

國立臺灣大學理學院海洋研究所

碩士論文

Institute of Oceanography

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子之化學特性研究  
Chemical Characteristics of Water-Soluble Ions in Marine  
Aerosols over Dongsha Atoll



Chung-Ling Yeh

指導教授：林斐然 博士

Advisor: Fei-Jan Lin, Ph.D.

中華民國 100 年 8 月

August, 2011

國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子之化學特性研究

Chemical Characteristics of Water-Soluble Ions in Marine Aerosols over  
Dongsha Atoll

本論文係葉純伶君 (r94241308) 在國立臺灣大學海洋研究所完成之碩士學位論文，於民國 100 年 08 月 01 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

林文雄 (簽名)  
(指導教授)

曾鈞懋

許嘉輝

## 致謝

從進入研究所的懵懂無知到摸索探討完成論文，一切要感謝亦師、亦友、亦如父的林斐然老師，在課業方面總是用心指導，更適時親切地關照我的生活、鼓勵我。同時也感謝許世傑博士與曾鈞懋老師在百忙之間抽空指導，並在口試期間給予指導建議與提點，讓論文更為嚴謹，使我獲益匪淺、銘感五內。

感謝我國海軍總部協助辦理登島手續；感謝東沙島海軍氣象站人員在現場採樣之協助，本研究才得以順利完成。誠摯感謝我服務的一水中的長官、同仁與貼心的孩子們，讓我有機會申請進修，進而順利完成我的學位；感謝台灣大學提供幽靜雅緻的環境、創新豐富的課程與蒼萃的人文，啟發我用更寬廣的視野與心態來認識這世界；感謝野保社的晨間漫步、早安賞鳥與假日小小社遊等有著紮實內容的活動，讓我漫步校園也能增長知識與調適心情；感謝肚皮舞社的社課，讓我在兩位優秀師資的帶領下體驗肚皮舞入門；也感謝台灣大學總圖旁全家夜班的親切職員，在每個夜晚總以親切微笑提供最溫馨的服務；感謝實驗室的致中學長，總是默默的給予許多指點與協助；感謝怡靜與少薇學姊，在學業給予我許多指導、支援與協助，感謝妳們許多貼心溫暖的關懷與照顧；感謝靜宜學姐與怡雯姊，總是用溫暖親切的話語關心我；感謝張哲銘同學，為我苦悶的地下室時光帶來歡笑；也感謝師大同學的陪伴、激勵與支持，讓我在學術路上更進一步。

最後要感謝我可愛的家人，總讓你們操煩：多謝低調搞笑的爸爸與高調緊張又雞婆的媽媽，總是給予我百般包容、愛護、支持與愛的叮嚀，讓我幸福無憂的升學進修；感謝帥氣哥哥在我心情低落時指點迷津，做我小小港灣的明亮燈塔，在我迷航時以溫暖堅定的微光默默地引領我走在正確的路上；最後更感謝天真無邪、活潑可愛的妹妹，給我超強力特種支援與百分百的陽光笑容。

感謝一切的人、事、物，讓我的人生路程更添迷人滋味與醉人風采，無論你在宇宙任何角落，我都以小小的心念發願，祝願各位平安喜樂。

## 摘要

本研究分析了 2007 年 4 月至 2008 年 12 月在南海北部的東沙島上採集的 550 組左右的大氣懸浮微粒雙道粒徑分離標本，這些標本經處理後以離子層析儀分析其所含的水溶性離子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。研究的目的是要了解東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子的濃度、時序變化，並鑑別這些成份的來源，了解這些成份在大氣中的作用，並估算這些成份的大氣沉降通量。

研究結果顯示東沙海域大氣懸浮微粒水溶性離子的濃度呈現明顯的季節變化，其中濃度高值主要出現在東北風盛行的春、秋、冬三季，濃度低值主要出現在西南風盛行的夏季。各水溶性離子間相關性的研究及主成份分析之結果顯示  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  主要為海水來源， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及大多數的  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  為污染來源，而  $\text{Ca}^{2+}$  及部分的  $\text{NO}_3^-$  為地殼來源。粒徑的分析結果顯示  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及  $\text{K}^+$  主要分布在細顆粒中， $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{NO}_3^-$  主要分布在粗顆粒中。大氣中  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  比值分析結果顯示東沙海域大氣懸浮微粒中呈現明顯的氯虧損現象，此可能與這個海域受到較多酸性污染物介入之影響有關。大氣中  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  的莫耳濃度比值的分析結果顯示東沙海域大氣中  $\text{NH}_4^+$  對酸性成份(如  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及  $\text{NO}_3^-$ ) 的中和能力在夏季較佳，在其他季節則較差。在一般情形下  $\text{NH}_4^+$  會優先形成一系列的硫酸銨化合物如  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等，但只有在夏季才會有多餘的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  作用形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  之化合物。風向族群的分析結果顯示東沙海域大氣中的水溶性離子有 80% 左右的量是盛行的東北季風所帶來，其來源主要是來自中國大陸。通量的估算結果顯示東沙海域大氣中  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  之乾沉降通量為  $671\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$ ，N 的乾沉降通量為  $337\text{mgN}/\text{m}^2/\text{yr}$ 。

關鍵詞：南海、東沙、大氣懸浮微粒、乾沉降通量、水溶性離子、氯虧損

## Abstract

About five hundred and fifty pairs of dichotomous size- fractionated aerosol samples were collected at Dongsha Atoll, in northern South China Sea, from April 2007 to December 2008. The samples were analyzed by ion chromatography for soluble ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The objectives of the study are to determine soluble ion concentrations in marine aerosols over the study area, to examine time series ion variability, to identify ion sources, to investigate the chemical processes of ions in marine atmosphere and to estimate the atmospheric deposition fluxes of ions to the study area.

The results indicate that there are strong seasonal variations in soluble ion concentrations in marine aerosols over the Dongsha Atoll. The high concentrations of ions are found in northeast monsoon seasons (autumn to spring), and the low concentrations in southwest monsoon season (summer). The investigations of correlation relationships between ions and the performances of principal component analysis on chemical data reveal that  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  are mainly derived from sea water sources,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and the majority of  $\text{K}^+$  and  $\text{NO}_3^-$  are from anthropogenic sources, and  $\text{Ca}^{2+}$  and part of  $\text{NO}_3^-$  are from crustal sources. The examinations of chemical data from size-fractionated samples suggest that  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{K}^+$  are predominantly associated with fine aerosols and  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  are associated with coarse aerosols. The evaluation of  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratios in aerosols indicates strong chloride deficient. This suggests that the atmosphere over the study area suffer from heavy acidic ion species pollution. The calculations of molar ratio between  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  reveal that the capability of  $\text{NH}_4^+$  to neutralize the available acidic ion species, like  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ , is strong in summer, but weak in other seasons; and in general cases  $\text{NH}_4^+$  is prior to form a series of ammonium sulfate compounds, like  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , and

will react with  $\text{NO}_3^-$  to form  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  compound only when the excess  $\text{NH}_4^+$  exists, this could be occurred in summer. Wind factor analyses suggest that about 80% of soluble ions in marine atmosphere over the study area are carried by prevailing northeast monsoon wind, and the main source area is mainland China. The estimated atmospheric dry deposition fluxes of  $\text{NSS-SO}_4^{2-}$  and N to the Dongsha area were  $671 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$  and  $337 \text{ mgN/m}^2/\text{yr}$ , respectively.

Key words : South China Sea, Dongsha atoll, Aerosol, Dry deposition flux, Water-soluble ion, Chloride deficient.



# 目 錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	viii
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 研究方法.....	5
2.1 標本的採集.....	5
2.2 標本的一般性處理.....	5
2.3 標本的萃取.....	5
2.4 儀器分析.....	6
第三章 結果與討論.....	7
3.1 東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子之分析結果.....	7
3.2 水溶性離子濃度分布的時序變化與月平均濃度變化.....	11
3.3 各水溶性離子濃度之相關性.....	18
3.4 主成分分析.....	24
3.5 水溶性離子的粒徑分布.....	26
3.6 大氣懸浮微粒中氯的虧損.....	27
3.7 大氣懸浮微粒中 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 之莫耳比值.....	29
3.8 季風對水溶性離子分布之影響.....	30
3.9 東沙海域大氣 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 之乾沉降通量估算.....	34

第四章 結論.....	36
參考文獻.....	37





## 圖目錄

圖一、大氣懸浮微粒來源生成與清除機制與粒徑分布.....	2
圖二、PM10 中各離子濃度之時序變化.....	12
圖三、PM2.5-10 中各離子濃度之時序變化.....	13
圖四、PM2.5 中各離子濃度之時序變化.....	14
圖五、水溶性離子在各粒徑中的月平均濃度變化.....	15
圖六、PM10 中各離子濃度的相關作圖.....	21
圖七、PM2.5 中 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 對 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 的相關作圖.....	22
圖八、PM10 中 $\text{NH}_4^+$ 對 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 的相關作圖.....	23
圖九、各粒徑大氣懸浮微粒中 $\text{Cl}/\text{Na}$ 比值.....	28
圖十、各粒徑中月平均 $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 莫耳比值.....	31



## 表目錄

表一、東沙海域大氣懸浮微粒各粒徑中水溶性離子之平均濃度及濃度範圍....	8
表二、東沙海域與其他地區大氣懸浮微粒中水溶性離子平均濃度之比較.....	10
表三、東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子間的相關係數.....	19
表四、東沙海域大氣懸浮微粒中各離子濃度之主成分分析結果.....	26
表五、細顆粒中各離子濃度占總濃度的百分比.....	28
表六、水溶性離子在南北風向族群之濃度比值與年貢獻度.....	35

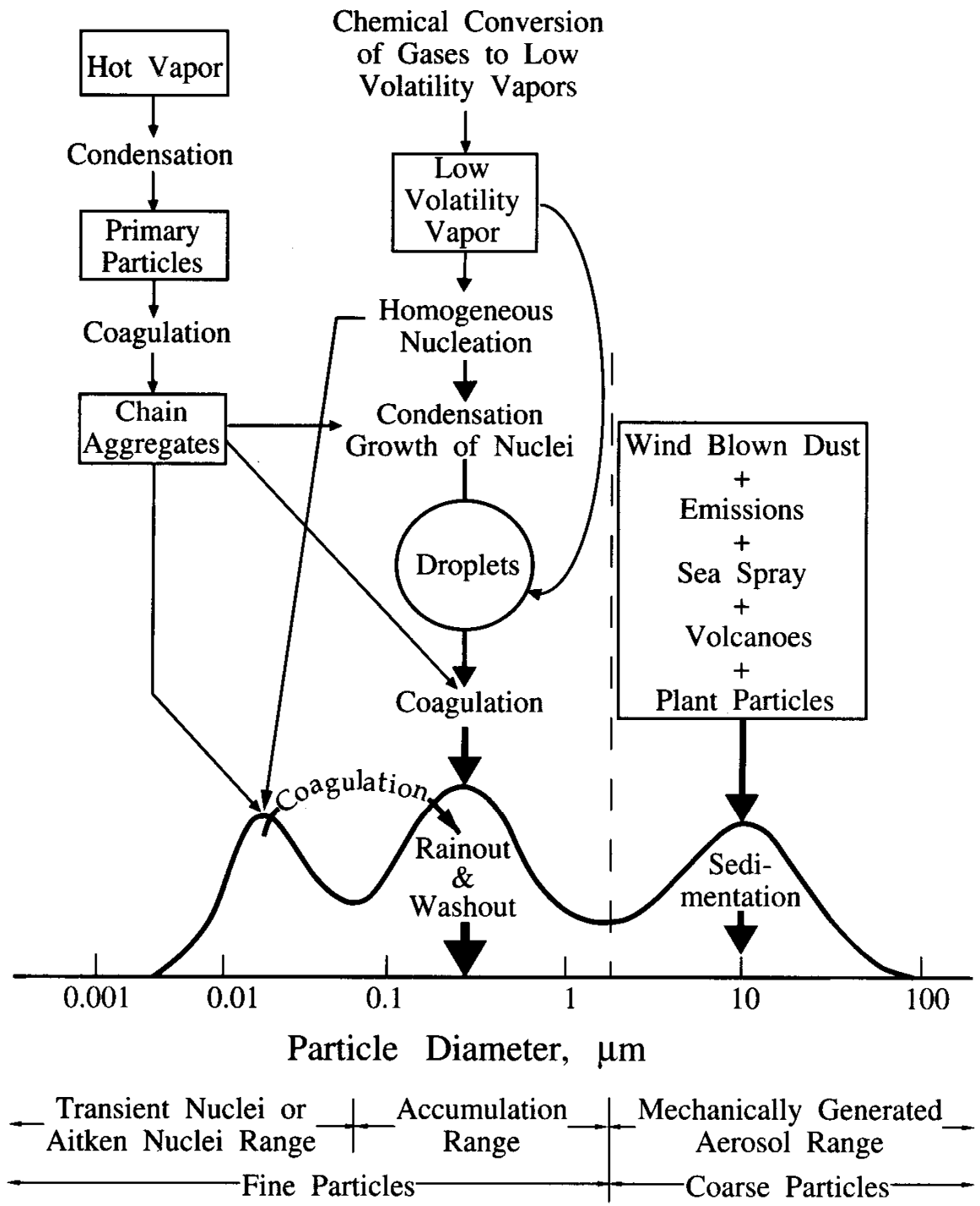


# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

大氣懸浮微粒在大氣中扮演著影響大氣環境的重要角色。大氣懸浮微粒可作為大氣中水氣的凝結核，影響大氣的成雲作用與降雨型態(Raes, 1995; Prospero et al. 1983)，也間接影響了懸浮微粒在大氣中的傳輸和移除作用與天氣型態，大氣懸浮微粒濃度的高低也影響空氣品質與能見度(Seinfeld and Pandis, 1998)；大氣懸浮微粒可以藉由吸收、反射或散射太陽輻射影響各高度大氣層的溫度變化(Charlson et al, 1990; 1991; 1992; Kim and Cess, 1993)，粗顆粒的懸浮微粒及小水滴對太陽輻射的所有波段都產生均勻的散射，所以天空呈現灰色，而細顆粒的懸浮微粒對短波長入射波有較強的散射作用，而對長波輻射影響比較少。懸浮微粒在大氣傳輸的過程中也會帶來致病的細菌與病毒(Taylor, 2002)，而影響到人體的健康，人體如果吸入細小的污染微粒，可能引起呼吸困難、氣喘惡化，尤其對孩童的呼吸系統疾病的影響最大。

