

國立臺灣大學理學院海洋研究所

碩士論文

Graduate Institute of Oceanography

College of Science

National Taiwan University

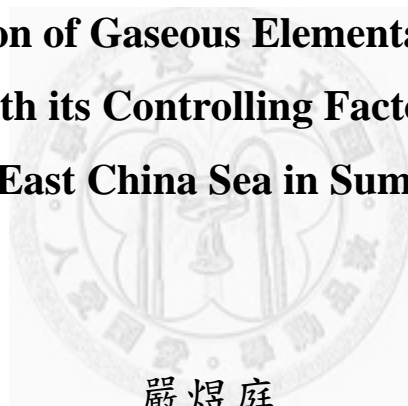
Master's Thesis

**2003 年夏季東海海域大氣汞的分布和成因**

**Distribution of Gaseous Elemental Mercury**

**with its Controlling Factors**

**over the East China Sea in Summer 2003**



嚴煜庭

Yu-Ting Yen

指導教授：曾鈞懋 博士

Advisor: Chun-Mao Tseng, Ph.D.

中華民國 99 年 7 月

July, 2010

## 致 謝

這本論文的完成，要感謝的人實在太多了。尤其是曾鈞懋老師，不離不棄地一直拉著我前進，給予學生非常自由的研究空間和時間。另外，感謝林斐然老師和許世傑博士撥空參與學生的口試及論文的審訂並給予許多建議，讓學生獲益良多，使得論文更加完善。

待在實驗室兩年的時間，感謝全盛、星宇、雅真、柏源、士肇、禪如、胤飛、宗瀚、一帆、嘉哲的幫忙，不論是生活上，還是研究上的實驗、軟體使用等，都給了我很大的幫忙，尤其出海的日子更是難忘。

也感謝台師大大氣所的冠杰、信謙等學長學弟們，在研究上的討論和建議，尤其是每個星期三的打球時間，每次都打個五小時以上，和你們定期的打球聊是非是很快樂的事。也感謝三會所的弟兄姐妹們，讓我在生命中有新的看見，讓我待在海研所的時間不致於太無聊。

不過，最感謝的還是我的父母和女朋友，一直要求我繼續唸書，並且給了不少的援助，像車子、停車位、房子，讓我在生活上沒有後顧之憂，就結果而言你們是對的，感謝你們。

# 摘要

本研究主要是針對東海大氣汞進行研究，以瞭解其在空間分布及時間上之特性。利用海研一號於 2003 年夏季在東海海域上執行兩次航行任務，分別為 OR1\_686 (2003 年 6 月 19 日到 6 月 26 日) 和 OR1\_691 (2003 年 8 月 13 日到 8 月 23 日)。大氣汞之採樣及測定，是採用本實驗室自製的汞分析儀系統，以現場連續採樣和即時監測方式進行，根據二階段汞齊濃縮法 (Two-Stage Amalgamation) 原理來測定汞的濃度。本研究顯示，OR1\_686 大氣元素汞 (GEM) 平均濃度為  $4.5 \pm 1.8 \text{ ng/m}^3$  ( $2.1 \sim 13.2 \text{ ng/m}^3$ ,  $n=123$ )，OR1\_691 為  $3.6 \pm 2.0 \text{ ng/m}^3$  ( $1.8 \sim 11.8 \text{ ng/m}^3$ ,  $n=78$ )。GEM 之空間分佈變化很大，主要受物質來源的影響；其亦有日夜變化之情形，亦即是 GEM 白天高，晚上低，日夜差異於 OR1\_686 和 OR1\_691 二個航次平均為  $3 \text{ ng/m}^3$  左右。由氣流軌跡回推圖來看，較污染的氣團來源有來自日本 ( $6.8 \pm 1.6 \text{ ng/m}^3$ )、大陸地區 ( $5.3 \pm 1.1 \text{ ng/m}^3$ )、台灣海峽 ( $5.0 \pm 1.5 \text{ ng/m}^3$ ) 和台灣地區 ( $4.2 \pm 0.4 \text{ ng/m}^3$ )，也有自南海 ( $3.5 \pm 0.2 \text{ ng/m}^3$ ) 和太平洋 ( $2.5 \pm 0.9 \text{ ng/m}^3$ ) 較為乾淨的海洋氣團，說明邊緣海大氣汞的濃度受到周圍人為污染源的影響很大。颱風後的西南氣流，也影響了東海夏季大氣汞的分佈。

**關鍵字：**東海、大氣汞、氣態元素汞、颱風、東海長期觀測與研究

# Abstract

The concentration and distribution of gaseous elemental mercury (GEM) over the surface air of the East China Sea were investigated to characterize its special and temporal variations by using Ocean Research 1 in summer 2003 e.g. OR1-686 (June 19~26, 2003) and OR1-691 (August 13~23, 2003). The sampling and analysis of the GEM were performed on board ship by a semi-automated GEM analyzer (GEMA) which analytical principle was based on the two-stage amalgamation technique. The GEM averaged  $4.5 \pm 1.8$  (n=123) and  $6.1 \pm 2.0$  (n=78)  $\text{ng/m}^3$  with the range of 2.1~13.2 and 1.8~11.8  $\text{ng/m}^3$  for OR1-686 and OR1-691, respectively. There were significantly special GEM variation likely associated with the sources of Hg from surrounding areas of the ECS. Additionally, the two-cruise average magnitude of diurnal variation in GEM overall was about 3  $\text{ng/m}^3$ . According to source tracking by air-backward trajectory analysis, we found air masses in summer were from Japan (GEM concn.  $6.8 \pm 1.6$   $\text{ng/m}^3$ ), China ( $5.3 \pm 1.1$   $\text{ng/m}^3$ ), Taiwan Strait ( $5.0 \pm 1.5$   $\text{ng/m}^3$ ), and Taiwan ( $4.2 \pm 0.4$   $\text{ng/m}^3$ ) which exported the terrestrial and industrially anthropogenic material to the ECS. On the other hand, air masses were from the Pacific Ocean ( $2.5 \pm 0.9$   $\text{ng/m}^3$ ) with the clean marine materials and the South China Sea (SCS) ( $3.5 \pm 0.2$   $\text{ng/m}^3$ ) with less Hg emission. The results show the GEM in marginal sea was significantly influenced by transportation of terrestrial and anthropogenic materials. Additionally, the special weather event, like the typhoon, would alter the distribution of GEM in ECS.

**Key words: Atmospheric Hg, Gaseous elemental Hg (GEM), East China Sea (ECS), Typhoon, LORECS ( Long-term Observation and Research in the East China Sea )**

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	V
表目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
1.1 大氣中汞的來源.....	1
1.1.1 自然源.....	1
1.1.2 人為排放.....	2
1.2 汞的全球循環.....	5
1.3 大氣汞的化學及循環.....	7
1.4 文獻回顧.....	10
1.5 東海的特性.....	15
1.6 研究動機與目的.....	16
第二章 研究方法.....	17
2.1 研究區域.....	17
2.2 器材與方法.....	18
2.2.1 實驗儀器設備裝置.....	18

2.2.2 實驗器材前處理.....	18
2.3 大氣汞之採樣方法.....	19
2.4 大氣元素汞分析方法.....	20
2.4.1 實驗步驟.....	22
2.5 氣象輔助資料.....	23
第三章 結果.....	24
3.1 氣態元素汞(GEM)與大氣參數之航跡時序分佈.....	24
3.2 氣態元素汞(GEM)在東海上的空間變化.....	29
3.3 GEM 之日平均變化.....	30
第四章 討論.....	34
4.1 氣流軌跡的歸納分類.....	34
4.2 同一空間來源下,探討 GEM 之日夜變化.....	37
4.2.1 來自海源之日夜變化.....	39
4.2.2 來自陸源之日夜變化.....	43
4.3 固定時間下,探討海源和陸源大氣濃度空間的分佈.....	44
4.4 歸納各軌跡的氣態元素汞(GEM)的值.....	47
4.5 颱風後的影響.....	49
第五章 結論.....	50
參考文獻.....	52

## 圖目錄

圖 1.1 1995 年和 2000 年各種人類活動排放汞的量對比(單位:公噸) (SC: stationary combustion; NFMP: non-ferrous metal production; PISP: pig-iron and steel production; C: cement production; CS: caustic soda production; MP: primary mercury production; G: gold production; WD: waste disposal; O: other sources).....	3
圖 1.2 2005 年全世界人類活動排放汞的量示意圖.....	4
圖 1.3 全球汞循環之示意圖.....	5
圖 1.4 大氣中不同類型汞的含量比例.....	8
圖 2.1 氣態元素汞航跡圖和水文測站與地理位置.....	17
圖 2.2 大氣採樣設備架設示意圖.....	19
圖 2.3 自製大氣元素汞分析儀示意圖.....	21
圖 3.1 航次的航跡與風速風向圖(a) OR1-686 (06/19~06/26, 2003)與(b) OR1-691 (08/13~08/23, 2003).....	26
圖 3.2 於 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 之氣態元素汞航跡時序與大 氣參數關係圖(大氣(a) 汞(b)光照度(c)溫度(d)壓力).....	27
圖 3.3 於 OR1-691 (08/13~08/23, 2003) 之氣態元素汞航跡時序與大 氣參數關係圖(大氣(a) 汞(b)光照度(c)溫度(d)壓力).....	28
圖 3.4 東海海域之 GEM 濃度分佈圖:OR1-686 (06/19~06/26, 2003) (a) (b)、OR1-691 (08/13~08/23, 2003) (c) (d) .....	29

圖 3.5 (a) OR1-686 (b) OR1-691 航次中每天的 GEM 平均濃度.....	31
圖 4.1 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 各站點三天前氣團軌跡回推團 圖.....	35
圖 4.2 OR1-691 (08/13~08/23, 2003) 各站點三天前氣團軌跡回推團 圖.....	36
圖 4.3 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 氣態元素汞及大氣光照之航跡時 序圖.....	38
圖 4.4 OR1-691 (08/13~08/23, 2003) 氣態元素汞及大氣光照之航跡時 序圖.....	38
圖 4.5 (I) 6/20、(II) 8/20、(III) 8/22~8/23 氣團軌跡回推圖/ GEM 及光照之航跡時序.....	41
圖 4.6 6/24/2003 (a) 氣團軌跡回推圖，(b) GEM 及光照之航跡時 序.....	43
圖 4.7 氣態元素汞濃度 (a)、(c)航跡圖與地理位置(b)、(d)濃度分佈 圖.....	45
圖 4.8 氣態元素汞濃度 (a)、(c)航跡圖與地理位置(b)、(d)濃度分佈 圖.....	46
圖 4.9 東海海域各測站不同來源 GEM 的值(a)OR1-686 (06/19~06/26, 2003) (b)OR1-691 (08/13~08/23, 2003) (c) 綜合分	



佈.....48

圖 4.10 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 前，蘇迪勒(SOUDELOR)颱風

所經之路徑圖.....49



## 表目錄

表 1.1 自然源溢散汞的量.....	2
表 1.2 排放汞的主要人類活動.....	2
表 1.3 氣態元素汞邊緣海的文獻回顧.....	12
表 1.4 氣態元素汞東亞的文獻回顧.....	14
表 2.1 GEMA 的分析性能.....	21
表 3.1 OR1-686 航次各測站之 GEM 濃度及大氣參數.....	32
表 3.2 OR1-691 航次各測站之 GEM 濃度及大氣參數.....	33



# 第一章 緒論

## 1.1 大氣中汞的來源

### 1.1.1 自然源

大氣中汞的主要來源有兩種：自然源和人類活動。自然源包括火山、土壤、水體、地殼運動、森林火災等 (Nriagu and Pacyna, 1988; Lindqvist et al., 1991; Pirrone, 2001)。自然源排放汞的量通常很難估計，甚至難以明確的界定，因為自然源排放汞的量，隨時間和地點產生變化，而影響其排放速率的因素很多，比如說地殼變動、水面的溢散速率等 (Pirrone et al., 2001)。Nriagu 於 1989 年量化估計了自然源排放汞的量，大約為  $2500 \text{ t yr}^{-1}$  (Nriagu, 1989)。而到了 2008 年，這一排放值已經達到  $4532 \text{ t yr}^{-1}$  (表 1.1, Pirrone et al., 2009)；據估計，每年由陸域環境及海洋自然釋放至大氣的汞分別為  $1850 \text{ t yr}^{-1}$  與  $2682 \text{ t yr}^{-1}$ 。在所有自然源中，水面溢散至大氣的量佔了大部分，約為 59%。根據表 1.1，世界上海表面，以太平洋加印度洋海域寬廣，因此其海表面每年溢散汞的量為最多，大約為 1700 公噸，而大西洋約為 840 公噸 (Pirrone et al., 2009)。其中陸地環境釋放至大氣的汞，有火山、地殼運動每年約溢散 90 公噸 (Varenkamp and Busek, 1984; Nriagu and Becker, 2003)；森林火災每年約溢散 342 公噸 (Brunke et al., 2001; Friedli et al., 2001)。

表 1.1 自然源溢散汞的量 (Pirrone et al., 2009)

Region	Estimated Area ( $\times 10^{14} m^2$ )	Net Evasion (average) ( $Mg yr^{-1}$ )
Oceans	3.6	2682
Atlantic Ocean	1.02	840
Pacific and Indian Ocean	2.25	1700
Antarctic Ocean	0.12	12
Mediterranean	0.025	70
Coastal waters	0.035	60
Terrestrial	1.5	1850
Forest	0.49	342
Tundra/Grassland/Savannah/Prairie/Chaparral	0.40	448
Desert/Metalliferrous/ Non-vegetated Zones	0.42	546
Agricultural areas	0.15	128
Lakes	0.046	96
Evasion after Mercury Depletion Events	NA	200
Volcanoes/Geothermal	NA	90
Total		4532

### 1.1.2 人為排放

具體的人類活動排放源列於表 1.2 中，排放汞的人類活動主要包括使用化石燃料的火力發電廠、鋼鐵業、金屬冶煉、化工生產、礦產處理、垃圾處理設施和水泥行業等 (Pacyna et al., 2001; Lamborg et al., 2002; Streets et al., 2005; Swain et al., 2007)。

表 1.2 排放汞的主要人類活動(Pirrone et al., 2009)

1、從物質中釋放的汞物質	2、汞的提取和使用	3、垃圾處理、火化行業
使用煤的火力發電站	汞的提取過程	垃圾焚燒
使用其他燃料製造能源的過程	金礦開採過程	垃圾填埋
水泥的生產	苛性鈉生產過程	火化
日常交通（使用汽油、柴油、煤油、生物燃料等）	使用螢光燈、牙醫	
礦產、冶金過程	銀汞合金填充	
	製造含汞產品	

圖 1.1 列舉出了世界上主要人類活動排放源於 1995 年和 2000 年排放汞的量 (Pacyna et al., 2003; Pacyna et al., 2006)。就全球而言，Pacyna 等人比較了 1995 年及 2000 年人為活動排放出汞的量(圖 1.1)，其中化石燃料的電廠排放汞的量，在所有人類排放汞的總量中佔據重要的地位，每年的排放量超過 1400 公噸。其次是金礦開採，1995 年釋放的汞超過了 400 公噸，該值到 2000 年有所降低，變為 220 公噸左右，而其他的量都在 200 公噸以下。

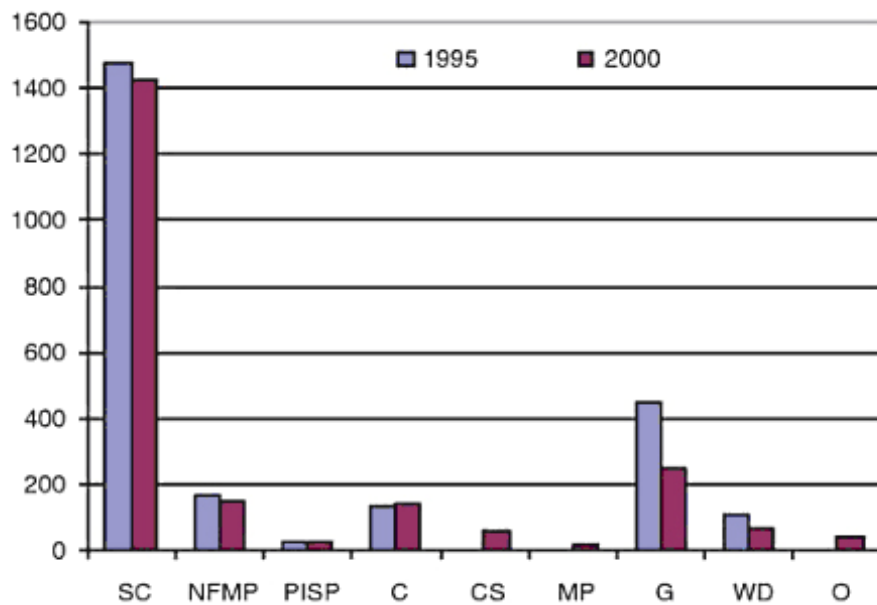


圖 1.5 於 1995 年和 2000 年各種人類活動排放汞量的比較 (單位：公噸) (SC: stationary combustion; NFMP: non-ferrous metal production; PISP: pig-iron and steel production; C: cement production; CS: caustic soda production; MP: primary mercury production; G: gold production; WD: waste disposal; O: other sources) (Pacyna et al., 2006; Pacyna et al., 2003)

人類活動排放的汞，主要來自已開發國家和開發中國家，包括亞洲、北美、歐洲和南非等(圖 1.2, Pacyna and Pacyna, 2002 ; AMAP/UNEP, 2008 ; Pacyna et al., 2009)。其中，亞洲排放汞的量占了世界總排放量 (2190 公噸) 的 54%，而中國就佔全球人為總排放量的 28%，排放量高居世界第一位(Pacyna et al., 2006)，這是因為中國工業與經濟正在起飛，對能源和燃料的需求量急劇增長，而且也正在大力開發礦產( Wang et al., 2000 ; Tan et al., 2000 ; Liu et al., 2002; Fang et al., 2004; Xiu et al., 2005; Wang et al., 2006) ，導致中國成了亞洲地區最主要的汞的排放源。

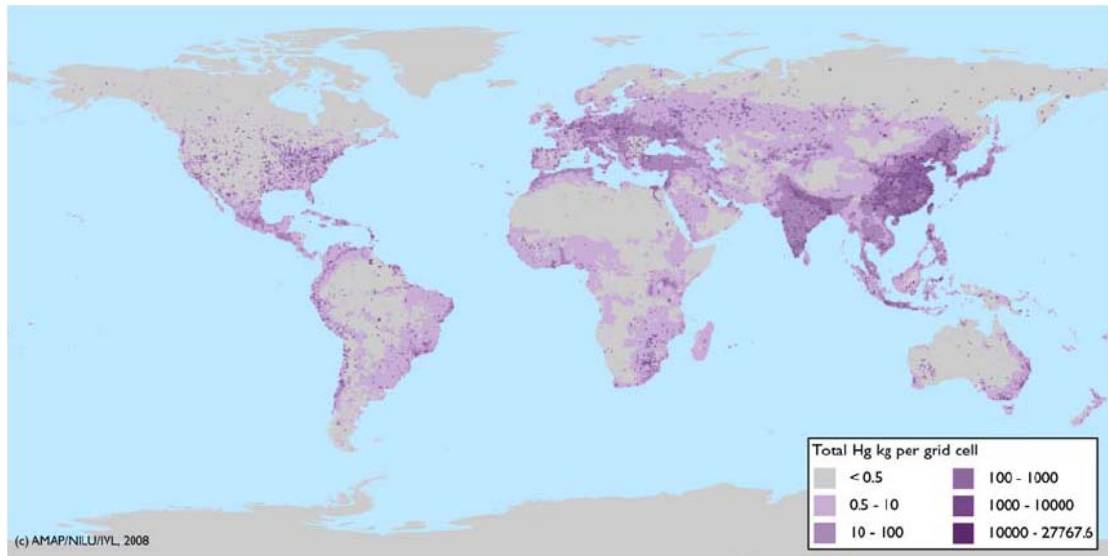


圖 1.6 在 2005 年全世界人類活動排放汞量的示意圖 (AMAP/UNEP, 2008; Pacyna et al., 2009)

