

行政院環境保護署委辦計畫

99年度 「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性  
測試平台技術開發」  
期末報告(定稿)

委託單位：行政院環境保護署  
執行單位：國立交通大學環境工程研究所  
執行期間：99 年 4 月至 99 年 12 月

行政院環境保護署編印  
中華民國 99 年 12 月

## 行政院環境保護署委辦計畫

### 99年度 「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性 測試平台技術開發」 期末報告(定稿)

計畫委託單位：行政院環境保護署  
計畫執行期間：99 年 4 月至 99 年 12 月  
計畫執行經費：新台幣伍佰壹拾萬元整  
計畫執行單位：國立交通大學環境工程研究所  
計畫主持人：蔡春進教授  
協同主持人：楊錫賢教授、許世傑博士  
計畫參與人員：陳聖傑博士、古月萍博士、何麟、  
黃譯檉、郭哲倫、吳紫嘉、徐偉恩、  
劉怡伶、洪毅弘、吳柏森、許香茹、  
盧緯、游佳琪、曾能駿、劉俊男

行政院環境保護署編印  
中華民國 99 年 12 月

**「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試平台技術開發」計畫基本資料表**

甲、委辦單位	行政院環境保護署永續發展室		
乙、執行單位	國立交通大學環境工程研究所		
丙、年　度	99 年度	計畫編號	EPA-99-U1U1-02-103
丁、研究性質	<input type="checkbox"/> 基礎研究	<input type="checkbox"/> 應用研究	<input checked="" type="checkbox"/> 技術發展
戊、研究領域	環境工程		
己、計畫屬性	<input checked="" type="checkbox"/> 科技類		<input type="checkbox"/> 非科技類
庚、全程期間	99 年 4 月～99 年 12 月		
辛、本期期間	99 年 4 月～99 年 12 月		
壬、本期經費	0 億 5,100 千元		
	資本支出	經常支出	
	土地建築 千元	人事費	2,120 千元
	儀器設備 千元	業務費	1,526 千元
	其　他 千元	材料費	944 千元
		其　他	510 千元
癸、摘要關鍵詞（中英文各三則）			
奈米微粒採樣分析, nanoparticle sampling and analysis			
奈米微粒質量平衡, mass closure of nanoparticles			
環境奈米物質細胞毒性測試平台, Cellular toxicity testing platform for environmental nanomaterials			

**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	9	(03)5727835 cjtsai@mail.nctu.edu.tw
楊錫賢	協助微粒 PAHs 分析，微粒 PAHs 固氣分離採樣技術開發及報告 4.3.6 節撰寫	朝陽環管系教授，成功大學環工博士	9	(04)-2332-3000#4451 hhyang@cyut.edu.tw
許世傑	協助微粒元素成分分析，撰寫微粒成分析及報告 4.3.4 節撰寫	中研院環變中心助研究員，台大海洋博士	9	(02)26539885#530 schsu815@rcec.sinica.edu.tw
陳聖傑	採樣工作規劃及報告第一至五章撰寫及整合	交大環工所博士後研究，交大環工博士	9	(03)5712121#55550 shawn.ev90g@mail.nctu.edu.tw
古月萍	協助採樣規劃	交大環工所博士後研究，台大地質博士	9	(03)5712121#55548 d90224003@mail.ntu.edu.tw

郭哲倫	協助微粒元素成分分析及數據整理	中研院環變中心研究助理	9	(02)26539885#265 clkuo@gate.sinica.edu.tw
吳紫嘉	協助樣品元素分析前處理及消化	中研院環變中心研究助理	9	(02)26539885#265 tzuchia@gate.sinica.edu.tw
徐偉恩	協助微粒秤重及採樣工作	交大環工所研究助理，中原化學系學士	9	(03)5712121#55524 antimony0929@mail.nctu.edu.tw
劉俊男	協助採樣工作	交大環工所博士生	9	(03)5712121#55524 gym1986.ev97g@nctu.edu.tw
洪毅弘	協助微粒秤重及採樣工作	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 yhhong.ev98g@nctu.edu.tw
吳柏森	協助細胞毒性測試平台開發	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 manson058@gmail.com
許香菇	協助採樣工作	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 srsheu.ev99g@nctu.edu.tw
盧緯	協助採樣工作	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 luwei.ev99g@nctu.edu.tw
游佳琪	協助水中奈米物質量測分析最新資訊回顧	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 porkilothermal@gmail.com
曾能駿	協助採樣工作	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 vic.ev99g@nctu.edu.tw
劉怡伶	協助微粒秤重及採樣工作	交大環工所碩士生	9	(03)5712121#55524 yilingliou.ev98g@nctu.edu.tw

## 行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（簡要版）

- 一、中文計畫名稱：  
環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試平台技術開發
- 二、英文計畫名稱：  
Developing measurement, characterization and cellular toxicity testing platform techniques for environmental nanomaterials
- 三、計畫編號：  
EPA-99-U1U1-02-103
- 四、執行單位：  
國立交通大學環境工程研究所
- 五、計畫主持人(包括共同主持人)：  
蔡春進，楊錫賢，許世傑
- 六、執行開始時間：  
99/04/3
- 七、執行結束時間：  
99/12/31
- 八、報告完成日期：  
99/12/24
- 九、報告總頁數：  
291
- 十、使用語文：  
中文，英文
- 十一、報告電子檔名稱：  
EPA99U1U102103.DOC
- 十二、報告電子檔格式：  
WORD 5.0
- 十三、中文摘要關鍵詞：  
奈米微粒採樣及化學分析，奈米微粒質量平衡，奈米物質環境安全衛生，奈米微粒細胞毒性測試平台，PAHs 固氣分離器
- 十四、英文摘要關鍵詞：  
nanoparticle sampling and analysis, mass closure of nanoparticles, EHS of nanomaterials, nanotoxicity, PAHs denuder
- 十五、中文摘要

為模擬人體肺部沈積奈米微粒的情況，本研究使用一新設計之奈米濕式靜電微粒採樣器(Wet Nanoparticle Sampler, WNS)來採集大氣或實驗室製備之奈米微粒，取得的奈米水樣再以本研究自行設計之奈米微粒細胞暴露靜電沉積器(Cell ESP)進行微粒與細胞的接觸，其中Cell ESP係根據電泳沉積之理論而設計的。本研究利用細胞連續及即時生長分析儀，直接偵測暴露過奈米微粒細胞的生長情形，進而推估奈米微粒毒性效應(與中興大學闢斌如教授合作)。結合WNS及Cell ESP即為本研究所開發之奈米微粒細胞毒行測試平台。

透過前三期的努力，本團隊已能準確地採集環境奈米微粒並分析其主要化學成分，且有好的微粒化學質量平衡。相關研究成果已發表4篇學術論文於國際知名的 Atmospheric Environment 及 Aerosol Science and Technology 期刊。本期研究以先前的研究成果為基礎，繼續選擇一般民眾、學生、駕駛乘客、遊客及作業勞工或工廠附近居民容易長時間暴露奈

米微粒的地方及一個工廠使用奈米碳黑的作業場所，探究人體可能暴露奈米微粒的情形。本期另於鹿林山環保署背景測站及雪隧進、出口進行奈米物質化特性等相關的研究，期能歸納出東亞生質燃燒遠程傳輸現象、大氣核化作用及SOA生成機制及隧道外居民的交通奈米暴露情形等。

本研究已完成「奈米物質量測分析技術與暴露評估」有關之最新資訊整理(critical review)文件，內容包括氣懸及水中的奈米物質，完整的報告後將至少在環保署「環境奈米科技知識庫」中具名發表，以供各界參考。

## 十六、英文摘要：

In order to simulate the nanoparticle deposition in the human lung, this study developed an electrostatic Wet Nanoparticle Sampler (WNS) to collect atmospheric and laboratory produced nanoparticles. Electric filed was then apply to deposit nanoparticles suspended in the liquid on the pre-cultured cell by a newly developed Cell Electrostatic Precipitator (Cell-ESP) based on the electrophoretic theory. Finally, the cell index of the exposed cell lines was measured by a real-time cell growth analyzer to determine the nanotoxicity (in cooperation with Prof. Chueh of Chung Hsing University). The combination of the WNS and Cell-ESP is the nanoparticle cell toxicity testing platform developed in this study.

As the results of this study, we demonstrated that the samples of environmental nanoparticle could be collected accurately and good chemical mass closure (CMC) could be obtained. The research results were published in four journal papers in world renowned Atmospheric Environment and Aerosol Science and Technology. This year, we continued to conduct the samplings at the locations where city residents, students, drivers, tourists as well as workers were likely to expose to nanoparticles and at a workplace where nano-BC was used. In addition, the characterististics of nanoparticles were studied at the LuLin background site and inside and at the outlet of SyueShan tunnel. It is expected that the long rang transport of air pollutants from biomass burning in Southeast Asia, and nucleation and formation of SOA (secondary organic aerosol) can be better understood, and the exposoure levels of the residents to engine nanoparticles can be quantified.

This study also reviewed the latest literature on the measurement and characterization methods for environmental nanomaterials in the air and water. The summary report will be submitted to the environmental nanotechnology knowledge plateform of Taiwan EPA for publication and public use.



# 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 國際奈米技術EHS的相關議題的發展趨勢 .....	2
1.3 國內有關奈米與環境及職業衛生之學術活動及計畫 .....	7
1.4 環境奈米物質的特性研究文獻回顧 .....	10
1.4.1 大氣中的細微粒及奈米微粒 .....	11
1.4.2 人造與環境奈米微粒之毒性 .....	13
1.4.3 細胞毒性篩選平台的相關文獻 .....	18
1.4.4 環境奈米微粒的量測及成分分析 .....	26
1.4.5 大氣微粒中的金屬元素來源與分析方法 .....	35
1.4.6 微粒中多環芳香烴碳氫化合物PAHs .....	39
1.4.7 奈米微粒特性分析 .....	42
1.4.8 慣性衝擊器微粒彈跳問題 .....	47
1.4.9 微粒中有機物質採樣及分析的相關問題 .....	48
第二章 計畫目標、內容及效益 .....	51
2.1 計畫目標 .....	51
2.2 工作內容 .....	51
2.3 配合建立即時檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性測試平台 .....	53
2.4 其它應配合事項 .....	53
2.5 預期效益 .....	53
第三章 研究方法 .....	55
3.1 開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析工具 .....	55
3.1.1 MOUDI微粒彈跳的研究 .....	55
3.1.2 採樣規劃、濾紙選用及微粒分析 .....	57
3.1.3 品質管制QA/QC .....	58
3.1.4 採樣規劃 .....	58
3.1.5 結合環形固氣分離器與MOUDI之採樣方法開發 .....	60
3.2 奈米微粒細胞即時毒性測試平台技術開發 .....	62
3.2.1 奈米微粒分徑器 .....	63
3.2.2 濕式奈米微粒採樣器(WNS, wet nanoparticle sampler) .....	65
3.2.3 奈米微粒的細胞毒性篩選平台 .....	67
3.3 微粒化學成份分析 .....	71

3.3.1 金屬成分分析 .....	71
3.3.2 PAHs分析 .....	75
3.3.3 離子成分分析 .....	79
3.3.4 樣品分析管制圖 .....	82
3.4 奈米物質量測分析技術與暴露評估最新資訊整理文件 .....	84
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>87</b>
4.1 奈米微粒細胞毒性測試平台開發 .....	87
4.1.1 奈米銀的產生及液相濃縮系統 .....	87
4.1.2 電泳沉積實驗 .....	93
4.1.3 奈米銀細胞毒性測試結果 .....	95
4.2 大氣相對濕度對MOUDI採集奈米微粒的影響 .....	98
4.2.1 MOUDI中微粒彈跳對微粒質量分布的影響 .....	98
4.2.2 MOUDI中微粒彈跳對PM <sub>0.1</sub> 濃度的影響 .....	100
4.3 不同大氣環境奈米微粒的特性分析 .....	101
4.3.1 微粒質量及數目濃度分布 .....	101
4.3.2 各採樣點的PM濃度 .....	117
4.3.3 微粒中的水溶性離子 .....	118
4.3.4 微粒中的元素 .....	121
4.3.5 雪隧PM <sub>0.1</sub> 及PM <sub>2.5</sub> 來源推估(PMF) .....	134
4.3.6 結合環形固氣分離器與MOUDI研究微粒中PAHs .....	135
4.3.7 奈米粉體分散研究 .....	140
4.4 最新奈米物質量測分析技術與暴露評估 .....	143
4.4.1 水中奈米微粒檢測方法 .....	144
4.4.2. 氣懸奈米微粒 .....	151
4.5 本計畫開發之監測技術及暴露評估應用與ISO及OECD等國際相關的分工國家合作 .....	157
4.5.1. 參與ISO標準制定過程中的諮詢工作 .....	157
4.5.2 參與奈米ESH技術發展的國際合作案 .....	160
<b>第五章 結論及建議 .....</b>	<b>161</b>
5.1 結論 .....	161
5.2 建議 .....	162
5.3 本研究各年度重點工作及主要研究成果 .....	162
<b>第六章 參考文獻 .....</b>	<b>167</b>
<b>第七章 附錄 .....</b>	<b>183</b>
附錄一 評選審查委員意見回覆 .....	183

附錄二	第一次工作進度報告意見回覆 .....	186
附錄三	期中審查意見回覆 .....	187
附錄四	期末審查意見回覆 .....	191
附錄五	國際相關的分工國家合作相關證明 .....	196
附錄六	微粒中元素濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )分析結果 .....	208
附錄七	QA/QC 規劃書及執行結果 .....	224
附錄八	發表之期刊論文 .....	285
附錄九	99 年度科技計畫成果效益自評表 .....	289

# 圖 目 錄

圖 1.1 奈米微粒的來源、循環、控制方法、應用技術和對人類健康影響的示意圖(Biswas and Wu, 2005)。 .....	12
圖 1.2 環境奈米微粒的流佈(Biswas and Wu, 2005)。 .....	12
圖 1.3 典型與交通相關的微粒粒徑分佈(USEPA, 2004)。 .....	13
圖 1.7 不同的細胞暴露方式 (A)直接氣膠沈積法，以靜電力直接將氣膠沈積於生長在空氣-液體界面上的細胞株 (B)間接懸浮液沈積法，懸浮於液體中的微粒間接沈積於培養液下方的細胞株(Volckens et al., 2009)。 .....	18
圖 1.8 靜電氣膠體外暴露系統，氣膠流量為 4 L/min，溫度 37 °C，濕度 37 %，5 % CO <sub>2</sub> ，大氣粗微粒經虛擬衝擊器濃縮後的暴露時間為 3 小時 (Volckens et al., 2009)。 .....	19
圖 1.9 與控制組相比時的不同mRNA表現的濃度比 (A) IL-8 mRNA (B) HOX-1 mRNA (C) COX-2 mRNA (Volckens et al., 2009)。 .....	19
圖 1.10 柴油車排氣微粒的氣體-液體界面(ALI, air-liquid interface)細胞暴露法示意圖(Holder et al., 2008)。 .....	20
圖 1.11 氣體-液體界面(ALI, air-liquid interface)暴露法與懸浮液暴露法對柴油車排氣微粒細胞毒性的比較，控制組為 100% (a)細胞活性(b) IL-8 的分泌 (Holder et al., 2008)。 .....	20
圖 1.12 (a)碳纖維微粒充電器 (b)微粒-靜電收集器(PM-ESP) (c)細胞-靜電收集器(cell-ESP)示意圖(Han et al., 2009)。 .....	21
圖 1.13 (A)體外靜電收集系統 (B)靜電收集器的剖面圖(Sillanpää et al., 2008)。 .....	22
圖 1.14 電雙層及其電位降的示意圖。微粒表面帶負電，Stern層(a-b之間)帶正電，再往外為擴散雙層(b-c之間)。 .....	23
圖 1.15 不同微粒大小在電場中的情況，左圖為奈米微粒，右圖為微米及以上微粒。 .....	25
圖 1.16 奈米銀微粒在不同pH值下，其界達電位之變化(Sadowski et al. 2008)。 .....	25
圖 1.17 有加觸媒轉化器的汽油車(a)、中型柴油車(b)及沒加觸媒轉化器的汽油車(c)排放微粒之粒徑及化學成分的分布(Kleeman et al., 2000)。 .....	28
圖 1.18 秤重及化學分析所得PM <sub>2.5-10</sub> (a), PM <sub>0.18-2.5</sub> (b)及PM <sub>0.18</sub> (c)在隧道Bore 1 (both LDVs and HDVs permitted)及Bore 2 (only LDVs permitted)之比較。 .....	29
圖 1.19 為Monoterpene、O <sub>3</sub> 、OH·、PS(PP)、PS(GP)、SS(PP)及SS(GP)濃度、及溫度隨時間變化的情形；PS、SS、(PP)及 (GP)分別為一次有機物質、二次有機物質、微粒態及氣態(Kavouras and Stephanou, 2002)。 .....	35
圖 1.20 引擎負荷為 50 %時d <sub>m</sub> 對應d <sub>a</sub> 之關係圖(Park et al., 2003)。 .....	43

圖 1.21 有效密度代入SMPS的數據後，與MOUDI的數據進行比較的結果(Park et al., 2003)。 .....	44
圖 1.22 MOUDI各粒徑區間的重量濃度與SMPS-APS體積濃度的比較 (Khlystov et al., 2004)。 .....	45
圖 1.23 不同微粒電動度下，微粒有效密度與大氣含水量的關係(Spencer et al., 2007)。 .....	46
圖 3.1 三台MOUDIs並排採集大氣微粒 24 小時的比較。 .....	56
圖 3.2 相對濕度對MOUDI中微粒彈跳的影響實驗系統。 .....	56
圖 3.3 MSP(左)及本研究(右)所設計的MOUDI第九階噴嘴之示意圖。 .....	57
圖 3.4 ADS連結MOUDI示意圖。 .....	61
圖 3.5 奈米微粒收集及濃縮系統。 .....	62
圖 3.6 奈米微粒分徑器示意圖。 .....	63
圖 3.7 操作流量為 2-4 L/min時旋風器的收集效率曲線。 .....	64
圖 3.8 操作流量為 2.5-3.5 L/min時奈米慣性衝擊與MOUDI第九階收集效率曲線的比較。 .....	64
圖 3.9 流量為 3.65 L/min時，本慣性衝擊器的收集效率曲線。 .....	64
圖 3.10 WNS採樣器示意圖。 .....	66
圖 3.11 WNS在不同氣膠流量下對於玉米油微粒之去除效率，電壓 4.3 kV。氣膠流量分別為 5 及 10 L/min。 .....	66
圖 3.12 WNS在不同施加電壓下對於玉米油微粒及NaCl之收集效率。(a)玉米油微粒，(b)NaCl微粒。氣膠流量為 5 L/min，施加電壓為 3.8~4.3 kV。 .....	67
圖 3.13 即時奈米微粒之細胞毒性篩選平台，(1)：蒸發-核凝奈米微粒產生方法；(2)：大氣奈米微粒。 .....	68
圖 3.14 蒸發-核凝奈米微粒產生方法之篩選平台的實際照片。 .....	69
圖 3.15 市售細胞培養皿加工成可外加電場的電泳沉積設計。 .....	70
圖 3.16 為well有加裝EPD (Cell ESP)裝置的示意圖。 .....	70
圖 3.17 細胞連續及即時生長分析儀主體及電腦偵測台。 .....	70
圖 3.18 細胞連續及即時生長分析儀使用的well改裝後(左)及前(右)之照片。 .....	71
圖 4.1 WNS上游及下游奈米銀的粒徑分布。 .....	88
圖 4.2 電動度 80 nm的銀微粒之形貌(左)及原始顆粒之粒徑分佈(右) (Weon et al., 2009)。 .....	88
圖 4.3 奈米銀微粒在磷酸緩衝生理食鹽水(PBS)之分散情形。 .....	89
圖 4.4 奈米銀微粒在DI water之分散情形(左圖比例尺為 200 nm, 右圖為 500 nm)。	

.....	89
圖 4.5 收集奈米銀的濾紙分別放入DI water、PBS、PBS+7.5%BSA溶液中，以超因波震盪萃取後使用DLS測溶液中之粒徑分佈。 .....	90
圖 4.6 奈米銀在DI水與PBS存放達 15 及 30 天後的粒徑變化。 .....	90
圖 4.7 本研究所產生NMD為 46.1 nm, $\sigma_g=1.7$ 奈米銀之TEM(左)及SEM(右)照片。 .....	91
圖 4.8 以DLS觀測奈米銀在SDS中的粒徑分布(上)及光譜分析(下)。 .....	91
圖 4.9 奈米銀在SDS中存放 5, 20 及 60 天的粒徑分佈。 .....	92
圖 4.10 極板不同距離時Cell ESP的電場強度及奈米銀電泳速度的變化。 .....	94
圖 4.11 本研究之Cell ESP在操作電壓為 40V 時，不鏽鋼底板隨時間可收集奈米銀的重量。 .....	94
圖 4.12 以WNS採集及以濾紙震盪萃取之奈米銀微粒對細胞毒性測試之結果。 .	96
圖 4.13 奈米銀以WNS採集並分散在不同液體的細胞毒性比較。 .....	96
圖 4.14 奈米銀顆粒對Microtox®的發光反應抑制劑量-反應關係圖。 .....	98
圖 4.15 濕度控制系統設定與實際測得RH隨時間的變化。 .....	98
圖 4.16 比較在相對溼度 25, 50 及 75% 下 M1 與 M2 或 M3 所得到的質量中間氣動直徑(MMAD)與微粒質量濃度分布。 .....	99
圖 4.17 比較在不同RH下 M2 及 M3 所測PM質量濃度比上 M1 所測的值。 .....	100
圖 4.18 雪隧內、外採樣所得到的質量分佈結果。 .....	101
圖 4.19 隧道外採樣位置。 .....	102
圖 4.20 為 8 月 13 及 14 日風速風向的風玫瑰圖。 .....	102
圖 4.21 雪隧出口與一般都會區微粒數目分布之比較之比較。 .....	103
圖 4.22 新竹排煙站採樣方法，現場示意圖及實際照片。 .....	104
圖 4.23 新竹排煙站三小時採樣得到的質量濃度分布。 .....	104
圖 4.24 新竹排煙站微粒的形貌及組成。 .....	106
圖 4.25 新竹市上班尖峰時段道路上奈米微粒的濃度。 .....	107
圖 4.26 新竹市夜晚離峰時段道路上奈米微粒的濃度。 .....	108
圖 4.27 採樣車路線圖。 .....	108
圖 4.18 比較屏東海生館、溪頭與鹿林山三背景測站的微粒質量濃度分佈。 ....	109
圖 4.19 為海生館測站的地理位置，該站距離海岸線在 200 公尺以內。 .....	110
圖 4.14 比較本期鹿林山背景測站四次的微粒質量濃度分佈。 .....	110
圖 4.31 4 月 9-19 日間海生館站測的PM <sub>0.1</sub> 數目濃度及NMD隨時間的變化。 ....	111

圖 4.32 2009 年 7 月 7 日及 2010 年 8 月 24 日及 11 月 11 日鹿林山白天與夜間的微粒數目分佈的比較。 .....	112
圖 4.33 11 月 5-12 日間鹿林山測站 $PM_{0.1}$ 數目濃度及 NMD 隨時間及溫溼度的變化。 .....	112
圖 4.34 9 月 29-10 月 3 日間鹿林山測站 $PM_{0.1}$ 數目濃度及 NMAD 隨時間及溫溼度的變化。 .....	113
圖 4.35 某鋰電池製造廠的實驗室大小與本研究儀器放置的位置。 .....	114
圖 4.36 製作電池液混料期間 MOUDI 測得的微粒質量分佈。 .....	115
圖 4.37 微粒粒徑分布在混料期間與工作室背景之比較。 .....	116
圖 4.38 $PM_{1.0}$ 總數目濃度與表面積濃度隨時間的變化。 .....	116
圖 4.39 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈，包含屏東海生館四月樣本及鋰電池場樣本。 .....	126
圖 4.40 7 月 23 及 24 日雪山隧道內及外 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。 .....	127
圖 4.41 8 月 13 及 14 日雪山隧道內及外 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。 .....	128
圖 4.43 MOUDI 樣本中元素間之關係，包含 Fe 對 Al、Mg 對 Na、Ba 對 Fe、Cu 對 Fe 及 Cu 對 Ba 及 Sb 對 Sn。 .....	130
圖 4.44 鹿林山之 MOUDI 樣本中元素間之關係，包含 Fe 對 Al、Mg 對 Na、Mn 對 K、Cd 對 Pb、Cd 對 Sb 及 Sb 對 Sn。 .....	132
圖 4.45 不同採樣地區之 MOUDI 樣本比較，以各元素在各粒徑所含的百分比進行比較，其中鹿林山的數據是採集 4 組的平均百分比；雪山隧道 11 km 處與雪山隧道出口處的數據則是採集 2 組的平均百分比。 .....	133
圖 4.46 雪隧 $PM_{2.5}$ 的來源比例推估結果。 .....	134
圖 4.47 雪隧 $PM_{0.1}$ 的來源比例推估結果。 .....	135
圖 4.48 $\Sigma 15PAHs$ 於各種環境之採樣濃度。 .....	138
圖 4.49 15 種 PAHs 於各種環境之採樣濃度。 .....	139
圖 4.50 微小粉末分散器實驗系統架設示意圖。 .....	141
圖 4.51 以 SSPD 分散氧化鋅與奈米二氧化鈦粉體 30 分鐘平均微粒粒徑分佈。 .....	141
圖 4.52 以 SSPD 分散的氧化鋅粉體，30 分鐘的平均質量濃度分佈。 .....	142
圖 4.53 計算粉體的表面積濃度分佈圖，(a) ZnO (b) black carbon。 .....	142
圖 4.54 水中不同形式膠體的粒徑分布與可定義其特徵的檢測分析方法 (Ju-Nam and Lead, 2008)。 .....	145
圖 4.55 新漆牆面的 SEM-BSE 影像，圖中白亮點為 $TiO_2$ 微粒 (Kaegi et al., 2008a)。 .....	147
圖 4.56 新建築物表面油漆 SEM-EDX 的分析結果 (Kaegi et al., 2008a)。 .....	147

圖 4.57 TEM影像-多層奈米碳管於有機溶液中(Hyung et al., 2007)。	148
圖 4.58 評估工程奈米對微粒細胞毒性(Wiesner et al., 2006)。	148
圖 4.59 AFM影像和其相對應粒徑分布FlFFF圖(fraction < 25 nm) (Ju-Nam and Lead, 2008)。	149
圖 4.60 TSI公司單一奈米微粒化學成分質量分析儀(TSI 3800, ATOFMS <a href="http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx">http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx</a> )。	153
圖 4.61 Aerodyne Research公司生產之次微米微粒化學成分質量分析儀(Aerodyne AMS) <a href="http://www.aerodyne.com/products/aerosol_mass_spectrometer.htm">http://www.aerodyne.com/products/aerosol_mass_spectrometer.htm</a> 。	153
圖 4.62 ATOFMS量測的微粒數目濃度與化學分析結果的比較(TSI website, <a href="http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx">http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx</a> )。	154
圖 4.63 AMS的構造示意圖(Jayne et al., 2000)。	155
圖 4.64 歐盟所定訂一般汽、柴油轎車的排放標準(EU, 2007)。	156
圖 4.65 EU5/6 微粒數目濃度量測系統之示意圖，(Giechaskiel et al., 2008)。	.... 157

# 表目錄

表 1.1 超細奈米微粒/奈米微粒的天然及人為的來源(Oberdörster et al., 2005)。	11
表 1.2 每 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 大氣微粒其數量以及表面積大小(Oberdörster et al., 2005)。	13
表 1.3 奈米微粒的物理特性(Xia et al., 2006)。 .....	16
表 1.4 各來源所排放的特定化學物質。 .....	38
表 3.1 MOUDI與個人奈米採樣器實驗室比對結果。 .....	65
表 3.2 ICP-MS分析時使用參數。 .....	73
表 3.3 十六種PAHs之分子量、結構式及物理特性 .....	75
表 3.4 空白樣品測試結果。 .....	80
表 3.5 濾紙添加樣品測試結果(ppb)。 .....	81
表 4.1 濾紙匣採集奈米銀之質量濃度與ICP-Mass定量結果之比較。 .....	92
表 4.2 濾紙匣採集奈米銀之質量濃度以不同水溶液超因波震盪萃取後以ICP-Mass定量結果之比較。 .....	93
表 4.3 為使用溶液之資料。 .....	95
表 4.4 各物種對奈米銀的Median L(E)50 value (Kahru and Dubourguier, 2009)。 .....	97
表 4.5 柴油車排煙站PAHs分析結果。 .....	105
表 4.6 鹿林山四次採樣PM <sub>0.1</sub> 主要化學成分佔微粒質量的比例。 .....	114
表 4.7 本期各次大氣採樣PM濃度之比較，M: MOUDI, D: Dichot, 內：第三中繼站，外：隧道入口外民宅。 .....	117
表 4.8 本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限。 .....	118
表 4.9 PM <sub>10</sub> 中水溶性離子的濃度，M及D分別表示以MOUDI及Dichot取樣。 .....	119
表 4.10 PM <sub>2.5</sub> 中水溶性離子的濃度，M及D分別表示以MOUDI及Dichot取樣。 .....	119
表 4.11 PM <sub>0.1</sub> 中水溶性離子的濃度，以下數據皆為以MOUDI採樣所取得。 ..	120
表 4.12 鹿林山PMs中水溶性離子的濃度，以下數據皆為以MOUDI採樣所取得。 .....	121
表 4.13 方法偵測極限(MDL)，單位為 $\text{ng}/\text{m}^3$ 。 .....	121
表 4.14 標準品NIST SRM1648 分析結果，包括準確值及精確值。 .....	122
表 4.16 郊區大氣樣品PAHs分析濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )。 .....	136
表 4.17 交通路口大氣樣品PAHs分析濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )。 .....	137
表 4.18 機車排放擴散稀釋後空氣樣品PAHs分析濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )。 .....	137
表 4.19 四種粉體在 30 分鐘內平均逸散之數目分佈的NMD、MMAD及GSD。 ..	142
表 4.20 四種粉體的總表面積濃度計算值。 .....	143
表 4.21 適合發展為環境毒性測試用的驗證參考奈米物質(Stone et al., 2010)。 .	143

表 4.22 不同離心條件下可篩選水中不同密度顆粒的大小(Kaegi et al., 2008a)。	144
.....	.....
表 4.23 篩選小於 10 nm水樣的離心步驟(Kaegi et al., 2008b)。 .....	145
表 4.24 各種顯微鏡技術的整理(Farré et al., 2009)。 .....	146
表 4.25 光譜方法(Farré et al., 2009; Ju-Nam and Lead, 2008)。 .....	150
表 4.26 商用CPC的規格。 .....	152
表 5.1 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。 .....	162

## 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。另外有關最新微粒的細胞毒性的測試方法也有完整的回顧。

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奈米物質量測及特性分析的研究方法。包括採樣地點的選擇、採樣及微粒各項化學成分分析的方法等，此外各分析方法的品質管制 QA/QC 也在此章節中呈現。此外有關奈米微粒細胞毒性的測試方法及微粒的定性定量在此章節也有完整的說明。

第四章為本研究的結果與討論。結果依次呈現即時儀器 SMPS 所測不同採樣地點包括：雪山隧道內、森林中、道路旁及奈米粉體廠的奈米微粒粒徑分佈及濃度。接著說明不同採樣地點微粒( $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$ )的化學成分佔微粒重量的比例及 PMs 的特徵。另外奈米微粒細胞毒性的測結果包含所製備奈米微粒的濃度、形貌、粒徑分佈及分散情形的結果都有完整的說明。此外奈米物質量測分析技術與暴露評估包含氣懸及水中的奈米物質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。第六章為參考文獻，而第七章為附錄，包含審查會議委員的意見及本研究的回覆、QA/QC 的作法及結果。



# 行政院環境保護署委託研究計畫成果報告摘要（詳細版）

計畫名稱：環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試平  
台技術開發

計畫編號：EPA-99-U1U1-02-103

計畫執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人(包括協同主持人)：蔡春進，楊錫賢，許世傑

計畫期程：99年4月3日起99年12月31日止

計畫經費： 5,100 千元

## 摘要

為模擬人體肺部沈積奈米微粒的情況，本研究使用一新設計之奈米濕式靜電微粒採樣器(Wet Nanoparticle Sampler, WNS)來採集大氣或實驗室製備之奈米微粒，取得的奈米水樣再以本研究自行設計之奈米微粒細胞暴露靜電沉積器(Cell ESP)進行微粒與細胞的接觸，其中Cell ESP係根據電泳沉積之理論而設計的。本研究利用細胞連續及即時生長分析儀，直接偵測暴露過奈米微粒細胞的生長情形，進而推估奈米微粒毒性效應(與中興大學闢斌如教授合作)。結合WNS及Cell ESP即為本研究所開發之奈米微粒細胞毒行測試平台。

透過前三期的努力，本團隊已能準確地採集環境奈米微粒並分析其主要化學成分，且有好的微粒化學質量平衡。相關研究成果已發表4篇學術論文於國際知名的Atmospheric Environment及Aerosol Science and Technology期刊。本期研究以先前的研究成果為基礎，繼續選擇一般民眾、學生、駕駛乘客、遊客及作業勞工或工廠附近居民容易長時間暴露奈米微粒的地方及一個工廠使用奈米碳黑的作業場所，探究人體可能暴露奈米微粒的情形。本期另於鹿林山環保署背景測站及雪隧進、出口進行奈米物質化特性等相關的研究，期能歸納出東亞生質燃燒遠程傳輸現象、大氣核化作用及SOA生成機制及隧道外居民的交通奈米暴露情形等。

本研究已完成「奈米物質量測分析技術與暴露評估」有關之最新資訊整理(critical review)文件，內容包括氣懸及水中的奈米物質，完整的報告後將至少在環保署「環境奈米科技知識庫」中具名發表，以供各界參考。

In order to simulate the nanoparticle deposition in the human lung,

this study developed an electrostatic Wet Nanoparticle Sampler (WNS) to collect atmospheric and laboratory produced nanoparticles. Electric filed was then apply to deposit nanoparticles suspended in the liquid on the pre-cultured cell by a newly developed Cell Electrostatic Precipitator (Cell-ESP) based on the electrophoretic theory. Finally, the cell index of the exposed cell lines was measured by a real-time cell growth analyzer to determine the nanotoxicity (in cooperation with Prof. Chueh of Chung Hsing University). The combination of the WNS and Cell-ESP is the nanoparticle cell toxicity testing platform developed in this study.

As the results of this study, we demonstrated that the samples of environmental nanoparticle could be collected accurately and good chemical mass closure (CMC) could be obtained. The research results were published in four journal papers in world renowned Atmospheric Environment and Aerosol Science and Technology. This year, we continued to conduct the samplings at the locations where city residents, students, drivers, tourists as well as workers were likely to expose to nanoparticles and at a workplace where nano-BC was used. In addition, the characteristics of nanoparticles were studied at the LuLin background site and inside and at the outlet of SyueShan tunnel. It is expected that the long range transport of air pollutants from biomass burning in Southeast Asia, and nucleation and formation of SOA (secondary organic aerosol) can be better understood, and the exposure levels of the residents to engine nanoparticles can be quantified.

This study also reviewed the latest literature on the measurement and characterization methods for environmental nanomaterials in the air and water. The summary report will be submitted to the environmental nanotechnology knowledge plateform of Taiwan EPA for publication and public use.

## 前　言

Chow and Watson (2007)回顧一些學者(共 25 篇研究)探討人為排放超細微粒(Ultrafine Particle, UP<100 nm or nanoparticle)的相關研究(大部份在都會區)，包括採樣的方法、即時監測的方法及微粒成分分析的方法等。文獻中微粒粒徑分佈(即時監測)多使用掃瞄式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)。UP 化學組成的量測一般取多階慣性衝擊器下面幾階收集到的 UP 微粒做分析而得，其中十階微孔均勻沉降衝擊器 Multiple-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI, Model 110, MSP Corporation, Minneapolis, MN)是最常被拿來採集 UP 及量測其重量濃度的採樣器。

本研究使用 SMPS 及 MOUDI (MSP Model 110)作為奈米微粒的即時監測儀器及採樣器。UP 中的元素分析常用 XRF (X-ray Fluorescence), PIXE (Proton Induced X-ray Emission)和 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)；有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)常用 thermal/optical- reflectance (TOR)或 transmission (TOT)方法；離子分析常用離子層析儀(ion chromatography, IC)。

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

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

約有 491-1150 Tg，是人為排放的 10 倍之多(Iinuma et al., 2004)。其中主要的 NMHCs 是由針葉樹(Conifers)排放出的單帖烯(Monoterpene)與落葉性植物(Deciduous)釋放出的異戊間二烯(Isoprene) (Seinfeld and Pandis, 1998)。Monoterpene 會與 O<sub>3</sub>, OH·和 NO<sub>3</sub>·等大氣自由基進行光氧化反應，產生具較低揮發性的有機酸，例如：Pinonic acid, Norpinonic acid, Pinic acid, Pinonaldehyde 和 Nopinone 等，這些酸因為飽和蒸汽壓較低的關係，容易透過核化作用而生成二次有機氣膠(Secondary Organic Aerosol, SOA)。Andreae and Crutzen (1997)計算出全球森林所排出的 SOA (Secondary Organic Aerosol) 大約有 30-270 Tg/yr，這個量與自然及人為排放的硫酸鹽微粒的總量(各別約有 90 和 140 Tg/yr)相當。

環境微粒的毒性日益被重視尤其是奈米微粒，最近幾年開始有國外學者利用細胞來進行微粒的毒性試驗。為了要模擬體內實驗時微粒在細胞上附著的情形，Volckens et al. (2009)利用細胞暴露模式及靜電氣膠體外暴露系統(EAVES, electrostatic aerosol in vitro exposure system)，將微粒直接暴露在細胞株上，而細胞株則是由膠原蛋白塗敷的多孔薄膜所支撐(Snapwell, 1.12 cm<sup>2</sup>, Corning Life Science Inc.)，其下方有維持細胞生長的溶液。有別於傳統非直接液體暴露法，微粒懸浮於液體中，僅部分與培養皿底部的細胞株有接觸。結果顯示，HOX-1 及 COX-2 mRNA 的濃度值(以暴露/控制之比表示)在非直接液體暴露方式下隨微粒的劑量增加而增加，但直接氣體暴露方式下引起相同 HOX-1 及 COX-2 轉錄值(細胞發炎反應)的劑量卻低了一個數量及左右。主要的原因在於非直接液體暴露法的液體厚度為 9.8 mm，比起細胞層的 10-50 μm 厚度大很多，只有溶解、沉降及擴散至細胞上的微粒才會在細胞株發生毒性反應。本系統的測試微粒為大氣中的粗微粒，粒徑為 2.5-10 μm，直接暴露的時間為 3 小時。

Teeguarden et al. (2007)也指出傳統的懸浮液暴露法中，細胞暴露於收集及懸浮於成長液中的微粒，造成與與細胞株直接暴露於氣膠的劑量不同，毒性反應也不同，主要的原因是因不是所有成長液中的微粒均會沉積於培養皿底部的細胞層上，造成真正細胞上的微粒劑量，遠小於成長液中的微粒濃度。

Holder et al. (2008)研究不同的柴油引擎排煙暴露微粒方法與人體氣管上皮細胞株毒性的關係，一是空氣-液體介面(ALI, air-liquid interface)暴露法，另一是傳統的懸浮液暴露法。在 ALI 暴露法中，細胞株生長在最少的營養液中，並維持 37°C, 5% CO<sub>2</sub> 及潮濕的空氣環境中，進行柴油引擎排煙微粒的暴露，共 6 小時。而懸浮液暴露法的微粒取至柴油引擎排氣管取樣管管壁，之後將微粒在液體中分散，再將

不同濃度的微粒懸浮液進行細胞株的暴露實驗。實驗結果發現，產生同一 IL-8 (白介素，interleukin-8) 分泌濃度增量與控制組相比時的單位表面積微粒暴露劑量，ALI 的暴露法比懸浮液低許多個數量級，對同一細胞活性的降低量(與控制組相比)，亦有同一結果。圖 1.10 的 ALI 暴露系統最大的問題在於微粒的沉積主要靠重力及擴散，沉積在細胞上的微粒劑量無法確知，且非針對奈米微粒進行研究。

為了增加大氣微粒的濃度，縮短細胞株毒性測試的時間，Han et al. (2009)利用他們先前所發展的微粒濃縮系統(Han et al., 2008a) (VACES, versatile aerosol concentration enrichment system) 及碳纖維微粒充電器(圖 1.12(a), Han et al., 2008b)結合細胞株-靜電集塵器(Cell-ESP)(圖 1.12(c))，希望能縮短微粒在細胞株上的暴露時間，保持細胞株在暴露過程的活性。實驗結果顯示，對於 50~500 nm 直徑的 PSL (polystyrene latex sphere, 聚苯乙烯乳膠球)的 cell-ESP 的質量收集效率為 85-95%，對應的氣膠流量為 0.3 L/min；若氣膠流量升高至 1.5 L/min，則質量收集效率會降至 45-55%。

Sillanpää et al. (2008)利用 VACES 結合 ESP 作成圖 1.13 所示的體外細胞 ESP 收集器，操作流量為 1.8 L/min，操作電場強度為 5.3 KV/cm，對於在 ESP 內放置的直徑 10 cm 的細胞培養皿而言，在兩小時內可收集到  $3 \times 10^{11}$  顆一般都會區的微粒(數目濃度為  $20000 \text{#/cm}^3$ )。兩個串聯的虛擬衝擊器製成的 VACES 對於 18-514 nm 電動度直徑的微粒數目濃度的濃縮倍率從 31 增至 70；對總微粒數目的濃縮倍數為 96 (以 SMPS 測得)及 82 (以 APS 測得)。本系統的 ESP 對於 16 nm-3 μm 的微粒收集效率很高，在 95%以上。然而和 Han et al. (2009)類似，Sillanpää et al. (2008)尚未利用他們的 VACES-cell ESP 進行微粒(含奈米微粒)的細胞株毒性實驗。

細胞株的毒性測試結果與細胞暴露於奈米微粒之方式有很大的關連，使用傳統的懸浮液暴露方式作為細胞株毒性的測試平台所產生的數據的不確定性很高，因而許多學者已針對微粒暴露於細胞的方式作改進，但由以上的文獻回顧得知，目前仍有以下數點問題：

- (1)環境微粒可以經由凝結成長再以虛擬衝擊器濃縮方式增加測試細胞株毒性的微粒濃度，縮短細胞株之暴露時間，但是目前為止，此種濃縮方式對於奈米微粒之濃縮效果並不佳，且濃縮倍數與奈米微粒之粒徑有關。另外此種濃縮方式是否造成微粒毒性之改變尚待驗證。
- (2)使用靜電收集的方式能提高奈米微粒沉積於細胞之效率，但目前為止，只有在低氣膠流量時沉積效率較好。由於奈米微粒充電及靜電

沉降效果不佳，文獻上用 ESP 沉積微粒於細胞株上的直接氣膠暴露法只限於粗微粒，對於奈米微粒尚有待研究。

環境奈米微粒往往與氣體污染物共存，如何分辨細胞毒性來自於奈米微粒或氣體污染物是一個必須解決的問題。

## 研究方法

本研究延續過去三年的研究經驗，並以改良的採樣方法在一些值得深入研究的採樣地點，本團隊選定以下數個值得深入研究的奈米微粒排放源，進行奈米物質的採樣及特性分析，以下就各採樣場址的研究動機做說明：

1. 雪隧採樣：雪隧為可深入研究交通排放的地方，前期本研究已在隧道內 11 公里位置的第三中繼站取得相當豐富的數據，並以隧道奈米微粒的特徵為主題發表了三篇論文。本期除持續在第三中繼站進行採樣，也於距離隧道出口約 500 公尺的民宅(坪林)門口與隧道內進行同步採樣，其能瞭解附近居民是否有嚴重暴露在雪隧車輛的排放之中。
2. 鹿林山及海生館背景測站：在鹿林山測站進行量測可探討大氣核化及森林中奈米微粒濃度隨時間變化的情形，另可探究污染物境外傳輸的問題(生質燃燒)。恆春海森館背景站可研究海氣交換所釋出的奈米微粒及海鹽的粒徑特性，另也可探究來至東南亞的境外傳輸問題。
3. 奈米鋰電池製造廠：量測結果顯示製作奈米電池液時逸散的奈米微粒數目濃度不高，與過去本研究在其它粉體製造工廠的數據相比，只約 1/2~1/3，然其實際的人體暴露毒性需再進一步研究，將來有機會我們會在該公司有較大規模製作電池液時前去取樣。
4. 都會區交通排放奈米微粒量測：由於台灣各主要都會區的交通流量大，導致  $PM_{2.5}$  濃度高居不下。每當上下班尖峰時段，一些主要道路的  $PM_{2.5}$  濃度小時平均值甚至可達  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上。本團隊為了解國人上下班通勤時(尤其針對機車騎士)暴露交通排放奈米微粒及細微粒的濃度，將量測儀器置入一台箱型車並駕駛此車隨著車陣，採隨車測量的方式進行暴露量測。車子的行徑包括新竹的園區一路、介壽路及光復路其為大部份在新竹科學園區工作者上下班必經的道路。量測項目包括  $PM_{0.5}$  的數目分布、 $PM_{1.0}$  的表面積濃度及數目濃度、CO 的濃度及 TSP 的 BC 濃度等。結果發現在上下班期間，以上監測項目的濃度都相當的高，值得重視。

共有四處採樣點，這些地點涵蓋本計畫所規劃之自然源、粉體工

廠源及交通排放源等奈米微粒產生源。

另外奈米微粒毒性測試平台的開發方法，本研究使用一新設計之奈米分徑濕式靜電奈米微粒採樣器 (Wet Nanoparticle Sampler, WNS, Lin et al., 2010)，如圖 3.5 所示，來採集大氣或實驗室製備之工程奈米微粒。WNS 中的液體連續迴流系統可使採集下來的微粒在液體介質中濃縮。取得奈米水溶液樣本後，再與「配合即時監測環境樣品奈米微粒細胞毒性篩選技術」研究計畫配合，利用細胞連續及即時生長分析儀，建立更穩定、快速及可測試大量奈米微粒樣品的篩選平台。奈米微粒分徑器預先將粒徑 100 奈米以上的微粒去除，此奈米分徑器是由上游的一個高效率旋風器及下游一個一階多微孔奈米慣性衝擊器所組成。在 3.0-5.0 L/min 操作流量下，旋風器的截取粒徑為 1.0-1.3  $\mu\text{m}$  (本研究另有設計、製作並校正一操作流量為 2 L/min 截取粒徑為 4  $\mu\text{m}$  的高效率旋風器)；而衝擊器的截取氣動直徑約為 110-50 nm。穿透奈米微粒分徑器的奈米微粒直接被導入 WNS，此 WNS 對 100 nm 以下的微粒有 95% 以上的收集效率，被收集在水中的奈米微粒經水連續迴流而累積濃度，有利後續細胞毒性的測試。

## 結 果

雪隧採樣結果顯示夏季盛行東南風時，隧道北上出口外的民宅正處於下風處，導致該地奈米微粒的質量濃度明顯比一般都會區的濃度為高，達 3 倍以上；奈米微粒的數目濃度並不會比都會區高，但數目中間粒徑卻遠大於都會區，一般都會區微粒的數目中間粒徑約為 20 nm，而民宅附近則為的 100 nm，相當值得重視，因為粒徑 100 奈米微粒相當容易穿透呼吸道而到達肺泡區。此外隧道外的數據也可與隧道內的相結合，以進行隧道中車輛奈米微粒排放係數的研究及來源受體 PMF 的研究，以釐清隧道中奈米微粒來源的貢獻比例，此相關研究目前相當被重視，因為結果可用於空氣品質改善計畫及相關法規的制定。

鹿林山測站的研究結果顯示該地的奈米微粒的質量及數目濃度都相當低，僅約一般都會區大氣的 10-20% 以下。其間 SMPS 曾測得較高數目濃度的奈米微粒，達  $4000 \#/cm^3$ ，一般情況為  $1500 \#/cm^3$  以下，導因光化學反應及核化作用，本研究也結合氣象條件如溫濕度，歸納核化作用的成因，將來會再結合鹿林山測站的太陽輻射、能見度及氣體數據如 O<sub>3</sub>，及 CO 等作出更完整的探討，結果將投稿大氣環境期刊 Atmospheric Environment。

海生館的量測結果顯示該地微粒質量分佈呈雙峰分佈，與一般海

洋微粒的分布是呈現單峰不同。根據採樣期間該測站的風速及風向數據，發現該期間盛行北北西風，我們推測量測期間測站採集到北邊的台灣本島排放。因此該地要作為追蹤東南亞各國生質燃燒的採樣點，需配合季節風向，當吹西及西南風時比較可行。

奈米鋰電池製造廠量測結果顯示製作奈米電池液時逸散的奈米微粒數目濃度不高，與過去本研究在其它粉體製造工廠的數據相比，只約 1/2~1/3，然其實際的人體暴露毒性需再進一步研究，將來有機會我們會在該公司有較大規模製作電池液時前去取樣。

都會區交通排放奈米微粒量測結果顯示，尖峰及離峰時段三種監測項目都有良好的相關性，表面積濃度除與數目濃度有直接的關係外，也受微粒的粒徑分布有關，當微粒的 NMD 較小，顯示分布中含較多的小顆微粒，因此在相同的數目濃度下會有較高的表面積濃度，另外 CO 與車輛排氣有直接關係，因此以上三種監測項目的濃度隨時間變化的趨勢會相似。量測地點方面當採樣車還在校園附近的大學路時，所有濃度都不高，不過一進入大學路、光復路與交流道交會口的位置，所有的濃度馬上提高數倍。PM<sub>0.1</sub> 數目濃度的最高點達  $1.8 \times 10^5$  #/cm<sup>3</sup>，此處尖峰時刻(AM 7-9)交通流量可達：機車 3300 輛/h, 小客車 3700 輛/h, 中型貨車 130 輛/h 及大貨車及大客車 167 輛/h，且常常會出現車行速度緩慢及塞車的情形，因此污染物的濃度較高。結果也顯示不論離峰或尖峰，微粒的 NMD 都非常的小(<30 nm)，且小於 10 nm 的微粒數量不低。綜合以上量測所得到的數據，我們發現通勤者確實暴露在高奈米微粒濃度的環境下，尤其是交通尖峰的時段，建議騎乘機車時佩戴有防塵效果的口罩。

在奈米微粒毒性測試平台測試方面，在本測試同樣選用 NIH 細胞以 WNS 採集之奈米銀微粒進行細胞毒性測試，結果顯示控制組的數據顯示細胞再送回成長儀後的開始細胞指數雖有下降，但隨著時間的增加而加大，且無論有或無施加電場細胞都持續成長，說明施加電壓所產生的能量並不會造成細胞額外的毒性。另從含 SDS 的樣本數據可推論 60 ppm 的 SDS 已經造成細胞的毒性，所以往後如要利用 SDS 作為液相的分散劑需考慮使用更低的濃度，或是不採樣 SDS。而奈米銀分散在不同介質，包括 SDS 60 ppm、PBS 及 PBS+7.5%BSA 等的細胞毒性比較結果顯示，分散在 PBS+7.5%BSA 中的奈米銀無論有或無施加電場，細胞生長的情形與控制組相似，顯示此奈米銀溶液無明顯的毒性，可能與介質中的奈米銀濃度不高有關(0.1 μg/ml)，將來可嘗試同樣使用 PBS+7.5%BSA 作為液相介質，並提高奈米銀濃度來定量奈米銀對 NIH 細胞的毒性反應劑量。本研究另使用 PBS 作為介質的樣本顯示

細胞在無施加電場的低濃度 PBS 奈米銀中( $0.1\text{ }\mu\text{g/ml}$ )有明顯的毒性反應，推測可能與奈米銀在 PBS 中較其它兩種溶液容易團聚成較大粒徑的銀微粒，進而與底部的細胞接觸而產生毒性反應，此現象在施加電壓後更加的明顯，當使用 cell ESP 施加電壓於 PBS 樣本時，細胞完全無生長現象。以上毒性試驗的結果須有更多的重複試驗及不同奈米濃度實驗來進一步作驗證。

## 結 論

本研究之結論可整理成以下幾點：

1. 建立一奈米微粒細胞毒性篩選平台，此平台讓細胞在液相介質中直接暴露實驗室製備的 Ag 奈米微粒及柴油車排煙檢測站大氣中的引擎奈米微粒。微粒以濕式奈米微粒採樣器 WNS (wet nanoparticle sampler)收集後，利用 ICP-MS 定量 Ag 的濃度，以動態散射光分析儀 DLS (dynamic light scattering)量測液相中奈米銀的粒徑分佈，以原子力顯微鏡 AFM (atomic force microscopy)、SEM 及 TEM 量測液相收集後奈米銀的粒徑及形貌。
2. WNS 中使用的液相介質共有去離子水、PBS (phosphate buffered saline, 磷酸緩衝生理食鹽水)、PBS+7.5%BSA (bovine serum albumin, 牛血清蛋白)及 SDS (sodium dodecyl sulfate, 十二烷基硫酸鈉)水溶液。結果顯示去離子水及 PBS 作收集液時的銀微粒回收率不佳且微粒分散情形不佳(界達電位僅約 -8 mV)；反觀 PBS+7.5%BSA 及 SDS 的回收率較高，微粒分散的情形也較好，所以較適合做為細胞毒性測試的微粒傳遞介質。然而本研究發現低濃度的 SDS (6 PPM)尚具有細胞毒性，因此本研究歸結 PBS+7.5%BSA 作為收集液較為可行。
3. 細胞毒性測試(中興大學闢斌如教授執行)結果顯示，施加電場(為增加奈米銀與細胞接觸)並不會造成細胞的毒性。加了分散劑 SDS 的奈米銀樣本明顯增加毒性，無論有無施加電場。PBS 樣本有施加電場比無電場的毒性高，顯示電場幫助增加奈米銀與細胞接觸，也提高了毒性反應。PBS+7.5%BSA 樣本的毒性不明顯(預期應該會有較高的毒性，因銀微粒的回收率較高)，但實驗結果顯示有或無施加電場，皆無明顯毒性反應。
4. 毒性篩選平台初步成功地運用於柴油車排煙站大氣奈米微粒的採樣，發現水溶性 PAHs 濃度很高，可能造成施做微粒毒性測試時的毒性高估(劑量低估)，即時細胞毒性研究。

5. 鹿林山背景測站以 SMPS 觀測奈米微粒數目分布，MOUDI 採樣研究大氣汙染傳輸。結果顯示 SMPS 可觀察到森林微粒粒徑分布的日夜變化，一般日間  $PM_{0.1}$  微粒數目濃度較高，平均約 1000-1500#/m<sup>3</sup>，微粒中間粒徑 NMD 較小，平均約 40-60 nm；夜間  $PM_{0.1}$  數目濃度較低，平均約 400-800#/m<sup>3</sup>，微粒中間粒徑 NMD 較大，平均約 70-100 nm。結合溫溼度氣象資訊，可判別是否有新生成微粒，結果發現當新微粒通常在清晨或午後溫度及溼度變化大時生成，生成時的  $PM_{0.1}$  數目濃度可高達 3000-4000#/m<sup>3</sup>，NMD 減小到~20 nm。
6. 奈米鋰電池廠導電材料製備區域的現場及排放管道逸散量測發現奈米級微粒逸散不明顯，微米級微粒濃度明顯提高，約比背景時高 1 倍。
7. 雪山隧道內、外奈米微粒採樣的結果發現當隧道外民宅正好為隧道出口下風處時(坪林出口吹東南風)，居民正好暴露在中間粒徑 NMD 約為 100 nm 的隧道微粒， $PM_{0.1}$  ( $\sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 濃度比盛行其它風向時高約 2 倍，值得重視。另外研究隧道車輛奈米物質之排放係數及奈米來源-受體模式分析，將可提供政府相關單位制定車輛排放法規的參考。
8. 市區交通排放研究將有助了解通勤者與路旁居民的奈米暴露情形。
9. 大氣奈米微粒中之 PAHs 濃度於三種不同樣品(郊區、市區及機車排氣)皆很低，16 種 PAHs 約有一半低於偵測極限。顯示過去研究可能明顯高估微粒態的 PAHs 濃度。

### 建議事項

建議事項如下：

1. 提升 WNS 的微粒收集效率。
2. 持續進行液相收集奈米微粒並施以 cell-ESP 靜電沉積法來探討細胞毒性。
3. 持續進行篩選平台運用於大氣奈米微粒細胞毒性的研究。
4. 繼續 PAHs 固氣分離採樣的研究。
5. 完成雪隧奈米微粒的排放係數及來源-受體模式(PMF)並發表論文。
6. 完成鹿林山奈米微粒特性研究，包括大氣核化、新微粒生成與氣象條件的關係、遠程傳輸等並發表論文。

# 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，以及其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(四期)等單位的執行，共已經 7 年，環保署身為國家的環境風險管理的主管角色上，本期第 8 年更進一步嘗試開發環境中奈米物質即時毒性測試平台，期能藉由本計劃的研究，在奈米運用蓬勃發展之餘，也能做好奈米物質風險的預防管理。

本計劃之重點工作內容包括：持續開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析技術，該技術必須包括環境中奈米微粒採樣技術及檢測分析技術，期使能與國際水平相當或更為前瞻有競爭力；使用採樣技術必須有效增加微粒收集量，提昇傳統分析方法之偵測極限與準確度；檢測分析方法必須能直接分析微粒成分，提高檢測分析品質及能力。此外必須符合「環保署環境奈米科技第二期六年規劃藍圖」中所訂定的目標及策略，目標充分發揮奈米特性利基且具環境效益的創新應用技術，策略以創新領先代替迎頭趕上，開發具永續發展、能解決國內或國際弱勢人民或地區問題，提升人類優質生活的關鍵、核心及實用技術。基於上述目標及策略之達成，本計畫書中針對預定開發技術目前國內外發展狀況、技術標竿(benchmark)等有完整回顧及指出預定領先之量化技術指標。本計畫執行期間自 99 年 4 月 3 日起至 99 年 12 月 31 日止，計劃研究經費為新台幣 510 萬元整。

## 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，根據統計至 2008 年為止，奈米相關的消費性產品已高達 800 項，產品涵蓋食品及飲料，家庭及園藝，健康、衣物及美容，汽車，電子及電腦，工具，小孩用品及其它(PEN, <http://www.nanotechproject.org/inventories/>, 2008)，常見者有化粧品、防晒油、塑膠強化劑、防菌塗層、自淨的建材及防臭含奈米銀的袜子等不勝枚舉。當奈米產品與我們的生活關係愈來愈密切的同時，奈米物質對於人體健康的可能影響也受到世人所關注，如何降低奈米物質在工作場所和環境中可能造成的污染及危害是許多政府及研究單位現階段的重點工作。

國內外已積極利用奈米科技於環境保護領域，以提高污染物監測性能及處理的效率，如以奈米零價鐵取代過去所使用的鐵粉，注入地下含水層以整治受三氯乙烯污染的地下水，經過約 2 年的長期觀察，三氯乙烯濃度下降約 89% (McElroy et al., 2003)；利用奈米結晶 MgO 吸附淨化揮發性乙醛污染物的應用技術，發現具高表面積的奈米結構型 MgO 氣凝膠，對乙醛吸附移除率達 85%，這是因氣凝膠與固態合成的奈米結晶型 MgO 容易與乙醛分子進行化學性吸附，並引起大量乙醛分子在 MgO 表面形成多層分解性吸附作用，大幅增加其吸附量；利用平均直徑為 27 nm 的 ZnO 奈米微粒作成的薄膜可以當成水中氯酚(如四氯鄰二苯酚)的感測器，並且

在 UV 光照射之下，奈米的 ZnO 薄膜可以產生觸媒反應處理水中氯酚(Kamat et al., 2002)；利用含有金(Au)奈米微粒附著在奈米的 TiO<sub>2</sub> 奈米膜上，結果發現對於水中的含氯染料的光觸媒反應的速率會增加，同時不僅對 UV 光有反應，對於可見光也有相當的效果，可以增加實用性；利用奈米氧化鈰(cerium oxide)添加於柴油中可以減少柴油引擎的排放並增加燃料的燃燒效率(USEPA, 2007)。

雖然奈米技術在環境及各個領域均有很大的運用潛能，但是也可能會產生新的環境及人體健康危害的問題。奈米微粒的監測與控制技術，以及對於環境及人體健康的影響，國際間仍處於研究階段，資訊相當有限。為了讓奈米技術可蓬勃發展的同時，並不影響人體健康、安全及環境的汙染，ISO (International Organization for Standardization)從 2005 年成立 ISO TC 229 研究計劃，負責奈米物質標準的制定，研究計畫(TG1: Measurement and characterization for EHS; JWG 1: Terminology and nomenclature; JWG 2: Measurement and characterization; WG3: Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies; WG4: Material specifications)內容包括：奈米物質的命名、量測、儀器設備、針對參考物質的測試方法及模式模擬、科學基礎上的 EHS。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(EHS)影響」之重要性，已開始執行 ESH 整合計畫。台灣雖無法成為 ISO, IEC 等國際組織的正式會員，但透過 Asian Nano Forum (ANF, 亞洲奈米網路論壇)的合作，目前我國在 IEC/TC 113 中 WG3 的計畫為觀察員，將來將進一步成為具有提案權，期望能確實掌握奈米產業對環境安全衛生之衝擊並對國際提出貢獻。

## 1.2 國際奈米技術 EHS 的相關議題的發展趨勢

### 美國

2001 年時美國 NNI 成立時就認為 EHS (Environment, Health and Safety)的整合相當重要。2004 年起 NSET (Nanoscale Science, Engineering and Technology) subcommittee 開設 NEHI 工作小組(Nanotechnology Environment and Health Implications Working Group)來整合各部門執行奈米科技危害相關的研究結果，並支持新奈米產品製造和使用安全的有關研究。NNI 補助奈米材料對 EHS 衝擊的研究有三個範疇包括：1.透過基礎研究進一步了解奈米材料對環境及人體的影響 2.發展儀器和方法來量測、定性、測試奈米材料和監測暴露量 3.研究評估化學物、食物、藥物和醫學儀器安全性的研究(NSET subcommittee, 2004)。

在審查 NNI 的計畫時，美國國家奈米技術顧問團 NNAP (National Nanotechnology Advisory Panel)的成員相信最有可能暴露於奈米材料是在製造奈米材料的時候，所以他們支持優先進行工作場所奈米材料製造暴露危害的研究，希望 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)建立生產及搬運奈米材料的安全工作規範以確保作業人員的安全，NIOSH 也終於在 2005 年提出了工作白皮書(NIOSH, 2005)。NNI 2006 年更進一步規劃奈米材料對人體或環境潛在的危害研究，經費高達 NNI 年度總經費的 4%，這些研究經費很多都歸屬於 NIH (National Institute of Health)底下。

「美國總統科技顧問委員會」 (President's Council of Advisors on Science and Technology, PCAST)在 2010 年的 3 月 25 日發表第三次審核後的 NNI 評估報告

(PCAST, 2010) 中建議目前美國的聯邦計畫和政策需進行修改，以維持美國國家在未來十年內在全球奈米科技研發的領先地位。這些建議項目包含 (1) 為了留住美國培育的人才，對於在美國獲得奈米科學和工程學位的外國人員，將加速其取得美國公民身分的審查過程；(2) 發展一套評估奈米科技產生的經濟效益的量化度量法，例如：奈米科技增加的工作機會等；(3) 除了維持基礎研究之外，將著重奈米製造的研究 (nanomanufacturing research) 以及商品化 (commercialization)；(4) 致力於環境、健康和安全 (Environment, Health and Safety, EHS) 的研究，奈米科技標準制度 (standards for nanotechnology) 的建立；以及 (5) 發展一套跨越各機構的策略性計畫，此計畫需結合環境健康安全研究成果、知識缺口以及政府和工業界的決策需要。

2010 年 PCAST 提及了 NNI 在環境、建康和安全領域的進展 (PCAST, 2010)。例如：美國國家職業安全衛生研究所 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) 正針對暴露評估進行研究，NIOSH 以及美國環境保護署 (Environmental Protection Agency, US EPA) 兩個機構已在毒性物質管理法 (Toxic Substances Control Act, TSCA) 下，共同研訂奈米物質的工作場所安全規定；報告書並提及 EPA 曾執行過奈米物質的自願性管理計畫 (Agency's voluntary Nanoscale Materials Stewardship Program, NMSP)，卻僅獲得極少數工業界的回應，因此 PCAST 強烈鼓勵 NNI 利用國家和地方法規、機構單位的強制執行方式以及大眾力量，來獲得工程奈米物質的環境、建康和安全資料。

2004 年 12 月美國環保署即成立跨部門的奈米科技工作團隊，並於 2007 年完成奈米科技白皮書 (USEPA, 2007)，報告中說明 USEPA 會考慮奈米科技可能為社會大眾帶來有關環境保護的好處，且需充分了解並提出暴露在奈米材料的環境中可能存在的危害。奈米科技白皮書提出的六大建議包括：

1. 奈米科技在環境應用上的研究：環保署須持續從事、合作及支持有關應用在環境中的奈米材料的研究，並進一步了解其應用的相關資訊。
2. 風險評估研究：有關化學及物理性質及特徵、環境中的宿命、環境中的偵測及分析、可能的逸散及人體暴露、人體健康影響的評估及生態上影響的評估。為確保研究對環保署所做的這些決定能做出最大的支持，EPA 應該考慮引導一些研究來鑑別奈米材料特有的風險評估。
3. 污染預防、管理和永續發展：EPA 應該鼓勵、支持和發展方法去提升污染預防、永續再利用和產品從製造、使用和使用結束奈米材料好的管理，並提出下個世代奈米材料對環境有益的方向，例如：綠色設計、綠化學和綠建築。
4. 合作與督導：EPA 應持續擴大合作奈米材料應用上潛在對人體健康危害和對環境影響的研究。
5. EPA 內部工作小組：EPA 應該成立內部常設的工作小組來促進奈米的科學與政策議題的資訊分享。
6. 訓練：EPA 須持續並擴大對科學家和經理人進行奈米科技訓練活動。

至 2010 年止共有兩種奈米碳管（含單壁奈米碳管—PMN 號碼 P-08-328，多壁奈米碳管—PMN 號碼 P-08-177），以及經由矽氧烷改質的奈米二氧化矽微粒 (PMN 號碼 P-05-673) 和奈米氧化鋁微粒 (PMN 號碼 P-05-687) 被 USEPA 要求需

申請「顯著新使用通知」( Significant New Use Notice, SNUN) (Federal Register, 2008b, 2009a-c and 2010 a-b)。除此之外, US EPA 目前正計畫對第三種奈米碳管(多壁奈米碳管 PMN 號碼 P-08-199)發布「顯著新使用規則」(Federal Register, 2009c)。

2009 年 NIOSH 發行的出版品- Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials - 中建議，管理機構可以用 5 層級的循序控制方式來降低工作場所奈米物質對工作者造成的暴露和可能的危害 (CDC & NIOSH, 2009b): (1) 變更原始設計以消除危害、(2) 以低危害物質取代高危害物質、(3) 以工程方式隔離危害物質，例如：使用局部通風系統、(4) 有效的行政管理實務，以及 (5) 使用個人防護設備，例如：呼吸防護具、實驗衣以及手套等，而呼吸防護具的選擇須謹慎參考由 NIOSH 負責更新的美國呼吸防護法規 (42 CFR Part 84)。呼吸防護具的使用，係在透過工程或是管理的控制方式後仍無法將工作者的暴露值有效的控制在氣懸微粒的管制限值之下時為之，管制限值為職業暴露限值 (Occupational Exposure Limit, OEL) 或是其它已經建立的暴露限值。目前在美國尚未有氣懸工程奈米物質的暴露限值，因此使用呼吸防護具時，可參考具有相同化學組成的較大顆粒的暴露限值和相關指引，如 OSHA PELs, NIOSH RELs 或是 ACGIH TLVs (CDC & NIOSH, 2009b)。

NIOSH 預計將對奈米二氧化鈦微粒、兩種單壁奈米碳管（純化或未純化的單壁奈米碳管）以及兩種多壁奈米碳管（純化或未純化的多壁奈米碳管）提出建議暴露限值 (Recommended Exposure Limits, RELs) (CDC & NIOSH, 2007 and 2009a)。NIOSH 在 2005 年曾考慮對細二氧化鈦微粒和超細二氧化鈦微粒提出的建議時量平均濃度值分別為  $1.5 \text{ mg/m}^3$  以及  $0.1 \text{ mg/m}^3$  (在考量勞工每日工作 10 小時以及一週工作 40 小時的情形下)(CDC & NIOSH, 2005)，目前 NIOSH 仍在審核此 REL，並預計在 2010 年完成公告 (CDC & NIOSH, 2009a)。除此之外，在 Strategic Plan for NIOSH Nanotechnology Research and Guidance: Filling the Knowledge Gaps 中提及，根據 NIOSH 的健康效應研究部門 (Health Effects Laboratory Division, HELD) 的研究報告，NIOSH 可能對兩種單壁奈米碳管（純化或未純化的單壁奈米碳管）以及兩種多壁奈米碳管（純化或未純化的多壁奈米碳管）這四種物質提出建議的 RELs，可能的值為  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (8-hour TWA)。

在研究方面，美國環保署於 2002 年起經由 STAR (Science to Achieve Results) 開始執行奈米技術在環境方面之研究計畫，其中 2002 年(16 個計畫)以環境污染物監測技術處理和整治，及空氣中奈米微粒之核化等為主；2003 年(16 個計畫)以奈米技術對環境之影響，環境污染物之監測技術、處理和整治為主；2004 年(13 個計畫)以奈米微粒對水體生物之影響、對人體的影響、皮膚之穿透、奈米微粒之毒性、在水體及空氣中之特性及宿命，及地下水整治為主；2005 年(24 個計畫)則以奈米微粒對水生物、生態、人體之影響，奈米微粒在地下水及污染場址之整治，奈米微粒在多介質間之傳輸及宿命等為主。美國環保署於 2002~2005 年 4 年間共使用 7 億 5 千元(NT)左右於 70 個研究計畫上(另含 3 個 NSF 及 2 個 NIOSH 計畫)。以上這些研究計畫內容及執行成果可作為本國學者參考之對象，以及環保署、勞委會及衛生署在規劃相關研究計畫時作為參考依據。

PEN (Maynard, 2006)曾針對美國政府部門在 2006 年的奈米危害相關研究經費作統計，發現直接高度相關的研究經費總計為 10.8 百萬美金，僅為 2006 年奈米技

術 R&D 編列的總經費 10.6 億美金的 1%，比 NNI 宣稱的年度 ESH 經費 38.5 百萬美金低相當的多。有鑑於目前已上市的奈米相關的消費產品已高達近 300 項，奈米材料的產量也在快速的增加中，對於環境及人體的可能危害必需儘速加以評估及控制，因此 Maynard (2006)建議大幅增加奈米危害相關研究經費，在未來短期兩年內，EPA, NIH, NIOSH 及 NIST 應編列共 106 百萬美金(即每年約台幣 1 億 8 千萬元，約為 NNI 奈米科技總經費的 3.8%)，進行一些短期性研究。在 USEPA 方面，短期性研究的課題有鑑別奈米微粒的來源及環境排放及暴露途徑，發展並評估環境奈米物質測量的方法，初步發展評估奈米物質產生生態毒性的方法，初步發展人造奈米物質的生命週期分析工具，初步研究奈米物質產生生態毒性的機制，初步研究奈米物質排放於環境的問題，研究奈米物質於環境中的擴散、轉化、宿命，濃度及生物累積問題。

## 歐盟

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。為了確保人體健康和環境安全，WPMN 透過 8 項計畫的執行，來發展適當的方法和策略，其中一項計畫稱為自願方案和法規程序的合作。這項計畫係以階段方式來達成和法規制度 (regulatory regimes) 有關的兩項目標 (OECD, 2010)，分別為 (1) 確認適用的法規制度，以及這些法規制度如何詮釋對工程奈米物質的資訊需求、危害標識、暴露減量、風險評估以及風險管理標準，以及 (2) 蒐集各國法規所提的奈米物質的資訊，以了解相關的法規活動與變化趨勢。OECD 在 2010 年已經備妥並且已經完成第一階段的法規制度整合。在這一階段，OECD 已經完成 9 個國家 (jurisdictions) 的 24 種法規的調查分析。這 9 個國家分別為澳大利亞、加拿大、歐洲聯盟、日本、紐西蘭、瑞典、瑞士、英國和美國。24 種法規涵蓋與工業化學品、殺蟲劑、肥料、農業化合物、燃料與燃料添加劑、食品與食品添加劑以及獸醫用藥有關的各式化學物質和/或產品法規、職業健康和安全法、消費者產品法、控制重大危險事故法以及包裝與標示法。而法規調查分析項目為 (1) 法規的目的和與法規有關的活動、(2) 物質上市前的註冊、通知、評估和管理、(3) 已經上市的物質的註冊/通知、評估和管理以及 (4) 有關奈米物質和其產品的管理，以及可供日後進行法規修正或草案擬定時參考的法規特點。

OECD 對上述 9 個國家的法規進行調查分析後認為當時並沒有任何一條法規是特別為奈米物質擬定的，然而絕大多數國家指出這些現行法規已有管理奈米物質和含有奈米物質產品的授權權力。OECD 也提及在日後的調查工作重點將在確認各轄區的奈米物質種類和數量，以助於了解奈米技術的商業活動趨勢和法規的變化。

歐盟化學品管理條例 REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) 於 2007 年開始生效，歐洲化學品管理署(ECHA, European Chemicals Agency) 在 2008 年開始正式接受登記申請 (<http://ec.europa.eu/environment/chemicals>)。REACH 管理條例涉及的化學物質約有 3 萬種。這 3 萬種化學物質將在未來 11 年內(即 2018 年 6 月 1 日以前)，進行化學

物質註冊、評估、授權和限制之程序。目前的 REACH 條款雖未被明確地指出奈米物質一詞，但是奈米物質已被涵蓋在 REACH 所定義的「物質 (substance)」中 (European Commission, 2008a-c)。

REACH 規範製造者和進口者對於每年製造量或使用量高於 1 噸的物質將需要向 ECHA 呈遞一份物質的註冊檔案(registration dossier)，對於每年製造量或使用量高於 10 噸的物質將需要呈遞一份化學安全報告(chemical safety report)( European Commission, 2008a-c)。ECHA 在對物質進行評估時，可以向申請人要求物質的任何資訊。而一個已經以塊材物質(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。在測試指南尚未被修正之前，申請人必須依據現行的測試指南對奈米物質進行測試。對於危害性高的物質(substances of very high concern)必需先獲得允許使用以及上市的授權，對於在製造、使用或上市時會造成風險的奈米物質，則必須有管制程序以降低風險，此授權和管制之要求不受產量或上市量之限制。這些危害性高的物質包含致癌、致突變性及生殖毒物(CMR)，持久性、生物累積且具毒性物質(PBT)，持久性及生物累積性強(vPvB)，或具有相同危害性之物質。

#### ISO (國際標準組織)

ISO (國際標準組織) 的 TC 229 下設 WG3，近年來的研究重點及路標為：

1. 控制職業奈米物質暴露的標準方法；
2. 定義奈米物質相對潛在的毒性及危害的標準方法；
3. 奈米物質毒性篩檢的標準方法；
4. 奈米物質環境安全使用的標準方法；
5. 確認奈米產品安全的標準方法。

WG3 底下個別的研究案及主導國家包括：日本所主導的奈米物質內毒素體外測試系統(PG2, project group 2)；韓國主導的毒性測試用的奈米微粒之產生(PG3)及奈米微粒在吸入性測試腔之觀測(PG4)；美國主導毒性評估用之奈米物質物化特性的指引(PG5)；英國主導人造奈米物質運送、丟棄的安全指引(PG6)；美國主導奈米物質風險評估的架構(PG7)；法國主導根據控制策略指引的工程奈米物質職業風險管理(PG8)；奈米物質的物質安全資料表 MSDS (PG9)。WG3 可能的新研究計劃(NWIP, New work item proposal)包括：人造奈米物質毒性篩檢的指引及人造奈米物質毒性測試樣品製備的指引。此國際上最新的奈米 EHS 研究與本計劃中奈米微粒細胞毒性測試平台建立的技術幾乎同步，更突顯出本計劃的重要性及前瞻性。

至 2010 年為止奈米技術 ESH 有關的 ISO 標準已有五個，另外有數十種標準也正在研擬中，其中呼吸毒性暴露腔的奈米微粒特徵分析、奈米粉體的揚塵測試、作業場所的奈米微粒污染源逸散測試、作業場所的奈米微粒暴露評估方法，奈米微粒計數器的校正及奈米技術實驗室的最佳控制實務等，與本國進行中的研究或

擬制定的標準較有關係。

### 1.3 國內有關奈米與環境及職業衛生之學術活動及計畫

過去幾年來，在我國政府相關政策制定會議中，陸續揭露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。在行政院環保署的委託下，工研院環安中心於民國 92 年起曾執行多年的奈米科技與環境保護相關的研究計畫(工研院，環安中心，民國 94 年；國立清華大學，民國 96 年)，這些計畫配合國內環境、勞安、衛生(ESH)三部門的研究計畫，期能共同打造一個負責任的奈米科技(responsible nanotechnology)研發環境，現階段由環保署負責環境中暴露風險及管理，衛生署進行奈米微粒對健康風險評估，勞委會針對職場勞工健康、製程安全進行研究。

工研院環安中心執行的研究計畫中(工研院，環安中心，民國 94 年；國立清華大學，民國 96 年)，民國 92 年之重點為建置奈米技術於環境應用之網頁資料庫、奈米技術對環境評估模型及建立評估基準、奈米材料之環境影響評估、環境改善應用技術開發及評估、召開奈米技術環境應用技術論壇；93 年之重點為建立國內外學者專家資料庫並更新網頁、建立奈米物質的清冊資料、完成奈米技術於環境領域應用之趨勢報告、評估現有及開發奈米技術製程、建議製程作業環境操作準則及規範，並進行去除污染物之奈米技術研發，辦理奈米環境科技國際研討會。

民國 94 年之研究內容為網頁更新、舉辦論壇、規劃”推動負責任的奈米科技研發及生產環境”、推動研發及生產環境之環境管理工作、建立國內環境奈米為例濃度值、進行三家粉體生產工廠微粒暴露研究、建立奈米微粒暴露之標準作業程序、建立奈米粉體製程控制設備之標準操作程序、人員防護具濾除奈米微粒之效率評估、研擬奈米粉體製程個人防護具標準操作程序、研究奈米粉體逸散及再釋出之可能性。95 年的計畫內容為建立大氣中奈米微粒即時監測技術，以大氣擴散模式模擬奈米粉體工廠附近地區之奈米微粒濃度分佈情形，進行大氣中奈米微粒成分分析以了解奈米微粒之成長轉換機制，將量測所得之結果進行成果推廣及技術轉移，以提供作為國內相關專家學者進行後續研究之參考。

另外，國內學者鄭福田等人曾在國科會永續會之支持下執行奈米微粒與健康風險研究計畫(行政院國科會永續發展推動委員會，民國九十四年)，探討奈米微粒的產生、量測及控制技術，以及奈米微粒的毒性；學者鄭尊仁等人則於 2005 年起執行奈米微粒健康風險評估與管理研究：以奈米氧化鋅為例，探討奈米氧化鋅微粒的毒性及動物攝取動力學，分析奈米氧化鋅微粒生物效應指標。國家奈米計畫更於 2006 年起開始執行奈米技術的 ESH 計畫：奈米碳球作業環境之暴露危害評估與控制，執行期間為 8/2006–7/2009 共三年，有 5 個子題，分別為：

1. Developing inhalatory nanoparticle exposure assessment techniques and their applications in nanocapsule manufacturing industries

2. Developing dermal nanoparticle exposure assessment techniques and their applications in nanocapsule manufacturing industries
3. Developing nanoparticle toxicity and health hazard assessing methods and their application in nanocapsule manufacturing industries
4. An epidemiological study on health-effects for workers in nanocapsule manufacturing industries: the establishment of the exposure cohorts and data analysis
5. Developing nanoparticle control techniques and their applications in nanocapsule manufacturing industries

民國 93 年起，國內開始辦理環境保護與奈米科技學術研討會，至今年為止已共辦了四屆，重點在於奈米材料於環境監測、環境污染物處理、污染場址整治、再生能源開發、奈米微粒之健康風險及環境管理等，研討會側重於奈米技術於環境保護之應用。

我國工研院環安中心在環保署及經濟部的贊助下曾於 2003 及 2004 年主辦過兩次國際奈米環境技術研討會 (International Symposium on Environmental Nanotechnology)，多個國際知名學者曾受邀到台灣參加此研討會，如 Barbara Karn (US EPA), Mike Roco (NNI), Vicki Colivin (Rice University), Gunter Oberdörster (University of Rochester), Hinds Fissan (University of Duisburg), Wolfgang Kreyling (GSF) 等人，對本國重視奈米微粒可能造成的健康危害及環境污染十分推崇。

在國際上，2004 年於英國的 Essex 市首度舉行了第一屆奈米技術與職業衛生國際研討會，共有 150 名世界各地的專家學者與會，並出版了會議的報告 (<http://www.nanosafe.org/node/194>)。第二屆於 2005 年在美國明尼蘇達州舉行，共有 410 名來自世界各地二十一個國家、從事奈米粉體、奈米製程、奈米毒物學與勞工安全衛生的學者專家及研究人員參與，共發表口頭及海報論文 120 篇左右。第二屆的會議人數比起在英國舉辦第一屆會議時的 150 人成長很多，顯見世界各國在發展奈米科技的同時，十分重視作業勞工可能的奈米微粒暴露、健康危害及控制問題。

我國對奈米科技與環境及職業安全衛生的重視受到國際的肯定，因此美國職業安全衛生研究所 (NIOSH, National Institute of Occupational Safety and Health) Dr. Andrew Maynard 及明尼蘇達大學 Prof. David Y. H. Pui (即第二屆研討會的共同主席) 乃邀請我國於 2007 年 8 月 29 日至 9 月 1 日主辦第三屆研討會，而日本也主動要求第四屆要在日本主辦。

參加 2007 年第三屆國際奈米技術與職業及環境衛生研討會的人士，有來自日本、韓國、大陸、澳洲及香港等亞洲學者專家約 40 人，及美國、英國、德國等歐美之專家學者 110 人，加上本國奈米科技、環境醫學、工業衛生、環工、化工、材料、氣象等領域的學者、及政府相關部門、研究單位人員約 150 人，參與的國家有 20 國，共約 300 人左右會參與此盛會，165 篇論文發表。tutorial 8 場主題如下：

1. Nanoparticle and Nanofiber Filtration: Modeling and Experiments
2. Quality of Skin as a Barrier to Percutaneous Uptake of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Sunscreens

3. Best Practices for Working with Engineered Nanomaterials
4. Nanotechnologies: Opportunities and Challenges
5. Health-Related Exposure Assessment of Nanoparticles
6. Investigating the Effects of Nanoparticles on the Environment
7. Nano-Bio Interaction, Applications and Safety
8. Nanoparticle Dosimetry in the Lung。

Keynote speech 3 場，主題為：

1. Safe Nanotechnology - where are we now and where are we going?
2. Global Aspects of Nanotechnology Risk Governance
3. Integrated Processes for Nanomaterial Production

在所有議程結束後的座談，學者作了以下幾點結論及建議：

1. 世界各國均十分重視奈米科技的 ESH 研究，且有明顯的進展，美國環保署及勞工安全衛生研究所均已發表了奈米科技白皮書及安全奈米科技進行的方法，且投入大量的經費進行相關的奈米科技 ESH 研究；日本有一個大的 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 計畫 - “Evaluating Risks Associated with Manufactured Nanomaterials,” 主要的研究為 TiO<sub>2</sub>, fullerenes, CNTs 的毒性、暴露評估及風險管理；美國的 PEN 計畫 (Project on Emerging Nanotechnologies)，主要為奈米科技 ESH 研究需求規畫，奈米產品的統計，奈米科技風險管理、法規檢討及整理、國會作證、各種奈米 ESH 問題研討及國際合作等。
2. 國際及世界各國如 ISO、BSI、ASTM 等標準組織紛紛公佈了許多的奈米微粒的標準量測及分析方法，相關的奈米安全作業指引，ISO 也擬重新製訂奈米材料的 MSDS 表格，這些均值得我們參考並訂出國內適用的安全作業指引。
3. 美國 NIOSH 為目前最投入奈米科技 ESH 的單位，2005 年 11 月美國 NIOSH 對對二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)細微粒(fine particle, PM<sub>4</sub>, 指可呼吸性微粒)及超細微粒(ultrafine particle, <0.1 μm, 即奈米微粒)，發表一份「現有知識佈告欄」(Current Intelligence Bulletin, CIB)的報告書(NIOSH, 2005a)，評估 TiO<sub>2</sub> 對健康可能產生的危害並提出工作場所 TiO<sub>2</sub>微粒的暴露建議值(recommended exposure limit, REL)。NIOSH 考慮勞工每日工作 10 小時以內，一週工作 40 小時情形下建議 TiO<sub>2</sub> 的暴露時量平均濃度值(time-weighted average concentration, TWA)，對細微粒而言為 1.5 mg/m<sup>3</sup>，對超細微粒而言為 0.1 mg/m<sup>3</sup>。在此限值下，NIOSH 計算出勞工終生的致癌機率將低於千分之一。此 RELs 為目前僅有的奈米微粒的工作場所建議濃度限值，其制定過程的定量風險評估法嚴謹，將為其他奈米材料訂定暴露限值的參考依據。

研討會的論文顯示健康的皮膚不易為奈米微粒所穿透，因此經由呼吸的方式為奈米微粒侵入人體的主要管道；過濾是奈米微粒的有效控制方式，20nm 以上的微粒均可以被有效的濾除，傳統的單纖維理論經過修正後可以用於濾材的設計；奈米材料經由機械分散過程游離至空氣中大都會以聚集體方式出現成為細微粒，而非單顆的奈米微粒；體內及細胞的毒性測試均顯示奈米材料會產生呼吸的毒性，奈米微粒的表面積是一個毒性量度的基準，且有劑量-反應的關係，可用於制訂新的工作場所奈米微粒的暴露標準。

本研究團隊於前三年(96-98 年)的研究計畫中曾針對針對環境中奈米物質未來

暴露評估與風險評估可能的知識缺口進行文獻收集及整理，並列出部份主題的國內研究現況，且舉行了國內專家座談會，作成了具體的結論及建議(蔡春進 96-98)。報告內容可在「環境友善奈米知識平臺」(<http://sta.epa.gov.tw/cooperation/nanotech/KM/main/main.aspx>)獲取。根據這兩年的研究報告，及目前在ICON資料庫 (ICON, <http://icon.rice.edu/virtualJournal.cfm>)，Environmental Science and Technology及Nano Letters期刊收集的 2008-2009 年的文獻，本團隊於 98 年研究案提出的主題為：

- 一、奈米物質的毒性評估
- 二、美國及歐盟對奈米物質的管制近況
- 三、奈米物質對水生物及環境生態的影響
- 四、奈米物質的風險評估
- 五、奈米物質的皮膚穿透
- 六、奈米科技的生命週期評估
- 七、奈米物質的暴露評估
- 八、奈米物質的暴露控制分組方法
- 九、奈米物質環境暴露控制與管理對策-重要資訊回顧
- 十、奈米物質量測分析與暴露評估技術-重要資訊回顧

本團隊在 98 年度期末報告已完成以上全部十大主題的報告撰寫，國內的研發能量及研發進展也作進一步分析，對環境中奈米物質未來暴露評估與風險評估可能的知識缺口作成具體的結論及建議。根據文獻回顧的結果，也完成二篇與「奈米物質量測分析與暴露評估技術」及「奈米物質環境暴露控制與管理對策」有關之最新資訊整理(critical review)文件。另外所舉辦的專家座談會的結論為：

1. 本計畫已從「風險評估」的範圍縮小到「暴露評估」，旨在探討有關國內奈米物質暴露評估的檢測工具及方法，尚有哪些亟待建立或加強之知識缺口，同時這些缺口可能也是國際上同樣面臨的缺口。
2. 本計畫期末報告中宜釐清「暴露評估」為「風險評估」的四個步驟之一，涵蓋的內容與「風險評估」不同；「暴露評估」相關研究仍應由暴露點量測、情境分析、劑量重建等切入，討論國內外具備之情形。
3. 本次會議資料請參考委員意見做必要修正後，公開於環保署「環境奈米科技知識平臺」，([http://sta.epa.gov.tw/portal\\_sgs/index.aspx](http://sta.epa.gov.tw/portal_sgs/index.aspx)) 以供各界參閱。
4. 為利於成果呈現，本次會議研商之 10 項議題資料，請執行單位就現階段國、內外的研究方法、法規及行政上的管制現況等進行比較並彙整成表，以簡化繁多資訊之呈現，並收斂轉化技術資訊到政策、法規等行政面，以利後續參考使用。

#### 1.4 環境奈米物質的特性研究文獻回顧

奈米微粒(nanoparticles, NP or ultrafine particle, UP，粒徑 < 100 nm)在相同質量下，比大微粒具有更大的表面積，因此當進入生物體沉積於肺部時，將可能對呼吸系統造成嚴重的危害。Carter et al. (1997)研究發現微粒中的元素或金屬(particle-bound elements and metals)會產生毒性反應，因為這些元素或金屬會增加自

由基的活性，進而產生或釋放出導致細胞發炎的中介物質。Donaldson et al. (2002) 及 Oberdörster et al. (2005) 發現在相同的質量下，隨著微粒粒徑的減小( $< 100 \text{ nm}$ )，附著過渡金屬(transition metals)或有機物(organic chemicals)的微粒會提高人體肺部及循環系統細胞的活性氧化物(reactive oxygen species)產生率(提高氧化壓力)並導致發炎，因此有關奈米微粒之化學組成特性研究為一項極重要的課題。

環境中奈米微粒的成份經常以有機物質(OM, organic mass)佔的比例最高，而流行病學證實這些有機物質對人體健康有明顯的影響(Pope and Dockery, 2006)，所以正確的量得其濃度及成分相當重要。但奈米微粒的濃度低，使得奈米微粒的有機成份採樣困難，過去國外學者曾針對 PM<sub>2.5</sub> 有機碳的採樣誤差進行研究，可以得到較為正確的有機物質的濃度，使得秤重所得的微粒濃度與分析所得的各成份(水溶性離子、有機成份、元素碳及金屬成份)的總濃度較為相符。然而奈米微粒有機碳採樣誤差的研究在國際上尚未有相關的文獻發表，因此相當值得針對此課題深入的去探究。此外藉由奈米微粒的粒徑分佈研究，將可瞭解微粒成長過程中之物理機制、特性、及其成長、傳輸及轉換機制。然而，微粒成長過程中不僅只有伴隨物理性反應，其與氣相物質間之化學變化，亦值得深入研究，例如自然及人為產生二次氣膠(secondary aerosol)之形成、酸性氣體( $\text{NO}_x$  或  $\text{SO}_x$ )反應形成為無機鹽微粒(nitrate 或 sulfate)時其在奈米微粒中之分佈等，這些研究皆可對微粒在大氣中之化學反應及物理成長能有更深入瞭解。

#### 1.4.1 大氣中的細微粒及奈米微粒

雖然在人類演化的過程中已經暴露於含有奈米微粒(Nanoparticles, NPs, or ultrafine particles, UPs,  $< 100 \text{ nm}$ )的大氣中，但隨著工業革命的產生，來自於內燃機、發電廠及其他各種熱降解的人為污染源，使得人類暴露於奈米微粒的風險急遽增加。隨著急速發展的奈米科技，極可能產生另一個人類暴露於奈米微粒的污染來源，如人造奈米微粒(Engineered Nanoparticle)。表 1.1 概述奈米微粒的自然來源及人為產生，並進一步將人為產生細分為蓄意的及無意(Oberdörster et al., 2005)。

表 1.1 超細奈米微粒/奈米微粒的天然及人為的來源(Oberdörster et al., 2005)。

自然	人為	
	(無意的)	(有意的)
氣相核凝反應(森林)	內燃機	控制大小和形狀，為一些功能而設計。
森林火災	發電廠	金屬、半導體、金屬氧化物、碳、聚合物。
火山爆發 (熱熔岩)	焚化爐	奈米微粒、奈米線、奈米針、奈米管、奈米環、奈米薄膜。
病毒	噴射引擎	未經處理的、塗佈(奈米技術應用於各種產品：化妝品、藥物、建築物、電子、光學、顯示器等)。
生物活動產生的磁鐵礦：	金屬燻煙 (精鍊、焊接等)	
細菌、軟體動物、節肢動、	聚合物燻煙	
物魚、鳥、流星	其它燻煙	
鐵蛋白	被加熱的表面	
細小微粒( $< 100 \text{ nm}$ ；活化細胞)	油炸、燃燒 電動機	

圖 1.1 為奈米微粒的來源、循環、控制方法、應用技術和對人類健康影響的示意圖(Biswas and Wu, 2005)，從中可以看出奈米微粒被用在能量儲存和改善環境問題方面，這個部份是有用的奈米微粒，但同時在使用這些奈米微粒時也會產生逸散的問題。藉由污染防治設備，可以控制部分的逸散微粒，但仍有微粒被傳輸到大氣中，而這些微粒經生物和大氣、環境的轉換和傳遞，可能對人體健康產生影響。

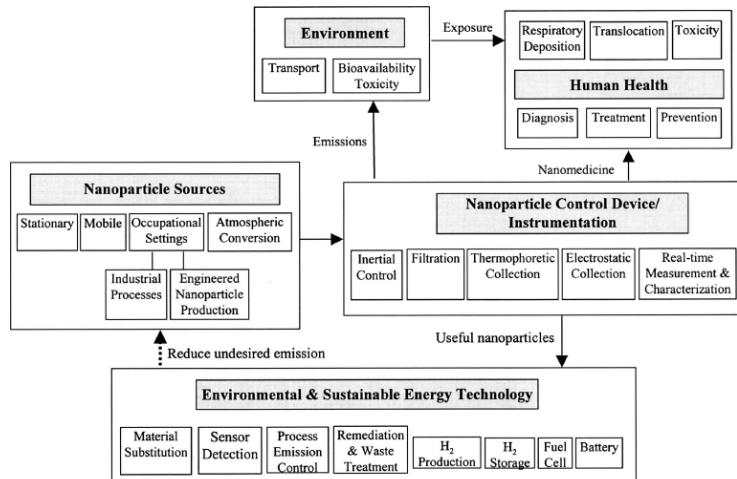


圖 1.1 奈米微粒的來源、循環、控制方法、應用技術和對人類健康影響的示意圖(Biswas and Wu, 2005)。

圖 1.2 提供了一個環境奈米微粒流佈的概略圖。從圖中可看到奈米微粒生成的來源包括：固定工廠排放源，像是煤碳燃燒系統、焚化爐；移動性排放源，像是汽機車、柴油動力車；工業製程，像是焊接過程產生的奈米微粒；另外許多自然界的生物也是值得注意的奈米微粒產生源，像是花粉和病毒，都會引起人體不適或是疾病。一旦奈米微粒進入大氣之後，就會被快速的傳輸。

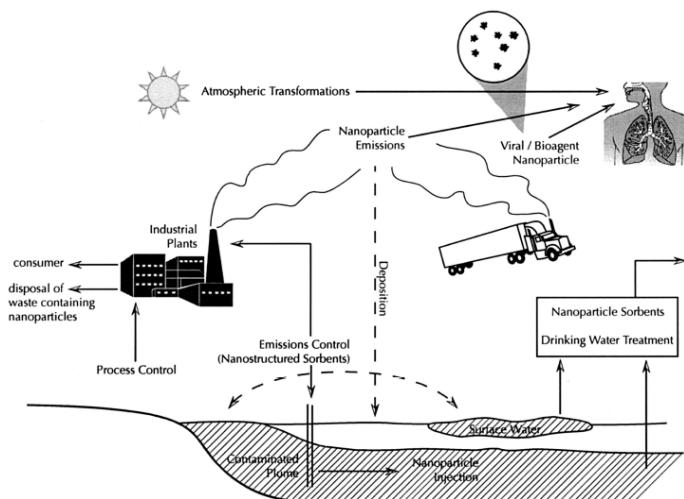


圖 1.2 環境奈米微粒的流佈(Biswas and Wu, 2005)。

圖 1.3 為典型與交通相關的微粒粒徑分佈(USEPA, 2004)， $D_p$  為微粒的直徑，與交通相關的微粒物質跨過大約四個數量級數從 10 奈米以下到 10 微米以上。核化(Nucleation)和艾肯型(Aitken mode)微粒被定義為超細微粒(Ultrafine Particles, UPs,  $<100 \text{ nm}$ )。這些與污染源有關的化學組成不好控制且非常容易變化。相對的，奈米微粒( $1\text{-}100 \text{ nm}$ , Nanoparticles, NPs)較好控制，且一般而言為單一形態。而顆粒越小相對的其表面積越大，顆粒粒徑與其表面積的相關數據如表 1.2 所示(Oberdörster et al., 2005)。

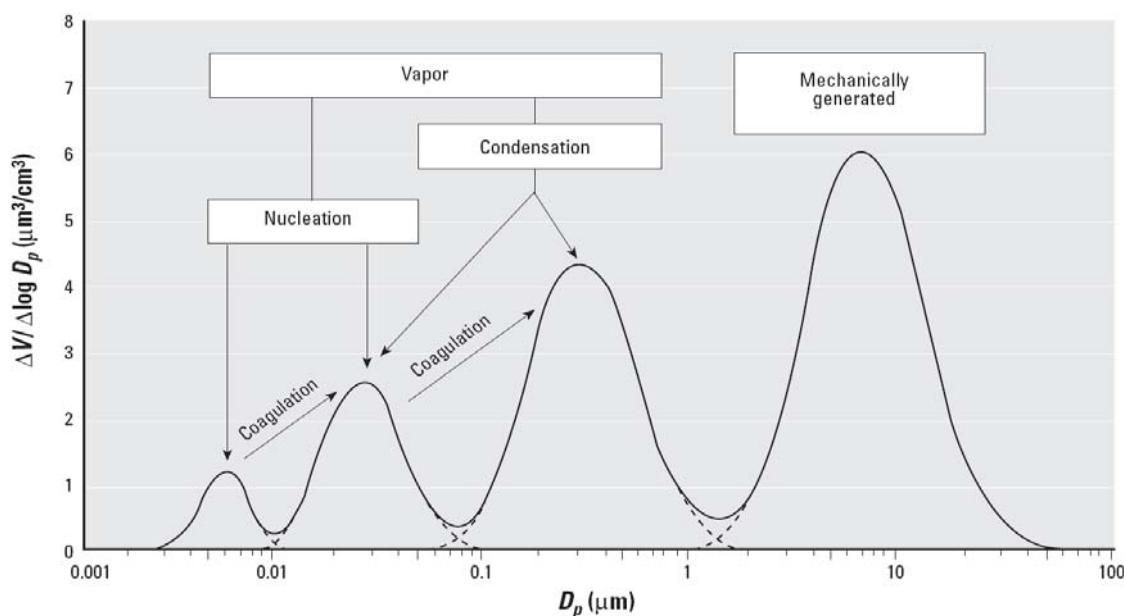


圖 1.3 典型與交通相關的微粒粒徑分佈(USEPA, 2004)。

表 1.2 每  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  大氣微粒其數量以及表面積大小(Oberdörster et al., 2005)。

粒徑(nm)	顆粒數(#/cm <sup>3</sup> )	顆粒表面積(μm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
5	153,000,000	12,000
20	2,400,000	3,016
250	1,200	240
5,000	0.15	12

#### 1.4.2 人造與環境奈米微粒之毒性

在相同質量下，奈米物質會比大微粒具有更大的表面積，這樣的特質使得奈米微粒的應用變得非常廣泛，但也伴隨對環境不良的影響。例如人造奈米碳管及奈米金屬氧化物會對環境中微生物族群、植物、及水中生物等有不良的影響(Kang et al., 2009; Navarro et al., 2008a)。奈米微粒可藉由結合自然界中的有機物質或其他毒性物質，使其更加穩定而進入生態系統，當進入生物體後，奈米微粒會透過細

胞膜的孔洞進入細胞內，影響細胞的功能進而影響生物體，也造成環境生態的變化。

奈米物質在進入生物體後會發生吸收(uptake)與轉移(translocation)現象(Oberdorster et al., 2005a; b)。其進入的途徑通常可藉由皮膚接觸、呼吸道吸入和食道食入等方式，其中以呼吸道進入體內則是最難防守且最容易受到傷害，因為奈米物質一旦吸入體內，將可能會產生堆積阻塞(呼吸或血液等)、發炎、物理和化學反應。當奈米物質進入生物體後，就有可能以數種方式穿透細胞膜而進入細胞，如被動的擴散、由接受器蛋白引導的胞吞機制、或是由細胞膜蛋白組成的泡囊將奈米微粒帶入細胞內。而後續的研究也證實奈米微粒是會引發細胞毒性、氧化壓力及發炎反應(Nel et al., 2006; Sayes et al., 2007; Stone et al., 2007; Xia et al., 2006)。

Shvedova等人(2003)指出，對於暴露於環境中含有石墨和碳材料的作業人員，已發現有皮膚疾病的發生，產生的疾病如碳纖維導致的皮膚炎、皮膚過度角質化和癌症。進一步的在 Shvedova 與 Kagan 的文獻回顧報導(2010)中，再以單層奈米碳管對肺部組織的影響為重點，提出動物暴露於單壁奈米碳管(SWCNT)下，因呼吸道進入生物體而對肺組織所造成的主要影響為細胞毒害、發炎反應、早期肺纖維化、氧化壓力的產生、免疫系統的抑制、被微生物感染的機會增加、甚至導致癌症的發生等。

對暴露於特定奈米微粒的動物實驗研究方面，學者證實了暴露於奈米二氧化鈦微粒下，會導致小鼠的肺部發炎及受損(Grassian et al., 2007);相似的結論也發現在 Trouiller et al. (2009)的報導中，認定奈米二氧化鈦微粒會造成小鼠的DNA及細胞組織受損。在 Li et al. (2010)的文獻回顧中，也以肺部毒性為題，探討奈米微粒對肺部所造成的傷害影響，如氧化壓力的增加、發炎反應、基因毒性、肺部纖維化及氣喘等。過去有許多文獻指出 CNTs 具有不尋常的毒性特性，特別是奈米碳管會促進間葉細胞(mesenchymal cell)成長，並導致肉芽腫瘤及纖維化(Donaldson et al., 2006)。日本國立醫藥品食品衛生研究所在 2008 年發表 MWCNT 動物實驗研究結果(Takagi et al., 2008)，顯示在小鼠腹腔裡灌注 MWCNT 或是石綿纖維，均能形成間皮瘤，甚至致死。Poland et al. (2008)的動物毒性實驗指出暴露於短型石綿纖維、短型 MWCNT 或是奈米微粒碳黑的小鼠，其腹腔灌洗液的組織切片觀察結果，均未發現異物巨細胞，然而暴露於「長型的 MWCNT」時在小鼠腹腔，會形成和小鼠腹腔注入「長型的石綿纖維」時造成相同的毒性，主要原因為纖維長度超出巨噬細胞能包覆的長度，而讓細胞吞噬作用失效造成發炎。Donaldson 等人(2010)發現部份長的奈米碳管會在肺腔壁肋膜(parietal pleura)上的氣孔入口累積導致無法被巨噬細胞吞噬而引發發炎反應及間皮瘤等肋膜病變。而其他許多奈米微粒也被發現可引發發炎反應(Donaldson and Stone, 2007; Lu et al., 2009)；但要清楚明瞭這些奈米物質是如何引發生物體的種種反應，首要必須解釋奈米物質結構與其生物活性的關係，而要瞭解這些關係則需要毒理與奈米物質表面化學專家的跨領域合作，才能全面釐清這些問題，這也正是 Seaton et al. (2010) 在文獻回顧中所提的建議。針對其他個別種類的奈米微粒的生物毒性及毒性檢測方法，蔡等人(民國 99 年 a)的研究團隊曾作了詳盡的回顧。

此外，環境大氣中的奈米微粒也會對生物體產生危害，學者在生物體的呼吸道檢測到微粒之沉積，及其對肺部組織引起的毒害(Cheng et al., 1990; Kelly and

Asgharian, 2003)。更進一步的，許多動物實驗也證實，當動物個體的呼吸道暴露於奈米微粒的環境中，其肺部組織的發炎現象及氧化壓力的產生都有增加的趨勢 (Ferin et al., 1992; Warheit et al., 2004; Zhang et al., 2003)。

Xia et al. (2006)利用活性氧化物(reactive oxygen species)的產生率及伴隨的氧化壓力(oxidative stress)的增加量來測試人造奈米微粒的毒性，並與環境奈米微粒(UPs, ultrafine particles) 比較。研究中使用的細胞為 RAW264.7，此細胞為老鼠的肺部巨噬細胞株。氧化壓力的增加是因為細胞中產生活性氧化物的能力戰勝抵抗氧化的抗氧化劑導致氧化還原不平衡的情形。一般氧化壓力的大小是指細胞內麩氨酸基硫(GSH, glutathione)與二硫麩氨酸基硫(GSSG, glutathione disulfide)的比值，也就是 GSH/GSSG。研究中測試的環境奈米為在洛杉磯盆地所採集的 100 nm 以下的微粒；人造奈米微粒包括：二氧化鈦( $TiO_2$ , P25, Degussa, Germany)、碳黑(carbon black, Printex 90, Degussa, Germany)、富勒醇(fullerol,  $C_{60}(OH)_m$ ,  $m=22-26$ , 羅化富勒烯, MER Corp., Tucson, AZ)及聚苯乙烯(polystyrene, PS, Fisher, IN)。Xia et al. (2006) 實驗發現微粒的粒徑、表面積大小及化學成分組成為影響環境奈米微粒產生活性氧化物能力的重要關鍵。活性氧化物為反應性氧源，能氧化細胞中的大分子，進而破壞生物分子的結構和功能，輕微的氧化壓力會引發自身保護的反應，而嚴重的氧化壓力會對身體造成損害。

Xia et al. (2006)使用的人造及環境奈米微粒之物化特性如表 1.3 所示。UPs 的原始粒徑約為 30 nm 且為接近圓球的形貌，但收集下來並使之分散在緩衝水溶液中後，微粒會聚集成為較大微粒，平均粒徑約為 1034 nm。細胞暴露微粒是透過體積為 0.5 ml，內含 10% 小牛胚胎液(FCS, fetal calf serum)及抗生素的細胞培養介質(DMEM, Dulbecco's Modified Eagle Medium)。如表 1.3 所示，UP 在 DMEM 中的平均粒徑增大至 1778 nm，其餘人造奈米微粒在水溶液及 DMEM 中之平均粒徑也可從表 1.3 查得。表 1.3 中的 PDI (polydispersity index)是指測試微粒的粒徑分散度，當 PDI 越大如環境奈米微粒，其粒徑分佈越大(粒徑分散)，反之當 PDI 越小，顯示微粒愈接近單一粒徑。而 MATH (microbial adhesion to hydrocarbon) 則是指微粒的疏水程度，當 MATH 愈大，則疏水程度愈大。從表可見 UP 的 MATH 最大，作者認為主要是因為 UP 表面附著了大量的有機物質的關係。

當奈米微粒在從緩衝水溶液移轉至細胞培養介質中時，微粒會發生明顯的物化特性的改變，如聚集性(aggregation)，分散性(dispersibility)及電荷量等，而奈米物質間會因物化特性不同造成其被細胞攝取(intake)、細胞內之局部集中(subcellular localization)及催化產生活性氧化物能力等的不同。環境奈米微粒和陽離子聚苯乙烯(如胺基聚苯乙烯)奈米微粒皆屬較有能力產生活性氧化物，進而導致粒腺體(mitochondrial)損害和產生細胞毒性。圖 1.4 為各奈米微粒產生活性氧化物的能力之比較。試驗中利用活性氧化物抑制物糠醇(furfuryl alcohol, FFA)來量測耗氧率，由於糠醇會抑制活性氧化物產生，所以藉由量測水溶液中溶氧的減少量可評估奈米微粒產生活性氧化物的能力，結果顯示二氧化鈦、富勒醇和環境奈米微粒皆會產生活性氧化物，其中又以二氧化鈦產生活性氧化物能力最強，富勒醇次之而環境奈米微粒再次之。

表 1.3 奈米微粒的物理特性(Xia et al., 2006)。

Table 1. Physical Characterization of Nanoparticles<sup>a</sup>

particle	av diameter (nm)	PDI	electrophoretic mobility $U$ ( $\mu\text{m cm}^2\text{V s}^{-1}$ )	zeta potential $\zeta$ (mV)	MATH (%)
In Aqueous Media					
UFP	1034	1.0	-2.28	-29.1	8.2
PS	68	0.041	-2.85	-36.4	2.7
NH <sub>2</sub> -PS <sub>60 nm</sub>	65	0.055	3.15	40.3	5.3
NH <sub>2</sub> -PS <sub>900 nm</sub>	648	0.096	3.58	45.8	4.2
COOH-PS	56	0.063	-2.15	-27.6	0.0
TiO <sub>2</sub>	364	0.466	-1.28	-16.4	1.6
carbon black	245	0.251	-4.26	-54.6	7.1
fullerol	218	0.388	-1.76	-22.6	0.6
In Cell Culture Medium					
UFP	1778	0.379	-0.86	-11.0	
PS	90	0.200	-1.00	-12.7	
NH <sub>2</sub> -PS <sub>60 nm</sub>	527	0.339	-0.87	-11.1	
NH <sub>2</sub> -PS <sub>900 nm</sub>	1913	1.0	-0.96	-12.2	
COOH-PS	82	0.191	-0.85	-10.9	
TiO <sub>2</sub>	175	0.877	-0.97	-12.4	
carbon black	154	0.278	-1.06	-13.5	
fullerol	106	0.700	-0.97	-12.4	

<sup>a</sup> The reported mean particle size (average diameter) is calculated based on an intensity weighted average; PDI = polydispersity index; MATH = microbial adhesion to hydrocarbon test.

