, J., Donahue, N. M. and Rockmann, T. (2010). Aerosol analysis using a thermal-desorption proton-transfer-reaction mass spectrometer (TD-PTR-MS): A new approach to study processing of organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 10:2257–2267.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C. and Vonmont, H. (2005). Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, nearcity and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* 39(4): 637-651.
- 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.
- Hays, M. D., Smith, N. D., Kinsey, J., Dong, Y. and Kariher, P. (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Size Distributions in Aerosols from Appliances of

- Residential Wood Combustion as Determined by Direct Thermal Desorption-GC/MS. *J. Aerosol Sci.*, 34:1061-1084.
- 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.
- Hering, S. V., Stolzenburg, M. R., Quant, F. R., Oberreit, D. R. and Keady, P. B. (2005). A laminar-flow, water-based condensation particle counter (WCPC). *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 659–672.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, second edition. Wiley-Interscience, New York.
- 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. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 1502-1508.
- 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.
- Hrask, J., Sisovic, A., Skrbec, A., and Segar, K. (2001). Seasonal differences in the levels of suspended particulate matter and heavy metals in the vicinity of a waste dump. *Atmos. Environ.*, 35:3543–3546.
- Hu, D., Chen, J., Ye, X., Li, L. and Yang, X. (2011). Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate: Relative humidity and size effect on

- the growth factor. *Atmos. Environ.*, 45: 2349-2355.
- Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P., Smith, J. N., Quant, F. R., Oberreit, D. R., Keady, P. B., Eiguren-Fernandez, A., Lewis, G. S., Kreisberg, N. M. and Hering, S. V. (2008). An ultrafine, water-based condensation particle counter and its evaluation under field conditions. *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 862–871.
- Iida, K., Stolzenburg, M. R. and McMurry, P. H. (2009). Effect of working fluid on sub-2 nm particle detection with a laminar flow ultrafine condensation particle counter. *Aerosol Sci. Technol.*, 43: 81–96.
- Ito, K., Xue, N., and Thurston, G. (2004). Spatial Variation of PM_{2.5} Chemical Species and Source-Appportioned Mass Concentrations in New York City. *Atmos. Environ.*, 38: 5269-5282.
- 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. *Atmos. Environ.*, 45:3996-4001
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R. (2000). Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 33:49–70.
- Jiang, J., Chen, M., Kuang, C., Attoui, M. and McMurry, P. H. (2011). Electrical mobility spectrometer using a diethylene glycol condensation particle counter for measurement of aerosol size distribution down to 1 nm. *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 510–521.
- Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W. and Davidovits, P. (2003). Ambient aerosol sampling with an Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 108(D7), 8425, doi:8410:1029/2001JD001213.
- Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld,

- J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W. and Davidovits P. (2003). Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 108: DOI:10.1029/2001JD001213
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. D., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D. J., Jayne, T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Kolb, C. E., Baltensperger, U. and Worsnop, D. R. (2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529, DOI: 1510.1126/science.1180353.
- Johnston, M. V. (2000). Sampling and analysis of individual particles by aerosol mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 35(5), 585-595.
- Johnston, M. V., Wang, S. Y. and Reinard, M. S. (2006). Nanoparticle mass spectrometry: pushing the limit of single particle analysis. *Appl. Spectrosc.*, 60(10):264A-272A.
- Kenny, L.C., Gussman, R.A. and Meyer, M.B. (2000). Development of a Sharp-Cut Cyclone for Ambient Aerosol Monitoring Applications. *Aerosol Sci. Technol.*, 32: 338-358.
- Kenny, L. C., Merrifield, T., Mark, D., Gussman, R. and Thorpe, A. (2004). The Development and Designation Testing of a New U.S. Environmental Protection Agency-Approved Fine Particle Inlet: a Study of the U.S. Environmental Protection Agency Designation Process. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(Suppl. 2): 15-22.
- Kemp, K. (2002). Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. *Methods Phys. Res.*, 189(B):227-232.
- Khlystov, A., Stanier, C., and Pandis, S. N. (2004). An algorithm for combining

- electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):229-238.
- 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 E., Hopke P. K., and Edgerton E. S. (2004). Improving Source Identification of Atlanta Aerosol Using Temperature Resolved Carbon Fractions in Positive Matrix Factorization. *Atmos. Environ.*, 38: 3349-3362.
- 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 Intersection. *Environ. Sci. Technol.*, 45:5637-5643
- 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.
- Koo, B., Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (2003). Integrated approaches to modeling the organic and inorganic atmospheric aerosol components. *Atmos. Environ.*, 37: 4757-4768.
- 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.
- 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
- Lambe, A. T., Chacon-Madrid, H. J., Nguyen, N. T., Weitkamp, E. A., Kreisberg, N. M., Hering, S. V., Goldstein, A. H., Donahue, N. M. and Robinson, A. L. (2010). Organic aerosol speciation: Intercomparison of thermal desorption aerosol GC/MS (TAG) and filter-based techniques. *Aerosol Sci. Technol.*, 44:141–151.

- Lall AA., Friedlander SK.. (2006). On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis. *J. Aerosol Science*, 37: 260–271.
- Leaitech, 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, H. S., Kang, B.W. and Kim, K.H. (2005). The distribution characteristics of elemental components between fine and coarse particle fractions in Chongju, Korea, *Terr. Atmos. Ocean. Sci.*, 16, 345–360.
- 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, B.K. and Hieu, N.T. (2011). Seasonal variation and sources of heavy metals in atmospheric aerosols in a residential area of Ulsan, Korea. *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 679–688.
- Lin, T.H. (2001). Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation. *Atmos. Environ.*, 35: 5873-5882.
- 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, C. C., Huang, K. L., Chen, S. J., Liu, S. C., Tsai, J. H., Lin, Y. C., and Lin, W. Y. (2009). NH_4^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-} in Roadside and Rural Size-Resolved Particles and Transformation of NO_2/SO_2 to Nanoparticle-Bound $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$. *Atmos. Environ.*, 43:2731–2736.
- Liu, C. N., Chen, S. C., Tsai, C. J. (2011). A Novel Multifilter PM_{10} – $\text{PM}_{2.5}$ Sampler (MFPPS). *Aerosol Sci. Technol.*, 45(12)1480-1487
- 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 PM_{10} in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environ. Res.*, 99:58-67.
- 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.
- Mallina, R. V., Wexler, A. S., Rhoads, K. P. and Johnston, M. V. (2000). High speed particle beam generation: A dynamic focusing mechanisms for selecting ultrafine particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 33:87–104.
- 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.
- 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.
- 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.
- Matsunaga, A. and Ziemann, P. J. (2009). Yield of b-hydroxynitrates and dihydroxynitrates in aerosol formed from OHradical-initiated reactions of linear alkenes in the presence of NO_x. *J. Phys. Chem.*, 113:599–606.
- Matsunaga, A. and Ziemann, P. J. (2010). Yields of b-hydroxynitrates, dihydroxynitrates, and trihydroxynitrates formed from OH radical-initiated reactions of 2-methyl-1-alkenes. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA 107:6664–6669.
- McKeown, P. J., Johnston, M. V. and Murphy, D. M. (1991). On-line single-particle analysis by laser desorption mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 63:2069–2073.
- McMurry, P. H., Kuang, C., Smith, J. N., Zhao, J. and Eisele, F. (2011). Atmospheric

- new particle formation: Physical and chemical measurements, in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, P. Kulkarni, P. A. Baron, and K. Willeke, eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 681–696.
- Meyer, M.B., Patashnick, H., Ambs, J.L. and Rupprecht, E. (2000). Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50: 1345-1349.
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., and Canagaratna, M. R. (2012). Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Tech.*, 46(3), 258-271, 210.1080/02786826.02782011.02620041.
- Moreno, T., Querol, X., Pey, J., Minguillon, M.C., Perez, N., Alastuey, A., Bernabe, R.M., Blanco, S., Cardenas, B., Eichinger, W., Salcido, A. and Gibbons, W. (2008). Spatial and temporal variations in inhalable CuZnPb aerosols within the Mexico City pollution plume, *J. Environ. Monit.*, 10, 370-378.
- Nie, W., Wang, T., Gao, X., Pathak, R. K., Wang, X., Gao, R., Zhang, Q., Yang, L. and Wang, W. (2010). Comparison among filter-based, impactor-based and continuous techniques for measuring atmospheric fine sulfate and nitrate. *Atmos. Environ.* 44:4396-4403.
- 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.
- Morales, J. A., Pirela, D., de Nava, M. G., de Borrego, B. S., Velásquez, H. and Durán, J. (1998). Inorganic water soluble ions in atmospheric particles over Maracalibo Lake Basin in the western region of Venezuela, *Atmos. Res.*, 46: 307–320.
- Mordas, G., Manninen, H. E., Petaja, T., Aalto, P. P., Hameri, K. and Kulmala, M. (2008). On operation of the ultra-fine water-based CPC TSI 3786 and comparison with other TSI models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007). *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 152–158.
- Morriscal, B. D., Ferguson, D. P. and Prather, K. A. (1998). Coupling two-step laser desorption/ionization with aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of individual organic particles. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 9:1068–1073.
- Murphy, D. M. and Thomson, D. S. (1995). Laser ionization mass spectroscopy of

- single aerosol particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 22:237–249.
- Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S. and Weber, R. J. (2006a). Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, 111: DOI: 10.1029/2006JD007340.
- Murphy, D. M., Hudson, P. K., Thomson, D. S., Sheridan, P. J. and Wilson, J. C. (2006b). Observations of mercury-containing aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 40:3163–3167.
- Murphy, D. M. (2007). The design of single particle laser mass spectrometers. *Mass Spectrometry Review*, 26, 150-165.
- Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Hudson, P. K. and Thomson, D. S. (2007a). Carbonaceous material in aerosol particles in the lower stratosphere and tropopause region. *J. Geophys. Res.*, 112: DOI: 10.1029/2006JD007297.
- Murphy, D. M., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Gallavardin, S., Froyd, K. D., Johnston, M. V., Middlebrook, A. M., Reinard, M. S., Thomson, D. S., Thornberry, T. and Wexler, A. S. (2007b). Distribution of lead in single atmospheric particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:3195–3210.
- 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.
- Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. U., Onasch, T. B., Sueper D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L., Jayne, J. T. (2011). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 45(7):770–784.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R. S., Murphy, M. J., Seinfeld, H., Hildebrandt, L., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prevot, A. S. H., Dinar, E., Rudich, D. Y. and Worsnop, D. R. (2010). Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625-4641, doi:4610.5194/acp-4610-4625-2010.

- 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.
- 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.
- O'Dowd, C. D., Jimenez, J. L., Bahreini, R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G. and Hoffmann, T. (2002a). Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. *Nature*, 417:632-636.
- O'Dowd, C. D., Hämeri, K., Makela, J. M., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G., Berresheim, H., Hansson, H. C., de Leeuw, G., Kunz, G. J., Allen, A. G., Hewitt, C. N., Jackson, A., Viisanen, Y. and Hoffmann, T. (2002b). A dedicated study of new particle formation and fate in the coastal environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements. *J. Geophys. Res.*, DOI: 10.1029/2001JD000555
- Öktem, B., Tolocka, M. P. and Johnston, M. V. (2004). On-line analysis of organic components in fine and ultrafine particles by photoionization aerosol mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 76:253–261.
- 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., 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.
- Okuda, T., Nakao, S., Katsuno, M. and Tanaka, S. (2007). Source identification of nickel in TSP and PM_{2.5} in Tokyo, Japan. *Atmos. Environ.*, 41:7642-7648.
- 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.
- 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, 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.
- 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
- Padgett, P. E. and Bytnerowicz, A. (2001). Deposition and Adsorption of the Air Pollutant HNO₃ Vapor to Soil Surfaces. *Atmos. Environ.*, 35:2405-2415.
- 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.
- Park, K., Kittelson, DB., and McMurry, PH. (2004). Structural properties of diesel exhaust particle measured by transmission electron microscopy (TEM): Relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Sci. Technol.*, 38: 881 - 889.
- 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.
- Pathak, R. K., Yao, X., and Chan, C. K. (2004), Sampling Artifacts of Acidity and Ionic Species in PM_{2.5}. *Environ. Sci. Technol.* 38:254-259.
- Pathak, R. K., and Chan, C. K. (2005), Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers. *Atmos. Environ.* 39: 1597-1607.
- PEN 網 站 , The Project on Environmental Nanotechnologies, <http://www.nanotechproject.org/>. Accessed Dec. 20, 2010.

- Pierson, W. R., Hammerle, R. H. and Brachaczek, W. W. (1976). Sulfate formation by interaction of sulfur dioxide with filter and aerosol deposits. *Anal. Chem.* 48:1808-1881.
- Pierson, W. R., Brachaczek, W. W., Korniski, T. J., Truex, T. J. and Butler, J. W. (1980). Artifacts formation of sulfate, nitrate, and hydrogen ion on backup filters. Allegheny Mountain experiment. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* 30:30-34.
- Prather, K. A., Nordmeyer, T. and Salt, K. (1994). Real-time characterization of individual aerosol-particles using time-of-flight mass-spectrometry. *Anal. Chem.*, 66:1403–1407.
- Pratt, K. A., Mayer, J. E., Holecek, J. C., Moffet, R. C., Sanchez, R. O., Rebotier, T. P., Furutani, H., Gonin, M., Fuhrer, K., Su, Y., Guazzotti, S. and Prather, K. A. (2009c). Development and characterization of an aircraft aerosol time-of-flight mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 81:1792–1800.
- Pratt, K. A., and Prather, K. A. (2011a). Mass spectrometry of atmospheric aerosols—recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques. *Mass Spectrometry Reviews*, DOI: 10.1002/mas.20330.
- Pratt, K. A., and Prather, K. A. (2011b). Mass spectrometry of atmospheric aerosols—recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques, *Mass Spectrometry Reviews*, n/a-n/a.
- 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.
- 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.
- Pui, D. Y. H., Lewis, C. W., Tsai, C. J. and Liu, B. Y. H. (1990). A Compact Coiled Denuder Atmospheric Sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 24(3): 30-7.
- Puxbaum, H., Gomiseck, 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.
- Ramadan, Z., Song, X. H. and Hopke, P. K. (2000). Identification of sources of Phoenixaerosol by positive matrix factorization. *Atmos. Environ.*, 34: 3319-3329.
- Rehbein, P. J. G., Jeong, C. H., McGuire, M. L., Yao, X., Corbin, J. C. and Evans, G. J. (2011). Cloud and Fog Processing Enhanced Gas-to-Particle Partitioning of Trimethylamine. *Environ. Sci. Technol.*, 45:4346–4352.
- Reinard, M. S., Adou, K., Martini, J. M. and Johnston, M. V. (2007). Source characterization and identification by real-time single particle mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, 41:9397–9409.
- Salt, K., Noble, C. A. and Prather, K. A. (1996). Aerodynamic particle sizing versus light scattering intensity measurement as methods for real time particle sizing coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 68(10):230-234.
- 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.
- Schaapa, M., Spindlerb, G., Schulz, M., Ackerd, K., Maenhaut, W., Bernerf, A., Wieprecht, W., Streitg, N., Mullerb, K., Brüggemannb, E., Chie, X., Putaudh, J. P., Hitzingerf, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U. and Brinkj, U. (2004). Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmos. Environ.*, 38:6487–6496.
- Schreiner, J., Voigt, C., Kohlmann, A., Arnold, F., Mauersberger, K. and Larsen, N. (1999b). Chemical analysis of polar stratospheric cloud particle. *Science*, 283:968-970.
- Schreiner, J., Voigt, C., Zink, P., Kohlmann, A., Knopf, D., Weisser, C., Budz, P. and Mauersberger, K. (2002). A mass spectrometer system for analysis of polar stratospheric aerosols. *Rev. Sci. Instrum.*, 73:446–452.
- 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. 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, W. G., Mulholland, G. W., Kim, S. C., Wang, J., Emery, M. S. and Pui, D. Y. H. (2009). Friction coefficient and mass of silver agglomerates in the transition regime. *Aerosol Sci. & Technol.*, 40: 573- 587.
- Sillanpaa, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Branis, M., Brunekreef, B., Chalbot, M.C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V.M., Kulmala, M. and Salonen, R.O. (2006). Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmos. Environ.* 40(2): S212-S223.
- 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.
- 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.
- Sipila, M., Berndt, T., Petaja, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvarinen, A. P., Lihavainen, H. and Kulmala, M. (2010). The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. *Science*, 327: 1243–1246.
- Smith, J. N and Rathbone, G. J. (2008a). Carboxylic acid characterization in nanoparticles by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 274:8–13.
- Smith, J. N., Moore, K. F., McMurry, P. H. and Eisele, F. L. (2004). Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry. *Aerosol Sci. Technol.*, 38:100–110.
- Smith, J. N., Moore, K. F., Eisele, F. L., Voisin, D., Ghimire, A. K., Sakurai, H. and McMurry, P. H. (2005). Chemical composition of atmospheric nanoparticles during

- nucleation events in Atlanta. *J. Geophys. Res.*, 110: DOI: 10.1029/2005JD005912.
- Smith, J. N., Dunn, M. J., VanReken, T. M., Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H. and Huey, L. G. (2008b). Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth. *Geophys. Res. Lett.*, 35: DOI: 10.1029/2007GL032523.
- Smith, J. N., Barsanti, K. C., Friedli, H. R., Ehn, M., Kulmala, M., Collins, D. R., Scheckman, J. H., Williams, B. J. and McMurry, P. H. (2010). Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 107:6634–6639.
- Song, X. H., Faber, N. M., Hopke, P. K., Seuss, D. T., Prather, K. A., Schauer, J. J. and Cass, G.R. (2001). Source Apportionment of Gasoline and Diesel by Multivariate Calibration Based on Single Particle Mass Spectral Data. *Anal. Chim. Acta.*, 446: 327-343.
- Solomon, P. A., Hopke, P. K., Froines, J. and Scheffe, R. (2007). Key scientific and policy- and health-relevant findings from EPA's Particulate Matter Supersites Program and related studies: an integration and synthesis of results. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 58: 3-92.
- Spencer, M. T. and Prather, K. A. (2007). Measurements of the density of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 41:1303-1309.
- Spicer, C. W. and Schumacher, P. M. (1979). Particulate nitrate: Laboratory and field studies og majore sampling interferences. *Atmos. Environ.* 13:543-552
- Spurny, K. R. (1998). On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA): new advances. *Toxicol. Lett.*, 96:253–261.
- 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.
- Stowers, M. A., Van Wuijckhuijse, A. L., Marijnissen, J. C. M., Kientz, C. E. and Ciach, T. (2006). Fluorescence preselection of bioaerosol for single-particle mass spectrometry. *Appl. Opt.*, 45:8531–8536.
- 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.
- 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.
- Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1237–1285.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. and Samara, C. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmos. Environ.* 44: 2231-2239.
- 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.
- Thornberry, T., Murphy, D. M., Thomson, D. S., de Gouw, J., Warneke, C., Bates, T. S., Quinn, P. K. and Coffman, D. (2009). Measurement of aerosol organic compounds using a novel collection/thermal-desorption PTR-ITMS instrument. *Aerosol Sci. Technol.*, 43:486–501.
- Tobias, H. J., Kooiman, P. M., Docherty, K. S. and Ziemann, P. J. (2000). Real-time chemical analysis of organic aerosols using a thermal desorption particle beam mass spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, 33:170–190.
- Tolocka, M. P., Heaton, K. J., Dreyfus, M. A., Wang, S., Zordan, C. A., Saul, T. D. and Johnston, M. V. (2006a). Chemistry of particle inception and growth during a-pinene ozonolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 40:1843–1848.

- 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., Huang, C. H., Wang, S. H. and Shih, T. S. (2001). Design and Testing of a Personal Porous-Metal Denuder. *Aerosol Sci. Technol.*, 35: 611-616.
- Tsai, C. J. and David, Y. H. Pui, (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., Huang, C. H. and Wang, S.H. (2001). Collection Efficiency and Capacity of Three Samplers for Acidic and Basic Gases. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2572-2575.
- Turpin, B.J. and Lim, H.J. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.* 35(1): 602-610.
- Uematsu, M., Yoshikawa, A., Muraki, H., Arao, K. and Uno, I. (2002). Transport of mineral and anthropogenic aerosol during a Kosa event over East Asia, *J. Geophys. Res.*, 107(D7)doi:10.1029/2001JD000333.
- Vaden, T. D., Song, C., Zaveri, R. A., Imre, D. and Zelenyuk, A. (2010). Morphology of mixed primary and secondary organic particles and the adsorption of spectator organic gases during aerosol formation. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 107:6658–6663.
- Vanderpool, R. W., Peters, T. M., Natarajan, S., Tolocka, M. P., Gemmill, D. B. and Wiener, R. W. (2001). Sensitivity Analysis of the U.S. Environmental Protection Agency WINS PM_{2.5} Separator. *Aerosol Sci. Technol.*, 34: 465-476.
- 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
- Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F. and Valli, G. (2008). A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites

- in Italy. *Atmos. Environ.* 42(9): 2240-2253.
- Vecchi, R., Valli, G., Fermob, P., D'Alessandro, A., Piazzalunga, A., and Bernardoni, V. (2009). Organic and inorganic sampling artefacts assessment. *Atmos. Environ.* 43:1713–1720.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P. and Vecera, Z. (2006). Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmos. Environ.* 40(12): 2180-2193.
- Voisin, D., Smith, J. N., Sakurai, H., McMurry, P. H. and Eisele, F. L. (2003). Thermal desorption chemical ionization mass spectrometer for ultrafine particle chemical composition. *Aerosol Sci. Technol.*, 37:471–475.
- Weber, AP., and Friedlander, SK.. (1996). In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *J Aerosol Sci.*, 28:179–192.
- 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 Sci. Technol.* 8:157.
- 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, 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, H., Kawamura, K. and Shooter, D. (2005). Carbonaceous and ionic components in wintertime aerosols from two New Zealand cities: implications for solid fuel combustion. *Atmos. Environ.* 39(32): 5865-5875.
- Wang, Y., Zhuang, G. and Zhang, X. (2006). The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmos. Environ.*, 40(16):

- 2935–2952.
- Watson J. G., (1979). Chemical Elemental Balance Receptor Model Methodology for Assessing the Sources of Fine and Total Suspended Particle Matter in Portland, Oregon., Doctor of Philosophy Dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Bowen, J. L., Lowenthal, D. H., Hering, S., Ouchida, P. and Oslund, W. (2000). Air Quality Measurements from the Fresno Supersite. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50: 1321-1334.
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos. Environ.*, 35: 5525-5536.
- Weiss, M., Verheijen, P. J. T., Marijnissen, J. C. M. and Scarlett, B. (1997). On the performance of an on-line time-of-flight mass spectrometer for aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 28:159–171.
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M. and Hering, S. V. (2006). An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: thermal desorption aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol. Sci. Technol.*, 40(8):627–638.
- Wilson, W. E., Grover, B. D., Long, R. W., Eatough, N. L. and Eatough, D.J. (2006). The Measurement of Fine Particulate Semivolatile Material in Urban Aerosols. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56: 384-397.
- Xie Y. L., Hopke P. K., Paatero P., Barrie L. A. and Li S. M. (1999). Identification of source nature and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine. *Atmos. Environ.*, 33: 2549-2562.
- Yao, X., Chan, C. K. and Fang, M. (2002). The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China: 1-inorganic ions, *Atmos. Environ.*, 36(26): 4223–4234.
- Yatavelli, R. L. N. and Thornton, J. A. (2009). Particulate organic matter detection using a micro-orifice volatilization impactor coupled to a chemical ionization mass spectrometer (MOVI-CIMS). *Aerosol Sci. Technol.*, 44:61–74.
- 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., Ayrees, B., Kreidenweis, S. M. and Jr, J. L. C. (2005). Particulate

- Nitrate Measurement Using Nylon Filters. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 55:1100-1110.
- 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, D. Z. and Iwasaka, Y. (1999). Nitrate and sulfate in individual Asian duststorm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996. *Atmos. Environ.*, 33(19), 3213-3223.
- Zhang, R., Wang, L., Khalizov, A. F., Zhao, J., Zheng, J., McGraw, R. L. and Molina, L. T. (2009). Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 106:17650–17654.
- Zhang, W., Zhuang, G., Guo, J., Xu, D., Wang, W., Baumgardner, D., Wu, Z. and Yang, W. (2010). Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing, *Atmos. Environ.*, 95, 197-209.
- Zhao, X., Zhuang, G., Wang, Z., Sun, Y., Wang, Y. and Yuan, H. (2007). Variation of sources and mixing mechanism of mineral dust with pollution aerosol- revealed by the two peaks of a super dust storm in Beijing, *Atmos. Environ.*, 84, 265-279.
- Zordan, C. A., Wang, S. and Johnston, M. V. (2008). Time-resolved chemical composition of individual nanoparticles in urban air. *Environ. Sci. Technol.*, 42:6631–6636.
- 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., Roam, G. D. (2011). Positive sampling artifacts of organic carbon fractions for fine particles and nanoparticles in a tunnel environment. *Atmos. Environ.*, (in revision)
- 李崇德，98 年度「98 年度北部微粒超級監測站操作品保及數據分析計畫」，期末報告，EPA-98-FA11-03-A016，民國 98 年。
- 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。
- 吳義林，98 年度「98 年度南部微粒超級監測站品保及數據分析計畫」，期末報告，EPA-98-FA11-03-A018，民國 98 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「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-100-160-100-1602-02-01，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。

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
99-EPA-M-001-001，民國 99 年。

附錄

附錄一 評選審查委員意見

會議名稱：「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」評選會議紀錄

- 一、 時間：101 年 2 月 22 日(星期三)下午 02 時 00 分
- 二、 地點：本所 M110 會議室
- 三、 主席：王委員家麟(巫組長月春代) 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)
 - 劉宗勇委員
 - 蕭大智委員
 - 顏春蘭委員
 - 巫月春委員
 - 工作小組 陳重方、程惠生、康玉珍
 - 投標單位 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：
 - (一) 受評廠商於各評選項目所報內容均符合招標文件規定。
 - (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、 評選委員意見：(如下表)
- 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被查。
- 十、 散會：下午 04 時 00 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	廠商意見回覆
委員一意見	委員一意見回覆
1. 本研究對目前 EPA 測站 PM _{2.5} 有高估的情形，水份、彈跳及有機物的問題因地而異，同時保養維護的頻率不足等問題，如何在今年計畫中集中資源，將此問題做一妥善解決，以因應 PM _{2.5} 正式納入空品測項的目標。	1. 謝謝委員意見，本團隊今年除了將持續進行環境採樣以增加數據量外，也會在實驗室內評估微粒負荷及大氣濕度對採樣結果的影響。另外，本研究也將於測站人員甫維護分徑器之後，開始進行連續多天的採樣，藉由比對連續多天兩者採樣結果的差異評估出國內空品測站內分徑器合適的維護週期。
2. 有機物的成分分析在本計畫中並未呈現，如何規劃？	2. 今年有機物分析將使用向環檢所借用之 OCEC 分析儀進行量測，所得數據

委員意見	廠商意見回覆
	結合其它微粒成分分析可供 PMF 進行微粒來源分析。目前已於中山測站開始進行監測，相關結果於本報告 4.1.2 節 P.90 處。
3. AMS 的成果已相當豐富，國內未來從事 AMS 分析能夠獲得不同於國外的預期成果與方向為何？有機物成分分析應如何規劃？	3. 目前國內分析微粒化學組成仍以手動採樣為主，然而手動採樣對於揮發性物質質量測誤差非大，如 OC artifact 問題，因此預期使用 AMS 將可解決此一問題，得到更多及更好的微粒化學質量平衡，以利後續微粒來源分析研究；氣膠化學成分偵測儀 ACSM 為簡易型的 AMS，較容易操作，可在測站中進行長期的量測，適合台灣的測站使用。相關討論於本報告 4.6.2 節 P.124 處說明。
委員二意見	
1. 建置奈米微粒檢測方法，需對可能的影響及干擾因子，加以研析，如能有效掌握，加上良好 QA/QC，則檢測方法當較具可行性。	1. 謝謝委員意見，該方向也是目前本團隊所努力進行的目標。
2. 奈米微粒檢測方法建立及標準參考物質製備，需注意國際發展概況。	2. 感謝委員提醒，遵照辦理。
委員三意見	
1. 有關“建置空氣中奈米微粒之 MOUDI 採樣串連雷射剝離感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP-MS)”的部分，應詳細說明如何串連與進行。	1. 文中所謂“MOUDI 串連 LA-ICP-MS”是先以 MOUDI 採樣器將氣膠微粒收集於鐵氟龍濾紙上，此樣本回到實驗室後，再以雷射將不同粒徑的樣本剝蝕、氣化，進入質譜儀分析微量元素成分。“串聯”這個詞彙可能造成委員誤解，已在計畫書中將其改為“結合”。
2. P.62 提及自行研發的“掃瞄式電子顯微鏡之樣品製備儀器”，其原意為何？請說明。	2. 目前置備氣膠微粒的 TEM 樣本大多使用商業化儀器，如 TSI 的 NSAM。而本研究使用自行研發的個人奈米採樣器置備 TEM 樣本，成本低且可使微粒集中於 TEM 的銅網上，易於觀察。語意不清的部分已於計畫書中的內文做修改。
3. 不規則微粒的測試， d_{ve} 如何測得？如何應用於實際採樣？	3. d_{ve} 以 APM 量測到的質量與其電移動度粒徑計算而得。
4. 以覆蓋鋁箔片濃縮微粒收集密度是否會造成採樣值的誤差？有無比較差	4. 謝謝委員意見，該裝置目前還在製作中。製作完成後，本研究會先進行覆

委員意見	廠商意見回覆
異？	蓋上鋁箔濃縮片的採樣器和一般採樣器的採樣比對，確認兩者所量測的結果吻合後才會正式進行實驗。相關結果於本報告 4.1.4 節 P.99 處呈現。
委員四意見	
1. 計畫書內容及經費需求符合招標的目的。	1. 謝謝委員意見, 已作修正。
2. 本計畫之前已有多年研究成果, 累積相當多之數據, 建議以統計學方法研析污染物質, 如 NO _x 、SO ₂ 、重金屬元素與奈米微粒之相關性。	2. 謝謝委員意見, 本團隊去年已利用 PMF 方法對微粒來源進行分析, 也整理各微量元素之富集值以比較其在環境中的指標性, 預計今年將寫成論文發表。
3. 由於本計畫 100 年度移至本所執行, 促使本所同仁有更多參與的機會, 並且實地建立 PM _{2.5} 之檢測技術, 過去一年已有顯著的成果, 對於 LA-ICP/MS 之檢測技術, 是否有可能提供本所同仁學習。	3. 目前本團隊對於 PM _{2.5} 與 LA-ICP-MS 之檢測技術已有相當經驗, 非常歡迎貴所同仁至實驗室交流與討論。
委員五意見	
1. 細微粒分徑器之適用性評估時, 進行 VSCC 及 WINS 之評估因子為何? 濕度因子是否可加以探討, 質量濃度之影響因子亦同。	1. 謝謝委員意見, 本研究主要將在實驗室內針對微粒負荷在 VSCC 及 WINS 內部對兩者截取粒徑的偏移的影響進行評估。由於 VSCC 以及乾淨未負荷微粒的 WINS 兩者之分徑效果幾乎不會受到濕度干擾, 故本研究僅會針對濕度對負荷微粒後的 WINS 造成的影響作進一步探討, 結果於第 90 頁呈現。
2. 採樣方法探討部分, 建議增加 PM ₁₀ 自動測值與手動關係探討, PM ₁₀ 量測與本所方法之差異亦建議一併探討。	2. 謝謝委員意見, 本團隊將會增加 PM ₁₀ 採樣誤差之探討。
3. 根據文獻顯示, 70% 以上濕度對微粒彈跳影響不太大, 本計畫進行採樣探討程序是否可以應用此技術。	3. 謝謝委員意見, 濕度不止影響彈跳也會造成微粒粒徑改變及影響其他計測值, 甚至在後續濾紙進行秤重時濕度也是重要的因素, 這些影響會造成採集量的高估或低估, 本團隊今年將會針對濕度因子所造成的影響做深入的探討, 相關結果於 4.1.4 節 P94。
4. 揮發性對質量濃度之探討, 標的物為 NH ₄ NO ₃ , 但根據國內分析成分顯示 SO ₄ ²⁻ 大於 NO ₃ ⁻ , 本計畫可否增加 (NH ₄) ₂ SO ₄ 之揮發性之探討? 文獻上	4. 謝謝委員意見, 本團隊亦會對 SO ₄ ²⁻ 之揮發性進行探討。NH ₄ NO ₃ 揮發性對質量濃度探討的相關文獻請參考本計畫書第 37 及 38 頁。

委員意見	廠商意見回覆
<p>是否有 NH₄NO₃ 之探討？</p>	
<p>5. 微粒受濕度之影響探討中，如何設計濕度之變異？微粒在同一濕度停滯時間變異是否也一併探討。</p>	<p>5. 謝謝委員意見，本團隊預計在採樣器入口加裝一可控制濕度在 20-99% 的濕度調節系統調整入口端濕度，以探討在不同濕度下微粒收集效率的變化，停滯時間也可一併探討。</p>
<p>6. P.48 方法偵測極限之表 3.2 顯示 SO₄²⁻ 較 Cl⁻ 為低是否正確？建議進行各項 MDL 之確認。</p>	<p>6. 謝謝委員意見，計畫書 P.48 之方法偵測極限施作方法是配置七個已知的單一濃度並分析，其 MDL 即為三倍的標準偏差。新的各項 MDL 數據呈現於第 51 頁的表 3.2。</p>
<p>7. 本計畫 PM_{0.1} 之質量濃度之量測以六位數天平定量，其準確度為何？</p>	<p>7. 謝謝委員意見，本團隊使用 Sartorius CP2P-F 微量天平，樣本重量 500 mg 以下時精確度為 0.001 mg。</p>
<p>8. AMS 技術可行性探討部分，建議增加 AMS 量測 PM 之誤差因子分析與探討。</p>	<p>8. 謝謝委員意見，遵照辦理。</p>
<p>9. 本計畫 100 年執行採樣期間濕度變異不大，且 70% 以上機率很高，在 P.11 分析國內空品測站之 PM 高估時，推估濕度為主要因素之理由為何？建議敘明。</p>	<p>9. 謝謝委員意見，計畫書 P.11 內已有說明大氣濕度會造成貝他計高估的情形。關於大氣濕度造成貝他計測值高估之詳細說明及相關文獻回顧請參照 P.35。</p>

附錄二 第一次工作進度報告意見回覆

會議名稱：「環境中奈米物質質量測及特性分析技術開發」第一次工作進度報告會議紀錄

- 一、 時間：101 年 4 月 24 日(星期二)上午 10 時 00 分
- 二、 地點：本所 M408 會議室
- 三、 主席：阮所長國棟(巫組長月春代) 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：(如下表)
- 七、 主席結論：
 - (一) 建議事項請計畫執行單位研究辦理。
 - (二) 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：上午 11 時 20 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
巫組長月春	
1. 文獻回顧部分請於本年 5 月底前提交本所。	1. 謝謝委員意見，文獻回顧已於 5 月底提交貴所
2. LA-ICP/MS 初步分析結果仍有部分元素檢量線之線性不佳，建議再研究改進。	2. 謝謝委員意見，目前已使用降低濾紙標準品的荷重與延長採樣時間增加樣本量等改善方法，提高了分析的準確性，相關結果呈現於 4.2 節 101 頁。
工作小組	
1. 有關空氣微粒之 LA-ICP/MS 各元素定量方法，針對檢量線標準品均勻度造成之影響，建議持續收集相關文獻及改進技術。	1. 謝謝委員意見，目前本研究已自行設計並製作出樣本濃縮裝置，相關結果於 4.1.5 節 99 頁處呈現，可解決微粒樣本分佈不均的問題，未來也會將濃縮濾紙匣裝入 Dichot 進行採樣，以採集濃縮樣本供中研院方面做後續的 ICP/MS 分析。相關文獻目前正收集當中。

附錄三 期中進度報告意見回覆

會議名稱：「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 101 年 8 月 16 日(星期四)上午 9 時 30 分
- 二、 地點：本所四樓 M408 會議室
- 三、 主席： 阮所長國棟 紀錄：陳重方
- 四、 出(列)席單位及人員：
 - 中央大學 李教授崇德
 - 中央大學 王教授家麟
 - 中央大學 蕭教授大智
 - 本所顏副所長春蘭
 - 本所蘇主任秘書國澤
 - 本所巫組長月春
 - 本所潘組長復華
 - 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，審查意見請執行單位參考修正並依契約書規定辦理撥款事宜。
- 十、 散會：上午 11 時 30 分。

委員意見回覆對照表

審查委員意見	意見回覆
李委員崇德	
1. 本計畫彙整很多微粒量測及研發成果，本身也做了很多比對、研究探討手動與自動監測結果，有些有具體成果，有些尚待更多數據來確認。整體而言，本計畫已完成計畫的需求，成果豐碩。	1. 感謝委員肯定，本團隊必定全力以赴。
2. 本計畫在品管方面有很多成果，建議可依據環檢所規定，製訂各項管制圖。	2. 謝謝委員意見，本團隊已於 3.1.4 節附上管制圖。
3. 表 3.7 的 ICP/MS MDL 製作的 n=5，依據環檢所規定 n=7，請確認。	3. 本研究 LA-ICP/MS 的部分由於目前方法還在研發階段，因此環檢所所方面希望本團對著重於方法的開發，相關的 QAQC 部分則等方法確定之後再加強。

審查委員意見	意見回覆
4. 本研究 Dichot 採樣器使用 Andersen SA-241, 本儀器似乎不是美國 FRM 方法, 請確認。另外, Thermo TEOM FDMS 是 FEM 方法。	4. 謝謝委員意見, Andersen SA-241 為 PM ₁₀ 的 FRM 方法, 在 PM _{2.5} 方面, 與他相同原理的 R&P 2000i-D 及 R&P 2000i-D 則皆為 FEM 方法。另外 FDMS 也是 PM _{2.5} 的 FEM 方法。
5. 目前收集文獻很多列在章節內, 建議統一放在每章最後或報告最後面。	5. 謝謝委員意見, 在期末報告中將文獻進行統整。
6. 數據解釋以概念或一般性原則進行仍宜注意特殊狀況, 比如冬季一般而言大氣混合層低, 造成 PM 濃度累積, 但新莊站冬季卻是最低。	6. 謝謝委員意見, 已針對採樣數據進行重新解釋, 相關討論詳見 4.1.1 節。
7. 圖 4.2 和圖 4.3 原圖有顏色, 但報告以黑白印刷, 不能分辨, 請注意可讀性。	7. 謝謝委員意見, 該圖圖示已修改為更易閱讀的方式。
8. 陰、陽離子不平衡, 除 H ⁺ 以外, 文獻也提到了 IC 沒有分析的 CO ₃ ²⁻ , 通常 PM _{10-2.5} 較有可能, 提供參考。	8. 謝謝委員意見, 本研究已針對陰陽離子平衡的數據作重新解釋, 詳見 4.1.2 節。
9. 圖 4.13 討論的水份計算是以大氣 RH 輸入? 是考量增濕或降濕模態 (mode)? 若是以降濕模態考量, 則 PM _{2.5-D} 的濾紙在秤重室內即使是 35 %RH, 微粒仍含有水量, 因此, 水量應該是環境 RH 和實驗 RH 的差異水量。	9. 謝謝委員意見, 本研究所謂的大氣含水量正如委員所說是環境 RH 和秤重室 RH 的差異水量, 本團隊便是討論這個差異水量對測值誤差的影響,
10. 圖 4.18 LA-ICP/MS 的 Na、Mg、Ti、As、V 三點檢量線線性不佳, 能否探討一下?	10. 元素檢量線線性不佳, 可能是線性範圍不夠, 或是檢量線標準品數量不足, 因此本研究將檢量線標準品的數量增加為 5 點, 如圖 4.20, 元素 Ti、V、As 的檢量線已有明顯改善, 於期末前將持續改善。。
11. FDMS 的氣流水份去除效率如何? 能否評估?	11. FDMS 內的 Nafion Dryer 可將細微粒頻道與粗微粒頻道氣流的 RH 分別降至 6% 及 3%。
12. 本研究討論的 FRM 揮發及微粒水份損失確實存在, 但 FRM 是提供一個穩態的可比較基礎, 以做為法規符合度比較, 比如: 煙道採樣結果要求修正到 0°C、1 atm、乾基、6% 含氧量校正。	12. 同意委員意見, FRM 確實提供了一個穩態的比對基礎。然而 FDMS 是一部可用來修正採樣過程誤差的大氣 PM 即時監測儀, 且目前 FDMS 的研究在國外已有相當程度的進展, 並已列為 FEM。因此未來該儀器在國內仍有具有研究價值。

審查委員意見	意見回覆
13. PMF 方法是要求有 100 組數據以上樣本，這須經多年期採樣，本計畫目前確有困難，但可注意一下。	13. 同意委員意見，PMF 程式操作上是建議有 100 組以上的數據，但受限於採樣期程、方法與經費，本團隊尚無法累積至此數據量。但本研究比對了前期計畫 17 組數據及本期計畫 35 組以上數據後也發現，數據量變多後 PM _{0.1} 分析結果的品質確實有改善，而 PM _{2.5} 及 PM ₁₀ 的結果則差異不大。
王委員家麟	
1. 微粒的老化除粒徑、離子濃度判斷之外，是否存在其他的化學指標？(p.86、87)	1. 謝謝委員意見，除了粒徑及離子濃度之外，也可利用樣本中的 EC 成分比例來判別，由於 EC 為汽機車所排放之新鮮微粒，因此若樣本中 EC 比例越高則顯示樣本中微粒老化的程度越低。然而本研究於這次計畫僅對中山測站做短期的 OC/EC 監測，並未對各測站採樣的樣本進行 OC/EC 分析，因此此部分並未做深入探討。
2. p.84，由圖 4.1 中看不出相對濕度 RH % 高低，對於 BAM 與 Dichot 之間差異的系統性關聯。	2. 謝謝委員意見，該圖確實無法看出 RH 高低對 BAM 與 Dichot 差異的關係，該圖僅表示所有採樣大部分的 RH 都在 60% 以上，其實相對濕度增加的影響除了使微粒含水量增加而造成正誤差外，微粒也會因表面附著較多水份而不易彈跳，除此之外還有微粒負荷量造成的負向誤差。由此可知 RH 並非唯一影響採樣誤差的因素，所以才有會 4.1.4 節的誤差探討。
3. 夏天細微粒較高歸因於光化的直接證據？	3. 謝謝委員意見，直接證據為 O ₃ 的濃度提高，已於結果部分加入 O ₃ 的數據輔以解釋。
4. 考慮 H ⁺ 的影響改善 A/C 比例的數據似乎不太明顯。	4. 感謝委員意見，本研究已針對水溶性陰陽離子平衡的部分作重新解釋，詳見 4.1.2 節。
5. p.90 圖 6.29、表 6.2、6.3 文中看不到，顯為疏漏。	5. 謝謝委員意見，由於先前認為元素分析項目眾多，若放於內文中會使得版面過於冗長，因此原始數據皆放於附錄當中。期末報告已將該部分之數據重新整理成簡潔的圖表，相關討論詳見 4.1.2 節。

審查委員意見	意見回覆
6. BAM 與 Dichot 兩者在各站的迴歸式如何強化係數的可靠性。	6. 謝謝委員意見，由於本研究除了透過大量的比對數據之外，也將數據以不同的影響條件作區分，進而使擬合過後的比對數據之間有更高的相關性。
7. LA-ICP/MS 在未來的展望為何？	7. LA-ICP-MS 的優點在於前處理少、分析速度快、高度空間解析能力，因此，未來可用於分析極端事件或需即時分析的樣本。。
蕭委員大智	
1. 請確認”R ² 0.53 降為 0.86”之敘述 (p.13)。	1. 謝謝委員意見，該處應為”R ² 由 0.86 降為 0.53”之筆誤，筆誤處已修正。
2. ”吸附”無機鹽類，用詞是否恰當，請考量。	2. 同意委員意見，微粒表面與無機鹽類的反應應為液相異相反應或氣固相反應，皆為化學反應，因此應以”反應形成之二次無機鹽類”該詞較為正確。
3. 在 BAM 與 Dichot 受含水量的影響討論中，加入水份後(圖 4.11(b))，在高濕度變化很大，請多再討論。	3. 謝謝委員意見，在高濕度的情況下除了微粒含水量的影響外，微粒負荷量以及不易彈跳也會造成影響，使得該處的變化較大，相關的討論在 4.1.4 節呈現。
4. 濃縮片的微粒損失受微粒粒徑影響，不應只用總質量濃度差異代表(在上游分布未知狀況下)。	4. 感謝委員的意見，若需對微粒損失作詳細評估，確實應以實驗室內自行產生之微粒對其作微粒損失量測。但礙於計畫時程，本研究目前僅在每次採樣均放置另外一台裝有濃縮裝置的 Dichot，利用比對兩者結果以確保每次的濃度正確性。
5. Nafion dryer 的損失影響或應一併考量。	5. 感謝委員的意見，但原廠不建議自行拆裝 FDMS 內部的 Nafion Dryer，避免可能造成的影響，故本研究並未進一步針對其內部微粒損失作量測。FDMS 所用的 Nafion dryer 和一般圓管狀的不同為片狀式，原廠告知內部微粒損失應可忽略。
6. 表 4.10 d _{pa} 是否為氣動粒徑(報告文中視 d _{pa} 為氣動粒徑)? 請確認。	6. 表 4-10 之 d _{pa} 為等投影面積直徑，由於與氣動直徑的縮寫相同，目前已將等投影面積直徑的縮寫改為 d _{proj} 。
顏委員春蘭	
1. LA-ICP/MS 之測試結果不理想，有待加強。	1. 謝謝委員指教，本計畫的初步結果，部分元素的測值仍具有理想的表現 (LA/MW 的比值介於 0.8- 1.2)，將持續

審查委員意見	意見回覆
	進行各項參數的測試，擬定最佳的操作條件。
2. 氣膠粒徑小至某種程度時即具有氣體的性質而造成揮發現象，在定義上是否可歸為氣狀污染物，或有何解決方式？	2. 氣膠粒徑越小其擴散係數越大，但與氣體的擴散係數仍有很大的差異。小粒徑微粒(> 10 nm)的損失大多是因為擴散作用而造成，且造成總質量濃度的損失比例不高，因此這部分的損失是可以忽略的。
3. 技術交流部分仍請繼續進行。	3. 貴所同仁已於今年八月至中研院參觀，進行技術交流，未來也非常歡迎。
巫委員月春	
1. LA-ICP/MS 對於非地殼元素兩標準品原始濃度變異不大，目前 LA-ICP/MS 與微波消化結果變異是否因原濃度差異不大，使用液態標準品添加在標準品上製備不同濃度範圍是否可行？	1. 謝謝委員指教，由於市售元素的標準品多保存於 2N HNO ₃ 的基質中，如直接添加標準液至配製好的粉體標準品，恐有改變樣品均勻度不佳及改變基質條件的疑慮，故暫不考慮以此方式添加。
2. WINS 與 VSCC 之微粒負荷探討，建議除室內控制條件之評估外，應進行室外真實環境之評估，尤其秋冬高濃度之情況之負荷評估。	2. 謝謝委員意見，本研究目前已著手進行 WINS 與 VSCC 現場採樣之微粒負荷探討，結果將於期末報告中 4.4.2 節呈現。
3. AMS 進樣系統，偵測方式不同時，解析度比較資料可否補充。	3. 謝謝委員意見，Aerodyne AMS、ATOFMS 及 ACSM 的解析度比較資料補充至 4.6.2 節。
4. 手動採樣揮發影響為現行檢測方法干擾因子之一，法規規定手動採樣著眼於不同濕度下粒徑變化，本計畫建議自動測定著眼於揮發物之掌握，兩者各有所本，未來期末報告宜敘明。	4. 謝謝委員意見，影響自動監測與手動採樣的誤差有很多因素，本團隊除了對於揮發物(4.5.2 節)造成的影響做討論外，相對濕度及微粒負荷在分徑器造成的影響(4.1.4 節)也都有進行討論。
5. p.49 提到用風扇式靜電去除效果較 Po 為佳，其原因為何？風扇式是否造成微粒之損失？	5. 謝謝委員意見，風扇式去除效果較 Po 佳主要是去靜電的方法不同所致，依據實際操作的經驗，Po 僅將濾紙放在 Po 的金屬板上待其中和，等待時間較長，而風扇式是直接吹拂濾紙，等待時間較短。至於微粒損失問題，在使用風扇式靜電中和器的時候盡量避免直接吹拂收集微粒的那一面，也就是以吹拂濾紙背面為主。
6. p.96 以 75%濕度區分，其 75%RH 如何控制？若為實際環境濕度，那濕度變異時是否改變 PM _{2.5} 質量成分？	6. 謝謝委員意見，本研究是將所有採樣數據以相對濕度 75%分為高濕度及低濕度進行討論，並非將其控制為 75%

審查委員意見	意見回覆
	以上或以下，如 4.1.4 節所示。
7. 文字誤植，例如 p.57 與 p.91 之 EF 敘述不一致，建議整體檢視修正，另 p.51 MDL 製作不宜引用 PA107，p.10 之 OM 修正係數為 1.6 及 1.4，其不同之原因為何？	7. 謝謝委員意見，關於 EF 敘述前後不一致的問題已經修正。MDL 的製作已刪除引用 PA107 的文字。p.10 之敘述為 Chen et al. (2010) 在不同的採樣地點所做的 OM 修正係數，1.4 及 1.6 分別為隧道內與道路邊採樣，造成差異的主要原因為微粒貢獻來源的不同所致，隧道內的微粒幾乎全部由車輛排放的新微粒所貢獻，而路旁除了車輛排放外還有其他已經存在的高齡微粒。
8. 目前收集之文獻，建議摘要整理分類。	8. 謝謝委員意見，AMS 相關的文獻已整理至 4.6 節。
工作小組陳重方	
1. 就收集評估各種空氣中奈米微粒數目濃度分布與細微粒質量濃度即時量測技術，比較探討其誤差來源、範圍及準確性之評估指標以建立標準方法部分，建議就上述工作成果分別列出可行之具體指標或參考因子，並以表格方式清楚呈現。	1. 謝謝委員意見，已將相關量測技術之誤差範圍及修正指標列成表格，列於 5.1 節處。
2. 就 LA-ICP / MS 標準品與樣品匹配改善分析結果上，調整 SRM 量與增加 MOUDI 採樣量似乎可行，惟如於環境濃度過高時是否會造成壓降過大(阻塞)？另樣品濃縮片適用之濃度範圍？請於期末報告中具體探討。	2. 謝謝委員指教，目前濾紙標準品承載的微粒重量約為 0.3 mg，在此條件下，與分析所用 MOUDI 濾紙的淨重較為接近(此樣本為台北地區 3 天的採樣結果)，當在預期濃度較高的狀況時，可減少採樣時數。濃縮片的濃度範圍分析結果，將於期末報告中提出。
3. 陰陽離子分析是否可能增加就主要衍生氣膠(SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺)之不同季節解析？	3. 謝委員意見，相關討論詳見 4.1.2。
4. p.117 加入揮發性 OC 修正使手動測得的揮發量和 FDMS 之測值接近，修正結果請於期末報告一併呈現。	4. 謝謝委員意見，相關結果在 4.5.2 節中呈現。
5. LA-ICP/MS 標準品製備時 SRM 消耗量較大，請一併改進製備流程。	5. 謝謝委員指教，為確保將粉體均勻收集在濾紙上，將 SSPD 系統的轉速調至緩慢，實驗人員也曾收集稀釋腔中的粉末，然收集到的量相當稀少，絕大部分的粉末多沉積在管路中，此部分收集不易。本計畫擬從管路端著手，