## 1.2 汞的全球循環

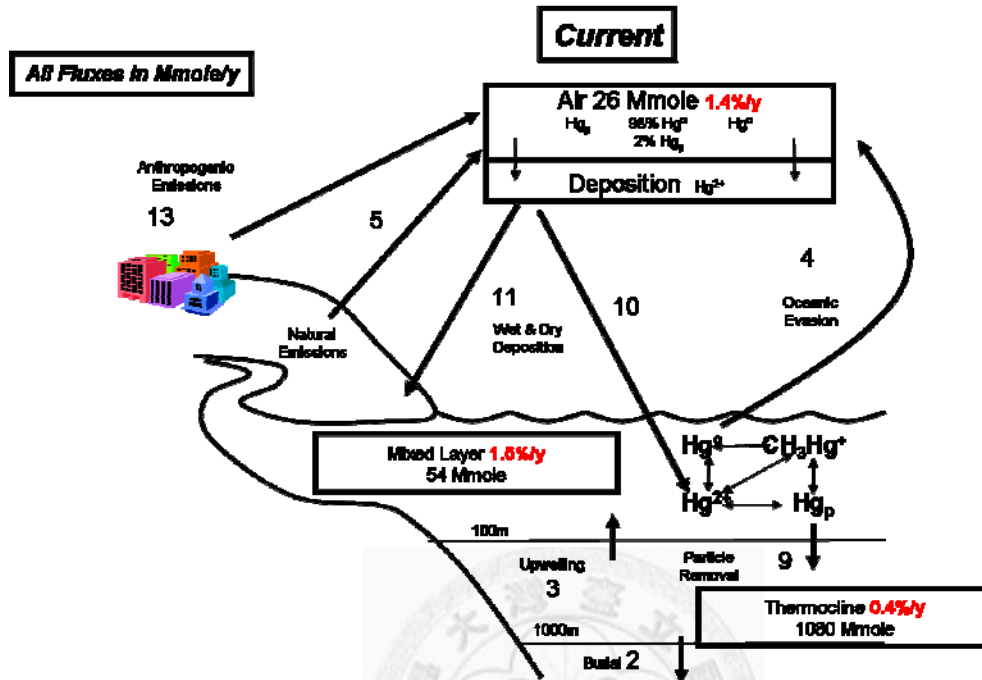


圖 1.3 全球汞循環之示意圖 (Lamborg et al., 2002)

Lamborg 等人 (2002) 利用全球/區域模式推算，污染來源、自然來源及自然溢散量分別是 13 Mmole (2608 噸)、5 Mmole (1003 噸) 及 4 Mmole (802 噸)，經由乾、溼沉降重回陸地及海洋的分別是 11 Mmole (2206 噸) 及 10 Mmole (2006 噸)，此大氣中汞循環的不平衡造成了大氣汞的增加。另外，不論是在大西洋的實際量測或由上述模式估算，皆推測全球的大氣汞含量將以每年 1.4% 的幅度增加 (Slemr et al., 1992; Lamborg et al., 2002)。

汞污染不只是當地的局部污染問題，一旦釋放到大氣中的汞，其在大氣中可停留數月到 2 年的時間 (Pirrone et al., 1996; Lin et al., 1998; Lin et al., 1999; Blanchard et al., 2002)，透過大氣長程輸送將污染物質汞傳送到鄰近的區域或國家，再經由沉降方式落至地表，對其他國家造成環境污染。而台灣又處於大陸氣流之下風處，因此汞污染是否會隨著氣團移動/循環而影響我國環境，值得重視。

氣態元素汞 (GEM) 在大氣中的滯留時間在 0.5~2 年之間，因此汞可以從污染嚴重的地方經過大氣擴散到很遠的地方，進而形成全球性的污染 (Bargagli et al., 2005; Fitzgerald et al., 2005; Holmes et al., 2009)。在工業發達的地區，汞以及其他污染物也會遠距離傳輸 (Hsu et al., 2005; Liang et al., 2004)。





### 1.3 大氣汞的化學及循環

汞在大氣中的存在物種主要有：氣態元素汞（gaseous elemental mercury, GEM,  $\text{Hg}^0$ ）、活性氣態汞（reactive gaseous mercury, RGM,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ）以及吸附在大氣懸浮微粒上的顆粒汞（particulate-associated mercury, PM），其中氣態二價汞，因為活性大反應性高，在大氣中易與氣相中的物質及顆粒微粒反應且溶於水，故又稱為活性氣態汞（RGM），其中以 GEM 是大氣中的主要物種（>95%）（圖 1.4，Lin and Peng, 1999），RGM 及 PM 僅佔幾個百分比（Lindqvist, 1985; Lamborg et al., 1995），不過在污染的排放源附近，大氣的 RGM 及 PM 濃度會升高，其濃度可達總濃度的 10~40%（Carpi 1997; Streets et al., 2005）。

一般來說，PM 可藉由乾、濕沈降被移除，濕沈降能有效率清除大氣的含汞膠體顆粒；乾沈降則與大氣中濃度和顆粒粒徑大小有關，因粒徑的大小不同，滯留時間從數天到數週不等，多半沈降在排放源附近，因此較不易形成全球性的污染。RGM 物種的化學形式較不清楚，通常認為是  $\text{HgCl}_2$  或其他鹵化物，其表面活性大且溶解度高，所以它比 PM 更容易經由乾、溼沈降移除，滯留時間比 PM 更短，因此也不被認為是全球性長程傳輸的物種。

GEM 在大氣中較穩定，其溶解度低，故濕沈降不高，且一般認為乾沈降速率小，所以滯留時間長達 6 個月到 2 年（Slemr et al., 1992），使得  $\text{Hg}^0$  可在大氣的長程傳輸中均勻混合。GEM 的滯留時間長，所以容易經由長程傳輸形成全球性的污染，甚至南、北極區也不例外（Seigneur et al., 2004; Bargagli et al., 2005; Fitzgerald et al., 2005）。RGM 與 PM 雖然滯留期短，但是也有可能藉由季風、高低氣壓系統及沙塵暴等氣候現象被搬運至其他鄰近或遠洋區域，其搬運距離亦可達數千公里（Graney et al., 2004; Jaffe et al., 2005; Swartzendruber et al., 2006）。在亞洲地區，中國工業迅速發展情況下，汞及其他污染物也會隨著這些自然的物質傳輸，而向外做遠距離傳輸（Perry et al., 1999; Liang et al., 2004; Hsu et al., 2005;

Weiss-Penzias et al.,2006)。

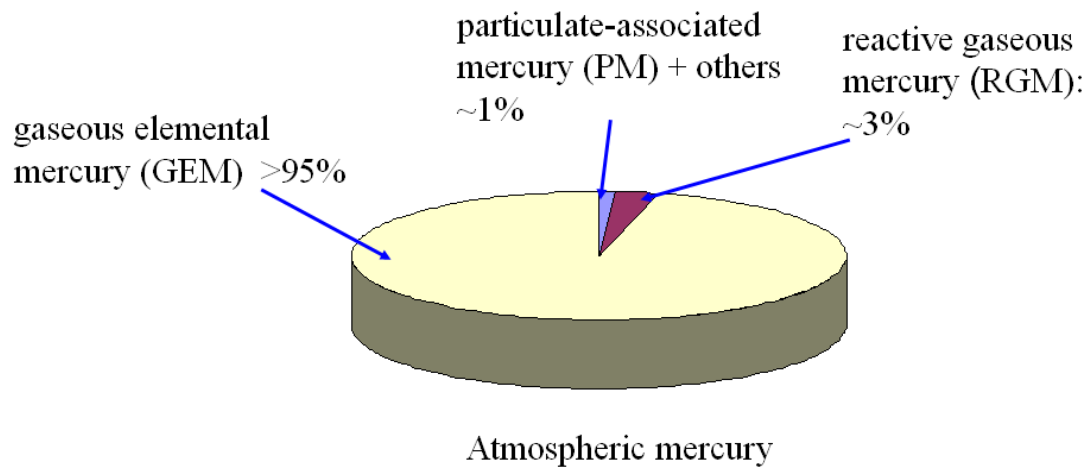


圖 1.4 大氣中不同類型汞的含量比例 (Lin and Peng, 1999)

汞主要係以 GEM 方式排放到大氣中，並且被氧化而生成 RGM。根據 RGM 濃度的晝夜變化 (Laurier and Mason, 2007) 可以推斷出，該氧化過程伴隨光化學過程。但直到現在人們仍然不能確定主要是哪些物質氧化 GEM。在常用的模型中，人們認為主要是大氣中的臭氧 ( $O_3$ ) 和氫氧根自由基 ( $\cdot OH$ ) 將 GEM 氧化而生成 RGM ( Shia et al., 1999; Seigneur et al., 2006; Lindberg et al., 2007; Holmes et al., 2009 )。但最近的熱力學和動力學研究結果說明，在大氣中，該反應非常緩慢 ( Calvert and Lindberg, 2005; Hynes et al., 2008)。而研究說明，Br 原子能促使 GEM 迅速的氧化，而使得大氣中的 GEM 含量很快降低 ( Goodsite et al., 2004; Brooks et al., 2006; Tackett et al., 2007)。因此現在有學者提出，對流層中的 Br 原子，可能是導致大氣中的 GEM 迅速氧化為 RGM 的主要因素 ( Holmes et al., 2006)。

氧化生成的 RGM 一部分透過乾沉降方式降到地面；而另一部分會進入到雲層中，因為其反應活性以及很高的溶解度，RGM 進入雲氣的液相中，並隨著降

雨透過濕沉降方式重新回到地面。在降雨的過程中，懸浮於空氣中的 PM 也會隨著降雨來到地面 ( Iverfeldt, 1991; Pirrone et al., 1996; Lin and Peng, 1999)。在地面或水體中，這些 RGM 進入水體後有一部分會透過生物過程 (微生物的酶催化) (Mason et al., 1995)以及非生物過程 ( Allard and Arsenie, 1991; Xiao et al., 1995 ; Costa and Liss, 1999) 被還原為零價之元素汞( $Hg^0$ )。並導致 GEM 在自然界的水中過飽和，進而推動汞從水面排放到大氣中去 (Schroeder and Munthe, 1998)。在特定條件下，水和沉積物中的汞可以被轉化為甲基汞(Mauro et al., 2002)，該化合物很容易在生物體內累積，並且透過食物鏈的傳導，最終為人類，所吸收 (Gardfeldt et al., 2003)。



## 1.4 文獻回顧

汞是一種易揮發的重金屬元素，在水中會被轉變為有機汞進而為生物體所吸收，經過生物鏈的傳導，最終會進入人體並且會給人類帶來急性中毒或者慢性的疾病。日本自二十世紀六十年代報導汞引發的水俣病（Minamata disease）以來，對於自然界中汞的循環、汞的傳播等等研究越來越多。

歐美學者對於大氣汞之研究較早且較廣，而亞洲地區包括日本、韓國、中國與台灣也有學者對於大氣汞進行研究（表 1.3 和表 1.4）。邊緣海大氣汞的濃度資料見表 1.3，主要有在東亞太平洋地區，有 2001 年的大氣懸浮微粒的觀測計畫（ACE-Asia, Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment）（Friedli et al., 2004），其中除了地面觀測站外，也利用飛行載具量測高空大氣汞的垂直分布，由海平面到七千公尺高的大氣汞濃度，其濃度分布範圍為 1.68~2.13 ng/m<sup>3</sup>；於東亞海平面（含日本、韓國與中國）量測在東海最高可達 6.3ng/m<sup>3</sup>；日本周遭海域為 1.5~1.9 ng/m<sup>3</sup>（Freidli et al., 2004）；西北太平洋及近日本海域約為 2.5（1.6~4.7）ng/m<sup>3</sup>（Laurier et al., 2003）；日本沖繩的 Hedo 測站大約為 2.0 ng/m<sup>3</sup>（Jaffe et al., 2005）；在 2003 年北南海觀測，春、夏濃度低（平均 2.2~2.7 ng/m<sup>3</sup>），冬天則高（6.9±1.0 ng/m<sup>3</sup>），由於季風氣候的關係，夏季盛行南風，可能接收來自北印度及東南亞生質燃燒和陸源含低汞的物質，另外秋冬東北季風則可能受到東亞及中國工業污染物及陸源物質影響（Tseng et al., 2010）。在歐洲方面，北歐的大氣汞背景值約 1.6~2.1 ng/m<sup>3</sup>（Wangberg et al., 2001）；西地中海到東地中海大約為 0.8~2.3 ng/m<sup>3</sup>（Pirrone et al., 2003）；波羅的海大約為 1.1~7.5 ng/m<sup>3</sup>（Marks et al., 2004）。

亞洲東亞城市方面（表 1.4），Liu 等人（2002）監測北京市及其市郊地區之

空氣中總汞濃度範圍為 8.3~24.7 ng/m<sup>3</sup>，並指出該地區之總汞不僅與燃燒煤炭有正相關性且與風速有負相關性，而夏季時存在於土壤之汞會因高溫關係被蒸發回到大氣中；中國貴州當地有開採汞礦，當地大氣汞濃度較高，年平均為 7.4 ng/m<sup>3</sup> (Feng et al., 2003)。Nakagawa (1997) 於 1991 至 1996 年間監測日本 Hayama 空氣中總汞濃度 13.2 ng/m<sup>3</sup>，其汞濃度有逐年增加趨勢，並指出總汞濃度會受到溫度影響；若以每日而言，下午一點時濃度最高，早上及晚上濃度較低，而半夜時汞濃度最低。Kim 等人 (2002) 於 2001 年 3 月底在韓國 Kang Hwa Island 作為期八天連續監測，發現平均濃度約為 3.72 ng/m<sup>3</sup>；Gosan 地面測站 2.2~6.3 ng/m<sup>3</sup> (Friedli et al., 2004)。



表 1.3 邊緣海之 GEM 文獻回顧

Location	Sampling period	Hg <sup>0</sup> concn.(ng/m <sup>3</sup> )	reference
<b>Asia</b>			
northern SCS	winter,2003	6.9±1.0	C.M.Tseng et al,2010
	late spring,2003	2.2±0.5	
	Summer, 2003	2.7±0.8	
northern SCS	Aug.,2007	2.62±2.24(1.04~6.75)	Xuewu Fu et al.,2010
sea around Japan	Mar. ~May, 2001	1.55~1.92	Jaffe et al., 2005
ESC	2001	~6.3	Friedli et al., 2004
sea around Japan	2001	1.5~1.9	
Sea around	2001	1.68~ 2.13	
Japan/Korea/China			
Okinawa	1995	5.5	Nakagawa et al., 1997
HSO <sub>3</sub> Okinawa,Japan	Mar. ~May, 2004	2.04	Jaffe et al., 2005
Japan Sea	1991	1.7~1.8	Nakagawa et al., 1997
<b>America</b>			
coastline Mexico	Oct., 2002	1.46±0.40	Rosa et al., 2004
<b>Europe</b>			
MOE	1998~1999	1.6~2.1	Wangberg et al., 2001
MAMCS		1.9~3.2	
MAMCS	1998~2000	0.8~2.3	Pirrone et al., 2003
North Sea		1.2~1.5	Leermakers et al.,1997
S. Baltic Sea	Jun. ~Aug., 1997	1.1~7.5	Marks et al., 2004
Western	summer,2003	2.1	Andersson et al., 2007
Mediterranean Sea			
Tyrrhenian Sea	summer,2003	1.9	Andersson et al., 2007
	spring,2004	1.9	
	autumn,2003	1.6	
Ionian Sea	summer,2003	2.2	Andersson et al., 2007
	spring,2004	1.7	
	autumn,2003	1.5	
Adriatic Sea	autumn,2003	1.4	Andersson et al., 2007
Adriatic Sea	summer,2003	1.6	Sprovieri and Pirrone et al., 2008
North Adriatic Sea	autumn,2003	2.3	Andersson et al., 2007
Strait of Sicily	summer,2003	1.2	Andersson et al., 2007
	spring,2004	1.6	
Strait of Messina	summer,2003	1.6	Andersson et al., 2007

Strait of Otranto	summer,2003	1.5	Andersson et al., 2007
	spring,2004	1.7	
	autumn,2003	1.5	
Mediterranean Sea	1998~2000	1.2-2.37	Gardfeldt et al.,2003
Baltic Sea	Jun. ~Aug., 1997	1.7	Wangberg et al., 2001
Arkona Sea	Winter,1998	2.89±0.20	Joachim Kuss et al.,2007
	Spring,1997	3.53±0.74	
	Summer,1997	5.59±0.70	
	Autumn,1997	2.66±0.48	
Bornholm Sea	Winter,1998	2.59±0.16	Joachim Kuss et al.,2007
	Spring,1997	2.72±0.28	
	Summer,1997	6.28±1.17	
	Autumn,1997	3.03±0.35	
western Gotland Sea	Winter,1998	1.84±0.16	Joachim Kuss et al.,2007
	Summer,1997	6.98±0.82	
	Autumn,1997	2.29±0.18	
eastern Gotland Sea	Winter,1998	2.01±0.18	Joachim Kuss et al.,2007
	Summer,1997	9.73±1.32	
	Autumn,1997	2.76±0.34	
Belt Sea	Spring,1997	3.45±0.28	Joachim Kuss et al.,2007
	Summer,1997	6.46±1.05	
	Autumn,1997	2.56±0.43	
Arctic Ocean		1.7	Andersson et al.,2008a
Atlantic Ocean		1.00-2.25	Temme et al.,2003
North Pacific Ocean(between Japan and Hawaii )	May~Jun.,2002	2.5	Laurier et al.,2003

表 1.4 氣態元素汞東亞的文獻回顧

Location	Sampling period	Hg <sup>0</sup> concn.(ng/m <sup>3</sup> )	reference
<b>Taiwan</b>			
Mt. Lulin, Taiwan	Apr. ~Oct., 2006	1.77±0.66 (0.15~5.75)	Lin et al., 2006
Taipei, Taiwan	Apr. ~Jun., 2004	9.4 (1.1~90.7)	Kuo et al., 2006
<b>China</b>			
urban Beijing,	Jan., 1998	8.3~24.7	Liu et al., 2002
Guiyang, China	2000~2001	7.39	Feng et al., 2003
Tiananmen Square	1998	11.1 ± 3.31	Liu et al., 2002
Xuanwu	1998	16.68 ± 12.28	Liu et al., 2002
Shijingshan	1998	6.73 ± 1.79	Liu et al., 2002
Changping	1998	4.35 ± 0.92	Liu et al., 2002
Guiyang	2000 ~2001	7.98 ± 1.56	Feng et al., 2003
Huairou County	1998	3.05 ± 7.78	Liu et al., 2002
<b>Japan</b>			
Tokyo, Japan	Apr., 2003~Mar., 2004	2.0~4.5	Sakata et al., 2002
Hayama	1991 ~ 1996	13.2	Nakagawa et al., 1997
Tukui	1995	49.3	Nakagawa et al., 1997
<b>Korea</b>			
Han Nam	1987 ~ 1988	14.40 ± 9.56	Kim et al., 2002
	Sept 1997; May~June 1998	3.43 - 3.94	Kim et al., 2002
	1999 ~ 2000	5.34 ± 3.92	Kim et al., 2002
Kang Hwa Island	March 2001	3.72	Kim et al., 2002
Urban Seoul,	1999~2000	5.26±3.27	Kim et al., 2001
<b>Korea</b>			
Gosan, Korea	Mar. ~May, 2001	2.15~6.34	Friedli et al., 2004
<b>Indonesia</b>			
Indonesia	1988	1.9~4.0	Nakagawa et al., 1997
Kuwait Bay, Kuwait	1997	3.85 ± 55 (0~86)	Tayban et al., 2005



## 1.5 東海的特性

東海 (East China Sea, ECS) 地區是世界上最大的大陸棚之一 (Chen et al., 2006)，它位於北緯 24°~33°，東經 118°~130° 之間，面積約為 90 萬平方公里。東海是坐落於中國著名江水 (長江) 的最終匯集地。東海西邊與中國大陸接壤，在該處有中國的一些發達城市，比如上海、寧波等。這些城市會往東海傾倒很多的工業廢物，此外，長江、錢塘江等江水也夾雜著大量的有機和無機物質最終流向東海 (Shi et al., 2005)。

