探討太魯閣地區不同海拔梯度下降雨中微 量元素之變化

Explore the different altitude gradient descent Changes of trace elements in precipitation

國立臺南大學環境生態研究所

研究生:李翎

指導教授:張原謀

太魯閣國家公園管理處研究生研究報告

中華民國 99 年 12 月

目 錄

摘要	. I
章節目錄	. П
表次	. III
圖次	. IV

<章節目錄>

第一章 緒論6
1.1 研究背景6
1.2 研究目的
1.3 研究重要性
第二章 研究方法10
2.1 研究樣區之設置10
2.2 雨水之收集11
2.2.1 雨水樣品之保存12
2.3 儀器分析13
2.3.1 感應耦合電漿質譜儀(ICP-OES)13
2.3.2 背景值與標準品之配製19
2.3.2-1 背景值19
2.3.2-2 標準品配製與計算19
第三章 研究結果
3.1 前測之分析結果

3.2 氣團逆軌跡與分析	29
3.2.1 氣團逆軌跡	29
3.2.2 2010年1、2月冬季微量元素之分析	35
3.2.2-1 2009年12月1日~2010年1月14日	35
3.2.2-2 2010年1月15日~2010年2月16日	40
3.2.3 2010年7、8月夏季微量元素之分析	44
3.2.3-1 2010年6月27日~2010年7月29日	44
3.2.3-2 2010年7月30日~2010年8月24日	48
3.3 結果	52
3.3.1 Type I – Type VI微量元素濃度海拔與季節變化趨勢	53
第四章 總結與討論	60
4.1 冬季與夏季之微量元素	60
4.1.1 2010年1、2月冬季與7、8月夏季微量元素	60
4.2 假設之建立	60
4.3 研究之未來貢獻與參考	61
第五章 參考文獻	62

表一	原子光譜分析法16
表二	2009年4月份各樣點降雨中微量元素濃度
表三	2009年12月1日至2010年1月14日 降雨中微量元素濃度39
表四	2010年1月15日至2月16日 降雨中微量元素濃度43
表五	2010年6月27日至7月29日 降雨中微量元素濃度47
表六	2010年7月30日至8月24日 降雨中微量元素濃度51

圖次

圖一 雨水收集器11
圖二 原子發光系統能階圖17
圖三 ICP-OES 構造圖17
圖四 電漿火炬組:可調式之石英火炬18
圖五-八 2009年6月19日至7月26日 氣團逆軌跡圖30
圖九-十二 2009 年 7 月 27 日至 8 月 16 日 氣團逆軌跡圖
圖十三-十七 2009年12月1日至2010年1月14日氣團逆軌跡圖36
圖十八-二十二 2010年1月15日至2月16日 氣團逆軌跡圖40
圖二十三-二十六 2010 年 6 月 27 日至 7 月 29 日 氣團逆軌跡圖45
圖二十七-三十 2010 年7月30 日至8月24日 氣團逆軌跡圖49
圖三十一 Ba、Sr與Al、Ca 微量元素濃度海拔與季節變化53
圖三十二 Cu、K 、S、Mg、Mn 微量元素濃度海拔與季節變化54
圖三十三 Cd 微量元素濃度海拔與季節變化55
圖三十四 Na 微量元素濃度海拔與季節變化
圖三十五 Pb、Ni 微量元素濃度海拔與季節變化
圖三十六 Zn 微量元素濃度海拔與季節變化58

中文摘要

本研究中將探討太魯閣地區不同海拔梯度下降雨中微量元素之變化, 包括冬季的東北季風及夏季西的南季風之季節性變化。藉由分析大氣 降雨 中微量元素的濃度以了解氣團路徑在短期內對化學組成的變化和大氣 降雨 中微量元素的季節性變化,以及了解海拔梯度上的變化之趨勢。並以此釐 清降雨中微量元素垂直變化之模式,並建構相關假 說。透過元素濃度及除 了有助於釐清台灣太魯閣國家公園山區境內不同海拔降雨中微量元素沉降 的來源外,同時分析比較雨水之間的微量元素濃度間的差異,以建立彼此 之間的連結性,將可對微量元素在不同海拔梯度之間的垂直變化有更完整 的了解。

雨水樣品收集的期間為2009年7月至2010年8月,持續進行雨水的收 集。我們將探討大氣降雨中微量元素的沉降之海拔趨勢、海源性元素與陸 源性元素的季節性變化。本研究將建立的相關微量元素比例之空間變化的 資訊,更是未來在山區以微量元素進行生態學研究時之重要參考資訊。

Ι

第一章 緒論

1.1 研究背景

元素物質的取得是維持森林生態系結構及功能正常的運作的重要因素 (Adriano and Adriano 2001)。其中大氣傳輸與沉降是森林生態系獲得元素的 重要途徑之一,特別是針對生態系中微量元素的輸入,大氣傳輸與沉降更 是重要的一環(Gordon et al. 1994, Bacardit and Camarero 2009)。透過大氣搬 運的過程,微量元素可以被運送到森林生態系中而產生沉降,使得森林生 態系中的存留著由大氣傳輸的微量元素訊息。但是近年來,受到人類活動 的影響,例如:工業化、都市化等,排放了大量的微量元素到空氣中,其 濃度往往超過自然界的正常釋放量,進而改變了微量元素在自然界的循環 過程,往往造成大氣中的微量元素(例如:Cd、Pb 及Zn 等)大量增加, 甚至達到足以危害生態系的程度(Nriagu and Pacyna1988)。而影響的範圍不 僅包含了人類較常活動的都市地區外,還包括高山地區(Vande Velde et al. 2000)或北極南極(Hong et al. 1994, 1996)等人類較少的地區。

台灣的氣候明顯受到季風的影響,夏季盛行西南季風,冬季盛行東北 季風(Chenet al. 1999)。由於不同季節風向的改變,極可能影響到大氣沉降 中微量元素的成分及濃度。台灣在夏季盛行的是西南季風,輸入到森林生 態系的微量元素,夏季應較多屬於海源性元素;而冬季盛行東北季風,微 量元素應較多源自中國大陸的陸源性元素。因此微量元素的輸入應會呈現 季節性變化。且近年來,台灣的經濟快速成長,在大氣中排放了大量的微 量元素,這些微量元素極可能透過大氣的傳輸,進而影響到本島的森林生 態系。國外的研究已發現,空氣污染所導致的空氣中微量元素濃度增加,

