

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

(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-041-010-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 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：翁子翔、簡偉庭、張鈞堯、馬玉芊

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

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 95 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(II)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2211-E-041-010-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 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：翁子翔、簡偉庭、張鈞堯、馬玉芊

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 95 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(II)

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

計畫編號：NSC 94-2211-E-041-010-

執行期限：94 年 08 月 01 日至 95 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：翁子翔、簡偉庭、張鈞堯、馬玉芊

一、中文摘要

本研究探討台南郊區之大氣氣膠無機鹽類及二元有機酸之組成特性變異，結果顯示台南郊區夏季及秋季氣膠無機鹽類濃度均以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 光化產物為最大量，而秋季高污染時期氣膠 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ ，與在夏季與秋季非高污染時期為 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 不同，且氣膠 NO_3^- 濃度表現在農廢燃燒時期與高污染時期，佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量比例分別為 19.6% 及 18.0%。在高污染時期氣膠二元有機酸日夜間濃度高低與夏季相同，依序為 oxalic acid > succinic acid > maleic acid，然而高污染時期二元有機酸之濃度較夏季時期高出約 2-3 倍。農廢燃燒時期，由主成份分析發現 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、oxalic acid、 K^+ 和 Cl^- 的高相關負荷，顯示二元有機酸之來源貢獻與光化產物相似，皆為二次污染；而此時期 K^+ 和 Cl^- 之濃度佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量比例分別為 1.6% 及 3.3%，與秋季非高污染時期及秋季高染時期相比，其濃度比例明顯上升，且 oxalic acid 與 K^+ 及 Cl^- 的相關係數亦較其他空氣品質時期更高，顯示農廢燃燒時期除了 K^+ 與 Cl^- 的明顯貢獻外，氣膠中亦存在來自生物源燃燒產生 oxalic acid 的貢獻。在台南郊區之氣膠無機鹽類與二元有機酸組成之濃度粒徑分布，由夏季的單峰或雙峰，轉變成秋季的三峰及更多波峰的形態，高污染時的二元有機酸最大濃度波峰集中於 0.19-0.32 μm 的 condensation mode，顯示高污染時期氣膠有更明顯的二元有機酸膠凝及光化產物生成貢獻。此外，氣膠 succinic acid (C_4) 及 malonic acid (C_3) 之最大濃度波峰與 oxalic acid (C_2) 不同，秋季非高污染時期及高污染時期之 oxalic acid 最大濃度波峰往更小粒徑位移，顯示秋季氣膠 oxalic acid 是經由 C_4 和 C_3 二元有機酸光化反應後之最後產物。此外，以空氣品質高斯軌跡傳遞係數模式 (Gaussian trajectory transfer-coefficient model, GTx) 探討氣膠污染貢獻來源

發現以面源為最大，污染來源佔 35%，其次為點源的貢獻量佔 23%，而上風邊界濃度、高空沉降以及線源模式則分別佔了 17%、14% 及 11%，此結果對其台南空品區之管制策略可提供參考。

關鍵詞：大氣氣膠、二元有機酸、軌跡模式

Abstract

In this research, variations of characteristic compositions of the atmospheric inorganic salts and low-molecular-weight dicarboxylic acids (low-Mw DCAs) for Tainan suburban regions were studied. During summer and autumn, SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ are the major inorganic species with higher NO_3^- than SO_4^{2-} during the autumn episodic period that is different from the higher SO_4^{2-} than NO_3^- during summer and the autumn non-serious pollution period. The NO_3^- sol mass constitutes 19.6% of $\text{PM}_{2.5}$ mass during the agricultural waste burning period and 18.0% during the autumn episodic period. During the autumn episodic period, variations of the daytime and nighttime low-Mw DCAs concentrations are similar to those observed during summer with oxalic acid being the most abundant followed by succinic acid and maleic acid. However, concentrations of low-Mw DCAs during the autumn episodic period are 2 to 3 times the concentrations during summer. Results of principal component analyses reveal that during the agricultural waste burning period, the high correlation loadings between NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , oxalic acid, K^+ and Cl^- , indicating that the sources for low-Mw DCAs are similar to those for photochemical products; both are considered as the secondary pollution. During the agricultural waste burning period, the concentration ratios of K^+ and Cl^- to $\text{PM}_{2.5}$ mass are 1.6% and 3.3%, respectively, which are similar to those during the autumn non-serious pollution period and the autumn episodic period; concentrations of K^+ and Cl^- obviously increase during the agricultural

waste burning period. Oxalic acid during these periods is more correlated with K^+ and Cl^- than during other air quality periods demonstrating that in addition to K^+ and Cl^- , a large quantity of oxalic acid sol is also generated by burning agricultural wastes. For Tainan suburban region, the particle size distributions for both aerosol inorganic salts and low- M_w DCAs change from single peak or double peaks in summer to triple or multiple peaks in autumn. During the high pollution period, the maximum concentration peaks for low- M_w DCAs dominant in the condensation mode of 0.19–0.32 μm . This reveals that particle coagulation and photochemical products contribute to the observed aerosols during the high pollution period. Additionally, the aerosol succinic (C_4) and malonic acids (C_3) have different maximum concentration peaks from oxalic acid (C_2). During the autumn non-serious pollution period and high pollution period, the maximum concentration peak for oxalic acid shifts toward the smaller range indicating that the autumn sol oxalic acid is an end photochemical product from C_4 and C_3 low- M_w DCAs. Using the developed aerosol transformation mechanisms of the Gaussian trajectory transfer-coefficient model (GTx), the source apportionment reveals the most dominant contribution comes from area sources (35%) and follows by point sources (23%), upwind boundary sources (17%), top boundary sources (14%) and line sources (11%). These results could provide a view to applying proper and effective strategies for improving air quality in Tainan air basin.