審查委員意見	意見回覆
	減少流路，以期降低 SRM 使用量。
6. p.87 高齡微粒在空氣中吸附較多的水溶性離子之結論，建議收集相關文獻或以本計畫數據成果具體探討佐證。	6. 謝委員意見，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)。相關討論詳見 4.1.2 節。
7. 國內環境實測研究本即計畫主要目標之一，高濕/多雨亦為國內環境特徵，建議應有此種樣品分析結果。	7. 謝委員意見，本團隊已於結果討論部分針對下雨時的情況作探討，詳見 4.1.1 節。
阮所長國棟	
1. 期末總報告請執行團隊將歷年突破性成果(技轉出去的、創新的、儀器修改的，而有影響或國際共鳴的)，用最簡潔的方式陳述，以符合本計畫多年期目標：開發具國際競爭力的奈米量測技術。	1. 謝謝委員意見，已將本研究過去現在的研究成果及未來可能的研究方向整理成表列於 5.3 節。
2. 同上，本計畫對環保署及環檢所的政策及技術重要性，予以強化說明。	2. 同上，詳見 5.3 節。
3. LA-EDX 雖為定性方法，但在實務上可能有方便簡單等優點。在添加內標準品等條件下，LA-EDX 操作下有無較明確的操作條件，例如 EDX 讀數多少才比較好。	3. 本研究是以 LA-ICP-MS 分析微粒樣本，並未使用 LA-EDX。每次 LA-ICP-MS 在分析之前皆會分析 NIST 的玻璃標準品，目前仍在累積足夠的資訊以建立後續分析之標準流程。

附錄四 期末進度報告意見回覆

會議名稱：「環境中奈米物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 101 年 12 月 6 日（星期四）上午 9 時 30 分
- 二、 地點：本署第 2 辦公室第 1 會議室
- 三、 主席：阮所長國棟 紀錄：陳重方
- 四、 出（列）席單位及人員：
 - 中央大學 李教授崇德
 - 中央大學 王教授家麟
 - 中央大學 蕭教授大智
 - 本所巫組長月春
 - 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：
 1. 計畫已達到目標，符合合約要求。
 2. 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。
- 十、 散會：上午 11 時 00 分。

委員意見回覆對照表

審查委員意見	意見回覆
李委員崇德	
1. 本計畫針對大氣環境及實驗室氣膠進行量測，探討氣膠污染來源及基本特性，成果豐碩，值得肯定。	1. 感謝委員肯定，本團隊將全力以赴。
2. PMF 推估的污染來源因子剖面(profile)可列出以供參考。	2. 謝謝委員意見，本研究已於附錄中加入各個污染源的來源指紋 (source profile)。
3. 在 201211 月評估手動採樣和自動監測的 OC 分析差異相當大，值得探討。	3. 謝謝委員意見，在手動採樣的部分，本研究僅針對被收集在鐵氟龍濾紙上之微粒所揮發的 OC 成分做量測，並非所有的 OC 濃度。表 4.9 是為了顯示 OC 的揮發量佔總 OC 濃度比例非常低，造成誤解的部分已在內文中更正。
4. 新莊 PM ₁₀ 二次污染源推估所佔比例較低，如何和工業排放區隔？值得考慮。	4. 謝謝委員意見，PMF 中二次污染物的判定主要是依據 NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 及 NH ₄ ⁺ 等離子成分，而工業排放是依據 Zn、Mn、Cr 及 Cu 等元素成分，由不同的

審查委員意見	意見回覆
	判定依據區隔兩種污染物。
5. CPF 推估方法似乎與文獻有出入，可確認。	5. 謝謝委員意見，已於方法 3.1.6 節中修正。
6. LA-ICP-MS 有些元素檢量線較差，可能原因的探討和方法本身的限制可加以瞭解。	6. 謝謝委員意見，今年在調整雷射能量之後，大部份元素之檢量線均已改善，未來將嘗試添加內標準品及改良檢量線標準濾紙的製備方法。
7. 濃縮片是否有微粒彈跳或損失的可能？	7. 謝謝委員意見，在期中改用改裝的濃縮濾紙匣後，coarse 部分微粒損失已降低至 8%以內。另由於 Dichot 的微粒收集機制為濾紙過濾並非衝擊在收集基質上，因此無微粒彈跳的問題。
王委員家麟（提列書面意見）	
1. LA-ICP-MS 的線性結果似乎如報告所言，在調整雷射能量後有一定程度的改善，但距離成熟階段仍有一段漫漫長路，但值得繼續努力，因為一但獲致成功將大幅改善現今消化前處理耗時、耗力的瓶頸。	1. 謝謝委員意見，未來將持續改善 LA-ICP-MS 之分析方法。
2. 使用中心開孔塑膠片改善微米級微粒在濾紙上分布不均的現象，雖然達到了濃縮的效果，但也出現了系統性的低估現象，約 10~30% (第 110 頁),但在圖 4.36 中又顯示差異不大的結果，似乎前後文衝突，請再說明。再者，改善 LA-ICP-MS 的線性問題是何者貢獻較顯著：微粒濃縮技術的導入或雷射能量調整？	2. 謝謝委員意見，該 10~30 % 誤差之數據是指在使用濃縮濾紙匣之前的誤差，呈現此數據之目的主要是為了解釋本研究為何改採用濃縮濾紙匣的原因。為了避免閱讀上的誤解，本研究已將報告內容改寫。改善 LA-ICP-MS 的線性問題兩者應都有影響，但目前 LA-ICP-MS 的檢量線標準濾紙仍未使用濃縮片，顯示調整雷射能量可能較為關鍵。
3. 本計畫發現濕度是影響 BAM 與 Dichot 結果差異的主要原因，但在高濕度(>75%RH)時，兩者關係又變差(圖 4.31)，因此除了水份高低外，似乎存在其他影響因子，建議一併探討、推測可能的其他因子。此一發現似乎又凸顯兩種方法很難相互映證，因各自存在不同的偏差原因，使得目前測站 BAM 的數據代表性更加難以判斷其可靠性。因此後續工作應加強 BAM 數據的可靠性評估。	3. 謝謝委員意見，4.1.4 節針對此部分作探討的內容除了探究水分的影響外，也有分析 WINS 衝擊杯內微粒負荷量的影響。
4. AMS 的技術取得有助於未來對於形成	4. 同意委員意見，目前國內欠缺即時且

審查委員意見	意見回覆
微粒的前驅物之成份探討，與形成微粒的機制推演，甚至連結到源的管制策略，能夠大幅跳脫目前分析能力的框架，將推升國內氣膠研究到另一層次。	完整的微粒化學數據來做相關的研究，因此引進 AMS 或 ACSM 相關技術為目前重要的工作項目。
5. 工作細膩，成果豐碩，極具發表性，但也建議成果能儘量回應到政策面或改善現行方法上。	5. 謝謝委員意見，本研究目前已在實務上取得相當豐碩的成果，相關的研究結果也已著手發表論文至國際期刊。未來也會將這些經驗應用在對政策面的建議及改善現行方法上。
蕭委員大智	
1. 有關DMA 篩選粒徑與 Q_{sh} 之關係建議修改。	1. 感謝委員意見，已於報告 4.3.1 節中增加了 DMA 篩選粒徑與 Q_{sh} 之關係探討。
2. 第 83 頁建議以 correlation factor 支持結論。	2. 謝謝委員意見，已以 correlation factor 支持該論點，並在 4.1.2 節內文中修改。
3. 第 86 頁圖 4.5 有雙峰分佈故需兩粒徑代表各峰值，但文中以 NMAD（中位粒徑），在邏輯上似有衝突，建議另以說明。	3. 謝謝委員意見，該分佈是使用兩個單峰的模式進行擬合，因此 MMAD 是表示兩個個別單峰的 MMAD，文意不清的部分已在 4.1.1 節內文中修改。
4. 第 106 頁 equ4.4 中單位似乎不合，需確認更改，另圖 A“還”水量、PM2.5D2 等錯字及第 108 頁圖 4.33 中“大於”及“小於”符號錯置，請更正。	4. 謝謝委員意見，筆誤處皆已修改。
5. 第 125 頁 equ4.16 中計算 dynamic shape factor κ 需確認。	5. 感謝委員意見，已於內文中修改。
6. 對於 WINS 及 VSCC 截取粒徑部分的討論建議再修改。	6. 謝謝委員意見，不同分徑器之間確實可能因製造上的誤差而造成其截取粒徑不同。本研究已將此部分之論述做修改。
7. 第 93 頁圖 4.1 的標題有誤導讀者之嫌，建議需修改之。	7. 謝謝委員意見，該處以修改為”新莊測站各元素於不同粒徑之比例”。
巫委員月春	
1. 量測原始數據例如 VSCC & WINS 之比較及測定時，天氣狀態等資料建議以附錄方式提供，其他測定亦同。	1. 謝謝委員意見，細微粒分徑器適用性評估實驗的採樣相關天候數據已置於附錄中。
2. 樣本濃縮為本計畫之重大結果，對於儀器改善規格及操作條件，均為計畫成果，請詳細補充於報告中；對於濃縮倍數之限制因素除壓損外，濃度是否亦為考慮因子，若未來真實樣品未	2. 謝謝委員意見，LA-ICP-MS 分析時使用參數如表 3.9。目前使用濃縮片之後的分析數據仍不多，無法評估濃度的影響程度，但目前看來，樣本的均勻性是影響結果的關鍵。也會以真實樣

審查委員意見	意見回覆
經濃縮其 LA-ICP/MS 適用性為何?	本為分析目標。
3. 分徑器內之微粒負荷大於 3mg 以上，其相當於大氣之質量濃度為何?建議補充。	3. 謝謝委員意見，推算結果為若連續 5 天大氣中 PM ₁₀ 及 PM _{2.5} 濃度分別超過 57 及 32 μg/m ³ ，WINS 內的微粒負荷量即會超過 3 mg。
4. 實驗結果推論手動誤差 (WINS) 來自揮發性物質之逸散，但若採用 VSCC 採樣其結果是否相同?	4. 謝謝委員意見，若是採樣過程中的揮發性物質揮發，則兩者皆有此問題。但 WINS 由於需要添加油品來防止微粒彈跳，而這些油品的揮發會造成採樣誤差，使用 VSCC 可避免此問題。
5. 量測每次均包括隨機或系統偏差，本報告比較兩採樣系統 (手動 & 自動) (WINS & VSCC) (揮發性比對)，誤差比較時，其隨機誤差估計為何?建議先以誤差方式推論其是否有顯著差異。	5. 謝謝委員意見，不同人員執行採樣確實會有隨機誤差產生，但本實驗室在手動採樣方面已建立一套完整的標準程序，且目前這些採樣實驗均由兩位固定人員完成，故隨機誤差預估不會超過 5%。在討論 (手動 & 自動)、(WINS & VSCC) 及 (揮發性比對) 間之誤差時，本研究均是取大量數據之平均值來探討，故上述隨機誤差造成的影響應可被忽略。
6. P48~P58 對陰陽離子分析之 QC 內容，建議建議重新檢視其內容。	6. 謝謝委員意見，已重新檢視並修改 3.1.4 節離子成分分析方法。
7. 部分內容誤植，例如 P18 測站數、P30 及 P42 空氣品質表準發布日期；或前後不一致 (水量&水分) 或推論內容 (P30) 均建議重新檢視。	7. 謝謝委員意見，內容錯誤的部分已在內文中修正。
8. 報告中統計分析之結果，建議補充樣品數 (n 值)。	8. 謝謝委員意見，已於內文中補充各實驗的樣本數。
工作小組陳重方	
1. 報告撰寫及紙本印製請參考合約書格式 (如字體、排版等) 重新修訂。	1. 謝謝委員意見，目前已修訂成契約書規定之格式。
2. 內文請重新校定，繕打錯誤部分 (如第 VI 頁結論 1. 第 3 行 "使其" 二字重覆) 請再修正，另部分圖說 (如第 82 頁圖 4.1、第 83 頁圖 4.2、第 96 頁圖 4.16) 之標示不易辨識，請再調整。	2. 謝謝委員意見，筆誤處已在內文中修改。
3. 部分工作項目 (如國內環境實測) 完成量超過目標工作量，可增加計畫成果論述完整性。	3. 謝謝委員肯定，本團對將繼續努力。
4. 第 97 頁及第 30 頁提到儀器維護商名稱不一致，建議拿掉逕稱儀器維護商	4. 謝謝委員意見，已將此部分論述更改。

審查委員意見	意見回覆
(或維護公司)即可。	
5. 第 98 頁中第 12 行”峰值出現的時間點和 EC 的第二個峰值相同”由圖 4.21 觀之，當中”EC”應為”OC”之誤植，請再確認。	5. 謝謝委員意見，筆誤處已在內文中修改。
6. 第 101 頁中就無法辨識的微粒質量部分，除夏季高於冬季、計算 OM 及元素氧化物的係數的不確定性為無法辨識之主因外，就現有的數據是否可能提出進一步的論述或成因探討。	6. 謝謝委員意見，水分是造成無法辨識物質的另一項因素，因即使在低相對濕度，水分仍占有一定比例(Hanel, 1976)。
7. 元素分析效應對 LA-ICP-MS 未來應用於實際空氣樣品上亦有可能造成明顯影響，惟報告中著墨不多，建議補充相關文獻供參；另報告第 116 頁中所述樣本的均勻性仍是 LA-ICP-MS 分析的關鍵是否可能由此方面更進一步延伸論證?	7. 謝謝委員意見。委員所提應指元素分化效應(Elemental Fractionation)，已於報告中補充。此外，由表 4.4 的結果顯示，濃縮 Dichot 樣本，其 LA-ICP-MS 對 MW-ICP-MS 的濃度比值均較 MOUDI 樣本的分析結果更佳(更接近 1)，而兩者最大的差異即在於濾紙上顆粒分佈的均勻程度。目前濃縮樣本的採樣與分析工作仍持續進行，未來將累積更多分析數據，以供進一步驗證。

附錄五 測站採樣質量濃度及粒徑分佈結果

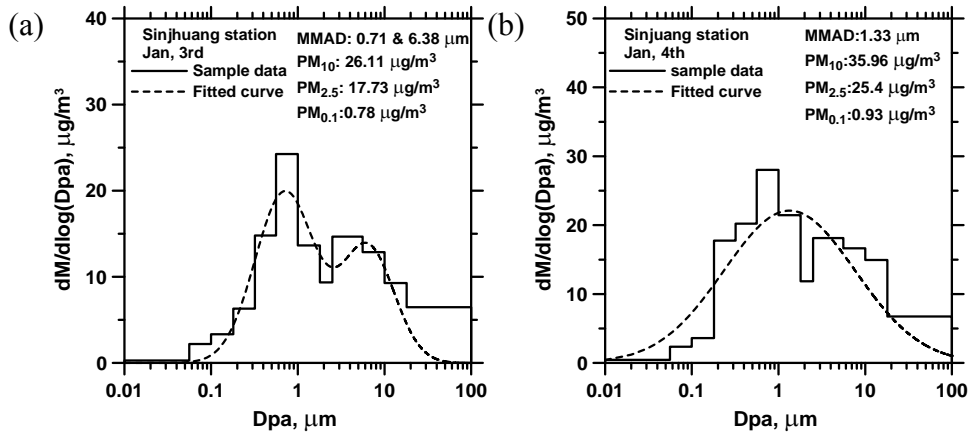


圖 A (a)2012/01/03-01/04 及(b)2012/01/04-01/05 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

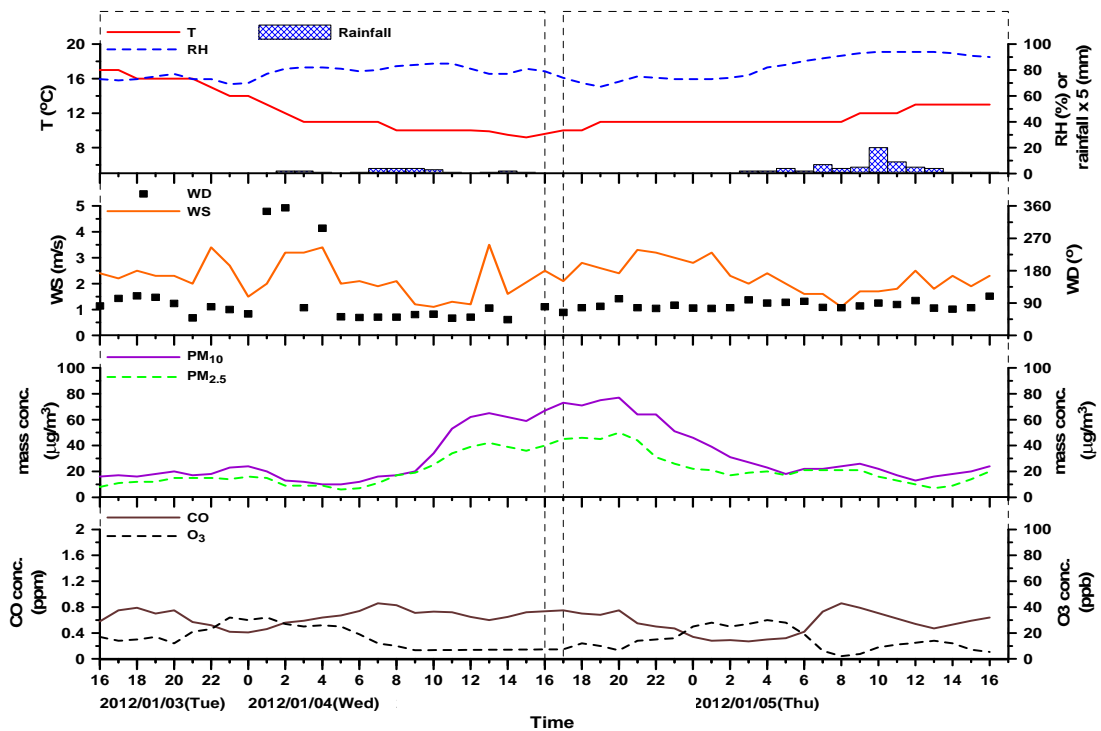


圖 B 2012/01/03-01/05 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

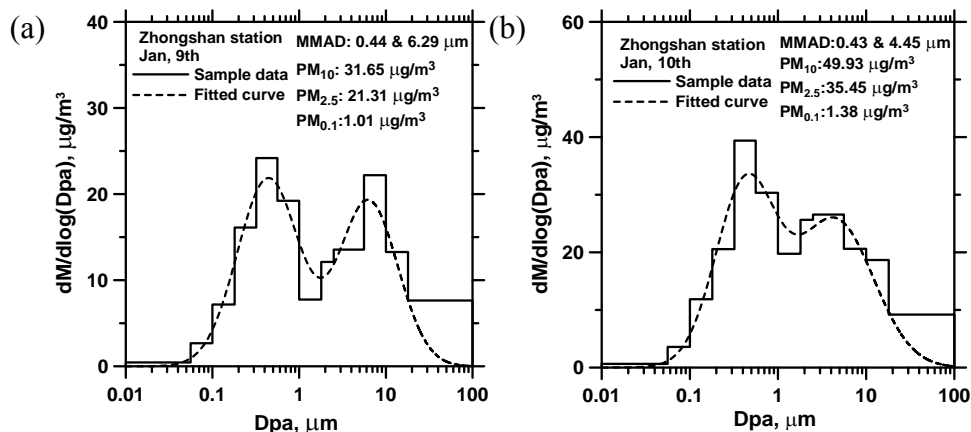


圖 C (a)2012/01/09-01/10 及(b)2012/01/10-01/11 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

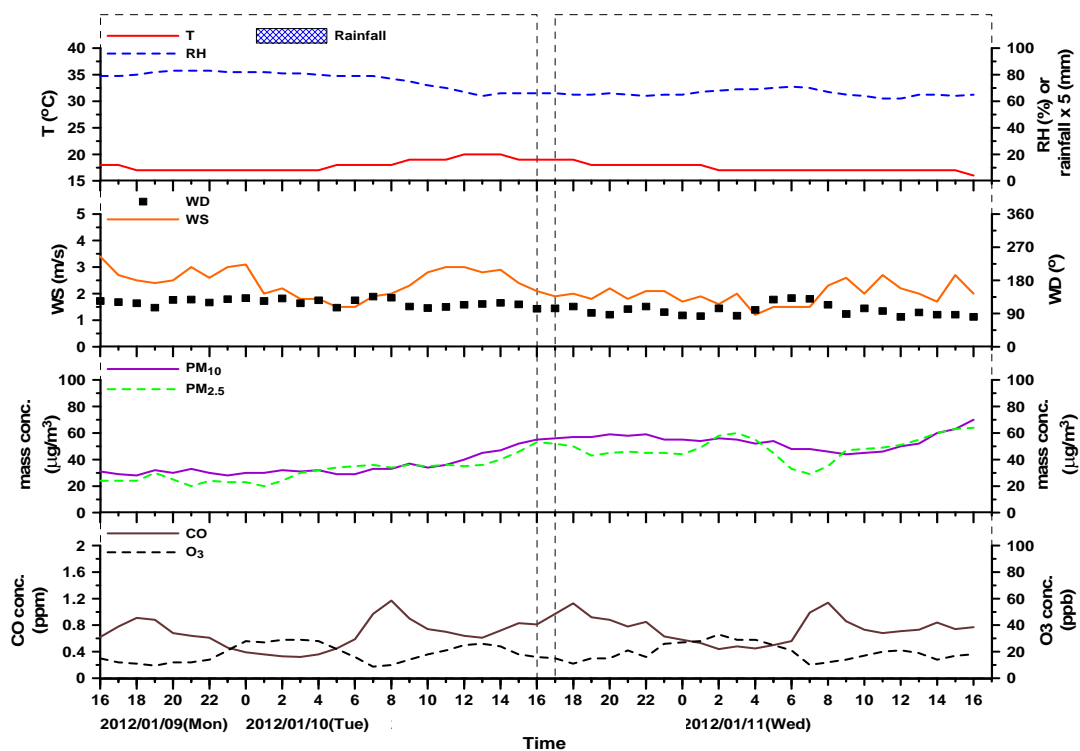


圖 D 2012/01/09-01/11 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀ 與 PM_{2.5} 的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

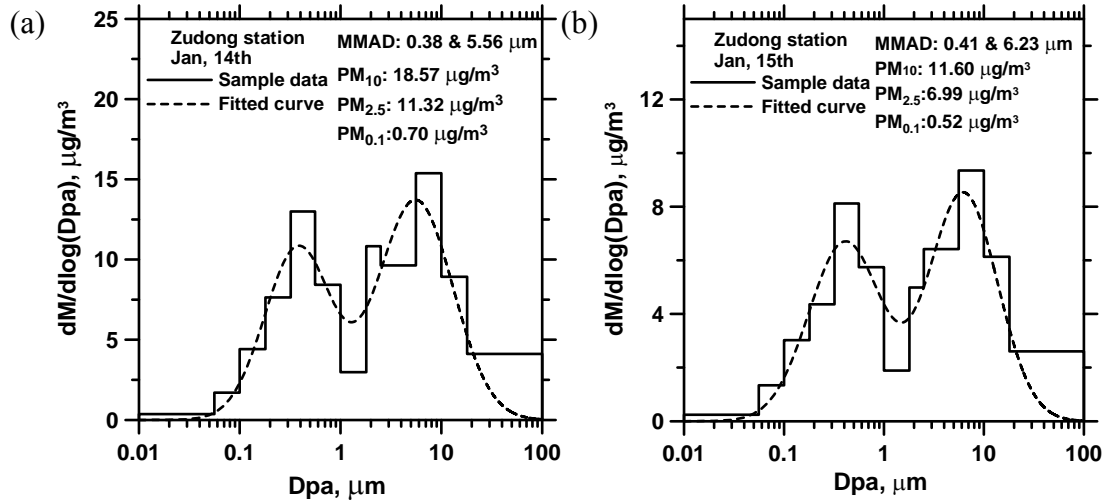


圖 E (a)2012/01/14-01/15 及(b)2012/01/16-01/17 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

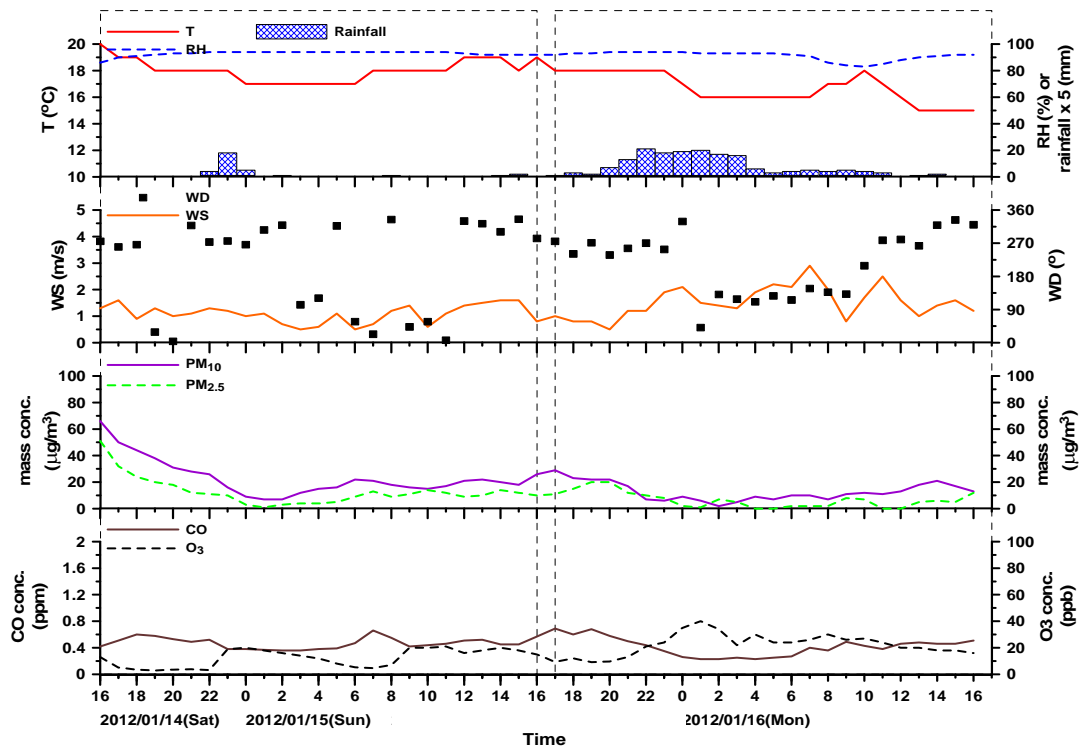


圖 F 2012/01/14-01/17 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

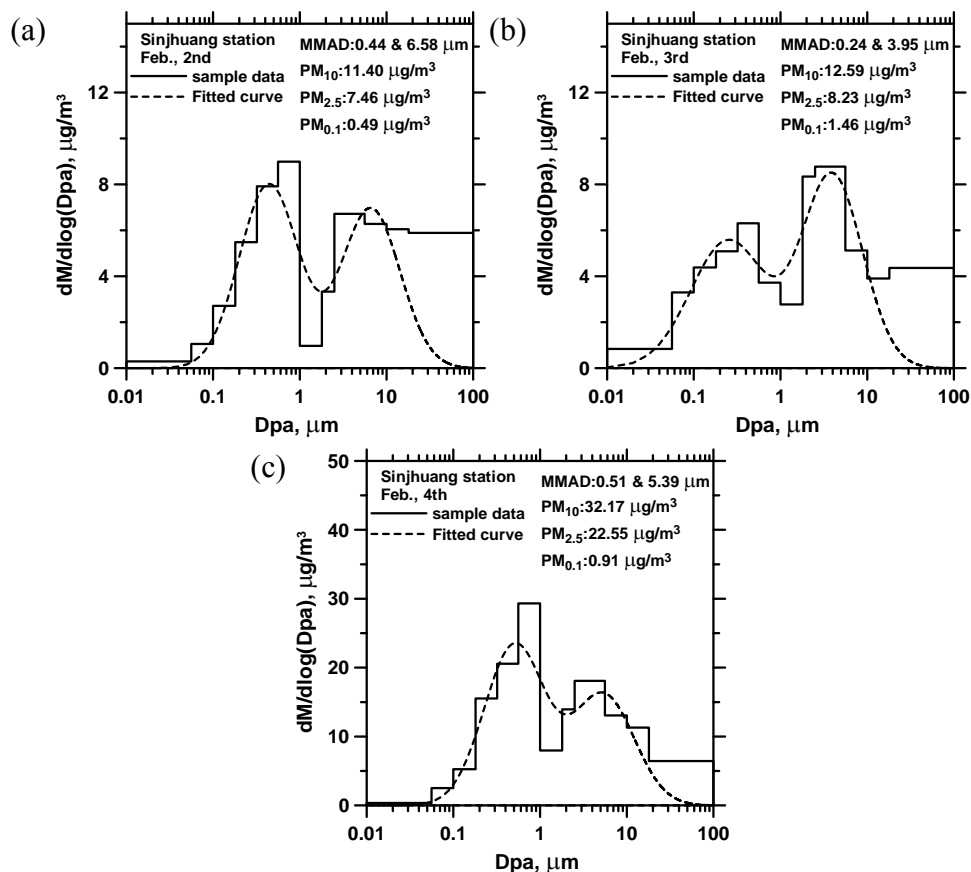


圖 G (a)2012/02/02-02/03、(b)2012/02/03-02/04 及(c)2012/02/04-02/05 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

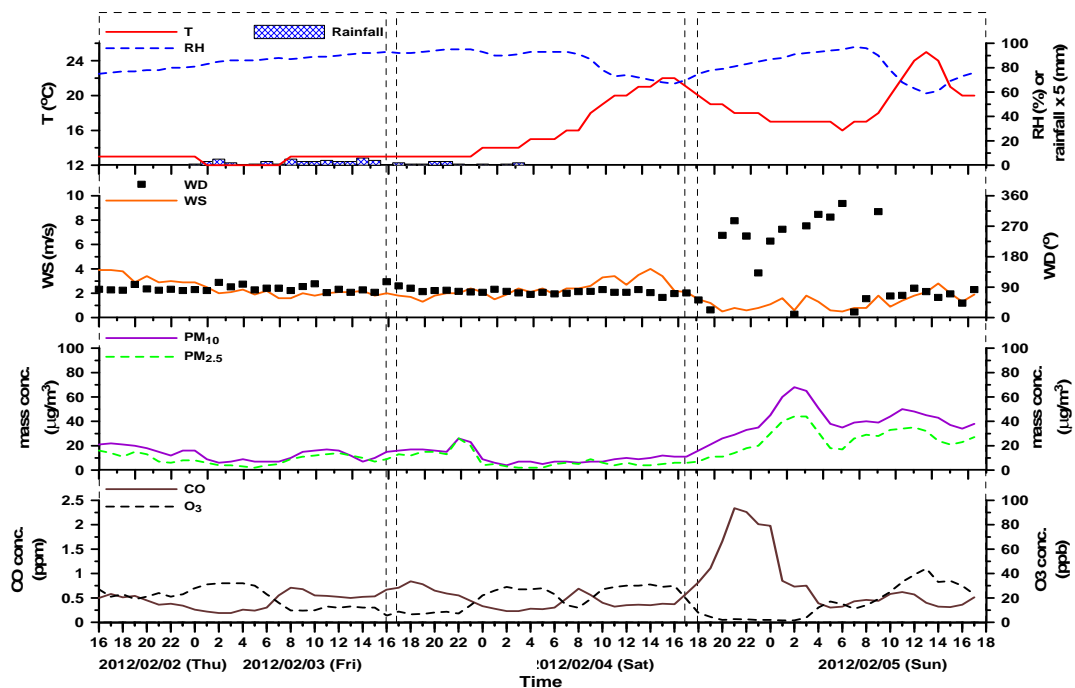


圖 H 2012/02/02-02/05 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

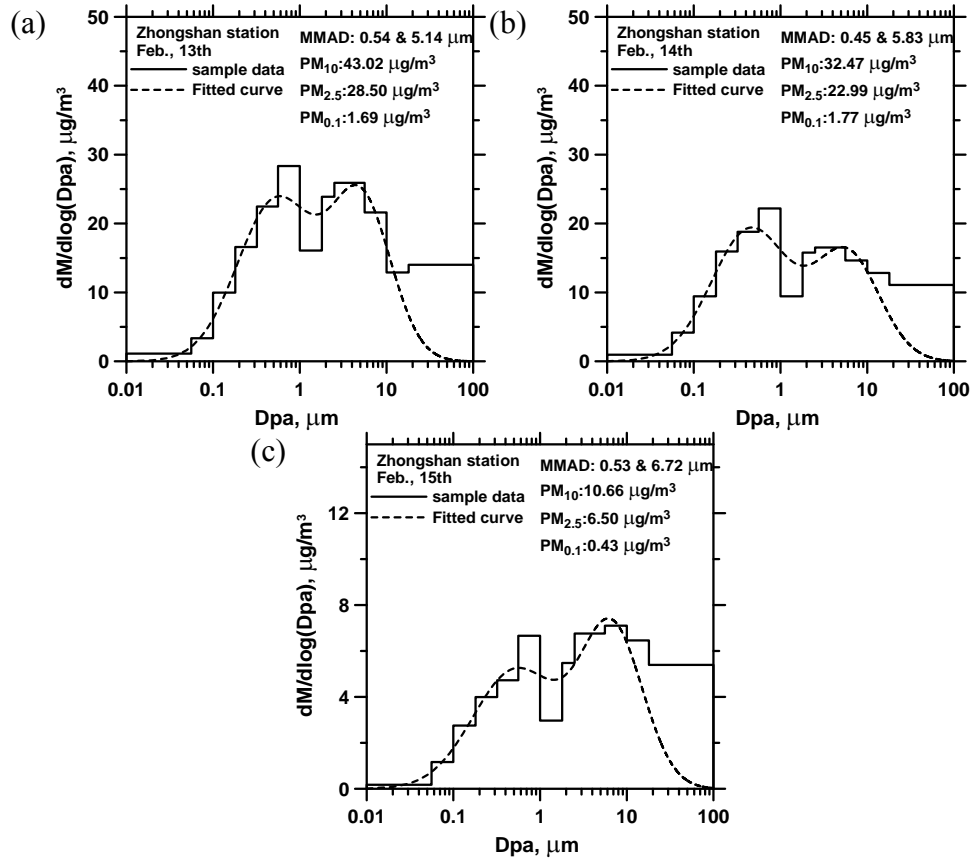
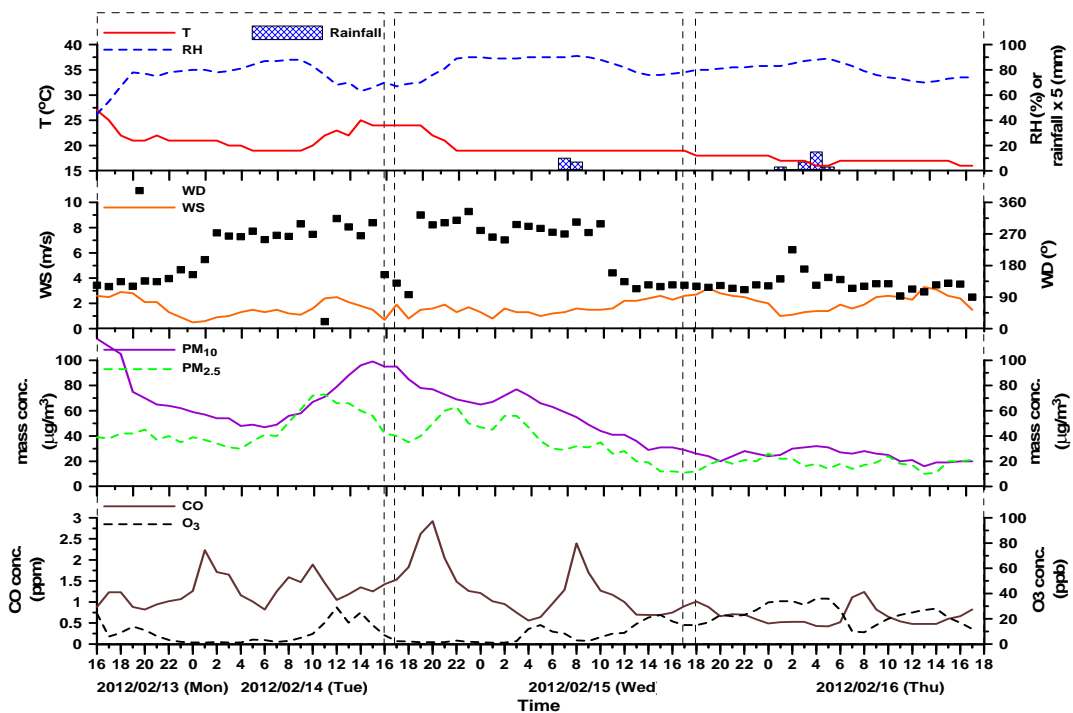


圖 I (a)2012/02/13-02/14、(b)2012/02/14-02/15 及(c)2012/02/15-02/16 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。



圖J 2012/02/13-02/16 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

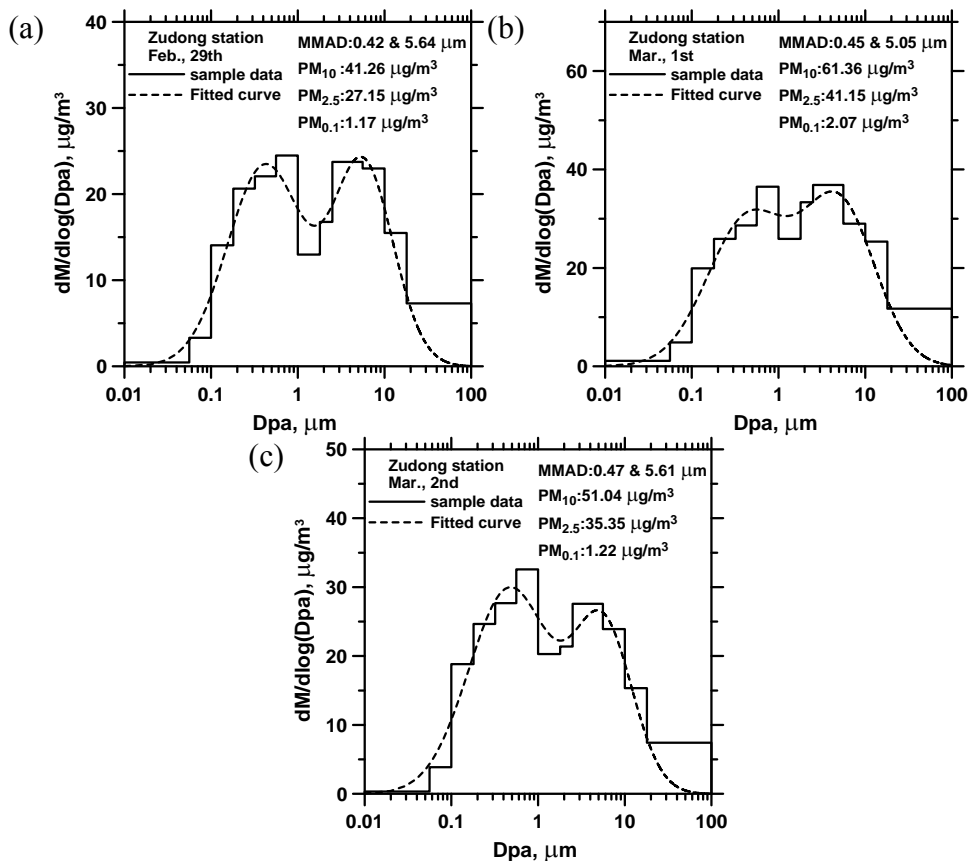


圖 K (a)2012/02/29-03/01、(b)2012/03/01-03/02 及(c)2012/03/02-03/03 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

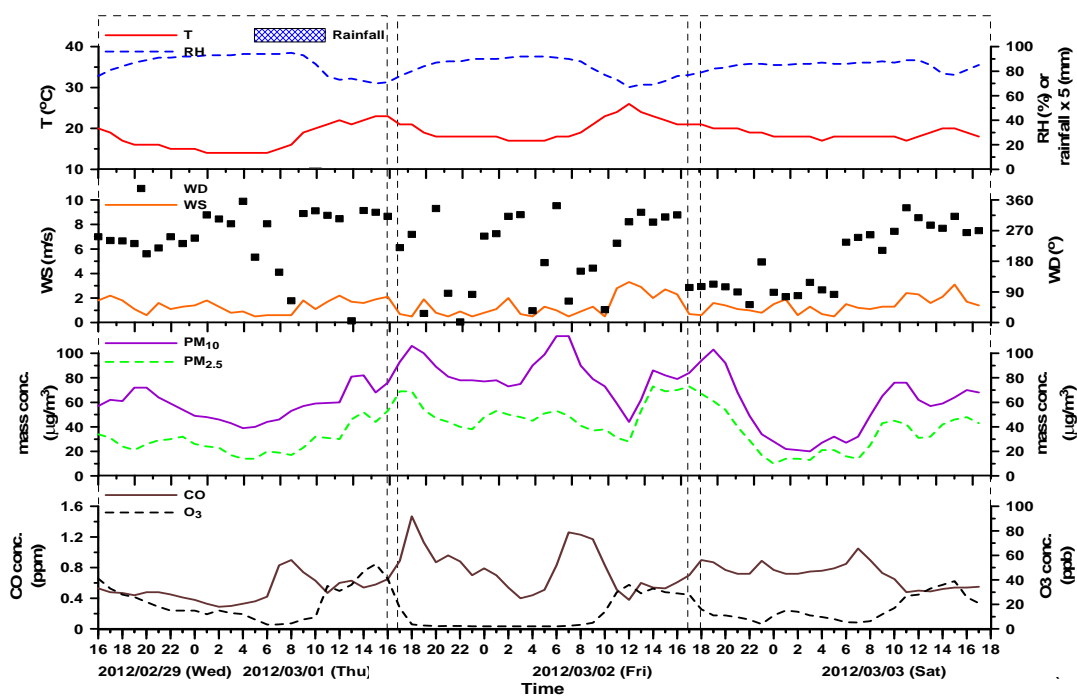


圖 L 2012/02/29-03/02 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

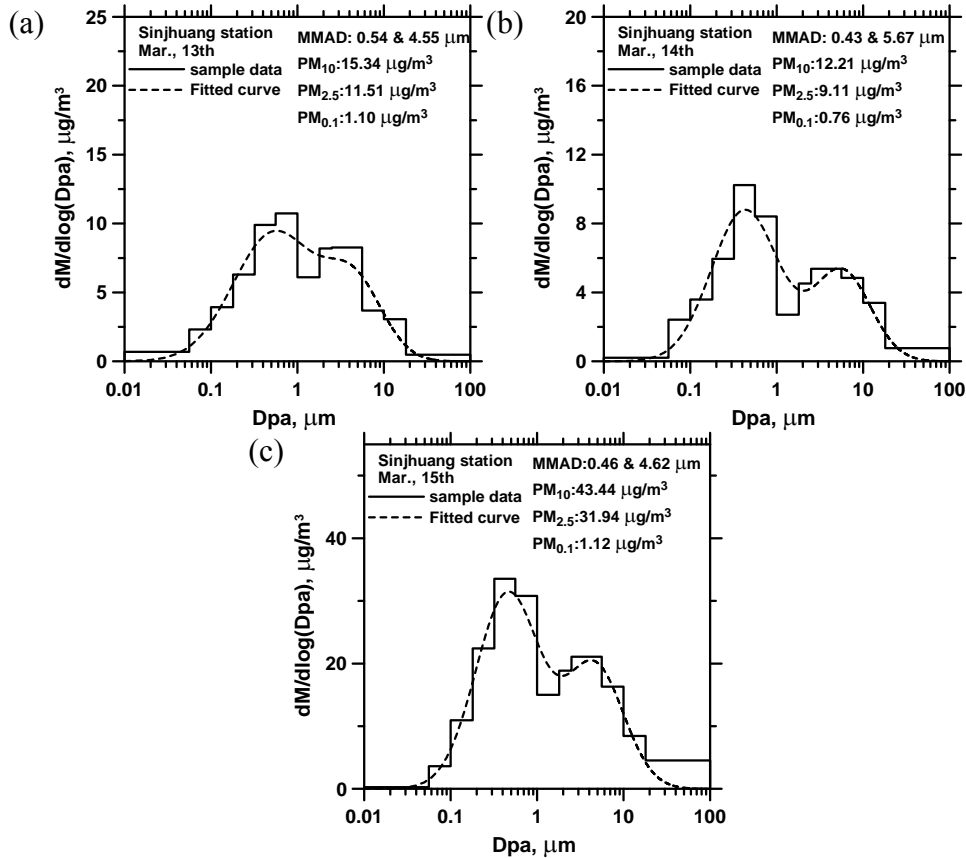


圖 M (a)2012/03/13-03/14、(b)2012/03/14-03/15 及(c)2012/03/15-03/16 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

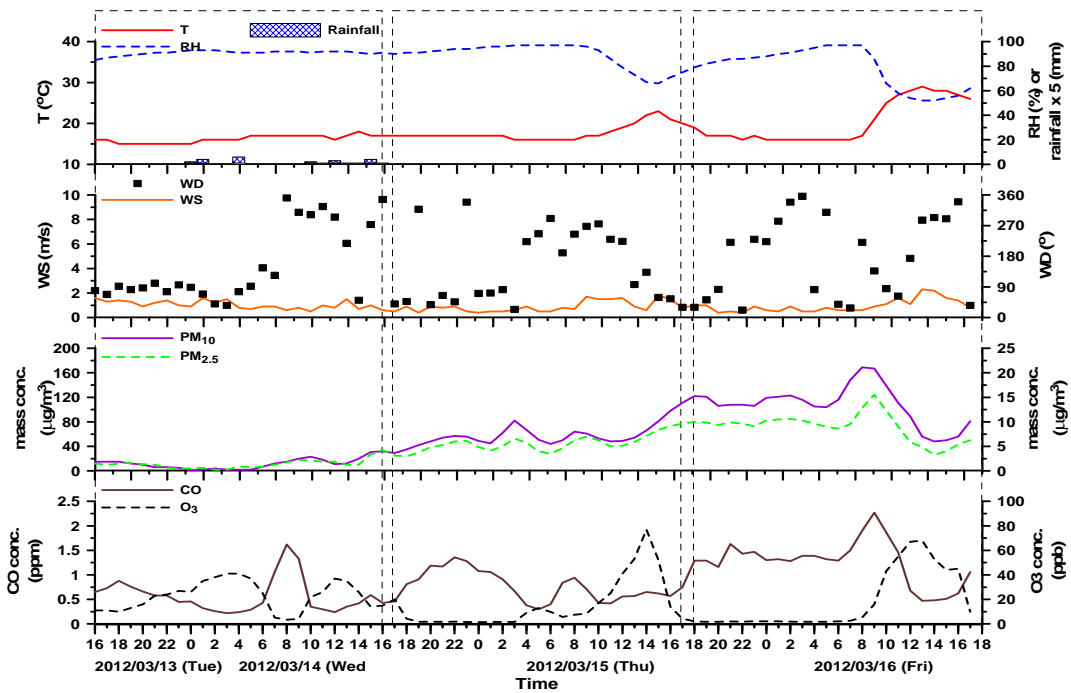


圖 N 2012/03/13-03/16 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、 PM_{10} 與 $\text{PM}_{2.5}$ 的質量濃度、臭氧(O_3)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

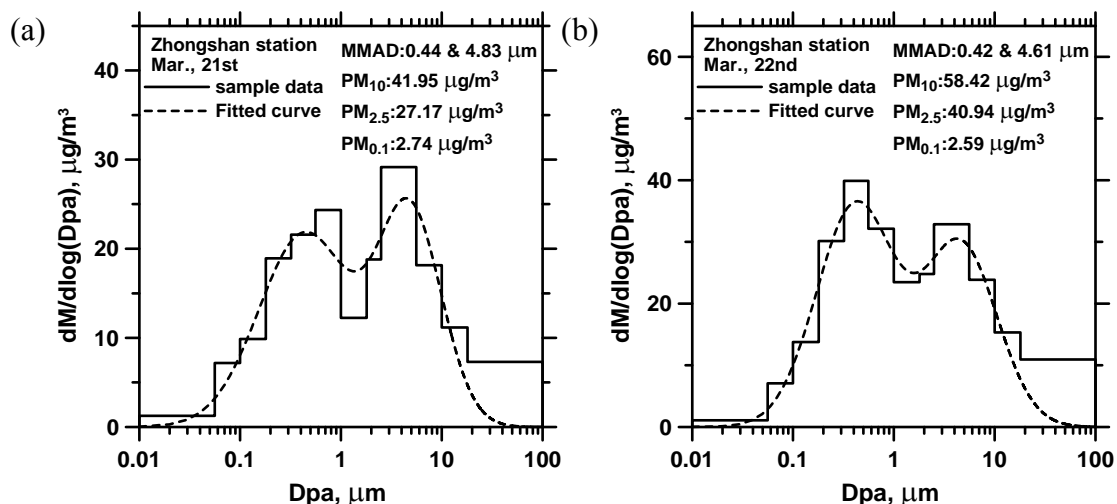


圖 O (a)2012/03/21-03/22 及(b)2012/03/22-03/23 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

