

# 科技部補助專題研究計畫成果報告 期末報告

探討沿海地區與內陸城市在不同氣象及污染條件下二次衍生性氣膠之主要形成機制

計畫類別：個別型計畫  
計畫編號：NSC 102-2111-M-040-001-  
執行期間：102年08月01日至103年07月31日  
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系（所）

計畫主持人：郭崇義

計畫參與人員：碩士級-專任助理人員：林世杰

處理方式：

1. 公開資訊：本計畫可公開查詢
2. 「本研究」是否已有嚴重損及公共利益之發現：否
3. 「本報告」是否建議提供政府單位施政參考：否

中華民國 103 年 10 月 31 日

中文摘要： 探討沿海地區與內陸城市在不同氣象及污染條件下二次衍生性氣膠之主要形成機制

中文摘要

本研究旨在分析雲林縣沿海地區(麥寮)與內陸地區(斗六)二次衍生性氣膠及酸度之變化，探討兩測站氨系統變化對二次衍生性氣膠及氣膠酸度之影響，並評析造成 PM<sub>2.5</sub> 微粒濃度變化之主要化學反應途徑。研究期間內分別於秋季、冬季及春季各執行兩測站 PM<sub>2.5</sub> 懸浮微粒之採樣，並進行陰陽離子、元素碳及有機碳等濃度之分析。

研究結果發現，麥寮站 PM<sub>2.5</sub> 其衍生性鹽類之濃度為秋季>春季>冬季，而斗六站則是冬季>春季>秋季。麥寮站與斗六站其氮的氧化率 (Nitrogen oxidation ratio, NOR) 均以冬季為最高，而硫的氧化率 (Sulfur oxidation ratio, SOR) 此兩站則均以秋季為最高；斗六冬季之 NOR 高於麥寮，而秋季 SOR 則是麥寮高於斗六。整體而言，斗六有較高之硝酸鹽及較佳之氮轉化率，而麥寮則有較高之硫酸鹽及較佳之硫轉化率。

對大部份麥寮站之樣品，其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值均小於 1.5，研判應屬於氮貧乏 (Ammonium poor) 之狀態，而斗六站則有多數樣品其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值大都大於 2.0，應處於氮豐富 (Ammonium rich) 之狀態。由本研究所獲得之資料，發現在氮豐富之狀態下，其強酸度 (strong acidity)、現址酸度 (in-situ H<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>ins) 及相對溼度均較氮貧乏狀態下偏低。斗六站多數樣品因傾向於氮豐富之狀態下，其強酸度及現址酸度偏低，且相對溼度明顯較低，推測該地區主要係以均相反應 (homogenous reaction) 來形成硝酸鹽。相反的，麥寮站有眾多樣品傾向於氮貧乏之狀態下，其強酸度及現址酸度偏高，且相對溼度明顯較高，故推測該地區主要係以異相反應 (heterogeneous reaction) 來形成硝酸鹽。

中文關鍵詞： 細懸浮微粒、二次衍生性氣膠、氣膠酸度、氮豐富、氮貧乏

英文摘要： An Exploration on the Major Formation Pathway of Secondary Aerosols on Different Meteorological and Pollution Conditions in Coastal Zone and Inland City

Abstract

The main objectives of this project are to evaluate the variations of an ammonia system and aerosol

acidity at two sites (Mailiao coastal station and Douliou inland city in Yunlin County), to estimate the variations of the concentrations of secondary inorganic aerosols, and to explore the major pathway of chemical reactions leading to the PM<sub>2.5</sub> variations. PM<sub>2.5</sub> aerosol samplers were collected simultaneously at the two stations during three seasons (spring, autumn, and winter). Water-soluble ionic components, elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM<sub>2.5</sub> were measured in this study.

The results showed that the concentrations of secondary inorganic salts in PM<sub>2.5</sub> at the Mailiao station followed the order: autumn > spring > winter, while the order was winter > spring > autumn at the Douliou station. The highest nitrogen oxidation ratios (NOR) were found in the winter at both stations, while the highest sulfur oxidation ratios (SOR) were found in the autumn at both stations. In general, the mean nitrate concentrations and NOR values for all the measured samples at Douliou were higher than those at Mailiao, while the sulfate concentrations and SOR values were higher at Mailiao than at Douliou.

For most of the samples at Mailiao station, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios were lower than 1.5, suggesting there were ammonium poor conditions. However, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios for the major samples at Douliou station were greater than 2.0, indicating there were ammonium rich conditions. Under ammonium rich conditions, lower strong acidity and in-situ H<sup>+</sup> (H<sup>+</sup><sub>ins</sub>) were observed. Moreover, higher relative humidity (RH) was also found in the ammonium rich conditions. As Douliou station tends toward ammonium rich conditions and lower relative humidity, it suggests that the homogenous reaction was the major pathway for nitrate formation. On the contrary, the ammonium poor conditions and higher relative humidity at Mailiao station suggests that the heterogeneous reaction was the important pathway for nitrate formation.

英文關鍵詞： PM2.5, secondary inorganic aerosols, strong acidity,  
in-situ H<sup>+</sup>

# 科技部補助專題研究計畫成果報告

(期中進度報告/期末報告)

## 探討沿海地區與內陸城市在不同氣象及污染條件下二次衍生性氣膠 之主要形成機制

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 102-2111-M-040-001

執行期間：2013年8月1日至2014年7月31日

執行機構及系所：中山醫學大學公共衛生學系暨研究所

計畫主持人：郭崇義 教授

共同主持人：

計畫參與人員：郭崇義、林世杰

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 0 份：

執行國際合作與移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告

期末報告處理方式：

1. 公開方式：

非列管計畫亦不具下列情形，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

2. 「本研究」是否已有嚴重損及公共利益之發現：否 是

3. 「本報告」是否建議提供政府單位施政參考 否 是，\_\_\_\_\_（請列舉提供之單位；本部不經審議，依勾選逕予轉送）

中 華 民 國 103 年 10 月 31 日

# 探討沿海地區與內陸城市在不同氣象及污染條件下二次衍生性 氣膠之主要形成機制

## 中文摘要

本研究旨在分析雲林縣沿海地區(麥寮)與內陸地區(斗六)二次衍生性氣膠及酸度之變化,探討兩測站氮系統變化對二次衍生性氣膠及氣膠酸度之影響,並評析造成 PM<sub>2.5</sub> 微粒濃度變化之主要化學反應途徑。研究期間內分別於秋季、冬季及春季各執行兩測站 PM<sub>2.5</sub> 懸浮微粒之採樣,並進行陰陽離子、元素碳及有機碳等濃度之分析。

研究結果發現,麥寮站 PM<sub>2.5</sub> 其衍生性鹽類之濃度為秋季>春季>冬季,而斗六站則是冬季>春季>秋季。麥寮站與斗六站其氮的氧化率(Nitrogen oxidation ratio, NOR)均以冬季為最高,而硫的氧化率(Sulfur oxidation ratio, SOR)此兩站則均以秋季為最高;斗六冬季之 NOR 高於麥寮,而秋季 SOR 則是麥寮高於斗六。整體而言,斗六有較高之硝酸鹽及較佳之氮轉化率,而麥寮則有較高之硫酸鹽及較佳之硫轉化率。

對大部份麥寮站之樣品,其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值均小於 1.5, 研判應屬於氮貧乏(Ammonium poor) 之狀態,而斗六站則有多數樣品其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值大都大於 2.0, 應處於氮豐富(Ammonium rich) 之狀態。由本研究所獲得之資料,發現在氮豐富之狀態下,其強酸度(strong acidity)、現址酸度(in-situ H<sup>+</sup>, H<sup>+</sup><sub>ins</sub>) 及相對溼度均較氮貧乏狀態下偏低。斗六站多數樣品因傾向於氮豐富之狀態下,其強酸度及現址酸度偏低,且相對溼度明顯較低,推測該地區主要係以均相反應(homogenous reaction)來形成硝酸鹽。相反的,麥寮站有眾多樣品傾向於氮貧乏之狀態下,其強酸度及現址酸度偏高,且相對溼度明顯較高,故推測該地區主要係以異相反應(heterogeneous reaction)來形成硝酸鹽。

關鍵詞：細懸浮微粒、二次衍生性氣膠、氣膠酸度、氮豐富、氮貧乏

# **An Exploration on the Major Formation Pathway of Secondary Aerosols on Different Meteorological and Pollution Conditions in Coastal Zone and Inland City**

## **Abstract**

The main objectives of this project are to evaluate the variations of an ammonia system and aerosol acidity at two sites (Mailiao coastal station and Douliou inland city in Yunlin County), to estimate the variations of the concentrations of secondary inorganic aerosols, and to explore the major pathway of chemical reactions leading to the PM<sub>2.5</sub> variations. PM<sub>2.5</sub> aerosol samplers were collected simultaneously at the two stations during three seasons (spring, autumn, and winter). Water-soluble ionic components, elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM<sub>2.5</sub> were measured in this study.

The results showed that the concentrations of secondary inorganic salts in PM<sub>2.5</sub> at the Mailiao station followed the order: autumn > spring > winter, while the order was winter > spring > autumn at the Douliou station. The highest nitrogen oxidation ratios (NOR) were found in the winter at both stations, while the highest sulfur oxidation ratios (SOR) were found in the autumn at both stations. In general, the mean nitrate concentrations and NOR values for all the measured samples at Douliou were higher than those at Mailiao, while the sulfate concentrations and SOR values were higher at Mailiao than at Douliou.

For most of the samples at Mailiao station, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios were lower than 1.5, suggesting there were ammonium poor conditions. However, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios for the major samples at Douliou station were greater than 2.0, indicating there were ammonium rich conditions. Under ammonium rich conditions, lower strong acidity and in-situ H<sup>+</sup> (H<sup>+</sup><sub>ins</sub>) were observed. Moreover, higher relative humidity (RH) was also found in the ammonium rich conditions. As Douliou station tends toward ammonium rich conditions and lower relative humidity, it suggests that the homogenous reaction was the major pathway for nitrate formation. On the contrary, the ammonium poor conditions and higher relative humidity at Mailiao station suggests that the heterogeneous reaction was the important pathway for nitrate formation.

Key words: PM<sub>2.5</sub>, secondary inorganic aerosols, strong acidity, in-situ H<sup>+</sup>

# 目錄

目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VII
第一章 前言 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	2
第三章 材料與方法 .....	4
3.1 細懸浮微粒採樣工作.....	4
3.2 細懸浮微粒人工採樣 .....	4
3.2.1 儀器設備 .....	4
3.2.2 細懸浮微粒化學成份分析.....	6
3.3 細懸浮微粒自動採樣.....	8
第四章 結果與討論 .....	9
4.1 細懸浮微粒人工採樣之結果分析 .....	9
4.1.1 第一次人工採樣 .....	9
4.1.1.1 氣象資料 .....	9
4.1.1.2 PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物.....	10
4.1.1.3 水溶性陰陽離子.....	11
4.1.1.4 含碳物質.....	14



4.1.2 第二次人工採樣·····	16
4.1.2.1 氣象資料·····	16
4.1.2.2 PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物·····	16
4.1.2.3 水溶性陰陽離子·····	18
4.1.2.4 含碳物質·····	20
4.1.3 第三次人工採樣·····	22
4.1.3.1 氣象資料·····	22
4.1.3.2 PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物·····	22
4.1.3.3 水溶性陰陽離子·····	24
4.1.3.4 含碳物質·····	27
4.2 細懸浮微粒人工採樣之綜合討論·····	29
4.3 細懸浮微粒自動採樣之結果分析·····	34
4.3.1 傳輸型天氣與滯留型天氣·····	34
4.3.2 細懸浮微粒自動採樣之綜合討論·····	37
第五章 結論·····	40
第六章 參考文獻·····	41

## 圖目錄

圖 3.2-1	高流量採樣器設備.....	5
圖 3.2-2	DIONEX DX-120 離子層析儀.....	7
圖 3.2-3	Shimadzu SSM-5000A 總有機碳分析儀.....	7
圖 3.3-1	現址式氣體與氣溶膠組成監控系統.....	8
圖 4.1.1-1	第一次採樣麥寮站日、夜間 PM <sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢...	10
圖 4.1.1-2	第一次採樣斗六站日、夜間 PM <sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢...	11
圖 4.1.2-1	第二次採樣麥寮站日、夜間 PM <sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢...	17
圖 4.1.2-2	第二次採樣斗六站日、夜間 PM <sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢...	18
圖 4.1.3-1	第三次採樣麥寮站日、夜間 PM <sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢...	23
圖 4.1.3-2	第三次採樣斗六站日、夜間 PM <sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢...	24
圖 4.2-1	麥寮站與斗六測站不同季節[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>(excess)</sub> ]與[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]之 相關性.....	33
圖 4.3.1-1	採樣期間麥寮站之風速風向與衍生性離子之趨.....	34
圖 4.3.1-2	採樣期間斗六站之風速風向與衍生性離子之.....	35

## 表目錄

表 3.1-1	細懸浮微粒採樣總表·····	4
表 3.2-2	採樣之樣品標籤·····	6
表 4.1.1-1	第一次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料··	9
表 4.1.1-2	第一次採樣期間斗六空品測站夜間之氣象資料··	9
表 4.1.1-3	第一次採樣麥寮站日夜間PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度·····	21
表 4.1.1-4	第一次採樣斗六站日夜間 PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度·····	23
表 4.1.1-5	麥寮站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(µg/m <sup>3</sup> )··	12
表 4.1.1-6	麥寮站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例·····	13
表 4.1.1-7	麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 之比較·····	13
表 4.1.1-8	斗六站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(µg/m <sup>3</sup> )··	14
表 4.1.1-9	斗六站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例·····	14
表 4.1.1-10	斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之比較·····	14
表 4.1.1-11	麥寮站第一次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度(µg	

	C/m <sup>3</sup> ).....	15
表 4.1.1-12	斗六站第一次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度(μg C/m <sup>3</sup> ).....	15
表 4.1.2-1	第二次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料...	16
表 4.1.2-2	第二次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料...	16
表 4.1.2-3	第二次採樣麥寮站日夜間PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平 均濃度.....	17
表 4.1.2-4	第二次採樣斗六站日夜間 PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平 均濃度.....	18
表 4.1.2-5	麥寮站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m <sup>3</sup> )...	19
表 4.1.2-6	麥寮站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度 之比例.....	19
表 4.1.2-7	麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 之比較.....	19
表 4.1.2-8	斗六站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m <sup>3</sup> )...	20
表 4.1.2-9	斗六站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度 之比例.....	20
表 4.1.2-10	斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之比較.....	20
表 4.1.2-11	麥寮站第二次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度(μg	

	C/m <sup>3</sup> ).....	21
表 4.1.2-12	斗六站第二次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度(μg C/m <sup>3</sup> ).....	21
表 4.1.3-1	第三次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料...	22
表 4.1.3-2	第三次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料...	22
表 4.1.3-3	第三次採樣麥寮站日夜間PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平 均濃度.....	23
表 4.1.3-4	第三次採樣斗六站日夜間 PM <sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平 均濃度.....	24
表 4.1.3-5	麥寮站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m <sup>3</sup> )...	25
表 4.1.3-6	麥寮站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度 之比例.....	25
表 4.1.3-7	麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 之比較.....	25
表 4.1.3-8	斗六站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m <sup>3</sup> )...	26
表 4.1.3-9	斗六站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度 之比例.....	26
表 4.1.3-10	斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之比較.....	27
表 4.1.3-11	麥寮站第三次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度(μg	

