行政院國家科學委員會專題研究計畫　成果報告

大氣次微米微粒衍生性二元酸之生成及粒徑分布變異探討

(I)

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：NSC93-2211-E-041-003-
執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日
執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：蔡瀛逸
共同主持人：陳建隆
計畫參與人員：黃香儒、翁子翔、簡偉庭

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，2 年後可公開查詢

中　華　民　國 94 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告

大氣次微米微粒衍生性二元酸之生成及粒徑分布變異探討(I)

計畫類別：■ 個別型計畫　　□ 整合型計畫
計畫編號：NSC 93－2211－E－041－003－
執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

計畫主持人：蔡瀛逸
共同主持人：陳建隆
計畫參與人員：黃香儒、翁子翔、簡偉庭

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

本成果報告包括以下應繳交之附件：
□赴國外出差或研習心得報告一份
□赴大陸地區出差或研習心得報告一份
□出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
□國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、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

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程科學系

中　華　民　國　94　年　10　月　30　日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

大氣次微米微粒衍生性二元酸之生成及粒徑分布變異探討(I)

Formation and size distributions of secondary dicarboxylic acids in atmospheric submicro aerosols (I)

計畫編號：NSC 93-2211-E-041-003-

執行期限：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

主持人：蔡瀛逸(mtsaiyi@mail.chna.edu.tw) 嘉南藥理科技大學環境工程科學系副教授

共同主持人：陳建隆 和春技術學院財務金融系助理教授

計畫參與人員：黃香儒、翁子翔、簡偉庭

一、中文摘要

本研究探討南台灣郊區之大氣環境在不同污染時期之氣膠溶解性無機鹽類與二元酸之濃度變異，結果顯示無論白天與夜晚氣膠組成，SO_4^{2-}>NO_3^-或 SO_4^{2-}>NH_4^+之趨勢一直是南台灣氣膠組成之特性。然而在高污染時期，代表交通排放之 NO_3^-污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。$PM_{2.5}$ 或 PM_{10} 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度 0.8－1%的含量。其中氣膠二元有機酸含量以 oxalic acid 為最大量，succinic acid 次之，再其次為 malonic acid。當 NH_4^+處於較偏鹼性之條件下，合成烯類之產物如 malic acid 和 maleic acid 會較為穩定。在高污染時期，在 $PM_{2.5}$ 或 PM_{10} 氣膠二元酸主要轉化成 oxalic acid，其所佔總分析之二元酸的比例，從非高污染時期的 69 %，上升至 73－80 %，顯示高碳數的二元有機酸在大氣中裂解，最後轉化為二個碳鍵(C2)之 oxalic acid 的最終產物。此外，發展空氣品質高斯軌跡傳遞係數模式(Gaussian trajectory transfer-coefficient model, GTx)，針對模式中氣膠轉換機制加以探討。結果發現對於 SO_2、PM_{10} 及硫酸鹽濃度之敏感度分別為-0.5%、0.1%及 1.3%，由於模式中對於最大及最小轉換速率有所限制(在 5%至 40%之間)，光化模組所計算出之轉換速率較小，對其濃度模擬影響不大。本研究結果，可提供空品模式模擬之參考。

關鍵詞：大氣氣膠、乙二酸、丙二酸、丁二酸、日夜濃度、軌跡模式

Abstract

This study focused on the concentration variations of water-soluble inorganic species and dicarboxylic acids in aerosol during different air quality periods. The results reveal the concentration of SO_4^{2-} always exceeded contents of NO_3^- and NH_4^+ within both fine and coarse fractions. However, the increase of NO_3^-, presenting the traffic emission, was significant during the period of episode. The percentage contribution of dicarboxylic acids in both $PM_{2.5}$ and PM_{10} was 0.8-1.0 % by mass. Oxalic acid was the biggest single dicarboxylic acids. It was followed by succinic acids and malonic acid. When the alkaline situation occurred, the existence of NH_4^+ induced the alkenes (malic acid and maleic acid) to be more stable. During the episode, the transformation percentage of dicarboxylic acids in both $PM_{2.5}$ and PM_{10} increased significantly. The percent of oxalic acid in measured dicarboxylic acids raised from 69 % during non-episode to be 73-80 % during episode, indicating the more carbon-bonding dicarboxylic acids decomposed to be 2 carbon-bonding products, oxalic acid during the period of episode. Using the developed aerosol transformation mechanisms of the Gaussian trajectory transfer-coefficient model (GTx), the results of sensitivity test indicate that the sensitivity index of SO_2 photochemical reaction mechanisms for SO_2、PM_{10} and sulfate are -0.5%, 0.1% and 1.3%. The photochemical reaction mechanism is not sensitive to the concentrations may result from the limitation for transform coefficient in the range of

5%-40% hourly. These results can offer the estimation for air quality model application.

Keywords: atmospheric aerosol, oxalic acid, malonic acid, succinic acids, diurnal variations, trajectory model.

