

行政院所屬各機關出國報告
(出國類別：實習)

九十年年度聯合技術訓練計畫 「光化學評估測站操作運轉」

服務機關：行政院環境保護署

出國人 職稱：技正

姓名：黃欣俊

出國地區：美國

出國期間：九十年七月二十二日至九十年八月四日

報告日期：九十年八月二十七日

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：九十年度聯合技術訓練計畫「光化學評估測站操作運轉」

頁數（正文）43 含附件☒是☐否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：經濟部國際合作處/盧美雅/23513855

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話：黃欣俊/環保署/監資處/技正/23117722

出國類別：實習

出國期間：90 年 07 月 22 日至 90 年 08 月 04 日 出國地區：美國

報告日期：90 年 08 月 29 日

分類號/目：

關鍵詞：光化學

內容摘要：如后。

摘要

臺灣地區現階段已建置完成七十二座空氣品質監測站，藉由此一二十四小時自動化監測系統，環保署得以即時監控各地區空氣品質狀況，並透過傳播媒體及資訊網路等提供大眾相關空氣品質資訊，除於空氣品質劣化時得適時採取緊急應變措施，降低造成之危害，且提供各項污染防制措施參考資料，以利空氣品質之改善。惟近年來，由於工商交通業之發達，使空氣中之污染物成份更趨複雜，有機化學溶劑大量應用於工業生產過程，致亞熱帶高溫環境之台灣地區，經常曝露於高量之有機揮發氣體（VOCs）中。VOCs 除引起光化反應外，對人體健康如呼吸系統及造血細胞病變等危害影響更為嚴重。鑑於有機揮發氣體為對流層臭氧（tropospheric ozone）產生之先驅化合物，依歷年來環保署監測資料分析顯示，除懸浮微粒（PM₁₀）外，O₃的濃度亦經常超過國家大氣品質標準。因此，為進一步瞭解臭氧形成相關理、化特性，除臭氧濃度監測作業外，對其前趨物質之揮發性有機污染物，宜儘速加強監測，以建立完整之臭氧排放資料庫，提供空氣品質惡化及污染防制因應策略應用參考。本次出國計畫，除瞭解美國

最新環境空氣品質監測現況外，並針對臭氧前趨物監測相關技術如光化評估監測站(PAMS)之應用發展與儀器操作運轉維護進行觀摩實習，以提供國內臭氧監測及光化測站運轉管理應用參考。

摘要.....	3
目次	
壹、目的	6
貳、實習行程	7
參、美國臭氧空氣品質標準現況	9
肆、美國光化學評估監測作業現況	12
伍、科羅拉多與加州空品概況	27
陸、Entech instruments Co., 參觀	33
柒、Xon Tech Inc., 參觀	35
捌、Perkin Elmer 儀器概述	37
玖、心得與建議	39
壹拾、附錄	44

壹、目的：

- （一）拜訪美國環保署地方分支機構及州政府與地區環保單位，以瞭解法規制定現況。
- （二）美國光化評估監測站設置運轉及操作維護技術觀摩實習。
- （三）瞭解光化評估監測儀器商品化應用情形及主要污染分析技術原理。

貳、實習行程

本次赴美實習行程如下表，實習單位主要包括加州地區環保機關、PAMS 測站及儀器製造公司等，見聞敘述如後。

實習行程表

預定起訖日期	天數	到達地點	詳細工作內容
七月二十二日	一	舊金山	台北搭機抵達 SFO
七月二十三日至二十五日	三	舊金山	拜訪 USEPA Region9 in SFO 及 CEPA Air Resource Board、與 SMAQMD 等環保單位，瞭解及觀摩空氣品質監測現場作業、實驗室分析與光化測站運轉情形
七月二十六日至二十七日	二	丹佛	舊金山搭機往丹佛路程、拜會科州環保單位（APCD）及參觀空氣品質監測站，並拜會 EPA region 8 in Denver
七月二十八日至二十九日	二	丹佛	週末
七月三十日至八月一日	三	洛山磯	丹佛搭機往洛山磯，拜會 SBAPCD、Tetra Tech 環境顧問公司、SCAQMD 等地區環保單位及參觀空氣品質監測與光化測站運轉
八月二日	一	洛山磯	拜訪 Entech Instrument 及 XonTech Inc 公司，

			討論儀器發展應用現況及參觀儀器設備
八月三日至四日	二	洛山磯-Taipei	相關資料整理及搭機返台

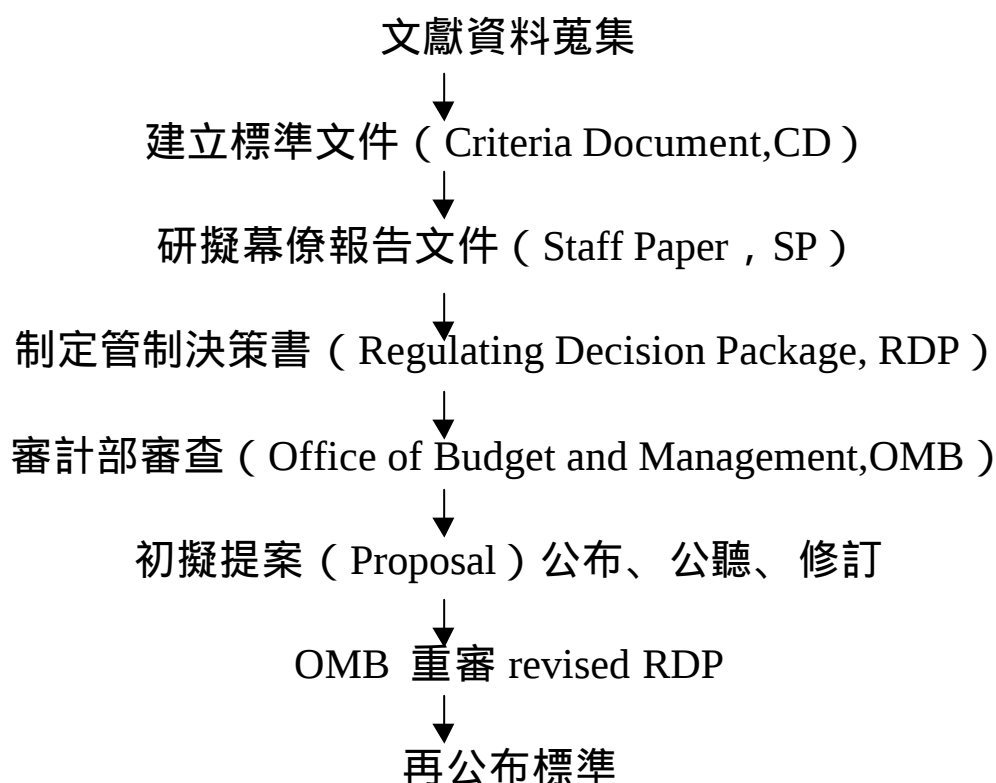
參、美國臭氧空氣品質標準現況

一、法規標準制訂程序

美國環境標準之制定過程極為複雜且耗時，整個制定和修正作業除明訂完成期程，對人類健康影響之相關科學研究報告數據資料，並詳加收集分析整理，提供朝野人士包括環保相關單位人員及民間組織與專家學者等參與審閱評估，俾廣納各界意見，使相關法規更為完善且易於推動落實執行。