	C/m <sup>3</sup> ).....	27
表 4.1.3-12	斗六站第三次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度(μg C/m <sup>3</sup> ).....	28
表 4.2-1	麥寮站與斗六測站不同季節 PM <sub>2.5</sub> 與陰陽離子濃度 (μg/m <sup>3</sup> )之比較.....	30
表 4.2-2	麥寮站與斗六測站不同季節之含碳物質比較.....	31
表 4.2-3	麥寮站與斗六測站不同季節之 NOR 與 SOR 比較...	31
表 4.2-4	麥寮站與斗六測站不同季節之酸度比較 .....	32
表 4.3.1-1	麥寮站與斗六站不同天氣型態之比較.....	36
表 4.3.2-1	麥寮站與斗六測站不同季節 PM <sub>2.5</sub> 與陰陽離子濃度 (μg/m <sup>3</sup> )之比較.....	38
表 4.3.2-2	麥寮站與斗六測站不同季節之 NOR 與 SOR 比較...	38
表 4.3.2-3	麥寮站與斗六測站不同季節之酸度比較.....	39

## 第一章 前言

細粒徑懸浮微粒(PM<sub>2.5</sub>)因含有較高量對人體健康具危害之物質(PAHs, 重金屬等),且能深入肺部,故對人體健康有極大之影響,有關PM<sub>2.5</sub>對人體健康之調查研究因此相當受到重視(Dockery et al.,1993; Spengler et al.,1990; Utell et al.,1995)。有鑑於此,環保署於民國101年5月公告大氣中PM<sub>2.5</sub>之標準值。目前全省各縣市超出PM<sub>2.5</sub>標準值之頻率很高,如何擬定有效之管制策略以降低大氣中PM<sub>2.5</sub>之濃度,已是刻不容緩之議題。

懸浮微粒之來源可分為自然排放(如火山爆發、地殼岩石等)及人為排放(如石化燃料及工業排放、移動源廢氣等燃燒行為)兩類,自然排放之懸浮微粒其粒徑一般均較粗,而人為排放之懸浮微粒其粒徑則較細,大部份屬於PM<sub>2.5</sub>。若依懸浮微粒其形成特性可分成原生性及衍生性兩大類物質,原生性PM<sub>2.5</sub>係指由排放源直接排放之微粒,而衍生性PM<sub>2.5</sub>則指非經由排放源直接排放之微粒,此類物質可經大氣之光化反應由氣態轉化成固態懸浮微粒。經由大氣光化反應所形成之微粒其粒徑大都很小,亦即PM<sub>2.5</sub>之組成中常包含不少衍生性物質,常見之衍生性物質包括衍生性有機碳、硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽等化學組成物質。

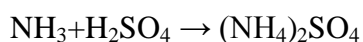
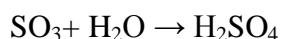
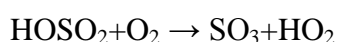
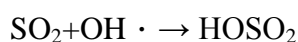
中部地區懸浮微粒相關研究之結果均指出,高污染事件期間懸浮微粒中之衍生性鹽類有大幅提升之現象,然而傳統上以人工採樣方式收集懸浮微粒再分析各種衍生性鹽類之方式,由於其採樣時間較長之限制,並無法反應出衍生性鹽類能於很短之時間內形成之特性,故對於PM<sub>2.5</sub>濃度之瞬間變化現象無法明確解析其原因。近年來因現址式自動陰陽離子分析儀之開發,大氣中逐時陰陽離子之相關研究已趨於成熟,現址式自動陰陽離子分析儀除可提供更密集之即時監測資料,更可結合氣固分離器(denuder)之設施而將酸鹼氣排除,避免採樣過程酸鹼氣之干擾,故在估算氣膠酸度將更為可靠,且其變化趨勢亦將更穩定。早期之現址式自動陰陽離子分析儀大多使用平放式之denuder,此方式氣流導入過程較不順暢,易造成顆粒之漏失。本研究將使用新近研發成功之直立式之濕式氣固分離器來進行研究,其氣流導入過程較為順暢,不會造成顆粒之漏失,預期將獲得更可靠之數據。

本研究規劃人工採樣及自動採樣同步執行3次,採樣地點為雲林縣麥寮鄉麥寮鄉公所頂樓與斗六市斗六高中美育館頂樓,兩採樣點與環境保護署設立之空氣品質點測站距離分別為50公尺與10公尺,麥寮鄉之採樣點代表沿海地區,斗六市採樣點代表內陸地區,本研究旨在分析雲林縣沿海地區(麥寮)與內陸地區(斗六)二次衍生性氣膠及酸度之變化,探討兩測站氮系統變化對二次衍生性氣膠及氣膠酸度之影響,並評析造成PM<sub>2.5</sub>微粒濃度變化之主要化學反應途徑。

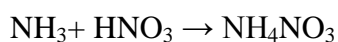
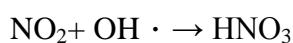
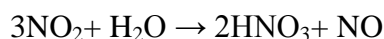
## 第二章 文獻回顧

懸浮微粒是造成台灣地區空氣品質不良的主因之一，依據其來源可區分為自然與人為來源，但若依據懸浮微粒在大氣中生成機制的差異，則可分為原生性 (primary) 與衍生性 (secondary) 兩種懸浮微粒。原生懸浮微粒主要源自於污染源的直接排放，例如風蝕作用所產生之微粒、海鹽飛沫、裸露地表揚塵、火山爆發所釋出的火山灰或燃煤電廠等大型燃燒器所排出的煙塵等，原生微粒的粒徑分佈很廣。衍生性懸浮微粒則主要由於氣態污染物在大氣中經由物理及化學反應所衍生，這些氣態污染物稱為衍生性懸浮微粒的「前驅物」(precursor)，例如SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>及NH<sub>3</sub>等，衍生性懸浮微粒的粒徑分佈主要係分佈在細粒徑(小於2.5 μm)的範圍內。原生性懸浮微粒主要受污染源排放之影響，而衍生性懸浮微粒除了受污染源中之前驅物排放所影響外，更易受因氣象條件變化所導致大氣化學速率加速之影響。

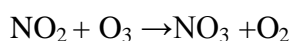
衍生性鹽類主要為NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>與SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>所組成，這些離子具有吸濕性，為大氣化學反應中的一個重要因子。大氣中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的生成，主要來自於化石燃料燃燒或還原性硫化物直接排放的SO<sub>2</sub>經氧化反應(均相或異相)，最終生成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。在均相反應時，SO<sub>2</sub>會和氫氧自由基產生反應生成SO<sub>3</sub>，SO<sub>3</sub>在有水氣的環境下，會快速轉化成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，再與大氣中NH<sub>3</sub>反應生成硫酸銨或硫酸氫銨。其反應機制如下(Pathak et al.,2004；Pathak et al.,2009；Pathak et al.,2011):



NO<sub>3</sub><sup>-</sup>為都市PM<sub>2.5</sub>中主要的無機鹽類，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要由大氣環境中氮氧化物(NO<sub>x</sub>)反應所生成，其生成途徑是由硝酸與氫氣經中和反應生成硝酸銨，其反應機制如下:



Pathak et al. (2011)指出當夜間氮氣不足情況下，PM<sub>2.5</sub>中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度上升的情形，與夜間高相對溼度有關，此時NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的生成機制以N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>經異相水解生成NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，其反應機制如下:





典型的大氣環境污染中，氨氣、硫酸氣及硝酸氣為導致氣膠中硫酸銨與硝酸銨的生成，Seinfeld and Pandis (2006)認為硝酸氣和硫酸氣會競爭與氨氣結合，但氨氣會優先與硫酸氣結合，再來與硝酸氣結合。當氨氣濃度足夠中和硫酸氣時，此時生成硫酸銨，而剩下的氨氣會與硝酸氣結合生成硝酸銨；若氨氣濃度不足以中和硫酸氣時，多以硫酸氫銨存在，硝酸氣則與海鹽或塵土結合成硝酸鈉及硝酸鈣 (Lee et al., 2008; Shon et al., 2012)。當高濃度的  $\text{SO}_4^{2-}$  出現時， $\text{NO}_3^-$  會傾向存在於氣體狀態；反之，當  $\text{SO}_4^{2-}$  的濃度偏低時， $\text{NO}_3^-$  則大多存在於固體顆粒態。相關之研究(Pathak et al.,2004; Pathak et al.,2009; Pathak et al.,2011; Huang et al.,2011) 指出大氣中這些鹽類之組成分佈與  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  比值有很密切之關聯，在氨貧乏 (Ammonium poor,  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1.5$ ) 區，硝酸銨不易存在；而在氨豐富 (Ammonium rich,  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1.5$ ) 區，硝酸則易與  $\text{NH}_4^+$  結合成硝酸銨。

氣膠酸度有兩種表示方式(Xue et al.,2004)，分別為強酸度(strong acidity) 及現址酸度(in-situ  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+_{\text{ins}}$ )。強酸度可利用陰陽離子間之電荷平衡(charge balance) 來估算(Ito et al.,1998)，可作為評估氣膠對人體健康影響之參數，或用於評估酸性氣膠乾沈降對生態系統之影響，但此種酸度並不足於探討氣膠表面之化學反應。相對的，現址酸度係利用各種熱力學之模式來估算(Nenes et al.,1998; Clegg et al.,1998a; Clegg et al.,1998b)，在探討氣-固系統之熱力學之模式目前以 Aerosol Inorganic Model (AIM)具有最佳之準確度(Seinfeld et al.,2006; Yao et al.,2006)。在熱力學之估算過程須納入氣膠之含水量，故適用於評估在氣膠表面所進行之化學反應。為進一步比較其在不同環境下之差異，並評析其反應機制，本研究擬同時估算此兩種氣膠酸度，並比較其對衍生性鹽類之影響。

Chang et al.,2006 曾利用現址式陰陽離子分析儀來分析在沙塵暴鋒面前、沙塵暴期間、東北季風、南風事件及海陸風期間其樣品之陰陽離子濃度，配合因子分析(Factor analysis)來解析各種事件之主要貢獻源。Zhang et al.,2010 則利該分析儀來調查在農廢燃燒期間，陰陽離子之變化情形，並分析  $\text{K}^+$  與農廢燃燒之特徵物質-脫水糖類(levoglucosan)之相關性。Fang et al., 2011利用此設備來探討台灣中部地區衍生性鹽類其日變化之情形，並比較在高  $\text{O}_3$  (>80ppb) 與低  $\text{O}_3$  (<80ppb) 情況下，衍生性鹽類之差異。Xue et al.,2011則利用現址式陰陽離子分析儀來探討香港氣膠酸度之即時變化。

## 第三章 材料與方法

### 3.1 細懸浮微粒採樣工作

本研究規劃人工採樣及自動採樣同步執行 3 次，採樣地點為雲林縣麥寮鄉麥寮鄉公所頂樓與斗六市斗六高中美育館頂樓，兩採樣點與環境保護署設立之空氣品質點測站距離分別為 50 公尺與 10 公尺，麥寮鄉之採樣點代表沿海地區，斗六市採樣點代表內陸地區，本研究主要為探討沿海地區與內陸地區氮系統變化對二次衍生性氣膠及氣膠酸度之影響，並評析造成 PM<sub>2.5</sub> 微粒濃度變化之主要化學反應途徑。相關採樣期程彙整如表 3.1-1 所示。

表 3.1-1 細懸浮微粒採樣總表

	採樣地點	麥寮鄉公所	斗六高中
	人工採樣	第一次採樣日期	102/10/11~102/10/20
第二次採樣日期		103/2/10~103/2/23	
第三次採樣日期		103/4/21~103/4/30	
測項		Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、EC、OC	
	採樣地點	麥寮鄉公所	斗六高中
	自動採樣	第一次採樣日期	102/10/11~102/10/29
第二次採樣日期		103/2/10~103/3/3	
第三次採樣日期		103/4/21~103/5/7	
測項		Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	

### 3.2 細懸浮微粒人工採樣

#### 3.2.1 儀器設備

懸浮微粒之採樣方法係根據環檢所公告 NIEAA102.12A 高量採樣法來進行，採樣設備為 Tisch 公司之高流量採樣器(Tisch, Model IP10 mass Flow Controlled System G25A SN 1532, Spring House, PA, USA)，另加裝一片高流量 Cascade Impactor (Tisch, Model SA231, Spring House, PA, USA)將粗細粒徑分離後再收集 PM<sub>2.5</sub> 之懸浮微粒，高流量採樣器如圖 4.1-1 所示，採樣前每部高流量採樣器均使用小孔流量計來校正，其校正之相關係數需大於 0.995。本計畫高流量採樣器配合適當之濾紙，採樣流量為 1.2 m<sup>3</sup>/min 來進行日夜間空氣中懸浮微粒之收集，並

使用圓盤記錄紙來記錄採樣期間之流量變化及時間。

採樣所使用之濾紙為 Gelman Sciences 所生產之石英濾紙(Tissuquartz 2500QAT-UP, 203×254 mm)，濾紙使用前均先於高溫爐 900°C 處理 4 小時，以除去空白之有機碳及其他雜質。處理後之濾紙置於室溫 ( $22\pm 1^\circ\text{C}$ ) 及相對溼度 ( $35\pm 5\%$ ) 下調理 48 小時以上，再使用精密天平(Mettler Model AT261)稱重，並記錄重量及濾紙編號於樣品標籤，如表 3.2-1 所示。將濾紙攜帶至採樣地點置於懸浮微粒採樣器上，利用採樣器上之定時器於所需時段進行採樣，採樣後之濾紙迅速送回實驗室，並於上述之溫度、相對溼度條件下調理 24 小時以上，再精秤後重，由後重與前重之差，即可獲得懸浮微粒之含量。分析樣品時取出濾紙並割取適當之濾紙，經稱重定量後，依所需進行陰陽離子及含碳物質之分析工作。



圖 3.2-1 高流量採樣器設備

表 3.2-1 採樣之樣品標籤

計畫編號：	_____
濾紙編號：	_____
採樣地點：	_____
樣品編號：	_____
樣品類別：	<input type="checkbox"/> 粒狀污染物 <input type="checkbox"/> 氣狀污染物 <input type="checkbox"/> 其他
分析類別：	<input type="checkbox"/> 重金屬 <input type="checkbox"/> 陰陽離子 <input type="checkbox"/> PAHs <input type="checkbox"/> EC OC <input type="checkbox"/> 其他
濾紙前重：	_____mg
濾紙後重：	_____mg
採樣流速：	_____L/min
濾紙去四邊重：	_____mg
採樣時間：	自_____年_____月_____日_____時_____分
	至_____年_____月_____日_____時_____分 共_____時_____分
採樣人員：	_____
分送重量：	_____mg
分送比例：	_____
分送單位：	_____
接收人員：	_____
備註：	_____