然而東海位處於亞熱帶地區，季風交替鮮明且強勁，夏天盛行西南季風，冬天盛行東北季風，另一方面，東海是西北太平洋接收到大氣落塵物質 (亞洲沙塵暴) 最高的海域之一 (Duce et al., 1991; Gao et al., 2001)，其中又以春天時的輸送通量為最高 (Uematsu et al., 2003)。除此之外，每年常受到極端大氣效應的影響 (如春天的亞洲沙塵暴以及夏秋的颱風等)，使得各項生物地球化學因子與生態特性，呈現出高度的時空變異 (Liu et al., 2003)。

東海是半封閉為陸地所圍繞的邊緣海，位於台灣的北方，其所處的地理位置，為全球最大洋 (太平洋) 和最大洲 (亞洲) 中間，更受季風氣候的影響，近年的研究顯示生質燃燒 (如森林火災或木材燃燒等) 也會釋放汞至大氣中，而中國與東南亞地區都有顯著的生質燃燒活動。因此，位居中國下風處的東海空氣與環境品質以及生態都可能受影響。在 ACE-Asia 的研究進行期間即在中國、日本與韓國周遭量測到高濃度大氣汞 (Friedli et al., 2004)，在日本琉球 Hedo Station 亦可偵測到高於背景值的大氣汞濃度 (Jaffe et al., 2005)，甚至連遠在美國西岸奧勒岡州的 Mt. Bachelor Observatory 都可偵測到東亞大氣汞的影響 (Jaffe et al., 2005; Weiss-Penzias et al., 2006)。再者，氣候變遷可能導致區域性降雨的改變

(Albritton et al., 2001)，或改變海洋及大氣環流的輸送行為與污染物不斷地升高 (Huh and Chen, 1999)。

## 1.6 研究動機與目的

汞是全球性的污染物，經由長程傳輸，遍及海洋及偏遠地區，使其自然的生地化循環受到干擾；區域性的排放源也造成陸地更嚴重的污染。在台灣，汞的環境議題才剛開始，因地理位置的關係，西邊鄰近世界最大的汞排放來源－中國，另外，處於獨特的天氣系統有季風、颱風、梅雨及沙塵暴等現象發生，這些氣候現象與污染物傳輸的關係是值得關注的。為了解亞洲區域性大氣汞排放是否影響到東海海域環境品質，大氣汞的日夜及季節性變化，進一步探討汞的來源及影響其濃度的因子。

研究之動機在於研究亞洲區域性大氣汞排放是否影響到東海海域環境品質。迄今為止，關於東海大氣汞的分佈與循環的研究鮮有報導。本研究探討的重點是，針對其大氣汞濃度值是否受到氣候現象及周遭陸地物質的影響。故本研究之研究目的有以下幾點：

- (1) 調查 2003 年夏季東海地區，大氣汞中的氣態元素汞濃度分佈及其時空變化。
- (2) 利用大氣長程傳輸判斷周遭陸源物質對東海大氣汞是否有影響。
- (3) 颱風後對大氣汞分佈之影響。

## 第二章 研究方法

### 2.1 研究區域

本研究於東海進行大氣汞的航行監測，在東海長期觀測與研究（LORECS，Long-term Observation and Research in the East China Sea）的航次裡，利用海研一號（Ocean Researcher 1, OR1）分別在2003年6月19日~26日和8月13日~23日之間，執行兩次航行任務。研究區域集中在北緯 $25^{\circ}$ ~ $32^{\circ}$ ，東經 $120^{\circ}$ ~ $128^{\circ}$ ，具體航程及水文測站見圖2.1。

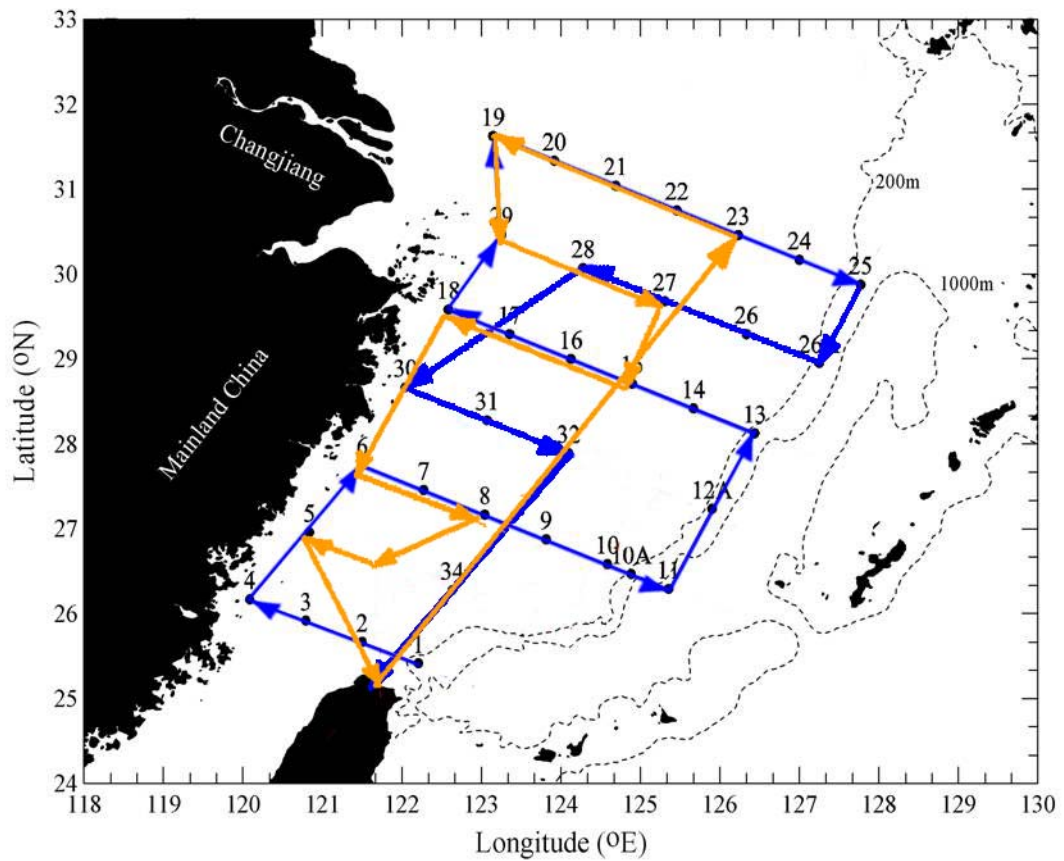


圖 2.1 氣態元素汞航跡圖和水文測站與地理位置(澄色代表 6 月的航程，藍色代表 8 月；箭頭是航行前進之方向，編號則是採樣測站)。

## 2.2 器材與方法

為了監測東海上汞的濃度變化，和探討汞的來源及影響其濃度的因子。以下將簡述有關之儀器設備及採樣分析的方法。

### 2.2.1 實驗儀器設備裝置

- (1) 自製的汞之標準氣體
- (2) 氣密式注射針(HAMILTON 80930)
- (3) 自製的大氣汞測定系統(GEMA, Gaseous Elemental Mercury Analyzer)
  - (a) 原子螢光儀(Tekran CVAFS Mercury Detector 2500)
  - (b) 電腦積分設備(Automated data acquisition)
  - (c) 大氣採樣設備(Sampling device)

### 2.2.2 實驗器材前處理

汞分析的困難度，在於濃度太低，容易受污染，因此採樣及分析流程中，必須確保實驗器材的乾淨。這些大致上先用鹼性清潔液（Micro-90）浸泡 24 小時以上，並以超音波振盪 1 小時（60 °C），再置於稀釋的硝酸（10% v/v）中酸洗 24 小時以上，以減少有機質及微量金屬吸附，最後用超純水徹底清洗。洗淨放入雙層夾鏈袋封存。

### 2.3 大氣汞之採樣方法

大氣元素汞的採集裝置前端，架設於研究船的上層甲板，為避免船體的污染，使用一伸縮桿使管線前端突出於船體，距海面 10~15 公尺高。採樣管線（直徑 1/4-in.），全部使用鐵氟龍材質，最前端為濾紙固定器，裡面可裝三層鐵氟龍濾紙（ $0.45\ \mu\text{m}$ ，直徑 47 mm），用以過濾大氣中的顆粒及可能的水氣。採樣管線牽到研究船的實驗室之後，接上一簡易冷凝瓶，再轉接到分析管（直徑 1/8-in.），連接到微量汞分析設備。後面接上質量流量控制器及抽氣幫浦，抽氣量控制為  $0.6\sim 0.8\ \text{L/min}$ ，視抽氣量大小，採樣時間從 15 分鐘至數小時不等，要看實驗的整個狀況而定。到測站時如風浪大，通常會讓船較穩定不晃後，才進行採樣作業。船首風處時，採樣的大氣較不易受到來自船體油氣的污染。當研究船隨波浪漂流的時候，採樣的資料則需考慮是否受到污染。

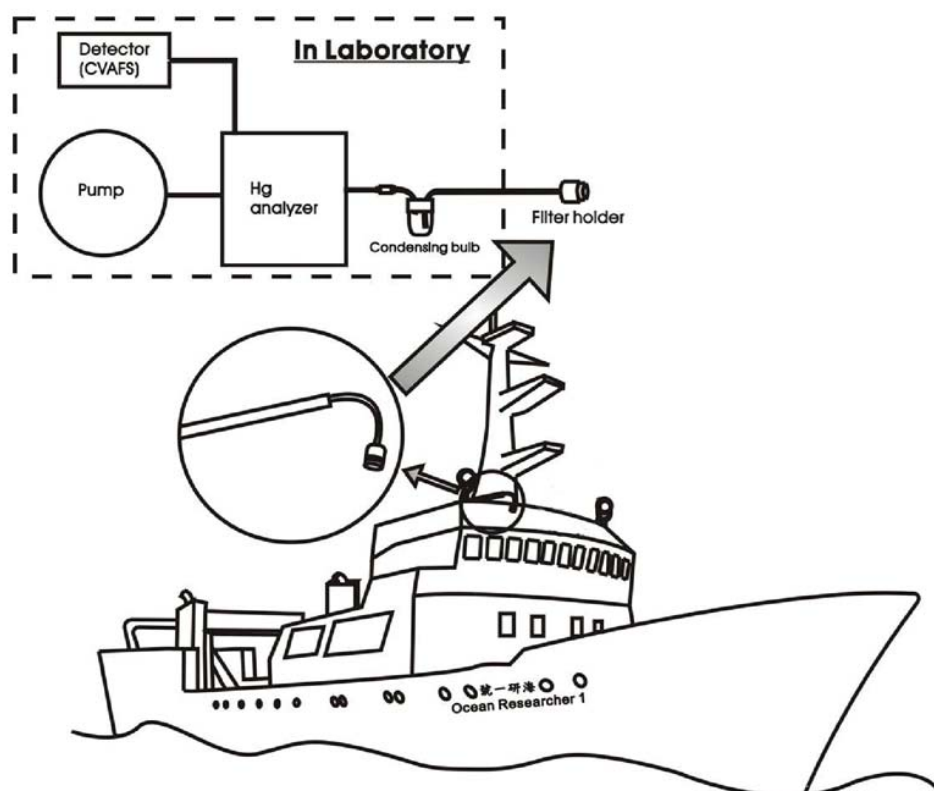


圖 2.2 大氣採樣設備架設示意圖(劉,2007)

## 2.4 大氣元素汞分析方法

大氣元素汞的分析方法是，使用二階段式之汞齊濃縮（two-stage Au-amalgamation）及冷蒸氣原子螢光光譜法（Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, CVAFS）（Fitzgerald and Gill, 1979）偵測。

大氣採樣設備主要由一台氣體採集幫浦及一組濾膜固定器(filter holder)所組成。濾膜設備內可放置三張濾紙，第一層石英濾紙負責阻擋並收集空氣中的微粒物質，第二三層鐵弗龍濾紙負責阻擋水氣進入。幫浦可設定空氣採樣的速度，進行連續 24 小時的收集。過濾後的空氣在幫浦的運作下，被帶至汞物種微量測定系統被阱管吸收。

大氣汞元素微量測定系統（GEMA），主要是由兩個樣品阱管(sampling trap，此稱 ST1、ST2)，以六向閥的控制及管線的連接形成一組串聯系統（圖 2.3）。阱管是由石英管內填充鍍金的砂子組成，會吸附汞形成汞齊。另配有加熱器，控制二個阱管的加熱。載流氣體為氫氣。

整個實驗，利用汞容易與金結合形成汞齊的特性，在微量汞分析設備中裝有三個裝有鍍金石英砂的阱管（Au-coated sand trap），第一及第二阱管串聯，同時採樣。大氣中的元素汞會先吸附在第一阱管（Sampling trap 1, ST1）上，若超過其負荷度則吸附在第二阱管（Sampling trap 2, ST2），第三阱管則作為系統之背景值。吸附在阱管上的元素汞，以高溫 600 °C 打斷汞齊的鍵結，將氣態元素汞經由氫氣載流至冷蒸氣原子螢光光譜儀（Tekran Model 2500）中分析，經由波長 253.7 nm 的光激發後，螢光光譜儀得到的訊號可配合實驗室自行撰寫的程式以計算積分面積，再根據二阱管的檢量線換算汞含量，以及採樣的空氣體積，即可

知所測的大氣元素汞濃度。分析時，依序由第三阱管、第二阱管、第一阱管先後測定。其方法分析之性能列於簡表 2.1。

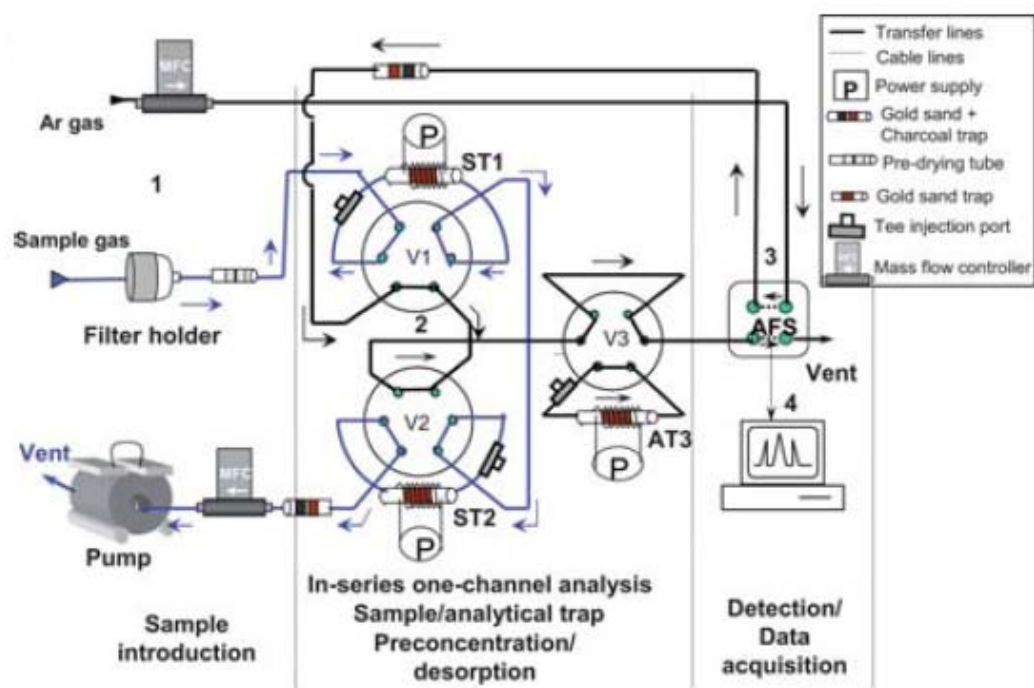


圖 2.3 自製大氣元素汞分析儀示意圖 (Tseng et al.,2010)

表 2.1 GEMA 的分析性能 (Tseng et al.,2010)

Characteristic items	GEMA
Potential Hg speciation	Reactive gaseous, particulate and organo-Hg
Trap efficiency (%)	~100
Accuracy (%)	107 ± 6
Absolute detection limit (pg)	1
Method detection limit/ng m <sup>-3</sup>	0.1 (10 L of sample)
Calibration range	Wide dynamic (pg to ng)
R. square (n = 5)	≥ 0.995
Reproducibility (%)	≤ 5
Flow rate/L min <sup>-1</sup>	0.2~1.5
Sample cycle time	5 min ~ 24 h
Memory effect at 3 ng Hg (°)	No
Interference from water vapor	No
Versatile/Practical Feasibility	Multi-trap applications, multifunctional Hg speciation analysis

### 2.4.1 實驗步驟

在大氣汞的測定儀器安裝完畢時，需先作一檢量線製備及測定阱管的性能，待其穩定後，則可做常態性的監測大氣汞，不需每次重覆檢量線及阱管的測試。

#### 一、大氣汞的測定

1. 船上架設好大氣汞元素微量測定系統，將採樣過濾模組件置於船頭最高處，開始航行時測定起始點，每 15 分鐘~1 小時採樣一次，資料主要以 15 分鐘採樣。
2. 一開始將樣品和分析阱管（ST1、ST2、AT3）進行加熱約 2~3mins，消除存在阱管中的殘餘汞，以確保採集的真实大氣汞濃度。
3. 紀錄採樣開始時間與結束時間，每個時間點進行單阱管(S1 或 S2)的汞濃度分析，載流氫氣流量的設定則依據空氣採集的時間長短來判斷，一般在船測的設定在 30mL/min。同樣在 ST1 注入汞蒸汽作為回收率的計算，並紀錄當時汞蒸汽的溫度以計算其飽和蒸汽壓。
4. 每作完一個樣品就做單點添加，計算測定的回收率。
5. 將 S1、S2 和 AT3 進行加熱，再開始收集空氣並紀錄採樣開始時間。
6. 採樣時間結束，重覆上述步驟進行測定。
7. 每天個別對系統中 AT3- ST2- ST1，做一檢量線。每點的分析均會注入定量之汞蒸氣，計算系統回收率。



## 2.5 氣象輔助資料

本研究的氣象輔助資料有氣團軌跡回推圖、風場及溫度的模式資料，還有研究船探測報告，探討東海地區大氣汞的分佈及來源。

- (a) 氣團軌跡回推圖：這是使用美國國家海洋與大氣總署 (NOAA) 的空氣資源研究室所提供的 HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 模式 (Draxler and Rolph 2003) 來計算。在本研究中，回推各接收大氣汞地點 (24~30°N, 118~130°E) 和時間，回推 3 天的氣團軌跡，用來判斷氣團的來源。由於海洋的大氣邊界層高度因氣候狀況大約為 1000 公尺，在此高度內的大氣能均勻混合，所以選定回推的氣團高度為 100、500 及 1000 公尺。
- (b) 溫度資料：使用 NOAA 的 NCEP/NCAR (National Center of Environmental Prediction / National Center of Atmospheric Research) 衛星同化 (reanalysis) 的資料 (Kalnay et al., 1996)，以驗證船測之氣溫資料。在此特別說，OR1-686 中的溫度 (圖 3.2 (c))，是因船上 MIDAS 沒有溫度資料，所以用 NOAA 衛星資料補上，NOAA 衛星資料只要有船的經度、緯度、和所發生時間，就可以下載此時此地的溫度。
- (c) 船測報告資料：研究船在到站後會記錄作業時的風場 (風速及風向)、大氣壓力、光照度及氣溫資料，可用它來比對 NCEP/NCAR 與 MIDAS 的資料，驗證可信性。

## 第三章 結果

### 3.1 氣態元素汞(GEM)與大氣參數之航跡時序分佈

本研究二個航次之相關航跡和風速風向圖，見於圖 3.1。OR1-686 風速範圍約在 2.2~16.1 m/s，平均為  $9.5 \pm 4.2$  m/s (n=20) (圖 3.1 (a))，風在大陸近岸區 18 站、38A 站、30 站、6 站、5 站有較小值，內陸棚區 23 站、22 站、21 站也出現較小值，高值區出現在 27 站、17 站、7 站、35 站、2 站，而風向方面，大致吹西南風。OR1-691 風速範圍約在 2.3~15.1 m/s，平均為  $8.3 \pm 2.9$  m/s (n=32) (圖 3.1 (b))，在大陸近岸區 19 站、29 站、18 站、5 站、4 站、1 站有較小值，內陸棚區 16 站、31 站，外陸棚區 12A 站、11 站、10 站也出現較小值，高值區出現在 24 站、26 站、26A 站、25 站、7 站、8 站，而風向方面，一直在變，由西南風轉向東風。

