

國立臺灣大學公共衛生學院環境衛生研究所

碩士論文

Institute of Environmental Health

College of Public Health

National Taiwan University

Master Thesis

利用熱脫附氣相層析質譜法分析空氣微粒中

多環芳香烴並探討與特定污染源之相關性

Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by

Thermal Desorption-GC/MS and evaluation of

source-specific associations

周宜蓁

Yi-Chen Chou

指導教授：吳章甫 博士、蔡詩偉 博士

Advisors : Chang-Fu Wu, Ph.D., CIH

Shih-Wei Tsai, Ph.D., CIH

中華民國 106 年 1 月

January 2017



致謝



初進研究所的懵懂、研究過程的挫敗感、碩研室無數的笑鬧聲、一同挑燈夜戰的時光、老師同儕們的鼓勵祝福，伴隨著我一步步完成論文，如今就要結束碩士班生涯。兩年半，不長也不短，卻有著滿滿的回憶。

感謝吳章甫老師給予我滿滿的包容與教導，引領我去思考研究成功或失敗的原因，實驗遇到困難時逐步求證儀器過程是否正確，了解謹慎小心地找出問題的癥結點之態度；謝謝陳志傑老師在我口試時候提出許多建議與想法，讓我重新思索如何讓研究論文更加完整；謝謝蔡詩偉老師在我有疑問的時候願意幫我解惑，也提出了一些想法讓我去思考，各自從不同方面教導我，使我受益良多。

實驗過程當中也遇到很多人的幫助，剛開始對於儀器十分陌生，是薇如一路幫我解決儀器操作問題，提醒做實驗不可操之過急；和雅羚一起搭檔使用儀器，不時還要轉變成工程師應付儀器的突發狀況；婉華、于茹一同留下過夜在碩研室各自奮鬥，還有其他環衛所的好夥伴總是可以隨時揪吃飯、出遊娛樂，讓繁忙中多了休閒也多點快樂。

謝謝 ORS Lab 的大家，meeting 後一起吃飯、不定時下午茶聚會，吃著甜食聊著天，轉身又有滿滿的活力去迎接各種挑戰。謝謝合堂學長、紀璋學長、宗鋼學長、淳聖學長讓我問了許多問題，給予我許多不同的觀點去面對實驗研究以及未知的未來。當然還有感謝我的實驗室趴呢 羽真一起度過這兩年的時光。和碩二碩一的學弟妹們慈庭、容綺、舜華、衍達、玆潔、欣育不時的相聚聊天，也是抒發心情絕佳管道。

謝謝無法常碰面的朋友們陪在我身邊，聆聽著許多零碎小事，家人給予鼓勵和支持，替我打點好生活上的小事，讓我可以努力完成我的學習之路，最後謝謝兩年半來我曾相遇的每個人，因為相遇你們，讓我在碩士班生涯中擦出不同的火花，留下了獨一無二的回憶。



摘要

懸浮微粒 (particulate matter, PM) 是人類行為所產生的空氣污染物之一，其中細懸浮微粒 (fine particulate matter, PM_{2.5}) 內有許多有機成分，包含多環芳香烴物質 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)。數種多環芳香烴已被證實有突變性與致癌性，對人體造成健康上的傷害。多環芳香烴主要產生於不完全燃燒，而都市中交通道路被認為是產生多環芳香烴的主要來源。

本研究使用石英濾紙採集大氣環境中細懸浮微粒，搭配熱脫附氣相層析質譜儀 (thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry, TD-GC/MS) 分析附著於懸浮微粒上的多環芳香烴之濃度，熱脫附方法相較於傳統液體萃取法可減少實驗所需時間以及降低不必要的污染，本研究嘗試優化實驗參數以便分離、偵測多環芳香烴，於環境中所測得最高濃度物質為 Benzo[ghi]perylene，其春季平均濃度為 0.28 ng/m³、夏季為 0.26 ng/m³，合併文獻與本研究的環境濃度值，可看到北部地區不同區域之採樣結果，皆以較高環數物質濃度為主，利用特徵比值也顯示交通為重要污染來源。

另一方面本研究基於少量環境樣本推估人體暴露多環芳香烴之風險值為 1.87 × 10⁻⁵，高於可接受風險值 10⁻⁶，顯示環境中的多環芳香烴可能具有致癌風險。同時運用風險來源鑑定分析 (risk apportionment)，推估研究區域中污染源之健康風險。在污染源當中，PM_{2.5} 質量主要貢獻來源為衍生性氣膠，然而多環芳香烴物質量主要貢獻者來自油燃燒，此污染源也為多環芳香烴風險值之最大貢獻來源，顯示出質量貢獻與健康風險之來源並不一定相同，在健康評估上應考慮各污染源之組成成分。又本研究僅探討多環芳香烴物可能對人體造成的毒性，應同時將多種有致癌風險的物質納入毒性考量，才能更有效保護人體健康。

關鍵字：熱脫附、多環芳香烴、風險推估、特徵比值、氣相層析質譜分析


Abstract



Fine particulate matter (PM_{2.5}), one of the most common anthropogenic air pollutants, comprises many organic species, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are known to be mutagenic and considered as potential human carcinogens. Road traffic is well recognized as a major source of PAH emissions.

To measure PAHs in PM_{2.5}, ambient samples (n=29) were collected on quartz-fiber filters using Harvard Impactors and analyzed by thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS). Compared to solvent extraction (SE) approach, TD reduces sample pre-treatment and requires only a small portion of sample for analysis. This study attempted to optimize the TD operative parameters to improve the efficiency of PAH analysis. The optimized method was applied to the field samples collected during spring and summer in 2015.

Results indicated that BghiP showed the highest average concentrations among the measured PAHs, which were 0.28 ng/m³ in spring and 0.26 ng/m³ in summer. The high molecular weight PAHs were dominant in PM_{2.5} compared to the low molecular weight PAHs. In addition, the BaP equivalent cancer risk calculated from the toxicology equivalency factor (TEF) was 1.87 X 10⁻⁵ during the study period, which is considered to be hazardous to human health.



In this study, the largest contributor to PM_{2.5} mass concentration was secondary aerosol/ long-range transport factor while combustion factor was the major source of PAHs. This indicated a large contributor to mass concentration may not correspond to a higher risk. Therefore, the source composition should be considered when assessing health impact.

Keywords: thermal desorption, polycyclic aromatic hydrocarbons, risk apportionment 、 diagnosis ratio 、 GC/MS

目錄



一、介紹	1
1.1 背景說明	1
二、文獻回顧	3
2.1 懸浮微粒的來源	3
2.2 多環芳香烴之形成與來源	3
2.3 多環芳香烴之污染源分類	4
2.4 多環芳香烴空氣污染物其排放特徵比值	5
2.5 多環芳香烴的突變性和致癌性	6
2.6 熱脫附進樣系統	7
三、材料與方法	9
3.1 採樣地點	9
3.2 採樣方法	9
3.3 熱脫附樣本分析方法	9
3.4 定量方法	11
3.5 方法偵測極限之測定	11
四、結果與討論	13
4.1 TDU 優化討論	13
4.2 多環芳香烴採樣分析	14
4.3 方法偵測極限與準確度	15
4.4 附著在 PM _{2.5} 上的多環芳香烴濃度分析	15
4.5 多環芳香烴濃度與其他因子相關性比較	16
4.6 多環芳香烴特徵值推估污染來源	17
4.7 多環芳香烴健康風險推估	19

4.8 多環芳香烴物種質量與特定污染源相關性.....	20
4.9 PAH BaP _{eq} 濃度與特定污染源之相關性.....	23
五、結論與建議.....	26
文獻	56
附錄	63



表目錄



Table 1 可能產生多環芳香烴物質之污染源	28
Table 2 多環芳香烴於文獻所提及之特徵比值整理表	29
Table 3 多環芳香烴物質之致癌性及毒性當量係數	31
Table 4 多環芳香烴物質之簡稱、分子量、蒸氣壓與對應內標準品一覽表	32
Table 5 利用熱脫附法分析多環芳香烴物質之文獻回顧整理表	33
Table 6 GC 升溫條件比較表	34
Table 7 多環芳香烴物質檢量線相關參數	35
Table 8 檢量線方法之偵測極限與相關 QA/QC	37
Table 9 多環芳香烴物質於不同地區濃度整理表	39
Table 10 多環芳香烴物質與其他環境因子相關性比較	40
Table 11 多環芳香烴質量與特定污染源之相關性	41
Table 12 迴歸變項因子之間相關表	43
Table 13 PAH BaP _{eq} 濃度與特定污染源之相關性	44

圖目錄



Figure 1 TDU 升溫流程示意圖.....	46
Figure 2 多環芳香烴質譜分析圖(TIC).....	47
Figure 3 多環芳香烴之分析質譜圖(SIM).....	48
Figure 4 多環芳香烴物質於大氣環境之濃度.....	53
Figure 5 不同環數多環芳香烴物質於環境所佔之比例圖.....	54
Figure 6 環境中多環芳香烴物質污染特徵比值.....	54
Figure 7 採樣點之污染源貢獻百分比圖.....	55



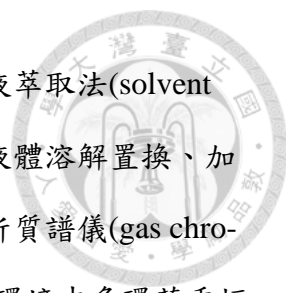
第一章 介紹

1.1 背景說明

經濟、交通的快速發展也帶動都市人口成長，不論是人為的汽機車排放、工廠燃燒、交通道路揚塵或是自然的森林大火、沙塵暴、火山灰都會造成空氣品質逐漸惡化(Yin et al., 2014)，懸浮微粒依據氣動直徑大小分為 10 μm 的懸浮微粒 (PM_{10})、2.5 - 10 微米的粗懸浮微粒與小於或等於 2.5 微米細懸浮微粒 ($\text{PM}_{2.5}$)。多篇研究指出細懸浮微粒因其粒徑小，易沉積於下呼吸道導致呼吸道相關疾病，影響身體健康程度更為顯著(Dockery and Pope, 1994; Han and Zhu, 2015; Orru et al., 2011; Samet and Krewski, 2007; Samoli et al., 2005; Simon et al., 2011)。

懸浮微粒由多種有機物、無機物依不同比例所組成，有許多成分都已經被證實對人體有害，其中多環芳香烴 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 為懸浮微粒的組成成分，也是微粒上有毒物質成分之一，能引起肺功能損害、支氣管炎 (Tsapakis and Stephanou, 2005)。

多環芳香烴主要是由兩個苯環以上所組成的碳氫化合物，廣泛存在大氣環境當中，主要源起於有機物質燃燒不完全。環境中的多環芳香烴主要可以分成人為以及天然兩大類，天然的多環芳香烴可能是森林火災或是火山爆發而產生，但大部分還是經由人類活動所產生，而車輛排放廢氣被視為都會區當中粒狀物結合型多環芳香烴之主要污染源。低環數的多環芳香烴因擁有高蒸氣壓，容易散發在大氣當中；而高環數的多環芳香烴則是容易附著在微粒污染物上，目前研究得知具有致癌的多環芳香烴大多為 4~7 環，其中的 Banzo[a]pyrene(BaP) 對人類的致癌性最高 (IARC, 1987)，近年來多環芳香烴之相關致癌性越來越受到重視，也提出不同多環芳香烴物質之 BaP 當量係數(BaP equivalent, BaP_{eq})，用來計算人體暴露於環境中多環芳香烴可能之罹癌風險。



多環芳香烴濃度分析方法有許多種，傳統分析方法使用溶液萃取法(solvent extraction, SE)，利用有機溶劑將濾紙上的待測物質溶出，經由液體溶解置換、加熱、液體萃取、濃縮樣本體積等不同實驗步驟後，搭配氣相層析質譜儀(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)進行分離、偵測，以獲得環境中多環芳香烴的濃度(Blanchard et al., 2002; Falkovich and Rudich, 2001)，實驗過程需要大量溶液進行萃取、加熱、體積濃縮皆需花費較長時間；溶劑萃取時則可能會有容器、溶劑等交互穿插而受到污染之風險，所需樣本體積也較多。針對前述所提之可能限制，近年來改良方式是採取熱脫附(thermal desorption, TD)的方式，樣本不需經過多步驟繁瑣的前處理動作，只需裁剪出適當大小面積之樣本濾紙放入分析管當中即可上機，利用高溫將待測物汽化後就可進行進一步分析，減少溶液前處理作業所需之時間與人力，樣本也不必接觸其他非必要性實驗性器材，降低可能存在的污染風險(Grandesso et al., 2013; S. S. Ho et al., 2008; S. S. H. Ho et al., 2011; van Drooge et al., 2009)。

本研究目的為利用熱脫附法瞭解附著於細懸浮微粒上之多環芳香烴濃度，參考文獻所提到的熱脫附方法並優化熱脫附條件，以便更符合實驗所需。利用石英濾紙收集空氣中細懸浮微粒，搭配熱脫附氣相層析質譜儀(thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry, TD-GC/MS)進行分析，除了將環境中多環芳香烴的濃度資料與其他文獻進行濃度比較，同時探討與環境氣象因子之間的關係性，推估多環芳香烴濃度和氣候條件間的影響，並搭配毒性當量濃度(BaPeq)推估人體暴露於多環芳香烴之健康風險。另一方面利用多環芳香烴的特徵比值推估研究地區可能的污染來源，然而本研究僅利用多環芳香烴進行污染源推估，並未將大氣中其他環境污染物納入討論。為了更加貼近研究地區真實環境，本研究最後將多環芳香烴之環境濃度與本實驗室之前於同一採樣點所推測出的污染源進行相關性探討。

第二章 文獻回顧



2.1 懸浮微粒的來源

大氣環境中的懸浮微粒，細微粒與粗微粒之化學組成有很大的差異，因此微粒的特性與來源會因粒徑的不同而有顯著的差異，大都是來自於燃燒，交通工具中的汽機車所行駛所排放出的廢氣是主要來源之一。

懸浮微粒來源大致可分為原生性 (primary) 污染物及衍生性 (secondary) 污染物；原生性污染物包含了污染源之直接排放，如塵土揚塵、火山爆發的火山灰、海鹽飛沫、裸露地表經由風力作用所揚起之灰塵微粒、森林大火所產生的煙塵等、以及人為造成的鍋爐工業排放、燃料燃燒、交通工具排放、農業活動等，衍生污染物主要是由大氣環境中的化學物質經過一連串極其複雜的化學變化與光照化學反應所形成的微粒，常見的有硫酸鹽 SO_4^{2-} 、硝酸鹽 NO_3^- 等。

粒狀物濃度偏高是國內空氣污染嚴重的問題之一，而我們在探討粒狀物所引起的空氣污染時，需考慮吸附在粒狀物質上之污染物本身的毒性及濃度高低，部分成分具有刺激性會造成呼吸系統的病變，有的甚至具有致癌性 (Chow et al., 2006; Han and Zhu, 2015; Kloog et al., 2015; Samet and Krewski, 2007)。

2.2 多環芳香烴之形成與來源

多環芳香烴 (PAHs) 主要是由兩個以上的苯環所組成的碳氫化合物，源起於有機物質燃燒不完全或是裂解所產生 (Kavouras et al., 2001)，多環芳香烴一旦排入環境，不易被分解、消散，可透過大氣進行長途運輸，沉降後累積於土壤、水體當中 (Ravindra et al., 2008)。多環芳香烴會受光化學反應、乾溼沉降等而讓結構有所改變。大部分高分子量的多環芳香烴由於低蒸氣壓，在大氣中多以粒狀物形

式存在 (Kameda et al., 2005)。大氣中的多環芳香烴含量或物種分布會依地理環境、天候、城市、人文風俗等不同背景下而有不同程度的差異。


環境中的多環芳香烴主要可以分成人為產生以及天然生成兩大類，天然的多環芳香烴可能是森林火災或是火山爆發而產生，這些來源的貢獻量對於空氣環境中所有的多環芳香烴濃度占了極小部分，大部分還是經由人類活動所產生，來自化石燃料或是木材不完全燃燒和熱解，例如：汽車廢氣、廢棄物燃燒、工廠排放等。而車輛排放廢氣被視為都會區當中粒狀物結合型多環芳香烴之主要污染源。

多環芳香烴於燃燒過程中產生，其大多是原發性污染物，易與大氣中的臭氧、氮氧化物、硫氧化物產生光化學反應，形成衍生性污染物質 (Almeida et al., 2014)，也容易因陽光照射而產生進一步的衰變。未含取代基的多環芳香烴化合物將為其主要之產物 (Gras and Ayers, 1983)。多環芳香烴種類數量繁多且彼此間皆有些許的化學特性差異，因結構是由含碳氫鍵之苯環鍵結，所以多環芳香烴物質與吸附劑表面間僅存有物理吸附作用，以凡得瓦力吸附在微粒表面上。

2.3 多環芳香烴之污染源分類

人為產生之多環芳香烴又可分為移動污染源與固定污染源 (Table 1)，Miguel 等人曾提出都會地區中來自於交通廢氣污染的多環芳香烴包括了 Pyrene (Pyr)、Benz[a]anthracene (BaA)、Chrysene (Chr)、Benzo[b]fluoranthene (BbF)、Benzo[k]fluoranthene (BkF)、Benzo[a]pyrene (BaP)、Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP) 與 Benzo[ghi]perylene (BghiP) 等物質 ((Miguel et al., 1998)。

台北地區 1993 年由蔡氏等人 (蔡俊鴻, 1993) 進行了大氣環境中多環芳香烴濃度分析，顯示當時的大氣中多環芳香烴主要由 Chr、Pyr、BaP、Anthanthrene (Anth) 所組成，移動污染源為主的測站則測到 Pyr 物質濃度最高為 11.1 ng/m^3 ，對照當時的郊區測站為 5.9 ng/m^3 ，也提到 BaP 與 BghiP 不易在大氣中行光化學




反應，是大氣中較為穩定的多環芳香烴化合物。2007年張氏等人針對北部焚化爐附近地區進行大氣環境中多環芳香烴濃度分析，發現在環境中 BghiP、BbF、Fl、IcdP、Pyr、Phenanthrene (Phe) 為主要成分，最高物質為 BghiP，濃度為 0.099 ng/m³，顯示該採樣點之多環芳香烴來源可能與焚化爐燃燒排放有關，夏季因日照較強、混合層高度較高有利於空氣污染物質進行擴散，加上多環芳香烴受到日照影響而衰減，使得夏季大氣中多環芳香烴的濃度低於冬季 (張文馨, 2008)。

移動污染源主要是由汽機車的廢氣排放；固定污染源則包括家庭烹飪、工業製程燃燒之廢氣、垃圾焚化與火力發電廠等。大氣環境中多環芳香烴含量隨著各區域的地理、天候、城市特性都有不同程度的影響。WHO 也在 1987 年提到香煙也是造成空氣中多環芳香烴來源 (WHO, 1987)，國際癌症研究中心 IARC (International Agency for Research on Cancer) 也曾提到香菸中含有致癌多環芳香烴：BaA、BbF、BjF、BkF、BaP、DahA 等物質 (IARC, 2004)。

2.4 多環芳香烴空氣污染其排放特徵比值

特徵比值 (Diagnosis ratio) 是指兩或多種多環芳香烴成分之間的比值。由於不同燃燒源可能會產生不同成分與濃度的多環芳香烴，因此可以藉由各物質成分彼此之間穩定之比值，來鑑定污染源所在 (H. Guo et al., 2003; Vasconcellos et al., 2003)。

許等人於新竹、桃園進行多環芳香烴物種濃度採樣，推估可能的污染來源，其中新竹地區 IcdP/BgigP+IcdP 之特徵比值範圍落在 0.26 - 0.29，桃園地區則為 0.34 - 0.40；BghiP/IcdP 之特徵比值範圍落在 1.88 - 2.85、桃園地區則為 1.43 - 1.93，藉此推測新竹地區之多環芳香烴來源可能因臨近新竹交流道，由汽車汽油引擎所產生的，桃園地區多環芳香烴來源則偏向柴油燃燒。因此推測汽機車為都會區主要之交通污染來源 (許鈴艷, 2005)。目前許多研究也持續針對一些污染源



的排放提出特定的排放比例，不同污染源之間出現不同的多環芳香烴特徵值，將不同特定多環芳香烴物種之間的濃度比例當作污染物來源的追蹤與鑑定，本研究將過去文獻有提到特定之多環芳香烴特徵值整理如 Table 2，希望利用特徵比例的方式，推估可能的多環芳香烴污染來源。

2.5 多環芳香烴的突變性和致癌性

多環芳香烴會吸附在大氣懸浮微粒上，經由呼吸途徑進入人體。粒徑小於 2.5 μm 的微粒可深入肺泡產生沉積，增加對人體的危害，若是長期暴露在多環芳香烴環境之中，可能會造成呼吸、神經、皮膚等相關急性或慢性疾病傷害並有致突變性及致癌性之風險 (Sanderson et al., 2004; G. Wang et al., 2007)，他篇研究也顯示出 BaP 會造成肺腺癌及鱗狀細胞癌 (DeMarini et al., 2004)。