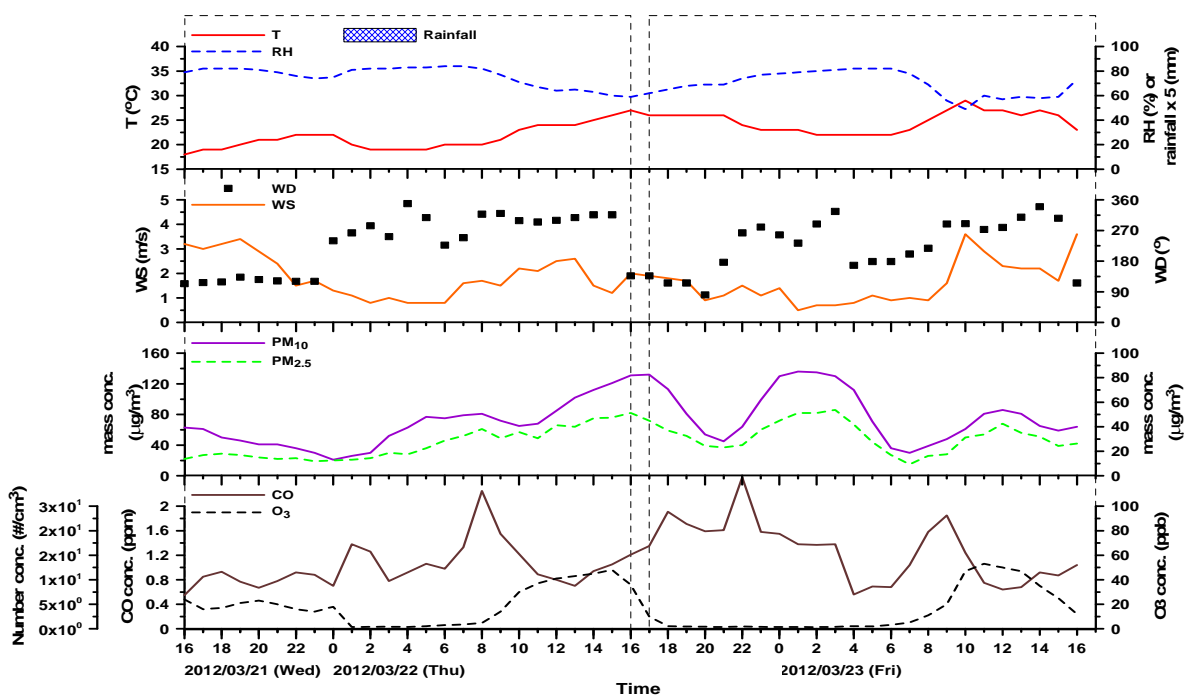


圖 P 2012/03/21-03/23 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀ 與 PM_{2.5} 的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

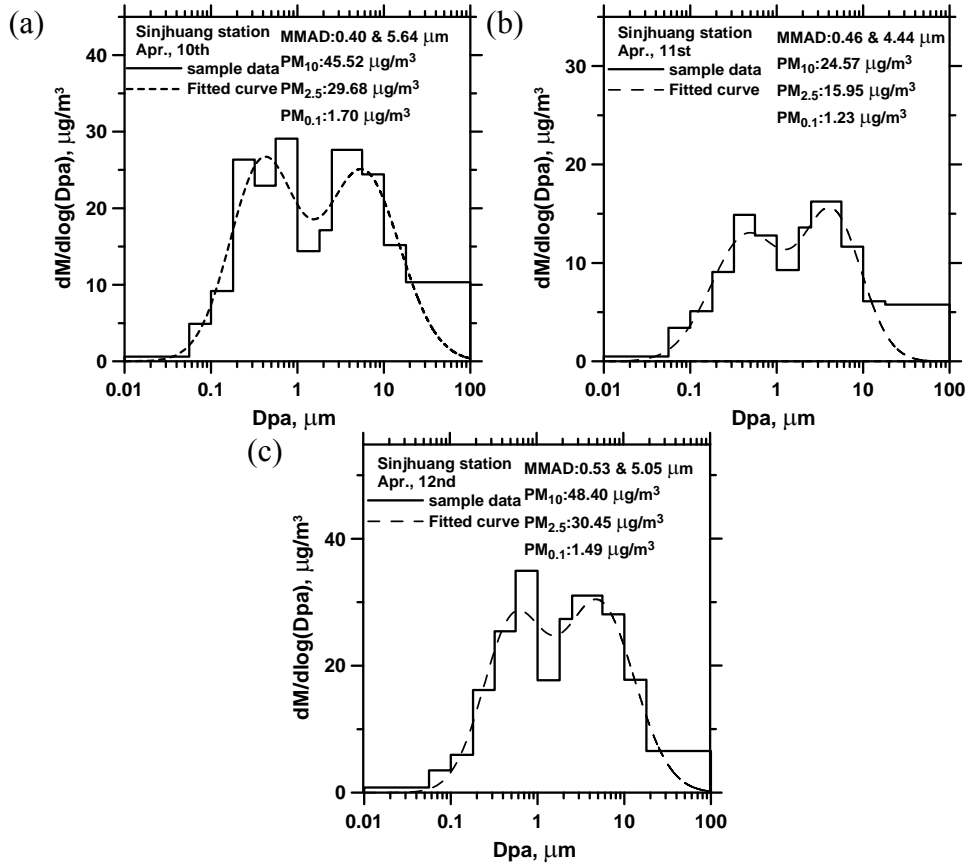


圖 Q (a)2012/04/10-04/11、(b)2012/04/11-04/12 及(c)2012/04/12-04/13 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

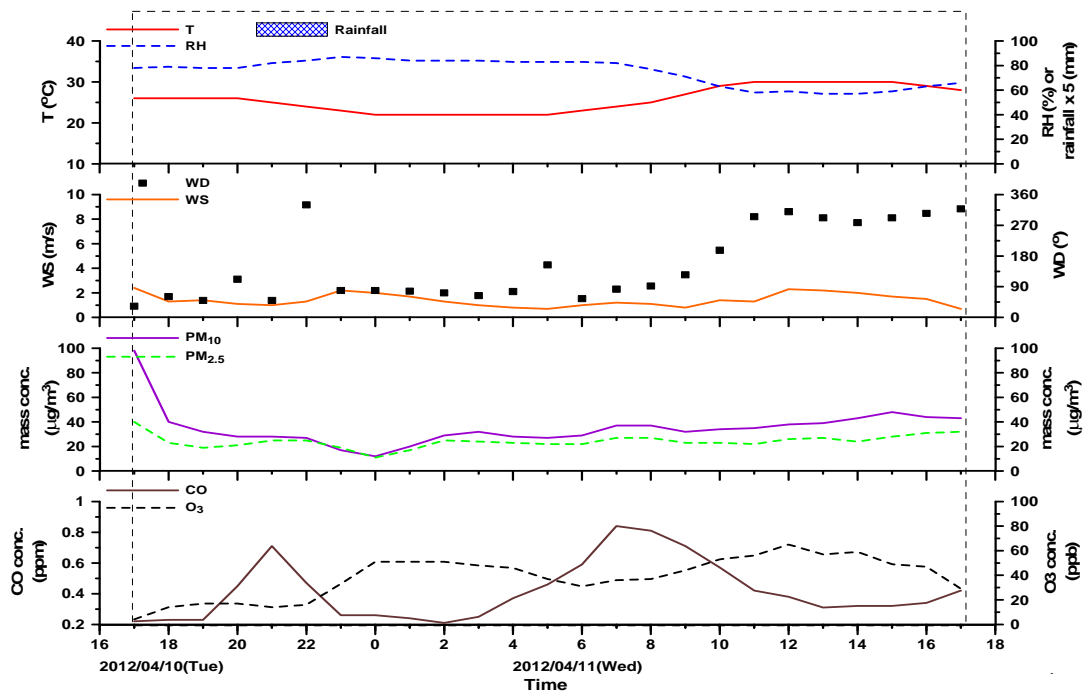


圖 R 2012/04/10-04/13 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

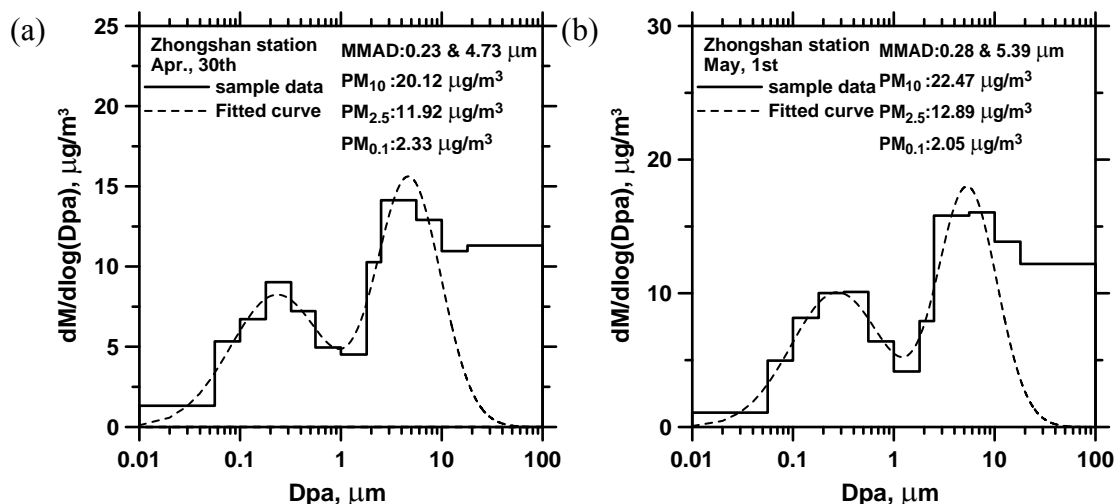


圖 S (a)2012/04/30-05/01 及(b)2012/05/01-05/02 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

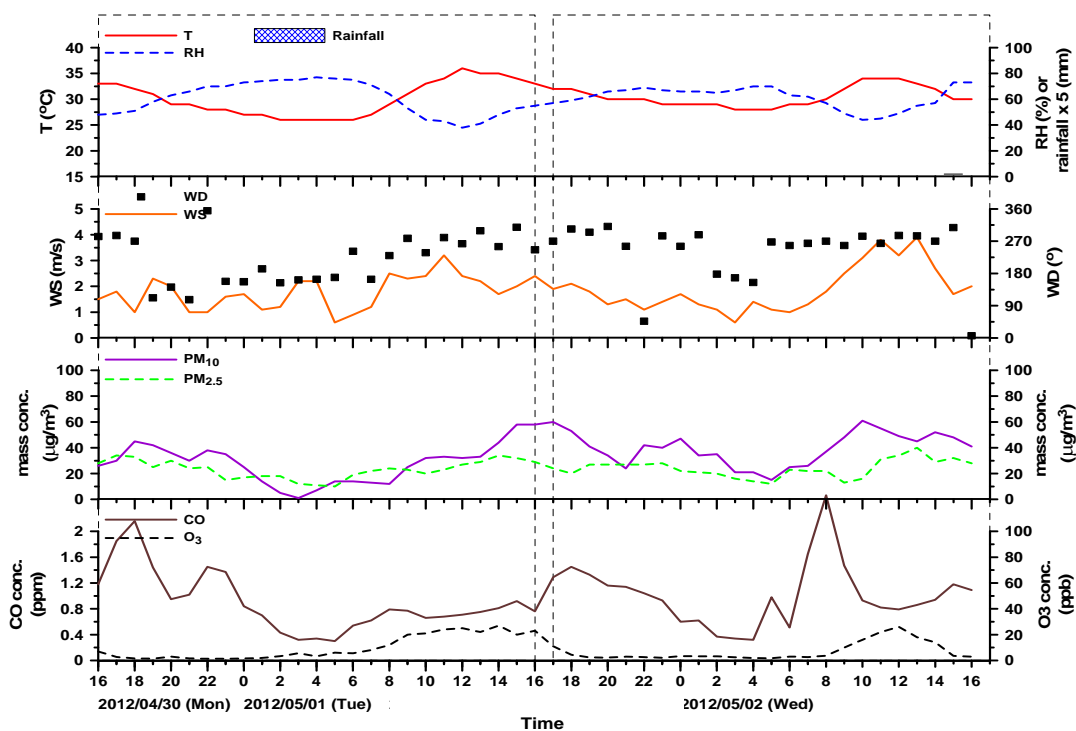


圖 T 2012/04/30-05/01 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

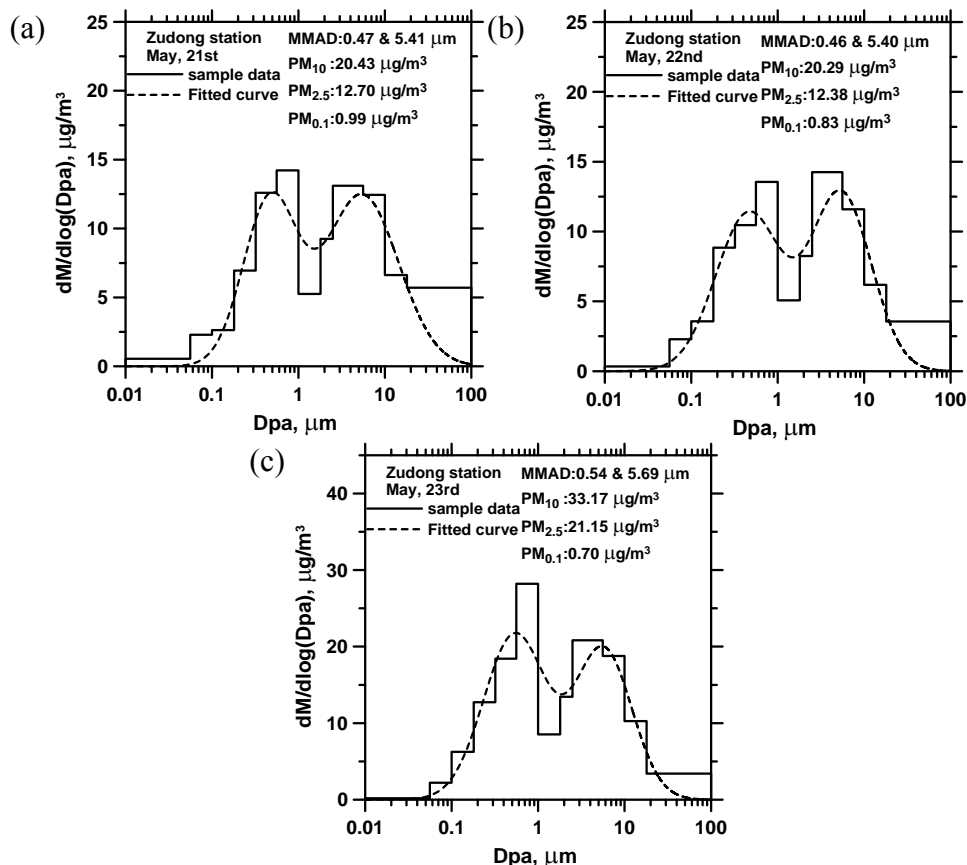


圖 U (a)2012/05/21-05/22、(b)2012/05/22-05/23 及(c)2012/05/23-05/24 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

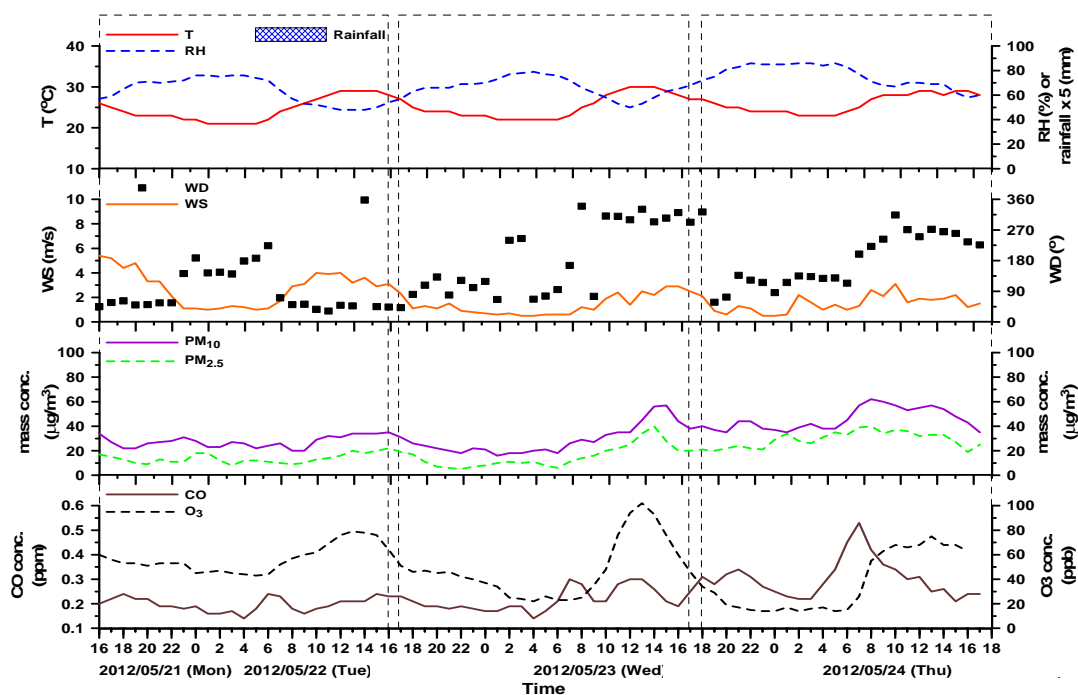


圖 V 2012/05/21-05/23 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

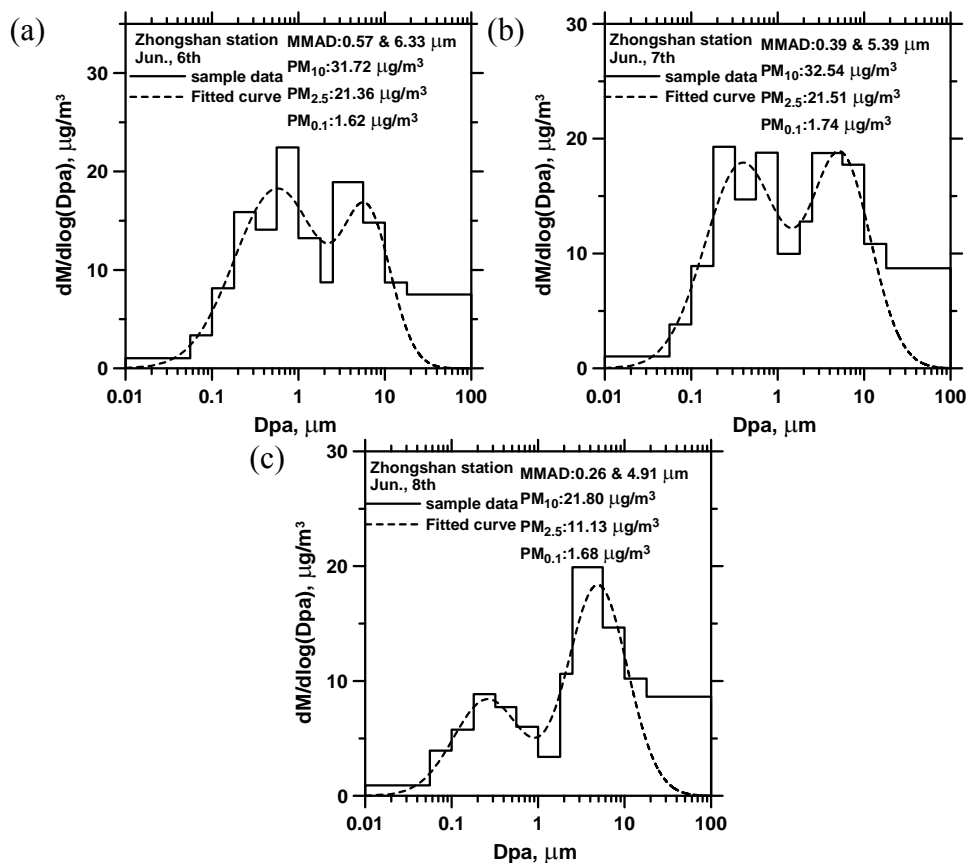


圖 W (a)2012/06/06-06/07、(b)2012/06/07-06/08 及(c)2012/06/07-06/09 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

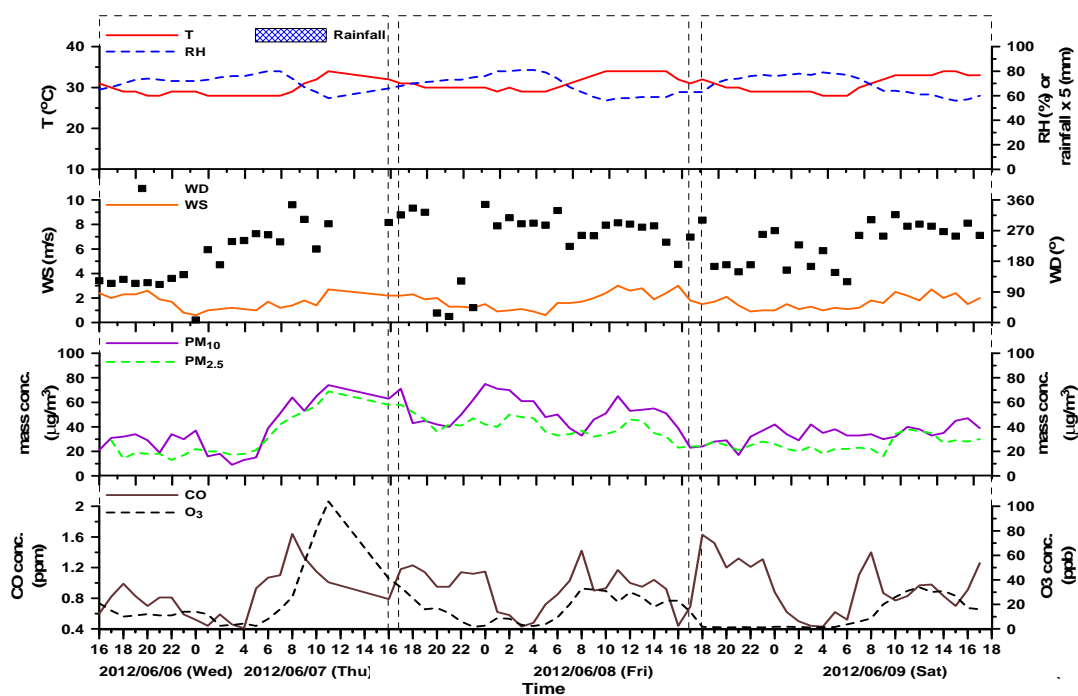


圖 X 2012/06/06-06/09 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

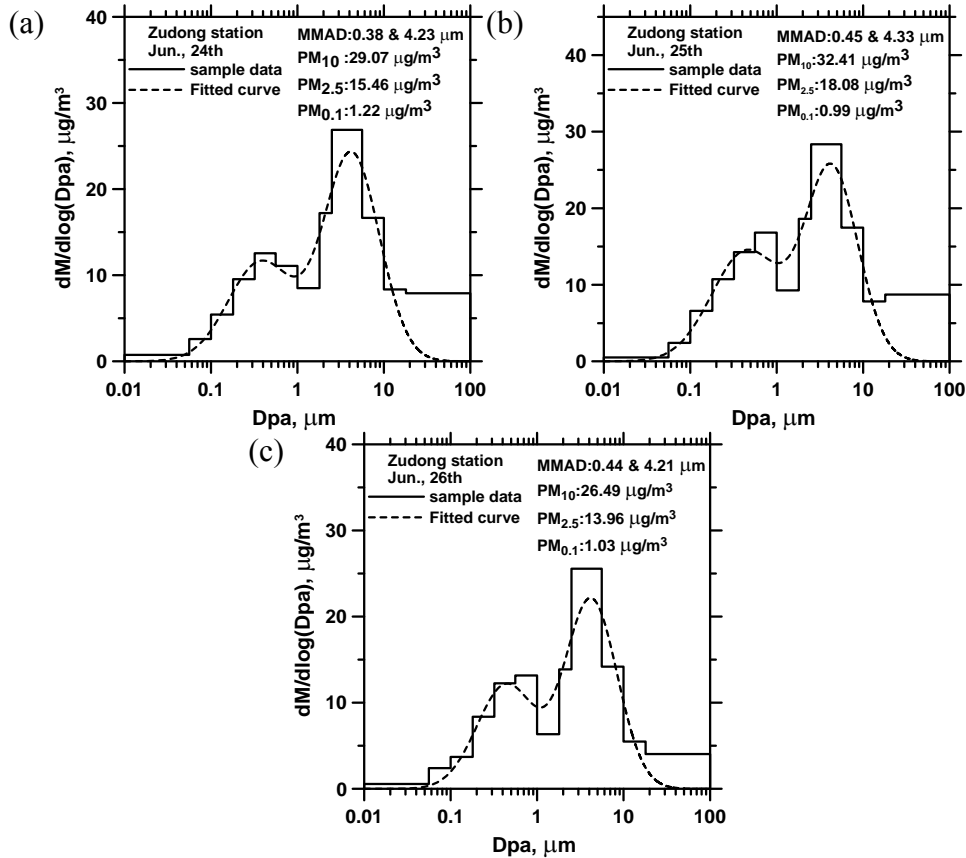


圖 Y (a)2012/06/24-06/25、(b)2012/06/25-06/26 及(c)2012/06/26-06/27 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

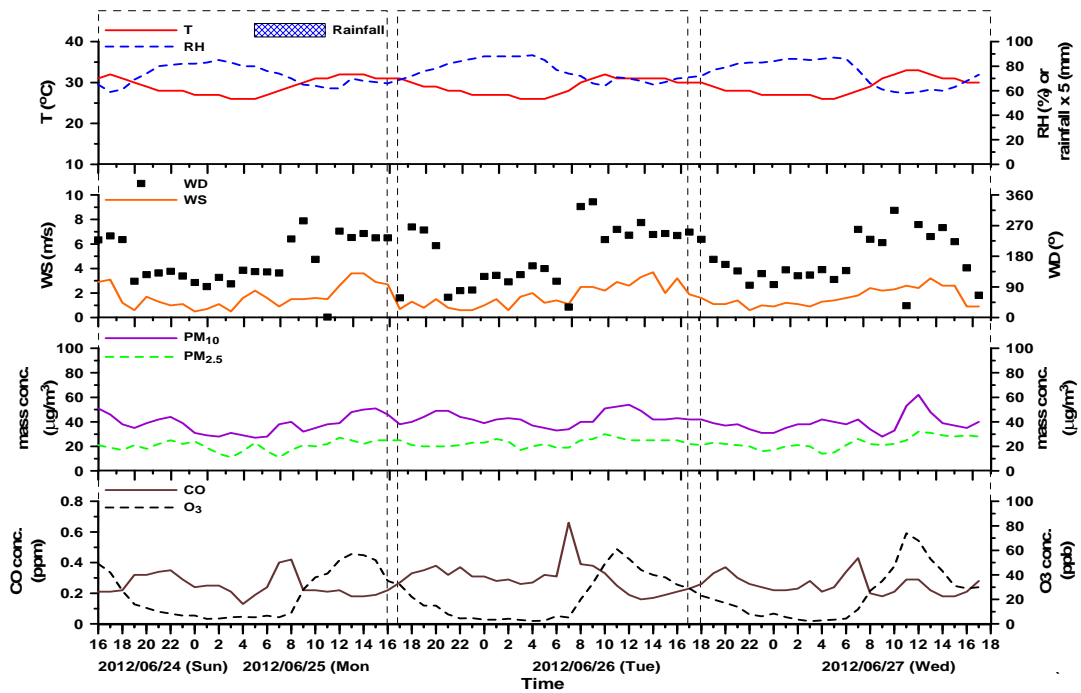


圖 Z 2012/06/24-06/27 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

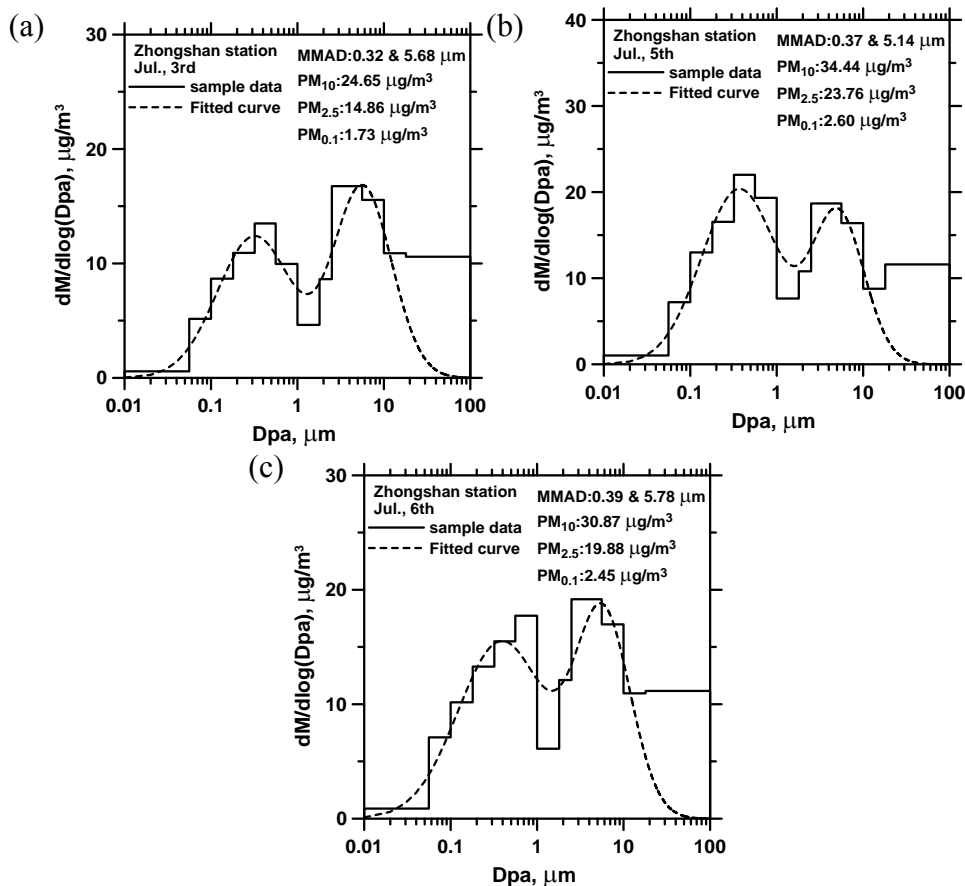


圖 AA (a)2012/07/03-07/04、(b)2012/07/05-07/06 及(c)2012/07/06-07/07 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

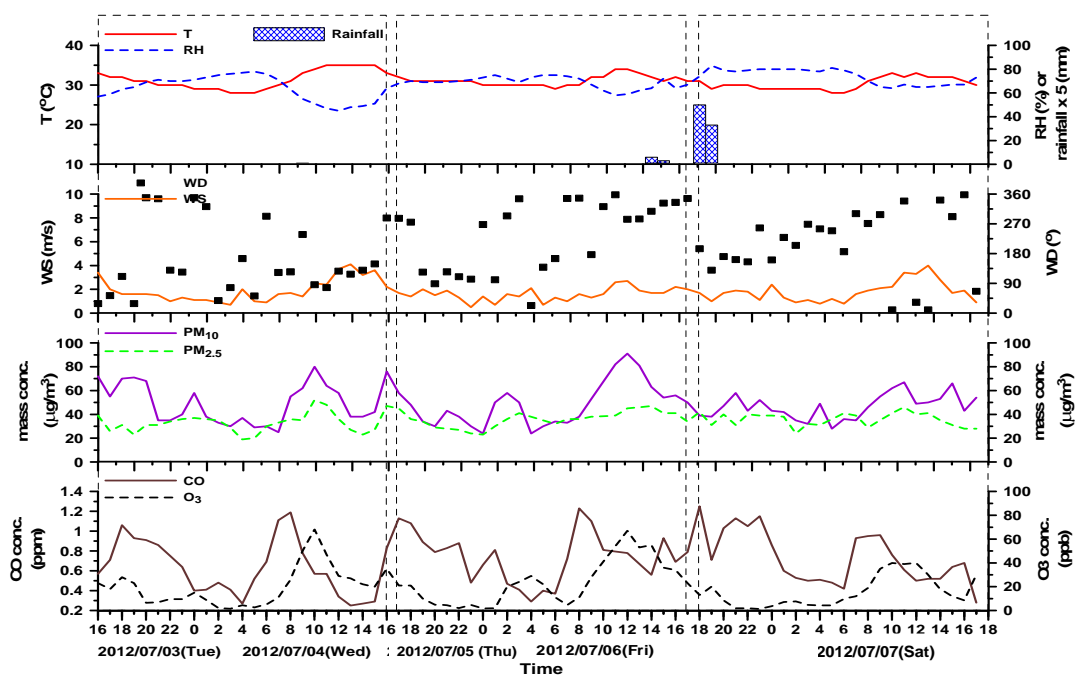


圖 AB 2012/07/03-07/07 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

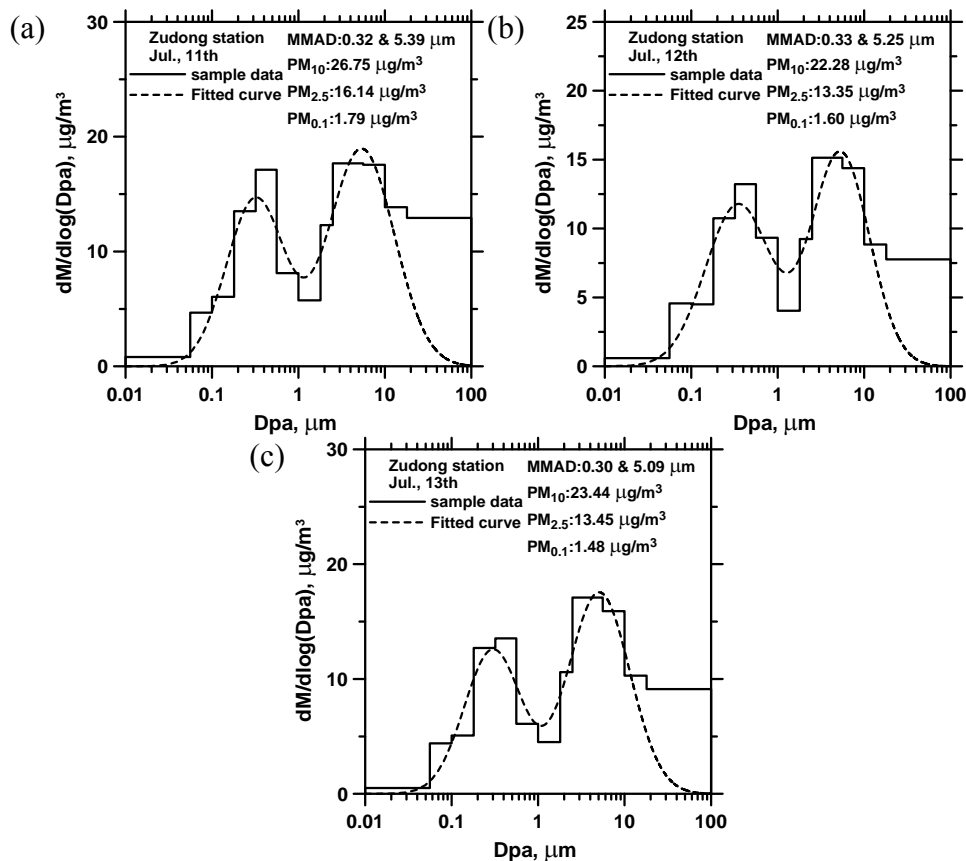


圖 AC (a)2012/07/11-07/12、(b)2012/07/12-07/13 及(c)2012/07/13-07/14 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

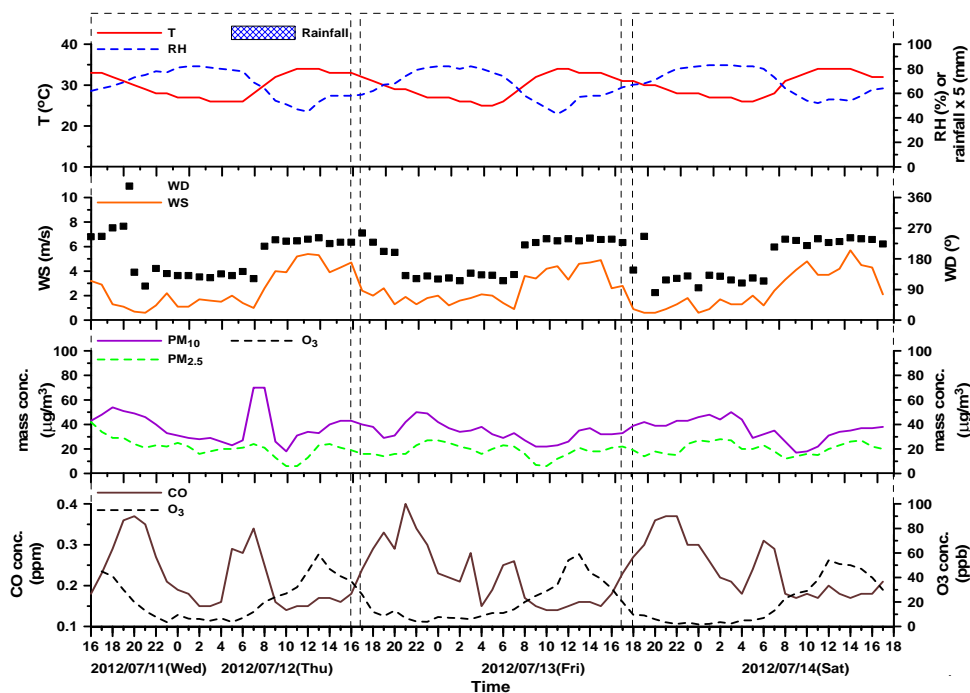


圖 AD 2012/07/11-07/14 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

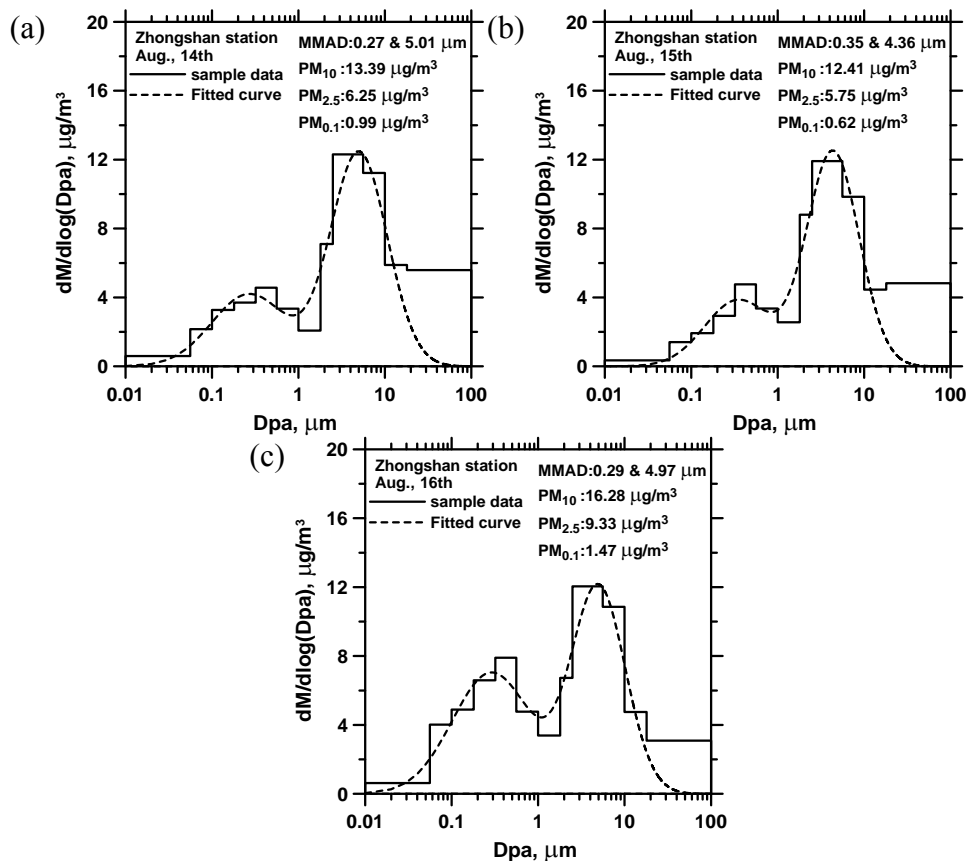


圖 AE (a)2012/07/14-07/15、(b)2012/07/15-07/16 及(c)2012/07/16-07/17 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

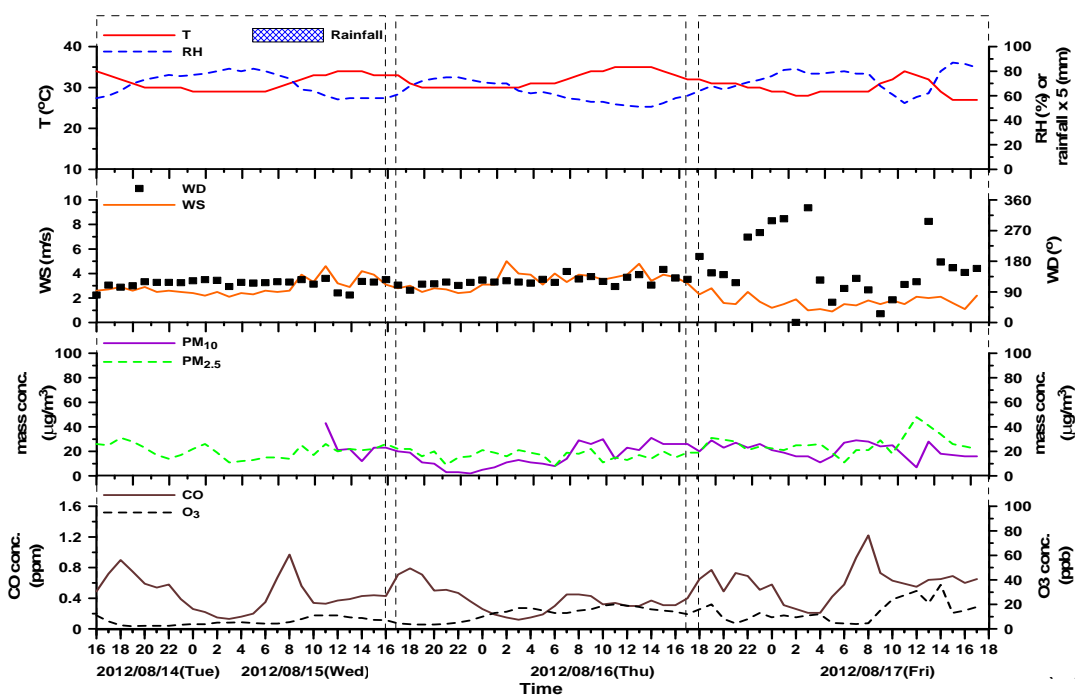


圖 AF 2012/07/14-07/17 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、 PM_{10} 與 $\text{PM}_{2.5}$ 的質量濃度、臭氧(O_3)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

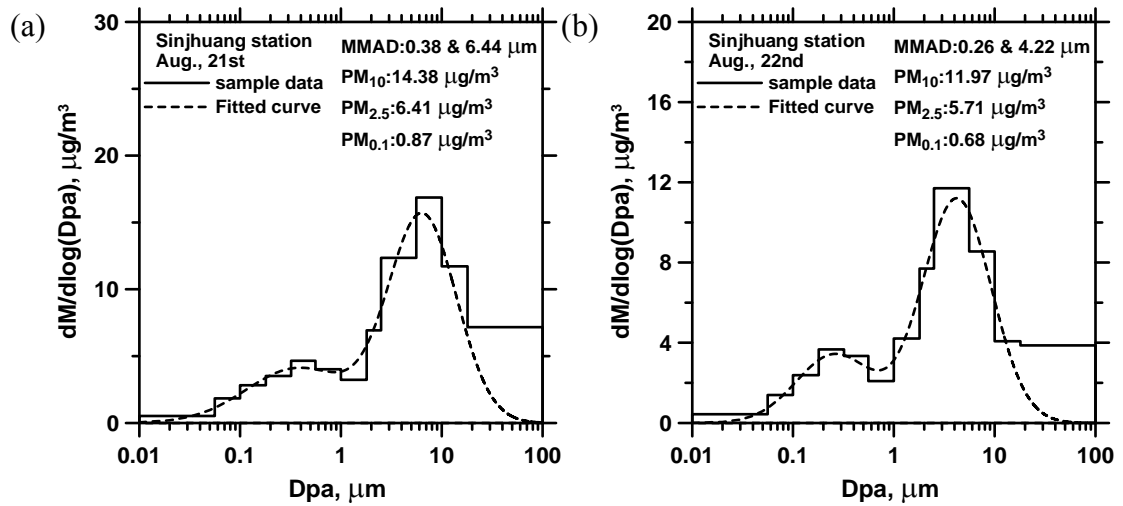


圖 AG (a)2012/08/21-08/22(b)2012/08/22-08/23 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

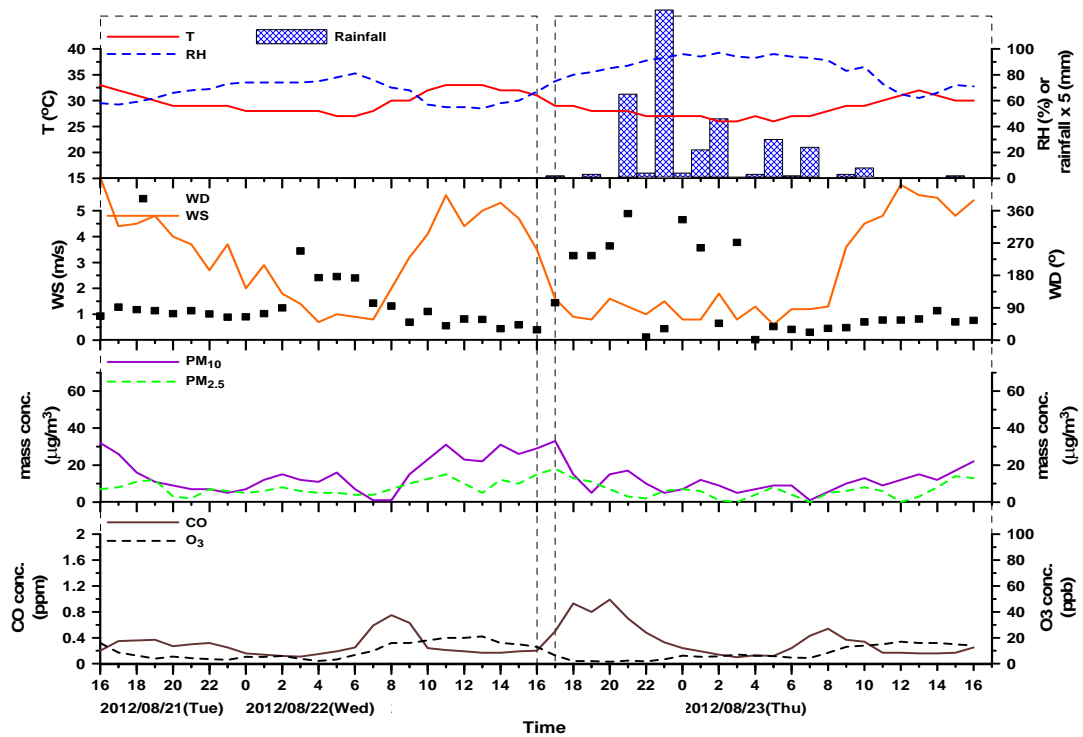


圖 AH 2012/08/21-08/23 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

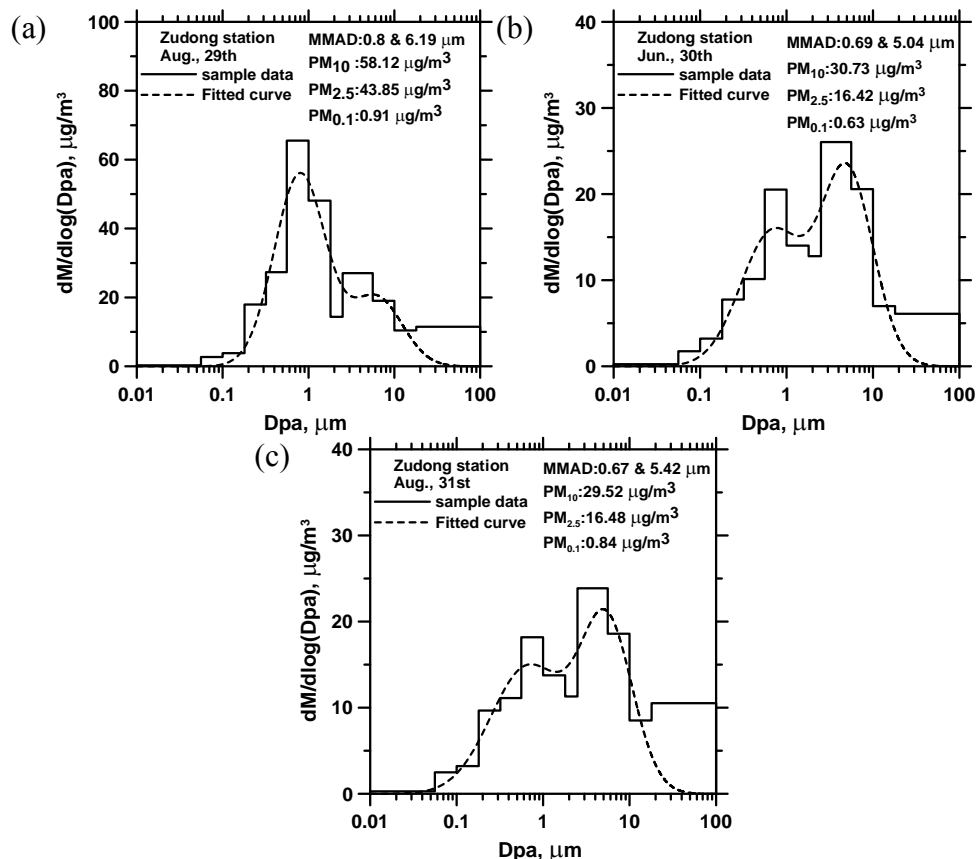


圖 AI (a)2012/08/29-08/30、(b)2012/08/30-08/31 及(c)2012/08/31-09/01 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