OR1-686 之 GEM 平均為  $4.5 \pm 1.8$  ng/m<sup>3</sup> (2.1~13.2 ng/m<sup>3</sup>, n=123)，變化幅度約有 11.1 ng/m<sup>3</sup>。研究發現大氣汞濃度在東海海域並非均勻分佈，且其濃度不穩定，每天都有上下起伏，在靠近台灣近岸和大陸近岸，其含量較高 (圖 3.2)。白天日照最大強度約有 628.3 w/m<sup>2</sup>，晚上則無，最大值發生於 10~14 點，在 6 月 21 日、6 月 24 日和 6 月 25 日的光照度最高值沒有其他天高。大氣中溫度變化幅度約有 5.1°C (22.9~28.0°C)，平均為  $25.2 \pm 1.2$ °C (n=88)。大氣中氣壓變化幅度約有 10.2 hPa (1011.9~1001.7 hPa)，平均為  $1006.4 \pm 2.4$  hPa (n=1596)，在 6 月 21 日、6 月 22 日、6 月 23 日的大氣壓力出現高值，溫度呈現相反現象。

OR1-691 之 GEM 平均為  $3.6 \pm 2.0$  ng/m<sup>3</sup> (1.8~11.8 ng/m<sup>3</sup>, n=78)，變化幅度約有 10 ng/m<sup>3</sup>。在靠近台灣近岸區和靠台灣內陸棚區，其含量較高 (圖 3.3)。白天日照最大值 601.0 w/m<sup>2</sup>，每日高值都很平均，表示天氣晴朗、日照強。溫度變

化幅度約有 6.2°C (28.4~34.6 °C)，平均為 30.4 ± 1.2°C (n=125)。氣壓變化幅度約有 11 hPa (1015.6~1004.6 hPa)，平均為 1010.2 ± 3.0 hPa (n=1596)。



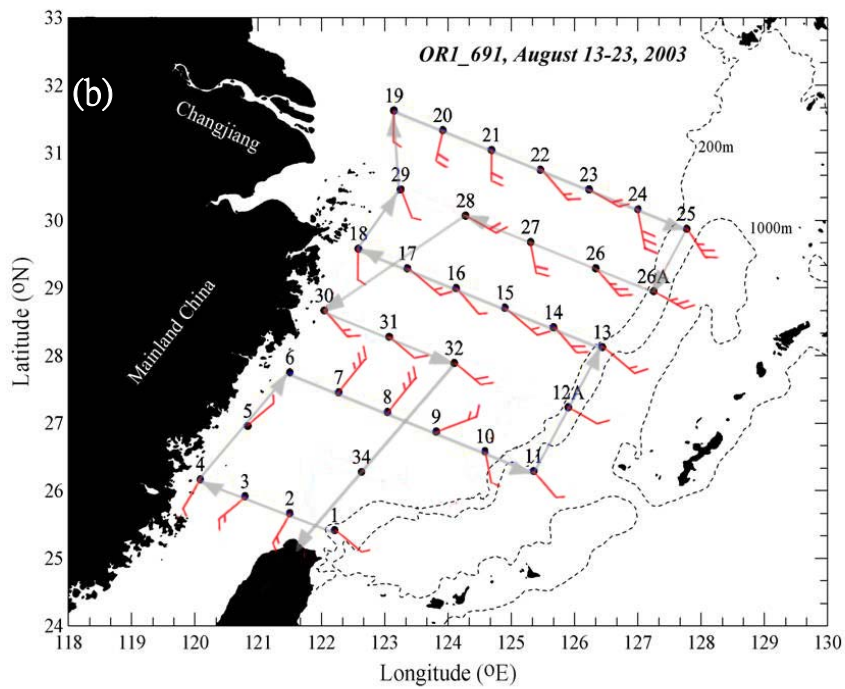
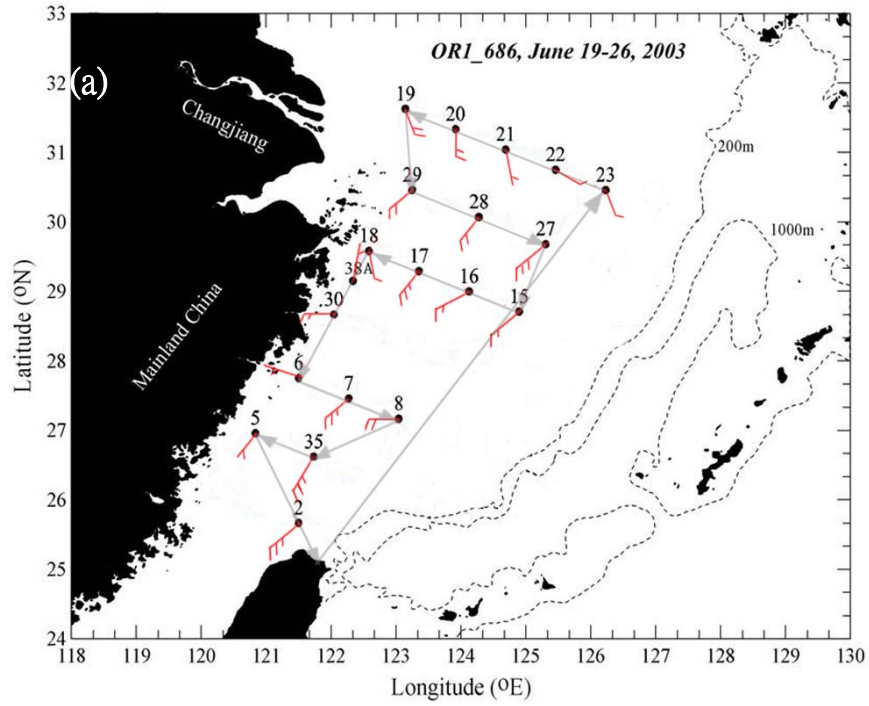


圖 3.1 航次的航跡與風速風向圖 (a)OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 與 (b) OR1-691 (08/13~08/23, 2003)

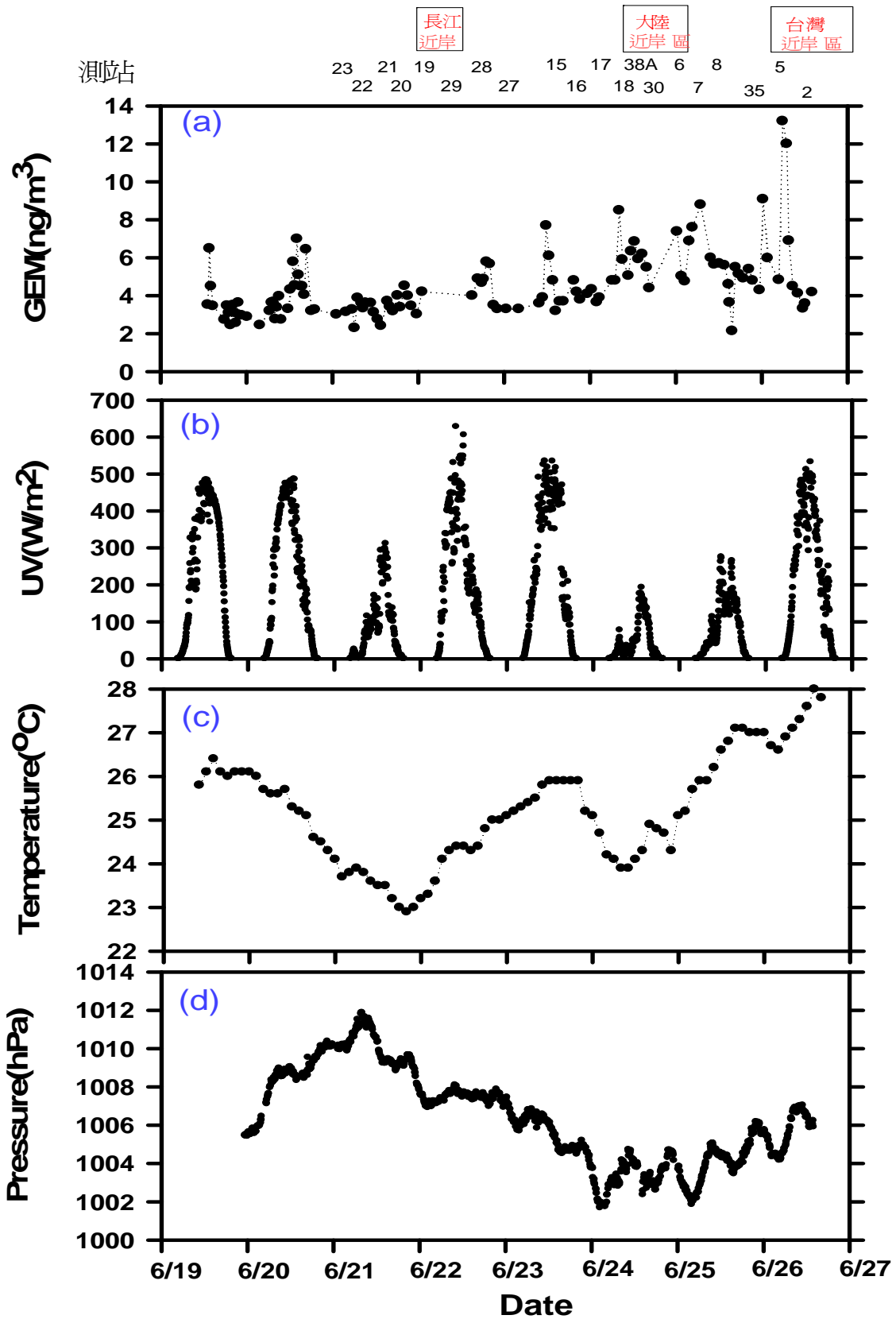


圖 3.2 於 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 之氣態元素汞航跡時序與大氣參數關係圖

(大氣 (a)汞 (b)光照度 (c)溫度 (d)壓力)

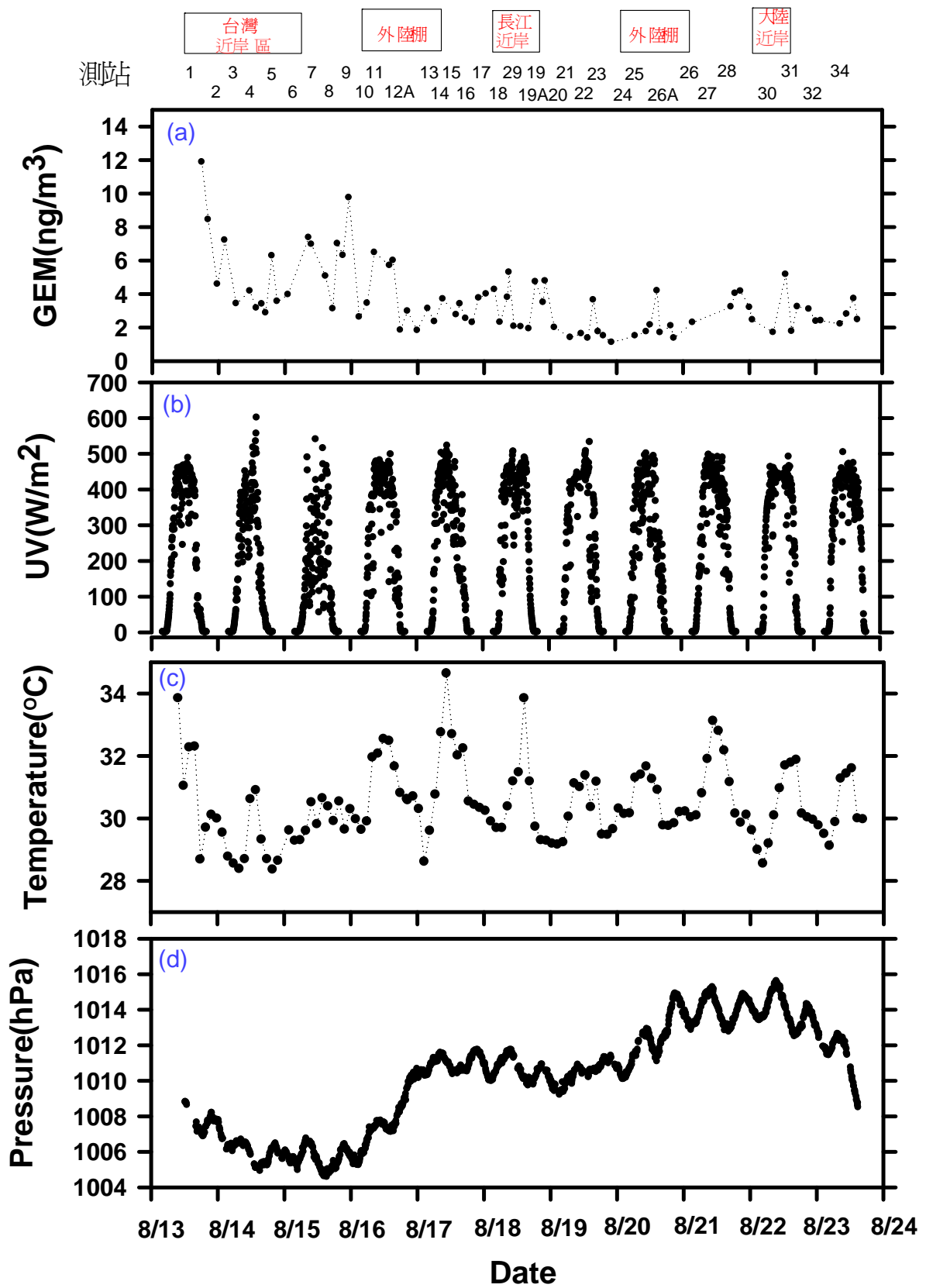


圖 3.3 於 OR1-691 (08/13~08/23, 2003) 之氣態元素汞航跡時序與大氣參數關係圖(大氣 (a)汞 (b)光照度 (c)溫度 (d)壓力)

### 3.2 氣態元素汞(GEM)在東海上的空間變化

圖 3.4 東海海域之 GEM 濃度分佈圖，顏色代表不同濃度測值，OR1-686 在 7 站、6 站和 5 站有氣態元素汞的高值，而 23 站、22 站、21 站、20 站、19 站、27 站有氣態元素汞的低值，呈現東北低西南高的趨勢。

OR1-691，在 7 站(與 OR1-686 相同)、9 站、11 站、2 站、1 站有氣態元素汞的高值，而 20 站、21 站、22 站、23 站、24 站、25 站、26 站有氣態元素汞的低值，呈現北低南高的趨勢，且和 OR1-686 比較，明顯看出  $4\text{ng}/\text{m}^3$  的線明顯的有往南移。

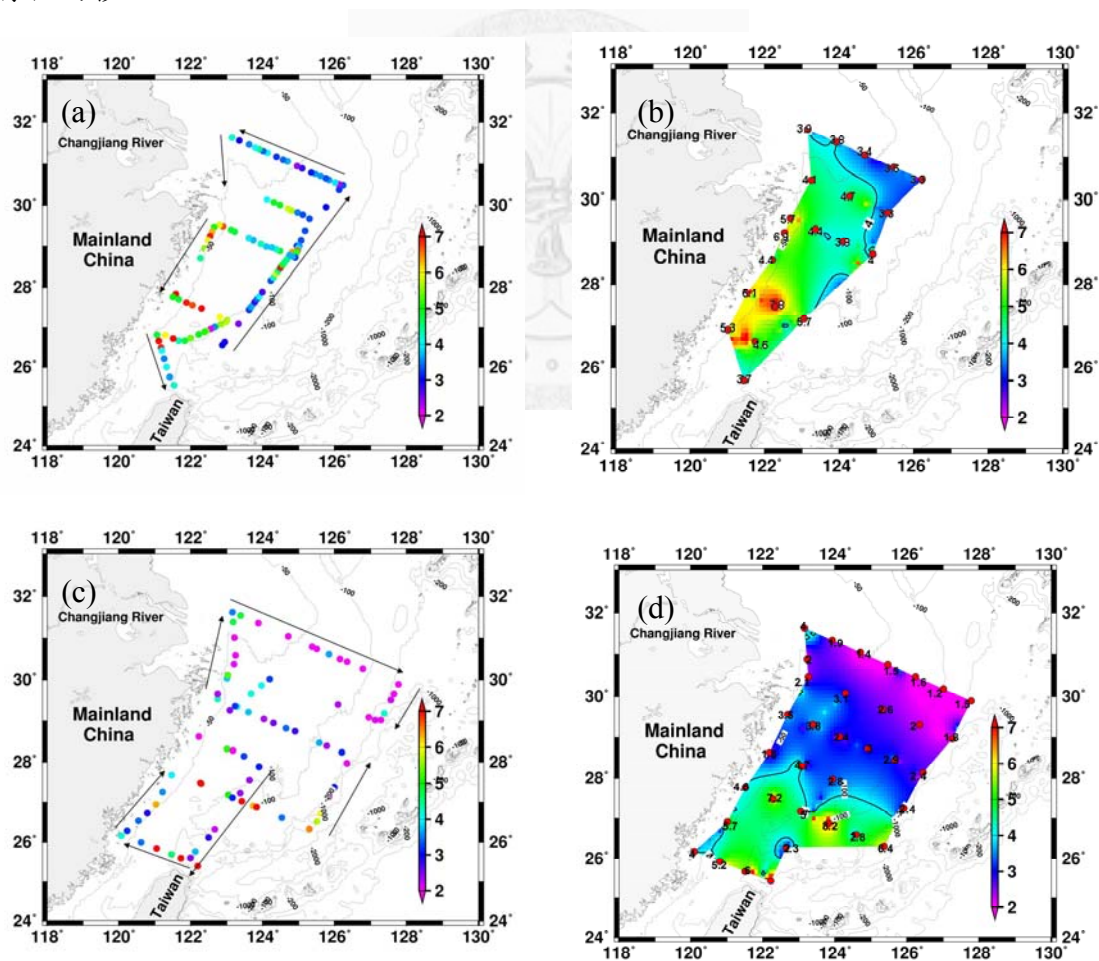


圖 3.4 東海海域之 GEM 濃度分佈圖：OR1-686 (06/19~06/26, 2003) (a) (b)、OR1-691 (08/13~08/23, 2003) (c) (d) (數字代表各測站氣態元素汞的值，箭頭

是航行前進之方向，而有顏色的點圖代表其實際測到的位置)

### 3.3 GEM 之日平均變化

OR1\_686(圖 3.5(a)), 每天 GEM 平均濃度  $4.6 \pm 1.0 \text{ ng/m}^3$  ( $3.5 \sim 6.5 \text{ ng/m}^3$ , 8 天), 日平均濃度變化不大, 但在一日中超出四分位差的值較多, 表示 GEM 一日中的變化很大。

OR1\_691(圖 3.5(b)), 每天 GEM 平均濃度  $3.8 \pm 1.9 \text{ ng/m}^3$  ( $1.8 \sim 8.3 \text{ ng/m}^3$ , 11 天), 日平均濃度變化很大, 最大濃度值是最小濃度值的 4 倍多, 但在一日中超出四分位差的值不多, 可見一日中的濃度變化不大, 但也有另一個可能, 可能是 OR1-691 航次中取得的總樣品數少使超出四分位數的值較少。