美國環保署將多環芳香烴中的十六種化合物列為為優先列管物質 (US-EPA, 2003.)，國際癌症研究中心並依據其致突變與致癌性分類為四個等級：確定致癌物 (Group 1)、疑似致癌物 (Group 2A、2B)、懷疑致癌物 (Group 3)、非致癌物 (Group 4)，其中以 Benzo[a]pyrene (BaP) 為最具代表性之化合物，國際癌症研究中心也將 BaP 歸類為 Group 1 確定致癌物。因此 BaP 常被用為多環芳香烴之毒性指標 (Table 3)。

多環芳香烴廣泛存在環境當中，可經由代謝而形成高致癌性高突變性的物質，對人體傷害很大，也有許多動物實驗數據跟流行病學指出與細胞癌病變相關例如 DahA 在動物實驗中發現會引起腫瘤病變。過去國外針對多環芳香烴提出了許多研究，Pott 學者於 1985 年研究 BaP 與致肺癌的風險，顯示人體在每日暴露 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ BaP 狀態下工作 25 年，其致肺癌的風險為 7×10^{-2} ；陳等人在 2008 年提出位於螺絲扣件生產工廠的員工，其終身肺癌、皮膚癌風險為 1.64×10^{-2} 、 $9.72 \times$

10^{-3} (Chen et al., 2008)；WHO 在 2000 年所公佈的 BaP 單位致癌風險係數為 $8.7 \times 10^{-5} (\text{ng}/\text{m}^3)^{-1}$ (WHO, 2000)。

多環芳香烴物質中並非只有 BaP 為致癌物質，若只評估該物質風險則有低估的風險，基於多環芳香烴家族過於龐大，各種物質致癌毒性皆不同，大部分研究都以 BaP 強致突變、致癌性之特性，作為空氣中多環芳香烴污染之毒性指標。Nisbet 與 LaGoy 兩位學者在 1992 年時利用動物實驗制訂出一些較常見之多環芳香烴的毒性當量係數 (toxic equivalent factor)，將可能致癌風險之多環芳香烴轉換成 BaP 當量濃度 (BaPeq)，最後將污染物濃度與單位風險度相乘即為暴露於每一單位致癌物質導癌症之可能性。蔡氏等人於 2014 年將不同學者發表之 BaP 當量做整理，進而作為人體健康風險評估之依據 (Table 3)。

2.6 熱脫附進樣系統

熱脫附法 (thermal desorption, TD) 是液體萃取法的改良進樣方法，此進樣方法可以讓待測物直接從樣本脫附出來，減少上機前處理的步驟以及降低潛在的污染可能性。熱脫附方法同時也是高感度方法，可以減少採樣體積或是縮短採樣時間。有多篇文獻利用此方法直接將採集 PM_{2.5} 的石英濾紙樣本作上機分析 (S. S. Ho et al., 2008; S. S. H. Ho and Yu, 2004; Lavrich and Hays, 2007)。

搭配氣相層析質譜儀是一種可針對揮發性/半揮發性有機物分析方法。利用高溫將採樣介質上的待測物質進行汽化動作，為了避免脫附過程過久而導致分析層析圖出現波峰過寬或是脫尾的現象產生，會利用液態氮維持分析管柱於低溫狀態下捕集待測物，待整體樣本脫附捕集完畢後，再讓物質隨著載流氣體進入氣相層析儀進行分離，並由質譜儀辨識物質。相較於傳統的液體萃取法，熱脫附方法所需樣本面積較少、前處理避免使用溶液進行萃取的步驟，不只降低實驗的所需時間，也可以減少待測物受到實驗器材或是他因素的交叉污染，且熱脫附檢測方法

對於物質的表現性不比傳統的溶液萃取法差，2008 年研究指出利用熱脫附與液體萃取法分析多環芳香烴有不錯的相關性 ($R^2 = 0.97$)，顯示熱脫附法在分析多環芳香烴方面與溶液萃取法具有相同的量測效果。

儀器偵測極限部分，Ho 等人在 2004 年研究當中表示熱脫附法可比液體萃取法敏感 9-500 倍，2008 年的研究提到液體萃取法的偵測極限 (limit of detection, LOD)，受到上機體積僅為原來萃取濃縮液體的 1% 之影響，考慮濃縮的體積差異，其 LOD 應該會高於熱脫附法的 LOD 之十至千倍；而 Van Drooge 等人於 2007 年將兩種方法因分析技術上的差異所造成的不確定性(標準品、檢量線、內標品的添加、脫附效率…)進行量化動作，以便比較液體萃取法和熱脫附法兩種方法，指出在相同多環芳香烴濃度條件之下，熱脫附法之所有不確定性總和為 8-16%，而液體萃取法之不確定性總和則是 11-20%，顯示熱脫附法相較於液體萃取法有較低的不確定性；另外此研究也指出熱脫附方法的定量極限 (limit of quantitation, LOQ) 為 1.6 pg/m^3 ，比起液體萃取法 200 pg/m^3 靈敏 125 倍，最後使用石英濾紙於德國採集 PM_{10} ，使用熱脫附法所測得 BaP 環境濃度為 $0.03\text{-}2.36 \text{ ng/m}^3$ (Grandesso et al., 2013; S. S. Ho et al., 2008; S. S. H. Ho et al., 2011; S. S. H. Ho and Yu, 2004; van Drooge et al., 2009)。

第三章 材料與方法



3.1 採樣地點

為了監測不同地區的空气及時品質，行政院環境保護署於多處架測空品測站，本採樣點位於萬華測站，採樣進氣口距離地面高為 19.5 公尺。此測站位於台北車站西南方 1 公里處，東側鄰近主要道路中華路北站，北方有省道道路而西北方有快速道路。

3.2 採樣方法

本研究於 2015 年 4-5 月(春季)、7-8 月(夏季)進行 PM_{2.5} 採樣，使用直徑 37 mm 石英濾紙搭配哈佛採樣器 (Harvard impactor)，以每分鐘 10 公升流速採集 24 小時 (早上 10:00 ~ 隔日早上 10:00)，石英濾紙在採樣之前需進行前處理，使用 900 度高溫烘烤 4.5 小時以便除去濾紙上附著的揮發性物質 (Liao et al., 2013)，前處理完畢的濾紙使用雙層夾鏈袋做密封，放置於零下 15 度的冰箱進行冷藏保存等待現場採樣。樣品採樣前後均會進行流量測試，如前後測每分鐘流速未介於 9.5~10.5 公升/分鐘，該樣本則需排除，採集完畢的樣本放入 petri dish 使用石臘膜封口後，放入雙層夾鏈袋密封且放置冰箱等待下一步分析。

3.3 熱脫附樣本分析方法

採樣完畢的濾紙使用雙層夾鏈袋密封保存，放置在零下 15 度冰箱保存，待上機分析前才會從冰箱取出進行裁剪動作，採樣樣本使用不鏽鋼打孔器取下所需濾紙，打孔器於取樣前後皆需使用無塵紙擦拭過，並在乾淨石英濾紙上重複打洞，以確保打孔口乾淨無污染，將濾紙樣本取得面積 0.95 平方公分面積做為上機

使用，利用乾淨鑷子對折放入 TDU tube，並且滴入 2 μ l 內標準品 (IS,9D mixture Dr. Enrenstorfer GmbH) (Table 4)。滴入內標品時要注意避免將液體沾到旁邊管壁，避免實驗上的差異。TDU tube 每次分析皆須使用新管以免樣本交叉污染，使用完畢的 tube 清洗後可重複利用，TDU tube 上機前需用 450 度烘烤 4 小時將可能殘留於管壁的有機物去除。

本研究使用 Agilent 7000B 連接 Agilent 7890 的氣相層析儀質譜儀 (GC-MS) 進行定性與定量分析。其分析方法參考 Barend L. 等人文獻進行修正 (van Drooge et al., 2009)，討論內容放置在 4.1 節。

當樣本放入儀器欲進行熱脫附動作前，冷卻系統 (Cooled Injection System, CIS) 會提前使用液態氮保持在零下 40 度，經過 0.5 分鐘儀器平衡時間後，熱脫附儀器從初溫 30 度以 500 度/分鐘升到 340 度後維持 3 分鐘，高溫使待測物質從採樣介質脫附，進入 CIS 區暫捕集於分析管柱前方，接下來 CIS 開始升溫，從零下 40 度以 12 度/秒上升到 400 度並維持 5 分鐘，在 CIS 上升到 400 度的同時 GC 開始進樣動作，起初維持初溫 60 度 1 分鐘，以 30 度/分的速率上升到 200 度，接著改以 20 度/分升至 250 度，最後以 8 度/分的速率上升到 310 度並且維持 38 分鐘。Figure 1 為 TDU 溫度變化示意圖。

檢量線利用 National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM 2260A 製作，考慮各物質於標準品內濃度以及實際所需濃度，依序稀釋成十個濃度值，搭配內標準品進行訊號校正，以便於建立檢量線。本實驗欲分析的物質與所使用之內標準品皆列於 Table 4。又因為有些物質不易分離，因此參考文獻作法，將無法分離物質歸納成不同組別以便後續分析討論 (S. S. Ho et al., 2008; van Drooge et al., 2009) (Table 5)：

第一組：(Try+Chr)：由 Triphenylene、Chrysene 二個物質合併計算

第二組：(Bb+k+jF)：由 Benzo[b]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene、



Benzo[j]fluoranthene 三個物質合併計算

第三組：(DacA+DahA)：由 Dibenz[a,c]anthracene、Dibenz[a,h]anthracene

二個物質合併計算。

3.4 定量方法

當待測物定性確認後，本研究用內標準品進行內標準品校正，以便進行多環芳香烴待測物的定量，將固定量的內標準品加入於樣本當中進行檢測，待測物的層析訊號和添加的內標準品訊號相除，如該待測物沒有相對應的內標準品可進行校正，則利用滯留時間最相近的內標準品作為校正依據，產生的比值即為相對感應因子 (response factor, RF)，利用樣本與內標準品的積分面積跟相對反應因子來求得樣本的濃度，計算方式如下：

$$RF = \frac{A_s/A_{is}}{C_s/C_{is}} = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

(1)

A_s ：待測物之離子之感應面積

A_{is} ：對應內標準品離子之感應面積

C_s ：烴待測物進入 GC 之濃度

C_{is} ：內標準品進入 GC 之濃度

3.5 方法偵測極限之測定

方法偵測極限 (Method Detection Limit, MDL) 係指某一待測物在 99% 信賴度下，可被量測及報告之最低濃度，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。取適量（檢量線最低點濃度）的多環芳香烴物混合溶液添加至空白濾紙，分析步驟與檢測待測物之分析步驟相同，重複此步驟 7 次後得 7 次測定值之標準偏差 S，依下列公式計算出各物質的方法偵測極限（MDL）（行政院環境保護署環境檢驗所）。

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)} \quad / \quad MDL = 3 \times S$$

(2)

X_i = 待測樣品之個別測定值

\bar{X} = 待測樣品測定值之平均值

n = 測定次數（7 次）

第四章 結果與討論



4.1 TDU 優化討論

本研究熱脫附法參數參考過去國外文獻 (van Drooge et al., 2009)，也將欲分析的多環芳烴之種類與其他文獻進行整理 (Table 5)，以下做了部分調整：

1. 更換層析管柱：參考文獻原先使用的管柱為 DB-5MS 30 m，考量到本研究分析多環芳香烴物質數量較多 (Table 5)，因此將管柱長度從 30 m 換為 60 m (J & W Scientific, Folsom, CA. 60m x 0.25 mm id, crosslinked 5% phenyl methyl silicone, 0.25 um film thickness)，使得待測物質可以有較好的分離效果，以便獲得更好的圖譜。

2. 使用升溫條件調整滯留時間：分析樣品會因溫度上升增加液體揮發的效率並產生蒸氣壓，不同的多環芳香烴有不同的蒸氣壓以及沸點溫度 (Table 4 & Appendix A.)，利用這些差異讓物質可以在氣相層析管柱中進行分離，烘箱溫度也會影響氣體體積膨脹速率，溫度上升過快不僅讓多環芳香烴迅速轉為氣態狀，不易被管柱捕集而導致滯留時間過短，而讓物質分離效果較差，容易在圖譜中疊置在一起，不易進行定性定量分析。另外本研究使用的氣相層析質譜儀在進入質譜儀前尚有連接一條限流管其空管內徑為 0.1um，當多環芳香烴受到高溫轉化成氣體在管壁內進行分離，待質譜儀偵測前先進入較細的管柱中，因管徑縮減而導致氣體壓力變大，容易造成氣體逆衝回進樣口，為了減少儀器的損害與避免進樣口二次污染，本研究將溫度梯度變化降緩，讓多環芳香烴不因為烘箱溫度急遽上升導致氣體壓力過大，也延長等溫維持時間來取得最佳的分離效果。液態氮則從文獻提供的零下負 15 度降低到零下負 40 度，增加捕集多環芳香烴的效率，儀器操作的詳細參數可參考 Table 6、Figure 1。

Figure 2 則是調整完分析樣本參數後，多環芳香烴總離子層析圖(Total Ion Chromatogram, TIC)，各個不同物質與其對應的內標準品出現的時間則是呈現在選擇離子模式中依序呈現(Selected Ion Monitoring, SIM) (Figure 3)。



4.2 多環芳香烴採樣分析

因應各物質在環境中濃度不太相同，且濃度範圍差異性較大，因此每個物質皆建立兩條不同濃度之檢量線，降低檢量線在高低濃度可能的誤差，Table 7 呈現多環芳香烴檢量線以及線性相關係數，可以看到相關係數除了 Anth、DaeP、Cor 在 0.99 以上，其餘物質的相關係數都在 0.995 以上；待測物質進入儀器得到訊號後使用內標準品進行訊號校正，視其調整後的訊號值屬於高或低濃度之檢量線範圍以求得其質量，此質量為部分採樣濾紙上所擁有，需將此質量回推成原有採樣面積所擁有之質量，並除以採樣體積以得到最終濃度，換算公式如下：

PAH 濃度 (ng/m³)

$$= \text{分析質量}(\text{ng}) \div \text{部分濾紙面積}(\text{cm}^3) \times \text{採樣濾紙面積}(\text{cm}^3) \div \text{採樣體積}(\text{m}^3) \quad (3)$$

分析質量：將儀器所得訊號代入適當檢量線後所得之質量 (ng)

部分濾紙面積：上機濾紙面積，本研究為 0.95 cm³

採樣濾紙面積：採樣濾紙面積為 6.6 cm³

採樣體積：採樣流速 (L/min) × 採樣時間(min)



4.3 方法偵測極限與準確度

方法偵測極限是採用檢量線最低點濃度，進行七次重複性試驗，將校正後的訊號帶入檢量線後求出該物質的濃度後，以其三倍標準差作為方法偵測極限濃度 (Table 8)，本研究所得到的濃度數字大都比文獻低，推測是因為文獻利用空白濾紙分析所得到的訊號值加上三倍標準差作為偵測極限，假使物質偏低在空白濾紙上沒有訊號，則以檢量線截距做為訊號值，截距的標準誤做為標準差。可能會讓各個物質的濃度有高估的現象 (S. S. Ho et al., 2008)。

各檢量點的準確度也呈現於 Table 8，各檢量點量測值與真值之間的相對誤差皆落於 $\pm 25\%$ 之間；標準品重複性測試則是介於 $4.6\% \sim 23\%$ 。

4.4 附著在 $PM_{2.5}$ 上的多環芳香烴濃度分析

本研究分析了 29 筆樣本，春季樣本 16 筆與夏季樣本 13 筆，部分多環芳香烴環境濃度較低，偵測出來結果低於偵測極限值，因此排除該物質，最後測得 26 種多環芳香烴 (含 3 組多環芳香烴組合) 如 Figure 4，依照季節來看，春季多環芳香烴濃度稍高於夏季，因為多環芳香烴之蒸氣壓介於 10^{-2} - 10^{-11} 之間，夏季的平均氣溫、日照強度較春季高，讓多環芳香烴較容易揮發至大氣當中，使得夏季樣本所實驗測到的物質濃度會比春季來的低，與過去研究相符合 (D. Wang et al., 2008)。環境中所測得濃度最高之多環芳香烴物質為 BghiP，春季平均濃度為 0.28 ng/m^3 、夏季為 0.26 ng/m^3 ，文獻指出汽油排放會使環境中 BghiP 與 Cor 物質濃度上升 (Li and Kamens, 1993; Nielsen, 1996)，將兩季多環芳香烴進行檢定，探討之間濃度是否在季節中有顯著差異，檢定顯示僅有一物質 Fl 有顯著差異，經比對資料，發現 Fl 物質於夏季採樣時，有多筆樣本濃度低於偵測極限，顯示該物質於夏季普遍濃度較低。




Figure 5 將多環芳香烴依照環數進行分組，探討彼此之間是否有差異。可以看到春夏兩季資料當中，附著於微粒之 2~3 環數多環芳香烴所佔的百分比最少，顯示附著於微粒之環芳香烴之存在形式以高環數為主。其中 5 環以上的物質占的比例超過七成，與前面文獻提到都市地區交通廢氣污染源大都是 4 環以上的多環芳香烴為主的理論也相符合。Table 9 則是不同文獻偵測到的大氣環境濃度比較表，本研究與文獻北部之採樣點相差不遠，文獻提到的高交通流量點位於永和一帶，亦屬於交通繁忙的地帶，陽明大學則是屬於校園內採樣，受到交通的影響較低，本研究與他們之間的物質濃度差異可能是因採樣季節以及四周的交通流量所造成的些許差異，大多數的多環芳香烴是因為不完全燃燒所造成，本採樣點位於都會區，其主要來源應是交通排放，但是採樣點距離地面 19.5 公尺高，交通排放的廢氣大都聚集在道路地面附近，因而造成本研究物質稍低。合併文獻與本研究的濃度值，可以看到北部地區不同區域的採樣，皆以較高環數物質濃度為主，其中代表交通污染的 Pyr、BaP 等物質最高，顯示為北市交通重要的污染來源。

4.5 多環芳香烴濃度與其他因子相關性比較

將所測得的多環芳香烴濃度與空氣監測站所監測之物質進行了相關性比較，將成果列於 Table 10，與多環芳香烴濃度比較的因子有氣溫、一氧化碳 (CO)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO₂)、氮氧化物 (NO_x)、臭氧 (O₃)、濕度、二氧化硫 (SO₂)、風速等輔助因子，如表所示，4 環以下的多環芳香烴物質與氣溫因子呈現負相關 (-0.44 ~ -0.54)，CO、NO、NO₂、NO_x 等因子呈現中、高度正相關，臭氧為負相關(-0.38 ~ -0.72)，風速相關係數為 -0.41 ~ -0.61 為中度負相關。

氣溫越高會使得揮發性高的物質更容易以氣態的模式存在大氣當中，在 Table 10 當中可以看到大都是低環數的多環芳香烴有顯著的負相關，與其特性趨勢一致。CO、NO、NO₂、NO_x 大都於燃燒過程中所產生，和多環芳香烴生成機制


相似。SO₂ 主要是燃燒石化燃料，屬於人為排放到大氣的污染源 (Gupta et al., 2003)，NO₂ 已被認為是交通相關空氣污染物之一，同時也是產生光化學煙霧、地面臭氧之前驅物。

O₃ 是 NO_x 和 VOCs 與陽光或熱能交互作用，一系列複雜的光化學反應之產物 (Derwent et al. 2003; Pudasainee et al. 2006)。臭氧與多環芳香烴為負相關的關係，與過去相似的負相關趨勢文獻相符合 (Park et al., 2002)，因為臭氧需由太陽陽光、環境溫度協助生成，此氣候條件之下，微粒上的多環芳香烴容易受到陽光溫度影響而揮發成氣態，因而造成多環芳香烴與臭氧濃度有統計顯著上的負相關。

4.6 多環芳香烴特徵值推估污染來源

本研究將多組多環芳香烴物種之間的濃度特徵範圍呈現在 Figure 6，Table 2 則是過去文獻所呈現的濃度比值特徵，比較兩組的數值推出疑似污染來源。BaP/(BaP + BeP) 比值範圍為 0.29~0.50、BaP/BghiP 比值範圍介於 0.21~0.37、BghiP/BaP 比值範圍介於 2.69~4.81、Flu/(Flu+Pyr) 比值範圍介於 0.11~0.44、IcdP / (IcdP +BghiP) 比值範圍介於 0.24~0.37、IcdP / BghiP 比值範圍介於 0.32~0.58、BaA/BaP 比值範圍介於 0.31~2.14、BghiP/IcdP 比值範圍介於 1.73~3.11、Fl/Pyr 比值範圍介於 0.78~1.21、Ant/(Ant + Phe) 比值範圍介於 0.13~0.37。

BaP/(BaP + BeP) 比值範圍小於 0.5 表示採樣環境微粒有老化的現象，文獻指出 BaP 相對於異構物 BeP 有更高的光降解速率，附著在柴油顆粒上的 BaP、BeP 兩物質分別各自對於氮氧化物、OH 自由基有較好的反應速率，因此兩物質之間的濃度比例關係會因為光化學反應劇烈程度而有所影響，彼此的比值常用來作為環境顆粒老化以及光降解速率的指標 (Esteve et al., 2006)。