會影響到自然環境中的森林生態系,使得森林的面積縮減,影響的範圍甚 至可到達高海拔地區。然而,到目前為止,在台灣地區,針對不同海拔梯 度森林生態系中微量元素沉降的來源(包括:自然釋放與人為釋放)及季 節性變化之相關研究卻仍未被探討過。

透過元素濃度及除了有助於釐清台灣不同海拔生態系微量元素沉降的 來源(包括:自然釋放與人為釋放)外,同時去分析比較雨水之間的微量 元素濃度的差異,得以建立彼此之間的連結性。我們將探討大氣降雨中微 量元素的沉降之海拔趨勢、海源性元素與陸源性元素的季節性變化以及不 同海拔的雨水中的微量元素濃度的海拔間與季節間的變化。這將可對微量 元素在不同海拔生態系之間的變化有相當完整的了解。

而跨海拔的大空間尺度研究,一直是生態系統研究上熱門的議題,也 在生態學的進展上,有重大貢獻。而太魯閣國家公園地區提供了建立不同 海拔梯度下微量元素之變化的絕佳地區。這是因為太魯閣國家公園境內的 山區在短短四十多公里間海拔由0公尺上升至3000多公尺,相較於世界上許 多橫跨經緯度皆大的三千公尺以上高山,更能排除距海遠近及緯度效應。 而我們將研究降雨中的微量元素,是否會隨著海拔變化而改變之趨勢。

1.2 研究目的

本研究將探討藉由分析大氣降雨中微量元素的含量及濃度,來了解大 氣降雨中微量元素的季節性變化以及海拔梯度上的變化之趨勢。主要是希 望能:

- (1) 釐清降雨中微量元素垂直變化及季節性變化之模式,並建構相關假說;
- (2) 驗證降雨量隨著海拔遞升而遞增,因此大氣中沈降的微量元素 濃度會隨著海拔遞升而遞減;
- (3) 推估太魯閣山區,夏季有較多海源性元素,而冬季有較多陸源 性元素沈降及人為釋放之元素。

1.3 研究的重要性

不論國內外,對於山區不同海拔梯度下降雨中微量元素垂直變化的了 解均極為欠缺,這是一個創新且深具前瞻性的領域。尤其山區海拔梯度的 垂直變化模式是很值得探究;且以微量元素探討降雨的垂直變化的研究仍 非常的少。本研究的重要性在於:(1)可以了解山區降雨中微量元素垂直 變化之模式;(2)在方法學上,將可以成為未來相關研究的重要參考,尤 其本研究將建立的相關微量元素比例之空間變化的資訊,更是未來在山區 以微量元素進行生態學研究時之重要參考資訊。而研究過程藉由降雨中微 量元素垂直變化之模式所建立的台灣降雨微量元素垂直變化資料庫,對未 來相關的學術研究也有重要參考價值。

第二章 研究方法

2.1 研究樣區之設置

樣區的選擇皆位於太魯閣國家公園區內的合歡山至太魯閣口之中橫沿 線進行雨水樣品的收集。此區的交通方便,而且公路最高點到太魯閣口的 海拔落差達三千多公尺。研究樣區除少數地點外,人為干擾少,沿線植被 大致完整。此外,公路沿線均位於立霧溪集水區,在比較大的空間尺度上, 均屬同一山谷,有利於釐清降雨中微量元素垂直變化之現象。

雨水收集的地點包括:

- (1) 太魯閣國家公園管理處(121°62'31"E, 24°15'78"N, 91 m asl)、
- (2) 布洛灣 (121°57'31"E, 24°16'95"N, 346 m asl)、
- (3) 綠水 (121°50'86"E, 24°17'99"N, 438 m asl)、
- (4) 夭祥 (121°49'29"E, 24°18'07"N, 509 m asl)、
- (5) 西寶 (121°49'00"E, 24°20' 52"N, 956 m asl)、
- (6) 洛韶 (121°45'04"E, 24°20'78"N, 1179 m asl)、
- (7) 新白楊 (121°43'28"E, 24°19'82"N, 1652 m asl)、
- (8) 慈恩 (121°38'84"E, 24°19'08"N, 1963 m asl)、
- (9) 碧綠神木 (121°40'03"E, 24°18'06"N, 2231 m asl)、
- (10) 關原(121°33'98"E, 24°18'76"N, 2415 m asl)、
- (11) 大禹嶺 (121°31'36"E, 24°17'96"N, 2500 m asl)、
- (12) 合歡農場 (121°30'71"E, 24°17'03"N, 2740 m asl)、
- (13) 小風口 (121°29'73"E, 24°17'20"N, 2876 m asl)、
- (14) 34.5 公里 (121°16'97"E, 24°09'35"N, 3152 m asl)、

(15) 武嶺(121°16'56"E, 24°08'25"N, 3282 m asl) 等15個收集樣點。

2.2 雨水之收集

收集的期間為2009年7月至2010年8月。持續進行雨水的收集,雨水收 集時間為一年,其目的是為了瞭解全年降雨中微量元素與海拔之關係,及 其季節性之變化。

雨水的收集器由1000 ml的PP瓶上附一個直徑5.5公分的漏斗,瓶子與漏 斗之間再加上一層黑色檔光板所做成的(圖一),而漏斗上再附上一層紗網以 防止蚊蟲及大型碎屑進入收集瓶中。收集瓶在放置於野外之前,會先將1000 ml的PP瓶於無塵室中以1N HCL酸洗並晾乾過後,再將其擺在野外持續收集 雨水,每一個月更換一次。