一、緣由與目的

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，大氣氣膠二元酸及其鹽類，在全球大氣環境的雲凝結核(cloud condensation nuclei，CCN)形成，扮演極重要角色，因其含有強親水基，而具有相當之吸濕特性(hygroscopic properties)，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)。

二元酸貢獻在都市及半都會地區氣膠總碳量的 1-3 %，而在偏遠海岸環境則可達 10 %，隨地點的不同則含量互異(Khwaja,1995；Kawamura and Sakaguchi, 1999)。在中國南京地區，二元酸貢獻在氣膠總碳量則達 3-8 % (Wang et al., 2002)。這些二元酸中，一般以草酸(oxalate)為主要物種，依序為縮蘋果酸(malonate)及琥珀酸(succinate) (Kawamura et al., 1996；Kerminen et al., 2000)。其中草酸在偏遠環境，濃度介於 10-50 ng m^{-3}，至於都市地區可達到 900 ng m^{-3} 的濃度(Kawamura and Sakaguchi, 1999)。

二元酸的污染來源主要為石化燃料及生物質量燃燒等原生性污染，與人為及生物源的有機前驅物的光化反應導致之二次污染(Chebbi and Carlier, 1996)，其中此二元酸的二次污染源之所以重要，乃是二元酸因芳香族碳氫化合物及烷烯炔類的光化反應所產生(Kalberer et al., 2000)。石化燃料中的汽油成分其有機物在大氣中經由光化反應間接形成 succinic(C_4)、malonic(C_3)、oxalic(C_2) 等不同碳數之二元有機酸(Hatakeyama et al., 1987)；而來自於海洋飛沫之不飽和脂肪酸也經由 O_3 混合及光化分解後間接分解為 2 個碳至 9 個碳不等之單元酸及二元酸(Kawamura et al., 1996)。

二元有機酸分佈在大氣中，當微粒粒徑小於 40-50 nm 時，其重要性可取代硫酸鹽對大氣微粒之影響，因為此時需藉由二元有機酸強吸濕性及減少表面張力之特性，使微粒大小增至雲凝結核之最小粒徑後，硫酸鹽之重要性方可取代二元有機酸(Yao et al., 2003)。然而，國內過去在氣膠的水溶性特性中，無機鹽類(SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、NH_4^+等)已有極豐富的探討，但氣膠二元酸的瞭解較少，且無長期瞭解氣膠二元酸及其鹽類在大氣環境的時間分布變異及二元酸的吸濕特性(秦若鈺等，2004；蔡瀛逸等，2004)，而由上述的文獻探討均顯示氣膠二元酸的組成特性與生成在大氣環境的重要性。因此，本研究針對南台灣 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{2.5\text{-}10}$ 氣膠溶解性無機鹽類與二元酸之白天與夜晚濃度分布，探討在光化環境下，氣膠二元酸之生成及轉化特性。

此外，本研究所使用已具雛形的高斯軌跡傳遞係數模式 (Tsuang, 2002; Chen et al., 2002; Tsuang et al., 2003abc)，其模式應用在台灣地區空氣品質的模擬，已可達一定的水準，但因台灣地形複雜，在歐美所發展的機制與參數並不能完全適用於台灣，污染物由地面排放經傳輸擴散、光化、乾濕沉降、氣液固相的變化所造成受體點的污染貢獻量，便難以評估，故對此本土的空氣品質模式，針對模組中氣膠轉換機制，再加以檢討，並可得知污染貢獻來源。

二、研究方法

2.1 現地採樣

2.1.1. 都會與沿海氣膠之採樣

本研究之採樣地點在台南仁德的嘉南

藥理科技大學活動中心頂樓，離地面高度約 15 公尺，距離 1 號省道約 500 公尺，是一典型的郊區環境。為瞭解氣膠二元酸日夜之濃度變化，本研究以多功能固/氣分離採樣器(Versatile Air Pollutant Sampler, VAPS, URG-3000K)分別收集 $PM_{2.5-10}$ 及 $PM_{2.5}$ 之微粒，抽氣流量分別為 2.0 Lpm ($PM_{2.5-10}$)及 15.0 Lpm ($PM_{2.5}$)，日間之採樣時間為早上 8 點至晚上 7 點，晚上樣品之採樣時間為晚上 7 點至隔日早上 8 點。非高污染時期所指乃為 2004 年 9 月 19 日－10 月 18 日，而高污染時期乃為 2004 年 11 月 24 日－30 日。

2.1.2. 採樣前樣品之調理

採集之氣膠微粒濾紙之重量以 Metler AT261 Delta 5 位數分析天秤及 Sartorius CP2P 之 6 位數微量天秤稱之。最後將微粒濾紙置入 4 ^{o}C 之低溫冷藏箱中，減少微粒中較易揮發之離子成份及有機酸之漏失，待分析氣膠水溶性陰陽離子及有機酸時用之。

2.1.3. 微粒之化學成份分析

將採集之濾紙放入 PE 瓶中加入 10.0 ml 之純水，封緊瓶口，置入震盪機(Yihder TS-500)振盪萃取 90 分鐘，再以 0.2 μm 之醋酸纖維濾紙過濾，立刻將濾液注入 gradient pump (Dionex GP50)之 IC (Dionex DX-600)中進行分析，其中管柱為 AS11 規格為 250×4mm ID，anion suppression system (ASRS-ultra)，流洗液為 NaOH 水溶性溶液及 MeOH，注入量為 1000 μL，分析樣品中二元有機酸，包括 succinic acid、malic acid、malonic acid、tartric acid、maleic acid、oxalic acid 等六種二元酸之含量。Tabe 1 為流洗液之條件。

剩下之濾液，再分析水溶性陰、陽離子包括F^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (Tsai and Kuo, 2005)。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_2O
Eluent B : 5 mM NaOH
Eluent C : 100 mM NaOH
Eluent D : 100 % MeOH

2. 軌跡模擬

2.2.1. 乾沈降及溼沈降模組

在乾沈降速度模擬方面，目前模式所利用的氣狀物乾沈降機制為 Pardro et al.(1991)及 US EPA(1995)的三層阻尼模式，粒狀物乾沈降機制則參考 Seinfeld and Pandis (1998)。許多研究結果顯示，由於實驗使用平坦的替代表面，所發展的乾沈降模式應用在都會地區或是複雜地形便會有些誤差，在都會地區污染物除了沈降在地表、水體、植被、建築物頂樓外，林立的高樓建築物側面也提供大量的沈降表面，紊流效應也加速污染物沈降。

