嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

都會大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠無機化性之季節性變異研究

計畫類別：■個別型計畫　　□整合型計畫

計畫編號：CNEV-91-15

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：蔡瀛逸

計畫參與人員：郭素卿、林易玄

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中華民國 九十二 年 二 月 二十一 日

都會大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠無機化性之季節性變異研究

計畫編號：CNEV-91-15
執行期限：91 年 01 月 01 日至 91 年 12 月 31 日
主持人：蔡瀛逸　嘉南藥理科技大學環境工程衛生系副教授

1. 摘要

本計畫於 2002 年台南都會地區冬春兩季 $PM_{2.5}$ 大氣氣膠微粒化學組成及酸鹼性，探討其不同特性組成及其時空變異。結果顯示，氣膠微粒組成均以 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+為主要之化學成分。春季氣膠之 NH_4^+質量濃度高於冬季，且其他成分 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}濃度總和春季亦明顯高於冬季，顯示都會地區塵土污染春季較嚴重。

$PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸鹼性於冬季日夜平均之 NR 值為 1.22 ~1.63 呈略鹼性，春季日夜平均之 NR 值為 4.17 ~4.33 呈鹼性。都會地區冬季日間氣膠 SOR 及 NOR 為 0.41、0.14 較春季日間 0.3、0.03 高，顯示日間氣膠微粒之酸性較夜間強，冬季日間都會地區之光化反應較春季強烈，硫物種的光化轉化速率遠大於氮物種。

2. 前言

水溶性無機鹽類包括硫酸鹽、硝酸鹽、胺鹽，此類氣膠微粒不論來自然界或人類活動所產生，大多以純物質或相互混合之形式存在，形成$(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HSO_4$, NH_4NO_3, NH_4Cl, 等物種(Harrison et al., 1983)。其中 NH_3 主要是由動植物的衰變排放出，工業活動、交通排放、煤炭燃燒、人類的呼吸作用等人為活動也會使的 NH_3 的排放提高(Buijsman et al., 1987)。其次 SO_2 經氧化反應形成 SO_4^{2-}後再度與 NH_3 形成中性化或部分酸性的胺鹽(Koutrakis et al., 1988)，氣膠中性化的程序則需依 SO_4^{2-}與 NH_3 的比例決定(Huntzicker et al., 1980)。然而 SO_4^{2-} 於同溫層以上形成後，因傳輸的關係，沒有被中性化，透過大氣的混合過程，被帶回至地表面上與 NH_3 結合為鹽類(Spengler et al., 1990)。這些經光化作用轉變為鹽類之懸浮微粒為二次氣膠產物，故鄉村氣膠酸性大於都會地區，都會地區的中性化及鹼性大於鄉村地區(Liu L-J Sally et al., 1996)。懸浮微粒濃度與風速、風向、降雨延時、大氣溫度梯度及前一天的污染物濃度有關，氣象因子的影響對於污染物之累積，有相當大程度之影響(莊秉潔等., 2002)。

3. 研究方法

3.1. 都會 $PM_{2.5}$ 氣膠之採樣

本研究採用小型個人 $PM_{2.5}$ 採樣器（MSP，Miniature personal environmental

$PM_{2..5}$ monitor)，以特殊開孔，配合 10.0 Lpm 流速的限流器採集 $PM_{2..5}$ 微粒於石英濾紙（Pallfex 2500 QAT-UP，37mm)，進行微粒收集。都會區採樣地點在台南市中山國中之環保空氣品質監測站，其距主要道路 200 公尺，高 14 公尺處之樣品，台南市垃圾焚化爐約在測站西北方 10 公里的海岸線。大氣氣膠採樣時距約以 12 小時為一組樣品採樣，白天 8 時至晚上 7 時為白天樣品，自晚上 7 時至翌日早晨 8 時為夜晚樣品，採集冬季大氣 $PM_{2..5}$ 微粒（Tsai et al.,2000)。

石英濾紙於採樣前後均在相對溼度 40±5% 的乾燥環境中調理 24 小時以上，再於溫度 23±3℃，相對溼度 50±3% 之天平箱中稱取重量，使用之天平為 Mettler AT261 型，靈敏度顯示至 10 μg。為求濾紙重量之精確，稱重均重覆三次以上，且由標準濾紙稱重之 Shewart 管制程序品管濾紙稱種之可靠性。此外濾紙於採樣前的調理尚需在 900℃之高溫環境調理 4 小時，去除可能附著之含碳空白，避免測定氣膠微粒含碳時過高的碳干擾（Tsai et al.,1999)。