Keywords: atmospheric aerosol, dicarboxylic acids, 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，Kawamura and Ikushima (1993); Saxena et al. (1995)指出二元有機酸容易水解，並存在於氣膠的表面，可改變氣膠化學特性，提高雲凝結核之能力。此外 Facchini et al. (1999)證實二元酸會降低雲凝結核之表面張力，再而影響雲之生成及地球之輻射平衡。儘管在大氣中二元有機酸濃度遠小於硫酸鹽之濃度，但顆粒由小到大及活化雲凝結

兩者均扮演著非常重要的角色(Kawamura and Ikushima, 1993; Kerminen et al., 2000)。

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)。此外，在市區的來源大多為汽機車排放的 volatile organic compounds (VOCs)之二次污染物，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琥珀酸(succinic acid)、丙二酸(malonic acid)、草酸(oxalic acid)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)。

二元酸貢獻於不同地區及季節中濃度表現較不同，這些二元酸中，一般以 oxalic acid 為主要物種，依序為 malonic acid 及 succinic acid (Kawamura et al., 1996; Kerminen et al., 2000)。中國北京二元有機酸濃度以 oxalic acid 濃度最高，達 107–412 $ng\ m^{-3}$ 。而夏季到冬季 malonic acid 和 succinic acid 季節平均濃度範圍約在 20–60 $ng\ m^{-3}$ (Huang et al., 2005)，且 Yao et al. (2004) 香港郊區冬天 oxalic acid 平均濃度高達 360 $ng\ m^{-3}$ ，在夏天時，oxalic acid 平均濃度較低為 40 $ng\ m^{-3}$ 。

大氣氣膠中各組成份分佈於不同之粒徑範圍，依其波峰出現於不同範圍可分為四個波峰分別為 nuclei mode (5–100 nm)、condensation mode (0.177–0.32 μm)、droplet mode (0.56–2.5 μm) 及 coarse mode (3.1–6.2 μm) (Yao et al., 2002)。Yao et al. (2002) 在香港的城市及農村地區研究氣膠二元有機酸之粒徑分布發現，二元有機酸之 oxalic acid 在城市與農村地區有相似之粒徑分佈，oxalic acid 之粒徑範圍落於 0.177–0.32 μm 的凝結峰，而液滴峰的 oxalic acid 和 sulfate 有相關連性。當 sulfate 出現在 0.32–0.54 μm ，oxalic acid 之粒徑範圍則出現在 0.32–0.54 μm 或 0.54–1.0 μm 。而 sulfate 出現液滴峰的 0.54–1.0 μm ，oxalic acid 也會出現在 0.54–1.0 μm 。而微量的 oxalic acid 會由 0.32–0.54 μm 轉移到 0.54–1.0 μm 或由 0.54–1.0 μm 再轉移到 1.0–1.8 μm ，而 malonic acid 氣膠微粒分佈最大波峰出現在 0.56–2.5 μm 的液滴峰，或在 3.1–6.2 μm 粒徑範圍中發現。

由上述的文獻探討均顯示二元有機酸於不同地區之組成特性與生成在大氣環境的重要性。因此，本研究針對南台灣郊區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

化學特性。此外，本研究所使用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，得知污染貢獻來源。

二、研究方法

2.1 現地採樣

本研究之採樣地點為臺南縣仁德鄉嘉南藥理科技大學，採樣點離地面高度為 15 公尺，距離 1 號省道約 500 公尺，是一典型的郊區環境。採樣時間為夏季 2005 年 6 月 26 日—7 月 5 日，秋季 2005 年 11 月 1 日—11 月 10 日，另外 2005 年 11 月 30 日—12 月 3 日發生高污染時期，而 12 月 5 日晚上至 12 月 10 日發生農廢燃燒，視為農廢燃燒時期。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。為瞭解氣膠微粒之粒徑分佈，採樣設備使用 MOUDITM (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MSP, MOUDITM-110)進行採樣，連續採樣 48 小時為一組樣品。大氣微粒收集於鋁箔紙(Aluminum foil, 47 mm)，MOUDITM 及 nano-MOUDITM 採樣器操作流量為 30.0 ± 0.1 Lpm，最後以 47 mm 之石英濾紙(TISSU Quartz 2500QAT-UP)收集剩餘之微粒。

2.2 採集樣品前之調理

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°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二元有機酸時用之。

2.3 微粒之各成分分析

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)分析，其中管柱為 AS11 250×4mm ID, anion suppression system (ASRS-ultra)，流洗液為 NaOH 溶液及 MeOH，注入量為 1000 μL，分析樣品二元有機酸，包括 succinic acid、malic acid、malonic acid、tartric acid、maleic acid、oxalic acid 等六種二元酸之含量。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)。

