

嘉南藥理科技大學
環境工程與科學系

碩士論文

市區秋季之大氣氣膠化學組成及粒徑分佈之特性研究

Characterization of Chemical Compositions and Size
Distributions in Urban Aerosols in Autumn

指導教授：蔡 瀛 逸 博士

研 究 生：尤 嵩 博

中華民國一〇一年七月

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

Department of Environmental Engineering and Science

Chia- Nan University of Pharmacy and Science

碩士論文

Thesis for the Degree of Master

市區秋季之大氣氣膠化學組成及粒徑分佈之特性研究

Characterization of Chemical Compositions and Size Distributions in
Urban Aerosols in Autumn

指導教授：蔡 瀛 逸 博士(Dr. Ying I. Tsai)

研 究 生：尤 嵩 博 (Sung-Po Yu)

中華民國一〇一年七月

July 2012

嘉南藥理科技大學
碩士學位考試委員會審定書

本校環境工程與科學系 碩士班 尤嵩博 君
所提論文 市區秋季之大氣氣膠化學組成及粒徑分佈之
特性研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

考試委員：陳瑞仁
朱孝蒼
蔡淑蓮

指導教授：蔡淑蓮

系主任（所長）：余光昌

中華民國 101 年 7 月

嘉南藥理科技大學碩士紙本論文授權書

本論文為本人（即著作權人） 尤萬博 於嘉尚藥理科技大學
環境工程與科學 系所 100 學年度第 2 學期取得碩士學位之論文。
論文題目：市區秋季之大氣氣膠化學組成及粒徑分佈之特性研究
指導教授：蔡滿達

☐同意立即開放

■ 紙本論文延後公開年累

☐ 一年 ☒ 二年 ☐ 三年 ☐ 四年 ☐ 五年

■延後公開原因：

☐申請專利(申請專利文號:)

| | 準備申請書利

■其他：論文尚未發表

【以上各項延後公開期限，依教育部 97 年 7 月 23 日台高通字第 0870140081 號函文規定，需訂定合理期限，不超過研究生畢業次日起 5 年】

以非專屬、無償授權嘉南藥理科技大學圖書館和國家圖書館。基於推動「資源共享、互惠合作」之理念，將回饋本校與社會作為學術研究目的之用，得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟、學位論文全文系統、網路或其他各種方法收錄、重製、與發行，或再授權他人以各種方法重製與利用，以提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載並列印。

學 號： G9906027

研究生： 于嘉德 (親筆簽名)

指導教授：蔡漢邊（親筆簽名）

中華民國 101 年 7 月 27 日

說明：

- (1) 本授權書請填寫並親筆簽名後，裝訂於各紙本論文封面後之次頁。
- (2) 讀者基於非個人營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法有關規定辦理。

摘要

本研究探討台南市區中秋節前後時期之大氣氣狀物及 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠化學組成中無機鹽類、羧酸、醣醇類、脫水醣類之特性與其生成來源及粒徑分佈，進而瞭解節慶活動是否影響都市地區之空氣品質。

在都市大氣氣狀物之平均濃度高低依序為 $\text{NH}_3 > \text{SO}_2 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HNO}_2 > \text{oxalic acid}$ ， $\text{PM}_{2.5}$ 無機鹽類的濃度依序為 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+$ ，此四物種的質量濃度平均佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量的 $42.8 \pm 5.6\%$ ，顯示 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度受交通排放及光化產物影響，同時因靠近海邊亦受海洋飛沫之影響，此外，氣膠離子組成中最主要物種： SO_4^{2-} 及 NH_4^+ ，其主要粒徑均分布於液滴峰 (Droplet mode) 之 $0.54 \mu\text{m}$ 與凝結峰 (Condensation mode) 之 $0.19 \mu\text{m}$ ，又以 droplet mode 之波峰尤為明顯。

$\text{PM}_{2.5}$ 氣膠羧酸以 oxalate 之濃度最高，此為羧酸最終產物，其平均濃度佔 $\text{PM}_{2.5}$ mass 的 $0.69 \pm 0.19\%$ ，而無機鹽類最終產物：非海鹽硫酸鹽 (Non-sea salt SO_4^{2-} , nss- SO_4^{2-}) 佔 $\text{PM}_{2.5}$ mass 的 $21.7 \pm 5.9\%$ ，oxalate 卻僅為 nss- SO_4^{2-} 的 $3.18 \pm 0.86\%$ ，顯示都市環境氣膠無機鹽類遠多於有機物種。秋季各時期之 acetate/formate (A/F) 的平均比值為 1.36 ± 0.39 ，顯示此時期之大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠處在較原生物種之貢獻，再者 malonate/succinate 平均比值為 0.44 ± 0.22 ，更顯示台南市區之大氣氣膠主要受自交通排放影響。

代表生質燃燒指標物種的 levoglucosan 在本研究期間的都市 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠

平均佔質量的 $0.051 \pm 0.049\%$ ，但在中秋節慶前後期間未有高濃度的上升，其濃度佔 $\text{PM}_{2.5}$ mass 的 $0.021 \pm 0.009\%$ ，然而在中秋節慶之後的一般空氣品質時期 levoglucosan 卻有較明顯的濃度增加，其濃度佔 $\text{PM}_{2.5}$ mass 的 $0.068 \pm 0.048\%$ ，並與 PO_4^{3-} 、erythritol、mannosan 的濃度變化有高度相關性，其相關係數介於 0.76-0.94 (p value <0.05) 之間，結合氣流逆軌跡發現台南市區受長距離境外農業廢棄物的生質燃燒產物及伴隨燃燒源當地土壤微生物一併被燃燒之產物的影響與貢獻。

關鍵字：中秋節慶、無機鹽類、羧酸、粒徑分佈、醣醇類、脫水醣類



Abstract

This study is to investigate the characteristics of atmospheric gaseous pollutants and chemical composition of PM_{2.5} aerosol in Tainan city during the Mid-Autumn Festival. The characteristics of PM_{2.5} aerosol, which consist of inorganic species, carboxylates, sugar alcohols and anhydrosugars are investigated along with probable sources and atmospheric particle size distribution to understand whether festival activities will affect the air quality in Tainan urban area.

The order in the concentration of urban atmospheric gaseous pollutants is NH₃ > SO₂ > HCl > HNO₃ > HNO₂ > oxalic acid. The PM_{2.5} concentration of inorganic species is the following order SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺, the mass concentration of these four species consisted of PM_{2.5} shows an average mass value of 42.8 ± 5.6%, which indicates that PM_{2.5} concentration is influenced by traffic exhaust and photochemical reactions; furthermore, the investigated area is also subject to be impacted by of marine droplets due to close to seashore. In addition, SO₄²⁻ and NH₄⁺, the major species of aerosol shows a particle size distribution with concentration peaks at 0.19 μm in the droplet mode and 0.54 μm in condensation mode. The concentration peak in the droplet mode is much more obvious than condensation mode .

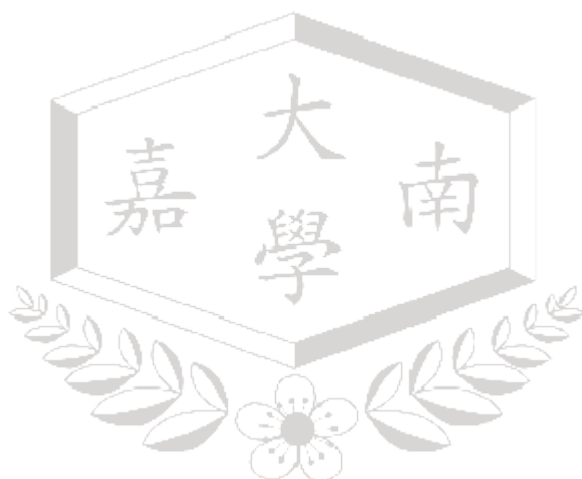
The concentration of oxalate is the highest of PM_{2.5} carboxylates, which is the final product of the carboxylates and shows the average concentration with

0.69±0.19 % by PM_{2.5} mass, while the final product of inorganic species: non-sea salt SO₄²⁻ (nss-SO₄²⁻) accounted 21.7±5.9 % of PM_{2.5} mass. Oxalate with only 3.18±0.86 % of nss-SO₄²⁻ concentration indicates that the aerosol inorganic species are more abundant than the organic species within urban environment. The acetate/formate (A/F) ratio with the average value of 1.36±0.39 during the autumn season shows the contribution of PM_{2.5} aerosol attributes to the primary sources. Furthermore, the average malonate/succinate mass ratio is 0.44±0.22 in Tainan District, indicating that the atmospheric aerosol is mainly affected by primary traffic exhaust.

Levoglucosan is often used as a chemical tracer for biomass burning. Levoglucosan accounted for an average 0.051±0.049 % of the urban PM_{2.5} mass, but no obvious variation is observed in the period before and after the Mid-Autumn Festival, with 0.021±0.009 % of PM_{2.5} mass, while levoglucosan in the general air quality after the Mid-Autumn Festival, however, has a more significant concentration percentage increase with 0.068±0.048 % of PM_{2.5} mass. Additionally, levoglucosan were highly correlated with the concentration of phosphate, erythritol, mannosan, with the good correlation coefficient between 0.76-0.94 (p value <0.05). With the simulation of backward air mass trajectory, we found the urban airborne PM_{2.5} in the Tainan District during the period of general air quality was influenced and contributed by the agricultural waste biomass combustion products of long-range transportation and the burnt

products of the corresponding local soil biota.

Keywords: Mid-Autumn Festival, inorganic species, carboxylates, size distribution, sugar alcohols, anhydrosugars,



致謝

首先要感謝恩師蔡瀛逸、郭素卿教授，這兩年研究所的教誨及提點，在氣膠實驗室裡我學到了很多東西，不僅僅在課業及實驗上，還有許多小細節及概念釐清，也體驗了不少經驗，讓我在處理事情的時候能夠多方思考，並能更有效率的完成，在我不瞭解的地方為我解惑，提點我許多實驗方面的疑惑。感謝口試委員陳瑞仁、米孝萱教授對我的論文的指導與提供意見，讓論文能夠更完好。

再來要感謝空氣品質及氣膠科技研究團隊的各位學長姐、同學與學弟妹們，佩陵、俊佑、Pook、信慶、佑聰、育良、嘉彬、夏萍、丕承、昱文、昱儒、亭誼、映柔，大家一起在實驗室的努力，也一起度過歡樂時光。也要感謝環工系辦佩琦的幫忙，讓我能及時完成畢業程序。

尤嵩博

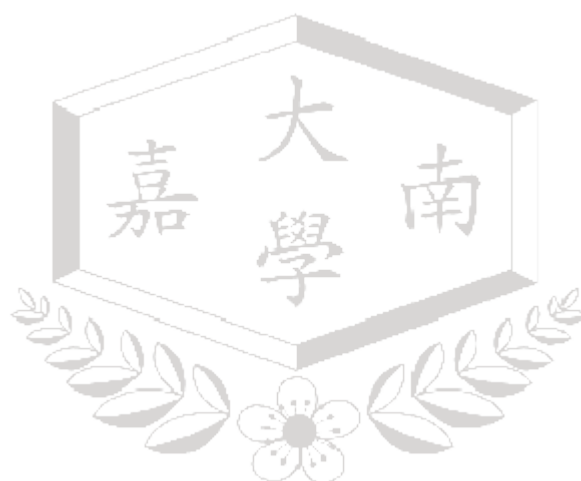
于嘉藥 2012.7

目錄

摘要	I
Abstract.....	III
致謝	VI
目錄	VII
圖目錄	X
表目錄	XI
第一章 前言	1
1-1 研究緣起	1
1-2 研究目的	2
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 大氣氣膠微粒形成機制	4
2-2 大氣氣膠雲凝結核之特性	6
2-3 大氣氣膠無機鹽類及羧酸之來源及組成	7
2-3-1 大氣氣膠無機鹽類之來源及組成	7
2-3-2 大氣氣膠羧酸之生成及來源	9
2-4 大氣氣膠無機鹽類及羧酸之粒徑分布	14
2-5 生質燃燒之脫水醣類與醣醇類特性	16
2-6 氣膠碳成分化學特性及組成	16
第三章 研究設備與方法	17
3-1 採樣地點及採樣時間	17
3-2 採樣方法與設備	19
3-3 採樣之前後調理	25
3-4 分析前處理	28

3-5 樣品分析	29
3-5-1 大氣氣膠水溶性陰、陽離子及草酸之分析.....	29
3-5-2 羧酸鹽類分析	30
3-5-3 脫水醣類與醣醇類分析.....	33
3-5-4 碳分析	35
3-6 樣品分析之品保品管	35
3-7 Noaa Hysplit 軌跡線模式.....	38
第四章秋季時期不同空氣品質狀態之大氣氣狀物探討	39
4-1 不同時期之大氣氣狀物變異比較	39
4-2 各地之氣狀物濃度比較	41
第五章台南市區大氣氣膠之組成變異.....	45
5-1 中秋節前 $PM_{2.5}$ 微粒之無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異 ...	45
5-2 中秋節慶 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒之無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異	47
5-3 中秋節後 $PM_{2.5}$ 之無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異	49
5-4 一般空氣品質時期 $PM_{2.5}$ 微粒無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異	51
5-5 大氣氣膠平均成份比例之比較	53
5-6 大氣氣膠無機鹽類與羧酸與脫水醣類及醣醇類之相關性探討	63
5-6-1 台南市區中秋節時期 $PM_{2.5}$ 氣膠無機鹽類與羧酸之相關性.	63
5-7 大氣氣膠羧酸與無機鹽類及醣醇類組成之主成份因子分析探討 .	69
5-8 中秋節前期與其他時期之 $PM_{2.5}$ 大氣氣膠微粒濃度比較.....	71
第六章台南市區秋季不同時期大氣氣膠組成份之粒徑分布變異研究	73
6-1 大氣氣膠無機鹽類及質量濃度之粒徑分布.....	73
6-2 台南市區秋季大氣氣膠組成之粒徑分佈平均濃度與百分比分布變	

異	78
6-2-1 大氣氣膠無機鹽類粒徑分類濃度與粒徑分佈百分比	78
6-2-2 台南市區不同時期之大氣氣膠質量中位數粒徑分佈	83
第七章 結論與建議.....	85
7-1 結論	85
7-2 建議.....	86
參考文獻	87



圖目錄

Fig. 2.1 大氣中懸浮微粒之組成及來源	5
Fig. 3.1 台南市市區採樣位置圖	18
Fig. 3.2 多功能固/氣分離採樣器	23
Fig. 3.3 微孔均勻沉積衝擊器及奈米均勻沉積衝擊器	24
Fig. 3.4 VAPS 與 MOUDI 採樣分析流程圖	27
Fig. 3.5 羧酸分析儀 Dionex DX-600.....	31
Fig. 4.1 台南市區秋季時期之大氣氣狀物濃度比較	40
Fig. 5.1 中秋節前 PM _{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度.....	46
Fig. 5.2 中秋節慶 PM _{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度.....	48
Fig. 5.3 中秋節後 PM _{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度.....	50
Fig. 5.4 一般空氣品質時期 PM _{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度	52
Fig. 5.5 中秋節前大氣 PM _{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比.....	55
Fig. 5.6 中秋節之大氣 PM _{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比.....	57
Fig. 5.7 中秋節後大氣 PM _{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比.....	59
Fig. 5.8 一般空氣品質時期大氣 PM _{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比	61
Fig. 5.9 台南市區大氣 PM _{2.5} 氣膠微粒無機鹽類與羧酸及醣醇類之相關性	67
Fig. 5.10 NOAA Hysplit 中秋節時期氣流軌跡線	68
Fig. 5.11 NOAA Hysplit 一般空氣品質時期氣流軌跡線	68
Fig. 6.1 不同時期大氣氣膠質量濃度之粒徑分布比較	75
Fig. 6.2 不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較	76
Fig. 6.2 (續)不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較.....	77
Fig. 6.3 不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑濃度分類	80
Fig. 6.3 (續)不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑濃度分類.....	81

表目錄

Table 3.1 VAPS 及 MOUDI 採樣品組數表.....	19
Table 3.2 MOUDI 及 nano-MOUDI 採樣器各階衝擊板之截取粒徑	22
Table 3.3 離子層析儀 Dionex DX-600 梯度沖提配比表.....	31
Table 3.4 九種羧酸之名稱及化學結構式.....	32
Table 3.5 脫水醣類及醣醇類之名稱及化學結構式.....	34
Table 3.6 氣膠無機鹽及羧酸之方法偵測極限.....	37
Table 4.1 各地不同區域之氣狀物濃度比較.....	43
Table 4.1 (續)各地不同區域之氣狀物濃度比較	44
Table 5.1 台南市區中秋節各時期物種指標平均比值.....	62
Table 5.2 台南市區中秋節慶大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒無機鹽類與羧酸及醣醇類 之相關性.....	65
Table 5.2 (續)台南市區中秋節慶大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒無機鹽類與羧酸及醣醇 類之相關性.....	66
Table 5.3 台南中秋節時期空氣品質相關之主成份因子分析.....	70
Table 5.4 台南市區中秋節前期與其他時期之各個物種濃度比值.....	72
Table 6.1 不同時期無機鹽類之粒徑分布百分比.....	82
Table 6.2 台南市區秋季之質量中位數粒徑分佈.....	84

第一章 前言

1-1 研究緣起

環保署於 2012 年 5 月 14 日發布實施細懸浮微粒 $PM_{2.5}$ 納入空氣品質標準，主要乃因 $PM_{2.5}$ 氣膠對健康及環境的影響，其中粒徑大小對健康上有極大影響。而造成空氣品質不良的原因有很多。其細懸浮微粒來自包括電廠、石化廠、煉鋼廠等工業、以及汽機車廢氣、營建工程、裸露揚塵等污染的直接貢獻原生性及大氣光化後的衍生性 $PM_{2.5}$ 污染物。其中衍生性污染物的貢獻遠大於原生性污染物，成因也較複雜，例如二氧化硫、氮氧化物、揮發性有機物等氣態前驅物在大氣中經複雜光化學反應都會形成 $PM_{2.5}$ 。

而台灣位於亞洲季風區下游，在春、冬兩季東北季風強盛時污染物也隨之傳送到境內，境外傳輸佔台灣，與一些民眾生活習慣，包括二手煙、烹調、放鞭炮、拜香、燒金紙、放煙火等都會製造 $PM_{2.5}$ 。在一些特定節日後，常發現天空迷迷朦朦，誤以為是霧，但其實是 $PM_{2.5}$ 濃度太高導致視線不良，在粒徑小於 $2.5\ \mu m$ ($PM_{2.5}$) 之氣膠隨著呼吸而進入呼吸系統，加上 $PM_{2.5}$ 微粒多具有強吸濕作用，進而增大微粒粒徑大小，沉積於肺部並危害健康(Dockery and Pope, 1994; Berico et al., 1997)。

低分子量羧酸具有低蒸氣壓及易溶於水之特性，並且可在雲、沈降及霧中被發現，也會以粒狀存在於大氣中(Chebbi and Carlier, 1996; Kawamura et al., 1996)，非甲烷揮發性有機化合物大部份來自交通排放，其物種經由光

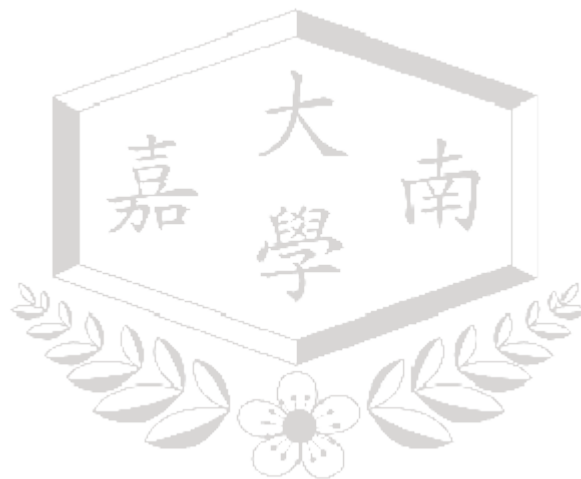
化學反應被轉換成羧酸，例如：succinate、malonate 及 oxalate (Hatakeyama et al., 1987)，然而海洋飛沫中不飽和脂肪酸與臭氧反應後，會形成單元酸及羧酸(Kawamura et al., 1996)。

無論短期或長期之空氣污染對健康造成的影響皆受到高度關注(Pope and Dockery, 2006)，對於大氣中特定污染物短時間驟然升高已有諸多探討，這些污染物會使能見度變差，然而這些污染物濃度在大氣中的增加卻是慶祝節日及重大事件發生時所生成，例如：台灣的元宵節、中秋節、印度之排燈節、西班牙的火節以及全世界之新年慶典。其中因慶祝節日所燃放煙火之活動較為獨特污染物來源之一，燃放煙火會釋放出大量污染物，例如： SO_2 、NO、 CO_2 、CO、懸浮微粒、有機化合物及某些金屬物種，這些複雜的微粒組成將對人體健康會造成威脅(Attri et al., 2001)。

1-2 研究目的

特定節慶時期之人為排放及大量交通車輛為大氣帶來污染，如元宵煙火燃放、中秋節烤肉、市區更多的汽機車交通污染排放。在台灣，中秋節的節慶活動不僅有燃放煙火，更進行烤肉活動，並與市區交通排放共同影響大氣環境品質，因此本研究在台南市區將分四個時期，中秋節前(Before Mid-Autumn Festival, BMAF)，中秋節慶(Mid-Autumn Festival, MAF)，中秋節後(After Mid-Autumn Festival, AMAF)，及一般空氣品質時期(Ordinary Air Quality)，探討中秋節慶之人為活動的特殊污染表現，瞭解是否在此節慶活

動而有無更不良的空氣品質?並探討 PM 氣膠無機鹽類、羧酸鹽類、粒徑分佈及脫水醣類與醣醇類之濃度分佈，藉以瞭解節慶時期在大氣環境之氣膠組成變異。



第二章 文獻回顧

2-1 大氣氣膠微粒形成機制

粒徑介於 2.5-10 μm ($\text{PM}_{2.5-10}$)的微粒稱為粗微粒(coarse particle)，粒徑大於 10 μm 以上則為一般所見之粉塵顆粒。大氣氣膠粒徑範圍從 5 nm 到 100 μm ，而小於 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$)通稱為細微粒(fine particle)，細懸浮微粒主要來自車輛、工廠、焚化爐之廢氣；燒香、燒金紙、點蚊香所產生的煙；花粉、昆蟲糞便、人及寵物皮屑等，可深入人體自由穿透，微粒越小越容易致癌。(Whitby and Cantrell, 1976) 研究中指出大氣中懸浮微粒之粒徑組成及來源，如 Fig. 2.1 所示，呈現三峰分布之特性，大氣氣膠在環境中依形成機制的不同，可分為自然和人為污染來源，其中無機鹽類之來源可分為原生性(primary)及衍生性(secondary)之氣膠(Seinfeld and Pandis, 1998)。其中自然來源中地殼成份以 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 為主，海洋飛沫主要為 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 等成分。衍生性氣膠主要是由原生性氣膠在大氣中經由氣固化學反應所生成，一般主要來自道路揚塵、交通排放之廢氣、露天燃燒、工廠排放等，部份氣態污染物在空氣中經由光化反應亦會形成二次氣膠，例如大氣中之硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)或生物源 NH_3 等經過光化學轉化後，所形成之硫酸鹽、硝酸鹽與銨鹽等無機性微粒，其粒徑大多小於 2.5 μm 之細微粒(Lundgren and Burton, 1995; Moya et al., 2003)。

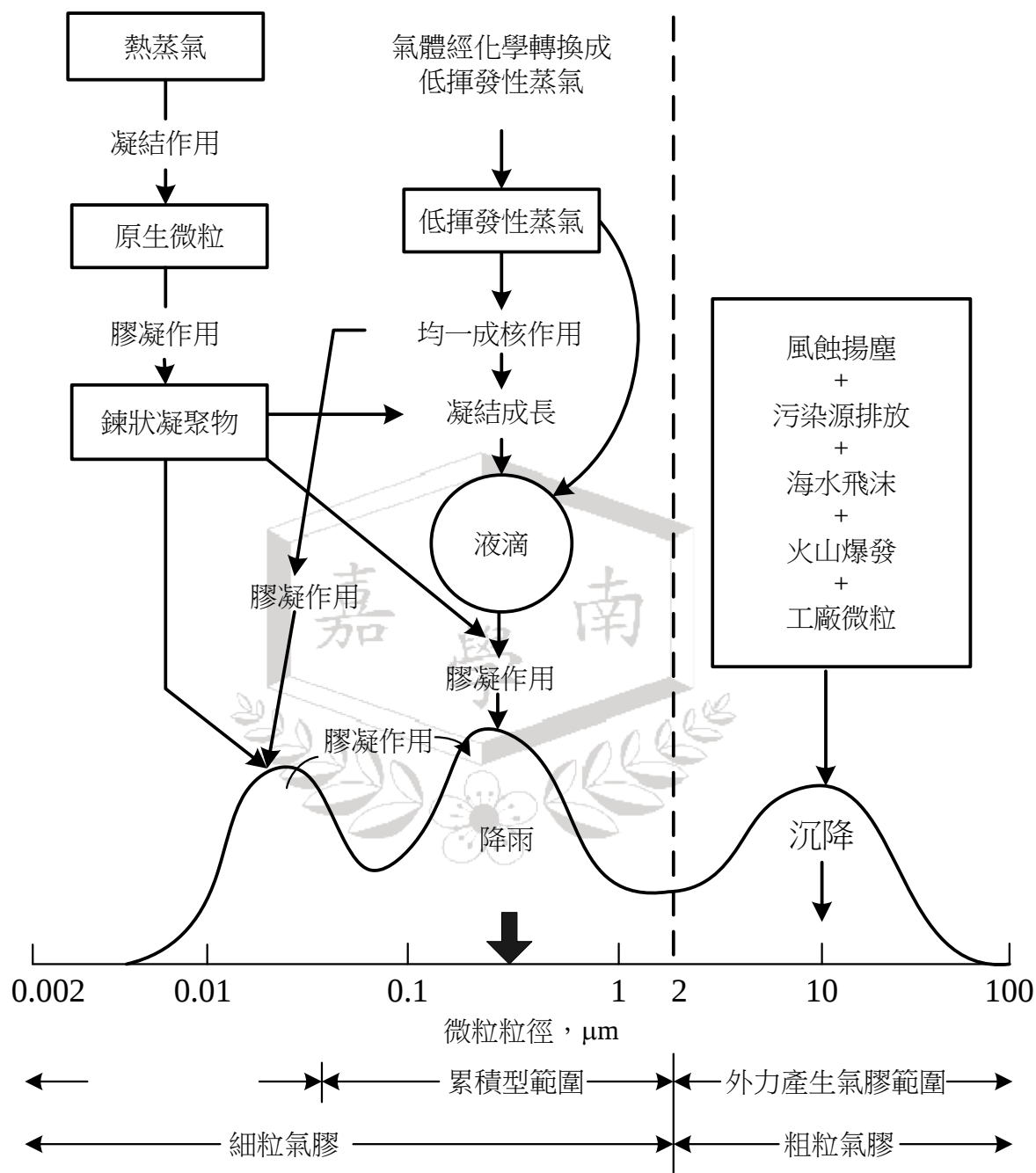


Fig. 2.1 大氣中懸浮微粒之組成及來源 (Whitby and Cantrell, 1976)

