

大氣環境 PM_{2.5} 濃度檢測分析

李崇德

中央大學環境工程研究所教授

魏海青

中央大學環境工程研究所碩士研究生

摘 要

細懸浮微粒(PM_{2.5})對於大氣環境變遷和國民健康危害影響重大，我國已經發布 PM_{2.5} 空氣品質標準，並公告手動檢測方法評估 PM_{2.5} 空氣品質標準符合度，但公告方法對於微粒秤重天秤室溫、濕度控制有討論空間。針對 PM_{2.5} 秤重，天秤室溫度控制是關鍵條件，這可由現場採樣環境溫度超過 15°C，PM_{2.5} 硝酸鹽成分就會有微量揮發，超過 25°C 以上，PM_{2.5} 硝酸鹽成分揮發比例非常高得到驗證。有鑑於 PM_{2.5} 含有揮發成分及採集碳成分濾紙會吸附大氣有機氣體，從還原 PM_{2.5} 在大氣中正確濃度、模式模擬評估、以及污染源管制角度來看，正確評估 PM_{2.5} 各種成分在大氣濃度實屬必要。針對手動檢測和自動監測濃度關聯性比較，本文以環保署公告的 2012 年冬季和 2013 年春季台東和花蓮站比對數據作說明。

一、前 言

懸浮微粒對於大氣環境變遷和國民健康危害影響重大，我國環保署對於懸浮微粒從建立空氣品質監測網以來，就對氣動粒徑小於或等於 10 μm 懸浮微粒(PM₁₀)質量濃度進行連續監測，至於細懸浮微粒(PM_{2.5})也在近年來，陸續在各空品站設置連續自動監測儀器進行監測。2012 年 5 月 14 日環保署更正式發布 PM_{2.5} 空氣品質標準，並以手動檢測方法評估 PM_{2.5} 空氣品質標準符合度，因此，為了評估各地方 PM_{2.5} 空氣品質標準符合度，環保署委辦檢測公司在全國 30 個站每 3 天進行常規手動檢測；至於原有 PM_{2.5} 自動監測數據由於在微粒健康風險、空品劣化緊急應變、以及環境能見度評估上有其用途，因而仍然並行存在。全世界



PM_{2.5} 標準方法(或稱為參考方法)普遍採用手動檢測,以單張鐵氟龍濾紙收集微粒進行秤重,計算質量濃度;由於 PM_{2.5} 採集量小,在採樣、調理、秤重過程都必須非常謹慎,稍有疏忽就可能造成很大誤差。然而 PM_{2.5} 化學成分複雜,有些成分在採樣過程又容易揮發或是受到前驅氣體干擾,因此,以單張鐵氟龍濾紙收集微粒已經確知將造成一些微粒成分損失,低估 PM_{2.5} 質量濃度。進行 PM_{2.5} 監測,最終目的在於研擬污染源管制策略或是提供數據評估民眾微粒曝露健康風險,這些都需要 PM_{2.5} 化學成分檢測數據作為輔助資訊,因此,在 PM_{2.5} 成分檢測方法選擇上,必須能評估 PM_{2.5} 某些化學成分的揮發性及其前驅氣體干擾,而且要能解析出佔有 PM_{2.5} 大部分質量的化學成分。此外,手動檢測和自動監測數據間由於檢測時間、檢測原理、儀器構造、PM_{2.5} 成分揮發、濾紙吸附等差異,造成兩種儀器數據並不相同,如果要瞭解手動檢測與自動監測數據間的關係,只有持續進行同址兩種儀器並行比對,累積足夠數據,方能瞭解彼此間關係及探討造成差異的原因。