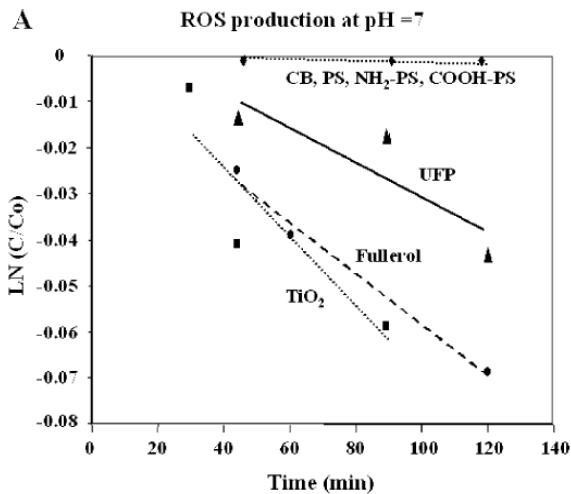


圖 1.4 奈米微粒產生活性氧化物的能力(Xia et al., 2006)。

Xia et al. (2006)利用二氯螢光素二乙酸酯(dichlorofluorescein diacetate, DCFH-DA)及 MitoSOX Red 兩種螢光染色法來觀察奈米微粒造成巨噬細胞產生ROS的情形。當細胞中有過氧化氫和氫氧自由基出現，DCFH-DA 會被氧化成高螢光性的二氯螢光黃(DCF)，而 DCF 是利用流式細胞儀(flow cytometer)來量測。圖 1.5(A)顯示當細胞暴露了 UFP，導致細胞內過氧化氫的增加，與沒暴露奈米微粒的控制組細胞相比，細胞螢光量(mean fluorescence intensity, MFI)提升了 3.6 倍。圖 1.5(B)顯示細胞螢光強度持續增加直至 4 小時，而當加入抑制劑硫醇抗氧化劑(NAC, N-acetylcysteine, N-乙醯半胱胺酸)，則 MFI 大幅降低(圖 1.5(C))，顯示 UFP 確實是會造成細胞產生過氧化氫，進而提高細胞螢光強度 MFI。圖 1.5(D)為人造及環境奈米微粒造成細胞提升螢光強度之比較，結果顯示只有暴露陽離子聚苯乙烯會和環境奈米微粒的細胞產生較高的螢光強度，也就是此兩種微粒毒性較高，較會使細胞產生 ROS。

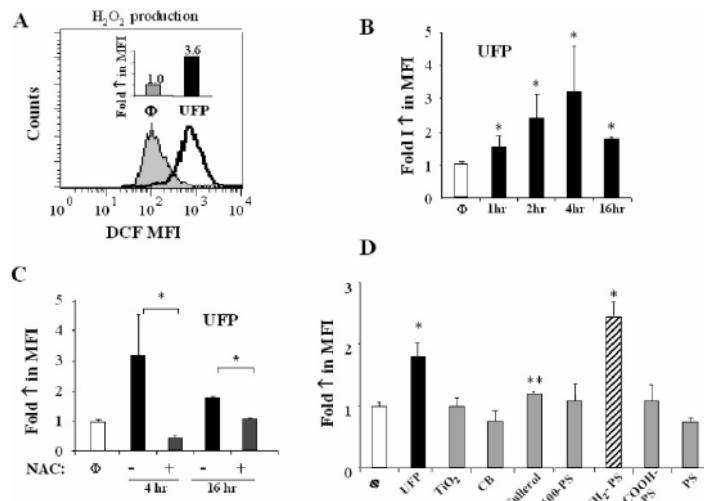


圖 1.5 暴露人造及環境奈米微粒的 Raw 264.7 細胞產生二氯螢光黃螢光反應強度之比較(Xia et al.,2006)。

MitoSOX Red 為另一種螢光顯示劑，可以偵測活細胞產生超氧根離子( $\text{O}_2^- \cdot$ )。Xia et al. (2006)的實驗結果顯示，暴露 UP 的細胞產生螢光反應的機率會增加，如圖 1.6 (A)所示，有 17% 強的螢光細胞(M1)的增加，且 MFI 也會增加。如圖 1.6(C)所示，MitoSOX Red 的染色試驗顯示暴露 UP 的細胞確實會產生  $\text{O}_2^- \cdot$  進而提升產生螢光反應的 M1 細胞比例，胺基聚苯乙烯也會造成 M1 細胞增加。圖 1.6 (B)為人造奈米與環境奈米微粒造成細胞內粒腺體產生螢光強度 MFI 的比較，結果顯示除了胺基聚苯乙烯所造成的螢光強度與環境奈米差不多外，其餘奈米微粒所造成的螢光性都很低。若使用抑制劑 NAC 時，則 UP 與胺基聚苯乙烯(16-h 之暴露)產生 ROS 之情形會受到抑制。

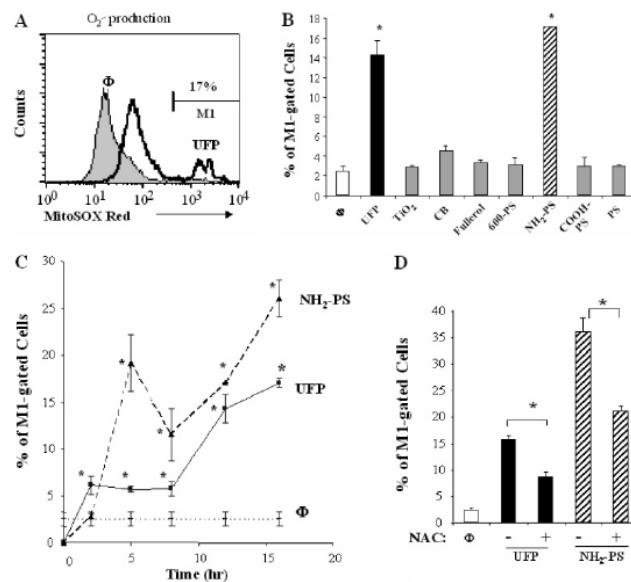


圖 1.6 暴露人造及環境奈米微粒的 Raw 264.7 細胞中粒腺體產生過氧化物產物(Xia et al.,2006)。

根據 Xia et al. (2006)的研究結果，證實除了胺基聚苯乙烯外，環境奈米微粒比大部份實驗室及工業界常用的人造奈米微粒具更高的細胞毒性，因此本研究將針對不同地點的大氣環境做奈米微粒粒徑分佈、濃度分佈的量測及採樣，分析微粒中的組成成分，期能提出有用的研究數據供政府相關機關及研究單位做參考。

#### 1.4.3 細胞毒性篩選平台的相關文獻

體內實驗利用動物暴露於奈米微粒，以得知其影響健康效應之毒理，而體外實驗則是將細胞株暴露於奈米微粒，再利用分子生物技術進行分析，以找出造成細胞毒性反應的機理。與體內實驗相較，細胞株的實驗較為快速，且便宜，然而傳統的細胞株暴露於微粒的方式受到許多的科學家的質疑。在傳統的測試方法中微粒以濾紙收集至一定量後以液體將微粒萃取下來，再將萃取的液體加到培養細胞上，但此過程有時需用到溶劑，萃取效率無法達到 100%，且會引起微粒聚集、溶解及可能發生反應。另外添加在細胞株上的液體內的微粒無法與細胞直接接觸，也容易造成微粒劑量的高估，使毒性測試結果無法與體內實驗的數據比較，對實際人體呼吸道細胞的暴露情況沒有代表性(Costa et al., 2005)。

為了要模擬體內實驗時微粒在細胞上附著的情形，Volckens et al. (2009)利用圖 1.7 (A)之細胞暴露模式，及利用圖 1.8 所示的靜電氣膠體外暴露系統(EAVES, electrostatic aerosol in vitro exposure system)，將微粒直接暴露在細胞株上，而細胞株則是由膠原蛋白塗敷的多孔薄膜所支撐(Snapwell, 1.12 cm<sup>2</sup>, Corning Life Science Inc.)，其下方有維持細胞生長的溶液。傳統非直接液體暴露法如圖 1.7 (B)所示，微粒懸浮於液體中，僅部分與培養皿底部的細胞株有接觸。直接氣體暴露與非直接液體暴露方式實驗結果如圖 1.9 顯示，HOX-1 及 COX-2 mRNA 的濃度值(以暴露/控制之比表示)在非直接液體暴露方式下隨微粒的劑量增加而增加，但直接氣體暴露方式下引起相同 HOX-1 及 COX-2 轉錄值(細胞發炎反應)的劑量卻低了一個數量級左右。主要的原因在於非直接液體暴露法的液體厚度為 9.8 mm，比起細胞層的 10-50 μm 厚度大很多，只有溶解、沉降及擴散至細胞上的微粒才會在細胞株發生毒性反應。本系統的測試微粒為大氣中的粗微粒，粒徑為 2.5-10 μm，直接暴露的時間為 3 小時。

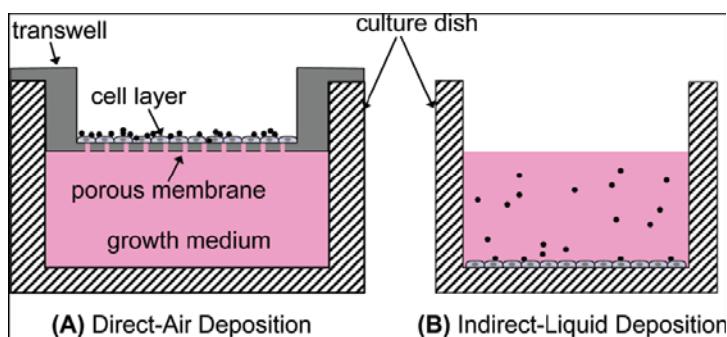


圖 1.7 不同的細胞暴露方式 (A)直接氣膠沈積法，以靜電力直接將氣膠沈積於生長在空氣-液體界面上的細胞株 (B)間接懸浮液沈積法，懸浮於液體中的微粒間接沈積於培養液下方的細胞株(Volckens et al., 2009)。

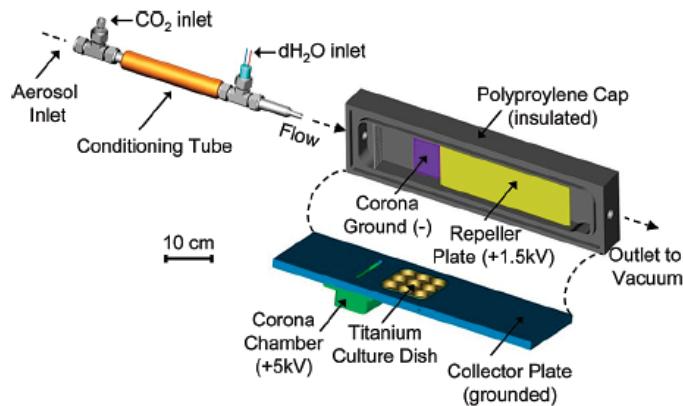


圖 1.8 靜電氣膠體外暴露系統，氣膠流量為 4 L/min，溫度 37 °C，濕度 37 %，5 % CO<sub>2</sub>，大氣粗微粒經虛擬衝擊器濃縮後的暴露時間為 3 小時 (Volckens et al., 2009)。

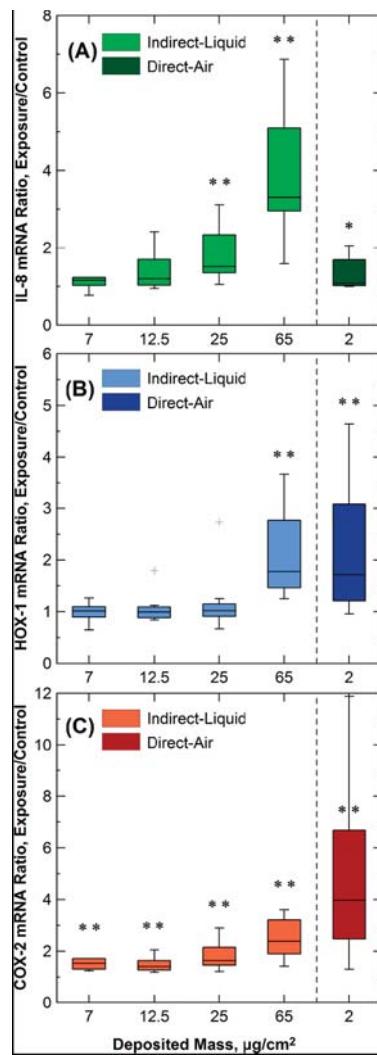


圖 1.9 與控制組相比時的不同 mRNA 表現的濃度比 (A) IL-8 mRNA (B) HOX-1 mRNA (C) COX-2 mRNA (Volckens et al., 2009)。

Teeguarden et al. (2007)也指出傳統的懸浮液暴露法中，細胞暴露於收集及懸浮於成長液中的微粒，造成與與細胞株直接暴露於氣膠的劑量不同，毒性反應也不同，主要的原因是因不是所有生長液中的微粒均會沉積於培養皿底部的細胞層上，造成真正細胞上的微粒劑量，遠小於生長液中的微粒濃度。

Holder et al. (2008)研究不同的柴油引擎排煙暴露微粒方法與人體氣管上皮細胞株毒性的關係，一是空氣-液體介面(ALI, air-liquid interface)暴露法，另一是傳統的懸浮液暴露法。在 ALI 暴露法中，細胞株生長在最少的營養液中，並維持 37°C, 5% CO<sub>2</sub> 及潮濕的空氣環境中，以圖 1.10 所示的方法進行柴油引擎排煙微粒的暴露，共 6 小時。而懸浮液暴露法的微粒取至柴油引擎排氣管取樣管管壁，之後將微粒在液體中分散，再將不同濃度的微粒懸浮液進行細胞株的暴露實驗。實驗結果發現，產生同一 IL-8 (白介素，interleukin-8) 分泌濃度增量與控制組相比時的單位表面積微粒暴露劑量，ALI 的暴露法比懸浮液低許多個數量級，對同一細胞活性的降低量(與控制組相比)，亦有同一結果，如圖 1.11 所示。圖 1.10 的 ALI 暴露系統最大的問題在於微粒的沉積主要靠重力及擴散，沉積在細胞上的微粒劑量無法確知，且非針對奈米微粒進行研究。

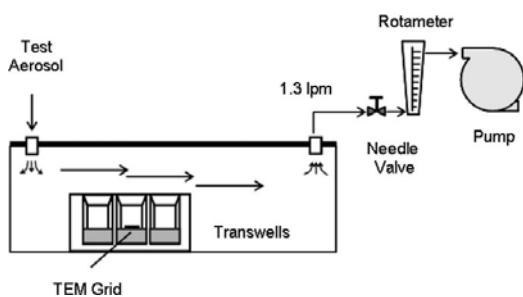


圖 1.10 柴油車排氣微粒的氣體-液體界面(ALI, air-liquid interface)細胞暴露法示意圖(Holder et al., 2008)。

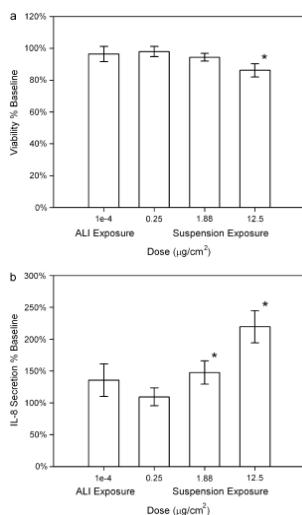


圖 1.11 氣體-液體界面(ALI, air-liquid interface)暴露法與懸浮液暴露法對柴油車排氣微粒細胞毒性的比較，控制組為 100% (a)細胞活性(b) IL-8 的分泌 (Holder et al., 2008)。

為了增加大氣微粒的濃度，縮短細胞株毒性測試的時間，Han et al. (2009)利用他們先前所發展的微粒濃縮系統(Han et al., 2008a) (VACES, versatile aerosol concentration enrichment system)及碳纖維微粒充電器(圖 1.12(a), Han et al., 2008b)結合細胞株-靜電集塵器(cell-ESP)(圖 1.12(c))，希望能縮短微粒在細胞株上的暴露時間，保持細胞株在暴露過程的活性。實驗結果顯示，對於 50~500 nm 直徑的 PSL (polystyrene latex sphere, 聚苯乙烯乳膠球) 的 cell-ESP 的質量收集效率為 85-95%，對應的氣膠流量為 0.3 L/min；若氣膠流量升高至 1.5 L/min，則質量收集效率會降至 45-55%。

Sillanpää et al. (2008)利用 VACES 結合 ESP 作成圖 1.13 所示的體外細胞 ESP 收集器，操作流量為 1.8 L/min，操作電場強度為 5.3 KV/cm，對於在 ESP 內放置的直徑 10 cm 的細胞培養皿而言，在兩小時內可收集到  $3 \times 10^{11}$  顆一般都會區的微粒(數目濃度為  $20000 \text{#/cm}^3$ )。兩個串聯的虛擬衝擊器製成的 VACES 對於 18-514 nm 電動度直徑的微粒數目濃度的濃縮倍率從 31 增至 70；對總微粒數目的濃縮倍數為 96 (以 SMPS 測得)及 82 (以 APS 測得)。本系統的 ESP 對於 16 nm-3 μm 的微粒收集效率很高，在 95%以上。然而和 Han et al. (2009)類似，Sillanpää et al. (2008)尚未利用他們的 VACES-cell ESP 進行微粒(含奈米微粒)的細胞株毒性實驗。

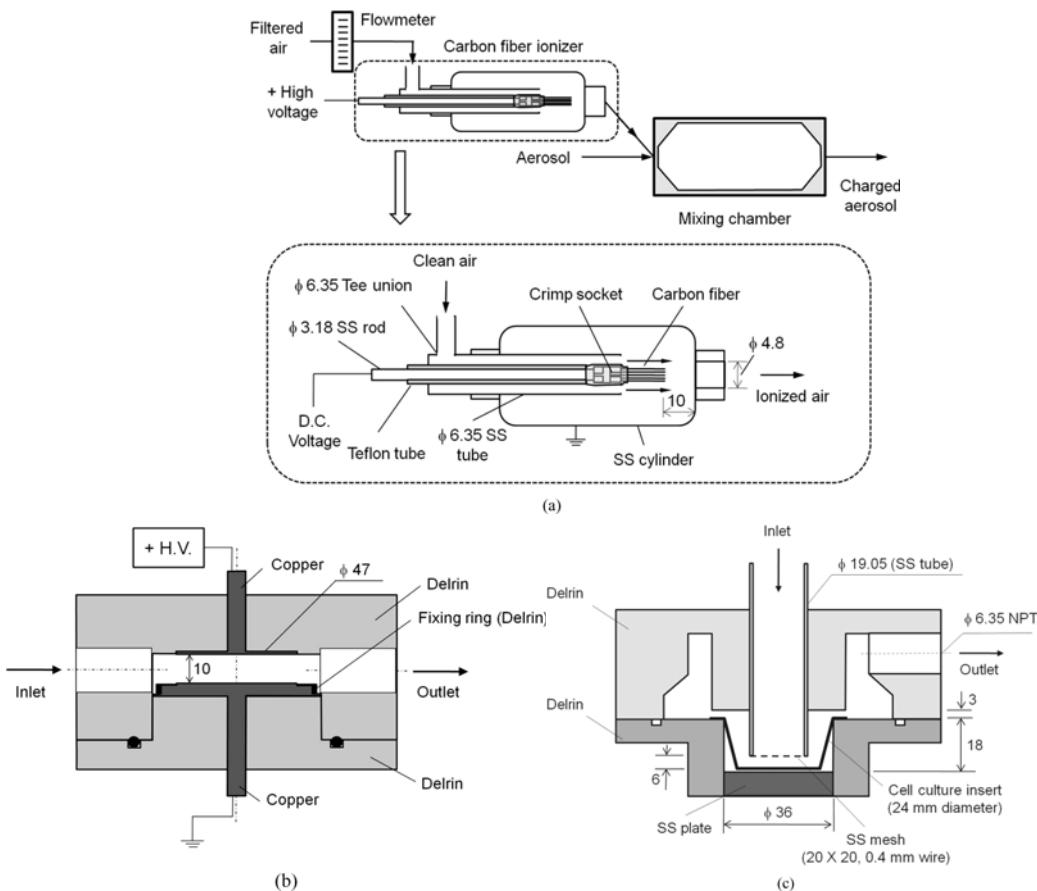


圖 1.12 (a)碳纖維微粒充電器 (b)微粒-靜電收集器(PM-ESP) (c)細胞-靜電收集器 (cell-ESP)示意圖(Han et al., 2009)。

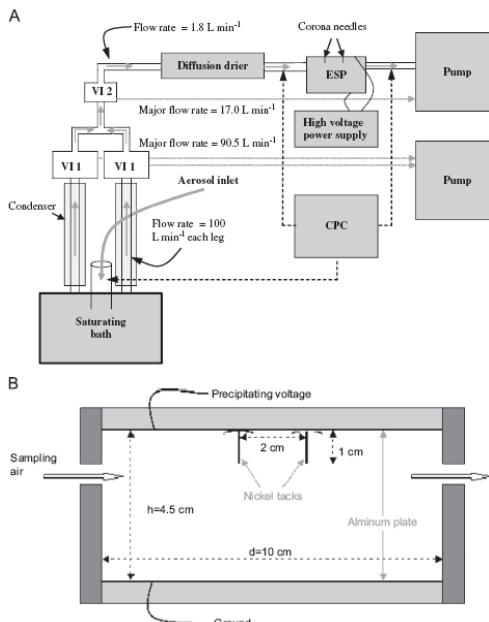


圖 1.13 (A)體外靜電收集系統 (B)靜電收集器的剖面圖(Sillanpää et al., 2008)。

細胞株的毒性測試結果與細胞暴露於奈米微粒之方式有很大的關連，使用傳統的懸浮液暴露方式作為細胞株毒性的測試平台所產生的數據的不確定性很高，因而許多學者已針對微粒暴露於細胞的方式作改進，但由以上的文獻回顧得知，目前仍有以下數點問題：

- (3) 環境微粒可以經由凝結成長再以虛擬衝擊器濃縮方式增加測試細胞株毒性的微粒濃度，縮短細胞株之暴露時間，但是目前為止，此種濃縮方式對於奈米微粒之濃縮效果並不佳，且濃縮倍數與奈米微粒之粒徑有關。另外，此種濃縮方式是否造成微粒毒性之改變也尚待驗證。
- (4) 使用靜電收集的方式能提高奈米微粒沉積於細胞之效率，但目前為止，只有在低氣膠流量時沉積效率較好。由於奈米微粒充電及靜電沉降效果不佳，文獻上用 ESP 沉積微粒於細胞株上的直接氣膠暴露法只限於粗微粒，對於奈米微粒尚有待研究。
- (5) 環境奈米微粒往往與氣體污染物共存，如何分辨細胞毒性來自於奈米微粒或氣體污染物是一個必須解決的問題。

### 電泳沈積 *Electrophoretic deposition*

本研究利用液相電泳沈積的方法，增加液體樣本中的微粒與培養皿底部的細胞株接觸的機會，以得到正確的細胞暴露劑量。電泳沈積(Electrophoretic deposition, EPD)為新興的材料科學領域的技術，其廣受工業界及學術界重視的主因為：1. 技術的高度彈性使製造的材料多樣化；2. 便宜、高效率同時設備簡單。EPD 的基本原理為：使分散於溶液中的帶電微粒在施加電壓所產生的電場驅動下，微粒朝著與本身電荷相反的電極移動，在電極基板上堆積成一層均勻的沉積層。

利用 EPD 程序使材料均勻沉積的其中一個要素為如何取得具高度穩定(分散佳)、不混凝的微粒水溶液，穩定的懸浮液通常有一個相當明顯的特徵，也就是微

粒表面與液體介質接觸的面積很大。懸浮的微粒彼此之間存在的表面力高度地影響懸浮液的行為，而懸浮液的穩定度是由總微粒之間的電位能所主宰。水中微粒彼此之間存在凡得瓦耳力所驅使的吸引力、電雙層所致的斥力，因此如要得到穩定分散的微粒溶液，需有足夠的斥力來抵抗凡得瓦耳力(Besra and Liu, 2007)。在微粒的 EPD 程序中，液體中的電流傳遞不僅由帶電微粒所貢獻，同時在液中存在的自由離子也會幫助電流的傳遞，所以沉積的微粒量不是簡單地可以微粒的帶電量來計算。而當水中的自由離子數量不高(如去離子水及超純水)，則其所帶的電量往往可以被忽略。當液體介質為有機溶劑時(如酮類)，自由離子的含量就不高，不過一般自然水體的自由離子含量就不能在 EPD 程序中被忽略，有文獻曾提出在電極附近累積的陰陽離子其所產生的電荷會明顯抑制微粒的沉積(Besra and Liu, 2007)，不過在 EPD 程序的初始階段，離子累積的效應可以被忽略。

大部分的物質(微粒或膠體)進入極性介質(如水)後即會獲得表面電荷，而其發展出表面電荷的原因包括：1. 表面離子化(surface group ionisation)，此由溶液 pH 值及微粒表面酸或鹼性的強度所控制；2. 離子溶解度的差異，如碘化銀中銀離子先溶解而造成帶負電的表面；3. 同晶形的取代(isomorphous replacement/lattice substitution)；4. 帶電晶體表面缺陷(charged crystal surface fracturing)；5. 微粒吸附一些特有的離子(表面活性離子的吸附)。微粒表面充電會影響溶液中微粒週遭離子的分布情形，而建立微粒(或膠體)表面電荷的離子稱為”確定電位離子(potential determining ions, pdi)”，這些離子通常為：微粒本身組成成分、氫離子、氫氧根離子及形成複合物或微粒表面不溶的鹽類且較具活性的離子。和微粒表面帶相異電荷(counter-ions)的離子會朝微粒表面緊密聚集，反之帶相同電荷(co-ions)的離子則朝微粒相反方向移動，這樣的現象導致一淨電荷的產生，也就是所謂的電雙層，圖 1.14 為典型電雙層及其電位分布的示意圖。帶電微粒彼此間的相互作用主要由重疊的擴散層所主導，與此相互作用最有關的電位為固定層( $a \rightarrow b$ , Stern plane, 厚度大約為 0.5 nm)及擴散層( $b \rightarrow c$ , diffusion layer)所形成的邊界層電位(圖中 Stern potential,  $\psi_0$ )，而不是微粒表面的電位(圖中 surface potential,  $\psi_0$ )，此外 Stern plane 及 diffusion layer 間的電位差即為熟知的界達電位(zeta potential,  $\xi$ )。

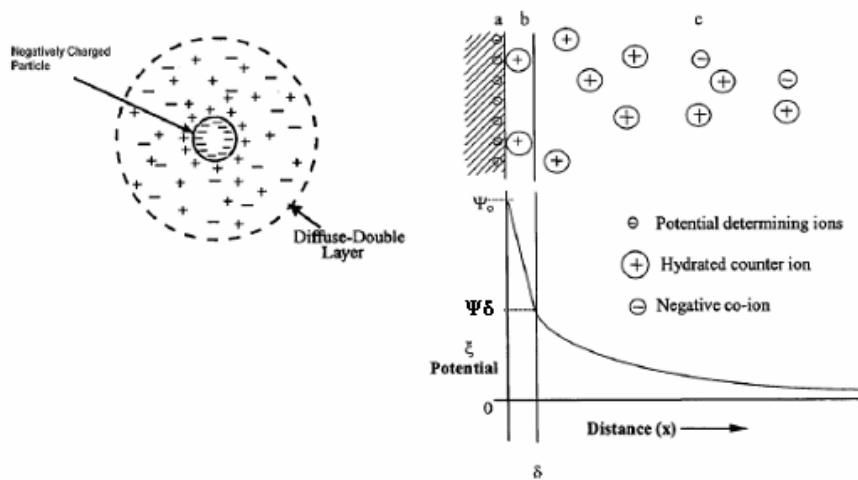


圖 1.14 電雙層及其電位降的示意圖。微粒表面帶負電，Stern 層(a-b 之間)帶正電，再往外為擴散雙層(b-c 之間)。

隨著微粒表面往外，電荷的密度隨之減少，從 Stern plane 往外距離 x 的電位， $\psi$ 可以線性的 Poisson-Boltzmann 式求取，如下：

$$\psi = \psi_\delta \exp(-\kappa x) \quad (1.1)$$

其中  $\kappa$  為 Debye-Hückel 係數 (Stern, 1924)，其單位為(長度)<sup>-1</sup>， $1/\kappa$  即為電雙層的厚度 (double layer thickness, 或稱為杜拜長度)，其等於微粒電位從 Stern plane 的  $\psi_\delta$  降為  $(\psi_\delta/e)$  時的距離。雙層厚度對膠體穩定的程度及凝聚作用相當的重要，它主導著微粒雙層間交互作用的程度。電雙層的厚度主要由溶液中離子的濃度及其價數所控制，當液體介質中異性電荷的離子濃度增高，雙層的電位將會降低 (Lyklema, 1977)，而雙層厚度隨之減少 (當加入高離子強度的電解質至水中時，會使得膠體粒子所吸附的反離子擴散層具有較高濃度的電荷，為維持微粒含電雙層的電中性，其擴散層的體積勢必減少，因而壓縮電雙層厚度，造成粒子與粒子間的互斥力降低，增加膠體粒子凝聚的機會)，此時微粒間的靜電斥力可能會小於相吸的凡得瓦耳力，導致聚集的發生，一般情況下價達電位在大於 +30mV 或小於 -30mV 時懸浮液為相當穩定的狀態 (分散)。

當在水溶液中施加一溫和的電場 ( $E$ , v/m) 及假設流場為低雷諾數，微粒的電泳移動度 ( $\sigma$ )，由亨利公式 Henry equation 求取， $m s^{-1}/v m^{-1}$  內含其界達電位 ( $\xi$ , mV) 決定了微粒在溶液中的移動速度 ( $v$ , m/s) 如下 (Besra and Liu, 2007; Hunter, 2006)：

$$v = E\sigma \quad (1.2)$$

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \xi}{\mu} f(\kappa a) \quad (1.3)$$

其中  $\mu$  為溶液的黏滯度 ( $N \cdot s/m^2$ )， $\epsilon_0$  為真空電容率 (permittivity of a vacuum,  $C^2/Nm^2$ )， $\epsilon_r$  為溶劑之相對電容率 (relative permittivity of the solvent)， $f(\kappa a)$  為亨利函數，其中  $a$  為微粒的半徑。

Henry (1931) 根據帶電微粒受的靜電力與液體的黏滯力平衡，發現當  $\kappa \times a > 25$  時， $f(\kappa a) = 1 - 3/(\kappa a) + 5/(\kappa a)^2 - 220/(\kappa a)^3 + \dots$ ，但當  $\kappa \times a < 5$ ，則  $f(\kappa a) = 2/3 + (\kappa a)^2/24 - 5(\kappa a)^3/72 - (\kappa a)^4/144 + (\kappa a)^5/144 + [(\kappa a)^4/12 - (\kappa a)^6/144] \exp(\kappa a) E_1(\kappa a)$ 。由於 Henry (1931) 所推導出的亨利函數不易使用，有學者粗略用  $\kappa \times a > 1$  及  $\kappa \times a < 1$  兩種狀況將  $f(\kappa a)$  分別定義為 1 (稱為 Helmholtz-Smoluchowski 近似) 及  $2/3$  (Huekel-Onsager 近似) (Kremser et al., 2004)。圖 1.15 的左圖及右圖分別為當  $\kappa \times a > 1$  (奈米微粒) 與  $\kappa \times a < 1$  (微米微粒) 狀況的示意圖。此外 Ohshima et al. (1996) 利用近似的方法找出通用的亨利函數其誤差為 1% 以下：

$$f(\kappa a) = \frac{2}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2 \left( 1 + \frac{2.5}{1 + 2 \exp(-\kappa a)} \right)^3} \right] \quad (1.4)$$

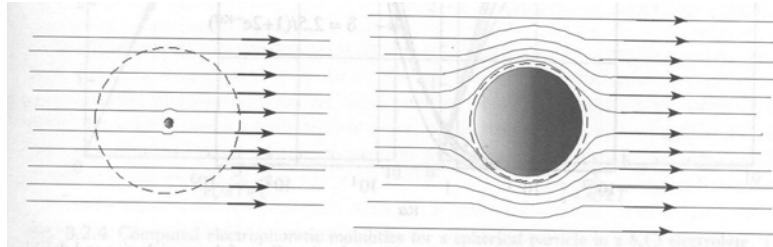


Fig. 8.2.2 Effect of a non-conducting particle on the applied field. (a)  $\kappa a \ll 1$ ; (b)  $\kappa a \gg 1$ . The broken line is at a distance of  $1/\kappa$  from the particle surface.

圖 1.15 不同微粒大小在電場中的情況，左圖為奈米微粒，右圖為微米及以上微粒。

### EPD 沉積量—哈馬克公式(Hamaker equation)

Hamaker (1940)為最早較完整地探討不同參數對靜電沉積影響的學者，他發現沉積的微粒重量( $W$ , g)與電場強度( $E$ , v/cm)、微粒的電泳移動度( $\sigma$ ,  $\text{cm s}^{-1}/\text{v cm}^{-1}$ )、電極的表面積( $A$ ,  $\text{cm}^2$ )，及微粒在液體介質中的濃度( $C$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ )等有關。單位面積的微粒沉積重量( $Y$ ,  $\text{g}/\text{cm}^2$ )可由下式計算：

$$\frac{W}{A} = Y = \int_{t_0}^t \sigma \cdot E \cdot C \cdot dt \quad (1.5)$$

其中  $t_0$  及  $t$  分別是沉積開始與結束的時間(sec)。假設沉降微粒為圓球、忽略自由離子帶電的影響及微粒的電泳移動度可用公式(1.2)的 Henry 公式計算，則(1.5)式可積分為(Besra and Liu, 2007; Ishihara et al., 2000)：

$$Y = C \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \xi \cdot \left( \frac{1}{\mu} \right) \cdot E \cdot t \cdot f(\kappa a) \quad (1.5)$$

Sadowski et al (2008)利用奈米微粒界達電位分析儀(Zetasizer Nano ZS, Malvern, United Kingdom)量測粒徑 450 奈米以下的奈米銀微粒的界達電位，結果如圖 1.16 所示。由圖可見當水溶液為鹼性時( $\text{pH}>7$ )，奈米銀的界達電位為-25 ~ -28，此時銀微粒呈相對穩定的分散狀態(~ -30 mV)，在弱酸性時奈米銀也不會團聚而不穩定，因為界達電位仍高達-20 mV 以上。然而在  $\text{pH}<2$  時，因為 pH 接近等電位點，奈米銀則容易互相吸引而團聚而不穩定。

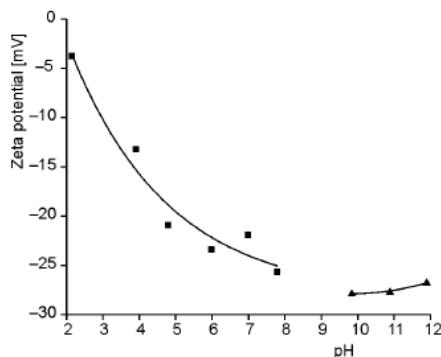


圖 1.16 奈米銀微粒在不同 pH 值下，其界達電位之變化(Sadowski et al. 2008)。

### 分散奈米微粒的液相介質

Oberdörster et al. (2005)指出 CNP (包括： $C_{60}$  富勒烯、單壁奈米碳管 SWNT, single-walled nanotubes 及多壁奈米碳管 MWNT, multi-walled nanotubes) 的毒性和微粒粒徑分佈、聚結狀況、形狀、表面積、表面化學性質及表面帶電量有關。近來許多研究人員在體外實驗(in vitro)以及體內實驗(in vivo)做毒性測試及評估，結果發現 CNP 在溶液中分散越均勻毒性越強，而分散的效果主要和溶液介質及 CNP 種類相關。Buford et al. (2007)比較 CNP 在 1. 胎牛血清(FCS, fetal calf serum) 2. 含 10% 胎牛血清(FCS)的 RPMI 細胞培養基 3. 去脂化胎牛血清(delipFCS, delipidated fetal calf serum) 4. 磷酸緩衝生理食鹽水(PBS, phosphate buffered saline) 5. 二甲基亞砜(DMSO, tetrahydrofuran) 6. 含 1% 聚山梨醇酯(tween 80)的磷酸緩衝生理食鹽水及 7. 含 7.5% 血清蛋白(BSA, bovine serum albumin)之磷酸緩衝生理食鹽水等七種生理相關的液體介質中的分散情形，結果發現七種溶液分散 CNP 最均勻到最不易分散依序排列為 1、7、2、3、6、4、5 (詳見 EPA-97-U1U1-02-106 期末報告 pp.187-190)。以上的研究將提供本研究收集奈米微粒的循環液液體的選擇。

#### 1.4.4 環境奈米微粒的量測及成分分析

##### 都會區微粒

Chow and Watson (2007)回顧 25 篇探討人為排放超細微粒(Ultrafine Particle, UP<100 nm or nanoparticle)的相關研究(大部份在都會區)，包括採樣的方法、即時監測的方法及微粒成分分析的方法等。這些文獻中微粒粒徑分佈(即時監測)多使用掃瞄式電動式微粒分析儀 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)。UP 化學組成的量測一般取多階慣性衝擊器下面幾階收集到的 UP 微粒做分析而得，其中十階微孔均勻沉降衝擊器 Multiple-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI, Model 110, MSP Corporation, Minneapolis, MN)最常被拿來採集 UP 及量測其重量濃度。本研究將使用 SMPS 及 MOUDI (MSP Model 110)作為奈米微粒的即時監測儀器及採樣器。綜合這 25 篇研究，發現 UP 中佔最多的成分是有機物質，約有 50%；靠近工業區所採到的 UP 會含有較多量的金屬元素，例如 Ca, K 和 Fe；小於 50 nm 的 UP 微粒大部份是半揮性成份，如引擎油內的 hopanes 及一些高分子量的 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbon)，或是二次有機酸等。

UP 中的元素分析常用 XRF (X-ray Fluorescence), PIXE (Proton Induced X-ray Emission)和 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry)；有機碳(OC, organic carbon)及元素碳(EC, element carbon)常用 thermal/optical reflectance (TOR) 或 thermal/optical transmission (TOT) 方法；離子分析常用離子層析儀 (ion chromatography, IC)，而有機成份常用 GC-MS (gas chromatography coupled with mass spectrometry)、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 或 TFAMS (Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry)。以下兩篇文獻為典型都會區超細微粒特性的研究結果，數據可作為本研究的參考。

Cass et al. (2000)研究發現加州七都會區的 UP (56-100 nm) 質量濃度介於 0.55-1.16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值可作為本研究中都會區(路旁)人為產生奈米微粒採樣時間的選擇及比較之用。加州都會區 UP 典型的化學組成為：32~67%的有機碳(OC)、

3.5~17.5%的元素碳(EC)、1~18%的硫酸鹽(Sulfate)、0~19%的硝酸鹽(Nitrate)、0~9%的銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )、1~26%的金屬及金屬氧化物(metals and metal oxides)、0~2%的鈉離子( $\text{Na}^+$ )以及0~2%的氯離子( $\text{Cl}^-$ )。此7個測站的平均的UP(0.056-0.1  $\mu\text{m}$ )濃度為 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，有機成分佔50%，微量金屬氧化物有14%，元素碳8.7%，硫酸鹽8.2%，硝酸鹽6.8%，銨離子3.7%，鈉離子及氯離子各有0.6%和0.5%。佔較大量、對人體有毒性的指標金屬有Fe( $186 \text{ ng}/\text{m}^3$ )，Ti( $43 \text{ ng}/\text{m}^3$ )，Cr( $6.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ )，Zn( $3.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ )及Ce( $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ )。

Sardar et al. (2005)於洛杉磯盆地內進行四個不同地點、三個季節(夏天、秋天和冬天)的UP採樣及其粒徑的即時量測。結果顯示4個測站SMPS測得不同季節的UP(10-180 nm)濃度範圍為 $0.86\text{-}3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (假設微粒密度為 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ )，最高濃度則是發生在秋天；10-100 nm的UP濃度則為 $0.43\text{-}1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值與Cass et al. (2000)的結果( $0.55\text{-}1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )接近。PM<sub>0.056-0.18</sub>化學成分顯示，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、不同季節的平均成分(有機碳：52%，元素碳：10%，硫酸鹽：8%，硝酸鹽：1%)也跟Cass et al. (2000)相近(有機碳：50%，元素碳：8.7%，硫酸鹽：8.2%，硝酸鹽：6.8%)。在夏天時18-56 nm之間微粒含有較高量的有機碳成分，顯示這些微粒很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NOx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。

### 隧道中及路旁奈米微粒的量測

元素碳(element carbon, EC)普遍存在於大氣氣膠中，在鄉村的總平均濃度約介於 $0.2\text{-}2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；在城市濃度較高，約有 $1.5\text{-}2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Seinfeld and Pandis, 1998)。它是大氣氣膠中吸收太陽光線的主要材質，扮演地球太陽熱輻射平衡的重要角色(Horvath, 1993)。所有石化燃料的燃燒都會導致EC的產生，而在城市中EC最主要的產生來源為汽機車等交通工具。

評估空氣品質的模式大都將機汽車的污染排放率考慮進去。就微粒態的污染物來說，過去通常是將車子操作在一般行車循環下(driving cycles)，量測從排氣管排出微粒的粒徑分佈，並分析微粒中的化學成份(chassis dynamometer method, Hildemann et al., 1991)，此方法的優點為可了解汽車排氣中微粒的主要化學成份。Kleeman et al. (2000)參考Hildemann et al. (1991)的方法，使用一稀釋採樣系統(dilution source sampling system)探究3種不同車種的引擎，所排放微粒的粒徑分佈及化學成份，車種包括有加及沒加觸媒轉化器的汽油車(catalyst and noncatalyst-equipped gasoline-powered vehicles)及中型柴油車(medium-duty diesel vehicles)，結果如圖1.17(a)-(c)所示。圖1.17(a)、(b)及(c)分別為有加觸媒轉化器的汽油車、中型柴油車及沒加觸媒轉化器的汽油車排放微粒之粒徑及化學成份的分布。每張圖的上圖為結合即時儀器OPC(光學微粒測徑器， $0.09\text{-}3 \mu\text{m}$ )及SMPS( $0.02\text{-}0.25 \mu\text{m}$ )所測得的粒徑分佈，作者假設微粒密度為 $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，結果顯示即時儀器與MOUDI(每張圖的上圖)測得的微粒質量濃度分布相當一致。從圖也可看出3種引擎所排微粒的質量濃度分佈為單峰，且波峰發生在粒徑約100-200 nm的地

方。此外汽油車微粒的主要成分為有機化合物，約佔微粒質量的 80%以上，而柴油車則是元素碳佔最多，其次為有機化合物，這三種車輛排放的細微粒( $PM_{1.8}$ )及奈米微粒( $PM_{0.056-0.1}$ )的離子成份皆相當低，皆不到 5%，此結果可作為雪隧採樣的參考。

但由於 chassis dynamometer method 除了不容易、花費高且只考慮到從排氣管排出的微粒，並沒將微粒成長 (aging effect)、不同車輛排氣的混合、輪胎及煞車皮磨損時所逸散出的微粒及路塵再揚起等效應考慮進去，一個較能實際描述車輛所造成排放的方法為，採集大量行駛在隧道中的車輛 (Huang et al., 2006; Geller et al., 2005) 所產生的微粒及在道路旁進行採樣 (Lin et al., 2005; Ntziachristos et al., 2007; Phuleria et al., 2006)。

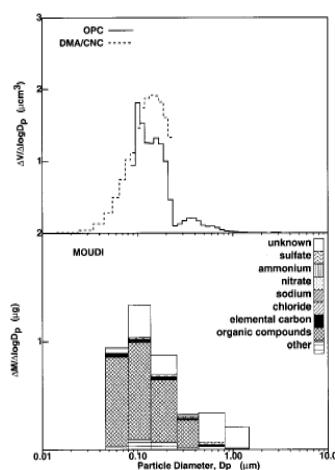


FIGURE 2. Size and chemical species distribution of particles emitted from catalyst-equipped gasoline-powered vehicles. The upper panel shows the size distribution of  $1 \mu \text{ cm}^3$  of fine particulate matter emitted from catalyst-equipped gasoline-powered vehicles as measured by an OPC and DMA/CNC combination. The lower panel shows the size and composition distribution of  $1 \mu\text{g}$  of fine particulate matter emitted from this source as measured by MOUDI impactors.

(a)

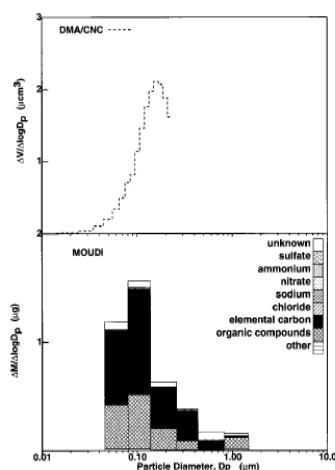


FIGURE 4. Size and chemical species distribution of particles emitted from medium-duty diesel vehicles. The upper panel shows the size distribution of  $1 \mu \text{ cm}^3$  of particulate matter emitted from medium-duty diesel vehicles as measured by a DMA/CNC. The lower panel shows the size and composition distribution of  $1 \mu\text{g}$  of fine particulate matter emitted from this source as measured by MOUDI impactors.

(b)

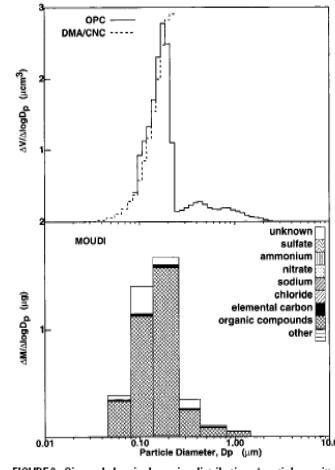


FIGURE 3. Size and chemical species distribution of particles emitted from noncatalyst gasoline-powered vehicles. The upper panel shows the size distribution of  $1 \mu \text{ cm}^3$  of fine particulate matter emitted from noncatalyst gasoline-powered vehicles as measured by an OPC and DMA/CNC combination. The lower panel shows the size and composition distribution of  $1 \mu\text{g}$  of fine particulate matter emitted from this source as measured by MOUDI impactors.

(c)

圖 1.17 有加觸媒轉化器的汽油車(a)、中型柴油車(b)及沒加觸媒轉化器的汽油車(c)排放微粒之粒徑及化學成分的分布(Kleeman et al., 2000)。

Huang et al. (2006)在中國廣州的一個隧道中進行汽機車排放微粒的採樣，並分析微粒的粒徑分布及各粒徑微粒 EC、OC 及無機離子(inorganic ion)的含量。結果發現細微粒(0.056-1.8  $\mu\text{m}$ )的 OC/EC 為 0.57，顯示此隧道中的污染主要是由柴油車所貢獻，一些文獻發現柴油車 OC/EC 的值約介於 0.28-0.92，而汽油車的 OC/EC 值則大於 2 (Allen et al., 2001; Cadle et al., 1999)。而 EC 和 OC 的 MMAD 皆約為  $0.42 \mu\text{m}$ ，此值相對北美的研究所得到的數據，EC 的 MMAD 為  $0.1-0.2 \mu\text{m}$  大相當多，作者推論發現在此隧道中 EC 的 MMAD 會如此大，並不是因微粒從車子排放出來後，進行核凝成長所致，而是因為當地柴油車的高引擎負荷及引擎燃燒效率不佳所致。此外 Huang et al. (2006) 將得到的 OC 濃度乘上 1.2 來當作 OM 的濃度 (Kleeman et al., 2000)，進而計算出隧道中奈米微粒(56-100 nm)的 OM、EC 及 Ion (總水溶性離子)之和為  $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，奈米微粒的 OM/EC 約為 1.0。值得注意的是作者發現細微粒及奈米微粒的總水溶性離子成份佔微粒質量的比例皆低於 10%，顯示

車輛排放的細及超細微粒中的離子成分相對大氣週界細微粒(30-50 %, 環保署, 96年)及超細微粒(~20%, Cass et al., 2000)低很多。在 Huang et al. (2006)的研究，粒徑小於 56 nm 微粒的重量濃度及化學成分，皆沒有相關的數據呈現。

Geller et al. (2005)是唯一一篇完整探討隧道中超細微粒( $PM_{0.18}$ )的重量濃度及其主要化學成分包括：EC, OM (=OC\*1.4), inorganic ions 及 elements 的研究。研究中他們同時在隧道的入口及出口採樣，結果發現超細微粒秤重數據與化學分析重組的濃度相差很大，如圖 1.18 所示。

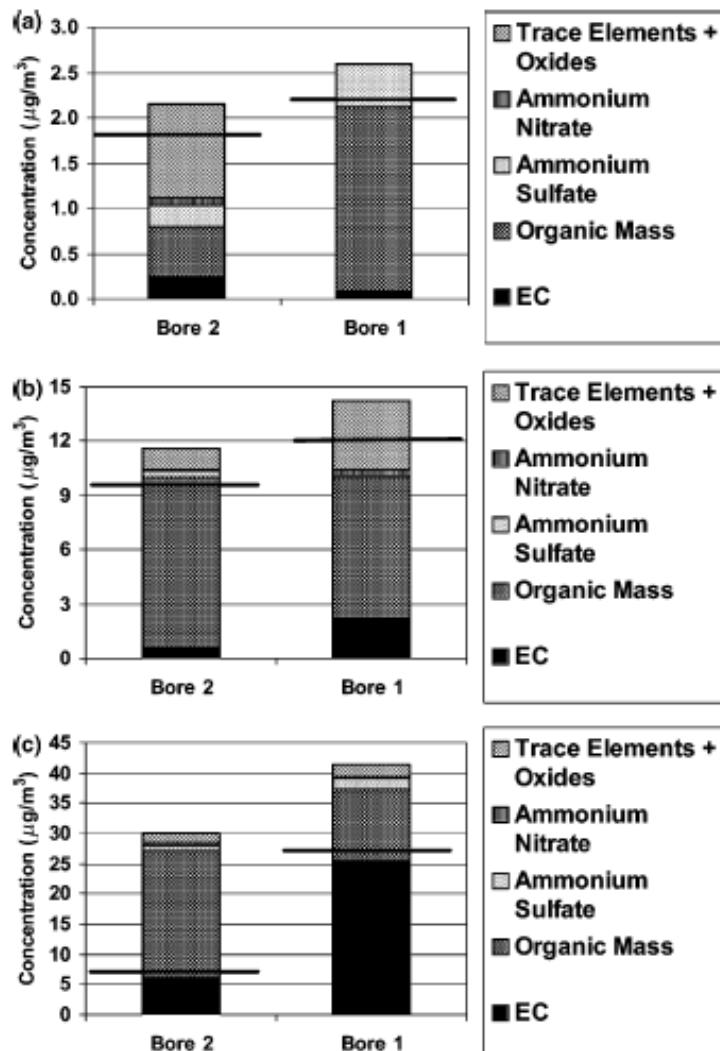


FIGURE 4. Size-resolved chemical composition in Bores 1 and 2 of the Caldecott Tunnel for (a) coarse ( $2.5 - 10 \mu\text{m}$ ), (b) accumulation ( $0.18 - 2.5 \mu\text{m}$ ), and (c) ultrafine ( $0 - 0.18 \mu\text{m}$ ) modes. Horizontal lines represent the gravimetrically determined mass.

圖 1.18 秤重及化學分析所得  $PM_{2.5-10}$  (a),  $PM_{0.18-2.5}$  (b) 及  $PM_{0.18}$  (c) 在隧道 Bore 1 (both LDVs and HDVs permitted) 及 Bore 2 (only LDVs permitted) 之比較。

從圖可見， $PM_{2.5-10}$  (a) 及  $PM_{0.18-2.5}$  (b) 秤重與化學分析比相差不多，化學分析僅高約 20%，反觀  $PM_{0.18}$  化學分析比秤重就高相當多，尤其是在僅限小型車(light-duty

vehicles, LDVs, curb weight plus payload of no more than 8,500 pounds)通行的 Bore 2 (Bore 1: 輕重型車混行)所得到的數據，作者推測是因石英濾紙吸附氣態有機氣體造成 OC 正誤差(positive artifact)所致，因此濾紙吸附造成的正誤差應該被考慮，才能準確量得超細微粒的化學組成。從下圖亦可發現，若以秤重結果來計算，Bore 2 車輛排放的超細微粒( $PM_{0.18}$ )及細微粒( $PM_{2.5}$ )分別佔  $PM_{10}$  各約 38.3% 及 90.1%，這些結果可拿來與本研究相比，因為雪山隧道除了可通行客運巴士外，主要通行的車輛為小型車，與 Geller et al. (2005) 中的 Bore 2 類似。

然而雖然在隧道中採樣可確保大部分的微粒為車輛所貢獻，但隧道採樣往往只能捕捉到行進中車輛的排放，無法得知冷車時的情況，而隧道中的稀釋作用及溫溼度也與真實大氣環境不同，導致微粒的成長、轉化及化學變化必與一般大氣環境有所不同，且對通勤者及住在高速公路附近的人而言，較高的交通微粒暴露環境是在高速公路附近，所以 Phuleria et al. (2007) 及 Ntziachristos et al. (2007) 在高速公路的路旁進行採樣，以探討交通微粒的物化特性。

Phuleria et al. (2007) 在加州洛杉磯的一條只小型車(LDVs, light-duty vehicles)通行(CA-110)及另一條大小型車(mixed-fleet, including heavy-duty vehicles, HDVs and LDVs)混合通行(I-710)的高速公路進行車輛產生微粒之採樣，目的為探討此兩高速公路上車輛所排放微粒中之有機成分的化學特性之差異。作者直接比較兩高速公路路旁的總 PAHs 及 hopanes-steranes 濃度，發現 CA-110 比 I-710 高，而一般來說 HDVs (I-710) 排放的 hopanes 及 steranes 濃度會比 LDVs 高約 10 倍，但實驗結果卻得到純汽油車(LDVs)行走的 CA-110 路旁微粒的 hopanes 及 steranes 濃度較高，作者歸結主要是因為 CA-110 的大氣稀釋作用較 I-710 低，而稀釋作用可從  $CO_2$  的濃度來判斷， $CO_2$  的濃度愈高，則稀釋作用愈弱(Ntziachristos et al., 2007)。數據顯示 CA-110 的  $CO_2$  濃度比 I-710 高，說明 CA-110 的大氣稀釋作用較弱，導致 PAHs 及 hopanes-steranes 的濃度在 CA-110 較高。作者利用簡單的公式進一步將大氣稀釋作用除去，結果發現高分子量 PAHs、hopanes 及 steranes 主要是汽油車排放所致，而低分子量的 PAHs 及 EC 主要由柴油車所貢獻。

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

然而 Huang et al. (2006), Geller et al. (2005) 及 Phuleria et al. (2007) 的研究並沒有考慮大氣中的有機氣體被石英濾紙吸附而造成微粒有機成份高估的情形，此因素會嚴重影響微粒有機碳及有機物質成分分析的正確性(Subramanian et al., 2004)。

在台灣相關的研究有：Lin et al. (2005)於屏東一交通路旁利用 NanoMOUDI/MOUDI 進行交通污染產生的微粒採樣，採樣時間為 15 小時，採樣器使用的收集介質為有塗敷矽油( $60^{\circ}\text{C}$  烘乾 90 分鐘)且採樣前後經 24 小時調理( $25^{\circ}\text{C}$ , RH=40%)的鐵氟龍濾紙，位置的交通負荷大(72000 輛/天)，研究重點為大氣微粒濃度及汽機車輛排放廢氣之金屬成份特性，並進一步以 PCA (Principal Component Analysis, SPSS v.10.0)分析各項污染物與污染來源之關係。微粒金屬成分的分析是使用 ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry)。

微粒重量濃度的結果顯示， $0.01\text{-}0.056 \mu\text{m}$  微粒、UPs ( $<0.1 \mu\text{m}$ )、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5\text{-}10}$  的濃度分別為： $23\pm11$ ,  $31\pm19$ ,  $51\pm15$  及  $140\pm41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，這些值明顯比其他國外學者的結果高很多，尤其是小於 100 奈米的微粒，例如先前 Cass et al. (2000)所得的  $\text{PM}_{0.056\text{-}0.1}$  濃度約為  $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，Sardar et al. (2005)約為  $0.86\text{-}3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，主要原因可能是 Lin et al. (2005)量測地點交通流量大，且採樣位置就在馬路上方 60 公分高的位置，或是 MOUDI 中微粒彈跳。成份分析的結果顯示，交通源路旁大氣奈米及超細微粒上金屬元素主要來自柴油車及汽油車之廢氣，PCA (principal component analysis)分析結果得到柴油車及汽油車可解釋約 75% 之變異量；而粗微粒上金屬來源主要為街道揚塵、煞車片(Brake-lining)、柴油車、潤滑油(Oil)及汽油車排放等，上述因子可解釋 97.6 % 之變異量。

本團隊 2010 年也發表了一篇與交通排放奈米微粒有關的論文(Chen et al., 2010a)，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數目分布量測。路旁  $\text{PM}_{0.1}$  的平均濃度為  $2.2\pm0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，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 UP 濃度相近。Cass et al. (2000)量測的微粒粒徑為  $0.056\text{-}0.1 \mu\text{m}$ ，濃度為  $0.55\text{-}1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；Sardar et al. (2005) 量測的微粒粒徑為  $0.01\text{-}0.18 \mu\text{m}$ ，濃度為  $0.86\text{-}3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。路旁奈米微粒主要成分為 OM (Organic mass, =OC\*1.6)，佔  $38.7\pm3.3\%$ ，次多成分為 Ions，有  $23.2\pm9.3\%$ ，Elements 及 EC 各為  $15.9\pm3.2\%$  及  $16.1\pm7.5\%$ 。根據 SMPS 的量測及車流量記錄的結果顯示，中午期間雖然車流量比早晨交通尖峰時低很多，但 SMPS 測得與尖峰時相當的奈米微粒濃度，這些微粒為光化反應產生的二次有機氣膠。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布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  $32.2\pm6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (十次數據平均，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。

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  $\text{PM}_{2.5}$  的 OC 正誤差的方法，QBQ (Quartz Behind Quartz)或 QBT (Quartz Behind Teflon)，套用至  $\text{PM}_{0.1}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5\text{-}10}$ ，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  $\text{PM}_{0.1}$  的有機碳正誤差分別可達微粒質量的  $51.6\pm10.7\%$  and  $20.0\pm5.4\%$ ，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  $\text{PM}_{0.1}$  的濃度較低且採樣時間較常所致。

雪隧奈米微粒的離子濃度相當低，約僅佔微粒重量的 5 %以下，相對路旁的奈米微粒，離子則佔重量濃度約有 25-35 %；金屬在路旁與雪隧皆約佔微粒重量的 10-20 %。SMPS 與 MOUDI 奈米微粒重量濃度比對方面，兩者不論在路旁或雪隧結果都相近，路旁相差在 22.5 %以內；在雪山隧道相差約 15 %。根據 Turpin and Lim (2001)的發現，都會區(含路旁)PM<sub>2.5</sub> 的 OM (Organic Mass)可以 OC\*1.6 來估算；在鄉村(含森林)，PM<sub>2.5</sub> 的 OM 為 OC\*2.1；另外 Geller et al. (2005)以 OC\*1.4 作為隧道中 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.18</sub> 的 OM。根據以上方法，本計劃在先前的研究(蔡等人 97; 98)發現，路旁 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 化學分析所得的重量濃度 (OM+EC+Ions+Elements) 與秤重數據相比分別為 80.5±5.7%, 91.6±12% 及 93.9±9.6%；而雪隧 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的化學分析與秤重比分別為 88.0±5.0%, 99.4±8.5% 及 78.0±5.3%，此結果與 Turpin and Lim (2001)的發現，PM<sub>2.5</sub> 化學分析所得的重量濃度為秤重的 70-87% 相接近。

Chang et al. (2007)也曾於雪山隧道內量測不同車流量下 CO、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 及 PM<sub>10</sub> 的濃度，在隧道尚未開放通行時，這些污染物的濃度分別為 0.47-0.71 ppm, 0.88-1.22 ppb, 3.72-7.45 ppb 及 41.7-63.7 μg/m<sup>3</sup>；隧道開放後，CO、SO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 的濃度分別提高至 12-39 ppm, 20-48 ppb 及 1.2-3.1 ppm，假日車流量大時，靠近隧道出口的 PM<sub>10</sub> 濃度可高達 147.7-177.5 μg/m<sup>3</sup>。分析車流量與 CO、SO<sub>2</sub> 及 NO 的 R-square 值分別為 0.78-0.82, 0.78-0.87 及 0.80-0.84，Chang et al. (2007)建議可用這些氣體的濃度當做隧道風扇開啟的指標。Chang et al. (2007)僅量測 PM<sub>10</sub> 的濃度，然而根據先前的文獻探討，隧道內的微粒粒徑組成是以細微粒及奈米微粒為主，所以如能對台灣最長的雪山隧道，針對其細微粒及奈米微粒的濃度及化學組成作定性及定量，應是相當有價值的研究。

### 自然產生奈米微粒的相關研究

大氣中的自然產生非甲烷有機碳氫化合物(NMHCs, non-methane hydrocarbons) 中約有 98-99% 是由地表植物所排放，平均的年排放量約有 491-1150 Tg，是人為排放的 10 倍之多(Iinuma et al., 2004)。其中主要的 NMHCs 包括由針葉樹(Conifers) 排放出的單帖烯(Monoterpene) 與落葉性植物(Deciduous) 釋放出的異戊間二烯(Isoprene) (Seinfeld and Pandis, 1998)。Monoterpene 會與 O<sub>3</sub>, OH 和 NO<sub>3</sub> 等自由基進行光氧化反應，產生具較低揮發性的有機酸，例如：Pinonic acid, Norpinonic acid, Pinic acid, Pinonaldehyde 和 Nopinone，這些酸因為飽和蒸汽壓較低的關係，相當容易透過核化作用而生成二次有機氣膠(Secondary Organic Aerosol, SOA)。相較於 Monoterpene, Isoprene 的光氧化產物則因具較高的飽和蒸汽壓，所以幾乎不會進一步形成 SOA (Kavouras et al., 1999a)。Andreae and Crutzen (1997)研究發現全球大氣中的 SOA (Secondary Organic Aerosol) 主要是由森林所排出，大約有 30-270 Tg/yr，這個量不比自然和人為排放的硫酸鹽微粒的量(各別約有 90 和 140 Tg/yr)來的少。

關於森林 SOA 的濃度分佈及特性的研究方面，Mäkelä et al. (1997)於 1996 年的 2-3 月利用兩台結合差分式電動性分析儀 DMA (differential mobility analyzer, Vienna type) 和凝結微粒計數器 CPC (Condensation Particle Counter, TSI 3022) 的差分式電動性微粒分析儀 DMPS (differential mobility particle sizer) 在芬蘭南部的森林直接量測大氣中微粒的粒徑及濃度隨時間變化的情形，他們通常可輕易觀測到兩

個模式的微粒，一為 40-70 nm 的艾肯模式(Aitken mode)和 150-250 nm 的累積模式(accumulation mode)。在晴天時他們才觀察到中間粒徑為 5-6 nm 核化模式(nucleation mode)的微粒出現在森林的大氣中，它們通常在中午過後出現，之後以每小時幾奈米的速度慢慢成長(few nanometer/hr)，大約在晚上的時候(奈米微粒出現後 6-12 小時)成為艾肯模式。作者從量測結果發現，新微粒生成只發生在晴朗、太陽輻射強的天候，且清晨及中午氣溫相差較大、相對濕度明顯降低的時候。森林自然產生微粒的粒徑隨時間改變的機制作者並沒有詳細探究，但從他們的研究，我們可以確定的是森林中有濃度不低且粒徑小於 100 nm 的微粒。

根據 Novakov and Penner (1993)的研究，雲中的凝結核(cloud condensation nuclei)及大氣中的微粒組成大部分為有機成分。大部份的這些有機微粒是在大氣中經由核凝形成微粒(gas-to-particle conversion)，而植物排出的 VOCs 則是生成這些微粒前驅物，但在此之前，尚無研究對自然排放的 VOCs 影響有機氣膠生成做定性上討論。Kavouras et al. (1998)是第一篇透過在桉樹(尤加利樹)森林(Eucalyptus forest)現場量測大氣中的氣體及微粒，發現植物排出的碳氫化合物經光氧化反應會生成有機酸(如 pinonic acid)，這些有機酸因核凝作用而形成 SOA，因此森林可能透過大量的 SOA 排放而影響氣象(透過 cloud-condensation-nuclei formation)和大氣異相化學反應，另一方面也可能造成人體健康上的危害，所以森林大氣中 SOA 的數量和成分是相當值得探討的研究。在 Kavouras et al. (1998)的研究中，他們利用超細核凝計數器(Ultra-fine Condensation Particle Counter, TSI 3025A)結合一台擴散器組 diffusion battery (TSI 3040)在森林中進行核凝粒子濃度及粒徑分佈的即時量測(3-200 nm)。在定性及定量微粒的有機物成分部分，他們利用一台多階高流量採樣器(GMWL2000, General Metal Works, OH 45002, USA; flow rate 60-75 m<sup>3</sup>/h)，儀器的截取氣動直徑分別為：7.2, 3.0, 1.5, 0.96 和 0.5 μm。

Kavouras et al. (1998)在森林現場的即時監測發現微粒的平均粒徑和濃度幾乎是呈現相反的趨勢，例如：微粒在夜晚時濃度變化不大，可是到了白天，濃度則逐漸增加，下午時達到最高值，相對地，微粒粒徑在夜晚時較大，約為 60-100 nm，可是在下午時則只有 20-40 nm，這個結果和 Mäkelä et al. (1997)的結果相當符合。根據這樣的量測結果，Kavouras et al. (1998)推論這些 20-40 nm 的微粒(Aitken nuclei)應是現場新生成的，因為這個粒徑的微粒壽命(lifetime)約只有數分鐘，不可能是經由長距離的傳輸所致，且微粒濃度要保持一定甚至有持續增高的趨勢(中午至下午)，代表有一個產生源的存在。

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

Kavouras et al. (1999a)進一步研究發現 Monoterpenes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene) 的光氧化產物除了有 pinonic acids 外，另外有 cis-norpinonic acid 和 trans-norpinonic acid, pinonaldehyde, nopinone 和 pinic acid，他們也都是下午時段生成的新微粒中的主要

成分，他們佔微粒總質量可高達 50%。此外森林中有一些從樹木直接排放出 (primary biogenic emissions) 較大顆的脂類微粒，包括：n-alkanes, n-alkanols, n-alkanals 和 a-alkanoic acids，他們的粒徑約為 1-7  $\mu\text{m}$ 。根據 Kavouras et al. (1999a) 的實驗數據及假設微粒密度為 1  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Novakov and Penner, 1993)，我們可算得桉樹森林傍晚時段大氣中奈米微粒(20-100 nm)的質量濃度約為~0.1-1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值可作為本研究設定採樣時間的依據及採樣結果的比較。

Kavouras and Stephanou (2002) 是第一篇嘗試在森林大氣中的 SOA 生成將一次有機氣膠(Primary Organic Aerosol, POA)的影響考慮進去的研究，他們設計並使用一個可分離氣相及固體相(微粒)和去除氧化劑( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ )的採樣器(Kavouras et al. 1999b)，用來探討有機微粒中固體及氣體組成的量。在分析不同時段的有機微粒中固體及氣體組成量的結果，及根據 gas/particle partitioning absorption model (Pankow 1994a; 1994b) 和 Odum et al. (1996) 推導出的二次氣膠產率公式，他們發現二次氣膠的形成主要是透過異相異種分子核凝機制的作用，其發生的兩大要素為：(1)一次有機微粒的存在；(2)環境溫度低或明顯下降。因此在夜間會有較多的 SOA 生成，其中微粒中所含所有  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene 的光氧化產物(如 pinonic acids 等等)的濃度可達 10  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。此外他們的實驗發現 POA 的濃度大約有 50-120  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Monoterpene 濃度約為 0.2-1.5 ppbv。

圖 1.19 可完整說明一日之中森林中氣態(GP)或微粒態(PP)的原始有機物質(PS)(圖 1.19C)，如何隨著溫度、 $\text{O}_3$  或  $\text{OH}\cdot$  濃度而轉變成 GP 或 PP 二次有機物質(SS)(圖 1.19D)。圖 1.16A 為 Monoterpene、 $\text{O}_3$  及  $\text{OH}\cdot$  濃度隨時間變化的情形；圖 1.17B 為溫度隨時間變化的情形。夜晚時(18-06)由於沒有  $\text{OH}\cdot$  加上  $\text{O}_3$  的濃度低，所以 Monoterpene 濃度很高，如圖 1.16A 所示。

在日出至中午期間(06-12)期間，因為水分子的光分解而開始產生  $\text{OH}\cdot$ ， $\text{OH}\cdot$  進而與 Monoterpene 反應，開始產生  $\text{O}_3$  及 SS(GP)(如 pinonic acid, pinic acid 及 pinonaldehyde)(圖 1.19D)；相同在此期間(06-12)，由於氣溫低(283K, 圖 1.19B)加上 Monoterpene 的氣體(PS(GP)) 濃度高及因飽和濃度低而產生的半揮發性微粒(PS(PP))的濃度高，因而幫助新微粒(SS(PP))的生成。在 12-18 期間 Monoterpene 與  $\text{O}_3$  及  $\text{OH}\cdot$  持續反應，增加了 SS(GP)的產生(圖 1.19D)，但因為環境溫度較高的關係，所以 SS(GP)較難核凝成 SS(PP)，所以 SS(PP)的濃度在此期間降至很低(圖 1.19D)。隨著夜晚來臨，大氣溫度驟降，SS(GP)開始大量核凝成 SS(PP)，此作用可從圖 1.19D 中看出，在 18-06 期間，SS(GP)的濃度下降，而 SS(PP)濃度增加。

總結森林中一天會出現兩次微粒的生成，第一次在日出後 06-09 間，因氣溫低加上有機氣體濃度高，此時的微粒濃度會隨粒徑變小而大大提高；第二次微粒生成發生在晚上 20-01 間，在一般情況下微粒數目濃度會一直增加，午夜時達到最大，主要因為溫度驟降，使得有機氣體核凝在一些液體有機微粒表面，並加大液體微粒的粒徑，此時段的微粒粒徑大約為 40-50 nm。

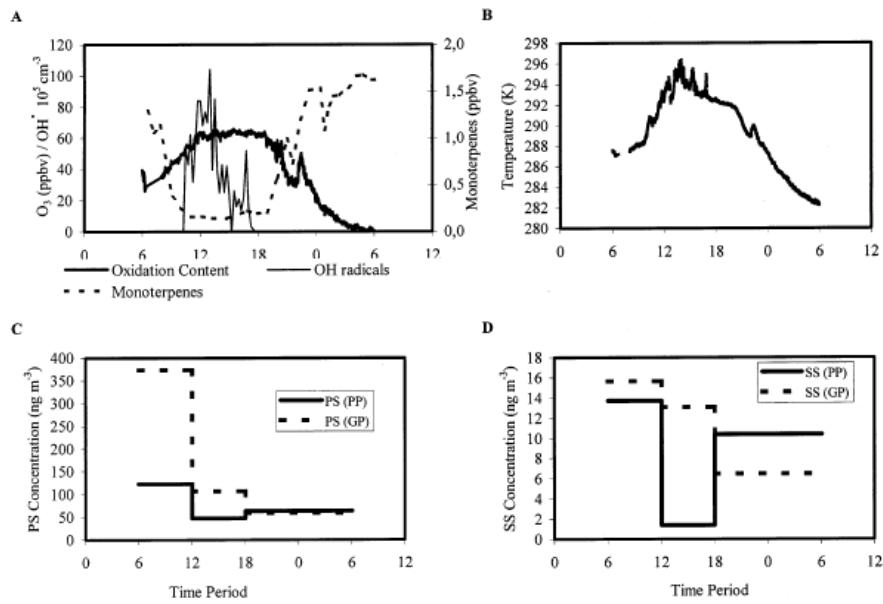


FIGURE 3. Diurnal variation of monoterpene,  $\text{OH}^\cdot$  and ozone<sup>1</sup> concentrations (A). Diurnal variation of temperature<sup>1</sup> (B). Concentration variation of primary organic species (PS) in the gas (PS (GP)) and the particulate (PS (PP)) phases (C). Concentration variation of secondary organic species (SS) in the gas (SS (GP)) and the particulate (SS (PP)) phases (D). Sampling periods as in Table 1. ( $\text{OH}^\cdot$  radicals and ozone concentrations and temperature diurnal variations were plotted with data from Harrison et al. (39); Greasy et al. (40) and Carslaw et al. (41)).

圖 1.19 為 Monoterpene、 $\text{O}_3$ 、 $\text{OH}^\cdot$ 、PS(PP)、PS(GP)、SS(PP)及 SS(GP)濃度、及溫度隨時間變化的情形；PS、SS、(PP)及 (GP)分別為一次有機物質、二次有機物質、微粒態及氣態(Kavouras and Stephanou, 2002)。

在台灣，森林自然源空氣污染物的研究以揮發性有機氣體污染物 VOCs (volatile organic compounds)為主。Hsieh et al. (1999)在台灣南部四個不同地點量測森林自然排放的 VOCs 量，量測的 VOCs 種類包括：Isoprene, Monoterpene, Aldehydes, Ketones 和 Aromatics，結果顯示 Aldehydes 被測到的頻率最高，而 Monoterpene ( $\alpha$ -pinene+ $\beta$ -pinene)的濃度大約為  $1.2\text{-}9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，此值與 Kavouras et al. (1999b)在希臘中部針葉樹林測到的值相當( $1.1\text{-}8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )。根據量測結果作者另外發現 VOCs 的濃度隨氣溫及光照的增加而提高，但有隨溼度提高而降低的趨勢。Chang et al. (2005)利用 Biogenic Emission Inventory System Version 2 (BEIS2)結合台灣本島特有的特徵參數，推估 1999 年全台灣總自然排放 VOCs 的種類及數量，結果顯示 Monoterpene, Isoprene 和其他 VOCs 的量約各佔總 VOCs 排放量 214000 Mt 的 30.4, 37.2 和 32.4%，相較歐洲的其他國家，因為臺灣島內森林面積廣大的關係(約佔總面積的 60 %)，單位面積的平均 VOCs 排放量比歐洲各國多約 1 倍，因此在台灣森林中自然產生的 SOA 產量應是值得作進一步的研究。

#### 1.4.5 大氣微粒中的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) 火山爆發：產生 Fe、Mn、V、Zn 及 Co 等金屬。
- (2) 森林火災：可能是自然環境中 Hg 之主要來源(Pacyna, 1986)。
- (3) 海洋：海洋飛沫中含有 Na 與 Mg 等金屬(Nriagu, 1989)。

## 2. 人為因素排放

Nriagu and Pacyna (1988)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(Elder et al., 1997)。
- (2) 移動污染源：由於汽機車的排放(Singh et al., 1997)。
- (3) 逸散污染源：地表塵土(含有金屬 Fe、Mn、Zn、Pb、Al、Si、Ca、K 與 Mg 等元素)。

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<sub>0.18-2.5</sub> 及 PM<sub>0.18</sub> 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  $\mu\text{m}$  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)。大氣中微量金屬元素分佈於不同粒徑範圍之微粒上，不僅影響吸入氣體之金屬毒性，且影響經由大氣傳輸擴散沈降於地面之速率。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)的研究指出冬季期間雅典地區  $\text{PM}_{2.5}$  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，如汽機車之尾氣、油品之燃燒和道路落塵之再捲揚作用；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， $\text{PM}_{2.5}$  上較高濃度之微量金屬元素有 Cd、Co、Cu、Fe 及 V 等。Sun et al. (2004) 的研究結果發現，由於道路揚塵再捲揚及汽機車排放廢氣，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， $\text{PM}_{10}$  微粒上 Al 濃度增加則主要與工廠煤灰排放及道路揚塵再捲揚有關；冬季期間住宅區大氣  $\text{PM}_{10}$  微粒上 Zn 及 Pb 之濃度最高，而在工業區大氣  $\text{PM}_{10}$  微粒則以 Fe 及 Pb 之濃度最高。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上重金屬探討，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鹽及海水飛沫，Ca 及 Sr 主要來自交通再捲揚之地

殼元素所貢獻，Ba 及 Co 主要受地殼元素影響，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。

### **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的濃度，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，辨識大氣微粒的來源及各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 污染源-受體模式，其基本原理是根據質量守衡，方程式如下(Paatero et al., 2005)：

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (6)$$

其中  $x_{ij}$  為第 i 樣本的 j 物種的濃度， $g_{ik}$  為第 k 個來源貢獻至 i 樣本的質量濃度， $f_{kj}$  為 k 幾個來源貢獻 j 物種的比率， $e_{ij}$  為第 i 樣本中 j 物種的殘量。

依據採集微粒的所在地，可在模式中決定有幾個來源，以一般都會區而言，可假設微粒的貢獻源有：1. 車輛排放 2. 揚塵 3. 發電廠 4. 壁爐燃燒 5. 工廠等，將各微粒樣本的化學分析結果輸入模式，則可得到此五來源貢獻微粒的比例。事實上正確的化學分析結果也有助於來源個數的選定，例如下表 1.4 歸納出的各來源所排放的特定化學物質。

表 1.4 各來源所排放的特定化學物質。

Sources	Indicatory Elements
Soil dust and crustal metals	Al, Si, Ca, Fe, K, Cr, Mn, Ti
Vehicle emissions	Br, Pb, Cu, Fe, K, Zn, Ni, Cd, Ti, Sn, Ba, Mn
Industrial	Zn, Mn, As, Cr, Cu
Power plants fossil fuel	Cr Cr, Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, Fe, Mn

Coal	As, Se
Type wear	Zn
Brake	Fe, Cu, Sb
Gasoline	Pb
Diesel	Cu
Diesel	(Fe, Ca, Al, Si, Mo, Cr, Mg, Ni, Zn, Cu, Mn, Sr, Co, Sb, Ti, Pb)*
Gasoline	(Ca, Al, Mg, Si, Fe, Ba, Sr, Zn, Cr, Mo, Ti, Pb)*

#### 1.4.6 微粒中多環芳香烴碳氫化合物 PAHs

1775 年，英國外科醫師 Pott 發現從事清掃煙囪之工人罹患陰囊癌之比例較一般人為高(Pott, 1775)。直到 20 世紀初期，由瀝青中鑑定出之致癌物質為環芳香烴化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)後，PAHs 始為世人所認知。1930 年，第一種無取代基之 PAH—Dibenz(a,h)anthracene 被發現可使實驗動物產生腫瘤病變。Cook (1933)從焦油中分離出 Benzo(a)pyrene，並證明具致癌活性。1976 年，更有超過 30 種 PAHs 及上百種 PAHs 之衍生物於研究中指出具有致癌性(Dipple, 1976)，使得 PAHs 成為目前已知環境中最大量具致癌性之單一化學物種。

#### PAHs 之來源

PAHs 一般是由碳氫化合物經不完全燃燒或熱解(Pyrolysis)反應所產生，其主要來源可分為天然及人為兩大項。自然界產生 PAHs 的可能原因為森林火災或火山爆發等燃燒活動之自然現象所造成，然而自然界之產生量卻遠不及人為造成。人類行為所產生之 PAHs 主要來自於石化燃料的燃燒，如機動車輛的廢氣排放、焦炭煉製工業、瀝青製造業及所有使用石化燃料之工業設備等(Menzie et al., 1992)。但不論是不完全燃燒或者是高壓低溫之碳化過程(Carbonization)，因 PAHs 之生成反應快速及大量 PAHs 同時生成，所以個別 PAHs 生成之機制及可能反應路徑至今尚未完全了解(Bittner and Howard, 1981)。以下為各項由人類所產生之 PAHs 主要來源：

##### 1. 機動車輛排放之 PAHs

Barfknecht (1983)研究指出柴油引擎排放之 PAHs 量為汽油引擎之 10 倍以上，顯示引擎種類為影響 PAHs 排放量之重要因素。Masclet et al. (1986)亦指出分子量大之 PAHs 主要來源為移動污染源。Tuominen (1988)發表研究中指出交通工具所排放廢氣為影響都市大氣中 PAHs 濃度及成份之主要因素。王雅玲(1994)之研究證實鄰近交通流量高之地區其 PAHs 濃度高出郊區 10 倍之多。莊茂隆(1995)研究報告指出，每輛機車之 PAHs 排放係數為  $31 \mu\text{g}/\text{km}$ ，而汽車的 PAHs 排放係數為  $19.6 \mu\text{g}/\text{km}$ 。Sheu et al. (1996)等研究指出，在交通路口大氣中，粒徑在  $< 1.0 \mu\text{m}$ 、 $< 2.5 \mu\text{m}$ 、 $< 10 \mu\text{m}$  之總 PAHs 濃度累積百分比為分別為 50.9%、74.2% 及 90.8 %。在 Harrison et al. (1996)及 Sisovic and Fugas (1997)所發表之文獻中證實英國伯明罕(Birmingham)及克羅埃西亞札格布市(Zagreb)等都會區大氣 PAHs 的排放源主要來自車輛，同時更指出有 88% BaP 係由運輸工具所排放，而 BaP 亦可做為移動污染

源排放廢氣中 PAHs 濃度之指標成分。楊錫賢(1998)研究指出，機動車輛對於交通路口顆粒相總 PAHs 之貢獻量平均為 87.8%，若將氣相 PAHs 亦納入考量，機動車輛對於交通路口總 PAHs 之貢獻量平均為 91.8%。

## 2. 室內空氣污染之 PAHs

在寒冷地區每到冬季居民常利用木柴燃燒取暖或使用暖爐及暖氣裝置造成室內之空氣污染，其所排放之 PAHs 可達  $3,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，遠超越一般大氣 PAHs 之濃度，且 BaP 之濃度亦達  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Ramdahl et al., 1982)。Greenberg 等學者證實美國紐澤西州(New Jersey)大氣環境中之 PAHs 有 98 % 的 BaP 來自住宅之木柴燃燒 (Greenberg et al., 1985; Harkov and Greenberg, 1985)。Teschke et al. (1989) 證實在中國餐廳所收集之油煙具有致突變性或致癌物。Berg et al., (1988) 及 Lofroth et al., (1991) 在廚房產生之食用油煙中，發現有致癌物質。葛應欽等(1994)研究報告指出，食用所產生之油煙具有一定程度的致突變力，且其致突變力與溫度及加熱時間有相關性。Michael et al. (1998)研究報告指出，廚房油煙對人體的健康殺傷力不容小覷，並針對酒吧及設有專屬吸菸區餐廳及禁煙餐廳的空氣污染粒子濃度進行分析。研究數據顯示，以設有專屬吸菸區的餐廳為標準時，酒吧空氣污染粒子濃度高出 70%；禁煙餐廳空氣污染粒子濃度則少了 20% ~ 30%。分析發現，烹調油煙產生的污染粒子，正是空氣污染的主因，並且可能引發呼吸道疾病和氣喘。

## 3. 電廠及工廠加熱過程中產生之 PAHs

火力發電廠與工廠之鍋爐用於加熱或燃燒，在燃燒過程中往往伴隨 PAHs 之產生。一般使用之加熱燃料大致上為煤、重油及天燃氣等，台灣目前的火力發電廠使用之燃料以煤為主，重油次之，而天然氣在環保要求的逐漸提升下，可能成為火力發電廠之重要燃料。以單位熱值而言，PAHs 之排放係數以燃煤最高，重油次之，而以天燃氣最少，Bjørseth and Ramahl (1985) 研究顯示煤、石油及天然氣之 PAHs 排放係數分別為  $19 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  及  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 4. 焚化或開放式燃燒產生之 PAHs

廢棄物焚化為 PAHs 另一重要排放源。在 Bjørseth 之研究中，大型焚化爐之廢棄物與廢棄輪胎焚化後之 PAHs 排放係數分別為  $17 \text{ mg}/\text{kg}$  及  $240 \text{ mg}/\text{kg}$  (Bjørseth and Ramahl, 1985)。Akio and Youki (1987) 指出都市垃圾焚化爐之不完全燃燒現象為 PAHs 之主要來源，其排放量相當於為  $1,700 \sim 3,000$  輛汽機車之排放量。Li et al. (1995a) 研究廢離子交換樹脂燃燒後總 PAHs 的排放量，結果顯示在煙道廢氣總 PAHs 濃度為  $1782 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，而飛灰中總 PAHs 之含量為  $6 \mu\text{g}/\text{g}$ ，且煙道廢氣中氣相 PAHs 佔 92% ( $1640 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )。Li et al. (1995b) 則對油污泥與 PE 塑膠燃燒後所產生之 PAHs 進行研究，結果顯示油污泥中 PAHs 之含量多寡，對於燃燒後所產生之 PAHs 濃度及飛灰中 PAHs 含量有決定性之影響。而 Wey and Shi (1997) 亦指出焚化爐之燃燒效率與 PAHs 之排放率有關。

## 5. 工業生產過程所產生之 PAHs

焦碳(Coke)之生產亦為 PAHs 之主要污染源之一，其產生之 PAHs 可由烘箱之開口及電地上方之蓋子洩出，並且擴散至周界大氣中，其排放係數為  $15 \text{ g}/\text{ton-coal}$  (Trenholm and Beck, 1978)。此外，在瀝青及鋁之製造、鋼鐵工業之燒結(Sintering)、

熔融等過程亦可能產生 PAHs，其中焦炭及鋼鐵之生產過程為 PAHs 污染中較為嚴重之排放源(Bjørseth and Ramahl, 1985)。

### **PAHs 理化特性**

PAHs 分子結構係由兩個或兩個以上之苯環連接而成，美國環保署公布 16 種非取代基的 PAHs 為主要污染物。近年來由於 PAHs 及其衍生物陸續被認定具有致癌性，且散佈範圍相當廣泛，對自然環境及人體健康都有危害。相同分子量之 PAHs 具有多種同分異構物，因此 PAHs 相當龐雜。理論上六環之 PAHs 有 82 種異構物，七環之 PAHs 有 333 種異構物，二至八環之 PAHs 累加總數共有 1896 種(Karcher, 1983; Zandere, 1985; USEPA, 1987)。

PAHs 在物理特性部分其極性很低，當連接的苯環愈多時，在水中的溶解度愈低，通常用正辛醇—水之分配係數(Octanol-Water Partition Coefficient, Kow)表示 PAHs 親水性或是疏水性的程度，而疏水性物質常是指在水中溶解度小於 1 mg/L，或 Kow 大於 100 的有機化合物，因此當 PAHs 之 Kow 越大，於水中的溶解度越低，但對於非極性或弱極性之溶劑，如正己烷、二氯甲烷、苯等溶劑，則有較高的溶解性。一般而言，大部分 PAHs 存在室溫下具有高熔點(> 80°C)及高沸點(> 200 °C)的特性，其蒸氣壓介於  $6.4 \times 10^{-9} \sim 7.8 \times 10^{-2}$  mmHg，屬於半揮發性有機化合物(Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs)。根據 Junge (1980)研究指出，當 PAHs 蒸氣壓在大於  $1 \times 10^{-5}$  kPa 係以氣體狀態存在，而蒸氣壓介於  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-10}$  kPa 之間為氣膠狀態存在，當蒸氣壓小於  $1 \times 10^{-9}$  kPa 則以粒子狀態存在。粒狀物相 PAHs 的形成，是由微粒透過吸附(Adsorption)及吸收(Absorption)兩種機制所產生的，因此在常溫狀態下之 PAHs 形成氣相後，部分高分子量之 PAHs 吸附於微粒構成一個氣、固相間平衡分佈現象(Zielinska et al., 2004)。另外，有部份學者指出周界環境的濕度，也是影響大氣中 PAHs 吸附能力的主要因素，隨著相對濕度的增加，半揮發性化合物吸附能力會降低，使粒狀物相的 PAHs 濃度降低 (Pankow et al., 1994a)。

### **PAHs 危害性**

過去一些流行病學研究發現 PAHs 具有致癌性及致突變性，但是對於其形成機制尚未有明確的結論，而至今最受科學家認可的一種理論為 PAHs 代謝產物之碳離子( $C^+$ )能與細胞 DNA 之互補培基對(Complementary base pair)，如 T-A 或 G-C 培基對，形成交聯結合(Cross-linking)，若此交聯結合會改變整個 DNA 結構，基因複製過程中將會產生錯誤(Josephson, 1984)。若為生殖細胞的基因複製產生錯誤，則將造成後代之突變；對於器官細胞，其原有功能將會喪失，甚至不正常的增殖，進而發展成為癌症。而用以測試化合物之致突變性最常使用之方法安姆氏(Ames)等人所發展出來的沙門氏菌回復突變測試法(Salmonella/Microsome reversion assay)(Hecht, 1988)。

Grimmer (1983)從生物試驗中發現，PAHs 中主要以 4~7 環含有致癌物質最多，而 4 環以上之 PAHs 則易吸附於懸浮微粒上，若進入肺部中可造成人體健康之傷害。就致癌性及致突變性而言，又以 BaP 引起最多學者探討，因此常以 BaP 濃度作為都是空氣污染之致癌指標，但 BaP 並非總 PAHs 中唯一致癌物，其他如 BaA、CHR、BbF、BeP、IND、DBA、Bghip 等 PAHs，也具有相當 BaP 之致癌性潛在危害(Menzie et al., 1992; Nadon and Siemiatycki, 1995)，一般常以其濃度作為都市空氣

污染之致癌指標。PAHs 動物細胞組織之代謝過程為微粒體細胞色素 P-450 同位酵素將 BaP 轉化為 BaP-7,8-Arene Oxide，然後由 epoxide hydrolase 繼續轉化成 BaP-7,8-Dihydrodiol。微粒體細胞色素 P-450 同位酵素再將其轉化為 BaP-7,8-Dihydrodiol-9,10-Epoxide，此時才與 DNA 鍵結形成 BaP-7,8-Dihydrodiol-9,10-Epoxide I-Deoxyguanosine adduct 而具致癌性(Rathore, 1991)。因此，BaP 與大多數不含取代基之 PAHs 皆為所謂「前誘變劑(Promutagens)」，而許多硝基衍生 PAHs 則可直接致癌。Laskin (1970)等學者也指出，若同時吸入  $\text{SO}_2$  和 BaP 會引起老鼠的支氣管鱗狀細胞癌，而單獨吸入  $\text{SO}_2$  則不會引起此種癌症。Levin et al. (1985)等學者在報告中指出由於煤煙在形成時，常伴有 PAHs 的生成，因 BaP 即具有相當強的致癌性，因此與碳煙接觸可能等致肺癌及皮膚癌。

#### 1.4.7 奈米微粒特性分析

##### 大氣微粒的密度

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

大氣中的微粒有些並不是圓球狀，例如柴油引擎排放的不規則碳微粒，所以微粒的真實材料密度(material density or inherent density)並不能真正代表此微粒的密度( $\rho_p$ )。一般情況下是以有效密度( $\rho_{eff}$ )，其為微粒材料密度除上動力形狀係數( $\chi$ ) (Sioutas et al., 1999a; Hand et al., 2002; Hand and Kreidenweis, 2002; DeCarlo et al., 2004)來代表微粒的特徵密度，也就是 $\rho_{eff} = \rho_p / \chi$ 。微粒形狀越不規則， $\chi$ 的值就越大。雖然微粒的有效密度相當重要，但是目前尚沒有單一台儀器可直接、準確的量測微粒的有效密度，文獻中通常是將兩台即時量測儀器串聯或一台即時儀器加上多階慣性採樣器的結果，利用儀器不同的機制來量測微粒的不同粒徑(電動度粒徑、氣動直徑)或微粒重量，並透過簡易的公式來定出微粒的有效密度(Sioutas et al., 1999a; Hand and Kreidenweis, 2002; Hand et al., 2002; McMurry et al., 2002; Shen et al., 2002; DeCarlo et al., 2004; Khlystov et al., 2004; Park et al., 2004; Stanier et al., 2004; Ku et al., 2006; Spencer et al., 2007)。

Sioutas et al. (1999a)以 SMPS 結合 APS (SMPS-APS)量測微粒的數目濃度，並比較濾紙採樣器(open-faced Teflon filter)的秤重結果來轉換 SMPS-APS 數目濃度為重量濃度。此研究所使用的微粒為粒徑介於  $0.05\text{-}9\text{ }\mu\text{m}$  的單徑 PSL (polystyrene latex microspheres, 密度=1.05 g/cm<sup>3</sup>)微粒。PSL 由霧化器產生出來之後同時被導入 SMPS (TSI Model 3934)、APS (TSI Model 3310A)及一個開口朝上的鐵氟龍濾紙(pore size: 2  $\mu\text{m}$ )採樣器(open-faced Teflon filter)進行採樣。SMPS 的流量被控制為 0.3 L/min，使得 SMPS 最大可量測的微粒粒徑提高為 0.7  $\mu\text{m}$ ，因此 SMPS 與 APS 可量測的重疊粒徑為 0.5-0.7  $\mu\text{m}$ 。除了單徑微粒，Sioutas et al. (1999a)也產生多徑、質量中間粒徑介於 0.1-0.3  $\mu\text{m}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (密度=2.66 g/cm<sup>3</sup>)和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (密度=1.73 g/cm<sup>3</sup>)，選擇此兩種微粒的主要用意是為了比較 MOUDI (Model 100, MSP, Co., MN)對揮發性( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )及非揮發性( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )微粒的收集效率差異。測試此兩種多徑微粒時，只將

微粒導入 SMPS 及 MOUDI 進行採樣。

Park et al. (2003)與 McMurry et al. (2002)利用 DMA-APM (APM Aerosol Particle Mass Analyzer, Ehara et al., 1996)系統來評估柴油引擎所產生的微粒的有效密度。他們發現當引擎負荷高時(75%)，燃料燃燒較完全，微粒形成較大的團聚(agglomerate,  $d_m \approx 200\text{-}300\text{ nm}$ )，此時為粒的有效密度較小，約  $0.25\text{-}0.46\text{ g/cm}^3$ ；而低引擎負荷時(10%)，微粒較小( $d_m \approx 80\text{ nm}$ )，微粒的有效密度較大，約為  $1.2\text{ g/cm}^3$ 。當固定引擎負荷為 50 %， $d_m$  對應  $d_a$  ( $\rho_{eff} \approx d_a/d_m$ , 如不考慮微粒滑動校正係數)的結果如圖 1.20 所示，由圖可見，隨著電動度粒徑增大，微粒有效密度隨之減小，尤其是當粒徑大於 100 nm。

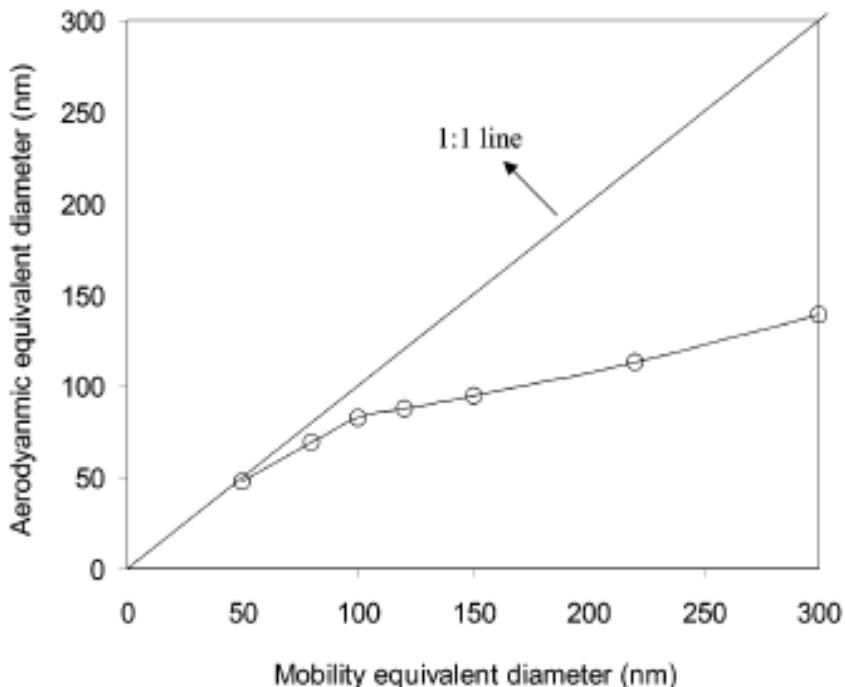


圖 1.20 引擎負荷為 50 % 時  $d_m$  對應  $d_a$  之關係圖(Park et al., 2003)。

為了確認有效密度的正確性，Park et al. (2003)在實驗後進一步利用 TEM 觀察粒徑範圍介於 50~200nm 的微粒形狀，發現微粒的形狀與利用 DMA-APM 系統所計算得到的微粒形狀係數相當一致，雖有小部份的 TEM 顯示出微粒的形狀係數比推算的形狀係數大，推測是因為 TEM 的電子打在半揮發性微粒上造成微粒的氣化，因此可知利用 DMA-APM 系統可以得到正確度相當高的有效密度，最後 Park et al. (2003)將得到的有效密度轉換 SMPS 的電動度粒徑為氣動直徑，圖 1.21 為轉換得到的 SMPS 重量濃度與 MOUDI 的秤重結果之比較，由圖中可看出 SMPS 與 MOUDI 數據的關係性很高，除了在 100 nm 以下，粒徑約 20 nm 的地方 MOUDI 有出現明顯的微粒濃度，而 SMPS 的數據並沒有發生，作者推測此為微粒在 MOUDI 中彈跳所產生的誤差。

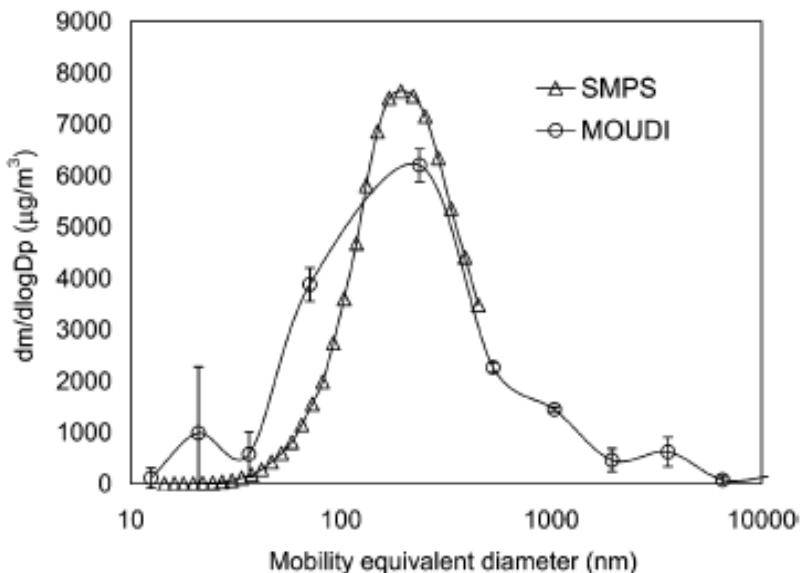


圖 1.21 有效密度代入 SMPS 的數據後，與 MOUDI 的數據進行比較的結果(Park et al., 2003)。

### 大氣微粒含水量研究

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

Stanier et al. (2004)利用控制良好的採樣環境(控制儀器附近溫度及相對溼度)來探討不同相對溼度下，大氣微粒因吸水造成微粒體積(粒徑)改變的情形。他們使用 SMPS-APS 進行大氣乾採樣(“dry-ambient” sampling)和大氣採樣(“ambient” or “wet” sampling)，乾式採樣是在 SMPS 及 APS 微粒入口加裝一擴散乾燥管(nafion dryer, Perma Pure Inc.)，使得氣膠流的相對溼度控制在 10-35 %之間。比較不同相對溼度下微粒體積分佈可得到微粒因相對溼度增加而造成的吸水增加量。

延續 Stanier et al. (2004)乾、溼同時進行的採樣方法，Khlystov et al. (2004)除了使用 SMPS 及 APS 之外，同時亦利用 TEOM (R&P Co., Albany, NY, USA)及 MOUDI (MSP Corp., MN)採集大氣微粒，希望進一步找出大氣微粒的密度。圖 1.22 為 MOUDI 與 SMPS-APS 體積濃度與質量濃度的比較圖，除了 0.1 μm 以下微粒(圖 1.22 的左上圖)，其餘的粒徑區間，MOUDI 與 SMPS-APS 皆有不錯的相關性。將圖 1.22 左上圖的斜率乘上 1.5 (假設 0.1 μm 以下微粒的有效密度為 1.5 g/cm<sup>3</sup>)，可得到 MOUDI 量得的重量濃度還是比 SMPS 高約一倍，作者認為主要的原因應是大微粒彈跳至收集小於 0.1 μm 微粒的濾紙上所致。粒徑 0.1-1 μm 區間的斜率介於 0.61-0.66 之間，算得對應的微粒有效密度為 1.52-1.64 g/cm<sup>3</sup>，此結果與作者先前比較 TEOM 與 SMPS-APS 得到的結果( $1.5 \pm 0.3$  g/cm<sup>3</sup>)相當接近，因此 Khlystov et al. (2004)發展出來的方法可準確推測大氣微粒的有效密度但是奈米微粒除外。

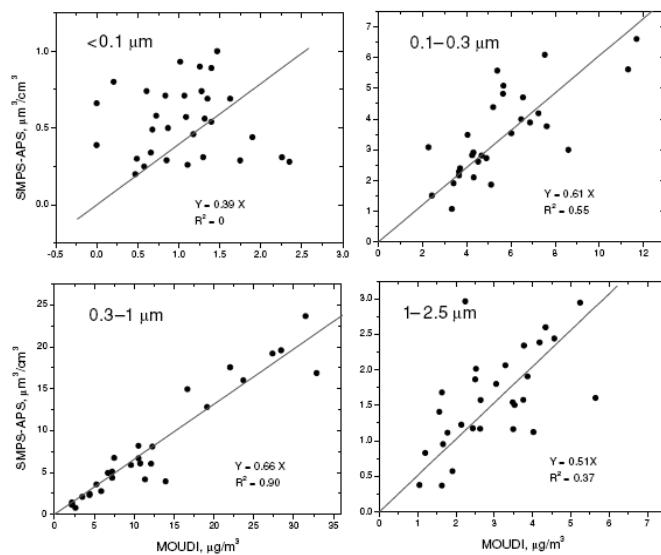


圖 1.22 MOUDI 各粒徑區間的重量濃度與 SMPS-APS 體積濃度的比較 (Khlystov et al., 2004)。

除了 Khlystov et al. (2004)，另外 Shen et al. (2002) 及 Park et al. (2003) 等的研究也都發現 MOUDI 皆高估奈米微粒的重量濃度，因此使用 MOUDI 作為奈米微粒的採樣時，必須先克服微粒彈跳的問題。

Spencer et al. (2007) 探討大氣含水量及相對溼度對微粒含水關係。他們利用 DMA (TSI Model 3080) 串聯 UF-ATOFMS (ultrafine aerosol time-of-flight mass spectrometer, TSI Model 3800) 量測大氣微粒的有效密度並直接分析微粒的化學成分。實驗中作者先利用上游的 DMA 篩選一電動度直徑的微粒，然後微粒被導入 UF-ATOFMS 前端的 Aerodynamic Focusing Lens (AFL)，AFL 可將微粒集中成很小的微粒束。通過 AFL 後，壓力降低至  $< 2$  torr，此時氣流已進入自由分子流範圍 (free molecular regime)。接著藉由不同大小真空氣動直徑的微粒有不同飛行速度 (time-of-flight) 的機制，量測微粒的真空氣動直徑 ( $d_{va}$ )。

Spencer et al. (2007) 在加州 Riverside 夏天 (7-8 月) 的不同天的 4 次採樣發現，當選擇的微粒電動度為 250 nm，大氣微粒的有效密度可能在 16 小時內達到 40% 的變化，微粒有效密度大約介於  $1.1\text{-}1.5 \text{ g/cm}^3$  (四次採樣測得帶一單位電荷微粒的  $d_{va}$  各為 275, 315, 365 及 370 nm)；相同在加州的 Riverside，秋天 Santa Ana 焚風發生的乾燥氣象條件下，當選擇的微粒電動度為 450 nm，發現微粒的有效密度有  $\sim 0.27$ , 0.87 及  $0.93 \text{ g/cm}^3$  三種。

在夏天因溫濕度較高陽光較強，微粒多經二次反應，所以微粒中的成分多為鹽類，例如  $d_{va}$  為 275 nm 的微粒 ( $\rho_{eff}=1.1 \text{ g/cm}^3$ ) 其化學成分分析結果為：aged organic carbon-sulfate-nitrate (Aged-OC-SN) 是微粒主要的成分，約佔有 47%，其餘 vanadium-OC-sulfate-nitrate (vanadium-SN)、elemental carbon-sulfate-nitrate (EC-SN)、potassium-biomass (K-Biomass) 及 amine-sulfate-nitrate (Amine) 也都各佔有 17、13、7 及 13%； $d_{va}$  為 370 nm 的微粒的中 Aged-OC-SN、vanadium-SN、EC-SN、K-Biomass 及 Amine 的比例各為 29、13、15、21 及 19%。而在秋天 Santa Ana 焚

風發生時，乾淨及較乾燥的氣象下，微粒大多是從污染源直接排放、未經反應的原始微粒，大多為有效密度較小的原始碳微粒(柴油車排放)、潤滑油液滴及微粒(Park et al., 2003)。

為了瞭解大氣中哪些物理及化學程序是造成微粒有效密度改變的重要因素，Spencer et al. (2007)比較大氣臭氧濃度、相對溼度及大氣絕對含水量與微粒有效密度的關係，結果發現大氣含水量與微粒有效密度的相關性最大(與相對溼度也有不錯的相關性)，其關係圖如圖 1.23 所示。隨著含水量的增加，微粒有效密度跟著降低，圖中可看出大氣微粒的有效密度大約介於  $1.1\text{-}1.55 \text{ g/cm}^3$ ，圖 1.23 的結果可用來預測大氣微粒的有效密度。