臭氧標準制定作業流程第一要項為標準文件（Criteria Document, CD）之建立，主要係參考既有科學文獻資料，經由署外專家學者及空氣清淨法顧問團（Clean Air Scientific Advisory Communities, CASAC）之評估建議，再由研發處（Office of Research and Development, ORD）及環境評估室（Environmental Criteria and Assessment Office）進一步增修，並經CASAC審核後定案。標準文件建立後環保署空氣品質規劃及標準處（OAQPS）即針對相關意見及內容進行曝露風險評估分析，且著手撰擬幕僚文件（Staff Paper, SP）與研提方案，經過進一步嚴謹之科學驗證評估後，製成管制決策書（Regulating Decision Package, RDP）供署長決策訂定。署長所提決策標準須經審計部審查通過後才能將提案公布於

Federal Register，並召開公聽會，廣納各界意見及修正。相關作業流程兼顧影響民眾福祉相關資訊蒐集與人體健康科學驗證為立法之依據，其主要作業流程圖如下：



二、臭氧空氣品質標準

美國臭氧空氣品質標準自 1971 年分別以人體健康影響及生態保護二大基準考量，訂定主要標準及次要標準為光化學氧化物 (Photochemical Oxidants) 濃度一年不得超過 0.08ppm 一小時。其中主要標準訂定依據係以洛杉磯地區呼吸系統疾病和光化學氧化物相關研究為主，次要標準以污染物對植物生長及產量影響為考量。1979 年則修訂為最大每小時平均 0.12ppm 臭氧濃度，且超過次

數一年不得大於一次。由於 1980 年起相關研究報告陸續指出臭氧較長時間之曝露對人體健康影響遠大於一小時之曝露情形，故建議修正現行標準。此外，依環境法對相關法規須定期修正之規定，美國環保署終於在 1996 年起藉由冗長嚴謹科學驗證及公開審閱步驟，提案修訂現行環境臭氧標準，並於 1997 年公布最新標準，重新界定以濃度基準考量制定主要標準為 0.08ppm-8hrs 平均，次要標準亦比照主要標準規定。評估品質是否符合標準，以三年之年第四日高值平均不可超過 0.08ppm。

表 3.1 美國國家 O₃ 空氣品質標準 (NAAQS) 修正沿革

Year	Primary (一級) NAAQS	Secondary (次級) NAAQS
1971	1 hr 0.08ppm	同一級標準
1977	1 hr 0.12ppm (連續 3 年不得超過 3 次)	同一級標準
1993	重申 1977 年 NAAQS 規定標準	重申 1977 年 NAAQS 規定標準
1997	8 hr 0.08ppm (3 年之年第四高值 平均值規定)	同一級標準

肆、美國光化學評估監測 (PAMS) 執行現況

一、設置源起

光化學評估監測站之設置，主要源於 1990 年美國清淨空氣法修正案 (Clean Air Act Amendment, CAAA) 第一篇 (Title 1) 182 (C) 節，要求各地方政府對都市地區空氣品質未達新定標準者，加強監測其臭氧(O_3)，氮氧化物(NO_x)、羰基(carbonyl)成份和揮發性有機污染物(VOCs)等臭氧前驅物，以取得更詳盡且具代表性之臭氧污染監測資料。除 1992 年聯合國經濟理事會要求歐洲各國進行類似監測計畫，美國聯邦政府及各州並依規定執行相關措施，針對臭氧、VOCs 和 NO_x 的進行監測改善作業規劃，同時美國聯邦條例(40 CFR 58)，並要求各州在臭氧未達到標準(A>120ppb O_3 1-hr exceedance ; B>80ppb O_3 8-hrs average) 的區域設立光化學污染物評估監測站的監測網，以獲取更多有關臭氧和其前驅物的空氣品質資料，提供空氣污染防治相關單位，對於空氣污染品質標準評估、污染追蹤及管制策略之研擬參考。環境週界臭氧及其前驅物濃度監測資料，並可提供建立 VOCs 等污染物管制清單，掌握未來空氣品質變化趨勢，且配合光化學污染物分析模式之建立與資料分析應用，除提昇各州空氣品質監測站設置規劃管理有效評估，強化國家週界空氣品質標

準(NAAQS)資料之完整性，且對各州依法規要求各項執行成效提供最具有經濟效益之掌控。

二、數據品質目標須求(Data Quality Objectives ; DQOs)

空氣監測數據品質目標(DQOs)定訂，一般係依決策制定目的所能賴以接受之環境監測資料品質的準確（或不確定性）程度而言。監測數據大體而言並無法百分之百準確提供對資料之實際應用須求，所以對於資料的變異必須加以權衡修正及適當的處理。舉例而言，下風處的臭氧濃度未必百分百一定高或低於上風處，由於氣象條件的變化，一天之中的臭氧濃度極可能造成兩個最高值。因此，採樣監測嚴謹的規劃設計，才有可能將誤差範圍控制在決策定訂可接受一定程度之內。

PAMS 計畫主要目的包括未達空氣品質標準地區之管制策略擬訂（包括污染源種類分布及模式分析評估）、管制策略執行成效評估、排放源追蹤（管制清單及污染特性建立）、環境趨勢評估及人體曝露評估等，以下就各類監測目的訂定數據品質目標，分述如下：

(一) DQO1—污染物成份分析及分布評估

為空氣污染控制策略、經濟效益和污染物散佈機制評估目的，

提供環境周界具有代表性及實用性之特定 VOCs 種類和分布之空氣品質資料。其數據品質目標說明如下：

1.1) PAMS 測點資料，必須能夠反應日夜間污染物形成狀況，若確有日夜雙高濃度存在時，則須達到 80%的信賴區間。

1.2) PAMS 測點資料，必須能夠反應日夜間污染物濃度變化情形，若確有變化存在時，則須達到 80%的信賴區間。

(二) DQO2—模式評估

為建立及修正光化學污染物分析模式，提供區域正確的氣象資料和空氣品質資料。其數據品質目標說明如下：

2.1) 所提供的 VOCs，臭氧，NO_x 和氣象等資料必須依法規規定方式執行，包含選址、操作和資料的品質標準。

(三) DQO 3 –防制成效評估

建立具代表性環境監測資料及污染物排放清單，提供污染防制成效評估及瞭解污染來源與環境之衝擊，其數據品質目標說明如下：

3.1) #2 測站所收集的總揮發性有機污染物(Total VOCs)監測資料必須超過五年以上的量測時間，且足以表現出 3%以上的年趨勢代表資料(上風或下風)，在 80%信賴區間。

3.2) #2 測站所收集的 VOCs 的監測混雜的資料，必須能夠顯現出連續兩年的季平均 20%的變化情形(上風或下風)，如果存在變化時，應落在 80%的信賴區間。