本文介紹進行 PM_{2.5} 手動檢測要點、PM_{2.5} 成分檢測正負干擾矯正、PM_{2.5} 手動檢測和自動監測數據比對的成果展現方式。

二、大氣環境 PM_{2.5} 質量濃度檢測

針對大氣環境中 PM_{2.5} 質量濃度檢測,環保署已經公告有「空氣中懸浮微粒 (PM_{2.5}) 檢測方法—手動採樣法(NIEA A205.11C)」,規定使用的採樣器構造及操作規範,主要量測原理是以慣性機制將微粒分徑,收集 PM_{2.5} 在濾紙上,採樣前、後濾紙都需要在特定溫度與濕度環境中調理後秤重,以決定 PM_{2.5} 微粒淨重,再除以 24 小時採樣總體積獲得微粒 24 小時質量濃度。在採樣操作上必須確保採樣前、後空氣通過採樣器流率維持在 $16.7 \text{ L min}^{-1} \pm 4\%$,採樣前空氣通過乾淨濾紙採樣器流率則須維持在 $16.7 \text{ L min}^{-1} \pm 2\%$,因為流量不正確,採集微粒的粒徑切割就會不正確。濾紙必須使用鐵氟龍材質,秤重時,天秤室原始溫度監控要保持在 $20\sim 23^{\circ}\text{C}$ 之間,且 24 小時內小時平均溫度變化在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,相對濕度要保持在 $30\sim 40\%$ 之間,且 24 小時內小時平均相對溼度變化在 $\pm 5\%$ 。

(一)天秤室溫、濕度控制規範討論

在天秤室的溫、濕度控制方面,NIEA A205.11C 方法規範的意義似乎是指任何時間溫度都要維持在 $20\sim 23^{\circ}\text{C}$ 之間,但 24 小時內小時平均溫度變化在

$\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的意義就比較模糊，字面上的意思可能是指 24 小時內相鄰小時平均溫度差異要在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以內，或是 24 小時內任何小時平均溫度差異要在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以內？美國環保署文件(US EPA, 2009)雖然也指出濾紙稱重前天秤室平均溫度須維持在 $20\sim 23^{\circ}\text{C}$ 之間，24 小時期間溫度變化不要超過 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，但又提到最高和最低溫度不要超出 $18^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 範圍，且日平均值要和操作範圍(operating range)比較，日標準偏差要和控制範圍(control limits)比較。因此，美國環保署是認為任意時間的溫度不要超出 $18^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 範圍，日平均溫度要在 $20\sim 23^{\circ}\text{C}$ 之間，日標準偏差要在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。同樣地，對於天秤室相對溼度的控制，美國環保署是認為任意時間的相對濕度不要超出 $25\%\sim 45\%$ 範圍，日平均相對濕度要在 $30\sim 40\%$ 之間，日標準偏差要在 $\pm 5\%$ 。

(二)採樣濾紙溫度控制

NIEA A205.11C 方法規定濾紙放在採樣器時，溫度上升不得超過採樣器周圍環境溫度 5°C ，採樣結束後，應於 96 小時內將含有濾紙的濾紙匣移出，並在 24 小時內將樣品送回調理室進行後續調理。濾紙樣品自採樣器取出到開始調理之間，濾紙樣品應避免暴露於溫度超過 25°C 的環境。這個規定是很有必要，而且溫度愈低愈好。圖 1 為 2011 - 2012 年本文在環保署新莊站採樣， $\text{PM}_{2.5}$ 硝酸鹽成分揮發比例和環境溫度關係，可以看到環境溫度超過 15°C 就會有微量揮發，超過 25°C 以上， $\text{PM}_{2.5}$ 硝酸鹽成分揮發比例非常高，因此，濾紙環境溫度的規範必須嚴格遵守，以免更低估 $\text{PM}_{2.5}$ 檢測濃度。