大氣懸浮微粒依其來源可分為自然源與人為污染源，依大氣懸浮微粒的粒徑大小可區分為粗顆粒（粒徑 $>2.5\mu\text{m}$ ）與細顆粒（粒徑 $<2.5\mu\text{m}$ ），圖一為大氣懸浮微粒的生成機制與粒徑分布示意圖（Whitby, 1977），大氣懸浮微粒的粒徑分布呈現三個峰值，通常以粒徑 $2.5\mu\text{m}$ 做區隔，分為粗顆粒與細顆粒，而細顆粒又可再細分為累積型與凝結核。粗、細顆粒的大氣懸浮微粒的形成機制不同，因此在大氣中的傳輸及其物理與化學性質也有所差異。粗顆粒的大氣懸浮微粒多數為自然來源與直接排放，這一類物質主要由機械風化所產生，例如風吹揚塵、海水飛沫蒸乾的海鹽顆粒、火山噴發的火山灰與生物的有機碎屑如花粉、細菌、孢子等（Lundgren and Burton, 1995），以及來自車輛行駛時所引起的揚塵、水泥製造之粉碎、研磨、燃燒等；而粒徑小於 $2.5\mu\text{m}$ 的細顆粒大氣懸浮微粒，主要是由成核、凝結、膠結等作用所產生，如機動車輛之油料燃燒、燃煤、油發電廠、工業製程、居家燃燒油料與煤料、爐火燒柴、林間野火、農業活動之焚燒等，因其顆粒細微，



圖一 大氣懸浮微粒來源生成與清除機制與粒徑分布 (Whitby, 1977)

故容易通過呼吸道進入人體引發各種急性症狀或慢性疾病，影響人體健康。懸浮微粒的粒徑介於  $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ ，是累積作用所形成的顆粒，這類顆粒多是從燃燒作用所排放的高溫氣體經化學反應形成低揮發性蒸汽冷凝為液滴或藉由同質性核化作用與凝結作用形成液滴；粒徑小於  $0.1\mu\text{m}$  的懸浮微粒主要經由高溫蒸氣冷凝為原生性微粒，經凝聚與鍵結作用形成，這種微粒在大氣中的滯留時間非常短，會快速地與其他粒子凝聚而形成較大粒徑的顆粒。

大氣懸浮微粒停留在大氣中的時間一般為一到兩周，但當細顆粒懸浮微粒如火山灰、污染物、核爆輻射塵的排放一旦進入平流層，因平流層空氣狀態穩定，缺乏有效的清除作用，故在大氣中的滯留時間可達數月甚至數年之久，對大氣與整個地球表面熱能的平衡影響甚大。

對於海洋而言，大氣是陸源物質向海傳輸的一個重要途徑(Riley et al., 1989; Duce et al. 1991; Jickells 1999)。海洋沉積物的來源中，除了部分自河川輸出外，大氣懸浮物質的沉降輸入也佔有相當大的份量。當大氣懸浮微粒沉降到海水中，會參與及涉入複雜的海洋生物地球化學作用(Duce et al., 1991; Johnson et al., 1997; Falkowski, 1997)，大氣懸浮微粒中的可溶性物質將會溶出到海水中，參與海水的化學作用，影響海水的組成(Kremling 1985; Lin et al., 2000)。對於某些元素而言，大氣懸浮微粒在海洋中的傳輸可以較河流的傳輸將陸源物質或微量元素帶到更為遠洋的海域，進而影響並提昇大洋有光層的基礎生產力(Michaels et al., 1996; Falkowski, 1997)。因此要了解大氣物質的傳輸對大氣或海洋環境的影響就需要去研究大氣物質的物理或化學性質，這是進行本研究的目的。

## 1.2 研究目的

東沙島礁位於南海的北部，為南海中諸多珊瑚礁島嶼之一，介於台灣、香港與菲律賓之間，地處台灣海峽南方，巴士海峽西側，為歐亞間的重要航路。全島無居民定居，僅有海巡署人員駐守管制，環境較少人為干擾。東沙島地形平坦，最高海拔僅 7.8 公尺，島上無土壤覆蓋，無河流與淡水，全島由珊瑚礁與貝殼等生物

碎屑堆積而成。東沙島面積約 1.74 平方公里，當地生態環境包含了沙灘、潟湖、陸生動植物等景觀。東沙島屬於熱帶季風氣候，夏季受西南季風影響，冬季受東北季風吹拂；5 至 9 月為西南風盛行時期，每年 10 月到隔年 4 月為東北季風盛行時期，每年 4 到 10 月偶有颱風侵襲，以 8、9 月最多。雨量以夏秋兩季較多，冬季較少。冬季受到東北季風的吹拂，可能帶來中國大陸、台灣、日本及韓國等東北亞國家所帶出的自然及汙染物質；夏季時，可能受西南氣流的影響帶來南亞及中南半島等區域的自然及汙染物質。因此東沙島很適宜做為觀測南海大氣物質傳輸的海上平台。本研究選擇在東沙島採樣進行東沙海域大氣懸浮微粒的研究，其目的主要是分析大氣懸浮微粒不同粒徑中水溶性離子的濃度，以瞭解這些成分在大氣中的時序變化，並鑑別這些成分的來源，瞭解這些成分介入懸浮微粒的方式及傳輸情形，並估算這些成分的大氣乾沉降通量。



## 第二章 研究方法

### 2.1 標本的採集

本研究所分析的大氣懸浮微粒標本係採自南海北部的東沙島，採樣裝備安置於島上海軍氣象站的樓頂上，離地面約六公尺，周圍無遮蔽物，是相當理想的採樣點。

標本的採集是利用 Thermo SA 241 型的 PM10/PM2.5 雙道粒徑採樣器，並採用 Teflon 濾膜(直徑 37 mm，孔徑 1.0 $\mu$ m)來過濾，採集的標本可細分為粒徑 <2.5 $\mu$ m 的細顆粒(PM2.5)及粒徑介於 2.5 至 10 $\mu$ m 的粗顆粒(PM2.5-10)。標本採集時會紀錄起始流量與終點流量以監測採樣過程的流量變化。

標本的採集時間為 2007 年 4 月 10 日至 2008 年 12 月 14 日，以每天採集一組 PM2.5 和 PM2.5-10 的標本之方式進行，總共採集 544 組標本。標本採集後分別放入塑膠儲存盒中保存，並帶回實驗室進行化學分析。

### 2.2 標本的一般性處理

將帶回實驗室的濾紙標本先置於冰箱冷凍庫中保存，以避免標本中成份揮發逸散或變質。處理標本時，配帶拋棄式塑膠手套，用塑膠鑷子將鐵氟龍濾紙夾起，以陶瓷剪刀將濾紙剪為兩等份，取其中一份濾紙樣本來萃取，另一份濾紙樣本則放回樣本盒並放在冷凍庫中留存備查。

### 2.3 標本的萃取

將容量 15ml 的離心管浸泡在 2N HCl 的酸液中一天，隨後取出，並以超純水沖洗，並將洗好的離心管置於氣流罩桌中風乾備用。

取 1/2 張的濾紙標本置於 15ml 的離心管中，加入 10ml 的純水，將蓋子鎖緊置於試管架中，再放入超音波水槽 (Delta DC200H) 中以超音波震盪一小時，以萃取水溶性離子，在此過程中控制水溫不超過 40 $^{\circ}$ C；之後將離心管內的萃取液以 0.45 $\mu$ m 的 nuclepore 濾紙過濾，並將此過濾液置於新的離心管內。最後將過濾後

的萃取液以離子層析儀進行各離子的濃度測定。

## 2.4 儀器分析

將萃取好的水溶液標本以離子層析儀來分析標本中的陰陽離子濃度，這些陰陽離子包括  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等成分。本研究使用 DIONEX 公司的 DX-120 離子層析儀進行標本分析；其中陰離子的測定系統採用 AS12A 的離子交換管柱、AG12A 的保護管柱及 ASRS-ULTRA II 4-mm 的抑制器，電流強度 50mA，系統壓力控制在 2000~2400 psi 之間，並以 2.7mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /0.3mM  $\text{NaHCO}_3$  之流洗液沖提，以每分鐘 1.10 ml 流速之流洗液來推動標本於分離管柱中流動，並在抑制管中形成弱酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ，降低流洗液所造成的導電度干擾，來提高偵測極限；陽離子的測定則採用 CS12A 的離子交換管柱、CG12A 的保護管柱及 CSRS-ULTRA II 4-mm 的抑制器，電流強度 100mA，系統壓力控制在 1900~2300 psi 之間，並以 20mM 的 MSA（Methane Sulfonic Acid）的流洗液，以每分鐘 1.00 ml 的流速來沖提。離子濃度的測定是以 Merck 公司所生產的各離子之標準液加以混合調配，配製成 1、2、3、4、5 ppm 之溶液以繪製檢量線來定量之。離子層析儀於測定時，每二十個樣品置放一標準品以供校正。



### 第三章 結果與討論

本研究一在東沙島上以雙道粒徑採樣器採集了 544 組大氣懸浮微粒標本，每組標本均分成粒徑  $<2.5\mu\text{m}$  及粒徑介於 2.5 至  $10\mu\text{m}$  兩個等級，其中粒徑小於  $2.5\mu\text{m}$ (即 PM2.5)的稱之為細粒標本，粒徑介於 2.5 至  $10\mu\text{m}$ (即 PM2.5-10)的稱之為粗粒標本，本採樣的粒徑上限為  $10\mu\text{m}$ ，因此總量標本是以 PM10 來稱之，其濃度就是細粒標本濃度和粗粒標本濃度之總和。

這些標本均以蒸餾水來萃取，並以離子層析儀來分析其中所含水溶性陰陽離子，此包括  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及  $\text{SO}_4^{2-}$ 等離子，本研究所採集的標本跨越兩個年份，從 2007 年 4 月至 2008 年 12 月止，由於採樣時間是連續的且不間斷，因此這些標本頗具年度代表性，在本研究的結果與討論中除了計算所有標本中各離子濃度的總平均值外，另外也分別計算 2007 年及 2008 年的年度平均濃度值供比較。由於硫酸根離子除了有海水來源外還包括了污染源成份，為了計算污染源的  $\text{SO}_4^{2-}$ ，本研究先根據海水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 對  $\text{Na}^+$ 的比值乘以大氣中  $\text{Na}^+$ 的濃度計算出海源性  $\text{SO}_4^{2-}$ ，再由  $\text{SO}_4^{2-}$ 的總濃度扣除海源性的  $\text{SO}_4^{2-}$ 得出非海源性的  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度，以  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 表示之，以代表污染性的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。同樣的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 也具有海水來源以外的來源如地殼源或污染源，因此本研究也以相同於  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 的計算方法求出非海水來源的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度，分別以  $\text{nss-Mg}^{2+}$ 、 $\text{nss-K}^+$ 、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 表示。本研究所採用的海水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 對  $\text{Na}^+$ 的比值是根據 Steel et al (2010)所編輯的海水的平均組成數據。

#### 3.1 東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子之分析結果

表一所示為 PM10、PM2.5 及 PM2.5-10 之標本中各離子濃度的平均值及濃度範圍。為了區別年份，本研究也分別計算出 2007 及 2008 年不同粒徑中各離子的年平均濃度。

在 PM-10 中所有標本的平均濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )由高至低依序為  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+$

表一 東沙海域大氣懸浮微粒各粒徑中水溶性離子之平均濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )及濃度範圍

(A) PM10

	2007	2008	2007~2008			
			mean	min	max	max/min
Na <sup>+</sup>	3.24	2.88	3.03	0.083	13.9	168
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.77	1.58	1.66	0.012	7.73	644
K <sup>+</sup>	0.211	0.231	0.222	0.017	1.28	75
Mg <sup>2+</sup>	0.373	0.325	0.346	0.012	1.18	101
Ca <sup>2+</sup>	0.415	0.386	0.399	0.045	2.61	58
Cl <sup>-</sup>	3.83	3.40	3.59	0.054	16.3	300
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.87	1.87	1.87	0.026	7.01	265
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.27	8.66	8.93	0.092	104	1133
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.54	8.02	8.25	0.046	103	2233
nss-K <sup>+</sup>	0.138	0.130	0.133	-	1.25	-
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.056	0.048	0.052	-	0.686	-
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.296	0.277	0.286	-	2.40	-

(B) PM2.5-10

	2007	2008	2007~2008			
			mean	min	max	max/min
Na <sup>+</sup>	2.50	2.23	2.35	0.006	8.01	1241
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.216	0.27	0.249	0.001	3.72	5332
K <sup>+</sup>	0.082	0.097	0.091	0.001	0.584	551
Mg <sup>2+</sup>	0.301	0.233	0.263	0.001	1.17	1158
Ca <sup>2+</sup>	0.280	0.234	0.255	0.002	2.25	1390
Cl <sup>-</sup>	3.57	3.20	3.36	0.016	14.8	952
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.48	1.53	1.51	0.001	6.84	9805
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.87	0.901	0.888	0.017	17.3	1035
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.545	0.740	0.647	0.001	17.2	22937
nss-K <sup>+</sup>	0.010	0.019	0.015	-	0.564	-
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.018	0.007	0.012	-	0.628	-
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.184	0.145	0.162	-	2.05	-

表一 (續)

	2007	2008	2007~2008			
			mean	min	max	max/min
Na <sup>+</sup>	0.829	0.728	0.774	0.035	15.2	429
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.80	1.66	1.72	0.019	7.86	418
K <sup>+</sup>	0.130	0.146	0.139	0.006	1.19	185
Mg <sup>2+</sup>	0.086	0.102	0.095	0.001	0.684	695
Ca <sup>2+</sup>	0.146	0.167	0.157	0.001	0.762	686
Cl <sup>-</sup>	0.356	0.260	0.303	0.004	11.7	3158
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.410	0.389	0.398	0.001	2.06	3621
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.62	8.42	8.51	0.101	105	1035
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.53	8.24	8.37	0.008	105	13908
nss-K <sup>+</sup>	0.104	0.119	0.112	-	1.19	-
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.011	0.020	0.016	-	0.170	-
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.113	0.139	0.127	-	0.717	-

兩者的濃度相差 37 倍左右。研究中也發現 2007 年與 2008 年各離子的年平均濃度變化並不大，且各離子平均濃度大小的排序也未改變，因此所有標本的平均濃度及濃度範圍即可代表東沙海域大氣長年的濃度及濃度變化。

在 PM2.5-10 的標本中各離子的年平均濃度在 2007 年和 2008 年間的變化幅度不大，大概在 10% 左右，但各離子平均濃度的高低順序與 PM10 標本有很大的不同，PM2.5-10 標本中各離子平均濃度高低的排序為 Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup>，濃度最高的 Cl<sup>-</sup> 為濃度最低的 K<sup>+</sup> 之 37 倍。

在 PM2.5 的標本中，各離子的年平均濃度在 2007 年和 2008 年間變化不大，但各離子平均濃度高低的排序在兩年中略有不同，所有標本平均濃度的排序為 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>，濃度最高的 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是濃度最低的 Mg<sup>2+</sup> 之 88 倍左右。

從各離子濃度之最大值與最小值的比較來看，在 PM10 標本中，Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等離子的濃度變化幅度較小，濃度變化範圍在兩個數量級之內，而 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>，濃度最高的 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和濃度最低的 K<sup>+</sup> 相比較，

Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的濃度變化較大，可達三個數量級，其中以 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的濃度差異最大達 2200 倍左右。在 PM<sub>2.5-10</sub> 的標本中，K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>的最高和最低濃度變化幅度在二到三個數量級之間，Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的濃度變化幅度則在三到四個數量級之間，而 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的濃度變化幅度最大，超過四個數量級。在 PM<sub>2.5</sub> 中，K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>的濃度變化幅度大多在二到三個數量級的範圍內，而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的濃度變化幅度較大，其中又以 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的濃度變化幅度最大，超過四個數量級。

在三種粒徑中離子濃度變化幅度最大者均是 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。造成大氣中離子濃度變化的因素很多，此包含不同的物質來源，不同的源區、來源物質的供應強度、傳輸路徑、季風變化及其他氣象因素。

表二所示為東沙海域與其他地區之大氣懸浮微粒水溶性離子的平均濃度之比較，本研究的數據是以 PM<sub>10</sub> 之濃度數據為代表，就海域大氣來比較，東沙海域大氣中所有離子之濃度都比東海大氣(以彭佳嶼為代表)之濃度來的低，但比韓國的濟州島來的高。若與香港沿岸區的大氣相比，則只有 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度略高些，其他離子的濃度都比香港低，與廈門沿岸之大氣相比，東沙海域之 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的濃度較廈門高，其他離子之濃度則較廈門低。若與都會區的廣州、上海及台灣的台中相比，東沙海域則只有 Na<sup>+</sup>比較高，其他離子均比上述都會區低。

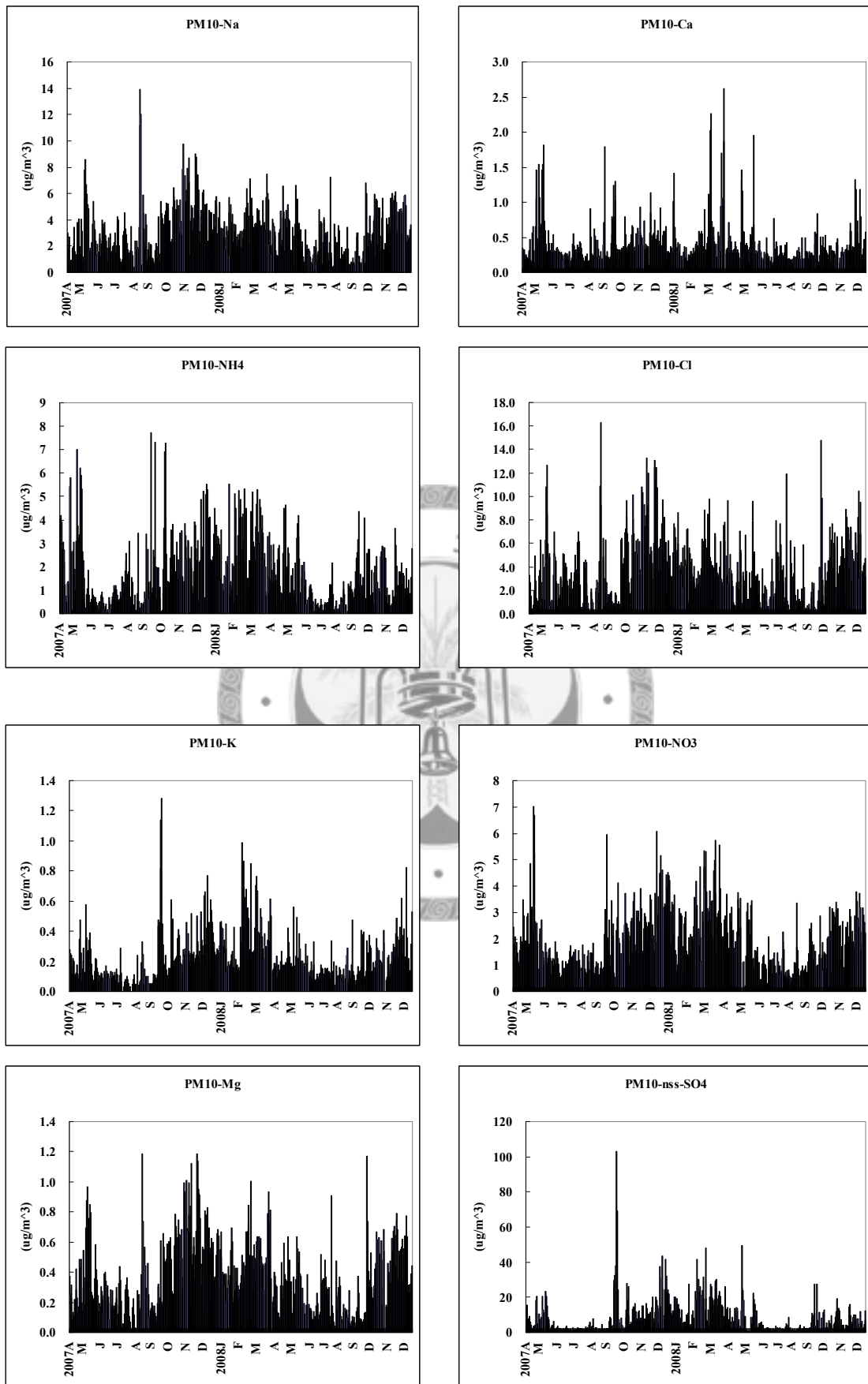
表二 東沙海域與其他地區大氣懸浮微粒中水溶性離子平均濃度之比較

地點	地域型態	採樣時間	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	reference
東沙環礁	島嶼	2007~2008	3.03	0.35	0.22	0.40	1.66	3.59	1.87	8.25	本研究
彭佳嶼，台灣	島嶼	2004~2008	6	1	0.39	1.86	1.96	8.59	5.21	11.16	曾,2007
濟州島，韓國	島嶼	1997~1998	1.4	0.03	0.17	0.11	0.76	2.09	1.97	3.41	Kim et al.2002
香港	沿岸區	1995~1996	11.13	1.38	0.78	0.91	1.39	16.8	4.21	10.77	Cheng et al. 2000
廈門	沿岸區	1993	0.87	0.5	0.66	8.11	1.34	1.78	3.87	18.19	Gao et al. 1996
台中，台灣	都會區	1998~2001	2.79	0.82	0.81	1.83	5.82	3.73	6	12.6	Fang et al. 2002
廣州	都會區	1993	1.65	0.58	2.47	6.71	8.49	5.13	9.59	43.68	Gao et al. 1996
上海	都會區	2003~2005	1.9	0.67	1.13	6.98	5.68	8.06	14.19	17.83	Wang et al. 2006

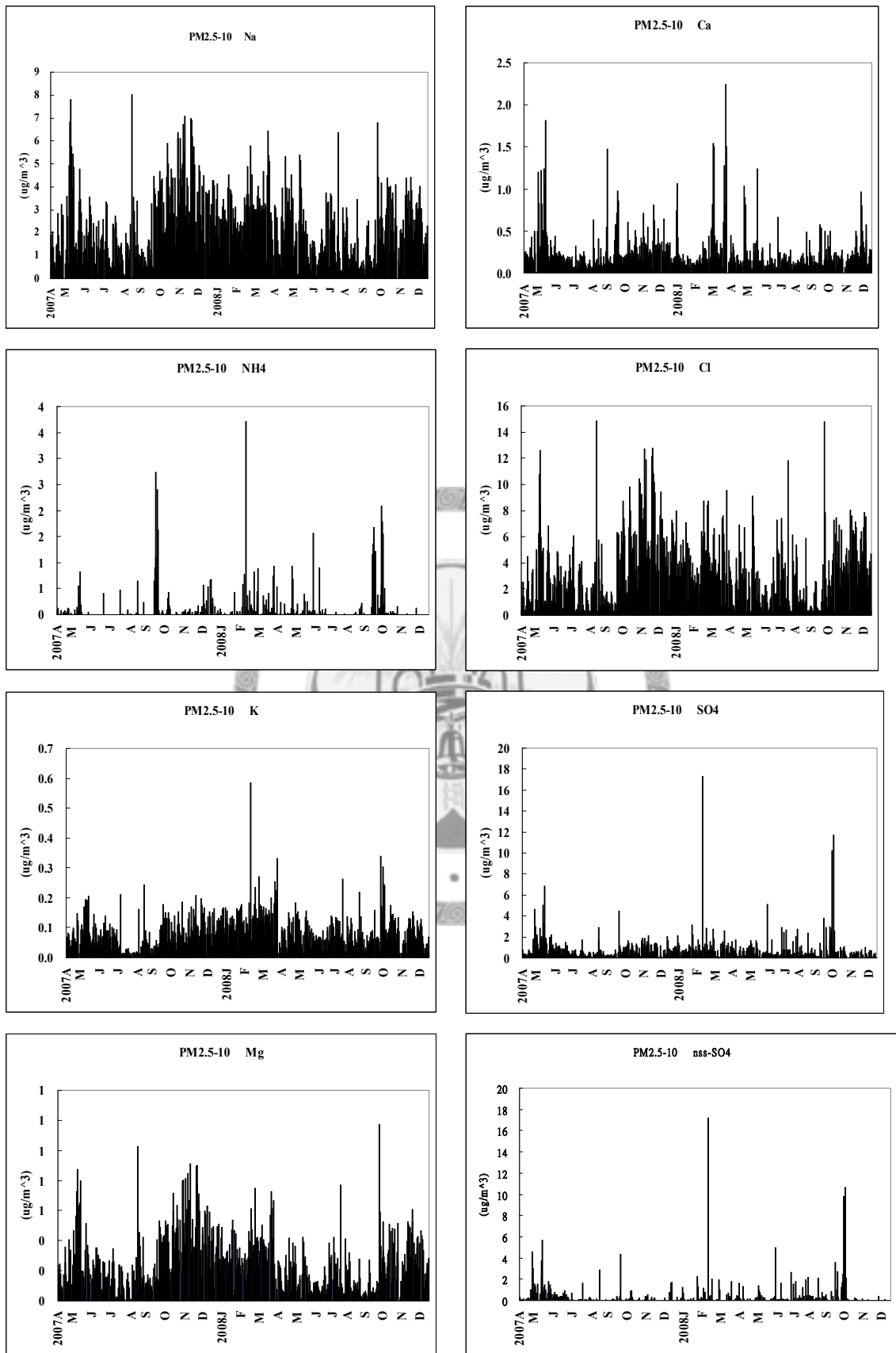
Unit : μg/m<sup>3</sup>

### 3.2 水溶性離子濃度分布的時序變化與月平均濃度變化

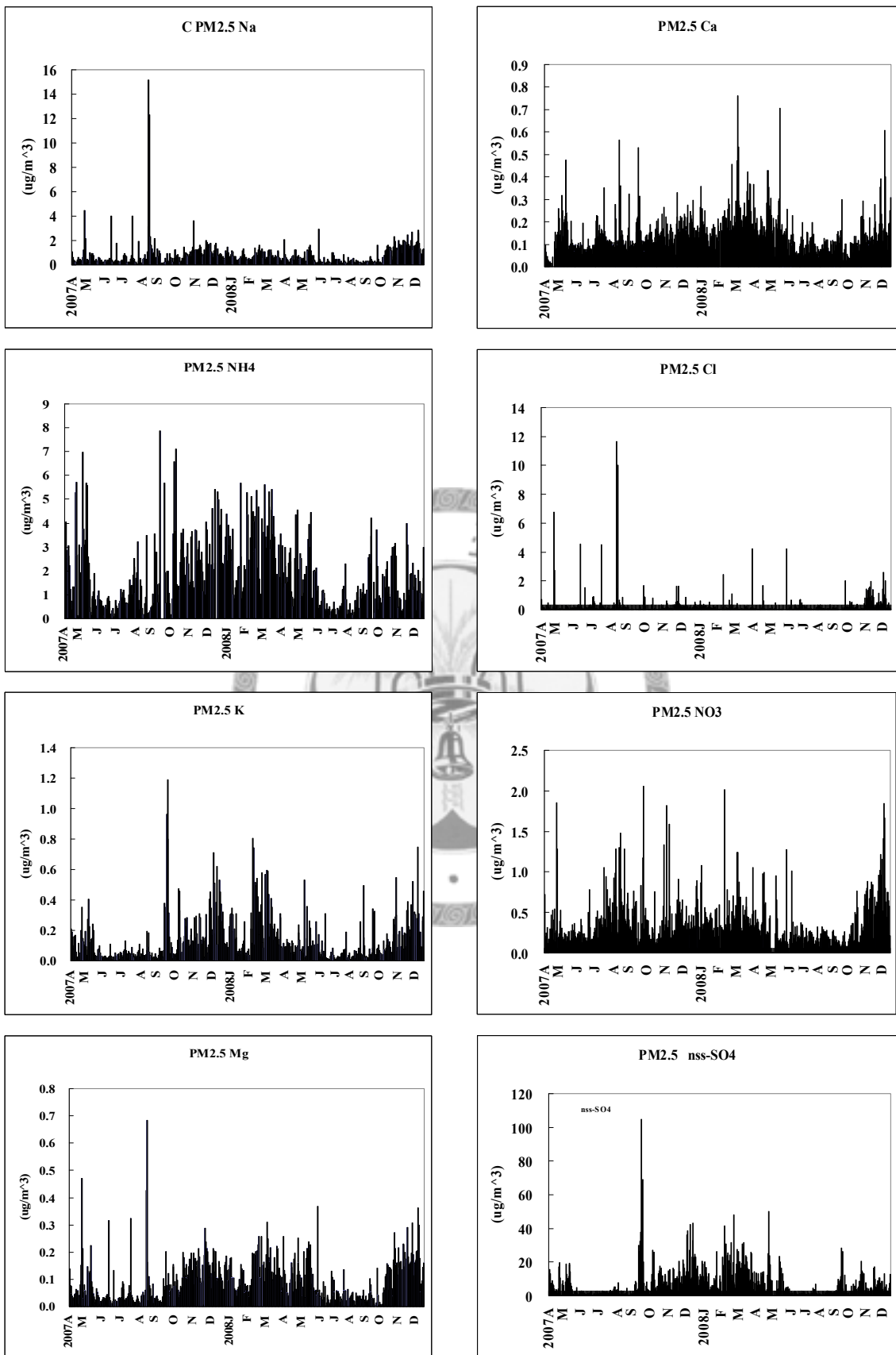
圖二至圖四為 2007 年 4 月到 2008 年 12 月東沙海域大氣懸浮微粒不同粒徑中水溶性離子的時序日變化，從這些圖中可以清楚地看出各離子濃度在不同的粒徑中有很明顯的變化，高低濃度的差距可達二至三個數量級(表一)，從這些圖中也隱約可以看出有許多離子之濃度在夏季是比較低，在其他時段比較高，為了更清楚地看出各離子在一年中的月變化趨勢，或季節變化趨勢，本研究按月份計算了大氣中各離子在不同粒徑中的月平均濃度，其結果示於圖五，為了便於季節性變化的討論，本研究將 12 月—2 月視為冬季，3 月—5 月為春季，6 月—8 月為夏季，9 月—11 月為秋季。從圖五中可以明顯的看出  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  在 PM10 和 PM2.5-10 的標本中濃度都比較接近，而且時序月變化趨勢也較一致，而在 PM2.5 的標本中上述各離子的濃度都偏低，此顯示這些離子是以粗顆粒為主，因此粗顆粒的濃度會和總濃度比較接近。反之  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  及  $\text{K}^+$  等三個離子在 PM10 和 PM2.5 的標本中濃度比較接近，而時序變化也很一致，相對地這三個離子的濃度在 PM2.5-10 的標本中是偏低的，此顯示這三個離子是富集在細顆粒中，因此細顆粒中的濃度大致決定了總濃度。依據圖五之月變化趨勢，大致可以將大氣中水溶性離子的分布區分為三個組群，其中  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{K}^+$  的分布型態較為類似，可視為一個群組， $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的分布彼此類似，可視為另一個組群， $\text{Ca}^{2+}$  的分布型態自成一格，與前述的各組群稍有不同。以  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  為首的這個組群，其濃度分佈在夏天的月份最低，在 2007 年 9 月至 2008 年 4 月間濃度持續維持在高值，最高濃度出現的月份對各離子而言略有不同，其中  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及  $\text{NH}_4^+$  在 2007 年 12 月最高， $\text{NO}_3^-$  的最高值出現在 2008 年 3 月，而  $\text{K}^+$  的最高值出現在 2008 年 2 月。至於以  $\text{Na}^+$  為首的這一組，其濃度的低值也是出現在夏天，但在 2008 年濃度低值會延續至 9 月。濃度的高值主要出現在 2007 年及 2008 年的 11 月。 $\text{Ca}^{2+}$  是比較特別，它的濃度高值是出現在 2008 年 3 月及 2007 年 5 月，夏季的月份  $\text{Ca}^{2+}$  的濃度均偏低。