圖一 雨水收集器

2.2.1 雨水樣品之保存

將已收集一個月雨水樣品的瓶子回收送回實驗室,測量過雨水總量後,即放入4℃冰箱中儲存。水樣的收集將從研究開始持續進行至研究結束。

微量元素的分析則是於成功大學游鎮烽老師實驗室進行。上機前再將 雨水樣品加入硝酸,保持在0.3 N HNO3背景值的條件下,使雨水樣品排除 測量時之干擾。

2.3 儀器分析

微量元素使用 ICP-OES 分析, ICP-OES 乃是結合感應耦合電漿設備與 質譜儀偵測器,該儀器適用於偵測微量元素含量,可偵測濃度範圍都在 ppb 的程度。ICP-OES 的基本原理乃是利用 ICP 產生之高溫,破壞其中吸入之 樣品使經產生離子狀態,該離子裂碎物再進入質譜儀偵測。由於高溫,形 成離子主要為原子態之離子,或與基質結合之離子。分析多個元素時,樣 品經由蠕動幫浦進入霧化器,使樣品霧化後產生霧狀細粒,在噴霧室 Spray Chamber 中能夠被均勻化,同時進行液滴的篩選,唯有微小的細粒才能藉 由載流氣體(氫氣 Ar)送入電漿

2.3.1 感應耦合電漿質譜儀(ICP-OES)

在常溫時,大部份元素的原子均位於最低能階狀態,稱為基礎態。但 在高溫的環境下時,原子可由基礎態被提昇至激發態,由於激發態的原子 不穩定,且停留時間甚短,而很快回到基礎態,並放出能量相當於此能階 差的光(圖二)。因此,將原子由基礎態激發到激發態是發射光譜的基本 要件,而量測這些發射光譜及光譜強度的技術是發射光譜分析法之的基本 原理。

以發射光譜分析原理為基礎所設計的儀器,已廣泛地被應用在元素分 析方面。從表中的資料顯示(表一),發射光譜儀與吸收光譜儀最大的差 異在於分析元素本身會產生發射光譜,所以不需要使用燈管,但這類的儀 器卻需要一個高效率又穩定的激發源。一般常用的激發源有三種,其中電 弧(Arc)和火花(Spark)早在 1930 年代已被使用,到 1960 年代,電漿(Plasma) 才成功地被用來當作激發源,此後立刻引起光譜分析化學家及儀器製造公 司的注意。

1970年代後期,第一部**感應耦合電浆質譜儀(Inductively Coupled** Plasma - Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)(圖三),終於問世。它 相較於電弧和火花為激發源的優點,在沒有電極污染的問題,並且具有高 靈敏度(偵測極限達 ppb 等級),高穩定性(相對標準偏差約在 0.5%-1.5%),樣品基質干擾效應小,線性範圍大(可達 4-5 個冪級數),同時 多元素分析能力,快速且準確的定性分析(提供元素的濃度範圍,如 0.1~1%, <0.1%)以及定量分析(提供元素的含量)等特性。

因為 ICP-OES 可精確分析各種材料及自然界樣品的微量元素,所以目 前已被廣泛地應用於奈米材料、光電材料、半導體、化學品、水質、粉塵、 土壤、金屬、礦石、陶瓷、油料、塑膠、食品、生物組織等樣品之組成、 表面、故障分析,在研究開發、製程控制、品質控制、線上監測等的元素 分析上也非常廣泛的使用。

該儀器在分析化學、地質、海洋、生物、環境、醫學等領域也廣為應 用。

ICP-OES 詳細功能規格:

▶ 基本規格:

- 可分析 72 種金屬及非金屬元素含量分析,同時分析主成分、次成分
 及微量成分
- 元素偵測極限達 ppb 等級
- 波長範圍:160-900 nm
- 光學設計:Echelle based 光學設計
- 偵測器: 固態半導體偵測器
- 電漿觀測方向:雙觀測方向(Dual View)
- 電漿功率:1500 W
- 電漿火炬組:快速更換式電漿火炬組,可快速更換及清潔保養(圖四)
- ▶ 主要附件:自動取樣裝置、霧化器。
- ▶ 儀器性能:
 - 可在不改變操作條件下,同時分析主成分、次成分及微量成分。
 - 有同步式及連續式兩種形式,前者可同時測定各元素之濃度, 後者可分別迅速測定多種元素

	分光光譜種類	原子化的方法	輻射光源
放射	電弧	試樣在電弧中加熱	試樣
	火花	試樣在高電壓之火花中被	試樣
		激發	
	氩氟電漿	試樣在氫氣電漿中被激發	試樣
	原子或火焰放射	試樣溶液噴入火焰	試樣
	X光射線或X光電	無須原子化;樣品用電子	試樣
	子管	車 撃	
吸收	原子吸收(火焰)	試樣溶液噴入火焰	中空陰極管
	原子吸收(無火焰)	試樣溶液揮發後在熱表面	中空陰極管
		引燃	
	X光吸收	無	X 光管
螢光	原子螢光(火焰)	試樣溶液噴入火焰	試樣(用脈衝燈的輻射激
			發)
	原子螢光(無火焰)	試樣溶液揮發後在熱表面	試樣(用脈衝燈的輻射激
		引燃	發)
	X光螢光	無	試樣(用X輻射激發)

表一 原子光譜分析法







圖三 ICP-OES 構造圖





圖四 電漿火炬組:可調式之石英火炬

2.3.2 背景值與標準品之配製

若要測定雨水中的微量元素,必須先進行一次前測,得到前測數值後可進行背景值與標準品配製之依據。可依之做出之檢量線對照測定出微量 元素的濃度落於檢量線的範圍,進而推估微量元素之海拔趨勢變化。全部 的標準品配製都在成功大學地球科學系之無塵室進行。

2.3.2-1 背景值

背景值使用的是濃度0.3N HNO3作為空白標準背景值,使用去離子水加入濃硝酸後做稀釋,當做我所要檢測之空白背景值。

3.84ml 13N HNO3+50ml去離子水→0.3N HNO3空白標準背景值溶液

2.3.2-2 標準品之配製與計算

根據2009年4月進行的一次前測後,得到雨水樣品中含有18種元素,分別為:Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、I、Mg、Al、Ca、Rb、Sr、Ba、Pb、Na、S、Cl、K、Fe;先將前測之濃度做整理並得到各微量元素的最高濃度,再使用 實驗室所購買之元素標準品進行測量並做稀釋倍數,依序做出檢量線,作 為分析數據之依據。

2009年4月之Mn元素最高濃度為 27 ppb,先將數值轉換成0.027 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值5.4µg Mn再除以實 驗室標準品10 ppm Mn,最後得到的0.54 g就是標準品Mn要添加在標準品的 重量。公式如下: 27 ppb = 0.027 ppm = $0.027 \mu g/g \times 200 g 0.3$ N HNO3 = $5.4 \mu g$ Mn

