

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以微型加熱平台串接傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀結合離子層析法探討大氣氣膠水溶鹽類及有機酸組成特性之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-041-006-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：蔡瀛逸

共同主持人：楊重光

計畫參與人員：郭素卿、林易玄、鄭智中、黃香儒、翁子翔

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1 年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 1 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 以微型加熱平台串接傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀結合離子層析 法探討大氣氣膠水溶鹽類及有機酸組成特性之研究

### A Study of Characterization of Water-Soluble Salts and Organic Acids in Airborne Aerosols Using a Series of Hot stage-FTIR Microscope Spectroscopy and Ion Chromatography

計畫編號：NSC 91-2211-E-041-006-

執行期限：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

主持人：蔡瀛逸([mtsaiyi@mail.chna.edu.tw](mailto:mtsaiyi@mail.chna.edu.tw)) 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系副教授

共同主持人：楊重光([ckyang@ntut.edu.tw](mailto:ckyang@ntut.edu.tw)) 國立台北科技大學化工系教授

計畫參與人員：郭素卿、林易玄、鄭智中、黃香儒、翁子翔

#### 一、中文摘要

大氣氣膠之複雜物理化學特性及組成濃度差異，致使探討大氣氣膠之化學組成與微粒粒徑大小之間的關係是一項挑戰性的研究工作。本研究發展氣膠水溶鹽類及有機酸的離子層析定量濃度校正與傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀對氣膠微粒有機酸物種及無機鹽類官能基負荷吸收頻率確認，並以傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀的  $10 \mu\text{m}$  光束，探討由微孔均勻沈積衝擊器(MOUDI)及 PEM<sub>2.5</sub> Sampler 所採集之不同氣膠粒徑大小之水溶鹽類及有機酸組成濃度分布。在 2002 年 8 月至 2003 年 7 月於台南郊區所採集的 48 組 36 小時粒徑分布，其結果發現水溶鹽類及有機酸具有相似的粒徑分布，在粒徑分布上，Nitrate 及 Sodium 具有良好相關性( $r=0.85$ )，而 Oxalate 及 Sulfate 具有中度相關( $r=0.74$ )。平均而言，有機酸以 oxalate 濃度最高( $449.3 \mu\text{g m}^{-3}$ )，其次分別為 maleic acid ( $45.5 \mu\text{g m}^{-3}$ )，malic acid ( $53.0 \mu\text{g m}^{-3}$ )，succinate ( $29.6 \mu\text{g m}^{-3}$ )，malonate ( $20.8 \mu\text{g m}^{-3}$ )及 tartaric acid ( $11.6 \mu\text{g m}^{-3}$ )。此外，oxalate，succinate，malonate，malic acid 及 maleic acid 在日間濃度均超過夜間濃度，顯示這些低分子量有機酸是光化反應產物。Oxalate 在  $0.32\text{-}1.0 \mu\text{m}$  的液滴區粒徑範圍出現粒徑濃度高峰值，且伴隨著 sulfate 及 malonate 的粒徑濃度高峰分布，而 sodium 及 nitrate 在  $6.2 \mu\text{m}$  的粗粒區粒徑大小出現粒徑濃度高峰值，succinate 有時粒徑濃度高值出現在  $6.2 \mu\text{m}$ ，但有時轉移到  $9.9 \mu\text{m}$  且伴隨著 sulfate 及 malonate

的粒徑濃度高峰分布。Oxalate，succinate 及 sulfate 在液滴峰的粒徑濃度分布貢獻在雲霧的形成。而 succinate 的形成與海鹽及雲霧之間的反應有關。

**關鍵詞：**大氣氣膠，擴散反射式傅立葉轉換紅外線(DRIFTS)光譜儀、氣膠化學特性、低分子量有機酸

#### Abstract

Due in part to the complex physical and chemical characterizations of aerosols and concentration variations in aerosol composition, understanding the composition of atmospheric aerosol, as a function of aerosol size, is always a challenging research. In this study, we developed the chromatographic quantification of inorganic water-soluble salts in aerosol and organic acids, whilst the confirmation of absorption frequencies of functionality of aerosol compounds and calibration factors for dominant chemical species in aerosol was also developed. The concentration distributions of chemical species in size segregated aerosol sampled by a micro-orifice uniform deposit impactor (MOUDI) and PEM<sub>2.5</sub> samplers were conducted by using the  $10 \mu\text{m}$  beam of FTIR-Microscope. A total of 48 sets of 36-h size distribution data on dicarboxylic acids, sulfate, nitrate and sodium in Tainan suburban site from August 2002 to July 2003 were obtained using a MOUDI. Data from the suburban site show similar size distribution characteristics of the dicarboxylic acids and water-soluble salts. A

good correlation between nitrate and sodium ( $r=0.85$ ) and moderate correlation between oxalate and sulfate ( $r=0.74$ ) were found. On an average, the oxalate concentration ( $449.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) was larger than the maleic acid ( $45.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ), malic acid ( $53.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ), succinate ( $29.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ), malonate ( $20.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and tartaric acid concentration ( $11.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ), respectively. Furthermore, the values of oxalate, succinate, malonate, malic acid and maleic acid at daytime were more than those at nighttime, indicating those low-molecular weight diacids were the production of atmospheric photochemical reactions. The location of the peak of the droplet mode at  $0.32\text{-}1.0 \mu\text{m}$  of oxalate was associated with that of sulfate and malonate. When the peak of sodium and nitrate in the coarse mode appeared at  $6.2 \mu\text{m}$ , the peak of succinate sometimes appeared at  $6.2 \mu\text{m}$  and sometimes shifted to  $9.9 \mu\text{m}$ . Oxalate, succinate and sulfate found in the droplet mode were attributed to in-cloud formation. The formation of succinate is associated to the reactions between sea salt and cloud.

**Keywords:** Airborne Aerosol, Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), Chemical Composition of Aerosol, Low-molecular Weight Diacids.