圖二、PM10 中各離子濃度之時序變化

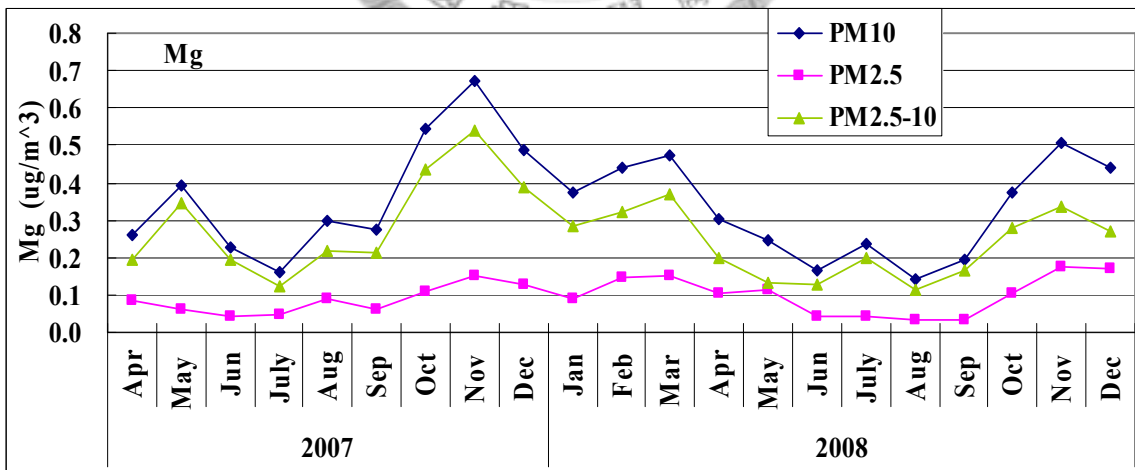
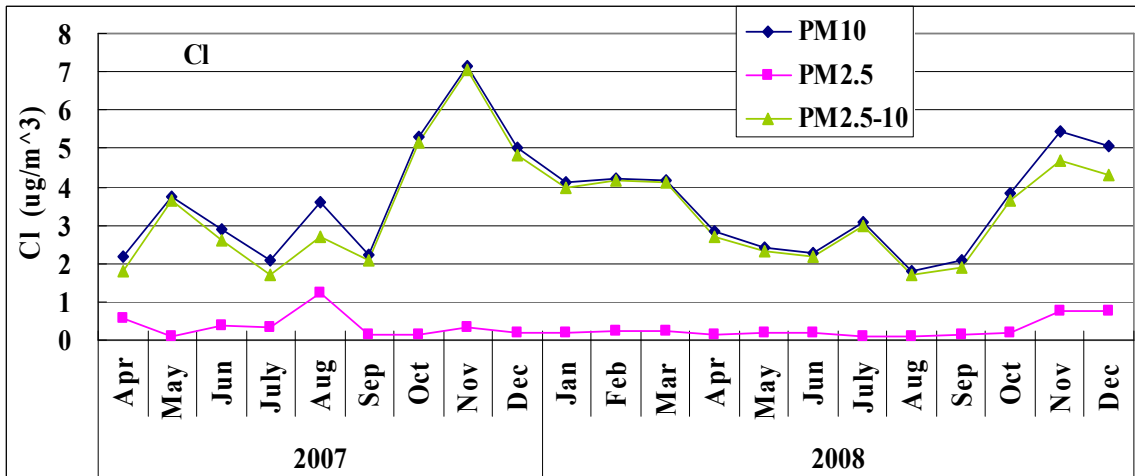
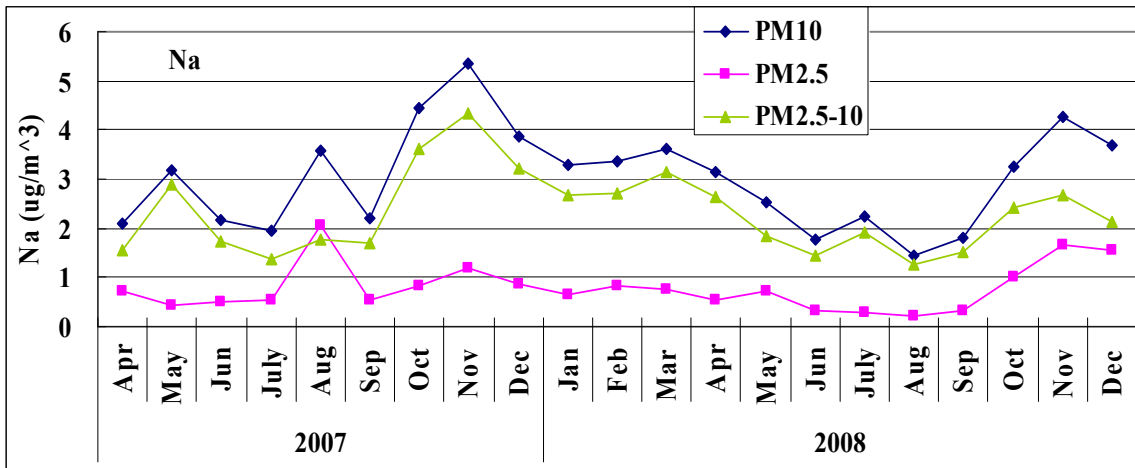


圖三、PM2.5-10 中各離子濃度之時序變化

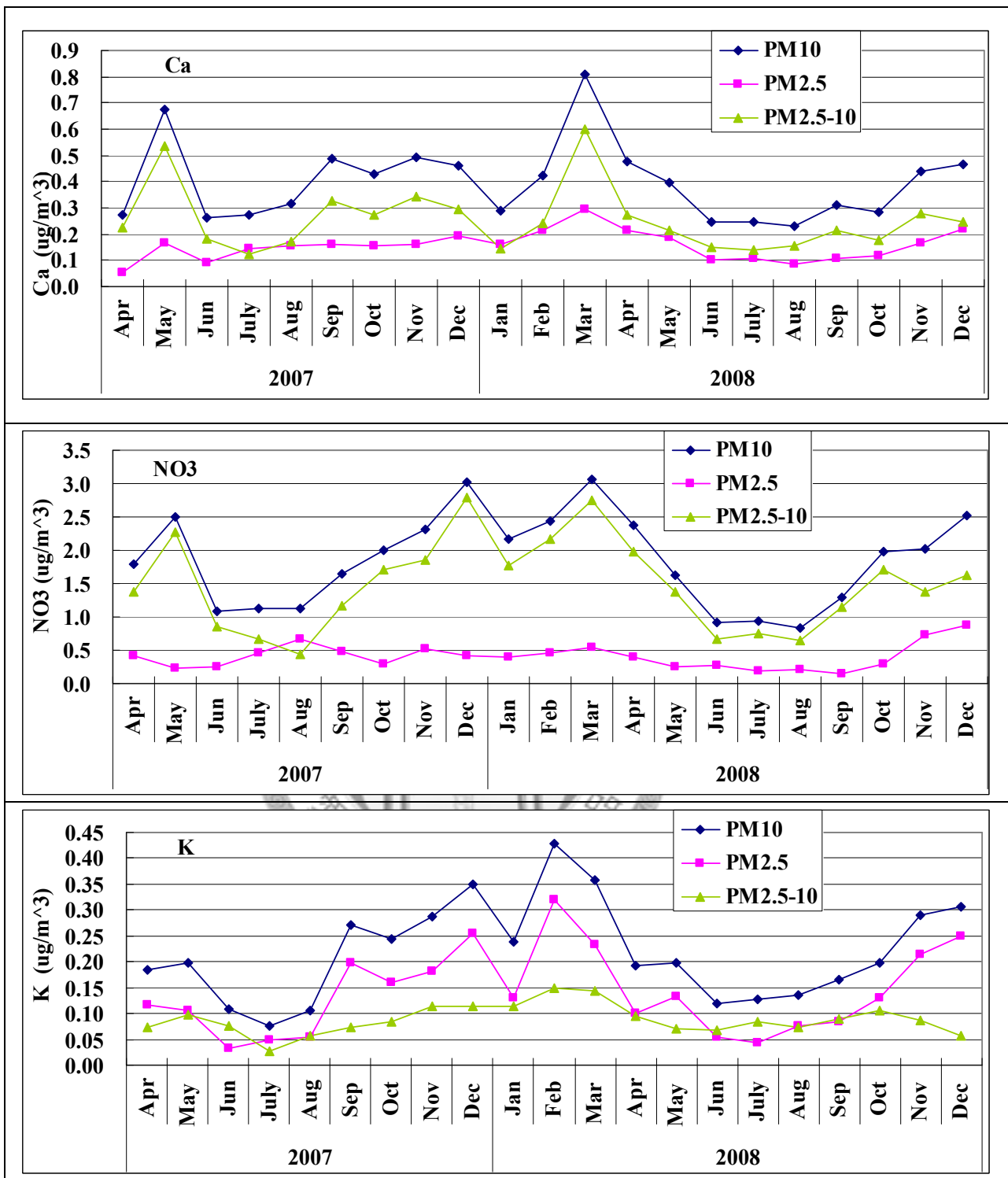


圖四、PM2.5 中各離子濃度之時序變化

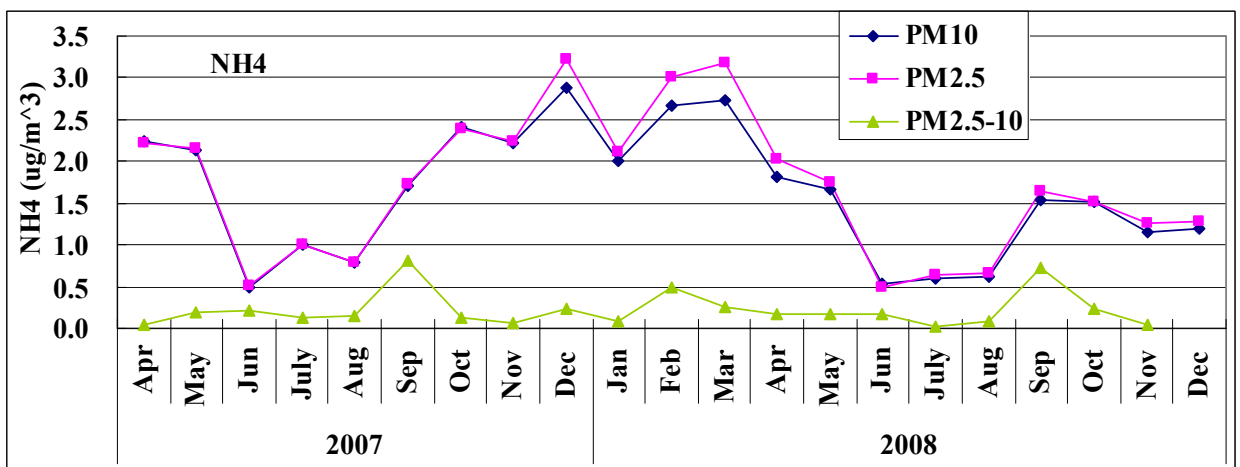
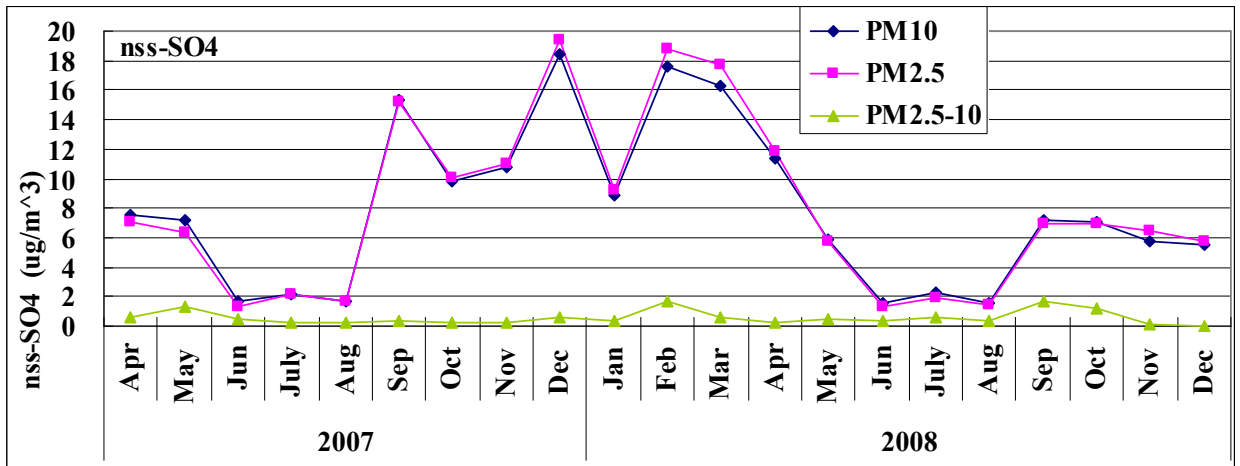




圖五、水溶性離子在各粒徑中的月平均濃度變化



圖五(續)



圖五(續)