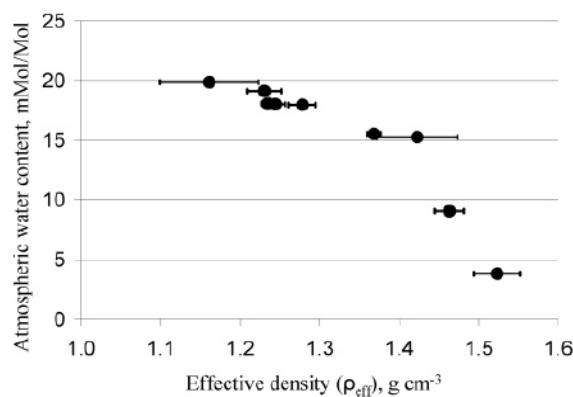


圖 1.23 不同微粒電動度下，微粒有效密度與大氣含水量的關係(Spencer et al., 2007)。

Spencer et al. (2007)認為有效密度隨著大氣含水量增加或降低而降低或增大的現象主要有兩個解釋，第一，微粒中的水分雖在 AFL 中部份被揮發，但在通過 AFL 之後，水分可能再次凝結在微粒上；第二，在較高大氣含水量下，含較多水的微粒可在 AFL 中揮發較多的水分，所以被測得的  $d_{va}$  就較小，導致被認為有效密度較小( $\rho_{eff}=\rho_0 * d_{va}/d_m$ )。不過作者認為應該再研究以在 DMA 之前先將微粒乾燥，進而探討微粒水分在 AFL 中揮發的現象，來確認以 DMA 串聯 UF-ATOFMS 量測微粒有效密度的正確性。在較早之前 Zelenyuk et al. (2006)的研究發現大部分微粒(鹽類，除了 NaCl)在進入 AFL 之前乾燥或不乾燥，被測出的真空氣動直徑都差不多，因為微粒大部分的水分在 AFL 中幾乎被揮發殆盡，此結果可解釋 Spencer et al. (2007)提出的第二個解釋。例如：假設同一微粒在相對溼度 50 及 80 % 時的  $d_m$  分別為 100 及 125 nm，再假設 UF-ATOFMS 測出此兩微粒的  $d_{va}$  皆為 150 nm，則相對溼度為 50 及 80 % 時微粒的  $\rho_{eff}$  則分別為 1.5 及 1.25 g/cm<sup>3</sup>。

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奈米微粒有關密度與含水量的研究論文(Chen et al., 2010b)。研究中在新竹市學府路的道路旁，雪山隧道及一處台大溪頭實驗林進行奈米微粒 PM<sub>0.1</sub> 的採樣。同步使用 SMPS 及 MOUDI 可同時採集奈米微粒及量測其粒徑分布。濾紙樣本後續進行微粒化學成分的分析，項目包括有機及元素碳、水溶性離子及元素。藉由 Chen et al. (2010a)的方法修正有機碳的正誤差，研究得到不錯的奈米微粒化學質量平衡，路旁、隧道及森林無法分析出的成分佔 PM<sub>0.1</sub> 質量的比例分別僅有 10.6, 26.2 及 37.2%，而這些

未知的質量，本研究將它推測為水分。 $PM_{0.1}$ 有機碳正誤差在路旁、隧道及森林分別達 $PM_{0.1}$ 質量的 $51.6 \pm 10.7$ ,  $20.0 \pm 5.4$  及  $85.6 \pm 18.4\%$ 。根據所得到各主要化學成分佔微粒質量的比例，本研究計算出路旁、隧道及森林 $PM_{0.1}$ 的有效密度分別為 1.45, 1.29 及  $1.22\text{ g/cm}^3$ 。此結果與利用 Spencer et al. (2007) 的方法所推估的密度相近，據此將來以 SMPS 作為奈米微粒質量濃度的監測儀器是可能的。

#### 1.4.8 慣性衝擊器微粒彈跳問題

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

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

Pak et al. (1992)測試 MOUDI 衝擊板的矽油塗敷厚度對微粒彈跳的影響，他們利用噴灑器，噴灑 0.3、0.5、0.7 及  $9\text{ }\mu\text{m}$ (相對矽油重量為 0.212-6.36 mg)四種均勻厚度的矽油在 37 mm 的濾紙上(polycarbonate film)當做 MOUDI 的衝擊基質，測試的微粒為 0.527-1.46  $\mu\text{m}$  的 PSL。結果發現任一厚度的矽油噴灑皆能使微粒彈跳降至很低( $< 7\%$ )，然而 Pak et al. (1992)測試的微粒濃度很低( $100\text{ }#/cm^3$ )，因其發展此方法是要作為潔淨室的採樣，且一般 MOUDI 的下面幾階( $D_{pa50} < 0.18\text{ }\mu\text{m}$ )，微粒需被收集好幾層才能較準確的被秤出重量，所以如要使用此方法作為大氣採樣( $\sim 10^4\text{ }#/cm^3$ )甚至濃度很高的隧道採樣( $\sim 10^5\text{ }#/cm^3$ )，微粒彈跳勢必還是可能會發生。

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

#### 大氣相對溼度與奈米微粒彈跳關係的研究

過去學者的研究發現，大氣相對溼度與奈米微粒彈跳有很大的關連。Stein et al. (1994)利用 DMA 篩選的氣動直徑值為  $0.112\text{ }\mu\text{m}$  之大氣微粒導入 MOUDI 中做微粒

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

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

#### 1.4.9 微粒中有機物質採樣及分析的相關問題

##### 微粒中有機碳濃度的採樣誤差

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

Subramanian et al. (2004)利用 TQQQ (the quartz backup filter sampler)實驗系統來研究 PM<sub>2.5</sub> 微粒採樣的有機碳誤差。實驗中在第一片石英濾紙(BQ, Bare Quartz)後方加放一片石英濾紙(QBQ, Quartz Behind Quartz)來定量正誤差，QBQ 的 OC 量可用來修正第一片石英濾紙(BQ)高估 OC 的量，所以此方法所定義的 POC 為： $POC = BQ - QBQ$ ；另一方法為在旁通道以並聯的方式另組一採樣管，此採樣管的第一片濾紙使用鐵氟龍濾紙，接著在鐵氟龍濾紙下游加放一片石英濾紙(QBT, Quartz Behind Teflon)，用來修正 BQ 高估的 OC 量。Mader and Pankow (2001)研究發現當採用 BQ-QBQ 方法時，需符合兩片濾紙吸附氣態有機碳皆達到平衡的狀態，不然會低估正誤差的量。在一般的情形下第二片濾紙在第一片未達飽和時(較短時間採樣)所暴露的氣態有機碳濃度是較第一片為低，所以 BQ-QBQ 方法如要與 BQ-QBT 方法有接近的正誤差量，往往需要有較大的採樣體積或較長的採樣時間(>12-14 h, Hart and Pankow, 1994)。

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

差提供修正的方法，因此本研究將套用 Subramanian et al. (2004)的方法在奈米微粒的有機碳分析上，探究此方法的適用性。本研究認為單純從採樣時間長短來判斷濾紙吸附 VOC 是否達到飽合並不科學，應該以實際數據來證實，因此前期研究開發了 QBH 及 QBH1 方法來檢驗濾紙吸附 VOC 是否達到飽合，同樣以 QBQ 的方法來做 artifact 的修正，所得到的 OC 濃度相當合理。

### 微粒有機碳濃度轉換成總有機物質濃度

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

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

當微粒在大氣中傳輸，它的化學組成會因吸收了光化學反應產生的較低及半揮發性的有機產物而漸漸改變(二次有機氣膠之生成)，二次有機微粒因為含有較多的氧及極性物質，所以會造成微粒平均 MWt/CWt 的增加，Hegg et al. (1997)在他們的研究中也發現了這個問題，所以他們使用 1.7 來修正測得的總有機碳質量，作為微粒中有機化合物的總質量。一些常見微粒態有機化合物之 MWt/CWt 為 1.0-3.8 之間，隨著不同有機物種類，MWt/CWt 會有不同的範圍。低溶解度有機化合物除了 Aromatic polycarboxylic acids 的 MWt/CWt 有達 1.7-2.1，其餘的都較低，值介於 1.1-1.5，反觀高溶解度的有機化合物(極性物質, more polar)其 MWt/CWt 值相對較高，達 1.5-3.8。Turpin and Lim (2001)提出如能準確評估出微粒平均 MWt/CWt 之值，將會幫助縮小化學成份質量總和與微粒秤重數據的差異及幫助微粒來源推估研究的進行等。

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

Turpin and Lim (2001)發現，如果將他們較早之前在Meadview, AZ以MOUDI進行採樣所得到PM<sub>2.5</sub>的有機碳濃度(Turpin et al., 1997)乘以2.1來修正為總有機物

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

## 第二章 計畫目標、內容及效益

本章詳列環署提出的計畫目標極各項細部的工作內容及預期的效益等，本報告也於本章簡短說明本研究所選定的採樣地點為何值得深入研究該處的奈米物質特性。此外本團隊與國際合作的實際情形也在本章中有簡略的說明。

### 2.1 計畫目標

- 一、持續開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析技術。
- 二、配合建立即時檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性篩選平台(由另一計畫執行，本計畫提供前置作業及樣品之取得)。
- 三、完成「奈米物質量測分析技術與暴露評估」有關之最新(二年內)資訊整理(critical review)文件。

### 2.2 工作內容

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方面，本團隊為成功執行本計劃，陸續開發以下一些能幫助正確採樣及分析奈米微粒的相關設備，包括 1. 奈米微粒個人採樣器，2. 奈米微粒液相濃縮收集系統，3. 精確且平滑的微孔噴嘴板，作為奈米微粒篩選粒徑之工具，4. 大氣相對濕度調理系統，協助減低微粒在多階慣性衝擊器中的彈跳，使奈米微粒能較正確的被採集，及 5. 奈米微粒固氣分離採樣系統，可協助分辨氣固相有機物質，如 OC, PAHs 及 Dioxin。

使用以上新開發的設備及原本既有的採樣及分析設備，本團隊選定以下數個值得深入研究的奈米微粒排放源，進行奈米物質的採樣及特性分析，以下就各採樣場址的研究動機及初步結果做說明。

#### 雪隧採樣

雪隧為可深入研究交通排放的地方，前期本研究已在隧道內 11 公里位置的第三中繼站取得相當豐富的數據，並以隧道奈米微粒的特徵為主題發表了三篇論文。本期除持續在第三中繼站進行採樣，也於距離隧道出口約 500 公尺的民宅(坪林)門口與隧道內進行同步採樣，其能瞭解附近居民是否有嚴重暴露在雪隧車輛的排放之中。研究數據另可探究隧道中奈米微粒的排放係數及各種來源的貢獻比例。

初步結果顯示夏季盛行東南風時，隧道北上出口外的民宅正處於下風處，導致該地奈米微粒的質量濃度明顯比一般都會區的濃度為高，達 3 倍以上；奈米微粒的數目濃度並不會比都會區高，但數目中間粒徑卻遠大於都會區，一般都會區微粒的數目中間粒徑約為 20 nm，而民宅附近則為的 100 nm，相當值得重視，因為粒徑 100 奈米微粒相當容易穿透呼吸道而到達肺泡區。此外隧道外的數據也可與隧道內的相結合，以進行隧道中車輛奈米微粒排放係數的研究及來源受體 PMF 的研究，以釐清隧道中奈米微粒來源的貢獻比例，此相關研究目前相當被重視，因為結果可用於空氣品質改善計畫及相關法規的制定。

### 鹿林山及海生館背景測站

在鹿林山測站進行量測可探討大氣核化及森林中奈米微粒濃度隨時間變化的情形，另可探究污染物境外傳輸的問題(生質燃燒)。恆春海森館背景站可研究海氣交換所釋出的奈米微粒及海鹽的粒徑特性，另也可探究來至東南亞的境外傳輸問題。

鹿林山測站的研究結果顯示該地的奈米微粒的質量及數目濃度都相當低，僅約一般都會區大氣的 10-20%以下。其間 SMPS 曾測得較高數目濃度的奈米微粒，達  $4000 \text{#/cm}^3$ ，一般情況為  $1500 \text{#/cm}^3$  以下，導因光化學反應及核化作用，本研究也結合氣象條件如溫濕度，歸納核化作用的成因，將來會再結合鹿林山測站的太陽輻射、能見度及氣體數據如 O<sub>3</sub>，及 CO 等作出更完整的探討，結果將投稿大氣環境期刊 Atmospheric Environment。

海生館的量測結果顯示該地微粒質量分佈呈雙峰分佈，與一般海洋微粒的分布是呈現單峰不同。根據採樣期間該測站的風速及風向數據，發現該期間盛行北北西風，我們推測量測期間測站採集到北邊的台灣本島排放。因此該地要作為追蹤東南亞各國生質燃燒的採樣點，需配合季節風向，當吹西及西南風時比較可行。

### 奈米鋰電池製造廠

量測結果顯示製作奈米電池液時逸散的奈米微粒數目濃度不高，與過去本研究在其它粉體製造工廠的數據相比，只約 1/2~1/3，然其實際的人體暴露毒性需再進一步研究，將來有機會我們會在該公司有較大規模製作電池液時前去取樣。

### 都會區交通排放奈米微粒量測

由於台灣各主要都會區的交通流量大，導致 PM<sub>2.5</sub> 濃度高居不下。每當上下班尖峰時段，一些主要道路的 PM<sub>2.5</sub> 濃度小時平均值甚至可達  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上。本團隊為了解國人上下班通勤時(尤其針對機車騎士)暴露交通排放奈米微粒及細微粒的濃度，將量測儀器置入一台箱型車並駕駛此車隨著車陣，採隨車測量的方式進行暴露量測。車子的行徑包括新竹的園區一路、介壽路及光復路其為大部份在新竹科學園區工作者上下班必經的道路。量測項目包括 PM<sub>0.5</sub> 的數目分布、PM<sub>1.0</sub> 的表面積濃度及數目濃度、CO 的濃度及 TSP 的 BC 濃度等。結果發現在上下班期間，以上監測項目的濃度都相當的高，值得重視。

### 本計畫開發之監測技術及暴露評估應用技術參與國際合作研究的情形

1. 參與 ISO 標準制定過程中的諮詢工作。本研究團隊與日本國立工業科技研究所 Hiromu Sakurai 博士取得連繫(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST)，今後可以透過他取得討論中的 ISO-TC229 的標準草案，提出本國的意見，且有助於將來規劃本國標準的研究及制定工作。
2. 本研究團隊與美國的知名的研究所 Lovelace Respiratory Research Institute 合作國際研究計畫已獲通過，在美國 NIOSH 計畫支持下在未來三年內(2010/09/01-2013/08/31)進行個人奈米微粒採樣器的開發及推廣工作。

3. 本研究團隊計畫主持人蔡春進教授受知名國際奈米 ESH 技術的邀請參與歐洲 Nanodevice 計畫成果發表及審查工作

### 2.3 配合建立即時檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性測試平台

本團隊已使用 SMPS / MOUDI 確認空氣中奈米微粒數目及質量分佈，透過過濾採樣及秤重方法決定奈米微粒的密度。以 TEM 及 SEM 觀察液相中奈米微粒的粒徑、形貌及分散狀況，以 ICP-MS 確認奈米微粒在液相中元素成分的濃度，並以 DLS 動態光散射技術觀察相中奈米微粒的粒徑分布及分散情形。

本研究以濕式奈米微粒採樣器(wet nanoparticle sampler, WNS)進行實驗室製備奈米微粒的採樣，得到奈米微粒的液相濃縮樣本後，利用 IC 及 ICP/MS 確認水中奈米微粒的濃度，以確認奈米微粒確實被 WNS 所採集並正確濃縮。本研究設計一新奈米微粒靜電沉積器，利用電泳沈積的方法，增加液體樣本中的微粒與培養皿底部的細胞株接觸的機會，以得到正確的細胞暴露劑量以進行細胞毒性測試。本研究並實際以 WNS 在新竹市柴油車排煙檢測站，進行奈米微粒固氣分離採樣，以測試本系統是否可實際作為大氣奈米微粒毒性的評估工具。

在這個計畫中，我們希望本測試平台建立後，可降低傳統上因收集、溶解等因素造成用來測試細胞毒性的奈米微粒與實際環境大氣中之奈米微粒有特性上的差異，並降低因傳統的固定時間點檢測細胞生存/死亡的方法所造成不一致的結果。本研究所得到的結果將可用來以評估環境大氣中的奈米微粒細胞毒性與奈米微粒標準品毒性之相對關係。

為了得到正確的細胞株上的暴露劑量，本研究將分別測試液體樣本中及細胞株上的金屬含量，以建立正確的劑量與反應關係。

### 2.4 其它應配合事項

- (一) 國家型計畫辦公室要求之評鑑或期末審查報告等，必須依照要求提報。
- (二) 本計畫應明確訂定每月執行進度、預期成效及查核點。
- (三) 配合管考作業，按月提報本計畫執行摘要、進度及工作成果。
- (四) 期中、期末審查外，每季提進度報告供本署審查。
- (五) 配合本署業務需求，提供必要之專業技術服務。
- (六) 本計畫之研究報告、論文發表或資料收集等相關產出，應配合本署「環境奈米知識平台」計畫提供資料上傳。

### 2.5 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. 本計畫透過 MOUDI 加速噴嘴之改良，預計將可準確收集奈米微粒( $<100\text{ nm}$ , UP 或  $\text{PM}_{0.1}$ )並有效增加收集量。透過本計畫開發之溼度控制性統，可改善 MOUDI 因微粒反彈而超估奈米微粒採樣量的問題，並可進一步使用未塗敷矽黃油的鋁

箔或鐵氟龍濾紙作為微粒收集基質，以利後續完整的微粒成分分析。MOUDI 中濾紙吸收 VOC 而產生正誤差問題可透過 QBQ 及 QBH 方法加以改正(Chen et al., 2009a)。奈米微粒中的有害有機成份 PAHs 及金屬元素也將進一步定量，期使本研究能與國際水平相當或更為前瞻及具競爭力。

2. 完成國內一個以上的粉體工廠、環保署鹿林山背景測站進行自然奈米微粒來源及在雪山隧道進行車輛移動源的實測，並計算通行雪隧車輛的奈米微粒質量及主要化學成分的排放係數( $\mu\text{g}/\text{km}/\text{vehicle}$ )及來源分析。
3. 建立以上三種不同大氣環境中奈米微粒的逐時數目濃度分佈，平均質量濃度及各成份的濃度數據(EC/OC、元素、PAHs 及離子成分)，預期自然源的微粒成份以離子及 EC/OC 為主，交通移動源以 OC/EC 為主，粉體廠則是以元素為主。
4. 建立三種不同大氣環境中  $\text{PM}_{0.1}$  與  $\text{PM}_{2.5}$  細微粒和  $\text{PM}_{2.5-10}$  粗微粒之間的濃度比例及各成份的關係。
5. 藉由 SMPS 量測與 MOUDI 質量濃度的比對，求得不同大氣奈米微粒及工程奈米微粒的密度，進一步用於奈米微粒逐時表面積濃度及質量濃度的推估之用。
6. 將實際量測及採樣分析之成果，與環保署相關同仁共同發表英文文章至少一篇於國外研討會上或投稿至國際期刊。
7. 完成即時檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性篩選平台的建立。
8. 完成「奈米物質量測分析技術與暴露評估」有關之最新資訊整理(critical review)文件，並至少在環保署「環境奈米科技知識庫」中具名發表，以供各界參採。

## 第三章 研究方法

本研究延續過去三年的研究經驗，並以改良的採樣方法在一些值得深入研究的採樣地點，包括：1.環保署鹿林山背景採樣站、2.雪山隧道往坪林方向的隧道外一處民宅門口、3.一間奈米鋰電池工廠、4.新竹市柴油車排煙檢測站等，共有四處採樣點，這些地點涵蓋本計畫所規劃之自然源、粉體工廠源及交通排放源等三奈米微粒產生源。另外奈米微粒毒性測試平台的開發方法，包含理論及實驗方法，於此章中有深入的介紹。

### 3.1 開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析工具

本研究分析的項目包括奈米微粒的粒徑分佈、數目與重量濃度及化學成分，成份包括 OC, EC, Ions, Elements 及 PAHs 等。此外我們同時量測 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub>，以求取各排放源較完整的濃度分佈，並獲取更多的相關數據。研究中所採用之大氣奈米微粒採樣方法是參考 Chow and Watson (2007)。使用兩台十階 MOUDIs (Model 110, MSP Corp., MN)來採集微粒，採樣的同時也同步使用 1 台 SMPS (Scanning mobility particle sizer, TSI Incorporated, St. Paul, MN)量測奈米微粒的粒徑分佈。為了能有更多的實驗數據可用於與 MOUDI 的 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 數據作比較，也使用 1 台虛擬衝擊器(Dichotomous)採集 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的並分析其化學成分。

MOUDI 收集下來的奈米微粒，由本計畫合作單位中央研究院環境變遷中心許世傑博士實驗室用 ICP-MS 方法分析奈米微粒的元素成分。由於大氣的奈米微粒的有機碳含量高且組成複雜，必須使用最先進且廣被採用的分析方法才能正確的測得碳成分濃度，此工作是由中央研究院環境變遷中心的周崇光博士實驗室負責，使用的方法為 Chow et al. (1993) 發表之 Thermo-Optical Reflection (TOR) 分析技術，此方法為美國環保署建議的標準程序；微粒離子成分則由交通大學環境工程研究所蔡春進教授實驗室負責以 IC 進行分析，PAHs 是由朝陽科大楊錫賢教授實驗室協助分析。毒性測試平台的開發方面，測定液中奈米顆粒的成分與濃度同樣是請許世傑博士執行，奈米微粒在液相中的粒徑分布以動態光散射儀(Dynamic light scattering, DLS)量測，由清華大學化學系凌永健教授協助。

#### 3.1.1 MOUDI 微粒彈跳的研究

根據 Stein et al. (1994)的研究，微粒在多階慣性衝擊器的彈跳情形會隨著大氣相對溼度的降低而急遽增加，而當大氣相對溼度大於 70 % 以上，微粒會因吸水而減少彈跳。本研究將先使用學者所建議可有效降低彈跳的塗油(矽黃油)鋁箔作為衝擊基質，確認使用塗油鋁箔的 MOUDI 確實有可忽略的微粒彈跳，此時是以 SMPS 測得數目濃度轉換為質量濃度的數據作為標準。待確認前述為是時，我們將另外使用兩台 MOUDI 其衝擊基質分別使用乾鋁箔及鐵氟龍濾紙(常用來做後續化學分析)來研究相對溼度對彈跳的效應，這些基礎的測試將有助於釐清微粒彈跳的問題及文章的發表，所以相當重要。在此之前，每台 MOUDI 採集微粒的濃度需事先查驗，以確保不同儀器定義的微粒濃度無明顯變異。圖 3.1 為本研究 3 台 MOUDIs

並排採集大氣微粒 24 小時的結果比較，此 3 台 MOUDIs 中的衝擊基質全部為塗敷矽油的鋁箔濾紙，從圖可見 3 台儀器各階的濃度都相近，尤以  $0.32\text{ }\mu\text{m}$  以下微粒的濃度更加相近，顯示 3 台儀器的幾無差異，因此可做後續的彈跳測試研究。

在前期的研究，我們發現使用塗敷適當矽油的鋁箔(0.3-0.5 mg)作為 MOUDI 的衝擊基質，可大幅降低微粒彈跳的問題，MOUDI 與 SMPS 相比稍微高估奈米微粒濃度約 10-30%(國外文獻都達 2 倍以上)。不過為了能更進一步準確的採集奈米微粒，甚至改以不塗敷矽油的鋁箔及無塗敷的鐵氟龍濾紙作為微粒收集基質，本研究使用濕度調理系統(可控制 RH: 20~99%)，研究相對濕度對 MOUDI 中微粒彈跳的影響，實驗的裝置如圖 3.2 所示。此實驗在交通大學環境工程研究所所館共進行了 40 批次以上。

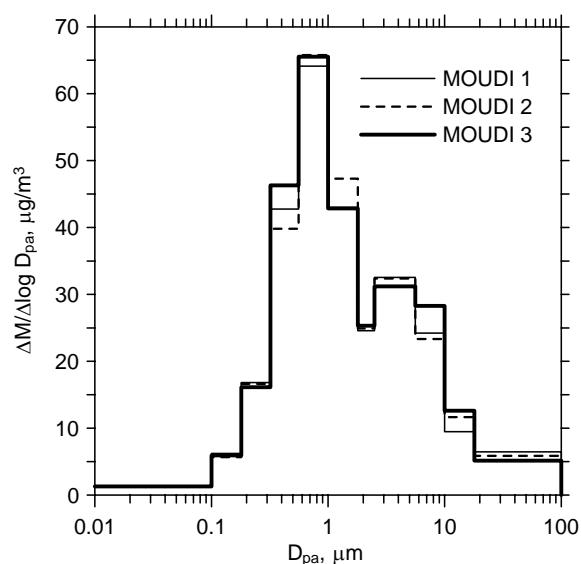


圖 3.1 三台 MOUDIs 並排採集大氣微粒 24 小時的比較。

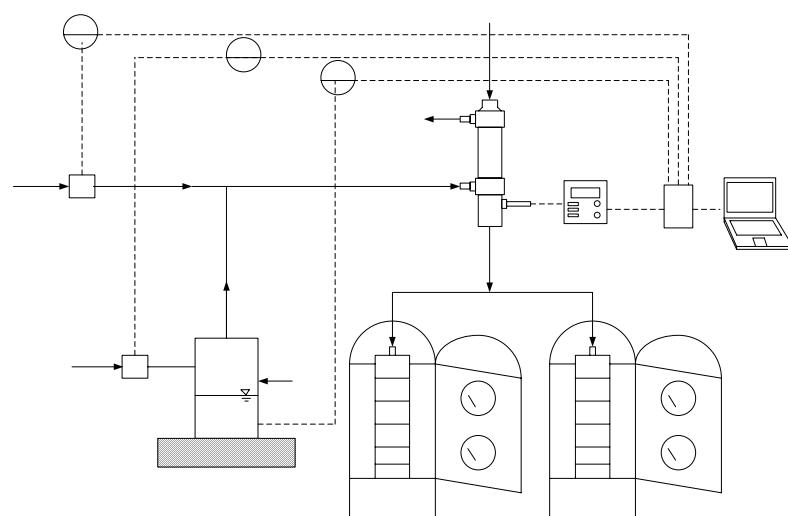


圖 3.2 相對濕度對 MOUDI 中微粒彈跳的影響實驗系統。

根據以上研究結果，預期可了解相對溼度對 MOUDI 中微粒彈跳的影響、收集板微粒負荷對彈跳的影響、哪些粒徑的微粒較容易彈跳及最低可不塗敷矽黃油也不會造成微粒彈跳的相對溼度等。

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

本研究利用半導體製程製造比 MOUDI MSP 原廠平滑的噴嘴，圖 3.3 為 MSP 及本研究所設計 MOUDI 第九階噴嘴的示意圖。從圖可見 MSP 噴嘴的深處幾乎呈直角，氣流容易在此形成死區，增加微粒的損失，反觀本研究的噴嘴呈現平順的錐狀，氣流不容易產生迴流，微粒損失應會較低。我們使用此技術製造的噴嘴有第 7-10 階，第六階以上因噴嘴直徑較大，不需使用此製程來製作。各階新的噴嘴的製造皆已完成，目前將開始進行實驗室之校正及與原廠之比對。

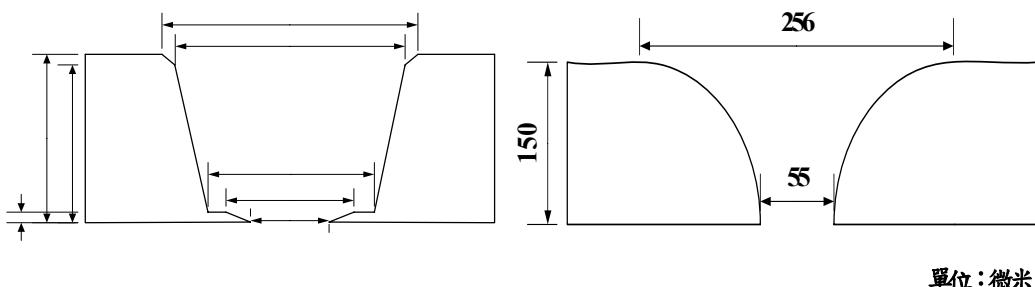


圖 3.3 MSP (左)及本研究(右)所設計的 MOUDI 第九階噴嘴之示意圖。

### 3.1.2 採樣規劃、濾紙選用及微粒分析

在進行實驗室微粒彈跳、固氣分離器微粒損失及大氣相對溼度對微粒彈跳的影響測試的同時，本研究將繼續以 QBQ (Chen et al., 2010a; b)方法進行各排放源的採樣。本研究使用兩台 MOUDI 來採集  $PM_{10-2.5}$ 、 $PM_{2.5-0.1}$  及  $PM_{0.1}$ ，並作微粒的化學成份分析，以了解大氣各粒徑微粒間的關係。兩台 MOUDIs 的第十階噴嘴皆不使用，則終端濾紙收集粒徑小於 100 nm 之奈米微粒( $PM_{0.1}$ )。

兩台 MOUDI 中的 MOUDI 1 其 0-9 階(收集 0.1-18  $\mu m$  的微粒)的衝擊基質皆使用噴灑矽黃油的鋁箔濾紙來防止微粒的彈跳，提高 100 nm 以下微粒採集的正確性，而噴灑矽黃油的鋁箔僅做秤重。MOUDI1 的終端濾紙使用石英濾紙(Tissuquartz 2500QAT-UP, Pall Corp., New York, USA)以進行後續  $PM_{0.1}$  的 OC/EC 濃度分析。MOUDI 2 則是從第 0 階至終端濾紙階全使用鐵氟龍濾紙(Teflo R2PL037-047, Pall

Corp., New York, USA)，各階濾紙樣本皆先做秤重，爾後做離子(IC)及元素分析(ICP-MS)。

### 3.1.3 品質管制 QA/QC

採樣工作的 QA/QC，包括採樣器(MOUDI 及 Dichot)的使用、清潔及校正；濾紙調理、切割及運送；濾紙編號；相關採樣現場記錄表；等都已撰寫成一份「99 年度專案計畫品保品管規劃書」中。

### 3.1.4 採樣規劃

#### 粉體廠

可能排放大量奈米微粒之工廠，可分成三種類別：(1)潛在新興高科技產業，其研發部門及實驗工廠潛在新興高科技產業為法人或公司研發單位為進入奈米產品領域，例如：奈米光觸媒粉體製造業；(2)傳統工業，包括：鎔鍊、冶煉、焊接、高分子加熱、雷射剝蝕、燃燒等製程；(3)傳統工業之產業昇級部門所屬工廠，例如：粉體工廠為提升其產品之附加價值，將原本多徑分佈之粉體產品，以新穎製程分級成單徑或窄粒徑範圍之各級產品，然後分別銷售。高、低附加價值的粉體混合在一起出售，一般只能以較低售價賣出，若能將其依粒徑分級成低價位粗粉體、中價位細粉體、高價位奈米粉體，則一方面產品售價大幅提高，另一方面可以開拓中高階市場，擴大銷售市場規模。

本計畫與某奈米鋰電池廠合作，評估製作奈米電池液過程中分析逸散微粒中機及無機成分等元素，期能藉由本研究的成果，在奈米粉體製造業蓬勃發展前，事先評估工程奈米微粒對環境與人體健康之影響。初步採樣規劃方案如下：

監測區域：排放管道、工廠週界區域及上方處(背景值)。

量測時段：9:00~21:00

粒徑範圍： $PM_{0.1}$ ,  $PM_{10-2.5}$  及  $PM_{2.5}$

採樣設備：3 台 MOUDI

監測設備：1 台 SMPS (連續監測 12-24 小時)

採樣次數：1-2 次

分析方法與檢測項目：六位數天平定量收集微粒的質量，以計算微粒的質量濃度；微波消化結合 ICP-MS 分析微粒元素成分，有機碳及元素碳部分則以 TOR 法(Thermo-Optical Reflection)進行分析，以離子層析儀(Ion chromatograph, IC)分析大氣奈米微粒中的水溶性陰、陽離子，GC/MS 分析微粒中 PAHs。

數據取得：可以獲得數目濃度，重量濃度以及粒徑分佈， $PM_{10-2.5}$  及  $PM_{2.5}$  重量濃度，有機碳、元素碳、PAHs、陰陽離子與金屬成分組成。

#### 自然粉體來源

自然微粒主要是因松柏類植物釋放出的含烯類有機複合物經光氧化反應並進一步核凝而產生。一般而言，地表植被越茂密的地方作用較旺盛，排放量越高。監測地點的選定需能反映真實的自然排放，較少受人為排放的干擾，且須能方便抵達。

本研究將選擇環保署鹿林山背景測站進行實測。環保署鹿林山背景測站海拔2862公尺，地理位置為東亞大氣污染物及南亞生質燃燒傳送之下風處，可作為污染監測站。測站含降水化學、微量氣體、大氣汞、大氣輻射等相關儀器，可進行長期大氣物化現象之觀測。量測鹿林山奈米微粒的粒徑分布及化學成分，另外結合測站其它儀器的數據，將有助研究大氣核化及污染物境外傳輸等重要議題。

根據 Kavouras et al. (1999a)的實驗結果，森林大氣中奈米微粒(20-100 nm)的重量濃度約為~0.1-1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，因 MOUDI 的採樣流量為 30 L/min，所以當採樣時間設定為 96 小時，可收集到的微粒重量約為 17.2-172  $\mu\text{g}$ ，此量應足以做化學成分的分析。另外位於海邊的背景測站也相當值得研究，初步規劃方案如下：

監測區域：環保署鹿林山背景測站、恆春海森館背景站

採樣時段：早上 9:00 開始至第七天早上 9:00，共計 144 小時

粒徑範圍： $\text{PM}_{0.1}$ ,  $\text{PM}_{10-2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5}$

採樣設備：3 台 MOUDI

監測設備：1 台 SMPS (連續監測 144 小時以上)

採樣次數：2-3 次

在上年度的計畫雖已執行 1 次，本年度計畫預計再執行 2 次鹿林山測站的量測，探討大氣核化、森林中奈米微粒濃度隨時間變化的情形，森林奈米微粒的密度及有機化學成份，以及建立森林奈米微粒採樣的技術及污染物境外傳輸的問題。恆春海森館背景站可研究海氣交換所釋出的奈米微粒及海鹽的粒徑特性。分析方法與檢測項目：六位數天平定量收集微粒的質量，以計算微粒的質量濃度；微波消化結合 ICP-MS 分析微粒元素，有機碳及元素碳部分則以 TOR 法 (Thermo-Optical Reflection) 進行分析，有機化學 PAHs 以 GC/MS 分析，以離子層析儀(Ion chromatograph, IC)分析大氣奈米微粒中的水溶性陰、陽離子，分析的物種包括硫酸根離子( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸根離子( $\text{NO}_3^-$ )、氯離子( $\text{Cl}^-$ )、銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )等主要成分。

數據取得：可以獲得數目濃度，重量濃度以及粒徑分佈， $\text{PM}_{10-2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  重量濃度，有機碳、元素碳、PAHs、陰陽離子與金屬成分組成。

### **車輛移動源**

本計畫選擇雪山隧道進行車輛污染源的奈米微粒的粒徑分佈、數目與重量濃度及成分分析。選擇隧道第三中繼站及隧道入口外進行同步採樣，以釐清車輛貢獻及大氣背景氣膠的濃度，並配合交通流量的記錄，可了解隧道內空氣品質的現況、隧道的平均奈米微粒排放量及奈米微粒的來源貢獻。初步規劃方案如下：

監測區域：隧道後段(第三中繼站)及隧道入口外(背景濃度)

採樣時段：早上 8:00 至中午 12:00，下午 16:00 至晚上 20:00，凌晨 0:00 至早上 6:00，三個時段。

粒徑範圍： $\text{PM}_{0.1}$ ,  $\text{PM}_{10-2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5}$

採樣設備：3 台 MOUDI, 3 台 Dichotomous

監測設備：1 台 SMPS (連續監測 24 小時)

採樣次數：3-4 次(前 3 年度計劃已執行 9 次)

截至上年度的計畫雪隧採樣雖已執行 9 次，本年度計畫預計再執行 2-3 次，探討車流量與奈米微粒濃度的關係，隧道中微粒的密度大小，MOUDI 濾紙吸附 VOCs 及微粒彈跳等問題，計算車輛奈米物質的排放係數，此外本研究需要更多的數據以進行微粒來源分析(PMF)。分析方法與檢測項目：TEM 及 SEM 觀測微粒形貌；六位數天平定量收集微粒的質量，以計算微粒的質量濃度；微波消化結合 ICP-MS 分析微粒元素，有機碳及元素碳部分則以 TOR 法(Thermo-Optical Reflection)進行分析，有機化學成份 PAHs 以 GC/MS 分析，以離子層析儀(Ion chromatograph, IC)分析大氣奈米微粒中的水溶性陰、陽離子，分析的物種包括硫酸根離子( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸根離子( $\text{NO}_3^-$ )、氯離子( $\text{Cl}^-$ )、銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )等主要成分。

數據取得：可以獲得數目濃度，重量濃度以及粒徑分佈， $\text{PM}_{10-2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  重量濃度，有機碳、元素碳、PAHs、陰陽離子與金屬成分組成。

除了雪隧，本研究也將至新竹市柴油車排煙檢測站進行採樣，根據前期的研究結果，發現該處奈米微粒的濃度相當高，可能危害現場檢測人員及附近居民的健康，因此本研究規劃至該站進行 2-3 次的採樣，初步規劃方案如下：

監測區域：排煙站內排氣管下風處 3-5 m 的位置

採樣時段：早上 9:00 至中午 11:00，下午 13:00 至 16:00 兩個時段

粒徑範圍：100 nm 以下， $\text{PM}_{10-2.5}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$

採樣設備：3 台 MOUDI

監測設備：1 台 SMPS (連續監測 24 小時)

採樣次數：2-3 次

分析方法、檢測項目與數據取得與雪隧相同。

本研究環境奈米微粒細胞毒性的實測以新竹市排煙檢測站為研究對象，之後有時間將嘗試進行都會區環境奈米微粒細胞毒性的實測。

本團隊另在新竹市區包含交流道附近的光復路及科學園區內園區一路進行交通尖峰及離峰時的奈米微粒即時監測，監測方式是以類似採樣車的概念，將儀器設備放置在箱型車內，採樣管身出車窗外離車約 50 公分，採樣口離地高度約 150 公分，車子隨著車陣運動，模擬通勤者的正確暴露量。監測項目包括數目分布及濃度、表面積濃度、TSP BC (black carbon) 及 CO 濃度等。並且在光復路與大學路交叉口進行定點式採樣，主要目的是除持續研究交通所排放細及超細微粒的特性之外，進一步深入探究交通排放 100 奈米以下微粒的質量分布與化學組成，研究的粒徑包括： $\text{PM}_{0.056-0.1}$ ,  $\text{PM}_{0.018-0.032}$ ,  $\text{PM}_{0.01-0.018}$  及  $\text{PM}_{0.01}$ 。

### 3.1.5 結合環形固氣分離器與 MOUDI 之採樣方法開發

本研究嘗試利用環形擴散採樣器(annular denuder system, ADS)以及微孔均勻沈積衝擊器(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI)進行微粒之收集。ADS 採樣管為不鏽鋼材質的氣體吸附管，為美國 URG 公司出產，採樣管管徑 30 mm，管長 242 mm，採樣管內部為玻璃管壁，用以移除空氣中的有機化合物，使得下游濾紙收集微粒的有機成分可被準確地定量出來。本計畫將環形擴散採樣管塗敷磨碎之 XAD-16 樹脂泥漿以吸附有機化合物，首先將 XAD-16 樹脂磨成粉末，秤約 1.3 g 磨成粉末的 XAD-16 樹脂加入 200 mL 正己烷，放入超音波震盪器中，於室溫下震盪 30 分鐘以清除樹脂中可能含有之 PAHs。接著將 XAD-16 泥漿倒入

denuder 中，倒入約 80%體積的泥漿進入 denuder 內，並將剩餘的泥漿儲備在燒杯中，以雙手支撐並使其上下倒置 20 次，再轉動 denuder 將泥漿緩緩倒入燒杯中。倒出時保持旋轉，使泥漿在環型玻璃上形成條紋的現象降到最低。之後加入乾淨的正己烷於裝倒出泥漿的燒杯，使泥漿體積超過 200 mL，再次放入震盪器中持續震盪。然後利用高純氮氣將塗敷好的 denuder 風乾，接著再次塗敷泥漿，重複步驟至少 7 次。在最後的塗敷步驟後，利用乾淨的正己烷沖洗塗敷好的 denuder 2 次以去除顆粒較大的樹脂微粒。本研究採用三支環形擴散採樣管串聯採樣(如圖 3.4)，每一支環形擴散採樣管分別進行 PAHs 分析，以評估環形擴散採樣管之 PAHs 吸附(移除)能力。

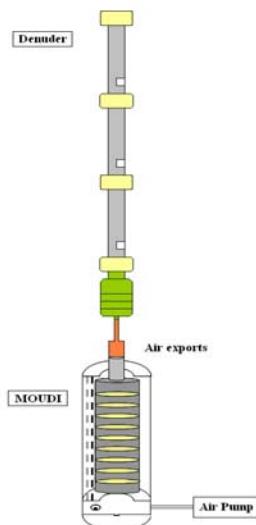


圖 3.4 ADS 連結 MOUDI 示意圖。

本計畫使用的濾紙有三種，包括鋁箔濾紙、鐵氟龍濾紙(Teflon filter)及石英濾紙(Quartz filter)。MOUDI 前九階使用鋁箔濾紙收集大於 100 nm 的微粒，並塗敷矽黃油以防止微粒彈跳作為衝擊基質，可大幅降低微粒彈跳造成奈米量測的誤差，而噴灑矽黃油的鋁箔濾紙樣品僅做秤重。MOUDIs 的第十階噴嘴不使用，終端濾紙收集粒徑小於 100 nm 之奈米微粒( $PM_{0.1}$ )。本計畫分別以鐵氟龍濾紙與石英濾紙進行採樣，兩種濾紙皆置放兩片於終端濾紙夾，兩片終端濾紙除了分別稱重外，亦分開進行 PAHs 分析以評估鐵氟龍濾紙與石英濾紙的負向偏差。此外，文獻上指出石英濾紙容易吸附有機物而造成正向偏差(Chen et al., 2010a; b)，鐵氟龍濾紙則無明顯正向偏差問題，本計畫比較石英濾紙與鐵氟龍濾紙上 PAHs 之濃度，以評估利用石英濾紙收集奈米微粒所可能造成 PAHs 分析之正向偏差。

本計畫採樣分兩階段，第一階段目的在評估 ADS 對氣相 PAHs 之吸附(移除)能力、評估奈米微粒 PAHs 之採樣誤差及建立可接受之奈米微粒 PAHs 之採樣方法。第一階段採樣點選擇台中縣霧峰鄉朝陽科技大學校園，採樣時間約 3~12 小時，視三段 ADS 對 PAHs 之吸附能力與 GC/MS 對 MOUDI 終端濾紙所收集奈米微粒 PAHs 偵測極限做調整。由於本階段目的屬於採樣方法開發與建立，實驗過程須不斷嘗試各種採樣條件，因此採樣樣品數視實驗狀況而定。

待第一階段建立奈米微粒 PAHs 採樣方法後即進入第二階段採樣，本計畫將利用第一階段所建立之奈米微粒 PAHs 採樣系統，選擇交通路口與隧道等環境進行奈米微粒 PAHs 採樣與分析，檢測各種環境奈米微粒 PAHs 之濃度。

### 3.2 奈米微粒細胞即時毒性測試平台技術開發

本研究使用一新設計之奈米分徑濕式靜電奈米微粒採樣器 (Wet Nanoparticle Sampler, WNS, Lin et al., 2010)，如圖 3.5 所示，來採集大氣或實驗室製備之工程奈米微粒。WNS 中的液體連續迴流系統可使採集下來的微粒在液體介質中濃縮。取得奈米水溶液樣本後，再與「配合即時監測環境樣品奈米微粒細胞毒性篩選技術」研究計畫配合，利用細胞連續及即時生長分析儀，建立更穩定、快速及可測試大量奈米微粒樣品的篩選平台。奈米微粒分徑器預先將粒徑 100 奈米以上的微粒去除，此奈米分徑器是由上游的一個高效率旋風器及下游一個一階多微孔奈米慣性衝擊器所組成。在 3.0-5.0 L/min 操作流量下，旋風器的截取粒徑為 1.0-1.3  $\mu\text{m}$  (本研究另有設計、製作並校正一操作流量為 2 L/min 截取粒徑為 4  $\mu\text{m}$  的高效率旋風器)；而衝擊器的截取氣動直徑約為 110-50 nm。穿透奈米微粒分徑器的奈米微粒直接被導入 WNS，此 WNS 對 100 nm 以下的微粒有 95% 以上的收集效率，被收集在水中的奈米微粒經水連續迴流而累積濃度，有利後續細胞毒性的測試。

本研究另設計一細胞暴露奈米微粒靜電沉積器 (Cell ESP)，其根據液相電泳理論，在底部植有細胞的液態介質中產生一微弱電場，讓奈米微粒(先前 WNS 所採集的濃縮奈米微粒)可沈降至底部，確實與細胞接觸，以探究真實的奈米微粒劑量與細胞毒性的關係，釐清目前普遍高估劑量的問題，較正確的數據將來也可與體內毒性測試的結果做比較。WNS 結合 Cell ESP 即為本研究所開發之奈米微粒細胞毒性測試平台。

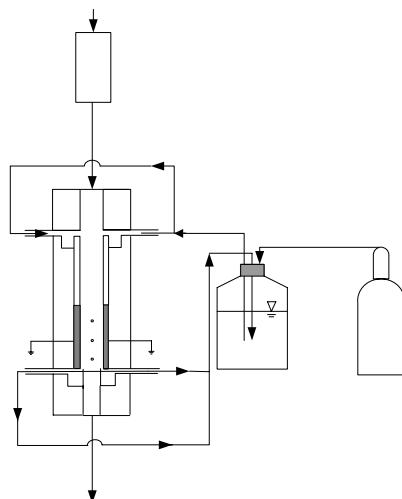


圖 3.5 奈米微粒收集及濃縮系統。

### 3.2.1 奈米微粒分徑器

低電子壓衝擊器 ELPI 及微孔均勻沉降衝擊器 MOUDI 為現有可以採集奈米微粒的採樣器，但因壓損過高(前者為 0.9 atm，後者為 0.25 atm)，所以大多作為定點式大氣微粒的採樣之用。若以 MOUDI 作為篩除某一奈米粒徑(例如 100 nm)以上微粒，而後進一步將穿透之奈米微粒導入其它收集介質(如本案評選須知所規劃之液體中)，恐會造成下游收集設備處於低壓狀態，導致奈米微粒採集的困難，也可能衍生其它的問題，如液體介質被真空幫浦抽出。本團隊過去曾開發一壓損較少( $\sim 0.16$  atm)的奈米微粒分徑器，其示意如圖 3.6 所示。此奈米分徑器由上游的一個高效率旋風器(改良 IOSH-Cyclone)及下游一個多微孔一階慣性衝擊器所組成。本團隊先透過理論計算，然後根據計算的結果再個別進行旋風器及慣性衝擊器收集效率的實驗室校正，並完成兩設備結合後實驗室與 MOUDI 的比對。圖 3.7 為當操作流量為 2-4 L/min 時，旋風器收集效率曲線及所對應壓損的結果，由圖可見新旋風器的截取氣動直徑為 1.1-2.0  $\mu\text{m}$ ，壓損小於 42 cm H<sub>2</sub>O (僅 0.04 atm)。利用此旋風器可將微米級以上的微粒預先篩除，減低下游奈米衝擊器的微粒負荷。

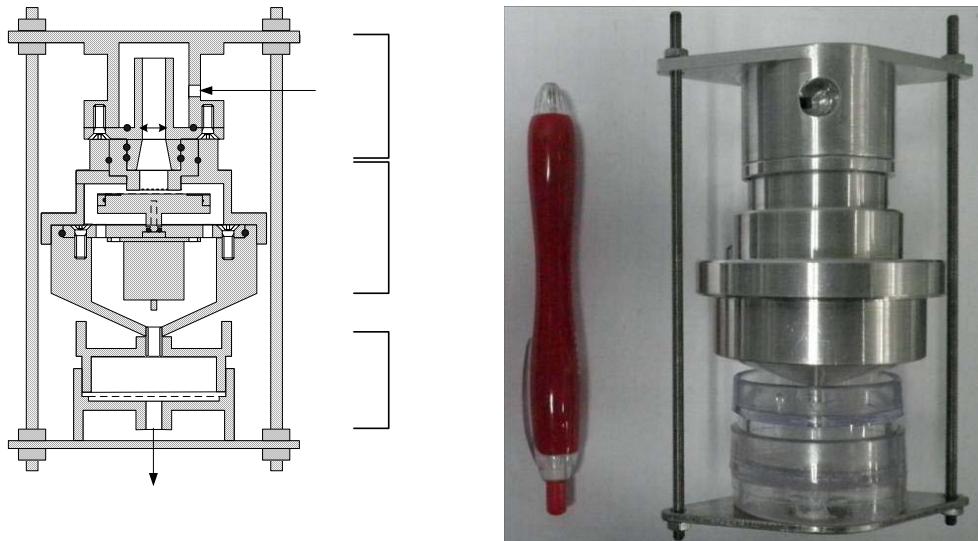


圖 3.6 奈米微粒分徑器示意圖。

圖 3.8 為操作流量 2.5-3.5 L/min 時，奈米慣性衝擊與 MOUDI 第九階(截取氣動直徑為 100 nm)的收集效率曲線之比較。由圖可見當操作流量為 3.5 L/min 時，本衝擊器的截取氣動直徑也約 100 nm。進一步針對 3.5 L/min 附近的流量進行衝擊器收集效率的測試，結果發現當流量為 3.65 L/min 時，壓損 127 cm H<sub>2</sub>O (約 0.12 atm)，本慣性衝擊器的截取氣動直徑恰好為 100 nm，而 3.55 及 3.75 L/min 時，衝擊器對 100 nm 微粒的收集效率分別為 30 跟 70% (圖 3.9)。與 MOUDI 第九的壓損作比較，本奈米分徑器的總壓損約為 0.14 atm，遠比 MOUDI 的 0.24 atm 小，根據以上結果，判定當奈米分徑器流量提升至 4-5 L/min 時，將可分離出 <80 及 <65 nm 的微粒，但須進行實驗室及現場的實驗校正始能確定。

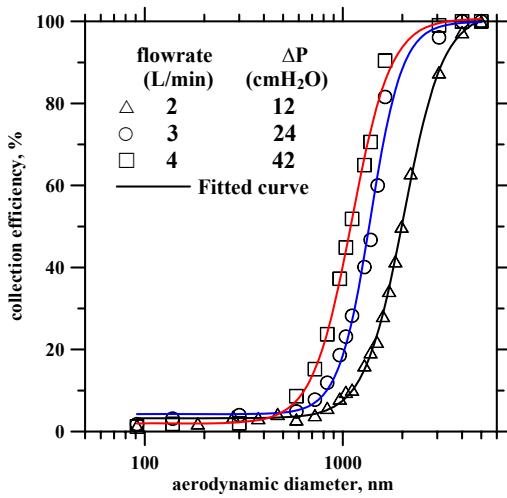


圖 3.7 操作流量為 2-4 L/min 時旋風器的收集效率曲線。

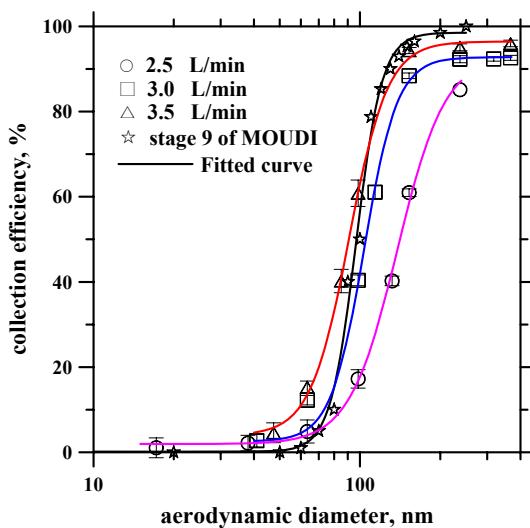


圖 3.8 操作流量為 2.5-3.5 L/min 時奈米慣性衝擊與 MOUDI 第九階收集效率曲線的比較。

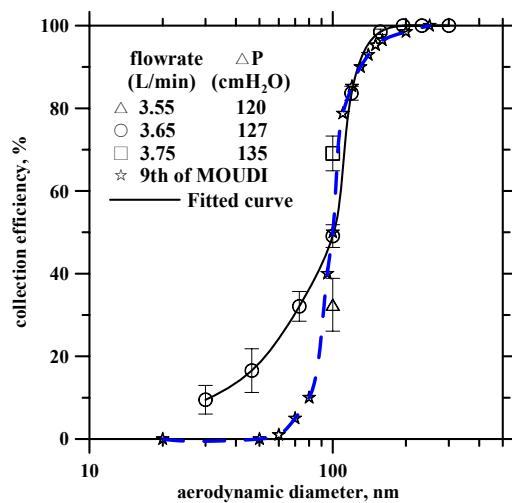


圖 3.9 流量為 3.65 L/min 時，本慣性衝擊器的收集效率曲線。

MOUDI 與個人奈米採樣器比對實驗結果如表 3.1 所示。比對次數共兩次，第一次比對時間為 90 min。MOUDI 與個人採樣器的後端濾紙採樣重量分別為 1.09 mg 與 0.116 mg；第二次比對時間為 30 min，MOUDI 與個人奈米微粒採樣器後端濾紙採樣重量分別為 0.347 mg 與 0.043 mg。透過流量比例的換算，我們得到這兩次的比對誤差分別為 10.0% 與 4.72%，顯示本研究的奈米分徑器與 MOUDI 有將當接近的奈米微粒重量濃度。

本個人奈米採樣器目前正做進一步的修改，實驗室的校正與現場比對也已陸續完成。新設計將上游旋風器的截取直徑提升至 4  $\mu\text{m}$ ，本採樣器可同時收集可呼吸性粉塵( $\text{PM}_4$ )及奈米微粒( $\text{PM}_{0.1}$ )，相當具有國際競爭力。

表 3.1 MOUDI 與個人奈米採樣器實驗室比對結果。

	MOUDI	本採樣器	MOUDI	本採樣器
	第一次, 90min		第二次, 30min	
採樣前重量(mg)	180.558	159.320	186.360	174.015
採樣後重量(mg)	181.648	159.436	186.707	174.058
採樣重量(mg)	1.09	0.116	0.347	0.043
濃度差異	10.0%		4.72%	

### 3.2.2 濕式奈米微粒採樣器(WNS, wet nanoparticle sampler)

WNS 採樣器的主體為一個平板濕式靜電集塵器，圖 3.10 為其示意圖。WNS 之收集板表面經噴砂處理後塗敷  $\text{TiO}_2$  奈米微粒以提高表面親水性，並使洗滌液在收集板表面形成均勻水膜。三條黃金電極線形成之電暈放電電極線在集塵器內形成電場使微粒帶電。一個氣體脈衝閥用以清潔附著在電極線表面之粉塵，使集塵器維持最佳的集塵效率。當氣流由下而上進入靜電集塵器時，藉由電暈放電器游離空氣產生陰陽離子而使微粒充電，之後帶電微粒因電場作用力而往兩側收集板移動，最後在銅板由上而下流動的均勻水膜，用於洗除被收集的微粒。在經過微量的玉米油微粒粉塵負荷實驗十小時後、粉塵負荷量為  $5.04 \times 10^{-5} \text{ mg/plate}$  時，玉米油微粒之去除(或收集)效率可達 95% 以上。在經過高濃度  $\text{TiO}_2$  粉塵負荷測試 2 小時後、粉塵負荷量  $0.6 \pm 0.06 \text{ g/hr/plate}$  時，集塵效率亦可達 95% 以上。根據上述實驗結果顯示本濕式靜電集塵器可做為高效率之奈米微粒集塵設備。

圖 3.11 為操作流量 5 L/min 及 10 L/min 時，WNS 對玉米油微粒收集效率的結果。由圖可見當流量為 5 L/min 時，本 WNS 對粒徑 10.4~590 nm 之玉米油微粒的去除效率皆大於 95% 以上，且在此粒徑範圍形成一個 U 型的收集效率曲線，這個實驗結果與先前許多文獻之理論結果相符(Hinds, 1999; Yoo et al, 1998)。但是當氣膠流量為 10 L/min 時，WNS 對於 20~600 nm 微粒之去除效率則大幅下降，且 U 型收集效率更為明顯。

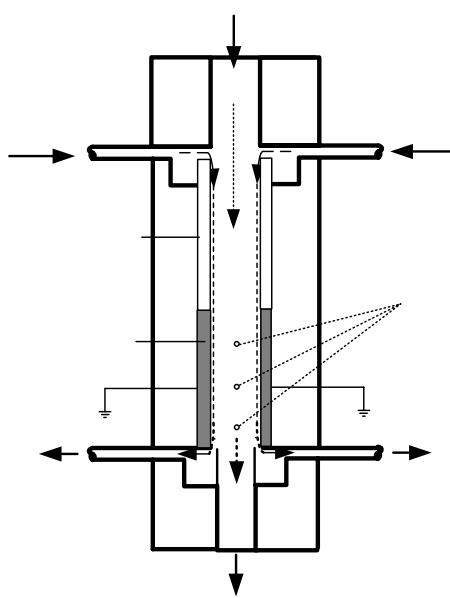


圖 3.10 WNS 採樣器示意圖。

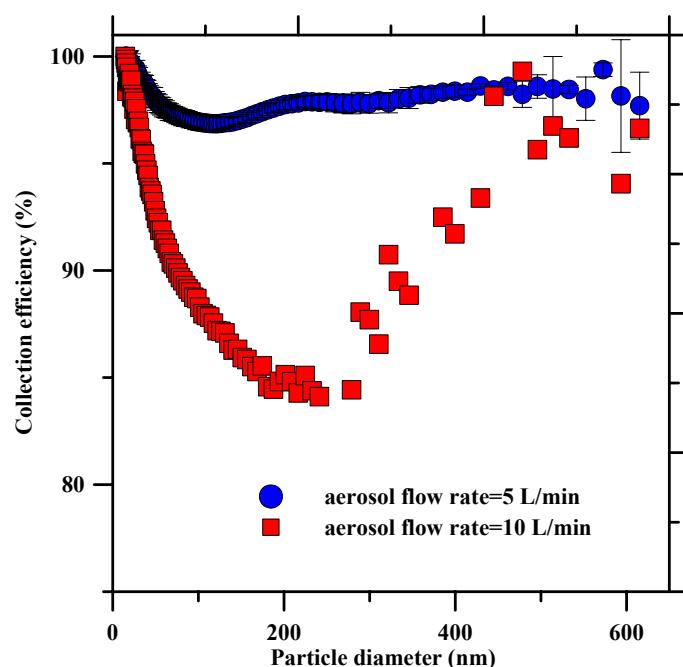


圖 3.11 WNS 在不同氣膠流量下對於玉米油微粒之去除效率，電壓 4.3 kV。氣膠流量分別為 5 及 10 L/min。

當施加電壓為 3.8~4.3 kV，氣膠流量為 5 L/min 時，WNS 對於玉米油微粒及 NaCl 微粒之去除效率分別如圖 3.12(a), (b) 所示。由圖可見集塵效率隨著施加電壓的上升而上升，且當施加電壓為 4.3 kV、粒徑分佈範圍為 10~150 nm 時，WNS 對於玉米油及 NaCl 微粒之去除效率皆大於 98 % 以上。

LI吸

LO吸

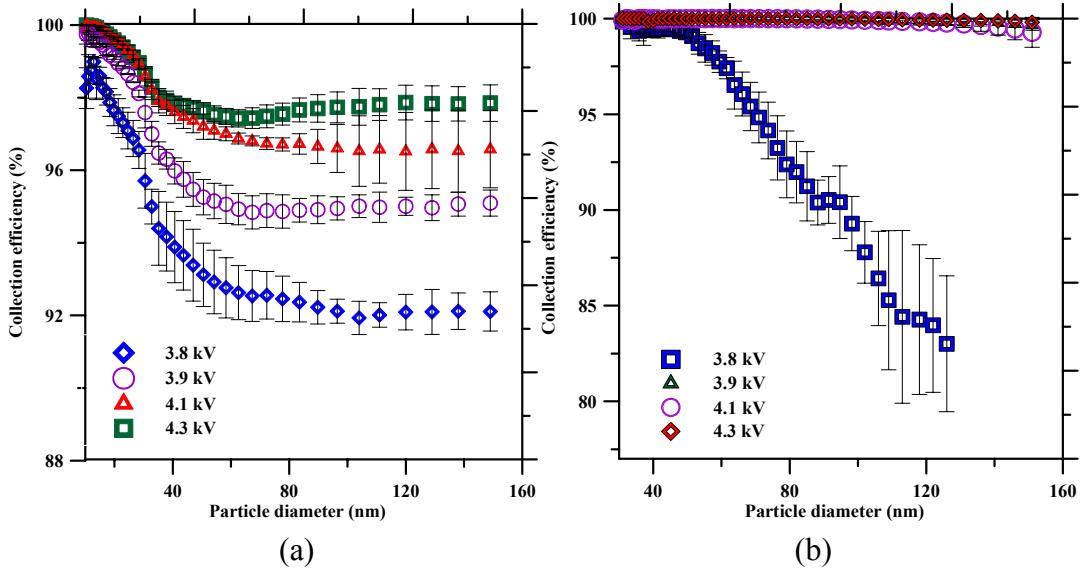


圖 3.12 WNS 在不同施加電壓下對於玉米油微粒及 NaCl 之收集效率。(a)玉米油微粒，(b)NaCl 微粒。氣膠流量為 5 L/min，施加電壓為 3.8~4.3 kV。

### 3.2.3 奈米微粒的細胞毒性篩選平台

圖 3.13 為本研究所建立的即時奈米微粒細胞毒性篩選平台的示意圖，而圖 3.14 為篩選平台中蒸發-核凝奈米微粒產生方法的實際照片。本平台的奈米微粒來源及產生的方法有兩種：(1) 蒸發-核凝方法及(2)大氣微粒。

利用蒸發-核凝方法結合靜電篩選技術(EC, electrostatic classification)產生不同濃度及不同粒徑的單徑奈米銀(Ag)及氧化鋅(ZnO)微粒(如 10、50 及 100 nm； $0.1\text{--}10 \times 10^6 \text{#/cm}^3$ )，或不通過篩徑器維持微粒呈多徑分布。由於篩選後的單徑微粒的濃度很低，因此需考慮以多徑微粒進行細胞毒性測試。接著奈米微粒被導入 WNS 中進行收集，利用掃描式微粒電動度分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, Model 3936, TSI Inc., MN, USA)量測 WNS 上游及下游奈米銀的粒徑分布，計算被收集在 WNS 中奈米銀的質量。進入 WNS 的奈米微粒被收集在循環液中。為使奈米微粒濃縮系統的機理更接近實際生物體，本研究的液體循環液採用磷酸緩衝生理食鹽水(PBS, phosphate buffered saline)及含 7.5% 血清蛋白(BSA, bovine serum albumin)的磷酸緩衝生理食鹽水來收集奈米微粒。

而液體中的微粒在水連續循環系統中循環時，微粒可能損失在管壁上，不同粒徑的微粒損失量可使用 Gormley and Kennedy equation 計算如下。

$$D = kTB \quad (3.1)$$

$$\xi = \frac{\pi D L}{Q_w} \quad (3.2)$$

$$P = 1 - 2.56\xi^{\frac{2}{3}} + 1.2\xi + 0.177\xi^{\frac{4}{3}}, \quad \xi < 0.02 \quad (3.3)$$

$$P = 0.819 \exp(-3.657\xi) + 0.097 \exp(-22.3\xi) + 0.032 \exp(-57\xi), \quad \xi > 0.02 \quad (3.4)$$

其中 D 為擴散係數(diffusion coefficient,  $\text{m}^2/\text{s}$ )，k 為波茲曼常數( $1.38 \times 10^{-23} \text{ N}\cdot\text{m}/\text{K}$ )，T 為絕對溫度(absolute temperature, K)，B 為微粒動力移動性(dynamic mobility,  $\text{m}/(\text{N}\cdot\text{sec})$ )其內含介質的黏滯度，需套用液體的黏滯度，L 為 WNS 水連續迴流系統之總管長(m)， $Q_w$  為 WNS 進、出水口之流量(c.c./min)，P 為某粒徑之穿透率。

水中微粒的濃度則隨著時間增加而增加，取樣結束後，取一定量之奈米顆粒溶液(約 0.5 ml)加入細胞培養皿中，剩餘的水溶液則使用 ICP/MS 量測水中 Ag 的濃度，並將液體滴在銅網上，乾燥後使用 TEM 及 SEM 觀察微粒的粒徑及聚集的情形，使用 LDS 觀察液中奈米銀的粒徑分布與分散情形(界達電位)。因為微粒在液體中通常會帶電，因此本研究參考蔡秀惠(2001)以外加電場增加掃流微過濾的過濾速度的方法，在細胞培養皿上下方加一 10~80 V/cm 的電場，以增加細胞的奈米顆粒附著量。

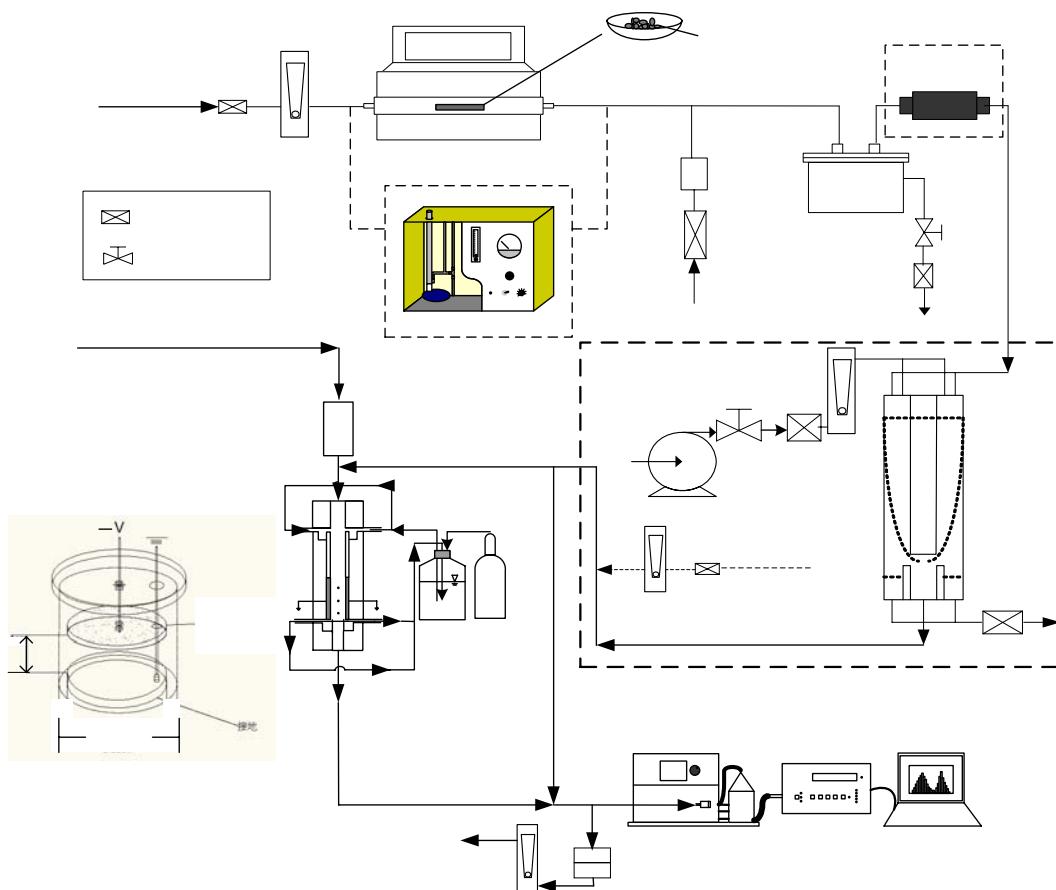


圖 3.13 即時奈米微粒之細胞毒性篩選平台，(1)：蒸發-核凝奈米微粒產生方法；(2)：大氣奈米微粒。



圖 3.14 蒸發-核凝奈米微粒產生方法之篩選平台的實際照片。

當細胞暴露微粒後，接著利用細胞連續及即時生長分析儀(圖 3.14)觀察細胞的毒性反應隨時間的變化(此工作由另一計畫執行)。細胞連續及即時生長分析儀的原理為，以感測器偵測細胞因貼附在培養皿所產生的微量電阻，細胞電阻則換算成並以 Cell Index (CI) 表示，而細胞電阻或 Cell Index 則與細胞數目、生長狀況、細胞功能及貼附性成正比，與電腦連線的分析儀可連續性並長時間的即時觀察細胞生長與貼附性的微小變化。毒性測試前後，分析溶液的 Ag 濃度及使用 TEM、SEM、DLS (dynamic light scattering, 動態光散射技術) 及 AFM (atomic force microscopy, 原子力顯微鏡，交大電物系簡紋濱教授協助) 觀察液中的微粒的粒徑及聚集分散的情形，另外再以 ICP/MS 及 GC/MS 分析細胞中的 Ag 及 PAHs 的濃度。以下針對觀測微粒在液相介質中的粒徑分布、分散及聚集情形的 DLS 及方法進行說明，TEM 及 SEM 方法較為熟知，因此不再敘述。

本研究利用 DLS (由清大化學系凌永健教授協助)量測 WNS 收集下來之奈米微粒在水溶液中的粒徑分佈並與氣態介質中的粒徑分佈(SMPS)進行比較，藉以了解微粒進入液相中的粒徑變化。動態光散射儀主要是利用粒子與入射雷射光之間交互作用所發出之雷利散射光，藉著收集散射光的強度及考慮相關的參數(例如：黏滯度與溫度等)後，經由自相關函數(Autocorrelation Function)的推演，即可推算出水溶液中粒徑的分佈狀況。

實驗方式主要為將奈米微粒水溶液放置於透明試管中，以半導體雷射垂直入射溶液後，接著在與入射光夾角 90 度的位置以光電倍增管(Photo-Multiplier Tube)進行訊號蒐集，由於粒子在溶液中進行擴散及布朗運動，所以散射的雷射光強度也會隨著時間而改變，利用時序上的自相關的函數來求得擴散係數後，即多普勒頻移測得溶液中分子的擴散係數 D，帶入 Stokes-Einstein function 中，即可求得奈米微粒粒子水合半徑。

### 細胞電泳沉積器 Cell ESP

本研究將既有的市售細胞培養皿(圖 3.15)，加工成可外加電場的電泳沉積裝置(Cell ESP)，以進行細胞毒性之研究。共有 4 個 well (每個 well 直徑約 2.3 cm, 高 1.5 cm)被改裝，其餘留為實驗對照之用。圖 3.16 為 Cell ESP 的示意圖。下方不鏽鋼板固定放置於在 well 的底部，在進行細胞毒性實驗前，先將細胞培養貼附在其表面，此底板另接有一不鏽鋼螺絲，作為與電源供應器相接之用。上方不鏽鋼板中心也接有一不鏽鋼螺絲，可與電源供應器相接，此外上板的螺絲也有控制上下兩板距離的功能，因此可控制欲施加的電場強度。當本研究欲測試的細胞毒性為奈米銀，因其在水中的界達電位為負值，因此僅需在下板接上正電，上板接上負

電(或接地)，供應一適當電壓，則奈米銀即可電泳往底板驅動，利用傳統的方法及可定義毒性的劑量反應。另外本研究也改裝細胞連續及即時生長分析儀(圖 3.17)所使用的 well (圖 3.18)為可施加電場，便可即時觀測不同粒徑奈米微粒的濃度的細胞毒性關係。最後利用以環境大氣中的奈米微粒為樣品，初步選定以新竹市柴油車排煙檢測站為研究對象，將來可嘗試在較低奈米微粒濃的的都會區大氣進行研究。



圖 3.15 市售細胞培養皿加工成可外加電場的電泳沉積設計。

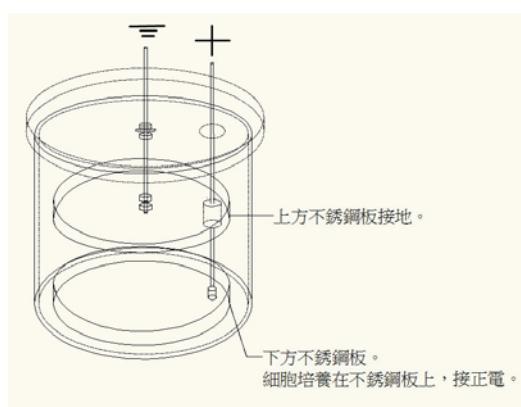


圖 3.16 為 well 有加裝 EPD (Cell ESP)裝置的示意圖。



圖 3.17 細胞連續及即時生長分析儀主體及電腦偵測台。



圖 3.18 細胞連續及即時生長分析儀使用的 well 改裝後(左)及前(右)之照片。

### WNS 的採樣時間及氣體污染物的細胞毒性

奈米微粒的細胞毒性測試時的液體中微粒濃度依微粒與細胞種類不同，一般在 0~100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  之間，真正攝入到細胞內的濃度為 0~1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，而一般大氣的奈米微粒濃度為 1~10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，以採樣空氣流量 5 L/min、濃縮液 30 ml 計，每十小時奈米微粒在液體中的濃度為 0.1~1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  之間，因此若能將奈米微粒從液體中沉積在細胞層內，則可以達到細胞毒性測試之目的。在實驗室以高溫爐產生奈米銀的質量濃度較高，在雪山隧道及柴油車測站的奈米微粒濃度也比一般大氣高，因此預期可以在數小時內完成奈米微粒濃縮採樣之目的。

若環境大氣(如柴油引擎排煙場所)含有大量有害氣體污染物，將造成奈米微粒的細胞毒性增加。本研究會以 3.2.2 節所述自行開發之個人奈米採樣器將微粒先行收集，其餘的水溶性氣體污染物由 WNS 之水膜吸收並濃縮後，再進行細胞株的毒性測試，結果可當成奈米微粒混存有害氣體污染物時的毒性背景值，扣除此背景值後，即可得到真正的奈米微粒的細胞毒性。

## 3.3 微粒化學成份分析

### 3.3.1 金屬成分分析

本計畫以鐵氟龍濾紙採集大氣中之微粒，樣品以微波消化法萃取微粒上金屬成分。

#### 微波消化

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

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

	微波功率(W)	輸出功率 (%)	升溫時間(min)	溫度( $^\circ\text{C}$ )	加熱時間(min)

Stage1	1600	70	10	170	18
--------	------	----	----	-----	----

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

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

待系統冷卻後，將消化管取出，確認樣本已完全消化，否則需再次消化至乾淨為止。

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

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

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

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

質譜儀在當天分析之前會以校正溶液(10 ppb,Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ce, Ba, Pb, and U, Perkin Elmer)來調機並確認儀器的狀況。檢量線是由各元素標準液(1000 ppm Stock Solution, Merck)混合、酸化並稀釋至適當濃度之後分析所得。另外為確保實

驗及分析結果的可信度，在每一批次分析的同時都會分析標準參考樣本(SRM1648)，及並分析內標準品(In)監視儀器飄移狀況，消化空白則是用來扣除試劑及實驗過程中的背景。

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

表 3.2 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)

### 感應耦合電漿質譜儀

感應耦合電漿質譜儀分析信號之解析度在 10 % 波峰高度時其寬度必須小於 0.65-0.8  $\mu\text{m}$ 。量測之質量範圍至少為 6 至 240  $\mu\text{m}$ ，並提供同重素干擾校正及內標準定量法等功能。霧化氣流量及樣品溶液導入方式以流量控制器(Mass-flow Controller)及蠕動泵之使用，以精確控制樣品溶液導入效率。

#### 1. 使用試劑

- A. 試劑水：比電阻 18.2 M $\Omega$ -cm 之超純水。
- B. 濃硝酸：MERCK 比重 1.37 之濃硝酸(65%，Ultrapur)。
- C. 濃鹽酸：MERCK 比重為 1.19 之濃鹽酸(37%，GR 級)。
- D. 多元素儲備標準溶液：配製後之標準儲備溶液需以預先清洗乾淨之鐵氟龍容器保存。

#### 2. 內標準溶液

內標準品元素為  $^{49}\text{In}$ ，取濃度為 5ppm 的 In 內標準品溶液，添加微量至各個待測樣品溶液中，使 In 的最後濃度落在 10-20 ppb 之間。

#### 3. 檢量線查核溶液

使用由美國國家標準與技術研究院(National Institute of Standards and

Technology, NIST)所販售之 Standard Reference Materials SRMs 1648，以消化樣品相同條件消化 SRMs 1648，查核溶液回收率變化為±15%。

#### 4. 空白溶液

- A. 檢量線空白溶液：組成與稀釋標準品所使用之酸液相同。
- B. 配製空白溶液：除須含有與製備樣品時所使用之相同試劑外，配製過程亦須與樣品之製備過程相同。
- C. 洗滌空白溶液：為 2% (v/v) 之 HNO<sub>3</sub> 溶液，主要係用於沖洗儀器系統中可能來自於前一次測定之殘留物。

#### 5. 質譜儀調校溶液：

用於確認所使用儀器之狀況是否已達到熱穩定狀態、進行儀器解析度及質量校正(Mass calibration)之工作。

### 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 μg/L 為單位，至少每 1 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. 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(Aalytical 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。
4. 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。
5. 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。
6. 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

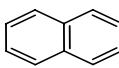
- 核。另外，在分析樣品前後，也必須以上述查核溶液進行檢量線查核。
- C. 檢量線確認溶液之分析結果均必須小於配製值之 10%，否則必須停止分析，待問題修正後，再重新利用檢量線確認溶液進行儀器之校正查核。另外，當發現檢量線查核結果不符時，受影響之樣品應利用重新製作之檢量線再次進行分析。
  - D. 每個元素之檢量線空白值必須小於 2 倍 MDL 值。若發現檢量線空白值大於 2 倍 MDL 值時，必須檢查誤差原因並改善後，受影響之樣品亦必須重新分析。
  - 7. 配製空白分析主要為確認待測樣品是否於樣品分析過程中遭受污染。對於每一批次樣品之分析測定，至少需包括一個以上之方法空白樣品，且該樣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。
  - 8. 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。
  - 9. 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。
  - 10. 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。
  - 11. 稀釋測試(序列稀釋)：

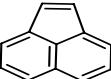
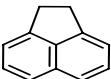
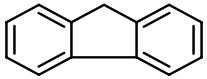
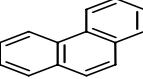
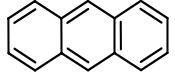
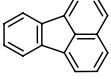
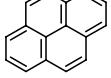
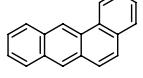
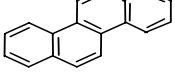
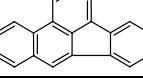
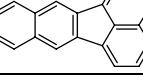
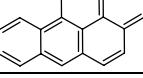
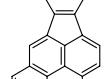
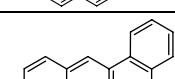
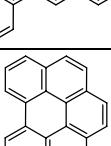
如果樣品中分析物之濃度落在儀器線性範圍內，即可利用稀釋法來確認是否有非質譜性之干擾存在。一般而言，若稀釋 5 倍之分析值與未稀釋樣品分析值間之差異超過 10% 以上時，則可能發生非質譜性干擾效應。同一基質之批次樣品中，至少每 20 個樣品必須做一個稀釋測試，以確認是否有非質譜性干擾。

### 3.3.2 PAHs 分析

本計畫分析美國環保署建議優先列管之 16 種多環芳香烴化合物，其分子量、結構式及物理特性列於表 3.3。由於 PAHs 之濃度無法以直接監測法測得，因此採得之樣品必須先經前處理步驟，才能以儀器測定之。採樣後將樣品經冷凍乾燥機除水乾燥，以下列方式進行 PAHs 前處理與分析：

表 3.3 十六種 PAHs 之分子量、結構式及物理特性

化合物	縮寫	分子量	結構式	熔點(°C)	沸點(°C)
Naphthalene	Nap	128		81	218

Acenaphthylene	AcPy	152		93	270
Acenaphthene	Acp	154		96	279
Fluorene	Flu	165		117	294
Phenanthrene	PA	178		101	340
Anthracene	Ant	178		216	340
Fluoranthene	FL	202		111	383
Pyrene	Pyr	202		156	404
Benz[a]anthracene	BaA	228		162	400
Chrysene	CHR	228		256	448
Benzo[b]fluoranthene	BbF	252		168	481
Benzo[k]fluoranthene	BkF	252		217	481
Benzo[a]pyrene	BaP	252		177	496
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IND	276		N.A.	534
Dibenz[a,h]anthracene	DBA	278		270	535
Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	276		278	542

N.A. : 無相關數據報告

## (1) 樣品萃取

採用環檢所公告之『索氏萃取法』(NIEA M165.00C)。收集之樣品須先經過萃取程序處理，將粒狀物相樣品置於小型索氏萃取器(高16 cm, 內徑4 cm)中，內置250 mL的正己烷及二氯甲烷混合液(體積比為1:1)，萃取24小時，每小時4個循環。萃取完畢後，讓萃取器冷卻。萃取過程所有裝置放置於抽氣櫃中，萃取程序進行時，抽氣之馬達必須打開，以避免溶劑蒸氣蓄積室內危害人體健康或引起火災。在萃取過程中，為減少PAHs之衰減，應儘量避免光線之照射。

#### (2) 萃取液濃縮

萃取液以高純度氮氣吹拂法濃縮。氮氣吹拂法，係將樣品以高純氮氣緩慢吹拂濃縮樣品至約2 mL。

#### (3) 萃取液淨化

採用環檢所公告之『矽膠淨化法』(NIEA M183.00C)。本實驗採用管柱分離之淨化法，淨化之目的係為去除樣品中之干擾物質，以避免氣相層析儀分析時產生過多雜訊，影響分析結果。淨化管填裝方式係將已處理過之矽膠(Silica gel)17 g與正己烷充分攪拌後，再以乳頭吸管吸取，填入淨化管中。矽膠上方，覆上1 g無水硫酸鈉，使萃取液中之水分及其他高極性物質得以與樣品分離。管柱中所填充之矽膠及無水硫酸鈉須經預處理才能使用，矽膠須先置於105°C之烘箱內乾燥8小時，稱重15 g再加3%之蒸餾水予以活化。而無水硫酸鈉則於淨化前置於400°C烘箱內活化24小時。在最初使用之前，先用正己烷清洗淨化管以去除任何微量之污染物。之後將2 mL之樣本倒入淨化管內再加入25 mL之正己烷沖洗管柱內殘留之PAHs，再以體積10 mL之乙基乙醚與200 mL之正己烷混合液倒入淨化管中，由三角錐瓶收集淨化液。

#### (4) 淨化液再濃縮

淨化過後之溶液再以氮氣吹拂至0.5 mL，裝於密閉之玻璃瓶內，以GC/MS分析。若無法馬上分析，樣品須置於冰箱冷凍庫中低溫保存，以減少樣品中PAHs之衰化反應。

#### (5) 氣相層析質譜儀分析

本計畫以符合環保署公告之『空氣中苯駢(a)芘與其他多環芳香烴檢測方法—氣相層析與高效能液相層析儀偵測法』(NIEA A801.90C)方法進行檢測。本實驗使用之PAHs分析儀器為Agilent 6890/5973N之氣相層析質譜儀(Gas Chromatograph / Mass Spectrometer, GC/MS)。本實驗採用之自動注射系統為Agilent 7683，以電腦工作站之程式控制之。本實驗設定樣本溶液每次之注入體積為1 μL。氣相層析儀質譜儀內配置之管柱為Agilent Ultra 2，內徑0.32 mm，厚度0.17 μm，長度為50 m。本實驗設定樣本溶液注入前，針頭於注射前先以樣品溶液清洗3次，並於注射完畢後以正己烷及二氯甲烷溶液各抽洗4次。其升溫程式為：初始溫度50°C。第一段升溫速率20°C/min，升至100°C。第二段升溫速率為3°C/min，由100°C升至290°C後維持定溫40分鐘。GC/MS所使用之攜帶氣體為氦氣，樣本注射口之溫度設定為310°C，而離子源(Ion source)之溫度設定為310°C。

## 品質管制 QA/QC

### 空白試驗

本研究為避免來自溶劑、試劑、玻璃器皿及其他樣品處理過程中所用之器皿的污染，造成人為誤差或偵測基線升高，所以這些物質必須在設定的分析條件下，進行空白分析，證明其無干擾。本研究分別針對試劑、現場及運送空白進行分析。

#### 溶劑空白 (*Reagent blank*)

溶劑空白為監測樣品在整個分析過程中導入的污染而設計之樣品。該樣品依與待測樣品相同前處理、分析步驟檢測之；由試劑空白樣品之分析結果可判知樣品在分析過程是否遭受污染。本研究所使用之溶劑計有正己烷、二氯甲烷，各取 250 mL 濃縮至 0.5 mL，以 GC/MS 分析，16 種 PAHs 之測值均須在儀器偵測極限 (IDL) 之下。

#### 現場空白 (*Field blank*)

將不含待測物之吸附劑置入與盛裝待測樣品相同之採樣瓶內，將瓶蓋旋緊攜至採樣地點，在現場開封並模擬採樣過程，但不實際採樣，密封後再與待測樣品同時攜回實驗室。依與待測樣品相同前處理、分析步驟檢測之；由現場空白樣品之分析結果可判知樣品在採樣過程是否遭受污染。

#### 運送空白 (*Trip blank*)

將不含待測物之採樣介質攜至採樣地點，但在現場不開封。於採樣完畢後與待測樣品同時攜回檢驗室，並以待測樣品相同之前處理、分析步驟檢測之，由運送空白樣品之分析結果可判知樣品在運送過程是否遭受污染。

### 方法偵測極限

方法偵測極限 (Method Detection Limit, MDL) 是在一含特定基質的樣品中，在 99% 可信度 (Confidence) 內，可偵測到待測物的最低的濃度，在一個含待測物已知基質之樣品檢驗時，此濃度必須大於零。一種分析方法之 MDL 可能隨樣品而改變，因此，檢驗方法中，所有樣品之處理步驟均包括在 MDL 之測定過程中。本研究中之 MDL 指 PAHs 經濃縮、淨化及再濃縮之流程後可為儀器偵測到之最低濃度值而大氣濃度之偵測極限則為個別 PAHs 之方法偵測極限與最大採樣體積經換算後所得之計算值。本研究分析方法之偵測極限係根據環檢所公告-環境檢測標準方法驗證程序準則中分析方法偵測極限之步驟製作，步驟如下：

1. 配置五瓶相同濃度(低濃度檢量線)儲備溶液。
2. 同配置低濃度減量線最低濃度點作法，求取五次測試濃度值。
3. 求取五次測試濃度值之標準偏差(s)， $MDL = 3s$ 。

### 檢量線

檢量線 (Calibration curve) 指以一系列已知待測物濃度之標準溶液與其相對

應儀器感應訊號值，所繪製而成的相關曲線。

### 標準品檢量線之建立

1. 製備檢量線時應依檢測方法所規定之步驟，配製適當濃度範圍的標準溶液。
2. 製備檢量線時至少應包括五種不同濃度(不包括空白零點)的標準溶液，其中一濃度需接近但稍高於儀器偵測極限，其餘濃度可為偵測器工作濃度範圍內之濃度，但個濃度間之間隔必須平均分佈。
3. 檢量線相關記錄必須註明配製日期、檢測項目、標準溶液來源、標準溶液濃度、配製流程及儀器感應訊號值等資料。
4. 由儀器所得的感應訊號值相對應標準溶液濃度，繪成一相關線性圖。此線性圖必須以座標曲線方式表示，並標示其座標軸。
5. 利用直線的最小平方差方程式 (Least square error equation) 可求得一直線迴歸方程式，並計算其相關係數  $r$ 。
6. 原則上上述線性之線性相關係數  $r$  應大於或等於 0.995。

### 檢量線確認

1. 檢量線於同一工作日連續操作，則每 12 小時亦應進行檢量線確認。由儀器上的感應訊號值，利用已建立檢量線求得濃度，比對測定值與檢量線確認用標準溶液濃度，求其相對誤差值。
2. 由相對誤差值，判定檢量線之適用性，本研究所用氣相層析質譜儀法之相對誤差宜在  $\pm 20\%$  以內。
3. 若檢量線確認時，其相對誤差值大於所規定之適用範圍時，可再進行乙次確認步驟，若仍大於適用範圍則必須重新配製檢量線。

原則上每次分析時必須製備新的檢量線，但某些檢測方法檢量線配製過程頗為費時，在使用這些檢測方法時，應於完成檢量線配製後及每次使用該檢量線前，依檢測方法規定執行檢量線確認；檢測方法未規定時，應以上述步驟重新配製檢量線確認用標準溶液來確認原檢量線的適用性。

#### 3.3.3 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  $2.7\text{ mM } Na_2CO_3 / 0.3\text{ mM } NaHCO_3$  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  $1.5\text{ mL/min}$ ；而陽離子分析則以  $20\text{ mM}$  甲磺酸(Methane sulfonic acid)作為流洗液，流量則為  $1\text{ mL/min}$ 。

### 品質管制 QA/QC

### 檢量線建立

本研究以 1000 mg/L 的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  混合陰離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液及 100 mg/L 的  $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  混合陽離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，將綜合標準溶液配製為 2、5、10、20、30、60、80、100 ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )已知濃度的標準品，注入離子層析儀中，建立標準檢量線，本實驗分析微量 PMs 離子，以上 7 點濃度是針對  $PM_{0.1}$  來配製，一般採樣以都會區所收集到的離子比率較高(如  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ )，所以在分析上會針對  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  粒徑的水溶液離子做稀釋，此各離子之檢量線 R2 值必須大於 0.995。每次樣品分析前，取 10、30、80 ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 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。

### 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 4.5  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。實驗室空白測試方面，所有離子的濃度皆低於 6.3  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。現場空白的值一般與採樣環境有關，表中分別呈現鹿林山與雪隧第三中繼站的測試結果，結果顯示濃度比溶劑空白及實驗室空白稍高，其中以  $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $Na^+$  較高，不過值僅低於 5.0 ppb，濾紙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，則濾紙可收集奈米微粒約 65  $\mu\text{g}$ ，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  $\mu\text{g}$  溶入 30 mL 水溶液中，離子濃度約為 5 ppb，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 3.4 空白樣品測試結果。

離子	溶劑空白	方法空白	實驗室 空白	現場空白 (鹿林山 n=8)	現場空白 (雪隧 n=10)
$F^-$	ND	ND	ND	ND	0.11
$Cl^-$	ND	ND	ND	ND	4.27
$NO_3^-$	ND	1.21	1.88	1.55	3.45
$SO_4^{2-}$	ND	1.44	1.96	5.21	4.19
$Na^+$	ND	ND	2.35	3.02	3.00
$NH_4^+$	ND	ND	ND	ND	ND

K <sup>+</sup>	ND	ND	ND	1.95	0.53
Mg <sup>2+</sup>	ND	ND	1.56	2.99	ND
Ca <sup>2+</sup>	ND	1.21	1.56	2.12	1.36

### 濾紙添加萃取測試

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

由表 3.5 濾紙添加樣品測試結果得知，溶劑空白及方法空白 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 測值均在 3 ppb 以下，顯示溶劑、血清瓶與空白濾紙無污染干擾之虞，而標準品之回收率介於 92-103%，代表檢量線在適用範圍內。而濾紙添加 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之回收率為 100-110%。在低濃度(10-30 ppb)時，添加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 回收的率介於 124-128%，高濃度(500-600 ppb) 添加時，回收率則接近 100 %。

表 3.5 濾紙添加樣品測試結果(ppb)。

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

### 檢量線查核分析結果

本研究以 1000 mg/L 的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 混合陰離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液及 100 mg/L 的 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 混合陽離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，將標準溶液配製為 2、5、10、20、30、60、80、100 ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 已知濃度的標準品，注入離子層析儀中，建立檢量線。圖 3.4.4 為某一次之主要水溶性陰、陽離子 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 及 Mg<sup>2+</sup> 之檢量線，各離子之檢量線 R<sup>2</sup> 值皆大於 0.995。每次樣品分析前，取 10、30、80 ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 標準品溶液，作為品管查核濃度，並查核檢量線是否適用，

若相對誤差值皆落在  $\pm 15\%$  以內，則初始檢量線仍然有效，否則須重新製作檢量線。一般情況下陽離子檢量線查核的結果比較容易通過，但陰離子則非，因此每次分析樣本我們通常重新製作新的檢量線。

### 樣品保存方法

大氣採樣後之樣品，前半段在恆溫恆濕箱以溫度  $23 \pm 0.3^\circ\text{C}$  及相對濕度(RH)  $40 \pm 5\%$  進行調理，後半段將經過超音波震盪器萃取之後的萃取液以 3 ml 針管抽取，並以封口膜密封後置於冰箱以  $4^\circ\text{C}$  保存，以待 IC 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 Peak Area 轉換成溶液 ppb 型式，而溶液  $\text{ppb} = \mu\text{g/L}$ ，故將萃取液的體積乘上，即可轉換成  $\mu\text{g}$ ，將  $\mu\text{g}$  除上採樣器流量及採樣時間，便可得出表示單位為  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  粒狀污染物之濃度。

$$C_{\text{water, } PM_{0.1}} \times l = C_{\text{air, } PM_{0.1}} \times V \times t \quad (3.5)$$

$$C_{\text{air, } PM_{0.1}} = \frac{C_{\text{water, } PM_{0.1}}}{V \times t} = \frac{m_{PM_{0.1}}}{V \times t} \quad (3.6)$$

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

### 3.3.4 樣品分析管制圖

本研究微粒的化學成份分析包括：元素、OC、EC、PAHs 及離子等皆需建立管制圖，以查驗分析結果的正確性。

### 重複樣品分析

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

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad (3.7)$$

RPD(%): 相對差異百分比

$X_1$ : 第一次樣品濃度(ppb)

$X_2$ ：重覆分析樣品濃度(ppb)

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

$$\overline{RPD} = \frac{\sum_{i=1}^n RPD_i}{n} \quad (3.8)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (RPD_i - \overline{RPD})^2 / n - 1} \quad (3.9)$$

$\overline{RPD}$ ：重複樣品相對差異百分比之平均值(%)

RPDi：個別重複樣品之相對差異百分比

n：測定值數目

S：標準偏差

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

$$UCL : \overline{RPD} + 3S \quad (3.10)$$

$$UWL : \overline{RPD} + 2S \quad (3.11)$$

$$LCL : 0 \quad (3.12)$$

### 查核樣品分析

查核樣品是為同一濃度而不同來源之標準品，所配製成的樣品，於每批次樣品檢驗時，應同時執行查核樣品之驗，查核樣品一般均選用固定濃度，如若檢驗以盲樣型式來執行，則其濃度應介於當初評估管制範圍之查核樣品濃度的 80%~120% 之間。在此範圍內，管範圍才不至於有太大的變化。本期實驗進行 8 次查核分析值所繪製成管製圖，依下式計算測定值之平均值  $\overline{X}$  及標準偏差 S。

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

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

$X_i$  = 查核樣品之個別測定值

$\bar{X}$  = 查核樣品測定值之平均值

n = 測定值數目

S = 標準偏差

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

$$UCL : \bar{X} + 3S \quad (3.15)$$

$$UWL : \bar{X} + 2S \quad (3.16)$$

$$LCL : \bar{X} - 3S \quad (3.17)$$

$$LWL : \bar{X} - 2S \quad (3.18)$$

### 3.4 奈米物質量測分析技術與暴露評估最新資訊整理文件

研究顯示車輛的排放是都會區大氣細微粒( $PM_{2.5}$ )及超細微粒( $PM_{0.1}$ )的大部分貢獻來源(Cass et al., 2000; Schauer et al., 1996)，而有毒有機物如 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)、元素碳、金屬物及硫酸與硝酸鹽等通常為這些細小微粒的主要成分，這些對人體有害的成分會隨著微粒經呼吸系統進入肺泡的氣體交換區，進而造成身體嚴重的危害(Donaldson et al., 2002; Ntziachristos et al., 2007; Oberdörster et al., 2005)，因此正確的量測出人體暴露這些有害物質的濃度相當重要。

當前國際上已開發出即時的微粒粒徑及成分分析儀器，如 AMS 及 ATOFMS 等。目前這些儀器對粒徑小於 30-70 nm 微粒的解析度尚不是很高，但學者及儀器商正持續積極改善此問題，相信將來幾年內必能有所突破。這兩儀器在大氣次微米及 30~100 或 70~100 nm 奈米微粒的量測及特性分析相關研究的成果很豐富，本研究將就這些最新的發表做整理，並進行討論。

歐盟 5 (2009~2014) 及 6 (2014~) 期規定嚴格的新車 PM 排放標準來保護民眾的健康，除保持原有管制柴油車的 PM 排放量(比 4 期削減 80%)，也開始管制汽油車的 PM 排放(與柴油車相同)，對柴油車所排放  $PM_{2.5}$  的微粒數目濃度也進一步管制，以因應 PM 濃度過低，導致秤重無法定量的問題。由於車輛排氣中的微粒很多屬半揮發性的成分，且排氣中的有機氣體污染物也會導致採樣上的誤差，因此本研究將就收集到的最新新聞做整理，探討如何正確的定性及定量車輛排放微粒。

另外本研究以 ICON virtual journal 網站 (<http://icon.rice.edu/SearchAll.cfm>) 搜尋 2009-2010 年以 "environmental nanoparticle characterization" 為關鍵字的相關文章，發現與環境奈米微粒特性量測較有直接相關者有多篇。其中 Meissner 等人(2010) 發展一個在生理介質溶液中均勻分散碳化鎢粉體的方法，並發現在介質中若無蛋白質存在時，微粒容易聚集，而影響奈米物質毒性測試結果。Hasselöv 等人(2008)

回顧奈米物質的分析及特徵化的方法，比較不同測量方法對尺寸的量度(如長度、半徑、長寬比等)及分佈平均值之差異，並討論電子顯微鏡及原子力顯微鏡對影像、形貌及微粒變化過程研究之優點，及粒數統計和樣品裝備的限制。環境中的奈米微粒的分析十分困難，其中尤於水中、污泥中及土壤中的奈米微粒為最。Tiede 等人(2009)結合水力層析儀(5~300nm)及 ICP-MS 發展一個含金屬成份的環境奈米微粒樣本的方法，並用於注入了奈米銀的污泥樣本分析，結果發現一部份的奈米銀微粒在污泥的上清液中以單一奈米微粒存在，可有效了解奈米物質的宿命。Tiede et al. (2009)利用濕式掃描電子顯微鏡(Wet, SEM, Wet scanning electron microscopy)結合能量分散式 X-光分析儀(EDS, energy dispersive X-ray spectroscopy)觀察並分析水體、土壤懸浮液中的金屬和金屬氧化物奈米微粒(Au, TiO<sub>2</sub>, ZnO 及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，研究結果並與傳統的 SEM 影像分析作比較。本 Wet SEM 提供了工程奈米微粒宿命及行為研究的一個有效工具。



## 第四章 結果與討論

本章內容包括毒性測試平台開發的結果與討論、奈米微粒採樣設備的改進及開發、各奈米源的採樣研究結果及環境中奈米物質的量測、分析及暴露研究的方法的最新資訊回顧等。

### 4.1 奈米微粒細胞毒性測試平台開發

#### 4.1.1 奈米銀的產生及液相濃縮系統

本研究建立的即時奈米微粒細胞毒性篩選平台的奈米微粒來源及產生的方法主要有兩種：(1) 蒸發-核凝方法及(2)大氣微粒。目前利用蒸發-核凝方法產生的微粒有奈米銀及氯化鈉，其中氯化鈉是用於協助確認本 WNS 系統收集並濃縮奈米微粒的正確性。

蒸發-核凝產生的多徑奈米銀被導入靜電篩徑器產生單徑微粒，或不通過篩徑器維持微粒呈多徑分布，篩選後的單徑微粒的濃度很低，因此目前僅考慮以多徑微粒進行細胞毒性測試。多徑的奈米銀以本團隊開發的濕式奈米微粒靜電採樣器 WNS 收集，WNS 的液相迴流系統可濃縮所採集的奈米微粒。最後利用掃描式微粒電動度分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, Model 3936, TSI Inc., MN, USA)量測 WNS 上游及下游奈米銀的粒徑分布，計算被收集在 WNS 中奈米銀的質量，並利用理論計算及 ICP-MS 定量，了解循環系統的微粒損失量。

圖 4.1 為 SMPS 所測得 WNS 上游及下游奈米銀的粒徑分布，微粒的數目中間粒徑為 46 nm，質量中間粒徑約為 100 nm。由圖可見 WNS 對粒徑 10-200 nm 奈米銀的收集效率很高，幾乎達 100%。圖中的 error bar 為連續 10 小時量測所得到的平均，由於 error bar 相當的小，說明本研究所產生的奈米銀粒徑分佈及濃度相當的穩定。

由於 SMPS 量測的是被 WNS 收集的奈米銀的數目濃度，欲定量細胞之毒性需有質量濃度的數據(或是表面積濃度，將來需進一步探討)，而微粒密度為轉換數目濃度為質量濃度最重要的參數。根據 Weon et al. (2009)的研究，本研究所產生的奈米銀為團聚(agglomerates)的形貌，如圖 4.2 所示。圖中為 Weon et al. (2009)利用 TEM (Transmission Electro Microscopy) 分析數百顆電動度粒徑 80 nm 奈米銀所得到其典型的形貌(左圖)，由圖可見電動度 80 nm 的銀微粒是由數十顆粒徑為 5-20 nm 且近乎圓球的奈米銀顆粒所組成，平均粒徑為 13.8 nm(右圖)。此外他們也觀察並分析了電動度粒徑 120 及 150 nm 的奈米銀，發現原始顆粒的平均粒徑也接近 13.8 nm，與 80 nm 微粒差異之處為組成顆粒的數量。組成電動度粒徑 80、120 及 150 nm 奈米銀的原始顆粒數目分別約為 30、100 及 200，根據此結果，我們可算出其有效密度( $\rho_{eff}$ )分別為：1.83、1.60 及 1.64 g/cm<sup>3</sup>。由於目前尚無小於 80 nm 電動度的奈米銀的聚集顆粒數數據，而本研究所產生之奈米銀的數目中間粒徑約為 50 nm，其應有比 1.83 稍大的密度，所以本研究推測所產生的多徑奈米銀的平均有效密度為 2.0 g/cm<sup>3</sup>。為進一步確認奈米銀的密度，本研究將 WNS 替換成一個濾紙採樣器，利用秤重方法及公式(4.1)決定奈米銀之密度，濾紙樣本也可進行 ICP-MS 分析，確認銀的回收率。

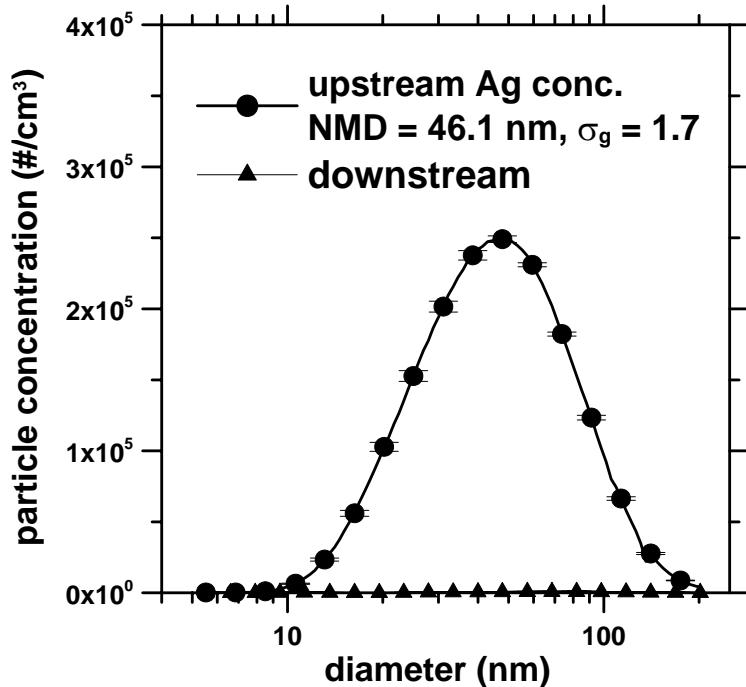


圖 4.1 WNS 上游及下游奈米銀的粒徑分布。

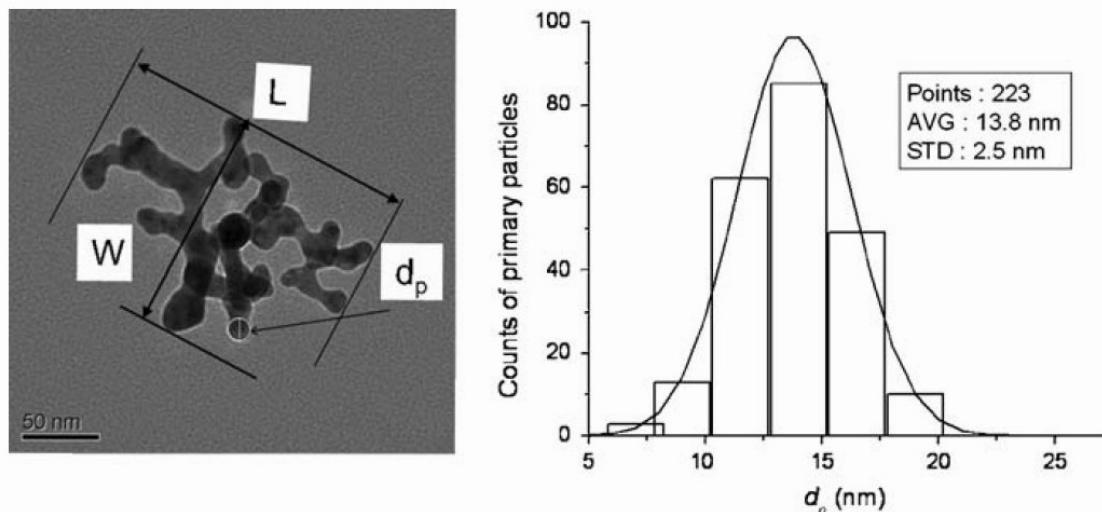


圖 4.2 電動度 80 nm 的銀微粒之形貌(左)及原始顆粒之粒徑分佈(右) (Weon et al., 2009)。

得到奈米銀的密度之後，WNS 收集的奈米銀質量濃度(C)可由下式求出：

$$C = \frac{C_M \cdot Q_s \cdot t}{V}, \quad C_M = \sum \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot N \cdot \rho_{eff} \cdot \eta \quad (4.1)$$

其中為  $C_M$  為通過 WNS 所有粒徑( $d_p$ )奈米銀的質量( $\mu\text{g}$ )， $Q_s$  為 WNS 的氣膠採樣流

量(L/min)，t 為採樣及濃縮的總時間(s)，V 為濃縮液的總體積(mL)，N、 $\eta$  及  $\rho_{\text{eff}}$  分別為某粒徑微粒的數目濃度(#/ $\text{cm}^3$ )、某粒徑微粒被 WNS 收集的效率(%)及微粒有效密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

圖 4.3 與 4.4 為本研究所製備奈米銀微粒分別以 PBS 與 DI water 作為 WNS 循環液的 TEM 照片。比較圖 4.4 與 4.5 可發現奈米銀微粒在 DI water 內聚集之情形遠比在 PBS 中嚴重，因此在利用 WNS 採及奈米銀微粒時，使用 PBS 溶液當作循環液較好。

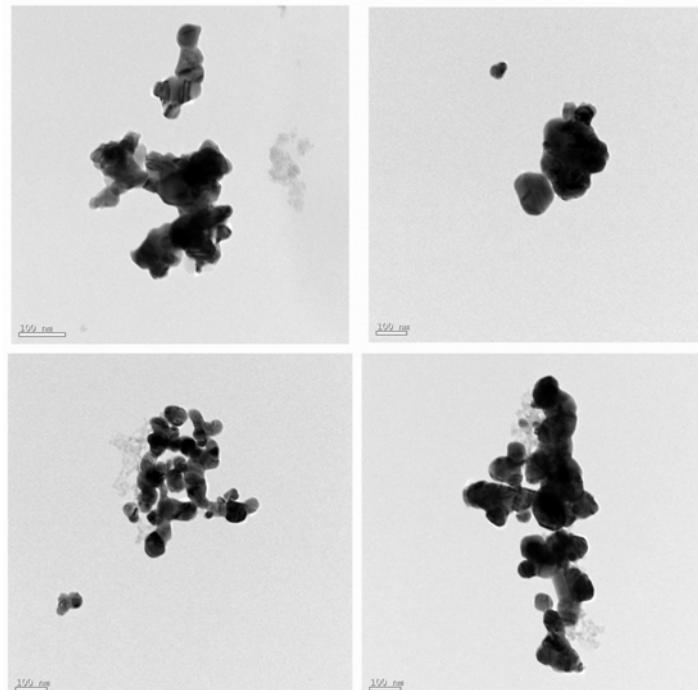


圖 4.3 奈米銀微粒在磷酸緩衝生理食鹽水(PBS)之分散情形。

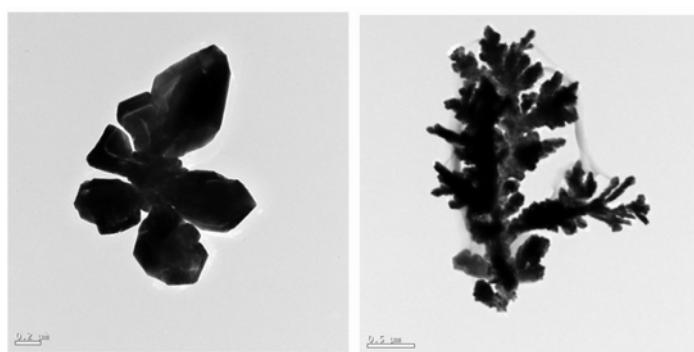


圖 4.4 奈米銀微粒在 DI water 之分散情形(左圖比例尺為 200 nm，右圖為 500 nm)。

圖 4.5 為收集奈米銀的濾紙分別放入 DI water、PBS、PBS+7.5%BSA 溶液中，以超因波震盪萃取之方法將奈米銀微粒萃取製溶液中，並立即使用 DLS 測溶液中之粒徑分佈。由圖可見溶在 PBS 的奈米銀的粒徑分佈與氣相時的分佈相近，而 PBS+7.5%BSA 因 BSA 本身在 PBS 中也會有微粒的生成，所以不易觀測出奈米銀