## 一、緣由與目的

台灣地區空氣品質近年來在政府各級環保單位、產業與學術界及民眾共同努力下已見成效，然而南台灣都會地區及工業區之高污染事件日之高值濃度並無明顯下降(鍾等, 2001)，主要的污染物乃為PM<sub>10</sub>氣膠微粒及O<sub>3</sub>，尤其在秋冬之季高污染事件日出現頻率明顯較春夏二季為高(Yu and Chang, 2000； Tsai et al., 2002)，且因其對人體健康有極大影響(Braun et al., 1992; Dockery and Pope, 1994)，是值得高度關切的課題，然而大氣氣膠之複雜物理化學特性及組成濃度差異，致使探討大氣氣膠之化學組成與微粒粒徑大小之間的關係是一項挑戰性的研究工作。主要乃因大氣氣膠之複雜特性，其主要成份包含含水量，無機鹽類，如SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、sea salts等(Tsai and Cheng, 2003)，金屬成份，如

Pb、Cu、As、Hg、Cd等重金屬(Tsai et al., 2003)，有機成份，如有機碳(Organic carbon)元素碳(Elemental carbon)(Tsai and Cheng, 1999)、多環芳香烴化合物(Polycycle aromatic hydrocarbons, PAHs)及揮發性有機物(VOCs)(Harrison and Jones, 1995)。為探知不同粒徑之無機物種負荷，各種採樣器結合離子層析儀(Ion chromatography, IC)(Mangelson et al., 1997)、X射線螢光分析法(x-ray fluorescence, XRF)(Wang et al., 1997)、中子活化分析法(Instrumental neutron activation analysis, INAA)(Wang et al., 1997)、感應耦合電漿原子放射光譜儀(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)(Wang et al., 1989)及感應耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)(Wang et al., 1996)均是可行方式。

然而，利用傅立葉轉換紅外線光譜法的快速分析物種官能基之固定吸收頻率，並依圖譜建立組成形態特性，不僅可提供有機物種之確認，同時對無機鹽類亦可鑑別(Pickle and Allen, 1990; Heland and Schafer, 1998)，但卻少有研究。

氣膠的化學組成因地區性不同，形成不同的輻射特性及雲凝結核特性(Charlson et al., 1987)。氣膠水溶性鹽類中，非海鹽硫酸根的光學和雲凝結核特性已經有很多相關文獻。但是，除了非海鹽硫酸根具有活化雲凝結核的性質外，二元碳酸及其鹽類因含有強親水基，而具有相當之吸濕特性，其活化雲凝結核能力甚至比非海鹽硫酸鹽更強(Kleefeld et al., 2002; Yao et al., 2002)。這些二元碳酸能夠減少雲凝結核表面張力，進而影響雲的形成(Facchini et al., 1999)，已引起各方注意。

綜合上述氣膠微粒組成探討，本研究研究第一年，發展氣膠水溶鹽類及有機酸的離子層析定量濃度校正與傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀對氣膠微粒有機酸物種及無機鹽類官能基負荷吸收頻率確認，並以傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀的 $10 \mu\text{m}$ 光束，探討由微孔均勻沈積衝擊器(MOUDI)及PEM<sub>2.5</sub> Sampler所採集之不同氣膠粒徑大小之水溶鹽類及有機酸組成濃度分布。

## 二、研究方法

## 1. 都會與沿海氣膠之採樣

本研究採用 PEM<sub>2.5</sub> 採樣器(MSP , Miniature personal environmental PM<sub>2.5</sub> monitor) , 進行微粒收集 , 採集 PM<sub>2.5</sub> 微粒於石英濾紙上 (Pallflex 2500 QAT-UP , 37 mm) , PEM<sub>2.5</sub> 採樣流量控制在 10.0 ± 0.01 Lpm。採樣地點在嘉南藥理科技大學環工系頂樓 , 其距主要道路 500 公尺 , 離地面高度為 18 公尺。大氣氣膠採樣 2002 年 8 月至 2003 年 7 月於台南郊區所採集的 48 組 36 小時粒徑分布 , 時距約以 36 小時為一組樣品 , 白天 8 時至晚上 7 時為白天樣品 , 晚上 7 時至翌日 8 時為夜間樣品 , 連續三天 , 採集大氣 PM<sub>2.5</sub> 微粒。另一方面也使用 MOUDI (MSP, Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI-110) , 採集大氣微粒於鋁箔紙(Aluminum foil , 47 mm) , 操作流量為 30±0.01 Lpm , 採集完整粒徑分布 , 探討大氣氣膠微粒不同粒徑之無機鹽類及二元碳酸化學組成變異。

## 2. 採樣前樣品之調理

於採樣前 , 37 mm 石英濾紙及 47 mm 鋁箔紙均放置在相對濕度 40±5 % 的乾燥箱中調理 24 小時以上 , 再於溫度 23±3 °C , 相對濕度 50±5 % 之天平箱中稱取重量 , 使

用之天平為 Mettler Teldo AT261 , 靈敏度顯示至 10 µg。為求濾紙重量之精確 , 稱重均重覆三次以上 , 且由標準濾紙稱重之 Shewart 管制程序品管濾紙稱重之可靠性。此外 , 利用離子層析儀測定之石英濾紙於採樣前的調理 , 尚需在 900 °C 之高溫環境調理 4 小時 , 去除可能附著之含碳空白 , 避免氣膠微粒含碳過高的碳干擾(Tsai and Cheng, 2003)。

## 3. 微粒之化學成份分析

採集之氣膠微粒有機酸成份進行分析。將石英濾紙及鋁箔紙於採樣後稱重 , 剪裁成二份 , 其中 1/4 張石英濾紙與不同粒徑採集之鋁箔濾紙直接運用 DRIFTS (Perkin Elmer, Spectrum GX)結合反射配件 (Specac, 4510)測定 , 波長範圍從 4000 至 400 cm<sup>-1</sup> , 光譜解析度 4 cm<sup>-1</sup> , 經 48 次掃描 , 7 分鐘後所得吸收度。另外 , 濾紙面積之 1/2 張放入玻璃瓶中 , 加入 10 mL 二次水 , 以

超音波振盪器(Branson 5210)振盪萃取 90 分鐘 , 再以 0.2 µm 之醋酸酯纖維濾紙過濾 , 快速地將其濾液注入含有 guard、separation and trap columns 及 gradient pump (Dionex GP50) 之 IC (Dionex DX-120) 中進行分析。使用之管柱及配備如右 : [AG11 and AS11 and ATC-3, 250×4mm ID, anion suppression system (ASRS-ultra)]。流速為 2 ml min<sup>-1</sup> , Background conductivity 為 0.56 µS , 流洗液為 NaOH 水溶性溶液及 MeOH , 注入量為 1000 µl , Table 1 為流洗液之條件。剩下之濾液 , 再利用 Ion Pac CS12A , CG12A (4 mm) , 流洗液為 20 mM MSA , 流速為 0.5 mL/min , 測定陽離子。

Table 1 Variation program of the eluent composition (%) during run with AS11 in Dionex gradient pump.