根據上述各離子濃度之時序月變化趨勢可以歸納出下列數個特點：

1.  $\text{Ca}^{2+}$  是地殼源的代表性元素之一， $\text{Ca}^{2+}$  的濃度在 2007 年的 5 月和 2008 年的 3 月濃度偏高，此與這個時節頻繁發生的亞洲沙塵暴有關(Uematsu, et al, 1983; Hsu et al., 2009)，此顯示陸源物質的傳輸可能決定這個離子的分布。
2.  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Mg}^{2+}$  為海水來源的代表性元素，其濃度在每年的 11 月份達到最高，可能與這個月份海上的風力較強有關。(Nair, et al., 2005) 指出大氣中海鹽成份的分布與海上風力大小有關。
3.  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{K}^+$  等離子在冬季及春季的月份裡濃度均維持在相當高的水平上，這些離子基本上都和污染源有關，冬、春季濃度高可能與此時段是東北風盛行的季節有關，北風氣流會帶來大量自中國大陸排放出的污染物(Hsu, et al., 2010)，因此東沙海域在東北風盛行的季節是相對比較污染的。
4. 所有離子的濃度在夏季均偏低，與此季節吹南風有關，南風所帶來的是比較純淨的海洋大氣。

### 3.3 各水溶性離子濃度之相關性

為了瞭解大氣懸浮微粒中各離子濃度間的相關性，本研究計算各成份間的相關係數值，一般而言，相關係數值越高，代表這些成份間可能有相同的化學性質，相同的來源，相同的粒徑分佈關係或相同的傳輸機制，表三所示為各粒徑的懸浮微粒中各離子濃度間的相關係數值，從表中可以看出在  $\text{PM}_{10}$  中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  自成一組，彼此間的相關性佳（如圖六）； $\text{K}^+$ 、 $\text{nss-K}^+$  及  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  自成一組， $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  也自成一組，彼此相關性均佳（如圖六）。在  $\text{PM}_{2.5}$  中同樣是  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  間彼此有較好的相關性； $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{nss-K}^+$  及  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  間彼此也有很好的相關性（如圖七）； $\text{nss-Ca}^{2+}$  和  $\text{nss-Mg}^{2+}$  自成一組，彼此相關性佳。在  $\text{PM}_{2.5-10}$  中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{K}^+$  之間則有比較好的相關性； $\text{nss-K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  之間也彼此有較佳的相關性。其中值得一提的是在  $\text{PM}_{10}$  中  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  之相關

係數值並不高，但繪成散佈圖（如圖八）後可以發現它呈現兩個組群，在各組群中此兩離子間的相關性佳但比值不同，這樣的結果顯示東沙海域大氣中的  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  可能會有兩個不同的來源。

表三 東沙海域大氣懸浮微粒中水溶性離子間的相關係數

(A) PM 10

PM10	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{K}^+$	Nss- $\text{Mg}^{2+}$	Nss- $\text{Ca}^{2+}$
$\text{Na}^+$	1											
$\text{NH}_4^+$	0.01	1										
$\text{K}^+$	0.24	0.29	1									
$\text{Mg}^{2+}$	0.95	0.05	0.34	1								
$\text{Ca}^{2+}$	0.32	0.15	0.50	0.41	1							
$\text{Cl}^-$	0.90	-0.10	0.13	0.91	0.17	1						
$\text{NO}_3^-$	0.46	0.30	0.42	0.53	0.62	0.29	1					
$\text{SO}_4^{2-}$	0.11	0.34	0.81	0.21	0.41	-0.05	0.44	1				
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	0.08	0.34	0.80	0.18	0.40	-0.08	0.42	1.00	1			
nss- $\text{K}^+$	-0.11	0.30	0.94	0.01	0.40	-0.18	0.27	0.78	0.79	1		
nss- $\text{Mg}^{2+}$	0.09	0.16	0.39	0.38	0.37	0.27	0.33	0.35	0.35	0.37	1	
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.15	0.15	0.48	0.25	0.99	0.02	0.57	0.40	0.40	0.44	0.37	1

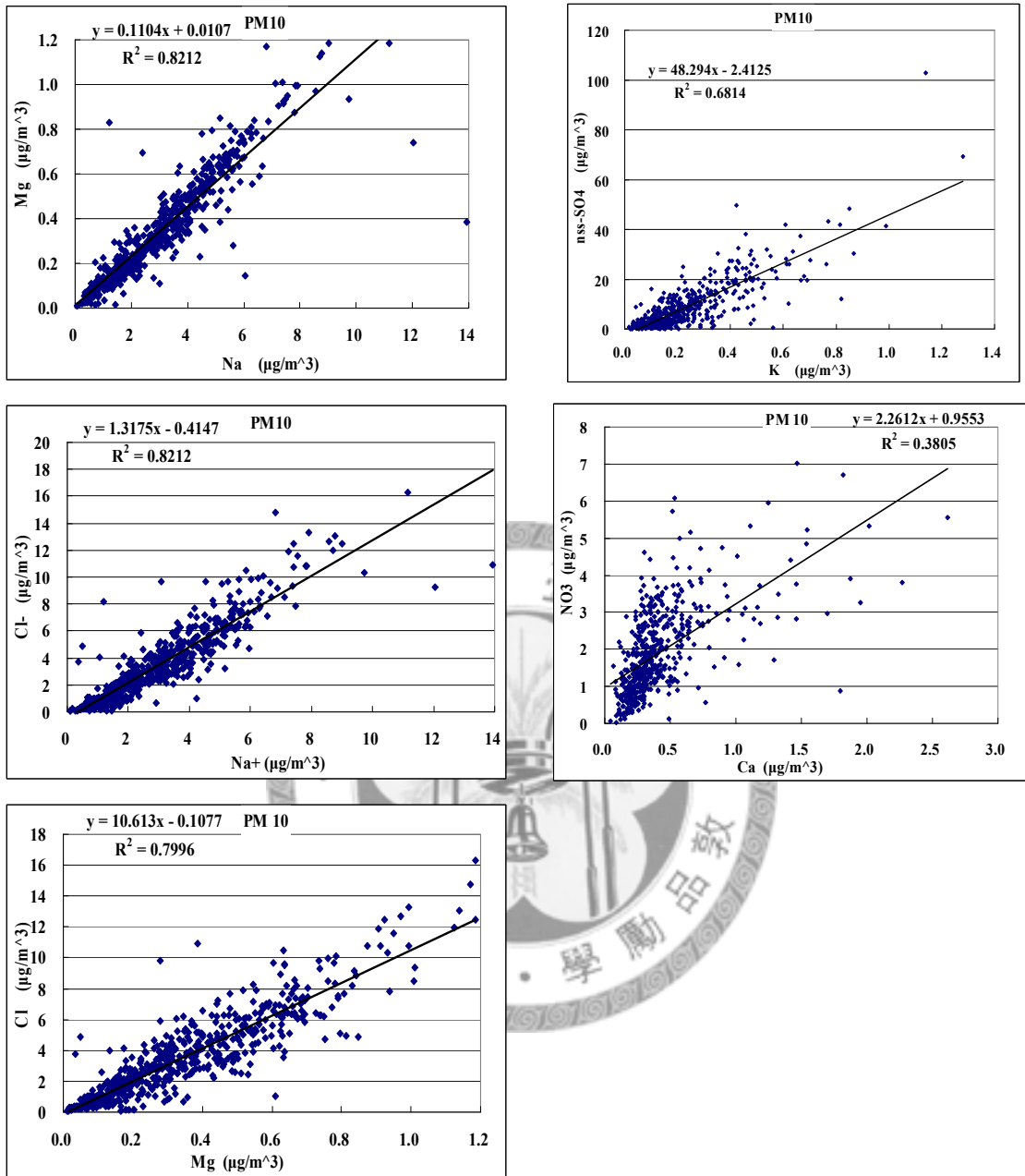
表三(續)

(B) PM2.5-10

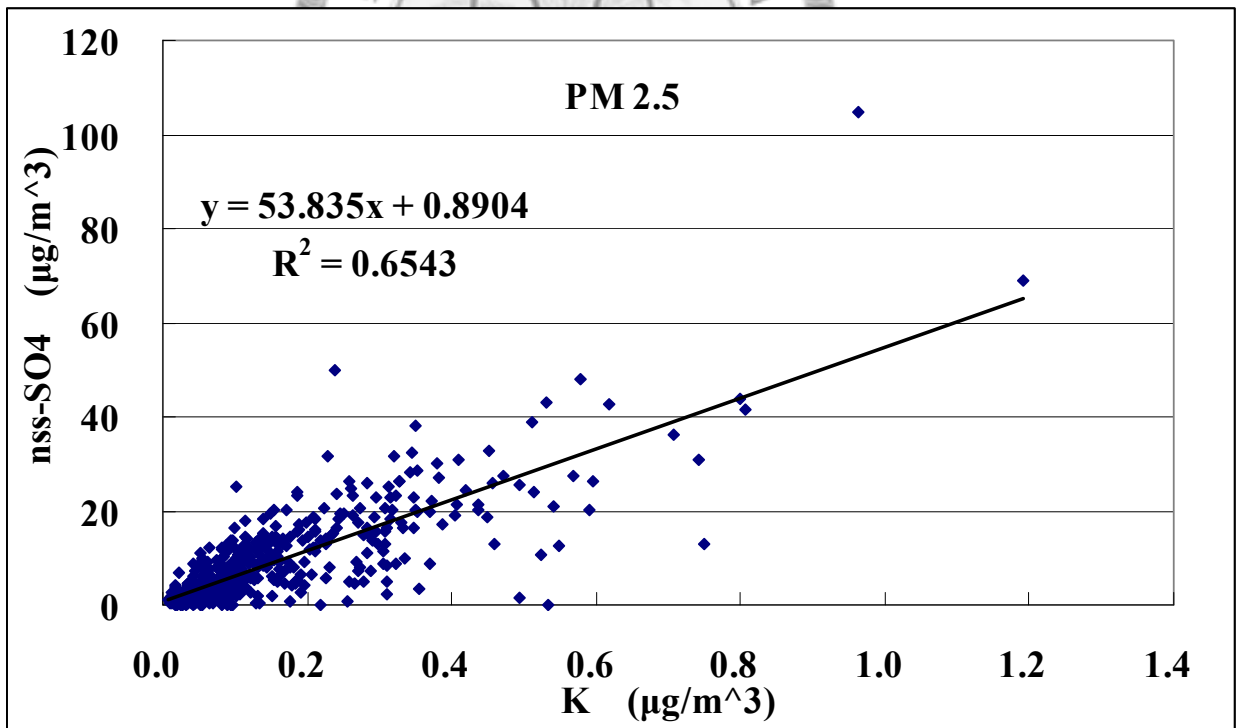
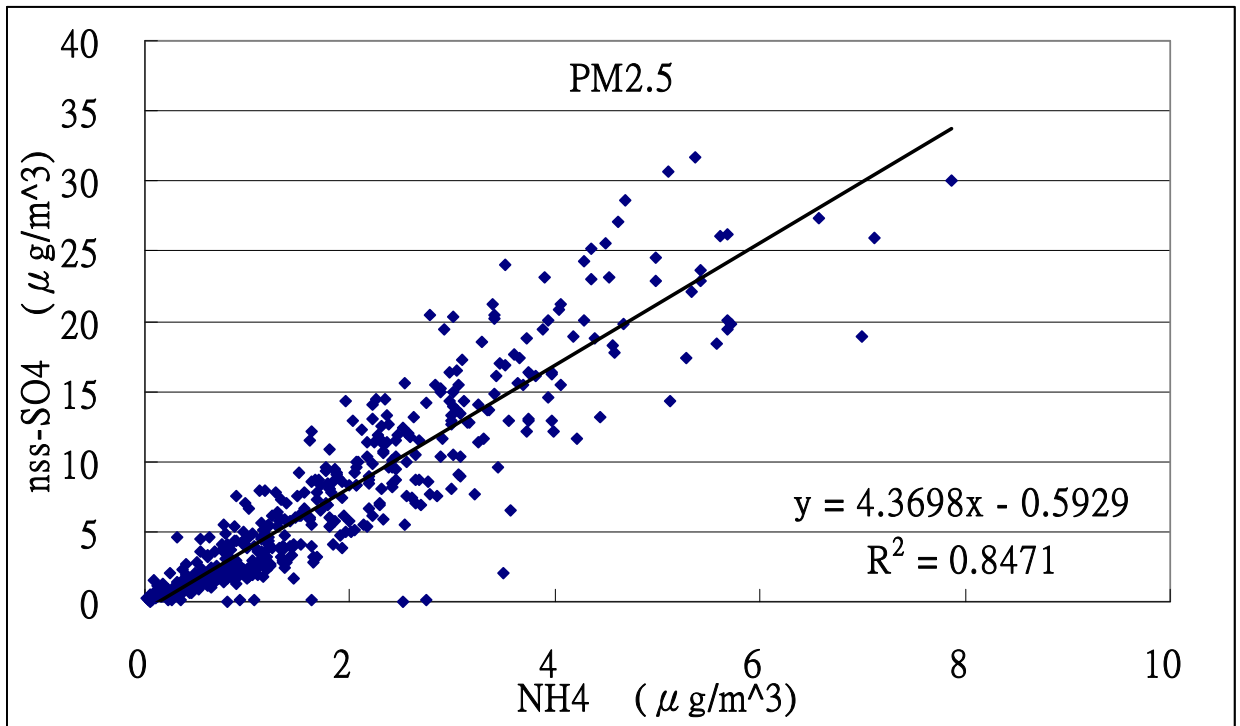
PM2.5-10	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-K <sup>+</sup>	Nss-Mg <sup>2+</sup>	Nss-Ca <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	1											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.06	1										
K <sup>+</sup>	0.83	0.35	1									
Mg <sup>2+</sup>	0.98	-0.03	0.84	1								
Ca <sup>2+</sup>	0.28	0.36	0.43	0.32	1							
Cl <sup>-</sup>	0.91	-0.23	0.69	0.92	0.10	1						
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.56	0.02	0.46	0.52	0.66	0.36	1					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.31	0.55	0.55	0.34	0.17	0.10	0.08	1				
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.14	0.58	0.42	0.17	0.12	-0.06	-0.02	0.99	1			
nss-K <sup>+</sup>	0.10	0.73	0.63	0.14	0.38	-0.04	0.04	0.56	0.56	1		
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.56	0.11	0.55	0.72	0.34	0.62	0.21	0.32	0.23	0.21	1	
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.15	0.38	0.32	0.19	0.99	-0.03	0.60	0.13	0.11	0.38	0.27	1

(C) PM2.5

PM2.5	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>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-K <sup>+</sup>	Nss-Mg <sup>2+</sup>	Nss-Ca <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	1											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.10	1										
K <sup>+</sup>	0.36	0.61	1									
Mg <sup>2+</sup>	0.93	0.26	0.53	1								
Ca <sup>2+</sup>	0.49	0.36	0.51	0.68	1							
Cl <sup>-</sup>	0.52	-0.26	0.00	0.42	0.18	1						
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.44	-0.17	0.12	0.40	0.32	0.47	1					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.31	0.91	0.68	0.47	0.48	-0.18	-0.04	1				
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.30	0.91	0.67	0.46	0.48	-0.19	-0.05	1.00	1			
nss-K <sup>+</sup>	0.25	0.62	0.99	0.43	0.47	-0.07	0.07	0.66	0.66	1		
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.20	0.46	0.58	0.55	0.68	-0.07	0.06	0.55	0.55	0.58	1	
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.33	0.37	0.48	0.55	0.98	0.09	0.26	0.46	0.46	0.46	0.69	1