 $5.4\mu g \text{ Mn} \div 10 \text{ ppm Mn} = 0.54 \text{ g}$

2009年4月之Ni元素最高濃度為 32 ppb,先將數值轉換成0.032 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值 6.4µg Ni再除以 實驗室標準品10 ppm Ni,最後得到的0.64 g就是標準品Ni要添加在標準品的 重量。公式如下:

 $32 \text{ ppb} = 0.032 \text{ ppm} = 0.032 \text{ }\mu\text{g/g} \times 200 \text{ }\text{g} \text{ }0.3\text{N} \text{ }\text{HNO3} = 6.4 \mu\text{g} \text{ }\text{Ni}$

 $6.4\mu g \text{ Ni} \div 10 \text{ ppm Ni} = 0.64 \text{ g}$

2009年4月之Cu元素最高濃度為 2.5 ppb,先將數值轉換成0.0025 ppm,再乘上所要稀釋的溶液重 200g0.3N HNO3,得到的數值0.5µgCu 再除以實驗室標準品10 ppmCu,最後得到的0.05g就是標準品Cu要添加在標準品的重量。公式如下:

2.5 ppb = 0.0025 ppm = 0.0025 μ g/g 200 g 0.3N HNO3 = 0.5μ g Cu \div 10 ppm Cu = 0.05 g

2009年4月之Cd元素最高濃度為 0.2 ppb,先將數值轉換成0.0002 ppm,再乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值0.04µg Cd 再除以實驗室標準品10 ppm Cd,最後得到的0.004 g就是標準品Cd要添加在 標準品的重量。公式如下:

 $0.2 \text{ ppb} = 0.0002 \text{ ppm} = 0.0002 \text{ }\mu\text{g/g} 200 \text{ g} 0.3\text{N} \text{ HNO3} = 0.04\text{g} \text{ Cd}$ $0.04\mu\text{g} \text{ Cd} \div 10 \text{ ppm} \text{ Cd} = 0.004 \text{ g}$ 2009年4月之Zn元素最高濃度為 200 ppb,先將數值轉換成0.2 ppm,再 乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值40 μg Zn 再除以實 驗室標準品10 ppm Zn,最後得到的4 g就是標準品Zn要添加在標準品的重 量。公式如下:

200 ppb = 0.2 ppm = 0.2 $\mu g/g \times 200 \text{ g} 0.3 \text{N HNO3} = 40 \mu g \text{ Zn}$

 $40\mu g Zn \div 10 ppm Zn = 4 g$

2009年4月之Mg元素最高濃度為 1 ppm,乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值200 μg Mg再除以實驗室標準品10000 ppm Mg,最 後得到的0.02 g就是標準品Mg要添加在標準品的重量。公式如下:

 $1 \text{ ppm} = 1 \text{ } \mu\text{g}/\text{g} \times 200 \text{ g} \text{ } 0.3\text{N} \text{ HNO3} = 200 \mu\text{g} \text{ Mg}$

 $200 \ \mu g \ Mg \div 10000 \ ppm \ Mg = 0.02 \ g$

2009年4月之Al元素最高濃度為 48 ppb,先將數值轉換成0.048 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值9.6μg Al再除以實 驗室標準品10 ppm Al,最後得到的0.96 g就是標準品Al要添加在標準品的重 量。公式如下:

48 ppb = 0.048 ppm = $0.048 \mu g/g \times 200 g 0.3N$ HNO3 = $9.6\mu g$ Al

 $9.6\mu g AL \div 10 ppm Al = 0.96 g$

2009年4月之Ca元素最高濃度為 8 ppm,乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值1600µg Zn再除以實驗室標準品10000 ppm Ca,最後得到的0.16 g就是標準品Ca要添加在標準品的重量。公式如下:

 $8 \text{ ppm} = 8 \mu \text{g/g} \times 200 \text{ g} 0.3 \text{N HNO3} = 1600 \mu \text{g Ca}$

 $1600 \mu g \text{ Ca} \div 10000 \text{ ppm Ca} = 0.16 \text{ g}$

2009年4月之Rb元素最高濃度為 1.5 ppb,先將數值轉換成0.0015 ppm,再乘上所要稀釋的溶液重 200g0.3N HNO3,得到的數值0.3 μg Sr再 除以實驗室標準品10 ppm Rb,最後得到的0.03 g就是標準品Rb要添加在標 準品的重量。公式如下:

 $1.5 \text{ ppb} = 0.0015 \text{ ppm} = 0.0015 \text{ }\mu\text{g/g} 200 \text{ g} 0.3\text{N} \text{ HNO3} = 0.3 \text{ }\mu\text{g} \text{ Rb}$

 $0.3\mu g Rb \div 10 ppm Rb = 0.03 g$

2009年4月之Sr元素最高濃度為 36 ppb,先將數值轉換成0.036 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200g 0.3N HNO3,得到的數值7.2µg Sr再除以實 驗室標準品10 ppm Sr,最後得到的0.72g就是標準品Sr要添加在標準品的重 量。公式如下:

 $36 \text{ ppb} = 0.036 \text{ ppm} = 0.036 \text{ }\mu\text{g/g} \times 200 \text{ g} 0.3\text{N} \text{ HNO3} = 7.2 \mu\text{g} \text{ Sr}$

 $7.2\mu g \ Sr \div 10 \ ppm \ Sr = 0.72 \ g$

2009年4月之Ba元素最高濃度為 11 ppb,先將數值轉換成0.011 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200g 0.3N HNO3,得到的數值2.2μg Ba再除以實 驗室標準品10 ppm Ba,最後得到的0.22 g就是標準品Ba要添加在標準品的 重量。公式如下:

11 ppb = 0.011 ppm = 0.011 μ g/g × 200 g 0.3N HNO3 = 2.2 μ g Ba

 $2.2\mu g Ba \div 10 ppm Ba = 0.22 g$

2009年4月之Pb元素最高濃度為 27 ppb,先將數值轉換成0.027 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200g0.3N HNO3,得到的數值5.4µgPb再除以實 驗室標準品10 ppmPb,最後得到的0.54 g就是標準品Pb要添加在標準品的重 量。公式如下:

