行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

針葉林中大氣氣膠二元酸之生物污染源排放潛勢研究

計畫類別:■個別型計畫 □整合型計畫 計畫編號:NSC 97-2221-E-041-007-MY2 執行期間:97年08月01日至99年07月31日

執行機構及系所:嘉南藥理科技大學醫藥化學系

- 計畫主持人:郭素卿
- 共同主持人:蔡瀛逸
- 計畫參與人員:陳慶晟、李俊佑、董瑞齡、方昱文、顏丕承

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交):□精簡報告■完整報告

本計畫除繳交成果報告外,另須繳交以下出國心得報告:

- □赴國外出差或研習心得報告
- □赴大陸地區出差或研習心得報告
- ■出席國際學術會議心得報告
- □國際合作研究計畫國外研究報告
- 處理方式:除列管計畫及下列情形者外,得立即公開查詢

□涉及專利或其他智慧財產權,□一年■二年後可公開查詢

中華民國九十九年十月三十一日

本計畫以兩年時間探討森林中大氣氣膠二元酸之生物污染源排放,在研究期間採 集針葉林中 PM<sub>2.5</sub>大氣氣膠微粒探討其水溶性成分,結果發現無機鹽類合佔 41.81%,羧 酸類(包括單元酸、二元酸、三元酸)成份佔 1.47%。二元酸是生物污染源排放 PM<sub>2.5</sub> 氣膠 微粒之羧酸最主要成分, oxalic acid 是最主要的物種佔總羧酸百分比 43.17%,其次為 tartaric acid、maleic acid (7.21%、7.14%)。由 malic acid 與 malonic acid 之濃度相關性為 0.76, maleic acid (7.21%、7.14%)。由 malic acid 與 malonic acid 之濃度相關性為 0.76, maleic acid 與 tartaric acid 濃度相關性為 0.73, malonic acid 與 tartaric acid 濃度相 關性高達 0.72,顯示森林中 PM<sub>2.5</sub>大氣氣膠微粒測得二元酸皆與自然界的生物排放量有 關。由森林中測得 formic acid 與 acetic acid 分別佔羧酸成份的 0.53%、28.7%, acetic acid/formic acid 比值大於 10 以上時,顯示森林中有生質燃燒的產生包括木材燃燒和其 他農業燃燒之人為排放。森林中 malonic acid 及 succinic acid 之濃度比值為 4.13,顯示 森林中並未受到人為交通排放影響。

此外,針對闊葉林秋冬雨季森林氣膠微粒進行奈米/微米的羧酸粒徑分布特性探 討。Oxalic acid 是秋冬雨季羧酸類最主要的物種,其次是 acetic、formic acid,與  $SO_4^{2-}$ 粒徑濃度分布趨勢呈現高度相關性,r值分別高達 0.93、0.97,顯示森林氣膠 oxalic acid 與  $SO_4^{2-}$ 的物種來源及生成機制相近。尤其兩物種具有強烈的吸濕特性,其濃度波峰皆 集中在 droplet mode,可提高雲凝結核之能力,促進森林雲霧之生成。succinic acid、malic acid 質量中位數粒徑(MMAD)為 0.1-0.28 µm,主要出現在 condensation mode,粒徑濃度 分布趨勢相關性高,r值分別為 0.85、0.82。malonic acid 與 succinic acid 的粒徑濃度分 布相關係數r值高達 0.76、0.88,顯示兩物種具有高度物種轉化的關連性。氣膠微粒的 maleic、tartaric、fumaric、glutaric、oxalic acids 的 MMAD 主要集中在 0.48-0.89 µm 的 droplet mode,可被視為雲凝結核微粒,主要是經由氣態一成核作用的轉變結合所累積 的二次光化產物,其主要來源與生物排放有關。在 5-100 nm 奈米尺寸範圍,formic、 acetic、pyruvic、citric acid 各佔其物種總濃度的 31.8-77.2%之間,證據顯示羧酸生成潛 勢在奈米尺寸範圍比無機鹽類更具有貢獻潛勢。

**關鍵詞**:森林氣膠、生物排放、羧酸

#### Abstract

The research of two years explores the coniferous forest dicarboxylic acid aerosol emitted from biological sources. Inorganic salts in PM2.5 together accounted for 41.81%, carboxylic acids (including monocarboxylic acids, dicarboxylic acids, tricarboxylic acids) accounted for 1.47% by PM mass. Dicarboxylic acids are the important components of the biological PM<sub>2.5</sub> emissions. Among the carboxylic acids, oxalic acid is the most important species, accounted for 43.17% of total carboxylic acids, followed by tartaric acid and maleic acid (7.21%, 7.14%). A significant correlation (r=0.76) between malic acid and malonic acid, a significant correlation (r=0.73) between maleic acid and tartaric aicd, and a significant correlation (r=0.72) between malonic acid and tartaric acid, indicating the forest PM<sub>2.5</sub> atmospheric aerosol particles related to the biological source. Formic acid and acetic acid in forest PM<sub>2.5</sub> was >10, showing the production of forest biomass burning, including wood burning and other agricultural burning of anthropogenic emissions. Moreover, the mass ratio of malonic acid to succinic acid being 4.13 demonstrated no significant traffic emission in the forest.

In addition, oxalic acid is the most important species, followed by acetic, formic acid in the broad-leaved forest aerosol during autumn and winter. Size distribution of  $\mathrm{SO_4}^{2\text{-}}$  were highly correlated, r values being as high as 0.93 and 0.97, with oxalic acid, showing sources and formation mechanisms of forest oxalic acid and  $SO_4^{2-}$  aerosol are similar. In particular, the two species have a strong moisture absorption characteristics, their peak concentration was concentrated in the droplet mode could improve the ability of cloud condensation nuclei nad promote the formation of forests cloud. The median aerodynamic diameter (MMAD) of succinic acid and malic acid ranges in the 0.1-0.28 µm of the condensation mode. Moreover, the highest correlation between succinic acid and malonic acid (r = 0.76 and 0.88) shows two species are highly species-related conversion. Aerosol particles of maleic, tartaric, fumaric, glutaric, oxalic acids in the MMAD mainly concentrated in the 0.48-0.89 µm in the droplet mode could be regarded as cloud condensation nuclei particle, mainly by gas-nucleation combination of accumulated secondary photochemical reaction products. Formic, acetic, pyruvic, citric acid in the 5-100 nm accounted for 31.8-77.2% of total mass of corresponding species, suggesting formation potential of carboxylic acid in the nanometer size is more contributed than the inorganic salts.

Keywords: Forest aerosol, emission of biosources, carboxylic acids.

# 目錄

摘要		Ι
Abstract		II
目錄		III
表列		V
圖列		VI
第一章	前言	1
第二章	研究目的	2
第三章	文獻探討	3
第四章	研究方法	5
4-1	植物中有機酸的含量測定	5
4-2	土壤中有機酸的含量測定	5
4-3	大氣氣膠研究設備與方法	5
4-4	樣品分析方法	6
4-5	採樣時間及地點	6
第五章	針葉林大氣氣膠之生物排放探討	8
5-1	植物及土壤與 PM <sub>2.5</sub> 氣膠微粒中有機酸的含量比較	8
5-2	森林中氣狀污染物之探討	9
5-3	針葉林中 PM2.5 大氣氣膠微粒中無機鹽類及有機酸之日夜變異	9
5-4	針葉林中 PM2.5 氣膠微粒之無機鹽類與有機酸各成份比例的比較	11
第六章	生物性微粒氣膠組成的粒徑分布	13
6-1	森林秋冬兩季大氣氣膠微粒質量濃度之比較	13
6-2	秋冬季節中森林大氣氣膠組成份之粒徑分布變異研究	13
6-2-1	森林的秋冬季節中大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較	13
6-2-2	森林的秋冬季節中大氣氣膠羧酸之粒徑分布比較	15

	6-3	森林與一般空氣品質之質量中位數粒徑分布探討	18
	6-4	森林的大氣氣膠微粒組成	20
	6-5	秋冬雨季物種指標比率	26
第	七章	森林與台南郊區的大氣氣膠變異探討	28
	7-1	森林與台南郊區質量濃度比較	28
	7-2	森林與台南郊區之氣狀污染物日夜濃度比較	28
	7-3	森林與台南郊區之無機鹽類及羧酸日夜變異	29
	7-4	森林與台南郊區 PM2.5 大氣氣膠微粒組成變異	31
	7-5	森林與台南郊區 PM2.5-10 大氣氣膠微粒組成變異	35
第	八章	結論與建議	39
	8-1	結論	39
	8-2	建議	40
第	九章	參考文獻	41
或	1科會補助	的專題研究計畫成果報告自評表	46

# 表列

Table 1	植物及環境中	有機酸含量	之比較	 	 8

- Table 2 森林與一般空氣品質之 MMADs 及 GSDs 比較...... 19
- Table 3 陽離子、陰離子及羧酸類之平均質量濃度與貢獻百分比分布...... 20

# 圖列

Fig.1	樣品分析方法	6
Fig.2	採樣地點	7
Fig.3	森林中氣狀污染物日夜濃度比較	9
Fig.4	PM2.5 大氣氣膠微粒中無機鹽類及有機酸之日夜組成平均濃度	10
Fig.5	PM2.5 氣膠微粒之無機鹽類與有機酸各成份比例	12
Fig.6	秋冬雨季大氣氣膠微粒質量濃度及累積分布	13
Fig.7	森林的秋冬季節中大氣氣膠 $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{-3}$ 之粒徑分布比較	14
Fig.8	Na <sup>+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 之粒徑分布比較	15
Fig.9	森林的秋冬季節中大氣氣膠單元羧酸之粒徑分布比較	16
Fig.10	二元羧酸 malic acid、succinic acid、malonic acid、oxalic acid	17
Fig.11	二元羧酸 maleic acid、tartaric acid、fumaric acid 之粒徑分布比較	18
E:- 12	$SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $K^+$ 、 $PO_4^{-3}$ 在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比	21
F1g.12	例	21
Eia 12	Na <sup>+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比	22
гı <u>g</u> .15	例	LL
$E_{i\alpha} 14$	Formic acid、acetic acid、pyruvic acid、citric acid 在不同粒徑範圍的成份	22
г1 <u>д</u> .14	平均濃度及貢獻比例	23
<b>Eig</b> 15	Succinic acid、malic acid、malonic acid、oxalic acid 在不同粒徑範圍的成	24
гı <u>g</u> .13	份平均濃度及貢獻比例	24
<b>Eia</b> 16	Maleic acid、tartaric acid、glutaric acid、fumaric acid 在不同粒徑範圍的成	25
r1g.10	份平均濃度及貢獻比例	23
Fig.17	不同粒徑分布範圍之物種比率	27
Fig.18	森林與台南郊區之 PM2.5 及 PM2.5-10 大氣氣膠微粒平均質量濃度	28
Fig.19	森林與台南郊區之大氣氣狀污染物比較	29

Fig.20	森林與台南郊區之無機鹽類日夜平均濃度比值特徵	30
Fig.21	森林與台南郊區之羧酸日夜平均濃度比值特徵	31
Eig 22	森林與台南郊區 PM2.5 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸類全日平均濃度與成份	22
г1 <u>д</u> .22	百分比的比較	52
Eia 22	森林與台南郊區 PM2.5 氣膠微粒之羧酸類全日平均濃度與成份的比	24
F1g.23	較	54
$E_{a}^{i}$ 24	森林與台南郊區 PM2.5-10 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸類全日平均濃度與成	26
F1g.24	份百分比的比較	30
Ei ~ 25	森林與台南郊區 PM2.5-10 氣膠微粒之羧酸類全日平均濃度與成份的比	20
F1g.25	較	38

## 第一章 前言

森林氣膠引起關注的理由有下列幾點:(1)影響對流層的能見度(2)藉著散射和吸收 太陽輻射,直接影響氣候(3)扮演雲霧的凝結和間接影響氣候(Penner and Novakov, 1996),以上這些理由都是鑑別人為氣膠所造成的影響和天然形成微粒物質的重要變 因。二元酸(dicarboxylic acids, DCAs)是大氣環境中有機氣膠顆粒的重要組成之一(Rogge et al., 1993),其中低分子量二元酸及其鹽類所佔比例較為大量(Kawamura et al., 1996; Chebbi and Carlier, 1996)。雖然大氣中二元酸的濃度低於sulfate,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)。此外,二元酸於氣膠微粒水溶液相中,也扮演另一重要角色。二元酸(DCAs) 是大氣氣膠中水溶性有機化合物的主要部份,過去的研究指出,非飽和單元酸的生物可 能來源是植物臘類、真菌類、細菌、花粉、藻類,而氣膠中的DCAs可能來源是一次排 放和二次光化反應產生,但是對於直接的生物來源卻缺乏相關研究報告。但VOC排放被 認為可能是二元酸氣膠的前驅物,因此森林植物的氣膠排放有值得深入探討的必要。