的存在。

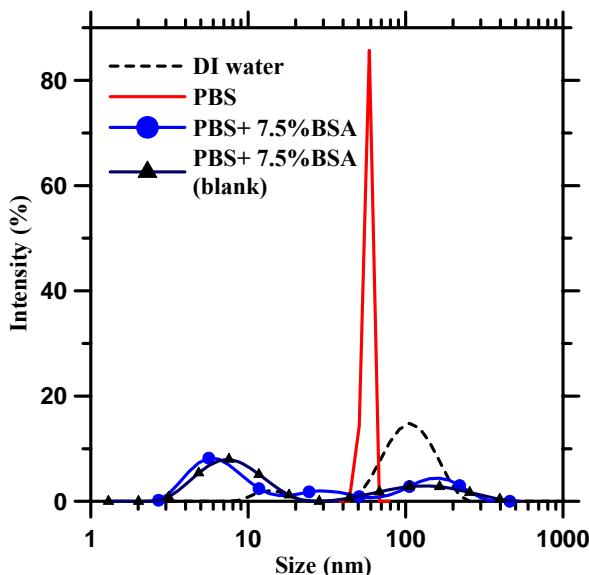


圖 4.5 收集奈米銀的濾紙分別放入 DI water、PBS、PBS+7.5%BSA 溶液中，以超因波震盪萃取後使用 DLS 測溶液中之粒徑分佈。

圖 4.6 為奈米銀在 DI 水與 PBS 存放達 15 及 30 天後的粒徑變化，由圖可見當奈米銀在 DI 水中達 15 天，尖峰粒徑從原始的 50 nm 提高到約 130 nm，30 天後則完全團聚成微米級銀微粒；而在 PBS 中 15 天，粒徑變化不大，但 30 天後粒徑也增大至 200 nm 以上，顯示如要以 PBS 作為奈米銀的溶劑並作後續的細胞毒性，須在樣本製備後的 2 星期內進行。

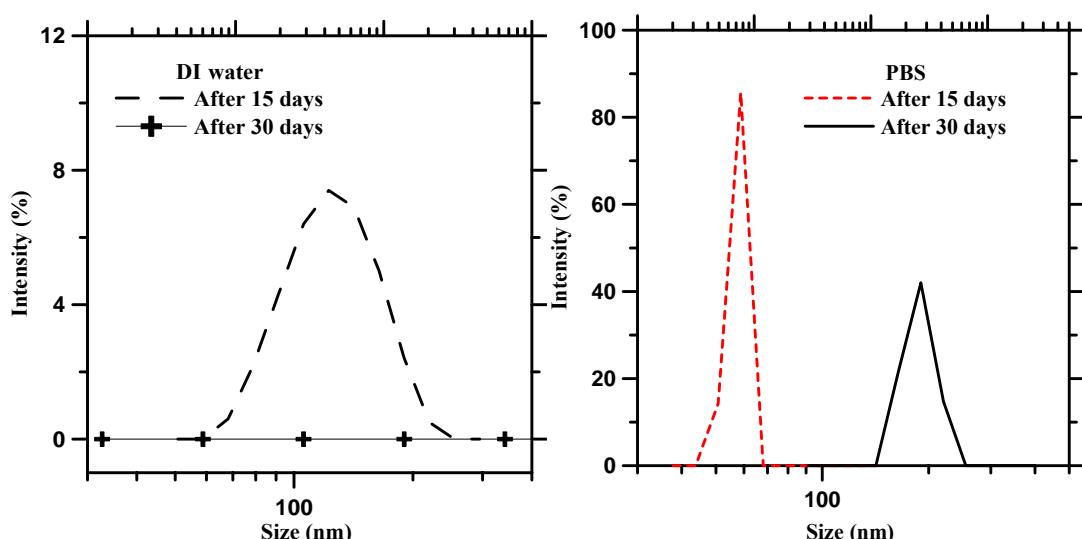


圖 4.6 奈米銀在 DI 水與 PBS 存放達 15 及 30 天後的粒徑變化。

圖 4.7 左圖為本研究所產生奈米銀微粒以 WNS 循環液為 60 ppm SDS (sodium

dodecyl sulfate)的 TEM 照片，由圖可見銀微粒型貌與圖 4.2 中 Weon et al. (2009) 所產生的奈米銀相似，原始粒徑也一致，約為 10-15 nm。本研究為使產生的奈米銀可較穩定的收集在液相介質，在確認最高的 SDS 濃度不會造成細胞毒性的前提下，也以添加 SDS 的液體樣本測試細胞的毒性。圖 4.7 右圖為以 SEM 觀測較大範圍的微粒在 SDS 溶液中的分布情形，由圖可見分布相當均勻，顯示微粒穩定的分散在 SDS 溶液中。圖 4.8 為以 DLS 觀測奈米銀在 SDS 中的粒徑分布及質譜分析，由圖可見微粒的粒徑分布與圖 4.1 所示氣相時的分布相近，且微粒的主要成分为 Ag 無誤。圖 4.9 顯示當使用 SDS，奈米銀在 60 天後依然可呈穩定的分散狀態。

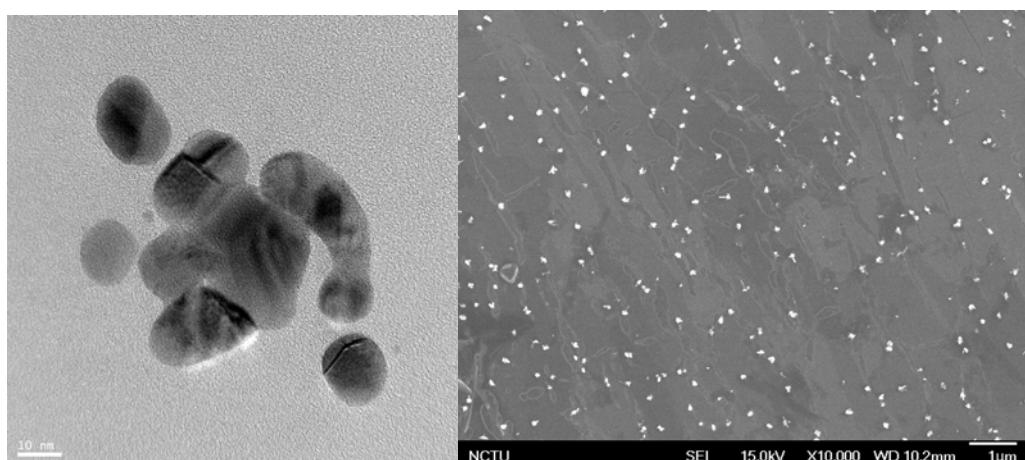


圖 4.7 本研究所產生 NMD 為 46.1 nm,  $\sigma_g=1.7$  奈米銀之 TEM(左)及 SEM(右)照片。

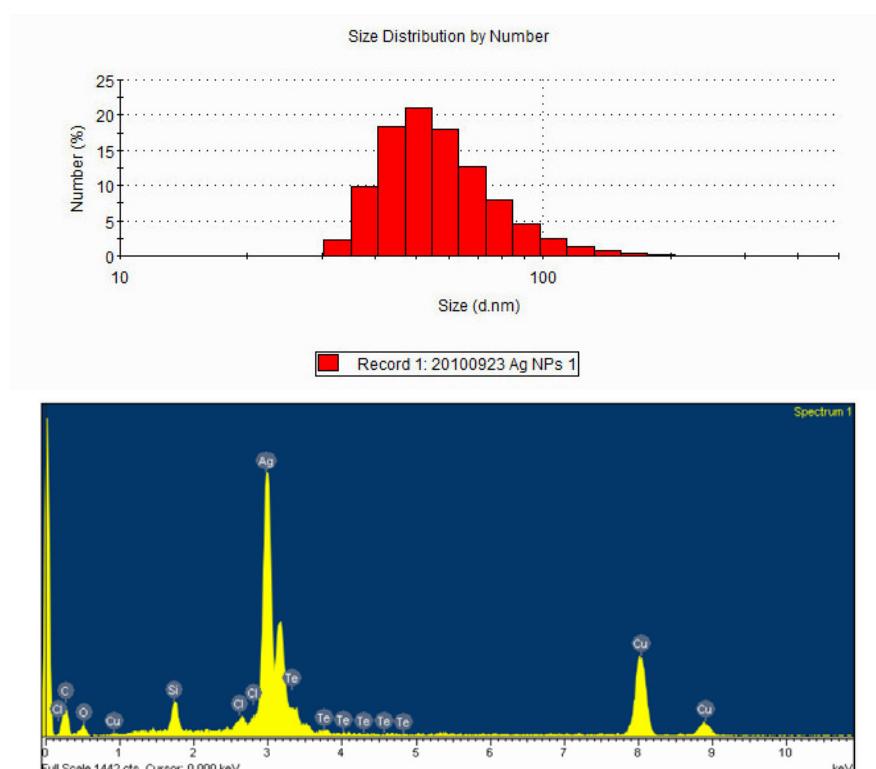


圖 4.8 以 DLS 觀測奈米銀在 SDS 中的粒徑分布(上)及光譜分析(下)。

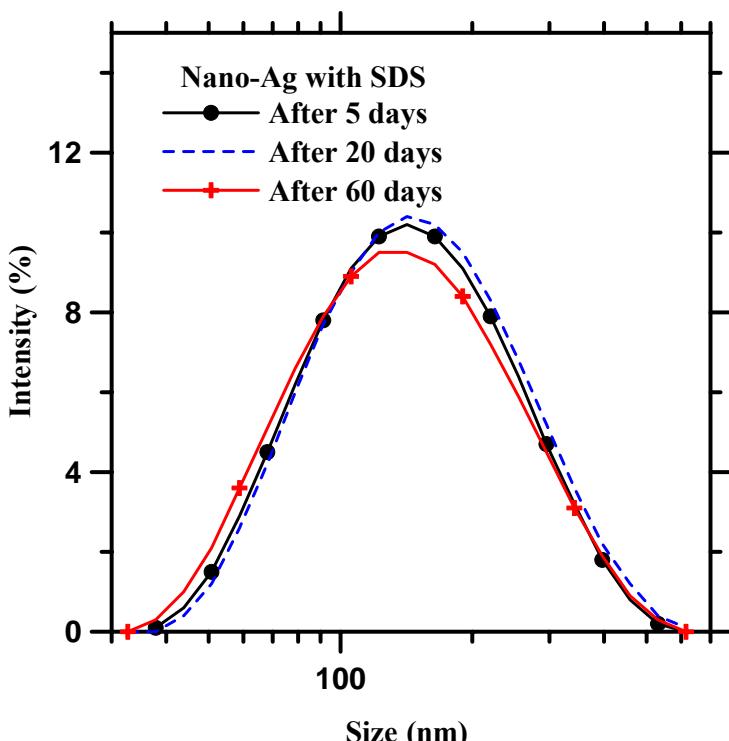


圖 4.9 奈米銀在 SDS 中存放 5, 20 及 60 天的粒徑分佈。

表 4.1 為濾紙匣採集奈米銀之質量與 ICP-Mass 定量結果之比較。由表可見 NMD 為 46-49 nm 的有效密度為  $1.7\text{-}2.1 \text{ g/cm}^3$ ，此與 Weon et al. (2009) 的發現一致。三次樣本的回收率都相當不錯，顯示利用 ICP-MS 定量本研究所產生的奈米銀很正確。

表 4.1 濾紙匣採集奈米銀之質量濃度與 ICP-Mass 定量結果之比較。

	Mass conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NMD	MMD	time (min)	Q (lpm)	filter weight ( $\mu\text{g}$ )	expected effective density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	R, %
#1	6091.57	49	97	30	3	471.00	1.72	113
#2	5751.51	47	98	20	3	298.80	1.73	104
#3	5460.82	46	98	10	3	171.20	2.10	102

本研究也產生氯化鈉微粒進行濾紙及 WNS 採樣，我們同樣先以秤重方法決定奈米氯化鈉的有效密度，再以此密度轉換 SMPS 測得的粒徑分布為質量濃度，得到的質量濃度可與以 IC 分析 WNS 中水樣中的鈉及氯離子的濃度相比，以確認 WNS 的採樣正確性。研究結果顯示 NMD 為 26-28 nm， $\sigma_g$  為 1.5 之氯化鈉分佈的有效密度約為  $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，IC 分析 WNS 水樣的回收率達 80-105%，此結果證明 WNS 實際可正確採集並濃縮奈米微粒於液相之中。

表 4.2 為濾紙匣採集奈米銀爾後使用不同萃取液的 ICP-MS 定量結果，結果發現除了去離子水的回收率有達 15-43%，另外以 PBS 及 PBS+7.5%BSA 的回收率都

很低，僅有 0.3-2.2%，推論因 PBS 中的氯離子對分析的干擾。雖然回收率不佳，但我們仍可進行細胞毒性試驗，銀微粒的濃度以 ICP/MS 分析出的結果為主。WNS 採樣奈米銀同樣有回收率不高的情形發生，並沒有如氯化鈉的回收率好，主要是因為微粒在循環過程中會發生損失，本研究根據理論計算，找出最佳的循環液體流量為 6 c.c./min，在此操作下，奈米銀的損失約為 40%，不過實際採得的奈米銀濃度仍以 ICP/MS 定量結果為準。結果發現回收率最佳只能達 10%左右，不過此濃度已足夠高進行細胞毒性的試驗。

表 4.2 濾紙匣採集奈米銀之質量濃度以不同水溶液超因波震盪萃取後以 ICP-Mass 定量結果之比較。

	solution	expect solution concentration ( $\mu\text{g/mL}$ )	Solution concentration ( $\mu\text{g/mL}$ )	R (%solution)
991013T2	PBS	6.47	0.14	2.23
991013T1	PBS	13.57	0.12	0.88
991102T1	PBS	7.20	0.02	0.31
991118T1	PBS	248.39	1	0.40
991013T3	DI water	3.62	1.55	42.86
991009T2	DI water	12.53	2.93	23.38
991102T3	DI water	6.54	1.00	15.21
991013T4	PBS+ 7.5%BSA	5.26	0.09	1.70
991009T3	PBS+ 7.5%BSA	15.08	0.09	0.61
991102T2	PBS+ 7.5%BSA	6.82	0.11	1.62

#### 4.1.2 電泳沉積實驗

本研究針對濃度 100  $\mu\text{g/mL}$  的奈米銀水溶液進行電泳沉積實驗，施加的電壓為 40V (電場強度 8000 V/m)，通電時間為 15 分鐘。實驗結束後取出上層液並以 ICP-Mass 分析，結果顯示上層液的奈米銀濃度為初始濃度的 20~50%，顯示大部份奈米銀確實往底板移動。根據公式(1.5)，上層液的奈米銀濃度應該降至初始濃度的 10%以下，本研究之後將透過更多的實驗以釐清實驗與理論差距的原因。

當本 Cell ESP 的施加電壓為 40 V，根據公式(1.2)，我們可求出隨上、下板的距離不同，Cell ESP 的電場強度及奈米銀電泳速度的變化( $\text{pH}=6.5, \xi=-23 \text{ mV}$ )，結果如圖 4.10 所示。由圖可見在 40 V 電壓下，本 Cell ESP 中奈米銀的電泳速度約為 0.3-0.7 cm/min，因此理論上僅需數分鐘，水溶液中的奈米銀就可大部份沉降在底板的細胞表面。

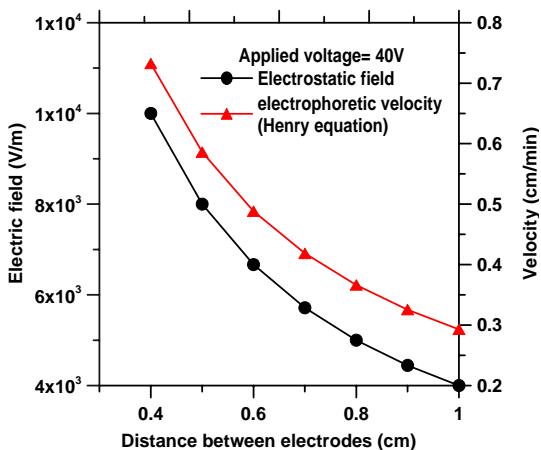


圖 4.10 極板不同距離時 Cell ESP 的電場強度及奈米銀電泳速度的變化。

圖 4.4 為本研究所設計之 Cell ESP 在操作電壓為 40V 不同極板距離，不鏽鋼底板隨時間可收集奈米銀重量的變化(公式 1.5)。圖中同時比較當考慮水溶液中奈米銀濃度不隨時間減少或會隨時間而減少，奈米銀沉積量的變化，奈米銀濃度隨時間的變化是根據質量守衡所推導，如下：

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{vA}{\nabla} t\right) \quad (4.2)$$

其中  $\nabla$  為 Cell ESP 中水溶液的體積。在本研究中，水溶液的體積為 well 的底面積成上兩不鏽鋼板的距離，因此當間距為 1.0 cm 時( $2.2*2.2*\pi/4*1.0 = 3.8 \text{ cm}^3$ )，水溶液的體積為 0.5 cm 時( $1.9 \text{ cm}^3$ )的兩倍。由圖 4.11 可見，奈米銀的沉積重量在數分鐘內可達 100  $\mu\text{g}$  以上，其中又以電場強度最大(電極間距最小)的操作條件下可得到的沉積量最高(粗實線)。當考量奈米銀濃度的衰減，沉積量的增加則明顯隨時間增加而趨緩，主要是因為水溶液中實際的總奈米銀質量不高，溶液中奈米銀濃度明顯降低所致，以  $L=1 \text{ cm}$  為例，總奈米銀僅約有  $200 \mu\text{g/mL}*3.8 \text{ mL}=760 \mu\text{g}$ ，因此隨著沉積的進行，實際奈米銀的沉積產率下降是合理的。

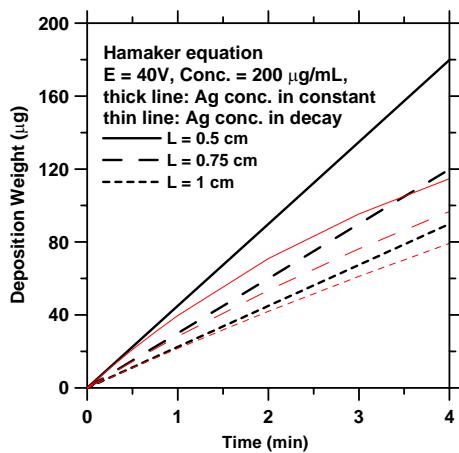


圖 4.11 本研究之 Cell ESP 在操作電壓為 40V 時，不鏽鋼底板隨時間可收集奈米銀的重量。

根據以上的討論，證實理論上利用本研究所設計之 Cell ESP 來沉積奈米銀或其它工程奈米微粒在 Cell ESP 的不鏽鋼底板上是可能的，爾後須再確認細胞是否可正常的貼附培養在不鏽鋼底板，以利進行細胞毒性的測試。

#### 4.1.3 奈米銀細胞毒性測試結果

在奈米對對細胞株毒性測試實驗中，選用之細胞株為 NIH，NIH 細胞為老鼠胚胎纖維細胞，在另一計畫”即時檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性篩選平台”中，奈米銀粉末作為細胞毒性測試之結果中，以 NIH 細胞對奈米銀微粒較為敏感 (sensitive)，因此在本測試同樣選用 NIH 細胞以 WNS 採集之奈米銀微粒進行細胞毒性測試。實驗方法為先將細胞株種到細胞連續及即時生長分析儀之 E-plate 的 well 裡，等細胞株生長到一定數量時(約 24 小時)，將 plate 拿出，取出培養液(含 SDS 60 ppm、PBS 及 PBS+7.5%BSA)再加入含奈米銀微粒之溶液，之後使用 cell ESP 施加電壓，施加之電壓為 40V，通電時間為 15 分鐘。通電後將液體取出並再加入培養液，接著將 well 放回細胞連續及即時生長分析儀內繼續觀察細胞的生長情形，以上將 cell 移出並進行通電再裝回細胞生長儀供需花費約 1 個小時。圖 4.12 為 NIH 細胞控制組(僅添加培養基)及加入 60 ppm SDS 不含與含銀微粒(20 µg/mL)的毒性測試結果，而表 4.3 為使用溶液之資料。圖 4.12 中的粗線為有施加電壓，細線則無。圖中控制組的數據顯示細胞再送回成長儀後的開始細胞指數雖有下降，但隨著時間的增加而加大，且無論有或無施加電場細胞都持續成長，說明施加電壓所產生的能量並不會造成細胞額外的毒性。另從含 SDS 的樣本數據可推論 60 ppm 的 SDS 已經造成細胞的毒性，所以往後如要利用 SDS 作為液相的分散劑需考慮使用更低的濃度，或是不採樣 SDS。

表 4.3 為使用溶液之資料。

	製備方法	Solution	Zeta potential (mV)	Nano-Ag (µg/mL)
991126WNS1	WNS	SDS 60 ppm	-60	20
991126WNS2	WNS	PBS+7.5%BSA	-15.5	0.12
991026WNS2	WNS	PBS	-8.89	0.08

圖 4.13 為以 WNS 採集之奈米銀微粒對細胞毒性測試之結果，其中在製備時在 DI water 內加入 SDS (6 µg/mL)，左圖為總實驗時間的毒性變化，共為 87 小時，右圖為左圖中將 20~87 小時之數據取出。結果顯示未加奈米銀的 SDS 不論有或無加電場，一開始細胞可繼續成長，而無加電場的奈米銀也可成長，但在施下電場下，細胞直接反應出毒性，顯示施加電場增加微粒與細胞的接觸，提高了毒性，值得注意的是奈米銀的濃度僅有 2 PPM，即有很強的毒性。

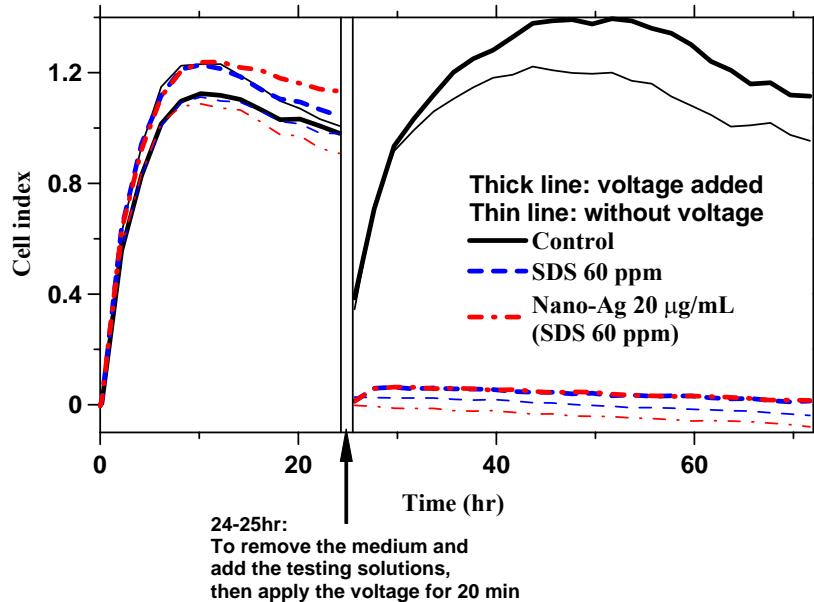


圖 4.12 以 WNS 採集及以濾紙震盪萃取之奈米銀微粒對細胞毒性測試之結果。

圖 4.13 為奈米銀分散在不同介質，包括 SDS 60 ppm、PBS 及 PBS+7.5%BSA 等的細胞毒性比較。由圖可見分散在 PBS+7.5%BSA 中的奈米銀無論有或無施加電場，細胞生長的情形與控制組相似，顯示此奈米銀溶液無明顯的毒性，可能與介質中的奈米銀濃度不高有關( $0.1\text{ }\mu\text{g/ml}$ )，將來可嘗試同樣使用 PBS+7.5%BSA 作為液相介質，並提高奈米銀濃度來定量奈米銀對 NIH 細胞的毒性反應劑量。本研究另使用 PBS 作為介質的樣本顯示細胞在無施加電場的低濃度 PBS 奈米銀中( $0.1\text{ }\mu\text{g/ml}$ )有明顯的毒性反應，推測可能與奈米銀在 PBS 中較其它兩種溶液容易團聚成較大粒徑的銀微粒，進而與底部的細胞接觸而產生毒性反應，此現象在施加電壓後更加的明顯，當使用 cell ESP 施加電壓於 PBS 樣本時，細胞完全無生長現象。以上毒性試驗的結果須有更多的重複試驗及不同奈米濃度實驗來進一步作驗證。

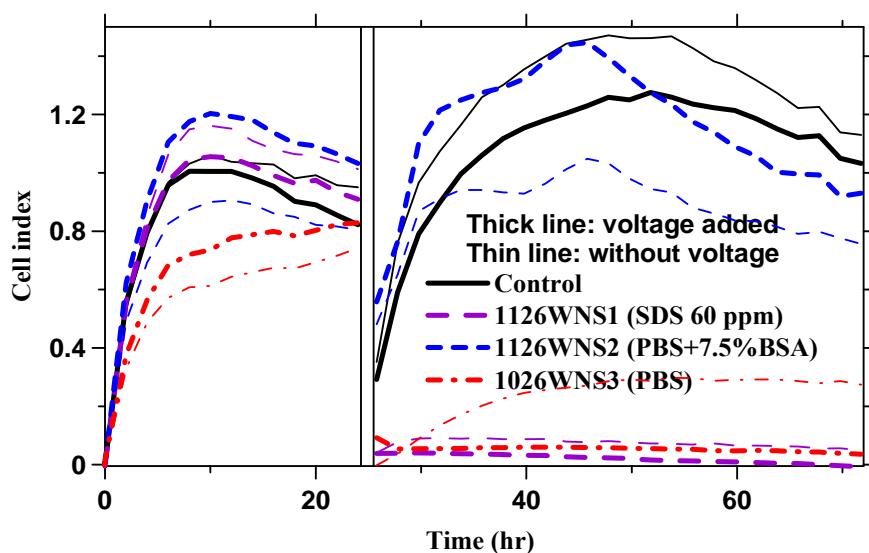


圖 4.13 奈米銀以 WNS 採集並分散在不同液體的細胞毒性比較。

### 奈米銀對海洋發光菌的毒性試驗

過去的文獻中有關於奈米銀顆粒的環境生物毒性數據仍然相當有限，表 4.4 為目前的奈米銀顆粒數據，由於不同的學者所使用的奈米銀的來源不同，缺乏統一的比較基準，目前已知奈米級的顆粒在不同的粒徑下會有不同的毒理機制表現，固一些研究會使用分散劑或是穩定劑來製備小粒徑的奈米微粒，然而加入分散劑或是穩定劑的奈米銀溶液是否造成其毒性機制的改變未得而知，而本次實驗所選用的奈米銀溶液為不含有溶劑的去離子水，可以避免其他物質的干擾，不過仍有粒徑上的限制有待克服。

Microtox 是以海洋發光菌 *Vibrio fischeri* 的螢光強度抑制率做為反應終點，反應時間僅 15 分鐘的急毒性實驗方法，自 1990 年代此法發展至今已成為相當重要的快速生物毒性篩選方法，除了快速的優點之外，Microtox 具有較高的敏感性、可定量的結果、以及良好的重複性，然而對於其他生物的特定毒性關係(例如殺蟲劑對節肢動物、殺草劑對於藻類的抑制等)則無法偵測出來，所以其它的物種測試結果輔助 Microtox 的結果也是相當重要(Brack, 2003)。

表 4.4 各物種對奈米銀的 Median L(E)50 value (Kahru and Dubourguier, 2009)。

試驗物種	奈米銀(mg/L)
Crustaceans	0.04
Bacteria	7.6*
Algae	0.23
Fish	7.1
Ciliates	39.0
Nematodes	Not found
Yeast	Not found

\*：細菌的奈米銀毒性試驗共有五筆數據

初步結果為粒徑(約 40)奈米銀顆粒具有與銀離子相當的毒性表現，甚至比銀離子造成的抑制率略高，其劑量反應關係如圖 4.14 所示，奈米銀顆粒的 EC50=0.172 mg/L，銀離子( $\text{Ag}^+$ , as  $\text{AgNO}_3$ )的 EC50=0.47 mg/L (Rosen et al., 2008)，屬於極毒性(Extremely toxic)，有進一步探討的價值；另外比較文獻中 Microtox® 對另外一種海洋發光菌 *Photobacterium phosphoreum* 的毒性數據後發現比研究群使用的 *Vibrio fischeri* 有更高的敏感性，30 奈米的銀顆粒 EC50 值為 0.045mg/L (Barrena and Casals, 2009)，此結果除了顯示不同物種之間的敏感性差異之外，也說明了不同粒徑的奈米顆粒有著不同的毒理機制。

未來將未加入奈米銀顆粒的粒徑變化做為實驗條件，觀察粒徑等級對於海洋發光菌以及文獻中對於奈米銀顆粒相對敏感性更高的藻類試驗做比較(Kahru and Dubourguier, 2009)，參考過去奈米銀已有相關使用粒徑做為變數的研究經驗(Choi and Hu, 2008)，研究奈米銀粒子的粒徑分佈對月芽藻或是海洋發光菌的定量結構關係(quantitative-structure-activity-relationship, QSAR)。

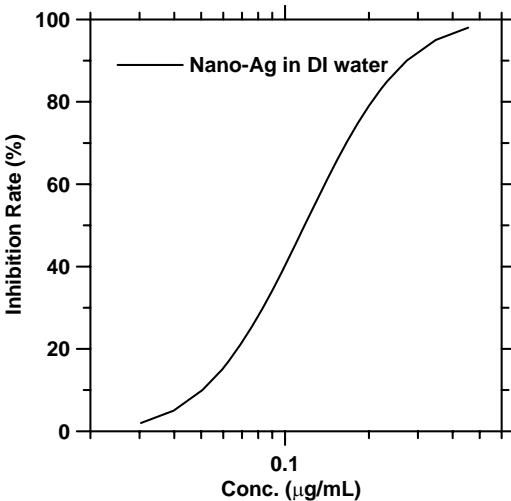


圖 4.14 奈米銀顆粒對 Microtox®的發光反應抑制劑量-反應關係圖。

## 4.2 大氣相對濕度對 MOUDI 採集奈米微粒的影響

本研究的大氣奈米微粒的採樣器是採用最多學者使用的 MOUDI，然而 MOUDI 中微粒的彈跳往往伴隨著採樣過程中發生，而學者研究發現相對溼度是影響微粒發生彈跳的主因，因此本研究認為須先研究相對濕度與彈跳的關係並減少彈跳，才能正確的取得微粒樣本，尤其是濃度相對較低的  $\text{PM}_{0.1}$ 。

### 4.2.1 MOUDI 中微粒彈跳對微粒質量分布的影響

圖 4.15 為本濕度控制系統設定不同目標溼度時實際相對濕度隨時間的變化。圖中僅呈現 30 分鐘內的數據，而標準偏差是取 5-30 分鐘的平均所得，每一筆測試數據顯示 30 分鐘後至 24 小時的相對濕度變化則更加小且穩定。從圖可見，在 5 分鐘內本系統即可將氣流的 RH 調理完成。

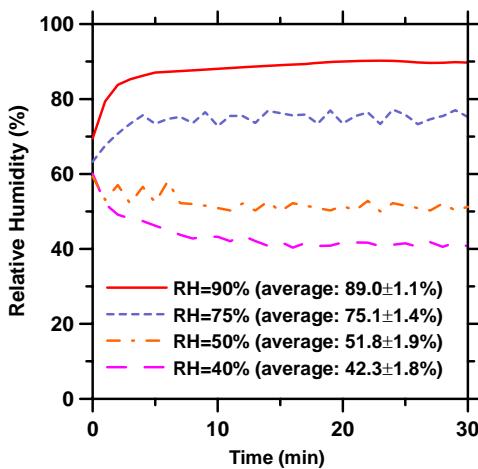


圖 4.15 濕度控制系統設定與實際測得 RH 隨時間的變化。

本研究發現 MOUDI 加裝溼度調理器在其上游，在操作流量 30 L/min 下，粒徑  $2.5 \mu\text{m}$  以下微粒的損失小於 5%，不過  $\text{PM}_{5.6-10}$  及  $\text{PM}_{2.5-5.6}$  的損失則有 20.9 and

5.3%。平均  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  及  $PM_{0.1}$  在調理器中損失僅分別為 10%、5% 及 5%，當通過調理器的流量為 60 L/min 時(下游同時接兩台 MOUDI)，預期損失會更少，因此本研究所開發的溼度控制系統(圖 3.2)確實可以用來研究不同相對濕度下，MOUDI 使用不同衝擊基質時的微粒彈跳情形。

圖 4.16 比較在相對濕度 25, 50 及 75% 下 MOUDI 1 (M1 塗敷矽油鋁箔)與 MOUDI 2 (M2 無塗敷矽油鋁箔)或 MOUDI 3 (M3 無塗敷鐵氟龍)所得到的質量中間氣動直徑(MMAD)與微粒質量濃度分布。此三個測試的相對濕度包含了低(25%)、中等(50%)及濕(75%)的濕度狀況。從圖可見在相對濕度 50 及 75% 時，M2 與 M3 都有與 M1 相近的累積及粗微粒模式的 MMAD。然而當 RH=25%，因為較大顆的微粒彈跳至收集較小微粒的階層，所以 M2 及 M3 質量濃度曲線發生往小粒徑偏移的情形，其累積及粗微粒模式的 MMAD 分別比 M1 小 9-12% (M2) 及 6-9% (M3)。

另外實驗發現 M1 比 M2 及 M3 多採集了  $PM_{2.5-10}$  質量在 RHs=25 及 50%。在 RH=25% 時 M2 及 M3 分別少採集  $PM_{2.5-10}$  達 22.5 及 14.2%；而 RH=50% 時，分別少採集 11.0 及 10.2%。由此發現在相同的低 RH 下，使用無塗敷矽油鋁箔的 MOUDI (M2) 比使用鐵氟龍濾紙(M3)更會發生微粒彈跳。

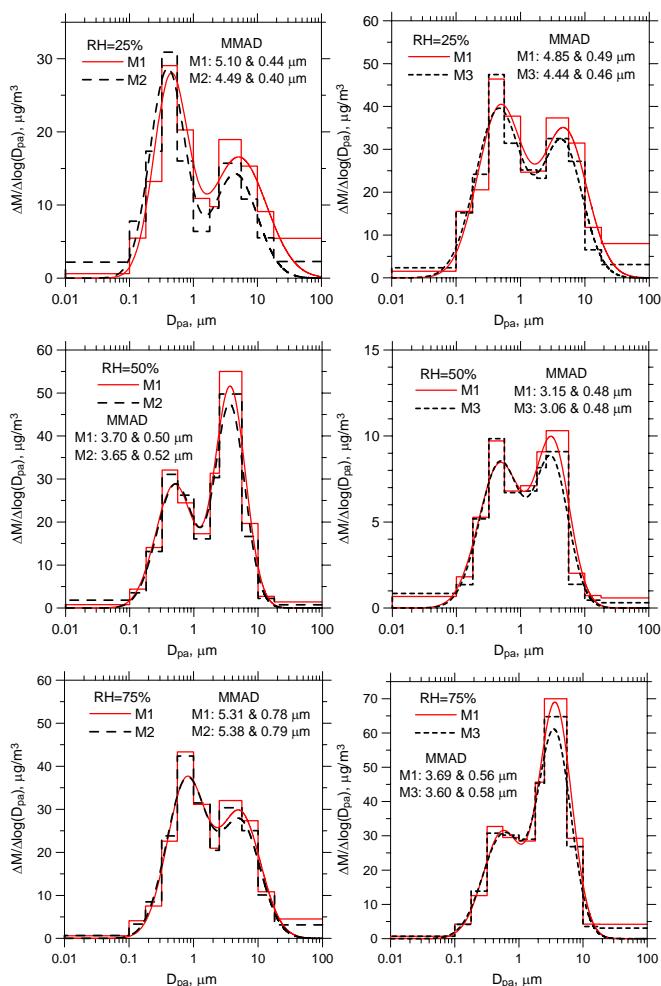


圖 4.16 比較在相對濕度 25, 50 及 75% 下 M1 與 M2 或 M3 所得到的質量中間氣動直徑(MMAD)與微粒質量濃度分布。

圖 4.17 比較在不同 RH 下 M2 及 M3 所測 PM 質量濃度比上 M1 所測的值。PM<sub>0.1</sub> 與 PM<sub>10</sub> 比值的線性迴歸也呈現在圖中。從圖可見在高的 RH 75-98%，M2 及 M3 所有的 PMs 與 M1 的比值都接近 1。驚訝的是當 RH 從 75 降至 10 或 20%，M2 與 M3 的 PM<sub>2.5</sub> 比上 M1 的 PM<sub>2.5</sub> 都幾乎為 1，不過在此低 RH 下，PM<sub>10</sub> 的比值則分別下降至~0.75 及~0.8，這是因為低 RH 下粗微粒的損失所造成。雖然在低 RH 時 M2 與 M3 都採集與 M1 相近的 PM<sub>2.5</sub>，不過從圖 4.6 可看出整個粒徑分佈已經發生嚴重的偏移，這是因為細微粒發生彈跳時並不會損失在 MOUDI 的內壁，而是跳至下面的階層而被收集。

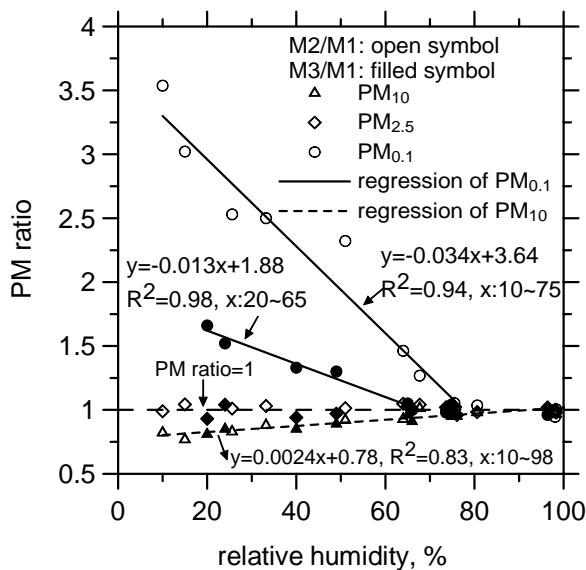


圖 4.17 比較在不同 RH 下 M2 及 M3 所測 PM 質量濃度比上 M1 所測的值。

#### 4.2.2 MOUDI 中微粒彈跳對 PM<sub>0.1</sub> 濃度的影響

共 40 筆彈跳測試的實驗結果顯示 M1 的平均 PM<sub>0.1</sub> 濃度為  $0.8 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{average} \pm \text{standard deviation}$ )，此結果與 Cass 等人在加州都會區採樣的結果相近 (Cass et al., 2000)，此外 M1 的 PM<sub>0.1</sub> 濃度也與轉換 SMPS 數目濃度為質量濃度的結果相近，因此 M1 可作為 PM<sub>0.1</sub> 的參考濃度來定量彈跳效應對 M2 及 M3 採集 PM<sub>0.1</sub> 的誤差。

我們發現 M2 及 M3 在 RH=75% 時兩者都採集與 M1 相近的 PM<sub>0.1</sub> 濃度(圖 4.17)，但是在 RH=25 及 50%，從 MOUDI 第 8 及 9 階彈跳至終端濾紙造成 M2 及 M3 高估 PM<sub>0.1</sub> 至少達 30%。M3 在 RH=25% 時高估 PM<sub>0.1</sub> 約 55% 與 Vasilious et al. (1999) 的實驗結果相近。在 RH=25% 微粒也會從 MOUDI 的 4-6 階彈跳至 7-9 階及終端濾紙(圖 4.16)。在 RH=25 或 50% 時，M3 (鐵氟龍濾紙)比 M2 (無塗敷鋁箔)彈跳不嚴重是因為鐵氟龍有較軟的表面及較高的過濾機制。

從圖 4.17 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 Vasilious et al. (1999) 的發現相符。分別在 RHs >~75 及 >~65% 時，M2 及 M3 兩者都採集和 M1 相近的 PM<sub>0.1</sub> 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<sub>0.1</sub> 達 180 及 95%，而 M3 高估 PM<sub>0.1</sub>

較不嚴重，分別為 55 及 25%。根據此研究結果及 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 分別為 65-80% 及 75-80% 時，微粒彈跳並不會影響 PM<sub>0.1</sub> 採集的正確性。

### 4.3 不同大氣環境奈米微粒的特性分析

#### 4.3.1 微粒質量及數目濃度分布

##### 雪隧車輛排放

圖 4.18 為本期其中兩次在雪隧內(M1 及 M3)、外(M2)採樣所得到的質量分佈結果，另三次結果與圖 4.18 相似，在此不做呈現。M1 的 0-9 階使用塗敷矽黃油的鋁箔作為衝擊基質，終端濾紙使用 QBQ 方法以求 PM<sub>0.1</sub> 的 OC 及 EC 濃度(M1 的 PM<sub>0.1</sub> 濃度是採用 M3 的數據)；M2 及 M3 的 0-9 及終端濾紙皆為 Teflon 濾紙。M1 及 M3 的採樣位置為雪隧內南下第三中繼站(離隧道口約 11 公里)，而 M2 的位置則是在坪林交流道附近的一戶民宅門口，距離雪隧入口約 500 公尺，如圖 4.19 所示。由圖 4.18 左側兩張圖可見 M1 與 M3 的分佈相近，顯示 M3 中微粒彈跳的情形不嚴重，而分佈呈現典型的交通排放特徵，累積模式的 MMAD 落在 100-200 nm 之間，且濃度明顯比粗微粒模式高。右側兩張圖則是隧道內(M1)及外(M3)的比較，明顯可見隧道外的 MMADs 都比隧道內大，因為隧道外的微粒來源主要是大氣微粒。

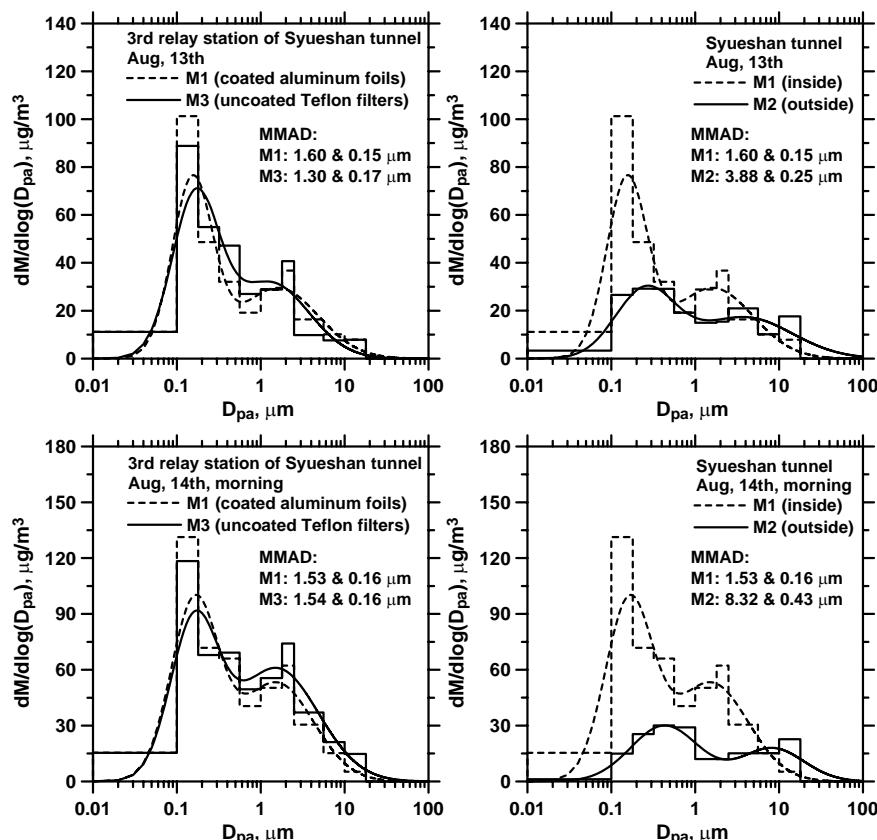


圖 4.18 雪隧內、外採樣所得到的質量分佈結果。

比較圖 4.18 的右側上、下兩張圖中 M2 的分布，發現 8 月 13 日的累積模式 MMAD 明顯比 8 月 13 日的小，兩日分別為  $0.25$  及  $0.43 \mu\text{m}$ ，其中 8 月 14 日所測得累積模式的 MMAD 與校園所測得的結果相近但有稍微較小(圖 4.6)，顯示該日距離隧道口 500 公尺的民宅附近並沒有明顯被隧道的排放所污染。然而 8 月 13 日的小 MMAD 則顯示居民可能暴露在隧道排放的奈米微粒。以上的推測可由風速風向計的數據獲得證明。圖 4.20 為 8 月 13 及 14 日的風玫瑰圖，由圖可見 8 月 13 日盛行東南風，正好會將雪隧北上出口的微粒帶至民宅所在的位置；8 月 14 日風向盛行東北東風，不過也有部分時間吹東南風，所以民宅附近應該也有受些微的汙染。由此可見在夏季時節，附近居民會暴露在雪隧排放的細及奈米微粒之中，需要政府相關單位重視及擬定改善計畫。



圖 4.19 隧道外採樣位置。

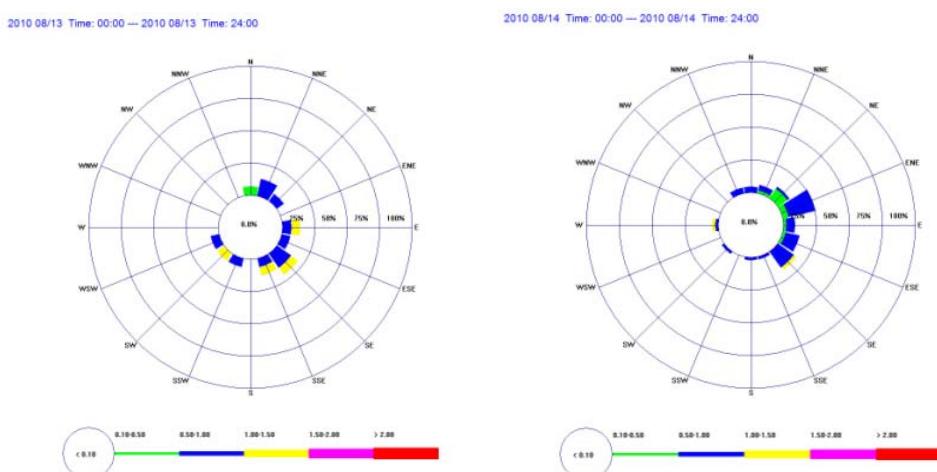


圖 4.20 為 8 月 13 及 14 日風速風向的風玫瑰圖。

圖 4.21 為雪隧外民宅(坪林)在 8 月 13 盛行東南風之下與 8 月 14 日盛吹東北風下測得的奈米微粒粒徑分布。由圖可見兩次眾數粒徑都發生在約 90 nm，此與前期研究的發現，雪隧第三中繼站的眾數粒徑約為 70-80 nm 相似，顯示先前推測隧道排放對下風處的民宅位置有明顯的奈米微粒污染無誤。由於民宅於 8 月 13 日較 8 月 14 日處於隧道口正下風處，所以 8 月 13 日的粒徑分佈較像第三中繼站所測得的分布，屬於單峰分佈；反觀 8 月 14 日，由於民宅接收到隧道排放以外的大氣微粒，所以粒徑小於 20 nm 的微粒濃度不低，所以該日的數目分布呈現雙峰。M2 的採樣結果顯示 8 月 13 日的  $PM_{0.1}$  濃度為  $3.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (表 4.1)，此值約為都會區大氣  $PM_{0.1}$  濃度的 2-3 倍，又由於車輛排放的微粒含高質量比例的有毒物質，所以值得關注。

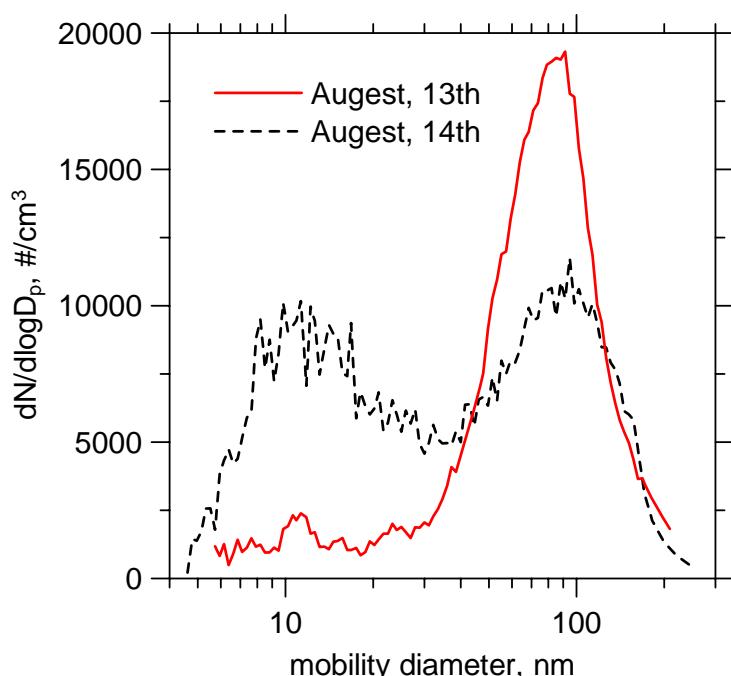


圖 4.21 雪隧出口與一般都會區微粒數目分布之比較之比較。

### 柴油車排煙檢測站排放

11 月 15-16 日，本團隊在新竹市柴油車排煙檢測站進行 MOUDI 採樣、SMPS 奈米微粒粒徑分布(SMPS)、 $PM_1$  表面積濃度(Aerotrak)、WNS 採集引擎微粒及 WNS 收集氣相 PAHs 等工作。PNPS (personal nanoparticle sampler)即為本團隊所開發的個人奈米採樣器，其裝置在 WNS 的上游以移除 100 nm 以上的微粒，100 nm 以下微粒則進入 WNS 中作收集。若在 PNPS 及 WNS 中間裝了濾紙採樣器，氣態污染物則可被收集在 WNS 中的循環液中，藉此可釐清大氣中固相及水溶性氣相污染物的濃度，提高後續細胞毒性測試的數據正確性。圖 4.22 為採樣方法及現場照片。採樣設備擺設在測試車輛的右後方，距離車輛排氣管依測試車輛不同而約 4-10 公尺不等。兩天的採樣期間前來檢驗的車輛分別有 12 及 10 輛，車種包含遊覽車、大貨車、中型貨車及小型巴士。

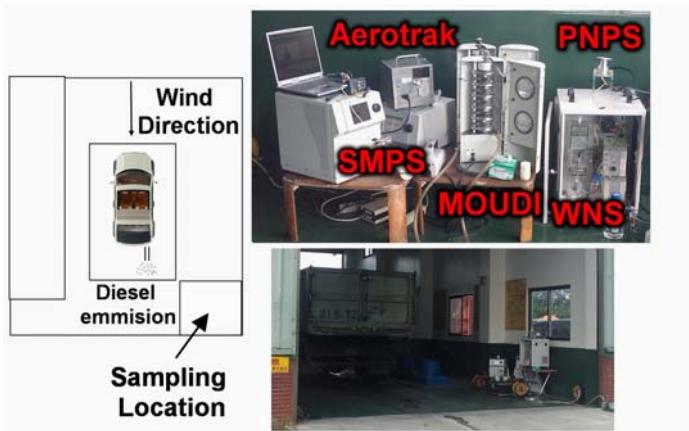


圖 4.22 新竹排煙站採樣方法，現場示意圖及實際照片。

圖 4.23 為 11 月 15 日上午 9-12 時 MOUDI 量測微粒質量分布的結果。分布呈現典型雙峰，累積模式的 MMAD 相當小，只有  $0.23 \mu\text{m}$ ，符合柴油車排放。PMs 的濃度相當高，比一般都會區高 5 倍。 $\text{PM}_{0.1}$  濃度  $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，建議現場人員需作適當的防護。SMPS 的數據顯示，當檢測車輛在進行油門滿載操作時， $\text{PM}_{0.1}$  的數目濃度可高達  $1-5*10^6 \#/cm^3$  (一般大氣環境約  $0.5-2*10^4 \#/cm^3$ )，且微粒中間粒徑只有  $10-20 \text{ nm}$ ；而  $\text{PM}_1$  的表面積濃度竟可高達  $1-8*10^4 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  (一般大氣環境約  $50-100 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ )，相當值得重視。我國老舊柴油車的檢驗合格標準比其它先進國家寬鬆，此應為台灣都會區  $\text{PM}_{2.5}$  濃度無法大幅獲得改善的重要因素之一。

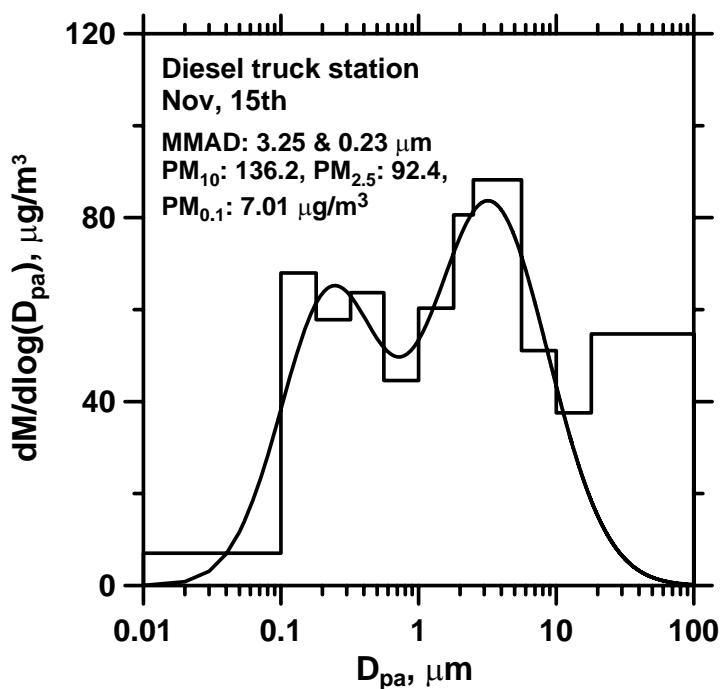


圖 4.23 新竹排煙站三小時採樣得到的質量濃度分布。

表 4.5 為以 WNS 採集柴油車站大氣及微粒，所得到氣、固相 PAH 濃度的結

果。表中 1116WNS1 為 11 月 16 日上午三個小時的採樣的結果，此期間 PNPS 並無加裝濾紙採樣器，因此水樣中含微粒態( $PM_{0.1}$ )及氣態 PAHs；1116WNS2 為 11 月 16 日下午四個小時的採樣的結果，此期間 PNPS 有加裝濾紙採樣器，因此水樣中僅含氣態 PAHs。由表可見柴油車站的氣態 PAHs 濃度很高(1116WNS2)，尤其是低分子量的萘，濃度達  $17.3\text{ mg/m}^3$ ，與法規八小時平均  $64\text{ mg/m}^3$  及瞬間限值  $96\text{ mg/m}^3$  相當接近。由於本研究測得的  $17.3\text{ mg/m}^3$  是 4 小時的平均值，且排煙站的汙染物濃度高低隨車輛檢測過程的油門負載大小及有車或無車輛時有很大的差異，因此我們推測採樣期間必定有濃度超過瞬間限值  $96\text{ mg/m}^3$  的情形，值得關切。雖然表中兩組數據並不是在相同時間下所得，但期間檢測車輛的形式與車輛密度相近，所以可從表中數據獲得該測站大氣中 PAHs 固氣相的分布情形。Nap 至 Pyr 固、氣 PAHs 的比例大約為 1:1，而 BaA 與 CHR 則純為固相，且濃度不低。從此量測結果，可推論進行大氣奈米微粒細胞毒性試驗時，確實需將固氣相的毒性物質分開討論。以上的 PAHs 的數據僅為 2 次的採樣結果，需待收集更多的樣本與做更多的測試，始能做出更多結論。

表 4.5 柴油車排煙站 PAHs 分析結果。

大氣濃度( $\text{ng/m}^3$ )	1116WNS1	1116WNS2
Nap	27666667	17333333
AcPy	275.1	201.9
Acp	428.1	239.6
Flu	1187.4	653.1
PA	2822.0	1519.1
Ant	309.4	158.4
FL	609.3	414.6
Pyr	712.8	431.4
BaA	1680.2	0.0
CHR	296.9	0.0
BbF	0.0	0.0
BkF	0.0	0.0
BaP	0.0	0.0
IND	0.0	0.0
DBA	0.0	0.0
Bghip	0.0	0.0
Total	27674988	17336952

圖 4.24 為以 TEM 分析 WNS 水樣中微粒的形貌及化學組成結果。由圖可見採集到的微粒與典型柴油車微粒有相同的形貌，微粒中的質量組成以 C 佔 54.7%，Cu 佔另外的 45.3%，其中銅的主要來源應該是製備 TEM 樣本時所使用的銅網所貢獻。

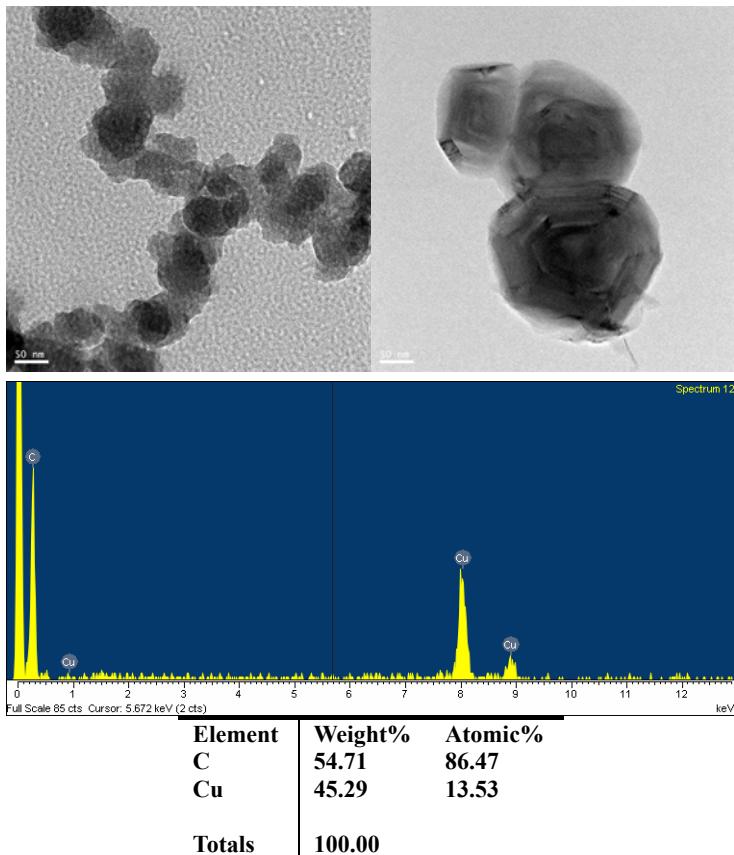


圖 4.24 新竹排煙站微粒的形貌及組成。

#### 新竹市區交通排放量測

由於都會區奈米微粒的主要來源為交通排放，而台灣擁有相當多的機車通勤者，且仳鄰主要道路居住、生活的國民相當的多，因此研究道路中及道路旁的奈米微粒濃度及其特性相當的重要，相關的數據對釐清國人的健康與奈米暴露之間的關係有幫助。

本團隊在新竹市區包含交流道附近的光復路及科學園區內園區一路進行交通尖峰及離峰時的奈米微粒即時監測，監測項目包括數目分布及濃度、表面積濃度、TSP BC (black carbon) 及 CO 濃度等。將儀器設備放置在箱型車內，採樣管伸出車窗外離車約 50 公分，採樣口離地高度約 150 公分，車子隨著車陣運駛，模擬通勤者的正確暴露量。此外在光復路與大學路交叉口進行定點式採樣，主要目的是除持續研究交通所排放細及超細微粒的特性之外，進一步深入探究交通排放 100 奈米以下微粒的質量分布與化學組成，研究的粒徑包括： $PM_{0.056-0.1}$ ， $PM_{0.018-0.032}$ ， $PM_{0.01-0.018}$  及  $PM_{0.01}$ 。光復路定點式採樣目前尚在進行中，期末定稿時將呈現結果與討論。

圖 4.25 為 11/24 日上午交通尖峰時段新竹交流道附近道路上  $PM_{0.1}$  數目、 $PM_1$  表面積及 CO 濃度的量測結果，而圖 4.26 為 11/23-24 日半夜交通離峰時段的結果，圖 4.27 為採樣車運行的路線規劃，可供圖 4.15 及 4.16 中所顯示車子所在位置與時間的對照。兩張圖同時顯示三種監測項目都有良好的相關性，表面積濃度除與數目濃度有直接的關係外，也受微粒的粒徑分布有關，當微粒的 NMD 較小，顯示分

布中含較多的小顆微粒，因此在相同的數目濃度下會有較高的表面積濃度，另外 CO 與車輛排氣有直接關係，因此以上三種監測項目的濃度隨時間變化的趨勢會相似。從配合圖 4.25 與圖 4.27 可見，當採樣車還在校園附近的大學路時，所有濃度都不高， $PM_{0.1}$  數目、 $PM_1$  表面積及 CO 濃度分別僅有  $2.5 \times 10^4 \text{#/cm}^3$ ,  $40 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  及 2.5 PPM，不過一進入光復路(圖 4.27)，所有的濃度馬上提高數倍。從圖可見  $PM_{0.1}$  數目濃度的最高點達  $1.8 \times 10^5 \text{#/cm}^3$  出現在 B，也就是大學路、光復路與交流道交會口的位置，此處尖峰時刻(AM 7-9)交通流量可達：機車 3300 輛/h, 小客車 3700 輛/h, 中型貨車 130 輛/h 及大貨車及大客車 167 輛/h，且常常會出現車行速度緩慢及塞車的情形，因此污染物的濃度較高。比較尖峰與離峰的濃度，尖峰的平均  $PM_{0.1}$  數目、 $PM_1$  表面積及 CO 濃度分別為  $8.2 \times 10^4 \text{#/cm}^3$ ,  $213.1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  及 5.4 PPM；離峰時濃度較低，分別為  $4.1 \times 10^4 \text{#/cm}^3$ ,  $84.7 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  及 3.6 PPM，兩者相差約 1 倍，此值比預期中的小，主要與離峰時間的選定有關及高速公路的排放有關，高速公路距離 B 點不到 200 公尺。實驗中發現離峰量測可能時間不夠晚，所以偶爾會遇到大型貨車，一但採樣車在大型車下游或旁邊，數據馬上升高，如圖 4.16 所示。從圖我們也可發現不論離峰或尖峰，微粒的 NMD 都非常的小( $<30 \text{ nm}$ )，且小於 10 nm 的微粒數量不低。綜合以上量測所得到的數據，我們發現通勤者確實暴露在高奈米微粒濃度的環境下，尤其是交通尖峰的時段，建議騎乘機車時佩戴有防塵效果的口罩。

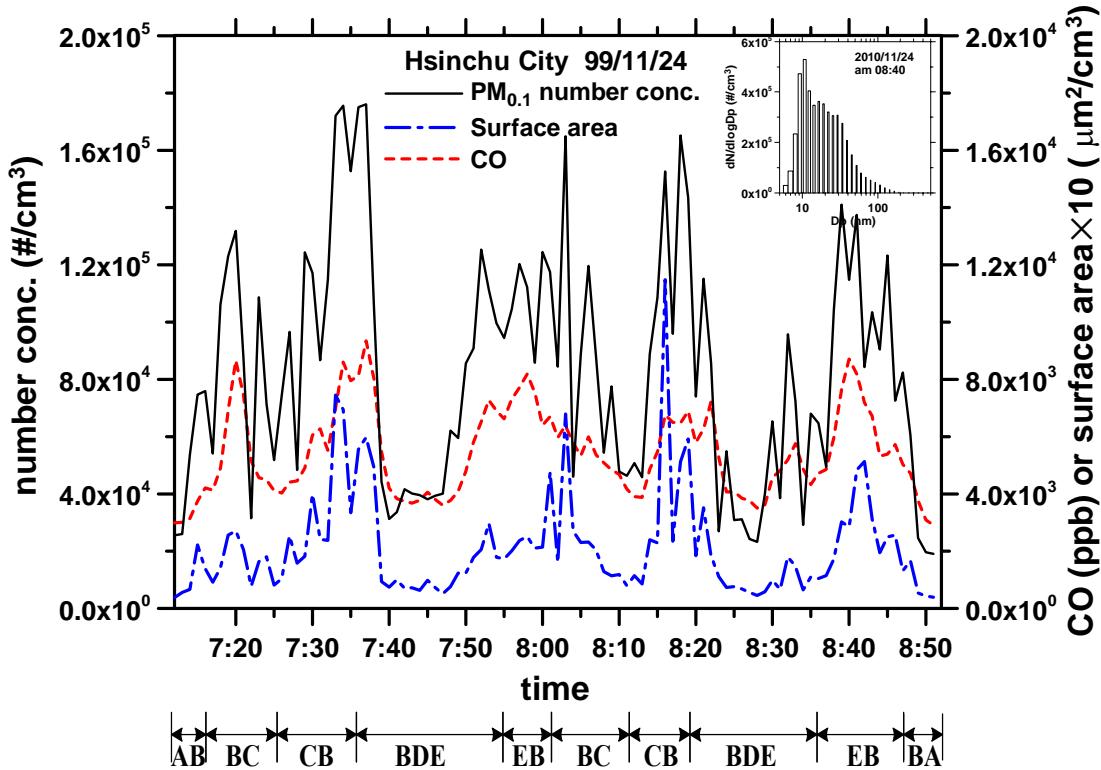


圖 4.25 新竹市上班尖峰時段道路上奈米微粒的濃度。

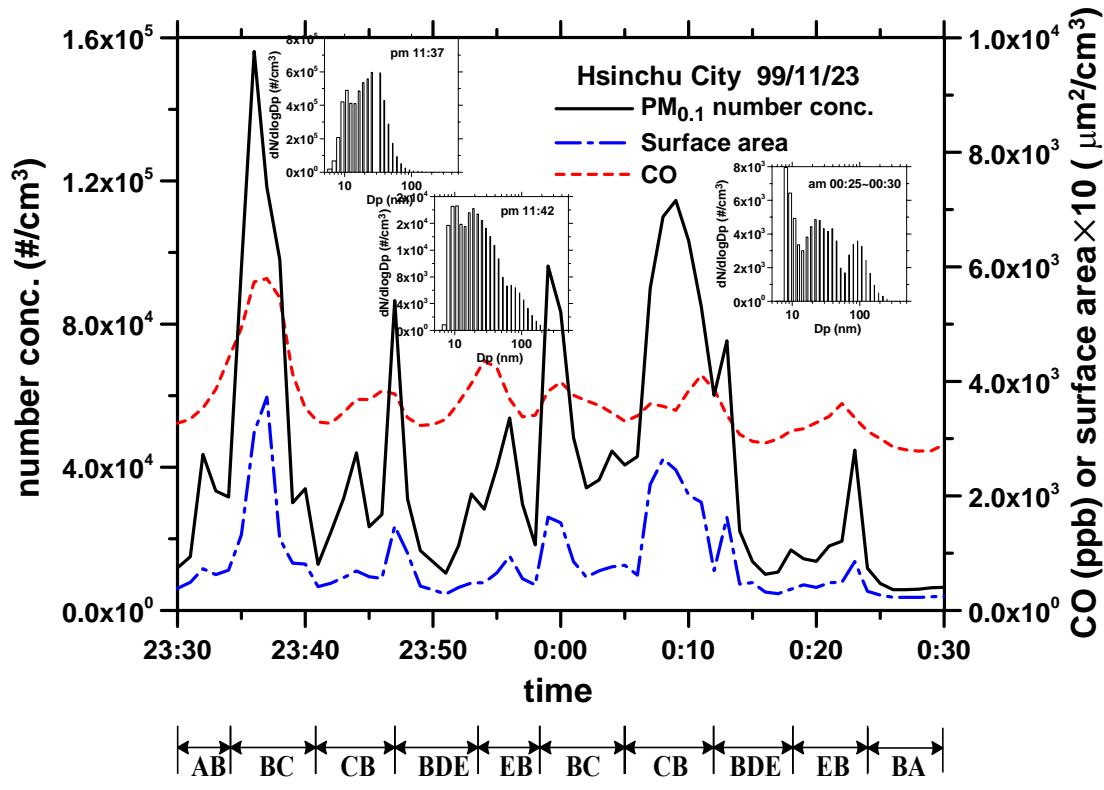


圖 4.26 新竹市夜晚離峰時段道路上奈米微粒的濃度。

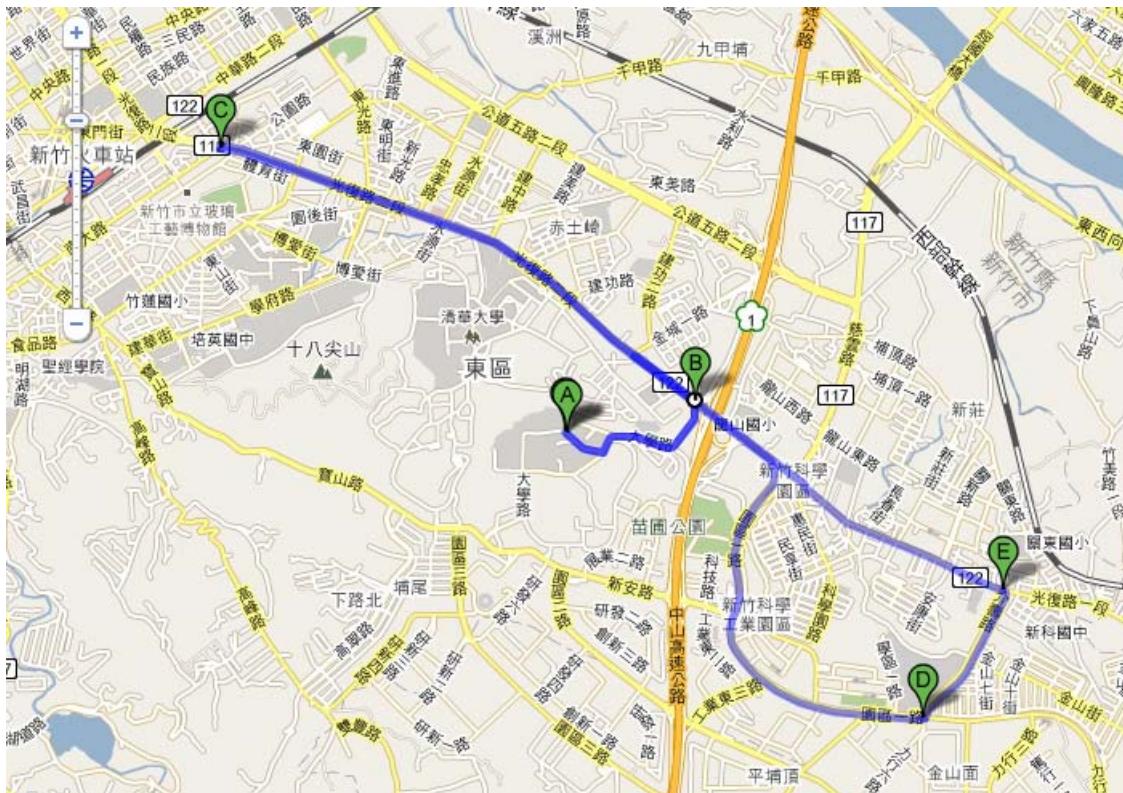


圖 4.27 採樣車路線圖。

### 恆春海生館及鹿林山背景測站

圖 4.28 比較屏東海生館、溪頭台大實驗林與鹿林山三背景測站的微粒質量濃度分佈，圖 4.29 為海生館的地理位置。實驗發現鹿林微粒的質量分布是單峰而海生館測站及溪頭微粒的質量分佈呈雙峰分佈。鹿林山所測得的數據與文獻上的結果相似，學者發現中及高對流層微粒的質量濃度分佈為單峰，質量中間粒徑約為  $1\text{ }\mu\text{m}$  大小(Seinfeld and Pandis, 2006)，此一致性應該歸功於鹿林山測站海拔達約 3000 m，已接近對流層中間高度。一般海洋微粒的質量分布是呈現單峰，且 mode 是出現在  $7\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$  (Seinfeld and Pandis, 2006)，顯示海生館站所測得的微粒不純為海洋微粒。根據採樣期間該測站的風速及風向數據，發現該期間盛行北北西風，根據測站的地理位置(圖 4.29)，我們可說採樣期間測站採集到北邊台灣本島各種來源的排放，所以改變原為海洋微粒的單峰分部。雖然海生館測站有採集到本島的微粒，不過該處的 PM 濃度很低， $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  分別只有  $10.5, 6.1$  及  $0.37\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；鹿林山的平均 PM 濃度( $n=5$ )也很低， $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  分別只有  $6.4, 4.8$  及  $0.15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。溪頭的採樣站位於遊樂園內的氣象塔下，平均 PM 濃度( $n=5$ )也不高， $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  分別只有  $18.1, 11.9$  及  $0.40\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，與其它兩地相比濃度明顯較高，其原因可能有二，第一為該地離附近都會區不遠(竹山、鹿谷)，僅有 10-20 公里，都會區的污染可能藉由大氣傳輸至此，第二為因遊樂區內遊客的車輛排放所致。

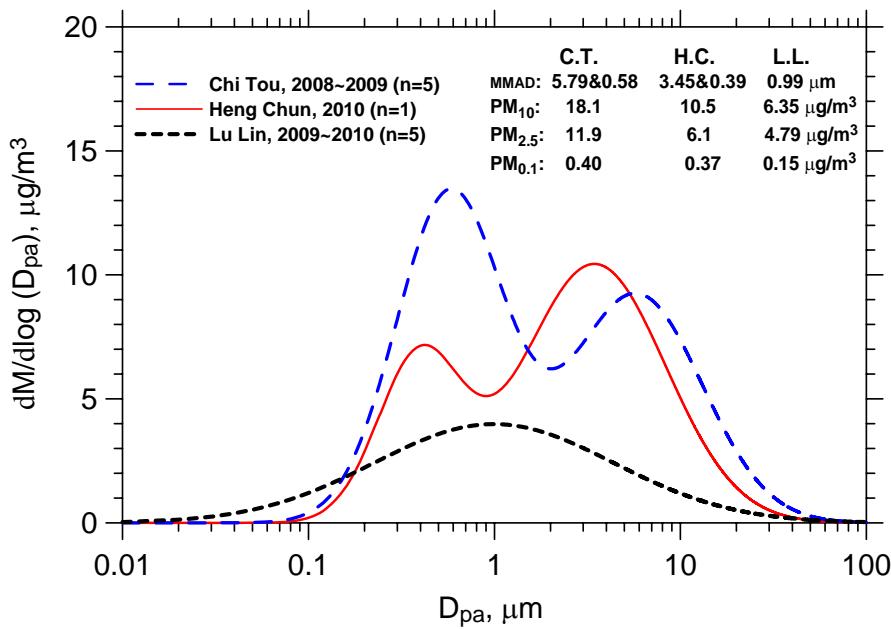


圖 4.18 比較屏東海生館、溪頭與鹿林山三背景測站的微粒質量濃度分佈。



圖 4.19 為海生館測站的地理位置，該站距離海岸線在 200 公尺以內。

圖 4.14 比較本期鹿林山背景測站四次的微粒的質量濃度分佈。除了 11/5~11/9 日的分布呈雙峰分部外，MMADs 為 5.21 及 0.35  $\mu\text{m}$ ，其餘皆符合中高對流層呈單峰的特徵，三次平均 MMAS 為 1.02  $\mu\text{m}$ 。造成此差異可能跟 11/5~11/9 日期間約有 1/2 時間為下雨的天候有關，其餘三次採樣多為無雨的天氣型態。由圖我們可見鹿林山的 PM 濃度相當的低， $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及  $\text{PM}_{0.1}$  分別為 7.87~2.21, 5.86~1.55 及 0.08~0.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由於本背景站的濃度很低，對於遠程傳輸汙染與大氣垂直對流的汙染物傳輸必定相當敏感，有利於前述大氣傳輸的相關研究。

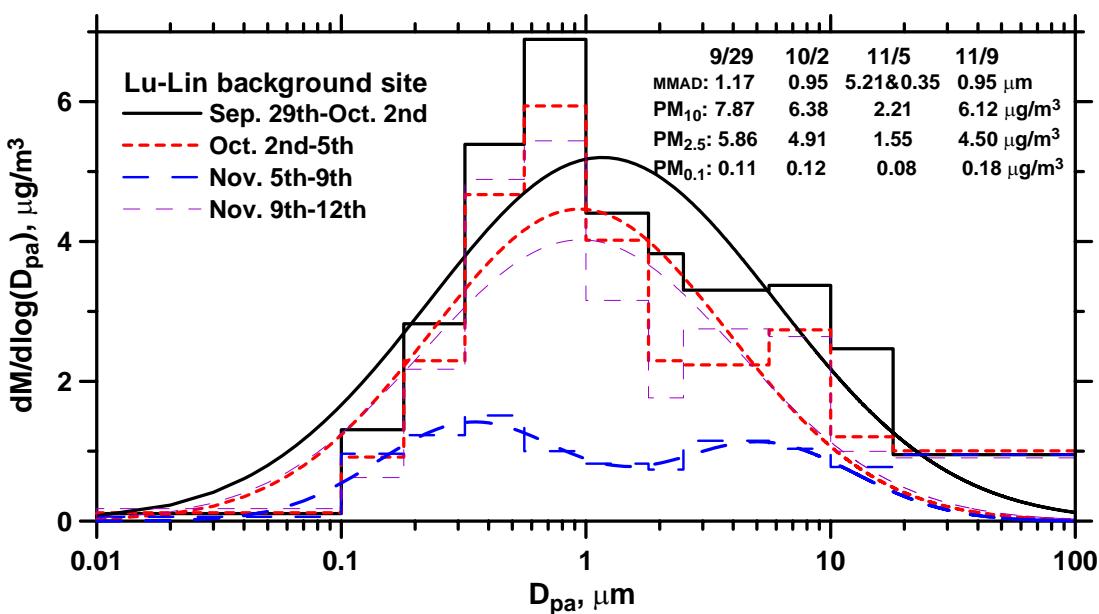


圖 4.14 比較本期鹿林山背景測站四次的微粒質量濃度分佈。

圖 4.31 為 4 月 9-19 日間海生館站測的  $PM_{0.1}$  數目濃度及 NMD 隨時間的變化。由圖可見得 NMD 大致上呈現白天較小而夜間較大的趨勢，此因夜間 RH 提高，導致微粒吸水而粒徑增長。而  $PM_{0.1}$  數目濃度在 4 月 12 日的入夜後濃度大幅提高，其與一般大氣環境在日照強光化反應旺盛時有較高濃度的奈米微粒相異，其原因可能為該日 24 小時平均風向為西北風，風速平均 3.5 m/s (或 12.6 km/hr)，因此背景站可能採集到由西北方距離約 100 km 遠的高雄或屏東工業區在白天所排放的粒狀污染物。當以上的推論為真，顯示該測站可能不能作為大氣的背景測站，探究遠程傳輸相關的問題。

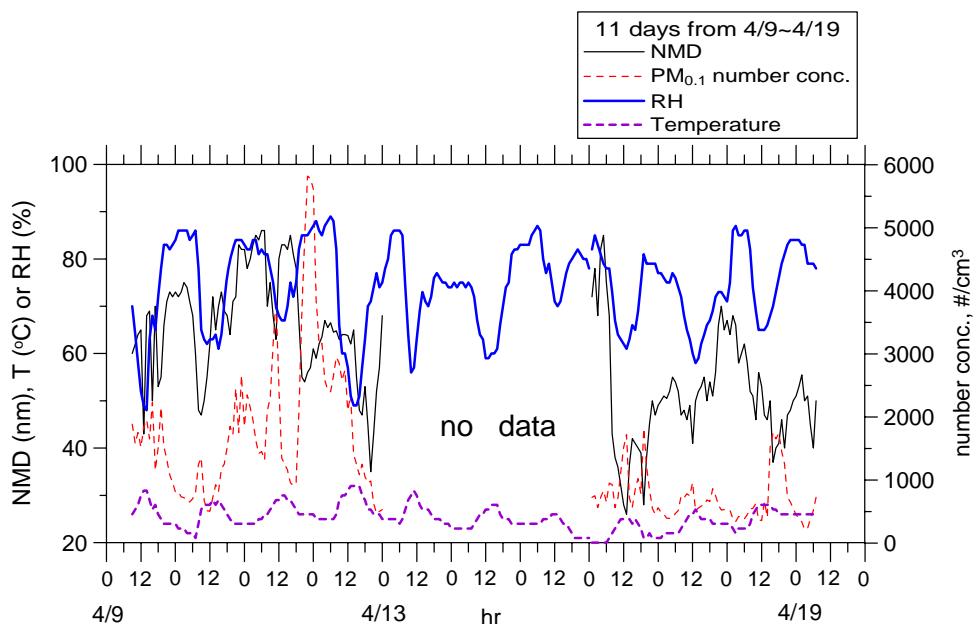


圖 4.31 4 月 9-19 日間海生館站測的  $PM_{0.1}$  數目濃度及 NMD 隨時間的變化。

圖 4.32 為前期(7/7, 2009)及本期兩次(8/24 及 11/11 2010)在鹿林山測得白天 3 小時(13:00~16:00)或 1 小時(13:00~14:00, 14:40~15:40)平均與夜間(6 小時平均，22:00-04:00)微粒數目分佈的比較。由圖可見兩次的白天與夜間的數目中間粒徑都相近，白天較小，其值約為 18 nm；夜間則較大，值約為 50-70 nm。不過兩天的濃度卻有明顯的不同，8/24 日的白天濃度明顯比 7/7 日高，其與大氣光化學作用旺盛有關。相反地，8/24 日的夜間濃度反而比 7/7 日低，主因為 8/24 日傍晚下了一陣雨，使得大氣中的微粒被移除，空氣較為乾淨。值得注意的是 11/11 日午後 14:40~15:40 儀器觀測到微粒呈雙峰分布的現象，兩峰的最高值分別出現在 16 與 110 nm，造成的主因可由圖 4.33 所示微粒數目及 NMD 隨溫溼度變化的結果獲得解釋。在該期間溫度從午前的 15°C 左右迅速下降至傍晚的 8°C。一方面午間光化反應生成的較小微粒，貢獻了小粒徑(8-40 nm)微粒的濃度；另一方面同時因溫度驟降及濕度遽升(RH=20→80%)，增加微粒的成長效應，所以貢獻了較大粒徑微粒的數目(50-300 nm)，以上的森林奈米微粒粒徑成長與氣象條件的關係與過去學者的發現相當一致(Kavouras et al., 1998; 1999ab; 2002)。

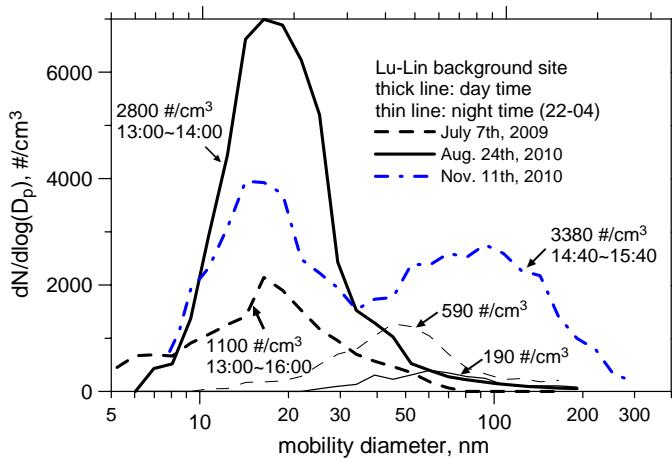


圖 4.32 2009 年 7 月 7 日及 2010 年 8 月 24 日及 11 月 11 日鹿林山白天與夜間的微粒數目分佈的比較。

圖 4.33 為 11 月 5-12 日間鹿林山測站  $\text{PM}_{0.1}$  數目濃度及 NMD 隨時間及溫溼度的變化。由圖可見  $\text{PM}_{0.1}$  的數目濃度有白天較高夜晚降低的日夜變化趨勢，當白天空氣溫度提高濕度下降，微粒數目增加。夜晚小時平均濃度僅有  $200\text{-}500 \text{#/cm}^3$ ，白天小時平均濃度一般為 $\sim 1000 \text{#/cm}^3$ ，但有時候瞬時濃度可高達 $\sim 5000 \text{#/cm}^3$ 。進一步分析微粒數目濃度與溫濕度的關係，我們發現微粒數目濃度發生當日最高值的時間往往略晚於溫及濕度發生峰值的時間晚 2-6 小時，主要是微粒光化反應需要時間。而 NMD 變化的情形則是與  $\text{PM}_{0.1}$  數目濃度的趨勢大致相反，白天時較小夜晚較大，白天空氣溫度下降，NMD 增大，夜晚溫度上升，NMD 減小。圖中 11/5 日至 11/7 日間因天候下雨，所以 NMD 無一般日夜變化的趨勢。此外可見 11/10 日至 11/12 日相對溼度可低至 10-20%，推測因高空乾空氣垂直對流導致，此時 NMD 也無一般日夜變化的趨勢，甚至趨勢完全相反，11/11 凌晨 NMD 出現 24 小時內的最小值，此 24 小時內  $\text{PM}_{0.1}$  數目濃度幾乎無變動，維持在 $\sim 700 \text{#/cm}^3$ 。值得注意的是 11/11 接近中午時，相對溼度突然提高，微粒的數目濃度違反往常的也增加，NMD 則下降，值得進一步了解其物化機制。

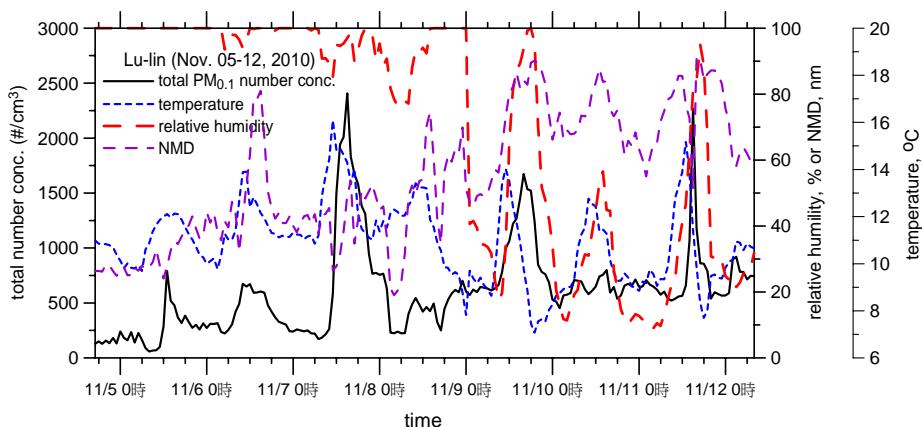


圖 4.33 11 月 5-12 日間鹿林山測站  $\text{PM}_{0.1}$  數目濃度及 NMD 隨時間及溫溼度的變化。

圖 4.34 為 9 月 29-10 月 3 日間鹿林山測站  $PM_{0.1}$  數目濃度及 NMAD 隨時間及溫溼度的變化。在此呈現此其間數據主要目的是為更明顯呈現  $PM_{0.1}$  數目濃度及 NMD 的日夜變化，且能觀察出微粒數目濃度及粒徑變化是否有延遲的情形。根據 Mäkelä et al. (1997)的發現，新微粒生成只發生在晴朗、太陽輻射強的天候，且清晨及中午氣溫相差較大、相對濕度明顯降低的時候。比照以上的氣象條件，我們可在圖 4.18 中的 10/1 日 12 時及 10/2 日午前 10 點左右時發現符合的天氣型態。分析 10/2 日午前 10 點左右的數據，發現  $PM_{0.1}$  數目濃度從清晨 6 點時平均的  $200 \#/cm^3$ ，急速增加到 10 點時平均的  $1500 \#/cm^3$  (3 分鐘平均最高約  $3000 \#/cm^3$ )，NMD 則從約 70 下降至 20 nm，更需特別注意的是， $PM_{0.1}$  數目與 NMD 出現峰值的時間幾乎與溫溼度出現峰值得時間相同(尤其以溫度較有相關)，顯示 SMPS 測到現場新生成的奈米微粒，從 SMPS 測得的粒徑分布，我們發現有~2-500 $\#/cm^3$  粒徑 10 nm 以下的微粒。

總結目前鹿林山的長期觀測結果，我們可以歸納出：午後微粒數目濃度較高，可達  $1500-2000 \#/cm^3$  以上，夜晚通常少餘  $500 \#/cm^3$ 。 $PM_{0.1}$  質量濃度平均為  $0.15 \mu g/m^3$  ( $n=5$ )。鹿林山奈米微粒數目濃度大致上隨溫度升高及濕度降低而提高。而 NMD 大致與數目濃度呈負相關。當微粒的 NMD 降低至  $<20 nm$  時，可能與新微粒生成有關。將來結合本研究得到的數據及測站氣象資料，如太陽輻射強度及能見度等與氣體污染物數據如  $O_3$  及  $CO$  可進一步探討大氣核化及污染物傳輸等現象，例如分析數目濃度與臭氧濃度變化的相關性與太陽輻射的強度，可說明新微粒及 SOA 的生成情形；也可深入研究高山森林自然產生奈米微粒的物理化學轉化機制，SOA 的生成及其對氣象的影響。

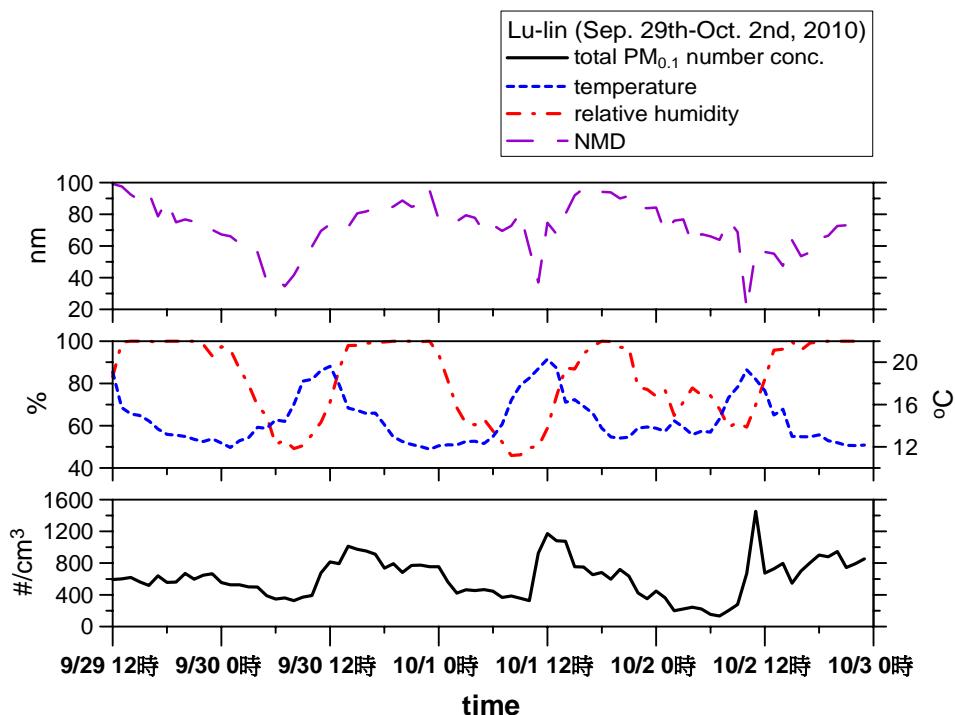


圖 4.34 9 月 29-10 月 3 日間鹿林山測站  $PM_{0.1}$  數目濃度及 NMAD 隨時間及溫溼度的變化。

表 4.6 比較本年度鹿林山四次採樣與其它背景測站的  $PM_{0.1}$  各主要化學成分佔微粒質量的比例。四次鹿林山  $PM_{0.1}$  的質量平衡介於 75-92%，平均值比過去本研究在溪頭得到的結果高約 20%，比恆春測站低 10%，推測與微粒含水量高低有關 (Chen et al., 2010b) 及分析、採樣上的誤差所致。研究中使用 QBQ 方法修正有機碳含量的誤差，發現鹿林山  $PM_{0.1}$  平均的有機碳正誤(平均約  $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 差高達微粒質量的 2 倍，如不進行修正則會高估微粒有機碳含量達 5 倍左右。由表可見鹿林山  $PM_{0.1}$  的成分以有機物質( $OM=OC*1.6$ )為主，其次是元素碳。離子的質量比例比一般都會區或老化的氣膠低約 1-2 倍，平均僅佔微粒質量的 14%。元素的比例在前三次採樣都只佔微粒質量的 2%左右，但第四次卻大幅提高大到~7%，此是否與先前所觀測到採樣期間發生相對溼度降低至 20%的氣象條件有關，是否因對流頂或平流層底的微粒傳輸有關，尚待進一步的釐清。

表 4.6 鹿林山四次採樣  $PM_{0.1}$  主要化學成分佔微粒質量的比例。

鹿林山	$PM_{0.1} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	OM	EC	Ions	Elements	Total
9/29~10/2, 2010	0.11	55.6	17.3	8.1	2.45	83.5
10/2~10/5, 2010	0.12	46.7	15.0	11.5	1.65	74.9
11/5~11/9, 2010	0.08	54.4	17.0	9.0	2.22	82.6
11/9~11/12, 2010	0.18	61.8	6.7	16.6	6.96	92.1
恆春海森館	0.37	38.0	8.1	45.6	1.4	93.1
溪頭 (n=5)	0.65	30.4	13.0	11.5	7.9	62.8

### 某鋰電池製造廠

本期研究在某鋰電池製造廠的工作室進行奈米粉體逸散的量測，該工作室的大小( $4\text{m} \times 7\text{m}$ )與本研究的儀器放置如圖 4.35 所示，圖中標示 Working zone 處為作業人員進行電池液混料的操作位置。量測所使用的儀器包括：手持式 CPC、表面積儀、SMPS、MOUDI 及可呼吸性粉塵採樣器。

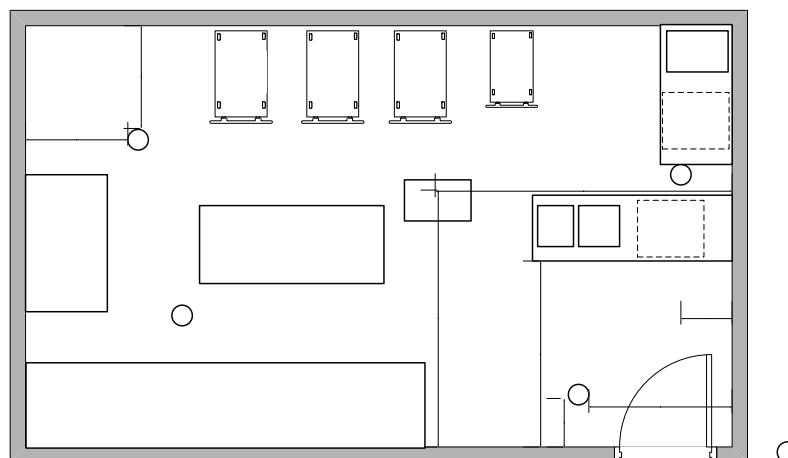


圖 4.35 某鋰電池製造廠的實驗室大小與本研究儀器放置的位置。

圖 4.36 為兩次製作電池液混料時 MOUDI 測得的微粒質量分佈。6/10 日 MMADs 為 0.83 與  $13.8 \mu\text{m}$ ，11/5 日的為 0.42 及  $14.0 \mu\text{m}$ 。兩次粗微粒 MMAD 明顯比一般室內環境為大，主因 MOUDI 採集到拆封微米級混料袋時的逸散，當時以目視即可看見粉塵逸散。而混料過程也有添加奈米級混料(碳黑)，但兩次 MOUDI 採到的奈米微粒濃度卻不高，可能是因為奈米碳黑在粉體袋中已呈微米等級的聚集狀態，或是逸散過程中發生團聚。比較兩次 MOUDI 的量測結果，發現第二次的濃度比第一次高出很多，尤其是粗微粒的粒徑， $\text{PM}_{10-18}$  的濃度很高，達  $92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。另外第二次的次微米濃度也較高，尤以  $180-320 \text{ nm}$  的差異最大，其濃度達 21.6，遠比第一次的  $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  高，可能與第二次的奈米級混料加量比第一次高有關。

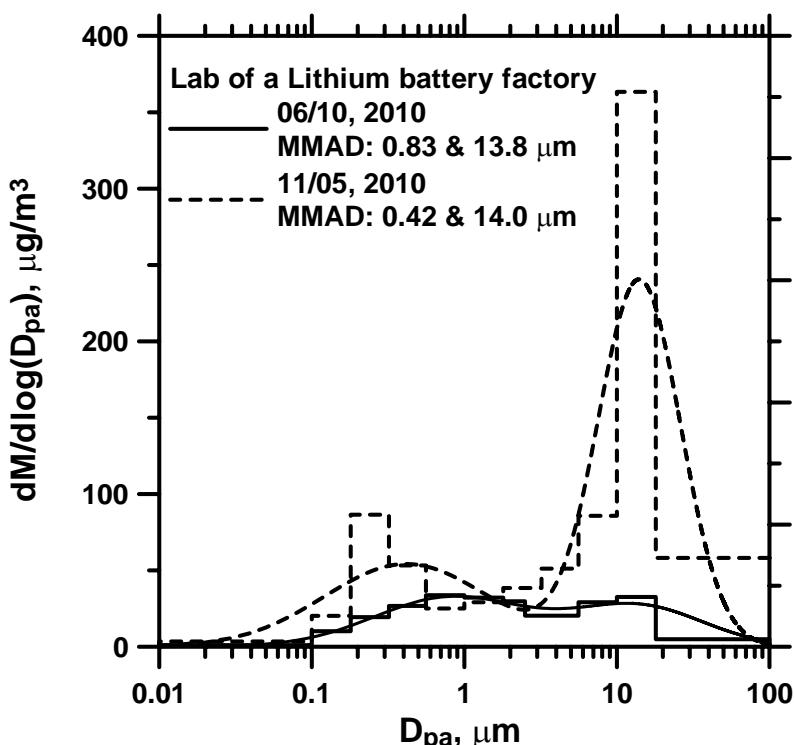


圖 4.36 製作電池液混料期間 MOUDI 測得的微粒質量分佈。

圖 4.37 為混料期間與工作室背景(混料前)的微粒粒徑分布之比較。由圖可見混料期間微粒的濃度明顯比背景濃度高。第一次混料與背景平均的微粒數目濃度分別為  $22000$  與  $9850 \#/ \text{cm}^3$ ，此外混料時的 NMD 較背景高，其分別為  $77$  與  $56 \text{ nm}$ ，此結果顯示確實有奈米微粒在混料過程中逸散出來，不過逸散量不高。第二次的量測結果也類似，在此不做說明。

圖 4.38 為兩次採樣  $\text{PM}_{1.0}$  總數目濃度與表面積濃度隨時間的變化。從圖可見第一次在混料前  $\text{PM}_{1.0}$  的總數目與表面積的濃度分別約為  $15000 \#/ \text{cm}^3$  與  $70 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ，在加入微米級混料時總數目與表面積的濃度分別增加至  $18000 \#/ \text{cm}^3$  與  $80 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ，在加入奈米級碳黑後，濃度更提高至  $24000 \#/ \text{cm}^3$  與  $90 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ，顯示確實有明顯的次微米及奈米微粒的逸散，數目與表面積的濃度分別比作業前提高約 60 及 30%。最後的數據顯示大約需 2 個小時左右  $\text{PM}_{1.0}$  的數目與表面積濃度

才會降至背景濃度。第 2 次採樣時發現  $PM_{1.0}$  的數目與表面積濃度都比第一次稍高，最高分別可達  $33000 \text{#/cm}^3$  與  $130 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ，而背景濃度則與第一次類似，顯示增加混料量明顯提高逸散量。

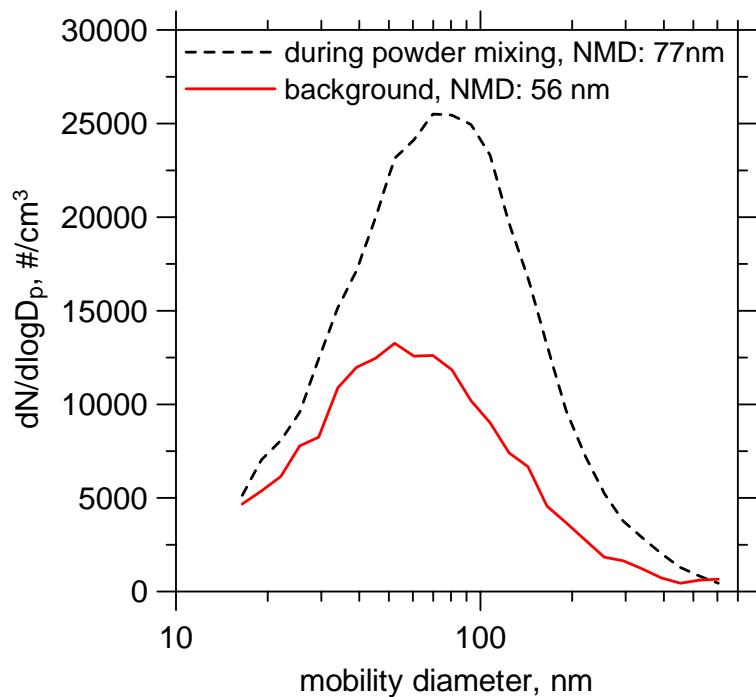


圖 4.37 微粒粒徑分布在混料期間與工作室背景之比較。

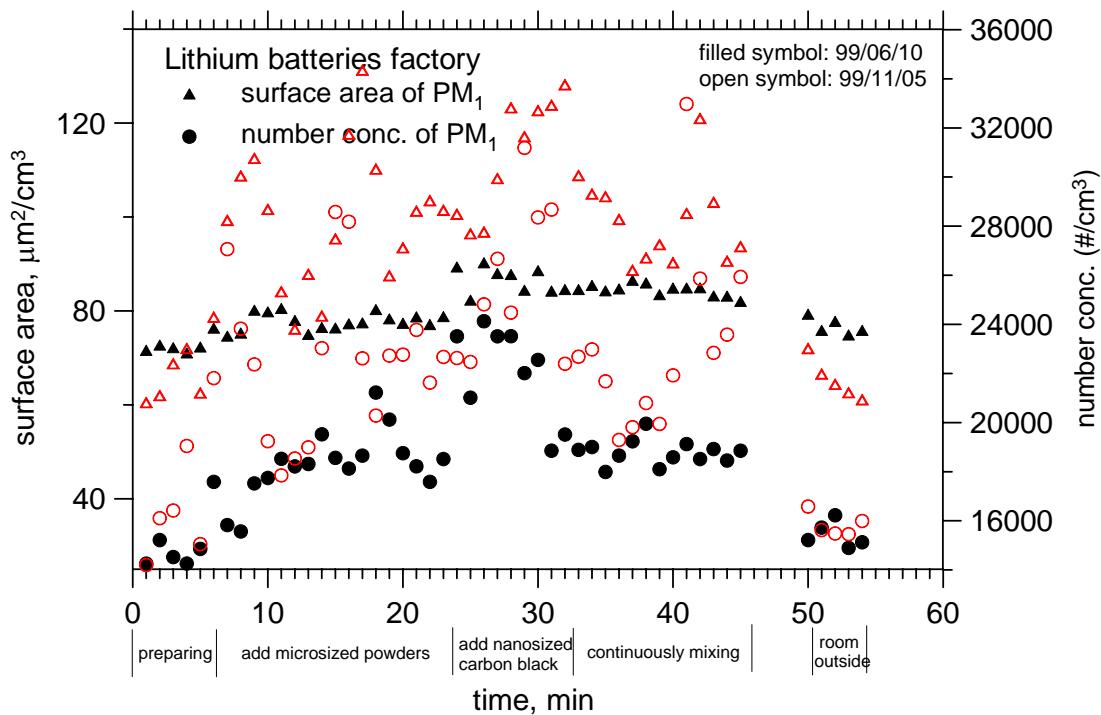


圖 4.38  $PM_{1.0}$  總數目濃度與表面積濃度隨時間的變化。

### 4.3.2 各採樣點的 PM 濃度

表 4.7 為本期各次採樣所得到的 PM 濃度，表中 M 及 D 分別為使用 MOUDI 及 Dichot 所取得的數據。由表可見 Dichot 與 MOUDI 測得的 PM<sub>2.5</sub> 與 PM<sub>10</sub> 的濃度都相近，相差 15%以內。恆春海生館背景測站的 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 與 PM<sub>10</sub> 的濃度分別僅有 0.37、6.1 及 10.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，顯示該次採樣期間該站具有背景站低微粒質量濃度的特徵，不過如先前的討論，當該地盛行西北或北風，該站可能會採集到台灣本島都會區或工業區傳輸過來的微粒。鋰電池廠的 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 與 PM<sub>10</sub> 的濃度分別為 1.1、35.4 及 48.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，這些 PM 的濃度明顯比一般室內環境來得高，約達 1 倍左右，不過並不是很嚴重，初步推測該製程應該不會對環境與作業人員造成危害，不過仍需更仔細的細胞或動物實驗才能下結論。鹿林山的濃度很低，PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 的平均分別為 5.65, 4.2 及 0.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。柴油車站的濃度很高，雖然檢測的車輛僅有 12 輛(每輛約 10 分鐘)，但 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的濃度卻不比雪隧低，分別達 136.2 及 92.4，PM<sub>0.1</sub> 雖沒有雪隧來的高，但也比一般都會區大氣高約 5 倍，達 7.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，相當值得關注。

本期測得的雪山隧道 PM<sub>2.5</sub> 與 PM<sub>10</sub> 濃度隨著車流量的增加而增加，不過濃度約比前期(環保署 96-98)低 15-30%。在周六上午車流量較大時，PM<sub>2.5</sub> 與 PM<sub>10</sub> 濃度分別可達 115-135 與 135-165  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。然而本期 PM<sub>0.1</sub> 的濃度(11-23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )則明顯比前期計劃在類似的車流量下所測得的濃度低(30-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )，約達 100%以上，推測可能是隧道通風改變所致。詢問坪林行控雪隧機電負責人後，得知車道上方的軸流風扇在民國 99 年後為常開狀態，而 96-98 年期間則時常沒被開啟。啟動軸流風扇後可比一般自然活塞效應下將較高量的隧道外較乾淨空氣補充進隧道內，也就是增加換氣速率，所以本期測得的 PM 濃度較先前為低，然而為何 PM<sub>0.1</sub> 的濃度降低的比例遠比 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 高則有待進一步的釐清。