與 Table 2 多環芳香烴特徵比值對照後，BaP/BghiP、Flu/(Flu+Pyr)的特徵比值顯示與汽油廢氣排放有關，IcdP/(IcdP + BghiP)比值則是與柴油廢氣排放有關，而 IcdP/BghiP、BaA/BaP、BghiP/IcdP 這三組濃度比值則是剛好介於汽油、柴油排放之間，顯示此處有混合式的污染，此外不論是汽油或是柴油都屬於交通廢氣，比對採樣點的地理環境，四周確實鄰近交通主幹道、省道等，可和上列描述的濃度特徵範圍值相符合。

本研究的 Fl/Pyr 的比值為 0.952，依文獻推估可能的污染來源為燃燒，但物質之間的比值與文獻提供有所出入，除了大氣真實環境確實如此，另一個可能造成的原因是 Fl 與 Pyr 兩個物質的化學反應速率差異所造成。文獻指出兩物質附著於飛灰時的半衰期分別是 44、46 小時，短時間內的降解差異量並不多(Behymer and Hites, 1985)，但當兩物質附著於柴油顆粒上時，相較於 Fl 而言，Pyr 與 NO₂ 相互反應的速率較快，而兩物質與 OH 自由基的反應速率則是沒有太大的差異，顯示出大氣環境內的 NO₂ 會影響降解速度 (Esteve et al., 2006)，也有文獻指出當 Pyr 附著於飛灰或是煙煤，其衰變的速度明顯較 Fl 物質快，進而造成濃度上的差異，因此兩物質之間的比值可能會受到光反應的影響下，而趨向較大的數值 (Kim et al., 2009; Niu et al., 2007)。

從 Table 2 可以發現不同文獻當中，相同污染源所解釋的特徵值都有些許的差異，數值可能是定值或一段範圍值，因多環芳香烴的產生本身是因為不完全燃燒所產生，濃度可能會因為當下的燃燒環境、時間、溫度差異，導致不同物種之間的比例關係產生些許變化，存在於大氣環境中的多環芳香烴也會因為 OH 自由基、臭氧、氮氧化物等物質進行光解或氧化反應 (Marr et al., 2006)，存在於空氣中之半衰期相較於存在水體或是溶劑中也是較短的，所以兩種或多種以上多環芳香烴物之間之比值可能會有些許的變動 (Niu et al., 2007)。加上收集的文獻資料大多是國外學者所發表，國內外的自然環境、城市發展、工業發展不盡相同，因此

國外的特徵比值可能無法完全相符於台灣真實環境，如使用國內不同污染源可能之物質特徵比值，應該對於污染來源有更好的解釋作用。



4.7 多環芳香烴健康風險推估

多環芳香烴廣泛地存在環境當中，可經由代謝而形成高致癌性高突變性的物質，對人體傷害很大，也有許多動物實驗數據跟流行病學指出與細胞癌變相關，已被國際癌症研究機構，歸為可能致癌物質，因為不同類型的多環芳香烴致癌毒性不同，而多環芳香烴物種當中以 Benzo(a)pyrene (BaP) 之強致突變性及致癌性最為著名，因此大部分研究都以 BaP 作為空氣中多環芳香烴物種污染之毒性指標。以 BaP 為參考值，來討論多環芳香烴物種相關危害，Nisbet 與 LaGoy 等人發表不同多環芳香烴物種相對於 BaP 之毒性當係數 (toxic equivalent factor, TEF)，將個別多環芳香烴之毒性計算出來後再加總，計算出總毒性當量 (Nisbet and LaGoy, 1992)。本研究計算總毒性當量公式：

$$\begin{aligned} \text{BaPeq} = & [\text{Flu}] \times 0.001 + [\text{Phe}] \times 0.001 + [\text{Ant}] \times 0.01 + [\text{Fl}] \times 0.001 + [\text{Pyr}] \times 0.001 + \\ & [\text{BaA}] \times 0.1 + [\text{Chr}] \times 0.01 + [\text{BbF}] \times 0.1 + [\text{BeP}] \times 0.01 + [\text{BaP}] \times 1 + [\text{Per}] \times 0.001 + \\ & [\text{IcdP}] \times 0.1 + [\text{DahA}] \times 1 + [\text{BghiP}] \times 0.01 + [\text{DaeP}] \times 1 + [\text{Cor}] \times 0.001 \end{aligned} \quad (4)$$

根據 WHO 文獻當中提到，BaP 的終生風險係數為 8.7×10^{-5} (WHO, 2000)。將本研究計算出的總 BaP 當量濃度與其風險值相乘，得出多環芳香烴風險值為 1.87×10^{-5} ，在風險評估的角度上，美國環保署對於致癌化學物質終生的可接受之風險為 1×10^{-6} ，2013 年文獻指出目前暴露於多環芳香烴環境之吸入增量終生肺癌

風險為 3.1×10^{-5} (Shen et al., 2013)。本研究的平均風險值高過於一般民眾可接受風險 10^{-6} ，顯示環境中的多環芳香烴濃度可能具有致癌風險性。



4.8 多環芳香烴物種質量與特定污染源相關性

本研究計算的多環芳香烴物種毒性濃度，乃由受體點所採集之樣本質量計算所得，但是此受體點到底受何種污染源影響以及其影響程度為何皆無法得知，為了要更加了解此受體點之多環芳香烴濃度來自何處，因而取實驗室前人之前在此點利用受體模式所得到的污染源資訊，來了解多環芳香烴濃度、質量與污染源之間可能的相關性 (Liao et al., 2016)。

前份研究於萬華測站收集四季資料 (2014/10/05 - 2014/11/05, 2014/12/09 - 2015/01/18, 2015/4/15 - 2015/05/19, 2015/07/02 - 2015/08/13) 進行 92 天採樣，包含了以小時為單位的揮發性有機物和以天為單位的細懸浮微粒資料。揮發性有機物資料由台灣環保署光化學監測站所下載，鐵氟龍濾紙以能量分散式螢光光譜儀 (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry, ED-XRF) 分析元素成分及以離子層析儀 (Ion Chromatography, IC) 分析離子成分，石英濾紙則以有機碳/元素碳分析儀分析有機碳及元素碳。

得到的污染源指紋圖譜顯示萬華測站於整年度可能受到的污染源有 8 種，分別為天然氣/液化石油氣洩漏 (natural gas/LPG leakages)、溶劑的使用/工業製程 (solvent use/ industrial process)、受污染的海洋氣膠 (contaminated marine aerosol)、衍生性氣膠/長程傳輸 (secondary aerosol/ long-range transport)、油燃燒 (oil combustion)、交通排放 (vehicular emission)、揮發性汽油排放 (evaporative gasoline emission) 及土壤塵土逸散源 (soil dust)。其中揮發性有機化合物之質量主要貢獻來源為油燃燒 (23%)，而細懸浮微粒中最主要的質量貢獻來源為衍生性氣膠/長程傳輸 (51%) (Figure 7)。因為本研究探討的多環芳香烴來自於細懸浮微粒，因此將

八個污染源先行排除三個以氣態形式為主的污染源，與 PAH BaP_{eq} 濃度、多環芳香烴質量進行多元逐步迴歸分析 (multiple stepwise regression analysis)。

將多環芳香烴物種質量與特定污染源逐步迴歸分析 (Table 11)，可看到多環芳香烴物種質量與油燃燒、交通排放有相關，油燃燒變項較交通排放提供較多了解釋力。探討迴歸變項因子之間相關性表 (Table 12)，會發現衍生性氣膠與油燃燒、交通排放之間相關係數皆大於 0.4，顯示衍生性氣膠與這兩個污染源有共線的情形，以下將油燃燒與交通排放、油燃燒與衍生性氣膠分別進行迴歸，進行下一步的討論。

將油燃燒與交通排放、油燃燒與衍生性氣膠兩組污染源與多環芳香烴物種質量進行 Linear regression analysis 與 Robust regression 迴歸分析，了解污染源與多環芳香烴物種質量彼此影響的狀況 (Table 11c.d)，以下為迴歸模式方程式。

油燃燒與交通排放兩污染源

Linear Regression

$$\text{多環芳香烴物種質量} = -0.02 + 0.29 \times \text{油燃燒} + 0.25 \times \text{交通排放} \quad (5)$$

Robust Regression

$$\text{多環芳香烴物種質量} = -0.02 + 0.33 \times \text{油燃燒} + 0.26 \times \text{交通排放} \quad (6)$$

油燃燒與衍生性氣膠兩污染源

Linear Regression

$$\text{多環芳香烴物種質量} = 0.01 + 0.27 \times \text{油燃燒} + 0.02 \times \text{衍生性氣膠} \quad (7)$$

Robust Regression

$$\text{多環芳香烴物種質量} = 0.07 + 0.27 \times \text{油燃燒} + 0.02 \times \text{衍生性氣膠}$$

(8)

油燃燒與交通排放兩污染源 Linear Regression 當中，油燃燒貢獻 79% 質量、交通排放則是提供了 23%；另在 Robust Regression 的部分，油燃燒提供 91% 質量、交通排放則是提供了 24%。油燃燒和交通排放總和皆略高於測量所得之質量，顯示有略為高估污染源對多環芳香烴質量的貢獻。而在油燃燒與衍生性氣膠兩污染源，Linear Regression 當中，油燃燒提供 73% 質量貢獻、衍生性氣膠則是提供了 20%；Robust Regression 的部分，油燃燒提供 76.2% 質量貢獻、交通排放則是提供了 17.3%，不論是「油燃燒與交通排放」或「油燃燒與衍生性氣膠」與多環芳香烴物種質量進行迴歸模式，可以看到油燃燒對多環芳香烴物種質量的貢獻量至少占了七成以上，為主要的多環芳香烴質量貢獻來源。



4.9 PAH BaP_{eq} 濃度與特定污染源之相關性

將 PAH BaP_{eq} 濃度與特定污染源逐步迴歸分析 (Table13)，初步結果可看到 PAH BaP_{eq} 濃度與衍生性氣膠、油燃燒、交通排放有相關，Table 13(a) 可以看到不同變項與 PAH BaP_{eq} 濃度的關係，污染源油燃燒佔大部分的解釋力 (0.61)，其次為交通排放 (0.077)，而衍生性氣膠僅有 0.02，從影響力上來不如其他兩個變項大。(b) 圖則為迴歸方程式的參數表，可看到依變項 PAH BaP_{eq} 濃度與衍生性氣膠的迴歸係數顯示為 -0.005，顯示衍生性氣膠濃度越高，其造成 PAH BaP_{eq} 濃度越少，與 Table 12 變項因子之間相關性表中，PAH BaP_{eq} 濃度與衍生性氣膠之間的相關係數為 0.42 正相關相互矛盾，因此進一步探討自變項是否有互相干擾的情況。從 Table 12 可發現衍生性氣膠與油燃燒、交通排放的相關係數皆大於 0.4，顯示衍生性氣膠與這兩個污染源皆有共線的情形，考慮三者之間相關係數後以及對於 PAH BaP_{eq} 濃度的解釋力後，保留油燃燒與交通排放兩個變項進行下一步的分析。

將挑選出的兩污染源(交通排放、油燃燒)與 PAH BaP_{eq} 濃度值進行迴歸分析，使用了 Linear regression analysis 了解彼此影響的狀況，同時也進行 Robust regression 以確認是否有離群值對模式造成影響，Table 13 可以看到在兩種迴歸分析下，迴歸係數沒有太大的差異，解釋力的部分則是 Linear Regression 優於 Robust Regression。

Linear Regression

$$\text{PAH BaP}_{eq} \text{ 濃度} = -0.003 + 0.04 \times \text{油燃燒} + 0.03 \times \text{交通排放} \quad (9)$$

Robust Regression

$$\text{PAH BaP}_{eq} \text{ 濃度} = -0.02 + 0.04 \times \text{油燃燒} + 0.03 \times \text{交通排放} \quad (10)$$

進一步了解污染源對於 PAH BaP_{eq} 濃度的貢獻百分比，在 Linear Regression 的部分，顯示油燃燒貢獻 83% PAH BaP_{eq} 濃度、交通排放則是提供 19%，兩者提供的貢獻加總為測量值的 1.02 倍，表示兩污染源彼此之間相互影響，利用迴歸推估污染源貢獻量會略微高估；Robust Regression 的部分，油燃燒和交通排放總和為測量值的 1.1 倍也是略微高估，油燃燒提供的 PAH BaP_{eq} 濃度佔了 91%，交通排放則提供 20%。兩種迴歸模式皆高估多環芳香烴濃度的貢獻量，可能是因為樣本數較少而導致估計誤差較大。

從 Table 12 可以看到衍生性氣膠與交通排放兩者之間相關性最高，因此討論油燃燒和衍生性氣膠兩污染源與 PAH BaP_{eq} 濃度之間的相關性：

Linear Regression

$$\text{PAH BaP}_{eq} \text{ 濃度} = 0.02 + 0.002 \times \text{衍生性氣膠} + 0.04 \times \text{油燃燒}$$


(11)

Robust Regression

$$\text{PAH BaP}_{eq} \text{ 濃度} = -0.005 + 0.001 \times \text{衍生性氣膠} + 0.04 \times \text{油燃燒}$$

(12)

衍生性氣膠在 Linear Regression 的部分，濃度貢獻量僅為 4%，油燃燒則是提供了 93%；Robust Regression 的部分，BaP_{eq} 濃度貢獻量衍生性氣膠提供 11.3%，油燃燒則是貢獻 80.4%。與前組「油燃燒+交通排放」相比可以得知，多環芳香烴物種質量部分由油燃燒為主要貢獻源，交通排放與衍生性氣膠也各自提供部分質量；PAH BaP_{eq} 濃度的主要貢獻也是自於油燃燒，而衍生性氣膠在 PAH BaP_{eq} 濃度佔的比例則是比質量低，又 BaP_{eq} 濃度與單位致癌風險係數相乘



便可得出暴露 PAH 環境下之風險，因此可以知道油燃燒此污染源相較於交通排放、衍生性氣膠會貢獻更多的多環芳香烴物種毒性風險。控管的方面，相較於控管提供較多 PM_{2.5} 質量的污染源（衍生性氣膠/長程傳輸）或是多環芳香烴質量的污染源（交通排放），控管致癌毒性較高的源頭應是較為優先的舉動。

又本研究是利用已知污染源與 多環芳香烴質量、PAH BaP_{eq} 進行貢獻量計算，鑒於採樣時間不相同，如未來能利用同樣採樣期間所推估出來的污染源和環境測得之多環芳香烴質量、PAH BaP_{eq} 計算其貢獻量比例，可得到較為精確的數值，針對特定污染源進行優先加嚴管制。且本研究僅使用多環芳香烴物質來探討污染源可能造成人體之健康風險，並未將其他散佈在環境當中可能有致癌風險的物質納入討論，例如：VOCs 中的 Benzene、Ethylbenzene 和 PM_{2.5} 當中的 Cr(VI)、Ni 也有致癌風險，應該要將多種具有致癌風險的物質進行毒性計算，才能更能掌握控管污染源的優先順序。另多環芳香烴本身屬於氣態性物質，會受到溫溼度的影響而導致濃度差異，在採集過程中，濾紙上的多環芳香烴可能會在這段時間散失，進而低估多環芳香烴的致癌風險。

第五章 結論與建議



本研究利用石英濾紙採集細懸浮微粒，搭配熱脫附氣相層析質譜儀 (TD-GC/MS) 分析懸浮微粒上的多環芳香烴，同時將熱脫附方法做參數上的改良以更符合實驗所需。採集、分析 16 筆春季樣本與 13 筆夏季樣本共 29 筆樣本，樣本中濃度最高之多環芳香烴物質為 BghiP，春季平均濃度為 0.28 ng/m^3 、夏季為 0.26 ng/m^3 ，兩季資料當中，附著於微粒之多環芳香以烴低環數所佔的百分比最少，顯示附著於微粒之環芳香烴之存在形式以高環數為主。環數較低的多環芳香烴可能會受到環境氣溫、日照強度而影響濃度值；由於不同燃燒源可能會產生不同成分與濃度的多環芳香烴，因此利用物種之間濃度比值來推估研究地區可能之污染來源，發現其來源大都是來自汽油/柴油交通排放，進一步搭配毒性當量(BaPeq) 推估人體暴露於多環芳香烴之健康風險，

將計算出的 BaP 總當量濃度與單位致癌風險係數相乘，得出多環芳香烴風險值為 1.87×10^{-5} ，顯示環境中的多環芳香烴可能會對人體造成了致癌風險，為了想要更確切了解受體點所接收到的污染源與多環芳香烴物種之間的關聯性，運用迴歸分析進一步了解污染源對於 PAH BaPeq 濃度、多環芳香烴質量的貢獻百分比，可以看到 PAH BaPeq 濃度與多環芳香烴質量之貢獻量大都來自於油燃燒，衍生性氣膠在多環芳香烴質量部分有提供一定的貢獻，但在 PAH BaPeq 部分的貢獻量極小，顯示貢獻質量最多的污染不代表為風險最高的污染源，又 PAH BaPeq 濃度的貢獻量即為多環芳香烴毒性風險，主要貢獻來自於油燃燒以及交通排放兩個污染源。與 $\text{PM}_{2.5}$ 質量貢獻量之污染源不同，較多 $\text{PM}_{2.5}$ 質量的污染源來自於衍生性氣膠/長程傳輸，但以討論毒性而言，則是應先控管致癌毒性較高的源頭(油燃燒以及交通排放)較為優先。

本研究僅探討懸浮微粒上之多只探討多環芳香烴可能對人體造成的毒性，未去討論其他可能有致癌風險的物質，例如：VOCs 中的 Benzene、Ethylbenzene 和

PM_{2.5} 當中的 Cr (VI)、Ni，可能會低估於人體所受到的毒害風險，未來應該要同時將多種有致癌風險的物質納入毒性考量，才能更有效保護人體健康。





Table 1 可能產生多環芳香烴物質之污染源

分類	污染源	主要的多環芳香烴物質
固定污染源	鋼鐵行業	BaP、BaA、Per、BeP、Cor
	發電廠	AcPy、AcPt、Ant
	焚化	DahA、Pyr、Phe、Flu、IcdP、Chr
移動污染源	柴油車輛排放	AcPy、Fl、Flu、Phe、Pyr、Chr、
	汽油車排放	BeP、Flu、Chr、IcdP、BghiP、
	路邊土壤顆粒	Cor、Phe、Fl、Pyr
燃燒源	不完全燃燒	Fl、Pry、BghiP、IcdP
	工業油燃燒	AcPy、AcPt、Flu、Phe、Ant
室內污染源	煤燃	Phe、Flu、Pyr
	樟腦	NaP
	燒香	Fl、Pyr、BaP、BghiP
	烹飪	Pyr、BaP

(Caricchia et al., 1999; Fang et al., 2004; Kulkarni and Venkataraman, 2000)

Table 2 多環芳香烴於文獻所提及之特徵比值整理表

Diagnosis Ratio	Value	Sources	References
BaP / (BaP+CHR)	0.49	Gasoline exhaust	(Khalili et al., 1995)
	0.73	Diesel exhaust	(Kavouras et al., 2001)
BaP/BghiP	1.25	Vehicles	(Masclat et al., 1986)
	1.7	Domestic heating	
BaP / BghiP	0.3~0.4	Gasoline exhaust	(Simcik et al., 1999)
	0.46~0.81	Diesel exhaust	
BaP/BghiP	0.5-0.6	Traffic emission	(Pandey et al., 1999; Park et al., 2002)
BaP/BghiP	0.3~0.44	Traffic emissions	(Nielsen, 1996)
	0.9~6.6	Coal combustion	
BaA/BaP	=0.5	Gasoline exhaust	(Li and Kamens, 1993)
	1.0	Diesel exhaust	
Flu / (Flu+Pyr)	< 0.5	Gasoline exhaust	(Fang et al., 2004; Mandalakis et al., 2002; Ravindra et al., 2006; Rogge et al., 1993)
	> 0.5	Diesel exhaust	
IcdP/(IcdP +BghiP)	0.18	Cars	(Grimmer et al., 1983; Kavouras et al., 2001; Ravindra et al., 2006)
	0.35~0.70	Diesel exhaust	
IcdP / BghiP	<0.4	Gasoline	(Caricchia et al., 1999)
	~1	Diesel	
BghiP/IcdP	3.5	Gasoline exhaust	(Li and Kamens, 1993)
	1.1	Diesel exhaust	
BghiP / BaP	1.16	Diesel exhaust	(Manoli et al., 2004)

Diagnosis Ratio	Value	Sources	References
(Fl + BkF) / (Pyr + BbF)	0.85	Atmospheric particles	(Clément et al., 2015)
	0.99	exhaust emissions	
	1.02	surface soils	
(Fl + BkF + BghiP)/ Σ 10PAH*	0.34	exhaust emissions	(Clément et al., 2015)
	0.36	atmospheric particles	
	0.38	surface soils	
Pyr/BaP	~1	Gasoline	(Ravindra et al., 2008)
	~10	Diesel	
Ant/(Ant + Phe)	0.24	Coal	(Galarneau, 2008; S. Guo et al., 2013; Vasilakos et al., 2007)
	0.35	Diesel	
	0.5	Gasoline	