由於森林中生物性排放氣膠微粒組成的多樣性,加上氣膠微粒具有吸濕作用,改變 微粒粒徑大小,使其增長而沉積於肺部,對健康造成影響。環境中大氣氣膠的組成,其 分佈粒徑範圍會隨著各地區之地理位置不同及污染的排放特性而有所變化。大氣氣膠的 無機鹽類在大氣中是最常見的組成外,近年來羧酸亦受到關注的原因是二元酸 (dicarboxylic acids, DCAs)為環境中有機氣膠重要組成之一(Rogge et al., 1993)其鹽 類也佔據主要比例(Kawamura et al., 1996; Chebbi and Carlier, 1996)。二元羧酸具有強吸 濕能力能夠減少雲凝結核表面張力,間接影響雲的形成(Shulman et al., 1996; Cruz and Pandis, 1997)。儘管二元羧酸佔 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度比例小,但對於雲凝結核、酸沈降及全 球輻射平衡等有很重要之影響,進而造成氣候之變遷,危害人體健康(Facchini et al., 1999; Acker et al., 2002)。

# 第二章 研究目的

採集代表台灣背景地區森林大氣氣膠中的氣狀物、粒狀物,探討森林大氣氣膠羧酸 之變異特性和森林中自然生物源的貢獻影響。並比較森林中氣膠微粒濃度與郊區氣膠微 粒的濃度之間的關係,以瞭解生物源與人為汙染源生成之差異。進而探討奈米羧酸的濃 度變異及來源貢獻,將有助於瞭解不同時節大氣環境之氣膠組成完整的各粒徑分階的生 成濃度差異、氣膠之間的物種關聯。

### 第三章 文獻探討

氣膠二元酸微粒的來源主要由生物源及人為污染源所排放。人為污染來源可由交通 排放出之廢氣、生物燃料燃燒及石化工廠燃燒所排放之廢氣居多,屬於多環芳香族有機 化合物,經由太陽光照射光化裂解成大量的低分子量二元酸,最後再轉變成 oxalic acid (Hatakeyama et al., 1987; Kawamura and Ikushima, 1993; Kawamura and Kasukabe, 1996; Chebbi and Carlier, 1996; Hsieh et al., 2008)。另外, 生物源也是二元有機氣膠另一主要來 源,包括生物體(細菌)。植物體所排放之揮發性有機物 (BVOCs),被認為經由光化反 應間接形成,亦是二元有機酸的來源之一。根據游與張的調查顯示,台灣地區 2000 年 生物源排放總量約為 43.3 萬公頓, 其中 isoprene 排放量約為 14.8 萬公頓, 佔排放總量 的 34.3 %, MBO 排放量約為 0.7 萬公噸, 佔排放總量的 1.6 %, 14 種 monoterpene 排放 量為 14.7 萬公噸,佔排放總量的 34 %,其他 17 種 BVOCs 排放量約為 13.7 萬公噸,佔 排放總量的 31.7% (游與張, 2003)。其中落葉與毬果類的植物排放大量易反應之非甲烷 的碳氫化合物 isoprene、terpene 至大氣中(Antje et al., 2006),周遭環境的溫度(Hoffmann and Klockow, 1998)、光合作用輻射通量、葉子可吸收之輻射通量、雲冪、風速、相對濕 度是影響 terpene 排放的顯要因素,尤其是環境溫度及葉子可吸收之輻射通量對排放量 之敏感度較高,其次是風速及相對濕度(游與張,2003)。這些化合物的氧化物將導致化 合物具有降低揮發性並凝結在已存在的微粒中或形成新的微粒。生物的二次有機氣膠產 物以全球基礎排列估計大約是 30~227 Tg year<sup>-1</sup> (Andreae and Crutzen, 1997), 顯示生物揮 發性有機物是人為污染排放量的 10 倍(Guenther et al., 1995)。

森林中的二元酸也因具有低蒸汽壓及高水溶性,因此二元酸對於氣膠的物理化學特 性有重大影響(Lightstone et al., 2000)。這些二元酸能夠減少雲凝結核表面張力,進而影 響雲的形成,同時亦影響地球輻射平衡(Facchini et al., 1999),此外,二元酸於氣膠微粒 水溶液相中,也扮演另一重要角色。Yang 等學者將 27 種可辨別的光氧化產生的中間產 物分為六類: secondary-DCAs, oxo-DCAs, methyl-DCAs, hydroxy-DCAs, hydroxyl-Monocarboxylic acid (hydroxy -MCAs), oxo-MCAs。並證實中間產物的兩個假說:(1)長鏈 的 DCAs 是短鏈 DCAs 的前驅物(2) succinic acid 氧化成 malonic acid, malic acid 是中間 產物。野外的 DCAs 也是 methyl-DCAs、oxo-DCAs、hydroxy-DCAs、MCAs 的前驅物, 取代基本 DCA 分子中央碳的位置,而 oxo-DCAs、hydroxy-DCAs 取代基本 MCAs 的 ω 或(ω-1) 位置。由現場觀察和實驗資料比較,得知在強烈光氧化的大氣環境中,並且較 少受到人為污染的條件下, oxo-DCAs 比 methyl-DCAs、hydroxy-DCAs 在野外微粒上濃 度高(Yang et al., 2007, 2008)。Oxalic acid 的主要來源是經由人為(交通)、生物及海洋排 放的光化學氧化形成(Kawamura and Kaplan, 1987; Hsieh et al., 2008), 其中在生物燃烧所 產生的煙霧發現, oxalic acid 的濃度很高, 顯示 oxalic acid 是直接由煙霧排放或是生物 的前驅物產生的煙霧所形成(Jaffrezo et al., 1998)。此外, oxalic acid 又是光氧化反應的終 端產物,可以聚集在大氣環境中,形成後可以很穩定的存在細微粒狀態下,再降解為 CO2。Talbot et al. (1990) 針對森林進行研究,提出森林之二元羧酸主要為植物排放, 且貢獻來源主要將在森林地區之生長季節,所貢獻之二元羧酸以 Formic acid 及 Acetic acid 最為豐富。從 Plewka et al. (2006)於德國海拔 1053 m 之毬果樹林採集不同高度散 發之生物氣膠,發現在樹蓬下及樹蓬上空之 oxalic acid、succinic acid 及 glutaric acid 均 呈現夜晚濃度較高,顯示夜晚有較多原生性排放來源。近年來許多學者之相關文獻中可 知,大部分係針對海平面地區(城市、農村、南北極及海洋)污染來源之二元羧酸及無 機鹽類其季節性及污染事件日等進行相關研究,而較少提及森林地區自然排放之研究。 因此,本研究採集森林地區粒狀物,藉以瞭解森林地區大氣氣膠羧酸之變異特性和森林 中自然生物源之貢獻影響,以探討森林中羧酸的含量與大氣氣膠關聯性及其生成原因。

#### 第四章 研究方法

#### 4-1 植物中有機酸的含量测定

採集針葉林中五葉松中植物 100 克,攪碎加蒸餾水 300mL 冷藏浸泡,經過7天後 過濾、離心,濾液經稀釋後,利用離子層析儀(Ion Chromatography, IC, Dionex DX600) 進行植物中有機酸的含量測定,探討森林植物中有機酸之濃度。

#### 4-2 土壤中有機酸的含量测定

採集針葉林中的土壤,秤取 30 克的土壤加蒸餾水 50 mL 冷藏浸泡萃取,過濾、離心,濾液經稀釋後,利用 IC 進行土壤中有機酸的含量測定,探討針葉林中土壤之有機酸之濃度。

#### 4-3 大氣氣膠研究設備與方法

本研究以多功能固/氣分離採樣器(URG Versatile Air Pollutant Samplers, VAPS, URG-3000K)採集氣膠微粒與氣狀物。VAPS 三個採樣管到流速分別控制為 15.0±0.1 Lpm、2.0±0.1 Lpm、15.0±0.1 Lpm,採樣前儀器流量以乾式流量計(Shinagwa DC-2A)進行校正。其中右側 PM<sub>2.5</sub>採集管前端裝置二支 denuders,藉以收集氣狀物。使用三階不同材質濾紙,分別是第一階 47 mm Telfon、第二階 47 mm Nylon 及最後一階石英,完整收集 PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 微粒。採樣前後均將 Telfon 與 Nylon 濾紙均置於相對濕度 40±5%,溫度 25±3℃的乾燥箱中調理 24 小時後,使用天平(Honor Sartorius CP2P,靈敏 度為 1g),秤取採樣前後重量,並且每張濾紙均重複秤重三次求得平均值。經由採樣器 收集之氣狀物及粒狀物,震盪萃取過濾成水溶液,再以等位沖提離子層析儀(Ion Chromatography, IC, Dionex ICS-2500; Column:AS-14-HC)分析陰離子,(Dionex DX600; Column:AS-HC)分析羧酸組成。

另外,採用 MOUDI<sup>TM</sup> 110 型採樣器及 nano-MOUDI<sup>TM</sup> 採樣器,濾紙為鋁箔濾紙 (Aluminum foil, 47 mm),MOUDI<sup>TM</sup> 及 nano-MOUDI<sup>TM</sup> 流量分別為 30±0.1 Lpm 及 10±0.1 Lpm,採樣前儀器流量以乾式流量計進行校正。MOUDI<sup>TM</sup> 使用均勻衝擊的方式,進行 每一階的氣膠有機微粒分佈,微小的顆粒會因為氣流帶動而往下一階進行衝擊,開始之 入口粒徑為 18 µm,依序往下接十四階,每階都代表著不同之粒徑分佈,截取粒徑經校 正後分別為 9.9 µm、6.2 µm、2.5 µm、1.8 µm、1.0 µm、0.54 µm、0.32 µm、0.19 µm、 0.1 µm, 奈米部分為 57 nm、32 nm、18 nm、10 nm,最後以 47 mm 石英濾紙(Pallflex 2500 QAT-UP)收集剩餘之氣膠羧酸微粒。經過振盪萃取、過濾後,其濾液以等位沖提及梯度 沖提離子層析方式分析,探討氣膠羧酸微粒之粒徑分佈來源。

#### 4-4 樣品分析方法

樣品分析方法如 Fig. 1. 所示:



Fig. 1. 樣品分析方法

#### 4-5 採樣時間及地點

針葉林研究採樣地點拂水山莊如 Fig. 2.所示為 1999 年台灣 921 大地震震央帶中部 南投埔里低海拔偏遠地區(23°32′24″ N, 120°34′48″ E),海拔高度約為 400-600 m,毬果森 林面積約一甲之五葉松純林,位距日月潭(Sun Moon Lake)西南方 9 公里處的河谷上,是 屬於人工造林。採樣時間為 2008 年 8 月中旬至下旬,每個樣品連續 24hr 收集森林氣膠 微粒,對毬果森林之大氣氣膠微粒組成之日夜濃度分佈探討及來源貢獻。

闊葉林研究採樣地點在南投縣魚池鄉之蓮華池研究中心約 600 m 處,海拔高度約為 576-925 公尺,為中部中低海拔地區僅存最完整之天然闊葉樹林,因地處人煙稀少,樣 品可排除近距離的交通及工業排放之人為污染。採樣時間分為兩季,冬季為 2009 年 2 月 02 日至 2009 年 2 月 22 日,秋季 2009 年 11 月 06 日至 2009 年 11 月 26 日,進行森 林大氣氣膠粒相採集,將有於瞭解其森林中羧酸之濃度粒徑分布的變異特性。另外,秋 季的同一時期,在台南郊區之採樣地點位在台南縣仁德鄉之嘉南藥理科技大學學生活動 中心大樓之頂樓,距離地表 15m,距離主要交通幹道台一線約為 500m,鄰近二仁溪, 採樣環境周圍包含傳統農業及工業活動之固定源,以秋季一般空氣品質時期為人為污染 來源,比較同時期的森林生物來源之大氣氣膠變異性。



Fig. 2. 本研究採樣地點拂水山莊、蓮華池研究中心、嘉南藥理科技大學

## 第五章 針葉林大氣氣膠之生物排放探討

#### 5-1 植物及土壤與 PM2.5 氣膠微粒中有機酸的含量比較

本研究採集針葉林中的植物五葉松與土壤,經過浸泡萃取後,測得有機酸的含量, 與森林中 PM<sub>2.5</sub> 大氣氣膠微粒中有機酸的含量比較如 Table 1. 所示,植物五葉松中含有 豐富的有機酸,其中三元酸成分以 citric acid (485.01  $\mu$ g/g)為主要物種,經生物排放後貢 獻於腐植土為 21.88 ng/g,於 PM<sub>2.5</sub> 大氣氣膠微粒中卻無發現。植物中含單元有機酸組成 成分以 formic acid (239.50  $\mu$ g/g)、acetic acid (1.46  $\mu$ g/g)為主要成分,碳數 C4~C5 的有機 酸轉換的最終產物沉降在土壤中的 formic acid 為 273.61 ng/g, acetic acid 則因揮發性較 高而降低含量, PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒中測得微量 formic acid (1.96 ng/m<sup>3</sup>)及多量 acetic acid (106.41ng/m<sup>3</sup>),顯示 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒中 formic acid 主要來源為人為排放產生。