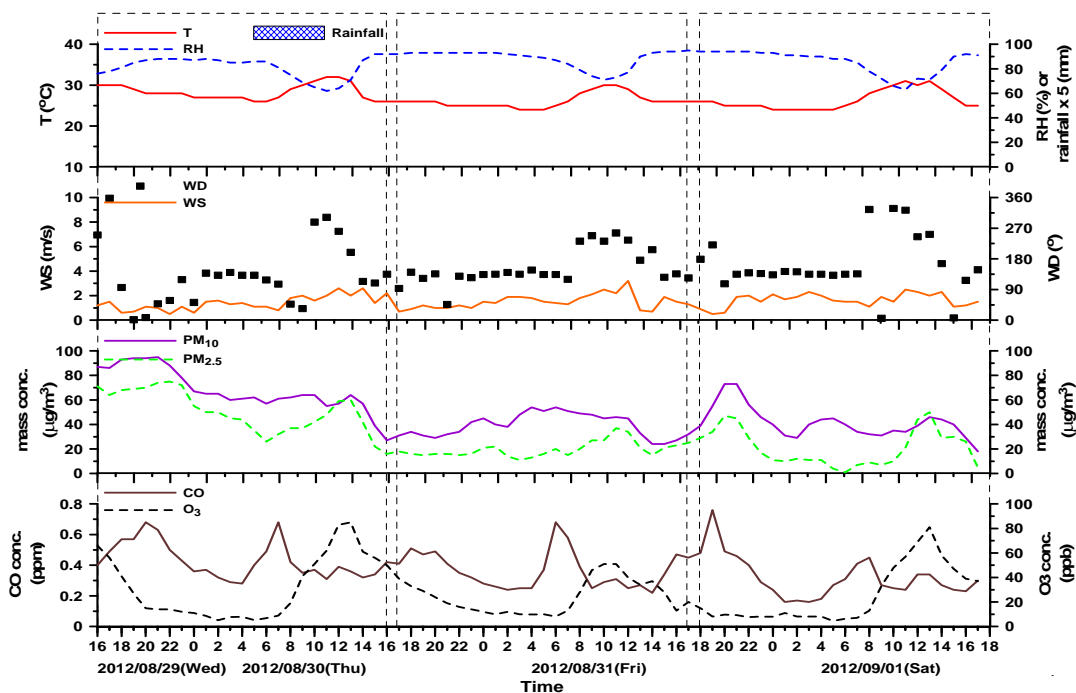


圖 AJ 2012/08/29-09/01 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

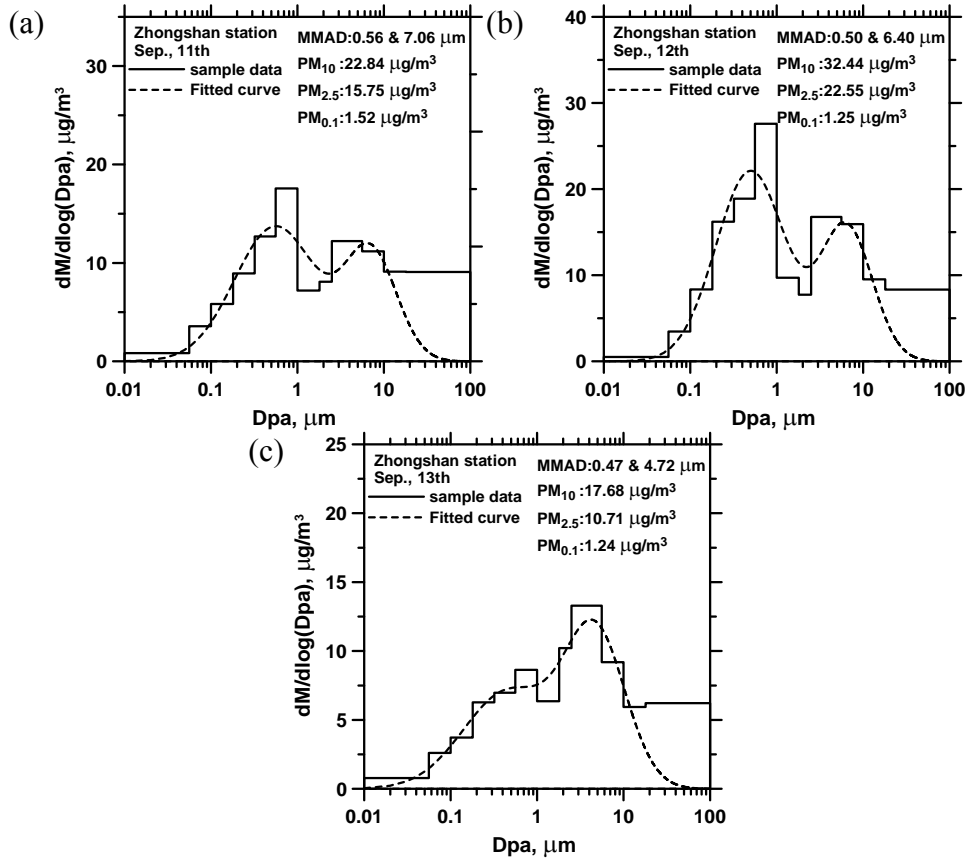


圖 AK (a)2012/09/11-09/12、(b)2012/09/12-09/13 及(c)2012/09/13-09/14 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

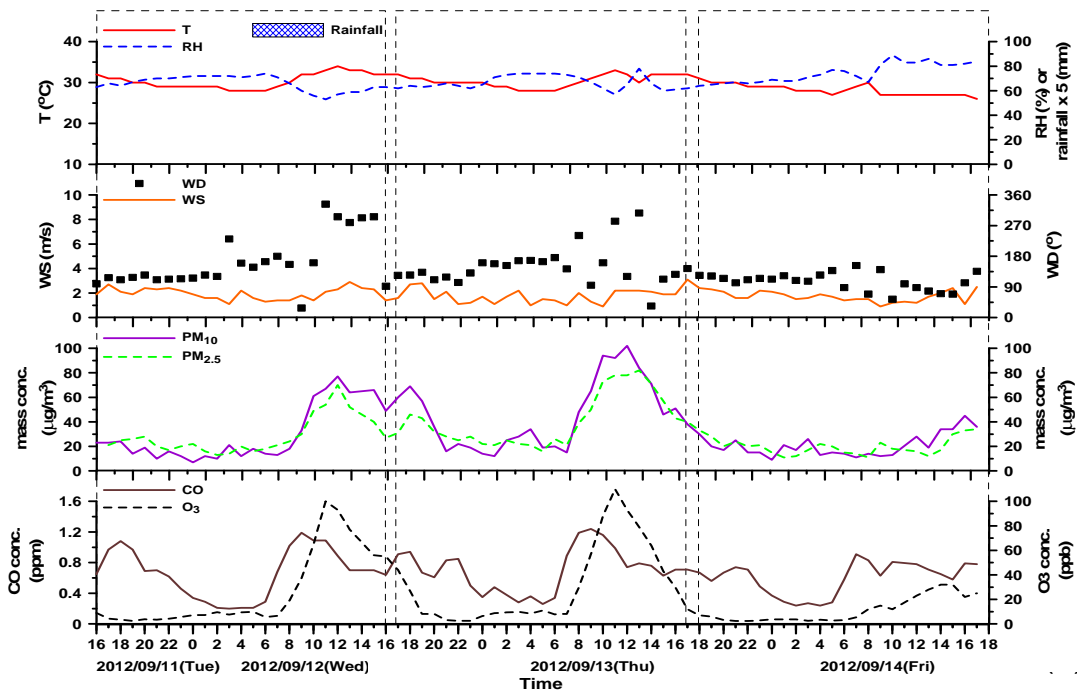


圖 AL 2012/09/11-09/14 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

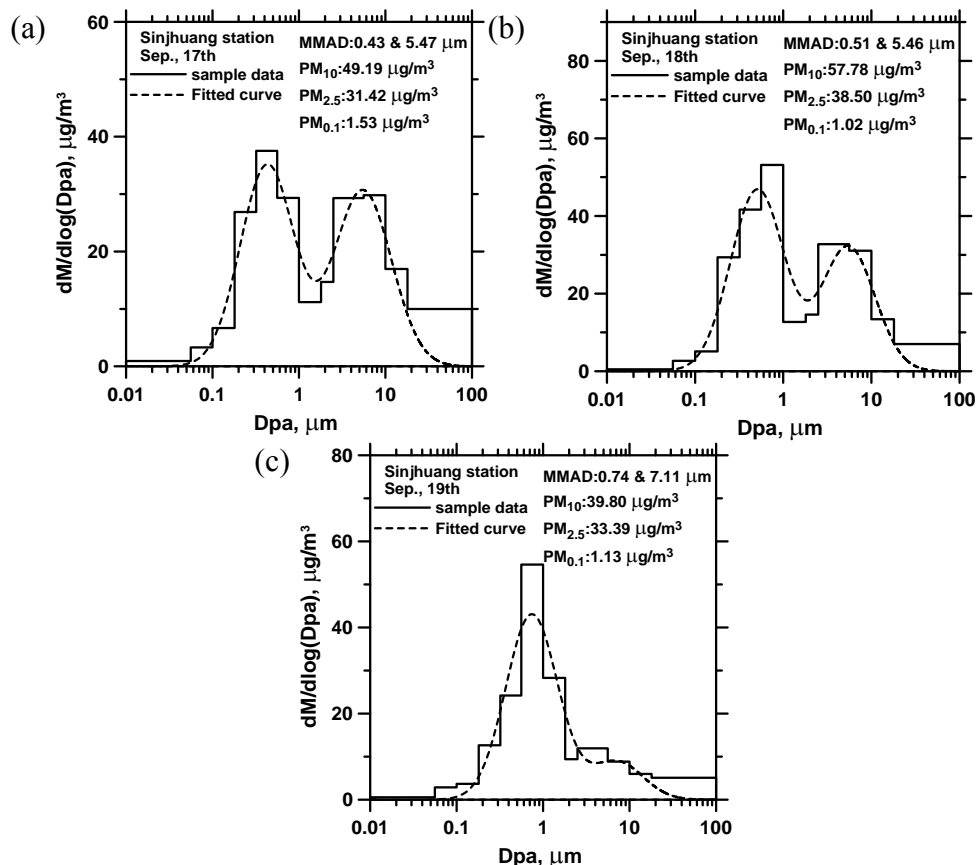


圖 AM (a)2012/09/17-09/18、(b)2012/09/18-09/19 及(c)2012/09/19-09/20 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

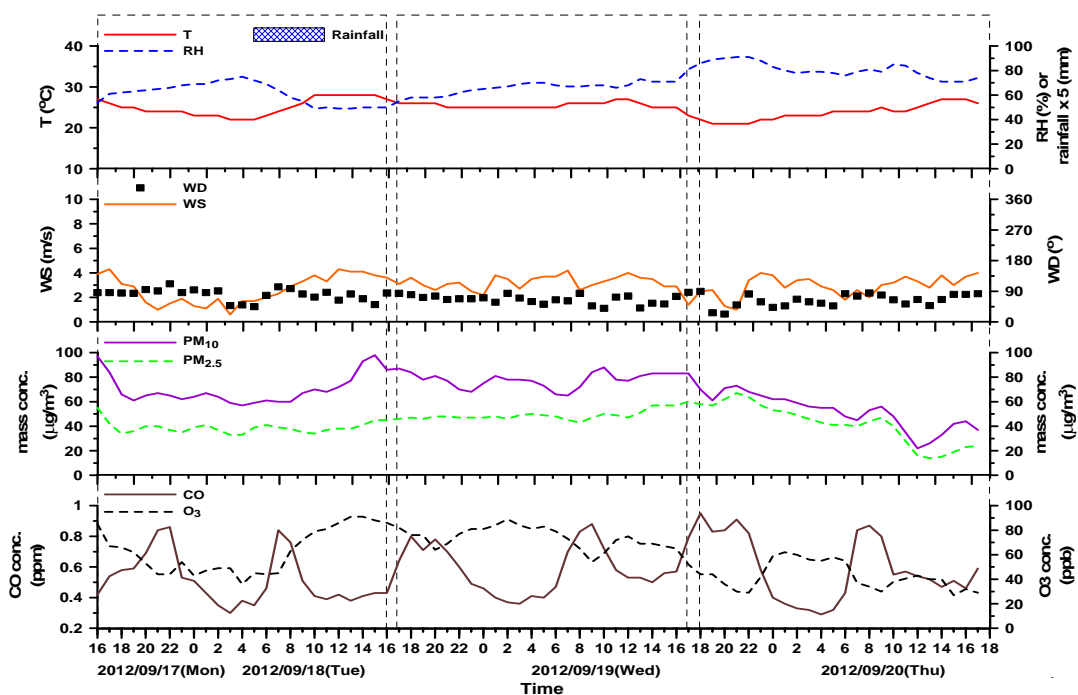


圖 AN 2012/09/17-09/20 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

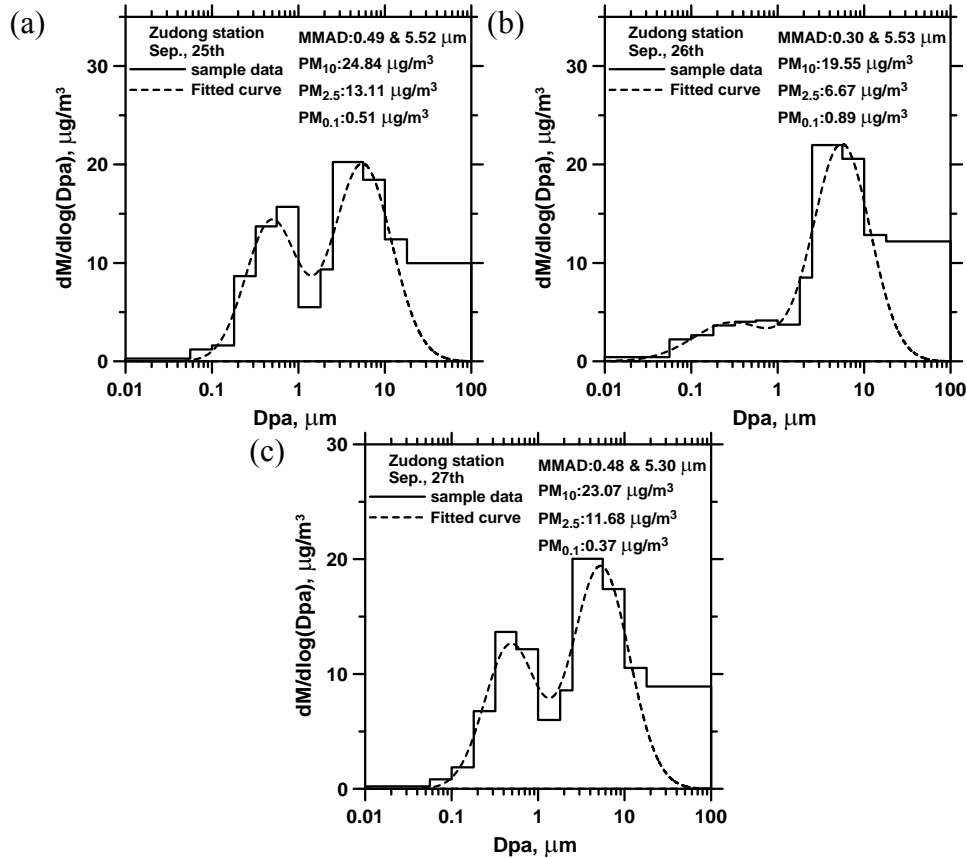


圖 AO (a)2012/09/25-09/26、(b)2012/09/26-09/27 及(c)2012/09/27-09/28 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

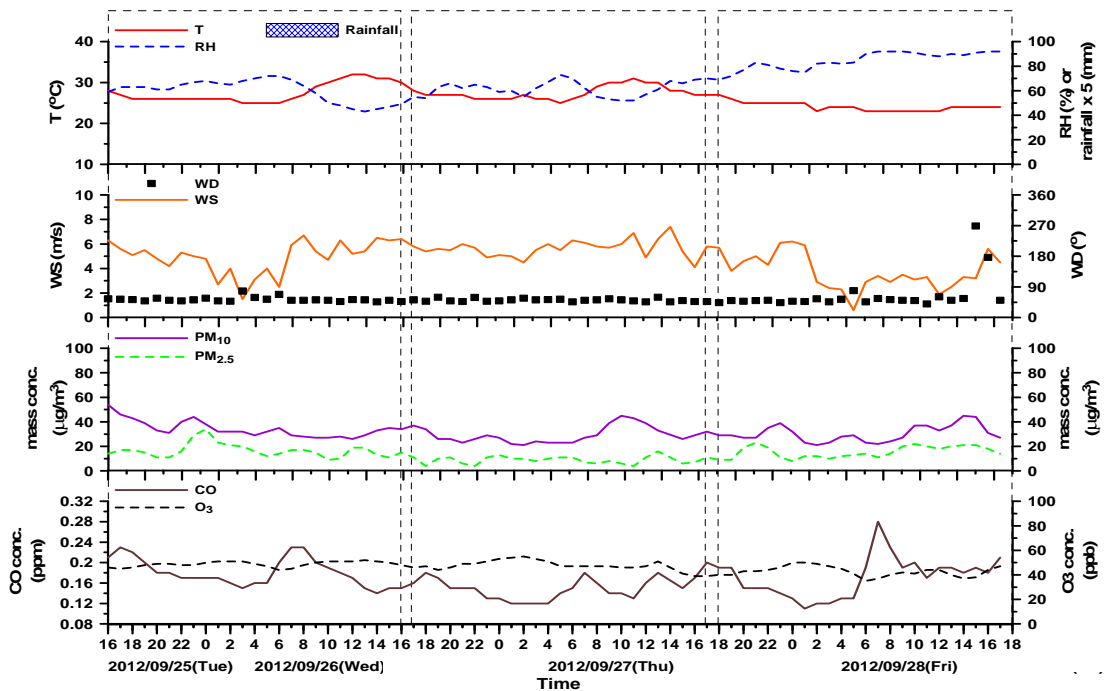


圖 AP 2012/09/25-09/28 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀ 與 PM_{2.5} 的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

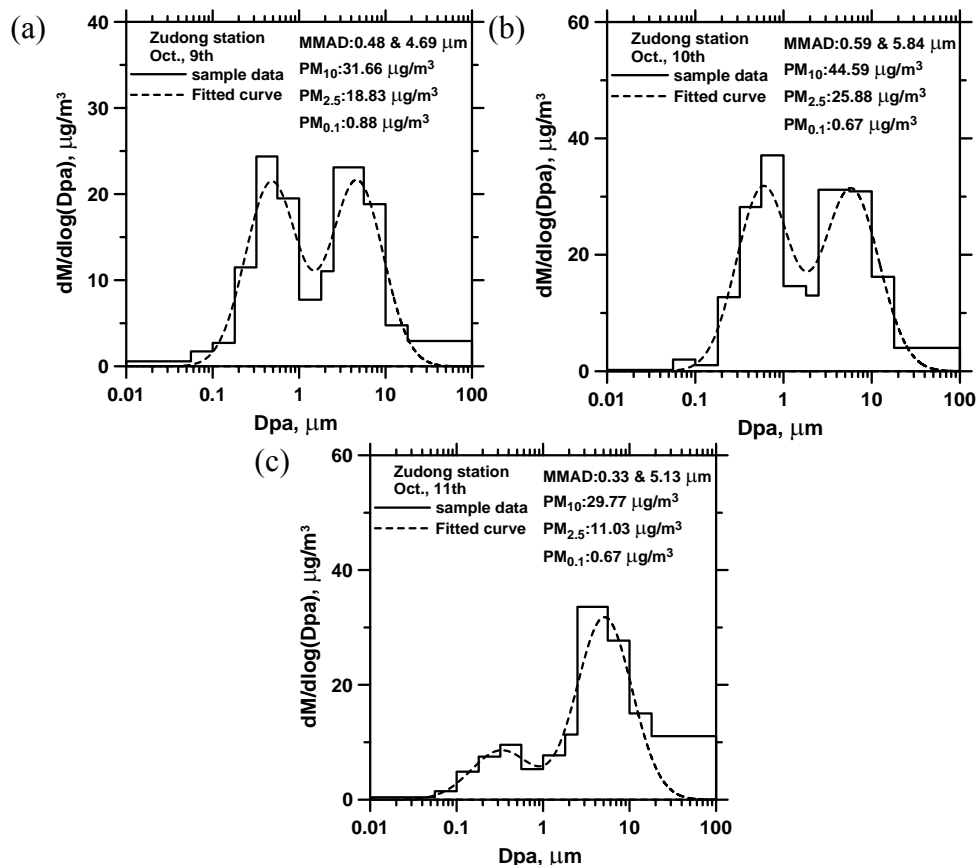


圖 AQ (a)2012/10/09-10/10、(b)2012/10/10-10/11 及(c)2012/10/11-10/12 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

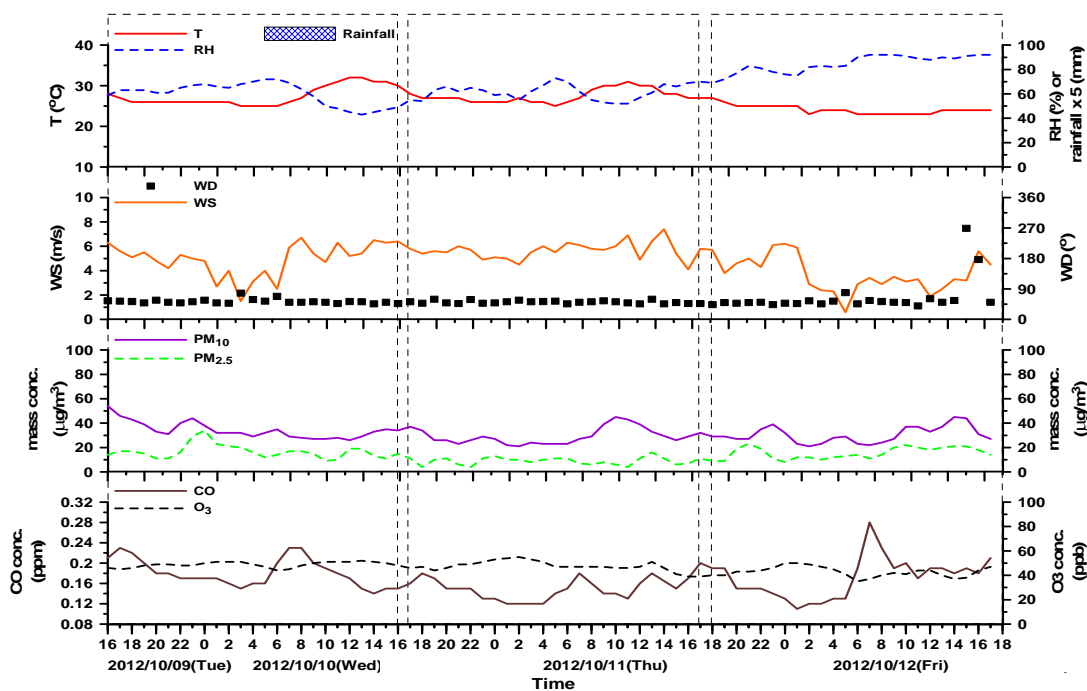


圖 AR 2012/10/09-10/12 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、 PM_{10} 與 $\text{PM}_{2.5}$ 的質量濃度、臭氧(O_3)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

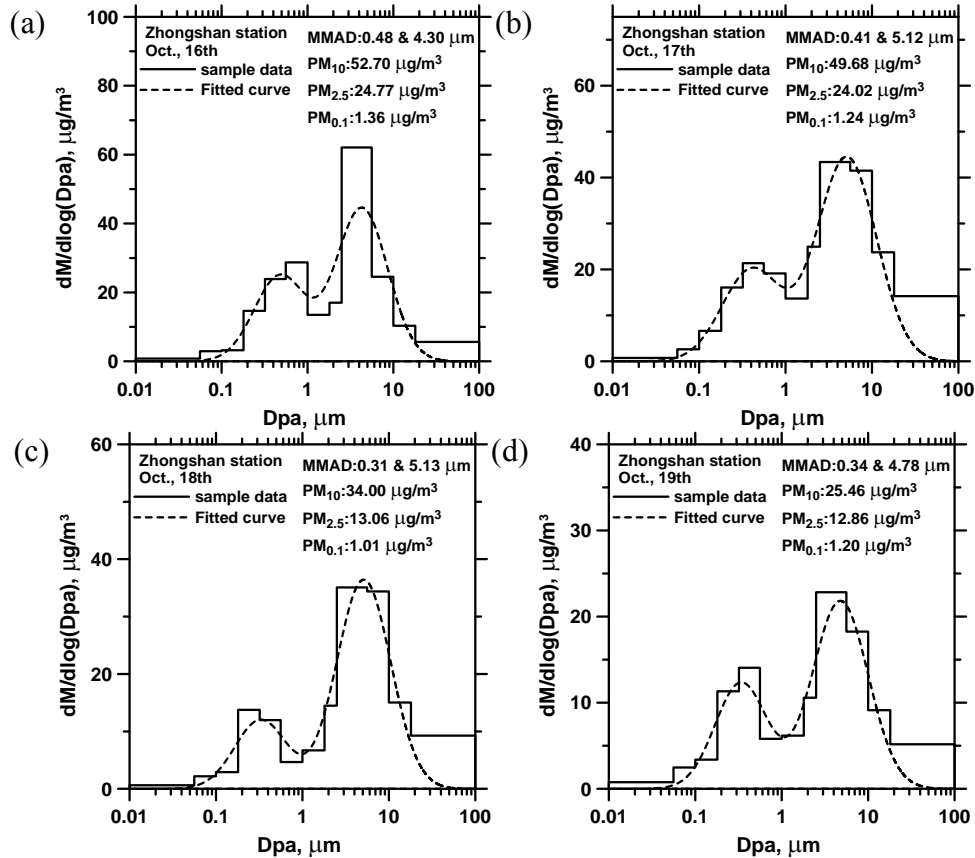


圖 AS (a)2012/10/16-10/17、(b)2012/10/17-10/18、(c)2012/10/18-10/19 及 (d)2012/10/19-10/20 中山測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

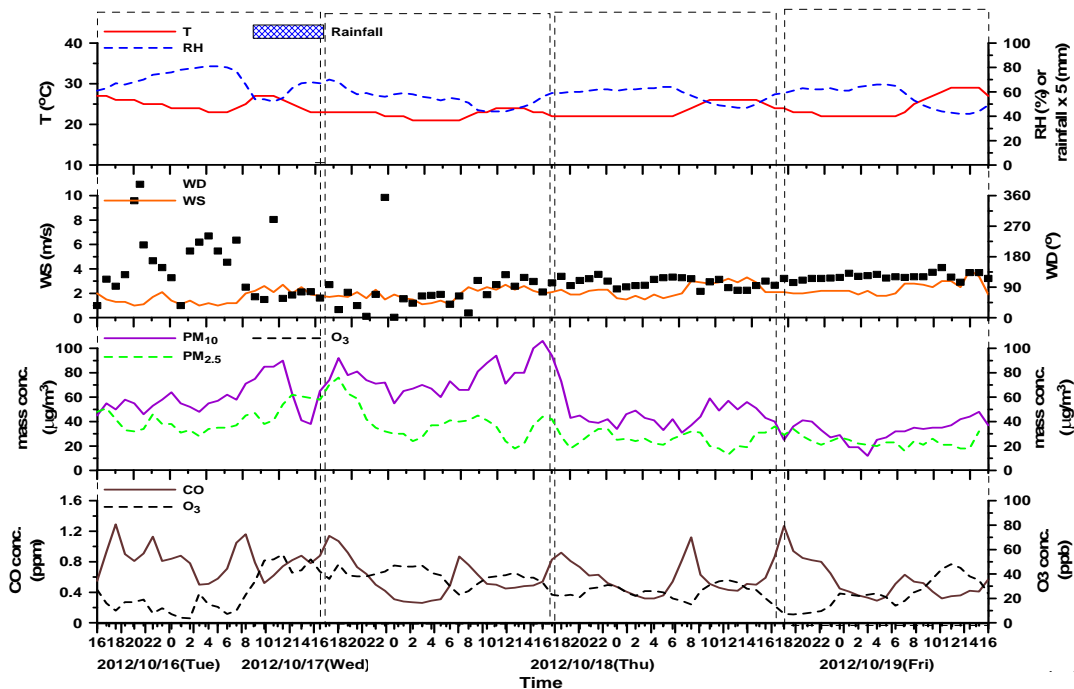


圖 AT 2012/10/16-10/20 中山測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

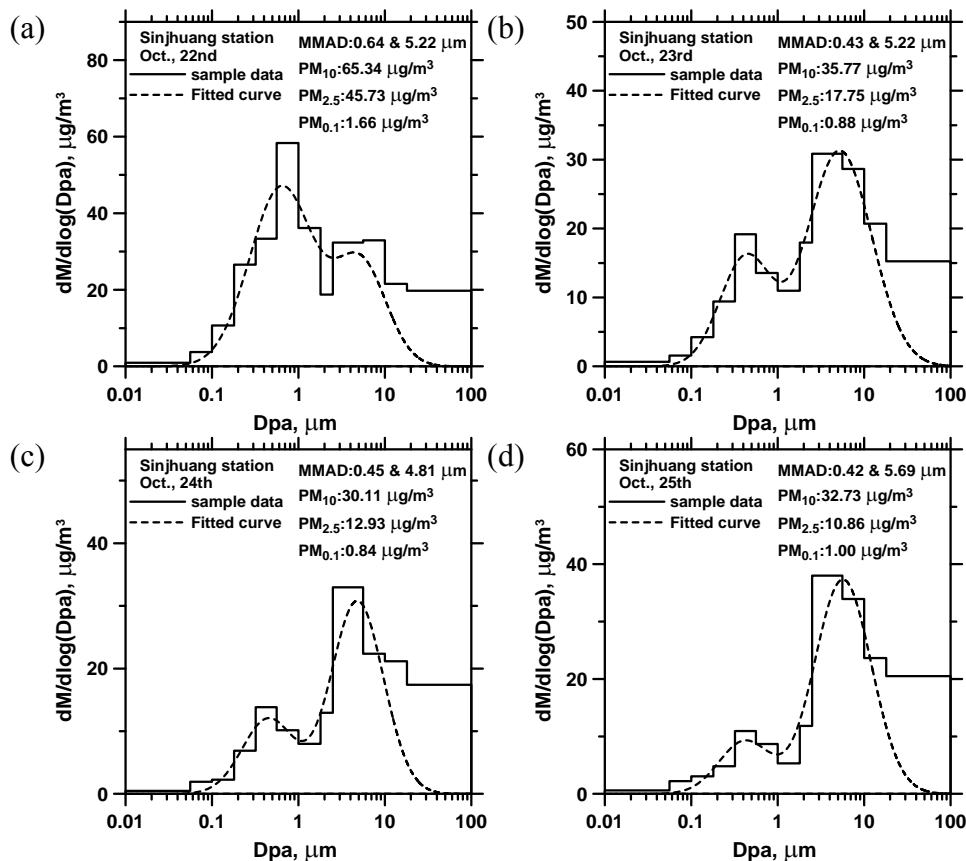


圖 AU (a)2012/10/22-10/23、(b)2012/10/23-10/24、(c)2012/10/24-10/25 及 (d)2012/10/25-10/26 新莊測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

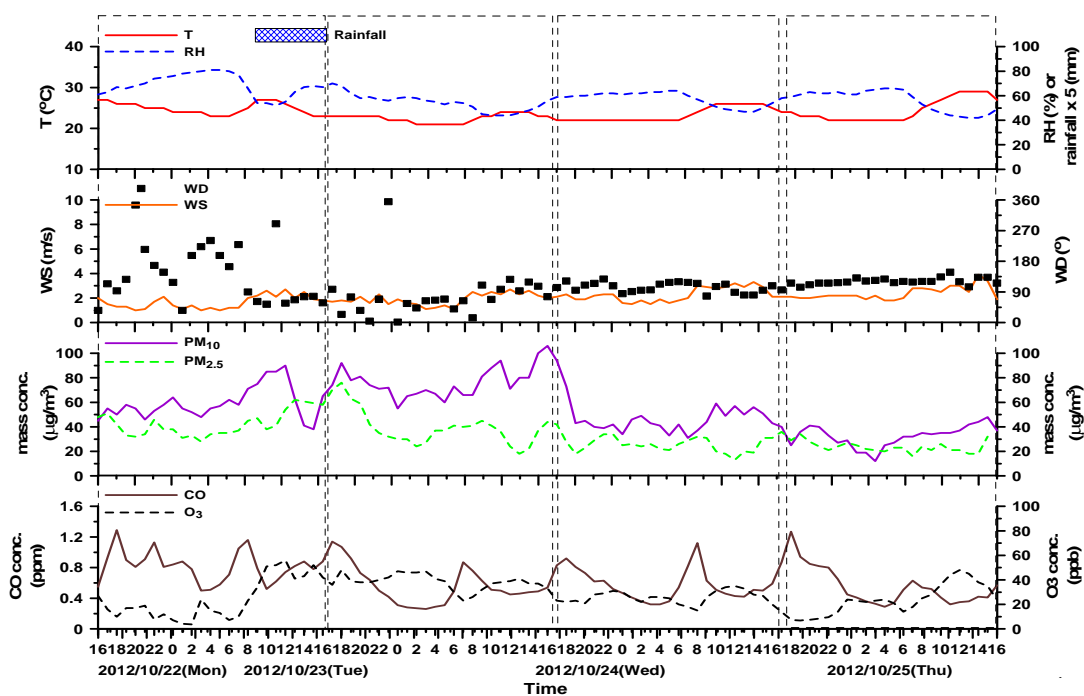


圖 AV 2012/10/22-10/26 新莊測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

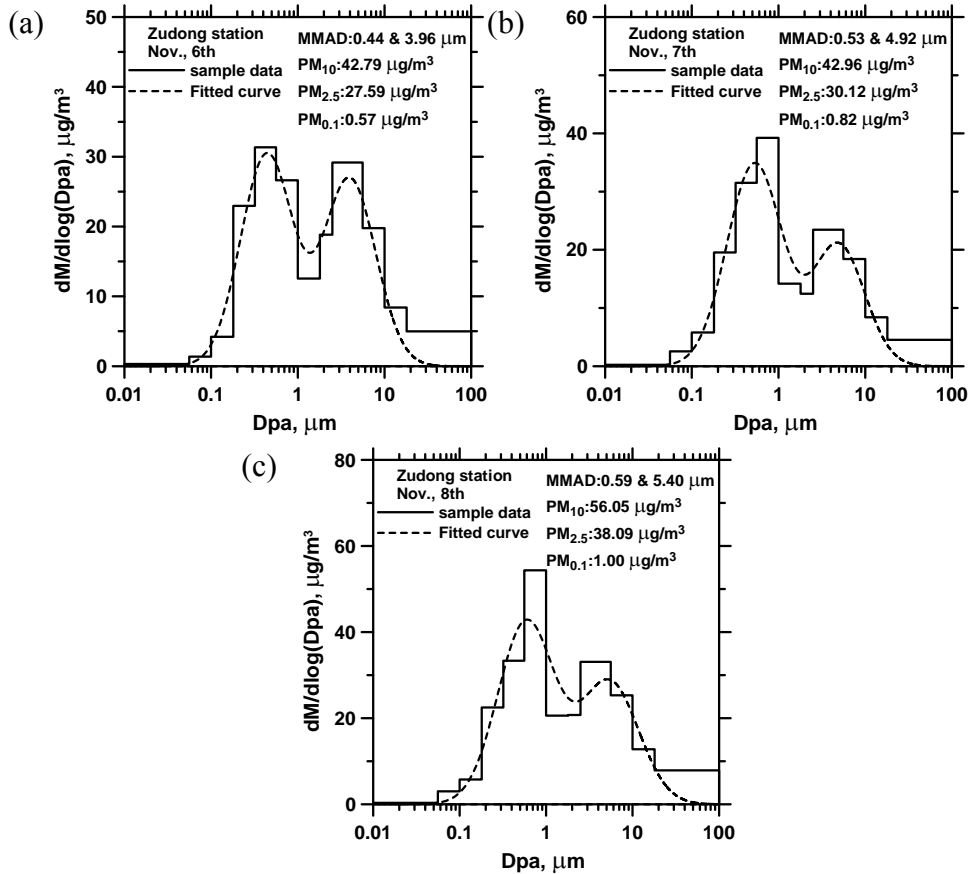


圖 AW (a)2012/11/06-11/07、(b)2012/11/07-11/08 及(c)2012/11/08-11/09 竹東測站 MOUDI 質量濃度分佈的採樣結果。

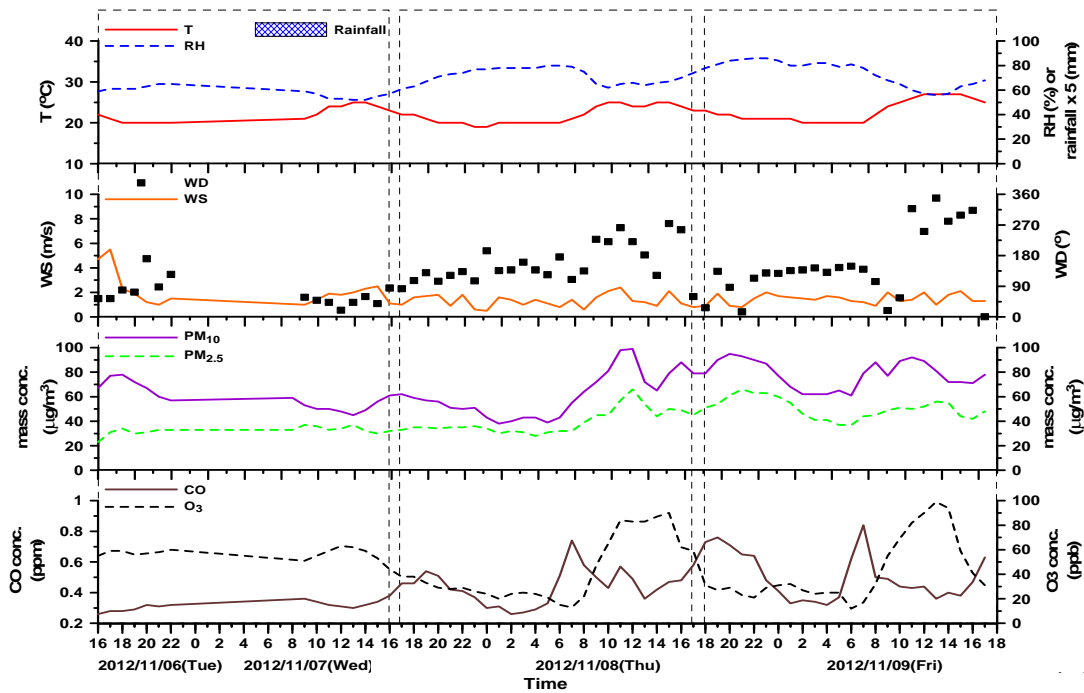


圖 AX 2012/11/06-11/09 竹東測站的溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度的時序分析圖。

附錄六 微量元素分析結果

表 A 新莊測站 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																	
1010103 M3T2	PM2.5-10	89.4	127.1	355.9	50.4	32.9	215.6	1.8	4.61	19.23	2.5	0.12	0.65	1.95	5.33	0.27	0.07
1010103 M3T4	PM1-2.5	29.1	74.5	58.2	12.3	78.7	48.1	0.41	2.92	8.36	5.83	0.05	0.58	2.34	14.33	0.21	0.12
1010103 M3T6	PM0.1-1	9.5	98	38.7	4.5	142.2	28.6	0.2	1.07	12.83	12.65	0.12	2.58	3.85	16.74	0.47	0.27
1010103 M3T10	PM0.056-0.1	17.6	1.9	10.6	1.6	1.4	70*	0.61	0.04	0.61	0.06	0	0.09	0.19	0.25	0	ND
1010103 M3TA	PM0.056	5	3	3.4	0.5	2.4	8.3	0.03	0.23	0.24	0.11	0	0.07	0.26	1.14	0	0.02
1010103 MIT10	PM0.056-0.1	7.3	5.6	11.8	2	3.8	2.9	0.02	0.2	0.25	0.13	0.01	0.1	0.23	0.53	0.02	0.01
1010103 MITA	PM0.056	6.5	7.9	3.4	0.7	3.1	9	0.03	0.32	1.75	0.14	0.01	0.1	0.19	0.47	0.01	0.01
新莊 空品測站 第二次採樣																	
1010202 MIT10	PM0.056-0.1	2.4	3.2	5.5	0.9	2.5	12	0.03	0.2	0.31	0.04	0.01	0.23	0.27	0.69	0.01	0.02
1010202 MITA	PM0.056	12.1	5.3	5.5	1.5	2.9	36.3	0.26	0.38	0.92	0.07	0	0.35	0.08	1.02	0	0.02
1010203 MIT10	PM0.056-0.1	0.7	2	0.1	0.1	0.3	9.8	0.01	0.05	0.13	0.06	0	0.06	0.05	0.31	0.01	0.01
1010203 MITA	PM0.056	4.7	5.8	3.1	1	3.7	16.7	0.04	0.64	0.81	0.1	0	0.1	0.15	1.01	0.01	0.02
1010204 MIT10	PM0.056-0.1	3.7	3.9	9.9	1.9	2.6	12	0.03	0.18	0.39	0.08	0.01	0.1	0.13	0.73	0.03	0.01
1010204 MITA	PM0.056	4.6	5.7	13.9	2.6	3.3	12.9	0.05	0.32	0.75	0.09	0.01	0.17	0.12	3.59	0.01	0.01
新莊 空品測站 第三次採樣																	
1010312 MIT10	PM0.056-0.1	9.2	7.5	1.7	1.7	2.3	4.9	0.03	0.4	0.7	0.2	0.02	0.39	0.19	0.64	0.05	0.03
1010312 MITA	PM0.056	4.8	10.9	1.1	1	0.5	3.6	0.01	0.5	0.44	0.18	0.01	0.07	0.21	6.03	0.04	0.01
1010313 MIT10	PM0.056-0.1	11.9	4.1	4.1	1.4	4.9	2.1	0.02	0.3	0.26	0.09	0.01	0.15	0.24	0.2	0.02	0.03
1010313 MITA	PM0.056	8.7	9	2.6	1.1	3.5	10.6	0.02	0.27	0.26	0.1	0.01	0.16	0.21	0.37	0.03	0
1010314 MIT10	PM0.056-0.1	9	10.1	9.9	2.4	4.4	6.3	0.05	0.37	0.44	0.2	0.05	1.02	0.45	0.95	0.06	0.04
1010314 MITA	PM0.056	7.3	5.7	2.8	0.9	3.3	ND	0.01	0.32	0.46	0.34	0.02	0.31	0.42	0.39	0.03	0.02
新莊 空品測站 第四次採樣																	
1010409 MIT10	PM0.056-0.1	1.4	4	3.2	0.3	2.3	3.9	0.03	0	0.15	0.42	0.1	1.38	0.41	1.49	0.06	0.02
1010409 MITA	PM0.056	1.8	2.6	2	0.6	1	4.1	0.01	0.34	0.3	0.07	0.02	0.29	0.15	0.68	0.02	0.01
1010410 MIT10	PM0.056-0.1	5.5	4	2.9	0.8	2.5	4.4	0.01	0.31	0.35	0.24	0.01	0.21	0.37	0.48	0.02	0.03
1010410 MITA	PM0.056	ND	0.4	0.7	0	ND	2	ND	ND	0.32	0.01	0	0.09	0	0.03	0.01	0
1010411 MIT10	PM0.056-0.1	3	4.2	3.8	0.5	3.2	2.1	0.01	0.19	0.25	0.08	0.04	0.52	0.41	0.63	0.03	0.01
1010411 MITA	PM0.056	0.3	1.4	3.9	0.4	2.2	3.9	0.01	0.14	0.15	0.05	0.02	0.31	0.15	0.49	0.01	0.01
新莊 空品測站 第五次採樣																	
1010821 MIT10	PM0.056-0.1	1.3	10.2	2.5	0.6	2.4	9.1	0.02	0.19	0.19	0.25	0.01	0.24	0.22	1.52	0.02	0.1
1010821 MITA	PM0.056	1.8	5.1	6.6	1.1	2.7	7.2	0.04	0.63	0.45	0.09	0	0.07	0.12	3.26	0	0.05
1010822 MIT10	PM0.056-0.1	3.2	7.7	19.7	2.6	5.1	7.6	0.05	0.7	0.29	0.3	0.01	0.33	0.24	1.77	0.04	0.1
1010822 MITA	PM0.056	1.7	3.7	6.4	1.2	1.6	4.6	0.02	0.24	0.25	0.1	0	0.11	0.1	0.48	0.01	0.07
新莊 空品測站 第六次採樣																	
1010917 MIT10	PM0.056-0.1	0.8	2.2	3.4	0.3	2.4	10.5	0.01	0.06	0.26	0.08	0	0.07	0.1	0.27	0.01	0.01
1010917 MITA	PM0.056	0.7	1.5	2.6	0.3	1.9	4.7	0.01	0.09	0.28	0.05	0	0.02	0.02	0.16	0	ND
1010918 MIT10	PM0.056-0.1	4.3	7.9	2.9	0.6	2.9	11.6	0.04	0.65	0.79	0.25	0.01	0.24	0.21	0.67	0.04	0.02
1010918 MITA	PM0.056	0.6	1.7	6.3	0.6	1.5	15.6	0.01	0.11	0.31	0.07	0	0.08	0.14	0.52	0.01	0.03
1010919 MIT10	PM0.056-0.1	3.1	3.9	3	0.6	1.8	11.8	0.01	0.16	0.34	0.16	0	0.13	0.11	0.41	0.03	0.1
1010919 MITA	PM0.056	1.1	5.6	4.4	0.3	1	4.9	0.01	0.12	0.24	0.06	0	0.05	0.05	0.4	0.01	0.05
新莊 空品測站 第七次採樣																	
1011022 MIT10	PM0.056-0.1	0.5	1.9	0	ND	1.1	2.3	0	0.14	0.1	0.08	0.01	0.25	0.25	0.72	0.03	0.01
1011022 MITA	PM0.056	0	0	8.4	0.9	0.2	10	0.01	0	0.06	0	0	0.07	0	0.22	0.05	0.01
1011023 MIT10	PM0.056-0.1	1.3	0.8	3.1	0.6	0.8	3.9	0	0.04	0.14	0.05	0	0.04	0.04	0.06	0.01	0
1011023 MITA	PM0.056	1.3	2.2	2.1	0.5	0.1	0.8	0.01	0.01	0.05	0.05	0	0.03	0.03	0.2	ND	0
1011024 MIT10	PM0.056-0.1	0.4	1.7	9.3	1.1	0.7	ND	0	0.01	0.06	0.07	0	0.02	0.04	0.14	0.02	0
1011024 MITA	PM0.056	ND	4	3.1	0.1	0.1	ND	ND	0.03	0	0.07	0	0	0.02	0	0	0
1011025 MIT10	PM0.056-0.1	1.8	5.1	9.3	1	3.9	ND	0.01	0.03	0.43	0.44	0.01	0.16	0.29	0.39	0.01	0.01
1011025 MITA	PM0.056	1	1.4	3	0.4	0.1	ND	0.01	0.05	0.06	0.04	0	0.03	0.07	1.43	0.01	0

註:*數值表疑問數據，可能由於污染。

表 A 續 新莊測站 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																	
1010103 M3T2	PM2.5-10	0.04	0.29	0.21	0.01	2.06	0.46	1.71	0.12	0.05	0.05	0.54	0.06	0.01	0.18	0.01	0.2
1010103 M3T4	PM1-2.5	0.16	0.51	0.45	0.07	8.16	0.32	1.53	0.51	0.02	0.21	0.35	0.03	0.03	0.37	0.04	0.22
1010103 M3T6	PM0.1-1	0.32	1.63	1.15	0.15	16.72	1.79	3.18	0.92	0.01	0.47	0.17	0.01	0.15	0.61	0.07	0.49
1010103 M3T10	PM0.056-0.1	0	0.06	0	0	0.04	0.03	0.23	0	0.01	0.01	0.03	0	ND	0.01	0	0.01
1010103 M3TA	PM0.056	0	0	0.01	0	0.09	0.03	0.1	0.01	0	0	0.01	ND	0	0.02	0	0.01
1010103 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.02	0.02	0	0.13	0.1	0.18	0.02	0	0.03	0	0	0	0.03	0	0.01
1010103 M1TA	PM0.056	0	0.1	0.01	0	0.17	0.04	0.24	0.01	0	0.02	0.02	0	0	0.02	0	0.01
新莊 空品測站 第二次採樣																	
1010202 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.03	0.01	0	0.19	0.05	0.12	0.01	0	0.02	0.01	0.01	0	0	0	0.01
1010202 M1TA	PM0.056	0	0.06	0.01	0	0.06	0.03	0.08	0	0	0.01	0.03	0.01	0	0	0	0.02
1010203 M1T10	PM0.056-0.1	0	ND	0	0	0.07	0.02	0.09	0.01	0	0.02	0	0.01	0	ND	0	0
1010203 M1TA	PM0.056	0	0.03	0.01	0	0.19	0.03	ND	0.01	0	0.05	0.01	0.01	0	0.01	0	0.02
1010204 M1T10	PM0.056-0.1	0	0	0.02	0	0.12	0.18	0.08	0.01	0	0.03	0.03	0.01	0	0.01	0	0.01
1010204 M1TA	PM0.056	0.01	0.03	0.02	0	0.17	0.06	0.1	0.01	0	0.01	0.02	0	0	0.01	0	0.01
新莊 空品測站 第三次採樣																	
1010312 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.08	0.05	0	0.31	0.13	0.36	0.03	0	0.03	0.01	0	0.01	0.01	0	0.01
1010312 M1TA	PM0.056	0.01	0.42	0.04	0	0.12	0.04	0.18	0.02	0	0.09	0.05	0	0	0	0	0.01
1010313 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.21	0.03	0	0.14	0.11	0.29	0.01	0	0	0.01	ND	0	0.01	0	0.01
1010313 M1TA	PM0.056	0	0.14	0.03	0	0.18	0.05	0.23	0.02	0	0.04	0.01	0	0	0.01	0	0.01
1010314 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.2	0.15	0.01	0.72	0.64	0.34	0.04	0	0.07	0.02	ND	0.01	0.02	0	0.02
1010314 M1TA	PM0.056	0.01	0.08	0.07	0	0.39	0.17	0.28	0.01	0	0.04	0.01	0	0	0.01	0	0.01
新莊 空品測站 第四次採樣																	
1010409 M1T10	PM0.056-0.1	0.02	0.34	0.29	0.01	0.8	0.46	0.15	0.04	0	0.04	0.03	0	0.01	0.01	0	0.03
1010409 M1TA	PM0.056	0.01	0.13	0.08	0	0.24	0.11	0.12	0.01	0	0.02	0.01	0	0	0	0	0.01
1010410 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.09	0.05	0	0.36	0.12	0.11	0.02	0	0.01	0.01	0	0	0.01	0	0.01
1010410 M1TA	PM0.056	0	0.02	0	0	0.03	0.02	0.01	0	0	0.02	0	0	0	0	0	0
1010411 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.29	0.12	0.01	0.46	0.37	0.12	0.03	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0.01
1010411 M1TA	PM0.056	0.01	0.27	0.08	0	0.29	0.1	0.05	0.02	0	ND	0.04	0	0	0	0	0.01
新莊 空品測站 第五次採樣																	
1010821 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.06	0.07	ND	0.2	0.07	0.37	0.03	0	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0	0.01
1010821 M1TA	PM0.056	0	0.04	0.02	0	0.15	0.03	0.02	0.01	0	0.02	0	0	0	0.01	0	0.03
1010822 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.07	0.06	0	0.29	0.06	0.42	0.03	0	0.02	0.01	0	0.01	0.01	0	0.04
1010822 M1TA	PM0.056	0	0.02	0.02	ND	0.09	0.03	0.1	0.02	0	0.03	0.01	ND	0	0.01	0	0.01
新莊 空品測站 第六次採樣																	
1010917 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.04	0.02	0	0.14	0.05	0.14	0.02	0	0.03	0	0.01	0.01	0	0	0
1010917 M1TA	PM0.056	0	0.03	0.01	0	0.08	0.01	ND	0.01	0	0.03	0.01	0.01	0	0	0	0
1010918 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.09	0.04	0	0.45	0.11	0.55	0.09	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.03
1010918 M1TA	PM0.056	0	0.03	0.04	0	0.08	0.02	0.23	0.04	0	0.02	0.01	0.02	0.01	0	0	0.01
1010919 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.05	0.03	0	0.14	0.07	0.32	0.06	0	0.05	0.01	0.01	0.01	0	0	0.01
1010919 M1TA	PM0.056	0	0.01	0.01	0	0.04	0.01	0.14	0.02	0	0.02	0.01	0	0	0	0	0.01
新莊 空品測站 第七次採樣																	
1011022 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.1	0	0.19	0.14	0.31	0.02	0	0.03	0	0.01	0.01	0.01	0	0.01
1011022 M1TA	PM0.056	0	0.04	0.03	0	0.03	0.05	0.15	0.01	0	0.06	0	0.01	0	0	0	0
1011023 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.03	0.01	0	0.04	0.12	0.26	0.02	0	0.03	0.01	0	0.01	0	0	0
1011023 M1TA	PM0.056	0	0.03	0.01	0	0.02	0.03	0.12	0.03	0	0.05	0	0	0.01	0	0	0
1011024 M1T10	PM0.056-0.1	0	0.01	0.01	0	ND	0.07	0.2	0.01	0	0.02	0	0.01	0.01	0	0	0
1011024 M1TA	PM0.056	0	0.04	0.01	0	0	0.01	0	0.02	0	ND	ND	0.01	0	0	0	0
1011025 M1T10	PM0.056-0.1	0.01	0.1	0.03	0	0.2	0.05	0.24	0.06	0	0.03	0.01	0	0.01	0.01	0	0.01
1011025 M1TA	PM0.056	0	0.02	0.01	0	0	0.01	0.09	0.02	0	0.01	0.01	0	0.01	0	0	0