### 3.2.2 細懸浮微粒化學成份分析

#### 一、離子成分分析

分析陰陽離子時，先割取適量濾紙，並使用精密天平(Mettler Model AT261)精秤之。秤重後濾紙置於鐵氟龍燒杯中並加入 10mL 之去離子水，使用超音波振盪器振盪 15 分鐘，以 0.45 μm 濾紙過濾，並定量至 20 mL。分析樣品利用離子層析儀(DIONEX DX-120)，如圖 3.2-2，分析陰陽離子，經萃取之樣品立即使用離子層析儀(DX-120)分析陽離子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)及陰離子(Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)，分析陽離子之層析管為 CS-12A，保護管為 CG-12A，抑制器為 CSRS-ULTRA II 4-mm；分析陰離子之層析管為 AS-12A，保護管為 AG12A，抑制器為 ASRS-ULTRA II 4-mm。上機前萃取液再以

Miliex-HV 13mm，0.20 $\mu$ m 濾頭過濾樣品並直接打入離子層析儀，分析時陰離子之流洗液濃度調配為(0.3 mM NaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>、2.7mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)，並將流速控制在 1.5 mL/min，陽離子之流洗液為 20 mM Methane Sulfonic Acid，其流速則控制在 1.0 mL/min。



圖 3.2-2 DIONEX DX-120 離子層析儀

## 二、碳成分分析

樣品採集完成後，其濾紙先置於電子乾燥箱，於 35±5%相對溼度下調理 24 小時後，均勻截取石英濾紙，將其分為兩份，分別秤重後，一份直接送入 Shimadzu SSM-5000A 總有機碳分析儀，圖 3.2-3 所示，於 900°C，O<sub>2</sub> 條件下將懸浮微粒中總碳(TC)完全燃燒成 CO<sub>2</sub>，再以非分散射性紅外線光分析法(Non-dispersive infrared gas analysis method, NDIR)於 4.3 $\mu$ m 波長處來偵測 CO<sub>2</sub>，所得之樣品即為總碳(TC)。另一部份樣品濾紙將置於氣密式高溫爐(Carbolite Model CWF1200)，以 2 L/min 流速提供 O<sub>2</sub>，並於 440°C 條件下分解有機碳 2 小時，樣品取出後再置於 SSM-5000A 總有機碳分析儀中分析 CO<sub>2</sub>，所得之值即為元素碳(EC)，再由總碳(TC)扣除元素碳(EC)，及得有機碳(OC)之含量，最後並將其轉換成大氣中的濃度，檢量線係使用葡萄糖來配製，其 R 值均要求在 0.995 以上。



圖 3.2-3 Shimadzu SSM-5000A 總有機碳分析儀

### 3.3 細懸浮微粒自動採樣

逐時氣膠水溶性陰陽離子之監測採用氣體與氣溶膠組成監控系統(In-situ Gas and Aerosol Compositions monitor, IGAC) (儀器設備如圖 3.3-1)與離子層析儀 (Ion Chromatography, IC)進行量測。IGAC 系統前端安裝 PM<sub>2.5</sub> 的氣膠粒徑篩選器(氣體流量：16.67 L/min)，後端連接同心管濕式分離器(denuder)，超純水從上方均勻流過圓心圓管濕式分離器內外管，酸鹼氣體通過濕潤內外管間隙，因擴散原理致使氣體污染物不斷的被吸附在內外管，以去除採樣時酸鹼氣體的干擾。氣流進入微粒快速捕集器後，藉由微粒的吸濕潮解作用，將待收集微粒與飽合蒸氣均勻混合形成潮解微粒，然後將已潮解微粒導入因溫度劇減達成過飽和的潮濕環境，此時微粒因大量吸收環境水蒸氣，而導致微粒質量與體積的增加，藉由慣性衝擊便可將增大的吸濕潮解微粒自氣體分離收集，最後將所收集微粒通入離子層析儀分析水溶性陰陽離子。

分析樣品利用離子層析儀分析陰陽離子，分析陽離子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)及陰離子(Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)，分析陽離子之層析管為 CS-12A，保護管為 CG-12A，抑制器為 CSRS-ULTRA II 4-mm；分析陰離子之層析管為 AS-12A，保護管為 AG12A，抑制器為 ASRS-ULTRA II 4-mm。樣品分析前再以 Miliex-HV 13mm，0.45μm 濾頭過濾樣品並直接打入離子層析儀，分析時陰離子之流洗液為 NaHCO<sub>3</sub> 與 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 配製，陽離子之流洗液為 Methane Sulfonic Acid 配製，其流洗液濃度與流速皆視儀器狀況而調整。



圖 3.3-1 現址式氣體與氣溶膠組成監控系統

## 第四章 結果與討論

### 4.1 細懸浮微粒人工採樣之結果分析

#### 4.1.1 第一次人工採樣

第一次PM<sub>2.5</sub>之人工採樣作業於102年10月11日至102年10月20日執行，本次採樣季節為秋季。

##### 4.1.1.1 氣象資料

麥寮站與斗六站第一次採樣期間，其日間與夜間之氣象資料如表4.1.1-1~4.1.1-2所示，麥寮站日間平均溫度為27.3°C，夜間平均溫度為23.9°C，日間與夜間之溫度達統計上顯著差異( $p=0.001$ )；麥寮站日間平均溼度為70.2%，夜間平均溼度為78.9%，日間與夜間之溼度達統計上顯著差異( $p=0.006$ )；風速方面為日間大於夜間，且日間與夜間達統計上顯著差異( $p=0.008$ )，日間主要風向為東風，夜間主要風向為東北風。斗六站日間平均溫度為29.5°C，夜間平均溫度為24.6°C，日間與夜間之溫度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；日間平均溼度為60.3%，夜間平均溼度為76.0%，日間與夜間之溼度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；風速方面為日間高於夜間，且日間與夜間達統計上顯著差異( $p<0.001$ )，日間與夜間主要風向為北北東風。

表 4.1.1-1 第一次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
溫度(°C)	27.3±1.8	23.9±2.1	0.001
溼度(%)	70.2±5.2	78.9±7.0	0.006
風速(m/s)	5.4±1.7	3.3±1.5	0.008
風向	東風	東北風	-

表 4.1.1-2 第一次採樣期間斗六空品測站夜間之氣象資料

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
溫度(°C)	29.5±1.4	24.6±2.0	<0.001
溼度(%)	60.3±5.5	76.0±5.6	<0.001
風速(m/s)	2.5±0.5	1.3±0.3	<0.001
風向	北北東	北北東	-



### 4.1.1.2 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物

麥寮站其 PM<sub>2.5</sub> 及氣狀污染物之日、夜間平均濃度如表 4.1.1-3 所示，日間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(33.64 µg/m<sup>3</sup>)略高於夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(23.9 µg/m<sup>3</sup>)，而採樣期間 PM<sub>2.5</sub> 日、夜間之逐日變化趨勢如圖 4.1.1-1 所示，其最高 PM<sub>2.5</sub> 濃度出現於 12 號日間。氣狀污染物 NO、NO<sub>2</sub> 及 CO 之平均濃度均為夜間高於日間，其日間與夜間皆未達統計上之顯著差異。SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 濃度則為日間高於夜間，僅 O<sub>3</sub> 日間與夜間達統計上之顯著差異( $p < 0.001$ )。

表 4.1.1-3 第一次採樣麥寮站日夜間 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	33.64±7.70	23.91±5.53	0.621
NO(ppb)	1.95±1.06	2.31±1.05	0.500
NO <sub>2</sub> (ppb)	8.14±3.61	10.18±2.87	0.201
CO(ppm)	0.25±0.07	0.27±0.07	0.388
SO <sub>2</sub> (ppb)	3.64±2.12	2.27±0.44	0.096
O <sub>3</sub> (ppb)	59.51±13.20	26.18±7.50	<0.001

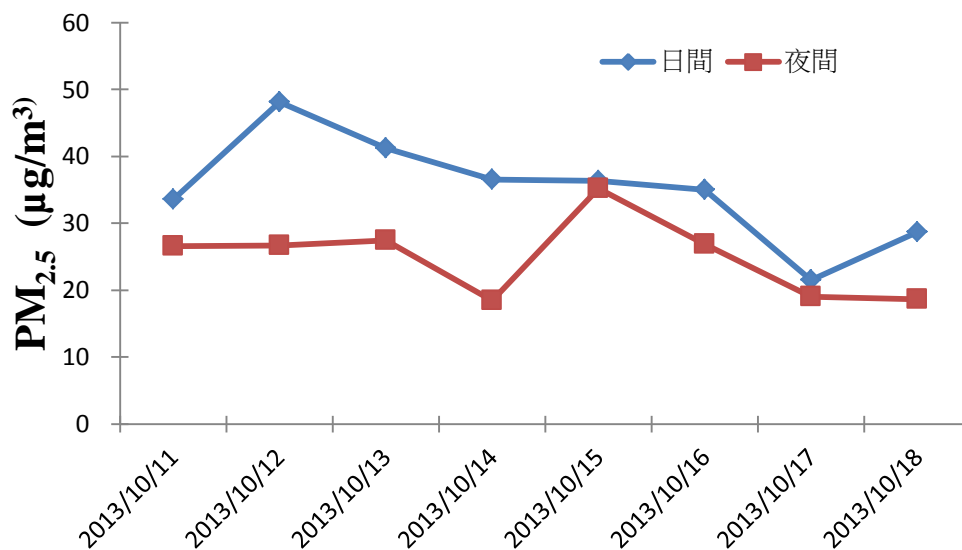


圖 4.1.1-1 第一次採樣麥寮站日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢

斗六站其 PM<sub>2.5</sub> 及氣狀污染物之日、夜間平均濃度如表 4.1.1-4 所示，日間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(39.7 µg/m<sup>3</sup>)高於夜間濃度(31.0 µg/m<sup>3</sup>)，而採樣期間 PM<sub>2.5</sub> 日、夜間之

逐日變化趨勢如圖 4.1.1-2 所示，其最高 PM<sub>2.5</sub> 濃度出現於 12 日。氣狀污染物 NO、NO<sub>2</sub> 及 CO 之平均濃度均為夜間高於日間，僅 NO<sub>2</sub> 日間與夜間達到統計上之顯著差異( $p=0.001$ )。SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 濃度則為日間高於夜間，僅 O<sub>3</sub> 日間與夜間達統計上之顯著差異( $p<0.001$ )。

表 4.1.1-4 第一次採樣斗六站日夜間 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	39.65±7.55	31.05±9.04	0.228
NO(ppb)	1.44±0.34	1.49±0.36	0.767
NO <sub>2</sub> (ppb)	7.87±1.64	10.93±1.36	0.001
CO(ppm)	0.35±0.05	0.38±0.07	0.346
SO <sub>2</sub> (ppb)	4.43±1.39	3.51±1.04	0.158
O <sub>3</sub> (ppb)	66.39±8.70	24.87±10.19	<0.001

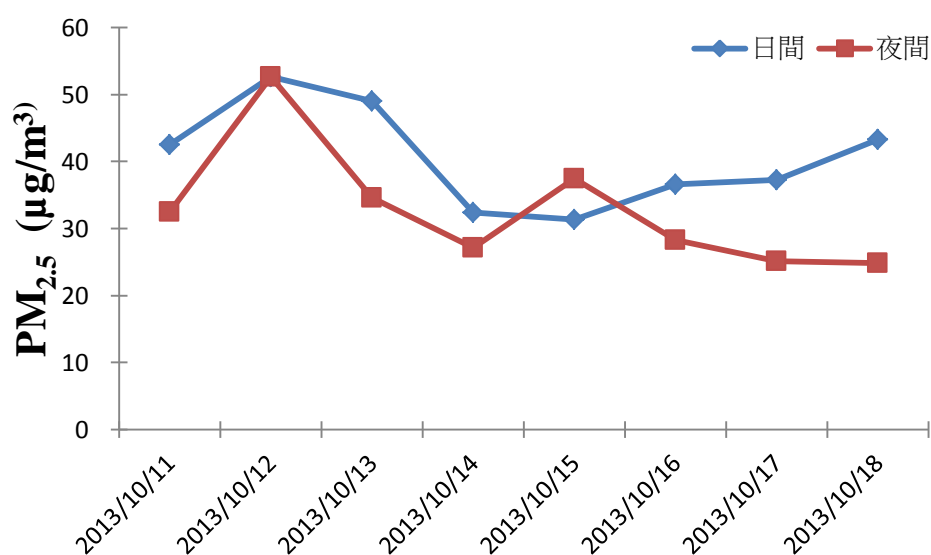


圖 4.1.1-2 第一次採樣斗六站日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢

### 4.1.1.3 水溶性陰陽離子

麥寮站第一次採樣其日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 陰陽離子濃度如表 4.1.1-5，在所測定之八種陰陽離子中，主要前三高濃度依序為硫酸離子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)為最高，其次為硝酸離子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)，再次為銨離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)。由於此三種離子佔八種陰陽離子中之比例極高，是主導空品好壞極重要之成份，故值得特別重視。此三種離子其直接排放量很少，大部份由原生性污染物經大氣化學反應而生成，一般將此三種離子稱為衍生性鹽

類(Secondary Salts, SS)。

由於部份硫酸離子可能由海鹽所貢獻，所以在衍生性鹽類的計算須先將海鹽之硫酸鹽(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)扣除，僅將非海鹽之硫酸鹽(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>nss)進行加總，非海鹽之硫酸鹽之計算方式為[nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]-0.252×[Na<sup>+</sup>]。三種離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>nss)相加，即為衍生性鹽類(Secondary Salts, SS)。表 4.1.1-6 為日、夜間衍生性鹽類濃度，夜間濃度(24.7 μg/m<sup>3</sup>) 略高於日間濃度(20.2 μg/m<sup>3</sup>)。細粒徑衍生性鹽類佔總陰陽離子之比值，在日間與夜間其平均值分別為 0.95 及 0.94，此兩時段該比值均很高，顯示此三種衍生性離子為所有檢測離子中最優勢之離子；而細粒徑衍生性離子佔 PM<sub>2.5</sub> (SS<sub>2.5</sub>/ PM<sub>2.5</sub>)之比例其日間與夜間分別為 0.48 與 0.50，在日夜間並無統計上顯著差異。

為瞭解各測站其氮氧化物轉化成硝酸鹽、硫氧化物轉化成硫酸鹽之能力，分別計算氮之氧化率 (Nitrogen oxidation ratio, NOR)及硫之氧化率 (Sulfur oxidation ratio, SOR)，其計算公式如下：

$$1. \text{ Nitrogen oxidation ratio (NOR)} = \text{NO}_3^- / [\text{NO}_3^- + \text{NO}_2]$$

$$2. \text{ Sulfur oxidation ratio (SOR)} = \text{nssSO}_4^{2-} / [\text{nssSO}_4^{2-} + \text{SO}_2]$$

$$\text{※nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - [0.252 \times \text{Na}^+]$$

nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>指非海鹽之硫酸鹽，係由所測得之硫酸鹽扣除海鹽所貢獻之硫酸鹽。

麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 其日夜間之比較如表 4.1.1-7 所示，日夜間之 SOR 均遠高於 NOR，顯示本次採樣期間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之量遠比 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽之量為高。在日間與夜間之比較上，夜間之 NOR 其值(0.29)高於日間之值(0.06)，顯示夜間 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽之速率較日間為強，而 SOR 其日間與夜間之值均為 0.62，顯示日間與夜間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之速率相同。

表 4.1.1-5 麥寮站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m<sup>3</sup>)

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
Cl <sup>-</sup>	0.10±0.04	0.98±0.83	0.010
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.10±0.84	8.63±5.78	0.003
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14.30±3.77	10.05±3.12	0.028
Na <sup>+</sup>	0.39±0.15	0.29±0.27	0.374
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.87±1.57	6.11±2.88	0.302
K <sup>+</sup>	0.10±0.03	0.12±0.09	0.553
Mg <sup>2+</sup>	0.04±0.02	0.03±0.03	0.370

Ca <sup>2+</sup>	0.13±0.07	0.09±0.07	0.272
------------------	-----------	-----------	-------

表 4.1.1-6 麥寮站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
SS <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	20.17±5.89	24.72±10.05	0.288
SS <sub>2.5</sub> /Total ions	0.95±0.02	0.94±0.04	0.362
SS <sub>2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub>	0.48±0.22	0.50±0.08	0.877

表 4.1.1-7 麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 之比較

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
NOR	0.06±0.02	0.29±0.15	<0.001
SOR	0.62±0.09	0.62±0.07	0.909

斗六站第一次採樣其日夜間細微粒陰陽離子平均濃度如表 4.1.1-8 所示，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之濃度在八種離子中為最高，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度均為日間高於夜間，且 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度日間與夜間達統計上顯著差異，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度則為夜間高於日間，在日間與夜間之濃度均達到統計上之顯著差異。

表 4.1.1-9 為日夜間衍生性離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)之濃度，日間濃度(18.9 µg/m<sup>3</sup>)略高於夜間濃度(18.5 µg/m<sup>3</sup>)，其日夜間並未達統計上之顯著差異(p=0.924)。衍生性離子佔總陰陽離子之比值，日間與夜間之平均值均達 0.95 以上，其日夜間均未達到統計上之顯著差異(p=0.158)，日間與夜間衍生性離子佔 PM<sub>2.5</sub>(SS<sub>2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub>)之比例分別為 0.39 與 0.44，其在日夜間亦未達到統計上之顯著差異(p<0.516)。

斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之日夜間比較如表 4.1.1-10 所示，日夜間之 SOR 均高於 NOR，顯示採樣期間 SO<sub>2</sub>轉化成硫酸鹽之量較 NO<sub>2</sub>轉化成硝酸鹽之量為高。在日間與夜間之比較上，NOR 其夜間高於日間，且其日夜間達統計上之顯著差異(p=0.049)，SOR 則是日間高於夜間，但於統計上並無明顯之差異。

表 4.1.1-8 斗六站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
Cl <sup>-</sup>	0.07±0.02	0.38±0.40	0.047
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.10±0.59	5.47±5.11	0.031
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13.09±3.54	8.62±4.28	0.039
Na <sup>+</sup>	0.26±0.14	0.17±0.12	0.210
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.81±1.33	4.44±3.04	0.760
K <sup>+</sup>	0.12±0.03	0.34±0.42	0.152
Mg <sup>2+</sup>	0.03±0.01	0.03±0.04	0.646
Ca <sup>2+</sup>	0.10±0.03	0.06±0.03	0.012

表 4.1.1-9 斗六站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
SS <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	18.94±4.95	18.49±12.20	0.924
SS <sub>2.5</sub> /Total ions	0.97±0.02	0.95±0.03	0.158
SS <sub>2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub>	0.39±0.05	0.44±0.22	0.516

表 4.1.1-10 斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之比較

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
NOR	0.07±0.03	0.18±0.15	0.049
SOR	0.53±0.08	0.46±0.08	0.117

#### 4.1.1.4 含碳物質

本研究所分析之含碳物質包括元素碳(EC)及有機碳(OC)，此兩種碳之總和稱為總碳(TC)，麥寮站第一次採樣細微粒含碳物質之分析結果如表 4.1.1-11 所示，總碳與有機碳之濃度均為日間高於夜間，日夜間均未達統計上之顯著差異；元素碳則是夜間略高於日間，其日夜間未達統計上之顯著差異。OC/EC 比值如超過 2.0 則被認為有衍生性有機碳之形成，本次麥寮站採樣日夜間之比值均小於 2.0，

顯示麥寮站並無衍生性有機碳形成，。

表 4.1.1-11 麥寮站第一次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
TC	6.07±1.57	5.90±1.79	0.843
EC	3.49±0.91	3.59±1.21	0.846
OC	2.59±0.89	2.31±1.02	0.573
OC/EC	0.75±0.20	0.68±0.29	0.553

斗六站第一次採樣  $\text{PM}_{2.5}$  中含碳物質之分析結果如表 4.1.1-12 所示，總碳、元素碳與有機碳之濃度均為日間大於夜間，其日夜間皆未達統計上之顯著差異。元素碳與有機碳日間濃度偏高可能與日間較多人為活動較頻繁有關，而有機碳除了人為活動較頻繁之外，日間光化學作用較強也會影響有機碳日間濃度偏高。OC/EC 本次採樣其日間與夜間之比值分別為 0.78 與 0.99，日夜間均無大於 2.0，顯示斗六站並無衍生性有機碳形成。

表 4.1.1-12 斗六站第一次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
TC	8.61±1.21	7.73±1.86	0.219
EC	4.88±0.79	4.17±1.69	0.304
OC	4.74±1.70	3.43±1.07	0.087
OC/EC	0.78±0.20	0.99±0.52	0.311

## 4.1.2 第二次人工採樣

第二次 PM<sub>2.5</sub> 之人工採樣作業於 103 年 2 月 10 日至 103 年 2 月 23 日執行，本次採樣季節為冬季。

### 4.1.2.1 氣象資料

麥寮站與斗六站第二次採樣期間，其日間與夜間之氣象資料如表 4.1.2-1~4.1.2-2 所示，麥寮站日間平均溫度為 16.0°C，夜間平均溫度為 14.4°C，日間與夜間之溫度達統計上顯著差異( $p=0.050$ )；麥寮站日間平均溼度為 74.7%，夜間平均溼度為 83.7%，日間與夜間之溼度達統計上顯著差異( $p=0.005$ )；風速方面為日間大於夜間，日間與夜間未達統計上顯著差異。斗六站日間平均溫度為 18.6°C，夜間平均溫度為 14.2°C，日間與夜間之溫度達統計上顯著差異( $p=0.005$ )；日間平均溼度為 63.7%，夜間平均溼度為 79.1%，日間與夜間之溼度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；風速方面為日間高於夜間，且日間與夜間達統計上顯著差異( $p=0.002$ )。

表 4.1.2-1 第二次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料

麥寮	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
溫度(°C)	16.0±2.4	14.4±1.8	0.050
溼度(%)	74.7±7.9	83.7±7.7	0.005
風速(m/s)	5.3±1.9	3.9±2.0	0.068

表 4.1.2-2 第二次採樣期間斗六空品測站夜間之氣象資料

斗六	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
溫度(°C)	18.6±4.5	14.2±3.0	0.005
溼度(%)	63.7±11.1	79.1±3.6	<0.001
風速(m/s)	2.7±0.8	1.7±0.8	0.002

### 4.1.2.2 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物

麥寮站其 PM<sub>2.5</sub> 及氣狀污染物之日、夜間平均濃度如表 4.1.2-3 所示，日間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(36.1 µg/m<sup>3</sup>)略高於夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(35.2 µg/m<sup>3</sup>)，而採樣期間 PM<sub>2.5</sub> 日、夜間之逐日變化趨勢如圖 4.1.2-1 所示，其最高濃度出現於 2 月 17 日夜間。氣狀污染物 NO、SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 濃度均為日間高於夜間，僅 O<sub>3</sub> 日間與夜間達統計上之顯著差異( $p=0.001$ )。NO<sub>2</sub> 及 CO 之平均濃度均為夜間高於日間，僅 NO<sub>2</sub> 日間與夜間達到統計上之顯著差異。

表 4.1.2-3 第二次採樣麥寮站日夜間 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度

麥寮	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	36.07±14.90	35.19±23.47	0.907
NO(ppb)	4.94±4.75	2.56±1.30	0.082
NO <sub>2</sub> (ppb)	11.31±3.04	13.82±2.99	0.037
CO(ppm)	0.34±0.07	0.39±0.07	0.066
SO <sub>2</sub> (ppb)	3.95±1.62	3.83±1.94	0.861
O <sub>3</sub> (ppb)	41.23±12.10	26.44±7.45	0.001

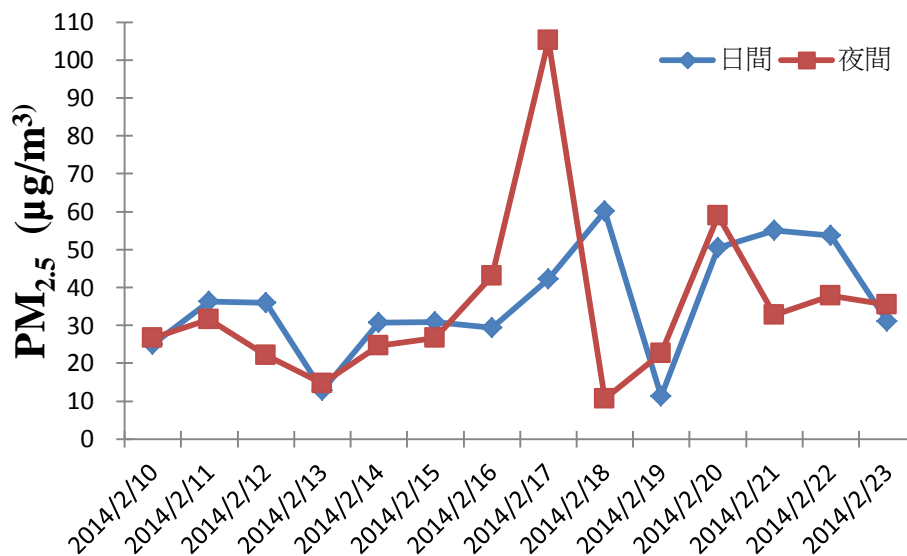


圖 4.1.2-1 第二次採樣麥寮站日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢

斗六站其 PM<sub>2.5</sub> 及氣狀污染物之日、夜間平均濃度如表 4.1.2-4 所示，日間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(41.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )高於夜間濃度(40.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )，而採樣期間 PM<sub>2.5</sub> 日、夜間之逐日變化趨勢如圖 4.1.2-2 所示，其最高 PM<sub>2.5</sub> 濃度出現於 17 日夜間。氣狀污染物 NO、SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 濃度均為日間高於夜間，且 SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 日間與夜間達統計上之顯著差異。NO<sub>2</sub> 及 CO 之平均濃度均為夜間高於日間，其日間與夜間皆未達到統計上之顯著差異。



表 4.1.2-4 第二次採樣斗六站日夜間 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度

斗六	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	41.68±14.58	40.81±16.98	0.885
NO(ppb)	2.99±0.81	2.47±1.89	0.355
NO <sub>2</sub> (ppb)	14.43±2.98	16.17±4.20	0.219
CO(ppm)	0.43±0.04	0.44±0.11	0.646
SO <sub>2</sub> (ppb)	3.59±0.99	2.90±0.70	0.043
O <sub>3</sub> (ppb)	36.64±13.89	18.52±8.55	<0.001

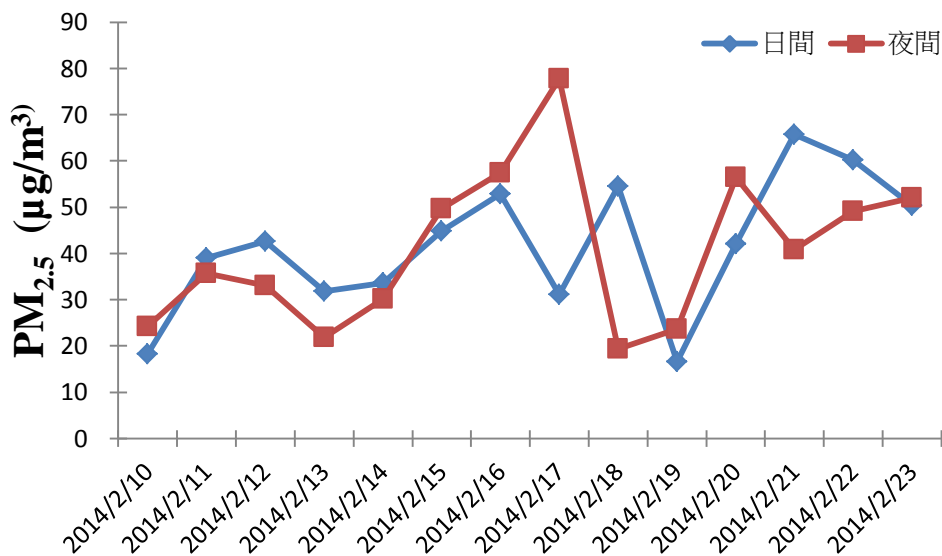


圖 4.1.2-2 第二次採樣斗六站日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢

### 4.1.2.3 水溶性陰陽離子

麥寮站第二次採樣其日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 陰陽離子濃度如表 4.1.2-5，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之濃度在八種離子中為最高，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度均為夜間高於日間，在日間與夜間之濃度均未達統計上顯著差異。

表 4.1.2-6 為日、夜間衍生性鹽類濃度，夜間濃度(15.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 高於日間濃度(12.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。細粒徑衍生性鹽類佔總陰陽離子之比值，在日間與夜間其平均值分別為 0.89 及 0.91，此兩時段該比值均很高，顯示此三種衍生性離子為所有檢測離子中最優勢之離子；而細粒徑衍生性離子佔 PM<sub>2.5</sub> (SS<sub>2.5</sub>/ PM<sub>2.5</sub>)之比例其日間與夜間分別為 0.32 與 0.43，且日間與夜間達統計上之顯著差異。

麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 其日夜間之比較如表 4.1.2-7 所示，日夜間之 SOR 均高於 NOR，顯示本次採樣期間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之量遠比 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽

之量為高。在日間與夜間之比較上，夜間之 NOR 其值(0.16)略高於日間之值(0.13)，顯示夜間 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽之速率較日間為強，而 SOR 夜間之值(0.38)略高於日間(0.35)，顯示夜間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之速率較日間強。

表 4.1.2-5 麥寮站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m<sup>3</sup>)

麥寮	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
Cl <sup>-</sup>	0.41±0.36	0.69±0.48	0.103
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.39±3.34	5.72±6.82	0.263
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.74±2.75	6.02±3.42	0.816
Na <sup>+</sup>	0.40±0.23	0.28±0.12	0.101
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.29±1.99	4.25±3.21	0.351
K <sup>+</sup>	0.19±0.24	0.14±0.08	0.531
Mg <sup>2+</sup>	0.03±0.02	0.03±0.01	0.290
Ca <sup>2+</sup>	0.13±0.06	0.08±0.09	0.152