27 ppb = 0.027 ppm = 0.027 μ g/g × 200 g 0.3N HNO3 = 5.4 μ g Pb

 $5.4\mu g Pb \div 10 ppm Pb = 0.54 g$

2009年4月之Na元素最高濃度為 4 ppm,再乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值800µg Na再除以實驗室標準品10000 ppm Na,最 後得到的0.08 g就是標準品Na要添加在標準品的重量。公式如下:

 $4 \text{ ppm} = 4 \text{ } \mu\text{g/g} \times 200 \text{ g} \text{ } 0.3 \text{N} \text{ HNO3} = 800 \mu\text{g} \text{ Na}$

 $800\mu g \text{ Na} \div 10000 \text{ ppm Na} = 0.08 \text{ g}$

2009年4月之S元素最高濃度為 4 ppb,先將數值轉換成0.004 ppm,再 乘上所要稀釋的溶液重 200g 0.3N HNO3,得到的數值0.8µg Mn再除以實驗 室標準品10 ppm S,最後得到的0.08 g就是標準品S要添加在標準品的重量。 公式如下:

4 ppb = 0.004 ppm = 0.004 μ g/g × 200 g 0.3N HNO3 = 0.8 μ g S

 $0.8\mu g \ S \div 10 \ ppm \ S = 0.08 \ g$

2009年4月之K元素最高濃度為 1 ppm,再乘上所要稀釋的溶液重 200 g 0.3N HNO3,得到的數值200µg K再除以實驗室標準品10000 ppm K,最後 得到的0.02 g就是標準品K要添加在標準品的重量。公式如下: $1 \text{ ppm} = 1 \mu g/g \times 200 \text{ g} 0.3 \text{N HNO3} = 200 \mu g \text{ Mn}$

 $200 \mu g \text{ K} \div 10000 \text{ ppm K} = 0.02 \text{ g}$

2009年4月之Fe元素最高濃度為 13 ppb,先將數值轉換成0.013 ppm, 再乘上所要稀釋的溶液重 200g0.3N HNO3,得到的數值2.6µgFe再除以實 驗室標準品10 ppmFe,最後得到的0.26g就是標準品Fe要添加在標準品的重 量。公式如下:

13 ppb = 0.013 ppm = 0.013 μ g/g × 200 g 0.3N HNO3 = 2.6 μ g Fe

 $2.6\mu g Fe \div 10 ppm Fe = 0.26 g$

將上述各微量元素計算過後,得到的每個元素所要加入的標準品重量後,再拿一個酸洗過的空瓶先稱重,一一加入計算後各元素重量:

Mixing = 22.80 g (空瓶) + 0.54 g Mn + 0.64 g Ni + 0.05 g Cu + 0.004 g Cd + 4 g Zn + 0.02 g Mg + 0.96 g Al + 0.16 g Ca + 0.03 g Rb + 0.72 g Sr + 0.22 g Ba + 0.54 g Pb + 0.08 g Na + 0.08 g S + 0.02 g K + 0.26 g Fe = 31.15 g Mixing

31.15 g Mixing - 22.80 g (空瓶) = 8.35 g →稀釋至 200 g,所以需再加入191.65 g的0.3N HNO3 作稀釋。

第三章 研究結果

3.1 前测之分析結果

在雨水樣本分析前,先將2009年4月的雨水樣本預先進行了一次前測分析。將雨水樣品,以孔徑0.45µm濾紙進行過濾,再利用儀器分析得到水樣 中微量元素之含量(表二),可得知2009年4月測得之微量元素有:Mn、Ni、 Cu、Zn、Cd、I、Mg、Al、Ca、Rb、Sr、Ba、Pb、Na、S、Cl、K、Fe等18 種微量元素。

此時為冬春季盛行的是東北季風,海拔梯度與微量元素之濃度,微量 元素應較多源自中國大陸的陸源性元素,結果檢測後發現了2009年4月的降 雨中含有較多的陸源性元素,證明了在太魯閣地區冬春季之降雨來源為大 陸陸源性氣團。

		TAB	BLW	GS	TS	SB	LS
	Sample No.	太管處	布洛灣	綠水	天祥	西寶	洛韶
	Alt.	91	346	438	509	956	1179
	date	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17
Mn	ppb	2.306506	15.71329	0.628432	0.290552	26.33478	20.69799
Ni	ppb	3.55618	8.349611	7.239695	29.41472	29.39239	32.26962
Cu	ppb	0.719557	0.690886	0.797591	1.456597	1.786538	1.71885
Zn	ppb	86.81742	19.53075	11.42327	5.878003	17.932	19.87676
Cd	ppb	0.17056	0.149973	n.d.	n.d.	0.15736	0.14524
Ι	ppb	1.044501	0.63751	0.206246	0.427989	0.297389	0.489537
Mg	ppb	596.6439	346.22	584.4654	1267.113	397.6723	273.7763
Al	ppb	13.94585	9.545955	7.616549	12.804	14.0341	24.31238
Ca	ppb	5526.345	3170.572	5430.626	7936.392	3025.398	2118.728
Rb	ppb	1.47245	0.539727	0.684715	1.053773	0.576178	0.491552
Sr	ppb	36.01418	7.400627	19.5334	20.12806	7.984773	5.435229
Ba	ppb	3.610703	2.769121	3.648191	11.65399	4.170819	2.969807
Pb	ppb	0.599709	0.736004	0.215031	0.169896	3.339196	4.655473
Na	ppb	3055.708	1885.464	2024.091	4005.988	1441.032	1709.977
S	ppm	2.650031	2.030698	2.03451	3.558838	1.615156	1.953087
Cl	ppm	7.7391	6.661056	5.517566	6.76477	6.086208	6.28579
К	ppb	935.9739	523.8681	505.1642	967.7624	472.9848	379.0325
Fe	ppb	13.16058	4.598399	8.671648	2.948939	7.286156	26.16266