* Σ 10PAH = Fl + Pyr + BaA + Chr + BbF + BkF + BaP + IcdP + DahA + BghiP

Table 3 多環芳香烴物質之致癌性及毒性當量係數 (Toxicology Equivalent Factor)

物質	致癌性		毒性當量係數(Toxicology Equivalent Factor)			
	IARC Group	EPA	EPA, 1984	Nisbet and LaGoy, 1992	MacIcolm and Dobson, 1994	Tsai et al., 2004
Bp	NA	D	NA	NA	NA	NA
AcPy	3	D	0	0.001	0.001	0.001
AcPt	3	D	0	0.001	0.001	0.001
Flu	3	D	0	0.001	0.001	0.001
Dbt	3	NA	NA	NA	NA	NA
Phe	3	D	0	0.001	0.001	0.001
Ant	3	D	0	0.01	0.01	0.01
CdefP	2A	NA	NA	NA	NA	NA
Fl	3	D	0.001	0.001	0.001	0.001
Pyr	3	NA	0	0.001	0.001	0.001
BaA	2B	B2	1	0.1	0.1	0.1
Try	3	NA	NA	NA	NA	NA
Chr	2B	B2	1	0.01	0.01	0.01
BbF	2B	B2	1	0.1	0.1	0.1
BkF	2B	B2	1	0.1	0.1	0.1
BjF	2B	NA	1	0.1	0.1	0.1
BaF	3	NA	1	0.1	0.1	0.1
BeP	3	NA	NA	NA	0.01	NA
BaP	1	B2	1	1	1	1
Per	3	NA	NA	NA	0.001	NA
DajA	3	NA	1	0.1	0.1	0.01
DacA	3	NA	1	0.1	0.1	0.01
IcdP	2B	B2	1	0.1	0.1	0.1
DahA	2A	B2	1	1	1	1
BbC	3	NA	NA	NA	NA	NA
Pic	3	NA	NA	NA	NA	NA
BghiP	3	D	1	0.01	0.01	0.01
Anth	3	NA	0	0.01	0.01	0.01
DaeP	3	NA	NA	NA	NA	NA
Cor	3	NA	NA	NA	0.001	0.001

Table 4 多環芳香烴物質之簡稱、分子量、蒸氣壓與對應內標準品一覽表

標準品					內標準品	
名稱	簡稱	環數	分子量	蒸氣壓 (mmHg)	名稱	分子量
Biphenyl	Bp	2	154	5.2×10^{-2}		
Acenaphthylene	AcPy	3	152	6.6×10^{-3}	Acenaphthylene-d8	160
Acenaphthene	AcPt	3	154	2.2×10^{-3}	Acenaphthene-d10	164
Fluorene	Flu	3	166	3.2×10^{-4}	Fluorene-d10	176
Dibenzothiophene	Dbt	3	184	2.5×10^{-4}		
Phenanthrene	Phe	3	178	9×10^{-5}	Phenanthrene-d10	188
Anthracene	Ant	3	178	6.3×10^{-6}	Anthracene-d10	188
Cyclopenta[def]phenanthrene	CdefP	4	190			
Fluoranthene	Fl	4	202	9.20×10^{-6}	Fluoranthene-d10	212
Pyrene	Pyr	4	202	4.50×10^{-6}	Pyrene-d10	212
Benz[a]anthracene	BaA	4	228	2.10×10^{-7}	Benz[a]anthracene-d12	240
Triphenylene	Try	4	228			
Chrysene	Chr	4	228	6.40×10^{-9}	Chrysene-d12	240
Benzo[b]fluoranthene	BbF	5	252	5.00×10^{-7}	Benzo[b]fluoranthene-d12	264
Benzo[k]fluoranthene	BkF	5	252	3.90×10^{-9}	Benzo(k)fluoranthene-d12	264
Benzo[j]fluoranthene	BjF	5	252	1.5×10^{-8}		
Benzo[a]fluoranthene	BaF	5	252			
Benzo[e]pyrene	BeP	5	252			
Benzo[a]pyrene	BaP	5	252	5.60×10^{-9}	Benzo[a]pyrene-d12	264
Perylene	Per	5	252			
Dibenz[a,j]anthracene	D[a,j]A	5	278			
Dibenz[a,c]anthracene	D[a,c]A	5	278			
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	6	276	9.80×10^{-11}	Indeno(1,2,3-cd)pyrene-d12	288
Dibenz[a,h]anthracene	DahA	5	278	9.80×10^{-11}	Dibenzo(a,h)anthracene d14	292
Benzo[b]chrysene	BbC	5	278			
Picene	Pic	5	278			
Benzo[ghi]perylene	BghiP	6	276	1.00×10^{-10}	Benzo[ghi]perylene-d12	288
Anthanthrene	Anth	6	276			
Dibenzo[a,e]pyrene	DaeP	6	302			
Coronene	Cor	7	300	1.5×10^{-7}		

Table 5 利用熱脫附法分析多環芳香烴物質之文獻回顧整理表

	本研究	(S. S. Ho et al., 2008)	(S. S. H. Ho and Yu, 2004)	(Bates et al., 2008)	(van Drooge et al., 2009)	(J. Z. Yu et al., 2011)	(Grandesso et al., 2013)	(S. S. H. Ho et al., 2011)
Biphenyl	v							
Acenaphthylene	v	v	v					v
Acenaphthene	v	v	v					v
Fluorene	v	v	v					v
Dibenzothiophene	v							
Phenanthrene	v	v	v		v	v	v	v
Anthracene	v	v	v		v		v	v
Cyclopenta[def]phenanthrene	v							
Fluoranthene	v		v		v	v	v	v
Pyrene	v		v	v	v	v	v	v
Benz[a]anthracene	v	v	v	v	v		v	v
Triphenylene	v				v		v	
Chrysene	v	v	v	v	v	v	v	v
Benzo[b]fluoranthene	v	v	v	v	v	v	v	v
Benzo[k]fluoranthene	v	v	v	v	v	v	v	v
Benzo[j]fluoranthene	v			v	v		v	
Benzo[a]fluoranthene	v	v				v		v
Benzo[e]pyrene	v	v	v		v	v		v
Benzo[a]pyrene	v	v	v	v	v	v		v
Perylene	v	v			v	v		v
Dibenz[a,j]anthracene	v							
Dibenz[a,c]anthracene	v							
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	v	v	v	v	v	v		v
Dibenz[a,h]anthracene	v	v	v					v
Benzo[b]chrysene	v							
Picene	v							
Benzo[ghi]perylene	v	v	v	v	v	v		v
Anthanthrene	v							
Dibenzo[a,e]pyrene	v			v				v
Coronene	v	v				v		v

Table 6 GC 升溫條件比較表

(a) Barend L. van, 2009

	Rate	Value	Hold Time	Run Time
	C/min	C	min	min
(Initial)		60	1	1
Ramp 1	15	120	0	5
Ramp 2	10	300	15	38

(b) 本研究

Lab	Rate	Value	Hold Time	Run Time
	C/min	C	min	min
(Initial)		60	1	1
Ramp 1	30	200	0	5.67
Ramp 2	20	250	0	8.167
Ramp 3	8	310	38	53.667

Table 7 多環芳香煙物質檢量線相關參數

物質名稱	低濃度檢量線			高濃度檢量線		
	濃度範圍(ng)	相關係數 r	檢量線方程式	濃度範圍(ng)	相關係數 r	檢量線方程式
Bp	0.11-0.97	1.000	$y = 0.043 X + 0.0016$	0.97-4.85	0.997	$y = 0.042 X + 0.0003$
AcPy	0.12-1.08	0.999	$y = 0.042 X + 0.0018$	1.08-5.41	0.996	$y = 0.042 X - 0.001$
AcPt	0.11-0.96	0.999	$y = 0.049 X + 0.0014$	0.96-4.8	0.998	$y = 0.046 X + 0.0023$
Flu	0.09-0.81	0.999	$y = 0.052 X + 0.0013$	0.81-4.07	0.998	$y = 0.048 X + 0.0026$
Dbt	0.09-0.76	0.997	$y = 0.032 X + 0.0012$	0.76-3.8	0.997	$y = 0.029 X + 0.0056$
Phe	0.24-2.00	0.999	$y = 0.049 X + 0.0029$	2.00-10.0	0.998	$y = 0.045 X + 0.0085$
Ant	0.07-0.64	1.000	$y = 0.046 X + 0.0013$	0.64-3.23	0.996	$y = 0.047 X - 0.0015$
CdefP	0.04-0.40	0.999	$y = 0.044 X + 0.0001$	0.40-2.01	0.998	$y = 0.040 X + 0.0009$
Fl	0.17-1.44	0.999	$y = 0.047 X + 0.0019$	1.44-7.2	0.998	$y = 0.042 X + 0.0071$
Pyr	0.18-1.54	0.999	$y = 0.046 X + 0.003$	1.54-7.74	0.998	$y = 0.043 X + 0.0052$
BaA	0.09-0.76	0.998	$y = 0.050 X + 0.0019$	0.76-3.81	0.995	$y = 0.047 X + 0.0023$
Try+Chr	0.18-1.51	0.999	$y = 0.047 X + 0.0036$	1.51-7.56	0.997	$y = 0.046 X + 0.0047$
B[b+k+j]F	0.32-2.67	0.998	$y = 0.047 X + 0.0052$	2.67-13.3	0.996	$y = 0.045 X + 0.0065$

物質名稱	低濃度檢量線			高濃度檢量線		
	濃度範圍(ng)	相關係數 r	檢量線方程式	濃度範圍(ng)	相關係數 r	檢量線方程式
BaF	0.04-0.39	0.999	$y = 0.040 X + 0.0001$	0.39-1.97	0.996	$y = 0.039 X - 0.0003$
BeP	0.03-0.32	0.997	$y = 0.086 X + 0.0006$	0.32-3.16	0.997	$y = 0.067 X + 0.0087$
BaP	0.03-0.33	0.997	$y = 0.072 X + 0.0001$	0.33-3.26	0.997	$y = 0.059 X + 0.007$
Per	0.03-0.30	0.996	$y = 0.063 X - 0.0007$	0.31-3.06	0.996	$y = 0.056 X + 0.0032$
DajA	0.09-0.78	0.999	$y = 0.038 X + 0.0005$	0.78-3.92	0.996	$y = 0.038 X - 0.0005$
DacA+DahA	0.15-1.29	0.998	$y = 0.014 X + 0.0005$	1.29-6.45	0.996	$y = 0.013 X + 0.0013$
IcdP	0.09-0.76	0.999	$y = 0.051 X + 0.001$	0.76-3.82	0.997	$y = 0.049 X + 0.0016$
BbC	0.08-0.70	0.998	$y = 0.035 X - 0.0009$	0.70-3.54	0.996	$y = 0.036 X - 0.0023$
Pic	0.06-0.56	0.997	$y = 0.047 X + 0.0011$	0.56-2.81	0.998	$y = 0.044 X + 0.0012$
BghiP	0.11-0.98	0.998	$y = 0.045 X + 0.0015$	0.98-4.90	0.996	$y = 0.044 X + 0.0013$
Anth	0.02-0.15	0.996	$y = 0.013 X - 0.0002$	0.15-1.52	0.990	$y = 0.021 X - 0.0022$
DaeP	0.02-0.15	0.990	$y = 0.019 X + 0.0001$	0.15-1.58	0.994	$y = 0.022 X + 0.0004$
Cor	0.02-0.15	0.992	$y = 0.039 X + 0.0001$	0.15-1.56	0.995	$y = 0.043 X + 0.0007$

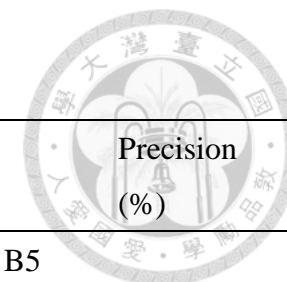


Table 8 檢量線方法之偵測極限與相關 QA/QC

	MDL (ng/m ³)	低濃度檢量線 各點 Accuracy					高濃度檢量線 各點 Accuracy					Precision (%)
		A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	
Bp	0.012	-4.10	0.44	3.16	-1.35	-0.07	4.78	-6.60	0.94	3.72	-1.85	6.17
AcPy	0.011	-10.66	-5.16	4.86	3.73	-0.73	4.83	-6.66	0.25	4.79	-2.28	4.59
AcPt	0.038	-9.74	-0.40	2.39	2.39	-0.47	4.81	-4.38	-1.18	3.53	-1.33	22.55
Flu	0.011	-11.26	-2.30	7.42	-0.24	-0.47	5.41	0.10	-4.68	1.46	0.52	5.00
Dbt	0.007	-25.15	-5.74	9.74	6.06	-1.38	-10.30	7.53	-2.37	2.57	-1.58	5.01
Phe	0.019	-11.24	-0.96	7.66	-1.37	-0.37	2.55	3.08	-5.60	1.24	0.63	6.90
Ant	0.005	-0.76	0.65	1.46	-1.43	0.06	6.20	-1.78	-5.57	4.83	-1.05	5.78
CdefP	0.004	-9.95	2.10	4.57	-1.16	-0.22	2.98	3.05	-4.82	-0.32	1.33	5.95
Fl	0.013	-9.01	1.31	5.89	-2.25	-0.17	3.01	3.06	-5.87	1.21	0.73	6.83
Pyr	0.014	-11.89	1.22	5.94	-0.96	-0.33	2.33	3.06	-5.92	1.96	0.29	7.19
BaA	0.011	-14.68	-0.47	9.27	-1.64	-0.46	4.92	4.20	-8.96	2.22	0.93	13.2
Try+Chr	0.014	-10.50	-1.54	4.10	1.93	-0.52	1.29	5.28	-7.09	1.43	0.74	10.79
B[b+k+j]F	0.052	-16.11	-0.54	11.95	-3.39	-0.43	4.38	4.54	-7.93	0.70	1.50	14.63
BaF	0.003	-10.51	-0.79	5.75	-0.06	-0.40	2.87	4.94	-8.11	1.88	0.81	13.43
BeP	0.010	2.40	-12.50	4.50	3.20	-0.51	-20.68	4.22	0.47	13.65	-8.75	21.34
BaP	0.010	4.13	-7.51	1.63	1.71	-0.20	-19.89	4.84	0.37	12.07	-7.84	17.43

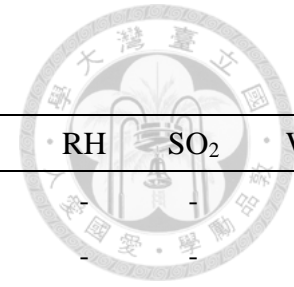
	MDL (ng/m ³)	低濃度檢量線 各點 Accuracy					高濃度檢量線 各點 Accuracy					Precision (%)
		A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	
Per	0.009	4.16	-2.78	-2.43	2.23	-0.06	-19.22	4.51	-0.90	13.81	-8.47	14.77
DajA	0.018	-11.40	-2.15	8.99	-1.70	-0.40	2.25	5.86	-7.64	0.43	1.45	12.68
DacA+DahA	0.005	-13.38	-0.12	10.16	-3.24	-0.32	0.79	6.56	-7.67	0.89	1.11	11.62
IcdP	0.026	-12.45	-0.25	9.00	-2.52	-0.33	3.03	4.71	-7.47	1.10	1.11	11.92
BbC	0.012	4.65	5.71	4.13	-9.59	0.82	2.17	6.23	-7.32	-0.54	1.90	10.07
Pic	0.011	-21.40	-3.99	13.35	-0.03	-0.89	4.84	1.94	-5.54	0.56	1.13	13.59
BghiP	0.034	-14.74	-0.42	10.65	-2.89	-0.40	2.68	5.09	-7.71	1.25	1.06	13.12
Anth	0.005	7.89	4.83	-2.84	-4.11	0.64	7.53	3.24	-10.51	3.37	0.81	11.10
DaeP	0.004	10.63	8.14	2.29	-12.18	1.24	3.51	9.79	-8.20	-5.90	5.02	8.37
Cor	0.006	10.64	9.54	1.00	-11.95	1.27	3.29	7.54	-7.54	-3.28	3.48	8.18



Table 9 多環芳香烴物質於不同地區濃度整理表

平均值 (ng/m ³)	(潘侑興, 2005)		(張文馨, 2008)		(許鈴艷, 2005)		本研究
	左營站	小港站	夏天	冬天	高交通流量	低交通流量	
Bp	-	-	-	-	-	-	0.02
Flu	5.24	4.86	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
Dbt	-	-	-	-	-	-	0.02
Phe	4.25	2.32	0.03	0.09	0.04	0.05	0.04
Ant	1.36	1.50	0.03	0.05	0.08	0.09	0.01
CdefP	-	-	-	-	-	-	0.01
Fl	2.77	2.02	0.04	0.14	0.05	0.05	0.07
Pyr	1.51	2.66	0.04	0.1	0.1	0.1	0.08
BaA	1.97	2.60	0.02	0.03	0.09	0.09	0.05
Chr	1.45	2.06	0.03	0.07	0.1	0.1	-
Try+Chr	-	-	-	-	-	-	0.09
BbF	2.51	1.69	0.06	0.14	0.09	0.08	-
BkF	1.11	1.13	0.03	0.04	0.13	0.13	-
B[b+k+j]F	-	-	-	-	-	-	0.34
BaF	-	-	-	-	-	-	0.02
BeP	1.86	2.06			0.07	0.06	0.11
BaP	0.83	0.89	0.03	0.059	0.08	0.08	0.07
Per	1.45	2.40	-	-	0.05	0.05	0.02
DajA	-	-	-	-	-	-	0.03
DacA+DahA	-	-	-	-	-	-	0.02
IcdP	1.23	1.03	0.07	0.09	0.13	0.08	0.13
BbC	0.94	0.81	-	-	0.18	0.18	0.02
Pic	-	-	-	-	-	-	0.02
BghiP	1.01	1.31	0.1	0.10	0.22	0.11	0.27
Anth	-	-	-	-	-	-	0.05
DaeP	-	-	-	-	0.08	0.07	0.05
Cor	0.86	0.77	-	-	0.08	0.05	0.08

Table 10 多環芳香烴物質與其他環境因子相關性比較



compound	TEMP	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	RH	SO ₂	WS
Bp	-0.54*	0.56*	-	0.61*	0.58*	-	-	-	-
Flu	-	0.62**	0.44*	0.68**	0.68**	-	-	-	-
Dbt	-0.53*	0.49*	-	0.56*	0.51*	-	-	-	-
Phe	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.50*
Ant	-0.49**	-	-	0.50**	-	-	-	-	-
CdefP	-0.44*	0.45*	-	0.57*	0.46*	-	-	-	-
Fl	-	0.64**	0.58**	0.54**	0.65**	-	-	-	-
Pyr	-0.48*	0.64**	0.44*	0.65**	0.66**	-	-	-	-
BaA	-	0.84**	0.61**	0.73**	0.80**	-	-	-	-0.55**
Try+Chr	-	0.61**	0.62**	0.47**	0.62**	-0.43**	-	-	-0.57**
B[b+k+j]F	-	0.86**	0.75**	0.67**	0.82**	-0.38*	-	0.42*	-0.46*
BaF	-	0.80**	0.74**	0.64**	0.80**	-0.42*	-	-	-0.56**
BeP	-	0.77**	0.72**	0.59**	0.76**	-0.51**	-	-	-0.55**
BaP	-	0.85**	0.93**	0.62**	0.86**	-0.72**	0.59*	-	-0.69*
Per	-	0.80**	0.71**	0.60**	0.75**	-0.51*	-	-	-0.54**
DajA	-	0.85**	0.74**	0.69**	0.83**	-0.39*	-	0.38*	-0.57**
DacA+DahA	-	0.79**	0.72**	0.53**	0.71**	-0.54**	-	-	-0.61**
IcdP	-	0.94**	0.95**	0.91*	0.95**	-	-	-	-
BbC	-	0.84**	0.80**	0.64**	0.83**	-0.49**	-	0.37*	-0.55**
Pic	-	0.57**	0.61**	-	0.53*	-	-	-	-
BghiP	-	0.66**	0.56**	0.52**	0.62**	-	-	-	-0.46*
Anth	-	0.71**	0.73**	0.50**	0.70**	-0.50**	-	-	-0.48**
Total	-	0.82**	0.67**	0.694**	0.80**	-	-	-	-0.53**

WD：風速 (Wind Speed, m/s)

** Significant correlation in 0.01 level (double side).

* Significant correlation in 0.05 level (double side).