表 4.1.2-6 麥寮站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例

麥寮	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
SS <sub>2.5</sub> (μg/m <sup>3</sup> )	12.33±7.65	15.92±12.25	0.362
SS <sub>2.5</sub> /Total ions	0.89±0.05	0.91±0.03	0.224
SS <sub>2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub>	0.32±0.09	0.43±0.06	0.001

表 4.1.2-7 麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 之比較

麥寮	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
NOR	0.13±0.11	0.16±0.11	0.596
SOR	0.35±0.16	0.38±0.19	0.667

斗六站第二次採樣其日夜間細微粒陰陽離子平均濃度如表 4.1.2-8 所示，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度均為日間高於夜間，但日間與夜間皆未達統計上顯著差異，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度則為夜間高於日間，在日間與夜間之濃度未達到統計上之顯著差異。

表 4.1.2-9 為日夜間衍生性離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)之濃度，夜間濃度(17.0 μg/m<sup>3</sup>)略高於日間濃度(16.5 μg/m<sup>3</sup>)，其日夜間並未達統計上之顯著差異。衍生性離子佔總陰陽離子之比值，日間與夜間之平均值均為 0.95，其日夜間未達統計上之顯著差異，日間與夜間衍生性離子佔 PM<sub>2.5</sub>(SS<sub>2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub>)之比例分別為 0.37 與 0.42，其在日夜間亦未達到統計上之顯著差異。

斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之日夜間比較如表 4.1.2-10 所示，日夜間之 SOR 均高於 NOR，顯示採樣期間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之量較 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽之量為高。在日間與夜間之比較上，NOR 日間與夜間均為 0.17，其日夜間達統計上之顯著差異，SOR 則是夜間高於日間，但於統計上並無明顯之差異。

表 4.1.2-8 斗六站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度(μg/m<sup>3</sup>)

斗六	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
Cl <sup>-</sup>	0.18±0.15	0.33±0.16	0.020
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.79±3.82	6.54±3.92	0.613
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.04±2.76	6.03±2.73	0.987
Na <sup>+</sup>	0.26±0.16	0.23±0.13	0.609
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.72±2.34	4.48±1.80	0.761
K <sup>+</sup>	0.17±0.09	0.20±0.11	0.388
Mg <sup>2+</sup>	0.03±0.02	0.02±0.02	0.622
Ca <sup>2+</sup>	0.14±0.10	0.06±0.04	0.013

表 4.1.2-9 斗六站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例

斗六	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
SS <sub>2.5</sub> * (μg/m <sup>3</sup> )	16.49±8.54	16.98±7.75	0.873
SS <sub>2.5</sub> /Total ions	0.95±0.02	0.95±0.01	0.985
SS <sub>2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub>	0.37±0.09	0.42±0.05	0.083

表 4.1.2-10 斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之比較

斗六	日間(n=14)	夜間(n=14)	p value
NOR	0.17±0.10	0.17±0.09	0.934
SOR	0.37±0.08	0.43±0.12	0.180

#### 4.1.2.4 含碳物質

麥寮站第二次採樣細微粒含碳物質之分析結果如表 4.1.2-11 所示，總碳與有機碳之濃度均為日間高於夜間，日夜間均未達統計上之顯著差異；元素碳則是夜間略高於日間，其日夜間未達統計上之顯著差異。OC/EC 比值如超過 2.0 則被認為有衍生性有機碳之形成，本次麥寮站採樣日間之比值大於 2.0，顯示日間有衍生性有機碳形成。

表 4.1.2-11 麥寮站第二次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )

麥寮	日間(n=14)	夜間(n=14)	<i>p</i> value
TC	4.70±1.86	4.29±2.42	0.618
EC	1.79±1.03	1.83±1.25	0.918
OC	2.91±1.14	2.46±1.25	0.322
OC/EC	2.42±1.94	1.60±0.63	0.141

斗六站第二次採樣  $\text{PM}_{2.5}$  中含碳物質之分析結果如表 4.1.2-12 所示，總碳、元素碳與有機碳之濃度均為日間大於夜間，但日夜間皆未達統計上之顯著差異。元素碳與有機碳日間濃度偏高可能與日間較多人為活動較頻繁有關，而有機碳除了人為活動較頻繁之外，日間光化學作用較強也會影響有機碳日間濃度偏高。OC/EC 本次採樣其日間與夜間之比值分別為 1.1 與 1.0，日夜間均無大於 2.0，顯示斗六站並無衍生性有機碳形成。

表 4.1.2-12 斗六站第二次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )

斗六	日間(n=14)	夜間(n=14)	<i>p</i> value
TC	8.03±2.58	6.82±3.14	0.277
EC	3.88±1.29	3.44±1.34	0.384
OC	4.15±1.74	3.38±2.05	0.296
OC/EC	1.13±0.53	0.98±0.45	0.425

### 4.1.3 第三次人工採樣

第三次 PM<sub>2.5</sub> 之人工採樣作業於 103 年 4 月 21 日至 103 年 4 月 30 日執行，本次採樣季節為春季。

#### 4.1.3.1 氣象資料

麥寮站與斗六站第三次採樣期間，其日間與夜間之氣象資料如表 4.1.3-1~4.1.3-2 所示，麥寮站日間平均溫度為 25.7°C，夜間平均溫度為 23.5°C，日間與夜間之溫度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；麥寮站日間平均溼度為 76.2%，夜間平均溼度為 86.5%，日間與夜間之溼度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；風速方面為日間大於夜間，日間與夜間之風速達統計上顯著差異( $p=0.009$ )。斗六站日間平均溫度為 26.9°C，夜間平均溫度為 22.8°C，日間與夜間之溫度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；日間平均溼度為 66.2%，夜間平均溼度為 79.5%，日間與夜間之溼度達統計上顯著差異( $p<0.001$ )；風速方面為日間高於夜間，且日間與夜間達統計上顯著差異( $p<0.001$ )。

表 4.1.3-1 第三次採樣期間麥寮空品測站夜間之氣象資料

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
溫度(°C)	25.69±0.94	23.54±1.02	<0.001
溼度(%)	76.19±6.23	86.53±5.07	<0.001
風速(m/s)	3.78±1.27	2.49±1.01	0.009

表 4.1.3-2 第三次採樣期間斗六空品測站夜間之氣象資料

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
溫度(°C)	26.85±1.21	22.84±1.02	<0.001
溼度(%)	66.21±6.57	79.46±4.27	<0.001
風速(m/s)	2.16±0.40	1.41±0.31	<0.001

#### 4.1.3.2 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物

麥寮站其 PM<sub>2.5</sub> 及氣狀污染物之日、夜間平均濃度如表 4.1.3-3 所示，日間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(36.2 µg/m<sup>3</sup>)高於夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(34.6 µg/m<sup>3</sup>)，而採樣期間 PM<sub>2.5</sub> 日、夜間之逐日變化趨勢如圖 4.1.3-1 所示，其最高濃度出現於 4 月 29 號日間。氣狀污染物 NO、SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 濃度均為日間高於夜間，僅 O<sub>3</sub> 日間與夜間達統計上之顯著差異( $p<0.001$ )。NO<sub>2</sub> 及 CO 之平均濃度均為夜間高於日間，但日間與夜間未達統計上之顯著差異。

表 4.1.3-3 第三次採樣麥寮站日夜間 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	36.17 $\pm$ 12.27	34.61 $\pm$ 8.45	0.745
NO(ppb)	3.09 $\pm$ 1.00	2.47 $\pm$ 0.80	0.145
NO <sub>2</sub> (ppb)	9.28 $\pm$ 1.57	10.80 $\pm$ 2.45	0.115
CO(ppm)	0.39 $\pm$ 0.08	0.42 $\pm$ 0.05	0.468
SO <sub>2</sub> (ppb)	3.83 $\pm$ 1.32	3.07 $\pm$ 0.44	0.102
O <sub>3</sub> (ppb)	58.12 $\pm$ 9.95	38.70 $\pm$ 9.10	<0.001

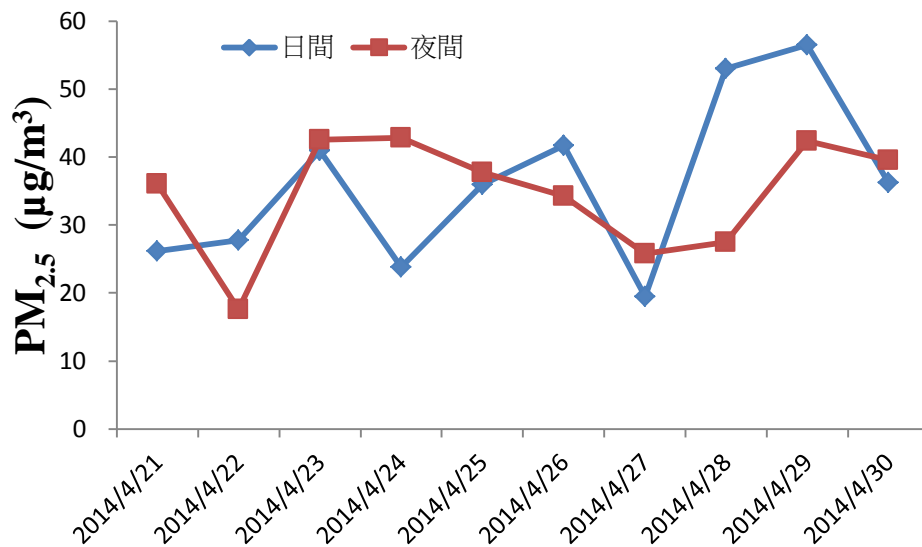


圖 4.1.3-1 第三次採樣麥寮站日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢

斗六站其 PM<sub>2.5</sub> 及氣狀污染物之日、夜間平均濃度如表 4.1.3-4 所示，日間 PM<sub>2.5</sub> 濃度(41.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )高於夜間濃度(40.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )，而採樣期間 PM<sub>2.5</sub> 日、夜間之逐日變化趨勢如圖 4.1.2-2 所示，其最高 PM<sub>2.5</sub> 濃度出現於 4 月 26 號日間。氣狀污染物 NO、SO<sub>2</sub> 與 O<sub>3</sub> 濃度均為日間高於夜間，且 O<sub>3</sub> 日間與夜間達統計上之顯著差異( $p < 0.001$ )。NO<sub>2</sub> 及 CO 之平均濃度均為夜間高於日間，僅 NO<sub>2</sub> 日間與夜間達到統計上之顯著差異( $p = 0.007$ )。

表 4.1.3-4 第三次採樣斗六站日夜間 PM<sub>2.5</sub> 與氣狀污染物之平均濃度

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	41.54±12.13	40.94±10.42	0.492
NO(ppb)	2.39±0.92	2.10±1.18	0.560
NO <sub>2</sub> (ppb)	13.91±3.20	19.72±5.13	0.007
CO(ppm)	0.50±0.11	0.52±0.09	0.689
SO <sub>2</sub> (ppb)	5.07±0.81	4.85±0.78	0.547
O <sub>3</sub> (ppb)	54.71±13.04	22.74±6.61	<0.001

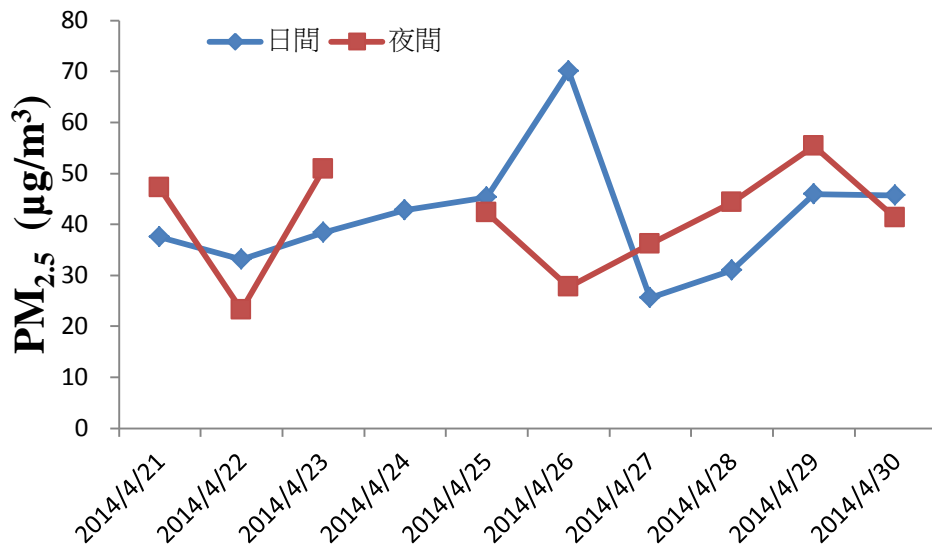


圖 4.1.3-2 第三次採樣斗六站日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 濃度之逐日趨勢

#### 4.1.3.3 水溶性陰陽離子

麥寮站第三次採樣其日、夜間 PM<sub>2.5</sub> 陰陽離子濃度如表 4.1.3-5，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之濃度為日間高於夜間，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度均為夜間高於日間，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在日間與夜間之濃度達統計上顯著差異(p=0.003)。

表 4.1.3-6 為日、夜間衍生性鹽類濃度，夜間濃度(19.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 高於日間濃度(16.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。細粒徑衍生性鹽類佔總陰陽離子之比值，在日間與夜間其平均值分別為 0.93 及 0.95，此兩時段該比值均很高，顯示此三種衍生性離子為所有檢測離子中最優勢之離子；而細粒徑衍生性離子佔 PM<sub>2.5</sub> (SS<sub>2.5</sub>/ PM<sub>2.5</sub>)之比例其日間與夜間分別為 0.47 與 0.54，其日間與夜間未達統計上之顯著差異。

麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 其日夜間之比較如表 4.1.3-7 所示，日夜間之 SOR 均高於 NOR，顯示麥寮站於本次採樣期間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之量遠比 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽之量為高。在日間與夜間之比較上，夜間之 NOR 其值(0.24)高於日間之值(0.12)，且其日夜間達統計上顯著之差異( $p=0.016$ )，顯示夜間 NO<sub>2</sub> 轉化成硝酸鹽之速率較日間為強，而 SOR 日間之值(0.48)略高於夜間(0.45)，顯示日間 SO<sub>2</sub> 轉化成硫酸鹽之速率較夜間強。

表 4.1.3-5 麥寮站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
Cl <sup>-</sup>	0.20±0.16	0.12±0.04	0.159
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.55±2.12	6.44±2.87	0.003
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.70±4.30	6.75±2.06	0.067
Na <sup>+</sup>	0.27±0.09	0.19±0.12	0.109
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.73±1.65	6.09±2.86	0.211
K <sup>+</sup>	0.16±0.17	0.13±0.12	0.622
Mg <sup>2+</sup>	0.04±0.02	0.02±0.01	0.660
Ca <sup>2+</sup>	0.54±0.60	0.27±0.24	0.206

表 4.1.3-6 麥寮站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
SS <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	16.91±7.00	19.24±7.10	0.470
SS <sub>2.5</sub> /Total ions	0.93±0.05	0.95±0.04	0.228
SS <sub>2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub>	0.47±0.09	0.54±0.12	0.144