2.4 軌跡模擬

2.4.1. 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。

2.4.2. 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)。

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 $OH\cdot$ 、 $HO_2\cdot$ 、 $CH_3O_2\cdot$ 等 (Seinfeld and Pandis, 1998)，並假設反應後皆會生成硫酸鹽，另外在模式中假設夜間 SO_2 最低轉換速率為 $5\% hr^{-1}$ 。

三、結果與討論

3.1 台南大氣氣膠 $PM_{2.5}$ 二元有機酸之日夜濃度比較

台南大氣氣膠 $PM_{2.5}$ 二元有機酸之日夜濃度比較如圖 Figs. 1-4 所示，夏季二元有機酸濃度 $PM_{2.5}$ 日夜間質量濃度，分別為 23.7 ± 8.5 ng m⁻³ 及 23.8 ± 8.0 ng m⁻³，日間二元有機酸濃度以 oxalic acid (C_2) 濃度為最高，次之為 succinic acid (C_4)，再次之為 maleic acid，在秋季非高污染時期二元有機酸之濃度分布除了 oxalic acid 日間濃度比夜間低，其餘在二元有機酸日間濃度上高於夜間，六種二元有機酸之濃度以 oxalic acid 為最大量，次之為 succinic acid，再者為 malonic acid (C_3)，其二元有機酸物種濃度高低之順序與夏季不同，二元有機酸濃度與台南夏季相比，在秋季非高污染時期之日間 $PM_{2.5}$ 二元有機酸濃度較高，其中 oxalic acid 高出 289.1 ng m⁻³，顯示秋季之氣膠二元有機酸主要已轉變成 oxalic acid。此外，oxalic acid 在夜間較日間濃度高 172.1 ng m⁻³，顯示 C_3-C_4 之二元有機酸經光化氧化之後降解成 C_2 ，加上夜間時混合層較低，使 oxalic acid 在夜間時濃度明顯

比日間為高。秋季高污染時期六種二元有機酸濃度與夏季及秋季濃度相比，無論是在日間或是夜間都有明顯之增量，其二元有機酸濃度高低順序與夏季相同，此六種二元有機酸在日間均較夏季及秋季非高污染時高出約2-3倍，由於高污染時期平均混合層高度分別低於夏季 $85\pm32m$ 及秋季 $40\pm60m$ ，使得高污染時期氣膠二元有機酸經光化氧化反應後不易擴散而導致濃度上升，另外高污染時期盛行日間風向為西南西風，而位於採樣地點西方為台灣海峽，在白天從沿海傳輸之海洋飛沫中含有不飽和脂肪酸(Kawamura et al., 1996; Kawamura and Sakaguchi, 1999)，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。而高污染事件日之後伴隨著農廢燃燒事件日發生，二元有機酸之趨勢表現與高污染時非常相似，其日間濃度均比夜間高，其中 oxalic acid 及 maleic acid 在農廢燃燒時期其濃度均比夏季及秋季為高，顯示農廢時期除了高污染時產生大量二次污染物散佈於大氣中之外，農廢燃燒會排放大量二元有機酸氣膠，而以 oxalic acid、succinic acid 及 maleic acid 濃度增量最為明顯。

3.2 台南大氣氣膠二元有機酸及無機鹽類組成

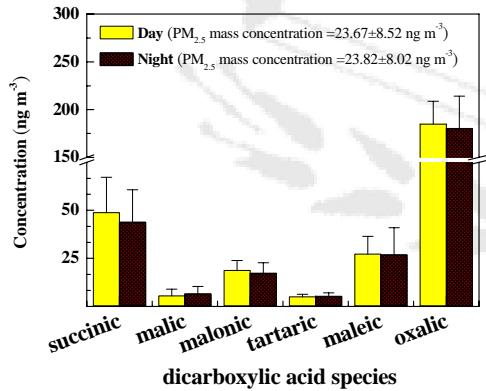


Fig. 1. 夏季大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 二元有機酸日夜濃度

之主成份因子分析探討

氣膠二元有機酸及無機鹽類組成之主成份因子分析如 Tables 1-4 所示，夏季六個主成份因子解釋變異量達 86.8%，由 PC1 發現 NH_4^+ 為大氣氣膠主要來源，而 SO_4^{2-} 與 oxalic acid 之相關負荷分別為 0.86、0.61，顯示二元有機酸之來源貢獻與 SO_4^{2-} 相似，皆為二次污染，PC2 之高相關負荷物種顯示在高溫及低對濕度，對 O_3 的生成有其正面貢獻。PC3 之 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 與 Cl^- 之間有高相關負荷，其污染源為海洋飛沫。而 PC4 發現二元有機酸自成一主成份且有高相關負荷，顯示夏季大氣氣膠二元有機酸也是氣膠主要之污染來源。

秋季非高污染時期 $\text{PM}_{2.5}$ 主成份分析，五個主成份因子解釋變異量達 86.5%，PC1 在溫度、相對濕度、風速及臭氧之間有高相關負荷，表示秋季非高污染時期氣象條件與 O_3 具有高度連動性，而 PC2 可看出 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 oxalic acid 之相關負荷分別為 0.72、0.78 及 0.81，顯示污染源來自交通污染及生物源，PC3 之 SO_4^{2-} 與 succinic acid、malic acid、malonic acid 及 tartaric acid 自成一主成分有高相關負荷，顯示光化產物 SO_4^{2-} 與二元有機酸之主要來源為人為工業排放廢氣污染所貢獻。