3.2. $PM_{2.5}$ 微粒之化學成分分析

採集台南都會地區 $PM_{2..5}$ 氣膠微粒之化學成份進行分析。將 37 mm 石英濾紙樣品在調理稱重後，取其中濾紙面積之 1/2 張，再稱重放置於玻璃瓶中，加入 10 mL 蒸餾水，以超音波振盪器（Branson 5210）振盪萃取 90 分鐘，再以 0.2 um 之醋酸酯纖維濾紙過濾，取其濾液 3mL 以 pH meter 量測氣膠酸度（Gulsoy et al.,1999)，剩下之濾液注入 IC 進行陰陽離子分析（Dionex DX-120)。

4.結果與討論

4.1.台南都會地區 $PM_{2..5}$ 氣膠之特性

台南都會地區所採集之 2002 年冬春兩季大氣氣膠，分析其氣膠 $PM_{2..5}$ 成分包括 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Cl^-、K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、等八種陰陽離子。平均之 $PM_{2..5}$ 微粒質量濃度及其化學物種濃度如 Table 1.所列，冬春兩季 $PM_{2..5}$ 微粒質量之濃度平均為 69.6 ± 33.4、41.0 ± 17.3 μg m^{-3} 其主要成分為硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽約佔 $PM_{2..5}$ 微粒質量濃度的 42.6、57.5% 。SO_4^{2-}濃度為 11.6 ± 6.85、6.85 ± 3.31 μg m^{-3}，NO_3^-濃度為 11.2 ± 8.32、3.31 ± 4.78 μg m^{-3}，NH_4^+濃度為 6.92 ± 4.22、13.4 ± 6.76 μg m^{-3}。其中冬季 SO_4^{2-}與 NO_3^-佔 32%，春季 NH_4^+佔 32%，顯示冬季 NO_3^-濃度高於春季，NH_4^+濃度卻低於春季。此外，冬春兩季之海鹽（Cl^-＋Na^+）為 1.90、1.34 μg m^{-3} 佔 $PM_{2..5}$ 微粒質量的 2.70、3.30%，其他成分包括 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}含量較低，濃度總和為 2.01、1.54 μg m^{-3} 僅佔 $PM_{2..5}$ 微粒質量的 2.90、4.00%，此外未鑑定量平均為 29.5 ± 17.3、14.4 ± 17.5 μg m^{-3}，佔 42.3、35.2%。

4.2.都會大氣氣膠季節性差異

春季大氣氣膠之 NH_4^+質量濃度高於冬季，因台南七股地區主要以養殖業為主，位置處於都會地區的北方，冬天正是漁塭乾涸消毒的時期，魚類的排泄量減

少所導致。冬季 NO_3^- 質量濃度較春季高，主要因都會地區大量之交通排放所致。

其他成分 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}濃度總和春季明顯高於冬季，顯示都會地區塵土污染春季較嚴重。

4.3.都會地區大氣氣膠微粒之酸鹼性

台南都會地區冬春兩季之日夜大氣氣膠之酸鹼性，以氣膠所含化學成分 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+的當量濃度，計算之 NR 值判斷(Tsai and Cheng., 1999)。都會地區之 $PM_{2.5}$ NR 值如 Fig 3.所示，冬季日夜平均之 NR 值為 1.22 ± 1.03、1.63 ± 1.17，顯示採樣期間大部分的氣膠呈現略鹼性。NH_4^+與 SO_4^{2-}及 NO_3^-結合成 $(NH_4)_2SO_4$及 NH_4NO_3剩餘的 NH_4^+與 Cl^-結合成 NH_4Cl (Colbeck and Harrison, 1984; Larson and Cass, 1989)。春季日夜平均之 NR 值為 4.17 ± 1.02、4.33 ± 1.28，顯示採樣期間大部分的氣膠呈現鹼性。

台南都會 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸鹼性於冬季呈略鹼性，春季呈鹼性。都會地區冬季日間氣膠 SOR 及 NOR 為 0.41、0.14 較春季日間 0.3、0.03 高，顯示冬季日間都會地區之光化反應較春季強烈，硫物種的光化轉化速率遠大於氮物種。顯示本地區因養殖業發達 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸鹼特性為 NH_4^+與 SO_4^{2-}及 NO_3^-結合成 $(NH_4)_2SO_4$ 及 NH_4NO_3 剩餘的 NH_4^+與 Cl^-結合成 NH_4Cl，還剩餘過量的 NH_4^+，且冬季正是漁塭乾涸消毒的時期，魚類的排泄量減少所導致，至春季時 NH_4^+質量濃度所佔比例相對提高。都會地區日間產生的二次光化氣膠及交通污染影響，SO_4^{2-}質量濃度所佔比例相對提高，氣膠微粒之酸性較夜間強。