表 4.1.3-7 麥寮站細微粒 NOR 與 SOR 之比較

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
NOR	0.12±0.09	0.24±0.10	0.016
SOR	0.48±0.13	0.45±0.09	0.480



斗六站第三次採樣其日夜間細微粒陰陽離子平均濃度如表 4.1.3-8 所示， $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{NH}_4^+$  之平均濃度均為夜間高於日間，但日間與夜間皆未達到統計上之顯著差異。

表 4.1.3-9 為日夜間衍生性離子( $\text{NH}_4^+$  +  $\text{NO}_3^-$  +  $\text{SO}_4^{2-}$ )之濃度，夜間濃度( $24.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )高於日間濃度( $16.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )，其日夜間並未達統計上之顯著差異。衍生性離子佔總陰陽離子之比值，日間與夜間之平均值分別為 0.95 及 0.97，其日夜間未達統計上之顯著差異，日間與夜間衍生性離子佔  $\text{PM}_{2.5}$ ( $\text{SS}_{2.5}/\text{PM}_{2.5}$ )之比例分別為 0.41 與 0.60，其在日夜間亦未達到統計上之顯著差異。

斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之日夜間比較如表 4.1.3-10 所示，日夜間之 SOR 均高於 NOR，顯示採樣期間  $\text{SO}_2$  轉化成硫酸鹽之量較  $\text{NO}_2$  轉化成硝酸鹽之量為高。在日間與夜間之比較上，NOR 日間與夜間分別為 0.13 與 0.17，其日夜間達統計上之顯著差異，SOR 則日間與夜間均為 0.37，日夜間於統計上並無明顯之差異。

表 4.1.3-8 斗六站日夜間細微粒陰陽離子平均濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
Cl <sup>-</sup>	0.10±0.04	0.15±0.21	0.328
$\text{NO}_3^-$	4.18±2.58	7.45±2.42	0.198
$\text{SO}_4^{2-}$	7.77±1.39	7.86±2.67	0.329
$\text{Na}^+$	0.16±0.06	0.17±0.07	0.330
$\text{NH}_4^+$	4.98±1.69	9.01±2.25	0.171
$\text{K}^+$	0.26±0.08	0.26±0.09	0.331
$\text{Mg}^{2+}$	0.01±0.01	0.09±0.18	0.389
$\text{Ca}^{2+}$	0.10±0.05	0.07±0.04	0.332

表 4.1.3-9 斗六站細微粒衍生性離子濃度及其佔總離子濃度之比例

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	p value
$\text{SS}_{2.5}^*$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	16.89±5.13	24.27±6.14	0.079
$\text{SS}_{2.5}/\text{Total ions}$	0.96±0.01	0.97±0.01	0.330
$\text{SS}_{2.5}/\text{PM}_{2.5}$	0.41±0.06	0.60±0.12	0.322

表 4.1.3-10 斗六站細微粒 NOR 與 SOR 之比較

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
NOR	0.13±0.06	0.17±0.05	0.329
SOR	0.37±0.04	0.37±0.07	0.330

#### 4.1.3.4 含碳物質

麥寮站第三次採樣細微粒含碳物質之分析結果如表 4.1.3-11 所示，總碳與有機碳之濃度均為日間高於夜間，有機碳日間與夜間達統計上之顯著差異( $p=0.003$ )；元素碳則是夜間略高於日間，其日夜間未達統計上之顯著差異。OC/EC 比值如超過 2.0 則被認為有衍生性有機碳之形成，本次麥寮站採樣日夜間之比值分別為 1.83 及 1.24，均未大於 2.0，顯示麥寮站並無有機碳形成，但其日間與夜間達統計上之顯著之差異( $p=0.001$ )。

表 4.1.3-11 麥寮站第三次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )

麥寮	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
TC	5.32±1.35	4.46±1.13	0.141
EC	1.95±0.76	2.04±0.67	0.782
OC	3.37±0.75	2.42±0.48	<b>0.003</b>
OC/EC	1.83±0.45	1.24±0.19	<b>0.001</b>

斗六站第三次採樣  $\text{PM}_{2.5}$  中含碳物質之分析結果如表 4.1.3-12 所示，總碳、元素碳與有機碳之濃度均為日間大於夜間，但日夜間皆未達統計上之顯著差異。元素碳與有機碳日間濃度偏高可能與日間較多人為活動較頻繁有關，而有機碳除了人為活動較頻繁之外，日間光化學作用較強也會影響有機碳日間濃度偏高。OC/EC 本次採樣其日間與夜間之比值分別為 1.5 與 1.34，日夜間均無大於 2.0，顯示本次採樣斗六站並無衍生性有機碳形成。

表 4.1.3-12 斗六站第三次採樣日夜間細微粒含碳物質濃度( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )

斗六	日間(n=10)	夜間(n=10)	<i>p</i> value
TC	8.28±1.40	6.84±1.93	0.409
EC	3.30±0.69	3.01±1.07	0.345
OC	4.98±0.96	3.82±1.01	0.390
OC/EC	1.54±0.32	1.34±0.29	0.340

## 4.2 細懸浮微粒人工採樣之綜合討論

本研究於麥寮站與斗六站同步執行三次人工採樣，分別於秋季、冬季及春季各執行一次採樣，將各季檢測之資料綜合整理，以便探討兩站於不同季節之影響。

表 4.2-1 為麥寮站與斗六站不同季節其  $PM_{2.5}$  與陰陽離子濃度之比較，在麥寮站方面， $PM_{2.5}$  為冬季>秋季>春季；各種陰陽離子在秋季、冬季與春季則互有高低，從衍生性鹽類之濃度來看，為秋季>春季>冬季。而在斗六站方面， $PM_{2.5}$  為秋季>冬季=春季；各種陰陽離子亦互有高低，從衍生性鹽類之濃度來看，為冬季>春季>秋季。麥寮站與斗六站於各季節中之比較，在秋季中，斗六站之  $PM_{2.5}$  與  $K^+$  濃度大於麥寮站，其他離子濃度則為麥寮站大於斗六站；在冬季中，斗六站之  $PM_{2.5}$ 、 $K^+$  與衍生性鹽類濃度大於麥寮站，其餘則反之；在春季中，斗六站之  $PM_{2.5}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$  與  $Mg^{2+}$  之濃度大於麥寮站，其餘則反之。

麥寮站與斗六站各種含碳物質其濃度在不同季節之比較如表 4.2-2 所示，在麥寮站方面，EC 為秋季>春季>冬季，OC 則是春季>冬季>秋季，OC/EC 為冬季>春季>秋季。在斗六站方面，EC 為秋季>冬季>春季，OC 則為春季>秋季>冬季，OC/EC 為春季>冬季>秋季。麥寮站與斗六站於各季節中之比較，在秋季部分，斗六站之 EC、OC 及 OC/EC 均高於麥寮站，而在冬季與春季中，斗六站之 EC 與 OC 均比麥寮站高。

表 4.2-3 為比較麥寮站與斗六站三季間氮之氧化率 (NOR) 及硫之氧化率 (SOR) 之差異，由表之數據知麥寮站之 NOR 為冬季>秋季=春季，SOR 為秋季>春季>冬季；斗六站之 NOR 為冬季>春季>秋季，SOR 則為秋季>冬季>春季。麥寮站與斗六站之 NOR 及 SOR 於三季中之比較，在冬季中斗六站 NOR 及 SOR 之氧化速率均大於麥寮站，而秋季與春季則是麥寮站 NOR 及 SOR 之氧化速率均大於斗六站。

麥寮站與斗六站不同季節之酸度比較如表 4.2-4 所示，此表係以  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  之比值來分類， $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] < 1.5$  表示為氮貧乏 (Ammonium poor)， $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] > 1.5$  表示為氮豐富 (Ammonium rich)。三種分類中，在氮貧乏時麥寮站與斗六站之強酸度  $[H^+]_{(s)}$  及現址酸度  $[H^+]_{(ins)}$  均為三類中最高，麥寮站之強酸度在春季中最高，現址酸度則為秋季最高；斗六站之強酸度在秋季最高，現址酸度則在冬季最高。

圖 4.2-1 為麥寮站與斗六測站不同季節  $[NH_4^+]_{(excess)}$  與  $[NO_3^-]$  之相關性，麥寮站冬季之  $[NH_4^+]_{(excess)}$  與  $[NO_3^-]$  有較好之相關性 ( $R^2=0.711$ )，而春季之相關係數則為 0.577；斗六站冬季與春季之  $[NH_4^+]_{(excess)}$  與  $[NO_3^-]$  相關係數分別為 0.217 與 0.667。

表 4.2-1 麥寮站與斗六測站不同季節 PM<sub>2.5</sub> 與陰陽離子濃度(μg/m<sup>3</sup>)之比較

		PM <sub>2.5</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Secondary salt
秋季 (n=20)	麥寮	37.69	0.54	4.86	12.18	0.34	5.49	0.11	0.03	0.11	22.45
	斗六	56.92	0.22	3.29	10.86	0.22	4.62	0.23	0.03	0.08	18.71
	斗六/麥寮	1.51	0.41	0.68	0.89	0.63	0.84	2.06	0.92	0.71	0.83
冬季 (n=28)	麥寮	35.63	0.55	4.56	5.88	0.34	3.77	0.16	0.03	0.10	14.12
	斗六	41.24	0.26	6.16	6.04	0.24	4.60	0.19	0.03	0.10	16.74
	斗六/麥寮	1.16	0.47	1.35	1.03	0.71	1.22	1.14	0.85	1.00	1.19
春季 (n=20)	麥寮	35.39	0.16	4.49	8.22	0.23	5.41	0.15	0.03	0.41	18.07
	斗六	41.24	0.13	5.81	7.82	0.17	6.99	0.26	0.05	0.09	20.58
	斗六/麥寮	1.17	0.80	1.29	0.95	0.73	1.29	1.80	1.62	0.21	1.14

表 4.2-2 麥寮站與斗六測站不同季節之含碳物質比較

		TC	EC	OC	OC/EC
秋季 (n=20)	麥寮	5.99	3.54	2.45	0.71
	斗六	8.17	4.53	4.09	0.88
	斗六/麥寮	1.36	1.28	1.67	1.24
冬季 (n=28)	麥寮	4.50	1.81	2.69	2.01
	斗六	7.43	3.66	3.76	1.05
	斗六/麥寮	1.65	2.02	1.40	0.53
春季 (n=20)	麥寮	4.89	2.00	2.90	1.54
	斗六	7.56	3.16	4.40	1.44
	斗六/麥寮	1.55	1.58	1.52	0.94

表 4.2-3 麥寮站與斗六測站不同季節之 NOR 與 SOR 比較

		NOR	SOR
秋季 (n=20)	麥寮	0.18	0.62
	斗六	0.13	0.50
	斗六/麥寮	0.71	0.80
冬季 (n=28)	麥寮	0.14	0.37
	斗六	0.17	0.40
	斗六/麥寮	1.20	1.09
春季 (n=20)	麥寮	0.18	0.47
	斗六	0.15	0.37
	斗六/麥寮	0.82	0.80

表 4.2-4 麥寮站與斗六測站不同季節之酸度比較

<1.5		$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}^+_{(s)}$	$\text{H}^+_{(ins)}$	$\text{R}_{C/A}$	RH	T
秋季	麥寮(13)	1.00	0.17	123.18	59.96	0.92	75.12	25.30
	斗六(9)	1.19	0.14	192.19	58.92	1.11	64.58	26.80
冬季	麥寮(11)	1.20	0.33	101.90	42.76	0.96	76.59	14.73
	斗六(5)	1.18	0.42	109.65	83.74	0.88	71.94	15.67
春季	麥寮(9)	1.23	0.15	157.60	56.40	1.21	74.63	25.52
	斗六(5)	1.38	0.21	99.99	23.10	1.16	63.03	27.62
1.5-2		$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}^+_{(s)}$	$\text{H}^+_{(ins)}$	$\text{R}_{C/A}$	RH	T
秋季	麥寮(7)	1.73	0.17	48.43	6.65	1.56	73.50	26.16
	斗六(6)	1.85	0.16	97.11	7.70	1.71	68.85	27.71
冬季	麥寮(11)	1.67	0.50	57.30	29.72	1.15	76.89	15.13
	斗六(6)	1.77	0.50	68.81	22.35	1.22	69.63	14.87
春季	麥寮(6)	1.77	0.60	69.44	40.79	1.16	84.85	24.38
	斗六(4)	1.84	0.58	79.91	20.62	1.19	70.18	26.40
>2		$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}^+_{(s)}$	$\text{H}^+_{(ins)}$	$\text{R}_{C/A}$	RH	T
秋季	麥寮(0)	-	-	-	-	-	-	-
	斗六(5)	2.29	0.20	-	-	1.98	73.57	26.70
冬季	麥寮(6)	2.95	1.17	-	54.08	1.46	88.25	16.22
	斗六(17)	2.51	1.00	-	11.14	1.28	71.84	17.22
春季	麥寮(5)	3.12	0.90	-	-	1.69	89.30	23.26
	斗六(10)	3.27	0.80	-	-	1.79	77.92	22.96