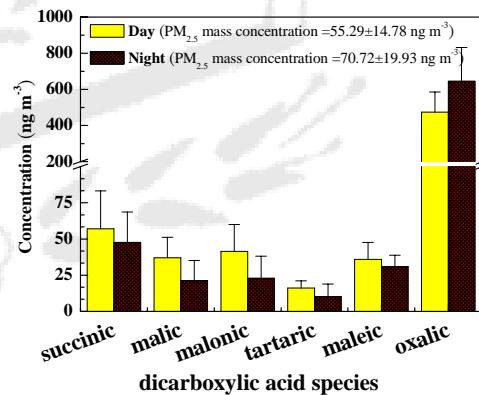


Fig. 2. 秋季非高污染大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 二元有機酸日夜濃度

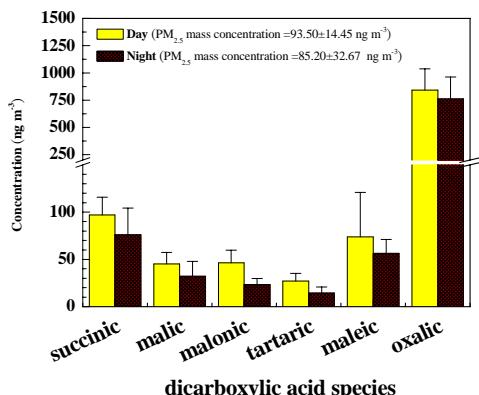


Fig. 3. 秋季高污染大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 二元有機酸日夜濃度

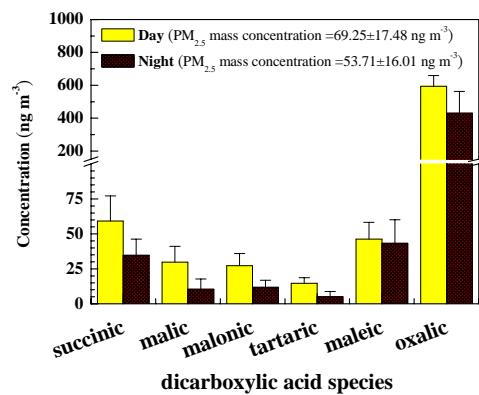


Fig. 4. 秋季高污染大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 二元有機酸日夜濃度

高污染時期 $PM_{2.5}$ 主成份分析發現三個主成份因子解釋變異量達 92.6%，PC1 所佔比例高達 40.92%，比在其它時期之 PC1 比例還高，顯示在高污染時期光化反應對大氣氣膠之影響相當明顯，而且較其他時期更為強烈。由 NH_4^+ 、 NO_3^- 、succinic acid 及 oxalic acid 之間相關負荷極高，其值分別為 0.82、0.81、0.76、及 0.77，顯示台南郊區此時之大氣污染受到光化反應之影響，且交通排放及生物源為主要貢獻來源。此外 K^+ 之相關負荷高達 0.87，也證實高污染時期，亦有少許農廢燃燒，另外 SO_2 、CO、NO 及 NO_2 有高相關負荷，顯示高污染時期之氣狀物亦明顯貢現在大氣環境中。PC2 之 Cl^- 、malonic acid、malic acid 及 tartaric acid 具有高度相關負荷，顯示其來源可能為海洋飛沫及生物燃燒之貢獻，另外 PC3 之 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 maleic acid 相關負荷分別為 0.90、0.98 和 0.89，顯示出其污染來自塵土。

農廢燃燒時期主成份分析 PC1 之相關性顯示， NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 oxalic acid 之相關負荷分別為 0.78、0.69、0.89 及 0.87，顯示二元有機酸之來源貢獻與光化產物相似，皆為二次污染； K^+ 和 Cl^- 的相關負荷分別高達 0.84 及 0.89，顯示農廢燃燒之燃燒氣膠排放貢獻在當時的大氣中，而 PC2 之 Mg^{2+} 、 Cl^- 與 maleic acid 之間相關負荷，此現象與高污染時期有相同之處，顯示 maleic acid 二元有機酸來源來自地殼元素及塵土多於光化反應物。