表 B 中山測站 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																	
1010109 M1T10	PM0.056-0.1	16.0	9.8	74*	13.7	10.5	11.5	0.15	0.41	0.72	0.21	0.01	0.11	0.44	0.87	0.05	0.01
1010109 M1TA	PM0.056	11.0	7.4	2.3	1.5	3.8	2.0	0.03	0.16	0.29	0.15	0.01	ND	0.00	ND	0.02	ND
1010110 M1T10	PM0.056-0.1	8.2	9.0	0.2	0.6	1.5	ND	0.00	ND	0.38	0.13	0.02	0.06	ND	ND	0.44	ND
1010110 M1TA	PM0.056	10.1	6.4	0.6	0.8	1.3	1.5	0.07	0.08	0.12	0.14	0.00	0.01	0.02	0.08	0.02	ND
中山 空品測站 第二次採樣																	
1010213 M1T10	PM0.056-0.1	4.7	4.1	7.1	2.0	4.1	14.4	0.03	0.22	0.54	0.07	0.01	0.09	0.17	3.55	0.03	0.01
1010213 M1TA	PM0.056	4.3	53*	1.5	0.6	2.5	10.0	0.02	0.19	0.88	0.36	0.00	0.11	0.20	19*	0.03	0.02
1010213 M3T10	PM0.056-0.1	2.0	5.2	3.3	0.8	5.4	13.6	0.03	0.12	0.27	0.13	0.02	0.41	0.21	3.25	0.05	0.02
1010213 M3TA	PM0.056	2.0	2.1	4.2	0.7	2.7	11.9	0.04	0.12	0.32	0.07	0.00	0.11	0.13	0.26	0.00	0.01
1010214 M1T10	PM0.056-0.1	1.9	2.3	2.8	0.8	2.5	12.2	0.04	0.08	0.54	0.04	0.01	0.19	0.17	0.65	0.02	0.01
1010214 M1TA	PM0.056	0.5	3.3	ND	0.2	ND	6.7	0.00	ND	0.04	0.01	0.00	1.54*	0.05	0.13	0.01	0.01
1010214 M3T10	PM0.056-0.1	1.4	2.9	12.2	1.7	4.1	8.3	0.02	0.14	0.29	0.05	0.01	0.27	0.29	2.97	0.03	0.02
1010214 M3TA	PM0.056	3.4	3.8	1.5	0.3	3.5	6.3	0.01	0.06	0.43	0.03	0.00	0.00	0.18	0.28	0.01	0.00
1010215 M1T10	PM0.056-0.1	4.2	0.7	6.3	0.6	2.0	3.4	0.01	ND	0.44	0.04	0.00	0.03	0.19	0.42	0.01	0.01
1010215 M1TA	PM0.056	ND	0.1	0.1	ND	0.2	3.2	ND	0.01	0.11	0.00	0.00	ND	ND	ND	0.00	0.00
1010215 M3T10	PM0.056-0.1	2.6	1.7	19.8	3.2	3.3	8.8	0.04	0.14	0.20	0.03	0.01	0.00	0.23	0.34	0.01	0.01
1010215 M3TA	PM0.056	2.8	3.1	1.1	0.3	0.7	4.9	0.01	0.14	0.13	0.10	0.00	0.02	0.33	0.31	ND	0.00
中山 空品測站 第三次採樣																	
1010320 M1T10	PM0.056-0.1	6.2	3.3	5.2	1.4	6.6	1.4	0.04	ND	0.32	0.15	0.03	0.43	0.21	0.85	0.05	0.06
1010320 M1TA	PM0.056	8.5	0.0	1.2	0.0	0.8	ND	0.00	0.17	0.31	0.02	0.01	0.02	0.23	0.13	0.01	0.17
1010321 M1T10	PM0.056-0.1	5.1	3.2	1.2	3.1	4.0	4.0	0.02	0.22	0.72	0.10	0.01	0.13	0.18	2.09	0.03	2.61*
1010321 M1TA	PM0.056	9.2	6.7	0.6	2.1	3.9	5.8	0.04	0.76	2.29*	0.10	0.01	0.09	0.41	0.51	0.02	0.07
中山 空品測站 第四次採樣																	
1010427 M1T10	PM0.056-0.1	1.2	1.0	1.4	0.1	1.6	2.0	0.01	0.06	0.38	0.06	0.01	0.13	0.05	0.32	0.01	0.00
1010427 M1TA	PM0.056	6.7	3.6	28*	4.7	7.1	17*	0.07	0.50	0.49	0.08	0.02	0.17	0.10	0.65	0.01	0.04
1010501 M1T10	PM0.056-0.1	1.9	0.5	0.5	0.1	1.0	0.7	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00	0.03	0.01	0.17	0.00	0.00
1010501 M1TA	PM0.056	1.6	1.8	4.9	1.0	3.1	7.0	0.01	0.35	0.33	0.05	0.00	0.04	0.06	0.20	0.02	0.00
中山 空品測站 第五次採樣																	
1010606 M1T10	PM0.056-0.1	46*	7.9*	8.9*	7.0*	19*	16*	0.04	0.37	1.20	0.12	0.00	0.12	0.28	1.93	0.05	0.02
1010606 M1TA	PM0.056	74*	15*	7.5*	8.9*	13*	16*	0.05	0.30	1.59	0.06	0.00	0.03	0.14	0.31	0.02	0.01
1010607 M1T10	PM0.056-0.1	51*	10*	10*	6.9*	14*	15*	0.05	0.39	1.04	0.08	0.01	0.21	0.49	0.68	0.04	0.01
1010607 M1TA	PM0.056	4.9	2.0	3.4	0.6	1.5	10.2	0.00	0.11	0.36	0.09	0.00	0.05	0.11	0.36	0.04	0.02
1010608 M1T10	PM0.056-0.1	2.6	3.0	2.5	0.0	4.2	7.7	0.00	0.10	0.30	0.04	0.01	0.10	0.26	0.46	0.04	0.01
1010608 M1TA	PM0.056	4.3	1.7	4.9	0.1	2.7	8.6	0.01	0.10	0.19	0.06	0.00	0.05	0.11	0.14	0.02	0.01
中山 空品測站 第六次採樣																	
1010703 M1T10	PM0.056-0.1	5.2	7.1	13.3	1.3	12.3	17.2	0.02	0.33	0.43	0.16	0.01	0.22	0.37	1.03	0.03	0.02
1010703 M1TA	PM0.056	8.9	16.1	11.7	1.8	6.3	15.1	0.03	0.36	0.75	0.25	0.00	0.09	0.10	0.96	0.01	0.05
1010705 M1T10	PM0.056-0.1	7.6	5.4	8.1	0.5	8.6	9.0	0.01	0.20	0.30	0.16	0.01	0.55	0.37	1.24	0.03	0.01
1010705 M1TA	PM0.056	6.1	2.2	3.5	0.9	3.2	7.1	0.01	0.21	0.42	0.08	0.00	0.05	0.14	0.33	0.01	0.01
1010706 M1T10	PM0.056-0.1	18*	27*	17*	4.9*	19*	15*	0.05	0.51	1.14	0.44	0.03	1.07	0.61	2.10	0.06	0.02
1010706 M1TA	PM0.056	5.1	0.4	1.3	ND	0.6	6.2	0.04	0.10	0.34	0.04	0.00	0.06	0.06	0.19	0.00	0.03
中山 空品測站 第七次採樣																	
1010814 M1T10	PM0.056-0.1	3.9	2.2	3.9	0.7	2.6	11.7	0.02	0.27	0.36	0.04	0.00	0.05	0.18	0.82	0.03	0.04
1010814 M1TA	PM0.056	2.2	2.7	2.7	0.6	1.3	10.9	0.05	0.24	0.33	0.02	0.00	0.03	0.09	0.30	0.01	0.06
1010815 M1T10	PM0.056-0.1	5.0	4.9	17.3	2.7	3.2	13.1	0.06	0.52	0.65	0.09	0.00	0.14	0.23	0.79	0.01	0.09
1010815 M1TA	PM0.056	1.6	3.3	15.3	1.8	1.8	8.7	0.04	0.25	0.47	0.03	0.00	0.05	0.21	2.17	0.03	0.05
1010816 M1T10	PM0.056-0.1	0.9	1.6	3.8	0.3	3.3	7.3	0.01	0.22	0.34	0.06	0.01	0.17	0.11	1.82	0.03	0.09
1010816 M1TA	PM0.056	0.4	1.6	1.5	0.3	1.0	4.0	0.01	0.15	0.18	0.02	0.00	0.27	0.03	1.16	0.00	0.19
中山 空品測站 第八次採樣																	
1010911 M1T10	PM0.056-0.1	0.5	1.4	2.9	0.1	2.2	11.0	0.00	0.08	0.29	0.02	0.00	0.03	0.10	0.15	0.00	0.01
1010911 M1TA	PM0.056	3.0	3.3	3.3	0.7	3.7	11.1	0.03	0.30	0.53	0.06	0.00	0.06	0.06	0.25	0.00	0.00
1010912 M1T10	PM0.056-0.1	3.9	2.2	2.6	0.5	3.3	7.2	0.01	0.20	0.34	0.06	0.00	0.21	0.13	0.37	0.02	0.00
1010912 M1TA	PM0.056	0.5	0.8	2.0	0.1	1.8	16.9	0.00	0.07	0.34	0.02	0.00	0.02	ND	0.01	0.01	0.11
1010913 M1T10	PM0.056-0.1	1.2	31.8	3.2	0.3	4.1	11.9	0.01	0.11	0.22	0.46	0.01	0.21	1.00	0.34	0.14	0.05
1010913 M1TA	PM0.056	0.7	8.3	3.1	0.3	2.3	6.7	0.01	0.15	0.16	0.15	0.00	0.08	0.26	0.14	0.05	0.02
中山 空品測站 第九次採樣																	
1011016 M1T10	PM0.056-0.1	0.4	0.7	3.0	0.3	3.4	0.6	0.01	0.07	0.22	0.08	0.00	0.16	0.08	0.61	0.01	0.01
1011016 M1TA	PM0.056	1.1	4.2	3.9	0.6	2.3	5.1	0.02	0.12	0.18	0.09	0.03	0.03	0.08	0.30	0.09	0.02
1011017 M1T10	PM0.056-0.1	0.4	2.0	6.5	0.8	3.5	2.4	0.02	0.07	0.09	0.13	0.00	0.09	0.11	0.45	0.03	0.01
1011017 M1TA	PM0.056	0.3	0.2	1.8	0.3	0.4	ND	0.00	0.02	0.05	0.05	0.00	0.00	0.03	0.19	0.02	0.01
1011018 M1T10	PM0.056-0.1	1.8	12.5	3.8	0.3	3.5	ND	0.01	0.08	0.19	0.14	0.01	0.15	0.08	1.00	0.03	0.02
1011018 M1TA	PM0.056	0.7	1.6	5.7	0.7	1.3	ND	0.01	0.07	0.08	0.06	0.00	0.02	0.05	0.22	0.00	0.00
1011019 M1T10	PM0.056-0.1	2.4	1.2	4.1	0.4	4.4	ND	0.01	0.10	0.19	0.07	0.00	0.07	0.09	0.48	0.02	0.01
1011019 M1TA	PM0.056	1.7	1.1	3.6	0.6	1.0	ND	0.03	0.03	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.13	ND	ND

表 B 續 中山測站 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
中山 空品測站 第一次採樣																	
1010109 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.05	0.00	0.00	0.21	0.08	0.48	0.01	0.00	0.09	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02
1010109 MITA	PM0.056	0.00	0.04	ND	0.00	0.13	0.02	0.20	0.01	0.00	0.01	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.01
1010110 MIT10	PM0.056-0.1	ND	ND	ND	0.00	0.04	0.22	0.41	0.01	0.00	0.00	ND	ND	0.00	0.02	0.00	0.00
1010110 MITA	PM0.056	ND	0.03	ND	0.00	0.03	0.02	0.27	0.00	0.00	ND	0.00	ND	ND	0.02	0.00	0.01
中山 空品測站 第二次採樣																	
1010213 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.02	0.00	0.16	0.18	0.02	0.01	0.00	ND	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010213 MITA	PM0.056	0.03	0.87	0.01	0.00	0.10	0.06	0.12	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
1010213 M3T10	PM0.056-0.1	0.02	0.15	0.12	0.00	0.64	0.35	0.10	0.03	0.00	0.02	0.05	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02
1010213 M3TA	PM0.056	0.01	0.07	0.01	0.00	0.16	0.04	ND	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010214 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.03	0.05	0.00	0.32	0.12	0.07	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1010214 MITA	PM0.056	0.00	0.10	0.01	0.00	0.06	0.03	0.25	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	ND	0.00	0.00
1010214 M3T10	PM0.056-0.1	0.01	0.11	0.08	0.00	0.47	0.33	0.02	0.03	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1010214 M3TA	PM0.056	0.00	0.09	0.00	0.00	0.04	0.02	0.05	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010215 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.06	0.01	0.00	0.13	0.03	ND	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010215 MITA	PM0.056	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	ND	0.00	0.00	0.01	0.42	ND	0.00	ND	0.00	0.00
1010215 M3T10	PM0.056-0.1	ND	ND	ND	0.00	0.07	0.06	ND	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010215 M3TA	PM0.056	0.00	0.01	ND	0.00	0.01	0.01	ND	ND	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
中山 空品測站 第三次採樣																	
1010320 MIT10	PM0.056-0.1	0.03	0.45	0.15	0.01	0.93	0.23	0.17	0.05	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01
1010320 MITA	PM0.056	0.01	0.04	0.01	0.00	0.12	0.04	0.22	0.01	0.00	0.11	ND	ND	0.01	0.01	0.00	0.00
1010321 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.26	0.04	0.01	0.31	0.21	0.42	0.02	0.00	0.09	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01
1010321 MITA	PM0.056	0.01	0.31	0.03	0.00	0.34	0.06	0.21	0.01	0.00	0.13	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
中山 空品測站 第四次採樣																	
1010427 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.12	0.04	0.00	0.24	0.07	0.17	0.03	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1010427 MITA	PM0.056	0.01	0.14	0.02	0.00	0.20	0.02	0.05	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1010501 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.07	0.02	0.00	0.11	0.05	ND	0.01	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
1010501 MITA	PM0.056	0.01	0.13	0.02	0.00	0.18	0.03	0.10	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
中山 空品測站 第五次採樣																	
1010606 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.05	0.02	0.00	0.21	0.17	0.36	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.06	0.00	0.02
1010606 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.01	0.00	0.05	0.07	0.13	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.00	0.06	0.00	0.02
1010607 MIT10	PM0.056-0.1	0.02	0.15	0.05	0.00	0.26	0.14	0.15	0.04	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01	0.05	0.00	0.02
1010607 MITA	PM0.056	0.01	0.07	0.01	0.00	0.06	0.15	1.54	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
1010608 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.09	0.04	0.00	0.21	0.63	2.13	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010608 MITA	PM0.056	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.03	0.43	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
中山 空品測站 第六次採樣																	
1010703 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.16	0.05	0.00	0.45	0.16	0.07	0.02	0.01	0.01	0.14	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02
1010703 MITA	PM0.056	0.00	0.06	0.01	0.00	0.11	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010705 MIT10	PM0.056-0.1	0.02	0.12	0.12	0.00	0.57	0.26	0.06	0.04	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02
1010705 MTA	PM0.056	0.00	0.05	0.01	0.00	0.10	0.07	0.06	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010706 MIT10	PM0.056-0.1	0.02	0.19	0.11	0.01	0.77	0.24	1.35	0.06	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.00	0.03
1010706 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.01	0.00	0.06	0.04	0.03	0.00	0.00	ND	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
中山 空品測站 第七次採樣																	
1010814 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.01	0.01	ND	0.08	0.10	0.15	0.01	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.01
1010814 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.00	ND	0.03	0.04	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01
1010815 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.01	0.01	ND	0.08	0.05	0.29	0.01	0.00	0.02	0.04	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02
1010815 MITA	PM0.056	0.00	0.06	0.00	0.00	0.03	0.02	0.20	0.01	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
1010816 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.06	0.00	0.27	0.11	0.24	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
1010816 MITA	PM0.056	0.00	0.04	0.01	0.00	0.05	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01
中山 空品測站 第八次採樣																	
1010911 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.03	0.01	0.00	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
1010911 MITA	PM0.056	0.00	0.02	0.01	0.00	0.10	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01
1010912 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.04	0.04	0.00	0.16	0.05	0.05	0.01	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.01
1010912 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.02	0.09	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
1010913 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.19	0.06	0.00	0.19	0.08	0.68	0.17	0.00	0.03	0.00	0.04	0.07	0.01	0.00	0.04
1010913 MITA	PM0.056	0.00	0.05	0.02	0.00	0.08	0.02	0.21	0.06	0.00	0.05	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.01
中山 空品測站 第九次採樣																	
1011016 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.05	0.05	0.00	0.45	0.12	0.12	0.03	ND	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1011016 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.02	0.00	0.24	0.05	0.13	0.01	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1011017 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.03	0.02	0.00	0.35	0.13	0.12	0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1011017 MITA	PM0.056	0.00	0.01	0.01	0.00	0.11	0.04	0.06	0.01	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
1011018 MIT10	PM0.056-0.1	0.02	0.30	0.02	0.00	0.33	0.14	0.23	0.01	ND	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01
1011018 MITA	PM0.056	0.00	0.09	0.01	0.00	0.13	0.04	0.04	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.00	0.00	0.00
1011019 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.07	0.02	0.00	0.29	0.17	0.17	0.01	ND	ND	0.00	ND	0.00	0.01	0.00	0.00
1011019 MITA	PM0.056	0.00	0.06	0.01	0.00	0.10	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	ND	0.00	0.00	0.00	0.00

表 C 竹東測站 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																	
I010114 MIT10	PM0.056-0.1	11.1	7.8	4.2	1.9	4.1	ND	0.02	0.23	1.02	0.20	0.01	0.17	0.07	1.54	0.01	0.09
I010114 MITA	PM0.056	129*	56*	94*	19*	23*	27*	0.27*	0.87*	5.6*	1.5*	0.17*	3.0*	14*	3.3*	0.03*	4.7*
I010115 MIT10	PM0.056-0.1	7.4	4.5	5.8	1.4	1.3	ND	0.02	0.14	0.73	0.08	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01
I010115 MITA	PM0.056	7.5	5.9	0.2	0.6	0.9	3.3	0.03	0.21	0.59	0.13	0.00	0.03	0.00	0.11	ND	0.01
竹東 空品測站 第二次採樣																	
I010224 MIT10	PM0.056-0.1	8.1	0.1	13.0	2.0	2.0	7.4	0.02	0.04	0.10	0.07	0.01	0.15	0.66	0.18	0.00	0.01
I010224 MITA	PM0.056	1.1	1.5	18.8	3.1	1.8	6.4	0.03	0.03	0.26	0.04	0.01	0.01	0.21	0.34	0.00	0.00
I010225 MIT10	PM0.056-0.1	2.9	2.5	0.2	0.4	0.8	4.9	0.01	0.06	0.29	0.07	0.02	0.17	0.26	0.21	0.01	0.04
I010225 MITA	PM0.056	0.1	ND	1.4	0.2	0.3	0.4	ND	0.01	0.02	0.03	0.00	0.01	0.06	0.03	0.00	0.00
I010226 MIT10	PM0.056-0.1	ND	ND	ND	0.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00	0.03	0.06	0.03	0.01	0.01
I010226 MITA	PM0.056	1.5	1.3	0.7	0.2	0.1	0.9	0.00	0.04	2.4*	0.02	0.00	0.04	0.14	0.25	ND	ND
竹東 空品測站 第三次採樣																	
I010521 MIT10	PM0.056-0.1	2.9	0.7	3.4	0.5	1.8	3.4	0.01	0.16	0.15	0.05	0.00	0.04	0.12	0.36	0.01	0.00
I010521 MITA	PM0.056	4.2	3.7	3.2	0.8	4.4	7.5	0.02	0.28	0.53	0.10	0.00	0.13	0.12	0.19	0.00	0.00
I010522 MIT10	PM0.056-0.1	ND	0.4	0.3	ND	0.5	ND	ND	ND	0.04	0.05	0.00	0.03	0.08	0.13	ND	0.00
I010522 MITA	PM0.056	1.7	1.4	2.5	0.4	2.9	1.9	0.01	0.18	0.24	0.07	0.00	0.03	0.05	1.27	0.01	ND
I010523 MIT10	PM0.056-0.1	4.2	3.0	3.6	0.9	6.7	4.9	0.03	0.64	0.38	0.11	0.01	0.12	0.25	0.32	0.02	0.01
I010523 MITA	PM0.056	1.7	1.6	3.6	0.6	4.0	5.1	0.01	0.43	0.30	0.10	0.00	0.05	0.08	0.30	0.01	0.00
竹東 空品測站 第四次採樣																	
I010624 MIT10	PM0.056-0.1	1.4	0.9	3.8	ND	2.0	9.2	0.03	0.04	0.11	ND	ND	0.06	0.28	0.48	0.04	0.00
I010624 MITA	PM0.056	0.2	0.4	2.6	0.4	ND	8.5	0.00	0.00	0.10	0.01	0.00	0.03	0.02	ND	0.02	ND
I010625 MIT10	PM0.056-0.1	20*	1.8	7.1	0.7	7.1	8.1	0.01	0.14	0.33	0.04	0.00	0.22	0.24	0.86	0.04	0.02
I010625 MITA	PM0.056	1.3	0.2	0.9	ND	ND	7.3	0.02	0.04	0.13	0.00	ND	0.01	0.00	ND	0.02	0.00
I010626 MIT10	PM0.056-0.1	4.6	1.8	8.0	0.8	3.6	7.9	0.03	0.13	0.28	0.07	0.00	0.10	0.13	5.27	0.04	0.00
I010626 MITA	PM0.056	1.6	4.0	3.2	ND	1.3	5.1	0.01	0.11	0.18	0.12	0.01	0.23	0.14	0.11	0.03	ND
竹東 空品測站 第五次採樣																	
I010711 MIT10	PM0.056-0.1	4.9	3.2	7.4	1.4	9.4	9.0	0.02	0.25	0.59	0.12	0.00	0.12	0.14	0.73	0.01	0.01
I010711 MITA	PM0.056	6.4	3.1	10.0	1.6	7.3	6.8	0.03	0.42	0.60	0.17	0.00	0.13	0.25	0.74	ND	0.01
I010712 MIT10	PM0.056-0.1	2.4	0.1	2.1	ND	9.6	1.9	0.01	0.13	0.19	0.06	0.00	0.42	0.41	0.53	0.00	0.04
I010712 MITA	PM0.056	ND	ND	9.5	0.4	4.5	0.4	0.00	0.18	0.37	0.06	0.00	0.07	0.17	0.21	0.00	0.01
I010713 MIT10	PM0.056-0.1	ND	0.1	1.3	ND	17*	0.4	ND	0.06	0.18	0.07	0.00	0.03	0.29	0.45	0.02	0.01
I010713 MITA	PM0.056	ND	1.4	3.8	0.0	2.7	ND	0.00	0.15	0.40	0.03	0.00	0.02	0.05	0.13	ND	ND
竹東 空品測站 第六次採樣																	
I010829 MIT10	PM0.056-0.1	4.1	3.2	8.7	1.4	3.9	5.7	0.03	0.36	0.34	0.13	0.01	0.15	0.75	2.77	0.03	0.16
I010829 MITA	PM0.056	5.3	7.5	31*	4.5	13*	19*	0.11	1.33	0.68	0.18	0.01	0.27	0.26	1.56	0.02	0.11
I010830 MIT10	PM0.056-0.1	0.1	0.2	6.1	0.4	0.2	ND	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.05	0.29	0.01	0.14
I010830 MITA	PM0.056	ND	ND	0.0	0.0	ND	0.2	0.00	ND	ND	ND	0.00	0.00	0.00	0.02	0.11	
I010831 MIT10	PM0.056-0.1	0.7	1.0	3.7	0.6	1.2	1.8	0.01	0.14	0.24	0.03	0.00	0.05	0.26	0.58	0.01	0.13
I010831 MITA	PM0.056	1.2	1.4	3.4	0.6	0.2	2.9	0.03	0.64	0.41	0.03	0.01	0.02	0.08	0.59	0.02	0.10
竹東 空品測站 第七次採樣																	
I010925 MIT10	PM0.056-0.1	1.3	2.2	2.6	0.5	3.1	4.0	0.01	0.21	0.31	0.05	0.00	0.06	0.15	0.36	0.02	0.05
I010925 MITA	PM0.056	ND	2.5	5.3	0.4	0.6	1.9	0.01	0.31	0.24	0.03	0.00	0.05	0.22	0.38	0.01	0.05
I010926 MIT10	PM0.056-0.1	1.2	ND	1.1	0.4	0.8	5.7	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.03	0.03	0.00	0.02
I010926 MITA	PM0.056	0.1	0.3	3.4	0.3	0.2	5.3	0.01	0.12	0.27	0.02	ND	0.01	0.00	0.08	ND	0.03
I010927 MIT10	PM0.056-0.1	0.6	0.2	2.4	0.1	0.4	0.0	0.00	0.05	0.28	0.02	0.00	0.06	0.01	0.20	0.02	0.02
I010927 MITA	PM0.056	1.0	1.4	1.3	0.3	0.0	2.6	0.01	0.33	0.37	0.03	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.04
竹東 空品測站 第八次採樣																	
I011009 MIT10	PM0.056-0.1	0.4	0.3	3.9	0.6	1.6	9.2	0.01	0.03	0.19	0.03	0.00	0.03	0.14	0.26	0.02	0.01
I011009 MITA	PM0.056	0.5	8.5	4.7	0.6	1.4	11.8	0.01	0.05	0.08	0.06	0.00	0.03	0.10	0.37	0.01	0.00
I011010 MIT10	PM0.056-0.1	1.5	1.1	0.0	0.1	2.4	11.1	0.02	0.09	0.10	0.06	0.00	0.11	0.14	0.49	0.02	0.01
I011010 MITA	PM0.056	0.8	0.2	8.0	1.0	0.8	4.8	0.02	0.04	0.04	0.02	0.00	0.01	0.01	0.68	0.01	0.01
I011011 MIT10	PM0.056-0.1	0.0	0.5	0.9	0.1	1.3	4.9	0.00	0.03	0.08	0.03	0.00	0.02	0.21	0.29	0.00	0.01
I011011 MITA	PM0.056	ND	ND	0.3	ND	0.0	2.2	0.01	0.01	ND	0.01	0.00	ND	ND	0.13	0.01	0.00

註:*數值表疑問數據，可能由於污染。

表 C 續 竹東測站 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																	
1010114 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.39	0.01	0.00	0.17	0.09	0.22	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01
1010114 MITA	PM0.056	0.05*	1.8*	0.11*	0.00*	1.6*	0.16*	1.2*	0.06*	0.01*	0.06*	0.28*	0.01*	0.01*	0.10*	0.01*	0.10*
1010115 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.07	0.01	0.00	0.09	0.04	0.19	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
1010115 MITA	PM0.056	ND	0.03	ND	0.00	0.02	0.02	0.16	0.00	0.00	0.01	ND	ND	ND	0.02	0.00	0.01
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1010224 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.28	0.01	0.00	0.07	0.11	0.08	0.02	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	ND	0.00	0.01
1010224 MITA	PM0.056	0.01	0.19	0.00	0.00	0.05	0.02	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	ND	0.00	ND	0.00	0.00
1010225 MIT10	PM0.056-0.1	0.02	0.58	0.07	0.00	0.21	0.16	0.02	0.03	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
1010225 MITA	PM0.056	0.01	0.12	0.01	0.00	0.07	0.04	ND	0.01	0.00	0.01	ND	0.00	0.00	ND	0.00	0.00
1010226 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.11	0.02	0.00	0.06	0.09	0.02	0.01	0.00	0.03	ND	0.00	0.00	ND	0.00	0.00
1010226 MITA	PM0.056	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.03	ND	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	ND	0.00	0.00
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1010521 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.10	0.01	0.00	0.15	0.05	0.26	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
1010521 MITA	PM0.056	0.00	0.02	0.01	0.00	0.13	0.02	0.27	0.01	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1010522 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.05	0.01	0.00	0.09	0.07	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010522 MITA	PM0.056	0.00	0.00	0.02	0.00	0.10	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
1010523 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.08	0.03	0.00	0.21	0.08	0.12	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
1010523 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.02	0.00	0.13	0.02	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
竹東 空品測站 第四次採樣																	
1010624 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.02	0.01	0.00	0.10	0.05	0.25	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010624 MITA	PM0.056	0.00	0.02	0.31	0.00	0.03	ND	0.29	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	ND
1010625 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.05	0.01	0.00	0.17	0.08	0.31	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010625 MITA	PM0.056	0.00	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.13	0.00	0.00	0.01	ND	0.00	0.00	ND	0.00	0.00
1010626 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.05	0.01	0.00	0.18	0.11	0.29	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010626 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.01	0.00	0.06	0.03	0.71	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1010711 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.04	0.01	0.00	0.11	0.09	0.22	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010711 MITA	PM0.056	0.02	0.04	0.01	0.00	0.11	0.02	0.11	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
1010712 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.03	0.01	0.00	0.14	0.06	0.05	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
1010712 MITA	PM0.056	0.00	0.02	0.01	0.00	0.08	0.01	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1010713 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.04	0.02	0.00	0.28	0.07	0.04	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
1010713 MITA	PM0.056	0.00	0.03	0.00	ND	0.05	0.01	0.03	0.01	0.00	ND	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
竹東 空品測站 第六次採樣																	
1010829 MIT10	PM0.056-0.1	0.02	0.22	0.03	0.00	0.46	0.07	0.19	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
1010829 MITA	PM0.056	0.01	0.09	0.02	0.00	0.29	0.04	0.05	0.01	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05
1010830 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.03	0.01	0.00	0.09	0.02	0.09	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010830 MITA	PM0.056	0.00	0.00	0.00	ND	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	ND	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1010831 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.14	0.02	0.00	0.69	0.01	0.04	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1010831 MITA	PM0.056	0.00	0.10	0.00	ND	0.19	ND	0.04	0.01	0.00	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02
竹東 空品測站 第七次採樣																	
1010925 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.03	0.01	0.00	0.14	0.03	0.10	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
1010925 MITA	PM0.056	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	ND	0.00	0.00	0.01
1010926 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	ND	0.00	ND	ND	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1010926 MITA	PM0.056	0.00	0.01	ND	0.00	0.03	ND	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	ND	0.00	0.00	0.00	0.00
1010927 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.02	0.01	0.00	0.05	0.05	0.12	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1010927 MITA	PM0.056	ND	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.05	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
竹東 空品測站 第八次採樣																	
1011009 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.02	0.02	0.00	0.09	0.09	0.14	0.00	ND	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1011009 MITA	PM0.056	0.00	0.02	0.01	0.00	0.05	0.02	0.11	0.00	ND	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1011010 MIT10	PM0.056-0.1	0.01	0.02	0.02	0.00	0.20	0.14	0.13	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1011010 MITA	PM0.056	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.02	0.01	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
1011011 MIT10	PM0.056-0.1	0.00	0.02	0.01	0.00	0.09	0.10	0.17	0.00	ND	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1011011 MITA	PM0.056	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.08	0.00	ND	0.02	0.00	0.00	0.00	ND	0.00	0.00

註:*數值表疑問數據，可能由於污染。

表 D 新莊測站 Dichot 標本的金屬元素分析結果(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																	
1010103 D1TC	PM2.5-10	84	140	184	34	30	157	0.99	5.75	24.53	2.26	0.13	0.66	2.88	5.64	0.30	0.22
1010103 D1TF	PM2.5	54	158	97	21	213	51	0.65	4.51	10.94	16.04	0.19	3.11	5.76	29.32	0.59	0.35
1010104 D1TC	PM2.5-10	318	353	748	109	167	441	2.69	12.80	30.73	7.52	0.20	2.71	5.57	12.43	0.46	0.23
1010104 D1TF	PM2.5	51	137	103	23	192	93	0.66	4.31	8.07	12.69	0.11	2.32	5.13	28.54	0.36	0.43
新莊 空品測站 第二次採樣																	
1010202 D1TC	PM2.5-10	34	126	156	25	21	84	0.51	3.72	9.07	2.19	0.08	1.39	2.90	2.59	0.16	0.03
1010202 D1TF	PM2.5	17	60	66	12	38	14	0.43	2.50	3.42	5.32	0.05	1.15	2.43	6.95	0.12	0.11
1010203 D1TC	PM2.5-10	41	113	56	20	20	99	0.51	5.33	11.04	1.45	0.10	0.48	3.08	2.70	0.19	0.19
1010203 D1TF	PM2.5	12	85	31	8	45	9	0.56	3.45	3.81	6.33	0.09	1.60	3.12	13.78	0.17	0.07
1010204 D1TC	PM2.5-10	216	343	537	84	146	314	2.57	16.93	33.44	5.89	0.32	2.13	11.12	17.02	0.54	0.32
1010204 D1TF	PM2.5	42	145	122	32	290	37	4.67	15.80	8.78	11.41	0.34	6.37	11.12	35.89	0.50	0.32
新莊 空品測站 第三次採樣																	
1010312 D1TC	PM2.5-10	13	24	59	9	8	23	0.17	1.16	3.22	0.21	0.03	0.05	1.00	0.32	0.20	ND
1010312 D1TF	PM2.5	99	49	53	9	28	7	0.13	1.02	2.82	4.20	0.07	2.22	1.68	4.33	0.18	0.04
1010313 D1TC	PM2.5-10	22	33	81	14	13	24	0.18	1.92	5.26	0.47	0.05	0.46	1.63	0.85	0.11	0.01
1010313 D1TF	PM2.5	10	33	31	4	16	4	0.07	0.77	3.24	3.46	0.06	1.10	1.33	6.20	0.11	0.01
1010314 D1TC	PM2.5-10	209	217	188	43	70	111	1.34	13.04	30.92	4.64	0.29	2.98	5.78	9.81	4.65*	0.11
1010314 D1TF	PM2.5	58	111	74	14	84	24	0.45	5.53	8.87	14.42	0.39	6.66	7.40	25.63	0.87	0.19
新莊 空品測站 第四次採樣																	
1010410 D1TC	PM2.5-10	118	106	435	61	56	106	0.77	4.49	14.07	2.27	0.10	1.01	2.43	4.27	0.20	0.02
1010410 D1TF	PM2.5	88	13	40	3	8	2	0.07	0.32	0.78	1.10	0.02	0.67	0.54	2.07	0.09	1.42
1010411 D1TC	PM2.5-10	290	286	558	101	126	237	2.36	8.75	34.95	6.45	0.45	3.68	5.74	9.81	0.35	2.21
1010411 D1TF	PM2.5	143	151	240	45	137	54	1.21	5.24	10.15	10.15	0.59	9.67	11.22	35.86	0.71	0.41
新莊 空品測站 第五次採樣																	
1010821 D1TC	PM2.5-10	354	295	882	158	130	416	2.47	12.11	41.86	4.89	0.23	1.68	4.31	11.55	0.35	0.68
1010821 D1TF	PM2.5	21	54	187	20	33	29	0.28	2.37	5.40	5.49	0.06	1.34	1.76	16.13	0.14	0.66
1010822 D1TC	PM2.5-10	66	67	361	44	47	102	0.69	5.68	20.74	0.98	0.12	0.92	2.24	4.92	0.23	1.18
1010822 D1TF	PM2.5	20	67	272	32	37	27	0.33	3.06	7.36	6.44	0.08	1.82	2.48	14.24	0.29	1.20
新莊 空品測站 第六次採樣																	
1010917 D1TC	PM2.5-10	437	610	1181	213	233	637	5.89	15.20	49.85	12.26	0.48	3.21	6.91	26.94	0.74	0.40
1010917 D1TF	PM2.5	86	229	236	65	217	61	1.27	5.41	11.45	19.86	0.16	3.63	10.77	76.10	1.03	0.88
1010918 D1TC	PM2.5-10	578	724	693	208	217	831	6.47	18.80	68.37	14.38	0.61	3.18	6.57	31.83	0.66	0.22
1010918 D1TF	PM2.5	105	295	171	52	319	75	1.43	6.19	17.70	28.12	0.25	7.05	12.48	112.1	1.21	1.30
1010919 D1TC	PM2.5-10	41	70	92	17	29	62	0.55	3.02	13.86	0.54	0.16	0.50	1.63	4.63	0.18	0.10
1010919 D1TF	PM2.5	45	189	73	20	160	23	0.55	2.99	8.52	23.95	0.21	8.54	6.90	47.87	2.38	0.60
新莊 空品測站 第七次採樣																	
1011022 D1TC	PM2.5-10	695	718	758	233	262	1775	6.85	28.21	105.50	13.31	0.54	4.90	11.79	43.71	0.93	0.15
1011022 D1TF	PM2.5	120	308	322	52	349	195	1.71	10.00	29.44	31.93	0.42	11.43	11.42	93.84	1.36	0.44
1011023 D1TC	PM2.5-10	205	162	527	95	120	490	1.92	3.20	22.82	2.91	0.13	0.47	1.67	2.89	0.15	0.04
1011023 D1TF	PM2.5	117	144	235	50	128	123	0.87	2.44	10.98	9.39	0.08	1.37	2.90	21.18	0.18	0.07
1011024 D1TC	PM2.5-10	546	424	819	194	235	1374	4.54	7.47	45.15	7.95	0.36	1.16	3.03	9.99	0.23	0.04
1011024 D1TF	PM2.5	76	105	161	28	117	90	0.59	1.19	6.32	10.44	0.05	1.02	2.21	16.16	0.19	0.06
1011025 D1TC	PM2.5-10	465	373	487	134	210	1011	3.49	5.73	43.57	5.81	0.55	1.16	2.83	5.73	0.21	0.02
1011025 D1TF	PM2.5	126	170	273	56	135	167	0.93	2.57	9.61	16.23	0.10	1.90	3.56	24.34	0.25	0.09
新莊 空品測站 第七次採樣																	
PM2.5	Mean	68	132	147	29	134	57	0.89	4.19	8.82	12.47	0.18	3.84	5.48	32.13	0.57	0.46
	S.D.	43	83	94	19	106	55	1.03	3.63	6.37	8.54	0.16	3.35	4.07	30.55	0.59	0.45
PM2.5-10	Mean	249	273	463	94	113	437	2.37	9.12	32.05	5.07	0.26	1.72	4.37	10.93	0.34	0.34
	S.D.	213	220	327	75	88	493	2.16	7.01	24.59	4.40	0.19	1.35	3.07	11.55	0.23	0.55

註:*數值表疑問數據，可能由於污染。

表 D 續 新莊測站 Dichot 標本的金屬元素分析結果(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																	
1010103 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.34	0.30	0.01	1.45	0.53	1.75	0.10	0.06	0.11	0.69	0.15	0.01	0.22	0.01	0.21
1010103 D1TF	PM2.5	0.43	1.81	1.44	0.18	22.28	1.72	3.58	1.27	0.03	0.50	0.37	0.03	0.16	0.87	0.11	0.68
1010104 D1TC	PM2.5-10	0.09	1.04	0.64	0.04	5.65	0.91	2.45	0.36	0.12	0.15	1.44	0.12	0.03	0.59	0.04	0.56
1010104 D1TF	PM2.5	0.32	1.29	1.01	0.18	22.45	1.96	0.31	1.15	0.02	0.76	0.38	0.05	0.14	0.82	0.14	0.57
新莊 空品測站 第二次採樣																	
1010202 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.34	0.30	0.00	1.35	0.30	4.22	0.04	0.01	ND	0.56	0.03	0.01	0.10	0.01	0.13
1010202 D1TF	PM2.5	0.10	0.70	0.23	0.02	4.94	1.32	0.94	0.21	0.00	0.14	0.18	0.01	0.02	0.18	0.02	0.15
1010203 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.40	0.37	0.00	0.78	0.26	1.09	0.02	0.02	0.07	0.68	0.03	0.00	0.10	0.00	0.18
1010203 D1TF	PM2.5	0.11	0.82	0.48	0.01	5.78	0.93	1.22	0.24	0.00	0.06	0.25	0.01	0.03	0.16	0.01	0.16
1010204 D1TC	PM2.5-10	0.08	1.88	1.20	0.01	7.30	1.34	4.13	0.16	0.11	0.09	2.65	0.13	0.02	0.49	0.03	0.62
1010204 D1TF	PM2.5	0.40	4.28	2.04	0.07	22.59	7.04	3.07	0.73	0.02	0.32	0.79	0.02	0.10	0.41	0.03	0.78
新莊 空品測站 第三次採樣																	
1010312 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.12	0.08	ND	0.70	0.19	0.78	0.00	0.00	0.03	0.19	0.01	0.00	0.02	ND	0.01
1010312 D1TF	PM2.5	0.06	0.37	0.23	0.02	3.16	0.87	1.29	0.19	0.01	0.08	0.12	0.00	0.03	0.10	0.01	0.11
1010313 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.25	0.19	0.00	0.46	0.20	1.24	0.02	0.02	0.01	0.26	0.01	0.00	0.03	ND	0.03
1010313 D1TF	PM2.5	0.06	1.13	0.23	0.01	3.34	0.72	0.92	0.09	0.00	0.05	0.16	ND	0.02	0.05	0.00	0.04
1010314 D1TC	PM2.5-10	0.06	1.03	0.86	0.02	7.89	1.39	4.43	0.13	0.08	0.08	2.53	0.12	0.02	0.24	0.01	0.27
1010314 D1TF	PM2.5	0.31	2.28	1.66	0.12	17.34	5.00	2.61	0.46	0.03	0.18	0.42	0.00	0.10	0.30	0.03	0.52
新莊 空品測站 第四次採樣																	
1010410 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.47	0.35	0.05	2.23	0.50	1.64	0.11	0.02	0.05	0.57	0.04	0.01	0.20	0.01	0.14
1010410 D1TF	PM2.5	0.02	0.13	0.10	0.05	1.18	1.71	1.45	0.16	0.00	0.09	0.04	ND	0.01	0.04	0.00	0.03
1010411 D1TC	PM2.5-10	0.11	1.56	1.09	0.05	4.84	1.85	8.46	0.15	0.14	0.14	2.30	0.15	0.03	0.59	0.03	0.30
1010411 D1TF	PM2.5	0.69	5.71	4.02	0.18	28.64	6.56	3.00	1.15	0.06	0.94	0.84	0.05	0.12	0.59	0.09	0.51
新莊 空品測站 第五次採樣																	
1010821 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.77	0.60	0.00	2.78	0.65	3.56	0.06	0.18	0.04	1.52	0.16	0.02	0.57	0.03	0.49
1010821 D1TF	PM2.5	0.15	0.58	0.54	0.00	1.80	0.86	2.23	0.10	0.01	0.05	0.18	ND	0.02	0.09	0.00	0.10
1010822 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.43	0.26	0.00	2.00	0.33	3.31	0.03	0.02	0.04	0.49	0.03	0.01	0.13	0.00	0.20
1010822 D1TF	PM2.5	0.10	0.74	0.46	0.01	2.87	0.67	3.20	0.17	0.01	0.08	0.27	ND	0.04	0.11	0.00	0.16
新莊 空品測站 第六次採樣																	
1010917 D1TC	PM2.5-10	0.13	1.11	0.79	0.06	7.32	1.52	6.79	0.39	0.23	0.18	2.91	0.40	0.04	1.27	0.09	0.76
1010917 D1TF	PM2.5	0.82	4.77	2.13	0.28	37.37	4.45	4.99	2.34	0.04	1.67	0.84	0.09	0.18	1.78	0.32	0.66
1010918 D1TC	PM2.5-10	0.15	1.06	0.80	0.08	9.77	1.73	7.10	0.40	0.36	0.30	3.53	0.44	0.04	1.36	0.11	0.94
1010918 D1TF	PM2.5	1.02	4.27	2.39	0.46	58.68	5.65	9.53	3.21	0.05	2.33	1.00	0.11	0.28	2.55	0.48	0.95
1010919 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.20	0.20	0.00	ND	0.88	3.91	0.02	0.03	0.04	0.43	0.08	0.02	0.12	0.00	0.09
1010919 D1TF	PM2.5	0.56	2.33	1.35	0.24	30.79	2.89	10.07	1.73	0.02	1.12	0.42	0.05	0.18	1.23	0.20	0.45
新莊 空品測站 第七次採樣																	
1011022 D1TC	PM2.5-10	0.12	1.65	1.63	0.03	8.72	2.20	8.87	0.35	0.32	0.14	3.84	0.57	0.04	1.23	0.12	1.14
1011022 D1TF	PM2.5	0.70	5.16	6.52	0.13	32.41	8.11	9.73	1.65	0.04	0.89	0.88	0.16	0.17	1.08	0.13	0.73
1011023 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.28	0.20	0.00	1.57	1.20	2.28	0.11	0.08	0.06	0.56	0.19	0.02	0.52	0.05	0.16
1011023 D1TF	PM2.5	0.17	1.79	0.38	0.10	8.95	2.05	1.41	0.87	0.03	0.34	0.35	0.04	0.07	0.61	0.11	0.22
1011024 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.69	0.31	0.02	2.29	1.26	2.63	0.18	0.21	0.11	1.57	0.38	0.02	1.11	0.11	0.41
1011024 D1TF	PM2.5	0.15	1.39	0.37	0.06	6.81	2.27	1.55	0.63	0.02	0.32	0.26	0.08	0.09	0.46	0.08	0.13
1011025 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.21	0.27	0.01	1.02	1.59	3.38	0.11	0.20	0.09	1.38	0.31	0.03	1.05	0.09	0.33
1011025 D1TF	PM2.5	0.24	2.73	0.63	0.07	11.24	2.11	1.98	0.84	0.04	0.24	0.41	0.04	0.09	0.57	0.09	0.22
新莊 空品測站 第七次採樣																	
PM2.5	Mean	0.34	2.22	1.38	0.12	16.98	2.99	3.32	0.90	0.02	0.53	0.43	0.05	0.10	0.63	0.10	0.38
	S.D.	0.29	1.77	1.60	0.12	15.52	2.38	3.08	0.85	0.02	0.62	0.29	0.04	0.07	0.66	0.12	0.29
PM2.5-10	Mean	0.05	0.73	0.55	0.02	3.78	0.99	3.79	0.14	0.12	0.10	1.48	0.18	0.02	0.52	0.04	0.37
	S.D.	0.05	0.54	0.42	0.02	3.15	0.63	2.43	0.13	0.11	0.07	1.16	0.17	0.01	0.46	0.04	0.31