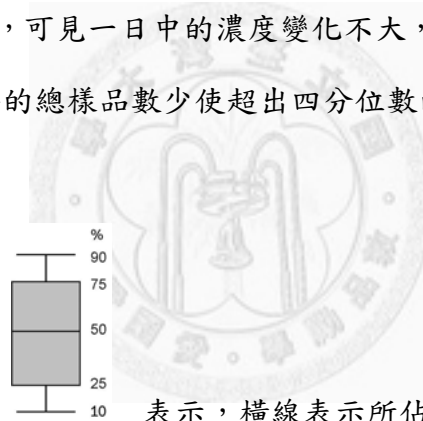


圖 3.5(a) (b), 以 表示, 橫線表示所佔的比例由下到上, 分別為 10%、25%、50%、75%、90%。



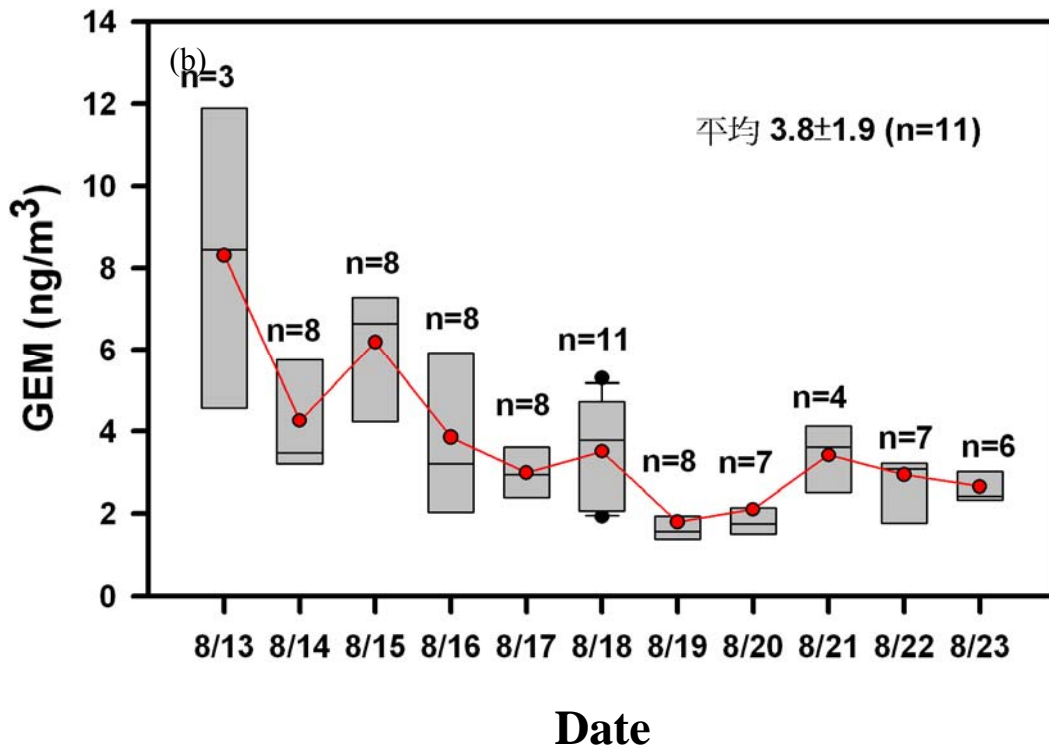
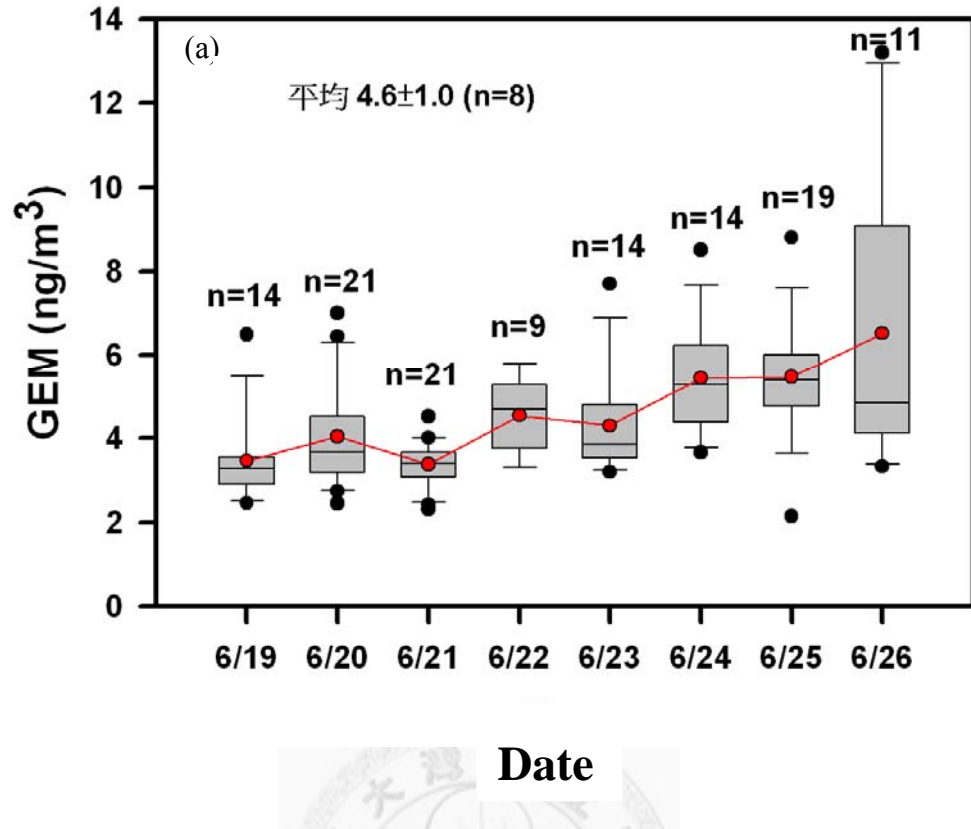


圖 3.5 (a) OR1-686 (b) OR1-691 航次中每天的 GEM 平均濃度 (n 表當天採樣的個數, 而紅點表當天平均值, 黑色點表示超出四分位數以外的值)

表 3.1 OR1-686 航次各測站之 GEM 濃度及大氣參數

<i>Station</i>	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>	<i>Air temperature<sup>a</sup></i>	<i>Pressure<sup>c</sup></i>	<i>Wind speed<sup>b</sup></i>	<i>Wind direction<sup>b</sup></i>	<i>GEM</i>	<i>UV</i>
	(°N)	(°E)	(°C)	(hPa)	(m s <sup>-1</sup> )	(°)	(ng m <sup>-3</sup> )	(W/m <sup>2</sup> )
23	30.47	126.22	23.8	1012	6	160	3.3	2.5
22	30.75	125.46	23.6	1014	4	120	3.6	34.8
21	31.04	124.68	23.4	1012	6	170	3.4	58.8
20	31.33	123.92	22.9	1011	8	180	3.8	0.2
19	31.62	123.14	23.2	1011	9	160	3.9	0.2
29	30.44	123.24	23.8	1010	11	230	4.1	81.7
28	30.06	124.28	23.2	1010	10	220	4.7	59.0
27	29.68	125.30	23.2	1010	16	230	3.3	0.2
15	28.72	124.89	23.5	1008	15	230	4.0	390.2
16	29.00	124.12	23.0	1008	15	240	3.8	0.2
17	29.29	123.35	24.2	1004	12	220	4.4	0.3
18	29.55	122.68	23.9	1006	4	170	5.7	5.8
38A	29.22	122.52	24.1	1007	2	10	6.9	41.8
30	28.58	122.20	24.8	1006	8	270	4.4	6.5
6	27.75	121.50	25.1	1007	2	310	6.1	0.3
7	27.46	122.26	25.9	1005	12	230	7.8	4.4
8	27.16	123.04	26.6	1007	10	270	5.7	89.6
35	26.62	121.74	27.0	1008	13	210	4.6	0.2
5	26.9	121.01	26.6	1008	10	220	5.3	0.2
2	25.67	121.43	27.6	1009	13	230	3.7	393.9

a:資料來自 NCEP/NCAR reanalysis (Kalnay et al., 1996)

b:資料來自研究船探測報告

c: 附設於 underway PCO<sub>2</sub> 的壓力計

表 3.2 OR1-691 航次各測站之 GEM 濃度及大氣參數

<i>Station</i>	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>	<i>Air temperature<sup>b</sup></i>	<i>Pressure<sup>c</sup></i>	<i>Wind speed<sup>b</sup></i>	<i>Wind direction<sup>b</sup></i>	<i>GEM</i>	<i>UV</i>
	(°N)	(°E)	(°C)	(hPa)	(m s <sup>-1</sup> )	(°)	(ng m <sup>-3</sup> )	(W/m <sup>2</sup> )
1	25.42	122.21	32.3	1009	4	130	11.9	49.2
2	25.67	121.50	30.1	1008	2	210	6.0	0.3
3	25.92	120.80	28.8	1006	8	230	5.2	0.2
4	26.17	120.08	28.7	1006	5	210	4.0	87.3
5	26.90	121.00	29.7	1006	6	50	5.7	0.2
7	27.46	122.27	29.6	1006	13	40	7.2	47.7
8	27.17	123.04	30.6	1005	13	40	5.0	319.7
9	26.87	123.81	29.6	1006	7	70	8.2	0.2
10	26.58	124.58	29.6	1006	5	170	2.8	0.2
11	26.30	125.36	32.0	1007	7	140	6.4	452.8
12	27.23	125.90	30.8	1008	8	120	2.4	0.2
13	28.13	126.44	30.3	1011	7	130	2.4	0.2
14	28.42	125.66	30.8	1011	8	140	2.9	92.9
15	28.71	124.90	32.7	1010	7	130	3.0	182.6
16	29.00	124.12	30.5	1011	6	140	2.4	0.3
17	29.29	123.37	32.2	1011	7	130	3.8	0.2
18	29.54	122.67	29.7	1011	6	180	3.5	0.2
29	30.46	123.25	31.2	1013	6	160	2.1	410.3
19	31.62	123.15	29.3	1010	6	180	4.0	0.2
20	31.33	123.91	29.2	1009	9	190	1.9	0.2
21	31.04	124.7	30.1	1010	10	180	1.4	38.3
22	30.75	125.46	31.4	1011	7	140	1.5	288.7
23	30.46	126.23	29.5	1011	10	120	1.6	1.7
24	30.17	127.00	30.3	1011	15	170	1.2	0.2
25	29.88	127.77	31.3	1012	12	150	1.5	249.8
26A	28.95	127.25	28.8	1012	12	120	1.8	44.5
26	29.29	126.34	30.2	1013	12	140	2.0	0.2
27	29.68	125.31	31.9	1015	10	170	2.6	75.6
28	30.07	124.28	32.2	1013	10	120	3.1	246.9
30	28.62	122.17	29.2	1014	8	140	1.8	252.1
31	28.28	123.07	31.8	1013	5	130	4.7	48.7
32	27.95	123.93	30.03	1013	10	130	2.8	0.2

## 第四章 討論

大氣元素汞方面的資料討論，OR1-686（2003 年 6 月 16 日~26 日）和 OR1-691（2003 年 8 月 13 日~23 日）2 個航次，台灣對於大氣汞的研究較其他國家少。因此本研究在東海海域進行大氣汞監測，於 2003 年夏季 6 月（OR1-686）及 8 月（OR1-691）完成大面積的探測，以瞭解其在時空分佈之特性，並找出可能的原因，而 OR1-686 是一個颱風後的航次，並針對颱風對大氣汞分佈有無影響，做進一步討論。

### 4.1 氣流軌跡的歸納分類

本研究集中在東海（北緯  $25^{\circ}$ ~ $32^{\circ}$ ，東經  $120^{\circ}$ ~ $128^{\circ}$ ），整體東海的大氣組成變化大且不均勻，故執行航次時，所量測的參數值只能代表當時、當點的情形，所量大氣汞的值，為了找其規則性，我們利用衛星同化資料（NOAA-NCEP），氣團軌跡回推模式（HYSPLIT model, NOAA），將每一測點接收到的氣態元素汞的時間，和經緯度輸入，回推三天的氣流軌跡，研判大氣汞的來源，以下是各航次之氣流軌跡圖之歸納。

OR1-686 的氣流，大致自南方而來，可以依所經地區將其分類，分成南海、太平洋、台灣、台灣海峽、大陸（圖 4.1）；而 OR1-691 的氣流，有來自西南方的、東方、東北方的氣流，同樣地，依所經地方將其分類，分成大陸、台灣海峽、太平洋、東海、日本、日本海（圖 4.2）。

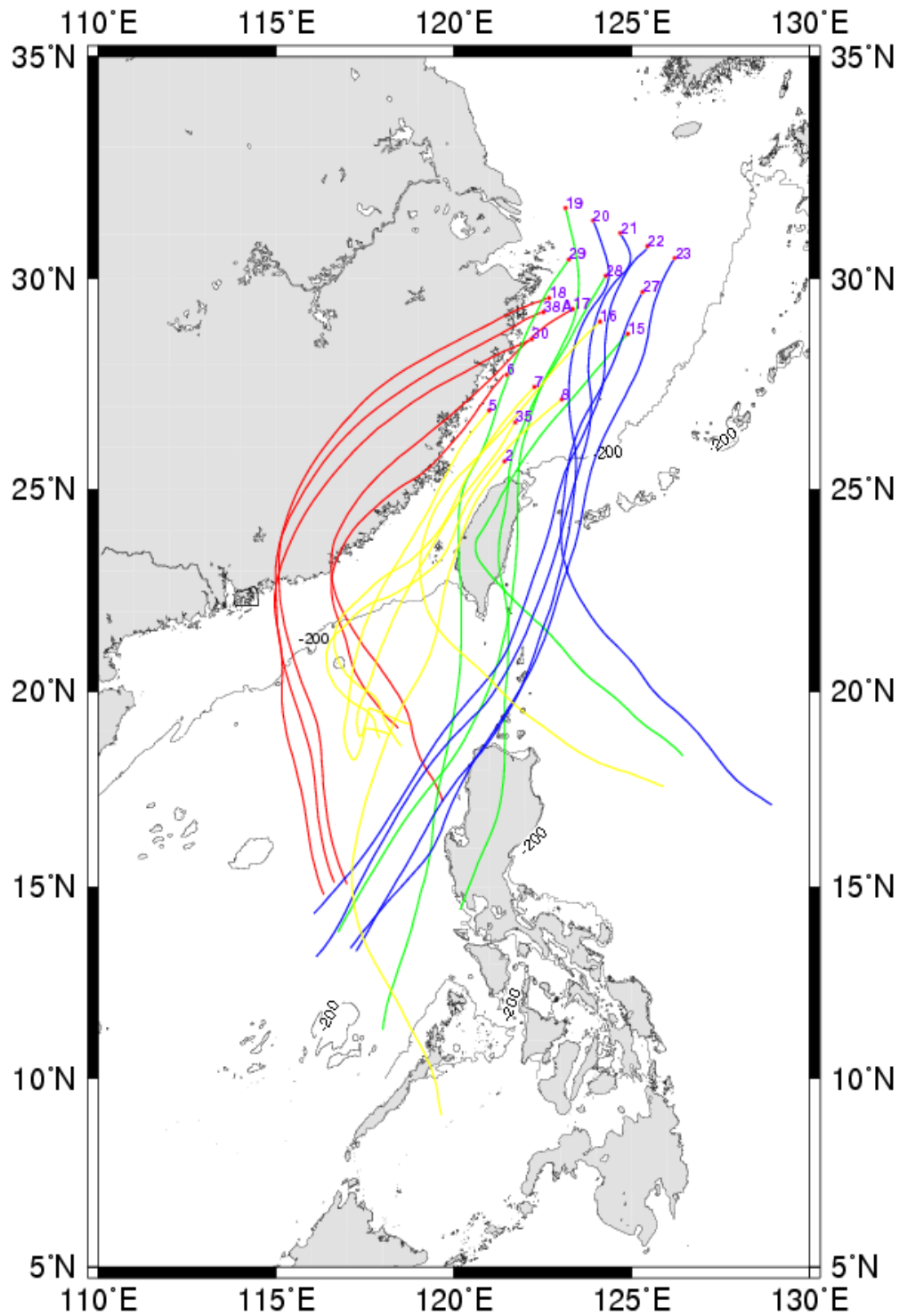


圖 4.1 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 各站點三天前氣團軌跡回推圖(圖中紅色點表示 OR1-686 所經各站位，紫色編號則是代表水文採樣測站，藍色表示氣流經過南海或太平洋(海源)，綠色表示經過台灣，黃色表示經過台灣海峽，紅色表示經過大陸)

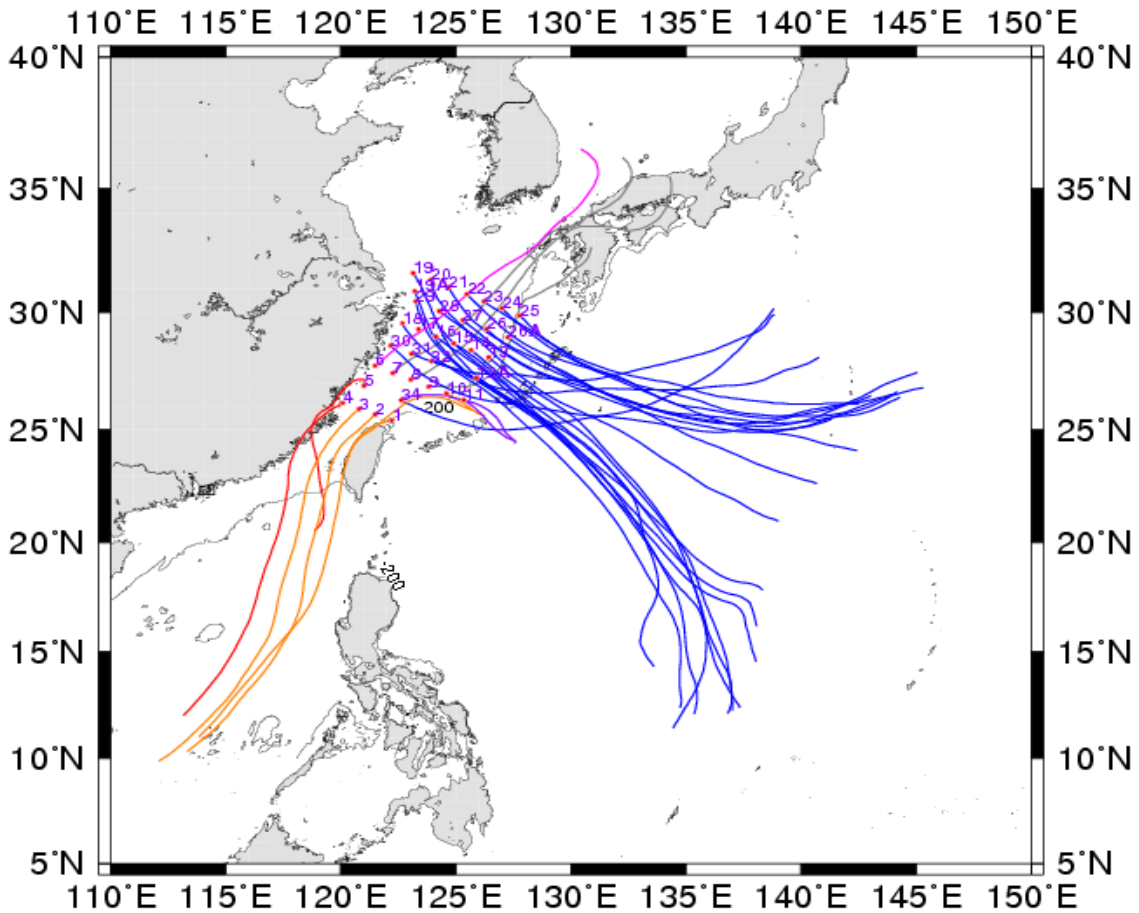


圖 4.2 OR1-691 (08/13~08/23, 2003) 各站點三天前氣團軌跡回推團圖(圖中紅色點表 OR1-691 所經各站位，紫色編號則是代表水文採樣測站，藍色表示氣流經過太平洋(海源)，黃色表示經過台灣海峽，紅色表示經過大陸，灰色表示經過日本，紫色表示經過日本海)

## 4.2 同一來源下,探討 GEM 之日夜變化

在本研究所有的航次資料中，以早上 6 點到下午 6 點為白天，下午 6 點到早上 6 點為夜晚，以每天的日、夜濃度來看空間變化。

於 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 大氣汞和日照之航跡時序圖中發現，在 6/19、6/20、6/23、6/24 中有日夜變化 (圖 4.3)，和 OR1-691 (08/13~08/23, 2003)，在 8/16、8/20、8/22、8/23 中有日夜變化 (圖 4.4)。