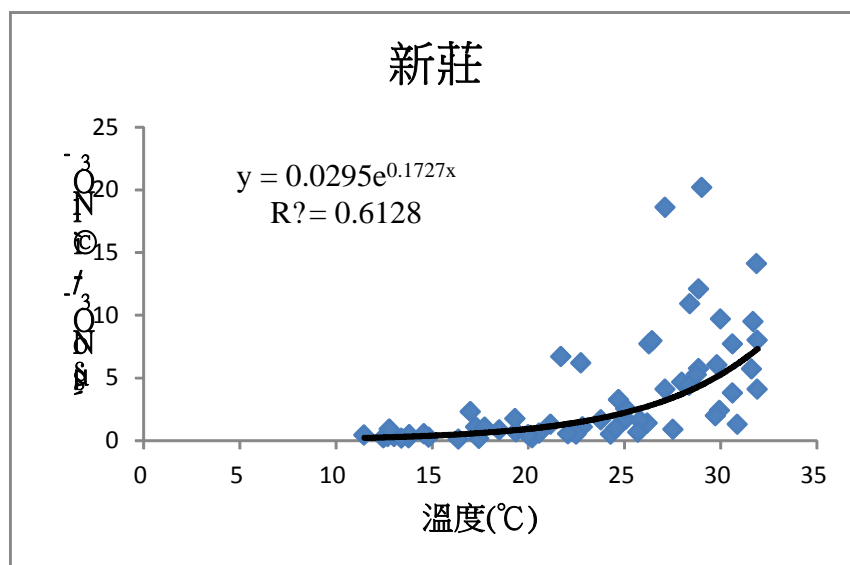


圖 1 2011~2012 年環保署新莊站 $\text{PM}_{2.5}$ 硝酸鹽成分揮發比例和環境溫度關係(李等，2012)。



三、大氣環境 PM_{2.5} 成分濃度檢測

大氣中，PM_{2.5} 化學成分種類繁多，但大致可劃分為：水溶性離子(硫酸根離子、硝酸根離子、銨根離子、草酸根離子等)、碳成分(有機碳、元素碳、碳酸鹽碳)、金屬元素(塵土相關元素、重金屬)、含水量、微量毒性物質(多環芳香烴 PAHs、戴奧辛等)。在這些成分中，水溶性離子和碳成分佔的 PM_{2.5} 質量比例最高，但採集水溶性離子濾紙通常也用來稱重，因此必須使用鐵氟龍濾紙，這種濾紙本身含有碳成分，不能進行採集微粒碳成分分析，為求能較完整地分析 PM_{2.5} 主要成分，通常必須同時使用兩種以上濾紙裝設在不同採樣器內，同時，若搭配有補償微粒揮發損失和評估濾紙吸附裝置，以求能還原 PM_{2.5} 在大氣中存在狀態，則更顯得複雜。底下介紹水溶性離子檢測及干擾補償和矯正濾紙微粒碳成分揮發及空氣中揮發性有機物干擾方法，並討論 PM_{2.5} 微粒揮發補償及吸附量評估必要性。

(一)大氣 PM_{2.5} 水溶性離子檢測及干擾補償

本文以 Thermo R&P 2300 成分採樣器作說明，這種採樣器裝配有蜂巢套管，在塗敷適當化學藥劑(如：塗敷 1%碳酸鈉/1%甘油混合液蜂巢套管可吸附酸性氣體，塗敷 2%檸檬酸/1%甘油混合液可吸附鹼性氣體)後可在採樣時吸附酸、鹼性前驅氣體，避免這些氣體干擾後置採樣濾紙上 PM_{2.5} 微粒。在蜂巢套管後端接上三階濾紙匣，第一階濾紙放置 47 mm，孔徑為 1 μ m 的鐵氟龍濾紙，主要是收集空氣中 PM_{2.5} 微粒；第二階濾紙放置直徑為 47 mm，孔徑為 1 μ m 耐隆(Nylon)薄膜濾紙，可吸附第一階鐵氟龍濾紙微粒硝酸銨和氯化銨揮發量；第三階濾紙放置已塗敷檸檬酸溶液的 47 mm 石英濾紙，可吸附第一階鐵氟龍濾紙硝酸銨和氯化銨微粒揮發出來的氨氣。