植物中含二元酸最為豐富的物種為 oxalic acid (2023.7  $\mu$ g/g),排放至土壤中测得 6.73 ng/g,顯示森林的 PM<sub>2.5</sub>氣膠微粒中 oxalic acid (160.07ng/m<sup>3</sup>),其主要來源為生物性貢獻。另一屬於自然排放之二元酸 malic acid 於 PM<sub>2.5</sub>氣膠微粒中測得 11.19 ng/g,土壤中含 50.21 ng/g,植物中含量甚多,為 307.59  $\mu$ g/g。植物中 succinic acid、malonic acid、tartaric acid、maleic acid 測得濃度分別為 29.35  $\mu$ g/g; 30.60  $\mu$ g/g; 26.25  $\mu$ g/g; 12.51  $\mu$ g/g,但不存在於土壤中,其中 tartaric acid、maleic acid 排放於大氣中形成氣膠微粒(26.75 ng/m<sup>3</sup>; 26.48 ng/m<sup>3</sup>)成為 PM<sub>2.5</sub>氣膠微粒中的次要組成,malonic acid 濃度與 succinic acid 的比值為 4.13,顯示來源皆屬於自然排放。植物中 fumaric acid 含量為 24.83  $\mu$ g/g,貢獻在土壤中為 3.34 ng/g,PM<sub>2.5</sub>氣膠微粒中更測得 14.25ng/m<sup>3</sup>。glutaric acid 於植物中含量高達 59.33  $\mu$ g/g,土壤中為 5.96 ng/g,在 PM<sub>2.5</sub>氣膠微粒中含量偏低,僅為 1.20 ng/m<sup>3</sup>。

有機酸	五葉松	土壤	PM2.5 氣膠微粒
	$(\mu g/g)$	(ng/g)	$(ng/m^3)$
Glutaric acid	59.33	5.96	1.20
Succinic acid	29.35	ND	4.38
Malic acid	307.6	50.21	11.19
Malonic acid	30.60	ND	18.11
Tartaric acid	26.25	ND	26.75
Maleic acid	12.51	ND	26.48
Fumaric acid	24.83	3.34	14.25
Oxalic acid	2023.7	6.73	160.1
Formic acid	239.5	273.61	1.96
Acetic acid	1.46	ND	106.4
Citric acid	485.0	21.88	ND

Table 1. 植物及環境中有機酸含量之比較

ND 表低於偵測極限

5-2 森林中氣狀污染物之探討

森林中之大氣氣狀物,以 NH3 的平均濃度最高,其濃度變化如 Fig. 3. 所示,除了

NH<sub>3</sub> 日夜平均濃度(8.12±1.23;8.37±1.03 µg m<sup>-3</sup>)與 HNO<sub>2</sub> 日夜平均濃度(0.78±0.24; 0.82±0.23 µg m<sup>-3</sup>)表現有相同趨勢以外,其他物種皆以白天大於夜晚,顯示白天的光化 環境促使 HNO<sub>2</sub>及 NH<sub>3</sub>分別轉化成 HNO<sub>3</sub>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>氣膠,而夜晚缺乏光化反應,大氣中 的 HNO<sub>2</sub>及 NH<sub>3</sub> 無法進一步反應,以氣相狀態存在於大氣中,而導致夜晚之濃度累積較 白天為高,其中白天的 HNO<sub>2</sub> 會產生氫氧自由基(OH・),再轉變成 HNO<sub>3</sub>(Sjödin and Ferm, 1985),進而消耗日間的 HNO<sub>2</sub>,使 HNO<sub>3</sub> 日間平均濃度(1.52±0.23 µg m<sup>-3</sup>)高於夜間平 均濃度(0.85±0.19 µg m<sup>-3</sup>), SO<sub>2</sub> 日夜平均濃度(1.00±0.42;0.50±0.22 µg m<sup>-3</sup>),因無人 為排放污染,且為盆地地形,低風速(1.63±0.95 m s<sup>-1</sup>)導致 SO<sub>2</sub> 污染物有累積現象產生。 來自森林中 HCI 日夜平均濃度分別為 1.30±0.21;0.70±0.19 µg m<sup>-3</sup> 與翁(2006)在台南郊區 所研究之秋季高污染時期日夜平均濃度為 1.6±0.4 µg m<sup>-3</sup>、0.9±0.5 µg m<sup>-3</sup>相比更低。另 一氣狀物 oxalic acid 於森林中的自然排放,其日夜平均濃度(0.06±0.02;0.04±0.01 µg m<sup>-3</sup>)表現,因環境中的有機物於日間進行光化作用,促使日間 oxalic acid 平均濃度高於 夜間。



Fig. 3. 森林中氣狀污染物日夜濃度比較

#### 5-3 針葉林中 PM2.5 大氣氣膠微粒中無機鹽類及有機酸之日夜變異

針葉林中  $PM_{2.5}$  大氣氣膠微粒中無機鹽類及有機酸之日夜組成平均濃度如 Fig. 4.所 示,在總質量平均濃度上日間高於夜間,分別為 27.96±9.01 µg m<sup>-3</sup>、22.68±7.64 µg m<sup>-3</sup>。 由各成分發現森林中無機鹽類主要氣膠微粒組成成分以  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 等光化產物 為主,其日夜濃度分別為 5.14±0.41 µg m<sup>-3</sup>、5.04±1.62 µg m<sup>-3</sup>、2.68±0.25 µg m<sup>-3</sup>、 2.85±1.31µg m<sup>-3</sup>、0.87±0.53 µg m<sup>-3</sup>、1.29±0.15 µg m<sup>-3</sup>。顯示日夜組成平均濃度相當,其 中以  $SO_4^{2-}$ 的日夜濃度最高,其次為  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ ,因森林中來自生物性排放氣體  $NH_{3(g)}$ 經過光化反應後,在大氣中凝結聚集成  $NH_4^+$ 微粒,其夜間  $NH_4^+$ 平均濃度高於日間。由於埔里屬於盆地地形,受到海鹽影響較輕微,因此  $Na^+$ 、CI日夜組成分平均濃度較低,分別為  $0.88\pm0.61\mu g m^{-3} \cdot 0.99\pm0.75 \mu g m^{-3} \cdot 0.21\pm0.15 \mu g m^{-3} \cdot 0.13\pm0.08 \mu g m^{-3} \cdot K^+ \cdot Mg^{2+} \cdot Ca^{2+}$ 分布在  $PM_{2.5}$ 大氣氣膠微粒中的濃度相當低,佔  $PM_{2.5}$ 總質量中 1.19%,顯示森林中來自地殼元素在  $PM_{2.5}$  中濃度明顯偏低。另外,也收集到微量的  $PO_4^{-3}$ 。

針葉林中 PM25 大氣氣膠微粒中總有機酸的濃度,夜間明顯高於日間,其日夜平均 濃度分別為 335.24±142.92 ng m<sup>-3</sup>、403.56±116.05 ng m<sup>-3</sup>,總有機酸佔森林 PM<sub>25</sub>氣膠質 量的 1.47%。單元有機酸組成成分以 formic acid、acetic acid 為主要物種,共佔總有機酸 的 29.23%,因其分子量低、極性高,易溶於水,formic acid 於針葉林中的夜間大量排 放,其日夜間濃度分別為 0.4±0.12 ng m<sup>-3</sup>、3.87±2.49 ng m<sup>-3</sup>,日間微量釋放, acetic acid 的排放,其日夜間濃度分別為107.65±60.89 ng m<sup>-3</sup>、105.51±32.14 ng m<sup>-3</sup>。依據 Talbot et al. (1988)及 Hartmann (1990)結果顯示 acetic acid/formic acid 比值大於 10 以上時,森林中有 人為排放的木材燃燒和其他可能生質燃燒污染產生。針葉林中二元酸是 PM25 微粒最重 要的有機酸,共佔總有機酸的 70.77%,其中 oxalic acid 是最豐富的物種,日夜間濃度 分別為 127.01±46.42 ng m<sup>-3</sup>、189.80±10.42 ng m<sup>-3</sup>, 晚上的濃度高於白天。其次是 tartaric acid  $(26.70\pm6.23 \text{ ng m}^{-3}; 26.89\pm20.79 \text{ ng m}^{-3})$  · maleic acid ·  $(30.53\pm7.61 \text{ ng m}^{-3}; 23.09)$  $\pm 13.33$  ng m<sup>-3</sup>)  $\cdot$  malonic acid (17.51 $\pm 5.98$  ng m<sup>-3</sup>; 18.85  $\pm 12.63$  ng m<sup>-3</sup>)  $\cdot$  fumaric acid  $(11.03\pm5.11 \text{ ng m}^{-3}; 16.98 \pm 5.21 \text{ ng m}^{-3})$  malic acid  $(8.63\pm2.14 \text{ ng m}^{-3}; 13.48 \pm 5.29 \text{ ng})$ m<sup>-3</sup>)、succiinic acid (3.58±4.48 ng m<sup>-3</sup>; 5.08 ±6.75ng m<sup>-3</sup>)、glutaric acid 存在於白天 (2.58±4.06 ng m<sup>-3</sup>), 顯示森林排放的 C4~C5 的二元酸大都聚集在 PM<sub>2.5</sub> 大氣氣膠微粒中, 所產生的二元酸日夜平均濃度差異不多,除了 maleic acid 以外,皆為夜間濃度高於白天。



Fig. 4. PM<sub>2.5</sub> 大氣氣膠微粒中無機鹽類及有機酸之日夜組成平均濃度 5-4 針葉林中 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒之無機鹽類與有機酸各成份比例的比較

針葉林中 PM2.5 氣膠微粒之無機鹽類與有機酸各成份比例如 Fig. 5. 所示,無機鹽類

合佔 41.81%,其中 Cl、NO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub>-<sup>3</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>陰離子成份共佔總氣膠質量的 25.20%,物 種組成中仍以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(20.20%) 佔比例最高,其次為 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(4.33%),明顯的針葉林因位 處溪谷處,無明顯交通污染來源之虞,森林中更測得微量 PO<sub>4</sub>-<sup>3</sup> 佔 0.02%。陽離子成份 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>共佔百分比 16.61%,以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10.98%) 所佔比例最多, 其他所佔比例甚低,共佔百分比 5.63%。顯示森林 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的前趨物 NH<sub>3</sub>來源豐富,在光 化反應下有較高之 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度表現。此針葉林因位於海拔 610 m 之山區,因此海鹽成份 Na<sup>+</sup>及 Cl 貢獻較少,比例分別為 3.71%、0.65%。

由於植物中含有豐富的有機酸成份,來自生物排放的總有機酸佔 PM2.5 氣膠微粒質 量濃度的 1.47%比例,高於一般空氣品質及高污染時期。其中單元酸 formic acid、acetic acid 是對流層水相、氣相與氣膠微粒中無所不在的成分,且與羰基化合物為霧水、雲水、 雨水中總有機碳的主要成分。在森林中測得 formic acid 與 acetic acid 分別佔有機酸成份 的 0.53% 28.7% , Hartmann(1991) 發現木材燃燒的排放將使 acetic acid 排放量大於 formic acid 排放量,顯示埔里山區有生物燃燒的人為排放。由於二元酸揮發性較低,常存在於 環境大氣微粒中,因此,二元酸仍是生物源中 PM25 氣膠微粒之有機酸最主要成分, oxalic acid 是最主要的物種,佔有機酸百分比 43.17%,其次為 tartaric acid、maleic acid (7.21、 7.14%), malonic acid、fumaric acid、malic acid (4.88、3.84、3.02%), 以及微量的 succinic acid、glutaric acid (1.18、0.32%)。由 malic acid 與 maleic acid 之濃度相關性為 0.73, malic acid 與 malonic acid 之濃度相關性為 0.76, maleic acid 與 tartaric acid 濃度相關性為 0.73, malonic acid 又與 tartaric acid 濃度相關性高達 0.72,得知生物源所排放的 malic acid、 maleic acid、malonic acid、tartaric acid之間有密切關聯性,其總含量佔森林 PM25 氣膠 微粒中有機酸的 22.3% 明顯高於一般空氣品質含量。依 Kawamura and Ikushima (1993) 研究發現 malonic acid 及 succinic acid 之濃度比值(C3/C4)大於 3.0, 則表示其來源為光化 反應後的二次產物,若濃度比值為 0.3~0.5 則為交通排放來源,於森林中 malonic acid 及 succinic acid 之濃度比值為 4.13, 顯示森林中並未受到人為交通排放影響。