2-2 大氣氣膠雲凝結核之特性

氣候輻射穿透相互作用過程中，大氣氣膠是扮演一個很重要的角色，氣膠是導致雲凝結核之主要物質，雲凝結核出現在飽和水蒸氣中活化之後，轉變成雲和霧滴(Seinfeld and Pandis, 1998)。雲在地球上扮演著很重要的角色，紅外線與太陽光線輻射通過雲時會被雲所吸收，然而雲裡反照率微小的變動將能減緩地球之反照率(albedo)，因而影響地球之氣候(Lee et al., 1997; Stephens et al., 1990)。雲之反照率取決於液滴大小之分布(Twomey, 1997)，氣膠粒徑大小分布於雲滴顆粒時，及大氣層中水份含量均會影響雲之壽命(Hudson, 1992; Lohmann and Lesins, 2002)。

Kohler et al. (1936)指出吸濕特性不足以完整描述羧酸雲凝結核特性，氣膠羧酸之表面張力、揮發性、接觸角度、潮解及氧化過程都是羧酸雲凝結核需考慮到之重要因素。Kawamura and Ikushima (1993)及 Saxena et al. (1995)也指出羧酸容易水解，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。此外羧酸吸濕特性會直接影響到雲之形成(Shulman et al., 1996; Cruz and Pandis, 1997; Peng et al., 2001)，羧酸與無機鹽一樣具有吸濕特性，如 NaCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 也相同扮演雲凝結核(cloud condensation nuclei, CCN)的角色(Peng and Chan, 2001)。而 Kerminen et al. (2001)及 Yao et al. (2004)指出羧酸比 SO_4^{2-} 在初始生成時的小微粒(直徑 $< 40\text{-}50\text{ nm}$)更為重要，

此粒徑之羧酸有較強之吸濕特性及減少表面張力之特性，但當 SO_4^{2-} 顆粒大小增至雲凝結核之最小粒徑， SO_4^{2-} 吸濕能力會取代羧酸。此外，Facchini et al. (1999) 證實羧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。儘管在大氣中羧酸濃度遠小於 SO_4^{2-} 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; Röhl and Lammel, 2001; Kerminen et al., 2000; Yao et al., 2002a)。

2-3 大氣氣膠無機鹽類及羧酸之來源及組成

2-3-1 大氣氣膠無機鹽類之來源及組成

大氣氣膠 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要由 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、organic carbon(OC)及 elemental carbon(EC)等所組成(Brook et al., 1997; Chan et al., 1997; Turnbull and Harrison, 2000; Lee et al., 2001; 翁，2006; 馬，2008)，其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 為大氣中最常見之二次微粒，又以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度為最高(Kaneyasu et al., 1995; Spengler et al., 1996; Day et al., 1997)，以下則為各地之大氣氣膠無機鹽類之濃度表現。

Lonati et al. (2005) 在義大利米蘭城市及交通繁忙區域進行研究發現，在城市中大氣氣膠 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度範圍為 $5.7\text{-}133.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而年平均為 $32.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ，冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 平均濃度為 $53.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ，但最大濃度為 $133.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 最小為 $12.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 平均濃度則為 $20.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ，最大濃度為 $66.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ，最小為 $5.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而交通繁忙地區之濃度較高，最高濃度可達 $298.6 \mu\text{g m}^{-3}$ 。

m^{-3} ，而米蘭城市及交通繁忙區域 NO_3^- 濃度都高於 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 及 Cl^- ，由於冬季使用加熱暖器導致產生 NO_x 之排放，而使 NO_3^- 濃度較高。

Cheng and Tsai (2000)研究台灣中部城市、沿海區域及偏遠地區氣膠化學特性發現，偏遠地區不論細微粒或粗微粒質量濃度皆比城市及沿海區域低，城市之 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 之質量濃度分別為 $71.2 \pm 39.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $37.9 \pm 16.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ；沿海區域則為 $50.2 \pm 25.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $33.9 \pm 13.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ；偏遠地區濃度分別為 $16.7 \pm 5.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $7.6 \pm 3.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而無機鹽類也以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 為最多量，城市與沿海區域中有 85% 以上之 SO_4^{2-} 出現在細微粒，偏遠地區細微粒中則只有約 66% 的 SO_4^{2-} ，另外， NO_3^- 出現在城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中比例約為 75%，在沿海地區為 62%，偏遠地區則為 50%。

此外 Vecchi et al. (2008) 在義大利米蘭研究足球比賽結束後，慶祝勝利所施放煙火產生之空氣污染物對大氣之影響， PM_{10} 之最大濃度為 $71.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ，並且此期間排放之 NO_2 被視為短時間大量的交通排放所造成，與煙火沒有較大關係， K^+ 的排放為一重大來源，煙火中 74% 以上由 KNO_3 所組成 (Liu et al., 1997; Dutcher et al., 1999; Perry, 1999; Kulshrestha et al., 2004; Drewnick et al., 2006)， K^+ 的最大濃度高達 $1.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ， NO_3^- 最大濃度為 $4.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ， SO_4^{2-} 最大濃度為 $5.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ， NH_4^+ 最大為 $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ，與夏季時期相比，並不會因煙火而產生較多 NO_3^- ，此原因與夜晚時溫度較低有關 (Drewnick et al., 2006)。而 SO_4^{2-} 及 NH_4^+ 這些二次產物也沒有很顯著的增加，此情形與 Wang et al. (2007)

的觀察相反。

廢氣中 NO_x 經過光化反應後之最終產物與 NH_4^+ 結合為 NH_4NO_3 ，且在高溫狀態下 NH_4NO_3 會產生 HNO_3 (Possanzini et al., 1999)，工業排放之 SO_2 廢氣經過遠程傳輸易光化反應後形成 SO_4^{2-} (Spengler et al., 1990; Mayer, 1999)。

大氣氣膠中羧酸具有高度水溶性，是氣膠重要的有機物種之一，由於它有潛在的吸濕特性(hygroscopic properties)，且含有強親水基，其活化雲凝結核能力甚至比非海鹽硫酸鹽更強 (Facchini et al., 1999; Kerminen, 2001)，能夠減少雲凝結核表面張力，進而影響雲的形成(Cruz and Pandis, 1998; Facchini et al., 1999)，同時影響地球輻射平衡及降雨量(Saxena et al., 1995; Kerminen, 2001)。

2-3-2 大氣氣膠羧酸之生成及來源

由 Fig. 2.2 所描述有機氣膠在大氣中之轉換表現(Sun and Ariya, 2006)，大部份氣膠為混合化學物種所組成，包含多種無機與有機物種，其中自然界中的湖泊，海洋及雪地會排放揮發性混合物經過轉換形成氣膠，而氣膠在大氣中將會與無機物或有機物結合成化學混合物，而生成有機氣膠再轉變為有機雲凝結核和冰核(Ice nuclei, IN)，影響雲霧的組成。有機雲凝結核之來源為一次有機氣膠(primary organic aerosols, POA)與二次有機氣膠(secondary organic aerosols, SOA)，兩者都是大氣中雲凝結核主要之貢獻者，而藉由大氣氣膠有機層之氧化作用更增進雲凝結核之能力。近年來，

很多研究指出有機氣膠活化 CCN 之能力比非海鹽硫酸鹽強(Acker et al., 2002; Matsumoto et al., 1997)，而主要構成有機雲凝結核之物種為單元酸及二元酸(Yu, 2000)，這些含碳化合物在大氣中停留時間為幾天至幾個星期(Seinfeld and Pandis, 1998)，再經由乾沈降及濕沈降從大氣中被移除。

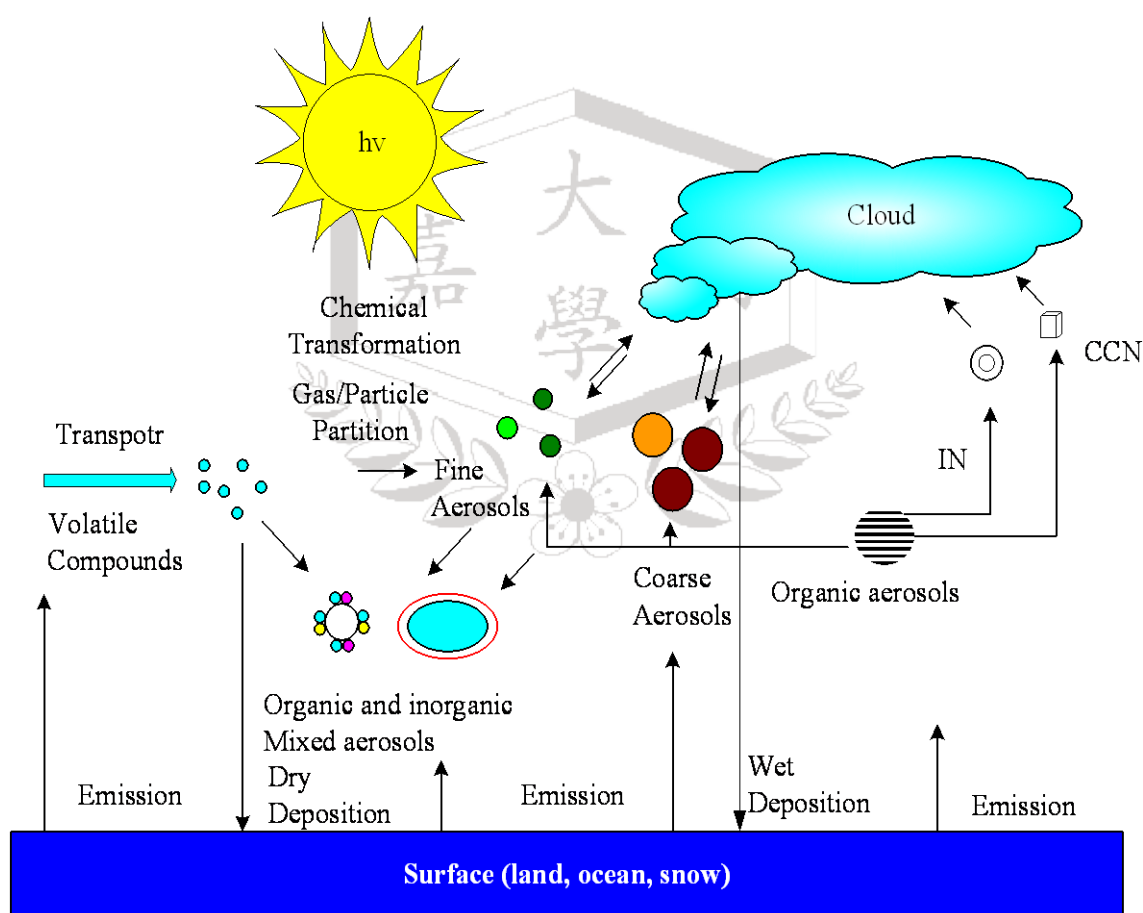


Fig. 2.2 有機氣膠在大氣中之轉換 (Sun and Ariya, 2006)

Wang et al. (2007) 在北京都市發現在 $PM_{2.5}$ 甲酸、醋酸和草酸的濃度總和為 541 ng m^{-3} ，佔質量濃度 0.4%，其中甲酸係來自生物質及廢棄物焚燒，而醋酸主要來源為從車輛排放污染物、植被與土壤的排放，且不同季節甲酸及醋酸濃度之比較分別為，甲酸：冬季>秋季>夏季>春季，醋酸：春季>夏季>秋季>冬季；再者，許多學者探針對不同的醋酸及甲酸比值(A/F) 探討其生成來源，比值>1 為原生性氣膠，亦有指出其比值介於 3-4 為生質燃燒 (Hartmann et al., 1991)，比值 2-3 為車輛排放(Grosjean, 1989)，比值<1 為衍生性氣膠(Talbot et al., 1988)，其比值所代表意義隨研究地點及研究時期的差異而有所不同解釋不一而同。

一次有機氣膠主要來源為人類及生物活動所造成，例如：自然產生之生物性燃燒、土地的開發及初始之交通排放等，而人為污染如石化燃料燃燒，工廠廢氣之排放，及交通排放出之廢氣，經由太陽照射光化分解產生二次有機氣膠(Chebbi and Carlier, 1996)。Bond et al. (2004)估計有機碳(Organic carbon, OC)排放在石化業燃燒、生物燃料燃燒、露天生物燃燒，分別為 2.4、5.8 及 25 Tg yr^{-1} 。Yao et al. (2004)指出冬季時羧酸主要來源為當地交通排放之一次氣膠，但在夏季則主要為二次光化反應所產生。此外，Ho et al. (2006) 研究香港城市地區發現，有機碳濃度在夏季平均為 $10.10 \pm 3.97 \text{ ng m}^{-3}$ ；冬季平均為 $16.20 \pm 3.33 \text{ ng m}^{-3}$ ，此外，夏季及冬季總羧酸佔有機碳比例分別為

1.94%、1.68%。

Rogge et al. (1993)發現氣膠中二元酸之含量為總有機氣膠的 2~4%，而最大貢獻量為 oxalic acid，接著為 malonic acid，再者為 succinic acid，並且他們的濃度在不同地區之大小順序為：城市 > 偏遠地區或沿海地區 (Kawamura et al., 1995, 1996b,c; Kerminen, 2001; Kerminen et al., 2000; Sempere and Kawamura, 1996)。Dumdei et al. (1988); Bierbach et al. (1994); Kleindienst et al. (1999)皆指出交通所排放甲苯污染物經由光化反應會形成 cis-butenedial，再氧化形成 maleic acid，另外，fumaric acid 為 maleic acid 之反式異構物，較難以直接形成，但若在強紫外光及酸性環境下，則較易使 maleic acid 異構化成 fumaric acid，為 maleic acid 及 fumaric acid 的來源之一。

特殊節日之污染雖然短暫，但其排放之污染物卻為平常之好幾倍，Wang et al. (2007)研究 2006 年北京地區元宵節燃放煙火造成之污染，此研究首先評估週遭的 SO_2 、 NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 和粒狀化學物質之濃度，也探討初始生成之 Ba、K、Sr、Cl⁻、Pb、Mg 及二次衍生物 glutaric acid (C5)、malonic acid (C3)、oxalic acid (C2)、succinic acid (C4)、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ，發現這些物種在元宵節時為平常濃度之 5 倍以上，而高濃度之 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 其來自燃放煙火所發散及典型人為活動，而 glutaric acid 的顯著增加也呈現出為燃放煙火所貢獻。

Wang et al. (2007)也發現元宵節期間之 C3、C4、C5 和 NO_3^- 、 NH_4^+ 有高相關性 ($r > 0.92$)，顯示大氣中之 C3、C4、C5 為光氧化反應所形成，並且碳數接近的相關係數較大，C3 與 C4 之相關性為 0.96，高於 C4 與 C5 之相關係數 0.92 及 C2 與 C3 之相關係數 0.91，另外 C2 與 C4、C5 之相關性較低，分別為 0.86 及 0.72，顯示 C2 為芳香族碳氫化合物之氧化所形成 (Kawamura, 1996a)。

Kawamura and Kaplan (1987)指出大氣中 malonic acid/succinic acid (C3/C4)比率範圍如在 0.3-0.5 時，可推測為交通工具所排放之污染，而 Yao et al. (2004)研究香港偏遠地區及城市地區之 $\text{PM}_{2.5}$ 羧酸，指出 $\text{C3/C4} > 3$ ，意謂著大氣環境中存在明確的光化二次產物。

鍾(2010)指出元宵節時期之 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠羧酸以 oxalic acid 之濃度佔最高，而 glutaric acid 在元宵節時期為元宵節前期的 13.9 倍，顯示 glutaric acid 在煙火燃放中有特殊高比例的增加，故為煙火燃燒之重要指標物種。而 malonic acid/succinic acid 之比值 > 3 ，顯示元宵節慶之大氣氣膠另有光化反應後的二次產物。而 acetic acid/formic acid (A/F)的比值遠大於 1，顯示元宵節慶之大氣氣膠有來自原生物種之貢獻。

2-4 大氣氣膠無機鹽類及羧酸之粒徑分布

大氣氣膠粒徑範圍區分為四個波峰，分別為 nuclei mode (10-100 nm)、condensation mode (0.177-0.32 μm)、droplet mode (0.54-2.5 μm)及 coarse mode (6.2-10 μm) (Yao et al., 2002b)，另有學者提出相近的定義為 nuclei mode (5-100 nm)、condensation mode (0.1-0.32 μm)、droplet mode (0.32-2.5 μm)及 coarse mode (2.5-10 μm) (Hsieh et al., 2009)，粒徑大小分布的形態有助於瞭解大氣氣膠中物種成形的途徑。而氣膠離子組成中硝酸鹽與硫酸鹽濃度為最高，John et al. (1990)；Kerminen et al. (1998)；Zhuang et al. (1999)等學者以統計分布 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之平均質量粒徑，平均粒徑為 $0.2\pm0.1 \mu\text{m}$ 和 $0.7\pm0.3 \mu\text{m}$ ，微粒粒徑分布集中在 0.1-1.0 μm 的範圍。

Watson et al. (1994)於南加州之相關研究亦得知， Na^+ 和 Cl^- 多分布於粗微粒中，而有機碳及硫酸鹽則分布在細微粒中，此外粗微粒主要來自於塵土及海洋飛沫，而細微粒則來自於汽機車排放之廢氣，經由大氣氣固轉化反應產生之二次污染物。Bardouki et al. (2003)指出地中海東部 nss-SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在 fine mode (0.25-0.44 μm)佔最大量，其相關性 $r > 0.9$ ，而 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- 主要分布於 coarse mode (1.79-3.32 μm)。Hsieh et al. (2007)研究台南郊區大氣發現 Na^+ 和 NO_3^- 粒徑分布於 2.5-10 μm 之 coarse mode，相關性 r 為 0.99，顯示粗粒的 NO_3^- 來自為海洋飛沫的貢獻。

氣膠粒徑會因環境之相對濕度而產生吸濕偏移現象，分析氣膠中之含水量

及計算濕度下降模式可得知氣膠中主要吸濕之化學鹽類為 NaCl 、 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl (Lee and Hsu, 1998, 2000)。Tsai et al. (2005) 探討台南城市及沿海地區之氣膠含水量，發現春季氣膠之含水量高於冬季，分別為 30.6%及 25.7%，另外，沿海地區之含水量會大於城市，白天因風從海面吹來所以氣膠吸濕程度也比夜晚高。不同物種之吸濕能力也不同，Hsieh et al. (2007)發現台南郊區在夏季 SO_4^{2-} 及 oxalate 分布於 $0.32\text{-}0.54\ \mu\text{m}$ ，而秋季則偏移至 $0.54\text{-}1.0\ \mu\text{m}$ ，顯示氣膠的吸濕特性。Moya et al. (2003) 在 Mexico 研究中指出 SO_4^{2-} 及 NH_4^+ 為該地區主要之氣膠成份，其粒徑分布於 $0.32\pm 0.1\ \mu\text{m}$ ，但於降雨期間粒徑會偏移至較大粒徑，為 $0.56\pm 0.2\ \mu\text{m}$ ，乃因空氣中濕度上升導致粒徑增大。

Zhao and Gao (2008)探討 2006 年 7 月至 12 月美國東海岸之 Newark 水溶性無機及有機離子之粒徑分布， SO_4^{2-} 為細微粒之最大貢獻者，佔 $\text{PM}_{1.8}$ 質量的 31%，最大波峰出現在 $0.32\text{-}0.56\ \mu\text{m}$ 之 droplet mode； NO_3^- 則出現雙波峰之分布，出現在 $0.32\text{-}0.56\ \mu\text{m}$ 及 $3.2\text{-}5.6\ \mu\text{m}$ ，造成 NO_3^- 出現在 coarse mode 的原因為 HNO_3 會附著於已存在之大粒子上，例如：海鹽粒子(NaCl)而形成 NaNO_3 及 HCl (Wu and Okada, 1994; Pakkanen, 1996; Bardouki et al., 2003; Anlauf et al., 2006)，而 HNO_3 的來源有二，一為的 NH_4NO_3 經由光化反應分解所產生，另一為細微粒中 HNO_3 的發散。二元有機酸(C2-C4)佔 $\text{PM}_{1.8}$ 質量的 $1.9\pm 0.9\%$ ，最大量為 oxalic acid，oxalic acid 的分布為雙波峰、

三波峰及更多波峰，最大波峰出現在 $0.32\text{-}0.56\ \mu\text{m}$ ，Cl 存在於粗粒峰及細粒峰主要原因為一部份來自海洋，而另一部份為人為排放所造成。

2-5 生質燃燒之脫水醣類與醣醇類特性

Lee et al. (2008)研究提出稻作燃燒大氣脫水醣類特性，指出稻草露天燃燒是台灣南部空氣品質粒狀物主要污染來源之一，不僅在木材燃燒排放的樣品發現levoglucosan，而且在周圍空氣中也有發現，而發現生質煙霧的影響，無論在偏遠的農村，郊區和城市空氣樣本皆有發現levoglucosan 的存在，並與mannosan具有高度相關性($r > 0.7$)(Leithead et al., 2006)。

2-6 氣膠碳成分化學特性及組成

元素碳(EC)，又稱為黑碳(BC)或石墨碳，為一鈍性物質，根據不同的量測原理而有不同的名稱，以光學原理得到的稱為BC，以化學原理得到的稱為EC，在大氣中相當穩定，較主要之來源包括使用柴油引擎之排氣、工業排氣、燃煤排氣、木材燃燒及柴油車排氣，而有機碳(OC)則可能是由燃燒和二次光化反應而來，二次有機碳則由大氣中之前驅氣體藉化學反應或揮發性有機物氣-固相傳輸而形成(Turpin and Huntzicker, 1995)。Miguel et al. (1998)在探討汽車及柴油車排氣中之元素碳時發現，元素碳僅出現於超細微粒($0.05\sim 0.12\ \mu\text{m}$)。OC和EC 常會隨著分析方法不同而有所不同，以化學的原理OC通常會在340度或400度以下完全氧化，而在850度時OC和EC則都會全部氧化。

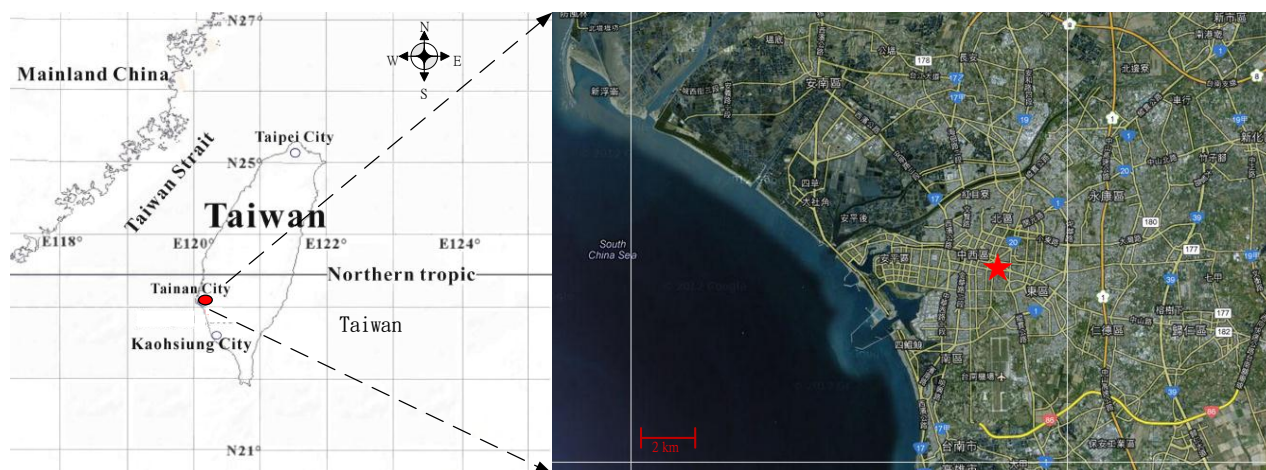
第三章 研究設備與方法

本研究針對台南市市區中秋節之前後時期大氣氣膠，探討其羧酸鹽類與無機鹽類及脫水醣類與醣醇類之濃度特性變異及粒徑分佈變異，其分別利用多功能固/氣分離採樣器(URG Versatile Air Pollutant Samplers, VAPS, URG-3000K)及微孔均勻沉積衝擊(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI, MSP, MOUDI™-110)及 Nano-MOUDI (nano-MOUDI™-115)採集大氣微粒。大氣氣膠樣品，將以等位沖提離子層析儀及梯度沖提離子層析儀分析，探討台南郊區之大氣氣膠水溶性無機鹽類與低分子量羧酸鹽類及脫水醣類與醣醇類之不同組成形態大氣酸鹼性氣體與氣膠化學組成之相關性。

3-1 採樣地點及採樣時間

本研究採樣地點如 Fig. 3.1 所示，位於台南市中西區中山國中校園內，採樣點離地面高度為 15 m，為一市區環境，於西南方為台南安平港出海口與東方為國道高速公路，住商混合的生活圈，交通之非常繁忙與便利。本次台南市市區採樣時間分為四個時期，分別為中秋節前(Before Mid-Autumn Festival, BMAF)、中秋節慶(Mid-Autumn Festival, MAF)、中秋節後 (After Mid-Autumn Festival, AMAF)、一般空氣品質時期 (Ordinary Air Quality, OAQ)。Table 3.1 為 VAPS 與 MOUDI 及 Nano-MOUDI 採樣組數表，VAPS 之採樣有:中秋節前為 2011 年 9 月 7 日至 2011 年 9 月 9 日，中秋節慶為 2011

年 9 月 9 日至 2011 年 9 月 12 日，中秋節後為 2011 年 9 月 12 日至 2011 年 9 月 15 日，一般空氣品質時期為 2011 年 9 月 15 日至 2011 年 9 月 27 日，MOUDI 及 Nano-MOUDI 之採樣有:中秋節前為 2011 年 9 月 7 日至 2011 年 9 月 10 日，中秋節慶為 2011 年 9 月 10 日至 2011 年 9 月 13 日，中秋節後為 2011 年 9 月 13 日至 2011 年 9 月 16 日。



★ : Sampling Site

🛣️ : Highway

Fig. 3.1 台南市市區採樣位置圖

(位於中山國中崇學大樓頂樓 N 22.984, E 120.202)