Table 11 多環芳香烴質量與特定污染源之相關性

(a) 多元逐步迴歸分析解釋

逐步選擇—多環芳香烴質量					
步驟	變數	偏 R 平方	模型 R 平方	F 值	Pr > F
1	Combustion	0.60	0.60	39.99	<0.0001
2	Vehicular	0.12	0.7	11.42	0.0023

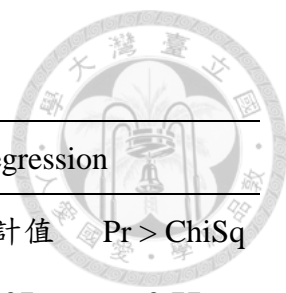
(b) 迴歸參數表

參數估計值			
變數	參數估計值	標準誤差	Pr> t
Intercept	-0.02	0.20	0.91
Combustion	0.29	0.04	<.0001
Vehicular	0.25	0.07	0.00

(c) 迴歸參數表—油燃燒與交通排放污染源

Linear regression			Robust regression		
參數	估計值	Pr > ChiSq	參數	估計值	Pr > ChiSq
Intercept	-0.02	0.906	Intercept	-0.18	0.3473
Combustion	0.29	<.0001	Combustion	0.33	<.0001
Vehicular	0.25	0.002	Vehicular	0.26	0.0003
R-Square	0.70		R-Square	0.31	

(d) 迴歸參數表—油燃燒與衍生性氣膠



Linear regression			Robust regression		
參數	估計值	Pr > ChiSq	參數	估計值	Pr > ChiSq
Intercept	0.10	0.69	Intercept	0.07	0.77
Combustion	0.27	<.0001	Combustion	0.28	<.0001
Secondary	0.02	0.19	Secondary	0.02	0.26
R-Square	0.60		R-Square	0.25	

Table 12 迴歸變項因子之間相關表

變數	相關性比較					
	Secondary	Dust	Marine	Combustion	Vehicular	Total PAH
Secondary	1					
Dust	0.533	1				
Marine	-0.376	-0.163	1			
Combustion	0.425	-0.424	-0.533	1		
Vehicular	0.684	0.734	-0.151	0.068	1	
Total PAH	0.417	0.153	-0.358	0.785	0.331	1



Table 13 PAH BaP_{eq} 濃度與特定污染源之相關性

(a) 多元逐步迴歸分析解釋

逐步選擇—PAH BaP _{eq} 濃度					
步驟	變數	偏 R 平方	模型 R 平方	F 值	Pr > F
1	Combustion	0.62	0.62	43.33	<0.001
2	Vehicular	0.08	0.70	6.58	0.02
3	Secondary	0.03	0.72	2.25	0.15

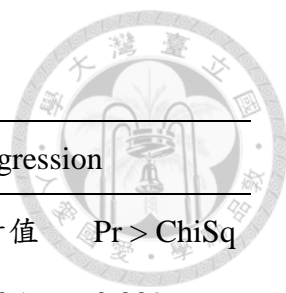
(b) 迴歸參數表

參數估計值			
變數	參數估計值	標準誤差	Pr> t
Intercept	0.003	0.033	0.93
Secondary	-0.005	0.004	0.15
Combustion	0.005	0.007	<0.001
Vehicular	0.049	0.017	0.007

(c) 迴歸參數表—油燃燒與交通排放污染源

Linear regression			Robust regression		
參數	估計值	Pr > ChiSq	參數	估計值	Pr > ChiSq
Intercept	-0.003	0.91	Intercept	-0.02	0.55
Combustion	0.040	<.0001	Combustion	0.04	<.0001
Vehicular	0.028	0.02	Vehicular	0.03	0.01
R-Square	0.66		R-Square	0.33	

(d) 迴歸參數表—油燃燒與衍生性氣膠



Linear regression			Robust regression		
參數	估計值	Pr > ChiSq	參數	估計值	Pr > ChiSq
Intercept	0.015	0.650	Intercept	-0.005	0.889
Combustion	0.039	<.0001	Combustion	0.045	<.0001
Secondary	0.002	0.464	Secondary	0.001	0.844
R-Square	0.59		R-Square	0.17	

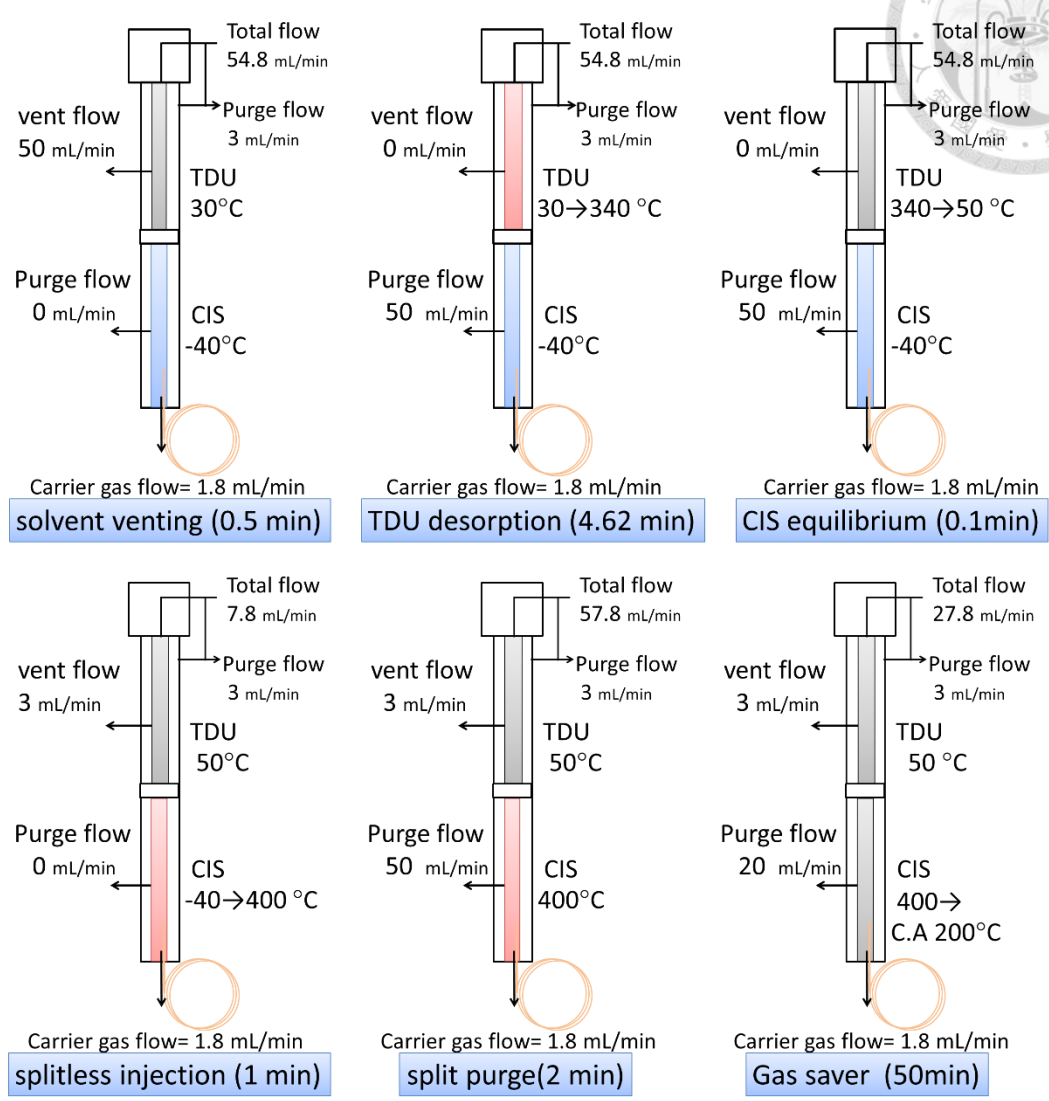
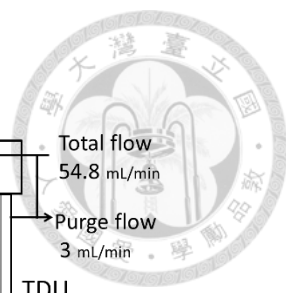


Figure 1 TDU 升溫流程示意圖

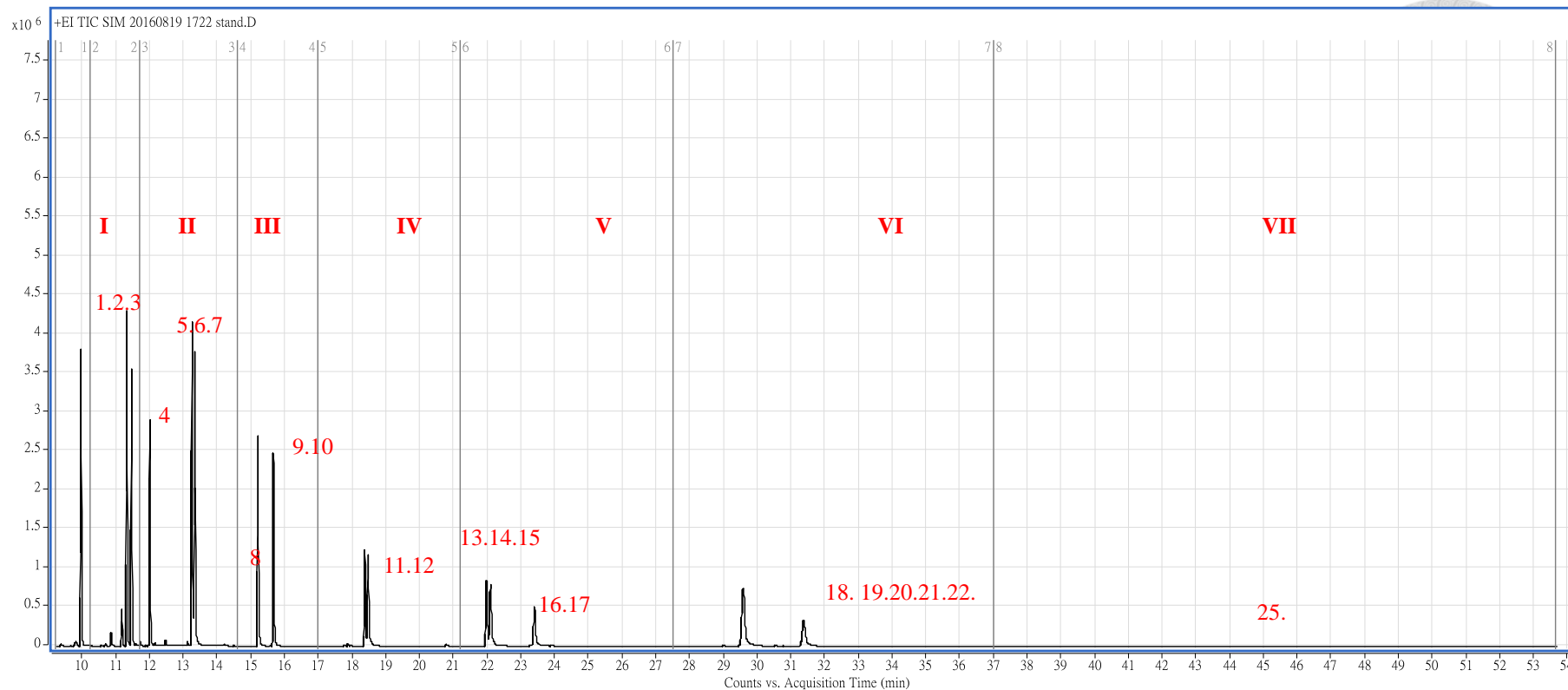
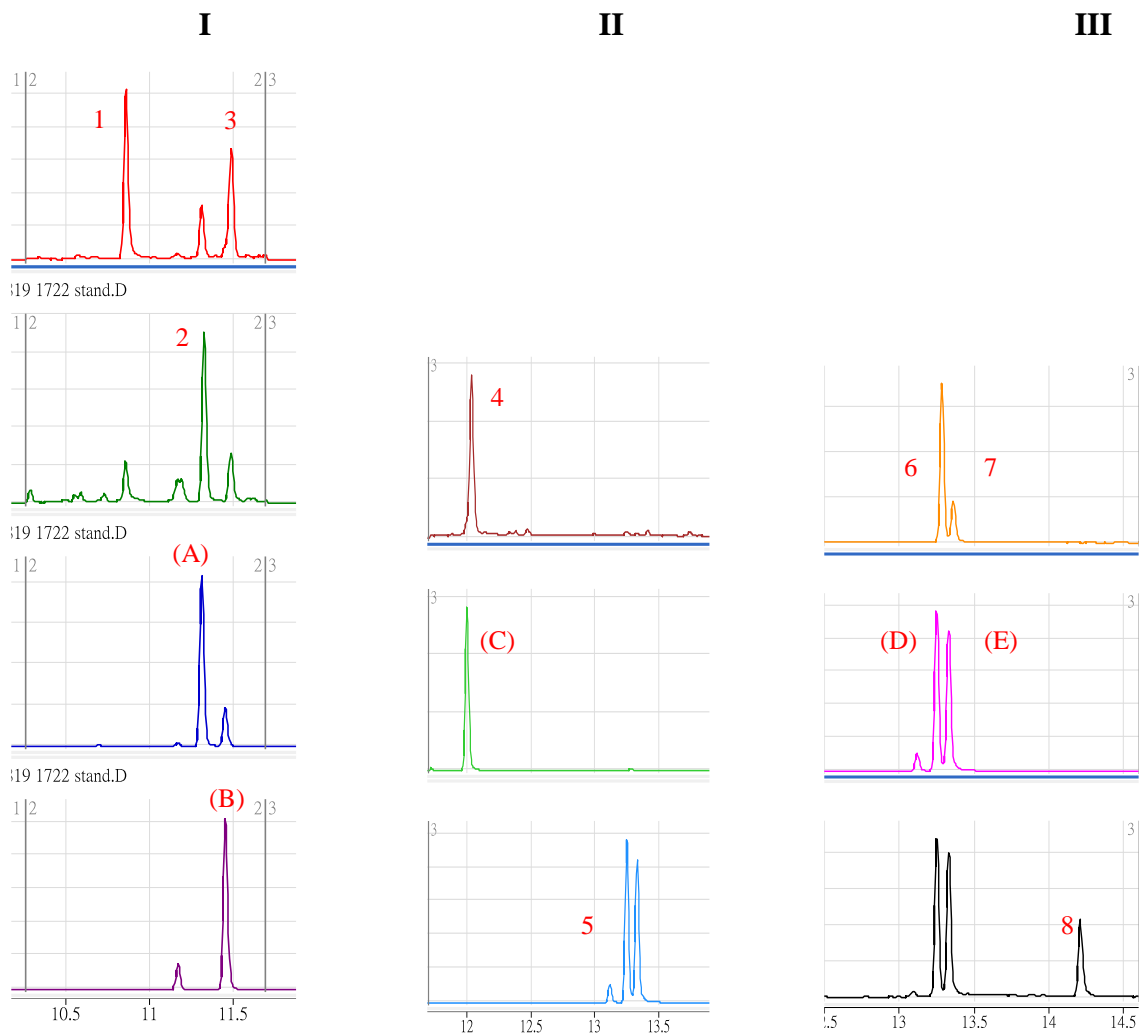


Figure 2 多環芳香烴質譜分析圖(TIC)

1.Bipheny (Bp); 2.Acenaphthylene (AcPy); 3.Acenaphthene (AcPt); 4.Flourene (Flu); 5.Dibenzothiophene (Dbt); 6.Phenanthrene(Phe); 7.Anthracene (Ant); 8.4H-Cyclopenta[def]phenanthrene(CdefP);
 9.Fluoranthene(Fl); 10.Pyrene (Pyr); 11.Benz[a]anthracene (BaA); 12.Triphenylene + Chrysene (Try+Chr); 13.Benzo[b]fluoranthene+Benzo[k]fluoranthene+Benzo[j]fluoranthene(Bb+k+jF); 14.Benzo[a]fluoranthene(BaF); 15.Benzo[e]pyrene(BeP); 16.Benzo[a]pyrene(BaP); 17.Perylene(Per); 18.Dibenz[a,j]anthracene(DajA); 19.Dibenz[a,c]anthracene+Dibenz[a,h]anthracene(DacA+DahA); 20.Indeno[1,2,3-cd]pyrene(IcdP); 21.Benzo[b]chrysene(BbC); 22.Picene(Pic); 23.Benzo[ghi]perylene(BghiP); 24.Anthanthrene(Anth); 25.Dibenzo[a,e]pyrene(DaeP); 26.Coronene(Cor)



標準品

1. BP
2. AcPt;
3. AcPy
4. Flu
5. Dbt
6. Phe
7. Ant
8. CdeP

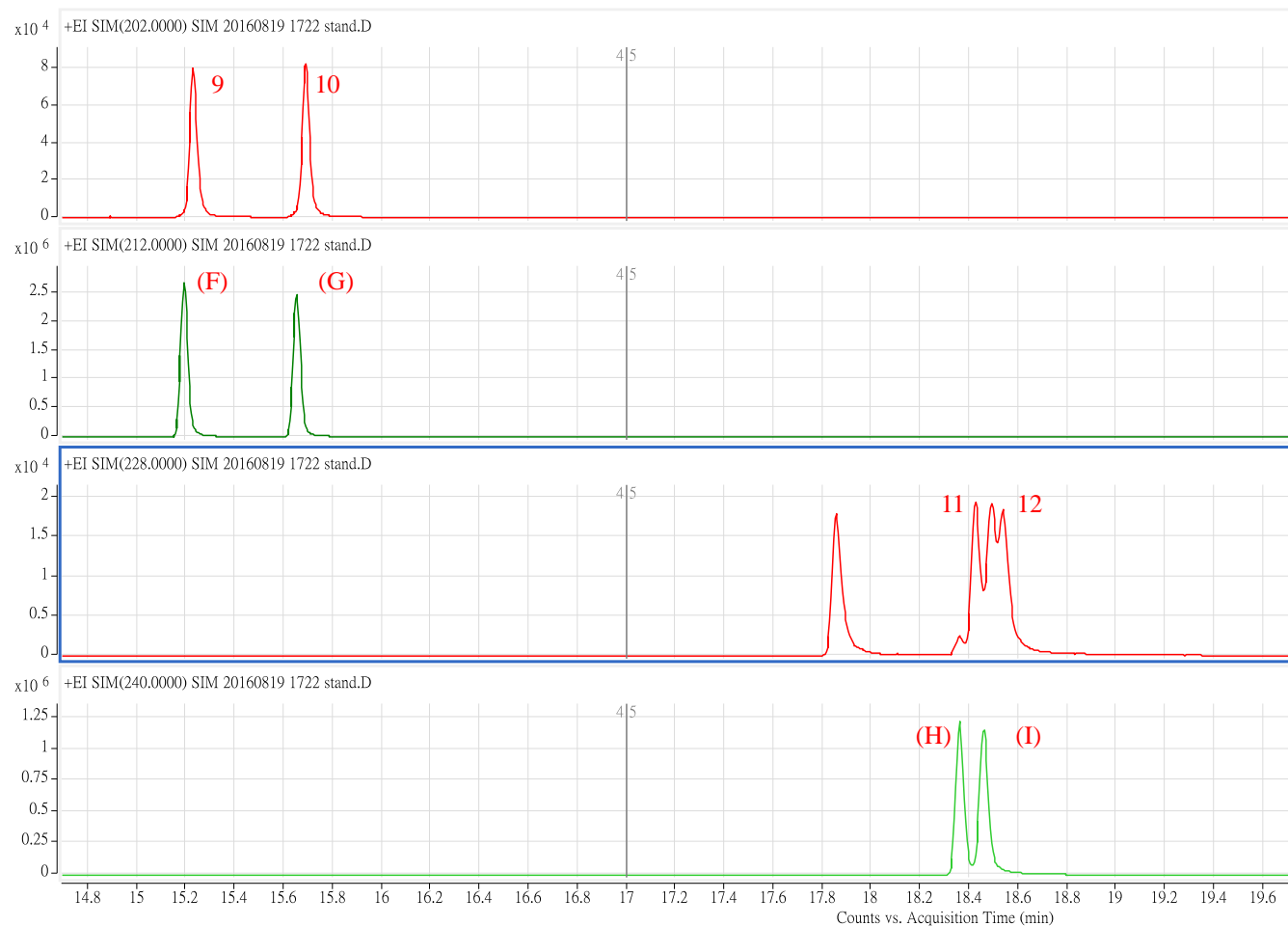
內標準品

- (A)Acenaphthylene- d8
 (B)Acenaphthene-d10
 (C) Fluorene-d10
 (D)Phenanthrene-d10
 (E)Anthracene-d10



Figure 3 多環芳香烴之分析質譜圖(SIM)