2.2.2. 轉換機制模組

模式在計算粒狀物及氣狀物的溼沈降機制則是以固定洗滌係數法為主，SO_2 及 NO_x 之洗滌係數分別為 9.5 E-6 s^{-1} 及 1.4 E-10 s^{-1} (Hertel, 1995)。

以 SO_2 轉換機制為例，考慮三種模組固定轉換係數法、相對溼度經驗法以及 SO_2 光化模組法。

a. 固定轉換係數法

此方法假設 SO_2 轉換速率固定，以平均的轉換速率做考量，忽略氣象因子及周圍環境逐時變化的影響。轉換速率的設定是以模擬期間，污染物模擬與觀測的平均濃度相等為原則，所以不同的地區與季節會

有不同轉換速率的經驗值，模組需要實驗資料以嘗試錯誤的方式，加以修正調整。

b. 相對溼度經驗法

此模組係在控制的反應室及控制的條件下，以不同濃度的 SO_2、相對溼度，在 NaCl 及 $NaNO_3$ 的空間中，不同反應時間下，探討形成硫酸鹽的轉換速率。研究發現硫酸鹽的生成速率和相對溼度成指數正比，在相對溼度 85%以上時，硫酸鹽的生成明顯的增加許多。

由實驗數據，此相對溼度經驗法將 SO_2 的轉換速率分成五個區間，相對的轉換速率(KSO_2)敘述如下：

$$RH <= 0.65,\ KSO_2 = 3\%\ hr^{-1}$$

$$0.65 < RH <= 0.70,\ KSO_2 = 5\%\ hr^{-1}$$

$$0.70 < RH <= 0.75,\ KSO_2 = 8\%\ hr^{-1}$$

$$0.75 < RH <= 0.85,\ KSO_2 = 10\%\ hr^{-1}$$

$$0.85 < RH <= 0.90,\ KSO_2 = 14\%\ hr^{-1}$$

$$0.90 < RH <= 1.00,\ KSO_2 = 16\%\ hr^{-1}$$

c. 光化模組

本研究使用的光化模組是參考 CBM4 (Carbon Bond Mechanism IV)中的反應式，將計算大氣中反應性強的自由基與二氧化硫作用的機制。與 SO_2 反應最主要的自由基來源有 OH·、HO_2·、CH_3O_2·等(Seinfeld and Pandis, 1998)，並假設反應後皆會生成硫酸鹽，另外在模式中假設了夜間 SO_2 最低轉換速率為 5% hr^{-1}。

三、結果與討論

3.1. 非高污染時期之日夜 $PM_{2.5}$ 與 $PM_{2.5\text{-}10}$ 二元有機酸比較

在非高污染時期，白天平均混合層為 470.2±225.9 m，$PM_{2.5}$ 及 $PM_{2.5\text{-}10}$ 微粒之二元有機酸之日夜濃度如圖 1 及圖 2 所示，此六種二元有機酸之濃度皆為白天濃度高於晚上濃度，在 $PM_{2.5}$ 微粒中以 oxalic acid 最高，succinic acid 次之，再者為 malonic acid，顯示白天從沿海傳輸之海洋飛沫中所含不飽和脂肪酸，在傳輸之過程與 O_3 混合後經由光化作用，間接分解為各種有機酸成分(Kawamura and Sakaguchi, 1999)，除了受到海洋飛沫之影響外，白天汽機車廢氣之排放經由強烈的光化分解，產生大量的二次污染物擴散分佈於大氣中，且二元有機酸來源之一部分為生物源的排放，生物生長程序會產生有機酸於土壤中及進入樹的根部，藉由植物及土壤釋放有機酸(Jones, 1998)。在夜晚，雖然混合層較低，但是在白天經強烈的光化分解反應，氣膠二元酸大多已經從 C_4 分解為 C_2 之 oxalic acid，因此在夜間之氣膠低分子量二元酸濃度較白天為低。此外，由 $PM_{2.5\text{-}10}$ 微粒中的二元酸濃度與其在 $PM_{2.5}$ 微粒濃度的比較發現，在 $PM_{2.5\text{-}10}$ 中之各類二元酸僅為在 $PM_{2.5}$ 的 200－500 分之一，顯示氣膠低分子量二元酸濃度主要存在 $PM_{2.5}$ 以下的細微粒中，同時亦驗證氣膠低分子量二元酸主要由光化反應生成。

3.2. 高污染時期之日夜 $PM_{2.5}$ 與 $PM_{2.5\text{-}10}$ 二元有機酸比較

高污染時期之大氣環境，白天平均混合層為 374.8±119.2 m，較非高污染時期(470.2±225.9 m)為低，$PM_{2.5}$ 微粒之二元酸成分日夜濃度變化如圖 3 所示，結果發現，在高污染時期，尤其是白天，氣膠 oxalic acid 濃度較非高污染時期相較均有明顯上升之趨勢，但其他物種除了 malic acid 外並無明顯改變，顯示高污染時期在白天經強烈的光化分解反應，氣膠二元酸從 C_4 分解為 C_2 之 oxalic acid 的趨勢較非高污染時期更為顯著。由於此時，大氣環境呈現中性狀態，在 NH_4^+ 增加時，會促使烯類較為穩定，導致 malic acid 和 maleic acid 之烯類物質濃度上升，而經由光化反應後，會從 C_4 之二元有機酸變成 C_2 之二元有機酸，最終，氣膠之 oxalic acid 之濃度也相對增加。