Fig. 5. PM2.5 氣膠微粒之無機鹽類與有機酸組成份比例

## 第六章 生物微粒氣膠組成的粒徑分布

#### 6-1 森林秋冬雨季大氣氣膠微粒質量濃度之比較

本研究採集闊葉林秋冬雨季大氣氣膠微粒質量濃度及累積分布如 Fig. 6. 所示,大 氣氣膠微粒質量濃度主要集中在 droplet mode (0.32~1.8 µm),質量濃度分別為 16.2、 20.7µg/m<sup>3</sup>,其次是 coarse mode (2.5~18µm)、nuclei mode (5~57nm)、condensation mode (0.1~0.19µm)所佔的比例最小。總質量濃度冬季高於秋季(38.7±5.4、30.2±10.7 µg/m<sup>3</sup>), 秋冬雨季 nuclei mode 與 condensation mode 累積質量濃度分別為 28.2%、18.7%,質量 濃度秋季高於冬季。至 droplet mode 時累積濃度分別為 81.6%、72.1%,相反的 droplet mode 與 coarse mode 質量濃度冬季高於秋季,平均累積濃度秋季高冬季 10%。顯示冬季相對 溼度為 80%,較秋季相對溼度為 66%高,反應在氣膠微粒吸濕長大成 droplet mode 範圍, 秋季森林所排放的原生性氣膠較多,低揮發性原生微粒隨著濕度的增高與溫度下降,均 一成核作用後凝結成長,膠凝作用後的微粒,伴隨揮發性有機化合物氧化的中間物種經 過光化反應,貢獻在冬季的質量濃度增高。



Fig. 6. 秋冬雨季大氣氣膠微粒質量濃度及累積分布

# 6-2 秋冬季節中森林大氣氣膠組成份之粒徑分布變異研究6-2-1 森林的秋冬季節中大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較

森林的秋冬季節中大氣氣膠無機鹽類  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{-3}$ 之粒徑分布比較如 Fig. 7. 所示,粒徑分布皆呈現雙峰形式,秋季  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 的粒徑分佈相似,以 0.54 $\mu$ m 為最高峰其次是 0.19 $\mu$ m,由於冬季溼度高,冬季的風速(1.44m/sec)高於秋季(0.93m/sec), 因此,在 0.1 $\mu$ m 粒徑急劇增加,且一致性偏移集中 1 $\mu$ m,冬季的濃度明顯高於秋季。森 林中 NO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>之粒徑分布不會隨季節變化改變,NO<sub>3</sub>的粒徑分佈以 6.2µm 為最高峰, 其次是 0.54µm。PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>的粒徑分佈分別以 6.2µm、0.01µm 為最高峰。秋冬雨季的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>粒徑<100nm 的濃度相當低,顯示來自生物源大氣氣膠微粒的無機鹽類 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量並不高,PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>則部份來自生物排放與人為產生的微粒。森林中 之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>並非初始生成,而是經由 NO<sub>2</sub><sup>2-</sup>及 SOx 產生光化之產物,生物源的 NH<sub>3</sub> 經過光化反應的進行產生大量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,結合形成(NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的光化產物,豐富 的氣膠微粒組成,均有強烈的吸濕特性,提高雲凝結核之能力,促進森林雲霧之生成。



Fig. 7. 森林的秋冬季節中大氣氣膠 SO4<sup>2-</sup>、NH4<sup>+</sup>、NO3<sup>-</sup>、PO4<sup>-3</sup>之粒徑分布

森林的秋冬季節中大氣氣膠無機鹽類 Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>之粒徑分布比較如 Fig. 8. 所示,森林的秋冬季節中海鹽(Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>)粒徑分佈明顯呈雙峰分布,以 0.18µm 為 最高峰,其次是 6.2µm,冬季 Na<sup>+</sup>含量多,與地殼物種(Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)粒徑分佈相當一致, 顯示部份的 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>大多源自土壤、塵埃外,部份的 Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>有初 始微粒之形成,源自生物性排放。主要粗微粒的 Cl<sup>-</sup>及 Na<sup>+</sup>源自海洋飛沫蒸散後,長程傳 輸,隨著森林溼度的漸增,粒徑慢慢增大聚集形成雲霧的趨勢。此外,K<sup>+</sup>粒徑分佈呈單 峰分佈,主要集中在 0.54µm,與 Cl<sup>-</sup>粒徑分佈相呼應,其濃度低,可能有少數燃燒稻草 的人為排放。



Fig. 8. Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>之粒徑分布

#### 6-2-2 森林的秋冬季節中大氣氣膠羧酸之粒徑分布比較

森林的秋冬季節中大氣氣膠單元羧酸之粒徑分布比較如 Fig. 9. 所示,單元羧酸組成成分以 formic acid、acetic acid 為主要物種, formic acid 及 acetic acid 之粒徑分佈範圍相當廣泛,森林秋季的 formic acid 之粒徑分佈呈現多峰分布,主要集中在 10、57 nm、0.19、6.2µm,冬季則偏移至 18 nm、0.1、0.54µm。森林秋季的 acetic acid 之粒徑分佈以 10 µm 最多高波峰,其次為 10 nm、0.1µm,冬季則集中在 10 nm。這兩種物種的粒徑分

布趨勢相關性高,秋冬雨季兩者的粒徑濃度分布相關 r 分別為 0.996、0.76,顯示森林中 formic acid、acetic acid 奈米級的氣膠微粒皆來自樹林的自然排放,形成初始微粒後,隨 著森林溼度的漸增,粒徑慢慢增大聚集形成雲霧的趨勢,粗微粒可能來自森林排放的衍 生物。



森林的秋冬季節中大氣氣膠二元羧酸 malic acid、succinic acid、malonic acid、oxalic acid 之粒徑分布比較如 Fig. 10. 所示, succinic acid 及 malic acid 之粒徑分布呈現雙峰分 布形式,主要濃度的波峰在 57nm 至 0.19 μm 之間,秋季時 succinic acid 及 malic acid 分 別出現在 0.19μm、57nm 最高波峰,冬季 succinic acid 及 malic acid 之粒徑分布則分別 偏移至 57nm、0.19µm, 粗微粒也有增加的趨勢。然而, 秋冬雨季的 malonic acid 之粒徑 分布一致呈現雙峰分布,主要集中在 0.19µm。oxalic acid 之粒徑分布,呈現單峰分布, 秋季主要濃度的波峰分別出現在 0.54µm,冬季 oxalic acid 之粒徑分布則增大至 1µm。秋 冬雨季氣膠 succinic acid、malic acid 粒徑濃度分布趨勢相關性高,粒徑濃度分布相關 r 分別為 0.85、0.82,此外 succinic acid 與 malonic acid 的粒徑濃度分布相關係數 r 高達 0.76、0.88, 顯示 succinic acid、malic acid、malonic acid 具有高度物種轉化的關連性。 malic and succinic acid 在 nuclei and condensation mode 之間的密切關係, 秋季最高 O3 量 125 ppb 高於冬季 106 ppb,光化强度較強,來自生物排放 malic and succinic acid,在經 聚集光化轉化為 malonic acid 之潛勢,顯著的增加 0.54µm 濃度, malonic acid 在大氣中 易揮發 (Peng et al., 2001; Choi and Chan, 2002; Bilde et al., 2004), 其在經過幾次的蒸發 循環,將微米微粒聚集成為細微粒 (Yao et al., 2002), 經化學轉換後形成二次光化最終 產物 oxalic acid。



Fig. 10. 二元羧酸 malic acid、succinic acid、malonic acid、oxalic acid

森林的秋冬季節中大氣氣膠二元羧酸 maleic acid、tartaric acid、fumaric acid、glutaric acid 之粒徑分布比較如 Fig. 11. 所示,秋冬雨季的 maleic acid、tartaric acid 粒徑分佈呈 單峰分佈,粒徑分佈的最高波峰分別在 0.54、0.19µm。Fumaric acid、glutaric acid 粒徑 分佈則呈雙峰分佈,秋季主要集中在 0.54、0.19µm,冬季最高波峰則增高偏大的趨勢。森林中主要的 maleic acid、tartaric acid、fumaric acid、glutaric acid 皆來自生物性排放揮 發性有機物,經由光化反應後凝結後的中間產物,coarse mode 部分則可能來自於森林中 生質燃燒,由於共伴效應,提高雲凝結核之能力,促進森林雲霧之生成。



Fig. 11. 二元羧酸 maleic acid、tartaric acid、fumaric acid 之粒徑分布

#### 6-3 森林與一般空氣品質之質量中位數粒徑分布探討

由森林秋冬雨季大氣氣膠無機鹽類及羧酸粒徑分佈趨勢,得知不同季節之分布形態,進一步利用質量中位數粒徑(Mass median aerodynamic diameter, MMAD)探討比較森 林與一般空氣品質氣膠累積分布50%之粒徑尺寸。Table 2. 為森林與一般空氣品質(Hsieh et al., 2009)之MMADs及GSDs比較其差異。秋季與一般空氣品質之 $SO_4^2$ 、oxalic acid粒 徑相當,秋季的NH4<sup>+</sup>偏小,顯示森林中 $SO_4^2$ 、NH4<sup>+</sup>、oxalic acid來源與一般空氣品質相 似皆屬於二次衍生物氣膠微粒,由於冬季的森林中溫度較低,相對濕度高,凝結形成的 顆粒較大。海鹽(Na<sup>+</sup>、CI)則來自海洋飛沫蒸散後長程傳輸至山區,受到埔里盆地地形 的影響,形成雲霧,冬季有增大的偏移,微粒直徑與鄰近海洋的一般空氣品質地區比較, 明顯偏小。地殼物種(Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)的直徑皆比一般空氣品質小,顯示森林地區較少受到 道路塵揚之直接影響。秋冬雨季之K<sup>+</sup>、PO4<sup>-3</sup>、NO3<sup>-</sup>質量中位數粒徑相當,其中K<sup>+</sup>、NO3<sup>-</sup> 中位數粒徑比一般空氣品質地區顆粒小,森林地區無機鹽類的GSD值明顯高於一般空氣 品質地區,顯示這些物種來自各種不同的來源。

森林氣膠羧酸之比較發現,秋冬兩季的 acetic acid 質量中位數粒徑分別為 0.12nm、 0.15nm,明顯來自生物源的排放。兩季的 formic acid、glutaric acid 質量中位數粒徑相當, 可能是受到山中生質燃燒的影響,分別為 0.36µm 及 1.0µm。秋冬兩季的 succinic acid、 malic acid、malonic acid、fumaric acid、maleic acid 質量中位數粒徑一致,除了 maleic acid 以外,皆比一般空氣品質小。冬季的 tartaric acid 中位數粒徑偏大外,冬季與一般空氣品 質地區一致,顯示 maleic acid、tartaric acid 皆來自光化反應的產物的累積。

	蓮華池秋季 <sup>b</sup>		蓮華池冬季 <sup>b</sup>		秋季一般空	·氣品質 <sup>a</sup>
	MMADs <sup>c</sup>	GSDs	MMADs <sup>c</sup> GSDs		MMADs <sup>c</sup>	GSDs
$SO_4^{2-}$	0.66	2.79	0.91	2.37	0.64	2.36
$\mathrm{NH_4}^+$	0.42	3.09	0.71	3.47	0.60	1.85
Na <sup>+</sup>	1.31	4.10	4.12	2.19	5.09	2.91
Cl	2.47	10.81	2.14	6.41	6.35	2.81
${\rm Mg}^{2+}$	1.89	4.14	1.67	2.45	5.43	2.77
Ca <sup>2+</sup>	2.93	18.82	4.29	3.85	6.03	2.71
$K^+$	0.61	2.81	0.59	3.33	0.80	3.75
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.77	3.38	1.61	2.05	3.39	2.64
$PO_4^{-3}$	0.37	25.29	0.42	3.12	-	-
acetic	0.12	9.00	0.15	6.73	-	-
formic	0.39	26.21	0.34	16.8	-	-
glutaric	0.99	4.13	1.03	9.52	-	-
succinic	0.26	5.13	0.10	1.45	1.61	6.00
malic	0.28	4.11	0.23	3.82	0.64	4.01
malonic	0.34	3.67	0.38	3.77	0.94	6.06
tartaric	0.51	2.20	0.34	2.19	0.39	3.11
maleic	0.60	2.46	0.61	2.92	0.33	18.4
fumaric	0.48	2.09	0.54	3.62	-	-
oxalic	0.72	3.11	0.89	3.00	0.77	2.61
citric	0.89	5.99	0.02	2.42	-	-

Table 2. 森林與一般空氣品質之MMADs及GSDs比較

a: Hsieh et al. (2009)之結果

b: 本研究

c: 質量中位數粒徑(µm)