表二	各樣點降雨中微量元素之含量
-	

		NBY	TEN	BL	KY	HHF	SFK
	Sample No.	新白楊	慈恩	碧綠	關原	合歡農	小風口
	Alt.	1652	1963	2231	2415	2740	2876
	date	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17	2009/4/17
Mn	ppb	8.609582	12.30127	11.3201	1.434057	0.33805	10.56817
Ni	ppb	9.117695	9.456579	2.4908	9.55526	1.619809	14.57531
Cu	ppb	2.497583	1.225036	1.276055	1.078075	1.761863	0.633483
Zn	ppb	41.01225	21.23054	197.2897	18.43782	8.407211	16.73782
Cd	ppb	0.151336	0.127203	n.d.	0.097968	n.d.	0.099835
Ι	ppb	0.066911	0.063496	0.163638	0.296238	0.254189	0.090143
Mg	ppb	112.6455	68.41668	114.9798	313.3849	571.4864	84.53563
Al	ppb	1.422913	13.22939	13.39351	4.817318	48.12729	4.365709
Ca	ppb	1569.348	897.1935	1719.123	2978.567	15542.28	1129.329
Rb	ppb	0.292579	0.3178	0.278303	0.817552	0.56672	0.606332
Sr	ppb	3.615445	1.967774	3.237469	7.441283	33.19898	2.294068
Ba	ppb	8.484444	2.238654	7.856204	2.600579	6.21444	2.917608
Pb	ppb	0.322494	1.274064	27.91337	0.15172	0.060453	0.202037
Na	ppb	591.8296	348.3156	373.5763	961.9221	1587.47	514.215
S	ppm	0.668775	0.578294	0.464684	1.131145	1.761092	0.504368
Cl	ppm	5.033253	4.779366	6.653421	5.496434	5.812129	5.302383
К	ppb	189.9599	174.6593	155.488	603.1868	531.8738	360.5682
Fe	ppb	0.525489	2.829137	2.505395	0.998965	4.218074	3.572919

表二 各樣點降雨中微量元素之含	·量
-----------------	----

3.2 氣團軌跡與樣品分析結果

3.2.1 氣團逆軌跡

利用美國國家海洋及大氣管理局(National Oceanic and Atmospheric Adminstration, NOAA)空氣資源實驗室(Air Resources Laboratory, ARL) 中的HYSPLIT-混合單粒子拉格朗日綜合的軌道模型,其記錄全球各地氣團的軌跡模型,利用其氣團軌跡模型,輸入資料後可查得台灣每星期的氣團 逆軌跡資訊,以此提供本研究做雨水樣品分析之參考依據。

雨水樣品的收集時間為期一年,自2009年7月至2010年8月為止,利用 ARL的HYSPLIT-混合單粒子拉格朗日綜合的軌道模型評估後,進行雨水樣 品的微量元素之分析。

第一次雨水收集之時間為2009年6月19日至7月26日,其中6月23日剛好 遇逢颱風的干擾,因此氣團呈現受干擾的不穩定狀態(圖五-圖八),陸源 性及海源性氣團交錯進入台灣,所以此時微量元素是沒有明顯的海源及陸 源性元素之變化。

















第二次雨水收集之時間為2009年7月27日至8月16日,其中8月7日-8月9 日也剛好遇到颱風的干擾,因此氣團呈現受干擾的不穩定狀態(圖九-圖十 二),陸源性及海源性氣團交錯進入台灣,所以此時的微量元素是沒有明 顯的海源及陸源性元素之變化。













NOAA HYSPLIT MODEL Backward trajectories ending at 0000 UTC 08 Aug 09 GDAS Meteorological Data





3.2.2 2010年1、2月冬季微量元素之分析結果

3.2.2-1 2009年12月1日~2010年1月14日

本研究在利用ARL的HYSPLIT-混合單粒子拉格朗日綜合的軌道模型 評估後,發現到氣團逆軌跡明顯的是屬於大陸性氣團,所以挑選出分析微 量元素之雨水樣品為 2009年12月1日~2010年1月14日(圖十三-圖十七)以 及 2010年1月15日~2月16日 兩個月,作為冬季東北季風之季節性代表。其 中在15個樣點中依海拔高度及現地是否空曠及有無遮敝物,挑選了5個樣點 的雨水樣品作微量元素之分析。利用ICP-OES分析出降雨中微量元素之濃 度。分析結果,發現到Ca、K、Ba、Fe、Al、Ni、Sr、Na、Mg、S等元素 (表三),也發現到了等人為排放的Zn、Pb、Cu、Cd微量元素,其存在中、 低海拔的濃度是較高的。





Hora HysPLIT MODEL Forward trajectories starting at 0000 UTC 08 Dec 09 GDAS Meteorological Data

圖十四 2009年12月8日~12月14日











2009年12月1日~2010年1月14日							
		BLW	TS	NBY	KY	WL	
	Sample No.	布洛灣	天祥	新白楊	觀雲	武嶺	
	data						
		366 m	509 m	1652 m	2415 m	3282m	
AL	ppb	78.63	6.24	21.67	0.3473	2.289	
Ba	ppb	2.162	22.62	1.559	0.2464	1.424	
Ca	ppm	1.365	3.534	0.5876	0.3553	0.3114	
Cd	ppb	0.0387	0.0461	0.0234	0.0062	-0.0055	
Cu	ppb	0.394	2.105	0.3844	-0.0189	0.1662	
Fe	ppb	62.02	-1.509	-3.753	-7.878	-7.299	
K	ppm	0.1232	7.535	0.0413	0.351	0.0718	
Mg	ppm	0.2589	1.356	0.0557	0.0973	0.0352	
Mn	ppb	0.7322	4.477	0.4722	0.0302	0.4055	
Na	ppm	1.223	1.13	0.093	0.1033	0.1054	
Ni	ppb	3.713	-0.3246	0.7626	0.1219	1.122	
Pb	ppb	4.988	0.5177	2.862	0.0452	-0.1696	
S	ppb	77.75	242.9	34.7	23.14	7.008	
Sr	ppb	3.258	35.66	1.163	0.7859	0.6626	
Zn	ppb	19.52	33.9	27.9	3.704	8.483	

表三 09年12月~10年1月份 微量元素濃度

3.2.2-2 2010年1月15日~2010年2月16日

利用ARL的HYSPLIT-混合單粒子拉格朗日綜合的軌道模型評估後,發 現到2010年1月15日~2月16日氣團逆軌跡很明顯的是屬於大陸性氣團(圖十 八-圖二十二),所以挑選出分析微量元素之雨水樣品,作為冬季東北季風 之季節性代表。其中在15個樣點中依海拔高度及現地是否空曠及有無遮敝 物,挑選了5個樣點的雨水樣品作微量元素之分析。利用ICP-OES分析出降 雨中微量元素之濃度。分析結果,發現到Ca、K、Ba、Fe、Al、Ni、Sr、 Na、Mg、S(表四)等元素,也發現到了等人為排放的Zn、Pb、Cu、Cd微 量元素,其存在中、低海拔的濃度是較高的。