高污染時期 $PM_{2.5\text{-}10}$ 微粒之二元酸成分濃度表現與非高污染時期之表現相似，如圖 4 所示，粗粒氣膠的各二元酸組成均以夜間濃度較高不同於 $PM_{2.5}$ 氣膠之二元酸表現，

其中 malonic acid 藉由不斷的蒸發循環，促使 malonic acid 微粒從小顆粒($PM_{2.5}$)變為大顆粒($PM_{2.5-10}$)，因而呈現 malonic acid 高於 oxalic acid 的趨勢，顯示在 $PM_{2.5-10}$ 微粒之二元有機酸與海洋飛沫或地殼元素較具相關性，同時顯示，於 $PM_{2.5-10}$ 微粒二元有機酸多來自於自然污染(Yao et al., 2002)。此外，在高污染時期之大氣環境，白天混合層(374.8±119.2m) 較非高污染時期(470.2±225.9m)為低，加上 malonic acid 藉由不斷的蒸發循環促使微粒從小顆粒變為大顆粒，導致白天和晚上之粗粒氣膠二元酸濃度非常相近。

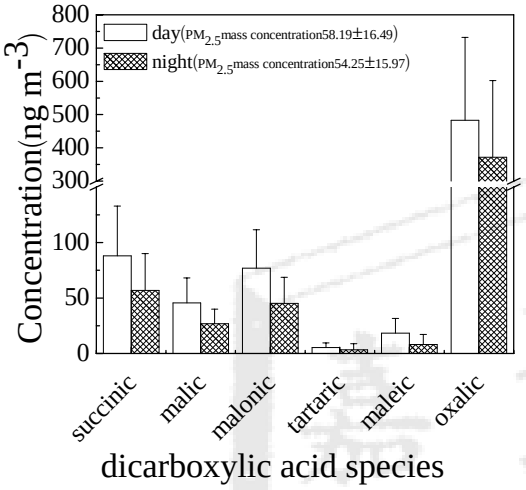


圖 1. 非高污染時期大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠二元酸日夜濃度比較圖

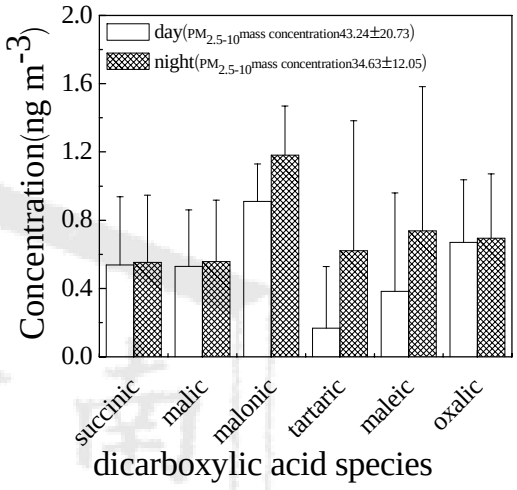


圖 2. 非高污染時期大氣 $PM_{2.5-10}$ 氣膠二元酸日夜濃度比較圖

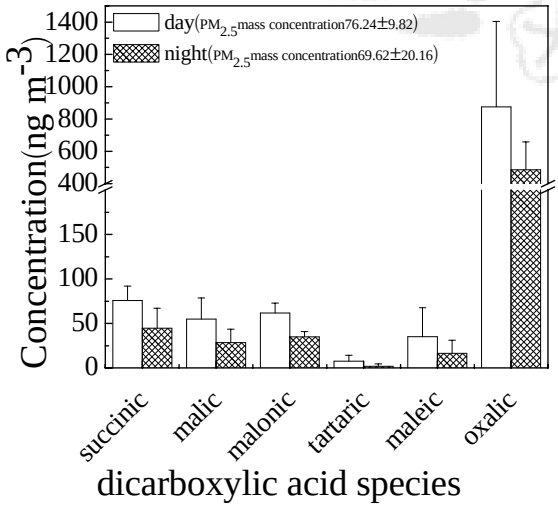


圖 3. 高污染時期大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠二元有機酸日夜濃度比較

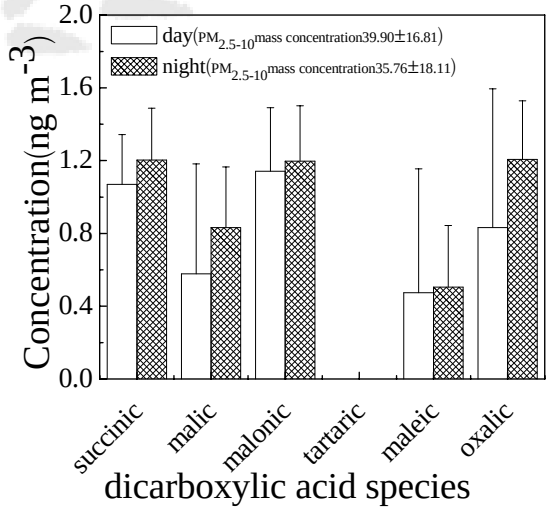


圖 4. 高污染時期大氣 $PM_{2.5-10}$ 氣膠二元有機酸日夜濃度比較

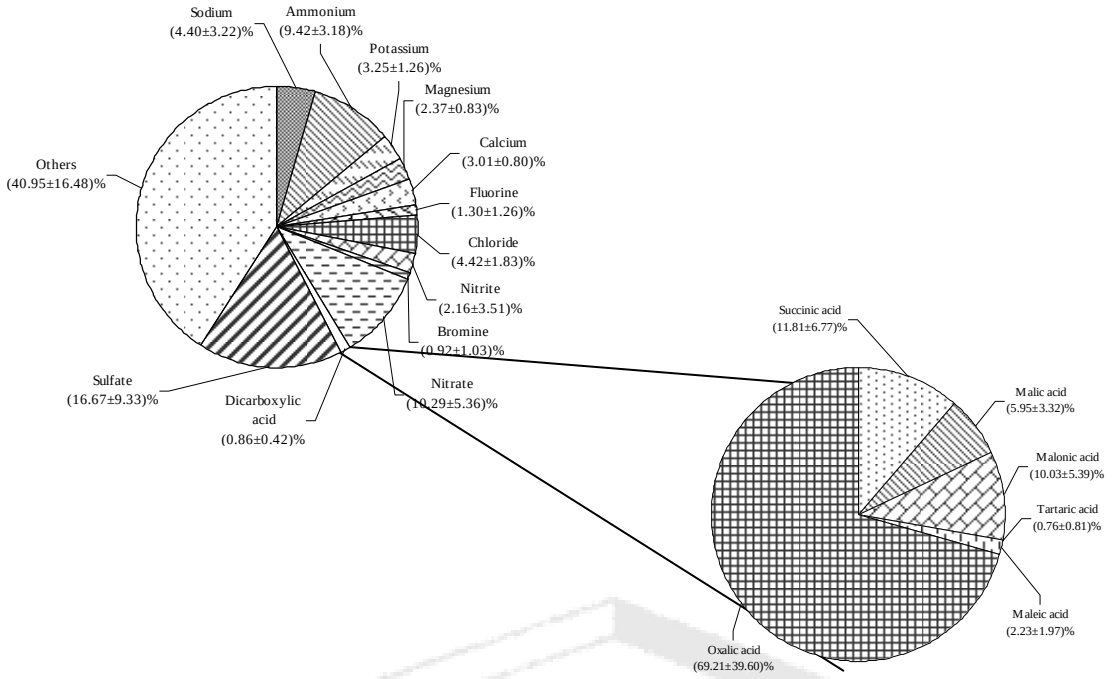
3.3 不同污染時期大氣氣膠各成分組成變異