表 E 中山測站 Dichot 標本的金屬元素分析結果(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																	
1010109 D1TC	PM2.5-10	77	126	747	56	45	121	0.90	5.86	10.41	2.19	0.04	0.36	5.09	3.30	0.33	0.08
1010109 D1TF	PM2.5	82	123	188	36	174	65	0.67	6.34	6.75	5.76	0.05	1.44	5.79	11.86	0.38	0.59
1010110 D1TC	PM2.5-10	85	143	592	56	32	129	0.94	6.58	9.32	2.56	0.05	0.56	3.29	3.76	0.25	0.28
1010110 D1TF	PM2.5	130	228	265	47	345	153	1.75	9.33	11.73	15.79	0.12	2.44	8.47	24.44	0.62	0.99
中山 空品測站 第二次採樣																	
1010213 D1TC	PM2.5-10	185	404	202	51	80	303	1.77	17.79	36.58	5.96	0.21	1.85	13.29	12.23	0.81	0.15
1010213 D1TF	PM2.5	80	179	154	31	150	141	1.61	11.40	10.54	10.41	0.34	6.15	9.47	33.04	0.98	0.43
1010214 D1TC	PM2.5-10	134	304	259	51	70	313	1.63	14.10	26.42	4.66	0.18	1.83	12.74	13.81	0.82	0.10
1010214 D1TF	PM2.5	21	86	82	14	55	37	0.66	4.14	3.68	4.93	0.11	3.01	5.34	17.09	0.53	0.19
1010215 D1TC	PM2.5-10	29	67	55	12	10	67	0.33	3.42	4.20	0.89	0.02	0.28	3.55	1.59	0.19	0.08
1010215 D1TF	PM2.5	10	52	47	8	21	20	0.20	3.15	1.93	1.93	0.02	0.52	2.77	3.85	0.20	0.08
中山 空品測站 第三次採樣																	
1010320 D1TC	PM2.5-10	242	220	464	104	98	205	1.90	10.27	17.25	3.64	0.13	0.94	5.28	8.29	0.50	ND
1010320 D1TF	PM2.5	80	73	177	31	87	23	0.44	3.05	4.88	4.72	0.12	2.14	3.52	18.70	0.32	1.52
1010321 D1TC	PM2.5-10	420	405	471	118	155	336	2.67	19.43	32.29	6.64	0.23	1.84	11.90	14.36	0.81	0.09
1010321 D1TF	PM2.5	96	131	182	36	161	41	0.82	5.89	7.39	9.97	0.21	4.28	6.90	26.87	0.55	0.24
中山 空品測站 第四次採樣																	
1010427 D1TC	PM2.5-10	196	213	148	47	56	247	1.12	11.21	16.22	3.31	0.11	0.80	6.41	4.16	0.41	0.24
1010427 D1TF	PM2.5	15	29	39	5	19	11	0.16	1.80	2.03	1.53	0.03	0.69	1.47	3.34	0.15	0.05
1010501 D1TC	PM2.5-10	188	231	200	59	59	271	1.37	9.42	16.20	4.09	0.11	0.88	6.48	5.59	0.42	0.24
1010501 D1TF	PM2.5	29	54	83	11	32	17	0.23	2.50	2.66	2.91	0.06	1.05	2.20	6.74	0.23	0.08
中山 空品測站 第五次採樣																	
1010606 D1TC	PM2.5-10	380	338	627	249	67	352	1.98	13.05	24.48	5.30	0.21	1.34	9.76	14.32	0.63	0.10
1010606 D1TF	PM2.5	180	115	381	63	136	66	0.51	5.14	5.64	4.95	0.15	3.41	5.00	27.62	0.41	0.19
1010607 D1TC	PM2.5-10	385	595	767	323	173	570	3.34	21.85	47.99	9.83	0.38	3.25	17.68	26.08	1.22	0.13
1010607 D1TF	PM2.5	168	201	282	89	97	95	0.89	8.66	11.13	10.38	0.25	7.88	13.64	53.17	0.92	0.34
1010608 D1TC	PM2.5-10	390	357	301	163	117	345	1.81	14.69	25.31	5.09	0.20	1.24	12.22	9.61	0.75	0.10
1010608 D1TF	PM2.5	232	218	267	114	85	211	1.15	10.57	9.71	7.96	0.16	3.21	10.30	39.50	0.81	0.19
中山 空品測站 第六次採樣																	
1010703 D1TC	PM2.5-10	327	426	659	267	131	636	2.42	13.08	39.06	6.91	0.26	1.75	11.60	39.79	0.69	0.12
1010703 D1TF	PM2.5	230	140	462	72	79	174	0.61	5.30	8.11	6.37	0.17	3.89	6.92	29.99	0.54	0.56
1010705 D1TC	PM2.5-10	521	551	802	337	170	661	3.13	18.06	53.45	8.41	0.28	1.86	13.95	23.45	0.82	0.10
1010705 D1TF	PM2.5	175	152	473	77	115	166	0.65	4.99	8.97	7.73	0.22	5.34	7.79	39.01	0.74	0.19
1010706 D1TC	PM2.5-10	357	485	499	250	179	605	2.40	14.25	41.11	7.37	0.26	2.03	14.24	22.55	0.76	0.38
1010706 D1TF	PM2.5	152	146	329	59	73	155	0.64	5.45	8.77	9.37	0.18	4.16	7.09	36.66	0.71	0.34
中山 空品測站 第七次採樣																	
1010814 D1TC	PM2.5-10	267	371	675	135	93	302	1.76	11.10	28.02	4.66	0.13	0.82	7.63	5.85	0.43	0.57
1010814 D1TF	PM2.5	21	61	199	22	35	29	0.31	3.05	3.48	1.84	0.03	0.72	2.39	5.48	0.20	0.84
1010815 D1TC	PM2.5-10	163	245	926	145	79	264	1.63	8.97	22.31	3.27	0.08	0.38	6.19	4.72	0.45	0.90
1010815 D1TF	PM2.5	14	52	354	41	39	45	0.38	2.95	2.74	1.32	0.02	0.45	1.94	4.08	0.12	0.62
1010816 D1TC	PM2.5-10	156	253	513	98	68	264	1.64	12.09	20.92	3.23	0.11	0.99	7.54	8.67	0.45	1.10
1010816 D1TF	PM2.5	31	96	335	41	64	49	0.50	4.71	5.67	4.97	0.09	2.10	3.91	17.11	0.35	1.22
中山 空品測站 第八次採樣																	
1010911 D1TC	PM2.5-10	165	307	296	65	67	259	1.53	12.20	20.18	3.98	0.15	1.19	8.99	8.35	0.58	0.18
1010911 D1TF	PM2.5	53	80	102	12	46	8	0.25	3.03	4.15	3.99	0.07	1.94	4.31	16.58	0.37	0.20
1010912 D1TC	PM2.5-10	58	147	117	22	52	71	0.63	3.51	12.68	2.27	0.10	0.86	5.86	5.49	0.37	0.31
1010912 D1TF	PM2.5	56	106	97	16	76	17	0.40	3.47	5.94	5.77	0.13	3.97	7.32	24.92	0.51	0.38
1010913 D1TC	PM2.5-10	88	706	424	65	65	131	1.06	9.27	13.92	5.04	0.18	1.22	8.09	7.33	0.76	0.16
1010913 D1TF	PM2.5	18	113	94	10	31	3	0.14	1.78	2.55	2.25	0.07	1.16	4.02	9.59	0.49	0.29
中山 空品測站 第九次採樣																	
1011016 D1TC	PM2.5-10	125	199	1142	105	140	259	1.74	5.53	18.33	3.60	0.10	0.69	6.19	5.22	0.34	0.03
1011016 D1TF	PM2.5	93	146	469	80	212	92	0.90	3.29	8.08	7.57	0.13	2.85	6.42	32.38	0.68	0.09
1011017 D1TC	PM2.5-10	566	709	2732	367	422	2757	7.97	16.90	78.14	14.94	0.35	1.86	9.12	18.34	0.59	0.05
1011017 D1TF	PM2.5	133	199	442	85	245	311	1.48	4.57	10.89	12.24	0.11	1.86	5.48	38.84	0.56	0.12
1011018 D1TC	PM2.5-10	348	550	2193	301	241	1524	4.95	13.03	41.64	8.08	0.20	1.04	9.25	12.11	0.58	0.04
1011018 D1TF	PM2.5	51	149	340	51	133	168	0.74	3.91	5.65	6.54	0.08	2.16	4.88	24.23	0.43	0.38
1011019 D1TC	PM2.5-10	139	225	828	128	88	420	1.72	6.91	15.94	2.91	0.08	0.37	5.28	4.15	0.30	ND
1011019 D1TF	PM2.5	42	124	241	38	103	91	0.52	3.79	4.04	5.36	0.09	1.52	3.89	16.19	0.24	0.42
PM2.5	Mean	88	122	243	44	104	88	0.66	4.89	6.28	6.26	0.12	2.73	5.65	22.45	0.48	0.42
	S.D.	69	55	140	30	78	78	0.44	2.59	3.10	3.64	0.08	1.85	2.88	13.40	0.24	0.37
PM2.5-10	Mean	240	343	665	143	110	456	2.09	11.70	26.90	5.15	0.17	1.21	8.87	11.32	0.57	0.24
	S.D.	148	177	611	108	84	562	1.55	4.89	16.53	2.98	0.09	0.69	3.73	8.94	0.24	0.27

表 E 續 中山測站 Dichot 標本的金屬元素分析結果(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																	
1010109 DITC	PM2.5-10	0.03	0.54	0.83	0.01	1.01	0.39	0.51	0.13	0.03	0.07	0.66	0.04	0.01	0.24	0.01	0.21
1010109 DITF	PM2.5	0.19	0.93	0.64	0.10	9.07	2.62	1.00	1.07	0.02	0.47	0.49	0.03	0.11	0.68	0.07	0.61
1010110 DITC	PM2.5-10	0.01	0.40	0.48	ND	ND	0.53	0.59	0.10	0.03	0.09	0.59	0.04	0.01	0.21	0.01	0.21
1010110 DITF	PM2.5	0.48	1.64	1.37	0.27	33.68	4.28	1.89	2.98	0.04	1.03	0.80	0.05	0.19	1.45	0.17	1.00
中山 空品測站 第二次採樣																	
1010213 DITC	PM2.5-10	0.07	1.41	1.73	0.02	3.13	1.42	3.47	0.21	0.09	0.05	3.94	0.14	0.02	0.54	0.03	0.66
1010213 DITF	PM2.5	0.50	4.27	2.91	0.15	22.18	9.50	3.16	1.23	0.03	0.64	1.03	0.06	0.13	0.69	0.09	0.86
1010214 DITC	PM2.5-10	0.09	1.76	1.96	0.02	3.29	1.48	3.84	0.17	0.07	0.13	2.66	0.11	0.02	0.45	0.02	0.50
1010214 DITF	PM2.5	0.24	1.61	1.51	0.08	10.72	5.42	1.89	0.62	0.01	0.36	0.57	0.02	0.08	0.34	0.05	0.37
1010215 DITC	PM2.5-10	0.02	0.41	0.46	0.00	0.63	0.25	1.27	0.06	0.02	0.03	0.60	0.02	0.00	0.07	0.00	0.11
1010215 DITF	PM2.5	0.05	0.64	0.43	0.02	2.57	0.91	0.35	0.14	0.01	ND	0.38	0.01	0.02	0.12	0.01	0.14
中山 空品測站 第三次採樣																	
1010320 DITC	PM2.5-10	0.05	0.82	0.91	0.02	2.80	0.62	1.87	0.12	0.07	0.07	1.76	0.07	0.01	0.32	0.02	0.21
1010320 DITF	PM2.5	0.26	1.91	0.85	0.09	10.48	2.39	1.12	0.50	0.02	0.21	0.46	ND	0.04	0.33	0.05	0.24
1010321 DITC	PM2.5-10	0.09	1.31	1.62	0.03	5.16	1.08	3.20	0.15	0.12	0.10	2.91	0.12	0.02	0.56	0.04	0.38
1010321 DITF	PM2.5	0.44	2.97	1.81	0.17	17.72	5.37	2.14	0.80	0.03	0.47	0.72	0.01	0.07	0.53	0.07	0.40
中山 空品測站 第四次採樣																	
1010427 DITC	PM2.5-10	0.03	0.78	0.96	0.01	1.78	0.44	1.90	0.04	0.12	0.04	1.64	0.07	0.00	0.28	0.01	0.27
1010427 DITF	PM2.5	0.05	0.48	0.38	0.01	1.55	0.83	0.82	0.12	0.01	0.08	0.32	0.02	0.01	0.07	0.00	0.05
1010501 DITC	PM2.5-10	0.03	0.75	0.82	0.01	1.83	0.47	2.11	0.05	0.09	0.04	1.46	0.07	0.01	0.29	0.02	0.25
1010501 DITF	PM2.5	0.10	0.85	0.61	0.02	3.19	1.16	0.75	0.15	0.01	0.12	0.38	0.00	0.02	0.12	0.01	0.09
中山 空品測站 第五次採樣																	
1010606 DITC	PM2.5-10	0.05	0.97	1.23	0.01	2.79	0.94	2.69	0.07	0.10	0.01	1.80	0.11	0.01	0.38	0.02	0.52
1010606 DITF	PM2.5	0.21	1.49	1.06	0.04	8.42	6.37	1.45	0.34	0.02	0.28	0.55	0.03	0.04	0.21	0.02	0.27
1010607 DITC	PM2.5-10	0.13	2.06	2.35	0.02	9.28	2.30	5.47	0.21	0.16	0.08	4.01	0.23	0.04	0.82	0.04	0.93
1010607 DITF	PM2.5	0.77	4.06	2.59	0.10	23.35	15.68	3.51	0.97	0.05	0.80	1.05	0.05	0.10	0.44	0.03	0.54
1010608 DITC	PM2.5-10	0.06	1.39	1.39	0.00	2.03	0.93	3.54	0.06	0.13	0.07	2.51	0.13	0.02	0.50	0.02	0.59
1010608 DITF	PM2.5	0.24	2.16	2.09	0.04	12.83	2.21	2.49	0.58	0.10	0.29	1.09	0.04	0.05	0.36	0.02	0.49
中山 空品測站 第六次採樣																	
1010703 DITC	PM2.5-10	0.07	1.18	1.31	0.06	3.13	1.69	4.33	0.11	0.11	0.05	2.38	0.16	0.02	0.63	0.03	0.57
1010703 DITF	PM2.5	0.28	2.41	1.14	0.06	7.91	6.29	1.44	0.46	0.03	0.32	0.74	0.04	0.05	0.29	0.02	0.29
1010705 DITC	PM2.5-10	0.09	1.71	1.59	0.04	3.18	1.53	3.35	0.18	0.18	0.09	2.98	0.19	0.03	0.85	0.05	0.82
1010705 DITF	PM2.5	0.33	2.57	2.25	0.10	10.22	10.57	1.03	0.73	0.03	0.18	0.79	0.05	0.08	0.40	0.06	0.41
1010706 DITC	PM2.5-10	0.08	1.22	1.29	0.01	3.43	1.35	3.92	0.26	0.14	0.04	2.50	0.17	0.02	0.72	0.04	0.64
1010706 DITF	PM2.5	0.35	3.22	1.44	0.06	13.19	7.21	1.40	0.69	0.03	0.42	0.76	0.04	0.07	0.34	0.04	0.36
中山 空品測站 第七次採樣																	
1010814 DITC	PM2.5-10	0.03	0.87	1.01	0.00	1.49	0.61	2.17	0.04	0.10	0.09	1.92	0.14	0.01	0.44	0.02	0.44
1010814 DITF	PM2.5	0.03	0.45	0.35	0.00	2.48	1.85	0.93	0.06	0.01	0.07	0.44	0.00	0.01	0.10	0.00	0.11
1010815 DITC	PM2.5-10	0.04	0.94	0.76	0.00	0.75	0.33	1.81	0.03	0.06	0.04	1.46	0.09	0.01	0.27	0.01	0.33
1010815 DITF	PM2.5	0.03	0.43	0.27	0.00	1.01	0.55	0.62	0.05	0.01	0.04	0.26	ND	0.00	0.11	0.00	0.10
1010816 DITC	PM2.5-10	0.06	1.24	1.01	0.00	2.09	0.53	2.02	0.06	0.07	0.05	2.52	0.08	0.01	0.24	0.01	0.44
1010816 DITF	PM2.5	0.24	2.20	0.89	0.03	6.07	2.64	1.37	0.29	0.01	0.24	0.58	ND	0.03	0.22	0.01	0.23
中山 空品測站 第八次採樣																	
1010911 DITC	PM2.5-10	0.04	1.09	1.34	0.03	1.74	0.62	2.49	0.04	0.08	0.02	1.99	0.12	0.01	0.35	0.02	0.49
1010911 DITF	PM2.5	0.15	1.52	0.91	0.03	3.95	3.16	1.43	0.21	0.01	0.18	0.51	0.03	0.02	0.14	0.01	0.12
1010912 DITC	PM2.5-10	0.03	0.74	0.80	0.04	0.93	0.90	1.95	0.03	0.03	0.08	1.05	0.08	0.01	0.24	0.02	0.14
1010912 DITF	PM2.5	0.23	2.12	1.32	0.09	7.08	4.34	1.77	0.37	0.02	0.45	0.61	0.03	0.04	0.25	0.02	0.19
1010913 DITC	PM2.5-10	0.05	1.07	1.07	0.01	1.38	0.67	3.76	0.08	0.06	0.05	2.05	0.07	0.01	0.25	0.01	0.37
1010913 DITF	PM2.5	0.07	0.70	0.44	0.02	2.59	2.38	1.87	0.43	0.00	0.24	0.40	0.02	0.18	0.12	0.01	0.10
中山 空品測站 第九次採樣																	
1011016 DITC	PM2.5-10	0.03	0.32	0.71	0.01	1.20	1.02	3.11	0.40	0.08	0.16	1.09	0.47	0.01	0.42	0.03	0.22
1011016 DITF	PM2.5	0.41	1.39	1.49	0.15	19.15	4.50	2.02	2.56	0.02	0.57	0.59	0.22	0.10	0.82	0.16	0.42
1011017 DITC	PM2.5-10	0.08	0.97	1.07	0.03	3.83	2.44	5.45	0.26	0.67	0.21	3.19	0.82	0.05	1.57	0.14	0.76
1011017 DITF	PM2.5	0.34	1.20	0.86	0.25	20.01	3.05	2.61	1.04	0.08	0.65	0.69	0.39	0.13	1.08	0.20	0.57
1011018 DITC	PM2.5-10	0.05	0.94	1.12	0.01	3.13	1.36	3.18	0.09	0.28	0.13	2.15	0.45	0.02	0.80	0.07	0.54
1011018 DITF	PM2.5	0.36	6.52	0.57	0.13	13.97	4.05	1.89	0.22	0.03	0.36	0.58	0.06	0.05	0.80	0.19	0.24
1011019 DITC	PM2.5-10	0.02	0.41	0.54	0.01	0.86	0.68	2.38	ND	0.13	0.08	1.17	0.10	0.01	0.26	0.02	0.26
1011019 DITF	PM2.5	0.16	1.88	0.55	0.09	8.18	3.52	0.89	0.35	0.01	0.20	0.50	ND	0.03	0.46	0.10	0.19
PM2.5	Mean	0.26	1.98	1.15	0.08	10.86	4.43	1.59	0.68	0.03	0.36	0.61	0.06	0.07	0.42	0.06	0.34
	S.D.	0.18	1.41	0.73	0.07	8.12	3.47	0.78	0.71	0.02	0.24	0.22	0.09	0.05	0.34	0.06	0.24
PM2.5-10	Mean	0.05	1.01	1.13	0.02	2.54	0.98	2.82	0.12	0.12	0.08	2.04	0.16	0.02	0.47	0.03	0.44
	S.D.	0.03	0.44	0.46	0.02	1.84	0.59	1.28	0.09	0.13	0.05	0.94	0.18	0.01	0.31	0.03	0.22

表 F 竹東測站 Dichot 標本的金屬元素分析結果(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																	
1010114 D1TC	PM2.5-10	165	172	94	32	139	136	0.9	6.9	14.1	5.0	0.11	1.62	4.28	6.21	0.14	0.08
1010114 D1TF	PM2.5	234	177	114	46	247	102	1.2	13.0	13.8	8.6	0.26	7.13	5.24	16.20	0.38	0.18
1010115 D1TC	PM2.5-10	75	55	71	15	33	55	0.4	2.4	5.0	2.0	0.03	0.12	0.84	0.42	0.07	0.02
1010115 D1TF	PM2.5	72	84	71	17	63	68	0.7	3.1	6.3	4.7	0.11	1.96	3.16	13.99	0.21	0.13
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1010224 D1TC	PM2.5-10	171	234	834	94	89	472	2.0	6.3	26.2	5.6	0.17	1.46	3.64	15.54	0.30	ND
1010224 D1TF	PM2.5	49	107	129	19	78	62	0.6	2.7	7.1	9.6	0.24	5.47	4.58	31.09	0.70	3.73
1010225 D1TC	PM2.5-10	584	700	744	129	276	1535	5.5	24.6	82.0	17.1	0.99	4.81	19.07	48.87	0.81	0.30
1010225 D1TF	PM2.5	109	228	163	23	306	180	1.7	8.6	17.7	26.7	0.69	13.65	12.67	94.80	1.79	1.68
1010226 D1TC	PM2.5-10	152	216	581	70	63	350	1.9	6.9	23.1	4.8	0.15	1.22	4.64	12.43	0.20	0.22
1010226 D1TF	PM2.5	36	131	127	19	189	40	0.7	3.7	5.8	12.5	0.26	5.39	7.35	34.84	0.87	0.72
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1010521 D1TC	PM2.5-10	42	26	232	33	22	35	0.4	0.7	2.6	0.7	0.01	0.16	0.07	1.47	0.00	ND
1010521 D1TF	PM2.5	34	19	142	15	24	18	0.2	1.2	2.0	1.8	0.02	0.69	0.75	2.77	0.04	0.06
1010522 D1TC	PM2.5-10	192	118	364	79	64	152	1.1	3.5	13.8	2.8	0.10	0.60	1.36	2.25	0.06	0.04
1010522 D1TF	PM2.5	50	33	138	20	37	23	0.4	1.5	2.8	2.9	0.04	1.21	2.36	4.24	0.10	0.08
1010523 D1TC	PM2.5-10	232	151	485	106	94	204	1.4	4.0	17.5	3.6	0.12	0.66	1.83	5.00	0.17	0.15
1010523 D1TF	PM2.5	56	59	172	26	70	33	0.4	1.8	5.2	5.4	0.08	2.10	3.75	13.03	0.29	0.18
竹東 空品測站 第四次採樣																	
1010624 D1TC	PM2.5-10	528	379	879	414	271	789	3.0	5.6	34.7	8.4	1.14	1.02	2.90	9.93	0.23	0.12
1010624 D1TF	PM2.5	299	136	379	170	141	270	1.6	2.2	10.0	5.1	0.08	1.82	2.95	18.57	0.43	0.17
1010625 D1TC	PM2.5-10	302	313	1125	336	252	418	2.5	4.6	32.6	7.3	0.18	1.12	3.09	11.44	0.25	0.14
1010625 D1TF	PM2.5	345	155	474	207	189	239	1.8	2.7	12.8	6.5	0.13	4.85	4.08	21.24	0.47	0.25
1010626 D1TC	PM2.5-10	380	318	794	368	290	572	3.0	4.3	28.6	7.0	0.14	0.95	2.25	8.96	0.22	0.10
1010626 D1TF	PM2.5	239	118	301	133	147	189	1.3	1.6	9.6	4.8	0.08	2.00	1.80	14.36	0.35	0.35
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1010711 D1TC	PM2.5-10	6*	*-37	*-52	*-22	*-2	39*	-0.16*	-0.10*	-3.9*	-0.44*	-0.02*	0.02*	0.82*	-0.30*	0.01*	0.03*
1010711 D1TF	PM2.5	660	452	612	269	418	447	2.0	6.7	46.2	11.0	0.28	1.93	5.39	24.42	0.42	0.16
1010712 D1TC	PM2.5-10	503	428	380	268	220	1045	2.6	5.3	39.9	8.8	0.25	0.86	2.63	12.18	0.16	ND
1010712 D1TF	PM2.5	311	130	367	86	243	308	0.9	4.0	7.9	5.9	0.09	2.18	3.63	28.08	0.30	1.38
1010713 D1TC	PM2.5-10	615	513	542	340	274	1528	3.5	5.9	47.3	9.9	0.24	1.01	2.80	12.90	0.20	0.07
1010713 D1TF	PM2.5	281	83	300	55	238	159	0.5	1.4	5.7	4.4	0.06	1.57	2.53	15.88	0.26	0.08
竹東 空品測站 第六次採樣																	
1010829 D1TC	PM2.5-10	406	248	501	123	207	321	2.34	8.54	26.61	6.24	0.04	ND	3.47	18.44	ND	1.27
1010829 D1TF	PM2.5	129	699	288	42	250	69	1.02	4.91	9.32	29.09	1.60	98*	16.39	74.35	19.54	2.01
1010830 D1TC	PM2.5-10	205	199	263	116	253	1549	3.11	4.08	21.85	3.68	0.07	0.66	2.20	5.82	0.13	1.20
1010830 D1TF	PM2.5	63	63	208	34	153	121	0.85	3.80	4.60	5.96	0.07	1.63	6.55	24.65	0.31	1.59
1010831 D1TC	PM2.5-10	223	189	174	113	232	1403	3.37	10.94	20.74	3.56	0.07	0.59	32.99	5.10	0.11	0.95
1010831 D1TF	PM2.5	87	54	182	102	438	123	4.12	23.80	4.07	4.08	0.06	1.29	58.23	17.03	0.23	1.63
竹東 空品測站 第七次採樣																	
1010925 D1TC	PM2.5-10	196	166	851	122	105	133	1.64	3.86	16.26	3.53	0.07	0.45	ND	3.16	0.08	0.08
1010925 D1TF	PM2.5	35	34	271	33	62	19	0.56	2.65	3.37	1.69	0.02	1.50	22.08	17.40	0.14	0.27
1010926 D1TC	PM2.5-10	213	172	1092	149	118	153	1.89	2.91	18.58	3.45	0.08	0.44	1.29	2.93	0.07	0.11
1010926 D1TF	PM2.5	18	13	306	32	28	ND	0.35	2.15	2.22	0.69	0.02	0.39	0.71	3.45	0.06	0.05
1010927 D1TC	PM2.5-10	45	53	1558	166	92	87	1.71	2.32	5.67	1.22	0.03	0.40	1.40	2.94	0.07	0.08
1010927 D1TF	PM2.5	13	22	345	40	35	3	0.44	1.38	2.43	1.85	0.03	1.13	1.34	7.72	0.15	0.09
竹東 空品測站 第八次採樣																	
1011009 D1TC	PM2.5-10	238	200	1482	202	149	386	2.65	4.11	19.03	3.64	0.10	0.66	2.54	5.47	0.17	0.03
1011009 D1TF	PM2.5	53	60	289	45	124	71	0.88	1.55	4.62	3.69	0.06	1.30	4.59	15.48	0.26	0.05
1011010 D1TC	PM2.5-10	198	168	1159	146	132	300	2.01	3.72	19.67	3.06	0.09	0.52	1.50	4.04	0.11	ND
1011010 D1TF	PM2.5	103	132	428	82	309	135	1.32	2.84	8.04	10.52	0.09	2.26	4.48	37.62	0.52	0.19
1011011 D1TC	PM2.5-10	90	65	744	99	75	145	1.04	1.43	6.66	1.11	0.03	0.10	0.56	0.95	0.01	ND
1011011 D1TF	PM2.5	32	42	380	54	95	48	0.57	1.17	2.78	3.66	0.03	0.96	1.07	8.99	0.08	0.06
PM2.5																	
	Mean	144	132	269	68	169	124	1.05	4.28	8.45	7.44	0.19	2.84	7.64	23.49	1.21	0.66
	S.D.	155	155	134	67	121	112	0.84	5.08	9.18	7.18	0.34	2.98	12.18	21.65	4.01	0.93
PM2.5-10																	
	Mean	262	231	680	160	157	535	2.18	5.58	23.75	5.11	0.19	0.93	4.54	8.93	0.17	0.29
	S.D.	170	161	423	114	89	527	1.17	4.84	17.22	3.68	0.29	0.98	7.57	10.24	0.17	0.42

註:*數值表疑問數據，可能由於污染。

表 F 續竹東測站 Dichot 標本的金屬元素分析結果(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																	
1010114 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.62	0.39	0.01	1.39	0.65	0.83	0.07	0.06	0.11	1.39	0.05	0.01	0.48	0.03	0.28
1010114 D1TF	PM2.5	0.30	6.28	1.19	0.07	9.02	5.57	3.10	0.50	0.05	0.67	0.41	0.05	0.04	0.82	0.05	0.57
1010115 D1TC	PM2.5-10	ND	ND	0.01	0.07	0.11	0.19	0.18	0.03	0.03	0.01	0.26	0.02	0.00	0.38	0.08	0.09
1010115 D1TF	PM2.5	0.45	13.06	1.15	0.10	3.78	1.33	1.03	0.26	0.02	0.48	0.22	0.01	0.02	0.39	0.05	0.15
竹東 空品測站 第二次採樣																	
1010224 D1TC	PM2.5-10	0.07	0.83	0.54	0.02	3.92	1.52	4.37	0.26	0.12	0.21	1.72	0.13	0.02	0.52	0.04	0.29
1010224 D1TF	PM2.5	0.53	11.31	1.49	0.16	13.71	8.20	2.06	1.27	0.06	0.65	0.60	0.03	0.10	0.40	0.04	0.40
1010225 D1TC	PM2.5-10	0.18	2.39	2.08	0.03	9.53	2.52	6.92	0.45	0.45	0.19	9.93	0.40	0.04	1.31	0.09	0.98
1010225 D1TF	PM2.5	1.39	23.27	5.74	0.30	27.71	17.37	6.12	2.24	0.32	1.09	1.77	0.06	0.23	1.02	0.08	1.06
1010226 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.78	0.59	0.01	3.28	0.94	2.21	0.12	0.08	0.10	2.49	0.11	0.02	0.42	0.03	0.28
1010226 D1TF	PM2.5	0.45	2.78	2.12	0.19	21.81	7.85	2.37	1.39	0.02	0.55	0.59	0.03	0.18	0.67	0.08	0.83
竹東 空品測站 第三次採樣																	
1010521 D1TC	PM2.5-10	ND	ND	0.03	0.00	0.14	0.15	0.33	0.01	0.01	0.01	0.15	0.00	0.00	0.06	0.00	0.02
1010521 D1TF	PM2.5	0.04	0.10	0.11	0.01	2.62	1.60	2.81	0.12	0.01	0.11	0.09	0.00	0.01	0.09	0.01	0.04
1010522 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.21	0.16	ND	1.22	0.39	1.01	0.04	0.06	0.04	0.83	0.05	0.00	0.26	0.02	0.11
1010522 D1TF	PM2.5	0.08	0.50	0.39	0.01	3.77	1.49	0.49	0.21	0.01	0.11	0.17	0.00	0.01	0.14	0.01	0.07
1010523 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.06	0.22	ND	1.98	0.46	1.40	0.07	0.07	0.03	1.79	0.05	0.01	0.32	0.02	0.14
1010523 D1TF	PM2.5	0.21	1.49	0.83	0.04	8.00	3.13	0.98	0.65	0.02	0.41	0.37	0.01	0.04	0.27	0.02	0.12
竹東 空品測站 第四次採樣																	
1010624 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.54	0.22	0.10	1.89	1.03	2.29	0.12	0.15	0.14	1.58	0.24	0.02	0.99	0.06	0.33
1010624 D1TF	PM2.5	0.18	1.24	0.68	0.08	7.43	3.42	0.78	0.53	0.04	0.31	0.49	0.14	0.03	0.55	0.03	0.17
1010625 D1TC	PM2.5-10	0.06	0.29	0.22	0.06	2.43	1.46	1.74	0.15	0.11	0.14	1.43	0.18	0.02	0.82	0.04	0.27
1010625 D1TF	PM2.5	0.22	1.54	0.58	0.07	8.77	6.89	0.92	0.77	0.05	0.51	0.59	0.09	0.07	0.68	0.03	0.21
1010626 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.31	0.18	0.15	2.25	1.01	1.75	0.12	0.11	0.12	1.24	0.15	0.01	0.78	0.04	0.26
1010626 D1TF	PM2.5	0.20	1.35	0.47	0.05	7.93	5.38	0.60	0.58	0.03	0.41	0.41	0.08	0.05	0.59	0.03	0.13
竹東 空品測站 第五次採樣																	
1010711 D1TC	PM2.5-10	0.00	0.00*	*-0.0 2	*-0.0 0	*-0.2 7	*-0.0 0	*-0.6 5	0.01*	*-0.0 1	*-0.0 5	*-0.1 0	*-0.0 0	0.00*	*-0.1 1	*-0.0 0	*-0.0 1
1010711 D1TF	PM2.5	0.16	0.98	0.75	0.12	6.55	3.18	2.07	0.53	0.17	0.45	1.55	0.19	0.06	1.34	0.07	0.44
1010712 D1TC	PM2.5-10	0.03	0.27	0.20	0.16	2.31	1.18	1.40	0.15	0.16	0.05	1.54	0.19	0.02	1.17	0.08	0.33
1010712 D1TF	PM2.5	0.19	0.94	0.65	0.11	5.74	3.81	1.21	0.58	0.03	0.28	0.41	0.04	0.05	0.46	0.03	0.23
1010713 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.30	0.21	0.13	2.45	1.29	1.51	0.16	0.16	0.06	1.53	0.20	0.03	1.41	0.09	0.37
1010713 D1TF	PM2.5	0.16	0.69	0.40	0.07	5.02	2.65	0.85	0.55	0.02	0.34	0.29	0.03	0.05	0.39	0.02	0.13
竹東 空品測站 第六次採樣																	
1010829 D1TC	PM2.5-10	0.18	0.93	0.63	0.10	7.29	1.17	ND	0.50	0.17	0.26	2.54	0.06	0.02	0.92	0.06	0.40
1010829 D1TF	PM2.5	1.30	5.47	2.81	0.25	45.90	5.22	156*	4.99	0.04	1.76	0.93	1.28	0.13	1.36	0.15	0.59
1010830 D1TC	PM2.5-10	0.05	0.37	0.22	0.21	2.97	0.43	1.37	0.20	0.07	0.09	1.15	0.09	0.01	1.28	0.24	0.19
1010830 D1TF	PM2.5	0.50	4.08	1.03	0.16	28.26	2.46	1.71	0.87	0.02	0.57	0.41	ND	0.05	1.16	0.31	0.27
1010831 D1TC	PM2.5-10	0.04	0.34	0.27	0.17	36.07	0.41	1.38	0.22	0.07	0.05	1.18	0.07	0.01	0.68	0.04	0.42
1010831 D1TF	PM2.5	0.28	2.27	1.03	0.14	455*	2.73	1.24	1.54	0.02	0.50	0.42	ND	0.03	0.48	0.04	0.90
竹東 空品測站 第七次採樣																	
1010925 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.22	0.10	0.01	0.93	0.41	1.34	0.06	0.09	0.06	1.10	0.13	0.01	0.49	0.05	0.19
1010925 D1TF	PM2.5	0.09	0.73	0.21	0.04	5.19	1.29	0.62	0.30	0.01	0.33	0.18	0.04	0.02	0.21	0.03	0.11
1010926 D1TC	PM2.5-10	0.01	0.14	0.10	0.01	0.76	0.46	1.26	0.06	0.13	ND	1.13	0.16	0.01	0.54	0.03	0.16
1010926 D1TF	PM2.5	0.03	0.21	0.11	0.01	0.96	0.61	0.51	0.08	0.01	0.15	0.13	0.02	0.01	0.07	0.01	0.07
1010927 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.19	0.14	0.01	0.77	0.23	0.57	0.04	0.02	0.15	0.47	0.04	0.00	0.15	0.01	0.08
1010927 D1TF	PM2.5	0.08	0.53	0.24	0.05	3.97	2.72	0.24	0.34	0.01	0.28	0.12	0.02	0.02	0.11	0.02	0.06
竹東 空品測站 第八次採樣																	
1011009 D1TC	PM2.5-10	0.02	0.07	0.29	0.01	1.33	0.75	1.60	0.18	0.08	0.17	1.20	1.89	0.01	0.45	0.04	0.20
1011009 D1TF	PM2.5	0.23	1.52	1.10	0.08	7.82	3.16	0.90	0.73	0.02	0.33	0.27	1.73	0.03	0.37	0.07	0.15
1011010 D1TC	PM2.5-10	0.01	ND	0.16	0.00	0.86	0.71	1.96	0.11	0.09	0.08	0.76	1.30	0.02	0.44	0.04	0.17
1011010 D1TF	PM2.5	0.50	2.42	0.82	0.24	23.86	4.56	2.00	1.60	0.04	0.96	0.47	1.53	0.10	1.27	0.26	0.39
1011011 D1TC	PM2.5-10	ND	ND	ND	ND	0.15	0.40	1.20	ND	0.03	0.14	0.23	0.62	0.00	0.16	0.01	0.07
1011011 D1TF	PM2.5	0.17	1.70	0.12	0.06	6.62	2.64	1.07	0.35	0.01	0.23	0.13	0.36	0.03	0.38	0.09	0.09
PM2.5																	
	Mean	0.34	3.67	1.04	0.10	11.57	4.23	1.53	0.91	0.04	0.50	0.48	0.27	0.06	0.58	0.07	0.31
	S.D.	0.35	5.44	1.21	0.08	11.10	3.53	1.29	1.04	0.07	0.37	0.42	0.53	0.06	0.41	0.08	0.29
PM2.5-10																	
	Mean	0.05	0.49	0.33	0.07	3.82	0.81	1.74	0.15	0.11	0.11	1.62	0.28	0.01	0.64	0.05	0.26
	S.D.	0.05	0.54	0.43	0.07	7.55	0.57	1.46	0.13	0.09	0.07	1.96	0.46	0.01	0.40	0.05	0.20

附錄七 PMF 各來源指紋(profile)