Table 1. Mean (±SD) chemical composition (μg m^{-3}) of $PM_{2.5}$ aerosols and meteorological parameters for Tainan urban area, January and April 2002 (N=80)

Species	Mean		%[a]		Std. Deviation	
	January	April	January	April	January	April
$PM_{2.5}$ mass	69.63	41.00			33.36	17.31
SO_4^{2-}	11.55	6.85	16.60	16.70	6.85	3.31
NO_3^-	11.20	3.31	16.10	8.10	8.32	4.78
NH_4^+	6.92	13.42	9.90	32.70	4.22	6.76
Cl^-	1.47	0.89	2.10	2.20	1.02	1.34
Ca^{2+}	0.92	0.54	1.30	1.30	0.51	0.33
K^+	0.91	0.77	1.30	1.90	0.44	0.85
Na^+	0.43	0.45	0.60	1.10	0.40	0.98
Mg^{2+}	0.18	0.33	0.30	0.80	0.06	0.20
Others[b]	29.47	14.44	42.30	35.20	17.25	17.45
H^+(nmole/m^{-3})	13.27	11.01			20.66	6.78

[a]Estimated av. % by $PM_{2.5}$ mass shown in parentheses

[b]Unmeasured amount in $PM_{2.5}$ aerosol

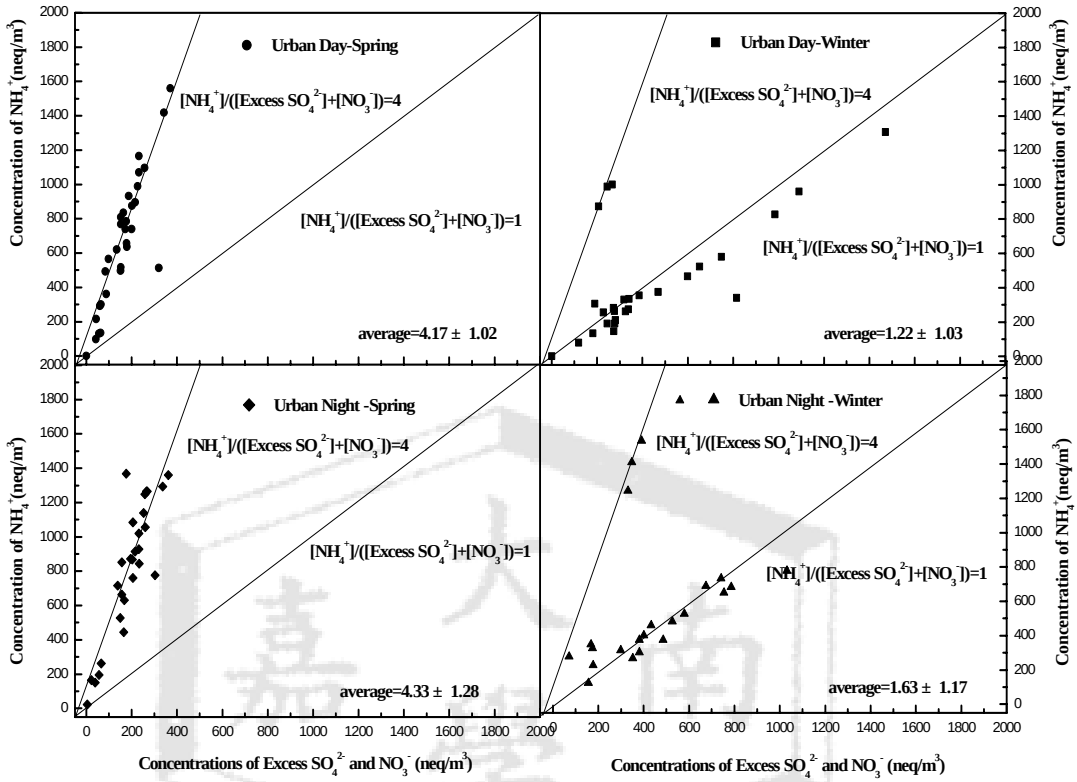

Fig 3. Concentration equivalent ratio of NH_4^+ to sum of Excess SO_4^{2-} and NO_3^- for Tainan urban $PM_{2.5}$ aerosols