Table 3.1 VAPS 及 MOUDI 採樣品組數表

Period	VAPS ^a	Period	MOUDI+ Nano-MOUDI ^b
Before Mid-Autumn Festival, BMAF Sep.7-Sep.9, 2011	2	Before Mid-Autumn Festival, BMAF Sep.7-Sep.10, 2011	1 ^c
Mid-Autumn Festival, MAF Sep.9-Sep.12, 2011	3	Mid-Autumn Festival, MAF Sep.10-Sep.13, 2011	1
After Mid-Autumn Festival, AMAF Sep.12-Sep.15, 2011	3	After Mid-Autumn Festival, AMAF Sep.13-Sep.16, 2011	1
Ordinary Air Quality, OAQ Sep.15-Sep.27, 2011	13		

a. Versatile Air Pollutant Samplers, VAPS

b. Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI

Nano Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, Nano-MOUDI

c. Number of sample

3-2 採樣方法與設備

為了瞭解中秋節前後時期之台南市市區大氣氣膠濃度之變化，使用 VAPS，採集日夜氣膠及氣狀物樣品，採樣時間為一天為一組。此外，瞭解氣膠微粒之粒徑分佈，使用 MOUDI 採樣器與 nano-MOUDI 採樣器。MOUDI 及 nano-MOUDI 採樣時間以污染程度判斷，中秋節前後均為連續採樣 72 小時為一組樣品。本研究之 VAPS 外觀如 Fig. 3.2 所示，進行大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠及氣狀污染物之收集，分析瞭解大氣所呈現之濃度變異。VAPS 之收集原理為利用泵抽氣收集大氣中之氣膠微粒，儀器主要設計是由同一個大氣入口，經過 cyclone 後進入採樣口，將一個氣體入口分成三道氣體接頭裝置，將所採之樣品分為 $PM_{2.5}$ (L1)、 $PM_{2.5-10}$ (L2) 和 $PM_{2.5}$ (L3)，並在 L3 後串聯兩支圓環型固氣分離器(Annular Denuder Systems, ADS, URG)，再裝三層濾紙，第一層濾紙為 47 mm 之 Teflon 濾紙(Pall Zefloor™)，第二層濾紙 47 mm 之 Nylon 濾紙(Pall Nylasorb)，第三層為 47 mm 調理過的石英濾紙；在 L2 部分只接一層 47 mm 未經過 coating 的石英濾紙；L1 裝置方法與 L2 相同，L1、L2 和 L3 之採樣流量，分別控制為 14.9 ± 0.1 Lpm、 2.0 ± 0.1 Lpm 和 14.8 ± 0.2 Lpm。採樣前儀器流量以乾式流量計(Shinagwa DC-2A)進行校正。

另外，MOUDI 及 nano-MOUDI 的外觀如 Fig. 3.3 所示，所採用之濾紙為鋁箔濾紙(Aluminum foil, 47 mm)，MOUDI 與 nano-MOUDI 流量分別為 30.0 ± 0.1 Lpm 及 10.0 ± 0.1 Lpm，此設計是為了在 MOUDI 後採集更細微之奈米微粒，在原來之 MOUDI 濾紙底座裝置連接 nano-MOUDI 之基座，並加

裝一顆真空抽氣馬達，使 30.0 ± 0.1 Lpm 的總抽氣量另分流 10.0 ± 0.1 Lpm 的抽氣量至 nano-MOUDI，方可一併進行奈米微粒之採集，採樣前流量以乾式流量計進行校正。MOUDI 使用均勻衝擊的方式，進行每一階的微粒分布，微小的顆粒會因為氣流帶動而往下面一階進行衝擊，開始之入口粒徑 (Inlet cut point) 為 $18 \mu\text{m}$ ，依序往下接十四階，而每階都代表著不同之粒徑分布，如 Table 3.1 截取粒徑經校正後分別為 $9.9 \mu\text{m}$ 、 $6.2 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \mu\text{m}$ 、 $1.8 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ 、 $0.54 \mu\text{m}$ 、 $0.32 \mu\text{m}$ 、 $0.19 \mu\text{m}$ 、 $0.10 \mu\text{m}$ ，奈米部分為 57 nm 、 32 nm 、 18 nm 、 10 nm ，最後以 47 mm 之石英濾紙 (Pallflex 2500 QAT-UP) after filter 收集剩餘之微粒。



Table 3.2 MOUDI 及 nano-MOUDI 採樣器各階衝擊板之截取粒徑

編號	各階編號	截取粒徑 dp50%	微粒定義 ^a
1	Inlet cut point	>18 μm	coarse mode (2.5-18 μm)
2	Stage 1	9.9 μm	
3	Stage 2	6.2 μm	
4	Stage 3	2.5 μm	
5	Stage 4	1.8 μm	droplet mode (0.32-2.5 μm)
6	Stage 5	1.0 μm	
7	Stage 6	0.54 μm	
8	Stage 7	0.32 μm	
9	Stage 8	0.19 μm	condensation mode (0.10-0.32 μm)
10	Stage 9	0.10 μm	
11	Stage 10	57 nm	nuclei mode (5-100 nm)
12	Stage 11	32 nm	
13	Stage 12	18 nm	
14	Stage 13	10 nm	
15	After filter	<10 nm	

Hsieh et al. (2009)



Fig. 3.2 多功能固/氣分離採樣器(URG versatile air pollutant sample,
VAPS)

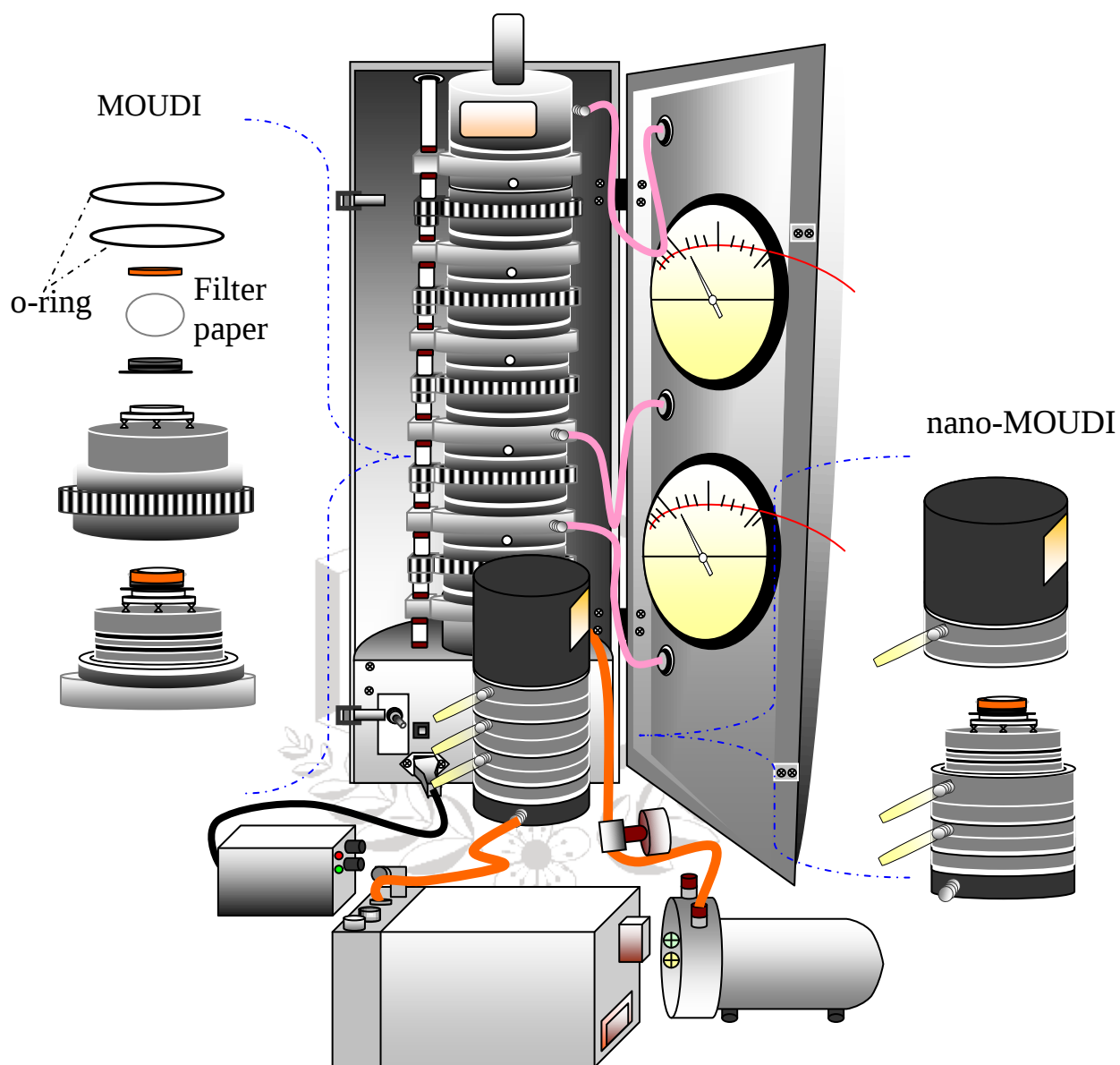


Fig. 3.3 微孔均勻沉積衝擊器及奈米均勻沉積衝擊器(MSP, Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI™-110 and nano- MOUDI™-115)

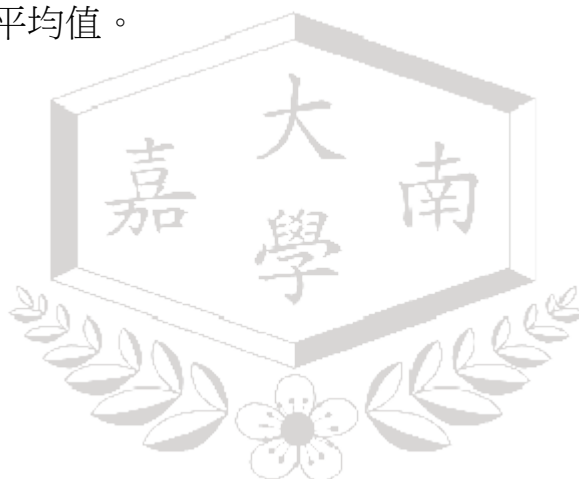
3-3 採樣之前後調理

MOUDI 採樣器使用之濾紙為 47 mm 的石英濾紙和鋁箔濾紙，採樣前均置於相對溼度 $40\pm5\%$ 、溫度 $25\pm3^{\circ}\text{C}$ 的乾燥箱中調理 24 小時後，在相對溼度 $50\pm5\%$ 、溫度 $23\pm3^{\circ}\text{C}$ 的天平箱中稱取重量，使用之天平為 Mettler Teldo AT261 及 Honor Sartorius CP2P，靈敏度顯示分別為 $\pm 10\text{ }\mu\text{g}$ 及 $\pm 1\text{ }\mu\text{g}$ 。為求濾紙稱重之精確度，每張濾紙均重複稱重三次以上，取平均值。

在 VAPS 採樣方面，針對大氣氣膠中不同水溶性離子及羧酸成份，採用了三階濾紙之方法，以第一階 47 mm Teflon、第二階 47 mm Nylon 及最後一階 47 mm 石英，三種材質之濾紙收集完整之 $\text{PM}_{2.5}$ 微粒。Teflon 與 Nylon 濾紙在採樣前於天平箱中稱取前重，並將濾紙置於乾燥箱中乾燥 24 小時以上備用。而石英濾紙稱重前先 coating 吸收液，吸收液之配置方法乃將 1g 的 NaCl 溶於甲醇：純水(1mL:9mL)之液體中(Bai et al., 2003)，並使用 110°C 之高溫烘 20~30 分鐘，將石英濾紙烘乾並放置乾燥箱中調理 24 小時後備用，此目的為收集第二階 Nylon 濾紙未完全收集到之 NO_3^- 離子。氣相收集方面，採用 ADS 分別為 Denuder1 (D1)及 Denuder2 (D2)，採樣前 ADS 需進行 coating 吸收液，D1 的 coating 液體配方為 1g 的甘油與 1g 的 Na_2CO_3 溶於甲醇：純水(1mL:1mL)的溶液中，此配方主要是收集大氣進入濾紙收集器前，先將 HCl、 HNO_2 、 HNO_3 、 SO_2 和 oxalate 的氣體抓取在圓環型毛細玻

璃管壁上，D2 的 coating 溶液配方為 1g 的檸檬酸溶於 100mL 的甲醇中，此配方主要是收集 NH_3 的氣體(Bari et al., 2003)。

其中要分析碳分析，要先將乾淨濾紙的石英濾紙放置烘箱內以 900°C 烘 90min，以確定去除所有雜質。Fig. 3.4 為採樣分析流程圖，採樣前均置於相對溼度 $40\pm 5\%$ 、溫度 $25\pm 3^\circ\text{C}$ 的乾燥箱中調理 24 小時後，在相對溼度 $50\pm 5\%$ 、溫度 $23\pm 3^\circ\text{C}$ 的天平箱中稱取重量，使用之天平為 Honor Sartorius CP2P，靈敏度顯示分別為 $\pm 1\ \mu\text{g}$ 。為求濾紙稱重之精確度，每張濾紙均重複稱重三次以上，取平均值。



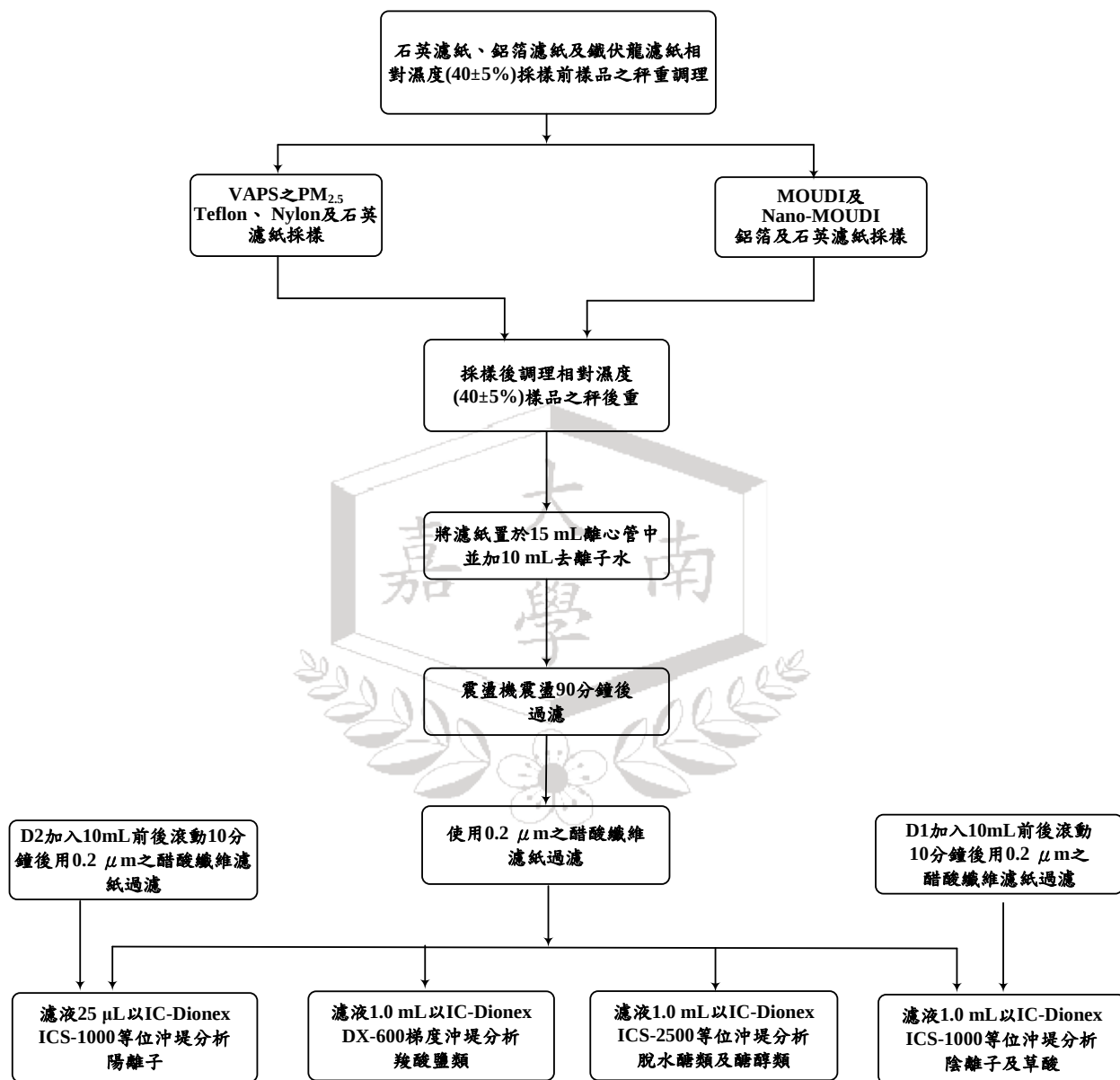


Fig. 3.4 VAPS 與 MOUDI 採樣分析流程圖

3-4 分析前處理

經由採樣器收集之氣狀物及粒狀物，經過震盪萃取轉變為水溶性離子成份，進行離子層析儀分析，其處理步驟分述如下：

1. 由 VAPS(Tefluor)、MOUDI and Nano-MOUDI(Aluminum、石英濾紙)及鐵氟龍濾紙放置於相對溼度 $40\pm 5\%$ 的乾燥箱中調理 24 小時。
2. 調理後濾紙，使用 Mettler Teledo AT261 或 Honor Sartorius CP2P 之天平，秤取濾紙之後重。
3. 將濾紙小心捲起放入 15 mL 之離心管內，並加入導電值 $18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 去離子水 10.0 mL。
4. 將樣品置於樣品箱中，於低溫 5°C 下使用震盪機(Yihder TS-500)轉速為 250 rpm 震盪萃取吸附於濾紙上之水溶性氣膠微粒，連續震盪 90 分鐘完成。
5. 將萃取完之溶液，以 ADVANTEC 孔徑 $0.2 \mu\text{m}$ 、直徑 25 mm 之醋酸纖維濾紙過濾。
6. 過濾之萃取液以 IC (Ion Chromatography)進行羧酸鹽類與水溶性陰、陽離子之分析及脫水糖類與糖醇類。

3-5 樣品分析

水溶性陰、陽離子與羧酸鹽類及脫水醣類與醣醇類分析之條件如下所示，其水溶性陰、陽離子所分析之儀器為相同一台，而所不同之處為 Column 與 Suppressed conductivity 型號不同，其切換及可分析不同水溶性離子。

3-5-1 大氣氣膠水溶性陰、陽離子及草酸之分析

(1) Anions + oxalate 分析條件如下：

IC 型號：Dionex ICS-1000 (AS1000)

Column：Ion Pac AG-14A，AS-14A (4 mm)

Flow rate：1.0 mL min⁻¹

Injection volume：250 μL

Detection：Suppressed conductivity (ASRS-ULTRA II 4-mm)

Eluent：3.5 mM Na₂CO₃+1.0 mM NaHCO₃

Analytes：Acetate, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻

(2) Cations 分析條件如下：

IC 型號：Dionex ICS-1000 (AS1000)

Column：Ion Pac CG12A，CS12A (4 mm)

Flow rate：1.0 mL min⁻¹

Injection volume：20 μL

Detection : Suppressed conductivity (CSRS -ULTRA II 4-mm)

Eluent : 20 mM MSA ($\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$)

Analytes : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

3-5-2 羧酸鹽類分析

分析羧酸鹽類之前處理方法與水溶性陰陽離子相同，分析方法與水溶性離子有些許不同，需使用梯度沖提方式層析出羧酸鹽類，梯度沖提配比如 Table 3.3 所示，其九種羧酸鹽類之結構式如 Table 3.4 中所示。

羧酸鹽類分析條件如下：

IC 型號 : Dionex DX-600 (GP50、CD25A)

Column : Ion Pac AG11, AS11 (4 mm)

Flow rate : 2.0 mL min^{-1}

Injection volume : $1000 \mu\text{L}$

Detection : Suppressed conductivity (ASRS-ULTRA II 4-mm)

Eluent : DI water(去離子水)、5 mM NaOH、100 mM NaOH、100%

MeOH

Analytes : formate, glutarate, succinate, malate, malonate, tartarate, maleate, fumarate, phthalate。

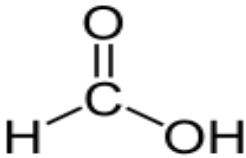
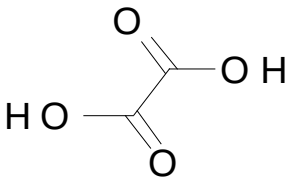
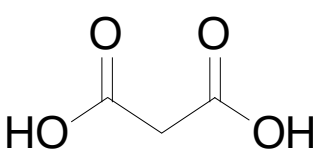
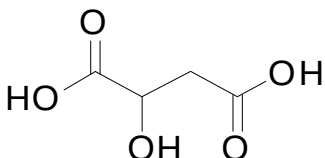
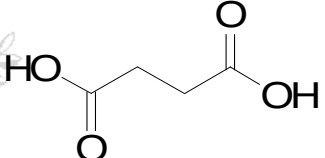
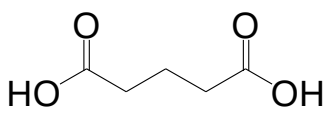
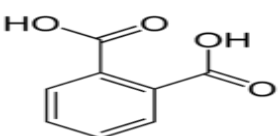
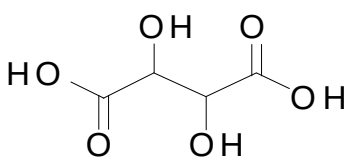
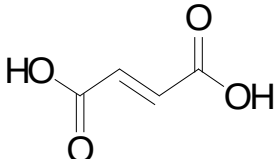


Fig. 3.5 羧酸分析儀 Dionex DX-600

Table 3.3 離子層析儀 Dionex DX-600 梯度沖提配比表

Time (min)	H ₂ O	5 mM NaOH	100 mM NaOH	100 % Methanol
0.0	80%	4 %	0 %	16 %
9.2	80 %	4 %	0 %	16 %
12.2	0 %	84 %	0 %	16 %
22.0	0 %	49 %	35 %	16 %

Table 3.4 九種羧酸之名稱及化學結構式

英文名稱	中文名稱	分子式	化學結構式
Formlate	甲酸 俗名：蟻酸	CH_2O_2	
Oxalate	乙二酸 俗名：草酸	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	
Malonlate	丙二酸 俗名：羧蘋果酸	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	
Malate	氫氧乙羥丁二酸 俗名：蘋果酸	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	
Succinate	丁二酸 俗名：琥珀酸	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	
Glutarate	戊二酸 俗名：焦酒石酸	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	
Phthalate	鄰苯二甲酸 俗名：酞酸	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	
Tartarate	2,3 二羥丁二酸 俗名：酒石酸	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
Fumarate	反丁烯二酸 俗名：延胡索酸	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	

3-5-3 脫水醣類與醣醇類分析

同以 IC 型號 Dionex ICS-2500，搭配電化學檢測器進行分析，電化學檢測器包括黃金工作電極 (P/N 044112)及參考電極 (P/N 046333)，並利用 Dionex 建議之安培檢測器脈衝模式進行，分析其五種脫水醣類與醣醇類之結構式如 Table 3.5 中所示

Anhydrosugars+ Sugar alcohols 分析條件如下：

IC 型號：Dionex ICS-2500 (ED50, GP50, AS50)

Column: CarboPacTM MA1 (4×50 mm) + CarboPacTM MA1 (4×250 mm)

Flow rate: 0.5 mL min⁻¹

Injection volume: 0.2 mL

Eluent: 400 mM NaOH

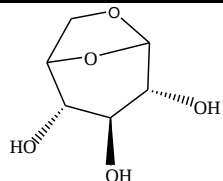
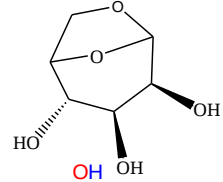
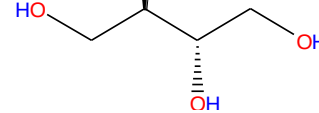
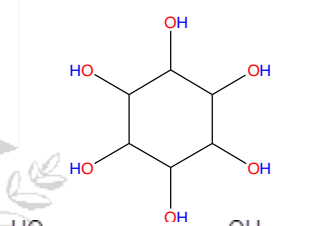
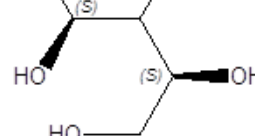
Analytes:

Anhydrosugars: levoglucosan, mannosan

Sugar: galactose

Sugar alcohols: *myo*-Inositol, erythritol.