3.3 大氣氣膠二元有機酸與最大臭氧濃度主

Table 1. 台南郊區夏季乾淨大氣 $PM_{2.5}$ 主成分因子分析

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Eigenval	8.23	5.35	3.29	2.08	1.53	1.22
% Variance	32.94	21.41	13.15	8.32	6.11	4.89
Cumul. eigenval	8.23	13.59	16.87	18.95	20.48	21.70
Cumul.%	32.94	54.34	67.49	75.81	81.92	86.81
Na^+	-0.07	0.21	0.90	0.00	0.09	0.06
NH_4^+	0.87^a	0.09	0.13	0.32	-0.01	0.18
K^+	0.15	-0.05	0.86	0.13	0.30	0.00
Mg^{2+}	0.05	0.25	0.70	0.22	0.38	-0.02
Ca^{2+}	0.26	0.06	0.76	-0.21	-0.32	-0.17
Cl^-	-0.14	0.02	0.76	0.17	-0.04	0.44
NO_3^-	0.42	0.04	0.34	0.44	0.38	0.33
SO_4^{2-}	0.86	-0.26	0.21	0.22	-0.12	-0.05
Succinic	0.41	0.21	0.06	0.67	-0.39	0.02
Malic	0.42	0.00	0.12	0.84	0.21	0.13
Malonic	0.06	0.19	0.04	0.94	0.09	0.11
Tartaric	0.26	0.07	0.03	0.94	0.09	-0.04
Maleic	0.08	-0.11	-0.08	0.03	-0.80	-0.14
Oxalic	0.61	-0.17	0.21	0.57	0.01	0.33
Temperature	0.07	0.96	0.16	0.06	-0.02	-0.15
RH	-0.13	-0.94	-0.13	-0.08	-0.05	0.01
Wind speed	-0.64	0.61	0.25	-0.12	-0.03	-0.20
SO_2	0.64	0.31	-0.28	-0.19	-0.10	0.43
CO	0.52	-0.13	0.10	0.45	0.08	0.63
O_3	-0.01	0.71	-0.03	0.60	0.24	-0.10
PM_{10}	0.86	0.12	0.00	0.31	0.12	0.10

成份因子分析探討

在台南郊區大氣氣膠每個時期之主成份因子，光化產物 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ ，及海洋飛沫及地殼元素 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等均是大氣氣膠重要主成份因子。在日間時環境中有較高臭氧產生，且不飽和脂肪酸在大氣傳輸之過程與 O_3 混合後經由光化作用間接分解為各種有機酸成分，因此進一步探討在夏季及秋季非高污染時期，日間最大臭氧濃度與二元有機酸之相關負荷，夏季二元有機酸與日間最大 O_3 主成分因子分析由 Table 5 所示，七個主成分因子解釋變異量達 100%，其中 PC1 之最大臭氧濃度與 succinic acid、malic acid、malonic acid、tartaric acid 及 oxalic acid 組成為一區，其相關負荷分別高達 0.65、0.66、0.92、0.98、0.99 及 0.92，顯示夏季時期當日間臭氧濃度達愈高，代表光日照更為強烈，氣膠二元有機酸有更多生成。此外，台南郊區秋季非高污染二元有機酸與日間最大 O_3 主成分因子分析由 Table 6 所示，六個主成分因子解釋變異量達 96%，PC1 中最大臭氧濃度、 NO_3^- 及 oxalic acid，其相關負荷分別為 0.96、0.61 及 0.74，顯示光化產物 NO_3^- 及二元有機酸最終產物 oxalic acid，在生成過程中均會因臭氧濃度愈高，光化反應更加明顯，進而產生更高量。而高污染時期及農廢燃燒時期二元有機酸與最大臭氧濃度主成分因子分析，由於採樣數較少以致代表性不足，往後研究需進一步探討。

Table 2. 台南郊區秋季非高污染時期 $PM_{2.5}$ 主成分因子分析

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Eigenval	8.68	7.20	2.59	1.78	1.38
% Variance	34.71	28.79	10.34	7.13	5.53
Cumul. eigenval	8.68	15.88	18.46	20.24	21.63
Cumul.%	34.71	63.51	73.85	80.97	86.51
Na^+	-0.05	0.67	0.07	0.05	-0.58
NH_4^+	-0.24	0.72	0.46	0.17	-0.13
K^+	0.08	0.50	0.34	0.56	-0.26
Mg^{2+}	0.11	0.08	0.30	0.85	0.16
Ca^{2+}	-0.04	0.12	-0.29	0.75	-0.23
Cl^-	-0.52	0.53	-0.18	0.23	-0.43
NO_3^-	-0.08	0.78	0.03	0.31	0.06
SO_4^{2-}	-0.11	0.58	0.67	-0.05	-0.32
Succinic	0.00	0.16	0.96	0.04	0.05
Malic	0.15	0.16	0.95	0.04	0.12
Malonic	0.34	-0.07	0.88	0.07	0.13
Tartaric	0.30	0.13	0.91	0.07	0.14
Maleic	0.20	0.14	0.50	-0.10	0.75
Oxalic	-0.42	0.81	0.28	-0.06	0.11
Temperature	0.85^a	-0.35	0.24	0.02	-0.20
RH	-0.94	0.20	0.08	0.07	0.04
Wind speed	0.82	-0.01	0.26	0.14	-0.07
SO_2	-0.18	0.77	-0.11	-0.49	-0.07
CO	-0.34	0.77	0.01	0.17	0.13
O_3	0.91	-0.09	0.12	0.03	0.29
PM_{10}	-0.11	0.87	0.37	0.11	-0.09