Time (min)	A	B	C	D
0.0	74	10	0	16
0.2	74	10	0	16
2.0	74	10	0	16
5.0	0	84	0	16
15.0	0	49	35	16

Eluent A : H<sub>2</sub>O

Eluent B : 5 mM NaOH

Eluent C : 100 mM NaOH

Eluent D : 100 % MeOH

## 三、結果與討論

### 3.1. 建立 FTIR-Microscope 對氣膠微粒官能基負荷吸收頻率之波數位置確認

Table 2 為 FTIR 針對主要之無機及有機官能基之吸收波數及作為定量之吸收帶寬(Allen et al., 1994)。依此物種定量之吸收帶寬 , 將採集大氣氣膠之石英濾紙 , 切割 1/2 張濾紙 , 進行 IC 定量氣膠無機鹽類後 , 配合 FTIR-Microscope 對氣膠官能基吸收波數之 48 次掃瞄(48 scans) , 如 Fig. 1 所示。再進行吸收帶寬積分與 IC 定量之無機鹽物種濃度比對 , 求取 IC-FTIR 濃度校正曲線 , 如 Fig. 2 代表 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之 IC-FTIR 濃度校正曲線 , 氣膠的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 與 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度在 IC 中經標準溶液所建之檢量線(相關係數分別為 0.9995、0.9994)得到之濃度與 DRIFTS 之 605~635 cm<sup>-1</sup> 及 2947~3371 cm<sup>-1</sup> 波長吸收範圍內積分面積的吸收度做圖。顯示 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之 IC 分析與 DRIFTS 物種光譜分析有良好的一致性(相關係數分別為 0.95、0.92)。比較 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 IC

分析與 DRIFTS 相對誤差在 10% 以下，結果相當理想。

另一典型光譜如 Fig. 3，由 MOUDI 所收集分階的 FTIR-Microscope 圖譜所示，高污染區氣膠微粒不同粒徑之鋁箔紙上偵測到有機、無機等化合物 IR 吸收光譜，空白鋁箔紙於 IR 光譜具有 100% 穿透度，不會造成干擾。除了  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  適合詳細定量以外，亦包含可鑑分 Aliphatic carbons、carbonyl carbons 等物種。Table 3 為 Carbonyl carbons 吸收校正之換算物種組成，二碳數、四碳數、六碳數、八碳數分別以 oxalicacid、succinic acid、adipic acid、phthalic acid 為物種代表、以下為計算氣膠有機酸之濃度估算：

$$\begin{aligned} \text{Carbonyl carbon loading } (\mu\text{g m}^{-3}) = \\ \left( \frac{\text{C}=\text{O absorbance area}}{\text{m}^3 \text{ of atmospheric particles}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mole C}=\text{O bonds}}{3 \times 10^7 \text{ area units}} \right) \times \\ \left( \frac{12 \times 10^6 \mu\text{g carbonyl carbon}}{\text{mole carbonyl carbon}} \right) \end{aligned}$$

由離子層析梯度沖提測定得知，Succinic acid、Malic acid、Malonic acid、Tartaric acid、Maleic acid、Oxalic acid 等六種二元碳酸的偵測極限分別為 10.79、

Table 2. Inorganic and organic absorbances observed in FTIR spectra of ambient aerosol

Functionality	Absorption Frequencies (wavenumbers, $\text{cm}^{-1}$ )	Absorbance Band Chosen for Quantification ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-B <sub>r</sub> halogens	600~500	520~527
$\text{SO}_4^{2-}$ sulfate ions	610~615 1103~1135	609~612
$\text{HSO}_4^{2-}$ bisulfate ions	875 1029	580~635 1029
$\text{SO}_3^{2-}$ sulfite ions	700~625 1000~900	700~625
$\text{NO}_3^-$ nitrate ions	825~830 1332~1335	825~830
$\text{SiO}_4^{4-}$ silicate ions	768~796 1035	768~796
$\text{NH}_4^+$ ammonium ions	1425~1428 3070~3062	none 3070~3062
$\text{H}_2\text{O}$ particulate water	1623	1623
C-H aliphatic carbons	2800~3000	2850~2918
C=O carbonyl carbons	1640~1850	1640~1850

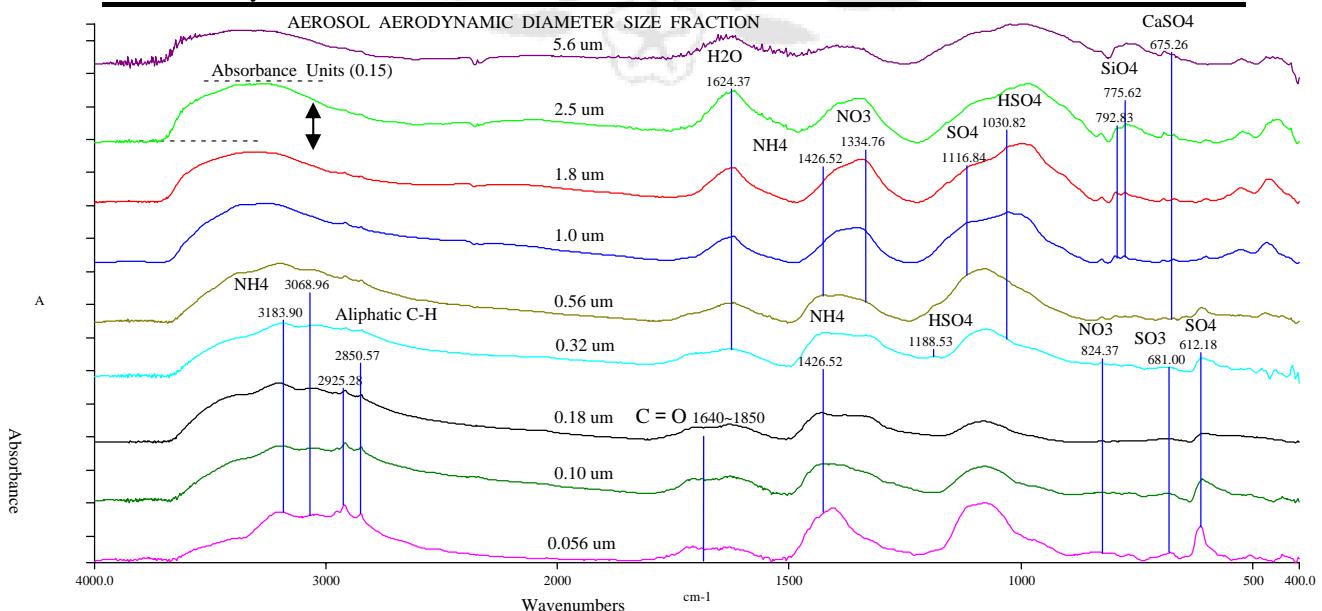


Figure 1. FTIR-microscope spectra of ambient Tainan aerosol; all of the spectra are plotted on the same absorbance.