高污染時期及非高污染時期，$PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 水溶性成份佔大氣氣膠質量濃度之百分比如圖 5 至圖 8 所示。由非高污染時期之 PM_{10} 微粒的組成(圖 5)，發現在台南地區氣膠含量中之無機鹽類所佔比例以 SO_4^{2-} 最大，其次為 NO_3^-，再次者為 NH_4^+，因採樣地區較靠海邊，亦可觀察到其他無機鹽類分佈於 $PM_{2.5}$ 微粒之含量。在佔氣膠質量濃度 1%的二元酸含量，又以 oxalic acid 之含量為最多，其次為 succinic acid，再次者為 malonic acid。在高污染時期之 PM_{10} 微粒(圖 6)，其無機鹽類中各光化物種(SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+)成份分佈濃度為主要，然而 PM_{10} 之 NO_3^- 濃度增加之趨勢與 $PM_{2.5}$ 之 NO_3^- 濃度趨勢相似均明顯上升，但 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 之 SO_4^{2-} 濃度比例反而下降，顯示高污染時期，代表交通排放之污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量，此結果與台中都會地區在高污染時期所發現的結果相似(Tsai and Cheng, 2004)。

高污染時期，無論在 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 中，其 Mg^{2+}、Ca^{2+} 二種成份比例有較非高污染時期明顯下降之變異，其因乃 Mg^{2+}、Ca^{2+} 二種成份之來源主要為自然界之海洋飛沫及地殼元素之排放，在高污染時期時，因其他光化產物的增加，貢獻在氣膠質量濃度，導致 Mg^{2+}、Ca^{2+} 二種成份在高污染時期其所佔氣膠質量濃度比例下降。此外，高污染時期，Cl^-、K^+ 及 NH_4^+ 佔 PM_{10} 質量濃度比例亦較非高污染時期之比例為高，且其三者之間的濃度相關係數均高於 0.8 以上，顯示高污染時期，氣膠污染的貢獻來源尚包括露天農廢燃燒所排放之微粒。