(四) DQO 4 –排放趨勢分析

量測數據主要用於日後對調整前後的污染趨勢分析。

4.1) 都會區不同人口分布類型之複雜的 VOCs、臭氧、NO_x 和氣象監測資料，必須能夠反應出一年的下風地區趨勢的 80%信賴區間狀況，直到其改善達空氣品質標準。

(五) DQO 5 –空氣品質標準修訂

針對特殊污染物在國家環境空氣品質標準新增訂定參考之監測數據，其數據品質目標說明如下：

5.1) 臭氧(和 NO₂)監測必須符合國家監測站(NAMS)或區域監測站(SLAMS)的相關規定，包含選點，操作和資料的品質標準。

(六) DQO 6 –毒性污染物增修

對法規規定及未規定之污染物適當地點之量測，以提供暴露評估及法規標準之訂定須求，其數據品質目標說明如下：

6.1) #2 測站所提供各種 VOCs 的量測資料，必須能夠提供年平均資料在 $\pm 50\%$ 以內濃度資料的 80%的信賴區間。

三、測站選址原則

光化學評估監測網設立的主要目的，在提供未達臭氧標準地區所需要的 VOCs、臭氧、NO_x 和氣象等監測資料，以進一步瞭解污染之發生與提供解決方案。為滿足前述監測計畫目標需求，最小的監測網規劃應至少要包含四到五個站：

站 # 1 — 上風與背景特徵測站。

本站主要在建立上風處背景資料及臭氧傳送與前驅物質貢獻程度相關資訊。站址宜設在早上臭氧前驅物濃度最高的盛行上風方向，且足以反應都會尺度之上風處邊緣地區。

站 # 2 — 最高臭氧前驅物濃度測站。

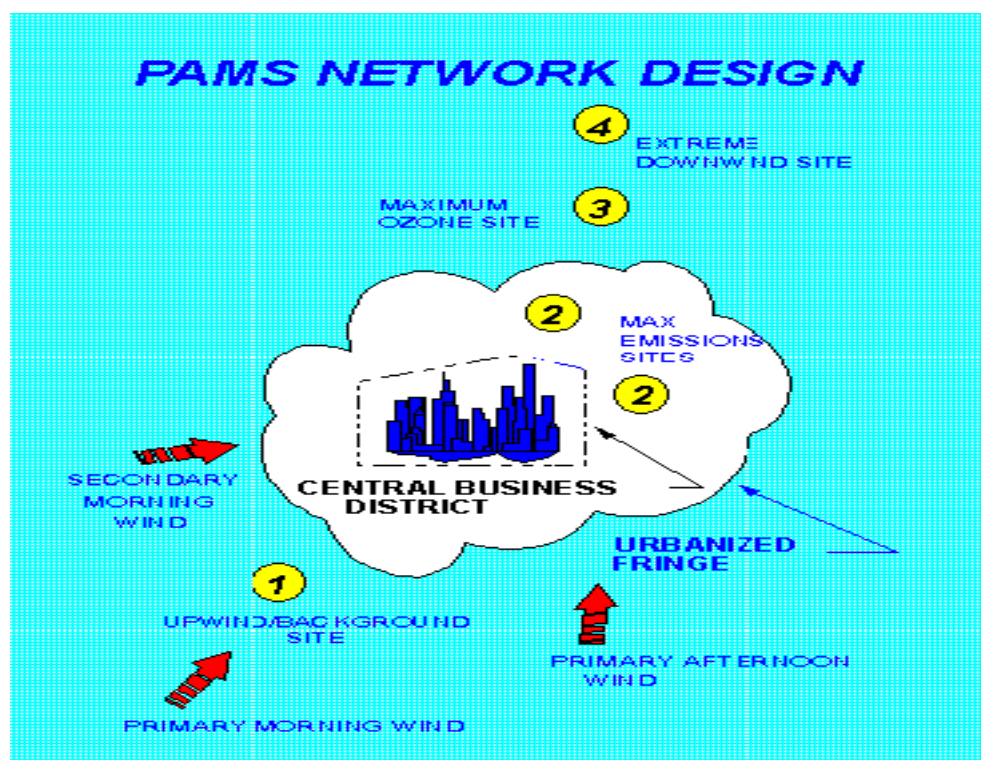
本站以監測都會區內臭氧前驅物排放的型態與量。測站位置應選在與選站 # 1 的早上盛行風方向下風處且緊鄰都會工業區或主要排放源的邊界下風處。如果地區太大時，應在早上第二盛行風方向增設一個本類型測站。

站 # 3 — 最高臭氧濃度測站。

本站主要在監測從最高臭氧前驅物排放的下風處形成的最高臭氧濃度。本站應設在離都會區邊緣約 15 至 50 公里處。

站 # 4 — 遠下風測站。

本站旨在瞭解臭氧及其前驅物的長程傳送與對其他較遠地區之貢獻程度。本站應設在下午的盛行下風方向且足以反應都會尺度之下行風的邊緣。



四、 美國現行光化學評估監測站網

1997 年美國國家空氣品質標準的修訂中，原擬取消 O_3 濃度 1 小時的標準，惟因大部分地方政府機關的反對，最後仍決定在 226 個地區（和 38 個未達標準的區域）維持適用 1 小時的標準規定。現階段在 38 個 1 小時值未達標準的區域中，24 個區域，不論其未達標準程度輕重，一律視為光化學評估監測站的主要標的區域。這 24 個區域共涵蓋 8 千 4 百萬的人口，惟考量光化學評估測站的彈性規定，允許部分緊鄰地區合併執行，所以實際整個監測站網共計 22

個區，包括約 78 個監測站，詳如下表：

表 4.4.1 美國光化學評估監測站的地點及分類

Nonattainment Areas Subject to PAMS	Classification
Atlanta, GA	Serious
Baltimore, MD	Severe
Baton Rouge, LA	Serious
Boston-Lawrence-Worcester, MA-NH	Serious
Chicago-Gary-Lake County (IL), IL-IN-WI ¹	Severe
Dallas-Fort Worth, TX	Serious
El Paso, TX	Serious
Greater Connecticut, CT	Serious
Houston-Galveston-Brazoria, TX	Severe
Los Angeles-South Coast Air Basin, CA ²	Extreme
Milwaukee-Racine, WI ¹	Severe
New York-New Jersey-Long Island, NY-NJ-CT	Severe
Phoenix, AZ	Serious
Philadelphia-Wilmington-Trenton, PA-NJ-DE-MD	Severe
Portsmouth-Dover-Rochester, NH-ME	Serious
Providence-Pawtucket-Fall River, RI-MA	Serious
Sacramento, CA	Severe
San Diego, CA	Serious
San Joaquin Valley, CA	Serious
Santa Barbara-Santa Maria-Lompac, CA	Serious
SE Desert Modified AQMA, CA ²	Severe
Springfield, MA	Serious
Ventura County, CA	Severe
Washington, DC-MD-VA	Serious

(1) Chicago and Milwaukee are combined into one PAMS area referred to as Lake Michigan.

(2) Los Angeles-South Coast and SE Desert Modified AQMA are combined into one PAMS area referred to as South Coast-SEDAB.