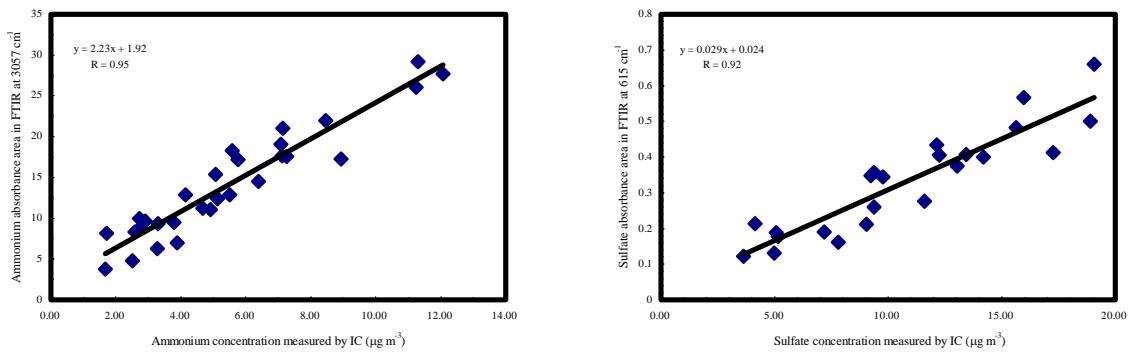


Figure 2. Comparison of species concentration measured by IC versus FTIR. (a)  $\text{NH}_4^+$  and (b)  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Table 3. Calibration compounds used in carbonyl absorbance calibration

Fraction	Functionality	Carbon number	Reference compound	C-H/C=O absorption area ratio
Acid	Diacid	2	Oxalic acid	0.00
Acid	Diacid	4	Succinic acid	0.01
Acid	Diacid	6	Adipic acid	0.07
Acid	Diacid	8	Phthalic acid	0.04

2.01、12.67、1.89、3.36、2.01 ng/ml，回收率分別為 98.9、89.6、91.7、78.6、88.5、99.6 %，絕對標準偏差(RSD)分別為 1.66、0.08、0.10、0.07、0.13、0.07，均小於 10 % 以下，顯示離子層析儀梯度沖提測定二元碳酸的穩定度相當準確。由於此六種二元碳酸為半揮發性水溶性有機物質，因此採樣後之樣品需保存於冷藏室，並且在萃取後立即偵測，避免揮發降低偵測濃度。依此 IC 之分析運用，可藉以校正 FTIR 之偵測吸收面積。

### 3.2 氣膠微粒之二元酸及無機鹽粒徑分布

本研究採集 2002 年 8 月至 2003 年 7 月，48 組大氣氣膠粒徑分布樣品，包含 Succinic acid、Malic acid、Malonic acid、Tartric acid、Maleic acid、Oxalic acid 等六種二元碳酸及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 離子濃度之粒徑分佈，秋季(2002 年)及夏季(2003 年)之不同物種粒徑分布結果如 Fig. 3 至 Fig. 6 所示。

由秋夏季節之不同物種粒徑分布，二元碳酸都具有 0.177-0.32  $\mu\text{m}$  (凝結峰，condensation mode)、0.56-1.8  $\mu\text{m}$  (液滴峰，droplet mode) 及 3.1-6.2  $\mu\text{m}$  (粗粒峰，coarse mode) 等三種型態存在(Yao et al., 2002)。使

用  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  當作二元碳酸不同 mode 的參考。Succinic acid 的濃度粒徑分佈峰在 condensation mode 0.32  $\mu\text{m}$  和 droplet mode (0.56-1.8  $\mu\text{m}$ ) 出現，除 Fig. 5 之初秋季氣膠無 coarse mode 出現外，其他樣品都有明顯的 coarse mode 出現在 6.2  $\mu\text{m}$ 。Malic acid 的濃度粒徑分佈峰在 condensation mode 的 0.32  $\mu\text{m}$  和 droplet mode (0.56-1.8  $\mu\text{m}$ ) 出現，初秋樣品於 coarse mode 出現在 6.2  $\mu\text{m}$ 。Malonic acid 在夏季的濃度粒徑分佈波峰，明顯的出現在 condensation mode 的 0.32  $\mu\text{m}$ ，隨著時間的變化，有偏移 droplet mode (0.56-1.8  $\mu\text{m}$ ) 的現象，除初秋樣品無 coarse mode 出現外，其他樣品都有明顯的 coarse mode 出現在 6.2  $\mu\text{m}$ 。由四個樣品得知，Tartric acid 的濃度於大氣氣膠微粒中含量相當微量，除了部份 coarse mode (6.2  $\mu\text{m}$ ) 有少數出現外，粒徑分佈峰都在 0.32-0.56  $\mu\text{m}$  出現。Maleic acid 的濃度於大氣氣膠微粒中，除夏天濃度較高外，秋天含量較少，粒徑分佈峰出現在 condensation mode 的 0.32  $\mu\text{m}$  和 droplet mode (0.56-1.8  $\mu\text{m}$ )。在大氣氣膠微粒中，Oxalic acid 的濃度最高，粒徑分佈峰在 condensation mode 的 0.32  $\mu\text{m}$ ，隨著時間的變化，有偏移 droplet mode (0.56-1.8  $\mu\text{m}$ ) 的現象，並與