表 4.7 本期各次大氣採樣 PM 濃度之比較，M: MOUDI, D: Dichot, 內：第三中繼站，外：隧道入口外民宅。

微粒濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		PM <sub>10</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>0.1</sub>	平均車流 (車輛/hr)		
採樣地點及時間		M	D	M	D	M	汽車	中型貨車	大客車
990416- 990419 恆春海生館		10.5	--	6.1	--	0.37	--	--	--
990610 某鋰電池廠		48.8	--	35.4	--	1.12	--	--	--
990723 雪隧 14:00-19:00 (週五)	內	71.8	73.3	62.8	61.3	13.6	1649	105	38
	外	16.0	--	11.8	--	2.08	--	--	--
990724 雪隧 08:00-12:00 (週六)	內	164.9	174.1	136.9	135.7	23.1	2536	60	121
	外	30.2	--	23.8	--	2.78	--	--	--
990813 雪隧 14:00-18:00 (週五)	內	82.4	92.7	73.6	75.2	11.1	1697	143	41
	外	35.7	30.7	25.2	20.4	3.33	--	--	--
990814-1 雪隧 08:00-11:00 (週六)	內	134.1	142.0	113.6	115.2	15.4	2285	43	95
	外	40.2	47.3	30.6	30.7	1.17	--	--	--
990814-2 雪隧	內	96.9	112.7	77.2	85.2	16.9	2502	114	67

14:00-17:00 (週六)	外	28.9	30.7	20.2	20.4	1.30	--	--	--
990929-991002 鹿林山		7.87	--	5.86	--	0.11	--	--	--
991002-991005 鹿林山		6.38	--	4.91	--	0.12	--	--	--
991105-991109 鹿林山		2.21	--	1.55	--	0.08	--	--	--
991109-991012 鹿林山		6.12	--	4.90	--	0.18	--	--	--
991115 柴油車排煙檢測站		136.2	--	92.4	--	7.01	--	--	--

--: 無數據

### 4.3.3 微粒中的水溶性離子

#### QA/QC 結果

表 4.8 為本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限(樣本溶液 30 ml)，結果顯示本研究的微粒偵測下限相當低，最高的空氣中質量濃度也僅有 0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (以 Dichot 24 小時採樣而言)，因此微粒離子濃度在此研究應可準確的分析出來。

表 4.8 本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限。

Unit / Ion	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
* $\mu\text{g}/\text{L}$	1.88	1.21	1.93	1.47	0.21	0.32	0.35	0.45	1.46
**Dichot ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0002	0.0004	0.0004	0.0006	0.002
**MOUDI ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.001

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

本研究各次採樣的實驗室及現場空白分析結果顯示，濾紙中各種離子的濃度皆低於或接近儀器的偵測極限，因此證明各次採樣皆無發生濾紙受到污染的情形。表 4.9、4.10 及 4.11 分別為 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 中各離子成份的濃度。

由表可見海生館背景站的微粒大部分由水溶性離子所組成，總離子約佔 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>0.1</sub> 分別達 62.4、40.9 及 35.1% 微粒質量，其中 PM<sub>10</sub> 中的海洋成分 Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 及 Ca<sup>2+</sup> 等佔總離子的 50% 以上，不過從表 4.5 可見以上四種離子在 PM<sub>2.5</sub> 中的濃度明顯下降，顯示海洋微粒以粗微粒為主。另外從 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 中也含高濃度的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 PM<sub>0.1</sub> 中以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 為主，顯見海生館站微粒也含大量的大氣高齡(aged)的微粒。

比較隧道內與外 PM 的離子濃度，明顯可見隧道外的離子濃度遠高於隧道內。

隧道外總離子濃度佔  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  約 20-30%，而隧道內為 5-12%，隧道內微粒含低離子濃度與前期的數據相似，主因車輛微粒所含離子濃度低所致。不過本期  $PM_{2.5}$  及  $PM_{10}$  的總離子濃度有稍比前期為高，應該是本期採樣期間軸流風扇有開啟而帶進較多外面大氣微粒至隧道內所致。 $PM_{0.1}$  方面，總離子濃度佔微粒質量約 4-17%，此結果也與前期結果類似，但比例有比較高。另外從表可見 MOUDI 與 Dichot 的結果相當一致，顯示本研究結果正確。

表 4.9  $PM_{10}$  中水溶性離子的濃度，M 及 D 分別表示以 MOUDI 及 Dichot 取樣。

$PM_{10}$		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fraction (%)	
990416-990419 恆春海生館	M	0.29	1.84	0.88	1.28	1.13	0.53	0.12	0.20	0.29	6.57	62.40	
990723 雪隧	外	M	0.22	0.53	0.29	0.49	1.10	0.96	0.48	0.11	0.48	4.67	28.91
	內	M	0.63	0.62	0.53	1.21	0.42	2.36	0.45	0.29	2.37	8.89	11.83
	D	0.98	0.88	0.56	1.53	0.42	2.41	0.45	0.28	2.86	10.37	11.22	
990724 雪隧	外	M	0.34	0.28	0.55	4.28	0.84	1.93	0.46	0.18	0.43	9.29	30.39
	內	M	0.50	0.52	0.57	4.64	0.45	3.08	0.41	0.47	1.55	12.19	7.30
	D	0.93	0.79	2.35	5.55	0.46	3.03	0.54	0.67	1.77	16.10	8.27	
990813 雪隧	外	M	0.61	1.28	0.96	3.79	1.00	1.09	0.37	0.14	0.59	9.84	21.77
	內	M	0.22	0.37	0.38	3.65	0.46	1.25	0.39	0.12	0.42	7.24	8.41
	D	0.28	0.25	0.43	3.64	0.19	1.36	0.20	0.07	0.40	6.82	7.07	
990814-1 雪隧	外	M	0.34	0.56	0.94	4.34	0.62	1.06	0.45	0.09	0.39	8.78	22.07
	內	M	0.29	0.37	0.56	5.24	0.46	1.59	0.47	0.34	0.72	10.04	7.26
	D	0.39	0.31	0.56	5.17	0.23	1.45	0.39	0.51	0.53	9.54	5.96	
990814-2 雪隧	外	M	0.46	0.73	0.75	3.22	0.65	0.62	0.43	0.04	0.38	7.28	27.78
	內	M	0.39	0.69	0.71	3.38	0.59	1.57	0.61	0.44	1.14	9.53	10.2
	D	0.27	0.48	0.45	3.59	0.46	1.13	0.41	0.32	0.59	7.70	6.45	

表 4.10  $PM_{2.5}$  中水溶性離子的濃度，M 及 D 分別表示以 MOUDI 及 Dichot 取樣。

$PM_{2.5}$		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fraction (%)	
990416-990419 恆春海生館	M	0.04	0.34	0.24	1.02	0.32	0.37	0.04	0.05	0.07	2.50	40.87	
990723 雪隧	外	M	0.17	0.37	0.27	0.41	0.85	0.65	0.44	0.08	0.40	3.65	28.20
	內	M	0.59	0.51	0.51	1.09	0.26	2.35	0.34	0.25	2.21	8.10	11.79
	D	0.79	0.61	0.43	1.07	0.40	2.10	0.42	0.19	2.46	8.48	11.46	
990724 雪隧	外	M	0.15	0.20	0.43	4.14	0.56	1.76	0.38	0.09	0.30	8.01	31.69
	內	M	0.36	0.32	0.41	4.04	0.30	2.80	0.33	0.21	1.16	9.95	6.58
	D	0.24	0.24	0.43	4.07	0.31	1.20	0.27	0.17	0.54	7.47	4.93	

990813	雪隧	外	M	0.56	1.20	0.52	3.66	0.75	1.09	0.31	0.08	0.39	8.55	22.63
		內	M	0.16	0.26	0.27	3.53	0.28	1.20	0.28	0.09	0.27	6.33	7.83
		D	M	0.21	0.16	0.20	3.45	0.06	1.36	0.13	0.02	0.17	5.77	7.11
990814-1	雪隧	外	M	0.25	0.35	0.45	4.10	0.27	1.03	0.24	0.02	0.21	6.93	21.17
		內	M	0.22	0.31	0.43	5.00	0.39	1.57	0.41	0.28	0.59	9.20	7.65
		D	M	0.29	0.20	0.24	4.28	0.05	1.45	0.16	0.10	0.17	6.93	5.71
990814-2	雪隧	外	M	0.39	0.58	0.35	3.04	0.40	0.59	0.34	ND	0.24	5.94	27.70
		內	M	0.27	0.32	0.51	2.98	0.29	1.49	0.38	0.39	0.87	7.49	9.49
		D	M	0.14	0.35	0.30	2.91	0.33	1.13	0.32	0.22	0.29	6.00	6.64

表 4.11 PM<sub>0.1</sub> 中水溶性離子的濃度，以下數據皆為以 MOUDI 採樣所取得。

PM <sub>0.1</sub>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fraction (%)	
990416-990419 恆春海生館	0.01	0.02	0.07	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.130	35.05	
990723	外	0.06	0.11	0.03	0.18	0.16	0.39	0.10	0.03	0.19	1.24	43.38
	內	0.14	0.15	0.10	0.18	0.07	0.84	0.12	0.05	0.73	2.37	16.72
990724	外	0.05	0.05	0.07	0.06	0.28	0.19	0.18	0.04	0.13	1.06	49.14
	內	0.19	0.13	0.09	0.17	0.04	1.69	0.08	0.03	0.58	3.00	12.31
990813	外	0.05	0.04	0.10	0.14	0.09	0.05	0.03	0.01	0.07	0.58	16.94
	內	0.05	0.04	0.09	0.11	0.04	0.01	0.03	0.01	0.08	0.47	4.07
990814-1	外	0.07	0.12	0.08	0.11	0.10	0.02	0.07	0.02	0.08	0.66	54.74
	內	0.07	0.09	0.16	0.15	0.13	0.11	0.08	0.02	0.31	1.13	6.95
990814-2	外	0.08	0.16	0.09	0.15	0.12	ND	0.08	ND	0.07	0.74	64.30
	內	0.07	0.09	0.23	0.13	0.08	0.21	0.07	0.02	0.11	1.00	5.63

表 4.12 為本期鹿林山 PMs 水溶性離子的分析結果。結果顯示 PM<sub>0.1</sub> 的離子成分普遍不高，平均佔微粒質量~11%，顯示鹿林山老化的 PM<sub>0.1</sub> 數量較少，不過 11/09-11/12 日的採樣，離子濃度總合佔 PM<sub>0.1</sub> 達 16.5%，可能與先前所提該採樣期間大氣垂直對流作用旺盛，對流層頂或平流層底傳輸老化的奈米微粒至鹿林山，從離子的成分分析結果可見，微粒中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的含量最高，佔了離子總和將近 90%，此結果的解釋尚待進一步的研究。PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 方面，前兩次離子的含量比較高，達微粒質量的 30%以上，此結果與過去學者的研究相符。不過第三次離子成分的含量就非常的低，各只佔 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 質量 5.2 及 4.6%，原以為是因採樣發生錯誤所致，但透過氣象條件的分析，發現此結果相當合理，因為如先前所提，該採樣期間為下雨天候狀況，大氣中的粗細微粒除了透過溼沉降而被移除，另大氣中的水溶性離子前驅氣體也大都被雨水所吸收，因此導致離子含量極低的現象。此外第四次 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的離子含量也不高，成因可能與前述特殊氣候條件的發生有關，須待進一步釐清主因。

表 4.12 鹿林山 PMs 中水溶性離子的濃度，以下數據皆為以 MOUDI 採樣所取得。

PM <sub>10</sub>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fraction (%)
990929	ND	0.036	0.093	1.768	0.073	0.275	0.019	0.003	0.025	7.87	29.20
991002	ND	0.051	0.046	1.823	0.083	0.275	0.016	0.002	0.025	6.38	39.48
991105	ND	0.025	0.007	0.069	0.006	0.004	ND	ND	ND	2.21	5.19
991109	ND	0.032	0.064	0.634	0.013	0.041	0.008	ND	0.001	6.12	13.5
PM <sub>2.5</sub>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fraction (%)
990929	ND	0.024	0.043	1.687	0.033	0.268	ND	ND	0.009	6.69	30.85
991002	ND	0.041	0.020	1.714	0.042	0.271	ND	ND	0.015	5.14	40.88
991105	ND	0.010	ND	0.055	0.003	0.004	ND	ND	ND	1.55	4.62
991109	ND	0.009	0.025	0.581	0.004	0.040	0.003	ND	ND	4.53	14.60
PM <sub>0.1</sub>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fraction (%)
990929	ND	0.008	0.005	0.003	0.003	ND	ND	ND	ND	0.237	8.1
991002	ND	0.008	0.006	ND	0.003	ND	0.000	ND	ND	0.154	11.5
991105	ND	ND	ND	0.007	0.001	ND	ND	ND	ND	0.082	9.0
991109	ND	ND	0.002	0.025	0.001	0.002	ND	ND	ND	0.179	16.6

#### 4.3.4 微粒中的元素

本研究以空白濾紙的分析值三倍標準偏差值計算了方法偵測極限(MDL)，其中假設 MOUDI 的採樣體積量分別為 5 及 50 立方米的情況，並且比較了兩種不同廠牌的鐵氟龍濾膜結果，如表 4.13。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，標準參考品亦依樣本的微波消化處理與隨後 ICP-MS 分析之流程，其結果(準確度與精確度)如表 4.14。並且在樣本進行 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 個樣本後，必須再分析 SRM1648。

表 4.13 方法偵測極限(MDL)，單位為 ng/m<sup>3</sup>。

	If filtrated air volume = 5 m <sup>3</sup>		If filtrated air volume = 50 m <sup>3</sup>	
	MOUDI Pall R2PL047 (n=5)	Dichot, Pall R2PL047 (n=5)	MOUDI Pall R2PL047 (n=5)	Dichot, Pall R2PL047 (n=5)
Al	15.3	11.4	1.5	1.1
Fe	12.5	19.1	1.3	1.9

Na	11.7	11.3	1.2	1.1
Mg	2.4	4.8	0.2	0.5
K	18.2	11.0	1.8	1.1
Ca	14.3	18.7	1.4	1.9
Sr	0.088	0.080	0.009	0.008
Ba	0.505	0.963	0.051	0.096
Ti	0.793	0.895	0.079	0.089
Mn	0.350	0.164	0.035	0.016
Co	0.043	0.043	0.004	0.004
Ni	0.373	0.274	0.037	0.027
Cu	1.060	0.528	0.106	0.053
Zn	1.515	1.019	0.152	0.102
Mo	0.070	0.079	0.007	0.008
Ag	0.059	0.042	0.006	0.004
Cd	0.028	0.023	0.003	0.002
Sn	0.784	0.386	0.078	0.039
Sb	0.176	0.091	0.018	0.009
Pb	0.175	0.162	0.018	0.016
V	0.302	0.040	0.030	0.004
Cr	1.452	0.500	0.145	0.050
As	0.125	0.099	0.012	0.010
Se	0.269	0.079	0.027	0.008
Rb	0.030	0.013	0.003	0.001
Ga	0.038	0.022	0.004	0.002

表 4.14 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 <sup>*</sup>	53810	108	2
Sr <sup>*</sup>	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 <sup>*</sup>	15	107	5
Cd	75	95	3
Sn <sup>*</sup>	124	108	4
Sb	45	103	1
Tl <sup>*</sup>	1.9	125	3
Pb	6550	93	2
V	127	100	1
Cr	403	93	1
As <sup>*</sup>	99	108	1
Y <sup>*</sup>	13	115	4
Se	27	105	8
Ge <sup>*</sup>	12	118	4
Rb <sup>*</sup>	52	92	3

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

金屬元素濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )分析結果如附錄六所列。雖然表中許多測值低於 MDL，但仍然列出，主要原因是這些值是正的，仍值得參考。金屬元素之粒徑分佈如圖 4.39-4.42 所示，一些可做為指標或有趣的元素間的關係(包括 Fe 對 Al、Mg 對 Na、Ba 對 Fe、Cu 對 Fe、Cu 對 Ba 及 Sb 對 Sn)如圖 4.43 所示。

屏東海生館的金屬元素濃度普遍很低，唯有 Na 與 Mg 明顯較高，這是受海鹽顆粒影響。鋰電池廠的金屬濃度則是中等，但有些金屬(如 Zn、Mn、Cu、Ni、Cr 及 Co)濃度偏高，例如 Ni 可高達  $69 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、Cu 達到  $181 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、Zn 達到  $723 \text{ ng}/\text{m}^3$ ，可能與局部、多種的污染原有關。至於雪山隧道的樣本，則明顯呈現隧道內大多數金屬元素(包括 Fe、Ba、Ti、Mn、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Cr、Ga)濃度甚高於於隧道入口，亦高於鋰電池廠樣本，尤其是 Ba、Cu、Mo、Sn 和 Sb，顯然與煞車皮與輪胎磨損，以及汽車尾氣排放有關；唯有 Al 與 Na 例外，Na 甚至是相反趨勢，那是因為該二元素主要分別來自揚塵礦物顆粒與海鹽顆粒，隧道入口較隧道內易受海鹽影響所致。因為本計畫截至目前的採樣大多是在夏季進行，季節性差異(例如台灣普遍呈現東北季風時濃度高於夏季時)造成的影響，則無法在現有結果中看出。

再者，金屬元素粒徑分佈之型態呈現許多有趣特徵(如圖 4.39-4.42)，並提供了與來源相關的重要訊息。在屏東海生館樣本中，與自然源(揚塵與海鹽)相關的元素(包含 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ti、Mn、Ba 及 Rb)，其峰值的粒徑為  $2.5\text{-}5.6 \mu\text{m}$ ，主要來自污染源的元素(包括 Ni、Cu、Zn、Cd、Sn、Pb、V 及 As)，其中除 Zn 的峰值出現在  $1.0\text{-}1.8 \mu\text{m}$  外，其餘都出現於次微米。鋰電池廠樣本的金屬元素分佈型態，部分(包括 Al、Fe、Na、Mg、K、Ba、Ti、Cu、Ni、Mo、Pb 及 Cr)出

現雙峰或多峰型態，部分(Zn、Cd、Sn 及 V)出現單峰，而且 Fe/Al 質量比值大多是 $\geq 2.0$ ，比一般平均地殼組成比值(0.5-0.8)高，顯示可能有特別的金屬污染源。

雪山隧道的採樣基本上是在七月及八月的週五(七月二十三日及八月十三日)和周六(七月二十四日及八月十四日)進行，在這期間是暑假，而且是宜蘭童玩節的時間，五號高速公路的車流量往往很大，雪山隧道內亦常嚴重塞車，周六塞車情況又甚於週五。我們可以發現兩次的隧道採樣，除了隧道內金屬濃度甚高於隧道口外，周六的濃度又明顯高於週五，尤其是隧道內不少重金屬濃度異常地高。另外，大部分元素呈現單峰型態，峰值都出現在  $1.0\text{-}1.8 \mu\text{m}$ ，少部分會出現在次微米，如 Pb 和 V，特別是 V，推測主要與尾氣排放有關；不過，八月十四日隧道內的樣本則多出現雙峰型態。而隧道出口的金屬濃度較低外，其粒徑分佈的型態則明顯複雜，部分呈現雙峰或多峰，例如 Fe、Ba、Ti、Cu、Zn、Cd、Sn 和 Pb。

此外，我們也發現 Blank 的樣本(除隧道內樣本外)常有特定元素(尤其是 Cr)濃度急遽增加的現象，是否在操作過程(尤其是衝擊板)遭受污染，則是我們在下階段需要注意、並改善的。

更進一步，我們分析了部分元素間(包括 Fe 對 Al、Mg 對 Na、Ba 對 Fe、Cu 對 Fe、Cu 對 Ba 及 Sb 對 Sn)的關係(如圖 4.43)，這些關係有潛力成為特定污染指標，尤其是交通工具之排放(包括剎車皮與輪胎磨損，以及尾氣排放)。首先，Fe 對 Al，屏東海生館的 Fe/Al 比值約為 0.7，與一般地殼成分相仿，但鋰電池廠的顆粒多為 $\geq 2.0$ ，顯然有特定 Fe 來源。隧道內的 Fe/Al 比值則異常高，可達 20-30 間，顯然不同於正常礦物顆粒。第二，為 Mg/Na 比值，屏東海生館約為 0.12，此值與海水成分一致，指示了海鹽顆粒之貢獻；雪山隧道出口樣本則略大於此值，顯然易受海鹽影響；工研院與隧道內樣本則介於 0.3-2.0 間，顯然海鹽顆粒非主要來源。

Fe 濃度特別高，顯然是隧道內樣本一大特徵，因此我們進一步看 Ba/Fe、Cu/Fe 及 Cu/Ba 的比值關係，這三個元素彼此都呈現良好關係，其間比值約為  $\text{Fe:Ba:Cu} = 10:1:1$ ，尤其是 Ba 與 Cu 關係良好，且比值較固定於 1。另外，隧道內樣本 Sn 與 Sb 也是特別高，甚至  $100 \text{ ng/m}^3$  左右，其相關性也很強，Sb/Sn 比值約為 2.0；Cu/Ba 與 Sb/Sn 比值可做為指紋特徵。

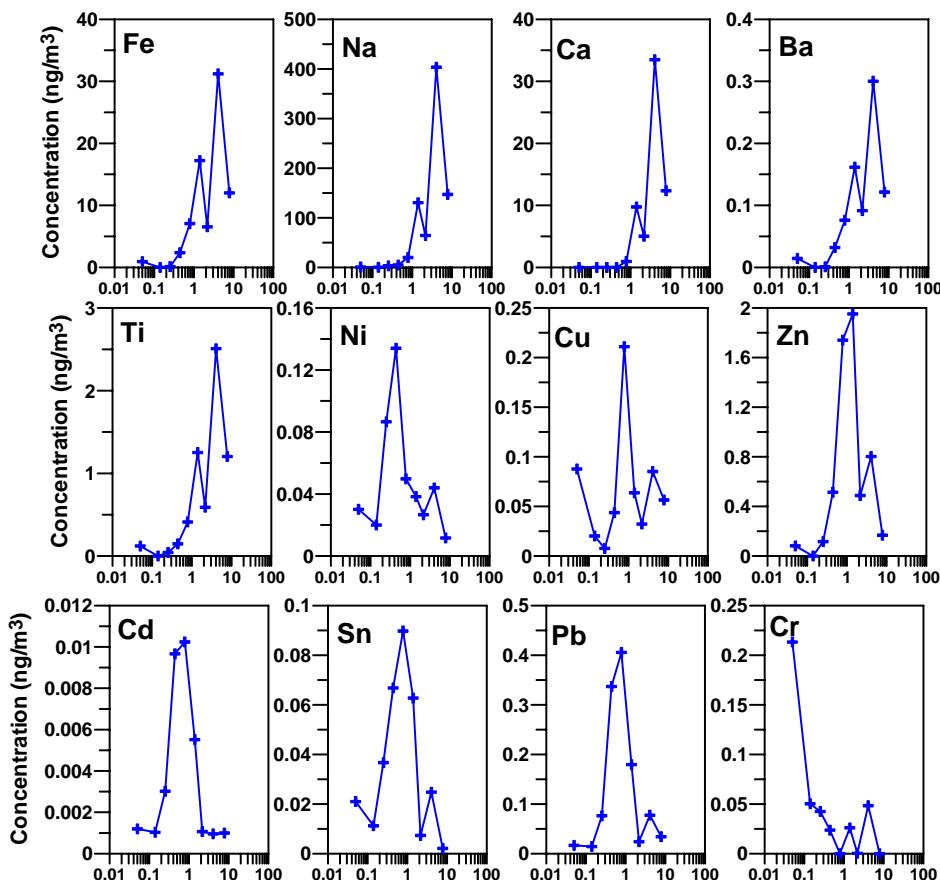
在鹿林山的樣本中，K 與 Mn 之相關性良好，且兩元素之粒徑分布趨於一致，其中依 Hsu et al. (2009)之建議可將細粒徑微粒中的 K 及 Mn 作為生質燃燒或是燃煤燻煙(Biosmoke)之示蹤劑，而 Fe/Al 之比值為 0.60 與亞洲沙塵比值 0.60 (Hsu et al., 2010)一致，另由 Cd 與 Pb 的比值 0.028 亦與 Hsu et al. (2005)在台北東北季風的分析結果比值 0.024 相仿，故推測在東北季風盛行期間(本研究於九月至十一月採樣)的高山背景測站中，鹿林山受長程傳輸之影響已明顯，但此仍需有更多冬季與春季之樣本累積，以利比對。此外，此地區之 Sb/Sn 之比值為 0.29 與本研究在雪山隧道內所量測之比值 2.2，其特徵值顯著不同，亦即鹿林山並未受交通源之影響，且 Cd 與 Sb 之相關性良好，推測鹿林山地區之 Sn、Cd 與 Sb 為同一污染源所貢獻，根據相關文獻上述元素為焚化燃燒之示蹤劑(Hu et al., 2003; Iijima et al., 2009; Christian et al., 2010)，推測鹿林山地區除受長程傳輸，亦可能受焚化行為之影響。本研究綜合在屏東海生館、鋰電池廠、雪山隧道與鹿林山之採樣結果，各元素之粒徑分布特性如圖 4.45 所示，結果顯示屏東海生館之特徵元素為 Na、Mg、Al、Fe、Ca、Ba、Ti、K 與 Mn，且上述元素之峰值均為  $5.6\text{-}10 \mu\text{m}$ ，顯示此處受海鹽

微粒與塵土之影響顯著，在鋰電池廠之特徵元素有 Al、Ba、Cu、Zn、Se、Sn、Cd 與 Pb，其中 Al 與 Ca 之峰值呈現雙峰分佈，分別富集於  $5.6\text{-}10\ \mu\text{m}$  及  $< 0.32\ \mu\text{m}$ ，顯示此測點之 Al 與 Ca 除由地殼源貢獻外，尚有額外之人為污染源，另上述其他元素之粒徑峰值均集中在  $0.56\ \mu\text{m}$  以下之粒徑範圍，推測其受相同污染源貢獻。另雪山隧道內之特徵元素有 Al、Fe、Mg、Ba、Ca、Ti、Cu、Cd、Sb、Mo 與 Sn，且這些元素之粒徑峰值均在  $1.0\text{-}1.8\ \mu\text{m}$ ，此研究結果與國內交通運輸量密集地區 (Lin et al., 2005) 之結果一致，此外值得注意的是 K、Ni 與 V 的峰值則同時出現在  $0.32\text{-}0.56\ \mu\text{m}$ ，為更小的粒徑範圍，推測與雪山隧道內目前已開放大客車(柴油車)，受交通源尾氣燃燒排放之影響有關(Wang et al., 2003)。

而在隧道口之樣本中特徵元素為 Na、Mg、Al、Ca、Ba、Ti、K 與 Mn，與屏東海生館的採樣結果相似，且上述元素之峰值均為  $5.6\text{-}10\ \mu\text{m}$ ，顯示此處受海鹽微粒與塵土之影響顯著，乃歸因於靠近頭城地區之雪山隧道口已臨近海邊有關。而此測點樣本中 Fe、Mn、Cd、Mo 與 Ni 在  $< 0.1\ \mu\text{m}$  之粒徑範圍中，均有顯著的峰值，是否受額外之污染源影響，亦需進一步釐清。

鹿林山測站中，各元素於各粒徑之濃度均相當低，故特徵不明顯，然 Cd、Sb、Pb、Cu 與 Sn 在  $1.0\text{-}1.8\ \mu\text{m}$  之粒徑範圍均出現峰值，其是否為單一污染事件或操作過程受污染所致，亦需進一步釐清或改善。

### 屏東海生館



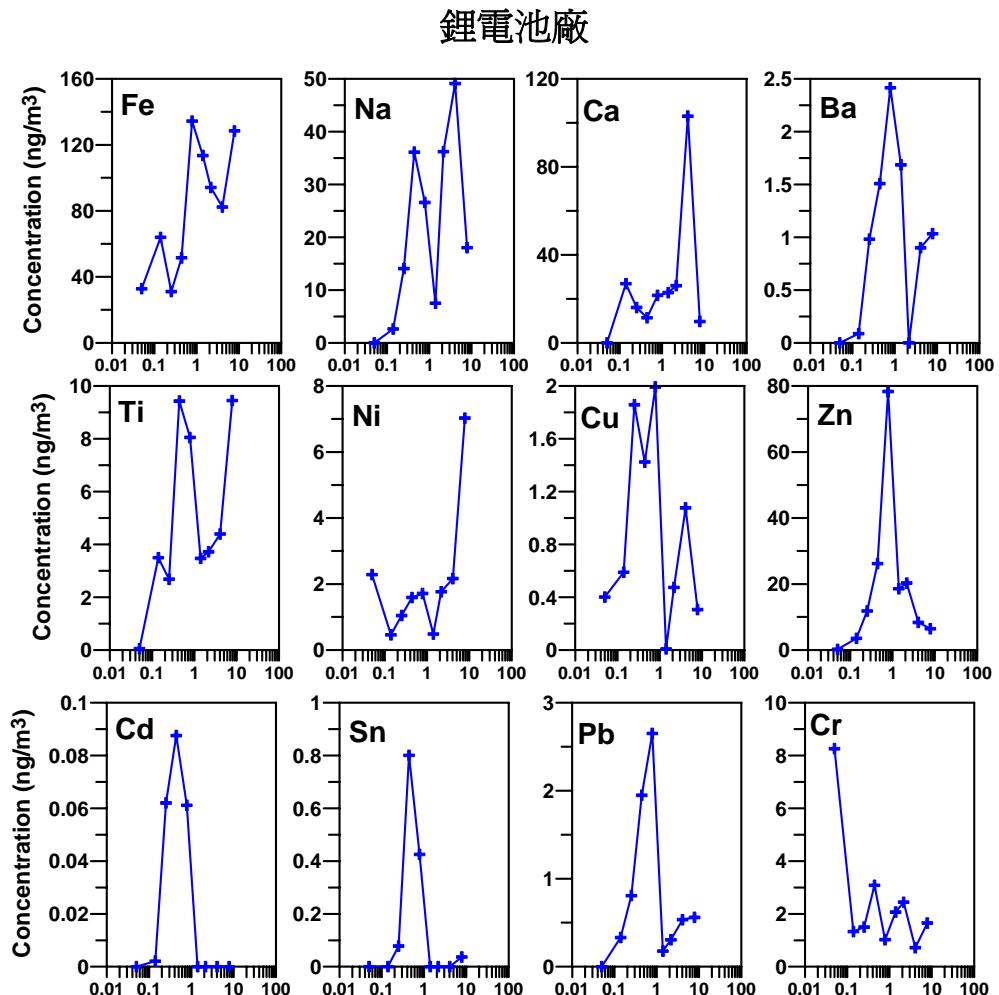


圖 4.39 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈，包含屏東海生館四月樣本及鋰電池場樣本。

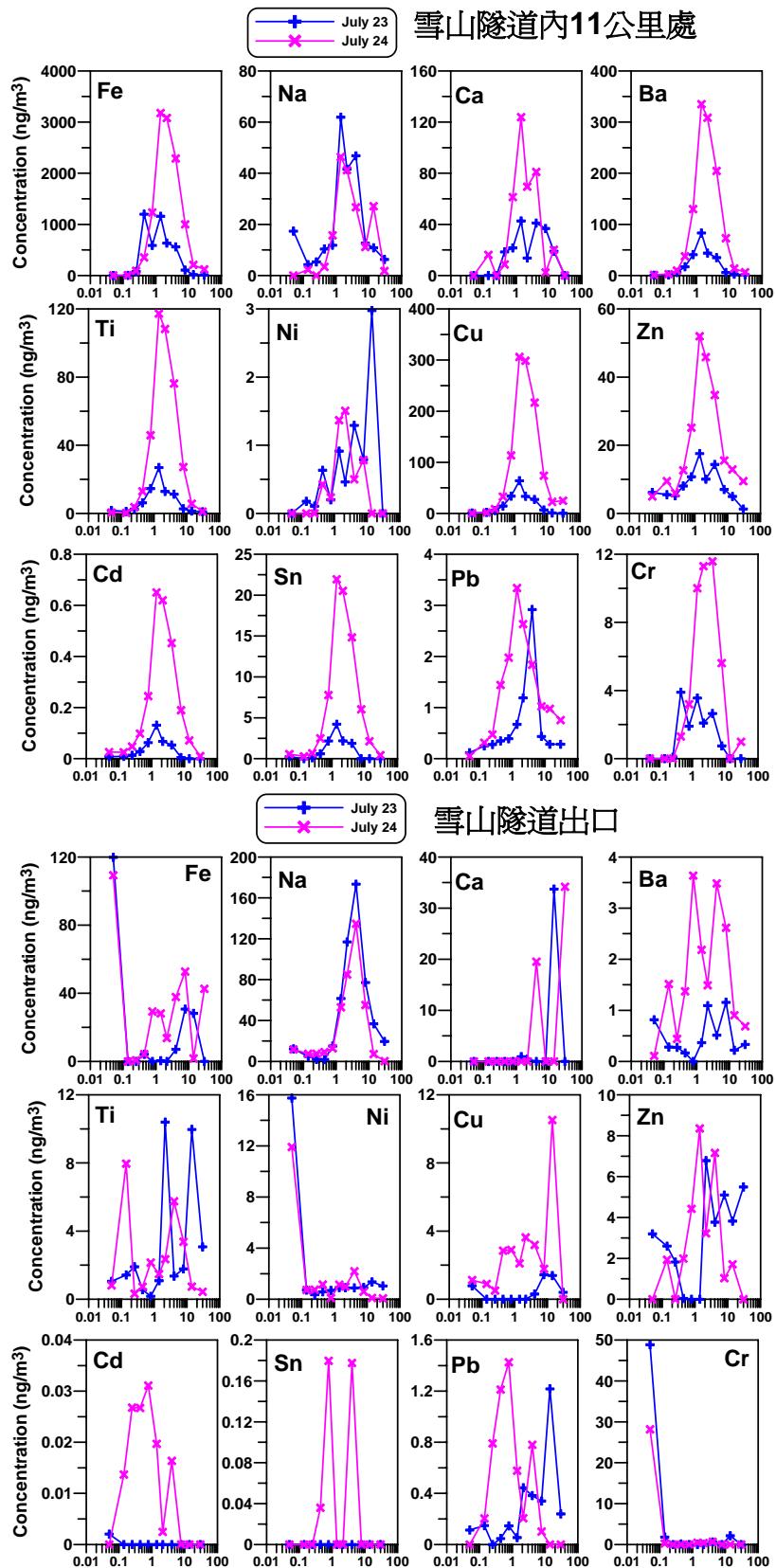


圖 4.40 7 月 23 及 24 日雪山隧道內及外 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。

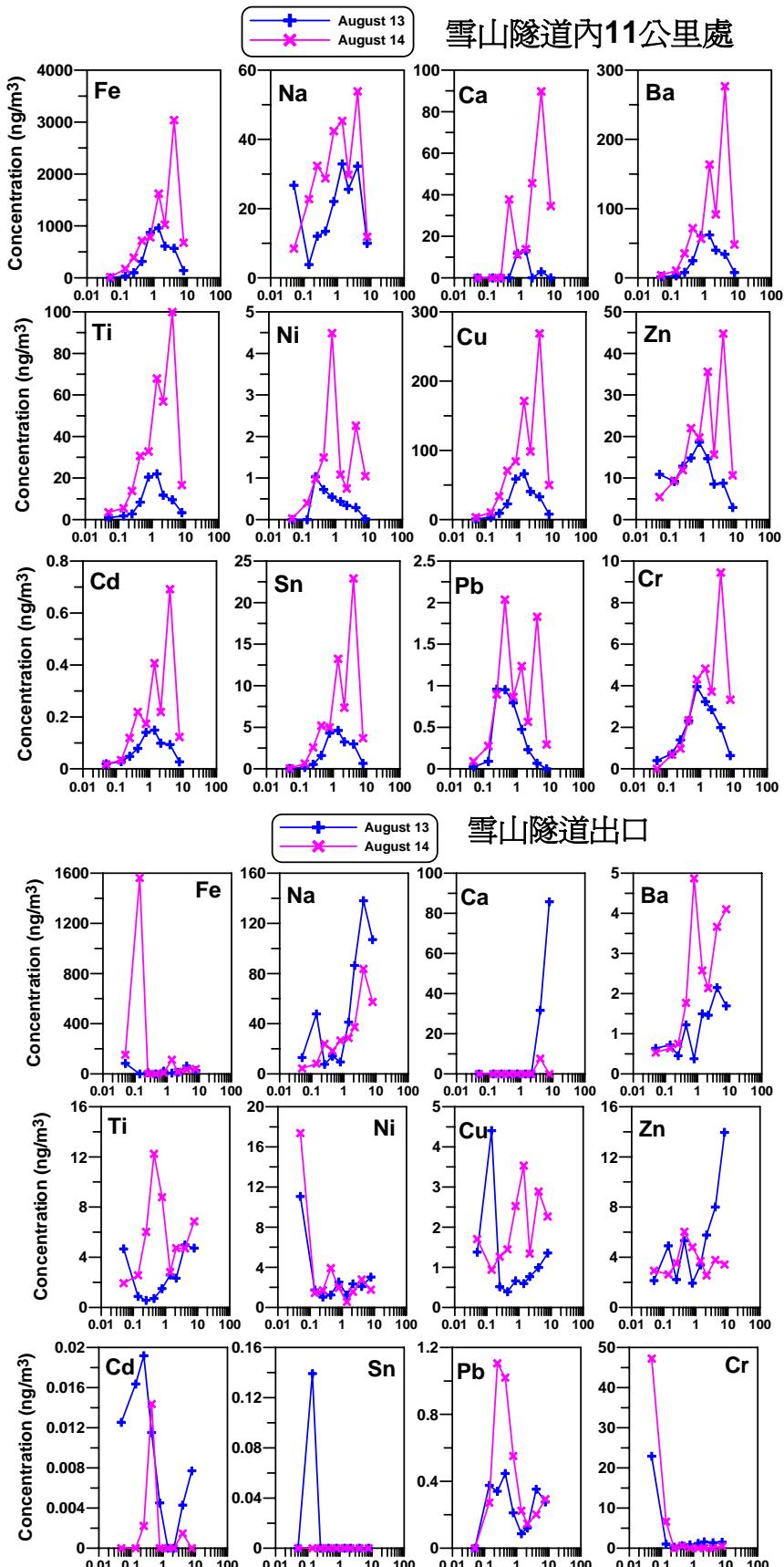


圖 4.41 8 月 13 及 14 日雪山隧道內及外 MOUDI 樣本中金屬元素之粒徑分佈。

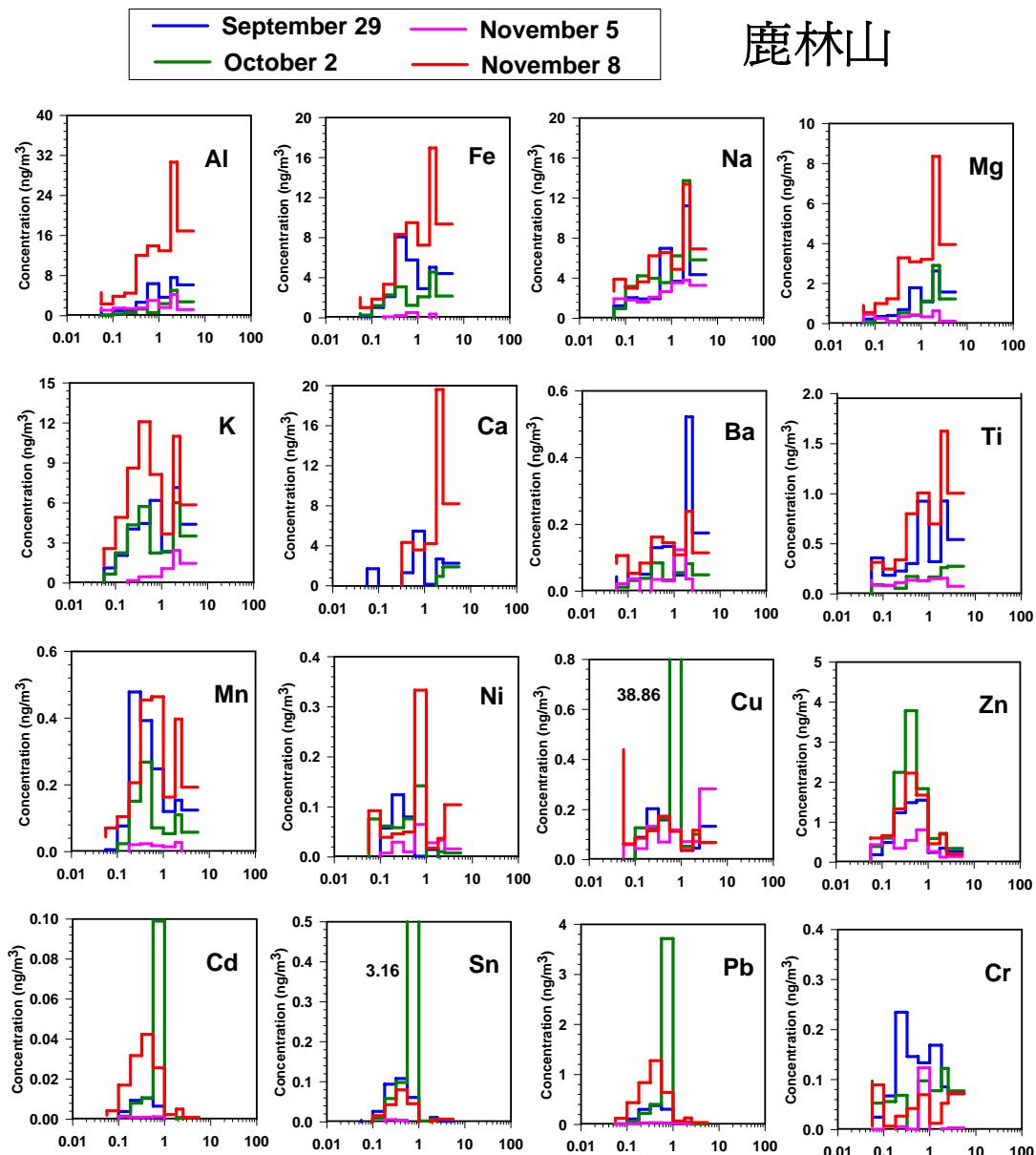


圖 4.42 鹿林山微粒中元素的粒徑分布。

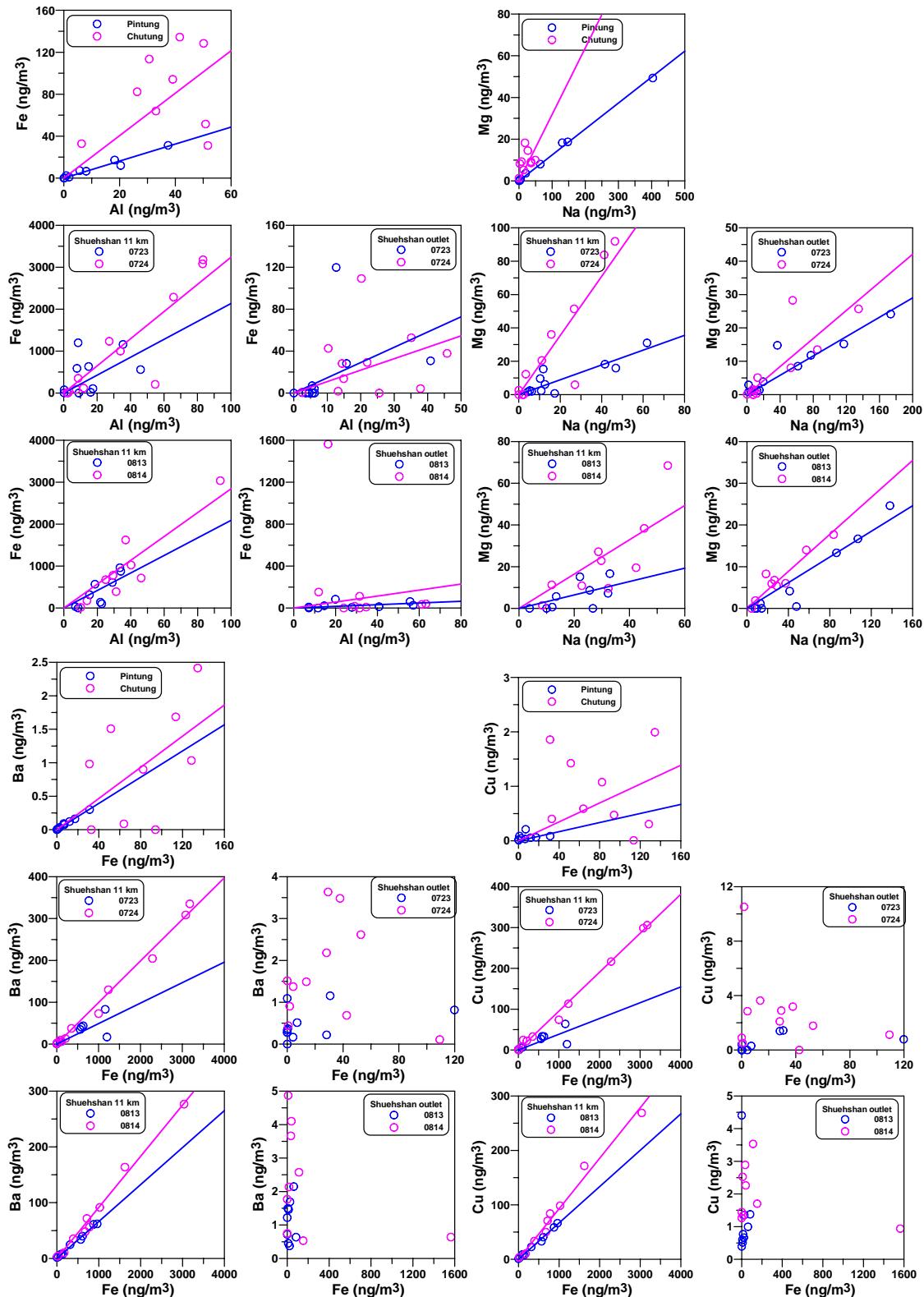


圖 4.43 MOUDI 樣本中元素間之關係，包含 Fe 對 Al、Mg 對 Na、Ba 對 Fe、Cu 對 Fe 及 Cu 對 Ba 及 Sb 對 Sn。

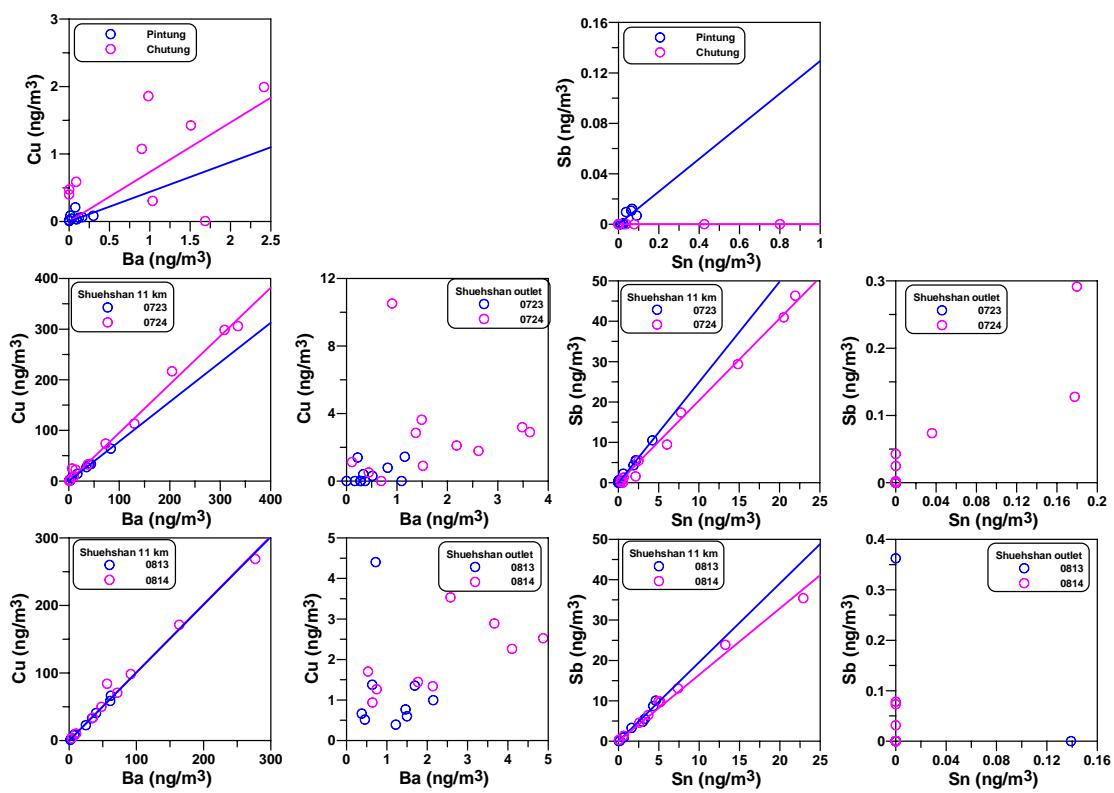


圖 4.43 繼。

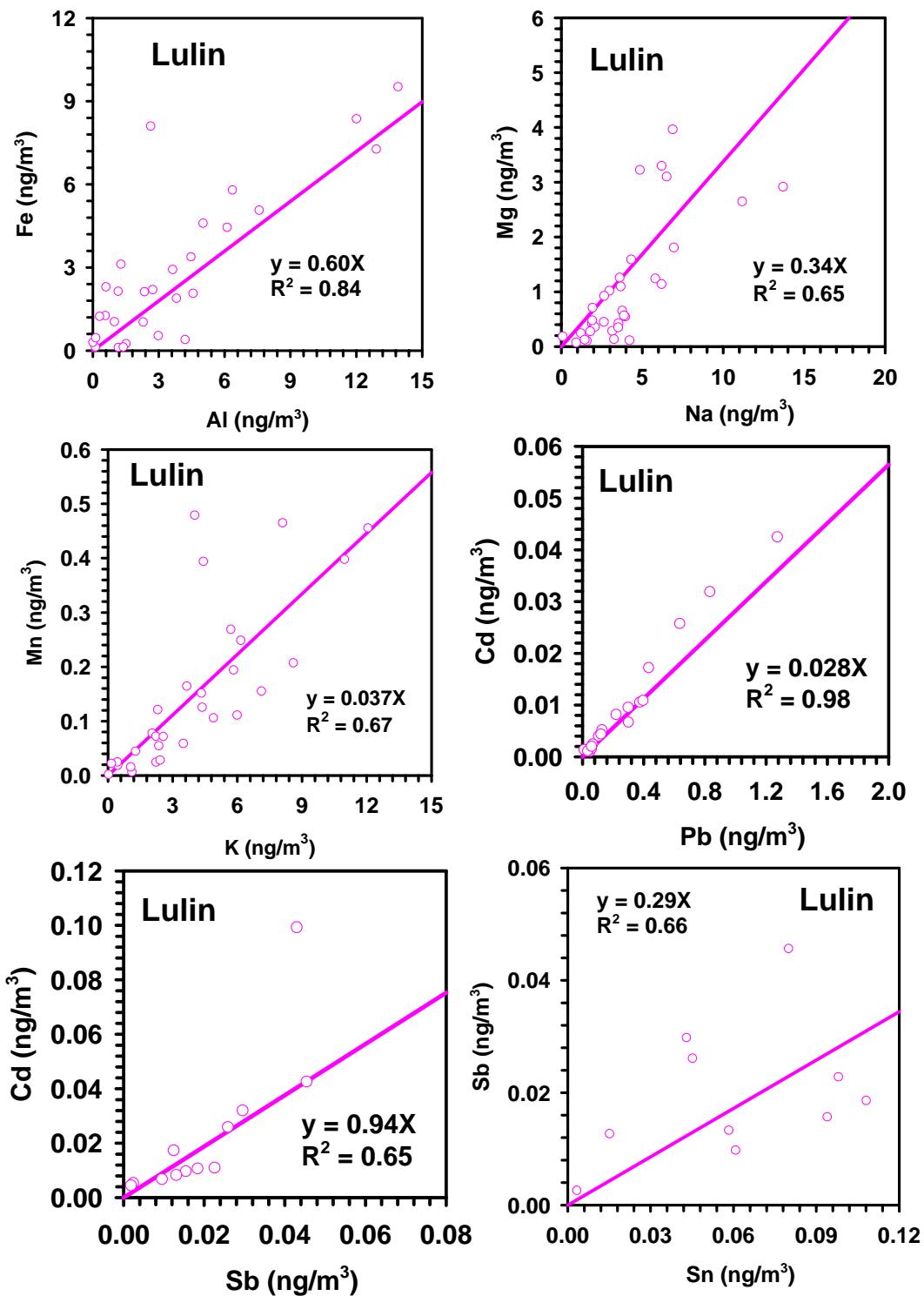


圖 4.44 鹿林山之 MOUDI 樣本中元素間之關係，包含 Fe 對 Al、Mg 對 Na、Mn 對 K、Cd 對 Pb、Cd 對 Sb 及 Sb 對 Sn。

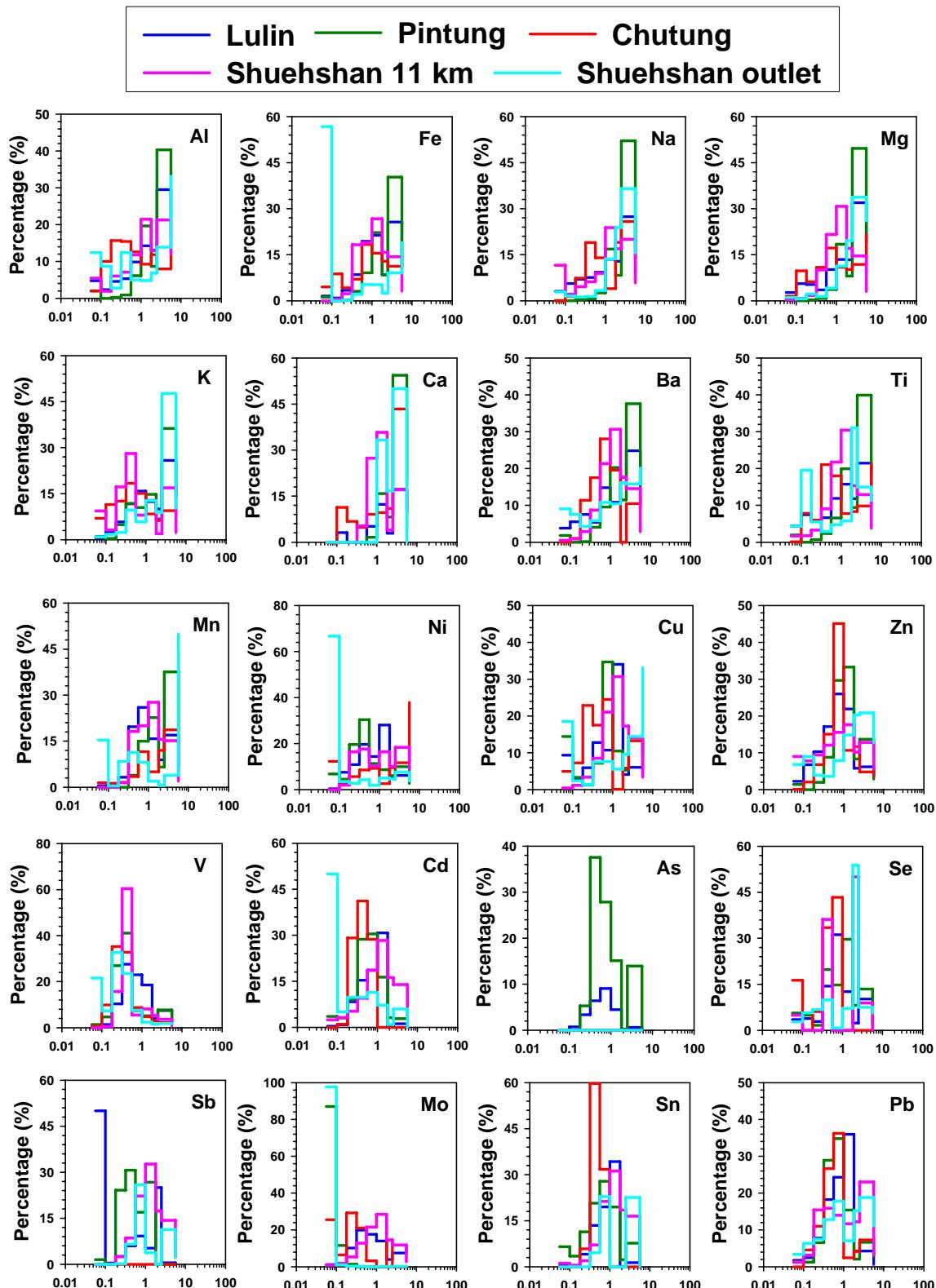


圖 4.45 不同採樣地區之 MOUDI 樣本比較，以各元素在各粒徑所含的百分比進行比較，其中鹿林山的數據是採集 4 組的平均百分比；雪山隧道 11 km 處與雪山隧道出口處的數據則是採集 2 組的平均百分比。

#### 4.3.5 雪隧 PM<sub>0.1</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 來源推估(PMF)

本研究也嘗試利用 PMF (positive maxtri factroization) 探討雪隧細微粒及奈米微粒的來源-受體關係，透過模式進一步釐清各成分的來源及貢獻比例，目的為提供政府相關部門制定管制策略的參考及保護通行雪隧的通行者及雪隧附近居民的健康。

本研究初步將雪隧中的微粒來源歸納為：1. 汽油車排放，2. 柴油車排放，及 3. 隧道外大氣背景微粒。圖 4.46 為 PM<sub>2.5</sub> 的三種來源對各物種的貢獻比例。結果顯示汽油車、柴油車及大氣背景分別貢獻 PM<sub>2.5</sub> 質量 28.5, 52.8 及 18.7%，此外可觀察到水溶性離子的貢獻源主要為從隧道外傳輸至隧道內的大氣背景微粒，其貢獻 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分別高達 59.2, 66.4 及 55.9%，因此隧道內車輛排放的離子含量較低，此結果相當符合車輛排氣低離子含量。此外可觀察到柴油車貢獻 PM<sub>2.5</sub> 的 EC 達 61.7%，遠比汽油車及大氣背景高。根據表 1.4 分析各元素的來源，Zn 幾乎為汽油車所貢獻，汽、柴油車同時排放 Fe, Pb 主要由汽油車和大氣背景所貢獻，V 與 Ba 同為油料的添加劑，因此同時在汽、柴油車的貢獻發現。更進一步的詳細分析待以後持續研究。

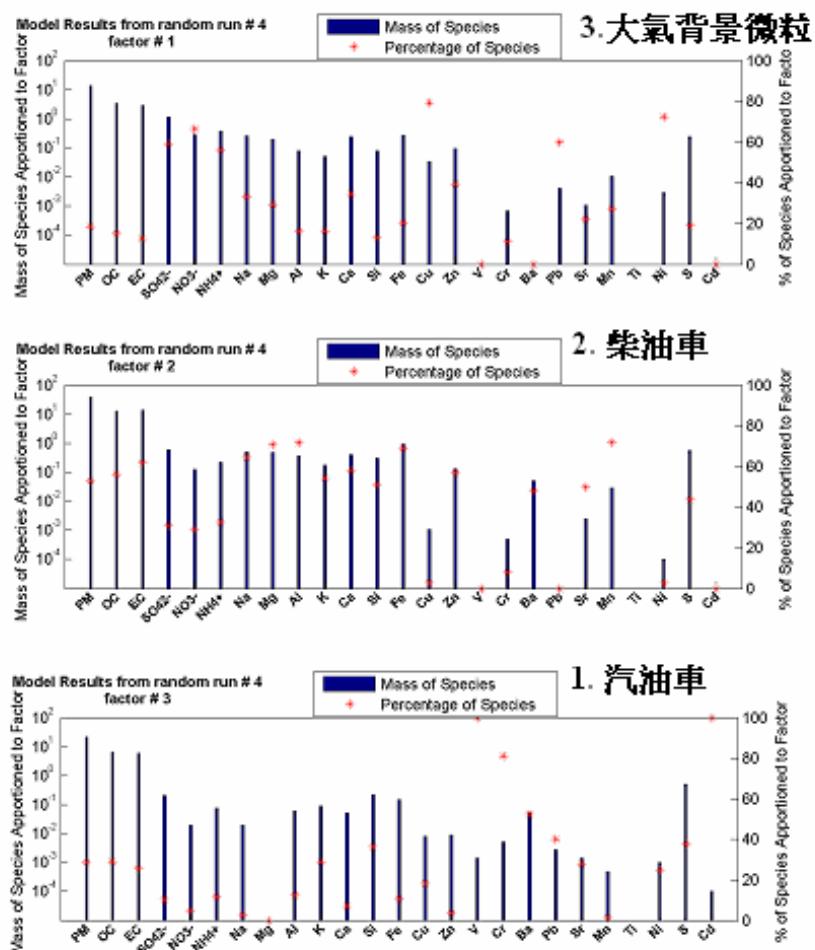


圖 4.46 雪隧 PM<sub>2.5</sub> 的來源比例推估結果。

圖 4.47 為  $PM_{0.1}$  的三種來源對各物種的貢獻比例。結果顯示汽油車、柴油車及大氣背景分別貢獻  $PM_{0.1}$  質量 30.3, 46.0 及 23.7%，水溶性離子方面，大氣背景貢獻至  $PM_{0.1}$  的比例不像  $PM_{2.5}$  那樣高，可能與  $PM_{0.1}$  本身所含的離子濃度很低，以及含水溶性離子的背景奈米微粒在傳輸至隧道內(11 km)的過程因顆粒間碰撞增大至次微米粒徑所致。在元素來源方面，我們發現 Zn, V 及 Pb 幾乎都由汽油車所貢獻，與表 1.4 的報告的結果一致。事實上根據以上的 PMF 分析結果，我們發現  $PM_{2.5}$  的來源貢獻結果較  $PM_{0.1}$  明確，或許應該將來源的數目再增加，可能可以得到更好的結果，此外過去本研究在隧道內的車流量車種的攝影數據，應該可以協助驗證 PMF 分析的正確性。

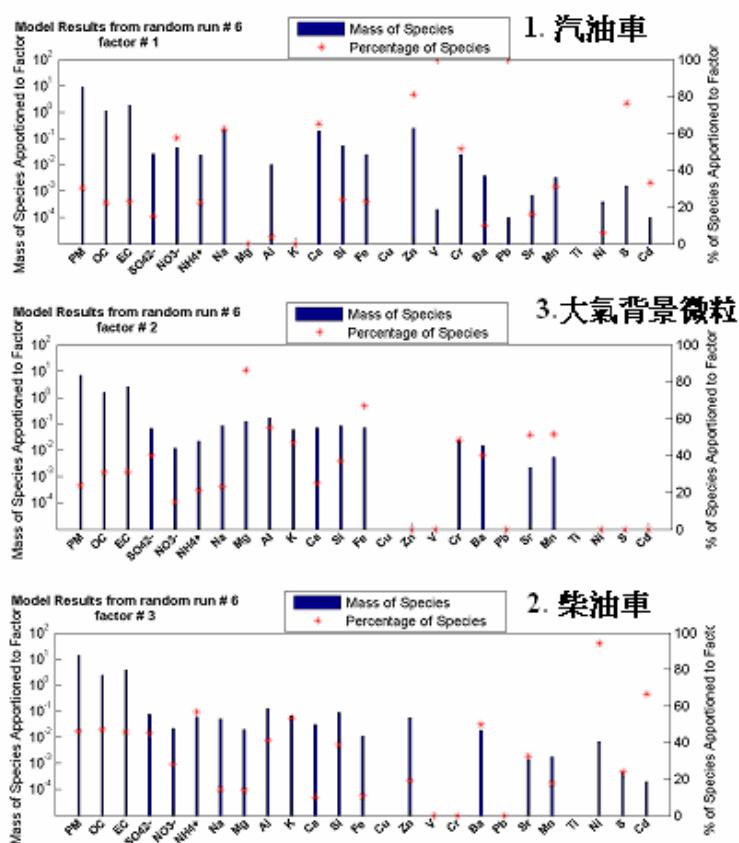


圖 4.47 雪隧 PM<sub>0.1</sub> 的來源比例推估結果。

#### 4.3.6 結合環形固氣分離器與 MOUDI 研究微粒中 PAHs

本計畫選擇郊區、交通路口與機車排氣樣品進行採樣，郊區採樣點選擇台中縣霧峰鄉朝陽科技大學校園，交通路口樣品選擇台中縣交通流量高之國光路與國中路交叉口，機車排氣樣品則利用一直徑 20 cm 之稀釋管將機車尾氣導入稀釋後於後端連接 ADS 與 MOUDI 進行採樣。

本研究之奈米微粒 PAHs 採樣系統國內未曾建置，本研究組裝完成擴散採樣管連接微孔均勻沈積衝擊器之奈米微粒 PAHs 採樣系統，也建立擴散採樣器塗敷 XAD 樹脂方法與 Denuder 管內萃取 PAHs 流程，並進行不同環境之採樣分析。MOUDI

前裝設 ADS 之目的在於先吸附氣體中之氣相 PAHs，以避免氣相 PAHs 吸附在濾紙上而造成奈米微粒之正向偏差，本計畫首先評估 ADS 塗敷 XAD-4 對氣相 PAHs 吸附效能。本研究於郊區、交通路口及機車排放廢氣之採樣分析結果如表 4.16-4.18，如預期不論收集於 denuder 之氣相 PAHs 或濾紙上之奈米微粒 PAHs 濃度，經簡易稀釋之機車排放廢氣最高，交通路口次之，而郊區大氣中濃度最低。

16 種 PAHs 中 Nap 濃度最高，且遠大於其他 15 種 PAHs，Nap 大量存在於空氣中，其揮發性高，有些學者將其歸類為 VOCs 而非 SVOCs。扣除 Nap 外之其他 15 種 PAHs 收集於三段 denuders 與濾紙上之濃度如圖 4.48，郊區樣品於三段 denuder 上之 $\sum$ 15 氣相 PAHs 濃度分別為 1079、637 與 162 ng/m<sup>3</sup>，交通路口樣品於三段 denuder 上之 $\sum$ 15 氣相 PAHs 濃度分別為 2395、1712 與 1343 ng/m<sup>3</sup>，稀釋之機車排放廢氣樣品於三段 denuder 上之 $\sum$ 15 氣相 PAHs 濃度分別為 6429、8265 與 9960 ng/m<sup>3</sup>。所有採樣樣品中三段 denuder 皆無法完全收集氣相 PAHs，在高濃度的稀釋機車排放廢氣樣品後兩段 denuder 中之氣相 PAHs 濃度反而較第一段高。而交通路口與郊區大氣樣品隨著氣流後段之 denuder 所收集氣相 PAHs 逐漸減少，顯示 denuder 塗敷 XAD 對氣相 PAHs 確實有吸附移除作用。但是至第三段 denuder 仍收集到氣相 PAHs，顯示此採樣系統仍無法完全移除所有氣相 PAHs。改善方法可將採樣時間減少以避免 XAD 吸附飽和，然而採樣時間減少卻會同時造成奈米微粒收集量降低，由表 4.16-4.18 濾紙所採集奈米微粒 PAHs 濃度低，許多 PAHs 已低於偵測極限，採樣時間減少將使得奈米微粒 PAHs 分析更困難。

表 4.16 郊區大氣樣品 PAHs 分析濃度(ng/m<sup>3</sup>)。

PAHs	Denuder 第一段	Denuder 第二段	Denuder 第三段	Filter
Nap	4479	1966	1811	133
AcPy	59.5	42.4	6.1	0.3
Acp	36.5	11.3	0.7	0.2
Flu	46.2	213	47	0.8
PA	293	195	64	1.1
Ant	73.7	63.5	20.3	0.7
FL	119	24.8	8.2	0.2
Pyr	442	84.6	15.3	4.6
BaA	4.03	0.72	0.14	N.D.
CHR	1.44	0.65	0.15	N.D.
BbF	0.66	0.23	0.06	N.D.
BkF	0.46	0.18	0.04	0.69
BaP	0.11	0.18	0.04	1.01
IND	0.26	N.D.	0.04	0.98
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bghip	0.72	0.26	0.04	N.D.

表 4.17 交通路口大氣樣品 PAHs 分析濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )。

PAHs	Denuder 第一段	Denuder 第二段	Denuder 第三段	Filter
Nap	8958	5617	9056	289
AcPy	129	223	60.7	0.70
Acp	91.2	25.1	6.03	0.49
Flu	88.9	410	471	1.72
PA	772	672	428	2.65
Ant	254	181	165	1.28
FL	298	55.2	68.3	N.D.
Pyr	737	141	139	10.1
BaA	11.5	1.44	1.41	N.D.
CHR	7.60	1.41	1.54	N.D.
BbF	1.46	0.57	0.60	N.D.
BkF	0.89	0.34	0.38	N.D.
BaP	0.38	0.48	0.42	N.D.
IND	0.76	N.D.	0.40	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bghip	1.19	0.43	0.42	N.D.

表 4.18 機車排放擴散稀釋後空氣樣品 PAHs 分析濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )。

PAHs	Denuder 第一段	Denuder 第二段	Denuder 第三段	Filter
Nap	22394	26748	90556	722
AcPy	301	1014	552	1.56
Acp	222	109	50.2	1.14
Flu	222	1639	523	4.30
PA	2206	3535	5351	7.58
Ant	794	1008	1647	3.99
FL	961	345	621	1.52
Pyr	1639	587	1158	22.4
BaA	39.7	9.02	17.6	N.D.
CHR	27.1	8.32	17.1	N.D.
BbF	3.48	2.27	4.98	N.D.
BkF	2.96	2.29	4.21	N.D.
BaP	1.89	2.98	5.29	N.D.
IND	1.89	N.D.	3.31	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bghip	5.96	3.08	6.03	N.D.

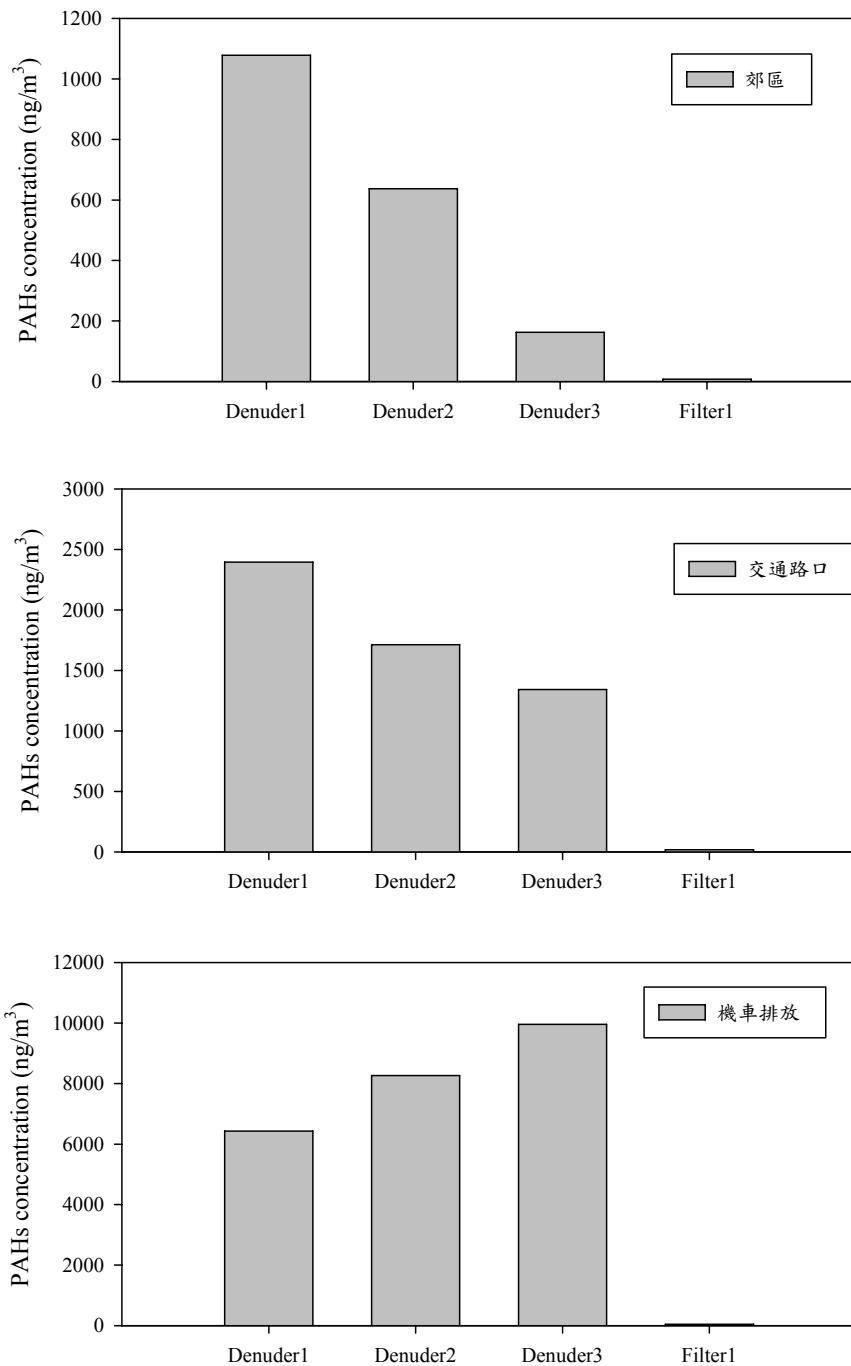


圖 4.48 Σ15PAHs 於各種環境之採樣濃度。

本研究於三種不同樣品各種氣相 PAHs 濃度皆遠高於奈米微粒中之 PAHs 濃度 (如圖 4.49)，奈米微粒中之 PAHs 濃度於三種不同樣品皆很低，16 種 PAHs 約有一半低於偵測極限。郊區樣品奈米微粒中之 PAHs 濃度 Nap、AcPy、Acp、Flu、PA、Ant 與 Pyr 分別為 133、0.28、0.25、0.79、1.06、0.66 與 4.64 ng/m<sup>3</sup>；交通路口樣品奈米微粒中之 PAHs 濃度 Nap、AcPy、Acp、Flu、PA、Ant、FL 與 Pyr 分別為

289、0.70、0.49、1.72、2.65、1.28、0.47 與  $10.1\text{ ng}/\text{m}^3$ ；稀釋之機車排放廢氣樣品奈米微粒中之 PAHs 濃度 Nap、AcPy、Acp、Flu、PA、Ant、FL 與 Pyr 分別為 722、1.56、1.14、4.30、7.58、3.99、1.52 與  $22.4\text{ ng}/\text{m}^3$ 。由於同為移動污染源相關樣品，使得於交通路口與稀釋之機車排放廢氣樣品奈米微粒中所測出之 PAHs 圖譜類似。

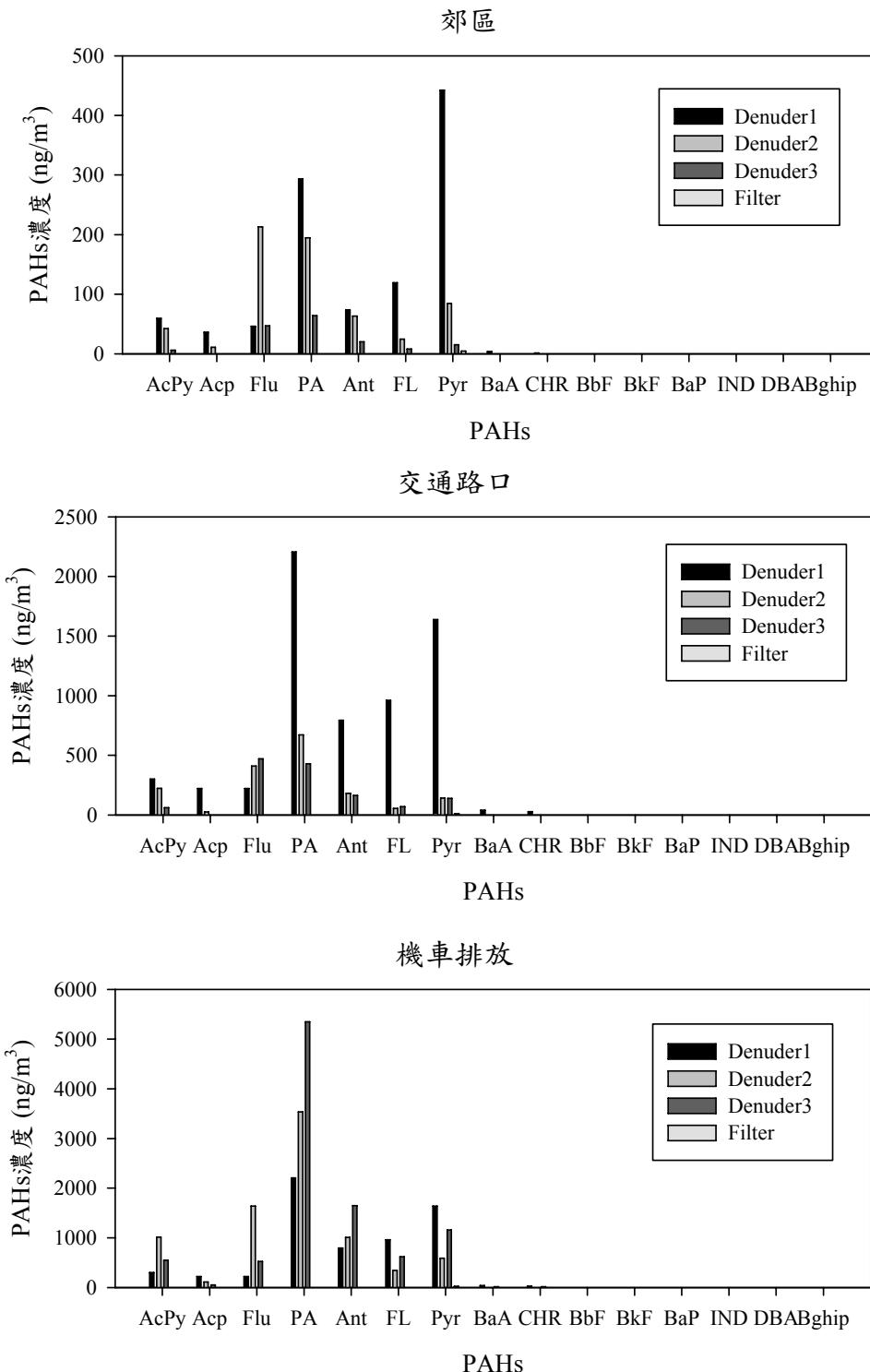


圖 4.49 15 種 PAHs 於各種環境之採樣濃度。

#### 4.3.7 奈米粉體分散研究

本研究利用微小粉末分散器 (Small-Scale Powder Disperser, SSPD, Model 3433, TSI Inc., MN, USA) 進行某奈米鋰電池製造廠所使用之奈米黑碳  $D_{90}=40\text{ nm}$  (super-P, 台灣律波) 及該廠自行生產之氧化鋅的粉體分散，使用氣動粒徑分析儀 (Aerodynamic Particle Sizer, APS, Model 3321, TSI Inc., St. Paul, MN, USA)、掃描式電動度粒徑分析儀 (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, Model 3936, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) 及微孔均勻衝擊沉積採樣器 (Micro-Orifice Uniform Deposited Impactor, Model 110, MSP Co., Minneapolis, MN, USA) 偵測分散後氧化鋅與奈米碳黑微粒的數目及質量濃度與粒徑分佈，測試結果並與本研究室先前所做市售奈米二氧化鈦粉體 (Degussa, AEROXIDE<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25) 及奈米氧化鋅 (QF-NZnO-30P, Yong-Zhen Technomaterial Co., Ltd., Taiwan) 分散的數據進行比較。Degussa 奈米二氧化鈦的原始粒徑為 21 nm。最後再利用微粒逸散實驗得到的數目中間直徑 (number median diameter, NMD) 與幾何標準偏差 (geometric standard deviation, GSD) 及總數目濃度進行奈米氧化鋅與奈米碳黑的表面積濃度的推估。

圖 4.50 為微粒逸散實驗系統的示意圖。分散的微粒分別利用 MOUDI 將 0-18  $\mu\text{m}$  微粒分成 11 個粒徑區間作收集，其截取氣動直徑分別為 18, 10, 5.6, 2.5, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.18, 0.1, 0.056  $\mu\text{m}$ ，APS 測量氣動直徑 0.5-20  $\mu\text{m}$  微粒的數目濃度，SMPS 測量電動度粒徑 10-500 nm 微粒的粒徑分佈。

圖 4.51 比較 SSPD 分散奈米氧化鋅、奈米二氧化鈦及碳黑粉體 30 分鐘的平均微粒粒徑分佈圖。由圖可見皆呈現單峰分佈的情形，而氧化鋅粉體的微粒逸散數目濃度高於奈米二氧化鈦，碳黑粉體逸散濃度介於氧化鋅與奈米二氧化鈦間。表 4.19 為粉體的 NMD 與 MMAD 及 GSD 的數值比較。奈米氧化鋅的 NMD 為 152 nm 比奈米二氧化鈦粉體小約 30%，此結果顯示奈米氧化鋅粉體逸散後的微粒仍含有濃度不低的奈米微粒，且氧化鋅粉體較奈米二氧化鈦容易造成逸散；碳黑粉體的 NMD 為 201 nm，其碳黑粉體也較奈米二氧化鈦容易造成逸散。

圖 4.52 為氧化鋅粉體經 SSPD 分散後的微粒質量濃度分佈情況，氧化鋅粉體經 SSPD 分散後的微粒質量大部分集中在微米至次微米範圍，其質量中間直徑約為 1  $\mu\text{m}$ ，而奈米微粒的質量濃度幾乎為零，碳黑微粒質量分布情況與氧化鋅及二氧化鈦相似。本研究利用 SSPD 逸散實驗之結果，進行粉體逸散微粒的總表面積濃度與表面積濃度分佈計算，氧化鋅與碳黑粉體計算之表面積濃度分佈結果如圖 4.53 所示，氧化鋅粉體在肺泡區 (Alveolar) 及氣管與支氣管 (tracheobronchial) 模式下計算得到的微粒總表面積濃度分別約為  $196 \pm 65 \mu\text{m}^2/(\text{cm}^3 * \text{g})$  與  $24.5 \pm 8.1 \mu\text{m}^2/(\text{cm}^3 * \text{g})$ ，碳黑粉體所計算得到的總表面積濃度分別為  $122 \pm 40 \mu\text{m}^2/(\text{cm}^3 * \text{g})$  與  $14 \pm 4.7 \mu\text{m}^2/(\text{cm}^3 * \text{g})$ ；氧化鋅與表 4.20 中的奈米二氧化鈦計算得到之微粒總表面積濃度值皆相當接近，而碳黑粉體表面積濃度較其他粉體低。

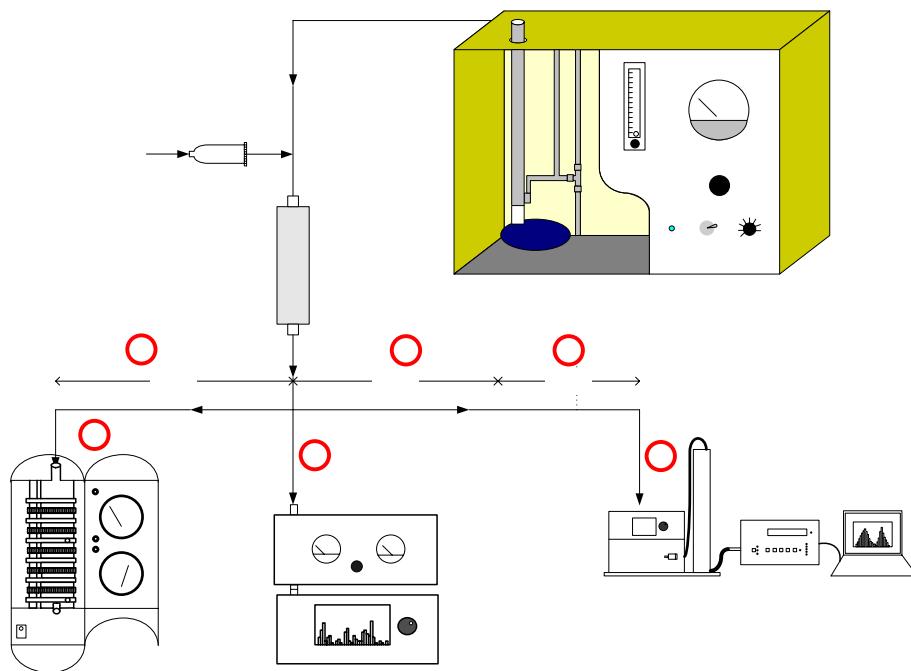


圖 4.50 微小粉末分散器實驗系統架設示意圖。

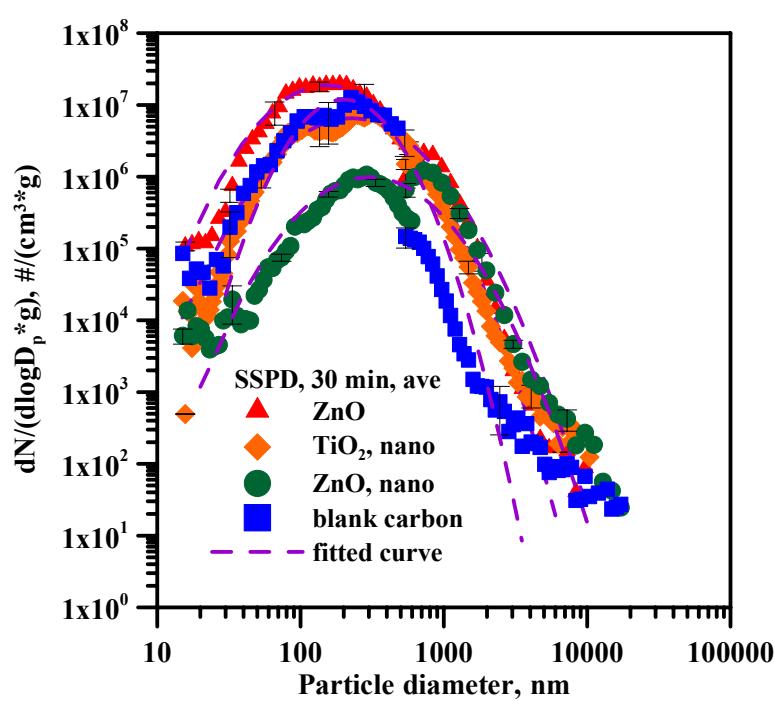


圖 4.51 以 SSPD 分散氧化鋅與奈米二氧化鈦粉體 30 分鐘平均微粒粒徑分佈。

表 4.19 四種粉體在 30 分鐘內平均逸散之數目分佈的 NMD、MMAD 及 GSD。

SSPD	SMPS and APS		MOUDI	
	NMD (nm)	GSD	MMAD (nm)	GSD
ZnO (鋰電池廠)	152	1.91	1037	1.87
TiO <sub>2</sub> , nano Degussa, P25	225	2.13	1093	2.12
ZnO, nano QF-NZnO-30P, Yong-Zhen	304	1.98	1318	1.94
nano-Black carbon super-P, 台灣 律波	201	1.71	1216	2.71

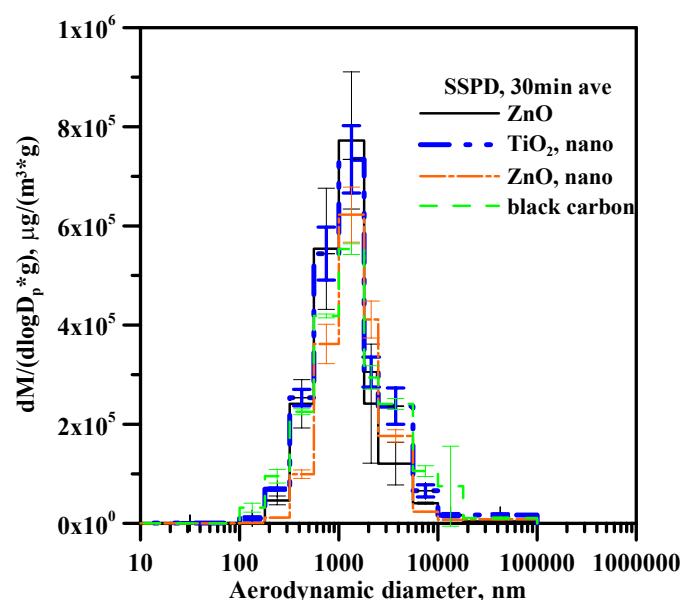


圖 4.52 以 SSPD 分散的氧化鋅粉體，30 分鐘的平均質量濃度分佈。

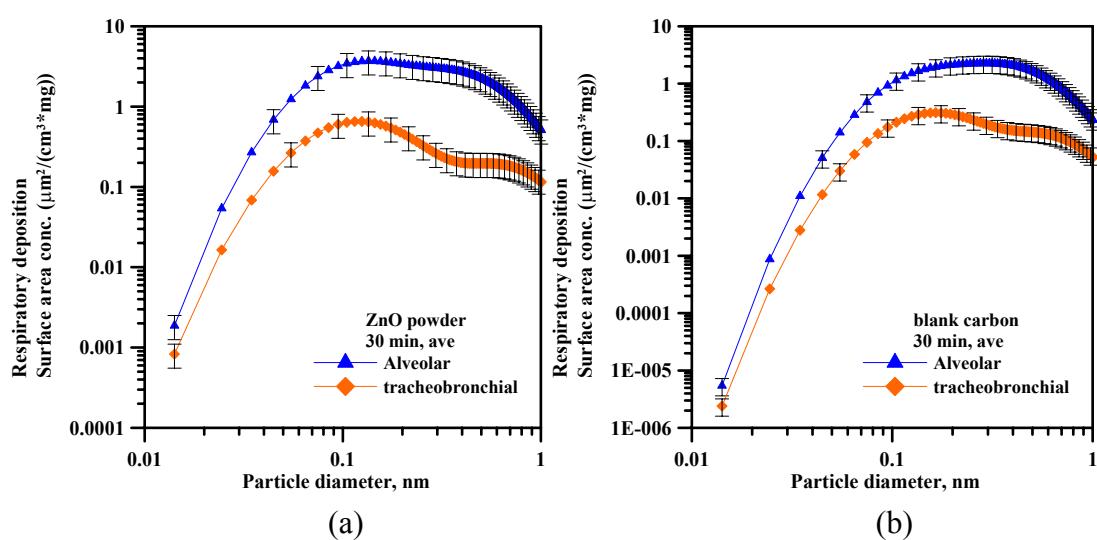


圖 4.53 計算粉體的表面積濃度分佈圖，(a) ZnO (b) black carbon。

表 4.20 四種粉體的總表面積濃度計算值。

Powder \ Alveolar ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3*\text{mg}$ )	Alveolar ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3*\text{mg}$ )	Tracheobronchial ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3*\text{mg}$ )
ZnO	195.9±65.0	24.5±8.1
TiO <sub>2</sub> , nano	209.6±68.4	27.1±8.8
ZnO, nano	48.5±6.4	6.3±0.8
nano-black Carbon	121.7±40.6	14.0±4.7

#### 4.4 最新奈米物質量測分析技術與暴露評估

奈米物質可能會造成環境及人類的危害，毒性評估為工程奈米物質風險評估前的重要工作，然而毒性測試結果與介質中奈米物質的物理化學特性有很大的關連。Stone 等人(2010)在歐盟 NanoImpactNet 計畫中整理奈米物質對環境及生態毒性影響測試時的重要物理化學特性為聚合/團聚/分散性性，粒徑、溶解性、表面積、表面電荷、表面成份及表面化學。Aitken 等人(2008)曾在 REFNANO 計畫中提出 8 種驗證參考奈米物質作為毒性測試標準之用，此 8 種奈米物質的適用性在 NanoImpactNet 計畫中進一步討論的結果如表 4.21 所示(Stone et al., 2010)：

表 4.21 適合發展為環境毒性測試用的驗證參考奈米物質(Stone et al., 2010)。

Material	Suitable as test/reference material	Available as reference material today
Carbon black	No <sup>a</sup>	Yes
TiO <sub>2</sub>	Yes	No
ZnO	No <sup>a</sup>	No
SWCNT/MWCNT	Not yet <sup>a</sup>	No
Polystyrene fluorescent	Yes	Yes
Ag	Yes	No
Other metals/oxides	Yes (Cu/CuO Fe)	No
Combustion derived	Yes/No <sup>b</sup>	Yes
Additions	Yes (Au) Yes (C60) Yes (SiO <sub>2</sub> )	Yes No Yes

<sup>a</sup> No complete consensus was reached with regards to this conclusion. However a majority of the participants supported the indicated conclusion – though for different reasons (see comments in the text).

<sup>b</sup> The participants were divided on this issue (see comments in the text).