五、光化學評估監測項目及頻率

美國環保署對 PAMS 之 VOCs 定義為在 25 時蒸汽壓大於 0.14 mm 汞柱的非甲烷 aliphatic 及芳香烴化合物。主要為 2 到 12 個碳數的有機物。1990 年亞特蘭大首先依據都會區的含量及其生成臭氧的能力研擬提供一份 VOCs 的建議名

單，並於 1994 年修正。新修正名單中加入 6 個含量較高的芳香烴化合物取代其中 6 個含量較低的 olefin 化合物。1998 年公佈的最新 56 種 VOCs，如表 7.2。其與'94 年的名單相較主要的差別在於將不穩定的化合物 2-methyl, 1-pentene 從名單中剔除。另外加入了 1-hexene 和 dodecane 兩化合物作為滯留時間之查核。dodecane 亦可作為 12 個碳化合物回收率之指標。

環保署規定 PAMS 主要量測項目除臭氧(O_3)，氮氧化物(NO_x)、地表和上風處的氣象資料外，還包括揮發性有機污染物(VOCs)等。大部分測站以每三個小時或一個小時量測頻率，針對 56 種碳氫化合物進行監測。#2 測站則必須另以每三個小時的頻率收集 3 種羰基化合物(甲醛、乙醛、丙酮)。這些污染物被歸類為十種的危害性空氣污染物。對於臭氧(O_3)，氮氧化物(NO_x)和地表的氣象條件則須以每小時的連續監測頻率進行量測。

地表氣象監測至少包括風速、風向、溫、濕度，其中每一監測區域，應有一個站量測太陽輻射、紫外線、氣壓及降雨量。高空氣象監測則需在每一個區域測站設置一座以瞭解

平行風速、風向、溫度及混合層高度等。

表 4.5.1 美國於 1998 年公佈的最新 56 種 VOCs

AIRS Parameter Code	Target Compound Name	Code Parameter AIRS	Target Compound Name
43203	Ethylene	43249	3-Methylhexane
43206	Acetylene	43250	2,2,4-Trimethylpentane(isooctane)
43202	Ethane	43232	n-Heptane
43205	Propylene	43261	Methylcyclohexane
43204	Propane	43252	2,3,4-Trimethylpentane
43214	Isobutane	45202	Toluene
43280	1-Butene	43960	2-Methylheptane
43212	n-Butane	43253	3-Methylheptane
43216	trans-2-Butene	43233	n-Octane
43217	cis-2-Butene	45203	Ethylbenzene
43221	Isopentane	45109	m/p-Xylene
43224	1-Pentene	45220	Styrene
43220	n-Pentane	45204	o-Xylene
43243	Isoprene(2-methyl-1,3-butadiene)	43235	n-Nonane
43226	trans-2-Pentene	45210	Isopropylbenzene(cumene)
43227	cis-2-Pentene	45209	n-Propylbenzene
43244	2,2-Dimethylbutane	45212	m-Ethyltoluene(1-ethyl-3-methylbenzene)
43242	Cyclopentane	45213	p-Ethyltoluene(1-ethyl-4-methylbenzene)
43284	2,3-Dimethylbutane	45207	1,3,5-Trimethylbenzene
43285	2-Methylpentane	45211	o-Ethyltoluene(1-ethyl-2-methylbenzene)
43230	3-Methylpentane	45208	1,2,4-Trimethylbenzene
43245	1-Hexene*	43238	n-Decane
43231	n-Hexane	45225	1,2,3-Trimethylbenzene
43262	Methylcyclopentane	45218	m-Diethylbenzene
43247	2,4-Dimethylpentane	45219	p-Diethylbenzene
45201	Benzene	43954	n-Undecane
43248	Cyclohexane	43141	n-Dodecane*
43263	2-Methylhexane	43102	TNMOC**
43291	2,3-Dimethylpentane	43000	PAMHC***

* These compounds have been added as calibration and retention time standards primarily for the purpose of retention time verification. They can be quantitated at the discretion of the user.

** Total Nonmethane Organic Compounds

*** PAMS Hydrocarbons

六、採樣監測頻率及設置需求

光化學評估監測站設置種類及採樣頻率，主要係依人口分布數

量考量規定，如下表：

Population of MSA/CMSA	Freq-type	Site location
Less than 500,000	A or C	(1)
	A/D or C/F	(2)
500,000 to 1,000,000	A or C	(1)
	B/E	(2)
	A or C	(3)
1,000,000 to 2,000,000	A or C	(1)
	B/E	(2)
	B/E	(2)
	A or C	(3)
Greater than 2,000,000	A or C	(1)
	B/E	(2)
	B/E	(2)
	A or C	(3)
	A or C	(4)

Type	Requirement
A	8 3-hour samples every third day
	1 24-hour samples every sixth day
B	8 3 hour samples everyday
	1 24-hour sample every sixth day(year-round)
C	8 3-hr samples 5 hio-event/prev days/every 6 th day
	1 24-hour sample every sixth day

Type	Requirement
D	8 3-hour samples every third day
E	8 3 hour samples everyday
F	8 3-hr samples 5 hio-event/prev days/every 6 th day

Years/After Promulgation	Number sites operating	Operating Site Location Recommendation
1	1	2
2	2	2,3

3	3	1,2,3
4	4	1,2,3,4
5	5	1,2,2,3,4

七、執行現況檢討建議

由於大氣中 VOCs 成份複雜且濃度甚低，分析前必需經過濃縮聚焦的過程，以取得適量之分析濃度。除毛細管層析為最常用的分析方法外，臭氧前趨物分析技術樣品的收集，公布方法分為冷凍收集及吸附劑收集兩種型式，採樣方法以採樣瓶(Canister)與多重吸附管最為常用。標準方法包括在 T0-15 及 T0-17 等。由於冷凍濃縮及冷凍聚焦兩個步驟皆需消耗相當量的冷媒(每小時必須至少採集 40 分鐘的樣品；目前有液態 N_2 、 CO_2 、電冷式三種冷凍方式)，且鋼瓶清洗過程易遭污染，故目前加州多數 PAMS 測站採樣後仍須送回實驗室分析。而分離過程中不同層析管柱長度與靜相厚度影響其對化合物之分析效率，故冷媒使用量亦造成相當影響。常用之 BP1 等級的管柱，靜相厚度必須要 3mm (50 公尺長)，才能在低於室溫下有效分離 C_2 - C_4 化合物。靜相厚度為 1mm 的管柱較不易在低於室溫下達到理想的分離效果。若採雙管柱法用 BP-1 分離 6 碳以上的化合物 (圖 4.1)，PLOT 管柱分離六個碳以下的化合物 (圖 4.2) 如此可不用冷媒，惟 PLOT 管柱對水及極性分子較敏感，會造成峰寬及

滯留時間之改變。

由於各州 PAMS 測站皆已運轉多年，環保署現行策略為加強數據品保之控管。諸如鋼瓶清洗步驟、實驗室比對、儀器校正等。另 2000 年 3 月美國環保署與地方環保機關協辦的一次研討會中，州和地區環保單位檢討指出現行 PAMS 執行相關問題包括執行目標未集中焦點及資料量、設置需求量、目標化和物過多與品保未確實等，州及地方環保單位並紛紛建議提出改善措施。