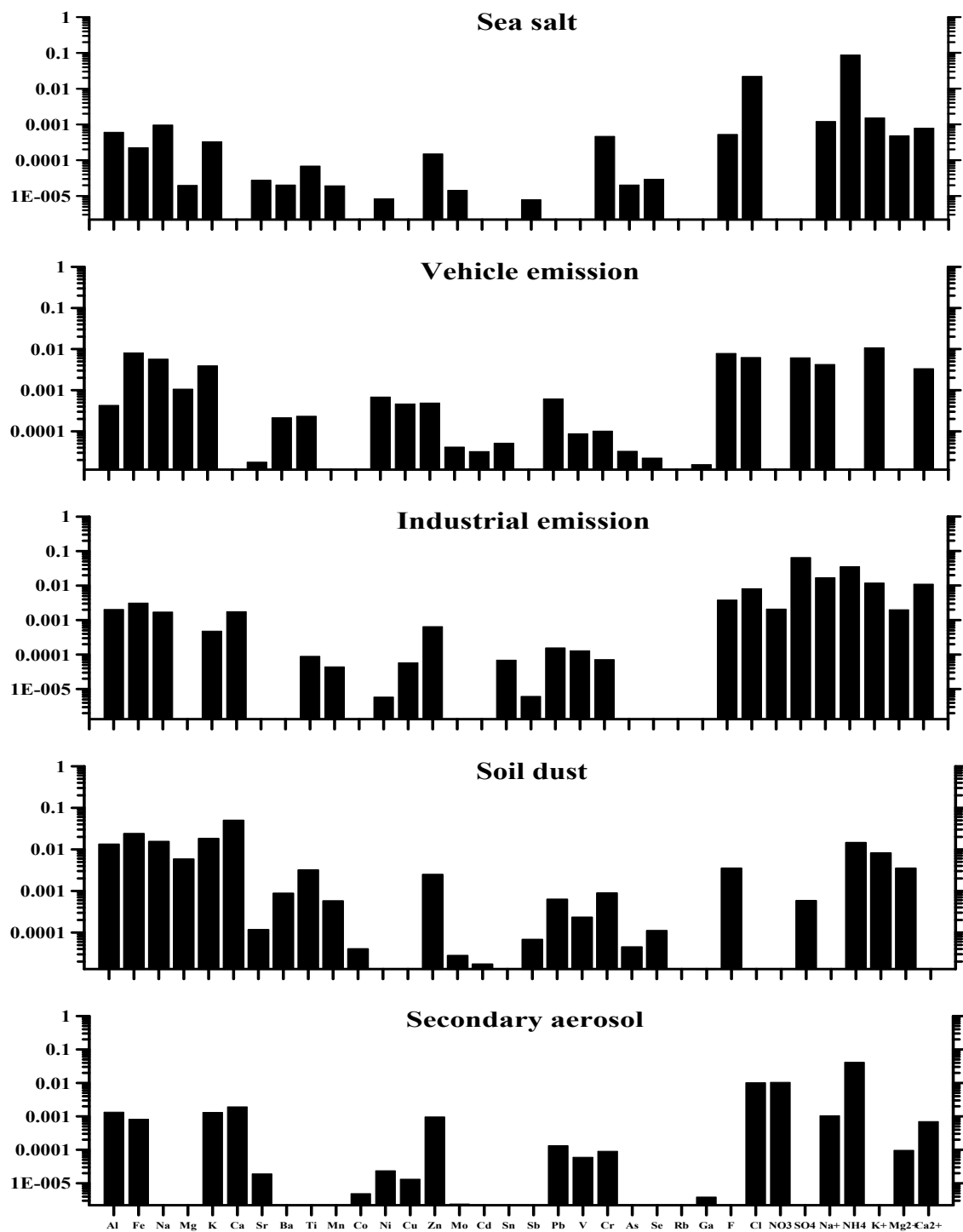


圖 AX 新莊 PM_{0.1} 來源指紋分析

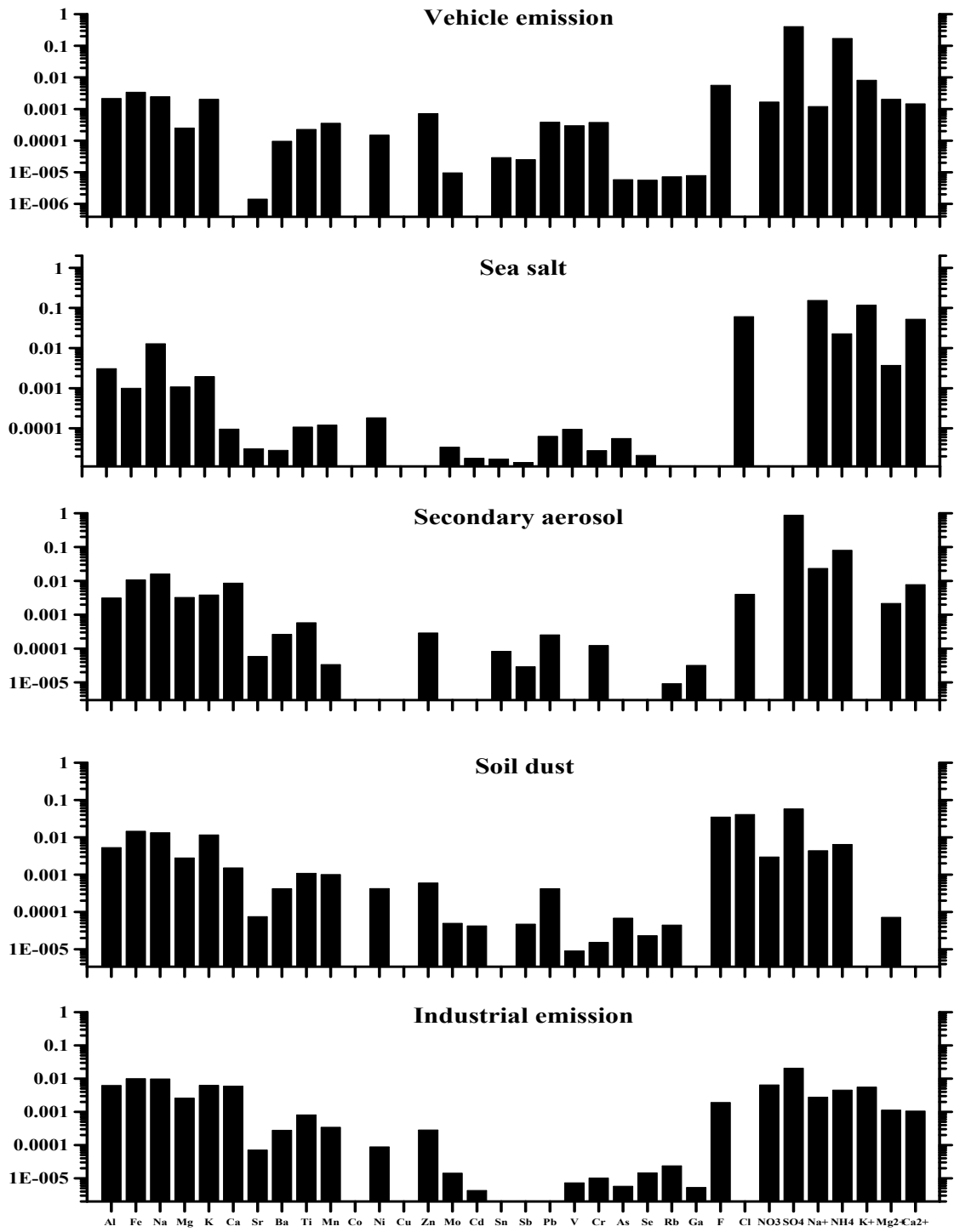


圖 AX 新莊 PM_{2.5} 來源指紋分析

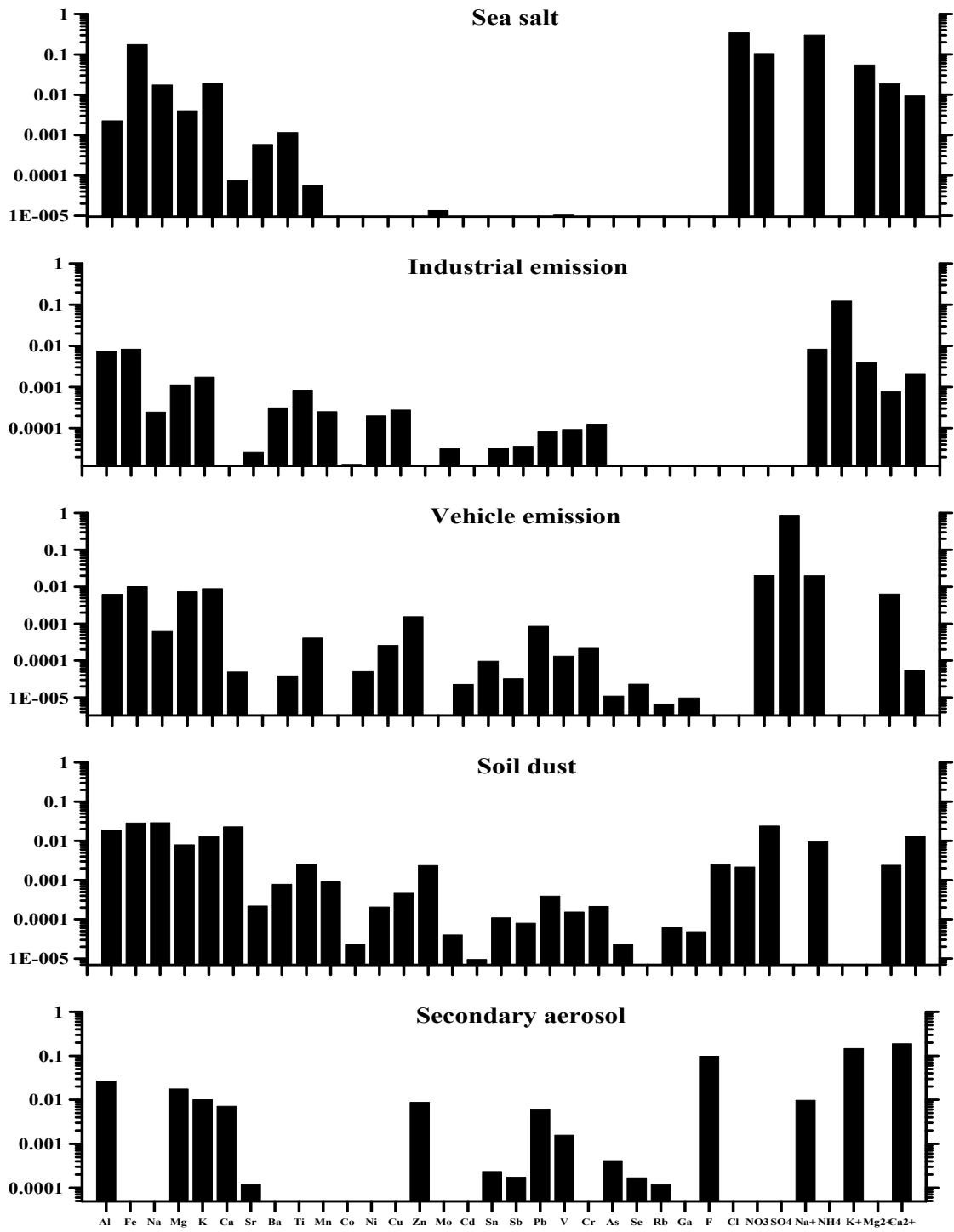


圖 AX 新莊 PM₁₀ 來源指紋分析

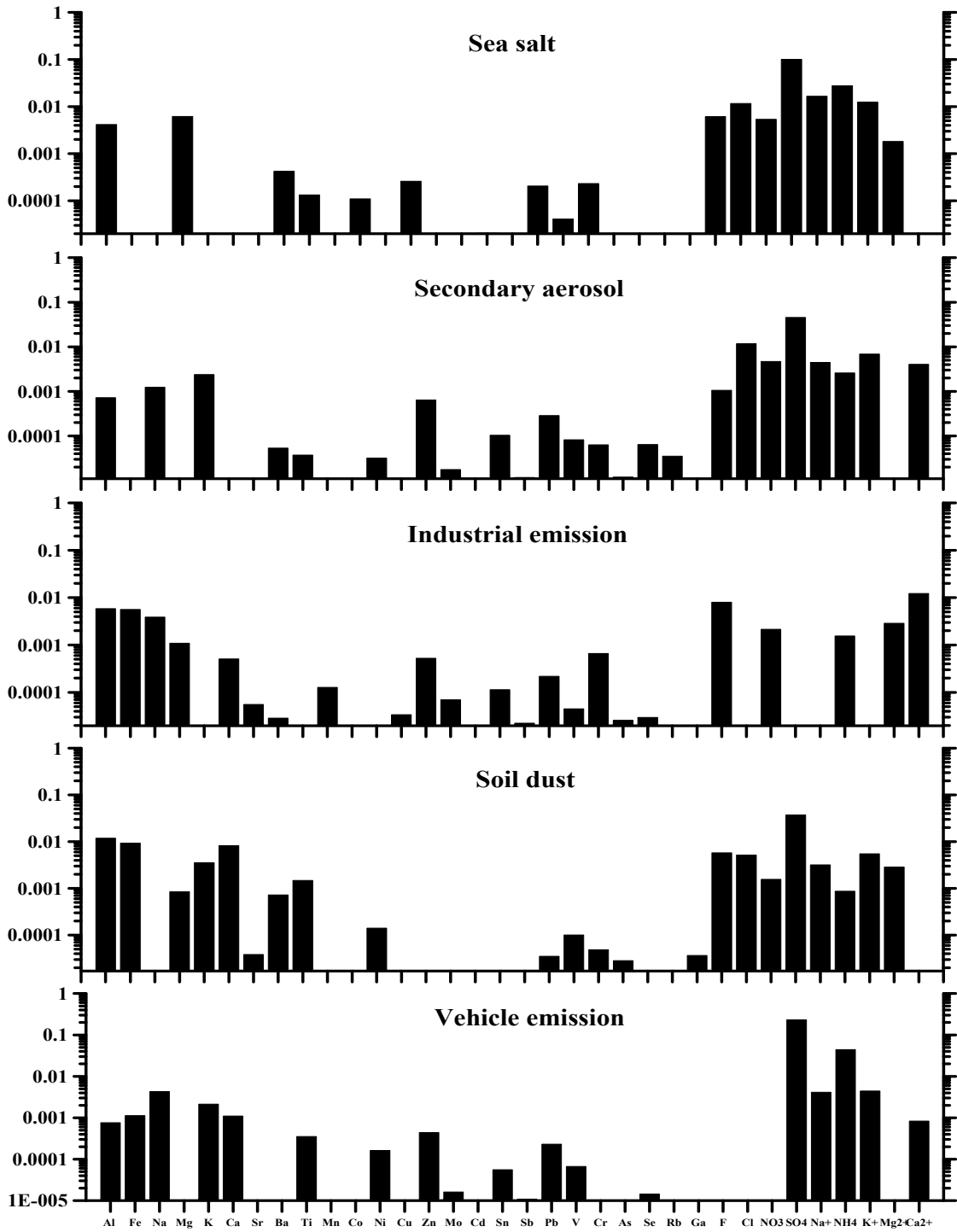


圖 AX 中山 PM_{0.1} 來源指紋分析

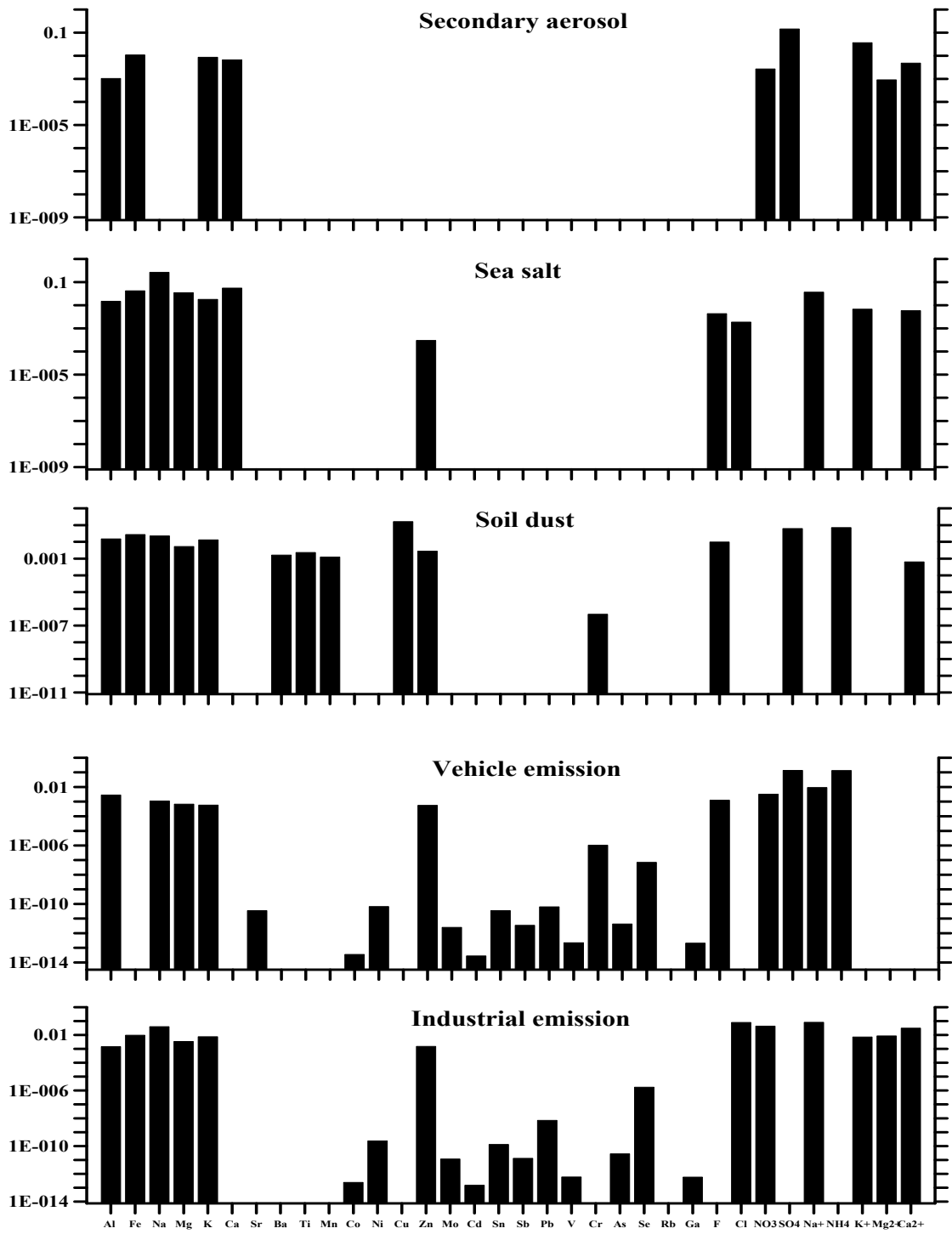


圖 AX 中山 PM_{2.5} 來源指紋分析

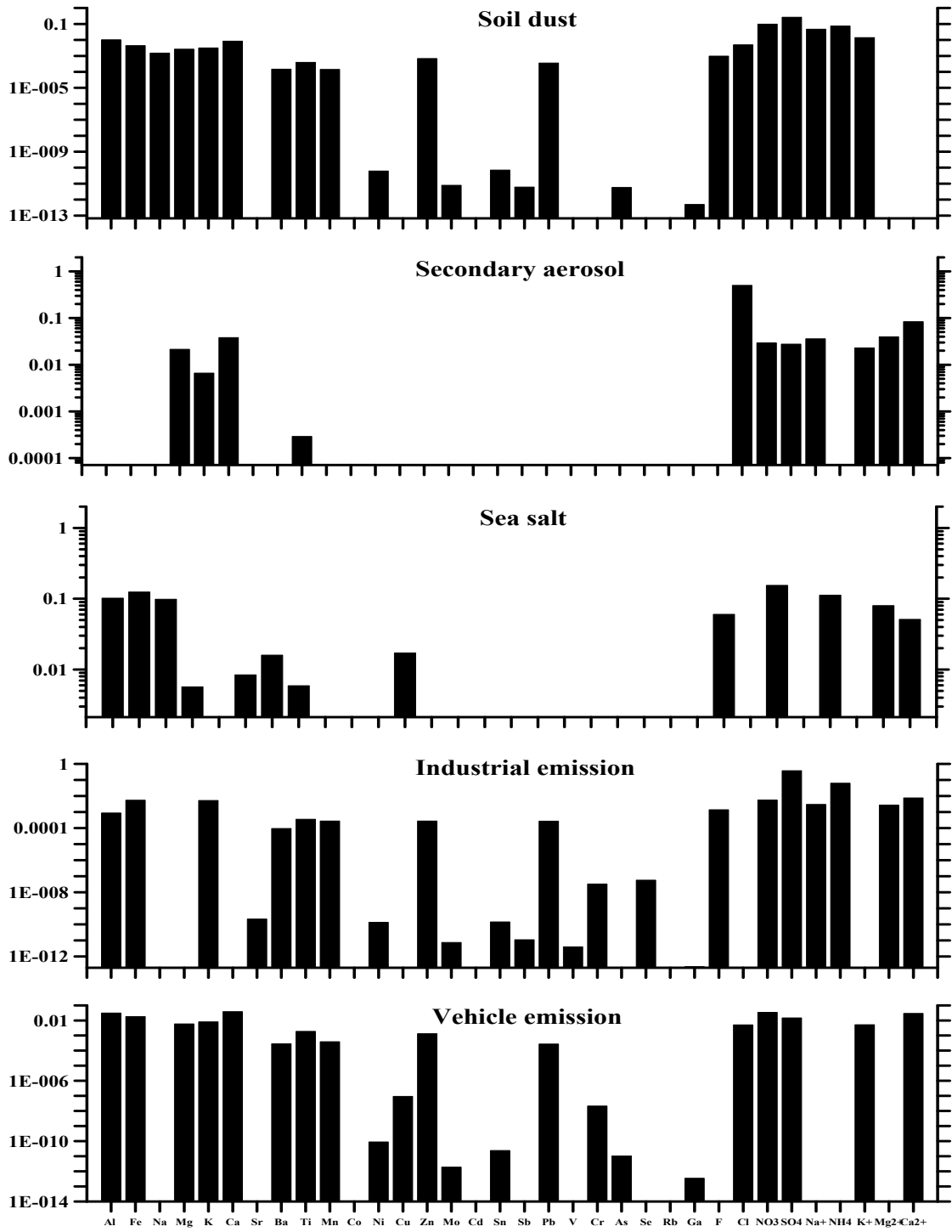


圖 AX 中山 PM₁₀ 來源指紋分析

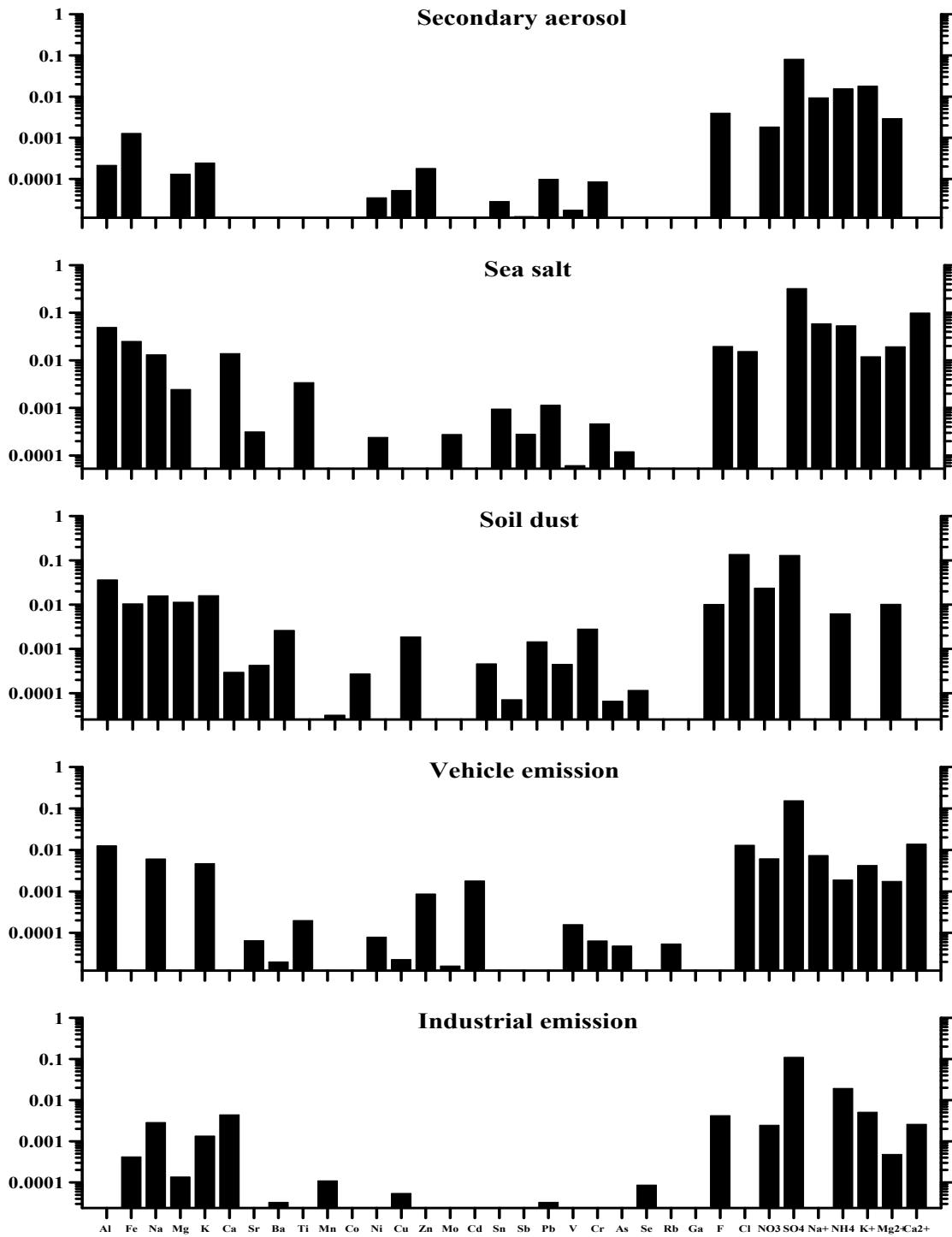


圖 AX 竹東 PM_{0.1} 來源指紋分析

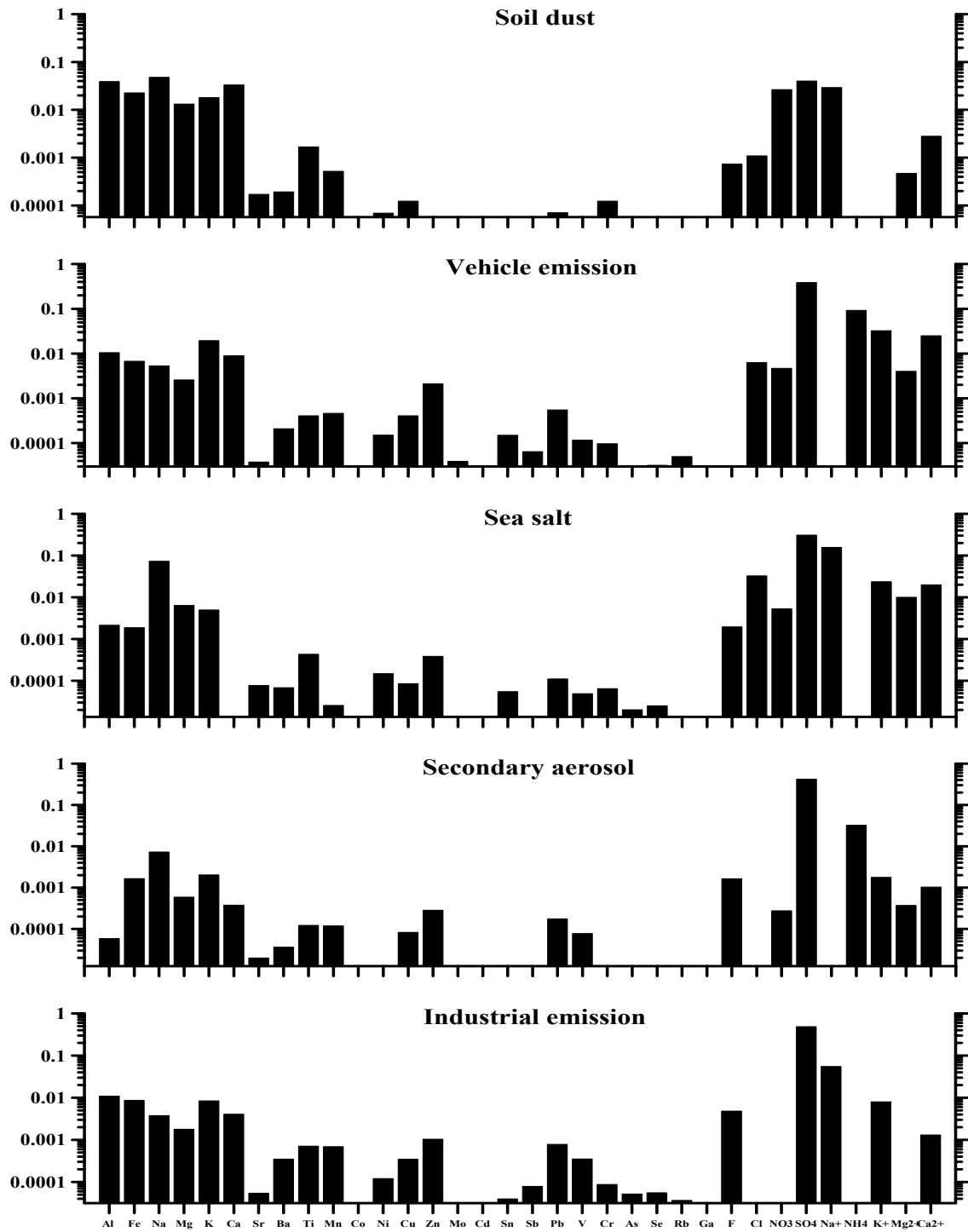


圖 AX 竹東 PM_{2.5} 來源指紋分析

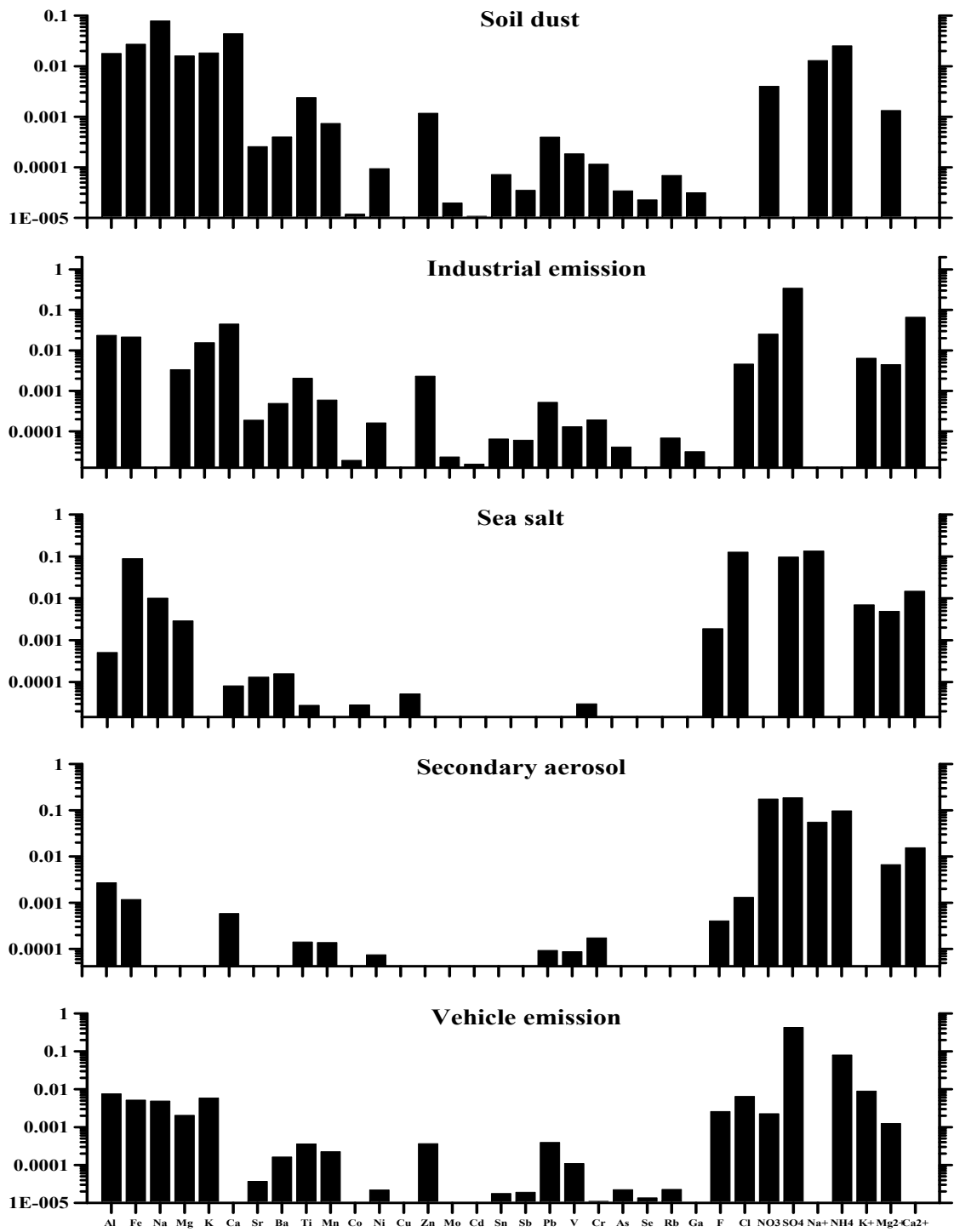


圖 AX 竹東 PM₁₀ 來源指紋分析

附錄八 細微粒分徑器適用性評估實驗的採樣相關天候數據

表 G 2012/09/18-09/20、09/27-09/28、10/01-10/03 竹東測站的 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 的質量濃度、溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度數據。

1st	Average						day1 (2012/09/18-2012/09/19)						
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	
PM ₁₀ (µg/m ³)	111	44.9	20.0	39.0	130.0	21.0	16	71.1	7.1	70.5	84.0	57.0	
PM _{2.5} (µg/m ³)	110	25.9	15.1	21.0	93.0	7.0	16	40.9	6.5	39.0	57.0	35.0	
Temp (°C)	111	23.8	2.6	24.0	28.0	18.0	15	25.3	1.2	25.0	27.0	24.0	
RH (%)	111	73.6	13.6	76.0	92.0	45.0	15	68.7	6.9	70.0	77.0	57.0	
rainfall (mm)	111	0.1	0.5	0.0	2.6	0.0	15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
WS (m/s)	111	2.2	1.4	1.8	6.2	0.5	15	1.5	0.6	1.4	3.0	0.7	
O ₃ (ppb)	110	41.4	20.2	41.0	95.0	4.1	15	51.9	21.6	52.0	79.0	16.0	
CO (ppm)	111	0.3	0.2	0.3	0.9	0.1	15	0.5	0.1	0.5	0.7	0.4	
		day2 (2012/09/19-2012/09/20)						day3 (2012/09/27-2012/09/28)					
		N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (µg/m ³)	23	58.0	28.0	48.0	130.0	28.0	24	30.5	6.8	29.0	45.0	21.0	
PM _{2.5} (µg/m ³)	22	39.1	22.4	37.0	93.0	8.0	24	14.8	5.1	13.5	23.0	7.0	
Temp (°C)	24	24.0	1.7	23.0	28.0	22.0	24	24.4	1.3	24.0	27.0	23.0	
RH (%)	24	85.5	7.6	90.0	92.0	70.0	24	82.7	7.9	83.0	92.0	69.0	
rainfall (mm)	24	0.1	0.4	0.0	1.8	0.0	24	0.5	0.9	0.0	2.6	0.0	
WS (m/s)	24	1.4	0.6	1.3	3.0	0.5	24	3.7	1.5	3.4	6.2	0.6	
O ₃ (ppb)	24	27.8	19.3	26.0	70.0	4.1	24	42.3	4.1	41.5	50.0	35.0	
CO (ppm)	24	0.5	0.1	0.5	0.9	0.3	24	0.2	0.0	0.2	0.3	0.1	
		day4 (2012/10/01-2012/10/02)						day5 (2012/10/02-2012/10/03)					
		N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (µg/m ³)	24	38.9	3.7	39.0	45.0	31.0	24	35.5	8.3	34.0	51.0	22.0	
PM _{2.5} (µg/m ³)	24	20.6	4.9	20.5	30.0	13.0	24	20.1	5.0	19.5	29.0	11.0	
Temp (°C)	24	23.0	3.2	22.5	28.0	19.0	24	22.7	3.5	22.5	28.0	18.0	
RH (%)	24	65.0	12.3	63.0	82.0	47.0	24	64.0	12.5	68.0	78.0	45.0	
rainfall (mm)	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
WS (m/s)	24	2.0	1.3	1.5	4.8	0.7	24	2.3	1.2	1.8	4.7	0.8	
O ₃ (ppb)	24	39.5	22.5	50.5	69.0	4.7	24	48.8	21.1	52.0	95.0	20.0	
CO (ppm)	24	0.3	0.1	0.3	0.7	0.2	24	0.2	0.1	0.2	0.4	0.2	

表 H 2012/11/05-11/09、11/12-11/13 竹東測站的 PM₁₀與 PM_{2.5}的質量濃度、溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度數據。

2nd	Average						day1 (2012/11/05-2012/11/06)					
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (μg/m ³)	111	61.4	16.8	62.0	99.0	26.0	24	59.0	10.7	58.5	81.0	45.0
PM _{2.5} (μg/m ³)	111	35.0	12.4	33.0	66.0	13.0	24	24.3	5.6	23.5	39.0	16.0
Temp (°C)	110	21.9	2.1	21.0	27.0	19.0	24	21.6	1.8	21.0	25.0	20.0
RH (%)	110	70.7	9.9	69.5	88.0	52.0	24	66.5	4.9	68.0	73.0	53.0
rainfall (mm)	110	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
WS (m/s)	110	1.7	0.9	1.6	5.5	0.5	24	2.2	1.1	2.0	4.3	0.7
O ₃ (ppb)	110	40.7	23.2	43.0	99.0	4.0	24	46.4	4.0	46.5	53.0	40.0
CO (ppm)	109	0.4	0.2	0.4	0.8	0.2	24	0.2	0.1	0.2	0.4	0.2
	day2 (2012/11/06-2012/11/07)						day3 (2012/11/07-2012/11/08)					
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (μg/m ³)	15	59.7	10.8	59.0	78.0	45.0	24	58.3	16.8	56.0	99.0	38.0
PM _{2.5} (μg/m ³)	15	31.9	4.5	33.0	37.0	21.0	24	37.7	9.6	34.5	66.0	28.0
Temp (°C)	14	21.9	1.9	21.5	25.0	20.0	24	21.7	2.1	21.0	25.0	19.0
RH (%)	14	58.4	4.6	59.0	65.0	52.0	24	70.4	7.8	72.0	80.0	55.0
rainfall (mm)	14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
WS (m/s)	14	2.4	1.4	1.9	5.5	1.0	24	1.3	0.5	1.4	2.5	0.5
O ₃ (ppb)	14	57.5	3.4	58.5	63.0	51.0	24	39.8	23.6	29.0	87.0	13.0
CO (ppm)	14	0.3	0.0	0.3	0.4	0.2	24	0.4	0.1	0.4	0.7	0.3
	day4 (2012/11/08-2012/11/09)						day5 (2012/11/12-2012/11/13)					
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (μg/m ³)	24.0	79.3	11.1	79.0	95.0	61.0	24	50.2	16.7	52.5	75.0	26.0
PM _{2.5} (μg/m ³)	24.0	50.9	8.1	50.5	66.0	37.0	24	29.2	9.8	32.0	43.0	13.0
Temp (°C)	24.0	22.6	2.5	22.0	27.0	20.0	24	21.7	2.3	21.0	27.0	19.0
RH (%)	24.0	74.7	9.9	78.5	86.0	56.0	24	78.5	9.2	83.0	88.0	59.0
rainfall (mm)	24.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
WS (m/s)	24.0	1.4	0.4	1.5	2.1	0.8	24	1.5	0.7	1.4	3.3	0.5
O ₃ (ppb)	24.0	45.2	27.9	31.0	99.0	12.0	24	21.9	24.4	7.9	81.0	4.0
CO (ppm)	24.0	0.5	0.2	0.5	0.8	0.3	24	0.5	0.2	0.4	0.8	0.2

表I 2012/11/13-11/16、11/19-11/21 竹東測站的PM₁₀與PM_{2.5}的質量濃度、溫度(T)、濕度(RH)、降雨量、風速(WD)、風向(WS)、臭氧(O₃)及一氧化碳(CO)濃度數據。

3rd	Average						day1 (2012/11/13-2012/11/14)					
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (µg/m ³)	120	43.1	15.2	42.0	79.0	17.0	24	49.4	13.8	46.0	73.0	31.0
PM _{2.5} (µg/m ³)	120	24.3	10.6	22.5	55.0	4.0	24	29.1	8.9	27.0	45.0	15.0
Temp (°C)	120	22.1	2.8	22.0	29.0	18.0	24	21.5	3.2	21.0	27.0	18.0
RH (%)	120	74.8	11.2	76.0	90.0	49.0	24	74.6	13.6	80.0	87.0	49.0
rainfall (mm)	120	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
WS (m/s)	120	1.3	0.6	1.2	3.5	0.5	24	1.4	0.7	1.3	2.9	0.5
O ₃ (ppb)	120	29.0	17.8	25.0	78.0	2.4	24	31.5	13.9	32.5	54.0	14.0
CO (ppm)	120	0.4	0.2	0.4	1.1	0.2	24	0.4	0.1	0.3	0.5	0.2
	day2 (2012/11/14-2012/11/15)						day3 (2012/11/15-2012/11/16)					
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (µg/m ³)	24	37.0	9.1	38.5	49.0	18.0	24	38.2	17.4	35.5	77.0	17.0
PM _{2.5} (µg/m ³)	24	18.4	5.0	19.5	27.0	8.0	24	22.9	12.1	20.5	49.0	8.0
Temp (°C)	24	23.7	2.5	23.0	29.0	21.0	24	23.5	2.5	22.5	28.0	20.0
RH (%)	24	66.0	8.4	68.0	77.0	51.0	24	69.9	8.2	72.0	82.0	55.0
rainfall (mm)	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
WS (m/s)	24	1.5	0.6	1.4	2.9	0.5	24	1.3	0.6	1.3	2.8	0.5
O ₃ (ppb)	24	32.5	15.3	25.5	65.0	17.0	24	37.5	21.3	32.0	78.0	9.0
CO (ppm)	24	0.4	0.1	0.3	0.7	0.2	24	0.4	0.1	0.4	0.7	0.3
	day4 (2012/11/19-2012/11/20)						day5 (2012/11/20-2012/11/21)					
	N*	Mean	SD	Median	Max	Min	N*	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (µg/m ³)	24.0	38.6	14.7	39.0	79.0	21.0	24	52.3	13.4	55.0	71.0	29.0
PM _{2.5} (µg/m ³)	24.0	19.0	7.3	20.0	29.0	4.0	24	31.9	11.0	31.5	55.0	13.0
Temp (°C)	24.0	20.2	2.0	19.5	25.0	18.0	24	21.8	1.8	21.5	26.0	19.0
RH (%)	24.0	80.1	7.3	81.5	89.0	62.0	24	83.3	8.2	86.0	90.0	60.0
rainfall (mm)	24.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
WS (m/s)	24.0	1.4	0.7	1.2	3.5	0.6	24	1.1	0.4	1.1	2.0	0.5
O ₃ (ppb)	24.0	21.8	12.0	17.5	55.0	7.1	24	21.9	20.5	11.5	70.0	2.4
CO (ppm)	24.0	0.4	0.1	0.4	0.7	0.2	24	0.6	0.2	0.6	1.1	0.4

附錄九 品保品管規劃書

行政院環境保護署環境檢驗所

101 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 101 年 3 月 ~ 101 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 101 年 11 月

1. 計畫內容

1.1 目標說明及計畫源起

奈米技術在環境及各個領域均有很大的運用潛能，然而也可能會產生新的環境及人體健康危害的問題。奈米微粒的監測與控制技術，以及對於環境及人體健康的影響，國際間仍處於研究階段，資訊相當有限。我國在積極發展奈米科技的同時，亦有感於「奈米科技對環境安全衛生(ESH)影響」之重要性，已開始執行 ESH 整合計畫，期望能確實掌握奈米產業對環境安全衛生之衝擊。

本研究將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 100 年 4 月開始執行，100 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。

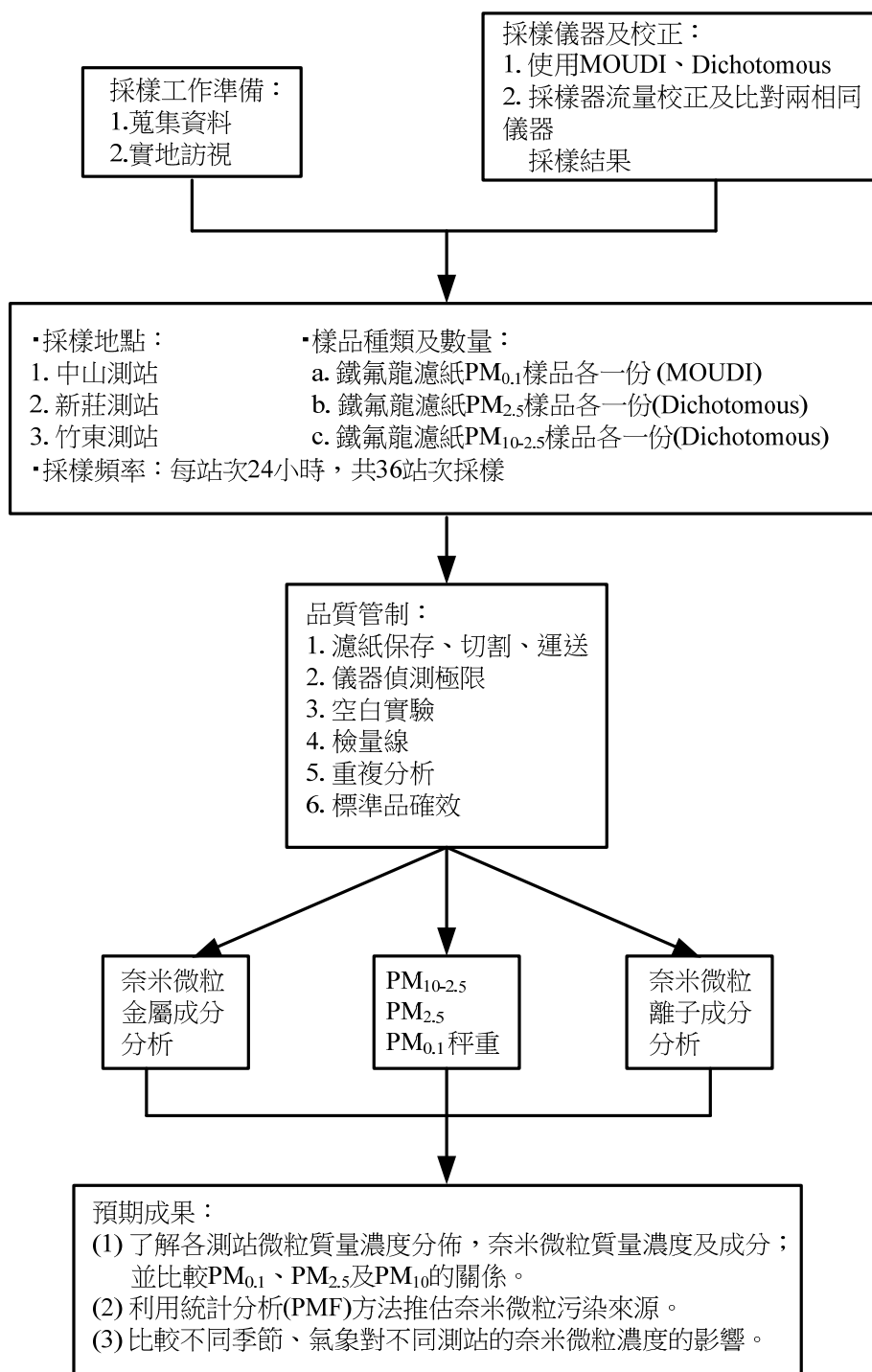


圖 1-1 計畫工作流程圖。

2. 計畫執行之組織及職責

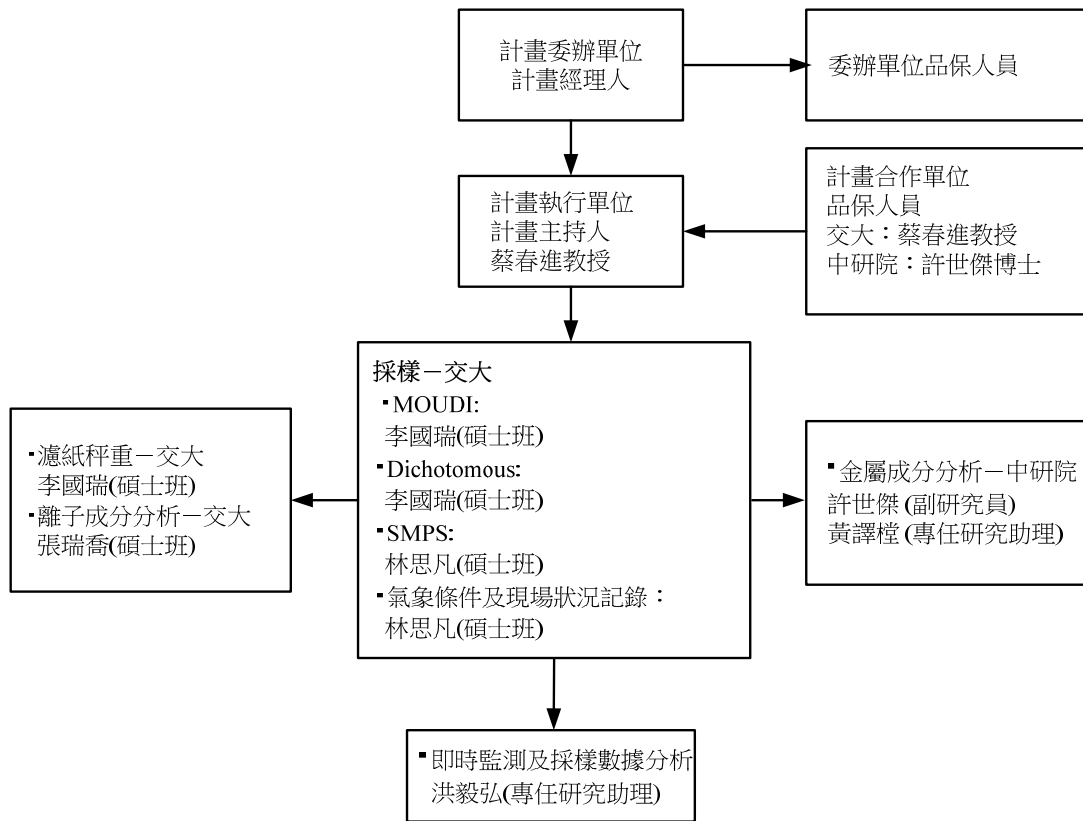


圖 1-2 計畫執行之組織及職責。

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。

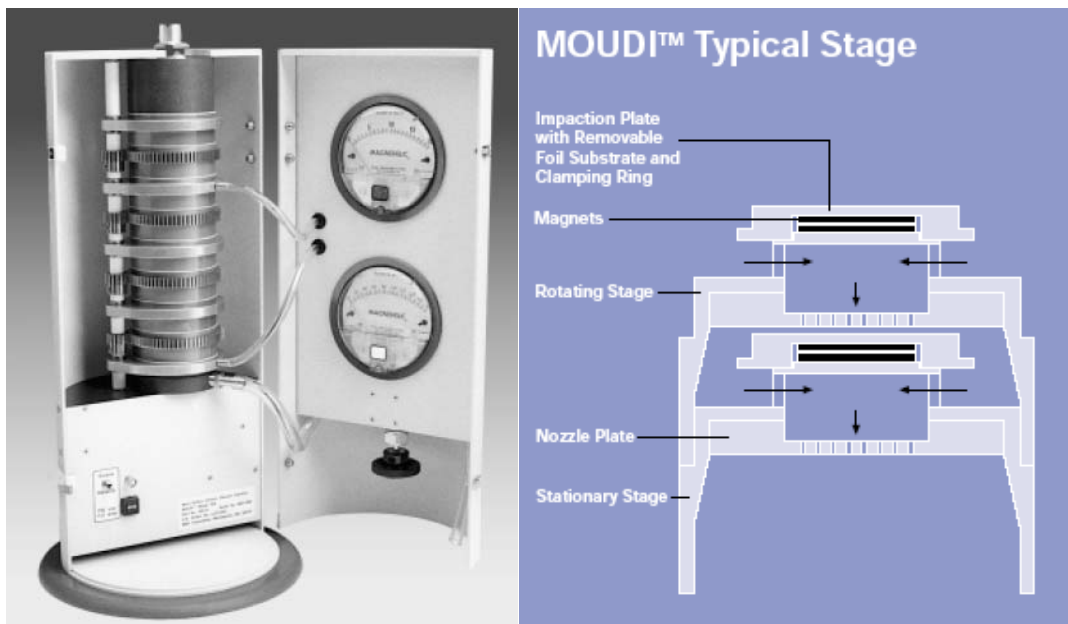


圖 4-1 MOUDI 的實際照片及內部構造的示意圖 (MSP website, http://www.mspcorp.com/air_sample.htm)。

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。

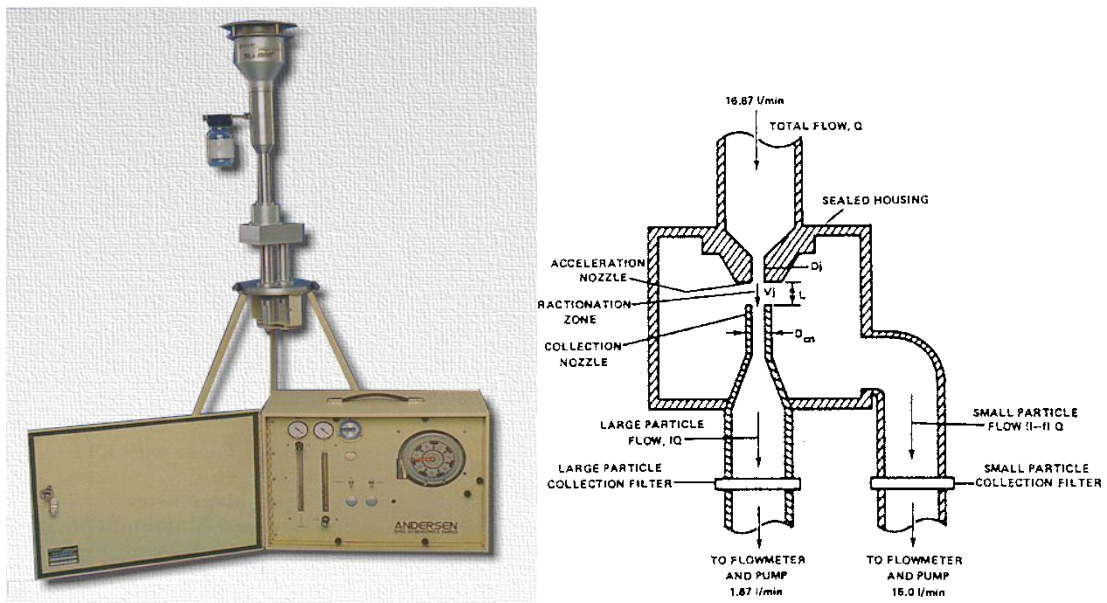


圖 4-2 雙通道 $\text{PM}_{10-2.5}$ 及 $\text{PM}_{2.5}$ 虛擬採樣器(Dichotomous, Andersen SA-241)實體照片及構造示意圖(<http://www.pacwill.ca/dichot.htm>)。

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。

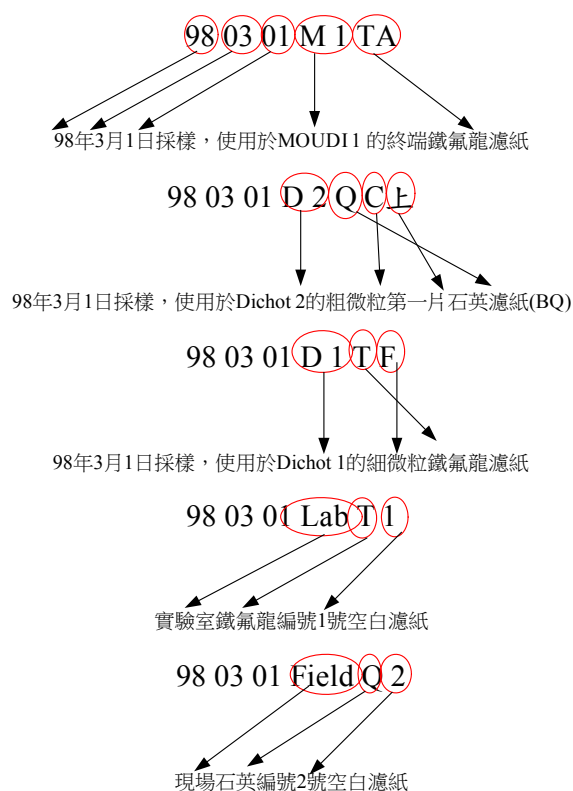


圖4-3 本研究濾紙編號的方式。

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配，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： $Q_c = Q_{std}(30 L/min) \left(\frac{T_c}{T_a}\right) \left(\frac{P_a}{P_c}\right)$ ， 校正公式：_____，下表壓差值=_____ inH ₂ O												
採樣標準流量 Q_{std} = _____ std L/min $Q_{std} = Q_c(P_c/T_c)(298/760)$ 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 ~C _{AF})=W _n ×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 $PM_{10} \text{ Concentration} \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3 \quad \frac{(Mf + Mc)(10^3)}{TVstd}$ $PM_{2.5} \text{ Concentration} \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3 \quad \frac{(Mf/0.9)(10^3)}{TVstd}$			
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 4-8 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. 每年至少要由廠商校正一次。
2. 每週以適當重量之標準砝碼校正一次，標準砝碼要涵蓋天平常用之範圍。
3. 天平每次使用前須熱機十分鐘以上，用完清潔秤重盤。

5.2 MOUDI流量校正與查證程序

1. 需先通過測漏試驗(4.1.1 節)。
2. 將 MOUDI 入口接上乾式流量計。
3. 記錄當時溫度及溼度。
4. 旋緊真空幫浦與 MOUDI 出口間的針閥。
5. 慢慢打開針閥，使下表的讀值為 10 inch-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)

$$Q_c = Q_{desire(16.7 \text{ or } 1.67 \text{ L/min})} \left[\left(\frac{T_c}{T_a} \right) \left(\frac{P_a}{P_c} \right) \right]^{0.5} \quad (5-2)$$

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)。

$$TSP, CSP = m(TQc, CQc) + b \quad (5-3)$$

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;"> <p style="text-align: center; margin: 0;">流量校正圖</p> </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： _____

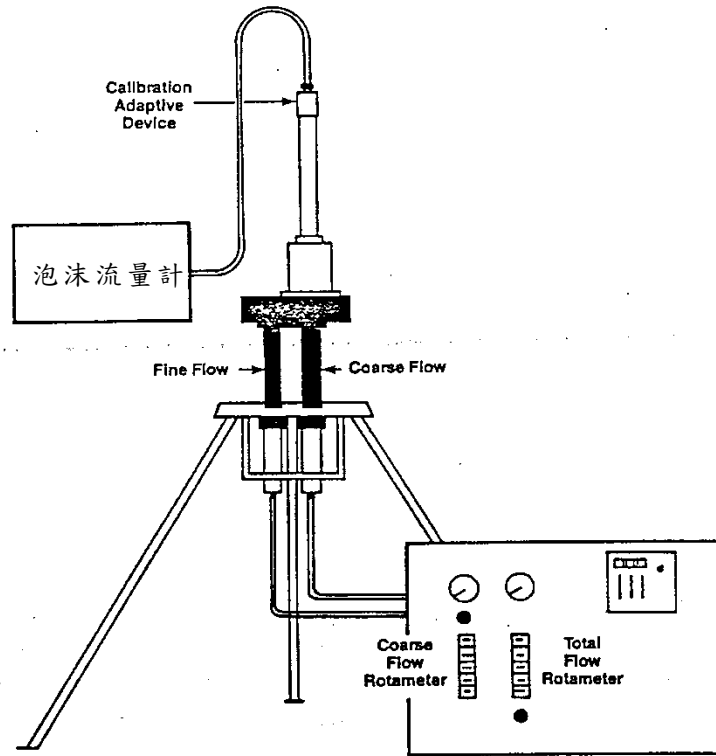
表 5-3 Dichot 採樣器多點校正記錄表。

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)

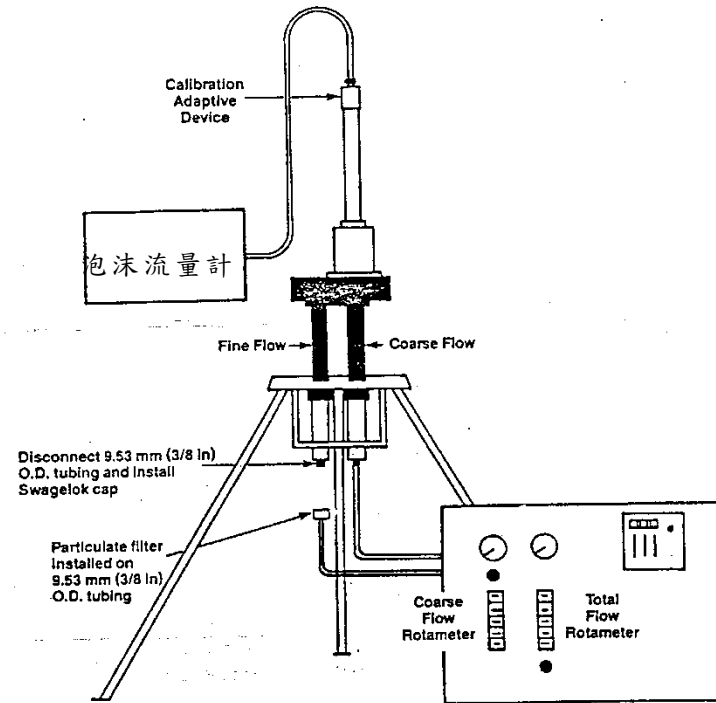


圖 5-1 Dichotomous 的示意圖及流量校正管線接法，(a)全流量校正；(b)粗微粒流量。

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

微量元素是以感應耦合電漿質譜儀(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，因此感應藕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。

本研究以感應藕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(A 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 、 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，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 -6.78 至 4.49% ，誤差皆落於 $\pm 15\%$ 內。

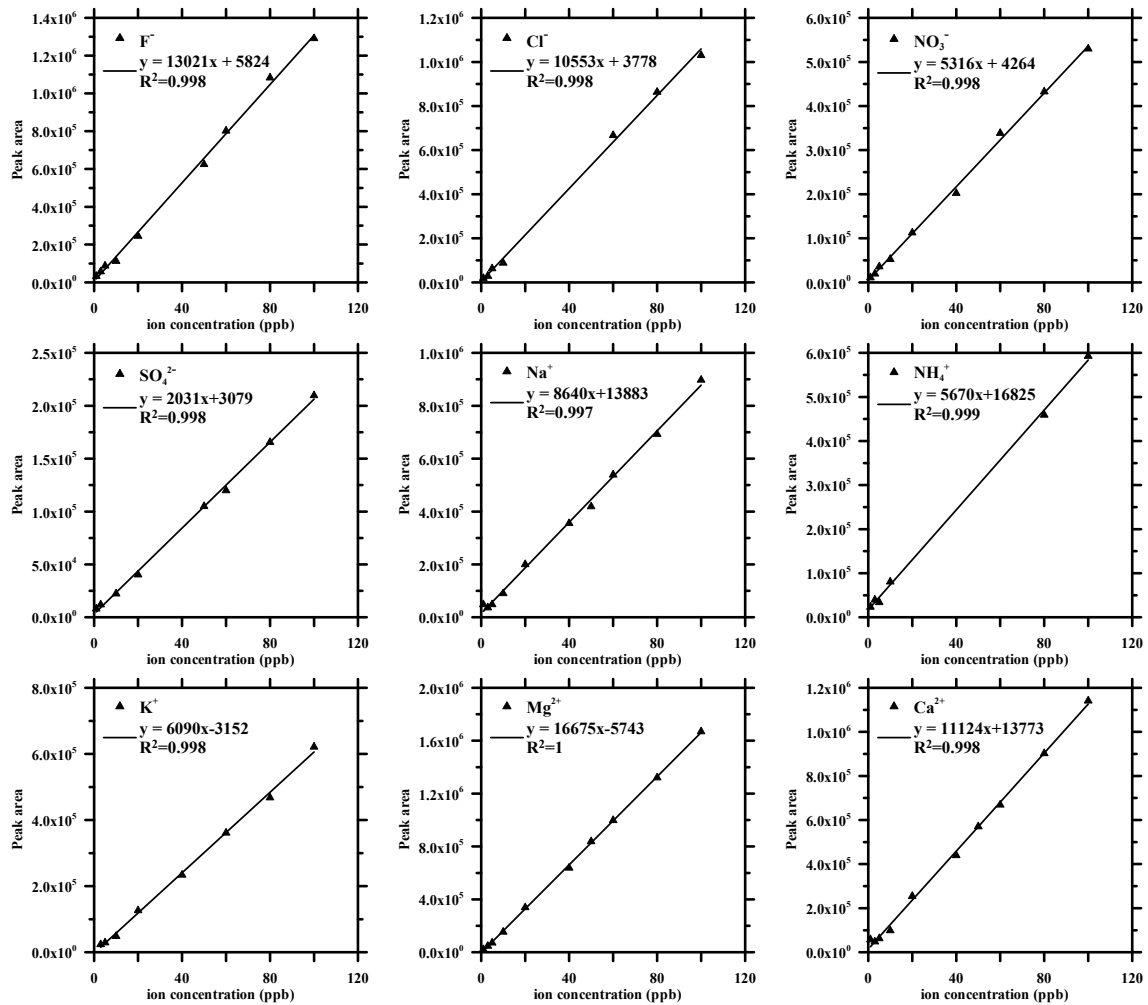


圖 7-1 各離子的檢量線(以 2012/10/15 為例)