其中以 TiO<sub>2</sub>, 含螢光染劑的聚苯乙烯乳膠球(PSL, polystyrene latex beads)及銀米微粒適合發展成參考奈米物質，而 CNT 毒性測值的再現性及雜質問題，鋅微粒

的溶解問題均造成它們不易當成參考奈米物質之用。碳黑、奈米鐵及奈米氧化銅的適用性則尚待評估。

以上建議的驗證參考奈米物質，部份在 OECD 的工程奈米物質工作小組 (WPMN, Working Party on Manufactured Nanomaterials) 的 14 個代表性工程奈米物質的優先名單中，而影響奈米物質對環境及生態毒性測試時的物理化學特性也涵蓋在 OECD WPMN 的測試終點 (endpoints)項目中(ENV/JM/MONO(2009)20/REV, 2009)。

因此正確的量測奈米物質在環境中的物化特性十分重要。在各種環境下的奈米物質監測及檢測方法中，以環境空氣中的奈米微粒監測及檢測技術最為成熟。以下各節為水中與空氣中奈米物質的量測分析與暴露評估技術的回顧。

#### 4.4.1 水中奈米微粒檢測方法

Kaegi et al. (2008a) 透過實驗證實水體環境中有些奈米微粒是源自於工程奈米微粒，如 $TiO_2$ 及 $FeTiO_3$ 。研究中作者採集的水樣共有三種：都市雨水、沖洗新漆牆面的水樣以及沖洗暴露在自然環境中兩年下牆面的水樣。採集樣本後，首先將水樣做兩階段的離心，所需的離心時間可由史多克定律(Stokes' Law)計算出來。第一次離心(6min, 1500rpm)是為了移除較大微粒。離心後取出水樣上層兩公分的澄清液，此時水樣中的微粒粒徑依密度不同分別可小於 $1.8\ \mu m$  ( $1.1\ g/cm^3$ )  $410\ nm$  ( $2.7\ g/cm^3$ ) 及  $300\ nm$  ( $4.2\ g/cm^3$ )。接著再作第二次的離心(2hr, 4300 rpm)，樣本中微粒最終的大小可小於  $20\ nm$ ，如表4.22所示。最終水樣本可使用感應耦合電漿發射光譜質譜儀ICP-OES (inductive coupled plasma optical emission spectrometry)、感應耦合電漿質譜儀ICP-MS (inductive coupled plasma mass spectrometry)進行奈米微粒成分中元素組成檢測以及穿透式電子顯微鏡TEM (Transmission Electron Microscopy)、環境掃描電子顯微鏡ESEM (environmental scanning electron microscope)、能量分散X光分析EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)及高解析度掃描式電子顯微鏡HR-SEM (high resolution scanning electron microscope)等來觀測奈米微粒形貌及大小。

表 4.22 不同離心條件下可篩選水中不同密度顆粒的大小(Kaegi et al., 2008a)。

Centrifugation	Time	g applied	Cut-off ( $1.1\ g/cm^3$ )	Cut-off ( $2.7\ g/cm^3$ )	Cut-off ( $4.2\ g/cm^3$ )
Step 1	6 min	$330 \times g$	$1.8\ \mu m$	$410\ nm$	$300\ nm$
Step 2	2 h	$2700 \times g$	$130\ nm$	$30\ nm$	$20\ nm$

Kaegiet al. (2008b)針對較高標準的飲用水提出另一篩選其中奈米微粒的方式，也就是在兩次離心程序後再加上一次超高速離心處理，測試結果如表 4.23 所示。由表可見約 15.5 小時的沉澱及離心程序，依照微粒密度，可篩選出僅含  $4$  ( $2.0\ g/cm^3$ ) 或  $12\ nm$  ( $1.1\ g/cm^3$ ) 以下微粒的水溶液，取得水樣後再進行形貌觀測，可用儀器如下：TEM (Transmission Electron Microscopy)、雷射誘發裂解光譜儀 LIBD (laser-Induced Breakdown Detection)、原子力顯微鏡 AFM (Atomic Force Microscopy)、影像分析 IA (Image analysis) 及掃描穿透式電子顯微鏡 STEM

(scanning transmission electron microscopy)，若樣本用於 LIBD，樣本需儲存於溫度 4°C 中且黑暗，但不可超過四天。

表 4.23 篩選小於 10 nm 水樣的離心步驟(Kaegi et al., 2008b)。

Table 1 – Experimental conditions for the particle size fractionation procedure				
Fractionation method	Time (h)	g applied	Cut-off ( $1.1 \text{ g/cm}^3$ )	Cut-off ( $2 \text{ g/cm}^3$ )
Sedimentation	2	1g	9 μm	3 μm
Centrifugation 1	0.5	330g	750 nm	250 nm
Centrifugation 2	1	2700g	180 nm	60 nm
Ultracentrifugation	12	120,000g	12 nm	4 nm

自然水環境中的膠體(1-1000 nm)通常利用粒徑大小作為分類依據，水中奈米微粒一般定義為小於 100 nm 的膠體。類似工程奈米微粒，當膠體粒徑小於 10-25 nm，因其存在一些尚未被了解的新特性(novel properties)，所以學者建議須和較大的膠體分開來個別分析檢測。這些新特性包括：對於微量元素的鍵結方式、氧化還原反應、表面化學特性等(Ju-Nam and Lead, 2008; Wigington et al., 2007)。圖 4.54 為水中不同形式膠體的粒徑分布與可定義其特徵的檢測分析方法。圖中 FFF 為場流分離技術(field-flow fractionation); FCS 為螢光分子間的相干光譜定量分析技術(fluorescence correlation spectroscopy)。利用圖 4.54，可以進一步了解儀器適用範圍，以達到檢測最高的解析度。

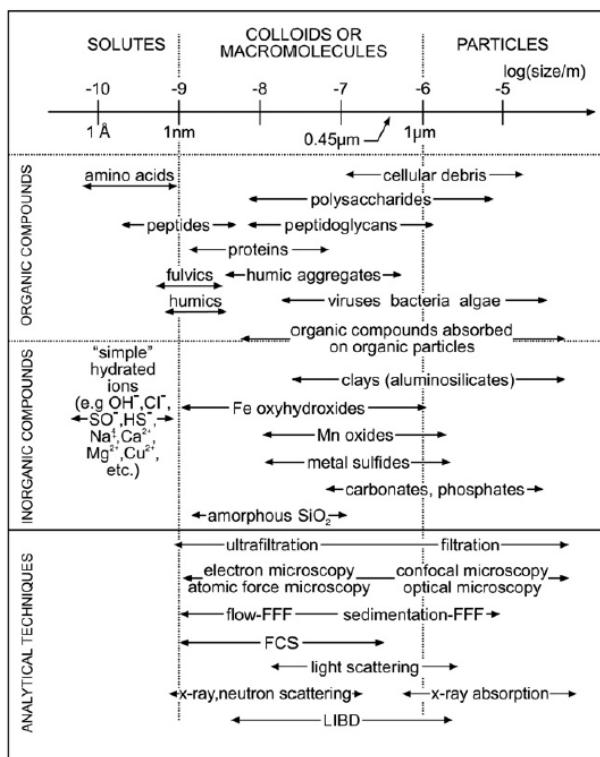


圖 4.54 水中不同形式膠體的粒徑分布與可定義其特徵的檢測分析方法(Ju-Nam and Lead, 2008)。

以下詳細介紹各分析水中微粒所使用的技術及方法，如顯微鏡技術、層析、能譜分類等，另外歸納適用範圍以及特性、注意事項及方法優缺點等。

### 顯微鏡技術(*Microscopy techniques*)

為了要能夠在顯微鏡底下觀測奈米微粒，首先微粒需要由分散態轉變成乾燥或是真空狀態，而在乾燥過程中可能會改變膠體形態，在觀測結果時，也無法確認膠體為原本存在的，還是在準備過程中所產生的人工產物，以上為顯微技術上的不確定及待克服的地方。電子顯微技術適用於體積小的樣本，對於體積較大的樣本則需觀測足夠數量的樣本，以滿足量測結果(Handy et al., 2008)。

表 4.24 為各種水中奈米顯微檢測技術方法與限制之統整。穿透式電子顯微鏡(TEM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)以及原子力顯微鏡(AFM)為最常使用的技術，其中 SEM 和 AFM 可提供樣本 3D 影像。TEM 成功用於鑑別底泥中的富勒烯及奈米碳管；近場掃描式光學顯微鏡(NSOM) 解析度介於 50~100 nm，適用於拍攝奈米微粒聚集體；共焦雷射掃描顯微鏡(CLSM)可檢測螢光樣本及分析膠體特徵，並可用於拍攝較厚樣本(Farré et al., 2009)。環境掃描式電子顯微鏡(ESEM)需操作於低壓下(max. 10–50 torr)，但 ESEM (environmental scanning electron microscopy)相較於 SEM 可使樣本在更自然的狀態下進行觀測，使樣本(NPs)處於最自然的狀態下進行觀測(Farré et al., 2009)。

表 4.24 各種顯微鏡技術的整理(Farré et al., 2009)。

名稱	英文全名	適用範疇	概述
近場掃描式光學顯微鏡(NSOM)	Near-field Scanning Optical Microscopy	解析度介於 50~100 nm	適用於拍攝奈米微粒聚集體
共焦雷射掃描顯微鏡(CLSM)	Confocal Laser Scanning Microscopy	可檢測螢光樣本及膠體	適用於拍攝較厚樣本
穿透式電子顯微鏡(TEM)	Transmission Electron Microscopy	常使用 1~1000 nm	已成功用於鑑別底泥中的富勒烯及奈米碳管
掃描式電子顯微鏡(SEM)	Scanning Electron Microscopy	常使用 1~1000 nm	可提供 3D 影像
原子力顯微鏡(AFM)	Atomic Force Microscopy	常使用 1~1000 nm	可提供 3D 影像

NSOM、CLSM、TEM、SEM 和 AFM 若與其他檢測儀器搭配使用時，可得知更多資訊。例如：與 AEM (analytical electron microscopy)一起使用時，可得知樣本

成分組成；TEM 和 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)、EELS(elemental analysis electron loss spectroscopy)一起使用時，可得知奈米結晶特性。以上檢測都屬於破壞性檢測方法，樣本僅可被分析一次較為可惜(Ju-Nam and Lead, 2008)。以下介紹利用顯微鏡技術所作的一些研究成果。

圖 4.55 為 Kaegi et al. (2008a) 利用 SEM 分析新漆牆面所得到的影像，圖中亮點為  $\text{TiO}_2$  微粒。白色油漆中使用大量奈米等級  $\text{TiO}_2$ ，由圖中可看出  $\text{TiO}_2$  為均勻分布於牆面，但是  $\text{TiO}_2$  並非緊密地黏於表面上，因此  $\text{TiO}_2$  易於在下雨時釋出。實際分析雨水沖刷水樣，證實水中的  $\text{TiO}_2$  微粒是來至建築物外壁上的油漆塗料。

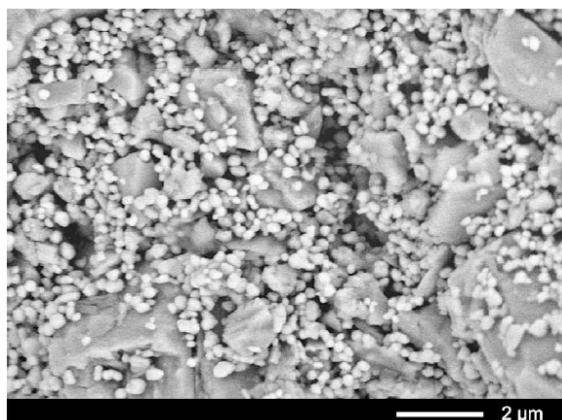


圖 4.55 新漆牆面的 SEM-BSE 影像，圖中白亮點為  $\text{TiO}_2$  微粒(Kaegi et al., 2008a)。

圖 4.56 為 Kaegi et al. (2008a) 利用 SEM-EDX 兩儀器對新建建築物表面油漆分析的結果圖。由圖中可得知鈦(Ti)為主要成分，而鈦(Ti)來源為白色油漆中的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )微粒。其它的元素觀測到的元素如鈣(Ca)、鋁(Al)、矽(Si)等，主要因碳酸鹽以及矽酸鹽為油漆中的混合物(Kaegi et al., 2008a)。

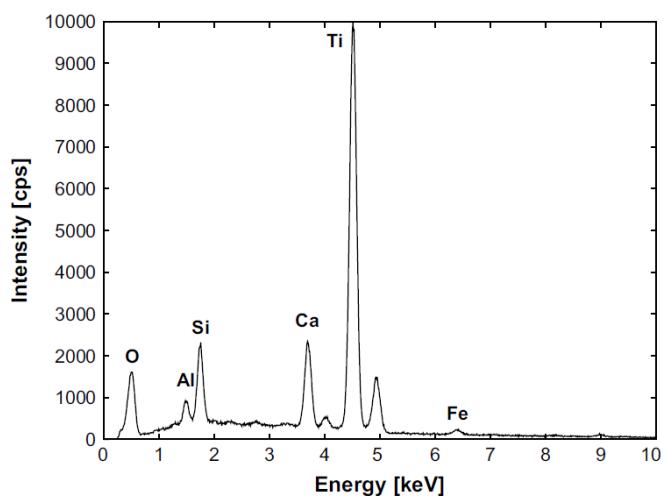


圖 4.56 新建築物表面油漆 SEM-EDX 的分析結果(Kaegi et al., 2008a)。

Hyung et al. (2007)研究多壁奈米碳管(MWNTs, multi-walled carbon nanotubes)對於自然界有機物質(NOM, natural organic matter)的穩定性進行研究。圖4.57為MWNTs在薩瓦尼河有機物溶液(SR-NOM, Suwannee River natural organic matter)中穩定的TEM影像，圖中接近MWNTs旁的氣泡狀人工產物是因為有機物在進行TEM分析時，高能量電子光束造成有機物昇華行為後所留下的。

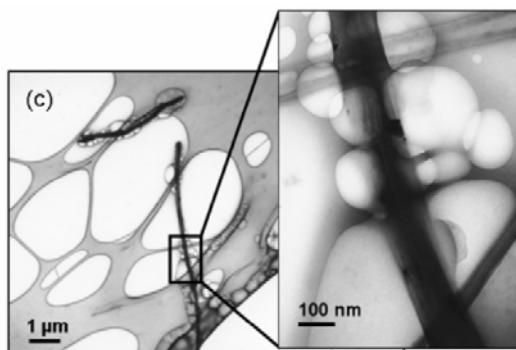


圖 4.57 TEM 影像-多層奈米碳管於有機溶液中(Hyung et al., 2007)。

Wiesner et al. (2006)在評估工程奈米對微粒細胞毒性，利用TEM影像(圖4.58)發現奈米微粒會進入細胞中。此細胞暴露於2mg/l的奈米鐵中達18小時，亮點為細胞粒腺體、暗點為被細胞同化的奈米鐵。

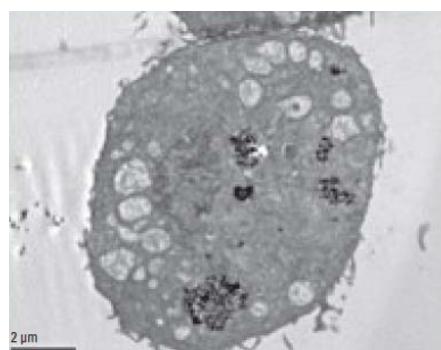


圖 4.58 評估工程奈米對微粒細胞毒性(Wiesner et al., 2006)。

### 層析方法(*Chromatographic methods*)

利用層析法(*Chromatographic methods*)檢測奈米微粒的儀器包含：毛細管電泳(CE)、大小排斥層析法(SEC)、流動色層分析法(HDC)、場流分離技術(FFF)。其中最常使用為大小排斥層析法(SEC)搭配 ICP-MS、DLS (dynamic light scattering) 和 MALLS (multi-angle laser light scattering multi-angle laser light scattering)一起使用，在相互搭配使用下曾成功用於檢測金奈米微粒(Au NPs)、QDs (quantum dots) 及單壁奈米碳管(SWNTs, single-wall nanotubes) (Farré et al., 2009)。進行大小排斥層析法檢測時，微粒須存在於懸浮液中，對於 $< 0.02 \mu\text{m}$  的懸浮液有最佳的檢測結果。大小排斥層析法是利用分子重量不同來繪製微粒大小分布圖，為一種可提供高解

析度的分子重量分布儀器(Handy et al., 2008)。CE 也可成功分離金奈米微粒(Au NPs)；流動色層分析法利用流體動力半徑來分離與辨別奈米微粒(NPs)，雖然其結果尖峰值無法有良好分辨效果，但和紫外與可見光譜儀(UV-visible spectroscopy)合併使用下，對於具螢光性的奈米微粒和膠體可得到較佳檢測結果(Farré et al., 2009)。

場流分離技術 (FFF, field-flow fractionation)最常用於分析水中工程奈米微粒，微粒須在懸浮液中進行檢測，但可能會因微粒外型、密度而造成誤差，假若樣本的體積較大(例如：公升)且所含的微粒數目較低，則需先進行濃縮的步驟。場流分離技術(FFF)可藉由流體動力來分離奈米微粒大小，利用穿過水或其他液體的薄流槽逐漸分離微粒，對於微粒大小在 1-1000 nm 之間可提供高解析度微粒粒徑分布。其適用樣本為：金屬、金屬氧化物、碳黑(carbon black)、淡水與海水中固體懸浮物以及膠體等(Farré et al., 2009; Handy et al., 2008)。

FlFFF (Flow field-flow fractionation)像似一種層析檢測方法，是分離與辨別奈米微粒特性的良好選擇，可提供高解析度的粒徑大小分析，適用微粒大小<100nm 的微粒，FlFFF缺點為檢測前須將樣本先進行濃縮，在濃縮同時會增加凝集的效果。FlFFF搭配ICP-MS一起使用為目前分析自然界中工程奈米微粒的最有效方法；FlFFF和EM一起使用可用於檢測單一微粒結構和化學分析；對於奈米等級的自然膠體結構定量分析，AFM和FlFFF為高度互補的檢測儀器，從圖4.59可以清楚看見在(a、b)韋爾湖(Vale lake) (c)貝利布魯克(Bailey Brook)中自然膠體的AFM影像以及FlFFF相對應的粒徑分布圖(Ju-Nam and Lead, 2008)。

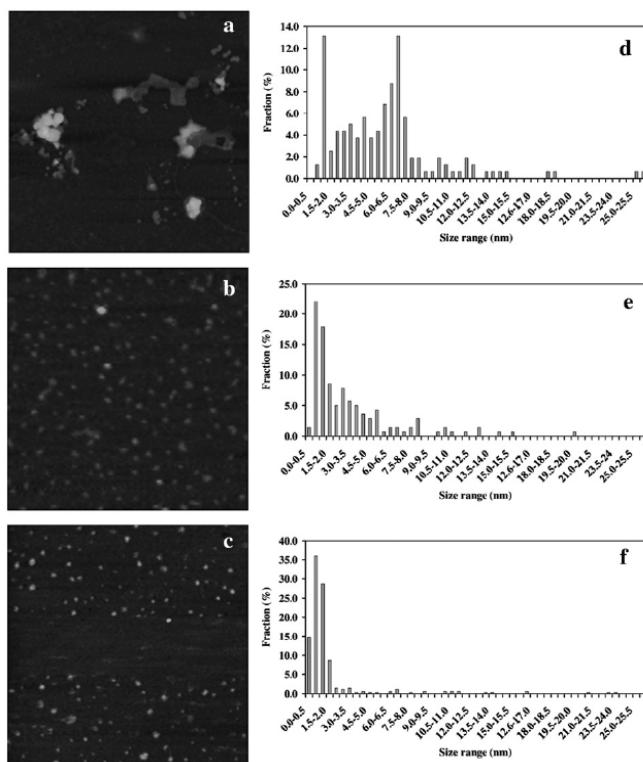


圖 4.59 AFM 影像和其相對應粒徑分布 FlFFF 圖(fraction < 25 nm) (Ju-Nam and Lead, 2008)。

對於環境中的複雜性和多樣性所帶來的影響，可使用交叉流過濾 (CFF, cross flow filtration)、場流分離技術 (FFF, field flow fractionation)、離心和超濾 (ultrafiltration)來減低影響力，同時可提供顆粒大小資訊，用於檢測自然環境中的工程奈米微粒非常有效。超濾和傳統過濾為分離水中膠體和奈米微粒的標準做法，再與ICP-MS或是GFAAS結合使用，可得到膠體、奈米微粒與微量元素之間關係資訊(Ju-Nam and Lead, 2008)。

由於FFF的技術較為複雜且費時，Tiede等人(2009)嘗試結合水力層析儀(hydrodynamic chromatography, HDC, 粒徑範圍為5~300 nm)及ICP-MS發展出一個含金屬成份的環境奈米微粒樣本的特性量測方法。HDC利用填充小型圓珠的管柱作為分離不同粒徑微粒之用，大的奈米微粒在圓珠構成的微流體通道中受到較大的流體拖曳力而比小微粒早分離出來。在摻雜了奈米銀的污泥樣本中，HDC-ICP-MS的分析結果顯示它可以測得一部份的奈米銀微粒在污泥的上清液中以奈米銀微粒存在，因此本方法可有效用於奈米物質在環境中的分析，而無需使用到過濾的方法。對於各種工程奈米微粒( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )摻雜在污泥樣本中的分析結果可以看出小的單顆奈米微粒的存在，但因團聚而產生的大微粒則較難分辨出來，因而本方法的定量分析仍有發展的必要。

### 光譜方法 *Spectroscopic methods*

表4.25為利用光譜方法檢測奈米微粒的相關儀器，其中動態光散射儀(DLS)操作簡易，利用單一粒子的散射光波動即可計算出動力半徑、擴散係數關係。動態光散射儀(DLS)不適用於粒徑分布廣的樣本，但對於單一大小的工程奈米微粒有良好檢測效果。DLS是以強度為基礎的技術，因為散射光強度是粒子大小的函數，而兩者成非線性關係，在進行粒徑大小檢測時，會偏向組成較大的物質，就算是很小比例的灰塵或是其他微米大小的粒子，也會破壞甚至蓋過奈米微粒訊號(Handy et al., 2008)。小角度X光繞射儀(SAXS)，通常用於辨識單徑或多徑分散微粒；而拉曼光譜儀(Raman Spectroscopy)適用於檢測奈米微粒的結構特性；核磁共振光譜儀(NMR)則可提供樣本的動態以及立體結構；X射線光譜儀(X-ray spectroscopy)可以得知晶體資訊並可鑑定奈米微粒表面和塗佈資訊；對於紫外與可見光譜儀(UV-visible spectroscopy)可用於檢測水中和於電漿帶上存在的奈米微粒，提供奈米微粒大小、聚集和表面化學資訊(Farré et al., 2009; Ju-Nam and Lead, 2008; Kaegi et al., 2008b)。

表 4.25 光譜方法(Farré et al., 2009; Ju-Nam and Lead, 2008)。

名稱	英文全名	概述
動態光散射(DLS)	Dynamic Light Scattering	用於分辨奈米微粒大小，檢測懸浮物中聚集物。又稱為光子相關法 (Photon Correlation Spectroscopy, PCS)
小角度 X 光繞射儀(SAXS)	Small Angle X-ray Scattering	用於辨識單徑或多徑分散微粒
雷射誘發裂解光譜	Laser-Induced	低偵測下限，用於分析膠體濃度及大小

儀(LIBD)	Breakdown Detection	
拉曼光譜儀	Raman Spectroscopy	用於檢測奈米微粒的結構特性
核磁共振光譜儀(NMR)	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	提供樣本的動態以及立體結構
X 射線光譜儀	X-ray spectroscopy	提供晶體資訊，鑑定奈米微粒表面及塗佈資訊
紫外與可見光譜儀	UV-visible spectroscopy	提供奈米微粒大小、聚集和表面化學資訊

雷射誘發裂解光譜儀(LIBD)為對於小體積樣本最敏感的量測方式( $< 1 \text{ mg/l}$ )，可量測微粒濃度以及平均微粒大小。LIBD利用高能量雷射激發微粒，如同一般雷射技術，對於非圓球體或多孔性材質的有機樣本，可能會改變雷射在樣本表面的行為，而無法有良好的量測表現，但對於呈圓球體的氧化金屬有較佳的檢測結果(Handy et al., 2008)。LIBD的檢測受限於檢測極限設定：通常對於膠體大小為10nm是每公升 $< 1\text{ng}$ (大約 $10^5 \text{ particles/mL}$ )，而對於 $1 \mu\text{m}$ 微粒約為 $10^4 \text{ particles/mL}$ 。LIBD的檢測樣本不需再做任何事前準備動作，但檢測結果無法辨認出樣本是否為有機、無機或是生物微粒(Kaegi et al., 2008b)。

#### 4.4.2. 氣懸奈米微粒

有研究顯示車輛的排放是都會區大氣細微粒( $\text{PM}_{2.5}$ )及超細微粒( $\text{PM}_{0.1}$ )的大部分貢獻來源(Cass et al., 2000; Schauer et al., 1996)，而有毒有機物如PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)、元素碳、金屬物及硫酸與硝酸鹽等通常為這些細小微粒的主要成分，這些對人體有害的成分會隨著微粒經呼吸系統進入肺泡的氣體交換區，進而造成身體嚴重的危害(Donaldson et al., 2002; Ntzachristos et al., 2007; Oberdörster et al., 2005)，因此正確的量測出人體暴露這些有害物質的濃度相當重要。然而一般大氣環境的 $\text{PM}_{2.5}$ 及 $\text{PM}_{0.1}$ 的質量濃度不高， $\text{PM}_{0.1}$ 在一般都會區的平均質量濃度僅約 $1\text{~}2 \mu\text{g/m}^3$ ，而附著在微粒上的有害物質的濃度因此更低而造成定性及定量的困難。近年來國際上有關奈米物質量測及分析研究的發表尚沒有很多，1980至2005年發表有關懸浮微粒的研究文獻大多是以 $\text{PM}_{2.5}$ 為主題，約到了1990年末期以後開始有學者(Cass et al., 2000)利用多階慣性衝擊器採集都會區的大氣超細微粒( $< 180 \text{ nm}$ )，並分析微粒中的化學成分，至此以後大氣懸浮微粒的研究正式進入到了奈米的尺度，陸續也有一些文獻的發表，內容主要與不同大氣環境下奈米微粒的特性、開發新儀器(可即時量測次微米及超細微粒之粒徑分佈及其成份)、採樣分析的方法的改良、人為造成採樣誤差的修正方法及車輛排放中指標污染物的相關研究為主。

與水體環境中的奈米物質暴露評估技術相比，空氣中的奈米物質量測技術較為成熟。Morawska et al. (2009)曾於最近回顧空氣中奈米微粒的監測方法，含奈米微粒的數目及粒徑分佈，及奈米微粒的成份監測。奈米微粒的數目濃度以凝結微粒計數器(CPC, condensation particle counter)為主，其型式很多，最低偵測的粒徑不

同，使用不同的工作溶液(水或酒精)的 CPC 有時濃度的讀值也不同(表 4.26)。奈米微粒的粒徑分佈量測以 SMPS(scanning mobility particle sizer), FMPS (fast mobility particle sizer) 及 ELPI (electrical low pressure impactor) 為主，微粒表面積的即時量測方法則有 epiphanometer (放射線標記表面積測定儀) 或 diffusion charger (擴散充電器) 兩種。Morawsk at al. (2009) 發現因監測時的測定範圍設定及環境差異的關係，有時 SMPS 和 CPC 量測到的微粒數目會有很大的不同，使用時必需謹慎。在微粒成份的即時質譜分析方面，則主要有 ATOFMS (Aerosol Time-of-flight Mass Spectrometer) 及 AMS (Aerosol Mass Spectrometer) 兩種，將在以下說明。

表 4.26 商用 CPC 的規格。

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

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

由於車輛排放與都會區的空氣品質息息相關，歐盟陸續訂定日益嚴格的汽、柴油車的排放標準來改善空氣品質。最新的歐盟 5 及 6 期規定(EU5/6, EU5: 2009/09~2014/09; EU6: 2014/09~)，汽油車需開始管制其排氣中的總塵質量濃度( $<0.005\text{ g/km}$ )；柴油車除延續 1~4 期，繼續管制總塵質量濃度外( $<0.005\text{ g/km}$ )，因排放標準的日趨嚴格，柴油車排放的微粒總質量也愈來愈難利用秤重去定其量，因此歐盟 5~6 期開始以微粒核凝計數器量測 PM<sub>2.5</sub> 的總數目濃度來管制柴油車的排放，其限值為  $5 \times 10^{11} \#/km$ 。由此可見控制汽機車排放為歐洲先進國家改善空氣品質的重要策略，我國也正朝相同嚴格的管制濃度在為環境保護盡一份力。

### 微粒的即時粒徑及化學分析儀器

傳統人工式採樣(利用濾紙採集微粒)不僅手續繁複且容易於採樣及後續的秤重及化學分析時造成誤差，因此在1990年起陸續有學者投入研究開發微粒的即時化學分析儀器。經過十餘年的努力，在2002-2003開始已有兩套市售儀器問世，分

別是由加州大學Kimberly A Prather教授協助TSI公司所開發的ATOFMS (Aerosol Time-of-flight Mass Spectrometer)，如圖4.60所示；及Douglas R. Worsnop教授與Charles E. Kolb博士合作開發的Aerodyne AMS (Aerosol Mass Spectrometer)，如圖4.61所示。不過TSI的ATOFMS目前是處於停產的階段，但Prather教授實驗室仍然針對此儀器使用的便利性及偵測能力的提升等進行研發。



圖 4.60 TSI 公司單一奈米微粒化學成分質量分析儀(TSI 3800, ATOFMS [http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol\\_time-of-flight\\_mass\\_spectrometers.aspx](http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx))。

#### ARI Aerosol Mass Spectrometer Models

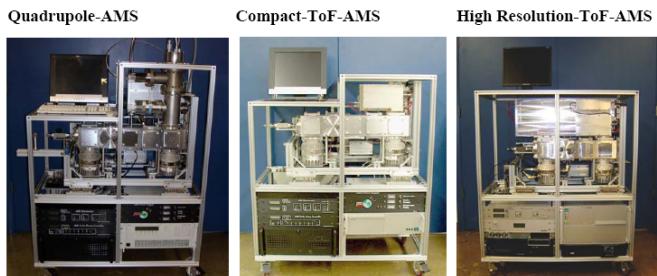


圖 4.61 Aerodyne Research公司生產之次微米微粒化學成分質量分析儀(Aerodyne AMS) [http://www.aerodyne.com/products/aerosol\\_mass\\_spectrometer.htm](http://www.aerodyne.com/products/aerosol_mass_spectrometer.htm)。

由於儀器設計的不同，此兩台儀器對微粒的解析能力有些許的不同，簡言之，ATOFMS 可分析針對單一顆奈米微粒的粒徑(30-300 nm)及化學成份做分析，因其利用高能量雷射將微粒離子化(desorption/ionization)，可解析的化學成份包括耐火(refractory)及非耐火(non-refractory)的成分做分析，也就是包括有機碳(OC, organic carbon)，元素碳(EC, elemental carbon)，離子(Ions)及金屬與元素(Elements)都可解析，除了微粒水。但缺點為：不足的解析能力造成總化學濃度與該儀器量測的微粒數目濃度轉換得到總質量濃度的結果有蠻大的差距，化學分析僅解析出約40-50%的微粒成份，如圖 4.62 所示。在 AMS 方面，它對微粒的解析能力只能到 70 nm 左右，因其將微粒離子化的技術與 ATOFMS 稍有不同，只能對微粒中非耐火性成份如：硫酸銨、硫酸鹽、氯化銨、硝酸銨及有機物等進行解析，也就是說

EC, Elements 及海鹽等無法被分析出來，同樣地微粒中的水也是無法準確的被定量。但其優點為該儀器對微粒化學成分的定量上比 ATOFMS 好很多，而其可解析的成分也與人體健康有較高的直接關係，所以較 ATOFMS 廣為被使用。綜合以上說明，可知此兩台即時儀器可方便的量測奈米或次微米微粒的化學成分，但兩者現階段尚都無法得到微粒的化學質量平衡。將來如能將兩儀器的優點整合，相信必能對大氣次微米微粒即時的定性及定量上做出很高的貢獻。以下就相關論文發表較多的 Aerodyne AMS 做進一步的介紹。

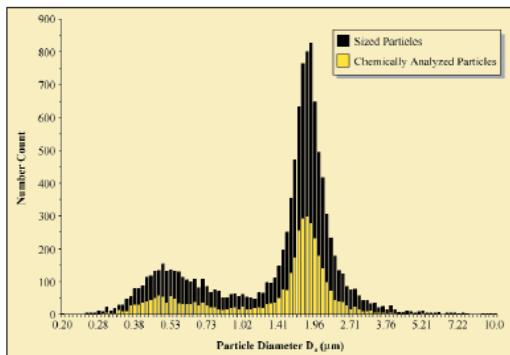


圖 4.62 ATOFMS 量測的微粒數目濃度與化學分析結果的比較(TSI website, [http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol\\_time-of-flight\\_mass\\_spectrometers.aspx](http://www.tsi.com/en-1033/products/2194/aerosol_time-of-flight_mass_spectrometers.aspx))。

AMS 主要是由三個元件所組成，如圖 4.63 所示。分別為 1.微粒採樣腔體，2.粒徑量測腔體及 3.成分分析腔體，此三腔體分別由臨界流孔板所隔開，並各有一個渦輪幫浦將腔體氣體抽除。微粒在進入微粒採樣腔體前，須先通過一直徑為 0.1 mm 的臨界流孔板，此流孔板用來限定採樣流量為 0.1 L/min，氣流在此流孔板後的壓力降低至 2 torr。通過臨界流孔板的微粒接著進入 1.微粒採樣腔體，此腔體共裝載了六個流孔板，流孔的孔徑從第一個的 5 mm 漸縮至第六個的 3 mm，1-5 個流孔可將微粒流聚集在直徑 1 mm 的大小內，此流孔組對 70-500 nm 微粒有將近 100% 的傳輸率。

第 6 個流孔板可產生氣體膨脹及使微粒加速進入 2.測徑系統，此時小微粒因慣性較小所以速度較大，大微粒慣性大而較難被氣流加速，所以速度較慢，根據已知的不同粒徑微粒對應速度的關係，量測微粒的飛行時間(TOF, time-of-flight)即可得知微粒的粒徑，微粒進入測徑腔的比例由一阻絕輪控制為 1.8% (1.8 c.c./min)，從阻絕輪到偵測器的距離為 39.7 公分。阻絕輪在 150Hz 的轉動頻率下，TOF 的測徑週期約為 0.007 秒，當阻絕輪的頻率提高，TOF 的測徑週期就會在縮短，以增加時間解析度，但後端微粒的揮發及成分分析所需的時間至少需 0.007 秒左右，所以解析度也只能控制在此範圍。

測完粒徑的微粒束直接打在一約 600°C 的高溫的表面，微粒正式進入 3.成分分析腔體。微粒中的揮發及半揮發性的成分因高溫而被蒸散出來，例如 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, DOP 及 PSL 分別在溫度為 420, 320 及 600°C 時可被蒸發。汽化的化合物接著被電子束撞擊而生成帶正電的離子，然後被導入會改變電位的四極柱式(quadrupole)質譜分析儀並被放大離子強度以利偵測，根據質荷比之測量及訊號強弱，可決定微粒中含有哪些化合物及其濃度大小。

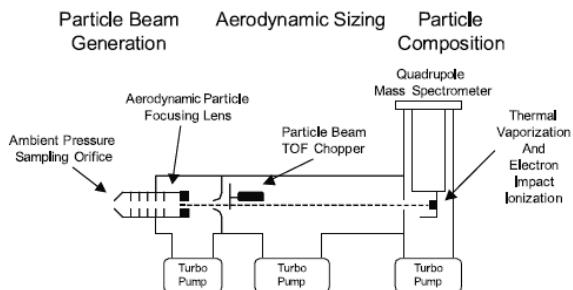


圖 4.63 AMS 的構造示意圖(Jayne et al., 2000)。

#### 稀釋採樣系統量測車輛排放(EU5/6)

評估空氣品質的模式大都將機汽車的污染排放率考慮進去，因其排放為都會區細及超細微粒的最大貢獻來源。就微粒態的污染物來說，過去通常是使用稀釋採樣系統外加車體動力計，將車子操作在一般行車型態下(driving cycles)，量測從排氣管排出微粒的粒徑分佈，並分析微粒中的化學成份(chassis dynamometer method, Hildemann et al., 1991)，此方法的優點為可了解”純”汽車排氣中微粒的主要化學成分。美國及歐盟及日本等國皆使用此方法來檢定使用中及新生產(新車型及新車)柴油車是否符合排放標準，而我國也用相同的查驗方法。這些國家針對一般小型車(light-duty vehicles, LDVs, 淨重小於 6,000 磅或 2,700 公斤)通常是以接近都會區的行車型態，來進行車子的排放測試；對於較大的車種如重型車(heavy-duty vehicle, HDV, 淨重大於 19,500 磅或 8,800 公斤)，則有稍微簡化的測試方法，在此不作討論。美國方面於 2000 年之後進一步改進聯邦標準測試程序 72 (Federal Test Procedure 72, FTP72)，除保留原有的冷暫態(cold start phase)及穩定態(transient phase)行車型態，增加一熱暫態(hot start phase) 行車型態作為新測試方法，名為 FTP75。此行車型態模擬一般車輛於都會區的行駛狀況(Urban Dynamometer Driving Schedule, UDDS)，總共測試時間為 1874 秒，總行走距離為 17.77 公里，平均車速 34.1 公里/小時。歐盟方面，1998 年開始以 98/69/EC 方法來查驗柴油車的排放，此方法同樣是模擬都市行車型態，但 98/69/EC 與 FTP72 相似，並沒有熱暫態行車的測試。國內於 95 年 1 月 1 日以後出廠 3500 公斤以下的新柴油車皆以 98/69/EC 為標準測試方法，3500 公斤以上的客貨車是以 FTP75 為標準測試方法。而 95 年 10 月 1 日以後出廠的柴油車的排放標準也隨著歐盟五及六期(EU5/6，之後說明)所訂限值的加嚴也大幅降低限值，歐盟的排放標準如圖 4.64 所示。就 3500 公斤以下的柴油車，歐盟五及六期的限值為 0.005 g/km (後續可能將濃度限值降低至 0.003 g/km)，而我國為 0.006 g/km。FTP75 及 98/69/EC 的總塵採樣都是使用濾紙採樣器，採樣流量 50 L/min。

最新的車輛動力計採樣的研究(Kleeman et al., 2008)發現當要使用 dynamometer method 來定量車子排放微粒的質量或粒徑分布時，稀釋煙道的稀釋空氣量為一重要參數，因為透過大量的乾淨空氣稀釋才能真實反映車輛於大氣環境下的排放，且不會受其它大氣污染物所污染。Kleeman et al. (2008)指出稀釋空氣量應儘可能的被加大(異相或同質氣固轉化, heterogeneous or homogeneous gas-to-particle)，以求得較接近車輛排放在大氣中真實的粒徑分布，但稀釋的空氣

量也須考慮採集之總塵(total PM)重量是否足夠做進一步的化學定量分析。他們使用的採樣器為Andersen公司生產的周界採樣器reference ambient air sampler (RAAS, Andersen, Smyrna, GA, USA)，採氣流量為16.7 L/min 及採氣流量為30 L/min 的MOUDI，因此每台車所需使用的稀釋倍率會有些許不同。根據 Kleeman et al. (2008)的實驗，重型柴油車(heavy-duty diesel vehicle)所需的稀釋倍率為129-584倍，輕型汽油車(light-duty gasoline vehicle)則為124-393倍。

EU Emission Standards for Passenger Cars (Category M <sub>1</sub> *), g/km						
Tier	Date	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM
<b>Diesel</b>						
Euro 1†	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)
Euro 2, IDI	1996.01	1.0	-	0.7	-	0.08
Euro 2, DI	1996.01 <sup>a</sup>	1.0	-	0.9	-	0.10
Euro 3	2000.01	0.64	-	0.56	0.50	0.05
Euro 4	2005.01	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro 5	2009.09 <sup>b</sup>	0.50	-	0.23	0.18	0.005 <sup>e</sup>
Euro 6	2014.09	0.50	-	0.17	0.08	0.005 <sup>e</sup>
<b>Petrol (Gasoline)</b>						
Euro 1†	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-
Euro 2	1996.01	2.2	-	0.5	-	-
Euro 3	2000.01	2.30	0.20	-	0.15	-
Euro 4	2005.01	1.0	0.10	-	0.08	-
Euro 5	2009.09 <sup>b</sup>	1.0	0.10 <sup>c</sup>	-	0.06	0.005 <sup>d,e</sup>
Euro 6	2014.09	1.0	0.10 <sup>c</sup>	-	0.06	0.005 <sup>d,e</sup>

\* At the Euro 1..4 stages, passenger vehicles > 2,500 kg were type approved as Category N<sub>x</sub> vehicles  
† Values in brackets are conformity of production (COP) limits  
a - until 1999.09.30 (after that date DI engines must meet the IDI limits)  
b - 2011.01 for all models  
c - and NMHC = 0.068 g/km  
d - applicable only to vehicles using DI engines  
e - proposed to be changed to 0.003 g/km using the PMP measurement procedure

圖 4.64 歐盟所定訂一般汽、柴油轎車的排放標準(EU, 2007)。

歐盟在五期及六期新增加了一些管制規範來保護空氣品質，例如新出廠的汽油車於2009年9月以後(EU5/6)也需檢測其總塵的排放量，排放限值與柴油車相同；另外同樣在2009年9月以後，因排放標準的日趨嚴格，柴油車總塵的排放總質量也愈來愈難利用秤重去定其量，因此歐盟開始以PM<sub>2.5</sub>的總數目濃度來管制柴油車的排放，其限值為 $5 \times 10^{11} \text{#/km}$ 。測試總塵數目濃度是以圖4.65所示的Particle number measurement system (PMP method, particle measurement programme)來進行量測。此系統包含一稀釋煙道(Dekati Fine Particle Sampler FPS 4000, Dekati Ltd., Finland)，可稀釋車輛排氣達200倍以上，以求得排氣被大氣稀釋的真實狀況；接著生成的微粒先通過一旋風器(URG-2000-30EP, NC, USA)將截取粒徑大於2.5 μm的微粒移除，一方面可避免後端光學微粒核凝計數器(CPC, Grimm 5.404 Condensation Particle Counter, Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Germany)承受過高的大微粒負荷，且此方法僅量測PM<sub>2.5</sub>的數目濃度；小於2.5 μm的微粒接著被導入一150°C的稀釋器(PND1)，稀釋比例可依測試車種的不同控制為15:1(diesel vehicles equipped with particulate filter, DPF), 50:1 (gasoline direct injection vehicles)及250:1 (non-DPF vehicles)，微粒在稀釋器中加熱至150°C的目的是使揮發性微粒蒸發及降低氣態物質的分壓，使氣體物質不會在稀釋器出口附近因核凝而附著在微粒上；接著微粒進入300°C、1公尺長的加熱管中(evaporation tube, ET)，停留時間約0.5秒，以移除半揮發性微粒；然後微粒出了ET之後隨及又被導入一

常溫的稀釋器(PND2)，此常溫稀釋器不僅讓微粒降溫，也可減少因熱泳作用所造成的微粒損失，更重要的是亦可降低揮發性氣體的分壓，避免新微粒的生成，PND2 的稀釋比例為 8.8:1，在此稀釋比例下，微粒濃度可小於 CPC 單顆微粒偵測模式 (single count mode)的上限值  $10^4 \text{#/cm}^3$ 。

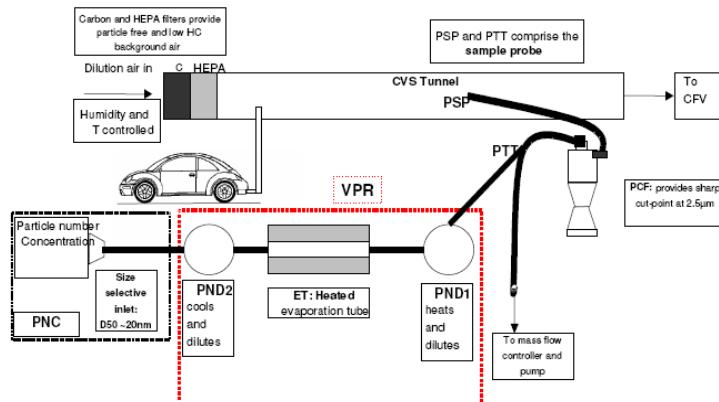


圖 4.65 EU5/6 微粒數目濃度量測系統之示意圖，(Giechaskiel et al., 2008)。

## 4.5 本計畫開發之監測技術及暴露評估應用與 ISO 及 OECD 等國際相關的分工國家合作

### 4.5.1. 參與 ISO 標準制定過程中的諮詢工作

本研究團隊與日本國立工業科技研究所 Hiromu Sakurai 博士取得連繫 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST)，今後可以透過他取得討論中的 ISO-TC229 的標準草案，提出本國的意見，且有助於將來規劃本國標準的研究及制定工作。與 Hiromu Sakurai 博士的往返 e-mail 如下。目前諮詢中的 ISO-TC229 標準為 "Nanotechnologies - Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols" (draft, ISO TC 229/SC N 677 ISO/CD 12025 ISO TC 229/SC /WG 2 PG) (附件一，附錄五國際相關的分工國家合作)及 Aerosol particle number concentration — Calibration of condensation particle counters (draft, ISO TC 24/SC 4 N 5, ISO/WD 27891, ISO TC 24/SC 4/WG 12) (附件二，附錄五)。Hiromu Sakurai 博士已同意將本人建議在 ISO TC229/SC N677 中增加質量濃度及分佈的測量加入日本委員會的意見之中。附件三(附錄五)為 ISO TC24/SC4/WG12 的定期會議記錄。

-----Original Message-----

From: Hiromu Sakurai [mailto:[hiromu.sakurai@aist.go.jp](mailto:hiromu.sakurai@aist.go.jp)]  
 Sent: Tuesday, December 14, 2010 1:35 PM  
 To: 'cjtsainctu'  
 Cc: 'OGURA Isamu'  
 Subject: RE: my comments/new ISO dustiness draft RE: my opinion/dustiness standard in ISO

Dear Prof. Tsai:

Thank you for your comments. I included most of your input in the Japanese comments (draft), since I thought them reasonable and important. The only point I skipped was the surface area measurement. One reason for it was because the issue of active surface area vs. BET surface area. Another reason was because it may cause a panic to the ISO project team if we request to add both mass and surface area. In my opinion, we should take a stepwise approach, starting with mass. Discussion on whether or not mass-based measurements should be included is already a challenge.

Since the comments I prepared for discussion internal to the Japanese mirror committee were written in Japanese, I am not sending it to you. After we complete discussion on them in Japan, they will be translated to English, which I will send you.

With best wishes,

Hiromu

Hiromu Sakurai, Ph.D.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563 Japan

Phone: +81-29-861-2294

Fax: +81-29-861-4070

-----Original Message-----

From: cjtsainctu [mailto:[cjtsai@mail.nctu.edu.tw](mailto:cjtsai@mail.nctu.edu.tw)]

Sent: Wednesday, September 15, 2010 9:45 AM

To: [hiromu.sakurai@aist.go.jp](mailto:hiromu.sakurai@aist.go.jp)

Subject: my opinion/dustiness standard in ISO

Dear Dr. Sakurai:

Thank you for forwarding to me the ISO-TC229 standard (draft)-- "Nanotechnologies - Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols" with results of ballot. While the draft seems to contain a somewhat complete framework in terms of particle number distribution measurements, however it misses other important measurement metrics: mass and surface area. The former is important since health-related standards are mass-based, and the latter often provides scientific evidence of nanotoxicity.

My recent manuscripts on field exposure study (attached) and laboratory dustiness tests (in preparation) all indicate nanopowders are very hard to disperse. Due to agglomeration, nanoparticle mass concentration ( $D_p < 100\text{nm}$ ) almost does not exist even though nanoparticle number concentration can be high for some nanopowders. Depending on dispersion methods, generated particles could fall mostly in the respirable size range.

In the dustiness test, I would suggest mass concentration distribution measurement

by cascade impactors (such as MOUDI) and surface area measurement by surface area monitors (such as NSAM) besides number distribution measurement. This could provide quantifiable mass concentrations for categorizing nanopowders into different dustiness indices, and offer meaningful surface area data to correlate nanotoxicity measurements at the same time.]

If you think what I said is reasonable, then I will give you detailed comments to the draft standard which you can present on my behalf during the upcoming committee meeting.

Chuen-Jinn Tsai, Editor-in-Chief, AAQR ([www.aaqr.org](http://www.aaqr.org)), SCI journal On-line submission system, <http://mc.manuscriptcentral.com/aaqr>  
Professor, Institute of Environmental Engineering National Chiao Tung University, No. 1001, University Road, Hsinchu, 300, Taiwan Web page: <http://www.ev.nctu.edu.tw/~cjtsai> Tel: +86-3-5731880 0919346174

-----Original Message-----

From: Hiromu Sakurai [mailto:[hiromu.sakurai@aist.go.jp](mailto:hiromu.sakurai@aist.go.jp)]  
Sent: Tuesday, September 07, 2010 11:30 AM  
To: 'cjtsainctu'  
Subject: dustiness standard in ISO

Dear Prof. Tsai:

It was very nice to talk to you during the IAC meeting last week. I hope you had a pleasant flight back to Taiwan.

I am sending you the latest draft of ISO 12025 on measurement of dustiness for nanomaterials. The latest draft was issued early this year. After it was issued, there was a ballot to ask if the draft was ready to move to a higher stage (DIS). (The DIS stage is the second last stage before a document is issued as an International Standard.) The result of the ballot is also attached to this e-mail. As a result of the ballot, the draft was approved to move to the DIS stage after resolving the comments raised upon the ballot. I believe the next draft is going to be circulated soon (actually it was due in July).

The title of the document was decided to change at the last meeting in May 2010 (after the ballot) that I did not attend. The new title is "Nanotechnologies - Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols".

Experts in Japan think that the draft is OK as a standard, which provides a loose framework for the measurement. If you find issues in the document, please let me know. The DIS stage is the last chance to make significant corrections or modifications. The last stage (FDIS) is only for editorial changes.

I feel very sorry that Taiwan cannot directly participate in ISO standard development. I will do my best to reflect your comments to the dustiness standard.

The next meeting of ISO/TC 229 is scheduled on December 6-10, 2010 in Kuala Lumpur, Malaysia. I am not sure if the above dustiness standard will be discussed there. (I am not sure if I will attend the meeting either.)

With best wishes,

Hiromu Sakurai, Ph.D. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563 Japan, Phone: +81-29-861-2294, Fax: +81-29-861-4070

#### 4.5.2 參與奈米 ESH 技術發展的國際合作案

本研究團隊與美國的知名的研究所 Lovelace Respiratory Research Institute 合作國際研究計畫已獲通過，在美國 NIOSH 計畫支持下在未來三年內(2010/09/01-2013/08/31)進行個人奈米微粒採樣器的開發及推廣工作，詳如以下e-mail 所示。

-----Original Message-----

From: Holmberg, Janet [mailto:[jholmberg@lrri.org](mailto:jholmberg@lrri.org)]  
Sent: Saturday, August 14, 2010 6:00 AM  
To: [cjtsai@mail.nctu.edu.tw](mailto:cjtsai@mail.nctu.edu.tw)  
Cc: Cheng, Yung-Sung  
Subject: Project with Yung Sung Cheng, LRRI

Hello Dr. Tsai -

We have received notification from NIOSH that Dr. Cheng's proposal "Development of a Personal Sampler for Nanoparticles" will be funded with a start date of 9/1/10, running through 8/31/13. The proposal has a subaward for National Chia Tung University. We need to provide a detailed budget for your subaward to NIOSH. Can you please send to Dr. Cheng and me? I have the following budget justification from the proposal:

The subaward will support the salaries of one full time and one part time research assistant. The research assistants will work with Dr. Tsai on the development and testing of the nanoparticle sampler. Dr. Tsai will provide test samplers and its modified devices every year to LBERI for evaluation.

Since the original proposal was done using the modular budget format we did not need a detailed budget at that time.

Please let me know if you have any questions. I'll be out of the office Monday and Tuesday, August 16 and 17, but back on Wednesday the 18th.

Thank you!

Janet Holmberg, Grants & Contracts Specialist, Lovelace Respiratory Research Institute,  
Tel: 505 348-9507

## 第五章 結論及建議

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 4 年(含本期)的研究成果及將來 4 年可能的研究方向及預期成果。

### 5.1 結論

1. 建立一奈米微粒細胞毒性篩選平台，此平台讓細胞在液相介質中直接暴露實驗室製備的 Ag 奈米微粒及柴油車排煙檢測站大氣中的引擎奈米微粒。微粒以濕式奈米微粒採樣器 WNS (wet nanoparticle sampler)收集後，利用 ICP-MS 定量 Ag 的濃度，以動態散射光分析儀 DLS (dynamic light scattering)量測液相中奈米銀的粒徑分佈，以原子力顯微鏡 AFM (atomic force microscopy)、SEM 及 TEM 量測液相收集後奈米銀的粒徑及形貌。
2. WNS 中使用的液相介質共有去離子水、PBS (phosphate buffered saline, 磷酸緩衝生理食鹽水)、PBS+7.5%BSA (bovine serum albumin, 牛血清蛋白)及 SDS (sodium dodecyl sulfate, 十二烷基硫酸鈉)水溶液。結果顯示去離子水及 PBS 作收集液時的銀微粒回收率不佳且微粒分散情形不佳(界達電位僅約-8 mV)；反觀 PBS+7.5%BSA 及 SDS 的回收率較高，微粒分散的情形也較好，所以較適合做為細胞毒性測試的微粒傳遞介質。然而本研究發現低濃度的 SDS (6 PPM)尚具有細胞毒性，因此本研究歸結 PBS+7.5%BSA 作為收集液較為可行。
3. 細胞毒性測試(中興大學闢斌如教授執行)結果顯示，施加電場(為增加奈米銀與細胞接觸)並不會造成細胞的毒性。加了分散劑 SDS 的奈米銀樣本明顯增加毒性，無論有無施加電場。PBS 樣本有施加電場比無電場的毒性高，顯示電場幫助增加奈米銀與細胞接觸，也提高了毒性反應。PBS+7.5%BSA 樣本的毒性不明顯(預期應該會有較高的毒性，因銀微粒的回收率較高)，但實驗結果顯示有或無施加電場，皆無明顯毒性反應。
4. 毒性篩選平台初步成功地運用於柴油車排煙站大氣奈米微粒的採樣，發現水溶性 PAHs 濃度很高，可能造成施做微粒毒性測試時的毒性高估(劑量低估)，即時細胞毒性研究。
5. 鹿林山背景測站以 SMPS 觀測奈米微粒數目分布，MOUDI 採樣研究大氣汙染傳輸。結果顯示 SMPS 可觀察到森林微粒粒徑分布的日夜變化，一般日間 PM<sub>0.1</sub> 微粒數目濃度較高，平均約 1000-1500 #/m<sup>3</sup>，微粒中間粒徑 NMD 較小，平均約 40-60 nm；夜間 PM<sub>0.1</sub> 數目濃度較低，平均約 400-800 #/m<sup>3</sup>，微粒中間粒徑 NMD 較大，平均約 70-100 nm。結合溫溼度氣象資訊，可判別是否有新生成微粒，結果發現當新微粒通常在清晨或午後溫度及溼度變化大時生成，生成時的 PM<sub>0.1</sub> 數目濃度可高達 3000-4000 #/m<sup>3</sup>，NMD 減小到~20 nm。
6. 奈米鋰電池廠導電材料製備區域的現場及排放管道逸散量測發現奈米級微粒逸散不明顯，微米級微粒濃度明顯提高，約比背景時高 1 倍。
7. 雪山隧道內、外奈米微粒採樣的結果發現當隧道外民宅正好為隧道出口下風處時(坪林出口吹東南風)，居民正好暴露在中間粒徑 NMD 約為 100 nm 的隧

道微粒，PM<sub>0.1</sub> ( $\sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )濃度比盛行其它風向時高約 2 倍，值得重視。另外研究隧道車輛奈米物質之排放係數及奈米來源-受體模式分析，將可提供政府相關單位制定車輛排放法規的參考。

8. 市區交通排放研究將有助了解通勤者與路旁居民的奈米暴露情形。
9. 大氣奈米微粒中之 PAHs 濃度於三種不同樣品(郊區、市區及機車排氣)皆很低，16 種 PAHs 約有一半低於偵測極限。顯示過去研究可能明顯高估微粒態的 PAHs 濃度。
10. 奈米物質量測分析技術與暴露評估最新資訊整理。

## 5.2 建議

1. 提升 WNS 的微粒收集效率。
2. 持續進行液相收集奈米微粒並施以 Cell-ESP 靜電沉積法來探討細胞毒性。
3. 持續進行篩選平台運用於大氣奈米微粒細胞毒性的研究。
4. 選擇不同物種進行奈米微粒的敵性試驗，例如水中細菌、藻類等。
5. 繼續 PAHs 固氣分離採樣的研究。
6. 完成雪隧奈米微粒的排放係數及來源-受體模式(PMF)並發表論文。
7. 完成鹿林山奈米微粒特性研究，包括大氣核化、新微粒生成與氣象條件的關係、遠程傳輸等並發表論文。

## 5.3 本研究各年度重點工作及主要研究成果

表 5.1 為環境中奈米物質量測及特性分析技術開發各年度重點工作及主要研究成果，以及未來幾年建議的研究方向及預期結果。

表 5.1 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"> <li>1. 建立奈米微粒採樣分析 QA/QC 標準作業程序。</li> <li>2. 研究以不同儀器採集及分析大氣奈米微粒的準確性。</li> <li>3. 研究以液態真空油取代矽油作為微孔均勻沈積衝擊器(MOUDI)收集表面的可能性，降低微粒彈跳造成奈米微粒濃度高估問題。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本標準程序可作為本國環保署制訂大氣奈米微粒的採樣分析標準之用。</li> <li>2. 發現電氣低壓衝擊器(ELPI)內奈米微粒容易彈跳，造成奈米微粒濃度及化學成份測值的高估，MOUDI 則為較準確。</li> <li>3. 發現一般的低黏度真空油揮發嚴重，造成終端濾紙易受 VOC 污染。</li> </ol>

		4. 主要產出為國際研討會論文一篇。
97 年度	<p>1. 研究奈米微粒採樣分析濃度受到 VOC 濃度的影響。</p> <p>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。</p> <p>3. 研究奈米微粒在不同環境中的污染來源。</p>	<p>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 Subramanian et al. (2004) 對 PM<sub>2.5</sub> OM(有機物質)的研究文獻，進行 PM<sub>0.1</sub>、PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 之 OM 濃度校正，除了解決國內過去 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 的碳成份採樣問題外，本研究為目前世界上，採樣及化學分析的濃度與秤重濃度最相符合的研究。</p> <p>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。</p> <p>3. 利用正確的奈米微粒採樣分析結果，成功的以 PCA(主成份分法)推知不同環境中奈米微粒的來源。</p> <p>4. 主要成果為國際研會論文一篇，國際 SCI 期刊論文 1 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。</p>
98 年度	<p>1. 研究不同濾紙材質、塗矽油與不塗矽油為衝擊表面時，MOUDI 衝擊器內微粒彈跳及高估奈米微的濃度問題。</p> <p>2. 研究大氣相對溼度與奈米微粒彈跳的關係，並以進氣控制方式解決微粒彈跳之問題關係。</p> <p>3. 在 MOUDI 入口處加裝一活性碳固氣分離器，研究奈米微粒中有機碳濃度的採樣誤差。</p>	<p>1 及 2. 溼度影響奈米微粒的採樣準確度很大，控制溼度可以解決 MOUDI 奈米微粒的採樣準確度。此項研究為國際上的創新研究，目前論文以及將刊登在 Aersol Science Technology。</p> <p>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</p>

	<p>4. 以隧道研究交通源的奈米微粒排放係數。</p>	<p>樣誤差的問題。尚需更多的測試驗證。</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 (<math>PM_{0.056-0.1}</math>, <math>PM_{0.032-0.056}</math>, <math>PM_{0.018-0.032}</math>, <math>PM_{0.01}</math>) 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. 以上研究成果在 1 年內預計可發表 SCI 期刊論文 2-3 篇。</p>
100 年 以後 4 年	<p>建議的工作項目</p> <p>1. 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)。</p> <p>2. 研究奈米微粒的標準秤重 QA/QC 程序，研究溫溼度及靜電的影響(1-2 年)。</p> <p>3. 即時奈米碳管(CNT)的監測技術(2-3 年)。</p> <p>4. 研究水中奈米微粒的分離，監測及採樣分析技術 (3-4 年) (主要可以執行的單位：中山大學環工所，交大環工所等)。</p> <p>5. 新型 MOUDI 的開發及驗證(3-4</p>	<p>1. 本期預期可發表 SCI 期刊論文 2-3 篇，五年內 8-10 篇。</p> <p>2. 可建議 2-3 個水體及空氣環境中 2-3 個標準的奈米微粒監測，秤重及採樣分析分法。</p>

	<p>年)。</p> <p>6. 以氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒(4-5 年) (主要可以執行的單位：中央研究院等單位，環檢所)。</p> <p>7. 研究鹿林山奈米微粒光化學作用，探討污染物遠程傳輸及大氣核化作用 SOA 生成機制，及其與氣候的關係。(主要可以執行的單位：中央大學、中央研究院與交通大學)。</p> <p>8. 研究都會區交通排放奈米微粒的特性。(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)。</p> <p>9. 以本研究所建立的奈米微粒毒性測試平台研究水中生物，如蚤類、藻類及細菌的毒性。(主要可以執行的單位：交通大學)</p>	
--	--	--



## 第六章 參考文獻

- Aitken, R.J., Hankin, S.M., Tran, C. I., Donaldson, K., Stone, V., Cumpson, P. (2008). A multidisciplinary approach to the identification of reference materials for engineered nanoparticle toxicology. *Nanotoxicol.*, 2(2):71-78.
- Akio, K., Youki, O. (1987). Mutagenic activity and PAH analysis in municipal incinerator. *The Science of Total Environment*, 61:37-49
- Allen, J. O., Mayo, P. R., Hughes, L. S., Salmon, L. G., and Cass, G. R. (2001). Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 35:4189-4197.
- Altaf, W. J. (1997). Effect of motorway traffic emissions on roadside wild-plants in Saudi Arabia. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217:91-94.
- Anderson, R. R., Martello, D. V., Rohar, P. C., Strazisar, B. R., Tamilia, J. P., Waldner, K., White, C. M., Modey, W. K., Mangelson, N. F., and Eatough, D. J. (2002). Sources and composition of PM<sub>2.5</sub> at the national energy technology laboratory in pittsburgh during July and August 2000. *Energy and Fuels*, 16(2):261-269.
- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. (1997). Atmospheric aerosol : constituent of airborne particle in atmospheric chemistry. *Science*, 276(5315):1052-1058.
- Barfknecht, T.R. (1983). Toxicology of soot. *Progress in Energy and Combustion Science*, 9:199-237
- Barrena, R., Casals, E., Colón, J., Font, X., Sánchez, A., Puntes, V. (2009). Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles. *Chemosphere*, 75:850-857.
- Berg, I., Overvick, E., Nord, C.E., Gustafsson, J.A. (1988). Mutagenic Activity in Smoke Formed during Broiling of Lean Part at 200, 250 and 300 °C. *Mutation Research*, 207:199-204
- Besra, L. and Liu, M. (2007). A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* 52:1-61
- Bittner, J.D., Howard J.B. (1981). In *Particle Carbon: Formation During Combustion*. Plenum press, New York
- Biswas, P., Wu, C. Y. (2005). Nanoparticles and the environment. (2005). *JAWMA*, 55:708-746.
- Bjørseth, A., Ramahl, T. (1985). Source and Emission of PAH. *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel
- Brack, W. (2003). Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377:397-407.
- Buford, M. C., Hamilton Jr, J. R., Holian, A. (2007). A comparison of dispersing media for various engineered carbon nanoparticles, *Particle and Fibre Toxicology*.
- Cadle, S. H., Mulawa, P. A., Hunsanger, E. C., Nelson, K., Ragazzi, R. A., Barrett, R., Gallagher, G. L., Lawson, D. R., Knapp, K. T., and Snow, R. (1999). Composition of light-duty motor vehicle exhaustparticulate matter in the Denver, Colorado Area. *Environ. Sci. Technol.*, 33:2328-2339.
- Carter, J.D., Ghio, A.J., Samet, J.M., Devlin, R.B. (1997). Cytokine production by human airway epithelial cells after exposure to an air pollution particle is metal-dependent. *Toxicology and Applied Pharmacology* 146 (2), 180-188.

- Cass, G. R., Hughes, L. A., Bhave, P., Kleeman, M. J., Allen, J. O., and Salmon, L. G. (2000). *The chemical composition of atmospheric ultrafine particles*. Phil. Trans. R. Soc., Lond. A, 358:2581-2592.
- CDC & NIOSH, 2005, *Draft current intelligence bulletin evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide*. (<http://www.cdc.gov/niosh/review/public/TiO2/default.html>)
- CDC & NIOSH, 2007, *Draft current intelligence bulletin evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide*. (<http://www.cdc.gov/niosh/review/public/TiO2/default.html>)
- CDC & 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.
- CDC & 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.
- Chang, K. H., and Chen, T. F., Huang, H. C. (2005). *Estimation of biogenic volatile organic compounds emissions in subtropical island-Taiwan*. Sci. Total Environ., 346:184-199.
- Chang, T. C., Lin, S. H., Cheng, M. T., Jeng, F. T., Liu, C. H., Chou, Y. H., and Lin, Y. T. (2007). *Study on the influence of the traffic flow pattern on the air quality in the Hsueh-shan tunnel*, A&WMA Abstract, Pittsburgh, Pennsylvania, A-628.
- Chen, S.C., Tsai, C.J., Huang, C.Y., Chen, H.D., Chen, S.J., Lin, C.C., Chou, Charles C-K, Lung, S.C., Roam, G.D., Wu, W.Y., Smolik, J., and Dzumbova, L. (20010a). *Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a highway tunnel and at a roadside*. Aerosol Sci. Technol., 44, 713-723.
- Chen, S.C., Tsai, C.J., Chou, Charles 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, 533-540.
- Cheng, Y. S., Hansen, G. K., Su, Y. F., Yeh, H. C., Morgan, K. T. (1990). *Deposition of ultrafine aerosols in rat nasal molds*. Toxicol. Appl. Pharmacol. 106, 222-233.
- Choi, O., Hu, Z. (2008). *Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria*. Environ. Sci. Technol., 42:4583-4588.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G. (1993). *The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and applications in U.S. air quality studies*. Air Quality Studies. Atmos. Environ., 27A:1185-1201.
- Chow, J. C., and Watson, J. G. (2007). *Survey of measurement and composition of ultrafine particles*. Aerosol Air Qual. Res., 7:121-173.
- Christian, T.J., Yokelson, R.J., Cárdenas, B., Molina, L.T., Engling, G., Hsu, S.C. (2010), *Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico*, Atmos. Chem. Phys., 10, 565-584.
- Cook, J.W., Hewett, C.L., Hieger, I. (1933). *The Isolation of Cancer-Producing Hydrocarbon from Coal Tar, Part I, II and III*. Journal of Chemical Society, pp. 395-421.
- 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.

- Costa, D. L., Aufderheide, M., Devlin, R. B., Feron, V., Harkema, J., Hayashi, Y., Pauluhn, J., Spielmann, H. (2005). Workshop on experimental assessment of the toxicological effects of inhaled complex mixtures on the respiratory system - Feasibility and limitations: Summary and conclusions of the review committee. Exp. Toxicol. Pathol., 57 (Suppl. 1), 239.*
- Countess, R. J., Wolff, G. T., and Cadle, S. H. (1980). The Denver Winter Aerosol: A Comprehensive Chemical Characterization, J. Air Pollut. Control Assoc. 30:1194–1200.*
- De Carlo S., Fiaux H. and A Marca-Martinet C. (2004). Electron cryo-microscopy reveals mechanism of action of propranolol on artificial membranes. J. Lipo. Res., 14:61-76.*
- Demou, E., Visram, H., Donaldson, D.J., Makar, P.A. (2003). Uptake of water by organic films: the dependence on the film oxidation state. Atmospheric Environment, 37:3529–3537.*
- Dipple, A. (1976). In Chemical Carcinogens. ACS Monograph 173, C. E. Searle (Ed.), American Chemical Society, Washington, D.C..*
- Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G. and Alexander, A. (2006). Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. J. Toxicol. Sci., 92(1), 5-22.*
- Donaldson, K., Brown, D., Clouter, A., Duffin, R., MacNee, W., Renwick, L., Tran, L., Stone, V. (2002). The pulmonarytoxicology of ultrafine particles. Journal of Aerosol Medicine—Deposition Clearance and Effects in the Lung 15 (2), 213–220.*
- Donaldson, K., Murphy, F. A., Duffin, R., Poland, C. A. (2010). Asbestos, carbon nanotubes and th pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal peura, inflammation and mesothelioma. Part. Fibre Toxicol., 7:5.*
- Donaldson, K., and Stone, V. (2007). Toxicological properties of nanoparticles and nanotubes. Issues in environmental science and technology. Nanotechnol. 24, 81–96.*
- 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.*
- Eatough, D. J., Wadsworth, A., Eatough, D. A., Crawford, J.W., Hansen, L. D., and Lewis, E. A. (1993). A multiple-system, multichannel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere, Atmos. Environ., Part A 27(8):1213–1219.*
- Ehara, K., Hagwood, C., and Coakley, K. J (1996). Novel method to classify aerosol particle according to their mass-to-charge ratio Aerosol particle mass analyser, J Aerosol Sci., 27(2):217-234.*
- Elderer, R. A., Cahill, T. A., and Flochini, R. G. (1997). Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in the IMPROVE network. J. Air Waste Manage. Assoc., 47:194-201.*
- ENV/JM/MONO(2009)20/REV Guidance Manual for the Testing of Manufactured nNanomaterails: First Revision.*
- European Commission, 2008a, Communication from the commission to the European Parliament, The Council and European economic and social committee. Regulatory aspects of nanomaterials. [SEC(2008) 2036]. Commission of the*

- European Communities. Brussels, 17.6.2008 COM(2008) 366 final.*
- European Commission, 2008b, Follow-up to the 6<sup>th</sup> meeting of the REACH competent authorities for the implementation of regulation (EC) 1907/2006. Brussels, 16 December 2008. Doc. CA/59/2008 rev.1.*
- European Commission, 2008c, Follow-up to the 6<sup>th</sup> meeting of the REACH competent authorities for the implementation of regulation (EC) 1907/2006. Brussels, 16 December 2008. Doc. CA/59/2008 rev.1.*
- 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.*
- Farré, M., Gajda-Schrantz, K., Kantiani, L., Barceló, D. (2009). Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment, Anal Bioanal Chem, 393:81-95.*
- Federal Register, 2008b, Significant new use rules on certain chemical substances. Federal Register, 73(215), November 5, 2008/ Rules and regulations.*
- Federal Register, 2009a Significant new use rules on certain chemical substances. Federal Register, 74(120), June 24, 2009/ Rules and regulations.*
- Federal Register, 2009b, Certain chemical substances; withdrawal of significant new use rules. Federal Register, 74(161), August 21, 2009/ Rules and regulations.*
- Federal Register, 2009c, Proposed significant new use rules on certain chemical substances. Federal Register, 74(214), November 6, 2009/ Proposed Rules.*
- Federal Register, 2010a, Proposed significant new use rules on certain chemical substances: Reopening of comment period. Federal Register, 75(5), January 8, 2010/ Proposed Rules.*
- Federal Register, 2010b, Multi-walled carbon nanotubes and single-walled carbon nanotubes; significant new use rules. Federal Register, 75(180), September 17, 2010/ Rules and Regulations.*
- Federal Register, 2010c, Proposed significant new use rule for multi-walled carbon nanotubes. Federal Register, 75(22), February 3, 2010/ Proposed Rules.*
- Ferin, J., Oberdorster, G., Penney, D. P. (1992). Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. Am. J. Respir. Cell Mol. Biol. 6, 535-542.*
- 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.*
- Gavett, S. H., Madison, S. L., Dreher, K. L., Winsett, D. W., McGee, J. K., and Costa, D. L. (1997). Metal and sulfate composition of residual oil fly ash determines airway hyperreactivity and lung injury in rats. Environ. Res., 72:162-172.*
- Geller, M. D., Sardar, S. B., Phuleria, H. C., Fine, P. M., and Sioutas, C. (2005). Measurement of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment. Environ. Sci. Technol., 39, 8653–8663.*
- Giechaskiel, B., Dilara, P., Sandbach, E., Andersson, J. (2008). Particle measurement*

- programme (PMP) light-duty inter-laboratory exercise: comparison of different particle number measurement systems, *Meas. Sci. Technol.* 19:095401.
- Grassian, V. H., O'shaughnessy, P. T., Adamcakova-Dodd, A., Pettibone, J. M., Thorne, P. S. (2007). Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2 to 5 nm. *Environ Health Perspect.* 115, 397-402.
- Greenberg, A., Darack, F., Harkow, R., Lioy, P., Dusey, J. (1985). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in New Jersey: A Comparison of Winter and Summer Concentrations over a Two-year Period. *Atmospheric Environment*, 19:1325-1339.
- Grimmer, G., Naujack, K.W., Schreider, D. (1983). Changes in PAH Profiles in Different Areas of a City during the Year. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons; Chemistry and Biological Effects*. Battelle Press, Columbus, pp. 107-125.
- Grosjean, D., and Friedlander, S. K. (1975) Gas-Particle Distribution Factors for Organics and Other Pollutants in the Los Angeles Atmosphere, *J. Air Pollution Control Assoc.* 25:1038–1044.
- Gulijk C. V., Marijnissen J. C. M., Makkee M. and Moulijn J. A. (2003). Technical note Oil-soaked sintered impactors for the ELPI in diesel particulate measurements, *J. Aerosol Sci.*, 34:635-640.
- Hamaker, H. C., and Verwey, E. J. W. (1940). The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Trans Farad Soc*, 36:180-185.
- Han, B., Hudda, N., Ning, Z., and Sioutas, C. (2008a) Enhanced unipolar charging of concentration-enriched particles using water-based condensation growth. *J. Aerosol Sci.*, 39:770 – 784.
- Han, B., Kim, H. J., Kim, Y. J., and Sioutas, C. (2008b) Unipolar charging of fine and ultra-fine particles using carbon fiber ionizers. *Aerosol Sci. Technol.*, 42:793-800.
- Han, B., Hudda, N., Ning, Z., Kim, Y.-J., and Sioutas, C. (2009). Efficient collection of atmospheric aerosols with a particle concentrator—electrostatic precipitator sampler, *Aerosol Sci. Technol.*, 43:757–766.
- Hand, J. L., Kreidenweis, S. M., Kreisberg, N., Hering, S., Stolzenburg, M., Dick, W., and McMurry, P.H. (2002). Comparisons of Aerosol Properties Measured by Impactors and Light Scattering from Individual Particles: Refractive Index, Number and Volume Concentrations, and Size Distributions, *Atmos. Environ.*, 36:1853–1861.
- Hand, J. L., and Kreidenweis, S. M. (2002). A new method for retrieving particle refractive index and effective density from aerosol size distribution data, *Aerosol Sci. Technol.*, 36:1012–1026.
- Handy, R. D., von der Kammer, F., Lead, J. R., Hassellöv, M., Owen, R., and Crane, M. (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17:287-314
- Hanel, G. (1976). The properties of atmospheric aerosol particles as functions of relative humidity at thermodynamic equilibrium with surrounding moist air. *Geophys.*, 19:73-188.
- Harkov, R., Greenberg, A. (1985). Benzo(a)pyrene in New Jersey-Results from a twenty-seven-sites study. *Journal Air Waste Management Association*, 35:238-243.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L. (1996). Apportionment of Atmospheric Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology*, 30:825-832.
- Hart, K. M., and Pankow, J. F. (1994). High-volume sir sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase

- polycyclic aromatic-hydrocarbons to the front filter. *Environ. Sci. Technol.*, 28(4):655–661.
- Hassellöv, M., Readman, J., Ranville, J., Tiede, K. (2008). Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles, *Ecotoxicol.*, 17:344-361.
- Hecht, S.S. (1988). Potential Carcinogenic effects of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon and Nitroaromatics in Mobile and Public Health. *Air Pollution, the Automobile, and Public Health* (Editors, Kennedy, D., Bates, R.R.), National Academies Press, Washington, D.C., pp. 555-578
- Hegg, D. A., Livingston, J., Hobbs, P. V., Novakov, T., and Russell, P. (1997). Chemical Apportionment of Aerosol Column Optical Depth off the Mid-Atlantic Coast of the United States, *J. Geophys. Res.* 102:25293–25303.
- Henry, D. C. (1931). *Proc. Roy. Soc. (London)*. A133, 106
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., and Cass, G. R. (1991). Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 744-759.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles, second edition*. Wiley-Interscience, New York.
- Holder, A.L., Lucas, D., Goth-Goldstein, R., and Koshland, C. P. (2008). Cellular response to diesel exhaust particles strongly depends on the exposure method, *Toxicol. Sci.*, 103(1):1108-115.
- Horvath, H. (1993). Atmospheric light absorptionsa review. *Atmos. Environ.*, 27A:293-317.
- Hrask, J., Sisovic, A., Skrbec, A., and Segal, 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.
- Hsieh, C. C., Chang, K. H., and Wang, L. T. (1999). Ambient concentrations of biogenic volatile organic compounds in Southern Taiwan. *Chemosphere*, 39:731-744.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Jeng, W.L., Lin, F.J., Huang, Y.T., Lung, S.C.C., Liu, T.H., Tu, J.Y. (2005), Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions, *Sci. Total Enviro.*, 347, 111-121.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Huang, Y.T., Chou, C.C.K., Lung, S.C.C., Liu, T.H., Tu, J.Y., 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., Tseng, C.M. (2010), Source, solubility and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea, *Marine Chemistry*, 120, 116-127.
- Hu, C.W., Chao, M.R., Wu, K.Y., Chang-Chien, G.P., Lee, W.J., Chang, L.W., Lee, W. S. (2003), Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan, *Atmospheric Environment*, 37, 2845-2852.
- Huang, X. F., Yu, J. Z., He, L. Y., and Hu, M. (2006). Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: Results of a tunnel study and atmospheric implications, *Environ. Sci. Technol.*, 40:5355-5360.
- Hunter, R. J. (2007). *Foundations of Colloid Science, second edition*. Oxford Univ. Press Inc., New York.

- Huntzicker, J. J., Johnson, R. L., Shah, J. J., and Cary, R. A. (1982). Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method. in *particulate carbon: Atmospheric life cycle*, edited by G. T. Wolff and R. L. Klimisch. Plenum, New York, 79–88.
- Hyung, H., Fortner, J., Hughes, J., and Kim, J. H. (2007). Natural Organic Matter Stabilizes Carbon Nanotubes in the Aqueous Phase, *Environ. Sci. Technol.*, 41:179-184
- Iijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., Fujimori, E., Saito, Y., Tanabe, K., Ohara, T., Kozawa K., Furuta, N. (2009), Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan, *Environ. Chem.*, 6, 122-132.
- Inuma, T., Homma, S., Noda, T., Kufe, D., Ohno, T., and Toda, G. (2004). Prevention of gastrointestinal tumors based on adenomatous polyposis coli gene mutation by dendritic cell vaccine. *J. Clin. Invest.*, 113:1307-1317.
- Ishihara, T., Shimose, K., Kudo, T., Nishiguchi, H., Akbay, T. and Takita, Y. (2000). Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO<sub>3</sub> Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8):1921–27.
- 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.
- Japar, S. M., Szkarlat, A. C., Gorse, Jr., R. A., Heyerdahl, E. K., Johnson, R. L., Rau, J. A., and Huntzicker, J. J. (1984). Comparison of solvent extraction and thermal optical carbon analysis methods: Application to diesel vehicle exhaust aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 18:231–234.
- 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 the ambient particle number concentration was counted as individual particles by the AMS (typically size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 33(1-2):49-70
- Ji, J. H., Bae, G. N., Hwang, J. (2006). Observation evaluation of nozzle clogging in a micro-orifice impactor used for atmospheric aerosol sampling. *Particulate Science and Technology*, 24:85-96
- Josephson, J. (1984). Polynuclear Aromatic Hydrocarbon. *Environmental Science & Technology*, 18(3):93A-95A.
- Ju-Nam, Y., and Lead, J. R. (2008). Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of the Total Environment*, 400:396-414
- Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vomont, H., Burkhardt, M., and Boller, M. (2008a). Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment, *Environmental Pollution*, 156:233-239.
- Kaegi, R., Wagner, T., Hetzer, B., Sinnet, B., Tzvetkov, G., and Boller, M. (2008b). Size, number and chemical composition of nanosized particles in drinking water determined by analytical microscopy and LIBD, *Water Research*, 42:2778-2786.
- Kahru, A., Dubourguier, H-C. (2009). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*, 269:105-119.
- Kamat, P. V. (2002). Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal

- nanoparticles. *J. Phys. Chem.*, 106:7729-7744.
- Kang, S., Mauter, M. S., Elimelech, M. (2009). Microbial cytotoxicity of carbon-based nanomaterials: implications for river water and wastewater effluent. *Environ Sci Technol.* 43, 2648-2653.
- Karcher, W. (1983). Reference Materials for the Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Dekker, Inc.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G. (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature.*, 395:683-685.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G. (1999a). Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environ. Sci. Technol.*, 33:1028-1037.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E. G. (1999b). Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photooxidation products over forests. *Geophys. Rrs. Letters*, 26:55-58.
- Kavouras, I. G., and Stephanou, E. G. (2002). Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation. *Environ. Sci. Technol.*, 36:5083-5091.
- Kelly, J. T., Asgharian, B. (2003). Nasal molds as predictors of fine and coarse particle deposition in rat nasal airways. *Inhal. Toxicol.* 15, 859-875.
- Kemp, K. (2002). Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. *Methods Phys. Res.*, 189B:227-232.
- Kerminen, V. M., Mäkelä, T. E., Ojanen, C. H., Hillamo, R. E., Vilhunen, J., Rantanen, K., L., Havers, N., Bohlen, A. V., and Klockow, D. (1997). Characterization of the particulate phase in the exhaust from a diesel car. *Environ. Sci. Technol.*, 31:1883-1889.
- Khlystov, A., Stanier, C., and Pandis, S. N. (2004). An algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):229-238.
- Kirchstetter, T. W., Corrigan, C. E., and Novakov, T. (2001). Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmos. Environ.*, 35(9):1663-1671.
- Kleeman, M. J.; Schauer, J. J.; Cass, G. R. (2000). Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1132-1142.
- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., and Jakober, C.A. (2008). Lubricating oil and fuel contributions to particulate matter emissions from light-duty gasoline and heavy-duty diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 235-242.
- 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.
- Kremser, L., Blaas, D., and Kennedler, E. (2004). Capillary electrophoresis of biological particles: viruses, bacteria, and eukaryotic cells. *Electrophoresis*, 25:2282-2292.
- Ku, B. K., Emery, M. S., Maynard, A. D., Stolzenburg, M. R., and McMurry, P. H. (2006). In situ structure characterization of airborne carbon nanofibers by a tandem

- mobility-mass analysis. Nanotechol., 17:3613-3621.*
- Laskin, S., Kuschner, M., Drew, R.T. (1970). Studies in Pulmonary Carcinogenesis, in Inhalation Carcinogenesis. US Atomic Energy Commission, pp. 321.*
- Levin, W., Wood, A.W., Wislocki, P.G., Chang, R.L., Capitulni, K.J., Mah, H.D., Tagu, H., Jerina, D.M., Conney, A.H. (1985). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer. Environment, Chemistry, and Metabolism (Editors, Gelboin, H.V., Paul O.P.Ts'o.), Academic Press, New York, 1:189-202.*
- Li, C.T., Lee, W.J., Wu, C.H., Wang, Y.T. (1995a). PAH Emission from Waste Ion-exchange Resin Incineration. Science of the Total Environment, 155:253-266.*
- Li, C.T., Lee, W.J., Mi, H.H., Su, C.C. (1995b). PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures. Science of the Total Environment, 170(3):171-183.*
- Li, P. W., Kuo, T. H., Chang, J. H., Yeh, J. M., chan, W. H. (2010). Induction of cytotoxicity and apoptosis in mouse blastocysts by silver nanoparticles. Toxicol. Lett. 197, 82-87.*
- Lin, C. C., Chen, S. J., and Huang, K. L. (2005). Characteristics of metals in nano/ ultrafine/ fine/ coarse particles collected beside a heavily trafficked road, Environ. Sci. Technol., 39:8113-8122.*
- Lin, G. Y., Tsai, C. J., Chen, S. C., and Chen, T. M. (2010). An efficient single-stage wet electrostatic precipitator for fine and nanosized particle control. Aerosol Science and Technology, 44:38-45.*
- Lofroth, G., Stensman, C., Brandhorst, S.M. (1991). Indoor source of mutagenic aerosol Part: Culinary matter: Cooking and incense burning. Mutation Research, 264:21-28.*
- Lopez, J. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., de la Cruz, M. T., and Mastral, A. M. (2005). Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). Environ. Res., 99:58-67.*
- Lu, S., Duffin, R., Poland, C. Daly, P., Murphy, F. Drost, E., MacNee, W., Stone, V., Donalson, K. (2009). Efficacy of simple short-term in vitro assays for predicting the potential of metal oxide nanoparticles to cause pulmonary inflammation. Environ. Health Perspect. 117, 241-247.*
- Lyklema, J. (1977). Water at interfaces: a colloid-chemical approach. J Colloid Interface Sci, 58(2):242-250.*
- Mäkelä, J.M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., and Kulmala, M. (1997). Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. Geophys. Res. Letter, 24:1219-1222.*
- Markowski, G. R. (1984). Reducing blowoff in cascade impact measurements. Aerosol Sci. Technol., 3:431-439.*
- Marple, V. A., and Robow, K. L. (1976). Aerodynamic particle size calibration of optical particle counters, J. Aerosol Sci., 7:425-438.*
- Masclet, P., Mouvier, G., Nikolaou, K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. Atmospheric Environment, 20:439-446.*
- Maynard, A. D. (2006). Nanotechnology: A Research Strategy for Addressing Risk. The PEW Charitable Trusts.*
- McElroy, B., Keith, A., Glasgow, J., and Dasappa, Sriniv. (2003). The use of Zero-Valent Iron injection to remediate groundwater: Results: Results of a pilot test at marshall space flight center. Remediation Journal, 13:145-153.*
- McMurtry, P. H., Wang, X., Park, K., and Ehara, K. (2002). The relationship between*

- mass and mobility for atmospheric particles-A new technique for measuring particle density. *Aerosol Sci. Technol.*, 36:227-238.
- Menzie, C.A., Potocki, B.B., Santodonato, J. (1992). Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 26(2):1278-1284.
- Michael, B. S., Andrea, M. M. (1998). Restaurant Smoking Restrictions and Environmental Tobacco Smoke Exposure. *American Journal of Public Health*, 88:1834-1836
- Molyneux, M. K. B. (1999). Organizing for risk assessment and risk management. In *Occupational Health: Risk Assessment and Management*, S. Sadhra and K. Rampal, editors. London: Blackwell Science, 22-40.
- Morawska, L., Wang, H., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Johnson, G., Cheung, H. C., Ling, X., He, C. (2009). JEM spotlight: Environmental monitoring or airborne nanoparticles. *J. Environ. Monit.*, 11:1758-1773.
- Nadon, L., Siemiatycki, J. (1995). Cancer Risk Due to Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *AMA Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine*, 28:303-324.
- Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N. B., Filser, J., Miao, A. J., Quigg, A., Santschi, P. H., Sigg, L. (2008a). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 17, 372-386.
- Nel, A., Xia, T. Madler, L., Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311, 622-627.
- NIOSH (2005), NIOSH Current Intelligence Bulletin: Evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide (draft).
- Novakov, T., and Penner, J. E. (1993), Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations, *Nature*, 365:823-826.
- 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.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338:47-49.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., and Sioutas, C. (2007). Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmos. Environ.*, 41, 5684-5696.
- Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H. (2005a). Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 2, 1-35.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect*, 113:823-839
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 30:2580-2585.
- OECD, 2010, Report of the questionnaire on regulatory regimes for manufactured nanomaterials. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, 2010.
- Ohshima, H. (1996). *J. Colloid Interface Sci.*, 180:299-301
- Paatero P., Hopke P. K., Begum B. A., and Biswas S. W. (2005) A graphical diagnostic

- method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution.* *Atmos. Environ.*, 39:193-201.
- Pacyna, J. M. (1986). *Atmospheric Trace Elements from Natural and Anthropogenic Sources*, in Nriagu, In Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (Eds.): *Toxic Metals in the Atmosphere*. Wiley, New York.
- Pak, S. S., Liu, B. Y. H., and Rubow, K. L. (1992). *Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactors.* *Aerosol Sci. Technol.*, 16:141-150.
- Pankow, J. F. (1994a). *An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere.* *Atmos. Environ.*, 28:185-188.
- Pankow, J. F. (1994b). *An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol.* *Atmos. Environ.*, 28:189-193.
- Park, K., Cao, F., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H. (2003). *Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particle,* *Environ. Sci. Technol.*, 37:577-583.
- Park, K., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H. (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.
- Phuleria, H.C., Geller, M.D., Fine, P.M., Sioutas, C. (2006). *Size-resolved emissions of organic tracers from light- and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel.* *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4109-4118.
- Phuleria, H. C., Sheesley, R. J., Schaafer, J. J., Fine, P. M., and Sioutas, C. (2007). *Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles.* CA. *Atmospheric Environment*, 41:4653-4671.
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., and Grosjean, D. (1989). *Water content of atmospheric aerosols.* *Atmospheric Environment*, 23:1601-1606.
- 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.
- Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., Macnee, W. and Donaldson, K. (2008). *Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study.* *Nature Nanotechnology*, 3, 423-428.
- Pope III, C.A., and Dockery, D.W. (2006). *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect.* *JAWMA*, 56, 709-742.
- Pott, P. (1775). *Chirurgical Observations Relative to the Cataract, the Polypus of the Nose, the Cancer of the Scrotum, the Different Kinds of Ruptures, and the Mortification of the Toes and Feet.*
- Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., and Hauck, H. (2004). *A dual site study of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria.* *Atmos. Environ.*, 38:3949-3958.
- Rader, D. J., and McMurry, P. H. (1986). *Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation,* *J. Aerosol Sci.* 17(5):771-787.
- Reischl, G. P. and John, W. (1978). *The collection efficiency of impaction surfaces: a new impaction surface.* *Staub-Reinhalt. Luft.*, 38:55.
- Rosen, G., Osorio-Robayo, A., Rivera-Duarte, I., Lapota, D. (2008). *Comparison of*

- Bioluminescent Dinoflagellate (QwikLite) and Bacterial (Microtox) Rapid Bioassays for the Detection of Metal and Ammonia Toxicity. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 54:606-611.*
- Sadowski, Z., Maliszewska, I.H., Grochowalska, B., Polowczyk, I. and Kozlecki, T. (2008). Sythesis of Silver Nanoparticles Using Microorganisms. Mat. Sci., Vol.26, No. 2.*
- 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.*
- Sayes, C. M., Reed, K. L., Warheit, D. B. (2007). Assessing toxicity of fine and nanoparticles: comparing in vitro measurements to in vivo pulmonary toxicity profiles. Toxicol Sci. 97, 163-180.*
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., and Cass, G. R. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, Atmos. Environ. 30:3837-3855.*
- Seaton, A., Tran, L., Aitken, R., Donaldson, K. (2010). Nanoparticles, human health hazard and regulation. J. R. Soc. Interface 7, S119-S129.*
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change; John Wiley and Sons: New York.*
- Shen, S., Jaques, P. A., Zhu, Y., Geller, M. D., and Sioutas, C. (2002). Evaluation of the SMPS-APS system as a continuous monitor for measuring PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) concentration. Atmos. Environ., 36:3939-3950.*
- Shvedova, A. A., Castranova, V., Kisin, E. R., Schwegler-Berry, D., Murray, A. R., Gandelsman, V.Z., Maynard, A., Baron, P. (2003). Exposure to carbon nanotube material: Assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. J. Toxicol. Environ. Health A 66, 1909-1926.*
- Shvedova, A. A., Kagan, V. E. (2010). The role of nanotoxicology in realizing the "helping without harm" paradigm of nanomedicine: lessons from studies of pulmonary effects of single-walled carbon nanotubes. J. Intern. Med. 267, 106-118.*
- Sillanpää, M., Geller, M. D., Phuleria, H. C., and Sioutas C. (2008). High collection efficiency electrostatic precipitator for in vitro cell exposure to concentrated ambient particulate matter (PM), J. Aerosol Sci. 39:335-347*
- Singh, N., Pandey, V., Misra, J., Yunus, M., and Ahmad, K. J. (1997). Atmospheric lead pollution from vehicular emissions-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.*
- Sioutas C., Kim S., and Chang M. C. (1999a). Development and evaluation of a prototype ultrafine particle concentrator. J. Aerosol Sci., 30:1001-1017.*
- Sisovic, A., Fugas, M. (1997). Smoke Concentration a an Indicator of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Levels in the Air. Environmental Monitoring and Assessment, 45(2):201-27.*
- Spencer, M. T., and Prather, K. A. (2007). Measurements of the density of atmospheric aerosols. Environ. Sci. Technol., 41:1303-1309.*
- Spurny, K. R. (1998). On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA): new advances. Toxicol. Lett., 96:253-261.*

- Stanier, C. O., Khlystov, A., Chan, W. R., Mulia, M., and Pandis, S. N. (2004). A method for the *in situ* measurement of fine aerosol water content of ambient aerosol: The dry-ambient aerosol size spectrometer (DAASS), *Aerosol Sci. Technol.*, 38(S1):215-228.
- Stein, S. W.; Turpin, B. J.; Cai, X.; Huang, P.; 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.
- Stern, O. (1924). *Z Elektrochem*, 30:508
- Stone, V., Kinloch, I. A., Clift, M., Fernandes, T. F., Ford, A. T., Christofi, N. et al. (2007). *Nanoparticle toxicology and ecotoxicology –interactions of nanomaterials with biological systems*. American Scientific Publishers.
- Stone, V., Nowack, B., Baun, A., van den Brink, N., von der Kammer, F., Dusinska, M., Handy, R., Hankin, S., Hassellöv, M., Joner, E., Fernandes, T.F. (2010). *Nanomaterials for environmental studies: Classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation*, *Sci. Total Environ.*, 408: 1745-1754.
- 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. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol.*, 281:L807-L815.
- 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.
- Takagi, A., Hirose, A., Nishimura, T., Fukumori, N., Ogata, A., Ohashi, N., Kitajima, S. and Kanno, J. (2008). Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. *J. Toxicol. Sci.*, 33(1), 105-116.
- Teeguarden, J. G., Hinderliter, P. M., Orr, G., Thrall, B. D., and Pounds, J. G. (2007). Particokinetics *in vitro*: Dosimetry considerations for *in vitro* nanoparticle toxicity assessments, *Toxicol. Sci.*, 95(2):300–312.
- Teschke, K., Hertzman, C., Netten, C. V. (1989). Potential Exposure of Cooks to Airborne Mutagens and Carcinogens. *Environmental Research*, 50:261-308.
- Thomaidis, N. S., Bakeas, E. B., and Siskos, P. A. (2003). Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM<sub>2.5</sub> particles in the Athens atmosphere, Greece. *Chemosphere.*, 52:959-966.
- Thomas, V. M., Socolow, R. H., Fanelli, J. J., and Spiro, T. G. (1999). Effects of reducing lead in gasoline: An analysis of the international experience. *Environ. Sci. Technol.*, 33:3942-3948.
- Tiede, K., Tear, S. P., David, H., Boxall, A. B. A. (2009). Imaging of engineered Nanoparticles and their aggregates under fully liquid conditions in Environmental matrices, *Water Res.*, 43(13):3335-3343.
- Tiede, K., Boxall, A. B. A., Tiede, D., Tear, S. P., David, H., Lewis, J. (2009). A robust size-characterisation methodology for studying nanoparticle behaviour in real environmental samples, using hydrodynamic chromatography coupled to ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 24(7):964-972

- Trenholm, A. R., Beck, L. L. (1978). Assessment of Hazardous Organic Emission from Slot-type Coke Oven Batteries. Internal EPA Report, Durham, N.C..
- Trouiller, B., Reliene, R., Westbrook, A., Solaimani, P., Schiestl, R. H. (2009). Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice. *Cancer Res.* 69, 8784-8789.
- Tuominen, J., Salomss, S., Pyysalo, H., Skytta, E., Tikkonen, L., Nurmela, T., Sorsa, M., Pohjola, V., Sauri, M., Himberg, K. (1988). Polynuclear aromatic hydrocarbons and genotoxicity in particulate and vapor phases of ambient air: effect of traffic season, and meteorological conditions. *Environmental Science & Technology*, 22:1228-1234.
- Turner, J. A. and Hering, S. V. (1987). Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces. *J. aerosol sci.*, 18:215-224.
- Turpin, B. J., Huntzicker, J. J., and Hering, S. V. (1994). Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.*, 28(19):3061–3071.
- Turpin, B. J., Saxena, P., Allen, C., Koutrakis, P., McMurry, P. H., and Hildemann, L. (1997). Characterization of the southwestern desert aerosol, Meadview, AZ. *J. Air Waste Manag.*, 47:344–356.
- Turpin, B. J., Saxena, P., and Andrews, E. (2000). Measuring and Simulating Particulate Organics in The Atmosphere: Problems and Prospects. *Atmos. Environ.*, 34:2983-3013.
- Turpin, B. J., and Lim, H-J. (2001). Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602-610.
- USEPA, (1987). Locating and Estimating Air Emission from Sources of Polycyclic Organic Matter (POM). EPA-45014-84-007
- USEPA (2007). Nanotechnology White Paper.
- 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.
- Vasilious, J.G., Sorensen, D., and McMurry, P. H. (1999). Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor. *Atmos. Environ.*, 33:1049-1056
- Volckens, J., Dailey, L., Walters, G., and Devlin, R. B. (2009). Direct particle-to-cell deposition of coarse ambient particulate matter increases the production of inflammatory mediators from cultured human airway epithelial cells, *Environ. Sci. Technol.*, 43:4595-4599.
- 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.
- Warheit, D. B., Laurence, B. R., Reed, K. L., Roach, D. H., Reynolds, G. A., Webb, T. R. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicol. Sci.* 77, 117-125.
- Wey, M. Y., Shi, J. L. (1997). Effect of Pressure Fluctuations on PAHs Emission and Combustion Efficiency during Incineration. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 61(1-4):83-98.
- White, W. H., and Roberts, P. T. (1977). On the Nature and Origins of Visibility-Reducing Aerosols in the Los Angeles Air Basin, *Atmos. Environ.* 11:803–812.
- Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Alvarez, P., Dionysiou, D., and Biswas, P. (2006).

- Assessing the risks of manufactured nanomaterials, Environmental Science & Technology, 40:4336-4345*
- Wigginton, N. S., Haus, K. L., and Hochella Jr, M. F. (2007). Aquatic environmental nanoparticles, Journal of Environmental Monitoring, 9:1306-1316.*
- Xia, T., Kovochich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J. I., Wiesner, M. R., Nel, A. E., 2006. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. Nano Lett., 6 (8), 1794-1807*
- Yoo, K. H., Lee, J. S., and Oh, M. D. (1997). Charging and collection of submicron particles in two-stage parallel-plate electrostatic precipitators. Aerosol. Sci. Technol., 27:308 - 323.*
- Zandere, M. (1985). Physical and Chemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Dekker, Inc..*
- Zelenyuk, A., Cai, Y., and Imre, D. (2006). From agglomerates of spheres to irregularly shaped particles: determination of dynamic shape factors from measurements of mobility and vacuum aerodynamic diameters. Aerosol Sci Technol., 40:197–217.*
- Zhang, Q., Kusaka, Y., Zhu, X., Sato, K., Mo, Y., Kluz, T., Donaldson, K. (2003). Comparative toxicity of standard nickel and ultrafine nickel in lung after intratracheal instillation. J. Occup. Health 45, 23-30.*
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W. P., Rogers, C. F., Kelly, K. E., Wagner, D. A., Lighty, J. S., Sarofim, A. F., Palmer, G. (2004). Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. Environmental Science & Technology, 38:2557-2567.*

#### Visited Websites

<http://www.socma.com/events/index.cfm?subSec=162&sub=162&articleID=2229>

<http://www.epa.gov/oppt/nano/#existingmaterials>

<http://yosemite.epa.gov/opei%5CRuleGate.nsf/SearchResults?OpenForm&nano>

[http://www.nano.gov/html/about/home\\_about.html](http://www.nano.gov/html/about/home_about.html)

<http://www.epa.gov.tw>

工研院環安中心，行政院環境保護署「推動付責任的奈米科技研發及生產環境」計畫期末報告，民國 94 年。

王雅玢（1994），交通污染源大氣中多環芳香烴化合物特徵之探討，國立成功大學環境工程學系碩士論文。

國立清華大學，行政院環境保護署「大氣中奈米微粒濃度監測與成分分析」計畫期末報告，民國 96 年。

莊茂隆（1995），石化工業區及交通污染源區之多環芳香烴化合物的濃度特徵與粒徑分佈，國立成功大學環境工程學系碩士論文。

楊錫賢(1998)大氣環境中多環芳香烴化合物與金屬元素之特徵。國立成功大學環境工程學博士論文。

葛應欽、黃吉志、林相如、王姿乃、陳志樑、李建宏 (1994)，不吸菸婦女肺癌流行病學研究，行政院衛生署，NSC83-0412-B037-049。

蔡春進，96 年度「開發環境中奈米物質量測及特性分析技術」，期末報告，EPA-96-U1U1-02-104，民國 96 年。

蔡春進，97 年度「環境中奈米物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，98 年度「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」，期末報告，EPA-98-U1U1-02-103，民國 98 年。

蔡春進，99 年度「環境奈米科技知識管理及整合計畫」，期中報告，EPA-99-U1U1-02-105，民國 99 年。

蔡秀惠，(2001). 利用外加電場掃流微過濾程序處理化學機械研磨廢水之研究，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市。

## 第七章 附錄

### 附錄一 評選審查委員意見回覆

會議名稱：99 年度「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試

#### 平台技術開發」計畫評選會議

一、時間：中華民國 99 年 3 月 29 日（星期一）下午 15 時 00 分

二、地點：本署 4 樓第 6 會議室

三、主席：何委員素鵬 記錄：吳婉怡技士

四、出席（列）單位及人員：如簽到單

五、主席致詞：（略）

六、申購單位報告：（略）

七、工作小組初審意見：（略）

八、簡報：交通大學環境工程研究所（略）

九、簡報詢答：（略）

十、評選委員審查意見表：（如書面意見表）

十一、廠商答覆情形：（如書面回覆表）

十二、評分作業：（略）

十三、主席結論：

（一）合格：交通大學環境工程研究所

（二）本案訂有底價，並依準用最有利標決標辦法規定，優先議價對象將於簽奉核定後公布。

十四、散會（下午 16 時 10 分）

## 委員意見回覆對照表

委員意見	廠商意見回覆
<p>委員一意見</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 是否有相對的標準品作為毒性的比較標準？</li> <li>2. 未來此種即時毒性測試平台技術，如何推廣應用於現場或是檢測單位使用？</li> <li>3. 細胞株參考文獻建議選用多株，可比較不同細胞株的毒性反應大小。</li> <li>4. 收集的樣品為混合物，是否可鑑定樣品中其造成毒性的成分？</li> </ol>	<p>委員一意見回覆</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 目前國際上奈米物質的毒性測試的標準品尚無，本研究將在實驗室先比對文獻上既有的作法與結果，始進行大氣奈米微粒毒性的測試。</li> <li>2. 本研究會先進行與文獻的比對，並改良、簡化本即時毒性篩選平台，以利推廣。</li> <li>3. 委員意見寶貴，本團隊會與「配合即時監測環境樣品奈米微粒細胞毒性篩選技術」研究案主持人闕教授討論進行此作法。</li> <li>4. 本研究會針對奈米微粒(<math>&lt;100\text{ nm}</math>)進行成分分析，如金屬元素及 PAHs 等的濃度，以釐清造成細胞毒性的原因。</li> </ol>
<p>委員二意見</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫過去多年建置的技術開發基礎，已具國際優勢，目前發現並欲突破暴露直接與細胞接觸之設計，以解決細胞毒性研究，希望此一突破性發展在今年會有好的成績。</li> <li>2. 交大團隊對 OECD、ISO 等國際趨勢有深刻互動，希望在今年的計畫中也能有充分能量，影響 OECD 及 ISO 的國際分工，做出對我國的貢獻。</li> <li>3. 與細胞毒性研究團隊合作，若提供樣品有困難，請隨時修正；必要時以 aerosol generator 產生已知分佈的奈米微粒代替。</li> <li>4. 建議依實際工作修正，在第一次工作會議或期中審查時，做出文字修正。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的肯定，本團隊將全力以赴。</li> <li>2. 謝謝委員的肯定，本團隊將全力以赴。</li> <li>3. 本團隊會與闕教授密切配合，隨時修正研究方法，以達成本研究案的目標。</li> <li>4. 將遵照委員意見辦理。</li> </ol>

委員意見	廠商意見回覆
<p>5. 題目若能將「毒性測試平台」修正為「毒性篩選平台」更好。</p>	<p>5. 本研究案題目「....毒性測試平台」因計畫管理的等問題，更改計畫名稱可能有困難。</p>
<p><b>委員三意見</b></p> <p>1. 本計畫建議宜訂定量化之指標，並研擬未來之藍圖期達到之目標，俾加強計畫執行效益。</p> <p>2. 本計畫宜有 KPI 並有驗收之量化指標，俾利環保署管考；另執行期程宜有明確查核點。</p> <p><b>委員四意見</b></p> <p>1. 與其他研究比較結果，應先說明使用方法是否可比較，後說明本研究方法與國際間的方法領先性、符合性或銜接性？</p> <p>2. 請加說明方法驗證各面向。</p> <p>3. Negative/Positive Control 重要，P67. 雪隧採樣未說明採上風處？缺 Negative Control。</p>	<p>1. 本計畫將訂定量化之指標，並於第一次進度報告時提出，如測試微粒的材質，濃度及粒徑範圍等，俾加強計畫執行效益。</p> <p>2. 本計畫將訂定 KPI 並有驗收之量化指標，以利環保署管考。</p> <p>1. 本研究將在實驗室先比對文獻上既有的作法與結果，並說明本研究方法與國際間的方法領先性、符合性或銜接性。</p> <p>2. 方法驗證各面向的說明將於第一次進度報告時提出。</p> <p>3. P67.第 14-18 行描述本研究將針對雪隧上風處(入口外)進行採樣，以釐清背景毒性的大小。另外 P75 的第三段，也說明 Negative Control 的執行方法。</p>

## 附錄二 第一次工作進度報告

會議名稱：99 年度「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試  
平台技術開發」計畫第一次工作進度報告會議

### 會議記錄

一、時間：99 年 6 月 8 日（星期二）下午 2 時 0 分

二、地點：本署 9 樓永續發展室會議室

三、主席：曹副執行秘書賜卿 紀錄：吳婉怡技士

四、出（列）席單位及人員：如簽到單

五、主席致詞：(略)

六、委辦單位報告：國立交通大學環境工程研究所（略）

七、結論：本計畫執行進度符合預定工作進度，執行成效良好，經審  
查第一次工作進度報告通過，請檢據俾憑辦理後續撥款事  
宜。

八、散會：下午 3 時 10 分

### 附錄三 期中審查意見回覆

#### 會議名稱：99 年度「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試 平台技術開發」期中報告審查會議紀錄

##### 會議記錄

- 一、 時間：99 年 9 月 15 日(星期三)下午 2 時 0 分
- 二、 地點：本署 4 樓第 3 會議室
- 三、 主席：劉執行秘書宗勇（張組長宣武代） 紀錄：蘇鈺珊
- 四、 出(列)席單位及人員：如會議簽名單
- 五、 執行單位簡報：交通大學環境工程研究所
- 六、 主席致詞：(略)
- 七、 委員意見：詳如審查意見表。
- 八、 結論：本計畫期中報告審查通過，請參採委員意見進行修正，  
並檢據俾憑辦理第 2 期款撥款事宜。
- 九、 散會：下午 4 時 0 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
何委員素鵬 1. 電泳沉積將「奈米銀」濃縮(聚集於)細胞表面，其接觸濃度(劑量)遠大於溶液中宣稱的濃度，這與實際的暴露狀況是否相符？ 2. 是否可計算出以細胞表面積為單位表示奈米微粒的暴露量？( $\mu\text{g}/\text{單位表面積}$ )。 3. 對於懸浮性的細胞→此系統的應	1. 本研究提出的電泳沉積方法確實較接近實際生理的暴露機制，傳統懸浮式的接觸毒性試驗，往往高估計量反應數個數量級。 2. 微粒對細胞的劑量，傳統上是以微粒的重量濃度計算。如委員所提較正確的劑量應以接觸的表面積計之，然目前尚無微粒與細胞接觸的表面積的量測方法。 3. 懸浮性的細胞方面，本團隊也邀請本

<p>用性如何？-本研究計畫的執行，符合計畫目標的要求。</p>	<p>所陳重元教授協助進行奈米銀對水中藻類的毒性評估，結果已呈現在本報告的第四章，謝謝委員意見。</p>
<p>張委員敏超</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 資料收集完整且豐富，且用心整理。</li> <li>2. 奈米微粒通常誤判的無機物質。而且光、電物化性質的改變可以量子化學中分子軌道理論解釋其與一般粒子大小性質的差異。報告中，第 8 頁指出"奈米微粒常以有機物質"所佔比例最高。應詳加說明。</li> <li>3. 森林中會自然產生奈米微粒。森林浴是好還是壞？是否需要鼓勵？</li> <li>4. P.128 頁中標題"能譜方法"建議改為"光譜方法"。</li> <li>5. 建立細胞毒性測試技術。值得嘉獎。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員意見</li> <li>2. 本研究過去已針對不同環境奈米微粒的化學成分進行過量測，大部分大氣環境的奈米微粒都以有機物質所佔的比例最高。本研究已依委員的建議進行內文的修改，讓讀者較容易了解"奈米微粒常以有機物質所佔比例最高"。</li> <li>3. 森林產生奈米微粒實際上濃度不高，僅為都會區的 1/10，對人體應不會造成不好的影響，然其自然的氣味應是造成人體心理上感覺良好的因素，本研究對森林浴是好還是壞不置可否。</li> <li>4. 謝謝委員意見，已修改。</li> <li>5. 謝謝委員肯定。</li> </ol>
<p>柳委員家瑞</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 計畫目標「一、持續開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析技術」，對應 2.2.1 環保署提出工作內容一、(五)2. 以實際量測及技術應用之成果...發表文章...。建議對於創新採樣檢測技術：應展現實力，積極發表論文。</li> <li>2. P47、P94 提到「嚴重」或「不嚴重」，一詞似不宜為考量（因僅係少數採樣量數據），離效應評估尚有大距離。（還需 exposure 評估、</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員意見，結合過去執行環保署奈米計劃的研究成果，本團隊於 2010 年已發表 4 篇 Sci 論文。</li> <li>2. 謝謝委員意見，文字已修改。</li> </ol>

<p>微粒成分、毒性評估...等)。</p> <p>3. PAHs 檢測尚未見 data，亦尚未見方法驗證 data 如回收率、準確性、精密度等。請注意加強 QA/QC 及方法效能，以作為支援質量平衡計算應用。(如用 GC/MS 建議採用多種氣內標定性定量應較準確)。</p> <p>4. 本期中報告基本上內容豐富，品質良好。</p> <p><b>阮委員國棟</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>期中報告質量均佳，欲解決共同存在的問題，本研究具國際競爭力。</li> <li>奈米微粒細胞毒性篩選平台：           <ol style="list-style-type: none"> <li>用產生器比 MOUDI 等設備更好。</li> <li>液相用水或用某種生物學上有意義的體液等再與細胞接觸。</li> <li>EPD of nanoparticles 投入細胞毒性前後是否均測定物性化學會更解釋目前暴露的奈米粒子是否有改變 (aggregation 等) 的問題。</li> </ol> </li> <li>本計畫以環境中奈米微粒，不必然以工程奈米微粒為限，雖然在數據處理及解釋上更困難。</li> <li>奈米微粒之 IC、ICP-MS，以及其他物化定性定量的樣品，是否與毒性篩選暴露端的樣品是一致的？</li> <li>細胞毒性測試「施加電場後細胞毒性明顯增加」是什麼意義？加強的機制及與它比較的基準是什</li> </ol>	<p>3. 謝謝委員意見，期末報告已將委員所提的 data 及 QA/QC 結果附上。</p> <p>4. 謝謝委員肯定。</p> <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員意見，(1)產生器可穩定生成奈米金屬微粒。(2)本研究已使用生理食鹽水及血清蛋白作為液體介質。(3)本研究使用 TEM, SEM 及 DLS 進行液相微粒的粒徑分布及聚集情形。</p> <p>3. 謝謝委員意見，本研究有在新竹市柴油車排煙檢測站進行奈米微粒的收集及其毒性測試。</p> <p>4. 大部分一致，然少數以進行方法驗證為目的的除外。</p> <p>5. 施加電場後，增加了微粒與細胞的接觸，因而毒性增加。比較的基準是以兩相同濃度的奈米溶液，一個不施加電場而另一個施加，比較兩者對細胞</p>
--	---

麼？	<p>產生毒性的強弱。此外本研究測試電場是否也會對細胞產生影響，實驗中僅施加電場於無奈米銀的溶液，發現所施加的電場並不會造成細胞的衰亡。</p> <p>6. 能否由發生器 (generator) 產生奈米碳黑？</p> <p>7. 國際合作有機會通過，非常難得，被動式個人或場址背景採樣器是否已有人開發？</p> <p>8. 怎麼樣的樣品或容器去轉移到實驗室測試 SEM、AFM、SEC、SAXS、LIBD、NMR 等，要不要前處理？這些經驗與 ISO or OECD 的未來標準方法訂定有關（有貢獻）？</p> <p>9. 隧道、海生館等測試的數據處理、方法、意涵是否與過去做雪山隧道的方法、數據都一樣，還是有改進或不同？</p> <p>10. 我國未來能量缺口在期末報告可以提示，以利環檢所等單位參考。</p>
	<p>6. 本研究過去曾設計一個奈米碳煙產生器，將來可用來產生奈米碳黑以進行細胞毒性試驗。</p> <p>7. 本團隊與美國國家實驗室 Lovelace Respiratory Research Institute 鄭永松博士合作有關個人奈米採樣器的計畫已通過美國國家勞工安全衛生研究所 NIOSH 的三年研究計畫。本團隊的個人奈米採樣器為當前全球唯一，場址奈米採樣器目前則已經開發相當的多。</p> <p>8. 液相中奈米物質的定性定量一般都有樣品轉移的問題，例如 TEM 及 SEM 分析，一些非破壞性的分析能較正確的呈現奈米物質在液相中特性，而國際上正在研究相關的技術，委員所提 LIBD 及 DLS 等即為較能呈現原始數據的量測方法，樣品較無發生變化疑慮的方法。</p> <p>9. 不同大氣環境的奈米物質的物理化學特性差異相當大，有些會對人體造成危害，如雪隧中的車輛排放奈米微粒；森林的奈米則會透過光化學轉化行成 SOA 進而影響氣候，海森管背景站則可透過奈米物質的量測，得到東亞生植燃燒的傳輸問題，所以本研究所選定的採樣地點都相當有意義。</p> <p>10. 已將相關資料撰寫於第四章。</p>

#### 附錄四 期末審查意見回覆

會議名稱：本署 99 年度「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性  
測試平台技術開發」計畫期末審查會議記錄

- 一、 時間：99 年 12 月 10 日（星期五）下午 3 時 30 分
- 二、 地點：本署 4 樓第 3 會議室
- 三、 主席：劉執行秘書宗勇 記錄：蘇鈺珊技士
- 四、 出（列）席單位及人員：如簽到單
- 五、 主席致詞：（略）
- 六、 執行單位簡報：交通大學環境工程研究所（略）
- 七、 委員意見：詳審查意見表。
- 八、 八、結論：
- 九、 （一）期末報告原則審查通過，計畫執行單位請參採委員意見修正，並將參採情形納入期末報告作詳實回應。
- 十、 （二）期末報告撰寫請務必參考期末報告撰寫要求（請參考契約書附件）。
- 十一、（三）請計畫執行單位依契約書規定，於期限內繳交期末報告書修正稿 1 份至本室確認，俟確認核可後再製作定稿本及辦理後續結案等相關事宜。
- 十二、九、散會：下午 5 時 0 分。

委員意見回覆對照表

委員意見	意見回覆
<p>柳委員家瑞</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 報告內容豐富成果良好，請加強應用研究。</li> <li>2. 細胞毒性的測試應用，是否可將 dose(conc.)換算為奈米微粒數目/cell 之換算，以利應用。</li> <li>3. PAHs 測試已見初步成果，仍應加強 QA/QC data。</li> <li>4. 細胞毒性測試是否可取得 EC50 (24 or 48 or 96 hr) 的結果，以利與文獻比較相對毒性。</li> <li>5. 細胞毒性測試模式如可再簡化取得好結果可考慮簡化現有模式。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員肯定。</li> <li>2. 委員意見寶貴，也是本研究將來努力的方向。</li> <li>3. 感謝委員意見，本計畫執行過程相當重視實驗之 QA/QC，PAHs 分析之 QA/QC 已補充於期末報告附錄七中。</li> <li>4. 委員意見寶貴。目前本研究的毒性測試平台主要是與中興闢教授的細胞即時生長儀配合，將來可朝此數據取得努力。另本研究亦與本所陳重元教授合作，初步已得到奈米銀對海洋螢光菌的 LC50，數據已呈現在本報告的第四章。</li> <li>5. 謝謝委員的建議。</li> </ol>
<p>何委員素鵬</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 細胞毒性的測試平台：建議利用不同的細胞株（如肺泡、巨噬細胞類），或如藻類來測試毒性。</li> <li>2. ”奈米”物質的毒性與顆粒大小、顆粒成分都有關，未來設定管制法規是否需要依不同奈米顆粒的成分及大小訂定。</li> <li>3. 本計畫成果符合計畫目標的要求。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員意見，將來可朝此方向進行研究。</li> <li>2. 委員的觀點相當正確，但由於一般環境中的奈米物質往往含有複雜的成分，或是採樣得到的奈米物質並不是同一個來源，所以定性定量上需花費時間，但相信委員的建議必然是將來制定法規的方向。</li> <li>3. 謝謝委員肯定。</li> </ol>
<p>陳委員玲慧</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫與國際學術活動聯繫密切，截至目前之執行成果，值得</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員肯定。</li> </ol>

<p>肯定。</p> <p>2. 本計畫是否給予驗收之量化指標，宜有明確之 KPI，突顯本計畫之執行成效。</p> <p>3. 結論及建議（報告書 77 頁）宜重擬。</p> <p><b>林委員文印</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>細胞毒性測試之濃度比較除了質量外，也可嘗試以表面積及數目來顯示。</li> <li>PAHs 在不同粒徑收集階，其氣固平衡狀態是否會有所不同？建議未來也同時呈現不同粒徑範圍之濃度。</li> <li>鹿林山之採樣結果，是否可以解析 nucleation 及 condensation 的現象，以及水分對粒徑分佈之影響。</li> <li>建議未來能夠了解隧道中奈米微粒來自汽油車及柴油車之貢獻，可做為管制之參考，尤其是在柴油車微粒數目濃度排放管制標準之擬定。</li> </ol> <p><b>阮委員國棟</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>P.199 頁題目為將「測試平台」改</li> </ol>	<p>2. 謝謝委員意見，結合過去執行環保署奈米計劃的研究成果，本團隊於 2010 年已發表 4 篇 SCI 論文，另有 2-3 項專利正在申請中。</p> <p>3. 第五章結論及建議已重擬。</p> <p>1. 委員意見寶貴，也是本研究將來要努力的方向。</p> <p>2. MOUDI 於採樣抽氣時各階層之壓力不同，愈底層氣體流速愈快，壓力也愈低，確實有可能改變原來大氣中氣/粒狀物相 PAHs 之分佈。目前文獻上沒有相關研究，市面上也沒有可於 MOUDI 各階層再接管採集氣相 PAHs 之設備，自行設計亦有相當難度，目前的科技尚無法實際量測出 MOUDI 不同階層採樣對氣/粒狀物相 PAHs 分佈之影響。本年度計畫以奈米微粒為主要研究對象，未進行其它粒徑微粒之 PAHs 分析，未來若有機會繼續執行計畫，會考量委員意見分析不同粒徑範圍之 PAHs 濃度。</p> <p>3. 結合氣象資料如溫溼度、太陽輻射強度及 O<sub>3</sub> 濃度，本研究相信可解析 nucleation 及 condensation 的現象，目前正在努力中。而水分對微粒粒徑的影響的研究本團隊持續在進行中。</p> <p>4. 此方面的數據也在整理中，目標以此議題投稿一篇期刊論文。</p> <p>1. 本研究案題目「....毒性測試平台」</p>
--	--

<p>為「篩選平台」，期末最後看沒有改變，則在回覆意見中予以修正說明。</p> <p>2. 本計畫與美國合作成功開發個人奈米採樣器，成果相當不容易，為全球唯一領先之技術，未來在國內應用有無任何規劃或想法？</p> <p>3. 與 ISO-TC229 標準草案（附件一、附件二、附件三）未來進一步提供意見的管道已初步建立（P.208），亦屬難得。</p> <p>4. 未來 5 年及過去 3 年的重點及成果（第 5 章），表列說明很清楚，但針對未來工作：</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 奈米微粒標準秤重 QA/QC 程序、溫濕度及靜電影響，與環檢所目前已有 PM<sub>2.5</sub> 天平室的關連是什麼？環檢所既有設施能否進階？</li> <li>(2) 氣膠質譜儀（AMS）在台灣有何應用限制？普遍性如何？</li> <li>(3) MOUDI 串聯 LA-ICP-MS 還是以 MOUDI 為標準，LA-ICP-MS 為分析工具，也是這二年開發的主力，未來 3-4 年開發的方向是哪些？</li> </ul>	<p>因計畫管理的等問題，更改計畫名稱可能有困難，所以不做更改。</p> <p>2. 謝謝委員肯定。實際運用上將針對奈米微粒高濃度作業環境進行研究，包括電焊、柴油車排煙檢測站及奈米粉體工廠等，目前在規劃中。</p> <p>3. 謝謝委員肯定。</p> <p>4. 謝謝委員肯定，逐點說明如下：</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 環檢所目前已有 PM<sub>2.5</sub> 天平室也有能力可準確的量測出收集奈米微粒的樣本重量，只需特別注意溫濕度控制及去除濾紙上的靜電干擾即可準確稱出奈米微粒重量。本研究中使用了 USEPA 建議 PM<sub>2.5</sub> 之濾紙秤重條件，控制環境平均溫度在 20~23 °C，24 小時內溫度控制±2 °C，環境平均溼度 30~40 %，24 小時內濕度控制±5 % (Federal Register, 40 CFR, Part 50)，在此範圍下選定一個溫溼度條件來進行秤重。</li> <li>(2) 無任何限制，主要問題為負責操作的人員的素質，需要具博士學歷的專責人員較可正確操作並解析數據。台灣並沒有此儀器，因該儀器的售價高達 1500-2000 萬左右。</li> <li>(3) LA-ICP-MS 可解析微粒的元素成分，利用 MOUDI (收集板不旋轉) 收集奈米微粒樣本，確實是至少可得到微粒中各元素成份佔微粒質量的比例，但要定出實際濃度需有並</li> </ul>
---	---

<p>(4) 本計畫原本重心在氣膠或空氣相，未來要轉入水中奈米物質檢測，是否為專長之延續（延伸），請略做補充（在結論及未來規劃建議之欄位內）。</p> <p>(5) 如果未來改變為 algae 細胞等測試，原先這套細胞毒性測試儀是否還能使用。</p> <p><b>永續發展室</b> 期末報告尚有部分印製及撰寫格式未符本署之規定，檢附「報告印製與撰寫格式確認表」（如附），請參照修正。</p>	<p>排的一台收集板旋轉的 MOUDI，進行同步採樣，後續作秤重分析。</p> <p>(4) 水中奈米物質的物化特性受水質特性影響很大，所以須有水化學的專長，本團隊建議再結合相關領域的專家合作，計畫執行成果會更好。</p> <p>(5) 可以使用，本研究在第四章有呈現利用 WNS 收集奈米銀對海洋螢光菌的毒性測試結果。將來的研究方向也可朝自然水體的生態毒性方向發展。</p> <p>已完成修正。</p>
--	--

## 附錄五 國際相關的分工國家合作相關證明

附件一： Nanomaterials — General framework for determining nano-object release from powdered nanomaterials by generation of aerosols 標準草案, ISO TC 229/SC N 677, ISO/CD 12025, ISO TC 229/SC/WG 2 PG 10

© ISO 2010 – All rights reserved

ISO TC 229/SC N **677**

Date: 2010-02-22

**ISO/CD 12025**

ISO TC 229/SC /WG 2 PG 10

Secretariat: DIN

### Nanomaterials — General framework for determining nano-object release from powdered nanomaterials by generation of aerosols

*Nanomatériaux — (Cadre général de détermination du contenu en nanoparticules dans les nanomatériaux par production d'aérosols)*

#### Warning

This document is not an ISO International Standard. It is distributed for review and comment. It is subject to change without notice and may not be referred to as an International Standard.