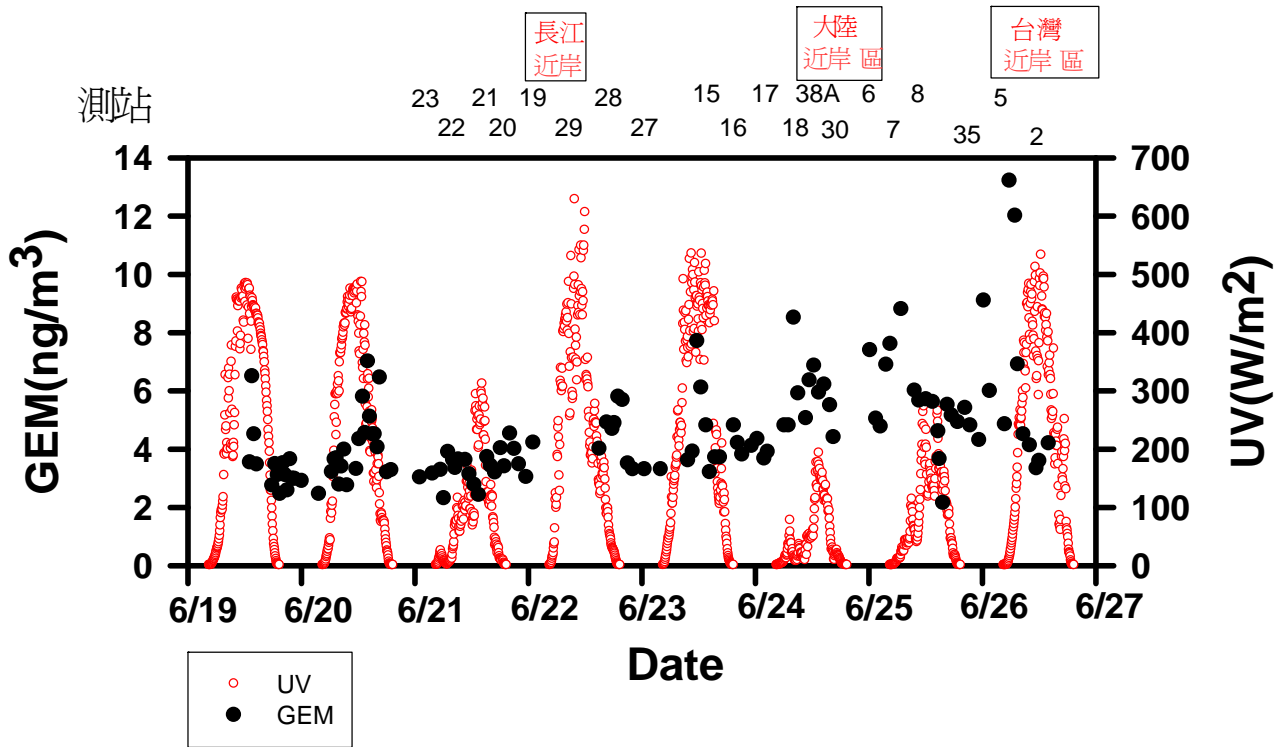


圖 4.3 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 氣態元素汞及大氣光照之航跡時序圖

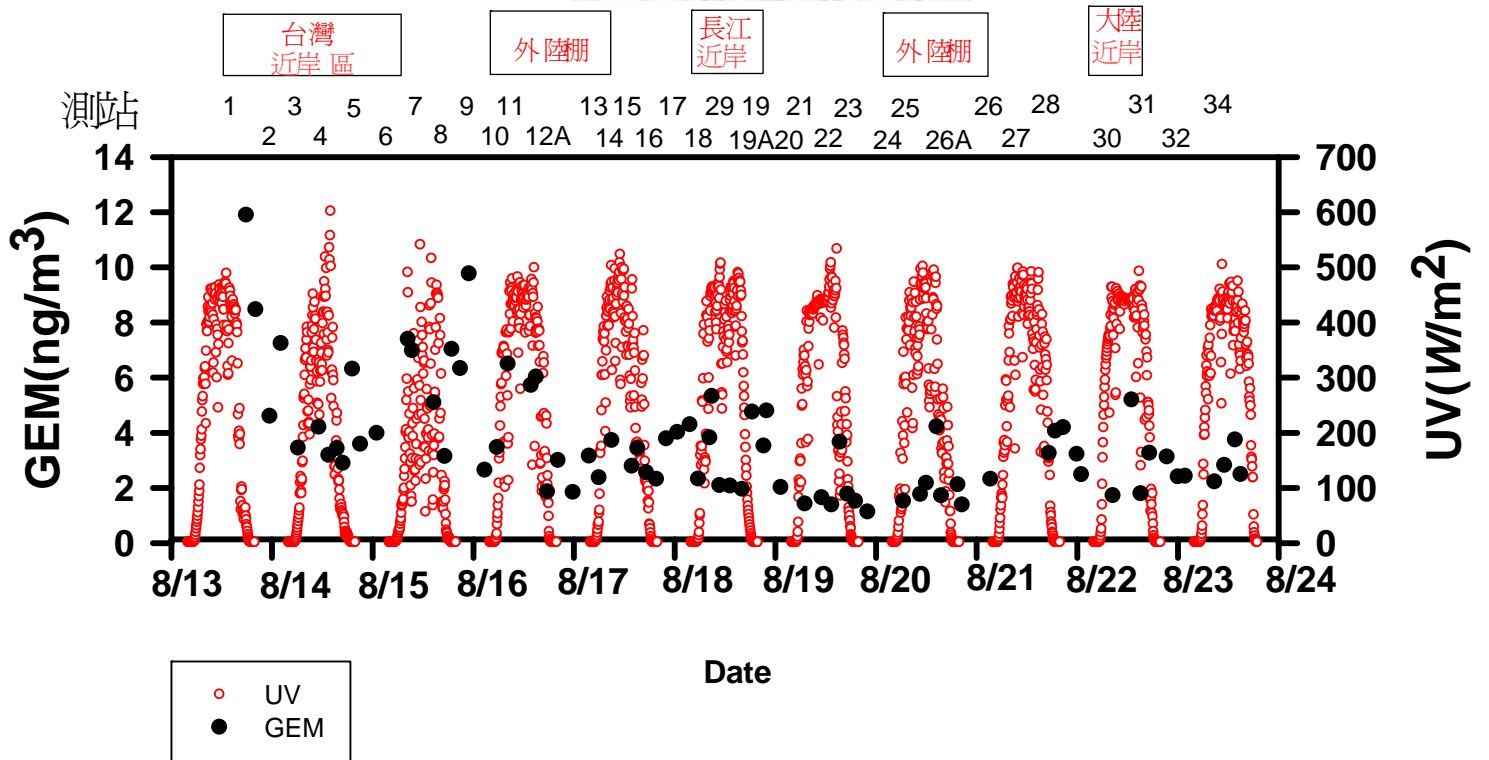


圖 4.4 OR1-691 (08/13~08/23, 2003) 氣態元素汞及大氣光照之航跡時序圖



#### 4.2.1 來自海源的日夜變化(2003/6/20, 2003/8/20, 2003/8/22, 2003/8/23)

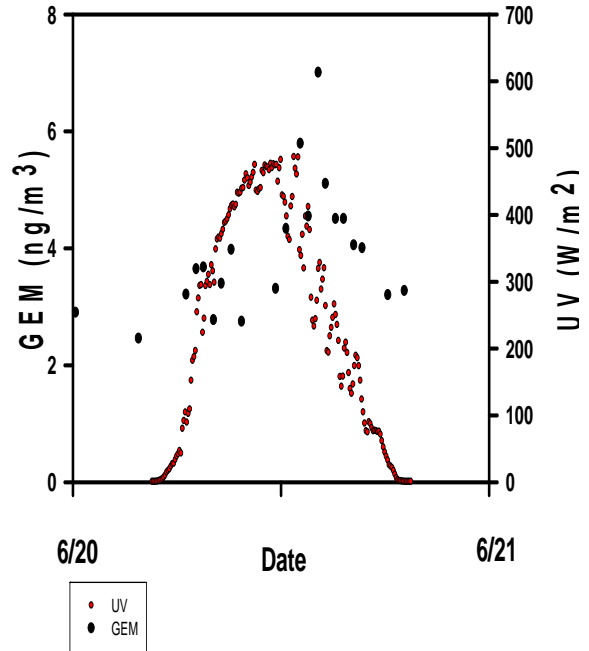
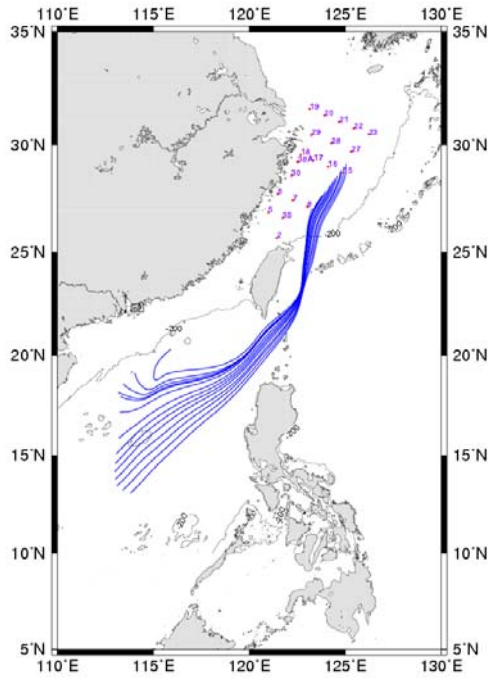
在陸地及都會區，大氣元素汞濃度的分佈通常決定於人為活動。在不受到人為污染的地區，日夜變化不明顯 (Slemr and Scheel, 1998)；在緯度較高的地區，冬季的夜晚因為使用化石燃料，而有晚上高，白天低的情形 (Kim and Kim, 2001)。

一般在開放海域的研究，因為海鹽顆粒來源的鹵化物加上光化學反應，使  $\text{Hg}^0$  氧化為  $\text{Hg}^{2+}$ ，所以 RGM 濃度與日光強度有高度正相關，但是大氣元素汞因為海氣交換的原因，並不一定因為 RGM 的增加而減少，仍有白天濃度高，夜晚濃度低的變化 (Laurier et al., 2003)。

而本次所研究的在陸地和開放海域之間的邊緣海—東海，白天高值會有以下三種可能，在同一日中，來源改變，造成的高值，如從海源氣流變成陸源來的氣流而造成高值，另二種可能性就是當來源一致下的白天高值，若一整天都是陸源，人為活動決定了白天高值；若一整天都是海源，海氣交換決定了高值。

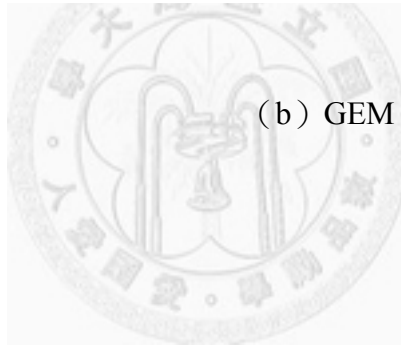
在 4.1 節中已經分出各測站海源和陸源的氣流軌跡圖，又在 4.2 節中發現 6/19、6/20、6/23、6/24、8/16、8/20、8/22、8/23 中有日夜變化。其中 6/19、6/23、8/16 剛好就是來源不同下造成的日夜變化，而 6/20 和 6/24 分別有相同方向的來源，6/20、8/20、8/22、8/23 全是來自海源的氣流，6/24 全是來自陸源氣流，陸源在 4.2.2 節在討論。

I. 6/20, 2003

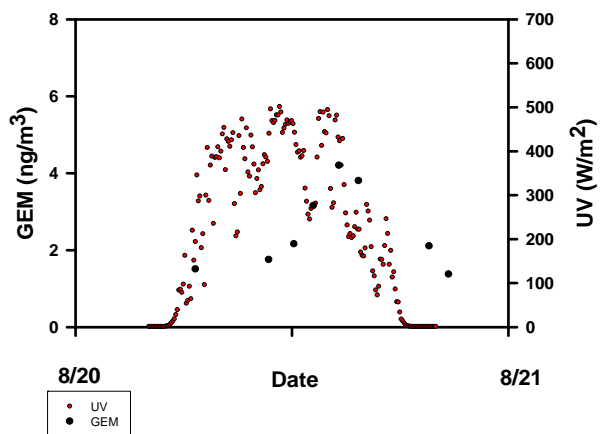
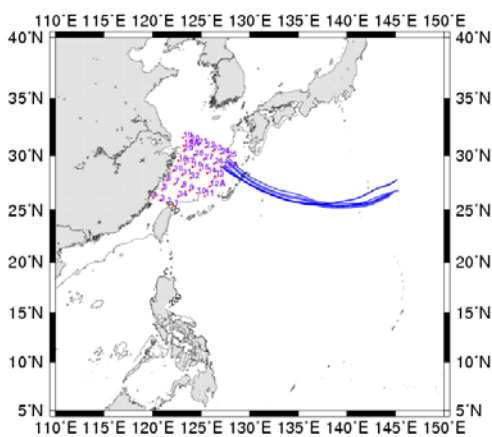


(a) 氣團軌跡回推圖

(b) GEM 及光照之航跡時序圖



II. 8/20, 2003

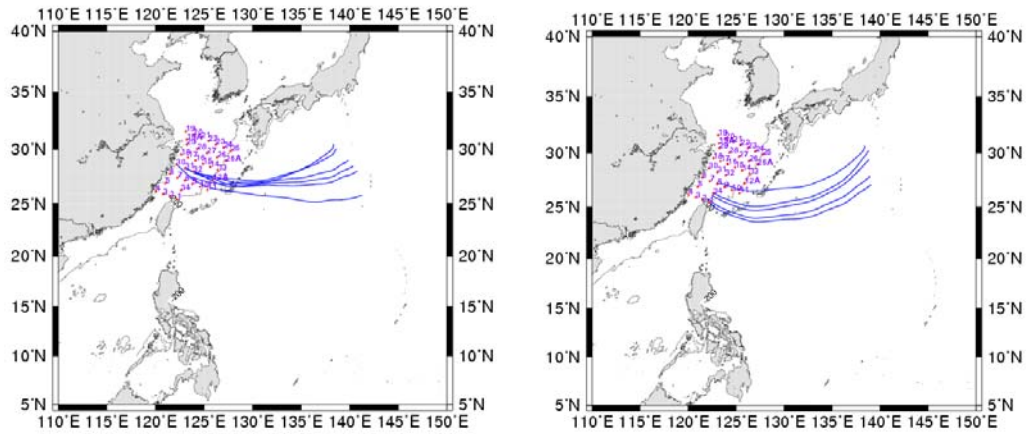


(a) 氣團軌跡回推圖

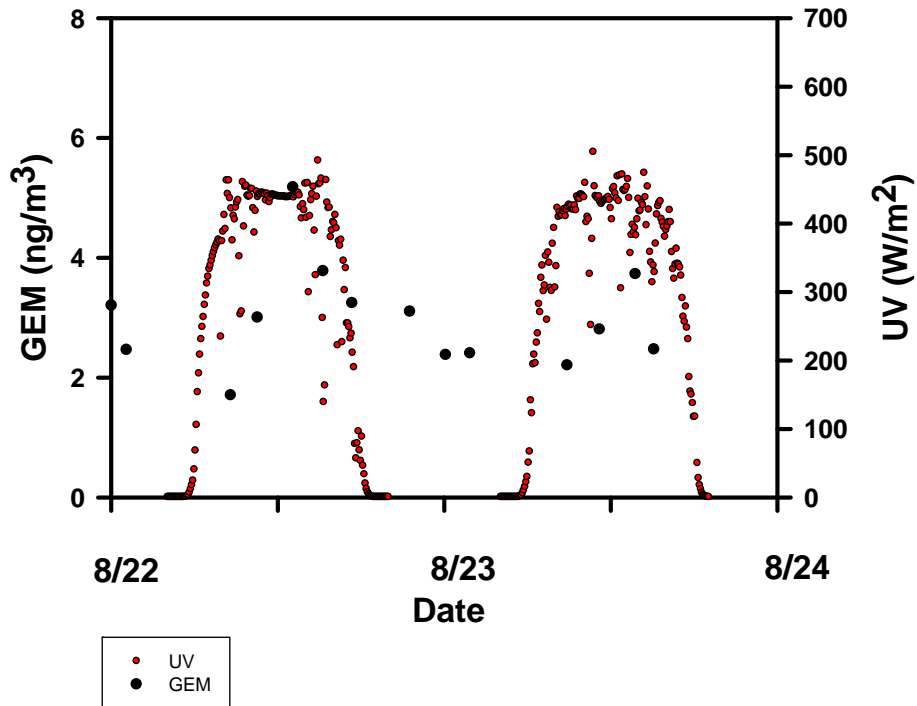
(b) GEM 及光照之航跡時序圖

III. 8/22,2003

8/23,2003



(a) 氣團軌跡回推圖



(b) GEM 及光照之航跡時序圖

圖 4.5 (I) 6/20、(II) 8/20、(III) 8/22~8/23 氣團軌跡回推圖/ GEM 及光照之航跡時序

在 6/20 中，從圖 4.5\_I a 可以看出，船往北走，氣流來自南海，在 I b 中，可以看出日夜差值，大約有  $3.5 \text{ ng/m}^3$ ，最高值發生在下午二點時。

在 8/20 中，從圖 4.5\_II a 可以看出，船往南走，在日本附近，氣流全都來自太平洋，在 II b 中，可以看出日夜差異，大約有  $2.5 \text{ ng/m}^3$ ，最高值發生在下午二點時。

在 8/22 和 8/23 中，從這圖可以看出，船往南走，氣流全都來自太平洋，在 (b) 中，可以看出東海海氣交換的值，也大約有  $2 \text{ ng/m}^3$ ，最高值也發生在下午二點時。

夏季海域的大氣元素汞濃度形成白天較高，晚上較低的原因是因為日光強度及溫度影響海氣交換通量的結果。在大氣中，氧化物及光化學反應氧化  $\text{Hg}^0$  形成  $\text{Hg}^{2+}$  沈降，使得大氣元素汞濃度降低；在海水中，溫度較高且日光較強則能使光還原反應加快，使得氣態元素汞溢散量增加；若海水中的元素汞溢散通量大於大氣的沈降通量，就會形成白天濃度高，夜晚濃度低的情形。在其他邊緣海及熱帶海域也有類似的海氣交換結果 (Mason and Fitzgerald, 1993; Ferrara et al., 2000; Laurier et al., 2003)，由於溶解於海水中的元素汞會持續地逸散到大氣中，而且在日光最強時，有最大的逸散通量。所以即使大氣中的元素汞因光化學反應而減少，從海水逸散出來的元素汞仍可補充並增加大氣中的元素汞，而形成日高夜低的現象。