在補償 PM_{2.5} 微粒揮發的硝酸氣、鹽酸氣、氨氣時以第二階濾紙硝酸根離子、氯離子和第三階濾紙銨根離子中等當量濃度最小者為準，計算相對應的硝酸根、離子、氯離子或銨根離子質量濃度，再加回去第一階鐵氟龍濾紙的硝酸根離子、氯離子和銨根離子，以補償採樣過程揮發的硝酸銨氣膠質量濃度，推論過程如圖 2 所示。

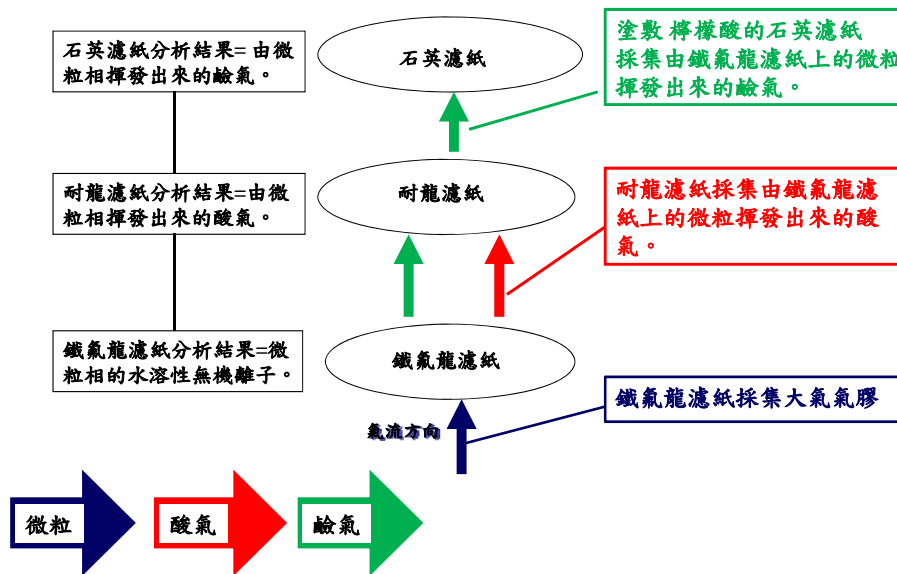


圖 2 採集 PM_{2.5} 微粒水溶性離子揮發硝酸氣、鹽酸氣、氨氣示意圖(李等，2012)

(二) 矯正濾紙 PM_{2.5} 微粒揮發及空氣中揮發性有機物干擾

含碳氣膠通常分成有機碳(OC)和元素碳(EC)，OC 包含半揮發性有機物，這些含有半揮發性成分的微粒採集在石英濾紙後會隨著採樣氣流揮發，造成微粒質量損失，這種現象稱為負偏差(Negative artifact)；此外，空氣中的揮發性有機物(VOCs, Volatile Organic Carbons)在採樣過程也會吸附在石英濾紙上，導致實驗分析的 OC 高估，這種現象稱為正偏差(Positive artifact)，這兩項偏差都會影響到實際微粒 OC 的量測(Turpin et al., 2000)。

為了矯正濾紙微粒揮發及空氣中揮發性有機物干擾，在採集微粒碳成分時，可使用連續三張石英濾紙，第一張濾紙採集的微粒 OC 包含了微粒真正的 OC (以 POC 表示)和從空氣中吸附的 VOCs (以 VOC1 表示)，但在採樣過程會有微粒揮發(以 PVOC 表示)；放置於第一張濾紙後面的第二張石英濾紙量測到的 OC 分別代表負偏差和正偏差的和(以 PVOC+VOC2 表示)，放置於第二張濾紙後面的第三張石英濾紙量測到的 OC 則假設只代表正偏差(以 VOC3 表示)。這是因為本文假設在長時間採樣(24 小時)下，三張石英濾紙吸附的空氣中 VOCs 會達到平衡或是都達到飽和(VOC1=VOC2=VOC3)。因此，以第二張濾紙量測到的 OC 扣減第三張石英濾紙量測到的 OC，就可獲得微粒