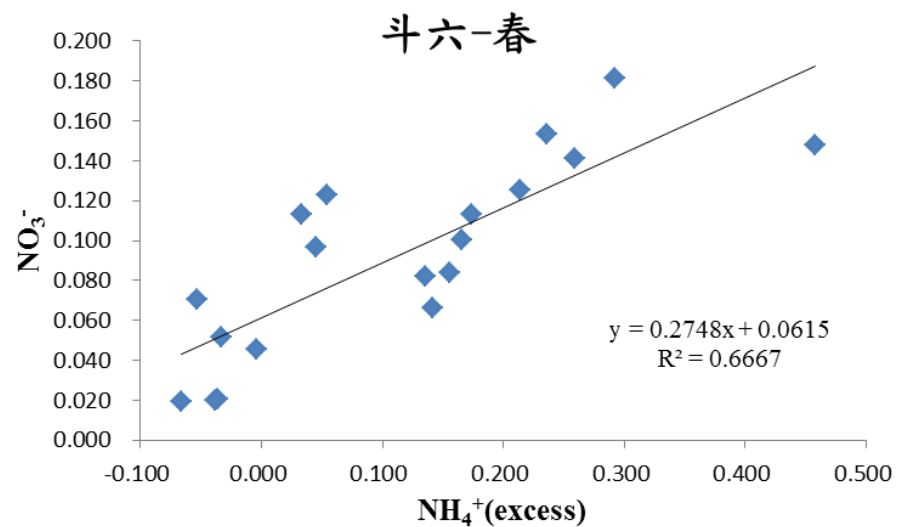
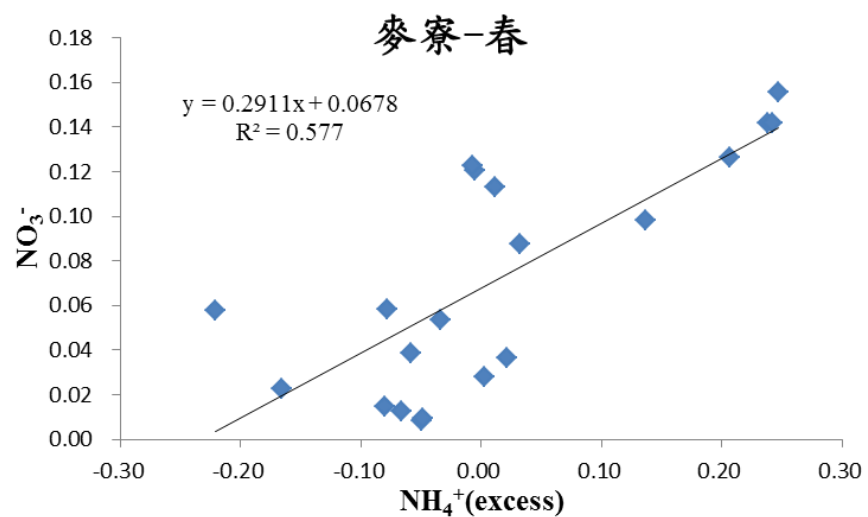
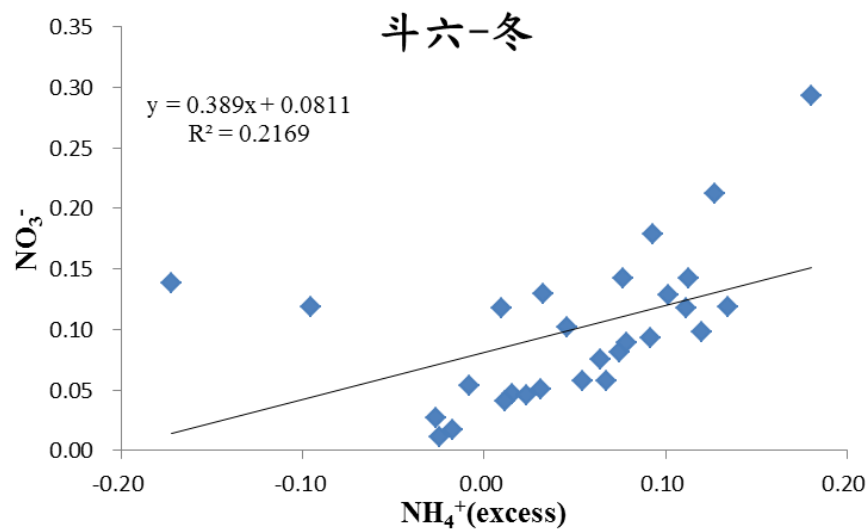
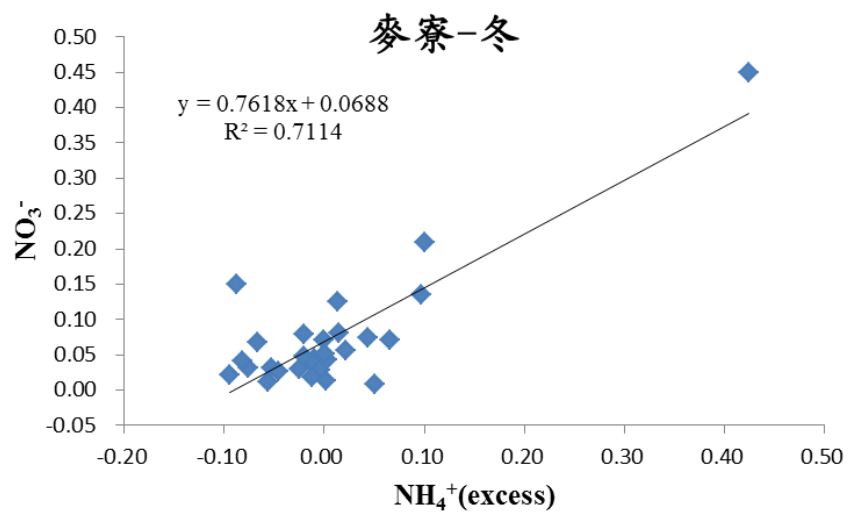


圖 4.2-1 麥寮站與斗六測站不同季節 $[\text{NH}_4^+(\text{excess})]$ 與 $[\text{NO}_3^-]$ 之相關性



### 4.3 細懸浮微粒自動採樣之結果分析

本研究期間，分別於秋季、冬季與春季於雲林縣麥寮鄉與斗六市共同步執行三次細懸浮微粒自動採樣。

#### 4.3.1 傳輸型天氣與滯留型天氣

採樣期間，麥寮站與斗六站之風速風向及衍生性離子之趨勢如圖 4.3-1~2 所示，兩測站在 14 日與 15 日之風速風向可看到，主要風向均為東北風且風速較大，PM<sub>2.5</sub> 及衍生性離子有一致之趨勢且濃度較低，16 日開始慢慢轉變為日夜變化趨勢，到 17 日兩測站之風速風向呈現日夜變化，PM<sub>2.5</sub> 及衍生性離子之濃度開始上升至 18 日夜間降低。由風速風向之趨勢，將天氣型態分為兩類，第一類為風速較高，風向一致，其視為傳輸型之天氣型態，第二類為風速較低，且風速與風向之趨勢呈現日夜變化，其歸類為滯留型之天氣型態。

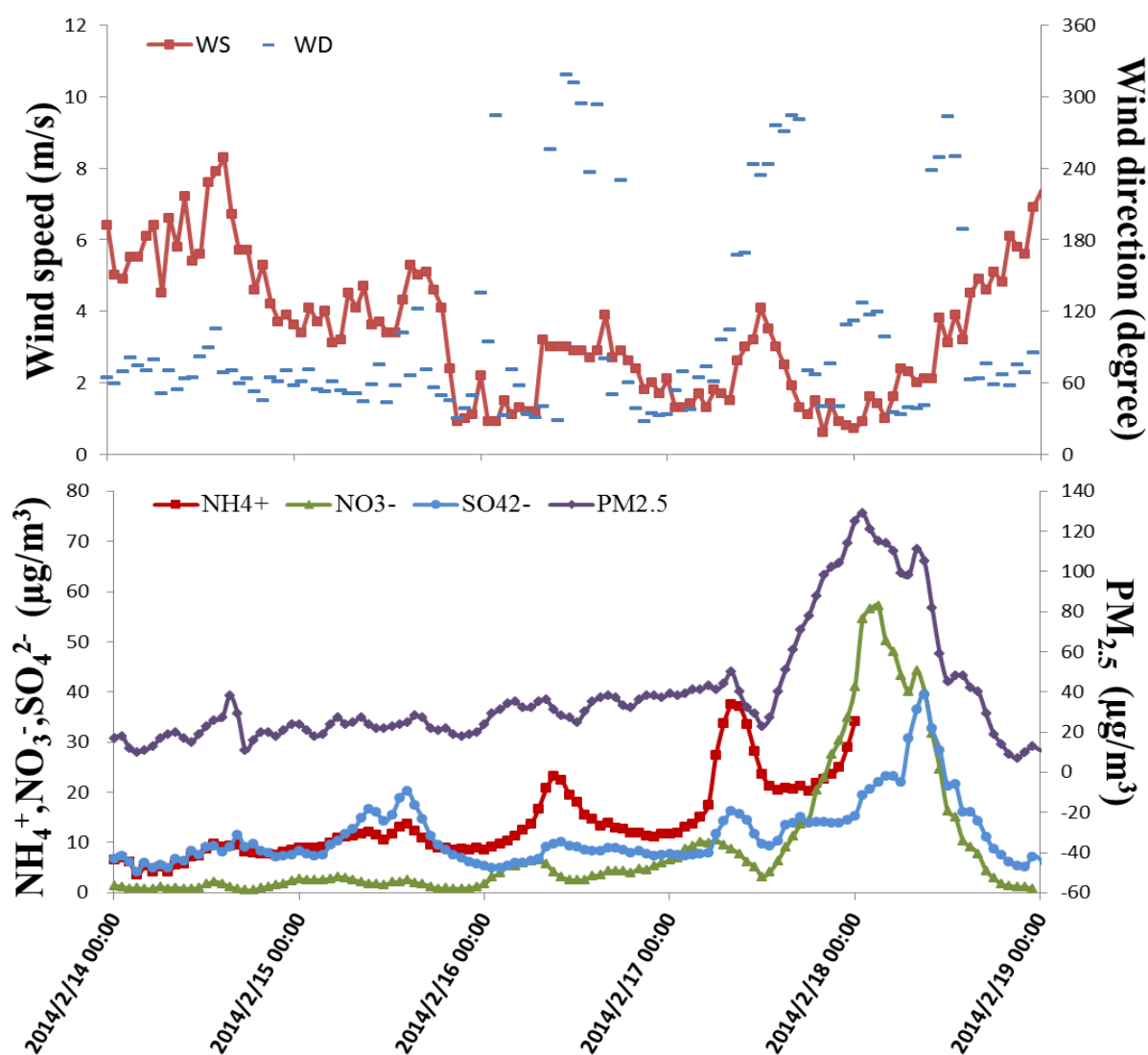


圖 4.3.1-1 採樣期間麥寮站之風速風向與衍生性離子之趨勢

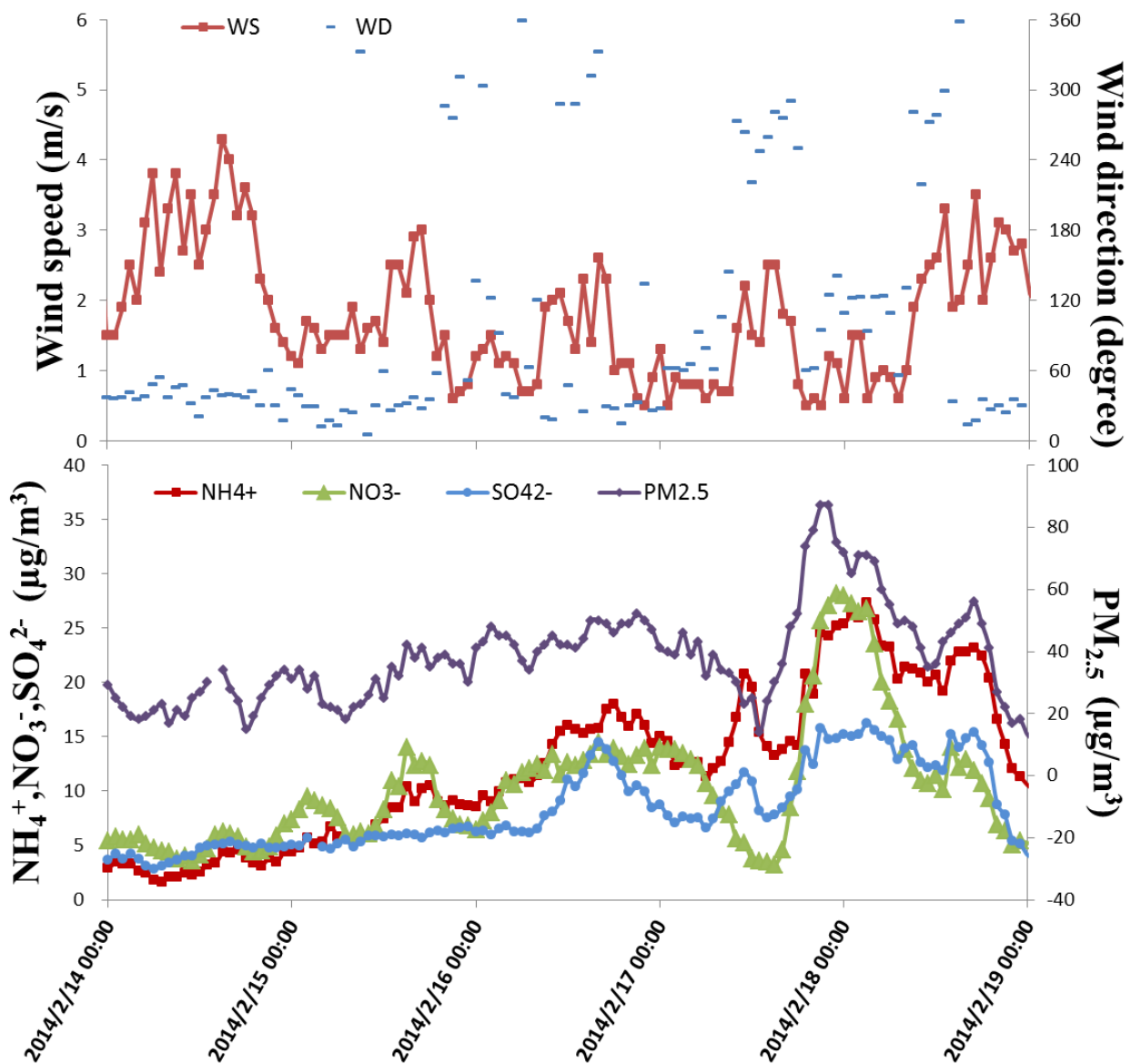


圖 4.3.1-2 採樣期間斗六站之風速風向與衍生性離子之趨勢

表 4.3.1-1 為麥寮站與斗六站不同天氣型態之比較，在傳輸型天氣型態中， $PM_{2.5}$ 、 $NO_3^-$ 、SS 及 NOR 均是斗六站高於麥寮站，而  $NH_4^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、SS/ $PM_{2.5}$  及 SOR 則是麥寮站高於斗六站；滯留型天氣型態中  $PM_{2.5}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、SS 及 NOR 均是麥寮站高於斗六站，而 SS/ $PM_{2.5}$  及 SOR 則為斗六站高於麥寮站。在滯留型與傳輸型之比較可得知，滯留型之  $PM_{2.5}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、SS、SS/ $PM_{2.5}$ 、NOR 及 SOR 均明顯比傳輸型來的高。由上述結果所示，滯留天氣型態下之  $PM_{2.5}$  濃度遠高於傳輸型，其成因為滯留天氣型態大氣擴散不佳，衍生性鹽類迅速形成累積所致。

表 4.3.1-1 麥寮站與斗六站不同天氣型態之比較

測項 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	傳輸型			滯留型		
	麥寮	斗六	斗六/麥寮	麥寮	斗六	斗六/麥寮
PM <sub>2.5</sub>	24.94	33.32	1.34	60.96	46.06	0.76
Na <sup>+</sup>	0.57	0.67	1.17	0.46	0.68	1.50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.46	8.05	0.77	23.37	18.66	0.80
K <sup>+</sup>	0.22	0.45	2.04	0.29	0.53	1.85
Mg <sup>2+</sup>	0.17	0.28	1.65	0.11	0.28	2.46
Ca <sup>2+</sup>	0.46	0.62	1.35	0.41	0.65	1.58
Cl <sup>-</sup>	1.46	1.62	1.11	1.86	1.63	0.88
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.45	8.56	3.49	18.76	13.27	0.71
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.89	6.41	0.72	15.38	11.38	0.74
SS	21.66	22.75	1.05	46.25	43.13	0.93
SS/PM <sub>2.5</sub>	0.89	0.67	0.75	0.82	0.86	1.05
NOR	0.10	0.22	2.12	0.37	0.33	0.90
SOR	0.48	0.44	0.93	0.66	0.57	0.87