#### 6-4 森林的大氣氣膠微粒組成

此研究中大氣氣膠微粒組成中 cation、anion 及 carboxylic acid 之平均質量濃度與貢 獻百分比分布,以奈米至微米大小範圍(5 nm~18 µm)呈現 nuclei、condensation、droplet 及 coarsen 四種模式如 Table 3. 所示。森林的秋冬季節中大氣氣膠微粒組成佔 droplet mode 的平均質量濃度與百分比最高,占一半以上,其次是 coarse、 nuclei、condensation mode。在 nuclei mode 中雨季的 cation 所佔濃度百分比相當約 5%,冬季的負離子(anion 與 carboxylic acid 的總和) 佔濃度百分比 7.7%高於秋季 5.7%。隨著溫度下降及溼度的增 加,氣態的奈米微粒雲凝結核成 condensation mode,冬季 cation 所佔濃度百分比明顯高 於秋季,冬季的負離子佔濃度百分比 19.1%低於秋季 22.6%。由於冬季 condensation mode 中的 carboxylic acid 濃度百分比 19.1%低於秋季 22.6%。由於冬季 condensation mode 中的 carboxylic acid 濃度百分比增至一倍,明顯的增加吸濕的能力,來自生物性排放經 光化衍生形成的二次氣膠微粒聚集在 droplet mode,冬季的 cation、anion 濃度百分比高 於秋季,然而,在 coarse mode 則相反。冬季的負離子佔 nuclei mode 與 condensation mode 比例有明顯上升,其中主要是因 SO4<sup>2-</sup>與 carboxylic acid 等吸濕能力的物種貢獻增加在所 有微粒中,主要都是集中在 droplet mode,有利於雲霧生成的粒徑範圍。

mode		Mass	Total	Cation	Anion	Carboxylic	Others
		$(\mu g m^{-3})$	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Nuclei	Autumn	4.5	15.0	5.8	3.9	1.8	88.5
	Winter	4.1	10.7	5.9	5.6	2.1	86.4
Condensation	Autumn	4.0	13.2	9.8	21.4	1.2	67.5
	Winter	3.1	8.0	16.9	16.8	2.3	64.0
Droplet	Autumn	16.2	53.8	4.6	24.5	1.1	69.9
	Winter	20.7	53.5	8.6	26.3	1.0	64.1
Coarse	Autumn	5.4	18.0	8.2	13,3	1.0	77.5
	Winter	10.8	27.9	6.4	10.7	0.4	82.5

Table 3 陽離子、陰離子及羧酸類之平均質量濃度與貢獻百分比分布

森林的秋冬季節中大氣氣膠無機鹽類  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $K^+$ 、 $PO_4^{-3}$ 在不同粒徑範 圍的成份平均濃度及貢獻比例如 Fig. 12. 所示,冬季各成份平均濃度明顯高於秋季,  $SO_4^{2-}$ 是森林中大氣氣膠無機鹽類中最主要的物種,其次是  $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 及微量的  $PO_4^{-3}$ 存 在。 $SO_4^{2-}$ 在陰離子中最佔優勢,分別於秋冬雨季中各佔 61.6%、66.6%,高於 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非污染與污染事件(48.9%、56.5%),平均濃度分別為 3.5、4.9µg/m<sup>3</sup>,是 台南郊區空氣品質的 1/4。主要集中在 droplet mode 分別各佔 74.8%、81.6%,與 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非污染與污染事件(70.3%、84.3%)相當。 $NO_3^-$ 在陰離子中分別於秋 冬雨季中各佔 36.4%、31.6%,與 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非污染與污染事件(31.1%、 39.9%)相當,平均濃度分別為 2.1、2.3µg/m<sup>3</sup>,是台南郊區空氣品質的 1/6。主要集中在 droplet mode,其次為 coarse mode,所佔貢獻百分比分布與台南郊區污染事件空氣品質 相當(69.6%、28.6%)。 $NH_4^+$ 是陽離子中最主要組成,分別於秋冬雨季中各佔 54.9%、 61.3%,與 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非污染與污染事件(57.1%、59.0%)相當,平均濃 度是台南郊區空氣品質的 1/3~1/6。NH4<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、PO4<sup>-3</sup>主要集中在 droplet mode,其次為 condensation mode。大量的 NH4<sup>+</sup>與 SO4<sup>2</sup>、NO3<sup>-</sup>相對應在 droplet mode,分布在 5-100 nm 的 nuclei mode 是屬於原生性(primary)之氣膠,各成份平均濃度均低於 0.2  $\mu$ g/m<sup>3</sup>,顯示 來自生物原生性的大氣氣膠微粒的無機鹽類含量不高,森林中之 NO3<sup>-</sup>、SO4<sup>2-</sup>光化產物 非初始生成,而是經由 NO2<sup>2-</sup>及 SOx 產生光化之產物,生物源的 NH3 經過光化反應的進 行產生大量 NH4<sup>+</sup>,結合形成(NH4)2SO4 及 NH4NO3 的光化產物(Tsai and Chen, 2006a; Hsieh et al., 2008)。如此豐富的氣膠微粒組成,改變氣膠化學特性,增強吸濕特性,提 高雲凝結核之能力,促進森林雲霧之生成。K<sup>+</sup>源自地殼的成份,森林秋冬季節貢獻百分 比分布分別各佔 55.6%、54.6%,且 K<sup>+</sup>亦被視為生物性燃燒的指標性物種之一(Yamasoe et al., 2000; Ikegami et al., 2001), K<sup>+</sup>與 CI<sup>-</sup>在 nuclei mode 的比值為 1.35,相關係數為 0.86, 可見埔里山區有明顯得人為燃燒的污染。



Fig. 12.  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $K^+$ 、 $PO_4^{-3}$ 在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比例

森林的秋冬季節中大氣氣膠無機鹽類 Na<sup>+</sup>、Cl、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>在不同粒徑範圍的成份 平均濃度及貢獻比例如 Fig. 13. 所示。Na<sup>+</sup>在陽離子中分別於秋冬雨季中各佔 22.8%、 11.8%,平均濃度均為 0.4  $\mu$ g/m<sup>3</sup>,低於台南郊區空氣品質 1/5。Cl平均濃度分別為 0.1、 0.2 $\mu$ g/m<sup>3</sup>,與 Na<sup>+</sup>一致主要集中在 coarse mode,其次為 droplet mode。受到海洋飛沫的 長程傳輸影響,海洋飛沫蒸散後,長程傳輸,隨著森林溼度的漸增,粒徑慢慢增大聚集 形成雲霧,部分 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>結合外,森林中硝酸鹽的粗微粒與鈉粗微粒形成 NaNO<sub>3</sub> 微粒 之海鹽組成。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>源自地殼的成份,主要集中在 coarse mode,其次為 droplet mode, 少量存在 nuclei mode,平均濃度分別 0.1~0.3 $\mu$ g/m<sup>3</sup>,與 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非 污染與污染事件(69.9%~72.3%)相當一致,大多源自土壤、塵埃。



Fig. 13. Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比例

森林的秋冬季節中大氣氣膠羧酸類 formic acid、acetic acid、pyruvic acid、citric acid 在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比例如 Fig. 14. 所示, acetic acid 不但在單元酸 中佔優勢,亦是森林中大氣氣膠羧酸類中最主要的物種,分別於秋冬雨季中各佔 23.1%、 15.6%,平均濃度分別為 84.2、57.2 ng/m<sup>3</sup>,主要集中在 nuclei mode 分別各佔 42.9%、 46.9%,其次分散在 coarse mode(31.8%、33.0%)。formic acid 在單元酸中佔次要物種, 羧酸類中分別於秋冬雨季中各佔 7.1%、3.5%,平均濃度分別為 28.0、12.8 ng/m<sup>3</sup>,均匀 分散在四個模型,以 nuclei mode 所佔百分比較高,其次為 droplet mode、coarse mode。 pyruvic acid 與 citric acid 主要集中在 nuclei mode 高達 77.2%、17.9%, 秋季的 citric acid 卻是均勻分散在四個模型。Pyruvic acid 在陽光下會迅速光解(Grosjean, 1983),因常出現 在對流層的氣相中,在海洋、大陸背景和城市,甚至高緯度地區(加拿大針葉林帶)大 氣與氣膠相中(Talbot et al., 1990; Klemm et al., 1994; Kawamura and Sakaguchi, 1999; Röhrl and Lammel, 2002)普遍被偵測到,他們被視為揮發性有機化合物氧化的中間產 物。然而,屬於生物性排放的原生微粒之生成,主要分布在 5-100 nm 的 nuclei mode 型 態,顯示森林中樹木所排放之單帖類、異戊二烯及甲基丁烯醇類、非甲烷碳氫化合物等 生物氣膠經由光化反應間接形成,亦是羧酸的來源(Simoneit.,1982)。尤其是生物源排放 大量的 citric acid,將藉助森林土壤中含有微生物如細菌和植物代謝產物(Keene and Galloway, 1988; Weathers et al., 1988; Sanhueza and Anreae, 1991; Enders et al., 1992), 進 行 succinate dehydrogenase, 促使 succinic acid、malic acid、malonic acid 各成份平均濃度 百貢獻分比分布提高趨勢。低揮發性原生微粒的羧酸,經過均一成核作用後凝結成長為 0.17-0.32µm 的 condensation mode 型式, formic acid、acetic acid、pyruvic acid、citric acid 各成份平均濃度下降,經過膠凝作用後的微粒,聚集成 0.56-2.5µm 的 droplet mode 型式, formic acid 明顯增加。來自生物排放的氣膠微粒 聚集長大至 3.1-6.2µm 的 coarse mode 時, acetic acid 排放量大於 formic acid 排放量, 顯示埔里山區有生質燃燒的人為排放 (Hartmann., 1991)。由於 formic acid、acetic acid 分子量低、極性高, 羧酸為水溶性, 它 們與羰基化合物為霧水、雲水和雨水中總有機碳的主要成分。他們可能涉及潛在重要的 大氣轉換(Chameides and Davis, 1983; Jacob, 1986; Jacob and Wofsy, 1988a, b; Lelieveld and Crutzen, 1991; Exner et al., 1994; Chin and Wine, 1994) •



Fig. 14. Formic acid、acetic acid、pyruvic acid、citric acid 在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比例

森林的秋冬季節中大氣氣膠羧酸類 succinic acid、malic acid、malonic acid、oxalic acid 在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比例如Fig. 15. 所示,秋冬雨季中二元酸在nuclei mode 中以 succinic acid (33.1%、52.0%)佔優勢,其次分散在 condensation、 coarse mode, 高於 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非污染與污染事件(14.5%、17.8%), 平均濃度為 4.7 ng/m<sup>3</sup> 遠低於是台南郊區空氣品質。malic acid 集中在 nuclei mode 分別各佔 38.0%, 貢 獻百分比分布趨勢與 succinic acid 相似,平均濃度分別為 5.3、6.4 ng/m<sup>3</sup> 是台南郊區空氣 品質的一半量,貢獻百分比分布相當。這兩種物種的粒徑分布有很高的相關性(r=0.85、 0.82)。秋冬雨季中 malonic acid 偏移集中在 condensation(30.5%、33.2%)、droplet mode(45.2%、24.1%), Hsieh et al., 2009 台南郊區的貢獻百分比分布集中在 droplet mode (44.7%~46.7%)趨勢不一致, succinic acid 與 malonic acid 的粒徑分布有很高的相關性 (r=0.76、0.88)。oxalic acid 為羧酸最主要物種,與 SO42-一致,佔優勢者皆集中在 droplet mode (69.4%、76.8%), 這兩種物種的粒徑分布在 0.32-1.8µm 範圍具有很高的相關性(秋 冬雨季分別為 r=0.93、0.97),顯示屬於生物性排放的低揮發性原生微粒 succinic acid、 malic acid,經過均一成核作用後凝結成長,膠凝作用後的微粒,期間同時進行光化反應 轉換成 malonic acid,最終產物形成 oxalic acid,與 SO42-提高雲凝結核之潛勢,促進森 林雲霧之生成。



Fig. 15. Succinic acid、malic acid、malonic acid、oxalic acid 在不同粒徑範圍的成份平均 濃度及貢獻比例

森林的秋冬季節中大氣氣膠羧酸類 maleic acid、tartaric acid、glutaric acid、fumaric acid在不同粒徑範圍的成份平均濃度及貢獻比例如Fig. 16. 所示,秋冬雨季的 maleic acid 主要集中在 droplet mode 分別各佔 72.1%、59.8%, 然而,與 Hsieh et al., 2009 台南郊區 的非污染與污染事件貢獻百分比分布結果相比較,屬於人為排放貢獻百分比分布主要集 中在 nuclei mode 平均濃度分別為 13.2、4.9µg/m<sup>3</sup>,明顯低於台南郊區的污染事件。秋 冬雨季的 tartaric acid 主要集中在 droplet mode 其次是 condensation mode, 占全部 tartaric acid 的 82.2%、91.0%,與 Hsieh et al., 2009 台南郊區的非污染與污染事件貢獻百分比分 布結果相當,平均濃度分別為 17.2、18.1µg/m<sup>3</sup>,是台南郊區人為排放的 4 倍。Fumaric acid 貢獻百分比分布與 maleic acid 呈一致性,顯示森林中 maleic acid、fumaric acid 與 tartaric acid 的來源,主要是由生物排放二元酸中光氧化產生的中間產物(Röhrl and Lammel, 2002; Yang et al., 2008)。由過去的研究結果顯示,森林中樹木所排放異戊二烯形成 pyruvic acid(Jacob and Wofsy, 1988), pyruvic acid 進一步氧化導致 oxalic acid 產生。Glutaric acid 主要集中在 condensation(25.9%、38.3%)、coarse mode(24.2%、61.7%)平均濃度相當低, 顯示 glutaric acid 的來源可能不完全來自生物性排放,由過去的文獻顯示屬於氣膠微粒 hydroxyl-carboxylic acid (hydroxy -DCAs) 中 glutaric acid 與 malic acid 是屬於生物排放二 元酸中光氧化產生的中間產物,在 condensation mode 中有明顯增加趨勢(Röhrl and Lammel, 2002; Yang et al., 2008) •