$\text{SO}_4^{2-}$ 的粒徑分佈峰，呈現相似變化， $\text{SO}_4^{2-}$ 的粒徑分佈峰值在 droplet mode 時，出現在 0.32-0.54  $\mu\text{m}$ ，並由二元碳酸及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 離子濃度相關性(Table 4)得知 Oxalic acid 與 Malonic acid、 $\text{SO}_4^{2-}$ 離子具有很高相關性，Succinic acid、Malic acid 也與  $\text{SO}_4^{2-}$ 相關性。顯示水溶性有機類的 Succinic acid、Malic acid、Maleic acid、Malonic acid Oxalic acid 等二元碳酸具有強親水基與  $\text{SO}_4^{2-}$ 在 droplet mode 也具直接活化雲或從氣體到處捕集至 droplet mode 之過程。由於 Succinic acid、Malic acid、Maleic acid、Malonic acid 都是屬於光化反應的中間產物，Oxalic acid 則是二次光化反應的最終產物(Kawamura., 1996)，與二次光化物  $\text{SO}_4^{2-}$ 一樣都是屬於人為排放污染造成。Succinic acid、Malonic acid、Tartric acid 濃度最大值出現在 coarse mode 時，出現在 2.5-6.2  $\mu\text{m}$ 。 $\text{Na}^+$ 及  $\text{NO}_3^-$ 的粒徑分佈峰一般出現在 coarse mode 的 2.5-6.2  $\mu\text{m}$ ， $\text{NO}_3^-$ 因異相反應形成 coarse mode

(Pakkasen, 1996; Zhuang et al., 1999)，故異相反應也能導致二元碳酸 Succinic acid、Malonic acid、Tartric acid 的 coarse mode，因  $\text{Na}^+$ 及  $\text{NO}_3^-$ 是海鹽主要成份，在夏季 Succinic acid 和 Tartric acid 濃度最大值也出現在 coarse mode，但是秋季則以 Malic acid、Malonic 粒徑分佈峰出現在 coarse mode 的 2.5-6.2  $\mu\text{m}$ ，顯示 Succinic acid、Malic acid、Malonic acid、Tartric acid 的 coarse mode，是來自於海鹽飛沫的未飽和脂肪酸經光化反應所產生，屬於天然的一次氣膠。 $\text{SO}_4^{2-}$ 的粒徑分佈濃度峰在 0.32-0.54  $\mu\text{m}$ ，可能是因為 Oxalic acid 在 0.54-1.0  $\mu\text{m}$  粒徑分佈的粒子蒸發，且 Oxalic acid 具有較大之表面積和高濃度的  $\text{SO}_4^{2-}$ 及酸度，且 Malic acid、Maleic acid 和 oxalate 是半揮發性物質，故 Malic acid、Maleic acid 和 oxalate 的峰值從 0.32-0.54  $\mu\text{m}$  偏移至 0.54-1.8  $\mu\text{m}$ ，可能經由 oxalate 氣態氣膠的分配。

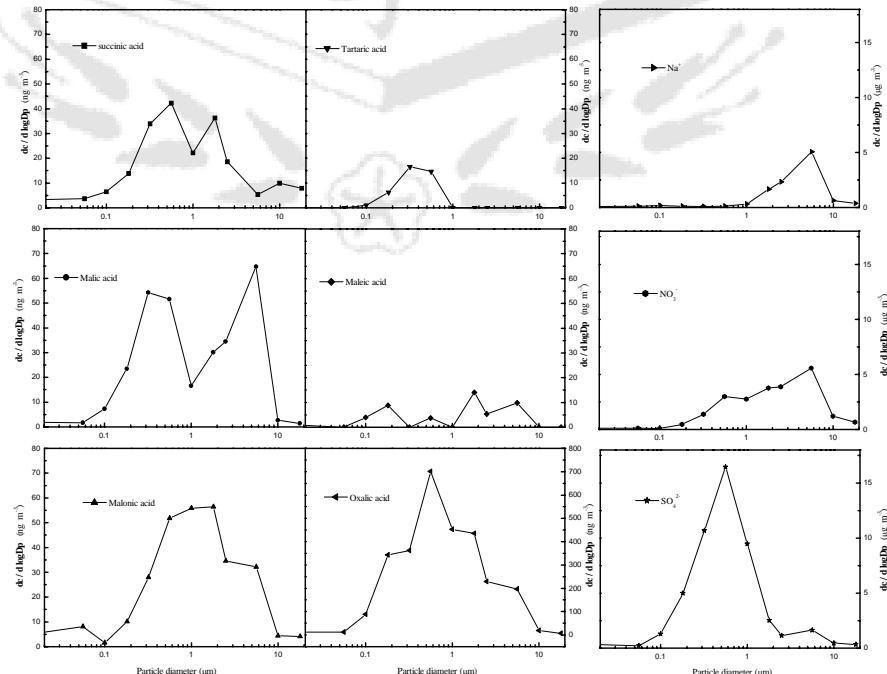


Fig. 3 Size distributions of dicarboxylic acids and  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  in early autumn time 2002 in Tainan suburban area.

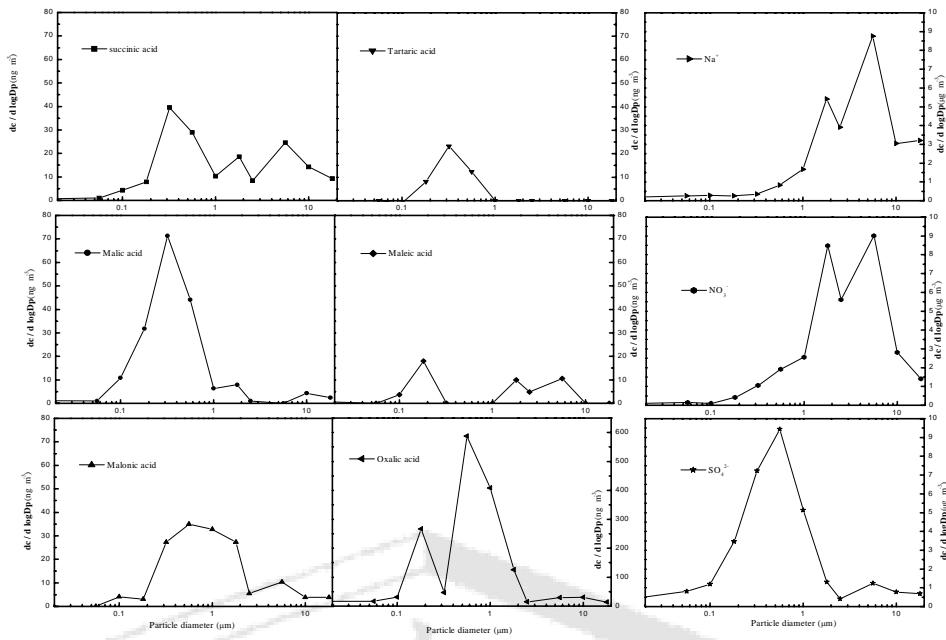


Fig. 4 Size distributions of dicarboxylic acids and  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  in middle autumn time 2002 in Tainan suburban area.