OC 的負偏差(PVOC)；第三張石英濾紙量測到的 OC (VOC3)即為第一張濾紙吸附的 VOCs 正偏差(VOC1)。因此，從第一張石英濾紙分析得到的 OC 要加回去第一張石英濾紙揮發的負偏差 (PVOC)，再扣減第一張石英濾紙吸附的 VOCs (VOC1=VOC3)，才可獲得微粒真正的 OC (POC)，矯正的方式如圖 3 所示。

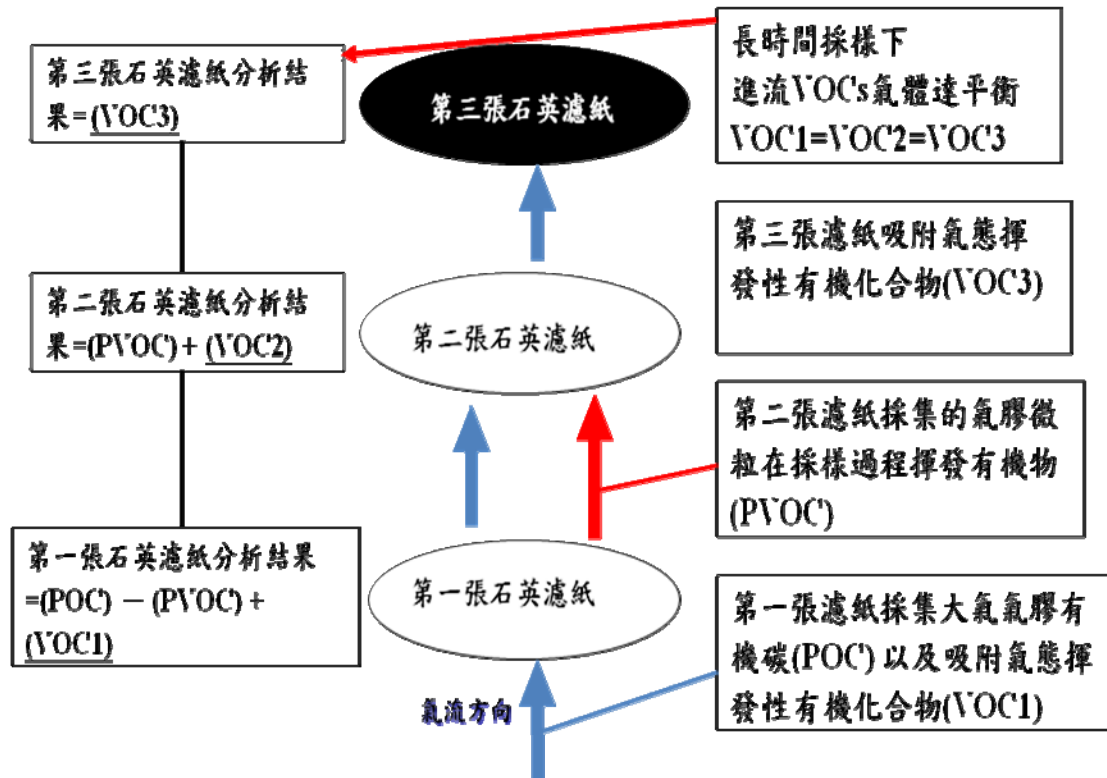


圖 3 矯正濾紙 $PM_{2.5}$ 微粒碳成分揮發及空氣中揮發性有機物干擾示意圖(李等，2012)

(三) $PM_{2.5}$ 微粒揮發補償及吸附量評估必要性(李等，2012)

比較修正後 $PM_{2.5}$ 和原始 $PM_{2.5}$ 質量濃度，修正後 $PM_{2.5}$ 質量濃度大約增加 10%。雖然在質量濃度增加比例不高，但有些微粒化學成分的揮發比例相當高，如： NO_3^- 揮發比例約為修正前濃度 4 倍，Cl⁻揮發比例約為修正前濃度 9 倍。從管制污染源的角度來看，管制 NO_3^- 和 Cl⁻前驅氣體排放源，還是要回歸到 NO_3^- 和 Cl⁻大氣濃度，如果不考量 NO_3^- 和 Cl⁻揮發濃度，會錯誤地認為大氣濃度低，排放 NO_3^- 和 Cl⁻前驅物污染源並不嚴重。