Table 3.5 脫水醣類及醣醇類之名稱及化學結構式

英文名稱	中文名稱	分子式	化學結構式
Levoglucosan	脫水葡萄糖	$C_6H_{10}O_5$	
Mannosan	脫水甘露糖	$C_6H_{10}O_5$	
Erythritol	赤蘚醣醇	$C_4H_{10}O_4$	
Myo-inositol	肌醇	$C_6H_{12}O_6$	
Galactose	半乳糖	$C_6H_{12}O_6$	

3-5-4 碳分析

碳分析是使用元素分析儀 **elementar vario EL III**，其中的原理是利用垂直式燃燒管，將欲分析之物質盛於錫金屬容器內，置於樣品自動供給器上，利用重力原理，定期投入 1150°C 左右高溫燃燒管中，在錫之助燃下使樣品燃燒溫度高達 1800°C ，促使樣品完全燃燒，再經過銅還原處理後，生成之 CO_2 , H_2O , N_2 混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氫、氮之重量百分比。

將 47mm 石英濾紙樣品取 1/16 的大小分析，其每樣品重不超過 5 mg，每個樣品裁剪兩份，分析總碳(Total Carbon, TC)及元素碳(Element Carbon, EC);而 EC 須在分析前放至烘箱內以 340°C 烘 90min，以去除有機碳(Organic Carbon, OC)的部分，故 TC 分析的結果減掉 EC 分析的結果就是 OC 的量。

3-6 樣品分析之品保品管

本研究根據行政院環保署之環境檢驗品質管制指引通則，做為以 IC 分析大氣氣膠無機鹽類及羧酸之依據，在分析樣品前先行製備檢量線，R 值需到達 0.995 以上才可分析樣品，而在樣品部份，分為試劑空白樣品、採樣之樣品及查核樣品，先分析試劑空白樣品可判知在分析過程中樣品是否遭受污染或得知其背景值，接著分析正式樣品，並在過程中插入已知濃度之

查核樣品，確立分析程序之可信度及分析結果的準確度，查核樣品之相對誤差必須為 $\pm 5\%$ 以內。此外，每一物種之方法偵測極限(Method detection limit, MDL)如 Table 3.6 所示，包含十一種羧酸及九種無機鹽類，此偵測極限為假設儀器抽氣之氣體流量為 VAPS、MOUDI 分別為 15 Lpm 及 30 Lpm，採樣時間平均分別為 24hr 及 72hr 所計算之值，以得知這些物種在檢測方法中所能測得之最低濃度，而無機鹽類之偵測極限皆在 $0.09 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下，其中 ammonium 偵測極限最低，為 $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而 Sulfate 與 Sodium 之偵測極限最高，為 $0.014 \mu\text{g m}^{-3}$ ，羧酸鹽類則以 malate 之偵測極限較小，為 0.97 ng m^{-3} ，acetate 偵測極限較高，為 5.46 ng m^{-3} ，羧酸之回收率平均為 96.5~106.3%，無機鹽類之回收率平均在 97.3~106.4%。

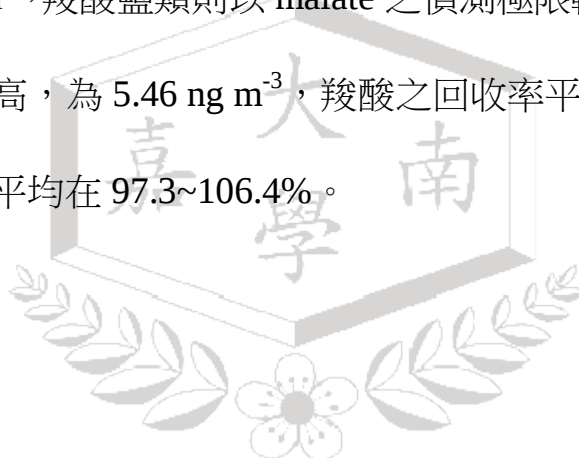


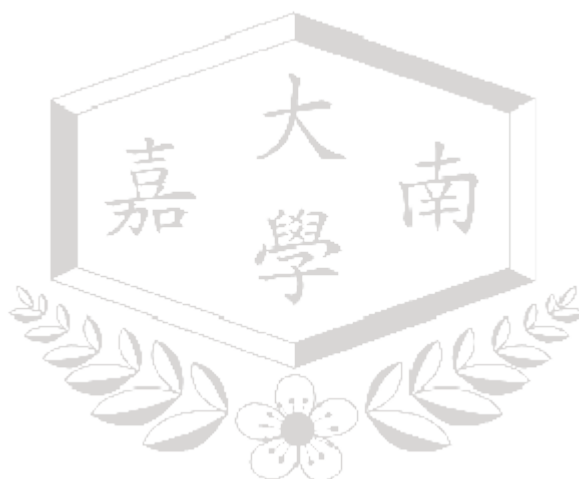
Table 3.6 氣膠無機鹽及羧酸之方法偵測極限

分析之各成份	偵測極限 (MDL)	
	MOUDI	VAPS
Acetate (ng m^{-3})	-	5.46
Formate (ng m^{-3})	-	3.89
Glutarate (ng m^{-3})	-	1.58
Succinate (ng m^{-3})	-	2.72
Malate (ng m^{-3})	-	0.97
Malonate (ng m^{-3})	-	3.17
Tartarate (ng m^{-3})	-	1.02
Maleate (ng m^{-3})	-	1.59
Fumarate (ng m^{-3})	-	3.42
Oxalate (ng m^{-3})	2.21	4.58
Sodium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.014	0.028
Ammonium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.010	0.003
Potassium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.012	0.004
Magnesium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.013	0.019
Calcium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.011	0.023
Chloride ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.011	0.021
Nitrate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.012	0.020
Sulfate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.014	0.027

*假設儀器抽氣之氣體流量為 VAPS、MOUDI 分別為 15Lpm 及 30Lpm，採樣時間平均分別為 24 hr 及 72hr，為計算 MDL 之依據。

3-7 Noaa Hysplit 軌跡線模式

利用 Noaa Air Resources Laborator 所開發 HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)模式。電腦直接輸入座標，經緯度、高度、時間、風速、車輛等，此模式就會按照使用者的設定進行運算並繪製軌跡線。本研究使用逆軌跡線模擬來做回推，模擬台南市區當地氣流逆軌跡線，藉由觀察氣流的來源。

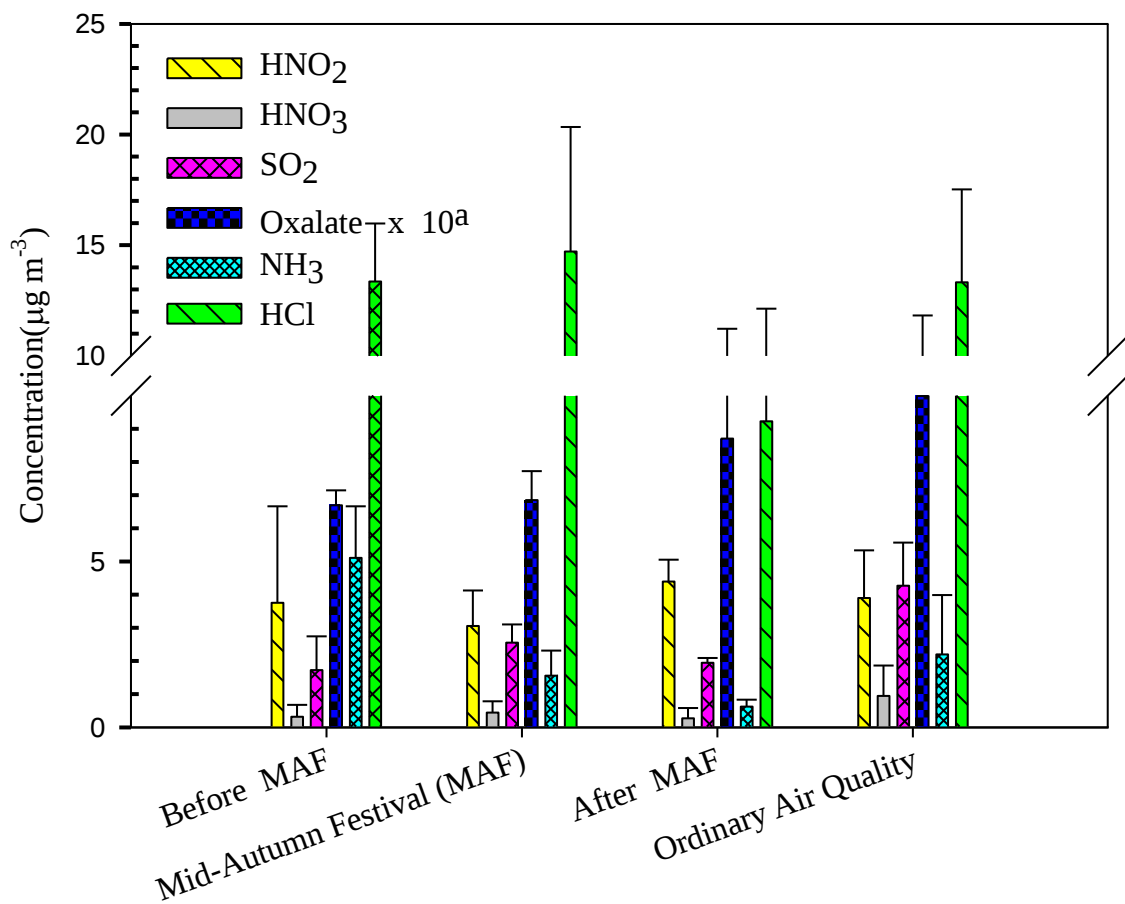


第四章秋季時期不同空氣品質狀態之大氣氣狀物探討

4-1 不同時期之大氣氣狀物變異比較

Fig. 4.1 為秋季時期大氣氣狀物濃度變化，各時期之氣狀物濃度皆以 NH_3 為最高， NH_3 濃度在中秋之前為 $13.36 \pm 2.62 \mu\text{g m}^{-3}$ ，中秋節慶為 $14.72 \pm 5.62 \mu\text{g m}^{-3}$ ，中秋節之後為 $9.22 \pm 2.91 \mu\text{g m}^{-3}$ ，一般空氣品質時期為 $13.32 \pm 4.20 \mu\text{g m}^{-3}$ ，此以 NH_3 為最大氣狀物濃度與馬(2008)與李(2010)和鍾(2011)的研究一致，皆以 NH_3 濃度為最高。而秋季時期大氣氣狀物量 oxalate 濃度變化，分別為中秋前為 $511.06 \pm 155.46 \text{ ng m}^{-3}$ ，中秋節慶為 $156.03 \pm 75.15 \text{ ng m}^{-3}$ ，中秋節後為 $62.80 \pm 20.82 \text{ ng m}^{-3}$ ，一般空氣品質時期為 $220.20 \pm 178.70 \text{ ng m}^{-3}$ 。

SO_2 的濃度在市區所有氣狀物種居次多，一般空氣品質時期為 $9.98 \pm 1.84 \mu\text{g m}^{-3}$ ，中秋節前為 $6.69 \pm 0.45 \mu\text{g m}^{-3}$ ，中秋節為 $6.85 \pm 0.87 \mu\text{g m}^{-3}$ ，中秋節後為 $8.71 \pm 2.52 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而 SO_2 在一般空氣品質時期的濃度最高，是中秋節前後的 1.1~1.5 倍，此結果與李(2010)之研究在中秋節時期為非中秋節時期之 3~4 倍有落差，顯示在郊區與市區之中秋節慶氣狀污染物因地方不同而有差異。



a :為 Oxalate 質量濃度乘以 10 倍

Fig. 4.1 台南市區秋季時期之大氣氣狀物濃度比較

4-2 各地之氣狀物濃度比較

將不同地區之氣狀物與本研究地區之氣狀物濃度特性比較，如 Table 4.1 所示，比較 HCl、HNO₂、HNO₃、SO₂、NH₃ 與氣狀 oxalate 等 6 種不同氣狀物種之濃度及其特性。

SO₂ 大部份來自於工業或燃燒木材所排放，在日本 Nara city 之 SO₂ 濃度相較於其他氣狀物為高(Matsumoto et al., 1998)，在德國之森林地區環境中之 SO₂ 相對其他氣狀物除 NH₃ 外亦較高，達 4.15 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Robarge et al., 2002)，黃(2005)於台南郊區之研究亦係以 SO₂ 濃度居高，約佔日本 Nara city 濃度之 5 倍，顯示台南郊區的 SO₂ 污染尚較高污染之日本都市為高，馬(2006)於 2007 年之中秋節慶因降雨不斷移除了大氣中之 SO₂，其濃度僅為 2.15 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，顯示降雨對於 SO₂ 的移除具有良好的作用，與本研究中秋節慶濃度(6.85 $\mu\text{g m}^{-3}$)差異甚大。另外，背景的阿里山區之 SO₂ 濃度僅為 0.14 $\mu\text{g m}^{-3}$ (翁，2006)，然而，本研究探討之台南市區秋季時期 NH₃ 之濃度高於 SO₂，其濃度為 SO₂ 之 1.1~1.5 倍，台南市區之地於交通便利，也突顯 NH₃ 之貢獻。而在翁(2006)阿里山背景地區及馬(2008)曾文水庫偏遠地區之 NH₃ 濃度也比 SO₂ 高，因阿里山及曾文水庫皆遠離城市之工業排放污染，所以 SO₂ 濃度皆較低，然而背景地區森林 NH₃ 來源豐富，為 NH₃ 有較高濃度之因；偏遠地區所散發之 NH₃ 則來自鄰近集水區，NH₃ 之貢獻較背景大氣為高。

HNO₃ 及 HNO₂ 多為交通排放所轉化形成。翁(2006)阿里山背景地區形

成之 HNO_3 、 HNO_2 和德國 forest site 相較其濃度較少，而德國之 forest site 距離最近之城市約 20 km，因此可能受到城市污染傳輸之影響。而本研究探討之台南市區秋季時期與其他地區相比來的高，原因是交通量之汽機車排放污染所影響，台南市區於受到交通與人為活動所產生之 NO_x 影響較多，因此 HNO_3 及 HNO_2 濃度較高，與德國 forest site 表現相近。

HCl 在台南市區中秋節前、中秋節慶、中秋節後、一般空氣品質時期濃度分別為 $3.76 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $3.06 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $4.40 \mu\text{g m}^{-3}$ 及 $3.90 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而本研究台南市區中秋節慶時期濃度為美國農業地區及德國 forest site 之 HCl 濃度 6.65、及 18.0 倍，顯示中秋節慶因特殊人為活動產生之 HCl 與各地區相較為高。針對氣狀 oxalate 在台南市區之貢獻，發現中秋節慶前之氣狀 oxalate 最高，為一般空氣品質時期濃度的 2.32 倍。

Table 4.1 各地不同區域之氣狀物濃度比較

Location	SO ₂ (μg m ⁻³)		HNO ₃ (μg m ⁻³)		HNO ₂ (μg m ⁻³)		HCl (μg m ⁻³)		NH ₃ (μg m ⁻³)		Oxalate (ng m ⁻³)		Ref.
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	
Nara City, Japan (Jan. 1994~May 1995)	4.32	0.86	1.61	1.41	1.46	0.48	1.66	0.39	2.43	0.60	—	—	Matsumoto et al. 1998
Agricultural site, southeast USA (Oct. 1998~Sep. 1999)	4.15	3.74	1.21	1.17	0.54	0.68	0.46	0.41	5.55	5.35	—	—	Robarge et al. 2002
Forest site, Germany (Oct. 2001~April 2003)	5.87	4.96	0.80	0.53	0.30	0.30	0.17	0.13	0.48	0.51	—	—	Plessow et al. 2005
Tainan suburban, Taiwan (Sep.~Nov. 2004)	21.61	12.77	1.38	2.56	4.08	5.57	1.69	1.70	12.30	5.72	—	—	黃 (2005)
Background, Taiwan (Sep. 2005)	0.14	0.03	0.12	0.07	0.17	0.05	0.61	0.22	0.60	0.42	—	—	翁 (2006)
Tainan suburban, Taiwan Mid-Autumn Festival	2.15	0.81	1.32	0.49	0.79	0.26	1.92	0.24	12.45	2.78	211.30	112.90	馬 (2008)
Tainan suburban, Taiwan PM episode	9.90	3.60	2.92	1.26	4.58	1.84	1.46	0.44	12.38	2.67	512.40	432.20	馬 (2008)
Tainan suburban, Taiwan Mid-Autumn Festival	14.79	9.85	2.95	0.54	5.43	1.53	2.90	1.18	14.70	0.94	579.42	43.26	李 (2010)

Table 4.1 (續) 各地不同區域之氣狀物濃度比較

		SO ₂ (μg m ⁻³)		HNO ₃ (μg m ⁻³)		HNO ₂ (μg m ⁻³)		HCl (μg m ⁻³)		NH ₃ (μg m ⁻³)		Oxalate (ng m ⁻³)		Ref.
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	
Yanshui , Taiwan														
PM episode		2.89	2.5	1.57	1.31	1.52	1.41	0.48	0.7	8.65	2.5	540.43	255.85	鍾 (2011)
Before Lantern Festival		1.97	1.03	0.72	0.65	1.81	1.32	0.53	0.28	9.68	3.87	421.03	353.66	
Lantern Festival		3.1	2.15	1.3	0.88	2.23	1.48	1.19	0.55	14.91	6.97	543.3	312.17	
After Lantern Festival		1.95	1.6	1.47	1.01	1.4	1.01	0.83	0.37	8.53	2.53	298.3	108.62	
Tainan , Taiwan														
Before Mid-Autumn Festival		6.69	0.45	1.73	1.02	0.32	0.36	3.76	2.91	13.36	2.62	511.06	155.46	this research
Mid-Autumn Festival		6.85	0.87	2.55	0.55	0.44	0.35	3.06	1.07	14.72	5.62	156.03	75.15	
After Mid-Autumn Festival		8.71	2.52	1.95	0.15	0.27	0.32	4.4	0.65	9.22	2.91	62.8	20.82	
Ordinary Air Quality		9.98	1.84	4.35	1.39	0.95	0.92	3.9	1.44	13.32	4.2	220.2	178.7	

第五章台南市區大氣氣膠之組成變異

5-1 中秋節前 $\text{PM}_{2.5}$ 微粒之無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異

市區 $\text{PM}_{2.5}$ 大氣氣膠微粒之平均濃度組成如 Fig. 5.1 所示，平均質量濃度分別為 $25.4 \pm 5.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ，在無機鹽類部份以 SO_4^{2-} 的濃度為最高， NH_4^+ 及 NO_3^- 則位居第二、第三，三者平均濃度分別為 $6.1 \pm 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $2.3 \pm 1.0 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $1.2 \pm 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ，此結果與台灣南部氣膠微粒以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 為主的特性呈現一致(Tsai and Kuo, 2005; Tsai and Chen, 2006)。

在氣膠羧酸組成，台南市區 $\text{PM}_{2.5}$ 大氣氣膠微粒中所測得的低分子量羧酸鹽類包含 acetate、formate、glutarate、succinate、malate、malonate、tartarate、maleate、fumarate、phthalate 及 oxalate 與，東京市區交通流量多之氣膠所測的羧酸種類大致相同 Kawamura et al. (2005)，顯示雖不同國家城市，其市區氣膠均有存在類似的羧酸物種。本研究量測的羧酸類佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 2.7%，其中最大量為 oxalate，malate 次之，再者為 tartarate，平均濃度分別為 $198.3 \pm 32.9 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $94.3 \pm 10.9 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $72.5 \pm 25.2 \text{ ng m}^{-3}$ ，三者各佔羧酸鹽類總量的 29.1%、13.8% 及 10.6%，本研究結果與 Ho et al. (2006) 在香港地區的研究中指出 oxalate 濃度為總羧酸的 28~66% 相類似。另在醣醇類中以 myo-inositol 為較多量者，其濃度為 $6.8 \pm 0.9 \text{ ng m}^{-3}$ ，其較少量者為 Erythritol，濃度為 $0.3 \pm 0.1 \text{ ng m}^{-3}$ 。

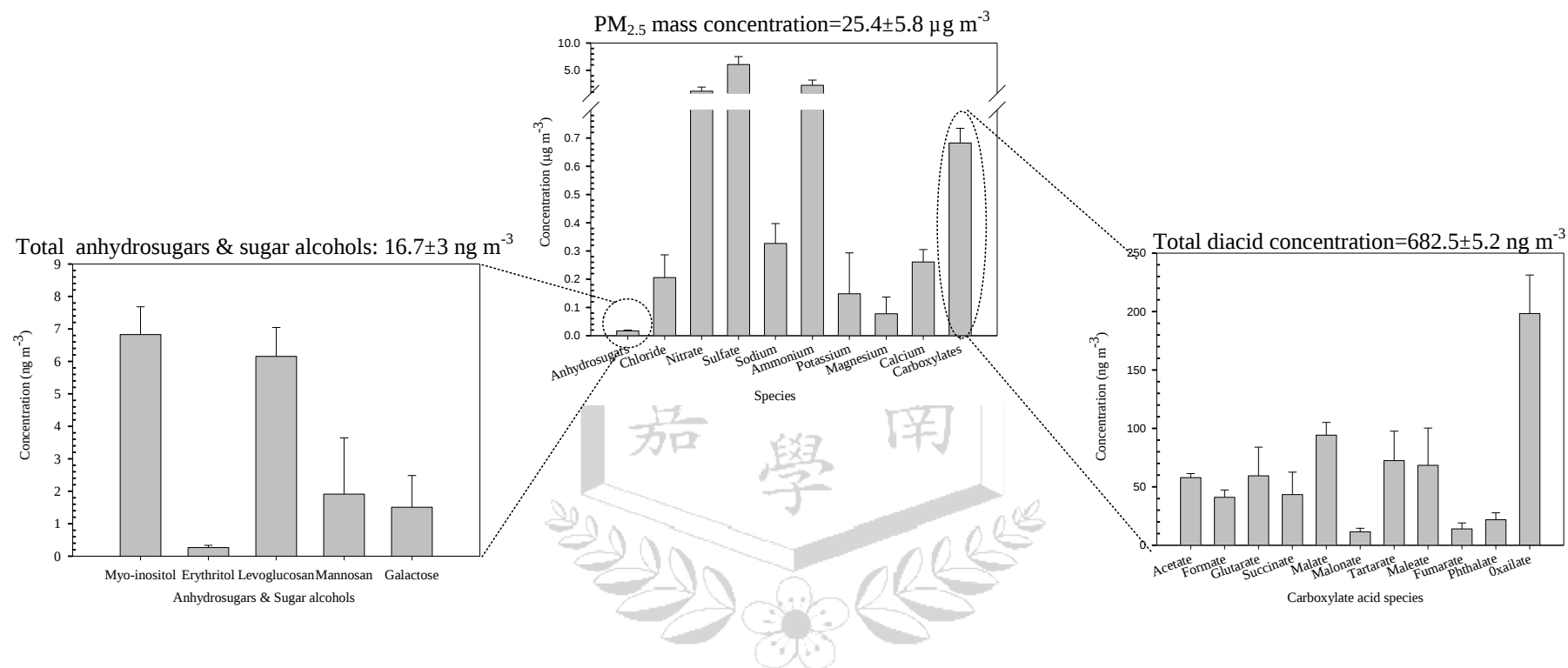


Fig. 5.1 中秋節前 PM_{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度

5-2 中秋節慶 PM_{2.5} 氣膠微粒之無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異

中秋節慶 PM_{2.5} 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸濃度，如 Fig. 5.2 所示，平均質量濃度分別為 $25.6 \pm 5.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ，而氣膠無機鹽類 SO_4^{2-} 濃度為最高大量為 $6.0 \pm 1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ，其次為 NH_4^+ 濃度為 $3.0 \pm 1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 NO_3^- 濃度為 $2.4 \pm 1.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ，三物種平均濃度總和佔質量濃度為 44.5%。 Na^+ 和 Cl^- 濃度較低，二者合計 $0.62 \mu\text{g m}^{-3}$ ，佔 PM_{2.5} 的 2.4%，顯示在市區地區來自海洋飛沫的貢獻較少。而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 之濃度合佔 PM_{2.5} 質量的 1.7%，來自塵土貢獻元素。

而氣膠羧酸的平均濃度為 $659.3 \pm 5.3 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔 PM_{2.5} 的羧酸濃度為 2.6%，以氣膠微粒 oxalate 為最大量，佔總羧酸之 31.9%，malate 氣膠微粒則位居第二，濃度增加的顯示著光化二次生成的產物(Yang et al., 2012)，氣膠 malate 平均濃度為 $79.7 \pm 8.3 \text{ ng m}^{-3}$ 佔總羧酸之 12.1%，中秋節慶 acetat 平均濃度高於中秋節前與中秋節慶後及一般空氣品質時期的 1.1~1.3 倍，顯示當時中秋節慶的人為活動對 oxalate、acetate 的濃度增加具有貢獻量。

此外，中秋節慶 PM_{2.5} malonate 濃度分別為中秋節慶前後二時期之 1.1、1.4 倍，也呈現中秋節時段大氣存在較多污染物。Maleate 被視為交通排放之甲苯污染物經由光氧化反應而生成(Dumdei et al., 1988; Bierbach et al., 1994; Kleindienst et al., 1999)。而在醣醇類中以 myo-inositol 為較多量者，其濃度為 $4.4 \pm 2.2 \text{ ng m}^{-3}$ ，其較少量者為 erythritol，濃度為 $0.1 \pm 0.1 \text{ ng m}^{-3}$ 。其醣醇類所分析之氣膠物種濃度高低順序與中秋時期為相同。

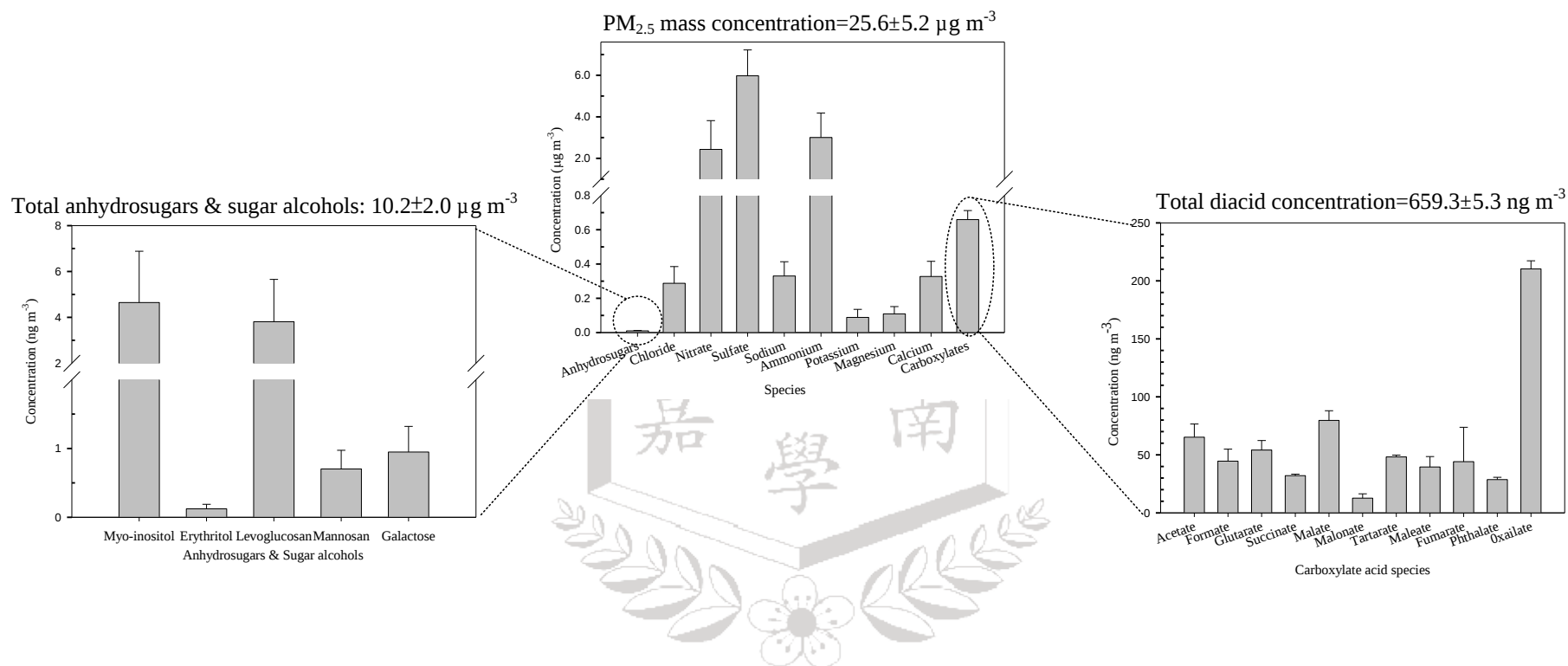


Fig. 5.2 中秋節慶 PM_{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度

5-3 中秋節後 PM_{2.5} 之無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異

Fig. 5.3 為中秋之後 PM_{2.5} 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸濃度，平均質量濃度分別為 $15.9 \pm 2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ ，在無機鹽類中，其中秋節之後與中秋節前及中秋節慶 PM_{2.5} 之表現稍微不同，平均氣膠微粒以 SO_4^{2-} 濃度為最高，濃度為 $4.0 \pm 0.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ，其次為 NO_3^- 及 NH_4^+ 。 NO_3^- 濃度為 $1.3 \pm 0.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ， NH_4^+ 濃度為 $0.9 \pm 0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ，三物種濃度總和佔 PM_{2.5} 平均質量濃度比例為 39.0%。然而 Na^+ 在此時期之濃度 ($0.5 \pm 0.2 \mu\text{g m}^{-3}$) 中秋節前 ($0.3 \pm 0.1 \mu\text{g m}^{-3}$) 及中秋節慶 ($0.3 \pm 0.1 \mu\text{g m}^{-3}$) 為高趨勢，顯示部份的海鹽粒子貢獻來源。

而所分析之羧酸佔 PM_{2.5} 平均質量濃度的 3.1%，其中二元酸的含量乃以氣膠微粒 oxalate 為最大量，其濃度為 $112.7 \pm 4.6 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔總羧酸之 22.8%，與 Rogge et al. (1993) 羧酸的最大貢獻量以 oxalate 最多一致，其次為 malate 其濃度為 $68.2 \pm 3.8 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔總羧酸之 13.8%；氣膠微粒 acetate 於濃度排行第三，濃度為 $53.5 \pm 2.4 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔總羧酸之 10.8%，