#### 4.2.2 來自陸源中的日夜變化 (2003/6/24)

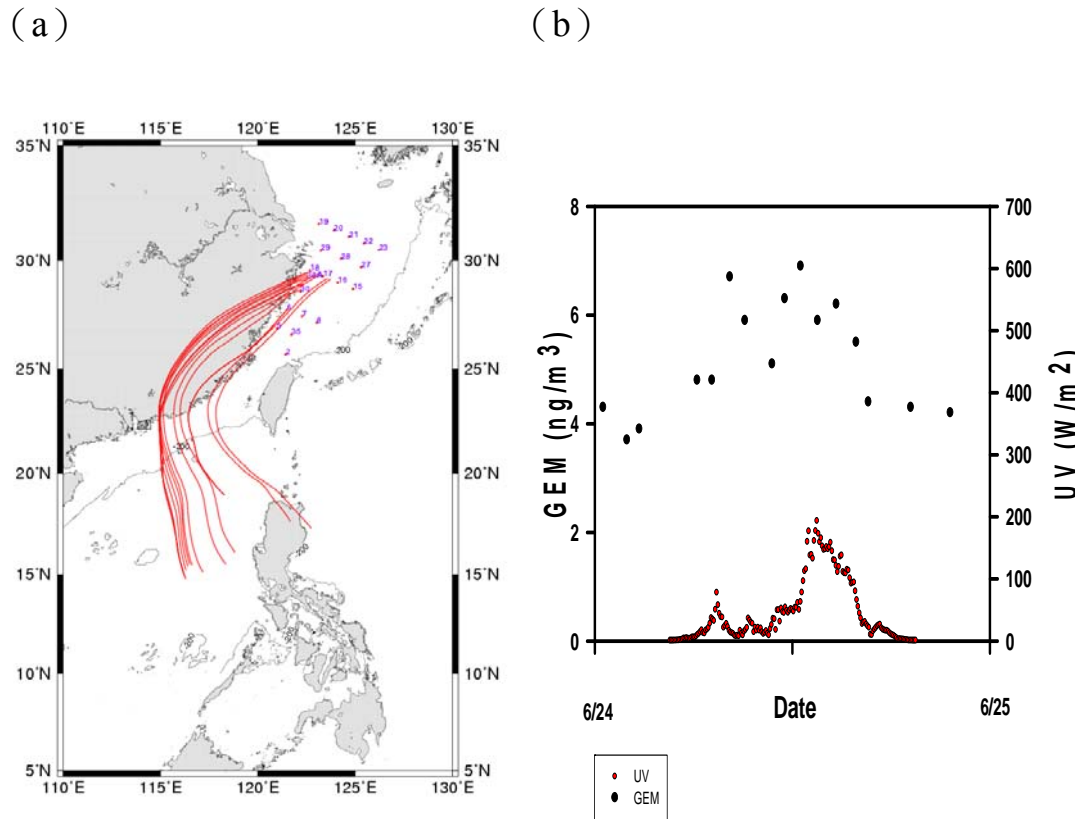


圖 4.6 6/24/2003 (a) 氣團軌跡回推圖，(b) GEM 及光照之航跡時序

在 6/24 中，從圖 4.6 (a) 看出，船往南走，在長江口附近，氣流全都來自大陸地區，在 (b) 圖中，看出大陸地區的值，大約在  $4 \text{ ng/m}^3$  以上，最高值發生在中午十二點左右時，最高和最低值差  $2.5 \text{ ng/m}^3$  左右。

### 4.3 日夜分開討論，GEM 空間的分佈

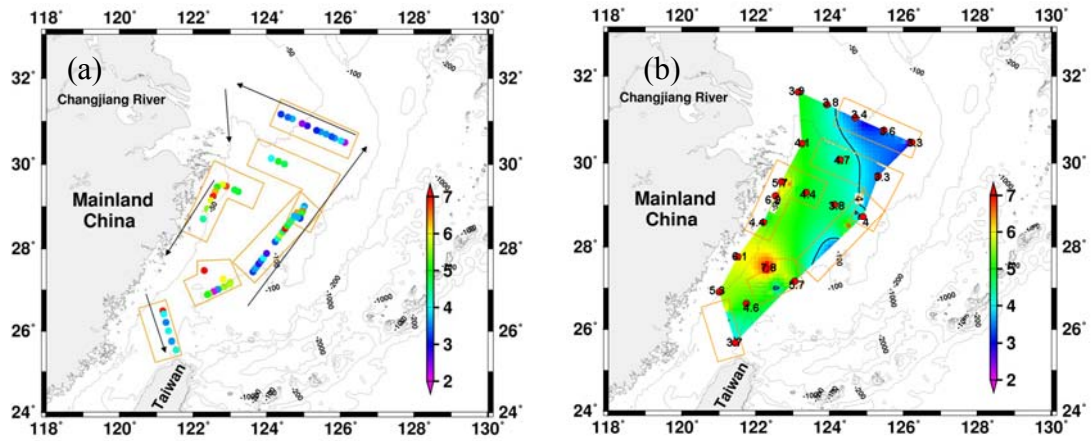
大氣汞之濃度分佈有時空變化，主要受到來源和其本身受到光化學反應日夜之變化影响所致。這二個航次中，受限於半自動的採樣方式，採樣頻率不夠，無法連續且長時間的量測，以取得足夠的樣本量，且在航行中氣團來源不同，以致大部份的航行中，無法看到明顯的日夜變化。為了要研究其來源所造成之空間變化，故將日夜分開，避免日夜變化造成差異（圖 4.7 和圖 4.8）。

在圖 4.7 和圖 4.8 中橘色框代表白天發生的地方，灰色框代表晚上發生的地方。在圖 4.7(b)和圖 4.7(d)中，可以看大氣汞分布型態雷同，和圖 3.4(b)大致也相同，說明 OR1-686 大氣汞濃度之空間分佈乃是受到其來源不同之影响。

圖 4.7 (b) 和圖 3.4 (b) 中相比，藍色線和藍色區域是相同，代表其從南海來的氣流造成 OR1-686 分佈圖中產生低值的主要原因，在第 7 站和第 5 站，因其氣流通過大陸地區而產生高值的主因，從這一點又再次証明出來源決定了空間分佈。

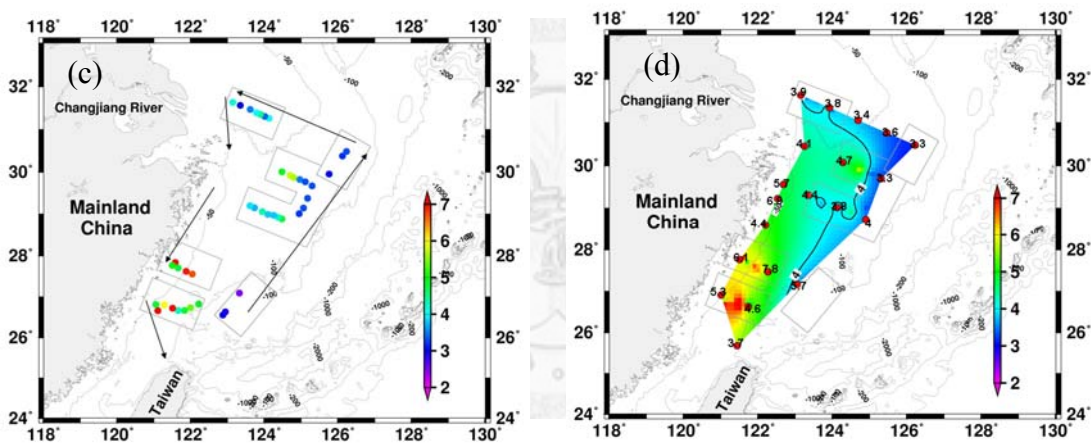
OR1-691 也有相類似的情形，整個航次大氣汞之分佈與其來源有關，從圖 4.8 (d) 和圖 3.4 (d) 看出二者分佈圖大致相同，很明顯地說明，晚上之分佈左右了整體全天的分佈，而圖 4.8 (b) 白天大部分有低值，這是因為白天都受太平洋來的氣流所影响。

日間



OR1-686 (06/19~06/26, 2003)

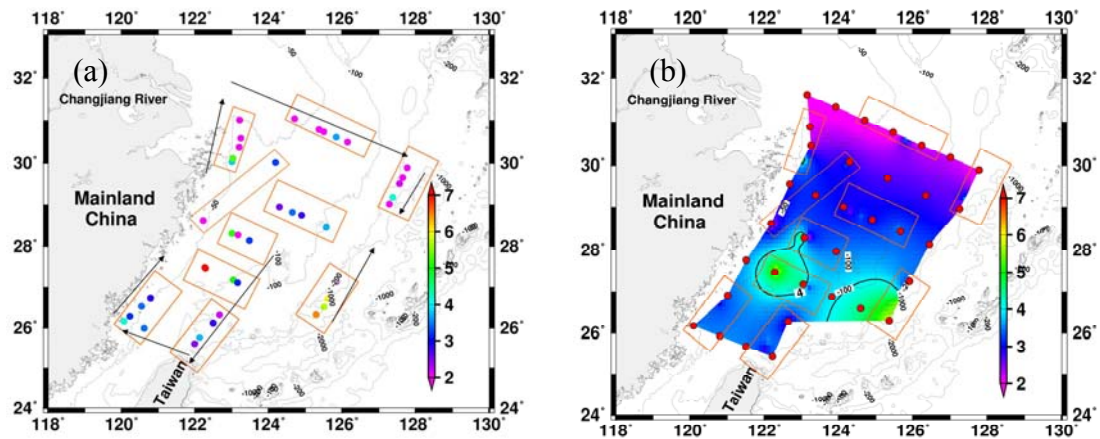
夜間



OR1-686 (06/19~06/26, 2003)

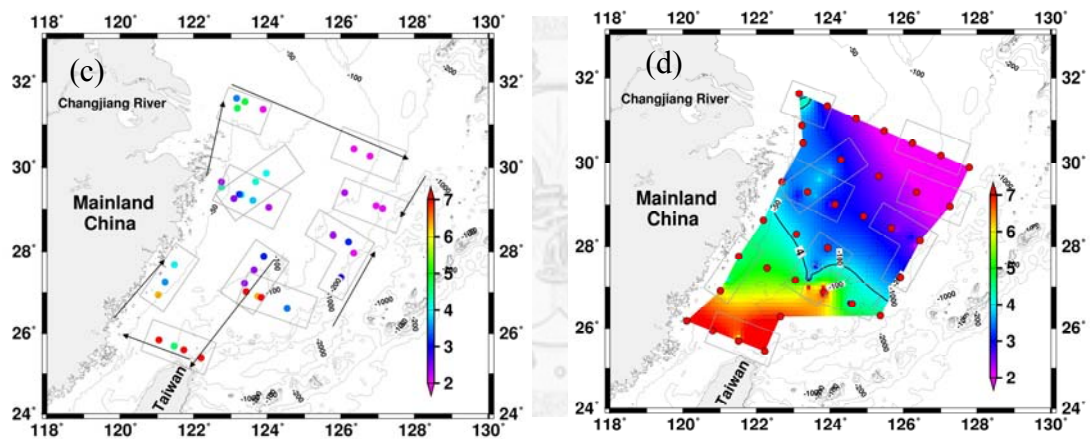
圖 4.7 氣態元素汞濃度 (a)、(c)航跡圖與地理位置(b)、(d)濃度分佈圖(圖中數字代表各測站氣態元素汞的值；箭頭是航行前進之方向，顏色的點圖代表其實際測到的位置)

日間



OR1-686 (06/19~06/26, 2003)

夜間



OR1-686 (06/19~06/26, 2003)

圖 4.8 氣態元素汞濃度 (a)、(c)航跡圖與地理位置(b)、(d)濃度分佈圖(圖中數字代表各測站氣態元素汞的值；箭頭是航行前進之方向，顏色的點圖代表其實際測到的位置)



#### 4.4 歸納各軌跡的氣態元素汞(GEM)的值

2003 年夏季東海的二個航次 6 月和 8 月之大氣汞平均濃度分別為  $4.5 \pm 1.8 \text{ ng/m}^3$ 、 $3.6 \pm 2.0 \text{ ng/m}^3$ 。其值皆高於大西洋之背景值  $1.0\sim 2.25 \text{ ng/m}^3$  (Temme et al., 2003a)；也比西北太平洋之測值  $1.6\sim 4.7 \text{ ng/m}^3$  高 (Laurier et al., 2003)；比起歐美邊緣海域高，顯然東海陸棚海域大氣受到污染。

所有測站分類之情形 (圖 4.1 和圖 4.2)，OR1-686 中 23 站、22 站、21 站、20 站接收來自南海來的氣流，27 站是來自太平洋，19 站、29 站、28 站、15 站來自台灣，16 站、7 站、8 站、35 站、5 站、2 站來自台灣海峽，17 站、18 站、38A、30 站、6 站來自大陸，OR1-691 中 12 站、13 站、14 站、15 站、16 站、17 站、18 站、29 站、19A 站、19 站、20 站、21 站、22 站、23 站、24 站、25 站、26A 站、26 站、27 站、28 站、30 站、31 站、32 站、34 站接收來自太平洋來的氣流，10 站、2 站、3 站來自台灣海峽，4 站、5 站來自大陸，6 站來自日本海，7 站、8 站、9 站來自日本，11 站來自東海。

將這二航次各測站及測點之 GEM 測值，配合氣流軌跡，作一整理發現，GEM 測值依不同來源所經之地，有所不同，分類由濃度從高至低如下：

由氣流軌跡回推圖來看，較污染的氣團來源有來自日本來 ( $\text{GEM} 6.80 \pm 1.64 \text{ ng/m}^3$ )、大陸地區 ( $\text{GEM} 5.31 \pm 1.07 \text{ ng/m}^3$ )、台灣海峽 ( $\text{GEM} 4.99 \pm 1.48 \text{ ng/m}^3$ ) 和台灣地區 ( $\text{GEM} 4.18 \pm 0.36 \text{ ng/m}^3$ )，另外也有自南海 ( $\text{GEM} 3.53 \pm 0.22 \text{ ng/m}^3$ ) 和太平洋 ( $\text{GEM} 2.48 \pm 0.89 \text{ ng/m}^3$ )，較為乾淨的海洋氣團，說明邊緣海大氣汞的濃度受到周圍人為污染源的影響很大。

在 OR1-686 中，氣流所經南海<台灣<台灣海峽≡大陸的值(圖 4.9(a))，而在 OR1-691 中，則是太平洋<日本海<台灣海峽<大陸≡東海≡日本(圖 4.9(b))，兩個航次綜合來看，就同一緯度而言，太平洋<南海<台灣≡日本≡台灣海峽≡大陸地區≡東海≡日本海(圖 4.9(c))。

在兩個航次中，分析氣團軌跡圖中，三天前的氣流來源和所經區域所帶來大氣汞的濃度，可以歸納出海源低於陸源，就相同緯度來說由大到小，分別是大陸、台灣海峽、台灣、太平洋，就不同緯度邊緣海做比較，由小到大做個比較，分別是南海、日本海、台灣海峽、東海，這可能是因離大陸地區遠近所造成的。此結果和 Fitzgerald 等人 (1995) 調查了東太平洋 60<sup>0</sup>N 至 20<sup>0</sup>S 的大氣汞情形，結果相似。

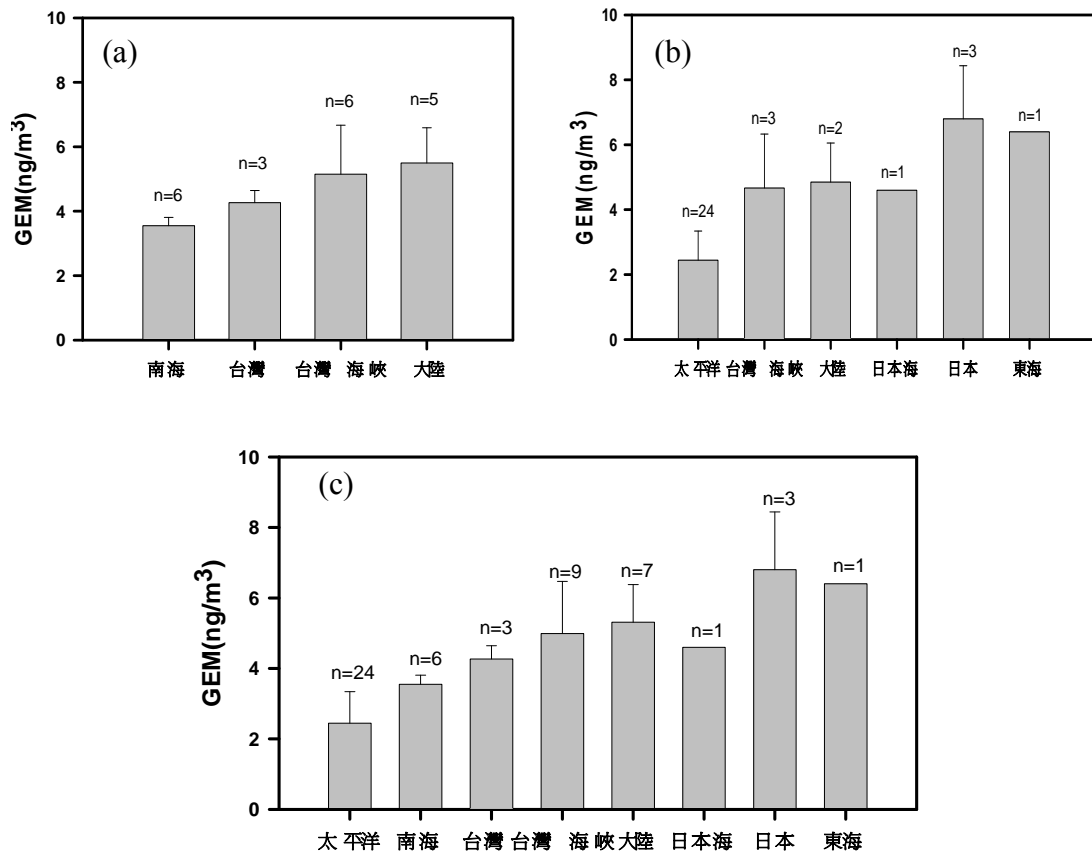


圖 4.9 東海海域各測站不同來源 GEM 的值(a)OR1-686 (06/19~06/26, 2003) (b)OR1-691 (08/13~08/23, 2003) (c) 綜合分佈(X 軸表示氣流所經之地，n 數字代表測站氣態元素汞測值的個數)

#### 4.5 颱風後的影響

在 OR1-686 和 OR1-691 之間的比較我發現 GEM 分佈之  $4\text{ng}/\text{m}^3$  等值線有比較高的現象(圖 3.4(b)和(d)),可能的原因如下。在 OR1-686 開船之前,剛好有一個蘇迪勒颱風(6.16~6.18 SOUDELOR,圖 4.10)經過,颱風中原本應是空氣變乾淨,GEM 變少,但這很難重建颱風中的情形。而 OR1-686 剛好是颱風後的航次,從結果看出,可能因颱風過後,產生西南氣流(圖 4.1),此西南氣流剛好經過東海海域 GEM 的高值區,也使整個 GEM 分佈之  $4\text{ng}/\text{m}^3$  等值線,整個往北移。在這裡所指的高值區(如 4.4 節),是指氣流經過大陸地區、台灣海峽所帶來的 GEM 高值地區。

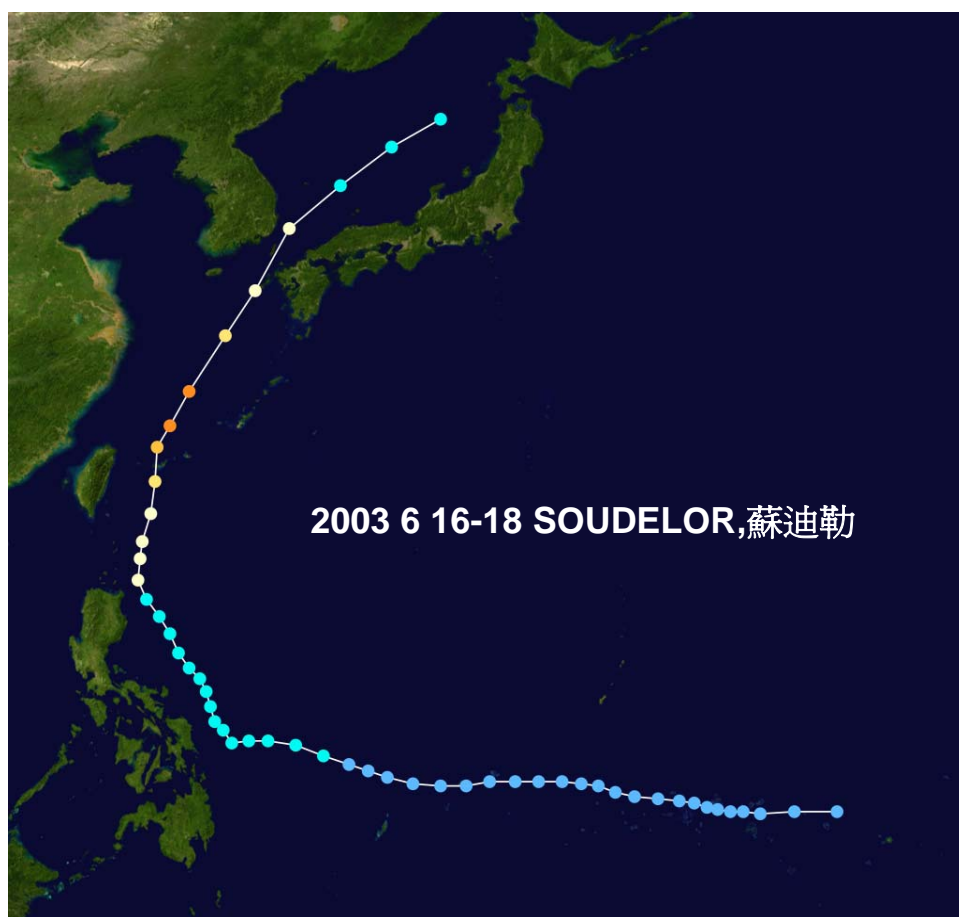


圖 4.10 OR1-686 (06/19~06/26, 2003) 前,蘇迪勒(SOUDELOR)颱風所經之路徑圖

## 第五章 結論

對東海大氣汞進行的研究，本工作得到如下結論：

- (1) 在 OR1-686 (2003 年 6 月 19 日到 6 月 26 日) 和 OR1-691 (2003 年 8 月 13 日到 8 月 23 日) 兩個航次中，GEM 濃度顯示白天高，晚上低的特性。該規律無論是海源或陸源，在東海的日夜變化差值，大約是  $3 \text{ ng/m}^3$ 。
- (2) 在兩個航次中，由大氣汞的空間分佈和氣團軌跡回推圖，顯示這些大氣汞的來源影響空間分佈，有來自東北方日本、韓國的陸源物質；也有來自西南方大陸、台灣的陸源物質；及來自東方太平洋的海源物質，這些來源也影響了大氣汞的值。
- (3) 在兩個航次中，分析氣團軌跡回推圖中帶來大氣汞的濃度，可以歸納出海源低於陸源，就同一緯度來說由大到小，分別是大陸、台灣海峽、台灣、太平洋，就不同緯度邊緣海做比較，GEM 濃度由小到大，分別是南海、日本海、台灣海峽、東海。
- (4) 在 OR1-686 中，由氣團軌跡回推圖，可以看出都是自南方上來的氣流，OR1-686 的航次剛好是颱風後的航次，研判氣流有受到颱風影響，形成所謂的西南氣流，從濃度分佈來看  $4 \text{ ng/m}^3$  之等值線，明顯的向北移，研究發現西南氣流經過大氣汞的高區所造成的。