5. 結論

本計畫於 2002 年台南都會地區冬春兩季 $PM_{2..5}$ 大氣氣膠微粒化學組成及酸鹼性，探討其不同特性組成及其時空變異。顯示氣膠微粒組成均以 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+為主要之化學成分，都會地區冬春兩季 $PM_{2..5}$ 微粒質量之濃度平均為 69.6 ± 33.4、41.0 ± 17.3 μg m^{-3}。春季氣膠之 NH_4^+質量濃度高於冬季，因台南七股地區主要以養殖業為主，位置處於都會地區的北方，冬天正是漁塭乾涸消毒的時期，魚類的排泄量減少所導致。其他成分 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}濃度總和春季明顯高於冬季，顯示都會地區塵土污染春季較嚴重。

$PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸鹼性於冬季日夜平均之 NR 值為 1.22 ~1.63 呈略鹼性，春季日夜平均之 NR 值為 4.17 ~4.33 呈鹼性。都會地區冬季日間氣膠 SOR 及 NOR 為 0.41、0.14 較春季日間 0.3、0.03 高，SO_4^{2-}質量濃度所佔比例相對提高，氣膠微粒之酸性較夜間強，顯示冬季日間都會地區之光化反應較春季強烈，硫物種的光化轉化速率遠大於氮物種。顯示本地區因養殖業發達 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸鹼特

性為 NH_4^+與 SO_4^{2-}及 NO_3^-結合成$(NH_4)_2SO_4$及 NH_4NO_3剩餘的 NH_4^+與 Cl^-結合成 NH_4Cl，還剩餘過量的 NH_4^+，且冬季正是漁塭乾涸消毒的時期，魚類的排泄量減少所導致，至春季時 NH_4^+質量濃度所佔比例相對提高。

6. 誌謝

本研究承蒙嘉南藥理科技大學提供計畫經費補助(計畫編號 CNEV-91-15)，使研究得以順利完成謹致由衷謝忱。此外，感謝台南市中山國中及龍崗國小提供採樣場地及協助。本研究承蒙郭素卿、林易玄、李明機、林玟錫、林靜怡、龔世鴻、陳志彥、彭振益之協助，在此一併敬致謝意。

7. 參考資料

Buijsman, E., Mass, H.F.M and Asman W.A.H., 1987. Anthropogenic NH_3 emissions in Europe. Atmospheric Environment, Vol. 21, pp. 1009-1022.

Colbeck, I. and Harrison, R.M., 1984. Ozone-secondary aerosol-visibility relationships in North-West England. Sci. Total Environ., Vol. 34, pp. 87-100.

Gülsoy, G., Tayanc, M. and Ertürk, F.,1999. Chemical analyses of the major ions in the precipitation of İstanbul, Turkey. Environ. Pollut., Vol. 105, pp. 273-280.

Harrison, R.M. and Pio, C.A., 1983. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and continental origin. Atmos.Environ., Vol.17, pp.1733-1738.

Huntzicker, J.J., Cary R.A. and Ling C.S., 1980. Neutralization of sulfuric acid aerosol by ammonia. Envir. Sci. Technol., Vol. 14, pp. 810-824.

Koutrakis, P., Wolfson J.M. and Spengler J.D., 1988. An improved method for measuring aerosol strong acidity: Results from a nine-month study in St. Louis, Missouri and Kingston, Tennessee. Atmos. Environment, Vol. 22, pp. 157-162.

Liu, L.J.S., 1996. Comparison of aerosol acid in urban and semirural environments. Atmospheric Environment, Vol. 30, pp. 1237-1245.

Spengler, J.D., Brauer, M. and Koutrakis, P., 1990. Acid air and health. Envir. Sci. Technol., Vol. 24, pp. 946-956.

Tsai, Y.I. and Cheng, M.T., 1999. Visibility and aerosol chemical compositions near the coastal area in central Taiwan. Sci. Total Environment, Vol. 231, pp. 37-51.

Tsai, Y.I., Lin, Y.H., Ku, W.T., Chien, W.T., Lin, P.Y., 2000. Variation of chemical composition in urban and coastal areas in Tainan. NSC project No: NSC 89-2211-E-041-020-.

莊秉潔，許家彰，陳建隆，2002，“懸浮微粒濃度與微氣象因子之關係探討－台北案例研究”，第十八屆空氣污染控制技術研討會。