本研究中 succinate 濃度為 $30.6 \pm 3.7 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔總羧酸之 6.2%，雖不在前幾項最大量之中，而 Kawamura et al. (1996) 指出 succinate 是海洋的不飽和脂肪酸經過光化氧化作用所形成更進一步會氧化成 malate，最後產生 oxalate。而在中秋時期後醣醇類中以 levoglucosan 為較多量，其濃度為 $4.0 \pm 2.5 \text{ ng m}^{-3}$ ，其較少量者為 erythritol，濃度為 $0.1 \pm 0.1 \text{ ng m}^{-3}$ 。與其中秋節前及中秋節慶較不同之處，以 levoglucosan 佔為最大量者。

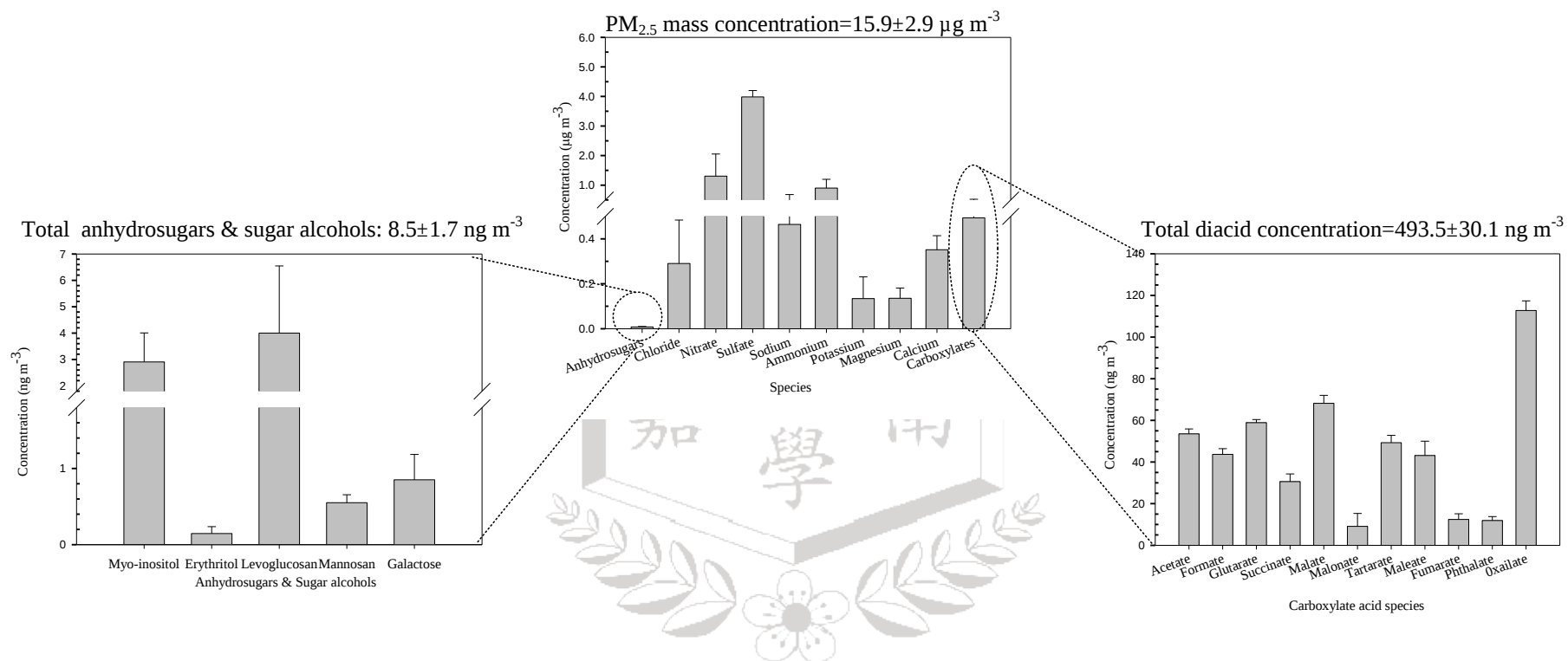


Fig. 5.3 中秋節後 PM_{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度

5-4 一般空氣品質時期 PM_{2.5} 微粒無機鹽類與羧酸鹽類及脫水醣醇類變異

一般空氣品質時期 PM_{2.5} 氣膠微粒之無機鹽類及羧酸濃度如 Fig. 5.5 所示，其各成份中也以 SO_4^{2-} 之濃度為最大量，其濃度為 $5.3 \pm 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 、其次為 NO_3^- 之濃度為 $3.1 \pm 1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ，第三為 NH_4^+ 之濃度為 $1.8 \pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ ，此結果與中秋節後之氣膠特性皆一致，。

此外，在羧酸的表現上，其總濃度為 $588.7 \pm 41.5 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔 PM_{2.5} 質量之 2.3%，Ho et al. (2006) 指出以 oxalate 為最大量，其濃度為 $159.7 \pm 42.0 \text{ ng m}^{-3}$ ，佔全總羧酸濃度的 27.1%，其次為 malate 濃度為 $102.2 \pm 27.4 \text{ ng m}^{-3}$ ，再者為 acetate 濃度為 $51.7 \pm 14.7 \text{ ng m}^{-3}$ 與 tartarate 濃度為 $43.5 \pm 9.1 \text{ ng m}^{-3}$ 與 glutarate 濃度為 $42.8 \pm 9.5 \text{ ng m}^{-3}$ 與 Ho et al. (2006); Kawamura et al. (2005) 研究分析結果均以 oxalate 佔羧酸類中最大量者相一致。在一般時期醣醇類中以 levoglucosan 為較多量者，與中秋時期為相同之處，其濃度為 $16.5 \pm 12.7 \text{ ng m}^{-3}$ ，其較少量者為 erythritol，濃度為 $0.4 \pm 0.3 \text{ ng m}^{-3}$ 。

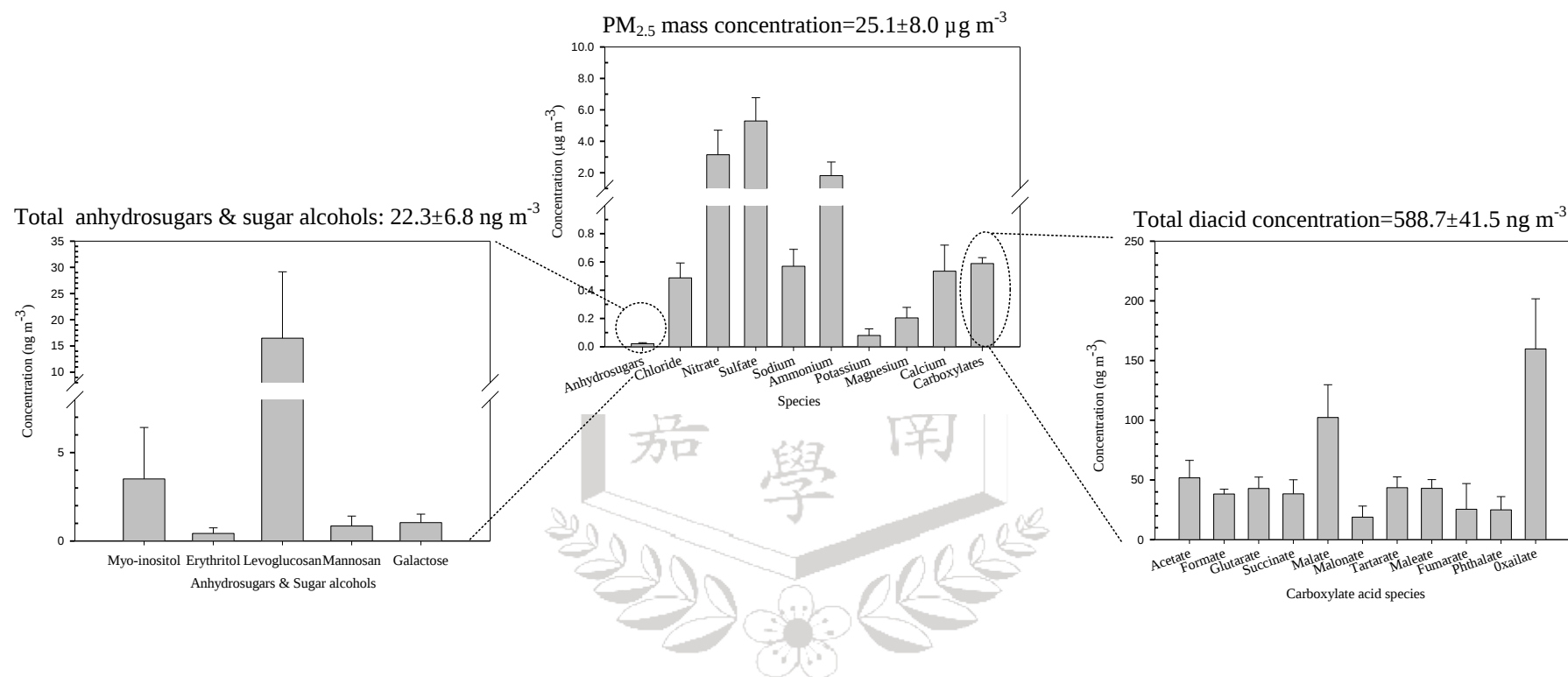


Fig. 5.4 一般空氣品質時期 PM_{2.5} 氣膠微粒之醣醇類與無機鹽類及羧酸濃度

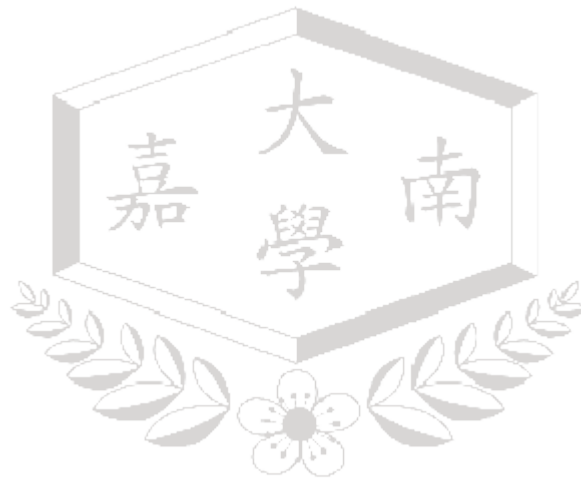
5-5 大氣氣膠平均成份比例之比較

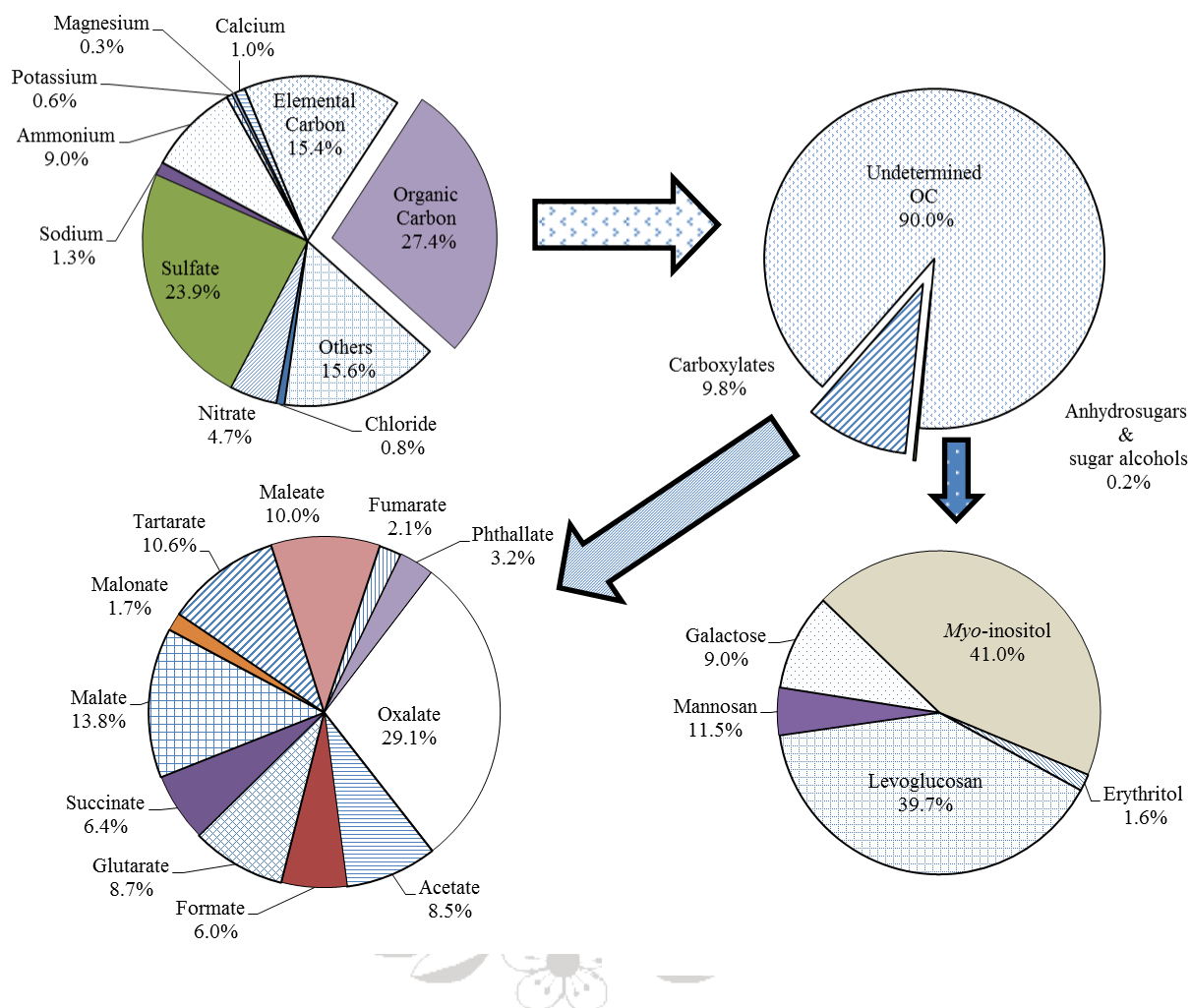
中秋節前、中秋節慶、中秋節後及一般空氣品質時期大氣氣膠化學組成，如 Fig. 5.5-5.8 所示，各圖為 $PM_{2.5}$ 之各成份於氣膠中所佔之比例。

Fig. 5.5 為台南市區中秋節前的 $PM_{2.5}$ 物種比例，其 $PM_{2.5}$ 物種組成中以 OC 含量為最多，佔約 27.4%，OC/EC 的值為 1.78 大於 1，顯示 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒中之碳污染主要來自光化反應衍生的有機碳，含量居次者為 SO_4^{2-} ，佔無機鹽類含量最高者，其佔 $PM_{2.5}$ mass 為 23.9%，濃度含量多寡再者依序為 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Na^+ 及 Ca^{+} ，所佔比例分別為 $PM_{2.5}$ mass 的 9.0%、4.7%、1.3% 及 1.0%，與 Tsai and Kuo (2005) 及 Tsai and Chen (2006) 於台灣南部過去研究中氣膠以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 為主要成份的結果一致。台南鄰海， Na^+ 及 Cl^- 所組成的海鹽佔 $PM_{2.5}$ mass 佔 2.2%。

而總羧酸佔 $PM_{2.5}$ mass 濃度 2.7%，其中以 oxalate 佔羧酸中最大量 (29.1%)，其次依序為 malate、tartarate、maleate、glutarate 及 acetate，分別佔 13.8%、10.6%、10.0%、8.7% 及 8.5%，氣膠 acetate 有部分來自交通排放(Wang et al., 2007)。而 Kawamura and Ikushima (1993) 研究發現 C3/C4 之濃度比值，比值大於 3.0 則表示其氣膠來源為光化反應後的二次產物，若為 0.3~0.5 則為交通排放來源，而在台南市區中秋之前之 C3/C4 平均比值為 0.3，顯示台南市區於中秋之前大氣氣膠的組成貢獻來源受到交通排放所影響，A/F 平均比值為 1.4。

總脫水醣類的濃度為 $16.7 \pm 3.0 \text{ ng m}^{-3}$ ，其中又以 *myo*-inositol 與 levoglucosan 佔為最多量，其所佔總脫水醣類百分比為 41%、36.9%，其次分別為 mannosan (11.5%)、galactose (9.0%)。





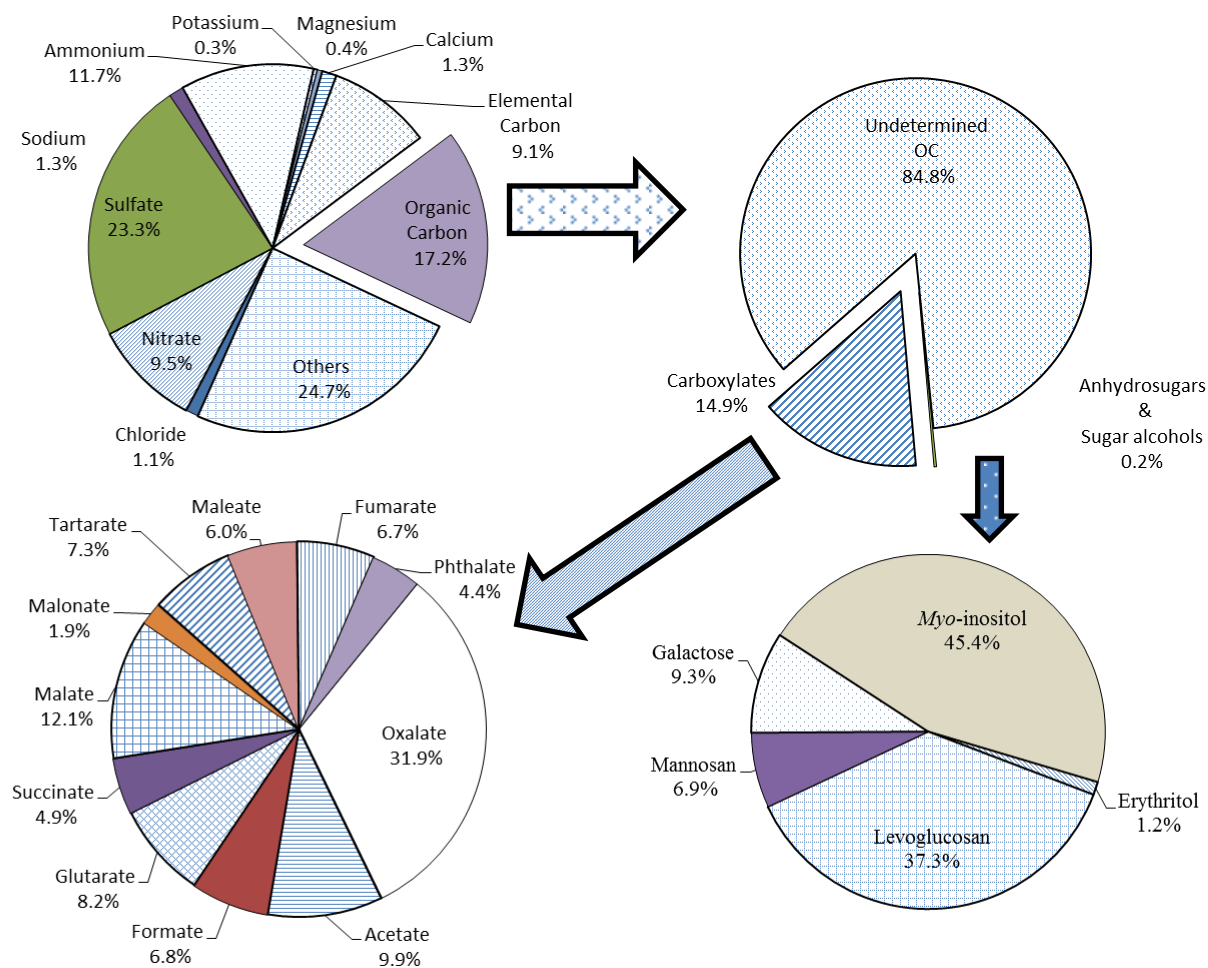
PM_{2.5} mass concentration : $25.4 \pm 5.8 \mu\text{g m}^{-3}$
 Total carboxylate concentration : $682.5 \pm 52.0 \text{ ng m}^{-3}$
 Total anhydrosugars & sugar alcohols: $16.7 \pm 3.0 \text{ ng m}^{-3}$

Fig. 5.5 中秋節前大氣 PM_{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比

Fig. 5.6 為，台南市區中秋節慶各成份佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度百分比，無機鹽類以 SO_4^{2-} 佔主要比例(23.5%)，其次依序為 OC、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、EC、 Cl^- 及 Na^+ ，所佔比例分別為 17.4%、11.8%、9.6%、9.2%、1.3%及 1.3%。此期主要成分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 三物種總合佔總質量濃度 44.5%，比中秋節之前的 37.5%明顯增加趨勢。

羧酸佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度 2.6%，其質量濃度比值為一般空氣品質時期之 1.1 倍，氣膠 oxalate 佔羧酸總量 31.9%，其次依序為 malate、acetate 及 glutarate，分別佔 12.1%、9.9%及 8.2%，此依序不同於台南市區之一般空氣品質時期： $\text{oxalate} > \text{malate} > \text{acetate} > \text{tartarate}$ 。而 C3/C4 平均之比值為 0.4，較馬(2008)曾文水庫比值(0.9)為低，顯示中秋節慶之台南市區大氣氣膠組成，有部份係來自光化反應後之二次產物，但亦有部份受交通排放所影響。

且 A/F 之平均比值為 1.5，比值 > 1 為原生性氣膠，比值 3-4 為生質燃燒(Hartmann et al., 1991)，顯示本研究市區未及時經光化反應而被採集分析。另總脫水醣類的量為 $10.2 \pm 2.0 \text{ ng m}^{-3}$ ，其中又以 myo-inositol 與 levoglucosan 的量佔絕大部分，其所佔百分比為 45.4%、37.3%，其次分別為 mannosan (6.9%)、galactose (9.3%)，Caseiro et al. (2007)中提到 galactose 來源自於土壤生物。oxalate 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最終產物(Kawamura and Kaplan, 1987; Hsieh et al., 2008)。

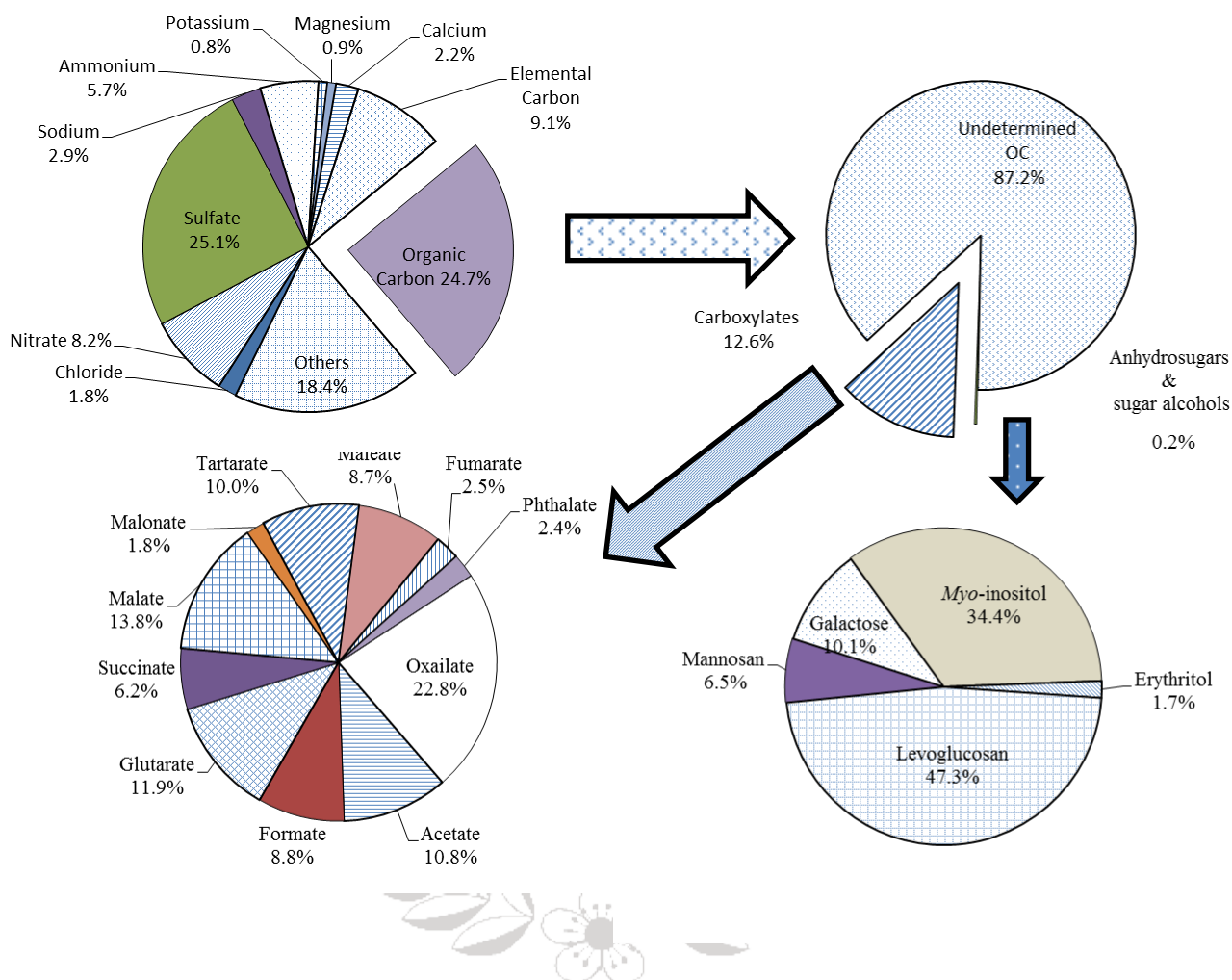


PM_{2.5} mass concentration : $25.6 \pm 5.2 \mu\text{g m}^{-3}$
 Total carboxylate concentration : $659.3 \pm 53.0 \text{ ng m}^{-3}$
 Total anhydrosugars & sugar alcohols: $10.2 \pm 2.0 \text{ ng m}^{-3}$

Fig. 5.6 中秋節之大氣 PM_{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比

Fig. 5.7 為中秋之後大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠中各成份所佔百分比，此時期之 $\text{PM}_{2.5}$ 平均質量濃度為 $15.9 \pm 2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ ，以 OC 為佔最大含量 24.7%， SO_4^{2-} 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量的 25.1%，為無機鹽類物種濃度含量最高者，其次依序為 NO_3^- 及 NH_4^+ ，佔 $\text{PM}_{2.5}$ 比例分別為 8.2% 及 5.7%，其無機鹽類之主成分依序與中秋節前及中秋節慶不同，且與當時空氣品質監測站結果顯示 NO_x 濃度比中秋節前及中秋節慶來的高。羧酸則佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度之 3.1%，其中 oxalate 佔總羧酸質量濃度的 22.8%，為羧酸濃度成份最高者，其次依序為 malate、glutarate 及 acetate，分別佔 13.8%、11.9 % 及 10.8%。C3/C4 在此時期之比值為 0.3，較中秋節慶之 C3/C4 比值(0.4)低，顯示台南市區中秋之後的大氣環境受交通排放之影響明顯，而中秋節慶後有少部份係來自光化反應後之二次產物，而 A/F 平均比值為 1.2。