Table 3. 台南郊區秋季高污染時期 PM_{2.5} 主成分因子分析

	PC1	PC2	PC3
Eigenval	10.23	9.31	3.62
%Variance	40.92	37.23	14.49
Cumul. eigenval	10.23	19.54	23.16
Cumul.%	40.92	78.15	92.64
Na ⁺	0.82^a	-0.48	0.20
NH ₄ ⁺	0.82	-0.45	-0.10
K ⁺	0.87	-0.34	-0.16
Mg ²⁺	-0.02	0.27	0.90
Ca ²⁺	-0.11	0.05	0.98
Cl ⁻	0.58	-0.73	0.33
NO ³⁻	0.81	0.54	0.12
SO ₄ ²⁻	0.37	0.66	-0.42
Succinic	0.76	0.46	0.40
Malic	0.48	0.82	0.12
Malonic	0.13	0.93	0.24
Tartaric	0.31	0.87	0.29
Maleic	0.34	0.23	0.89
Oxalic	0.77	0.27	-0.56
Temperature	-0.26	0.93	-0.08
RH	0.14	-0.94	-0.29
Wind speed	-0.91	0.03	-0.23
SO ₂	0.95	0.09	-0.17
CO	0.89	0.21	0.10
O ₃	-0.34	0.91	0.16
PM ₁₀	0.91	0.24	0.32

a：相關負荷高於 0.6，表示具有高度相關

Table 5. 台南郊區夏季日間氣膠二元有機酸與最大臭氧濃度主成分因子分析

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Eigenval	10.60	5.53	3.69	2.41	1.62	1.09	1.06
%Variance	40.76	21.27	14.20	9.26	6.23	4.21	4.08
Cumul. eigenval	10.60	16.13	19.82	22.23	23.85	24.94	26.00
Cumul.%	40.76	62.03	76.22	85.48	91.72	95.92	100.00
Na ⁺	-0.01	0.98	0.04	0.03	-0.12	0.11	0.03
NH ₄ ⁺	0.31	0.02	0.91	0.10	-0.13	0.10	-0.20
K ⁺	0.08	0.91	0.05	-0.09	0.20	0.02	-0.33
Mg ²⁺	0.07	0.67	-0.15	-0.06	0.22	0.66	-0.19
Ca ²⁺	-0.36	0.68	0.23	-0.10	0.21	0.37	0.40
Cl ⁻	0.40	0.89	-0.17	0.02	0.10	0.08	0.06
NO ³⁻	0.34	0.40	0.46	0.29	0.26	0.60	-0.02
SO ₄ ²⁻	0.05	0.25	0.88	-0.03	-0.07	-0.35	0.15
Succinic	0.66^a	-0.19	0.12	0.00	-0.09	-0.17	0.69
Malic	0.92	0.18	0.32	0.08	0.05	0.06	0.02
Malonic	0.98	-0.08	-0.07	0.01	0.15	0.09	0.00
Tartaric	0.99	0.03	0.14	0.02	0.02	0.05	0.04
Maleic	0.12	-0.29	0.18	-0.07	-0.89	-0.26	-0.02
Oxalic	0.92	0.14	0.20	0.15	-0.20	-0.17	0.05
Temperature	0.04	-0.04	0.89	0.05	0.18	0.14	0.38
RH	-0.09	0.23	-0.76	0.22	-0.53	0.13	0.14
Wind speed	-0.35	0.41	-0.81	0.12	-0.10	-0.14	-0.03
SO ₂	-0.09	-0.33	0.64	0.44	0.12	-0.48	-0.17
CO	0.78	0.29	0.52	-0.19	0.03	-0.04	-0.03
O ₃ ^b	0.80	-0.16	0.36	0.31	0.16	0.27	0.06
PM ₁₀	0.43	0.10	0.89	0.03	-0.13	0.07	0.03
NO	-0.19	-0.18	-0.30	-0.63	-0.66	0.07	0.08
NO ₂	0.50	-0.21	0.56	0.21	0.57	-0.11	0.04
O ₃ max ^c	0.65	-0.27	0.64	0.22	-0.08	0.14	-0.11
Hm ^d	0.14	-0.03	-0.08	0.98	0.06	0.04	0.03

a：相關負荷高於 0.6，表示具有高度相關

b：日間平均臭氧濃度

c：最大臭氧濃度

d：混合層高度

Table 4. 台南郊區農廢燃燒時期 PM_{2.5} 主成分因子分析

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Eigenval	9.37	5.56	3.26	2.33	2.15
%Variance	37.49	22.24	13.04	9.30	8.61
Cumul. eigenval	9.37	14.93	18.19	20.52	22.67
Cumul.%	37.49	59.73	72.77	82.07	90.69
Na ⁺	0.88^a	-0.03	0.18	0.01	-0.28
NH ₄ ⁺	0.78	0.15	0.10	0.23	0.52
K ⁺	0.84	-0.08	0.13	-0.21	0.37
Mg ²⁺	-0.27	0.89	-0.14	0.15	-0.30
Ca ²⁺	0.03	0.82	-0.16	0.04	-0.53
Cl ⁻	0.89	0.06	-0.09	-0.01	0.34
NO ³⁻	0.69	0.59	0.26	0.08	0.14
SO ₄ ²⁻	0.89	-0.14	-0.17	0.03	0.33
Succinic	0.28	0.22	0.47	-0.07	0.75
Malic	0.23	-0.31	0.38	-0.06	0.82
Malonic	0.26	0.28	0.56	-0.22	0.62
Tartaric	0.28	-0.26	0.30	-0.15	0.83
Maleic	-0.04	0.85	-0.28	-0.04	0.24
Oxalic	0.87	0.02	0.04	0.01	0.22
Temperature	0.21	-0.07	0.81	0.34	-0.01
RH	-0.03	0.29	-0.08	0.90	0.01
Wind speed	-0.30	-0.45	-0.08	-0.74	-0.26
SO ₂	0.42	0.29	-0.28	0.08	0.74
CO	0.62	0.53	0.29	0.05	0.39
O ₃	-0.09	-0.21	0.86	-0.39	0.23
PM ₁₀	0.13	0.22	-0.11	-0.82	0.23