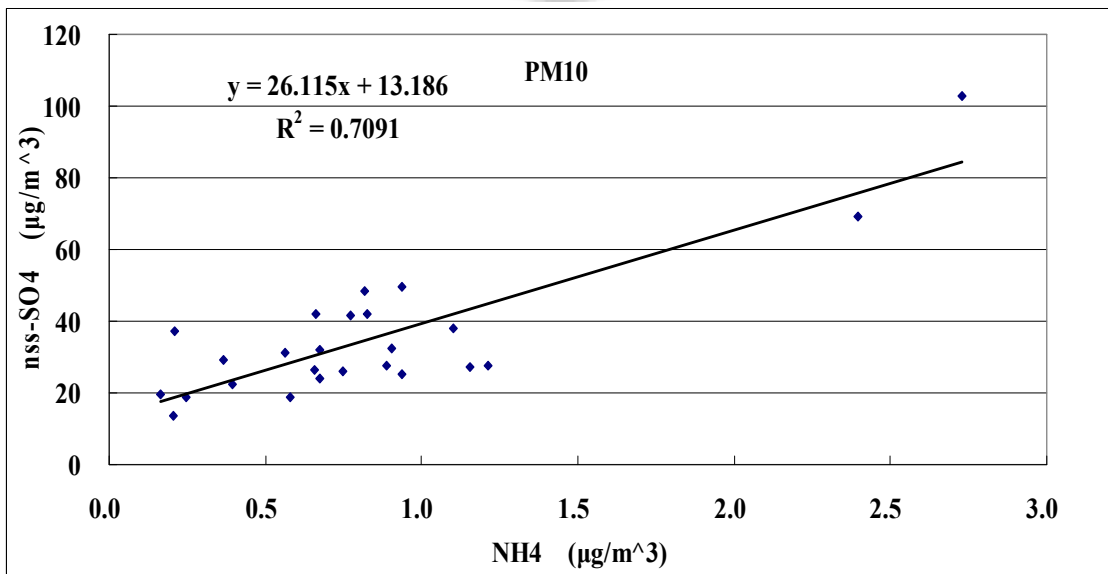
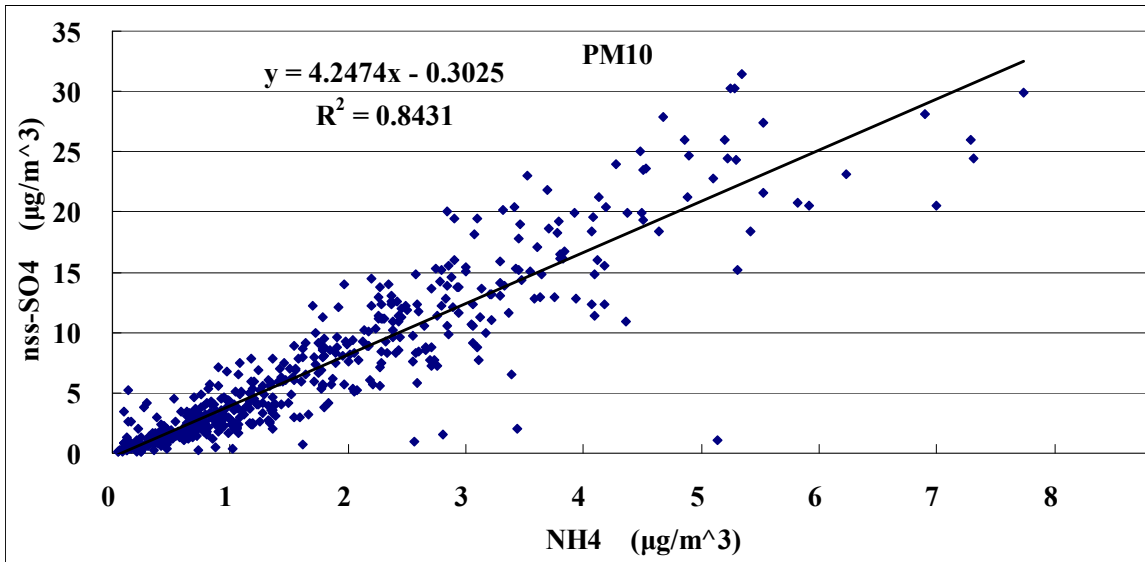
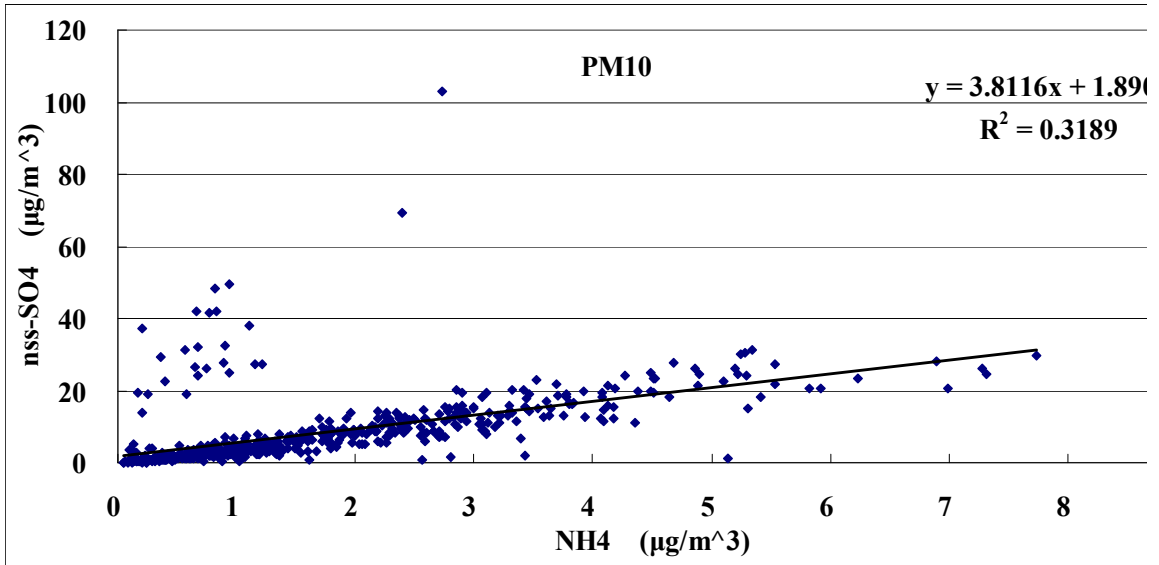


圖六、PM10 中各離子濃度的相關作圖



圖七、PM2.5 中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  對  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  的相關作圖





圖八、PM10 中  $\text{NH}_4^+$  對  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  的相關作圖

### 3.4 主成分分析

為了進一步探討各成份的來源及彼此間的關聯性，本研究使用 SPSS 軟體進行因子分析，藉由因子分析中的主成分分析法（Principal Component Analysis）將各標本數據通過多變量的統計方式分析各變數之間的關係，希望找出最少數目的共同因子而對總變異量做最大的解釋。

本研究分別針對 PM10、PM2.5-10、PM2.5 之數據做主成分分析，結果如表四所示，結果顯示 PM10 的數據可萃取出三個因素（Factor），此三個因素能夠解釋所有數據變異量的 80%，其中因素一可解釋 31% 的變異量，代表性成分包括： $K^+$ 、 $nss-K^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、及  $nss-SO_4^{2-}$ ，這些成分主要為污染來源，因素二可解釋 26% 的變異量，代表性成分包括  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ ，這些成分主要為海水源，因素三可解釋 23% 的變異量，代表性成分包括  $nss-Ca^{2+}$ 、 $NO_3^-$  及  $Ca^{2+}$ ，這些成分主要是地殼來源。

PM2.5 的數據同樣可萃取出三個因素，此三個因素可以解釋變異量的 81%，其中因素一可解釋 37% 的變異量，代表性成分包括  $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $nss-K^+$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $nss-SO_4^{2-}$ ，它們主要為污染源，因素二可解釋整體變異量的 22%，代表性成分包括  $Ca^{2+}$ 、 $nss-Ca^{2+}$  及  $nss-Mg^{2+}$ ，他們主要是地殼來源。因素三可解釋整體變異量的 22%，代表性成分包括  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$  及  $NO_3^-$ ，他們主要是海水來源。

PM2.5-10 的數據可萃取出三個因素，此三因素可解釋 85% 的變異量，其中因素一可解釋 35% 變異量，代表性成分包括  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ ，它們的來源以海水來源為主，因素二可解釋 28% 的變異量，代表性成分包括  $nss-K^+$ 、 $NH_4^+$  及  $nss-SO_4^{2-}$ ，它們是以污染來源為主，因素三可解釋 22% 的變異量，代表性成分包括  $Ca^{2+}$ 、 $nss-Ca^{2+}$  及  $NO_3^-$ ，它們的來源主要是地殼源。

從上述三種粒徑數據的分析中可以看出主成分分析可以依粒徑的大小有效的篩選出各成份的來源，比如  $nss-K^+$ 、 $NH_4^+$  及  $nss-SO_4^{2-}$ ，它們均是污染源且均分佈在細顆粒中，因此在三種粒徑的分析中，它們彼此均互為相關，但  $NO_3^-$  就比較特

表四 東沙海域大氣懸浮微粒中各離子濃度之主成分分析結果

(A) PM10				(B) PM2.5-10			
	Factor 1 (31%)	Factor 2 (26%)	Factor 3 (23%)		Factor 1 (35%)	Factor 2 (28%)	Factor 3 (22%)
Na <sup>+</sup>	0.027	0.966	0.149	Na <sup>+</sup>	0.963	0.041	0.145
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.435	-0.027	0.111	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.148	0.810	0.292
K <sup>+</sup>	0.878	0.180	0.272	K <sup>+</sup>	0.776	0.478	0.264
Mg <sup>2+</sup>	0.087	0.958	0.252	Mg <sup>2+</sup>	0.980	0.085	0.161
Ca <sup>2+</sup>	0.219	0.143	0.938	Ca <sup>2+</sup>	0.161	0.192	0.949
Cl <sup>-</sup>	-0.135	0.963	0.047	Cl <sup>-</sup>	0.961	-0.139	-0.023
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.292	0.372	0.624	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.425	-0.114	0.715
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.928	0.065	0.195	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.281	0.885	-0.062
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.931	0.029	0.191	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.120	0.914	-0.090
nss-K <sup>+</sup>	0.890	-0.160	0.225	nss-K <sup>+</sup>	0.057	0.809	0.274
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.268	0.264	0.488	nss-Mg <sup>2+</sup>	0.693	0.201	0.156
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.223	-0.022	0.951	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.026	0.192	0.959

(C) PM2.5			
	Factor 1 (37%)	Factor 2 (22%)	Factor 3 (22%)
Na <sup>+</sup>	0.284	0.107	0.878
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.896	0.153	-0.172
K <sup>+</sup>	0.786	0.311	0.198
Mg <sup>2+</sup>	0.410	0.376	0.754
Ca <sup>2+</sup>	0.279	0.871	0.327
Cl <sup>-</sup>	-0.204	-0.035	0.808
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.144	0.213	0.679
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.928	0.224	0.018
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.928	0.223	0.005
nss-K <sup>+</sup>	0.780	0.310	0.090
nss-Mg <sup>2+</sup>	0.440	0.747	0.014
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.245	0.923	0.177

別，它主要分布在粗顆粒中，但因來源及作用機制不同，它跟其他成份的相關性在不同粒徑中就不相同，在細顆粒的分布中，它是污染性來源，但因與海鹽作用，所以跟海鹽成份相關；但在粗顆粒的分布中，它跟地殼源的  $\text{nss-Ca}^{2+}$  相關，顯示它來自於土壤來源的特性，這可能與施肥有關。

### 3.5 水溶性離子的粒徑分布

圖五所示為東沙海域大氣中各離子在 PM10，PM2.5-10 及 PM2.5 的月平均濃度變化，而表五所示為 PM2.5 中各離子濃度占 PM-10 總濃度的百分比，也就是各離子在細顆粒中所占的比例，從表五中可以清楚的看出  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及  $\text{NH}_4^+$  主要是分佈在細顆粒中，它占總量的比率高達 92-95%， $\text{K}^+$  也有超過一半的比率是分佈在細顆粒中，而其他離子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$  主要是分佈在粗顆粒中。比較 2007 及 2008 兩年的資料可以發現各離子的粒徑分佈特性是很一致的，此一結果顯示各離子的粒徑分佈跟來源有關，屬於地殼及海水來源的成份或是因機械風化作用產生的物質應該大多會分佈在粗顆粒中，而屬於污染來源的成份，由於常經歷過高溫的燃燒作用，在大氣中可能經由吸附、凝絮、凝結或直接或由氣體轉化為顆粒的作用 (gas to particle conversion) 而依存在細顆粒中。從各離子的粒徑分佈結果來看，東沙海域大氣中的  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  及大部分的  $\text{K}^+$  應該是污染來源。

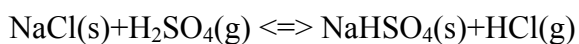
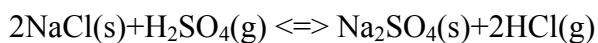
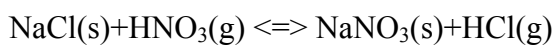
$\text{NO}_3^-$  雖然也被視為污染來源，但因有部份的  $\text{NO}_3^-$  會因施肥的因素而存在土壤中，土壤中的  $\text{NO}_3^-$  會隨著地殼物質的傳輸而散佈至大氣中，因此它會分佈在粗顆粒中，另有部份的  $\text{NO}_3^-$  會因大氣中污染性的  $\text{HNO}_3(\text{g})$  氣體與懸浮微粒中的海鹽成份作用而依存在粗顆粒的海鹽顆粒中，因此在大氣懸浮微粒中所測得的  $\text{NO}_3^-$  大多分佈在粗顆粒中。