總脫水醣類的量為 $8.5 \pm 1.7 \text{ ng m}^{-3}$ ，以 levoglucosan 與 myo-inositol 的量佔絕大部分，其所佔百分比為 47.3%、34.4%，其次分別為 mannosan (6.5%)、galactose (10.1%)。



$PM_{2.5}$ mass concentration : $15.9 \pm 2.9 \mu g m^{-3}$
 Total carboxylate concentration : $493.5 \pm 30.1 ng m^{-3}$
 Total anhydrosugars & sugar alcohols: $8.5 \pm 1.7 ng m^{-3}$

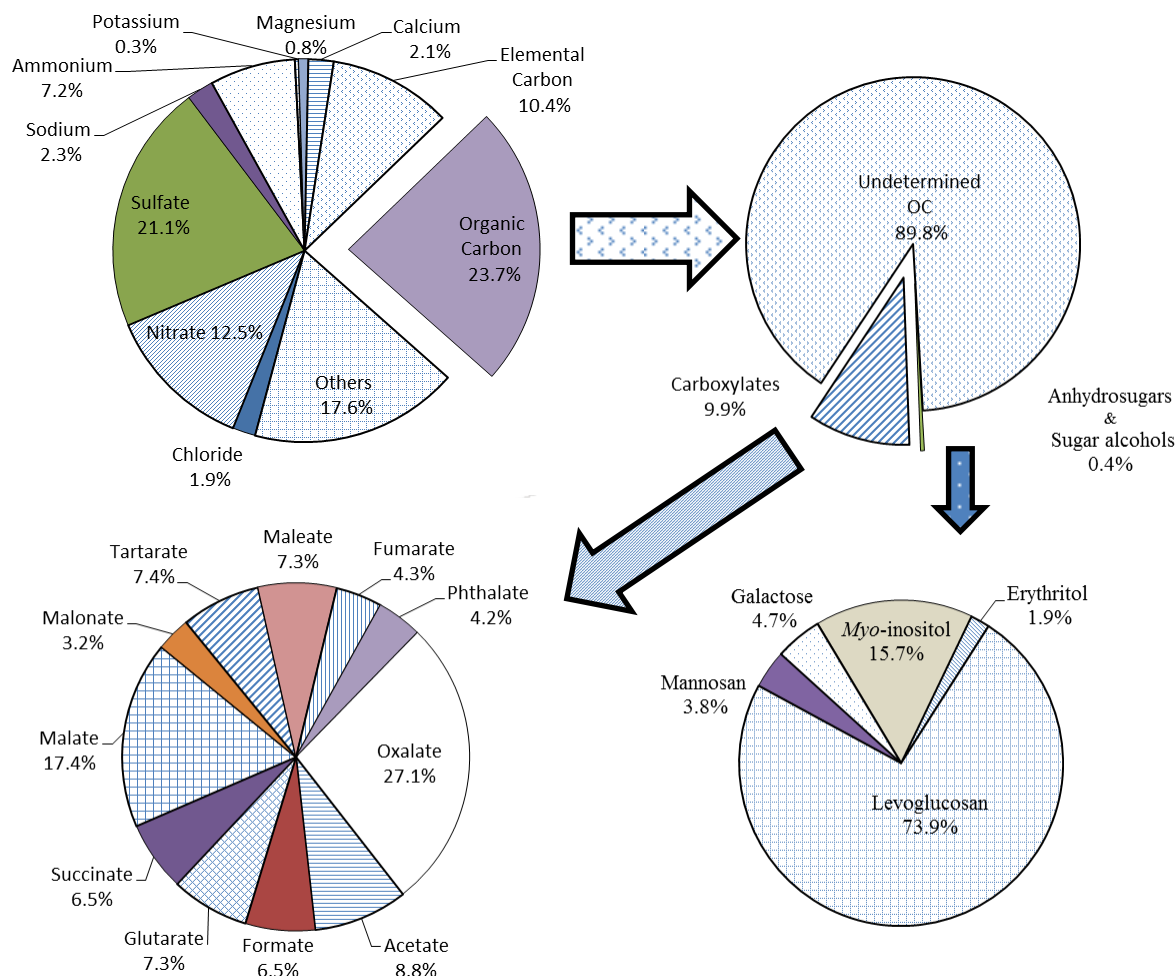
Fig. 5.7 中秋節後大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒中各成份所佔百分比

Fig. 5.8 為台南市區一般空氣品質時期大氣氣膠各物種佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度之百分比，此時期之 $\text{PM}_{2.5}$ 平均質量濃度為 $25.1 \pm 8.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ，此時期 OC 含量與其他時期均一致佔最大含量 23.5%，除了中秋時段後，無機鹽類物種中，以 SO_4^{2-} 濃度最高(21.1%)，其次依序為 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 及 Ca^+ ，所佔比例分別為 12.5%、7.2%、2.3% 及 2.1%，顯示 SO_4^{2-} 於大氣氣膠佔為最大宗者。總羧酸則佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度之 2.3%，其中 oxalate 為主要成份，且佔總羧酸質量濃度之 27.1%，其次依序為 malate、acetate、tartarate、maleate 及 glutarate，分別佔 17.4%、8.8%、7.4%、7.3% 及 7.3%。此時期之 C3/C4 平均比值為 0.5，顯示台南市區一般空氣品質時期之大氣氣膠組成，有部份受交通排放所影響；且 A/F 之比值為 1.4，顯示一般空氣品質時期亦有來自原生物種之貢獻影響。

而總脫水醣類的量為 $22.3 \pm 6.8 \text{ ng m}^{-3}$ ，比較其一般空氣品質時期佔 OC 百分比為(0.4%)較其他中秋節慶與中秋前後時期皆為(0.2%)較高比例，而以 levoglucosan 與 myo-inositol 的量佔總脫水醣類大部分，其所佔百分比為 73.9%、15.7%，其次分別為 galactose (4.7%)、mannosan (3.8%)。

Table 5.1 為台南市區中秋節各時期物種指標平均比值，其之平均比值為 0.03 ± 0.003 ，以中秋節慶 oxalate / Nss-SO_4^{2-} 之平均比值 0.04 ± 0.006 為最高、acetate / formate 之平均比值為 1.39 ± 0.33 、malonate / succinate 之平均比值為 0.38 ± 0.21 、levoglucosan / mannosan 之平均比值為 9.84 ± 2.98 ，在一般空氣品

質時期 levoglucosan / mannosan 之平均比值為最高 18.64 ± 5.24 。



PM_{2.5} mass concentration : $25.1 \pm 8.0 \mu\text{g m}^{-3}$

Total carboxylate concentration : $588.7 \pm 41.5 \text{ ng m}^{-3}$

Total anhydrosugars & sugar alcohols: $22.3 \pm 6.8 \text{ ng m}^{-3}$

Fig. 5.8 一般空氣品質時期大氣 PM_{2.5} 氣膠微粒中各成份所佔百分比

Table 5.1 台南市區中秋節各時期物種指標平均比值

Period	Oxalate / Nss-SO ₄ ²⁻	Acetate / Formate	Malonate / Succinate	Levogluconan / Mannosan
Before Mid-Autumn Festival, BMAF Sep.7-Sep.9, 2011	0.03±0.003	1.44±0.3	0.31±0.21	8.47±0.21
Mid-Autumn Festival, MAF Sep.9-Sep.12, 2011	0.04±0.006	1.53±0.53	0.4±0.13	5.26±0.78
After Mid-Autumn Festival, AMAF Sep.12-Sep.15, 2011	0.03±0.001	1.23±0.08	0.31±0.25	6.99±3.89
Ordinary Air Quality, OAQ Sep.15-Sep.27, 2011	0.03±0.003	1.37±0.43	0.5±0.23	18.64±5.24
Average	0.03±0.003	1.39±0.33	0.38±0.21	9.84±2.98

5-6 大氣氣膠無機鹽類與羧酸與脫水糖類及糖醇類之相關性探討

5-6-1 台南市區中秋節時期 $PM_{2.5}$ 氣膠無機鹽類與羧酸之相關性

市區無機鹽類與羧酸之相關矩陣如 Table 5.1 所示，Fig. 5.9 為相關性 r 值，Table 5.1 所示，此處之 Na^+ 及 Cl^- 之濃度皆相當高，其相關係數高達 0.83，表示台南市區受海鹽之貢獻影響。 NH_4^+ 和 NO_3^- 與 $nss-SO_4^{2-}$ 、及 succinate 與 malonate 相關係數皆高達 0.75 以上，顯示這些物種部份為光化反應後之二次產物，而 $nss-SO_4^{2-}$ 及 NH_4^+ 高達 0.93 以上之相關為典型之台南氣膠微粒之表現(黃，2005；翁，2006)，另 NH_4^+ 與 $nss-SO_4^{2-}$ 、oxalate 相關係數分別為 0.93、0.88，與空品氣象站 O_3 之相關係亦達 0.77，顯示此三種化學物種為強烈光化反應之最終產物，而歸屬地殼元素之 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 在此也有很高的相關性表現，相關係數達 0.89。且 oxalate 與無機鹽代表最終光化產物的 $nss-SO_4^{2-}$ 之間的相關性達 0.91，顯示光化反應已將多數之二元有機酸轉為最終二元酸產物：oxalate。

Fig. 5.9 所示， PO_4^{3-} 為農業燃燒指標，而 levoglucosan 與 PO_4^{3-} 之中秋前後及其節日期間之相關性為 $r=0.16$ ，比一般空氣品質時期之相關($r=0.94$) 來的低，其 Fig. 5.10 顯示在中秋節期間境外氣流軌跡線來自海洋，未受人為之影響，所以空氣品質較無重大污染，而在一般空氣品質時期由 Fig. 5.10 氣流軌跡線可回推看出，其來源可經由大陸生質燃燒經由風向從北往南傳輸而影響，Caseiro et al. (2007)指出 erythritol 為土壤生物來源，而與

levoglucosan 有高相關性($r=0.92$)，表示為與地上土壤含蓋一起燃燒所形成，其 levoglucosan 與 mannosan 在相關性 $r=0.94$ 亦有及高相關，顯示在一般空氣品質期間有生質燃燒之現象發生，而 K^+ 與 Cl^- 可作為當地有無農廢生質現象，其相關性來看($r=0.23$)較低，顯示為農廢生質燃燒由境外傳輸，非本地直接生質燃燒所排放現象。

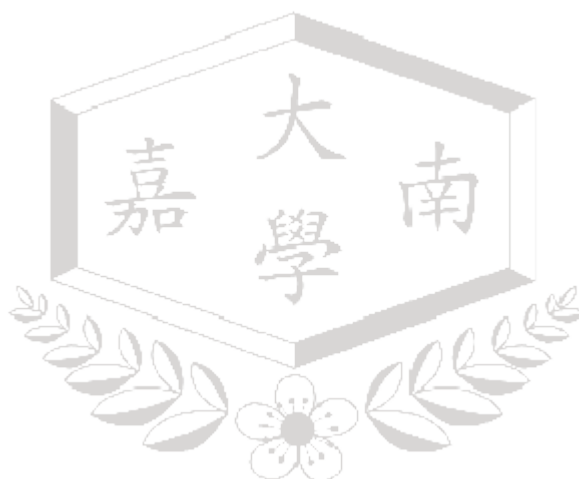


Table 5.2 台南市區中秋節慶大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒無機鹽類與羧酸及醣醇類之相關性

	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nss SO_4^{2-}	Acetate	Formate	Glutarate	Succinate
Cl^-	1.00													
NO_2^-	0.11	1.00												
NO_3^-	0.54	0.23	1.00											
PO_4^{3-}	0.47	0.39	0.60	1.00										
Na^+	0.83	0.21	0.51	0.49	1.00									
NH_4^+	-0.06	0.18	0.60	-0.06	-0.08	1.00								
K^+	-0.11	0.39	-0.08	-0.08	0.03	0.01	1.00							
Mg^{2+}	0.55	0.34	0.37	0.59	0.61	-0.25	0.05	1.00						
Ca^{2+}	0.55	0.39	0.52	0.74	0.62	-0.10	-0.05	0.89	1.00					
nss SO_4^{2-}	-0.08	0.31	0.61	-0.01	-0.01	0.93	0.08	-0.19	-0.06	1.00				
Acetate	-0.04	0.09	0.15	-0.42	-0.09	0.49	0.04	-0.25	-0.32	0.53	1.00			
Formate	-0.25	0.04	-0.26	-0.10	-0.12	-0.16	0.51	-0.03	0.04	-0.18	0.12	1.00		
Glutarate	-0.36	0.22	-0.40	-0.23	-0.08	-0.21	0.54	0.01	-0.10	-0.22	0.04	0.60	1.00	
Succinate	0.14	0.46	0.27	0.20	0.34	0.22	0.38	0.47	0.48	0.26	-0.09	0.11	0.24	1.00
Malate	0.24	0.36	0.50	0.30	0.30	0.42	0.05	0.37	0.47	0.46	-0.06	-0.22	-0.19	0.76
Malonate	0.46	0.33	0.50	0.45	0.52	0.20	-0.08	0.55	0.49	0.17	-0.09	-0.32	-0.08	0.28
Tartarate	-0.39	0.19	-0.57	-0.20	-0.39	-0.33	0.17	-0.25	-0.34	-0.36	-0.01	0.25	0.58	0.01
Maleate	-0.18	0.37	-0.39	-0.08	-0.18	-0.28	0.28	-0.13	-0.21	-0.23	0.03	0.22	0.47	0.24
Fumarate	0.17	-0.25	0.36	-0.05	-0.09	0.35	-0.10	0.07	0.00	0.15	0.06	-0.16	-0.13	0.12
Phthalate	0.22	0.24	0.74	0.37	0.22	0.70	0.15	0.20	0.39	0.69	0.20	0.16	-0.17	0.45
Oxalate	-0.15	0.36	0.51	0.00	-0.13	0.88	0.09	-0.17	-0.04	0.91	0.58	0.05	-0.11	0.23
myo-Inositol	-0.16	0.01	-0.15	0.04	-0.20	-0.08	0.19	-0.08	-0.19	-0.06	0.12	0.25	0.31	-0.17
Erythritol	0.33	0.35	0.62	0.75	0.45	0.13	0.18	0.36	0.49	0.24	-0.31	-0.03	-0.14	0.18
Levogluconan	0.41	0.30	0.72	0.82	0.46	0.14	0.14	0.50	0.61	0.23	-0.24	-0.02	-0.15	0.25
Mannosan	0.23	0.18	0.57	0.64	0.22	0.12	0.18	0.36	0.48	0.15	-0.23	0.13	0.00	0.15
Galactose	-0.06	0.02	0.27	0.16	0.09	0.26	0.05	-0.12	0.09	0.33	-0.12	0.14	-0.02	0.10
EC	-0.02	0.06	0.34	-0.02	0.09	0.46	0.08	-0.06	0.09	0.58	0.10	0.05	-0.16	0.32
O_3	0.20	0.37	0.73	0.23	0.23	0.77	0.15	0.17	0.22	0.81	0.26	-0.32	-0.24	0.50

Table 5. 2(續) 台南市區中秋節慶大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒無機鹽類與羧酸及醣醇類之相關性

	Malate	Malonate	Tartarate	Maleate	Fumarate	Phthalate	Oxalate	<i>myo</i> -Inositol	Erythritol	Levogluconan	Mannosan	Galactose	EC	O ₃
Malate	1.00													
Malonate	0.35	1.00												
Tartarate	-0.28	-0.31	1.00											
Maleate	0.00	-0.10	0.84	1.00										
Fumarate	0.20	0.25	-0.13	-0.05	1.00									
Phthalate	0.51	0.39	-0.46	-0.22	0.35	1.00								
Oxalate	0.32	0.09	-0.18	-0.07	0.21	0.72	1.00							
<i>myo</i> -Inositol	-0.34	0.01	0.37	0.24	-0.17	0.06	0.08	1.00						
Erythritol	0.17	0.39	-0.25	-0.16	-0.18	0.46	0.17	0.23	1.00					
Levogluconan	0.30	0.44	-0.30	-0.19	0.00	0.56	0.17	0.31	0.92	1.00				
Mannosan	0.11	0.25	-0.14	-0.14	0.03	0.51	0.19	0.49	0.81	0.89	1.00			
Galactose	0.09	0.22	-0.21	-0.14	-0.07	0.50	0.28	0.42	0.49	0.48	0.55	1.00		
EC	0.29	0.12	-0.28	-0.16	-0.02	0.63	0.55	0.27	0.39	0.36	0.41	0.82	1.00	
O ₃	0.59	0.57	-0.43	-0.20	0.27	0.77	0.67	0.01	0.46	0.49	0.36	0.37	0.57	1.00

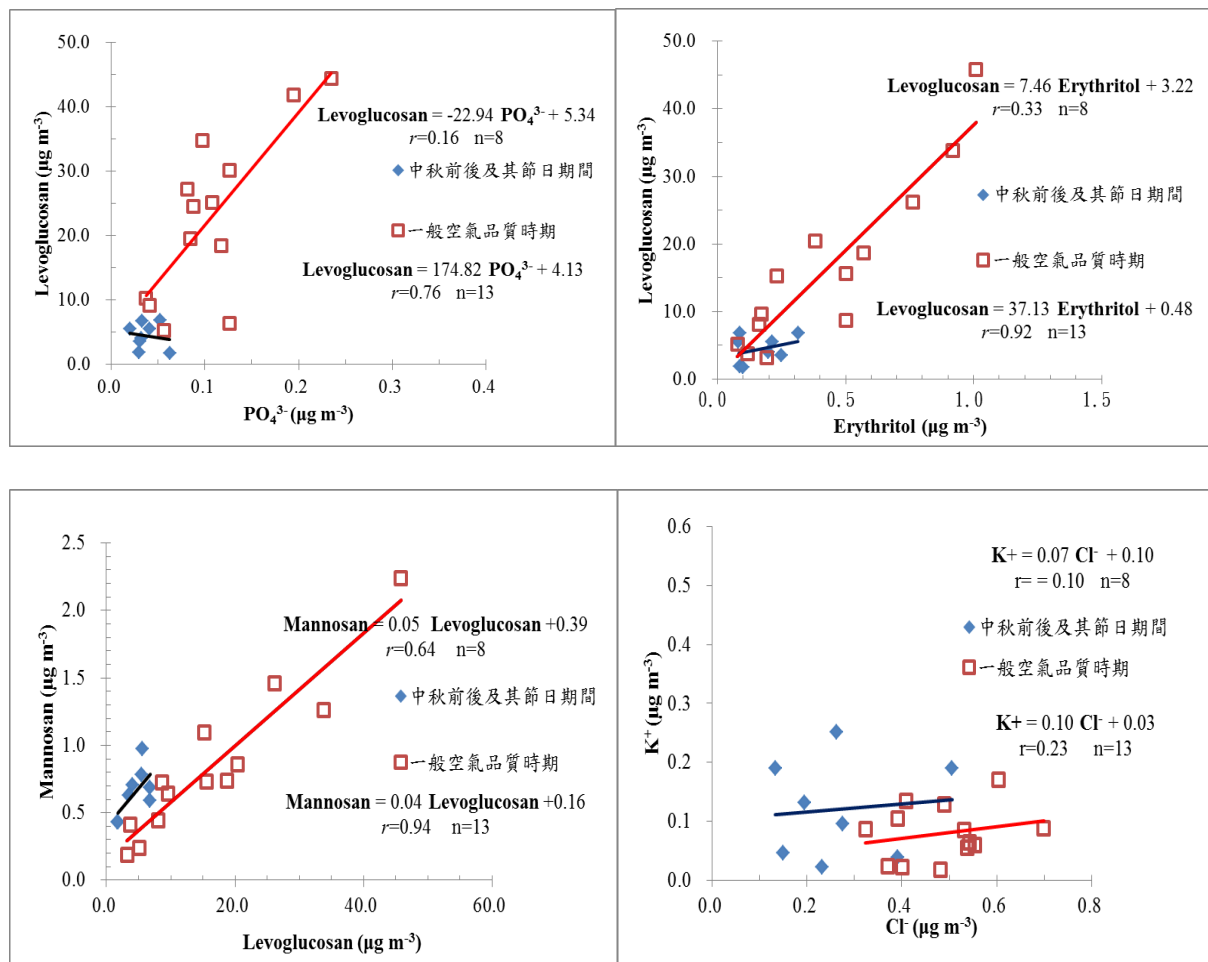


Fig. 5.9 台南市區大氣 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒無機鹽類與羧酸及醣醇類之相關性

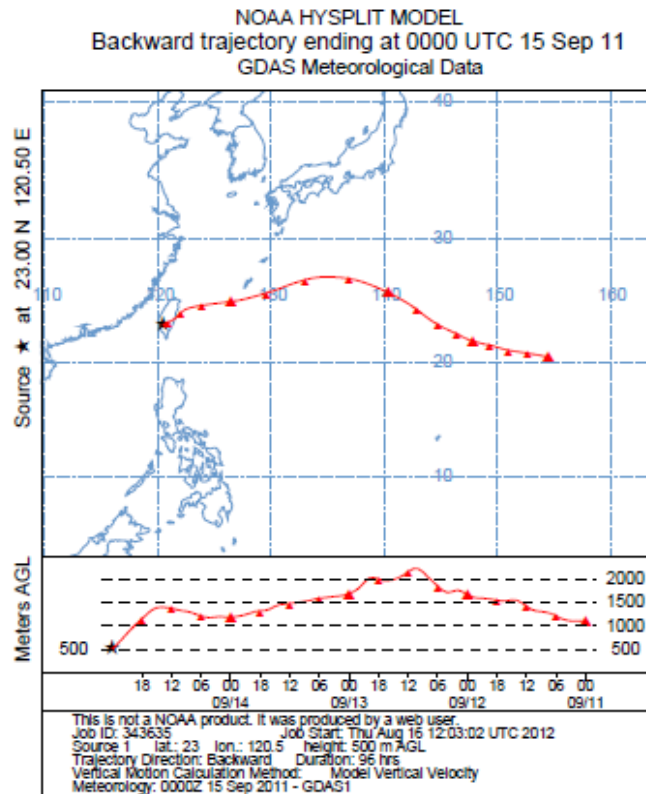


Fig. 5.10 NOAA Hysplit 中秋節時期氣流軌跡線

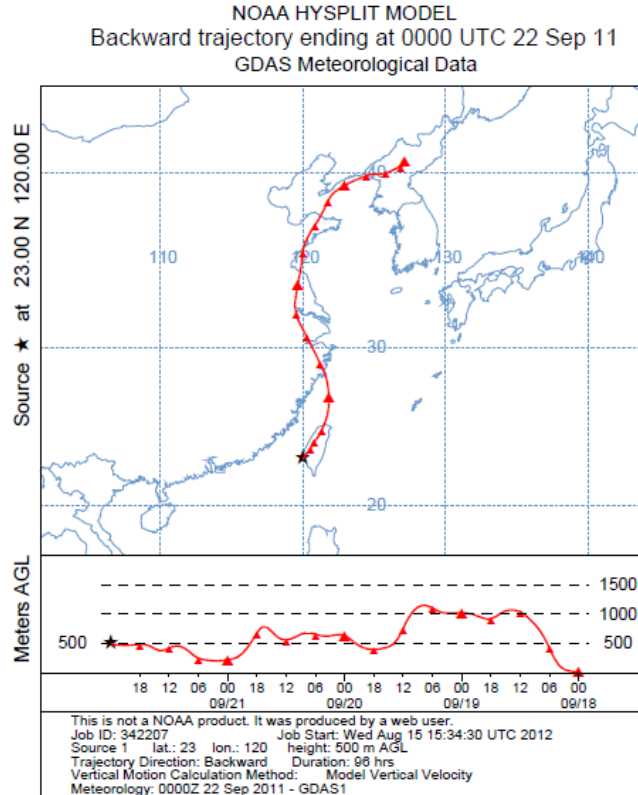


Fig. 5.11 NOAA Hysplit 一般空氣品質時期氣流軌跡線

5-7 大氣氣膠羧酸與無機鹽類及醣醇類組成之主成份因子分析探討

Table 5.2 為市區中秋節慶大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠主成份因子分析，其各物種的相關負荷如下表所示，其八個主成分因子解釋變異量高達 87.84%，而第一主成份因子(principal component 1, PC1)中，Levoglucosan 與 mannosan 之相關負荷高達 0.90 及 0.87，而生質燃燒指標來源為 Levoglucosan，顯示台南市區有空氣氣膠中有農業的生質燃燒， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 之相關負荷分別為 0.45 及 0.58，雖相關負荷值不高，但也顯示台南市區空氣品質有受到地殼元素之影響。

其第二主成份因子 PC2 之 $PM_{2.5}$ 、 NH_4^+ 、 $NSS-SO_4$ 其相關負荷分別為 0.79 與 0.93 及 0.95，顯示 $PM_{2.5}$ 微粒中以 NH_4^+ 及 $NSS-SO_4$ 佔為最大量，亦也造為二次污染產物，而羧酸則為 oxalate，其相關負荷高達 0.94，為光化最終產物。其 PC4 succinate 與 malate 之相關負荷為 0.82 及 0.79，顯示為交通污染來源之光化反應所產生之二次衍生物影響。

而 PC5 之 K^+ 與 formate 及 glutarate 的相關負荷分別為 0.72 與 0.90 及 0.70，顯示其來自中秋節慶人為污染造成增加，與李(2010)、鍾(2011)研究中秋節與元宵期間因人為煙火排放而有增量現象均相同。

在 PC6 之主成份因子探討，發現 galactose、EC 相關負荷皆高達 0.88 與 0.82，顯示台南市區空氣品質受到柴油引擎之排氣影響。

另在 PC8 無機鹽類之 Na^+ 與 Cl^- 之其相關負荷分別為 0.83 與 0.86，代表

台南市區之大氣中帶有海洋飛沫的貢獻影響。

Table 5.3 台南中秋節時期空氣品質相關之主成份因子分析

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7	PC 8
PM _{2.5} mass	0.35	0.79	0.22	0.28	-0.07	0.29	-0.07	0.06
Cl ⁻	0.25	-0.03	0.17	0.02	-0.18	-0.08	0.10	0.83
NO ₂ ⁻	0.32	0.37	-0.48	0.35	0.10	-0.22	-0.42	0.20
NO ₃ ⁻	0.56	0.58	0.27	0.11	-0.17	-0.01	0.22	0.36
PO ₄ ³⁻	0.89	-0.04	0.01	0.17	-0.15	-0.14	-0.04	0.25
Na ⁺	0.24	-0.04	0.18	0.18	0.00	0.05	-0.16	0.86
NH ₄ ⁺	-0.01	0.93	0.12	0.09	-0.10	0.10	0.18	-0.09
K ⁺	0.08	0.12	-0.21	0.18	0.72	0.02	-0.17	-0.02
Mg ²⁺	0.45	-0.20	0.05	0.36	0.11	-0.17	0.10	0.63
Ca ²⁺	0.58	-0.09	0.18	0.45	0.08	-0.09	0.01	0.51
nss so ₄ ⁻²	0.03	0.95	0.09	0.12	-0.10	0.16	-0.05	-0.05
Acetate	-0.42	0.68	-0.11	-0.39	0.17	-0.14	-0.02	0.20
Formate	0.02	-0.06	-0.04	-0.06	0.90	0.06	-0.02	-0.13
Glutarate	-0.12	-0.16	-0.50	0.04	0.70	0.02	-0.02	-0.04
Succinate	0.08	0.20	-0.21	0.82	0.25	0.14	0.06	0.24
Malate	0.13	0.36	0.01	0.79	-0.16	0.04	0.09	0.18
Malonate	0.30	0.15	-0.13	0.19	-0.25	0.13	0.20	0.62
Tartarate	-0.13	-0.26	-0.84	-0.09	0.15	-0.10	-0.03	-0.29
Maleate	-0.11	-0.13	-0.89	0.13	0.12	-0.05	-0.02	-0.08
Fumarate	-0.04	0.20	0.03	0.10	-0.09	-0.09	0.93	0.04
Phthalate	0.39	0.68	0.19	0.24	0.17	0.29	0.28	0.14
Oxalate	0.07	0.94	-0.04	0.03	0.06	0.10	0.05	-0.11
myo-Inositol	0.27	-0.02	-0.46	-0.53	0.22	0.47	0.02	-0.05
Erythritol	0.86	0.15	0.05	0.03	-0.02	0.25	-0.22	0.16
Levogluconan	0.90	0.16	0.06	0.04	0.02	0.23	0.00	0.24
Mannosan	0.87	0.11	0.00	-0.09	0.16	0.33	0.11	0.05
Galactose	0.31	0.19	0.06	-0.02	0.04	0.88	-0.04	-0.05
EC	0.11	0.44	0.11	0.15	0.03	0.82	-0.06	0.00
Eigenvalue	8.62	4.69	3.58	2.66	1.41	1.33	1.26	1.05
% Variance	30.79	16.77	12.79	9.48	5.03	4.73	4.51	3.73
Cumul. Eigenvalve	8.62	13.32	16.90	19.55	20.96	22.29	23.55	24.59
Cumul : %	30.79	47.56	60.35	69.83	74.86	79.60	84.10	87.84