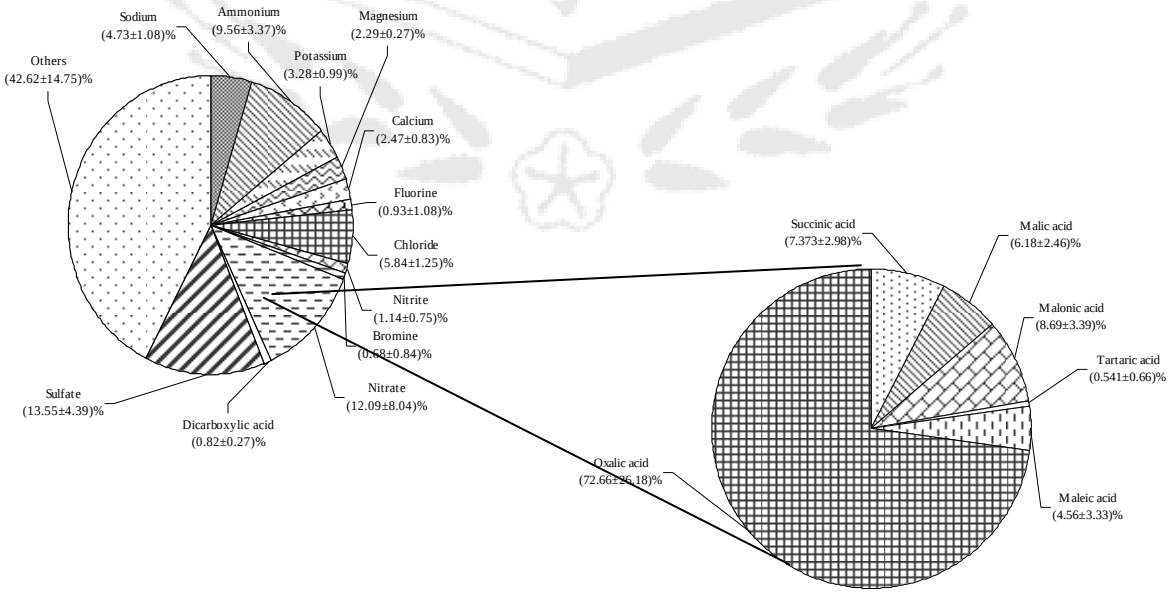
在非高污染時期，PM_{10} 之二元酸總量僅略高於 $PM_{2.5}$ 微粒，且二元酸之分佈百分比中，六種二元酸成分總量所佔 $PM_{2.5}$ 質量濃度之比例(1.00±0.48 %)略高於六種二元酸成分總量在 PM_{10} 微粒之質量比例(0.86±0.42 %)，其中 oxalic acid 所佔比例最高，約佔總分析之二元酸的 69 %，顯示 oxalic acid 為高分子量有機物種光化降解的最終產物。

在高污染時期之二元有機酸之總量佔 PM_{10} 質量濃度之比例(0.82±0.27 %)較非高污染時期略為下降。但分佈於其中之二元酸物種之含量比例，以 malic acid、maleic acid 及 oxalic acid 所佔比例都有上升之趨勢，其中 oxalic acid 佔總分析之二元酸的 73 %，較非高污染時期的 69%高，尤其在 $PM_{2.5}$ 氣膠，其 oxalic acid 佔總分析之二元酸比例由非污染時期的 69 %，大幅增高至 80%。此外，當 NH_4^+ 的含量上升，則 malic acid 和 maleic acid 之烯類物質會呈現較穩定的狀況，也因而導致這兩種成分所佔之 PM_{10} 之百分比略為提高。Oxalic acid 之污染來源除了上述所指出的人為污染外，在海洋飛沫及土壤所釋放之有機酸成分，都含有大量之 oxalic acid。在高污染時期之 $PM_{2.5}$ 氣膠，二元酸大量轉化成 oxalic acid，而 succinic acid 和 malonic acid，合佔總分析之二元酸的 11 %，兩者在非高污染時期，合佔總分析之二元酸的 22 %。從比例變異之結果顯示，高污染時期氣膠二元酸大量光化裂解並轉化成 oxalic acid 成為最終產物。此外，非高污染時期，平均混合層高度為 320.2±273.8m，而高污染時期平均混合層高度為 277.0±176.8 m，顯示在高污染時期大氣混合層轉低，導致區域性的污染物無法達到擴散而累積在當地。



PM_{10} mass concentration: 95.2±26.9 μg m^{-3}

圖 5.　非高污染時期大氣 PM_{10} 氣膠中之各成分所佔之百分比



PM_{10} mass concentration: 110.8±24.9 μg m^{-3}

圖 6.　高污染時期大氣 PM_{10} 氣膠中之各成分所佔之百分比

3.4 大氣擴散模式模擬結果

大氣擴散模式模擬結果如 Table 2 所示，由原模式相關係數 0.19 增加為 0.21，模擬的濃度比固定轉換係數法來的高，而比相對溼度經驗式法稍低。而以 SO_2 光化模組模擬 PM_{10} 的結果則和固定轉換係數法及相對溼度經驗式法沒有很大的差異，相關係數沒有明顯的改善，模擬濃度因為 PM_{10} 的組成尚有其他來源而對 PM_{10} 濃度的影響不大。而對於硫酸鹽濃度，以光化機制模組的模擬仍是低估許多。

3.5 敏感度測試

大氣擴散模式對於 SO_2、PM_{10} 及硫酸鹽濃度的敏感度測試。在此定義敏感度指標(sensitivity index, *SI*)：

$$SI = \left(\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{f(x)} \right) \Big/ \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$$

其中 x 為參數，$f(x)$為參數 x 模擬的結果，Δx 為 x 的變動量，若 *SI* 的絕對值越大，表示此參數對模式的影響越大，若 *SI* 為負值表示參數增加時，模擬的污染物濃度減少。

敏感度測試結果如 Table 3 所示。大氣擴散模式對於 SO_2、PM_{10} 及硫酸鹽之敏感度分別為-0.5%、0.1%及 1.3%。顯示由光化模組計算出來的 SO_2 轉換速率對於濃度模擬的變化影響不大。但是硫酸鹽被模式嚴重的低估，尚需更多觀測資料以供比對。