Fig. 16. Maleic acid、tartaric acid、glutaric acid、fumaric acid 在不同粒徑範圍的成份平均 濃度及貢獻比例

#### 6-5 秋冬雨季物種指標比率

Fig. 17. 為不同粒徑分布範圍,指出在秋冬雨季的 acetic acid/formic acid 濃度比率大 於 2 以上,秋季各粒徑分布範圍的 acetic acid/formic acid 濃度比率範圍在 2.8~3.2,與 Hartmann (1990)提出生質燃燒所排放的乙酸/甲酸比範圍從 3 到 4 結果接近,更多的研究 顯示植物直接排放為這些酸的主要來源,並且甲酸和乙酸的濃度產生季節性週期變化 (Keene and Galloway, 1988; Chebbi and Carlier, 1996)綜合結果建議主要植物排放產生的乙酸 /甲酸比在 2.1 到 2.5 之間,顯示秋季森林中有生質燃燒排放。冬季 acetic acid/formic acid 濃度比率除了 condensation mode(acetic acid/formic acid 為 2.2)外,冬季其他粒徑分布範 圍 acetic acid/formic acid 濃度比率皆大於秋季,濃度比率範圍在 3.2~8.3,符合 Talbot et al. (1988)的研究結果生質燃燒所排放的乙酸/甲酸比範圍從 2 到 10,顯示冬季森林中火爐燃 燒木材、農業焚燒和其他可能生質燃燒高於秋季,促使 nuclei mode、coarse mode 的粒 徑分布範圍內冬季比秋季更有利於 acetic acid、formic acid 排放。

Malonic acid/succinic acid 濃度比率與 oxalic acid/sulfate 濃度比率,指出在秋冬雨季 的 condensation mode、droplet mode 的粒徑分布範圍內,malonic acid/succinic acid 濃度 比率大於 3 以上,冬季的比率高於秋季,顯示冬季大氣光化形成潛勢較高。(Kawamura and Kaplan, 1987; Kawamura and Ikushima, 1993; Kawamura and Sakaguchi, 1999; Wang et al., 2002; Yao et al., 2004) 在 nuclei mode 的粒徑分布範圍內,秋季 malonic acid/succinic acid 濃度比率高於冬季,可能是植物在冬季進行冬眠,生長遲緩所致,coarse mode 的粒徑分 布範圍內,冬季比率高於秋季,指出冬季 malonic acid 的衍生物教較高。succinic acid、 malic acid 主要出現在 condensation mode,雨物種粒徑濃度分布趨勢相關性高,秋冬雨 季雨者的粒徑濃度分布相關 r 分別為 0.85、0.82,顯示森林中的 succinic acid、malic acid 屬於生物性排放的原生微粒之生成,低揮發性原生微粒的羧酸,經過均一成核作用後凝 結成長,膠凝作用後的微粒,期間同時進行光化反應,最終轉換成 malonic acid。草酸 與硫酸鹽分別是羧酸類、硫化物光化反應的最終產物。秋冬雨季 oxalic acid/sulfate 濃度 比率皆低於 0.3,除了 condensation mode 的粒徑分布範圍外,秋季 oxalic acid/sulfate 濃度



Fig. 17. 不同粒徑分布範圍之物種比率

# 第七章 森林與台南郊區的大氣氣膠變異探討

#### 7-1 森林與台南郊區質量濃度比較

森林與台南郊區之  $PM_{2.5}$ 及  $PM_{2.5-10}$ 大氣氣膠微粒平均質量濃度比較如 Fig. 18. 所示,森林日夜  $PM_{2.5}$ 氣膠微粒平均質量濃度分別為  $16.5 \pm 5.7 \mu g/m^3 \times 18.3 \pm 4.9 \mu g/m^3$ ,為  $PM_{2.5-10}$ 氣膠微粒質量濃度的 2 倍,明顯低於台南郊區( $30.9 \pm 6.3 \mu g/m^3 \times 37.0 \pm 8.6 \mu g/m^3$ ),與台南郊區一致, $PM_{2.5}$ 氣膠微粒夜間高於日間。台南郊區  $PM_{2.5-10}$ 大氣氣膠微粒平均質量濃度則是日間高於夜間,為森林  $PM_{2.5}$ 氣膠微粒的 4-9 倍。



Fig. 18. 森林與台南郊區之 PM2.5 及 PM2.5-10 大氣氣膠微粒平均質量濃度

#### 7-2 森林與台南郊區之氣狀污染物日夜濃度比較

Fig. 19. 為森林與台南郊區之大氣氣狀污染物濃度變化,森林中 HCl 日夜平均濃度 相當,分別為 0.5±0.2;0.6±0.7 μg m<sup>-3</sup>,台南郊區白天 HCl 平均濃度高於夜間,為森林 的 3 倍。HNO<sub>2</sub>在白天的光化環境中產生氫氧自由基(OH・),轉換成 HNO<sub>3</sub>,夜晚缺乏 陽光,HNO<sub>2</sub> 因無法進行光化反應,故以氣相狀態存在於大氣中,導致夜晚累積較白天 為高,相對的 HNO<sub>3</sub>平均濃度日間高於夜間。森林中日、夜的 HNO<sub>2</sub>平均濃度相當低是 台南郊區的 1/5,HNO<sub>3</sub>平均濃度則為 1/3。相較於森林中硝酸鹽佔粒狀污染物總質量的 3.5%,明顯低於台南郊區 (13%)所產生的貢獻量,顯示森林中 HNO<sub>2</sub> 產生氫氧自由基 (OH・)轉變成 HNO<sub>3</sub> 的過程極為活躍,台南郊區的 HNO<sub>3</sub>經光化反應轉化為硝酸鹽的過 程較為頻繁。森林中 SO<sub>2</sub> 白天平均濃度是夜晚的 3 倍,均遠低於台南郊區大氣含量,台 南郊區的硫酸鹽佔粒狀污染物總質量的 18.2%,為森林所產生的貢獻量的 2.6 倍,晚上 SO2平均濃度相較下明顯偏低。森林與台南郊區之大氣氣狀污染物中,以 NH3 的平均濃 度最高,呈一致性的白天高於晚上,台南郊區 NH3 的平均濃度為森林的生物排放 7 倍。 oxalic acid 在森林中的排放,其日夜平均濃度(133.5±123.3;67.2±56.4 ng m<sup>-3</sup>),日間為 台南郊區的 1/2,晚上更低,是台南郊區的 1/6,oxalic acid 推測為羧酸先趨物經光化反 應後得到的產物,因此日間氣態 oxalic acid 平均濃度高於夜間。



Fig. 19. 森林與台南郊區之大氣氣狀污染物比較

#### 7-3 森林與台南郊區之無機鹽類及羧酸日夜變異

Fig. 20. 森林與台南郊區之無機鹽類日夜平均濃度比值特徵,若日夜平均濃度相較 其比值>1,則表示該物種濃度在白天最為顯著,若比值<1,則反之;比值接近1則該 成分在日夜兩時期濃度相近,特徵表現越相似。由Fig. 20 得知森林與台南郊區的 NH4<sup>+</sup>、 K<sup>+</sup>、SO4<sup>2-</sup>、NO3<sup>-</sup>,日間與夜間濃度的比值皆低於 1,顯示 NH4<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、SO4<sup>2-</sup>、NO3<sup>-</sup>物種 在夜間之增量較為明顯,但兩個地區的差異性不高。Ca2<sup>+</sup>、羧酸、磷酸物種日間與夜間 濃度的比值皆大於 1,顯示日間增量較為明顯,尤其是羧酸、磷酸在森林中的增量差異 最大。森林中 Na<sup>+</sup>在夜間之增量較為明顯,台南郊區反之,森林中的 Mg2<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>在日間 的增量差異最大,台南郊區反之。



Fig. 20. 森林與台南郊區之無機鹽類日夜平均濃度比值特徵

森林與台南郊區之羧酸類日夜平均濃度比值特徵由 Fig. 21. 所示,森林與台南郊區的羧酸類,除了 fumaric acid 日間與夜間濃度的比值皆低於 1 外,森林中的 pyruvic acid 與台南郊區之 oxalic acid、citric acid,都是在夜間增量較為明顯,其它羧酸類皆在日間 增量最為明顯。其中 pyruvic acid 被視為揮發性有機化合物氧化的中間體,由於森林夜 間聚集較多量,展現在日間的光化產物偏低。森林中的 acetic acid、glutaric acid,指出 較多原生性排放來源,其主要來源與生物排放有關,其次為 phthalic acid、oxalic acid、 citric acid。台南郊區之 formic acid、succinic acid、malic acid、malonic acid、tartaric acid, 這些均來自人為排放的二次光化產物,其濃度明顯高於生物排放量。



#### Carboxylic acid species

Fig. 21. 森林與台南郊區之羧酸日夜平均濃度比值特徵

#### 7-4 森林與台南郊區 PM2.5 大氣氣膠微粒組成變異

森林與台南郊區 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸類全日平均濃度與成份百分比的 比較如 Fig. 22. 所示,森林 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒之全日質量濃度為  $17.4 \pm 5.1 \ \mu g/m^3$  是台南郊 區  $(34.0 \pm 8.0 \ \mu g/m^3)$ 的一半,無機鹽類在森林與台南郊區全日平均濃度分別為  $3.85\pm2.03 \times 16.47\pm5.13 \ \mu g/m^3$  佔總質量濃度的  $22.3 \ \% \times 48.3 \ \%$ ,羧酸類在森林與台南郊 區全日平均濃度分別為  $0.58\pm0.04 \times 0.53\pm0.17 \mu g/m^3$  佔總質量濃度的  $3.32\% \times 1.57\%$ 。陽 離子總質量濃度在森林與台南郊區分別合佔  $11.5\% \times 14.4\%$ ,陰離子在森林與台南郊區 分別合佔  $10.8\% \times 33.9\%$ 。森林無機鹽類以 NH4<sup>+</sup>的濃度為最高,其次是 SO4<sup>2-</sup>  $\times$  NO3<sup>-</sup>,合 佔 PM<sub>2.5</sub> 質量濃的 19.0%,台南郊區無機鹽類則以 SO4<sup>2-</sup>的濃度為最高,其次是 NO3<sup>-</sup>、 NH4<sup>+</sup>,合佔 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度的 42.4%。顯示森林生物氣膠來源豐富,生物性 NH3 經由光 化反應而形成 NH4<sup>+</sup>,在 PM<sub>2.5</sub> 中有較高濃度之表現,與一般平地人為污染來源(車輛廢 氣和各種工業排放)之氣膠常以 SO4<sup>2-</sup>  $\times$  NO3<sup>-</sup>為主的氣膠濃度略有不同。由於台南郊區靠 近海邊,除了受到海洋飛沫(Na<sup>+</sup>  $\times$  CI<sup>-</sup>)的影響,CI<sup>-</sup>的濃度遠高於森林地區,更受到鄰近 工業區直接排放工業廢氣影響,K<sup>+</sup>  $\times$  CI<sup>-</sup>的質量濃度高於森林地區,合佔 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度 的 4.2%為森林地區的 5 倍。



**Inorganic Species** 

Fig. 22. 森林與台南郊區 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸類全日平均濃度與成份百分 比的比較

森林與台南郊區 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒之羧酸類全日平均濃度與成份、累積百分比的比較 如 Fig. 23. 所示,森林 PM<sub>2.5</sub> 氣膠微粒之羧酸類全日質量濃度與台南郊區相當,成份佔 總質量濃度百分比卻是台南郊區的 2 倍,指出其羧酸成份有明顯的差異。單元羧酸類 (acetic acid、formic acid、pyruvic acid)在森林與台南郊區全日平均濃度分別為 281.1±162.2、135.8±85.40 ng/m<sup>3</sup>,累積百分比為48.6%、25.4%,其中 pyruvic acid 在台 南郊區並無測得,顯示 acetic acid 不但是單元羧酸類的最主要物種,含量更是森林羧酸 類的最大量,其次為 formic acid,佔森林 PM<sub>2.5</sub>羧酸類質量濃度的4.7%是台南郊區(1.3%) 的 3.6 倍。由於 pyruvic acid 被視為揮發性有機化合物氧化的中間產物,而森林被認為排 放出大約 90%的生物來源揮發性有機化合物(Lamb et al., 1985),特別是異戊二烯(落葉 樹所排放)和單帖烯(針葉樹所排放)等生物來源前趨物,經過光化反應後,產生大量 產物 acetic acid、formic acid,由於 acetic acid、formic acid 在陽光下會迅速光解(Grosjean, 1983),故在台南郊區不易測得。