5-8 中秋節前期與其他時期之 $PM_{2.5}$ 大氣氣膠微粒濃度比較

Table 5.3 為中秋節前期與其他各時期之各個物種濃度比值，顯示當比值大於 1 時，表示空氣品質受到影響導致物種明顯增加，相反的比值小於 1 時，對於空氣品質無具體影響。

其一般空氣品質時期(Ordinary Air Quality, OAQ)與中秋節前比較，差異較大者為 levoglucosan 之比值為 2.68，erythritol 之比值為 1.63，而 nitrate 比值為 2.66，顯示一般空氣品質時期受到農業燃燒之長程傳輸及交通污染而導致 levoglucosan 與 erythritol 及 nitrate 明顯較高。而總羧酸部分則是 malate、malonate、fumarate 及 phthalate 略顯較高。

中秋節時期各種無機鹽類的比值有高於中秋前時期，特別是 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 及 NO_3^- ，其中以 K^+ 與 NO_3^- 為最大差異，顯示為煙火排放影響。總羧酸比值為 0.97，acetate，phthalate、malonate、oxalate 及 glutarate 成為燃放煙火的羧酸重要污染指標。

而在中秋節後期，無機鹽類各個物種之濃度未明顯下降，而與中秋節時期之濃度相比較為較下降。

Table 5.4 台南市區中秋節前期與其他時期之各個物種濃度比值

Species	Before Mid-Autumn Festival		OAQ	MAF	AMAF
	Mean±SD	%	BMAF	BMAF	BMAF
PM _{2.5} mass ($\mu\text{g m}^{-3}$)	25.39±5.75		0.99	1.01	0.62
Sodium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.33±0.07	1.29	1.74	1.01	1.42
Ammonium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2.28±0.95	8.98	0.80	1.32	0.40
Potassium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.15±0.14	0.59	0.54	1.19	0.90
Magnesium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.08±0.06	0.31	2.63	1.40	1.74
Calcium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.26±0.04	1.03	2.05	1.25	1.35
Chloride ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.21±0.08	0.81	2.37	1.40	1.41
Nitrite ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.02±0.02	0.06	0.53	0.26	0.06
Nitrate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.19±0.76	4.67	2.66	2.05	1.10
Sulfate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	6.06±1.45	23.88	0.87	0.99	0.66
Elemental Carbon ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3.91±2.39	15.40	0.67	0.60	0.37
Organic Carbon ($\mu\text{g m}^{-3}$)	6.97±0.94	27.43	0.86	0.63	0.56
Carboxylate (ng m^{-3})	682.52±52.01	2.687	0.86	0.97	0.72
Acetate (ng m^{-3})	57.93±3.39	0.023	0.89	1.13	0.92
Formate (ng m^{-3})	41.01±6.27	0.016	0.93	1.09	1.06
Glutarate (ng m^{-3})	59.44±24.5	0.023	0.72	1.21	0.99
Succinate (ng m^{-3})	43.34±19.21	0.017	0.89	0.74	0.71
Malate (ng m^{-3})	94.26±10.86	0.037	1.08	0.85	0.72
Malonate (ng m^{-3})	11.50±3.04	0.005	1.64	1.10	0.79
Tartarate (ng m^{-3})	72.45±25.20	0.029	0.60	0.67	0.68
Maleate (ng m^{-3})	68.39±31.94	0.027	0.63	0.58	0.63
Fumarate (ng m^{-3})	14.03±5.03	0.006	1.81	3.14	0.89
Phthalate (ng m^{-3})	21.83±5.92	0.009	1.14	1.31	0.55
Oxalate (ng m^{-3})	198.33±32.94	0.078	0.81	1.06	0.57
Anhydrosugars & Sugar alcohols (ng m^{-3})	16.66±2.96	0.066	1.34	0.61	0.51
myo-inositol (ng m^{-3})	6.83±0.86	0.0027	0.51	0.68	0.43
Erythritol (ng m^{-3})	0.26±0.07	0.0001	1.63	0.46	0.55
Levogluconan (ng m^{-3})	6.15±0.89	0.0024	2.68	0.62	0.65
Mannosan (ng m^{-3})	0.74±0.07	0.0003	1.15	0.95	0.75
Galactose (ng m^{-3})	1.51±0.98	0.0006	0.69	0.63	0.57
Undetermined OC	6.27	90			
Others	3.93	42.72			

第六章台南市區秋季不同時期大氣氣膠組成份之粒徑分布變異研究

6-1 大氣氣膠無機鹽類及質量濃度之粒徑分布

本研究探討台南市區秋季之中秋節前、中秋節慶、中秋節後空氣品質等不同時期之大氣氣膠無機鹽類其粒徑分布差異。不同時期大氣氣膠質量濃度之粒徑分布比較，如圖 Fig. 6.1 所示，中秋節前後時期與中秋節慶主要係在 0.32 nm、0.54 μm 及 6.2 μm 之波峰較為顯著，且濃度增量以 0.54 μm 為最大量，其次依序為 0.32 nm 及 6.2 μm ，三者為相同一致性，顯示中秋節慶前後期間此三種粒徑濃度較顯著，且於奈米粒徑 32 nm 及 57 nm 亦有些許之增量；中秋節之後主要在 1.8 μm 及 6.2 μm 有明顯波峰，且以 1.8 μm 為最大量，且於此時期奈米粒徑之增量較不明顯。此時中秋節前之質量濃度比中秋節來的高，顯示在節慶前已有相關活動提前運作。

不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較如 Fig. 6.2 所示。中秋節之前氣膠 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 及 oxalate，其 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 之主要粒徑均分布於 droplet mode 之 0.54 μm 及 0.32 μm ，於 coarse mode 之 6.2 μm 及 nuclei mode 57 nm 處亦有明顯波峰相同($r=0.99$)，其中氣膠 SO_4^{2-} 於 nuclei mode 處會與 NH_4^+ 結合成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (黃，2005)，其兩者又與 oxalate 再 0.54 μm 之波峰為主，顯示三者為光化最終產物。 Na^+ 及 Cl^- 之主要粒徑分布於 coarse mode 之 6.2 μm ，其次為 droplet mode 之 1.8 μm ，顯示中秋節之前有來自海洋貢獻， Na^+ 及 Cl^- 氣膠微粒存在於較大粒徑，且於奈米粒徑 18 nm 有少許 Na^+ 及 Cl^- 之增

量，顯示 Na^+ 部份會與 Cl^- 結合成 NaCl ，有初始的海鹽成份之生成。 NO_3^- 於 coarse mode ($6.2\ \mu\text{m}$ 及 $2.5\ \mu\text{m}$) 與 droplet mode 有明顯波峰 ($1.8\ \mu\text{m}$)，且在 coarse mode 會與 Na^+ 結合成 NaNO_3 之海鹽組成，於 droplet mode 則與 NH_4^+ 結合成 NH_4NO_3 之光化產物。另 Na^+ 與 coarse mode 之 SO_4^{2-} 會與 Na^+ 結合成 Na_2SO_4 ($r=0.96$)。

氣膠 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 主要粒徑分布於 droplet mode ($1.8\ \mu\text{m}$)，其次為 $0.54\ \mu\text{m}$ ，其粒徑分布相關性發現，中秋節前、中秋節慶、中秋節後事件二物種 r 值，分別為 0.98 、 0.87 及 0.97 ，顯示大氣氣膠中 Ca^{2+} 與 Mg^{2+} 明確來自塵土微粒 (Hsieh et al., 2008, 2009)。又 K^+ 於中秋節慶之增量顯然高於其他時期，而氣膠 K^+ 為生物性燃燒的指標性物種之一 (Yamasoe et al., 2000; Ikegami et al., 2001)，因此，將中秋節慶之 K^+ 與相較於中秋節之前，於 droplet mode 之明顯有粒徑濃度波峰，顯示燃燒對於 NH_4^+ 與 K^+ 有其貢獻 (翁，2006)。在中秋節除了有節慶貢獻所產生的污染物排放之外，亦有明顯的光化產物存在。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要粒徑分布於大顆粒粒徑，主要顯示是受到塵土之土壤貢獻。

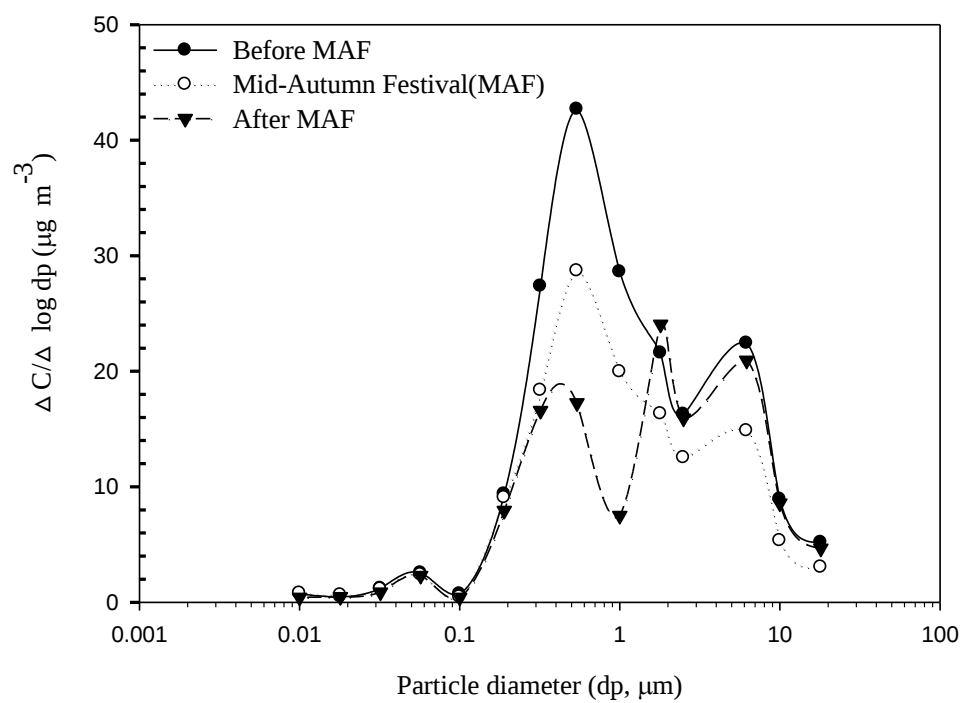


Fig. 6.1 不同時期大氣氣膠質量濃度之粒徑分布比較

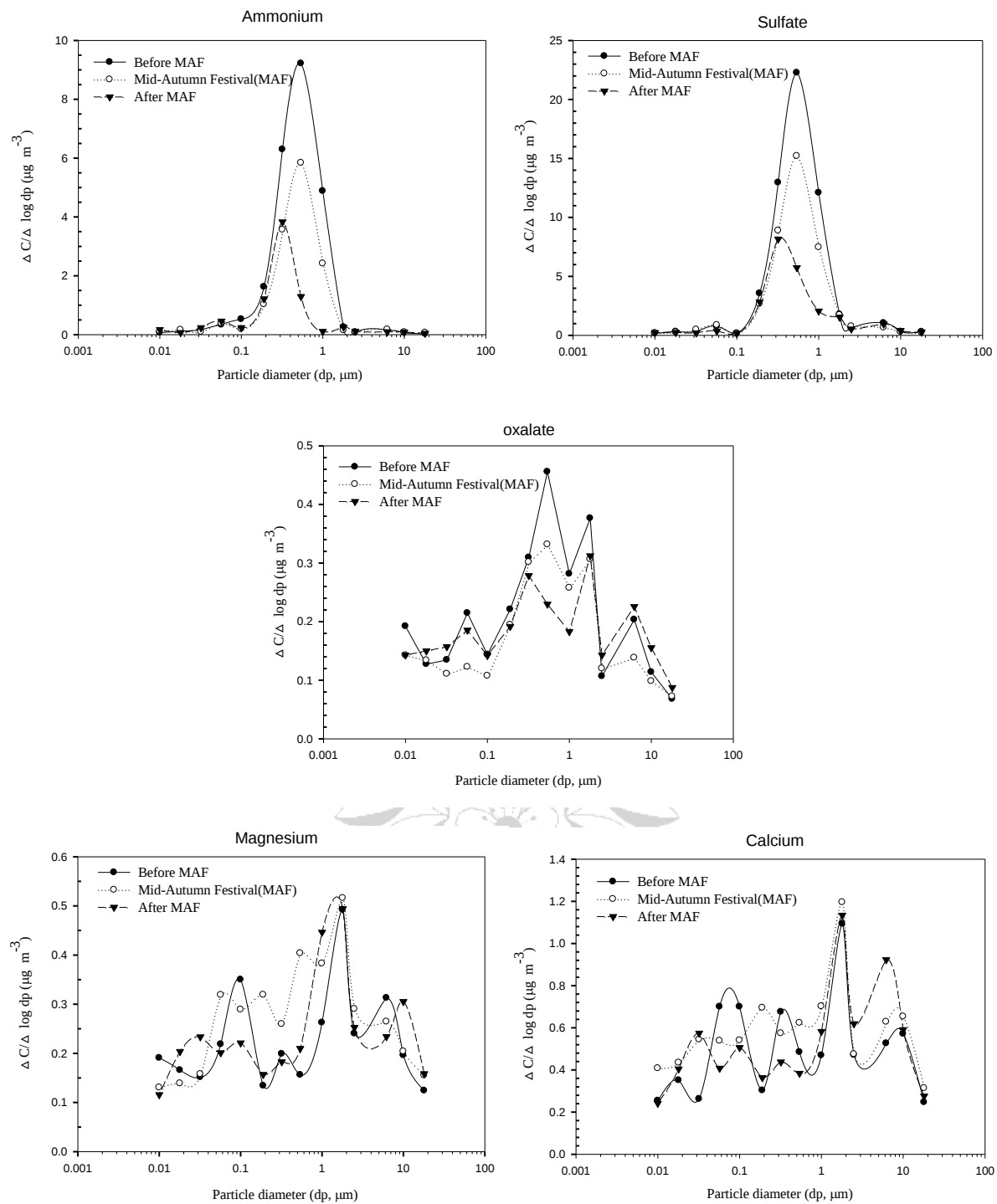


Fig. 6.2 不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較

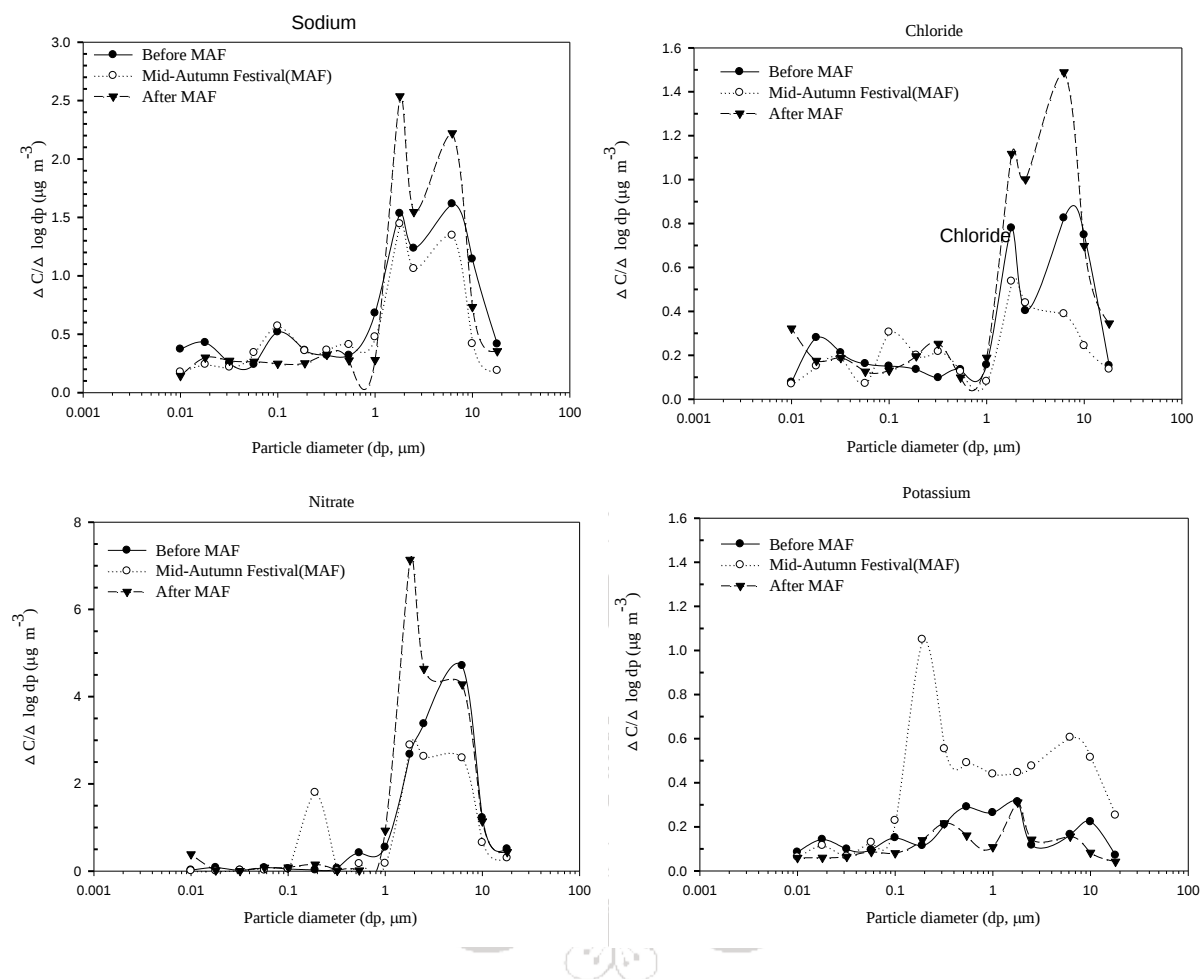


Fig. 6.2(續) 不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑分布比較

6-2 台南市區秋季大氣氣膠組成之粒徑分佈平均濃度與百分比分布變異

本節研究依粒徑分類定義(Hsieh et al., 2009)，採集之大氣氣膠 10 nm-18 μm 之微粒粒徑將粒徑分類為 coarse mode (2.5-18 μm)、droplet mode (0.32-2.5 μm)、condensation mode (0.10-0.32 μm)及 nuclei mode (5-100 nm)，分別對中秋節前、中秋節慶、中秋節後之大氣氣膠，進行其無機鹽類之粒徑分類濃度分布進行探討。

6-2-1 大氣氣膠無機鹽類粒徑分類濃度與粒徑分佈百分比

不同時期大氣氣膠無機鹽類粒徑分類之濃度，中秋節前後時期台南市區之大氣氣膠無機鹽類粒徑分類如 Fig. 6.3 所示，而粒徑分佈百分比如 Table 6.1 所示，中秋節前氣膠 NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 之總物種濃度分別為 5.95 $\mu\text{g m}^{-3}$ 及 14.14 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，其主要粒徑分布於 droplet mode，分別佔物種濃度總和 87.08% 及 86.58%，且於 nuclei mode 處 SO_4^{2-} 會與 NH_4^+ 結合成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，其相關性 $r=0.99$ ，與 oxalate 有相同 droplet mode 為光化二次產物； Na^+ 及 Cl^- 主要則係分布於 coarse mode，分別佔(2.5-18 μm)，顯示中秋節前微粒存在於較大粒徑，且來自海洋貢獻，而 SO_4^{2-} 於 coarse mode 會與 Na^+ 結合成 Na_2SO_4 之海鹽組成 (黃，2005)。氣膠 NO_3^- 物種總濃度為 3.56 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，主要則係分布於 coarse mode (79.94%)，其次為 droplet mode (18.16%)，在 coarse mode 會與 Na^+ 結合成 NaNO_3 之海鹽組成，而在 droplet mode 則與 NH_4^+ 結合成 NH_4NO_3 之光化產物。 K^+ 主要粒徑分布於 droplet mode (0.54 μm)，其次為 droplet

mode(1.0 μm)，而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要粒徑分布於 Coarse mode，顯示大粒徑主要來自塵土之貢獻。

中秋節慶 NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 於 droplet mode 有明顯增量，且分別佔物種濃度 83.55% 及 82.82%，顯示中秋節慶之烤肉燃煙活動，可能會造成 droplet mode 之粒徑增長； Na^+ 及 Cl^- 之物種總濃度分別為 $2.58 \mu\text{g m}^{-3}$ 及 $0.99 \mu\text{g m}^{-3}$ ， Na^+ 主要粒徑於 coarse mode (2.5 μm) 與 (6.2 μm)， Cl^- 主要粒徑於 coarse mode (2.5 μm) 與 (6.2 μm)，顯示 coarse mode (2.5 μm) 與 (6.2 μm) 下 Na^+ 部份會與 Cl^- 結合成 NaCl 之海鹽，其相關性 $r=0.75$ 。 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 主要粒徑分布於 coarse mode，分別佔物種濃度 43.47% 及 31.67%，顯示粒徑分布受到塵土之貢獻； K^+ 之主要粒徑為 coarse mode (2.5 μm)，其增量均高於其他時期，與 NO_3^- 結合成硝酸鉀。

中秋節後氣膠 NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 物種總濃度分別為 $1.96 \mu\text{g m}^{-3}$ 及 $5.72 \mu\text{g m}^{-3}$ ，其主要粒徑分布於 droplet mode，分別佔 65.29% 及 72.29%，而 Na^+ 及 Cl^- 之主要粒徑則係分布於 coarse mode (2.5-18 μm)，顯示中秋節之後 coarse mode 有來自海洋的貢獻。氣膠 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 物種總濃度分別為 $1.18 \mu\text{g m}^{-3}$ 及 $1.96 \mu\text{g m}^{-3}$ ，主要粒徑分布於 coarse mode 的 2.5 μm ，分別佔物種濃度 42.26% 及 36.23%，而 K^+ 於 droplet mode 主要粒徑分布，而 oxalate 各時期主要粒徑分布都為 droplet mode (0.54 μm)。