Table 6. 台南郊區秋季非高污染時期日間氣膠二元有機酸與最大臭氧濃度主成分因子分析

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Eigenval	8.14	5.80	5.43	2.59	2.00	1.07
%Variance	31.32	22.29	20.90	9.96	7.69	4.12
Cumul. eigenval	8.14	13.94	19.37	21.96	23.96	25.03
Cumul.%	31.32	53.60	74.50	84.46	92.15	96.27
Na ⁺	0.09	-0.32	0.84	0.35	-0.07	0.17
NH ₄ ⁺	0.12	0.28	0.91	-0.06	0.11	-0.19
K ⁺	-0.07	0.40	0.73	0.35	0.17	-0.38
Mg ²⁺	-0.29	0.55	0.61	0.16	0.35	-0.19
Ca ²⁺	-0.09	-0.25	0.79	-0.17	-0.13	-0.50
Cl ⁻	0.32	-0.52	0.75	0.13	-0.20	-0.03
NO ³⁻	0.74^a	-0.16	0.54	0.21	0.12	0.13
SO ₄ ²⁻	-0.02	0.41	0.79	-0.06	-0.28	0.02
Succinic	-0.03	0.99	0.06	0.07	-0.06	0.05
Malic	0.00	0.99	0.05	-0.03	-0.02	0.13
Malonic	0.00	0.98	-0.05	0.10	-0.13	0.02
Tartaric	0.01	0.96	0.13	0.01	0.13	0.19
Maleic	0.17	0.51	-0.17	-0.04	0.36	0.70
Oxalic	0.61	0.03	0.60	0.01	0.46	0.16
Temperature	-0.73	0.14	0.11	0.40	-0.41	-0.18
RH	-0.12	0.12	0.09	-0.89	0.36	-0.16
Wind speed	0.00	-0.02	0.13	0.78	0.40	-0.39
SO ₂	0.95	-0.19	-0.03	0.19	-0.10	0.02
CO	0.52	0.31	0.34	0.48	0.49	-0.04
O ₃ ^b	0.82	0.47	0.04	-0.24	-0.06	0.20
PM ₁₀	0.48	0.11	0.67	0.25	0.37	-0.16
NO	0.28	0.32	0.29	0.81	0.02	-0.10
NO ₂	0.86	-0.11	-0.01	0.30	0.35	0.11
O ₃ max ^c	0.96	0.06	0.14	0.14	-0.07	0.10
Hm ^d	0.38	0.22	-0.19	-0.16	0.15	0.85

a：相關負荷高於 0.6，表示具有高度相關

b：日間平均臭氧濃度

c：最大臭氧濃度

d：混合層高度

3.4 氣膠物種粒徑季節性變異

在臺南郊區之氣膠無機鹽類與二元有機酸組成之濃度粒徑分布，由夏季的單峰或雙峰，轉變成秋季的三峰及更多波峰的形態，高污染時的二元有機酸最大濃度波峰集中於 $0.19\text{--}0.32\text{ }\mu\text{m}$ 的condensation mode，顯示高污染時期氣膠有更明顯的二元有機酸膠凝及光化產物生成貢獻。此外，氣膠succinic acid (C_4)及malonic acid (C_3)之最大濃度波峰與oxalic acid (C_2)不同，秋季非高污染時期及高污染時期之oxalic acid 最大濃度波峰往更小粒徑位移，顯示秋季氣膠oxalic acid 是經由 C_4 和 C_3 二元有機酸光化反應後之最後產物。