八、修正後監測目標

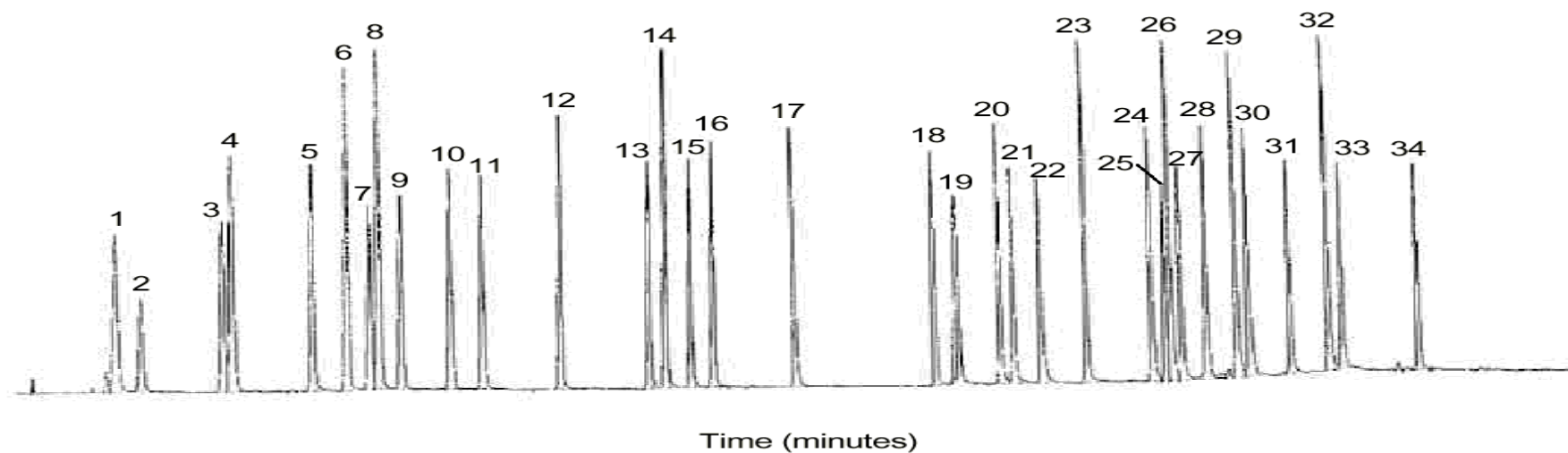
依前述所提建議，環保署重新簡化設定光化監測站設置主要目的為追蹤及改善污染排放控制策略，協助評估臭氧控制計畫，包括主要貢獻污染源及其它參數鑑定、趨勢變化、傳輸特性、強化排放資料庫及污染事件預測等。

另考量光化監測站可能利於相關計畫之執行，包括在空氣中毒化物、支援模式、主要趨勢、NO_x 排放及環境濃度等特性瞭解及 PM & RH 評估與特殊研究等方面。

九、經費需求

自 1992 年 PAMS 先趨計畫執行迄今，環保署聯邦基金已投資 8 千 8 百萬美元在其建置與操作運轉。州政府與地區環保單位相關

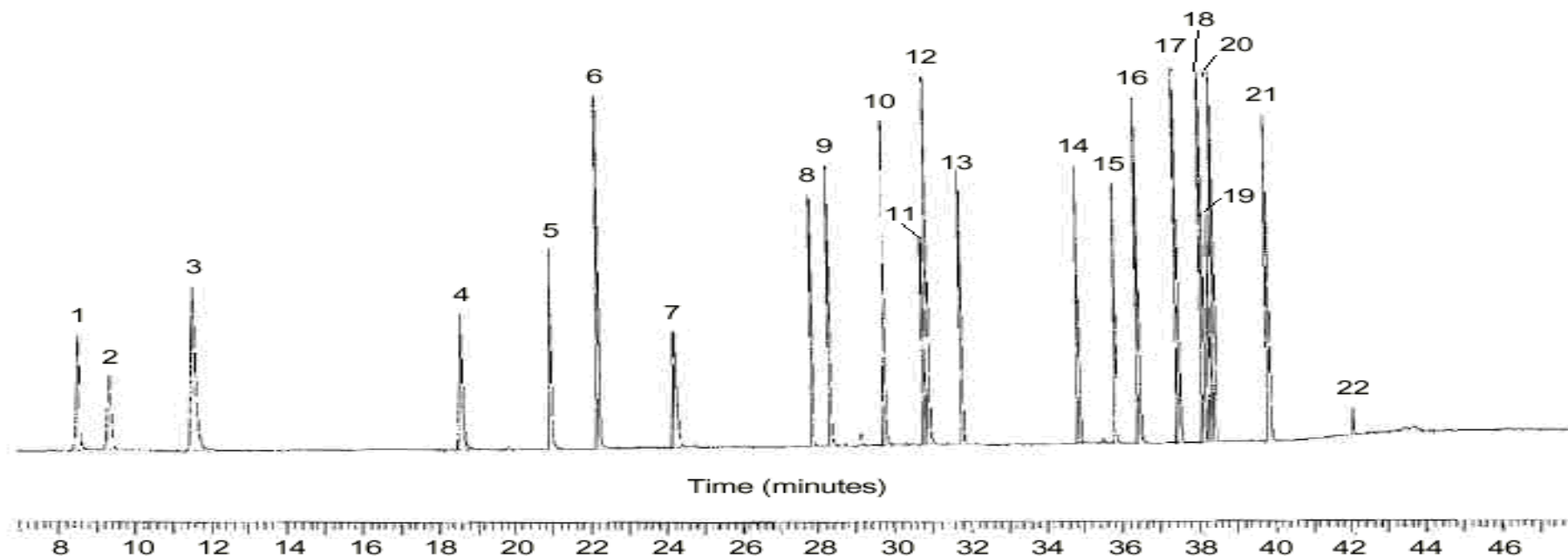
基金項下並已投入類似經費。估計每年共約耗費 2 千 4 百萬美元，
在 PAMS 相關計畫執行應用。



Column:SGE, Inc. BPI,
50m x 0.22mm x 1 μ m
Carrier:Helium, ~2.5ml/min
Initial Temp:45°C, 15 minutes
Rate 1:5°C/min.
Temp 2:170°C
Rate 2:15°C/min.
Final Temp:200°C, 6 minutes