二元羧酸類(glutaric acid、succinic acid、malic acid、malonic acid、tartaric acid、maleic acid、fumaric acid、phthalic acid、oxalic acid) 在森林與台南郊區全日平均濃度分別為 284.5±81.3、395.5±157.6 ng/m<sup>3</sup> 共佔百分比為 49.1%、74.1%。oxalic acid 是二元羧酸類 最主要物種,含量更是台南郊區的最大量,全日平均濃度為 296.8±116.6 ng/m<sup>3</sup> 佔羧酸類 的 55.6 %是森林地區(27.5%)的 2 倍。其次是 malonic acid、succinic acid、maleic acid 佔 羧酸類全日平均濃度 70.5±27.0 ng/m<sup>3</sup>,合佔台南郊區 PM<sub>2.5</sub> 羧酸類質量濃度的 13.3 %高 於森林(53.5±14.7 ng/m<sup>3</sup>; 9.3 %)。指出 malonic acid、succinic acid、maleic acid 被視為交 通排放之 VOC 污染物經由光氧化反應而生成有關。森林中的 malic acid、tartaric acid、 fumaric acid 合佔 PM25 羧酸類質量濃度的 20.6 %高於台南郊區的 4.11 %。森林中 glutaric acid 濃度極低, phthalic acid 全日平均濃度為 19.0±6.6 ng/m<sup>3</sup> 佔羧酸類的 3.3 %。相反的 台南郊區的 phthalic acid 濃度相當微量, glutaric acid 全日平均濃度為 6.3±1.4 ng/m<sup>3</sup>佔羧 酸類的 1.2%。指出森林 malic acid、tartaric acid、fumaric acid、phthalic acid 這些酸的主 要來源被視為植物直接排放烯、帖類等前趨物的光化學中間產物,高於烯烴透過人為來 源所排放量。另外,森林的三元羧酸 citric acid 佔羧酸類的 2,3 %高於台南郊區的 0.5 %。 顯示森林地區來自生物排放 PM2.5 氣膠微粒之單元羧酸類與二元羧酸類所佔百分比相 當,二元羧酸類在被污染的大氣中是主要的氣膠微粒,台南郊區 PM25 氣膠微粒中二元 羧酸類濃度是單元羧酸類的2倍。羧酸類是氣膠微粒中無所不在的成分,因為它們分子 量低、極性高,為水溶性物質,它們與羰基化合物為霧水、雲水和雨水中總有機碳的主 要成分,更涉及潛在重要的大氣轉換(Chameides and Davis, 1983; Chin and Wine, 1994)。



**Carboxylic acid species** 

Fig. 23. 森林與台南郊區 PM2.5 氣膠微粒之羧酸類全日平均濃度與成份的比較

#### 7-5 森林與台南郊區 PM2.5-10 大氣氣膠微粒組成變異

森林與台南郊區  $PM_{2.5-10}$  氣膠微粒之無機鹽類及羧酸類全日平均濃度與成份百分比的比較如 Fig. 24. 所示,森林  $PM_{2.5-10}$  氣膠微粒之全日質量濃度為 11.04 ±3.25 µg/m<sup>3</sup> 是台南郊區(47.18±24.27 µg/m<sup>3</sup>)的 1/4,無機鹽類在森林與台南郊區全日平均濃度分別為 0.44±0.29、4.75±2.05 µg/m<sup>3</sup> 佔總質量濃度的 3.95 %、10.08 %,羧酸類在森林與台南郊區全日平均濃度分別為 0.097±0.055、0.077±0.049 µg/m<sup>3</sup> 佔總質量濃度的 0.88 %、0.16 %,森林地區偏高。陽離子總質量濃度在森林與台南郊區分別合佔 2.40%、2.64%,差異不大,陰離子在台南郊區合佔 7.44 %為森林(1.56 %)的 4.8 倍。森林無機鹽類以  $SO_4^2$ 的濃度為最高,其次是  $NH_4^+$ 、 $Na^+$ ,  $NO_3$  的濃度極微量。台南郊區無機鹽類則以  $NO_3$  的濃度為最高,其次是  $SO_4^{2^-}$ ,海鹽粒子( $C\Gamma$ 、 $Na^+$ )、 $NH_4^+$ ,合佔  $PM_{2.5-10}$ 質量濃度的 8.67 %。微量的地殼元素  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 之濃度在森林與台南郊區  $PM_{2.5-10}$ 質量濃度分別合佔 0.66 %、0.44 %,來自陳土貢獻顯然森林偏高。另外,森林生物氣膠來源豐富, $PM_{2.5-10}$ 氣膠 微粒羧酸類明顯偏高。台南郊區的  $NO_3$  微粒來源為車輛廢氣與鄰近石化燃料燃燒形成之 NO2經光氧化長程傳輸形成,因海鹽粒子對  $HNO_3$  會產生吸附作用,因此  $NO_3$  會比  $SO_4^{2^-}$ 



Fig. 24. 森林與台南郊區 PM<sub>2.5-10</sub> 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸類全日平均濃度與成份百分比的比較

森林與台南郊區  $PM_{2.5-10}$  氣膠微粒之羧酸類全日平均濃度與成份、累積百分比的比較如 Fig. 25. 所示,森林  $PM_{2.5-10}$  氣膠微粒之羧酸類全日質量濃度與台南郊區相當,成份佔總質量濃度百分比卻是台南郊區的6倍,指出其羧酸成份有明顯的差異。單元羧酸類(acetic acid、formic acid、pyruvic acid)在森林與台南郊區全日平均濃度分別為 $55.49\pm28.99$ 、16.99±13.46 ng/m<sup>3</sup>累積百分比為57.3%、17.8%,其中 pyruvic acid 在台南郊區並無測得。顯示 acetic acid 不但是單元羧酸類的最主要物種,含量更是森林羧酸類的最大量,acetic acid 佔森林  $PM_{2.5-10}$ 羧酸類質量濃度的53.5%是台南郊區(15.3%)的3.5倍,約為  $PM_{2.5}$  acetic acid 濃度的1/5,台南郊區則為1/9。其次為formic acid,於森林與台南郊區  $PM_{2.5-10}$ 濃度分別為 $PM_{2.5}$ 的1/9、1/3。

二元羧酸類(glutaric acid、succinic acid、malic acid、malonic acid、tartaric acid、maleic acid、fumaric acid、phthalic acid、oxalic acid) 在森林與台南郊區  $PM_{2.5-10}$  全日平均濃度 分別為  $40.3\pm21.7$ 、 $72.9\pm18.5$  ng/m<sup>3</sup> 共佔百分比為 49.1%、74.1%。oxalic acid 是二元羧酸 類最主要物種,含量更是台南郊區的最大量,全日平均濃度為  $52.6\pm33.9$  ng/m<sup>3</sup> 佔羧酸類 的 55.1%是森林地區(34.6%)的 1.5倍。森林與台南郊區  $PM_{2.5-10}$  oxalic acid 濃度分別是  $PM_{2.5}$  的 1/5、1/6。其次 tartaric acid、malonic acid、maleic acid、phthalic acid、succinic acid 為森林二元羧酸類次要物種合佔 5.8%,相對的,二元羧酸類次要物種為 maleic acid 佔 羧酸類的 7.7%,其次是 malic acid、tartaric acid、succinic acid 合佔 9.1%。顯示台南郊區人為污染來源明顯有生質燃燒產生。台南郊區的 phthalic acid 在粗微粒佔 1.3%,被視為來自鄰近工業區化工廠排放有機揮發性物質的光化學產物有關。台南郊區三元羧酸 citric acid 明顯高於森林 4 倍。



Fig. 25. 森林與台南郊區 PM2.5-10 氣膠微粒之羧酸類全日平均濃度與成份的比較

# 第八章 結論與建議

#### 8-1 結論

本研究以台灣南投埔里山區人工針葉林、天然闊葉林做為森林之代表,同一時期的 台南郊區做為平地代表,探討毬果森林之大氣氣膠微粒組成之日夜濃度分佈及來源貢獻 ,並瞭解其森林中無機鹽類及羧酸類之濃度粒徑分布的變異特性,以秋季一般空氣品質 時期為人為污染來源,比較同時期的森林生物來源之大氣氣膠變異性。以下就此研究歸 納其結論如下:

- 針對秋冬雨季森林氣膠微粒中,奈米/微米的無機鹽類和羧酸粒徑分布特性進行探 討。SO4<sup>2-</sup>在陰離子中最佔優勢,秋冬雨季中各佔陰離子總量的 61.6%、66.6%,其次 NO3<sup>-</sup>分別佔陰離子總量的 36.4%、31.6%,且兩物種主要集中在 droplet mode (0.32-2.5 μm),其次是 coarse mode (2.5-10 μm),另外,NH4<sup>+</sup>是陽離子中最主要組成,秋冬雨 季各佔陽離子總量的 54.9%、61.3%,與 SO4<sup>2-</sup>粒徑濃度分布趨勢一致,主要集中在 droplet mode,其次為 condensation mode (0.1-0.32 μm)。
- 森林氣膠中, oxalic acid 總是秋冬雨季羧酸類最主要的物種,其次是 acetic、formic、 maleic、tartaric、malonic、malic、succinic、pyruvic、citric、glutaric acids。秋冬雨季 中 oxalic、acetic、formic acids 等三個物種濃度共佔羧酸總量的 77.4%、77.9%。秋冬 雨季氣膠 succinic acid、malic acid 質量中位數粒徑(MMAD)為 0.1-0.28 µm, 主要出 現在 condensation mode, 兩物種粒徑濃度分布趨勢相關性高,秋冬兩季兩者的粒徑 濃度分布相關 r 分別為 0.85、0.82。此外, malonic acid 的 MMAD 則在 0.38 µm 的較 大粒徑,秋冬雨季 succinic acid 與 malonic acid 的粒徑濃度分布相關係數 r 分別高達 0.76、0.88, 顯示兩物種具有高度物種轉化的關連性。
- 3. 秋冬雨季在 droplet mode 的 oxalic acid 濃度分別佔其總含量的 69.4%、76.8%,顯示 oxalic acid 濃度分布主要集中在 droplet mode,與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>一致,這兩種物種的粒徑分布 在 0.32-1.8 μm 範圍具有極高度相關性,秋冬雨季雨者的粒徑濃度分布的相關 r 值分 別高達 0.93、0.97,顯示森林氣膠 oxalic acid 與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的物種來源及生成機制相近,尤其兩物種具有強烈的吸濕特性,其濃度波峰皆集中在 droplet mode,可提高雲凝結 核之能力,促進森林雲霧之生成。氣膠微粒的 maleic、tartaric、fumaric、glutaric、 oxalic acids 的 MMAD 主要集中在 0.48-0.89 μm 的 droplet mode,可被視為雲凝結核 微粒,主要是經由氣態-成核作用的轉變結合所累積的二次光化產物,其主要來源 與生物排放有關。在 5-100 nm 奈米尺寸範圍, formic、acetic、pyruvic、citric acid 各 佔其物種總濃度的 31.8-77.2%之間,證據顯示羧酸生成強度在奈米尺寸範圍比無機 鹽類更具有貢獻潛勢。
- 4. 台南郊區白天 HCl 平均濃度高於夜間,為森林的3倍。森林中,日、夜的 HNO2平 均濃度相當低,是台南郊區的1/5,HNO3平均濃度則為1/3。顯示森林中 HNO2產生 氫氧自由基(OH・)轉變成 HNO3的過程極為活躍,台南郊區的 HNO3經光化反應轉 化為硝酸鹽的過程較為頻繁。
- 5. 森林中 SO2 白天平均濃度是夜晚的 3 倍,均遠低於台南郊區大氣含量,台南郊區的

硫酸鹽佔粒狀污染物總質量的 18.2%,為森林所產生的貢獻量的 2.6 倍。森林與台南 郊區之大氣氣狀污染物中,以 NH3 的平均濃度最高,呈現一致性的白天高於晚上, 台南郊區 NH3 的平均濃度為森林的生物排放 7 倍。

- 6. 森林 PM<sub>2.5-10</sub> 氣膠微粒之無機鹽類以 SO4<sup>2</sup>的濃度為最高,其次是 NH4<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>,NO3<sup>-</sup> 的濃度極微量。台南郊區氣膠微粒無機鹽類則以 NO3<sup>-</sup>濃度為最高,其次是 SO4<sup>2-</sup>,海 鹽粒子(Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>)、NH4<sup>+</sup>。另外,森林生物氣膠來源豐富,PM<sub>2.5-10</sub> 氣膠微粒羧酸佔 粗微粒質量比例明顯較細微粒微高。
- 7. 森林 PM<sub>2.5-10</sub> 氣膠微粒之羧酸類全日質量濃度與台南郊區相當,其成份佔 PM<sub>2.5-10</sub> 質量濃度比例卻是台南郊區的 6 倍,顯示森林與台南郊區粗粒氣膠的羧酸成份有明顯差異。單元羧酸類(acetic acid、formic acid、pyruvic acid)在森林與台南郊區全日平均濃度分別為 55.49±28.99、16.99±13.46 ng/m<sup>3</sup>,累積百分比分別為 57.3%、17.8%, acetic acid 不但是單元羧酸類的最主要物種,含量更是森林羧酸類的最大量。Oxalic acid 是 PM<sub>2.5-10</sub> 二元羧酸類最主要物種,含量更是台南郊區的最大量佔羧酸總量的 55.1%, 是森林地區(34.6%)的 1.5 倍。