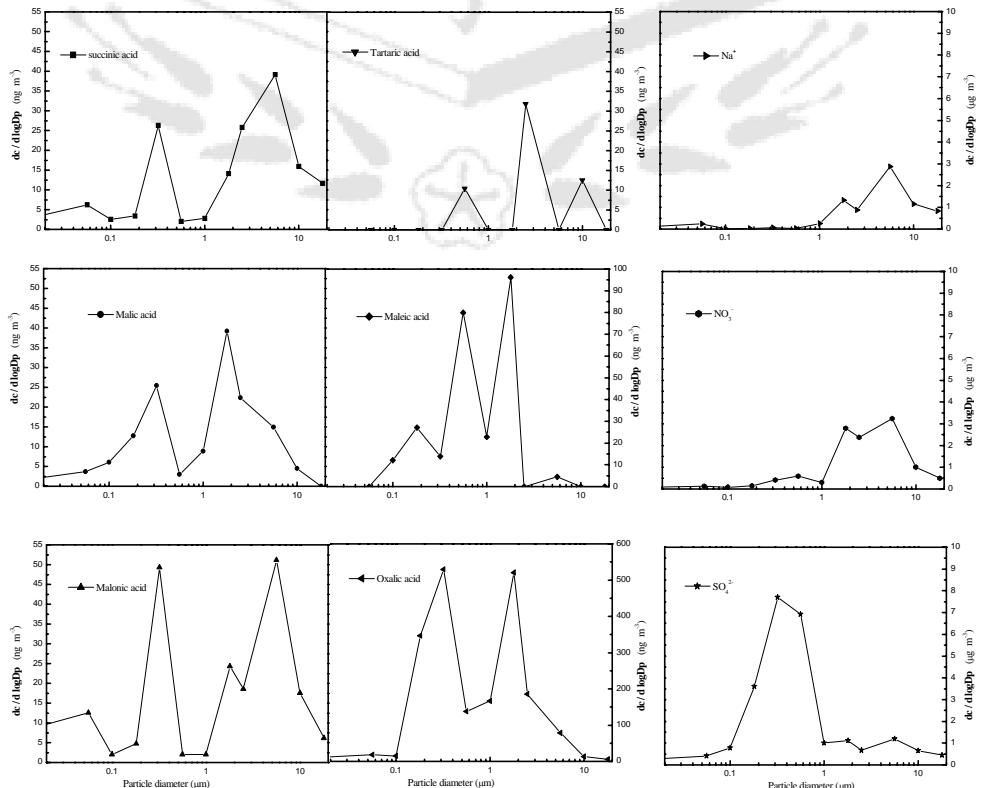


Fig. 5 Size distributions of dicarboxylic acids and  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  in early summer time 2003 in Tainan suburban area.

### 3.3 氣膠微粒之二元酸日夜濃度比較

Table 5 為大氣  $PM_{2.5}$  氣膠日夜間二元酸之不同特性濃度分布。各二元酸之日夜濃度：Succinic acid 日夜的濃度範圍分別為  $2.4\sim82.1 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $2.4\sim82.1 \text{ ng m}^{-3}$ ，Malic acid 日夜的濃度範圍分別為  $3.0\sim148.5 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $0.6\sim82.7 \text{ ng m}^{-3}$ ，Malonic acid 日夜的濃度範圍分別為  $3.3\sim51.3 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $7.4\sim25.1 \text{ ng m}^{-3}$ ，Tartaric acid 日夜的濃度範圍分別為  $0.0\sim30.2 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $0.0\sim35.8 \text{ ng m}^{-3}$ ，Maleic acid 日夜的濃度範圍分別為  $43.0\sim60.0 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $43.0\sim60.0 \text{ ng m}^{-3}$ 。

$\text{m}^{-3}$ 、 $28.2\sim46.9 \text{ ng m}^{-3}$ ，Oxalic acid 日夜的濃度範圍分別為  $93.4\sim843.7 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $21.3\sim885.0 \text{ ng m}^{-3}$ 。平均全天而言，oxalate 濃度最高( $449.3 \mu\text{g m}^{-3}$ )其次分別為 maleic acid ( $45.5 \mu\text{g m}^{-3}$ )，malic acid ( $53.0 \mu\text{g m}^{-3}$ )，succinate ( $29.6 \mu\text{g m}^{-3}$ )，malonate ( $20.8 \mu\text{g m}^{-3}$ )及 tartaric acid ( $11.6 \mu\text{g m}^{-3}$ )。並由 Fig. 7 顯示台南郊區  $PM_{2.5}$  氣膠微粒二元酸濃度是日間比夜間高，此乃二元酸的生成主要是由二次光化反應氧化生成。