Peak #	AIRS Code	Compound Name	Peak #	AIRS Code	Compound Name
1	43231	Hexane	18	45203	Ethylbenzene
2	N/A	Unknown	19	45109	m/p-Xylene
3	43262	Methylcyclopentane	20	45220	Styrene
4	43247	2, 4-Dimethylpentane	21	45204	O-Xylene
5	45201	Benzene	22	43235	n-Nonane
6	43248	Cyclohexane	23	45210	Isopropylbenzene
7	43263	2-Methylhexane	24	45209	n-Propylbenzene
8	43291	2, 3-Dimethylpentane	25	45212	m-Ethyltoluene
9	43249	3-Methylhexane	26	45213	p-Ethyltoluene
10	43250	2, 2, 4-Trimethylpentane	27	45207	1, 3, 5-Trimethylbenzene
11	43232	n-Heptane	28	45211	o-Ethyltoluene
12	43261	Methylcyclohexane	29	45208	1, 2, 4-Trimethylbenzene
13	43252	2, 3, 4-Trimethylpentane	30	43238	n - Decane
14	45202	Toluene	31	45225	1, 2, 3-Trimethylbenzene
15	43960	2-Methylheptane	32	45218	m-Diethylbenzene
16	43253	3-Methylheptane	33	45219	p-Diethylbenzene
17	43233	n-Octane	34	43954	n-Undecane

圖4.1 以BP-1分離6個碳以上的化合物



Rate 1:5°C/min
 Temp 2:170°C
 Rate 2:15°C/min
 Final Temp:200° C, 6 minutes

4	43205	Propylene	15	43224	1-Pentene
5	43214	Isobutane	16	43227	cis-2-Pentene
6	43212	n-Butane	17	43244	2, 2-Dimethylbutane
7	43206	Acetylene	18	43284	2, 3-Dimethylbutane
8	43216	trans-2-Butene	19	43263	2-Methylpentane
9	43280	1-Butene	20	43230	3-Methylpentane
10	43217	cis-2-Butene	21	43243	Isoprene
11	43242	Cyclopentane	22	43246	2-Methyl-1-Pentene

圖 4.2 以 PLOT 管柱分離六個碳以下的化合物

伍、科羅拉多與加州空氣品質作業概況

一、科羅拉多州：

本次行程為瞭解美國聯邦政府對整體臭氧監測作業之管理，特安排至一平均臭氧濃度表現較佳之科州(非 O_3 Non attainment area) 進行對照比較，並拜訪位於丹佛市之州政府環保單位 Colorado Department of Public Health and Environment 負責空氣品質監控作業之 Air Pollution Control Division (APCD) 與聯邦環保署 EPA Region8。



丹佛市至 2000 年人口總計約 2,400,570，由於氣候環境舒適，人口有逐年增加之趨勢。其空氣品質主要污染物為 CO，其中 78.6%來自交通、工業製程及汽油燃燒產生等。懸浮微粒 (Particulate matter) 則 59%來自風吹沙塵 (冬季道路灑沙防止車輛因下雪路滑；過去使用鹽易造成木製橋樑受損)(Fugitive dust) 及道路揚塵，一般為大於 $10\mu m$ 以上，至於較細小懸浮微粒 ($Pm_{2.5}$ 以下) 則大多人為造成 (包括電廠、汽機車柴油及壁爐)，由於西部地區較為乾燥且冬天山區燃木合併其它污染源之產生，形成之細微粒因

scatter light 作用，經常導致丹佛市”Brown Cloud”之現象，影響視覺 (visibility)，民眾遂要求州政府需對 Visibility 進行監控預報，1990 科州愛訂定視野標準為 0.076/Km (7.6% of light in the air blocked)，量測方法包括：Camera system(densitometry calculate slide)、Transmissometer & Nephelometer (比濁計)。另科州在臭氧方面主要來自交通排放、工業用 Paint 溶劑等 CH 化合物釋放，經夏季高溫及光之作用產生之二次污染，並未有超過排放標準之現象。

圖示丹佛市空品測站美觀建築可供國內設置參考



二、加州

加州總計現有人口 32,000,000，共分為十二個空品區

(參考氣象條件、地型及污染源擴散影響面)，其中有 8 個區為聯邦環保署歸納為 O_3 空氣品質標準未達成區域 (Non-attainment area)，為美國地區比例最高之地區，因此本次行程特安排觀摩其臭氧相關監測作業。

聯邦環保署 Region

9 位於舊金山市區，總計 6,000,000 人口居住，負責相關法規制定及空品策略及相關研究計畫執行，並審核及督導州政府空品達成計畫推動執行。加州州政府環保單位位於 Sacramento 市區，其空氣品質作業由 Air

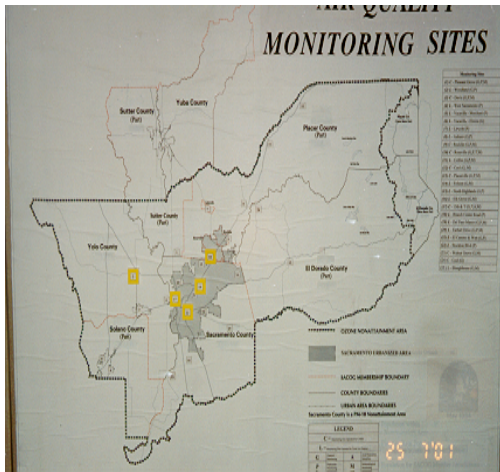


Resource Board 負責，設有相關監測實驗及檢驗室，包括 canister 清洗室及一 NIST traceable 臭氧光度計，進行相



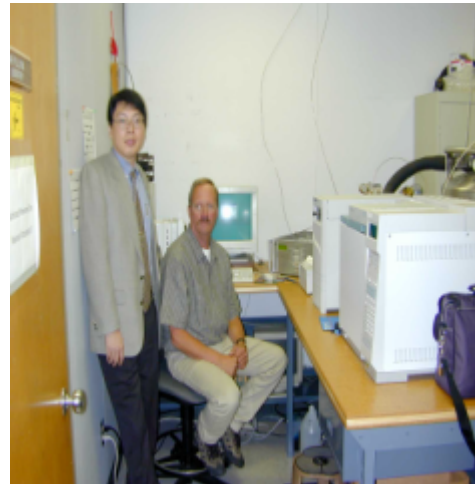
關儀器之認證，主要業務為相關法規訂定及研究計畫執行與

督導地區環保單位空品監測作業。由於 Sacramento 為環保署列為臭氧空氣品質極嚴重 (severe) 未達成區域，依規定應提出臭氧加強監測計畫並設置光化學評估測站，行程特參訪 Sacramento Metropolitan Air Quality Management District (AQMD)，負責 Sacramento 大都會區空氣品質實際監測作業，轄區共 10 個空氣品質監測站，分別依污染源分布及人口數需求設置相關監測設備，現場共參觀二個 full equipment 空氣品質監測站，一交通測站 (依人口規定需求設置)；設備與本署大同小異，其中有關光化測站 (PAMS) 計 4 個，分別依環保署規定於污染源上下風等處設置 Type I, II, III 型測站及一座上空氣象雷達觀測站，Lower Atmosphere Profiling Radars (可外加 4 個 Radio Acoustic Sounding System (RASS) (利用聲波 915MHz-1290MHz 釋放 120m-5Km 經大氣結構之不同反射接收其溫差))



Santa Barbara 位於加州
南端，1997 年被環保署列為為
另一空氣品質嚴重 (serious)