OC 成分揮發濃度比例也不高，揮發比例大約只佔修正後 $PM_{2.5}$ 質量濃度 6%。但檢測 $PM_{2.5}$ OC 的石英濾紙會吸附 VOCs，如果沒有進行矯正，將造成

量測值高估許多。更複雜的是，如果精細地去分析 OC 化合物，由於 OC 含括化合物種類非常繁多，即使單一化合物濃度不高，但它可能是某類重要 VOCs 排放源的指標化合物，如果該類排放源揮發比例很高而沒有修正，可能會以為該類排放源排放的 VOCs 不高，因而錯誤地認為不需要管制，也會無法驗證模式模擬的正確性。因此，正確評估 $PM_{2.5}$ 各種成分在大氣存在濃度，實在是有必要。

四、大氣環境 $PM_{2.5}$ 質量濃度手動檢測與自動監測濃度關係

如前所述， $PM_{2.5}$ 的半揮發成分在 24 小時採樣期間會有揮發損失，加上，秤重是在 30~35% 相對溼度環境，微粒大部分含水量也會蒸發掉。相對於手動檢測，自動監測量測時間短，前述損失發生機會小，因此，一般而言，自動監測濃度會高於手動檢測。這或許會讓有些人意外：因為普遍認為手動檢測濃度既然是要評估 $PM_{2.5}$ 空品標準符合度，它應該就是一個「準確濃度」，沒想到它是一個「低估濃度」。不過，這可以解釋為 $PM_{2.5}$ 空品標準濃度是一種大氣微粒穩定存在狀況下質量的量度。事實上，美國是建立 $PM_{2.5}$ 空品標準最早的國家，在決定 $PM_{2.5}$ 空品標準過程中，科學家對於人們微粒暴露所做的健康風險評估都是根基於手動檢測濃度。更何況，手動檢測過程都使用可追溯的物理量度，遵照這個過程獲得的量測值本身有很高精準度即可比較性，法規評估就是需要穩定而精準的量測值，因此手動檢測 $PM_{2.5}$ 濃度是適合評估法規符合度的，我們可以把手動 $PM_{2.5}$ 量測值視為大氣 $PM_{2.5}$ 在檢測方法狀態下的「代理濃度」。其實，煙道檢測濃度也是要求轉換為標準狀態濃度，跟污染物在煙道實際存在濃度並不相同。

雖然 $PM_{2.5}$ 空品標準符合度評估是以手動檢測方法進行評估，但自動監測濃度仍有其用途，因為它的即時性和連續性，在緊急應變、大氣能見度評估、空氣品質指標等方面，有不可取代的用途。於是，手動檢測和自動監測濃度關聯便成為大家想知道的議題。美國環保署 Hanley (2012) 日發出一個技術註釋(technical note) (<http://www.epa.gov/ttnnaqs/standards/pm/data/HanleyandReff040711.pdf>)，指出在美國環保署網站(http://www.epa.gov/airquality/airdata/ad_rep_frmvfem.html) 已經提供一個工具，可以下載美國各地同址聯邦等效方法(Federal Equivalent Method, FEM)和聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)比較的一頁彙整表。他建議評估 $PM_{2.5}$ 連續監測儀可比較性的最適當方式是去看全部數據或最近