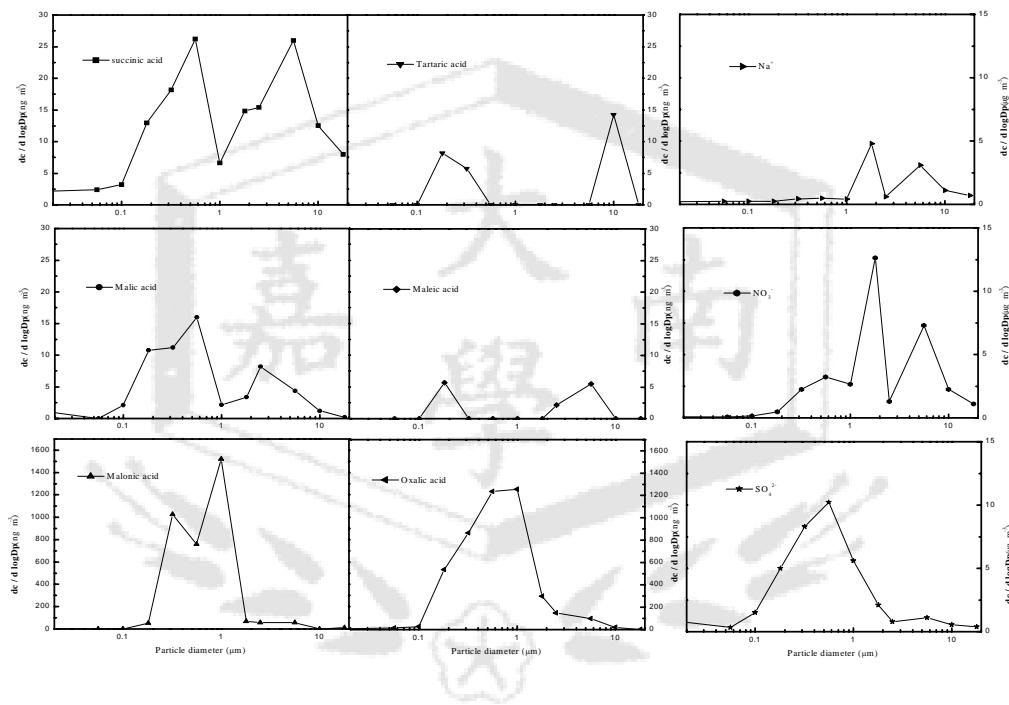


Fig. 6 Size distributions of dicarboxylic acids and  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  in middle summer time 2003 in Tainan suburban area.

Table 4. Correlation matrix of chemical composition in ambient aerosols during fall 2002 and summer 2003 in Tainan suburban area. (number of samples = 48)

Variable	Succinic acid	Malic acid	Malonic acid	Tartaric acid	Maleic acid	Oxalic acid	$\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Succinic acid	1.00								
Malic acid	.58	1.00							
Malonic acid	.08	-.04	1.00						
Tartaric acid	.46	.46	-.05	1.00					
Maleic acid	-.15	.10	-.11	-.03	1.00				
Oxalic acid	.35	.30	.77	.09	.11	1.00			
$\text{Na}^+$	.22	.01	-.09	-.19	-.01	-.16	1.00		
$\text{NO}_3^-$	.38	.10	.09	-.09	-.01	.13	.85	1.00	
$\text{SO}_4^{2-}$	.59	.59	.35	.37	.06	.74	-.23	.02	1.00

Table 5 Daytime–nighttime comparison of concentrations of low-molecular weight diacids in PM<sub>2.5</sub> in Tainan, Taiwan during fall 2002 and summer 2003.

Time	Succinic acid (ng/m <sup>3</sup> )	Malic acid (ng/m <sup>3</sup> )	Malonic acid (ng/m <sup>3</sup> )	Tartaric acid (ng/m <sup>3</sup> )	Maleic acid (ng/m <sup>3</sup> )	Oxalic acid (ng/m <sup>3</sup> )
Daytime	2.4~82.1 (33.1)	3.0~148.5 (64.3)	3.3~51.3 (26.0)	0.0~30.2 (7.6)	43.0~60.0 (51.8)	93.4~843.7 (516.2)
	2.4~82.1 (26.0)	0.6~82.7 (41.7)	7.4~25.1 (15.6)	0.0~35.8 (15.7)	28.2~46.9 (39.2)	21.3~885.0 (382.4)
Nighttime						

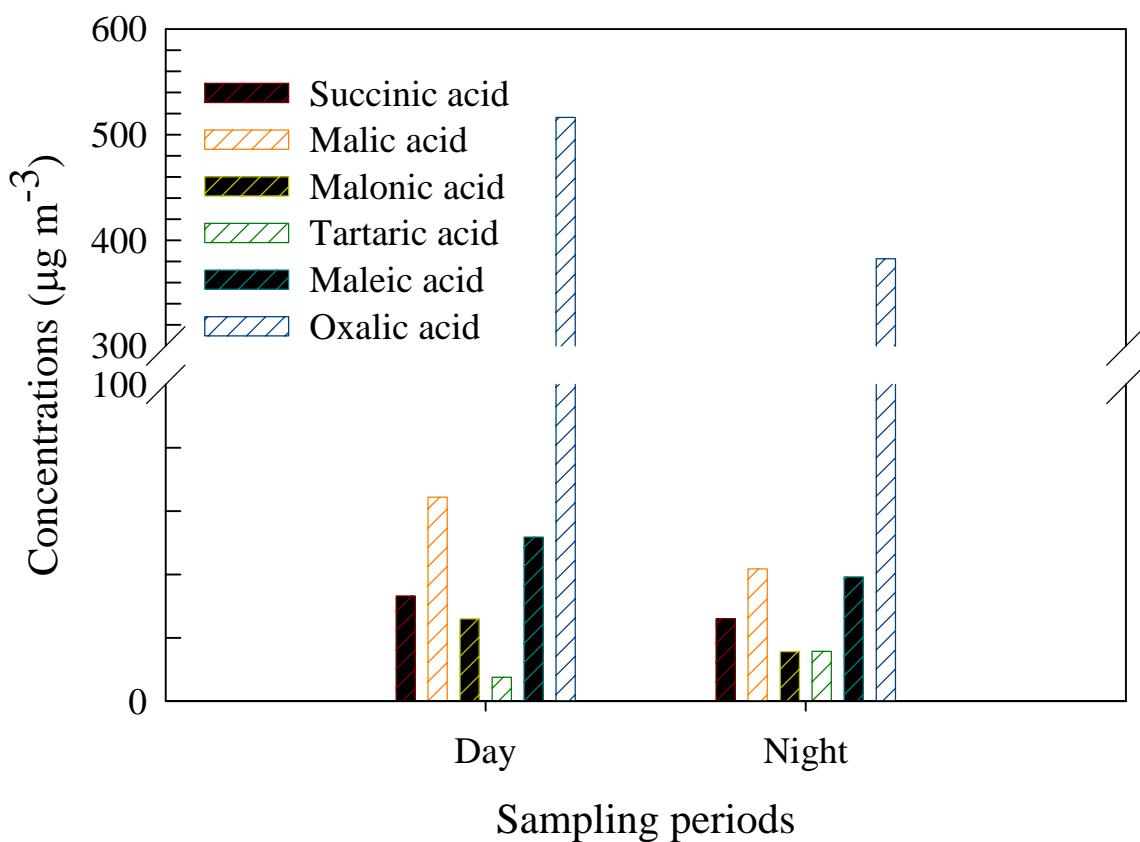


Fig. 7 Daytime-nighttime variation of low-molecular weight diacids in PM<sub>2.5</sub> in Tainan, Taiwan during fall 2002 and summer 2003.