圖十八 2010年1月15日~1月21日















圖二十二 2010年2月8日~2月14日

2010年1月15日~2010年2月16日								
		BLW	TS	NBY	KY	HHF		
	Sample No.	布洛灣	天祥	新白楊	觀雲	合歡農場		
	Alt.	366 m	509 m	1652 m	2415 m	2740m		
AL	ppb	54.53	30.56	9.213	3.499	3.121		
Ba	ppb	1.512	3.701	2.546	0.6567	0.4289		
Ca	ppm	1.451	1.698	0.314	1.112	0.4558		
Cd	ppb	0.0067	0.0199	0.0093	-0.0042	-0.0096		
Cu	ppb	0.2349	3.641	0.1151	0.0196	-0.0077		
Fe	ppb	18.26	22.82	-5.887	-7.584	-6.27		
K	ppm	0.1679	4.487	0.0623	0.058	0.048		
Mg	ppm	0.3344	0.6173	0.0352	0.0441	0.0381		
Mn	ppb	0.616	0.0539	0.441	0.1431	0.2858		
Na	ppm	1.751	0.5805	0.0569	0.0189	0.0133		
Ni	ppb	-0.05	-0.0351	0.069	-0.0332	-0.0115		
Pb	ppb	2.881	1.237	1.177	0.5171	-0.1536		
S	ppb	94.27	105	16.5	12.19	10.9		
Sr	ppb	3.717	5.754	0.7208	1.595	0.7921		
Zn	ppb	15.3	37.23	33.41	1.362	4.754		

表四 2月份 微量元素濃度

3.2.3 2010年7、8月夏季微量元素之分析結果

3.2.3-1 2010年6月27日~2010年7月29日

本研究在利用ARL的HYSPLIT-混合單粒子拉格朗日綜合的軌道模型 評估後,發現到氣團逆軌跡明顯的是屬於海洋性氣團,所以挑選出分析微 量元素之雨水樣品為 2010年6月27日~2010年7月29日(圖二十三-圖二十六) 以及 2010年7月29日~8月24日 兩個月,作為夏季西南季風之季節性代表。 其中在15個樣點中依海拔高度及現地是否空曠及有無遮敝物,挑選了5個樣 點的雨水樣品作微量元素之分析。利用ICP-OES分析出降雨中微量元素之濃 度。

分析結果,發現到海源性元性Na、Mg、S、Ca、K、Ba、Fe、Al、Ni、 Sr(表五)等元素,也發現到了等人為排放的Zn、Pb、Cu、Cd微量元素, 其存在中、低海拔的濃度是較高的。















圖二十六 2010年7月22日~7月28日

2010年6月27日~2010年7月29日									
		BLW	TS	NBY	KY	WL			
	Sample No.	布洛灣	天祥	新白楊	觀雲	武嶺			
	Alt.	366 m	509 m	1652 m	2415 m	3282m			
AL	ppb	2.67	112.2	9.15	0.9157	2.95			
Ba	ppb	0.2978	0.9864	6.328	0.0324	1.601			
Ca	ppm	0.6069	0.8464	6.758	0.2924	0.1464			
Cd	ppb	0.0022	0.0041	-0.002	-0.0077	-0.0032			
Cu	ppb	0.0008	0.0263	0.036	-0.0018	-0.0144			
Fe	ppb	-6.348	32.98	-8.225	-7.857	-7.662			
Κ	ppm	0.044	0.1019	0.0709	0.0356	0.0599			
Mg	ppm	0.0709	0.1116	0.1537	0.0227	0.0135			
Mn	ppb	0.2112	0.4532	0.0154	0.1823	1.739			
Na	ppm	0.2026	0.1002	0.0443	0.0142	0.0461			
Ni	ppb	0.4166	0.2207	-0.5126	-0.0603	-0.0162			
Pb	ppb	0.4764	1.103	0.4863	0.0705	0.0051			
S	ppb	13.5	12.25	15.21	3.309	0.1028			
Sr	ppb	1.188	1.666	9.146	0.5435	0.3955			
Zn	ppb	6.286	3.046	21.76	1.057	6.025			

表五 7月份 微量元素濃度

3.2.3-2 2010年7月30日~2010年8月24日

利用ARL的HYSPLIT-混合單粒子拉格朗日綜合的軌道模型評估後,發 現到2010年7月30日~8月24日氣團逆軌跡很明顯的是屬於海洋性氣團(圖二 十七-圖三十),所以挑選出分析微量元素之雨水樣品,作為夏季西南季風 之季節性代表。其中在15個樣點中依海拔高度及現地是否空曠及有無遮敝 物,挑選了5個樣點的雨水樣品作微量元素之分析。

利用ICP-OES分析出降雨中微量元素之濃度。分析結果,發現到海源性 元性Na、Mg、S、Ca、K、Ba、Fe、Al、Ni、Sr等元素(表六),也發現 到了等人為排放的Zn、Pb、Cu、Cd微量元素,其存在中、低海拔的濃度是 較高的。







圖二十八 2010年8月8日~8月14日









2010年7月30日~2010年8月24日										
		BLW	TS	NBY	KY	WL				
	Sample No.	布洛灣	天祥	新白楊	觀雲	武嶺				
	Alt.	366 m	509 m	1652 m	2415 m	3282m				
AL	ppb	1.745	7.008	5.481	3.776	4.694				
Ba	ppb	0.3224	0.7257	6.79	0.0454	0.1892				
Ca	ppm	0.8352	1.254	4.231	0.2952	0.1028				
Cd	ppb	0.0041	-0.0025	-0.0056	0.0094	0.0141				
Cu	ppb	0.0365	0.0349	0.0622	-0.1025	-0.0183				
Fe	ppb	-6.916	-7.576	-7.828	-7.749	-7.723				
K	ppm	0.114	0.6996	0.0529	0.0265	0.0381				
Mg	ppm	0.0763	0.1845	0.1525	0.0252	0.0099				
Mn	ppb	0.0814	0.0308	0.0372	0.2182	0.1403				
Na	ppm	0.1634	0.3713	0.0445	0.0222	0.0151				
Ni	ppb	0.3514	-0.2223	-0.3051	-0.0618	-0.0222				
Pb	ppb	0.02	0.3957	-0.1805	-0.102	-0.8139				
S	ppb	8.957	21.29	8.508	5.772	2.811				
Sr	ppb	1.324	3.058	6.018	0.6191	0.2609				
Zn	ppb	16.61	1.611	32.69	1.585	4.106				