Recipients of this draft are invited to submit, with their comments, notification of any relevant patent rights of which they are aware and to provide supporting documentation.

Document type: International Standard  
Document subtype:  
Document stage: (30) Committee  
Document language: E

J:\Intcom\ISO\ISO 229\DOCUMENTS\600-699\TC 229 N 677 (CD2 12025).doc STD Version 2.1c2

**Contents**

Page

<b>Foreword .....</b>	v
<b>Introduction.....</b>	vi
<b>1 Scope .....</b>	1
<b>2 Normative references .....</b>	1
<b>3 Terms, definitions and abbreviated terms .....</b>	3
<b>4 Symbols.....</b>	5
<b>5 Testing nano-object release from nanomaterials .....</b>	5
<b>5.1 Purpose of the test and compatibility with nanomaterial properties .....</b>	5
<b>5.2 Material properties of powdered nanomaterials .....</b>	6
<b>6 Order of unit processes acting on a nano-object .....</b>	7
<b>6.1 Process parameters of the sample treatment procedure.....</b>	7
<b>6.1.1 Sample preparation .....</b>	7
<b>6.1.2 Sample dispersion treatment characteristics.....</b>	7
<b>6.2 Process parameters of the aerosol measurement procedure .....</b>	8
<b>6.2.1 Transport and sampling parameters .....</b>	8
<b>6.2.2 Size and concentration measurement parameters .....</b>	8
<b>6.3 Performance parameters of aerosol measurement devices .....</b>	9
<b>6.3.1 Selection of the measuring method .....</b>	9
<b>6.3.2 Lower size limit of the nanoscale .....</b>	10
<b>6.3.3 Equivalent diameter in dependence on the measuring principle.....</b>	10
<b>6.3.4 Consideration of the limited particle size measuring ranges .....</b>	10
<b>6.3.5 Repeatability and uncertainties .....</b>	11
<b>6.4 Safety .....</b>	11
<b>6.4.1 General .....</b>	11
<b>6.4.2 Procedures.....</b>	12
<b>6.4.3 Safety Assessment.....</b>	12
<b>7 Relevant techniques for sample treatment of powders .....</b>	12
<b>7.1 Guidance for the selection of the treatment procedure .....</b>	12
<b>7.2 Rotating drum and continuous drop .....</b>	12
<b>7.3 Vortex shaker.....</b>	12
<b>7.4 Dynamic Methods .....</b>	13
<b>7.5 Unrelated parameter method .....</b>	13
<b>8 Guidelines for test setups and protocols .....</b>	13
<b>9 Data reporting .....</b>	13
<b>Annex A (informative) Dispersing principles .....</b>	15
<b>Annex B (informative) Further guidance for the selection of the treatment procedure .....</b>	16
<b>Annex C (informative) Rotating drum and continuous drop .....</b>	17
<b>Annex D (informative) Vortex Shaker Method.....</b>	19
<b>D.1 Principle.....</b>	19
<b>D.2 Setup.....</b>	19
<b>Annex E (informative) Dynamic Methods .....</b>	20
<b>E.1 Principle.....</b>	20
<b>E.2 Equipment .....</b>	20
<b>E.3 Procedure .....</b>	21
<b>E.4 Discussion .....</b>	21

ISO/CD 12025

<b>Annex F (informative) Unrelated parameter method .....</b>	23
F.1 Principle .....	23
F.2 Setup .....	23
F.3 Procedure .....	24
F.4 Results .....	24
<b>Bibliography .....</b>	25

**附件二：Aerosol particle number concentration — Calibration of condensation particle counters 標準草案, ISO TC 24/SC 4 N 5, ISO/WD 27891, ISO TC 24/SC 4/WG 12**

© ISO 2010 – All rights reserved

**ISO TC 24/SC 4 N 5**

Date: 2010-09-25

**ISO/WD 27891**

ISO TC 24/SC 4/WG 12

Secretariat: BSI

**Aerosol particle number concentration — Calibration of condensation particle counters**

**Warning**

This document is not an ISO International Standard. It is distributed for review and comment. It is subject to change without notice and may not be referred to as an International Standard.

Recipients of this draft are invited to submit, with their comments, notification of any relevant patent rights of which they are aware and to provide supporting documentation.

Document type: International Standard  
Document subtype:  
Document stage: (20) Preparatory  
Document language: E

C:\Documents and Settings\Sakurai\My Documents\ISO\TC 24\_SC 4\27891\100921 draft revision\ISO 27891 (E) 100925.doc STD Version 2.1c2

## Contents

	Page
<b>Foreword .....</b>	<b>vi</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>vii</b>
<b>1 Scope.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Normative references.....</b>	<b>1</b>
<b>3 Terms and definitions .....</b>	<b>1</b>
<b>4 Symbols.....</b>	<b>3</b>
<b>5 Calibration using traceable reference standards – General principles .....</b>	<b>3</b>
<b>5.1 General principles .....</b>	<b>3</b>
<b>5.2 Differences between an FCAE comparison and a reference CPC comparison .....</b>	<b>4</b>
<b>5.3 Setup, components and requirements .....</b>	<b>5</b>
<b>5.3.1 Primary aerosol source.....</b>	<b>5</b>
<b>5.3.2 Bipolar charger .....</b>	<b>6</b>
<b>5.3.3 DEMC .....</b>	<b>6</b>
<b>5.3.4 Number concentration control by dilution.....</b>	<b>7</b>
<b>5.3.5 Make-up air/bleed .....</b>	<b>7</b>
<b>5.3.6 Mixing manifold .....</b>	<b>7</b>
<b>5.3.7 Calibration aerosol.....</b>	<b>8</b>
<b>5.3.8 Flow splitter and connection tubing.....</b>	<b>9</b>
<b>5.3.9 Other tools .....</b>	<b>9</b>
<b>6 Calibration using a traceable FCAE as reference standard.....</b>	<b>10</b>
<b>6.1 General considerations.....</b>	<b>10</b>
<b>6.2 Setup, components and requirements.....</b>	<b>10</b>
<b>6.2.1 Setup.....</b>	<b>10</b>
<b>6.2.2 FCAE.....</b>	<b>10</b>
<b>6.3 Calibration procedure .....</b>	<b>11</b>
<b>6.3.1 Preparation.....</b>	<b>11</b>
<b>6.3.2 Calibration of detection efficiency as a function of particle size and concentration.....</b>	<b>14</b>
<b>6.3.3 Measurement uncertainty.....</b>	<b>18</b>
<b>7 Calibration using a traceable CPC as reference standard.....</b>	<b>19</b>
<b>7.1 General considerations.....</b>	<b>19</b>
<b>7.2 Extrapolation from the range of parameters covered by the reference instrument calibration certificate .....</b>	<b>19</b>
<b>7.3 Particle morphology.....</b>	<b>20</b>
<b>7.4 Setup, components and requirements .....</b>	<b>20</b>
<b>7.4.1 Setup.....</b>	<b>20</b>
<b>7.4.2 Reference CPC.....</b>	<b>20</b>
<b>7.5 Calibration procedures .....</b>	<b>21</b>
<b>7.5.1 Preparation.....</b>	<b>21</b>
<b>7.5.2 Calibration of detection efficiency as a function of particle size and concentration.....</b>	<b>24</b>
<b>7.6 Measurement uncertainty.....</b>	<b>27</b>
<b>7.6.1 Particle size.....</b>	<b>27</b>
<b>7.6.2 Detection efficiency.....</b>	<b>27</b>
<b>8 Reporting of results .....</b>	<b>28</b>
<b>Annex A (normative) Multiple charge corrections for CPC calibration.....</b>	<b>29</b>
<b>A.1 General .....</b>	<b>29</b>
<b>A.2 Calibration in the size range where the detection efficiency of the CPC under calibration is known to be constant against size .....</b>	<b>30</b>

<b>A.3 Calibration in the size range where the detection efficiency of the CPC under calibration varies with size.....</b>	<b>31</b>
<b>Annex B (normative) Determination of the fraction of multiply charged particles .....</b>	<b>33</b>
<b>B.1 General.....</b>	<b>33</b>
<b>B.2 Determination of the fraction of multiply charged particles assuming equilibrium charge distribution of the primary aerosol .....</b>	<b>33</b>
<b>B.3 Measurement of the fraction of multiply charged particles with DMAS .....</b>	<b>34</b>
<b>Annex C (normative) Evaluation of the concentration bias between the inlets of the reference instrument and the CPC under calibration .....</b>	<b>37</b>
<b>C.1 General.....</b>	<b>37</b>
<b>C.2 The bias correction factor <math>\beta</math>.....</b>	<b>37</b>
<b>C.3 Procedure .....</b>	<b>37</b>
<b>C.3.1 Measurement in the first configuration.....</b>	<b>37</b>
<b>C.3.2 Flipping over the flow splitter and the tubes to the CPC under calibration and the reference instrument.....</b>	<b>38</b>
<b>C.3.3 Calculation of <math>\beta</math>.....</b>	<b>39</b>
<b>C.4 Application of the bias correction factor .....</b>	<b>40</b>
<b>Annex D (informative) Flow meters .....</b>	<b>41</b>
<b>D.1 Volume displacement meters .....</b>	<b>41</b>
<b>D.2 Differential pressure devices.....</b>	<b>41</b>
<b>D.2.1 Differential pressure meters .....</b>	<b>41</b>
<b>D.2.2 Critical orifice for flow control.....</b>	<b>41</b>
<b>D.3 Thermal flow meters .....</b>	<b>41</b>
<b>D.4 Variable area meters.....</b>	<b>42</b>
<b>Annex E (normative) Volumetric flow rate calibration .....</b>	<b>43</b>
<b>E.1 General.....</b>	<b>43</b>
<b>E.2 Flow Meter Calibration .....</b>	<b>43</b>
<b>E.2.1 Calibration of a removable flow meter .....</b>	<b>43</b>
<b>E.2.2 Calibration of a critical orifice .....</b>	<b>43</b>
<b>Annex F (informative) Effect of particle chemical composition on the CPC detection efficiency.....</b>	<b>45</b>
<b>Annex G (informative) A data recording method .....</b>	<b>47</b>
<b>G.1 General.....</b>	<b>47</b>
<b>G.2 DEMC voltage cycling for repeated concentration measurements.....</b>	<b>47</b>
<b>Annex H (informative) Uncertainty of detection efficiency due to particle size uncertainty .....</b>	<b>49</b>
<b>Annex I (informative) A sample analysis.....</b>	<b>51</b>
<b>Annex J (informative) Major performance characteristics of a CPC.....</b>	<b>53</b>
<b>Annex K (informative) Diluters .....</b>	<b>55</b>
<b>K.1 Dilution bridge.....</b>	<b>55</b>
<b>K.2 Dilution loop .....</b>	<b>55</b>
<b>K.3 Dilution by addition of clean air and bleeding of excess air .....</b>	<b>56</b>
<b>Annex L (informative) Traceability diagram .....</b>	<b>57</b>
<b>Annex M (informative) Calibration setup .....</b>	<b>59</b>
<b>M.1 Setup for calibration using a traceable FCAE as reference standard.....</b>	<b>59</b>
<b>M.2 Setup for calibration using a traceable CPC as reference standard .....</b>	<b>59</b>
<b>Annex N (informative) Sakurai's Clauses 5-10 in the draft dated on August 28, 2008.....</b>	<b>61</b>
<b>N.1 Reference standard AE .....</b>	<b>61</b>
<b>N.2 Experimental setup for calibration.....</b>	<b>61</b>
<b>N.2.1 General.....</b>	<b>61</b>
<b>N.2.2 Calibration particle generation system .....</b>	<b>62</b>
<b>N.2.3 Tubes that connect the CPC and AE to the calibration particle generation system .....</b>	<b>64</b>
<b>N.2.4 Setting of the reference standard AE .....</b>	<b>65</b>
<b>N.2.5 CPC under calibration .....</b>	<b>65</b>
<b>N.2.6 Data logging .....</b>	<b>65</b>

N.2.7	Other considerations .....	65
N.3	Laboratory conditions.....	65
N.4	Calibration measurement procedure.....	65
N.4.1	Initial setup.....	65
N.4.2	Recording concentration readings.....	67
N.5	Evaluation of the detection efficiency and its uncertainty.....	67
N.5.1	Calculation of the detection efficiency.....	67
N.5.2	Uncertainty of the detection efficiency .....	67
N.5.3	Example of calibration .....	68
N.5.4	Use of calibration results for further characterization of a CPC .....	68
N.6	Report of calibration results .....	68
	Bibliography.....	69

**附件三：ISO TC24/SC4/WG12 的定期會議紀錄****REPORT OF MEETING****ISO TC24/SC4/WG12**

Electrical Mobility and Number Concentration Analysis for Aerosol Particles

21-22 October 2009

Osaka, Japan

Report submitted by Gilmore J. Sem, Convener. If there are additions or corrections to this report, please send them to Gilmore Sem at [ggsem@comcast.net](mailto:ggsem@comcast.net) as quickly as possible.

20 Attendees:

21 OCT

Kensei Ehara, Japan  
Nobuhiko Fukushima, Japan  
Naoya Hama, Japan  
Hans-Georg Horn, Germany  
Kazuo Ichijo, Japan  
Seiji Ikawa, Japan  
Hikata Mikio, Japan  
Takashi Minakami, Japan  
Yoshio Otani, Japan  
Miles Owen, USA

Christian Peters, Germany  
Paul Quincey, UK  
Takayuki Sakaguchi, Japan  
Hiromu Sakurai, Japan  
Stefan Seeger, Germany  
Gilmore Sem, USA  
Tsuyoshi Taishi, Japan  
Chiryo Tsunoda, Japan  
Joe Vasilou, USA  
Takeshi Yufune, Japan

15 Attendees:

22 OCT

Kensei Ehara, Japan  
Naoya Hama, Japan  
Hans-Georg Horn, Germany  
Kazuo Ichijo, Japan  
Seiji Ikawa, Japan  
Takashi Minakami, Japan  
Miles Owen, USA

Christian Peters, Germany  
Paul Quincey, UK  
Hiromu Sakurai, Japan  
Stefan Seeger, Germany  
Gilmore Sem, USA  
Tsuyoshi Taishi, Japan  
Chiryo Tsunoda, Japan  
Joe Vasilou, USA  
Gilmore J. Sem, Convener  
ISO TC24/SC4/WG12  
[ggsem@comcast.net](mailto:ggsem@comcast.net)

(discussion items were omitted)

**Report of Meetings  
ISO TC24/SC4/WG12  
2010 – April 29-30 and May 1  
Messe – CCN Ost  
Nürnberg, Germany**

Report generated by Gilmore J. Sem, Convener

Attendees, 29 April 2010, 3:00 – 6:00 PM – 5 countries participating, 10 persons

Gilmore Sem, USA  
Stefan Seeger, Germany  
Chiryo Tsunoda, Japan  
Joe Vasilou, USA  
Hans-Georg Horn, Germany  
Barouch Giechaskiel, Austria  
Jürgen Spielvogel, Germany  
Miles Owen, USA  
Ian Marshall, UK  
Paul Quincey, UK

Attendees, 30 April 2010, 1:45 – 4:00 PM – 5 countries participating, 12 persons

Gilmore Sem, [ggsem@comcast.net](mailto:ggsem@comcast.net), USA  
Jürgen Spielvogel, [jsp@grimm-aerosol.com](mailto:jsp@grimm-aerosol.com), Germany  
Joe Vasilou, [joe.vasilou@thermofisher.com](mailto:joe.vasilou@thermofisher.com), USA  
Barouch Gieshaskiel, [barouch.gieshaskiel@avl.com](mailto:barouch.gieshaskiel@avl.com), Austria  
Paul Quincey, [paul.quincey@npl.co.uk](mailto:paul.quincey@npl.co.uk), UK  
Miles Owen, [miles.owen@us.army.mil](mailto:miles.owen@us.army.mil), USA  
Ian Marshall, [ian.marshall@aeat.co.uk](mailto:ian.marshall@aeat.co.uk), UK  
Stefan Seeger, [stefan.seeger@bam.de](mailto:stefan.seeger@bam.de), Germany  
Hans-Georg Horn, [hans-georg.horn@tsi.com](mailto:hans-georg.horn@tsi.com), Germany  
Christian Peters, [cpeeters@topas-gmbh.de](mailto:cpeeters@topas-gmbh.de), Germany  
Chiryo Tsunoda, [tsunodac@rion.co.jp](mailto:tsunodac@rion.co.jp), Japan  
Hiromu Sakurai, [hiromu.sakurai@aist.go.jp](mailto:hiromu.sakurai@aist.go.jp), Japan

Attendees, 1 May 2010, 9:00 AM – 1:15 PM, 5 countries participating, 11 persons

Gilmore Sem, USA  
Stefan Seeger, Germany  
Jürgen Spielvogel, Germany  
Miles Owen, USA  
Ian Marshall, UK  
Paul Quincey, UK  
Chiryo Tsunoda, Japan  
Joe Vasilou, USA  
Hiromu Sakurai, Japan  
Hans-Georg Horn, Germany  
Barouch Giechaskiel, Austria

I think we accomplished a great deal. The core document was the most critical to

discuss in detail. We completed that. We did not have time to cover the annexes in detail, but they are already in better shape. By assigning new persons to review / revise each section, we will come back next time with another level of polishing completed. We have terrific cooperation and lots of volunteers for each task to be done. Everyone contributed strongly to our discussion. We have a really great working group. One of our strongest contributors was our newest working group member – we are grateful for his participation. I look forward to seeing all of you in Portland, Oregon, 24-25 October.

We met in a special session on 29 April because we had a nearly complete draft of ISO WD 27891 to review and discuss. Without that special meeting, we would not have been able to review the entire document. Comments related to this review are included below: (omitted)

附件四：受知名國際奈米 ESH 技術的邀請參與歐洲 Nanodevice 計畫成果發表及審查工作



INVITATION

Helsinki November 1, 2010

Dr. Chuen-Jinn Tsai  
Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University

Re: Invitation to participate the NANODEVICE 2nd Annual Forum meeting in March 17-18, 2011 at BAuA,  
Berlin, Germany

Dear Dr. Tsai,

You have kindly accepted our invitation to become a member of the Annual Forum for Nanosafety (Annual Forum) of a large European Union 7th Framework Programme NANODEVICE project. The goal of the Annual Forum is to provide advice for the execution of the project. We cordially invite you to join the next NANODEVICE Annual Forum meeting that will be held in Berlin and will be hosted by BAuA.

In the first Annual Forum meeting in Nancy 2010, 4 members of the International Scientific Programme Committee were invited from the field of standardization and were asked to hold two colloquium sessions.

The second Annual Forum meeting of the NANODEVICE project aims at promoting safe use of engineered nanomaterials and nanotechnologies.

All members of the Annual Forum for Nanosafety (Table 1) are invited. We wish you to give feedback on:

1. the quality of the project's scientific results and of their relevance
2. the scientific level of the project from the technical point of view
3. the relevance of the project and how different parts of the project support each other
4. the aim of the project. Is there a need to modify the project to better reach its goals?

The Annual Forum meeting will:

- Have plenary sessions
- Promote networking with the project partners and with members of the Annual Forum
- Promote distribution of the Handbook on Safety of Engineered Nanoparticles
- Enable dissemination of the results and impact of the project
- Promote the nanosafety beyond the project

The detailed programme of the meeting will be provided as soon as possible.

Best regards,

Kai Savolainen  
Coordinator of the NANODEVICE project  
Finnish Institute of Occupational Health  
Topeliuksenkatu 41 a A  
FI-00250 Helsinki, Finland  
Phone: +358 30 474 2200  
Mobile: +358 40 742 0574  
Fax: +358 30 474 2114  
Email: [kai.savolainen@ttl.fi](mailto:kai.savolainen@ttl.fi)

Enclosures (in addition to the member list):

- Publishable summary of the NANODEVICE project
- Short description of the project goals and structure of the project
- NANODEVICE poster
- Reimbursement policy



Table 1. The members of the Nanosafety

NAME			COMPANY
Boulaud	Denis	Government, Research	IRSN
Cassee	Flemming	Government, Research	National Institute for Public Health and the Environment
Castranova	Vincent	Government, Research	NIOSH
Fadeel	Bengt	Academy	Karolinska Institutet
Geraci	Chuck	Government, Research	NIOSH
Gulumian	Mary	Government, Research	NIOSH
Hatto	Peter	Industry, Standardization	IonBond Ltd./ chairman ISO/TC229
Hellsten	Eva	Regulatory	EC, DG Environment
Kanno	Jun	Government, Research	NIOSH
Maynard	Andrew	Academy	Risk Science Center, University of Michigan
McCall	Maxine	Government, Research	CSIRO
Murashov	Vladimir	Government, Regulatory	NIOSH
Pimenoff	Joe	Industry, SME	Beneq Oy
Pui	David	Academy	University of Minnesota
Savage	Nora	Government	EPA
Schulte	Paul	Government	NIOSH
Tsai	Chuen-Jinn	Academy	Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University
Voetz	Matthias	Industry	Bayer Technology Services GmbH
Zhao	Yuliang	Academy	National Center for Nanosciences and Technology of China

附錄六 微粒中元素濃度(ng/m<sup>3</sup>)分析結果

Sample ID	Cut size (μm)	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
<b>屏東海生館</b>														
990416M4T2	5.6-10	20.4	12	147.1	18.7	10.1	12.4	0.21	0.12	1.2	0.2	ND	0.01	0.06
990416M4T3	2.5-5.6	37.4	31.2	403.5	49.4	27	33.5	0.56	0.3	2.51	0.52	0.003	0.04	0.09
990416M4T4	1.8-2.5	8	6.5	64.3	8	5	5	0.1	0.09	0.59	0.09	ND	0.03	0.03
990416M4T5	1.0-1.8	18.2	17.2	130.5	18.3	11	9.8	0.21	0.16	1.25	0.31	ND	0.04	0.06
990416M4T6	0.56-1.0	5.7	7.1	19.9	3.6	7.8	1	0.05	0.08	0.41	0.21	ND	0.05	0.21
990416M4T7	0.32-0.56	0.8	2.4	4.8	0.8	8.8	ND	0.02	0.03	0.15	0.05	ND	0.13	0.04
990416M4T8	0.18-0.32	0.2	0.1	3.3	0.3	3.7	ND	0.003	0.001	0.04	ND	ND	0.09	0.01
990416M4T9	0.10-0.18	ND	ND	0.2	0.03	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.02
990416M4TA	<0.10	1.9	0.9	0.8	0.2	0.7	ND	0.002	0.01	0.12	ND	ND	0.03	0.09
	SUM	92.7	77.5	774.4	99.4	74.4	61.6	1.16	0.8	6.28	1.38	0.003	0.44	0.61
<b>某鋰電池廠</b>														
990610M1T2	5.6-10	50.1	128.5	18	18.3	36.3	9.7	0.29	1.03	9.45	22	20.079	7.03	0.31
990610M1T3	2.5-5.6	26.3	82.3	49.1	10	30.3	103	0.24	0.9	4.4	9.15	5.248	2.16	1.08
990610M1T4	1.8-2.5	39.1	94.2	36.2	8.6	20	26	0.35	ND	3.72	5.88	2.73	1.77	0.47
990610M1T5	1.0-1.8	30.6	113.5	7.5	9.3	26.9	22.9	0.41	1.69	3.47	2.46	0.889	0.49	0.01
990610M1T6	0.56-1.0	41.6	134.4	26.6	14.5	48.2	21.6	0.31	2.42	8.05	5.65	1.952	1.71	1.99
990610M1T7	0.32-0.56	50.8	51.5	36.1	9.2	58.8	11.4	0.28	1.51	9.43	1.68	0.143	1.59	1.42
990610M1T8	0.18-0.32	51.7	31.1	14.1	5.2	40.3	16.1	0.14	0.98	2.68	0.77	0.077	1.05	1.86
990610M1T9	0.10-0.18	33	63.9	2.6	8.2	36.7	26.9	0.33	0.09	3.5	0.63	0.199	0.46	0.59
990610M1TA	<0.10	6.4	32.8	ND	1.3	22.4	ND	0.04	ND	0.05	0.72	0.157	2.28	0.4
	SUM	329.5	732.3	190.3	84.6	320	237.5	2.4	8.61	44.74	48.92	31.473	18.54	8.13

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga
屏東海生館														
990416M4T2	5.6-10	0.17	ND	0.001	0.001	0.002	ND	0.03	0.03	ND	ND	0.001	0.03	0.008
990416M4T3	2.5-5.6	0.8	ND	0.001	0.001	0.025	ND	0.08	0.1	0.05	0.008	0.008	0.081	0.02
990416M4T4	1.8-2.5	0.49	ND	0.001	0.001	0.007	ND	0.02	0.04	0	ND	0.005	0.017	0.005
990416M4T5	1.0-1.8	1.95	ND	0.001	0.006	0.063	0.011	0.18	0.07	0.03	0.009	0.018	0.038	0.011
990416M4T6	0.56-1.0	1.74	ND	0.001	0.01	0.09	0.007	0.41	0.09	ND	0.016	0.009	0.029	0.005
990416M4T7	0.32-0.56	0.51	ND	0.003	0.01	0.067	0.012	0.34	0.53	0.02	0.022	0.012	0.028	0.004
990416M4T8	0.18-0.32	0.12	0	ND	0.003	0.037	0.01	0.08	0.35	0.04	0.003	0.001	0.007	0.0004
990416M4T9	0.10-0.18	ND	0.003	0.001	0.001	0.011	ND	0.01	0.06	0.05	ND	0.003	0.001	0.0005
990416M4TA	<0.10	0.08	0.024	ND	0.001	0.021	0.001	0.02	0.02	0.21	ND	0.003	0.001	0.001
	SUM	5.87	0.028	0.007	0.034	0.322	0.04	1.16	1.29	0.4	0.058	0.06	0.23	0.054
某鋰電池廠														
990610M1T2	5.6-10	6.44	ND	0.057	ND	0.037	ND	0.56	0.24	1.65	ND	0.005	0.019	0.047
990610M1T3	2.5-5.6	8.38	ND	ND	ND	ND	ND	0.53	0.2	0.72	ND	ND	0.01	0.026
990610M1T4	1.8-2.5	20.29	0.072	ND	ND	ND	ND	0.31	0.26	2.44	ND	ND	0.01	ND
990610M1T5	1.0-1.8	18.57	ND	ND	ND	ND	ND	0.18	0.42	2.07	ND	ND	0.019	0.037
990610M1T6	0.56-1.0	78.34	0.016	ND	0.061	0.426	ND	2.65	0.78	1.03	ND	0.277	0.085	0.067
990610M1T7	0.32-0.56	26.19	0.105	0.018	0.088	0.8	ND	1.95	2.92	3.08	ND	0.214	0.077	0.068
990610M1T8	0.18-0.32	11.84	0.145	ND	0.062	0.078	ND	0.81	3.13	1.5	ND	0.039	0.019	0.047
990610M1T9	0.10-0.18	3.52	0.032	ND	0.002	ND	ND	0.33	0.88	1.33	ND	ND	0.019	0.016
990610M1TA	<0.10	0.21	0.127	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	8.26	ND	0.104	ND	ND
	SUM	173.77	0.496	0.076	0.213	1.341	0	7.32	8.89	22.08	0	0.639	0.258	0.308

表 4.15 繼

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
雪山隧道第三中繼站														
990723M3T0	>18	1.9	10.6	6.2	2	3.7	ND	0.12	1.42	0.95	ND	ND	ND	0.18
990723M3T1	10-18	16.1	18.2	10.8	2.3	4	18.9	0.13	2.61	1.4	ND	ND	2.98	0.85
990723M3T2	5.6-10	17.5	106.8	12.7	6.1	3.1	36.8	0.23	5.91	2.73	0.67	0.025	0.79	6.76
990723M3T3	2.5-5.6	46	559.4	46.8	15.9	10.5	41	0.88	34.95	11.28	4.32	0.096	1.29	27.41
990723M3T4	1.8-2.5	14.9	632.9	41.6	18.2	2.6	13.7	0.91	43.75	12.89	4.67	0.053	0.46	33.41
990723M3T5	1.0-1.8	35.5	1159	61.9	31	10.7	42.7	1.82	83.08	26.91	8.76	0.06	0.91	63.96
990723M3T6	0.56-1.0	8	588.5	11.8	15.3	0.8	21.6	0.88	40.76	14.58	4.33	0.055	0.2	33.68
990723M3T7	0.32-0.56	8.6	1199.3	10.3	9.6	18.1	18.4	0.42	16.88	6.23	7.37	0.053	0.63	14.4
990723M3T8	0.18-0.32	0.3	77.3	5.3	2.4	6.7	ND	0.17	5.84	2.56	0.38	0.22	0.11	5.54
990723M3T9	0.10-0.18	0.2	2.9	4.3	1.6	0.4	ND	0.06	1.12	1.09	ND	ND	0.18	1.93
990723M3TA	<0.10	9	ND	17.3	0.7	12.2	ND	0.06	0.63	1.73	ND	ND	ND	1.03
	SUM	158.1	4354.8	229.1	105.3	72.7	193.1	5.69	236.95	82.34	30.5	0.562	7.55	189.16
雪山隧道入口														
990723M2T0	>18	6.2	ND	19.6	3.9	5.8	ND	0.07	0.33	3.08	ND	0.008	1.04	0.41
990723M2T1	10-18	15.7	28.2	36.7	14.8	ND	33.7	0.26	0.22	9.97	0.1	0.023	1.36	1.39
990723M2T2	5.6-10	40.9	30.7	77.2	11.8	2	ND	0.21	1.15	1.78	67.08	0.056	0.92	1.44
990723M2T3	2.5-5.6	5.5	7.1	173.4	24.1	9.8	ND	0.23	0.51	1.36	ND	0.014	0.89	0.31
990723M2T4	1.8-2.5	5.6	ND	116.9	15.2	ND	0.5	0.17	1.09	10.4	ND	0.025	0.9	ND
990723M2T5	1.0-1.8	2.5	0.4	61.5	8.5	2.9	0.9	0.15	0.37	1.09	ND	ND	0.92	ND
990723M2T6	0.56-1.0	ND	ND	15	1.3	ND	ND	0.05	ND	0.17	ND	ND	0.69	ND
990723M2T7	0.32-0.56	6.1	4.2	2	0.8	ND	ND	0.04	0.17	0.56	ND	ND	0.58	ND
990723M2T8	0.18-0.32	3.6	ND	2	2.9	ND	ND	0.06	0.27	1.91	ND	ND	0.36	ND
990723M2T9	0.10-0.18	4.6	ND	4.9	0.8	ND	ND	0.09	0.28	1.42	ND	ND	0.71	ND
990723M2TA	<0.10	12.7	119.8	12.2	1.2	ND	ND	0.11	0.82	1.05	3.04	0.362	15.75	0.79
	SUM	103.3	190.3	521.4	85.4	20.5	35.1	1.44	5.21	32.8	70.22	0.488	24.12	4.33
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga

		雪山隧道第三中繼站														
990723M3T0	>18	1.3	0.028	ND	ND	ND	ND	0.28	ND	ND	ND	ND	ND	0.011	0.049	
990723M3T1	10-18	4.98	0.019	0.01	ND	ND	ND	0.28	0	ND	ND	0.023	0.015	0.083		
990723M3T2	5.6-10	7.02	0.277	ND	0.004	0.009	0.496	0.44	0.02	0.75	ND	ND	0.019	0.199		
990723M3T3	2.5-5.6	14.37	1.191	ND	0.054	1.877	4.293	2.92	0.11	2.65	ND	ND	0.043	1.167		
990723M3T4	1.8-2.5	10.05	1.494	0.139	0.068	2.182	5.452	1.19	0.16	2.1	ND	0.005	0.033	1.495		
990723M3T5	1.0-1.8	17.54	3.12	0.029	0.131	4.221	10.493	0.67	0.24	3.56	ND	ND	0.055	2.808		
990723M3T6	0.56-1.0	10.76	1.884	ND	0.063	2.16	5.553	0.39	0.16	1.9	ND	ND	0.027	1.398		
990723M3T7	0.32-0.56	8.04	1.258	ND	0.028	0.609	2.23	0.35	0.49	3.9	ND	ND	0.033	0.573		
990723M3T8	0.18-0.32	5.18	0.542	ND	0.013	0.111	0.671	0.28	0.3	0.09	ND	ND	0.02	0.194		
990723M3T9	0.10-0.18	5.51	0.182	ND	0.009	ND	ND	0.25	0.02	ND	ND	ND	0.013	0.035		
990723M3TA	<0.10	6.14	0.119	ND	0.008	0.236	ND	0.12	ND	ND	ND	ND	0.026	0.019		
	SUM	90.89	10.114	0.178	0.378	11.405	29.188	7.16	1.5	14.94	0	0.028	0.295	8.021		
		雪山隧道入口														
990723M2T0	>18	5.49	0.007	ND	ND	ND	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	0.022	0.008		
990723M2T1	10-18	3.82	0.018	ND	ND	ND	ND	1.22	0.01	2.13	ND	ND	0.02	0.009		
990723M2T2	5.6-10	5.1	0.026	0.962	ND	ND	ND	0.34	0.03	ND	ND	ND	0.026	0.041		
990723M2T3	2.5-5.6	3.77	0.011	ND	ND	ND	ND	0.38	0.01	0.62	ND	ND	0.025	0.018		
990723M2T4	1.8-2.5	6.78	0.004	ND	ND	ND	ND	0.44	0.02	ND	ND	0.033	0.012	0.037		
990723M2T5	1.0-1.8	ND	0.006	0.044	ND	ND	ND	0.05	0.03	0.01	ND	ND	0.008	0.008		
990723M2T6	0.56-1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.15	0.02	ND	ND	ND	0.002	ND		
990723M2T7	0.32-0.56	0.04	0.011	ND	ND	ND	ND	0.05	0.19	0.12	ND	ND	0.002	0.001		
990723M2T8	0.18-0.32	1.82	0.022	ND	ND	ND	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	0.005	0.005		
990723M2T9	0.10-0.18	2.6	0.066	ND	ND	ND	ND	0.15	0.07	1.81	ND	ND	0.009	0.009		
990723M2TA	<0.10	3.2	3.091	ND	0.002	ND	ND	0.11	0.46	48.87	ND	ND	0.009	0.034		
	SUM	32.63	3.263	1.007	0.002	0	0	3.13	1.28	53.57	0	0.033	0.14	0.17		

表 4.15 繢

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
雪山隧道第三中繼站														
990724M3T0	>18	11.9	119.5	1.8	ND	6.4	ND	0.16	6.37	1.07	0.78	ND	ND	24.73
990724M3T1	10-18	54.7	208	27.1	5.9	28.4	20.1	0.39	13.38	5.65	2.03	0.044	ND	22.43
990724M3T2	5.6-10	33.9	1000.2	11.1	20.5	15.6	2.3	1.42	72.86	27.16	7.75	0.045	0.78	73.99
990724M3T3	2.5-5.6	65.7	2287.3	26.7	51.4	34	81	4.01	204.46	76.23	18.01	0.235	0.5	216.62
990724M3T4	1.8-2.5	83.1	3080.4	41.2	83.8	54.3	69.4	5.76	308.62	108.23	24.84	0.225	1.5	298.57
990724M3T5	1.0-1.8	83.3	3177.5	46.4	91.9	56	123.9	6.1	335.19	117.27	25.11	0.238	1.37	305.94
990724M3T6	0.56-1.0	27.3	1233.6	15.7	36.1	37.4	61.3	2.42	129.85	45.89	10.22	0.085	0.23	113.37
990724M3T7	0.32-0.56	8.6	352.6	3.4	12.3	29.7	8.6	0.77	37.51	13.03	4.94	0.015	0.43	32.82
990724M3T8	0.18-0.32	7.5	89.2	ND	2.6	18.9	ND	0.28	9.6	3.61	1.14	ND	ND	8.64
990724M3T9	0.10-0.18	2	7.6	2.3	ND	7.5	16.1	0.09	2.68	0.28	0.01	0.021	ND	1.57
990724M3TA	<0.10	2.6	1.9	ND	ND	ND	ND	0.06	0.94	0.51	ND	ND	ND	0.25
	SUM	380.7	11557.8	175.7	304.5	288	382.8	21.45	1121.46	398.93	94.83	0.908	4.82	1098.93
雪山隧道入口														
990724M2T0	>18	10.3	42.6	0.3	0.1	ND	34.2	0.07	0.69	0.44	0.17	ND	0.07	ND
990724M2T1	10-18	13.2	1.7	7.2	1.6	0.1	ND	0.13	0.9	0.74	ND	ND	0.1	10.52
990724M2T2	5.6-10	35.1	52.7	55.2	28.3	6.2	ND	0.25	2.62	3.38	0.44	ND	0.6	1.79
990724M2T3	2.5-5.6	45.8	37.8	134.7	25.7	24.7	19.5	0.4	3.48	5.75	0.8	0.034	2.18	3.19
990724M2T4	1.8-2.5	14.9	13.7	85	13.5	15.4	ND	0.18	1.49	2.35	0.12	0.013	0.99	3.63
990724M2T5	1.0-1.8	14.4	28.2	53	8.1	5.1	ND	0.24	2.18	1.48	0.4	0.612	1.14	2.1
990724M2T6	0.56-1.0	21.9	29.2	12.9	5.1	10.2	ND	0.26	3.64	2.15	1.67	0.094	0.09	2.9
990724M2T7	0.32-0.56	37.9	4.3	9.1	1.2	16.8	ND	0.12	1.37	0.73	2.34	0.001	1.15	2.85
990724M2T8	0.18-0.32	2.4	0.7	7.5	ND	4.2	ND	0.1	0.44	0.32	1.74	0.001	0.75	0.51
990724M2T9	0.10-0.18	25.5	ND	7.5	ND	3	ND	0.11	1.51	7.96	0.09	0.023	0.73	0.9
990724M2TA	<0.10	20.2	109.2	11.7	0.3	1.5	ND	0.08	0.11	0.82	2.72	0.291	11.91	1.12
	SUM	241.8	320.2	384.1	83.8	87.2	53.7	1.95	18.43	26.14	10.49	1.069	19.72	29.51
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga
		雪山隧道第三中繼站												

990724M3T0	>18	9.46	0.153	ND	0.01	0.438	0.732	0.75	0.05	0.99	ND	ND	ND	ND	0.226
990724M3T1	10-18	12.88	0.362	ND	0.072	2.136	1.57	0.98	0.11	ND	ND	0.096	0.03	0.466	
990724M3T2	5.6-10	15.52	3.068	ND	0.189	6.032	9.448	1.02	0.25	5.61	ND	0.015	0.031	2.545	
990724M3T3	2.5-5.6	34.74	10.372	0.033	0.452	14.834	29.388	1.84	0.75	11.58	ND	0.039	0.085	7.163	
990724M3T4	1.8-2.5	45.86	13.904	0.151	0.62	20.512	40.965	2.63	0.62	11.3	ND	0.088	0.127	10.829	
990724M3T5	1.0-1.8	51.99	14.81	0.164	0.65	21.938	46.336	3.34	0.66	10	ND	0.121	0.127	11.609	
990724M3T6	0.56-1.0	25.16	5.589	ND	0.245	7.777	17.377	1.98	0.44	3.2	ND	0.157	0.064	4.519	
990724M3T7	0.32-0.56	12.64	2.265	ND	0.098	2.505	5.469	1.44	1.15	1.3	ND	0.127	0.047	1.329	
990724M3T8	0.18-0.32	5.95	0.809	ND	0.048	0.665	1.278	0.47	0.52	ND	ND	ND	0.015	0.343	
990724M3T9	0.10-0.18	9.46	0.208	ND	0.025	0.294	0.146	0.31	0.11	ND	ND	0.068	0.001	0.096	
990724M3TA	<0.10	5	0.062	ND	0.026	0.573	ND	0.05	0.08	ND	ND	ND	ND	0.026	
	SUM	228.66	51.602	0.348	2.435	77.705	152.71	14.82	4.73	43.99	0	0.71	0.528	39.15	
		雪山隧道入口													
990724M2T0	>18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	0.055	0.001	0.024	
990724M2T1	10-18	1.71	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	0.083	0.002	0.036	
990724M2T2	5.6-10	1.03	ND	ND	ND	ND	0.025	0.1	0.03	ND	ND	0.081	0.026	0.092	
990724M2T3	2.5-5.6	7.16	ND	ND	0.016	0.178	0.128	0.78	0.08	0.64	ND	0.109	0.05	0.13	
990724M2T4	1.8-2.5	3.22	ND	ND	0.002	ND	ND	0.21	0.04	0.36	ND	0.055	0.016	0.052	
990724M2T5	1.0-1.8	8.36	ND	ND	0.02	ND	0.043	0.58	0.08	0.42	ND	0.103	0.012	0.072	
990724M2T6	0.56-1.0	4.42	ND	ND	0.031	0.18	0.292	1.43	0.45	ND	ND	0.011	0.042	0.147	
990724M2T7	0.32-0.56	1.99	ND	ND	0.027	0.036	0.074	1.21	1.05	ND	ND	0.144	0.037	0.063	
990724M2T8	0.18-0.32	ND	ND	ND	0.027	ND	0.002	0.79	1.05	ND	ND	0.098	0.021	0.036	
990724M2T9	0.10-0.18	1.93	ND	ND	0.014	ND	ND	0.2	0.3	0.23	ND	0.083	0.006	0.059	
990724M2TA	<0.10	ND	2.511	ND	ND	ND	ND	ND	0.23	28.16	ND	0.041	ND	0.014	
	SUM	29.82	2.511	0	0.137	0.393	0.563	5.3	3.34	29.81	0	0.862	0.214	0.724	

表 4.15 繢

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
-----------	----------------------------	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----

		雪山隧道第三中繼站												
990813M3T2	5.6-10	21.8	139.5	10	ND	ND	ND	0.23	7.73	3.34	0.46	0.036	0.02	7.72
990813M3T3	2.5-5.6	18.6	567.8	32.2	7.2	8.2	2.9	0.79	34.07	9.52	4.16	0.019	0.29	32.98
990813M3T4	1.8-2.5	29	610.7	25.6	8.7	ND	ND	0.84	40.01	11.77	4.09	0.007	0.34	40.63
990813M3T5	1.0-1.8	33.5	961.1	32.9	16.6	4.3	13.1	1.3	62.04	22.03	6.86	0.053	0.44	66.37
990813M3T6	0.56-1.0	34	874.5	22.1	15.1	6.8	11.8	1.3	61.06	20.46	6.67	0.046	0.54	58.59
990813M3T7	0.32-0.56	15.3	315.5	13.5	5.7	13.1	ND	0.56	24.81	8.38	3.14	0.026	0.72	22.68
990813M3T8	0.18-0.32	22.6	100.7	12	0.6	11.1	ND	0.26	7.91	2.72	0.43	ND	1.03	9.19
990813M3T9	0.10-0.18	6.9	33.2	3.8	ND	2.7	ND	0.16	3.04	1.76	ND	ND	ND	3.13
990813M3TA	<0.10	8.6	ND	26.7	ND	ND	ND	0.12	1.84	0.98	ND	ND	ND	0.89
	SUM	190.5	3602.9	178.8	54	46.1	27.9	5.56	242.5	80.96	25.81	0.187	3.38	242.19
雪山隧道入口														
990813M2T2	5.6-10	57.1	25.9	107.1	16.7	35.6	85.8	0.53	1.69	4.73	0.09	ND	3.03	1.35
990813M2T3	2.5-5.6	55.6	61.8	138	24.6	22.5	31.7	0.65	2.15	4.97	0.31	ND	2.09	0.99
990813M2T4	1.8-2.5	40.7	12.8	86.4	13.3	13.8	ND	0.37	1.46	2.33	ND	ND	2.34	0.77
990813M2T5	1.0-1.8	27.8	6.3	41.2	4.1	ND	ND	0.2	1.5	2.59	ND	0.024	1.22	0.6
990813M2T6	0.56-1.0	14.6	21.7	9.6	ND	ND	ND	0.2	0.38	1.5	ND	ND	2.54	0.66
990813M2T7	0.32-0.56	11.6	ND	14.2	ND	ND	ND	0.1	1.22	0.71	0.14	ND	1.24	0.39
990813M2T8	0.18-0.32	7.2	9.5	7.7	ND	ND	ND	0.06	0.45	0.57	ND	ND	1.03	0.52
990813M2T9	0.10-0.18	7.2	ND	47.8	0.4	18.8	ND	0.1	0.72	0.89	ND	ND	1.75	4.4
990813M2TA	<0.10	19.9	83.5	13	1.2	ND	ND	0.19	0.64	4.67	1.72	0.241	11.05	1.38
	SUM	241.6	221.5	465	60.3	90.6	117.4	2.4	10.21	22.96	2.26	0.265	26.29	11.06
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga
		雪山隧道第三中繼站												
990813M3T2	5.6-10	2.92	0.299	0.036	0.027	0.651	0.939	ND	ND	0.64	ND	ND	0.029	0.264

990813M3T3	2.5-5.6	8.75	1.298	0.049	0.093	2.993	4.784	0.07	ND	1.99	ND	0.021	0.029	1.152
990813M3T4	1.8-2.5	8.55	1.595	0.041	0.099	3.241	5.499	0.23	ND	2.85	ND	ND	0.017	1.354
990813M3T5	1.0-1.8	14.67	2.88	0.086	0.149	4.612	10.048	0.47	ND	3.24	ND	ND	0.034	2.118
990813M3T6	0.56-1.0	18.61	2.703	0.075	0.14	4.298	8.704	0.79	ND	3.96	ND	ND	0.043	2.098
990813M3T7	0.32-0.56	14.83	1.455	0.039	0.079	1.609	3.284	0.95	0.8	2.31	ND	0.085	0.045	0.844
990813M3T8	0.18-0.32	12.86	0.585	0.025	0.048	0.537	0.887	0.96	0.11	1.39	ND	ND	0.026	0.271
990813M3T9	0.10-0.18	9.19	0.216	0.008	0.028	0.172	0.101	0.09	ND	0.72	ND	ND	0	0.095
990813M3TA	<0.10	10.88	0.062	0.012	0.019	0.033	ND	0.02	ND	0.4	ND	0.012	ND	0.047
	SUM	101.27	11.093	0.372	0.682	18.147	34.246	3.59	0.9	17.49	0	0.117	0.223	8.243
		雪山隧道入口												
990813M2T2	5.6-10	13.96	0.036	0.012	0.008	ND	ND	0.28	ND	1.49	ND	0.128	0.088	0.065
990813M2T3	2.5-5.6	8.01	0.001	0.004	0.004	ND	ND	0.35	ND	1.39	ND	0.064	0.099	0.077
990813M2T4	1.8-2.5	5.77	ND	0.008	ND	ND	ND	0.12	ND	1.59	ND	0.009	0.062	0.051
990813M2T5	1.0-1.8	3.39	0.194	ND	ND	ND	ND	0.09	ND	1.19	ND	ND	0.021	0.047
990813M2T6	0.56-1.0	1.93	0.029	ND	0.005	ND	ND	0.21	ND	0.83	ND	ND	0.018	0.01
990813M2T7	0.32-0.56	5.33	ND	ND	0.012	ND	ND	0.45	0.55	0.65	ND	ND	0.025	0.042
990813M2T8	0.18-0.32	2.22	ND	ND	0.019	ND	0.362	0.34	0.5	0.25	ND	ND	0.008	0.014
990813M2T9	0.10-0.18	4.91	ND	ND	0.016	0.139	ND	0.38	ND	1.02	ND	0.002	0.018	0.024
990813M2TA	<0.10	2.14	1.826	ND	0.013	ND	ND	ND	ND	22.91	ND	ND	ND	0.025
	SUM	47.65	2.085	0.024	0.076	0.139	0.362	2.21	1.05	31.32	0	0.204	0.339	0.356

表 4.15 繢

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
雪山隧道第三中繼站														
990814-1M3T2	5.6-10	25	676.1	11.9	11.3	8.7	34.6	0.99	48.08	16.63	4.62	0.462	1.05	49.92

990814-1M3T3	2.5-5.6	93.5	3036.1	53.9	68.5	64.8	89.8	5.17	276.71	99.9	23.24	0.214	2.26	268.93
990814-1M3T4	1.8-2.5	40.2	1024.8	29.8	22.9	30.8	45.6	1.79	91.63	56.84	8	0.051	0.75	98.41
990814-1M3T5	1.0-1.8	36.9	1622.5	45.3	38.4	52.9	13.8	2.99	163.79	67.92	12.18	0.171	1.08	171.45
990814-1M3T6	0.56-1.0	29.4	778.5	42.4	19.5	34	11.1	1.33	56.39	32.77	6.63	0.061	4.49	84.08
990814-1M3T7	0.32-0.56	46.2	715.7	28.7	27.2	43.4	37.8	1.73	71.73	30.64	7.11	0.143	1.49	70.74
990814-1M3T8	0.18-0.32	31.3	390.7	32.3	9.6	18.6	ND	0.71	35.26	13.83	3.03	0.106	0.98	33.68
990814-1M3T9	0.10-0.18	13.8	174	22.7	10.8	11.9	ND	0.32	10.39	5.49	0.86	ND	0.4	10.29
990814-1M3TA	<0.10	10	14	8.5	1.4	ND	ND	0.16	3.91	3.53	ND	ND	0.03	3.39
	SUM	326.4	8432.5	275.5	209.6	265.1	232.6	15.18	757.89	327.56	65.66	1.207	12.52	790.89
雪山隧道入口														
990814-1M2T2	5.6-10	63.2	39.6	57.3	14	41.3	ND	0.34	4.1	6.86	0.25	0.081	1.77	2.26
990814-1M2T3	2.5-5.6	61.2	34.3	83.7	17.7	18.4	7.6	0.35	3.66	4.71	0.3	ND	2.78	2.89
990814-1M2T4	1.8-2.5	29.1	16.6	37.3	6	8.1	ND	0.19	2.14	4.73	ND	ND	1.56	1.34
990814-1M2T5	1.0-1.8	31.5	111.8	28.7	5.4	ND	ND	0.27	2.58	2.82	0.57	ND	0.55	3.53
990814-1M2T6	0.56-1.0	34.6	9.1	26.5	6.8	ND	ND	0.35	4.87	8.79	0.67	ND	1.95	2.52
990814-1M2T7	0.32-0.56	31.4	ND	18.4	8.3	ND	ND	0.34	1.77	12.24	1.47	ND	3.91	1.44
990814-1M2T8	0.18-0.32	23.9	ND	23.9	5.9	ND	ND	0.2	0.75	6.02	0.24	0.112	1.7	1.26
990814-1M2T9	0.10-0.18	16.4	1562.7	8.2	1.9	ND	ND	0.16	0.64	2.56	8.93	0.054	1.45	0.94
990814-1M2TA	<0.10	11.9	152.5	4.4	ND	ND	ND	0.09	0.53	1.93	3.32	0.456	17.37	1.7
	SUM	303.1	1926.6	288.4	65.9	67.8	7.6	2.29	21.04	50.67	15.75	0.703	33.03	17.9
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga
		雪山隧道第三中繼站												
990814-1M3T2	5.6-10	10.66	2.079	0.134	0.123	3.694	6.488	0.29	ND	3.33	ND	ND	0.026	1.635
990814-1M3T3	2.5-5.6	44.77	12.312	0.376	0.692	22.912	35.427	1.83	0.38	9.45	0.044	ND	0.147	9.431
990814-1M3T4	1.8-2.5	15.64	4.544	0.137	0.219	7.362	13.065	0.57	0.13	3.72	ND	ND	0.08	3.04

990814-1M3T5	1.0-1.8	35.59	8.081	0.785	0.407	13.239	23.875	1.24	0.36	4.82	ND	0.024	0.084	5.563
990814-1M3T6	0.56-1.0	19.77	4.004	0.108	0.173	4.975	9.916	0.86	0.6	4.31	ND	0.069	0.061	1.903
990814-1M3T7	0.32-0.56	22.02	3.929	0.106	0.219	5.185	9.696	2.04	1.59	2.34	0.118	0.303	0.112	2.446
990814-1M3T8	0.18-0.32	11.88	2.019	0.074	0.119	2.577	4.583	0.9	0.42	0.97	ND	0.069	0.05	1.194
990814-1M3T9	0.10-0.18	9.38	0.588	0.012	0.033	0.631	1.338	0.27	ND	0.68	ND	0.004	0.021	0.35
990814-1M3TA	<0.10	5.43	0.218	ND	0.017	0.045	0.31	0.09	ND	ND	ND	0.009	0.134	
	SUM	175.14	37.773	1.733	2.002	60.62	104.699	8.09	3.48	29.62	0.162	0.47	0.59	25.696
		雪山隧道入口												
990814-1M2T2	5.6-10	3.43	0.133	0.018	ND	ND	ND	0.29	ND	0.5	ND	ND	0.132	0.152
990814-1M2T3	2.5-5.6	3.78	0.155	ND	0.001	ND	0.073	0.2	ND	ND	ND	ND	0.093	0.142
990814-1M2T4	1.8-2.5	2.55	0.078	0.018	ND	ND	ND	0.15	ND	0.08	ND	ND	0.05	0.075
990814-1M2T5	1.0-1.8	3.7	0.134	ND	ND	ND	ND	0.22	ND	0.03	ND	ND	0.033	0.101
990814-1M2T6	0.56-1.0	4.8	0.047	0.019	ND	ND	0.031	0.55	0.47	ND	ND	0.004	0.052	0.177
990814-1M2T7	0.32-0.56	6.04	0.081	0.014	0.014	ND	0.078	1.02	1.61	0.57	ND	0.034	0.06	0.088
990814-1M2T8	0.18-0.32	3.52	0.011	1.724	0.002	ND	ND	1.11	1.01	ND	ND	ND	0.034	0.037
990814-1M2T9	0.10-0.18	2.64	0.021	0.002	ND	ND	ND	0.27	0.15	6.6	0.005	ND	0.033	0.063
990814-1M2TA	<0.10	2.93	5.505	ND	ND	ND	ND	ND	1.02	47.25	ND	ND	ND	0.03
	SUM	33.38	6.166	1.795	0.018	0	0.183	3.81	4.26	55.03	0.005	0.039	0.486	0.865

表 4.15 繢

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
雪山隧道第三中繼站														
990814-2M3T2	5.6-10	8.1	666.8	ND	9.2	ND	ND	0.91	45.88	12.29	4.44	0.051	0.25	43.96
990814-2M3T3	2.5-5.6	37.6	1655.5	15.6	31.6	ND	ND	2.47	122.85	46.43	12.02	0.114	1.37	137.65
990814-2M3T4	1.8-2.5	15.6	1135.7	4.9	23.3	ND	ND	2.1	110.44	37.66	7.96	0.072	0.59	103.26

990814-2M3T5	1.0-1.8	46.3	2931.5	25.7	69.9	18.2	23.8	5.25	292.74	104.28	22.31	0.219	1.49	274.99
990814-2M3T6	0.56-1.0	25.3	1049.8	19.4	26.6	1.5	ND	2.03	101.54	39.2	7.75	0.148	1.76	98.59
990814-2M3T7	0.32-0.56	13.2	207.5	ND	7.4	ND	ND	0.41	20.31	7.81	1.05	0.025	0.88	21.03
990814-2M3T8	0.18-0.32	8.8	107.9	3.4	7.3	ND	ND	0.38	12.13	7.4	0.21	0.145	0.67	12.08
990814-2M3T9	0.10-0.18	ND	21.3	2	2.6	ND	ND	0.09	1.79	2.23	ND	0.006	0.67	2.32
990814-2M3TA	<0.10	2.1	0.9	8.4	ND	ND	27.7	0.1	0.83	0.02	ND	ND	0.09	1.81
	SUM	157	7777.1	79.3	178	19.7	51.6	13.72	708.51	257.34	55.74	0.778	7.77	695.67
雪山隧道入口														
990814-2M2T2	5.6-10	39.4	29.6	49.6	20.5	ND	90.9	0.38	0.75	12.26	ND	0.016	0.57	1.09
990814-2M2T3	2.5-5.6	24.2	42.1	88.6	15.6	ND	ND	0.21	1.68	3.01	ND	0.003	0.48	1.36
990814-2M2T4	1.8-2.5	74.6	14.4	66.1	11.2	ND	ND	0.27	1.77	2.85	ND	0.02	1.91	4.3
990814-2M2T5	1.0-1.8	18	7.1	29.6	5.6	ND	ND	0.13	1.4	3.95	ND	0.002	0.3	1.08
990814-2M2T6	0.56-1.0	31.8	50.8	7.6	5.8	ND	13.2	0.29	2.95	3.97	0.36	0.074	0.95	2.66
990814-2M2T7	0.32-0.56	13.8	ND	9.4	ND	ND	ND	ND	ND	0.83	ND	0.026	0.27	0.62
990814-2M2T8	0.18-0.32	0.2	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	1.8	ND	0.056	1.16	0.19
990814-2M2T9	0.10-0.18	6.7	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	0.57	ND	0.008	1.21	ND	
990814-2M2TA	<0.10	51.7	11.2	24.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.155	4.11	0.02
	SUM	260.4	155.1	275.8	58.8	0	104.2	1.28	9.06	29.24	0.36	0.36	10.96	11.32
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga
		雪山隧道第三中繼站												
990814-2M3T2	5.6-10	7.52	1.709	0.057	0.121	4.135	5.955	ND	0.11	1.47	ND	0.295	ND	1.482
990814-2M3T3	2.5-5.6	20.96	5.927	0.191	0.316	10.289	17.09	0.39	0.35	6.74	0.004	0.124	0.039	4.054
990814-2M3T4	1.8-2.5	14.71	4.599	0.178	0.23	7.69	14.55	0.06	0.34	5.01	0.04	ND	0.02	3.534
990814-2M3T5	1.0-1.8	45.36	12.31	0.313	0.63	20.475	37.602	1.5	0.74	9.86	0.035	ND	0.094	9.593
990814-2M3T6	0.56-1.0	19.79	4.536	0.117	0.231	7.127	13.154	0.43	0.37	2.89	0.036	0.031	0.034	3.275

990814-2M3T7	0.32-0.56	7.05	1.36	0.043	0.067	1.844	2.83	ND	0.91	ND	0.008	ND	0.001	0.64
990814-2M3T8	0.18-0.32	6.57	1.003	0.052	0.047	1.201	1.458	ND	0.61	1.66	0.018	0.019	0.008	0.394
990814-2M3T9	0.10-0.18	2.51	0.259	0.008	0.004	0.146	0.348	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	0.032
990814-2M3TA	<0.10	11.35	0.143	0.015	0.005	0.391	0.226	ND	ND	ND	ND	0.071	ND	ND
	SUM	135.81	31.846	0.975	1.651	53.299	93.213	2.38	3.63	27.64	0.142	0.539	0.197	23.004
		雪山隧道入口												
990814-2M2T2	5.6-10	ND	0.03	0.003	0	0.04	0.182	ND	0.06	ND	ND	0.162	0.042	0.018
990814-2M2T3	2.5-5.6	1.42	0.024	0.009	0.006	0.129	0.162	ND	0.05	ND	0.005	0.003	0.035	0.024
990814-2M2T4	1.8-2.5	0.68	0.009	0.021	0.017	0.217	0.166	0.23	0.1	0.67	ND	ND	0.028	0.03
990814-2M2T5	1.0-1.8	0.36	0.008	0.008	0.011	0.275	0.104	ND	0.06	ND	ND	ND	0.014	0.015
990814-2M2T6	0.56-1.0	2.24	0.095	0.044	0.04	0.444	0.39	0.17	0.44	ND	0.009	ND	0.078	0.078
990814-2M2T7	0.32-0.56	1.78	0.213	0.032	0.011	0.221	0.048	ND	0.87	ND	ND	0.038	0.009	ND
990814-2M2T8	0.18-0.32	ND	0.014	0.015	0.028	0.237	0.095	0.42	0.7	0.01	0.022	0.125	0.003	ND
990814-2M2T9	0.10-0.18	0.13	ND	0.003	0.005	0.122	ND	ND	0.08	ND	ND	0.104	ND	ND
990814-2M2TA	<0.10	ND	0.621	ND	0.011	0.113	ND	ND	0.05	7.38	ND	ND	0.008	ND
	SUM	6.6	1.013	0.135	0.128	1.798	1.146	0.82	2.42	8.06	0.036	0.431	0.216	0.164

表 4.15 繼

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
鹿林山														
990929M3T2	5.6-10	6.1	4.4	4.4	1.6	4.4	2.3	0.02	0.17	0.54	0.12	ND	ND	0.13
990929M3T3	2.5-5.6	7.6	5.0	11.2	2.6	7.1	2.7	0.04	0.52	0.93	0.15	ND	ND	0.05
990929M3T4	1.8-2.5	3.7	2.9	3.7	1.1	2.3	0.2	0.02	0.05	0.32	0.12	ND	0.01	0.04
990929M3T5	1.0-1.8	6.4	5.8	7.0	1.8	6.2	5.5	0.04	0.13	0.93	0.25	ND	ND	0.12
990929M3T6	0.56-1.0	2.7	8.1	2.0	0.7	4.5	1.3	0.02	0.13	0.30	0.39	ND	0.08	0.16
990929M3T7	0.32-0.56	1.2	2.1	1.9	0.4	4.1	ND	0.01	0.05	0.23	0.48	ND	0.12	0.20
990929M3T8	0.18-0.32	1.0	1.0	2.1	0.4	2.1	ND	0.00	0.05	0.19	0.08	ND	0.06	0.09
990929M3T9	0.10-0.18	0.1	0.1	1.2	0.2	1.1	1.7	0.00	0.02	0.36	0.01	ND	ND	ND
990929M3TA	<0.10	1.2	0.1	0.1	0.2	ND	ND	0.00	0.04	0.02	0.00	ND	ND	ND
	SUM	30.0	29.5	33.6	9.0	31.9	11.8	0.15	1.18	3.82	1.60	ND	0.27	0.79
鹿林山														
991002M3T2	5.6-10	2.8	2.2	5.8	1.2	3.5	1.9	0.02	0.05	0.27	0.06	ND	0.01	0.07
991002M3T3	2.5-5.6	5.0	4.6	13.7	2.9	6.0	0.9	0.03	0.08	0.26	0.11	0.008	0.01	0.10
991002M3T4	1.8-2.5	2.4	2.1	6.2	1.1	2.4	ND	0.02	0.05	0.17	0.05	ND	ND	0.05
991002M3T5	1.0-1.8	0.6	1.2	3.6	0.4	2.3	ND	0.01	0.03	0.13	0.07	ND	0.14	38.86
991002M3T6	0.56-1.0	1.3	3.1	4.0	0.5	5.7	ND	0.01	0.08	0.17	0.27	ND	0.08	0.16
991002M3T7	0.32-0.56	0.6	2.3	4.2	0.1	4.4	ND	0.01	0.04	0.06	0.15	0.014	0.06	0.12
991002M3T8	0.18-0.32	0.3	1.2	3.2	0.3	2.3	ND	0.01	0.03	0.08	0.02	ND	0.06	0.13
991002M3T9	0.10-0.18	0.0	0.3	1.0	0.1	0.7	ND	0.00	0.01	0.09	ND	ND	0.08	ND
991002M3TA	<0.10	0.2	0.4	ND	0.1	0.0	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	0.00	0.01
	SUM	13.3	17.4	41.6	6.7	27.2	2.8	0.10	0.40	1.21	0.72	0.005	0.41	39.49
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga

		鹿林山													
990929M3T2	5.6-10	0.27	ND	0.006	ND	ND	0.001	ND	ND	0.014	0.028	0.072	ND	0.002	
990929M3T3	2.5-5.6	0.35	ND	ND	ND	ND	0.011	ND	ND	0.025	0.036	0.085	ND	0.002	
990929M3T4	1.8-2.5	0.24	ND	ND	ND	0.097	ND	ND	ND	0.014	0.019	0.168	ND	0.001	
990929M3T5	1.0-1.8	1.55	0.012	0.013	0.007	ND	0.061	0.010	0.001	0.305	0.104	0.134	0.002	0.003	
990929M3T6	0.56-1.0	1.49	0.016	0.003	0.010	0.024	0.108	0.019	0.002	0.379	0.207	0.146	0.014	0.000	
990929M3T7	0.32-0.56	1.23	0.019	0.001	0.009	0.244	0.094	0.016	0.001	0.303	0.228	0.234	0.010	0.000	
990929M3T8	0.18-0.32	0.49	0.019	ND	0.004	0.032	0.026	ND	0.000	0.110	0.081	0.067	ND	0.000	
990929M3T9	0.10-0.18	0.19	ND	ND	ND	0.484	ND	ND	ND	0.008	0.025	ND	ND	0.000	
990929M3TA	<0.10	0.06	ND	ND	ND	ND	0.004	ND	ND	ND	0.003	0.031	ND	ND	0.000
	SUM	5.88	0.051	0.018	0.026	0.756	0.284	0.045	0.004	1.121	0.714	0.963	0.026	0.008	
		鹿林山													
991002M3T2	5.6-10	0.34	ND	ND	ND	0.017	ND	ND	ND	0.008	0.026	0.077	ND	0.001	
991002M3T3	2.5-5.6	0.72	0.010	ND	0.001	0.034	0.007	ND	ND	0.052	0.040	0.122	ND	0.001	
991002M3T4	1.8-2.5	0.59	0.006	ND	ND	0.177	0.002	ND	ND	0.033	0.017	0.078	ND	0.001	
991002M3T5	1.0-1.8	1.83	0.002	0.014	0.099	0.270	3.159	0.043	ND	3.715	0.093	0.098	ND	0.000	
991002M3T6	0.56-1.0	3.78	0.008	0.002	0.011	ND	0.098	0.023	0.001	0.400	0.167	ND	0.011	0.000	
991002M3T7	0.32-0.56	2.24	0.010	ND	0.008	ND	0.059	0.013	0.001	0.224	0.180	0.069	0.006	0.000	
991002M3T8	0.18-0.32	0.60	0.000	ND	0.001	0.127	0.009	ND	ND	0.062	0.052	0.056	ND	0.000	
991002M3T9	0.10-0.18	0.39	ND	0.007	ND	0.021	ND	ND	ND	0.015	0.007	0.053	ND	0.000	
991002M3TA	<0.10	ND	ND	0.006	ND	0.034	ND	ND	ND	0.001	0.097	ND	ND		
	SUM	10.50	0.029	0.014	0.116	0.610	3.270	0.079	0.002	4.483	0.583	0.531	0.017	0.003	

表 4.15 繼

Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
鹿林山														
991105M3T2	5.6-10	1.2	ND	3.3	0.1	1.5	ND	0.00	ND	0.08	ND	ND	0.02	0.28
991105M3T3	2.5-5.6	4.2	0.4	3.8	0.6	2.4	ND	0.01	0.04	0.16	0.03	ND	0.03	0.07
991105M3T4	1.8-2.5	1.6	ND	3.5	0.3	1.1	ND	0.01	0.12	0.15	0.01	ND	0.03	0.07
991105M3T5	1.0-1.8	3.0	0.5	2.7	0.4	0.5	ND	0.01	0.03	0.13	0.02	ND	0.06	0.12
991105M3T6	0.56-1.0	1.5	0.2	2.1	0.3	0.5	ND	0.01	0.04	0.14	0.02	ND	0.01	0.07
991105M3T7	0.32-0.56	1.4	0.1	1.6	0.1	0.2	ND	0.00	ND	0.11	0.02	ND	0.03	0.13
991105M3T8	0.18-0.32	1.5	ND	1.8	0.3	ND	ND	0.01	0.04	0.08	ND	ND	0.01	0.04
991105M3T9	0.10-0.18	1.1	ND	2.0	0.5	ND	ND	0.01	0.02	0.08	ND	ND	ND	0.06
991105M3TA	<0.10	1.6	ND	1.5	0.1	ND	ND	0.02	0.00	0.14	ND	ND	ND	0.01
	SUM	17.2	0.2	22.3	2.8	5.6	ND	0.07	0.21	1.06	0.02	ND	0.18	0.86
鹿林山														
991108M3T2	5.6-10	16.9	9.4	6.9	4.0	5.9	8.2	0.06	0.11	1.00	0.19	0.002	0.10	0.07
991108M3T3	2.5-5.6	30.6	17.0	13.4	8.4	11.0	19.6	0.15	0.24	1.62	0.40	0.005	0.04	0.12
991108M3T4	1.8-2.5	12.9	7.2	4.9	3.2	3.7	4.2	0.06	0.11	0.70	0.16	0.000	0.02	0.04
991108M3T5	1.0-1.8	13.9	9.5	6.5	3.1	8.1	3.6	0.06	0.14	1.01	0.46	0.004	0.33	0.11
991108M3T6	0.56-1.0	12.0	8.3	6.2	3.3	12.1	4.3	0.06	0.16	0.80	0.45	0.002	0.05	0.17
991108M3T7	0.32-0.56	4.5	3.4	3.6	1.2	8.6	ND	0.02	0.08	0.34	0.21	ND	0.05	0.12
991108M3T8	0.18-0.32	3.8	1.9	3.0	1.0	4.9	ND	0.02	0.05	0.25	0.10	ND	0.04	0.09
991108M3T9	0.10-0.18	2.3	1.0	3.9	0.6	2.6	ND	0.01	0.11	0.32	0.07	ND	0.09	0.06
991108M3TA	<0.10	4.6	2.0	2.7	0.9	1.3	ND	0.02	0.08	0.24	0.04	ND	0.01	0.44
	SUM	101.7	59.7	51.2	25.6	58.2	38.2	0.46	1.10	6.28	2.10	0.008	0.73	1.21
Sample ID	Cut size ( $\mu\text{m}$ )	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	V	Cr	As	Se	Rb	Ga

		鹿林山														
991105M3T2	5.6-10	0.14	0.010	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.004	ND	0.000	
991105M3T3	2.5-5.6	0.13	0.000	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.018	0.002	0.002	ND	0.000		
991105M3T4	1.8-2.5	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.023	0.002	ND	ND	0.000		
991105M3T5	1.0-1.8	0.81	0.005	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	0.031	0.014	0.124	ND	0.000		
991105M3T6	0.56-1.0	0.55	0.001	ND	0.001	ND	0.004	ND	ND	0.036	0.007	0.001	ND	0.000		
991105M3T7	0.32-0.56	0.35	0.002	0.001	0.001	ND	0.006	ND	ND	0.033	0.010	0.006	ND	ND		
991105M3T8	0.18-0.32	0.65	ND	0.002	0.001	ND	ND	ND	ND	0.015	0.004	ND	ND	ND		
991105M3T9	0.10-0.18	0.44	ND	0.011	ND	ND	ND	ND	ND	0.011	ND	0.001	ND	0.000		
991105M3TA	<0.10	0.04	ND	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	0.009	ND	ND	ND	0.000		
	SUM	3.37	0.016	0.014	0.003	ND	0.010	ND	ND	0.167	0.032	0.105	ND	0.001		
		鹿林山														
991108M3T2	5.6-10	0.20	0.002	ND	0.001	ND	0.007	ND	ND	0.038	0.023	0.073	ND	0.003		
991108M3T3	2.5-5.6	0.70	0.002	ND	0.005	ND	0.004	0.003	0.001	0.131	0.049	0.053	0.009	0.008		
991108M3T4	1.8-2.5	0.46	0.001	ND	0.002	ND	ND	ND	0.000	0.071	0.019	0.013	0.002	0.003		
991108M3T5	1.0-1.8	1.67	0.008	ND	0.026	ND	0.045	0.026	0.004	0.640	0.042	0.070	0.065	0.003		
991108M3T6	0.56-1.0	2.23	0.012	0.002	0.042	ND	0.080	0.046	0.010	1.277	0.070	0.042	0.132	0.003		
991108M3T7	0.32-0.56	1.33	0.011	0.001	0.032	ND	0.043	0.030	0.009	0.836	0.088	0.027	0.093	0.001		
991108M3T8	0.18-0.32	0.66	0.007	0.002	0.017	ND	0.015	0.013	0.005	0.437	0.046	0.007	0.049	0.001		
991108M3T9	0.10-0.18	0.60	0.004	ND	0.004	ND	ND	0.002	0.001	0.125	0.012	0.089	0.010	0.000		
991108M3TA	<0.10	0.58	0.002	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	0.064	0.012	0.007	ND	0.001		
	SUM	8.44	0.049	0.005	0.132	ND	0.177	0.110	0.031	3.619	0.360	0.380	0.356	0.022		

附錄七 QA/QC 規劃書及執行結果

行政院環境保護署  
99 年度專案計畫品保品管規劃書

計畫名稱：「環境中奈米物質量測、特性分析及即時毒性測試  
平台技術開發」研究案

執行期間： 中華民國 99 年 4 月 ~99 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 99 年 12 月

## 1. 計畫內容

### 1.1 目標說明及計畫源起

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

本研究將進行粉體工廠、車輛移動源及森林自然排放奈米微粒的現場採樣及其粒徑分佈及濃度的即時量測，採樣擬用 MOUDI (Model 110, MSP Corporation, Minneapolis, MN) 及 Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)，即時監測則是使用 SMPS (Model 3034, TSI Incorporated, St. Paul, MN)，利用量測結果相關公式(Sioutas et al., 1999)，可得到不同來源的奈米微粒的密度，此外收集在濾紙上的微粒再進一步做碳、金屬及離子成分分析。

本研究能得到粉體工廠、車輛移動源及森林自然排放較準確的奈米微粒濃度及化學成分，並建立可達國際水準之採樣及分析技術。

### 1.2 所得數據之用途

數據可供環保署及政府相關部門如勞研所及衛生署使用，作為相關政策的參考。此外本研究的結果亦將投稿國際期刊。

### 1.3 預定開始及完成日期

本研究於 99 年 4 月開始執行，99 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。

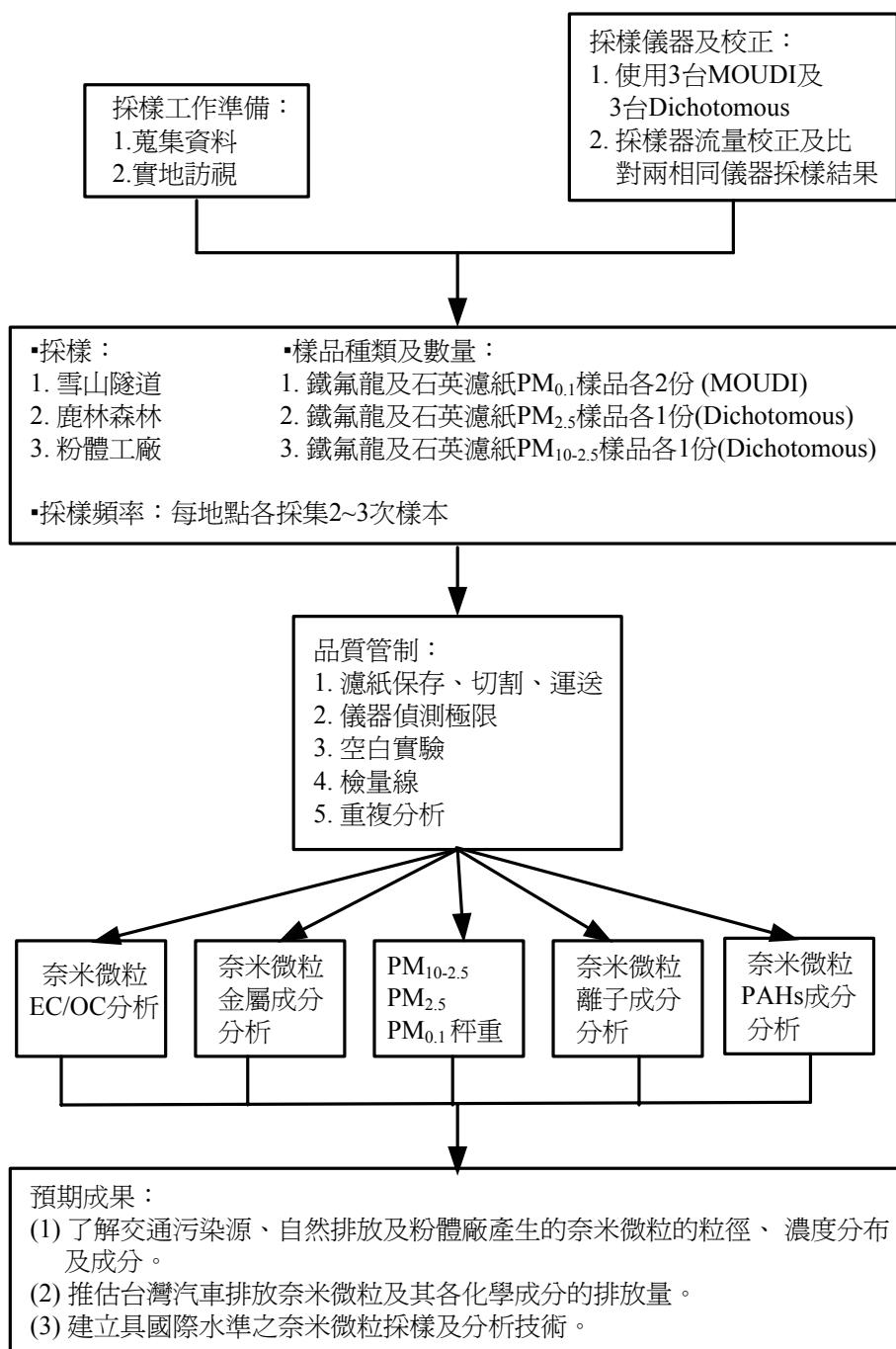


圖 1-1 計畫工作流程圖。

2. 計畫執行之組織及職責

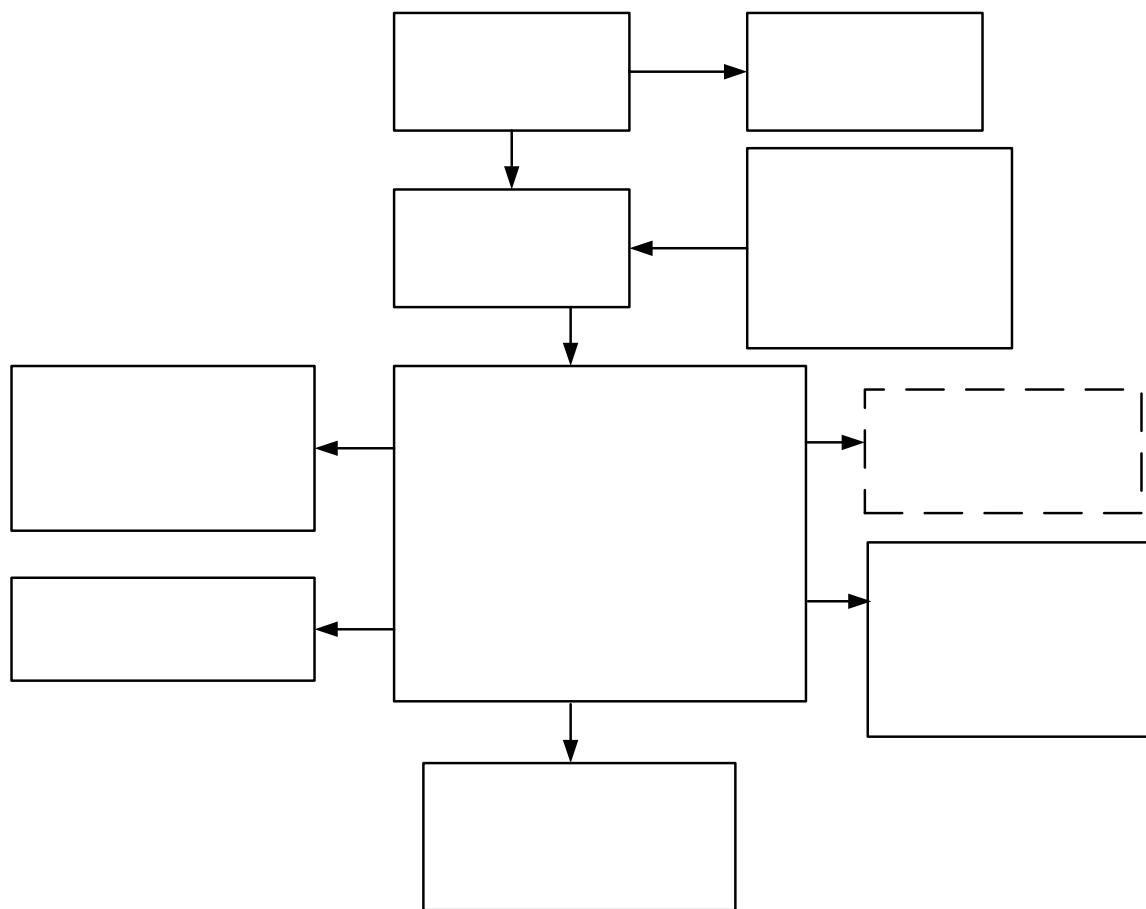


圖 2-1 計畫執行之組織及職責。

### 3. 數據品保目標

實驗室 QA/QC 制度的建立，基本上是協助分析人員與管理人員如何判定分析結果的準確性。在實驗室中或採樣現場，要從儀器設備要得到一個數據相當容易，但若要判斷結果之正確性，就需要嚴密的 QA/QC 管理制度。

#### 3.1 精確度(Precision)

良好的制度，對分析方法應有合理的流程，對數據有合理的追蹤、查核。某一樣品經重複分析多次，其分析值間的符合度，可以下列式子來表示相對百分偏差 R (Relative Percent Difference)，認定其精密度。

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

$x_1, x_2$  為量測值。

除了另有規定外，通常十個樣品，至少應有一個樣品執行重複分析。並且求出

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R})^2}{n-1}}$$

經過多次重複分析之後，需做出管制圖。

#### 4. 取樣程序

本研究選擇雪山隧道、溪頭大實驗林森林及粉體工廠，進行車輛污染源、自然源及人造奈米等產生之奈米微粒( $< 100 \text{ nm}$ ,  $\text{PM}_{0.1}$ )的量測及採樣，分析項目包括微粒的粒徑分佈、數目與重量濃度及成分。此外我們亦將量測 $\text{PM}_{2.5}$ 及 $\text{PM}_{10}$ ，以求取各排放源較完整的濃度分布，並獲取更多的相關數據。

##### 4.1 採樣儀器

$\text{PM}_{0.1}$ 是使用MOUDI Model 110 3台來進行採樣(MSP Corp., MN, USA);  $\text{PM}_{10-2.5}$ (= $\text{PM}_{10}$ - $\text{PM}_{2.5}$ )及 $\text{PM}_{2.5}$ 則是利用3台雙通道虛擬採樣器Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)。

###### 4.1.1 MOUDI

圖4-1為MOUDI的實際照片及內部構造的示意圖。MOUDI是一台串聯式的多階慣性衝擊器(Model 110有10個衝擊器)，其將微粒分徑的原理是利用不同粒徑微粒隨氣流加速後有不同的慣性力，大的微粒因慣性力大，所以會直接衝擊在較上層的衝擊板上，小微粒則會隨著氣流轉向而進到下一階衝擊器。為了能收集較小顆的微粒，必須逐漸將氣流加速，提高小微粒的慣性力，讓小微粒能衝擊到收集板上，所以MOUDI採樣器中各階衝擊器的氣流速度隨著階數增加而提高，上層衝擊器噴嘴的數目較少，孔徑也較大。在設計流量30 L/min的操作條件下，Model 110 (10階)(MOUDI 1)可將懸浮微粒分徑為18、10、5.6、2.5、1.8、1.0、0.56、0.32、0.18、0.10、0.056及 $< 0.056 \mu\text{m}$  (after filter)等10個粒徑區間。

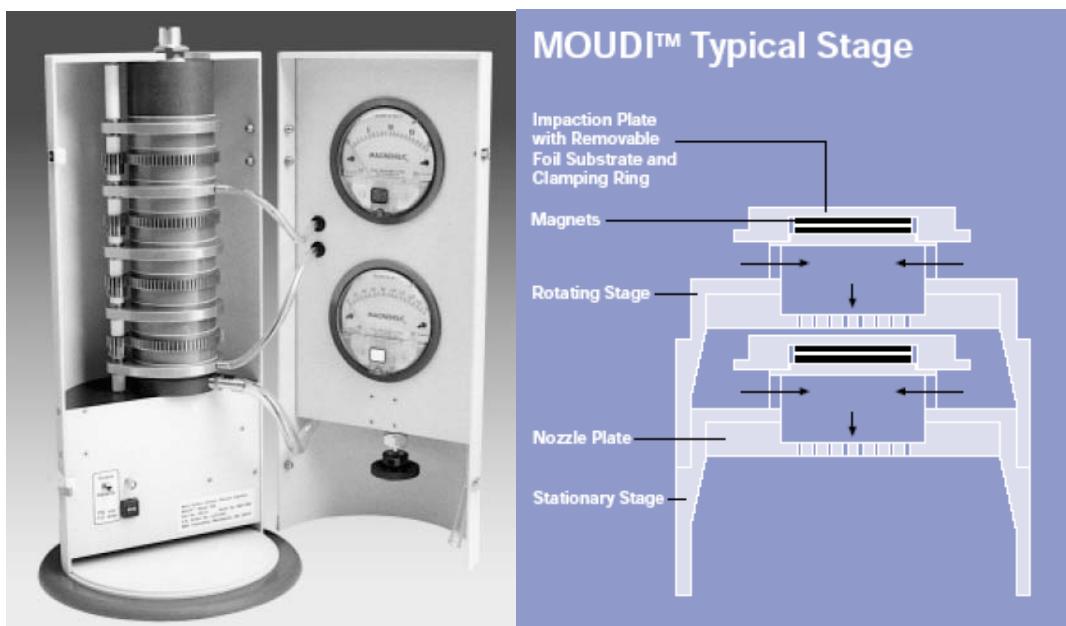


圖 4-1 MOUDI的實際照片及內部構造的示意圖(MSP website, [http://www.mspcorp.com/air\\_sample.htm](http://www.mspcorp.com/air_sample.htm))。

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  $OC=MQ\text{-}QBQ$  ( $MQ$ : 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  $OC=MQ\text{-}QBQ\text{-}0.68$  (Subramanian et al., 2004)。3 台 Dichots 的濾紙配置方式與 MOUDIs 相同，一台使用鐵氟龍濾紙，另兩台使用石英濾紙。所有鐵氟龍濾紙的樣本做秤重，石英濾紙不做秤重。

### 操作

1. 將噴灑過矽油並經烘烤、調理及秤重過的鋁箔濾紙平放在衝擊板上，然後用蓋環夾緊。
2. 在齒輪及 O-ring 塗上一層凡士林(每隔一段時間，約 2 星期)。
3. 測漏試驗(步驟如下節說明)。
4. 量測溫度及壓力，利用以下公式找出對應校正時的流量( $Q_c$ )，將  $Q_c$  帶入校正曲線(參考第 8 章—校正程序及頻率)算出需調整的壓差值，此時採樣的真實體積流率即為 30 L/min。
5. 啟動抽氣馬達，調整壓力表至真實採樣流量為 30 L/min 時之壓力，同時記錄採樣開始之時間、地點、及其他相關資訊於「MOUDI 現場採樣記錄表」(表 6-1)。
6. 採樣期間每隔 30 分鐘需記錄壓差表的讀值於「MOUDI 壓差記錄表」(表 6-2)以觀測採樣流量是否穩定及噴嘴是否有塞住的情形。
7. 採樣後將抽氣馬達關閉，同時記錄採樣結束之時間，將 MOUDI 帶回實驗室，小心取下濾紙並置入調理箱中，進行至少一天之調理工作，待溫溼度回復到濾紙採樣前的狀況，稱濾紙之末重，計算採樣結果，計算過程須遵照表 6-1 中的方法。

### 測漏

1. 將各階衝擊板置入採樣器中。
2. 在 MOUDI 入口接上真空計(或壓力計)及針閥，真空計在針閥與入口之間，並開啟馬達讓衝擊器旋轉。

3. 打開真空幫浦並關閉針閥，當真空計讀值大於  $80 \pm 5$  kPa (壓力計則小於  $20 \pm 5$  kPa)，關閉幫浦。
4. 觀察並記錄真空計讀值的變化，當洩漏率小於  $25$  Pa/s 則表示通過測漏。

### 清潔

MOUDI 的第 7 及 8 兩階( $0.32$  及  $0.18\text{ }\mu\text{m}$ )的噴嘴容易被微粒塞住，所以當流量還是  $30\text{ L/min}$ ，但壓損有明顯變大時，即表示噴嘴有塞住。不可將 MOUDI 的任何一部份放入超音波震盪器中清洗(會損壞噴嘴)，正確的方式為先將要清洗的部份浸入加少許洗潔精的清水中或其它清潔用的溶劑如酒精，一段時間後(約  $24$  小時或更久)，用蒸餾水或酒精漂洗。取下噴嘴時要相當小心，因為很容易損壞噴嘴。

#### 4.1.2 Dichot

圖 4-2 為雙通道  $\text{PM}_{10-2.5}$  (Coarse particle) 及  $\text{PM}_{2.5}$  (Fine particle) 虛擬採樣器 Dichotomous (Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA) 的實體照片及構造示意圖。微粒進入 Dichotomous 上方的環形入口後，會先經過一  $\text{PM}_{10}$  的衝擊器去除  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上的微粒，小於  $10\text{ }\mu\text{m}$  的微粒會通過加速噴嘴而進入虛擬衝擊器中(Virtual Impactor)，微粒因慣性力大小的不同會被分成兩股，較大顆的微粒(coarse particle,  $10\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$ )會直接進入噴嘴下方，吸取流量較小( $1.67\text{ L/min}$ )的通道而被收集在濾紙上；較小的微粒(fine particle,  $< 2.5\text{ }\mu\text{m}$ )則跟隨氣流轉向，進入吸取流量較大( $15\text{ L/min}$ )的通道而被收集在另一片濾紙上。

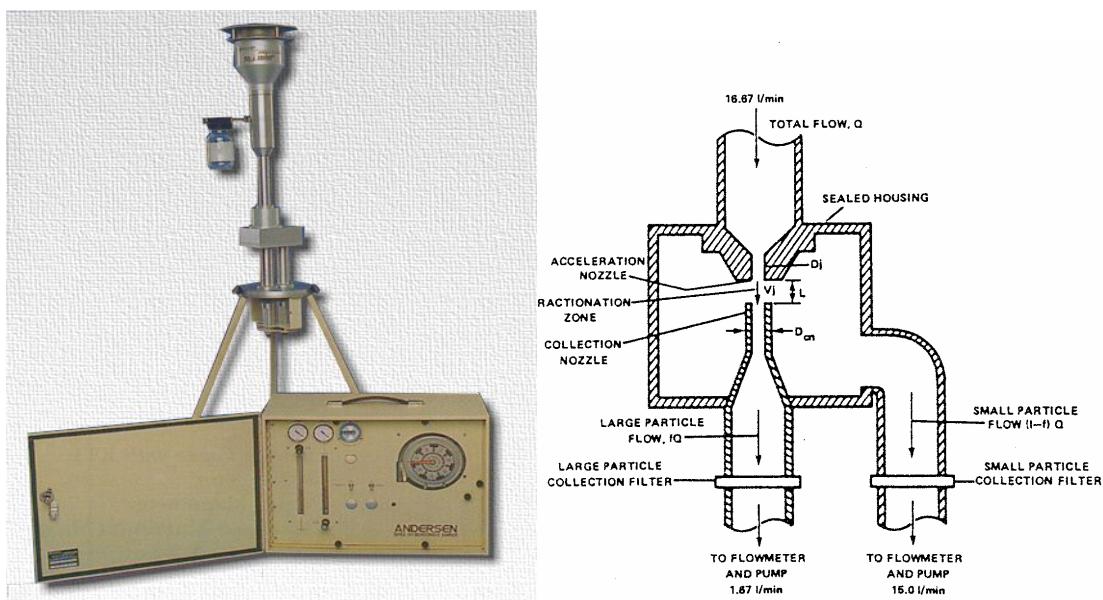


圖 4-2 雙通道  $\text{PM}_{10-2.5}$  及  $\text{PM}_{2.5}$  虛擬採樣器(Dichotomous, Andersen SA-241)實體照片及構造示意圖 (<http://www.pacwill.ca/dichot.htm>)。

### 操作

1. 先確認乾淨、待置入採樣器的濾紙並無破損，如有破損必須更換好的濾紙。
2. 用鑷子將濾紙置入濾紙匣中，之後將濾紙匣放在有保護作用的有蓋小盒子，且小盒子上需註明包括：採 PM<sub>2.5</sub> 或 PM<sub>10-2.5</sub> 、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<sub>2.5</sub> 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<sub>10-2.5</sub> 濾紙匣。嚴禁嘗試同時將 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10-2.5</sub> 托盤同時旋入上方管件，因為此動作常常造成濾紙移位或破損。
5. 在濾紙拖盤上各有一個 O-ring，可以讓採樣器不會從此處漏氣，所以一定要檢查 O-ring 是否還在且無損壞。
6. 打開控制盤蓋，將機械式或電子式的時間記錄器打開“ON”。
7. 打開真空幫浦，熱機約 5 分鐘，同時記錄採樣時相關資料包括：採樣地點、採樣日期、濾紙編號、採樣器型式與序號、現場情況及採樣前後的濾紙壓差等於「Dichot 現場採樣記錄表」(表 6-3)。
8. 根據溫度、壓力及流量校正曲線(參考第 8 章一校正程序及頻率)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 μm 孔隙(pore size)的濾紙時，總壓損值應約為 1 到 2 inch-Hg；粗流量壓損值應接近零。
10. 設定預計採樣的時間。
11. 採樣期間，每隔約 30 分鐘需記錄大氣溫溼度及浮子的刻度於「Dichot 浮子及溫溼度逐時變動記錄表」(表 6-4)，並觀察是否有流量不正確的情形發生。
12. 採樣後將抽氣馬達關閉，同時記錄採樣結束之時間，將 Dichot 帶回實驗室，小心取下濾紙並置入調理箱中，進行至少一天之調理工作，待溫溼度回復到濾紙採樣前的狀況，稱濾紙之末重，計算採樣結果，計算過程須遵照表 6-4 中的方法。

### 測漏

1. 置入乾淨的濾紙於採樣器兩濾紙托盤並向上鎖緊。
2. 取下採樣器入口部分(環形入口及用來篩除 10 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. PM<sub>10</sub> Inlet 需塗佈 grease。
3. 各部分接縫及 O-ring 需塗以油脂，避免漏氣發生。
4. 濾紙托盤需仔細擦拭乾淨，避免污染濾紙樣本。

#### 4.3 濾紙之 QA/QC 管制

檢查每張新的採樣濾紙是否為正確之型式與大小？是否有小破洞及微粒？及其他不良處，不合格之濾紙應丟棄不用。每一張濾紙都應有其獨特之編號以及濾紙資訊。一般濾紙的編號無法未直接標示在濾紙上面，可將濾紙置於保存容器中(例如直徑約 50mm 的壓克力小盒子)，將編號寫在貼紙上並貼於盒子底部。本研究採樣時共使用 MOUDI 及 Dichot 兩種儀器各兩台，用到的濾紙有四種，包括：鐵氟龍(Zefluor P5PJ037-047 or Teflo R2PL037-047, Pall Corp., USA)、石英(Tissuquartz 2500QAT-UP, Pall Corp., New York, USA)及鋁箔濾紙，其中鋁箔濾紙僅用於 MOUDI 中防止微粒彈跳(塗敷矽油)及秤重。編號的方式與採樣時間、何種採樣器及其編號、濾紙材質等，說明如圖 4-3 所示。

使用 Dichot 採樣時，我們在濾紙編號最後一碼分別用 C 和 F 來辨識粗微粒(PM<sub>10-2.5</sub>)和細微粒(PM<sub>2.5</sub>)的濾紙。此外鐵氟龍及石英實驗室(Lab)空白及現場(Field)空白濾紙也都各有兩片，作為查核之用。

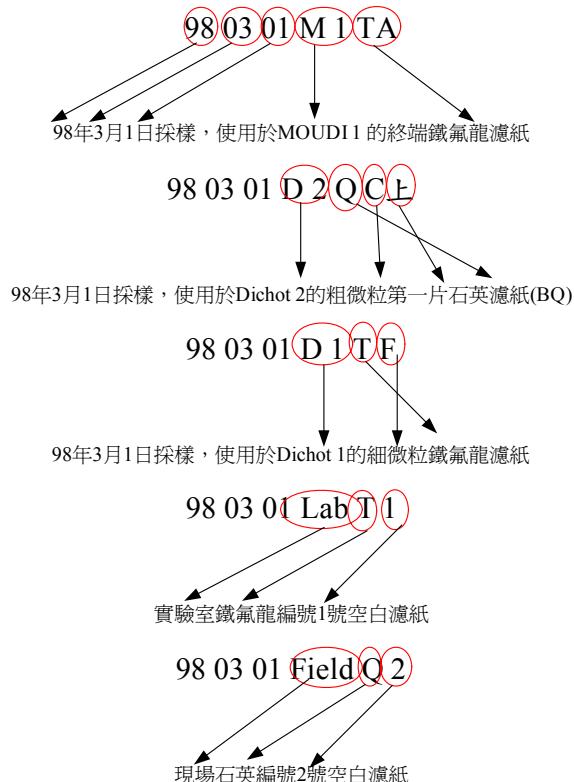


圖 4-3 本研究濾紙編號的方式。

#### 4.3.1 鐵氟龍濾紙

##### 1. 調理

濾紙置入及從恆溫、恆溼箱取出均需填寫「濾紙使用管制表」（表4-5），採樣前與採樣後的所有濾紙樣本，秤重前必須進行如下的調理：

- (1)平均溫度： $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- (2)溫度控制：24小時內溫度變化在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- (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 $\pm 5\%$ 內。
- (5)調理時間：不少於 24 小時。

##### 2. 秤重程序

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

#### 4.3.2 石英濾紙

石英濾紙因要做碳分析，所以須先放入烤箱經高溫  $900^{\circ}\text{C}$  烘烤 3 小時，以除去濾紙表面可能殘留的有機物質。石英濾紙不做秤重，但因要做碳分析，所以保存及運送要特別注意。從採樣器取出後如無法馬上進行分析時，需將樣品放入-18 $^{\circ}\text{C}$  冰箱冷藏。

#### 4.3.1 鋁箔濾紙

鋁箔濾紙調理與秤重程序與鐵氟龍濾紙類似，惟鋁箔濾紙有經噴灑矽油的動作。以下為矽油噴灑的步驟：

1. 先清洗用來放置鋁箔的壓克力板，並用空氣噴槍吹乾。
2. 將壓克力板(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)。

#### 4.4 濾紙保存切割及運送

##### 4.4.1 濾紙保存

採樣結束後馬上將濾紙從採樣器中取出，並裝於壓克力濾紙盒內，於當日送回實驗室秤重，以避免濾紙放置過久被污染。測量結果填寫於濾紙監管記錄表(表 4-8)並移交分析人員(中央研究院環境變遷中心周崇光博士及許世傑博士)，並於二星期內分析完成，以避免濾紙上物質起變化。採樣後樣品是否於運送途中受到污染。避免強力搖動濾紙存放之壓克力盒或倒置壓克力盒而導致誤差。

##### 4.4.2 濾紙切割及運送

本研究中的其中一台 MOUDI 的石英濾紙整片轉交給中央研究院周崇光博士實驗室進行碳成分分析；另一台的石英濾紙給中央研究院龍世俊博士實驗室進行有機成分分析。鋁箔濾紙也不需切割，僅做重量量測，但鐵氟龍濾紙則需進行裁切，以利後續的微粒成分分析。切割的方式為：1/2 紙給中央研究院環境變遷中心許世傑博士實驗室進行金屬成分分析；1/2 由本研究室做離子成分分析。切割前須先完成秤重，秤重過程需全程用鑷子小心操作，慎防微粒掉落，影響結果及後續分析。

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

表 4-1 MOUDI 採樣現場記錄表。

MOUDI 現場記錄表												
地點				上表壓差		下表壓差						
編號		MOUDI _____		開始_____cmH <sub>2</sub> O		開始_____inH <sub>2</sub> O						
濾紙(ID)				結束_____cmH <sub>2</sub> O		結束_____inH <sub>2</sub> O						
				平均_____cmH <sub>2</sub> O		平均_____inH <sub>2</sub> O						
日期/時間		開始		採樣時間Δt				小時				
		結束								分鐘		
環境壓力		mmHg		氣溫				°C				
總壓差表設定： $Q_c = Q_{desire(30\text{ L/min})} \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \left( \frac{P_a}{P_c} \right)$ ， 校正公式：_____，下表壓差值=_____inH <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> , $V_{std} = Q_{std} \times \Delta t$ 採樣前濾紙重： $W_{i0}$ =_____, $W_{i1}$ =_____, $W_{i2}$ =_____, $W_{i3}$ =_____, $W_{i4}$ =_____, $W_{i5}$ =_____, $W_{i6}$ =_____, $W_{i7}$ =_____, $W_{i8}$ =_____, $W_{i9}$ =_____, $W_{i10}$ =_____, $W_{iAF}$ =_____mg 採樣後濾紙重： $W_{f0}$ =_____, $W_{f1}$ =_____, $W_{f2}$ =_____, $W_{f3}$ =_____, $W_{f4}$ =_____, $W_{f5}$ =_____, $W_{f6}$ =_____, $W_{f7}$ =_____, $W_{f8}$ =_____, $W_{f9}$ =_____, $W_{f10}$ =_____, $W_{fAF}$ =_____mg PM淨重 $W_n = W_f - W_i$ $W_{n0}$ =_____, $W_{n1}$ =_____, $W_{n2}$ =_____, $W_{n3}$ =_____, $W_{n4}$ =_____, $W_{n5}$ =_____, $W_{n6}$ =_____, $W_{n7}$ =_____, $W_{n8}$ =_____, $W_{n9}$ =_____, $W_{n10}$ =_____, $W_{nAF}$ =_____mg												
各階濃度 ( $C_0-C_{AF}$ )= $W_n \times 10^3 / V_{std}$ μg/m <sup>3</sup> 環保署測站PM <sub>10</sub> _____, PM <sub>2.5</sub> _____ $C_0$ =_____, $C_1$ =_____, $C_2$ =_____, $C_3$ =_____, $C_4$ =_____, $C_5$ =_____, $C_6$ =_____, $C_7$ =_____, $C_8$ =_____, $C_9$ =_____, $C_{10}$ =_____, $C_{AF}$ =_____, PM <sub>2.5</sub> =_____, PM <sub>10</sub> =_____												
階	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	After
Cut (μm)	18	10	5.6	2.5	1.8	1.0	0.56	0.32	0.18	0.1	0.056	<0.056
濾紙編號												
備註：												
操作者：						審核者：						

表 4-2 MOUDI 壓差記錄表。

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	$m= \underline{\hspace{2cm}}$ , $b= \underline{\hspace{2cm}}$ , $TFR= \underline{\hspace{2cm}}$ L/min
PM <sub>10-2.5</sub> 濾紙(ID)		總流量校正	$m= \underline{\hspace{2cm}}$ , $b= \underline{\hspace{2cm}}$ , $CFR= \underline{\hspace{2cm}}$ L/min
PM <sub>2.5</sub> 濾紙(ID)		真空計讀值	總流量初始=_____, 總流量結束=_____
開始時間(日時分)	/ /		粗流量初始=_____, 粗流量結束=_____
結束時間(日時分)	/ /	採樣時間 $\Delta t$	____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)_____			
$TQa,CQa=1/m\{[\text{平均(I)}]-b\}$			
總採樣體積 (TVa)= $TQa \times \Delta t = \underline{\hspace{2cm}}$ L/min 採樣細流量(Qa)=_____ L/min 粗流量採樣體積 (CVa)= $CQa \times \Delta t = \underline{\hspace{2cm}}$ L/min $FQa = TQa - CQa$			
數據計算			
標準採樣體積(Vstd)：總標準採樣體積(TVstd) _____ m <sup>3</sup> ; 總粗流量採樣體積(CVstd) _____ m <sup>3</sup> $TVstd,CVstd=(Va)(10^{-3}) \left[ \left( \frac{Pa}{Ta} \right) \left( \frac{298}{760} \right) \right]$ 總細流量採樣體積(FVstd) _____ m <sup>3</sup> $FVstd=TVstd-CVstd$			
Filter Weight :			
細微粒：總重(Wg) _____ mg		粗微粒：總重(Wg) _____ mg	
濾紙重(Wt) _____ mg		濾紙重(Wt) _____ mg	
淨重(Mc) _____ mg		淨重(Mc) _____ mg	
PM <sub>10</sub> Concentration _____ μg/m <sup>3</sup>		$\frac{(Mf + Mc)(10^3)}{TVstd}$	
PM <sub>2.5</sub> Concentration _____ μg/m <sup>3</sup>		$\frac{(Mf/0.9)(10^3)}{TVstd}$	
TSP: 總流量浮子設定點 CSP: 粗流量浮子設定點 備註：			
操作者：		審核者：	

表 4-4 Dichot 浮子及大氣溫溼度逐時變動記錄表。

表 4-5 濾紙使用管制表。

濾紙使用管制表						
濾紙(ID)	恆溼恆溫 箱編號	RH%	溫度 °C	放入日 期時間	取出日 期時間	操作者
備註：						
審核者：						

表 4-6 MOUDI 中使用濾紙秤重記錄表。

MOUDI 濾紙秤重記錄表										
日期時間(年/月/日/時) _____ 溫溼度 _____ °C, _____ %										
D <sub>p50</sub> (μm)	鋁箔濾紙 濾紙(ID)	次 採樣\	1	2	3	4	5	平均	σ	重量 差異
18		前								
		後								
10		前								
		後								
5.6		前								
		後								
2.5		前								
		後								
1.8		前								
		後								
1.0		前								
		後								
0.56		前								
		後								
0.32		前								
		後								
0.18		前								
		後								
0.1		前								
		後								
<0.1		前								
		後								
鐵氟龍濾紙										
Lab1		前								
		後								
Lab2		前								
		後								
Field1		前								
		後								
Field2		前								
		後								
操作者：_____ 審核者：_____ MOUDI編號：_____										

表 4-7 Dichot 中使用鐵氟龍濾紙秤重記錄表。

Dichot 中使用鐵氟龍濾紙秤重記錄表		日期時間(年/月/日/時) _____		溫溼度 _____ °C, _____ %					
濾紙(ID)	次 採樣	1	2	3	4	5	平均	σ	重量 差異
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								

表 4-8 濾紙監管記錄表。

濾紙監管記錄表						
濾紙編號(ID)	採樣地點	採樣日期 dd/mm/yy	採樣時間 hh:mm→hh:mm	採樣前重 (mg)	採樣後重 (mg)	微粒淨重 (mg)
繳樣品人：		日期/時間：		收樣品人：		日期/時間：
備註：						

表 4-9 鋁箔濾紙 Coating 前後秤重記錄表。

鋁箔濾紙Coating 前後秤重記錄表		日期時間(年/月/日/時) _____ 溫溼度 _____ °C, _____ %							
濾紙(ID)	次 coating	1	2	3	4	5	平均	σ	重量 差異
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								
	前								
	後								