未達成區域，(3-40 days exceed state sd; 1-6 days exceed
National 1hr sd/yr) 雖在 1997-99 El Nino & La nina 造
成空品改善現象，惟臭氧污染尚未整體改善，目前設有一座
光化學評估站，由 Santa Barbara
air pollution control
district (SBAPCD) 負責操作運
轉，利用 Canister 採樣方式及
Entech 前濃縮系統配合 GC-FID
線上分析。每三天進行一次八個
三小時採樣之作業（七到九月間
執行；每月皆能涵蓋假日及分例假日監測）





South Coast air basin 轄區涵蓋六個郡市包括洛杉磯市 (LA), 橙市 (orange), Riverside, San bernardino 及部份 Meteorological & geographic similar EX Salton air basin, Mojave Desert, 總面積計 10743mile^2 , 人口 15 百萬, 空氣品質由 SCAQMD 負責 6 個光化站實際操作執行, 整體空氣品質 Smog 相當嚴重, 由於地面 O_3 經海風吹向山邊, 再經逆溫層暖空氣向下推動造成此一煙霧現象, 環保署列為極端 (Extreme) 至極 (Severe) 嚴重臭氧未達成區域, 州政府因此投入相當多的經費加強臭氧監控。除每三天收集八個三小時樣品, 每六天並需有一次 24 小時連續採樣, 儀器使用包括 XonTech 及 EnTech 之前濃縮系統。對水份及 CO_2 排除效果相當良好。



陸、Entech Instruments 氣相層析儀器研發公司

本次實習特地參訪總公司位於加州 Simi Valley 市的氣相層析儀器製造廠 Entech Instruments Inc., 特別是針對環境空氣中低濃度揮發性有機氣體的濃縮系統研發應用進行瞭解。Entech 公司研發生產之揮發性有機氣體前濃縮系統主要應用於環保、工業及政府實驗部門。特參關其研發之液態氮冷卻前濃縮系統及真空加溫採樣鋼瓶清洗校正過程。

前濃縮系統可應用於無法直接注射進氣相層析儀之樣品如空氣中低濃度之氣態樣品、凝膠或乳液及固體樣品等。聚焦後迅速注入氣相層析儀層析管柱內,達到各樣品成份最大溶出分離效益。



樣品的收集主要包括採樣吸附管、不銹鋼瓶及流量調節器等,其中並以 Silionite 塗敷在氣鋼壁,避免樣品附著於鋼瓶內壁,影響採樣收集效率。高量恒定採樣接頭(Large Volum Static Headspace)允許食品臭味、香味及塗敷物品等超低量(sub-ppb)樣品濃度濃縮至數百毫升濃度於 Headspace。

Entech 公司環境監測相關產品皆能符合美國環保署毒性氣

體採樣方法規定，包括 TO1, TO2, TO3, TO12, TO14, and

其產品特色為前濃縮系統使用三階補集聚焦 3 traps stage(Cryon trap,Tenax trap, Back flush)CTD(cold trap dehydration) & MPTMicroscale purge&trap)--(-180 度 C-230)，可在 90% CO₂ 環境下進行分析，幾乎所有流程皆塗敷矽化物減少管壁吸附干擾，可作連續性及即時性分析(hrly)對極性與非極性分子皆可補捉偵測。70% R Humidity 25 度 C 狀況下，18ul/l sample H₂O 產生，且 1cc/1000cc sample 揮發 at RT，因此本系統設計對水份及 CO₂ 干擾情形做最佳之處理，以提昇檢測數據之精確性能。

柒、Xon Tech Inc.,

XonTech 總公司位於加州
Van Nuys，為一高科技顧問公
司，主要經費在國防設備之研



發，其中僅 3%投資於環境科學研究。其在 VOC 分析儀器方面研發產品之特色在於非液態淡冷卻濃縮系統之應用，廣泛被應用於周界環境空氣品質監測，包括美國環保署曾使用該產品進行相關揮發性氣體之採樣研究計畫。

其前濃縮 (pre-concentration) 系統源自美軍紅外線飛彈設備之改良，除由二個多重吸附劑 (Tenax-GR/Carbotrap) 進行第一次補捉，並配合 dry He purge to remove H_2O ，再經特殊設計之 Stirling-cooled (-165 度 C) 進行二次補捉及聚焦。由於該項產品與 PEATD400 同樣前濃縮不需使用液態氮進行冷卻濃縮，因此適用於周界空氣品質採樣。相關研究包括在加拿大一項比對發現，其對 VOC 中 1,3-butadiene, benzene, ethylbenzene & o-xylene/styrene 等與鋼瓶採樣分析有極佳之一致性，惟 hexane, N-octane 值有偏高現

象（原因未明），1996 年美國環保署在田納西州一次試驗比對發現，其偵測極限值（MDL）較 PE ATD400 為低（0.1ppbv--0.5ppbv QA Objectives）Relative %Dif 10%--25%，且PE 對濕度較為敏感，並且對 2,3-dimethylbutane 有遺漏偵測現象。

捌、Perkin Elmer 儀器概述

光化學測站長程目標在累積空氣中揮發性有機物 (VOCs) 之變化數據，並與地理、氣象等環境資訊結合建立適當模式，以提供污染控制等應用參考。監測系統主要包括採樣與前濃縮設備、臭氧前驅物分析儀及其它附屬周邊設備。

系統以每小時採樣頻率針對清靜空氣法案 (CAA) 規定之臭氧先驅物進行量測。採樣流量為 15ml/min 抽 40 分鐘共 600ml 以確保乙炔 (Acetylene) 不會透出。VOCs 濃縮於 ATD400 之電子冷卻濃縮阱 (-30⁰C)，濃縮阱內充填適當吸附劑，以便定量濃縮的 C₂-C₁₂ 之揮發性有機物。快速加溫及逆吹之攜行氣體隨後將 VOC 帶入臭氧前驅物分析儀。

臭氧前驅物分析儀由兩組層析管柱 (BP1 及 Al₂O₃ Plot) 藉獨特之 Dean's Switch 設計使其分離並於不需使用液態冷凝劑狀態下分析 C₂ 至 trimethyl benzenes 成分。對 BP1 無法分離之低分子量碳氫化合物，於 45⁰C 時被導引至 Al₂O₃ Plot 並加以分離及通過火焰離子偵測器 (FID2) 量測。沸點較高之成分則於

BP1 分離後導入第一組火焰離子偵測器 (FID1) 量測。

分析儀偵知訊號經 NCI 902 數據界面接收後轉為數位訊號輸出至 Turbochrom 層析電腦程式中進行數據處理。

玖、結論與建議

自然界中，原本臭氧即普遍存在大氣平流層（15~30 公里）中，除吸收有害的紫外線(UV)，且維持大氣結構之平衡，對地球上的生物具相當保護作用。惟近地表對流層所形成之臭氧，卻是直接威脅人類健康以及農作物之生長。由於近地表臭氧主要是由交通與工廠固定源所排放之氮氧化物(NO_x)與逸散性有機化合物(VOCs)經光化作用的途徑而產生。由於這些污染物均具擴散與傳送特性，對環境造成之衝擊不僅是污染源中心的都會區空氣品質劣化而已，郊區下風處甚或偏遠地區的空氣品質已蒙受其害。由於先進各國已漸趨感受到其對人民生命財產嚴重之威脅，過去幾十年來，紛紛投注大量人力與財力，尋求臭氮相關改善控制策略，以解決因應此一環境污染之課題。