IV



標準品

9.Fl

10.Pyr

11.BaA

12. Try+Chr

內標準品

(F)Fluoranthene-d10

(G)Pyrene-d10

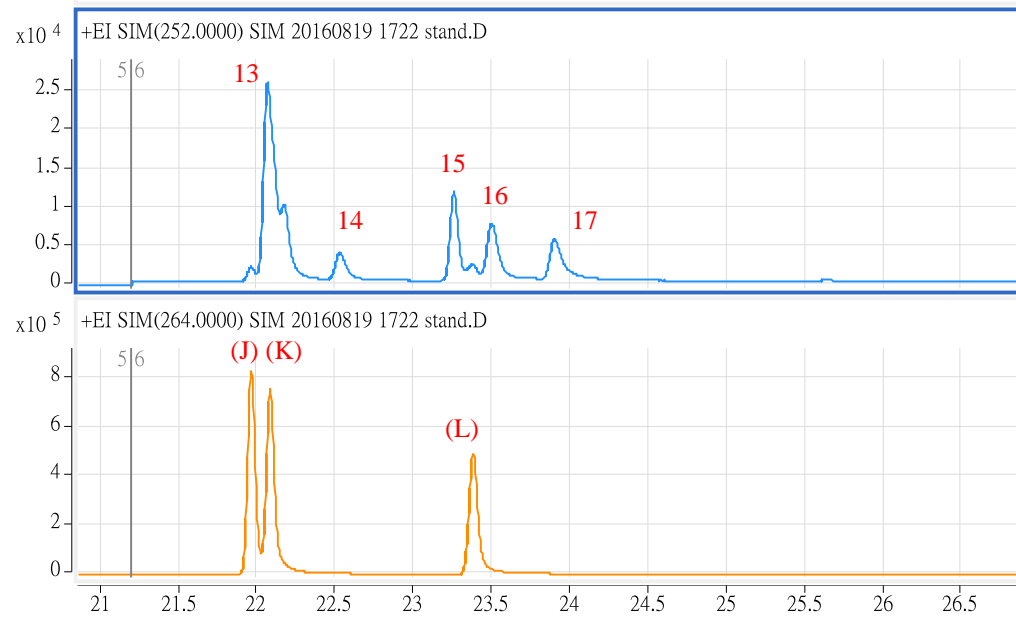
(H)Benz[a]anthracene-d12

(I)Chrysene-d12



Figure 3 多環芳香烴之分析質譜圖(SIM) — 續

V



標準品

13. BbkjF

14. BaF

15. BeP

16. BaP

17. Per

內標準品

(J)Benzo[b]fluoranthene-d12

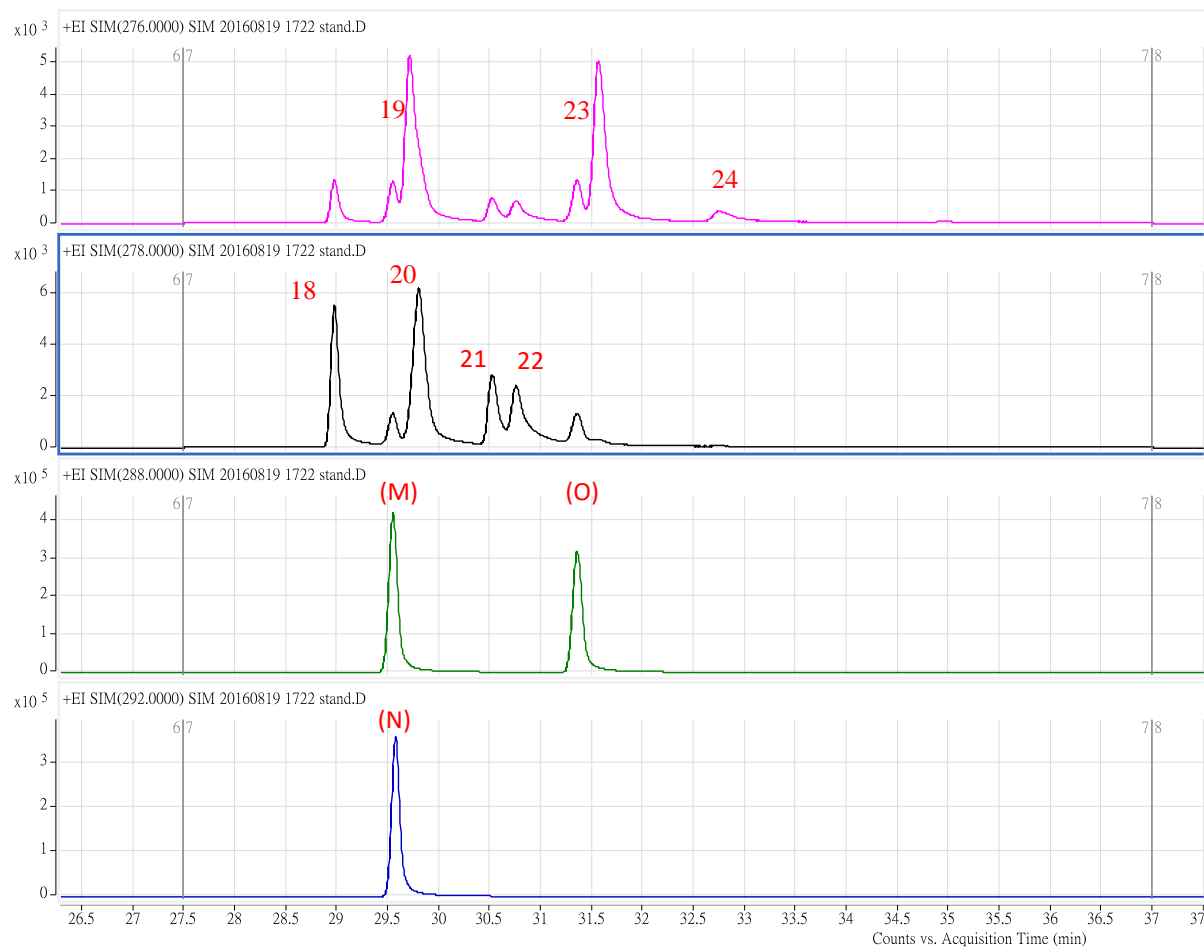
(K)Benzo(k)fluoranthene-d12

(L)Benzo[a]pyrene-d12



Figure 3 多環芳香烴之分析質譜圖(SIM) 一續

VI



標準品

18.DajA

19.DacA+DahA

20.IcdP

21.BbC

22.Pic

23.BghiP

24.Anth

內標準品

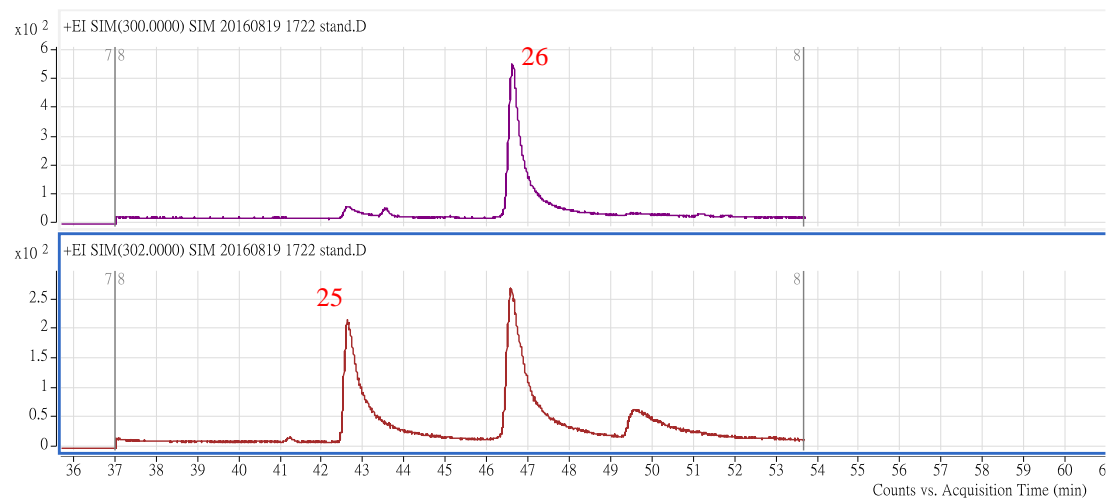
(M)Indeno(1,2,3-cd)pyrene-d12

(N)Dibenzo(a,h)anthracene d14

(O)Benzo[ghi]perylene-d12

Figure 3 多環芳香烴之分析質譜圖(SIM) — 續

VII



標準品

25. DaeP

26. Cor



Figure 3 多環芳香烴之分析質譜圖(SIM)一續



PAH 兩季濃度表

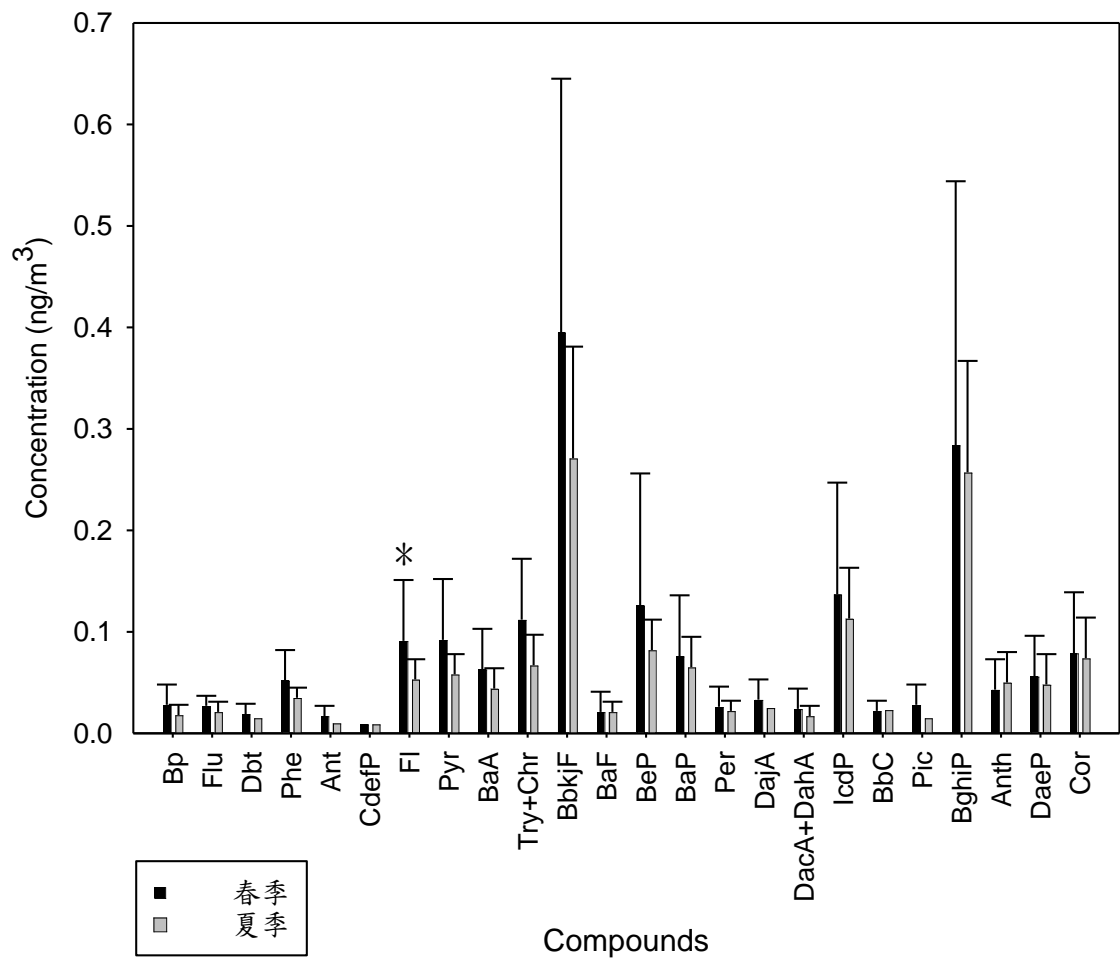


Figure 4 多環芳香烴物質於大氣環境之濃度 (ng/m³) (N_夏=13 筆, N_春=16 筆)

*兩季節濃度達到顯著相關



兩季資料不同環數之百分比

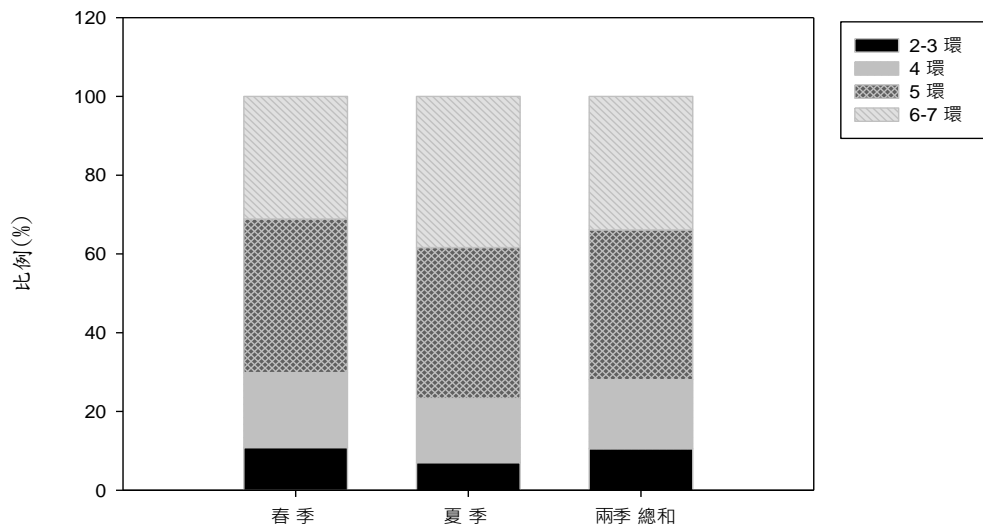


Figure 5 不同環數多環芳香烴物質於環境所佔之比例圖

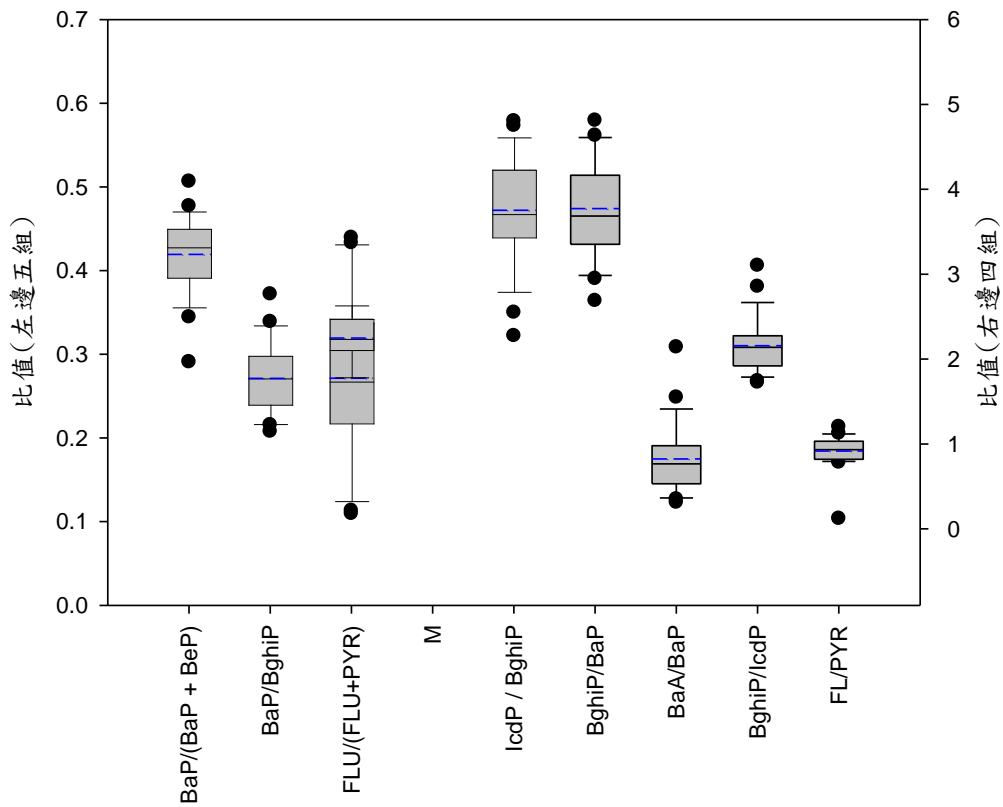
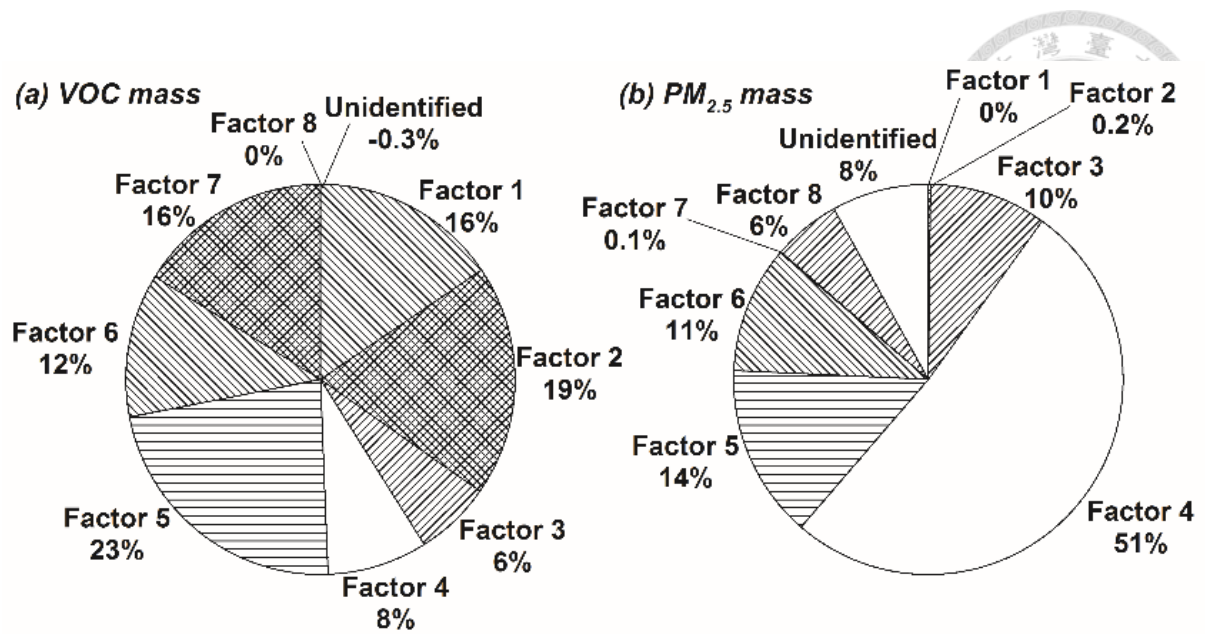


Figure 6 環境中多環芳香烴物質污染特徵比值



Factor 1: natural gas/LPG leakage

Factor 5: oil combustion

Factor 2: solvent use/industrial process

Factor 6: vehicular emission

Factor 3: contaminated marine aerosol

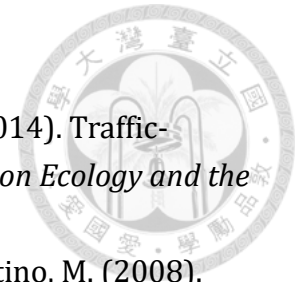
Factor 7: evaporative gasoline emission

Factor 4: secondary aerosol/long-range transport

Factor 8: soil dust

Figure 7 採樣點之污染源貢獻百分比圖 (Liao et al., 2016)

文獻



- Almeida, S., Silva, A., Garcia, S., Henriques, E., and Miranda, M. (2014). Traffic-related air pollution in an industrial area. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 181, 683-694.
- Bates, M., Bruno, P., Caputi, M., Caselli, M., de Gennaro, G., and Tutino, M. (2008). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS. *Atmospheric Environment*, 42(24), 6144-6151.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.050>
- Behymer, T. D., and Hites, R. A. (1985). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science & Technology*, 19(10), 1004-1006. doi:10.1021/es00140a020
- Blanchard, P., Brook, J. R., and Brazal, P. (2002). Chemical characterization of the organic fraction of atmospheric aerosol at two sites in Ontario, Canada. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D21). doi:10.1029/2001jd000627
- Caricchia, A. M., Chiavarini, S., and Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33(23), 3731-3738.
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00199-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00199-5)
- Chen, M.-R., Tsai, P.-J., and Wang, Y.-F. (2008). Assessing inhalatory and dermal exposures and their resultant health-risks for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in oil mists in a fastener manufacturing industry. *Environment international*, 34(7), 971-975.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.02.008>
- Chow, J. C., Watson, J. G., Mauderly, J. L., Costa, D. L., Wyzga, R. E., Vedal, S., . . . Heuss, J. M. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(10), 1368-1380.
- Clément, N., Muresan, B., Hedde, M., and François, D. (2015). PAH dynamics in roadside environments: Influence on the consistency of diagnostic ratio values and ecosystem contamination assessments. *Science of The Total Environment*, 538, 997-1009. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.072>
- DeMarini, D. M., Brooks, L. R., Warren, S. H., Kobayashi, T., Gilmour, M. I., and Singh, P. (2004). Bioassay-directed fractionation and Salmonella mutagenicity of automobile and forklift diesel exhaust particles. *Environmental Health Perspectives*, 112(8), 814-819.
- Dockery, D. W., and Pope, C. A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual review of public health*, 15(1), 107-132.