表五 細顆粒中各離子濃度占總濃度的百分比

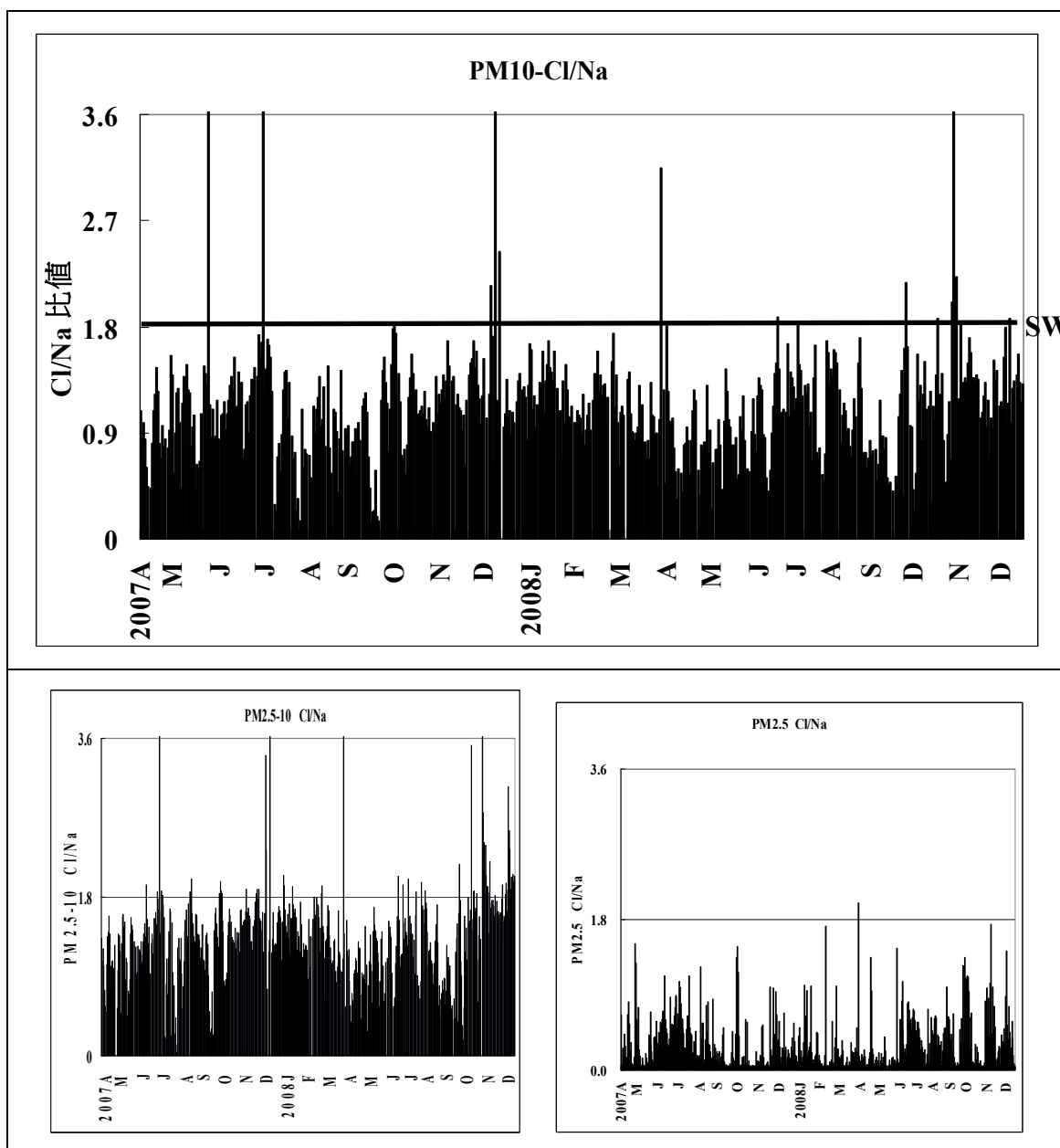
PM2.5/PM10(%)	2007 mean	2008 mean	2007~2008 mean
Na <sup>+</sup>	27	26	26
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	95	94	95
K <sup>+</sup>	56	54	55
Mg <sup>2+</sup>	27	33	30
Ca <sup>2+</sup>	40	46	43
Cl <sup>-</sup>	10	9	9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30	25	27
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83	85	84
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	93	91	92
nss- K <sup>+</sup>	85	81	82
nss-Mg <sup>2+</sup>	54	85	66
nss-Ca <sup>2+</sup>	49	59	54

### 3.6 大氣懸浮微粒中氯的虧損

海面上由於風力的作用，會有大量的海水鹽沫被帶至大氣中，而 NaCl 為海水的主要成分，因此海域大氣之成分中會有相當高量的 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>，這些離子出現在大氣懸浮微粒中會與大氣中的氣體產生反應形成新的化合物如氯化氫、硝酸鈉、硫酸鈉及硫酸氫鈉等，在此作用過程中會有 HCl(g) 氣體的釋出與逸散，因此大氣懸浮微粒中的 Cl 常會出現虧損(deficient)的現象(Seinfeld and Pandis,1998)。當 NaCl 碰到了污染性的氣體如 HNO<sub>3</sub>(g)及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)會有如下的反應發生：



為了檢視東沙海域大氣中的氯是否出現明顯的虧損，本研究計算懸浮微粒中 Cl/Na 之比值，圖九是東沙海域不同粒徑的大氣懸浮微粒中 Cl 離子與 Na 離子濃度比值之时序變化，圖中粗線代表海水的 Cl/Na 比值(1.8)。在 PM10 的 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> 比值圖中可以發現，東沙海域大氣中的 Cl<sup>-</sup>，除了少數幾個樣本外，幾乎都呈現氯虧損的情況，平均虧損率在 40% 左右，此顯示東沙海域之大氣有相當多的酸性汙染成分介入，導致懸浮微粒中的 Cl<sup>-</sup> 明顯的流失。在粗顆粒的 PM2.5-10 標本中，Cl<sup>-</sup> 的虧損似乎較為緩和些，但在細顆粒的 PM2.5 標本中卻發現氯虧損的情形更為明顯。



圖九、大氣懸浮微粒各粒徑中 Cl/Na 比值

### 3.7 大氣懸浮微粒中 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 之莫耳比值

從 3.3 各水溶性離子濃度相關性的研究及 3.4 主成分的分析中可以明顯的看出大氣懸浮微粒中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  在各粒徑中均有很好的相關性，顯示兩者在大氣中應有相同的來源或密切的化學作用，Seinfeld and Pandis (1998) 指出，在同時有氨-硝酸-硫酸及水存在的大氣系統中， $\text{NH}_4^+$  會優先與  $\text{SO}_4^{2-}$  作用(中和反應)形成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，若有多餘的  $\text{NH}_4^+$  才會與  $\text{NO}_3^-$  產生作用，在只有硫酸-氨與水的系統中，由於成分間彼此的作用，會有一系列的化合物呈現於懸浮微粒中，此包括  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、及  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等，當  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  之莫耳數比值介於 0.5-1.25 時，是以  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  為主要的相態，當  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  之莫耳數比值介於 1.25-1.5 時，是以  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  為主要的相態，當  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  之莫耳數比值介於 1.5-2 時，是以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  為主要相態。

本研究針對東沙海域大氣懸浮微粒不同粒徑中的  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  莫耳比值進行分析比較，結果發現在  $\text{PM}_{10}$  中  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  的平均莫耳比值為 1.37， $\text{PM}_{2.5-10}$  的平均比值為 2.12，而  $\text{PM}_{2.5}$  的平均比值為 1.47。圖十為  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  在各粒徑中的月平均莫耳比值，從圖中可以看出  $\text{PM}_{10}$  的  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  莫耳比值在 2007 年八月及九月和 2008 年的九月均高過於 2，顯示這幾個月的大氣懸浮微粒中的  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  完全被  $\text{NH}_4^+$  中和，而  $\text{NH}_4^+$  有足夠的能力再去中和  $\text{NO}_3^-$  形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的化合物。

在  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  的莫耳比值在 2007 年七、八、九等三個月及 2008 年九月均高於 2，而從 2007 年十月一直延續至 2008 年五月， $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  莫耳比值大多在 1 左右或低於 1，此顯示在夏季的月份，大氣中的  $\text{NH}_4^+$  有足夠的能力中和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ，但在秋、冬、春三季大氣中的  $\text{NH}_4^+$  是無法完全中和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 。

在  $\text{PM}_{2.5-10}$  中， $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  之莫耳比值在 2007 年六、七、八、九、十、十二等六個月及 2008 年的四、五、七、九等四個月均大於 2，顯示大氣中的  $\text{NH}_4^+$  在粗顆粒的部分是有比較大的能力去中和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 。由於大氣中的  $\text{NH}_4^+$  及

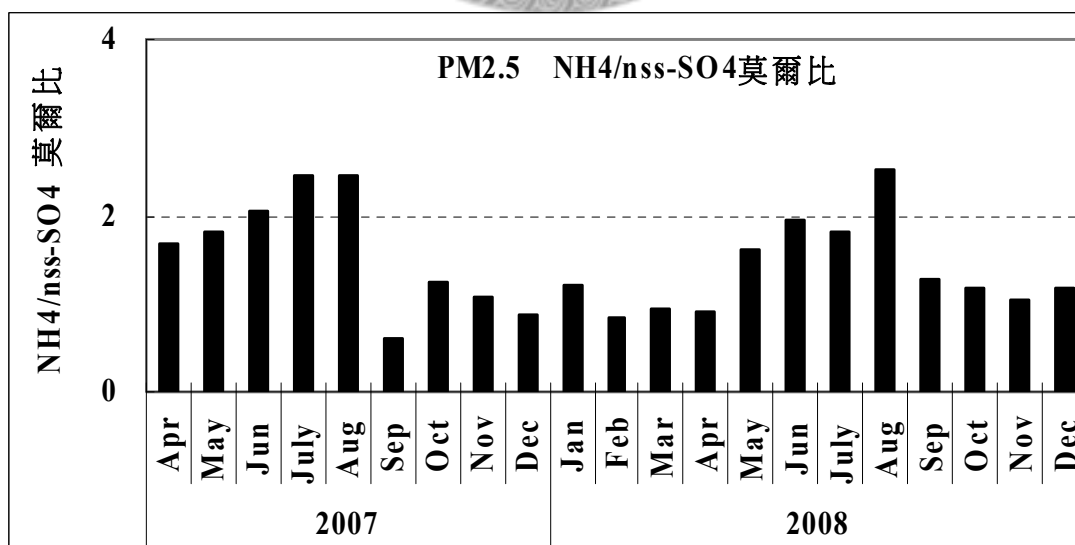
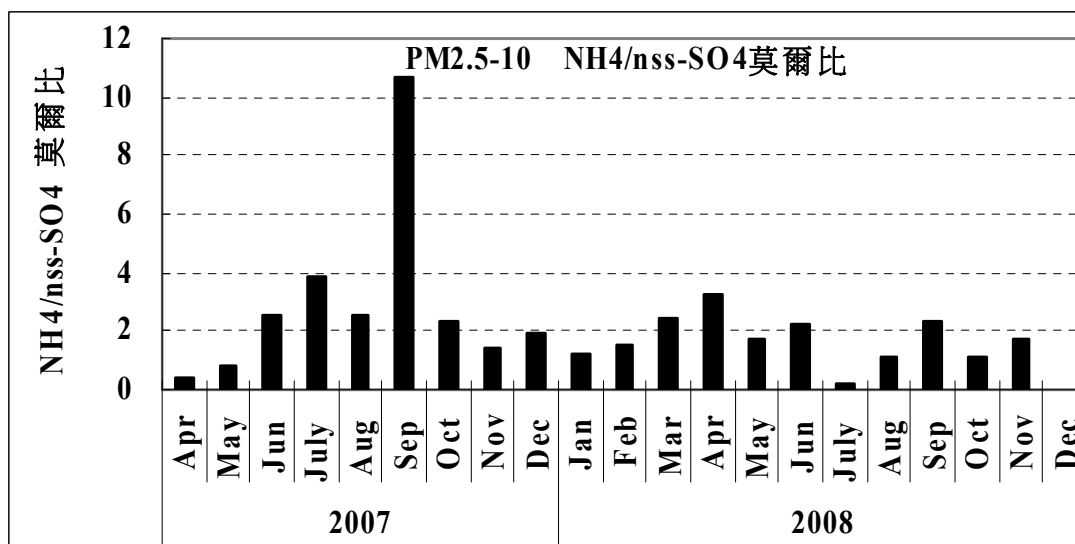
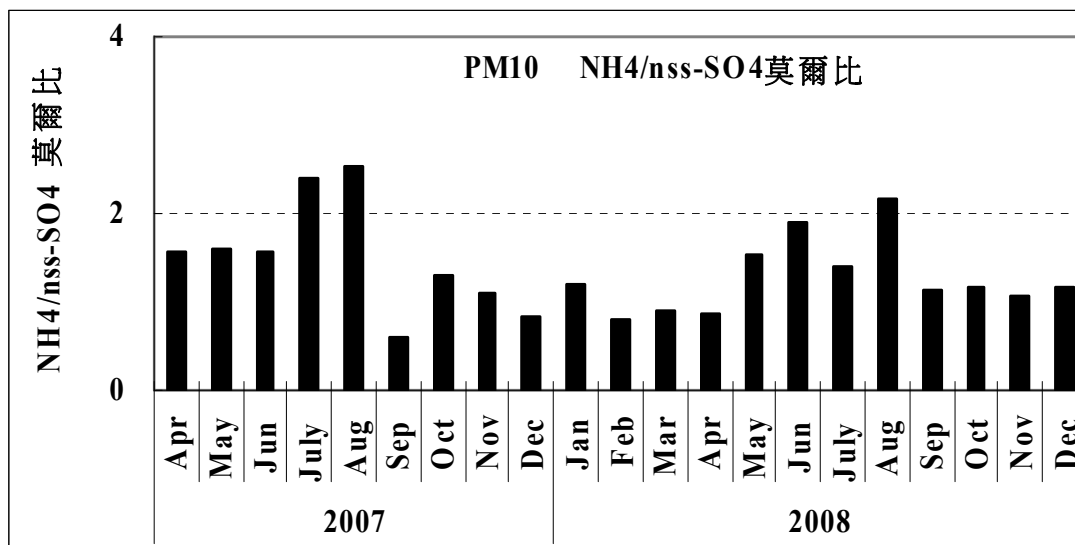
nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要是分布在細顆粒中(大約 92~95%)，因此探討大氣中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>對 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的中和反應應以細顆粒的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>莫耳比值較具代表性，由於 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>均富集於細顆粒中，而且大氣中這些成分大多由氣體轉換而來，也就是透過氣體轉換成顆粒的作用(gas to particle conversion)而形成，而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>則富集在粗顆粒中，因此大氣中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>會優先與 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>作用，若有過剩的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>才會與 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>作用。整體而言，從 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>莫耳比值的分析顯示東沙海域大氣中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>作用大致會形成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 及(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之懸浮顆粒，而且 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的中和能力在夏季較強，但在秋、冬、春三季中和能力則較差。此結果顯示東沙海域之大氣(或雨水)在秋、冬、春三季應該比較酸，而且也只有夏季，東沙海域之大氣懸浮微粒中才有可能出現 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的化合物。

### 3.8 季風對水溶性離子分布之影響

東沙海域位在南海的北部，就地理位置而言正好位在南海季風流場改變的樞紐位置，在冬季東北季風盛行的季節，來自中國大陸和台灣的大氣物質有可能被帶到此海域來，在夏季西南季風盛行的季節，來自中南半島，菲律賓群島以及中國南方的自然及汙染物質均可能被帶至此海域，在颱風季節甚至也有機會接收到較為乾淨的海洋性氣流，由於季節性風向的改變可以明確的指引出大氣物質來源區的不同，為了瞭解本研究海域的大氣成分是受到哪個區域所帶來的物質影響最大，本研究將 PM<sub>10</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 的標本依採集時的風向分為南北兩風向族群，再將這兩風向族群標本之離子濃度加以平均計算出南北風向族群的平均濃度及北風族群/南風族群(N/S)之濃度比值，結果如表六所示。