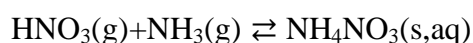
### 4.3.2 細懸浮微粒自動採樣之綜合討論

表 4.3.2-1 為麥寮站與斗六站不同季節其 PM<sub>2.5</sub> 與陰陽離子濃度之比較，麥寮站與斗六站在八種離子中，均以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>為優勢物種，且兩站冬季衍生性鹽類濃度(SS)與 SS/PM<sub>2.5</sub> 之比值為三季最高，而秋季衍生性鹽類濃度與 SS/PM<sub>2.5</sub> 之比值為三季最低。麥寮站與斗六站衍生性鹽類濃度與 SS/PM<sub>2.5</sub> 之比較可得知，在秋季與春季，斗六站均高於麥寮站，冬季則為麥寮站高於斗六站。

比較麥寮站與斗六站三季間氮之氧化率(NOR)及硫之氧化率(SOR)之差異，由表 4.3.2-2 所示，麥寮站與斗六站之氮之氧化率及硫之氧化率在冬季均為最高，其秋季皆最低。麥寮與斗六兩站之比較發現，秋季之 NOR 與 SOR 均為斗六站大於麥寮站，冬季與春季之 NOR 亦是斗六站大於麥寮站，其 SOR 則為麥寮站大於斗六站。上述結果顯示，斗六有較高之硝酸鹽及較佳之氮轉化率，而麥寮則有較高之硫酸鹽及較佳之硫轉化率。

麥寮站與斗六站不同季節之酸度比較如表 4.3.2-3 所示，此表係以 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 之比值來分類，[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] < 1.5 表示為氮貧乏(Ammonium poor)，[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] > 1.5 表示為氮豐富(Ammonium rich)。從表中可知，在氮貧乏時麥寮站與斗六站之強酸度[H<sup>+</sup><sub>(s)</sub>]及現址酸度[H<sup>+</sup><sub>(ins)</sub>]均為三類中最高。麥寮站與斗六站之強酸度[H<sup>+</sup><sub>(s)</sub>]及現址酸度[H<sup>+</sup><sub>(ins)</sub>]均為秋季最高。

Pathak et al. 2009 指出 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值均大於 1.5，屬於氮豐富(Ammonium rich)之狀態，此時硝酸鹽係以均相反應(homogenous reaction)形成：



當 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值均小於 1.5，屬於氮貧乏(Ammonium poor) 之狀態，此時硝酸鹽係以異相反應形(heterogeneous reaction)成：

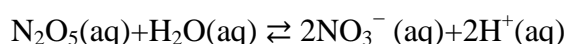


表 4.3.2-1 麥寮站與斗六測站不同季節 PM<sub>2.5</sub> 與陰陽離子濃度(μg/m<sup>3</sup>)之比較

		PM <sub>2.5</sub>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS	SS/PM <sub>2.5</sub>
秋季	麥寮	34.43(459)	0.37(442)	1.19(442)	0.14(275)	0.06(436)	0.09(416)	0.75(443)	1.44(443)	3.90(444)	6.42(444)	0.18(423)
	斗六	37.90(478)	0.30(456)	1.95(388)	0.43(55)	0.20(24)	0.28(50)	0.59(455)	2.17(456)	5.00(456)	8.76(456)	0.22(455)
	斗六/麥寮	1.10	0.81	1.64	3.07	3.15	3.05	0.78	1.51	1.28	1.36	1.27
冬季	麥寮	37.50(511)	0.54(455)	13.19(453)	0.25(392)	0.14(455)	0.36(436)	0.90(512)	6.65(483)	10.57(517)	28.22(517)	0.76(511)
	斗六	35.30(179)	0.57(181)	10.62(181)	0.46(152)	0.28(40)	0.63(41)	1.50(181)	8.72(181)	7.89(181)	27.08(181)	0.70(155)
	斗六/麥寮	0.94	1.06	0.81	1.83	2.01	1.75	1.66	1.31	0.75	0.96	0.92
春季	麥寮	35.44(423)	0.71(383)	8.74(383)	0.14(337)	0.08(370)	0.09(251)	0.91(298)	4.83(353)	6.56(359)	19.17(383)	0.56(383)
	斗六	43.62(386)	0.70(387)	12.77(392)	0.39(185)	0.09(3)	0.52(11)	0.63(188)	8.31(341)	6.74(372)	26.21(392)	0.63(386)
	斗六/麥寮	1.23	0.99	1.46	2.77	1.18	5.95	0.70	1.72	1.03	1.37	1.14

表 4.3.2-2 麥寮站與斗六測站不同季節之 NOR 與 SOR 比較

		NOR	SOR
秋季	麥寮	0.05(428)	0.31(428)
	斗六	0.07(434)	0.33(448)
	斗六/麥寮	1.37	1.07
冬季	麥寮	0.19(467)	0.53(510)
	斗六	0.23(176)	0.48(178)
	斗六/麥寮	1.22	0.90
春季	麥寮	0.19(346)	0.42(376)
	斗六	0.21(332)	0.36(363)
	斗六/麥寮	1.07	0.86

表 4.3.2-3 麥寮站與斗六測站不同季節之酸度比較

<1.5		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	R <sub>C/A</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(s)</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(ins)</sub>	RH	T
秋季	麥寮	0.63(397)	0.28(396)	0.54(397)	107.33(397)	66.48(397)	73.51(397)	23.71(397)
	斗六	0.82(350)	0.32(350)	0.63(350)	126.52(349)	75.05(349)	67.39(350)	25.23(350)
冬季	麥寮	0.85(34)	0.13(29)	0.88(34)	101.68(34)	53.40(31)	76.23(31)	12.32(31)
	斗六	1.44(3)	0.82(3)	1.01(3)	46.25(3)	48.57(3)	78.33(3)	14.33(3)
春季	麥寮	-	-	-	-	-	-	-
	斗六	-	-	-	-	-	-	-
1.5-2		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	R <sub>C/A</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(s)</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(ins)</sub>	RH	T
秋季	麥寮	1.72(29)	0.62(29)	1.10(29)	37.15(29)	20.83(29)	80.62(29)	22.76(29)
	斗六	1.68(35)	0.60(35)	1.06(35)	59.44(35)	25.77(35)	68.34(35)	25.86(35)
冬季	麥寮	1.75(39)	0.26(39)	1.45(39)	103.30(39)	20.75(39)	75.05(39)	13.79(39)
	斗六	1.80(15)	0.79(15)	1.18(15)	71.84(15)	34.73(15)	77.40(15)	12.57(15)
春季	麥寮	1.91(4)	0.22(4)	1.61(4)	78.81(4)	5.33(4)	70.00(4)	24.25(4)
	斗六	-	-	-	-	-	-	-
>2		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	R <sub>C/A</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(s)</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(ins)</sub>	RH	T
秋季	麥寮	2.36(16)	0.94(16)	1.24(16)	-	8.95(16)	76.19(16)	25.25(16)
	斗六	2.11(3)	0.92(3)	1.12(3)	-	21.79(3)	66.33(3)	28.67(3)
冬季	麥寮	3.54(380)	0.41(362)	2.67(380)	-	8.64(16)	82.53(379)	16.52(379)
	斗六	3.79(162)	0.89(162)	2.06(162)	-	16.00(30)	73.02(162)	17.07(162)
春季	麥寮	7.10(374)	0.97(344)	2.95(374)	-	1.77(26)	84.80(373)	23.80(373)
	斗六	8.47(372)	1.02(340)	-	-	10.39(4)	76.69(390)	23.87(390)

## 第五章 結論

本研究選擇雲林縣沿海地區(麥寮)與內陸地區(斗六)分別於秋季、冬季及春季各執行兩測站 PM<sub>2.5</sub> 懸浮微粒之自動與手動採樣，並進行陰陽離子、元素碳及有機碳等濃度之分析，以探討兩測站氮系統變化對二次衍生性氣膠及氣膠酸度之影響，並評析造成 PM<sub>2.5</sub> 微粒濃度變化之主要化學反應途徑。

研究結果發現，麥寮站 PM<sub>2.5</sub> 其衍生性鹽類之濃度為秋季>春季>冬季，而斗六站則是冬季>春季>秋季。麥寮站與斗六站其氮的氧化率 (Nitrogen oxidation ratio, NOR)均以冬季為最高，而硫的氧化率 (Sulfur oxidation ratio, SOR)此兩站則均以秋季為最高；斗六冬季之 NOR 高於麥寮，而秋季 SOR 則是麥寮高於斗六。整體而言，斗六有較高之硝酸鹽及較佳之氮轉化率，而麥寮則有較高之硫酸鹽及較佳之硫轉化率。而在滯留天氣型態下之 PM<sub>2.5</sub> 濃度遠高於傳輸型，其成因為滯留天氣型態大氣擴散不佳，衍生性鹽類迅速形成累積所致。

對大部份麥寮站之樣品，其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值均小於 1.5，研判應屬於氮貧乏 (Ammonium poor) 之狀態，而斗六站則有多數樣品其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值大都大於 2.0，應處於氮豐富 (Ammonium rich) 之狀態。由本研究所獲得之資料，發現在氮豐富之狀態下，其強酸度 (strong acidity)、現址酸度 (in-situ H<sup>+</sup>, H<sup>+</sup><sub>ins</sub>) 及相對溼度均較氮貧乏狀態下偏低。斗六站多數樣品因傾向於氮豐富之狀態下，其強酸度及現址酸度偏低，且相對溼度明顯較低，推測該地區主要係以均相反應 (homogenous reaction) 來形成硝酸鹽。相反的，麥寮站有眾多樣品傾向於氮貧乏之狀態下，其強酸度及現址酸度偏高，且相對溼度明顯較高，故推測該地區主要係以異相反應 (heterogeneous reaction) 來形成硝酸鹽。

## 第六章 參考文獻

- Chang, S.Y., Fang, G.C., Chou, C.C.K., Chen, W.N., (2006) Source identifications of PM<sub>10</sub> aerosols depending on hourly measurements of soluble components characterization among different events in Taipei Basin during spring season of 2004. *Chemosphere*, 65:792-801.
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler, A.S., (1998a) Thermodynamic model of the system H<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at tropospheric temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102:2137-2154.
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler, A.S., (1998b) Thermodynamic model of the system H<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102:2155-2171.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris Jr, B.G., Speizer, F.E., (1993) An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England journal of medicine*, 329:1753-1759.
- Fang, G.C., Lin, S.C., Chang, S.Y., Lin, C.Y., Chou, C.C.K., Wu, Y.J., Chen, Y.C., Chen, W.T., Wu, T.L., (2011) Characteristics of major secondary ions in typical polluted atmospheric aerosols during autumn in central Taiwan. *Journal of environmental management*, 92:1520-1527.
- Huang X., Qiu R., Chan C.K., Ravi Kant P., (2011) Evidence of high PM<sub>2.5</sub> strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]= 1.5. *Atmospheric Research*, 99:488-495.



- Ito, K., Chasteen, C.C., Chung, H.K., Poruthoor, S.K., Genfa, Z., Dasgupta, P.K., (1998) A continuous monitoring system for strong acidity in aerosols. *Analytical Chemistry*, 70:2839-2847.
- Lee T., Yu X.Y., Kreidenweis S.M., Malm W.C., Collett J.L., (2008) Semi-continuous measurement of PM<sub>2.5</sub> ionic composition at several rural locations in the United States. *Atmospheric Environment* 42, 6655-6669.
- Nenes, A., Pandis, S.N., Pilinis, C., (1998) ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic geochemistry*, 4:123-152.
- Pathak R.K., Wang T., Wu W.S., (2011) Nighttime enhancement of PM<sub>2.5</sub> nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: Plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub> partitioning. *Atmospheric Environment* 45, 1183-1191.
- Pathak R.K., Wu W.S., Wang T., (2009) Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:1711-1722.
- Pathak R.K., Yao X., Chan C.K., (2004) Sampling artifacts of acidity and ionic species in PM<sub>2.5</sub>. *Environmental Science & Technology*, 38:254-259.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, second ed. Wiley Interscience, New York, 634e686 pp.
- Shon Z.H., Kim K.H., Song S.K., Jung K., Kim N.J., Lee J.B., (2012)

- Relationship between water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and their precursor gases in Seoul megacity. *Atmospheric Environment* 59, 540-550.
- Spengler, J.D., Brauer, M., Koutrakis, P., (1990) Acid air and health. *Environmental Science & Technology*, 24:946-956.
- Utell, M.J. and Looney, R.J., (1995) Environmentally induced asthma. *Toxicology letters*, 82:47-53.
- Xue, J., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., (2011) A study of acidity on PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong using online ionic chemical composition measurements. *Atmospheric Environment*, 45:7081-7088.
- Yao, X., Yan Ling, T., Fang, M., Chan, C.K., (2006) Comparison of thermodynamic predictions for in situ pH in PM<sub>2.5</sub>. *Atmospheric Environment*, 40:2835-2844.
- Zhang, Z., Engling, G., Lin, C.Y., Chou, C.C.K., Lung, S.C.C., Chang, S.Y., Fan, S., Chan, C.Y., Zhang, Y.H., (2010) Chemical speciation, transport and contribution of biomass burning smoke to ambient aerosol in Guangzhou, a mega city of China. *Atmospheric Environment*, 44:3187-3195.

# 科技部補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2014/10/31

科技部補助計畫	計畫名稱: 探討沿海地區與內陸城市在不同氣象及污染條件下二次衍生性氣膠之主要形成機制
	計畫主持人: 郭崇義
	計畫編號: 102-2111-M-040-001- 學門領域: 大氣化學
無研發成果推廣資料	

102 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：郭崇義		計畫編號：102-2111-M-040-001-				計畫名稱：探討沿海地區與內陸城市在不同氣象及污染條件下二次衍生性氣膠之主要形成機制	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		1	1	100%			
國外	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		章/本
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>無</p>
--	----------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

# 科技部補助專題研究計畫成果報告自評表

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

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表  未發表之文稿  撰寫中  無

專利： 已獲得  申請中  無

技轉： 已技轉  洽談中  無

其他：（以 100 字為限）

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

雲林縣斗六空品測站近幾年 PM2.5 濃度屢屢超標，名列台灣前幾名，成為國人所關注焦點，但雲林縣對於細懸浮微粒之化學成份分析研究非常缺乏，使得管制策略沒有可靠之依據。本研究旨在分析雲林縣沿海地區(麥寮)與內陸地區(斗六)二次衍生性氣膠及酸度之變化，探討兩測站氨系統變化對二次衍生性氣膠及氣膠酸度之影響，並評析造成 PM2.5 微粒濃度變化之主要化學反應途徑。斗六站多數樣品因傾向於氨豐富之狀態下，其強酸度及現址酸度偏低，且相對溼度明顯較低，推測該地區主要係以均相反應(homogenous reaction)來形成硝酸鹽。相反的，麥寮站有眾多樣品傾向於氨貧乏之狀態下，其強酸度及現址酸度偏高，且相對溼度明顯較高，故推測該地區主要係以異相反應(heterogeneous reaction)來形成硝酸鹽。