表六 8月份 微量元素濃度

3.3 結果

我們從太魯閣國家公園山區內的1月、2月、7月及8月共4個月收集的雨 水樣品中,固定從布洛灣、天祥、新白楊、觀雲及武嶺等5個樣點收集的雨 水進行元素分析。我們針對這些雨水樣品分析了15種元素,發現除Fe的濃 度較低之外,其中14個元素都可以進行數據分析。元素濃度分析結果發現 這些元素的海拔與季節變化可以分成六種類型(圖三十一-圖三十六)。

資料中,包括元素濃度與降雨量兩大部分。元素濃度包括原始數據(由 上而下的第一張圖)及季節平均(第二張圖),降雨量原始數據(第三張 圖)及季節平均(第四張圖)。 Tpye I

(1) Ba、Sr 冬季→夏季 元素濃度較高的點有往較低海拔 shift 的現象,但
 夏季出現之最高濃度不若冬季高。

(2) Al、Ca 冬季→夏季 元素濃度最高的點有往較高海拔 shift 的現象,且 濃度增加。





Cu、K、S、Mg、Mn→在冬季時,元素濃度最高均出現在天祥。

圖 三十二

Cd→ 在冬季時,元素濃度在天祥最高,夏季幾乎沒有測到 Cd。



圖 三十三

(1) Na → 冬季時,元素濃度由低海拔往高海拔遞減。

(2) 在布洛灣和天祥兩個樣點元素濃度,冬季>夏季。



圖 三十四

Type V

Pb → 在冬季時,布洛灣和新白楊的元素濃度比夏季高。

Ni → 在冬季時,只有在布洛灣的元素濃度比夏季高。



圖 三十五

Туре VI

Zn → 冬季:元素濃度在天祥和新白楊較高。在夏季,新白楊濃度變化不大, 但在天祥卻大幅度下降。



圖 三十六

第四章 總結與討論

4.1 冬季與夏季之微量元素

從研究結果發現到,冬季與夏季微量元素濃度最高點是出現在中、低 海拔,而所測得的微量元素濃度在冬季與夏季之間有不同的變化趨勢(圖 三十一-圖三十六)。但微量元素濃度的海拔趨勢變化似乎和雨量之間關係 不大,應另有其他影響因子(例如:氣團先接觸到低海拔陸地時先產生沉 降、地形等)。

4.1.1 2010年1、2月冬季 7、8月夏季微量元素

從利用ICP-OES分析出降雨中微量元素之濃度所得到的研究數據和氣 團逆軌跡可以看出降雨中的微量元素濃度呈現隨著海拔遞升而遞減。分析 結果,發現到Ca、K、Ba、Fe、Al、Ni、Sr、Na、Mg、S等元素,也發現 到了等人為排放的Zn、Pb、Cu、Cd微量元素,其存在中、低海拔的濃度是 較高的。再用實驗結果利用線性迴歸及作相關性比較,微量元素的海拔趨 勢變化,微量元素濃度呈現隨著海拔遞升而遞減;而在人為排放之微量元 素的部分,也是隨著海拔遞升而遞減。

4.2 假設之建立

 1、在太魯閣國家公園地區中,夏季有較多海源性元素而冬季有較多陸源性 元素沈降。 2、人為釋放之微量元素是低海拔地區較高海拔地區濃度高。

3、由於降雨量隨著海拔遞升而遞增,因此大氣中降雨的微量元素濃度會隨 著海拔遞升而遞減。

4.3 研究之未來貢獻與參考

1、已建立太魯閣國家公園園區內微量元素濃度之變化趨勢,提供以類似技術追蹤氣團來源所需之背景資料。

 2、確立以降雨中微量元素垂直變化之相關方法學,建立並提升台灣此一領 域之研究能量。

3、降雨中微量元素的垂直變化研究之結果可以提供國家公園未來生態系統
 及規劃政策擬定之參考。

第五章 参考文獻

Adriano, D. C., and D. C. Adriano. 2001. Trace elements in terrestrial environments : biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2nd edition. Springer, New York.

Atmospheric Environment Vol. 28, No. 22, pp. 3617-3624, 1994

Bacardit, M., and L. Camarero. 2009. Fluxes of Al, Fe, Ti, Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, and As in monthly bulk deposition over the Pyrenees (SW Europe): The influence of meteorology on the atmospheric component of trace element cycles and its implications for high mountain lakes. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences **114**:-.

Gordon, C. A., R. Herrera, and T. C. Hutchinson. 1994. Studies of Fog Events at 2 Cloud Forests near Caracas, Venezuela .2. Chemistry of Fog. Atmospheric Environment **28**:323-337.

Hong, S. M., J. P. Candelone, C. C. Patterson, and C. F. Boutron. 1994.
GREENLAND ICE EVIDENCE OF HEMISPHERIC LEAD POLLUTION
2-MILLENNIA AGO BY GREEK AND ROMAN CIVILIZATIONS. Science
265:1841-1843.

Hong, S. M., J. P. Candelone, C. C. Patterson, and C. F. Boutron. 1996. History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. Science **272**:246-249.

Nriagu, J. O., and J. M. Pacyna. 1988. QUANTITATIVE ASSESSMENT OF WORLDWIDE CONTAMINATION OF AIR, WATER AND SOILS BY TRACE-METALS. Nature **333**:134-139.

Van de Velde, K., C. Barbante, G. Cozzi, I. Moret, T. Bellomi, C. Ferrari, and C.

Boutron. 2000. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. Atmospheric Environment **34**:3117-3127.

CHEMISTRY (The Chinese Chemical Society, Taipei) June 2007, Vol. 65, No. 2, pp.113-124