一年的數據。本文以環保署公告的 2012 年冬季和 2013 年春季台東和花蓮站數據依照 Tim Hanley 的建議做一個示範如圖 4：

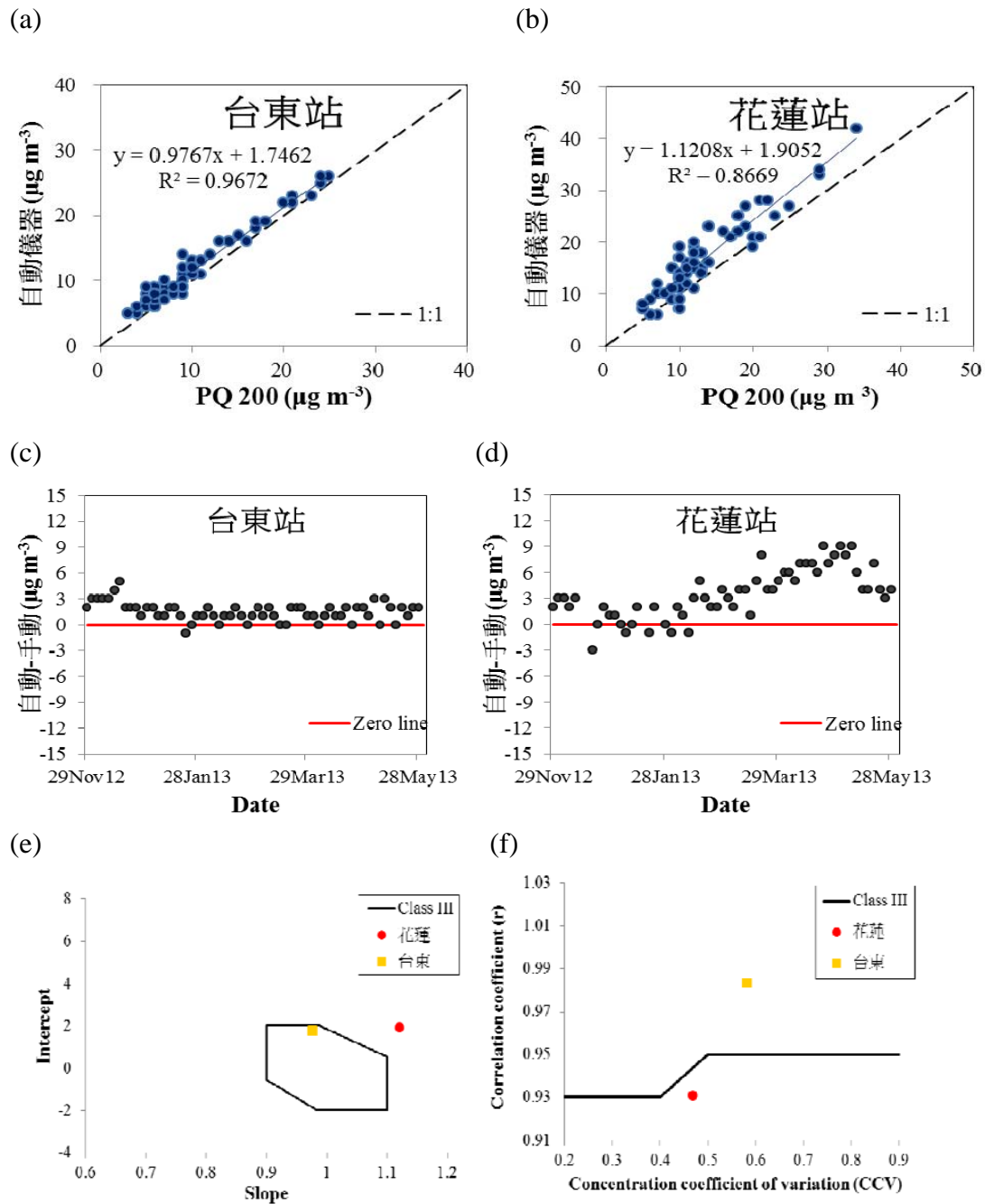


圖 4. 台東和花蓮站 PM_{2.5} 手動檢測和同址空品站自動監測數據比對。

- (a) 台東站線性迴歸關係，X 軸為手動檢測值，(b) 花蓮站站線性迴歸關係，X 軸為手動檢測值，(c) 台東站自動比手動檢測高出濃度(Y 軸)，實線表示兩者濃度相等，(d) 花蓮站自動比手動檢測高出濃度(Y 軸)，實線表示兩者濃度相等，(e) 數據點落入六邊形，表示斜率和截距符合美國環保署第三類 FEM 方法，(f) 數據點位在曲線上面表示線性迴歸相關係數(r, Y 軸)在不同濃度變異係數下(X 軸)符合美國環保署第三類 FEM 方法。