表 7-1 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

次數	濃度									
	F ⁻ 2 µg/L	Cl ⁻ 2 µg/L	NO ₃ ⁻ 2 µg/L	SO ₄ ²⁻ 1 µg/L	Na ⁺ 1 µg/L	NH ₄ ⁺ 2 µg/L	K ⁺ 2 µg/L	Mg ²⁺ 2 µg/L	Ca ²⁺ 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	0.00021	0.00029	0.00014	0.00011	0.00023	0.00041	0.00031	0.00013	
Dichot* µg/Nm ³	0.00053	0.00037	0.00052	0.00025	0.00020	0.00041	0.00073	0.00056	0.00024	

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。

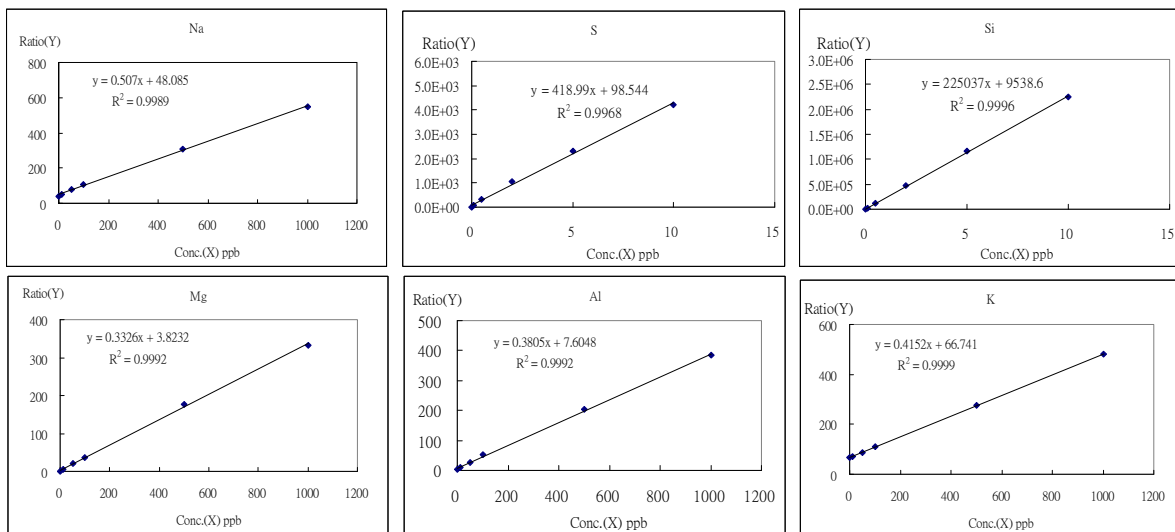
以 Cass et al. (2000) 在加州七個都會區所做奈米微粒採樣結果，都會區奈米微粒平均重量濃度約為 1.5 µg/m³ 為參考，假設採樣進行 24 小時，採樣流率 30 L/min，則濾紙可收集奈米微粒約 65 µg，取其 0.5% (大氣微粒的離子質量比例大多比此值高) 重量 0.17 µg 溶入 30 mL 水溶液中，離子濃度約為 5.7 ppbw (換成空氣中濃度為 0.0075 µg/m³)，本研究以此值作為空白實驗的限值，當大於 5 ppb 視為血清瓶有離子殘留或濾紙受污染，須再進一步清洗血清瓶或探究濾紙受污染原因。

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 R² 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 %)。



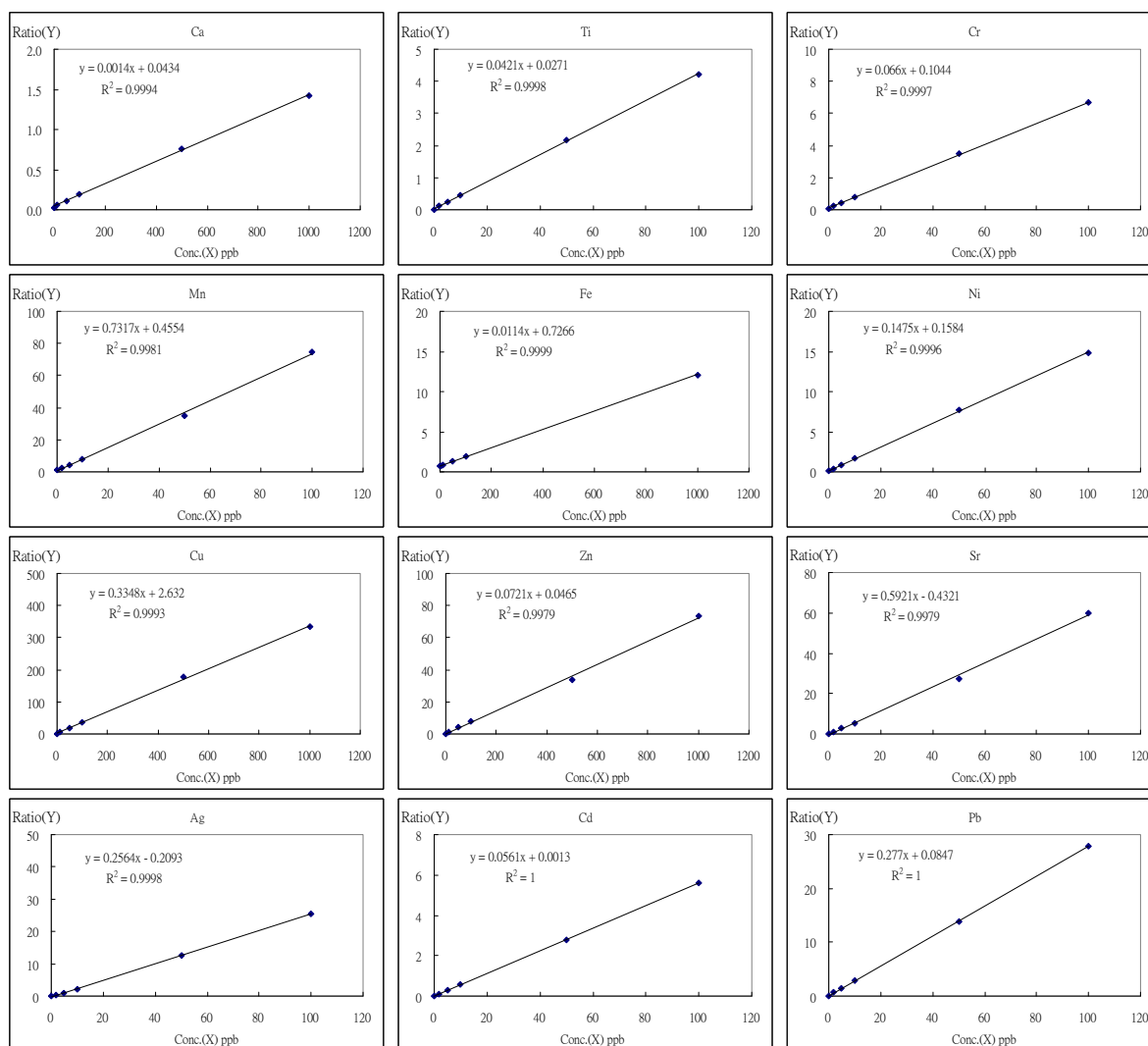


圖 7-5 金屬及元素分析之檢量線結果。

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 發表之期刊論文



Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan

Sheng-Chieh Chen^a, Chuen-Jinn Tsai^{a,*}, Charles C.-K. Chou^b, Gwo-Dong Roam^c, Sen-Sung Cheng^d, Ya-Nan Wang^d

^a Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, No. 1001, University Road, Hsinchu 300, Taiwan
^b Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, No. 128, Academia Road, Section 2, Taipei 115, Taiwan
^c Office of Sustainable Development, Environmental Protection Administration, No. 83, Sec. 1, Jhonghua Road, Taipei 100, Taiwan
^d School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University, No. 1, Section 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 29 July 2009
 Received in revised form 19 October 2009
 Accepted 29 October 2009

Keywords:
 Atmospheric aerosol
 Ultrafine particle
 Artifact of organic carbon
 Chemical mass closure
 Particle effective density

ABSTRACT

Atmospheric ultrafine particles (UPs or PM_{0.1}) were investigated at the roadside of Syuefu road in Hsinchu city, in the Syueshan highway tunnel in Taipei and in the NTU Experimental forest in Nantou, Taiwan. A SMPS (TSI 3936) and three MOUDIs (MSP 110) were collocated to determine the number and mass concentrations of the PM_{0.1} simultaneously. The filter samples were further analyzed for organic carbon (OC), element carbon (EC), water-soluble ions and trace elements. Taking into account the OC artifact of PM_{0.1}, good chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass of PMs) was obtained with an unknown percentage of 10.6, 26.2 and 37.2% at the roadside, tunnel and forest, respectively. The unexplained mass was attributed to aerosol water in this study. The artifact at the roadside, tunnel and the forest PM_{0.1} mass was found to be as high as 51.6 ± 10.7%, 20.0 ± 5.4% and 85.6 ± 18.4%, respectively. Finally, the effective density of the roadside, tunnel and forest PM_{0.1} was calculated based on the results of chemical speciation and found to be 1.45, 1.29 and 1.22 g cm⁻³, respectively, which was in good agreement with that obtained by using the method of Spencer et al. (2007). Based on these results, it is foreseeable that the number concentration of the SMPS can be converted using the effective density determined by Spencer et al. (2007) for the real-time measurement of the PM_{0.1} concentration.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Researchers have found associations between the adverse health effects and the exposure of ultrafine particles (UPs or PM_{0.1}) (Donaldson et al., 2002; Oberdörster et al., 2005) which also could influence the visibility, global climate and participate the atmospheric chemistry (Seinfeld and Pandis, 1998). These adverse effects of UPs could be attributed to their small size, high number concentration as well as bounded elemental/organic carbon, sulfate, elements and PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) on them. Therefore, it is very important to measure the mass and chemical species concentrations of PM_{0.1} accurately to assess these effects.

The particle density is an important physical property of particles, which can be calculated according to chemical composition of particles (McMurry et al., 2002). However, it is often difficult to obtain the composition of particles accurately, especially UPs, due to its chemical complexity and the formation of OC artifact which leads to error on determining the concentration of POC (particulate

organic carbon). The OC artifact is resulted from the adsorption of gaseous OC or the volatilization from the collected particles on the filter (Chen et al., submitted for publication; Turpin et al., 2000). In our previous study (Chen et al., submitted for publication), the artifact was corrected adequately by using the QBQ (Quartz Behind Quartz) and QBT (Quartz Behind Teflon) methods proposed by Subramanian et al. (2004) and good chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass) for PM_{0.1} was obtained.

The density can be used to determine the relationship between the Stokes and aerodynamic diameters and is obtained by taking the ratio of the gravimetric mass to the measured volume (calculated from size distribution). Stein et al. (1994) used the DMA (differential mobility analyzer)-impactor technique developed by Kelly and McMurry (1992) to measure the density of 0.1–0.25 μm atmospheric particles in Meadview, AZ. They found that the density ranged from 1.60 to 1.79 g cm⁻³ and tended to decrease with increasing relative humidity. It is important to note that the combined measurement of mobility (SMPS, Model 3936, TSI Inc., MN, USA) and aerodynamic diameters (impactor, MOUDI, Model 110, MSP Corp., MN, USA) yields particle density only if the particles are spherical. However, most of the atmospheric particles are

* Corresponding author. Tel.: +886 3 573 1880; fax: +886 3 572 7825.
 E-mail address: cjtai@mail.nctu.edu.tw (C.-J. Tsai).



The Influence of Relative Humidity on Nanoparticle Concentration and Particle Mass Distribution Measurements by the MOUDI

Sheng-Chieh Chen,¹ Chuen-Jinn Tsai,¹ Hong-Dar Chen,¹ Cheng-Yu Huang,¹ and Gwo-Dong Roam²

¹*Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan*

²*Environmental Analysis Laboratory, Environmental Protection Administration, Taoyuan, Taiwan*

A humidity control system was operated upstream of two collocated MOUDIs (micro-orifice uniform deposit impactors) for sampling ambient aerosol particles. One MOUDI used silicone-grease-coated aluminum foils (ALs) as the impaction substrates and was considered as the reference impactor, while the other used uncoated ALs or uncoated Teflon filters (TFs) as the impaction substrates for quantifying the effect of different relative humidities (RHs) and impaction substrates on the $PM_{0.1}$ concentrations and mass distributions of ambient PMs. Test results showed that decreasing RH in general increased particle bounce from uncoated substrates with the bounce from uncoated ALs being more severe than that from uncoated TFs. Particle bounce did not influence the overall mass distribution of ambient fine particles when RH ranged between 40% and 80%, whereas it led to undersampling of particles greater than 2.5 μm in aerodynamic diameter severely. Oversampling of $PM_{0.1}$ occurred by as much as 95%–180% or 25%–55% when the MOUDI used uncoated ALs or TFs, respectively, as RH was reduced from 50% to 25%. Particle bounce was found to be negligible, and $PM_{0.1}$ and $PM_{2.5}$ could be sampled accurately with less than 5% error at the RH of 75%–80% or 65%–80% when uncoated ALs or TFs were used, respectively.

INTRODUCTION

Both ambient ultrafine particles (UFPs) and engineered nanoparticles (NPs) may pose health risks to human beings when they are inhaled or ingested. UFPs and NPs are referred to as $PM_{0.1}$, or particles with diameter smaller than 0.1 μm , in this study. NPs induce lung injury because of their ability to generate reactive oxygen species. Using the RAW 264.7 phagocytic

cell line to compare the cellular effects of ambient UFPs with four other engineered NPs, it was found that ambient UFPs and engineered cationic polystyrene NPs showed clear evidence of cellular toxicity as compared to the other engineered NPs. Ambient UFPs had an additional effect to induce proinflammatory responses (Xia et al. 2006). Therefore, it is important to understand the pollutant sources of NPs and adopt proper control measures to avoid human exposure to both UFPs and engineered NPs.

The micro-orifice uniform deposit impactor (MOUDI, MSP Corp., Shoreview, MN, USA) is one of the most commonly used devices for sampling NPs (Chow and Watson 2007). The mass concentration of NPs determined by gravimetric analysis and species concentration determined by subsequent chemical analysis help identify the pollutant sources (Cass et al. 2000). Uncoated substrates provide minimum interference to chemical analysis of collected samples. However, ambient solid particles may bounce easily when impacting the uncoated substrates or previously deposited particles (Tsai and Cheng 1995). Particles that bounce from the upper impactor stages to the lower stages with smaller cutsizes will lead to overestimation of particle mass concentrations in the lower stages. Applying a sticky substance or low viscosity oil on the substrates was recommended to reduce bounce (Gulijk et al. 2003; Pak et al., 1992; Turner and Hering 1987), but interference with the chemical analysis of particulate organic carbon could occur. Besides, using a sticky substance would be ineffective in high-temperature sampling (Cheng and Yeh 1979). Moreover, evaporation of oil and subsequent adsorption by filters may also occur, which create errors in determining particle mass and chemical species concentrations. Thus, uncoated substrates sometimes are used in field sampling studies, and this could be the reason why the MOUDI over-sampled $PM_{0.1}$ severely as compared to the calculated $PM_{0.1}$ concentrations from the scanning mobility particle sizer (SMPS) data (Khlystov et al. 2004; Shen et al. 2002).

Ambient aerosol particles are known to be hygroscopic due to the presence of inorganic salts and organic acid, leading to

Received 21 July 2010; accepted 22 December 2010.

The financial support of the Taiwan EPA (EPA-97-U1U1-02-106 and EPA-98-U1U1-02-103) and Taiwan National Science Council (NSC 98-2221-E-009-020-MY3) are gratefully acknowledged.

Address correspondence to Chuen-Jinn Tsai, Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan. E-mail: cjtsai@mail.nctu.edu.tw



Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel

Chong-Shu Zhu^{a,b}, Cheng-Chieh Chen^a, Jun-Ji Cao^{b,c}, Chuen-Jinn Tsai^{a,*}, Charles C.-K. Chou^d, Shaw-Chen Liu^d, Gwo-Dong Roam^e

^aInstitute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, No. 1001, Univ. Road, Hsinchu, Taiwan 300, Taiwan

^bSKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, China

^cDepartment of Environmental Science & Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

^dResearch Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Taiwan

^eOffice of Sustainable Development, Environmental Protection Administration, Taipei, Taiwan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 January 2010

Received in revised form

16 April 2010

Accepted 24 April 2010

Keywords:

Elemental carbon

Organic carbon

Tunnel

Source profiles

ABSTRACT

Fine particles (PM_{2.5}) and nanoparticles (PM_{0.1}) were sampled using Dichotomous sampler and MOUDI, respectively, in Xueshan Tunnel, Taiwan. Eight carbon fractions were analyzed using IMPROVE thermal-optical reflectance (TOR) method. The concentrations of different temperature carbon fractions (OC1–OC4, EC1–EC3) in both PM_{2.5} and PM_{0.1} were measured and the correlations between OC and EC were discussed. Results showed that the ratios of OC/EC were 1.26 and 0.67 for PM_{2.5} and PM_{0.1}, respectively. The concentration of EC1 was found to be more abundant than other elemental carbon fractions in PM_{2.5}, while the most abundant EC fraction in PM_{0.1} was found to be EC2. The variation of contributions for elemental carbon fractions was different among PM_{2.5} and PM_{0.1} samples, which was partly owing to the metal catalysts for soot oxidation. The correlations between char-EC and soot-EC showed that char-EC dominated EC in PM_{2.5} while soot-EC dominated EC in PM_{0.1}. Using eight individual carbon fractions, the gasoline and diesel source profiles of PM_{0.1} and PM_{2.5} were extracted and analyzed with the positive matrix factorization (PMF) method.

Crown Copyright © 2010 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Carbonaceous aerosol, including elemental carbon (EC, a chemical structure similar to impure graphite) and organic carbon (OC, a large variety of organic compounds) (Seinfeld and Pandis, 1998), are important components of the atmospheric aerosol due to its impacts on global climate, health effects and pollution in environment. Many studies focused on carbonaceous aerosol in recent years (e.g. IPCC, 2001; Ye et al., 2003; Cao et al., 2004, 2005; Han et al., 2008; Zhang et al., 2007). The methods for the determination of OC and EC have been introduced and developed (Novakov, 1981; Chow et al., 1993, 2001; Fung et al., 2002; Cachier et al., 1989a; Hitzinger et al., 1996; Birch and Cary, 1996; Lavanchy et al., 1999; Watson et al., 2005) in which the thermal-optical reflectance (TOR) method has been applied in many studies (e.g. Cao et al., 2003; Chow et al., 1993, 2004a). The differentiation of carbon fractions using the TOR method was reliable and gave relatively clear chemical and physical entities for different carbon parts (Han et al., 2009),

although some metal catalysts and ions might decrease the activity energy of soot in the analysis process and some water soluble organic carbon were found not to evolve in OC oxidation steps (Novakov and Corrigan, 1995; Yu et al., 2002).

According to the IMPROVE protocol of the TOR method, eight carbon fractions can be defined (Chow et al., 1993, 2004a) including OC1–OC4, OP and EC1–EC3. EC can be divided further into char-EC (EC1–OP) and soot-EC (EC2 + EC3) (Han et al., 2007). Char-EC, formed at relatively low combustion temperatures, are larger particles. Soot-EC is formed at higher temperatures with tens of nanometers in size in which primary particles cluster together into loose agglomerates. The eight carbon fractions, char-EC and soot-EC have been utilized for the source apportionment of fine particles (Cao et al., 2005, 2006; Ho et al., 2003; Kim et al., 2003, 2004; Han et al., 2009), which indicated they were the effective indicators for source identification. Until now, these studies were mostly conducted for fine particles but not nanoparticles (Shen et al., 2007, 2009; Zhang et al., 2009).

This study investigated the eight carbon fractions in a highway tunnel where gasoline and diesel vehicles are the two most major emission sources. Gasoline and diesel vehicle emissions could be separated with their high carbon fractions concentrations whose

* Corresponding author. Tel.: +886 3 573 1880; fax: +886 3 572 7835.

E-mail address: cjtsai@mail.nctu.edu.tw (C.-J. Tsai).



The Influence of Relative Humidity on Nanoparticle Concentration and Particle Mass Distribution Measurements by the MOUDI

Sheng-Chieh Chen,¹ Chuen-Jinn Tsai,¹ Hong-Dar Chen,¹ Cheng-Yu Huang,¹ and Gwo-Dong Roam²

¹*Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan*

²*Environmental Analysis Laboratory, Environmental Protection Administration, Taoyuan, Taiwan*

A humidity control system was operated upstream of two collocated MOUDIs (micro-orifice uniform deposit impactors) for sampling ambient aerosol particles. One MOUDI used silicone-grease-coated aluminum foils (ALs) as the impaction substrates and was considered as the reference impactor, while the other used uncoated ALs or uncoated Teflon filters (TFs) as the impaction substrates for quantifying the effect of different relative humidities (RHs) and impaction substrates on the $PM_{0.1}$ concentrations and mass distributions of ambient PMs. Test results showed that decreasing RH in general increased particle bounce from uncoated substrates with the bounce from uncoated ALs being more severe than that from uncoated TFs. Particle bounce did not influence the overall mass distribution of ambient fine particles when RH ranged between 40% and 80%, whereas it led to undersampling of particles greater than 2.5 μm in aerodynamic diameter severely. Oversampling of $PM_{0.1}$ occurred by as much as 95%–180% or 25%–55% when the MOUDI used uncoated ALs or TFs, respectively, as RH was reduced from 50% to 25%. Particle bounce was found to be negligible, and $PM_{0.1}$ and $PM_{2.5}$ could be sampled accurately with less than 5% error at the RH of 75%–80% or 65%–80% when uncoated ALs or TFs were used, respectively.

INTRODUCTION

Both ambient ultrafine particles (UFPs) and engineered nanoparticles (NPs) may pose health risks to human beings when they are inhaled or ingested. UFPs and NPs are referred to as $PM_{0.1}$, or particles with diameter smaller than 0.1 μm , in this study. NPs induce lung injury because of their ability to generate reactive oxygen species. Using the RAW 264.7 phagocytic

cell line to compare the cellular effects of ambient UFPs with four other engineered NPs, it was found that ambient UFPs and engineered cationic polystyrene NPs showed clear evidence of cellular toxicity as compared to the other engineered NPs. Ambient UFPs had an additional effect to induce proinflammatory responses (Xia et al. 2006). Therefore, it is important to understand the pollutant sources of NPs and adopt proper control measures to avoid human exposure to both UFPs and engineered NPs.

The micro-orifice uniform deposit impactor (MOUDI, MSP Corp., Shoreview, MN, USA) is one of the most commonly used devices for sampling NPs (Chow and Watson 2007). The mass concentration of NPs determined by gravimetric analysis and species concentration determined by subsequent chemical analysis help identify the pollutant sources (Cass et al. 2000). Uncoated substrates provide minimum interference to chemical analysis of collected samples. However, ambient solid particles may bounce easily when impacting the uncoated substrates or previously deposited particles (Tsai and Cheng 1995). Particles that bounce from the upper impactor stages to the lower stages with smaller cutsizes will lead to overestimation of particle mass concentrations in the lower stages. Applying a sticky substance or low viscosity oil on the substrates was recommended to reduce bounce (Gulijk et al. 2003; Pak et al., 1992; Turner and Hering 1987), but interference with the chemical analysis of particulate organic carbon could occur. Besides, using a sticky substance would be ineffective in high-temperature sampling (Cheng and Yeh 1979). Moreover, evaporation of oil and subsequent adsorption by filters may also occur, which create errors in determining particle mass and chemical species concentrations. Thus, uncoated substrates sometimes are used in field sampling studies, and this could be the reason why the MOUDI over-sampled $PM_{0.1}$ severely as compared to the calculated $PM_{0.1}$ concentrations from the scanning mobility particle sizer (SMPS) data (Khlystov et al. 2004; Shen et al. 2002).

Ambient aerosol particles are known to be hygroscopic due to the presence of inorganic salts and organic acid, leading to

Received 21 July 2010; accepted 22 December 2010.

The financial support of the Taiwan EPA (EPA-97-U1U1-02-106 and EPA-98-U1U1-02-103) and Taiwan National Science Council (NSC 98-2221-E-009-020-MY3) are gratefully acknowledged.

Address correspondence to Chuen-Jinn Tsai, Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan. E-mail: cjtsai@mail.nctu.edu.tw

596

Dust transport from non-East Asian sources to the North Pacific

Shih-Chieh Hsu,¹ Chih-An Huh,² Chuan-Yao Lin,¹ Wei-Nai Chen,¹ Natalie M. Mahowald,³ Shaw-Chen Liu,^{1,4} C. C. K. Chou,¹ Mao-Chang Liang,¹ Chuen-Jinn Tsai,⁵ Fei-Jan Lin,⁶ Jen-Ping Chen,⁴ and Yi-Tang Huang¹

Received 11 April 2012; revised 19 May 2012; accepted 29 May 2012; published 26 June 2012.

[1] It is generally thought that East Asia dominates the supply of eolian dust to the North Pacific. Here we show the first data-based evidence of dust primarily from non-East Asian sources even during March 2010 when a super dust storm from East Asia struck the western Pacific. Chemical characteristics of aerosol samples collected at a high-mountain site in Taiwan show variable inputs from eolian dust and biomass burning. From backward trajectory analyses, satellite observation and model simulation, dust origins can be traced to the Middle East and North Africa, suggesting an integrated source from the global dust belt. Our global model results demonstrate that dust deposition in the North Pacific is primarily contributed by non-East Asian sources with an eastward decrease along the Westerlies. **Citation:** Hsu, S.-C., et al. (2012), Dust transport from non-East Asian sources to the North Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L12804, doi:10.1029/2012GL051962.

1. Introduction

[2] In addition to greenhouse gases, aerosol particles can exert a profound impact on the Earth's climate by affecting the radiative balance of the atmosphere. Climate change would in turn result in the feedback effects on the production and transport of dust [*Prospero and Lamb*, 2003].

[3] Dust storms occur frequently in northern and western China, which are also more frequent in the spring, with 58% of the annual events observed in April [*Sun et al.*, 2001]. However, East Asia contributes a relatively small portion (~4%) of the global dust emission (~2500 Tg/year) [*Mahowald et al.*, 2010]. Therefore, it is debatable whether East Asia alone can constitute a sufficient source for dust deposition in the North Pacific as has been generally thought [e.g., *Rea*, 1994]. Model simulations often suggested a substantial provenance from North Africa and Central Asia [e.g., *Tanaka and Chiba*, 2006], accounting for larger than half of the total dust deposition over the North Pacific,

although most models still cannot accurately catch the spatial pattern in the tropical North Pacific [*Jickells et al.*, 2005]. *Uno et al.* [2009] recently confirmed that dust raised over Taklimakan Desert can be transported one full circle around the globe in 13 days, mostly confined within a fixed layer of 8–10 km high. By analogy, dust from sources more distant than East Asia may be transported eastward to the North Pacific, thus supporting the model results. In addition to information gathered from remote sensing and modeling, data-based study is urgently needed to address this all-important issue. We have collected such data in Taiwan, described as follows.

2. Materials and Methods

[4] The composition of free tropospheric aerosols has been monitored at Mt. Lulin at a daily resolution since March 2010. Located in mountainous central Taiwan (23°28'07"N, 120°52'25"E; 2862 m) (Figure S1 in the auxiliary material), the station falls in the regime of the prevailing westerly winds, especially during the springtime, and it is the only subtropical high-elevation atmospheric observation station between the Asian Continent and the Pacific Ocean.¹ Aerosol samples were collected by two high-volume TSP samplers using two types of filters (8" × 10", Whatman®41 cellulose and pre-baked PALL Pallflex tissuquartz). Upon collection, the filters were analyzed non-destructively for ²¹⁰Pb and ⁷Be by γ -ray spectrometry. Each cellulose filter was then analyzed for biomass-burning potassium (K_{BB}), elemental carbon (EC), organic carbon (OC), metals (Al, Ca) and soluble ionic species (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺).

[5] The HYSPLIT trajectory model driven by the NCEP GDAS was used to trace the origins of air masses. The WRF/Chem (Ver.3.1) tracer model was employed to simulate long-range transport of episodic dust originated from areas recorded in the SYNOP (surface synoptic observations) reports. The tracer concentration was assigned to 50,000 units per day at each reported dusty location during 3–5 March 2010 (Figure S2). The meteorological initial and boundary conditions were obtained at 6-hour intervals and run for ten days from 00 UTC 3–13 March, 2010. Source apportionment studies, where only one source is activated, were conducted using the Model of Atmospheric Transport and Chemistry (MATCH) forced by NCEP/NCAR winds with the Dust Entrainment and Deposition Module. Horizontal resolution is 2.2° in latitude and longitude (T62), with 28 vertical levels. This modeling framework has been compared to observations [*Mahowald et al.*, 2003]. Each

¹Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Taiwan.

²Institute of Earth Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan.

³Department of Earth and Atmospheric Sciences, Cornell University, Ithaca, New York, USA.

⁴Department of Atmospheric Sciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

⁵Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.

⁶Institute of Oceanography, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

Corresponding author: C.-A. Huh, Institute of Earth Sciences, Academia Sinica, PO Box 1-55, Nankang, Taipei 11529, Taiwan. (huh@earth.sinica.edu.tw)

©2012. American Geophysical Union. All Rights Reserved. 0094-8276/12/2012GL051962

¹Auxiliary materials are available in the HTML. doi:10.1029/2012GL051962.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Positive sampling artifacts of organic carbon fractions for fine particles and nanoparticles in a tunnel environment

Chong-Shu Zhu^{a,b}, Chuen-Jinn Tsai^{a,*}, Sheng-Chieh Chen^a, Jun-Ji Cao^{b,c}, Gwo-Dong Roam^d

^a Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan

^b SKLQIG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, China

^c Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

^d Environmental Analysis Laboratory, Environmental Protection Administration, Zhongli 320, Taiwan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 September 2011

Received in revised form

13 February 2012

Accepted 14 February 2012

Keywords:

Positive artifacts

Organic carbon

PM_{2.5}

PM_{0.1}

Tunnel

ABSTRACT

The positive artifacts in particulate organic carbon fractions for fine particles (PM_{2.5}) and nanoparticles (PM_{0.1}) were characterized in a tunnel environment by using the QBQ (a quartz filter behind a quartz filter) method. The OC concentrations of the backup quartz filters ranged from 3.56 to 11.38 $\mu\text{g m}^{-3}$ with the average of 6.70 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5}, and from 2.62 to 7.27 $\mu\text{g m}^{-3}$ with the average of 4.64 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{0.1}. The most abundant species on the backup quartz filters was OC1 for both PM_{2.5} and PM_{0.1}, accounting for 56.9% and 41.1% of the measured organic carbon, respectively. Most of EC fractions (EC1–EC3) on the backup filters for PM_{2.5} and PM_{0.1} were below the minimum detection limit. Therefore, only OC contributed to positive artifacts distinctly with the average percentage of 21.7% and 48.0% for PM_{2.5} and PM_{0.1}, respectively. The artifacts for four organic carbon fractions ranged from 36.1% (OC1) to 4.4% (OC4) for PM_{2.5} and from 68.0% (OC1) to 31.9% (OC4) for PM_{0.1}. The uncorrected OC/EC ratios on the front quartz filters were higher by as much as 30% and 107% for PM_{2.5} and PM_{0.1} than those corrected for positive organic artifacts, respectively. That is, much higher percentage of positive artifacts was found for PM_{0.1} OC fractions on the front filters. The comparison of the present and previous studies shows that OC positive artifacts vary widely among various PM fractions and sampling sites attributing to many factors that are worth investigating in the future.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Quartz filters have been widely used to collect airborne particulate matter for subsequent determination of carbon content by thermal or thermal–optical analysis (Cao et al., 2003, 2004, 2009; Chow et al., 2009; Shen et al., 2007, 2009; Ho et al., 2006; Zhang et al., 2009; Zhu et al., 2010b). However, the adsorption of gaseous organics could occur during sampling because the quartz filter has a large surface area, which could lead to overestimation of particulate organic carbon. On the other hand, the volatilization of particulate organic carbon from the filter would result in the underestimation of the particulate organic carbon. The above two phenomena result in positive and negative artifacts, respectively. OC sampling artifacts could affect particulates trends, radiative forcing and visibility degradation assessments (Watson, 2002; MacCracken, 2008). Due to these sampling artifacts and the uncertainties in the split of OC/EC, accurate measurement of

carbonaceous aerosols is challenging. In recent years, continuing attention has been paid to the accurate measurement of ambient particulate carbon (Turpin and Huntzicker, 1994; Kirchstetter et al., 2003; Chow et al., 2004, 2010; Arhami et al., 2006; Chen et al., 2010a; Zhu et al., 2010a). Several approaches, including QBQ, pre-filter organic denuders, passive field blank subtraction, filter slicing, regression intercepts and SANDWICH methods have been used to estimate the OC sampling artifacts (Frank, 2006; Watson et al., 2009; Chow et al., 2010).

The QBQ method for estimating these artifacts is to sample with a backup quartz filter placed behind either the main quartz filter or a Teflon filter in a parallel line (Chen et al., 2010b; Chow et al., 2010). Another popular approach is to use a denuder to reduce the positive artifact in combination with a highly adsorbent backup filter to capture any negative artifact (Turpin and Huntzicker, 1994; Kim et al., 2001; Eatough et al., 2003; Subramanian et al., 2004, 2009; Chen et al., 2010b; Cheng et al., 2010). By using the QBQ method to account for the positive artifact, the backup quartz filter may adsorb less gaseous organics than the front one, because the front quartz filter was not saturated and continuously depleted the gaseous

* Corresponding author. Tel.: +886 3 573 1880; fax: +886 3 572 7835.
E-mail address: cjsai@mail.nctu.edu.tw (C.-J. Tsai).

ARTICLE IN PRESS

Atmospheric Environment xxx (2012) 1–9



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv



Dynamic variations of ultrafine, fine and coarse particles at the Lu-Lin background site in East Asia

Sheng-Chieh Chen^{a,f}, Shih-Chieh Hsu^b, Chuen-Jinn Tsai^{a,*}, Charles C.-K. Chou^b, Neng-Huei Lin^c, Chung-Te Lee^d, Gwo-Dong Roam^e, David Y.H. Pui^f

^a Institute of Environmental Engineering, Nation Chiung University, Hsinchu 300, Taiwan

^b Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei 115, Taiwan

^c Department of Atmospheric Science, National Central University, Jhongli 320, Taiwan

^d Institute of Environmental Engineering, National Central University, Jhongli 320, Taiwan

^e National Institute of Environmental Analysis, Environmental Protection Administration, Jhongli 320, Taiwan

^f Particle Technology Laboratory, Mechanical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA

HIGHLIGHTS

- Atmospheric PM_{0.1}, PM_{2.5} and PM₁₀ were studied at a background site.
- The concentration of biomass burning (BB) markers, K and Mn, elevated significantly.
- Free troposphere around Taiwan is impacted by BB plumes from Southeast Asia.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 January 2012
Received in revised form
8 May 2012
Accepted 12 May 2012

Keywords:
Atmospheric aerosol
Ultrafine particle
Biomass burning
Biogenic aerosol
Chemical mass closure
Eastward transport

ABSTRACT

The characteristics of atmospheric ultrafine particles (i.e. <100 nm, nanoparticles or PM_{0.1}), PM_{2.5} and PM₁₀ were studied at the Lu-Lin Atmospheric Background Station (LABS, 2862 m a.s.l., Taiwan) as part of the 7SEAS/Dongsha campaign. Sampling was conducted in July and August of 2009 and September to November of 2010, during which two 96-h and four 72-h PM samples were taken. Real-time particle size distributions were measured continuously from July to August of 2009 and July to November of 2010. PM_{0.1}, PM_{2.5} and PM₁₀ were collected by using two MOUDI (micro-orifice uniform deposit impactor, MSP 110) and a Dichotomous PM₁₀ sampler (Andersen SA-241) while real-time size distributions of particles of 5.5–350 nm in diameter were measured by an SMPS (scanning mobility particle sizer; TSI 3936). Filter samples were analyzed for gravimetric mass and chemical compositions, including organic carbon (OC), element carbon (EC), water-soluble ions and trace elements. Meteorology parameters and gaseous O₃ and CO concentrations were also monitored along with the SMPS data for studying particle nucleation, condensation, SOA (secondary organic aerosol) formation and long-range air pollutant transport at the LABS. SMPS data showed that nanoparticle concentrations at the LABS remained relatively stable at low level (~300–500 #/cm³) during the nighttime (22:00–04:00), increased during daytime, and reached a maximum (~2000–4000 #/cm³) in the afternoon (12:00–16:00). The NMD (number median diameter) showed an opposite trend with the peak number concentrations observed in the afternoon corresponding to the smallest NMD (20–40 nm). These results indicate the dominance of local sources rather than the transport from other atmospheric air because that the lifetime of nanoparticles was only few minutes. Chemical analysis of filter samples showed that the concentrations of trace elements K and Mn, which serve as biomass burning markers, were elevated in the fine particle fractions during November 9–12th when the air mass passed through South and Southeast Asia prior to reaching the LABS. The concentrations of K and Mn would have been low if the aerosols had local origins. The biomass burning derived K was found in all fine particle samples at the LABS suggesting that the free troposphere around Taiwan is frequently impacted by the long-range transport of biomass burning plumes via the westerly winds.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +886 3 573 1880; fax: +886 3 572 7835.
E-mail address: cjtsai@mail.nctu.edu.tw (C.-J. Tsai).

1352-2310/\$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.029>

Please cite this article in press as: Chen, S.-C., et al., Dynamic variations of ultrafine, fine and coarse particles at the Lu-Lin background site in East Asia, Atmospheric Environment (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.029>



Source Characterization and Apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by Using Positive Matrix Factorization

Balakrishnaiah Gugumsetty¹, Han Wei¹, Chun-Nan Liu¹, Amit Awasthi¹, Shih-Chieh Hsu², Chuen-Jinn Tsai^{1*}, Gwo-Dong Roam², Yue-Chuen Wu², Chung-Fang Chen²

¹ Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu 300, Taiwan

² Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei 115, Taiwan

³ Environmental Analysis Laboratory, Environmental Protection Administration, Zhongli 320, Taiwan

ABSTRACT

Ambient Particulate Matters (PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1}) were investigated at Shinjung station in New Taipei City, Taiwan. Samples were collected simultaneously using a dichotomous sampler (Andersen Model SA-241) and a MOUDI (MSP Model 110) over a 24-h period from May 2011 to November 2011 at Shinjung station. Samples were analyzed for metallic trace elements using ion coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) and ionic compounds by ion chromatography (IC). The average concentrations of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} were found to be 39.45 ± 11.58, 21.82 ± 7.50 and 1.42 ± 0.56 µg/m³, respectively. Based on the chemical information, positive matrix factorization (PMF) was used to identify PM sources. A total of five source types were identified, including soil dust, vehicle emissions, sea salt, industrial emissions and secondary aerosols, and their contributions were estimated using PMF. The crustal enrichment factors (EF) were calculated using Al as a reference for the trace metal species to identify the sources. Conditional probability functions (CPF) were computed using wind profiles and factor contributions. The results of CPF analysis were used to identify local point sources. The results suggest a competitive relationship between anthropogenic and natural source processes over the monitoring station.

Keywords: Positive matrix factorization; Enrichment factor analysis; Conditional probability function analysis; PM₁₀; PM_{2.5}; PM_{0.1}.

INTRODUCTION

The role of particulate matter (PM) in climate change has long been recognized (IPCC, 2007), and aerosols can also adversely affect human health via inhalation, especially in the urban environment (Khan *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011). Epidemiological studies show different associations between adverse health effects and particles with aerodynamic diameters of less than 2.5 µm (PM_{2.5}) and less than 10 µm (PM₁₀) (Barnpadimos *et al.*, 2011; McBride *et al.*, 2011). The sources of PM_{2.5} and PM₁₀ are different, and include a wide range of natural phenomena and human activities. PM₁₀ particles mainly originate from sea salt, soil dust re-suspension, construction/demolition, non-exhaust vehicle emissions, and industrial fugitives, whereas PM_{2.5} and PM_{0.1} particles are mainly produced by combustion processes, forest fires and transformation of gaseous species. The lifetime of smaller size particles (PM_{2.5} and PM_{0.1}) can range

from days to weeks, while bigger particles (PM₁₀) have a lifetime of hours to days. Atkinson *et al.* (2010) investigated the associations between PM fractions and respiratory/cardiovascular mortality and morbidity in London, and the results were largely dependent on the day lag examined and the type of health outcome. The most significant effects were recorded for 1-day lagged respiratory hospital admissions, which was comparable to the corresponding effect of PM_{2.5}.

Several studies show that ambient particulate pollution is associated with certain health and environmental effects (Choo Song *et al.*, 2010; Ning *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2012). Trace elements are important components of aerosols, and industrial, residential, and traffic related activities have resulted in a substantial increase in trace metals (e.g., Cu, Pb, Zn, Cd, Ni etc.) in the atmosphere. The organic components of atmospheric aerosols play an important role in particles with an aerodynamic diameter of less than 1 µm (fine mode). Aside from high concentrations of coarse mineral particles, PM_{2.5} can be observed when Asian dust (AD) approaches Taiwan (Chang *et al.*, 2010). Emissions from mega-cities are also a source of pollutants to other parts of the world through their long range transport. A reliable quantitative estimation of PM_{2.5} and PM₁₀ is thus

* Corresponding author. Tel.: +886-3-5731880;
 Fax: +886-3-5727835
 E-mail address: cjtai@mail.nctu.edu.tw

附錄十一 101 年度科技計畫成果效益自評表

(請由計畫主持人、執行人填寫，再由主管部會署初核)

壹、計畫基本資料

領域別：環境保護

計畫主持人 蔡春進

計畫名稱 『環境中奈米物質量測及特性分析技術開發』

審議編號 EPA-101-1602-02-08

計畫期程 101 年 3 月至 101 年 12 月

全程經費 億 4116 千元 101 年度經費 億 4116 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。本研究在該期計畫中使用了新穎的環境奈米微粒採樣技術，在台北及新竹選定三個空氣品質測站進行實測。採樣方法微粒用微孔均勻沉積衝擊器(micro-orifice uniform deposit impactor, MOUDI)及雙道採樣器(Dichot)分別量測微粒質量粒徑分佈及粗細微粒的質量濃度，採集下來的微粒樣本也進一步利用離子層析儀(Ion chromatography, IC)及感應耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)分析其化學成分，以探討環境中各 PM 微粒的質量、粒徑及化學成分的季節性變化。此外本研究也利用微粒化學成分及其它更多數據資料(如風速、風向、溫濕度等)，配合正矩陣因子法(Positive Matrix Factor, PMF)方法進行統計分析，探討微粒的來源，釐清都會區奈米微粒、細微粒及粗微粒之污染排放來源及人為活動的影響。本研究也另外比較了 Dichot 和環保署監測站貝他計所量測到的 PM_{2.5} 質量濃度，以找出造成測站測值高估 Dichot 採樣結果的原因。

本研究也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-濾紙動態量測系統(Filter Dynamic Measurement System, FDMS)進行比對，以探討揮發性物質揮發在採樣過程及調理過程中造成的誤，以及手動採樣及自動監測的量測誤差。此外為了找出適用於我國氣候環境下的細微粒分徑器，本研究也針對 WINS 衝擊杯及 VSCC 旋風器的分徑能力及微粒負荷能力進行探討，並評估兩者於國內的適用性，以解決因維護頻率過低使微粒累積在分徑器內，進而使微粒彈跳造成空品測站高估微粒濃度的問題。

本研究另外一項重要的技術開發為 LA-ICP-MS，以雷射剝蝕系統連接於質譜儀的前端，直接以雷射將樣本撥蝕後由載流氣體帶進質譜儀分析，此方法比傳統的酸消化/ICP-MS 更節省時間且可避免過多前處理所造成的污染。為了製備與氣膠樣本相同基質的檢量線標準品，將以 SRM-1633b 與 NIST-1648 混合成不同比例，一來可探討基質效應，二來可能製備最擬真實樣本的標準品，也可增加檢量線的分析範圍。此外，在採樣的部分為減少去年粗微粒分佈不均造成量測結果不佳的

影響，今年也使用改良過的微粒濃縮裝置收集微粒樣本，使微粒集中，以提高分析的準確度。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

本研究發現三個空品測站使用之貝他計所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度均有高估 FRM 手動採樣器採樣結果的情況，造成此結果原因為本國大氣環境濕度過高，使得貝他計內之 smart heater 無法有效將微粒除溼所導致，測站所使用之 WINS $PM_{2.5}$ 分徑器維護頻率過低也是造成此差異的主因。本研究另外對 WINS 和 VSCC 進行微粒收集效率曲線校正以及對兩者進行連續 5 天的現場採樣比對，結果均顯示 VSCC 有較準確的截取直徑以及較佳的負荷能力。為了提升本國空品監測網的數據正確性，本研究提出了將貝他計內之 smart heater 更換為除溼效率更高的除溼系統以及將 WINS $PM_{2.5}$ 分徑器更換為微粒負荷能力更高的 VSCC 旋風器兩項實質的建議。

在評估手動採樣誤差的實驗方面，本研究發現細微粒手動採樣在採樣過程中無機鹽類有顯著揮發情形，有機物質揮發的情況較不明顯。無機鹽類揮發量會隨著濾紙上的微粒負荷量增加而降低，其中這些揮發無機鹽類又以 NH_4NO_3 及 NH_4Cl 微粒為主。另外本研究也發現，濾紙調理過程所產生的誤差對質量濃度影響不大。

LA-ICP-MS 的部分，今年在使用本研究自行設計的濃縮濾紙裝置後，濃縮 Dichot 樣本的分析結果均比過去未濃縮樣本的分析結果更好，顯示樣本的均勻性仍是 LA-ICP-MS 分析的關鍵。另外雷射剝蝕系統經過能量強度的最佳化之後，大部份元素的校正曲線均有明顯的改善，檢量線均能有良好的回歸。與傳統 MW-ICP-MS 的結果比較方面，在今年使用濃縮樣本及雷射強度最佳化後，去年結果較差的粗粒徑樣本在今年也有所改善，兩者的比值更接近 1。

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，相關研究結果未來也會撰寫成論文投稿至國際期刊。本團隊所使用的採樣分析方法能準確的採集奈米微粒，而開發出的技術對環境工程領域已作出有價值的貢獻，包括了已發表的 8 篇 SCI 期刊論文，另有 1 篇 SCI 論文已被接受，1 篇已正在回覆審查意見中，另有 1 篇正在投稿中。

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 4116 千元，主要各項經費為：36.1 % 人事費、46.5 % 業務費、9.1 % 管理費、8.3% 差旅費，共有 2 位博士後研究員、1 位博士班研究生、6 位碩士班研究生及 2 位專案工程師投注於此計畫中，在經費與人力上，均能相當適切的運用，完成此計畫之預期目標與成果。

柒、後續工作構想及重點之妥適性

由於本研究在進行採樣過程之 OC 揮發量評估的實驗時，係使用石英濾紙作為氣態 OC 的吸附材，然而實際上石英濾紙對揮發性物質的並無法完全吸附，因此如何準確量測揮發性有機物及減少揮發性物質在採樣過程中揮發是目前最迫切的工作。目前初步構想為參考 Su et al. (2010)使用吸附揮發性物質效果佳的 Carboxen 1003 及 Carbotrap (Supelco, USA)的混填物作為新的氣態 OC 吸附材，以期做出較正確的 OC 揮發量評估。另外也將嘗試在 PM_{2.5} 採樣器的濾紙匣外殼上加裝冷卻裝置，以減少採樣過程中濾紙上的揮發性物質的揮發。以上研究皆為國際上許多學者正積極投入的課題，也是目前國內 PM_{2.5} 空氣品質量測上迫切解決的問題，因此可說相當妥適。

捌、檢討與建議

除了上述揮發性物質對採樣誤差造成影響的實驗應持續進行外，以今年 LA-ICP-MS 的分析結果看來，濃縮 Dichot 樣本的分析結果均比過去 MOUDI 樣本的分析結果更好，顯示樣本的均勻性仍是 LA-ICP-MS 分析的關鍵。部份元素的校正曲線良好，但是樣本的分析結果不佳，未來將持續針對標準濾紙的製備方法進行改善，擴大校正曲線的線性範圍。同時，也將探討於標準濾紙與樣本中添加內標準品的可行性。

在細微粒適用性評估方面，VSCC 旋風器相較 WINS 衝擊杯有較準確的分徑能力及較高的微粒負荷能力，基於監測數據準確性及維護成本的考量，本研究建議應以 VSCC 旋風器取代目前國內各個空品測站所使用的 WINS 衝擊杯。

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。測站環境微粒特性的研究成果，在 1 年內將來可再發表 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：_____ 03-5731880 _____

主管部會評估意見：
LA-ICP-MS 為微粒快速測定技術，尋求最佳可行定量技術，探討內標定量技術仍為後續研究之關鍵外，本年研究成果可提供微粒定量有控制策略之參據。

主管簽名：_____ 王仲生 _____

統一編號：EPA154101010

- *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