- Esteve, W., Budzinski, H., and Villenave, E. (2006). Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment*, 40(2), 201-211. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.053>
- Falkovich, A. H., and Rudich, Y. (2001). Analysis of semivolatile organic compounds in atmospheric aerosols by direct sample introduction thermal desorption GC/MS. *Environmental Science & Technology*, 35(11), 2326-2333. doi:10.1021/es000280i
- Fang, G. C., Chang, C. N., Wu, Y. S., Fu, P. P., Yang, I. L., and Chen, M. H. (2004). Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Sci Total Environ*, 327(1-3), 135-146. doi:10.1016/j.scitotenv.2003.10.016
- Galarneau, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8139-8149. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>
- Grandesso, E., Ballesta, P. P., and Kowalewski, K. (2013). Thermal desorption GC-MS as a tool to provide PAH certified standard reference material on particulate matter quartz filters. *Talanta*, 105, 101-108. doi:10.1016/j.talanta.2012.11.047
- Gras, J., and Ayers, G. (1983). Marine aerosol at southern mid-latitudes. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 88(C15), 10661-10666.
- Grimmer, G., Jacob, J., and Naujack, K.-W. (1983). Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 314(1), 29-36.
- Guo, H., Lee, S. C., Ho, K. F., Wang, X. M., and Zou, S. C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37(38), 5307-5317. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.011>
- Guo, S., Hu, M., Guo, Q., Zhang, X., Schauer, J. J., and Zhang, R. (2013). Quantitative evaluation of emission controls on primary and secondary organic aerosol sources during Beijing 2008 Olympics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8303-8314. doi:10.5194/acp-13-8303-2013
- Gupta, A., Kumar, R., Kumari, K. M., and Srivastava, S. S. (2003). Measurement of NO₂, HNO₃, NH₃ and SO₂ and related particulate matter at a rural site in Rampur, India. *Atmospheric Environment*, 37(34), 4837-4846. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.07.008>

- Han, Y., and Zhu, T. (2015). Health effects of fine particles (PM_{2.5}) in ambient air. *Science China Life Sciences*, 1-3.
- Ho, S. S., Yu, J. Z., Chow, J. C., Zielinska, B., Watson, J. G., Sit, E. H., and Schauer, J. J. (2008). Evaluation of an in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry method for analysis of non-polar organic compounds in ambient aerosol samples. *J Chromatogr A*, 1200(2), 217-227. doi:10.1016/j.chroma.2008.05.056
- Ho, S. S. H., Chow, J. C., Watson, J. G., Ng, L. P. T., Kwok, Y., Ho, K. F., and Cao, J. J. (2011). Precautions for in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) as applied to aerosol filter samples. *Atmospheric Environment*, 45(7), 1491-1496. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.12.038
- Ho, S. S. H., and Yu, J. Z. (2004). In-injection port thermal desorption and subsequent gas chromatography-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in atmospheric aerosol samples. *Journal of Chromatography A*, 1059(1-2), 121-129. doi:10.1016/j.chroma.2004.10.013
- IARC. (1987). Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum Suppl*, 7, 1-440.
- IARC. (2004). Tobacco smoke and involuntary smoking. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 83, 1-1438.
- Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., and Masunaga, S. (2005). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract. *Science of The Total Environment*, 340(1-3), 71-80. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.08.009>
- Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Von Baer, D., and Oyola, P. (2001). Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods. *Environmental Science & Technology*, 35(11), 2288-2294. doi:10.1021/es001540z
- Khalili, N. R., Scheff, P. A., and Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29(4), 533-542. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00275-P](http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P)
- Kim, D., Kumfer, B. M., Anastasio, C., Kennedy, I. M., and Young, T. M. (2009). Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its

- effect on source identification. *Chemosphere*, 76(8), 1075-1081.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.031>
- Kloog, I., Zanobetti, A., Nordio, F., Coull, B., Baccarelli, A., and Schwartz, J. (2015). Effects of airborne fine particles (PM_{2.5}) on deep vein thrombosis admissions in the northeastern United States. *Journal of thrombosis and haemostasis: JTH*, 13(5), 768-774.
- Kulkarni, P., and Venkataraman, C. (2000). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34(17), 2785-2790.
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00312-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00312-X)
- Lavrich, R. J., and Hays, M. D. (2007). Validation studies of thermal extraction-GC/MS applied to source emissions aerosols. 1. Semivolatile analyte-nonvolatile matrix interactions. *Anal Chem*, 79(10), 3635-3645.
doi:10.1021/ac0623282
- Li, C. K., and Kamens, R. M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4), 523-532. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90209-H](http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686(93)90209-H)
- Liao, H.-T., Kuo, C.-P., Hopke, P. K., and Wu, C.-F. (2013). Evaluation of a modified receptor model for solving multiple time resolution equations: a simulation study. *Aerosol Air Qual Res*, 13, 1253-1262.
- Liao, H.-T., Yau, Y.-C., Huang, C.-S., Chou, C. C.-K., Hopke, P. K., and Wu, C.-F. (2016). Source apportionment of urban air pollutants using constrained receptor models with a priori profile information. Submitted.
- Mandalakis, M., Tzapakis, M., Tsoga, A., and Stephanou, E. G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, 36(25), 4023-4035. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00362-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00362-X)
- Manoli, E., Kouras, A., and Samara, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, 56(9), 867-878.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.013>
- Marr, L. C., Dzepina, K., Jimenez, J. L., Reisen, F., Bethel, H. L., Arey, J., . . . Molina, M. J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(6), 1733-1745. doi:10.5194/acp-6-1733-2006
- Masclat, P., Mouvier, G., and Nikolaou, K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(3), 439-446. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90083-1](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(86)90083-1)

- Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., and Hering, S. V. (1998). On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 32(4), 450-455. doi:10.1021/es970566w
- Nielsen, T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 30(20), 3481-3490. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00096-9](http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(96)00096-9)
- Nisbet, I. C., and LaGoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol*, 16(3), 290-300.
- Niu, J., Sun, P., and Schramm, K.-W. (2007). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(1), 93-98. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.07.016>
- Orru, H., Maasikmets, M., Lai, T., Tamm, T., Kaasik, M., Kimmel, V., . . . Forsberg, B. (2011). Health impacts of particulate matter in five major Estonian towns: main sources of exposure and local differences. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 4(3), 247-258. doi:10.1007/s11869-010-0075-6
- Pandey, P. K., Patel, K. S., and Lenicek, J. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Need for Assessment of Health Risks in India? Study of An Urban-Industrial Location in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 59(3), 287-319. doi:10.1023/A:1006169605672
- Park, S. S., Kim, Y. J., and Kang, C. H. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36(17), 2917-2924. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00206-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00206-6)
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., . . . Van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40(4), 771-785. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.011>
- Ravindra, K., Sokhi, R., and Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 27(4), 636-651. doi:10.1021/es00041a007

- Samet, J., and Krewski, D. (2007). Health effects associated with exposure to ambient air pollution. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 70(3-4), 227-242.
- Samoli, E., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H. R., Sunyer, J., ... Katsouyanni, K. (2005). Estimating the Exposure-Response Relationships between Particulate Matter and Mortality within the APHEA Multicity Project. *Environmental Health Perspectives*, 113(1), 88-95. doi:10.1289/ehp.7387
- Sanderson, E. G., Raqbi, A., Vyskocil, A., and Farant, J. P. (2004). Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3417-3429. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.026>
- Shen, H., Tao, S., Liu, J., Huang, Y., Chen, H., Li, W., . . . Lin, N. (2013). Global lung cancer risk from PAH exposure highly depends on emission sources and individual susceptibility. *Scientific reports*, 4, 6561-6561.
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., and Lioy, P. J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33(30), 5071-5079. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00233-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00233-2)
- Simon, H., Bhave, P., Swall, J., Frank, N., and Malm, W. (2011). Determining the spatial and seasonal variability in OM/OC ratios across the US using multiple regression. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(6), 2933-2949.
- Tsapakis, M., and Stephanou, E. G. (2005). Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental pollution*, 133(1), 147-156. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.012>
- US-EPA. (2003.). Appendix A to 40 CFR. Part 4 23-126 Priority Pollutants. Available from <https://www3.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf>.
- van Drooge, B. L., Nikolova, I., and Ballesta, P. P. (2009). Thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry as an enhanced method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter. *J Chromatogr A*, 1216(18), 4030-4039. doi:10.1016/j.chroma.2009.02.043
- Vasconcellos, P. C., Zacarias, D., Pires, M. A. F., Pool, C. S., and Carvalho, L. R. F. (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric*

Environment, 37(21), 3009-3018. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00181-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00181-X)

- Vasilakos, C., Levi, N., Maggos, T., Hatzianestis, J., Michopoulos, J., and Helmis, C. (2007). Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of hazardous materials*, 140(1-2), 45-51.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.047>
- Wang, D., Yang, M., Jia, H., Zhou, L., and Li, Y. (2008). Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air of Dalian areas, China: an assessment of soil-air exchange. *J Environ Monit*, 10(9), 1076-1083. doi:10.1039/b805840g
- Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z., and Niu, H. (2007). Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. *Atmospheric Environment*, 41(2), 407-416.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.033>
- WHO. (1987). Air quality guidelines for Europe.
- WHO. (2000). Air quality guidelines for Europe.
- Yin, L., Niu, Z., Chen, X., Chen, J., Zhang, F., and Xu, L. (2014). Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in the coastal urban agglomeration along the Western Taiwan Strait Region, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(7), 5141-5156.
- Yu, J. Z., Huang, X. H., Ho, S. S., and Bian, Q. (2011). Nonpolar organic compounds in fine particles: quantification by thermal desorption-GC/MS and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in Hong Kong. *Anal Bioanal Chem*, 401(10), 3125-3139. doi:10.1007/s00216-011-5458-5
- Yu, P. X. C. L. C., and Guoying, Q. S. S. (1999). A PRELIMINARY RESEARCH ON PHOTODEGRADATION OF PAHs IN AEROSOLS. *Environmental Chemistry*, 4, 006.
- 張文馨. (2008). 北投焚化爐附近社區空氣中 PM_{2.5}、PM₁₀ 及 PAHs 濃度研究.
- 許鈴艷. (2005). 大氣懸浮微粒中多環芳香烴化合物分佈特性之研究. Retrieved from <http://handle.ncl.edu.tw/11296/ndltd/33644211479966039177>
- 蔡俊鴻. (1993). 都市大氣中多環芳香族碳氫化合物特徵成分與濃度分佈特性.

附錄

Appendix A. 多環芳香烴之物化特質

名稱	簡稱	環數	分子量	沸點 °C	log Kow	溶解度 (µg/L)	Half-lives *(h)
Biphenyl	Bp	2	154	255	4.01 ^b	-	
Acenaphthylene	AcPy	3	152	280	4.07 ^a	3930 ^a	
Acenaphthene	AcPt	3	154	278	3.93 ^a	3420 ^a	
Fluorene	Flu	3	166	298	4.18 ^b	1980 ^b	
Dibenzothiophene	Dbt	3	184	333	4.38 ^c	1470 ^c	
Phenanthrene	Phe	3	178	336	4.46 ^b	1150 ^b	4.62
Anthracene	Ant	3	178	340	4.54 ^a	73000 ^a	
Cyclopenta[def]phenanthrene	CdefP	4	190	375	4.50 ^d	11000 ^d	
Fluoranthene	Fl	4	202	375	5.22 ^a	26000 ^a	3.61
Pyrene	Pyr	4	202	393	5.18 ^a	13500 ^a	2.63
Benz[a]anthracene	BaA	4	228	400	5.61 ^a	14000 ^a	0.94
Triphenylene	Try	4	228				
Chrysene	Chr	4	228	448	5.91 ^a	2 ^a	1.58
Benzo[b]fluoranthene	BbF	5	252	481	6.12 ^a	1.2 ^a	1.31
Benzo[k]fluoranthene	BkF	5	252	480	6.84 ^a	0.55 ^a	0.88
Benzo[j]fluoranthene	BjF	5	252		6.12 ^a	2.5 ^a	
Benzo[a]fluoranthene	BaF	5	252				
Benzo[e]pyrene	BeP	5	252				
Benzo[a]pyrene	BaP	5	252	495	6.5 ^a	3.8 ^a	0.50
Perylene	Per	5	252	400	5.82 ^b	0.4 ^b	
Dibenz[a,j]anthracene	D[a,j]A	5	278		2.97 ^c	-	
Dibenz[a,c]anthracene	D[a,c]A	5	278				
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	6	276	536	6.58 ^a	0.5 ^a	0.90
Dibenz[a,h]anthracene	DahA	5	278	524	6.5 ^a	0.5 ^a	0.31
Benzo[b]chrysene	BbC	5	278				
Picene	Pic	5	278				
Benzo[ghi]perylene	BghiP	6	276	545	7.1 ^a	0.26 ^a	0.89
Anthanthrene	Anth	6	276				
Dibenzo[a,e]pyrene	DaeP	6	302		7.29 ^d	-	
Coronene	Cor	7	300		-	5.4 ^a	

* 資料來自 (P. X. C. L. C. Yu and Guoying, 1999)

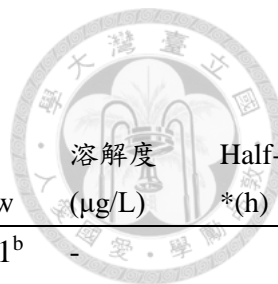
a : WHO

b : PubChem database

c : Merck SDS

d : Reaxys database

e : Sigmaaldrich SDS

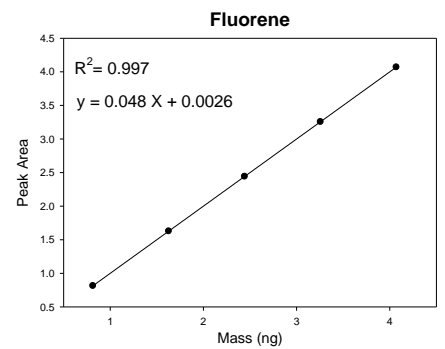
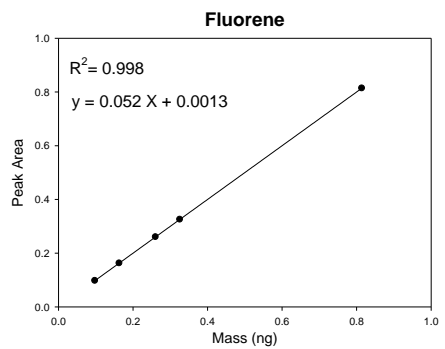
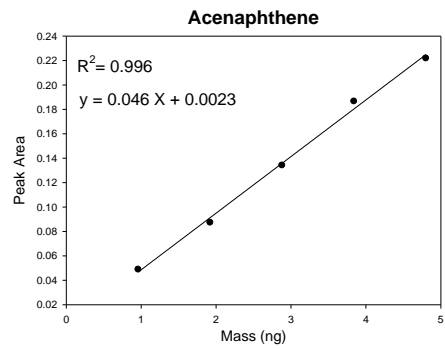
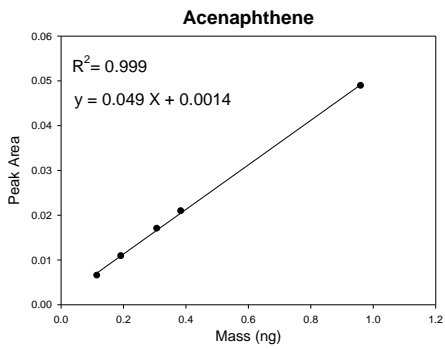
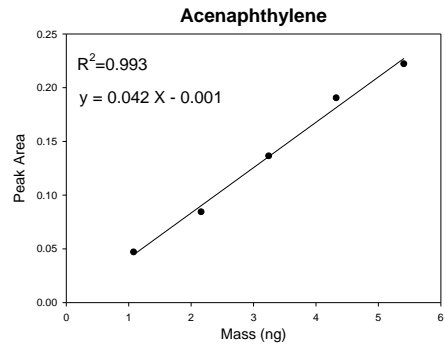
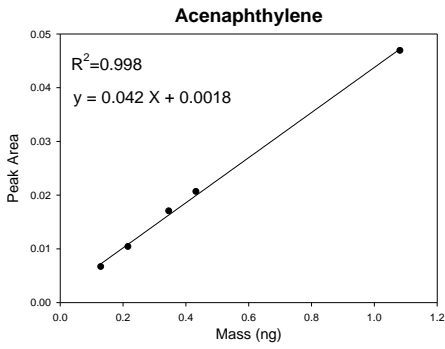
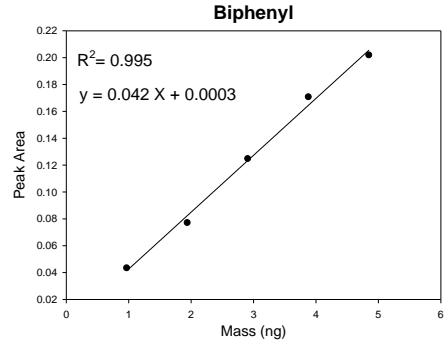
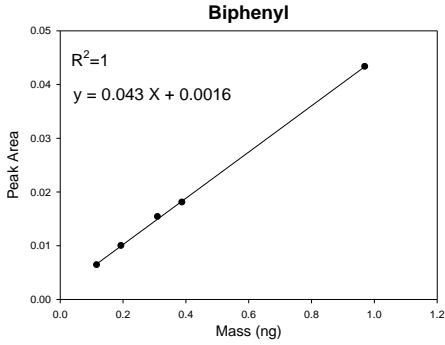