未來展望：

由於本研究所探討東海海域大氣元素汞情形主要是以 2003 年夏天期間為題材，但在其它季節的變化上尚不明確，因此未來可以探討其它季節的大氣元素汞分佈情形及其影響因素。另外，極端氣候如颱風對大氣元素汞分佈情形的研究，亦是將來很好的議題。

東亞是世界最大的汞排放源，經由季風、沙塵暴、颱風等氣候現象所傳輸的污染，對鄰近國家，甚至遠達美洲，都能造成影響，在評估對東海的影響之後，可藉此評估在相同的氣候現象下，對台灣產生的影響。東海的資料相形珍貴，但可惜的是僅採樣分析元素汞的成份，未能採樣氣態活性汞（RGM）大氣懸浮微粒（PM），由於航次所採集的樣品大多僅數天，無法長期觀測且偵測到特殊氣候現象的影響，所以建立海上長期觀測站，分析完整的大氣、汞物種時序分佈，是未來的重點。

近來由污染來源及大氣元素汞氧化生成的二價汞，由於沈降速率快，所以會對當地生地化循環有直接性的衝擊，所以除了元素汞之外，大氣及海水中的二價汞海氣交換也會是將來的研究重點之一，有了海水中汞物種分佈的資料，期望可建立一個東海地區，陸地、大氣及海洋間汞物種循環的模式，來了解周圍陸地所帶來的污染如何影響東海地區汞物種的生地化循環。

## 參考文獻

- Allard, B., Arsenie, I., 1991. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - an important process for mercury cycle. *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 457-464.
- AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric.
- Amyot, M., Gill, G.A., Morel, F.M.M., 1997a. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environment Science and Technology* 31, 3606-3611.
- Amyot, M., Lean, D., Mierle, G., 1997b. Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 2054-2063.
- Andersson, M.E., Gardfeldt, K., Wangberg, I., Sprovieri, F., Pirrone, N., Lindqvist, O., 2007. Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 104, 214-226.
- Baeyens, W., Leermakers, M., 1998. Elemental mercury concentrations and formation rates in the Scheldt estuary and the North Sea. *MercuryMarine Chemistry* 60, 257-266.
- Bargagli, R., Agnorelli, C., Borghini, F., Monaci, F., 2005. Enhanced deposition and bioaccumulation of mercury in Antarctic terrestrial ecosystems facing a Coastal Polynya. *Environmental Science & Technology* 39, 8150-8155.
- Brooks, S.B., Saiz-Lopez, A., Skov, H., Lindberg, S.E., Plane, J.M.C., Goodsite, M.E., 2006. The mass balance of mercury in the springtime arctic environment. *Geophysical Research Letters* 33, L13812.1-L13812.4.
- Calvert, J.G., Lindberg, S.E., 2005. Mechanisms of mercury removal by O<sub>3</sub> and OH in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 39, 3355-3367.
- Capri, A., Lindberg, S.E., 1998. Application of Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil. *Atmospheric Environment* 32, 873-882.
- Chen, C.-C., Chiang, K.-P., Gong, G.-C., Shiah, F.-K., Tseng, C.-M., Liu, K.-K., 2006. Importance of planktonic community respiration on the carbon balance of the East China Sea in summer. *Global Biogeochemical Cycles* 20, doi: 10.1029/2005GB002647, 2006.

- Chen, Y.-L., Chen, H.-Y., Gong, G.-C., Lin, Y.-H., Jan, S., Takahashi, M., 2004. Phytoplankton production during a summer coastal upwelling in the East China Sea. *Continental Shelf Research* 24, 1321-1338.
- Coquery, M., Cossa, D., 1995. Mercury speciation in surface waters of the North Sea. *Netherlands Journal of Sea Research* 34, 245-257.
- Cossa, D., Martin, J.-H., Takayangi, K., Sanjuan, J., 1997. The distribution and cycling of mercury species in western Mediterranean. *Deep-Sea Research II* 44, 721-747.
- Costa, M., Liss, P.S., 1999. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implication for Hg<sup>0</sup> air-sea fluxes. *Marine Chemistry* 68, 87-95.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D. 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Fang, F., Wang, Q., Li, J., 2004. Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: Source, cycle, and fate. *The Science of Total Environment* 330, 159-170.
- Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N., 2000. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. *The Science of the Total Environment* 259, 183-190.
- Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Lamborg, C.H., Tseng, C.-M., Balcom, P.H., 2005. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in northern Alaska: Global sources and Arctic depletion. *Environmental Science and Technology* 39, 557-568.
- Frideli, H. R.; Radke, L. F.; Prescott, R.; Li, P.; Woo, J. -H.; Carmichael, G. R., 2004. Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACE-Asia field campaign: measurements, distributions, sources, and implications. *Journal of Geophysical Research*, 109, D19S25, doi:10.1029/2003/JD004244.
- Gardfeldt, K., Feng, X., Sommar, J., Lindqvist, O., 2001. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. *Atmospheric Environment* 35, 3027-3038.
- Gardfeldt, K., Sommar, J., Ferrara, R., Ceccarini, C., Lanzillotta, E., Munthe, J., Wangberg, I., Lindqvist, O., Pirrone, N., Sprovieri, F., Pesenti, E., Stromberg, D.,

2003. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37, S73-S84.

Goodsite, M.E., Plane, J.M.C., Skov, H., 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg<sup>0</sup> to HgBr<sub>2</sub> in the troposphere. *Environmental Science & Technology* 38, 1772-1776.

Hedgecock, I.M., Pirrone, N., Trunfio, G.A., Sprovieri, F., 2006. Integrated mercury cycling, transport, and air-water exchange (MECAWEx) model. *Journal of Geophysical Research* 111, doi: 10.1029/2006JD007117.

Hines, N.A., Brezonik, P.L., 2004. Mercury dynamics in a small Northern Minnesota lake: water to air exchange and photoreactions of mercury. *Marine Chemistry* 90, 137-149.

Holmes, C.D., Jacob, D.J., Mason, R.P., Jaffe, D.A., 2009. Sources and deposition of reactive gaseous mercury in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment* 43, 2278-2285.

Holmes, C.D., Jacob, D.J., Yang, X., 2006. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters* 33, doi: 10.1029/2006GL027176.

Hsu, S.-C., Liu, S.-C., Jeng, W.-L., Lin, F.-J., Hung, Y.-T., Lung, S.-C.C., Liu, T.-H., Tu, J.-Y., 2005. Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long range transport or local pollution emissions. *Science of the Total Environment* 347, 111-121.

Hynes, A.J., Donohoue, D.L., Goodsite, M.E., Hedgecock, I.M. Our current understanding of major chemical and physical processes affecting mercury dynamics in the atmosphere and at air-water/terrestrial interfaces. In: Pirrone, N., Mason, R.P. *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere*, 2008, UNEP Global Mercury Partnership.

Iverfeldt, A., 1991. Mercury in forest canopy through fall water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air and Soil Pollution* 56, 553-564.

Kim, K.H., Kim, M.Y., 2001. The temporal distribution characteristic of total gaseous mercury at an urban monitoring site in Seoul during 1999-2000. *Atmospheric Environment* 35, 4253-4263.

Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., O'Donnell, J., Torgersen, T., 2002. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with



- interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1105-1118.
- Laurier, F., Mason, R.P., 2007. Mercury concentration and speciation in the coastal and open ocean boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 112, doi: 10.1029/2006JD007320.
- Laurier, F.J.G., Mason, R.P., Whalin, L., 2003. Reactive gaseous mercury formation in the North Pacific Ocean's marine boundary layer: A potential role of halogen chemistry. *Journal of Geophysical Research* 108, doi: 10.1029/2003JD003625.
- Liang, Q., Jaeglé, L., Jaffe, D.A., Weiss-Penzias, P., Heckman, A., Snow, J.A., 2004. Long-range transport of Asian pollution to the northeast Pacific: seasonal variations and transport pathways of carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research* 109, doi: 10.1029/2003JD004402.
- Lin, C.-J., Cheng, M.-D., Schroeder, W.H., 2001. Transport patterns and potential sources of total gaseous mercury measured in Canadian high Arctic in 1995. *Atmospheric Environment* 35, 1141-1154.
- Lin, N.H., Peng, C.M., 1999. Estimate of contribution of below-cloud scavenging to the pollutant loading of rain in Taipei, Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Science* 10, 693-704.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C., 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* 36, 19-32.
- Lindberg, S.E., Stratton, W.J., 1998. Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science & Technology* 32, 49-57.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovenius, G., Hakansson, L., Iverfeldt, A., Meili, M., Timm, B., 1991. Mercury in the Swedish environment. *Water, Air, and Soil Pollution* 55, 1-261.
- Liss, P., Merlivat, L. Air-sea exchange rates: introduction and synthesis. In: Buat-Menard, P. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, 1986, Dordrecht: D Reidel Publishing Company. 113-127.
- Liu, K.-K., Peng, T.-H., Shaw, P.-T., Shiah, F.-K., 2003. Circulation and biogeochemical processes in the East China Sea and the vicinity of Taiwan: an overview and a brief synthesis. *Deep Sea Research Part II* 50, 1055-1064.

- Liu, S., Farhad, N., Perkins, C., Carley, R.J., Hoag, G.E., Lin, Y., Chen, L., 2002. Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China. *Chemosphere* 48, 97-107.
- Mason, M., Fitzgerald, W.F. Sources, sinks and biogeochemical cycling of mercury in the ocean. Part 2.3. In: W., B., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. *Global and Regional Mercury Cycle: Sources, Fluxes and Mass Balance*, 1996, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 249-272.
- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F., 1993 The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research I*, 40, 1897-1924.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, M.M., 1994a. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3191-3198.
- Mason, R.P., Lawson, N.M., Sheu, G.-R., 2001. Mercury in the Atlantic Ocean: Factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. *Deep-Sea Research II* 48, 2829-2853.
- Mason, R.P., Morel, F.M.M., Hemond, H.F., 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 775-787.
- Mason, R.P., O'Donnell, J., Fitzgerald, W.F. Elemental mercury cycling within the mixed layer of the Equatorial Pacific Ocean. In: Watras, C., Huckabee, J. *Mercury Pollution, Integration and Synthesis*, 1994b, Boca Raton: Lewis Publishers. 83-99.
- Mason, R.P., Rolffhus, K.R., Fitzgerald, W.F., 1998. Mercury in the North Atlantic. *Marine Chemistry* 61, 37-53.
- Mauro, J.B.N., Guimaraes, J.R.D., Hintelmann, H., Watras, C.J., Haak, E.A., Coelho-Souza, S.A., 2002. Mercury methylation in macrophytes, periphyton, and water - comparative studies with stable and radio-mercury additions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374, 983-989.
- McGillis, W.R., Edson, J.B., Hare, J.E., Fairall, C.W., 2001. Direct covariance air-sea CO<sub>2</sub> fluxes. *Journal of Geophysical Research* 106, 16729-16745.
- Nightingale, P.D., Malin, G., Law, C.S., Watson, A.J., Liss, P.S., Liddicoat, M.I., Boutin, J., Upstill-Goddard, R.C., 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterization using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 373-387.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace

metals. *Nature* 338, 47-49.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of world-wide contamination of air water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., 2002. Global emissions of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water, Air and Soil Pollution* 137, 149-165.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Pirrone, N., 2001. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmospheric Environment* 35, 2987-2996.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048-4063.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., Steenhuisen, F., Maxson, P., 2009. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment* doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.06.009.

Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2003. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. *Atmospheric Environment* 37, S109-S117.

Pirrone, N., 2001. Mercury research in Europe: towards the preparation of the EU Air Quality Directive. *Atmospheric Environment* 35, 2979-2986.

Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X.B., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G., Streets, D.G., Telmer, K. Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. In: Pirrone, N., Mason, R. *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*, 2009, London: Springer. 5-10.

Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J.M., Ferrara, R., 2001. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, 2997-3006.

Pirrone, N., Keeler, G.J., Nriagu, J., 1996. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 30, 2981-2987.

Pirrone, N.; Ferrara, R.; Hedgecock, I. M.; Kallos, G.; Mamane, Y.; Munthe, J.; Pacyna, J. M.; Pytharoulis, I.; Sprovieri, F.; Voudouri, A.; Wangberg, I., 2003. Dynamic processes of mercury over the Mediterranean region: results from the Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System (MAMCS) project. *Atmospheric Environment*, 37, S21-S39.

- Poissant, L., Casimir, A., 1998. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment* 32, 883-894.
- Qu, J., Xu, Z., Long, Q., Wang, L., Shen, X., Zhang, J., Cai, Y., 2005. East China Sea, GIWA Regional assessment 36, University of Kalmar, Kalmar.
- Schroeder, W., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment* 32, 809-822.
- Schroeder, W.H., Yarwood, G., Niki, H., 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere-results from a literature survey. *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 653-666.
- Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K., 2006. Atmospheric mercury chemistry: sensitivity of global model simulations to chemical reactions. *Journal of Geophysical Research* 111, doi: 10.1029/2005JD006780.
- Selin, N.E., Jacob, D.J., Park, R.J., Yantosca, R.M., Strode, S., Jaegle, L., Jaffe, D., 2007. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research* 112, doi: 10.1029/2006JD007450.
- Shi, J.-B., Liang, L.-N., Yuan, C.-G., He, B., Jiang, G.-B., 2005. Methylmercury and total mercury in sediments collected from the East China Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 74, 980-987.
- Shia, R.L., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M., Sze, N.D., 1999. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research* 104, 23747-23760.
- Siciliano, S.D., O'Driscoll, N.J., Lean, D.R.S., 2002. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. *Environmental Science and Technology* 36, 3064-3068.
- Slemr, F.; Brunke, E. -G.; Ebinghaus, R.; Temme, C.; Munthe, J.; Wängberg, I.; Schroeder, W.; Steffen, A.; Berg, T., 2003 Worldwide trend of atmospheric mercury since 1997. *Geophysical Research Letters*, 30, doi:10.1029/2003GL016954.
- Streets, D., Hao, J., Wu, Y., Jiang, J., Chan, M., Tian, H., Feng, X., 2005. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric Environment* 39, 7789-7806.
- Swain, E.B., Jakus, P.M., Rice, G., Lupi, F., Maxon, P.A., Pacyna, J.M., Penn, A., Spiegel, S.J., Veiga, M.M., 2007. Socioeconomic consequences of mercury use and

pollution. *Ambio* 36, 46-62.

Tackett, P.J., Cavender, A.E., Keil, A.D., Shepson, P.B., Bottenheim, J.W., Morin, S., Deary, J., Steffen, A., Doerge, C., 2007. A study of the vertical scale of halogen chemistry in the Arctic troposphere during Polar Sunrise at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 112, D07306.

Tan, H., He, J.L., Liang, L., Lazoff, S., Sommer, J., Xiao, Z.F., Lindqvist, O., 2000. Atmospheric mercury deposition in Guizhou, China. *The Science of Total Environment* 259, 223-230.

Temme, C.; Einax, J. W.; Ebinghaus, R.; Schroeder, W. H., 2003b Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the Antarctic and over the south Atlantic Ocean during polar summer. *Environmental Science & Technology*, 37, 22-31.

Temme, C.; Slemr, F.; Ebinghaus, R.; Einax, J. W., 2003a Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999-2001. *Atmospheric Environment*, 37, 1889-1897.

Tseng, C.-M., Balcom, P.H., Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., 2003. Dissolved elemental mercury investigations in Long Island Sound using on-line Au amalgamation-flow injection analysis. *Environmental Science and Technology* 37, 1183-1188.

Tseng, C.-M., Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2004a. Determination of methyl mercury in environmental matrixes by on-line flow injection and atomic fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry* 76, 7131-7136.

Tseng, C. M.; Lamborg, C. H.; Fitzgerald, W. F., 2010. Development of a novel on-line flow injection mercury analyzer to determine gaseous elemental mercury over the northern South China Sea. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 526-533

Tseng, C.-M., Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., 2004b. Cycling of dissolved elemental mercury in Arctic Alaskan lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1173-1184.

Tsunogai, S., Watanabe, S., Sato, T., 1999. Is there a "continental shelf pump" for the absorption of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Tellus Series B: Chemical and Physical Meteorology* 51, 701-712.

Uematsu, M., Z. Wang, and I. Uno 2003, Atmospheric input of mineral dust to the

western North Pacific region based on direct measurements and a regional chemical transport model. *Geophysical Research Letters*, 6, 1342.

Urba, A., Kvietskus, K., Marks, R., 2000. Gas-phase mercury in the atmosphere over the southern Baltic Sea coast. *The Science of the Total Environment* 259, 203-210.

Wang, Q., Shen, W., Ma, Z., 2000. Estimation of mercury emission from coal combustion in China. *Environment Science and Technology* 34, 2711-2713.

Wang, Z., Zhang, X., Chen, Z., Zhang, Y., 2006. Mercury concentrations in size-fractionated airborne particles at urban and suburban sites in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 40, 2194-2201.

Wangberg, I., Schmolke, S., Schager, P., Munthe, J., Ebinghaus, R., Iverfeldt, A., 2001. Estimates of air-sea exchange of mercury in the Baltic Sea. *Atmospheric Environment* 35, 5477-5484.

Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97, 7373-7382.

Wanninkhof, R., McGillis, W.R., 1999. A cubic relationship between air-sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters* 26, 1889-1892.

Xiao, Z.F., Munthe, J., Schroeder, W.H., Lindqvist, O., 1991. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* 43B, 267.

Xiao, Z.F., Stromberg, D., Lindqvist, O., 1995. Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 789-798.

Xiu, G.L., Jin, Q., Zhang, D., Shi, S., Huang, X., Zhang, W., 2005. Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air. *Atmospheric Environment* 39, 419-427.

Ye, S.F., Huang, X.Q., 2003. HABs in East China Sea: surveillance and monitoring. *Chinese Journal of Marine Environmental Science* 22, 10-14.

林能暉，蔡錫祺，王家麟、李崇德及許榮桂：鹿林山背景站測試採樣分析與國際合作之參與及推動研究專案工作計畫。行政院環境保護署九十五年專案研究計畫。353 頁。

劉全盛，林斐然，曾鈞懋。國立臺灣大學理學院海洋研究所，國立臺灣大學。臺灣。2007, 32-44.