#### 8-2 建議

- 隨著森林中的相對溼度增加及光化作用,氣膠微粒由 droplet mode 慢慢聚集長大 至 coarse mode 形成 PM<sub>2.5~10</sub> 氣膠微粒。針對羧酸在進行二次光化反應後的機制探 討。
- 2. 建立有關羧酸在植物與大氣中的合成、排放、吸入、光化等過程的資料。
- 深入探討森林羧酸自植物體排放至氣相、水相和微粒相中,前驅物的光化學轉換。
- 氟膠有機酸來源已經被證明包括人為和生物排放量以及前者的化學轉換,但是全球 或大規模區域對這些來源的相對重要性及其通量之相關記載仍然不足,是值得本研 究團隊深入探討。

#### 誌謝

- 承蒙國科會提供計畫經費補助(計畫編號 NSC 97-2221-E-041-007-MY2),使 本研究得以順利進行,謹致由衷謝忱。
- 感謝南投縣魚池鄉之蓮華池研究中心在計畫進行期間,提供完善的採樣場地、並全力協助實驗的進行,使之圓滿達成計畫研究。
- 感謝南投縣魚池鄉之拂水山莊,在計畫進行期間,提供完善的採樣場地、並全力協助實驗的進行,使之圓滿達成計畫研究。

# 第九章 参考文獻

- 1. Acker, K., Mertes, S., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaβ, 2002. Case study of cloud physical and chemical processes. Atmospheric Research 64, 41-51.
- Andreae, M.O., Crutzen, P.J., 1997. Atmospheric aerosols: biochemical sources and role in atmospheric chemistry. Science 276, 1052-1055.
- Antje, P., Gnauk, T., Brüggemann, E., Herrmann, H., 2006. Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany. Atmospheric Environment 40, S103-S115.
- 4. Bilde, M., Svenningsson, B., 2004. CCN activation of slightly organics: the importance of small amounts of inorganic salt and particle phase. Tellus 56B, 128-134.
- 5. Chameides W. L. and Davis D. D., 1983. Aqueousphase source of formic acid in clouds. Nature 304, 427-429.
- Chan, T.L. and Lippmann, M., 1980. Experimental measurements and empirical modelling of the regional deposition of inhaled particles in Humans, American Industrial Hygiene Association Journal 41, 399-408.
- 7. Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. Atmospheric Environment 30, 4233-4249.
- Chin M. and Wine P. H., 1994. A temperature-dependent competitive kinetics study of aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde. In Aquatic and Surface Photochemistry (edited by Helz G. R., Zepp R. G. and Crosby D. G.). Lewis Publ., Boca Raton.
- 9. Cruz, C.N., Pandis, S.N., 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. Atmospheric Environment 33, 2661-2668.
- Enders G, Dlugi R., Steinbrecher R., Clement B., Daiher R Eijik J. V., Gab S., Haziza M., Helas G., Hermann U., Kessel M., Kesselmeier J., Kotzias D., Kourtidis K., Kurth H. H., McMillen R. T., Roider G., Schurmann W., Teichmann U. and Torres L.,1992. Biosphere/atmosphere interactions: integrated research in a European coniferous forest ecosystem. Atmospheric Environment 26, 171-189.
- Exner M., Herrmann H. and Zellner R., 1994. Rate constants for the reactions of the N03 radical with HCOOH/ HCOO- and CH3COOH/CH3COO- in aqueous solution between 278 and 328 K. Journal of Atmospheric Chemistry 18, 359-378.
- 12. 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.
- 13. Grosjean D., 1983. Atmospheric reactions of pyruvic acid. Atmospheric Environment 17, 2379-2382.
- 14. Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P.,

Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compounds emissions. Journal of Geophysical Research 100, 8873-8892.

- 15. Hartmann W. R., 1990. Carboxylic acids in the atmosphere. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg Universitat, Mainz (German), 17.
- Hartmann W. R., Sartana M., Hermoso M., Andreae M. O.and Sanhueza E., 1991. Diurnal cycles of formic and acetic acids in northern part of Gayana Shield, Venezuela. Journal of Atmospheric Chemistry 13, 63-73.
- Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H., Akimoto, H., 1987. Identification of C2–C10 ω-oxocarboxylic acids, pyruvic acid and C2–C3 α -dicarbonyls. Environmental Science and Technology 21, 52-63.
- Hoffmann, T., Klockow, D., 1998. Atmospha renchemie biogener Kohlenwasserstoffe. Chemie in Unserer Zeit 32, 182-191.
- 19. Hsieh, L.Y., Chen, C.L., Wan, M.W., Tsai, C.H., Tsai, Y.I., 2008. Speciation and temporal characterization of dicarboxylic acids in PM<sub>2.5</sub> during a PM episode and a period of non-episodic pollution. Atmospheric Environment 42, 6836-6850.
- Hsieh, L.-Y., Kuo, S.-C., Chen, C.-L., Tsai, Y.I., 2009. Size distributions of nano/micron dicarboxylic acids and inorganic ions in suburban PM episode and non-episodic aerosol. Atmospheric Environment 43, 4396-4406.
- Ikegami, M., Okada, K., Zaizen, Y., Makino, Y., Jensen, J.B., Gras, J.L., Harjanto, H.,2001.Very high weight ratios of S/K inindividual haze particles over Kalimantan during the 1997 Indonesian forest fires. Atmospheric Environment 35, 4237-4243.
- 22. Jacob D. J. and Wofsy S. C., 1988a. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. Journal of Geophysical Research 93, 1477-1486.
- Jacob D. J. and Wofsy S. C., 1988b. Photochemical production of carboxylic acids in a clean continental atmosphere. In Acid Deposition Processes at High Elevation Sites (edited by Unsworth, M. H.), pp. 73-92. Reidel, Hingham, MA.
- Jacob D. J., 1986. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production offormic acid and peroxymonosulfate. Journal of Geophysical Research 91, 9807-9826.
- Jaffrezo, J.L., Davidson, C.I., Kuhns, H.D., Bergin, M.H., Hillamo, R., Maenhaut, W., Kahl, J.W., Harris, J.M., 1998. Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 103 (D23), 31067-31078.
- Kawamura, K., Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. Environmental Science and Technology 27, 2227-2235.
- 27. Kawamura, K., Kaplan, I.R., 1987. Motor exhaust emission as a primary source for

dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. Environmental Science and Technology 21, 105-110.

- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. Atmospheric Environment 30, 1709-1722.
- Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. Journal of Geophysical Research 104, 3501-3509.
- Keene W. C. and Galloway J. N., 1988. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. Tellus 4013, 322-334.
- Kleefeld, S., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Jennings, S.G., 2002. Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at Mace Head, on the West Coast of Ireland (53°19'N, 9°54'W). Atmospheric Environment 36, 4479-4490.
- Klemm 0., Talbot R. W., Fitzgerald D. R., Klemm K. I. and Lefer B. 1.,1994. Low to middle tropospheric profiles and biosphere/troposphere fluxes of acidic gases in the summertimes Canadian taiga. Journal of Geophysical Research 99, 1687-1698.
- 33. Lelieveld J. and Crutzen P. J., 1991. The role of clouds in tropospheric photochemistry. Journal of Atmospheric Chemistry 12, 229-243.
- Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D., 2000. Deliquescence, efflorescence, and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles. Journal of Physical Chemistry A, 104, 9337-9346.
- 35. Matsumoto, G., Hanya, T., 1980. Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area. Atmospheric Environment 14, 1409-1419.
- Peng, C., Chan, M.N., Chan, C.k., 2001. The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions. Environmental Science Techonolog 35, 4495-4501.
- Penner, J.E., Novakov, T., 1996. Carboneacous particles in the atmosphere: a historical perspective to the Fifth International Conference on carbonaecous particles in the atmosphere. Journal of Geophysical Research 101, 19,373-19,378.
- Plewka A., Gnauk T., Brüggemann E., Herrmann H., 2006. Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany. Atmospheric Environment 40, S103-S115.
- Rogge, W., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Quantification of urban organic aerosols at molecular level: identification, abundance and seasonal variation. Atmospheric Environment 27A, 1309-1330.
- 40. Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance

and seasonal variation. Atmospheric Environment 27, 1309-1330.

- 41. Röhrl, A., Lammel,G., 2002. Determination of malic acid and other C4 dicarboxylic acids in atmospheric aerosol samples. Chemosphere, Vol.46, 1195-1199.
- 42. Sanhueza E. and Anreae M. O., 1991. Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. Geophysical Research Letters 18, 1707-1710.
- Seinfeld, J.H., 1997. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons, N.Y., USA, pp. 65-71.
- Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R,E., Young, T.E., 1996. Dissolution behaviour and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets. Geophysical Research Letters 23, 277-280.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, D.A., 1982. Organic matter of the troposphere-II: Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. Atmospheric Environment 16, 2139-2159.
- 46. Sjödin, A., Ferm, M., 1985. Measurement of nitrous acid in urban areas. Atmospheric Environment 19, 985-992.
- Talbot R, W., Andreae, M.O., Berresein, H., Jacob, D.J., Beecher, K.M., 1990. Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season. Journal of Geophysical Research 95, 16,799-16,881.
- Talbot R. W., Beeche K. M., Harris R. C. and Corer W. R., 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midaltitude temperate site. Journal of Geophysical Research 93, 1638-1652.
- Tsai, Y.I., Chen, C.-L., 2006a. Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan. Atmospheric Environment 40, 4751-4763.
- Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols in Nanjing, China. Atmospheric Environment 36, 1941-1950.
- Weathers K. C., Likens G. E., Bormann F. H., Bicknell S. H., Bormann B. T., Daube Jr. B. C., Eaton J. S., Galloway J. N., Keene W. C., Kimball K. D., McDowell W. H., Siccama T. G., Smiley D. and Tarrant R. A., 1988. Cloud water chemistry from ten sites in North America. Environmental Science and Technology 22, 1018-1026.
- Yamasoe, M.A., Artaxo, P., Miguel, A.H., Allen, A.G.,2000.Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. Atmospheric Environment 34, 1641-1653.
- Yang, L., Ray, M.B., Yu, L.E., 2007. Photooxidation of dicarboxylic acids- Part I: Effects of inorganic ions on degradation of azelaic acid. Atmospheric Environment 42, 856-867.
- 54. Yang, L., Ray, M.B., Yu, L.E., 2008. Photooxidation of dicarboxylic acids- Part II:

Kinetics, intermediates and field observations. Atmospheric Environment 42, 868-880.

- 55. Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002a. The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China. Atmospheric Environment 36, 4223-4234.
- 56. Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2002b. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. Atmospheric Environment 36, 2099-2107.
- Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., Lee, S.C., 2004. Characterization of dicarboxylic acids in PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong. Atmospheric Environment 38, 963-970.
- 58. 游智淵、張艮輝,「第三代台灣地區生物源排放量推估模式之建立與應用」(2003), 探討植物中二元酸的濃度與PM2.5氣膠微粒之二元酸之長期變化。第十五屆中華民 國環境工程學會年會,台中。

# 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值(簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性)、是否適 合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等,作一綜合評估。

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估	
■達成目標	
□ 未達成目標(請說明,以100字為限)	
□ 實驗失敗	
□ 因故實驗中斷	
□ 其他原因	
說明:	
2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形:	
論文:□已發表 □未發表之文稿■撰寫中 □無	
專利:□已獲得 □申請中 ■無	
技轉:□已技轉 □洽談中 ■無	
其他:(以100字為限)	

 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面,評估研究成果之學術或應用價值(簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性)(以 500字為限)

森林氣膠特別引起關注的理由有下列幾點:(1)影響對流層的能見度(2)藉 著散射和吸收太陽輻射,直接影響氣候(3)扮演雲霧的凝結和間接影響氣候, 以上這些理由都是鑑別人為氣膠所造成的影響和天然形成微粒物質的重要變 因。二元酸是大氣環境中有機氣膠顆粒的重要組成之一,其中低分子量二元 酸及其鹽類所佔比例較為大量。雖然大氣中二元酸的濃度低於 sulfate,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。這些二元酸能夠減少雲凝結核表面張力,進而影響雲的形 成,同時亦影響地球輻射平衡。

本研究成果為利用離子層析儀進行二元酸的測定分析,建立植物中二元 酸的蒸餾及萃取條件,並找出最佳溶劑和溫度之前處理,依季節不同採集, 代表台灣背景地區森林物種來源,進行森林大氣氣膠二元酸氣相和粒相採 集,將有助於瞭解其森林植物中二元酸之變異特性與大氣氣膠二元酸氣狀 物、粒狀物濃度之關聯性,探討森林中不同節氣二元酸之蘊藏量,進而探討 森林植物中奈米二元酸的濃度變異及來源貢獻。