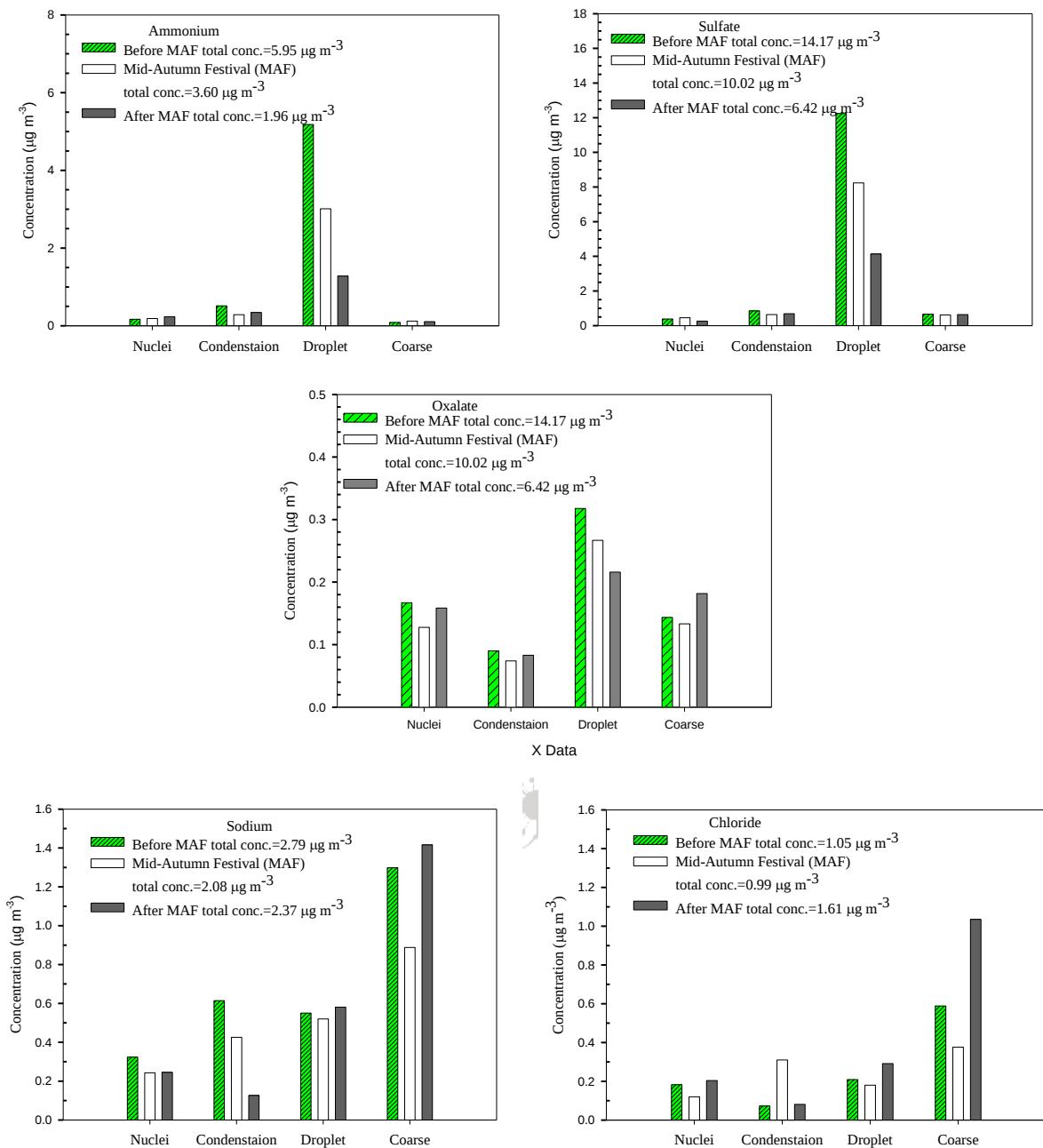


Fig. 6.3 不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑濃度分類

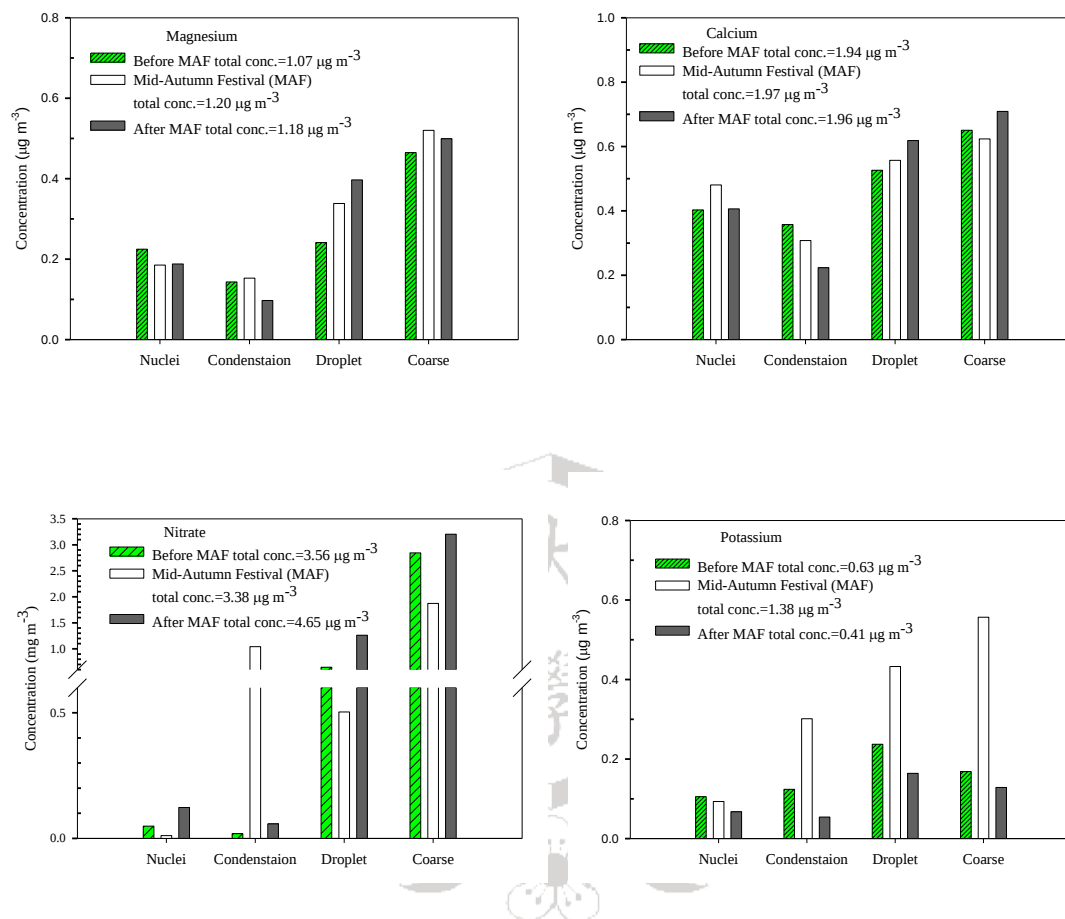


Fig. 6.3(續) 不同時期大氣氣膠無機鹽類之粒徑濃度分類

Table 6.1 不同時期無機鹽類之粒徑分布百分比

Periods	Inorganic species ($\mu\text{g m}^{-3}$)								
	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	oxalate
Befor MAF									
Nano/micron ^a	2.79	5.95	0.83	1.07	1.94	1.05	3.56	14.14	0.72
Coarse ^b	46.60% ^f	1.45%	26.53%	43.27%	33.58%	55.96%	79.94%	4.67%	19.98%
Droplet ^c	19.74%	87.08%	37.36%	22.47%	27.16%	19.86%	18.16%	86.58%	44.24%
Condensation ^d	22.05%	8.63%	19.52%	13.34%	18.46%	6.88%	0.53%	6.03%	12.53%
Nuclei ^e	11.61%	2.83%	16.59%	20.92%	20.80%	17.30%	1.37%	2.71%	23.25%
Mid-Autumn Festival (MAF)									
Nano/micron	2.58	3.60	1.38	1.20	1.97	0.99	2.43	9.95	0.60
Coarse	42.77%	3.36%	40.23%	43.47%	31.67%	38.15%	77.13%	6.23%	22.15%
Droplet	25.04%	83.55%	31.27%	28.27%	28.28%	18.27%	20.71%	82.82%	44.34%
Condensation	20.49%	7.91%	21.77%	12.77%	15.64%	31.42%	1.71%	6.40%	12.30%
Nuclei	11.70%	5.18%	6.72%	15.49%	24.41%	12.16%	0.45%	4.55%	21.21%
After MAF									
Nano/micron	2.37	1.96	0.41	1.18	1.96	1.61	4.65	5.72	0.64
Coarse	59.78%	5.47%	31.07%	42.26%	36.23%	64.24%	68.95%	11.12%	28.42%
Droplet	24.53%	65.29%	39.60%	33.60%	31.60%	18.09%	27.16%	72.29%	33.79%
Condensation	5.33%	17.38%	13.05%	8.22%	11.41%	5.02%	1.24%	12.02%	12.98%
Nuclei	10.35%	11.86%	16.29%	15.92%	20.76%	12.65%	2.65%	4.57%	24.81%

^a Sum of species concentrations in the 10 μm -18 μm size range

^c Droplet mode represents particle size in the 0.32-2.5 μm .

^e Nuclei mode represents particle size in the 10-100 nm.

^b Coarse mode represents particle size in the 2.5-18 μm

^d Condensation mode represents particle size in the 0.10-0.32 μm

^f Estimated av.% by total concentrations in nano/micron particles

6-2-2 台南市區不同時期之大氣氣膠質量中位數粒徑分佈

本研究於前文 6-1 的台南市區大氣影響無機鹽類粒徑分佈趨勢，得知每個時期微粒物種的濃度分佈形態，而此節則進一步利用質量中位數粒徑 (Mass median aerodynamic diameter, MMAD) 探討在每個時期氣膠累積分佈之粒徑尺寸。

Table 6.2 為不同時期之質量中位數粒徑分佈，中秋後期質量中位數在微粒質量(mass)為 $2.32\ \mu\text{m}$ ，較其他二個時期為 $1.23\text{-}1.27\ \mu\text{m}$ 粒徑範圍大。在各時期氣膠無機鹽類的 MMAD 比較發現，因台南市區較鄰近海洋，各時期氣膠 Na^+ 及 Cl^- 質量中位數粒徑範圍分別落在 $1.99\ \mu\text{m}$ 及 $4.65\ \mu\text{m}$ 的範圍中，因此受部分海鹽成分之影響，使分布較大微粒；而 NO_3^- 分布為 $4.28\ \mu\text{m}\text{-}5.46\ \mu\text{m}$ 範圍，有受二次光化氣膠貢獻影響，氣膠 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 中位數粒徑各時期分布為 $1.76\text{-}2.15\ \mu\text{m}$ 及 $1.17\text{-}1.79\ \mu\text{m}$ ，分佈屬中粗顆粒範圍，顯示各時期均受到道路揚塵之影響。氣膠 SO_4^{2-} 各時期分布均在 $0.55\ \mu\text{m}\text{-}0.76\ \mu\text{m}$ 與 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 各時期分布均在 $0.65\ \mu\text{m}\text{-}0.70\ \mu\text{m}$ ，顯示為二次光化產物之貢獻。 K^+ 被視為燃放煙火產生之衍生物， K^+ 在中秋節前與中秋節後之中位數粒徑均分別為 $0.78\ \mu\text{m}$ 升至 $0.93\ \mu\text{m}$ ，而在中秋節為有較高 ($1.29\ \mu\text{m}$)。

Table 6.2 台南市區秋季之質量中位數粒徑分佈

Name	MMAD					
	Before Mid-Autumn Festival		Mid-Autumn Festival		After Mid-Autumn Festival	
	MMAD (μm)	GSD	MMAD (μm)	GSD	MMAD (μm)	GSD
Mass	1.27	5.98	1.23	5.50	2.32	4.01
Na ⁺	2.20	4.93	1.99	4.06	3.91	2.49
NH ₄ ⁺	0.69	1.86	0.69	1.79	0.42	1.92
K ⁺	0.78	10.93	1.29	8.79	0.93	7.45
Mg ²⁺	1.92	4.71	1.76	5.14	2.15	4.08
Ca ²⁺	1.17	8.12	1.21	8.09	1.79	5.15
Cl ⁻	3.96	3.48	2.35	4.20	4.65	2.86
NO ₃ ⁻	5.46	1.81	4.85	1.93	4.28	2.08
SO ₄ ²⁻	0.76	1.90	0.75	1.99	0.55	3.12
C ₂ O ₄ ²⁻	0.66	7.60	0.70	7.71	0.65	12.40

(Geometric Standard Deviation, GSD 以 dp84% / dp50% 為計算原則)

第七章 結論與建議

7-1 結論

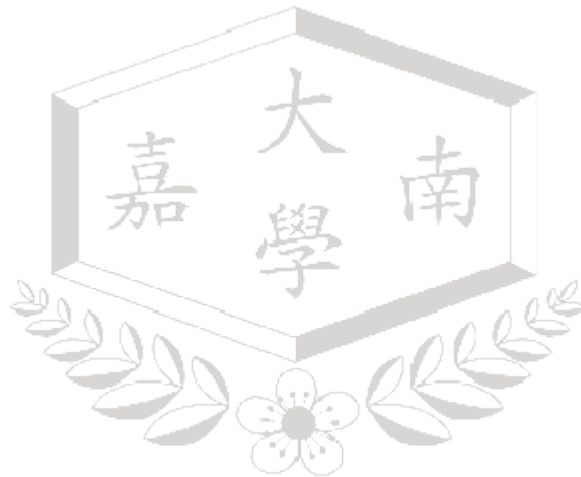
本研究分別於 2011 年 9 月 7 日至 2011 年 9 月 27 日台南市區進行採樣，以探討台南市區秋季之大氣氣膠化學特性。台南市區分別中秋節前、中秋節慶、中秋節後及秋季一般空氣品質時期之氣膠，探討大氣氣膠無機鹽類及羧酸鹽類之化學特性及粒徑變異與脫水醣類與醣醇類，以下就此研究歸納其結論如下：

1. 中秋節之前、中秋節慶、中秋節之後大氣氣狀物之平均濃度高低依序為 $\text{NH}_3 > \text{SO}_2 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HNO}_2 > \text{oxalate}$ ，而於一般空氣品質時期則為 $\text{NH}_3 > \text{SO}_2 > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HNO}_2 > \text{oxalate}$ 。而在水溶性氣膠中以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等三種二次氣膠為最多。
2. 台南市區大氣氣膠之脫水醣類與醣醇類，其中以 levoglucosan 在中秋節慶中未有高濃度的上升趨勢，而在一般空氣品質時期有較明顯，並與 PO_4^{3-} 、erythritol、mannosan 有其高相關性 $r=0.76$ 、 $r=0.92$ 、 $r=0.94$ ，結合氣流軌跡線可看出有植物纖維的原生燃燒產物由境外傳輸。
3. 台南市區大氣氣膠期間的 oxalate 物種，波峰均落在 droplet mode 上與 SO_4^{2-} 有非常相似之粒徑濃度分布，顯示在 droplet mode 形成之 oxalate 為光化產物。
4. 秋季各時期之 malonate/succinate 平均比值為 0.32，顯示台南市市區之大

氣氣膠主要受自交通排放影響，acetate/formate (A/F)的平均比值為 1.38 大於 1，顯示中秋節慶之大氣處在較原生物種之貢獻，而尚未受光化轉化影響。

7-2 建議

1. 持續對於不同節慶的氣膠特性進行探討，例如：中元節、國慶煙或在寺廟大氣環境所造成的污染物進行探討與比較。
2. 本研究探討大氣氣膠，建議未來可針對室內空氣品質進行研究來源及特性。



參考文獻

- Acker, K., Mertes, S., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß, 2002. Case study of cloud physical and chemical processes. *Atmospheric Research* 64, 41-51.
- Anlauf, K., Li, S.M., Leaitch, R., Brook, J., Hayden, K., Toom-Sauntry, D., Wiebe, A., 2006. Ionic composition and size characteristics of particles in the lower Fraser Valley: Pacific 2001 field study. *Atmospheric Environment* 40, 2662-2675.
- Attri, A.K., Kumar, U., Jain, V.K., 2001. Microclimate formation of ozone by fireworks. *Nature* 411, 1015.
- Bai, H., Lu, C., Chang, K.-F., Fang, G.-C., 2003. Sources of sampling error for field measurement of nitric acid gas by a denuder system. *Atmospheric Environment* 37, 941-947.
- Bardouki, H., Liakakou, J., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195-208.
- Bari, A., Ferraro, V., Wilson, L.R., Luttinger, D., Husain, L., 2003. Measurement of gaseous HONO, HNO₃, SO₂, HCl, NH₃, particulate sulfate and PM_{2.5} in New York, NY. *Atmospheric Environment* 37, 2825-2835.
- Berico, M., Luciani, A., Formignani, M., 1997. Atmospheric aerosol in an urban area-measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessment. *Atmospheric Environment* 31, 3659-3665.
- Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K.H., Wiesen, E., 1994. Atmospheric chemistry of unsaturated carbonyls: Butenedial, 4-oxo-2-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydride, 3H-furan-2-one, and 5-methyl-3H-furan-2-one. *Environment Science & Technology* 28, 715-729.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H., Klimont, Z., 2004. Technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research* 109, D14203.
- Brook, J.R., Dann, T.F., Burnett, R.T., 1997. The relationship among TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, and inorganic constituents of atmospheric particulate matter at multiple Canadian locations *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 2-19.
- Caseiro, Alexandre., Marr, Iain. L., Claeys, Magda., Anne, Kasper, Giebl., Puxbaum, Hans., Pio, Casimiro A., 2007. Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection. *ScienceDirect. Journal of Chromatography A* 1171, 37-45

- Chan, Y.C., Simpson, R.W., Mctainsh, G.H., Vowles, P.D., Cohen, D.D., Bailey, G.M., 1997. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 31, 2061-2081.
- Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment* 30, 4233-4249.
- Cheng, M.T., Tsai, Y.I., 2000. Characterization of visibility and atmospheric aerosols in urban, suburban, and remote areas. *The Science of the Total Environment* 263, 101-114.
- 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.
- Cruz, C.N., Pandis, S.N., 1998. The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *Journal of Geophysical Research* 103, 13,111-123.
- Day, D.E., Malm, W.C., Kreidenweis, S.M., 1997. Seasonal variations in aerosol composition and acidity at Shenandoah and Great Smoky Mountains national parks. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 411-418.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., 1994. Acute respiratory effects of particulate air Pollution. *Annual Reviews of Public Health* 15, 107-132.
- Drewnick, F., Hings, S.S., Cutius, J., Eerdekens, G., Williams, J., 2006. Measurement of fine particulate matter and gas-phase species during the new year's fireworks 2005 in Mainz, Germany. *Atmospheric Environment* 40, 4316-4327.
- Dumdei, B.E., Kenny, D.V., Shepson, P.B., Kleindienst, T.E., Nero, C.M., Culpitt, L.T., Claxton, L.D., 1988. MS/MS analysis of the products of toluene photooxidation and measurement of their mutagenic activity. *Environment Science and Technology* 22, 1493-1498.
- Dutcher, D.D., Perry, K.D., Cahill, T.A., Copeland, S.A., 1999. Effects of indoor pyrotechnic displays on the air quality in the Houston Astrodome. *Journal of Air & Waste Management Association* 49, 156-160.
- 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.
- Grosjean, D., 1989. Organic acids in southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in-situ formation and removal processes. *Environmental Science and Technology* 23, 1504-1506.
- Hartmann, W.R., Santana, M., Hermoso, M., Andreae, M.O., Sanhueza, E., 1991. Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of Guyana shield, Venezuela. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13, 63-72.
- 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.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Cao, J.J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., Chow, J.C., 2006. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 40, 3030-3040.
- Hsieh, L.Y., Chen, C.L., Wan, M.-W., Tsai, Y.I., 2008. Speciation and temporal characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} 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., 2007. Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol. *Atmospheric Environment* 41, 6648-6661.
- 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.
- Hudson, J.G., 1992. Cloud condensation nuclei. *Journal of Applied Meteorology* 32, 596-607.
- Ikegami, M., Okada, K., Zaizen, Y., Makino, Y., Jensen, J.B., Gras, J.L., Harjanto, H., 2001. Very high weight ratios of S/K in individual haze particles over Kalimantan during the 1997 Indonesian forest fires. *Atmospheric Environment* 35, 4237-4243.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., Winklmayr, W., 1990. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 24, 2349-2359.
- Kaneyasu, N., Ohta, S., Murao, N., 1995. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan. *Atmospheric Environment* 29, 1559-1568.
- Kawamura, K., Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 27, 2227-2235.
- 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., 1996a. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment* 30, 1709-1722.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Yasui, O., Barrie, L.A., 1995. Production of dicarboxylic acids in the arctic atmosphere at polar sunrise. *Geophysical Research Letters* 22, 1253-1256.
- 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.
- Kawamura, K., Sempere, R., Imai, Y., Fujii, Y., Hayashi, M., 1996c. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101, 18721-18728.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R., 1996b. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmospheric Environment* 30, 1035-1052.
- Kawamura Kimitaka., Osamu Yasui., 2005 Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. *Atmospheric Environment* 39, 1945–1960
- Kerminen, V.M., 2001. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric Cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research* 106, 17321-17333.
- 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.
- Kerminen, V.M., Teinila, K., Hillamo, R., Pakkanen, T., 1998. Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. *Journal of Aerosol Science* 29, 929-942.
- Kleindienst, T.E., Smith, D.F., Li, W., Edney, E.O., Driscoll, D.J., Speer, R.E., Weathers, W.S., 1999. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol. *Atmospheric Environment* 33, 3669-3681.
- Kohler, H., 1936. The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Transactions of the Faraday Society* 32, 1152-1161.
- Konarik, S., Viney, P.A., 2008. Trends in agricultural ammonia emissions and ammonium concentrations in precipitation over the Southeast and Midwest United States. *Atmospheric Environment* 42, 3238-3252.
- Kulshrestha, U.C., Nageswara Rao, T., Azhaguvel, S., Kulshrestha, M.J., 2004. Emissions and accumulation of metals in the atmosphere due to crackers and sparkles during Diwali festival in India. *Atmospheric Environment* 38, 4421-4425.
- Lee, C.T., Hsu, W.C., 1998. A novel method to measure aerosol water mass. *Journal of Aerosol Science* 29, 827-837.
- Lee, J.H., Kim, Y.P., Moon, K.C., Kim, H.K., Lee, C.B., 2001. Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997. *Atmospheric Environment* 35, 635-643.
- Lee, W.H., Lacobellis, S.F., Somerville, R.C.J., 1997. Cloud radiation forcings and feedbacks: general circulation model tests and observational validation.

- Journal of Climate 10, 2479-2496.
- Lee, James J., Engling. Guenter., Candice Lung, Shih-Chun., Lee, Kuo-Yang., 2008. Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning. *Atmospheric Environment* 42, 8300-8308.
- Leithead, Amy., Li, Shao-Meng., Hoff, Ray., Cheng, Yu., Brook, Jeff., 2006. *Atmospheric Environment* 40, 2721-2734.
- Liu, D.Y., Rutherford, D., Kinsey, M., Prather, K.A., 1997. Realtime monitoring of pyrotechnically derived aerosol particles in the troposphere. *Analytical Chemistry* 69, 1808-1814.
- Lohmann, U., Lesins, G., 2002. Stronger constraints on the anthropogenic indirect aerosol effect. *Science* 298, 1012-1016.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R., 2005. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925-1934.
- Lundgren, D.A. Burton, R.M.M., 1995. Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions. *Inhalation Toxicology* 7, 131-148.
- Matsumoto, K., Tanaka, H., Nagao, I., Ishizaka, Y., 1997. Contribution of particulate sulfate and organic carbon to cloud condensation nuclei in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters* 24, 655-658.
- Matsumoto, M., Okita, T., 1998. Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan. *Atmospheric Environment* 32, 1419-1425.
- Mayer, H., 1999. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment* 33, 4029-4037.
- Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., Baez, A., 2003. Characterization of size differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City. *Atmospheric Environment* 37, 3581-3591.
- Pakkanen, T. A., 1996. Study of formation of coarse particle nature aerosol. *Atmospheric Environment* 30(14), 2475-2482.
- Peng, C., Chan, C.K., 2001. The water cycles of water soluble organic salts of atmospheric importance. *Atmospheric Environment* 35, 1183-1192.
- Peng, C., Chan, M.N., Chan, C.K., 2001. The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: Measurements and UNIFAC predictions. *Environmental Science and Technology* 35, 4495-4501.
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of Air and Waste Management Association* 56, 709-742.
- Possanzini, M., Santis, F., Palo, V., 1999. Measurements of nitric acid and ammonium salts in lower Bavaria. *Atmospheric Environment* 33, 3597-3602.
- Robarge, W.P., Walker, J.T., McCulloch, R.B., Murray, G., 2002. *Atmospheric*

- concentrations of ammonia and ammonium at an agricultural site in the southeast United States. *Atmospheric Environment* 36, 1661-1674.
- 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.
- Röhl, A., Lammel, G., 2001. Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: Seasonal and air mass characteristics. *Environmental Science and Technology* 35, 95-101.
- 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.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics. From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York 1326pp.
- Sempere, R., Kawamura, K., 1996. Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from the western Pacific. *Atmospheric Environment* 30, 1609-1619.
- 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.
- Spengler, J.D., Brauer, M., Koutrakis, P., 1990. Acid air and health. *Environmental Science and Technology* 24, 946-956.
- Spengler, J.D., Koutrakis, P., Dockery, D.W., Raizenne, M., Speizer, F.E., 1996. Health effects of acid aerosols on North American children: Air pollution exposures. *Environmental Health Perspective* 104, 492-499.
- Stephens, G.L., Tsay, S.C., Stackhouse, P.W., Flat, P.J., 1990. The relevance of the microphysical and radiative properties of cirrus clouds to climate and climatic feedback. *Journal of Atmospheric Science* 47, 1742-1753.
- Sun, J., Ariya, P.A., 2006. Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment* 40, 795-820.
- Talbot, R.W., Beecher, K.M., Harris, R.C., Cofer, R.W., 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midlatitude temperate site. *Journal of Geophysical Research* 93, 1638-1652.
- 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* 39, 4827-4839.
- Tsai, Y.I., Chen, C.L., 2006. Characterization of Asian dust storm and non-Asian dust storm PM_{2.5} aerosol in southern Taiwan. *Atmospheric Environment* 40, 4734-4750.
- Turnbull, A.B., Harrison, R.M., 2000. Major component contributions to PM₁₀

- composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 34, 3129-3137.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. Identification of secondary organic carbon episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544 (1995).
- Twomey, S., 1997. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of Atmospheric Sciences* 34, 1149-1152.
- Vecchi, R., Bernardoni, V., Cricchio, D., D'Alessandro, A., Fermob, P., Lucarellic, F., Navad, S., Piazzalunga, A., Vallia, G., 2008. The impact of fireworks on airborne particles. *Atmospheric Environment* 42, 1121-1132.
- Wang, Y., Zhuang, G., Chen, S., An, Z., Zheng, A., 2007. Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Beijing, China. *Atmospheric Research* 84, 169-181.
- Wang, Y., Zhuang, G., Xu, C., An, Z., 2007. The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing. *Atmospheric Environment* 41, 417-431.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Lu, Z., Fujita, E.M., Lowenthal, D.H., Lawson, D.R., 1994. Chemical mass balance source apportionment of PM_{10} during the Southern California air quality study. *Aerosol Science and Technology* 21, 1-36.
- Whitby, K.T., Cantrell, B., 1976. Fine Particles, in International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers.
- Wu, P.M., Okada, K., 1994. Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere a single particle approach. *Atmospheric Environment* 28, 2053-2060.
- 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, Liming., Duc, M, N., Shiguo, Jia., Jeffrey, S. R., Liya E. Yu., 2012. Impacts of biomass burning smoke on the distributions and concentrations of C2eC5 dicarboxylic acids and dicarboxylates in a tropical urban environment . *Atmospheric Environment* , 1-8.
- Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002a. The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment* 36, 4223-4234.
- Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Ho, K.F., Lee, S.C., 2004. Characterization of dicarboxylic acids in $PM_{2.5}$ in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 38, 963-970.
- Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Lau, A.P.S., Hu, M., 2003. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 2-dicarboxylic acids. *Atmospheric Environment* 37,

- 3001-3007.
- Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2002b. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 36, 2099-2107.
- Yu, S.C., 2000. Role of organic acids formic, acetic, pyruvic and oxalic in the formation of cloud condensation nuclei CCN: A review. *Atmospheric Research* 53, 185-217.
- Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S., 1999. Size distribution of particulate sulfate, nitrate and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33, 843-853.
- 黃香儒,「秋冬季節之大氣氣膠無機鹽類及二元酸之組成及粒徑變異研究」,嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文,台南,2005。
- 翁子翔,「背景與郊區大氣氣膠無機鹽類及二元有機酸之化學特性及其粒徑變異研究」,嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文,台南,2006。
- 李俊佑,「郊區秋季之大氣氣膠無機鹽類及羧酸之特性及其粒徑變異研究」,嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文,台南,2010。
- 鍾佑聰,「民俗節慶活動之環境氣膠化學組成及粒徑分布之特性研究」,嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文,台南,2011。
- 蔡俊宏,「氣象因子與大氣懸浮微粒含碳量變異關聯性研究」,國立成功大學環境工程學系碩士論文,台南,2007。
- 蔡士鳴,「大氣中懸浮微粒含碳之分佈與來源」,國立成功大學環境工程學系碩士論文,台南,2002。
- 蔡瀛逸、郭素卿、黃香儒,「大氣二元有機酸之組成粒徑分佈與時變異」,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。
- 馬玉芊,「低海拔偏遠地區與平地郊區之大氣氣膠二元有機酸之化學特性及其粒徑變異研究」,嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文,台南,2008。
- 李國揚,「台灣冬季稻作生質燃燒大氣脫水醣類特徵之研究」,雲林科技大學環境與安全衛生系碩士論文,雲林,2008。
- 謝濠駿,「台灣稻作收成季節露天燃燒大氣脫水醣類粒子粒徑分佈特徵之研究」,雲林科技大學環境與安全衛生系碩士論文,雲林,2009。
- 翁國豪,「生質燃燒氣膠長程傳輸及高山雲霧間隙氣膠特性之研究」,國立中央大學環境工程研究所碩士論文,台中,2009。
- 蔡瀛逸、米孝萱、陳健民、邱嘉斌、陳建隆,「100 年臺南市細懸浮微粒管制對策及健康風險評估計畫」,臺南市政府環境保護局,台南,2011。