## 五、計畫成果自評

本計畫第一年之執行已順利達成預期目標，建立 FTIR-Microscope 對氣膠微粒有機及無機官能基負荷吸收頻率之波數位置確認，以 IC 建立 FTIR-Microscope 對氣膠微粒官能基負荷濃度校正。並以微孔均勻沈積衝擊器採集完整粒徑分布，以傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀的  $10\text{ }\mu\text{m}$  光束，及離子層析儀梯度沖堤測定二元酸的技術開發，探討大氣氣膠之氣膠微粒不同粒徑之化學組成變異，發現 Oxalate，succinate 及 sulfate 在液滴峰的粒徑濃度分布貢獻在雲霧的形成，而 succinate 的形成與海鹽及雲霧之間的反應有關。關於氣膠低分子量有機酸的探討，本研究室乃為國內少數研究探討者。本計畫的執行，除了訓練數位學生，在空氣污染領域上，有關 FTIR 相關理論探討及實際大氣氣膠採樣與離子層析儀梯度沖堤測定分析之各項儀器設備運用，提供培訓空氣污染防治之研究人才及技術人員的機會外，其部份成果除已發表在第二十屆空污研討會外，尚再將擇其本研究之主要成果投稿國際學術期刊。

## 六、誌謝

本研究承蒙國科會提供計畫經費補助（計畫編號 NSC 91-2211-E-041-006-），使研究得以順利完成謹致由衷謝忱。

## 七、參考文獻

- Allen, D.T., E.J. Palen, M.I. Haimov, S.V. Hering and J.R. Young, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Aerosol Collected in a Low Pressure Impactor (LPI/FTIR): Method Development and Field Calibration," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 21, pp. 325-342 (1994).
- Braun, C., U. Ackermann, J. Schwartz, H.P. Gnehm, M. Rutishauser and H.U. Wanner, "Air Pollution and Respiratory Symptoms in Preschool Children," *Am. Rev. Respir.*, Vol. 145, pp. 42-47 (1992).
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., Warren, S.G., 1987. Oceanic phytoplankton. Atmospheric sulphur. Cloud albedo, and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Facchini, M.C. Mircea, M., Fuzzi, S. Charlson, R.J., 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature* 410, 257-259.
- Harrison, R.M. and M. Jones, "The Chemical Composition of Airborne Particles in the UK Atmosphere," *Sci. Total Environ.*, Vol. 168, pp. 195-214 (1995).
- Heland, J. and K. Schafer, "Determination of Major Combustion Products in Aircraft Exhausts by FTIR Emission Spectroscopy," *Atmos. Environ.*, Vol. 32, pp. 3067-3072 (1998).
- Kleefeld, S., Hoffer, A., Krivácsy, Z. and Jennings, S.G. "Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at Mace Head, on the West Coast of Ireland ( $53^{\circ}19\text{ N}$ ,  $9^{\circ}54\text{ W}$ )" *Atmospheric Environment* Vol. 36 pp. 4479~4490. 2002.
- Mangelson, N.F., L. Lewis, J.M. Joseph, W Cui, J. Machir, N.W. Williams, D.J. Eatough, L.B. Rees, T. Wilkerson and D.T. Jensen, "The Contribution of Sulfate and Nitrate to Atmospheric Fine Particles During Winter Inversion Fogs in Cache Valley, Utah," *J Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 47, pp. 167-175 (1997).
- Pickle, T., D.T. Allen and S.E. Pratsinis, "The Sources and Size Distributions of Aliphatic and Carbonyl Carbon in Los Angeles Aerosol," *Atmos. Environ.*, Vol. 24A, No. 8, pp. 2221-2228 (1990).
- Tsai, Y.I. and M.T. Cheng, "Characterization of Chemical Species in Atmospheric  $\text{PM}_{10}$  Aerosols in a Metropolitan Basin," *Chemosphere* (in press).
- Tsai, Y.I. and M.T. Cheng, "Visibility and Aerosol Chemical Compositions near the Coastal Area in Central Taiwan," *Sci. Total Environ.*, Vol. 231, pp. 37-51 (1999).
- Tsai, Y.I., S.-C. Kuo and Y.H. Lin, "Temporal Characteristics of Inhalable Mercury and Arsenic Aerosols in the Urban Atmosphere in Southern Taiwan," *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp. 3401-3411(2003).
- Wang, C.F., M.F. Huang, E.E. Chang and P.C. Chiang, "Assessment of Closed Vessel Digestion Methods for Elemental Determination of Airborne Particulate Matter by ICP-MS," *Analytical Sci.*, Vol. 12, pp. 201-207 (1996).
- Wang, C.F., P.C. Chiang, Y.C. Chiang, W.H. Cheh and E.E. Chang, "Characterization and Source Identification of Chemical Elements Near a Petrochemical Industrial Area," *Toxicological and Environ. Chem.*, Vol. 59, pp. 53-57 (1997).
- Wang, C.F., T.T. Miau, J.Y. Perng, S.J. Yeh, P.C. Chiang, H.T. Tsai and M.H. Yang, "Multi-element Analysis of Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry," *Analyst*, Vol. 114, pp. 1067-1070 (1989).
- Yao, X., M. Fang and C. K. Chan, "Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles." *Atmos. Environment*, Vol. 36, pp. 2099-2107 (2002).
- Yu, T.Y. and L.F.W. Chang, "Selection of the Scenarios of Ozone Pollution at Southern Taiwan Area Utilizing Principal Component Analysis," *Atmos. Environ.*, Vol. 34, pp. 4499-4509 (2000).
- Zhang, X., B.J. Turpin, P.H. McMurry, S.V. Hering, M.R. Stolzenburg, "Mie Theory Evaluation of Species Contributions to 1990 Wintertime Visibility Reduction in the Grand Canyon," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 44, No. 2, pp. 153-162 (1994).