3.5 大氣擴散模式模擬結果

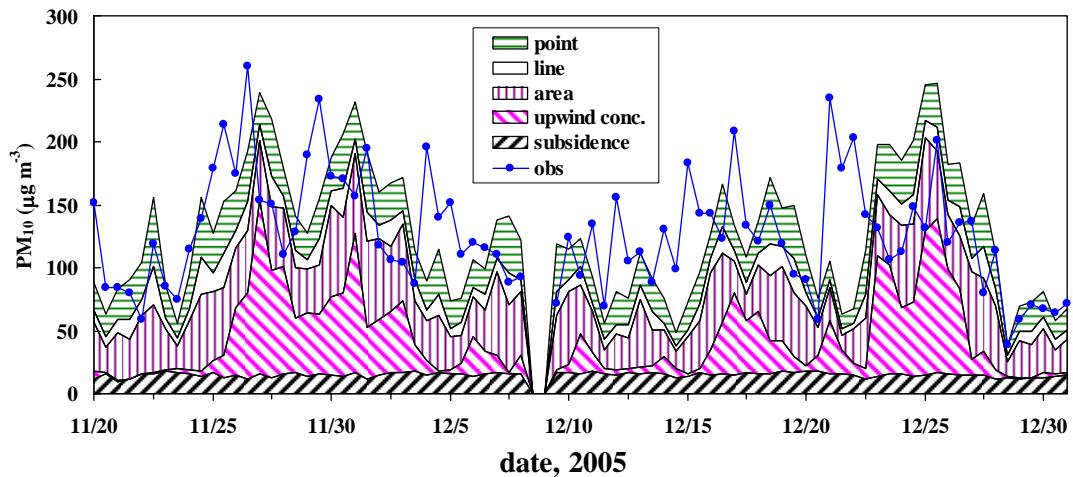


Fig. 5. 台南測站 PM₁₀ 污染來源貢獻模擬結果之時間演化圖

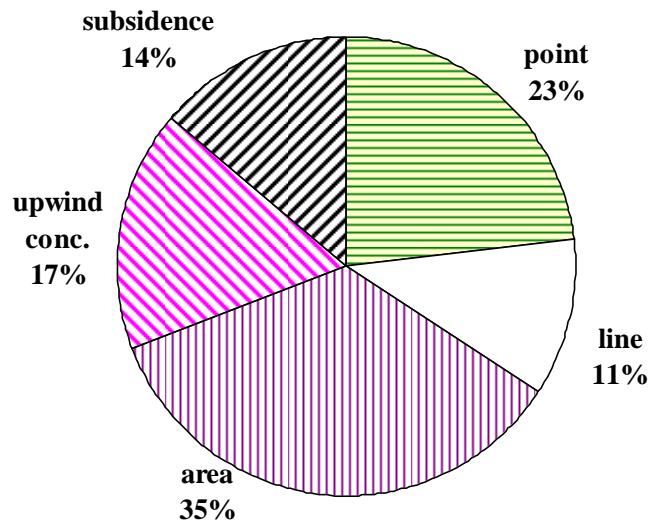


Fig. 6. 2005 年 11 月 20 日至 12 月 31 日台南測站污染源貢獻比例圖

PM₁₀ 污染來源貢獻模擬結果之時間演化圖，如 Fig. 5 所示，將污染分為點源、線源、面源、上風邊界濃度以及高空沉降等五種來源，模擬期間之污染貢獻比例如 Fig. 6 所示。面源為最大污染來源佔 35%，其次為點源的貢獻量佔 23%，而上風邊界濃度、高空沉降以及線源模式則分別佔了 17%、14% 及 11%。而 11 月 26 日至 12 月 1 日，以及 12 月 23 日至 12 月 27 日，對於 PM₁₀ 觀測值大於 $125 \mu\text{g m}^{-3}$ ，模擬值也大於 $125 \mu\text{g m}^{-3}$ 的高污染事件日時，由模擬結果發現 32% 的污染貢獻是來自上風邊界濃度，顯示臺南地區懸浮微粒污染受長程傳輸影響較大。

五、計畫成果自評

本計畫之執行已順利達成預期目標，本研究結果顯示台南郊區夏季及秋季氣膠無機鹽類濃度均以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 光化產物為最大量。氣膠二元有機酸依序為 oxalic acid > succinic acid > maleic acid，然而高污染時期二元有機酸之濃度較夏季時期高出約 2-3 倍。二元有機酸之來源貢獻與光化產物相似，皆為二次污染；農廢燃燒時期除了 K^+ 與 Cl^- 的明顯貢獻外，氣膠中亦存在來自生物源燃燒產生 oxalic acid 的貢獻。高污染時期氣膠有更明顯的二元有機酸膠凝及光化產物生成貢獻。此外，氣膠 succinic acid (C_4) 及 malonic acid (C_3) 之最大濃度波峰與 oxalic acid (C_2) 不同，秋季氣膠 oxalic acid 證實是經由 C_4 和 C_3 二元有機酸光化反應後之最後產物。此外，以 GTx 探討氣膠污染貢獻來源發現以面源為最大，污染來源佔 35%，其次為點源的貢獻量佔 23%，而上風邊界濃度、高空沉降以及線源模式則分別佔了 17%、14% 及 11%，此結果對其台南空品區之管制策略可提供參考。

本計畫的執行，除了培訓數位學生，在空氣污染領域上，有關大氣氣膠低分子量二元酸之組成變異及粒徑分布的瞭解，且對氣膠有機成份等相關光化理論探討及實際大氣氣膠採樣與分析之各項儀器設備運用，並學習空品模式 GTx 軌跡模式加入二元酸組成參數驗證。此外，本研究之研究成果將投稿國際學術期刊。

六、誌謝

承蒙國科會提供計畫經費補助(計畫編號 NSC 94-2211-E-041-010-)，使本研究得以順利完成，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. 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.
5. 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.
6. Huang, X.F., Hu, M., He L.-Y., Tang X.-Y., 2005. Chemical characterization of water-soluble organic acids in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China. *Atmospheric environment* 39, 2819-2827.
7. Kawamura, K., Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 27, 2227-2235.
8. 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.
9. Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999. Molecular distribution of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research* 104, 3501-3509.
10. Kerminen, V.M., Ojanen, C., Pakkanen, T., Hillamo, R., Aurela, M., Meriläinen, J., 2000. Low-molecular-weight dicarboxylic acid in an urban and rural atmosphere. *Journal of Aerosol Science* 31, 349-362.
11. Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research* 100, 18755-18770.
12. Tsai, Y.I., Cheng, M.T., 2004. Characterization of chemical species in atmospheric pm_{10} aerosols in a metropolitan basin. *Chemosphere* 54, 1171-1181.
13. Tsai, Y.I., Kuo, S.-C., 2005. $\text{PM}_{2.5}$ aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan. *Atmospheric Environment* 39, 4827-4839.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 36, 2099–2107.
19. Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., Lee, S.C., 2004. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 38, 963-970.