五、計畫成果自評

本計畫之執行已順利達成預期目標，南台灣郊區環境之 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{2.5\text{-}10}$ 氣膠溶解性無機鹽類與二元酸，無論是高污染時期或非高污染時期，在白天與夜晚氣膠組成之濃度分布，SO_4^{2-}>NO_3^- 或 SO_4^{2-}>NH_4^+ 之趨勢一直是南台灣氣膠組成之特性。然而在高污染時期 PM_{10} 之 NO_3^- 濃度增加之趨勢與 $PM_{2.5}$ 之 NO_3^- 濃度趨勢相似，均較非高污染時期明顯上升，顯示高污染時期，代表交通排放之污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。當 NH_4^+ 處於較偏鹼性之條件下，合成烯類之產物如 malic acid 和 maleic acid 會較為穩定。$PM_{2.5}$ 或 PM_{10} 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度 0.8－1%的含量。南台灣郊區之氣膠二元有機酸含量以 oxalic acid 為最大量，succinic acid 次之，再其次為 malonic acid，相較於其他各地，oxalic acid、succinic acid 及 malonic acid 亦為大氣氣膠中二元有機酸最主要之成分，顯示二元有機酸之碳鍵裂解經歷四個碳鍵(C4)及三個碳鍵(C3)，最後轉化為二個碳鍵(C2)之 oxalic acid 成為最終產物，此種氣膠二元酸濃度的變異在高污染時期尤為明顯。此外，發展空氣品質高斯軌跡傳遞係數模式(Gaussian trajectory transfer-coefficient model, GTx)，針對模式中氣膠轉換機制加以探討。結果發現對於 SO_2、PM_{10} 及硫酸鹽濃度之敏感度分別為-0.5%、0.1%及 1.3%，由於模式中對於最大及最小轉換速率有所限制(在 5%至 40%之間)，光化模組所計算出之轉換速率較小，對其濃度模擬影響不大。本研究結果，可提供空品模式模擬之參考。

本計畫的執行，除了訓練數位學生，在空氣污染領域上，有關氣膠有機酸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制之研究人才及技術人員的機會外，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 93-2211-E-041-003-)，使研究得以順利完成謹致由衷謝忱。

七、參考文獻

1. Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., Warren, S.G., 1987. Oceanic photoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. Nature 326, 655-661.
2. Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. Atmospheric Environment 30, 4233-4249.
3. Chen C.-L., Tsuang, B.-J., Pan, R.-C., Tu, C.-Y., Liu, J.-H., Huang, P.-L., Bai, H., Cheng, M.-T., 2002. Quantification on source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosols from ground sources- part II. Model description and case study, Atmospheric Environment 36, 421-434.
4. Environmental Protection Agency, United States (EPA/US), 1995. User guide for the ISC3 dispersion model. EPA-454/B-95-003b. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
5. 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.
6. 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.
7. Hertel, O., Christensen, J., Runge, E.H., Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Hovmand, M.F., 1995. Development and testing of a new variable scale air pollution Model-ACDEP. Atmospheric Environment 29, 1267-1290.
8. Jones, A., Roberts, D.L., Slingo, A.,1994. A climate model study of indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosol. Nature 370, 450-453.
9. Kalberer, M., Yu, J., Cocker, R.G., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2000. Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. Environmental Science and Technology 34, 4894-4901.
10. 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.
11. 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.
12. Khwaja, H.A., 1995. Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and Related Compounds at a Semiurban Site. Atmospheric Environment 29, 127-139.
13. 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.
14. Padro, J., Hartog, G.D., Neumann, H.H., 1991. An investigation oh the ADOM dry deposition module using summertime O_3 measurements above a deciduous forest. Atmospheric Environment 25A, 1689-1704.
15. Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.
16. Tsai, Y.I., Cheng, M.T., 2004. Characterization of chemical species in atmospheric pm_{10} aerosols in a metropolitan basin. Chemosphere 54, 1171-1181.
17. Tsai, Y.I., Kuo, S.-C., 2005. $PM_{2.5}$ Aerosol Water Content and Chemical Composition in a Metropolitan and a Coastal Area in Southern Taiwan. Atmospheric Environment (in press).
18. Tsuang, B.-J., Chen, C.-L., Lin, C.-H., Cheng, M.-T., Tsai, Y.-I., Chio, C.-P., Pan, R.-C., Kuo, P.-H., 2003a. Quantification on the source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosols by a Gaussian plume trajectory model: Part II. Case study. Atmospheric Environment 37, 3993-4006.
19. Tsuang, B.-J., Chen, C.-L., Pan, R.-C. and Liu J.-H., 2002. Quantification on source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosols from ground sources- Part I. Theory. Atmospheric Environment 36, 411-419.
20. Tsuang, B.-J., Lee, C.-T., Cheng, M.-T., Lin, N.-H., Lin, Y.-C., Chen, C.-L., Peng,

C.-M., Kuo, P.-H., 2003b. Quantification on the source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosols by a Gaussian plume trajectory model: Part III. Asian dust-storm periods. Atmospheric Environment 37, 4007-4017.

21. Tsuang, B.-J., Tsai, J.-L., Lin, M.-D., Chen, C.-L., 2003c. Determining aerodynamic roughness using tethersonde and heat flux measurements in an urban area over a complex terrain. Atmospheric Environment 37, 1993-2003.
22. Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols in Nanjing, China. Atmospheric Environment 36, 1941-1950.
23. Yao, X., Chan, C.K., Fang, M.., Ho, K.F., Lee, S.C., 2003. Characterization of dicarboxylic acids acid in $PM_{2.5}$ in Hong Kong. Atmospheric Environment 38, 963-970.
24. Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. Atmospheric Environment 36, 2099–2107.
25. 秦若鈺、李崇德、張士昱、劉希平，「有機二元酸/無機混合氣膠含水特性之研究」，2004 年第十一屆中華民國國際氣膠科技研討會論文集，第 178-182 頁，台中(2004)。
26. 蔡瀛逸、郭素卿、黃香儒，「大氣二元酸之組成粒徑分布與時間變異」，2004 年第十一屆中華民國國際氣膠科技研討會論文集，第 156-161 頁，台中(2004)。

Table 2 Simulation of different SO2 transformations by using GTx.