Appendix B. 多環芳香烴檢量線圖一覽表



低濃度檢量線

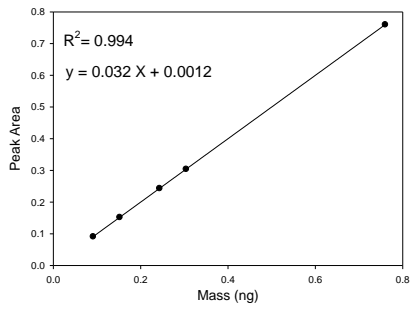
高濃度檢量線



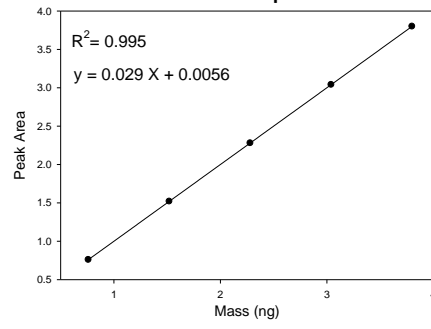
低濃度檢量線

高濃度檢量線

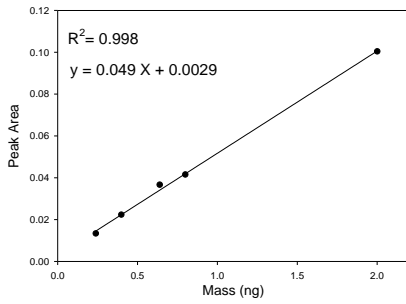
Dibenzothiophene



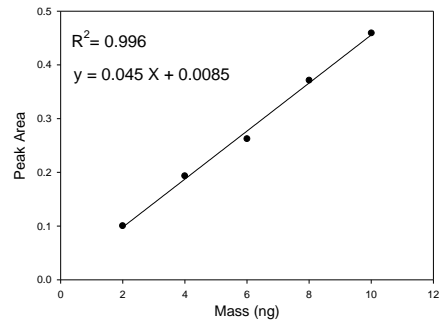
Dibenzothiophene



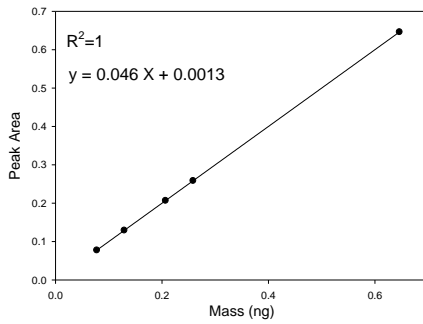
Phenanthrene



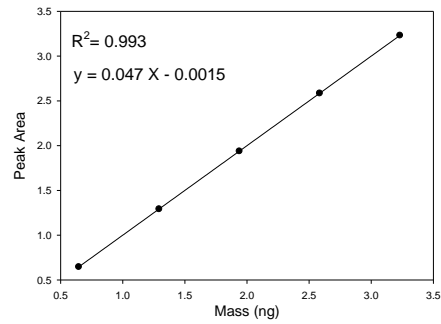
Phenanthrene



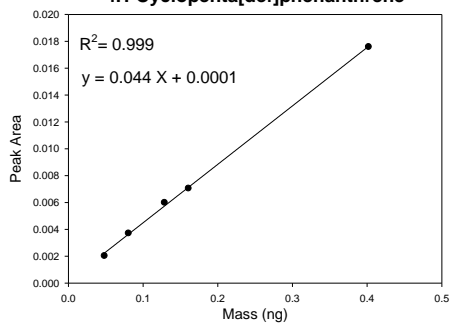
Anthracene



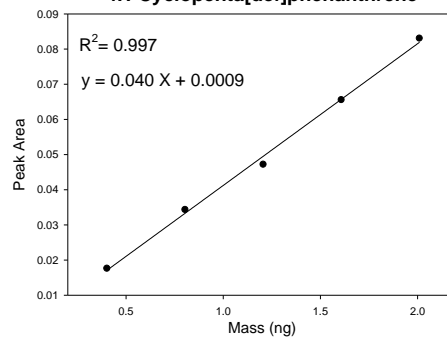
Anthracene



4H-Cyclopenta[def]phenanthrene

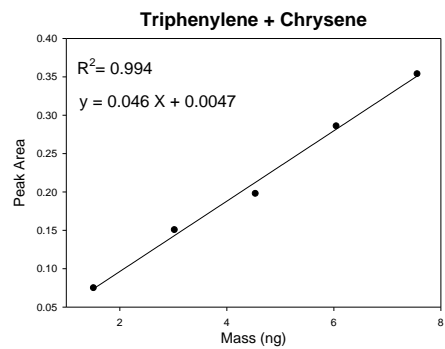
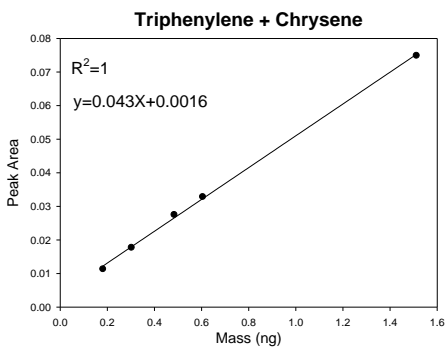
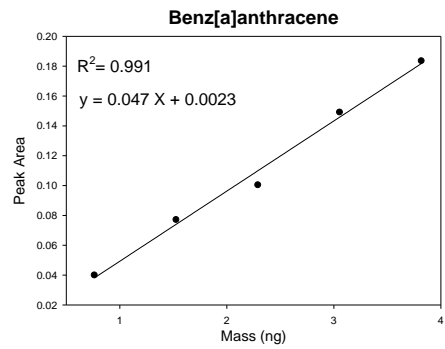
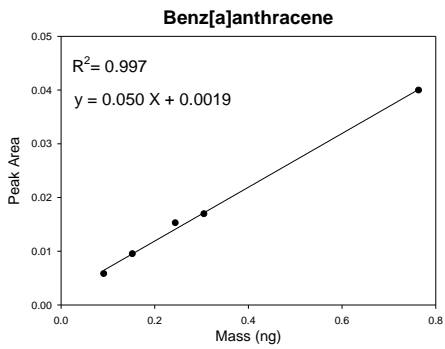
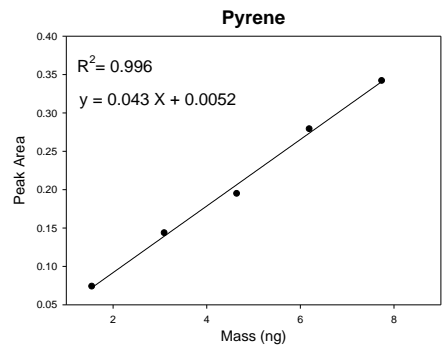
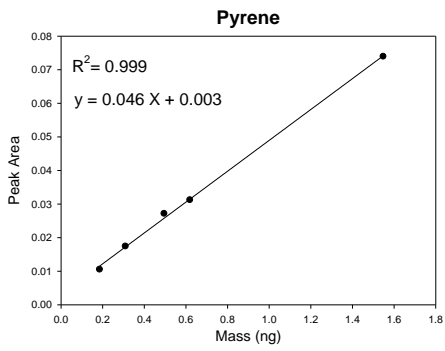
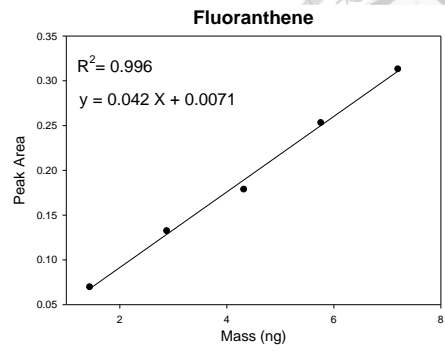
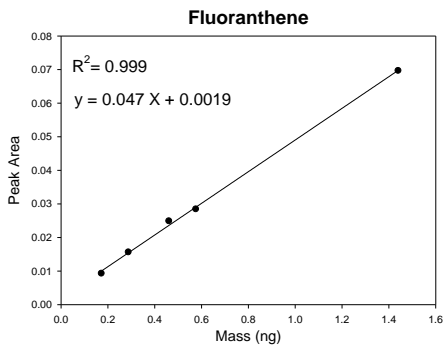


4H-Cyclopenta[def]phenanthrene



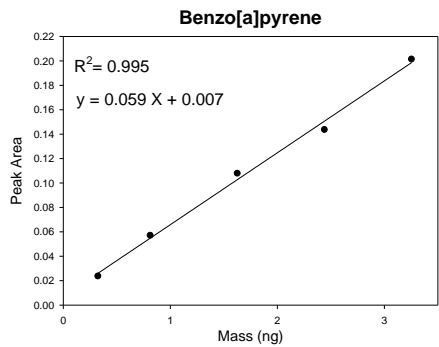
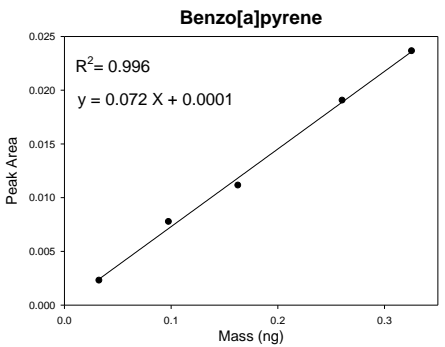
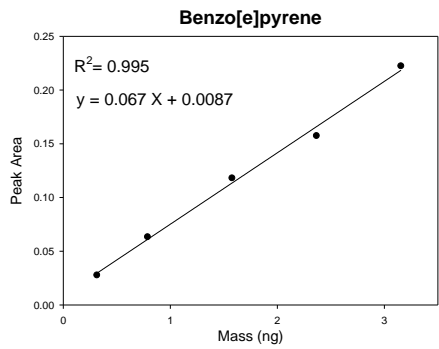
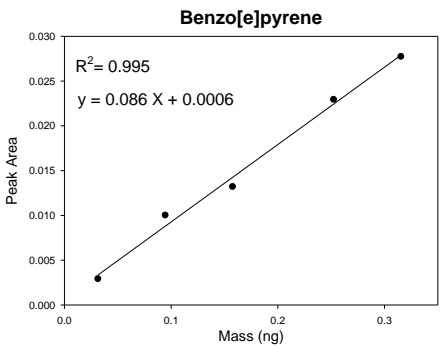
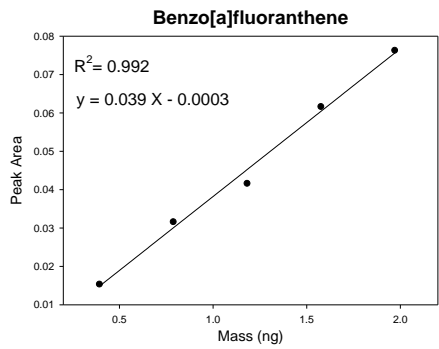
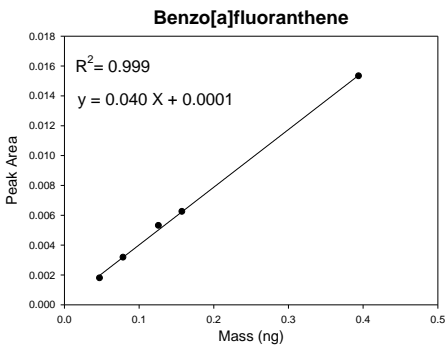
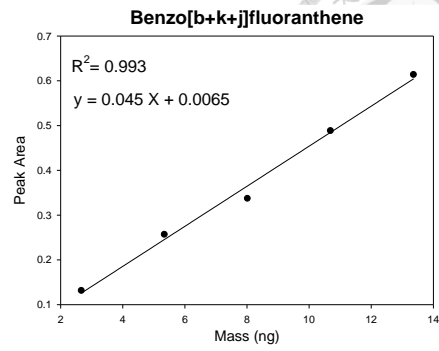
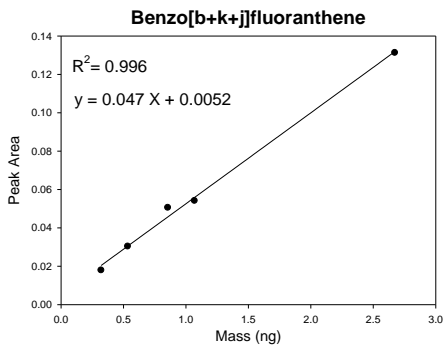
低濃度檢量線

高濃度檢量線



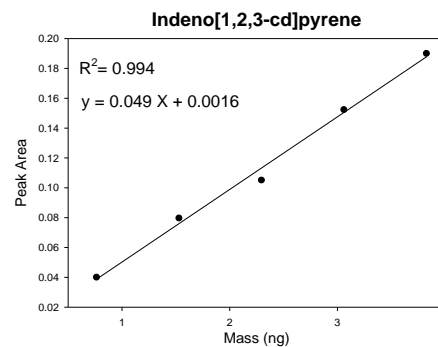
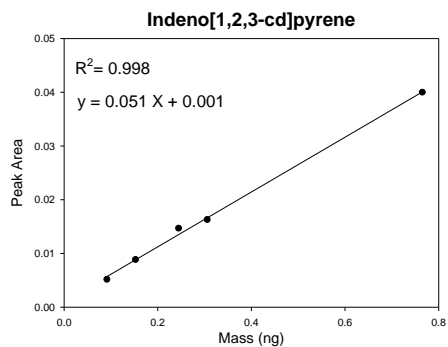
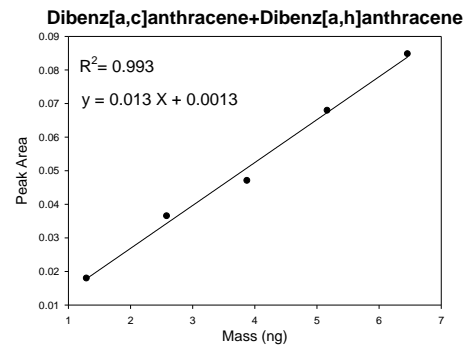
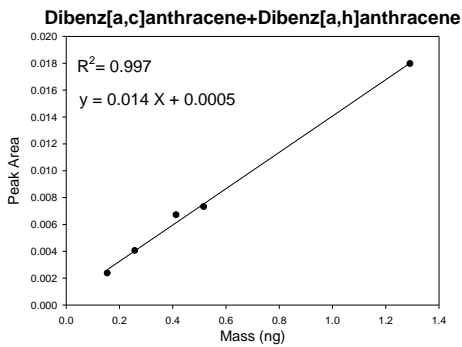
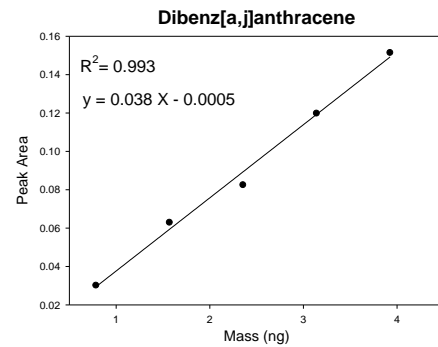
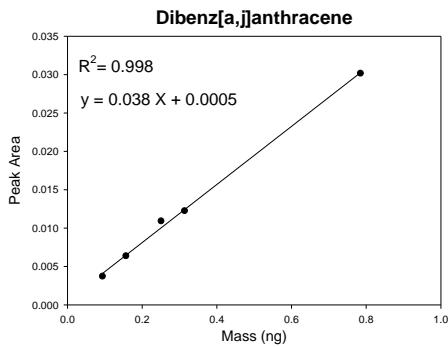
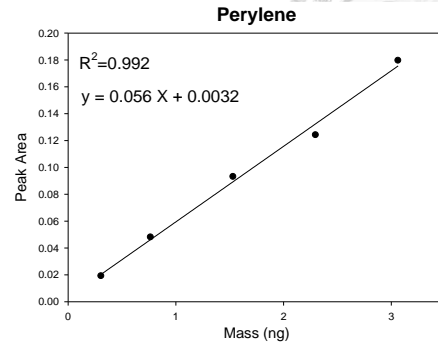
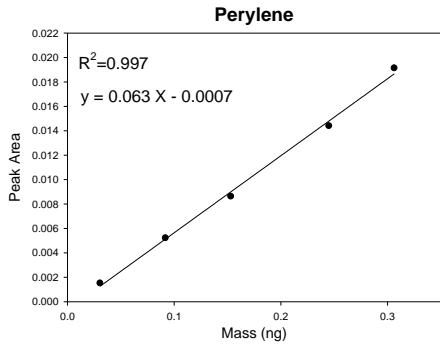
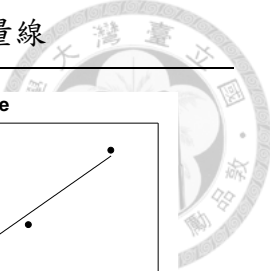
低濃度檢量線

高濃度檢量線



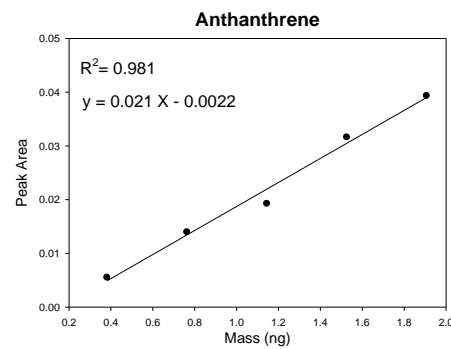
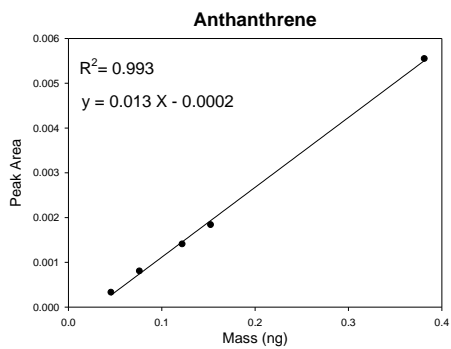
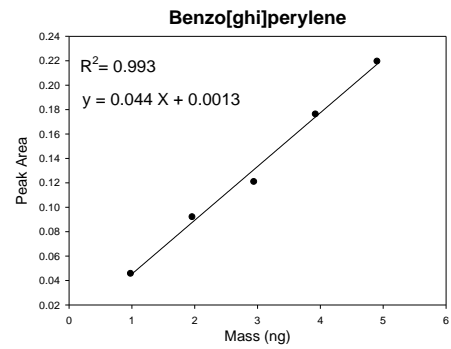
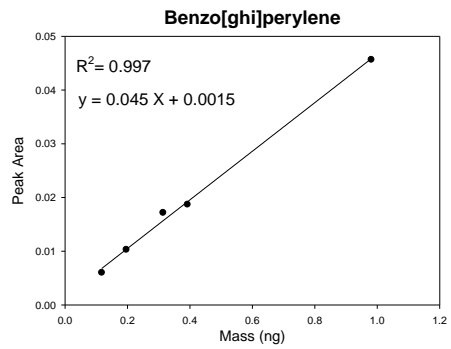
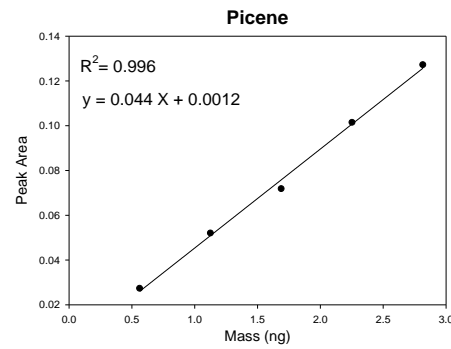
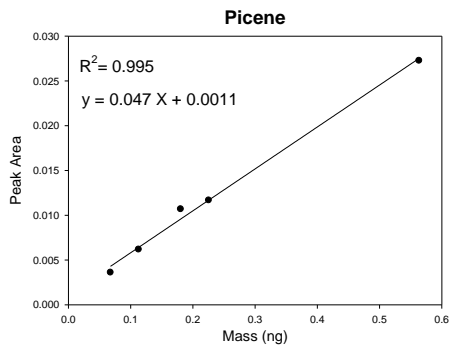
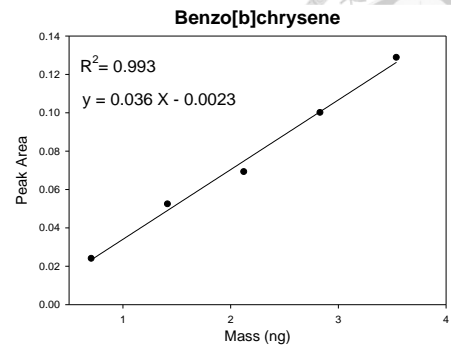
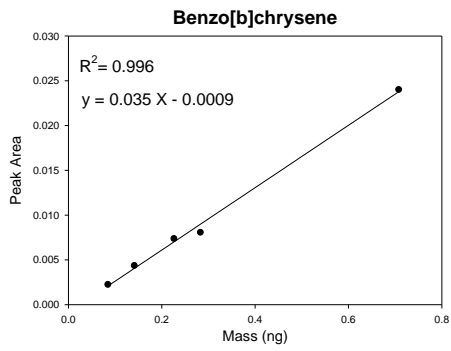
低濃度檢量線

高濃度檢量線



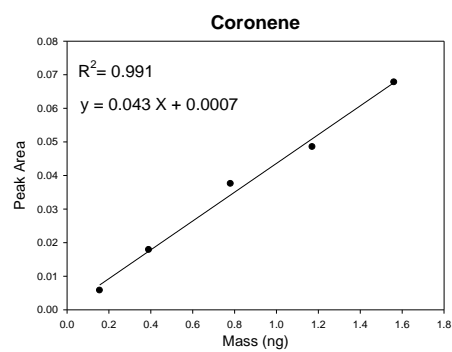
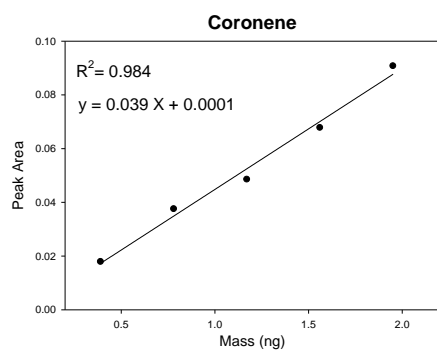
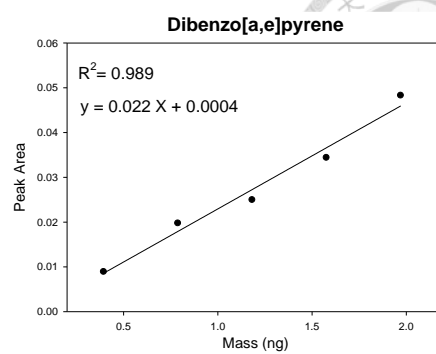
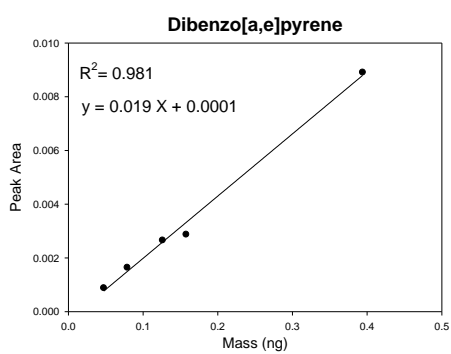
低濃度檢量線

高濃度檢量線



低濃度檢量線

高濃度檢量線



Appendix C. 檢量線的 R² 與 MDL 之文獻整理表

物質	本研究		(S. S. Ho et al., 2008)	(S. S. H. Ho and Yu, 2004)	本研究		(S. S. Ho et al., 2008)	(S. S. H. Ho and Yu, 2004)
			R ²				MDL(ng)	
Bp	1	0.995			0.012	-	-	
AcPy	0.998	0.993	1	0.995	0.011	0.36	1.6	
AcPt	0.999	0.996	1	0.995	0.038	2.28	2.4	
Flu	0.998	0.997	0.999	0.992	0.011	0.73	1.35	
Dbt	0.994	0.995	0.991	-	0.007	1.08	-	
Phe	0.998	0.996	-	0.999	0.019	-	0.73	
Ant	1	0.993	0.991	0.998	0.005	1.06	1.74	
CdefP	0.999	0.997	-	-	0.004	-	-	
Fl	0.999	0.996	0.999	0.994	0.013	0.81	1.68	
Pyr	0.999	0.996	0.996	0.998	0.014	0.97	1.21	
BaA	0.997	0.991	0.993	0.999	0.011	0.54	0.76	
Try+Chr	0.999	0.994	1	1	0.014	0.24	0.38	
B[b+k+j]F	0.996	0.993	0.999	1	0.052	0.57	0.24	
BaF	0.999	0.992	0.991	-	0.003	0.22	-	
BeP	0.998	0.995	0.992	0.992	0.010	0.66	0.85	
BaP	0.992	0.995	0.996	0.991	0.010	0.67	1.01	
Per	0.997	0.993	1	0.993	0.009	0.11	0.81	
DajA	0.998	0.993	-	-	0.018	-	-	
DacA+DahA	0.997	0.993	0.999	0.992	0.005	0.58	0.71	
IcdP	0.998	0.994	-	0.994	0.026	-	2.01	
BbC	0.996	0.993		-	0.012	-	--	
Pic	0.995	0.996	0.996	-	0.011	0.45	-	
BghiP	0.997	0.993	1	1	0.034	0.49	0.08	
Anth	0.993	0.981	-	-	0.005	-	-	
DaeP	0.981	0.989	0.992	-	0.004	0.49		
Cor	0.984	0.991	0.999	-	0.006	0.44		