圖 4 顯示台東站 2012 年冬季和 2013 年春季檢測數據暫時符合美國環保署第三類 FEM 評估方法，花蓮站則因為斜率稍高以及相關係數稍低，以至於暫時不符合。自動儀器要符合美國環保署第三類 FEM 方法，必須以三部手動 FRM 採樣器和三部候選自動儀器在相同位址進行比對，比對要在美國洛杉磯盆地或加州中部山谷地區(夏季與冬季)、西部城市(冬季)、中西部城市(冬季)、東北方或大西洋岸城市(夏季)每個地點比對至少 23 次，然後進行符合度評估(Code of Federal Register, 2011)。

五、結 論

在天秤室的溫、濕度控制方面，環保署 NIEA A205.11C 方法規範的意義似乎是指任何時間溫度都要維持在 20~23⁰C 之間，但 24 小時內小時平均溫度變化在 ±2⁰C 的意義美國環保署文件是認為：任意時間的溫度不要超出 18⁰C~25⁰C 範圍，日平均溫度要在 20~23⁰C 之間，日標準偏差要在 ±2⁰C。同樣地，對於天秤室相對溼度的控制，美國環保署是認為：任意時間的相對濕度不要超出 25%~45% 範圍，日平均相對濕度要在 30~40% 之間，日標準偏差要在 ±5%。

進行 PM_{2.5} 監測，最終目的在於研擬污染源管制策略或是提供數據評估民眾微粒曝露健康風險，不論是策略研擬或健康風險評估，都需以 PM_{2.5} 化學成分檢測數據作為輔助資訊，因此，在 PM_{2.5} 成分檢測方法選擇上，必須能評估 PM_{2.5} 半揮發成分的揮發性及其前驅氣體干擾，而且要能解析出佔有 PM_{2.5} 大部分質量的化學成分。

就大多數自動監測濃度會高於手動檢測濃度的事實，或許讓有些人意外：因為手動檢測濃度不是一個「準確濃度」而是一個「低估濃度」。不過，我們可以把手動 PM_{2.5} 量測值視為大氣 PM_{2.5} 在檢測方法狀態下的「代理濃度」，而享受方法量測值的穩定性，讓不同時間、地點量測值具有可比較性。即使如此，手動檢測和自動監測濃度關聯性仍然是大家想知道的議題。PM_{2.5} 手動檢測和同址空品站自動監測數據比對可使用線性迴歸模式、自動比手動檢測高出濃度隨時間變動、線性迴歸模式的斜率和截距、不同濃度變異係數下線性迴歸相關係數來展現成果。



六、參考文獻

- 1.Code of Federal Register (2011). Ambient air monitoring reference and equivalent methods. Subchapter C, Title 40, Volume 5, Part 53. U.S. Government.
- 2.Hanley, T. (2012). Technical Note—PM2.5 continuous monitor comparability assessment. Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS), U.S. Environment Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 27711.
- 3.Turpin, B. J., Saxena, P., Andrews, E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- 4.U.S. Environment Protection Agency (2009) Quality assurance guidance document, quality assurance project plan for the federal PM2.5 performance evaluation program, Table 6-3, Table 7-1, Table 13-2. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 27711.
- 5.李崇德、周崇光、張士昱、溫志雄 (2012) “細懸浮微粒(PM2.5)質量濃度與成分人工採樣分析先驅計畫”，101 年度期末報告，EPA-100-FA11-03-A088。