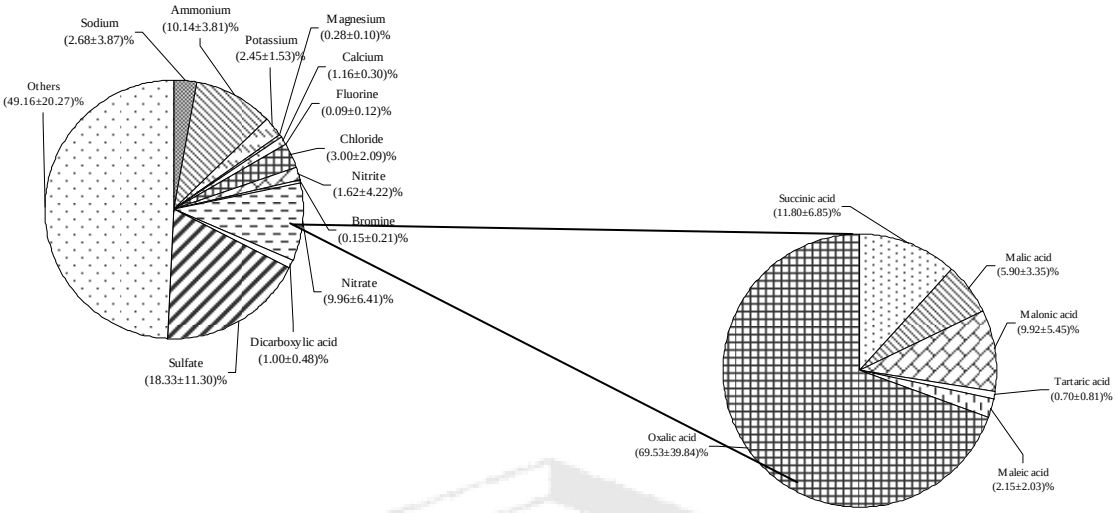
SO_2 transform mechansim	Pollutant											
	SO_2				PM_{10}				Sulfate			
	$\bar{x}$ (ppb)	r	OB (%)	GE (%)	$\bar{x}$ (μg m^{-3})	r	OB (%)	GE (%)	$\bar{x}$ (μg m^{-3})	r	OB (%)	GE (%)
Constant transform coefficient (KSO_2)*	5.5	0.19	20	51	76.5	0.48	18	44	6.1	0.40	-28	63
Relative humidity empirical formula	6.0	0.23	28	57	76.1	0.47	16	44	4.6	0.35	-43	69
Photochemical reaction	5.9	0.21	28	56	76.3	0.48	16	43	5.0	0.36	-41	65

*constant transform coefficients for SO_2 and NOx are 16.2% h^{-1} and 13.5% h^{-1}, respectively.

Note: The average observed concentrations for SO_2, PM_{10} and sulfate are 5.5 ppb, 76.5 μg $m^{-3}$and 12.3 μg m^{-3}

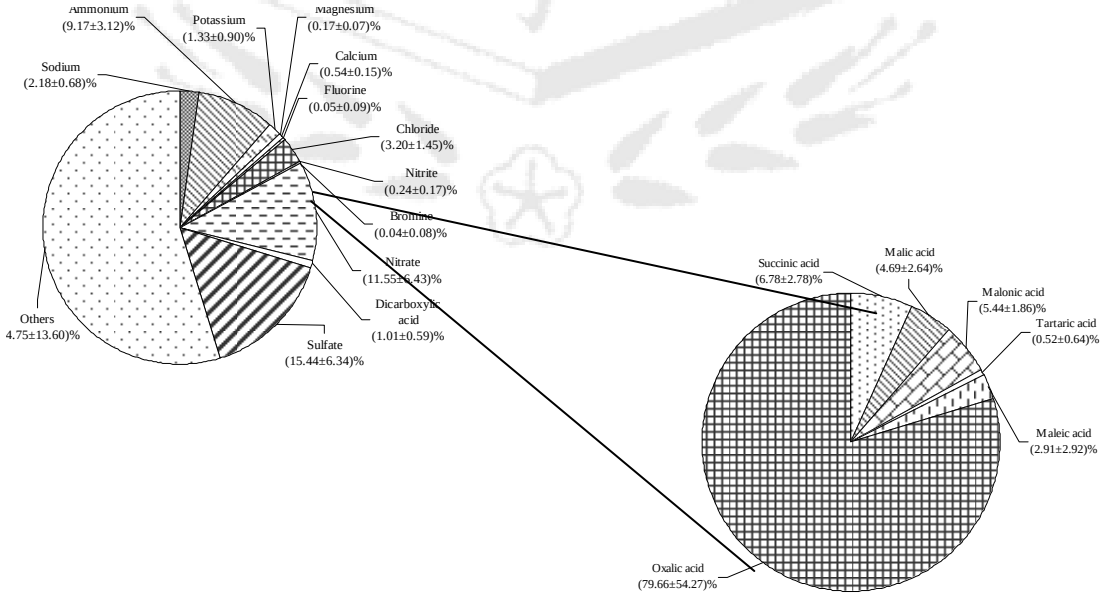
Table 3 Sensitivity index of SO_2 photochemical reaction mechanisms for SO_2、PM_{10} and sulfate.

Pollutant	Sensitivity (%)
SO_2	-0.5
PM_{10}	0.1
Sulfate	1.3



$PM_{2.5}$ mass concentration: 56.2±16.2 μg m^{-3}

圖 7.　非高污染時期大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠中之各成分所佔之百分比



$PM_{2.5}$ mass concentration: 72.9±15.5 μg m^{-3}

圖 8.　高污染時期大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠中之各成分所佔之百分比

嘉南大學