美國環保署近 10 年來在臭氧監測方面更是投入相當之經費人力，研究臭氧先驅化合物之形成機制與加強臭氧監控，做法頗值得我國參考。

本次行程安排考量期程緊湊，為兼顧路程之順暢便捷及計畫需求，訪習單位以美國西岸為主，並參考美國現行空氣品質對臭氧污染狀況相關改善要求，特拜訪科羅拉多州 O_3

空氣品質標準達成區域及加州之未達成區域，加以對照比較。共計參訪單位包括二個中央 EPAregion 8 & 9、二個州政府環保單位（California Air resource Board & Colorado Department of public health & Environment APCD）及三個地方等環保單位（Sacramento Metropolitan AQMD、SBAPCD、SCAQMD）與二家儀器製造公司（Entech、Xontech）。主要參訪實習心得及建議依儀器應用及行政規劃策略說明如下：

一、儀器應用：

- （一）東西岸儀器應用明顯差異，目前瞭解為加州大部分地區設置期程較早之故，惟因各類型儀器研發皆有其優缺點及特殊性能，對不同之 VOC 成分各有其優劣解析效果，故在使用方面宜針對主要污染成分特性，審慎評估後，並進一步比較分析選擇應用。
- （二）國內高濕環境下，對儀器解析度及 VOC 定量干擾極大，過量水份會干擾 FID 訊號，造成基準線及尾線訊號上升。除前濃縮系統在除水及 CO₂ 排除效果方面應多加評估外，定量時並應注意逆吹補集以避免濃度低估情形。
- （三）使用吸附劑應審慎考量吸附效率與溫度之控制，一般

而言吸附性越強,其熱脫附溫度需求越高(如
tTenax, Carbon Molecular sieve 等 300度 C 之熱脫附),
不良之吸附作用會造成分析成份之損失(如 Nafion 半
滲透管吸附對極性分子具親合性使用效果不佳)。

(四) ambient air have similar retention time 易造成
不準確之定量及判斷。

(五) insufficient cooling during pre-injection
period may cause inefficient trapping of organic
compounds especially C₂-C₃₀。

(六) trap Temp well below set -172⁰ CH₄, O₂ & CO₂ can be
trapped, 其中 CH₄, O₂ 造成 baseline perturbation, CO₂
造成 plugging problems.

(七) Mass Flow Controller (MFC) 應定期留意, 避免造
成流量錯誤而影響結果產生。

(八) 其它問題包括 dirty jets, plugged jets, and
improper flame gas flows.

Setting carrier, hydrogen, & makeup gases should be
performed whenever the peak signature changes
(peak broadening, multiple peaks or significant

changes in retention times) 並注意儀器之定期維護

(九) Plot 層析管柱應注意 High carrier flow

rate(>8ml/min He) 會造成基線 Spikes 因 Polymerblown into FID Carrier FL 以 (5ml/min) 為佳。

(十) 加州地區之監測站大部份仍使用鋼瓶採樣，於現場或送回實驗室分析。現場分析資料一般皆可透過遠端遙控軟體系統提供環保單位人員進行監控作業。

二、規劃應用策略

由於本署光化測站設置尚在初期測試階段，相對美國之七八年執行成效宜借鏡其經驗，避免重蹈覆轍。美國目前各州已針對光化站要求環保署提出相關檢討改善事項，主要包括：

(一) 執行目標未能集中焦點

(二) 資料收集需求量過多 (April-Sept)

(三) 監測目標化合物太多 (57 種先趨化合物；德州更訂定 81 種化合物)

(四) 測站設置需求量過多 (2-5 個站)

(五) 遲未收集到真正必需之污染物資料

(六) 測站設址未必符合需求

（七）數據品質未確保

（八）資料未被充份應用

未來本署在推動光化測站之同時，建議明確界定監測數據使用目標，審慎評估核心監測作業之需求數量，且加強人員訓練，提昇數據品質，並落實資料之應用管理，以達成空氣品質改善之目標。

附 錄

- 一、實習照片剪輯
- 二、USEPA O₃ Emission Trends 1997
- 三、USEPA 臭氧前驅物採樣相關規定
- 四、ARB SOP for NMOC by GC-FID
- 五、SMAQMD PAMS 計畫及設備等相關資料
- 六、CDPHE-APCD 空污監測簡報資料
- 七、SBAPCD 2001 Clean Air Plan
- 八、Entech Product
- 九、ZonTech Product

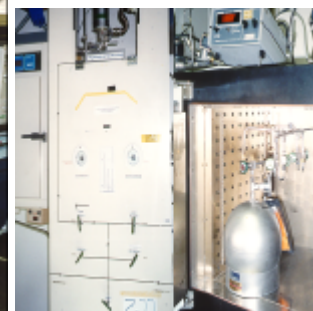
附錄一

實習相關照片剪輯：



加州環保單位 (ARB)

及監測檢驗分析室→



VOC 實驗室 GC 分析作業及採樣鋼瓶清洗過程

科羅拉多州 APCD
一般空氣品質測站 →



COAPCD
交通測站 →



舊有測站風貌



丹佛市 2000 改建後空品測站及內部



聯邦大樓
Transmissometer
(Visibility)





SMAQMD 空氣品質監測站



SMAQMD upper air 氣象測
站及測站接收端





Santa Barbra 利用各類回收物品製成之空氣品質活動文宣系統，巡迴各社區學校進行清淨空氣宣導，廣獲各界好評。

SBAPCD 採樣管線



羰基化合物採樣儀





SCAQMD 測站
風向採樣調節器及
PM10 採樣器



SCAQMD voc 實驗室 GC 分析作業

SCAQMD 六位數懸浮微粒稱
重分析無塵室

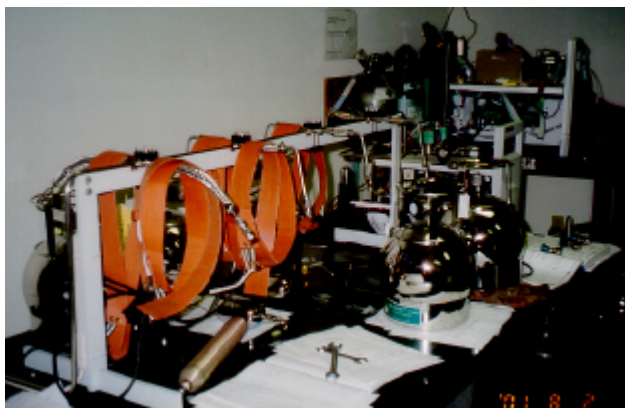


South Coast AQMD 採樣鋼瓶清
洗作業 (Vacuum Pressure)

SCAQMD 羰基化合物連續採樣
設備



Entech VOC 分析設備



Xon Tech VOC 分析設備