#### 4.5 樣品管制

- (1) 現場採樣之地點環境條件(溫度、壓力等)及特殊狀況均需詳細記載，承裝濾紙容器需貼上標籤以免混淆。
- (2) 濾紙須保持面朝上，帶回實驗室處理，在運送過程避免震動或翻落，以免微粒脫落與飛散，造成誤差。
- (3) 濾紙空白
  1. 實驗室舊空白，須在實驗室調理箱放置長期驗證用的鐵氟龍濾紙，每次採樣前及後秤濾紙前，須先驗證其重量是否與最先秤得重量差在  $5 \mu\text{g}$  以內。
  2. 新的現場空白(Field blank)濾紙需和每一批採樣濾紙一起進行採樣前秤重，現場空白濾紙需被運送到採樣地點，裝進採樣器但不進行採樣，取出空白濾紙重新秤重作為現場空白，採樣後較採樣前之秤重值差超過  $5 \mu\text{g}$  時，表示過程中遭受污染，應予檢視排除。
  3. 新的實驗室空白(Laboratory blank)濾紙需和每一批採樣濾紙一起進行採樣前秤重，在現場採樣期間實驗室空白濾紙置於保存容器中放置實驗室裡，並進行重新秤重以作為實驗室空白，採樣後較採樣前之秤重值差  $5 \mu\text{g}$  時，表示過程中遭受污染，應予檢視排除。
- (4) 採樣器環境溫度、濾紙溫度與大氣壓力量測系統需要定期進行校正或校正的查證。
- (5) 採樣器維護採樣器應依照如採樣器製造商在採樣器的操作指導手冊所述般維護，並符合使用者建立之品質保證計畫。

## 5. 校正程序及頻率

### 5.1 分析天平校正

1. 每年至少要由廠商校正一次。
2. 每週以適當重量之標準砝碼校正一次，標準砝碼要涵蓋天平常用之範圍。
3. 天平每次使用前須熱機十分鐘以上，用完清潔秤重盤。

### 5.2 MOUDI流量校正與查證程序

1. 需先通過測漏試驗(4.1.1 節)。
2. 將 MOUDI 入口接上乾式流量計。
3. 記錄當時溫度及溼度。
4. 旋緊真空幫浦與 MOUDI 出口間的針閥。
5. 慢慢打開針閥，使下表的讀值為 10 inch-H<sub>2</sub>O，記錄對應的流量大小於「MOUDI 流量校正記錄表」(表 5-1)，同時也記錄上表壓差值。
6. 繼續調整針閥使下表值為 10、20、30、40、50 及 60，並記錄各點對應的流量，最大的對應流量需大於 30 L/min (約 35 L/min)。各點停留時間需約有 1 分鐘，使流量趨於穩定。
7. 重複步驟 5 及 6 的動作，不過此次壓差的調整是由大變小，依次為 60、50、40、30、20 及 10，記錄對應流量值。
8. 取兩次壓差表相同數值時的平均流量。
9. 利用線性迴歸，找出流量對應壓差的方程式，相關係數需大於 0.990。
10. 隨意選定一壓差值，利用迴歸的方程式算出對應的流量並與實際量測得的流量比較，兩者相差需在 3 % 以內。否則須重新做校正。

表 5-2 為 MOUDI 單點流量校正記錄表，單點校正是用來查驗校正曲線的正確性，若單點校正之壓差帶入校正曲線，所求得的流量與單點校正實際量得之流量差在 3 % 以上時，則需重新做多點校正以重建新的校正曲線，一般情況會選擇採樣時的流量 30 L/min 作為單點校正的查核點。採樣期間應每半小時觀察壓差表一次，確認壓差變動在採樣期間維持在± 2 % 以內。

### 校正計算

1. 量測採樣現地的溫度( $T_a$ )及壓力( $P_a$ )。
2. 由公式(5-1)計算對應校正曲線的流量( $Q_c$ )

$$Q_c = Q_{desire(30 \text{ L/min})} \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \left( \frac{P_a}{P_c} \right) \quad (5-1)$$

3. 將  $Q_c$  帶回校正時得到的迴歸公式，計算需調整的下表壓差值。
4. 利用針閥調整幫浦抽力使下表壓差值與計算值相同。
5. 此時真實採樣體積流率即為 30 L/min。

### 5.3 Dichot 流量校正與查證程序

#### 5.3.1 總流量校正(Total flow)

1. 將採樣要用的乾淨濾紙置於兩濾紙托盤並鎖入 Dichot。
2. 將 Dichot 的環形入口及 PM<sub>10</sub> 衝擊器從 Dichot 取下，並將接有一針閥的轉換器套入原本承接 PM<sub>10</sub> 衝擊器的垂直入口管。
3. 將 Dichot 的電源打開，讓儀器熱機 5 分鐘左右。
4. 將針閥慢慢關閉，進行測漏試驗(4.1.2)。
5. 通過測漏試驗後，將針閥移除並改接一泡沫流量計。Dichot 總流量校正的組裝如圖 5-1(a)所示。
6. 將粗流量的浮子調至約 60 % 的高度(大約為 1.67 L/min)。
7. 將總流量的浮子調至約 90 % 的高度，記錄泡沫流量計的流量於「Dichot 採樣器多點校正記錄表」(表 5-3)。
8. 記錄校正時間及地點、溫度、壓力、採樣器編號及浮子的刻度。
9. 重複步驟 7，將浮子高度調為 80 %、60 %、50 %、35 %、20 %，記錄泡沫流量計的讀值，流量需涵蓋 12-19 L/min。
10. 利用迴歸公式找出浮子刻度與實際流量的線性關係，將斜率 m 與截距 b 填入表 5-3 中。

#### 5.3.2 粗流量校正(Coarse flow)

1. Dichot 粗流量校正的組裝如圖 5-1(b)所示。將細流量管線從濾紙托盤移開，並使用帽蓋接頭將托盤封住，建議將細流量管子接上一過濾器，避免微粒跑入真空幫浦。
2. 將 Dichot 的電源打開，讓儀器熱機 5 分鐘左右。
3. 將總流量的浮子調至為 16.7 L/min 的高度(先前總流量校正得到的結果)。
4. 將粗流量的浮子調至約 90 % 的高度，記錄泡沫流量計的流量於表 6-3。
5. 重複 5.3.1 步驟 7，將浮子高度調為 80 %、60 %、50 %、35 %、20 %，記錄泡沫流量計的讀值，流量需涵蓋 1.4-1.9 L/min。
6. 利用迴歸公式找出浮子刻度與實際流量的線性關係，將斜率 m 與截距 b 填入表 5-3 中。

### 校正計算

1. 量測採樣現地的溫度( $T_a$ )及壓力( $P_a$ )。
2. 由公式(5-2)計算對應校正曲線的流量( $Q_c$ )

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

3. 將  $Q_c$  帶回校正時得到的迴歸公式(5-3)，計算需調整的浮子刻度 TSP(總流量浮子設定值)及 CSP(粗流量浮子設定值)。

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

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。

NO.	上表壓差 inH <sub>2</sub> O 第 1 次 第 2 次 平均	下表壓差 inH <sub>2</sub> O 第 1 次 第 2 次 平均	實際流量 L/min
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

日期 : \_\_\_\_\_ 上表校正曲線公式 : R= \_\_\_\_\_  
操作人員 : \_\_\_\_\_ 下表校正曲線公式 : R= \_\_\_\_\_  
溫度 : \_\_\_\_\_ °C 壓力 : \_\_\_\_\_ mmHg  
審核人員 : \_\_\_\_\_ 備註 : \_\_\_\_\_

流量校正圖

實際流量 (L/min)

壓差 (inch-H<sub>2</sub>O)

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		$m = \underline{\hspace{2cm}}$ , $b = \underline{\hspace{2cm}}$ ,	$m = \underline{\hspace{2cm}}$ , $b = \underline{\hspace{2cm}}$ ,		
編號		$r = \underline{\hspace{2cm}}$	$r = \underline{\hspace{2cm}}$		
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 : $m = \underline{\hspace{2cm}}$	$b = \underline{\hspace{2cm}}$	$r = \underline{\hspace{2cm}}$	粗流量 : $m = \underline{\hspace{2cm}}$	$b = \underline{\hspace{2cm}}$	$r = \underline{\hspace{2cm}}$
(TQc): $\underline{\hspace{2cm}}$	，總流量浮子設定值(TSP): $\underline{\hspace{2cm}}$		(CQc): $\underline{\hspace{2cm}}$	，粗流量浮子設定值(CSP): $\underline{\hspace{2cm}}$	
校正時的總流量(TQc)= $16.7 [(\text{Pa}/\text{Pc})(\text{Tc}/\text{Ta})]^{0.5}$ ; 粗流量(CQc)= $1.67 [(\text{Pa}/\text{Pc})(\text{Tc}/\text{Ta})]^{0.5}$					
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  $TQa=16.7 \text{ L/min}$ ,  $CQa=1.67 \text{ L/min}$ 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( $CQb$ )=

$$\% \text{ TDifference (TD)} = \frac{16.7 - TQb}{16.7} \times 100\% = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\% \text{ CDifference (CD)} = \frac{1.67 - CQb}{1.67} \times 100\% = \underline{\hspace{2cm}}$$

TD 和 CD 須同時在±7 % 以內才算合格

是否合格：是 否

操作人員：\_\_\_\_\_

審核者：\_\_\_\_\_

備註：

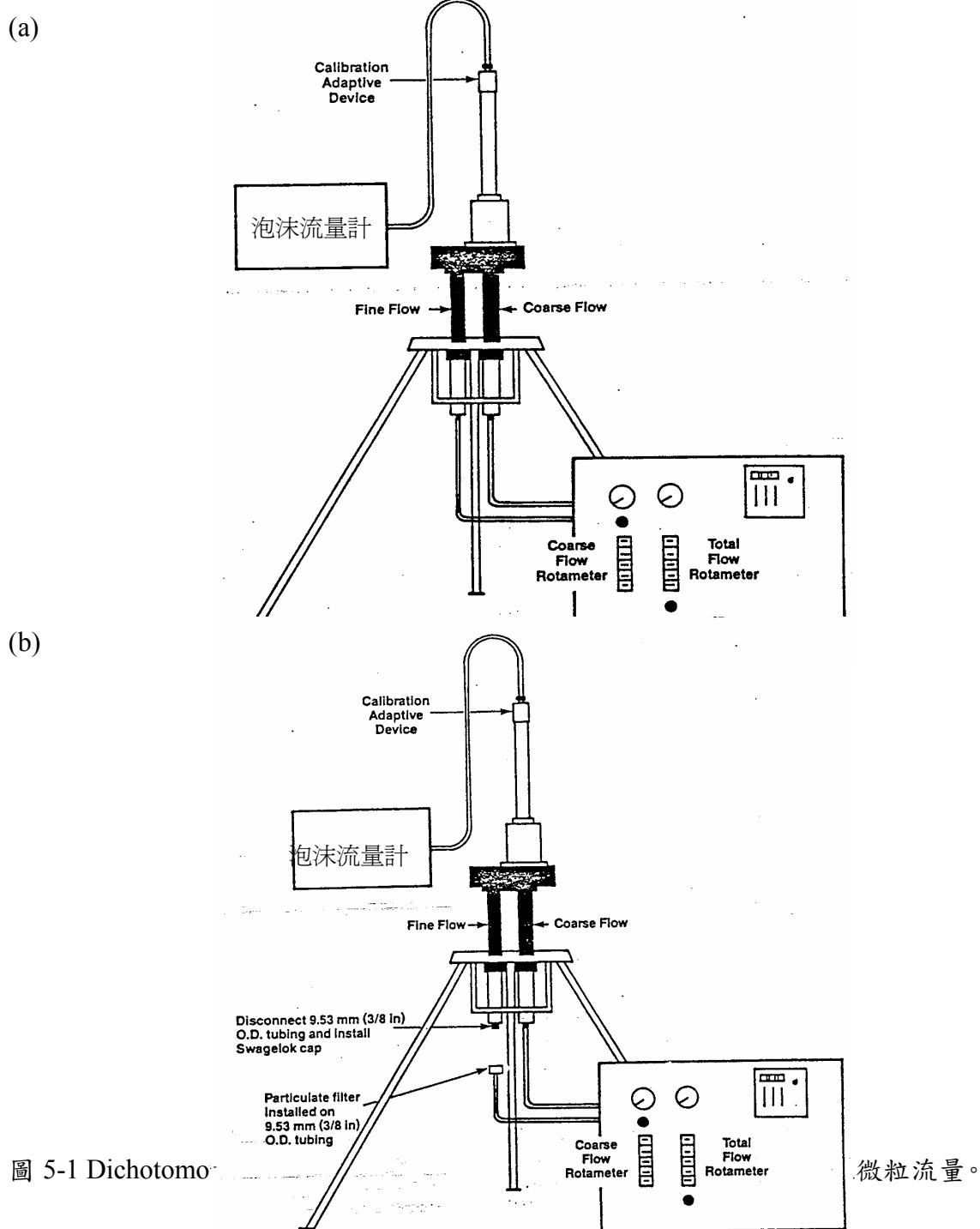


圖 5-1 Dichotomous

微粒流量。

## 6. 分析程序

### 6.1 金屬成分分析

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

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

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

表 6-1 ICP-MS 分析時使用參數。

Nebulizer Gas Flow Rate( L/min )	0.87
RF Power ( Watts )	1200
Lens Voltage ( Volts )	7.75
Analog Stage Voltage ( Volts )	-1900
Pulse Stage Voltage ( Volts )	800
Scanning Mode	Peak Hopping
Dwell Time ( ms )	100
Detector Mode	Dual ( Pulse & Analog )

### 6.2 金屬 QA/QC

- 所有品管數據應加以保存以利日後參考或查閱。

2. 儀器偵測極限(IDL)以  $\mu\text{g/L}$  為單位，至少每 3 個月重新製作 IDL 一次並保存紀錄。IDL 係連續分析 7 次試劑空白溶液，以其 3 倍之標準偏差值表示。
3. 本實驗亦以空白濾紙的分析值三倍標準偏差值計算了方法偵測極限 (MDL)，其中假設 MOUDI 的採樣體積量分別為 5 及 50 立方米的情況，並且比較了兩種不同廠牌的鐵氟龍濾膜結果，如表 3.3.1。
4. 分析過程中須監測內標準品信號強度之變化情形，當樣品中任何內標準元素之信號強度衰減至最初檢量線中內標準品信號強 30% 以下時，則可能發生基質效應，儀器之偵測極限會因基質干擾效應之發生而改變。當發生上述情形時，可依下列程序檢查導致內標準品信號衰減之原因：首先可利用分析檢量線空白溶液中之內標準信號，確認儀器之檢測效能 (Analytical performance) 是否有明顯地漂移現象，若檢量線空白溶液中之內標準信號強度亦出現明顯衰減現象，則需終止所有分析工作，待查明原因，並解決導致儀器分析效能改變因素後，始得重新建立檢量線，並分析導致基質效應之樣品；如導致內標準品信號衰減原因不是源自儀器效能之飄移時，則可利用稀釋方式，降低樣品中基質濃度，以達到移除基質干擾之目的。此時，可根據內標準品信號衰減之嚴重程度選擇適當之稀釋倍數進行樣品稀釋，並重新添加適量內標準品進行分析，如果第一次稀釋無法消除基質干擾問題，即必須重複上述稀釋程序直到內標準品信號強度提升至檢量線標準溶液中內標準品信號強度 30 % 以上。
5. 每 12 小時或於開始分析樣品前，需以干擾查驗液進行分子離子干擾之查核工作。由於干擾查驗液中部分元素有可能會發生沉澱問題，故在檢測過程中應注意是否有類似問題發生。
6. 為得到高品質分析數據，藉由同時測量分析物以外之干擾離子，作為決定是否須使用校正方程式之依據。當儀器分析過程若有質譜性干擾，於分析結果中必須針對被干擾之元素，並註明被校正之干擾信號佔所有分析信號之百分比及校正方程式中未置入校正之干擾物種。
7. 儀器檢量線查核
  - A. 以檢量線空白溶液和檢量線確認溶液進行檢量線查核。
  - B. 每分析 10 個樣品，須以檢量線確認溶液和檢量線空白溶液進行檢量線查核。另外，在分析樣品前後，也必須以上述查核溶液進行檢量線查核。
  - C. 檢量線確認溶液之分析結果均必須小於配製值之 10%，否則必須停止分析，待問題修正後，再重新利用檢量線確認溶液進行儀器之校正查核。另外，當發現檢量線查核結果不符時，受影響之樣品應利用重新製作之檢量線再次進行分析。
  - D. 每個元素之檢量線空白值必須小於 2 倍 MDL 值。若發現檢量線空白值大於 2 倍 MDL 值時，必須檢查誤差原因並改善後，受影響之樣品亦必須重新分析。
8. 配製空白分析主要為確認待測樣品是否於樣品分析過程中遭受污染。對於每一批次樣品之分析測定，至少需包括一個以上之方法空白樣品，且該樣品必

須依循完整之樣品製備程序處理。方法空白樣品之製備為與樣品採樣相同過程進行空白採樣，並與萃取樣品微粒上金屬成分相同步驟進行萃取，再以完整分析程序進行分析。分析步驟包括前處理、消化處理、樣品稀釋、過濾處理和分析測定等。

9. 實驗室品管樣品(LCS)應以與待測樣品相同之前處理方法、測定及品質管制程序進行分析，每批樣品或至少每 20 個樣品應進行一個實驗室品管樣品分析。
10. 同一批次或 20 個樣品做一次重複分析，若同時有不同基質之樣品時，每種基質之樣品均需進行重覆分析。對於分析物濃度大於儀器偵測極限值 100 倍之樣品而言，其重覆分析之相對百分偏差值範圍必須在 $\pm 20\%$ 以內。
11. 於消化後之樣品或經稀釋樣品中添加適量之標準品，其回收率應在 75~125% 之間或是在實驗室自訂之管制標準內。如果添加標準品之回收率不在管制範圍內，樣品必須加以稀釋並重新分析，以確認是否已有效抑低基質效應。亦可直接利用標準添加法進行定量的工作。
12. 稀釋測試：

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

13. 分析標準參考品 SRM1648：

本研究中使用 NIST SRM1648 標準參考品做為最終驗證數據品質之依據，標準參考品亦依標本的微波消化處理與隨後 ICP-MS 分析之流程，其結果（準確度與精確度）如表 3.2.1。並且在標本進行 ICP-MS 分析時，檢量線製做好後，旋即分析 SRM1648 消化溶液，回收率必須多落在  $100 \pm 10\%$  以內才能繼續分析，否則重新分析。一旦開始分析，每分析 15 至 20 個標本後，必須再分析 SRM1648。

### 6.3 碳成分分析

本計畫碳成分之分析技術是依據 Chow et al. (1993) 發表之 Thermo-Optical Reflection (TOR) 分析技術所執行，此方法為美國環保署 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 觀測網的標準實驗方法。

#### 零值與偵測極限

本實驗室採用同一張空白濾紙做重複分析，由量測結果的標準偏差獲得儀器本身的噪訊強度。將噪訊強度除上假設的採樣體積  $12 \text{ m}^3$  (假設為連續 12 小時，採樣流量  $16.7 \text{ L/min}$ )，可得到特定採樣條件下的零值濃度。圖 6-1 為 TOR 對同一空白濾紙重複分析十次的平均結果， $\text{OC}_{\text{pyro}}$  結果為零， $\text{OC}$ 、 $\text{EC}$  平均濃度分別為  $0.04 \pm 0.04 \mu\text{gC m}^{-3}$  及  $0.003 \pm 0.006 \mu\text{gC m}^{-3}$ 。依據空白分析的結果，並以三倍的標準偏差定義偵測極限，得到  $\text{OC}$  的偵測極限為  $0.12 \mu\text{gC m}^{-3}$ ， $\text{EC}$  的偵測極限則為  $0.02 \mu\text{gC m}^{-3}$ 。

#### 標準品與儀器校正

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

#### 再現性與精確度

儀器量測除了準確度之外，分析數據的再現性也是需要考量的因素，本實驗室以 KHP 標準品進行測試，挑選濃度 6.75  $\mu\text{g}$  及 9  $\mu\text{g}$  的標準品溶液滴在濾紙上進行分析，各別重複分析十次，得到平均濃度為  $6.84 \pm 0.15 \mu\text{g}$  及  $9.63 \pm 0.41 \mu\text{g}$ (如圖 6-3)，依據重複分析的標準偏差與平均值的比值，在 6-9  $\mu\text{gC}$  的範圍，本實驗室對氣膠有機碳分析的精確度約為 5 %。

#### 濾紙雜質之干擾

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

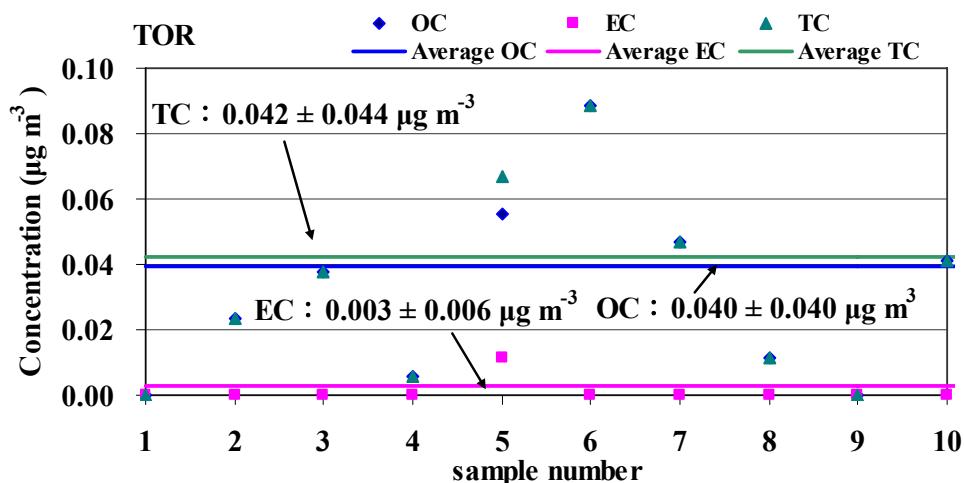


圖 6-1 碳分析儀儀器基線及噪訊(TOR 矣正)(註：假設採樣體積為 12  $\text{m}^3$ )。

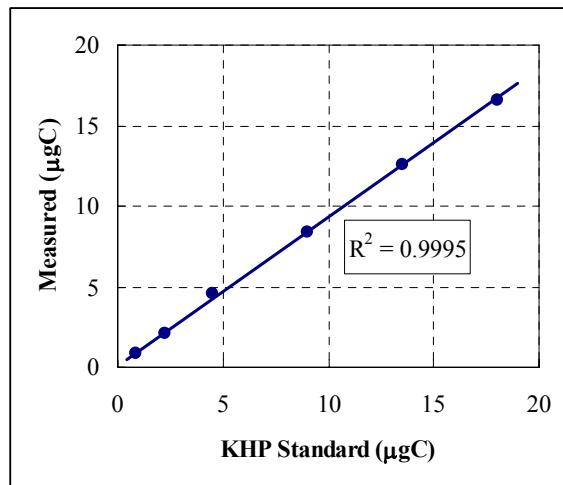


圖 6-2 碳分析儀儀器校正線。

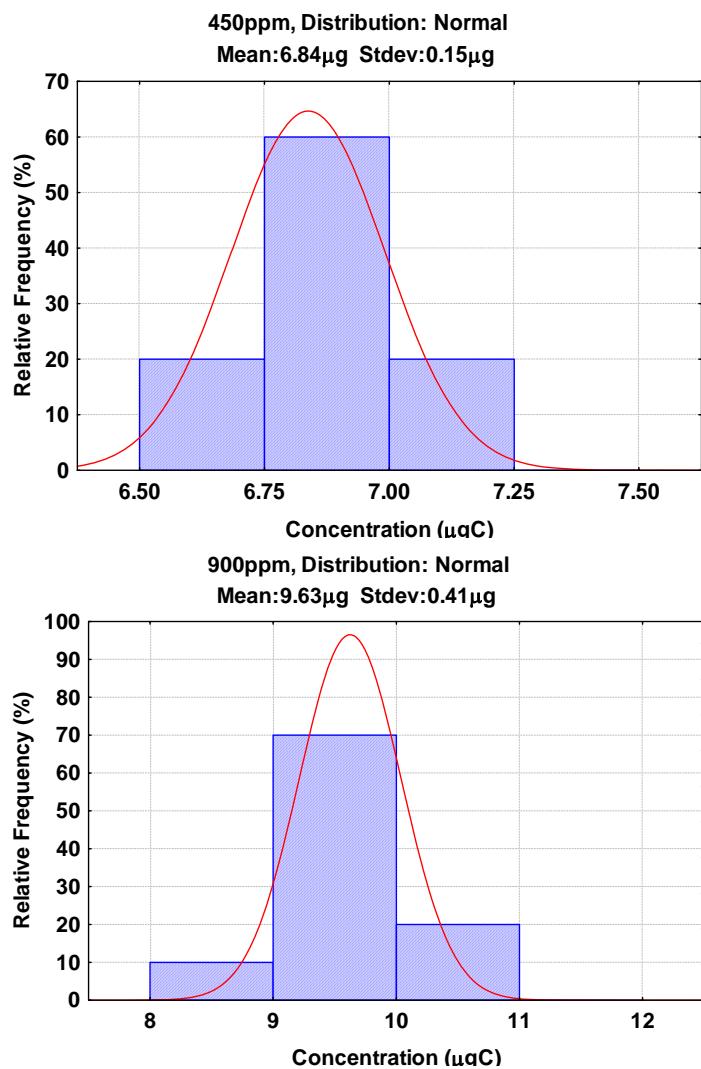


圖 6-3 氣膠有機碳分析的再現性測試。

## 6.4 離子成分分析

### 方法概要

本研究採用環檢所公告的標準方法「空氣粒狀污染物中硫酸鹽、氯鹽、硝酸鹽檢測方法-離子層析法，NIEA A451.10C」，進行所採集奈米微粒的水溶性陰陽離子成分分析。本方法主要是用於測定微粒所含的陰離子，但對陽離子的量測也相同適用，主要差別在於陰、陽離子交換樹脂的使用。

空氣中奈米微粒由 MOUDI 進行採樣，採樣結束後將收集奈米微粒的鐵氟龍濾紙置入裝有超純水的試劑瓶中，進行超音波震盪萃取離子，成為水溶液樣品。水樣中待測的離子，隨移動相溶液經一系列之低容薄層離子交換層析管時，因與樹脂間親和力不同而分離。經抑制裝置轉換後之待測離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

### 適用範圍

本方法適用於水溶性佳之鹽類，如： $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 之檢測。本方法偵測極限與樣品之注入體積及導電度偵測器之設定有關，對於使用  $100 \mu L$  樣品迴路及  $10 \mu S / cm$  全比例(Full – scale)導電度偵測器，偵測極限可達  $0.05 \sim 0.5 \mu g / m^3$ 。

### 干擾

1. 任何能產生與待測離子有相同滯留時間之波峰的物質，均會對該待測離子產生干擾，一般可利用適當稀釋水樣及梯度沖提予以排除。
2. 對於圖譜中未知之波峰，應利用標準品添加法，予以確認之。
3. 試劑水、玻璃器皿及採樣儀器等如遭污染，亦將對檢測結果造成干擾，尤其本方法檢測時所需水樣量相當少，操作時更應特別注意。
4. 單一離子之濃度如太高會對其他離子造成干擾，可利用稀釋或梯度沖提來改善。
5. 樣品前濃縮、梯度沖提及將沖提出之樣品再注射等技術，固然可減少干擾之發生，但仍應對個別成的精密度與準確度作確認。

### 設備與材料

1. 離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管、抑制裝置、離子層析管、具溫度補償之電導度偵測器及記錄器或積分儀，且可提供 1 至  $5 mL / min$  移動相溶液流量及 1400 至 6900 kpa 的壓力或適用於各廠牌儀器之特殊規定。
2. 陰離子層析管柱：具苯乙烯 - 二乙烯基苯(Styrene divinylbenzene – based)之低容薄層層析管柱或類似材質之層析管柱對  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $NO_3^-$  有良好之分離效果者，參考圖一。
3. 保護管柱：與層析管具有相同材質者；用以保護層析管避免污染或損壞。(就特

定使用期間後應更換)

4. 抑制裝置：具陽離子交換樹脂薄膜或纖維，能連續將待測物及移動相溶液轉換成酸的型態，或其它類似有效的背景抑制裝置(註 1)。
5. 採集用濾紙須符合下列基本規格
  - a. 濾紙尺寸：20 × 25 cm (或 8 in × 10 in)。
  - b. 濾紙之有效採集面積：18 cm × 23 cm (或 7 in × 9 in)。
  - c. 濾紙材質：玻璃纖維、石英或鐵氟龍，以鐵氟龍材質為佳。
6. 濾膜：不含待測物之 0.45 μm 孔徑。
7. 天平：可精秤至 0.001 mg 者。
8. 過濾用濾紙：不含待測物之濾紙。

#### 試劑

1. 試劑水：不含待測物之去離子水或蒸餾水，並經 0.45 μm 孔徑濾膜過濾，以避免堵塞管柱，導電度應在 0.1 μS / cm 以下者。
2. 移動相溶液
  - a. 碳酸氫鈉 - 碳酸鈉溶液 I：溶解 0.336 g (4 mM) 之碳酸氫鈉和 0.424 g (4 mM) 之無水碳酸鈉於水中，並以試劑水定容至 1 L。
  - b. 碳酸氫鈉 - 碳酸鈉溶液 II：溶解 0.143 g (1.7 mM) 之碳酸氫鈉和 0.191 g (1.8 mM) 之無水碳酸鈉於水中，並以試劑水定容至 1 L。
  - c. 或依各廠牌儀器分離管柱之特殊規定配製。
3. 再生溶液，0.025 N：稀釋 2.8 mL 濃硫酸至 4 L 或依各廠牌儀器之特殊規定配製。
4. 標準儲備溶液，1000 mg / L：取表 9-1 中所列之標準品(試藥級以上之等級)，於 105 °C 乾燥 8 小時後，參考表中所列之試藥取用量，將試藥溶解於試劑水中，並稀釋至 1 L，此溶液可保存 1 個月，或購買市售具濃度及保存期限說明之標準儲備溶液。
5. 標準中間溶液：配製適當之單一或混合標準中間溶液，分別各取標準儲備溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準中間溶液(100 mg / L)。
6. 檢量線標準工作溶液：依據待測陰離子濃度，將標準中間溶液配製成適當濃度範圍的標準工作溶液。

#### 採樣及保存

經採樣器抽引 12-48 小時(約 21.6~86.4 m<sup>3</sup> 空氣量)後之採樣濾紙，取其採集面積 50 %，即剪成半圓置於 100 mL 容器中，加入超純水 30 mL，放入超音波震盪機中，加入適當水量於震盪機後，開機震盪萃取 60 分鐘。震盪完畢後，於 4 °C 冷藏保存。將萃出液以離子層析儀進行離子成分分析。

## 步驟

### (一) 儀器準備

- 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。
- 調整導電度偵測器，通常設定在 10 至 30  $\mu\text{s}$  之間。使儀器溫機 15 至 20 min，觀察偵測器之圖譜基線，俟其達到平穩後，將偵測器之偏位歸零。
- 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

- 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。
- 依據待測陰離子濃度，配製成適當濃度範圍的標準工作溶液，需要用五個濃度均勻分佈的檢量線標準溶液和一個零值標準溶液以製作檢量線。最低濃度必須小於待測物濃度或等於方法偵測極限(MDL)，最高濃度必須稍微超過待測物濃度，並依結果之波峰高度、面積或感應強度與注入濃度之關係，繪製各個待測陰離子之檢量線。

### (三) 真實水樣檢測

取適量之檢液，必要時稀釋(如有需要，先使通過濾膜)，選擇適當之樣品迴路(Sample Loop)將樣品注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，啟動注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中，並依波峰高度、面積或感應強度，由檢量線求得待測液中離子之含量。

### (四) 空白試驗

另取採樣用，同樣尺寸、材質之空白濾紙，依採樣與保存步驟分析空白樣品。

### (五) 方法偵測極限

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

本研究方法偵測極限之測定，係取 7 個血清瓶分別放入 7 張鐵氟龍濾紙，並分別加入配製適當低濃度之  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  標準液，與超純水 30 mL，以超音波震盪萃取 60 分鐘後，再以離子層析儀測定之。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及

$\text{Ca}^{2+}$  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：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{\left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right] \quad (6-1)$$

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

$$\text{MDL} = 3S$$

由三、(一)2(4)求得 7 次測定值之標準偏差，利用 1.測得之 MDL 重複測試之變異係數( $S^2$ )值及 2.測得之 MDL 重覆測試之  $S^2$  值，計算 F 比例 (如三、(一)4(2))。F 比例之計算是將較大之  $S^2$  值放分子，稱為  $S_A^2$ ，另一個  $S^2$  放在分母，稱為  $S_B^2$ ，先計算 F 比例再與 3.05 做比較，若  $S_A^2 / S_B^2 < 3.05$ ，利用下述公式計算共同的標準偏差(Pooled Standard Deviation,  $S_{pooled}$ )：

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

若  $S_A^2 / S_B^2 > 3.05$ ，重新添加最新計算得到之待測物 MDL 濃度。依下述公式計算最後的 MDL 值(如三、(一)4(4))

$$\text{MDL} = 2.681 \times (S_{pooled}) \quad (6-3)$$

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

### 結果處理

利用各離子檢量線所得出的迴歸方程式，將試樣測得波峰面積代入，可得各離子濃度，計算分析樣品的水中離子濃度  $C_l$ (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  $W_l$ ( $\mu\text{g}$ )，在採樣時間內之氣體總體積  $Q_g \times t$ (m<sup>3</sup>)含此離子之重量，即是空氣中粒狀物水溶性離子之重量濃度  $C_g$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )，計算公式如下：

$$W_l = C_l \times V_l \quad (6-4)$$

$$C_g = \frac{W_l}{Q_g \times t \times 10^{-3}} \quad (6-5)$$

$C_g$ ：微粒中某水溶性離子重量濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$W_l$ ：利用採樣器採樣之分析樣品中分析物重量， $\mu\text{g}$ 。

$C_l$ ：水溶性離子在水的混合比，ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )。

$V_l$ ：萃取液體積，L。

$Q_g$ ：採樣器之氣體採樣體積流率，L/min。

$t$ ：採樣時間，min。

### 陰陽離子平衡 (Ionic equilibrium)

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

$$\begin{aligned} C(\text{陽離子當量濃度}) &= [\text{Na}^+]/23 + [\text{NH}_4^+]/18 + [\text{K}^+]/39.1 + [\text{Mg}^{2+}]/12 + [\text{Ca}^{2+}]/20 \\ A(\text{陰離子當量濃度}) &= [\text{F}^-]/19 + [\text{Cl}^-]/35.5 + [\text{NO}_3^-]/62 + [\text{PO}_4^{3-}]/26.3 + [\text{SO}_4^{2-}]/48 \\ \text{Ion ratio} &= A/C \text{ or } C/A \end{aligned} \quad (6-6)$$

### 品質管制

1. 檢量線：製備檢量線時，至少應包括五種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

本實驗以 1000 mg/L 的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  混合陰離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液及 100 mg/L 的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  混合陽離子標準品(High Purity, U.S.A.)溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，查核檢量線是每次樣品分析前，取 10、30、80 ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )，作為品管查核濃度，各離子若相對誤差值皆落在  $\pm 15\%$  以內，則初始檢量線仍然有效，否則須重新製作檢量線。各離子之檢量線  $R^2$  值皆大於 0.995。表三為某一次檢量線結果，陽離子  $\text{Mg}^{2+}$  較不佳，其餘陽離子相對誤差值都落在  $\pm 15\%$  內。而陰子查核結果相當不佳，所以每次配製檢量線陰離子都會從新配製 (2、5、10、20、30、60、80、100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 之濃度。相對誤差換算公式如下：

$$\text{相對誤差} = (|\text{量測濃度} - \text{配製濃度}| / \text{配製濃度}) \times 100\%$$

2. 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析。

為了確認血清瓶及未採樣濾紙沒有其它化學物質污染，因此必須進行空白分

析實驗。空白實驗包括以下三種：將 30 mL 超純水裝入血清瓶為溶劑空白，以及血清瓶裝入 30 mL 超純水並放入空白濾紙為實驗室空白，血清瓶裝入 30 mL 超純水並放入現場空白濾紙為現場空白。以超音波震盪器震盪水浴萃取 30 分鐘，再以離子層析儀分析萃出液，即可測得空白值。

3. 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析並製作管制圖。

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

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad (6-7)$$

RPD(%)：相對差異百分比

$X_1$ ：第一次樣品濃度(ppb)

$X_2$ ：重覆分析樣品濃度(ppb)

進行重複分析  $n$  次，得到  $n$  個 RPD，利用下式計算平均 RPD， $\overline{RPD}$ ，及 S：

$$\overline{RPD} = \frac{\sum_{i=1}^n RPD_i}{n} \quad (6-7)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (RPD_i - \overline{RPD})^2 / n - 1} \quad (6-8)$$

$\overline{RPD}$ ：重複樣品相對差異百分比之平均值(%)

RPDi：個別重複樣品之相對差異百分比

n：測定值數目

S：標準偏差

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

$$\text{UCL} : \overline{\text{RPD}} + 3S \quad (6-9)$$

$$\text{UWL} : \overline{\text{RPD}} + 2S \quad (6-10)$$

$$\text{LCL} : 0$$

4. 重複分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重複分析並製作管制圖。

查核樣品是為同一濃度而不同來源之標準品，所配製成的樣品，於每批次樣品檢驗時，應同時執行查核樣品之驗，查核樣品一般均選用固定濃度，如若檢驗以盲樣型式來執行，則其濃度應介於當初評估管制範圍之查核樣品濃度的80%~120%之間。在此範圍內，管範圍才不至於有太大的變化。本期實驗進行8次查核分析值所繪製成管製圖，依下式計算測定值之平均值  $\bar{X}$  及標準偏差 S。

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (6-11)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n - 1} \quad (6-12)$$

$X_i$  = 查核樣品之個別測定值

$\bar{X}$  = 查核樣品測定值之平均值

n = 測定值數目

S = 標準偏差

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

$$\text{UCL} : \bar{X} + 3S \quad (6-13)$$

$$\text{UWL} : \bar{X} + 2S \quad (6-14)$$

$$\text{LCL} : \bar{X} - 3S \quad (6-15)$$

$$\text{LWL} : \bar{X} - 2S \quad (6-16)$$

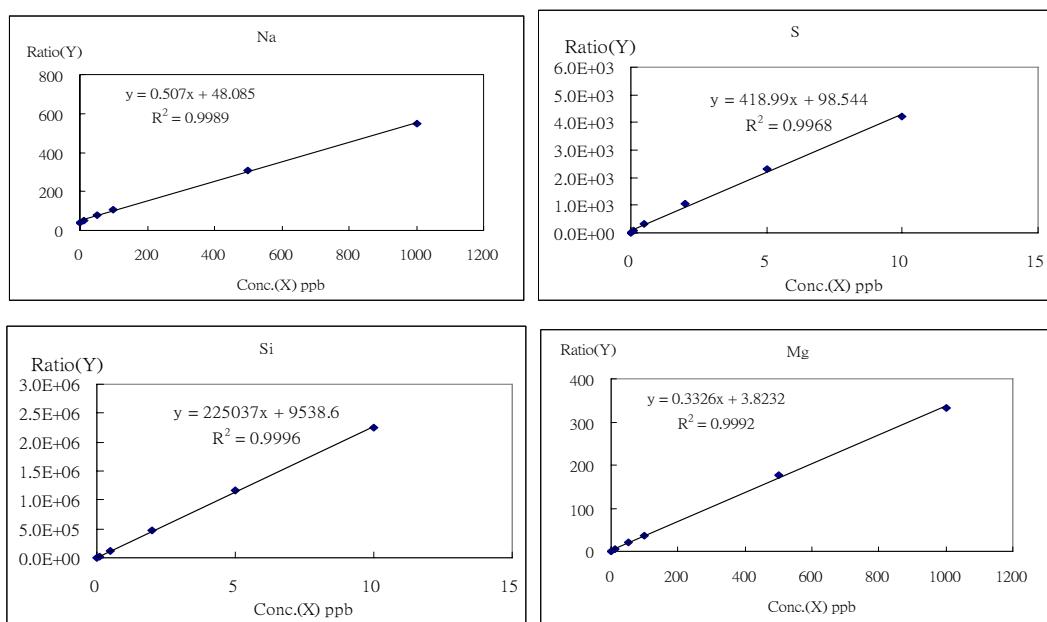
## 7. QA/QC 執行結果

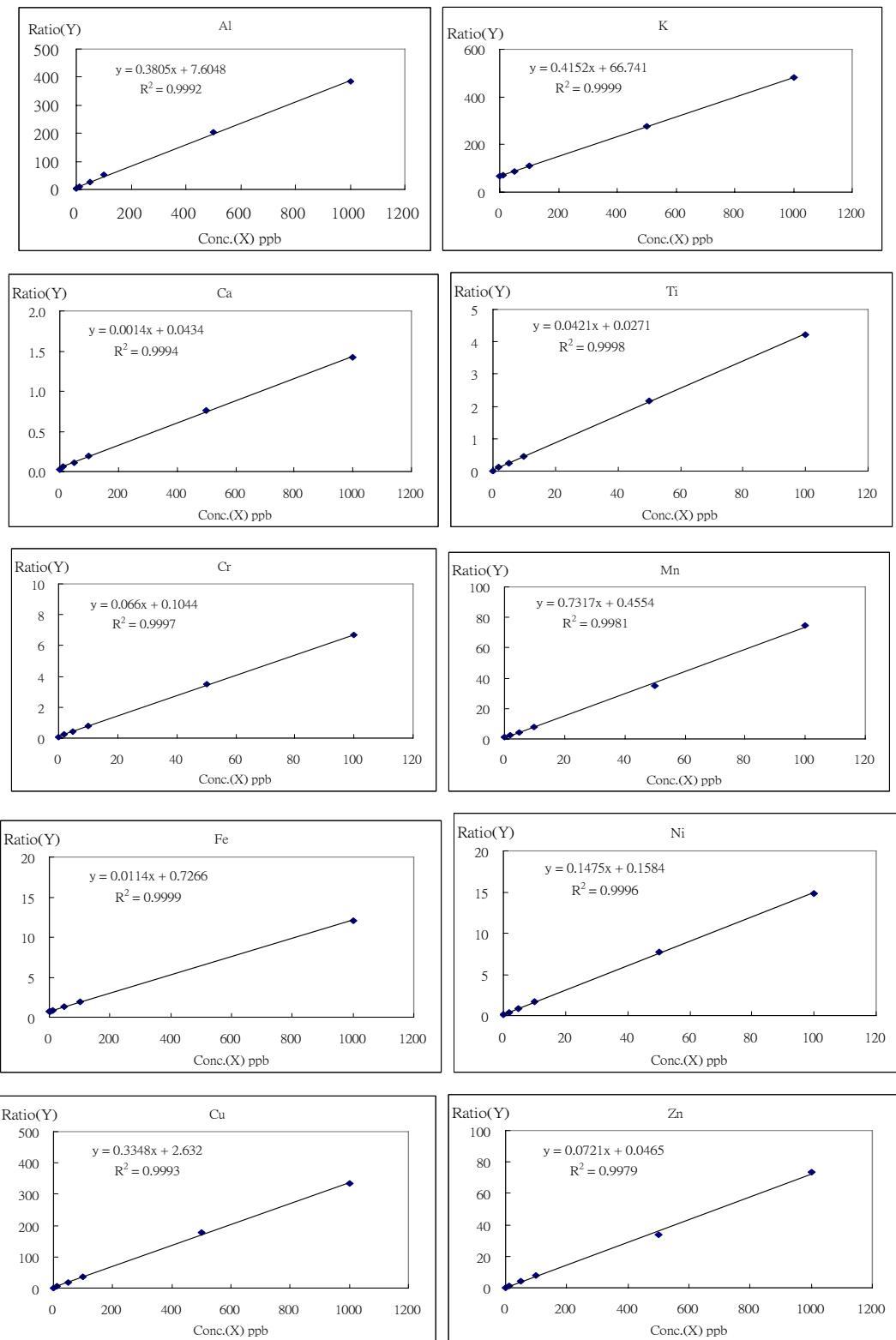
### 7.1 濾紙秤重

進行每次秤重之前，先查核實驗室長期濾紙空白，鋁箔濾紙重量差異在 $\pm 1\text{ }\mu\text{g}$ 以內，鐵氟龍濾紙重量差異在 $\pm 2\text{ }\mu\text{g}$ 以內始進行濾紙採樣前後的秤重。由於本研究嚴格控制濾紙調理及秤重環境的溫溼度，所以長期濾紙空白皆能達到設定的標準。此外每次採樣前亦準備當次採樣的實驗室及現場空白鐵氟龍濾紙，以做為當次採樣的濾紙秤重查驗，結果顯示當次的實驗室及現場空白鐵氟龍濾紙採樣前後的重量差都在 $\pm 3\text{ }\mu\text{g}$ 以內。

### 7.2 元素分析

本研究使用 ICP-MS 分析分析了以下 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、V、Cr、As、Y、Se、Ge、Rb、Cs、及 Ga 等微量元素，部分原素的檢量線如圖 7-1 所示，而 QA/QC 結果如表 7-1 所示。其結果顯示：所以分析物種檢量線之  $R^2$  值最低為 0.997；儀器 ICP-MS 之檢量線確認(ICV)項目其百分偏移之範圍為 0.5~8.9 % (管制範圍為 0~10 %)；持續檢量線項目其確認(CCV)百分偏移之範圍為 0.7~8.7 % (管制範圍為 0~10 %)；重複分析項目其 RPD 之範圍為 0.4~16.5 % (管制範圍為 0~20 %)；查核分析項目其回收率之範圍為 81.5~116.3 % (管制範圍為 75~125 %)；添加分析項目其回收率之範圍為 84.4~123.0 % (管制範圍為 75~125 %)。儀器 ICP-AES 之檢量線確認(ICV)項目其百分偏移分別為 9.3 及 5.2 % (管制範圍為 0~10 %)；持續檢量線項目其確認(CCV)百分偏移分別為 1.3 及 1.1 % (管制範圍為 0~10 %)；重複分析項目其 RPD 分別為 9.2 及 8.5 % (管制範圍為 0~20 %)；查核分析項目其回收率分別為 95.4 及 100.8 % (管制範圍為 75~125 %)；添加分析項目其回收率分別為 82.2 及 84.6 % (管制範圍為 75~125 %)。





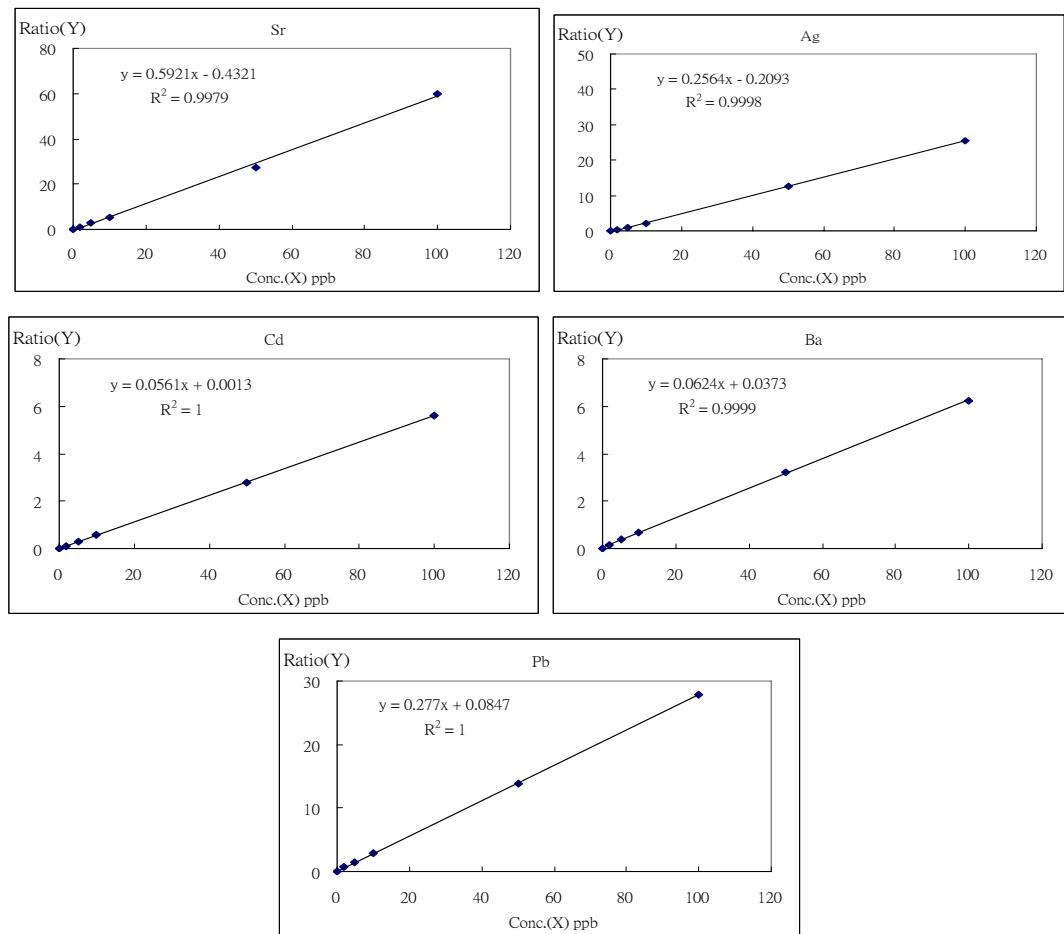


圖 7-1 金屬及元素分析之檢量線結果。

表 7-1 為本研究元素分析各元素之方法偵測極限結果。表 7-2 為準確性及精確性結果。

表 7-1 方法偵測極限 (MDL)，單位為 ng/m<sup>3</sup>。

	If filtrated air volume = 5 m <sup>3</sup>			If filtrated air volume = 50 m <sup>3</sup>		
	MOUDI Zefluor P5PJ037&0 (n=6)	MOUDI Pall R2PL047 (n=2)	Dichot Pall R2PL047 (n=3)	MOUDI Zefluor P5PJ037&0 (n=6)	MOUDI Pall R2PL047 (n=2)	Dichot Pall R2PL047 (n=3)
Al	37	17	39	3.7	1.7	3.9
Fe	22	4.9	48	2.2	0.5	4.8
Na	99	35	41	9.9	3.5	4.1
Mg	4.0	4.0	2.2	0.4	0.4	0.2
K	46	30	17	4.6	3.0	1.7

Ca	51	40	35	5.1	4.0	3.5
Sr	2.4	1.5	0.1	0.2	0.15	0.01
Ba	16	4.6	1.7	1.6	0.5	0.2
Ti	2.0	1.8	2.2	0.2	0.18	0.22
Mn	0.4	0.2	0.6	0.04	0.02	0.06
Co	0.06	0.1	0.1	0.006	0.01	0.01
Ni	0.7	0.5	0.9	0.07	0.05	0.09
Cu	0.7	0.4	0.6	0.07	0.04	0.06
Zn	20	4.2	1.7	2.0	0.42	0.17
Mo	0.2	0.01	0.2	0.02	0.00	0.02
Cd	0.50	0.001	0.2	0.050	0.00	0.02
Sn	5.0	0.5	20	0.5	0.05	2.05
Sb	0.10	0.3	0.13	0.0	0.026	0.013
Tl	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	0.2	0.8	0.2	0.02	0.08	0.02
V	0.04	0.004	0.1	0.004	0.000	0.012
Cr	1.6	1.0	1.0	0.2	0.10	0.10
As	0.50	0.35	0.003	0.050	0.035	<0.001
Y	0.2	0.09	0.003	0.02	0.01	<0.001
Se	0.04	0.09	0.2	0.004	0.01	0.02
Zr	1.0	0.5	0.4	0.10	0.05	0.04
Nb	1.00	1.2	0.07	0.10	0.12	0.01
Ge	0.2	0.09	0.07	0.02	0.009	0.007
Ga	1.2	0.5	0.1	0.1	0.05	0.01

表 7-2 標準品 NIST SRM1648 分析結果，包括準確值及精確值。

	Certified value ( $\mu\text{g/g}$ )	Accuracy (%) (n = 5)	Precision (%) (n = 5)
Al	34200	96	3
Fe	39100	95	1
Na	4250	102	3
Mg	8000	98	2

K	10500	95	3
Ca <sup>*</sup>	53810	108	2
Sr <sup>*</sup>	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 <sup>*</sup>	15	107	5
Cd	75	95	3
Sn <sup>*</sup>	124	108	4
Sb	45	103	1
Tl <sup>*</sup>	1.9	125	3
Pb	6550	93	2
V	127	100	1
Cr	403	93	1
As <sup>*</sup>	99	108	1
Y <sup>*</sup>	13	115	4
Se	27	105	8
Zr <sup>*</sup>	128	108	5
Nb <sup>*</sup>	29	102	4
Ge <sup>*</sup>	12	118	4
Rb <sup>*</sup>	52	92	3

### 7.3 碳分析

為確保樣本分析的數據品質，在樣本分析前會先對儀器基本功能做測試，確認儀器狀態正常後再進行樣本分析。本研究的碳分析實驗中，分析每批次樣本前的當日會先分析濾紙空白，確定結果在一定範圍內再做單點標準品的查核。

圖 7-2 為空白濾紙分析結果，本實驗室要求乾淨的空白濾紙的分析結果必須在 100 millivolt-seconds 以下，確保整個儀器分析系統的污染在最低情況下，才能繼續做標準品的單點查核。結果顯示所有空白濾紙的熱函最高約為 75 millivolt-seconds，此值比設定的標準為低。

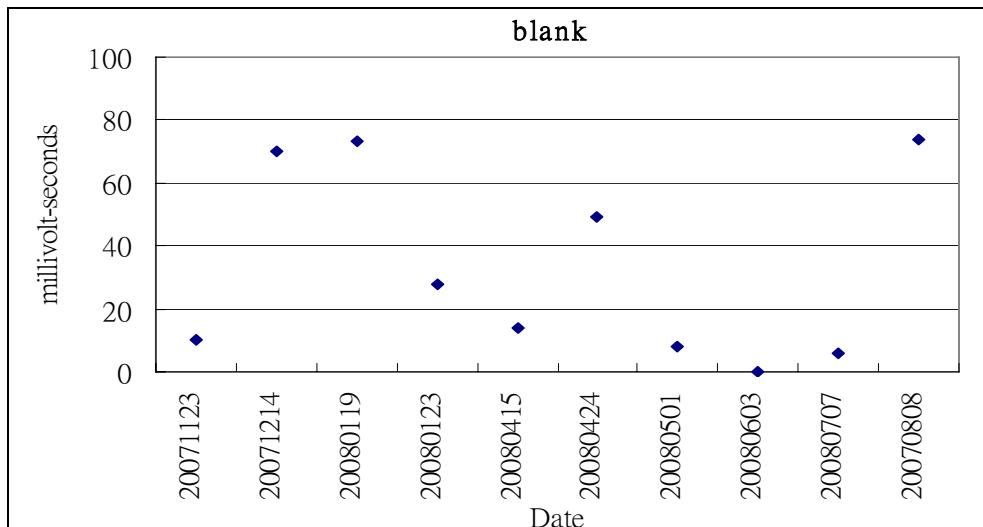


圖 7-2 空白濾紙分析結果。

分析前每批次樣本做的單點(900ppm)測試是使用 KHP (potassium hydrogen phthalate, 磷苯二甲酸氫鉀)標準品，圖 7-3 為測試的結果，從圖可見儀器分析的實際值皆落在理論值的±5 % 以內，得到此結果才能開始分析採樣的樣本。

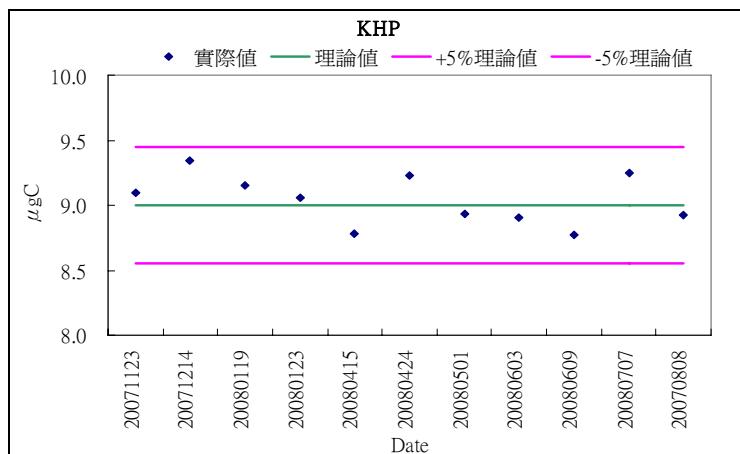


圖 7-3 KHP 溶液單點校正結果。

## 7.4 離子分析

### 檢量線結果

本研究以 1000 mg/L 的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  混合陰離子標準品溶液及 100 mg/L 的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  混合陽離子標準品溶液，作為檢量線配製儲備標準溶液，將標準溶液配製為 2、5、10、20、30、60、80、100 ppb 已知濃度的標準品，注入離子層析儀中，建立檢量線。圖 7-4 為主要水溶性陰、陽離子  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  及  $\text{Mg}^{2+}$  之檢量線，各離子之檢量線  $R^2$  值皆大於 0.995。

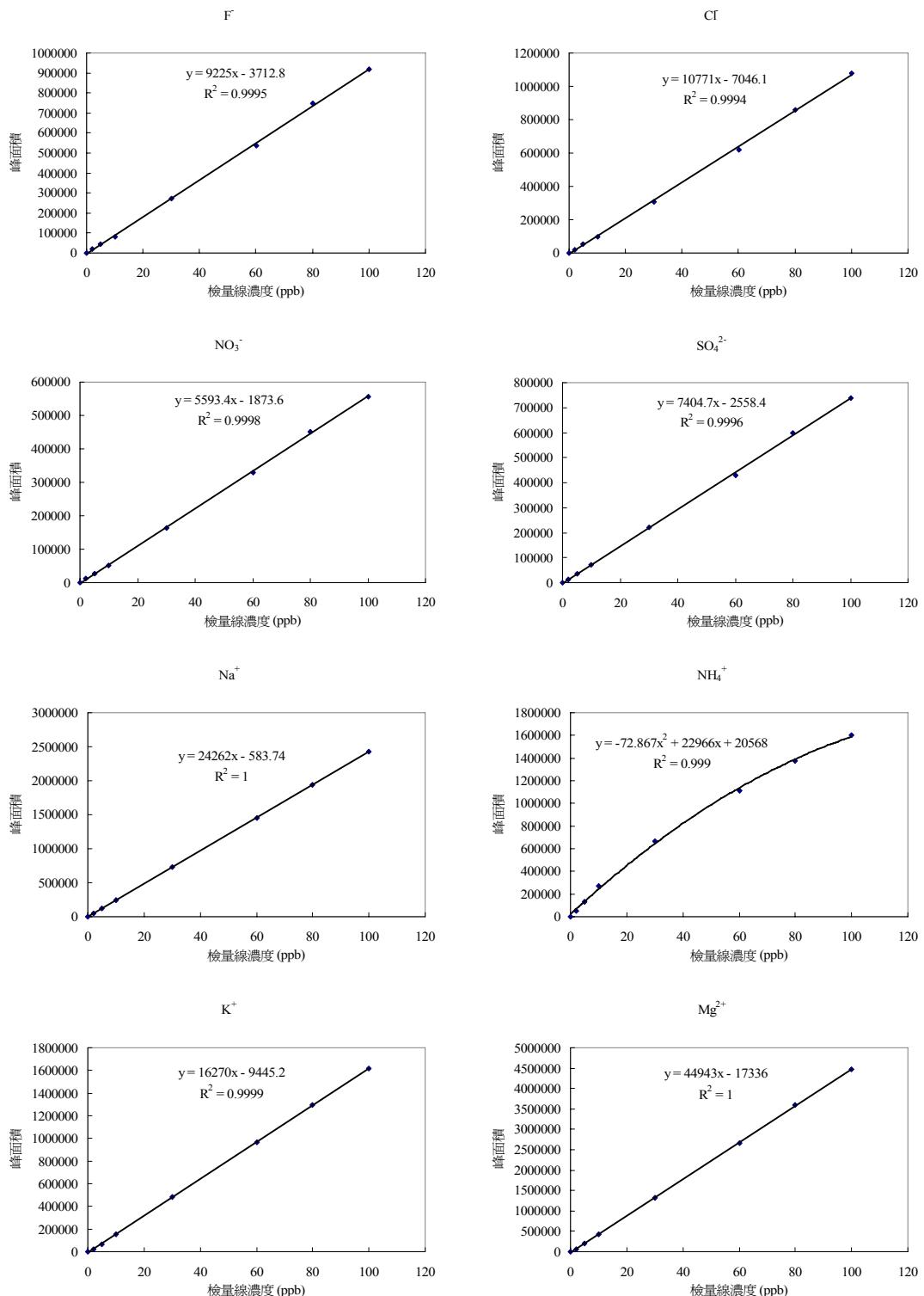


圖 7-4 主要水溶性陰陽離子之檢量線。

### 空白樣品的測試結果

表 7-3 為空白樣品的測試結果。由溶劑空白的分析各離子的濃度值皆 ND 的結果顯示分析所使用的水樣及血清瓶皆相當乾淨；從方法空白的結果可發現鐵氟龍濾紙有  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{Na}^+$  微量的背景干擾，但因其值相當的低，所以並不會影響微粒離子濃度的結果；此外實驗室及現場空白的結果顯示當濾紙從濾紙盒取出後會受到大氣輕微的汙染，不過影響不高。

表 7-3 空白樣品測試結果

空白濃度( $\mu\text{g/L}$ )				
離子	溶劑空白	方法空白	實驗室空白	現場空白
$\text{F}^-$	ND	ND	6.27	6.84
$\text{Cl}^-$	ND	ND	ND	ND
$\text{NO}_3^-$	ND	2.97	1.88	2.82
$\text{PO}_4^{3-}$	ND	ND	ND	ND
$\text{SO}_4^{2-}$	ND	1.44	1.96	5.21
$\text{Na}^+$	ND	4.52	2.35	4.02
$\text{NH}_4^+$	ND	ND	ND	ND
$\text{K}^+$	ND	ND	ND	1.95
$\text{Mg}^{2+}$	ND	1.40	1.56	2.99
$\text{Ca}^{2+}$	ND	3.6	4.96	5.03

#### 方法偵測極限測定

表 7-4 為本研究各水溶性離子的方法偵測極限過程使用的離子濃度。表 7-5 為在 Dichot 及 MOUDI 採樣 24 小時下各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限(樣本溶液 30 ml)。結果顯示最高的空氣中微粒質量濃度也僅有  $0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (以 Dichot 24 小時採樣而言)，以本研究採樣地點中  $\text{PM}_{0.1}$  濃度最低的森林約為  $0.5\text{-}1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  來說，此偵測極限足以正確地分析奈米微粒各離子的濃度。

表 7-4 各離子之方法偵測極限

	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
次數	配製濃度								
	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	3 $\mu\text{g}/\text{L}$	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 $\mu\text{g}/\text{L}$
1	3.25	1.96	1.7	3.31	3.42	5.81	3.74	8.32	6.72
2	3.28	1.87	1.75	3.41	3.52	6.98	3.77	8.45	5.73
3	3.21	2.07	1.65	3.31	3.39	6.24	3.77	8.92	7.05

4	3.23	2.12	1.64	3.36	3.38	5.16	3.78	8.24	7.5
5	3.25	2.11	1.79	3.47	3.47	4.56	3.79	7.96	7.49
6	3.33	2.15	1.7	3.36	3.41	6.09	3.76	8.87	7.89
7	3.26	2.12	1.8	3.36	3.39	6.22	3.82	8.96	7.77
Average	3.268	2.057	1.703	3.354	3.416	5.866	3.776	8.531	7.164
SD	0.037	0.103	0.079	0.065	0.054	0.792	0.023	0.390	0.751
MDL	0.110	0.3097	0.238	0.195	0.163	2.376	0.070	1.170	2.252
次數	配製濃度	配製度	配製濃度						
	1 µg/L	2 µ/L	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	3 µg/L	3 µg/L	3 µg/L	3 µg/L
1	2.21	1.5	0.79	2.37	2.64	3.68	3.74	6.8	4.46
2	2.21	141	0.76	2.51	2.72	3.52	3.74	6.8	4.11
3	2.25	.39	0.79	2.5	2.71	4.28	3.74	7	4.28
4	2.23	.38	0.77	2.59	2.76	3.53	3.75	6.95	4.18
5	2.26	1.37	0.8	2.54	2.75	3.35	3.74	7.54	4.66
6	2.25	1.36	0.76	2.55	2.74	2.32	3.74	7.2	4.46
7	2.28	1.34	0.77	2.62	2.78	3.17	3.8	6.7	4.44
Average	2.24	1.386	0.78	2.552	2.729	3.407	3.750	6.999	4.370
SD	0.026	0.036	0.016	0.046	0.046	0.592	0.022	0.290	0.190
Spool	0.032	0.077	0.057	0.056	0.050	0.699	0.023	0.344	0.547
MDL (µg/L)	0.086	0.207	0.153	0.151	0.135	1.875	0.061	0.921	1.468

表 7-5 本研究各水溶性離子的儀器及微粒離子濃度的偵測下限。

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

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

### 重複樣品分析

圖 7-5 為微粒中主要水溶性離子的重複樣品查核結果。從圖可見這些離子皆有落在管制範圍內，其它沒有呈現的離子亦然，顯示本研究的離子分析有達到一定程度的精確度。

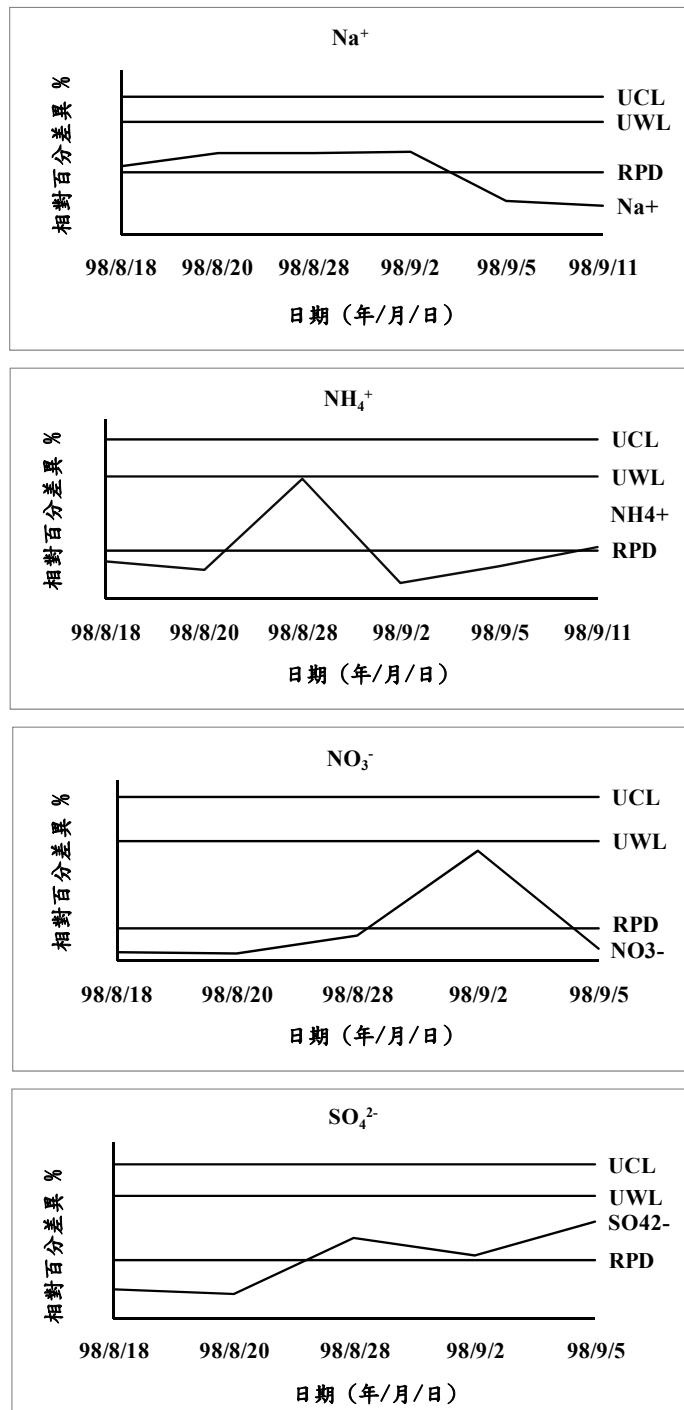


圖 7-5 主要離子重複樣品分析管制圖。

與重複樣品查核結果類似，本研究的樣品查核也都有落在管制範圍之內，顯示本研究的離子分析也有相當程度的準確度。

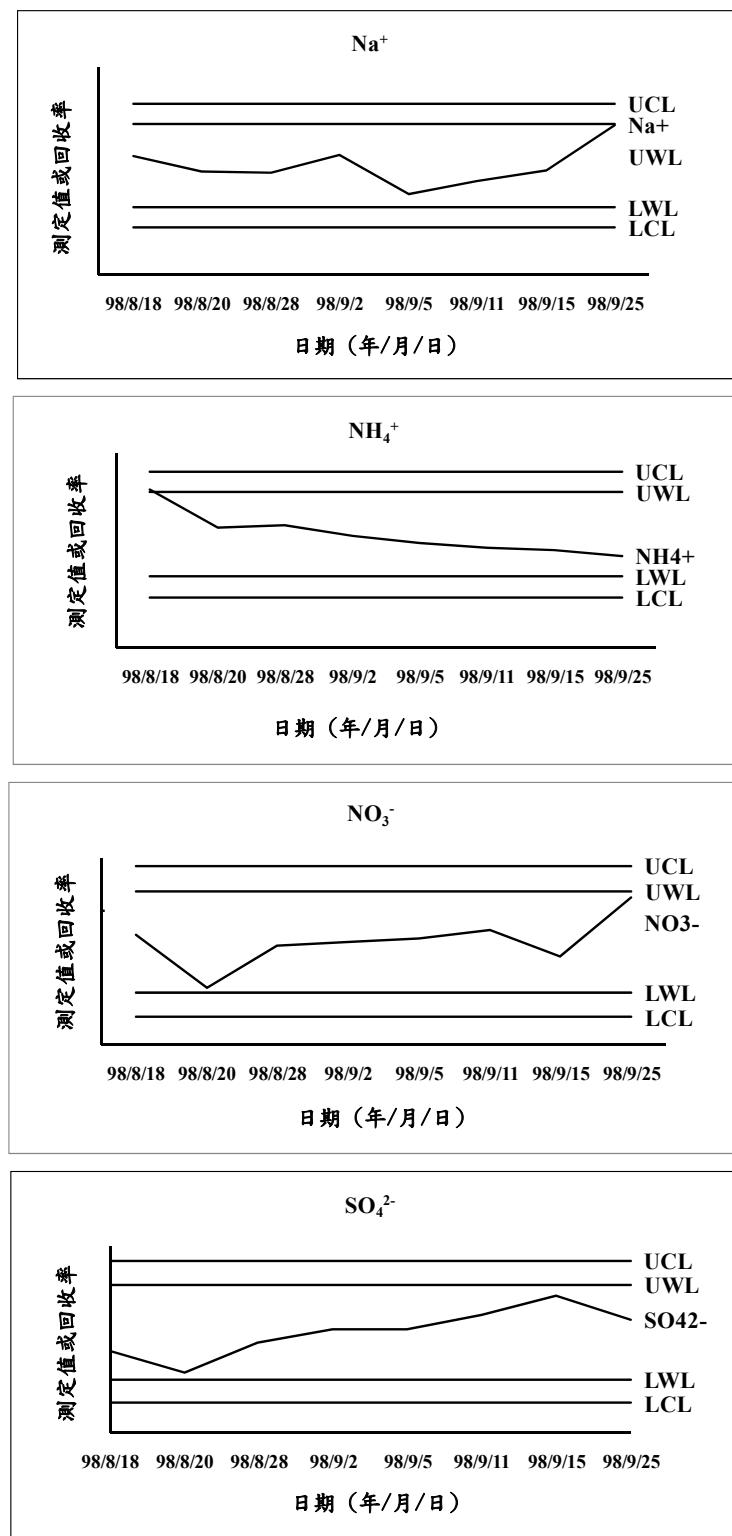


圖 7-6 陰離子查核樣品分析管制圖。

## 7.5 PAHs 分析

### 空白試驗

本研究為避免來自溶劑、試劑、玻璃器皿及其他樣品處理過程中所用之器皿的污染，造成人為誤差或偵測基線升高，所以這些物質必須在設定的分析條件下，進行空白分析，證明其無干擾。本研究分別針對溶劑、濾紙、現場、運送及採樣設備空白進行分析。

### 溶劑空白

溶劑空白為監測樣品在整個分析過程中導入的污染而設計之樣品。該樣品依與待測樣品相同前處理、分析步驟檢測之；由試劑空白樣品之分析結果可判知樣品在分析過程是否遭受污染。本研究所使用之溶劑計有正己烷、二氯甲烷，各取 250 mL 濃縮至 0.5 mL，以 GC/MS 分析，16 種 PAHs 之測值均在儀器偵測極限 (IDL) 之下。

### 濾紙空白

將不含待測物之濾紙，依與待測樣品相同前處理、分析步驟檢測之，由濾紙之分析結果可判知濾紙在萃取過程中是否會影響樣品分析結果。結果顯示濾紙 16 種 PAHs 測值均在儀器偵測極限之下。

### 現場空白

將不含待測物之環形擴散採樣器與濾紙盛裝在與待測樣品之相同採樣空間內，將瓶蓋旋緊攜至採樣地點，在現場開封並模擬採樣過程，但不實際採樣，密封後再與待測樣品同時攜回實驗室。依與待測樣品相同前處理、分析步驟檢測之；由現場空白樣品之分析結果可判知樣品在採樣過程是否遭受污染。結果顯示現場空白之樣品測值均在儀器偵測極限之下。

### 運送空白

將不含待測物之環形擴散採樣器與濾紙盛裝在與待測樣品之相同採樣空間內，將瓶蓋旋緊攜至採樣地點，但在現場不開封。於採樣完畢後與待測樣品同時攜回檢驗室，並以待測樣品相同之前處理、分析步驟檢測之，由運送空白樣品之分析結果可判知樣品在運送過程是否遭受污染。結果顯示運送空白之樣品測值均在儀器偵測極限之下。

### 採樣設備空白

微孔均勻沉積衝擊器以中性清潔劑清洗乾淨後以正己烷沖洗、環形擴散採樣器先使用去離子水以震盪的方式清理，在使用正己烷沖洗。收集此沖洗液，連同經前處理完畢待採樣之濾紙，分別再經重覆萃取、濃縮、淨化及再濃縮之程序，以確定取樣前採樣設備之空白值。本研究過程經前處理過之採樣設備空白值均在儀器偵測極限以下。

### 偵測極限

儀器偵測極限 (IDL) 之定義為待測物之最低量或最小濃度，足夠在儀器偵測時，產生一可與空白訊號區別之訊號者。亦即該待測物之量或濃度在 99% 之可信度 (Confidence level) 下，可產生大於平均雜訊之標準偏差 3 倍之訊號。計算公式如下：

$$IDL = 3 \times S$$

S：標準品七重覆之標準偏差

本實驗之 16 種 PAHs 於 GC/MS 之儀器及方法偵測極限列於表 7-6，IDL 介於 0.024 ~ 0.740 ng 之間。

表 7-6 GC/MS 之儀器偵測極限

PAHs	IDL (ng)
Nap	0.740
AcPy	0.406
Acp	0.319
Flu	0.115
PA	0.061
Ant	0.097
FL	0.197
Pyr	0.575
BaA	0.024
CHR	0.097
BbF	0.143
BkF	0.040
BaP	0.027
IND	0.073
DBA	0.153
BghiP	0.062

### 檢量線

檢量線 (Calibration Curve) 指以一系列已知待測物濃度之標準溶液與其相對應儀器感應訊號值，所繪製而成的相關曲線。

#### 標準品檢量線之建立

1. 製備檢量線時應依檢測方法所規定之步驟，配製適當濃度範圍的標準溶液。

2. 製備檢量線時至少應包括五種不同濃度（不包括空白零點）的標準溶液，其中一濃度需接近但稍高於儀器偵測極限，其餘濃度可為偵測器工作濃度範圍內之濃度，但各濃度間之間隔必須平均分佈。
3. 檢量線相關記錄必須註明配製日期、檢測項目、標準溶液來源、標準溶液濃度、配製流程及儀器感應訊號值等資料。
4. 由儀器所得的感應訊號值相對應標準溶液濃度，繪成一相關線性圖。此線性圖必須以座標曲線方式表示，並標示其座標軸。
5. 利用直線的最小平方差方程式 (Least Square Error Equation) 可求得一直線迴歸方程式，並計算其判定係數  $r^2$ 。
6. 原則上上述線性之線性判定係數  $r^2$  應大於或等於 0.995。

#### 檢量線確認

1. 檢量線於同一工作日連續操作，則每 12 小時亦應進行檢量線確認。由儀器上的感應訊號值，利用已建立檢量線求得濃度，比對測定值與檢量線確認用標準溶液濃度，求其相對誤差值。
2. 由相對誤差值，判定檢量線之適用性，本研究所用氣相層析質譜儀法之相對誤差宜在  $\pm 10\%$  以內。
3. 若檢量線確認時，其相對誤差值大於所規定之適用範圍時，可再進行乙次確認步驟，若仍大於適用範圍則必須重新配製檢量線。
4. 原則上每次分析時必須製備新的檢量線，但某些檢測方法檢量線配製過程頗為費時，在使用這些檢測方法時，應於完成檢量線配製後及每次使用該檢量線前，依檢測方法規定執行檢量線確認；檢測方法未規定時，應以上述步驟重新配製檢量線確認用標準溶液來確認原檢量線的適用性。

16 種 PAHs 於 GC/MS 之檢量線如圖 7-7 及 7-8。標準品濃度為  $10 \mu\text{g/mL}$  之 GC/MS 圖譜積分面積三次如表 7-7，而其平均值、標準偏差及相對標準偏差 (RSD) 列於表 7-8。

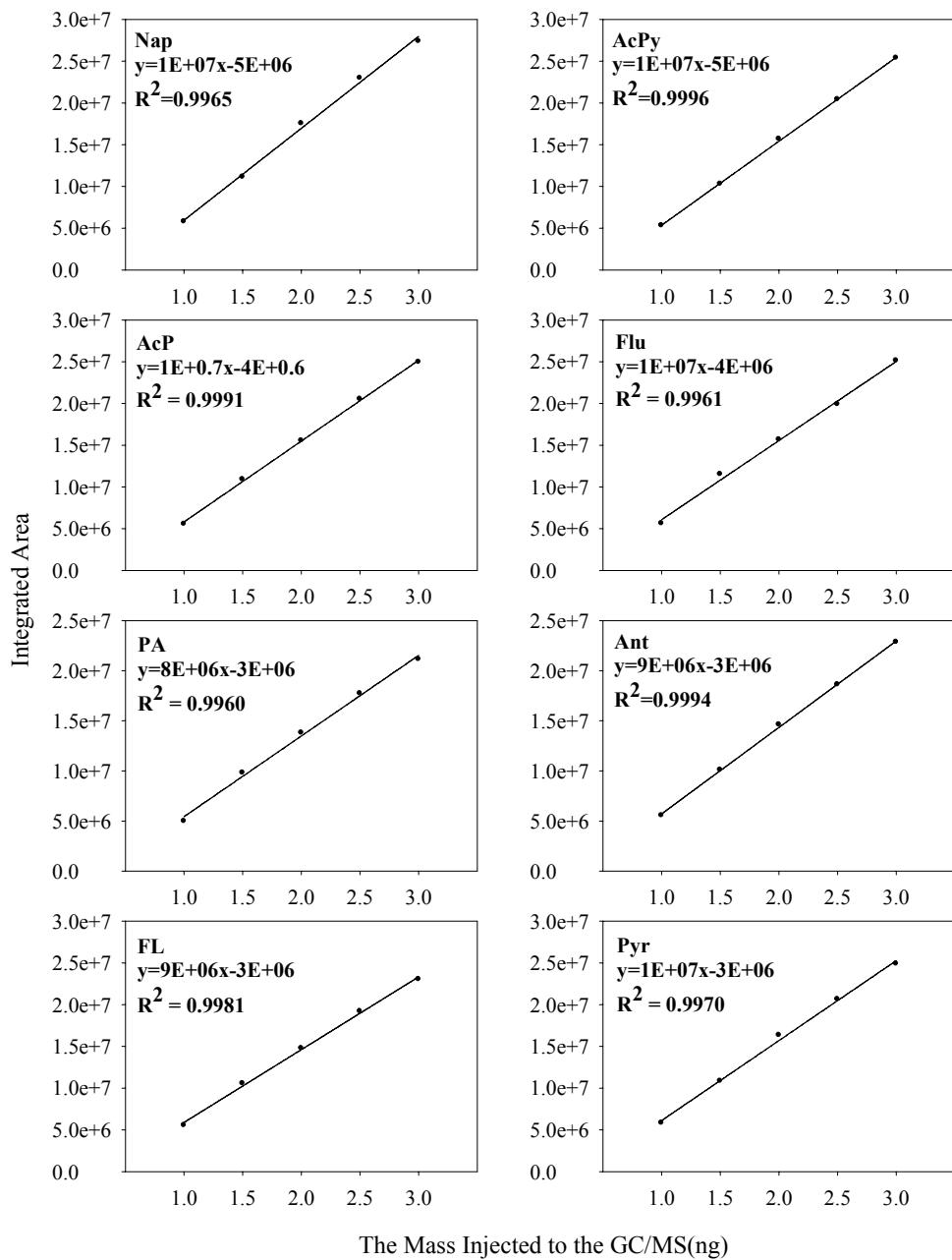


圖 7-7 NaP, AcPy, AcP, Flu, PA, Ant, FL, Pyr 之檢量線。

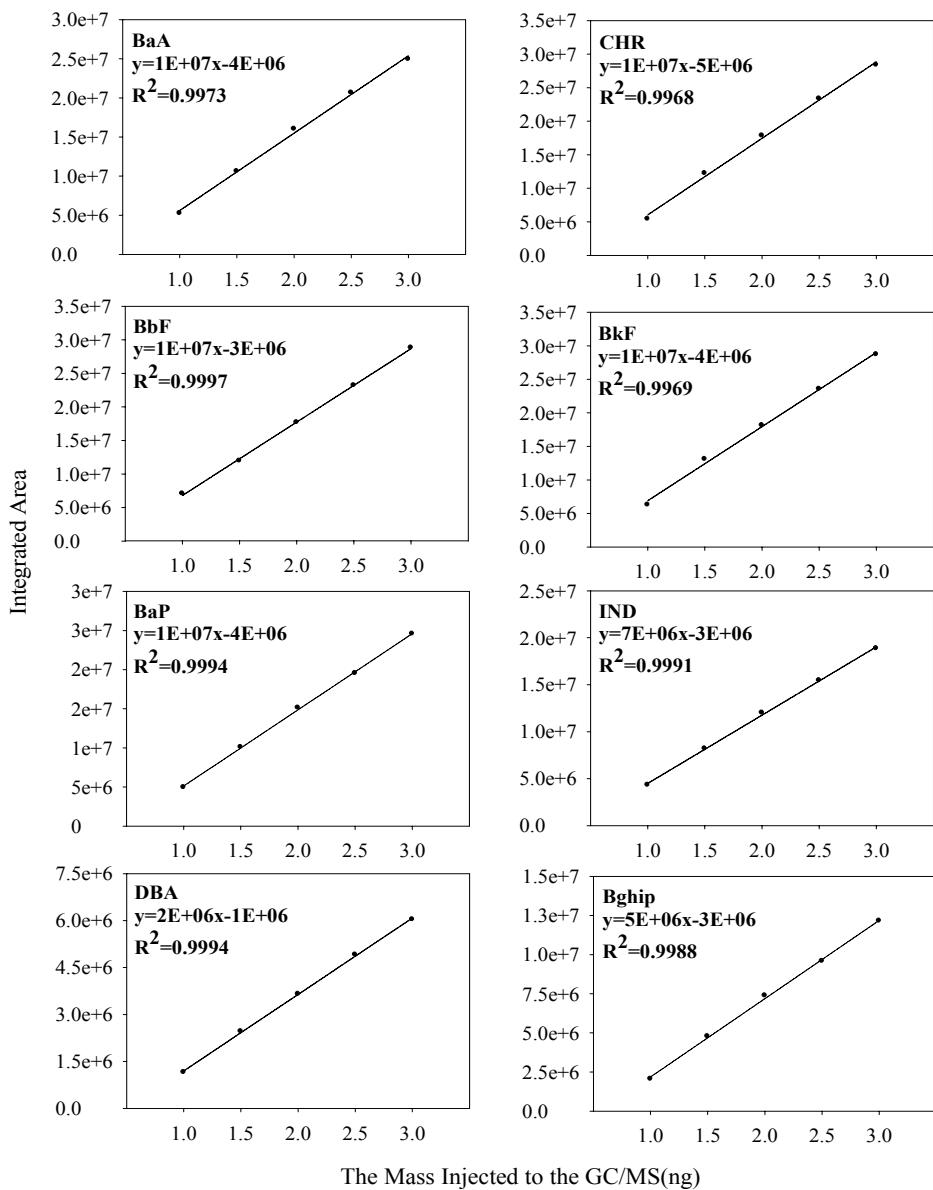


圖 7-8 BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IND, DBA, Bghip 之檢量線。

表 7-7 PAHs 標準品 10 μg/mL GC/MS 圖譜積分面積。

PAHs	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
Nap	18386324	18324411	18411858	18959302	18287576	18682434	18126506
AcPy	20377751	20320317	20861545	20237402	20408673	20756412	20148896
Acp	16950666	16602297	16938048	16575749	16048539	16445615	16012759
Flu	20114710	20086051	20201097	20010565	20034989	20341091	20152433
PA	18130142	17039812	17048679	16708082	16981088	17417212	16994321
Ant	17853358	16486131	16513454	16243653	16448988	15908622	15585342
FL	20420316	19382871	19297872	19971453	20031267	18418177	19993745
Pyr	20868638	19997547	19881512	19581730	18631665	18817158	18600534
BaA	21339633	20971626	20998877	20656355	19762090	19074756	20698033
CHR	21172338	20454982	20417610	20035601	19093554	18446752	20077771
BbF	22806226	21541670	21556561	21208667	20238903	20509865	20122962
BkF	22694250	21816538	21810492	21458550	20520984	20799161	20377545
BaP	19575625	19059258	19306806	20611539	18782341	20156128	18910517
IND	12611018	13532784	13214504	13183246	12021315	13971000	13214504
DBA	5232587	5035330	4987038	4924663	5001842	5039849	5010762
BghiP	8814884	8735952	8805780	8277586	8828118	8828118	8042579

表 7-8 PAHs 標準品 10 μg/mL 之 GC/MS 圖譜積分面積平均值、標準偏差及相對標準偏差。

PAHs	平均值	標準偏差	相對標準偏差(%)
Nap	18454059	278571	1.51
AcPy	20444428	265408	1.3
Acp	16510525	377402	2.29
Flu	20134419	112129	0.56
PA	17188477	464073	2.7
Ant	16434221	713712	4.34
FL	19645100	667435	3.4
Pyr	19482683	846579	4.35
BaA	20500196	797474	3.89
CHR	19956944	911441	4.57
BbF	21140693	945101	4.47
BkF	21353931	835140	3.91
BaP	19486031	678783	3.48
IND	13106910	630003	4.81
DBA	5033153	95918	1.91
BghiP	8619002	322289	3.74

### PAHs 於分析儀器之滯留時間

利用檢量線中間點濃度之標準溶液連續 3 天每天分析乙次，由 3 次的滯留時間統計得到平均滯留時間及其標準偏差 (SD)，可接受的滯留時間窗即為平均滯留時間  $\pm 3$  SD。GC/MS 滯留時窗之測定先以 SCAN mode 進行，再找出主要偵測之質量數 (Primary Ion Number) 及次要偵測之質量數 (Secondary Ion Number) 後，再以 SIM mode (Selectivity Ion Monitoring Mode) 進行最後階段之滯留時窗測試。

本研究測試所得 16 種 PAHs 之 GC/MS 滯留時窗，係利用檢量線中間之濃度於 72 小時內，第一個 24 小時測試 3 次，第二個 24 小時測試 2 次，第三個 24 小時一測試 2 次，由 7 次之滯留時窗統計得到標準偏差 (SD)，可接受之滯留時窗即為平均滯留時間  $\pm 3$  SD。此 16 種 PAHs 於 GC/MS 之滯留時窗 7 次測試值如表 7-9 所示，而滯留時窗之平均值及標準偏差如表 5 所示。

表 7-9 16 種 PAHs 於 GC/MS 之滯留時間 (min)。

PAHs	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
Nap	11.812	11.85	11.86	11.826	11.85	11.821	11.85
AcPy	18.982	19.049	19.064	19.006	19.049	19.031	19.054
Acp	20.049	20.112	20.126	20.069	20.117	20.069	20.112
Flu	22.012	22.084	22.098	22.036	22.084	22.036	22.084
PA	27.845	27.927	27.946	27.874	27.927	27.874	27.927
Ant	28.133	28.123	28.158	28.172	28.134	28.167	28.194
FL	35.639	35.621	35.645	35.568	35.626	35.568	35.626
Pyr	36.966	36.963	36.991	36.905	36.962	36.9	36.963
BaA	44.956	45.018	45.051	44.97	45.017	44.995	45.022
CHR	45.286	45.306	45.308	45.239	45.306	45.215	45.311
BbF	51.496	51.502	51.505	51.519	51.507	51.513	51.502
BkF	51.914	51.914	51.916	51.832	51.913	51.912	51.918
BaP	53.318	53.338	53.328	53.338	53.347	53.361	53.343
IND	59.2	59.286	59.262	59.264	59.281	59.268	59.261
DBA	59.515	59.555	59.522	59.478	59.564	59.544	59.55
BghiP	60.542	60.584	60.541	60.493	60.584	60.581	60.589

表 7-10 16 種 PAHs 於 GC/MS 滯留時間平均值及標準偏差。

PAHs	平均值	標準偏差	平均值 $\pm$ 3SD
Nap	11.838	0.02	11.838 $\pm$ 0.06
AcPy	19.034	0.03	19.034 $\pm$ 0.09
Acp	20.093	0.03	20.093 $\pm$ 0.09
Flu	22.062	0.03	22.062 $\pm$ 0.10
PA	27.903	0.04	27.903 $\pm$ 0.11
Ant	28.154	0.03	28.154 $\pm$ 0.08
FL	35.613	0.03	35.613 $\pm$ 0.10
Pyr	36.95	0.03	36.950 $\pm$ 0.10
BaA	45.004	0.03	45.004 $\pm$ 0.10
CHR	45.282	0.04	45.282 $\pm$ 0.12
BbF	51.506	0.01	51.506 $\pm$ 0.10
BkF	51.903	0.03	51.903 $\pm$ 0.09
BaP	53.339	0.01	53.339 $\pm$ 0.04
IND	59.26	0.03	59.260 $\pm$ 0.08
DBA	59.533	0.03	59.533 $\pm$ 0.09
BghiP	60.559	0.04	60.559 $\pm$ 0.11

## 附錄八 發表之期刊論文



## Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan

Sheng-Chieh Chen<sup>a</sup>, Chuen-Jinn Tsai<sup>a,\*</sup>, Charles C.-K. Chou<sup>b</sup>, Gwo-Dong Roam<sup>c</sup>, Sen-Sung Cheng<sup>d</sup>, Ya-Nan Wang<sup>d</sup><sup>a</sup>Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, No. 1001, University Road, Hsinchu 300, Taiwan<sup>b</sup>Research Center for Environmental Changes, Academic Sinica, No. 128, Academic Road, Section 2, Taipei 115, Taiwan<sup>c</sup>Office of Sustainable Development, Environmental Protection Administration, No. 13, Sec. 1, Jingguang Road, Taipei 100, Taiwan<sup>d</sup>School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University, No. 1, Section 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 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 (UFPs or  $PM_{0.1}$ ) were investigated at the roadside of Syuefu road in Hsinchu city, in the Syuehuan highway tunnel in Taipei and in the NTU Experimental Forest in Nantou, Taiwan. A SMPS (TSI 3936) and three MOUDIs (MSP 110) were collected 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<sub>0.1</sub>, good chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass of PM<sub>0.1</sub>) was obtained with an unknown percentage of 10.6, 26.2 and 37.2% at the roadside, tunnel and forest, respectively. The unexplained mass was attributed to aerosol water in this study. The artifact at the roadside, tunnel and the forest  $PM_{0.1}$  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 145, 129 and 122 g cm<sup>-3</sup>, 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 (UFPs 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 UFPs 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 UFPs, due to its chemical complexity and the formation of OC artifact which leads to error in 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  $\mu$ m atmospheric particles in Meadview, AZ. They found that the density ranged from 160 to 179 g cm<sup>-3</sup> and tended to decrease with increasing relative humidity. It is important to note that the combined measurement of mobility (SMPS, Model 3936, TSI Inc., MN, USA) and aerodynamic diameters (impactor, MOUDI, Model 110, MSP Corp., MN, USA) yields particle density only if the particles are spherical. However, most of the atmospheric particles are

\* Corresponding author. Tel.: +886 3 573 1880; fax: +886 3 572 7805.  
E-mail address: cjntai@mail.ntu.edu.tw (C.-J. Tsai).

1362-2310/\$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.044

Please cite this article in press as: Chen, S.-C., et al., Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan, *Atmospheric Environment* (2009), doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.044



## Chemical Mass Closure and Chemical Characteristics of Ambient Ultrafine Particles and other PM Fractions

Sheng-Chieh Chen,<sup>1</sup> Chuen-Jinn Tsai,<sup>1</sup> Cheng-Yu Huang,<sup>1</sup> Hong-Dar Chen,<sup>1</sup> Shui-Jen Chen,<sup>2</sup> Chih-Chung Lin,<sup>2</sup> Jen-Hsiung Tsai,<sup>2</sup> Charles C.-K. Chou,<sup>3</sup> S.-C. Candice Lung,<sup>3</sup> Wei-Ru Huang,<sup>3</sup> Gwo-Dong Roam,<sup>4</sup> Wan-Yi Wu,<sup>4</sup> Jiri Smolik,<sup>5</sup> and Lucie Dzumbova<sup>5</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan*

<sup>2</sup>*Department of Environmental Engineering and Science, National Pingtung University of Science and Technology, Pingtung, Taiwan*

<sup>3</sup>*Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Taiwan*

<sup>4</sup>*Office of Sustainable Development, Environmental Protection Administration, Taipei, Taiwan*

<sup>5</sup>*Institute of Chemical Process Fundamentals, ASCR, Prague, Czech Republic*

Ambient ultrafine particles (UPs or  $PM_{0.1}$ ),  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  were investigated at the roadside of Syuefu road in Hsinchu city and in the Syueshan highway tunnel in Taipei, Taiwan. A SMPS (TSI Model 3936), three Dichotomous samplers (Andersen Model SA-241), and three MOUDIs (MSP Model 110) were collocated to determine the PM number and mass concentrations simultaneously. The filter samples were further analyzed for organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water-soluble ions, and trace elements. The OC artifact was studied and quantified using the quartz behind quartz (QBQ) method for all PM fractions. Taking into account the OC artifact, chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass) of  $PM_{0.1}$ ,  $PM_{2.5}$ , and  $PM_{10}$  was then calculated and found to be good. The chemical analysis results of UPs at both sites showed that UPs in the present tunnel was mostly contributed from the vehicle emissions while UPs at the roadside was mainly influenced by urban sources.

### INTRODUCTION

Researchers have found the associations of the exposure to ultrafine particles (UPs) with the adverse health effects due to bounded elemental/organic carbon, sulfate, elements as well as PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) on UPs (Donaldson et al. 2002; Ntzachristos et al. 2007; Oberdörster et al. 2005). UPs are referred to as  $PM_{0.1}$  in this study and other researches (Arhami et al. 2009; Chow and Watson 2007). Sometimes  $PM_{0.18}$  was mentioned as UPs in other studies (Geller

et al. 2005; Sardar et al. 2005). It is important to assess the mass and chemical species concentrations of UPs accurately. However, only few researches are able to achieve a good chemical mass closure (ratio of the reconstructed chemical mass to the gravimetric mass) for  $PM_{2.5}$  (Turpin and Lim 2001). But for smaller particles such as UPs, good mass closure has not been found except in the study of quasi-UP (or  $PM_{0.25}$ ) by Arhami et al. (2009).

Motor vehicles are known to be an important source of ambient UPs and  $PM_{2.5}$  particles which are continuously evolving both chemically and physically in the atmosphere (Schauer et al. 1996). In order to characterize the motor emissions, several different methods were used, including chassis dynamometer experiments (Cadle et al. 1999; Hildemann et al. 1989; Kleeman et al. 2000; Robert et al. 2007a, b; Schauer et al. 1999, 2002), roadside measurements (Lin et al. 2005; Ntzachristos et al. 2007; Phuleria et al. 2007; Zhu et al. 2002) and tunnel measurements (Allen et al. 2001; Fraser et al. 1998; Grieshop et al. 2006; Geller et al. 2005; Huang et al. 2006; Phuleria et al. 2006; Weingartner et al. 1997). Roadside and tunnel measurements provide more realistic on-road motor emission characteristics and emission factors for  $PM_{2.5}$  (Allen et al. 2001; Fraser et al. 1998; Grieshop et al. 2006; Phuleria et al. 2006; Weingartner et al. 1997), and for UPs (Geller et al. 2005; Huang et al. 2006; Lin et al. 2005, 2009; Ntzachristos et al. 2007; Phuleria et al. 2007). In these studies, only Geller et al. (2005) investigated chemical mass closure of  $PM_{0.18}$  in the Caldecott Tunnel, Oakland, CA. However, discrepancy between the chemical reconstructed and gravimetric masses was found, which was suspected due to the adsorption of organic vapor by the quartz filters during sampling. Others studied UPs in the urban areas (Cass et al. 2000; Sardar et al. 2005), but chemical mass closure was not discussed.

Received 27 June 2009; accepted 10 April 2010.  
 The financial support of the Taiwan EPA (EPA-96-U1U1-02-104 and EPA-97-U1U1-02-106) is gratefully acknowledged.

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

## Author's personal copy

Atmospheric Environment 44 (2010) 2668–2673



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

Chong-Shu Zhu<sup>a,b</sup>, Cheng-Chieh Chen<sup>a</sup>, Jun-Ji Cao<sup>b,c</sup>, Chuen-Jinn Tsai<sup>a,\*</sup>, Charles C.-K. Chou<sup>d</sup>, Shaw-Chen Liu<sup>d</sup>, Gwo-Dong Roam<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, No. 1001, Univ. Road, Hsinchu, Taiwan 300, Taiwan

<sup>b</sup>SKILLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, China

<sup>c</sup>Department of Environmental Science & Technology, Xian Jiaotong University, Xian, China

<sup>d</sup>Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Taiwan

<sup>e</sup>Office 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; Hitzenberger 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: cjttsai@mail.nctuedu.tw (C.-J. Tsai).

in press

Aerosol Science & Technology



Taylor & Francis Group

AEROSOL  
SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

**The influence of relative humidity on nanoparticle concentration and particle mass distribution measurements by the MOUDI**

Journal:	<i>Aerosol Science &amp; Technology</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Original Manuscript
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Chen, Sheng-Chieh; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineering Tsai, Chuen-Jinn; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineering Chen, Hong-Dar; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineering Huang, Cheng-Yu; National Chiao Tung University, Inst of Environmental Engineering
Keywords:	ambient aerosols, cascade impactor, nanoparticle, ultrafine particle, PM2.5, particle bounce

SCHOLARONE™  
Manuscripts

Editorial Office phone: 612-827-2421 [http://mc.manuscriptcentral.com/tandf ast](http://mc.manuscriptcentral.com/tandf	ast)

## 附錄九 99 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-99-U1U1-02-103
計畫期程	99 年 4 月至 99 年 12 月
全程經費	億 5100 千元 99 年度經費 億 5100 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）

本計畫的主要目為：1. 持續開發具創新作法及應用可行性高的量測及特性描述分析技術；2. 配合建立即時檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性篩選平台(由另一計畫執行，本計畫提供前置作業及樣品之取得)；3. 完成「奈米物質量測分析技術與暴露評估」有關之最新(二年內)資訊整理(critical review)文件。本研究利用新的環境奈米微粒的量測技術，在新竹交流道附近的光復路與大學路交叉路口、雪山隧道內及隧道外民宅門口進行車輛排放奈米微粒( $< 100 \text{ nm}$ ,  $\text{PM}_{0.1}$ )的即時量測及採樣；環保署鹿林山背景測站及恆春海森館做自然源的量測，另在一奈米鋰電池製造廠的場界及場外進行採樣。新竹市柴油車排煙檢測站同時作為車輛排放奈米微粒採樣的地點，也作為評估檢測環境大氣中奈米微粒之細胞毒性測試平台的位置。奈米物質量測分析技術與暴露評估在本期的計畫中除加深原有的氣懸奈米微粒的評估技術外，首次也對水中奈米物質的量測及分析做了完整的回顧，並寫成報告，內容大多是根據最近 2-3 年所發表的文獻。

計畫中所採用之奈米微粒採樣方法是參考 Chow and Watson (2007) 之文獻回顧採樣。同時使用 2-3 台 MOUDIs 及 2-3 台虛擬衝擊器(Dichotomous)採集  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{0.1-0.18}$  及  $\text{PM}_{0.1}$ ，同時分析所採集各粒徑區間微粒的化學成份。透過儀器操作的改善、採樣誤差的修正及嚴格的 QA/QC，且經由不同儀器比對的驗證，證明我們能準確地採集奈米微粒，並可靠的分析出各種微粒的化學成份，包括：有機碳、無機碳、水溶性離子及元素，好的化學質量平衡的獲得即是能準確地採集奈米微粒的證明。碳分析是使用 thermal-optical reflection 技術分析石英濾紙樣本；元素分析是使用傳統的微波消化 ICP-MS 方法分析鐵氟龍濾紙樣本；離子分析是使用離子層析儀(IC)分析鐵氟龍濾紙樣本，執行內容及所得成果與執行目標相當符合。本研究實際開發了修正微粒有機碳誤差的方法及增加奈米微粒採集正確性的多圓孔噴嘴以及奈米個人採樣器等，奈米個人採樣器並實際運用在環境大氣奈米微粒之細胞毒性測試平台中。以上這些開發皆是具國際水準的研究成果，所以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

本研究針對一般民眾容易暴露奈米物質的地點，包括交通要道、長隧道、潛在逸散奈米物質的工廠等，利用最先進的設備及改良的技術，進行奈米物質的量測及成分分析。

SMPS 與 MOUDI 奈米微粒重量濃度比對進一步說明本研究較國際上學者更能準確的採集奈米微粒。先進的分析儀器及完善的 QA/QC，幫助對奈米物質的化學成分做定性及定量。微粒有機物質濃度採樣誤差的修正，使本研究所得到的奈米微粒質量平衡比國際水準更高。計算出的奈米微粒密度，可進一步運用於 SMPS 作為奈米微粒質量濃度量測的工具。環境大氣奈米微粒之細胞毒性測試平台已開發完成，待更多的現場實測及改良讓平台更符合實際人體的暴露系統。

#### 肆、計畫主要成就與成果之價值與貢獻度(output)

本研究累積過去 3 年的執行成果，累積發表 4 篇與本計畫相關的期刊論文，為最主要的貢獻，另有多篇正在準備。另外成功開發了一組三階的個人奈米採樣器也是較有價值的貢獻。如何正確的量測及採集奈米微粒為目前國際上正在進行的研究，截至目前，尚未有研究團隊能準確的採集奈米微粒。研究中本團隊已證明我們所使用的方法能準確的採集奈米微粒，而開發出的技術對環工程領域已作出有價值的貢獻。

#### 伍、與相關計畫之配合程度

本研究的主要目的在於利用開發具國際水準的奈米物質量測及分析技術，與計畫主持人執行的勞研所計劃，工業奈米物質逸散測定相當有關，也與協同主持人許世傑博士執行相關微粒元素成分分析計畫有直接相關，所以與相關計畫之配合程度相當高。此外與勞研所合作成功開發了一組三階的個人奈米採樣器。

#### 陸、計畫經費的適足性與人力運用的適善性

本計畫總經費 5100 千元，主要各項經費為：41.6 %人事費、29.9 %業務費、10 %管理費、18.5 %耗材費，共有 2 位博士後研究員，1 位博士班研究生、8 位碩士班研究生及 3 位專案工程師投注於此計畫中，在經費與人力上，均能相當適切的運用，完成此計畫之預期目標與成果。

#### 柒、後續工作構想及重點之妥適性

由於微粒在 MOUDI 中的彈跳問題在本研究已大致獲得了解，也就是當大氣相對濕度為~60%以上，微粒從鐵弗龍衝擊基質彈跳的情形不嚴重(<10%)。因此本團隊評估可進一步針對 100 nm 以下微粒的分徑採樣作研究，也就是將 100 nm 微粒再分成 56-100, 32-56, 18-32 及 10-18 及 <10 nm。為取得足夠濃度的這些微粒的樣本，採樣地點須選擇交通排放(含較多 <100 nm 微粒)且交通流量夠大的位置。交通污染為台灣都會區的主要問題，而都會區居住了本國大多數的國民，所以了解交通排放奈米的特徵，進一步針對特定貢獻排放源做管制，相信是提升都會區空

氣品質的有效方法，因此 100 nm 以下微粒特徵的研究相當重要。在 MOUDI 入口處加裝一樹脂固氣分離器，進行氣態及奈米微粒粒狀中 PAHs 的研究，期能正確的採集、分析真正奈米微粒中的 PAHs 濃度。另由於隧道為較純的交通污染，因此可在隧道研究交通源的奈米微粒排放係數。

以上研究皆為國際上許多學者正積極投入的課題，因此可說相當妥適。

#### 捌、檢討與建議

可利用本研究(Chen et al., 2010a)提出 QBQ (quartz behind quartz)+QBH (quartz behind HEPA)法修正不同大氣環境 PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 有機碳採樣誤差的方法。QBH 方法可明確指明 POC=MQ-QBQ 及 POC=MQ-QBQ-0.68 對石英濾紙對氣態有機碳吸附分別達與未達吸附飽和的適用性。本研究已開始利用類似 Subramanian et al. (2004) 中使用的 PAHs denuder 系統來探討奈米微粒 PAHs 的濃度，初步結果顯示本 PAHs denuder 方法已確認過去學者大量高估 PM<sub>0.1</sub> PAHs 的濃度，將來需進一步提升 PAHs denuder 移除氣態 PAHs 的能力，以求取正確的 PM<sub>0.1</sub> 微粒態 PAHs 的濃度。

雪隧及路旁的奈米微粒含高量的次要金屬，顯示受現場交通排放影響很大。PAHs 的分析將有助於了解雪隧中奈米微粒毒性暴露的情形。國外針對微粒的有機物質及分子指標(molecular markers)的採樣分析的研究，大都限於 PM<sub>2.5</sub> 微粒，建議國內學者及環保署能同時針對 PM<sub>2.5</sub> 及奈米微粒進行有機物質及分子指標研究，將有助於環境奈米物質的污染來源的定量。國內有關微粒中有機物質採樣分析的研究，往後應考慮濾紙吸附及微粒揮發損失的問題，以求取較正確的有機物質濃度。

奈米微粒細胞毒性測試平台開發的初步成果提供了後續研究的基礎。將來可朝進一步提升奈米微粒液相收集系統的收集效率，配合目前建構好的定性定量方法，相信可提昇此平台的正確性及使用方便性，對奈米微粒暴露評估提供一有用的工具。

本報告之定稿本除寄送本署永續發展室、政府相關機關及學術單位圖書館作為學術參考及往後政策制定之用。路旁及雪隧交通排放的研究成果，在 1 年內將來可再發表 1-2 篇好的論文。

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：

主管部會評估意見：本計畫在環境奈米物質的發展上，累積一定技術能力  
一項能量，本部除續布國際接軌並發展優秀檢測技術外，並可藉  
本系環檢所進行技術建構及研究工作。

主管簽名：\_\_\_\_\_

統一編號：EPA084990021

\*本報告僅係受託單位或個人之研究意見，僅供行政院環境保護署施政之參考  
\*本報告之著作財產權屬行政院環境保護署所有，非經行政院環境保護署同意，任何人均不得重製、仿製或為其他之侵害