表六顯示本研究海域大氣中的水溶性離子濃度不論是在 PM<sub>2.5</sub> 或 PM<sub>10</sub>，都是以北風族群的濃度較高，以 PM-10 而言，N/S 之濃度比值最大的是 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 2.8，最小的是 Ca<sup>2+</sup> 的 1.6。N/S 比值由大到小的排列依序是 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup>，而在 PM-2.5 中 N/S 濃度比值最大的依然





圖十 各粒徑中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之月平均莫耳數比

是  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  的 3.38，最小的是  $\text{Ca}^{2+}$  的 1.66，N/S 的比值由大到小的排列依序為  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+}$ 。

整體而言，在 PM-10 中各成份的 N/S 濃度比值大致介於 1.6 至 2.8 之間，但在 PM-2.5 中此比值略高，大致介於 1.7 至 3.4 之間。在東沙海域北/南風族群之濃度比值均大於 1，顯示此海域的大氣成分以來自東北亞的中國大陸、台灣甚至日本、韓國之來源貢獻較來自中南半島或菲律賓等南亞地區多，而 PM-2.5 的 N/S 濃度比值又大於 PM-10，顯示東北亞這些地區所帶來的細顆粒物質比例相對較高，由於大氣中的污染物質一般均以細顆粒呈現，因此這樣的結果顯示，東沙海域之大氣物質受來自東北亞地區污染物的傳輸影響較大。在一年中由於東北季風和西南季風吹送的時間長短不同，為了精準的計算南、北風所帶來物質真正的貢獻度，就必須把一年中季風吹送時間的長短列入考量，其計算結果同樣列於表六，結果顯示東沙海域大氣中的水溶性離子（成分）其來源有八成以上是東北季風所貢獻的，也就是這些物質的主要來源是來自包括中國大陸、台灣、日本及韓國在內的東北亞，中南半島及南亞地區的貢獻相對比較少，而且自東北亞所帶來的物質又都以細顆粒的污染性物質為主，其中中國大陸因為距離東沙海域最近，因此東沙海域大氣中的污染物有可能大部分來自中國大陸。

表六 水溶性離子在南北風向族群之濃度比值與年貢獻度

(A) PM10

	北風族 群平均 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	南風族 群平均 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	N/S 濃 度比	北風族 群天數	南風族 群天數	南北風 族群天 數比 (N/S)	北風族 群的貢 獻度 (%)
Na <sup>+</sup>	3.30	1.80	1.8	224	89	2.5	82
K <sup>+</sup>	1.86	0.858	2.2	222	89	2.5	84
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.265	0.146	1.8	221	88	2.5	82
Mg <sup>2+</sup>	0.381	0.182	2.1	221	88	2.5	84
Ca <sup>2+</sup>	0.430	0.277	1.6	218	88	2.5	79
Cl <sup>-</sup>	3.83	2.22	1.7	224	89	2.5	81
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.17	1.11	2.0	220	87	2.5	83
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.6	3.90	2.7	217	88	2.5	87
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.86	3.48	2.8	216	87	2.5	88

(B) PM2.5

	北風族 群平均 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	南風族 群平均 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	N/S 濃 度比	北風族 群天數	南風族 群天數	南北風 族群天 數比 (N/S)	北風族 群的貢 獻度 (%)
Na <sup>+</sup>	0.882	0.321	2.8	215	80	2.7	88
K <sup>+</sup>	1.99	0.799	2.5	205	76	2.7	87
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.172	0.077	2.2	215	80	2.7	86
Mg <sup>2+</sup>	0.123	0.045	2.7	214	80	2.7	88
Ca <sup>2+</sup>	0.187	0.113	1.7	215	80	2.7	82
Cl <sup>-</sup>	0.294	0.169	1.7	215	80	2.7	82
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.445	0.237	1.9	212	79	2.7	83
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.5	3.11	3.4	210	79	2.7	90
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.2	3.03	3.4	210	79	2.7	90

### 3.9 東沙海域大氣 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 之乾沉降通量估算

大氣中的懸浮微粒會藉由乾濕沉降作用自大氣中移除，而要了解海氣間物質的交換及大氣傳輸對海洋之影響，最直接的評估方式就是計算大氣中各成分的沉降通量；在本研究中僅分析懸浮微粒中各成分的濃度而沒有進行雨水的分析，因此僅能進行乾沉降通量的估算，大氣中各成分乾沉降通量除了可以直接由落塵量的測定求得外，也可以根據大氣中各成分濃度  $C$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 以及相關顆粒的沉降速率  $V_d(\text{cm}/\text{s})$ ，依  $F = C \times V_d$  之計算公式求得，但本研究沒有進行前者落塵量的測定，僅進行後者懸浮微粒濃度的測定，因此在通量的計算上，本研究依後者的通量計算公式來估算。但採用上述公式計算時，濃度測定較無爭議，而沉降通量會受到顆粒大小及風速甚至相對濕度等氣象因素之影響，而且他們之間的關係也不易理清，因此得藉重沉降模式(如 Slinn and Slinn 1980)的計算來求得，爭議頗多，以至於沉降通量的估算通常會有 2-3 倍的誤差存在(Duce et al, 1991)。

由於本研究所欲估算的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  等成分在大氣中的粒徑分佈有很明顯的不同，其中  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  主要是分佈在細顆粒中 (約占 92~95%)，而  $\text{NO}_3^-$  主要分布在粗顆粒中 (約占 73%)，因此在估算沉降通量時各成分所選用的沉降速率自然不同。Duce et al (1991) 將  $\text{NO}_3^-$  的沉降速率定為 1.0cm/s， $\text{NH}_4^+$  的沉降速率定為 0.1cm/s。Baker et al (2007) 則依懸浮微粒粒徑大小來區分，將粗顆粒的沉降速率定為 2cm/s，細顆粒定為 0.1cm/s，由於本研究有分別測定各成分的粗細顆粒濃度，因此在沉降通量的估算上選用 Baker et al (2007) 為粗、細顆粒所訂定的沉降速率，依各成分的粗、細顆粒濃度各乘以粗細顆粒沉降速率分別計算出粗、細顆粒通量，最後再加總起來。本研究在估算通量時採用的濃度值是各成分在研究時段內 (1 年 9 個月) 的濃度平均值，估算出來的結果  $\text{NO}_3^-$  通量為  $963\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$ ， $\text{NH}_4^+$  通量為  $211\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$ ， $\text{nss-SO}_4^{2-}$  通量為  $671\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$ ，如將  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{NH}_4^+$  通量合併計算出 N 通量，得出東沙海域大氣中 N 的乾沉降通量為  $337\text{mgN}/\text{m}^2/\text{yr}$ ，其中  $\text{NO}_3^-$  占 51%， $\text{NH}_4^+$  占 49%。本研究所估算出的東沙海域大氣

N 的乾沉降通量值大致介於 Zhang, et al (2010)所估算的東海大氣 N 通量值 50-500 mgN/m<sup>2</sup>/yr 之間,但比 Zhang et al (2007)所估算的黃海大氣 N 通量值 140mgN/m<sup>2</sup>/yr 及東海大氣 N 通量值 200mgN/m<sup>2</sup>/yr 都高出許多。



#### 四、結論

- 1、東沙海域大氣懸浮微粒之水溶性離子呈現明顯季節變化，其中濃度高值主要出現在東北季風盛行的春、秋、冬三季，濃度低值主要出現在西南風盛行的夏季。
- 2、大氣中各水溶性離子間相關性的研究及主成份分析結果顯示東沙海域大氣中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  主要為海水來源， $\text{NH}_4^+$  與  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及大多數的  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  為污染來源，而  $\text{Ca}^{2+}$  及部分的  $\text{NO}_3^-$  為地殼來源。
- 3、東沙海域大氣中的可溶性離子有很明確的粒徑分布，其中  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及  $\text{K}^+$  主要分布在細顆粒中，而  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$  主要分布在粗顆粒中。
- 4、大氣中  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  比值的分析結果顯示東沙海域大氣懸浮微粒中呈現明顯的氯虧損現象，此虧損現象在細顆粒中最为顯著，此可能與這個海域受到較多酸性污染物介入的影響有關。
- 5、大氣中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  之莫耳比值之分析結果顯示東沙海域大氣中  $\text{NH}_4^+$  對酸性成份(包括  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 的中和效應，在夏季較佳，但在秋、冬、春三季較差。在一般的狀況下， $\text{NH}_4^+$  在大氣中會優先和  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  作用形成一系列的硫酸銨化合物如  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等，只有在夏季才會有多餘的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  作用形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的化合物。
- 6、風向族群的分析結果顯示北風族群中的水溶性離子在一年中有 80% 的量是由北風所帶來的，其來源主要是來自中國大陸。
- 7、通量的估算結果顯示東沙海域大氣乾沈降之  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  通量為  $671 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ ，N 通量為  $337 \text{ mg N/m}^2/\text{yr}$ ，其中 N 通量值略高於 Zhang et al (2007) 對黃海及東海大氣 N 通量的估算值，但大致與 Zhang et al (2010) 對東海的估算值相近。

## 參考文獻

- Baker, A. R., Weston, K., Kelly, S. D., Voss, M., Streu, P. and Cape N. (2007) Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation. *Deep-Sea Research Part I*, 54 (10). 1704-1720.
- Charlson, R. J., Langner, J. and Rodhe, H. (1990) Sulfur aerosol and climate. *Nature* 348, p. 22
- Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B. and Warren, S.G. (1991) Perturbation of the Northern Hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosol. *Tellus*, 43AB, 152-163
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakely, J.A., Hansen, J.E. Jr. and Hofmann, D.J. (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255,423-430.
- Cheng, Z.L., Lam, K.S., Chan, L.Y., Wang, T. and Cheng, K.K. (2000) Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atmos. Environ.* 34(17), 2771-2783
- Duce, R.A., et al., (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193-259
- Falkowski, P.G. (1997) Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO<sub>2</sub> in the ocean, *Nature*, 387, 272-275.
- Fang, G., Chang, C., Wu, Y. and Fu, P. P. (2002) Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998–2001. *Atmos. Environ.* 36, (12), 1921-1928
- Gao, J., Wang, W., Du, J., Liu, H., Pang, Y. and Tang, D. (1996) Preliminary Study on the Aerosol Characteristics of Xiaman in Spring. *Res. Environ. Sci.* 9 (5), 33-37

- Hsu, S.C., Liu, S.C., Arimoto, R., Liu, T.H., Huang, Y.T., Tsai, F., Lin, F. J., and Kao, S.J. (2009) Dust deposition to the East China Sea and its biogeochemical implications. *J. Geophys. Res.* 114, D15304, doi:10.1029/2008 JD011223.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Tsai, F., Engling, G., Lin, I.I., Chou, C.K.C., Kao, S.J., Lung, S.C.C., Chan, C.Y., Lin, S.C., Huang, J.C., Chi, K.H., Chen, W.N., Lin, F.J., Huang, C.H., Kuo, C.L., Wu, T.C., and Huang, Y.T. (2010) High wintertime particulate matter pollution over an offshore island (Kinmen) off southeastern China: An overview. *J. Geophys. Res.*, 115, D17309, doi:10.1029/2009JD013641.
- Jickells, T.D. (1999) The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea: a synthesis. *Mar. Chem.*, 68:5-14.
- Johnson, K.J., Gordon, R.M. and Coale, K.H. (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.*, 57, 137-161.
- Kim, Y. and Cess, R. D. (1993), Effect of anthropogenic sulfate aerosols on low-level cloud albedo over oceans. *J. Geophys. Res.*, 98(D8), 14,883–14,885.
- Kim, K., Lee, M., Lee, G., Kim, Y., Youn, Y. and Oh, J., (2002) Observations of aerosol-bound ionic compositions at Cheju Island, Korea. *Chemosphere* 48,317-327
- Kremling, K. (1985) The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Res.*, 32: 531-555.
- Lin, F. J., Hsu, S. C. and Jeng, W. L. (2000) Lead in the Southern East China Sea. *Mar. Environ. Res.*, 49:329-342.
- Lundgren, D. A. and Burton, R. M. M. (1995) Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions. *Inhal. Toxicol.*, 7(1), 131-148.
- Michaels, A. F., Olson, D., Sarmiento, J. L., Ammerman, J. W., Fanning, K., Jahnke, R.,



- Knap, A. H., Lipschultz, F. and Prospero, J. M. (1996) Inputs, losses and transformations of nitrogen and phosphorus in the pelagic North Atlantic Ocean. *Biogeochemistry*, 35, 181-226.
- Nair, P. R., Parameswaran, K., Abraham, A., and Jacob, S. (2005) Wind-dependence on sea-salt and non-sea-salt aerosols over the oceanic environment. *J. Atmos. Solar-Terres. Phys.*, 67, 884-898.
- Prospero, J. M., Charlson, R. J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A. C., Moyers, J., Zoller, W. and Rahn, K. (1983) The atmospheric aerosol system : An overview. *Rev. Geophys. Space Physics*, 21, 1607-1629.
- Raes, F. (1995) Entrainment of free tropospheric aerosols as a regulating mechanism for cloud condensation nuclei in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* 100 (D2), 2893-2903.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics : from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, New York, 1326 pp.
- Slinn, S.A. and Slinn, W.G.N. (1980) Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmos. Environ.*, 14:1013-1016.
- Steele, J. H., Thorpe, S. A. and Turekian, K. K.,(2010) *Marine Chemistry and Geochemistry : a derivative of encyclopedia of ocean sciences*, 2<sup>nd</sup> edition. Academic press. London, UK.
- Taylor, D.A. (2002) Dust in the wind. *Environ. Health Perspectives*, 110, A80-7.
- Uematsu, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Chen, L., Merrill, J. T. and McDonald, R. L. (1983) Transport of mineral aerosols from Asia over the North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 88, 5343-5352.
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J. and An, Z. (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai. *Atmos. Environ.* 40 (16), 2935-2952

Whitby, K.T. (1977) The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159.

Zhang, Y., Yu, Q., Ma, W. and Chen, L. (2010), Atmospheric deposition of inorganic nitrogen to the eastern China seas and its implications to marine biogeochemistry, *J. Geophys. Res.*, 115, D00K10, doi:10.1029/2009JD012814.

Zhang, G. S., Zhang, J. and Liu, S. (2007) Characterization of nutrient in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea, *J. Atmos. Chem.*, 57, 41-57, doi:10.1007/s10874-007-9606-3.

曾幘琳 (2007) 彭佳嶼海域大氣懸浮微粒中金屬元素及水溶性離子之化學特性研究。國立台灣大學海洋研究所碩士論文。68 頁。

